



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ EN  
UN SUPERCONDUCTOR PARA TODA TEMPERATURA**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA  
JULIO ORTEGA SEGURA

TUTOR  
DR. MANUEL DE LLANO DE LA GARZA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR  
DRA. MARCELA DOLORES GREYER GONZÁLEZ  
FACULTAD DE CIENCIAS

DR. ALIPIO GUSTAVO CALLES MARTÍNEZ  
FACULTAD DE CIENCIAS

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (IIM)**

**TESIS DE DOCTORADO**

**MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ EN  
UN SUPERCONDUCTOR PARA TODA TEMPERATURA**

**Tutor principal: Dr. Manuel de Llano de la Garza**  
**Tutores: Dra. Marcela Dolores Grether González**  
**Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez**

# AGRADECIMIENTOS

## **Agradezco:**

A Dios por su constante presencia a lo largo de mi vida a través de su amor, fortaleza, paciencia y bendiciones que me alentaron en los momentos difíciles para cultivar mi fe. Es por todo esto que es a quien dedico principalmente este trabajo de Tesis.

A mis abuelitos Francisco Ortega (†) y Natividad Márquez (†), Natividad Segura (†) y Agustina Delgado (†), así como de mis padres María del Rosario y Julio quienes con su ejemplo cultivaron en mí el espíritu de empeño, esfuerzo y sacrificio para lograr mis objetivos.

A mis tíos Ismael Segura-Concepción Ávila (†), Javier Segura-Virginia Ávila (†), Teresa Segura-Manuel Ávila (†), Consuelo Segura-Raúl Ruíz y Roberto Segura (†)-Catalina Anaya (†). Por sus valiosos consejos.

A mi tía Helena Ortega Márquez por amar y estar al pendiente de mi familia. Así también como a mis tíos: Jesús (†), Sofía, Juvencio y Ángeles Márquez, y al abuelito Juvencio por sus valiosos consejos.

A mis hermanos David, Verónica, Cecilia y Rosario por sus consejos, motivación y ejemplo de vida. Así como a mis sobrinos Berenice, Fátima, Arón, Diana y Leonardo que son la inspiración y alegría en mi vida.

Porque mucho de lo que somos es por Nuestra Familia y ésta lo es por lo que somos.

A mis amigos Jaime Méndez Carrillo, Reynold García, Raúl Figueroa, Francisco O. S. (†) y Hércules O. S. (†). Por su apoyo y ánimo incondicional, y que son un ejemplo de trabajo y perseverancia.

A nuestra Alma Máter, la Universidad Nacional Autónoma de México que permitió y apoyó a mi formación y trabajo Académico.

Al Dr. Manuel de Llano de la Garza (Tutor Principal) por guiarme e instruirme para realizar esta Tesis con la convicción: “lo más simple y sencillo es mejor”. Y quien inspira en su trabajo diario el empeño, dedicación y pasión por una vocación. Así como a su amable y gentil esposa, la Dra. Susana, por sus sabios consejos y ánimo para tener la determinación de concluir este trabajo.

A la Dra. Marcela Dolores Grether González y al Dr. Gustavo Alipio Calles Martínez (miembros del Comité Tutor) que con su apoyo, revisión y valiosas observaciones ayudaron a mejorar éste trabajo de Tesis.

A los miembros del jurado:

Dr. José Álvaro Chávez Carvayar, Investigador Titular “B” de Tiempo Completo, Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM).

Dr. Manuel de Llano de la Garza, Investigador Titular “C” de Tiempo Completo, Instituto de Investigaciones en Materiales (UNAM).

Dr. Miguel Ángel Solís Atala, Investigador Titular “C” de Tiempo Completo, Instituto de Física (UNAM).

Dr. José Inés Jiménez Aquino, Investigador Titular “C” de Tiempo Completo, Departamento de Física (UAM-Iztapalapa).

Dr. Martín Romero Martínez, Profesor de Carrera Asociado “C” de Tiempo Completo, Facultad de Ciencias (UNAM).

**Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM**, clave del proyecto IN115120, nombre del proyecto “Superconductividad a altas temperaturas”. Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

**Investigación realizada gracias al Proyecto de CONACyT CIENCIA BÁSICA**, clave del proyecto 255894, nombre del proyecto “Un modelo de superconductividad con pares de Cooper de huecos”. Agradezco a la responsable de este proyecto Marcela Dolores Grether González y a su participante Dr. Manuel de Llano de la Garza por la asesoría recibida para la realización de este trabajo de tesis y del artículo [39].

# ÍNDICE

Página

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| <b>RESUMEN</b> .....           | 8  |
| <b>ABSTRACT</b> .....          | 9  |
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> ..... | 10 |
| <b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....  | 12 |
| <b>INTRODUCCIÓN</b> .....      | 13 |

## **CAPÍTULO 1**

### **ANTECEDENTES Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES**

|  |    |
|--|----|
| 1.1 Temperaturas cercanas al cero Kelvin (0K)<br>¿zona realmente muerta? ..... | 18 |
|--|----|

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 1.2 | Bajas temperaturas y el descubrimiento de la superconductividad ...   | 19 |
| 1.3 | Superconductividad: Resistencia eléctrica cero .....  | 20 |
| 1.4 | Generalidades de la teoría de la superconductividad publicada en 1957 por Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS) .....                  | 24 |
| 1.5 | Medición experimental de la brecha ( <i>gap</i> , en inglés) en el espectro electrónico de energías de un superconductor (SC) ..... | 26 |
| 1.6 | Medición experimental del flujo magnético cuantificado en un SC ...   | 29 |

## CAPÍTULO 2

### ENERGÍA DE CONDENSACIÓN $E_{cond}(T)$ DE UN SUPERCONDUCTOR

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 2.1 | $E_{cond}(T)$ para toda temperatura $T$ .....   | 32 |
| 2.2 | $E_{cond}(T = 0K)$ de un SC por la termodinámica clásica .....  | 34 |
| 2.3 | Densidad de energía del estado fundamental $W_0$ y de la condensación $E_{cond}(T = 0K)$ de un SC con la teoría BCS [7] ..... | 36 |

# CAPÍTULO 3

## TEORÍA GENERALIZADA DE LA CONDENSACIÓN BOSE-EINSTEIN (GBEC, en inglés) Y ENERGÍA DE CONDENSACIÓN $E_{cond}(T)$ DE UN SUPERCONDUCTOR

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 3.1 | Introducción .....                         | 42 |
| 3.2 | La teoría GBEC .....                       | 44 |
| 3.3 | $E_{cond}(T)$ de un SC para toda $T$ ..... | 47 |

# CAPÍTULO 4

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 4.1 | Validez de $E_{cond}(T)$ de un SC para toda $T$ .....                               | 50 |
| 4.2 | Cálculo de $E_{cond}(T)$ para el aluminio (Al) y el niobio (Nb) para toda $T$ ..... | 51 |

|                           |           |
|---------------------------|-----------|
| <b>CONCLUSIONES</b> ..... | <b>54</b> |
|---------------------------|-----------|

# APÉNDICES

|                     |  |           |
|---------------------|--|-----------|
| <b>APÉNDICE A</b>   | <b>Demostración de que el integrando <math>I(\xi, T)</math> en <math>E_{cond}(T)</math> es estrictamente creciente en la energía <math>\xi</math> para toda <math>T</math> .....</b>         | <b>55</b> |
| <b>APÉNDICE B</b>   | <b>Expresión analítica de <math>\partial I(\xi, T)/\partial T</math> .....</b>   | <b>56</b> |
| <b>APÉNDICE C</b>   | <b>Demostración de la desigualdad <math>E_{cond}(T) \equiv [F_s(T) - F_n(T)]/L^d \leq 0</math> para toda <math>T</math> en las fases normal (<math>n</math>) y SC (<math>s</math>) .....</b> | <b>57</b> |
| <b>APÉNDICE D</b>   | <b>Demostración de la equivalencia de <math>E_{cond}(T)</math> comparada aquí con un resultado de Fetter &amp; Walecka (1971) .....</b>  | <b>59</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b> | <b>.....</b>   | <b>61</b> |

# RESUMEN

Esta tesis tiene como objetivo principal obtener de manera simple y directa una expresión analítica de la energía de condensación  $E_{cond}(T)$  de un superconductor (SC) para toda temperatura  $T$  y cualquier acoplamiento interelectrónico utilizando una teoría estadística reciente *muy* general llamada teoría generalizada de condensación Bose-Einstein (GBEC, en inglés) que es esencialmente una teoría de un gas *ternario* bosón fermión (BF) que es completo en el sentido que incluye: i) electrones libres; ii) pares de electrones (2eCPs) y/o iii) pares de huecos (2hCPs) apareados por la interacción de dos fermiones con la red cristalina iónica subyacente en contraste con las anteriores teorías BF *incompletas* que son *binarias* por no incluir los 2hCPs.

Además de incluir 2hCPs en la teoría GBEC, se puede demostrar que ambos tipos de CPs son objetos que obedecen la estadística de Bose y que por tanto pueden sufrir una condensación Bose-Einstein (BEC, en inglés). Esto contrasta con los “pares correlacionados,” pero no bosónicos, de la teoría BCS pues no satisfacen las reglas de conmutación de Bose.

La importancia de la energía  $E_{cond}(T)$  consiste en que es un indicativo de la estabilidad de la fase superconductor (s) que coexiste con la fase normal (n) en el SC cuando está por debajo de su temperatura crítica  $T_c$  de transición al estado s. Es común encontrar el cálculo de  $E_{cond}(T)$  a temperaturas  $T = 0K$ ,  $T = T_c$  y  $T \gtrsim 0K$  quedando abierto el problema de encontrar una expresión para todo valor de  $T$ .

La expresión obtenida aquí para  $E_{cond}(T) \leq 0$  (como es de esperarse para toda  $T$ ) es el **resultado principal** en esta tesis, además de reproducir con gran precisión varios resultados ya conocidos. También se ilustra su validez en todo el intervalo de  $T$  para los casos específicos del niobio (Nb) y el aluminio (Al) con la posibilidad de que pueda generalizarse el resultado de  $E_{cond}(T)$  (en algún trabajo posterior) a otro tipo de superconductores (SCs) sin abandonar la dinámica electrón-fonón.

## ABSTRACT

An exact analytical expression for the condensation energy  $E_{cond}(T)$  of a phonon-driven superconductor for all absolute temperatures  $T$  and for any coupling strength is introduced so as to calculate the Helmholtz free-energy difference  $F_s(T) - F_n(T)$  between superconducting ( $s$ ) and normal ( $n$ ) phases. This is achieved via a boson-fermion *ternary* gas theory—called the generalized Bose-Einstein condensation (GBEC) theory—which includes two-hole Cooper pairs (2hCPs), two-electron ones (2eCPs) as well as single, free/unbound electrons. The GBEC formalism turns out to be quite useful in dealing with nonzero  $T$  values of  $E_{cond}(T)$  and reproduces several well-known experimental results. An expression for the condensation energy *per atom* is also calculated and applied to aluminum (Al) and niobium (Nb) and both results are compared with experimental data.

# ÍNDICE DE FIGURAS

|  | Página |
|--|--------|
| <b>Fig. 1.1</b> Dispositivo experimental estándar usado para experimentos a bajas temperaturas .....   | 20     |
| <b>Fig.1.2</b> Foto de Kamerlingh Onnes junto a van der Waals .....  | 21     |
| <b>Fig. 1.3</b> Variación de la resistencia eléctrica del mercurio (Hg) con la temperatura .....   | 22     |
| <b>Fig. 1.4</b> Esquema del dispositivo experimental para determinar el <i>gap</i> de energía $E_g(T)$ o energía necesaria para romper un CP en el aluminio (Al) .....                   | 27     |
| <b>Fig. 1.5</b> Gráficas de la corriente en función del voltaje para películas<br>i) metal normal-aislante-metal normal y ii) metal normal-aislante-SC .....                             | 28     |
| <b>Fig. 1.6</b> Valores observados de la energía del <i>gap</i> adimensional $E_g(T)/E_g(0)$ como función de la temperatura $T/T_c$ (en unidades de la temperatura crítica $T_c$ ) ..... | 29     |
| <b>Fig. 1.7</b> Esquema del dispositivo con el que fue descubierta la cuantificación del flujo magnético en películas anulares SCs .....   | 30     |
| <b>Fig. 1.8</b> Curva cerrada de integración $\Gamma$ dentro del anillo superconductor en la que se cuantifica el flujo magnético .....  | 31     |
| <b>Fig. 2.1</b> Entropía $S$ del aluminio de las fases normal y SC como función de la temperatura .....  | 33     |
| <b>Fig. 2.2</b> Valores experimentales de la energía libre de Helmholtz $F(T)$ como función de la temperatura para el Al en las fases $s$ y $n$ .....                                    | 34     |

|  |    |
|--|----|
| <b>Fig. 2.3</b> Trabajo realizado sobre un SC en un campo magnético .....  | 35 |
| <b>Fig. 2.4</b> Proceso de acoplamiento en un par de electrones para la formación de un 2eCP .....   | 37 |
| <b>Fig. 2.5</b> Diagramas de Feynman para la interacción atractiva entre dos nucleones y entre dos electrones en una red iónica en vibración .....   | 39 |
| <b>Fig. 3.1</b> Organigrama que muestra cómo se obtienen de la teoría GBEC las cinco teorías estadísticas conocidas de la superconductividad siendo así la GBEC una importante unificación ..... | 43 |
| <b>Fig. 3.2</b> Gráfica del integrando $I(\xi, T)$ de la $E_{cond}(T)$ en la región $[0, \hbar\omega_D] \times [0, T_c]$ .....   | 49 |
| <b>Fig. 4.1</b> Energía de condensación para el Nb como función de $T/T_c$ .....   | 53 |
| <b>Fig. 4.2</b> Energía de condensación para el Al como función de $T/T_c$ .....   | 53 |

# ÍNDICE DE TABLAS

|  | Página |
|--|--------|
| <b>Tabla I.</b> Temperaturas críticas de algunos SCs elementales .....   | 23     |
| <b>Tabla II.</b> <i>Gaps</i> de energía en los SCs a la temperatura $T = 0K$ .....   | 25     |
| <b>Tabla III.</b> La densidad de número de electrones $n$ y la densidad de estados $N(0)$ por espín, y por unidad de volumen $L^d$ , evaluados en la energía de Fermi $E_F$ para varias dimensiones $d$ .....  | 41     |
| <b>Tabla IV.</b> Valores empíricos del Nb y Al: temperatura de Debye $T_D$ , la temperatura crítica $T_c$ , $N(0)$ la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi, $B_c$ el campo magnético crítico en miliTeslas (mT), $a_0$ la constante de la red cúbica y $\rho_0 \equiv$ átomos/volumen ..... | 51     |
| <b>Tabla V.</b> Tabla de comparación de $E_{cond}(T = 0K)$ para Nb y Al. Los valores mostrados son dados por i) Ec. obtenida aquí para $T = 0K$ ; ii) valores experimentales para el Al y Nb; iii) Ec. con la termodinámica clásica; y iv) el valor teórico BCS .....  | 52     |

# INTRODUCCIÓN

Fue en 1911 cuando H. Kamerlingh Onnes descubre el fenómeno de la superconductividad, tres años después de licuar el helio a  $\approx 4.2\text{K}$  en su laboratorio en Leiden, Holanda, ya que el helio líquido le permitió iniciar el estudio de las propiedades físicas de diversos materiales a bajas temperaturas entre los cuales eligió al mercurio (Hg) que por su estado líquido puede ser altamente purificado por destilación con el propósito de aclarar la especulación que existía entonces de que la resistencia eléctrica de los metales muy puros a la temperatura absoluta cero Kelvin ( $T = 0\text{K}$ ) podría tender a cero. Observando que cuando el Hg es enfriado a una temperatura alrededor de los 4.2 K aparece una transición abrupta a un estado aparentemente de resistencia eléctrica cero. Onnes describió este nuevo estado como superconductor estableciendo además que no tenía conexión con la alta pureza del material ya que al agregarle cantidades importantes de impurezas sólo se observó un efecto pequeño en la temperatura crítica de transición  $T_c$  al estado  $s$ . Caso contrario cuando se encuentra por encima de  $T_c$  o en el estado normal  $n$  en el que su resistencia eléctrica aumenta considerablemente cuando se incrementa el número presente de impurezas [1].

Desde entonces el fenómeno de la superconductividad llamó la atención de varios investigadores que han tratado de explicarla por medio de diversos modelos teóricos que permitan predecir la existencia de SCs con una  $T_c$  del orden de la temperatura ambiente (300K) que faciliten la aplicación de este tipo de materiales al desarrollo de una tecnología más eficaz y de bajo costo.

Se sabe que un SC convencional exhibe dos propiedades características fundamentales: i) una resistencia eléctrica nula y ii) un diamagnetismo perfecto cuando el SC es enfriado por debajo de  $T_c$ . Un diamagnetismo perfecto significa que el SC no permite penetrar en su interior un campo magnético aplicado externamente. Bajo estas dos propiedades los materiales SC se clasifican como: a) los de tipo I que por definición excluyen de su interior un campo magnético externo y los b) tipo II que excluyen *completamente* el campo hasta alcanzar el valor  $H_{c1}$  llamado el campo magnético crítico, por encima del valor  $H_{c1}$  el campo es parcialmente excluido pero en su interior con supercorrientes eléctricas que persisten hasta un campo mucho mayor  $H_{c2}$  sobre el cual el flujo magnético penetra completamente la muestra y la fase  $s$  desaparece [2].

Alternativamente los SCs también pueden clasificarse como: 1) órgano-metálicos con  $T_c$ 's que rondan 1K y que están constituidos por cadenas paralelas de átomos por lo que se consideran materiales de dimensión casi-1D; 2) los orgánicos llamados *ET* (*electronic transfer*, en inglés) cuyas  $T_c$ 's llegan a los 13K y los cupratos con las  $T_c$ 's más altas hasta hace poco constituidos por planos de átomos considerándose materiales casi-2D; y finalmente 3) los SCs 3D que incluyen tanto los materiales SC convencionales (*e.g.*, los elementales---*i.e.*, Hg y Pb (plomo)---aleaciones binarias simples, etc.) y los llamados exóticos (bismutatos, los de fermiones pesados, fulleruros, etc.) así como los hidruros con  $T_c$ 's que alcanzan los 203K y más.

Los SCs son ejemplos de materiales que presentan los efectos cuánticos macroscópicos que se reflejan en sus propiedades térmicas y electrodinámicas. Para los SCs convencionales, aquí nos enfocamos en la energía de condensación del estado  $s$  para toda  $T$ , o equivalentemente, a la diferencia de las energías libres de Helmholtz asociadas a las fases  $n$ ,  $F_n(T)$ , y  $s$ ,  $F_s(T)$ , usando la teoría reciente GBEC [3-6] que contiene como casos especiales *todas* las teorías estadísticas conocidas de los SCs entre las que se encuentra la teoría de BCS [7]. Específicamente, aquí se muestra cómo dentro de la GBEC surge como caso especial la teoría BCS cuando se toma igual el número de pares de Cooper de dos electrones (2eCP) y los de dos huecos (2hCP) reproduciendo así tanto la ecuación del *gap*  $E_g(T)$  (energía para romper un 2eCP) para toda  $T$  y para toda intensidad del acoplamiento interelectrónico así como la usual energía de condensación negativa sólo para  $T = 0K$  que asegure la estabilidad del sistema en el estado  $s$ . Esto nos lleva, además por vez primera, a resultados analíticos para la energía de condensación de un SC para *toda*  $T$ .

Además de que cualquier material en el estado  $s$  minimiza la energía libre de Helmholtz  $F(T)$  [2, 7] tal que las energías libres asociadas a las fases  $n$  y  $s$  cumplen con la desigualdad  $F_s(T) \leq F_n(T)$  para toda  $T$ , la energía de condensación de un SC por unidad de volumen en  $d = 1, 2, \dots$  dimensiones para toda  $T$  definida como  $E_{cond}(T) \equiv [F_s(T) - F_n(T)]/L^d$ , donde  $L^d$  es el volumen de la muestra en  $d$  dimensiones, resulta ser varios órdenes de magnitud más pequeña que el de un típico proceso atómico que es de  $\sim$  eVs. Concretamente, la energía de condensación por átomo a  $T = 0K$  del Nb es  $\sim 2 \times 10^{-6}$  eV/átomo [8] o cinco órdenes de magnitud más pequeña que la energía de ionización del átomo de hidrógeno de 13.6 eV. Y para el Al resulta ser ocho órdenes de magnitud más pequeña. Estas energías asombrosamente pequeñas, no obstante su pequeñez, llevan a una transición macroscópica de fase al estado  $s$ .

Estas transiciones de fase se caracterizan en variar la simetría de la estructura atómico-molecular y aunque las variables extensivas---*e.g.*, número de moles, volumen, etc.---son continuas (*i.e.*, no hay energía de cambio de fase) sus derivadas divergen en el cambio de fase. Más aún, estas variaciones de simetría, contrario a las transiciones de primer orden, están relacionadas entre sí.

De todo esto se esperaría que cualquier teoría correcta de los SCs debe al menos ser consistente con estos hechos empíricos, entre otros.

El corrimiento de energía también ocurre en los SCs convencionales y ha sido estudiada tanto en teorías macroscópicas [2, 8] como en las microscópicas como la de BCS. Anteriormente, Wada [9] Bardeen y Stephen [10] calcularon la energía de condensación basados en la teoría de acoplamiento fuerte de G.M. Eliashberg [11, 12] aplicando el formalismo de Nambu [13] con funciones de Green, obteniendo así expresiones integrales similares a las encontradas aquí.

Es común que en diversas publicaciones, incluyendo libros de texto, solo se reportan cálculos de la energía de condensación para tres casos muy particulares: i) a temperatura absoluta cero (0K); ii) cuando  $0 \lesssim T$ ; y iii) el caso trivial en la temperatura crítica  $T_c$  cuando  $F_s(T_c) \equiv F_n(T_c)$ . Pero al tomar el caso general para toda  $0 \leq T \leq T_c$  queda por resolverse el problema de hallar en forma simple y

directa una expresión analítica de la energía de condensación de un SC para toda  $T$  sin excluir posibles generalizaciones a otro tipo de SCs.

Esto se resuelve aquí utilizando la teoría GBEC que, además de lo ya mencionado, tiene el interés práctico de predecir altas  $T_c$ 's sin abandonar la dinámica electrón-fonón que describe a los SCs convencionales. De hecho, esa dinámica parece ser la causa principal, sino la única, de la mayor  $T_c \sim 288\text{K}$  registrada hasta la fecha para cualquier SC como el reportado recientemente para los sulfuros de hidrógeno carbonatados C-H-S a altas presiones [14] evitándose así la necesidad de recurrir a otros mecanismos de interacción exóticos para describir el fenómeno SC en general.

Por tanto, esta tesis se desarrolla con los siguientes objetivos

**Objetivo General** Utilizando la teoría GBEC encontrar una expresión analítica para la energía de condensación  $E_{cond}(T)$  de un SC para toda  $T$ .

### Objetivos Específicos

1.- Utilizando la teoría GBEC obtener las expresiones de las energías libres de Helmholtz asociadas a las fases normal,  $F_n(T)$ , y  $s$ ,  $F_s(T)$ , para demostrar que para toda  $0 \leq T \leq T_c$  se satisface la desigualdad  $F_s(T) \leq F_n(T)$ .

2.- A partir de las energías libres de Helmholtz obtenidas con la teoría GBEC determinar directamente la energía de condensación de un SC e ilustrar el resultado en los casos específicos del Nb y el Al para toda  $0 \leq T \leq T_c$ .

Para alcanzar estos objetivos la tesis está compuesta de los siguientes capítulos y contenidos:

En el **CAPÍTULO I** se introduce la notación y los conceptos utilizados a lo largo de este trabajo iniciando así con una breve reseña histórica que enfatiza el proceso y método científico que se siguió para el descubrimiento del fenómeno de la superconductividad que ha contribuido notablemente al desarrollo de la ciencia y la tecnología. Basta decir que el comportamiento mismo de los SCs fue desconcertante y un reto el tratar de describirlos por los teóricos desde principios del siglo pasado. Por otra parte, en lo que respecta a su aplicación dentro de la tecnología podemos enumerar: a) la separación magnética de los materiales sólidos contaminantes en el agua, b) la fabricación de dispositivos para el análisis estructural del concreto, de polímeros y de algunos metales, que permiten la detección de posibles fisuras en su interior y c) los trenes de levitación magnética (*maglev*, en inglés) que alcanzan velocidades de hasta 603 km/h.

Se da una descripción general de los fundamentos y resultados principales de la teoría BCS del año 1957 que evidencian su importancia y trascendencia ya que desde entonces ha sido el punto de referencia y la base de diversas teorías que describen el comportamiento SC de materiales con  $T_c$ 's mucho mayores que las predichas por la teoría BCS.

Este capítulo finaliza con la descripción esquemática de las mediciones experimentales de: i) el característico *gap* en el espectro electrónico de energía de un SC y ii) el de la cuantificación del flujo

magnético que determina la carga de los bosones compuestos CPs que componen la supercorriente neta del SC.

El **CAPÍTULO II** es un antecedente para el cálculo de la energía de condensación  $E_{cond}(T)$  de un SC para toda  $T$  en el que se introduce su definición a partir de las energías libres de Helmholtz asociadas a las fases  $n$ ,  $F_n(T)$  y  $s$ ,  $F_s(T)$ . Como ejemplo de esto se muestran los datos de  $F_n(T)$  y  $F_s(T)$  para el Al en el intervalo  $0 \leq T \leq T_c \approx 1.18\text{K}$  que motivaron este trabajo.

Posteriormente, a partir de la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen  $F(T)/L^d$  de un SC se calcula  $E_{cond}(T)$  a  $T = 0\text{K}$  con la termodinámica clásica. El capítulo finaliza con los cálculos realizados en la Ref.[7] para  $E_{cond}(T = 0)$ . Como se demuestra más adelante estos resultados se logran con gran precisión con la teoría GBEC.

El **CAPÍTULO III** inicia con un resumen de la teoría GBEC y sus resultados principales que enfatizan la vasta generalidad de ésta teoría estadística. A continuación, a partir de la teoría GBEC y solo para el caso de igual número de  $2e\text{CPs}$  y  $2h\text{CPs}$ , encontramos cómo la GBEC contiene como caso especial la teoría BCS [3], llevándonos a los resultados analíticos de la  $E_{cond}(T)$  de un SC para *toda*  $T$  y no solo a  $T = 0\text{K}$  que ya es bien conocido. Para esto se encuentra: i) el gran potencial  $\Omega$  para la GBEC asociado a las fases  $n$ ,  $\Omega_n$ , y  $s$ ,  $\Omega_s$ , para toda  $T$  que luego son utilizados para obtener ii) las energías libres de Helmholtz  $F_n(T)$  de las fases  $n$  y  $s$   $F_s(T)$  que finalmente llevan al resultado esperado de iii) una expresión analítica de la energía de condensación por unidad de volumen de un SC que satisface la desigualdad  $E_{cond}(T) = [F_s(T) - F_n(T)]/L^d \leq 0$  para toda  $T$  incluyendo  $T = 0\text{K}$ .

En el **CAPÍTULO IV** se compara la energía de condensación  $E_{cond}(T)$  de un SC obtenida de la teoría GBEC con resultados de otros autores. Finalmente, para ejemplificar e ilustrar la validez de nuestro resultado se comparan los valores teóricos y experimentales de la energía de condensación del Al y Nb en el intervalo  $0 \leq T \leq T_c$  observándose que los resultados de la expresión analítica que se obtuvo aquí concuerdan aceptablemente con los datos empíricos.

En los **Apéndices A, B y C** se muestran los resultados que justifican el comportamiento del integrando  $I(\xi, T)$  de la energía de condensación  $E_{cond}(T)$  en función de las variables de la energía  $\xi$  y de  $T$  que permiten graficar  $I(\xi, T)$  así como la ubicación de las energías libres de Helmholtz de las fases  $n$ ,  $F_n(T)$  y  $s$ ,  $F_s(T)$  para toda  $T$ . Estos resultados son

**Apéndice A** El integrando  $I(\xi, T)$  en  $E_{cond}(T)$  es estrictamente creciente en la energía  $\xi$  para toda  $T$ .

**Apéndice B** Expresión analítica de  $\partial I(\xi, T)/\partial T$ .

**Apéndice C** Las energías libres de Helmholtz de las fases  $n$  y  $s$  satisfacen la desigualdad  $F_s(T) \leq F_n(T)$  para toda  $0 \leq T \leq T_c$ .

**Apéndice D** Demostración de la equivalencia de la expresión analítica para la energía de condensación  $E_{cond}(T)$  de un SC BCS dentro de la teoría GBEC con un resultado de Fetter & Walecka (1971).

Por último se dan las **CONCLUSIONES** y la **BIBLIOGRAFÍA** que sirvió de apoyo para realizar esta tesis.

# CAPÍTULO I ANTECEDENTES Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES

En este capítulo se introduce la notación y los conceptos utilizados a lo largo de este trabajo iniciando así con una breve reseña histórica que enfatiza el proceso y método científico que se siguió para el descubrimiento del fenómeno de la superconductividad. Además de una descripción general de los fundamentos y resultados principales de la teoría BCS del año 1957 que evidencian su importancia y trascendencia ya que desde entonces ha sido el punto de referencia y la base de diversas teorías que describen el comportamiento SC de materiales con  $T_c$ 's mucho mayores que las predichas por la teoría BCS. El capítulo finaliza con la descripción esquemática de las mediciones experimentales de: i) el característico *gap* en el espectro electrónico de energía de un SC y ii) el de la cuantificación del flujo magnético que determina la carga de los bosones compuestos CPs que componen la supercorriente neta del SC.

## 1.1 Temperaturas cercanas al cero Kelvin (0K) ¿zona realmente muerta?

A pesar de que el cosmos que nos rodea es un gigantesco refrigerador natural que evita que nos dañen los rayos del Sol es común que la mayoría somos poco conscientes de la importancia y repercusión de las bajas temperaturas en nuestra vida cotidiana. Desconociendo que el frío creado artificialmente ha facilitado la obtención de oxígeno para la metalurgia moderna, la construcción de enormes imanes superconductores destinados a posibilitar el proceso de la energía termonuclear controlada, el surgimiento de una nueva rama de la medicina llamada *criocirugía*, la producción de aparatos de alta sensibilidad que permiten tanto la detección de radioseñales así como la medición de campos magnéticos en un amplio intervalo de intensidades, la creación de supercomputadoras y un gran número de aplicaciones más cuando se entendieron los fenómenos físicos que surgen en la región de temperaturas cercanas al cero absoluto (*i.e.*, física de bajas temperaturas). ¿Qué los obligó a dedicarse a esta actividad? En la primera etapa no fueron consideraciones de utilidad práctica---ya que en realidad ¿quién se atrevería afirmar que Kamerlingh Onnes quería obtener helio líquido para enfriar sistemas magnéticos SCs si en aquel tiempo nadie conocía la superconductividad?--- simplemente la curiosidad cuya recompensa fue la satisfacción de ser el primero en llegar a conocer algo que antes nadie conocía [15].

A partir de entonces muchos investigadores se dieron cuenta que la región de bajas  $T$ 's resultó ser no tan "muerta" para los fenómenos físicos como se pensaba cien años atrás "*todo movimiento se*

*interrumpe, todo se congela, y se puede poner un punto final.*” Descubriendo la existencia de un gran número de fenómenos físicos al enfriar diversas sustancias por debajo de la temperatura del helio líquido, entre éstos: los líquidos que nunca se congelan, el comportamiento de la conducción eléctrica de los metales, la superconductividad, la superfluidez, el magnetismo (que resultó ser propio de casi todas las sustancias de la naturaleza), etc. Como cada uno de estos fenómenos implican múltiples problemas teórico-prácticos, tuvo como consecuencia que la física de bajas  $T$ 's empezara a considerarse una nueva rama de las ciencias naturales [15].

Algunas de estas propiedades macroscópicas de la materia que se mencionaron son el resultado del comportamiento cuántico peculiar de muchas partículas que componen un sistema. En este caso particular los conocimientos obtenidos del comportamiento de la materia a  $T \gtrsim 0\text{K}$  se aplican tanto a nivel microscópico como a escalas astronómicas, por ejemplo, desde el modelo de los núcleos que conforman un superfluido hasta el de las estrellas de neutrones. Con respecto a este tipo de estrellas es importante notar que debido a su extraordinaria densidad, que los hoyos negros son los objetos más densos del Universo, es posible que en su interior los fermiones puedan formar pares con alguna interacción atractiva que conformarán superfluidos y SCs tipo II con una  $T_c \sim 5 \times 10^8\text{K}$ , siendo así los SCs con la  $T_c$  más alta conocida [15].

## 1.2 Bajas temperaturas y el descubrimiento de la superconductividad

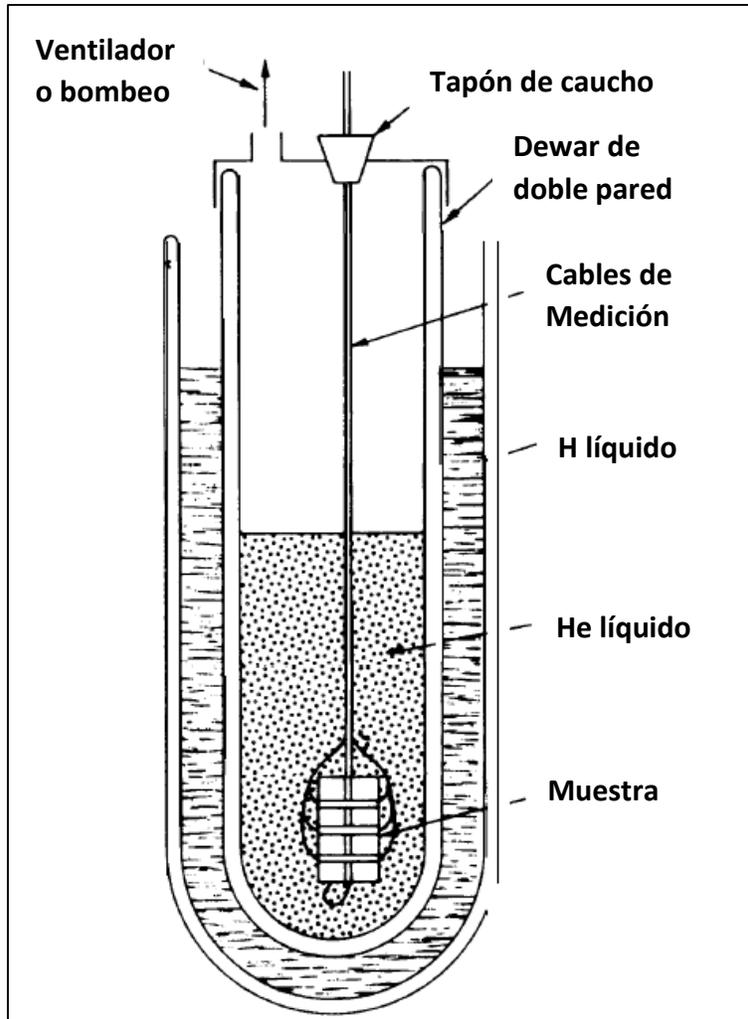
A finales del siglo XIX dos científicos europeos, el inglés James Dewar y el holandés Onnes, estaban enfrascados en una carrera por conseguir algún sistema con la temperatura más baja posible que los llevó a la investigación de la licuefacción de uno de los gases permanentes, el hidrógeno.

Finalmente Dewar consiguió licuar el hidrógeno en 1898 logrando así alcanzar la temperatura de  $\simeq 21.2\text{K}$ , la más baja hasta ese momento. No obstante, en 1896 ya se tenía el antecedente del descubrimiento de vestigios de un nuevo gas en nuestro planeta que hasta ese momento solo se había detectado en el Sol: el helio. Esto dio a Onnes una segunda oportunidad que no desaprovechó ya que en 1908 logró licuar el helio y así la posibilidad de enfriar materiales hasta temperaturas de  $\simeq 4.2\text{K}$  [1].

Estos logros permitieron el estudio del comportamiento de diversos sistemas a bajas temperaturas ya que la manera habitual de poder mantener una sustancia enfriada a una cierta temperatura es ponerla en contacto con otra a temperatura constante. Esto se consigue si ésta última está sufriendo una transición de fase de primer orden (*e. g.*, de sólido a líquido o de líquido a gas) en la que coexisten dos fases. En la Figura 1.1 se muestra un dispositivo estándar para realizar experimentos a bajas temperaturas [16].

Estos dispositivos permiten el enfriamiento de materiales conocidos como sistemas criogénicos que basan su funcionamiento en las temperaturas de ebullición de diferentes líquidos llamados líquidos criogénicos. En la actualidad se desarrollan otros sistemas de refrigeración basados en

*criorefrigeradores* con los que es posible alcanzar estas temperaturas aunque su eficiencia es todavía muy baja.



**Fig. 1.1** Dispositivo experimental estándar usado para experimentos a baja temperatura. Este consiste en dos llamados Dewars, el exterior contiene hidrógeno líquido y el interior helio líquido. El helio tiene una temperatura de ebullición de  $\approx 4.2\text{K}$  a presión atmosférica. La temperatura puede ser disminuida hasta alrededor de  $1\text{K}$  cuando se disminuye la presión. La muestra simplemente se cuelga en el helio líquido y es soportada por los cables de medición. Figura tomada de la Ref.[16].

### 1.3 Superconductividad: Resistencia eléctrica cero

Una vez que Onnes licuó el helio logró que su laboratorio en la Universidad de Leiden (Fig. 1.2) fuera el único lugar en el mundo en el que se podían alcanzar las temperaturas más bajas (de hasta  $3\text{K}$ ) se propuso dar respuesta a uno de los dilemas en la física de principios del siglo XX: ¿Qué ocurre

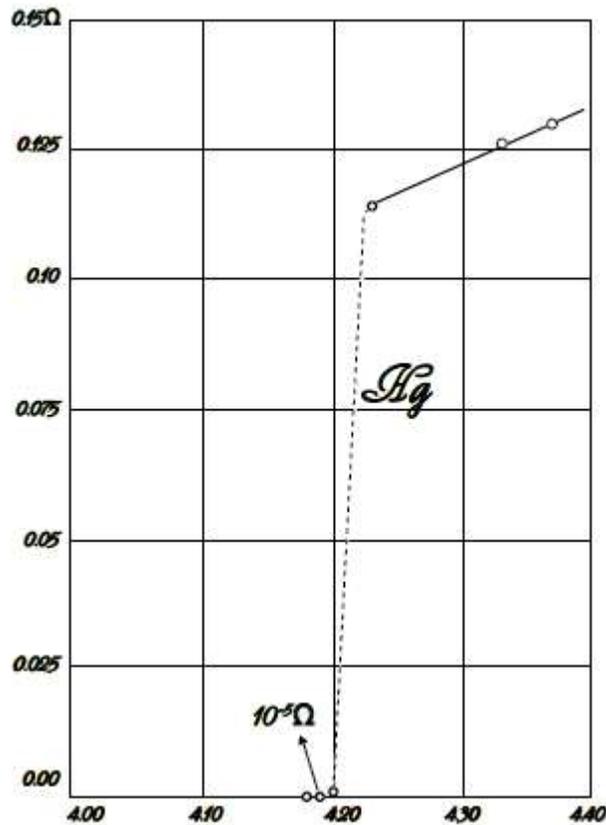
con la resistencia eléctrica de un metal cuando nos aproximamos al cero absoluto de temperatura? Por esos años se habían planteado tres teorías, una que predecía que la resistencia eléctrica tendería a cero, otra que indicaba que alcanzaría un valor mínimo constante y una tercera que predecía un fuerte aumento por debajo de una cierta temperatura [1].



**Fig.1.2** Kamerlingh Onnes (izquierda) junto a van der Waals. Recibió Onnes el Premio Nobel de Física en 1913 *“por sus investigaciones sobre las propiedades de la materia a bajas temperaturas que llevaron, entre otras cosas, a la obtención del helio líquido”*, logro que llevó posteriormente al descubrimiento de la superconductividad. Fue el precursor de un nuevo estilo de hacer ciencia reconociendo por primera vez la gran importancia de las infraestructuras y la plantilla técnica. El personal de su laboratorio en la Universidad de Leiden, Holanda, estaba a la vanguardia de muchos de los grandes experimentos científicos de la época. Su lema *“Door meten tot weten”* en holandés (*“Hacia el conocimiento mediante la medida”*) refleja la importancia que dio al trabajo experimental combinado con un riguroso programa científico y una base teórica sólida. Foto tomada de la Ref.[1].

Las primeras medidas en muestras de oro (Au) y plata (Ag) mostraron que su resistencia eléctrica a muy bajas  $T$ 's alcanzaba un valor constante y que además era fuertemente dependiente del nivel de impurezas que contenía la muestra. Buscando un metal con un alto grado de pureza eligió el Hg con la ventaja que a temperatura ambiente se encuentra en el estado líquido que facilita su proceso de purificación y destilación.

El 8 de abril de 1911 Onnes escribió en su cuaderno de laboratorio: "*La resistencia eléctrica del mercurio se hace cero.*" En la Fig. 1.3 se muestran los resultados de la resistencia eléctrica del Hg en función de  $T$ . Posteriormente se observó este mismo comportamiento en otros metales como el Pb, estaño (Sn) y talio (Tl) y tuvo conciencia de haber descubierto un nuevo estado de la materia que él llamó "superconductividad." Por sus trabajos a bajas temperaturas recibió el Premio Nobel de Física en 1913 [1].



**Fig. 1.3** Gráfica obtenida por H. K. Onnes cuando descubrió el fenómeno de la superconductividad en el Hg. La ordenada es la resistencia en Ohms y la abscisa la temperatura en Kelvin. Figura tomada de la Ref.[1].

Fue en 1914 cuando logró inducir una corriente eléctrica en un anillo de Pb, a una temperatura por debajo de  $T_c$ , observando que esta corriente se mantenía indefinidamente comprobando así que la resistencia eléctrica era cero o casi cero.

Para que un SC tenga resistencia eléctrica nula (o casi nula) es necesario enfriarlo por debajo de una cierta temperatura crítica  $T_c$  y asimismo la corriente máxima que puede transportar debe ser también menor que un cierto valor característico llamada corriente crítica. De manera análoga ocurre con el campo magnético aplicado al SC que puede inducirlo a una transición del estado  $s$  al estado  $n$  si se superan ciertos valores característicos llamados campos críticos magnéticos. En la tabla I se enlistan los valores de  $T_c$  de algunos elementos.

**Table I Superconductivity parameters of the elements**

| Li  |     | Be                |       |       |                |      |       |       |    |    |                   |        |                             |     |     | B     | C  | N  | O  | F  | Ne |    |    |    |    |    |    |  |     |
|-----|-----|-------------------|-------|-------|----------------|------|-------|-------|----|----|-------------------|--------|-----------------------------|-----|-----|-------|--|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|--|-----|
| 4.2 |     | 0.026             |       |       |                |      |       |       |    |    |                   |        |                             |     |     |       |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
| Na  |     | Mg                |       |       |                |      |       |       |    |    |                   |        |                             |     |     | Al    | Si*  | P* | S* | Cl | Ar |    |    |    |    |    |    |  |     |
| 9.2 |     | 3.78              |       |       |                |      |       |       |    |    |                   |        |                             |     |     | 1.140 |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
|     |     |                   |       |       |                |      |       |       |    |    |                   |        | Transition temperature in K |     |     |       | Critical magnetic field at absolute zero in gauss ( $10^{-4}$ tesla) |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
|     |     |                   |       |       |                |      |       |       |    |    |                   |        | 100                         |     |     |       | 105  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
| K   | Ca  | Sc                | Ti    | V     | Cr*            | Mn   | Fe    | Co    | Ni | Cu | Zn                | Ga     | Ge*                         | As* | Se* | Br    | Kr   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
|     |     |                   | 0.39  | 5.38  |                |      |       |       |    |    | 0.875             | 1.091  |                             |     |     |       |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
|     |     |                   | 100   | 1420  |                |      |       |       |    |    | 53                | 51     |                             |     |     |       |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
| Rb  | Sr  | Y*                | Zr    | Nb    | Mo             | Tc   | Ru    | Rh    | Pd | Ag | Cd                | In     | Sn <sup>(w)</sup>           | Sb* | Te* | I     | Xe   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
|     |     |                   | 0.546 | 9.50  | 0.92           | 7.77 | 0.51  | .0003 |    |    | 0.56              | 3.4035 | 3.722                       |     |     |       |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
|     |     |                   | 47    | 1980  | 95             | 1410 | 70    | .049  |    |    | 30                | 293    | 309                         |     |     |       |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
| Cs* | Ba* | La <sup>loc</sup> | Hf    | Ta    | W              | Re   | Os    | Ir    | Pt | Au | Hg <sup>(w)</sup> | Tl     | Pb                          | Bi* | Po  | At    | Rn   |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
|     |     | 6.00              | 0.12  | 4.483 | 0.012          | 1.4  | 0.655 | 0.14  |    |    | 4.153             | 2.39   | 7.193                       |     |     |       |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
|     |     | 1100              |       | 830   | 1.07           | 198  | 65    | 19    |    |    | 412               | 171    | 803                         |     |     |       |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
| Fr  | Ra  | Ac                |       |       |                |      |       |       |    |    |                   |        |                             | Ce* | Pr  | Nd    | Pm   | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |  |     |
|     |     |                   |       |       |                |      |       |       |    |    |                   |        |                             |     |     |       |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  | 0.1 |
|     |     |                   | Th    | Pa    | U*( $\alpha$ ) | Np   | Pu    | Am    | Cm | Bk | Cf                | Es     | Fm                          | Md  | No  | Lr    |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
|     |     |                   |       |       | 1.368          | 1.4  |       |       |    |    |                   |        |                             |     |     |       |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |
|     |     |                   |       |       | 1.62           |      |       |       |    |    |                   |        |                             |     |     |       |  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |  |     |

**Tabla I.** El asterisco denota un elemento SC en películas delgadas o una modificación cristalina bajo alta presión que usualmente no es estable. Datos por cortesía de B.T. Matthias, revisados por T. Geballe. Tabla tomada de la Ref.[2].

Transcurrieron casi cincuenta años hasta que BCS describieron formalmente el fenómeno de la superconductividad para SCs convencionales. Recibiendo por este trabajo el Premio Nobel de Física en 1972, siendo una de sus principales aportaciones suponer un comportamiento atractivo entre los electrones de conducción que interactúan con la red iónica de un metal ya que según la teoría BCS por debajo de  $T_c$  crítica los electrones se “*correlacionan*” en parejas 2eCPs por el intercambio de un fonón de manera que pueden moverse a lo largo de la red evitando así que se disipe energía.

Cuando entonces sólo se conocía el hecho que al aplicar un campo eléctrico a un conductor normal se produce el movimiento neto de los electrones sueltos que pierden gran parte de su energía por colisiones con los fonones producidos por los átomos de la red en vibración.

El acoplamiento entre un par de electrones por su interacción con la red iónica del metal ocurre cuando un electrón interactúa con la red y la deforma; un segundo electrón ve esta deformación y se ajusta a sí mismo para tomar ventaja de dicha deformación y minimizar su energía. Por consiguiente, se dice que el segundo electrón interactúa con el primero vía la deformación de la red.

En 1986 tuvo lugar la última novedad en el campo de la superconductividad, Bednorz y Müller (Premios Nobel de Física en 1987) descubrieron que ciertos cerámicos eran SCs con  $T_c$ 's críticas por encima de los límites que marcaba la teoría BCS. En estas familias conocidas como SCs de altas  $T$ 's se descubrieron los primeros SCs que podían refrigerarse más económicamente con nitrógeno líquido, en lugar de helio. En el estudio de este nuevo tipo de SCs los portadores de corriente siguen siendo los CPs (2eCPs y/o 2hCPs) que se han formado a través del mecanismo de interacción de cada fermión con la red. Sin embargo, este mecanismo de interacción aún no se ha especificado en su totalidad.

## 1.4 Generalidades de la teoría de la superconductividad publicada en 1957 por Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS)

Esta teoría tiene una amplia aplicabilidad desde los átomos ultra enfriados  $\text{He}^3$  en su fase condensada, SCs metálicos tipo I y tipo II, hasta los SCs de alta temperatura basados en planos de iones del cuprato que supone la existencia de una función de onda BCS compuesta por pares de fermiones con momento  $\vec{k} \uparrow$  y  $-\vec{k} \downarrow$ , que al ser tratadas en la teoría BCS proporcionan tanto la descripción del comportamiento SC observado en los metales así como los *gaps* del espectro electrónico de energía para  $T = 0\text{K}$ . La función de onda isotrópica de este apareamiento fermiónico es conocida como apareamiento onda-s, que aunque existen otras formas posibles de apareamiento entre partículas con la teoría BCS éstas no se consideran aquí [2].

Al utilizar la función de onda-s dentro de la teoría BCS se obtienen específicamente los siguientes resultados [2]

1.- Una interacción atractiva entre electrones puede llevar a un estado fundamental separado de los estados excitados por un *gap* de energía. El campo crítico, las propiedades térmicas y la mayoría de

las propiedades electromagnéticas son consecuencia de la formación de este *gap* en el espectro electrónico de energía.

2.- La interacción electrón-red-electrón nos lleva a un *gap*  $E_g \equiv 2\Delta(0)$  de energía a  $T = 0$  de magnitud  $2\Delta(0) \approx 3.53k_B T_c$ , donde  $\Delta(0) \equiv \Delta(T = 0) \equiv \Delta_0$  es la brecha a  $T = 0K$  y  $k_B$  la constante de Boltzmann. Este *gap* de energía se interpreta como la energía necesaria para romper un CP y en la tabla II se enlistan los valores del *gap* a  $T = 0K$  de algunos elementos.

| Gaps de energía en varios superconductores a $T = 0K$ |    |      |     |    |    |    |    |    |        |      | Al                       | Si |
|---|----|------|-----|----|----|----|----|----|--------|------|--------------------------|----|
|   |    |      |     |    |    |    |    |    |        |      | $E_g(0)$ in $10^{-4}$ eV |    |
|   |    |      |     |    |    |    |    |    |        |      | $E_g(0)/k_B T_c$         |    |
| Sc  | Ti | V    | Cr  | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn     | Ga   | Ge                       |    |
|   |    | 16.  |     |    |    |    |    |    | 2.4    | 3.3  |                          |    |
|   |    | 3.4  |     |    |    |    |    |    | 3.2    | 3.5  |                          |    |
| Y   | Zr | Nb   | Mo  | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd     | In   | Sn (w)                   |    |
|   |    | 30.5 | 2.7 |    |    |    |    |    | 1.5    | 10.5 | 11.5                     |    |
|   |    | 3.80 | 3.4 |    |    |    |    |    | 3.2    | 3.6  | 3.5                      |    |
| La fcc  | Hf | Ta   | W   | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg (n) | Tl   | Pb                       |    |
| 19.   |    | 14.  |     |    |    |    |    |    | 16.5   | 7.35 | 27.3                     |    |
| 3.7   |    | 3.60 |     |    |    |    |    |    | 4.6    | 3.57 | 4.38                     |    |

Tabla II. Gaps de energía en los superconductores a temperatura  $T = 0K$ . Tabla tomada de la Ref.[2].

3.- La profundidad de penetración y la longitud de coherencia emergen como una consecuencia directa de la teoría BCS. La ecuación de London es obtenida para campos magnéticos que varían ligeramente en el espacio. Por consiguiente el fenómeno central del estado SC, el efecto Meissner, se obtiene de manera natural.

4.- La temperatura de transición al estado *s* de un elemento o una aleación involucra la densidad de estados electrónicos por espín en el nivel de Fermi  $N(E_F) \equiv N(0)$  y la interacción atractiva neta  $V$  electrón-red que puede ser estimada de la resistividad eléctrica del SC en el estado normal, esto es porque la resistividad a temperatura ambiente es una medida de la interacción electrón-fonón. Para  $N(E_F)V \ll 1$  la teoría BCS obtiene

$$T_c \simeq 1.13(\hbar\omega_D/k_B)\exp[-1/N(E_F)V] = 1.13T_D\exp[-1/N(E_F)V] \quad (1.1)$$

donde  $T_D \equiv \hbar\omega_D/k_B$  es la temperatura de Debye y  $\omega_D$  la frecuencia de Debye. El resultado para  $T_c$  es verificado, al menos cualitativamente, por los datos experimentales.

5.- El flujo magnético a través de un anillo superconductor está cuantificado y la unidad efectiva de carga es  $2e$  en lugar de  $e$ . El estado fundamental BCS involucra pares de electrones; es por esto que la cuantización del flujo dado en términos de  $2e$  es una consecuencia de esa teoría.

## 1.5 Medición experimental de la brecha (*gap*, en inglés) en el espectro electrónico de energías de un superconductor (SC)

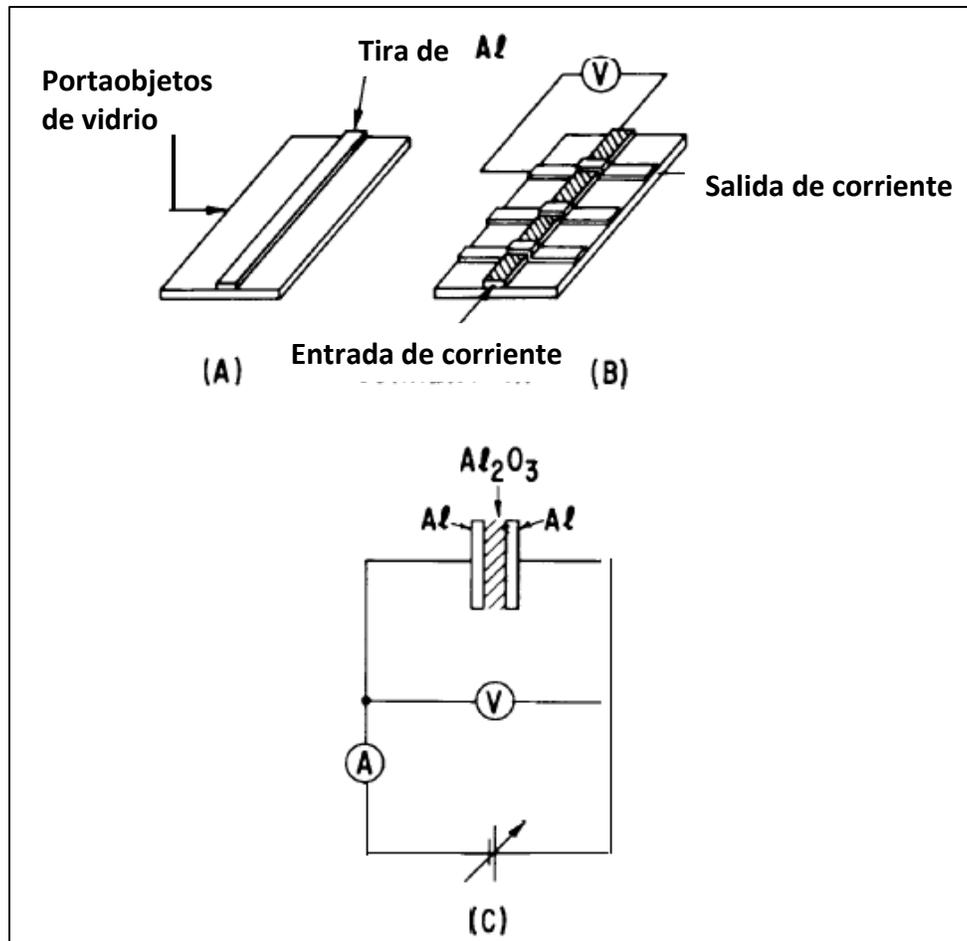
En la Fig. 1.4 se muestra el esquema del dispositivo experimental para determinar el *gap* de energía del Al en el que se mide la corriente en función del voltaje que pasa a través de la unión metal normal-aislante-SC. Si inicialmente se consideran dos metales en el estado  $n$  (no SC) separados por una capa de material aislante como el óxido de aluminio con un espesor de unos pocos nanómetros, no mayor  $\sim 10\text{nm}$ , el aislante entre los metales forma una barrera que evita el paso de la mayor parte de los electrones a través de la unión. No obstante, las ondas pueden atravesar la barrera por el efecto túnel, incluso cuando la energía de la onda es menor que la de la propia barrera [16].

Por tanto, cuando los materiales en ambos lados de la barrera son metales normales la corriente de los electrones que atraviesan la capa aislante por el efecto túnel cumple con la ley de Ohm aun cuando se aplican pequeños voltajes. Pero en el caso en el que uno de los metales es normal y el otro es SC no se produce corriente a la temperatura  $T = 0\text{K}$  a menos de que el voltaje aplicado  $V$  sea mayor que el voltaje crítico  $V_c = E_g/2e$ , en donde  $E_g$  es el *gap* del SC. En la Fig. 1.5 se muestran las gráficas de la corriente en función del voltaje para ambos casos. Nótese que la corriente salta bruscamente cuando la energía de  $2eV_c$  es absorbida por el  $2e\text{CP}$  y se rompe siendo por esto que el *gap* de energía del SC se determina directamente cuando se mide el voltaje crítico  $V_c$ . Típicamente el *gap* de energía en un SC es mucho menor que el *gap* de energía de un semiconductor que es del orden  $\sim 1\text{eV}$ .

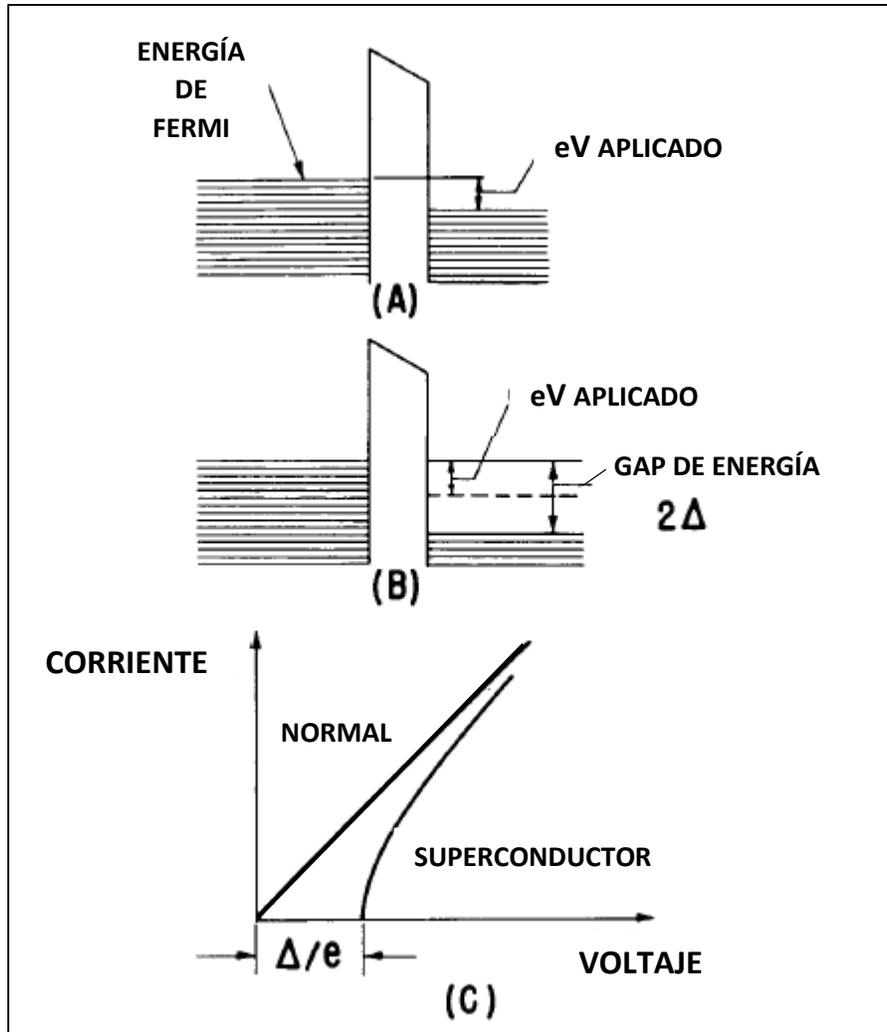
Con el siguiente dispositivo experimental se han medido directamente las energías del *gap*  $E_g(T)$  de un SC en función de la temperatura, energía que se define en función de la brecha  $\Delta(T)$  como

$$E_g(T) \equiv 2\Delta(T). \quad (1.2)$$

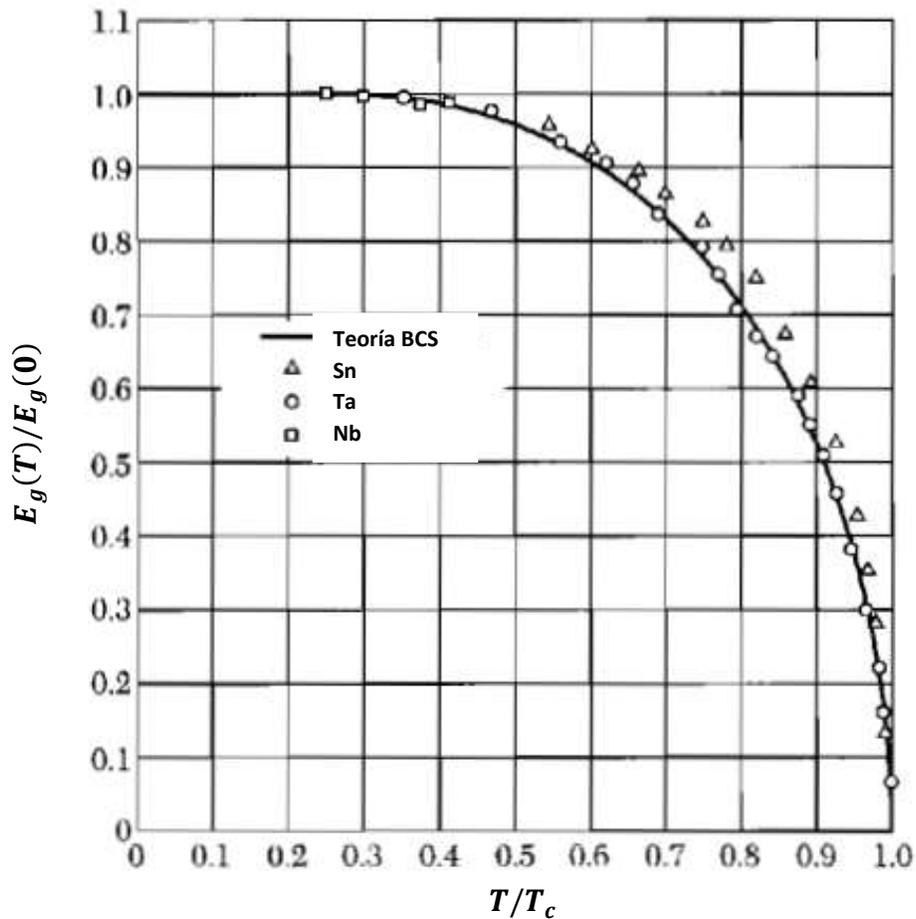
En la Fig. 1.6 se muestran los valores experimentales del *gap* en función de la temperatura de los materiales SCs BCS como el Sn, tántalo (Ta) y Nb.



**Fig. 1.4** En A) se muestra un portaobjetos de vidrio de un microscopio con una tira de aluminio depositada por vaporización en el centro. Tan pronto como la película delgada de aluminio es expuesta al aire se forma una capa protectora aislante de óxido en su superficie. El grosor de la capa de óxido depende de diversos factores tales como el tiempo, temperatura y humedad. En B) uno ve que se ha formado el óxido adecuadamente, por evaporación se depositan tiras cruzadas de aluminio sobre la primera película, obteniéndose un sándwich de óxido entre las dos películas metálicas. La corriente se pasa a lo largo de la película superior de aluminio, después a través del óxido y finalmente por la otra película, mientras que la caída de voltaje a través del óxido es monitoreada. C) Un diagrama esquemático del circuito con el que se han medido las corrientes y voltajes característicos del arreglo tipo capacitor formado por dos películas de aluminio y óxido. Cuando el grosor del óxido es menor a 5nm una corriente directa apreciable fluirá a través del óxido. Figura tomada de la Ref.[16].



**Fig. 1.5** A) Diagrama de energía de dos metales separados por una barrera. Las energías de Fermi en los dos metales están en diferentes niveles debido a la diferencia de voltaje aplicado entre los metales. Solamente los electrones del metal a la izquierda en el intervalo de energía  $e \cdot V_{apl}$  pueden hacer una transición al metal del lado derecho porque solo estos electrones se pueden encontrar con estados vacíos de energía. El Principio de Pauli permite solamente un electrón en cada estado cuántico. B) El metal a la derecha es ahora SC y un *gap* de energía  $2\Delta(T)$  se ha abierto en el espectro electrónico. Ningún electrón en un superconductor puede tener una energía tal que pudiese aparecer dentro del *gap*. Los electrones del metal de la izquierda pueden experimentar el efecto túnel a través de la barrera pero no pueden entrar en el metal de la derecha cuando el voltaje aplicado es menor a  $\Delta/e$ , debido a que los electrones se encuentran en un estado o en un intervalo prohibido de energía. Cuando el voltaje aplicado excede  $\Delta/e$  la corriente empezará a fluir. C) Un esquema característico corriente-voltaje. Cuando ambos metales están en el estado normal la corriente es simplemente proporcional al voltaje. Cuando un metal es SC la gráfica característica corriente-voltaje es alterada de manera drástica. La forma exacta de la curva depende del espectro electrónico de la energía en el SC. Figura tomada de la Ref.[16].



**Figura 1.6** Valores observados de la energía del *gap* adimensional  $E_g(T)/E_g(0)$  como función de la temperatura  $T/T_c$ . La curva sólida representa el valor teórico predicho por la teoría BCS. Figura tomada de la Ref.[2].

## 1.6 Medición experimental del flujo magnético cuantificado en un SC

Deaver y Fairbank [17] en la Universidad de Stanford en los EUA encontraron el flujo magnético cuantizado de un SC en 1961 al mismo tiempo que Doll y Näbauer [18] en Alemania.

En el experimento de Deaver y Fairbank, Fig. 1.7, se utilizó como SC un cilindro pequeño que se construyó galvanizando una delgada capa de estaño sobre un alambre de cobre de un centímetro de longitud, N.º 56 ( $1.3 \times 10^{-3}$  cm de diámetro). El estaño se hace SC a una temperatura inferior a 3.8K

mientras que a esta temperatura el cobre sigue siendo un metal normal. Se colocó el alambre en un campo magnético débil controlado y se redujo la temperatura hasta que el estaño pasó al estado  $s$ . Entonces se retiró la fuente externa que producía el campo. Sería de esperar que esto generase una corriente cuyo campo magnético se opone a que varíe el flujo del campo magnético en el interior, ley de Lenz. El cilindro debería tener ahora un momento magnético proporcional al flujo en su interior. El momento magnético se midió moviendo hacia arriba y hacia abajo (como la aguja de una máquina de coser, pero a una media de 100 ciclos por segundo) el alambre entre un par de pequeñas bobinas en los extremos del cilindro de estaño. El voltaje inducido en las bobinas es una medida del momento magnético de la película superconductora anular [19].

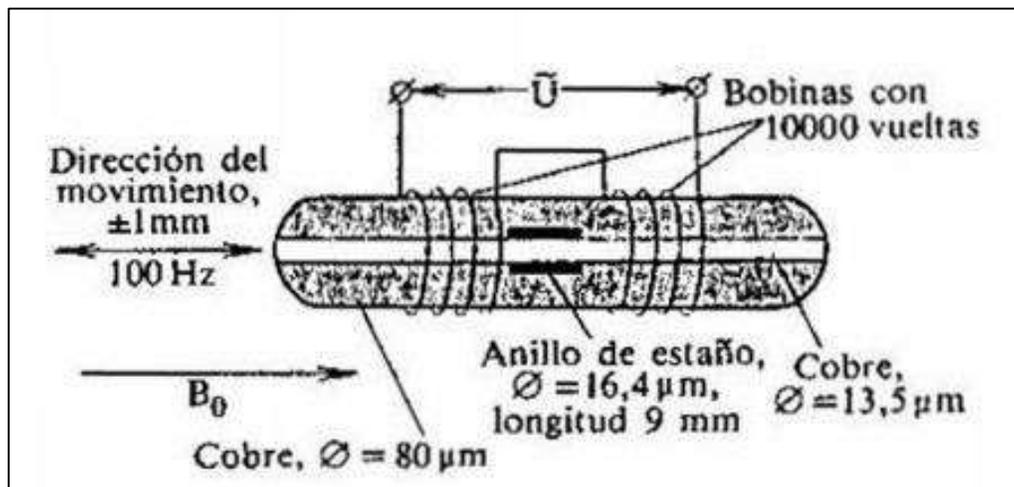


Fig. 1.7 Esquema del dispositivo con el que fue descubierta la cuantificación del flujo magnético en películas superconductoras anulares (B.S Deaver y W.M. Fairbank, 1961). Figura tomada de la Ref.[15]

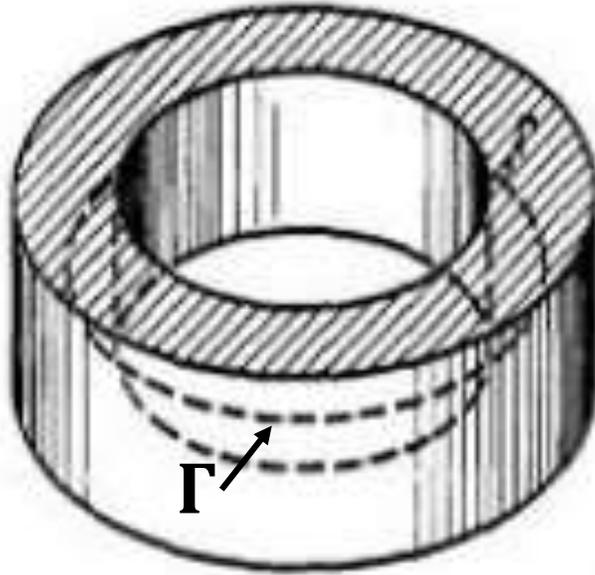
Cuando Deaver y Fairbank hicieron su experimento encontraron que el flujo magnético  $\Phi \equiv \iint_A \mathbf{B} \cdot d\mathbf{A}$  a través de una superficie  $A$  limitada por una curva cerrada  $\Gamma$  dentro del anillo SC estaba cuantizado, con la curva cerca del centro de su sección y nunca cerca de la superficie (Fig. 1.8), y cuya unidad básica era solamente la mitad del valor predicho por London. Doll y Näbauer obtuvieron el mismo resultado. Al principio esto resultó sorprendente pero de acuerdo con la teoría BCS la  $q$  que aparece en la ecuación

$$2\pi n\hbar = q\Phi \quad (1.3)$$

es la carga de un par de electrones  $2e$ ,  $n \in \mathbb{N}$  y  $\hbar$  la constante de Planck. Por tanto, el flujo magnético unitario mínimo es

$$\Phi_0 \equiv \pi\hbar/q_e \quad (1.4)$$

donde  $q_e$  es la carga del electrón.



**Fig. 1.8** La curva  $\Gamma$  dentro del anillo superconductor. Figura tomada de la Ref.[19].

# **CAPÍTULO 2    ENERGÍA DE CONDENSACIÓN**

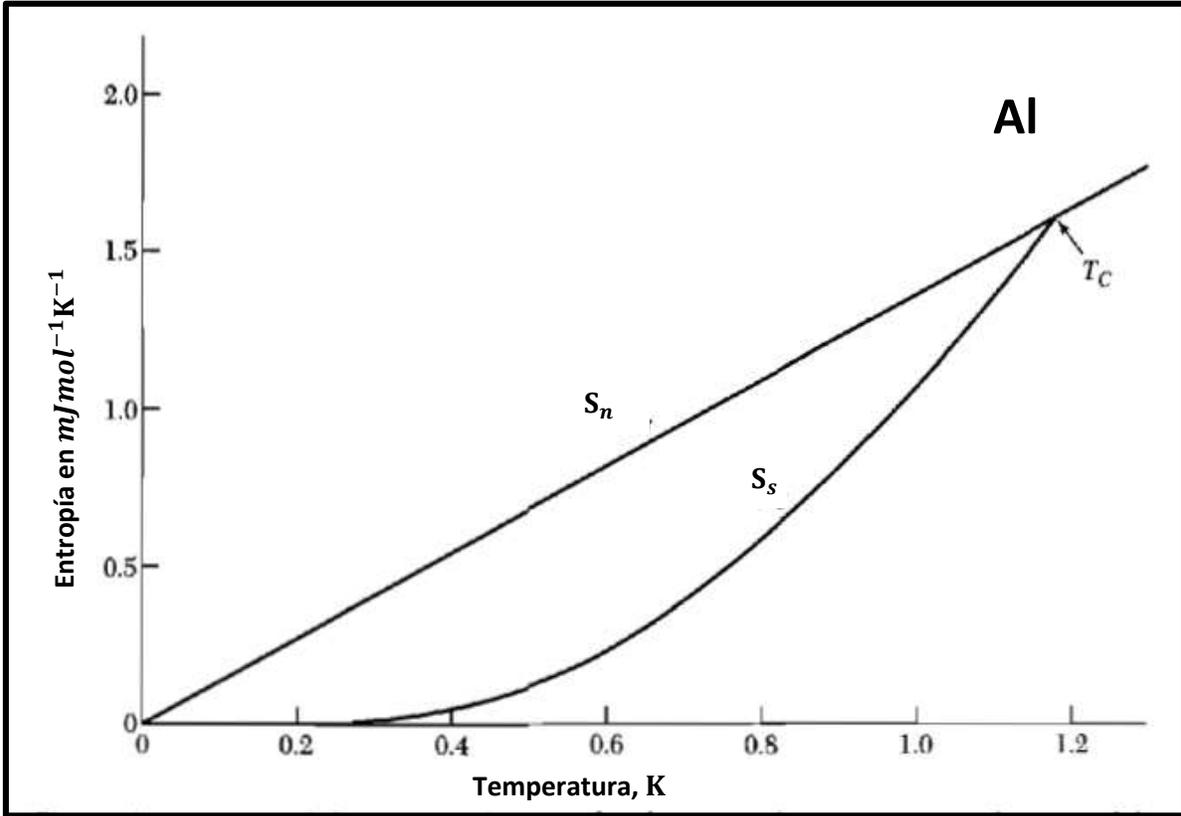
## **$E_{cond}(T)$ DE UN SUPERCONDUCTOR**

Este capítulo es un antecedente para el cálculo de la energía de condensación  $E_{cond}(T)$  de un SC para toda  $T$  en el que se introduce su definición a partir de las energías libres de Helmholtz asociadas al estado  $n$ ,  $F_n(T)$  y  $s$ ,  $F_s(T)$ . Posteriormente, a partir de la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen  $F(T)/L^d$  de un SC se calcula  $E_{cond}(T = 0)$  a  $T = 0K$  con la termodinámica clásica. El capítulo finaliza con los cálculos realizados en la Ref.[7] para  $E_{cond}(T = 0)$ .

### **2.1 $E_{cond}(T)$ para toda temperatura $T$**

Uno de los principales fundamentos que sustentan cualquier teoría o formalismo utilizado para el estudio y comprensión de cualquier sistema es la justificación que a lo largo de un proceso físico cumple el Principio de energía mínima. Se sabe que en un material SC a cualquier  $T$  por debajo de la temperatura crítica  $T_c$  coexisten las fases  $n$  y  $s$ , asumiendo predominantemente fase  $s$  que a la fase  $n$  cuando disminuimos la temperatura por debajo de  $T_c$ , y viceversa cuando nos aproximamos a  $T_c$ . La coexistencia de estas dos fases se debe a que en un SC a  $T < T_c$  una fracción de los electrones de conducción estarán apareados formando 2eCPs mientras el resto se mantienen libres, aumentando la fracción de 2eCPs conforme disminuimos la temperatura.

Por otra parte, la entropía asociada a un sistema decrece conforme disminuye la temperatura, así en un SC que se encuentra a una temperatura menor que  $T_c$  las entropías asociadas a la fase  $n$ ,  $S_n$ , y  $S_s$  a la fase  $s$  además de tener un comportamiento decreciente conforme disminuye  $T$  satisfacen la desigualdad  $S_s \leq S_n$  para toda  $0 \leq T \leq T_c$  lo que indica que la fase  $s$  es más ordenado que la fase  $n$  en todo el intervalo de  $T$ . Esto se ilustra con los datos experimentales del Al en la Fig. 2.1 donde se muestra la entropía  $S$  del aluminio asociada a las fases  $n$  y  $s$  en función de la temperatura. Nótese que la entropía para la fase  $n$ ,  $S_n$ , se ubica por encima de la entropía  $S_s$  de la fase  $s$  para toda  $0 \leq T \leq T_c \approx 1.180K$ .

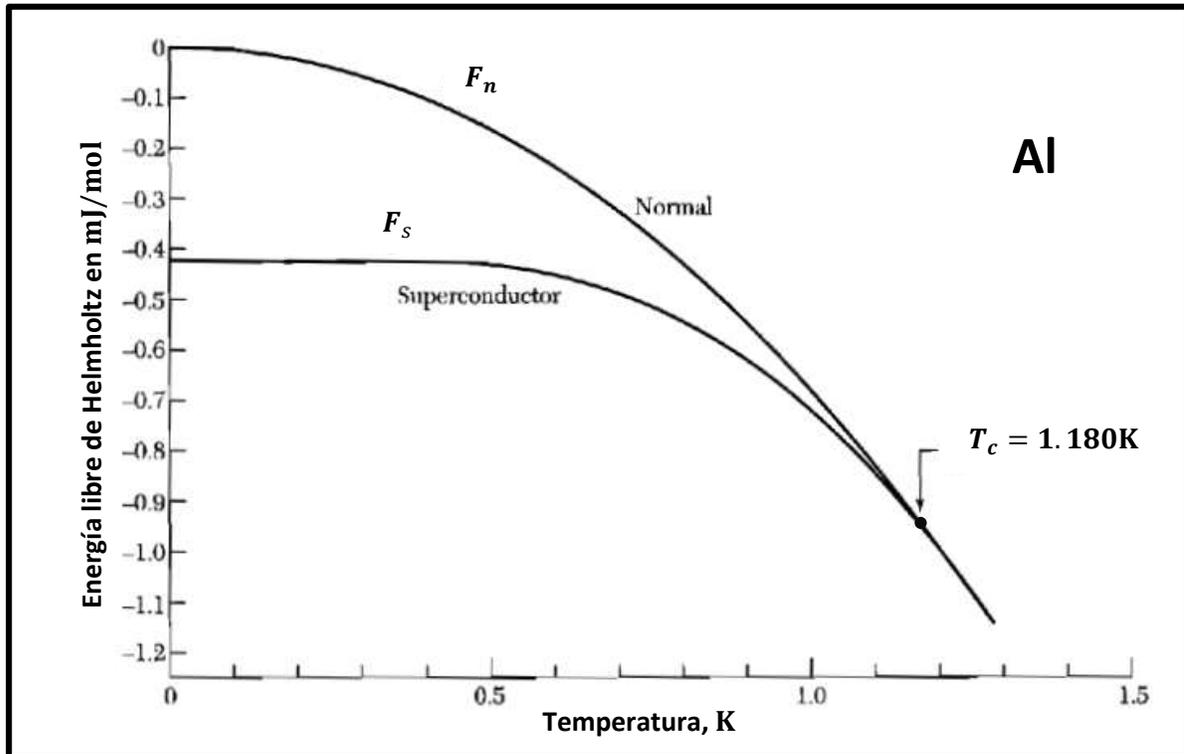


**Fig. 2.1** Entropía  $S$  del aluminio de las fases normal y  $s$  como función de la temperatura. La entropía es menor para la fase  $s$  porque en esta fase los electrones están más ordenados que en la fase  $n$ . A cualquier temperatura por debajo de la temperatura crítica  $T_c$  la muestra puede ser puesta en el estado  $n$  aplicando un campo magnético mayor o igual al del campo magnético crítico  $B_{ac}$ , *i.e.*, el campo magnético necesario para destruir el estado  $s$  a una cierta temperatura. Figura tomada de la Ref.[2].

Las energías libres de Helmholtz para las fases  $n$ ,  $F_n(T)$ , y  $s$ ,  $F_s(T)$ , ver Fig. 2.2, satisfacen la desigualdad  $F_s(T) \leq F_n(T)$ , como la energía libre de Helmholtz  $F \equiv E - TS$  donde  $E$  es la energía interna del sistema y  $S$  su entropía se define la energía de condensación  $E_{cond}(T)$  por unidad de volumen en  $d$  dimensiones

$$E_{cond}(T) \equiv [F_s(T) - F_n(T)]/L^d. \quad (2.1)$$

La motivación e interés por calcular la energía de condensación de un SC surge después del análisis cualitativo y cuantitativo de las energías libres de Helmholtz de las fases  $n$  y  $s$  del Al [2] que se muestran en la Fig. 2.2. La importancia de cuantificar la energía de condensación de un SC se basa principalmente en que este valor implica la estabilidad de las dos fases presentes,  $n$  y  $s$ , del SC.



**Figura 2.2** Valores experimentales de la energía libre de Helmholtz en función de la temperatura para el aluminio en las fases  $s$  y  $n$ . Debajo de la temperatura de transición  $T_c = 1.180\text{K}$  la energía libre es menor para la fase  $s$ . La curva  $F_s$  es medida en un campo magnético nulo y  $F_n$  es medida en un campo magnético que es lo suficientemente intenso para poner a la muestra en el estado  $n$ . Figura tomada de la Ref.[2].

## 2.2 $E_{cond}(T = 0\text{K})$ de un SC por la termodinámica clásica

Cuando un sistema SC sufre una transición del estado  $n$  al  $s$  mediante un proceso termodinámico reversible es posible obtener la diferencia de entropía, o de la energía libre de Helmholtz, entre ambos estados midiendo el campo magnético crítico  $H_c \equiv B_{ac}/\mu_0$  que se define como el campo magnético aplicado sobre un SC tipo I para destruir el estado  $s$ . Es por esto que  $H_c$  también puede entenderse como el campo crítico que está directamente relacionado con la estabilidad termodinámica del estado  $s$ . La estabilidad de la energía libre de Helmholtz asociada al estado  $s$  típicamente se mide con respecto a la energía libre del estado  $n$  y puede determinarse tanto por medidas calorimétricas (diferencia de las capacidades caloríficas de las fases  $n$  y  $s$ ) como por mediciones magnéticas [2].

En el método magnético se considera el trabajo magnético por unidad de volumen sobre un SC cuando es llevado reversiblemente, a temperatura constante, de una posición en el infinito donde el

campo magnético aplicado es cero, a una posición  $\mathbf{r}$  donde el campo aplicado es  $\mathbf{B}_a \equiv \mu_0 \mathbf{M}$  donde  $\mathbf{M}$  es la magnetización, ver Fig. 2.3. Esta densidad de trabajo es

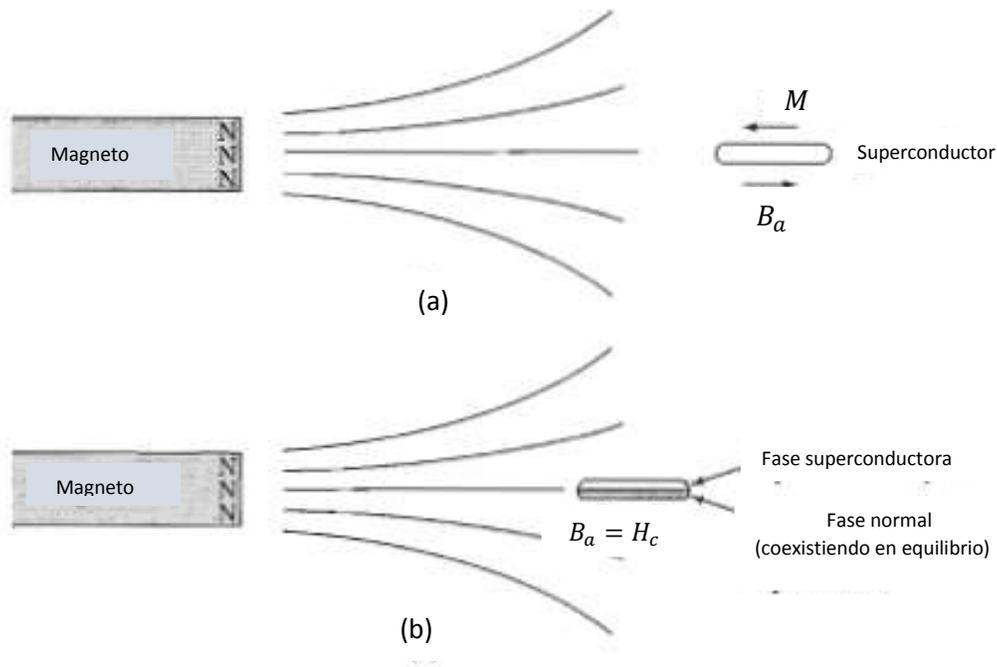
$$W = - \int_0^{B_a} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}_a \quad (2.2)$$

que se relaciona en termodinámica con la energía libre de Helmholtz  $F(T, \mathbf{B}_a)$  y que a su vez se transforma en energía magnética por unidad de volumen, siendo la diferencial

$$df = -\mathbf{M} \cdot d\mathbf{B}_a \quad (2.3)$$

donde  $f(B_a) \equiv F(B_a)/L^d$ . Esto implica que la diferencia de la densidad de energía libre del SC, como en la Ref.[2], es

$$f_s(B_a) - f_s(0) = -B_a^2/2\mu_0. \quad (2.4)$$



**Fig. 2.3** a) Un SC en el que es completo el efecto Meissner, en su interior  $B = 0$ , como si la magnetización fuera  $M = -B_a/\mu_0$ . b) Cuando el campo aplicado alcanza el valor  $B_a < B_{ac}$ , la fase normal puede coexistir en equilibrio con la fase S. Cuando las dos fases  $n$  y  $s$  coexisten las densidades de energía libre son iguales  $f_n(T, B_{ac}) = f_s(T, B_{ac})$ . Figura tomada de la Ref.[2].

Por otra parte, si se ignora la pequeña susceptibilidad del metal SC en el estado  $n$ , *i.e.*,  $\mathbf{M} = 0$ , y que su energía libre es independiente del campo magnético aplicado  $B_a$ , caso en el que  $B_a$  es igual al campo crítico magnético  $B_{ac}$

$$f_n(B_{ac} \equiv \mu_0 H_c) = f_n(0) \quad (2.5)$$

siendo los resultados (2.4) y (2.5) necesarios y suficientes para determinar la energía de condensación de un SC a la temperatura absoluta cero.

Como las energías libres de Helmholtz asociadas a las fases  $n$  y  $s$  son iguales cuando el campo magnético aplicado es igual al valor crítico del campo  $B_{ac}$  se obtiene

$$f_n(B_{ac}) = f_s(B_{ac}) = f_s(0) + B_{ac}^2/2\mu_0. \quad (2.6)$$

Tomando en cuenta (2.5) la (2.6) resulta ser equivalente a [2, 8]

$$E_{cond}(T = 0) \equiv \Delta f(T = 0) = f_s(0) - f_n(0) = -B_{ac}^2/2\mu_0 \quad (2.7)$$

donde  $\Delta f(T = 0)$  es la energía de condensación por unidad de volumen de un SC tipo I a  $T = 0\text{K}$ .

## 2.3 Densidad de energía del estado fundamental $W_0$ y de la condensación $E_{cond}(T = 0\text{K})$ de un SC con la teoría BCS [7]

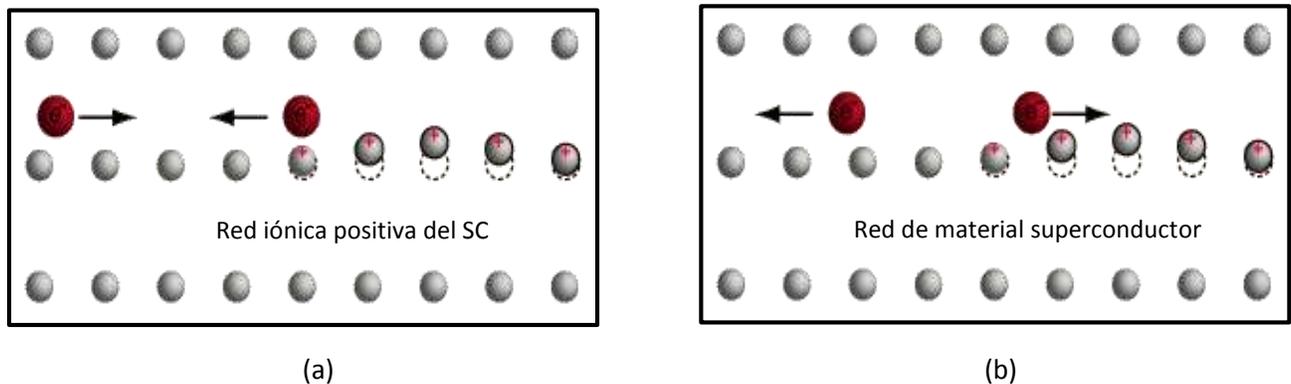
En el contexto de la superconductividad entendemos como bosones a los electrones o huecos acoplados por pares ( $2e$  o  $2h\text{CPs}$ , que al estar compuestos de fermiones con espín fraccional  $\frac{1}{2}$  el espín del par se hace entero) debido a su interacción con la red iónica cristalina del material donde el acoplamiento puede ser visto como el intercambio de fonones (o cuantos de energía vibracional de la red) entre los electrones de conducción. Este mecanismo de interacción atractiva entre un par de fermiones, sugerido por primera vez por Fröhlich [20], supera su repulsión eléctrica y se sustenta experimentalmente en el efecto isotópico que se observó por primera vez cuando se estudiaba el comportamiento del SC Hg, encontrándose que la  $T_c$  de transición al estado  $s$  depende de la masa  $M$  de los iones de la red como  $T_c M^\alpha = cte$ , donde  $\alpha$  es llamado el coeficiente isotópico con un valor experimental aproximado de 0.5 para la mayoría de los SCs.

Lo anterior nos dice algo tan notable de cómo el fenómeno eléctrico de la superconductividad es consecuencia de una propiedad puramente mecánica de la red, *i.e.*, las vibraciones de la red son parte del proceso de superconducción. Específicamente, en la teoría BCS solo se toman en cuenta los  $2e\text{CPs}$  y  $2h\text{CPs}$  con  $CMM = 0$  (o pares convencionales de Cooper) que se condensan en un estado cuántico con coherencia de fase macroscópica por debajo de una cierta  $T_c$ , o bien, en el condensado los electrones forman una onda cuántica colectiva donde los pares de Cooper tienen la misma energía y adquieren la misma fase, una función de onda cuántica macroscópica que ocupa todo el material y por tanto perceptible a escala humana. En la Fig. 2.4 [21] se ve el proceso de acoplamiento entre un

par de electrones para la formación de un 2eCP que consiste en el paso de un electrón que atrae a la red de iones causando una onda leve en la dirección de su recorrido mientras que otro electrón que pasa en la dirección opuesta es atraído hacia tal deformación (desplazamiento de carga) o polarización eléctrica de la red [21].

Durante este proceso se forma una brecha en la banda de energía de conducción del SC en torno la energía de Fermi  $E_F$ , tal que en la banda prohibida de energía  $-\hbar\omega_D \leq \epsilon - E_F \leq \hbar\omega_D$  se produce la ausencia de electrones en estos estados energéticos y que se han acoplado en 2eCps. El abandono de estos estados electrónicos o huecos (proceso electrón-hueco) en la banda prohibida pueden también acoplarse en pares a través de su interacción con los electrones subyacentes de la banda de valencia. Es decir, el acoplamiento de cada par de huecos para formar un 2hCP está en correlación con la formación de un 2eCP (un proceso reflejado).

No obstante, la participación activa de la red cristalina en la formación del estado  $s$  no se producen cambios permanentes en su estructura y aunque la interacción atractiva entre los electrones es extremadamente débil es lo suficientemente intensa para ser capaz de ordenar el sistema electrónico a pesar de las grandes energías de los electrones de conducción que son del orden de la energía de Fermi  $E_F \equiv k_B T_F$  donde  $T_F$  es la temperatura de Fermi de cualquier gas ideal de Fermi. Es por todo lo anterior que la teoría microscópica BCS [7] es la base de la teoría cuántica de la superconductividad.



**Figura 2.4** En a) y b) se muestra el paso de un electrón que atrae a la red, originando una ligera ondulación en dirección de su recorrido; otro electrón pasando en dirección opuesta es atraído hacia tal deformación. Lo que constituye el acoplamiento entre electrones para la formación de un par 2eCP. Figura tomada de la Ref.[21].

En la teoría BCS la interacción atractiva entre dos electrones con vectores de onda  $\mathbf{k}_1$  y  $\mathbf{k}_2$  se utiliza un modelo sencillo que considera un electrón en el estado relativo  $\mathbf{k} \equiv (1/2)(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$  con respecto al vector de onda total  $\mathbf{K} \equiv \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ ,  $\hbar\mathbf{K}$  o CMM del par de electrones acoplados, y otro en el estado

$\mathbf{k}' \equiv (1/2)(\mathbf{k}'_1 - \mathbf{k}'_2)$  de modo que  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{k}'$  se refieren al estado del par antes y después de la interacción durante la cual se absorbe y emite un fonón de energía máxima  $\hbar\omega_D$ . El esquema de este proceso se muestra en la Fig. 2.5. Los electrones interactúan atractivamente siempre y cuando sus energías cinéticas  $\epsilon_{k_1} \equiv \hbar^2 k_1^2 / 2m^*$  y  $\epsilon_{k_2} \equiv \hbar^2 k_2^2 / 2m^*$  sean tales que satisfacen el modelo de interacción BCS

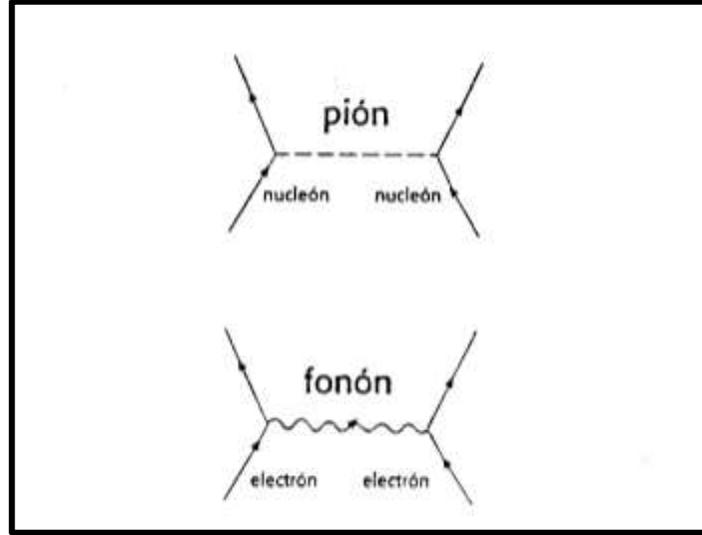
$$V_{kk'} = \begin{cases} -V & \text{si } E_F - \hbar\omega_D < \epsilon_{k_1}, \epsilon_{k_2} < E_F + \hbar\omega_D \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (2.8)$$

con  $V > 0$ ,  $E_F \equiv \hbar^2 k_F^2 / 2m^*$  la energía de Fermi,  $V_{kk'}$  la doble transformada de Fourier de la interacción en la que  $k$  y  $k'$  son las magnitudes de los vectores de onda relativos y  $m^*$  la masa efectiva del electrón.

En la teoría BCS se calcula la energía del estado fundamental relativa al nivel de Fermi  $E_F$  tomando en cuenta el vector de estado  $\mathbf{K}$  de dos electrones que interactúan con la red, de manera que los estados internos del par son  $\mathbf{k}$  y  $-\mathbf{k}$  tal que  $\mathbf{K} \equiv \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k} - \mathbf{k} = 0$ . Definiendo  $h_k \equiv$  probabilidad de ocupación del estado  $k$  y  $\xi_k \equiv \epsilon_k - E_F$  como la energía del electrón con respecto al nivel de Fermi, la densidad de energía del estado fundamental está dada como [7]

$$W_0 = W_{cinética} + W_{int} = 2 \sum_{k > k_F} \xi_k h_k + 2 \sum_{k < k_F} |\xi_k| (1 - h_k) - \sum_{k, k'} V_{kk'} [h_k (1 - h_k) h_{k'} (1 - h_{k'})]^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

donde  $W_{cinética}$  es la energía cinética de los electrones y  $W_{int}$  es la energía de interacción de los electrones que se encuentran en el intervalo de energía que se especifica en (2.8). Para obtener (2.9) se asume que para la transición de los estados  $k \rightarrow k'$  del par de electrones se requiere inicialmente que el estado  $k$  del par esté lleno y el del par  $k'$  esté vacío, por lo que la probabilidad de dicha transición es proporcional a  $h_k (1 - h_{k'})$  y la probabilidad de que ocurra la transición opuesta será proporcional a  $h_{k'} (1 - h_k)$ .



**Figura 2.5** Diagramas llamados de Feynman que permiten visualizar la interacción atractiva entre dos nucleones (a través del intercambio de un pión que dan la interacción de Yukawa) y entre dos electrones en una red iónica en vibración (a través del intercambio virtual de un fonón, que constituye la interacción electrón-fonón de Fröhlich). Figura tomada de la Ref.[19].

Si ahora se minimiza  $W_0$  con respecto a  $h_k$  después de un poco de álgebra se obtiene que [7]

$$\frac{[h_k(1-h_k)]^{\frac{1}{2}}}{1-2h_k} = \frac{\sum_{k'} V_{kk'} [h_{k'}(1-h_{k'})]^{\frac{1}{2}}}{2\xi_k}. \quad (2.10)$$

Ignorando cualquier efecto anisotrópico y suponiendo por simplicidad que el elemento de matriz  $V_{k,k'}$  se reemplaza por un promedio constante del elemento de la matriz

$$V = \langle V_{kk'} \rangle_{promedio} \quad (2.11)$$

para los pares que hacen transiciones en la región  $-\hbar\omega_D < \xi_k < \hbar\omega_D$  y cero fuera de ésta, introduciendo (2.11) en (2.10) se determina que el valor de  $h_k$  que minimiza  $W_0$

$$h_k = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{\xi_k}{(\xi_k^2 + \Delta_0^2)^{1/2}} \right] \quad (2.12)$$

que al sustituirse en (2.10) se obtiene

$$[h_k(1-h_k)]^{1/2} = \frac{\Delta_0}{2(\xi_k^2 + \Delta_0^2)^{1/2}} \quad (2.13)$$

donde

$$\Delta_0 \equiv \Delta(T = 0) = V \sum_{k'} [h_{k'}(1 - h_{k'})]^{1/2}. \quad (2.14)$$

Aquí nótese que la suma se extiende sobre los estados en el intervalo  $|\xi_k| < \hbar\omega_D$  mientras que la brecha  $\Delta(T)$  es proporcional a la energía del *gap*  $E_g(T)$  del metal SC.

Si combinamos (2.13) y (2.14) se tiene que

$$\frac{1}{V} = \sum_k \frac{1}{2(\xi_k^2 + \Delta_0^2)^{1/2}}. \quad (2.15)$$

Reemplazando la suma por una integral por medio de  $\sum_{k \neq 0} \rightarrow \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(d/2)} \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \int dk k^{d-1}$  y posteriormente utilizando  $N(\xi) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^d \frac{d^d k}{d\xi^d} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{d/2} \frac{L^d \xi^{(d/2)-1}}{\Gamma(d/2)}$  para  $d$ -dimensiones con " $\Gamma$ " como la función gamma y recordando que  $V = 0$  para  $|\xi_k| > \hbar\omega_D$  podemos reescribir (2.15)

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{(\xi_k^2 + \Delta_0^2)^{1/2}} \quad (2.16)$$

donde  $N(0) \equiv N(E_F)$  es la densidad de estados por espín por unidad de energía en el nivel de Fermi  $E_F$  y que además se considera constante en el intervalo de integración en la (2.16). En la Tabla III de la Ref.[22] que aparece al final de este capítulo se muestran los valores de  $N(0)$  para materiales de dimensión  $d = 1, 2$  y  $3$ .

Ahora, despejando la brecha  $\Delta_0$  de (2.16) se tiene

$$\Delta_0 = \hbar\omega_D / \sinh \left[ \frac{1}{N(0)V} \right] = \hbar\omega_D / \sinh[1/\lambda] \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} 2 \hbar\omega_D \exp[-1/\lambda] \quad (2.17)$$

donde se define la constante adimensional de acoplamiento  $\lambda \equiv N(0)V$  y consecuentemente el límite de acoplamiento débil cuando  $\lambda \rightarrow 0$ .

Por tanto, introduciendo (2.12), (2.13), (2.14) y (2.17) en (2.9) se encuentra que la densidad de energía del estado fundamental, o energía de condensación, a la temperatura absoluta cero  $E_{cond}(T = 0) \equiv W_{0min}$  es, como en la Ref.[7],

$$E_{cond}(T = 0) \equiv W_{0min} = N(0)(\hbar\omega_D)^2 \left\{ 1 - \left[ 1 + \left( \frac{\Delta_0}{\hbar\omega_D} \right)^2 \right]^{1/2} \right\} - 2N(0)(\hbar\omega_D)^2 / \{ \exp[2/\lambda] - 1 \} \quad (2.18)$$

que es negativa y válida para un amplio intervalo de acoplamiento fuerte. En el acoplamiento fuerte la (2.18) da el resultado correcto  $-N(0)(\hbar\omega_D)^2 V$  mientras que en el límite de acoplamiento débil ésta se reduce a

$$E_{cond}(T = 0) = -(\pi^2/2\exp[2\gamma])(k_B T_c)^2 N(0) \quad (2.19)$$

donde  $\gamma = 0.5772156 \dots$  es la constante de Euler-Mascheroni.

Para finalizar el capítulo nótese que además de haber introducido el concepto de energía de condensación  $E_{cond}(T)$  se han presentado los cálculos con la termodinámica clásica y la teoría BCS que solo se considera el caso particular  $T = 0K$ . En el siguiente capítulo, utilizando la GBEC, obtenemos directamente la energía de condensación de un SC  $E_{cond}(T)$  para  **toda**   $T$  que al simplificarse al caso particular  $T = 0$  se recuperan (2.7), (2.18) y consecuentemente la (2.19).

| $d = \text{dimensión}$ | $n$            | $N(0)$  |
|------------------------|----------------|---|
| 1                      | $2k_F/\pi$     | $\frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E_F}}$        |
| 2                      | $k_F^2/2\pi$   | $\frac{m}{2\pi\hbar^2}$                           |
| 3                      | $k_F^3/3\pi^2$ | $\frac{1}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{\frac{m^3 E_F}{2}}$ |

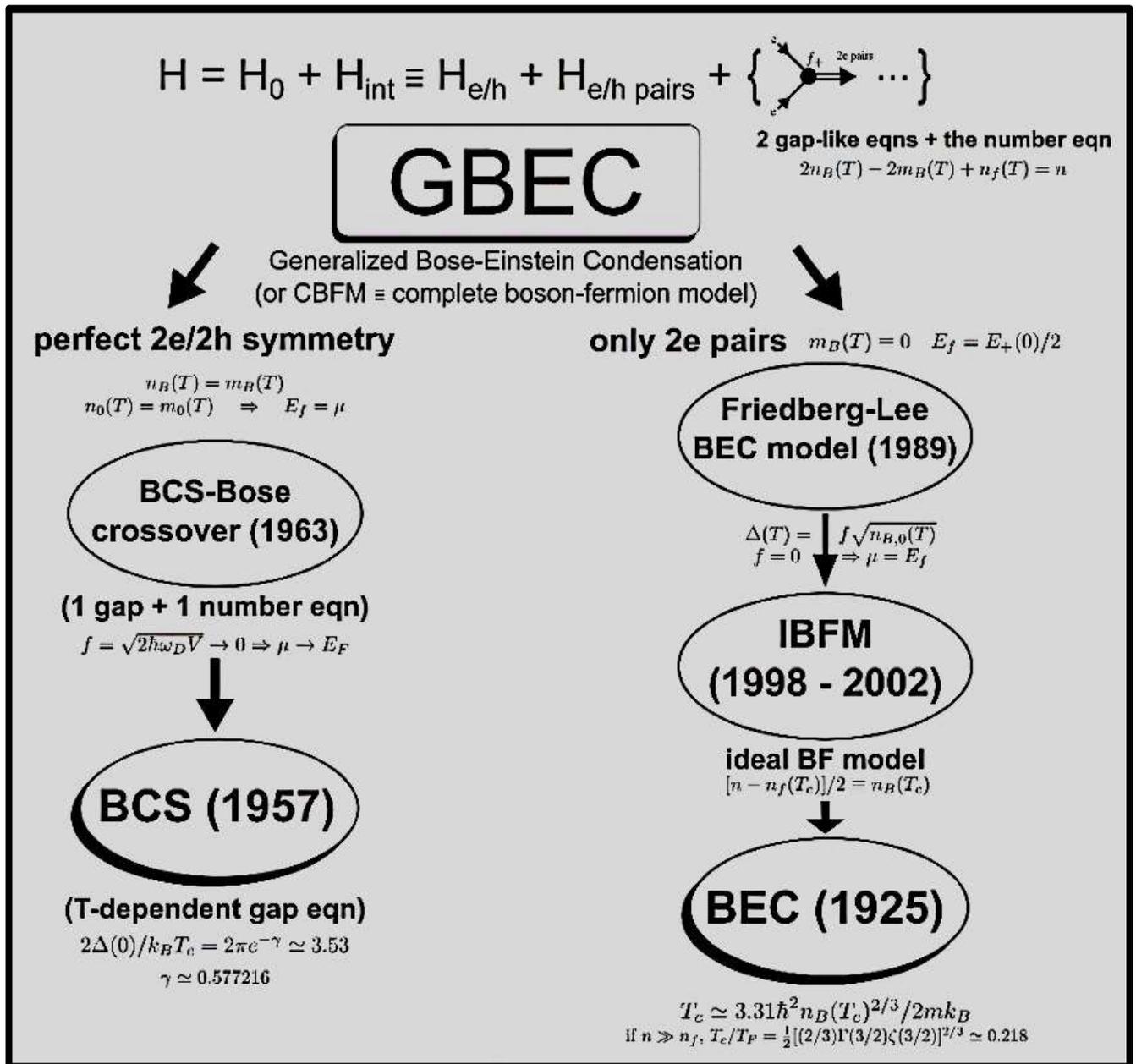
**Tabla III.** La densidad del número de electrones sueltos  $n$  a la temperatura  $T = 0$  y la densidad de estados  $N(0)$  por espín y por unidad de volumen  $L^d$  evaluado en la energía de Fermi  $E_F = \hbar^2 k_F^2/2m$  para cada dimensión  $d$ . Tabla tomada de la Ref.[22].

# CAPÍTULO 3 TEORÍA GENERALIZADA DE LA CONDENSACIÓN BOSE-EINSTEIN (GBEC, en inglés) Y ENERGÍA DE CONDENSACIÓN $E_{cond}(T)$ DE UN SUPERCONDUCTOR

Este capítulo inicia con un resumen de la teoría GBEC y sus resultados principales que enfatizan la vasta generalidad de esta teoría estadística. A continuación, a partir de la teoría GBEC y solo para el caso de igual número de 2eCPs y 2hCPs, encontramos cómo la GBEC contiene como caso especial la teoría BCS [3], llevándonos a los resultados analíticos de la  $E_{cond}(T)$  en un SC para *toda*  $T$  y no solo a  $T = 0K$  que ya es bien conocido. Para esto, aquí se encuentran: i) el gran potencial  $\Omega$  para la GBEC asociado a las fases  $n$ ,  $\Omega_n$ , y  $s$ ,  $\Omega_s$ , para toda  $T$  que luego son utilizados para obtener ii) las energías libres de Helmholtz  $F_n(T)$  de las fases  $n$  y  $s$   $F_s(T)$  que finalmente llevan al resultado esperado de iii) una expresión analítica de la energía de condensación por unidad de volumen en un SC que satisface la desigualdad  $E_{cond}(T) = [F_s(T) - F_n(T)]/L^d \leq 0$  para toda  $T$  incluyendo  $T = 0K$ .

## 3.1 Introducción

La teoría GBEC [3-6, 23] de la superconductividad contiene como caso especial la teoría BCS así como a las otras cuatro teorías estadísticas conocidas de la superconductividad (ver Fig. 3.1). Esta teoría se basa en un gas *ternario* bosón-fermión (BF) que es completo en el sentido que incluye i) electrones libres, ii) 2eCPs y iii) 2hCPs, en contraste con las anteriores teorías BF *incompletas* [24-30] que se basan en gases *binarios* que no incluyen los 2hCPs. Ya que los 2hCPs son esenciales [31], e incluso indispensables, para describir la superconductividad. Esta teoría está definida por un hamiltoniano en  $d$  dimensiones que consiste de un hamiltoniano no perturbado de orden cero que describe al gas no interactuante BF *ternario* más un hamiltoniano de interacción entre los componentes del gas ternario que describe la formación y desintegración de ambos tipos de CPs de y hacia el mar de Fermi compuesto de huecos y electrones sueltos. Se obtienen así tres ecuaciones integrales acopladas: dos tipo brecha y una de número que garantiza la conservación de la carga neta del sistema que no se garantizaba en la teoría BCS [7].



**Fig. 3.1** Organigrama que muestra cómo se obtienen de la teoría GBEC las cinco teorías estadísticas conocidas de la superconductividad siendo así una importante unificación. Variando la proporción de ambos tipos de CPs, en la columna izquierda se observa cómo la igualdad de la densidad de número de los 2e/2hCPs la teoría GBEC se reduce a la teoría BCS-Bose *crossover* que se determina por dos cantidades dependientes en  $T$ , una brecha  $\Delta(T)$  y el potencial químico de los electrones  $\mu(T)$ . Suponiendo como se hace en la teoría BCS que  $\mu(T)$  es igual a la energía de Fermi  $E_F$  y para acoplamiento débil nos deja con una sola ecuación, la de la brecha BCS. Por otro lado, la columna derecha muestra cómo restringiendo la GBEC a 2eCPs emerge solamente la teoría BEC como caso especial. Figura tomada de la Ref.[23].

Además de incluir 2hCPs en la GBEC ambos tipos de CPs son bosónicos pues obedecen la estadística de Bose [6] y que por tanto pueden sufrir una BEC. Esto contrasta con las meras “*correlaciones de pares*”---no bosónicas---de la teoría BCS ya que los pares de BCS no son estrictamente bosones pues no satisfacen las relaciones de conmutación de Bose [7]. Por tanto, GBEC confirma que el condensado SC de un material BCS a  $T = 0K$  es un caso muy especial de una BEC [4] cuando hay igual número de 2eCPs y 2hCPs para *cualquier* acoplamiento BF. En la medida de esto se obtiene [5] la misma ecuación de la brecha BCS para toda  $T$  así como la energía de condensación BCS---pero solo a  $T = 0K$  para cualquier acoplamiento. Además de recuperar la teoría BCS también se recupera la teoría BCS-Bose del cruce (*crossover*, en inglés) [32, 33] aplicable a cualquier acoplamiento entre dos electrones. Específicamente, GBEC aplica a los casos

- a) Igual número de 2e/2hCPs. Suponiendo igual número de densidades bosónicas 2e y 2h las tres ecuaciones de la GBEC, Eqs. (7)-(9) de la Ref.[3], se reducen a una ecuación de número para el potencial químico  $\mu(T)$  del gas de electrones y dos ecuaciones tipo brecha que contienen la brecha  $\Delta(T)$  para cualquier  $T$ . Más aún, suponiendo como ocurre para acoplamiento débil, y que se supuso en BCS,  $\mu(T)$  es la constante  $E_F$  a  $T = 0K$  lo que nos deja con una ecuación única, la ecuación de la brecha BCS válida en principio para toda  $T$  y todo acoplamiento. Así, la razón del *gap* BCS para acoplamiento débil con  $T_c$  es igual a  $2\Delta_0/k_B T_c = 2\pi \exp(-\gamma) \approx 3.53$  donde  $\gamma \approx 0.577216$ .
- b) Solo 2eCPs presentes. El modelo BEC de Friedberg-T.D. Lee [26] se obtiene también como un caso especial de la GBEC si suponemos que la densidad del número  $m_B(T) \equiv 0$  de 2hCPs en todos los estados de sus CMM  $K \geq 0$  y si el parámetro dinámico fenomenológico de la energía es  $E_f = E_+(0)/2$  con  $E_+(0) \equiv E_+(K = 0)$  como la energía de los 2eCPs con cero CMM. Finalmente, se obtiene la fórmula usual para la  $T_c$  de la BEC [29] así como la razón familiar  $T_c/T_F \approx 0.218$  cuando todos los fermiones se imaginan apareados en bosones.

Se apreciará más adelante cómo la GBEC ha demostrado ser una teoría estadística muy general y que bajo ciertas restricciones que la simplifican es capaz de reproducir de forma simple y directa diversos resultados obtenidos por otras teorías estadísticas contenidas como casos especiales de la GBEC y que entre estos resultados se encuentra la energía de condensación de un SC para toda  $T$ .

### 3.2 La teoría GBEC

Como se ha visto la teoría GBEC depende de dos energías fenomenológicas  $E_{\pm}(K)$  para los 2e/2hCPs, donde  $K$  es el número de onda total del centro de masa de los 2e y/o 2hCPs, o bien con momento  $\hbar K$  del CMM. En lugar de  $E_{\pm}(0)$  para  $K = 0$  que emergen en GBEC, donde  $E_{\pm}(0)$  son respectivamente las energías de los 2e y 2hCPs con CMM cero [34], uno puede definir alternativamente dos nuevos parámetros dinámicos fenomenológicos de la energía  $E_f \equiv (1/4)[E_+(0) + E_-(0)]$  y  $\delta\varepsilon \equiv (1/2)[E_+(0) - E_-(0)] \geq 0$ . La energía  $E_f$ , o “pseudo” energía de

Fermi, servirá como una escala conveniente de energía junto con  $n_f$  que es realmente la densidad del número de electrones sueltos a  $T = 0K$ . En 3D  $E_f$  coincide exactamente con la energía de Fermi  $E_f = (\hbar^2/2m)(3\pi^2n)^{2/3}$  de un gas ideal de Fermi pero con  $n$  reemplazado por  $n_f$ , mientras que  $\delta\varepsilon$  puede ser identificada como la energía de Debye  $\hbar\omega_D$  de la red iónica subyacente.

Para recuperar la teoría BCS de la GBEC la forma de los factores  $f_{\pm}(k)$  de la energía de interacción BF del vértice correspondiente se toman como en la Ref.[5] y son

$$f_+(\epsilon) \equiv \begin{cases} f & E_f < \epsilon < E_f + \delta\varepsilon \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (3.1)$$

$$f_-(\epsilon) \equiv \begin{cases} f & E_f - \delta\varepsilon < \epsilon < E_f \\ 0 & \text{en cualquier otro caso} \end{cases} \quad (3.2)$$

donde  $f$  es una constante positiva de acoplamiento del vértice BF que al ponerse igual a  $\sqrt{2\hbar\omega_D V}$  con  $V$  como el parámetro de interacción neta atractiva del modelo de interacción Cooper/BCS y  $\delta\varepsilon = \hbar\omega_D$  nos llevan exactamente a la ecuación de la brecha BCS [7].

La teoría GBEC está definida por el hamiltoniano total [5]  $H = H_0 + H_{int}$  siendo  $H_0$  la parte no perturbada del hamiltoniano expresado en términos de los operadores de creación (aniquilación)  $a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+$  ( $a_{\mathbf{k}_1, s_1}$ ) para electrones y similarmente  $b_{\mathbf{K}}^+$  ( $b_{\mathbf{K}}$ ) y  $c_{\mathbf{K}}^+$  ( $c_{\mathbf{K}}$ ) para bosones  $2e$  y  $2hCP$ , respectivamente. Los operadores  $b$  y  $c$  dependen solamente del vector de onda total  $\mathbf{K} \equiv \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$  y por consiguiente son distintos [7] a los operadores no bosónicos de BCS que dependen tanto del vector de onda total  $\mathbf{K}$  como del vector de onda relativo  $\mathbf{k} \equiv \frac{1}{2}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$  y que no obedecen estrictamente las relaciones de conmutación de Bose. El término de interacción  $H_{int}$  del hamiltoniano total describe la formación y desintegración de los CPs de y hacia un mar de Fermi de electrones y huecos sueltos. Nótese que cuando el  $H_{int}$  es simplificado al ignorar los CPs con CMM distinto de cero (no así en  $H_0$  como está implícito en la teoría BCS) se tiene que el hamiltoniano total es exactamente diagonalizable vía una transformación canónica de Bogoliubov.

El gran potencial  $\Omega$  para el hamiltoniano total  $H = H_0 + H_{int}$  se construye para cualquier dimensión  $d$  (Ref.[35] Ec. 4.14) como  $\Omega(T, L^d, \mu, N_0, M_0) = -k_B T \ln\{\mathbf{Tr} \exp[-\beta(H - \mu\hat{N})]\}$  donde " $\mathbf{Tr}$ " es la traza y  $\beta \equiv 1/k_B T$ . El gran potencial  $\Omega$  se relaciona con la energía interna  $E$ , la presión  $P$ , la entropía  $S$  y la energía libre de Helmholtz  $F$  para cualquier  $T$  como  $\Omega = -PL^d = F - \mu N = E - TS - \mu N$  [36, 37]. Aplicando la receta de Bogoliubov [38] para toda  $T < T_c$  que los operadores  $b_0^+$ ,  $b_0$  y  $c_0^+$ ,  $c_0$  en el hamiltoniano total se ponen igual a  $\sqrt{N_0}$  y  $\sqrt{M_0}$  como en la (2) de la Ref.[5] donde  $N_0$  es el número  $T$ -dependiente de  $2eCPs$  con CMM cero y  $M_0$  de igual forma para  $2hCPs$ , permitiendo así su diagonalización exacta para cualquier acoplamiento a través de una transformación de Bogoliubov de los operadores de electrones iniciales  $a^+$  y  $a$ . Obteniéndose como resultado, después de un poco de álgebra, la expresión analítica para el gran potencial

$$\begin{aligned}
\Omega(T, L^d, \mu, N_0, M_0)/L^d &= \int_0^\infty d\epsilon N(\epsilon) [\epsilon - \mu - E(\epsilon)] - 2k_B T \int_0^\infty d\epsilon N(\epsilon) \ln\{1 + \exp[-\beta E(\epsilon)]\} \\
&+ [2E_f + \delta\epsilon - 2\mu] n_0 + k_B T \int_{0^+}^\infty d\epsilon M(\epsilon) \ln\{1 - \exp[-\beta\{2E_f + \delta\epsilon + \epsilon - 2\mu\}]\} + \\
&[2\mu - 2E_f + \delta\epsilon] m_0 + k_B T \int_{0^+}^\infty d\epsilon M(\epsilon) \ln\{1 - \exp[-\beta\{2\mu - 2E_f + \delta\epsilon + \epsilon\}]\} \quad (3.3)
\end{aligned}$$

con  $N(\epsilon)$  y  $M(\epsilon)$  las densidades de estados electrónicos y bosónicos, respectivamente. Además se tiene que

$$E(\epsilon) \equiv \sqrt{(\epsilon - \mu)^2 + \Delta^2(\epsilon)} \equiv \sqrt{(\epsilon - \mu)^2 + n_0 f_+^2(\epsilon) + m_0 f_-^2(\epsilon)} \quad (3.4)$$

donde  $\Delta(\epsilon) \equiv \sqrt{n_0} f_+(\epsilon) + \sqrt{m_0} f_-(\epsilon)$  siendo  $n_0(T) \equiv N_0(T)/L^d$  y  $m_0(T) \equiv M_0(T)/L^d$  las densidades de número de los 2eCPs y 2hCPs, respectivamente, del BEC de bosones con  $K = 0$ . De (3.1) y (3.2) se tiene que  $f_+(\epsilon)f_-(\epsilon) \equiv 0$ . Una vez que se determina el gran potencial (3.3) se obtienen todas las propiedades termodinámicas del sistema, entre ellas la energía de condensación.

Por otro lado, fijando el número total de  $N$  electrones con la introducción del potencial químico electrónico  $\mu$ , y minimizando  $F$  con respecto a  $N_0$  y  $M_0$ , se tiene que

$$\partial\Omega/\partial\mu = -N \quad \partial F/\partial N_0 = 0 \quad y \quad \partial F/\partial M_0 = 0 \quad (3.5)$$

lo que asegura tanto la conservación de la carga como estados termodinámicos en equilibrio para toda  $T$ . Es evidente que  $N$  incluye tanto electrones apareados como no apareados. Tras un poco de álgebra esto lleva a las tres ecuaciones integrales acopladas (7)-(9) de la Ref.[3] que se simplifican a dos ecuaciones “tipo brecha” y una “ecuación de número” [5] que es

$$n = 2n_B(T) - 2m_B(T) + n_f(T) \equiv 2n_0(T) + 2n_{B^+}(T) - 2m_0(T) - 2m_{B^+}(T) + n_f(T) \quad (3.6)$$

donde  $n_B(T)$  y  $m_B(T)$  son las densidades de número total de 2e y 2hCPs en todos los estados bosónicos  $K \geq 0$ . De esto resulta que

$$n_f(T) \equiv \int_0^\infty d\epsilon N(\epsilon) \left\{ 1 - \frac{\epsilon - \mu}{E(\epsilon)} [1 - 2g(E(\epsilon))] \right\} \quad (3.7)$$

$$n_{B^+}(T) \equiv \int_{0^+}^\infty d\epsilon M(\epsilon) [\exp(\beta\{2E_f + \delta\epsilon + \epsilon - 2\mu\}) - 1]^{-1} \quad (3.8)$$

$$m_{B^+}(T) \equiv \int_{0^+}^\infty d\epsilon M(\epsilon) [\exp(\beta\{2\mu + \delta\epsilon + \epsilon - 2E_f\}) - 1]^{-1} \quad (3.9)$$

donde  $g(E(\epsilon))$  es la función de distribución de Fermi y  $n_f(T)$  la densidad del número de electrones sueltos a la temperatura  $T$ . De (3.7) se puede demostrar [31] fácilmente que la densidad de número  $n_f$  ya mencionada es idéntica a  $n_f(T = 0)$  puesto que  $n_f(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} (2mE_f)^{3/2}/3\pi^2\hbar^3 \equiv n_f$  con  $E_f$  como un “pseudo” nivel de Fermi. Es importante notar que  $m_{B+}(T)$  es en efecto la densidad de número de 2hCPs “preformados” con  $K > 0$  y similarmente  $n_{B+}(T)$  para los 2eCPs, y que ambos tipos de CPs excitados son claramente no condensados en contraste con aquellos CPs con  $K = 0$  que pueden sufrir una BEC.

La generalidad del hamiltoniano total  $H$  de la GBEC permite mantenerse y/o apartarse de la mezcla 50%/50% de los 2e/2hCPs sin abandonar la dinámica electrón-fonón, observándose que una ligera desviación predice  $T_c$ 's más altas por varios órdenes de magnitud que la teoría BCS con la misma interacción entre dos electrones. Aquí se utiliza, como ya se mencionó, el modelo de interacción BCS de dos parámetros igualando  $V_{kk'}$  [7, 39] con la constante negativa  $-V$  si y solo si las energías de los electrones  $\epsilon_{k_1}$  y  $\epsilon_{k_2}$  se encuentran en el intervalo de energía

$$[\max\{0, E_F - \hbar\omega_D\}, E_F + \hbar\omega_D]$$

donde, como antes,  $E_F$  es la energía de Fermi de los electrones. Por simplicidad, únicamente este modelo de interacción es empleado aquí.

Es bien conocido que la teoría BCS no obedece la conservación de la carga, un inconveniente que aparentemente llevó a Nambu a escribir su célebre artículo sobre la invariancia de norma (*gauge*, en inglés) [13], aunque este inconveniente parece no tener ningún sentido práctico.

### 3.3 $E_{cond}(T)$ de un SC para toda $T$

En la teoría GBEC la energía de condensación para  $T \geq 0$  por unidad de volumen es

$$E_{cond}(T) = [F_s(T) - F_n(T)]/L^d \equiv [\Omega_s - \Omega_n]/L^d + [\mu_s - \mu_n]N/L^d \quad (3.10)$$

ya que para un sistema termodinámico estable  $\mu$  es el mismo para las fases  $n$  y  $s$ , con energías internas  $E_n$  y  $E_s$ , respectivamente. La (3.10) se simplifica para toda  $0 \leq T \leq T_c$  a

$$E_{cond}(T) = [\Omega_s - \Omega_n]/L^d. \quad (3.11)$$

Para determinar el  $\Omega(T, L^d, \mu, N_0, M_0)/L^d$  asociado a la fase  $n$ , *i.e.*, cuando  $n_0(T) = m_0(T) = 0$  tal que de (3.4) la brecha a la temperatura  $T$  es  $\Delta(T) \equiv \Delta = 0$ . Definiendo  $\epsilon - \mu \equiv \xi$  se obtiene [40]

$$\Omega_n/L^d = 2 \int_{-\mu}^0 d\xi N(\xi) \xi - 2k_B T \int_0^\infty d\epsilon N(\epsilon) \ln\{1 + \exp(-\beta|\epsilon - \mu|)\} +$$

$$2k_B T \int_{0^+}^{\infty} d\varepsilon M(\varepsilon) \ln\{1 - \exp(-\beta[\hbar\omega_D + \varepsilon])\}. \quad (3.12)$$

En la teoría BCS  $n_0(T) = m_0(T)$  y  $n_B(T) = m_B(T)$  por definición. Esto implica de (3.6) que  $n_{B^+}(T) = m_{B^+}(T)$ . Por consiguiente de (3.8) y (3.9) se tiene que  $\mu = E_f$ . Entonces el  $\Omega(T, L^d, \mu, N_0, M_0)$  asociado a la fase  $s$  es [40]

$$\begin{aligned} \Omega_s/L^d = & 2n_0\hbar\omega_D + 2 \int_{-\mu}^{-\hbar\omega_D} d\xi N(\xi)\xi - 2 \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi N(\xi)\sqrt{\xi^2 + [\Delta(T)]^2} \\ & - 2k_B T \int_0^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) \ln\left\{1 + \exp\left(-\beta\sqrt{(\varepsilon - \mu)^2 + [\Delta(T)]^2}\right)\right\} + \\ & 2k_B T \int_{0^+}^{\infty} d\varepsilon M(\varepsilon) \ln\{1 - \exp(-\beta[\hbar\omega_D + \varepsilon])\}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

De aquí se recupera el caso BCS identificando [7]  $V = f^2/2\hbar\omega_D$  y  $\delta\varepsilon = \hbar\omega_D$  a la vez que sustituyendo las expresiones (3.12) y (3.13) en (3.11) se obtiene la expresión analítica de la energía de condensación de un SC BCS [40]

$$\begin{aligned} E_{cond}(T) \equiv [\Omega_s - \Omega_n]/L^d = & 2\hbar\omega_D n_0(T) + 2 \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi N(\xi)\xi - 2 \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi N(\xi)\sqrt{\xi^2 + [\Delta(T)]^2} \\ & + 4k_B T \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi N(\xi) \ln\left\{\frac{1 + \exp(-\beta\xi)}{1 + \exp\left(-\beta\sqrt{\xi^2 + [\Delta(T)]^2}\right)}\right\}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Esto puede simplificar la (2.19) de la Ref.[9] y la (14) de la Ref.[10]. Por (3.11), la (3.14) se reescribe como [40]

$$\begin{aligned} E_{cond}(T) = & \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \left\{ 2n_0 + N(\xi) \left( \left(\frac{4}{\beta}\right) \ln \left[ \frac{1 + \exp(-\beta\xi)}{1 + \exp\left(-\beta\sqrt{\xi^2 + [\Delta(T)]^2}\right)} \right] + 2 \left[ \xi - \sqrt{\xi^2 + [\Delta(T)]^2} \right] \right) \right\} \\ & \equiv \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi I(\xi, T). \end{aligned} \quad (3.15)$$

La Fig. 3.2 muestra la gráfica de  $I(\xi, T)$  de (3.15) en la región  $[0, \hbar\omega_D] \times [0, T_c]$  utilizando las propiedades: i)  $I(\xi, T)$  es estrictamente creciente en la energía  $\xi$  (Apéndice A) y ii) la existencia de un cambio de signo de la derivada parcial  $\partial I(\xi, T)/\partial T$  en el punto de inflexión  $\xi_0 \equiv \lambda\hbar\omega_D$  (Apéndice B). En el Apéndice C se demuestra que (3.15) es negativa en todo el intervalo  $0 \leq T \leq T_c$  para concluir que  $F_s(T) \leq F_n(T)$  para toda  $T$ .

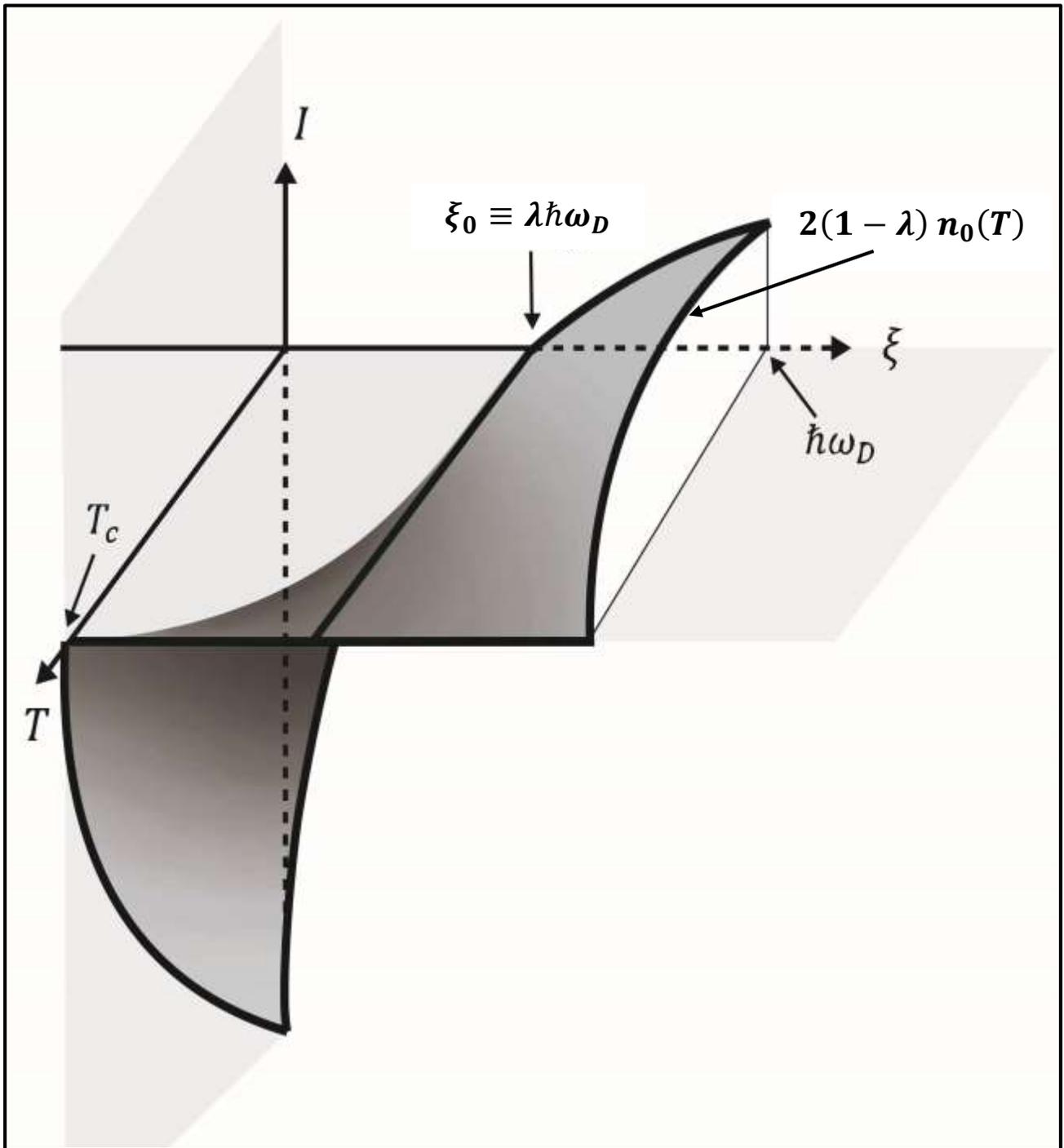


Fig. 3.2 Gráfica del integrando  $I(\xi, T)$  de la (3.15) en la región  $[0, \hbar\omega_D] \times [0, T_c]$ .

# CAPÍTULO 4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Aquí se compara la energía de condensación  $E_{cond}(T)$  de un SC obtenida de la teoría GBEC con resultados de otros autores. Finalmente, para ejemplificar e ilustrar la validez de nuestro resultado [40] se comparan los valores teóricos y experimentales de la energía de condensación del Al y Nb en el intervalo  $0 \leq T \leq T_c$  observándose que los resultados de la expresión analítica que se obtuvieron aquí concuerdan aceptablemente con los datos empíricos.

## 4.1 Validez de $E_{cond}(T)$ de un SC para toda $T$

Finalmente de (3.14) y como  $E_{cond}(T) \equiv [F_s(T) - F_n(T)]/L^d$  se tiene [40]

$$E_{cond}(T) = 2\hbar\omega_D n_0(T) - [\Delta(T)]^2 N(0) \left\{ 1/2 + \sinh^{-1}(\hbar\omega_D/\Delta(T)) \right\} + \left( \frac{4N(0)}{\beta} \right) \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln \left( \frac{[1 + \exp(-\beta\xi)]}{[1 + \exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + [\Delta(T)]^2})]} \right) \quad (4.1)$$

que es equivalente a la (51.53) de la Ref.[35] (ver Apéndice D), ya que el último término es igual a

$$\pi^2/12\beta - \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln \left( 1 + \exp[-\beta\sqrt{\xi^2 + [\Delta(T)]^2}] \right)$$

y es aproximadamente

$$\simeq (\pi^2/12\beta) - [\Delta(T)/2] \ln\{1 + \exp[-\beta\Delta(T)]\} - (1/\beta) \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^{r+1} \exp[-\beta r \Delta(T)]/r^2 \quad (4.2)$$

que resulta ser una buena aproximación, sobre todo el intervalo de temperaturas  $[0, T_c]$ , particularmente para  $T = T_c$  la (4.2) es igual a cero porque el segundo término es cero y el tercero es  $-\zeta(\sigma = 2)/2\beta = -\pi^2/12\beta$ , con  $\zeta(\sigma)$  como la función Zeta de Riemann de orden  $\sigma$ . Más aún, después de algo de álgebra, uno puede ver que es posible recuperar la (51.54) de la Ref.[35] de la (4.1) y (4.2) cuando  $T \rightarrow 0$ .

Por otra parte, si en (4.1) tomamos el caso específico de la temperatura  $T = T_c$  el integrando se hace cero lo que implica directamente, como debe ser, que  $E_{cond}(T = T_c) = 0$ . Y para  $T = 0K$  se puede demostrar que la (4.1) se simplifica y satisface la desigualdad de la Ref.[5]

$$E_{cond}(T = 0) = N(0)(\hbar\omega_D)^2 \left[ 1 - \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta_0}{\hbar\omega_D}\right)^2} \right] < 0, \quad (4.3)$$

por inspección, y que además es totalmente equivalente a (2.18) de la teoría BCS [7]. A continuación los resultados (4.1) y (4.3) se aplican a los SCs convencionales Nb y Al con un acoplamiento  $\lambda$  correspondiente que difiere significativamente.

## 4.2 Cálculo de $E_{cond}(T)$ para el aluminio (Al) y el niobio (Nb) para toda $T$

La validez de (4.3) se ilustra cuando se compara con los valores proporcionados por (2.7), (2.19) y valores experimentales del Nb y el Al. Para esto se tomaron los valores empíricos dados en la Tabla IV, mientras que en la tabla V [40] se dan los resultados para  $E_{cond}(T = 0)$ .

| SC<br>Valor Exp.                        | Nb                     | Al                     |
|---|------------------------|------------------------|
| $\Delta_0$ (eV)                         | $1.5 \times 10^{-3}$   | $1.7 \times 10^{-4}$   |
| $T_D$ (K)                               | 265                    | 428                    |
| $T_c$ (K)                               | 9.3                    | 1.18                   |
| $N(0)$ (Jm <sup>3</sup> ) <sup>-1</sup> | $7.305 \times 10^{47}$ | $1.016 \times 10^{47}$ |
| $B_c$ (mT)                              | 206                    | 10.5                   |
| $a_0$ (nm)                              | 0.33 (bcc)             | 0.404 (fcc)            |
| $\rho_0$ (átomos/m <sup>3</sup> )       | $5.565 \times 10^{28}$ | $6.067 \times 10^{28}$ |

**Tabla IV.** Valores empíricos para Nb [8, 41, 42] and Al [8, 42]. Aquí  $\Delta_0$  es la brecha a  $T = 0$ K,  $T_D$  la temperatura de Debye,  $T_c$  la temperatura crítica, SC un superconductor cualquiera,  $N(0)$  la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi,  $B_c$  el campo crítico magnético en mili-Teslas (mT),  $a_0$  la constante de una red cúbica y  $\rho_0 \equiv$  átomos/volumen.

| $E_{cond}(0)$<br>SC | (i)<br>Ec. (4.3)<br>(eV/átomo) | (ii)<br>dato exptl.<br>(eV/átomo) | (iii)<br>$-B_c^2/2\mu_0$<br>(eV/átomo) | (iv)<br>Valor BCS<br>(eV/átomo) |
|---------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--|---------------------------------|
| Nb                  | $-2.360 \times 10^{-6}$        | $-2.358 \times 10^{-6}$           | $-1.894 \times 10^{-6}$                | $-2.097 \times 10^{-6}$         |
| Al                  | $-4.109 \times 10^{-9}$        | $-4.420 \times 10^{-9}$           | $-4.514 \times 10^{-9}$                | $-4.312 \times 10^{-9}$         |

**Tabla V.** Tabla de comparación de  $E_{cond}(T = 0K)$  para Nb y Al. Los valores mostrados están dados por i) Ec. (4.3), ii) valores experimentales para el Al tomados de la Ref.[2] y para el Nb de la Ref.[8], iii)  $E_{cond}(T = 0) = -B_c^2/2\mu_0$ , y iv) el valor teórico BCS  $E_{cond}(T = 0) = -(\pi^2/2e^{2\gamma})(k_B T_c)^2 N(0)$ .

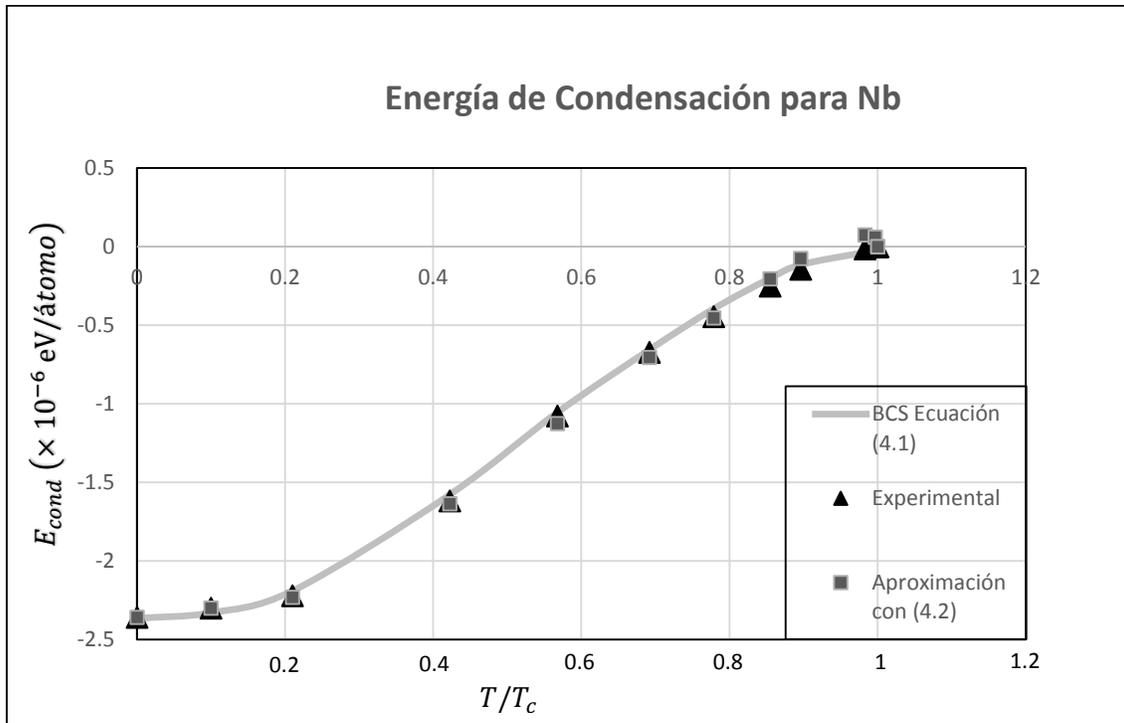
Estos resultados definen el intervalo [40] que contiene la  $E_{cond}(T = 0K)$  experimental del Nb

$$E_{cond}(Nb) \in [-2.360, -1.894] \times 10^{-6} \text{ eV/átomo} \quad (4.4)$$

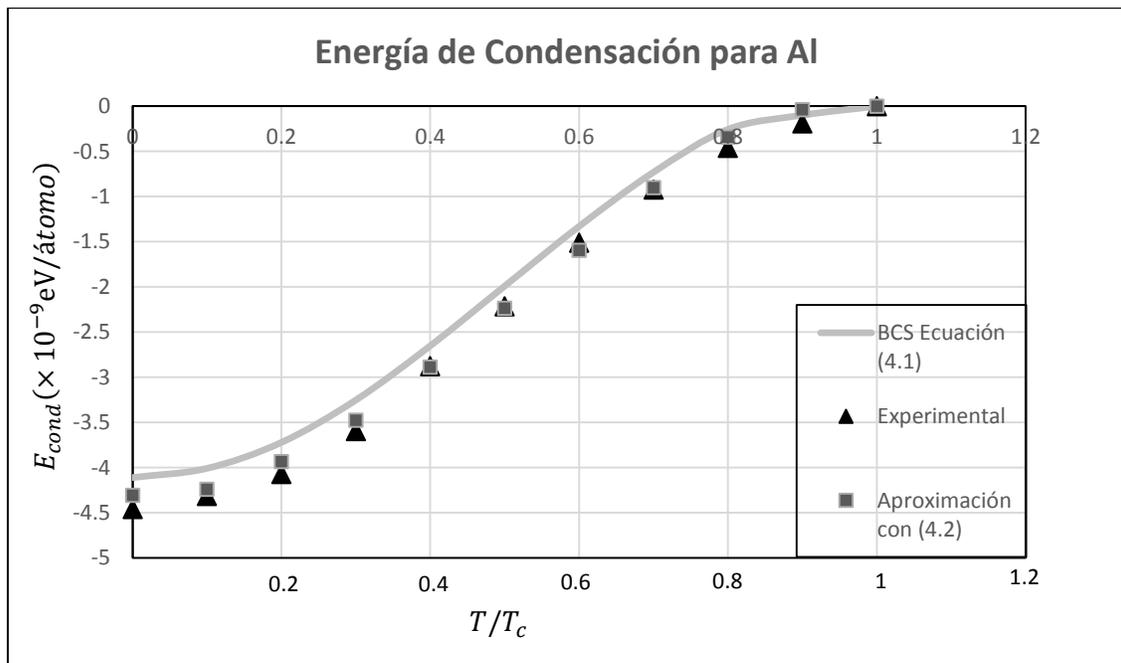
y para el Al

$$E_{cond}(Al) \in [-4.514, -4.109] \times 10^{-9} \text{ eV/átomo.} \quad (4.5)$$

Una vez que se ha comprobado la validez de la energía de condensación de la teoría GBEC para el Al y Nb a las temperaturas  $T_c$  y  $T = 0K$ , a continuación se muestra cómo los valores de  $E_{cond}(T)$  de la (4.1) concuerdan aceptablemente con los datos experimentales del Nb y Al en el resto del intervalo de temperaturas. En la Fig. 4.1 se comparan los valores teóricos  $E_{cond}$  vs  $T$  con los datos para el Nb y en la Fig. 4.2 análogamente para el Al [40]. Los datos experimentales para el Al fueron tomados de la Ref.[2] mientras que los datos para el Nb se tomaron de las Refs.[41, 42]. Para evaluar la integral en (4.1) se pueden utilizar métodos numéricos o bien la aproximación (4.2).



**Fig. 4.1** Energía de condensación para el Nb como función de  $T/T_c$ . Los valores experimentales se tomaron de las Refs.[41, 42].



**Fig. 4.2** Energía de condensación para el Al como función de  $T/T_c$ . Los valores experimentales se tomaron de la Ref.[2].

## CONCLUSIONES

La teoría GBEC fue utilizada para extender a toda temperatura  $T$  la expresión de la energía de condensación entre las fases  $n$  y  $s$  de la teoría BCS sin excluir la posibilidad de generalizar el resultado de  $E_{cond}(T)$  para otro tipo de SCs [40]. Esta expresión sustenta además, como debe ser, que la energía libre de Helmholtz asociada a la fase  $s$  está por debajo de la asociada a la fase  $n$  para toda  $0 \leq T \leq T_c$ . Con la teoría GBEC se obtienen fácil y directamente soluciones exactas con resultados confiables evitándose así la complejidad de la teoría de Eliashberg de acoplamiento fuerte. Además, GBEC da  $T_c$ 's considerablemente mayores y reproduce muchos de los resultados ampliamente conocidos de BCS sin abandonar la dinámica electrón-fonón [43, 44] que sigue considerándose la teoría estándar de la superconductividad incluyendo las sugerencias más recientes en las Refs.[14, 45-48] sobre las altas  $T_c$ 's de los sulfuros e hidruros SCs C-S-H, H<sub>3</sub>S y LaH<sub>10</sub>. Entre varios autores, citados aquí, se corrobora la sugerencia de que la superconductividad aún se puede describir satisfactoriamente en muchos SCs, si no en todos, sin abandonar la dinámica electrón-fonón evitándose la necesidad de recurrir a dinámicas no convencionales que suelen ser engorrosas.

# APÉNDICES

## Apéndice A. Demostración de que el integrando $I(\xi, T)$ en $E_{cond}(T)$ es estrictamente creciente en la energía $\xi$ para toda $T$

Primero se hacen las siguientes observaciones

- i)  $I(\xi, T)$  es una función diferenciable en  $\xi$  dentro del intervalo de integración.
- ii)  $I(\xi = 0, T) = 2n_0(T) - 2N(\xi)\Delta - 4N(\xi)k_B T \ln[(1 + \exp[-\beta\Delta])/2] < 0$ , y que puede ser reescrita como  $0 \leq [\exp(\beta\Delta/2) - 1]^2$ .
- iii)  $I(\xi = \hbar\omega_D, T) = 2(1 - \lambda) n_0(T) \geq 0$ .
- iv)  $I(\xi, T) = 0$  para los casos  $\xi = \xi_0 \equiv \lambda\hbar\omega_D$  o  $T = T_c$ .
- v) El valor de  $I(\xi, T)$  para  $T = T_c$  en el intervalo de integración  $0 \leq \xi \leq \hbar\omega_D$  es igual a cero, lo que implica que la integral (3.15) es cero, deduciéndose así que la energía libre de Helmholtz para la fase normal y SC son iguales en ésta temperatura.

Para mostrar que  $I(\xi, T)$  es estrictamente creciente en  $\xi$  para toda  $T$  se calcula su derivada parcial con respecto a  $\xi$  que resulta ser

$$\frac{\partial I(\xi, T)}{\partial \xi} = 2N(\xi) \left\{ 1 - \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} + 2 \left[ \frac{\exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}}{1 + \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \right] \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} - \frac{2\exp\{-\beta\xi\}}{1 + \exp\{-\beta\xi\}} \right\} \quad (A1)$$

siempre y cuando (A1) sea  $\geq 0$ , lo que es equivalente a demostrar que

$$\frac{1 - \exp\{-\beta\xi\}}{1 + \exp\{-\beta\xi\}} - \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \left\{ \frac{1 - \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}}{1 + \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \right\} \geq 0 \quad (A2)$$

cuya igualdad se satisface solamente para  $\xi = 0$  y  $\hbar\omega_D$ . Si existiera otra  $\xi$  para que la derivada parcial sea nula se debe cumplir que

$$\left(\frac{1 - \exp\{-\beta\xi\}}{1 + \exp\{-\beta\xi\}}\right) = \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \left\{ \frac{1 - \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}}{1 + \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \right\} \quad (A3)$$

que después de algo de álgebra es equivalente a la igualdad

$$\Delta^2(T) = \xi^2 \left\{ \frac{(1 - \exp[-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}])^2 (1 + \exp[-\beta\xi])^2}{(1 - \exp[-\beta\xi])^2 (1 + \exp[-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}])^2} - 1 \right\}. \quad (A4)$$

Es decir

$$0 = (\sqrt{2} - 1)[1 - \exp(-\beta\Delta[1 + \sqrt{2}])] + (\sqrt{2} + 1)[\exp(-\sqrt{2}\beta\Delta) - \exp(-\beta\Delta)] \quad (A5)$$

lo que es una contradicción ya que (A5) es estrictamente positiva. Por tanto se puede afirmar que  $\partial I(\xi, T)/\partial \xi \neq 0$  en el intervalo de energías  $0 < \xi < \hbar\omega_D$ .

De acuerdo con (ii), (iii) y que  $\partial I(\xi, T)/\partial \xi \neq 0$  se concluye que  $0 < \partial I(\xi, T)/\partial \xi$  en el intervalo  $0 < \xi < \hbar\omega_D$ , i.e.,  $I(\xi, T)$  es estrictamente creciente en la energía  $\xi$  para toda  $T$ .

## Apéndice B. Expresión analítica de $\partial I(\xi, T)/\partial T$

Aquí se demuestra que la derivada parcial de  $I(\xi, T)$  con respecto a  $T$  es

i)  $0 < \partial I(\xi, T)/\partial T$  para  $\xi < \lambda\hbar\omega_D = \xi_0$ ,

ii)  $\partial I(\xi, T)/\partial T < 0$  para  $\lambda\hbar\omega_D < \xi$  y

iii)  $\partial I(\xi, T)/\partial T = 0$  para  $\xi = \xi_0$ .

Para esto se obtiene que

$$\begin{aligned} \frac{\partial I(\xi, T)}{\partial T} &= 2n'_0(T) - \left( \frac{2\hbar\omega_D}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} N(\xi) V n'_0(T) \right) \left( 1 - 2 \left[ \frac{\exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}}{1 + \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \right] \right) \\ &\quad + 4k_B N(\xi) \ln \left\{ \frac{1 + \exp\{-\beta\xi\}}{1 + \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \right\} \\ &\quad + 4k_B N(\xi) \left\{ \frac{\beta\xi \exp\{-\beta\xi\}}{1 + \exp\{-\beta\xi\}} - \frac{\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}}{1 + \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \right\} = \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& 2n'_0(T) - \left( \frac{2\hbar\omega_D}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} N(\xi) V n'_0(T) \right) \left( 1 - 2 \left[ \frac{\exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}}{1 + \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \right] \right) \\
& + 4k_B N(\xi) \ln \left\{ \frac{1 + \exp\{-\beta\xi\}}{1 + \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \exp \left( \frac{\beta\xi}{1 + \exp\{\beta\xi\}} - \frac{\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}{1 + \exp\{\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \right) \right\} = \\
& 2n'_0(T) - \left( \frac{2N(\xi)\Delta\Delta'}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \right) \left( 1 - \frac{\exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}}{1 + \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \right) + 4k_B N(\xi) \ln \left\{ \frac{1 + \exp\{-\beta\xi\}}{1 + \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \right\} \\
& + \left( \frac{4N(\xi)}{T} \right) \left\{ \frac{\xi \exp\{-\beta\xi\}}{1 + \exp\{-\beta\xi\}} - \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}}{1 + \exp\{-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\}} \right\}. \tag{B1}
\end{aligned}$$

Si  $\Delta \ll \xi_0 < \hbar\omega_D$  (B1) tiene que

$$\begin{aligned}
\frac{\partial I(\xi, T)}{\partial T} & \simeq 2n'_0(T) - \frac{2N(\xi)\Delta\Delta'}{\sqrt{\xi_0^2 + \Delta^2}} \simeq 2n'_0(T) - \frac{2N(\xi)\Delta\Delta'}{\xi_0} \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta}{\xi_0} \right)^2 \right] \\
& \simeq 2n'_0(T) \left[ 1 - \frac{\lambda\hbar\omega_D}{\xi_0} \right]. \tag{B2}
\end{aligned}$$

De acuerdo con (B2) se concluye que  $\partial I(\xi, T)/\partial T$  es diferente de cero excepto cuando  $\xi_0 = \lambda\hbar\omega_D$ , siendo  $I(\xi, T)$  una función estrictamente creciente en  $T$  cuando  $\xi < \lambda\hbar\omega_D$  y estrictamente decreciente en  $T$  para  $\lambda\hbar\omega_D < \xi$ .

## Apéndice C. Demostración de la desigualdad

$$\mathbf{E}_{cond}(T) \equiv [\mathbf{F}_s(T) - \mathbf{F}_n(T)]/L^d \leq \mathbf{0} \text{ para toda } T \text{ en las fases normal (n) y SC (s)}$$

Para esta demostración aquí se utiliza la expresión de la energía de condensación del Apéndice D que resulta ser

$$\begin{aligned}
E_{cond}(T) & = 2\hbar\omega_D n_0(T) - \Delta^2 N(0) \left\{ \frac{1}{2} + \sinh^{-1} \left( \frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \right) \right\} + \left( \frac{4N(0)}{\beta} \right) (\pi^2/12\beta) \\
& - \left( \frac{4N(0)}{\beta} \right) \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln \left( \left[ 1 + \exp \left( -\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \right) \right] \right) =
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}N(0)\Delta^2 - N(0)\Delta^2 \ln\left(\frac{\Delta_0}{\Delta}\right) + \frac{1}{3}\pi^2 N(0)(k_B T)^2 \\
& -4N(0)k_B T \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln\left(1 + \exp\left[-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\right]\right)
\end{aligned} \tag{C1}$$

por lo que

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial E_{cond}(T)}{\partial T} = -2N(0)\Delta\Delta' - 2N(0)\Delta\Delta' \ln\left(\frac{\Delta_0}{\Delta}\right) + \frac{2}{3}\pi^2 N(0)k_B^2 T \\
& -4N(0)k_B \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln\left(1 + \exp\left[-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\right]\right) - 4N(0)k_B T \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln\left(1 + \exp\left[-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\right]\right) \\
& \geq -2N(0)\Delta\Delta' - 2N(0)\Delta\Delta' \ln\left(\frac{\Delta_0}{\Delta}\right) + \frac{2}{3}\pi^2 N(0)k_B^2 T - 4N(0)k_B \frac{\pi^2}{12\beta} \\
& \quad -4N(0)k_B T \frac{\partial}{\partial T} \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln\left(1 + \exp\left[-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}\right]\right) \geq \\
& -2N(0)\Delta\Delta' - 2N(0)\Delta\Delta' \ln\left(\frac{\Delta_0}{\Delta}\right) + \frac{1}{3}\pi^2 N(0)k_B^2 T - 4N(0)k_B T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\pi^2}{12\beta}\right) = \\
& \quad -2N(0)\Delta\Delta' - 2N(0)\Delta\Delta' \ln\left(\frac{\Delta_0}{\Delta}\right) \geq 0.
\end{aligned} \tag{C2}$$

Esto implica que  $E_{cond}(T)$  es no decreciente en todo el intervalo de temperaturas  $0 \leq T \leq T_c$ , como  $E_{cond}(T = 0) < 0$  y  $E_{cond}(T = T_c) = 0$  por tanto  $E_{cond}(T) \equiv [F_s(T) - F_n(T)]/L^d \leq 0$  en el intervalo de  $T$  ya mencionado.

## APÉNDICE D Demostración de la equivalencia de $E_{cond}(T)$ comparada aquí con un resultado de Fetter & Walecka (1971)

A partir del resultado obtenido aquí para la energía de condensación en un SC [40]

$$\begin{aligned}
 E_{cond}(T) &= 2\hbar\omega_D n_0(T) - \Delta^2 N(0) \{1/2 + \sinh^{-1}(\hbar\omega_D/\Delta)\} \\
 &+ (4N(0)/\beta) \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln \left( [1 + \exp(-\beta\xi)] / [1 + \exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2})] \right) \\
 &= 2\hbar\omega_D n_0(T) - \Delta^2 N(0) \left\{ \frac{1}{2} + \sinh^{-1} \left( \frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \right) \right\} + \left( \frac{4N(0)}{\beta} \right) \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln([1 + \exp(-\beta\xi)]) \\
 &\quad - \left( \frac{4N(0)}{\beta} \right) \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln \left( [1 + \exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2})] \right) = \\
 &2\hbar\omega_D n_0(T) - \Delta^2 N(0) \left\{ \frac{1}{2} + \sinh^{-1} \left( \frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \right) \right\} + \left( \frac{4N(0)}{\beta} \right) (\pi^2/12\beta) \\
 &\quad - \left( \frac{4N(0)}{\beta} \right) \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln \left( [1 + \exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2})] \right). \tag{D1}
 \end{aligned}$$

Dado que

$$2\hbar\omega_D n_0(T) = 2\hbar\omega_D (\Delta^2/f^2) = 2\hbar\omega_D \Delta^2 / 2\hbar\omega_D V = \Delta^2/V. \tag{D2}$$

Y

$$\begin{aligned}
 \sinh^{-1}(\hbar\omega_D/\Delta) &= \ln \left\{ \hbar\omega_D/\Delta + \sqrt{(\hbar\omega_D/\Delta)^2 + 1} \right\} = \ln(2\hbar\omega_D/\Delta) = \ln([2\hbar\omega_D/\Delta_0]/[\Delta/\Delta_0]) = \\
 &\ln(2\hbar\omega_D/\Delta_0) - \ln(\Delta/\Delta_0) = 1/N(0)V + \ln(\Delta_0/\Delta). \tag{D3}
 \end{aligned}$$

Sustituyendo (D2) y (D3) en (D1) para  $E_{cond}(T)$  se obtiene

$$\begin{aligned}
 E_{cond}(T) &= \frac{\Delta^2}{V} - \frac{\Delta^2 N(0)}{2} - \Delta^2 N(0) \left[ \frac{1}{N(0)V} + \ln \left( \frac{\Delta_0}{\Delta} \right) \right] + \left( \frac{4N(0)}{\beta} \right) (\pi^2/12\beta) \\
 &\quad - \left( \frac{4N(0)}{\beta} \right) \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln \left( [1 + \exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2})] \right) \tag{D4}
 \end{aligned}$$

que es equivalente a (51.53) de la Ref.[35]

$$\begin{aligned} (\Omega_s - \Omega_n)/V = & -\frac{1}{2}N(0)\Delta^2 - N(0)\Delta^2 \ln\left(\frac{\Delta_0}{\Delta}\right) + \frac{1}{3}\pi^2N(0)(k_B T)^2 \\ & -4N(0)k_B T \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln(1 + \exp[-\beta E']) \end{aligned} \quad (D5)$$

donde

$$E' = \sqrt{(\Delta')^2 + \xi^2}. \quad (D6)$$

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] O'Callaghan, J. *Superconductividad. Historia y fundamentos* (Rev. Ramas de Estudiantes del IEEE, Barcelona, España, 1996) pág. 55
- [2] Kittel, C. *Introduction to solid state physics* (Wiley, USA, 2005)
- [3] Tolmachev, V.V. *Superconducting Bose-Einstein condensates of Cooper pairs interacting with electrons*. Phys. Lett. A **266**, 400 (2000)
- [4] de Llano, M. y Tolmachev, V.V. *Multiple phases in a new statistical boson-fermion model of superconductivity*. Physica A **317**, 546 (2003)
- [5] Adhikari, S.K., de Llano, M., Sevilla, F.J., Solís, M.A. y Valencia, J.J. *The BCS-Bose crossover theory*. Phys. C **453**, 37 (2007)
- [6] Grether, M., de Llano, M. y Tolmachev, V.V. *A generalized BEC picture of superconductors*. Int. J. Quantum Chem. **112**, 3018 (2012)
- [7] Bardeen, J., Cooper, L.N. y Schrieffer, J.R. *Theory of superconductivity*. Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
- [8] Annett, J.F. *Superconductivity, superfluids, and condensates* (Oxford University Press, New York, 2004)
- [9] Wada, Y. *Critical field and specific heat of strong coupling superconductors*. Phys. Rev. A **135**, 1481 (1964)
- [10] Bardeen, J. y Stephen, M. *Free-Energy difference between normal and superconducting states*. Phys. Rev. **136**, A1485 (1964)
- [11] Eliashberg, G.M. *Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor*. Sov. Phys JETP. **11**, 696 (1960)

- [12] Eliashberg, G.M. *The low temperature specific heat of metals*. Sov. J. Exp. Theor. Phys. **16**, 780 (1963)
- [13] Nambu, Y. *Quasi-particles and gauge invariance in the theory of superconductivity*. Phys. Rev. **117**, 648 (1960)
- [14] Snider, E., Dasenbrock-Gammon, N., McBride, R., Debessai, M., Vindana, H., Vencatasamy, K., Lawler, K., Salamat, A. y Dias R. *Room-temperature superconductivity in a carbonaceous hydride*. Nature **586**, 373 (2020)
- [15] Edelman, V. *Cerca del cero absoluto* (Editorial MIR, 1ª Edición, URSS, 1986)
- [16] Giaever, I. *Electron tunneling and superconductivity*. General Electric Research and Development Center, Schenectady, N.Y. USA, (1973)
- [17] Deaver, B.S. Jr. y Fairbank, W.M. *Experimental evidence for quantized flux in superconducting cylinders*. Phys. Letters **7**, 43 (1961)
- [18] Doll, R. y Näbauer, M. *Experimental proof of magnetic flux quantization in a superconducting ring*. Phys. Rev. Letters **7**, 51 (1961)
- [19] Feynman, R. *Mecánica cuántica Vol. III* (ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA, 1ª Edición, USA, 1987)
- [20] Fröhlich, H. *Theory of the superconducting state. I. The ground state at the absolute zero of temperature*. Phys. Rev. **79**, 845 (1950)
- [21] Rozada, V.C. *Superconductividad y magnetismo a través de la espectroscopía túnel de barrido con punta superconductora* (Universidad Autónoma de Madrid, Tesis doctoral, 2009) pág. 22
- [22] van der Walt, D.M., Quick, R.M. y de Llano, M. *Analytic solution of the Bardeen-Cooper-Schrieffer gap equation in one, two, and three dimensions*. J. Math. Phys. **34**, 3980 (1993)
- [23] de Llano, M. y Tolmachev, V.V. *A generalized Bose-Einstein condensation theory of superconductivity inspired by Bogolyubov*. Ukr. J. Phys. **55**, 79 (2010)
- [24] Bar-Yam, Y. *Two-component superconductivity*. Phys. Rev. B. **43**, 359 (1991) and Phys. Rev. B. **43**, 2601 (1991)
- [25] Domanski, T. y Ranninger, J. *Nonlinear feedback effects in coupled boson-fermion systems*.

Phys. Rev. B. **63**, 134505 (2001)

- [26] Friedberg, R. y Lee, T.D. *Gap energy and long-range order in the boson-fermion model of superconductivity*. Phys. Rev. B. **40**, 6745 (1989)
- [27] Friedberg, R., Lee, T.D. y Ren, H.C. *Nuclear-spin relaxation in the boson-fermion model of superconductivity*. Phys. Rev. B. **45**, 10732 (1992)
- [28] Geshkenbein, V.B., Ioffe, L.B. y Larkin, A.I. *Superconductivity in a system with preformed pairs*. Phys. Rev. B. **55**, 3173 (1997)
- [29] Ranninger, J., Micnas, R. y Robaszkiewicz, S. *Superconductivity of a mixture of local pairs and quasi free electrons*. Ann. Phys. **13**, 455 (1988)
- [30] Ranninger, J., Robin, J.M. y Eschrig, M. *Superfluid precursor effects in a model of hybridized bosons and fermions*. Phys. Rev. Lett. **74**, 4027 (1995)
- [31] Chávez, I., Grether, M. y de Llano, M. *Is BCS related with BEC?* J. Supercond. Nov. Magn. **28**, 309 (2015)
- [32] Carter, R.M., Casas, M., Getino, J.M., de Llano, M., Puente, A., Rubio, H. y van der Walt, D.M. *Coherence lengths for three-dimensional superconductors in the BCS-Bose picture*. Phys. Rev. B. **52**, 16149 (1995)
- [33] Casas, M., Getino, J.M., de Llano, M., Puente, A., Quick, R.M., Rubio, H. y van der Walt, D.M. *BCS-Bose model of exotic superconductors: Generalized coherence length*. Phys. Rev. B. **50**, 15945 (1994)
- [34] Mamedov, T. y de Llano, M. *Depairing and Bose-Einstein-condensation temperatures from a boson-fermion model of superconductors*. Phys. Rev. B **75**, 104506 (2007); Mamedov, T. y de Llano, M. *Superconducting pseudogap in a boson-fermion model*. J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 044706 (2010); *Generalized superconducting gap in an anisotropic boson-fermion mixture with a uniform Coulomb field*. J. Phys. Soc. Jpn. **80**, 074718 (2011); *Depairing and Bose-Einstein condensation temperatures in a boson-fermion superconductor model with Coulomb effects*. Phil. Mag. **93**, 2896 (2013); *Are preformed Cooper pairs the cause for the pseudogap in superconductors?* Phil. Mag. **94**, 4102 (2014)
- [35] Fetter, A.L. y Walecka, J.D. *Quantum theory of many-particle systems* (McGraw-Hill, NY, 1971)
- [36] Pathria, R.K. *Statistical mechanics* (Butterworth Heinemann, Canada, 2001)
- [37] Grether, M., de Llano, M. y Baker, G.A., Jr. *Bose-Einstein condensation in the relativistic ideal Bose gas*. Phys. Rev. Lett. **99**, 200406 (2007)

- [38] Bogolyubov, N.N. *On the theory of superfluidity*. J Phys URSS. **11**, 23 (1947)
- [39] Cooper, L.N. *Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas*. Phys. Rev. **104**, 1189 (1956)
- [40] Ortega, J., Zúñiga, F. y de Llano, M. *Condensation energy in a superconductor for all temperatures*. J. Low Temp. Phys. **201**, 489 (2020)
- [41] Blatt, F.J. *Modern physics* (McGraw-Hill, NY, 1992)
- [42] Poole, C.P., Farach, H.A., Creswick, R.J. y Prozorov, R. *Superconductivity* (Academic Press, USA, 2007)
- [43] Kulić, M.L. *Interplay of electron-phonon interaction and strong correlations: the possible way to high-temperature superconductivity*. Phys. Rep. **338**, 1 (2000)
- [44] Kresin, V.Z. y Wolf, S.A. *Colloquium: Electron-lattice interaction and its impact on high  $T_c$  superconductivity*. Rev. Mod. Phys. **81**, 481 (2009)
- [45] Drozdov, A.P., Minkov, V.S., Besedin, S.P., Kong, P.P., Kuzovnikov, M.A., Knyazev, D.A. y Eremets, M.I. *Superconductivity at 215 K in lanthanum hydride at high pressures*. ArXiv180807039 Cond-Mat. (2018)
- [46] Liu, H., Naumov, I.I., Hoffmann, R., Ashcroft, N.W. y Hemley, R.J. *Potential high- $T_c$  superconducting lanthanum and yttrium hydrides at high pressure*. Proc. Natl. Acad. Sci. **114**, 6990 (2017)
- [47] Somayazulu, M., Ahart, M., Mishra, A.K., Geballe, Z.M., Baldini, M., Meng, Y., Struzhkin, V.V. y Hemley, R.J. *Evidence for superconductivity above 260 K in lanthanum superhydride at megabar pressures*. ArXiv180807695 Cond-Mat. (2018)
- [48] Drozdov, A.P., Eremets, M.I., Troyan, I.A., Ksenofontov, V. y Shylin, S.I. *Conventional superconductivity at 203 Kelvin at high pressures in the sulfur hydride system*. Nature. **525**, 73 (2015).