

00362

2ej.
5



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE CIENCIAS

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL SISTEMA

Pd-H (D) SUPERCONDUCTOR.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

(FISICA)

P R E S E N T A :

ANA MARIA SANCHEZ MORA

MEXICO, D. F.

JUNIO DE 1980

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

INDICE

<u>INTRODUCCION</u> - - - - -	I
<u>CAPITULO 1</u>	
SUPERCONDUCTIVIDAD EN APROXIMACION DE ACOPLAMIENTO FUERTE- - - - -	1
ELECTRONES- - - - -	-3
FONONES - - - - -	-8
INTERACCION ELECTRON-FONON - - - - -	-13
MODELO BCS - - - - -	-27
MODELO DE ACOPLAMIENTO FUERTE- - - - -	-36
<u>CAPITULO 2</u>	
SUPERCONDUCTIVIDAD EN EL SISTEMA Pd-H(D) - - - - -	-43
REVISION EXPERIMENTAL- - - - -	-43
Generalidades - - - - -	43
Temperatura crítica y efecto isotópico - - - - -	-45
Campo crítico y calor específico- - - - -	47
MODELOS TEORICOS - - - - -	-54
<u>CAPITULO 3</u>	
PROPIEDADES TERMODINAMICAS- - - - -	63
DATOS INICIALES- - - - -	-63
BREVE DESCRIPCION DE LOS PROGRAMAS - - - - -	-67
DERIVADAS FUNCIONALES- - - - -	-69
PROPIEDADES TERMODINAMICAS, COMPARACION EXPERIMENTAL - - - - -	-75
<u>CONCLUSIONES</u> - - - - -	-95
<u>APENDICE</u> - - - - -	-98
<u>BIBLIOGRAFIA</u> - - - - -	103

INTRODUCCION

La superconductividad fue uno de los primeros fenómenos de la Física del estado sólido cuya explicación requirió tomar en cuenta propiedades cooperativas de los sistemas de muchas partículas. En la superconductividad, la correlación entre partículas es fundamental y por esta razón, el lenguaje matemático para establecer la teoría es mucho más sofisticado que en otras partes de la Física del estado sólido. Es hasta 1957 con la teoría BCS⁽¹⁾, que se pudo llegar a una explicación satisfactoria del fenómeno, aunque en ésta no se utiliza el hamiltoniano completo de la interacción. Es decir, no se toman en cuenta todos los detalles de la interacción electrón-fonón, básicos para la superconductividad de acoplamiento fuerte, donde la teoría BCS falla. Pero después de la formulación BCS, se ha progresado bastante en entender el papel de la interacción electrón-fonón en los materiales superconductores, incluyéndose además explícitamente la interacción coulombiana.

Migdal⁽²⁾ mostró que la interacción electrón-fonón puede tratarse exactamente (a orden $(m/M^{1/2})^*$) aún para acoplamiento fuerte. Eliashberg⁽³⁾ y Nambu⁽⁴⁾ extendieron el tratamiento de Migdal al estado superconductor, utilizando las técnicas de Gorkov⁽⁵⁾ de funciones de Green. La teoría de Eliashberg toma en cuenta la naturaleza retardada de la interacción mediada por los fonones y trata apropiadamente las atenuacio-

* Donde m y M son la masa del electrón y del ión, respectivamente.

nes de las excitaciones. Esta teoría, llamada de acoplamiento fuerte, también es exacta a orden $(m/M)^{1/2}$. Con el tratamiento pseudopotencial de la interacción apantallada de Coulomb, las ecuaciones de Eliashberg representan el avance más reciente de la teoría de la superconductividad.

Aunque podría pensarse que se ha llegado a la completa comprensión de este apasionante fenómeno, lo que ha ocurrido es que la nueva teoría ha resultado ser un estímulo para la investigación teórica y experimental. Así, este campo se sigue extendiendo a pasos acelerados, en especial la aplicación de esta teoría a materiales particulares cuyas características pueden arrojar nueva luz sobre el fenómeno.

Desde el punto de vista práctico, la meta es conseguir un material superconductor con la mayor temperatura de transición posible, ya que hasta ahora, el uso de superconductores en dispositivos requiere, entre otras cosas, de complicadas y costosas técnicas de refrigeración.

El Pd-H(D) es un superconductor de alta temperatura de transición y la presencia de fonones ópticos y de un efecto isotópico inverso lo hacen objeto de numerosas investigaciones teóricas y experimentales, básicas y aplicadas. Se han llevado a cabo varios intentos de explicar las propiedades de este sistema, pero no puede de ninguna manera decirse que su estudio se encuentre completo. El propósito del presente trabajo es calcular las propiedades termodinámicas del Pd-H(D) superconductor, mediante la solución de las ecuaciones de Eliashberg y comparar los resultados con los experimentos más recientes.

En el capítulo 1 exponemos brevemente la teoría BCS, base para comprender la formulación de acoplamiento fuerte, que desarrollamos también. En el capítulo 2 revisamos las propiedades del sistema Pd-H(D) y algunos modelos que se han generado, así como los resultados experimentales existentes. En el capítulo 3 comparamos los resultados experimentales con los del presente trabajo para finalmente llegar a conclusiones al respecto. En el apéndice se expone algo de la teoría matemática alrededor de la aproximación de acoplamiento fuerte.

CAPITULO I

SUPERCONDUCTIVIDAD EN APROXIMACION DE ACOPLAMIENTO FUERTE

El por qué no todos los materiales se vuelven superconductores a cierta temperatura crítica no se conoce totalmente. Sin embargo, se sabe que la superconductividad se debe a una condensación del sistema de electrones, a bajas temperaturas, en un nuevo estado en el que la correlación entre pares electrónicos juega un papel fundamental. Esta condensación ocurre siempre y cuando la interacción efectiva entre dos electrones sea atractiva. Entonces el que un metal sea o no superconductor a una cierta temperatura depende de una competencia entre un potencial atractivo, mediado por los fonones, entre un par de electrones en la superficie de Fermi y que favorece la superconductividad, y su repulsión coulombiana mutua, que se opone a ese estado.

En su trabajo original, Bardeen, Cooper y Schrieffer⁽¹⁾ introdujeron un parámetro V que iba a representar el elemento de matriz de la suma de esos dos potenciales que mencionamos, sin adentrarse en la naturaleza exacta de la interacción entre pares. Es decir, en base a un modelo sencillo de interacción y por medio del parámetro V que podía ajustarse mediante datos conocidos (por ejemplo, de la magnitud de T_c , la temperatura crítica), la teoría BCS predecía muchas de las propiedades de los superconductores, en buena concordancia con los experimentos, pero sin echar luz sobre los detalles de la interacción electrón-fonón. Estas predicciones se suponían leyes univer-

sales que deberían cumplir todos los superconductores.

Pero en la práctica, resulta que para cierto tipo de materiales como el Pb y el Hg (llamados superconductores de acoplamiento fuerte) la teoría BCS presenta deficiencias. Por ejemplo, la teoría BCS predice que la razón entre la brecha energética a temperatura cero y la temperatura crítica de un superconductor, es una misma constante para todos los materiales. Esto es cierto para los materiales llamados de acoplamiento débil, pero no es así para los de acoplamiento fuerte.

Estos últimos tienen temperaturas de Debye bajas y por tanto, una densidad alta de estados fonónicos disponibles a baja energía. Para obtener resultados congruentes en este caso, es necesario conocer la naturaleza dinámica intrínseca de la interacción electrón-fonón.

Es aquí donde entra la teoría de acoplamiento fuerte, en la que no se parte de un modelo aproximado para la interacción entre pares, sino del hamiltoniano completo para los electrones, los fonones y la interacción entre ambos.

Es importante hacer notar que no se modifica la idea básica del apareamiento entre electrón con espín hacia arriba-electrón con espín hacia abajo, sino que este formalismo se extiende para incluir interacciones realistas desechando el modelo de interacción BCS. En la teoría de acoplamiento fuerte el estado superconductor se relaciona directamente a los parámetros del estado normal que son relevantes a la superconductividad.

Las ecuaciones que forman el cuerpo de la teoría de acoplamiento fuerte, conocidas como ecuaciones de Eliashberg⁽³⁾, incluyen una función de brecha dependiente de la frecuencia, $\Delta(\omega)$

y relacionan directamente el espectro fonónico con las propiedades superconductoras. Los parámetros que intervienen en las ecuaciones de brecha son un pseudopotencial coulombiano μ que describe las repulsiones electrón-electrón en la superficie de Fermi y una función $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ referente a los fonones y a la interacción electrón-fonón.

Las ecuaciones de Eliashberg pueden derivarse similarmente a la teoría BCS trabajando dentro del marco de la teoría de las funciones termodinámicas de Green y con el formalismo de Nambu⁽⁴⁾.

Para ello vamos a discutir un poco la teoría BCS, partiendo de los ingredientes fundamentales de la superconductividad: electrones, fonones y la interacción entre ambos.

ELECTRONES

Consideremos un sistema de electrones de conducción ignorando, para empezar, todas las interacciones; cada electrón es completamente libre y está representado por un onda plana de momento \vec{k} definido

$$|\vec{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}}$$

con energía

$$E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2}{2m} k^2,$$

donde Ω es el volumen del cristal y m , la masa del electrón.

Además de los electrones de conducción, se debe tener en cuenta el sistema de los núcleos con sus electrones. A la temperatura cero, estarán condensados en un arreglo regular formando la red cristalina. En equilibrio, los N iones sumi-

nistran un potencial periódico que perturba al gas de electrones. Si se supone que el potencial cristalino $V(\bar{x})$ es simplemente la suma de los potenciales de los iones individuales, entonces $V(\bar{x})$ es periódico y para un electrón en \bar{x} es

$$V(\bar{x}) = \sum_{\bar{R}_i} v(\bar{x} - \bar{R}_i) \quad (1)$$

donde \bar{R}_i es la posición en equilibrio del i -ésimo ión.

Cuando un electrón de conducción se aproxima a un ión^{*}, no sólo experimenta el campo atractivo v , sino que también está sujeto a una tendencia repulsiva respecto a los electrones ligados, cumpliendo además el principio de exclusión de Pauli. Esto se manifiesta en la ortogonalidad entre la función de onda del electrón y las funciones de onda de los electrones ligados. Entonces, a cualquier función ϕ que describa la función de onda de un electrón de conducción, se debe añadir una mezcla de estados iónicos escogidos de manera que ϕ les sea ortogonal. Vamos a denotar por ϕ_i una función de estado iónica. Entonces χ , definida como

$$\chi = \phi - \sum_i (\phi_i, \phi) \phi_i \quad (2)$$

es ortogonal a todas las ϕ_i . La expresión (ϕ_i, ϕ) representa el producto interno de ϕ con ϕ_i . Lo que hemos hecho es restar de ϕ cualquier proyección que pueda tener sobre la variedad de estados iónicos.

Si se toma a ϕ como una onda plana, entonces

^{*} Con la palabra ión nos referimos al núcleo, más los electrones ligados, correspondientes a la expresión inglesa "ion core"

$$|\psi\rangle = |\bar{k}\rangle - \sum_i \langle \phi_i | \bar{k} \rangle |\phi_i\rangle \quad (3)$$

se denomina onda plana ortogonalizada, O.P.O.

Fuera del ión, el término $\sum_i \langle \phi_i | \bar{k} \rangle |\phi_i\rangle$ de la ec. (3) se anula, quedando entonces una onda plana. Dentro del ión, en cambio, provoca rápidas ondulaciones a las funciones de onda electrónicas. Estas oscilaciones son necesarias para que χ sea ortogonal a las ϕ_i . Entonces, una O.P.O. es una descripción mucho más realista de una función de onda electrónica, que una onda plana. Sin embargo, es mucho más complicada.

Pero la sencillez de la descripción mediante ondas planas puede conservarse desarrollando la idea de un pseudopotencial que reemplace a la V de la ec. (1).

Tomemos primero la ecuación de Schrödinger para un electrón en el estado χ con energía E :

$$\mathcal{H}\chi = E\chi \quad (4)$$

con $\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r})$.

Si sustituimos la ec. (2) en la (4) y reagrupamos términos, obtenemos:

$$\mathcal{H}\phi - \sum_i \langle \phi_i, \phi \rangle \mathcal{H}\phi_i + E \sum_i \langle \phi_i, \phi \rangle \phi_i = E\phi \quad (5)$$

Nótese que las ϕ_i deben ser eigenestados de \mathcal{H} con energía E_i , lo cual simplifica la ec. (5), obteniéndose:

$$(\mathcal{H} + \sum_i (E - E_i) |\phi_i\rangle \langle \phi_i|) |\phi\rangle = E |\phi\rangle \quad (6)$$

donde $|\phi_i\rangle \langle \phi_i|$ es un operador de proyección para el estado ϕ_i . La ec. (6) es similar a la (4), pero se ha reemplazado al potencial cristalino $V(\vec{x})$ por un pseudopotencial $W(\vec{x})$ dado por:

$$W(\vec{x}) = V(\vec{x}) + \sum_i (E - E_i) |\phi_i\rangle \langle \phi_i|. \quad (7)$$

La importancia de (7) es que, contrariamente a $V(\vec{x})$, $W(\vec{x})$ es una perturbación débil sobre los electrones de conducción y por tanto, $|\phi\rangle$, llamada la pseudofunción de onda, será casi una onda plana. Además, al ser $W(\vec{x})$ débil, se puede partir de electrones libres y hacer una corrección para el potencial cristalino mediante teoría de perturbaciones.

La razón de que $W(\vec{x})$ sea débil, estriba en que el segundo término de (7) es repulsivo, de manera que cancelará parcialmente al $V(\vec{x})$ dado.

Vamos a estudiar ahora el efecto que el modelo de potencial periódico $W(\vec{x})$ tiene sobre el sistema de electrones. La ec. de Schrödinger para un electrón incluyendo el potencial de la red, es:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W(\vec{x}) \right) \phi = E \phi \quad (8)$$

con

$$W(\vec{x}) = \sum_{\vec{R}_i} w(\vec{x} - \vec{R}_i). \quad (9)$$

En la ec. (9) W es el pseudopotencial en \vec{x} debido al ión centrado en \vec{R}_i . La presencia de W modificará las funciones de onda $\phi(\vec{r})$ y las energías $E_{\vec{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ de cada partícula.

Estas modificaciones pueden calcularse mediante teoría de perturbaciones⁽⁶⁾. Su efecto principal es que, cerca de los planos de Bragg, la superficie de Fermi deforma ligeramente su esfericidad y entonces se requieren varias ondas planas para obtener una descripción más exacta de la función de onda del electrón. Debido a la naturaleza periódica del potencial, sólo ciertas ondas planas muy específicas se combinan en la descripción de ondas planas múltiples de ϕ . Entonces

$$\begin{aligned} \phi_{\vec{x}} &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{x}} \sum_{\vec{k}_i} a_{\vec{k}_i}(\vec{k}_i) e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{x}} \\ &\equiv \sum_{\vec{k}_i} a_{\vec{k}_i}(\vec{k}_i) |\vec{k}_i + \vec{k}_0\rangle \end{aligned} \quad (10)$$

Aquí, las \vec{k}_0 son los vectores de la red recíproca que corresponden a los puntos de la red recíproca en el espacio \vec{k} . Un plano perpendicular a \vec{k}_0 que lo corta por la mitad, es un plano de Bragg y la envoltura cercana al origen definida por planos de Bragg es la primera zona de Brillouin.

Para calcular la superficie real de Fermi y las funciones de ondas planas múltiples, es necesario resolver la ecuación matricial:

$$\sum_m \langle \bar{R}_m + \bar{K}_m^0 | \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + W(\bar{r}) \right) | \bar{R}_m + \bar{K}_m^0 \rangle a_{\bar{K}_m^0}(\bar{K}_m^0) \\ = E_{\bar{K}_m^0} a_{\bar{K}_m^0}(\bar{K}_m^0), \quad (11)$$

que se obtiene de substituir la ec. (10) en (8),

FONONES

A continuación vamos a discutir brevemente la teoría de la dinámica de la red en la aproximación armónica⁽⁷⁾. Para ello supongamos un metal simple en el que separaremos el problema de los electrones casi libres de la red, del problema de los iones de la red con sus electrones ligados. Posteriormente describiremos el acoplamiento de ambos sistemas mediante una interacción electrón-fonón.

Usando la aproximación adiabática⁽⁸⁾ podemos considerar el momento de los electrones ligados como una contribución a las fuerzas interiónicas efectivas, para no incluirlos en el problema de la dinámica de la red. Entonces la energía potencial del cristal, Φ , es una función de las posiciones instantáneas de los iones.

Consideremos un cristal con N celdas unitarias y un ión por celda. Sea

$$\bar{R}_i(t) = \bar{R}_i^0 + \bar{u}(i; t)$$

el vector de posición del i-ésimo vector al tiempo t, con \bar{R}_i^0 su posición de equilibrio y \bar{u} la distancia a la posición de equilibrio.

En la aproximación armónica, es decir considerando pequeños desplazamientos, la energía potencial del cristal se puede expandir en una serie de Taylor a segundo orden en los desplazamientos, y el hamiltoniano de la red cristalina es:

$$H = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} M \dot{u}_{\alpha}^2(\ell; t) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell; \ell') u_{\alpha}(\ell; t) u_{\beta}(\ell'; t) \quad (12)$$

donde Φ_0 es la energía potencial de equilibrio estático, M la masa iónica, $\alpha = 1, 2, 3$ las componentes cartesianas, y

$$\Phi_{\alpha\beta}(\ell; \ell') = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(\ell) \partial u_{\beta}(\ell')}$$

son las constantes interatómicas de fuerza y las derivadas se evalúan en la configuración de equilibrio.

De las ecs. de Hamilton⁽⁹⁾ y la ec. (12), se obtiene la ecuación clásica de movimiento:

$$M \ddot{u}_{\alpha}(\ell; t) = - \sum_{\alpha', \beta} \Phi_{\alpha\beta}(\ell; \ell') u_{\beta}(\ell'; t). \quad (13)$$

Supongamos ahora condiciones a la frontera clásicas es decir, un cristal infinito periódico compuesto de macrocristales con N celdas unitarias y consideremos que cualquiera de esos macrocristales es el cristal físico que se estudia. Vamos a suponer una solución a (13) de la forma

$$u_{\alpha}(\ell; t) = \frac{u_{\alpha}(\vec{q})}{\sqrt{M}} e^{-i\omega t + i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\ell}}; \quad (14)$$

entonces la ecuación de movimiento (13) se vuelve:

$$\omega^2 u_\alpha(\bar{q}) = \sum_{\rho} D_{\alpha\rho}(\bar{q}) u_\rho(\bar{q}) \quad (15)$$

donde $D_{\alpha\rho}$, la matriz dinámica, es

$$D_{\alpha\rho}(\bar{q}) = \frac{1}{M} \sum_{l, l'} \Phi_{\alpha\rho}(l; l') e^{i\bar{q} \cdot (R_l - R_{l'})} \quad (16)$$

hermitiana e independiente de l , ya que $\Phi_{\alpha\rho}(l; l')$ es función de $(l' - l)$ únicamente y no de l' y l por separado. El problema original de resolver 3N ecuaciones diferenciales acopladas (13) se ha reducido a la diagonalización de una matriz 3x3, para cada valor de \bar{q} .

Estas consideraciones y la expresión (14) muestran que todas las diferentes soluciones se obtienen de los N valores permitidos del vector de onda \bar{q} uniformemente distribuidos en la primera zona de Brillouin (P.Z.B.). Los eigenvalores $\omega_\lambda^2(\bar{q})$, $\lambda = 1, 2, 3$, de la matriz dinámica, son los cuadrados de las frecuencias fonónicas (modo normal) y los eigenvectores, denotados como $\bar{E}_\lambda(\bar{q})$, son los vectores fonónicos de polarización correspondientes al fonón de vector de onda \bar{q} . La ec. (15) se escribe usualmente:

$$\omega_\lambda^2(\bar{q}) \bar{E}_\lambda(\bar{q}, \lambda) = \sum_{\rho} D_{\alpha\rho}(\bar{q}) \bar{E}_\rho(\bar{q}, \lambda) \quad (17)$$

Vamos a suponer que

$$\sum_{\alpha} \bar{E}_{\alpha}^* (\bar{q}, \lambda) \bar{E}_{\alpha} (\bar{q}, \lambda') = \delta_{\lambda \lambda'}$$

y

$$\sum_{\alpha} \bar{E}_{\alpha}^* (\bar{q}, \lambda) \bar{E}_{\alpha} (\bar{q}, \lambda) = \delta_{\alpha \beta} ,$$

es decir, los eigenvectores cumplen las propiedades de ortonormalidad y cerradura. Además, que $\omega_{\lambda}^*(-\bar{q}) = \omega_{\lambda}^*(\bar{q})$ y adoptemos la convención.

$$\bar{E}^* (-\bar{q}, \lambda) = \bar{E} (\bar{q}, \lambda)$$

y la notación $\bar{E}_{\lambda}(\bar{q}) \equiv \bar{E}(\bar{q}, \lambda)$. Las frecuencias y los vectores de polarización son periódicos en la red recíproca ya que la matriz dinámica es periódica.

Los desplazamientos a partir de la posición de equilibrio pueden en general escribirse como una superposición de modos normales (\bar{q}, λ) donde las coordenadas normales $Q(\bar{q}, \lambda)$ diagonalizan al hamiltoniano (12):

$$\bar{u}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\bar{q}, \lambda} \bar{E}(\bar{q}, \lambda) Q(\bar{q}, \lambda) e^{i\bar{q} \cdot \bar{r}_i} \quad (19)$$

donde se ha suprimido la dependencia temporal explícita de \bar{u} y Q . Ya que \bar{u} es real,

$$Q(-\bar{q}, \lambda) = Q^*(\bar{q}, \lambda). \quad (20)$$

Las coordenadas normales pueden expresarse en términos de los

operadores fonónicos de creación (a^\dagger) y aniquilación (a), como

$$Q(\bar{q}, \lambda) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\lambda(\bar{q})}} (a_{\bar{q}, \lambda}^\dagger + a_{\bar{q}, \lambda}) \quad (21)$$

y estos operadores satisfacen las relaciones usuales de conmutación para operadores de Bose.

Regresando a la matriz dinámica, si se conocieran las constantes interatómicas de fuerza $\Phi_{\alpha\beta}(l; l')$ (que representan la fuerza que siente el átomo l cuando se desplaza en la dirección α y el átomo l' se desplaza en dirección β), sería posible construir la matriz dinámica en cada punto \bar{q} de la P.Z.B. y entonces obtener un cuadro completo de la dinámica de la red.

Las $\Phi_{\alpha\beta}(l; l')$ pueden medirse mediante la técnica de dispersión inelástica de neutrones, con la cual es posible obtener curvas de dispersión fonónica, es decir, $\omega(\vec{k})$ vs (\vec{k}) .

Analizando estos datos en términos de un modelo de constante de fuerza de Born -von Kármán⁽¹⁰⁾, se pueden obtener las constantes interatómicas de fuerza, lo que permite determinar una distribución de frecuencias $F(\omega)$. Esta distribución está definida como

$$F(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\substack{\vec{k} \\ \omega = \omega(\vec{k})}} \delta(\omega - \omega(\vec{k})) \quad (22)$$

donde N es el número de átomos del cristal.

Así definida, $F(\omega)$ se normaliza a 3, que corresponde al número de grados de libertad por ión:

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) d\omega = \frac{1}{N} \sum_{\substack{\mathbf{k} \\ \mathbf{k} \neq 0}} 1 = 3 \quad (23)$$

En esta ecuación, la suma sobre las ramas de polarización da 3, y la suma sobre \mathbf{k} da N , ya que hay exactamente N diferentes puntos \mathbf{k} contenidos dentro de la P.Z.B.

INTERACCION ELECTRON-FONON

Vamos a obtener a continuación una expresión para el acoplamiento entre los electrones de conducción y las vibraciones de la red (fonones) utilizando un formalismo de pseudopotencial basado en ondas planas ortogonalizadas. Para metales simples, es posible separar los estados electrónicos en estados iónicos localizados y estados no-locales de bandas de conducción, que deben ser ortogonales.

La ecuación de pseudopotencial para la pseudofunción de onda es formalmente la misma que la ec. de Schrödinger para un gas de electrones libres con un potencial perturbativo W , y la verdadera función de onda puede obtenerse a partir de la pseudofunción mediante ortogonalización respecto a los estados iónicos. Ya que W , como anteriormente dijimos, es débil, es posible expandir la pseudofunción de onda en ondas planas y si se utilizan m ondas planas, se trata de la aproximación con m ondas planas ortogonalizadas.

Vamos a trabajar entonces con pseudofunciones de onda y pseudopotenciales y a suponer que la energía potencial (pseudopotencial) W de un electrón de conducción en la posición \vec{r} ,

puede escribirse como una suma de pseudopotenciales individuales electrón-ión, centrados en los iones individuales:

$$W(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{R}_i} w(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (24)$$

donde hemos suprimido la dependencia temporal explícita y supuesto que todos los iones son idénticos. En la aproximación de m ondas planas, la pseudofunción de onda puede escribirse como

$$\phi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k} \cdot \vec{r}} u_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \quad (25)$$

donde Ω es el volumen cristalino, \mathbf{k} el vector de onda restringido por las condiciones a la frontera, y $u(\vec{r})$ tiene la forma de Bloch

$$u_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = \sum_{\mathbf{K}_n}^{(m)} a_{\mathbf{K}_n}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{K}_n \cdot \vec{r}} \quad (26)$$

siendo \mathbf{K}_n los m vectores de la red recíproca incluyendo al origen y $a_{\mathbf{K}_n}$ los coeficientes de la expansión.

Si sumamos la interacción (24) sobre todos los electrones de conducción situados en posiciones \vec{r}_i , se tiene

$$W(\vec{r}) = \sum_i W(\vec{r}_i)$$

que es una suma de operadores de un sólo cuerpo. En la notación de segunda cuantización, esto es

$$\int d^3r \psi^\dagger(\vec{r}) W(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \quad (27)$$

donde ψ (ψ^\dagger) es el operador de campo de aniquilación (creación) para un electrón en \vec{r} .

Se puede hacer la expansión para

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}\sigma} \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) | \sigma \rangle C_{\vec{k}\sigma}$$

y su adjunta, donde $C_{\vec{k}\sigma}$ aniquila un electrón de espín σ en el estado $\phi_{\vec{k}}$. Entonces, el hamiltoniano de interacción (27) se vuelve

$$\sum_{\vec{k}\vec{l}\sigma} \langle \phi_{\vec{k}} | W | \phi_{\vec{l}} \rangle C_{\vec{k}\sigma}^\dagger C_{\vec{l}\sigma} \quad (28)$$

$$\text{donde } \langle \phi_{\vec{k}} | W | \phi_{\vec{l}} \rangle = \int d^3r \phi_{\vec{k}}^\dagger(\vec{r}) W(\vec{r}) \phi_{\vec{l}}(\vec{r}) .$$

Usando (24), (25) y (26), tenemos:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\vec{k}} | W | \phi_{\vec{l}} \rangle = \\ \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{k}_1} \sum_{\vec{k}_2} a_{\vec{k}_1}^\dagger(\vec{k}) a_{\vec{k}_2}(\vec{l}) \sum_{\vec{k}_3} \int d^3r e^{-i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{r}} W(\vec{r} - \vec{R}_0) e^{i(\vec{k}_3 + \vec{k}_2) \cdot \vec{r}} \end{aligned} \quad (29)$$

Si se substituye $\vec{y} = \vec{r} - \vec{R}_0$ en cada término de la suma sobre 1 , la integral en (29) se hace:

$$\begin{aligned} e^{-i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_2) \cdot (\vec{R}_0)} \left[1 - i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{k}_3 - \vec{k}_2) \cdot \vec{U}(\vec{l}) \right] \times \\ \times \int d^3y e^{i(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \cdot \vec{y}} W(\vec{y}) e^{i(\vec{k}_3 + \vec{k}_2) \cdot \vec{y}} \end{aligned} \quad (30)$$

donde se ha utilizado $\bar{R}_\ell = \bar{R}_\ell^0 + \bar{u}(\ell)$ y se ha expandido $e^{-i(\bar{k}' + \bar{k}_m - \bar{k} - \bar{k}_m) \cdot \bar{u}(\ell)}$ a primer orden en \bar{u} , ya que suponemos desplazamientos pequeños. El primer término en (30) al insertarse en (29), no depende de los desplazamientos a partir del equilibrio y simplemente describe una dispersión de Bragg por la red estática. El segundo término da la interacción electrón fonón; denotando su contribución a $\langle \phi_{\bar{k}'} | W | \phi_{\bar{k}} \rangle$ por $\langle \phi_{\bar{k}'} | \bar{W} | \phi_{\bar{k}} \rangle$ y utilizando (28), se escribe la interacción electrón-fonón como

$$H_{e-f} = \sum_{\bar{k}, \bar{k}', r} \langle \phi_{\bar{k}'} | \bar{W} | \phi_{\bar{k}} \rangle C_{\bar{k}r}^{\dagger} C_{\bar{k}r} \quad (31)$$

Si definimos el volumen por ión como

$$\Omega_0 = \frac{\Omega}{N} \quad (32)$$

y

$$\langle \bar{k}' + \bar{k}_m | W | \bar{k} + \bar{k}_m \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int d^3y a^{-i(\bar{k}' + \bar{k}_m) \cdot \bar{y}} w(\bar{y}) e^{i(\bar{k} + \bar{k}_m) \cdot \bar{y}} \quad (33)$$

entonces (31) se transforma, usando la periodicidad de $\omega_\lambda(\bar{q})$ y $\bar{E}(\bar{q}, \lambda)$ en la red recíproca y los operadores fonónicos, en:

$$H_{e-f} = \sum_{\substack{\bar{k}, \bar{k}' \\ \sigma, \lambda}} g_{\bar{k}, \bar{k}'; \sigma, \lambda} C_{\bar{k}\sigma}^{\dagger} C_{\bar{k}'\lambda} (a_{-(\bar{k}-\bar{k}'), \lambda}^{\dagger} + a_{(\bar{k}-\bar{k}'), \lambda}) \quad (34)$$

donde la constante de acoplamiento electrón-fonón es

$$g_{\vec{k}, \vec{k}'; \lambda} = -i \sqrt{\frac{\hbar}{\omega MN \omega_{\lambda} (\vec{k}' - \vec{k})}} \bar{E}((\vec{k}' - \vec{k}), \lambda) \left\{ \sum_{\vec{k}_m} a_{\vec{k}_m}^* (\vec{k}') a_{\vec{k}_m} (\vec{k}) \times \right. \\ \left. \times (\vec{k}' + \vec{k}_m - \vec{k} - \vec{k}_m) \langle \vec{k}' + \vec{k}_m | w | \vec{k} + \vec{k}_m \rangle \right\} \quad (35)$$

que, en la aproximación O.P.O. viene a ser

$$g_{\vec{k}, \vec{k}'; \lambda} = -i \sqrt{\frac{\hbar}{\omega MN \omega_{\lambda} (\vec{k}' - \vec{k})}} \bar{E}((\vec{k}' - \vec{k}), \lambda) \left\{ (\vec{k}' - \vec{k}) \langle \vec{k} | w | \vec{k} \rangle \right\}. \quad (36)$$

La $g_{\vec{k}, \vec{k}'; \lambda}$ describe un electrón dispersado del estado $|\vec{k}\rangle$ al $|\vec{k}'\rangle$ debido a la emisión (a^\dagger) o absorción (a) de un fonón $(\vec{k}' - \vec{k}), \lambda$.

Pero, ¿cuál es el efecto de la interacción electrón-fonón sobre las propiedades electrónicas?. Esto se verá mediante la renormalización de la masa del electrón, ya que así se puede trabajar en el marco de la teoría de perturbaciones ordinarias y además involucra a la función electrón-fonón $\alpha^*(\omega) F(\omega)$ que es básica en la teoría de la superconductividad.

Un electrón que se propaga por la red cristalina lleva consigo en su movimiento una nube de fonones, es decir, una nube de polarización de la red. Bajo ciertas condiciones sencillas, este efecto de renormalización puede atribuirse, aproximadamente, a un cambio en la masa del electrón, de la masa desnuda m a una masa efectiva m^* . Se puede calcular m^* en la teoría de perturbaciones de orden bajo para la interac

ción electrón-fonón, que es de segundo orden. A primer orden no hay contribución. Partiremos de un sistema de electrones libres y fonones armónicos y por medio de la teoría de perturbaciones se hará explícito el acoplamiento entre ambos.

Ignorando la interacción electrón-fonón, la energía del estado base de un sistema de N electrones, E_0^N , es justamente la suma sobre todas las energías cinéticas de las partículas, \mathcal{E}_k , sumadas sobre todos los estados ocupados ($f_{k\sigma}$ es el número de ocupación), es decir

$$\sum_{k\sigma} \mathcal{E}_k f_{k\sigma} . \quad (37)$$

Si denotamos al estado base del electrón libre por $|N_0\rangle$ podemos escribir la energía del estado base en teoría perturbativa a segundo orden como

$$E_0^N = \sum_{k,\sigma} \mathcal{E}_k f_{k\sigma} + \langle N_0 | H_{ef} | N_0 \rangle + \sum_f \frac{\langle N_0 | H_{ef} | f \rangle \langle f | H_{ef} | N_0 \rangle}{E_0^N - E_f} \quad (38)$$

donde $|f\rangle$ es un conjunto completo de estados intermedios no perturbados con energía E_f .

A la temperatura cero, no hay fonones presentes, de manera que el operador de aniquilación de fonones, a , actuando sobre $|N_0\rangle$, lo va a aniquilar. De la misma manera, el operador a^\dagger de creación sobre el estado conjugado $\langle N_0|$ dará también cero. Entonces el segundo término de (38) se anula y:

$$E_0^N = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle N_0 | H_{e-f} | f \rangle \langle f | H_{e-f} | N_0 \rangle}{E_0^N - E_{\mathbf{k}}} \quad (39)$$

No es complicado desarrollar el elemento de matriz

$$\langle f | H_{e-f} | N_0 \rangle = \sum_{\substack{\mathbf{k}, \lambda \\ \sigma}} g_{\mathbf{k}\sigma\lambda} \langle f | C_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} C_{\mathbf{k}\sigma} a_{-(\mathbf{k}-\mathbf{k}_f)\lambda}^{\dagger} | N_0 \rangle. \quad (40)$$

Para obtener una contribución diferente de cero, $|f\rangle$ debe contener un fonón $-(\mathbf{k}-\mathbf{k}_f)\lambda$, un electrón en el estado excitado $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ arriba de la superficie de Fermi, y un agujero $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ dentro de la superficie de Fermi. Entonces se obtiene

$$E_0^N = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\substack{\mathbf{k}, \lambda \\ \sigma}} |g_{\mathbf{k}\sigma\lambda}|^2 \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_f} - \hbar\omega_{\lambda}(\mathbf{k}-\mathbf{k}_f)} f_{\mathbf{k}\sigma} (1 - f_{\mathbf{k}-\mathbf{k}_f, \sigma}). \quad (41)$$

Se define la energía de la cuasipartícula asociada al momento $\hbar\mathbf{p}$ como la diferencia de energía entre un estado excitado con momento $\hbar\mathbf{p}$ del sistema de $N+1$ partículas y la energía del estado base del sistema de N partículas.

Denotándola por $E_{\mathbf{p}}$, tenemos:

$$E_{\mathbf{p}} = E_{\mathbf{p}}^{N+1} - E_0^N. \quad (42)$$

El cálculo de $E_{\mathbf{p}}^{N+1}$ es directo, ya que sólo se debe tomar en cuenta un electrón extra en el estado $|\mathbf{p}\rangle$ al hacer la suma en (41). Se obtiene

$$E_{\vec{p}}^{NH} - E_0^N = E_{\vec{p}} + \sum_{\vec{k}, \lambda} |g_{\vec{p}, \vec{k}, \lambda}|^2 \frac{-1}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{p}} - \hbar \omega_{\vec{k}}(\vec{p}, \vec{k})} f_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}, \lambda} |g_{\vec{p}, \vec{k}, \lambda}|^2 \frac{1}{E_{\vec{p}} - E_{\vec{k}} - \hbar \omega_{\vec{k}}(\vec{k}, -\vec{p})} (1 - f_{\vec{k}}) . \quad (43)$$

Es conveniente medir la energía de cada partícula a partir del potencial químico μ y escribir

$$\tilde{E}_{\vec{k}} = E_{\vec{k}} - \mu , \quad \tilde{E}_{\vec{k}'} = E_{\vec{k}'} - \mu$$

que significa que para \vec{k}' igual al momento de Fermi, $\tilde{E}_{\vec{k}'}$ es igual a cero. Se tiene que

$$\tilde{E}_{\vec{p}} = \tilde{E}_{\vec{p}} + \sum_{\vec{k}, \lambda} |g_{\vec{k}, \vec{p}, \lambda}|^2 \left[\frac{-f_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}} - \tilde{E}_{\vec{p}} - \hbar \omega_{\vec{k}}(\vec{p}, \vec{k})} - \frac{(1 - f_{\vec{k}})}{E_{\vec{k}} - \tilde{E}_{\vec{p}} + \hbar \omega_{\vec{k}}(\vec{p}, \vec{k})} \right] . \quad (44)$$

La aplicación de (44) será de interés sólo para electrones cercanos a la superficie de Fermi, caso en el cual \vec{p} está cercano al momento de Fermi y $\tilde{E}_{\vec{p}}$ es casi cero. En este caso los denominadores que contienen energías en (44) serán casi cero para $\tilde{E}_{\vec{k}}$ cercana a una energía fonónica $\hbar \omega_{\vec{k}}(\vec{p}, \vec{k})$ (que es típicamente del orden de 10meV). Entonces, la contribución dominante a la integral ocurrirá para $\tilde{E}_{\vec{k}}$ pequeñas, es decir, para \vec{k} sobre la superficie de Fermi.

$$\tilde{E}_{\vec{k}} \sim \hbar \omega_0 \quad \omega_0, \text{ energía de Debye}$$

o sea

$$\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \mu \sim \hbar \omega_0$$

o sea

$$\frac{\hbar^2}{2m} (k_0 + \Delta k)^2 - \mu \sim \hbar \omega_0$$

donde $k_F + \Delta k = k_0$

$$\mu + 2k_F \Delta k \frac{\hbar^2}{2m} - \mu \sim \hbar \omega_0$$

o sea

$$\frac{\Delta k}{k_F} \sim \frac{\hbar \omega_0}{2 E_F}$$

que es del orden de 10^{-3} y por tanto, puede desprejarse.

Se puede evaluar el acoplamiento $g_{k, \rho, \lambda}$ en k igual al momento de Fermi y reescribir (44) de la forma:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{\tilde{\rho}} = \tilde{E}_F + \sum_{S_F} \int \frac{dS_i}{k} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} |g_{k, \rho, \lambda}|^2 \int dE_{\tilde{k}} \times \\ \times \left[\frac{-f_{\tilde{k}}}{\tilde{E}_{\tilde{k}} - \tilde{E}_F - \hbar \omega_0(\tilde{\rho} - \tilde{k})} - \frac{(1-f_{\tilde{k}})}{\tilde{E}_{\tilde{k}} - \tilde{E}_F + \hbar \omega_0(\tilde{\rho} - \tilde{k})} \right] \end{aligned} \quad (45)$$

donde Ω es el volumen y la integral dS_i se extiende únicamente sobre la superficie de Fermi, S_F . Para obtener (45) hemos utilizado la relación

$$\sum_{\tilde{k}} \rightarrow \Omega \int \frac{dS_i}{k} \frac{dE_{\tilde{k}}}{(2\pi)^3}$$

donde $\tilde{v}_{\tilde{k}}$ es la velocidad de Fermi para el estado $|\tilde{k}\rangle$.

Como estamos trabajando a temperatura cero,

$$\begin{aligned} f_{\tilde{k}} = 1 & \quad \text{para} \quad \tilde{E}_{\tilde{k}} < 0 \\ f_{\tilde{k}} = 0 & \quad \tilde{E}_{\tilde{k}} > 0 \end{aligned}$$

con $\tilde{E}_{\tilde{k}}$ nunca menor de $-\mu$. Más aún, ya que la región importante en (45) es la de \tilde{E} pequeñas, podemos extender la integración sobre el intervalo $(-\mu, 0)$ al $(-\infty, 0)$ y obtener:

$$\tilde{\epsilon}_{\vec{p}} = \tilde{\epsilon}_{\vec{p}} + \sum_{\lambda} \int \frac{dS_{\vec{k}}}{k|\nu_{\vec{k}}|} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} |g_{\vec{k},\vec{p},\lambda}|^2 \int_0^{\infty} d\tilde{\epsilon}_{\vec{k}} \times \quad (46)$$

$$\times \left[\frac{-1}{-\tilde{\epsilon}_{\vec{k}} - \tilde{\epsilon}_{\vec{p}} - \hbar\omega_{\lambda}(\vec{p}-\vec{k})} - \frac{1}{\tilde{\epsilon}_{\vec{k}} - \tilde{\epsilon}_{\vec{p}} + \hbar\omega_{\lambda}(\vec{p}-\vec{k})} \right] \equiv \tilde{\epsilon}_{\vec{p}} + \Delta\tilde{\epsilon}_{\vec{p}}(\tilde{\epsilon}_{\vec{p}})$$

donde $\Delta\tilde{\epsilon}$ simboliza el cambio en la energía de la cuasipartícula debido a las interacciones. Este es claramente una función de $\tilde{\epsilon}_{\vec{p}}$ y, por tanto, se le puede expandir en potencias de $\tilde{\epsilon}_{\vec{p}}$ para obtener

$$\tilde{\epsilon}_{\vec{p}} = \tilde{\epsilon}_{\vec{p}} + \Delta\tilde{\epsilon}_{\vec{p}}(0) + \left[\frac{\partial}{\partial \tilde{\epsilon}_{\vec{p}}} \Delta\tilde{\epsilon}_{\vec{p}}(\tilde{\epsilon}_{\vec{p}}) \right]_{\tilde{\epsilon}_{\vec{p}}=0} + \dots \quad (47)$$

Nótese que para $\tilde{\epsilon}_{\vec{p}} = 0$, las cantidades dentro de los paréntesis cuadrados en (46) se cancelan y por tanto $\Delta\tilde{\epsilon}_{\vec{p}}(0) = 0$. Esto significa que la interacción electrón-fonón no desplaza el potencial químico μ . Este resultado es consecuencia directa de la simetría partícula-agujero alrededor de la superficie de Fermi. El término de primer orden en (47) se evalúa fácilmente por referencia a (46). Si escribimos

$$\tilde{\epsilon}_{\vec{p}} = \tilde{\epsilon}_{\vec{p}} - \lambda_{\vec{p}} \tilde{\epsilon}_{\vec{p}},$$

Entonces

$$\lambda_{\vec{p}} = \sum_{\lambda} \int \frac{dS_{\vec{k}}}{k|\nu_{\vec{k}}|} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} |g_{\vec{k},\vec{p},\lambda}|^2 \int_0^{\infty} d\tilde{\epsilon}_{\vec{k}} \times \quad (48)$$

$$\times \left\{ \frac{\partial}{\partial \tilde{\epsilon}_{\vec{p}}} \left[\frac{1}{-\tilde{\epsilon}_{\vec{k}} - \tilde{\epsilon}_{\vec{p}} - \hbar\omega_{\lambda}(\vec{p}-\vec{k})} + \frac{1}{\tilde{\epsilon}_{\vec{k}} - \tilde{\epsilon}_{\vec{p}} + \hbar\omega_{\lambda}(\vec{p}-\vec{k})} \right] \right\} \Big|_{\tilde{\epsilon}_{\vec{p}}=0}.$$

Si en (48) cambiamos la diferenciación con respecto a $\tilde{\epsilon}_{\vec{p}}$ a una respecto a $\tilde{\epsilon}_{\vec{k}}$, obtenemos

$$\lambda_{\vec{p}} = \sum_{\vec{k}} \int \frac{dS_{\vec{k}}}{\pi^2 |\nu_{\vec{k}}|} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} |g_{\vec{k}, \vec{p}, \lambda}|^2 \int d\tilde{\epsilon}_{\vec{k}} \frac{\partial}{\partial \tilde{\epsilon}_{\vec{k}}} \left(\frac{-2}{\tilde{\epsilon}_{\vec{k}} + \kappa(\omega) (\vec{p} \cdot \vec{k})} \right) \quad (49)$$

$$= \sum_{\vec{k}} \int \frac{dS_{\vec{k}}}{\pi^2 |\nu_{\vec{k}}|} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} |g_{\vec{k}, \vec{p}, \lambda}|^2 \frac{2}{\kappa(\omega) (\vec{p} \cdot \vec{k})}. \quad (50)$$

Es muy conveniente introducir en (50) el factor

$$\int d\omega \delta(\omega - \omega_{\vec{k}} (\vec{p} \cdot \vec{k})) = 1$$

para obtener:

$$\lambda_{\vec{p}} = 2 \int \frac{d\omega}{\omega} \sum_{\vec{k}} \int \frac{dS_{\vec{k}}}{\pi^2 |\nu_{\vec{k}}|} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} |g_{\vec{k}, \vec{p}, \lambda}|^2 \delta(\omega - \omega_{\vec{k}} (\vec{p} \cdot \vec{k})). \quad (51)$$

La cantidad $\alpha_{\vec{p}}^{\lambda}(\omega) F_{\vec{p}}(\omega)$ se define como

$$\alpha_{\vec{p}}^{\lambda}(\omega) F_{\vec{p}}(\omega) = \sum_{\vec{k}} \int \frac{dS_{\vec{k}}}{\pi^2 |\nu_{\vec{k}}|} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} |g_{\vec{k}, \vec{p}, \lambda}|^2 \delta(\omega - \omega_{\vec{k}} (\vec{p} \cdot \vec{k})) \quad (52)$$

y por tanto:

$$\lambda_{\vec{p}} = 2 \int \frac{\alpha_{\vec{p}}^{\lambda}(\omega) F_{\vec{p}}(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (53)$$

La distribución pesada de frecuencias fonónicas

$$\alpha_{\vec{p}}^{\lambda}(\omega) F_{\vec{p}}(\omega)$$

juega un papel central en la teoría de la superconductividad, pues posee toda la información sobre los electrones, los fonones y la interacción electrón-fonón que entra en los fenómenos de superconductividad. Un material difiere de otro según su valor de $\alpha_{\vec{p}}^{\lambda}(\omega) F_{\vec{p}}(\omega)$.

Regresando a la energía de cuasipartícula,

$$\tilde{\epsilon}_{\vec{p}} = \tilde{\epsilon}_{\vec{p}} - \lambda_{\vec{p}} \tilde{\epsilon}_{\vec{p}} = (1 - \lambda_{\vec{p}}) \tilde{\epsilon}_{\vec{p}}, \quad (54)$$

λ_f es una medida de qué tanto difiere \tilde{E}_f de $\tilde{\epsilon}_f$.

Vamos a promediar λ_f sobre la superficie de Fermi y consideremos

$$\lambda = \int_0^{\tilde{E}_f} \frac{\alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (55)$$

El tamaño de λ varía de material a material y siendo una medida de la fuerza de la interacción electrón-fonón, se han clasificado los materiales superconductores en superconductores de acoplamiento débil (con $\lambda \ll 1$) y de acoplamiento fuerte ($\lambda > 1$).

Es en el caso de acoplamiento fuerte, es decir λ grandes, donde no se puede calcular \tilde{E}_f por medio de la teoría de perturbaciones. Se han desarrollado para manejar este caso, técnicas con funciones de Green.

Pero se puede obtener el mismo resultado razonando de la siguiente manera. Para ser autoconsistentes en los denominadores de (44), todas las $\tilde{\epsilon}$ deben reemplazarse por \tilde{E} renormalizadas. Este procedimiento autoconsistente da

$$\begin{aligned} \tilde{E}_f &= \tilde{\epsilon}_f - \lambda_f \tilde{E}_f \\ \tilde{\epsilon}_f &= \lambda_f \tilde{E}_f \end{aligned} \quad \text{en lugar de}$$

Por tanto, se obtiene ahora que

$$\tilde{E}_f = \frac{1}{1 + \lambda_f} \tilde{\epsilon}_f. \quad (56)$$

Esta ecuación (56) simplemente dice que la masa desnuda m del electrón se transforma en una masa efectiva m_f^* con

$$\frac{m_p^*}{m} = 1 + \lambda_f \quad (57)$$

Si se promedia sobre todos los electrones en la superficie de Fermi, se obtiene

$$\frac{m_p^*}{m} = \frac{\int \frac{dS_f}{4\pi|v_f|} \frac{m_p^*}{m}}{\int \frac{dS_f}{4\pi|v_f|}} = 1 + \lambda \quad (58)$$

Volviendo a la distribución pesada de frecuencias fonónicas efectiva, $\alpha^*(\omega) F(\omega)$, ésta es, promediada sobre la superficie de Fermi:

$$\alpha^*(\omega) F(\omega) = \frac{\int \frac{dS_f}{4\pi|v_f|} \alpha_f^*(\omega) F_f(\omega)}{\int \frac{dS_f}{4\pi|v_f|}}$$

o sea

$$\alpha^*(\omega) F(\omega) = \frac{1}{4\pi} \frac{\int \frac{dS_f}{|v_f|} \int \frac{dS_f}{|v_f|} \sum |g_{\lambda}|^2 \delta(\omega - \omega_{\lambda}(\mathbf{k} - \mathbf{k}'))}{\int \frac{dS_f}{|v_f|}} \quad (59)$$

Por sencillez, vamos a aproximar la superficie de Fermi a una esfera; tomemos una sola onda plana para las funciones de onda electrónicas y supongamos que la energía de cada partícula está dada por $E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2$. En este modelo, ya vimos que el acoplamiento electrón-fonón $g_{\mathbf{k}, \lambda}$ se simplifica bastante y está dado por

$$g_{\mathbf{k}, \lambda} = -i \sqrt{\frac{\hbar \Omega}{2MN\omega_{\lambda}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}} (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{e}_{\lambda}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \langle \mathbf{k} | \mathbf{w} | \mathbf{k}' \rangle \quad (60)$$

En este caso, (59) se reduce a

$$\alpha^2(\omega) F(\omega) = \frac{h^2 m}{k^2 2\pi^2} \frac{\Omega_0}{2\pi} \int_{S_1} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \int_{S_2} \frac{d\Omega_2}{4\pi} \frac{|(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k})|^2}{c\omega_1(\omega_1 - \omega)} \times \\ \times |\langle \mathbf{k}_1 | \mathbf{w} | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_1(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k})) \quad (61)$$

La ecuación (61) puede simplificarse aún más si se nota que las dos integrales sobre el ángulo sólido Ω pueden reducirse a una integral triple sobre $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}$, la transferencia de momento. Para un modelo local del pseudopotencial, $\langle \mathbf{k}_1 | \mathbf{w} | \mathbf{k} \rangle$ depende sólo de la transferencia de momento, y todo el integrando en (61) es función únicamente de $\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}$. Entonces utilizando la regla de que

$$\int_{S_1} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \int_{S_2} \frac{d\Omega_2}{4\pi} f(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) = \frac{m}{4\pi k^2 k_F^2} \int_{2\pi\Omega} d^3q f(\mathbf{q}) \quad (62)$$

se obtiene

$$\alpha^2(\omega) F(\omega) = \int_{2\pi\Omega} d^3q \frac{\Omega_0 m^2}{k^2 q^2 k_F^2 M k_F} \frac{|\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}_1(\mathbf{q})|^2}{q\omega(\mathbf{q})} w(\mathbf{q}) \delta(\omega - \omega_1(\mathbf{q})) \quad (63)$$

Para probar la expresión (62), nótese primero que

$$\int_{S_1} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \int_{S_2} \frac{d\Omega_2}{4\pi} f(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) = \int_{S_1} \frac{d^3\mathbf{k}_1}{4\pi k_1^2} \int_{S_2} \frac{d^3\mathbf{k}_2}{4\pi k_2^2} \times \\ \times \delta(\mathbf{k}_1 - \mu) \delta(\mathbf{k}_2 - \mu) f(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) \quad (64)$$

Pero en el lado derecho de (64) se puede cambiar la integración de \mathbf{k} a \mathbf{q} , obteniéndose:

$$\int_{S_1} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \int_{S_2} \frac{d\Omega_2}{4\pi} f(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) = \int \frac{d^3\mathbf{k}}{4\pi k^2} \int \frac{d^3\mathbf{q}}{4\pi k_F^2} \delta(\mathbf{k}_1 - \mu) \delta(\mathbf{q}_1 - \mu) f(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) \\ = \int_{S_1} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \int \frac{d^3\mathbf{q}}{4\pi k_F^2} \delta\left(\frac{k^2}{2m} \mathbf{q}^2 + \frac{k^2}{2m} - \omega\right) f(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}) \quad (65)$$

donde simplemente se ha realizado la integral sobre la dirección radial para la variable k . En (65), θ es el coseno del ángulo entre \vec{q} y \vec{k} . Se puede llevar a cabo el promedio angular de k sobre los ángulos, tomando \vec{q} a lo largo del eje polar. Una vez hecha la integral sobre θ , se obtiene:

$$\int_{\Omega_k} d^3q \frac{1}{q} f(\vec{q}) \frac{m}{k^2 k_0^2} 4\pi$$

que prueba la expresión (62). Para calcular (63) se necesitan las frecuencias fonónicas y el vector de polarización fonónico, así como el factor de forma del pseudopotencial electrón-fonón.

MODELO BCS.

Cuando un metal se vuelve superconductor, los electrones sufren una transición de fase del estado normal que se describe razonablemente bien por medio del modelo de electrón casi libre, a una fase nueva que no se puede comprender sobre la base de electrones independientes, sino que hay que tomar en cuenta una correlación entre pares electrónicos. Esto convierte al problema en uno de muchos cuerpos. Se han desarrollado varios formalismos para tratar problemas de muchos cuerpos. En general, las técnicas de funciones de Green termodinámicas son muy útiles para tratar la superconductividad, aunque la física no siempre sea muy clara.

Con objeto de obtener la teoría de acoplamiento fuerte, vamos a estudiar primero la teoría BCS⁽¹⁾, partiendo de un sistema de electrones en donde se supone que actúa un potencial de dos cuerpos entre ellos. Por el momento no diremos nada sobre el origen de ese potencial ni de lo que representa, simplemente

buscaremos una solución superconductor para los electrones, basada en este hamiltoniano.

Para este fin, introduzcamos además de las funciones de Green usuales G_{\uparrow} y G_{\downarrow} para una partícula, las funciones anómalas de Green de Gorkov, $F_{\uparrow\downarrow}$ y $\bar{F}_{\uparrow\downarrow}$, definidas⁽⁵⁾ como

$$\begin{aligned} G_{\uparrow}(\mathbf{k}, t) &= -i \langle T C_{\mathbf{k}\uparrow}(t) C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}(0) \rangle \\ G_{\downarrow}(\mathbf{k}, t) &= -i \langle T C_{\mathbf{k}\downarrow}(t) C_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}(0) \rangle \\ F_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}, t) &= -i \langle T C_{\mathbf{k}\uparrow}(t) C_{\mathbf{k}\downarrow}(0) \rangle \\ \bar{F}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}, t) &= -i \langle T C_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}(t) C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}(0) \rangle. \end{aligned} \quad (66)$$

En estas expresiones, los paréntesis $\langle \rangle$ denotan un promedio térmico sobre el Ensamble Gran Canónico, T es el operador de ordenamiento temporal de Wick y $C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}$ es el operador usual de electrón que crea una partícula en el estado $|\mathbf{k}\uparrow\rangle$.

A la temperatura cero, $\langle \rangle$ sería un valor esperado del estado base, y $\bar{F}_{\uparrow\downarrow}$, por ejemplo, sería

$$\bar{F}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}, t) = -i \langle N+2 | T C_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}(t) C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}(0) | N \rangle \quad (68)$$

donde $|N\rangle$ denota el estado base del sistema de N partículas. En $t = 0+$, se tiene:

$$\bar{F}_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}, t) = -\langle N+2 | C_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}(0) C_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger}(0) | N \rangle \quad (69)$$

que es justamente la amplitud para la probabilidad de poder introducir en el sistema de N partículas un par de electrones de espín arriba-abajo de igual momento pero de signo opuesto, sin crear ninguna excitación, es decir, obtener el estado base del sistema con $N+2$ partículas. En el estado normal, esta amplitud puede ignorarse. En el estado superconductor es finita debido a la condensación

ción de los electrones en pares de Cooper.

El problema ahora es calcular las G y las F. Nambu⁽⁴⁾ sugirió que el problema podía simplificarse formalmente, introduciendo una función de Green \mathcal{G} en forma de matriz 2x2 cuyos elementos diagonales sean las G y los no diagonales, las F.

Para ello se introduce un operador de aniquilación $\Psi(\mathbf{k}, t)$:

$$\Psi(\mathbf{k}, t) = \begin{bmatrix} C_{\mathbf{k}\uparrow}(t) \\ C_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger(t) \end{bmatrix} \quad (70)$$

y se reescribe el Hamiltoniano en términos de Ψ . Definiendo \mathcal{G} como:

$$\mathcal{G}(\mathbf{k}, t) = -i \langle T \Psi(\mathbf{k}, t) \Psi^\dagger(\mathbf{k}, 0) \rangle$$

$$= \begin{bmatrix} G_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}, t) & F_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}, t) \\ F_{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}, t) & -G_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}, -t) \end{bmatrix}. \quad (71)$$

La serie perturbativa para \mathcal{G} es la misma que para una función de Green ordinaria, excepto que ahora hay que insertar una matriz \mathcal{Z} , en cada vértice.

En términos de una autoenergía irreducible matricial, $\Sigma(\mathbf{k}; \mathcal{E}_k)$, la ec. de Dyson⁽¹¹⁾ es

$$\mathcal{G}^{-1}(\mathbf{k}; \mathcal{E}_k) = \mathcal{E}_k - \mathcal{Z} \cdot \mathcal{E}_k - \Sigma(\mathbf{k}; \mathcal{E}_k) \quad (72)$$

donde \mathcal{E}_k es la energía de cuasipartícula, $\mathcal{E}_k = \frac{(\hbar^2 k^2)}{2m} - \mu$ y $\beta = 1/k_B T$.

Para encontrar una segunda ecuación que relacione Σ y \mathcal{G} y que forme un conjunto cerrado, aproximaremos $\Sigma(\mathbf{k}; \mathcal{E}_k)$ utilizando el diagrama de la fig. 1:

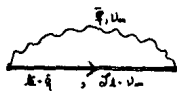


Fig. 1.- Emisión y reabsorción de un fonón.

Pero para ello se hará una expansión autoconsistente: Es decir, en lugar de utilizar la función de Green $\mathcal{G}^0(k; \epsilon_k)$ sin interacción, dada por

$$\mathcal{G}^0(k; \epsilon_k) = \frac{\epsilon_k + \epsilon_k \zeta_0}{\epsilon_k} \left(\frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_k} - \frac{1}{\epsilon_k + \epsilon_k} \right) \quad (73)$$

como el bloque básico para construir la teoría perturbativa en cuestión, se reemplazará por la $\mathcal{G}(k; \epsilon_k)$ completa que debe entonces calcularse autoconsistentemente. Este es un procedimiento razonable ya que se quiere generar una solución superconductora y se sabe que ninguna expansión perturbativa de orden finito basada en $\mathcal{G}^0(k; \epsilon_k)$ va a servir. De la fig. 1 se tiene que

$$\mathcal{G}(k; \epsilon_k) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\bar{q}} \int \frac{d^3 \bar{q}}{(2\pi)^3} \zeta_0(k - \bar{q}; \epsilon_k - \epsilon_{\bar{q}}) \zeta_0 V(\bar{q}) \quad (74)$$

donde se han utilizado las reglas de Feynman asociadas a las funciones ordinarias de Green y se ha añadido el factor extra ζ_0 en cada vértice. En (74), $v(\bar{q})$ es el potencial de dos cuerpos entre los electrones, que se escribe como

$$V(\bar{q}) = v(k - (k - \bar{q})) \equiv v_{k, k - \bar{q}}$$

lo que permite seguir la pista explícitamente del estado inicial $|k\rangle$ y el final $k' = k - \bar{q}$.

De la ec. (74) sólo vamos a calcular los elementos fuera de la diagonal; los elementos sobre la diagonal simplemente renormalizan los propagadores de electrón libre, que pueden ser absorbidos corriendo la referencia respecto al potencial químico.

Si se denota gráficamente a la \mathcal{G} desnuda por \rightarrow y a la autoenergía Σ por \blacksquare , se tiene

$$\blacksquare = \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---}$$

y

$$\text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---} = \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---} + \text{---} \blacksquare \text{---} + \text{---} \blacksquare \blacksquare \text{---} + \dots$$

donde esta última ecuación representa la forma iterada de la ec. de Dyson. Gráficamente, la condición de autoconsistencia de Nambu, (74), corresponde a la ecuación:

$$\begin{aligned} \blacksquare &= \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---} + \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \blacksquare \text{---} + \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \blacksquare \blacksquare \text{---} + \dots \\ &= \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---} + \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---} + \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---} + \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---} + \dots \\ &= \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---} + \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---} + \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---} + \text{---} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \overbrace{\text{---}}^{\text{---}} \text{---} + \dots \end{aligned}$$

donde se han mostrado explícitamente todos los términos hasta el cuarto orden.

Estrictamente, a la ec. de Dyson (72), le hacen falta términos de vértice de orden uno en adelante, pues sólo se ha tomado en cuenta Γ_0 . Pero gracias al teorema de Migdal⁽²⁾, que establece que las partes de vértice de orden mayor que uno son del orden de $(M/m)^2$ (donde M/m es masa ión/masa electrón) y pueden reemplazarse por 1 en las ecuaciones de Dyson, no hay correcciones de vértices.

La ec. (74), con la de Dyson, forman un conjunto cerrado. Para resolverlas, se introducirá primero la representación espectral de \mathcal{H} en (74). Esto es

$$\mathcal{H}(\mathbf{k}; \mathcal{J}_k) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \frac{\alpha(\mathbf{k}; \varepsilon)}{\mathcal{J}_k - \varepsilon} \quad (75)$$

de modo que

$$\Sigma(\mathbf{k}; \mathcal{J}_k) = \frac{1}{\beta} \sum_{\nu_m} \int \frac{d^3 \vec{q}}{(2\pi)^3} \tau_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \frac{\alpha(\mathbf{k}; \varepsilon)}{\mathcal{J}_k - \nu_m - \varepsilon} \tau_0 v_{\mathbf{k}, \vec{q}} \quad (76)$$

Esto permite realizar la suma sobre ν_m . Usando la técnica estándar de la teoría perturbativa a temperatura finita, puede demostrarse que

$$\frac{1}{\beta} \sum_{\nu_m} \frac{1}{\mathcal{J}_k - \nu_m - \omega} = \left(\frac{1}{1 + Q e^{\beta \omega}} - \frac{1}{2} \right) (-1), \quad (77)$$

que da

$$\Sigma(\mathbf{k}; \mathcal{J}_k) = \int \frac{d^3 \vec{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} \tau_0 \alpha(\mathbf{k}; \varepsilon) \tau_0 v_{\mathbf{k}, \vec{q}} \left(\frac{1}{2} - (1 + e^{\beta \varepsilon})^{-1} \right) \quad (78)$$

que es una constante independiente de \mathcal{J}_k . Para continuar, haremos la suposición adicional para \mathcal{H} de que

$$\mathcal{H}(\mathbf{k}; \mathcal{J}_k) = \frac{1}{\mathcal{J}_k - \tau_0 \varepsilon_k - c \cdot \phi_k} = \frac{\mathcal{J}_k + \varepsilon_k \tau_0 + \phi_k c}{\mathcal{J}_k^2 - E_k^2} \quad (79)$$

con $E_k = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \phi_k^2}$

$$\Sigma(\mathbf{k}; \mathcal{J}_k) = \int \frac{d^3 \vec{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} v_{\mathbf{k}, \vec{q}} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{1 + Q e^{\beta \varepsilon}} \right) \tau_0 \alpha(\mathbf{k}; \varepsilon) \tau_0 \quad (80)$$

con

$$\alpha(\mathcal{E}, \varepsilon) = \frac{1}{i} \left\{ \mathcal{Y}(\mathcal{E}, z = \omega - i0^+) - \mathcal{Y}(\mathcal{E}, z = \omega + i0^+) \right\} \quad (81)$$

donde z es una variable compleja que reemplaza a \mathcal{E} en (79). El cálculo de $\alpha(\mathcal{E}, \varepsilon)$ en (81) es directo si se utiliza la ec. (79). Comenzando por

$$\mathcal{Y}(\mathcal{E}, z) = (z + \varepsilon_{\mathcal{A}} z_0 + \phi_{\mathcal{A}} z_1) \frac{1}{z E_{\mathcal{A}}} \left[\frac{1}{z - E_{\mathcal{A}}} - \frac{1}{z + E_{\mathcal{A}}} \right]. \quad (82)$$

Si ponemos $z = \varepsilon \pm i0^+$ en (82), tendremos que trabajar con cantidades del tipo

$$\frac{1}{\varepsilon \pm i0^+ + E} = \frac{P}{\varepsilon + E} \mp i\pi \delta(\varepsilon + E)$$

y entonces todas las integrales con parte principal se cancelarán por pares en (81). Entonces obtenemos

$$\alpha(\mathcal{E}, \varepsilon) = \frac{\Pi}{E_{\mathcal{A}}} (E_{\mathcal{A}} + \varepsilon_{\mathcal{A}} z_0 + \phi_{\mathcal{A}} z_1) \delta(\varepsilon - E_{\mathcal{A}}) - \frac{\Pi}{E_{\mathcal{A}}} (-E_{\mathcal{A}} + \varepsilon_{\mathcal{A}} z_0 + \phi_{\mathcal{A}} z_1) \delta(\varepsilon + E_{\mathcal{A}}). \quad (83)$$

Si se sustituye lo anterior en la ec. (80) se obtiene, después de la integración de las funciones delta sobre ε y la multiplicación de ambos lados por una matriz \mathcal{Z}_0 :

$$\begin{aligned} \Sigma(\mathcal{E}, \mathcal{Z}_0) &= \int \frac{d^3 k_i}{(2\pi)^3} \mathcal{V}_{\mathcal{A}, \mathcal{A}'} \left\{ \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{1 + e^{2\beta E_{\mathcal{A}}}} \right) \frac{1}{2 E_{\mathcal{A}}} (E_{\mathcal{A}} + \varepsilon_{\mathcal{A}} z_0 + \phi_{\mathcal{A}} z_1) \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{1 + e^{-2\beta E_{\mathcal{A}}}} \right) \frac{1}{2 E_{\mathcal{A}}} (-E_{\mathcal{A}} + \varepsilon_{\mathcal{A}} z_0 + \phi_{\mathcal{A}} z_1) \right\}. \quad (84) \end{aligned}$$

Ahora vamos a introducir en (84) el potencial del modelo BCS. En esta teoría, se supone que $\mathcal{V}_{\mathcal{A}, \mathcal{A}'}$ es cero a menos que tanto $|\varepsilon_{\mathcal{A}}|$ como $|\varepsilon_{\mathcal{A}'}|$ sean menores que $\hbar\omega_0$. Si esto ocurre,

entonces se toma $V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ como una constante igual a $-v$. Entonces $\sum (\mathbf{k}_i; \mathbf{j}_e) = 0$ a menos que $|\mathbf{k}_x| < \hbar\omega_D$. Usando esta aproximación, se obtiene

$$\sum (\mathbf{k}_i; \mathbf{j}_e) = -v \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} N(\mathcal{E}_k) d\mathcal{E}_k \frac{1}{\partial \mathcal{E}_k} \left[\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{1 + e^{\beta \mathcal{E}_k}} \right) \times \right. \\ \left. \times (\mathcal{E}_k + \mathcal{E}_k \tau_0 - \phi_k, \tau_1) - \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{1 + e^{\beta \mathcal{E}_k}} \right) (-\mathcal{E}_k + \mathcal{E}_k \tau_0 - \phi_k, \tau_1) \right]. \quad (85)$$

La densidad de estados $N(\mathcal{E}_k)$ en (85) puede evaluarse en la superficie de Fermi y salir de la integral como $N(0)$. Además, nótese que el término que involucra a la matriz unitaria se cancela y que el término que involucra a τ_1 es impar en \mathcal{E}_k , de modo que sale de la integral. Esto viene a quedar

$$\sum (\mathbf{k}_i; \mathbf{j}_e) = -N(0)v\tau_0 \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{d\mathcal{E}_k}{\partial \mathcal{E}_k} (-\phi_k) (1 - 2f(\mathcal{E}_k)) \quad (86)$$

donde $f(x)$ es el factor de Fermi. La ec. (86) muestra que la suposición adicional (79) para ϕ , es consistente, ya que es equivalente a suponer que

$$\sum (\mathbf{k}_i; \mathbf{j}_e) = \tau_0 \phi_k.$$

Entonces, concluimos que $\phi_k = 0$ para $|\mathbf{k}_x|/\hbar\omega_D$ es igual a

$$\phi_k = -N(0)v \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{d\mathcal{E}_k}{\partial \mathcal{E}_k} (-\phi_k) (1 - 2f(\mathcal{E}_k)) \quad (87)$$

para $|\mathbf{k}_x| < \hbar\omega_D$. Pero el lado derecho de (85) no depende de \mathbf{k}' . Entonces se concluye que en el intervalo $|\mathbf{k}_x| < \hbar\omega_D$, ϕ_k es una constante igual a Δ . Esta información puede usarse también en el lado derecho de (87) para reemplazar a ϕ_k por Δ .

Entonces se obtiene que

$$\Delta = -N(0)V \Delta \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{dE_k}{dE_k} (2f(E_k) - 1) \quad (88)$$

o bien

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{dE_k}{2\sqrt{E_k^2 + \Delta^2}} (1 - 2f(\sqrt{E_k^2 + \Delta^2})) \quad (89)$$

Esta es la famosa ecuación de BCS para la brecha de energía. A temperatura cero, puede resolverse para obtener Δ_0 . A T finita, no puede obtenerse solución analítica, pero puede resolverse para T cerca de T_c . Los resultados son

$$\Delta_0 = 1.7 k\omega_D e^{-1/N(0)V} \quad T=0 \quad (90)$$

$$k_B T_c = 1.14 \hbar\omega_D e^{-1/N(0)V} \quad T=T_c \quad (90)-a$$

de modo que

$$\frac{1.7\Delta_0}{k_B T_c} = 3.53, \quad (91)$$

que es el mismo para todos los superconductores, ya que no incluye a $N(0)V$, que es un parámetro que varía de material a material. Para sistemas con acoplamiento débil, (91) funciona razonablemente bien. En cambio, no es así para sistemas con acoplamiento fuerte y es aquí donde se debe ir más allá de la teoría BCS para entrar en la teoría de acoplamiento fuerte.

MODELO DE ACOPLAMIENTO FUERTE.

El formalismo que se ha desarrollado puede generalizarse para obtener las ecuaciones de brecha de Eliashberg gracias a que se ha discutido la teoría BCS con el formalismo de Nambu. Lo que se necesita es quitar el modelo de potencial BCS y tratar el Hamiltoniano completo que contiene explícitamente los fonones, los electrones, la interacción electrón-fonón y la repulsión coulombiana. Este es el hamiltoniano más general y puede tratarse mediante funciones termodinámicas de Green. De hecho, lo que sucede es que la condición autoconsistente de Nambu, ec. (74) se reemplaza por:

$$\sum (\bar{k}; \bar{k}_2) = -\frac{1}{\rho} \sum_{\nu_m} \int \frac{d^3 \bar{q}}{(2\pi)^3} \tau_0 \mathcal{H}(\bar{k}-\bar{q}, \bar{k}_2-\nu_m) \tau_0 \times \\ \times \left\{ \sum_{\lambda} |g_{\bar{k}, \bar{q}; \lambda}|^2 D_{\lambda}(\bar{q}, \nu_m) + V_C(\bar{q}) \right\} \quad (92)$$

donde $v_C(\bar{q})$ es la repulsión coulombiana y $D_{\lambda}(\bar{q}, \nu_m)$ es el propagador de fonón (para la rama de polarización λ -ésima $D_{\lambda}(\bar{q}, \epsilon) = 2\alpha(\bar{q}; \lambda) / (\epsilon^2 \omega^2(\bar{q}, \lambda) + i\sigma)$). Junto con la ec. de Dyson, la ec. (92) forma un conjunto cerrado de ecuaciones que son las ecuaciones de Eliashberg⁽³⁾, que relacionan los parámetros del estado superconductor con los del estado normal.

Para resolver las ecuaciones anteriores, se hace la suposición adicional de que

$$\mathcal{H}(\bar{k}, \omega) = \frac{\omega \mathcal{Z}(\bar{k}, \omega) + E_F \tau_0 + \Phi(\bar{k}, \omega) \tau_1}{\omega^2 \mathcal{Z}^2(\bar{k}, \omega) - E_F^2 - \Phi^2(\bar{k}, \omega)} \quad (93)$$

y se define

$$\Delta(\bar{k}, \omega) = \Phi(\bar{k}, \omega) / \mathcal{Z}(\bar{k}, \omega). \quad (94)$$

Se llega entonces a un conjunto simplificado de dos ecuaciones integrales acopladas para $z(\mathbf{k}, \omega)$ y $\Delta(\mathbf{k}, \omega)$, no lineales y muy complicadas que es necesario resolver con computadora, y están dadas por:

$$\Delta(T, \omega) = \frac{1}{z(T, \omega)} \int_0^{\omega_0} d\omega' \left[\operatorname{Re} \left\{ \frac{\Delta(T, \omega')}{\sqrt{\omega'^2 - \Delta^2(T, \omega')}} \right\} \int_0^{\infty} d\nu \alpha^2(\nu) F(\nu) \times \right. \\ \times \left(\left\{ \frac{1}{e^{\beta\nu} - 1} + \frac{1}{e^{-\beta\nu} + 1} \right\} \left\{ \frac{1}{\omega' + \omega + \nu + i0^+} + \frac{1}{\omega' - \omega + \nu - i0^+} \right\} \right. \\ \left. - \left\{ \frac{1}{e^{\beta\nu} - 1} + \frac{1}{e^{-\beta\nu} + 1} \right\} \left\{ \frac{1}{-\omega' + \omega + \nu + i0^+} + \frac{1}{-\omega' - \omega + \nu - i0^+} \right\} \right) \\ \left. - \mu^* \tanh \frac{\beta\omega'}{2} \right] \quad (95)$$

$$y \quad (1 - z(T, \omega)) \omega = \int_0^{\omega_0} d\omega' \operatorname{Re} \left\{ \frac{\omega'}{\sqrt{\omega'^2 - \Delta^2(T, \omega')}} \right\} \int_0^{\infty} d\nu \alpha^2(\nu) F(\nu) \times \\ \times \left(\left\{ \frac{1}{e^{\beta\nu} - 1} + \frac{1}{e^{-\beta\nu} + 1} \right\} \left\{ \frac{1}{\omega' + \omega + \nu + i0^+} - \frac{1}{\omega' - \omega + \nu - i0^+} \right\} \right. \\ \left. + \left\{ \frac{1}{e^{\beta\nu} - 1} + \frac{1}{e^{-\beta\nu} + 1} \right\} \left\{ \frac{1}{-\omega' + \omega + \nu + i0^+} - \frac{1}{-\omega' - \omega + \nu - i0^+} \right\} \right) \quad (96)$$

El desarrollo para la obtención de las ecuaciones de Eliashberg se muestran en el Apéndice.

En (95) y (96), $\Delta(T, \omega)$ es un parámetro de brecha, complejo, dependiente de la temperatura y la frecuencia, y $Z(T, \omega)$ una función de renormalización que es finita tanto en el estado normal como en el superconductor. La ω_c es una frecuencia fonónica de corte y μ^* es la repulsión coulombiana entre los electrones en un par.

Estas complicadas ecuaciones reemplazan, por ejemplo, a la ec. (87) de la teoría BCS. En (87) se nota que la brecha depende de la interacción a través del factor $N(0)V$. Podría decirse que $N(0)V$ es el parámetro del estado normal que determina la brecha; por supuesto, $N(0)V$ no es un concepto muy bien definido, pues sale de un modelo muy burdo del potencial entre dos electrones que se ha supuesto que actúa solamente en una pequeña capa alrededor de la superficie de Fermi. Pero en contraste con (87), las ecuaciones de Eliashberg, (95) y (96) son mucho más complejas. En primer lugar, hay dos ecuaciones acopladas para un parámetro de brecha $\Delta(k, \omega)$ complejo y dependiente de la frecuencia y para una función de renormalización $Z(k, \omega)$. Si éstas se conocen, se puede obtener la función de Green y de ésta, muchas propiedades del estado superconductor.

Los kernels de esas ecuaciones involucran a $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ y a μ^* , el parámetro de Coulomb. Estas cantidades son las que reemplazan a $N(0)V$ en la teoría BCS y contienen la información del estado normal que controla los detalles del estado superconductor. Es decir, se tiene un conjunto de ecuaciones que permite ir de

$\alpha^2(\omega)F(\omega)$		$\Delta(\omega)$
μ^*	a	$Z(\omega)$
interacciones		etc. superconductos.

Estas ecuaciones se suponen exactas y además, las mismas para cualquier material. Los detalles de un material dado, entran por medio de $\alpha^2(\omega)F(\omega)$ y μ^* .

El parámetro μ^* está dado aproximadamente por (12):

$$\mu^* = \frac{N(0)V_c}{1 + N(0)V_c \ln(E_F/\omega_c)} \quad (97)$$

donde

$$V_c N(0) = a^2 \ln[(1+a^2)/a^2] \quad (98)$$

con $a^2 = k_F^2 / 4k_F^2$, y k_F es el parámetro de apantallamiento de Fermi Thomas; V_c el potencial coulombiano promedio de dispersión en la S_F , E_F la energía de Fermi y $N(0)$ la densidad de estados electrónicos en E_F .

A temperatura cero, las ecs. de Eliashberg se reducen a:

$$\Delta(\omega) = \frac{1}{z(\omega)} \int_0^{\omega} d\omega' \operatorname{Re} \left\{ \frac{\Delta(\omega')}{V\omega'^2 - \Delta^2(\omega')} \right\} \left\{ K_+(\omega, \omega') - \mu^* \right\} \quad (99)$$

$$\omega(1-z(\omega)) = \int_0^{\omega} d\omega' \operatorname{Re} \left\{ \frac{\omega'}{V\omega'^2 - \Delta^2(\omega')} \right\} K_-(\omega, \omega') \quad (100)$$

con $K_{\pm}(\omega, \omega') = \int_0^{\omega} d\nu \alpha^2(\nu)F(\nu) \left[\frac{1}{\omega' + \omega + \nu + i0^+} \pm \frac{1}{\omega' - \omega + \nu - i0^+} \right]$

los kernels relacionados con los fonones.

Si se conocen μ^* y $\alpha^2(\omega)F(\omega)$, el estado superconductor queda determinado gracias a las ecuaciones de Eliashberg, que pueden resolverse numéricamente para determinar $\Delta(\omega)$ con el requerimiento de que $\Delta(\Delta_0) = \Delta_0$, (Δ_0 , brecha en el espectro de excitación.)

Respecto a la temperatura crítica de un superconductor, T_c ,

en el esquema de acoplamiento fuerte la fórmula más conocida se debe a McMillan⁽¹²⁾, quien la calculó como función de las constantes de acoplamiento electrón-fonón y electrón-electrón, λ y μ^* , basándose en las ecs. de Eliashberg. Está dada por:

$$T_c = \frac{\Theta}{1.45} \exp \left[- \frac{(1.04(1+\lambda))}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (101)$$

con $\lambda = 2 \int \frac{d\omega \alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega}$,

siendo Θ la temperatura de Debye.

Para acoplamiento débil, ($\lambda \ll 1$), la ecuación (101) se reduce al resultado de la teoría BCS.

Para calcular las propiedades termodinámicas a partir de $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ y μ^* , se deben resolver numéricamente las ecuaciones de Eliashberg a temperatura finita. Para ello, la forma más conveniente es trabajar sobre el eje de frecuencias imaginarias ya que esto permite obtener una convergencia numérica rápida.

Las ecuaciones de Eliashberg sobre el eje imaginario son⁽¹³⁾:

$$\frac{|\tilde{\omega}(n)|}{\pi k_B T} \tilde{\Delta}(n) = \sum_m (\lambda(m-n) - \mu^*) \frac{\tilde{\Delta}(m)}{\sqrt{1 + \tilde{\Delta}^2(m)}} \quad (102)$$

$$\frac{|\tilde{\omega}(n)|}{\pi k_B T} = |2n-1| + \sum_m \lambda(m-n) \operatorname{signo} \left(\frac{c_{4n}(\omega_m)}{\sqrt{1 + \tilde{\Delta}^2(m)}} \right) \quad (103)$$

$$\tilde{\Delta}(n) = \pi k_B T \sum_m (\lambda(m-n) - \mu^*) \frac{\tilde{\Delta}(m)}{|\tilde{\omega}(m)|} \quad (104)$$

con $\lambda_{nm} \equiv 2 \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega^2} \frac{c_{4n}(\omega) \alpha^2(\omega) F(\omega)}{(c_{4n} - c_{4m} - \omega)^2}$

y $\tilde{\Delta}(n) = \tilde{\Delta}(n) |\tilde{\omega}(n)|$.

En estas ecuaciones, las funciones de Green del electrón se evalúan sobre el eje imaginario a las frecuencias de Matsubara ω_m , donde $i\omega_m = i\pi k_B T (2n+1)$, $n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ y los propagadores de fonón, en múltiplos pares de $(\pi k_B T)$. Las frecuencias de Matsubara también determinan el número de términos en las sumatorias, que se truncan para $\omega_m \leq \omega_c$, como se discutirá en el capítulo 3.

En el Apéndice se discute brevemente la equivalencia entre las ecs. de Eliashberg en el eje real y en el eje imaginario. Pero queremos hacer notar que, mientras que la brecha no se puede medir directamente sobre el eje imaginario, las propiedades termodinámicas, como ya dijimos, son más asequibles en la formulación del eje imaginario.

La diferencia en energía libre entre el estado superconductor y el estado normal, está dada por⁽¹⁴⁾:

$$\begin{aligned} \Delta F(T) = & N(0) \pi T \sum_m \left\{ 2|\omega_m| \left[\frac{1}{\sqrt{1+\Delta_m^2}} - 1 \right] \right. \\ & + \pi T \sum_m (\lambda_{nm} - \mu^*) \frac{\bar{\Delta}_m}{\sqrt{1+\Delta_m^2}} \frac{\bar{\Delta}_m}{\sqrt{1+\Delta_m^2}} \\ & \left. - \pi T \sum_m \left[1 - \frac{1}{\sqrt{1+\Delta_m^2}} \frac{1}{\sqrt{1+\Delta_m^2}} \right] \lambda_{nm} \operatorname{sgn}(\omega_n \omega_m) \right\}. \quad (105) \end{aligned}$$

El campo magnético crítico $H_c(T)$ se obtiene de la diferencia en energía libre por medio de

$$H_c(T) = \sqrt{8\pi |\Delta F(T)|}. \quad (106)$$

La diferencia en calor específico entre el estado normal y el superconductor, ΔC , puede calcularse de

$$\Delta C = -T \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial T^2} \quad (107)$$

Es convencional añadirle a ΔC el calor específico electrónico del estado normal, γT y normalizarlo a γT_c escribiendo:

$$C_{es}/\gamma T_c \approx (\Delta C + \gamma T)/\gamma T_c.$$

En este capítulo se ha repasado la teoría de superconductividad para materiales de acoplamiento fuerte. Antes de aplicar esta teoría al sistema que nos interesa, Pd-H(D), se revisarán las propiedades de dicho sistema en el siguiente capítulo:

CAPITULO 2

SUPERCONDUCTIVIDAD EN EL SISTEMA Pd-H(D)

El interés en el estudio del sistema Pd-H(D)* desde el punto de vista de la superconductividad, fue motivado por la observación de Skoskiewicz⁽¹⁵⁾ en 1972 de una transición superconductora en la aleación Pd-H_{0.4}.

En este capítulo describiremos las propiedades más importantes que presenta este sistema, mediante una revisión de los resultados experimentales existentes a la fecha y de los diversos modelos teóricos que se han generado para explicar sus características.

REVISION EXPERIMENTAL

Generalidades

Al introducir hidrógeno en paladio a bajas concentraciones, se forma una fase α ($0.015 \leq x \leq 0.15$) que tiene una estructura fcc (la misma que el paladio), con parámetro en la red de 3.86\AA , aproximadamente el mismo que el paladio y con el hidrógeno en posiciones octaédricas. Si la concentración de hidrógeno es alta, se forma una fase β ($0.60 \leq x \leq 1.0$) también con estructura fcc y con el hidrógeno en posiciones octaédricas, pero con un parámetro de la red (4.02\AA) mayor que el de la fase α . Para concentraciones intermedias, ambas fases coexisten⁽¹⁶⁾.

* La notación que utilizaremos será: para el sistema en general, Pd-H(D); para una concentración x determinada, Pd_{1-x}H(D)_x con $x = \text{H(D)}/\text{Pd}$; para el caso estequiométrico, PdH(D).

El esquema de bandas de paladio está formado por los niveles 4d y 5s desdoblados. Estas dos bandas se traslapan energéticamente y parte de los electrones de la banda 4d pasan a la 5s dejando agujeros en la 4d⁽¹⁷⁾. Según mediciones de susceptibilidad magnética⁽¹⁸⁾, el Pd-H se vuelve diamagnético para $H/Pd \sim 0.57$, y como el paramagnetismo original del Pd proviene de la capa d incompleta, el paso de paramagnetismo a diamagnetismo parece indicar que para esta concentración, la capa d se ha llenado.

Con respecto a la densidad de estados fonónicos, las medidas calorimétricas⁽¹⁹⁾ muestran que la temperatura de Debye del paladio puro es, dentro de la incertidumbre experimental, la misma que para el Pd-H, para cualquier concentración de H en Pd. Como el hidrógeno es mucho más ligero que el paladio, la contribución del primero al espectro fonónico es a altas frecuencias y es por ello que las medidas del calor específico de la red, poco sensibles a la región de altas frecuencias del espectro, no muestran grandes cambios al introducir H en Pd. Esto quiere decir que el espectro fonónico del paladio no se ve afectado considerablemente por la introducción del hidrógeno. El espectro fonónico del Pd-H puede considerarse como la suma de dos contribuciones: una asociada a los iones Pd y otra a los iones H. Esta última consiste básicamente de un pico de Einstein centrado a 56mev⁽²⁰⁾. Cuando en lugar de hidrógeno se introduce deuterio se afecta el valor central del pico y su semiancho.

Rowe et al⁽²¹⁾, mediante dispersión de neutrones, obtuvieron la distribución de frecuencias fonónicas para PdD₄.

(ver figura 2.1.) Reemplazando la masa del deuterio por la del hidrógeno en sus cálculos, obtuvieron la distribución correspondiente para PdH, que equivale a un corrimiento de 1.4 de la frecuencia central y el semiancho del pico de Einstein en la parte del D. Sin embargo, la anarmonicidad que presenta el sistema no permite suponer que las constantes de fuerza en Pd-H sean las mismas que en Pd-D. Rahman et al⁽²²⁾ encuentran, también mediante dispersión de neutrones, que utilizando constantes de fuerza para el Pd-H mayores en 1.2 veces las de Pd-D, sus cálculos de las distribuciones de frecuencias se ajustan mejor a los resultados experimentales. Esto quiere decir que la anarmonicidad es importante en este sistema.

Temperatura crítica y efecto isotópico.

Después del descubrimiento de la transición superconductora por Skoskiewicz para $H/Pd \geq 0.81$, Stritzker y Buckel⁽⁴⁰⁾ observaron que la temperatura crítica aumenta conforme aumenta la concentración de hidrógeno, hasta llegar a 9K para PdH. En el caso en que se implanta deuterio en lugar de H, se obtiene el mismo comportamiento de T_c con D/Pd, excepto que la máxima temperatura crítica es de 11K (para PdD), lo cual indica un efecto isotópico inverso. Es decir, en lugar de seguir la relación general $T_c \propto M^{-1/2}$ donde M es la masa isotópica promedio de los elementos constituyentes, se observa que $T_c^{PdD} > T_c^{PdH}$. Esto fue verificado por Schirber y Northrup⁽²³⁾ en muestras obtenidas mediante un proceso de carga de H y D a altas presiones, y confirmado nuevamente por Miller y Satterthwaite⁽²⁴⁾ en muestras preparadas por electrólisis.

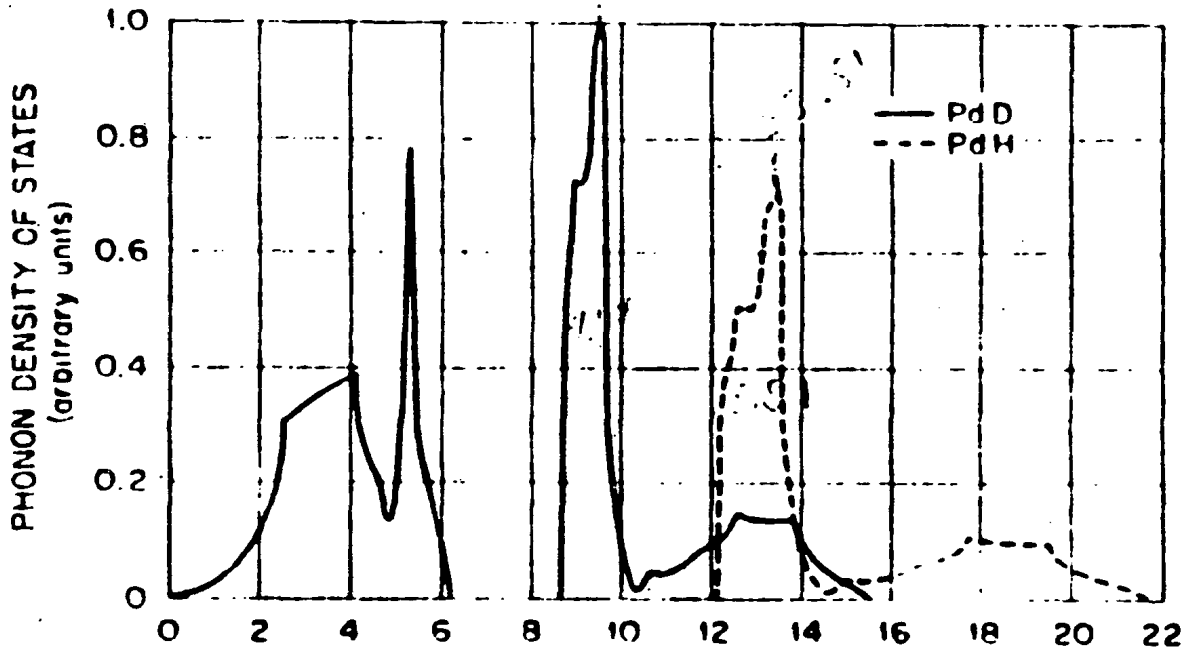


Fig. 2.1 Distribución de frecuencias fonónicas para Pd₆₃.

Campo crítico y calor específico.

En 1973, Shoskiewicz⁽²⁵⁾ reporta mediciones del campo magnético crítico como función de la temperatura para diferentes concentraciones de H en Pd. Sus resultados presentan dos características principales: Primera, una dependencia lineal del campo crítico con la temperatura, en lugar de la esperada dependencia parabólica; segunda, al extrapolar el campo crítico para $T=0$, éste no parece depender, dentro del error experimental, del contenido de hidrógeno de la muestra, mientras que la temperatura crítica para $H_c=0$ resulta ser fuertemente dependiente de H/Pd. Para PdH encuentra el valor extrapolado $H_c(0)=1800$ Oe. Hay que señalar que aparentemente sus observaciones presentan fuertes incertidumbres debidas a la precisión limitada de sus mediciones, causadas éstas por una distribución inhomogénea del H y la presencia de esfuerzos.

McLachlan et al⁽²⁶⁾ midieron las curvas de magnetización de PdH, PdH_{0.983} y PdH_{0.953} para varias temperaturas.

Para PdH obtuvieron el campo crítico H_{c2} como la tangente en el punto de la curva de magnetización que muestra el descenso más abrupto. Para las otras tres muestras, H_{c2} es el punto donde la magnetización se anula.

Extrapolando sus valores graficados, obtienen $H_{c2}(0)$, - valores que se presentan en la tabla 2.1

Tabla 2.1 $H_c(0)$ de McLachlan et al⁽²⁶⁾.

Muestra	$H_{c2}(0)$
PdH	980 Oe
PdH _{0.983}	1110 Oe
PdH _{0.958}	1270 Oe
PdH _{0.933}	800 Oe

El campo crítico H_{c1} no lo pudieron obtener debido a que las curvas de magnetización presentan un comportamiento típico de muestras inhomogéneas y una fuerte histéresis. Esto puede deberse a que el hidrógeno aparentemente se distribuyó inhomogeneamente precipitándose en las dislocaciones del Pd, creándose pequeñas regiones superconductoras dentro de una matriz normal.

Krahn et al⁽²⁷⁾ midieron el campo crítico H_{c2} en muestras de Pd-H para concentraciones $0.88 < x < 0.97$. Encuentran que este campo aumenta linealmente al disminuir la temperatura en el rango investigado ($1.5K < T < 7.5K$). Además, observan que para $x < 0.92$, H_{c2} aumenta rápidamente con la concentración mientras que para $x > .92$, es casi independiente de la concentración.

Aparentemente sus datos son más confiables que los de McLachlan y Doyle; en primer lugar, Krahn et al miden directamente el campo crítico. En segundo lugar, sus muestras no parecen presentar problemas de homogeneidad, aunque sí puede haber en sus datos un error debido a la calibración de las concentraciones. Sin embargo, es difícil comparar cuantitativamente datos de campo crítico tomados con diferentes técnicas, ya que la definición del campo crítico puede depender del resultado del tipo de experimento en particular.

En 1966, Mackliet y Schindler⁽¹⁹⁾ reportan mediciones de calor específico en Pd-H para diferentes concentraciones de H, en el rango de 1.2 a 4.2°K. Encuentran que una muestra dada de paladio tiene una capacidad calorífica sustancialmente menor al introducirse hidrógeno.

Respecto al coeficiente del calor específico electrónico obtienen que a partir del valor $9.41 \text{ mJmole}^{-1}/\text{K}^2$ para Pd puro, γ decrece conforme aumenta la concentración de H hasta llegar a $1.4 \text{ mJmole}^{-1}/\text{K}^2$ para $\text{H/Pd} \sim 0.6$. Después de esta concentración, γ aumenta ligeramente al seguir aumentando H/Pd.

Por otro lado, las medidas de calor específico realizadas en este trabajo no muestran el brinco característico de la transición superconductor. Aparentemente, la ausencia de comportamiento superconductor se debió a un alto contenido de impurezas de Fe en el paladio utilizado;

Posteriormente, Mackliet, Gillespie y Schindler⁽²⁸⁾ observan la transición superconductor para $0.82 \leq x \leq 0.88$ entre 1.2 y 4.2 K. Sus datos de calor específico exhiben claramente brincos cuyas características dependen de la concentración de hidrógeno. Para examinar la contribución electrónica al calor específico, calculan los valores de los coeficientes del calor específico electrónico y de la red, γ y β , en el estado normal. Esto lo hacen ajustando por mínimos cuadrados la parte lineal de las curvas C/T vs T^2 (ver figura 2.2). Hecho esto, la parte puramente electrónica la determinan restando la contribución de la red (tomada como βT^3 tanto en el estado normal como en el superconductor) del calor específico total. Sus resultados se encuentran en la figura 2.3.

Zimmermann, Wolf y Bohmhammel⁽²⁹⁾ midieron la capacidad calorífica del Pd-H superconductor entre 2 y 12 K para $0.78 \leq x \leq 0.96$. En todas las muestras examinadas, se obser

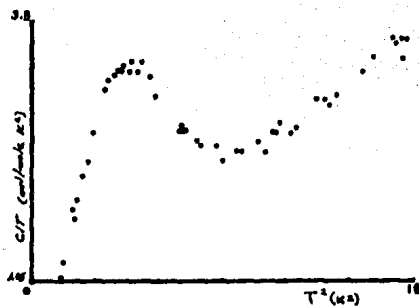


Fig. 2.2 Calor específico total de $PdH_{0.44}$ de Mackliet et al (28), graficado como C/T vs T^2 .

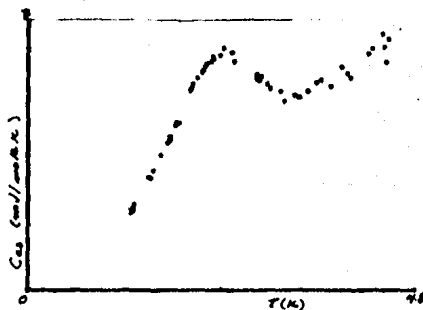


Fig. 2.3 Calor específico electrónico de $PdH_{0.44}$ de Mackliet et al (28), graficado como C_{es} vs T .

vó la anomalía en el comportamiento del calor específico contra la temperatura (figura 2.4). Esta anomalía es considerablemente menos marcada que la de otros superconductores, como lo es también la diferencia entre el calor específico en el estado normal y el superconductor, ΔC . Para concentraciones comparables a las utilizadas por Mackliet et al⁽²⁸⁾, encuentran que la diferencia ΔC es mayor en el presente caso, de lo que concluyen que sus muestras son más homogéneas. De sus datos de calor específico electrónico en el rango de temperatura de conducción normal, determinan γ y ρ . (Estos valores se hallan en la tabla 2.2).

Extendiendo el trabajo anterior, Wolf y Zimmermann⁽³⁰⁾ midieron la capacidad calorífica del Pd-D entre 2 y 12 K para $0.87 \leq x \leq .91$ para determinar γ y ρ . Estos coeficientes los obtienen de la misma manera que en la ref.⁽²⁸⁾ En la figura 2.5 se muestra una gráfica de C/T vs T^2 para $x=0.87$. La transición al estado superconductor está indicada por una anomalía amplia y poco pronunciada. Esto puede deberse a una distribución heterogénea del D en la muestra, igual que en el caso de Pd-H. Observaron que la γ del Pd-D disminuye al aumentar x y que es menor que el valor correspondiente para Pd-H.



Fig. 2.4 Calor específico total de $\text{PdH}_{0.4}$ de Zimmermann et al (29), graficado como C/T vs T^2 .

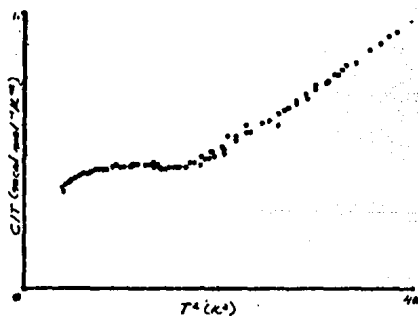


Fig. 2.5 Calor específico total de $\text{PdD}_{0.4}$ de Wolf et al (30), graficado como C/T vs T^2 .

TABLA 2.2

γ , β y T_c Obtenidas de datos de calor específico.

<u>x (H/Pd)</u>	<u>γ (mJ/moleK²)</u>	<u>β (mJ/moleK⁴)</u>	<u>T_c (K)</u>
Mackliet, Gillespie y Schindler ⁽²⁸⁾			
.818	1.50	.093	1.43
.836	1.50	.095	1.62
.842	1.55	.094	1.90
.856	1.56	.095	2.16
.865	1.53	.103	2.34
.874	1.52	.110	2.45

Zimmermann, Wolf et al⁽²⁹⁾

.78	1.49	.092	---
.86	1.41	.099	---
.89	1.34	.107	3.2
.90	1.29	.113	3.7
.92	1.05	.115	4.2
.93	1.01	.121	4.5
.94	1.06	.137	4.9
.95	.81	.127	5.5
.96	.78	.181	6.2

Wolf y Zimmermann⁽³⁰⁾

<u>x= D/Pd</u>			
.87	1.05	.110	3.8
.88	.94	.116	3.5
.89	.80	.116	4.7
.90	.72	.123	4.8
.91	.76	.140	5.4

MODELOS TEORICOS

El primer intento de explicar la superconductividad del Pd-H lo hicieron Benemann y Garland⁽³¹⁾. Supusieron que este fenómeno es resultado de la extinción de los paramagnones presentes en el Pd puro. Suponiendo que los electrones en la banda d cerca de la superficie de Fermi son los principales participantes en la superconductividad de este material, calcularon Tc para Pd-H y Pd-D usando la ec. de McMillan (ec. (101) capítulo 1) con $\langle \omega \rangle / k_B T_c = 0.8$. Cuando la densidad de estados electrónicos a la energía de Fermi y a T=0, N(0), es menor que 1, μ depende fuertemente de N(0). Utilizando el hecho de que, para una concentración de hidrógeno de 90% at,

$$N_{Pd-H}(0) \approx .2 N_{Pd}(0)$$

y que $N_{Pd}(0) = 2.281$ estados/eV átomo, entonces

$$\mu = .26 N(0) / (1 + N(0))$$

y resulta ser $\approx .07$.

Para estimar λ toman

$$\gamma = \gamma_0 (1 + \lambda + \mu_0)$$

donde $\gamma_0 = \frac{4\pi^2}{3} k_B^2 N(0)$ y μ_0 es la constante efectiva de acoplamiento electrón-espín. Utilizando los valores experimentales de γ reportados por Schindler se obtiene que $\lambda \approx .57$. Sustituyendo en la ec. de McMillan, resulta que Tc=6K. Suponiendo que $\langle \omega^2 \rangle$ se mantiene constante al introducir deuterio en lugar de hidrógeno, el único parámetro que varía es el de la red, caso en el cual $\lambda \approx 0.65$ y Tc=7.8K.

Al tomar $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} = .9 \theta_D$, Benemann y Garland no incluyen en $\langle \omega^2 \rangle$ la parte de altas frecuencias del espectro fonónico, y por tanto excluyen toda variación en ésta, lo cual es obviamente inexacto.

Ganguly⁽³²⁾ toma en cuenta la contribución del hidrógeno al espectro fonónico. El semiancho del pico de Einstein se incrementa con la concentración de H, por lo que es lógico suponer que este incremento puede aumentar el espacio disponible en el espacio fase para el acoplamiento electrón-fonón y producir una interacción atractiva λ_{in} .

En su modelo TSW (Three square well), Ganguly propone que a la interacción atractiva λ_D restringida a la región $0 \leq \hbar\omega \leq \theta_D$ de la teoría BCS, hay que sumarle esa interacción λ_{in} en el intervalo $0 \leq \hbar\omega \leq \theta_1$, donde θ_1 es la temperatura equivalente a la frecuencia del pico del hidrógeno. Es decir, el potencial de interacción es de la forma

$$V = \begin{cases} -\lambda_D^* - \lambda_{in}^* + \mu & 0 \leq \hbar\omega \leq \theta_D \\ -\lambda_{in}^* + \mu & \theta_D \leq \hbar\omega \leq \theta_1 \\ \mu & \theta_1 \leq \hbar\omega \leq \theta_F \end{cases} \quad (1)$$

con $\lambda^* = \lambda / (1.04 (1 + \lambda))$ y $\theta_F = 7 eV$ es la temperatura equivalente a E_F . En esta interacción se desprecia el ancho del pico.

Ganguly obtiene para T_c :

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp\left(-\frac{1}{g}\right) \quad (2)$$

donde

$$q = \lambda_D^2 + (\lambda_{im}^2 - \mu^2) / [1 - (\lambda_{im}^2 - \mu^2) \ln(\theta_1/\theta_2)] \quad (3)$$

y

$$\mu^2 = \mu / [1 + \mu \ln(\theta_1/\theta_2)]. \quad (4)$$

El efecto isotópico inverso se puede estimar calculando la variación de T_c con cambios pequeños en las frecuencias fonónicas. Utilizando las ecs. (2), (3) y (4) se tiene:

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = \left(\frac{q - \lambda_D^2}{q}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{\mu^2}{\lambda_{im}^2 - \mu^2}\right)^2\right] \frac{\Delta \omega_{im}}{\omega_{im}} + \left[1 - \left(\frac{q - \lambda_D^2}{q}\right)^2 \frac{\Delta \omega_D}{\omega_D}\right] \quad (5)$$

Si el signo del coeficiente de $\Delta \omega_{im} / \omega_{im}$ es negativo, se tendrá efecto isotópico inverso, para lo cual

$$2 > (\lambda_{im}^2 / \mu^2) > 0.$$

Debido a la diferencia de masas entre Pd e H, los modos de vibración del H deben ser muy localizados. Como ya se mencionó, medidas de la contribución de la red al calor específico indican que al introducirse H (a cualquier concentración) la variación del espectro fonónico a bajas frecuencias es muy pequeña. El modelo SV⁽¹⁶⁾ (Sansores y Valladares), tomando este punto de vista, utiliza un potencial de la forma

$$V = \begin{cases} -V_D & 0 \leq |k\omega| \leq \Theta_D \\ -V_E & \Theta_E - \Theta_s \leq |k\omega| \leq \Theta_s + \Theta_s \\ 0 & \text{toda otra } \omega \end{cases} \quad (6)$$

donde V_D es el potencial asociado a la contribución al espectro fonónico de tipo Debye y V_E es el asociado a la contribución del tipo Einstein.

Aquí, θ_s es el semiancho del pico de Einstein. Para tratar esta cuestión en términos de la formulación de acoplamiento fuerte, se requerirá resolver las ecs. de Eliashberg (ecs. 95, 96 capítulo 1). Aproximando $\Delta(\omega)$ por

$$\Delta(\omega) = \begin{cases} \Delta_0 & 0 \leq \omega \leq \omega_D \\ 0 & \omega_D \leq \omega \leq \omega_D - \omega_s \\ \Delta_s & \omega_D - \omega_s \leq \omega \leq \omega_D + \omega_s \\ \Delta_\infty & \omega_D + \omega_s < \omega \end{cases} \quad (7)$$

se obtiene, resolviendo las ecs. de Eliashberg a $T=T_c$ y $\omega = 0$:

$$T_c = \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha} \right)^n T_c^L \quad (8)$$

donde $\alpha = \theta_s / \theta_0$, θ_0 es el semiancho del pico de Einstein y $n = \Delta_s / \Delta_0$ y

$$T_c^L = 1.134 \theta_0 \exp \left\{ - \frac{1+\lambda+\bar{\lambda}}{\lambda - \mu^*} \right\} \quad (9)$$

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_D + \omega_s} d\nu \frac{\alpha^2 F(\nu)}{\nu} \quad (10)$$

$$\bar{\lambda} = 2 \int_0^{\omega_D + \omega_s} d\nu \frac{\alpha^2 F(\nu)}{\nu} \ln \left[\left(1 + \frac{\theta_0}{\nu} \right) \left(\frac{\theta_0 - \theta_1 + \nu}{\theta_0 + \theta_1 + \nu} \right)^m \right] \quad (11)$$

$$\mu^* = \mu (1 + \mu \ln(E_F / \theta_0)) \quad (12)$$

y $m = \Delta_\infty / \Delta_0$.

Burger y MacLachlan⁽³³⁾ calcularon el parámetro de interacción electrón-fonón para Pd-H utilizando un espectro fonónico isotrópico con interacciones entre primeros vecinos y siguientes a primeros vecinos. Suponen que, debido a la gran diferencia de masas entre Pd e H(D) ($M_{Pd}/m_H \sim 100$), se tendrá una rama óptica bien separada de la rama acústica. La rama óptica estará dominada por el movimiento de los iones ligeros, y la acústica, por el de los iones pesados.

Encontraron que λ puede descomponerse en contribuciones óptica y acústica, independientes de la masa, siempre y cuando las dos masas iónicas sean muy diferentes. De los valores de la máxima frecuencia acústica $\theta_{ac} = 210K$ y del hecho de que la frecuencia óptica empieza en $600K$, calculan que, para interacciones a primeros vecinos M-m, $\lambda_{op} \approx 0.4 \lambda_{ac}$; para interacciones M-M, $\lambda_{op} \approx 2.5 \lambda_{ac}$ y para interacciones m-m $\lambda_{op} \approx 4.4 \lambda_{ac}$. Esto quiere decir que la contribución óptica a λ domina sobre la acústica.

Respecto a la temperatura crítica, y tomando en cuenta las contribuciones óptica y acústica de λ , calculan:

$$T_c = \theta_{ac} \exp(-1/g)$$

donde $g = \lambda_{ac}^2 + \frac{\lambda_{op}^2 - \mu_{op}^2}{1 - (\lambda_{op}^2 - \mu_{op}^2) \ln \frac{\theta_{op}}{\theta_{ac}}}$.

Finalmente, definiendo $\Delta T_c = T_c(\text{PdD}) - T_c(\text{PdH})$, para obtener un valor congruente con el observado experimentalmente, calculan que $\mu^2 = 0.1$, $\lambda_{op} = 0.38$ y $\lambda_{ac} = 0.13$.

Satterthwaite⁽³⁴⁾ en 1977, propone que el efecto iso

tópico inverso del PdH(D)_x superconductor tiene su razón en la diferencia de estructura electrónica entre PdH_x y PdD_x . Cuando se añade hidrógeno al Pd, ocupando los sitios intersticiales octaédricos, se forman estados ligados Pd-H que son estados electrónicos híbridos involucrando estados s-p del Pd y estados s del H. Estos estados están bastante abajo del nivel de Fermi y comprenden aproximadamente 0.5 electrones por átomo de H. Los electrones de H restantes entran en los estados no llenos de la banda d del Pd y cuando estos se llenan entonces proceden a llenar progresivamente la banda híbrida s-p del Pd. La superconductividad sólo aparece para concentraciones de H que corresponden al llenado de la banda s-p y completamente arriba del tope de la banda d. La temperatura de transición superconductora crece con la concentración de H, por lo que parece ser críticamente dependiente del grado de llenado de la banda s-p.

Aparentemente, esta diferencia electrónica entre el hidruro y el deuteruro está basada en la diferencia de amplitud al punto cero de H y D en las redes PdH_x y PdD_x , redes cuyas constantes son esencialmente idénticas. Medidas recientes de dichas constantes muestran una muy pequeña diferencia, siendo la constante del PdH_x 0.005\AA mayor que la del PdD_x , e independientes de x para $0.6 < x < 1.0$.

De mediciones de dispersión neutrónica⁽³⁵⁾, se han encontrado desplazamientos promedio de 0.23 y 0.20\AA para H y D respectivamente. Como resultado de la diferencia en amplitud, los átomos H estarán más cercanos, en promedio temporal, a los átomos Pd vecinos, que los átomos D. Entonces se espera

que, en comparación con el deuterio a las mismas concentraciones, el hidruro involucre más electrones en la hibridación; esto resultará en ligaduras más fuertes con los átomos Pd, dejando menos electrones para llenar las bandas cercanas al nivel de Fermi.

Finalmente citaremos dos artículos de Papaconstantopoulos y colaboradores, que han hecho cálculos teóricos de la estructura electrónica del Pd-H. En el primer artículo⁽³⁶⁾, han utilizado la aproximación de banda rígida (RBA), y en el segundo⁽³⁷⁾, la aproximación de potencial coherente (CPA). En ambos trabajos calcularon la densidad de estados para $x = 1, .9, .8, .7, .6$.

La densidad total de estados, η_t , en E_f resulta ser constante en la región $0.8 < x < 1.0$ y toma valores mucho mayores al reducirse la cantidad de hidrógeno. Además en el límite $x \rightarrow 0$, $\eta_t(E_f)$ se aproxima a la del paladio puro.

Con cada uno de los métodos citados calcularon la constante de acoplamiento electrón-fonón, λ y T_c utilizando la ec. de Allen-Dynes y mediciones de dispersión neutrónica; la μ' la obtienen de la fórmula de Benemann y Garland. Sus resultados se encuentran en la tabla 2.3.

TABLA 2.3

Valores de λ, μ' y T_c obtenidos por RBA y CPA

x	λ_{CPA}	λ_{RBA}	λ_{CPA}	λ_{RBA}	λ_{CPA}	λ_{RBA}	μ'	Td(Pd-D)	Tc(Pd-H)
	CPA	CPA	CPA	RBA	RBA	RBA			
1.0	.175	.450	.369	.175	.450	.369	.082	10.4	9.0
0.9	.194	.307	.251	.176	.324	.268	.082	5.0	4.1
0.8	.208	.233	.190	.176	.224	.179	.081	2.8	2.1

Es de notarse que en la región de T_c altas, $1 \leq x \leq 0.8$, λ_{Pd} tiene una pequeña variación en lugar de ser constante, como predice el método RBA. Por otro lado, $\lambda_{H(P)}$ cambia en un factor de 2, justamente como ocurre en el método RBA.

La distinción entre λ_H y λ_D se introduce utilizando la relación $k_{Pd-H} = 1/2 k_{Pd-D}$ entre las constantes de fuerza.

Utilizando los resultados CPA para $\eta_1(x)$ y $\lambda(x)$ para PdH, evaluaron los coeficientes del calor específico electrónico, partiendo de la expresión

$$\gamma = \frac{2}{3} \pi^2 k_B^3 (H\lambda) \eta_1(E_F)$$

En la tabla 2.4 se encuentran estos valores obtenidos, - comparados con los de Mackliet et al⁽²⁸⁾ y los de Wolf et al⁽²⁹⁾ y es de notarse que la concordancia es muy buena.

TABLA 2.4

Valores de γ teóricos y experimentales.

x	λ	γ (CPA)	γ (Mackliet)	γ (Wolf)
1.0	.544	1.68	---	---
.9	.445	1.56	1.53	1.29
.8	.398	1.50	1.50	1.48
.7	.361	1.66	---	1.40
.6	.309	2.87	2.50	2.00

Por esta razón, hemos utilizado para nuestros cálculos, los datos obtenidos mediante la aproximación CPA.

Hemos revisado brevemente los principales resultados teóricos y experimentales existentes a la fecha. En el capítulo siguiente compararemos algunos de los resultados experi-

mentales expuestos, con los resultados de los cálculos que
hemos realizado en el presente trabajo.

CAPITULO 3

PROPIEDADES TERMODINAMICAS

Hemos hasta aquí revisado en general la teoría de la superconductividad en la aproximación de acoplamiento fuerte y en particular las propiedades del sistema Pd-H(D). Vamos ahora, en este capítulo, a exponer el desarrollo y los resultados de los cálculos de las propiedades termodinámicas de dicho sistema y a compararlos con los resultados experimentales existentes. Estos cálculos se han llevado a cabo para diferentes concentraciones.

Ya vimos en el capítulo 1 que para calcular las propiedades termodinámicas a partir de $\alpha^2 F(\omega)$ y μ^* , se deben resolver numéricamente las ecuaciones de Eliashberg a temperatura finita; estas soluciones numéricas sólo son posibles utilizando una computadora. Los programas de computación originales fueron amablemente cedidos por el Dr. J.P. Carbotte. Estos programas fueron modificados para su utilización en el presente trabajo.

DATOS INICIALES.

En vista de que no existe una $\alpha^2 F(\omega)$ experimental confiable, para obtener la función se partió del espectro fonónico del Pd₄₉, obtenido por Rowe et al.⁽²¹⁾ mediante dispersión neutrónica. La gráfica de dicho espectro se amplificó y se digitalizó para obtener 250 puntos en la región del Pd y otros tantos en la región del D.

Ya vimos en el capítulo 2 que para obtener el espectro fonónico del Pd-H a partir del de Pd-D, Rowe et al consideran constantes de fuerza iguales e intercambian simplemente la masa del deuterio por la del hidrógeno. Al hacer esto, el cambio en la frecuencia del pico de Einstein es igual a la raíz cuadrada de la razón entre las masas (es decir,

$$\omega_{E_H} = \omega_{E_D} / \sqrt{2} \quad , \text{ caso armónico),}$$

Entonces, para obtener el espectro del Pd-H armónico, se multiplicaron los valores de la parte del D por 1.4.

Pero aparentemente el Pd-H no es un sistema armónico. Rahman⁽²²⁾ señala que las constantes de fuerza difieren por un factor de 1,2. Y aunque esto no afecte significativamente la forma del espectro, considera que los efectos de la anarmonicidad son importantes y se habrán de notar en los cálculos microscópicos.

Para tomar en cuenta el caso anarmónico, hemos también realizado cálculos con la parte del D multiplicada por 1.29, debido a que el paso de PdD.₆₃ a PdD implica una disminución del 6% en el valor de las frecuencias⁽³⁷⁾.

En la fig. 3.1 se muestra la gráfica digitalizada correspondiente al Pd-D.

Considerando que las áreas de las contribuciones fonónicas deben ser proporcionales a la razón atómica, es decir:

$$\frac{\int F_{H(D)}(\omega) d\omega}{\int F_{D_2}(\omega) d\omega} = \frac{H(D)}{Pd} \quad (1)$$

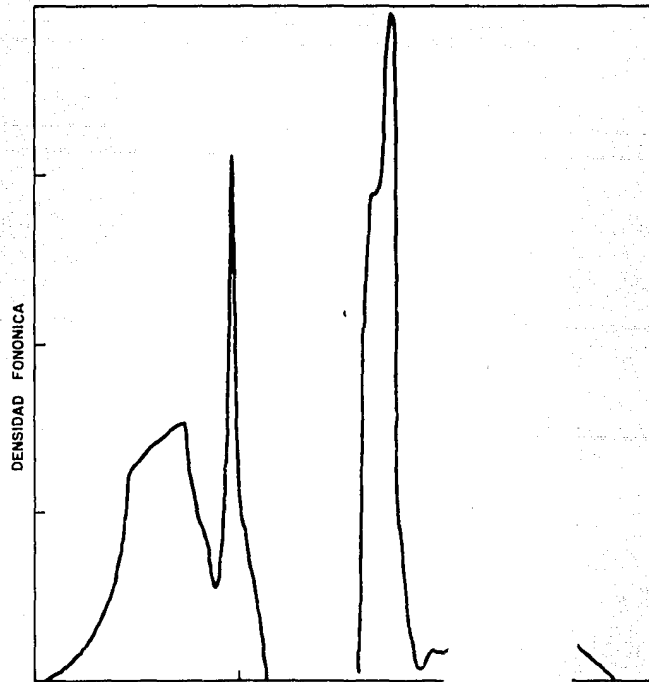


Fig. 3.1 Gráfica digitalizada de la distribución fonónica de P.D.

M)
as fonó-

y de la ec. 23 capítulo 1, que

$$\int_0^{\infty} F(\omega) d\omega = 3,$$

entonces tenemos

$$\int_0^{\omega_{Pd}} F_{Pd}(\omega) d\omega + \int_{\omega_{H(D)}}^{\omega_{H(D)}} F_{H(D)}(\omega) d\omega = 3 + \frac{H(D)}{Pd} \quad (2)$$

Es decir,

$$\int_{\omega_{Pd}}^{\omega_{H(D)}} F_{H(D)}(\omega) d\omega = \begin{cases} 3 & \text{para } x \leq 1 \\ 2.7 & \text{xx.9} \\ 2.4 & \text{xx.8} \end{cases}$$

donde $x=H(D)/Pd$ y ω_{Pd} , $\omega_{H(D)}$ se refieren a las frecuencias máximas de la parte Pd e H(D) respectivamente.

La interacción electrón-fonón α^2 , se consideró como constante debido a que se ha observado que en la mayoría de los materiales α^2 es prácticamente constante. Para ello, hemos tomado dos puntos de vista diferentes:

Caso I: Suponemos que α^2 tiene un valor para la parte del Pd y otro para la del D(H). En este caso, partiendo de la definición de λ , se tiene que:

$$\alpha_{Pd}^2 = \frac{\lambda_{Pd}}{2 \int_0^{\omega_{Pd}} \frac{F_{Pd}(\omega)}{\omega} d\omega} \quad (3)$$

$$\alpha_{H(D)}^2 = \frac{\lambda_{H(D)}}{2 \int_{\omega_{Pd}}^{\omega_{H(D)}} \frac{F_{H(D)}(\omega)}{\omega} d\omega} ;$$

es decir, se requiere de un valor de λ para el Pd y otro para el H(D). Estos se tomaron del cálculo de Papaconstan-topoulos et al⁽³⁷⁾ ya que la T_c calculada por estos autores muestra buena concordancia con los valores experimentales.

Caso II: Aquí suponemos que α^2 es la misma tanto para el Pd como para el H(D). En esta caso, también será única y la consideramos igual a $\lambda_{R} + \lambda_{H(D)}$.

Con los datos de la digitalización y las consideraciones anteriores, obtuvimos la función $\alpha^2 F(\omega)$ mediante un programa de computación que normalizaba el área bajo la curva y calculaba α^2 . Esto se hizo para el Pd-D a tres concentraciones (D/Pd=1,.9,.8) en cada caso, y para el Pd-H (armónico y anarmónico) a dos concentraciones (H/Pd=1,.9) - considerando únicamente el caso I, ya que al trabajar con -- Pd-D no se encontró mucha diferencia entre los resultados de ambos casos.

BREVE DESCRIPCION DE LOS PROGRAMAS.

Para resolver las ecuaciones de Eliashberg utilizamos un programa basado en el método de Leavens que permite obtener en forma iterativa $\bar{\Delta}_m$ y $\bar{\omega}_m$ (esto se hace sobre el eje de frecuencias imaginarias). El algoritmo en que se basa - este programa, permite reducir ciertas discontinuidades que surgen debido a que las sumatorias de Matsubara deben truncarse para hacer posible una solución numérica. Las sumatorias se cortan en $\omega_m = \omega_c$. El valor de μ^* es ajustado por el programa de manera que T_c corresponda al valor medido experimentalmente.

El programa que permite calcular las propiedades termodinámicas se basa nuevamente en un procedimiento iterativo. Las ecuaciones de Eliashberg para $T < T_c$ son⁽³⁸⁾:

$$\frac{|\tilde{\omega}_m| \bar{\Delta}_m}{\pi T} = \sum_m (\lambda_{nm} - \mu') \frac{\bar{\Delta}_m}{\sqrt{1 + \bar{\Delta}_m^2}} \quad (4)$$

y

$$\tilde{\omega}_m = \omega_m + \pi T \sum_m \frac{\lambda_{nm}}{\sqrt{1 + \bar{\Delta}_m^2}} \text{signo}(\omega_m) \quad (5)$$

donde $(\omega_m = i\pi T(2\pi - 1) \quad n=0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ son las frecuencias de Matsubara y

$$\lambda_{nm} = 2 \int_0^{\omega_c} \frac{d\omega \alpha^2 F(\omega) \omega}{\omega^2 + (\omega_m - \omega)^2}$$

Las sumatorias se llevan a cabo para $-\omega_c \leq \omega_m \leq \omega_c$ donde ω_c es la frecuencia de corte. Es importante hacer notar que ω_c debe ser la misma ω_c utilizada en el programa basado en el método de Leavens.

Entonces, la energía libre (ver ec. 105 cap. 1) será la diferencia entre dos sumas individualmente divergentes. El programa evalúa ΔF en tripletes de temperaturas que deben escogerse de manera que reflejen la curvatura media de ΔF y no los brincos locales debidos a incrementos en el número de frecuencias de Matsubara, ya que las tres temperaturas adyacentes corresponden a diferente número de frecuencias.

cias. Estos brincos locales pueden eliminarse mediante un procedimiento de suavizamiento, de manera que el calor específico sea una curva continua. De esta manera se obtienen, además de ΔF , el calor específico y el campo crítico.

DERIVADAS FUNCIONALES.

Bergmann y Rainer⁽¹³⁾ introdujeron por primera vez la idea de las derivadas funcionales como medio para entender cómo afectan a T_c los diferentes modos fonónicos. La derivada funcional de T_c con respecto a $\alpha^2 F(\omega)$ es, por definición, el cambio ΔT_c en T_c inducido al añadir a $\alpha^2(\omega) F(\omega)$ una función delta adicional en $\omega' = \omega$, de peso ϵ :

$$\alpha^2(\omega) F(\omega) \longrightarrow \alpha^2(\omega) F(\omega) + \epsilon \delta(\omega' - \omega)$$

en el límite $\epsilon \rightarrow 0$

$$\frac{\delta T_c}{\delta \alpha^2 F(\omega)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta T_c}{\epsilon} \quad (6)$$

Si la derivada funcional es grande en ω , estos fonones son más efectivos que aquellos para los cuales la derivada funcional es pequeña. Los modos de bajas frecuencias no son los más efectivos en T_c , ya que $\delta T_c / \delta \alpha^2 F(\omega)$ tiende a cero cuando $\omega \rightarrow 0$.

El máximo en $\frac{\mu \omega}{k_B T_c} \approx 9.73$ puede entenderse de la siguiente manera. Considérese un átomo vibrando alrededor de su punto de equilibrio según la ecuación

$$\mu = A \sin \omega t \quad (7)$$

donde μ es el alejamiento a partir del punto de equilibrio, A la amplitud del movimiento armónico simple, t el tiempo y ω la frecuencia fonónica. La polarización máxima que se puede obtener es separar al átomo de su punto de equilibrio a su amplitud máxima. Pero para que esta polarización sea efectiva en atraer dos electrones entre sí, el primer electrón no deberá estar más lejos de la distancia típica en superconductividad (la distancia de coherencia ξ_0), en el tiempo que toma al ión alcanzar su máxima amplitud. Un electrón viaja con velocidad de Fermi V_F ; entonces, el tiempo T que permanece dentro de ξ_0 es $\xi_0/V_F = T$. Para una polarización máxima es necesario que $\mu = A$, de modo que $\omega T = \frac{\pi}{2}$. Por tanto, la óptima frecuencia fonónica es:

$$\omega_{optima} = \frac{\pi}{2T} = \frac{\pi}{2\xi_0} V_F \approx 8.73 \frac{k_B T_c}{\hbar} \quad (8)$$

ya que en la teoría BCS, $\xi_0 = \hbar v_F / k_B T_c$. Esto explica por qué los modos fonónicos intermedios son los más efectivos para la superconductividad.

En las gráficas 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5 presentamos $\mathcal{J}T_c / \mathcal{J}\alpha^2 F(\omega)$ como función de ω/T_c para los diferentes sistemas.

Como podemos ver, en todas ellas el máximo ocurre en $\frac{\hbar\omega}{k_B T_c} \approx 8.73$ de acuerdo con las consideraciones anteriores, independientemente de la posición del pico de Einstein introducido por el H(D). Además, podemos ver que a mayor concentración la derivada funcional es menor, lo cual indica que los fonones ópticos van siendo cada vez menos efectivos.

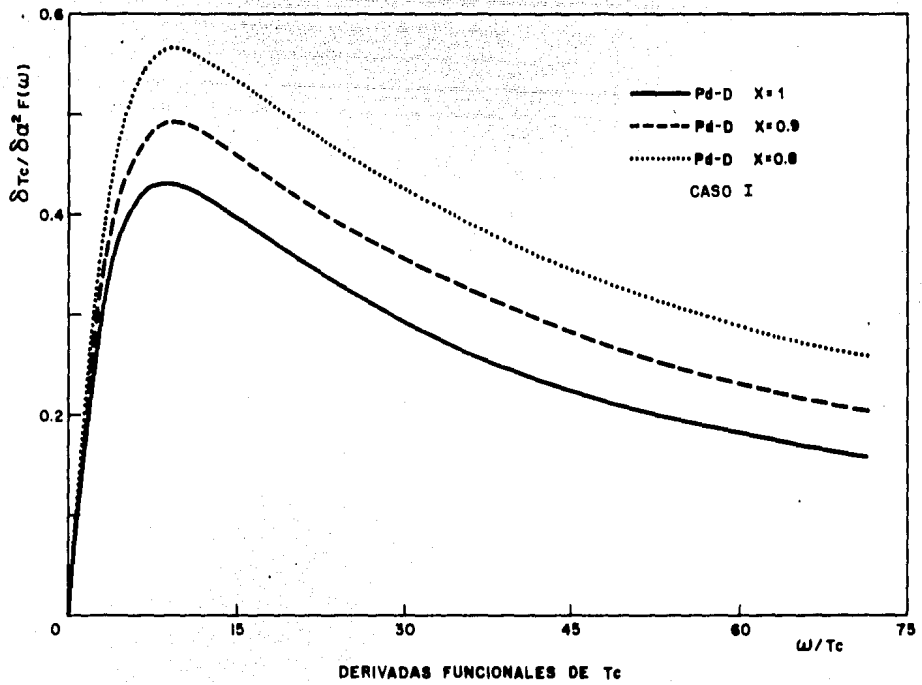


Fig. 3.2 Derivadas funcionales de T_c para Pd-D caso I.

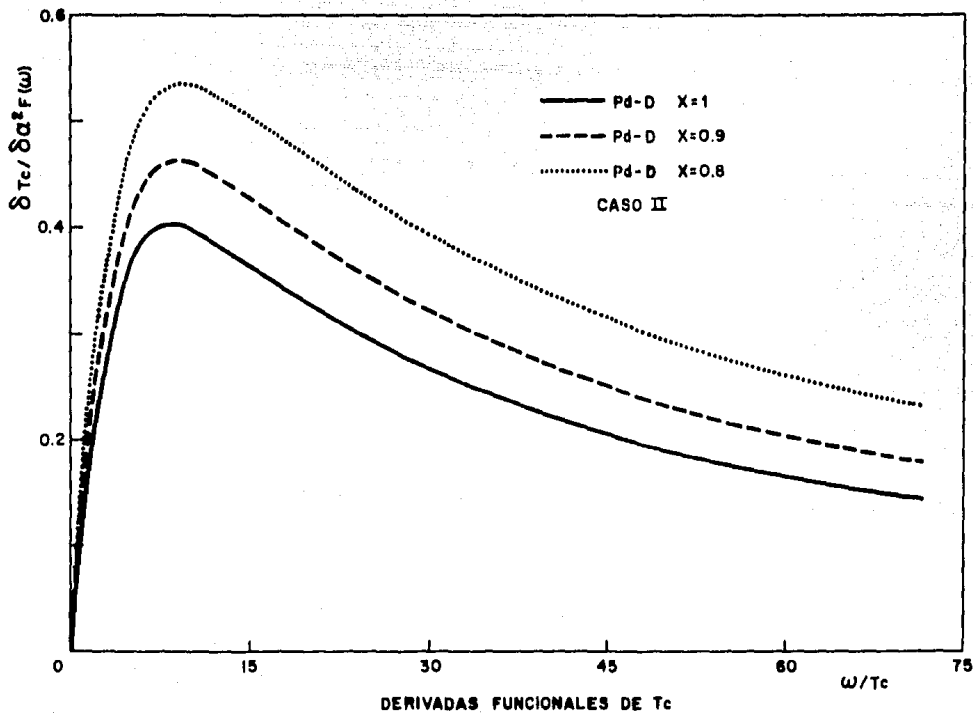


Fig. 3.3 Derivadas funcionales de T_c para Pd-D caso II.

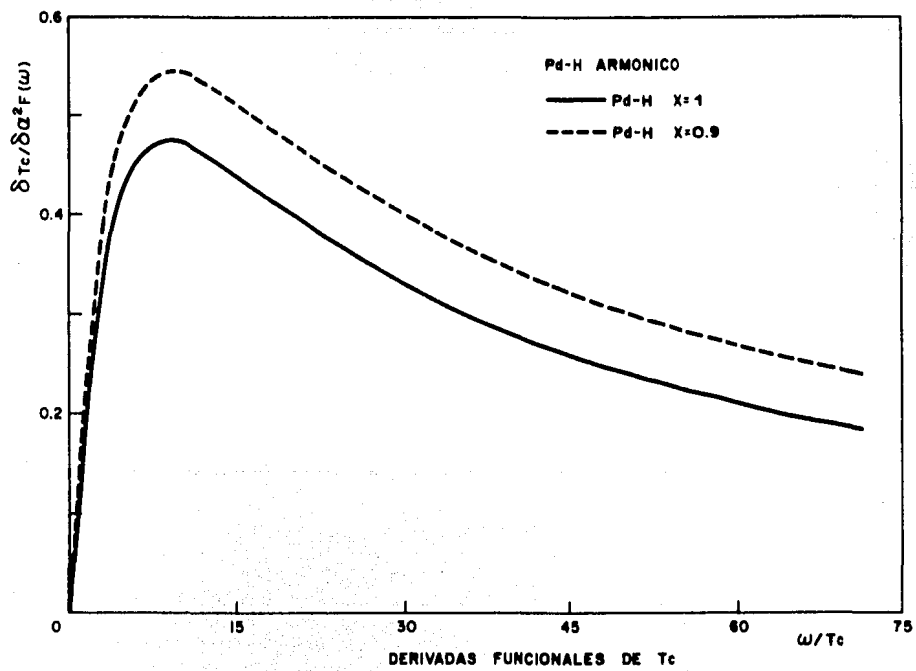


Fig. 3.4 Derivadas funcionales de T_c para Pd-H armónico.

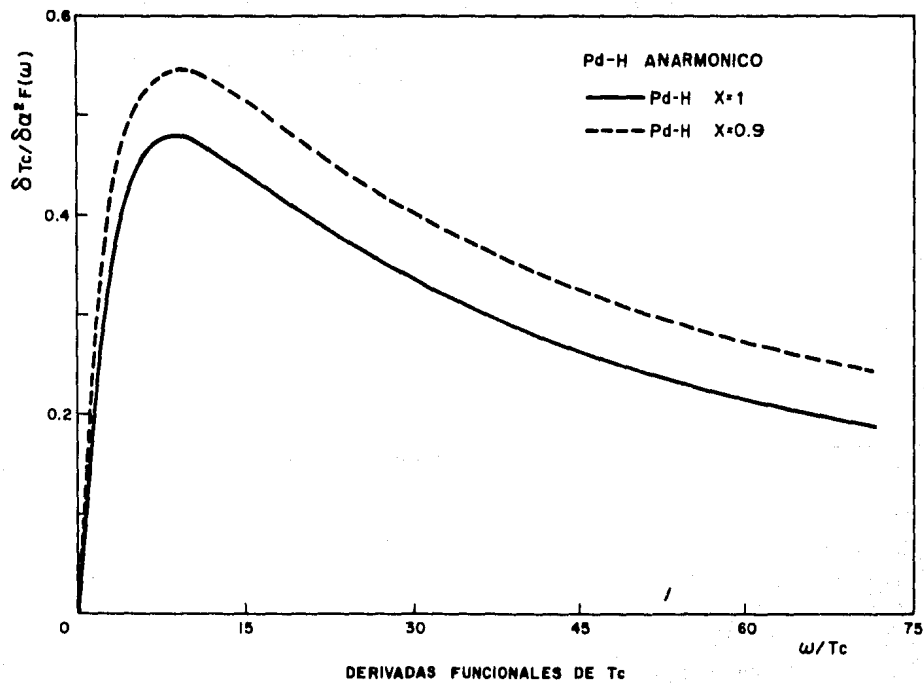


Fig. 3.5 Derivadas funcionales de T_c para Pd-H anarmónico.

PROPIEDADES TERMODINAMICAS. COMPARACION EXPERIMENTAL.

En la tabla 3.1 presentamos los valores que utilizamos de λ y las T_c experimentales⁽²³⁾ de Schriber y Northrup. Estos valores de T_c fueron escogidos ya que muestran transiciones muy agudas, indicativas de distribuciones homogéneas de $H(D)$. En la tabla 3.2 se encuentran los valores de μ^* ajustados por el programa y los obtenidos mediante la fórmula de Bennemann y Garland⁽³¹⁾.

Se puede apreciar que, para el caso I de Pd-D, las μ^* ajustadas difieren poco de las teóricas. Sin embargo, en el caso II la diferencia entre ambas μ^* resulta bastante grande, siendo mayor en el caso estequiométrico. Respecto al Pd-H, las μ^* ajustadas resultan bastante cercanas a las teóricas.

Para calcular ΔF , de la que se obtienen las demás propiedades termodinámicas, es necesario conocer $N(0)$, la densidad de estados en la superficie de Fermi. Esta cantidad la tomamos de los cálculos de Papaconstantopoulos et al⁽³⁷⁾ - realizados mediante CPA. De acuerdo a estos autores, debido a la diferencia tan pequeña entre las constantes de las redes, las estructuras de bandas del Pd-D y del Pd-H son casi idénticas. Por tanto, $N(0)$ es la misma para Pd-D y para Pd-H.

En la tabla 3.3 se muestran $A (= \int \alpha^2 F(\omega))$, $\Delta C(T_c)$, γ , $N(0)$ y $H_c(0)$. Esta última cantidad se encontró por extrapolación.

TABLA 3.1
Valores de λ ⁽³⁷⁾ y T_c experimental ⁽²³⁾.

Pd-D

x= D/Pd	Caso I		Caso II	T_c exp. (°K)
	λ_{Pd}	λ_D	λ_{PdD}	
1	.175	.450	.625	9.8
.9	.194	.307	.501	5.4
.8	.208	.233	.441	2.4

Pd-H

x= H/Pd	Caso I		T_c exp. (°K)
	λ_{Pd}	λ_H	
1	.175	.369	6.0
.9	.194	.251	3.9

TABLA 3.2
Valores de μ^* ajustada y teórica ⁽³¹⁾.

Pd-D

Pd-H

	x=1	x=.9	x=.8	x=1	x=.9		
μ^* ajustada	.1063	.0795	.0972	.0856	.0791	armónico anarmón.	CASO I
				.0930	.0820		
	.0121	.0318	.0678	---	---	CASO II	
μ^* teórica	.082	.082	.081	.082	.082		

TABLA 3.2

Valores de $A, \Delta C(T_c), \gamma, N(0)$, y $H_c(0)$.

Pd-D

x	A (mev)	$\Delta C(T_c)$ (mJ/mole ¹ /°K)	γ (mJ/mole/°K ²)	$N(0)$ /mev/c ³ x10 ¹⁹	$H_c(0)$ (gauss)	
1	10.75	27.45	1.67	2.565	1435	Caso II
.9	6.63	13.37	1.56	2.453	733	
.8	6.38	5.21	1.54	2.392	310	
1	6.19	29.35	1.65	2.565	1420	Caso I
.9	5.09	1.32	1.56	2.453	729	

Pd-H

1	9.36	19.98	1.59	2.565	1145	arm.
	10.33	19.88	1.59	2.565	1140	anarm.
.9	7.13	8.91	1.50	2.453	521	arm.
	7.76	8.71	1.50	2.453	514	anarm.

En las fig. 3.6 y 3.7 se encuentran nuestros datos de calor específico comparados con los resultados de Mackliet et al (28) ($C_v/\delta T_c$ vs T/T_c) para Pd-H armónico y Pd-H anarmónico. Podemos apreciar que en ambos casos, nuestras curvas caen muy cerca de los valores experimentales. La transición en T_c no es abrupta en el caso experimental, pero esto se debe a que se trabaja con muestras con un cierto volumen y distribución inhomogénea del H. Sin embargo, el máximo

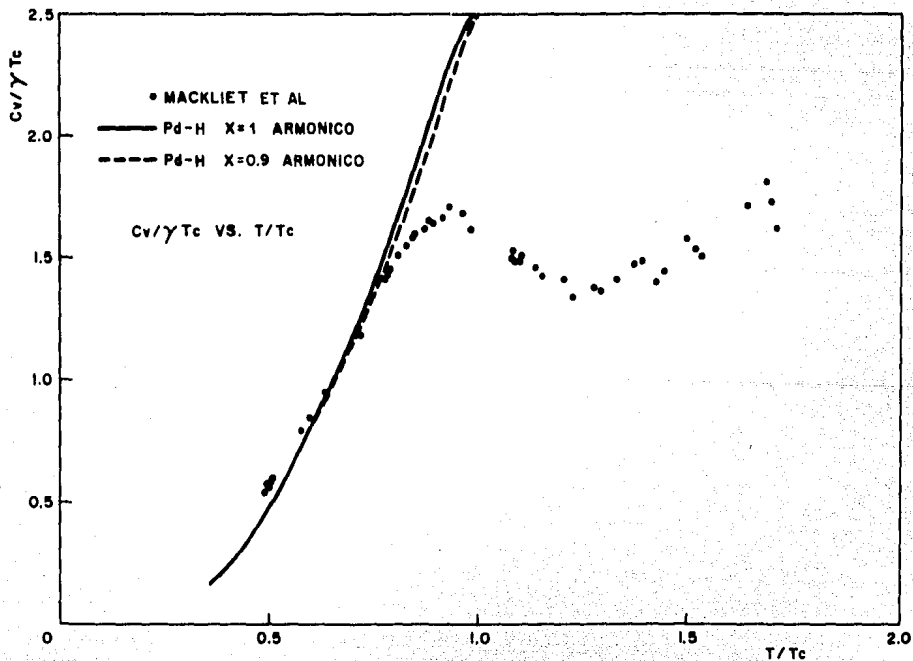


Fig. 3.6 Calor específico electrónico de Pd-H armónico comparado con los datos de Mackliet et al. ⁽²⁸⁾, graficado como $C/\gamma T_c$ vs T/T_c .

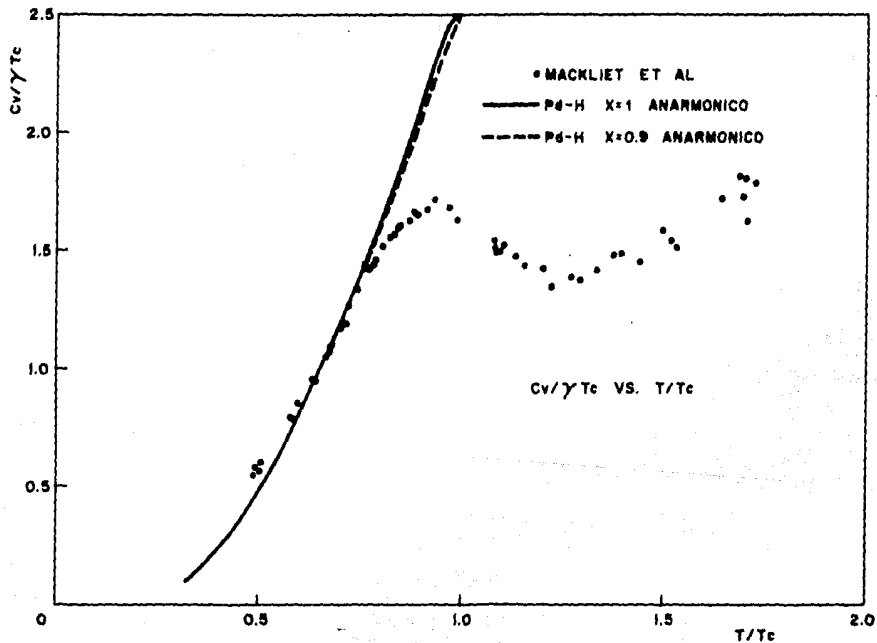


Fig. 3.7 Calor específico electrónico de Pd-H anarmónico comparado con los datos de Mackliet et al ⁽²⁸⁾, graficado como $C/\gamma T_c$ vs T/T_c .

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

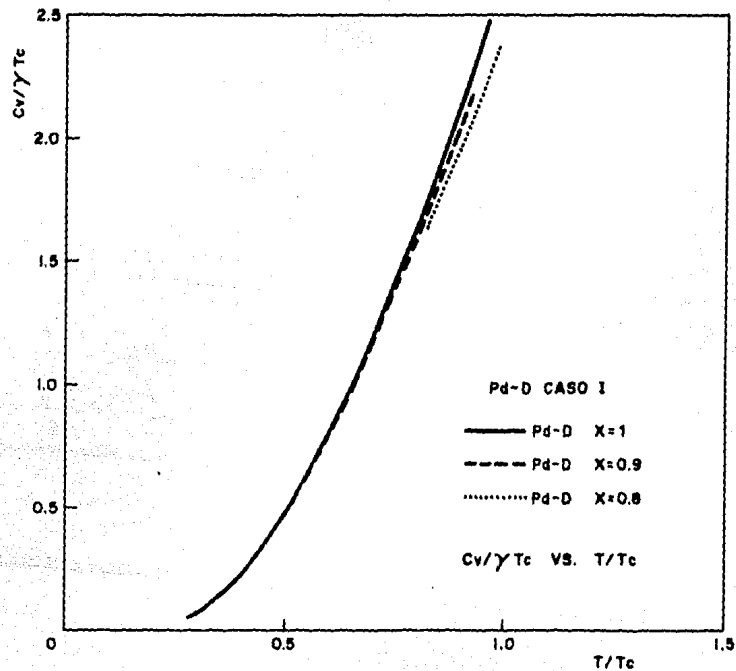


Fig. 3.7a Calor específico electrónico de Pd-D caso I, graficado como $C/\gamma T_c$ vs T/T_c .

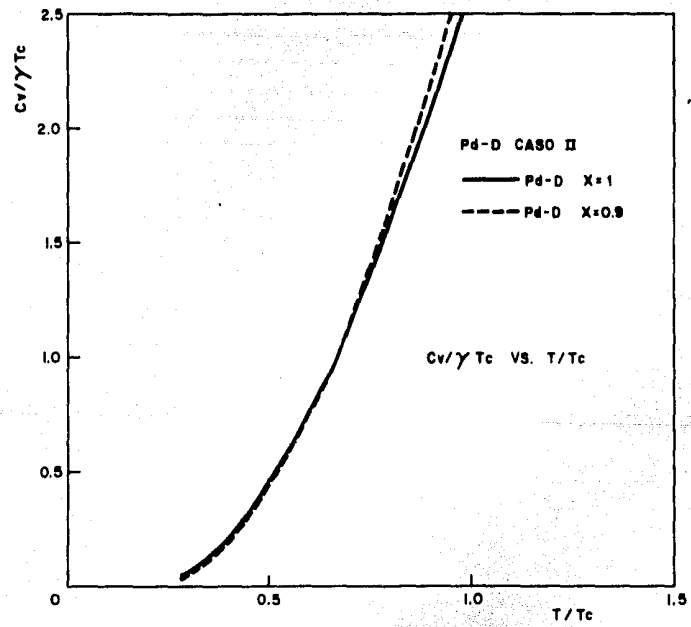


Fig. 3.7b Calor específico electrónico de Pd-D caso II, graficado como $C/\gamma T_c$ vs T/T_c .

de la curva coincide muy aceptablemente con nuestra T_c en los dos casos.

Respecto al calor específico en Pd-D, no fue posible hacer una comparación con el experimento porque en éste no se presenta el calor específico electrónico sino la capacidad calorífica total. Sin embargo, en las fig. 3.7a y 3.7b se ha graficado $C_v/\delta T_c$ vs T/T_c para el caso I y el caso II con el mismo procedimiento que se siguió para el Pd-H. De estas gráficas puede verse que se sigue el mismo comportamiento cualitativo que en el caso del Pd-H.

En las figuras 3.8 a la 3.13 se encuentran los datos experimentales de campo crítico graficados junto con los resultados de nuestros cálculos.

En el caso de Skoskiewicz⁽²⁵⁾ (Figs. 3.8 y 3.9, H_c vs T) podemos ver que, mientras que sus datos caen aproximadamente sobre líneas rectas, los nuestros siguen parábolas, cosa que, como ya se sabía, predice la teoría⁽⁸⁾. Además, a temperaturas muy bajas, los datos de Skoskiewicz tienden a ser independientes de la concentración, lo que de ninguna manera ocurre con los nuestros.

En el caso de McLachlan et al⁽²⁶⁾ (Figs. 3.10 y 3.11, H_c vs T^2), los valores calculados se aproximan más a los datos experimentales. Sin embargo, la forma cualitativa de las curvas es diferente, especialmente cerca de T_c . Nótese además que nuestra temperatura crítica es menor que la encontrada por estos investigadores.

Respecto a los resultados de Krahn et al⁽²⁷⁾ (figs. 3.12 y 3.13, H_c vs T), aquí tenemos la mejor concordancia entre nuestros cálculos y el experimento. En la gráfica original -

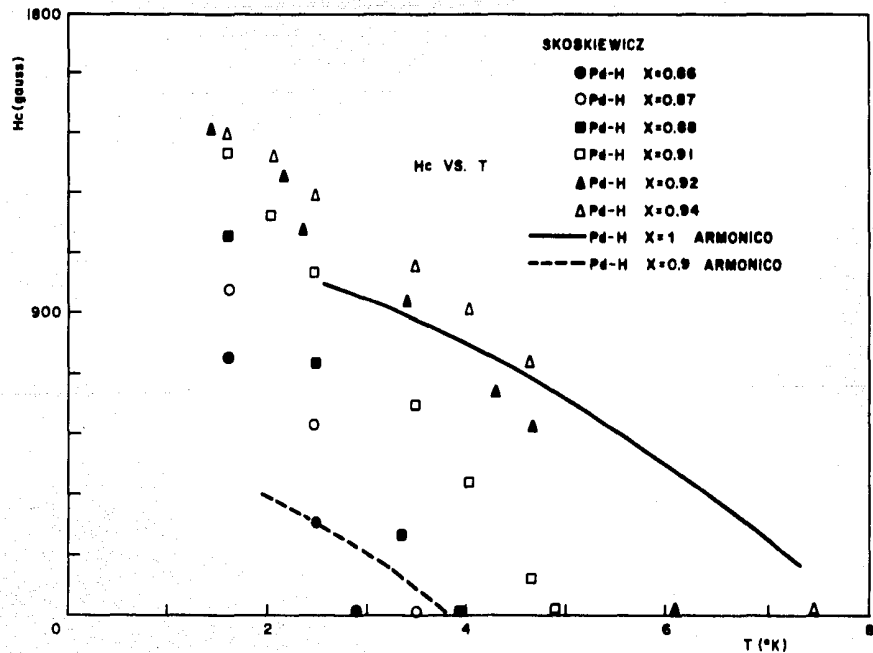


Fig. 3.8 Campo crítico de Pd-H armónico comparado con los datos de Skoskiewicz⁽²⁵⁾, graficado como H_c vs T.

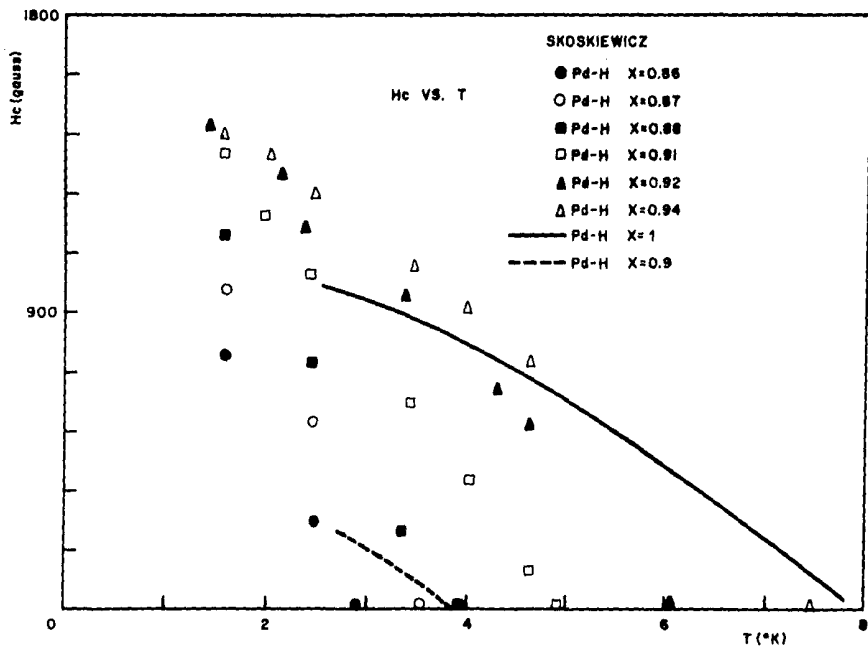


Fig. 3.3 Campo crítico de Pd-H anarmónico comparado con los datos de Skoskiewicz⁽²⁵⁾, graficado como H_c vs T.

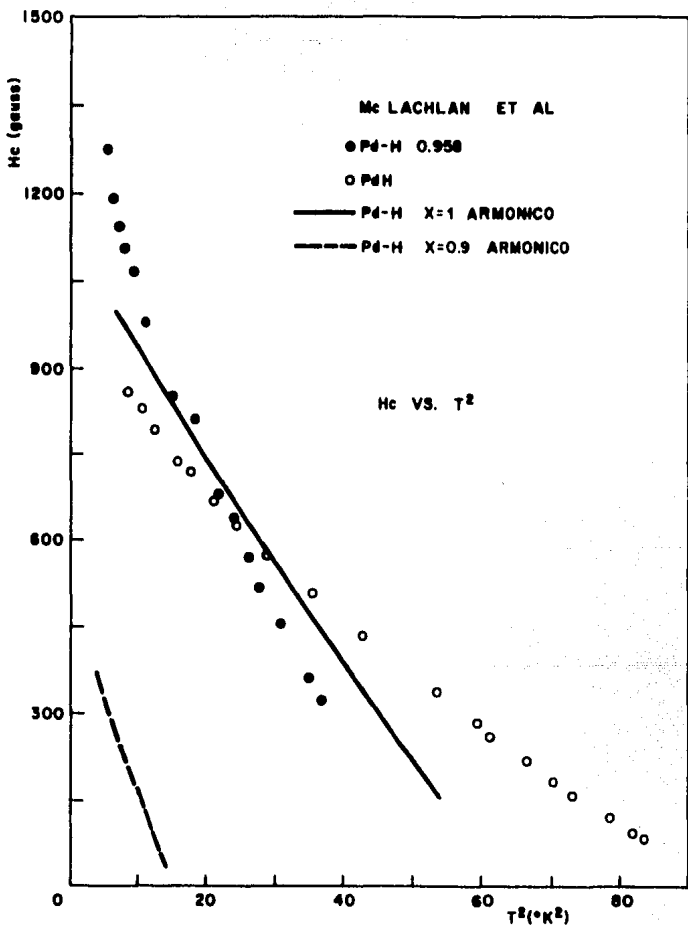


Fig. 3.10 Campo crítico de Pd-H armónico comparado con los datos de McLachlan⁽²⁶⁾, graficado como H_c vs T^2 .

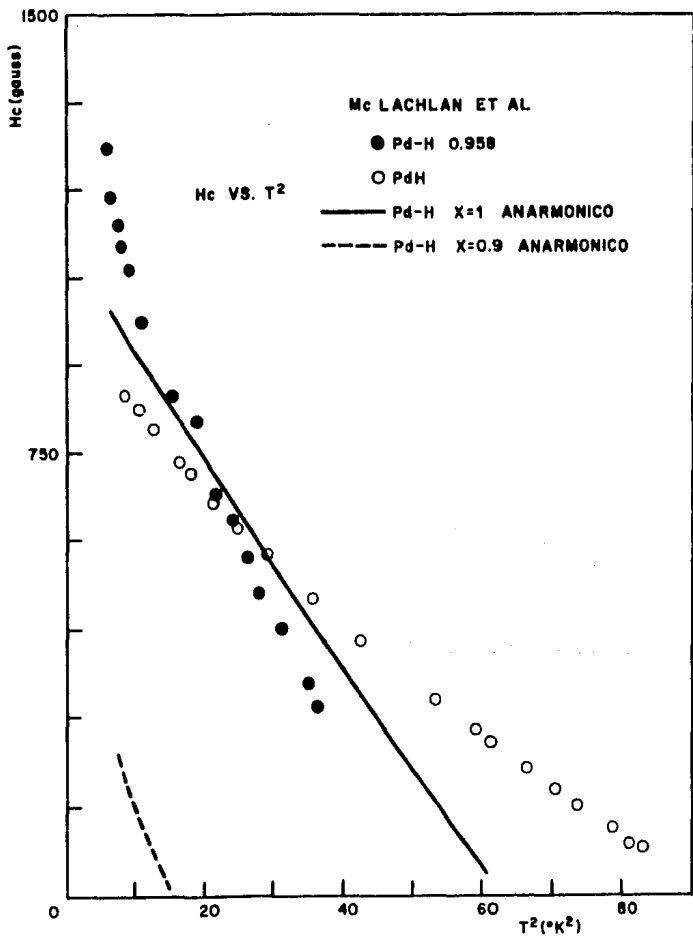


Fig. 3.11 Campo crítico de Pd-H anarmónico comparado con los datos de McLachlan⁽²⁶⁾, graficado como H_c vs T^2 .

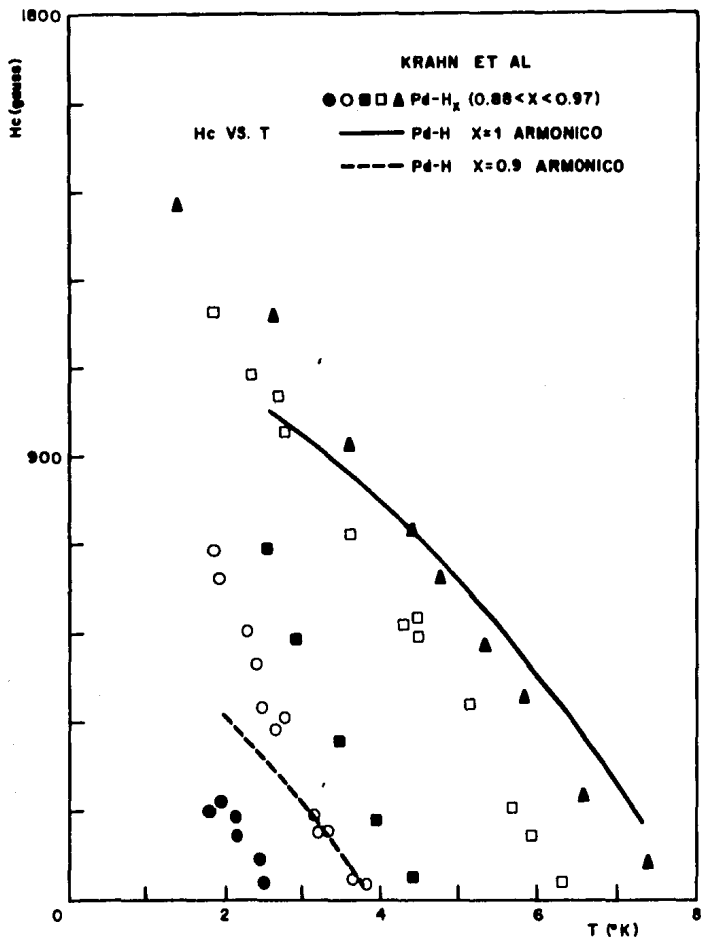


Fig. 3.12 Campo crítico de Pd-H armónico comparado con los datos de Krahn et al ⁽²⁷⁾, graficado como H_c vs T.

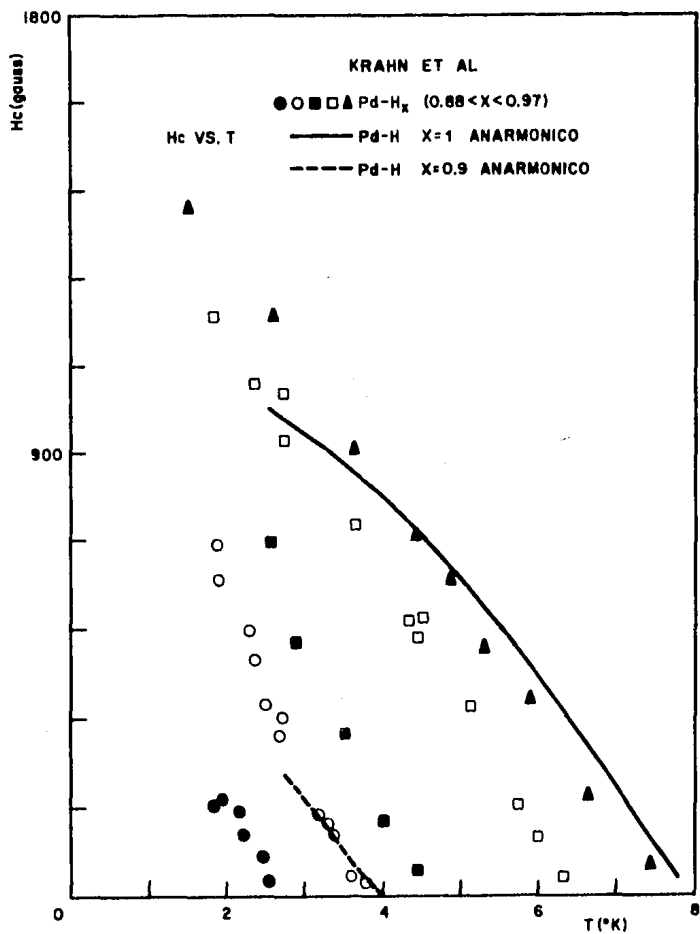


Fig. 3.13 Campo crítico de Pd-H anarmónico comparado con los datos de Krahn et al ⁽²⁷⁾, graficado como H_c vs T.

no se establece a qué concentración específica corresponde cada curva; sólo se marca el rango de concentraciones. Nuestras curvas han quedado situadas en el lugar esperado. Hay que hacer notar, sin embargo, que nuevamente hay en los datos experimentales una linealidad que no ocurre en nuestros datos y la separación de las curvas por T pequeñas es notable. Claro que en este rango, tanto el experimento como el cálculo encuentran dificultades mayores. Para el primero, la dificultad estriba en la complicación de mediciones exactas a temperaturas ultrabajas; para el segundo, el problema de convergencia numérica se hace más pronunciado.

Respecto al Pd-D, no fue posible comparar los datos de campo crítico, ya que no existen resultados publicados, por lo que se han graficado simplemente (H vs T , figs. 3, 13a y 3, 13b) pudiéndose observar que las formas cualitativas son muy semejantes a las del Pd-H. De esto se infiere que, en principio, se pueden aplicar al Pd-D comentarios semejantes a los que se hicieron respecto al Pd-H.

Ya mencionamos en el capítulo anterior las dificultades experimentales que hacen que los datos no sean completamente confiables. Además, en ninguno de los tres trabajos sobre campo crítico se presentan barras de error experimental que, al menos en el caso de Krahn et al, podrían ayudar mucho en la coincidencia de los datos. Tomando esto en cuenta junto con la inhomogeneidad de las muestras y los diferentes métodos de obtener el campo crítico, podemos decir que, en el caso del experimento más confiable, el de Krahn et al, los datos se aceptan aceptablemente.

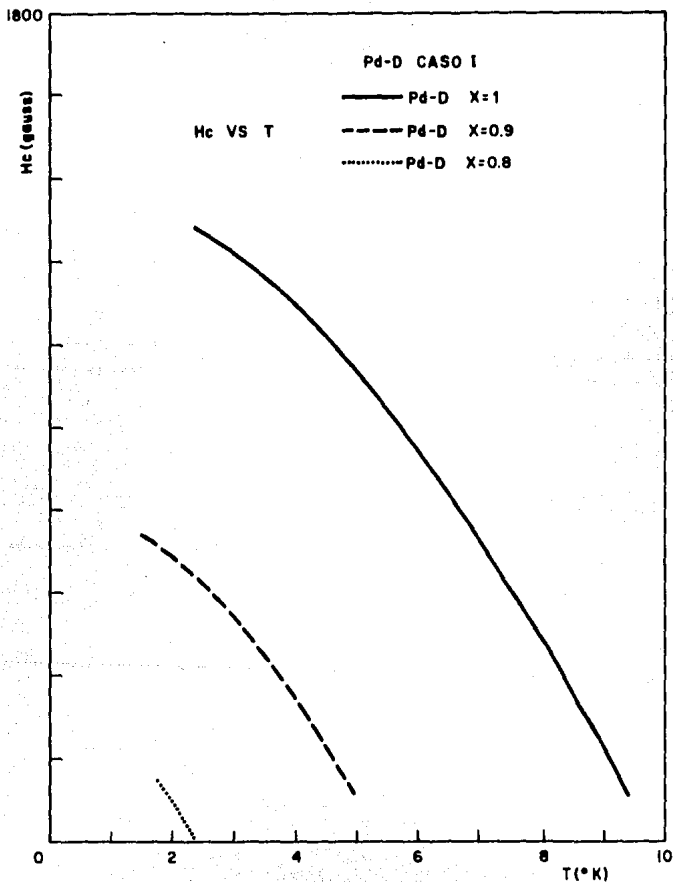


Fig. 3.13a Campo crítico de Pd-D caso I, graficado como H_c vs T.

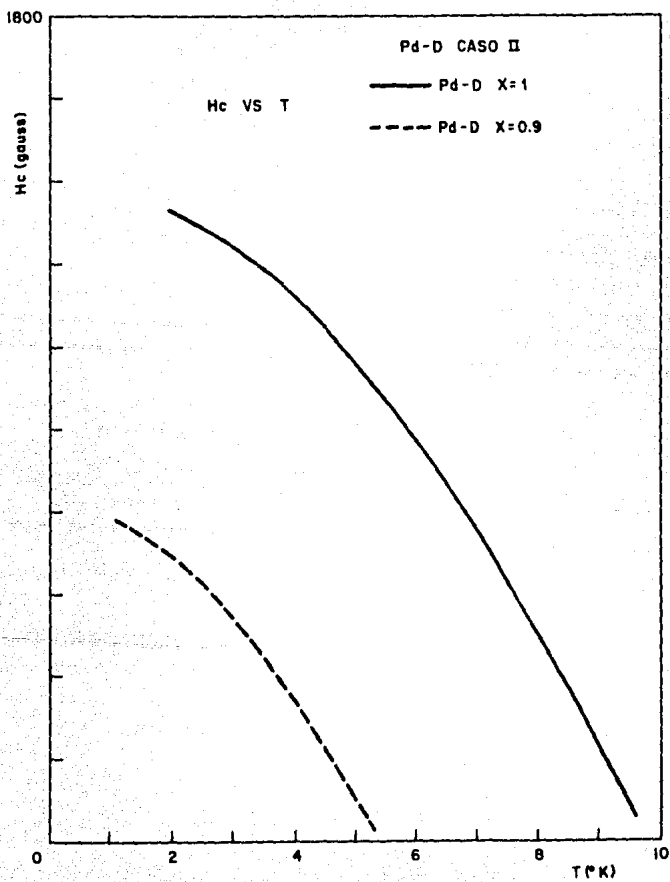


Fig. 3.13b) Curva critica de Pd-D caso II, em função da temperatura.

Con respecto a $H_c(0)$ es difícil decir algo debido a la dispersión de los valores experimentales (para PdH van desde 800 a 2500 Oe). Sin embargo, nuestros $H_c(0)$ caen dentro del rango del conjunto de valores experimentales (ver tabla 3.3).

La función de desviación del campo crítico, $D(t)$, definida como

$$D(t) = \frac{H_c(T)}{H_c(0)} - \left[1 - \left(\frac{t}{T_c} \right)^4 \right]$$

con $t = T/T_c$, es una medida de qué tanto difieren los valores de $H_c(T)$ de la fórmula empírica

$$\frac{H_c(T)}{H_c(0)} = 1 - \left(\frac{t}{T_c} \right)^4 ;$$

es decir, $D(t)$ da información sobre la diferencia, respecto a campo crítico, entre sistemas de acoplamiento fuerte y sistemas de acoplamiento débil. En la fig. 3.14 se encuentra graficada la función de desviación para Pd-D caso I y para PdH armónico. Por comparación se ha graficado también la curva para Al, que representa el material tipo BCS y la curva para Pb, material típico de acoplamiento fuerte. Podemos ver que nuestras funciones de desviación caen en la parte tipo BCS, siendo la desviación mayor la correspondiente a Pd-D ($x = .8$) y la menor a PdD. También hay que notar que $D(t)$ no difiere mucho en las diferentes concentraciones ni para los diferentes isótopos.

En la tabla 3.4 se muestran el brinco en el calor específico en T_c y $\delta(T_c/H_c(0))^2$. Puede verse que estos pará-

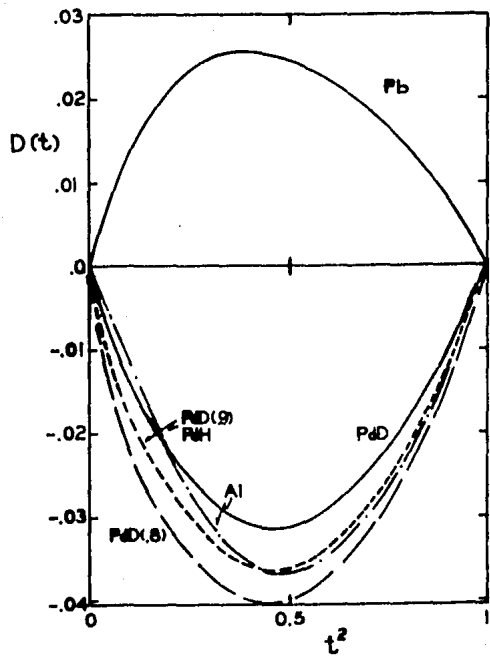


Fig. 3.14 Función de desviación $D(t)$.

metros están muy cerca de los valores 1.52 y .17 de la teoría BCS, indicando nuevamente que el sistema Pd-H(D) es tipo BCS.

Tabla 3.4 Valores de $\Delta C(T_c)/\gamma T_c$ y $\gamma(T_c/H_c(0))^2$.

	$\Delta C(T_c)/\gamma T_c$	$\gamma(T_c/H_c(0))^2$	
PdD	1.66	.161	CASO I
PdD, ₁	1.58	.163	
PdD, ₂	1.40	.162	
PdD	1.68	.161	CASO II
PdD, ₁	1.56	.162	
PdH	1.57	.159	Arm.
PdH, ₁	1.52	.160	
PdH	1.56	.159	Anarm.
PdH, ₁	1.48	.160	

CONCLUSIONES

De los resultados del presente trabajo podemos sacar las siguientes conclusiones:

1. Los resultados para el calor específico están en buena concordancia con los datos experimentales, especialmente para t entre .4 y .8. En la región cerca de T_c no puede esperarse buena concordancia, ya que los únicos datos en esa región, los de Mackliet et al, son en muestras inhomogéneas.

2. Otra característica que se puede notar es que, en los datos teóricos de calor específico, el brinco a T_c demuestra el mismo comportamiento escalado ($\Delta C_v(T_c) / \sqrt{T_c}$) independientemente de la concentración de H(D).

3. Para el valor de μ podría haberse utilizado el de Papaconstantopoulos et al obtenido a partir de la fórmula de Bennemann y Garland; sin embargo, creemos más realista el valor obtenido ajustado a una T_c experimental. Estos valores ajustados no son muy diferentes a los teóricos en el caso I.

4. Los resultados obtenidos en el caso I son muy semejantes a los del caso II. Debido a que los datos experimentales no son completamente confiables, es imposible discernir cuál de los dos casos es el más correcto.

5. Las derivadas funcionales $\partial T_c / \partial \omega$ muestran el máximo esperado en 8.73. Obviamente los fonones del deuterio - están en una región mucho más efectiva que los del hidrógeno, lo cual concuerda con el efecto isotópico inverso. Hay que notar también que mientras menor es la concentración de H(D), el mismo cambio en ω tiene un mayor efecto en T_c .

6. Las derivadas funcionales tanto del caso armónico como del anarmónico caen en una región casi plana, o sea que los fonones de esas frecuencias son casi igualmente efectivos, lo cual quiere decir que las propiedades de los dos casos deben ser prácticamente iguales. Esto se confirma en los datos de calor específico y campo crítico para Pd-H armónico y anarmónico.

7. El campo magnético crítico como función de T, muestra un comportamiento casi parabólico, en desacuerdo con el comportamiento lineal mostrado por los experimentos.

8. Las mediciones experimentales de H_c no han permitido definir si el sistema Pd-H(D) es superconductor tipo I ó II. Sin embargo, nuestros cálculos de dicha función parecen indicar que corresponde al tipo I.

9. La función de desviación $D(t)$ y los parámetros $\Delta C(t_c)/T_c$ y $\chi(T_c/H_c)$ indican que el sistema Pd-H(D) es de tipo BCS.

Como puede verse de los puntos anteriores, el estudio del sistema Pd-H(D) es un campo todavía abierto a la investigación en el que queda mucho por hacer. La continuación de este estudio se justifica no sólo por el interés teórico que presenta la alta T_c , el efecto isotópico inverso y el papel de los fonones ópticos en la superconductividad-- sino también porque este sistema tiene diversas aplicaciones técnicas. La más importante de estas aplicaciones es en el área de energéticos como almacenador de hidrógeno.

Esta tesis ha sido el preámbulo a un proyecto de mayor amplitud que será llevado a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales. En este proyecto se va a aplicar una extensión de la aproximación de potencial coherente al Pd-H para obtener la densidad de estados fonónicos a diferentes concentraciones. A partir de dicho espectro y de la interacción electrón-fonón de Papaconstantopoulos et al, se calcularán las propiedades termodinámicas del Pd-H superconductor. También se aplicarán los procedimientos anteriores a otros hidruros similares como PdAuH, PdAgH, NbH, etc., y así se sentarán las bases para el estudio de los materiales hidrogenados, los cuales tienen grandes aplicaciones tecnológicas.

APENDICE

En el capítulo 1 se mostró que la constante de acoplamiento electrón-fonón es (ec. 35):

$$g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \lambda} = -i \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega}} \frac{1}{(\mathbf{k}' - \mathbf{k})} \bar{c}_{\lambda}(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \left\{ \sum_{\mathbf{k}''} a_{\mathbf{k}''}^{\dagger}(\mathbf{k}') a_{\mathbf{k}''}(\mathbf{k}) \times \right. \\ \left. \times (\mathbf{k} + \mathbf{k}'' - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \langle \mathbf{k}' + \mathbf{k}'' | \mathbf{w} | \mathbf{k} + \mathbf{k}'' \rangle \right\}. \quad (\text{A-1})$$

Escribiendo esta ecuación en términos del propagador fonónico $D_{\lambda}(\mathbf{q}, \nu_m)$, el elemento de vértice $|g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \lambda}|^2$, la función de Green del electrón $\mathcal{G}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathcal{E}, \nu_m)$ y su autoenergía $\Sigma(\mathbf{k}; \mathcal{E})$, se tiene:

$$\Sigma(\mathbf{k}; \mathcal{E}) = -i \sum_{\mathbf{q}} \frac{\rho}{\omega} \int \frac{dS_{\mathbf{k}}}{|\nu_{\mathbf{k}}|} d\mathcal{E} \mathcal{E}_0 \mathcal{G}(\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathcal{E}, \nu_m) \mathcal{E}_0 \times \\ \times \left\{ \sum_{\lambda} |g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \lambda}|^2 D_{\lambda}(\mathbf{q}, \nu_m) + \mu^2 \right\}. \quad (\text{A-2})$$

Esta es la ecuación equivalente a la ec. (92) del capítulo 1, que a su vez reemplaza a la condición autoconsistente de Nambu.

Conviene reescribir esta ecuación utilizando la notación de Daams⁽³⁸⁾, ya que en ésta aparecen explícitamente las ω . En este caso, la ecuación anterior corresponde a

$$\Sigma(\mathbf{k}, i\omega_m) = \kappa_0 T \sum_{\mathbf{q}} \frac{\rho}{\omega} \int \frac{dS_{\mathbf{k}}}{|\nu_{\mathbf{k}}|} \int d\mathcal{E} \left\{ \sum_{\lambda} |g_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \lambda}|^2 \right. \\ \left. \times D_{\lambda}(\mathbf{q}, i\omega_m - i\omega_m) - \mu^2 \right\} \mathcal{E}_0 \mathcal{G}(\mathbf{k}, i\omega_m) \mathcal{E}_0. \quad (\text{A-3})$$

Aquí, las funciones de Green del electrón se evalúan sobre el eje imaginario en las frecuencias de Matsubara ω_m ,

con $i\omega_n = (i\pi k_0 T)(2m-1)$ y los propagadores fonónicos en múltiplos pares de $i\pi k_0 T$.

La ec. (A.3) es una ecuación matricial de 2×2 cuyos términos diagonales corresponden a la parte normal de la interacción electrón-fonón y los términos fuera de la diagonal, a la brecha. Sin embargo, utilizando las definiciones

$$\mathcal{A}(\mathbf{k}, i\omega_n) \equiv \frac{1}{(i\omega_n - \epsilon_{\mathbf{k}} \zeta_0 - \Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n))} \quad (\text{A-4})$$

$$\Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n) \equiv i(\tilde{\omega}_{\mathbf{k}}(m) - \omega_n) + i\tilde{\Delta}_{\mathbf{k}}(m)\zeta_1 \quad (\text{A-5})$$

equivalentes a las ecuaciones (93) y (94) del capítulo 1, la ec. (A,3) se puede reducir a sólo dos ecuaciones independientes:

$$\tilde{\Delta}_{\mathbf{k}}(m) = k_0 T \sum_{\mathbf{n}} \int \frac{dS_{\mathbf{k}'}}{|v_{S_{\mathbf{k}'}}|} \int dE (\lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(m-n) - \mu^0) \frac{\tilde{\Delta}_{\mathbf{k}'}(m)}{\tilde{\omega}_{S_{\mathbf{k}'}}^2(m) + \epsilon_{S_{\mathbf{k}'}}^2 + \tilde{\Delta}_{S_{\mathbf{k}'}}(m)} \quad (\text{A-6})$$

$$\tilde{\omega}_{\mathbf{k}}(m) - \omega_n = k_0 T \sum_{\mathbf{n}} \int \frac{dS_{\mathbf{k}'}}{|v_{S_{\mathbf{k}'}}|} \int dE (\lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(m-n)) \frac{\tilde{\omega}_{\mathbf{k}'}(m)}{\tilde{\omega}_{S_{\mathbf{k}'}}^2(m) + \epsilon_{S_{\mathbf{k}'}}^2 + \tilde{\Delta}_{S_{\mathbf{k}'}}(m)} \quad (\text{A-7})$$

Como se hizo notar en el capítulo 1, $\Sigma(\mathbf{k}, i\omega_n)$ depende muy poco de $\epsilon_{\mathbf{k}}$, por lo que $\tilde{\omega}_{\mathbf{k}}(m)$ y $\tilde{\Delta}_{\mathbf{k}}(m)$ pueden tratarse como constantes en la integración sobre E y entonces:

$$\tilde{\Delta}_{\mathbf{k}}(m) = \pi k_0 T \sum_{\mathbf{n}} \int \frac{dS_{\mathbf{k}'}}{|v_{S_{\mathbf{k}'}}|} (\lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(m-n) - \mu^0) \frac{\tilde{\Delta}_{\mathbf{k}'}(m)}{\tilde{\omega}_{S_{\mathbf{k}'}}^2(m) + \tilde{\Delta}_{S_{\mathbf{k}'}}(m)} \quad (\text{A-8})$$

y

$$\tilde{\omega}_{\mathbf{k}}(m) = \omega_n + \pi k_0 T \sum_{\mathbf{n}} \int \frac{dS_{\mathbf{k}'}}{|v_{S_{\mathbf{k}'}}|} \lambda_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(m-n) \frac{\tilde{\omega}_{\mathbf{k}'}(m)}{\sqrt{\tilde{\omega}_{S_{\mathbf{k}'}}^2(m) + \tilde{\Delta}_{S_{\mathbf{k}'}}(m)}} \quad (\text{A-9})$$

Estas ecuaciones se suelen reescribir en términos de $\bar{\Delta}_k(n) \equiv \tilde{\Delta}_k(n) / |\tilde{\omega}_k(n)|$ para obtener:

$$\frac{|\tilde{\omega}_k(n)| \bar{\Delta}_k(n)}{\pi k_0 T} = \sum_m \int \frac{dS_k}{|v_{S_k}|} (\lambda_{k,k'}(m-n) - \mu^*) \frac{\tilde{\Delta}_{k'}(m)}{\sqrt{1 + \tilde{\Delta}_{k'}^2(m)}} \quad (A-10)$$

y

$$\frac{|\tilde{\omega}_k(n)|}{\pi k_0 T} = \omega_{m+1} + \sum_m \int \frac{dS_k}{|v_{S_k}|} \lambda_{k,k'}(m-n) \frac{\text{sign}(\omega_m - \omega_{m'})}{\sqrt{1 + \tilde{\Delta}_{k'}^2(m)}} \quad (A-11)$$

El factor signo $(\omega_m - \omega_{m'})$ aparece en la ec. (A-11) pero no en la (A-10), ya que $\bar{\Delta}_k(n)$ y $\tilde{\Delta}_k(n)$ son funciones pares de n , mientras que $\tilde{\omega}_k(n)$ no lo es.

Si se linealiza la ec. (A-8) (con $\tilde{\Delta}_{k'}(m) = 0$ en el radical)

Se tiene:

$$\tilde{\Delta}_k(n) = \pi k_0 T \sum_m \int \frac{dS_k}{|v_{S_k}|} (\lambda_{k,k'}(m-n) - \mu^*) \frac{\tilde{\Delta}_{k'}(m)}{|\tilde{\omega}_{k'}(m)|} \quad (A-12)$$

y

$$\tilde{\omega}_k(n) = \omega_{m+1} + \pi k_0 T \sum_m \int \lambda_{k,k'}(m-n) \text{sign}(\omega_m) \quad (A-13)$$

donde

$$\lambda_{k,k'}(m) \equiv \int \frac{dS_k}{|v_{S_k}|} \lambda_{k,k'}(m)$$

y

$$\lambda(m-n) = 2 \int \frac{d\omega}{\omega^2 + (\omega_m - \omega_{m'})^2} \omega \alpha^2(\omega) F(\omega)$$

Si se desea una solución aproximada, se puede ignorar la dependencia en k de $\tilde{\Delta}_k(n)$ y $\tilde{\omega}_k(n)$. En este caso las

ecs. (A-10), (A-11), (A-12) y (A-13) se vuelven:

$$\frac{|\bar{\omega}(n)|}{\pi k_0 T} \bar{\Delta}(n) = \sum_{\mu} \lambda(m-n) \mu^{\mu} \frac{\bar{\Delta}(m)}{\sqrt{1+\Delta^2(m)}} \quad (\text{A-14})$$

$$\frac{|\bar{\omega}(n)|}{\pi k_0 T} = |2n-1| + \sum_{\mu} \lambda(m-n) \frac{\text{Signo}(\omega_m \omega_n)}{\sqrt{1+\Delta^2(m)}} \quad (\text{A-15})$$

$$\bar{\Delta}(n) = \pi k_0 T \sum_{\mu} \lambda(m-n) \mu^{\mu} \frac{\bar{\Delta}(m)}{|\bar{\omega}(m)|} \quad (\text{A-16})$$

y
$$\bar{\omega}(n) = \omega_n + \pi k_0 T \sum_{\mu} \lambda(m-n) \text{Signo } \omega_m \quad (\text{A-17})$$

Ahora bien, ya que $i\bar{\Delta}(n)$ y $i\bar{\omega}(n)$ son integrales de funciones de Green sobre la energía, deben satisfacer ciertas relaciones espectrales⁽³⁹⁾, como:

$$\mathcal{G}(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \frac{f(k, \omega')}{i\omega - \omega'} \quad (\text{A-18})$$

donde $f(k, \omega)$ es una función real dada por la diferencia:

$$\begin{aligned} 2i f(k, \omega) &= \lim_{\delta \rightarrow 0} [\mathcal{G}(k, \omega + i\delta) - \mathcal{G}(k, \omega - i\delta)] \\ &= 2i \text{Im } \mathcal{G}(k, \omega + i\delta) \end{aligned} \quad (\text{A-19})$$

Cuando se hace una sustitución similar en las funciones de Green fonónicas y las sumas sobre las frecuencias discretas se convierten, usando la fórmula de Poisson, a integrales sobre el eje real, las ecs. de Eliashberg se vuelven:

$$\Delta \xi(\omega) Z_f(\omega) = \int_0^{\omega} d\omega' \left[\text{Re} \left\{ \frac{\Delta \xi(\omega')}{\sqrt{\omega'^2 - \Delta \xi(\omega')}} \right\} \right] \int_0^{\infty} d\nu \alpha^2(\nu) F(\nu) \quad (\text{A-20})$$

$$\begin{aligned} & \times \left(\left\{ \frac{1}{e^{2\nu} - 1} + \frac{1}{e^{2\nu} + 1} \right\} \nu \left\{ \frac{1}{\omega' + \omega + \nu + i0^+} + \frac{1}{\omega' - \omega + \nu - i0^+} \right\} \right. \\ & \left. - \left\{ \frac{1}{e^{2\nu} - 1} + \frac{1}{e^{2\nu} + 1} \right\} \left\{ \frac{1}{-\omega' + \omega + \nu + i0^+} + \frac{1}{-\omega' - \omega + \nu + i0^+} \right\} \right) e^{-\mu \nu} \tanh \frac{\mu \nu}{2} \end{aligned}$$

$$\omega (1 - \Delta \xi(\omega)) = \int_0^{\omega} d\omega' \text{Re} \left\{ \frac{\omega'}{\sqrt{\omega'^2 - \Delta \xi(\omega')}} \right\} \int_0^{\infty} d\nu \alpha^2(\nu) F(\nu) \quad (\text{A-21})$$

$$\begin{aligned} & \times \left(\left\{ \frac{1}{e^{2\nu} - 1} + \frac{1}{e^{2\nu} + 1} \right\} \left\{ \frac{1}{\omega' + \omega + \nu + i0^+} - \frac{1}{\omega' - \omega + \nu - i0^+} \right\} \right. \\ & \left. + \left\{ \frac{1}{e^{2\nu} - 1} + \frac{1}{e^{2\nu} + 1} \right\} \left\{ \frac{1}{-\omega' + \omega + \nu + i0^+} - \frac{1}{-\omega' - \omega + \nu - i0^+} \right\} \right) \end{aligned}$$

donde $\omega \Delta \xi(\omega)$ y $\Delta \xi(\omega)$ son los análogos sobre el eje real de $\tilde{\omega} \tilde{\Delta} \xi(\tilde{\omega})$ y $\tilde{\Delta} \xi(\tilde{\omega})$, que fueron considerados en el eje imaginario.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. Bardeen, L.N. Cooper, J.P. Schrieffer, Phys. Rev. 106 (1957) 162; 108 (1957) 1175.
- (2) A.B. Migdal, Soviet Phys. JETP 34 (1958) 1438.
- (3) G.M. Eliashberg, Soviet Phys. JETP 11 (1960) 696.
- (4) Y. Nambu, Phys. Rev. 117 (1960) 648.
- (5) N.R. Werthamer, Superconductivity, vol. 1, cap.6, p. 238 Marcel Dekker Inc. N.Y. 1969.
- (6) D.S. Saxon, Elementary Quantum Mechanics, cap. VII, Holden-Day (1968).
- (7) J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, cap. 2 Cambridge U.P. (1964).
- (8) G. Rickayzen, Theory of Superconductivity, John Wiley & Sons (1965).
- (9) H. Goldstein, Classical Mechanics, cap. 7 Addison-Wesley (1969).
- (10) M. Born y K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, Clarendon Press, 1954,
- (11) R.D. Mattuck, A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem. McGraw-Hill.
- (12) W.L. McMillan, Phys. Rev. 167 (1968) 331.
- (13) G. Bergmann y D. Rainer, Z. Phys. 263 (1973) 59.
- (14) D. Rainer y G. Bergmann, J. Low Temp. Phys. 14 (1974) 501.
- (15) T. Skoskiewicz, Phys. Stat. Sol. (a) 11 (1972) k123.
- (16) L.E. Sansores, Tesis doctoral, 1974.
- (17) N.F. Mott y H. Jones, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Dover (1958).

- (18) C.A. Maeland y T.R. Gibb, Phys. Chem. 65 (1961) 1270.
- (19) C.A. Mackliet y A.I. Schindler, Phys. Rev. 146 (1966) 463.
- (20) M.R. Chowdhury y D.K. Ross, Solid State Comm. 13 (1973) 229.
- (21) J.M. Rowe et al, Phys. Rev. Letters 33 (1974) 1297.
- (22) A. Rahman et al, Phys. Rev. B 14 (1976) 3630.
- (23) J.E. Schirber y J.M. Northrup, Phys. Rev. B 10 (1974) 3818.
- (24) R.J. Miller y C.B. Satterthwaite, Phys. Rev. Lett. 34
(1975) 144.
- (25) T. Skoskiewicz, Phys. Stat. Sol. (b) 59 (1973) 329.
- (26) D.S. McLachlan et al, Proc. XIV Internat. Conf. Low Temp.
Phys. Vol. 2 (1975) 44.
- (27) D.R. Krahn et al, Phys. Stat. Sol. (a) 46 (1978) 209.
- (28) C.A. Mackliet, D.J. Gillespie y A.I. Schindler, J. Phys.
Chem. Solids 37 (1976) 379.
- (29) M. Zimmermann, G. Wolf y K. Bohmhammel, Phys. Stat. Sol.
(a) 31 (1975) 511.
- (30) G. Wolf y M. Zimmermann, Phys. Stat. Sol. (a) 37 (1976) 485.
- (31) K.H. Benemann y J.W. Garland, Z. Physik 260 (1973) 367.
- (32) B.N. Ganguly, Z. Physik 265 (1973) 433.
- (33) J.P. Burger y D.S. McLachlan, J. Physique 37 (1976) 1227.
- (34) C.B. Satterthwaite, Phys. Stat. Sol. (a) 43 (1977) K147.
- (35) J.E. Worsham et al, J. Phys. Chem. Solids 3 (1957) 303.
- (36) D.A. Papaconstantopoulos et al, Phys. Rev. B 17 (1978) 141.
- (37) D.A. Papaconstantopoulos et al, Phys. Rev. B 18 (1978) 2784.
- (38) J.M. Daams, Ph.D. Thesis (1978).
- (39) D.N. Zubarev, Soviet Physics USPEKHI 3 (1960) 320.
- (40) B. Strätzker y W. Buckel, Z. Physik 257, 1 (1972).