



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SUPERCONDUCTIVIDAD: DOS EJEMPLOS ACTUALES

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F Í S I C O

P R E S E N T A :

LUIS MARISCAL BECERRA



**DIRECTORA DE TESIS:
DRA. ANDREA LUISA ABURTO ESPINA**

2005



m. 343658



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"SUPERCONDUCTIVIDAD: DOS EJEMPLOS ACTUALES"

realizado por Mariscal Becerra Luis

con número de cuenta 07726907-4 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

A t e n t a m e n t e

Director de Tesis

Propietario Dra. Andrea Luisa Aburto Espina

Propietario Dr. Francisco Morales Leal

Propietario Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy

Suplente Dr. Raúl Escamilla Guerrero

Suplente Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Consejo Departamental de Física

M. EN C. ALICIA ZARZOSA PEREZ



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

*Miranda la estrella fugaz que apareció en mi pequeño universo
y que alumbró durante muy poco tiempo mi vida.*

*Celia, tenaz, perseverante, que crees en mi
de inigualable paciencia, cuando estoy
abrumado surges y me reconfortas
te debo tanto que a veces no se que hacer
para expresar lo que eres para mi*

*Luis Daniel, eres Ares, tan fiero como él,
Apolo que eres tan ávido de conocer,
un intrépido y dulce hijo que me regala
días luminosos en mi vida*

*Tzinia Isaura, eres Venus, tan sensual como ella,
Flor y canto que me permite conocer la
dicha de la existencia, donde tu
bondad y alegría, son un manantial de felicidad*

ΛΥΙΣ

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. L. Andrea Aburto E. por su valiosa dirección en la realización de esta tesis.

A mis sinodales:

Dr. Raúl Escamilla Guerrero

Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy

Dr. Francisco Morales Leal

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

A todos los Profesores, que me acompañaron durante la trayectoria de mis estudios en esta Facultad y todos aquellos que estuvieron presentes durante mi vida académica, desde la primaria, secundaria y el bachillerato en el CCHOTE.

A todos aquellos que me alentaron durante mis estudios y así poder concluir un ciclo más dentro de mi vida académica.

A la UNAM y la Facultad de Ciencias, por darme la oportunidad de alcanzar esta meta.

A mis padres, María de Jesús, Carlos, mis hermanas y hermanos, a Rosa y Secundino, y toda mi familia.

A todos los que no recuerdo, pero que estuvieron en mi vida.

INDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I	3
Antecedentes	3
CAPITULO II	12
Descubrimiento de la superconductividad en altas temperaturas.....	12
Los nuevos superconductores	13
Perovskitas	16
CAPITULO III.....	18
Dos Ejemplos Actuales.....	18
La superconductividad en materiales orgánicos.....	18
Superconductor inorgánico	25
CONCLUSIONES	30
BIBLIOGRAFÍA.....	32
APÉNDICE A.....	34
APÉNDICE B	45

INTRODUCCIÓN

La superconductividad, desde sus orígenes, a comienzos del s. XX, ha provocado gran expectación en la comunidad científica y un gran revuelo debido a las implicaciones tecnológicas e industriales, que se pueden obtener de las aplicaciones de los materiales superconductores.

El descubrimiento de este fenómeno causó un explosivo interés y alteró las bases del desarrollo en el conocimiento del Estado Sólido. Su entendimiento físico y matemático se refleja en la gran cantidad de experimentos y textos escritos sobre él. La superconductividad ha proporcionado hasta el momento cinco Premios Nóbel, y aún no se ha logrado describir y explicar totalmente el cómo y el por qué se logra un flujo de corriente, sin que se presente una resistencia a su paso.

El fenómeno de la superconductividad, es tan actual que desde su descubrimiento en 1911 aún continúa en los primeros planos del mundo científico. Gracias a ella, el desarrollo tecnológico ha permitido logros enormes en los distintos campos del conocimiento humano, como la medicina, la biología, las comunicaciones, la distribución de energía, etc. Es debido a la cantidad de preguntas sin respuesta que todavía es muy grande, que este tema es aún vigente.

El objetivo de este trabajo, es presentar una revisión no extremadamente profunda de algunos de los artículos y teorías que sentaron las bases de la superconductividad. Así, se presentan por ejemplo, la deducción completa de las ecuaciones de la teoría BCS. Dentro de este vasto tema se escogieron dos ejemplos actuales de sistemas superconductores. Un superconductor orgánico sintetizado en 1994 y uno inorgánico encontrado superconductor en 2001.

De los superconductores citados, el $[\text{ET}]_2\text{-Br}$ (bis-etilen-ditio-tetra-tiofulvaleno de bromo) y el MgB_2 (diboruro de magnesio) se presentan sus características, así como las similitudes y diferencias que existen respecto a los cupratos y se muestra como los resultados experimentales se intentan encuadrar dentro de las teorías existentes. Finalmente, se pone de manifiesto la falta de una teoría completa y acabada que de cuenta de todos los comportamientos individuales que, marcan la especificidad de los compuestos superconductores.

El capítulo I, trata de los antecedentes de la superconductividad, desde sus orígenes. Se presenta un breve resumen de las principales teorías que se desarrollaron para dar una explicación sobre cómo se produce dicho fenómeno: la teoría fenomenológica de los hermanos London, la teoría de Ginzburg-Landau, la de Gorter y Casimir (Modelo de los

Dos Fluidos), el efecto Meissner y la teoría BCS, desarrollada por John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer en 1957; la cual da una explicación de la superconductividad haciendo uso de la mecánica cuántica. El desarrollo matemático de éstas teorías se presenta en el apéndice.

El descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica (T_c) se presenta en el capítulo II. Dentro de éste capítulo tenemos una breve descripción del sistema BaLaCuO reportado por J. Georg Bednorz y K. Alex Müller, con una temperatura crítica $T_c = 39$ K, más alta a la predicha por la teoría BCS. Este superconductor fue el primer superconductor de alta temperatura crítica y fue descubierto en 1986.

Como un ejemplo de superconductores actuales, se presentan el superconductor orgánico [ET]₂-Br y el superconductor inorgánico MgB₂. En el capítulo III se describe, sin mayor detalle, las propiedades y características de estos sistemas. Se considera su relevancia por ser el primero una sal de transferencia de carga con propiedades similares a los HT_cS , pero de $T_c = 11.6$ K, y el segundo por sus características especiales que lo hacen distinto de los primeros superconductores, por la sencillez de su estructura atómica y su $T_c = 39$ K, además que su descubrimiento fue hace pocos años, en 2001.

Al final de este trabajo se presentan las conclusiones, las referencias bibliográficas y en los apéndices A y B, se puede encontrar un desarrollo matemático breve sobre el cómo se obtienen algunos de los resultados de las teorías antes mencionadas.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

El fenómeno de la superconductividad fue descubierto por Giles Holst, estudiante de Heike Kamerlingh Onnes en 1911, al medir la resistencia eléctrica de distintos materiales a bajas temperaturas. Refrigerando una muestra de mercurio puro, con helio líquido, ocurrió algo inesperado, por debajo de los 4.15 K, se presentó una brusca caída en la resistencia y a los 4.12 K no se registró resistencia alguna al paso de corriente.

Respecto a su comportamiento eléctrico, los materiales se clasifican en conductores, semiconductores y no conductores, de la corriente eléctrica; los metales son buenos conductores de corriente y exhiben una resistencia proporcional a la temperatura. En los metales conductores se tiene que algunos de sus electrones se mueven libremente, y se dice que ellos conforman el llamado gas de **Fermi**. El máximo nivel de energía que ellos pueden tomar, se denomina: *nivel de Fermi*.

La resistencia que presentan los metales y aleaciones al transportar una corriente, se debe a distintos factores, entre ellos se encuentran su estructura cristalina, la temperatura, su pureza y las vibraciones de ésta red cristalina.

El transporte de corriente en un conductor es producido por los electrones de conducción, que se mueven a través del material. Estos electrones que viajan en el interior del metal los podemos representar por medio de una onda plana que se mueve en la misma dirección. Un metal tiene una estructura cristalina, que está constituida por átomos que forman capas regulares y repetidas, entonces, una propiedad de las ondas planas que viajan a través de este tipo de estructuras perfectamente periódicas, es que éstas no cambian su trayectoria, por lo que un electrón que viaje a través de este metal no pierde su momento, la temperatura no cambia y la corriente no experimentará resistencia.

Sin embargo ningún metal tiene una red cristalina perfecta y los electrones al chocar con ella, pierden energía, lo que se traduce en un aumento de la temperatura; así la velocidad de los electrones cambia y el flujo disminuye, por lo que se incrementa la resistencia. También, las vibraciones de la red, las impurezas que contiene el metal, y el aumento de la temperatura, modifican la dirección de los electrones de conducción y la resistencia eléctrica se modifica.

Sí la temperatura disminuye y se acerca al cero absoluto (0 K), entonces las vibraciones de la red se reducen y los electrones de conducción tienen una menor desviación y por ende la resistencia eléctrica decrece linealmente con la temperatura.

Esta resistencia cero que se presenta en una muestra hipotéticamente perfecta cuando está a 0 K, no es el fenómeno de la superconductividad.

Sin embargo algunos metales presentan un comportamiento parecido cuando son enfriados a pocos grados del cero absoluto, pierden su resistencia y pasan a un estado superconductor. Cerca de la mitad de los elementos metálicos son superconductores y muchas aleaciones también lo son; además, es posible que algunas aleaciones sean superconductoras sin que sus componentes sean en sí mismos superconductores, tales como el Bi (Bismuto) y el Pd (Paladio); también se encuentra superconductividad en compuestos que no son metales, como lo es el semiconductor mixto, óxido de bario, estaño y bismuto [1]. Y lo es también el polímero conductor $(SN)_x$ (polisulfuro de nitrato), el cual es superconductor cerca de 0.3 K, [1].

EFFECTO MEISSNER-OCHSENFELD

Después de 22 años del descubrimiento de la superconductividad en 1933, Meissner y Ochsenfeld midieron paralelamente la distribución del flujo magnético en el exterior de muestras de estaño y plomo, que al ser enfriadas por debajo de una temperatura T_c y en presencia de un campo magnético, encontraron que la muestra cancela el flujo magnético en su interior. Si el campo se aplica después de haber enfriado la sustancia por debajo de su temperatura crítica, el flujo magnético es excluido del superconductor, por lo tanto un superconductor actúa como un material diamagnético perfecto; es decir dentro de la sustancia se tiene siempre que $\mathbf{B} = 0$.

Teniendo en mente lo anterior, se tiene que si la intensidad del campo aplicado está por debajo de un cierto valor crítico H_c , entonces el campo magnético aplicado origina corrientes superficiales en el material, generando así un campo que anula por completo al primero, es decir, *las líneas de flujo del campo aplicado no pueden atravesar el material, a esta característica se le llama efecto Meissner*, fig. 1.

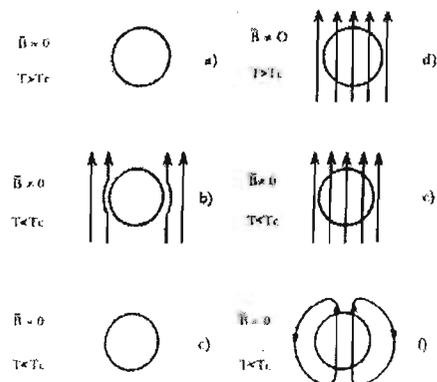


Figura 1. Penetración del campo magnético B , en el interior de un material considerado solamente como conductor perfecto (es decir que sólo presenta resistencia eléctrica igual a cero, pero no el efecto Meissner), al pasar por la temperatura de transición.

A partir de entonces se definió como material superconductor a: el conductor perfecto que presenta el efecto Meissner, es entonces un **diamagneto perfecto**, [1], [7], [8].

Sin embargo, un superconductor es algo más que los materiales que son conductores perfectos, cuando éste es enfriado en presencia de un campo magnético débil H_c , en su temperatura crítica T_c , se generan corrientes en su superficie que anulan la densidad del flujo magnético en su interior, por lo que nunca existirá en su interior una densidad de flujo aún cuando se encuentre en presencia de un campo magnético aplicado, este efecto es descrito en la fig. 2.

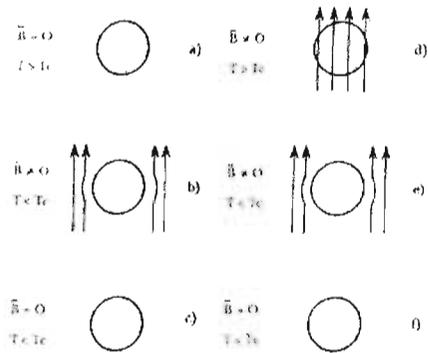


Figura 2. Penetración del campo magnético, B, en el interior de un material que es un superconductor (es decir, que presenta resistencia eléctrica igual a cero y además el efecto Meissner), al pasar la temperatura de transición.

Así, los superconductores descubiertos a partir de 1911, han sido clasificados de acuerdo a las propiedades observadas, a través de varios experimentos. Como resultado de ello, se logró encontrar un conjunto de parámetros comunes e intrínsecos, los cuales se encuentran relacionados entre si y están implícitos en las teorías que se han presentado para describir la superconductividad:

- La temperatura crítica T_c , depende del material que se analiza y es la máxima temperatura a la cual la muestra se encuentra en estado superconductor, en ausencia de campos magnéticos y puede variar si el material es sometido a altas presiones.
- El campo crítico H_c , es la máxima intensidad magnética que resiste el material a la temperatura ideal de 0 K, cuando $H > H_c$ la superconductividad desaparece.
- La corriente crítica J_c , es el valor de la densidad de corriente a una temperatura ideal de 0 K, es la máxima corriente que puede tener la muestra en el estado superconductor antes de pasar al estado normal.
- A nivel microscópico tenemos otro parámetro, que es, la longitud de penetración λ , que depende de la temperatura y del material analizado. Es la máxima distancia de penetración del campo antes de ser completamente anulado al interior de la muestra.
- La longitud de coherencia ξ , también a nivel microscópico, es la distancia que hay entre un par de electrones que, se llaman *Pares de Cooper*, y también se refiere a la distancia que hay entre las dos fases: normal y superconductor en la teoría de Ginzburg-Landau; éstos electrones son los que transportan la corriente superconductor y su distancia esta determinada por la temperatura, y además, determinan la densidad de la supercorriente o corriente superconductor, (Ver apéndices A y B).

Estos dos últimos parámetros se relacionan para designar si un material es un superconductor del Tipo I o Tipo II; es decir, si $\lambda \ll \xi$ la muestra tiene un comportamiento distinto que si $\xi \ll \lambda$; por lo que se define a un superconductor del Tipo I si $\lambda \ll \xi$; y superconductor del Tipo II si $\xi \ll \lambda$, [2], [3], [7], [12].

Los superconductores del Tipo I, son materiales que expulsan completamente el campo magnético aplicado, por debajo de su T_c , y son en general metales que se pueden obtener con un alto grado de pureza, y sus temperaturas críticas o de transición son muy cercanas al cero absoluto, su longitud de penetración λ es del orden de cientos de Å, mientras que su longitud de coherencia ξ es del orden de miles de Å.

Las investigaciones experimentales han proporcionado un mejor conocimiento de las propiedades de los superconductores, por lo que al aplicar campos magnéticos en algunos materiales, se encontró que el campo magnético no es enteramente expulsado de su interior y tienen longitudes de coherencia ξ del orden de unos cuantos Å hasta cientos de Å, mientras que sus longitudes de penetración λ son del orden de miles de Å, a éste tipo de materiales se les denominan superconductores del Tipo II. En ellos se encontró que la relación entre el campo de inducción magnética \mathbf{B} en el material y la intensidad magnética \mathbf{H} , es que en el interior del material el campo \mathbf{B} es cero si la intensidad de \mathbf{H} es menor que un valor de \mathbf{H}_{c1} , si el campo magnético \mathbf{H} tiene un valor mayor que \mathbf{H}_{c2} , entonces el material pierde su estado superconductor, por lo que podemos resumir esta característica como sigue: si $\mathbf{H} < \mathbf{H}_{c1}$ el material presenta el efecto Meissner-Ochsenfeld, si $\mathbf{H}_{c1} < \mathbf{H} < \mathbf{H}_{c2}$ entonces existe una penetración del campo y permanece en el estado superconductor, presentándose una fase mixta, si $\mathbf{H} > \mathbf{H}_{c2}$ el material regresa a su estado normal.

Cuando tenemos valores de \mathbf{H} entre \mathbf{H}_{c1} y \mathbf{H}_{c2} , coexisten en el material los estados normal y superconductor, esto es debido a que el campo no es homogéneo y se crean pequeños filamentos regularmente espaciados, este arreglo corresponde a un estado de mínima energía; estos filamentos tienen un núcleo cuyo radio es del valor de la longitud de coherencia ξ y en su interior la penetración del campo es máxima por lo que ésta región tiene un estado normal, cada núcleo está rodeado por un región de radio λ , que es la longitud de penetración, por lo que el flujo magnético provoca corrientes que circulan alrededor del núcleo, a los filamentos se les llama vórtices, al núcleo, línea de vórtice, y al estado en general se le llama Estado de Vórtice o Estado Mixto.

En un superconductor del tipo II existe toda una gama de valores del campo magnético para los cuales el material es simultáneamente superconductor y metal normal, fig. 3. En esta región, llamada *fase mixta*, el material puede ser portador de una corriente eléctrica sin resistencia y, además, permanecer como tal aún si se trata de grandes campos magnéticos.

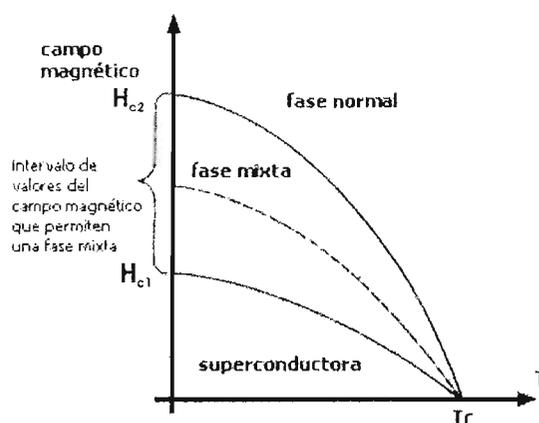


Figura 3. Comportamiento del campo magnético crítico para un superconductor del tipo II como función de la temperatura.

La teoría del científico soviético A A. Abrikosov que presentó en 1957 [1], [3], [7], [12], considera a los vórtices como objetos magnéticos que, en equilibrio termodinámico, permiten la relajación de la presión del campo magnético exterior, excluido por las corrientes. A partir de un campo magnético "crítico inferior", $H_{c1}(T)$, la menor energía libre del superconductor corresponde al estado mixto que se genera mediante la penetración de

vórtices. La cantidad de vórtices, en equilibrio, está determinada por las dos variables termodinámicas: el campo magnético H y la temperatura T . Es muy importante distinguir entre lo que es el estado mixto y el estado intermedio.

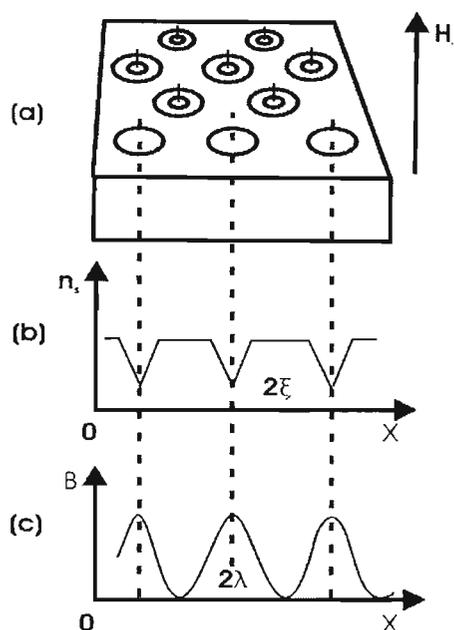


Figura 4. Estructura del estado mixto. Éste se presenta en los superconductores Tipo II.

- a) Arreglo triangular de los vórtices y las corrientes que giran alrededor del núcleo
- b) Variación con la posición de los superelectrones, el diámetro del núcleo es 2ξ
- c) El campo magnético decae en forma exponencial, a lo largo de la distancia λ

El estado intermedio que aparece en los superconductores del Tipo I es debido a la forma geométrica de la muestra; que lleva a asignarle el valor cero al factor de desmagnetización. El estado mixto, es una característica intrínseca de los superconductores del Tipo II. En él, los vórtices quedan distribuidos en un arreglo periódico triangular. Al estudiar con detalle la energía libre del estado mixto del superconductor Tipo II, se obtiene que la estructura del estado mixto está de acuerdo con la figura 4.

También se encuentra que las propiedades del superconductor en el estado mixto varían de una manera periódica con la posición. Hacia el centro de cada núcleo normal, el número de electrones en el estado superconductor tiende a cero. El material, como un todo, es diamagnético. El campo magnético aplicado recibe la oposición de un campo magnético generado por las corrientes superficiales que circulan alrededor del perímetro de la muestra.

Dentro de cada núcleo normal que atraviesa al material hay un flujo magnético que tiene la misma dirección que el flujo del campo aplicado. El flujo, dentro de cada núcleo normal, es generado por un vórtice de corriente persistente que circula alrededor de él, con un sentido de rotación opuesto al de la corriente en el perímetro de la muestra. El flujo total generado en cada núcleo por la corriente que contiene es igual a un **fluxón**, que es un cuanto de flujo magnético. El fluxón tiene un valor de $h/2e = 2.07 \times 10^{-15}$ Weber [1], [12].

Ahora bien, en los conductores metálicos, los electrones no están firmemente ligados a los átomos, por lo que los electrones se pueden mover a través de la red, donde encuentran una resistencia a su desplazamiento. Esto es a causa de que, en realidad, los átomos no están en completo reposo. Vibran alrededor de sus posiciones de equilibrio, como si fuesen resortes. Este movimiento es el resultado de todas las fuerzas que sobre cada átomo individual ejerce el resto de los átomos que componen el metal, y la intensidad de estas vibraciones que también dependen de la temperatura a la que se encuentra el conductor, por eso estas vibraciones impiden el paso libre de los electrones.

Sin embargo, Fröhlich y Bardeen [7], [17], argumentaron que, a medida que la temperatura disminuye, las vibraciones dejan de obstruir el flujo de los electrones. Es decir, estas vibraciones de los átomos se convierten en el agente que hace que un metal sea un superconductor, y, ésta vibración no desaparece aún a 0 K. Fröhlich y Bardeen, señalan que

al enfriar a los materiales, éstos deben tener un fuerte efecto sobre los electrones y las vibraciones de los átomos y el movimiento de los electrones se coordinan entre sí. Por lo que, entre más pesado es un elemento, menor es la posibilidad de que se convierta en superconductor pues las vibraciones de sus átomos a bajas temperaturas son comparativamente más lentas que para un metal ligero, [42].

Así los isótopos más ligeros de un elemento serán superconductores con temperaturas críticas más altas, [12], [42]. Este efecto fue previsto por Fröhlich y comprobado experimentalmente posteriormente. Aún cuando la hipótesis del efecto fuera puesta dentro del modelo más riguroso de Bardeen, Cooper y Schrieffer en 1957 y por N. N. Bogoliubov, no se ofrecía una forma confiable de predecir qué sustancias son viables a convertirse en superconductores ni a que temperatura se daría el fenómeno.

En 1950, B. T. Matthias [5] y John K. Hulm, presentaron una regla para determinar qué compuestos o elementos se transforman en superconductores, y son esos que, *en promedio*, tienen entre dos y ocho electrones de valencia por átomo, dentro de este intervalo, los materiales con número *impar* de electrones de valencia, tres, cinco o siete, son los que se convierten en superconductores con mayor facilidad. Así mismo esta condición no es única, existen otros factores que son determinantes, entre estos se encuentran, ciertas estructuras cristalinas, el espacio dentro del cristal no ocupado por átomos, el cuál se conoce que favorece a la superconductividad.

En el apéndice A, se presenta un breve desarrollo matemático de las primeras teorías que surgieron y que se desarrollaron para poder explicar dicho fenómeno, así, tenemos que el primer intento que se propuso para poder explicar la superconductividad, es el propuesto por Gorter y Casimir, que se conoce como el modelo de los Dos Fluidos.

Este desarrollo teórico, señala que la superconductividad puede ser tratada como un proceso termodinámico, al considerar que dos fases están en equilibrio cuando sus energías libres de Gibbs son iguales. En este caso nos ocupamos de la energía libre de Gibbs, porque deseamos comparar las contribuciones magnéticas de la energía libre del estado superconductor, con las contribuciones magnéticas a la energía libre en el estado normal cuando ambas fases están en presencia de un mismo campo magnético externo \mathbf{H}_e .

Sabemos que un material se vuelve superconductor cuando es enfriado por debajo de su temperatura crítica T_c , esto nos indica, que la energía libre del estado superconductor debe ser menor que la energía del estado normal, de otra forma la transición no se realizaría.

Así mismo, tenemos que la entropía, que es otra variable termodinámica, y que sabemos que está relacionada con el cambio de la energía libre de Gibbs y el cambio de la temperatura, cuando la presión y el campo magnético son constantes.

En base a los resultados experimentales, se conoce que el campo crítico \mathbf{H}_c disminuye cuando aumenta la temperatura, es por ello que la entropía en el estado normal es mayor que la del estado superconductor, dicho de otra forma el estado superconductor se encuentra más ordenado que el estado normal.

Como se sabe, el calor específico, está relacionado con el cambio de la entropía y el cambio de la temperatura, cuando la presión es constante, si una transición de fase se produce cuando la función de la energía es continua y su derivada respecto a la temperatura también lo es, entonces se tiene una transición de segundo orden, es decir, no hay calor latente y se presenta un salto en el calor específico.

La teoría de los hermanos Fritz y Heiz London, que fue presentada en 1935, es de un carácter clásico, y su base es fenomenológica; en ella se explica el efecto Meissner y la conductividad perfecta, y se presupone que existe una mezcla de electrones normales y superconductores, es decir se tienen dos flujos, uno de electrones y el otro esta constituido por superelectrones, que se sigue del modelo de los Dos Fluidos propuesto anteriormente por Gorter y Casimir, aunque en su modelo Gorter y Casimir no explican el efecto Meissner.

Es por ello que, la teoría de los hermanos London se asemeja mucho con el de los Dos Fluidos, donde se establece que la densidad de corriente total, es la suma de la densidad de corriente normal y una densidad de corriente superconductor, luego entonces, si se considera que la corriente se transporta por electrones, se puede hacer la diferencia entre normales y con conductividad σ_n y para los superconductores se tiene una conductividad σ_s , y su suma $\sigma_T = \sigma_n + \sigma_s$, es la conductividad total, teniendo en mente esta situación, tenemos que la ley de Ohm, nos dice que, la conductividad eléctrica σ , multiplicada por el campo eléctrico \mathbf{E} , es igual a la corriente \mathbf{J} , entonces la corriente \mathbf{J}_T , es la suma de la corriente superconductor \mathbf{J}_s y la corriente normal \mathbf{J}_n .

Cuando la temperatura T está por arriba de la temperatura crítica T_c , se tienen electrones normales o un flujo de corriente normal \mathbf{J}_n y σ_n es distinta de cero, y no hay una corriente de superelectrones, $\mathbf{J}_s = 0$ y $\sigma_s = 0$, cuando la temperatura se encuentra por debajo de su T_c , entonces se tiene que $\sigma_n = 0$, $\mathbf{J}_n = 0$, y se tiene ahora que \mathbf{J}_s y σ_s son distintas de cero.

Las dos hipótesis importantes que hicieron los hermanos London, fue, que la longitud de penetración no varía con el campo magnético aplicado y que ella es independiente de las dimensiones de la muestra, ésta medida es la longitud de penetración λ_L , así mismo, presentan sus ecuaciones, que explican el efecto Meissner, ya que la corriente superconductor fluye dentro de un intervalo de longitud λ_L , desde la superficie y origina un campo magnético opuesto en su interior que cancela el campo magnético externo aplicado. Sin embargo estos resultados son correctos sólo en ciertas condiciones como lo muestran los trabajos de Pippard en 1953, [3]. En el apéndice A se presenta en forma breve el desarrollo matemático de cómo se obtiene la longitud de penetración λ_L y las ecuaciones de la teoría de London.

La teoría de Ginzburg-Landau, también está basada en una concepción termodinámica, como la de Gorter y Casimir, sólo que en ella, se tiene un término adicional en la energía libre de Gibbs, es decir, es la teoría de transiciones de Ginzburg-Landau, aplicada a la superconductividad, en ella podemos definir unos parámetros superconductores útiles para poder clasificar a los superconductores, además, sabemos que la transición al estado superconductor es de segundo orden, de acuerdo a los experimentos realizados, en primer lugar, se define un parámetro de orden, que viene dado en forma natural por la densidad de los electrones superconductores, por lo que, cuando el material se encuentra por arriba de la

temperatura crítica T_c , no existe superconductividad, luego entonces no existe condensación de electrones superconductores, cuando la temperatura es menor que la T_c , aparecen los superelectrones, que transportan la corriente superconductora.

Este parámetro de orden se asocia con una función de onda macroscópica, Ψ que es una función compleja con una amplitud $|\Psi|(\mathbf{r})$ y fase $\varphi(\mathbf{r})$, en donde el cuadrado del módulo de la amplitud de la función, es la densidad volumétrica local de electrones superconductores, n_s , la fase $\varphi(\mathbf{r})$ está relacionada a la supercorriente que fluye a través del material con $T < T_c$, y $\Psi \neq 0$, para el estado superconductor, y cero cuando está en el estado normal. En el apéndice IA se encuentra una exposición matemática de esta teoría.

En esta teoría tenemos los dos parámetros siguientes, que son, la longitud de coherencia y la longitud de penetración, y la relación que existe entre ellos define el parámetro κ de Ginzburg-Landau, y de acuerdo a su valor, nos señala qué materiales son superconductores del tipo I o del tipo II, esta teoría describe en forma adecuada la transición entre los estados normal y superconductor, en 1957 Abrikosov, muestra que cuando $\kappa \geq 1/\sqrt{2}$, son conductores del tipo II, que hasta entonces no eran conocidos.

El modelo propuesto por Bardeen, Cooper y Schrieffer, tiene como base un conjunto de suposiciones sobre la existencia de una interacción atractiva entre los electrones de un superconductor.

- Transición de fase de segundo orden hacia la temperatura crítica T_c
- El calor específico electrónico que cambia como $\exp(T_0/T)$ cerca de $T = 0$ K, y la evidencia de una brecha prohibida de energía para partículas
- El efecto Meissner-Ochsenfeld $\mathbf{B} = 0$
- Los efectos asociados con la conductividad infinita $\mathbf{E} = 0$
- Dependencia de la temperatura crítica T_c con la masa isotópica y que $T_c \sqrt{M} = cte.$

La teoría BCS, explica la superconductividad desde un nivel microscópico, es por ello, que sólo se pudo conocer cuando ya se había desarrollado la Mecánica Cuántica, esta teoría, parte de la existencia de una interacción atractiva entre electrones. Cooper en 1956, encontró que esta interacción atractiva entre electrones, es lo que se conoce como Par de Cooper, éstos electrones, tienen momentos lineales de la misma magnitud pero sentido contrario y espines opuestos, éstos electrones, los coloca Cooper, por arriba del nivel de Fermi y se espera encontrar una función de onda para el par, que sólo dependa de la distancia entre ellos y además se supone que éstos electrones no interactúan con los electrones del mar de Fermi.

La existencia de una atracción entre los electrones del par de Cooper, les permite introducir la ecuación de onda de Schrödinger, que al ser resuelta, nos da la energía del par y se encuentra que esta energía es negativa, además es menor que dos electrones no ligados, y es la mínima energía necesaria para romper el par.

En este modelo se encontró, que la brecha de energía prohibida, en la superficie de Fermi, en el estado superconductor, su valor se aproxima como:

$$\Delta(T) \approx 3.06 k_B T_c \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$$

y desaparece cuando la temperatura $T = T_c$, es decir, desaparece el estado superconductor y donde k_B es la constante de Boltzman.

La BCS, también nos proporciona las relaciones entre la temperatura crítica, la densidad de estados electrónicos, el potencial atractivo V , y el calor específico, entre otros, su éxito, obedeció no sólo a que permitió explicar, de primeros principios, varios aspectos hasta entonces conocidos, sino que proporcionó, un marco teórico que permitió el desarrollo de nuevos trabajos para explicar otros fenómenos, en el apéndice B, se presenta un breve desarrollo sobre la brecha prohibida de energía en el estado base, que es la longitud de penetración y la longitud de coherencia.

CAPITULO II

DESCUBRIMIENTO DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD EN ALTAS TEMPERATURAS

En abril de 1986 los investigadores suizos J.G. Bednorz y K.A. Müller de IBM en Zurich dieron a conocer a la comunidad científica un sólido que habían sintetizado y que presentaba superconductividad a 40 K, materiales previos sólo podían ser superconductores por debajo de los 23 K, como lo predice la teoría BCS.

En 1985 Claude Michel Raveau y sus colaboradores de la Universidad de Caen en Francia sintetizaron un componente de óxido de cobre y en su artículo ellos hicieron notar que exhibió un inusual comportamiento metálico eléctrico. Cuando Bednorz y Müller vieron el escrito, realizaron mediciones en materiales similares, cuando lo probaron en un compuesto de lantano, bario y óxido de cobre, observaron el fenómeno de superconductividad en un intervalo de temperaturas cerca de 40 K, arriba del valor del niobio-germanio, y casi la mitad de la temperatura del nitrógeno líquido, [5], [6], [8], [9], [17], [32].

El artículo de J.G. Bednorz y K.A. Müller, donde presentan el compuesto Ba-La-Cu-O con deficiencias de O₂, fue leído por Paul C. W. Chu, de la Universidad de Houston, quién inmediatamente sintetizó el material y realizó las mediciones necesarias para verificar los resultados expuestos por Bednorz y Müller.

Después de muchos intentos y variando los componentes obtuvieron resultados asombrosos al incorporar el elemento Ytrio en el sistema, obteniendo superconductividad por arriba de los 90 K, 13 grados arriba del punto de ebullición del nitrógeno líquido y tres veces por encima del límite de la temperatura teórica T_c predicha por la teoría BCS.

Durante la década de los 80' todos los superconductores conocidos operaban por debajo del punto de ebullición del nitrógeno líquido que es de 77 K es decir -199 °C ó -326 °F, este refrigerante que además de ser económico también es fácil de manipular, en comparación con el helio líquido, cuyo costo es mayor, además de la necesidad de tener un equipo refrigerante de gran volumen, así, la barrera de la temperatura había sido derribada y este evento fue anunciado al mundo, como el inicio de una nueva era de la superconductividad, y fue presentada el 18 de marzo de 1987, el evento fue conocido como el Woodstock de la Física, [5], [6], [8], [9], [17], [32].

LOS NUEVOS SUPERCONDUCTORES

El progreso en el desarrollo de materiales superconductores con altas temperaturas críticas fue vertiginoso. Sólo 10 años después, en 1996 las temperaturas de transición aumentaron progresivamente desde 23 K a 35, 52, 95, 110, 125 y 133 K, y, si se aplica una presión de 30 GPa la temperatura crítica del compuesto superconductor de mercurio aumenta hasta 147 K, [8]. En tanto este incremento en la temperatura crítica es asombroso, una alta T_c no es la única propiedad requerida para hacer nuevos componentes útiles para su aplicación; por ejemplo si los materiales, serán usados como alambres en imanes, ellos deben ser maleables, dúctiles más que quebradizos; en sí, ellos deben permitir altas corrientes críticas en presencia de campos magnéticos altos.

Los cupratos están formados por una estructura de capas, en las cuales el flujo de la supercorriente toma lugar en las capas de conducción, en el LaCaCuO y BaLaCuO las capas de conducción contienen planos de cobre y oxígeno (CuO_2), cada ión de cobre (Cu^{2+}) está rodeado de cuatro iones de oxígeno (O^{2-}), estos planos están sostenidos junto con la estructura de iones de calcio, localizados entre ellos; una excepción es en el componente de Ytrio, en donde los iones que intervienen son del elemento Ytrio (Y^{3+}) y ocupan el lugar del calcio. Esos planos de CuO_2 están corrugados, es decir son casi lisos, [9].

En el estado normal, por arriba de T_c , la conducción de electrones relacionados con los átomos de cobre se mueven arriba de esos planos de CuO_2 transportando la corriente eléctrica; en el estado superconductor por debajo de la T_c , esos mismos electrones forman los pares de Cooper que transportan la supercorriente en esos planos, [9].

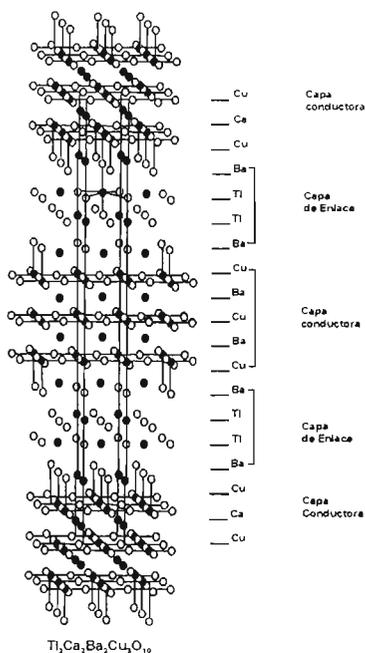
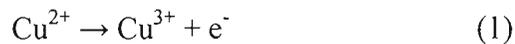


Figura 5.- Perspectiva tridimensional del cristal $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Cada componente particular de los cupratos tiene sus propias especificaciones de enlazamiento, consistiendo principalmente de subcapas de óxidos de metal MO, donde M es un átomo de metal, estos compuestos tienen una secuencia de subcapas enlazadas por los principales componentes de los cupratos. Esas capas enlazadas son algunas veces llamados *capas de reservorios de carga* porque ellos contienen la fuente de la carga requerida para provocar el dopaje de hoyos en los planos conductores a través de la siguiente interacción:



tomando lugar en los planos de cobre-oxígeno. La figura 5 proporciona una perspectiva tridimensional de cómo es la conducción, enlazamiento y colocación de los planos en los componentes de Talio conteniendo uno, dos y tres planos de óxido de cobre, es decir teniendo $n=1,2,3$ en la fórmula de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$.

Cuando aumenta el número n de planos de CuO_2 en las capas de conducción la T_c aumenta, pero si $n > 3$ la T_c desciende. En los superconductores

clásicos la corriente eléctrica es transportada por los pares de Cooper, con carga de $-2e$. En muchos de los nuevos cupratos, los pares de Cooper tienen carga positiva $+2e$, es decir ellos tienen paridad de huecos positivos designados por h , [6], [8], [9].

Cuando la notación de huecos es empleada, el proceso de transferencia de carga en la ecuación (1) se puede escribir como sigue:



Si el proceso de la conducción es en los huecos, entonces se considera a la capa electrónica más externa de los iones de cobre, que es el nivel $3d$; este nivel puede tener un máximo de diez electrones, y está llenado por el ión de Cu^{1+} , el ión Cu^{2+} tiene solo nueve electrones en este tercer nivel, que corresponde a diez electrones más un hueco; el Cu^{3+} , tiene ocho electrones o diez electrones más dos huecos; la corriente en el estado normal es transportada por esos huecos que están en la banda de conducción, mientras que en el estado superconductor la corriente eléctrica es transportada por pares de Cooper formados por esos huecos, [9].

El número de huecos en los planos de óxido de cobre dependen de las cantidades de los estados de valencia del Cu^{3+} y Cu^{2+} , esto puede ser controlado por dopaje, considerando a el La_2CuO_4 como un componente puramente iónico compuesto por dos iones de La^{3+} , un ión de Cu^{2+} y cuatro iones de O^{2-} . Si el 10% del trivalente La^{3+} es reemplazado por el divalente Sr^{2+} , para formar el compuesto $(\text{La}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})_2\text{CuO}_{4-x}$, entonces hay dos caminos para conseguir la neutralidad eléctrica, uno de ellos es que permanezcan todos los iones de Cu^{2+} y reducir la cantidad de oxígeno y obtenemos el compuesto siguiente $(\text{La}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})_2\text{CuO}_{3.9}$, y los planos de óxido de cobre no cambian en el proceso y entonces todo el cobre está en el estado Cu^{2+} .

El otro camino es dopar el componente original y mantener el oxígeno contenido en la fórmula $(\text{La}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})_2\text{CuO}_4$ y conseguir neutralizar la carga a través de convertir 20% de los iones divalentes Cu^{2+} en un ión trivalente Cu^{3+} ; resultando planos de óxido de cobre con muchos hoyos por causa de la gran cantidad de iones de Cu^{3+} , la ecuación para mantener la neutralidad de la carga es:



en la práctica ambos procesos pueden ocurrir, entonces puede haber un descenso de oxígeno y alguna conversión de iones de cobre en Cu^{3+} , la concentración de huecos en la fórmula $(\text{La}_{0.9}, \text{Sr}_{0.1})_2\text{CuO}_{4-x}$, puede ser calculada si el parámetro x es conocido. Así tenemos que la temperatura de transición en la superconductividad depende de la concentración de huecos, y la concentración óptima de huecos nos da la alta T_c ; una de las consecuencias de un proceso de saltos de los huecos envolviendo una colección bidimensional de iones de cobre es que la corriente superconductor es muy dependiente de la dirección, es decir, hay direcciones privilegiadas: es *anisotrópica*, [9].

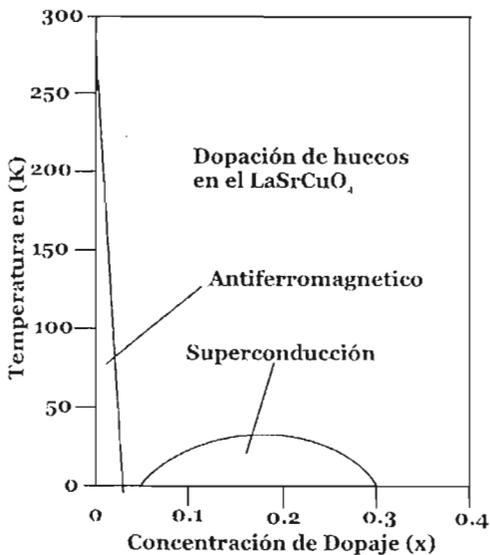
Como la distancia entre iones de cobre en planos adyacentes es más grande que dentro de los planos; entonces el salto de la carga entre los planos es menos eficiente; esto hace que la

corriente fluya más fácilmente dentro de un plano que por saltos entre uno y otro. En un cristal simple al medir la corriente por arriba de la T_c y la densidad de corriente crítica J_c por debajo de la T_c depende de la dirección en que se hace la medición; muchas otras propiedades de los cupratos superconductores, tales como los campos magnéticos críticos H_{c1} y H_{c2} , la longitud de penetración λ_L y la longitud de coherencia ξ dependen de la dirección.

Características de los cupratos superconductores que son más comunes:

- Presencia de iones de cobre
- Arreglos de iones del oxido de cobre sobre planos
- La conducción es a través de los huecos sobre los planos del oxido de cobre
- Capas de enlace que actúan como reservorios de carga, y que son la fuente de los huecos en los planos del oxido de cobre
- Dependencia de la temperatura crítica y la superconductividad en la concentración de huecos
- Evidencia de ordenamiento antiferromagnético de corto alcance en las capas del oxido de cobre
- Anisotropía en la dirección de la corriente, los campos magnéticos, las longitudes de penetración y coherencia

Algunas de estas propiedades se observan en la gráfica siguiente, donde, por ejemplo el superconductor LaSrCuO_4 , tenemos que, cuando la concentración de huecos es baja el material es un aislador antiferromagnético y no es superconductor;



Temperatura contra concentración de huecos

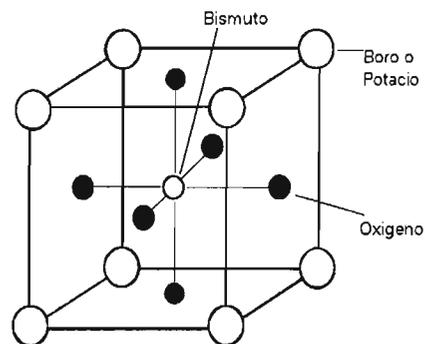
cuando se incrementa la concentración de huecos, la temperatura de transición de la fase antiferromagnética decrece, [9].

Los nuevos superconductores son cerámicas o perovskitas, el termino perovskita se refiere en una particular ordenamiento de átomos; como lo es el titanato de calcio (CaTiO_3). La posición de los átomos en la parte de arriba y abajo del Lantano en la celda unitaria son similares a esos en la perovskita, con Cu presente en los lugares del titanio, el La en la posición del Ca y oxígeno en el mismo lugar en ambas estructuras, la similitud entre estos dos arreglos de átomos inducen a los cristalografos a llamar al

compuesto La_2CuO_4 (LASCO), un material del tipo perovskita.

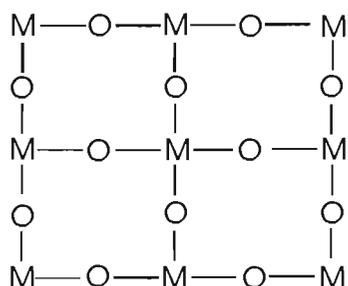
PEROVSKITAS

Las estructuras o las subestructuras de perovskitas en los óxidos superconductores están compuestas por metales alcalinos, elementos del grupo B y oxígeno, y su fórmula general es ABX_3 , [5]. Estas estructuras son las más fáciles de estudiar por su abundancia, su estructura cristalina es sencilla y se conocen una gran cantidad de ellas, y se forman con óxidos, fluoruros, cloruros, yodatos, sulfuros, hidruros, carburos, boruros y nitratos; los últimos tres tipos se les denominan “antiperovskitas”, y su fórmula es M_3NX , donde las posiciones del elemento no metálico es ocupado ahora por uno metálico M; la estructura de las perovskitas, está formada por cristales que tienen forma cúbica, en los vértices se sitúan los átomos metálicos B (en general es el más pequeño), el centro lo ocupa el otro catión metálico A, (que es de mayor tamaño); mientras que los átomos no metálicos se encuentran en los centros de las aristas; la proporción de los elementos en las perovskitas es 1:1:3; y los átomos A y B son cationes metálicos (de carga positiva) y los átomos no metálicos X (de carga negativa); en esta estructura tenemos dos características que poseen gran importancia en los óxidos superconductores de alta temperatura, y son:



Cristal de Perovskita

- ➔ Planos metal-oxígeno que coinciden con los planos principales de la celda unidad, esto es (100), (010) y (001) y que poseen la estructura siguiente:



- ➔ Cadenas de metal-oxígeno-metal que corren paralelas a los tres ejes principales [100], [010] y [001], y que tienen la siguiente estructura:



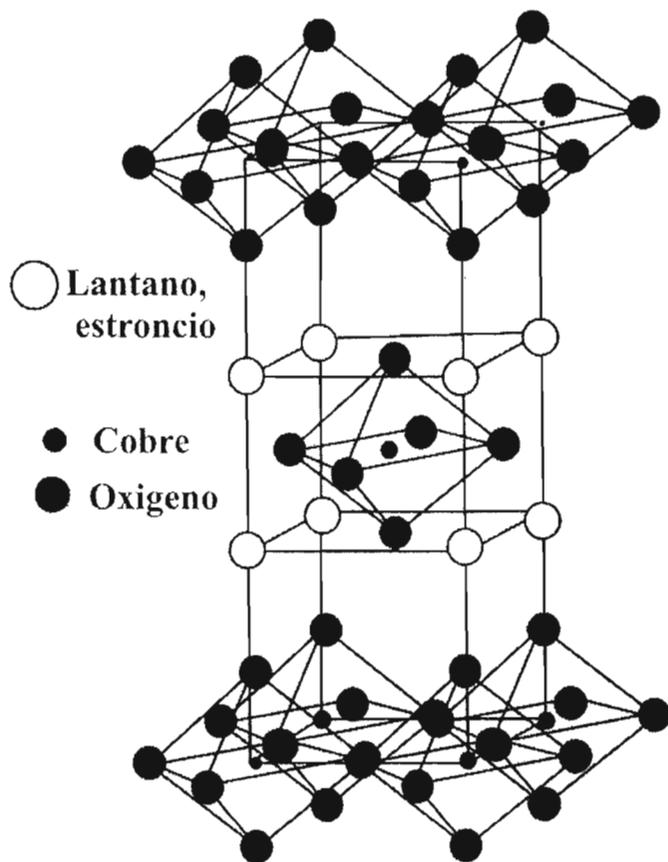
sin embargo parece que el catión más grande juega el papel de ‘pegar’ a los otros átomos en el fenómeno de la superconductividad, debido a su versátil estructura estas cerámicas poseen un amplio espectro de propiedades eléctricas; los fuertes enlaces de la mayoría de las perovskitas, les permiten ser resistentes al rayado, de difícil deformación y con un alto punto de fusión.

El hecho de que los enlaces a lo largo de los tres ejes del cubo sean semejantes nos conduce a la isotropía, o uniformidad tridimensional de propiedades; la compresibilidad,

conductividad eléctrica y otras propiedades del material son las mismas a lo largo de cada eje; pero no todas las perovskitas son isotrópicas y muchas presentan distorsiones debido a que el catión central A es más pequeño en relación con los B que están en los vértices del cubo; esta disparidad de tamaño provoca un desplazamiento de los cationes B de su lugar; generalmente las perovskitas son estequiométricas en su composición, pero existen algunas que no lo son, y se apartan de la fórmula general ABX_3 , ya que poseen sitios vacíos.

Aunque muchas cerámicas son cúbicas, son más frecuentes las de menor simetría, y de hecho el propio mineral $CaTiO_3$, que da nombre a la familia es ortorrómbico con parámetros $a = 5.381$, $b = 5.443$ y $c = 7.645$ que guardan una sencilla relación con los del aristotipo $a_c \approx 3.8\text{\AA}$ ($a = a_c\sqrt{2}$; $b \approx a_c\sqrt{2}$; $c \approx 2a_c$); las distorsiones más comúnmente observadas son giros en los octaedros, el desplazamiento de alguno o todos los cationes, estas distorsiones tienen un origen muy variado, y se puede atribuir generalmente a las siguientes causas: tamaño y carga de los iones (que unidas estas dos, se llama 'potencial iónico'), temperatura y presión.

Se dice que el LASCO es de tipo perovskita y que como se puede apreciar en la figura su estructura está conformada por dos perovskitas cortadas.



CAPITULO III

DOS EJEMPLOS ACTUALES

LA SUPERCONDUCTIVIDAD EN MATERIALES ORGÁNICOS

En 1954 Hideo Akamatu [26], encontró que la sal de bromuro de perileno y algunos componentes complejos entre ellos halógenos y policlónicos aromáticos, en estado sólido, tenían una buena conductividad eléctrica $\sim 10^{-3} \text{ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$, anteriormente Akamatu había reportado que algunos componentes policlónicos aromáticos son semiconductores orgánicos y sugería que esto era debido al traslape de los orbitales- π característicos de éstas moléculas. Entonces, la resistividad del perileno era muy alta, presumiblemente hasta más de 10^{22} Ohm-cm, la baja resistividad o la alta conductividad del complejo reportado por Akamatu podía ser debido a algún estado particular del electrón.

Durante la década de 1960, las investigaciones sobre superconductores orgánicos fueron impulsada por W. A. Little, quien señaló que podría sintetizar una sustancia orgánica que pudiera imitar las propiedades esenciales de un superconductor metálico, [25]; Little realizó cálculos que mostraban que ciertas moléculas orgánicas deberían ser capaces de existir en un estado superconductor a temperaturas tan altas como la temperatura ambiente y a tal vez hasta más elevadas.

Las características necesarias que deben presentar la construcción de sólidos moleculares conductores son [27]:

- La creación de portadores libres
- Su deslocalización a través del cristal

Esta molécula debe de estar provista de los mismos ingredientes que son encontrados en los superconductores metálicos; un medio, donde los electrones puedan moverse y alguna estructura cargada elástica, que jugará el papel del ión en la red cristalina.

En 1964 Little propuso [25], [29], un modelo construido por una cadena grande llamada "columna" donde los electrones llenan varios estados y pueden o no formar un sistema conductor. Una serie de brazos o cadenas a un lado de la "columna", si las cadenas de carbón son conjugadas, esto es, si estas tienen enlaces resonantes alternados simples y dobles a lo largo de ella entre cada dos eslabones, entonces tendremos que esto es semejante con la teoría de bandas en metales y una banda está medio llena e idealmente es un conductor metálico.

Las moléculas de un lado de la cadena se seleccionan para tener un estado de menor excitación tal que la transición desde el estado base al estado excitado corresponda clásicamente a una oscilación de la carga desde los extremos de la molécula, los electrones moviéndose en la columna pueden ser descritos por medio de una aproximación de eigenfunciones de la siguiente forma [29]:

$$\phi_{k,m}(r) = \frac{1}{G^{1/2}} \sum_i e^{ikR_i} U_m(r - R_i) \quad (4)$$

donde $U_m(r-R_i)$ es la función de onda de un electrón en un átomo simple localizado en R_i , G es el número de eslabones en la cadena y se asume que las condiciones en la frontera son cíclicas.

La palabra polímero se deriva de dos vocablos griegos, *polys* que significa muchos y *meros*, parte o unidad. Como su nombre lo indica, las moléculas de un polímero están formadas por muchas unidades o monómeros de bajo peso molecular que se mantienen unidos entre sí por fuerzas intermoleculares muy intensas llamadas *enlaces covalentes*. El proceso mediante el cual estas unidades se unen sucesiva y repetidamente para formar cadenas largas y pesadas (macromoléculas), se llama polimerización.

Los superconductores orgánicos están generalmente basados en sales de moléculas planas. Las sales de la familia β -(ET)₂X [23], consisten de una serie isoestructural con iones lineales y triatómicos [$X = I_3$, $T_c = 1.4$ K, y $T_c = 8$ K con una presión de 0.5 Kbar], $X = Br_2$ [$T_c = 2.8$ K], y $X = AuI_2$ [$T_c = 4.8$ K], estas sales son todas triclinicas, en ellas están unidas dos moléculas de BEDT-TTF o ET [bis(etileneditio)-tetratiofulvaleno] por celda unitaria, estas sales son las capas superconductoras, y la unidad repetida contiene una capa de moléculas donadoras de conductores y una capa de aniones.

Todas las moléculas están orientadas paralelamente y existe en los ejes un amontonamiento a lo largo de la diagonal de la celda unitaria, los contactos intermoleculares cortos S...S (espín-espín), están localizados entre las vecindades de las moléculas y generan un patrón en forma hexagonal, que proporciona los caminos, para la conducción de los electrones en las capas de las moléculas donadoras, [23].

Debido a este arreglo, y la naturaleza de los orbitales envueltos en el movimiento de los electrones, esas sales muestran una gran *anisotropía* en propiedades tales como conductividad eléctrica y susceptibilidad magnética, [23], [29].

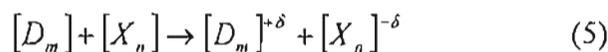
En la década de los 60 fue cuando el aceptador de electrones TCNQ (tetraciano-p-quinodimetano), [27], y el donador de electrones, el TTF (tetratiofulvaleno), fueron descubiertos. La combinación del TTF-TCNQ en 1972 dio lugar a un material complejo cuasi-unidimensional (cuasi-1D) metálico de transferencia de carga, este material y sus derivados han servido como modelo de sistemas para el estudio físico de conductores cuasi-1D.

El modelo de Little, es una extensión de la teoría BCS, donde él discute la paridad de electrones dentro de un polímero orgánico, a través del acoplamiento en los lados de una molécula altamente polarizable. Entonces, la energía característica de ésta excitación $\hbar\omega_{exc}$ excede a esa energía de vibración de la red por casi dos órdenes de magnitud, un enorme incremento de la temperatura de transición superconductor T_c comparada con la esperada en un superconductor por medio de fonones, [27].

En 1980 la superconductividad fue encontrada en la sal de Bechgaard cuasi-1D $(TMTSF)_2PF_6$ (tetra-metil-tetra-selenio-fulvaleno-floruro de fósforo), por D. Jérôme y colaboradores, [27]. A presión ambiente este material exhibe una transición de aislador a metal cerca de los 12 K que fue subsecuentemente identificado como un ordenamiento ODE (ondas de densidad de espín). Jérôme mostró que al aplicar una presión de casi 6.5 Kbar termina la inestabilidad ODE y el material viene a ser superconductor con $T_c = 0.9$ K.

Las sales de Bechgaard muestran una abundancia de estados base y transición de fases. Con la aplicación de un campo magnético el estado base de algunos materiales pueden cambiar desde un estado metálico-no-magnético a uno semi-metálico-magnético, un tipo de transición de fase que no ha sido observado antes, [37], [38]. Esto clarifica que el mecanismo de paridad superconductor en las sales de Bechgaard puede ser diferente a la propuesta por Little. Mientras que las temperaturas críticas en series del compuesto $(TMTSF)_2X$, están cerca de los 3 K. Los BEDT-TTF, (bis-etilen-ditio-tetra-tiofulvaleno) o simplemente la sal base-ET, que constituye la base de la segunda generación de superconductores orgánicos. En contraste las sales de $(TMTSF)_2X$, donde su estructura electrónica revela el carácter cuasi-1D, del sistema π -electrón; en las moléculas ET tienden a formar materiales con alta dimensionalidad, en particular sistemas cuasi-2D.

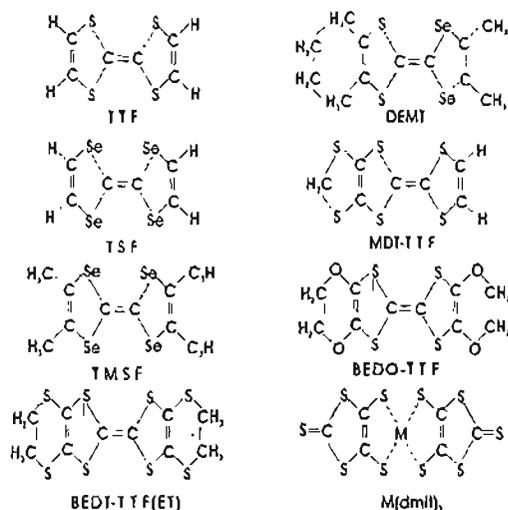
En estos materiales, los portadores libres son creados por un proceso de transferencia de carga, el cual se distingue de otros conductores orgánicos como son el grafito y sus componentes, que son dopados con ciertos polímeros del tipo n o p . Los conductores orgánicos se obtienen a partir de una molécula donadora de electrones D, como es el BEDT-TTF y el TMTSF y un inorgánico aceptador complejo X, formando una sal D_mX_n , donde m y n son enteros, y en la gran mayoría de los casos la razón molecular $m : n$ se da en una proporción de 2 : 1; además D debe ser "rico en electrones" con una baja energía de ionización I_0 ($I_0 = 6.21$ eV para ET), y que puede ser fácilmente oxidado por un aceptador X que debe tener una apropiada afinidad electrónica A. Esas moléculas se combinan para formar una compleja transferencia de carga de acuerdo con la reacción [27]:



este proceso requiere una energía de $\Delta E_{CT} = I_0 - A - C < 0$, donde C incluye contribuciones de intercambio de carga, polarización e interacción coulombiana. Por lo anterior, tenemos que en este proceso la molécula ET es químicamente estable con un catión radical ET^+ mientras la carga negativa en el ión negativo X^- , adopta un tipo de configuración de capas-cerradas que resultan de la transferencia del electrón en el sitio del anión. Además de la simetría del TMTSF y BEDT-TTF esos también incluyen moléculas antisimétricas tales como DMET (di-metil-etilen-ditio-di-selen-ditio-fulvaleno) un híbrido de TMTSF y ET, y

MDT-TTF (metileno-ditio-tetra-tiofulvaleno), tan bien como el oxígeno o selenio sustituido en BEDO-TTF (bis-tileneditio-oxi-tetra-tiofulvaleno) [39] o BEDT-TSF o simplemente BETS [40], respectivamente.

La molécula ET difiere de la TMTSF en que los átomos de Se son reemplazados por átomos ligeros de S y los anillos adicionales contienen más átomos de S han sido adicionados en los extremos de la cadena de TSF o TTF, por lo que la idea fundamental es aumentar el número de átomos que sustituyen a los electrones- π en el plano de la molécula y por ello se incrementan los traslapes de los orbitales- π entre moléculas adyacentes.



Arreglos de las moléculas orgánicas, tetra-tiofulvaleno, di-metil-etilen-ditio-di-seleno-ditio-fulvaleno, tetra-seleno-fulvaleno-floruro, metileno-ditio-tetra-tiofulvaleno, bis-tileneditio-oxi-tetra-tiofulvaleno.

Los superconductores basados en la molécula orgánica donadora BEDT-TTF son de particular interés no sólo por su abundancia y que sus temperaturas críticas exceden los 10K, sino también debido a su carácter cuasi-2D. Los materiales en la fase κ -(ET)₂X, exhiben propiedades características cuasi-2D en superconductores orgánicos, que se asemejan a las de los cupratos de altas temperaturas críticas, como la anisotropía, dirección electrónica inestable, presencia de iones negativos, arreglos de iones positivos sobre los planos, la conducción es a través de los huecos en los planos de conducción, existencia de capas de enlace que actúan como reservorios de carga, dependencia de la temperatura crítica y la superconductividad en la concentración de huecos, [9].

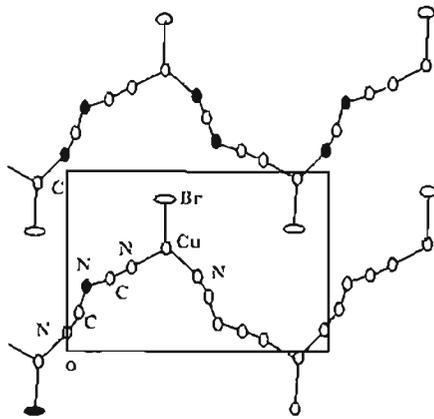
Estos materiales orgánicos basados en las moléculas BEDT-TTF y (ET)_mX_n, fueron sintetizados a principios de la década de los 90s y poseen una estructura cristalina formada por capas alternadas metálicas y aislantes, donde las capas aislantes están constituidas por una molécula que en sus extremos tiene dos grupos de etilenos [(CH)₂], [23], [27].

Los conductores orgánicos están formados por pentágonos o hexágonos de átomos de S o C y sus orbitales atómicos *s* y *p* se hibridizan para formar orbitales moleculares σ y π ; mientras los orbitales σ está localizados a lo largo de los ejes de enlace con momento cero, y sólo a lo largo de estos ejes (paralelo al plano molecular), los orbitales π están en la normal al plano molecular; debido a su baja energía de enlace los electrones π pueden ser fácilmente excitados, que permite a los orbitales π llenar parcialmente las capas externas que se traslapan, en tanto, que los discretos niveles de energía de las moléculas individuales se extienden formando bandas de energía, [23], [27].

Las fases termodinámicamente mas estables son, α , β y κ ; el tipo de estructura de la fase α consiste de un empaquetamiento ordenado alineado cara-cara, estos paquetes están conectados por enlaces S-S siendo más cortos que la suma de los radios de van der Waals

de S-S de 3.6Å; la estructura de la fase β esta caracterizada por un arreglo lineal que permanece en cuasi-1D; mientras que la estructura de la fase κ su empaquetamiento resulta en una estructura electrónica cuasi-2D con una pequeña anisotropía sobre el plano, [23], [27].

Las capas de ET están intercaladas entre capas delgadas de aniones, formando cadenas en zigzag de átomos alternados de Cu(I) interconectados por líneas con aniones de NCS⁻, por lo que este arreglo particular de aniones, en la estructura del cristal κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ las capas necesitan un centro de simetría, debido a las inclinaciones de las moléculas de ET a lo largo del eje *b* de la celda unitaria ortorrómbica, (grupo espacial *Pnma*) que contiene dos capas de donadores y dos de aceptadores y que consiste de un plano con átomos de Cu(I) triplemente coordinado con dos puentes dicinamida [(NC)N(CN)]⁻ formando una cadena en zigzag a lo largo del eje *a*, los iones terminales Br⁻, completan el sitio de la tercera coordinada en cada átomo de Cu(I) y forman débiles contactos con los átomos centrales de N en cadenas adyacentes.



Estructura de los aniones del Cu[N(CN)₂]Br

Debido a la estructura cristalina de los superconductores con base ET, las propiedades electrónicas son anisotrópicas, por debajo y arriba de la temperatura crítica, por lo que las supercorrientes fluyen más fácilmente en los planos conductores que en la dirección perpendicular, es por eso que se tiene una pronunciada anisotropía en las longitudes características del superconductor, como es la longitud de coherencia de Ginzburg-Landau ξ_{GL} y la longitud de penetración λ . En tanto la forma y las propiedades del flujo magnético en la red de estos superconductores del tipo II, dependen de la orientación del campo magnético, con respecto a los ejes del cristal.

Cuando la anisotropía es extrema, la longitud de coherencia perpendicular a los planos, ξ_{\perp} , viene a ser más pequeña que el espacio entre capas superconductoras, *S*, esos modelos 3D anisotrópicos no son estrictamente validos, y por ello estos superconductores deben ser descritos por el modelo de Lawrence-Doniach [41], que toma en cuenta las estructuras discretas, que lo describen como un conjunto de capas bidimensionales superconductoras separadas por una capa aislante, lo cual implica que la coherencia en la fase tridimensional es proporcionada por corrientes Josephson que fluyen a través de los planos aisladores. Para un sistema de un eje, esto es común expresarlo en términos de una razón de masa efectiva $\lambda^2 = m_{\perp}/m_{\parallel}$ donde $m_{\perp}(m_{\parallel})$ son las masas efectivas de los portadores superconductores moviéndose perpendicular (paralelamente) a los planos conductores, y de acuerdo con la teoría de Ginzburg-Landau tenemos que [27]:

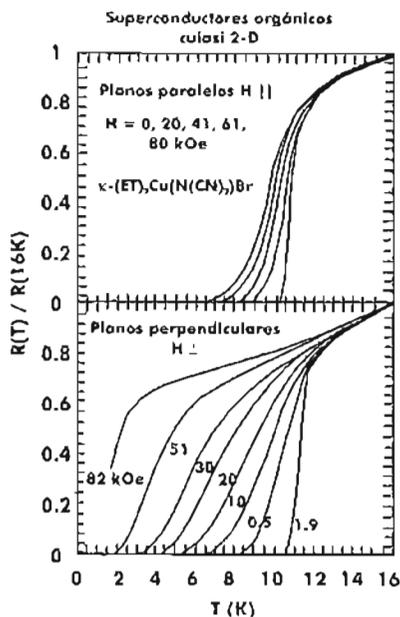
$$\gamma = \frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{\parallel}} = \frac{\xi_{\parallel}}{\xi_{\perp}} \quad (101)$$

un método más simple para determinar γ se obtiene midiendo el torque $\tau = \mathbf{M} \times \mathbf{H}$ que actúa en el cristal a través del vector de magnetización \mathbf{M} con una ligera rotación del campo magnético, para este sistema el valor de $\gamma = 80$, [36].

Cuando se aplica presión a un superconductor se puede estudiar la dependencia del volumen con la interacción de la paridad de electrones a través de los cambios en la T_c , en el superconductor $(\text{ET})_2\text{X}$ uno encuentra una alta sensibilidad a la presión externa y un rápido descenso de la T_c , con la presión, los cambios estructurales que se tiene son: a) La presión inducida cambia la interacción de las intercapas y se reduce la densidad de estados a la E_F , b) la interacción en las intercapas modifican los factores de renormalización y c) cambios en las frecuencias de los fonones.

La longitud de coherencia es una de las claves cuantitativas que nos permite analizar la estructura y dinámica del estado mixto de la superconductividad, en este estado mixto [43], [44], [45], [46], las propiedades son diferentes de los superconductores clásicos; en este estado se encuentra que; a) Existe una línea de irreversibilidad que separa el plano H - T en un amplio intervalo donde la magnetización es reversible. Y b) un pronunciado ensanchamiento en la transición de la resistividad en un campo magnético; es decir, la pendiente en el descenso de la resistividad en una gráfica de resistividad contra temperatura es pequeña [27], es por ello, que para los cupratos y los superconductores orgánicos, una baja concentración de portadores y pequeñas velocidades de Fermi, se tiene una pequeña longitud de coherencia $\xi \propto \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}$, siendo del orden de unas pocas decenas de Å,

ligeramente mayor que las dimensiones de la celda unidad. A causa de esto es más sensible la superconductividad a las imperfecciones a pequeña escala, que no es el caso de los superconductores clásicos donde $\xi \sim 1000$ Å, otra consecuencia de una pequeña longitud de coherencia sobre el plano combinada con un valor igualmente pequeño fuera del plano, se tienen unos pocos Pares de Cooper, dentro de ese volumen con esa longitud de coherencia como radio.



Las marcadas diferencias de estos parámetros en los superconductores clásicos tridimensionales, son la causa de una nueva variedad de fenómenos que han sido primeramente reconocidos en los cupratos: *flujo de vórtices térmicamente asistidos, movimiento de reptación, quantum creep, un anclado natural de la estructura, nuevas fases termodinámicas en los vórtices de la red, vortex glass y una transición de fusión en la red de vórtices* [27].

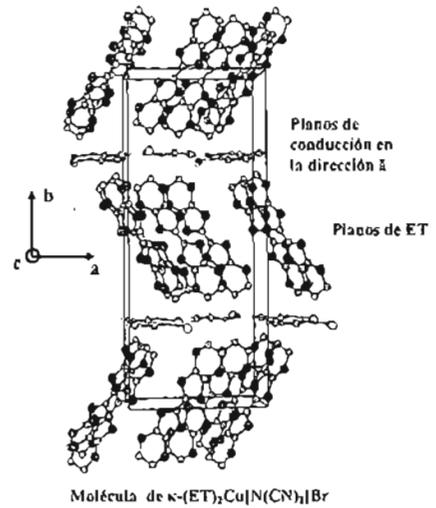
Las mediciones de la transición de la resistividad en κ - $(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ para campos magnéticos paralelos y perpendiculares a los planos conductores revelan que el ensanchamiento de la resistencia depende sólo de la orientación del campo magnético

respecto a los ejes del cristal, pero es esencialmente independiente de si la corriente es perpendicular o paralela al campo magnético, [27].

El efecto isotópico ha sido estudiado en varios superconductores de $(ET)_2X$, los isótopos que han se han reemplazado en la molécula de ET [23], [27], son el 1H (hidrogeno) por 2D (deuterio) en los grupos de etileno o un intercambio parcial de ^{12}C por ^{13}C . Los resultados no han proporcionado un cambio efectivo en la T_c . Sólo algunos comportamientos anómalos en el signo de ambos y la magnitud del exponente del isótopo $\alpha(T_c \propto M^\alpha)$ fue notado, por lo que el efecto isotópico experimental, al ser comparado con cálculos teóricos no reportaron efectos en sus propiedades electrónicas, de igual manera un acoplamiento constante y sin cambio en las dimensiones de la celda unitaria.

Como consecuencia de la interacción electrón-fonón se abre una brecha prohibida de energía en la electrónica de los estados de densidad por debajo de la T_c que induce cambios en las frecuencias de los fonones y anchas franjas, la alta anisotropía de estos materiales no permiten dar una declaración definitiva sobre el fuerte acoplamiento.

Dependiendo de la simetría del fonón afectado, la brecha del acoplamiento puede ser mayor o menor que el valor promedio que da la relación de BCS $2\Delta(0) / (k_B T_c) = 3.52$ [27]. El ancho de la brecha superconductora $|\Delta(0)|$, y su dependencia con la temperatura, ha sido estudiada por varias técnicas, la espectroscopia de tunelaje, espectroscopia óptica y otras, mientras que el espectro en algunos cristales presentan una brecha simple con un valor de $2\Delta(0) \sim 4meV$ otros espectros producen indicios de tres distintos intervalos en energías $\leq 1meV$, $\sim 2 meV$ y $\sim 4meV$.



La longitud de penetración λ_L , es otro parámetro que se necesita para determinar la penetración del campo magnético y de acuerdo con London, λ_L es una medida directa de la densidad de electrones superconductores n_s , con una masa efectiva m^* [27]:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^* c^2}{4\pi n_s e^2}} \quad (6)$$

mientras la dependencia de la temperatura de λ_L produce información en el espectro de excitación de la cuasi-partícula, a baja temperatura el valor $\lambda(T \rightarrow 0)$ está relacionado con el par condensado, i.e., $\lambda_L^2(0) \propto m^* / n_s(0) = m^* / n_e$ donde n_e es la densidad de electrones de conducción.

Para entender el mecanismo de la superconductividad en los compuestos orgánicos, debemos de considerar las similitudes que presentan con las cerámicas de óxido de cobre de altas temperaturas críticas, tenemos que ambos, presentan, estructuras cristalinas formadas

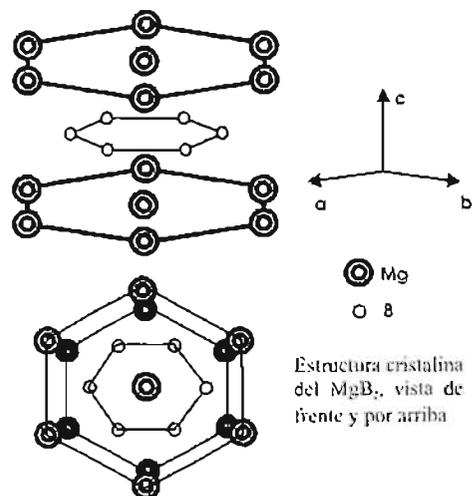
por capas, y que además, pueden soportar grandes campos magnéticos críticos, H_{c2} , estos campos magnéticos son altamente anisotrópicos, esta anisotropía es similar a la que se presenta en los estados normales de conducción; también tienen pequeñas y anisotrópicas longitud de coherencia ξ , se encontró en la sal κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br, que la superconductividad, dentro del plano para la capa donadora ET, $\xi_{\parallel} \approx 37 \text{ \AA}$, y para la superconductividad perpendicular al plano $\xi_{\perp} \approx 4 \text{ \AA}$, está última cantidad es más pequeña que la distancia entre las capas de conducción orgánicas que es de $\sim 15 \text{ \AA}$, esto sugiere que la superconductividad es en la dirección perpendicular al plano de las capas donadoras y la conducción eléctrica, también tiene la misma dirección perpendicular a las capas orgánicas donadoras, esta similitud se presenta en los óxidos de cobre de altas T_c , donde las capas de CuO₂ son metálicas y están separadas por capas de Ba o cationes de las tierras raras.

SUPERCONDUCTOR INORGÁNICO MgB₂

En el 2001 se encontró que a 39 K el diboruro de magnesio MgB₂ [19], [20], [31], era superconductor, debido a ello, la comunidad científica fijó nuevamente su atención en los superconductores. La temperatura crítica del MgB₂, al ser de 39 K hace pensar o recuerda al BaLaCuO; algunos autores [19], [20] lo describen como un caso convencional extremo, y de acuerdo al modelo de la superconductividad de "Eliashberg", uno de los muchos factores que distinguen al MgB₂, es que su estructura electrónica puede ser descrita bastante bien por métodos convencionales de la teoría de bandas.

La estructura del MgB₂ es muy semejante al grafito, tiene sus capas en forma hexagonal, en la capa de Boro, uno de sus átomo está equidistante de otros tres átomos de Boro, en tanto que las capas de Magnesio se encuentran entre las capas de Boro, por lo que el MgB₂ está compuesto de dos capas de Boro y una de Magnesio a lo largo del eje c en una red hexagonal; esta red hexagonal tienen las siguientes distancias en su celda unitaria $a = 3.086 \text{ \AA}$ y $c = 3.524 \text{ \AA}$, pertenece al grupo $P6/mmm$; con $c/a = 1.142$ [20]; la distancia de los enlaces B-B, son más pequeños que la distancia entre capas y por ello los enlaces B-B son altamente anisotrópicos.

Una característica del MgB₂, es que las dos bandas σ no se encuentran completamente llenas y se tiene un fuerte enlace covalente, que presenta un enlazamiento sp^2 -hibrido dentro de las capas de Boro, los huecos en la parte baja de las bandas σ , manifiestan propiedades bidimensionales y se encuentran localizados dentro de las capas del Boro, en contraste con los electrones tridimensionales y huecos en las bandas π , que están deslocalizados sobre los hoyos del cristal. Los estados covalentes $2D$ y tipo metálico $3D$, contribuyen casi de igual manera a la total densidad de estados en el nivel de Fermi, mientras que las bandas covalentes no



llenas, experimentan una fuerte interacción con las vibraciones longitudinales de las capas del Boro.

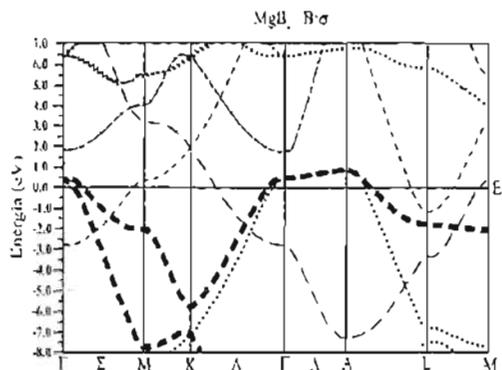


Fig 1.- Estructura de la banda σ en el MgB_2

Las bandas de energía, la densidad de estados y la superficie de Fermi del MgB_2 , se muestran en las figuras 1 y 2 [20], [21], [22], [47], las bandas π y σ tienen una fuerte dispersión sobre el plano a causa del traslape completo entre todos los orbitales p (en ambos planos interno y externo) para las vecindades del átomo de Boro. Los traslapes de las intercapas son muy pequeñas, en especial para los orbitales p_{xy} , mientras que la dispersión k_z de las bandas σ no excede a 1eV.

De una débil dispersión en k_z , resulta una apariencia de dos capas casi cilíndricas de la superficie de Fermi alrededor de la línea Γ -A, en la figura 2 las bandas π forman dos redes tubulares planas de forma hexagonal: un anti-enlazamiento en capas de tipo electrón centradas en $k_z = 0$ (plano AHL), y una similar, pero más compacta, enlazando capas del tipo hueco en $k_z = \pi/c$ (plano ΓKM), [20], [22], [30], [47].

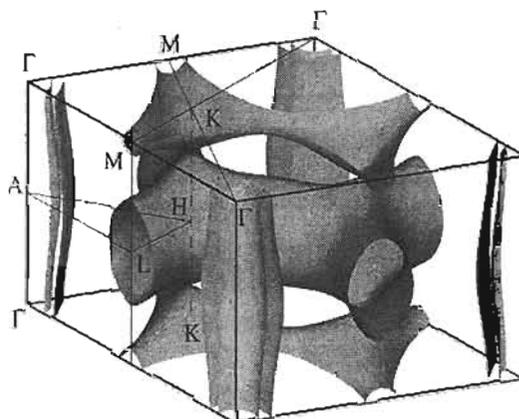


Fig 2.- Superficies de Fermi en el MgB_2

La disminución de las bandas π del MgB_2 , es debido a la fuerte interacción de los orbitales p_z del Boro, con las subredes ionizadas de magnesio, comparadas con los orbitales p_{xy} . Esta disminución es mayor en el plano AHL comparado con el plano ΓKM , a causa del traslape antisimétrico (con $k_z = \pi/c$) de los p_z del boro, en sus extremos se incrementa la densidad electrónica cerca del plano de magnesio donde su potencial atractivo es intenso. El enlace en las capas de boro es necesariamente covalente; mientras la densidad de carga (DC) del boro es fuertemente a-esférica, como se ve en la figura 3, [13], [22], [30], [47].

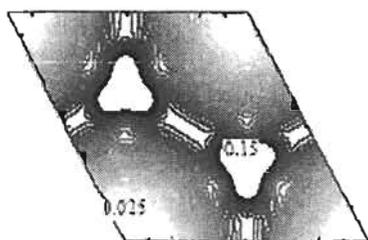


Fig. 3.- Contornos de la densidad de pseudo-carga obtenido en FLMTO, plano (0002) del MgB_2 que pasa a través del núcleo de B

En los cristales del MgB_2 , se tienen claramente híbridos covalentes sp^2 en las capas de boro y enlaces no covalentes entre los átomos de magnesio y boro, [22], [30], [47]; así, el MgB_2 está unido por fuertes enlaces covalentes dentro de las capas de Boro y por enlaces des-localizados de tipo metálico entre estas capas. Una característica peculiar de este componente es que los electrones participan en los dos tipos de enlaces.

La descripción normal del acoplamiento electrón-fonón (AEF) en metales es algunas veces referida como la

teoría de Midgal-Eliashberg, en el MgB_2 el fuerte AEF fue estimado y esto sugiere que el MgB_2 es un superconductor convencional, donde el acoplamiento con los fonones del Boro son los que actúan principalmente en la superconductividad, la relevancia en los fonones fueron identificados en dos modos ópticos E_{2g} , que fueron confirmados por subsecuentes cálculos de acoplamiento electrón-fonón, [20], [30], [47].

Los efectos de multibandas en la superconductividad, fueron observados en las mediciones del campo crítico, el calor específico y el tunelaje y que son sencillas de explicar si dos bandas son asumidas en lugar de una. Liu [28], propuso, con base en la estructura electrónica de los cálculos en AEF, que estos son de hecho, dos bandas distintivas asociadas con las superficies de Fermi σ y π . Este “modelo de dos bandas” ha ganado popularidad debido a que es la forma más sencilla de explicar el AEF.

En el límite de la dispersión no-magnética, para dos bandas, la supresión de la T_c es [20]:

$$\frac{\delta T_c}{T_c} = -\frac{\pi\gamma_{12}}{8kT_c} \frac{(\Delta_1 - \Delta_2)(\Delta_1 N_2 - \Delta_2 N_1)}{(\Delta_1^2 + \Delta_2^2)N_2} \quad (7)$$

donde $\gamma_{12} \equiv \gamma_{21}N_2 / N_1$ es la razón de dispersión de las interbandas. Esta fórmula da un indicio acerca de que es una débil y que es una fuerte, dispersión del calor específico en el MgB_2 : una pequeña dispersión es cuando $\gamma_{12} \ll (\delta\Delta^2/\Delta^2)T_c$, donde $\delta\Delta$ es la variación de la brecha prohibida entre las bandas, y Δ es el promedio de la brecha. La razón de la brecha entre las bandas π y σ experimental y teórica, es de orden 3. La densidad de estados son comparables, por lo que una supresión de 1K en la T_c necesita de una razón de dispersión en la interbanda del orden de 1meV. La variación de la brecha dentro de un sistema de dos bandas [20], que es del orden de 7%, no puede sobrevivir a las impurezas en σ - σ o a la fuerte dispersión del fonón que es $\sim 0.01\text{meV}$, y por lo tanto es inobservable en muestras con impurezas, y una fuerte dispersión de interbandas da lugar a una isotropización en todas las superficies de Fermi, [20], [30], [47].

El acoplamiento fuerte y el pseudo-potencial de Coulomb, se puede conocer cualitativamente recordando la ecuación de McMillan [20], donde el principal efecto del acoplamiento fuerte, se obtiene de:

$$kT_c = \frac{\hbar\omega_{\log}}{1.2} \exp\left[\frac{-1.02(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad (8)$$

cualitativamente esta ecuación puede ser sobreentendida como la renormalización de la ecuación de la teoría BCS.

El efecto de la repulsión de Coulomb, introducida en el modelo BCS por el pseudo-potencial de Coulomb μ^* , es también introducido en esas versiones de multibandas por la matriz μ_{ij}^* , y la ecuación de la multibanda análoga a la ecuación de McMillan es:

$$kT_c = \frac{\hbar\omega_{\log}}{1.2} \exp\left[\frac{-1.02(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right] \quad (9)$$

donde $(\lambda-\mu)_{eff}$ esta definido como el máximo eigenvalor de la matriz:

$$\Lambda_{ij}^{eff} = \frac{\Lambda_{ij} - \mu_{ij}^* (1 + 0.62 \sum_n \Lambda_n)}{1 + \sum_n \Lambda_n} \quad (10)$$

ésta expresión da los resultados muy cercanos a la solución total de la ecuación de multibandas de Eliashberg.

Para el caso de multibandas tenemos una matriz que es una extensión natural del procedimiento normal:

$$\mu_{ij}^* = \nu_{ij} - \sum_n \mu_n \log(W_n/\omega_c) \mu_{nj}^* \quad (11)$$

se puede demostrar que la renormalización aumenta alguna no-uniformidad en μ ; asumiendo, $\mu_{\sigma\sigma} = \mu_{\pi\pi} = \alpha\mu_{\sigma\pi}$, ($\alpha > 1$) y $\mu_{\sigma\sigma} \log(W_\sigma/\omega_c) = \mu_{\pi\pi} \log(W_\pi/\omega_c) = L$, $\alpha^* = \alpha + (\alpha-1/\alpha)L$, de las razones de los $\langle\langle V_C \rangle\rangle$ es casi $\alpha \sim 2.3$ y L para MgB_2 es del orden de 0.5-1, así para μ_{ij}^* tendríamos que $\mu_{\sigma\sigma}^* = \mu_{\pi\pi}^* \sim \mu_{\sigma\pi}^*$, el hecho que la matriz μ_{ij}^* es aproximadamente diagonal es de suma importancia [13], [20], [21], [22], [28], ellos concuerdan que la interbanda en AEF es constante en el intervalo de 0.15 a 0.2, entonces el parámetro de orden en la banda π es inducida por la banda σ (excepto para muy bajas temperaturas), si la repulsión de Coulomb compensa más el acoplamiento de la interbanda, la brecha inducida desaparece; si $\mu_{\sigma\pi}^*$ fuera del orden de $\mu_{ii}^* \approx 0.1$ la razón de la brecha Δ_σ/Δ_π , será mucho mayor que la razón observada que es aproximadamente 3, esto parecerá que con $\mu^*(\omega_c) = 0.12$ [30], [46], [47], la razón Δ_σ/Δ_π cuando $T = 0$ es 5.5 y $T_c = 43$ K, mientras que cálculos con la diagonal de la matriz $\mu_{\sigma\pi}^* = 0$, $\mu_{\sigma\sigma}:\mu_{\pi\pi} = N_\sigma:N_\pi$, se obtiene que $T_c = 38$ K y $\Delta_\sigma/\Delta_\pi = 3.6$.

En el MgB_2 se revelan varios fenómenos, uno de ellos es la violación a la regla de Matthias, muestras con una resistividad residual muy grande tienen una mayor dependencia de la temperatura que las muestras "limpias"; la conductividad óptica no sigue la ley de Drude-Lorenz. Mientras que en una teoría de una banda, la termodinámica, la superconductividad y las constantes de transporte de AEF son similares, en una teoría de multibandas la formación de Pares de Cooper es siempre mayor que en una banda, en tanto que la dispersión electrón-fonón es más fuerte en el canal σ que en otros canales y la dispersión con impurezas es siempre menor en los canales de la interbanda, siendo más fuerte en el canal $\pi\pi$ que en el canal $\sigma\sigma$.

La conductividad sobre el plano en $T = 0$ está definida para ambas bandas, pero es mayor para la banda π debido a que tiene un valor alto en la frecuencia del plasma, y tenemos que la conductividad es altamente anisotrópica en el MgB_2 y la superconductividad es sensible al origen de la banda de donde surgen los electrones, esto es, una ancha brecha superconductora está asociada a la alta anisotropía de las bandas σ ; mientras que la

superconductora está asociada a la alta anisotropía de las bandas σ ; mientras que la conductividad fuera del plano está definida sólo por la banda π , cerca de la temperatura ambiente la contribución de la banda- σ es muy pequeña.

El MgB_2 es un superconductor inusual [13],[20],[21],[22],[30] que no está lejos de los cupratos de altas T_c y las mediciones de la conductividad muestran que es un conductor bastante anisotrópico, que presenta dos brechas superconductoras, una para las bandas- σ y otra para las bandas- π , lo que le da una perspectiva diferente, así la paridad de la simetría está en S , y en la interacción electrón-fonón, los portadores de carga, caen dentro de dos grupos distintivos; los electrones π que son similares a los del grafito y los electrones σ que representan un caso inusual de bandas covalentes a través de la superficie de Fermi, el último grupo presenta una fuerte interacción anómala, y con sólo dos fonones con un pequeño vector de onda.

CONCLUSIONES

Al revisar parte de la vasta bibliografía del tema, encontramos que aún se requiere de un exhaustivo trabajo de investigación experimental y teórico, en compuestos y materiales, que son superconductores, tanto los que son de Bajas Temperaturas como los de Altas Temperaturas.

En los superconductores clásicos se encuentra que el fenómeno de la superconductividad se produce debido a la interacción fonón-electrón, el cuál es descrito por la teoría BCS; mientras que en los superconductores de Altas Temperaturas Críticas, el estado superconductor, aún no ha sido claramente explicado: cómo se produce y cuáles deberían de ser los parámetros que se deben de considerar para determinar si un material puede o no ser superconductor: La teoría BCS, sólo explica el fenómeno de la superconductividad cuando se está a bajas temperaturas, pero los materiales de altas temperaturas críticas siguen siendo, hasta el momento, una incógnita. ¿Cuál teoría es la que podría explicar tanto a los superconductores clásicos como a los nuevos? Es aún una pregunta sin respuesta.

Al centrarnos en los dos ejemplos actuales el $[\text{ET}]_2\text{Br}$ y el MgB_2 , tenemos que se presentan características que aún no se han acabado de comprender por lo tanto, no se sabe por qué se da la superconductividad.

Para entender el mecanismo de la superconductividad en los compuestos orgánicos, debemos considerar las similitudes que presentan con las cerámicas de óxido de cobre de altas temperaturas críticas. En ambos casos se trata de estructuras cristalinas formadas por capas que pueden soportar grandes campos magnéticos críticos, H_{c2} . Esta estructura de capas muestra una gran anisotropía, estructural y en el transporte. Además, la longitud de coherencia ξ toma valores pequeños (en comparación con los cupratos). Para la sal κ - $(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ se encontraron los valores siguientes: $\xi_{\parallel} \approx 37 \text{ \AA}$, y $\xi_{\perp} \approx 4 \text{ \AA}$. Esta última, es más pequeña que la distancia entre las capas de conducción orgánicas ($\sim 15 \text{ \AA}$), esto sugiere que el transporte de superelectrones es en la dirección perpendicular al plano (el formado por las capas donadoras) y la conducción eléctrica, también tiene la misma dirección. Esta similitud se presenta en los óxidos de cobre de altas T_c , donde las capas de CuO_2 son metálicas y están separadas por las capas del catión de tierras raras.

El MgB_2 es un superconductor inusual sin embargo no está lejos de los cupratos de altas T_c . Las mediciones de la conductividad muestran que se trata de un conductor bastante anisotrópico, que presenta dos brechas superconductoras, una para las bandas- σ y otra para las bandas- π , lo que le da una perspectiva diferente; es decir, en ambas direcciones, tanto en el plano ab , como en la dirección c , se presenta la conductividad eléctrica, mientras que los portadores de carga, caen dentro de dos grupos distintivos; los electrones π que son

similares a los d el grafito y los electrones σ que representan un caso inusual de bandas covalentes a través de la superficie de Fermi. El último grupo presenta una fuerte interacción anómala, con sólo dos fonones de vectores de onda suficientemente pequeños. Ahora bien, en contraparte con los cupratos, estos sistemas no permiten una modificación química que permita un apreciable cambio en el valor de la temperatura crítica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. - Rose-Innes, A.C. y Rhoderick, E.H. *Introduction to superconductivity*. 2a. Ed. New York, Pergamon Prees, 1978.
- [2]. - Kittel, Charles *Introduction of State Solid*, 6a. Ed. New York John Wiley & Sons, 1986.
- [3]. - Tinkham, Michael: *Introduction to Superconductivity*, 2a. Ed. New York, McGraw-Hill, 1996.
- [4]. - Ashcroft, N. W. Mermin, D. N. *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [5]. - Alario, M. A., Vicent, J.L. *Superconductividad*, Madrid, EUDEMA (Ediciones de la Universidad Complutense, S.A.), 1991.
- [6]. - Thorn, R.J. *Chemical Equilibra Bases for Oxide and Organic Superconductors*, John Wiley & Sons, 1996.
- [7]. - Arredondo, L. Y. *Introducción a los Superconductores*, Las prensas de Ciencias, Física y Docencia, 2001.
- [8]. - Plakida N.M., *High-Temperature Superconductivity, Experiment and Teory*, Springer, 1995, Germany.
- [9]. - Owens, F. J., Poole, Jr. C.P. *The New Superconductors, Selected Topics in Superconductivity*, New York and London, Plenum Press, 1996.
- [10]. - Lynton, E.A. *Superconductivity*, 3a. Ed. Great Britain, Redwood Burn Limited Trowbridge & Esher, 1974.
- [11]. - Bardeen, J. Cooper, L.N. Shrieffer, J.R., *Physical Review* 108, Vol 5 (1957) 1175-1204
- [12]. - Magaña Solís, L. F. *Los Superconductores, La Ciencia Desde México*, 64, 2ª. Ed. México, D.F. Fondo de Cultura Económica, 1988.
- [13]. - De la Mora P. Castro M. Tavizón G. J. *Phys.: Condenses. Matter* 17 (2005) 965-978
- [14]. - Hall, H.E. *Física del Estado Sólido*, México, D.F. Limusa, 1978.
- [15]. - Little W. A., *Superconductivity at Room T emperature*, *Scientific American*, 212, (1975)21-27.
- [16]. - London F. y H., *Roy. Soc. (London)*, Vol. A149 (1935) 71-88.
- [17]. - Fröhlich, H., *Physics Review* Vol. 215 A (1952), 291-298.
- [18]. - Bednorz J. G., Müller, K. A., *Z. Pys. B-Condensed Matter* 64 (1986) 189-193.
- [19]. - J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* 410 (2001) 63-64.
- [20]. - I.I. Mazin, V.P. Antropov, *Review Physica C* 385 (2003) 49-65.
- [21]. - Elstev Y., Nakao K., Lee S., Masui T., Chikumoto N., Koshizuka N. and Murakami M. *Physical Review B*, 66 (2002) 180504-1.

- [22]. - De la Mora P., Castro M., Tavizón G., Journal of Solid State Chemistry 169 (2002) 168-175.
- [23]. - Williams J. M., Schultz A. J., Geiser U., Carlson K. D., Kini A. M., Wang H.H., Kwok Wai-K., Whango Myung-H., Schirber J. E., Articles 14-june-1991, 1501-1508.
- [24]. - Blatter G., Geshkenbein V.B., Larkin A.I. Physical Review Letters vol68, Num 6, 875-878.
- [25]. - Little W. A. Scientific American, Vol 212, Num 2, February 1962, 21-27.
- [26]. - Akamatu H., Inokuchi H., Matsugana Y., Nature 173 (1954) 168-169.
- [27]. - Lang M., Superconductivity Review, 2 (1996), 1-115.
- [28]. - Liu, A.Y. Mazin, I.I., Kortus, J., Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 087005.
- [29]. - Little W.A., Physical Review, 134 Num. 6-A (1964) A1416-A1424.
- [30]. - Elstev Y., Nakao K., Lee S., Masui T., Chikumoto N., Koshizuka N. and Murakami M., Journal of Low Temperature Physics 131 (2003) 1069-1073.
- [31]. - Canfiel, P. C., Crabtree, G.W., Physics Today (March 2003) 34-40.
- [32]. - Hazen, M. R. Scientific American (1989) 46-54.
- [33]. - Sevilla, P.J. Tesis de Doctorado, Instituto de Física, UNAM.
- [34]. - Chu, C.W., Hor, P.H. Meng, R.L. Gao, L. Huang, Z.J. Wang, Y.Q. Physical Review Letters 58, Vol. 4 (1987) 405-407.
- [35]. - Apuntes del Curso de superconductividad del Dr. Roberto Escudero, UNAM.
- [36]. - Andrea Aburto. "Caracterización magnética del superconductor [ET]₂-Br en el estado mixto, en las vecindades de la transición de fusión". Tesis de Doctorado Universidad de París Sur, Orsay 1998.
- [37]. - Jérôme, D. and Schulz, H. J. (1982). Adv. Phys., 31, 299.
- [38]. - Jérôme, D. (1991). Science, 252, 1959.
- [39]. - Beno, M.A., Wang, H. H., Kini, A. M., Carlson, K. D., Geiser, U., Kwok, W. K., Thompson, J. E., Williams, J. M., Ren, J. and Whangbo, M.-H. (1990). Inorg. Chem. 29.
- [40]. - Kobayashi, H., Udagawa, T., Tomita, H., Bun, K., Naito, T. and Kobayashi, A. (1993). Chem. Lett., 1993, 205.
- [41]. - Lawrence, W. E. and Doniach, S. (1971) in "Proceedings of the Twelfth International Conference on Low-Temperature Physics", Kyoto 1970, ed Kanada, E. (Keigaku, Tokyo), p. 361.
- [42]. - García-Colín, L., Rodríguez, Z., R., *Líquidos exóticos*, La Ciencia desde México, Primera Reimpresión 1995, Fondo de Cultura Económica, 1995.
- [43]. - Bednorz, J. G. and Müller, K. A. (1986). Z. Phys. B 64, 189.
- [44]. - Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Y.Q. and Chu, C. W. (1987). Phys. Rev. Lett., 58, 908.
- [45]. - Müller, K.A., Takashige, M., Bednorz, J. G., (1987). Phys. Rev. Lett., 58, 1143.
- [46]. - Sun, J.Z., Webb, D.J., Naito, M., Char, K., Hahn, M.R., Hsu, J.W.P., Kent, A.D., Mitzi, B.D., Oh, B., Beasley, M.R., Hammond, R.H. and Kapitulnik, A. (1987). Phys. Rev. Lett., 58, 1574.
- [47]. - Lee, S., Mori, T., Masui, Y., Elstev, A., Yamamoto, S., Tajima, J. Phys. Soc. Jap. 70 (2001) 2255.

APÉNDICE A

CONDUCTOR PERFECTO

Un conductor perfecto que es un gas de electrones libres, lo podemos describir en términos de una ecuación de movimiento para una partícula de masa m y carga e en presencia de un campo eléctrico \mathbf{E} [1], [10], y:

$$m \dot{\mathbf{v}} = e\mathbf{E} \quad (\text{A1})$$

Cuando desarrollamos esta ecuación, aplicando el rotacional a ambos lados, y haciendo uso de las ecuaciones de Maxwell, se obtiene una ecuación diferencial de segundo grado sobre el campo magnético \mathbf{H} , como no nos interesa la dependencia del tiempo, podemos prescindir de ella y tenemos que:

$$\nabla^2 \mathbf{H} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{H} \quad (\text{A2})$$

dónde \mathbf{H} es el campo a que está sometido la muestra y λ_L es la medida, en unidades de longitud, de la penetración del campo dentro de ésta. La solución de la ecuación (2), considerando sólo una dimensión, y que $\mathbf{H}_0 = \text{cte}$, λ toma el valor siguiente:

$$\lambda_L^2 = \frac{mc^2}{4\pi ne^2}$$

λ_L es la llamada *Longitud de penetración de London*.

Así

$$H(x) = H(0) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \quad (\text{A3})$$

ahora bien, si $\lambda \ll x$, entonces $H(x)$ es prácticamente cero y en el interior de la muestra el campo magnético no cambia con el tiempo, por lo que este valor es el mismo que tenía cuando la muestra se volvió un conductor perfecto.

ECUACIONES DE LONDON

Las propiedades de un conductor perfecto o gas de electrones libres, son descritas por la ecuación (A3), pero ésta no describe el comportamiento de un superconductor, esta carencia fue puesta en evidencia por el descubrimiento del efecto Meissner-Ochsenfeld; por lo que los hermanos F. Y H. London [3],[7], propusieron las ecuaciones siguientes para describir los campos microscópicos eléctricos y magnéticos:

$$\mathbf{E} = \Lambda \frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} \quad \text{y} \quad \Lambda = \frac{4\pi\lambda_L^2}{c^2} \quad (\text{A4})$$

$$\mathbf{B} = -\Lambda \nabla \times \mathbf{J} \quad (\text{A5})$$

aplicando la ley de inducción de Faraday: $\nabla \times \mathbf{E} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ [7], al campo eléctrico en la ecuación (A4) obtenemos:

$$\frac{\partial [c \nabla \times \Lambda \mathbf{J} + \mathbf{B}]}{\partial t} = 0 \quad (\text{A6})$$

reordenado la ecuación (6), tenemos que esta tiene solución sólo si algunos valores de $\Lambda \mathbf{J}$ son cero, y explican el efecto Meissner-Ochsenfeld, en la ecuación anterior la dependencia del tiempo no es lo que buscamos por lo que podemos prescindir de el, y si aplicamos el rotacional a ambos lados de la ecuación tenemos que:

$$\nabla \times \mathbf{B} = -c\Lambda \nabla \times (\nabla \times \mathbf{J}) \quad (\text{A7})$$

si utilizamos la identidad siguiente: $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{J}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{J}) - \nabla^2 \mathbf{J}$, y como $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$, entonces tenemos que:

$$\nabla \times \mathbf{B} = c\Lambda \nabla^2 \mathbf{J} \quad (\text{A8})$$

nuevamente hacemos uso de las ecuaciones de Maxwell, ahora la ley de Ampere en su forma diferencial $\nabla \times \mathbf{B} = \left(4\pi \frac{c}{c}\right) \mathbf{J}$, obtenemos que:

$$\frac{4\pi}{c} \mathbf{J} = c\Lambda \nabla^2 \mathbf{J} \Rightarrow \frac{4\pi}{c^2 \Lambda} \mathbf{J} = \nabla^2 \mathbf{J} \quad (\text{A9})$$

ahora hacemos uso de la ecuación de London (A4) y la ley de Ampere nuevamente para regresar al campo magnético \mathbf{B} , que es el que nos interesa, tenemos finalmente que:

$$\frac{c^2}{4\pi} \Lambda (\nabla^2 \mathbf{B}) = \mathbf{B} \quad \text{ó} \quad \nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mathbf{B}}{\lambda_L^2} \quad (\text{A10})$$

aquí tenemos que el valor de $\lambda_L^2 = \frac{c^2 m}{4 \pi e^2 n_s}$ [7], es la *longitud de penetración de London*

que mide la extensión de la penetración del campo magnético dentro del superconductor, y nuevamente tenemos como en el conductor perfecto que la solución de la ecuación (A10), es de la forma:

$$B(x) = B(0) \exp\left(-x / \lambda_L\right) \quad (A11)$$

y decae exponencialmente el campo magnético en el interior de la muestra.

Las dos hipótesis importantes que hicieron los hermanos London fueron, que la longitud de penetración no varía con el campo magnético aplicado y que ella es independiente de las dimensiones de la muestra. Sin embargo estos resultados son correctos sólo en ciertas condiciones como lo muestran los trabajos de Pippard en 1953.

LONGITUD DE PENETRACIÓN

Un superconductor que es un diamagneto perfecto impide el flujo de corrientes eléctricas a través del material, estas corrientes no pueden ser confinadas enteramente en la superficie, ya que si esto fuera así, la capa de corriente no tendría espesor y la densidad de corriente sería infinita, lo cual es físicamente imposible; debido a ello las corrientes fluyen en una capa superficial que tiene un espesor del orden de cientos de Å, que varía de acuerdo a los distintos materiales, [1].

Si una muestra conductora se encuentra en presencia de un campo magnético, las corrientes apantallantes que circulan en la superficie cancelan el flujo interior; en consecuencia la densidad del flujo no cae abruptamente a cero en la orilla del metal, sino se desvanece dentro de la región donde las corrientes apantallantes están fluyendo, por lo que a esta distancia se le llama longitud de penetración y es la longitud que el campo magnético penetra en el superconductor, por lo que definimos a la longitud de penetración como sigue:

$$\frac{1}{B_0} \int_0^{\infty} B(x) dx = \lambda \quad (A12)$$

donde B_0 , es el valor del campo constante, λ es la distancia que penetra el campo; la teoría de London predice que si la muestra es más grande que la λ , la densidad del flujo magnético decae exponencialmente conforme penetra en el metal y nuevamente tenemos la ecuación (A11), esta longitud de penetración no tiene un valor fijo, y cambia con la temperatura; sin embargo a temperaturas bajas, cada metal tiene una λ_0 característica; cuando la temperatura se aproxima a la temperatura crítica, entonces aumenta rápidamente y se aproxima al infinito, la relación entre la temperatura y la longitud de penetración está dado por [1]:

$$\lambda = \left(\frac{\lambda_0}{1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4} \right) \quad (\text{A13})$$

LONGITUD DE COHERENCIA

La longitud de coherencia ξ es la distancia que hay entre los electrones del Par de Cooper, Pippard introduce la longitud de coherencia al proponer una generalización no-local de la ecuación de London para la corriente del superconductor. Él usa la generalización de no-local de Chambers de la ley de Ohm, $\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \sigma \mathbf{E}(\mathbf{r})$, entonces[3]:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \frac{3\sigma}{4\pi l} \int \frac{\mathbf{R} [\mathbf{R} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}')] e^{-\kappa r'}}{R^4} d\mathbf{r}' \quad (\text{A14})$$

dónde $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, σ es la densidad de corriente, esta fórmula toma en cuenta el hecho que la corriente a un punto \mathbf{r} depende de $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ a través de un volumen de radio $\sim l$ sobre \mathbf{r} , y l es el camino medio libre de los electrones. Pippard argumentó que en los superconductores la función de onda debe tener una dimensión ξ_0 característica similar que puede estimarse mediante el principio de incertidumbre. Sólo los electrones dentro de la energía de Fermi $\sim kT_c$, estos electrones tienen un momento $\Delta p \approx kT_c/v_F$, donde v_F es la velocidad de Fermi, así tenemos que:

$$\Delta x \geq \frac{\hbar}{\Delta p} \approx \frac{\hbar v_F}{kT_c} \quad (\text{A15})$$

llevando la definición de una longitud característica:

$$\xi_0 = a \frac{\hbar v_F}{kT_c} \quad (\text{A16})$$

dónde a es una constante numérica del orden de unidad a ser determinada, dependiendo de los elementos. En el caso de elementos típicamente superconductores tales como el aluminio y el estaño, $\xi_0 \gg \lambda_L(0)$.

MODELO DE LOS DOS FLUIDOS

El descubrimiento del efecto Meissner-Ochsenfeld permitieron a Gorter y Casimir, presentar un tratamiento termodinámico a la superconductividad, al considerar que dos fases están en equilibrio y por lo tanto sus energías libres de Gibbs son iguales.

Este modelo presenta dos postulados:

- ➔ El sistema en un estado superconductor posee un orden o estado condensado y la energía total esta caracterizada por un parámetro de orden, que depende de la temperatura.
- ➔ La entropía del sistema es debido al desorden de las partículas no condensadas. Y la densidad de energía libre de los electrones “normales” es la misma que la de los electrones en un *metal normal*.

Considerando que estamos en presencia de un proceso termodinámico, no nos interesa cuál es el camino que nos permite llegar a una transición de estados, por lo que en este caso si tenemos que la energía libre es la primera variable termodinámica que analizaremos, y la relación entre la temperatura T y el campo magnético H , tenemos que su relación está dada por la energía libre de Gibbs $G(H,T)$, ya que queremos comparar las contribuciones magnéticas a la energía libre del estado superconductor, con las contribuciones magnéticas a la energía libre del estado normal, cuando ambas fases están bajo la influencia del mismo campo magnético externo.

En este modelo, haciendo uso de la energía libre de Gibbs, a campo cero la energía libre de los electrones normales tiene que ser la misma que la de los súper electrones.

$$G_s(T, H) = G_n(T, H) \quad (A17)$$

Al aplicar el campo la diferencia entre estas energías libres es igual a la energía magnética. Esta energía magnética está dada por:

$$G_s(T, 0) = -\frac{H_c^2}{8\pi} \quad (A18)$$

Ahora bien, si la energía libre total por unidad de volumen de la fase superconductor contiene una fracción “ w ” de súper electrones (s) y “ $1-w$ ” de electrones normales (n), entonces tendremos que w es el parámetro de orden; cuando $w = 0$ la temperatura $T = T_c$, y con $w=1$, en $T = 0$ K, teniendo en consideración estas observaciones tenemos que Gorter y Casimir escogieron las siguientes funciones para el parámetro de orden w como sigue:

$$a(1-w) = (1-w)^\alpha \quad \text{y} \quad b(w) = w \quad (A19)$$

donde a y b son los factores del desarrollo en series de potencias, con estas dos funciones y la ecuación (A 18) tenemos que:

$$G_s(H, T) = G_s(T, H) + \frac{1}{2}(1-w)^\alpha \gamma T^2 - w\mu_0\left(\frac{H_c^2}{2}\right) \quad (A20)$$

como necesitamos conocer el valor mínimo de la energía libre de Gibbs respecto al parámetro de orden w , entonces derivando respecto a w tenemos que:

$$\frac{\partial G_s(H, T)}{\partial w} = 0 = \frac{\alpha}{2} (1-w)^{\alpha-1} \gamma T^2 - \mu_0 \frac{H_c^2}{2} \quad (\text{A21})$$

de donde:
$$\alpha (1-w)^{\alpha-1} = \frac{\mu_0 H_c^2}{\gamma T^2} \quad (\text{A22})$$

si $T = T_c$ entonces $w = 0$; por lo que:

$$\alpha = \frac{\mu_0 H_c^2}{\gamma T_c^2} \quad (\text{A23})$$

entonces:

$$(1-w)^{\alpha-1} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \quad (\text{A24})$$

y el parámetro w está dado por:

$$w = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2}{1-\alpha}} \quad (\text{A25})$$

la entropía está dada por:

$$S_s = \gamma T (1-w)^\alpha = \gamma T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2\alpha}{1-\alpha}} \quad (\text{A26})$$

el calor específico:

$$C_s = \left(\frac{1+\alpha}{1-\alpha} \right) \gamma T \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2\alpha}{1-\alpha}} \quad (\text{A27})$$

el campo crítico está dado por:

$$\mu_0 \frac{T}{2} H_c^2 = G_n(T, 0) - G_s(T, 0) = \quad (\text{A28})$$

$$G_n(T, H) - G_s(T, H) - \frac{\gamma}{2} T^2 - (1-w)^\alpha \left(-\frac{\gamma}{2} T^2 \right) + w \mu_0 \left(\frac{H_c^2}{2} \right)$$

$$= -\frac{\gamma}{2} \left[1 + \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2\alpha}{1-\alpha}} \right] + \frac{\mu_0 H_c^2}{2} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2\alpha}{1-\alpha}} \right] \quad (\text{A29})$$

con $\alpha = \frac{1}{2}$ [resultados experimentales de Keeson y Van Laer (1938)], los valores que obtenemos, son los siguientes:

$$\begin{aligned}
 C_s &= 3\gamma T_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \\
 S_s(T) &= \gamma T_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \\
 w &= 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \\
 \gamma &= \frac{1}{2} \frac{H_c^2}{\pi T_c^2}
 \end{aligned} \tag{A30}$$

en este modelo podemos calcular la temperatura crítica T_c , el campo magnético crítico H_c , la entropía superconductor S_s y el parámetro de orden w .

MODELO DE GINZBURG-LANDAU

La teoría de Ginzburg-Landau, introduce un parámetro de orden asociado a una función de onda Ψ , de tal manera que la densidad de electrones superconductores es $|\Psi(\mathbf{r})|^2 = n_s(\mathbf{r})$, y se desarrolla a partir del método variacional asumiendo que la densidad de energía libre es expandida en series de potencia de $|\Psi|^2$, dando lugar a dos ecuaciones diferenciales acopladas para $\Psi(\mathbf{r})$ y el vector potencial $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Así tenemos que el postulado básico de la teoría de Ginzburg-Landau, se presenta con la ecuación siguiente, en que f es la densidad de energía libre [3], [5]:

$$f = f_{n_0} + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \tag{A31}$$

y la ecuación correspondiente a la supercorriente asociada es:

$$\mathbf{J}_s = \frac{e^* \hbar}{2im^*} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{e^*}{cm^*} |\Psi|^2 \mathbf{A} \tag{A32}$$

cuando $\Psi = 0$ la ecuación (40) se reduce a la energía libre en el estado normal $f_{n_0} + \frac{h^2}{8\pi}$ y

$$f_{n_0}(T) = f_{n_0}(0) - \frac{1}{2} \gamma T^2 = G_n(T) \tag{A33}$$

cuando el campo magnético y el gradiente de Ψ son cero, entonces tenemos que la ecuación (40) queda así:

$$f_s - f_n = \alpha |\Psi|^2 + \beta \frac{1}{2} |\Psi|^4 \quad (\text{A34})$$

minimizando respecto a $|\Psi|^2$, tenemos que:

$$|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (\text{A35})$$

sustituyendo en (A34), encontramos que:

$$f_s - f_n = -\frac{\alpha^2}{2\beta} = -\frac{H_c^2}{8\pi} \quad (\text{A36})$$

como $\alpha(T)$ puede ser positivo o negativo en T_c , desarrollando $\alpha(T)$ en serie de Taylor cerca de T_c , tenemos que:

$$\alpha(T) = \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \alpha', \text{ donde } \alpha' > 0 \quad (\text{A37})$$

esto es consistente con la variación de H_c con $1-T/T_c$ y con β regular en T_c .

Luego entonces sí, tenemos que $|\Psi|^2 = n_s$ y de la teoría de London sabemos que $n_s \propto \lambda^{-2}$ cerca de T_c , por lo tanto $\lambda^{-2} \propto (1-t)$ y $t = T/T_c$.

Si ahora consideramos el término restante de la ecuación (A31) y rescribiendo $\Psi = |\Psi| e^{i\phi}$, entonces tenemos que:

$$\frac{1}{2m^*} \left[\hbar^2 (\nabla |\Psi|)^2 + \left(\hbar \nabla \phi - \frac{e^* \mathbf{A}}{c} \right)^2 |\Psi|^2 \right] \quad (\text{A38})$$

el primer término nos da la energía extra asociada con los gradientes en la magnitud del parámetro de orden, y el segundo término nos da la energía cinética asociada con las supercorrientes en una forma de una medida invariante, si ϕ es constante como en la medida de London, el término que queda es la longitud de penetración:

$$\lambda_{eff}^2 = \frac{m^* c^2}{4\pi e^{*2} |\Psi|^2} \quad (\text{A39})$$

sí en esta ecuación $e^* = 2e$ y $m^* = 2m$, para encontrar los parámetros $\alpha(T)$ y $\beta(T)$, obtenemos de (44), (45) y (47) [3] que:

$$|\Psi|_0 = n_s = \frac{n_s}{2} = \frac{m^* c^2}{4\pi e^{*2} \lambda_{eff}^2} = \frac{m c^2}{8\pi e^2 \lambda_{eff}^2} \quad (\text{A40})$$

$$\alpha(T) = -\frac{e^{\cdot 2}}{m^{\cdot 2} c^2} H_c^2(T) \lambda_{eff}^2(T) = -\frac{2e^{\cdot 2}}{mc^2} H_c^2(T) \lambda_{eff}^2(T) \quad (A41)$$

$$\beta(T) = -\frac{4\pi e^{\cdot 4}}{m^{\cdot 2} c^4} H_c^2(T) \lambda_{eff}^4(T) = -\frac{16\pi e^{\cdot 4}}{m^{\cdot 2} c^4} H_c^2(T) \lambda_{eff}^2(T) \quad (A42)$$

entonces la electrodinámica de algunos superconductores son no-locales y esta teoría es válida sólo en valores cercanos a T_c .

Haciendo uso de las ecuaciones diferenciales de Ginzburg-Landau [3], [5]:

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m^{\cdot}} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^{\cdot}}{c} \mathbf{A} \right)^2 \Psi = 0 \quad (A43)$$

y

$$\mathbf{J}_s = \frac{c}{4\pi} \nabla \times \mathbf{H} = \frac{e^{\cdot} \hbar}{2im^{\cdot}} (\Psi^{\cdot} \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^{\cdot}) - \frac{e^{\cdot}}{c} \Psi^{\cdot} \Psi \mathbf{A} = \frac{e^{\cdot}}{m^{\cdot}} |\Psi|^2 \left(\hbar \nabla \varphi - \frac{e^{\cdot}}{c} \mathbf{A} \right) = e^{\cdot} |\Psi|^2 \mathbf{v}_s \quad (A44)$$

diferenciando (A43) respecto a Ψ y además definimos una función normalizada $g = \Psi / \Psi_0$, y en una dimensión tenemos que:

$$\frac{\hbar^2}{2m^{\cdot} |\alpha|} \frac{d^2 g}{dz^2} + g - g^3 = 0 \quad (A45)$$

si definimos una longitud característica para la variación de Ψ como:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^{\cdot} |\alpha(T)|} \propto \frac{1}{1-t} \quad (A46)$$

si sustituimos (A46) en (A45) y además linealizamos la ecuación con $g(z) = u(z) + 1$ y $u(z) \ll 1$, entonces tenemos que:

$$\xi^2(T) u''(z) + (1+u) - (1+3u+\dots) = 0 \quad (A47)$$

o

$$u'' = \frac{2}{\xi^2} u$$

que tiene como solución:

$$u(z) \cong \exp \pm \frac{z}{\xi(T)} \quad (A48)$$

luego entonces tenemos una pequeña desviación de Ψ del valor de Ψ_0 se desvanece en una longitud característica que es del orden de la longitud coherente $\xi(T)$. Tendiendo en mente la idea del significado de la longitud de coherencia $\xi(T)$, para conocer su valor, sustituimos el valor encontrado de $\alpha(T)$ de la ecuación (A41) en la ecuación (A46), encontramos que:

$$\xi(T) = \frac{\hbar c}{e H_c(T) \lambda_{eff}(T)} = \frac{\Phi_0}{2 H_c(T) \lambda_{eff}(T) 2\pi} \quad (A49)$$

en la ecuación anterior tenemos que:

$$\Phi_0 = \frac{\hbar c}{e} = \frac{hc}{2e} \quad (A50)$$

y Φ_0 es el *fluxon cuántico* o *fluxoide*.

Regresando a la ecuación (A43), tenemos que al minimizarla con respecto al vector magnético \mathbf{A} , este otro parámetro es una longitud, y el parámetro de orden Ψ lo escribimos de forma explícita como $\Psi = |\Psi| e^{i\varphi}$, recordando que es una expresión compleja, por lo que haremos uso de la expresión de la corriente superconductor, que es la ecuación (A44) [3], [5]:

$$\mathbf{J}_s = \frac{e \hbar}{m} |\Psi|^2 \left(\hbar \nabla \varphi - \frac{e}{\hbar c} \mathbf{A} \right)$$

si suponemos que Ψ es uniforme, entonces φ no cambia, por lo que $\varphi = \varphi_0$, y la supercorriente queda como sigue:

$$\mathbf{J}_s = -\frac{e^2}{m c} |\Psi|^2 \mathbf{A} \quad (A51)$$

si recordamos que n_s es la densidad de electrones superconductores y está asociada con el módulo cuadrático de la ecuación de onda Ψ , y a la ecuación anterior le aplicamos el rotacional a ambos lados, nos queda:

$$\nabla \times \mathbf{J}_s = \frac{-(e^2)^2 n_s}{m^2 c} \nabla \times \mathbf{A} \Rightarrow \mathbf{B} = -\frac{m^2 c}{e^2 n_s} \nabla \times \mathbf{J}_s \quad (A52)$$

esta ecuación es la ecuación de London, que nos da una descripción semicuantitativa de los fenómenos electrodinámicos en los superconductores, recordando la ecuación de Maxwell, $\nabla \times \mathbf{B} = 4\pi \mathbf{J}$, entonces nuevamente tomamos el rotacional en esta ecuación y tenemos que:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = \frac{4\pi}{c} \nabla \times \mathbf{J} \quad (A53)$$

sustituyendo el valor de $-\frac{e^2 n_s}{m c} \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{J}_s$, en la ecuación anterior y recordando que $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, entonces tenemos que:

$$\nabla^2 \mathbf{B} = -\frac{4\pi e^2 n_s}{m c^2} \mathbf{B} \quad (\text{A54})$$

de esta expresión obtenemos el efecto Meissner-Ochsenfeld, ya que en presencia de un campo magnético en un superconductor, tendríamos que $\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0 = \text{cte}$, que no es solución de (63), sólo si $\mathbf{B}_0 = 0$, por lo que la solución de (63) es un campo magnético \mathbf{B}_0 es:

$$\mathbf{B}(x) = \mathbf{B}_0 \exp(-x/\lambda) \quad (\text{A55})$$

y

$\lambda = \left(\frac{m c^2}{4\pi e^2 n_s} \right)$, es la longitud de penetración del campo magnético, que disminuye exponencialmente en el interior del conductor.

La relación que existe entre la longitud de penetración λ y la longitud de coherencia $\xi(T)$ define a el parámetro de Ginzburg-Landau (κ), que es :

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (\text{A56})$$

en los superconductores clásicos $\kappa \ll 1$, pero aleaciones y superconductores de alta temperatura κ es mucho mayor que 1; en tanto el valor de $\kappa = 1/\sqrt{2}$, separa a los superconductores del tipo I y tipo II, [3].

APÉNDICE B

LA TEORÍA BCS

La teoría microscópica de la superconductividad fue publicada en 1957, y realizada por John Barden, León Cooper y J. Robert Schrieffer[11],[32], esta teoría explica a los superconductores de bajas temperaturas, y tiene sus bases en los descubrimientos que se realizaron desde su conocimiento en 1911 con Kemerling Onnes, posteriormente se descubrió el efecto Meissner-Ochsenfeld, las teorías fenomenológicas de los hermanos London, el modelo de Gorter y Casimir, la teoría de Ginzburg-Landau, el estado mixto presentado por Abrikosov, y otros más que se suman al desarrollo de la superconductividad. Una teoría sobre superconductividad debe de explicar los siguientes hechos:

- Transición de fase de segundo orden hacia la temperatura crítica T_c
- El calor específico electrónico que cambia como $\exp(T_0/T)$ cerca de $T = 0$ K, y la evidencia de una brecha prohibida de energía para partículas
- El efecto Meissner-Ochsenfeld $\mathbf{B} = 0$
- Los efectos asociados con la conductividad infinita $\mathbf{E} = 0$
- Dependencia de la temperatura crítica T_c con la masa isotópica y que $T_c \sqrt{M} = \text{cte}$.

La interacción que produce la diferencia de energía entre las fases superconductor y normal en esta teoría surge del virtual intercambio de momento y el apantallamiento de la fuerza repulsiva de Coulomb entre los electrones, el problema se presenta para el cálculo de un estado base y uno excitado en un sistema denso de fermiones que interactúan a través del potencial de dos cuerpos.

El Hamiltoniano para un sistema de fermiones es más sencillo de expresar en términos de los operadores de aniquilación y creación, basados en la renormalización de los estados de Bloch especificados por un vector de onda \mathbf{k} y el espín σ , que deben satisfacer las relaciones usuales de conmutación de Fermi:

$$\begin{aligned} [c_{k\sigma}, c_{k'\sigma'}^\dagger]_+ &= \delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'} \\ [c_{k\sigma}, c_{k'\sigma'}]_+ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B1})$$

Para una partícula simple el operador $n_{k\sigma}$ está definido como:

$$n_{k\sigma} = c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} \quad (\text{B2})$$

y el Hamiltoniano para los electrones puede ser expresado como sigue:

$$H = \sum_{k > E_F} \varepsilon_k n_{k\sigma} + \sum_{k < E_F} \varepsilon_k (1 - n_{k\sigma}) + H_{Coul} + \frac{1}{2} \sum_{k, k', \sigma, \sigma', \kappa} \frac{2\hbar\omega_\kappa |M_\kappa|^2}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+\kappa})^2 - (\hbar\omega_\kappa)^2} c^*(k'-\kappa, \sigma') c(k', \sigma') c^*(k+\kappa, \sigma) c(k, \sigma) = H_0 + H_I \quad (B3)$$

donde ε_k es la energía de Bloch, relativa a la energía de Fermi, E_F . Los cuatro términos del lado derecho corresponden al Hamiltoniano correspondiente a la interacción del fonón, que proviene del intercambio virtual de fonones entre los electrones. El primer (segundo) término está relacionado con la energía de los electrones (huecos) cuyos estados con vector de onda \mathbf{k} , son de energía mayor (menor) que la energía de Fermi; el tercer término contribuye a la energía debido a la interacción coulombiana efectiva entre los electrones; el último término es la energía de interacción electrón-electrón inducida por el intercambio de fonones, donde $|M_q|^2 \propto \hbar \frac{1}{2\omega_q}$ es el elemento de matriz de la interacción electrón-fonón y

$\hbar\omega_q$ es la energía del fonón que interviene en el proceso de la dispersión. La interacción que produce la diferencia de energía entre la fase normal y fase superconductor proviene del intercambio virtual de fonones y la repulsión coulombiana de los electrones. De acuerdo con el resultado de Cooper, la teoría BCS se basa en aquellos términos de (B3) para los que la interacción efectiva (Coulombiana más electrón-fonón) entre dos electrones está dada por la dispersión de un par de electrones en el estado de momento y espín ($\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow$) al estado ($\mathbf{k}'\uparrow, -\mathbf{k}'\downarrow$). De este modo la interacción efectiva entre dos electrones es descrita como:

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \left[\frac{4\pi e^2}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} + \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}}{(\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})^2 - (\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'})^2} \right] c_{\mathbf{k}'\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}'\downarrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}, \quad (B4)$$

donde $\frac{4\pi e^2}{(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}$ es la intensidad de interacción coulombiana entre dos electrones por

unidad de volumen. Debe notarse que el segundo término de los que están entre paréntesis cuadrados en (B4), que corresponde al cuarto término de (B3), es negativo para aquellas energías que satisfacen $|\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$, implicando una parte atractiva en la interacción efectiva. BCS hace la suposición que los estados electrónicos de interés son aquellos que están muy cerca de la superficie de Fermi tales que $|\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}| \ll \hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}$. Por lo que el criterio de BCS para describir la superconductividad, se obtiene cuando la intensidad de la interacción atractiva efectiva entre dos electrones, con energías muy cerca de la superficie de Fermi, puede sustituirse por la siguiente intensidad de interacción promedio:

$$-V \equiv \left\langle \frac{4\pi e^2}{q^2} - \frac{2|M_q|^2}{\hbar\omega_q} \right\rangle < 0, \quad (B5)$$

donde

$$\left(\frac{4\pi e^2}{q^2} - \frac{2|M_q|^2}{\hbar\omega_q} \right) \equiv \int \frac{d\Omega'}{4\pi} \int \frac{d\Omega}{4\pi} \mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow | X | \mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow \rangle, \quad (\text{B6})$$

$d\Omega$ es el elemento de ángulo sólido y las integrales se evalúan en $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| = k_F$, con k_F el momento de Fermi. Con estas aproximaciones BCS, asume, en vez de (B3), el siguiente Hamiltoniano reducido

$$H_{red} \equiv \sum_{k(k>k_F)} \varepsilon_k n_{k\uparrow} + \sum_{k(k<k_F)} |\varepsilon_k| n_{-k\downarrow} - \sum_{k,k'} V_{kk'} c_{k,\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow} c_{-k,\downarrow}^\dagger c_{k,\uparrow}, \quad (\text{B7})$$

e introduce los operadores de pares b_k^\dagger, b_k , que respectivamente crean y aniquilan un par de electrones, uno con momento \mathbf{k} y espín \uparrow y otro con momento $-\mathbf{k}$ y espín \downarrow . En términos de éstos, el Hamiltoniano reducido se escribe como sigue:

$$H_{red} \equiv 2 \sum_{k(k>k_F)} (\varepsilon_k - E_F) b_k^\dagger b_k + 2 \sum_{k(k<k_F)} |\varepsilon_k - E_F| b_k^\dagger b_k - 2 \sum_{k,k'} V_{kk'} b_k^\dagger b_k \quad (\text{B8})$$

donde hemos puesto explícitamente que la energía de los fermiones está referida a la energía de Fermi E_F .

Con el H_{red} , BCS propone el siguiente estado variacional dado por:

$$|\Psi_{GS}\rangle = \prod_k (u_k + v_k c_{k,\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow}^\dagger) |0\rangle, \quad (\text{B9})$$

donde los coeficientes u_k, v_k (llamados coeficientes de Bogoliubov) se escogen reales y satisfacen $u_k^2 + v_k^2 = 1$. Donde v_k^2 representa la probabilidad de que el estado del par de electrones, uno con momento \mathbf{k} y espín \uparrow y otro con momento $-\mathbf{k}$ y espín \downarrow esté ocupado y $u_k^2 = 1 - v_k^2$ la probabilidad que esté desocupado.

ECUACIÓN DE LA BRECHA DE ENERGÍA PROHIBIDA

Para encontrar los coeficientes u_k, v_k que aparecen en la función de onda variacional del estado base minimizamos el valor de expectación de H_{red} en $|\Psi_{GS}\rangle$ respecto de v_k . Primero tenemos que:

$$E_0 \equiv \langle \Psi_{GS} | H_{red} | \Psi_{GS} \rangle = 2 \sum_{k(k>k_F)} (\varepsilon_k - E_F) v_k^2 + 2 \sum_{k(k<k_F)} |\varepsilon_k - E_F| u_k^2 - \sum_{k,k'} V_{k,k'} v_k u_k v_{k'} u_{k'}, \quad (\text{B10})$$

resolviendo tenemos que

$$\frac{\partial E_0}{\partial v_k} = 0 \quad (\text{B11})$$

se obtiene la siguiente ecuación para v_k :

$$\frac{v_k \sqrt{1-v_k^2}}{1-2v_k^2} = \frac{\sum_{k'} V_{k,k'} v_{k'} \sqrt{1-v_{k'}^2}}{2(\varepsilon_k - E_F)} \quad (\text{B12})$$

definiendo

$$\Delta_k \equiv -\sum_{k'} V_{k,k'} v_{k'} \sqrt{1-v_{k'}^2} \quad (\text{B13})$$

y resolviendo para v_k se obtiene la siguiente ecuación de auto-consistencia llamada ecuación de la banda prohibida:

$$\Delta_k = -\sum_{k'} \frac{V_{k,k'} \Delta_{k'}}{2 \sqrt{(\varepsilon_{k'} - E_F)^2 + \Delta_{k'}^2}} \quad (\text{B14})$$

usando el modelo de interacción electrón-fonón de la teoría BCS, tenemos que:

$$V_{k,k'} = \begin{cases} -V & \text{si } E_F - \hbar\omega_D < \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m, \quad \hbar^2 \mathbf{k}'^2 / 2m < E_F + \hbar\omega_D \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (\text{B15})$$

entonces en (B14) tenemos que:

$$\Delta_k = V \sum_{k'}' \frac{\Delta_{k'}}{2 \sqrt{(\varepsilon_{k'} - E_F)^2 + \Delta_{k'}^2}}, \quad (\text{B16})$$

donde la suma primada indica sumar sobre toda k' que satisface la condición en 2.18. De esta última expresión se deduce que $\Delta_k = \Delta$ no depende más de k y obtenemos:

$$\frac{1}{V} = \sum_k \frac{\Delta_k}{2 \sqrt{(\varepsilon_k - E_F)^2 + \Delta_k^2}} \quad (\text{B17})$$

reemplazando la suma por la integral y considerando que $E_F \gg \hbar\omega_D$ tenemos que:

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh(1/\lambda)} \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} 2\hbar\omega_D e^{-1/\lambda} \quad (\text{B18})$$

donde $\lambda \equiv VN(E_F)$ y $N(E_F)$ es la densidad de estados evaluada en la energía de Fermi. La ecuación (B14) se generaliza a temperaturas finitas minimizando ahora la energía libre de Hemholtz, obteniéndose lo siguiente:

$$\Delta_k = \sum_{k'} \frac{V_{k,k'} \Delta_{k'}}{2 \sqrt{(\varepsilon_{k'} - E_F)^2 + \Delta_{k'}^2}} \tanh \frac{\sqrt{(\varepsilon_{k'} - E_F)^2 + \Delta_{k'}^2}}{2k_B T} \quad (\text{B19})$$

donde Δ_k ahora depende de T . Usando (B15) tenemos otra vez que $\Delta_k = \Delta$, por lo que al pasar la suma a una integral y en la temperatura crítica tenemos que $\Delta(T_c) \equiv 0$, obtenemos la ecuación siguiente:

$$1 = \lambda \int_0^{\hbar\omega_D / 2k_B T_c} dx \frac{\tanh x}{x} \quad (\text{B20})$$

en el límite del acoplamiento débil (B20) puede resolverse para $k_B T_c$ dando como resultado:

$$k_B T_c = \frac{2e^\gamma}{\pi} \hbar\omega_D e^{-\gamma} \quad (\text{B21})$$

donde $\gamma \approx 0.577216\dots$ es la constante de Euler. De aquí, uno obtiene el cociente universal de BCS, que es una buena aproximación:

$$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = \frac{2\pi}{e^\gamma} \cong 3.53 \quad (\text{B22})$$

PROPIEDADES ELECTRODINÁMICAS

Las propiedades electromagnéticas de este modelo se determinan a través de un tratamiento de perturbación, en que el primer cambio de orden hace uso de la función de onda para calcular la corriente como una funcional del campo [11]. El hecho que un sistema demuestre el efecto Meissner es establecido por el análisis de la transformada de Fourier de la densidad de corriente en el límite cuando $q \rightarrow 0$. En este límite se obtiene la ecuación siguiente:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \mathbf{j}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{c\Lambda_T} \mathbf{a}(\mathbf{q}) \quad (\text{B23})$$

donde Λ_T es una función de la temperatura. La expresión anterior es válida sólo para valores de q pequeños, esos que son importantes para el fenómeno de la penetración. Como la densidad de corriente es una funcional del vector potencial \mathbf{A} y que además tenemos que $\text{div } \mathbf{A} = 0$, entonces se puede expresar en forma similar a la de Pippard, que es:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{3}{4\pi c \Lambda_T^2 \epsilon_0} \int \frac{\mathbf{R}[\mathbf{R} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}')] J(R, T) d\mathbf{r}'}{R^4} \quad (\text{B24})$$

El kernel, $J(\mathbf{R};T)$, está variando lentamente en función de la temperatura, y en $T = 0$ K, no se encuentra lejos de la expresión dada por Pippard, que difiere por la expresión siguiente, $\exp(-R/\xi_0)$. Para calcular la longitud de penetración, es conveniente hacer uso de la transformada de Fourier de la ecuación (B24), y que puede ser expresada como sigue:

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}) = - (c/4\pi)K(q)\mathbf{a}(\mathbf{q}) \quad (\text{B25})$$

donde $K(q)$ es un escalar que se aproxima al valor constante $4\pi/(\Lambda_T c^2)$ en el límite cuando $q \rightarrow 0$.

LONGITUDES DE PENETRACIÓN

Una de las más importantes aplicaciones de las ecuaciones derivadas de la densidad de corrientes es el cálculo de la penetración del campo en una superficie plana. La longitud de penetración definida por:

$$\lambda = \frac{1}{H(0)} \int_0^{\infty} H(x) dx \quad (\text{B26})$$

está dado por

$$\lambda = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dq}{q^2 + K(q)} \quad (\text{B27})$$

para la reflexión especular y para la dispersión al azar tenemos que es :

$$\lambda = \frac{\pi}{\int_0^{\infty} \ln[1 + q^{-2}K(q)]} \quad (\text{B28})$$

donde $K(q)$ está definido por $\mathbf{j}(\mathbf{q}) = - (c/4\pi)K(q)\mathbf{a}(\mathbf{q})$.

Por lo que la longitud de penetración es entonces:

$$\lambda_L(T) = (4\pi/\Lambda_T c^2)^{1/2} \quad (\text{B29})$$

para un gas de electrones libres, esto se reduce al valor de London $(mc^2/4\pi e^2)$ en $T = 0$ K.

EFEECTO MEISSNER

Para establecer el efecto Meissner, se requiere investigar la transformada de Fourier de $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ en el lím $q \rightarrow 0$. Si $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ no es cero en ese límite y tiene signo opuesto a $\mathbf{a}(\mathbf{q})$ entonces el sistema expelerá el campo desde su interior y se comportara en forma parecida a un

diamagneto perfecto. La transformada de Fourier para la parte paramagnética de la densidad de corriente, $\mathbf{j}_p(\mathbf{r})$, está dada por:

$$\mathbf{j}_p(\mathbf{q}) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 \int d\mathbf{r} \mathbf{j}_p(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{B30})$$

Si la corriente total inducida es:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \mathbf{j}(\mathbf{q}) = \mathbf{j}_p + \mathbf{j}_D = -\frac{\Lambda}{\Lambda_T} \frac{ne^2}{mc} \quad \text{y} \quad \mathbf{a}(\mathbf{q}) = -\frac{1}{\Lambda_T c} \mathbf{a}(\mathbf{q}) \quad (\text{B31})$$

en las dos situaciones límite $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow T_c$, Λ / Λ_T pueden ser fácilmente evaluado, por lo la parte paramagnética de la densidad de corriente es:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \mathbf{j}(\mathbf{q}) = \frac{ne^2}{mc} \cdot \mathbf{a}(\mathbf{q}) \quad (\text{B32})$$

y la corriente total en el límite $q \rightarrow 0$, viene a ser:

$$\lim_{q \rightarrow 0} \mathbf{j}(\mathbf{q}) = 0 \quad (\text{B33})$$

esto es cierto cuando $T = 0$, aunque en este caso se debe tener cuidado con el orden en que se toman los límites.