



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Estados superconductores con pares singuletes y tripletes  
en una cadena lineal**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Físico**

**P R E S E N T A :**

**Jorge Enrique Olivares Peña**



**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Luis Antonio Pérez López  
2015**

**Ciudad Universitaria, D. F.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# Hoja de datos del jurado

## 1. Datos del alumno

Olivares

Peña

Jorge Enrique

(55)21563611

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

307666734

-

## 2. Datos del tutor

Doctor

Luis Antonio

Pérez

López

-

## 3. Datos del sinodal 1

Doctor

Luis

Fernando

Magaña

Solís

-

## 4. Datos del sinodal 2

Doctor

Chumin

Wang

Chen

-

## 5. Datos del sinodal 3

Doctora

Rosario

Paredes

Gutiérrez

-

6. Datos del sinodal 4

Doctora

Vicenta

Sánchez

Morales

-

7. Datos del trabajo escrito

Estados superconductores con pares singuletes y tripletes en una cadena lineal

51 páginas

2015

# Agradecimientos

- Agradezco primeramente al doctor Luis Antonio Pérez López, ya que más que mi asesor, ha sido mi guía y mi maestro. Gracias por apoyarme en todo, por tener la paciencia para explicarme la física. Muchas gracias doctor.
- Esta investigación fue realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM IN106714 "Propiedades estructurales y electrónicas de sistemas de baja dimensionalidad". Agradezco a la DGAPA-UNAM por la beca recibida.
- Agradezco a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación de la UNAM por los recursos de supercómputo otorgados por medio del proyecto SC15-1-IR-27.
- A la UNAM, pues fue la mejor universidad en la que pude haber estado.

# Dedicatoria

- A mis padres:

A mis valores morales: Guillermina Peña Velázquez. A mi fortaleza física e intelectual: Olivares Camacho Jorge Luis. Gracias por haberme brindado la maravillosa infancia, la feliz adolescencia y mi gran juventud. Los amo.

- A mis hermanos:

George: Jamás olvidaré mi infancia gracias a ti. Ojalá un día regrese el George que jamás hirió a alguien, al que me enseñó a respetar a todos sin importar nada. Gracias por quererme tanto.

Nanzol: Siempre has sido la princesa consentida (bastante). Estaré aquí para ti, mi grandiosa hermana.

Toñito: Por ti sigo en esta vida; espero haberte brindado la mejor niñez de todas. No te preocupes por nada en lo que nos resta de vida, jamás te dejaré. Te quiero

- A mis amigos:

Karen Larios: Todos estos años sin saber que tanto me ayudaste. Eres la superación, la mejora. Gracias por haber significado tanto en mi vida. Discúlpame si fui muy tonto contigo, prometo no volver a serlo. Estaré siempre que lo desees. Te quiero.

Sandrotta: Mi mejor amiga, para siempre. Nunca te has ido a pesar de mis locuras y tonterías. Poco a poco nos hemos hecho dignos de respeto por nuestros seres queridos. Hemos dejado de llorar, «juntos en el camino de la vida». Te quiero.

Dk: Cómo olvidar todas las tardes-noches que pasamos juntos, toda la juventud, corriendo autos, rapeando, haciendo barras, comiendo dulces y jugando videojuegos. Dk, gracias por siempre haberme cargado en tu espalda. Padrino, te quiero.

El sabio(Teno): Llegaste, te hundiste, te fuiste, regresaste... Siempre mi mejor amigo. Un día, de eso estoy seguro, nos veremos compitiendo con los mejores, ganando y aprendiendo. Encontraremos juntos el significado de la vida y de la palabra que aún es un misterio para ambos: dignidad. De parte del que pretende ser un Hombre, para el que sin dudas será: El sabio. Te quiero.

- A JAM:

Eres esa alma, ese ser, que sin duda alguna deseo seguir encontrando en otras vidas (si es que las hay). Si es así, te recordaré en todas y cada una de ellas, siempre dejarás en mi alma algo que me haga recordarte: una sonrisa, una mirada, una frase o un ademán. Gracias por existir. Eres lo mejor. Te quiero.

- A mi maestro

Guillermo Licona Alfredo: Maestro, lo logré. Espero ser un orgullo para usted, siempre lo tuve presente. Mi carrera y esta tesis, tienen su influencia. Gracias a usted estoy aquí.

## Resumen

En este trabajo se realizó un estudio teórico de los estados superconductores formados por pares tanto singuletes como tripletes en una cadena lineal descrita por un hamiltoniano de Hubbard extendido. Dicho hamiltoniano incluye parámetros de salto a primeros y segundos vecinos, así como una interacción electrón-electrón intraatómica repulsiva y una interacción electrón-electrón interatómica atractiva. Este estudio se llevó a cabo usando el formalismo de BCS, el cual conduce a un sistema de ecuaciones integrales acopladas que permiten determinar las brechas superconductoras y el potencial químico a una temperatura y concentración electrónica dadas. Asimismo, dichas ecuaciones permiten determinar la temperatura crítica del sistema, la cual corresponde a la temperatura donde la brecha o brechas superconductoras se hacen cero. Más aún, a partir de los valores de las brechas superconductoras y el potencial químico a temperatura cero es posible determinar la energía del estado base superconductor. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que el estado superconductor en las cadenas lineales estudiadas puede estar formado por pares singuletes o por pares tripletes dependiendo del valor de la densidad de electrones y el parámetro de salto a segundos vecinos.



# Índice

<b>1. Introducción</b>	<b>9</b>
<b>2. Electrones en potenciales periódicos</b>	<b>11</b>
2.1. Cristales . . . . .	11
2.2. Zonas de Brillouin . . . . .	12
2.3. Teorema de Bloch . . . . .	12
2.4. Pares singuletes y tripletes . . . . .	13
2.5. Hamiltoniano de amarre fuerte . . . . .	13
2.6. Segunda cuantización . . . . .	17
2.7. Modelo de Hubbard extendido . . . . .	20
<b>3. Superconductividad en una cadena lineal</b>	<b>25</b>
3.1. Formalismo BCS . . . . .	25
3.2. Ecuaciones BCS para modelo de Hubbard extendido . . . . .	29
3.2.1. Pares singuletes . . . . .	29
3.2.2. Pares tripletes . . . . .	32
<b>4. Resultados</b>	<b>33</b>
4.1. Densidad de estados de un electrón en una cadena lineal . . . . .	33
4.2. Temperatura crítica y brecha superconductor en el hamiltoniano de Hubbard . . . . .	37
4.3. Energía del estado base . . . . .	46
4.3.1. Pares singuletes . . . . .	47
4.3.2. Pares tripletes . . . . .	47
<b>5. Conclusiones</b>	<b>50</b>

# 1. Introducción

La conductividad eléctrica en materiales ha sido estudiada a partir de modelos microscópicos desde mediados del siglo XIX, y tuvo un desarrollo más profundo en el siglo XX con la formulación del modelo de Drude-Lorentz. Considerando el movimiento de los electrones en un sólido usando mecánica clásica, este modelo proporcionó una explicación satisfactoria para fenómenos como el efecto Hall y la conductividad térmica por electrones. Con el desarrollo de la mecánica cuántica, se amplió el entendimiento de la dinámica de los electrones en un material. Gracias a los experimentos de H. Kamerlingh Onnes, en los cuales licuó helio para alcanzar temperaturas del orden de 4.2 K, se descubrió que la resistencia eléctrica de algunos metales desaparecía. La temperatura a la que esto ocurre se conoce como temperatura crítica ( $T_c$ ). Los materiales en este estado termodinámico, conocido como estado superconductor, se caracterizan por presentar no sólo resistencia eléctrica cero sino también por expulsar campos magnéticos débiles de su interior (efecto Meissner).

El mecanismo microscópico que da origen a la superconductividad permaneció como un misterio durante más de 40 años y fue hasta el año de 1957 que surgió la primera teoría microscópica de la superconductividad (Bardeen, 1957), llamada BCS en honor a sus autores los físicos estadounidenses John Bardeen, Leon Cooper y John Schrieffer, quienes recibieron por ello el premio Nobel de Física en 1972. Esta teoría logró explicar las propiedades físicas de los superconductores conocidos hasta entonces, hoy llamados superconductores convencionales, y que comprenden algunos metales y aleaciones metálicas, cuyas temperaturas críticas no exceden los 25 K. Gracias a esta teoría sabemos que la resistividad nula y la expulsión del campo magnético son consecuencia de una transición de fase a un estado coherente de pares de electrones (llamados pares de Cooper) con espines antiparalelos de tal forma que el espín total de dichos pares es cero (estado de espín singulete) y en un estado orbital con simetría esférica. Además, el estado superconductor está separado del normal por una brecha energética isotrópica, es decir, cuyo valor es independiente del momento relativo al centro de masa de los electrones que forman un par.

En 1979 Denis Jerome y Klaus Bechgaard descubrieron que el compuesto orgánico  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  era superconductor bajo presión. Desde entonces se han encontrado más de 80 superconductores orgánicos, muchos de los cuales superconducen a presión ambiente y cuya temperatura crítica más alta es de alrededor de 12K. La importancia de estos materiales radica en que parece ser que su brecha superconductora es anisotrópica e inclusive se cree que los pares de Cooper estarían formados por electrones con un espín total uno (estado triplete) y no cero (estado singulete), como ocurre en la teoría BCS. Más aún, muchas de estas sales superconductoras orgánicas presentan un comportamiento cuasiunidimensional (Jérome, 2005).

Por otra parte parte, en 1963, J. Hubbard propuso un hamiltoniano donde consideraba el movi-

miento de electrones en una red tomando en cuenta la energía cinética de cada uno y la energía potencial entre dos electrones en el mismo sitio (Hubbard, 1963). Este hamiltoniano dio lugar a otros modelos más complejos, siendo el hamiltoniano de Hubbard extendido el que se utiliza en la presente tesis. En este hamiltoniano se introduce el término de energía potencial entre electrones situados en sitios distintos, en especial los primeros vecinos. Este modelo permite estudiar la formación local de pares de electrones de una manera simple y general porque sus parámetros incluyen implícitamente los efectos de todo tipo de interacciones electrónicas.

En esta tesis estudiaremos, dentro del formalismo BCS, los estados superconductores formados por pares singuletes y por pares tripletes en una cadena lineal descrita por un modelo de Hubbard extendido, en donde consideramos una interacción repulsiva para electrones situados en un mismo sitio y atractiva para electrones en sitios vecinos.

## 2. Electrones en potenciales periódicos

### 2.1. Cristales

Una característica de algunos sólidos es un arreglo regular de sus átomos que a su vez forman un cristal. Una unidad estructural del cristal puede ser un átomo o varios de ellos. Los electrones en este arreglo se mueven debido a un potencial periódico generado por los iones en la red y la interacción promedio de los electrones. Debido al arreglo periódico, un cristal se puede describir con una red en cuyos puntos de red se coloca un conjunto de átomos. A este grupo de átomos se le conoce como *base*.

Las simetrías que presentan todos los cristales se expresan mediante el espacio de grupo  $R$ , que es un grupo de operaciones de simetría que incluyen a las translaciones, rotaciones, la inversión y sus posibles combinaciones. El cristal siempre queda invariante bajo la acción de cualquiera de estas operaciones.

Una red se puede describir usando 3 vectores de translación  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ , también conocidos como *vectores primitivos*. Estos vectores se escogen para que el arreglo atómico se observe sin cambios desde dos puntos distintos  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ . Matemáticamente esto se escribe  $\mathbf{r} + u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3 = \mathbf{r}'$ , donde  $u_i$  son números enteros.

En forma más general, las transformaciones de simetría se pueden escribir como:  $\mathbf{r}' = g\mathbf{r} + \mathbf{a}$ , donde  $g$  representa cualquiera de las operaciones de simetría con respecto a los puntos de red, ejes o planos. Los puntos de la red son invariantes bajo la translación definida como:  $\mathbf{T} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$ . Esta invariancia de los puntos del cristal es lo que le da la periodicidad y su forma regular. El paralelepípedo que se forma con los vectores  $\mathbf{a}_i$  entre átomos se llama *celda primitiva*; por supuesto, hay varias formas en las que se pueden escoger estos vectores y, en consecuencia, también hay diferentes tipos de formas de la celda. Uno de estos tipos de celda se llama *Wigner-Seitz* que se construye con los planos perpendiculares a los ejes que unen a un átomo con sus vecinos más cercanos.

Cada estructura cristalina tiene dos redes asociadas, la red en el espacio real y la red en el espacio recíproco. Esta red recíproca se expresa en función de vectores base recíprocos:  $\mathbf{G} = v_1 \mathbf{b}_1 + v_2 \mathbf{b}_2 + v_3 \mathbf{b}_3$ ; donde los vectores cumplen  $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$ . Físicamente la red recíproca determina las posibles reflexiones de un cristal ya que la condición de difracción de un cristal es:  $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \mathbf{G}$ , siendo  $\mathbf{k}$  el vector de la onda incidente.

## 2.2. Zonas de Brillouin

Una zona de Brillouin es una celda primitiva Wigner-Seitz de la red recíproca (Kittel, 1996). Es importante tener en cuenta que la zona de Brillouin es la representación geométrica de la condición de difracción  $2\mathbf{k} \cdot \mathbf{G} = \mathbf{G}$ , es decir, las zonas de Brillouin nos muestran los vectores de onda  $\mathbf{k}$  que pueden tener reflexión de Bragg debida al cristal.

Ya que en esta tesis se trabaja con una red lineal, es preciso ver dónde se encuentran sus zonas de Brillouin. Para encontrar la primera zona, se especifica un vector  $\mathbf{G}$  desde el origen a el punto más cercano de la red y se traza un vector perpendicular a  $\mathbf{G}$  justo en la mitad. El plano perpendicular es la zona de frontera de la primera zona de Brillouin. Suponiendo que el primer punto de red lineal se encuentra en  $\mathbf{b} = 2\frac{\pi}{a}$ , entonces la frontera de la primera zona de Brillouin está en  $\mathbf{k} = \pm\frac{\pi}{a}$ .

## 2.3. Teorema de Bloch

En esta sección repasaremos el problema de un gas de electrones moviéndose en una red cristalina. Se puede preguntar si el potencial en el que se mueven los electrones debería de ser una suma de las interacciones electrón-electrón y electrón-ion o se puede tomar un promedio de dichas interacciones. Para responder a esta pregunta, se puede utilizar el método de Hartree-Fock para estudiar el movimiento de un solo electrón en un potencial periódico  $V(\mathbf{r})$  debido a la interacción electrón-ion más el promedio de las interacciones electrón-electrón.

Tomando esto en cuenta, la ecuación de Schrödinger para un solo electrón en un potencial periódico  $V(\mathbf{r})$  es:

$$H\psi(\mathbf{r}) \equiv \left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Otra característica de esta ecuación es que el hamiltoniano es invariante bajo una translación de red  $T$ .

La función de onda que sea solución de la ecuación de Schrödinger (1) debe cumplir con características propias de un potencial periódico. Precisamente esto fue expresado por F. Bloch, proponiendo y demostrando el teorema acerca de las funciones de onda en una red periódica. El teorema es el siguiente: “Las eigenfunciones de la ecuación de onda para un electrón en un potencial periódico son el producto de una onda plana  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$  por una función  $U_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  con la periodicidad de la red del cristal” (Kittel, 1996). Se llama entonces función de Bloch a:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = U_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2)$$

La función  $U_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es invariante bajo una translación en la red, por lo que cumple la relación:

$U(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = U(\mathbf{r})$ ,  $n$  es el índice de banda,  $\mathbf{R}_l$  un vector de translación en la red y  $\mathbf{k}$  es el vector de onda (o pseudomomento). Al ser  $U_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  una función periódica e invariante bajo translaciones, se puede expandir en una serie de Fourier:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l a_n(\mathbf{R}_l, \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l}. \quad (3)$$

A las funciones  $a_n(\mathbf{R}_l, \mathbf{r})$  se les llama *funciones de Wannier*. El índice  $n$  se omitirá en el resto de la tesis debido a que trabajaremos solamente con una banda.

## 2.4. Pares singuletes y tripletes

La existencia de electrones apareados es la premisa para que exista la superconductividad y, de hecho, es parte fundamental del desarrollo de la presente tesis, por lo que es conveniente analizar la función de onda de un par de electrones.

Cabe recordar que la función de onda de más general de dos electrones cumple con el principio de Pauli y por lo tanto debe ser antisimétrica ante el intercambio de las etiquetas que denotan a los electrones. Ésto se expresa mediante la siguiente relación:

$$\Psi(r_1, \sigma_1, r_2, \sigma_2) = \Phi(\mathbf{R}) \rho(\mathbf{r}) \chi_{\sigma_1 \sigma_2},$$

donde  $\Phi(\mathbf{R})$  es la función de onda espacial del centro de masa de los electrones, la cual siempre es simétrica, mientras que  $\rho(\mathbf{r})$  denota la función espacial de la coordenada relativa. El estado de espín  $\chi_{\sigma_1 \sigma_2}$  determina, entonces, si la función de onda orbital  $\rho(\mathbf{r})$  será simétrica o antisimétrica ante el intercambio de partículas ya que la función de espín puede tomar el estado singulete (antisimétrico) cuyo espín total es 0:

$$\chi_{\sigma_1 \sigma_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle),$$

o los siguientes tres estados tripletes (simétricos); en donde el espín total es 1:

$$\chi_{\sigma_1 \sigma_2} = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |\downarrow\downarrow\rangle \end{cases}$$

## 2.5. Hamiltoniano de amarre fuerte

La función de potencial que se utiliza en el estudio de los cristales reales debe de estar relacionada

de algún modo con el potencial real experimentado por un electrón debido a los iones y a todos los demás electrones en un cristal. La solución exacta de este problema, incluso en la aproximación de un solo electrón, sería muy difícil de lograr si no se hacen más aproximaciones, entre las que destacan la aproximación del electrón casi libre y el modelo de amarre fuerte; éste último es usado en la presente tesis.

Se considera un cristal cuya base primitiva contiene únicamente un átomo y además se considerará una sola banda. En el modelo de amarre fuerte se supone que los átomos del cristal están tan separados entre sí que la interacción entre vecinos es relativamente débil de tal forma que los electrones de valencia se encuentran fuertemente ligados a los átomos que conforman el cristal. En este caso las funciones de Wannier  $a(\mathbf{R}_l, \mathbf{r})$  en la ecuación (3) pueden aproximarse mediante funciones atómicas  $\phi$ , esto es, las funciones de Bloch de la ecuación (3) vienen dadas, de una manera aproximada, por:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{l=1}^{N_s} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_l} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \quad (4)$$

Aquí  $N_s$  denota el número de sitios en el cristal. Ya que se trabaja en un modelo unidimensional, se hacen los siguientes cambios:  $\mathbf{r} = x$ ,  $\mathbf{R}_l = x_l$  y  $\mathbf{k}$  se utiliza en una dimensión. Antes de continuar, cabe señalar que la utilización de orbitales atómicos en vez de funciones de Wannier es el punto de partida de un método aproximado para calcular las bandas de energía en los sólidos conocido como *LCAO* (*Lineal Combination of Atomic Orbitals*), ya que involucra la combinación lineal de orbitales atómicos. La función que se utiliza queda entonces como:

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_{l=1}^{N_s} e^{-ikx_l} \phi(x - x_l). \quad (5)$$

Para calcular las energías que presentan los electrones en este modelo, se utiliza el siguiente hamiltoniano:

$$H = - \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 + V(x), \quad (6)$$

donde  $V(x)$  representa el potencial periódico debido a los iones del cristal. Los valores de la energía se calculan a partir de:

$$\begin{aligned} E(k) &= \langle \psi_k | H | \psi_k \rangle \\ &= \frac{1}{N_s} \sum_{ll'} e^{ik(x_l - x_{l'})} \langle \phi(x - x_{l'}) | H | \phi(x - x_l) \rangle, \end{aligned} \quad (7)$$

en donde cada término de la suma es una función de  $x_l - x_{l'}$ , y no sobre  $x_l$  y  $x_{l'}$  individualmente, por lo que para cada  $l'$  particular la suma sobre  $l$  conduce al mismo resultado. Se escoge entonces,  $x_{l'} = 0$  para tener:

$$\begin{aligned} E(k) &= \sum_{l=-\frac{N}{2}}^{(N-1)/2} e^{ikx_l} \langle \phi(x) | H | \phi(x - x_l) \rangle \\ &= \langle \phi(x) | H | \phi(x) \rangle + \sum_l e^{ikx_l} \langle \phi(x) | H | \phi(x - x_l) \rangle, \end{aligned} \quad (8)$$

en la última igualdad se ha separado el término  $x_l = 0$  de los demás. El primer término del lado derecho de la ecuación (8) muestra la energía que tiene un electrón en el átomo  $l$ ; mientras que el segundo término representa el salto (*hopping*) del electrón de un átomo a otro del cristal.

Para poder evaluar la energía, el potencial  $V(x)$  puede dividirse en dos términos que ilustren la interacción en la red cristalina. Para ello se propone lo siguiente:

$$V(x) = v(x) + V'(x).$$

El término  $v(x)$  refleja el potencial del átomo en el origen, mientras que  $V'(x)$  es el potencial resultante de los átomos vecinos. Es necesario hacer notar que el potencial  $V'(x)$  es apreciable en los vecinos del átomo en el origen, pero alrededor del origen es despreciable. Ahora se pueden evaluar los dos términos de la ecuación (8); para el primero de ellos se tiene:

$$\langle \phi(x) | H | \phi(x) \rangle = \left\langle \phi(x) \left| \left[ -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + v(x) \right] \right| \phi(x) \right\rangle + \langle \phi(x) | V'(x) | \phi(x) \rangle. \quad (9)$$

Se reconoce en el primer miembro del lado derecho a la energía atómica  $E_0$ , mientras que el segundo término es la siguiente integral:

$$\beta = \int \phi^*(x) V'(x) \phi(x) dx. \quad (10)$$

Ahora bien, ya que  $V'(x)$  es despreciable en el origen y las funciones  $\phi(x)$  tienen valores apreciables sólo en el origen, esta integral es muy pequeña. Ahora se procede a evaluar el segundo término de la derecha de la ecuación (8). El término que involucra a la interacción con el primer vecino



$x_1 = a$ , involucra una integral que se puede escribir como:

$$\begin{aligned} \langle \phi(x) | H | \phi(x-a) \rangle = & \left\langle \phi(x) \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + v(x-a) \right| \phi(x-a) \right\rangle \\ & + \langle \phi(x) | V'(x-a) | \phi(x-a) \rangle, \end{aligned}$$

el primer término del lado derecho es igual a  $E_0 \langle \phi(x) | \phi(x-a) \rangle$ , ya que es un producto interior de dos funciones centradas en átomos diferentes, este término es cero. Por otro lado, la segunda contribución es una integral constante, sea  $t$  dicha integral, entonces:

$$t = \int \phi^*(x) V'(x-a) \phi(x-a) dx. \quad (11)$$

Este parámetro se conoce como la *integral de traslape* ya que depende del traslape entre orbitales centrados en dos átomos vecinos. Aunque es pequeño, no se puede despreciar ya que  $V'(x-a)$  es apreciable cerca del origen.

Si se sustituyen todos los valores obtenidos en (8), se suman solamente sobre los primeros vecinos  $l = [-1, 1]$ , se tiene una expresión para la energía:

$$E(k) = E_0 + \beta + t \sum_{l=-1}^1 e^{ikx_l}. \quad (12)$$

## 2.6. Segunda cuantización

El proceso conocido como segunda cuantización permite estudiar la simetría de los estados de sistema de muchas partículas idénticas en una forma simple. En el siguiente tratamiento se consideraron partículas idénticas no relativistas. En un sistema de  $N$  partículas, las funciones de onda vienen dadas por  $\Psi(x_1, \dots, x_N)$ , en donde las  $x_i$  denotan las coordenadas espaciales y los estados de espín de las partículas en el estado  $|\Psi\rangle$ . Asimismo, suponemos que cualquier estado de una sola partícula puede representarse como una combinación lineal de un conjunto completo de funciones de onda  $\{\phi_n(x)\}$ . Por lo tanto, cualquier estado de nuestro sistema puede expandirse en una base que es el producto tensorial de estados de una partícula, esto es:

$$\Psi(x_1, \dots, x_N) = \sum_{\{n,j\}} C(n_1, \dots, n_N) \phi_{n_1}(x_1) \dots \phi_{n_N}(x_N).$$

Debido a que en esta tesis se trabaja con fermiones,  $\Psi$  es antisimétrica bajo el intercambio de partículas por lo que los coeficientes  $C(n_1, \dots, n_N)$  deben ser antisimétricos bajo el mismo cambio. Un conjunto de estados de una base con  $N$  partículas es el producto tensorial:

$$|\Psi_1, \dots, \Psi_N\rangle \equiv |\Psi_1\rangle \times |\Psi_2\rangle \dots \times |\Psi_N\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P \xi^P |\Psi_{P(1)}\rangle \times \dots \times |\Psi_{P(N)}\rangle. \quad (13)$$

La suma abarca todas las permutaciones posibles de cada función. Es claro que para fermiones el factor  $\xi$  es -1. La ecuación (13) es el principio de exclusión de Pauli, ya que si dos estados son iguales el producto tensorial se desvanece.

Considerando un segundo estado del sistema,  $\langle \chi_1, \dots, \chi_N |$ , el producto punto de estos dos estados viene dado por

$$\langle \chi_1, \dots, \chi_N | \psi_1, \dots, \psi_N \rangle = \frac{1}{N!} \sum_{P,Q} \xi^{P+Q} \langle \chi_{Q(1)} | \psi_{P(1)} \rangle \dots \langle \chi_{Q(N)} | \psi_{P(N)} \rangle. \quad (14)$$

Ahora bien, la ecuación (14) es el determinante de la matriz  $\langle \chi_j | \psi_k \rangle$ , y entonces:

$$\langle \chi_1, \dots, \chi_N | \psi_1, \dots, \psi_N \rangle = \begin{vmatrix} \langle \chi_1 | \psi_1 \rangle & \dots & \langle \chi_1 | \psi_N \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \chi_N | \psi_1 \rangle & \dots & \langle \chi_N | \psi_N \rangle \end{vmatrix}. \quad (15)$$

En el caso de fermiones, este determinante es el llamado «determinante de Slater» .

Ahora se considera un espacio en donde el número de partículas puede variar. Se comienza a

denotar a  $H_0$  como el espacio de Hilbert en donde no hay partícula alguna;  $H_1$  el espacio en donde sólo hay una partícula y, de esta forma  $H_N$  al espacio de Hilbert donde hay  $N$  partículas. La suma directa de todos estos espacios es el llamado espacio Fock:  $H_1 \oplus H_2 \oplus \dots \oplus H_N = H_{Fock}$ .

Se dice entonces que un estado cualquiera en el espacio de Fock  $|\psi\rangle$  puede ser expresado como la suma de subespacios  $H_N = |\psi\rangle = |\psi^0\rangle + |\psi^1\rangle + \dots + |\psi^N\rangle$ .

Sea  $|\phi\rangle$  un estado arbitrario de una sola partícula, definimos el operador de creación  $c^+(\phi)$  como:

$$c^+(\phi) |\psi_1, \dots, \psi_N\rangle = |\phi, \psi_1, \dots, \psi_N\rangle, \quad (16)$$

y el operador de destrucción:

$$c(\phi) |\psi_1, \dots, \psi_N\rangle = \sum_{k=1}^N \xi^{k-1} \langle \phi | \psi_k \rangle |\psi_1, \dots, \psi_k, \dots, \psi_N\rangle. \quad (17)$$

Estos operadores siguen estas reglas de conmutación:

$$c^+(\phi_1) c^+(\phi_2) = \xi c^+(\phi_2) c^+(\phi_1) \quad (18)$$

$$\{c^+(\phi_1), c^+(\phi_2)\} = 0. \quad (19)$$

Hasta este punto, el tratamiento que se ha tenido con la segunda cuantización ha sido en general. En la representación de los números de ocupación, en la cual los estados se denotan por el número de partículas  $n_k$  en el estado de una sola partícula  $k$ , que para fermiones toman solamente los valores de  $n_k = 0$  y  $n_k = 1$ , los operadores de creación y aniquilación actúan de la siguiente forma:

$$c_i^+ |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_1, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \quad (20)$$

$$c_i |n_1, \dots, n_i, \dots\rangle = \sqrt{n_i} |n_1, \dots, n_i - 1, \dots\rangle, \quad (21)$$

donde el operador  $c_i$  destruye una partícula en el estado  $i$ , mientras que  $c_i^+$  crea una partícula en el estado  $i$ .

Las relaciones de anticonmutación que siguen estos operadores fermiónicos son:

$$\{c_i, c_j\} = \{c_i^+, c_j^+\} = 0, \quad (22)$$

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = c_i c_j^\dagger + c_j^\dagger c_i = \delta_{ij}. \quad (23)$$

Al operador  $n_i \equiv c_i^\dagger c_i$  se le conoce como operador de número, y sus eigenvectores son los estados  $|n_1, n_2, \dots\rangle$  con eigenvalores  $n_i$ .

En general, el hamiltoniano de un sistema de  $N$  partículas interactuantes se puede escribir como:

$$H = \sum_{i=1}^N h(\zeta) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N v(\zeta_i, \zeta_j), \quad (24)$$

haciendo  $i \neq j$ . Este hamiltoniano está formado por operadores de una sola partícula y de operadores de dos partículas. El primero es un operador  $h(\zeta)$  que solamente depende de las coordenadas de una sola partícula, sin embargo, al considerar sistemas de  $N$  partículas idénticas, siempre se encuentran sumas de tales operadores, iguales entre si excepto por la coordenada. Se entiende por operador de una sola partícula  $H_1$  a la suma de los operadores  $h(\zeta)$ :

$$H_1 = \sum_{i=1}^N h(\zeta). \quad (25)$$

Análogamente, un operador de dos partículas  $H_2$  se refiere a una suma de operadores  $v(\zeta_i, \zeta_j)$  que dependen de las coordenadas de un par de partículas:

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{ij=1; i \neq j}^N v(\zeta_i, \zeta_j). \quad (26)$$

En esta suma se incluyen todos los pares distintos y se excluye el término  $v(\zeta_i, \zeta_i)$  ya que se supone que una partícula no interactúa consigo misma. En la base de las funciones (15), los elementos de matriz de  $H_1$  serán cero a menos que todos los números de ocupación permanezcan inalterados o bien, los estados difieran en un solo número de ocupación. Para el segundo caso se puede demostrar que, para  $i < j$ ,

$$\langle \dots, n_i = 1, \dots, n_j = 0, \dots | H_1 | \dots, n_i = 0, \dots, n_j = 1, \dots \rangle = h_{ij} (-1)^{S(i+1, j-1)} \quad (27)$$

donde

$$h_{ij} \equiv \langle i | h | j \rangle \equiv \int \rho_i^*(\zeta) h(\zeta) \rho_j(\zeta) d\zeta$$

y la interacción incluye una suma sobre las coordenadas de espín. En (27),  $S(i+1, j-1)$  es la

suma de los números de ocupación desde  $i + 1$  (incluyendo este estado) hasta  $j - 1$ . En general:

$$S(m, n) \equiv \sum_{k=m}^n n_k \quad (28)$$

Si  $i > j$ , el exponente en (1.5) es  $S(j + 1, i - j)$ .

Utilizando los operadores de creación y aniquilación, el operador  $H_1$  puede escribirse como:

$$H_1 = \sum_{i,j} \langle i | h | j \rangle c_i^+ c_j. \quad (29)$$

Los resultados para el operador  $H_2$  son similares y resulta que (Marder, 2000):

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | v | kl \rangle c_i^+ c_j^+ c_l c_k \quad (30)$$

en donde el elementos de matriz está dado por:

$$\langle ij | v | kl \rangle = \int \rho_{\epsilon_i}^* (\zeta_1) \rho_{\epsilon_j}^* (\zeta_2) v (\zeta_1, \zeta_2) \rho_{\epsilon_k} (\zeta_1) \rho_{\epsilon_l} (\zeta_2) d\zeta_1 d\zeta_2 \quad (31)$$

Es importante hacer notar que el orden de los operadores  $(i, j, k, l)$  en la ecuación (30) es distinto del que aparece en los elementos de matriz  $(i, j, l, k)$ . De esta manera, el hamiltoniano más general de un sistema de  $N$  partículas interactuantes puede escribirse, dentro del formalismo de segunda cuantización, como:

$$H = H_1 + H_2 = \sum_{i,j} \langle i | h | j \rangle c_i^+ c_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | v | kl \rangle c_i^+ c_j^+ c_l c_k. \quad (32)$$

## 2.7. Modelo de Hubbard extendido

Unos de los modelos más simples y generales, expresado en términos de interacciones locales, usado para describir los aspectos de muchos cuerpos en las propiedades electrónicas de los sólidos es el modelo de Hubbard (Hubbard, 1963) que a continuación se explica. Para mantener la teoría lo más simple posible, se considera un sólido con una sola banda  $s$ . Ya que se está interesado en una descripción local del sistema, es conveniente trabajar en la base de las funciones de Wannier. Denotando a  $|i\rangle$  al estado de un electrón descrito por la función de Wannier  $\rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  centrada en el sitio  $\mathbf{R}_i$  y se introducen los operadores de creación  $c_{i\sigma}^+$  y de aniquilación  $c_{i\sigma}$  para un electrón con espín  $\sigma$  en el estado  $|i\rangle$ , se escribe entonces el hamiltoniano (32) como:

$$H = \sum_{i\sigma} \epsilon_i c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma} + \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} U_{ij}^{kl} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma'}^+ c_{l\sigma'} c_{k\sigma}, \quad (33)$$

donde

$$t_{ij} \equiv \langle i | h | j \rangle = \int \rho^*(x - x_i) h(x) \rho(x - x_j) dx, \epsilon \equiv t_{ii}, \quad (34)$$

y

$$U_{ij}^{kl} \equiv \langle ij | v | kl \rangle = \int \rho^*(x - x_i) \rho(x' - x_j) v(x - x') \rho(x - x_k) \rho(x' - x_l) dx dx'. \quad (35)$$

Aquí  $h(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + u(x)$ , donde  $u(r)$  es el potencial que siente un electrón debido a todos los iones y  $v(x - x') = \frac{e^2}{|x - x'|}$  como la interacción Coulombiana de largo alcance entre dos electrones. En adelante sólo se consideran los términos  $U_{ij}^{kl}$  más importantes en la ecuación (33). Por ejemplo, para sistemas de bandas angostas, Hubbard mostró que los elementos de matriz dominantes de la interacción electrón-electrón son:

$$\begin{cases} U = \langle ii | v | ii \rangle \\ V = \langle ij | v | ij \rangle \end{cases}$$

siendo  $i, j$  primeros vecinos.

De esta manera,  $U$  y  $V$  parametrizan la interacción de dos electrones situados en un mismo sitio y en sitios vecinos, respectivamente. Considerando únicamente estos elementos de matriz del potencial de interacción  $v$ , y despreciando los demás términos, se obtiene el siguiente hamiltoniano de Hubbard extendido:

$$H = \sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} + \frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j, \quad (36)$$

donde  $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^+ c_{i,\sigma}$  es el operador de número, y la ocupación total electrónica en el sitio  $i$  es  $n_i = n_{i,\uparrow} + n_{i,\downarrow}$ . En esta tesis solamente consideraremos saltos entre primeros y segundos vecinos por lo que  $t_{ij} = t$ , si  $i, j$  son primeros vecinos;  $t_{ij} = t'$ , si  $i, j$  son segundos vecinos y  $t_{ij} = 0$ , en cualquier otro caso.

El primer término es la energía cinética de los electrones entre sitios vecinos de la red, este término crea un electrón con espín  $\sigma$  en el sitio  $i$  y destruye uno en el sitio  $j$ . Físicamente es el término que representa el transporte de electrones en la red. El segundo término considera la interacción coulombiana entre dos electrones situados en el mismo sitio; mientras que el término  $V$  es la interacción entre dos electrones colocados en sitios vecinos. En este trabajo se considera a  $U > 0$  y  $V < 0$ .

Este hamiltoniano describe a un sistema de campo bosónico que es polarizado por la presencia de los electrones, que a su vez forman pares por sitio si el acoplamiento supera a la interacción coulombiana.

Para trabajar con el hamiltoniano de Hubbard extendido, es conveniente tomar su representación recíproca utilizando:  $c_{i,\sigma}^+ = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_k e^{ik \cdot R_i} c_{k,\sigma}^+$  y  $c_{i,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_k e^{-ik \cdot R_i} c_{k,\sigma}$  :

$$\begin{aligned}
t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} &= \frac{t}{N_s} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{k,\sigma} \sum_{k',\sigma} e^{ikR_i} e^{-ik'R_j} c_{k,\sigma}^+ c_{k',\sigma} \\
&= \frac{t}{N_s} \sum_i \sum_{k,k',\sigma} e^{ikx_i} \left[ e^{-ik'x_{i-1}} + e^{-ik'x_{i+1}} \right] c_{k,\sigma}^+ c_{k',\sigma} \\
&= \frac{t}{N_s} \sum_m \sum_{k,k',\sigma} e^{ikma} \left[ e^{-ik'(m-1)a} + e^{-ik'(m+1)a} \right] c_{k,\sigma}^+ c_{k',\sigma} \\
&= \frac{t}{N_s} \sum_m \sum_{k,k',\sigma} e^{ikma} e^{-ik'ma} \left[ e^{ik'a} + e^{-ik'a} \right] c_{k,\sigma}^+ c_{k',\sigma} \\
&= \frac{t}{N_s} \sum_m \sum_{k,k',\sigma} e^{ima(k-k')} 2\cos(k'a) c_{k,\sigma}^+ c_{k',\sigma} = t \sum_k 2\cos(ka) c_{k,\sigma}^+ c_{k,\sigma}. \quad (37)
\end{aligned}$$

El mismo procedimiento se aplica para el término de salto a segundos vecinos, lo que resulta en:

$$t' \sum_{\ll i,j \gg, \sigma} c_{m,\sigma}^+ c_{n,\sigma} = t' \sum_{k,\sigma} 2\cos(2ka) c_{k,\sigma}^+ c_{k,\sigma}, \quad (38)$$

de esta manera

$$\sum_{i \neq j, \sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} = \sum_k \epsilon(k) c_{k,\sigma}^+ c_{k,\sigma}, \quad (39)$$

donde  $\epsilon(k) = 2t\cos(ka) + 2t'\cos(2ka)$ , la cual es la relación de dispersión del sistema.

Asimismo:

$$\begin{aligned}
U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} &= U \sum_i c_{i,\uparrow}^+ c_{i,\uparrow} c_{i,\downarrow}^+ c_{i,\downarrow} \\
&= \left( \frac{U}{N_s^2} \right) \sum_m \sum_{k,k',q,q'} e^{ima(k-k')} e^{ima(q-q')} c_{k,\uparrow}^+ c_{k',\uparrow} c_{q,\downarrow}^+ c_{q',\downarrow}, \quad (40)
\end{aligned}$$

y se usan las propiedades de anticonmutación para operadores fermiónicos (22) y (23):

$$\begin{aligned}
\frac{U}{N_s^2} \sum_m n_{m,\uparrow} n_{m,\downarrow} &= \frac{U}{N_s^2} \sum_m \sum_{k,k',q,q'} e^{ima(k-k')} e^{ima(q-q')} c_{k,\uparrow}^+ [\delta_{k',q} \delta_{\uparrow,\downarrow} - c_{q,\downarrow}^+ c_{k',\uparrow}] c_{q',\downarrow} \\
&= - \left( \frac{U}{N_s^2} \right) \sum_m \sum_{k,k',q,q'} e^{ima(k-k'+q-q')} c_{k,\uparrow}^+ c_{q,\downarrow}^+ c_{k',\uparrow} c_{q',\downarrow} \\
&= - \left( \frac{U}{N_s^2} \right) \sum_m \sum_{k,k',q,q'} e^{ima(k-k'+q-q')} c_{k,\uparrow}^+ c_{q,\downarrow}^+ [-c_{q',\downarrow} c_{k',\uparrow}] \\
&= \frac{U}{N_s} \sum_{k,k',q,q'} \delta(k - k' + q - q') c_{k,\uparrow}^+ c_{q,\downarrow}^+ c_{q',\downarrow} c_{k',\uparrow}. \tag{41}
\end{aligned}$$

De la última ecuación, se igualan términos en la delta,  $q' = k - k' + q$ , y se hacen los cambios de variable,  $k = p + Q$ ,  $q = -p + Q$  y  $k' = p' + Q$ . Sustituyendo en (41):

$$\frac{U}{N_s} \sum_{k,k',q,q'} \delta(k - k' + q - q') c_{k,\uparrow}^+ c_{q,\downarrow}^+ c_{q',\downarrow} c_{k',\uparrow} = \frac{U}{N_s} \sum_{p,p',Q} c_{p+Q,\uparrow}^+ c_{-p+Q,\downarrow}^+ c_{-p'+Q,\downarrow} c_{p'+Q,\uparrow},$$

renombrando los índices por  $p \rightarrow k$ ,  $p' \rightarrow k'$  y  $Q \rightarrow q$ , el término de energía por sitio queda escrito como:

$$U \sum_m n_{m,\uparrow} n_{m,\downarrow} = \frac{U}{N_s} \sum_{k,k',q} c_{k+q,\uparrow}^+ c_{-k+q,\downarrow}^+ c_{-k'+q,\downarrow} c_{k'+q,\uparrow}. \tag{42}$$

Para el último miembro del hamiltoniano (36), se puede escribir:



$$\begin{aligned}
\frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j &= \frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma, \sigma'} n_{i,\sigma} n_{j,\sigma'} = \frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma, \sigma'} c_{i,\sigma}^+ c_{i,\sigma} c_{j,\sigma'}^+ c_{j,\sigma'} \\
&= \frac{V}{2N_s} \sum_{k,k',q,q',\sigma} \frac{1}{N_s} \sum_i e^{i(k-k'+q-q')R_m} \sum_j e^{i(q-q')R_n} c_{k,\sigma}^+ c_{k',\sigma} c_{q,\sigma'}^+ c_{q',\sigma'} \\
&= \frac{V}{2N_s} \sum_{k,k',q,q',\sigma} \delta(k-k'+q-q') 2\cos[(q-q')a] [c_{k,\sigma}^+ c_{k',\sigma} c_{q,\sigma'}^+ c_{q',\sigma'} + c_{k,\sigma}^+ c_{k',\sigma} c_{q,-\sigma}^+ c_{q',-\sigma}] \\
&= \frac{V}{2N_s} \sum_{k,q,q',\sigma} 2\cos[(q-q')a] [c_{k,\sigma}^+ c_{k',\sigma} c_{q,\sigma}^+ c_{q',\sigma}] \\
&+ \frac{V}{2N_s} \sum_{k,k',q,q',\sigma} \delta(k-k'+q-q') 2\cos[(q-q')a] [c_{k,\uparrow}^+ c_{q,\downarrow}^+ c_{q',\downarrow} c_{k',\uparrow} + c_{q,\uparrow}^+ c_{k,\downarrow}^+ c_{k',\downarrow} c_{q',\uparrow}] \\
&= \frac{V}{2N_s} \sum_{k,q,q',\sigma} 2\cos[(q-q')a] c_{k\sigma}^+ c_{k+q-q'\sigma} c_{q\sigma}^+ c_{q'\sigma} \\
&+ \frac{V}{N_s} \sum_{k,q,q'} 2\cos[(q-q')a] c_{k\uparrow}^+ c_{q\downarrow}^+ c_{q'\downarrow} c_{k+q-q'\uparrow}, \tag{43}
\end{aligned}$$

en el último paso se ha usado el hecho de que  $q$ ,  $k$  y  $k'$  son variables mudas. De la misma forma en que se hizo en el término con  $U$ , se reescribe la última igualdad como:

$$\begin{aligned}
\frac{V}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j &= \frac{V}{2N_s} \sum_{k,q,q',\sigma} 2\cos[(q-q')a] c_{k+q,\sigma}^+ c_{k'+q,\sigma} c_{-k+q,\sigma}^+ c_{k'+q,\sigma} \\
&+ \frac{V}{N_s} \sum_{k,q,q'} 2\cos[(q-q')a] c_{k+q,\uparrow}^+ c_{-k+q,\downarrow}^+ c_{k'+q,\downarrow} c_{k'+q,\uparrow}. \tag{44}
\end{aligned}$$

En esta última relación, se observa que el segundo término de la energía potencial interatómica se aplica sólo a pares con proyección de espín total 0 (singletes y un caso de tripletes), y el otro término a pares con proyección de espín total 1 ó -1 (dos casos de tripletes).

Ahora se tiene la representación del hamiltoniano de Hubbard extendido en el espacio recíproco. Si se hace la interacción interatómica  $V$  igual a cero, se obtiene el modelo de Hubbard estándar. Este modelo, aunque sirve de guía para una primera aproximación a un modelo real, carece de una interacción más apropiada para materiales de laboratorio.

### 3. Superconductividad en una cadena lineal

#### 3.1. Formalismo BCS

En esta sección se encuentran las ecuaciones acopladas que permiten obtener la temperatura crítica ( $T_c$ ) y la brecha superconductor ( $\Delta$ ) de un superconductor dentro del formalismo BCS. Para encontrar dichas ecuaciones, se hace uso del hamiltoniano de Hubbard extendido en el espacio recíproco:

$$H = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k},\sigma} + \frac{1}{N_s} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k},\uparrow}^+ c_{-\mathbf{k},\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}',\uparrow} c_{-\mathbf{k}',\downarrow}, \quad (45)$$

donde  $\epsilon(\mathbf{k})$  es la energía de una sola partícula,  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  es el elemento de matriz del potencial de interacción entre dos electrones y  $N_s$  es el número de celdas unitarias del sólido.

El ensamble gran canónico utilizado para la descripción de sistemas termodinámicos está dado por:

$$Z = Tr e^{-\beta(H - \mu \hat{N}_{op})}, \quad (46)$$

donde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann y, en este caso, el hamiltoniano utilizado en el ensamble es el hamiltoniano (45).

La traza representada se realiza sobre todos los números de ocupación. Ahora bien, el hamiltoniano  $H$  tiene productos de cuatro operadores fermiónicos, por lo tanto la traza no se puede calcular en forma cerrada.

Se utiliza entonces una aproximación de campo medio en la que escribimos:

$$c_{\mathbf{k},\uparrow} c_{-\mathbf{k},\downarrow} = b_{\mathbf{k}} + (c_{\mathbf{k},\uparrow} c_{-\mathbf{k},\downarrow} - b_{\mathbf{k}}), \quad (47)$$

donde  $b_{\mathbf{k}} \equiv \langle c_{\mathbf{k},\uparrow} c_{-\mathbf{k},\downarrow} \rangle$ .

Sustituyendo en el exponente del ensamble gran canónico, se tiene:

$$\begin{aligned} H - \mu \hat{N}_{op} &= \sum_{\mathbf{k},\sigma} \epsilon(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k},\sigma} + \frac{1}{N_s} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k},\uparrow}^+ c_{-\mathbf{k},\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}',\uparrow} c_{-\mathbf{k}',\downarrow} - \mu \hat{N}_{op} \\ &= \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k},\sigma} - \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} [b_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k},\uparrow}^+ c_{-\mathbf{k}}^+ + b_{\mathbf{k}'}^* c_{\mathbf{k},\uparrow} c_{-\mathbf{k},\downarrow} - b_{\mathbf{k}'}^* b_{\mathbf{k}}] \\ &= \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi(\mathbf{k}) n_{\mathbf{k},\sigma} - \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k},\uparrow}^+ c_{-\mathbf{k}}^+ + \Delta_{\mathbf{k}}^* c_{\mathbf{k},\uparrow} c_{-\mathbf{k},\downarrow} - \Delta_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^*), \end{aligned} \quad (48)$$

donde solamente se consideraron las cantidades a primer orden del término en paréntesis de la ecuación (47) y donde

$$\xi(\mathbf{k}) = \epsilon(\mathbf{k}) - \mu \hat{N}_{op},$$

y

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{N_s} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} b_{\mathbf{k}'}. \quad (49)$$

Con esto, sólo hay productos de dos operadores fermiónicos por lo que la traza de la ecuación (46) se puede calcular de forma exacta utilizando un cambio de variables adecuado. Dicha transformación se conoce como *transformación canónica de Bogoliubov*; ésta expresa a los operadores de creación y aniquilación por medio de operadores de Fermi  $\gamma_k$ . Lo anterior se escribe de la siguiente forma:

$$c_{\mathbf{k},\uparrow} = u_{\mathbf{k}}^* \gamma_{\mathbf{k}0} + v_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}1}^+$$

$$c_{-\mathbf{k},\downarrow}^+ = -v_{\mathbf{k}}^* \gamma_{\mathbf{k}0} + u_{\mathbf{k}} \gamma_{\mathbf{k}1}^+.$$

Los coeficientes  $u_{\mathbf{k}}$  y  $v_{\mathbf{k}}$  deben satisfacer

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1 \quad (50)$$

Se sustituye la transformación canónica en (48) y se obtiene:

$$\begin{aligned} H - \mu \hat{N} &= \sum_k \xi(k) [ (|u_k|^2 + |v_k|^2) (\gamma_{k0}^+ \gamma_{k0} + \gamma_{k1}^+ \gamma_{k1}) + 2 |v_k^2| \\ &\quad + 2u_k^* v_k^* \gamma_{k1} \gamma_{k0} + 2u_k v_k \gamma_{k0}^+ \gamma_{k1}^+ ] \\ &\quad + \sum_k [ (\Delta_k u_k v_k^* + \Delta_k^* u_k^* v_k) (\gamma_{k0}^+ \gamma_{k0} + \gamma_{k1}^+ \gamma_{k1} - 1) \\ &\quad + (\Delta_k v_k^{*2} - \Delta_k^* u_k^{*2}) \gamma_{k1} \gamma_{k0} + (\Delta_k^* v_k^2 - \Delta_k u_k^2) \gamma_{k0}^+ \gamma_{k1}^+ + \Delta_k \Delta_k^+ ]. \end{aligned} \quad (51)$$

Para poder diagonalizar el hamiltoniano se escogen  $u_k$  y  $v_k$  de tal forma que los coeficientes de  $\gamma_{k1} \gamma_{k0}$  y  $\gamma_{k0}^+ \gamma_{k1}^+$  en la ecuación anterior sean cero, entonces:

$$2\xi(k) u_k v_k + \Delta_k^* v_k^2 - \Delta_k u_k^2 = 0. \quad (52)$$

Con las ecuaciones (50) y (52) se pueden determinar  $u_k$  y  $v_k$  en términos de  $\Delta_k$ . De la parte imaginaria en (52) se encuentra que  $\frac{\Delta_k^* v_k}{u_k}$  es real; multiplicando (52) por  $\frac{\Delta_k^*}{u_k}$  y resolviendo la

ecuación de segundo grado que resulta, se obtiene:

$$\frac{\Delta_k^* v_k}{u_k} = \sqrt{\xi^2(k) + |\Delta_k|^2} - \xi(k) \equiv E(k) - \xi(k). \quad (53)$$

Cabe aclarar que se tomó el signo positivo de la raíz pues éste es el estado de mínima energía. Despejando de (50) el coeficiente  $|v_k|^2$  y sabiendo por (53) que  $\left| \frac{v_k}{u_k} \right| = \frac{(E(k) - \xi(k))}{|\Delta_k|}$  se obtiene el valor de los coeficientes:

$$|v_k|^2 = 1 - |u_k|^2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi(k)}{E(k)} \right). \quad (54)$$

Ahora se está en condiciones de reescribir el hamiltoniano en términos de los nuevos operadores:

$$\begin{aligned} H - \mu \hat{N} = & \sum_k \left( \xi(k) - E(k) - \frac{1}{N_s} \sum_{kk'} V_{kk'} b_k^* b_{k'} \right) \\ & + \sum_k E(k) (\gamma_{k0}^+ \gamma_{k0} + \gamma_{k1}^+ \gamma_{k1}). \end{aligned} \quad (55)$$

Este hamiltoniano nos describe las propiedades del sistema. El primer término es una constante, y el segundo describe fermiones independientes cuyas energías de excitación son las  $E(k)$ . Como ya se mencionó, los operadores  $\gamma_{k0}$  y  $\gamma_{k1}$  son operadores fermionicos y, como tales, obedecen a las relaciones de conmutación de Fermi-Dirac. Lo que procede es encontrar los términos  $b_k$  haciendo uso de la autoconsistencia ya que dichos números son los promedios cuántico y termodinámico de los operadores  $c_{k,\uparrow} c_{k,\downarrow}$  cuando el sistema viene descrito por  $H - \mu \hat{N}$ . En mecánica estadística cuántica se demuestra que dichos promedios vienen dados por (Pathria, 1972):

$$b_k \equiv \langle c_{k,\uparrow} c_{-k,\downarrow} \rangle = \frac{\text{Tr} \left\{ \exp \left[ -\beta \left( H - \mu \hat{N} \right) \right] c_{k,\uparrow} c_{-k,\downarrow} \right\}}{\text{Tr} \left\{ \exp \left[ -\beta \left( H - \mu \hat{N} \right) \right] \right\}}, \quad (56)$$

donde  $\text{Tr} \{ \dots \}$  denota a la traza del operador entre paréntesis en el espacio de Hilbert de los eigenestados de  $H_{CM} - \mu \hat{N}$ . Nuevamente, podemos reescribir la ecuación (56) en términos de los operadores fermiónicos, dando como resultado:

$$\begin{aligned} b_k = & \frac{\text{Tr} \left\{ \exp \left[ -\beta \left( H - \mu \hat{N} \right) \right] \left( -u_k^* v_k \gamma_{k0}^+ \gamma_{k0} + u_k^* v_k \gamma_{k1}^+ \gamma_{k1} \right) \right\}}{\text{Tr} \left\{ \exp \left[ -\beta \left( H - \mu \hat{N} \right) \right] \right\}} \\ = & u_k v_k^* \{ 1 - 2f[E(k)] \}, \end{aligned} \quad (57)$$

en donde:

$$f [E (k)] = \frac{1}{e^{E(k)/k_B T} + 1},$$

que es la bien conocida función de Fermi-Dirac. La función anterior da la probabilidad de ocupación de un estado.

Ahora que se tiene el valor de los términos  $b_k$  aunados a los coeficientes  $v_k$  podemos sustituir en (49) y encontramos una ecuación explícita y general de la brecha superconductor para temperaturas finitas:

$$\begin{aligned} \Delta_k &= -\frac{1}{N_s} \sum_{k'} V_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2E(k')} \{1 - 2f [E (k')]\} \\ &= -\frac{1}{N_s} \sum_{k'} V_{kk'} \frac{\Delta_{k'}}{2E(k')} \tanh \left[ \frac{E(k')}{2k_B T} \right]. \end{aligned} \quad (58)$$

Esta última ecuación es autoconsistente y para obtener la brecha superconductor, se necesita otra ecuación para obtener dos ecuaciones acopladas integrales no lineales. Para simplificar la representación se denota

$$F_{k'} = \frac{1}{2E(k')} \tanh \left[ \frac{E(k')}{2k_B T} \right].$$

La teoría BCS propone una función del estado base superconductor que tiene la siguiente forma:

$$|\Psi_G\rangle = \prod_k (u_k + v_k c_{k,\uparrow}^+ c_{-k,\downarrow}^+) |0\rangle \quad (59)$$

Al conocer ya todos los valores de la función del estado base, si se calcula el valor esperado del modelo de Hubbard reducido, se obtiene el valor de la energía del estado base y el valor medio del número de partículas:

$$\begin{aligned} E_G &= \langle \Psi_G | H_{BCS} - \mu \hat{N} | \Psi_G \rangle \\ &= \sum_k \left( \xi(k) - \frac{\xi^2(k)}{E(k)} \right) + \sum_k \frac{\Delta_k^2}{2E(k)} + \mu N, \end{aligned} \quad (60)$$

en donde:

$$\begin{aligned}
N &= \langle \Psi_G | \hat{N} | \Psi_G \rangle \\
&= 2 \sum_{k'} v_{k'}^2 b_{k'} = \sum_{k'} \left( 1 - \frac{\xi(k')}{E(k')} \right) \frac{1}{E(k')} \tanh \left[ \frac{E(k')}{2k_B T} \right].
\end{aligned} \tag{61}$$

## 3.2. Ecuaciones BCS para modelo de Hubbard extendido

### 3.2.1. Pares singuletes

Para obtener las ecuaciones integrales acopladas de BCS que permiten encontrar la brecha superconductor ( $\Delta_k$ ) y el potencial químico ( $\mu$ ) para una densidad de electrones ( $n$ ) y temperatura ( $T$ ) dados dentro del hamiltoniano de Hubbard extendido sustituimos:

$$V_{kk'} = U + 2V [\cos(ka) \cos(k'a) + \text{sen}(ka) \text{sen}(k'a)], \tag{62}$$

en las Ecs. (58) y (61). De esta manera, para la brecha de energía se tiene:

$$\begin{aligned}
\Delta_k &= -\frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [V_{kk'} \Delta_{k'} F_{k'}] dk' \\
&= -\frac{aU}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [\Delta_{k'} F_{k'}] dk' - \frac{2aV \cos(ka)}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [\cos(k'a) \Delta_{k'} F_{k'}] dk' \\
&\quad - \frac{2aV \text{sen}(ka)}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [\text{sen}(k'a) \Delta_{k'} F_{k'}] dk'.
\end{aligned} \tag{63}$$

En los pares singuletes esta última ecuación se puede simplificar notando que en el tercer término, se tiene una función impar  $\text{sen}(k'a)$  multiplicada por dos funciones pares  $\Delta_{k'}$  y  $F_{k'}$ . Sabiendo que la integral de una función impar en un intervalo simétrico es igual a cero, el último término se anula.

Se propone como forma explícita de la brecha de energía a  $\Delta_k = \Delta_0 + \Delta_1 \cos(ka)$ , sustituyendo en (63) se tiene:

$$\begin{aligned} \Delta_0 + \Delta_1 \cos(ka) = & -\frac{aU\Delta_0}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [F_{k'}] dk' - \frac{aU\Delta_1}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [\cos(k'a) F_{k'}] dk \\ & - \frac{2aV\Delta_0 \cos(ka)}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [\cos(k'a) F_{k'}] dk' + \frac{2aV\Delta_1 \cos(ka)}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [\cos^2(k'a) F_{k'}] dk'. \end{aligned} \quad (64)$$

Igualando los términos independientes ( $\Delta_0$ ) y los términos multiplicados por  $\Delta_1 \cos(ka)$  se obtienen dos ecuaciones autoconsistentes:

$$\Delta_0 = -U\Delta_0 I_0 - U\Delta_1 I_1 \quad (65)$$

$$\Delta_1 = -2V\Delta_0 I_1 - 2V\Delta_1 I_2, \quad (66)$$

donde:  $I_n = \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \cos^n(k'a) F_{k'}.$

La tercera ecuación viene dada por (61):

$$n - 1 = -\frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \frac{\epsilon(k') - \mu}{E_{k'}} \tanh\left(\frac{E(k')}{2k_B T}\right) dk' \quad (67)$$

Las ecuaciones (65), (66) y (67) forman un conjunto de ecuaciones integrales acopladas con incógnitas  $\Delta_0$ ,  $\Delta_1$  y  $\mu$ .

Se puede reescribir el gap ( $\Delta$ ) de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \Delta = \Delta_0 + \Delta_1 \cos(ka) = \Delta_0 \left(1 + \frac{\Delta_1}{\Delta_0} \cos(ka)\right) \\ \Delta = \Delta_0 (1 + b \cos(ka)) \end{aligned} \quad (68)$$

En donde el cociente de las brechas de energía se ha hecho igual a  $b$ .

Escribiendo (65) en términos de  $\Delta_0$ , se tiene:

$$\Delta_0 = -U\Delta_0 I_0 - Ub\Delta_0 I_1$$

$$1 = -UI_0 - UbI_1$$

Despejando  $b$ , se encuentra una expresión explícita:  $b = -\frac{1 + UI_0}{UI_1}$ . Sustituyendo este valor en  $\Delta_1$ :

$$b\Delta_0 = -2V\Delta_0I_1 - 2V\Delta_0bI_2$$

$$-\frac{1+UI_0}{UI_1} = -2VI_1 + 2V\frac{1+UI_0}{UI_1}I_2$$

$$-1 - UI_0 = -2UVI_1^2 + 2VI_2 + 2UVI_0I_2 \quad (69)$$

Cuando la temperatura alcanza la temperatura crítica, la brecha de energía es cero y sustituyendo el valor de las integrales, se obtienen las ecuaciones para calcular la temperatura crítica:

$$\begin{aligned} -1 - U\frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} F'_{k'} dk' &= -2UV \left[ \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \cos(k'a) F'_{k'} dk' \right]^2 \\ &+ 2V\frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \cos^2(k'a) F'_{k'} dk' + 2UV\frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} F'_{k'} dk' \left[ \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \cos^2(k'a) F'_{k'} dk' \right], \end{aligned} \quad (70)$$

y

$$n - 1 = -\frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [\epsilon(k') - \mu] F'_{k'} dk', \quad (71)$$

donde se ha definido a:  $F'_{k'} = \frac{\tanh\left(\frac{|\epsilon(\mathbf{k}') - \mu|}{2k_B T_c}\right)}{2|\epsilon(\mathbf{k}') - \mu|}$ .

Tomando el otro límite, cuando  $T \rightarrow 0$ , entonces se obtienen las ecuaciones para calcular la brecha de energía a temperatura cero:

$$\begin{aligned} -1 - U\frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} F_{2s,k'} dk' &= -2UV \left[ \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \cos(k'a) F_{2s,k'} dk' \right]^2 \\ &+ 2V\frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \cos^2(k'a) F_{2s,k'} dk' + 2UV\frac{1}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} F_{2s,k'} dk' \left[ \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \cos^2(k'a) F_{2s,k'} dk' \right], \end{aligned} \quad (72)$$

donde  $F_{2s,k'} = \frac{1}{\sqrt{\xi(k')^2 + (\Delta_0 + \Delta_1 \cos(k'a))^2}}$ .



### 3.2.2. Pares tripletes

Retomando la ecuación (63), pero tomando en cuenta que ahora  $\Delta_k$  debe ser impar, entonces el único término que se conserva es el último:

$$\Delta_k = -\frac{2aV \text{sen}(ka)}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [\text{sen}(k'a) \Delta_{k'} F_{k'}] dk'. \quad (73)$$

En este caso se propone como solución una brecha impar del tipo:  $\Delta(k) = \Delta \text{sen}(ka)$ . Sustituyendo este valor en la ecuación (73):

$$\begin{aligned} \Delta \text{sen}(ka) &= -\frac{2aV \text{sen}(ka)}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} [\text{sen}(k'a) \Delta \text{sen}(k'a) F_{k'}] dk' \\ 1 &= -\frac{Va}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} [\text{sen}^2(k'a) F_{k'}] dk'. \end{aligned} \quad (74)$$

La ecuación para el número de partículas es idéntico al caso anterior (Ec. (71)).

Para determinar la temperatura crítica ( $T_c$ ) tomamos el límite  $\Delta_k \rightarrow 0$  :

$$1 = -\frac{aV}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \text{sen}^2(k'a) F'_k dk'. \quad (75)$$

Para la brecha de energía ( $T \rightarrow 0$ ), se escribe

$$1 = -\frac{aV}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \text{sen}^2(k'a) F_{2t,k'} dk', \quad (76)$$

donde:  $F_{2t,k'} = \frac{1}{2\sqrt{\xi(k')^2 + \Delta^2 \text{sen}^2(k'a)}}$ .

## 4. Resultados

### 4.1. Densidad de estados de un electrón en una cadena lineal

En esta sección estudiaremos la densidad de estados electrónicos de un electrón en una cadena lineal descrita por un modelo de amarre fuerte con parámetros de salto a primeros y segundos vecinos. El análisis de esta densidad de estados permitirá entender el comportamiento de la temperatura crítica y de la brecha superconductor de los superconductores lineales estudiados en esta tesis. La función de Green para hamiltonianos de amarre fuerte es:

$$G(z) = \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{z - \epsilon(k)}, \quad (77)$$

siendo  $|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_s}} \sum_n e^{i(k \cdot x_n)} |n\rangle$  la función de Bloch en notación de Dirac, y  $\epsilon(k)$  la energía cinética de los electrones. Obteniendo los elementos de matriz de la función  $G(z)$

$$\langle l | G(z) | m \rangle = \sum_k \frac{\langle l | k \rangle \langle k | m \rangle}{z - \epsilon(k)} = \frac{\Omega}{N_s (2\pi)^d} \int_{1BZ} dk \frac{e^{ik(x_l - x_m)}}{z - \epsilon(k)} \quad (78)$$

La integral se restringe a la primera zona de Brillouin por lo que los límites de integración son  $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ . En la presente tesis,  $d=1$  (red unidimensional), y  $\Omega = \frac{a}{N}$ . Sustituyendo la energía  $\epsilon(k)$ :

$$G(l, m; z) = \frac{a}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} dk \frac{e^{ik(x_l - x_m)}}{z - 2t \cos(ka) - 2t' \cos(2ka)} \quad (79)$$

Esta integral se evalúa para obtener la densidad de estados por sitio que viene dada por (Economou, 2006):

$$\rho(\epsilon) = \mp \frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G^\pm(l, l; \epsilon) \} \quad (80)$$

Se utilizan métodos numéricos para resolver la integral y obtener la densidad de estados, sin embargo, de un análisis de la ecuación de la energía se pueden obtener analíticamente los valores de la energía en los que aparecen singularidades de van Hove, donde  $\rho(\epsilon)$  diverge. También sabemos que al trabajar con un sistema de electrones de una sola banda, la densidad total de estados por sitio es 2. En este trabajo fijamos el valor de  $t < 0$ , y los diferentes valores para el parámetro de salto a segundos vecinos  $t'$  se dan en función de  $t$ .

Para obtener los puntos donde se encuentra una singularidad en la densidad de estados, encontra-

mos los máximos y mínimos de la energía  $\epsilon(k)$ . Tomando la primera derivada de  $\epsilon(k)$  respecto a el número de onda, e igualando a cero:

$$\frac{d\epsilon(k)}{dk} = -2atsen(ka) - 4at'sen(2ka) = 0$$

Es claro que dos de las soluciones corresponden a  $k = 0$  y  $k = \frac{\pi}{a}$ . Para la tercera solución, se despeja  $k$ , y se utiliza la relación:  $sen(2x) = 2sen(x)cos(x)$ . De esta forma se obtiene:

$$\begin{aligned} -tsen(ka) &= 2t'sen(2ka) \\ -\frac{t}{4t'} &= cos(ka) \\ k &= \frac{1}{a}arccos\left(-\frac{t}{4t'}\right) \end{aligned}$$

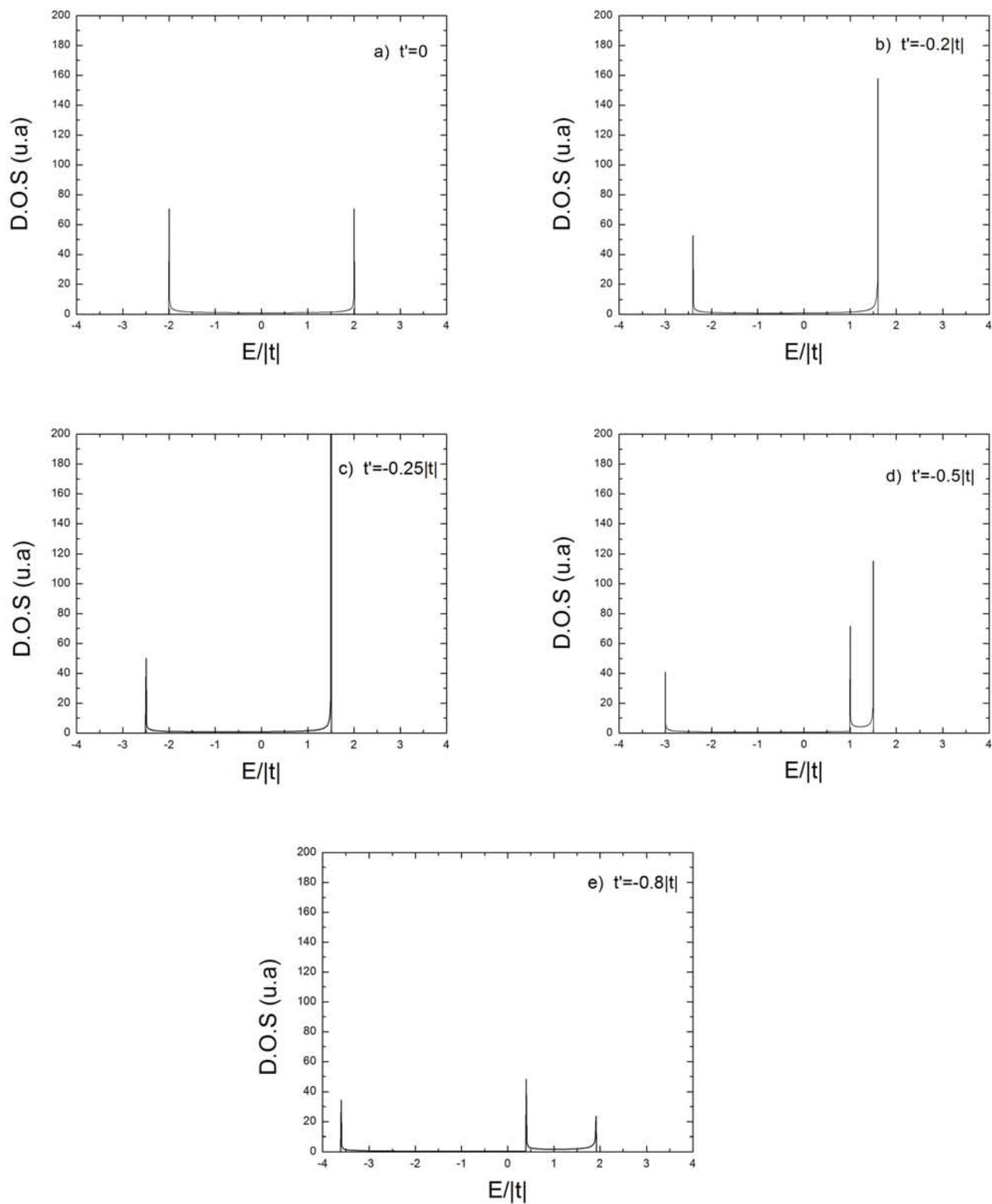
Ya que el arccos está definido únicamente entre  $[-1, 1]$ , se debe cumplir que  $|\frac{t}{4t'}| \leq 1$ , por lo que entonces  $|t| \leq |4t'|$ . En este caso, la densidad de estados electrónicos presenta tres singularidades mientras que cuando  $|t| > |4t'|$  solamente aparecen dos singularidades.

En el cuadro 1 se muestran los valores de la energía donde aparecen las singularidades en la densidad de estados para diferentes valores de  $t'$ .

Cuadro 1: Singularidades de la densidad de estados electrónicos

$\epsilon(k)$	$t'=0$	$t'=-0.2 t $	$t'=-0.25 t $	$t'=-0.5 t $	$t'=-0.8 t $
$\epsilon(0)$	$-2 t $	$-2.4 t $	$-2.5 t $	$-3 t $	$-3.6 t $
$\epsilon(-\frac{\pi}{a})$	$2 t $	$1.6 t $	$1.5 t $	$ t $	$0.4 t $
$\epsilon\left(\frac{1}{a}arccos\left[-\frac{t}{4t'}\right]\right)$	No definido	No definido	$-2.5 t $	$1.5 t $	$1.9 t $

Figura 1: Densidad de estados de un electrón en una cadena lineal ( $D.O.S$ ) en función de la energía ( $E$ ).



Las singularidades obtenidas analíticamente en el cuadro 1 concuerdan con las gráficas de las densidades de estados obtenidas numéricamente. Se puede apreciar que para un parámetro de salto a segundos vecinos nulo, la densidad de estados es una función simétrica respecto al origen ( $\epsilon_0 = 0$ ) debido a la simetría electrón-hueco que ocurre en redes bipartitas. Sin embargo, al incluir el término  $t'$  se rompe dicha simetría. Asimismo, se observa que en el valor de  $t' = -0.25|t|$ , la segunda singularidad se encuentra fusionada con la primera, esto hace que la densidad de estados en  $E = -2.5|t|$  tenga un valor muy alto.

## 4.2. Temperatura crítica y brecha superconductora en el hamiltoniano de Hubbard

En esta sección se muestran los resultados obtenidos para la temperatura crítica y la brecha de energía para un superconductor lineal utilizando diferentes valores para la interacción electrón-electrón en el mismo sitio ( $U$ ), así como para la interacción en sitios vecinos ( $V$ ). Cabe mencionar que en los tripletes, la interacción  $U$  no tiene ninguna contribución, como bien se puede apreciar en la ecuación (74).

En las figuras 2 y 3 se presentan, respectivamente, la temperatura crítica ( $T_c$ ) y la brecha superconductora ( $\Delta_1$ ) de los estados superconductores formados por pares singuletes como función de la densidad electrónica ( $n$ ) para diferentes valores de  $t'$ :  $t' = 0$ ,  $t' = -0.2 |t|$ ,  $t' = -0.25 |t|$ ,  $t' = -0.5 |t|$ , y  $t' = -0.8 |t|$ .

Figura 2: Temperatura crítica ( $T_c$ ) como función de la densidad de electrones ( $n$ ) para estados superconductores formados por pares singletes.

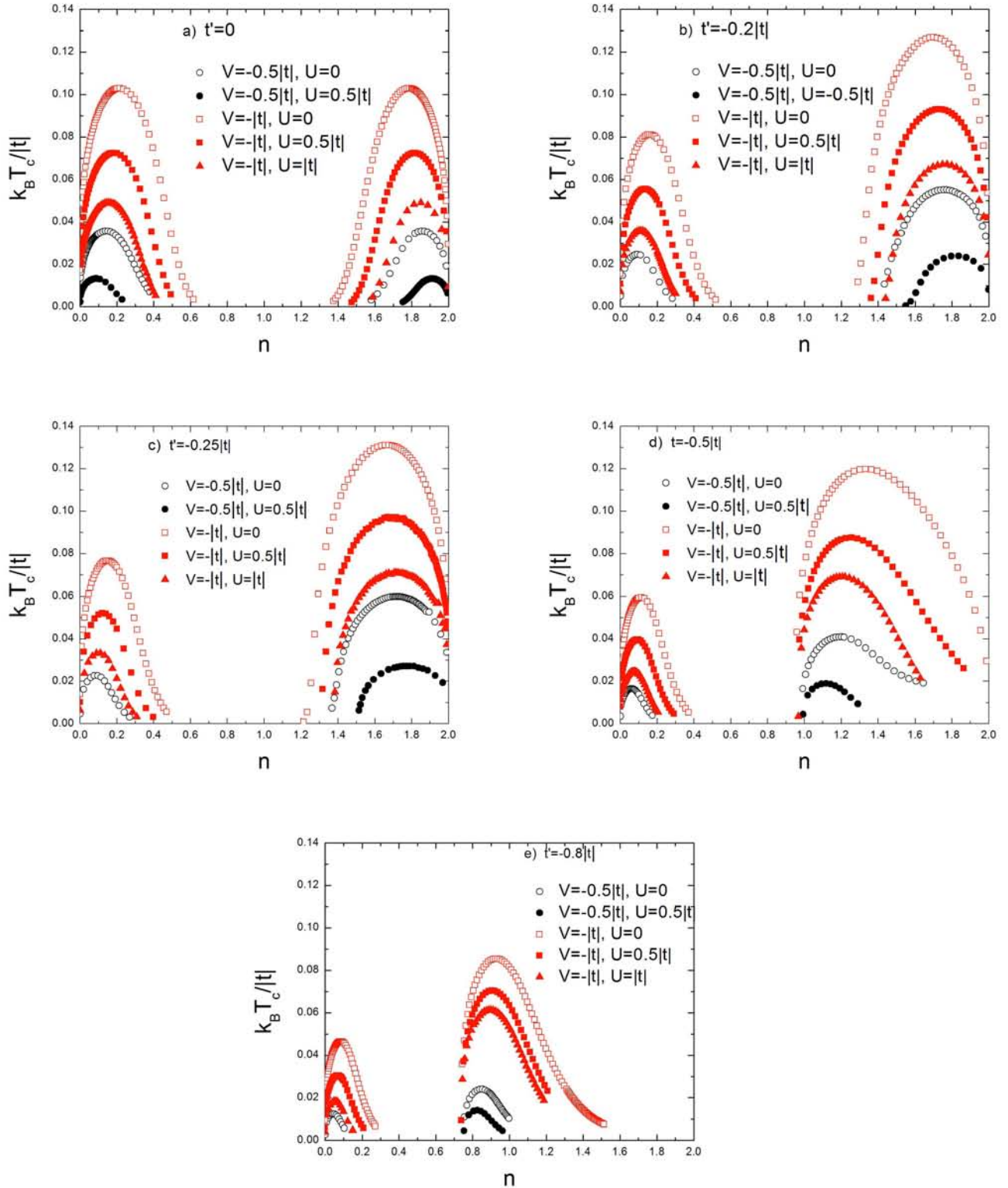
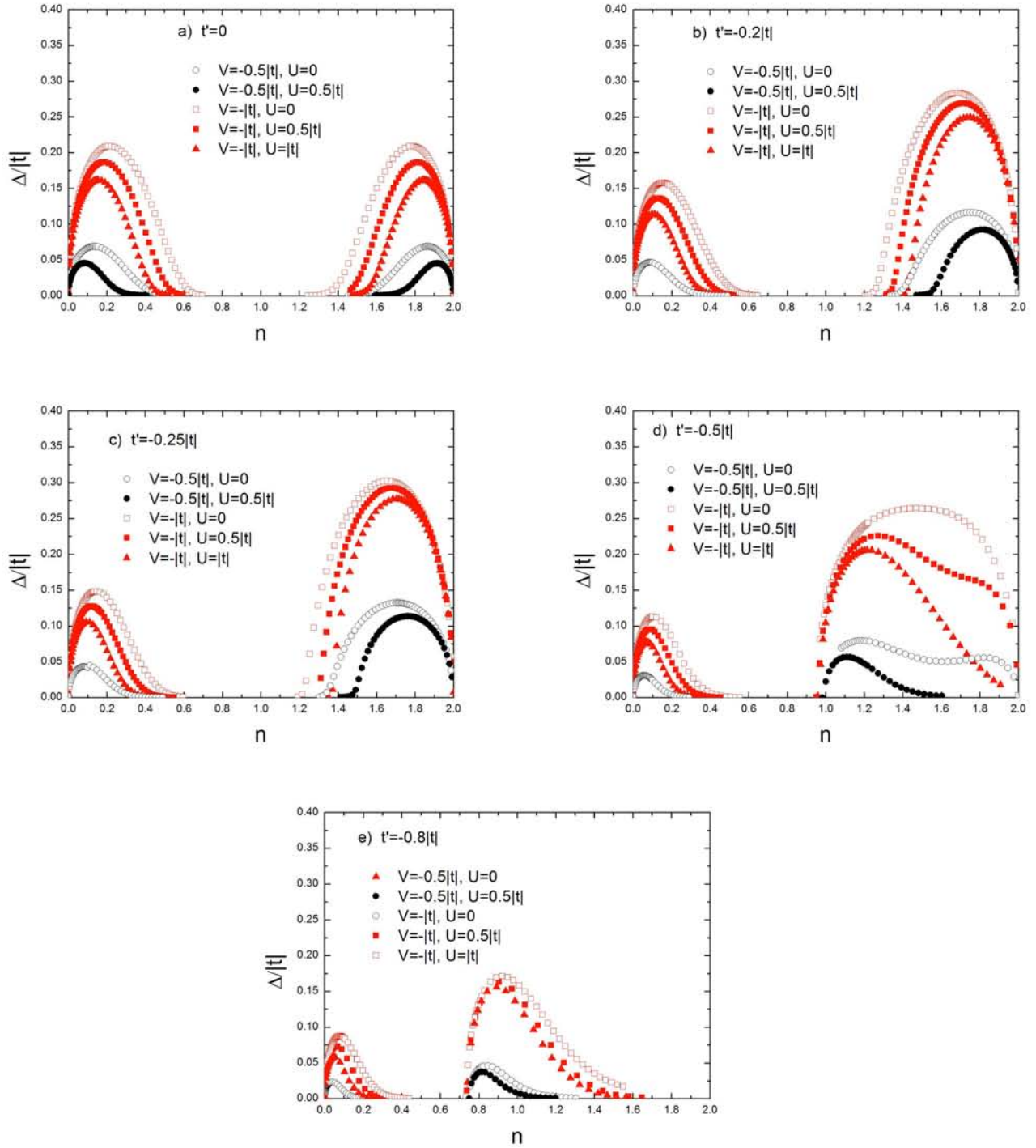


Figura 3: Brecha superconductor ( $\Delta_1$ ) como función de la densidad de electrones ( $n$ ) para estados superconductores formados por pares singletes





Para superconductores singletes se encontraron dos máximos para  $T_c(n)$ . El siguiente cuadro muestra dichos valores de  $T_c$ , así como los correspondientes valores de la densidad de electrones en los cuales se presentan los máximos.

Cuadro 2: Temperaturas críticas máximas (\*) en los pares singletes

$U = 0, V = - t $	$n_1^*$	$n_2^*$	$T_{c1}^*$	$T_{c2}^*$
$t' = 0$	0.216	1.786	0.10284	0.10284
$t' = -0.2 t $	0.161	1.698	0.08109	0.12687
$t' = -0.25 t $	0.146	1.668	0.07663	0.13112
$t' = -0.5 t $	0.112	1.333	0.05952	0.11971
$t' = -0.8 t $	0.086	0.929	0.04645	0.08543
$U = 0, V = -0.5 t $	$n_1^*$	$n_2^*$	$T_{c1}^*$	$T_{c2}^*$
$t' = 0$	0.143	1.859	0.035659	0.035640
$t' = -0.2 t $	0.094	1.752	0.024652	0.055163
$t' = -0.25 t $	0.087	1.714	0.022820	0.059913
$t' = -0.5 t $	0.061	1.194	0.016540	0.040917
$t' = -0.8 t $	0.045	0.845	0.012376	0.024003
$U = 0.5 t , V = - t $	$n_1^*$	$n_2^*$	$T_{c1}^*$	$T_{c2}^*$
$t' = 0$	0.182	1.818	0.072421	0.072424
$t' = -0.2 t $	0.133	1.735	0.055417	0.092988
$t' = -0.25 t $	0.125	1.676	0.052098	0.09741
$t' = -0.5 t $	0.093	1.248	0.039624	0.087452
$t' = -0.8 t $	0.070	0.908	0.030425	0.070416
$U = 0.5 t , V = -0.5 t $	$n_1^*$	$n_2^*$	$T_{c1}^*$	$T_{c2}^*$
$t' = 0$	0.089	1.912	0.013234	0.132334
$t' = -0.2 t $		1.822		0.024006
$t' = -0.25 t $		1.778		0.027225
$t' = -0.5 t $		1.118		0.018991
$t' = -0.8 t $		0.823		0.014033
$U =  t , V = - t $	$n_1^*$	$n_2^*$	$T_{c1}^*$	$T_{c2}^*$
$t' = 0$	0.158	1.845	0.049062	0.049025
$t' = -0.2 t $	0.109	1.760	0.035848	0.067109
$t' = -0.25 t $	0.101	1.726	0.033408	0.070100
$t' = -0.5 t $	0.073	1.202	0.024573	0.069116
$t' = -0.8 t $	0.054	0.894	0.018359	0.061607

Para valores de  $U$  y  $V$  fijos, los máximos de las temperaturas críticas se van recorriendo hacia  $n$  cada vez más pequeñas conforme  $t'$  se hace más negativa. De igual forma, manteniendo las interacciones entre electrones fijas, las temperaturas críticas del primer máximo disminuyen conforme  $t'$  se hace más negativa; sin embargo, la segunda temperatura crítica alcanza los valores más altos en  $t' = 0.25 |t|$  disminuyendo para los valores  $t' = 0.5 |t|$  y  $t' = 0.8 |t|$ . La brecha superconductora  $\Delta_1$  presenta un comportamiento similar al de  $T_c$ .

En las figuras 4 y 5 se presentan, respectivamente, la temperatura crítica ( $T_c$ ) y la brecha superconductora ( $\Delta$ ) de los estados superconductores formados por pares tripletes como función de la densidad electrónica ( $n$ ) para diferentes valores de  $t'$ :  $t' = 0$ ,  $t' = -0.2 |t|$ ,  $t' = -0.25 |t|$ ,  $t' = -0.5 |t|$ , y  $t' = -0.8 |t|$ . En contraste con los superconductores formados por singuletes, en los estados superconductores formados por pares tripletes  $T_c(n)$  solamente presenta un máximo.

Figura 4: Temperatura crítica ( $T_c$ ) como función de la densidad de electrones ( $n$ ) para estados superconductores formados por pares tripletes.

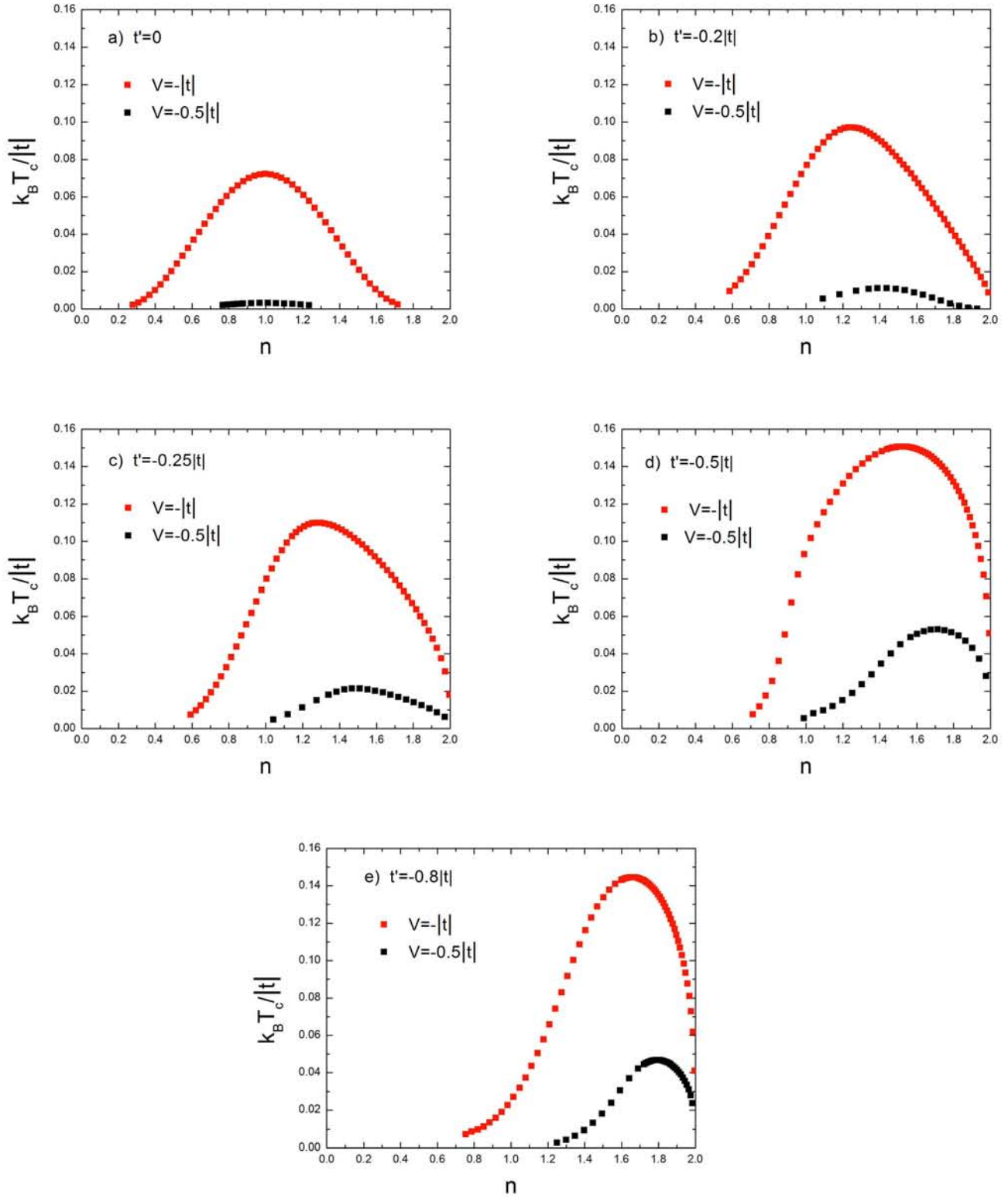
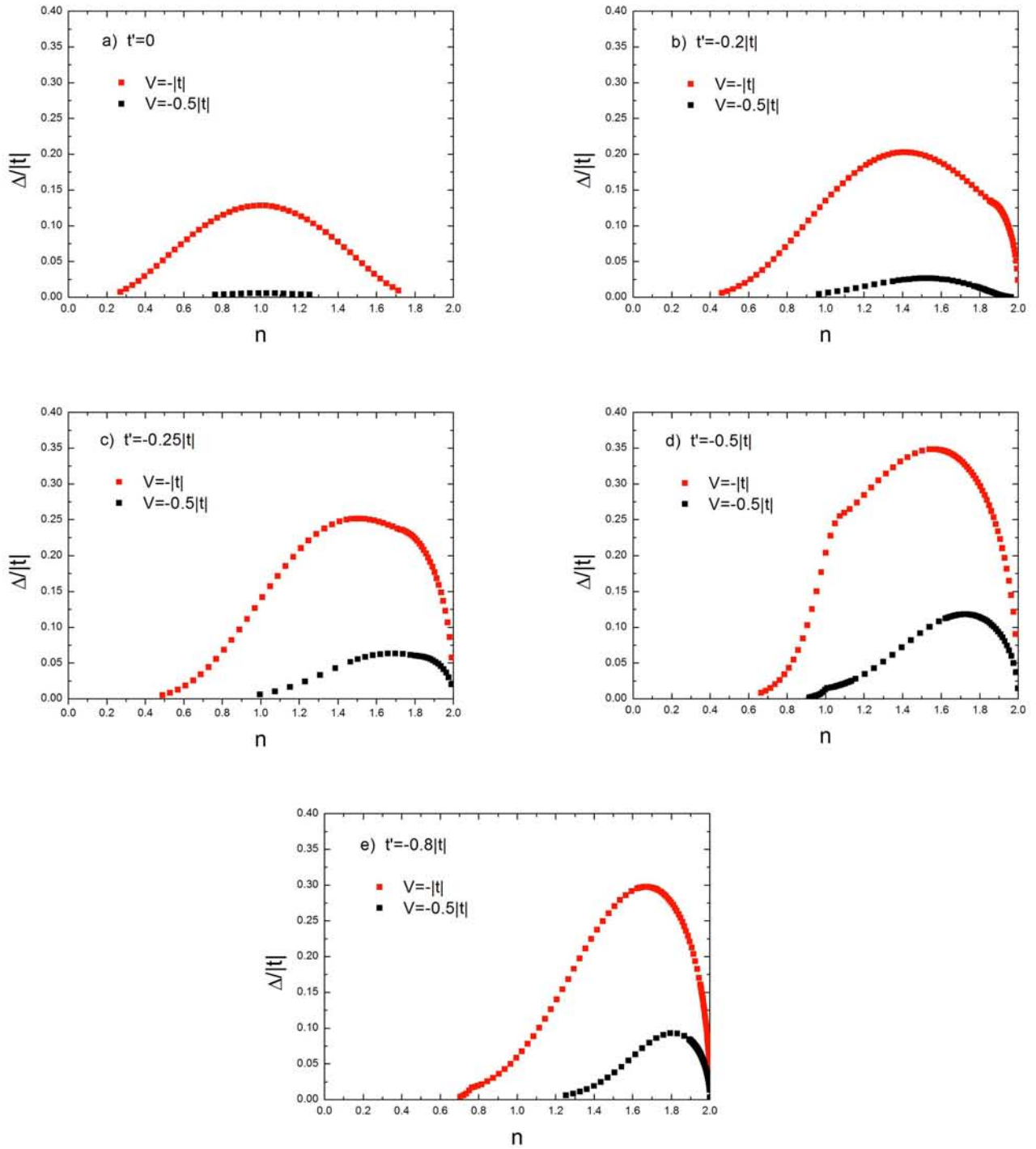


Figura 5: Brecha superconductor ( $\Delta$ ) como función de la densidad de electrones ( $n$ ) para estados superconductores formados por pares tripletes.



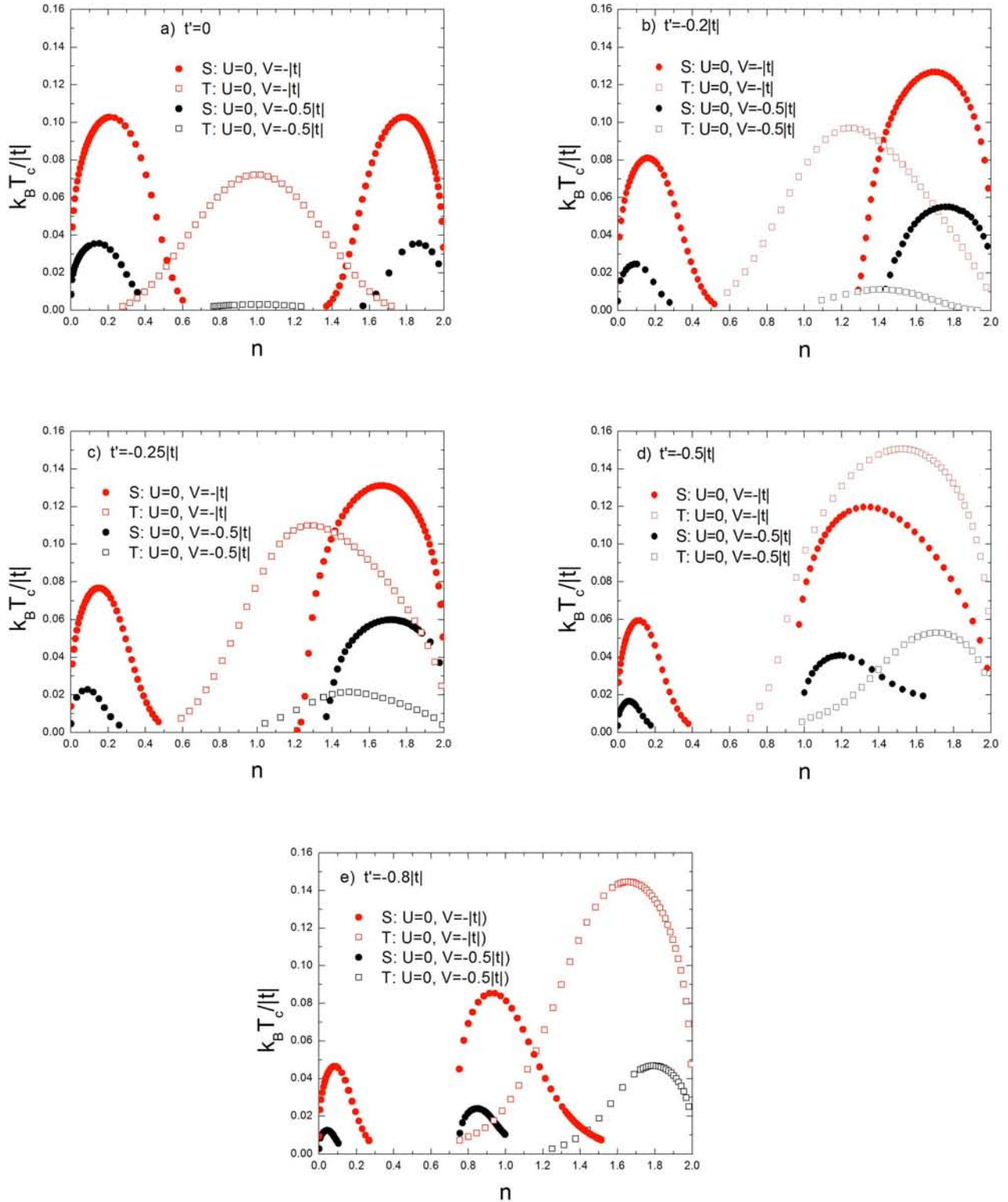
Cuadro 3: Temperaturas críticas máximas ( $T_c^*$ ) de estados superconductores formados por pares tripletes.

$V = - t $	$n^*$	$T_c^*$
$t' = 0$	0.999	0.072180
$t' = -0.2 t $	1.246	0.097064
$t' = -0.25 t $	1.286	0.109881
$t' = -0.5 t $	1.521	0.150582
$t' = -0.8 t $	1.66	0.144504
$V = -0.5 t $	$n^*$	$T_c^*$
$t' = 0$	1.0065	0.003126
$t' = -0.2 t $	1.4145	0.011109
$t' = -0.25 t $	1.489	0.021380
$t' = -0.5 t $	1.7075	0.053010
$t' = -0.8 t $	1.795	0.046691

En el cuadro 3 se presentan los valores de las temperaturas críticas máximas ( $T_c^*$ ) de estados superconductores formados por pares tripletes para diferentes valores de  $t'$  y  $V$ . Para los dos valores de  $V$  estudiados, los máximos de  $T_c$  se recorren hacia valores de  $n$  cada vez más grandes conforme  $|t'|$  aumenta. De la misma manera, los valores de  $T_c$  aumentan hasta que  $t' = -0.5|t|$ , y disminuyendo cuando  $t' = -0.8|t|$ .

En la figura 6, se presenta una comparación de la temperatura crítica ( $T_c$ ) como función de la densidad electrónica ( $n$ ) entre superconductores formados por pares singuletes y pares tripletes para  $U = 0$ .

Figura 6: Comparación de la temperatura crítica ( $T_c$ ) como función de la densidad electrónica ( $n$ ) entre superconductores formados por pares singletes y pares triplete.



Para  $t' = 0$  existe una completa simetría entre la región de baja densidad de electrones y la región de baja densidad de huecos, en la que para pares singuletes, aparecen dos máximos en la temperatura crítica como función de  $n$ . Cuando  $t' \neq 0$ , la simetría entre electrones y huecos desaparece, y conforme  $t'$  se hace negativa y crece en valor absoluto, los dos máximos de  $T_c$ , para pares singuletes dejan de ser simétricos y donde el máximo correspondiente a la región de huecos aumenta mientras que el máximo de  $T_c$  en la región de electrones disminuye. Más aún, las posiciones de ambos máximos se recorren hacia densidades electrónicas más bajas cuando  $|t'|$  aumenta.

Este incremento del segundo máximo de  $T_c$  se observa hasta que  $t' = -0.25 |t|$ . A partir de este valor, los dos máximos comienzan a disminuir conforme  $|t'|$  sigue creciendo.

Dicho comportamiento está directamente relacionado con la forma de la densidad de estados electrónicos para cada valor de  $t'$ . De hecho, la posición de los máximos de la temperatura crítica como función de la densidad de electrones de los pares singuletes, corresponde al llenado de la banda donde ocurren las singularidades de van Hove en la densidad de estados.

Por otra parte, en el caso de pares tripletes, la temperatura crítica como función de  $n$  a  $t' = 0$  es una curva simétrica, pero a diferencia del caso singulete, presenta un solo máximo situado en  $n = 1$ . Cuando  $t' \neq 0$ , la simetría desaparece y conforme  $|t'|$  aumenta, el máximo de  $T_c(n)$  crece hasta que  $t' = -0.5 |t|$ . A partir de este valor, el máximo de  $T_c(n)$  comienza a disminuir ligeramente. Por otra parte, la posición de  $T_c(n)$  siempre aumenta conforme  $|t'|$  crece.

### 4.3. Energía del estado base

En esta sección calcularemos la energía de los superconductores formados por pares singuletes y pares tripletes a temperatura cero. De la comparación de dichas energías, podremos determinar cual es el estado base para cada conjunto de parámetros del modelo de Hubbard extendido.

### 4.3.1. Pares singuletes

Partiendo de la ecuación (60), y utilizando la brecha de energía para pares singuletes, obtenemos una expresión de la energía para pares singuletes:

$$\begin{aligned}
E_{sitio} &= \frac{E_{g.s.}}{N} = \frac{1}{N_{sitio}} \sum_k \left[ \xi(k) - \frac{\xi^2(k)}{E(k)} \right] dk + \frac{1}{N_{sitio}} \sum_k \frac{\Delta^2(k)}{2E(k)} + \mu \frac{N_{electrones}}{N_{sitio}} \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \xi(k) dk - \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} E(k) dk + \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\Delta(k)}{2E(k)} + \mu n \\
&= -\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} E_k dk + \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{[\Delta_0 + \Delta_1 \cos(ka)]^2}{2E_k} + \mu(n-1).
\end{aligned} \tag{81}$$

Se debe notar que se hizo la sustitución de:

$$E(k)^2 - \Delta(k)^2 = \xi(k)^2,$$

para poder obtener la última igualdad.

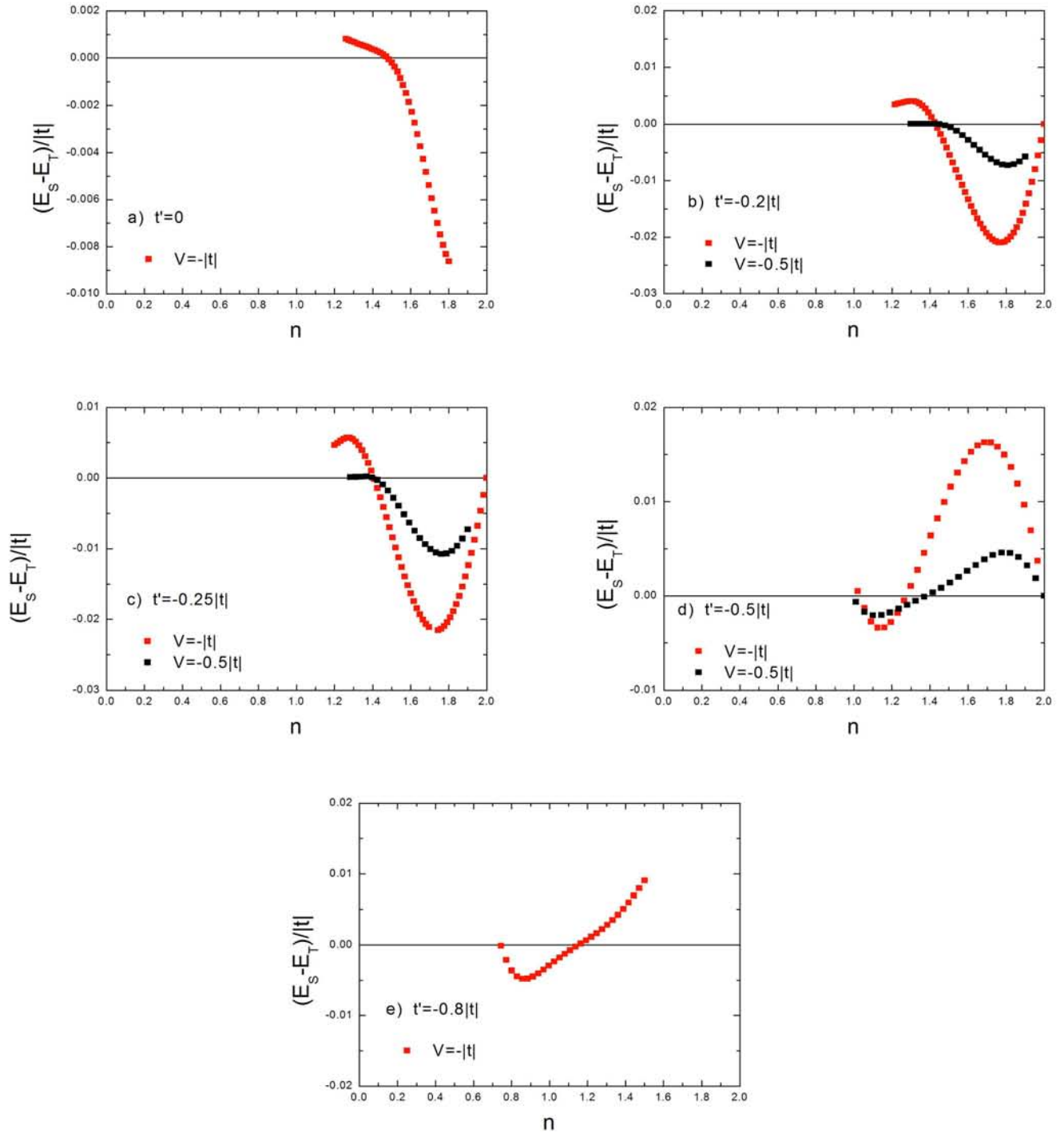
### 4.3.2. Pares triplete

Utilizando la misma ecuación (60), se obtiene la energía del estado base para triplete:

$$\begin{aligned}
E_{sitio} &= \frac{E_G}{N_{sitio}} = \frac{1}{N_{sitio}} \sum_k \left[ \xi(k) - \frac{\xi^2(k)}{E(k)} \right] dk + \frac{1}{N_{sitio}} \sum_k \frac{\Delta^2(k)}{2E(k)} dk + \mu \frac{N_{electrones}}{N_{sitio}} \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \xi(k) dk - \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} E(k) dk + \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\Delta(k)}{2E(k)} + \mu n \\
&= -\frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} E(k) dk + \frac{\Delta^2}{2E(k)} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{\text{sen}^2(ka)}{2E(k)} dk + \mu(n-1)
\end{aligned} \tag{82}$$



Figura 7: Diferencia de energías a temperatura cero entre superconductores formados por pares singletes ( $E_S$ ) y superconductores formados por pares triplete ( $E_T$ ) como función de la densidad de electrones ( $n$ ).



En la figura 7, se muestra una comparación entre las energías para pares singuletes y tripletes. Obsérvese que para  $t' = 0$ , el estado base es singulete para densidades electrónicas pequeñas y altas, mientras que el estado base es triplete para densidades intermedias. Conforme  $t'$  se hace más negativa, el intervalo de valores de  $n$  donde el estado base es triplete se desplaza hacia  $n = 2$  mientras que la segunda región de estado base singulete se desplaza hacia  $n = 0$ . Más aún, la primera región del estado base singulete, alrededor de  $n = 0$  se hace cada vez menor conforme  $|t'|$  aumenta. Es importante hacer notar que las regiones donde el estado base es singulete (triplete) coincide con aquellas regiones donde la temperatura crítica de los superconductores formados por singuletes (tripletes) es mayor que la de los superconductores formados por tripletes (singuletes). Por último, cabe mencionar que los casos con  $t' < 0$  y  $t' > 0$  están ligados por la relación (Micnas, 1989)

$$T_c(n, t'/t) = T_c(2 - n, -t'/t) \quad (83)$$

$$\Delta(n, t'/t) = \Delta(2 - n, -t'/t). \quad (84)$$

De esta manera, es suficiente estudiar el comportamiento de  $T_c$  y  $\Delta$  para un solo signo de  $t'$ .

## 5. Conclusiones

En este trabajo estudiamos, usando el formalismo de BCS, los estados superconductores formados por pares singuletes y pares tripletes en una cadena lineal descrita por un hamiltoniano de Hubbard extendido con interacción electrón-electrón intra-atómica ( $U$ ) repulsiva, interacción electrón-electrón inter-atómica ( $V$ ) atractiva y que incluye parámetros de salto (*hopping*) a primeros ( $t$ ) y segundos vecinos ( $t'$ ).

Obtuvimos la temperatura crítica ( $T_c$ ) y la brecha superconductora ( $\Delta$ ) de estos estados como función de la densidad de electrones  $n$  y de los parámetros del hamiltoniano. Para los estados superconductores formados por singuletes, tanto  $T_c$  como  $\Delta$  presentan dos máximos como función de  $n$ . Para  $t' = 0$ , dichos máximos están situados simétricamente con respecto a  $n = 1$  y localizados cerca de  $n = 0$  y  $n = 2$ , respectivamente. Conforme  $|t'|$  aumenta, el valor del primer máximo disminuye mientras que el valor del segundo aumenta hasta que  $t' = -0.35 |t|$ . Si  $|t'|$  continúa aumentando, ambos máximos disminuyen en valor y se desplazan hacia densidades electrónicas más bajas.

Por otra parte, para los estados superconductores formados por tripletes, tanto  $T_c$  como  $\Delta$  presentan un sólo máximo como función de  $n$ . Para  $t' = 0$ , dicho máximo está situado en  $n = 1$ , y conforme  $|t'|$  aumenta, el valor de dicho máximo crece y se desplaza a densidades más altas.

De la comparación entre las brechas superconductoras y las temperaturas críticas de los estados superconductores singulete y triplete como función de  $n$ , para diferentes valores de  $t'$ , se concluye que la simetría de la brecha superconductora de un superconductor unidimensional depende tanto de  $n$  como de  $t'$ .

Este estudio es relevante en el campo de la superconductividad en sales orgánicas, donde el transporte electrónico ocurre principalmente a lo largo de una sola dirección y en las cuales aún existe controversia sobre la simetría de la brecha superconductora.

## Referencias

- [-] Annett, J., 2003, *Superconductivity, Superfluids and Condensates*, Oxford: Oxford University Press.
- [1] Bardeen J., L. N. Cooper y J. R. Schrieffer, 1957, *Physical Review* 106, 162.
- [-] Economou, E. N., 2006, *Green's Functions in Quantum Physics*, Berlín: Springer.
- [-] Hirsch, J. E. y Marsiglio, F., 1989, *Physical Review B*, 39 (16), 11 515-11 525.
- [2] Hubbard J., 1963, *Proc. Roy. Soc. A*276, 238.
- [3] Jérôme D., Pasquier, C.R., 2005, en *Frontiers in Superconducting Materials*, Berlin: Springer.
- [-] Kittel, C., 1996, *Introduction to Solid State Physics*, Nueva York: John Wiley & Sons.
- [-] Madelung, O., 1981, *Introduction to Solid-State Theory*, Berlín: Springer.
- [4] Marder, P., 2000, *Condensed Matter Physics*, New Jersey: John Wiley & Sons.
- [-] Micnas, R., Ranninger, J. y Robazkiewicz, S., 1989, *Physical Review B*, 39 (16), 11 653-.
- [-] Micnas, R., Ranninger, J., Robaszkievicz, S. y Tabor, S., 1988, *Physical Review B*, 37 (16), 9 410-9422.
- [-] Omar, M., 1994, *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*, Massachusetts: Addison Wesley Longman.
- [-] Pathria, R. K., 1972, *Statistical Mechanics*, Londres: Pergamon Press.
- [-] Pérez, L. A., 2002, *Superconductividad con simetría d en el modelo de Hubbard* (tesis doctoral), Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física, México.
- [-] Powell, B. y McKenzie R., 2006, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, R827-R866.
- [-] Rickayzen, G., 1964, *Theory of Superconductivity*, Nueva York: Marcel Dekker.
- [-] Schrieffer, J. y Tinkham, M., 1999, *Reviews of Modern Physics*, 71 (2), S313-S317.
- [-] Tinkham, M., 1996, *Introduction to Superconductivity*, Nueva York: McGraw-Hill.