



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

MAESTRÍA EN CIENCIAS (FÍSICA)

**Inhomogeneidad de la brecha superconductora en nanoestructuras:
Un estudio vía el formalismo de Bogoliubov-de Gennes**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
Germán Emiliano López Fernández

Director de tesis
Dr. Chumin Wang Chen
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

COMITÉ TUTOR
Dra. Vicenta Sánchez Morales
Facultad de Ciencias, UNAM
Dr. Luis Antonio Pérez López
Instituto de Física, UNAM

Ciudad de México, agosto de 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

Quiero agradecer al Dr. Chumin Wang Chen por asesorar mi trabajo de tesis, por el valioso tiempo y esfuerzo invertidos, además de su paciencia y las pláticas sobre la vida científica profesional.

A los integrantes del jurado, Dra. Rosario Paredes Gutiérrez, Dra. Roxana Mitzayé Del Castillo Vázquez, Dr. Oracio Navarro Chávez y Dr. Miguel Cruz Irisson por revisar mi trabajo darme asesoramiento para realizar las correcciones.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM que me permitió utilizar sus instalaciones y su equipo para realizar este trabajo.

Al proyecto 252943 del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y al proyecto PAPIIT-IN110020 de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM. Así mismo, a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) de la UNAM por permitir el acceso a las supercomputadoras Miztli donde parte de los cálculos presentados en esta tesis fueron realizados. En particular, quiero agradecer a Alberto López Vivas, Alejandro Pompa García y Yolanda Flores Salgado por el apoyo técnico recibido.

También agradezco al CONACyT por la beca de maestría que me fue otorgada por 2 años a lo largo de mis estudios de maestría.

Sobre todo, agradezco a mis padres Carmen y Germán por el apoyo que he recibido de su parte para continuar mis estudios.

A mis compañeros de cubículo Oliver y Andrea que me hicieron pasar buenos momentos realizando discusiones sobre temas académicos y pláticas de diversos temas que hacían volar el tiempo.

A Monserrat por los buenos momentos de convivencia para salir a comer y retomar energía para seguir trabajando, además de las amenas pláticas que terminaban durando horas.

A Daniela en quien encontré una fuerte, divertida y gran persona llena de ocurrencias y con quien pasar buenos momentos.

A Alán con quien la broma y la seriedad se separaban con una delgada línea y gracias a eso las materias del posgrado resultaban ser más sencillas y divertidas.

A mis amigos fuera de la facultad en el mundo de los videojuegos, Omar y Eduardo, con los que desvelarse valía la pena.

Resumen

En 1957, J. Bardeen, L. Cooper y J. R. Schrieffer desarrollaron la primera teoría microscópica basada en una interacción electrón-electrón atractiva constante y una función de onda de múltiples pares logrando explicar una amplia gama de propiedades superconductoras conocidas hasta entonces. En 1958, N. Bogoliubov encontró una transformación unitaria seguido de una aproximación de campo medio para pares de electrones, la cual conduce a la misma solución de la teoría BCS [Tinkham,1996]. El formalismo de Bogoliubov-de Gennes (BdG) es una extensión de la transformación de Bogoliubov, permitiendo el análisis de la brecha superconductora en el espacio real [Gennes,1999]. En materiales nanoestructurados, tales como nanoalambres y nanotubos, el confinamiento cuántico puede tener efectos decisivos en su estado superconductor. Por otro lado, J. Hubbard estableció en 1963 un modelo cuántico en el espacio real para los electrones en sólidos incluyendo la interacción electrón-electrón.

En esta tesis se estudian la brecha superconductora y la temperatura crítica, así como su dependencia con el potencial químico y el parámetro de interacción electrón-electrón, en nanoalambres y nanotubos superconductores con distintos ordenamientos estructurales de átomos. Dicho estudio se realiza dentro del formalismo de BdG a partir del modelo de Hubbard atractivo usando el método de superceldas, donde los átomos de la sección transversal son explícitamente considerados. Los resultados obtenidos muestran que las nanoestructuras poseen una brecha superconductora inhomogénea por la presencia de una sección transversal finita. Esta brecha depende del valor del potencial químico o el llenado de la banda electrónica, cuyos máximos tienen una correlación estrecha con los picos de la densidad de estados electrónicos local en concordancia con la teoría BCS. Para el caso de nanotubos basados en redes hexagonales, la aparición de los estados no dispersivos, es decir, que un número macroscópico de estados \mathbf{k} tienen la misma energía, conduce a brechas superconductoras singularmente mayores que las correspondientes a las demás energías dentro de la banda electrónica. Además, se presentan resultados analíticos para nanotubos, donde las ecuaciones de BdG se reducen a la ecuación tipo BCS. Finalmente, la presente tesis sugiere que el formalismo de BdG más el modelo de Hubbard podría ser un método apropiado para el estudio cuántico de la superconductividad en nanoestructuras.

Contenido

Introducción	4
Capítulo 1 Modelos del Estado Superconductor	6
1.1 Termodinámica de los superconductores	7
1.2 Longitud de penetración de London	11
1.3 Teoría de Ginzburg-Landau	12
Capítulo 2 Teorías Cuánticas de la Superconductividad	15
2.1 Interacción electrón-electrón en sólidos	15
2.2 Pares de Cooper con espín singulete	18
2.3 Teoría de Bardeen-Cooper-Schrieffer	20
2.4 Formalismo de Bogoliubov	25
2.5 Ecuaciones de Bogoliubov-de Gennes	29
Capítulo 3 Superconductividad en Nanotubos y Nanoalambres	32
3.1 Modelo de Hubbard atractivo	32
3.2 Bogoliubov-de Gennes en el espacio combinado	33
3.3 Brecha superconductora en nanotubos	38
3.4 Brecha y temperatura crítica en nanoalambres	50
Conclusiones	56
Apéndice A Estructura de Bandas en Red Hexagonal	58
Bibliografía	70

Introducción

La superconductividad ha sido un reto para la física teórica desde su descubrimiento en 1911 por el científico holandés Heike Kamerlingh Onnes [Onnes,1911], dado que no presenta resistencia eléctrica al paso de la corriente y presenta el efecto Meissner [Meissner,1933], es decir, se comporta como un diamagneto perfecto. Hoy en día se sabe que la superconductividad es un fenómeno colectivo de muchos cuerpos y no puede ser entendido a partir de la teoría de un solo electrón, ni dentro de la aproximación de campo medio para dicho electrón. Cabe mencionar que el problema de muchos cuerpos sigue sin poder resolverse en forma exacta hasta la fecha.

En general, la superconductividad es un fenómeno bastante complejo de entender. En 1934 Gorter y Casimir [Gorter,1934] desarrollaron la primera teoría termodinámica con la cual demuestran que por debajo de cierta temperatura crítica la superconductividad resulta ser un estado de menor energía y más ordenado que el estado normal. Posteriormente, los hermanos London extendieron las ecuaciones de Maxwell y encontraron la existencia de una longitud de penetración cuando un superconductor se encuentra en un campo magnético externo. En 1950, Ginzburg y Landau desarrollaron una teoría fenomenológica donde se introducen los conceptos del parámetro de orden y la longitud de coherencia. A partir del cociente entre la longitud de penetración y la de coherencia, se definen los superconductores de tipo I y tipo II. El gran salto en el entendimiento del fenómeno de la superconductividad fue en 1957, cuando J. Bardeen, L. Cooper y J. R. Schrieffer (BCS) desarrollaron la primera teoría cuántica proponiendo una función de onda de muchos cuerpos que conduce a una solución analítica mediante métodos variacionales, en la cual los pares de Cooper se forman a partir de una interacción electrón-electrón vía fonón. Esta teoría logró dar un origen microscópico de los principales modelos fenomenológicos existentes hasta entonces y en consecuencia se hizo acreedor del premio Nobel de Física en 1972. En 1958, el científico ruso Nikolai Bogoliubov desarrolló una teoría alternativa basada en campo medio de pares de electrones seguida por una transformación que diagonaliza analíticamente el Hamiltoniano de pares. Dicha teoría obtiene los mismos resultados de la teoría BCS de una manera más simple especialmente para temperaturas finitas [Bogoliubov,1958]. Posteriormente, Pierre-Gilles de Gennes transformó la teoría de Bogoliubov desarrollada en el espacio de momentos hacia el espacio real obteniendo las famosas ecuaciones de Bogoliubov-de Gennes.

Aunado a la importancia conceptual por entender la superconductividad, existen intereses en aplicar el fenómeno en la vida cotidiana, ya que primeramente la superconductividad permite trasladar grandes cantidades de electricidad sin tener pérdidas en el camino, como los cables basados en superconductores a temperatura de nitrógeno líquido instalados en Long Island en el estado de New York de los Estados Unidos de América desde el 2008 [energy.gov,2008]. Así mismo, los cables basados en cerámicos superconductores también se usan para crear bobinas y generar grandes campos magnéticos superando los 30 Teslas. Dichas bobinas son actualmente instaladas en los aceleradores de partículas y utilizadas en imágenes por resonancia magnética. Dichos cables están constituidos de multifilamentos o cintas superconductoras en forma torcida para tener una mayor estabilidad magnética. Estos filamentos o cintas llegan a tener un espesor menor que 100 nm. Por lo que el estudio de la superconductividad en nanoestructuras está estimulado tanto por el ámbito conceptual como por el de aplicaciones.

Desde el punto de vista teórico, una manera general para estudiar la dinámica de los electrones en sólidos puede llevarse a cabo a través del hamiltoniano de Hubbard [Hubbard,1963], el cual enfatiza la interacción electrón-electrón en el espacio real, es decir, considera explícitamente las interacciones entre electrones del mismo sitio y permite introducir inhomogeneidades estructurales. En esta tesis se investiga la superconductividad en nanoalambres y nanotubos a partir del hamiltoniano de Hubbard atractivo y las ecuaciones de Bogoliubov-de Gennes (BdG) en una forma combinada entre espacio real y espacio recíproco. Se calculan la brecha superconductora y la temperatura crítica como función del parámetro de interacción y el valor del potencial químico para nanoalambres y nanotubo de longitud infinita con pequeña sección transversal. Los resultados numéricos de las brechas superconductoras locales obtenidas de las ecuaciones de BdG se comparan con las soluciones analíticas obtenidas en el formalismo de BCS. Así mismo, la variación de la brecha superconductora local con respecto al potencial químico puede confirmarse cualitativamente a través de la densidad de estados local obtenida con la función de Green.

La presente tesis se organiza de la siguiente manera. En el capítulo uno se introducen las teorías fenomenológicas de la superconductividad, tales como la termodinámica del estado superconductor, las ecuaciones de London y la teoría de Ginzburg-Landau. El capítulo dos resume la teoría microscópica de BCS, la transformación de Bogoliubov y las ecuaciones de BdG. En el capítulo tres se discuten el modelo de Hubbard, la extensión del formalismo de BdG a un espacio combinado real-recíproco y los resultados obtenidos al resolver las ecuaciones de dicha extensión. Finalmente se presentan algunas conclusiones de este trabajo de investigación.

Capítulo 1 Modelos del Estado Superconductor

La superconductividad fue descubierta en 1911 por el científico Heike Kamerlingh Onnes [Onnes,1911], quien logró licuar Helio a una temperatura de 4.2 Kelvin en 1908 y gracias a esto ganó el premio Nobel en 1913. Al tener acceso a estas temperaturas, él decide medir la resistencia eléctrica de distintos metales puros entre ellos el mercurio, en el cual observó una caída abrupta de la resistencia eléctrica alrededor de los 4.25 Kelvin, como se muestra en la Figura 1.1. Este fenómeno lo bautizó como superconductividad que ocurre por debajo de una temperatura crítica (T_C).

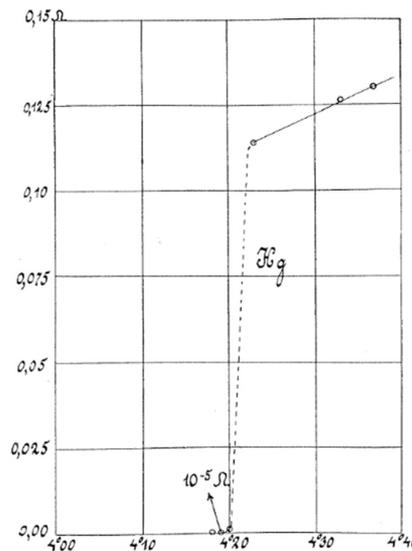


Figura 1.1 Resistencia eléctrica (R) medida en el mercurio contra la temperatura (T) [Onnes,1912].

Además, Kammerling Onnes descubrió otra importante propiedad en los superconductores. Al ser expuestos a un campo magnético suficientemente intenso, se destruye el estado superconductor. Si el campo magnético es retirado, se recupera la superconductividad. El campo mínimo que se requiere para destruir este estado se llama campo crítico, cuyo valor depende de la temperatura.

En 1933, Meissner y Ochsenfeld descubrieron que el estado superconductor es un diamagneto perfecto, es decir, expulsan completamente las líneas de campo magnético del interior de la muestra sin importar si el campo magnético se aplica antes o después del enfriamiento [Meissner,1933]. Este fenómeno se conoce hoy día como efecto Meissner. Cabe mencionar que el efecto Meissner es reversible, en otras palabras, el estado superconductor destruido por un campo magnético externo se recupera al retirar dicho campo. Este hecho es relacionado termodinámicamente con la diferencia de energía libre entre el estado normal y superconductor sin campo magnético aplicado, a esto se le llama energía de condensación del estado superconductor. Los datos experimentales muestran que el campo crítico (H_C) es dependiente de la temperatura (T), como muestra la Figura 1.2, y puede expresarse como

$$H_c(T) \approx H_c(0)[1 - (T/T_c)^2]. \quad (1.1)$$

En este capítulo presentaremos un resumen de las características principales del estado superconductor y los modelos fenomenológicos del mismo.

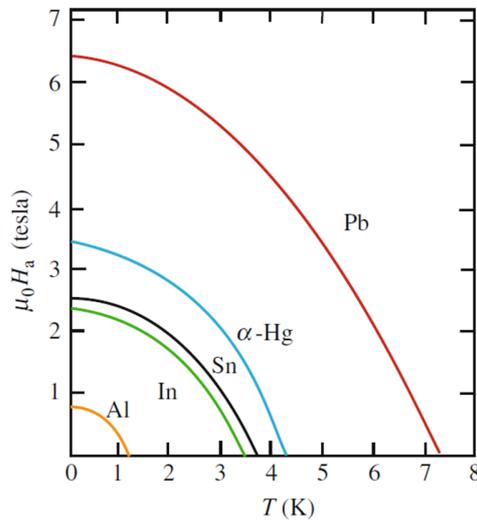


Fig. 1.2 Representación del campo magnético ($\mu_0 H_a$) necesario para destruir el estado superconductor y su dependencia con la temperatura (T) para algunos materiales [Alloul,2011]

1.1 Termodinámica de los superconductores

El descubrimiento del efecto Meissner condujo al desarrollo de una teoría termodinámica de la transición de fase superconductor por Gorter y Casimir [Gorter,1934]. Dado que en cualquier transición de fase ciertas energías libres, determinadas por los parámetros termodinámicos del experimento, correspondientes a las dos fases involucradas deben ser iguales, estudiaremos en esta sección la energía libre de Gibbs ya que la transición superconductor ocurre a presión y temperatura constantes. En general los superconductores se pueden clasificar en dos tipos: Los del tipo I no permiten la entrada de las líneas de campo magnético en su interior cuando el campo magnético aplicado es menor que un valor crítico (H_c), mientras que los del tipo II tienen dos campos críticos con $H_{c1} < H_{c2}$. Cuando el campo magnético aplicado $H < H_{c1}$, el superconductor se comporta como los de tipo I. Si $H_{c1} < H < H_{c2}$ el superconductor permite presencia de líneas cuantizadas de flujo magnético las cuales forman una red triangular. Finalmente, para el caso $H > H_{c2}$ la muestra pierde sus características superconductoras [Lyton,1964]. El origen de los dos tipos superconductores se debe a la existencia de una energía superficial por la presencia de la interfase entre el estado normal y el superconductor. Dicha energía puede ser positiva que corresponde al tipo I y negativa si son de tipo II [Abrikosov,1957].

- **Diamagneto perfecto**

El trabajo de Meissner mostró que un superconductor tipo I se comporta como un diamagneto perfecto, es decir, en el interior del superconductor se tiene

$$\mathbf{B} = 0. \quad (1.2)$$

Como $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$, entonces

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}. \quad (1.3)$$

De esta forma, la energía libre de Gibbs (G) para un sistema magnético está dada por [Zemansky,1997]

$$G = U - TS + PV - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}, \quad (1.4)$$

donde U es la energía interna. Para el caso de temperatura y presión constante, tomando la parte diferencial de la ecuación (1.4) se obtiene

$$dG = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}, \quad (1.5)$$

ya que $dU = TdS - PdV + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$. Integrando la ecuación (1.5) y considerando la relación (1.3) para el caso superconductor se llega a

$$G_s(H) - G_s(0) = \int_0^H -\mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} = \int_0^H \mu_0 H dH = \frac{\mu_0}{2} H^2. \quad (1.6)$$

Por otro lado, el estado normal de un superconductor es generalmente no magnético, en otras palabras $\mathbf{M} \approx \mathbf{0}$, ver Figura 1.3(a), entonces

$$G_n(H) - G_n(0) = 0. \quad (1.7)$$

Dada la condición de que en la transición de fases, cuando $H = H_c$, los estados normal y superconductor tienen la misma energía libre y de las ecuaciones (1.6) y (1.7) se tiene

$$G_s(0) + \frac{\mu_0}{2} H_c^2 = G_s(H_c) = G_n(H_c) = G_n(0) \quad (1.8)$$

En consecuencia,

$$G_n(0) - G_s(0) = \frac{\mu_0}{2} H_c^2. \quad (1.9)$$

La ecuación (1.9) señala que el estado normal tiene mayor energía libre que la del estado superconductor en ausencia de campo magnético aplicado (H_a), como se muestra en la Figura 1.3(b).

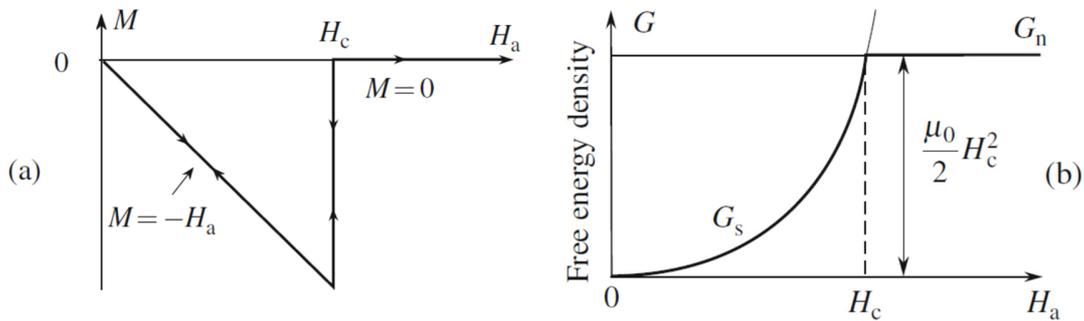


Figura 1.3 (a) Comportamiento de la magnetización (M) dentro de un superconductor en función del campo aplicado (H_a), efecto Meissner. (b) Comportamiento de la energía libre (G) para un metal en estado superconductor y normal en función del campo aplicado (H_a) [Alloul,2011].

A partir de la ecuación (1.9), se puede calcular la entropía a través de la relación $S = -(\partial G/\partial T)_{p,H}$ obteniendo

$$S_n(0) - S_s(0) = -\mu_0 H_c \frac{\partial H_c}{\partial T}. \quad (1.10)$$

De la ecuación (1.1), se tiene $H_c(T_c) = 0$ cuando $T = T_c$ y por lo tanto, de la ecuación (1.10) se concluye que las entropías del estado normal y superconductor en ausencia de campo externo son iguales. Para temperaturas $T < T_c$, el valor de $(\partial H_c/\partial T)_{p,H}$ es negativo como consecuencia de la ecuación (1.1). Por lo que la entropía del estado superconductor es menor que la del estado normal. En otras palabras, el estado superconductor resulta ser más ordenado que el estado normal.

Por otro lado, la diferencia de entropías sugiere que hay un calor latente dado por $Q = T(S_n - S_s)$ en la transición de fases normal-superconductor en presencia de un campo magnético. Nótese que hay una discontinuidad en dS/dT como resultado de la ecuación (1.10) y en consecuencia el calor específico $C = TdS/dT$ también será discontinuo. De esta forma, derivando la ecuación (1.10) obtenemos

$$\frac{C_s - C_n}{T} = \mu_0 \frac{d}{dT} \left(H_c \frac{dH_c}{dT} \right) = \mu_0 \left[\left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 + H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2} \right]. \quad (1.11)$$

De la misma forma cuando $T = T_c$, el campo crítico H_c se vuelve cero y encontramos que

$$C_s - C_n = \mu_0 T_c \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T=T_c}^2 \quad (1.12)$$

Cabe mencionar que la discontinuidad del calor específico de la ecuación (1.12) ha sido confirmado experimentalmente.

A partir de la expresión (1.1) obtenida experimentalmente para $H_c(T)$, las ecuaciones (1.10) y (1.11) pueden reescribirse como

$$S_s - S_n = -2\mu_0 \left[\frac{H_c(0)}{T_c} \right]^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] T \quad (1.13)$$

y

$$\frac{C_s - C_n}{T} = -2\mu_0 \left[\frac{H_c(0)}{T_c} \right]^2 \left[1 - 3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]. \quad (1.14)$$

Se sabe que, a bajas temperaturas, el calor específico electrónico del estado normal es proporcional a la temperatura [Kittel,2005], es decir,

$$\frac{C_n}{T} = \gamma = 2\mu_0 \left[\frac{H_c(0)}{T_c} \right]^2, \quad (1.15)$$

donde γ es el coeficiente del calor específico de electrones en metales en el estado normal. Sustituyendo la ecuación (1.15) en (1.14) se tiene

$$\frac{C_s}{T} = 3\gamma \left(\frac{T}{T_c} \right)^2. \quad (1.16)$$

Entonces, la discontinuidad en el calor específico al momento de la transición viene dada por

$$(C_s - C_n)/T_c = 2\gamma. \quad (1.17)$$

Cabe mencionar que las ecuaciones (1.16) y (1.17) son consecuencia de la expresión aproximada (1.1), las cuales difieren respectivamente del comportamiento exponencial observado experimentalmente y de la teoría BCS [Tinkham,1996].

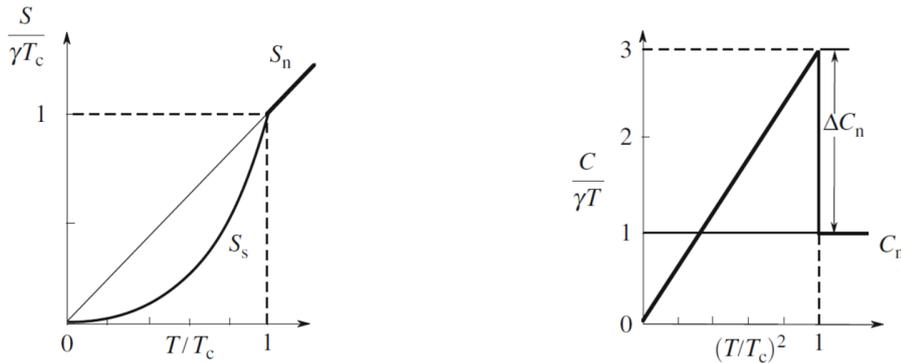


Figura 1.4 Entropía y calor específico en función de T/T_c [Alloul,2011].

• Estado intermedio

Consideremos una esfera superconductor sometida en un campo magnético ligeramente menor que el campo crítico denotado en la Figura 1.5 como $H_c'' = H_c$. En el ecuador de dicha esfera las líneas de campo aumentan su densidad y en consecuencia el campo puede superar el valor crítico. Por lo tanto, alrededor de dicho ecuador se encuentra en un estado “normal” donde el campo penetra en forma de burbujas [Prozorov,2008]. Este estado de la muestra en donde una parte es superconductor y otra es normal es usualmente llamado el estado intermedio que es la mezcla de dos fases. Si el campo externo es menor que $H_c' = 2H_c/3$ para una muestra esférica, el campo es expulsado completamente fuera de la muestra ya que el campo externo es menor que el campo crítico en todas partes de la muestra. La muestra está completamente en el estado superconductor y presenta un efecto Meissner completo.

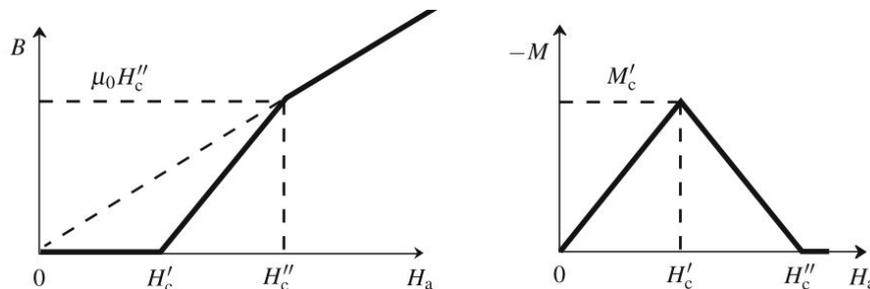


Figura 1.5. Panel izquierdo: Campo magnético (B) en el interior de la muestra como función del campo aplicado (H_a), donde el estado intermedio se encuentra cuando $H_c' < H_a < H_c''$. Panel derecho: Magnetización (M) versus H_a [Alloul,2011].

1.2 Longitud de penetración de London

En un superconductor a temperatura finita se pueden clasificar sus electrones en dos tipos: electrones normales y superconductores. Esta clasificación se conoce históricamente como el modelo de dos fluidos, donde la densidad electrónica total (n) se escribe como la suma de densidades electrónicas normal (n_n) y superconductora (n_s), es decir, $n = n_n + n_s$ [Lyton,1964].

Sean e^* , m^* y \mathbf{v} la carga, la masa y la velocidad de los electrones superconductores, de acuerdo con la segunda ley de Newton se tiene

$$m^* \frac{d\mathbf{v}}{dt} = e^* \mathbf{E}, \quad (1.18)$$

donde \mathbf{E} es el campo eléctrico. En términos de la densidad de corriente de los electrones superconductores ($\mathbf{J}_s = n_s e^* \mathbf{v}$) cerca de los bordes de la muestra que no varía espacialmente, la ecuación (1.18) puede reescribirse como

$$\frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial t} = \frac{n_s (e^*)^2}{m^*} \mathbf{E}. \quad (1.19)$$

Usando la Ley de Faraday $\nabla \times \mathbf{E} = -\partial \mathbf{B} / \partial t$, donde \mathbf{B} es el campo magnético, el rotacional de la ecuación (1.19) toma la forma

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\nabla \times \mathbf{J}_s + \frac{n_s (e^*)^2}{m^*} \mathbf{B} \right] = 0. \quad (1.20)$$

Por lo tanto, $\nabla \times \mathbf{J}_s + n_s (e^*)^2 \mathbf{B} / m^*$ es una constante. Los hermanos London propusieron en 1935 que dicha constante es igual a cero, con lo que llegaron a la relación

$$\nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{n_s (e^*)^2}{m^*} \mathbf{B}. \quad (1.21)$$

Nótese que (1.19) y (1.21) son las dos ecuaciones de London. Para el caso estacionario, $\partial \mathbf{J}_s / \partial t = 0$, y de la ecuación (1.19) se tiene que $\mathbf{E} = 0$. En consecuencia $\mathbf{J}_n = \sigma \mathbf{E} = 0$. Usando la ley de Ampere dada por $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J} + \mu_0 \epsilon_0 \partial \mathbf{E} / \partial t = \mu_0 \mathbf{J}_s$ y la ecuación (1.21), se tiene

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = \mu_0 \nabla \times \mathbf{J}_s = -\mu_0 \frac{n_s (e^*)^2}{m^*} \mathbf{B}. \quad (1.22)$$

Dado que $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, la ecuación (1.22) nos lleva a

$$\nabla^2 \mathbf{B} = -\mu_0 \frac{n_s (e^*)^2}{m^*} \mathbf{B}. \quad (1.23)$$

Para una muestra rectangular semi-infinita, la solución unidimensional de la ecuación (1.23) es

$$\mathbf{B}(x) = \mathbf{B}_a e^{-x/\lambda_L} = \mu_0 \mathbf{H}_a e^{-x/\lambda_L}, \quad (1.24)$$

donde la longitud de penetración de London (λ_L) está definida por

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s (e^*)^2}}. \quad (1.25)$$

Claramente las ecuaciones de London no reproducen la completa expulsión de un campo magnético del interior de un superconductor. En su lugar, los hermanos London predijeron una penetración del campo que decae como $e^{-x/\lambda}$ de su valor en la superficie, donde λ es denominada la longitud de penetración de London. El valor típico de λ es 0.3 a 1 μm y se ha medido experimentalmente [Lyton,1964]. La existencia de esta leve penetración del campo magnético externo tiene una mayor relevancia en los casos de películas delgadas superconductoras, alambres o partículas coloidales y en un tratamiento detallado del estado intermedio.

1.3 Teoría de Ginzburg-Landau

En 1950 Vitaly Ginzburg y Lev Landau (G-L) introdujeron un parámetro de orden complejo $\psi(\mathbf{r})$ para la superconductividad, tal que $|\psi|^2 \sim n_s$, donde n_s es la densidad de electrones superconductores. La teoría G-L propone que la energía libre es una función únicamente de $|\psi|^2$ y puede expandirse en serie de potencias alrededor de T_c , cuyos primeros términos son $|\psi|^2$, $|\psi|^4$ y $|\nabla\psi|^2$. En 1959 Lev P. Gor'kov derivó microscópicamente las ecuaciones de Ginzburg-Landau a partir de la teoría BCS [Gor'kov,1959].

La teoría G-L postula que si ψ es pequeña y varía lentamente en el espacio, la densidad de energía libre de Gibbs puede ser expandida en series de potencias [Tinkham,1996][Lyton,1964]

$$G_s(H) = G_n(0) + \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{\mu_0 H^2}{2}, \quad (1.26)$$

donde α y β son los coeficientes de expansión, \mathbf{A} es el potencial vectorial del campo magnético, m^* y e^* son respectivamente la masa y la carga de los electrones superconductores. En ausencia de campos magnéticos externos y de gradientes obtenemos

$$G_s(0) - G_n(0) = \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4. \quad (1.27)$$

Minimizando la ecuación (1.27) respecto a $|\psi|^2$ obtenemos el valor de equilibrio sin campo externo

$$|\psi|^2 = |\psi_\infty|^2 = -\alpha/\beta, \quad (1.28)$$

donde ψ_∞ es el valor de ψ en el interior del superconductor.

Para que el sistema sea estable y tenga un mínimo distinto de $|\psi|^2 = 0$, se tiene que $\alpha < 0$ y $\beta > 0$. Usando la ecuación (1.9) dada por $G_s(0) - G_n(0) = -\mu_0 H_c^2 / 2$ y sustituyendo (1.28) en (1.27) obtenemos

$$-\frac{\mu_0 H_c^2}{2} = G_s(0) - G_n(0) = -\frac{\alpha^2}{2\beta}. \quad (1.29)$$

Dado que los coeficientes α y β son funciones de la temperatura, entonces en una vecindad de T_c , ellos pueden ser expandidos en series de Taylor como

$$\begin{aligned}\alpha(T) &\approx (T - T_C)(\partial\alpha/\partial T)_{T=T_C} \\ \beta(T) &\approx \beta(T_C) = \beta_C\end{aligned}\quad (1.30)$$

Con esto uno puede encontrar a partir de las ecuaciones (1.9) y (1.30) que

$$H_C^2 = \frac{\mu_0 \alpha^2}{\beta} = \frac{\mu_0 (T - T_C)^2}{\beta_C} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T} \right)_{T=T_C}^2. \quad (1.31)$$

Para temperaturas cercanas a T_C , la variación de H_C con la temperatura puede aproximarse en forma lineal, por lo que la ecuación (1.31) justifica las aproximaciones de los coeficientes α y β en la ecuación (1.30).

Ahora, considerando $\psi = |\psi| e^{i\varphi}$, el término de energía cinética en la ecuación (1.26) puede reescribirse como

$$\begin{aligned}\frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 &= \frac{1}{2m^*} \left[(i\hbar \nabla - e^* \mathbf{A}) |\psi| e^{-i\varphi} \right] \left[(-i\hbar \nabla - e^* \mathbf{A}) |\psi| e^{i\varphi} \right] \\ &= \frac{1}{2m^*} \left[(i\hbar e^{-i\varphi} \nabla |\psi| + \hbar |\psi| e^{-i\varphi} \nabla \varphi - e^* \mathbf{A} |\psi| e^{-i\varphi}) (-i\hbar e^{i\varphi} \nabla |\psi| - \hbar |\psi| e^{i\varphi} \nabla \varphi - e^* \mathbf{A} |\psi| e^{i\varphi}) \right] \\ &= \frac{1}{2m^*} \left[\hbar^2 (\nabla |\psi|)^2 + \hbar^2 |\psi|^2 (\nabla \varphi)^2 - 2\hbar e^* \mathbf{A} |\psi|^2 \nabla \varphi + (e^* \mathbf{A})^2 |\psi|^2 \right] \\ &= \frac{1}{2m^*} \left[\hbar^2 (\nabla |\psi|)^2 + (\hbar \nabla \varphi - e^* \mathbf{A})^2 |\psi|^2 \right].\end{aligned}\quad (1.32)$$

El primer término de la ecuación (1.32) corresponde a la energía extra asociada a los gradientes de $|\psi|$, como ocurre en las frontera de un dominio superconductor. El segundo término proporciona la energía cinética asociada a las supercorrientes en una forma con invariancia de norma. En la norma de London con φ constante [Bardeen,1950], el segundo término de la ecuación (1.32) se reduce a

$$\frac{(e^* \mathbf{A} |\psi|)^2}{2m^*}. \quad (1.33)$$

A partir de las ecuaciones (1.21) y (1.25), la densidad de energía cinética de los superelectrones está dada por

$$K = \frac{n_s m^*}{2} |\mathbf{v}|^2 = \frac{(e^*)^2 n_s}{2m^*} |\mathbf{A}|^2 = \frac{|\mathbf{A}|^2}{2\mu_0 \lambda^2}. \quad (1.34)$$

Igualando las ecuaciones (1.33) y (1.34) se obtiene

$$\lambda^2 = \frac{m^*}{\mu_0 (e^* |\psi|)^2}. \quad (1.35)$$

Cabe mencionar que si $|\psi|^2 = n_s$, la ecuación (1.35) se reduce a (1.25).

Suponiendo que los superelectrones son los pares de Cooper, es decir, $e^* = 2e$, $m^* = 2m$ y $n_s = n/2$, la ecuación (1.35) puede reescribirse como

$$n_s = |\psi|^2 = \frac{m^*}{\mu_0 (e^* \lambda)^2} = \frac{m}{2\mu_0 e^2 \lambda^2}. \quad (1.36)$$

Resolviendo las ecuaciones (1.28) y (1.29), se tiene

$$\alpha = -\frac{2\mu_0^2\lambda^2 e^2 H_c^2}{m} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{4\mu_0^3\lambda^4 e^4 H_c^2}{m^2}. \quad (1.37)$$

Por otro lado, aplicando el método variacional a la ecuación (1.26) respecto a ψ^* se obtiene

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \mathbf{A} \right|^2 \psi = 0. \quad (1.38)$$

Para un sistema unidimensional sin campo magnético externo y ψ real, utilizando (1.28) la ecuación (1.38) para $g = \psi/\psi_\infty$ puede reescribirse como

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \frac{d^2 g}{dx^2} + g - g^3 = 0. \quad (1.39)$$

De la ecuación (1.39) se puede definir una longitud característica o de coherencia (ζ) para la variación de g como

$$\zeta^2(T) \equiv \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|}. \quad (1.40)$$

Al sustituir (1.37) en (1.40) encontramos

$$\zeta(T) \equiv \frac{\hbar}{2\sqrt{2}\mu_0 e H_c \lambda}. \quad (1.41)$$

Por lo tanto, podemos introducir un parámetro adimensional de Ginzburg-Landau (κ) dado por

$$\kappa \equiv \frac{\lambda}{\zeta(T)} = \frac{2\sqrt{2}\mu_0 e H_c \lambda^2}{\hbar}. \quad (1.42)$$

Se ha encontrado que $\kappa \ll 1$ para los superconductores puros, mientras que $\kappa \gg 1$ en aleaciones superconductoras o cerámicos superconductores, por lo que hoy en día se utiliza $\kappa = 1/\sqrt{2}$ para separar los superconductores tipo I de los tipo II [Tinkham,1996].

Capítulo 2 Teorías Cuánticas de la Superconductividad

A diferencia de los modelos fenomenológicos presentados en el capítulo anterior, en este capítulo se presenta un resumen del modelo de Fröhlich, los pares de Cooper, la teoría BCS, el formalismo de Bogoliubov y las ecuaciones de Bogoliubov-de Gennes. Este último será el punto de partida para el estudio de la superconductividad en nanotubos y nanoalambres.

2.1 Interacción electrón-electrón en sólidos

En un gas de electrones en el vacío, las partículas interactúan únicamente a través de la fuerza de Coulomb repulsiva. En un sólido conductor, los electrones libres se distribuyen en presencia de una carga externa como se muestra en la Figura 2.1

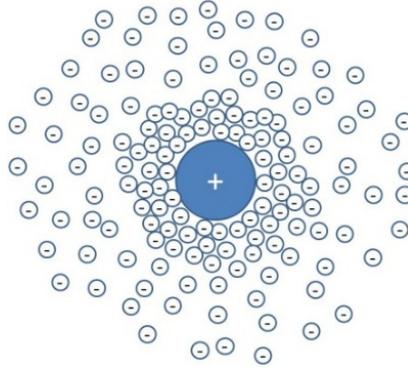


Figura 2.1 Redistribución de la nube electrónica en presencia de una carga Q positiva.

A continuación, se discute la interacción Coulombiana apantallada en metales dentro de la aproximación de Thomas-Fermi. De la ecuación de Maxwell dada por $\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho / \epsilon_0$, donde $\rho(\mathbf{r}) = Q\delta(\mathbf{r}) - e\delta n(\mathbf{r})$ es la densidad de carga y $\mathbf{E} = -\nabla\delta\phi$ es el campo eléctrico. Entonces se tiene

$$-\nabla^2\delta\phi(\mathbf{r}) = \frac{Q\delta(\mathbf{r}) - e\delta n(\mathbf{r})}{\epsilon_0}. \quad (2.1)$$

Dado que en un metal a $T = 0$ los electrones se encuentran en la esfera de Fermi, la densidad electrónica (n) puede escribirse como $n \equiv \frac{N}{V} = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3$ y su energía cinética como $K_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$, entonces

$$n = \frac{\hbar^3}{3\pi^2} (2mK_F)^{3/2} \text{ cuya variación es } \delta n = \frac{3}{2} \frac{n}{K_F} \delta K_F. \text{ Por otro lado, el potencial químico puede}$$

escribirse como $\mu = K_F - e\phi$ y su variación $\delta\mu = \delta K_F - e\delta\phi$ en equilibrio $\delta\mu = 0$, es decir, $\delta K_F = e\delta\phi$.

Entonces la redistribución de n es $\delta n = \frac{3ne}{2K_F} \delta\phi$ por lo que la ecuación (2.1) puede reescribirse como

$$-\nabla^2\delta\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\epsilon_0} [Q\delta(\mathbf{r}) - \frac{3ne^2}{2K_F} \delta\phi(\mathbf{r})]. \quad (2.2)$$

Sea $k_s \equiv \sqrt{\frac{3ne^2}{2\varepsilon_0 K_F}} = \sqrt{\frac{e^2 m k_F}{\pi^2 \varepsilon_0 \hbar^2}}$, entonces la ecuación (2.2) se convierte en

$$-\nabla^2 \delta\phi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varepsilon_0} [Q\delta(\mathbf{r}) - k_s^2 \delta\phi(\mathbf{r})]. \quad (2.3)$$

La solución de la ecuación (2.3) es $\delta\phi(\mathbf{r}) = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r} e^{-k_s r}$, dado que

$$\nabla^2 \frac{e^{-k_s r}}{r} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \frac{e^{-k_s r}}{r} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (-k_s r - 1) e^{-k_s r} = k_s^2 \frac{e^{-k_s r}}{r}, \quad (2.4)$$

para $r \neq 0$. Como $\mathbf{E} = -\nabla\delta\phi$, por lo tanto, el potencial apantallado alrededor de una carga Q es $V(r) = Q e^{-k_s r} / (4\pi\varepsilon_0 r)$. donde la constante de apantallamiento es $k_s^{-1} \sim 1 - 2 \text{ \AA}$ en un metal típico. Este apantallamiento es crucial en la Superconductividad de los metales.

La energía potencial de interacción electrón-electrón apantallada en unidades cgs es

$$U(r) = \frac{e^2 e^{-k_s r}}{r}, \quad (2.5)$$

cuya transformada de Fourier es

$$\begin{aligned} \mathcal{F}[U(r)] &= \int \frac{e^2 e^{-k_s r}}{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3r = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{e^2 e^{-k_s r}}{r} e^{-iqr \cos\theta} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ &= 2\pi e^2 \int_0^\infty r e^{-k_s r} e^{-iqr \cos\theta} \sin\theta dr d\theta = 2\pi e^2 \int_{-1}^1 \int_0^\infty r e^{-k_s r} e^{-iqr u} dr du \\ &= 2\pi e^2 \int_0^\infty r e^{-k_s r} \left[-\frac{1}{iqr} e^{-iqr u} \right]_{-1}^1 dr = 2\pi e^2 \int_0^\infty r e^{-k_s r} \left[-\frac{1}{iqr} e^{-iqr} + \frac{1}{iqr} e^{iqr} \right] dr \\ &= \frac{2\pi e^2}{iq} \int_0^\infty \left[-e^{-(iq+k_s)r} + e^{(iq-k_s)r} \right] dr = \frac{2\pi e^2}{iq} \left[\frac{e^{-(iq+k_s)r}}{iq+k_s} + \frac{e^{(iq-k_s)r}}{iq-k_s} \right]_0^\infty \end{aligned} \quad (2.6)$$

Si $k_s > 0$ entonces el límite superior se anula y obtenemos

$$U_q \equiv \mathcal{F}[U(r)] = -\frac{2\pi e^2}{iq} \left[\frac{1}{iq+k_s} + \frac{1}{iq-k_s} \right] = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_s^2}. \quad (2.7)$$

En la mecánica cuántica, los elementos de matriz $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \langle \mathbf{k} | \hat{V} | \mathbf{k}' \rangle$ de la interacción electrón-electrón entre un estado inicial (\mathbf{I}) donde dos electrones tienen vectores de onda $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$, y un estado final (\mathbf{II}) donde los vectores de onda son $(\mathbf{k}', -\mathbf{k}')$ pueden tener dos términos [Gennes,1999]:

(a) El que se deriva directamente de la repulsión Coulombiana apantallada $U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ entre dos electrones cuyo elemento de matriz está dado por

$$\langle \mathbf{I} | \hat{H}_S | \mathbf{II} \rangle = \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} U(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} = \int U(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = U_{\mathbf{q}}, \quad (2.8)$$

donde $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$.

(b) El que se origina de la interacción electrón-electrón vía fonón. En este caso, un electrón puede emitir un fonón que después puede ser reabsorbido por otro electrón. Este proceso se muestra en

la Figura 2.1. El estado inicial (**I**) tiene energía $E_I = 2\xi_k$, donde $\xi_k = \hbar^2 k^2 / (2m)$, mientras que el estado final (**II**) tiene energía $E_{II} = 2\xi_{k'}$, donde $\xi_{k'} = \hbar^2 k'^2 / (2m) = \hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2 / (2m)$. Como veremos más adelante la diferencia entre ξ_k y $\xi_{k'}$ debe ser menor que la energía fonónica para que la interacción sea atractiva.

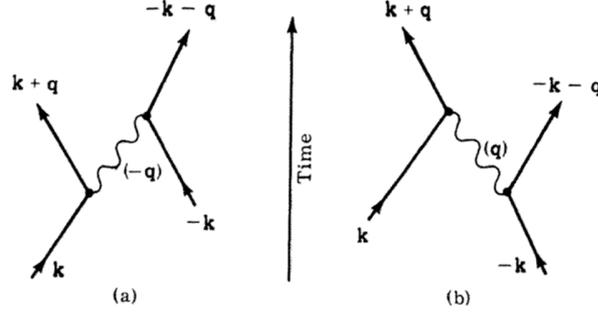


Fig. 2.1. Interacción electrón-electrón vía un fonón. En el proceso (a) un electrón en el estado \mathbf{k} emite un fonón con vector de onda $-\mathbf{q}$, el cual es absorbido después por un segundo electrón. En el proceso (b) el segundo electrón en el estado $(-\mathbf{k})$ emite un fonón \mathbf{q} que es absorbido por el primer electrón [Gennes,1999].

Existen dos estados intermedios permitidos por la conservación del momento:

- (i1) Este estado está conformado por tres partículas: el electrón 1 en el estado $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, el electrón 2 en el estado $-\mathbf{k}$, y un fonón con vector de onda $-\mathbf{q}$ y energía $\hbar\omega_q$, por lo que la energía asociada a este estado es

$$E_{i1} = \xi_{k'} + \xi_k + \hbar\omega_q. \quad (2.9)$$

- (i2) Este estado contiene el electrón 1 en el estado \mathbf{k} , el electrón 2 en el estado $-\mathbf{k}' = -(\mathbf{k} + \mathbf{q})$, y un fonón con vector de onda \mathbf{q} y energía $\hbar\omega_q$, cuya energía asociada es

$$E_{i2} = \xi_k + \xi_{k'} + \hbar\omega_q = E_{i1}. \quad (2.10)$$

El elemento de matriz de los estados acoplados (**I**) y (**II**) a segundo orden de perturbación es

$$\langle \mathbf{I} | \hat{H}_{\text{indirecto}} | \mathbf{II} \rangle = \sum_i \langle \mathbf{I} | \hat{H}_{e-ph} | i \rangle \frac{1}{2} \left(\frac{1}{E_{II} - E_i} + \frac{1}{E_I - E_i} \right) \langle i | \hat{H}_{e-ph} | \mathbf{II} \rangle, \quad (2.11)$$

donde la suma es sobre todos los posibles estados intermedios y \hat{H}_{e-ph} es el acoplamiento electrón-fonón. Entonces, la ecuación (2.11) puede reescribirse como

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{I} | \hat{H}_{\text{indirecto}} | \mathbf{II} \rangle &= \langle \mathbf{I} | \hat{H}_{e-ph} | i1 \rangle \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\xi_{k'} - \xi_k - \hbar\omega_q} - \frac{1}{\xi_{k'} - \xi_k + \hbar\omega_q} \right) \langle i1 | \hat{H}_{e-ph} | \mathbf{II} \rangle \\ &+ \langle \mathbf{I} | \hat{H}_{e-ph} | i2 \rangle \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\xi_k - \xi_{k'} - \hbar\omega_q} - \frac{1}{\xi_k - \xi_{k'} + \hbar\omega_q} \right) \langle i2 | \hat{H}_{e-ph} | \mathbf{II} \rangle, \end{aligned} \quad (2.12)$$

es decir,

$$\begin{aligned}\langle I | \hat{H}_{\text{indirecto}} | II \rangle &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\xi_{\mathbf{k}'} - \xi_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{q}}} - \frac{1}{\xi_{\mathbf{k}'} - \xi_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}} \right) \sum_i \langle I | \hat{H}_{e-ph} | i \rangle \langle i | \hat{H}_{e-ph} | II \rangle \\ &= \frac{|W_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar} \left(\frac{1}{\omega - \omega_{\mathbf{q}}} - \frac{1}{\omega + \omega_{\mathbf{q}}} \right),\end{aligned}\quad (2.13)$$

donde se define una frecuencia ω por $\hbar\omega = \xi_{\mathbf{k}'} - \xi_{\mathbf{k}}$ y el elemento de matriz que representa la emisión o absorción de un fonón con vector de onda \mathbf{q} lo llamaremos $W_{\mathbf{q}}$ y estará dado por

$$|W_{\mathbf{q}}|^2 = \frac{1}{2} \sum_i \langle I | \hat{H}_{e-ph} | i \rangle \langle i | \hat{H}_{e-ph} | II \rangle. \quad (2.14)$$

De esta forma $\hbar\omega$ y $\hbar\mathbf{q}$ son respectivamente la energía y el cambio en el momento del electrón 1 en la transición $I \rightarrow II$. El elemento de matriz total es

$$\langle I | \hat{H} | II \rangle = U_{\mathbf{q}} + \frac{|W_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar} \frac{2\omega_{\mathbf{q}}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_s^2} + \frac{|W_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar} \frac{2\omega_{\mathbf{q}}}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}}^2}. \quad (2.15)$$

Cuando $\omega < \omega_{\mathbf{q}}$ el término indirecto es negativo, es decir, atractivo. Cabe mencionar que la ecuación (2.15) puede obtenerse también a través del modelo gelatinoso (Jelium) [Gennes,1999].

2.2 Pares de Cooper con espín singulete

La idea de una interacción atractiva débil capaz de unir un par de electrones fue presentada por Cooper en 1956. El demostró que el mar de Fermi de los electrones es inestable ante la formación de un par ligado, sin importar que tan débil sea dicha interacción, siempre que sea atractiva [Cooper,1956].

Para estudiar la formación de un par de Cooper, consideremos un gas de electrones libres en el estado base donde adicionamos dos electrones al mar de Fermi. Además, suponemos que los electrones extra interactúan entre ellos, pero no con los que se encuentran en el mar de Fermi, excepto a través del principio de exclusión de Pauli. Transformando nuestro problema a coordenadas del centro de masa, el estado base del par de electrones tiene momento total cero. Entonces, la función de onda del par puede escribirse como

$$\psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \sum_{\mathbf{k}} g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}, \quad (2.16)$$

donde $g(\mathbf{k})$ es la amplitud de probabilidad de encontrar dichos electrones con vector de onda \mathbf{k} asociada a la coordenada interna del par ($\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$). Dado que, los estados $|\mathbf{k}| < |\mathbf{k}_F|$ están ocupados, el principio de exclusión de Pauli impone que

$$g(\mathbf{k}) = 0, \text{ si } |\mathbf{k}| < |\mathbf{k}_F|. \quad (2.17)$$

Como la función de onda total de partículas fermiónicas debe ser antisimétrica ante el intercambio entre dos fermiones, la ecuación (2.16) se convierte en una suma de $\cos[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]$ con la función de espín singulete $[|\alpha(1)\rangle|\beta(2)\rangle - |\alpha(2)\rangle|\beta(1)\rangle]/\sqrt{2}$ o en una suma de $\sin[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)]$ con las funciones de espín

tripleto dadas por $|\alpha(1)\rangle|\alpha(2)\rangle$, $[|\alpha(1)\rangle|\beta(2)\rangle+|\alpha(2)\rangle|\beta(1)\rangle]/\sqrt{2}$ y $|\beta(1)\rangle|\beta(2)\rangle$. Consideremos la función de onda singulete de dos electrones dada por

$$\Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|} g(\mathbf{k}) \cos[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] [|\alpha(1)\rangle|\beta(2)\rangle - |\alpha(2)\rangle|\beta(1)\rangle]. \quad (2.18)$$

La ecuación de Schrödinger para los dos electrones referida al nivel de Fermi es

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = \left(E + \frac{\hbar^2 k_F^2}{m} \right) \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2), \quad (2.19)$$

donde $\hbar^2 k_F^2 / 2m = E_F$ es la energía de Fermi por electrón y E es la energía del par. Sustituyendo la función de onda (2.18) en el término del potencial en la ecuación de Schrödinger (2.19) se tiene

$$\begin{aligned} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \Psi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) &= V(\mathbf{r}) \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} g(\mathbf{k}') \cos(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) \chi = \frac{\chi}{2} \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} g(\mathbf{k}') [V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} + V(-\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}] \\ &= \frac{\chi}{2} \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} g(\mathbf{k}') \int V(\mathbf{r}') [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \delta(\mathbf{r} + \mathbf{r}')] e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' = \frac{\chi}{2\Omega} \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} g(\mathbf{k}') \int V(\mathbf{r}') \sum_{|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|} (e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{r}')}) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \quad (2.20) \\ &= \frac{\chi}{\Omega} \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \sum_{|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|} g(\mathbf{k}') \int V(\mathbf{r}') \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' = \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} g(\mathbf{k}') V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{|\mathbf{k}| > |\mathbf{k}_F|} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \chi, \end{aligned}$$

donde se usa $V(\mathbf{r}) = V(-\mathbf{r})$. Por lo tanto, a partir de la ecuación (2.19) obtenemos una ecuación para $g(\mathbf{k})$ dada por

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m} g(\mathbf{k}) + \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} g(\mathbf{k}') V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = (E + 2E_F) g(\mathbf{k}), \quad (2.21)$$

donde

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \frac{1}{\Omega} \int V(\mathbf{r}') e^{-i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \quad (2.22)$$

es el elemento de matriz de la interacción entre los estados electrónicos \mathbf{k} y \mathbf{k}' , y Ω es el volumen del sistema. Si la interacción $V(\mathbf{r})$ es atractiva, se obtienen soluciones de estados ligados con $E < 2E_F$.

Consideremos una interacción de la forma

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V, & \text{si } E_F < \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} < E_F + \hbar\omega_c, \\ 0, & \text{cualquier otro caso} \end{cases} \quad (2.23)$$

donde $V > 0$. Esta interacción es atractiva y constante en una banda de energía con una frecuencia de corte de ω_c por encima de la energía de Fermi. Para el caso en que la interacción atractiva es mediante fonones, dicha frecuencia de corte es ω_D . Así sustituyendo el potencial (2.23) en (2.21) obtenemos

$$V \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} g(\mathbf{k}') = \left(E + 2E_F - \frac{\hbar^2 k^2}{m} \right) g(\mathbf{k}). \quad (2.24)$$

Dado que el lado izquierdo de la ecuación (2.24) no depende de \mathbf{k} , entonces

$$g(\mathbf{k}) = \frac{V \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} g(\mathbf{k}')}{E + 2E_F - \hbar^2 k'^2/m}. \quad (2.25)$$

Sustituyendo (2.25) en (2.24) se encuentra la condición de autoconsistencia

$$V \sum_{|\mathbf{k}'| > |\mathbf{k}_F|} \frac{1}{E + 2E_F - \hbar^2 k'^2/m} = 1. \quad (2.26)$$

Cambiando la suma en la ecuación (2.26) por una integral y definiendo $\xi = \hbar^2 k'^2/(2m) - E_F$ se obtiene

$$V \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{N(\xi)}{E - 2\xi} d\xi = 1, \quad (2.27)$$

donde $N(\xi) = \Omega(2\pi)^{-3} 4\pi k'^2 dk'/d\xi$ es la densidad de estados. Si asumimos que $\hbar\omega_D \ll E_F$, $N(\xi)$ puede aproximarse por el valor de $N(0)$ al nivel de Fermi, así que la ecuación (2.27) se reescribe como

$$1 \approx \frac{1}{2} N(0) V \ln \frac{E - 2\hbar\omega_D}{E} \quad (2.28)$$

En la mayoría de los superconductores tradicionales se ha encontrado que $N(0)V < 0.3$, lo cual permite el uso del llamado límite de interacciones débiles, valido para $N(0)V \ll 1$, en donde la solución de la ecuación (2.28) para la energía E del par se puede escribir como

$$E \approx -2\hbar\omega_D e^{-\frac{2}{N(0)V}}. \quad (2.29)$$

En otras palabras, este es un estado ligado con energía negativa hecho únicamente por electrones con $k > k_F$.

2.3 Teoría de Bardeen-Cooper-Schrieffer

Como se vio en la sección anterior, el mar de Fermi se vuelve inestable ante la formación de un par de Cooper cuando la interacción neta es atractiva. Este problema puede analizarse usando el lenguaje de segunda cuantización, en donde los estados ocupados, incluido el índice de espín, se expresan en términos de operadores de creación ($\hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger$) con momento \mathbf{k} y espín hacia arriba, así como operadores de aniquilación ($\hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}$) que vacía el estado correspondiente. En esta notación, la ecuación (2.16) se puede reescribir como

$$|\psi_0\rangle = \sum_{k > k_F} g(\mathbf{k}) \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |F\rangle, \quad (2.30)$$

donde $|F\rangle$ representa el mar de Fermi con todos los estados llenos hasta k_F y $g(\mathbf{k})$ es la amplitud de probabilidad de encontrar un par de electrones con vectores de onda \mathbf{k} y $-\mathbf{k}$.

Como los electrones obedecen la estadística de Fermi, los operadores de creación y aniquilación definidos anteriormente obedecen las relaciones de anticonmutación de los operadores fermiónicos

$$\begin{aligned} [\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger]_+ &\equiv \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger + \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\sigma,\sigma'} \\ [\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}]_+ &= [\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger]_+ = 0 \end{aligned} \quad (2.31)$$

donde $\sigma = \uparrow \text{ ó } \downarrow$ indica el espín electrónico. El operador de número de partículas $\hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}$ está definido como

$$\hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} = \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \quad (2.32)$$

el cual tiene como eigenvalores uno cuando opera sobre un estado ocupado y cero cuando opera sobre un estado vacío.

Para el caso de muchos pares Cooper, la función de onda propuesta por BCS [Bardeen,1957] es de la forma

$$|\psi_G\rangle = \prod_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_M} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |\phi_0\rangle \quad (2.33)$$

donde $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$. Así la probabilidad de que el estado de par $(\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow)$ esté ocupado es $|v_{\mathbf{k}}|^2$ y la probabilidad de que este no se encuentre ocupado es $|u_{\mathbf{k}}|^2 = 1 - |v_{\mathbf{k}}|^2$

• Método variacional

Para determinar los coeficientes $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ se parte del siguiente hamiltoniano reducido

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{l}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{l}\uparrow} \quad (2.34)$$

el cual incluye los términos decisivos para la superconductividad, aunque omite muchos otros términos que involucran electrones no apareados. Dado que $|\psi_G\rangle$ de (2.33) no es un eigenestado del operador de número $\hat{N} = \sum_{\mathbf{k},\sigma} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}$, para mantener el número promedio de partículas se introduce un término $-\mu\hat{N}$,

donde μ es el potencial químico. Minimizando el valor esperado de la suma obtenemos

$$\delta \langle \psi_G | \hat{H} - \mu \hat{N} | \psi_G \rangle = 0. \quad (2.35)$$

La inclusión de $-\mu\hat{N}$ es matemáticamente equivalente a tomar el cero de la energía de banda electrónica en μ . Más explícitamente tenemos

$$\delta \langle \psi_G | \sum_{\mathbf{k},\sigma} \xi_{\mathbf{k}} \hat{n}_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{l}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{l}\uparrow} | \psi_G \rangle = 0, \quad (2.36)$$

donde $\xi_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ es la energía de una partícula relativo al potencial químico. Por simplicidad se toma $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ como reales, entonces

$$\langle \psi_G | \hat{H} - \mu \hat{N} | \psi_G \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 + \sum_{\mathbf{k},\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}}, \quad (2.37)$$

la cual se minimiza usando la constricción $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$. Esta constricción puede reescribirse como

$$u_{\mathbf{k}} = \sin \theta_{\mathbf{k}} \quad \text{y} \quad v_{\mathbf{k}} = \cos \theta_{\mathbf{k}}. \quad (2.38)$$

Así, el lado derecho de la ecuación (2.37) se puede escribir como

$$\sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} (1 + \cos 2\theta_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \sin(2\theta_{\mathbf{k}}) \sin(2\theta_{\mathbf{l}}). \quad (2.39)$$

Por lo tanto,

$$\frac{\partial}{\partial \theta_{\mathbf{k}}} \langle \psi_G | \hat{H} - \mu \hat{N} | \psi_G \rangle = 0 = -2\xi_{\mathbf{k}} \sin(2\theta_{\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \cos(2\theta_{\mathbf{k}}) \sin(2\theta_{\mathbf{l}}), \quad (2.40)$$

es decir,

$$\tan(2\theta_{\mathbf{k}}) = \frac{\sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \sin(2\theta_{\mathbf{l}})}{2\xi_{\mathbf{k}}}. \quad (2.41)$$

Definimos las cantidades

$$\Delta_{\mathbf{k}} \equiv -\sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} u_{\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \sin(2\theta_{\mathbf{l}}) \quad (2.42)$$

y

$$E_{\mathbf{k}} = (\Delta_{\mathbf{k}}^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2), \quad (2.43)$$

la ecuación (2.41) se vuelve

$$\tan(2\theta_{\mathbf{k}}) = -\Delta_{\mathbf{k}} / \xi_{\mathbf{k}}. \quad (2.44)$$

Además,

$$2u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \sin(2\theta_{\mathbf{k}}) = \Delta_{\mathbf{k}} / E_{\mathbf{k}} \quad (2.45)$$

y

$$v_{\mathbf{k}}^2 - u_{\mathbf{k}}^2 = \cos(2\theta_{\mathbf{k}}) = -\xi_{\mathbf{k}} / E_{\mathbf{k}}. \quad (2.46)$$

Los signos para el seno y el coseno en las ecuaciones anteriores se eligen tal que el número de ocupación $v_{\mathbf{k}}^2 \rightarrow 0$ cuando $\xi_{\mathbf{k}} \rightarrow \infty$. Sustituyendo (2.45) en (2.42), se obtiene la condición de autoconsistencia para evaluar $\Delta_{\mathbf{k}}$ dada por

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}} \frac{\Delta_{\mathbf{l}}}{E_{\mathbf{l}}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}} \frac{\Delta_{\mathbf{l}}}{(\Delta_{\mathbf{l}}^2 + \xi_{\mathbf{l}}^2)^{1/2}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}}. \quad (2.47)$$

Nótese primero la solución trivial $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$, de las ecuaciones (2.45) y (2.46) se tienen $v_{\mathbf{k}} = 1$ para $\xi_{\mathbf{k}} < 0$ y $v_{\mathbf{k}} = 0$ para $\xi_{\mathbf{k}} > 0$. La función de onda asociada a dicha solución trivial es solamente un determinante de Slater con todos los estados ocupados hasta k_F que corresponde al mar de Fermi normal a $T = 0$. Pero esperamos una solución no trivial con menor energía si $V_{\mathbf{k}\mathbf{l}}$ es negativo. Retomando el modelo simplificado para $V_{\mathbf{k}\mathbf{l}}$ usado por Cooper (2.23),

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} = \begin{cases} -V, & \text{si } |\xi_{\mathbf{k}}| \text{ y } |\xi_{\mathbf{l}}| \leq \hbar\omega_c, \\ 0, & \text{otros casos} \end{cases}, \quad (2.48)$$

donde V es una constante positiva. Sustituyendo (2.48) en (2.47) encontramos que para $|\xi_{\mathbf{k}}| > \hbar\omega_c$ se tiene $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$ ya que $V = 0$, mientras que para $|\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_c$ tenemos $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$ puesto que el lado derecho de la ecuación (2.47) no tiene dependencia en \mathbf{k} . En resumen,

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta, & \text{si } |\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_c \\ 0, & \text{si } |\xi_{\mathbf{k}}| > \hbar\omega_c \end{cases}. \quad (2.49)$$

Al sustituir (2.49) en (2.47) se obtiene la condición de autoconsistencia dada por

$$1 = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{E_{\mathbf{k}}}. \quad (2.50)$$

Al reescribir (2.50) cambiando la suma por una integral desde $-\hbar\omega_c$ hasta $\hbar\omega_c$ e introduciendo la densidad de estados $N(\xi_{\mathbf{k}}) \approx N(0)$, se obtiene

$$\frac{1}{N(0)V} \approx \int_0^{\hbar\omega_c} \frac{d\xi}{(\Delta^2 + \xi^2)^{1/2}} = \operatorname{arcsinh} \frac{\hbar\omega_c}{\Delta}. \quad (2.51)$$

En el límite de acoplamiento débil $N(0)V \ll 1$, se tiene

$$\Delta \approx \frac{\hbar\omega_c}{\sinh\{1/[N(0)V]\}} \approx 2\hbar\omega_c e^{-1/[N(0)V]}. \quad (2.52)$$

Ahora calcularemos los coeficientes $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ que especifican la función de onda BCS óptima. De la ecuación (2.46) y la condición de normalización $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$ encontramos los números de ocupación $v_{\mathbf{k}}^2$ y desocupación $u_{\mathbf{k}}^2$ que están dados por

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\Delta^2 + \xi_{\mathbf{k}}^2}} \right) \text{ y } u_{\mathbf{k}}^2 = 1 - v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right). \quad (2.53)$$

Cabe mencionar que $2 \sum_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 = \bar{N}$ como se demuestra en la ecuación (3.16) del libro [Tinkham, 1996].

En la Figura 2.1 se muestra una gráfica de $v_{\mathbf{k}}^2$. Notemos que $v_{\mathbf{k}}^2$ tiende a uno por debajo de la energía de Fermi y a cero al pasarlo, así como la función de distribución de Fermi para metales a temperaturas finitas.

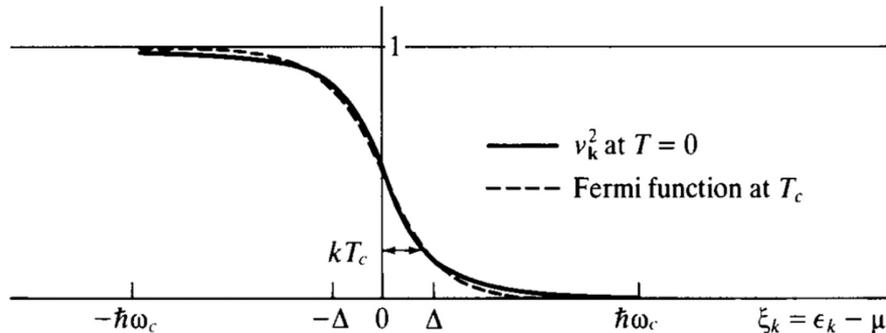


Figura. 2.1 Gráfica del factor de ocupación de BCS ($v_{\mathbf{k}}^2$) versus la energía del electrón medida desde el potencial químico (μ). Para hacer los cortes en $\pm\hbar\omega_c$ visibles, la gráfica se hizo con un superconductor de acoplamiento fuerte con $N(0)V = 0.43$. Para comparar, la función de Fermi para el estado normal a T_c se muestra en la misma escala usando la relación de BCS $\Delta(0) = 1.76k_B T_c$.

Con $|\psi_G\rangle$ determinada, ahora calcularemos su energía, para mostrar que ésta es necesariamente menor que la del estado normal. De la ecuación (2.37), usando (2.47), (2.50) y (2.53) se obtiene

$$\begin{aligned}
\langle \psi_G | \hat{H} - \mu \hat{N} | \psi_G \rangle &= \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, l} V_{\mathbf{k}l} u_l v_l \sqrt{1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}} \sqrt{1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}} \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} \left(\frac{\sqrt{E_{\mathbf{k}}^2 - \xi_{\mathbf{k}}^2}}{E_{\mathbf{k}}} \right) = \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta^2}{E_{\mathbf{k}}} = \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V}.
\end{aligned} \tag{2.54}$$

Como el estado normal a $T = 0$ es equivalente al estado BCS con $\Delta = 0$, entonces $E_{\mathbf{k}} = |\xi_{\mathbf{k}}|$. Así que

$$\langle \psi_n | \hat{H} - \mu \hat{N} | \psi_n \rangle = \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} 2\xi_{\mathbf{k}}, \tag{2.55}$$

donde los términos con $|\mathbf{k}| > k_F$ son cero ya que $E_{\mathbf{k}} = \xi_{\mathbf{k}}$. Por lo tanto, la diferencia de energías es

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle_s - \langle E \rangle_n &= \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V} - \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} 2\xi_{\mathbf{k}} = \sum_{|\mathbf{k}| > k_F} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) + \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V} - \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} 2\xi_{\mathbf{k}} \\
&= \sum_{|\mathbf{k}| > k_F} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) + \sum_{|\mathbf{k}| < k_F} \left(-\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V} = 2 \sum_{|\mathbf{k}| > k_F} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V},
\end{aligned} \tag{2.56}$$

usando la simetría alrededor de la energía de Fermi, es decir que $-\xi_{\mathbf{k}}$ con $|\mathbf{k}| < k_F$ es igual a $\xi_{\mathbf{k}}$ con $|\mathbf{k}| > k_F$. En esta fórmula la suma expresa el cambio en la energía cinética, mientras que el término $-\Delta^2/V$ es el cambio en la energía potencial. Tomando la aproximación continua e integrando ξ desde 0 a $\hbar\omega_c$ y usando la relación de acoplamiento débil (2.52), la ecuación (2.56) puede reescribirse como

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle_s - \langle E \rangle_n &\approx 2N(0) \int_0^{\hbar\omega_c} \left(\xi - \frac{\xi^2}{E} \right) d\xi - \frac{\Delta^2}{V} = N(0) \left[\xi \left(\xi - \sqrt{\Delta^2 + \xi^2} \right) + \Delta^2 \ln \left(\sqrt{\Delta^2 + \xi^2} + \xi \right) \right]_0^{\hbar\omega_c} - \frac{\Delta^2}{V} \\
&= N(0) \left[\hbar\omega_c \left(\hbar\omega_c - \sqrt{\Delta^2 + (\hbar\omega_c)^2} \right) + \Delta^2 \ln \frac{\sqrt{\Delta^2 + (\hbar\omega_c)^2} + \hbar\omega_c}{\Delta} \right] - \frac{\Delta^2}{V} \\
&= N(0) \left[(\hbar\omega_c)^2 \left(1 - \sqrt{\left(\frac{\Delta}{\hbar\omega_c} \right)^2 + 1} \right) + \Delta^2 \ln \left(\frac{\hbar\omega_c}{\Delta} \sqrt{\left(\frac{\Delta}{\hbar\omega_c} \right)^2 + 1} + 1 \right) \right] - \frac{\Delta^2}{V} \\
&\approx N(0) \left\{ -(\hbar\omega_c)^2 \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta}{\hbar\omega_c} \right)^2 + \Delta^2 \ln \left[\frac{\hbar\omega_c}{\Delta} \left(2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta}{\hbar\omega_c} \right)^2 \right) \right] \right\} - \frac{\Delta^2}{V} \approx N(0) \left\{ -\frac{1}{2} \Delta^2 + \Delta^2 \ln \frac{2\hbar\omega_c}{\Delta} \right\} - \frac{\Delta^2}{V} \\
&= N(0) \left\{ -\frac{1}{2} \Delta^2 + \Delta^2 \frac{1}{N(0)V} \right\} - \frac{\Delta^2}{V} = \left[\frac{\Delta^2}{V} - \frac{1}{2} N(0) \Delta^2 \right] - \frac{\Delta^2}{V}.
\end{aligned} \tag{2.57}$$

En términos de la energía interna $U(T)$ y anticipando que $\Delta(T)$ es dependiente de la temperatura obtenemos como resultado final

$$U_s(0) - U_n(0) = -\frac{1}{2} N(0) \Delta^2(0), \tag{2.58}$$

la cual es la energía de condensación a $T = 0$ que es por definición igual a $\mu_0 H_c^2(0)/2$, donde $H_c(T)$ es el campo magnético crítico.

2.4 Formalismo de Bogoliubov

En contraste con el método variacional en la sección anterior, ahora resolveremos el hamiltoniano (2.34) a través de la aproximación de campo medio de pares definiendo el valor medio $b_k = \langle \hat{c}_{-k\downarrow} \hat{c}_{k\uparrow} \rangle$. De esta forma los operadores de creación y aniquilación de pares pueden reescribirse como

$$\hat{c}_{k\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-k\downarrow}^\dagger = b_k^* + (\hat{c}_{k\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-k\downarrow}^\dagger - b_k^*) \quad \text{y} \quad \hat{c}_{-k\downarrow} \hat{c}_{k\uparrow} = b_k + (\hat{c}_{-k\downarrow} \hat{c}_{k\uparrow} - b_k), \quad (2.59)$$

donde la cantidad entre paréntesis es la fluctuación de la densidad de pares respecto a su valor medio y se supone que es pequeño. Por lo que dentro de la aproximación a primer orden se consideran únicamente los términos lineales de dicha fluctuación y el hamiltoniano (2.34) se convierte

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} + \sum_{k,l} V_{kl} [b_k^* + (\hat{c}_{k\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-k\downarrow}^\dagger - b_k^*)][b_l + (\hat{c}_{-l\downarrow} \hat{c}_{l\uparrow} - b_l)] \\ &= \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} + \sum_{k,l} V_{kl} [b_k^* b_l + b_k^* (\hat{c}_{-l\downarrow} \hat{c}_{l\uparrow} - b_l) + (\hat{c}_{k\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-k\downarrow}^\dagger - b_k^*) b_l + (\hat{c}_{k\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-k\downarrow}^\dagger - b_k^*) (\hat{c}_{-l\downarrow} \hat{c}_{l\uparrow} - b_l)] \\ &\approx \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} + \sum_{k,l} V_{kl} [b_k^* b_l + b_k^* (\hat{c}_{-l\downarrow} \hat{c}_{l\uparrow} - b_l) + (\hat{c}_{k\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-k\downarrow}^\dagger - b_k^*) b_l] \\ &= \sum_{k,\sigma} \varepsilon_k \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} + \sum_{k,l} V_{kl} (\hat{c}_{k\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-k\downarrow}^\dagger b_l + b_k^* \hat{c}_{-l\downarrow} \hat{c}_{l\uparrow} - b_k^* b_l). \end{aligned} \quad (2.60)$$

Notemos que el hamiltoniano (2.60) no conserva el número de partículas y como antes, podemos manejar esta situación introduciendo el potencial químico μ para fijar el número de partículas promedio $\langle \hat{N} \rangle$.

Similar a la definición (2.42) para la brecha superconductor, definiremos

$$\Delta_k \equiv -\sum_l V_{kl} b_l = -\sum_l V_{kl} \langle c_{-l\downarrow} c_{l\uparrow} \rangle. \quad (2.61)$$

En términos de Δ_k el hamiltoniano (2.60) se puede reescribir como

$$\hat{H} - \mu \hat{N} = \sum_{k,\sigma} \xi_k \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} - \sum_k (\Delta_k \hat{c}_{k\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-k\downarrow}^\dagger + \Delta_k^* \hat{c}_{-k\downarrow} \hat{c}_{k\uparrow} - \Delta_k b_k^*). \quad (2.62)$$

Este hamiltoniano puede diagonalizarse analíticamente a través de una transformación lineal de Bogoliubov definiendo unos nuevos operadores fermiónicos ($\hat{\gamma}_k$) como [Bogoliubov,1958]

$$\hat{c}_{k\uparrow} = u_k^* \hat{\gamma}_{k0} + v_k \hat{\gamma}_{k1}^\dagger \quad \text{y} \quad \hat{c}_{-k\downarrow}^\dagger = -v_k^* \hat{\gamma}_{k0} + u_k \hat{\gamma}_{k1}^\dagger, \quad (2.63)$$

donde los coeficientes u_k y v_k satisfacen $|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1$. Nótese que $\hat{\gamma}_{k0}$ participa en la destrucción de un electrón con $\mathbf{k}\uparrow$ o creando uno con $-\mathbf{k}\downarrow$; en ambos casos, el efecto neto es para decrecer el momento lineal del sistema por $\hbar\mathbf{k}$ y reduce S_z por $\hbar/2$. El operador $\hat{\gamma}_{k1}^\dagger$ tiene propiedades similares, entonces, $\hat{\gamma}_{k1}$ incrementa tanto el momento del sistema por $\hbar\mathbf{k}$ como el espín S_z por $\hbar/2$.

Reescribimos el hamiltoniano (2.62) en términos de los operadores definidos en (2.63) obtenemos

$$\begin{aligned}
\hat{H} - \mu \hat{N} &= \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} (\hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} + \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}) - \sum_{\mathbf{k}} (\Delta_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger + \Delta_{\mathbf{k}}^* \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} - \Delta_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^*) \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} [(u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger)(u_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger) + (-v_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger)(-v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger + u_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1})] \\
&\quad - \sum_{\mathbf{k}} [\Delta_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger)(-v_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger) + \Delta_{\mathbf{k}}^* (-v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger + u_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1})(u_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger) - \Delta_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^*] \quad (2.64) \\
&= \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} [(|u_{\mathbf{k}}|^2 - |v_{\mathbf{k}}|^2)(\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}) + 2|v_{\mathbf{k}}|^2 + 2u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + 2u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger] \\
&\quad + \sum_{\mathbf{k}} [(\Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* + \Delta_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}})(\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} - 1) + (\Delta_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 - \Delta_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}}^2) \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + (\Delta_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}}^2 - \Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^2) \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger + \Delta_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^*].
\end{aligned}$$

Ahora, si escogemos $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ tal que los coeficientes de $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}$ y $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger$ sean igual a cero, el hamiltoniano (2.64) se diagonaliza, es decir, se lleva a una forma que contienen únicamente constantes más términos proporcionales a los números de ocupación $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}\nu}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\nu}$, donde $\nu = 0, 1$. Los coeficientes de ambos términos no deseados son ceros si

$$2\xi_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}}^2 - \Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^2 = 0. \quad (2.65)$$

Cuando multiplicamos la ecuación (2.65) por $\Delta_{\mathbf{k}}^*/u_{\mathbf{k}}^2$ y resolvemos la ecuación cuadrática de $\Delta_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}}/u_{\mathbf{k}}$, esta condición se convierte a

$$\frac{\Delta_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}}}{u_{\mathbf{k}}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2} - \xi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}}, \quad (2.66)$$

donde hemos elegido el signo positivo de la raíz que corresponde a una solución estable. Entonces, utilizando (2.66) la condición de normalización se puede reescribir como

$$|v_{\mathbf{k}}|^2 = 1 - |u_{\mathbf{k}}|^2 = 1 - |v_{\mathbf{k}}|^2 \frac{|\Delta_{\mathbf{k}}|^2}{(E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}})^2} = 1 - |v_{\mathbf{k}}|^2 \frac{E_{\mathbf{k}} - \xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}} + \xi_{\mathbf{k}}}. \quad (2.67)$$

Resolviendo la ecuación (2.67) se obtiene nuevamente las soluciones de BCS dadas por (2.53). A pesar de que las fases de $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$ y $\Delta_{\mathbf{k}}$ son individualmente arbitrarias, ellas se relacionan a través de (2.66) ya que $\Delta_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}}/u_{\mathbf{k}}$ es real. Así se eligen sin pérdida de generalidad que $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$ y $\Delta_{\mathbf{k}}$ sean reales.

• Energía de excitación

Dados los valores de $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ de la ecuación (2.53) o (2.67), el hamiltoniano (2.64) se reduce a

$$\hat{H} - \mu \hat{N} = \sum_{\mathbf{k}} [\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} + \Delta_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^*] + \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}). \quad (2.68)$$

Usando las definiciones (2.63), la brecha superconductor (2.61) puede reescribirse como

$$\begin{aligned}
\Delta_{\mathbf{k}} &= - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \langle (-v_{\mathbf{l}} \hat{\gamma}_{\mathbf{l}0}^\dagger + u_{\mathbf{l}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{l}1}) (u_{\mathbf{l}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{l}0} + v_{\mathbf{l}} \hat{\gamma}_{\mathbf{l}1}^\dagger) \rangle \\
&= - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \langle -v_{\mathbf{l}} u_{\mathbf{l}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{l}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{l}0} - v_{\mathbf{l}}^2 \hat{\gamma}_{\mathbf{l}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{l}1}^\dagger + u_{\mathbf{l}}^2 \hat{\gamma}_{\mathbf{l}1} \hat{\gamma}_{\mathbf{l}0} + v_{\mathbf{l}} u_{\mathbf{l}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{l}1} \hat{\gamma}_{\mathbf{l}1}^\dagger \rangle \quad (2.69) \\
&= - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} u_{\mathbf{l}}^* \langle -\hat{\gamma}_{\mathbf{l}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{l}0} + \hat{\gamma}_{\mathbf{l}1} \hat{\gamma}_{\mathbf{l}1}^\dagger \rangle = - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} u_{\mathbf{l}}^* \langle 1 - \hat{\gamma}_{\mathbf{l}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{l}0} - \hat{\gamma}_{\mathbf{l}1} \hat{\gamma}_{\mathbf{l}1}^\dagger \rangle,
\end{aligned}$$

donde los términos $\hat{\gamma}_{10}^\dagger \hat{\gamma}_{11}^\dagger$ y $\hat{\gamma}_{11} \hat{\gamma}_{10}$ no contribuyen al valor promedio [Galván,2013]. En ausencia de cuasipartículas $\hat{\gamma}_{k\nu}$ (fermiones de Bogoliubov) a $T=0$, la ecuación (2.69) se reduce a (2.42) y en consecuencia se llega a (2.52) para $\Delta(0)$ en términos de $\hbar\omega_c$ y $N(0)V$. Por lo tanto, los resultados de BCS son confirmados por los obtenidos vía la transformación de Bogoliubov para $T=0$.

Así en la ecuación (2.68) la primera suma es una constante que difiere de la correspondiente suma del estado normal a $T=0$ por exactamente la energía de condensación encontrada anteriormente con las ecuaciones (2.56) y (2.57). El segundo término da el incremento en la energía por encima del estado base en término de los operadores de número $\hat{\gamma}_{k\nu}^\dagger \hat{\gamma}_{k\nu}$ para los fermiones de Bogoliubov. Entonces, $E_k = \sqrt{|\Delta_k|^2 + \xi_k^2}$ es la energía de los fermiones de Bogoliubov y Δ_k es la brecha de energía o la energía mínima para romper el par.

• Temperaturas finitas

Dado que los operadores de Bogoliubov $\hat{\gamma}_{k0}^\dagger$ y $\hat{\gamma}_{k1}^\dagger$ obedecen las reglas de conmutación fermiónicas, estas cuasipartículas cumplen con la estadística de Fermi-Dirac dada por

$$f(E_k) = \frac{1}{e^{\beta E_k} + 1}, \quad (2.70)$$

donde $\beta = 1/k_B T$. Como $E_k = \sqrt{|\Delta_k|^2 + \xi_k^2} \geq 0$, $f(E_k)$ tiende a cero cuando $T=0$ para toda \mathbf{k} , incluyendo $|k| < k_F$. En general, el valor esperado de los operadores de Bogoliubov satisface [Galván,2013]

$$\langle 1 - \hat{\gamma}_{k0}^\dagger \hat{\gamma}_{k0} - \hat{\gamma}_{k1}^\dagger \hat{\gamma}_{k1} \rangle = 1 - 2f(E_k). \quad (2.71)$$

Así utilizando (2.45) y (2.71) la ecuación (2.69) se reescribe como

$$\begin{aligned} \Delta_k &= -\sum_{\mathbf{l}} V_{k\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} u_{\mathbf{l}}^* [1 - 2f(E_{\mathbf{l}})] = -\sum_{\mathbf{l}} V_{k\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} u_{\mathbf{l}}^* \left(1 - \frac{2}{e^{\beta E_{\mathbf{l}}} + 1} \right) \\ &= -\sum_{\mathbf{l}} V_{k\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} u_{\mathbf{l}}^* \left(\frac{e^{\beta E_{\mathbf{l}}} - 1}{e^{\beta E_{\mathbf{l}}} + 1} \right) = -\sum_{\mathbf{l}} V_{k\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} u_{\mathbf{l}}^* \left(\frac{e^{\beta E_{\mathbf{l}}/2} - e^{-\beta E_{\mathbf{l}}/2}}{e^{\beta E_{\mathbf{l}}/2} + e^{-\beta E_{\mathbf{l}}/2}} \right) \\ &= -\sum_{\mathbf{l}} V_{k\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} u_{\mathbf{l}}^* \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{l}}}{2}\right) = -\sum_{\mathbf{l}} V_{k\mathbf{l}} \frac{\Delta_{\mathbf{l}}}{2E_{\mathbf{l}}} \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{l}}}{2}\right). \end{aligned} \quad (2.72)$$

Para el caso $V_{k\mathbf{l}} = -V$, tenemos $\Delta_k = \Delta$ y la condición de autoconsistencia es

$$\frac{1}{V} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\tanh(\beta E_{\mathbf{k}}/2)}{2E_{\mathbf{k}}}, \quad (2.73)$$

donde $E_k = \sqrt{\Delta^2 + \xi_k^2}$ y la suma sobre \mathbf{k} está restringida por la ecuación (2.48). La ecuación (2.73) puede utilizarse para determinar la brecha superconductor $\Delta(T)$ y la temperatura crítica (T_c) cuando $\Delta = 0$.

• Determinación de la temperatura crítica

La forma de encontrar T_c es reemplazando E_k con $|\xi_k|$ en (2.73) y resolver dicha ecuación. Al cambiar la suma por una integral, considerando la simetría de $|\xi_k|$ alrededor del nivel de Fermi, la condición de autoconsistencia es

$$\frac{1}{N(0)V} \approx \int_0^{\beta_c \hbar \omega_c / 2} \frac{\tanh(x)}{x} dx. \quad (2.74)$$

Al evaluar esta integral uno obtiene [Mathematics,2011]

$$\int_0^{\beta_c \hbar \omega_c / 2} \frac{\tanh(x)}{x} dx = \ln(A \beta_c \hbar \omega_c), \quad (2.75)$$

donde $A = 2e^\gamma / \pi \approx 1.13$ con la constante de Euler $\gamma = 0.577 \dots$. En consecuencia, a partir de las ecuaciones (2.74) y (2.75) despejamos β_c^{-1} con lo que obtenemos

$$k_B T_c = \beta_c^{-1} \approx 1.13 \hbar \omega_c e^{-\frac{1}{N(0)V}}. \quad (2.76)$$

Realizando el cociente entre las ecuaciones (2.52) y (2.76) se tiene

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} \approx \frac{2}{1.13} = 1.764, \quad (2.77)$$

y encontramos una relación entre la brecha de energía a $T = 0$ y la temperatura crítica para el caso de interacciones débiles.

- **Dependencia de la brecha con la temperatura**

A partir de la ecuación (2.73) se tiene

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar \omega_c} \frac{\tanh(\beta \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} / 2)}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} d\xi, \quad (2.78)$$

y se calcular $\Delta(T)$ de forma numérica. Para superconductores de acoplamiento débil, $\Delta(T)/\Delta(0)$ es una función de T/T_c que decrece de forma monótona como muestra la Figura 2.2.

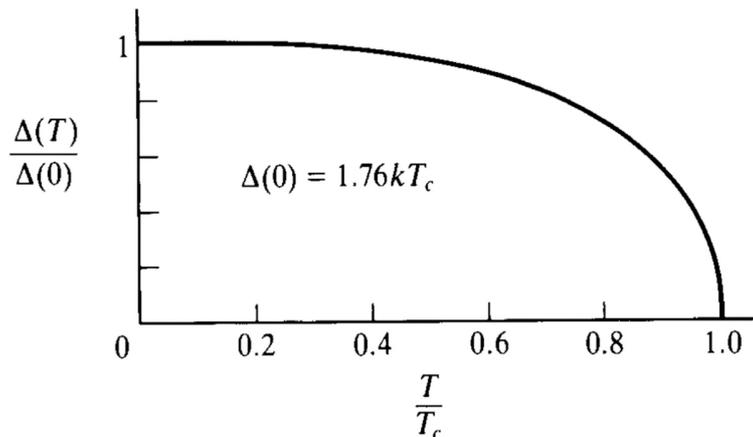


Figura 2.2 Dependencia de la brecha de energía $\Delta(T)$ respecto a la temperatura (T) en la teoría BCS. [Tinkham,1996]

Cerca de $T = 0$, la variación con la temperatura es lenta ya que la tangente hiperbólica tiende a uno y no se ve fuertemente afectada por T . En contraste, cerca de T_c , $\Delta(T)$ tiende a cero aproximadamente como

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1.74 \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}. \quad (2.79)$$

La variación del parámetro Δ a través de la raíz de $(T_c - T)$ es una de las características de la aproximación de campo medio.

2.5 Ecuaciones de Bogoliubov-de Gennes

Dado que la teoría de BCS se desarrolla en el espacio de momentos, el formalismo de Bogoliubov-de Gennes (BdG) traslada el problema al espacio real y se establecen nuevas ecuaciones fundamentales de la superconductividad similares a (2.73).

Realizando una transformación de Fourier a los operadores de creación y aniquilación se tienen

$$\hat{c}_{r\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \quad \text{y} \quad \hat{c}_{r\sigma}^\dagger = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \quad (2.80)$$

donde los nuevos operadores en el espacio real satisfacen las reglas de anticonmutación fermiónicas. Así el hamiltoniano de BCS (2.34) se puede reescribir como [Gennes,1999]

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1, \quad (2.81)$$

donde

$$\hat{H}_0 = \int \sum_{\sigma} \hat{c}_{r\sigma}^\dagger \left(\frac{(\hat{\mathbf{p}} - e\mathbf{A})^2}{2m} + U_0(\mathbf{r}) \right) \hat{c}_{r\sigma} d\mathbf{r}, \quad (2.82)$$

y

$$\hat{H}_1 = -\frac{1}{2} V \int \sum_{\sigma, \sigma'} \hat{c}_{r\sigma}^\dagger \hat{c}_{r\sigma'}^\dagger \hat{c}_{r\sigma'} \hat{c}_{r\sigma} d\mathbf{r}, \quad (2.83)$$

siendo $U_0(\mathbf{r})$ un potencial externo del hamiltoniano electrónico que puede depender de la posición de los iones y V el potencial de interacción electrón-electrón. Definiendo

$$\hat{H}_0 - \mu \hat{N} \equiv \int \sum_{\sigma} \hat{c}_{r\sigma}^\dagger \hat{H}_e \hat{c}_{r\sigma} d\mathbf{r} \quad (2.84)$$

con

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2 + U_0(\mathbf{r}) - \mu, \quad (2.85)$$

y remplazando la interacción $V \hat{c}_{r\sigma}^\dagger \hat{c}_{r\sigma'}^\dagger \hat{c}_{r\sigma'} \hat{c}_{r\sigma}$ por un potencial promedio que actúa sobre una sola partícula podemos dar un hamiltoniano efectivo de la forma [Galván,2013]

$$\begin{aligned} \hat{H}_{eff} = & \int d\mathbf{r} \sum_{\sigma} \left[\hat{c}_{r\sigma}^\dagger \hat{H}_e \hat{c}_{r\sigma} + U(\mathbf{r}) \hat{c}_{r\sigma}^\dagger \hat{c}_{r\sigma} \right] \\ & + \int d\mathbf{r} \left[\Delta(\mathbf{r}) \hat{c}_{r\uparrow}^\dagger \hat{c}_{r\downarrow}^\dagger + \Delta^*(\mathbf{r}) \hat{c}_{r\downarrow} \hat{c}_{r\uparrow} \right], \end{aligned} \quad (2.86)$$

donde

$$\begin{aligned}
U(\mathbf{r}) &= -V \langle \hat{c}_{r\uparrow}^\dagger \hat{c}_{r\uparrow} \rangle = -V \langle \hat{c}_{r\downarrow}^\dagger \hat{c}_{r\downarrow} \rangle \\
\Delta(\mathbf{r}) &= -V \langle \hat{c}_{r\downarrow} \hat{c}_{r\uparrow} \rangle = V \langle \hat{c}_{r\uparrow} \hat{c}_{r\downarrow} \rangle.
\end{aligned}
\tag{2.87}$$

Desarrollando los valores esperados de los operadores de creación y aniquilación uno puede encontrar

$$\begin{aligned}
\langle \hat{c}_{r\uparrow}^\dagger \hat{c}_{r\uparrow} \rangle &= \sum_{\alpha} \left[|u^{\alpha}(\mathbf{r})|^2 f_{\alpha} + |v^{\alpha}(\mathbf{r})|^2 (1 - f_{\alpha}) \right] \\
\langle \hat{c}_{r\downarrow} \hat{c}_{r\uparrow} \rangle &= -\sum_{\alpha} u^{\alpha}(\mathbf{r}) v^{\alpha}(\mathbf{r}) (1 - 2f_{\alpha}),
\end{aligned}
\tag{2.88}$$

donde

$$f_{\alpha} = \frac{1}{1 + \exp(E_{\alpha}/k_B T)} \tag{2.89}$$

es la distribución de Fermi-Dirac. Por lo tanto, (2.87) se puede reescribir como

$$\begin{aligned}
U(\mathbf{r}) &= -V \sum_{\alpha} \left[|u^{\alpha}(\mathbf{r})|^2 f_{\alpha} + |v^{\alpha}(\mathbf{r})|^2 (1 - f_{\alpha}) \right] \\
\Delta(\mathbf{r}) &= V \sum_{\alpha} u^{\alpha}(\mathbf{r}) v^{\alpha*}(\mathbf{r}) (1 - 2f_{\alpha}).
\end{aligned}
\tag{2.90}$$

Para diagonalizar el hamiltoniano (2.86) se realiza una transformación análoga a (2.63) de la forma

$$\begin{aligned}
\hat{c}_{r\uparrow} &= \sum_{\alpha} \left[u^{\alpha}(\mathbf{r}) \hat{\gamma}_{\alpha\uparrow} - v^{\alpha*}(\mathbf{r}) \hat{\gamma}_{\alpha\downarrow}^{\dagger} \right] \\
\hat{c}_{r\downarrow} &= \sum_{\alpha} \left[u^{\alpha}(\mathbf{r}) \hat{\gamma}_{\alpha\downarrow} + v^{\alpha*}(\mathbf{r}) \hat{\gamma}_{\alpha\uparrow}^{\dagger} \right]
\end{aligned}
\tag{2.91}$$

con lo que (2.86) se convierte a

$$\hat{H}_{eff} = E_g + \sum_{\alpha, \sigma} E_{\alpha} \hat{\gamma}_{\alpha\sigma}^{\dagger} \hat{\gamma}_{\alpha\sigma}, \tag{2.92}$$

donde E_g es la energía del estado base de H_{eff} y E_{α} es la energía de excitación α . Esta condición de diagonalización es equivalente a

$$\begin{aligned}
[\hat{H}_{eff}, \gamma_{\alpha\sigma}] &= -E_{\alpha} \hat{\gamma}_{\alpha\sigma} \\
[\hat{H}_{eff}, \gamma_{\alpha\sigma}^{\dagger}] &= E_{\alpha} \hat{\gamma}_{\alpha\sigma}^{\dagger}
\end{aligned}
\tag{2.93}$$

Las ecuaciones (2.93) determinan las funciones u^{α} y v^{α} en (2.91). Para encontrar explícitamente las ecuaciones de u^{α} y v^{α} , calculamos el conmutador $[\hat{c}_{r\sigma}, \hat{H}_{eff}]$ usando (2.86) y obtenemos

$$\begin{aligned}
[\hat{c}_{r\uparrow}, \hat{H}_{eff}] &= [\hat{H}_e + U(\mathbf{r})] \hat{c}_{r\uparrow} + \Delta(\mathbf{r}) \hat{c}_{r\downarrow}^{\dagger} \\
[\hat{c}_{r\downarrow}, \hat{H}_{eff}] &= [\hat{H}_e + U(\mathbf{r})] \hat{c}_{r\downarrow} - \Delta^*(\mathbf{r}) \hat{c}_{r\uparrow}^{\dagger}
\end{aligned}
\tag{2.94}$$

Al sustituir (2.91) y (2.93) en (2.94), sus lados izquierdos quedan como

$$\begin{aligned}
[\hat{c}_{r\uparrow}, \hat{H}_{eff}] &= [\sum_{\alpha} (u^{\alpha}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\uparrow} - v^{\alpha*}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\downarrow}^{\dagger}), \hat{H}_{eff}] = \sum_{\alpha} u^{\alpha}(\mathbf{r})[\hat{\gamma}_{\alpha\uparrow}, \hat{H}_{eff}] - \sum_{\alpha} v^{\alpha*}(\mathbf{r})[\hat{\gamma}_{\alpha\downarrow}^{\dagger}, \hat{H}_{eff}] \\
&= \sum_{\alpha} u^{\alpha}(\mathbf{r})E_{\alpha}\hat{\gamma}_{\alpha\uparrow} + \sum_{\alpha} v^{\alpha*}(\mathbf{r})E_{\alpha}\hat{\gamma}_{\alpha\downarrow}^{\dagger} \\
[\hat{c}_{r\downarrow}, \hat{H}_{eff}] &= [\sum_{\alpha} (u^{\alpha}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\downarrow} + v^{\alpha*}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\uparrow}^{\dagger}), \hat{H}_{eff}] = \sum_{\alpha} u^{\alpha}(\mathbf{r})[\hat{\gamma}_{\alpha\downarrow}, \hat{H}_{eff}] + \sum_{\alpha} v^{\alpha*}(\mathbf{r})[\hat{\gamma}_{\alpha\uparrow}^{\dagger}, \hat{H}_{eff}] \\
&= \sum_{\alpha} u^{\alpha}(\mathbf{r})E_{\alpha}\hat{\gamma}_{\alpha\downarrow} - \sum_{\alpha} v^{\alpha*}(\mathbf{r})E_{\alpha}\hat{\gamma}_{\alpha\uparrow}^{\dagger}
\end{aligned} \tag{2.95}$$

mientras que los lados derechos pueden reescribirse como

$$\begin{aligned}
&[\hat{H}_e + U(\mathbf{r})]\hat{c}_{r\uparrow} + \Delta(\mathbf{r})\hat{c}_{r\downarrow}^{\dagger} \\
&= [\hat{H}_e + U(\mathbf{r})]\sum_{\alpha} [u^{\alpha}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\uparrow} - v^{\alpha*}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\downarrow}^{\dagger}] + \Delta(\mathbf{r})\sum_{\alpha} [u^{\alpha*}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\downarrow}^{\dagger} + v^{\alpha}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\uparrow}] \\
&= \sum_{\alpha} \left\{ u^{\alpha}(\mathbf{r})[\hat{H}_e + U(\mathbf{r})] + v^{\alpha}(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r}) \right\} \hat{\gamma}_{\alpha\uparrow} + \sum_{\alpha} \left\{ u^{\alpha*}(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r}) - v^{\alpha*}(\mathbf{r})[\hat{H}_e + U(\mathbf{r})] \right\} \hat{\gamma}_{\alpha\downarrow}^{\dagger} \\
&[\hat{H}_e + U(\mathbf{r})]\hat{c}_{r\downarrow} - \Delta^*(\mathbf{r})\hat{c}_{r\uparrow}^{\dagger} \\
&= [\hat{H}_e + U(\mathbf{r})]\sum_{\alpha} [u^{\alpha}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\downarrow} + v^{\alpha*}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\uparrow}^{\dagger}] - \Delta^*(\mathbf{r})\sum_{\alpha} [u^{\alpha*}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\uparrow}^{\dagger} - v^{\alpha}(\mathbf{r})\hat{\gamma}_{\alpha\downarrow}] \\
&= \sum_{\alpha} \left\{ u^{\alpha}(\mathbf{r})[\hat{H}_e + U(\mathbf{r})] + \Delta^*(\mathbf{r})v^{\alpha}(\mathbf{r}) \right\} \hat{\gamma}_{\alpha\downarrow} + \sum_{\alpha} \left\{ [\hat{H}_e + U(\mathbf{r})]v^{\alpha*}(\mathbf{r}) - \Delta^*(\mathbf{r})u^{\alpha*}(\mathbf{r}) \right\} \hat{\gamma}_{\alpha\uparrow}^{\dagger}.
\end{aligned} \tag{2.96}$$

Igualando (2.95) y (2.96) obtenemos

$$\begin{aligned}
\sum_{\alpha} \left\{ u^{\alpha}(\mathbf{r})E_{\alpha} - u^{\alpha}(\mathbf{r})[\hat{H}_e + U(\mathbf{r})] - v^{\alpha}(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r}) \right\} \hat{\gamma}_{\alpha\uparrow} + \sum_{\alpha} \left\{ v^{\alpha*}(\mathbf{r})E_{\alpha} - u^{\alpha*}(\mathbf{r})\Delta(\mathbf{r}) + v^{\alpha*}(\mathbf{r})[\hat{H}_e + U(\mathbf{r})] \right\} \hat{\gamma}_{\alpha\downarrow}^{\dagger} &= 0 \\
\sum_{\alpha} \left\{ u^{\alpha}(\mathbf{r})E_{\alpha} - u^{\alpha}(\mathbf{r})[\hat{H}_e + U(\mathbf{r})] - \Delta^*(\mathbf{r})v^{\alpha}(\mathbf{r}) \right\} \hat{\gamma}_{\alpha\downarrow} - \sum_{\alpha} \left\{ v^{\alpha*}(\mathbf{r})E_{\alpha} + [\hat{H}_e + U(\mathbf{r})]v^{\alpha*}(\mathbf{r}) - \Delta^*(\mathbf{r})u^{\alpha*}(\mathbf{r}) \right\} \hat{\gamma}_{\alpha\uparrow}^{\dagger} &= 0
\end{aligned} \tag{2.97}$$

Por lo tanto, de (2.97) se obtienen las ecuaciones de BdG dadas por

$$\begin{aligned}
\left[\hat{H}_e + U(\mathbf{r}) \right] u^{\alpha}(\mathbf{r}) + \Delta(\mathbf{r})v^{\alpha}(\mathbf{r}) &= E_{\alpha}u^{\alpha}(\mathbf{r}) \\
\Delta^*(\mathbf{r})u^{\alpha}(\mathbf{r}) - \left[\hat{H}_e + U(\mathbf{r}) \right] v^{\alpha}(\mathbf{r}) &= E_{\alpha}v^{\alpha}(\mathbf{r}),
\end{aligned} \tag{2.98}$$

las cuales se pueden escribir en forma matricial de eigenvalores como

$$\hat{\Omega} \begin{pmatrix} u^{\alpha}(\mathbf{r}) \\ v^{\alpha}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \hat{H}_e + U(\mathbf{r}) & \Delta(\mathbf{r}) \\ \Delta^*(\mathbf{r}) & -\hat{H}_e - U(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u^{\alpha}(\mathbf{r}) \\ v^{\alpha}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = E_{\alpha} \begin{pmatrix} u^{\alpha}(\mathbf{r}) \\ v^{\alpha}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \tag{2.99}$$

De esta forma utilizando las ecuaciones (2.87) y (2.99) encontramos una relación de autoconsistencia donde proponemos una solución inicial $(u^{\alpha}(\mathbf{r}), v^{\alpha}(\mathbf{r}))$ y calculamos los parámetros $U(\mathbf{r})$ y $\Delta(\mathbf{r})$ a través de (2.90). Así usando las ecuaciones de BdG (2.99) se encuentra una nueva solución de $(u^{\alpha}(\mathbf{r}), v^{\alpha}(\mathbf{r}))$. El proceso se repite hasta cumplir algún parámetro de convergencia predeterminado para la solución.

Capítulo 3 Superconductividad en Nanotubos y Nanoalambres

En los capítulos anteriores hemos realizado un repaso de los modelos tanto fenomenológicos como cuánticos de la superconductividad. En este capítulo se aplicará el método de Bogoliubov-de Gennes al hamiltoniano de Hubbard atractivo que se introducirá en la siguiente sección.

3.1 Modelo de Hubbard atractivo

En 1963, John Hubbard desarrolló un modelo para las correlaciones electrónicas en sólidos, cuyo hamiltoniano en lenguaje de segunda cuantización puede deducirse a partir de [Hubbard,1963]

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}'_2} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | 1/r | \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}'_2 \rangle \hat{c}_{\mathbf{k}_1 \sigma_1}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}_2 \sigma_2}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'_2 \sigma_2} \hat{c}_{\mathbf{k}'_1 \sigma_1}, \quad (3.1)$$

donde la suma de \mathbf{k} se realiza sobre la primera zona de Brillouin y

$$\langle \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 | 1/r | \mathbf{k}'_1 \mathbf{k}'_2 \rangle = e^2 \int \frac{\psi_{\mathbf{k}_1}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'_1}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}_2}^*(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}'_2}(\mathbf{r}')}{r} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (3.2)$$

siendo $\psi_{\mathbf{k}}$ la función de Bloch con energía $\varepsilon_{\mathbf{k}}$. El primer término de (3.1) representa la estructura de bandas de un solo electrón, mientras que el segundo es la energía de interacción entre electrones.

Introduciendo las funciones de Wannier para un sólido de N_S átomos dadas por

$$\phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.3)$$

y las funciones de Bloch pueden escribirse como

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (3.4)$$

donde la suma se realiza sobre todas las posiciones \mathbf{R}_j de los átomos. De la misma forma, los operadores de creación y aniquilación en el espacio recíproco se relacionan con los operadores en el espacio real como

$$\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \hat{c}_{j,\sigma} \quad \text{y} \quad \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_j} \hat{c}_{j,\sigma}^\dagger. \quad (3.5)$$

Sustituyendo (3.4) y (3.5) en (3.1) el hamiltoniano se puede reescribir como

$$\hat{H} = \sum_{j'l} \sum_{\sigma} t_{j,l} \hat{c}_{j,\sigma}^\dagger \hat{c}_{l,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{jklm} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \langle jk | 1/r | lm \rangle \hat{c}_{j,\sigma_1}^\dagger \hat{c}_{k,\sigma_2}^\dagger \hat{c}_{l,\sigma_2} \hat{c}_{m,\sigma_1}, \quad (3.6)$$

donde

$$t_{j,l} = \frac{1}{N_S} \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_l)} \quad (3.7)$$

$$\langle jk|1/r|lm\rangle = e^2 \int \frac{\phi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l)\phi^*(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_k)\phi(\mathbf{r}'-\mathbf{R}_m)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (3.8)$$

Nótese que la ecuación (3.8) representa los coeficientes de interacción entre electrones, cuyo término dominante en (3.6) es la integral $\langle jj|1/r|jj\rangle$ que origina de la interacción Coulombiana. Por otro lado, considerando el apantallamiento electrónico e interacciones indirectas por el intercambio de un fonón u otros bosones, la interacción electrón-electrón neta caracterizada por el parámetro U puede resultar negativa, es decir, un hamiltoniano atractivo dado por

$$\hat{H} = \sum_{j,j'} \sum_{\sigma} t_{j,j'} \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j',\sigma} + U \sum_{j,\sigma} \hat{n}_{j,\sigma} \hat{n}_{j,-\sigma}. \quad (3.9)$$

donde $t_{j,j'} = \int \phi^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \hat{H} \phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}_{j'}) d\mathbf{r}$ es la integral de salto entre sitios j y j' , los cuales en esta tesis son vecinos más cercanos. El hamiltoniano (3.9) será el punto de partida para el estudio de la superconductividad en nanoalambres y nanotubos.

3.2 Bogoliubov-de Gennes en el espacio combinado

Consideremos nanoalambres y nanotubos de longitud infinita y secciones transversales de pocos átomos, por lo que resulta conveniente trabajar en el espacio recíproco a lo largo de la dirección Z y en el espacio real para el plano XY. Para este propósito reescribiremos las ecuaciones de BdG basado en el hamiltoniano de Hubbard atractivo con el fin de calcular los parámetros superconductores más importantes tales como la brecha superconductora y la temperatura crítica.

• Ecuaciones de BdG para el modelo de Hubbard

Aplicando la aproximación de campo medio de pares al hamiltoniano (3.9), incluyendo el operador de número (\hat{N}) y el potencial químico (μ) dado que el número de pares no es fijo, obtenemos [Galván,2013]

$$\hat{H} - \mu \hat{N} = \hat{H}_t + \hat{H}_{\mu} + \hat{H}_U \quad (3.10)$$

donde

$$\hat{H}_t = \sum_{j,j'} \sum_{\sigma} t_{j,j'} \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j',\sigma} \quad \text{y} \quad \hat{H}_{\mu} = -\mu \sum_{j,\sigma} \hat{c}_{j,\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j,\sigma}, \quad (3.11)$$

$$\hat{H}_U \approx U \sum_j \left[-\Lambda_{jj}^* \Lambda_{jj} + \Lambda_{jj}^* \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} + \Lambda_{jj} \hat{c}_{j,\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{j,\downarrow}^{\dagger} \right] \quad (3.12)$$

siendo

$$\Lambda_{jj} \equiv \langle \hat{c}_{j,\downarrow} \hat{c}_{j,\uparrow} \rangle = -\langle \hat{c}_{j,\uparrow} \hat{c}_{j,\downarrow} \rangle \quad \text{y} \quad \Lambda_{jj}^* \equiv \langle \hat{c}_{j,\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{j,\downarrow}^{\dagger} \rangle = -\langle \hat{c}_{j,\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{j,\uparrow}^{\dagger} \rangle. \quad (3.13)$$

Dentro del formalismo de BdG los operadores de creación y aniquilación pueden escribirse de la forma

$$\begin{aligned} \hat{c}_{j,\uparrow} &= \sum_{\alpha} (u_j^{\alpha} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow} - v_j^{\alpha*} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow}^{\dagger}) & \hat{c}_{j,\uparrow}^{\dagger} &= \sum_{\alpha} (u_j^{\alpha*} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^{\dagger} - v_j^{\alpha} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow}) \\ \hat{c}_{j,\downarrow} &= \sum_{\alpha} (u_j^{\alpha} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow} + v_j^{\alpha*} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^{\dagger}) & \hat{c}_{j,\downarrow}^{\dagger} &= \sum_{\alpha} (u_j^{\alpha*} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow}^{\dagger} + v_j^{\alpha} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}) \end{aligned} \quad (3.14)$$

donde α es el número cuántico de las excitaciones con las que se diagonalizará el hamiltoniano (3.10). Utilizando (3.14) y las reglas de conmutación fermiónicas de $\hat{\gamma}_{k\downarrow}^\dagger$ y $\hat{\gamma}_{k\uparrow}^\dagger$, podemos expresar los productos de operadores como

$$\begin{aligned}\hat{c}_{j,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j',\sigma} &= \sum_{\alpha} (u_j^{\alpha*} \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma}^\dagger \mp v_j^{\alpha} \hat{\gamma}_{\alpha,-\sigma}) \sum_{\alpha'} (u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha',\sigma} \mp v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha',-\sigma}) \\ &= \sum_{\alpha,\alpha'} (u_j^{\alpha*} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\sigma} \mp u_j^{\alpha*} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',-\sigma} \mp v_j^{\alpha} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,-\sigma} \hat{\gamma}_{\alpha',\sigma} + v_j^{\alpha} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,-\sigma} \hat{\gamma}_{\alpha',-\sigma}) \\ &= \sum_{\alpha,\alpha'} (u_j^{\alpha*} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\sigma} + v_j^{\alpha} v_{j'}^{\alpha'*} \delta_{\alpha,\alpha'} - v_j^{\alpha} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,-\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',-\sigma} \mp u_j^{\alpha*} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',-\sigma} \mp v_j^{\alpha} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,-\sigma} \hat{\gamma}_{\alpha',\sigma}),\end{aligned}\quad (3.15)$$

$$\begin{aligned}\hat{c}_{j,\sigma} \hat{c}_{j',-\sigma} &= \sum_{\alpha} (u_j^{\alpha} \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma} \mp v_j^{\alpha*} \hat{\gamma}_{\alpha,-\sigma}^\dagger) \sum_{\alpha'} (u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha',-\sigma} \pm v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha',\sigma}^\dagger) \\ &= \sum_{\alpha,\alpha'} (u_j^{\alpha} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma} \hat{\gamma}_{\alpha',-\sigma} \pm u_j^{\alpha} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma} \hat{\gamma}_{\alpha',\sigma}^\dagger \mp v_j^{\alpha*} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,-\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',-\sigma} - v_j^{\alpha*} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,-\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\sigma}^\dagger) \\ &= \sum_{\alpha,\alpha'} (\pm u_j^{\alpha} v_{j'}^{\alpha'*} \delta_{\alpha,\alpha'} \mp u_j^{\alpha} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha',\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma} \mp v_j^{\alpha*} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,-\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',-\sigma} - v_j^{\alpha*} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,-\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\sigma}^\dagger + u_j^{\alpha} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma} \hat{\gamma}_{\alpha',-\sigma}),\end{aligned}\quad (3.16)$$

donde el signo superior corresponde a $\sigma=\uparrow$ y el inferior a $\sigma=\downarrow$. Sustituyendo (3.15) y (3.16) en (3.10) podemos reescribir nuestro hamiltoniano como

$$\begin{aligned}\hat{H}_t &= \sum_{j,j'} t_{j,j'} [2v_j^{\alpha} v_{j'}^{\alpha*} + \sum_{\alpha,\alpha'} (u_j^{\alpha*} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow} - v_j^{\alpha} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow} - u_j^{\alpha*} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow} - v_j^{\alpha} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow} \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow}) \\ &\quad + \sum_{\alpha,\alpha'} (u_j^{\alpha*} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow} - v_j^{\alpha} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow} + u_j^{\alpha*} v_{j'}^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow} + v_j^{\alpha} u_{j'}^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow} \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow})]\end{aligned}\quad (3.17)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_\mu &= -\mu \sum_j [2v_j^{\alpha} v_j^{\alpha*} + \sum_{\alpha,\alpha'} (u_j^{\alpha*} u_j^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow} - v_j^{\alpha} v_j^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow} - u_j^{\alpha*} v_j^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow} - v_j^{\alpha} u_j^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow} \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow}) \\ &\quad + \sum_{\alpha,\alpha'} (u_j^{\alpha*} u_j^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow} - v_j^{\alpha} v_j^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow} + u_j^{\alpha*} v_j^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow} + v_j^{\alpha} u_j^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow} \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow})]\end{aligned}\quad (3.18)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_U &\approx U \sum_j \{-\Lambda_{jj}^* \Lambda_{jj} + \Lambda_{jj}^* [-u_j^{\alpha} v_j^{\alpha*} + u_j^{\alpha} v_j^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow} + v_j^{\alpha*} u_j^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow} - v_j^{\alpha*} v_j^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow} + u_j^{\alpha} u_j^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow} \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow}] \\ &\quad + \Lambda_{jj} [-u_j^{\alpha*} v_j^{\alpha} + u_j^{\alpha*} v_j^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow} + v_j^{\alpha} u_j^{\alpha'*} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow} - v_j^{\alpha} v_j^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow} \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow} + u_j^{\alpha*} u_j^{\alpha'} \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow}^\dagger]\}.\end{aligned}\quad (3.19)$$

Utilizando (3.17), (3.18) y (3.19), podemos escribir de forma explícita el hamiltoniano (3.10) como

$$\hat{H} - \mu \hat{N} = E_0 + \hat{H}_0 + \hat{H}_1 = E_0 + \hat{H}_0 + \hat{H}_{1\uparrow} + \hat{H}_{1\downarrow},\quad (3.20)$$

donde E_0 , \hat{H}_0 y \hat{H}_1 son la parte constante, diagonal y no diagonal dadas por

$$E_0 = 2 \sum_{j,j',\alpha} t_{j,j'} v_j^{\alpha} v_{j'}^{\alpha*} - 2\mu \sum_{j,\alpha} v_j^{\alpha} v_j^{\alpha*} - U \sum_j \left[\Lambda_{jj}^* \Lambda_{jj} + \sum_{\alpha} \Lambda_{jj}^* u_j^{\alpha} v_j^{\alpha*} + \sum_{\alpha} \Lambda_{jj} u_j^{\alpha*} v_j^{\alpha} \right]\quad (3.21)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_0 &= \sum_{\alpha,\sigma} \left[\sum_{j,j'} t_{j,j'} (u_j^{\alpha*} u_{j'}^{\alpha} - v_j^{\alpha} v_{j'}^{\alpha*}) - \mu \sum_j (u_j^{\alpha*} u_j^{\alpha} - v_j^{\alpha} v_j^{\alpha*}) \right] \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma} \\ &\quad + U \sum_{\alpha,\sigma,j} (\Lambda_{jj}^* v_j^{\alpha*} u_j^{\alpha} + \Lambda_{jj} v_j^{\alpha} u_j^{\alpha*}) \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma}\end{aligned}\quad (3.22)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_{1\uparrow} = & \sum_{\alpha,\alpha'} \left[-\sum_{j,j'} t_{j,j'} (u_j^{\alpha*} v_{j'}^{\alpha'*} + u_j^{\alpha*} v_{j'}^{\alpha'*}) + \mu \sum_j (u_j^{\alpha*} v_j^{\alpha'*} + u_j^{\alpha*} v_j^{\alpha'*}) \right] \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow}^\dagger \\ & + U \sum_{\alpha,\alpha',j} \left[\Lambda_{jj} u_j^{\alpha*} u_j^{\alpha'*} - \Lambda_{jj}^* v_j^{\alpha*} v_j^{\alpha'*} \right] \hat{\gamma}_{\alpha,\uparrow}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha',\downarrow}^\dagger\end{aligned}\quad (3.23)$$

$$\begin{aligned}\hat{H}_{1\downarrow} = & \sum_{\alpha,\alpha'} \left[-\sum_{j,j'} t_{j,j'} (v_j^\alpha u_{j'}^{\alpha'} + v_j^\alpha u_{j'}^{\alpha'}) + \mu \sum_j (v_j^\alpha u_j^{\alpha'} + v_j^\alpha u_j^{\alpha'}) \right] \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow} \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow} \\ & + U \sum_{\alpha,\alpha',j} \left[\Lambda_{jj}^* u_j^\alpha u_j^{\alpha'} - \Lambda_{jj} v_j^\alpha v_j^{\alpha'} \right] \hat{\gamma}_{\alpha,\downarrow} \hat{\gamma}_{\alpha',\uparrow}.\end{aligned}\quad (3.24)$$

Como hemos visto en la sección 2.4, el propósito de hacer esta transformación es para diagonalizar el hamiltoniano (3.10) obteniendo una ecuación como (2.92). Así que los coeficientes de los términos $\hat{\gamma}_{\alpha,\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\alpha,\sigma}$ de la ecuación (3.22) corresponden a las energías de excitación E_α que son eigenvalores de las ecuaciones de BdG dadas por

$$\hat{\Omega} \begin{pmatrix} \mathbf{u}^\alpha \\ \mathbf{v}^\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{H} & \Delta \\ \Delta^* & -\mathbf{H}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{u}^\alpha \\ \mathbf{v}^\alpha \end{pmatrix} = E_\alpha \begin{pmatrix} \mathbf{u}^\alpha \\ \mathbf{v}^\alpha \end{pmatrix}, \quad (3.25)$$

donde los elementos de las matrices son

$$\mathbf{H}_{j,j} = -\mu \quad \text{y} \quad \mathbf{H}_{j,j}^* = -\mu, \quad (3.26)$$

$$\mathbf{H}_{j,j'} = t_{j,j'} \quad \text{y} \quad \mathbf{H}_{j,j'}^* = t_{j,j'}^*, \quad (3.27)$$

$$\Delta_{j,j'} = U \Lambda_{j,j} \delta_{j,j'}. \quad (3.28)$$

En la ecuación (3.27) los átomos j y j' son vecinos más cercanos. Cabe señalar que el operador de BdG ($\hat{\Omega}$) es hermitiano, ya que

$$\hat{\Omega}^\dagger = \begin{pmatrix} \mathbf{H}^\dagger & (\Delta^*)^\dagger \\ \Delta^\dagger & -(\mathbf{H}^*)^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{H} & \Delta \\ \Delta^* & -\mathbf{H}^* \end{pmatrix} = \hat{\Omega}, \quad (3.29)$$

donde \mathbf{H} es hermitiano y Δ es una matriz diagonal debido a la ecuación (3.28). Por lo tanto, $E_\alpha \in \mathbb{R}$.

Al sustituir las transformaciones de BdG (3.14) en las ecuaciones (3.13) y sacar el valor esperado, se pueden obtener nuevas ecuaciones autoconsistentes dadas por [Gennes,1999]

$$\Lambda_{j,j'} = -\frac{1}{2} \sum_\alpha (u_j^\alpha v_{j'}^{\alpha*} + u_{j'}^\alpha v_j^{\alpha*}) \tanh\left(\frac{E_\alpha}{k_B T}\right), \quad (3.30)$$

cuyos elementos diagonales son proporcionales a la brecha superconductor local (Δ_j).

• Formalismo de Superceldas

Para nanoalambres y nanotubos cuyas secciones transversales en XY son invariantes en la dirección Z, se puede introducir el concepto de supercelda que contiene los átomos en el plano XY, en otras palabras, dicha supercelda tiene condiciones a la frontera periódicas en la dirección Z. Entonces el hamiltoniano que se encuentra en la ecuación (3.25) puede escribirse como

$$\mathbf{H}_{(l,z),(l',z')} = \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{H}}_{(1,z),(1,z')} & t_{xy} \mathbf{I}_z & \cdots & \mathbf{0} \\ t_{xy} \mathbf{I}_z & \bar{\mathbf{H}}_{(2,z),(2,z')} & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \bar{\mathbf{H}}_{(N_{xy},z),(N_{xy},z')} \end{pmatrix}, \quad (3.31)$$

donde las coordenadas del sitio j se reescriben como (l, z) con $l = 1, 2, \dots, N_{xy}$ y $z = 1, 2, \dots, N_Z$, siendo N_{xy} el número de átomos en la supercelda y N_Z es el número de planos considerados explícitamente cuyos extremos se relacionan a través de la condición a la frontera cíclica, t_{xy} es el parámetro de salto en el plano XY, las matrices $t_{xy} \mathbf{I}_z$ aparecen cuando los sitios son vecinos más cercanos,

$$\bar{\mathbf{H}}_{(l,z),(l,z')} = \begin{pmatrix} \varepsilon & t_z & \cdots & 0 \\ t_z & \varepsilon & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (3.32)$$

es el hamiltoniano de una cadena lineal en la dirección Z asociada al sitio l en la supercelda, $\varepsilon = -\mu$ es la autoenergía de los sitios en la cadena como muestra en (3.26) y t_z es el parámetro de salto entre sitios en la dirección Z.

En general, los vectores \mathbf{u}^α y \mathbf{v}^α en la ecuación (3.25) están en el espacio real, cuyos componentes son respectivamente $u_{l,z}^\alpha$ y $v_{l,z}^\alpha$. En el formalismo de superceldas, dichos componentes pueden reescribirse usando la transformación de Fourier como

$$\begin{aligned} u_l^\alpha(k_z) &= \frac{1}{\sqrt{N_Z}} \sum_z e^{ik_z z a} u_{l,z}^\alpha \Leftrightarrow (\mathbf{u}_l^\alpha)_{k_z} = \bar{\mathbf{U}}_{k_z, z} (\mathbf{u}_l^\alpha)_z \\ v_l^\alpha(k_z) &= \frac{1}{\sqrt{N_Z}} \sum_z e^{ik_z z a} v_{l,z}^\alpha \Leftrightarrow (\mathbf{v}_l^\alpha)_{k_z} = \bar{\mathbf{U}}_{k_z, z} (\mathbf{v}_l^\alpha)_z \end{aligned}, \quad (3.33)$$

donde el índice l representa el l -ésimo átomo en la supercelda y la matriz de transformación $\bar{\mathbf{U}}_{k_z, z}$ tiene los elementos (m, z) dados por [Sutton,1994]

$$\frac{1}{\sqrt{N_Z}} \exp \frac{i2\pi m z}{N_Z}, \quad (3.34)$$

donde $m = 0, 1, 2, \dots, (N_Z - 1)$ que determina el vector de onda en la primera zona de Brillouin $k_z = 2\pi m / (N_Z a)$ y $z = 1, 2, \dots, N_Z$ es el contador de los sitios para la cadena lineal en la dirección Z. En consecuencia, la matriz de la ecuación (3.25) se transforma como

$$\begin{pmatrix} \mathbf{U} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{(l,z),(l',z')} & \Delta_{(l,z),(l',z')} \\ \Delta_{(l,z),(l',z')}^* & -\mathbf{H}_{(l,z),(l',z')}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{U}^\dagger & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{l,l'}(k_z) & \Delta_{l,l'}(k_z) \\ \Delta_{l,l'}^*(k_z) & -\mathbf{H}_{l,l'}^*(k_z) \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

donde $\Delta_{l,l'}(k_z) = \Delta_l \delta_{l,l'}$ siendo Δ_l la brecha superconductor de los sitios de la l -ésima cadena en la nanoestructura, $\mathbf{H}_{l,l'}(k_z) = \mathbf{U} \mathbf{H}_{(l,z),(l',z')} \mathbf{U}^\dagger$ siendo

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} \bar{\mathbf{U}}_{k_z, z} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \bar{\mathbf{U}}_{k_z, z} & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \bar{\mathbf{U}}_{k_z, z} \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

la matriz de transformación que contiene $N_{xy} \times N_{xy}$ matrices, y $\Delta_{l,l'}(k_z) = \mathbf{U} \Delta_{(l,z),(l',z)} \mathbf{U}^\dagger = \Delta_{(l,z),(l',z)}$ es una matriz diagonal de las brechas superconductoras Δ_l dada por

$$\Delta_{(l,z),(l',z)} = \begin{pmatrix} \Delta_l \mathbf{I}_z & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \Delta_l \mathbf{I}_z & \cdots & \mathbf{0} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \Delta_{N_{xy}} \mathbf{I}_z \end{pmatrix}, \quad (3.37)$$

cuyos elementos se transforman como $\bar{\mathbf{U}}_{k_z, z} (\Delta_l \mathbf{I}_z) \bar{\mathbf{U}}_{k_z, z}^\dagger = \Delta_l \mathbf{I}_z$. Así, en el formalismo de superceldas la ecuación (3.25) para nanoalambres y nanotubos orientados en la dirección Z se puede reescribir como

$$\hat{\Omega} \begin{pmatrix} u_{l'}^\alpha(k_z) \\ v_{l'}^\alpha(k_z) \end{pmatrix} = \sum_{l'=1}^{N_{xy}} \begin{pmatrix} H_{l,l'}(k_z) & \Delta_{l,l'} \\ \Delta_{l,l'}^* & -H_{l,l'}^*(k_z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{l'}^\alpha(k_z) \\ v_{l'}^\alpha(k_z) \end{pmatrix} = E_\alpha(k_z) \begin{pmatrix} u_{l'}^\alpha(k_z) \\ v_{l'}^\alpha(k_z) \end{pmatrix} \quad (3.38)$$

donde $\hat{\Omega}$ es el operador de las ecuaciones de BdG, $H_{l,l'}$ y $\Delta_{l,l'}$ son elementos de matrices de tamaño $N_{xy} \times N_{xy}$. Por otro lado, de la ecuación (3.30) se tiene

$$\frac{1}{N_Z} \sum_{z,z',k_z} e^{ik_z(z-z')a} \Lambda_{(l,z),(l',z')} = \frac{-1}{2N_Z} \sum_{\alpha, k_z} \left(\sum_z e^{ik_z z a} u_{l,z}^\alpha \sum_{z'} e^{-ik_z z' a} v_{l',z'}^{\alpha*} + \sum_{z'} e^{-ik_z z' a} u_{l',z'}^\alpha \sum_z e^{ik_z z a} v_{l,z}^{\alpha*} \right) \tanh\left(\frac{E_\alpha}{k_B T}\right). \quad (3.39)$$

Usando la transformación (3.33), la ecuación (3.39) puede reescribirse como

$$\sum_{z,z'} \delta_{z,z'} \Lambda_{(l,z),(l',z')} = \sum_z \Lambda_{(l,z),(l',z)} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, k_z} [u_j^\alpha(k_z) v_{j'}^{\alpha*}(k_z) + u_{j'}^\alpha(-k_z) v_j^{\alpha*}(-k_z)] \tanh\left(\frac{E_\alpha}{k_B T}\right). \quad (3.40)$$

Dado que las estructuras consideradas en esta tesis tienen simetría traslacional en la dirección Z, entonces $\Lambda_{(l,z),(l',z)} = \Lambda_{l,l'}$ y $u_j^\alpha(-k_z) v_j^{\alpha*}(-k_z) = u_j^\alpha(k_z) v_j^{\alpha*}(k_z)$, por lo que (3.40) se convierte en

$$\sum_z \Lambda_{(l,z),(l',z)} = N_Z \Lambda_{l,l'} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha, k_z} [u_j^\alpha(k_z) v_{j'}^{\alpha*}(k_z) + u_{j'}^\alpha(k_z) v_j^{\alpha*}(k_z)] \tanh\left(\frac{E_\alpha}{k_B T}\right). \quad (3.41)$$

Empleando (3.28), la ecuación (3.41) se reescribe como

$$\Delta_{l,l'} = -\frac{U}{2N_Z} \delta_{l,l'} \sum_{\alpha, k_z} [u_l^\alpha(k_z) v_{l'}^{\alpha*}(k_z) + u_{l'}^\alpha(k_z) v_l^{\alpha*}(k_z)] \tanh\left(\frac{E_\alpha(k_z)}{k_B T}\right), \quad (3.42)$$

donde la suma de k_z se realiza en la primera zona de Brillouin y la suma de α sobre el número de átomos en la celda.

3.3 Brecha superconductor en nanotubos

En esta sección estudiaremos la superconductividad en nanotubos de red cuadrada y hexagonal a través de una transformación unitaria, la cual reduce las ecuaciones de BdG (3.38) a un conjunto de ecuaciones BCS independientes. A continuación, discutiremos en detalle este procedimiento.

Existe una transformación unitaria (\mathbf{U}) que diagonaliza el hamiltoniano (3.11), es decir,

$$\tilde{\mathbf{H}}(k_z) = \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}(k_z) \mathbf{U} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1(k_z) & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2(k_z) & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \varepsilon_{N-1}(k_z) & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \varepsilon_N(k_z) \end{pmatrix}, \quad (3.43)$$

donde $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{I}$ y

$$\mathbf{U} = \begin{pmatrix} c_{1,1} & \cdots & c_{N,1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{1,N} & \cdots & c_{N,N} \end{pmatrix}, \quad (3.44)$$

cuyos coeficientes $c_{i,j}$ cumplen que $\sum_{j=1}^N |c_{\alpha,j}|^2 = 1$ y satisfacen la ecuación

$$\mathbf{H}(k_z) \begin{pmatrix} c_{\alpha,1} \\ \vdots \\ c_{\alpha,N} \end{pmatrix} = \varepsilon_\alpha(k_z) \begin{pmatrix} c_{\alpha,1} \\ \vdots \\ c_{\alpha,N} \end{pmatrix}. \quad (3.45)$$

Definimos la matriz de transformación

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \mathbf{U} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U} \end{pmatrix}, \quad (3.46)$$

la cual transforma $\mathbf{\Omega}$ a

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{\Omega}}(k_z) &= \mathbf{W}^\dagger \mathbf{\Omega}(k_z) \mathbf{W} = \begin{pmatrix} \mathbf{U}^\dagger & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{H}(k_z) & \mathbf{\Delta} \\ \mathbf{\Delta} & -\mathbf{H}(k_z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{U} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{U} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}(k_z) \mathbf{U} & \mathbf{U}^\dagger \mathbf{\Delta} \mathbf{U} \\ \mathbf{U}^\dagger \mathbf{\Delta} \mathbf{U} & -\mathbf{U}^\dagger \mathbf{H}(k_z) \mathbf{U} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{H}}(k_z) & \mathbf{\Delta} \\ \mathbf{\Delta} & \tilde{\mathbf{H}}(k_z) \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

dado que en un nanotubo de una sola capa con N átomos iguales en su sección transversal, sus brechas superconductoras locales (Δ_i) son las mismas por simetría, $\Delta_i = \Delta$, entonces

$$\mathbf{\Delta} = \begin{pmatrix} \Delta_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \Delta_i & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \Delta_N \end{pmatrix} = \Delta \mathbf{I} \quad (3.48)$$

siendo \mathbf{I} la matriz identidad.

De esta forma, los índices de la matriz $\hat{\Omega}(k_z)$ pueden reorganizarse en forma de bloques quedándose como

$$\hat{\Omega}(k_z) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1(k_z) & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \varepsilon_2(k_z) & \ddots & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \ddots & \varepsilon_{N-1}(k_z) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \cdots & \mathbf{0} & \varepsilon_N(k_z) \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

donde

$$\varepsilon_\alpha(k_z) = \begin{pmatrix} \varepsilon_\alpha(k_z) & \Delta \\ \Delta & -\varepsilon_\alpha(k_z) \end{pmatrix}. \quad (3.50)$$

Al mismo tiempo, los vectores (\mathbf{u}, \mathbf{v}) de las ecuaciones de BdG se transforman como

$$\begin{pmatrix} \tilde{u}_1(k_z) \\ \vdots \\ \tilde{u}_N(k_z) \\ \tilde{v}_1(k_z) \\ \vdots \\ \tilde{v}_N(k_z) \end{pmatrix} = \mathbf{W}^\dagger \begin{pmatrix} u_1(k_z) \\ \vdots \\ u_N(k_z) \\ v_1(k_z) \\ \vdots \\ v_N(k_z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{1,1} & \cdots & c_{1,N} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{N,1} & \cdots & c_{N,N} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & c_{1,1} & \cdots & c_{1,N} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & c_{N,1} & \cdots & c_{N,N} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1(k_z) \\ \vdots \\ u_N(k_z) \\ v_1(k_z) \\ \vdots \\ v_N(k_z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{j=1}^N c_{1,j} u_j(k_z) \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^N c_{N,j} u_j(k_z) \\ \sum_{j=1}^N c_{1,j} v_j(k_z) \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^N c_{N,j} v_j(k_z) \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

Entonces las ecuaciones de BdG (3.38) pueden reescribirse como

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1(k_z) & \Delta & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \Delta & -\varepsilon_1(k_z) & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \varepsilon_i(k_z) & \Delta & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \Delta & -\varepsilon_i(k_z) & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \varepsilon_N(k_z) & \Delta \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & \Delta & -\varepsilon_N(k_z) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{u}_1(k_z) \\ \tilde{v}_1(k_z) \\ \vdots \\ \tilde{u}_i(k_z) \\ \tilde{v}_i(k_z) \\ \vdots \\ \tilde{u}_N(k_z) \\ \tilde{v}_N(k_z) \end{pmatrix} = E_\alpha(k_z) \begin{pmatrix} \tilde{u}_1(k_z) \\ \tilde{v}_1(k_z) \\ \vdots \\ \tilde{u}_i(k_z) \\ \tilde{v}_i(k_z) \\ \vdots \\ \tilde{u}_N(k_z) \\ \tilde{v}_N(k_z) \end{pmatrix} \quad (3.52)$$

Dado que el sistema se encuentra desacoplado la energía $E_\alpha(k_z)$ de cada bloque es

$$E_\alpha(k_z) = \pm \sqrt{\Delta^2 + \varepsilon_\alpha^2(k_z)} \quad (3.53)$$

y las componentes de los vectores $(\tilde{\mathbf{u}}, \tilde{\mathbf{v}})$ son

$$\tilde{u}_\alpha(k_z) = \frac{E_\alpha(k_z) + \varepsilon_\alpha(k_z)}{\sqrt{\Delta^2 + [E_\alpha(k_z) + \varepsilon_\alpha(k_z)]^2}} \quad \text{y} \quad \tilde{v}_\alpha(k_z) = \frac{\Delta}{\sqrt{\Delta^2 + [E_\alpha(k_z) + \varepsilon_\alpha(k_z)]^2}}. \quad (3.54)$$

Sustituyendo los resultados de (3.53) y (3.54) en (3.42) obtenemos

$$\begin{aligned}
\Delta &= \frac{|U|}{N_Z N} \sum_{k_z} \sum_{\alpha=1}^N u^\alpha(k_z) v^\alpha(k_z) \tanh\left(\frac{E_\alpha(k_z)}{2k_B T}\right) = \frac{|U|}{N_Z N} \sum_{k_z} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta[E_\alpha(k_z) + \varepsilon_\alpha(k_z)]}{\Delta^2 + [E_\alpha(k_z) + \varepsilon_\alpha(k_z)]^2} \tanh\left(\frac{E_\alpha(k_z)}{2k_B T}\right) \\
&= \frac{|U|}{N_Z N} \sum_{k_z} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta[E_\alpha(k_z) + \sqrt{E_\alpha(k_z)^2 - \Delta^2}]}{\Delta^2 + [E_\alpha(k_z) + \sqrt{E_\alpha(k_z)^2 - \Delta^2}]^2} \tanh\left(\frac{E_\alpha(k_z)}{2k_B T}\right) \\
&= \frac{|U|}{N_Z N} \sum_{k_z} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta[E_\alpha(k_z) + \sqrt{E_\alpha(k_z)^2 - \Delta^2}]}{2E_\alpha(k_z)^2 + 2E_\alpha(k_z)\sqrt{E_\alpha(k_z)^2 - \Delta^2}} \tanh\left(\frac{E_\alpha(k_z)}{2k_B T}\right) \\
&= \frac{|U|}{N_Z N} \sum_{k_z} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\Delta}{2E_\alpha(k_z)} \tanh\left(\frac{E_\alpha(k_z)}{2k_B T}\right).
\end{aligned} \tag{3.55}$$

Al tomar el límite continuo de la suma en k_z , obtenemos una ecuación tipo BCS dada por

$$1 = \frac{|U|a}{2\pi N} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{2E_\alpha(k_z)} \tanh\left(\frac{E_\alpha(k_z)}{2k_B T}\right) dk_z \tag{3.56}$$

A través de la ecuación (3.56) calcularemos la brecha superconductora de nanotubos basados en red cuadrada.

• Nanotubo basado en red cuadrada

En la Figura 3.1(a) se muestra el esquema de un nanotubo basado en red cuadrada de longitud infinita con 18 átomos en su sección transversal mostrada en el panel superior izquierdo, mientras que el panel inferior se ilustra una vista lateral de una sección del tubo infinito. El panel superior derecho es una vista tridimensional de una sección del mencionado nanotubo.

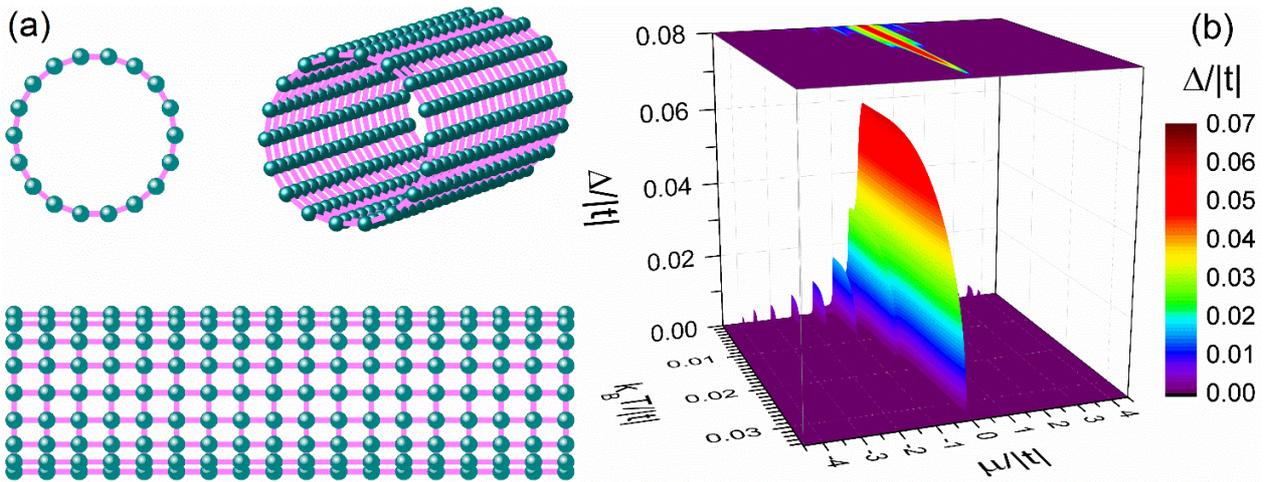


Figura 3.1 (a) Representación esquemática de los átomos en un tubo de longitud infinita basado en red cuadrada con sección transversal de 18 átomos (panel izquierdo superior) y (b) Brecha superconductora (Δ) versus el potencial químico (μ) y la temperatura (T) para $U = -|t|$ en el tubo mostrado en (a).

La Figura 3.1(b) presenta la variación de la brecha superconductor local (Δ) de cualquier átomo en el nanotubo en función del potencial químico (μ) y la temperatura (T) para $U = -|t|$. Nótese la existencia de una brecha superconductor $\Delta = 0.05914 |t|$ a $\mu = T = 0$, la cual conduce a una temperatura crítica $k_B T_C = 0.03292 |t|$. Esta gran brecha superconductor se origina de la singularidad de van Hove [Ashcroft,1976] en $\mu = 0$ de redes cuadradas con integral de salto a primeros vecinos como se muestra en la Figura 3.2(a), donde la densidad de estados local (LDOS) del l -ésimo átomo se define como

$$LDOS_l(E) = -\frac{a}{2\pi^2} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \text{Im} \int_{\pi/a}^{\pi/a} \frac{\langle l|k\rangle \langle k|l\rangle}{(E+i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}(k)} dk \quad (3.57)$$

donde \mathbf{I} es la matriz identidad, η es la parte imaginaria de la energía que evita la divergencia en la ecuación (3.57) y $\mathbf{H}(k)$ es el hamiltoniano de amarre fuerte de la ecuación (3.11).

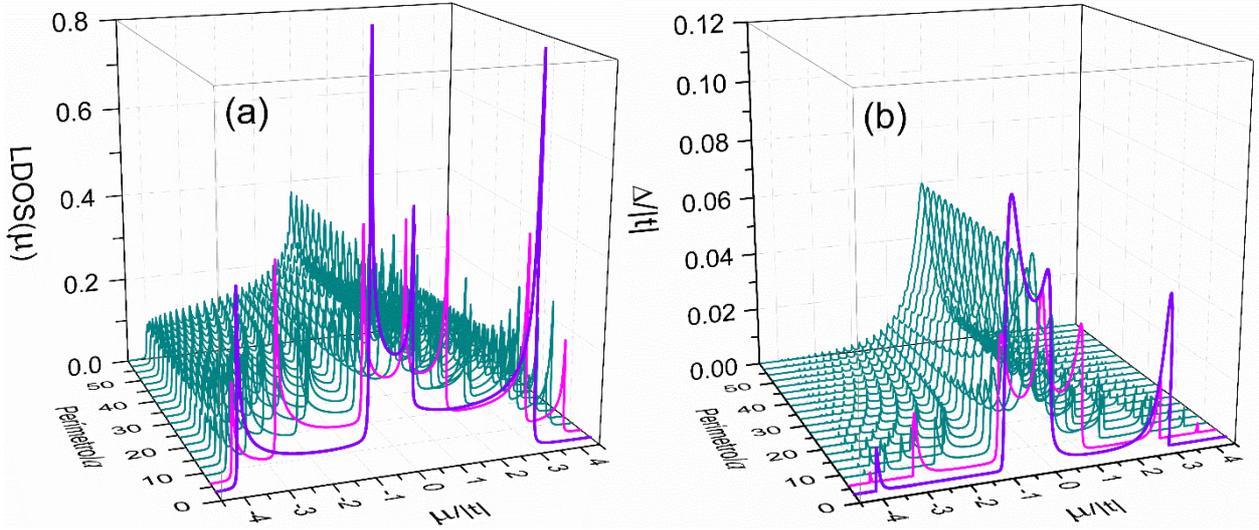


Figura 3.2 (a) Densidad de estados local (LDOS) y (b) Brecha superconductor local (Δ) ambas versus el potencial químico (μ) y el perímetro de nanotubos como aquel mostrado en la Figura 3.1(a) con $U = -|t|$, $\eta = 10^{-2}|t|$ en (a) y temperatura $T = 0$ en (b).

En la Figura 3.2 (a) y (b) se muestran respectivamente la densidad de estados local (LDOS) y la brecha superconductor (Δ) como funciones del potencial químico (μ) y el perímetro de nanotubos basados en red cuadrada como el que se muestra en la Figura 3.1(a), donde a es el parámetro de red cuadrada. Los resultados de la Figura 3.2 fueron obtenidos con $U = -|t|$ y $T = 0$. Se puede notar que la posición de los picos de Δ concuerda con la de los picos de la LDOS, por ejemplo, para los casos de nanotubos con sección transversal de 3 (línea violeta) y 6 (línea magenta) átomos. Obsérvese también que cuando el perímetro del nanotubo tiende a infinito se obtiene la LDOS de una red cuadrada. La teoría de momentos nos da información parcial de la densidad de estados y en la Tabla 3.1 se presentan para el tubo en la Figura 3.1(a) los resultados numéricos y analíticos de los momentos de la LDOS obtenidos por

$$\mu_l^{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} LDOS_l(E) E^n dE \quad (3.58)$$

Tabla 3.1 Momentos numéricos vs analíticos de la LDOS en el tubo de la Figura 3.1(a)

Momentos	3 átomos	6 átomos	9 átomos	12 átomos	15 átomos
$\mu^{(0)}$					
Numérico	0.999837960	0.999837960	0.999838268	0.999838266	0.999837157
Analítico	1	1	1	1	1
$\mu^{(1)}$					
Numérico	0.000046958 t	2.3536×10 ⁻¹⁷ t	0.000000726 t	7.2208×10 ⁻¹⁷ t	0.000002978 t
Analítico	0	0	0	0	0
$\mu^{(2)}$					
Numérico	4.00111943 t ²	4.001119430 t ²	4.001128529 t ²	4.001128506 t ²	4.001120536 t ²
Analítico	4 t ²	4 t ²	4 t ²	4 t ²	4 t ²
$\mu^{(3)}$					
Numérico	1.99778960 t ³	7.2830×10 ⁻¹⁷ t ³	0.000002046 t ³	4.7562×10 ⁻¹⁶ t ³	0.000021432 t ³
Analítico	2 t ³	0	0	0	0
$\mu^{(4)}$					
Numérico	36.0332625 t ⁴	36.0332625 t ⁴	36.0335470 t ⁴	36.0335464 t ⁴	36.0334894 t ⁴
Analítico	36 t ⁴	36 t ⁴	36 t ⁴	36 t ⁴	36 t ⁴

En general, el n -ésimo momento de un espectro -en nuestro caso la LDOS del sitio l - está dado por

$$\mu_l^{(n)} = \int_{-\infty}^{\infty} (E - H_{ll})^n LDOS_l(E) dE, \quad (3.59)$$

donde H_{ll} es la autoenergía de sitio l . Dado que los sistemas analizados en esta tesis contienen un solo tipo de átomo, hemos considerado $H_{ll} = 0$, ya que la física es independiente de la posición de energía igual a cero. Por otro lado, la LDOS del sitio l se puede escribir como [Sutton,1993]

$$LDOS_l(E) = \sum_{E_k} \delta(E - E_k) \langle l | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | l \rangle, \quad (3.60)$$

donde $\hat{H} | \Psi_k \rangle = E_k | \Psi_k \rangle$ y $| l \rangle$ es la función de Wannier en el sitio l . Sustituyendo (3.60) en (3.59) obtenemos

$$\begin{aligned} \mu_l^{(n)} &= \sum_{E_k} \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E_k) (E - H_{ll})^n \langle l | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | l \rangle dE \\ &= \sum_{E_k} \langle l | \Psi_k \rangle (E_k - H_{ll})^n \langle \Psi_k | l \rangle = \langle l | (\hat{H} - H_{ll})^n | l \rangle, \end{aligned} \quad (3.61)$$

donde hemos utilizado la identidad $\hat{H} = \sum_{E_k} | \Psi_k \rangle E_k \langle \Psi_k |$. La ecuación (3.61) se conoce como el teorema de momentos desarrollado en 1968 por Cyrot-Lackmann [Cyrot-Lackmann,1968], el cual permite calcular los momentos de la LDOS a partir de la topología alrededor del sitio l sin conocer el espectro. Por ejemplo, $\mu_l^{(0)} = \langle l | (\hat{H} - H_{ll})^0 | l \rangle = 1$ y $\mu_l^{(1)} = \langle l | (\hat{H} - H_{ll})^1 | l \rangle = \langle l | \hat{H} | l \rangle - H_{ll} = 0$. El segundo momento puede calcularse contando todas las trayectorias posibles de dos pasos que regresen al sitio l dentro del modelo de amarre fuerte con integrales de salto a vecinos más cercanos, ya que

$$\mu_l^{(2)} = \langle l | (\hat{H} - H_{ll})^2 | l \rangle = \sum_j \langle l | (\hat{H} - H_{ll}) | j \rangle \langle j | (\hat{H} - H_{ll}) | l \rangle. \quad (3.62)$$

En otras palabras, el valor numérico del segundo momento coincide con el número de vecinos más cercanos al sitio l . Para el momento de n -ésimo orden debemos contar todas las trayectorias de n pasos que regresen al sitio l [Sutton,1993].

Para el caso del tubo de la Figura 3.1(a) con 3 átomos en la sección transversal, $\mu_l^{(3)} = 2 |t|^3$ ya que existen dos trayectorias cerradas en la sección transversal, en contraste de $\mu_l^{(3)} = 0$ en tubos de mayor diámetro debido a la ausencia de trayectorias cerradas de 3 pasos. Para el cuarto momento existen tres tipos de trayectorias como se muestran en la Figura 3.3 (a) que se visita 3 átomos sin pasar por el átomo

inicial, (b) donde se visita 3 átomos pasando por el átomo inicial en el segundo paso y (c) las que visitan 4 átomos distintos. Para el caso del tubo con sección transversal de 3 átomos, se tienen 4×3 del tipo (a), 4×4 del tipo (b) y 4×2 del tipo (c), dando un total de 36 trayectorias distintas, es decir, la solución analítica del cuarto momento es $\mu_t^{(4)} = 36|t|^4$. Los resultados numéricos de la Tabla 3.1 se obtuvieron tomando la parte imaginaria de la LDOS $\eta = 10^{-3}|t|$.

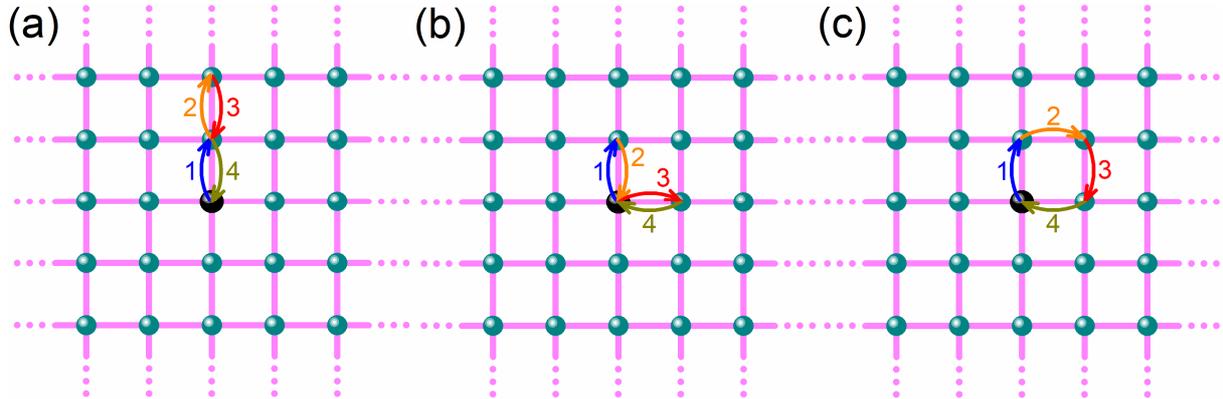


Figura 3.3 Trayectorias del cuarto momento del tipo 3 sitios (a) sin y (b) con revisita del sitio inicial, así como del tipo (c) 4 sitios.

En la Figura 3.4 se muestra la variación de la temperatura crítica superconductor (T_c) como función del diámetro del nanotubo para el potencial químico $\mu = -4|t|$ y $\mu = 0$. Obsérvese que la T_c crece con el diámetro para $\mu = 0$ y decrece para $\mu = -4|t|$. En el límite $D \rightarrow \infty$ se espera que T_c tenga un valor casi cero, ya que la DOS en $\mu = -4|t|$ es finita en contraste con la singularidad de van Hove.

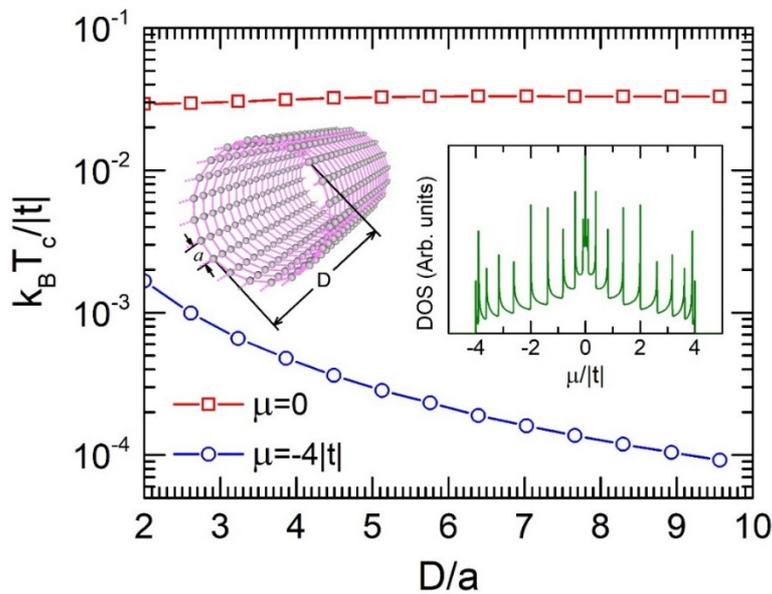


Figura 3.4 Temperatura crítica superconductor (T_c) vs el diámetro (D) de nanotubos basados en red cuadrada para el potencial químico $\mu = 0$ (cuadrados rojos) y $\mu = -4|t|$ (círculos azules). El recuadro izquierdo ilustra los nanotubos estudiados mientras que el recuadro derecho muestra la densidad de estados (DOS) de un tubo de 20 átomos en su sección transversal con $\eta = 10^{-3}|t|$.

Para los estados superconductores existen una correlación entre la brecha superconductora (Δ) a temperatura $T = 0$ y la temperatura crítica (T_c) donde sucede la transición de fase superconductor-normal sin campo magnético externo. Dentro de la teoría BCS, para interacción electrón-electrón débil el cociente de dichas cantidades es $\Delta/(k_B T_c) \approx 1.764$ [Tinkham,1996]. En la Figura 3.5 se ilustra la variación de (a'-d') Δ , (a''-d'') T_c y (a-d) $\Delta/(k_B T_c)$ en función del parámetro de interacción electrón-electrón (U) para nanotubos de red cuadrada con potencial químico $\mu = 0$, longitud infinita y sección transversal de (a-a'') 3, (b-b'') 4, (c-c'') 5 y (d-d'') 6 átomos.

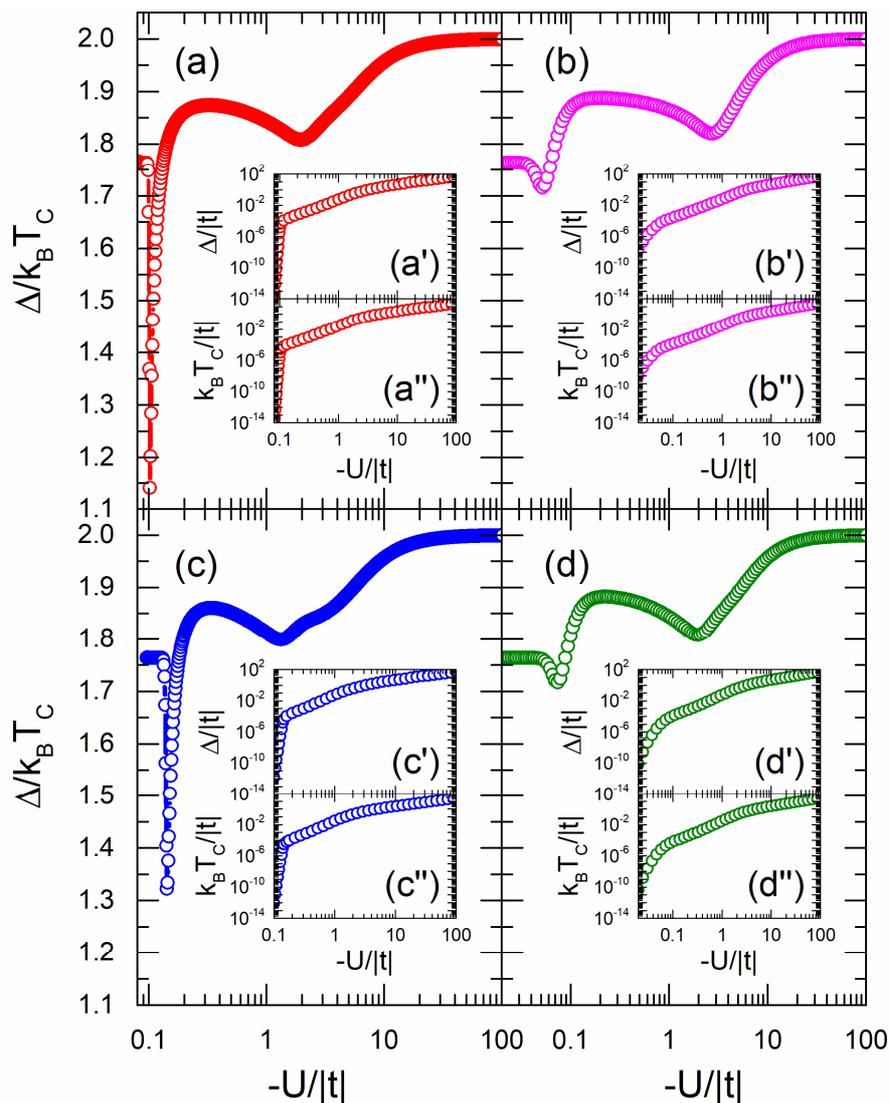


Figura 3.5 (a-d) Cociente de (a'-d') la brecha superconductora (Δ) y (a''-d'') la temperatura crítica (T_c) como funciones del parámetro de interacción electrón-electrón (U) para nanotubos basados en red cuadrada con secciones transversales de (a-a'') 3, (b-b'') 4, (c-c'') 5 y (d-d'') 6 átomos, una longitud infinita y potencial químico $\mu = 0$.

Obsérvese que el valor del cociente $\Delta/(k_B T_c) \approx 1.76$ cuando $|U| \ll |t|$ en los cuatro casos analizados de acuerdo con la teoría BCS para el acoplamiento débil [Tinkham,1996]. Por otro lado, cuando $|U| \gg |t|$

en el régimen de acoplamiento fuerte, notamos un comportamiento asintótico de $\Delta/(k_B T_C) \approx 2$. A continuación, presentaremos un análisis perturbativo para el caso de la energía potencial mucho mayor que la energía cinética, es decir, $|U| \gg |t|$. Partiremos de la ecuación (3.56) para nanotubos basados en red cuadrada con $\mu = 0$, $T = 0$ y $\Delta \gg |t|$ la cual puede escribirse como

$$1 = \frac{|U|a}{4\pi N} \sum_{\alpha=1}^N \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk_z}{\sqrt{\xi_\alpha(k_z)^2 + \Delta^2}} = \frac{|U|a}{4\pi N} \sum_{\alpha=1}^N \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk_z}{\Delta \sqrt{(\xi_\alpha(k_z)/\Delta)^2 + 1}} \quad (3.63)$$

$$\approx \frac{|U|a}{4\pi N \Delta} \sum_{\alpha=1}^N \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \left[1 - \frac{1}{2} \frac{\xi_\alpha(k_z)^2}{\Delta^2} + \frac{3}{8} \frac{\xi_\alpha(k_z)^4}{\Delta^4} \right] dk_z.$$

Considerando la relación de dispersión $\xi_\alpha(k_z) = 2t[\cos(k_z a) + \cos(2\pi\alpha/N)]$, donde $\alpha = 1, \dots, N$ representa a las cadenas independientes después de la transformación unitaria (3.44), se tiene

$$\Delta \approx \frac{|U|a}{4\pi N} \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{2\pi}{a} - \frac{2t^2}{\Delta^2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \left[\cos^2(k_z a) + 2 \cos(k_z a) \cos\left(\frac{2\pi\alpha}{N}\right) + \cos^2\left(\frac{2\pi\alpha}{N}\right) \right] dk_z \right\}$$

$$+ \frac{|U|a}{4\pi N} \frac{6t^4}{\Delta^4} \sum_{\alpha=1}^N \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \left[\cos^4(k_z a) + 4 \cos^3(k_z a) \cos\left(\frac{2\pi\alpha}{N}\right) + 6 \cos^2(k_z a) \cos^2\left(\frac{2\pi\alpha}{N}\right) \right. \\ \left. + 4 \cos(k_z a) \cos^3\left(\frac{2\pi\alpha}{N}\right) + \cos^4\left(\frac{2\pi\alpha}{N}\right) \right] dk_z$$

$$\approx \frac{|U|a}{4\pi N} \left\{ \frac{2\pi N}{a} - \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{2t^2}{\Delta^2} \left[\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{a} \cos^2\left(\frac{2\pi\alpha}{N}\right) \right] - \frac{6t^4}{\Delta^4} \left[\frac{3\pi}{4a} + 6 \frac{\pi}{a} \cos^2\left(\frac{2\pi\alpha}{N}\right) + \frac{2\pi}{a} \cos^4\left(\frac{2\pi\alpha}{N}\right) \right] \right\} \right\} \quad (3.64)$$

$$\approx \frac{|U|a}{4\pi N} \left[\frac{2\pi N}{a} - \frac{2t^2}{\Delta^2} \left(\frac{\pi N}{a} + \frac{\pi N}{a} \right) + \frac{6t^4}{\Delta^4} \left(\frac{3\pi N}{4a} + 6 \frac{\pi N}{2a} + \frac{6\pi N}{8a} \right) \right]$$

$$\approx \frac{|U|}{2} \left[1 - \frac{2t^2}{\Delta^2} + \frac{27t^4}{2\Delta^4} \right]$$

donde se utilizó la identidad $\sum_{\alpha=1}^N \cos^2\left(\frac{2\pi\alpha}{N}\right) = \frac{N}{2}$ y $\sum_{\alpha=1}^N \cos^4\left(\frac{2\pi\alpha}{N}\right) = \frac{3N}{8}$ para $N \geq 3$. Por otro lado, la ecuación (3.56) para la temperatura crítica (T_C) tomando $\Delta = 0$ tiene la forma

$$1 = \frac{|U|a}{4\pi N} \sum_{\alpha=1}^N \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk_z}{|\xi_\alpha(k_z)|} \tanh\left(\frac{|\xi_\alpha(k_z)|}{2k_B T_C}\right)$$

$$\approx \frac{|U|a}{4\pi} \sum_{\alpha=1}^N \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk_z}{|\xi_\alpha(k_z)|} \left[\frac{|\xi_\alpha(k_z)|}{2k_B T_C} - \frac{1}{3} \left(\frac{|\xi_\alpha(k_z)|}{2k_B T_C} \right)^3 + \frac{2}{15} \left(\frac{|\xi_\alpha(k_z)|}{2k_B T_C} \right)^5 \right]. \quad (3.65)$$

Realizando las integrales, la ecuación (3.65) puede reescribirse como

$$\begin{aligned}
k_B T_C &\approx \frac{|U|a}{8\pi N} \sum_{\alpha=1}^N \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_z \left[1 - \frac{|\xi_\alpha(k_z)|^2}{12(k_B T_C)^2} + \frac{|\xi_\alpha(k_z)|^4}{120(k_B T_C)^4} \right] \\
&\approx \frac{|U|a}{8\pi N} \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{2\pi}{a} - \frac{t^2}{3k_B^2 T_C^2} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \left[\cos^2(k_z a) + 2 \cos(k_z a) \cos \frac{2\pi\alpha}{N} + \cos^2 \frac{2\pi\alpha}{N} \right] dk_z \right. \\
&\quad \left. + \frac{2t^4}{15k_B^4 T_C^4} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \left[\cos^4(k_z a) + 4 \cos^3(k_z a) \cos \frac{2\pi\alpha}{N} + \cos^4 \frac{2\pi\alpha}{N} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + 6 \cos^2(k_z a) \cos^2 \frac{2\pi\alpha}{N} + 4 \cos(k_z a) \cos^3 \frac{2\pi\alpha}{N} \right] dk_z \right\} \\
&\approx \frac{|U|a}{8\pi N} \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{2\pi}{a} - \frac{t^2}{3k_B^2 T_C^2} \left[\frac{\pi}{a} + \frac{2\pi}{a} \cos^2 \frac{2\pi\alpha}{N} \right] + \frac{2t^4}{15k_B^4 T_C^4} \left[\frac{3\pi}{4a} + 6 \frac{\pi}{a} \cos^2 \frac{2\pi\alpha}{N} + \frac{2\pi}{a} \cos^4 \frac{2\pi\alpha}{N} \right] \right\} \\
&\approx \frac{|U|a}{8\pi N} \left[\frac{2\pi N}{a} - \frac{t^2}{3k_B^2 T_C^2} \left(\frac{2\pi N}{a} \right) + \frac{2t^4}{15k_B^4 T_C^4} \left(\frac{3\pi N}{4a} + 6 \frac{\pi N}{2a} + \frac{6\pi N}{8a} \right) \right] \\
&\approx \frac{|U|}{4} \left[1 - \frac{t^2}{3k_B^2 T_C^2} + \frac{3t^4}{10k_B^4 T_C^4} \right]. \tag{3.66}
\end{aligned}$$

Ahora, dividiendo la ecuación (3.64) por (3.66) se tiene

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta}{k_B T_C} &\approx 2 \frac{1 - 2t^2/\Delta^2 + 27t^4/(2\Delta^4)}{1 - t^2/(3k_B^2 T_C^2) + 3t^4/(10k_B^4 T_C^4)} \\
&\approx 2 \left(1 - \frac{2t^2}{\Delta^2} + \frac{27t^4}{2\Delta^4} \right) \left(1 + \frac{t^2}{3(k_B T_C)^2} - \frac{3t^4}{10(k_B T_C)^4} + \left[-\frac{t^2}{3(k_B T_C)^2} + \frac{3t^4}{10(k_B T_C)^4} \right]^2 \right) \\
&\approx 2 \left(1 - \frac{2t^2}{\Delta^2} + \frac{27t^4}{2\Delta^4} \right) \left(1 + \frac{t^2}{3(k_B T_C)^2} - \frac{17t^4}{90(k_B T_C)^4} \right) \\
&\approx 2 \left[1 - \frac{2t^2}{\Delta^2} + \frac{t^2}{3(k_B T_C)^2} + \frac{27t^4}{2\Delta^4} - \frac{2t^4}{3\Delta^2(k_B T_C)^2} - \frac{17t^4}{90(k_B T_C)^4} \right]. \tag{3.67}
\end{aligned}$$

Por lo tanto, $\Delta/(k_B T_C) \rightarrow 2$ en el límite de $|U/t| \rightarrow \infty$, ya que $\Delta/|t| \rightarrow \infty$ y por (3.64) y (3.66). Además, dado que $2/\Delta^2 > 1/(3k_B^2 T_C^2)$, se tiene $\Delta/(k_B T_C) < 2$, es decir, el cociente se aproxima a 2 por la parte inferior como se observa en las Figuras 3.5 (a-d).

- **Nanotubos basados en red hexagonal**

A continuación analizaremos nanotubos basados en red hexagonal como se ilustra en la Figura 3.6(a) para un nanotubo de tipo zigzag con longitud infinita, el cual se obtiene a partir de una hoja de red hexagonal con 11 celdas unitarias de 4 átomos (ver Figura A.5) en la dirección armchair y un número infinito de celdas en la dirección zigzag.

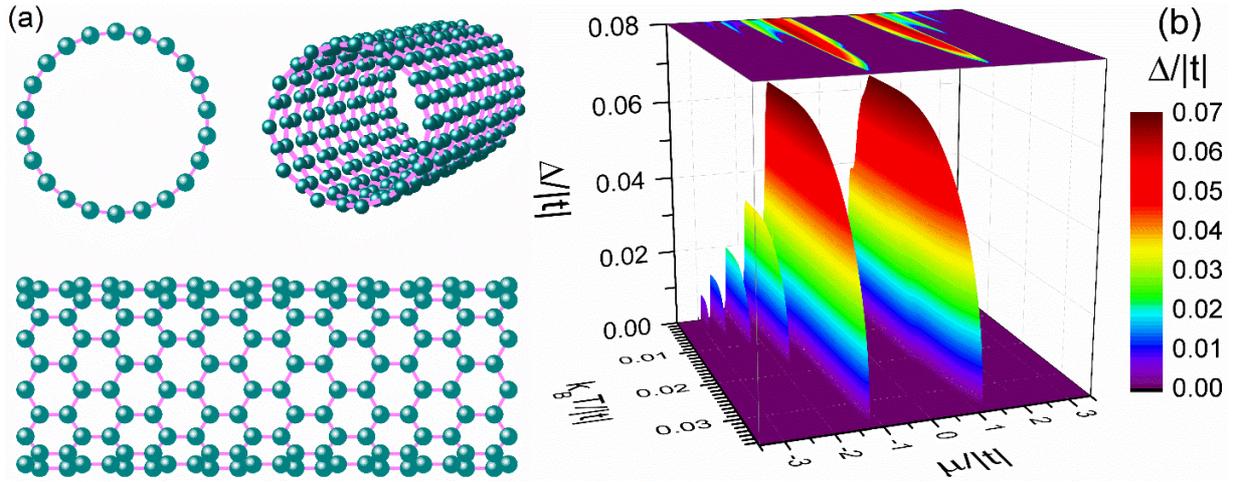


Figura 3.6 (a) Dibujo esquemático de un nanotubo de tipo zigzag basado en red hexagonal y (b) Brecha superconductor (Δ) vs el potencial químico (μ) y la temperatura (T) para $U=-|t|$ en el tubo mostrado en (a).

En la Figura 3.6(b) se presenta la brecha superconductor (Δ) como función del potencial químico (μ) y la temperatura (T) para el tubo de la Figura 3.6(a) con $U=-|t|$. Nótese los dos máximos de $\Delta=0.06366|t|$ en $\mu=\pm 1.22|t|$ y $T=0$, los cuales conducen a una temperatura crítica $k_B T_C=0.03524|t|$. Estos máximos se originan de las singularidades de van Hove del nanotubo tipo zigzag con $N=22$, las cuales se aprecian en la Figura 3.7(a).

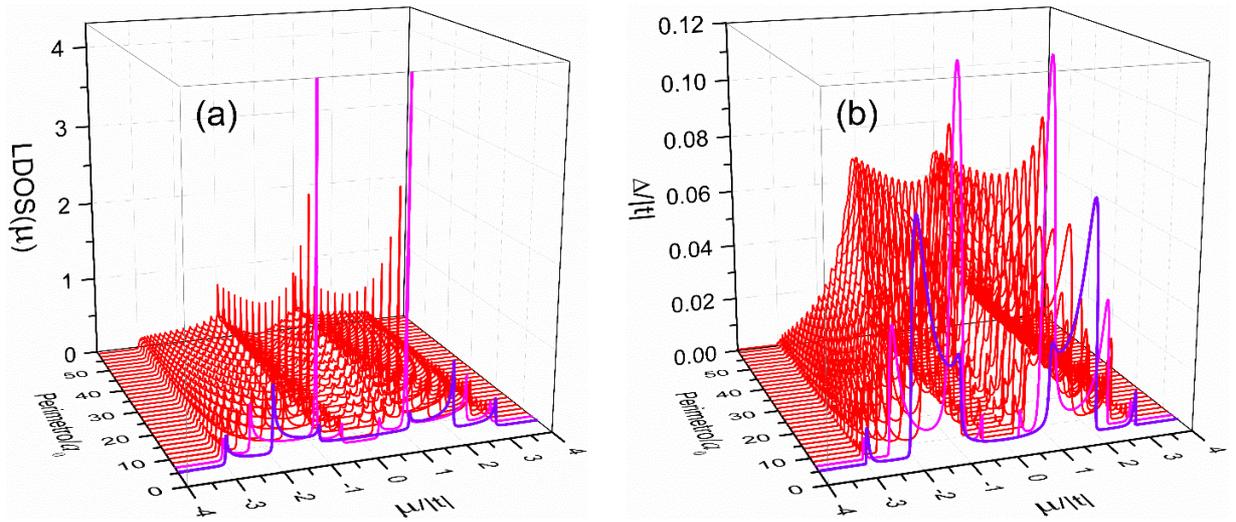


Figura 3.7 (a) Densidad de estados local (LDOS) obtenida con $\eta=10^{-2}|t|$ y (b) Brecha superconductor (Δ) con $U=-|t|$ y $T=0$, ambas versus el potencial químico (μ) y el perímetro en unidad de $a_0=\sqrt{3}a/2$ de nanotubos tipo zigzag mostrados en la Figura 3.6(a), siendo a el parámetro de red hexagonal.

En las Figuras 3.7 (a) y (b) se muestran respectivamente la densidad de estados local (LDOS) y la brecha superconductor (Δ) como funciones del potencial químico (μ) y el perímetro de nanotubos tipo zigzag ilustrados en la Figura 3.6(a), donde $a_0=\sqrt{3}a/2$ y a es el parámetro de red hexagonal. La parte imaginaria de energía en la Figura 3.7(a) es $\eta=10^{-2}|t|$, mientras que la Figura 3.7(b) se obtuvo con un

potencial atractivo electrón-electrón $U = -|t|$ a una temperatura $T = 0$. Obsérvese que la posición de los máximos de Δ en la Figura 3.7(b) coincide con la de los máximos de LDOS. Por ejemplo, para el nanotubo tipo zigzag de 3 (línea violeta) celda unitaria de 4 átomos (ver Figura A.5) tenemos 6 máximos tanto en LDOS como en Δ , mientras que para el caso de 4 (línea magenta) celdas unitarias se tienen 8 máximos. Además, cuando el perímetro del nanotubo tiende a infinito la LDOS tiende a la de una red hexagonal infinita (Apéndice A).

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados numéricos y analíticos de los momentos de la LDOS en el tubo de la Figura 3.6(a) con perímetro de 3, 6, 9, 12 y 15 celdas unitarias de 4 átomos como se muestra en la Figura A.5.

Tabla 3.2 Momentos numéricos vs analíticos de la LDOS en el tubo de la Figura 3.5(a)

Momentos	3 celdas	6 celdas	9 celdas	12 celdas	15 celdas
$\mu^{(0)}$ Numérico	0.999794645	0.999795147	0.999795149	0.999794495	0.999795150
Analítico	1	1	1	1	1
$\mu^{(1)}$ Numérico	$2.8938 \times 10^{-17} t $	$1.3263 \times 10^{-16} t $	$2.4245 \times 10^{-17} t $	$3.3072 \times 10^{-17} t $	$6.2759 \times 10^{-17} t $
Analítico	0	0	0	0	0
$\mu^{(2)}$ Numérico	$3.00071558 t ^2$	$3.00072550 t ^2$	$3.00072553 t ^2$	$3.00072404 t ^2$	$3.00072553 t ^2$
Analítico	$3 t ^2$				
$\mu^{(3)}$ Numérico	$1.6976 \times 10^{-16} t ^3$	$1.3868 \times 10^{-16} t ^3$	$7.5032 \times 10^{-17} t ^3$	$5.3346 \times 10^{-17} t ^3$	$5.2493 \times 10^{-17} t ^3$
Analítico	0	0	0	0	0
$\mu^{(4)}$ Numérico	$15.0209413 t ^4$	$15.0211542 t ^4$	$15.0211545 t ^4$	$15.0211511 t ^4$	$15.0211545 t ^4$
Analítico	$15 t ^4$				

Para los tubos de la Figura 3.6(a) $\mu_i^{(3)} = 0$ debido a la ausencia de trayectorias cerradas de 3 pasos. Para el cuarto momento existen solo dos tipos de trayectorias que son (a) que se visita 3 átomos sin pasar por el átomo inicial y (b) donde se visita 3 átomos pasando por el átomo inicial en el segundo paso siguiendo la notación de la Figura 3.3. Entonces nuestro tubo tiene 2×3 trayectorias del tipo (a) y 3×3 del tipo (b), dando un total de 15 trayectorias distintas, es decir, la solución analítica del cuarto momento es $\mu_i^{(4)} = 15 |t|^4$. Los resultados numéricos de la Tabla 3.2 se obtuvieron usando una parte imaginaria de energía $\eta = 10^{-3} |t|$, con el fin de alcanzar resultados más precisos de la LDOS.

En la Figura 3.8(a) se muestra el esquema de un nanotubo de tipo armchair construido a partir de una hoja de red hexagonal con 6 celdas unitarias de 4 átomos (ver Figura A.5) en la dirección zigzag y un número infinito de celdas en la dirección armchair. El panel superior derecho es una vista tridimensional de una sección del mencionado nanotubo. La Figura 3.8(b) presenta la brecha superconductora (Δ) en función del potencial químico (μ) y la temperatura (T) para $U = -|t|$ en el nanotubo mostrado en la Figura 3.8(a). Obsérvese los dos máximos de la brecha superconductora $\Delta = 0.06644 |t|$ en $\mu = \pm 1.01 |t|$ y $T = 0$, los cuales conducen a una temperatura crítica $k_B T_C = 0.0368 |t|$. Estas grandes brechas superconductoras se originan de las singularidades de van Hove de los nanotubos de tipo armchair.

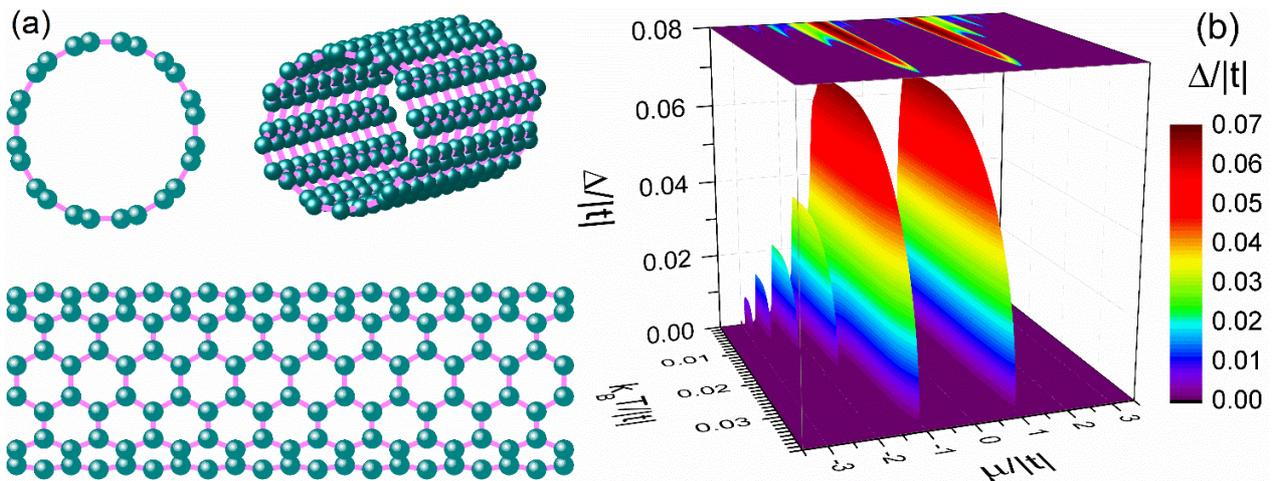


Figura 3.8 (a) Representación esquemática de un nanotubo de tipo armchair basado en red hexagonal y (b) Brecha superconductora (Δ) vs el potencial químico (μ) y la temperatura (T) para $U = -|t|$ en el tubo del (a).

En la Figura 3.9 (a) y (b) se muestran respectivamente la densidad de estados local (LDOS) y la brecha superconductora (Δ) como funciones del potencial químico (μ) y el perímetro de nanotubos de tipo armchair basados en red hexagonal como se muestra en la Figura 3.8(a), donde a es el parámetro de red cuadrada. La parte imaginaria de energía en la Figura 3.9(a) es $\eta = 10^{-2}|t|$ y la Figura 3.9(b) fue obtenida con $U = -|t|$ y $T = 0$. Se puede notar que la posición de los máximos de Δ en la Figura 3.9(b) concuerda con la de los picos en la Figura 3.9(a). Por ejemplo, para el nanotubo con perímetro de 3 (línea violeta) celdas unitarias de 4 átomos (ver Figura A.5) tenemos 8 máximos, mientras que para el nanotubo de 6 (línea magenta) celdas unitarias se tienen 12 máximos. Además, cuando el perímetro del nanotubo tiende a infinito se obtiene la LDOS de una red hexagonal infinita.

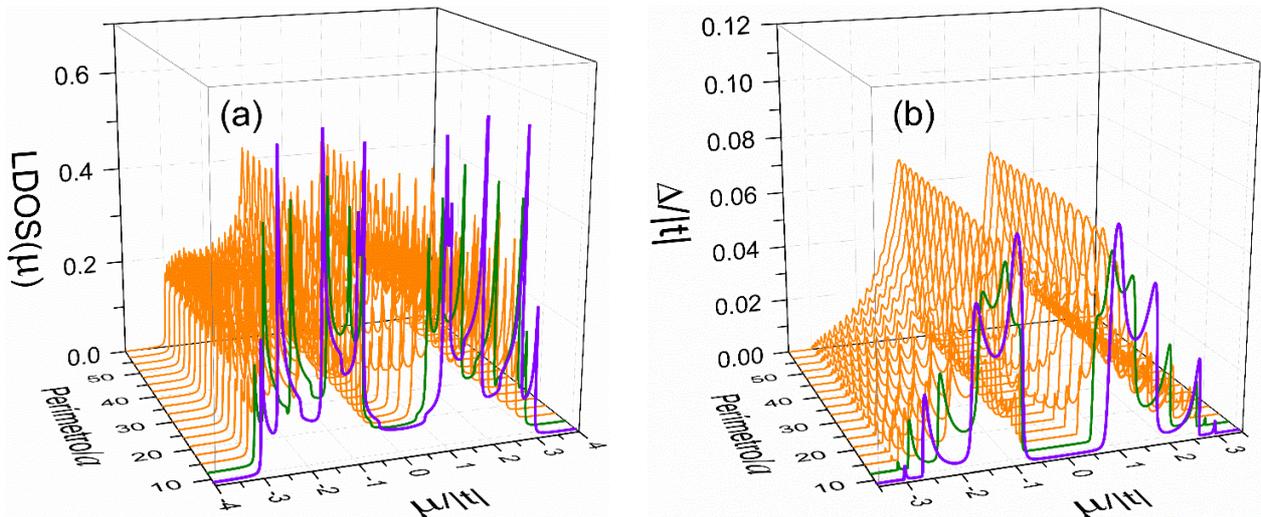


Figura 3.9 (a) Densidad de estados local (LDOS) calculada con $\eta = 10^{-2}|t|$ y (b) Brecha superconductora local (Δ) con $U = -|t|$ y temperatura $T = 0$, ambas versus el potencial químico (μ) y el perímetro de nanotubos tipo armchair como el mostrado en la Figura 3.8(a).

En la Tabla 3.3 se presentan los resultados numéricos y analíticos de los momentos de la LDOS para el nanotubo tipo armchair de la Figura 3.8(a) con perímetros de 3, 6, 9, 12 y 15 celdas unitarias de 4 átomos como se muestra en la Figura A.5

Tabla 3.3 Momentos numéricos vs analíticos de la LDOS en el tubo de la Figura 3.7(a)

Momentos	3 celdas	6 celdas	9 celdas	12 celdas	15 celdas
$\mu^{(0)}$					
Numérico	0.999795143	0.999795166	0.999795143	0.999795158	0.999795148
Analítico	1	1	1	1	1
$\mu^{(1)}$					
Numérico	$3.9553 \times 10^{-17} t $	$3.2958 \times 10^{-17} t $	$5.1257 \times 10^{-18} t $	$4.9074 \times 10^{-19} t $	$4.2715 \times 10^{-17} t $
Analítico	0	0	0	0	0
$\mu^{(2)}$					
Numérico	$3.000725433 t ^2$	$3.00072560 t ^2$	$3.00072551 t ^2$	$3.00072557 t ^2$	$3.00072558 t ^2$
Analítico	$3 t ^2$				
$\mu^{(3)}$					
Numérico	$3.5139 \times 10^{-16} t ^3$	$1.5047 \times 10^{-16} t ^3$	$2.6965 \times 10^{-16} t ^3$	$1.9622 \times 10^{-18} t ^3$	$7.4604 \times 10^{-17} t ^3$
Analítico	0	0	0	0	0
$\mu^{(4)}$					
Numérico	$15.0211528 t ^4$	$15.0211549 t ^4$	$15.0211545 t ^4$	$15.0211547 t ^4$	$15.0211545 t ^4$
Analítico	$15 t ^4$				

Notemos que para los tubos de la Figura 3.8(a) las soluciones analíticas de los momentos de la LDOS coinciden con los presentados en la Tabla 3.3 ya que los entornos locales de cada átomo son los mismos cuando el perímetro es mayor o igual a 3 celdas unitarias. Los resultados numéricos de la Tabla 3.3 se obtuvieron tomando la parte imaginaria de la energía $\eta = 10^{-3} |t|$ para obtener resultados precisos de la LDOS.

3.4 Brecha y temperatura crítica en nanoalambres

En esta sección se analizará la superconductividad en nanoalambres con sección transversal hexagonal y cuadrática, resolviendo las ecuaciones de BdG (3.38) cuyas soluciones $E_\alpha(k_z)$ y se sustituyen en la ecuación (3.42) para determinar las brechas superconductoras locales Δ_l . En la Figura 3.10 se muestran (a) la sección transversal de un alambre hexagonal de cinco capas y (b) una vista tridimensional de una sección de un nanoalambre hexagonal de dos capas.

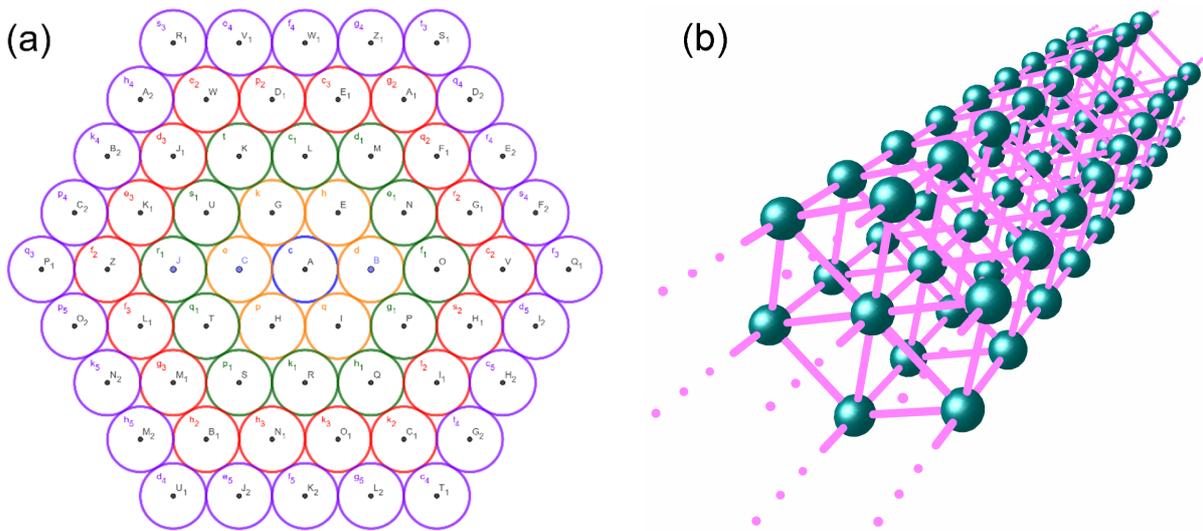


Figura 3.10 Esquemas de (a) una sección transversal hexagonal de 5 capas de átomos (círculos de colores de acuerdo a su capa) y (b) un nanoalambre hexagonal de dos capas.

Para el caso de dos capas, tenemos dos tipos de átomos siendo uno central y seis externos, como se ilustra en la Figura 3.10(b). Cabe mencionar que el átomo central tiene ocho vecinos más cercanos, mientras que los externos tienen únicamente cinco vecinos. En las Figuras 3.11 (a) y (c) se muestran respectivamente las brechas superconductoras locales (Δ) del átomo central y el externo para un nanoalambre hexagonal de dos capas y longitud infinita con $U = -|t|$ a temperatura $T = 0$.

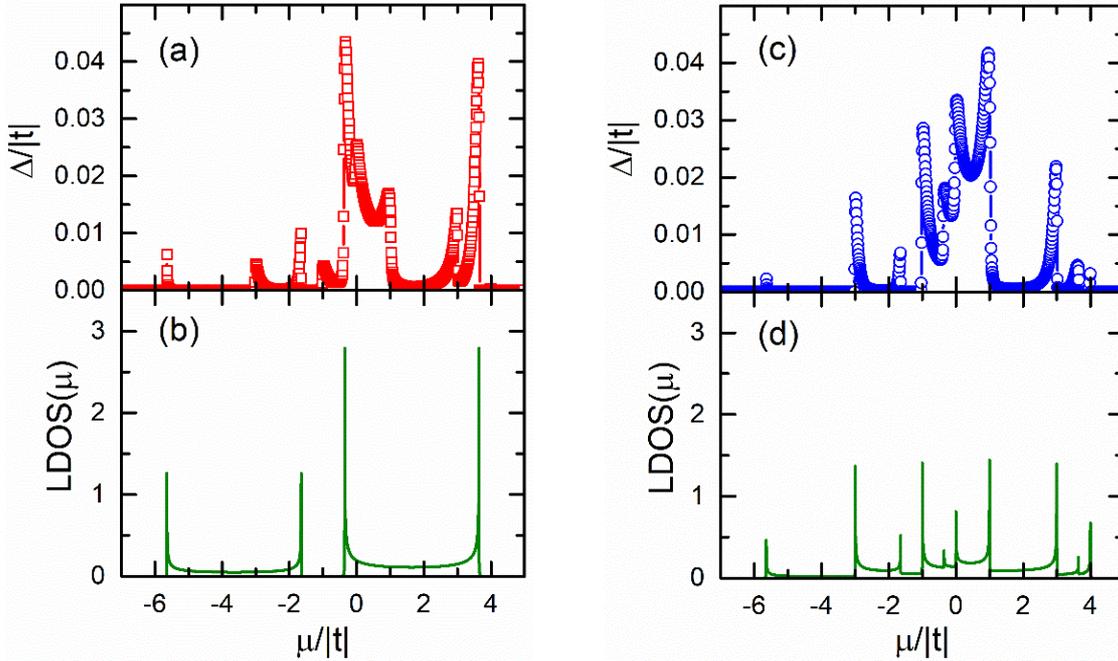


Figura 3.11 (a,c) Brecha superconductora local (Δ) con $U = -|t|$ a $T = 0$ y (b,d) la densidad de estados local (LDOS) con $\eta = 10^{-3}|t|$ como funciones del potencial químico (μ) para (a,b) el átomo central y (c,d) átomos externos en un nanoalambre hexagonal de dos capas y longitud infinita.

En las Figuras 3.11 (b) y (d) se ilustran las densidades de estados locales (LDOS) calculadas con una parte imaginaria de energía $\eta = 10^{-3}|t|$ para los átomos central y externos, respectivamente. En la Tabla 3.4 se muestran los resultados numéricos y analíticos de los primeros cuatro momentos de las LDOS para el átomo tanto central como el externo de un nanoalambre hexagonal de dos capas.

Tabla 3.4 Momentos de la LDOS en el alambre de la Figura 3.10(b)

Momentos		Central	Externo
$\mu^{(0)}$	Numérico	0.999823375	0.999860089
	Analítico	1	1
$\mu^{(1)}$	Numérico	$2.8641 \times 10^{-4} t $	$1.0181 \times 10^{-4} t $
	Analítico	0	0
$\mu^{(2)}$	Numérico	$7.99904816 t ^2$	$5.00130747 t ^2$
	Analítico	$8 t ^2$	$5 t ^2$
$\mu^{(3)}$	Numérico	$11.9838714 t ^3$	$3.99434869 t ^3$
	Analítico	$12 t ^3$	$4 t ^3$
$\mu^{(4)}$	Numérico	$137.991247 t ^4$	$66.0397486 t ^4$
	Analítico	$138 t ^4$	$66 t ^4$

La solución analítica del segundo momento coincide con el número de vecinos más cercanos, mientras que los átomos central y externo tienen respectivamente 6×2 y $2 \times 1 + 1 \times 2$ trayectorias de tres pasos que regresan al átomo inicial, por lo que los terceros momentos son correspondientemente $12|t|^3$ y $4|t|^3$. Para el cuarto momento existen 3 tipos de trayectorias como se muestran en la Figura 3.3. Para el átomo central de un nanoalambre hexagonal de dos capas, se tienen $6 \times 4 + 2 \times 7$ trayectorias de tipo (a), 8×8 de tipo (b) y $6 \times 4 + 2 \times 6$ de tipo (c) de cuatro pasos que regresan al átomo central inicial, lo cual conduce a un cuarto momento de $138|t|^4$. Para el átomo externo, se tienen $4 \times 4 + 1 \times 7$ trayectorias de tipo (a), 5×5 de tipo (b) y $2 \times 3 + 3 \times 4$ de tipo (c) de cuatro pasos que regresan al átomo externo inicial, resultando un cuarto momento de $66|t|^4$.

Obsérvese en la Figura 3.11 que los átomos central y externo no tienen la misma brecha superconductor. Además, los máximos de la $LDOS_i$ coinciden con los máximos de Δ_i , excepto para el átomo central cuya $LDOS_i$ no contiene los máximos en $0, \pm|t|$ y $\pm 3|t|$. Esto se debe a que las eigenfunciones correspondientes a los eigenvalores $\pm|t|$ y $2|t|$ del hamiltoniano de la sección transversal tienen un nodo en el sitio central. En cambio, observamos brechas finitas en el átomo central para $\mu = 0, \pm|t|$ y $\pm 3|t|$, debido a la finitud de la longitud de coherencia superconductor, en otras palabras, se debe al efecto de proximidad superconductor [Tinkham,1996].

La Figura 3.12 muestra la brecha superconductor (Δ) como función de la temperatura (T) para los átomos central (círculos rojos) y externos (cuadrados azules) del nanoalambre en la Figura 3.10(b) con $U = -|t|$ y el potencial químico (a) $\mu = -0.354|t|$ y (b) $\mu = 0$.

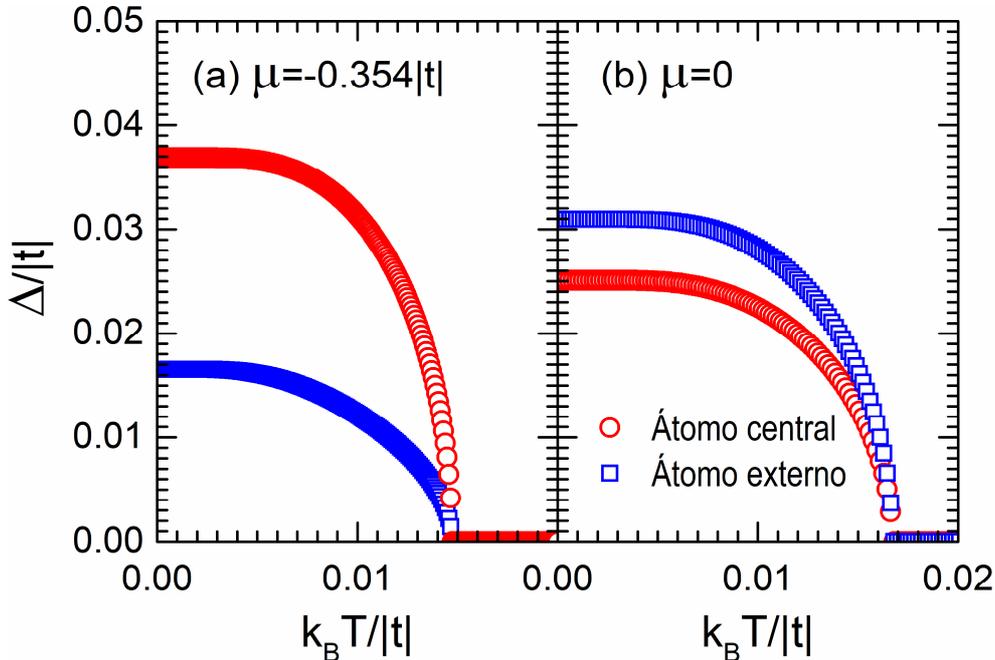


Figura 3.12 Brecha superconductor (Δ) de los átomos central (círculos rojos) y externo (cuadrados azules) versus la temperatura (T) con $\mu = 0$ y $U = -|t|$.

Nótese que la temperatura crítica (T_c) es $k_B T_c \approx 0.014736|t|$ para $\mu = -0.354|t|$, mientras que $k_B T_c \approx 0.016804|t|$ para $\mu = 0$, independientemente del átomo observado, es decir, los átomos de un nanoalambre topológicamente no equivalentes tienen valores diferentes de brecha superconductor local y una única temperatura crítica ya que pertenecen al mismo sistema físico.

- **Nanoalambres cuadrados**

En este apartado analizaremos nanoalambres basados en red cúbica de longitud infinita, cuya sección transversal tiene una estructura de red cuadrada como se muestra en la Figura 3.13(a) para un nanoalambre cuadrado de cinco capas ilustradas con círculos de distinto color que representan a los átomos. Figura 3.13(b) ilustra un esquema tridimensional de un nanoalambre cuadrado de dos capas.

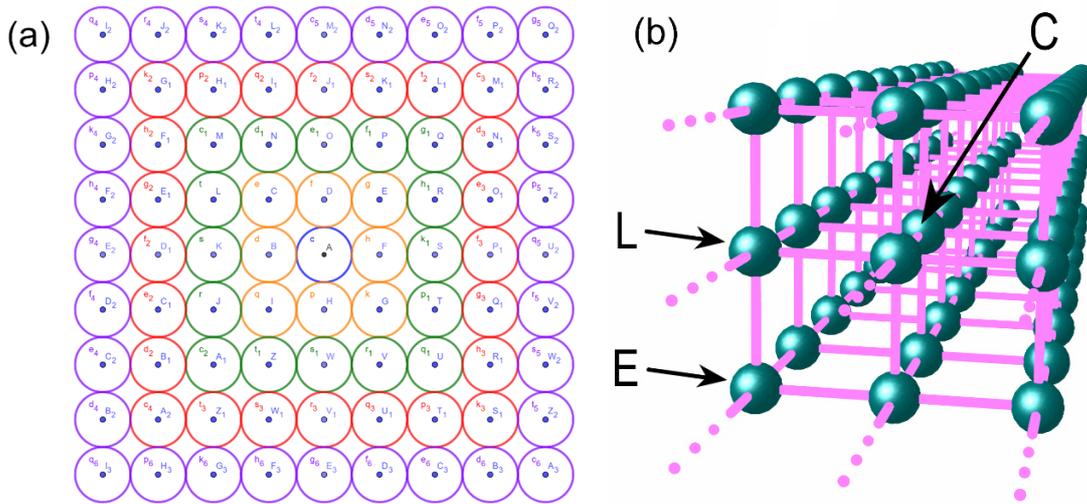


Figura 3.13 (a) Sección transversal de nanoalambre cuadrado de 5 capas de átomos (círculos de colores de acuerdo a su capa) y (b) vista tridimensional de un nanoalambre cuadrado de 2 capas donde los tres distintos tipos de átomos central(C), lateral (L) y de esquina (E) son indicados.

Para un nanoalambre de dos capas, tenemos tres tipos de átomos siendo uno central (C), cuatro laterales (L) y cuatro de esquina (E), como se ilustra en la Figura 3.13(b). Cabe mencionar que el átomo central tiene cuatro vecinos más cercanos, los laterales tienen tres vecinos y los de esquina únicamente dos. En las Figuras 3.14 (a), (b) y (c) se muestran respectivamente las brechas superconductoras locales (Δ) del átomo central, lateral y de esquina para un nanoalambre cuadrado de dos capas y longitud infinita con $U = -|t|$ a temperatura $T = 0$; mientras que en (a'), (b') y (c') se ilustran las densidades de estados locales (LDOS) calculadas con una parte imaginaria de energía $\eta = 10^{-3}|t|$ para los átomos central, lateral y de esquina, correspondientemente. Obsérvese en la Figura 3.13 que los átomos central, lateral y de esquina no tienen la misma brecha superconductor. Además, los máximos de la $LDOS_i$ coinciden con los máximos de Δ_i , excepto $LDOS_i$ del átomo central no contiene los máximos en $\pm(\sqrt{2} + 2)|t|$ y $\pm(\sqrt{2} - 2)|t|$ ya que las eigenfunciones correspondientes a los eigenvalores $\pm\sqrt{2}|t|$ del hamiltoniano de la sección transversal tienen un nodo en el sitio central. Por otro lado, la finitud de Δ en el átomo

central para $\mu = \pm(\sqrt{2} + 2)|t|$ y $\pm(\sqrt{2} - 2)|t|$ es debido a la longitud de coherencia finita superconductor, en otras palabras, se debe al efecto de proximidad superconductor [Tinkham,1996].

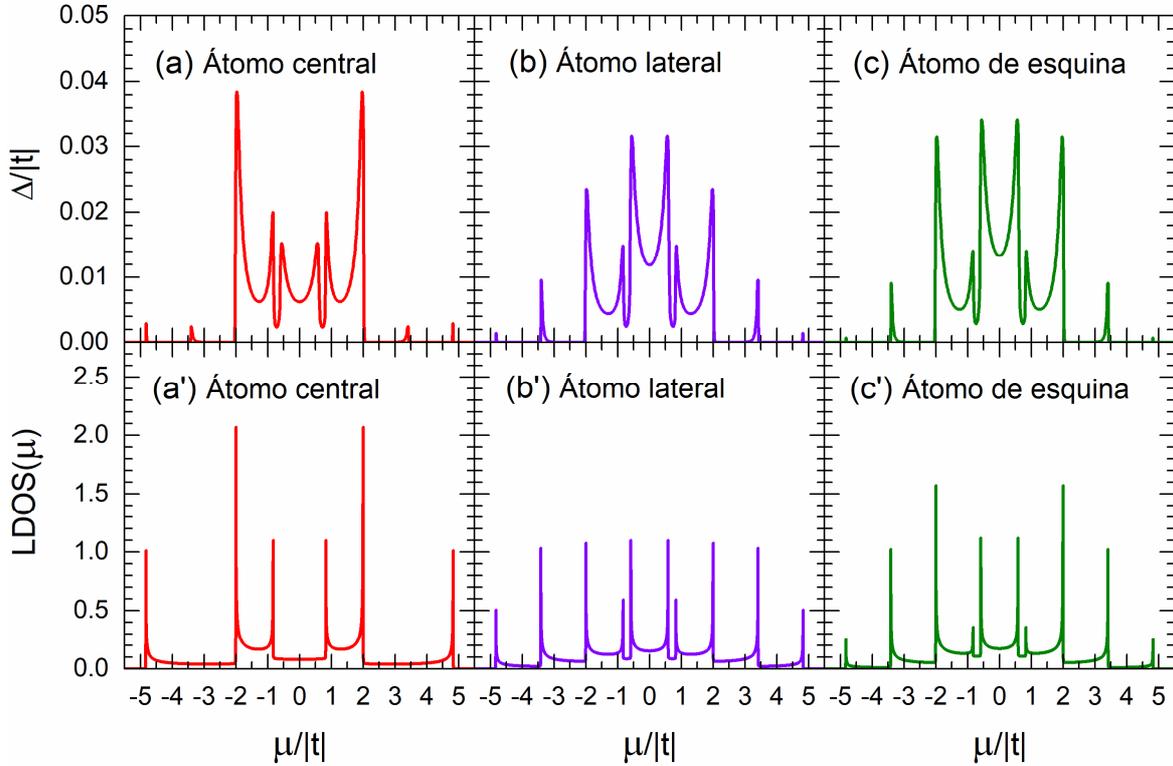


Figura 3.14 (a,b,c) Brecha superconductor local (Δ) con $U = -|t|$ a $T = 0$ y (a',b',c') la densidad de estados local (LDOS) con $\eta = 10^{-3}|t|$ como funciones del potencial químico (μ) para (a,a') el átomo central, (b,b') átomo lateral y (c,c') átomo de esquina en un nanoalambre cuadrado de dos capas y longitud infinita.

En la Tabla 3.5 se muestran los resultados numéricos y analíticos de los primeros cuatro momentos de las LDOS para el átomo central, lateral y de esquina de un nanoalambre de dos capas.

Tabla 3.5 Momentos de la LDOS en el alambre de la Figura 3.13

Momentos	Central	Lateral	Esquina	
$\mu^{(0)}$	Numérico	0.999828332	0.999845449	0.999857302
	Analítico	1	1	1
$\mu^{(1)}$	Numérico	$9.7988 \times 10^{-17} t $	$1.2313 \times 10^{-16} t $	$9.9000 \times 10^{-18} t $
	Analítico	0	0	0
$\mu^{(2)}$	Numérico	$6.00002846 t ^2$	$5.00091902 t ^2$	$4.00160283 t ^2$
	Analítico	$6 t ^2$	$5 t ^2$	$4 t ^2$
$\mu^{(3)}$	Numérico	$2.4748 \times 10^{-16} t ^3$	$1.0056 \times 10^{-15} t ^3$	$7.4260 \times 10^{-16} t ^3$
	Analítico	0	0	0
$\mu^{(4)}$	Numérico	$86.0130287 t ^4$	$60.0333101 t ^4$	$40.0432113 t ^4$
	Analítico	$86 t ^4$	$60 t ^4$	$40 t ^4$

La solución analítica del segundo momento coincide con el número de vecinos más cercanos, mientras que el tercer momento es cero ya que la red es bipartita. Para el cuarto momento existen 3 tipos de trayectorias como se muestran en la Figura 3.3. Para el átomo central de un nanoalambre cuadrado

de dos capas, se tienen $4 \times 4 + 2 \times 5$ trayectorias de tipo (a), 6×6 de tipo (b) y 6×4 de tipo (c) de cuatro pasos que regresan al átomo central inicial, lo cual conduce a un cuarto momento de $86|t|^4$. Para el átomo lateral, se tienen $2 \times 3 + 1 \times 5 + 2 \times 4$ trayectorias de tipo (a), 5×5 de tipo (b) y $4 \times 3 + 1 \times 4$ de tipo (c) de cuatro pasos que regresan al átomo externo inicial, resultando un cuarto momento de $60|t|^4$. Para el de esquina, se tienen $2 \times 4 + 2 \times 3$ trayectorias de tipo (a), 4×4 de tipo (b) y $2 \times 2 + 2 \times 3$ de tipo (c) de cuatro pasos que regresan al átomo externo inicial, resultando un cuarto momento de $40|t|^4$.

La Figura 3.15 muestra la variación de la brecha superconductora local (Δ) con la temperatura (T) para tres tipos de átomos central (círculos rojos), lateral (cuadrados violetas) y de esquina (triángulos verdes) ubicados en posiciones topológicamente no equivalentes de un nanoalambre cuadrado con sección transversal de 9 átomos, longitud infinita, interacción electrón-electrón $U = -|t|$ y potencial químico (a) $\mu = 0$ y (b) $\mu = 2|t|$.

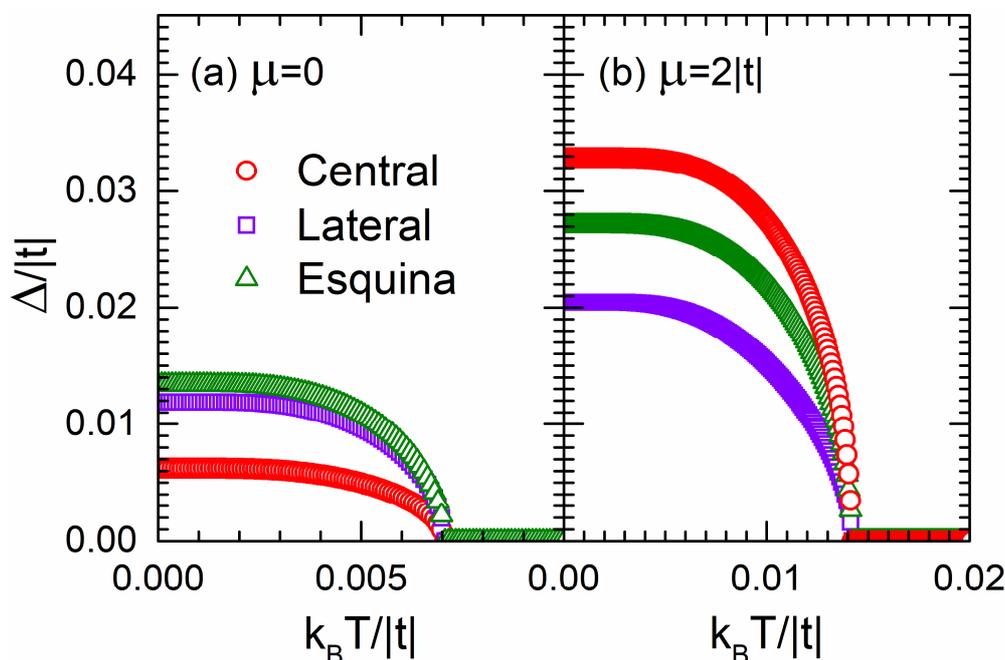


Figura 3.15 Brecha superconductora local (Δ) versus temperatura (T) para tres átomos -central (círculos rojos), lateral (cuadrados violetas) y de esquina (triángulos verdes)- ubicados en posiciones topológicamente no equivalentes en un nanoalambre de sección transversal cuadrada de nueve átomos con $U = -|t|$ y el potencial químico (a) $\mu = 0$ y (b) $\mu = 2|t|$.

Nótese que, para $\mu = 0$ la brecha superconductora (Δ) del átomo en la esquina es mayor que la del átomo lateral y a su vez son mayores que la del átomo central, en cambio, para $\mu = 2|t|$ Δ del átomo central es mayor que la de esquina y que la lateral. Esta diferencia se origina de la densidad de estados local (LDOS) en estos potenciales químicos como se observa en las Figuras 3.14 (a'-c'). Además, dichas brechas disminuyen con la temperatura y las tres brechas tienden a cero en una misma temperatura que se conoce como temperatura crítica superconductora (T_C), es decir que sólo hay una T_C para toda la muestra. Por último, cabe resaltar que las Figuras 3.15 (a) y (b) representan dos muestras distintas ya que contienen un número diferente de electrones.

Conclusiones

En esta tesis hemos estudiado la superconductividad en nanoalambres y nanotubos dentro del formalismo de Bogoliubov-de Gennes (BdG) y del modelo de Hubbard atractivo usando el método que combina el espacio real y el recíproco, así como la transformación unitaria para reducir el problema original a uno equivalente de cadenas independientes para el caso de nanotubos donde hay soluciones analíticas de tipo BCS. Para el caso de nanoalambres, dicha transformación también resulta útil en reducir a un número mínimo de cadenas acopladas, la cual permite disminuir significativamente el tiempo de cómputo. Los resultados de las brechas superconductoras locales a temperatura cero (Δ) fueron calculados con y sin la mencionada transformación unitaria conduciendo a los mismos valores en las primeras 10 cifras significativas dentro de un cálculo de cuádruple precisión, posiblemente debido al proceso de autoconsistencia. Así mismo, estos resultados son comparados con las densidades de estados locales, las cuales a su vez fueron verificados a través de sus momentos espectrales evaluados analíticamente mediante el teorema de momentos. Además, hemos investigado la temperatura crítica superconductoras (T_c) definida cuando las brechas superconductoras se vuelven cero, así como el cociente $\Delta/k_B T_c$ como función del parámetro de interacción electrón-electrón. Los principales resultados obtenidos son:

- (1) Formalización de las ecuaciones de BdG en un espacio combinado real-recíproco para el estudio de nanoalambres y nanotubos con sección transversal finita y longitud infinita.
- (2) Existencia de una transformación unitaria que reduce las ecuaciones integrales y acopladas de BdG a problemas tipo BCS independientes para el caso de nanotubos circulares de una sola capa.
- (3) Determinación analítica del comportamiento asintótico del cociente entre la brecha superconductoras y la temperatura crítica para nanotubos con interacción electrón-electrón fuerte, el cual fue confirmado por los resultados numéricos.
- (4) Hallazgo de una brecha superconductoras local inhomogénea en nanoalambres con sección transversal hexagonal y cuadrada, así como su dependencia a la posición del potencial químico o al llenado de la banda electrónica.
- (5) Observación de que los nanoalambres con brechas superconductoras locales inhomogénea tienen una única temperatura crítica.
- (6) Encuentro de una coincidencia entre los máximos de la brecha superconductoras local a temperatura cero y los de la densidad de estados local (LDOS) al nivel de Fermi, en concordancia con la teoría BCS.
- (7) Ausencia de ciertos picos en la LDOS debido a los nodos en las eigenfunciones del hamiltoniano del sistema y la observación de dichos picos en la brecha superconductoras local debido a la finitud del parámetro de orden superconductor.
- (8) Realce del estado superconductor en nanotubos con sección transversal reducida para determinados números de electrones en la banda de conducción.

(9) Incremento de T_c con el diámetro del nanotubo cuando $\mu = 0$ y decaimiento del mismo para $\mu = -4|t|$ observados en la Figura 3.4, en concordancia con los resultados experimentales tanto para el caso de crecimiento [Zgirski,2005] como el decrecimiento [Qin,2018].

Por último, quisiera comentar que la teoría microscópica de la superconductividad expresada en el espacio real, a diferencia de la teoría BCS desarrollada en el espacio recíproco, es un tratamiento complejo en aplicar sistemas reales ya que requiere un gran esfuerzo computacional. Sin embargo, este enfoque tiene la virtud de poder abordar nanoestructuras con rompimiento de simetría en una o varias direcciones y analizar las brechas superconductoras locales en átomos topológicamente no equivalentes. Nuestro resultado muestra que a pesar de la diferencia en dicha brecha a temperatura cero, ellas tienden a cero a una misma temperatura crítica cuando los mencionados átomos pertenecen al mismo sistema termodinámico. En general, la superconductividad es un fenómeno complejo y difícil de tratar en forma analítica, cuyo estudio requiere el conocimiento de múltiples técnicas y métodos para sistemas de muchos cuerpos. Así mismo, el diseño de dispositivos superconductores realistas, como los cables superconductores para el transporte de energía eléctrica, que incluyen múltiples interfases y/o fronteras de grano requiere de teorías en el espacio real.

Apéndice A Estructura de Bandas en Redes Cuadrada y Hexagonal

En este apéndice se resumen el modelo de amarre fuerte aplicado a las redes cuadrada y hexagonal. En esta última se estudiarán dos tipos de celdas unitarias de dos y cuatro átomos. Consideremos primeramente una red cuadrada cuya celda unitaria primitiva contiene un átomo en su interior como se observa en la Figura A.1.

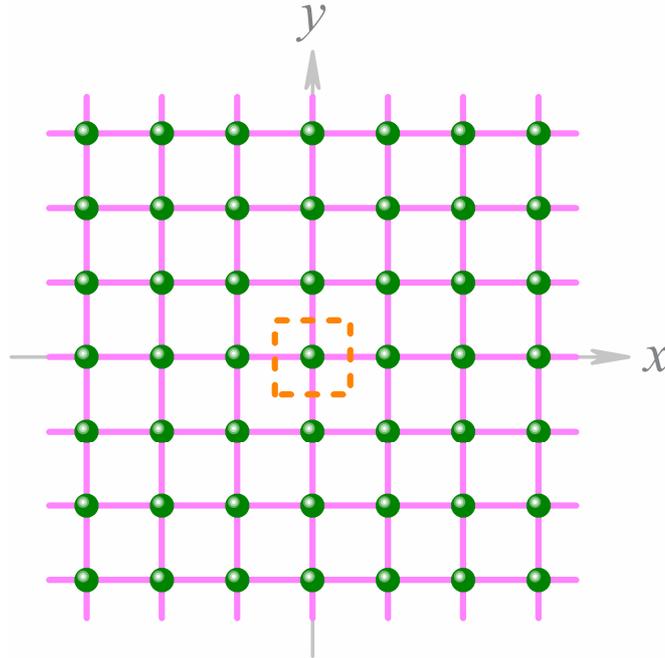


Figura A.1 Esquema de una red cuadrada con un átomo por celda unitaria primitiva indicada por las líneas punteadas.

Los vectores base de la red cuadrada con el parámetro de red a son

$$\mathbf{a}_1 = (a, 0) \text{ y } \mathbf{a}_2 = (0, a), \quad (\text{A.1})$$

y los correspondientes de la red recíproca son

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, 0 \right) \text{ y } \mathbf{b}_2 = \left(0, \frac{2\pi}{a} \right). \quad (\text{A.2})$$

La ecuación de Schrödinger estacionaria está dada por

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle, \quad (\text{A.3})$$

la cual dentro del modelo de amarre fuerte con integral de salto a vecinos más cercanos (t) conduce a una energía electrónica en una red cuadrada con autoenergía cero dada por

$$E(\mathbf{k}) = \sum_{\langle \mathbf{R}, \mathbf{R}' \rangle} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] \langle \mathbf{R}' | \hat{H} | \mathbf{R} \rangle = 2t [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)], \quad (\text{A.4})$$

donde $\langle \mathbf{R}, \mathbf{R}' \rangle$ indica que los átomos en \mathbf{R} y \mathbf{R}' son vecinos más cercanos. La Figura A.2 muestra la relación de dispersión (A.4) en la primera zona de Brillouin definida por $\{(k_x, k_y) | -\pi/a < k_x \leq \pi/a \text{ y } -\pi/a < k_y \leq \pi/a\}$.

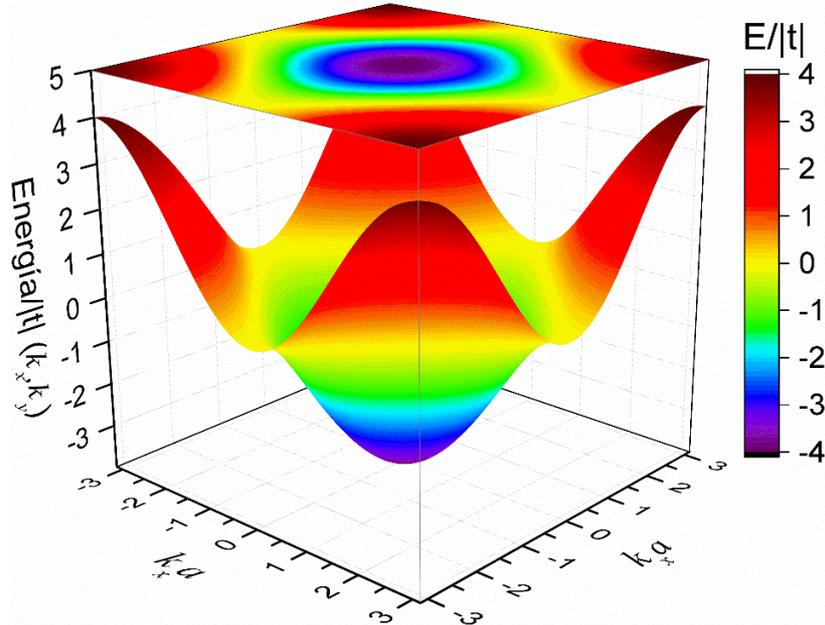


Figura A.2 Energía electrónica (E) como función del vector de onda (k_x, k_y) para una red cuadrada dentro del modelo de amarre fuerte a vecinos más cercanos con integral de salto t .

Para una estructura hexagonal como el grafeno, la celda unitaria primitiva tiene dos átomos A y B no equivalentes, como se muestra en la Figura A.3, donde dicha celda se ilustra con líneas punteadas de color naranja.

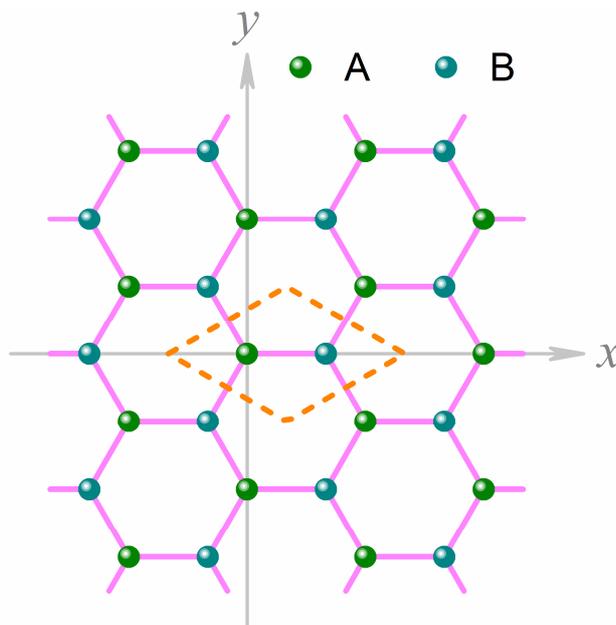


Figura A.3 Esquema de una red hexagonal con celda unitaria primitiva (líneas punteadas) de dos átomos no equivalentes A (esferas verdes) y B (esferas cian oscuro).

Los vectores base de la red hexagonal son

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{3a}{2}, \frac{\sqrt{3}a}{2} \right) \text{ y } \mathbf{a}_2 = \left(\frac{3a}{2}, -\frac{\sqrt{3}a}{2} \right). \quad (\text{A.5})$$

Para el caso de grafeno, la distancia interatómica es $a = 1.42 \text{ \AA}$ [Proctor,2017]. Los vectores base de la red recíproca correspondiente son

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \text{ y } \mathbf{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right). \quad (\text{A.6})$$

El hamiltoniano electrónico dentro del modelo de amarre fuerte con integral de salto a vecinos más cercanos y celda unitaria de dos átomos se puede escribir como

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

donde $H_{AA} = H_{BB} = \langle \Phi_l | H | \Phi_l \rangle = \varepsilon$ con $l = A$ o B . Para cada átomo tipo A (B) existen 3 vecinos más cercanos tipo B (A) en una red de grafeno infinito, entonces teniendo en cuenta las posiciones espaciales relativas de esos vecinos, los elementos fuera de la diagonal del hamiltoniano (A.7) pueden escribirse como

$$\begin{aligned} H_{AB} &= \langle \Phi_A | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_B \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}' - \mathbf{R})] \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \hat{\mathbf{H}} | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \{ \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1] \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \hat{\mathbf{H}} | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_1) \rangle \\ &\quad + \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2] \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \hat{\mathbf{H}} | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_2) \rangle + \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3] \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \hat{\mathbf{H}} | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_3) \rangle \} \quad (\text{A.8}) \\ &= \frac{t}{N} \sum_{\mathbf{R}} [\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3)] = t (e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3}) \\ &= t \left[\exp(ik_x a) + \exp(-ik_x a/2 + i\sqrt{3}k_y a/2) + \exp(-ik_x a/2 - i\sqrt{3}k_y a/2) \right] \\ &= t \left[\exp(ik_x a) + 2 \exp(-ik_x a/2) \cos(\sqrt{3}k_y a/2) \right] \end{aligned}$$

donde \mathbf{R} es la posición de un átomo arbitrario, $\varphi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ es la función de onda atómica del l -ésimo átomo, $l = A$ y B , $t = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \hat{\mathbf{H}} | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_j) \rangle$ es la integral de salto entre los vecinos más cercanos y $j = 1, 2$ y 3 las posiciones relativas del átomo B respecto a A . Por ejemplo, si el átomo A está situado en el origen de la Figura A.3, sus tres vecinos más cercanos tipo B se encuentran en $\mathbf{R}_1 = (a, 0)$, $\mathbf{R}_2 = (-a/2, a\sqrt{3}/2)$ y $\mathbf{R}_3 = (-a/2, -a\sqrt{3}/2)$. Sea

$$f(k_x, k_y) = \exp(ik_x a) + 2 \exp(-ik_x a/2) \cos(\sqrt{3}k_y a/2), \quad (\text{A.9})$$

entonces el hamiltoniano de la ecuación (A.7) puede reescribirse como

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon & t f(k_x, k_y) \\ t f^*(k_x, k_y) & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

Nótese que el hamiltoniano es hermitiano. Sea la matriz de traslape entre los orbitales p_z de los vecinos más cercanos

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S f(k_x, k_y) \\ S f^*(k_x, k_y) & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.11})$$

donde $S = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}') | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}' + \mathbf{R}_j) \rangle$.

Resolver la ecuación de Schrödinger se reduce a cumplir con la condición

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0 \quad (\text{A.12})$$

Entonces

$$\begin{aligned} \det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) &= \det \begin{pmatrix} \varepsilon - E & (t - ES)f(k_x, k_y) \\ (t - ES)f^*(k_x, k_y) & \varepsilon - E \end{pmatrix} \\ &= (\varepsilon - E)^2 - (t - ES)^2 |f(k_x, k_y)|^2 \\ &= E^2 - 2E\varepsilon + \varepsilon^2 - |f(k_x, k_y)|^2 (E^2 S^2 - 2tES + t^2) \\ &= E^2 [1 - |f(k_x, k_y)|^2 S^2] + 2E [|f(k_x, k_y)|^2 tS - \varepsilon] + \varepsilon^2 - |f(k_x, k_y)|^2 t^2 \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Resolviendo la ecuación para el valor de E obtenemos

$$\begin{aligned} E &= \frac{-2[|f(k_x, k_y)|^2 tS - \varepsilon] \pm \sqrt{4[|f(k_x, k_y)|^2 tS - \varepsilon]^2 - 4[1 - |f(k_x, k_y)|^2 S^2][\varepsilon^2 - |f(k_x, k_y)|^2 t^2]}}{2[1 - |f(k_x, k_y)|^2 S^2]} \\ &= \frac{\varepsilon - |f(k_x, k_y)|^2 tS \pm |f(k_x, k_y)| \sqrt{\varepsilon^2 S^2 - 2\varepsilon tS + t^2}}{[1 - |f(k_x, k_y)|^2 S^2]} \\ &= \frac{\varepsilon - |f(k_x, k_y)|^2 tS \pm |f(k_x, k_y)| (\varepsilon S - t)}{[1 - |f(k_x, k_y)|^2 S^2]} \\ &= \frac{\varepsilon(1 \pm |f(k_x, k_y)| S) - t |f(k_x, k_y)| [|S |f(k_x, k_y)| \pm 1]}{[1 - |f(k_x, k_y)| S][1 + |f(k_x, k_y)| S]} \\ &= \frac{\varepsilon \pm t |f(k_x, k_y)|}{1 \pm S |f(k_x, k_y)|} \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

donde

$$|f(k_x, k_y)| = \sqrt{1 + 4 \cos^2 \left(\frac{\sqrt{3} k_y a}{2} \right) + 4 \cos \left(\frac{3 k_x a}{2} \right) \cos \left(\frac{\sqrt{3} k_y a}{2} \right)}, \quad (\text{A.15})$$

$t = -3.033 eV$ y $S = 0.129$ para el caso de grafeno [Melendrez,2017], [Saito,1998].

Entonces, las eigenenergías son

$$E_1 = \frac{\varepsilon + t |f(k_x, k_y)|}{1 + S |f(k_x, k_y)|} \quad \text{y} \quad E_2 = \frac{\varepsilon - t |f(k_x, k_y)|}{1 - S |f(k_x, k_y)|}, \quad (\text{A.16})$$

cuyas funciones de onda son

$$\begin{aligned}
|\Psi_1\rangle &= c_{11}|\Phi_A\rangle + c_{12}|\Phi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2-2|f(\mathbf{k})|S}}|\Phi_A\rangle - \frac{|f(\mathbf{k})|}{f(\mathbf{k})\sqrt{2-2|f(\mathbf{k})|S}}|\Phi_B\rangle \\
|\Psi_2\rangle &= c_{21}|\Phi_A\rangle + c_{22}|\Phi_B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2+2|f(\mathbf{k})|S}}|\Phi_A\rangle + \frac{|f(\mathbf{k})|}{f(\mathbf{k})\sqrt{2+2|f(\mathbf{k})|S}}|\Phi_B\rangle.
\end{aligned} \tag{A.17}$$

• **Base ortogonal**

Consideremos el siguiente cambio de base

$$\begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \mathbf{W} \begin{pmatrix} \Phi_A \\ \Phi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]/2 & -[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]|f(\mathbf{k})|/[2f(\mathbf{k})] \\ [g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]f(\mathbf{k})/[2|f(\mathbf{k})|] & [g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_A \\ \Phi_B \end{pmatrix}, \tag{A.18}$$

donde

$$g_{\pm}(\mathbf{k}) = 1/\sqrt{1 \pm |f(\mathbf{k})|S}. \tag{A.19}$$

Comprobaremos que la nueva base $\{|\psi_A\rangle, |\psi_B\rangle\}$ es ortonormal, es decir,

$$\begin{aligned}
\langle \psi_A | \psi_B \rangle &= \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2]f(\mathbf{k})}{4|f(\mathbf{k})|} \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2 f(\mathbf{k})}{4f^*(\mathbf{k})} \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle \\
&\quad + \frac{[g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2}{4} \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2]|f(\mathbf{k})|}{4f^*(\mathbf{k})} \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle \\
&= \frac{f(\mathbf{k})}{2} \left\{ \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2]}{|f(\mathbf{k})|} + [g_+(\mathbf{k})^2 + g_-(\mathbf{k})^2]S \right\} \\
&= \frac{f(\mathbf{k})}{2} \left\{ \frac{1}{|f(\mathbf{k})|} \left[\frac{1-|f(\mathbf{k})|S-1-|f(\mathbf{k})|S}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} \right] + \left[\frac{1-|f(\mathbf{k})|S+1+|f(\mathbf{k})|S}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} \right] S \right\} \\
&= \frac{f(\mathbf{k})}{2} \left(-\frac{2S}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} + \frac{2S}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} \right) = 0,
\end{aligned} \tag{A.20}$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi_A | \psi_A \rangle &= \frac{[g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2}{4} \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2]|f(\mathbf{k})|}{4f^*(\mathbf{k})} \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle \\
&\quad + \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2]|f(\mathbf{k})|}{4f(\mathbf{k})} \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2}{4} \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle \\
&= \frac{1}{2} \left\{ [g_+(\mathbf{k})^2 + g_-(\mathbf{k})^2] + [g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2]|f(\mathbf{k})|S \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \frac{2}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} - \frac{2|f(\mathbf{k})|S}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} |f(\mathbf{k})|S \right\} = 1
\end{aligned} \tag{A.21}$$

y

$$\begin{aligned}
\langle \psi_B | \psi_B \rangle &= \frac{[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2}{4} \langle \Phi_A | \Phi_A \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] f(\mathbf{k})}{4 |f(\mathbf{k})|} \langle \Phi_B | \Phi_A \rangle \\
&\quad + \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] f^*(\mathbf{k})}{4 |f(\mathbf{k})|} \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2}{4} \langle \Phi_B | \Phi_B \rangle \\
&= \frac{1}{2} \left\{ [g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] |f(\mathbf{k})| S + [g_+(\mathbf{k})^2 + g_-(\mathbf{k})^2] \right\} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \frac{2}{1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2} - \frac{2 |f(\mathbf{k})| S}{1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2} |f(\mathbf{k})| S \right\} \\
&= 1.
\end{aligned} \tag{A.22}$$

Así, los elementos de la matriz hamiltoniana en esta nueva base son

$$\begin{aligned}
\langle \psi_A | H | \psi_A \rangle &= \frac{[g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2}{4} \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2}{4} \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle \\
&\quad + \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] |f(\mathbf{k})|}{4 f(\mathbf{k})} \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] |f(\mathbf{k})|}{4 f^*(\mathbf{k})} \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle \\
&= \frac{[g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2 \varepsilon}{4} + \frac{[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2 \varepsilon}{4} + \frac{t [g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] |f(\mathbf{k})|}{4} + \frac{t [g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] |f(\mathbf{k})|}{4} \\
&= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1 + |f(\mathbf{k})| S} + \frac{1}{1 - |f(\mathbf{k})| S} \right] \varepsilon + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1 + |f(\mathbf{k})| S} - \frac{1}{1 - |f(\mathbf{k})| S} \right] t |f(\mathbf{k})| \\
&= \frac{\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t}{1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2},
\end{aligned} \tag{A.23}$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi_A | H | \psi_B \rangle &= \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] f(\mathbf{k})}{4 |f(\mathbf{k})|} \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] |f(\mathbf{k})|}{4 f^*(\mathbf{k})} \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle \\
&\quad + \frac{[g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2}{4} \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2 f(\mathbf{k})}{4 f^*(\mathbf{k})} \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle \\
&= [g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] \left[\frac{f(\mathbf{k}) \varepsilon}{4 |f(\mathbf{k})|} + \frac{|f(\mathbf{k})| \varepsilon}{4 f^*(\mathbf{k})} \right] + \frac{[g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2 t f(\mathbf{k})}{4} + \frac{[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2 t |f(\mathbf{k})|^2}{4 f^*(\mathbf{k})} \\
&= [g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] \frac{\varepsilon f(\mathbf{k})}{2 |f(\mathbf{k})|} + \left\{ [g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2 + [g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2 \right\} \frac{t f(\mathbf{k})}{4} \\
&= \left[\frac{1}{1 + |f(\mathbf{k})| S} - \frac{1}{1 - |f(\mathbf{k})| S} \right] \frac{\varepsilon f(\mathbf{k})}{2 |f(\mathbf{k})|} + \left[\frac{1}{1 + |f(\mathbf{k})| S} + \frac{1}{1 - |f(\mathbf{k})| S} \right] \frac{t f(\mathbf{k})}{2} \\
&= -\frac{\varepsilon f(\mathbf{k}) S}{1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2} + \frac{t f(\mathbf{k})}{1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2} \\
&= \frac{-\varepsilon f(\mathbf{k}) S + t f(\mathbf{k})}{1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2},
\end{aligned} \tag{A.24}$$

$$\begin{aligned}
\langle \psi_B | H | \psi_A \rangle &= \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] f^*(\mathbf{k})}{4|f(\mathbf{k})|} \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] |f(\mathbf{k})|}{4f(\mathbf{k})} \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle \\
&\quad + \frac{[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2 f^*(\mathbf{k})}{4f(\mathbf{k})} \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2}{4} \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle \\
&= [g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] \left[\frac{f^*(\mathbf{k})\varepsilon}{4|f(\mathbf{k})|} + \frac{|f(\mathbf{k})|\varepsilon}{4f(\mathbf{k})} \right] + \frac{[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2 t f^*(\mathbf{k})}{4} + \frac{[g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2 t f^*(\mathbf{k})}{4} \\
&= [g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] \frac{\varepsilon f^*(\mathbf{k})}{2|f(\mathbf{k})|} + \left\{ [g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2 + [g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2 \right\} \frac{t f^*(\mathbf{k})}{4} \\
&= \left[\frac{1}{1+|f(\mathbf{k})|S} - \frac{1}{1-|f(\mathbf{k})|S} \right] \frac{\varepsilon f^*(\mathbf{k})}{2|f(\mathbf{k})|} + \left[\frac{1}{1+|f(\mathbf{k})|S} + \frac{1}{1-|f(\mathbf{k})|S} \right] \frac{t f^*(\mathbf{k})}{2} \\
&= -\frac{\varepsilon f^*(\mathbf{k})S}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} + \frac{t f^*(\mathbf{k})}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} = \frac{-\varepsilon f^*(\mathbf{k})S + t f^*(\mathbf{k})}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2}
\end{aligned} \tag{A.25}$$

y

$$\begin{aligned}
\langle \psi_B | H | \psi_B \rangle &= \frac{[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2}{4} \langle \Phi_A | H | \Phi_A \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2}{4} \langle \Phi_B | H | \Phi_B \rangle \\
&\quad + \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] f^*(\mathbf{k})}{4|f(\mathbf{k})|} \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle + \frac{[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] f(\mathbf{k})}{4|f(\mathbf{k})|} \langle \Phi_B | H | \Phi_A \rangle \\
&= \frac{[g_+(\mathbf{k}) - g_-(\mathbf{k})]^2 \varepsilon}{4} + \frac{[g_+(\mathbf{k}) + g_-(\mathbf{k})]^2 \varepsilon}{4} + \frac{t[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] |f(\mathbf{k})|}{4} + \frac{t[g_+(\mathbf{k})^2 - g_-(\mathbf{k})^2] |f(\mathbf{k})|}{4} \\
&= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1+|f(\mathbf{k})|S} + \frac{1}{1-|f(\mathbf{k})|S} \right] \varepsilon + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{1+|f(\mathbf{k})|S} - \frac{1}{1-|f(\mathbf{k})|S} \right] t |f(\mathbf{k})| = \frac{\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2}.
\end{aligned} \tag{A.26}$$

Entonces, la ecuación de Schrödinger estacionaria en la nueva base ortonormal es

$$\mathbf{H} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} & \frac{-\varepsilon f(\mathbf{k})S + t f(\mathbf{k})}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} \\ \frac{-\varepsilon f^*(\mathbf{k})S + t f^*(\mathbf{k})}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} & \frac{\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_A \\ \psi_B \end{pmatrix}, \tag{A.27}$$

cuyos eigenvalores están determinados por

$$\det(\mathbf{H} - E \mathbf{I}) = \det \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} - E & \frac{f(\mathbf{k})(t - \varepsilon S)}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} \\ \frac{f^*(\mathbf{k})(t - \varepsilon S)}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} & \frac{\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} - E \end{pmatrix} = 0. \tag{A.28}$$

La ecuación (A.28) puede reescribirse como

$$\left[\frac{\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t}{1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2} - E \right]^2 - \frac{|f(\mathbf{k})|^2 (t - \varepsilon S)^2}{[1-|f(\mathbf{k})|^2 S^2]^2} = 0, \tag{A.29}$$

la cual tiene las soluciones

$$\begin{aligned}
E &= \frac{1}{2} \left\{ 2 \frac{\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t}{1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2} \pm \sqrt{\frac{4 [\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t]^2}{[1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2]^2} - 4 \frac{\varepsilon^2 - |f(\mathbf{k})|^2 \varepsilon^2 S^2 + |f(\mathbf{k})|^4 S^2 t^2 - |f(\mathbf{k})|^2 t^2}{[1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2]^2}} \right\} \\
&= \frac{\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t \pm \sqrt{\varepsilon^2 - 2\varepsilon |f(\mathbf{k})|^2 S t + |f(\mathbf{k})|^4 S^2 t^2 - \varepsilon^2 + |f(\mathbf{k})|^2 \varepsilon^2 S^2 - |f(\mathbf{k})|^4 S^2 t^2 + |f(\mathbf{k})|^2 t^2}}{1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2} \quad (\text{A.30}) \\
&= \frac{\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t \pm |f(\mathbf{k})| \sqrt{\varepsilon^2 S^2 - 2\varepsilon S t + t^2}}{1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2} = \frac{\varepsilon - |f(\mathbf{k})|^2 S t \pm |f(\mathbf{k})| (\varepsilon S - t)}{1 - |f(\mathbf{k})|^2 S^2} = \frac{\varepsilon \mp t |f(\mathbf{k})|}{1 \mp |f(\mathbf{k})| S}.
\end{aligned}$$

En otras palabras, $E_1 = \frac{\varepsilon + t |f(\mathbf{k})|}{1 + |f(\mathbf{k})| S}$ y $E_2 = \frac{\varepsilon - t |f(\mathbf{k})|}{1 - |f(\mathbf{k})| S}$, cuyas eigenfunciones correspondientes son

$$\begin{aligned}
|\Psi_1\rangle &= a_{11} |\psi_A\rangle + a_{12} |\psi_B\rangle = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} |\psi_A\rangle \pm \frac{|f(\mathbf{k})|}{\sqrt{2} f(\mathbf{k})} |\psi_B\rangle \\
|\Psi_2\rangle &= a_{21} |\psi_A\rangle + a_{22} |\psi_B\rangle = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} |\psi_A\rangle \mp \frac{|f(\mathbf{k})|}{\sqrt{2} f(\mathbf{k})} |\psi_B\rangle.
\end{aligned} \quad (\text{A.31})$$

La estructura de bandas electrónicas obtenida usando $t = -3.033 \text{ eV}$, $S = 0.129$ y la ecuación (A.15) para el grafeno descrito por una base tanto ortogonal como no ortogonal se muestra en la Figura A.4.

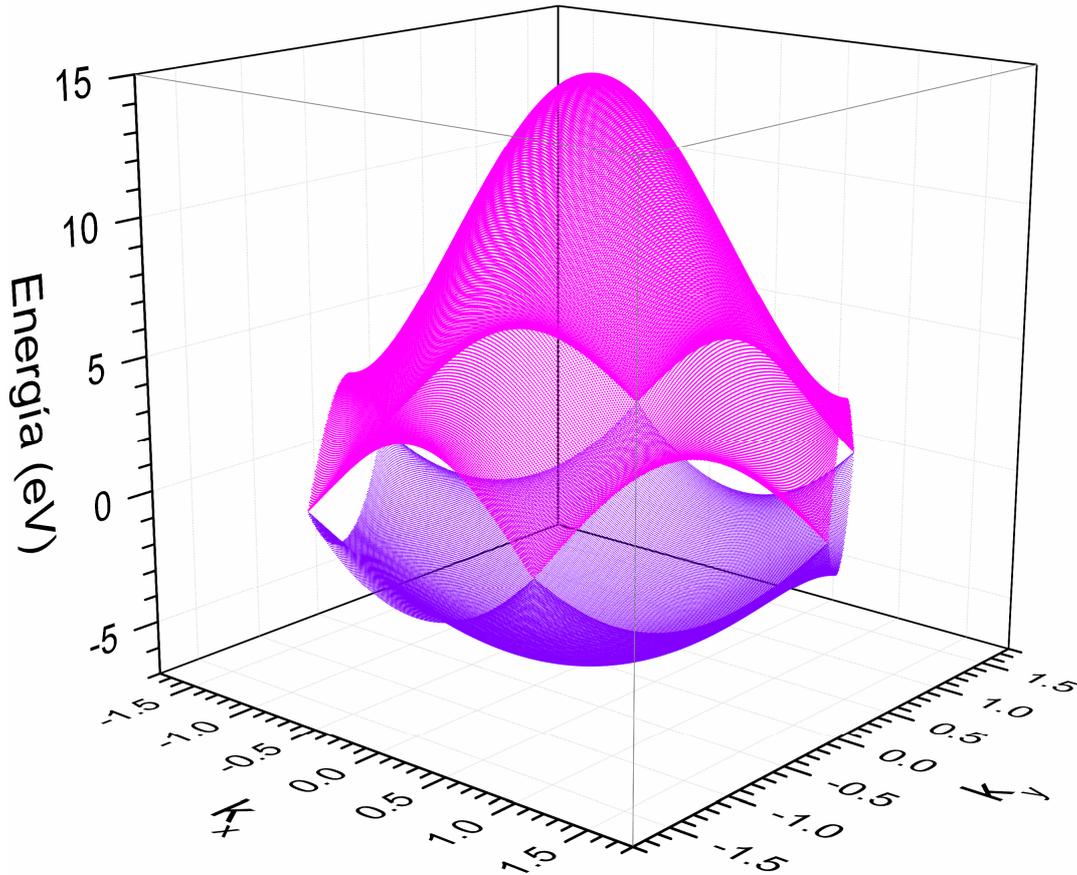


Figura A.4 Estructura de bandas para el grafeno bidimensional con una celda unitaria primitiva de dos átomos con autoenergía $\varepsilon = 0$, integral de salto $t = -3.033 \text{ eV}$ y coeficiente de traslape $S = 0.129$ entre orbitales p_z .

• **Celda unitaria de 4 átomos**

Consideremos una celda unitaria con cuatro sitios no equivalentes marcada en líneas punteadas en la Figura A.5

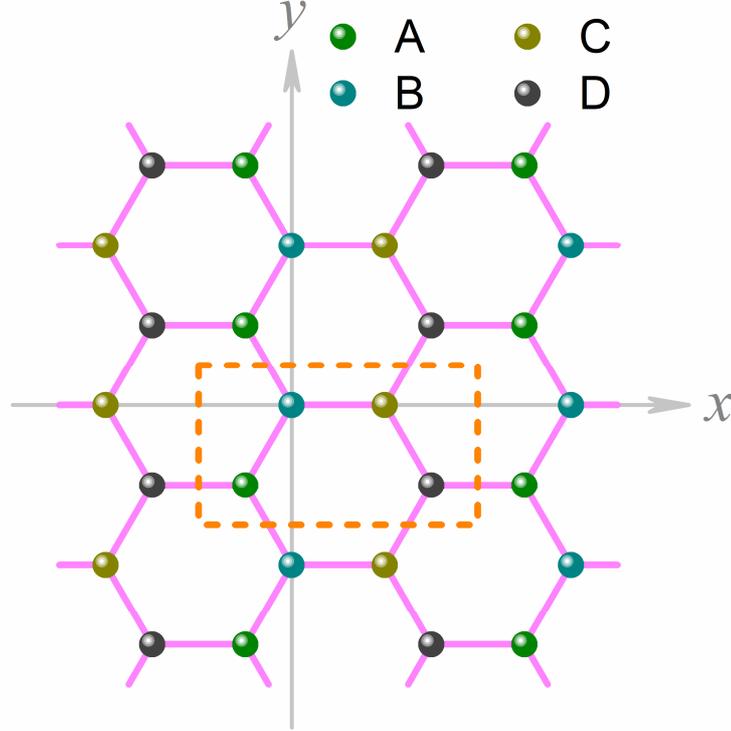


Figura A.5. Esquema de una red hexagonal con cuatro átomos no equivalentes (A, B, C y D) por celda unitaria (líneas punteadas).

Los vectores generadores para esta red son

$$\mathbf{a}_1 = (3a, 0) \text{ y } \mathbf{a}_2 = (0, \sqrt{3}a). \quad (\text{A.32})$$

Los vectores de la red recíproca correspondiente son

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0 \right) \text{ y } \mathbf{b}_2 = \left(0, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right). \quad (\text{A.33})$$

Realizando un análisis similar para el caso de 4 sitios por celda unitaria obtenemos que el hamiltoniano de un electrón es

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} & H_{AC} & H_{AD} \\ H_{BA} & H_{BB} & H_{BC} & H_{BD} \\ H_{CA} & H_{CB} & H_{CC} & H_{CD} \\ H_{DA} & H_{DB} & H_{DC} & H_{DD} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.34})$$

donde $H_{jj} = \langle \Phi_j | H | \Phi_j \rangle = \varepsilon$ con $j = A, B, C$ o D . Los elementos fuera de la diagonal del hamiltoniano (A.34) están dados por

$$\begin{aligned}
H_{AB} &= \langle \Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')) \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}') | \hat{\mathbf{H}} | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle \\
&= \frac{t}{N} \sum_{\mathbf{R}'} [\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{B1}) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{B2})] \\
&= 2t \exp(ik_x a/2) \cos(\sqrt{3}k_y a/2)
\end{aligned} \tag{A.35}$$

$$H_{AC} = \langle \Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_C(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = 0 \tag{A.36}$$

$$\begin{aligned}
H_{AD} &= \langle \Phi_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')] \langle \varphi_D(\mathbf{r} - \mathbf{R}') | \hat{\mathbf{H}} | \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle \\
&= t \exp(-ik_x a)
\end{aligned} \tag{A.37}$$

$$\begin{aligned}
H_{BC} &= \langle \Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_C(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')) \langle \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}') | \hat{\mathbf{H}} | \varphi_C(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle \\
&= t \exp(ik_x a)
\end{aligned} \tag{A.38}$$

$$H_{BD} = \langle \Phi_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = 0 \tag{A.39}$$

$$\begin{aligned}
H_{CD} &= \langle \Phi_C(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_D(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} - \mathbf{R}')) \langle \varphi_C(\mathbf{r} - \mathbf{R}') | \hat{\mathbf{H}} | \varphi_D(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \rangle \\
&= t [\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{D1}) + \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{D2})] \\
&= 2t \exp(ik_x a/2) \cos(\sqrt{3}k_y a/2)
\end{aligned} \tag{A.40}$$

donde \mathbf{R} es la posición del átomo, $\varphi_l(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ es la función de onda atómica del l -ésimo átomo, $l = A, B, C$ y D , $t = \langle \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}') | \hat{\mathbf{H}} | \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}' + \mathbf{R}_m) \rangle$ es la integral de salto entre los vecinos más cercanos i y j , donde m corresponde a las posiciones relativas del átomo j respecto al i . Entonces el hamiltoniano (A.34) se escribe como

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 2t e^{i\frac{k_x a}{2}} \cos(\sqrt{3}k_y a/2) & 0 & t e^{-ik_x a} \\ 2t e^{-i\frac{k_x a}{2}} \cos(\sqrt{3}k_y a/2) & \varepsilon & t e^{ik_x a} & 0 \\ 0 & t e^{-ik_x a} & \varepsilon & 2t e^{i\frac{k_x a}{2}} \cos(\sqrt{3}k_y a/2) \\ t e^{ik_x a} & 0 & 2t e^{-i\frac{k_x a}{2}} \cos(\sqrt{3}k_y a/2) & \varepsilon \end{pmatrix} \tag{A.41}$$

Sea \mathbf{S} la matriz de traslape entre los orbitales p_z de los vecinos más cercanos, la cual se escribe como

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & 2S e^{i\frac{k_x a}{2}} \cos(\sqrt{3}k_y a/2) & 0 & S e^{-ik_x a} \\ 2S e^{-i\frac{k_x a}{2}} \cos(\sqrt{3}k_y a/2) & 1 & S e^{ik_x a} & 0 \\ 0 & S e^{-ik_x a} & 1 & 2S e^{i\frac{k_x a}{2}} \cos(\sqrt{3}k_y a/2) \\ S e^{ik_x a} & 0 & 2S e^{-i\frac{k_x a}{2}} \cos(\sqrt{3}k_y a/2) & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.42})$$

donde $S = \langle \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}') | \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}' + \mathbf{R}_m) \rangle$. La ecuación de Schrödinger estacionaria se reduce a la siguiente condición

$$\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0, \quad (\text{A.43})$$

la cual conduce a los eigenvalores de E que son

$$E_1 = \frac{\varepsilon + t\sqrt{f_+(\mathbf{k})}}{1 + S\sqrt{f_+(\mathbf{k})}}, \quad E_2 = \frac{\varepsilon - t\sqrt{f_+(\mathbf{k})}}{1 - S\sqrt{f_+(\mathbf{k})}}, \quad E_3 = \frac{\varepsilon + t\sqrt{f_-(\mathbf{k})}}{1 + S\sqrt{f_-(\mathbf{k})}} \quad \text{y} \quad E_4 = \frac{\varepsilon - t\sqrt{f_-(\mathbf{k})}}{1 - S\sqrt{f_-(\mathbf{k})}} \quad (\text{A.44})$$

donde

$$f_{\pm}(\mathbf{k}) = 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \left[\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \pm \cos\left(\frac{3k_x a}{2}\right) \right]. \quad (\text{A.45})$$

La estructura de bandas electrónicas del grafeno obtenida a partir de una celda unitaria de cuatro átomos se muestra en la Figura A.6

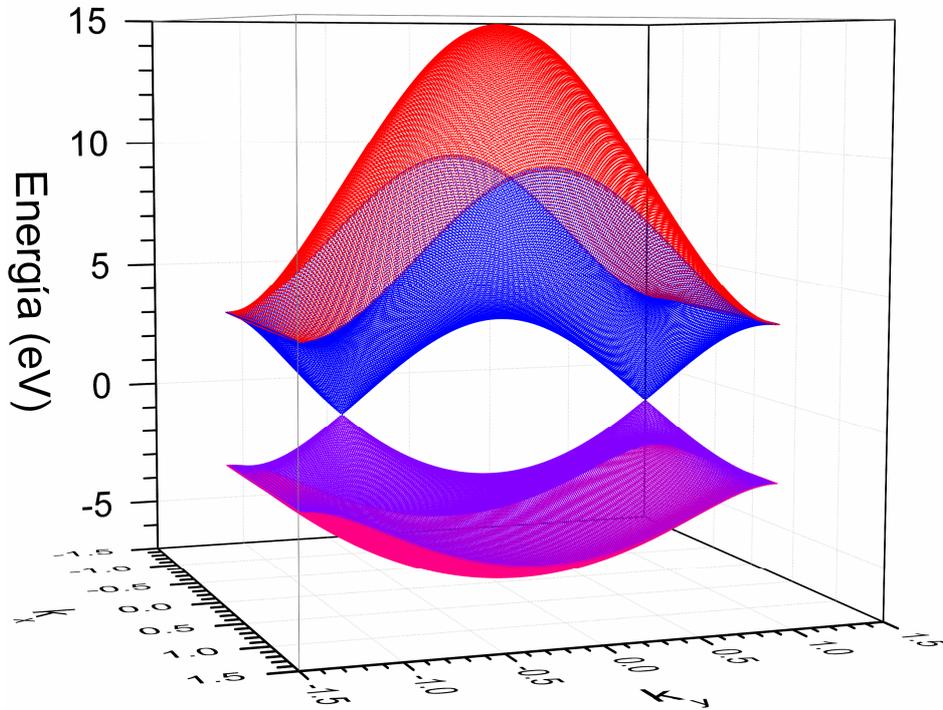


Figura A.6 Estructura de bandas para una red de grafeno bidimensional con cuatro átomos no equivalentes en su celda unitaria con integral de salto $t = -3.033 eV$ y coeficiente de traslape $S = 0.129$ entre orbitales p_z .

Nótese que los seis conos de Dirac en la Figura A.4 se reducen a dos en la Figura A.6, el cual puede entenderse a través de la reducción de las zonas de Brillouin entre ambas celdas unitarias como se muestra en la Figura A.7

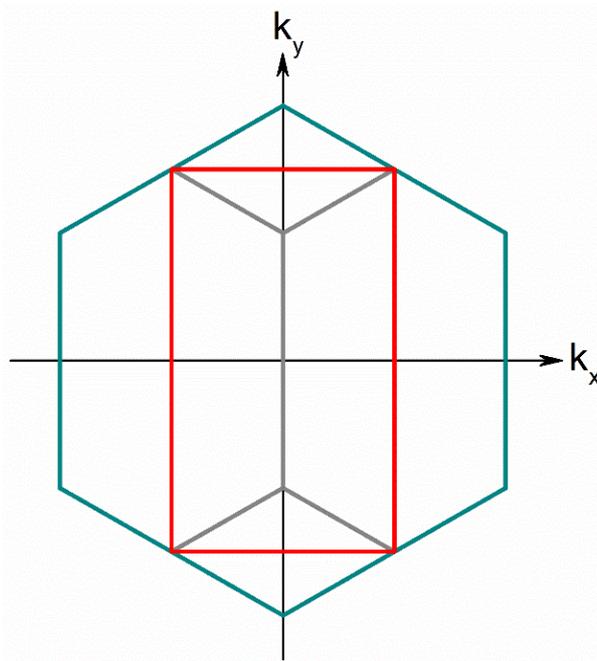


Figura A.7 Primera zona de Brillouin de una red hexagonal con celda unitaria de 2 átomos (Líneas en cian) y la de 4 átomos (Líneas en rojo), la cual puede obtenerse trasladando las áreas que se encuentran entre las líneas rojas y de cian hacia zona central generando las líneas grises.

Obsérvese que los seis puntos de Dirac localizados en los vértices de la primera zona de Brillouin (líneas en cian en la Figura A.7) para la celda unitaria de 2 átomos se reduce a dos puntos de Dirac ubicados en los puntos de cruce de las líneas grises para la celda unitaria de 4 átomos. En otras palabras, los tres puntos de Dirac en la parte superior de la Figura A.7 se reduce a un solo punto, mientras que los tres inferiores se reducen al otro punto de Dirac mediante traslaciones de áreas de zonas de Brillouin que se encuentran entre líneas rojas y de cian.

Para el estudio del transporte electrónico en el grafeno (red hexagonal) se considera únicamente el electrón que se encuentra en el orbital p_z de cada átomo. Dicho orbital es perpendicular a la red bidimensional del grafeno, por lo que se resuelve la ecuación de Schrödinger estacionaria considerando el traslape en los orbitales p_z . En general, existe una base ortonormal para la celda unitaria de 4 átomos, en similitud con la de 2 átomos presentado anteriormente, y el hamiltoniano de amarre fuerte en dicha base tiene autoenergías iguales en los 4 átomos e integrales de salto, ambos dependientes del vector de onda \mathbf{k} en el espacio recíproco.

Bibliografía

- [Abriskov,1957] A. A. Abrikosov, “On the Magnetic Propierties fo Superconductors”, *J.E.T.P. USSR* **32**, 1442 (1952).
- [Alloul,2011] H. Alloul, *Introduction to the Physics of Electrons in Solids* (Springer, Berlin, 2011) p. 151, 153,176,181, 303.
- [Ashcroft,1976] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders, 1976) p. 145.
- [Bardeen,1950] J. Bardeen, “Choise of Gauge in London's Approach to the Theory of Superconductivity”, *Phys. Rev.* **81**, 469 (1950).
- [Bardeen,1957] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, “Theory of Superconductivity”, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [Bogoliubov,1958] N. N. Bogoliubov, “A New Method in the Theory of Superconductivity”, *J.E.T.P USSR* **34**, 58 (1958).
- [Cooper,1956] L. N. Cooper, “Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas”, *Phys. Rev.* **104**, 1189 (1956).
- [Cyrot-Lackmann,1968] F. Cyrot-Lackmann, “Sur le Calcul de la Cohésion et de la Tension Superficielle des Métaux de Transition par une Méthode de Liaisons Fortes”, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1235-1243 (1968).
- [Economou,2006] E. N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics* 3rd edition (Springer, Berlin, 2006) p. 89.
- [energy.gov,2008] https://www.energy.gov/sites/prod/files/oeprod/DocumentsandMedia/LIPA__5_16_08.pdf
- [Galván,2013] César G. Galván Peña, Tesis doctoral titulada *Superconductividad Anisotrópica en los Formalismos de BCS Generalizado y de Bogoliubov de Gennes* (UNAM, 2013) p. 61.
- [Gennes,1999] P. G. de Gennes, *Superconducticity of Metals and Alloys* (Westview Press, New York, 1999) p. 97.
- [Gor'kov,1959] L. P. Gor'kov, “Microscopic Derivation of the Ginzburg-Landau Equations in the Theory of Superconductivity”, *Soviet Physics J.E.T.P* **36**, 1364 (1959).
- [Gorter,1934] C. J. Gorter, H. Casimir, “On supraconductivity I”, *Physica* **1**, 306 (1934).
- [Han,2010] Q. Han, “A Method of Studying the Bogoliubov-de Gennes Equations for the Superconducting Vortex Lattice State”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 6 (2010).
- [Hubbard,1963] J. Hubbard, “Electron Correlations in Narrow Energy Bands”, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **276**, 238 (1963).
- [Fröhlich,1950] H. Fröhlich, “Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature”, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950).
- [Kittel,2005] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th edition (John Wiley & Sons, New York, 2005) p. 141.
- [Lyton,1964] E. A. Lyton, *Superconductivity*, 2nd edition (Spottiswoode, London, 1964) p. 19, 38, 71.
- [Mathematics,2011] <https://math.stackexchange.com/questions/10972/integral-with-tanh-int-0b-tanhx-x-mathrmd-x-what-would-be-the-s>

- [Meissner,1933] W. Meissner y R. Ochsenfeld, “Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit”, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933).
- [Proctor,2017] J. E. Proctor, D. A. Melendez y A. Vijayaraghavan, *An Introduction to Graphene and Carbon Nanotubes*, (CRC Press, 2017).
- [Prozorov,2008] R. Prozorov, A. F. Fidler, J. R. Hoberg y P. C. Canfield, “Supraflow in type-I Superconductors”, *Nature Physics* **4**, 327 (2008).
- [Qin,2018] F. Qin, T. Ideue, W. Shi, X.-X. Zhang, M. Yoshida, A. Zak, R. Tenne, T. Kikitsu, D. Inoue, D. Hashizume y Yoshihiro Iwasa, “Diameter-Dependent Superconductivity in Individual WS₂ Nanotubes”, *Nano Lett.* **18**, 6789 (2018)
- [Onnes,1911] H. Kamerlingh Onnes, “The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperatures”, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **13**, 1274 (1911).
- [Onnes,1912] H. Kamerlingh Onnes, “On the Sudden Change in the Rate at which the Resistance of Mercury Disappears”, *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **14**, 818 (1911).
- [Tinkham,1996] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, 2nd edition (Mc Graw-Hill, New York, 1996) p. 65.
- [Zemansky,1997] M, W, Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 7th edition (McGraw-Hill, New York, 1997), p 250.
- [Zgirski,2005] M. Zgirski, K.-P. Riihonen, V. Touboltsev y K. Arutyunov “Size Dependent Breakdown of Superconductivity in Ultranarrow Nanowires”, *Nano Lett.* **5**, 1029 (2005)