



Universidad Nacional Autónoma de México

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

LA ENERGÍA LIBRE DE HELMHOLTZ EN LA SUPERCONDUCTIVIDAD
CONVENCIONAL DE BCS EN EL FORMALISMO GBEC

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
Francisco Zúñiga Frias

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

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DR. MAURICIO FORTES BESPROSVANI
INSTITUTO DE FÍSICA
DR. MIGUEL ÁNGEL SOLÍS ATALA
INSTITUTO DE FÍSICA

CIUDAD DE MÉXICO

JUNIO, 2016



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.

**La energía libre de Helmholtz en la superconductividad
convencional de BCS en el formalismo GBEC**

por

Francisco Zúñiga Frias

Tesis presentada para optar por el grado de

Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales

en el

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

Universidad Nacional Autónoma de México

Ciudad de México. Junio, 2016

CONFIESO AQUÍ, CON INTIMIDAD Y GENERALIDAD A UN MISMO TIEMPO, QUE ESTE TRABAJO SE HIZO CON EL PRESENTE RECUERDO DE MIS ABUELAS, DE SUS PALABRAS, DE SU INTELIGENCIA. DEL LEGADO QUE HEREDARON A MIS PADRES Y A MIS TÍOS Y A SU VEZ A MIS PRIMOS, A MI HERMANO Y A MÍ. ESA MISMA PRESENCIA NECESARIA QUE ENCUENTRO EN ALBA, QUIEN ME HA DADO TANTOS RECUERDOS Y FORMAS DE PENSAR, ES A LA QUE DEBO EL SENTIDO Y FIN DE ESTE TRABAJO.

Agradecimientos

Agradezco a Manuel de Llano, quien me enseñó —sin antes advertirme— que estudiar superconductividad es más extraño y difícil de lo que uno se puede imaginar y que, sin embargo, todavía hay esperanza; por la admiración y respeto que le tengo y por obligarme a ser siempre más inquisitivo y creativo.

A mi comité tutor: Dr. Miguel Ángel Solís Atala y Dr. Mauricio Fortes Besprosvani, quienes me apoyaron en todo momento y sin ellos esto no hubiera sido posible.

Al jurado: Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez, Dr. Manuel de Llano, Dra. Susana Orozco Segovia, Dr. Eugenio Ley Koo y Dra. Renela María Valladares Mc Neils.

A mis compañeros Israel Chávez y Julio Ortega.

Al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales y al Instituto de Investigaciones en Materiales.

A CONACYT por la beca de posgrado 291001.

Índice general

Introducción	2
1. Fenomenología básica	6
1.1. Resistencia Cero	7
1.2. Efecto Meissner-Ochsenfeld	8
1.3. Energía de condensación	9
1.4. Cuantización de flujo magnético	10
1.5. Teoría de Ginzburg-Landau	11
1.6. Efecto isotópico	15
1.7. Brecha de energía	15
1.8. Efecto Josephson	16
1.9. Tipos de superconductores	17
1.10. Superconductores de alta temperatura	20
1.10.1. HTSC vía electrón-fonón	21
1.10.2. HTSC en cupratos	23
1.10.3. HTSC basada en hierro	26
1.11. Condensado de Bose-Einstein	29
2. Teoría BCS	33
2.1. Preliminares teóricos generales	33
2.1.1. Interacción electrón-fonón	34
2.1.2. Pares de Cooper	35
2.2. Deducción heurística de la brecha de energía de BCS	41

2.2.1.	Ecuación de la brecha de energía a $T = 0$	43
2.2.2.	Ecuación de la brecha de energía a $T \geq 0$	49
2.3.	Energía de condensación en BCS	56
2.4.	Solución analítica del gap de BCS en $D = 1, 2, 3$ dimensiones	57
2.4.1.	Brecha de energía de BCS en D dimensiones	57
2.5.	Teoría BCS-Bose con soluciones analíticas en un fluido de fermiones	63
2.5.1.	Estado base	64
2.5.2.	Modelo de Fermiones en 1D	66
3.	Minimización de la energía libre de Helmholtz en un superconductor convencional para toda $T < T_c$	68
3.1.	El problema de la energía de condensación	69
3.2.	Introducción a la teoría GBEC	70
3.3.	Cálculo de la energía de condensación a $T \leq T_c$	74
4.	Conclusión	79
A.	Segunda Cuantización	81
A.1.	Introducción al formalismo de segunda cuantización	81
A.2.	Método de Segunda cuantización	83
B.	Ansatz de Bethe	96
C.	Cálculos complementarios	98
C.1.	$I(\xi, T)$ es monótona creciente	98
C.2.	$F_s - F_n$ a $T = 0$	99
C.3.	Comportamiento de $\partial(I(\xi, T))/\partial T$	99
	Bibliografía	102

La energía libre de Helmholtz en la superconductividad convencional de BCS en el formalismo GBEC

por

Francisco Zúñiga Frias

Resumen

Esta tesis presenta una serie de trabajos teóricos sobre superconductividad y se compone de tres capítulos centrales. El primer capítulo aborda la fenomenología básica de los superconductores convencionales y de alta temperatura, además de presentar los preliminares teóricos necesarios para los capítulos siguientes. El segundo capítulo introduce la teoría BCS. En él se deduce la brecha de energía de superconductores convencionales, se extiende y generaliza el concepto de una brecha de energía a d dimensiones y se presenta una introducción al afamado crossover “BCS-Bose” con el fin de mostrar las similitudes entre átomos fermiónicos ultraenfriados y superconductividad. Por último, en el tercer capítulo, se utiliza la teoría llamada Generalización del Condensado de Bose-Einstein (GBEC, por sus siglas en inglés), que a su vez es una generalización del crossover y de la teoría BCS, para probar que hay una reducción de la energía libre de Helmholtz al pasar del estado normal al superconductor para toda $T \leq T_c$.

Objetivos

1. Obtener la ecuación de la brecha energética a $T = 0K$ sin el formalismo de segunda cuantización.
2. Extender dicho resultado a temperatura finita $T \geq 0$ y comprobar su ajuste con datos experimentales.
3. Estudiar el comportamiento de las ecuaciones tipo brecha para interacciones arbitrarias en “D” dimensiones.
4. Mostrar que el comportamiento de un fluido fermiónico en una dimensión presenta propiedades similares a las de un superconductor.
5. Usando la teoría GBEC, mostrar que hay una reducción de la energía libre del estado normal al superconductor para toda temperatura $T < T_c$.

Introducción

La manifestación de la superconductividad es provocativa: lleva inherente la insignia de perfección (conductividad perfecta, diamagnetismo perfecto, etc.). Eso la hace fascinante y más, por eso mismo, misteriosa. Sin duda ha sido un reto teórico, experimental y tecnológico desde hace más de un siglo de su descubrimiento [1] y no es raro que sea considerada difícil (o en su momento imposible) y que eso haya motivado su intenso estudio. En ciencia básica al menos se han otorgado ocho premios Nobel¹ por superconductividad o temas relacionados. Para describirla se ha requerido de la incorporación de métodos de otras áreas de la física (como la nuclear) o de innovaciones propias que se extienden tanto cualitativamente como cuantitativamente a otras áreas.

La superconductividad se caracteriza por una coherencia macrosópica de naturaleza cuántica. Esto la posiciona a la par de otros fenómenos como condensados de Bose-Einstein (BEC, por sus siglas en inglés), superfluidos o sistemas de átomos fermiónicos ultraenfriados, entre otros. Las notorias coincidencias entre superconductividad y superfluidez, superfluidez y BEC, superconductividad y átomos fermiónicos ultraenfriados, son sólo algunas. Como es común, esto se traduce en teorías que buscan la generalización de varios o todos estos fenómenos y por consecuencia una explicación más fundamental. En esta tesis se trabaja con una de ellas, a saber, la teoría de Generalización del BEC (GBEC).

La mayoría de los grandes avances en estas materias se dieron en el siglo XX. Entre ellos, se destaca el descubrimiento de la superconductividad, la formulación del BEC, el descubrimiento y explicación de la superfluidez y el descubrimiento de superconductores de alta temperatura

¹1913: H. K. Onnes; 1962: L. D. Landau; 1972: J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer; 1973: L. Esaki e I. Giaever; 1978: P. L. Kapitsa; 1987: J. G. Bednorz y K. A. Müller; 1996: D. M. Lee, D. D. Osheroff y R. C. Richardson; 2003: A. A. Abrikosov, V. L. Ginsburg y A. J. Leggett.

(HTSCs, por sus siglas en inglés) así como el del BEC experimental. Aquí se hará énfasis en los desarrollos de la superconductividad y el BEC por ser los fenómenos en los límites ideales de densidad en algunos sistemas de materia condensada.

El desarrollo teórico de la superconductividad fue tardado pero fundamental para lograr estos avances. Sin exagerar, éste fue guiado en algún punto de su historia por la existencia de una *brecha prohibida* (gap) en el espectro de energía. Así lo refleja una proposición de John Bardeen en 1950: “*If one could find the reason for the energy gap, one would very likely have the explanation of superconductivity*” [3]. En 1957 la teoría de John Bardeen, Leon Cooper y Robert Schrieffer (BCS)[4] fue la única teoría microscópica capaz de explicar la superconductividad convencional, deduciendo correctamente la forma de la brecha de energía.

La teoría BCS se basó en dos principios: el primero, explicado por Leon Cooper, es la formación de pares de electrones o Pares de Cooper [5], los cuales siguen siendo el único elemento universalmente aceptado en todo tipo de superconductividad [6] además de estar presentes en muchos otros fenómenos de materia condensada. Por eso son una premisa fundamental en este trabajo. El segundo, por parte de Robert Schrieffer, fue la formulación de una función de onda de muchos cuerpos en donde los electrones cerca de la superficie de Fermi forman pares de Cooper. El mecanismo de formación de pares de Cooper es un proceso de emisión y absorción de un fonón (bosón) entre electrones (fermiones) y se formaliza usando un método de *segunda cuantización*.

Uno de los objetivos de esta tesis es presentar una deducción de la brecha de energía de BCS con base en una cantidad mínima de suposiciones teóricas o experimentales y de la manera más simple—i.e., sin usar segunda cuantización. Así pues, se presenta la teoría BCS en un lenguaje sencillo, para lo cual se incluyen conceptos novedosos no necesariamente disponibles en áreas no específicas de materia condensada.

La teoría BCS desde su construcción resolvió el problema de la superconductividad convencional pero, lejos de haber concluido ese problema, amplió y exacerbó el estudio de nuevos estados de la materia. Hoy en día existe una gran cantidad de fenómenos directamente asociados con la superconductividad —o explicados análogamente— que no pueden ser descritos por la teoría BCS. Este despertar de nuevas teorías y métodos experimentales se enfatiza por el constante trabajo de crear nuevos superconductores a temperaturas cada vez más cercanas

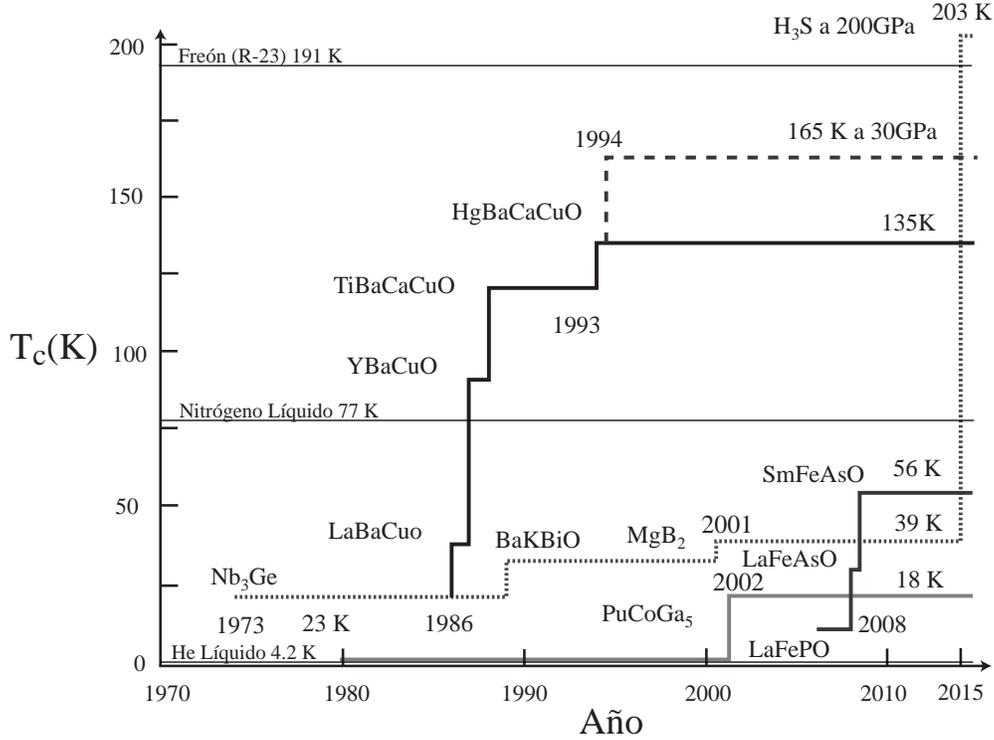


Figura 0-1: Gráfica T_c vs Año. Nota: 1 GPa \simeq 9870 atm (adaptada y ampliada de [8]).

a la temperatura ambiente (~ 300 K). Después de la BCS y el surgimiento de los llamados superconductores de alta temperatura (HTSC, por sus siglas en inglés) [7], las teorías han tomado caminos disímiles y ninguna, en la actualidad, explica satisfactoriamente el fenómeno. El panorama experimental es similar en el sentido de que no existe una “receta teórica” para sintetizarlos y eso a su vez explica el descubrimiento por prueba y error de nuevos superconductores con cada vez mayores temperaturas críticas (ver fig.0-1).

El trabajo teórico pues se ha diversificado tan ampliamente como la fenomenología de los superconductores. Aun así, la simplicidad e idealización de BCS sigue siendo útil como un límite a teorías más completas. Tal es el caso del modelo de crossover BCS-Bose en donde al variar un parámetro de interacción se obtiene una transición continua entre la BCS, en el límite de interacción débil, y el BEC en el límite de interacción fuerte. De forma similar se encuentra la teoría GBEC, la cual representa un sistema ternario que incluye pares de Cooper de electrones (2e-CPs), pares de Cooper de huecos (2h-CPs) y electrones no apareados. Este

formalismo muestra que los CPs (de electrones y huecos) son bosones reales y que por lo tanto el condensado de CPs en el fenómeno de superconductividad es un tipo de condensado de Bose-Einstein. En este trabajo se utilizan ambas teorías con el fin de entender mejor sus implicaciones en la superconductividad.

Desde cierto punto de vista, una teoría exitosa debe ser capaz de explicar la fenomenología en primer lugar y en segundo aportar predicciones. En ese sentido, otro objetivo de esta tesis es la de explicar una característica ubicua de la superconductividad convencional, a saber, la disminución de la energía libre de Helmholtz entre las fases normal y superconductor. Esta diferencia en energías es del orden de 10^{-8} eV; es minúscula y sin embargo suficiente para cambiar dramáticamente el estado completo de un objeto macroscópico, i.e, un metal se vuelve superconductor. Esto fue estudiado en un principio con la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau y posteriormente con la BCS. Ésta última dando un límite superior a la energía de condensación y no siendo muy precisa en superconductores de acoplamiento fuerte como el Nb. Posteriormente Nambu y Bardeen usaron la teoría de Eliashberg para describir mejor el comportamiento de dichos superconductores. Aquí se usa por primera vez la teoría GBEC para describir ese mismo fenómeno obteniendo resultados correctos.

En la primera parte de esta tesis se presentan los hechos experimentales relevantes tales como las propiedades y tipos de superconductores que se han descubierto a la fecha, así como la fenomenología de un BEC. Más adelante se da un resumen de las premisas teóricas con el objetivo primordial de presentar una deducción autoconsistente y, dicho sea de paso, original de la brecha de energía de BCS. Posteriormente, tomando la teoría BCS como fundamento se formula una generalización de la brecha de energía a "D" dimensiones y se presenta el crossover BCS-Bose y la teoría GBEC con el fin de abordar una línea teórica que muestra que las interacciones electrón-fonón son relevantes para describir características propias de los superconductores. En particular se aborda el tema de la energía de condensación en superconductores convencionales usando la teoría GBEC cuando se reduce al caso de la teoría BCS. Los resultados obtenidos se resuelven numéricamente y se comparan contra datos experimentales de Nb y Al. Por último se propone una aproximación analítica de la expresión de la energía de condensación.

Capítulo 1

Fenomenología básica

La superconductividad (SC) es la ausencia de una resistencia eléctrica en ciertos materiales a temperaturas muy bajas. Fue descubierta en 1911 en mercurio y hoy en día se conocen 29 elementos (ó 52 si se consideran altas presiones) además de muchos compuestos que presentan superconductividad. La temperatura por debajo de la cual un material presenta superconductividad se llama temperatura crítica (T_c) y actualmente existen materiales cuya T_c es superior a la del nitrógeno líquido o incluso a la del freón (R-23 o trifluorometano CHF_3 con $T_{eb} = 191$ K).

La superconductividad es un fenómeno *cuántico* con efectos macroscópicos: por debajo de una temperatura crítica se forma un estado *coherente* de muchos pares de electrones y entonces el material presenta resistencia nula y diamagnetismo perfecto entre otros efectos observables. A escala macroscópica la superconductividad se explica como una transición de fase de segundo orden¹. Es decir, no hay un calor latente pero sí un salto en el calor específico electrónico. En esta transición de fase las propiedades termodinámicas y electromagnéticas del material cambian radicalmente. Las más sobresalientes y que caracterizan a un material superconductor son la resistencia nula, la expulsión de un campo magnético del interior de un material (llamado efecto Meissner-Ochsenfeld), el efecto Josephson, la cuantización del flujo de campo magnético y la aparición de brechas de energía.

Por otro lado, un BEC comparte las características de condensación de bosones a tempe-

¹Esto ocurre en los llamados superconductores tipo II y en los superconductores tipo I en presencia de campos magnéticos

raturas muy bajas y presenta una fenomenología muy diversa. La característica sobresaliente de un BEC es que el sistema completo puede estar en un mismo estado cuántico. Se puede encontrar en los estados sólido, líquido y gaseoso y se destaca porque sus grados de libertad bosónicos surgen de grados de libertad fermiónicos subyacentes. A continuación se presenta la fenomenología básica de los superconductores y del BEC. Esto incluye tanto los fenómenos experimentales como las teorías fenomenológicas asociadas.

1.1. Resistencia Cero

Como consecuencia de sus experimentos en licuefacción de helio—que le valieron el premio Nobel de física—, Kamerlingh Onnes descubrió el fenómeno de superconductividad en mercurio en 1911 [1]. En una exhibición de genio y destreza experimental, midió un marcado decremento en la resistencia de mercurio (fig.1-1) y concluyó que a la temperatura del helio líquido “*la resistencia, dentro del rango de precisión experimental, se vuelve cero*”. Estos experimentos

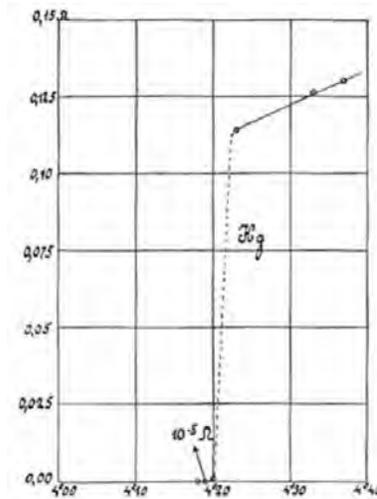


Figura 1-1: Datos de Kamerlingh Onnes [2] de la temperatura (K) contra resistencia (ohms) en mercurio. La transición superconductor ocurre a ~ 4.2 K pasando de 0.10Ω a menos de $10^{-6} \Omega$ (incommensurable en esa fecha) en un intervalo del orden de 0.01 K.

resolvieron una de las incógnitas de ese tiempo en cuanto a lo que pasaría con la resistencia de un metal cuando su temperatura se aproximara al cero absoluto. Teóricamente había dos conjeturas, la primera afirmaba que al bajar la temperatura habría resistencia eléctrica cero

y la segunda, propuesta por Lord Kelvin, que habría conductividad eléctrica cero [9]. Onnes resolvió el dilema y plasmó la primera conjetura como “supraconductividad”.

Hoy, la resistencia cero se aprecia mejor cuando se mide en experimentos con anillos superconductores como el mostrado en la fig.1-4. En estas circunstancias en cuanto haya una corriente se espera que tanto el cambio en la corriente como en el campo magnético sean nulos en al menos 10^{10} años (ref.[10], p.2).

1.2. Efecto Meissner-Ochsenfeld

En 1933, Meissner y Ochsenfeld descubrieron el efecto Meissner-Ochsenfeld (diamagnetismo perfecto)[11] (fig. 1-2) que amplió el panorama del fenómeno de superconductividad. Con gran sorpresa encontraron que los superconductores no eran conductores perfectos y que por lo tanto el campo magnético en su interior era cero, i.e., $\mathbf{B} = 0$ y no solamente $\frac{d\mathbf{B}}{dt} = 0$ como en un conductor perfecto. Muy poco tiempo después, en 1934 Gorter y Casimir [12] plantearon un

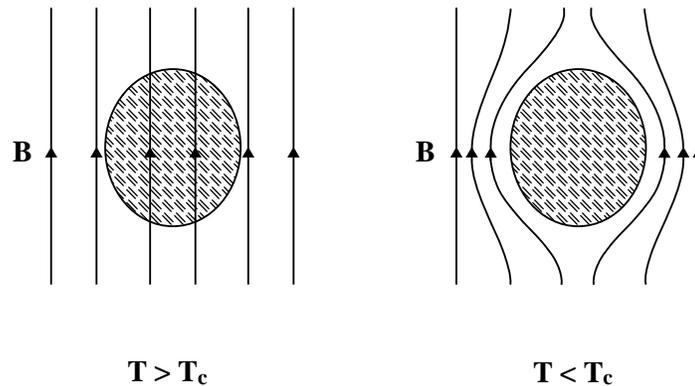


Figura 1-2: Efecto Meissner-Ochsenfeld [11]. Un superconductor en presencia de un campo magnético expulsa el campo de su interior y se le puede considerar perfectamente diamagnético.

modelo de superconductividad como dos fluidos, uno superconductor y uno normal. Este fue el primer paso en explicar la superconductividad como un fenómeno termodinámico.

En 1935, F. y H. London [13] explicaron el efecto Meissner-Ochsenfeld con su propia teoría fenomenológica. Para hacerlo formularon dos ecuaciones: en la primera aplicaron la segunda ley de Newton $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ a un conjunto de partículas con carga e y densidad n_s ; en la segunda,

reformularon la ecuación de Maxwell-Faraday $\frac{4\pi\lambda^2}{c}\nabla \times \frac{\partial \mathbf{j}_s}{\partial t} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$. Esto es, respectivamente,

$$\frac{\partial \mathbf{j}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \mathbf{E} \quad (1-1)$$

$$\frac{4\pi\lambda^2}{c} \nabla \times \mathbf{j}_s = -\mathbf{B} \quad (1-2)$$

donde \mathbf{j}_s es la densidad de corriente superconductor, n_s la densidad de electrones superconductores, \mathbf{E} el campo eléctrico, m^* y e^* son la masa y la carga del electrón equivalentes, respectivamente. A partir de esto concluyeron que

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 e^{-z/\lambda_L} \quad (1-3)$$

donde λ_L es la llamada profundidad de penetración de London que depende de la temperatura y varía según el material. Esta ecuación implica que $\mathbf{B} \simeq 0$ (es decir, diamagnetismo) a profundidades mayores a $\lambda_L \simeq 500 \text{ \AA}$ y ha sido confirmada experimentalmente en muchas ocasiones. Ni el modelo de Gorter-Casimir ni las ecuaciones (1-1) y (1-2) son teorías fundamentales de la superconductividad, sin embargo reproducen de manera correcta muchas propiedades superconductoras y dan una intuición correcta del fenómeno.

1.3. Energía de condensación

El efecto Meissner implica la existencia de un campo crítico H_c por encima del cual se destruye la superconductividad. Este campo crítico se relaciona con la diferencia de energía libre entre la fase normal y la superconductor cuando no hay campos. De termodinámica se sabe que el trabajo necesario para aumentar el campo de H a $H + dH$ en el vacío (o en ausencia de un material magnético) es

$$dW = -\frac{H}{4\pi} dH \quad (1-4)$$

$$W = -\frac{H^2}{8\pi} \quad (1-5)$$

En particular para superconductores la energía de condensación corresponde a igualar la diferencia de energías libres con (1-5), es decir

$$f_n - f_s = \frac{H_c^2}{8\pi} \quad (1-6)$$

donde f_n y f_s son las energías libres por unidad de volumen de las fases normal y superconductor, respectivamente. Este fenómeno se encuentra en todos los superconductores. Esto se puede ver para el caso de aluminio en la fig.1-3

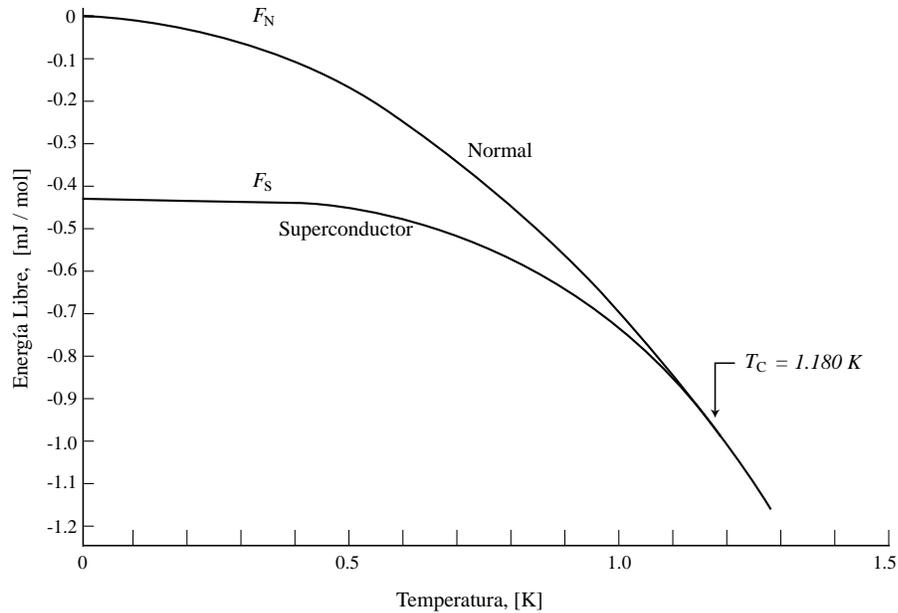


Figura 1-3: Energía libre como función de la temperatura. En la imagen se observan los valores experimentales de la energía libre de Helmholtz para aluminio en la fase normal y superconductor. A $T_c = 1.180 K$ se unen ambas curvas de forma que existe una transición de segundo orden. [114]

1.4. Cuantización de flujo magnético

En 1948 Fritz London formuló su propia teoría microscópica (incorrecta) de superconductividad [14] en la que afirmó que una interacción de intercambio (que favoreciera el ferromagnetismo) era responsable de la superconductividad porque producía una “*atracción en el espacio de momento*”. Además, fue el primero en llamar a un superconductor un “*mecanismo cuántico*”.

puro de escala macroscópica”. Esta última idea es probablemente una de las más relevantes en el desarrollo de la teoría microscópica de la superconductividad.

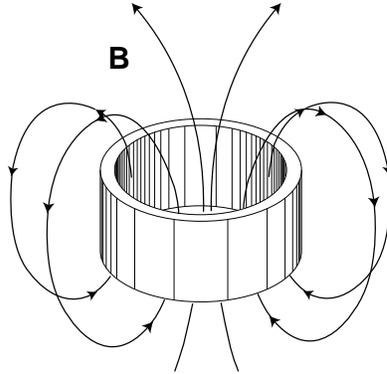


Figura 1-4: Cuantización del flujo magnético en un anillo superconductor. El anillo superconductor expulsa el campo magnético \mathbf{B} de su interior por efecto Meissner-Ochsenfeld. Si el campo magnético se quita, el anillo superconductor mantiene algunas de las líneas de campo.

En ese mismo trabajo predijo que la magnitud del flujo magnético dentro de un anillo superconductor es un múltiplo entero de un valor elemental Φ_0 , es decir, está *cuantizado*:

$$\Phi = n\Phi_0 \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1-7)$$

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \simeq 2.067833758 \times 10^{-15} \text{Wb} \quad (1-8)$$

donde el flujo magnético $\Phi = \mathbf{B} \cdot \mathbf{S}$ es debido al campo magnético \mathbf{B} que pasa a través de la superficie \mathbf{S} encerrada por el anillo superconductor (fig.1-4). Esto ha sido probado experimentalmente [15; 16] y se sabe que esta unidad de flujo magnético es la misma para todos los superconductores.

1.5. Teoría de Ginzburg-Landau

El siguiente hecho relevante para entender la superconductividad fue debida a Vitaly L. Ginzburg y Lev D. Landau. En 1950 construyeron una teoría fenomenológica (GL) [17] basada en la teoría de transiciones de fase de Landau. En ella se estableció la superconductividad como

una transición de fase de segundo orden (con una singularidad en el calor específico, ver fig.1-5) y sentó las bases termodinámicas de los superconductores, ampliando y mejorando las teorías de Gorter-Casimir y de London.

La teoría de GL define el estado superconductor mediante un parámetro de orden complejo,

$$\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|e^{i\varphi\mathbf{r}} = \sqrt{n_s(\mathbf{r})}e^{i\varphi\mathbf{r}}. \quad (1-9)$$

Éste, en la forma de una función de onda macroscópica tiene una fase y una amplitud —o coherencia macroscópica—; el gradiente de la primera es proporcional a la velocidad del superfluido², $v_s = \nabla\varphi$, y el cuadrado de la segunda al número de electrones condensados en el superfluido, $n_s = |\psi|^2$. Su naturaleza macroscópica le permite ser altamente intuitiva y de fácil uso en términos experimentales. Además, es especialmente útil para solucionar problemas en los cuales la variación espacial de la densidad de electrones condensados es muy alta (por ejemplo, inhomogeneidad espacial en la transición de fase normal a superconductora) y es necesario un enfoque a escala macroscópica.

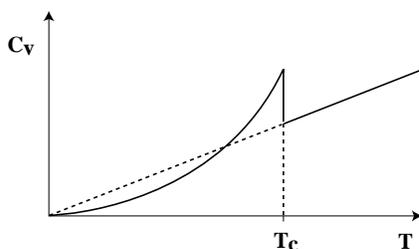


Figura 1-5: Calor específico en la transición superconductora. Éste tiene un incremento discontinuo en T_c y disminuye exponencialmente hacia $T = 0$. Ésta y otras evidencias indican la existencia de una brecha de energía en el espectro de energía electrónica por partícula.

Para formalizar este proceso, en primer lugar se propone la forma general de la energía libre de GL, es decir,

$$f_{GL} = f_L + f_{grad} + U_{mag}. \quad (1-10)$$

El primer término es un desarrollo en serie la densidad de energía libre en potencias de $|\psi|^2$, de

²En la teoría de Ginzburg-Landau los electrones que contribuyen al estado superconductor se dice que forman un superfluido.

la misma forma como se hace en la teoría de transiciones de fase de Landau (ver, por ejemplo [18; 19; 10]). En este caso ψ funciona como un parámetro que caracteriza a una transición de fase en el desarrollo

$$f_L = \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \dots \quad (1-11)$$

donde α y β son coeficientes que determinan la fase según su signo: si $\alpha > 0$, $T > T_c$; si $\alpha < 0$, $T < T_c$ y $\beta > 0$ siempre. La ecuación (1-11) toma esa forma porque depende analíticamente de $|\psi|$ y asume su simetría (rotación por un factor de fase), además, esta analiticidad se extiende a la temperatura y esto se cumple si $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$.

El segundo término en (1-10) es el término gradiente

$$f_{grad,0} = \frac{\hbar}{2m^*} |\nabla\psi|^2. \quad (1-12)$$

Este término, sin embargo, sólo sirve para superfluidos no cargados. Para un superfluido cargado, el término gradiente se debe escribir en términos invariantes de norma, es decir,

$$f_{grad} = \left| \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 \quad (1-13)$$

el cual sustituye el gradiente simple por uno con invariancia de norma agregando \mathbf{A} , el llamado potencial vectorial electromagnético ($\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$).

Por último, el tercer término en (1-10) implica el acoplamiento con la energía del campo magnético $h^2/8\pi$ y el superfluido. La densidad de energía de GL resulta después de desarrollarla en potencias de $|\psi|^2$ y $|\nabla\psi|^2$ y asumiendo que ψ varía lentamente en el espacio en

$$f = f_{n0} + (\alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \dots) + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \quad (1-14)$$

donde $f_{n0}(T) = f_{n0}(0) - \frac{1}{2}\gamma T^2$ es un mínimo de referencia de la densidad de energía libre, α y $\beta > 0$ (para que tenga sentido físico) son coeficientes, como antes. Si $\psi = 0$, (1-14) se reduce a la energía libre de la fase normal, $f_{n0} + h^2/8\pi$. Si además se ignoran los campos y los gradientes, la diferencia en energía libre entre el estado superconductor y el normal es

$$f_s - f_n = \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 \quad (1-15)$$

Como se mencionó antes, la función tiene una solución no trivial si $\alpha < 0$ con un valor de $|\psi|^2 = -\alpha/\beta$. Esta última tiene la forma funcional $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$ usual de una transición de segundo orden. Con esto en mente se llega a

$$f_s - f_n = \frac{-H_c^2}{8\pi} = \frac{-\alpha^2}{2\beta} \quad \text{si } \alpha < 0 \quad (SC) \quad (1-16)$$

donde H_c es el campo crítico (análogo a la temperatura crítica).

Por otro lado, una posible solución de la ecuación de onda es

$$\psi = \psi_0 e^{i\varphi}. \quad (1-17)$$

Su amplitud, ψ_0 , corresponde a la densidad del superfluido o a la brecha superconductor y en cierta medida representa la robustez del estado superconductor. φ representa la fase del superconductor y refleja el hecho de que la superconductividad es un estado con coherencia de fase (i.e., es un condensado). Así, cuando el material se enfría a $T < T_c$ el superconductor “escoge” una fase arbitraria y la corriente en el superconductor se asocia con un gradiente en esa fase. A esto se le llama *ruptura espontánea de simetría*.

Esta teoría es correcta en el sentido termodinámico pero no explica la naturaleza microscópica de la función de onda. La magnitud del parámetro de orden fue después identificado con la brecha de energía de BCS por Gor'kov [93]. La teoría de GL ha sido verificada numerosas veces; por ejemplo, experimentalmente se comprobó la discontinuidad del calor específico a T_c [20] y en general es muy útil en la práctica experimental. La importancia de esta teoría fue crucial para la superconductividad y toda la física posterior. No tardó en establecerse como una teoría de campo medio útil en teorías aparentemente muy diferentes basadas en campos cuánticos, teoría de supercuerdas, entre otras.

1.6. Efecto isotópico

También en 1950 se descubrió el efecto isotópico [22; 23] en el cual se observó que la T_c variaba inversamente con la raíz cuadrada de la masa isotópica de un cristal, i.e.,

$$T_c \propto M^{-1/2}. \quad (1-18)$$

Este hecho fue fundamental para el desarrollo de la teoría BCS porque permitió inferir la interacción electrón-fonón implicada en la transición de fase superconductor y que llevó a la correcta formulación de los pares de Cooper.

1.7. Brecha de energía

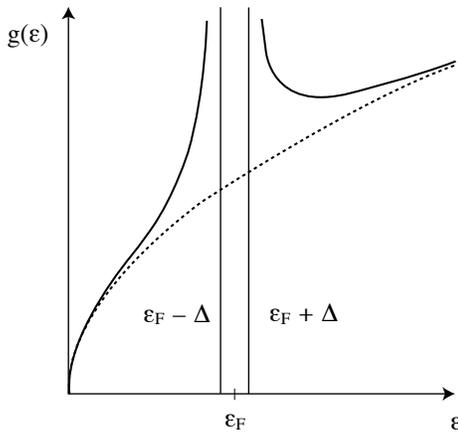


Figura 1-6: La brecha siempre se encuentra centrada en el nivel de Fermi, ϵ_F . En un superconductor, por debajo de T_c la densidad de estados electrónicos $g(\epsilon)$ es discontinua y se abre una brecha con valor 2Δ separando los estados ocupados y desocupados alrededor del nivel de Fermi.

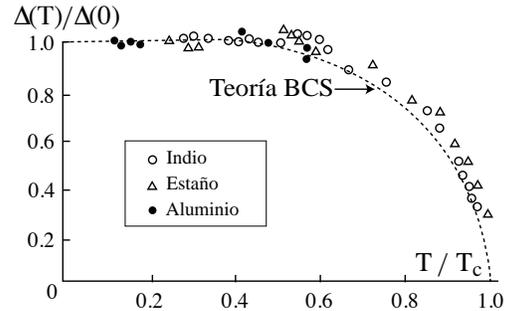


Figura 1-7: Brecha de energía contra temperatura. En la teoría BCS la forma de la brecha es una media campana. Ésta se ajusta muy bien a los datos experimentales para diferentes elementos superconductores.

En 1954, Corak *et al.* [20] descubrieron una variación exponencial (o singularidad) del calor específico electrónico cerca de T_c (fig.1-5). Esto confirmaba lo que la teoría de GL había predicho. Posteriormente, para 1956 las pruebas experimentales de la existencia de una brecha eran

ineludibles [21]. Experimentalmente se encontró que la brecha prohibida de energía estaba centrada en el nivel de Fermi y que por lo tanto tenía la forma mostrada en la fig.1-6. Ésta fue la última evidencia que se necesitaba y que Bardeen había especulado desde 1950. Ese mismo año se formuló la teoría BCS y se publicó en 1957 donde demostraron que la brecha depende de la temperatura y es una relación universal para todos los superconductores convencionales (fig.1-7).

1.8. Efecto Josephson

El efecto Josephson, predicho teóricamente en 1962 por Brian Josephson [24] y observado por primera vez en 1963 por Anderson y Rowell [25; 26], es un fenómeno físico en el cual una corriente superconductor (supercorriente) fluye una longitud indefinida sin un voltaje aplicado entre electrodos superconductores y que pasa través de un material aislante. A este arreglo de un material aislante entre superconductores se le conoce como unión de Josephson. Es la base de muchas aplicaciones interesantes de superconductividad tales como magnetómetros muy sensibles, la definición del volt en el SI, qubits en computación cuántica, entre otras. Este fenómeno prueba claramente los efectos cuánticos de escala macroscópica y en particular prueba los efectos de coherencia de un superconductor.

Para describir el efecto Josephson primero se debe recordar que un superconductor se puede describir con un parámetro de orden complejo, $\psi = \psi_0 e^{i\varphi}$. Su amplitud, ψ_0 , como se mencionó en §1.5, se asocia con la brecha de energía Δ y φ es la fase de coherencia del condensado superconductor. Además, la corriente se asocia a un gradiente de fases.

Una unión de Josephson consiste de dos superconductores (SC_1 y SC_2) con diferentes fases separados por un material aislante (I) (fig.1-8). Es sabido que la función de onda de un superconductor se extiende fuera del material. En este caso ambas funciones penetran la barrera no superconductor y por lo tanto se genera un gradiente de fases $\delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$ y por lo tanto puede fluir una supercorriente. Esta supercorriente está dada por

$$I_s = I_c \sin(\delta\varphi), \quad (1-19)$$

donde I_c es la corriente crítica por arriba de la cual la unión de Josephson tiene resistencia (la

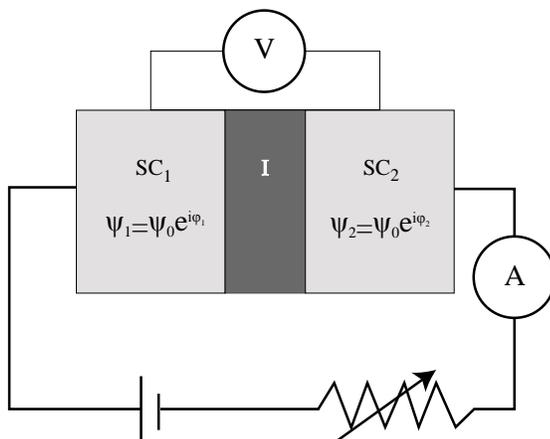


Figura 1-8: Junta Josephson

cual es diferente y no se debe confundir con la corriente que destruye el estado superconductor). A esto se le llama efecto Josephson DC. En el régimen resistivo, cuando $I > I_c$, se le llama efecto Josephson AC porque la junta conduce una corriente oscilatoria con una frecuencia de Josephson AC $\omega = 2\pi V/\Phi_0$; donde V es el voltaje a través de la junta y Φ_0 es el flujo cuántico magnético. La corriente en este régimen está dada por

$$I(t) = I_c \sin(\delta\varphi + \frac{2\pi V}{\Phi_0} t). \quad (1-20)$$

Por lo tanto una unión de Josephson puede convertir voltaje DC en corriente AC (y viceversa).

1.9. Tipos de superconductores

Hay una amplia variedad de materiales que exhiben superconductividad [29]. En primer lugar se tienen los superconductores convencionales³ descritos por la teoría BCS. Éstos comprenden, entre otros, a los superconductores elementales (i.e. elementos de la tabla periódica)

³Nota sobre la clasificación de superconductores. En esta tesis se usará la clasificación según la teoría que los explica mejor, es decir, convencionales (descritos por BCS) y no convencionales (no descritos por BCS). Sin embargo, cuando se llegue a la segunda parte de la tesis, se usará también la clasificación según si su temperatura crítica es mayor o menor que la temperatura de licuefacción del nitrógeno líquido (T_{NL}). Esto es, si $T_c < T_{NL}$ serán superconductores de baja temperatura (LTSC, por sus siglas en inglés), o, en cambio, si $T_c > T_{NL}$, serán un superconductores de alta temperatura (HTSC, por sus siglas en inglés) [136].

Presión requerida para máx. T_c
 Máxima T_c
 T_c a presión ambiental

Superconductor a $P = 0$
 Superconductor a presión
 Orden magnético a $P = 0$

H																	He				
Li 30 GPa 14 K $T_c=0.4$ mK	Be $T_c=26$ mK															B 250 GPa 11 K	C	N	O 100 GPa 0.6 K	F	Ne
Na	Mg															Al $T_c=1.14$ K	Si 15.2 GPa 8.2 K	P 30 GPa 13 K	S 190 GPa 17.3 K	Cl	Ar
K	Ca 216 GPa 29 K	Sc 106 GPa 19.6 K	Ti 56 GPa 3.35 K $T_c=0.39$ K	V 120 GPa 16.5 K $T_c=5.38$ K	Cr	Mn	Fe 21 GPa 2.1 K	Co	Ni	Cu	Zn $T_c=0.875$ K	Ga 1.4 GPa 7 K $T_c=1.091$ K	Ge 11.5 GPa 5.35 K	As 32 GPa 2.4 K	Se 150 GPa 8 K	Br 100 GPa 1.4 K	Kr				
Rb	Sr 50 GPa 7 K	Y 115 GPa 19.5 K	Zr 30 GPa 11 K $T_c=0.546$ K	Nb 10 GPa 9.9 K $T_c=9.20$ K	Mo $T_c=0.92$ K	Tc $T_c=7.77$ K	Ru $T_c=0.51$ K	Rh $T_c=0.33$ mK	Pd	Ag	Cd $T_c=0.52$ K	In $T_c=3.4$ K	Sn 11.3 GPa 5.3 K $T_c=3.722$ K	Sb 25 GPa 3.9 K	Te 35 GPa 7.5 K	I 25 GPa 1.2 K	Xe				
Cs	Ba 12 GPa 1.3 K	La 15 GPa 13 K $T_c=6.00$ K	Hf 62 GPa 8.6 K $T_c=0.12$ K	Ta 43 GPa 4.5 K $T_c=4.483$ K	W $T_c=12$ mK	Re $T_c=1.4$ K	Os $T_c=0.66$ K	Ir $T_c=0.14$ K	Pt	Au	Hg $T_c=4.15$ K	Tl $T_c=2.39$ K	Pb $T_c=7.19$ K	Bi 9.1 GPa 8.5 K	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg																
			Ce 5 GPa 1.7 K	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu 142 GPa 2.75 K	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu 174 GPa 12.4 K					
			Th $T_c=1.37$ K	Pa $T_c=1.4$ K	U 1.2 GPa 2.4 K	Np	Pu	Am 6 GPa 2.2 K $T_c=0.79$ K	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					

Figura 1-9: tabla periódica de los elementos mostrando los diferentes materiales superconductores[27].

donde más de 50 elementos son superconductores (fig.1-9) y algunos superconductores compuestos (i.e. aleaciones binarias como el NbTi.). Por otro lado, se encuentran los superconductores no convencionales no descritos completamente por la teoría BCS como los conocidos cupratos, los basados en hierro, los orgánicos y los bismutatos. Las temperaturas críticas de muchos de estos se muestran en la tabla 1-1. Aunque usualmente los superconductores convencionales son superconductores de baja temperatura crítica, la máxima temperatura crítica registrada a la fecha ($T_c = 203K$) corresponde al sulfuro de hidrógeno (H_3S), el cual a presiones extremadamente altas ($200 \text{ GPa} \approx 1.97 \times 10^6 \text{ atm}$) presenta una fase metálica y es un superconductor convencional [33].

Tipo	Material	$T_c(K)$	Material	$T_c(K)$
Aleaciones	$H_3S(200GPa)$	203	V_3Ga	16.5
	$H_2S(190GPa)$	190	NbN	16.0
	Nb_3Ge	23.0	MoN	12.0
	$Nb_3(Al_{0.8}Ge_{0.2})$	20.9	La_3In	10.4
	Nb_3Sn	18.05	$NbTi$	10
	Nb_3Al	17.5	Ti_2Co	3.44
	V_3Si	17.1	UCo	1.7
Cupratos	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ (30Gpa)	164	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125
	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (25Gpa)	155	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110
	$Hg_{0.8}Pb_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_x$	133	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	95
	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	133	$(La_{0.9}Ba_{0.1})_2CuO_{4-\delta}$ (1Gpa)	52
	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (7Gpa)	131	$Ba_xLa_{5?x}Cu_5O_y$	35
Hierro	$SmFeAsO_{0.85}$	55	$La_{0.5}Y_{0.5}FeAsO_{0.6}$	43.1
	$GdFeAsO_{0.85}$	53.5	$SmFeAsO_{0.9}F_{0.1}$	43
	$NdFeAsO_{0.89}F_{0.11}$	52	$Al - 32522(CaAlOFeAs)$	30
	$PrFeAsO_{0.89}F_{0.11}$	52	$LaO_{0.9}F_{0.2}FeAs$	28.5
	$ErFeAsO_{1-x}$	45	$LaO_{0.89}F_{0.11}FeAs$	26
Orgánicos	Rb_3C_{60}	30.7	K_2RbC_{60}	21.5
	$(NH_3)_4Na_2CsC_{60}$	29.6	K_3C_{60}	18
	$(NH_3)K_3C_{60}$	28	$\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ deut	13.1
	K_2CsC_{60}	24	CaC_5	11.5

Tabla 1-1: T_c de diferentes tipos de superconductores.[8][136][32]

1.10. Superconductores de alta temperatura

La teoría BCS junto con la teoría GL son las bases conceptuales para entender la superconductividad convencional. Sin embargo, por mucho tiempo se especuló equivocadamente un límite superior de $T_c = 30K$ dado por BCS y que, en consecuencia, la superconductividad se encontraba completamente descrita. Con el descubrimiento en 1986 de superconductividad de alta temperatura (HTSC) en óxidos de cobre LaBaCuO [7] se rompió este esquema conceptual y se convirtió en uno de los eventos científicos más importantes del siglo XX. Después de este evento, se descubrieron ocho familias de superconductores, en su momento llamados de alta temperatura, i.e., $T_c > 23K$ (la temperatura crítica más alta antes de 1986) [34].⁴ Al día de hoy, existen superconductores de tan alta T_c que se pueden enfriar con nitrógeno líquido (NL) o freón (ver fig.0-1). Puesto que el NL es barato de producir y que la tendencia de los precios de los HTSC es a la baja [35] se tienen altas expectativas de ellos.

Las diferentes familias de materiales HTSC se caracterizan por tener estructuras más complejas que las de los superconductores elementales. En particular, y a diferencia de algunos SC convencionales, en los HTSC se encuentran subestructuras (en capas, por ejemplo) del material en donde se presenta la superconductividad. Las familias mencionadas se clasifican según dichas porciones del material que superconduce: óxidos de cobre (CuO_2 , 1986), óxidos de bismuto (BiO_3 , 1988), fullerenos (C_{60} , 1991), boro-carburos (B_2C , 1994), cloronitruros de hafnio (HfNCl , 1998), boruros de magnesio (MgB_2 , 2001), metales bajo presión (Ca, 2006) y arseniuros/seleniuros de hierro (2008). De estas familias de superconductores, seis de ellas se sabe que ocurren por una interacción electrón-fonón; en los restantes (cupratos y los basados en hierro) el mecanismo de formación de pares de Cooper se encuentra en discusión pero hay mucha especulación en que puede ser distinto al de BCS. Los boruros de magnesio (MgB_2 con $T_c = 39K$) y los metales a presión (H_3S con $T_c = 203K$) pueden explicarse, parcialmente, con la teoría BCS (y la teoría de Eliashberg, su extensión, porque su mecanismo de apareamiento es electrón-fonón) y son ejemplos de materiales con una T_c muy alta. La receta de BCS para generar materiales con altas temperaturas críticas es: una combinación de fonones de alta frecuencia (elementos ligeros como hidrógeno), acoplamiento electrón-fonón fuerte y una alta densidad de estados [33].

⁴Hoy en día los superconductores HTSC se definen según si su $T_c > T_{NL}$

Como se puede apreciar, después de la BCS, el panorama de la superconductividad se encuentra en un punto lejano a su descripción completa. No obstante, el trabajo teórico y experimental ha sido excepcional y los avances logrados han sido muy atinados en explicarlos mejor. La familia que más recursos intelectuales ha recibido son los cupratos y muchas teorías han sido formuladas. Aunque muy buenas muchas de ellas, ninguna tiene un apoyo universal experimental (a diferencia de la BCS que sí lo tiene en SC convencional). Por otro lado, el caso de la SC basada en hierro, descubierta apenas en 2008, tiene un panorama similar en el cual no se puede predecir cómo crear dichos materiales [36]. Como se mencionó antes, muchos de estos superconductores se describen por una interacción electrón-fonón. Este capítulo, por simplicidad se dividirá en aquellas teorías con una interacción electrón-fonón, aquellas que describan los cupratos y otra de los basados en hierro.

1.10.1. HTSC vía electrón-fonón

La teoría BCS fue modificada y ampliada en la década de 1960 por Eliashberg [96], Nambu [37], Morel y Anderson [38] y Schrieffer [39] para añadir una interacción dinámica electrón-fonón. Es decir, agregaron un efecto temporal a la interacción electrón-fonón, con la cual la superconductividad describía correctamente muchos superconductores para los cuales la BCS no era precisa.

Estos avances siguen siendo fundamentales para describir muchos superconductores y remarcaron la importancia de la interacción electrón-fonón en el surgimiento del estado superconductor por sí mismo. El concepto de pares de Cooper ahora se puede interpretar, como en §3-5, como un efecto retardado de la interacción y por la cual es posible explicar en principio (porque dado este retraso, la interacción fonónica puede superar a la de Coulomb). Específicamente, la teoría de Eliashberg permite calcular propiedades de superconductores con interacción fuerte como el Pb o el Nb. Así, por ejemplo la relación universal de todos los superconductores vista en la ecuación (2-33) donde $2\Delta/k_B T_c \simeq 3.53$, se modifica según la teoría de Eliashberg para plomo, dando un valor de 4.5, el cual es mucho más cercano a los datos experimentales.

El enfoque de la teoría de Eliashberg, sin embargo, sigue siendo hacia superconductores convencionales y aunque existe evidencia de que puede relacionarse con superconductores no convencionales, no es claro cómo esto afecta el estado superconductor en sí. Este es el caso

de los superconductores hechos de perovskita, con óxidos de bismuto como BaKBiO, el cual se considera distinto de los cupratos y por lo tanto entra en la superconductividad mediada por electrón-fonón. Sin embargo, esta interacción es tan pequeña que no se entiende bien en qué medida participa en la formación del estado superconductor [40].

Crossover BCS-BOSE

Una de las teorías más interesantes en superconductividad se desarrolló desde el año 1957 por Schafroth, Blatt y Butler [41] quienes especularon que la superconductividad surgía de un condensado de Bose-Einstein (BEC, por sus siglas en inglés) de pares de electrones. A diferencia de BCS, en la cual los pares de electrones forman un condensado pero no son bosones estrictamente. Ahora se sabe que tanto la BCS como un condensado de Bose-Einstein son los casos límite de la teoría llamada crossover BCS-Bose. Ésta conecta ambos casos de manera continua y por un lado se obtiene el límite BCS con apareamientos en el espacio de momento, mientras que en el otro extremo, de pares localizados, o el límite BEC.

GBEC

En el mismo sentido que la teoría de crossover surgieron modelos binarios de bosones y fermiones en los que se incluían pares de electrones y electrones no apareados. Hoy en día, existen también modelos ternarios en los que se añaden, además, pares de huecos. La teoría GBEC, o generalización del condensado de Bose-Einstein [42; 43; 44; 45], propone los pares de huecos y electrones como bosones estrictos (a diferencia de BCS). La GBEC es una descripción más general porque incluye la teoría BCS y al crossover BCS-Bose. En ese sentido se confirma el condensado de BCS como una forma particular de BEC solamente si existe una simetría perfecta de pares (i.e., un número igual de pares de huecos que de electrones) para cualquier tamaño de acoplamiento. Esto es correcto en el sentido de que GBEC obtiene tanto la ecuación de la brecha para toda temperatura y para todo acoplamiento (no sólo acoplamiento débil como en BCS) y el límite superior de la energía de condensación (o diferencia de energía libre entre las fases normal y superconductor).

La teoría GBEC tiene la cualidad de predecir una T_c mucho más alta que otras teorías e incluso SC a temperatura ambiente (300 K) manteniendo una dinámica electrón-fonón. Esta

teoría incluye seis teorías estadísticas de superconductividad conocidas. Su desarrollo es actual y ha dado buenos resultados en superconductores de acoplamiento fuerte (Nb, por ejemplo) y es posible extenderla a superconductores con simetrías de onda-d (a diferencia de la SC convencional con onda-s o simetría esférica), como los cupratos o los basados en hierro.

1.10.2. HTSC en cupratos

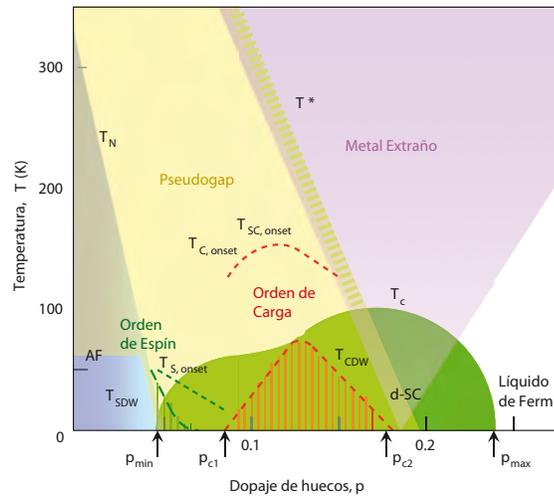


Figura 1-10: Diagrama de fases de un superconductor cuprato. Temperatura contra nivel de dopaje de huecos en los óxidos de cobre. El subíndice “onset” marca la temperatura a la cual el orden precursor o las fluctuaciones se vuelven aparentes. $T_{S,onset}$, $T_{C,onset}$ y $T_{SC,onset}$ se refieren a las temperaturas en que inician las fluctuaciones de espín, de carga y superconductoras, respectivamente. T^* indica la temperatura del crossover al régimen donde ocurre el pseudogap. AF indica la región de antiferromagnetismo, mientras que d-SC, muestra la región de superconductividad de onda-d, establecidas a la temperatura de Néel, T_N y crítica, T_c , respectivamente. La región rayada en la parte inferior al centro representa la presencia del orden de carga completamente desarrollado situado en T_{CDW} , mientras que la región rayada a la izquierda es análoga para el orden de la densidad de espín, situada en T_{SDW} . Las flechas indican los puntos críticos cuánticos (transición de fase a $T = 0$) para superconductividad y orden de carga [8].

Los superconductores basados en óxidos de cobre son compuestos cerámicos generalmente aislantes en el estado normal. Este tipo de materiales presentan una complejidad visible en su diagrama de fases (fig.1-10), el cual es abrumador al compararse con las dos fases de un superconductor convencional. Las teorías actuales apuntan hacia esa complejidad también. En

BCS, debido a la interacción electrón-fonón se fuerza la unión de electrones en pares y esto ocurre sin ningún momento angular (o sea que los electrones en un par de Cooper no tienen una rotación relativa). Esto es diferente en los cupratos, en estos sí se presenta un momento angular y se le llama superconductividad tipo d (cambia de signo al rotar 90°) definido por la simetría de la brecha.

La estructura general de los cupratos consiste de capas intercaladas de aislantes y óxidos de cobre. Los portadores de carga (pares de Cooper) se localizan en un número $n=1,2,3,\dots$ de capas de óxidos de cobre CuO_2 unidas por capas intermedias de Ca (fig.1-11 y fig.1-12); al conjunto de capas de $(\text{CuO}_2/\text{Ca})_{n-1}\text{CuO}_2$ se le llama bloque activo. Además, intercalados con estos bloques activos, se tienen bloques de retención de carga compuestos de $\text{EO}/(\text{AO}_x)_m/\text{EO}$, donde AO_x es un óxido con $A = \text{Bi, Pb, Tl, Hg, Au, Cu, Ca, B, Al, Ga}$ y $E = \text{Ba, Sr}$ [46]. La fórmula química general de estos materiales es $\text{A}_m\text{E}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2+y}$, abreviada $\text{A-m}2(n-1)n$.

Muchas teorías afirman haber resuelto el problema de los cupratos, sin embargo, esto no tiene sustento universal experimental. Por ejemplo, el llamado *pseudogap* (pseudo-brecha) es un enigma para la mayoría de las teorías. El pseudogap es la fase electrónica (ver fig.1-10) que existe a una temperatura $T > T_c$ y se manifiesta en muchas mediciones experimentales (NMR, resistividad, fotoemisión, STM, entre otros). La historia se repite: en vez de necesitar una explicación para el gap, ahora se debe explicar un pseudogap, esencial para describir correctamente la superconductividad.

Resumen de teorías

- *Banda de valencia resonante.* Phil Anderson (premio Nobel) propuso esta teoría en 1987 muy poco tiempo después del descubrimiento de los cupratos [56]. En ella se menciona que el mecanismo de la superconductividad es predominantemente electrónico y magnético aunque puede haber interacciones débiles fonónicas. Fue el primero en plantear un mecanismo de apareamiento de electrones *repulsivo* para cupratos (en vez de atractivo como en BCS).
- *Extensiones de BCS.* Como se mencionó arriba, existen modelos como el GBEC, que generalizan la teoría BCS para explicar estos materiales. Este tipo de teorías implican

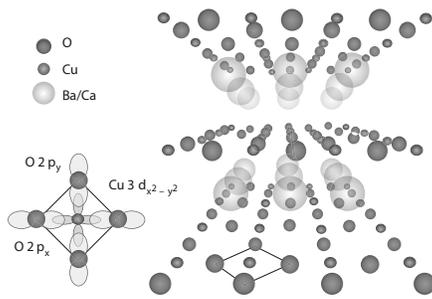


Figura 1-11: Estructura en capas superconductoras y aislantes alternadas. La estructura electrónica es en general una hibridación de un hueco $3d_{x^2-y^2}$ en los sitios del cobre con orbitales de oxígeno coordinados en los planos $2p_x$ y $2p_y$ [8].

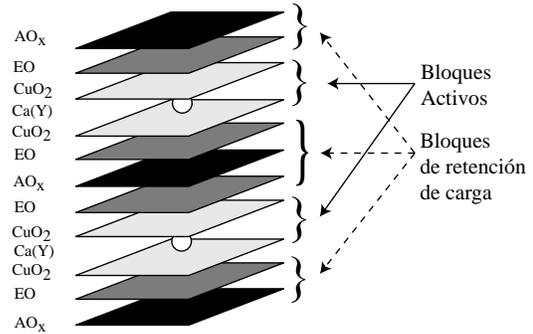


Figura 1-12: La estructura de los óxidos de cobre es en general: $A_mE_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2+y}$ para $m=1$. AO_x es un óxido arbitrario con $A=Bi, Pb, Tl, Hg, Au, Cu, Ca, B, Al, Ga$. EO es una monocapa de algún elemento alcalinotérreo, $E=Ba, Sr$. [46].

que los cupratos no son completamente diferentes de los convencionales. Para describirlos hace falta encontrar un parámetro de orden diferente a BCS (o Eliashberg) que los describa correctamente.

- *Fluctuaciones superconductoras.* Esta teoría [55] supone que en los cupratos el apareamiento ocurre a una temperatura mucho mayor que la temperatura en la que se da la coherencia de fase de los pares de Cooper. Esto es muy diferente a BCS en donde la formación de pares y el condensado de pares ocurre a la misma temperatura. La discrepancia en temperaturas en el caso de los cupratos se justifica dado que la densidad del superfluido es muy baja y a que la dimensionalidad de los cupratos es 2D (o cuasi 2D). Esto, sin embargo, no explica en principio porqué ocurre el apareamiento.
- *Criticalidad cuántica.* Esto ha sido desarrollado por Subir Sachdev [53] y se refiere a una transición de fase de segundo orden a $T = 0K$ y, por lo tanto, debida a un parámetro de orden no térmico. En la imagen del diagrama de fases fig.1-10, éste parámetro es el dopaje de huecos. En el caso de los cupratos, se dice que la superconductividad resulta cuando

una fase no superconductora (por ejemplo, magnética) desaparece por medio de dopaje o presión. Esta idea ha sido complementada con modelos usando teoría de cuerdas [54].

- R. Laughlin *et al.* [49] proponen desde el año 2000 una explicación basándose en la densidad de la onda-d. En 2014, R. Laughlin (premio Nobel) propuso calcular el diagrama de fases completo a partir de un enfoque *Hartree-Fock* [50].
- Chandra Varma propuso un orden llamado *loop-current* [51] en donde se enfatiza un orden orbital que no rompe la simetría traslacional. Esto ha sido corroborado por dispersión de neutrones.
- Patrick Lee, tiene la teoría llamada de *apareamiento ampereano* [52], en la cual se explica la fase del pseudogap y otros aspectos experimentales. Según Lee, el pseudogap es un estado de apareamiento donde los electrones se encuentran del mismo lado de la superficie de Fermi (y no en lados contrarios como en BCS). Aquí el pseudogap es un tipo de superconductor *sin* coherencia de fase donde los pares de Cooper tienen un momento neto diferente de cero y pertenecen a una clase general llamada onda de densidad de pares.
- Uno de los descubrimientos más importantes en los cupratos es la observación de correlaciones de corto alcance de la *onda de densidad de carga* (CDW) [47] por arriba y por abajo de T_c en muchos cupratos. Muchos investigadores como Emery y Kivelson [48] y Subir Sachdev especulan que esto puede ser la respuesta al pseudogap aunque a la fecha todavía no es consistente con la fenomenología. Kivelson *et al.*, por otro lado, estudian un orden nemático (filamentos que mantienen un orden direccional mas no uno posicional) que es una onda de densidad de carga análoga a un cristal líquido nemático. En ese mismo sentido, se tiene el estudio de franjas (o “stripes”) que son *ondas de densidad de espín y carga* (SDW y CDW).

1.10.3. HTSC basada en hierro

En 2006, Hosono *et al.* descubrieron la superconductividad basada en hierro (FeSC) en el material LaOFeP [57] y en 2008 descubrieron superconductividad de alta temperatura ($T =$

26K) en LaOFeAs [32]. Este hecho removi6, nuevamente, viejas creencias sobre qu6 tipos de materiales podían ser o no superconductores y mostr6 que la superconductividad puede ser un fen6meno m6s com6n. Los avances experimentales previos realizados principalmente en cupratos permitieron que la HTSC basada en hierro se desarrollara r6pidamente. Si bien ahora se sabe que los HTSC basados en hierro tienen muchas similitudes con los cupratos, tambi6n difieren dr6sticamente de ellos en algunos aspectos de principio [58].

Al igual que los cupratos, los superconductores basados en hierro tienen un diagrama de fases muy complejo (ver fig.1-13). Sin embargo, a diferencia de los cupratos la FeSC no presenta la fase de pseudogap y no se encuentran tan fuertemente correlacionados como los cupratos. Por otro lado los FeSC son materiales multibanda y la mayoría de los compuestos tienen cinco superficies de Fermi que cruzan el nivel de Fermi.

Resumen de teorías

Actualmente no se conocen bien los mecanismos de formaci6n de pares de Cooper y por lo tanto no se sabe bien la simetría que tiene el par6metro de orden (brecha). En general, se pueden tener cuatro tipos de simetría [60] (fig.1-14). Muchos investigadores creen que la simetría correcta es s^{+-} en la mayoría de los FeSCs. La prueba experimental que mejor sustenta esto es dispersi6n de neutrones. Esto implica que la brecha tiene signos contrarios en una zona de huecos y en otra asociada de electrones, sin embargo, las otras simetrías no han quedado descartadas.

- *Apareamiento por fluctuaciones de espín.* Como se mencion6 arriba, muchos investigadores creen que la simetría de la mayoría de los FeSC es s^{+-} . Esto se justifica porque en el digrama de fases (fig.1-13) la fase magn6tica (o SDW) se encuentra muy cercana a la superconductora y puede ser un precursor de la superconductividad.
- *Apareamiento por anidamiento de la superficie de Fermi.* El anidamiento de superficies de Fermi ocurre cuando segmentos largos de una superficie de Fermi se pueden conectar con otro segmento a trav6s de un vector \mathbf{k} . Esto es indicativo de una fase magn6tica y se puede asociar tambi6n con SDW [61].

- *Criticalidad cuántica.* Al igual que en los cupratos las intersecciones a $T = 0K$ en el diagrama de fases se pueden explicar con una teoría de transiciones de fase cuánticas. Esto explicaría, en parte, la fase nemática en el diagrama de fases.
- *Electrón-fonón.* Las teorías electrón-fonón como GBEC, pueden describir este fenómeno si se encuentran los parámetros adecuados. Puesto que, en estas teorías se puede trabajar con multibandas, se debe preguntar bajo qué simetría estas teorías pueden ser aplicables.

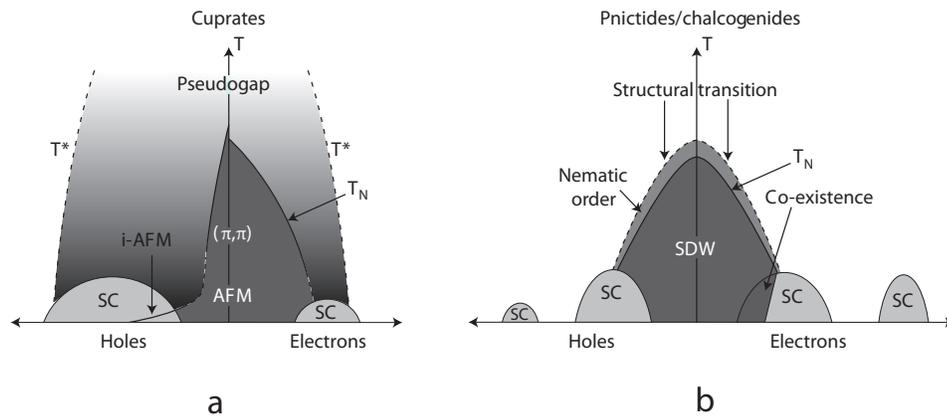


Figura 1-13: Diagrama de fases de cupratos y superconductores basados en hierro. La superconductividad en sistemas basados en hierro puede iniciarse no sólo por dopaje de huecos, sino también mediante presión o sustituyendo un elemento isovalente del grupo del nitrógeno por otro. De las fases mostradas, la fase nemática ($T > T_N$) es de las más debatidas hoy en día. Algunos superconductores con dopajes altos de huecos son KFe_2As_2 y AFe_2As_2 (con $A = K, Rb, Cs$) para el dopaje con electrones [59].

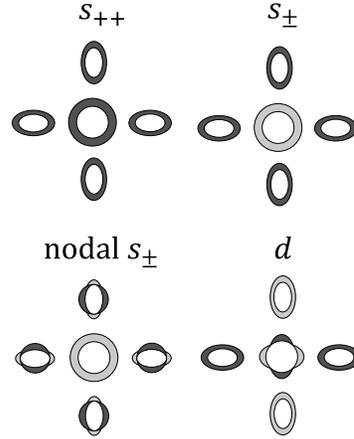


Figura 1-14: Simetrías en FeSC [60].

1.11. Condensado de Bose-Einstein

El condensado de Bose-Einstein (BEC) al igual que la superconductividad es un fenómeno de *coherencia macroscópica* en el cual un sistema de bosones ocupa el menor estado cuántico a temperaturas muy bajas. Este fenómeno surgió primero como una predicción teórica de Albert Einstein [62] al estudiar la descripción estadística de cuantos de luz. Basándose en el estudio previo de S. N. Bose [63], describió una transición de fase en un gas de partículas sin interacción en la que los átomos condensaban al estado de menor energía. Esta predicción aunque sobresaliente se mantuvo como especulación teórica al menos en la primera década de su postulación y tardó aproximadamente 70 años en verificarse por vías experimentales [64; 65].

El fenómeno de BEC, sin embargo, no pasó desapercibido en el tiempo previo a su descubrimiento experimental. De hecho, las contribuciones teóricas del BEC a otras áreas de la física fueron incuestionables. Por ejemplo, poco tiempo después del descubrimiento de la superfluidez en 1938 [66; 67], tanto F. London [68] como las escuelas rusas de L. D. Landau y de Bogoliubov [131] implementaron las ideas de un BEC para describir gases ideales de bosones. Su influencia se extiende al estudio de superconductores, fluidos fermiónicos ultraenfriados, materia nuclear, partículas elementales, astrofísica, entre otras. Por otro lado su presencia se extiende a sólidos, líquidos o gases. El fenómeno es muy general y permite la descripción ya sea cualitativa o cuantitativa de fenómenos en principio muy diferentes.

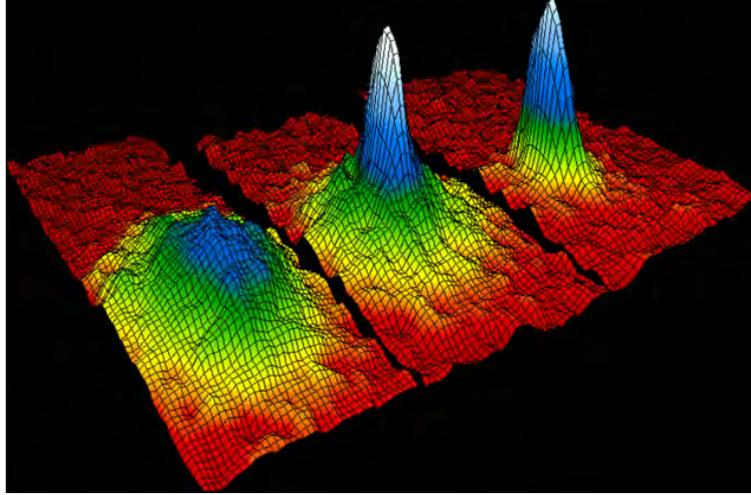


Figura 1-15: Distribución de velocidades de átomos de rubidio ^{87}Rb . En la figura de la izquierda la temperatura es justo por encima de la T_c ; en la imagen del centro el condensado acaba de formarse; en la imagen de la derecha un condensado más puro.

El fenómeno fue observado de forma directa en 1995 en gases de bosones de ^{87}Rb [64] y ^{23}Na [65]. Sus resultados se pueden ver en la famosa gráfica de distribución de velocidades en la fig.1-15. Entre otros gases se ha encontrado en hidrógeno, helio, potasio, cesio, yterbio y cromo (ver refs.[69]-[75]).

El condensado de Bose-Einstein fue encontrado primero en gases ideales de bosones (libres). Para explicarlo se requirió de la distribución de Bose-Einstein:

$$\frac{n_k}{g_k} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} - 1} \quad (1-21)$$

donde cada bosón tiene masa m y g_k es la densidad de estados. Por otro lado, el número de partículas $N = \sum_k n_k$ se conserva. En el estado base, el número de ocupación se reduce a

$$n_{k=G} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_G - \mu)} - 1} \simeq \frac{k_B T}{\varepsilon_G - \mu}. \quad (1-22)$$

Puesto que en el estado base se espera una gran cantidad de partículas, el argumento de la exponencial en la expresión anterior debe tender a cero (es decir, el potencial químico tiende a, pero no es mayor que, ε_G) y por lo tanto en la segunda igualdad de (1-22) se puede aproximar

la exponencial con un desarrollo en serie.

El potencial químico tiene un comportamiento particular, en primer lugar no puede ser mayor que ε_G puesto que esto llevaría a un estado base negativo, lo cual no tiene relevancia física. Por otro lado, al disminuir la temperatura un mayor número de partículas ocuparán los estados de menor energía (como el del estado base) y como se puede ver de (1-22), para que aumente el número de ocupación debe aumentar μ . Por último el potencial químico se anula a una T_c ($\beta_c = 1/k_B T_c$) como consecuencia de la falta de un condensado, y la subsiguiente falta de intercambio de partículas, esto es tal que

$$\int d\varepsilon \nu(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta_c(\varepsilon_k - \mu)} - 1} = N \quad (1-23)$$

con $\nu(\varepsilon) \sim \varepsilon^{d/2-1}$ una función de la energía que depende de la dimensión y que se muestra más abajo. Por debajo de dicha T_c se forma el condensado de un número macroscópico de partículas. Esto se restringe a $d > 2$ porque en caso de que $d \leq 2$ la integral diverge y el BEC no existe. Sin embargo, esto se puede reescribir para dimensiones menores a 2 modificando la densidad de estados usando una función de la energía como sigue

$$\nu(\varepsilon) \sim L^d \varepsilon^{d/2-1} \sim \varepsilon^\alpha; \quad \alpha \sim \frac{d}{\eta} + \frac{d}{2} - 1. \quad (1-24)$$

Para obtener la temperatura crítica, hacemos los siguientes cambios de variables $x^2 = \beta\varepsilon$ y $z = \beta\mu$ comenzando con el potencial termodinámico Ω

$$\Omega(\mu, T, L^d) = \Omega_0 + A_d \frac{g_{d/2+1}(z)}{\beta^{d/2+1}} \quad (1-25)$$

donde Ω_0 es el potencial termodinámico en el estado base y $g_{d/2+1}$ es la integral de Bose

$$g_{d/2+1}(z) = \frac{1}{\Gamma(d/2)} \int_0^\infty dx \frac{x^{d/2-1}}{z^{-1}e^x - 1}. \quad (1-26)$$

Puesto que $\partial\Omega/\partial\mu = N$ se sigue que

$$N = N_0 + N_e = N_0 + A_d \frac{g_{d/2}(z)}{\beta^{d/2}} \quad (1-27)$$

donde N_0 y N_e son el número de bosones en el estado base y en los estados excitados, respectivamente. Cuando el potencial químico es cero se obtiene

$$k_B T_c = \left(\frac{N}{A_d g_{d/2}(1)} \right). \quad (1-28)$$

Por lo tanto, para $d=3$,

$$k_B T_c = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mL^2} \right)^{3/2} \left(\frac{N}{\zeta(3/2)} \right)^{3/2}. \quad (1-29)$$

Por último, la fracción del condensado es la relación $N_0/N = 1 - N_e/N$, donde

$$\frac{N_e}{N} = \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{g_{3/2}(z)}{\zeta(3/2)} \quad (1-30)$$

y por lo tanto

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}. \quad (1-31)$$

Capítulo 2

Teoría BCS

En este capítulo se presentan los fundamentos conceptuales de la teoría BCS y algunas formas de generalizarla. Primero se introducen los pares de Cooper para poder deducir de forma heurística la brecha de energía de superconductores convencionales y se presenta una extensión de dicha ecuación a D dimensiones. Luego, se introduce el crossover BCS-Bose para un sistema de átomos fermiónicos y por medio de un ansatz general de BCS se muestra su relación con superconductores convencionales .

2.1. Preliminares teóricos generales

La información fenomenológica generada en la primera mitad del siglo XX fundó bases muy fuertes sobre el comportamiento de los materiales superconductores. Cada una de las propiedades mencionadas en el capítulo anterior involucró mucho trabajo experimental y teórico por parte de gente brillante. Esto puso de manifiesto lo siguiente: al bajar de una T_c en un material superconductor, la interacción microscópica entre los electrones y la red cristalina es fundamental para explicar las propiedades termodinámicas y electromagnéticas. Este hecho involucra un cambio de simetría con una disminución de entropía (o una transición de fase que implica mayor orden) y asociada una disminución de energía libre y un cambio en el calor específico electrónico. Toda esta información tomó un sentido coherente con la formalización de la interacción de los electrones y fonones.

2.1.1. Interacción electrón-fonón

Tanto las teorías fenomenológicas como el efecto isotópico y la singularidad en el calor específico electrónico apuntaban hacia una interacción electrón-fonón. De hecho, Frölich en 1950, antes del efecto isotópico ya había desarrollado las ideas de formación de pares de electrones. Para visualizar la interacción electrón-fonón se puede usar un modelo simplificado. Dos electrones en un metal experimentan una fuerza de Coulomb repulsiva apantallada (reducida). Para formar un par de electrones debe existir una fuerza atractiva —que supere a la interacción de Coulomb— la cual debe surgir entre los electrones y el sistema iónico (la red cristalina). Primero suponemos que la red cristalina conforma un fondo con carga positiva capaz de polarizarse (i.e., que aparezcan zonas cargadas en un medio previamente homogéneo debido a un cambio en el número de iones por unidad de volumen). Si en particular pensamos en un instante en que un electrón pasa por una región de la red cristalina, ésta se va a deformar porque el electrón atraerá a los iones más cercanos. Esto, a distancia, genera una nube de carga positiva neta alrededor del electrón, la cual en última instancia atrae a otro electrón.

Lo crucial de este modelo es que la velocidad del electrón cerca de la superficie de Fermi, $v_F = \hbar k_F/m$, es mucho mayor que la velocidad de los iones $v_I = V_F m/M$. Así, el tiempo en que tarda la red cristalina en polarizarse ($\tau \simeq 2\pi/\omega_D \simeq 10^{-13}s$) es mucho mayor que el del electrón en pasar (el cual en un tiempo τ ya se ha movido $v_F\tau \simeq 1000\text{Å}$). Sin embargo, un segundo electrón pasando por la misma región puede disminuir su energía con la concentración de carga positiva *antes* de que la red cristalina se relaje nuevamente. Esto da como resultado la unión de los dos electrones en pares.

El modelo del potencial más simple que describe la interacción descrita anterior es

$$V(q, \omega) = \underbrace{\frac{4\pi e^2}{q^2 + \lambda^2}}_{\text{Coulomb}} + \underbrace{\frac{4\pi e^2}{q^2 + \lambda^2} \left(\frac{\omega_q^2}{\omega^2 - \omega_q^2} \right)}_{\text{Int. electrón-fonón}} \quad (2-1)$$

donde q representa el vector de onda del fonón y ω_q la frecuencia del fonón; λ es la distancia de apantallamiento. Este modelo tiene el siguiente problema: para que sea atractivo el potencial se requiere que $\omega < \omega_q \simeq \omega_D$ (donde ω_D es la frecuencia máxima de Debye). Sin embargo, si $\omega \rightarrow 0$, entonces $0 < V \rightarrow 0$, es decir, el potencial siempre es repulsivo. Para esto se requiere

mejorar el modelo y que siempre exista, por pequeño que sea, un potencial atractivo.

2.1.2. Pares de Cooper

En un modelo simple e ingenioso, Leon Cooper [5] mostró que debido a una interacción neta atractiva entre dos electrones en el mar de Fermi los electrones se unen en pares sin importar qué tan pequeña sea la interacción. El estado base, o mar de Fermi lleno, se mantiene sin interactuar y se vuelve inestable con respecto a la formación de dichos pares. Este problema se traduce matemáticamente a resolver una ecuación de Schrödinger en el espacio de momentos para dos partículas sobre el mar de Fermi formado por los electrones no apareados.

Por otro lado, fenomenológicamente se sabía que muchos superconductores diferían en su estructura metálica de formas muy diversas pero que dicha variabilidad no afectaba notoriamente sus propiedades en el estado superconductor. Este hecho permitió simplificar el modelo de interacción y despreciar los efectos debido a la estructura cristalina, reemplazando los potenciales periódicos de los iones por una caja de volumen constante. Con la simplificación anterior, un conjunto completo de estados del sistema de pares de electrones se pudo describir tomando funciones de los productos de ondas planas que satisficieran las condiciones periódicas de frontera de la caja con volumen constante. El procedimiento matemático usado por Cooper puede realizarse usando funciones antisimétricas o, equivalentemente, tomando electrones con espín opuesto. Además, en el trabajo de Cooper apareció una brecha prohibida de energía, la cual fue indicio de que la idea era correcta.

Formación

Más formalmente (ver [5; 10]), supongamos que se agregan dos electrones al mar de Fermi a $T = 0$. Las únicas interacciones serán pues entre los electrones del par (atractiva) y entre el par de electrones y el mar de Fermi vía el principio de exclusión de Pauli (repulsiva). Por otro lado, simplificamos el modelo de interacción ignorando los potenciales periódicos de los iones y suponiéndolo, en vez, como una caja de volumen constante.

Por lo anterior la función de onda de este par, $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, que satisfaga las condiciones

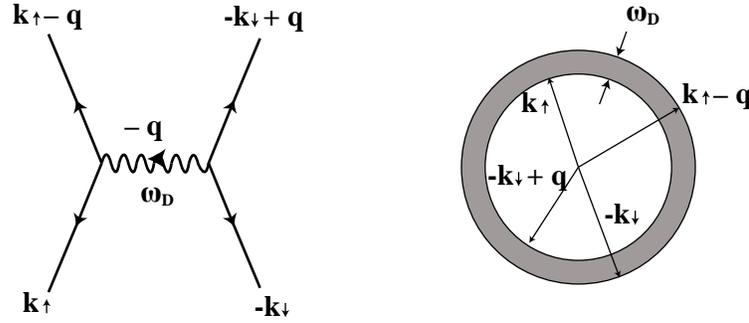


Figura 2-1: Dispersión de electrones por el intercambio de un fonón. De lado izquierdo, un diagrama de Feynman ilustra la dispersión de electrones por el intercambio de un fonón. De lado derecho, se puede ver que tal dispersión se mantiene dentro de un cascarón de grosor ω_D .

periódicas de una caja se puede escribir como una suma de ondas planas

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_k g_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} \zeta \quad (2-2)$$

donde $g_{\mathbf{k}}$ son los coeficientes del desarrollo y ζ es la función de espín.

Para un sistema que suponemos invariante ante traslaciones, el apareamiento ($\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$) de estados de Bloch es el que minimiza la energía y el estado de menor energía tendrá momento total igual a cero. Entonces los electrones deberán tener momento de igual magnitud pero dirección opuesta. Esto es de vital importancia y por eso se reformulará para su mejor comprensión. La interacción electrón-fonón es más fuerte para aquellos electrones con energía $\epsilon_{\mathbf{k}}$ alrededor del nivel de Fermi en el cascarón de grosor ω_D , que es la frecuencia de Debye. Esto se puede ver en la fig.2-1, ahí la dispersión de los electrones conserva el momento total $\mathbf{K} = \mathbf{k} \uparrow + -\mathbf{k} \downarrow = 0$. En la figura, el área sombreada muestra la parte del espacio fase de la dispersión que corresponde a la atracción de electrones cuando $\mathbf{K} = 0$. En caso de que $\mathbf{K} \neq 0$ el área de dispersión se reduce y por lo tanto la atracción también (fig.2-2). Por lo tanto el sistema siempre reducirá su energía si $\mathbf{K} = 0$. Esa será nuestra principal suposición, al igual que hizo Cooper.

Recordemos ahora que ζ es nuestra función de espín en (2-2) y puede ser singlete (antisimétrica) o triplete (simétrica). Para tomar en cuenta la antisimetría de las funciones de onda fermiónicas, ψ_0 se debe transformar en una suma de productos entre $\cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2))$ y la

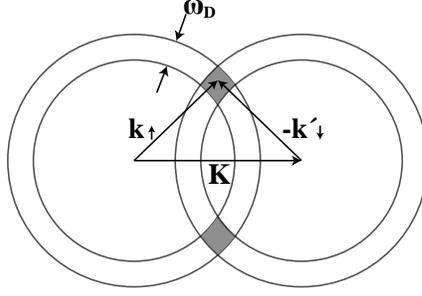


Figura 2-2: En caso de que $\mathbf{K} \neq 0$, el área de contacto se reduce.

función singlete de espín antisimétrica $\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)$ con espines opuestos. O si se quiere tomar la parte simétrica se transforma en una suma de productos entre $\sin(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2))$ y la función triplete de espín simétrica $(\uparrow\uparrow, \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow), \downarrow\downarrow)$.

El estado de par de los electrones debe estar asociado a uno estable del sistema y por lo tanto a un mínimo de la energía. Matemáticamente esto es claro para la función singlete asociada a una función coseno que depende de $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ y que consecuentemente maximiza la amplitud de probabilidad si los electrones están cerca, es decir, si se atraen.

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left[\sum_{k > k_F} g_{\mathbf{k}} \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) \right] \frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow) \quad (2-3)$$

Asumiendo el hamiltoniano para los dos electrones con un potencial $V(r_1, r_2)$

$$H = -\frac{\nabla_1^2}{2m} - \frac{\nabla_2^2}{2m} + V(r_1, r_2) \quad (2-4)$$

y usando la ecuación de Schrödinger

$$H\psi = E\psi \quad (2-5)$$

para esta última función de onda, se puede mostrar que los coeficientes de peso $g_{\mathbf{k}}$ y los eigenvalores de la energía E se pueden determinar al resolver la siguiente igualdad

$$(E - 2\epsilon_{\mathbf{k}})g_{\mathbf{k}} = \sum_{k' > k_F} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} g_{\mathbf{k}'} \quad (2-6)$$

donde $\epsilon_{\mathbf{k}}$ son energías no perturbadas de ondas planas y $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ son los elementos de matriz del potencial de interacción

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \Omega^{-1} \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (2-7)$$

donde \mathbf{r} es la distancia entre electrones y Ω es el volumen de normalización. Este potencial caracteriza la fuerza del potencial para dispersar un par de electrones con momento $(\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow)$ a un par con momento $(\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow)$. Si existe un conjunto de $g_{\mathbf{k}}$ que satisfaga la ecuación (2-6) con $E < E_F$, entonces existe un estado ligado.

Este problema no es trivial pues $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ involucra todos los elementos de matriz. Como se mencionó arriba, Cooper introdujo una suposición que permite aproximar $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = -V$ para \mathbf{k} estados dentro del rango de energía $\hbar\omega_D$ con centro en E_F . Y por otro lado el potencial será cero si $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ es superior a $\hbar\omega_D$, lo cual se escribe simplemente como

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V, & \text{si } -\hbar\omega_D < E_F < \hbar\omega_D \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases} \quad (2-8)$$

por esta razón el valor de $g_{\mathbf{k}}$ en (2-6) es constante y por lo tanto

$$g_{\mathbf{k}} = V \frac{\sum g_{\mathbf{k}'}}{(2\epsilon_{\mathbf{k}} - E)}. \quad (2-9)$$

Con un poco de álgebra se llega a

$$\frac{1}{V} = \sum_{k' > k_F} (2\epsilon_{\mathbf{k}'} - E)^{-1}. \quad (2-10)$$

Si definimos $\lambda \equiv VN(0)$ con $N(0)$ la densidad de estados en el nivel de Fermi y cambiamos la suma por una integral con límites de E_F a $E_F + \hbar\omega_D$

$$\frac{1}{\lambda} = \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_D} \frac{d\epsilon}{2\epsilon - E} = \frac{1}{2} N(0) \ln \frac{2E_F - E + 2\hbar\omega_D}{2E_F - E}. \quad (2-11)$$

Para el caso de acoplamiento débil $\lambda \ll 1$ en donde la solución de la ecuación se puede escribir como

$$E \approx 2E_F - 2\hbar\omega_D e^{-2/\lambda} \quad (2-12)$$

por lo tanto el estado ligado existe y tiene energía negativa con respecto al nivel de Fermi. Esto dice que en este rango, la energía atractiva es mayor que la energía cinética y no importa que tan chico sea V .¹

El resultado anterior es directo y matemáticamente correcto, sin embargo no dice nada al respecto sobre la formación de los pares de electrones. El razonamiento es simple, el signo negativo del potencial surge de sumar una interacción apantallada positiva de Coulomb y una atracción negativa efectiva entre electrones debido al movimiento de los núcleos iónicos. Cuando la atracción entre electrones es mayor que la repulsión Coulombiana se obtiene el signo negativo del potencial y por lo tanto se puede dar la superconductividad.

¿Cómo surge la interacción atractiva? La idea central es que los electrones en la red cristalina polarizan el medio al atraer los núcleos positivos de los iones como se vio en §3-5. Estos iones a su vez generan una carga positiva que atrae a un segundo electrón, de donde surge la atracción efectiva entre electrones. Si esta atracción es mayor que la repulsión apantallada de Coulomb, se da la superconductividad. La diferencia es que el potencial V visto aquí es una atracción neta.

Para describir correctamente la interacción de los electrones con la red cristalina en una teoría física es necesario considerar la frecuencia de las vibraciones características de la red cristalina. Puesto que la deformación de la red cristalina está muy relacionada con las características elásticas del material, es natural suponer que las vibraciones características del sólido son las mismas que las que la deforman. Las frecuencias de estas vibraciones, llamadas fonones, son del orden de las de los plasmas para la interacción de Coulomb. Por esta razón se puede suponer que la respuesta es casi inmediata. Si un electrón es dispersado de un momento \mathbf{k} a uno \mathbf{k}' , por conservación de momento, se emite un fonón cuyo momento es la diferencia de estos dos, es decir, $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ y la frecuencia característica es la del fonón. Con esto en mente se puede decir que la contribución del fonón a la función de apantallamiento es proporcional a $(\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}^2})^{-1}$. Si $\omega < \omega_{\mathbf{q}}$ entonces $(\omega^2 - \omega_{\mathbf{q}^2})^{-1} < 0$ y por lo tanto el signo negativo contribuye a

¹El hecho de que en $V = 0$ no sea analítica y que por esto no se pueda expandir en potencias de V nos dice que no es posible tratarlo con teoría de perturbaciones.

la atracción neta. Si, en cambio, se tiene lo contrario y la diferencia de energía de los electrones es mayor que $\hbar\omega_D$, entonces la interacción es repulsiva. Por lo anterior, el límite de energía, para el cual el elemento de matriz $-V$ de Cooper es atractivo es del orden de la energía de Debye, $\hbar\omega_D$, que caracteriza el límite del espectro de fonones.

Los pares de Cooper son el primer elemento fundamental de la superconductividad. El segundo elemento, una función de onda coherente, tiene que ver con lo que el problema de Cooper no resuelve. Esto es, si es favorable el apareamiento de dos electrones en la presencia de un mar de Fermi sin interactuar ¿Por qué no se aparean todos los demás electrones y minimizan todavía más la energía?

La respuesta se encuentra en que el problema de Cooper es un modelo ideal a $T = 0$ del estado normal (no superconductor). Por ello, muchas preguntas quedan al aire. Por ejemplo, a partir de los pares de Cooper no se puede deducir cómo alteran éstos la interacción de atracción ni si participan todos los electrones del mar de Fermi. Por último no hay indicios de cómo incluir la temperatura crítica.

Prácticamente todas estas preguntas se respondieron implementando un estado coherente de pares de Cooper. Esto lo hizo R. Schrieffer suponiendo que debía ser válido para un material superconductor cuando $T < T_c$. Es decir, que sólo la superficie de Fermi sería inestable ante la creación de muchos pares y creó una función de onda que representaba dicho estado *coherente*. Esto ocurrió antes de formular precisamente la teoría BCS.

Nota: pares de Cooper como bosones

Es interesante notar que antes de BCS y de la proposición de los pares de Cooper ya se especulaba sobre pares de fermiones (electrones) con características bosónicas. Los trabajos en BECs con helio líquido simplemente omitían dichas preguntas porque la energía requerida para la disociación de átomos es muchos órdenes de magnitud de la requerida por el BEC. Las primeras ideas sobre pares de electrones como bosones se remontan a Ogg [76] y Schraffroth [77; 41]. Con la subsiguiente incorporación de BCS y su rotundo éxito se insistió más bien en la generalización de las funciones tipo BCS. Como fue notado por Bardeen y Schrieffer, la forma del espacio coordinado de la función de onda de BCS resulta ser idéntica a la del BEC, con las diferencias de pares muy juntos y diluidos en BEC y pares muy separados y muy densos en

BCS.

En este trabajo se asume que los pares de Cooper son bosones reales a diferencia de los pares de BCS, los cuales no siguen una estadística de BE ni reglas de conmutación bosónica. Ha sido mostrado teóricamente, por ejemplo en [6; 78; 79; 80] y de forma indirecta experimentalmente [81], que en el límite termodinámico cualquier número de CPs con un vector de onda definido total K puede ocupar un solo estado de energía $E(K)$ y por lo tanto que obedece la estadística de BE y consecuentemente una BEC. Esta conclusión es de bastante generalidad porque aplica para cualquier acoplamiento sin importar el tamaño de los CPs ni el traslape entre ellos.

2.2. Deducción heurística de la brecha de energía de BCS

Teóricamente el fenómeno de superconductividad convencional permaneció incomprensible hasta 1957 cuando surgió la primera teoría microscópica de superconductividad, llamada BCS [4]. Ésta describió correctamente la resistencia nula, el efecto Meissner, el efecto isotópico y la brecha de energía.² La teoría fue confirmada en múltiples ocasiones para superconductores convencionales convirtiéndola en un hito científico del siglo XX.

La teoría original de BCS se creó en un formalismo de segunda cuantización y se basó en dos conceptos centrales: *i) Pares de Cooper* (CPs) [5] de electrones y *ii) una función de onda de muchos cuerpos* donde los electrones cerca de la superficie de Fermi forman pares de Cooper. Esto se hizo con el motivo de deducir una *brecha de energía* en el espectro electrónico. Los CPs (ver §2.1.2) se originan por una inestabilidad cerca de la superficie de Fermi debido a una interacción *atractiva* efectiva entre pares de electrones. Esta interacción es inducida por fonones (o modos cuantizados de vibración de la red cristalina) y abruma la interacción de Coulomb apantallada *repulsiva* entre dos electrones con la misma carga. El estado enlazado resultante de los dos electrones se forma incluso cuando la interacción es arbitrariamente débil, como lo mostró Cooper en 1956. Sin embargo, en un material superconductor la cantidad de pares de Cooper es macroscópica y además forman un estado coherente. Este razonamiento llevó eventualmente a la correcta deducción de la brecha de energía 2Δ que se abre en el espectro electrónico a una temperatura $T \leq T_c$. El valor 2Δ corresponde entonces a la energía

²Una prueba rigurosa del efecto isotópico usando BCS fue dada por Yang [88]. También, una descripción a profundidad de las bases experimentales de la teoría BCS fue dada por Ginsberg [89].

necesaria para romper un par de Cooper en dos electrones excitados. Es decir, el parámetro Δ es proporcional al parámetro de orden visto en §1.5, que representa qué tan robusto es un superconductor.

La brecha de energía es pues una propiedad inherente de la superconductividad convencional y de la teoría BCS, por eso se ha convertido en una expresión emblemática en la abundante literatura. La brecha de energía atribuye una gran intuición física al fenómeno de superconductividad porque relaciona la idea no intuitiva de un enlace entre pares de electrones (que conlleva, a su vez, a propiedades termodinámicas como la T_c) con la transición de fase superconductor asociada. La presencia de una brecha de energía fue sugerida como una posible descripción de la superconductividad varios años antes del artículo de BCS [90; 91]. El gap fue explicado hasta el surgimiento de la teoría BCS, con la cual se dio un límite superior riguroso al estado base de energía del Hamiltoniano asumido mediante el principio variacional de Rayleigh-Ritz. Dando así una representación muy acertada del espectro electrónico con una brecha de energía.

Una deducción matemáticamente rigurosa de la brecha de energía es altamente técnica y yace en el formalismo de segunda cuantización. Esto la hace poco apreciable en términos prácticos y pedagógicos. Existe una gran variedad de enfoques matemáticos desarrollados para ampliar y simplificar el significado de la brecha de energía. Por ejemplo, a finales de la década de 1950, Bogoliubov [92] desarrolló una manera elegante de expresar el espectro de excitaciones y Gor'kov [93] mostró que el gap de energía está relacionado al parámetro de orden de la teoría de superconductividad de Ginzburg-Landau [17] cerca de la T_c . Trabajos más recientes prueban propiedades matemáticas de la ecuación de la brecha tales como la unicidad [94], generalización [96; 97], y versiones extendidas de BCS [98]. También se han realizado algunas aproximaciones, e.g., tales como la hecha por Bruus y Flensberg [99], usando las funciones de Green, o la hecha por Fletcher [100] donde la función de partición se deduce aplicando técnicas de integración funcional.

Existen otros métodos alternativos de la deducción original para obtener la brecha de energía, por ejemplo el método de espín [114] usando matrices de Pauli y el método de campo molecular de la solución del hamiltoniano de BCS. Otro método es vía la ecuación de movimiento en el que se establecen las ecuaciones de movimiento de los operadores fermiónicos de creación o aniquilación. Esto lleva al estado base de BCS también encontrado en el método

de espín. Aunque los métodos anteriores han ampliado el panorama teórico de la brecha de energía, ninguno lo hace de manera sencilla. Es más, algunos de estos métodos usan técnicas mucho más avanzadas.

El enfoque utilizado en esta tesis para deducir la ecuación de la brecha de energía es *heurística* y didáctica, en contraste con la deducción original de BCS y las citadas anteriormente. La premisa fundamental es la formación de CPs en su forma general. Esto facilita la construcción de un funcional de energía para el estado superconductor adecuadamente simetrizado con respecto a las probabilidades de ocupación de los CPs. Usando un método variacional se minimiza este funcional obteniendo la conocida ecuación de la brecha a $T = 0$ K. Lo importante de esta deducción radica en formular tanto el funcional de energía como los CPs *sin* recurrir al uso de segunda cuantización, i.e., sin usar operadores de creación y aniquilación. Más adelante se deduce con argumentos heurísticos la ecuación de la brecha a temperatura finita y se resuelve con métodos matemáticos recientes.

2.2.1. Ecuación de la brecha de energía a $T = 0$

Como se mencionó arriba, la superconductividad ocurre como una transición de fase de segundo orden. Sin embargo, esta transición es de un tipo especial que ocurre en el espacio recíproco (o de momento) \mathbf{k} . Donde \mathbf{k} es el vector de onda asociado con el momento lineal $\mathbf{p} \equiv \hbar\mathbf{k}$. Cuando la condensación ocurre, la energía del material en su estado normal (i.e., sin interacciones) disminuye por una cantidad ínfima (del orden de $10^{-7}eV$ por átomo de *Nb* [115] y de $10^{-9}eV$ por átomo de *Al* [103]) y esta *minimización* de la energía conlleva a la fase superconductor. La disminución en la energía se cree que ocurre por la interacción neta atractiva entre pares de Cooper.

Una forma simple de modelar esta atracción neta atractiva es ocupando los estados individuales en *pares* de tal forma que si el estado de un electrón del par está ocupado, el estado del otro electrón también estará ocupado. Además, las transiciones entre pares deben ser posibles, lo que implica que todos los pares tengan el mismo momento total $\hbar\mathbf{K}$. El centro de masa total del vector de onda $\mathbf{K} \equiv \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$, donde \mathbf{k}_1 y \mathbf{k}_2 son los vectores de onda de cada electrón, se restringe a cero para que sea energéticamente conveniente (ver §2.1.2). Esto implica que sólo los electrones moviéndose en direcciones *opuestas* se atraen.

De manera formal, si $\mathbf{k} \equiv \frac{1}{2}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ es el vector de onda *relativo* de dos electrones en un estado de par, entonces $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_\uparrow$ y $\mathbf{k}_2 = -\mathbf{k}_\downarrow$ asegurando que $\mathbf{K} \equiv \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \equiv \mathbf{0}$. El hecho de que el momento total $\mathbf{K} = 0$, es necesario para disminuir la energía del sistema, como se mostró en §2.1.2. En caso de que tuvieran una misma dirección o diferente magnitud pero con diferentes momentos, $\mathbf{K} \neq 0$ y la dispersión entre electrones disminuye junto con la magnitud de la atracción. Por lo tanto, la configuración más favorable se cumple si los dos electrones tienen las mismas velocidades pero direcciones y espines opuestos. Esto se esquematiza en la fig.2.2.1.

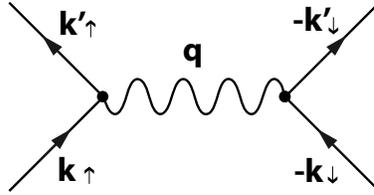


Figura 2-3: Diagrama de Feynman de la interacción de dos electrones en una red cristalina en vibración a través del intercambio de un fonón \mathbf{q} . Aquí \mathbf{k} y \mathbf{k}' son, respectivamente, los estados electrónicos con momento $\hbar\mathbf{k}$ y $\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{q}$, antes y después del intercambio de un fonón con vector de onda \mathbf{q} .

Ahora se formaliza el modelo de interacción atractivo entre electrones. Esto se hace incluyendo en el gas de electrones una interacción electrón-electrón *repulsiva* de Coulomb que es aminorada por la interacción electrón-electrón fonónica atractiva, la cual resulta en una atracción neta requerida para la formación de pares de Cooper. Tales pares, como se mencionó anteriormente, son prácticamente universalmente reconocidos como *esenciales* para producir superconductividad. Este modelo de interacción es simplemente

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V & \text{si } E_F - \hbar\omega_D < \epsilon_{\mathbf{k}}, \epsilon_{\mathbf{k}'} < E_F + \hbar\omega_D \\ 0 & \text{de otra forma} \end{cases} \quad (2-13)$$

Donde $V \geq 0$. En otras palabras, la interacción efectiva entre electrones cerca de la energía de Fermi E_F del gas en el intervalo $-\hbar\omega_D < \epsilon_{\mathbf{k}}, \epsilon_{\mathbf{k}'} < \hbar\omega_D$ es netamente atractiva y, por eso, el

signo negativo asociado a $V \geq 0$. Aquí $\epsilon_{\mathbf{k}} \equiv \hbar^2 k^2 / 2m$ es la energía cinética por partícula y $\hbar\omega_D$ es la máxima energía (de Debye) de un fonón absorbido o emitido por un electrón. Para evitar efectos de anisotropía el valor de V es un valor medio de la interacción real.

En el estado superconductor el número de pares de electrones es macroscópico (del orden de $\sim 10^{23}$), lo que sugiere un enfoque estadístico. Como se mencionó al final de §2.1.2 es necesario formar un funcional que represente el estado coherente de los pares de Cooper. Primero debemos notar que el problema en vez de plantearse en términos de las partículas mismas, se debe hacer en términos de las probabilidades de ocupación de éstas. Esto es matemáticamente equivalente y contiene la misma cantidad de información porque las probabilidades de ocupación incluyen, entre otras cosas, la información de su interacción (según sean bosones o fermiones, en este caso los pares de Cooper son bosones).

Para plantearlo como un problema variacional designamos las *probabilidades de ocupación* como sigue. Sea $v_{\mathbf{k}}^2$ la probabilidad de dos estados ocupados, caracterizados por \mathbf{k} . Entonces $(1 - v_{\mathbf{k}}^2)$ es la probabilidad de aquellos desocupados. Esto permite a los pares de electrones cambiar de estado en estado y de esta forma que se modele la probabilidad de transición de $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$, que inicialmente sólo requiere que \mathbf{k}' esté ocupado y que \mathbf{k} esté necesariamente desocupado. Así, la probabilidad de transición $v_{\mathbf{k}}^2(1 - v_{\mathbf{k}'}^2)$ es proporcional a la probabilidad de transición $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$; mientras que la probabilidad de transición opuesta $v_{\mathbf{k}'}^2(1 - v_{\mathbf{k}}^2)$ es proporcional a la transición contraria $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}$.

Con el fin de formular un funcional de energía completo añadimos la energía cinética de los pares que es simplemente $E_{cin} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2$. Lo siguiente es mostrar que al minimizar la energía superconductora total, E_S , con respecto a las probabilidades de ocupación $v_{\mathbf{k}}^2$ se obtiene de inmediato una ecuación de una brecha de energía a temperatura absoluta $T = 0$ K para la interacción modelo (2-13). Esta energía neta superconductora del *estado base* será entonces

$$E_S = 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 - V \sum_{\mathbf{k}}' \sum_{\mathbf{k}'}' [v_{\mathbf{k}}^2(1 - v_{\mathbf{k}'}^2)v_{\mathbf{k}'}^2(1 - v_{\mathbf{k}}^2)]^{1/2} \quad (2-14)$$

donde las sumas primadas indican una restricción en la suma tal que los momentos a sumar sean los asociados a las energías dentro del intervalo definido por el modelo de interacción (2-13). El funcional de energía contiene toda la información necesaria para describir el mar de Fermi y

los pares de Cooper cerca de la superficie de Fermi. Se minimiza porque a $T = 0$, como se vio anteriormente, la formación de pares es favorable.

El funcional (2-14) está escrito de tal forma que exista simetría perfecta entre las transiciones $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}'$ y $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}$. Esto es fácil de entender porque nuestro estado base se forma de un número igual de pares de electrones que de pares de huecos. Es decir, contempla una simetría perfecta entre ambos tipos de pares de Cooper. Esto también se puede entender pensando en el estado de BCS tanto como un condensado de electrones *encima* del mar lleno de Fermi, como un condensado de huecos *debajo* de un mar vacío de huecos. Evidentemente, cuando $V \rightarrow 0$, la energía del sistema es simplemente la energía en el estado normal, sin interacciones, E_N . Más específicamente, se debe tener

$$E_S \xrightarrow{V \rightarrow 0} E_N = 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}}$$

con $n_{\mathbf{k}} = \theta(|\mathbf{k}_F - \mathbf{k}|)$ a $T = 0$ y θ la función escalón de Heaviside. Ahora escojamos $v_{\mathbf{k}}^2$ tal que $E_S[v_{\mathbf{k}}^2]$ se minimice, pero sujeto a un número constante de electrones, i.e., $N = 2 \sum_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^2 = \text{constante}$.³ Específicamente,

$$\frac{\delta}{\delta x_l} \left\{ E_S[x_{\mathbf{k}}] - 2\mu \sum_{\mathbf{k}} x_{\mathbf{k}} \right\} = 0 \quad (2-15)$$

donde $v_{\mathbf{k}}^2 \equiv x_{\mathbf{k}}$ simplifica la notación y μ es un multiplicador de Lagrange. Además, se usa la siguiente definición de derivada funcional

$$\frac{\delta}{\delta v_{\mathbf{k}}^2} v_l^2 \equiv \delta_{kl}, \quad \delta_{kl} \equiv \begin{cases} 1 & \text{si } k = l \\ 0 & \text{si } k \neq l \end{cases} .$$

Si se sustituye (2-14) en (2-15) se llega a la condición de minimización

$$\frac{\delta}{\delta x_l} \left\{ 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} x_{\mathbf{k}} - V \sum_{\mathbf{k}}' \sum_{\mathbf{k}'}' [x_{\mathbf{k}}(1 - x_{\mathbf{k}'})x_{\mathbf{k}'}(1 - x_{\mathbf{k}})]^{1/2} - 2\mu \sum_{\mathbf{k}} x_{\mathbf{k}} \right\} = 0.$$

³El número de partículas, N , no es necesariamente constante porque en realidad se superponen el mar de Fermi y a éste se le suman pares de electrones. Esta incertidumbre entre número de partículas y fases es típico de estados coherentes. Se debe argumentar pues que el número de electrones involucrados, N , es macroscópico y del orden del tamaño del sistema completo. Por lo tanto la incertidumbre en N , ΔN , es del orden $N^{1/2}$ y por lo tanto se puede despreciar al compararlo con N .

Esto es, directamente,

$$\begin{aligned}
0 &= 2(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \\
&\quad - \frac{1}{2}V \sum_{\mathbf{k}}' \sum_{\mathbf{k}'}' \left[[x_{\mathbf{k}'}\delta_{\mathbf{k}l} + x_{\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}'l} - 2x_{\mathbf{k}}x_{\mathbf{k}'}\delta_{\mathbf{k}l} - x_{\mathbf{k}}^2\delta_{\mathbf{k}'l} - x_{\mathbf{k}'}^2\delta_{\mathbf{k}l} \right. \\
&\quad \left. - 2x_{\mathbf{k}'}x_{\mathbf{k}}\delta_{\mathbf{k}'l} + 2x_{\mathbf{k}}x_{\mathbf{k}'}^2\delta_{\mathbf{k}l} + 2x_{\mathbf{k}}^2x_{\mathbf{k}'}\delta_{\mathbf{k}'l}] [x_{\mathbf{k}}(1-x_{\mathbf{k}'})x_{\mathbf{k}'}(1-x_{\mathbf{k}})]^{-1/2} \right].
\end{aligned}$$

Definiendo $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} \equiv \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu$ y simplificando lleva a

$$2\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} - \frac{1}{2}V \sum_{\mathbf{k}}' \sum_{\mathbf{k}'}' \left[\left(\frac{[x_{\mathbf{k}}(1-x_{\mathbf{k}})]^{1/2}(1-2x_{\mathbf{k}'})}{[x_{\mathbf{k}'}(1-x_{\mathbf{k}'})]^{1/2}} \right) \delta_{\mathbf{k}'l} + \left(\frac{[x_{\mathbf{k}'}(1-x_{\mathbf{k}'})]^{1/2}(1-2x_{\mathbf{k}})}{[x_{\mathbf{k}}(1-x_{\mathbf{k}})]^{1/2}} \right) \delta_{\mathbf{k}l} \right] = 0.$$

Puesto que se trata de un proceso simétrico en \mathbf{k} y \mathbf{k}' y que éstos son índices mudos, la suma realmente es sobre un solo índice tal que

$$2\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} - V \sum_{\mathbf{k}}' \left[\frac{[x_{\mathbf{k}}(1-x_{\mathbf{k}})]^{1/2}(1-2x_{\mathbf{k}'})}{[x_{\mathbf{k}'}(1-x_{\mathbf{k}'})]^{1/2}} \right] = 0$$

y regresando a la notación inicial $v_{\mathbf{k}}^2$

$$2\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} - V \sum_{\mathbf{k}}' \left[\frac{\sqrt{v_{\mathbf{k}}^2(1-v_{\mathbf{k}}^2)}(1-2v_{\mathbf{k}'}^2)}{[v_{\mathbf{k}'}^2(1-v_{\mathbf{k}'}^2)]^{1/2}} \right] = 0. \tag{2-16}$$

Definamos ahora la cantidad

$$V \sum_{\mathbf{k}}' \sqrt{v_{\mathbf{k}}^2(1-v_{\mathbf{k}}^2)} \equiv \Delta \geq 0 \tag{2-17}$$

que más tarde se verá claramente como el mínimo de las energías de excitación independiente de \mathbf{k} , i.e., el gap de energía. Entonces (2-16) se puede reescribir como

$$2\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} = \Delta \frac{(1-2v_{\mathbf{k}}^2)}{[v_{\mathbf{k}}^2(1-v_{\mathbf{k}}^2)]^{1/2}}$$

o reacomodando

$$4\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^2 [v_{\mathbf{k}}^2(1-v_{\mathbf{k}}^2)] = \Delta^2 (1-2v_{\mathbf{k}}^2)^2. \tag{2-18}$$

Notando que

$$\begin{aligned}
 (1 - 2v_{\mathbf{k}}^2)^2 &= [(1 - v_{\mathbf{k}}^2) - (v_{\mathbf{k}}^2)]^2 \\
 &= [(1 - v_{\mathbf{k}}^2)^2 + (v_{\mathbf{k}}^2)^2 - 2(1 - v_{\mathbf{k}}^2)v_{\mathbf{k}}^2] \\
 &= [(1 - v_{\mathbf{k}}^2) + v_{\mathbf{k}}^2]^2 - 4v_{\mathbf{k}}^2(1 - v_{\mathbf{k}}^2)
 \end{aligned}$$

se llega a

$$[v_{\mathbf{k}}^2(1 - v_{\mathbf{k}}^2)]^{1/2} = \frac{\Delta}{2\sqrt{(\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2)}}. \quad (2-19)$$

Por lo tanto, al sustituir (2-19) en (2-18) resulta en

$$v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \right] \quad (2-20)$$

que es una *función de distribución*, graficada en la fig.2-4.

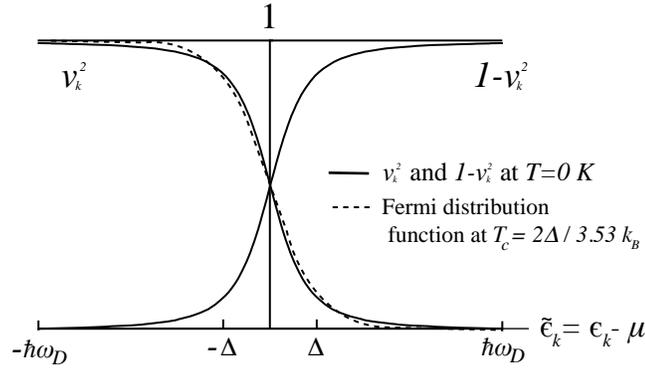


Figura 2-4: Funciones de distribución $v_{\mathbf{k}}^2$ y $1 - v_{\mathbf{k}}^2$ comparadas con la función de distribución de Fermi a $T_c \equiv 2\Delta/3.53k_B$. Esta última relación es equivalente a la relación universal de la brecha contra T_c de BCS.

De esta forma, al sustituir (2-19) en la definición previa (2-17) de Δ se obtiene la ecuación *autoconsistente y no lineal*. de la brecha de energía de BCS a $T = 0$

$$1 = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}}' \frac{1}{\sqrt{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + \Delta^2}}. \quad (2-21)$$

Sustituyendo la suma por una integral con un procedimiento tradicional y en vista de (2-13),

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}}' \frac{1}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} &\longrightarrow \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\tilde{\epsilon} \frac{g(\tilde{\epsilon})}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \\ &\simeq g(E_F) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\tilde{\epsilon} \frac{1}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} \end{aligned} \quad (2-22)$$

siempre y cuando $\hbar\omega_D \ll E_F$, donde $g(\tilde{\epsilon})$ es la densidad de estados electrónicos por espín individual.⁴ Entonces, si se define la constante de acoplamiento de BCS como $\lambda \equiv Vg(E_F) \geq 0$ se obtiene

$$\frac{1}{\lambda} \equiv \frac{1}{g(E_F)V} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\tilde{\epsilon}}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2}} = \sinh^{-1} \left(\frac{\hbar\omega_D}{\Delta} \right) \quad (2-23)$$

que es nuestro **primer resultado principal**. Finalmente

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh(1/\lambda)} \xrightarrow{\lambda \rightarrow 0} 2\hbar\omega_D e^{-1/\lambda} \quad (2-24)$$

de forma exacta y el último término sólo aplica para acoplamiento débil $\lambda \ll 1$, i.e., $g(E_F)V \ll 1$. Este último resultado muestra que la función Δ es independiente del vector de onda \mathbf{k} para $T = 0K$.

2.2.2. Ecuación de la brecha de energía a $T \geq 0$

La densidad de pares superconductores es máximo en el ideal $T = 0$ y, como se mostró arriba, existe una brecha Δ dependiente de la densidad de pares. Cuando se parte del estado superconductor ideal a $T = 0$ la densidad de pares superconductores es máximo y decrece hasta llegar a cero en la T_c . La ecuación (2-23) contiene el parámetro de energía $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^2 + \Delta^2(T)}$ o la llamada energía de excitación de Bogoliubov [92]. Para ver que esta es la energía de un electrón no enlazado en un par se puede ver como sigue. Un electrón solo en el estado $(\mathbf{k} \uparrow)$ por definición no tiene a su electrón correspondiente en el estado $(-\mathbf{k} \downarrow)$. Por eso este electrón con energía cinética $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}$ no puede unirse al condensado superconductor y se deduce que su energía debe ser mayor que la del electrón en el condensado. De esta forma el electrón no apareado tendrá una

⁴La densidad de estados electrónicos se considera constante por el conocido hecho de que en un metal ésta es constante en 2D. En este caso la dimensionalidad de $g(\tilde{\epsilon})$ es inicialmente 3, sin embargo, al condensarse los pares de Cooper en la superficie de Fermi, $g(\tilde{\epsilon}) = g(E_F)$ se reduce a 2.

energía que es mayor por una cantidad E_k . La validez del argumento anterior se cumple para el dominio $0 < \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} < \hbar\omega_D$. Claramente $E_{\mathbf{k}} > 0$ incluso cuando los electrones estén en la superficie de Fermi, i.e., $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} = 0$ (asumiendo según BCS que $\mu = \mathbf{E}_{\mathbf{F}}$) y $\Delta(T) > 0$. Entonces, para una temperatura dada T , la brecha dependiente de la temperatura es la energía mínima necesaria para excitar a las partículas y $\Delta \equiv \Delta(T = 0)$ es el máximo valor que puede tomar.

Como se mencionó arriba, al aumentar la temperatura decrece el número de pares de electrones y aumenta el número de electrones no apareados. Dado que cada electrón tiene una energía E_k , la probabilidad de una excitación está dada por la distribución de Fermi

$$f_k = (e^{\beta E_k} + 1)^{-1} \quad (2-25)$$

con $\beta \equiv 1/k_B T$ y con k_B la constante Boltzmann. Así pues, llamemos a $|00\rangle$ y $|11\rangle$ las probabilidades de los estados en par a $T = 0$ y llamemos a $|01\rangle$ y $|10\rangle$ las probabilidades de los estados de un electrón y un hueco (y viceversa) a $T > 0$. Si la probabilidad de que tanto $|01\rangle$ como $|10\rangle$ ocurran (i.e., que estos estados tengan la misma probabilidad de ser excitados) a $T > 0$ entonces

$$\begin{aligned} 1 - 2f_k &\equiv 1 - 2/(e^{\beta E_k} + 1) \\ &= \frac{e^{\beta E_k} - 1}{e^{\beta E_k} + 1} \\ &\equiv \tanh(\beta E_k/2) \end{aligned} \quad (2-26)$$

donde en la primera línea se usó la definición de f_k y en la última una identidad trigonométrica. En el límite $T \rightarrow 0$, esta cantidad se aproxima a la unidad desde abajo, es decir,

$$\tanh(\beta E_k/2) = \tanh(E_k/2k_B T) \rightarrow 1 \quad (T \rightarrow 0) \quad (2-27)$$

Esto tiene una interpretación física directa: la función $\tanh(\beta E_k/2)$ es la probabilidad de que un estado par ($\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$) se una al condensado. Es decir, se tiene absoluta certeza de que no habrá excitaciones (y de que todos los estados apareados estarán ocupados) a $T = 0$ cuando la función de probabilidad sea unitaria, i.e., cuando $\tanh(\beta E_k/2) = 1$.

También es claro que si $T \rightarrow T_c$ entonces $\Delta(T) \rightarrow \Delta(T_c) \equiv 0$, implicando que $E_k \rightarrow \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}$ o

que

$$f_k = (e^{E_k/k_B T} + 1)^{-1} \rightarrow (e^{(\epsilon_k - \mu)/k_B T_c} + 1)^{-1}.$$

Esto se puede entender como sigue. Supongamos que se empieza a $T = 0$ donde el material superconductor se encuentra en un estado donde la condensación de electrones es completa (significando que todos los electrones participan en la formación del estado superconductor). En este punto, sin embargo, sólo el movimiento de pares cerca de la superficie de Fermi es apreciablemente afectada por la condensación. Cuando la temperatura es pequeña una fracción de los electrones en el condensado son excitados tal que los electrones en el material se separan en dos fracciones, una *normal* y otra *superconductora* (ver fig. 2-5). Si la temperatura sigue aumentando y alcanza la T_c el número de electrones superconductores tiende a cero y el sistema se convierte en uno completamente no superconductor, i.e., normal. En la T_c el estado superconductor desaparece y también lo hace la brecha de energía.

Usando (2-23) en combinación con (2-27), se le da un carácter probabilístico a la función de la brecha

$$1 = \lambda \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\tilde{\epsilon}}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_k^2 + \Delta^2(T)}} [1 - 2f_k] \quad (2-28)$$

Por lo tanto, al sustituir (2-26) en (2-28) se tiene que

$$\begin{aligned} \frac{1}{\lambda} &= \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\tilde{\epsilon}}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_k^2 + \Delta^2(T)}} [1 - 2f_k] \\ &= \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\tilde{\epsilon}}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_k^2 + \Delta^2(T)}} \tanh\left(\frac{\beta\sqrt{\tilde{\epsilon}_k^2 + \Delta^2(T)}}{2}\right) \end{aligned} \quad (2-29)$$

que es nuestro **segundo resultado principal**.

Para realizar la integral en (2-29) se utilizaron métodos numéricos (ver fig.2-6), sin embargo se puede hacer un análisis en los límites $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow T_c$ para hacerlo más intuitivo. Por simplicidad, se divide en tres casos: i) si $T = 0$; ii) si $T = T_c$ y iii) si $0 < T < T_c$. Se supondrá que es una función bien comportada, véase, por ejemplo, el trabajo de Odeh, [104], Billard y Fano [105] sobre la prueba de existencia y unicidad a $T = 0$ y la de Vansevenant [106] a $T > 0$.

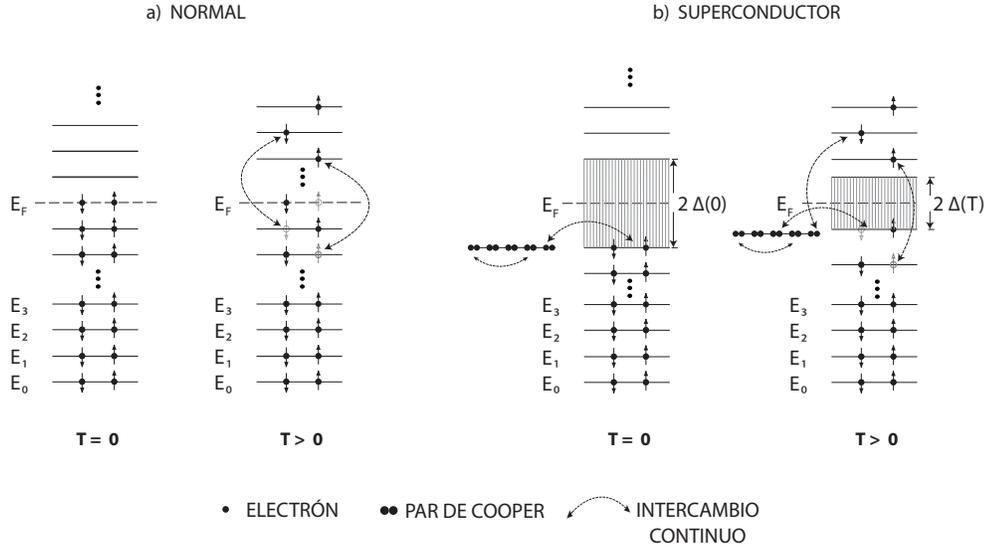


Figura 2-5: En **a)** se muestra la fase **normal** de electrones (fermiones) no interactuantes a temperatura absoluta $T = 0$ K y $T > 0$ K. La ocupación de estados en el gas de electrones obedece el principio de exclusión de Pauli de tal forma que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado cuántico. En el cero absoluto, todos los electrones constituyen un *mar de Fermi* y ocupan los estados disponibles de menor energía. La superficie de ese mar se llama la *energía de Fermi*. A temperaturas mayores que cero algunos electrones existen por arriba de la energía de Fermi y se caracterizan por la distribución de Fermi (mostrada en (2-25)). En **b)** se muestra la fase **superconductor**. Dos cosas ocurren: la formación de pares de Cooper y la aparición de una brecha de energía $\Delta(T)$. La ocupación de estados en esta fase para un gas de electrones produce una brecha de energía del orden de $2k_B T_c$ a $T = 0$. Conforme aumenta T desde cero, la brecha de energía disminuye hasta que alcanza una temperatura crítica T_c después de la cual la brecha desaparece y el material se hace no superconductor.

En el caso (i), es fácil comprobar que la ecuación (2-29) se convierte en (2-24) cuando $T = 0$, dando la misma ecuación Δ de la brecha. En el caso (ii) cuando $T = T_c$ la brecha desaparece exactamente, i.e., $\Delta(T_c) \equiv 0$. Por lo tanto, se convierte en una ecuación implícita que puede resolverse analíticamente. El enfoque más conveniente es hacer un cambio de variable por una variable de integración adimensional z . También, considerando que $|\tilde{\epsilon}|$ es simétrica con respecto al nivel de Fermi, entonces (2-29) se puede reescribir como

$$\frac{1}{\lambda} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}} \tanh\left(\frac{\beta_c \tilde{\epsilon}}{2}\right) \quad (2-30)$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{\lambda} &= \int_0^Z \frac{dz}{z} \tanh z \\ &\simeq \ln \left(\frac{2e^\gamma \beta_c \hbar \omega_D}{\pi} \right).\end{aligned}\quad (2-31)$$

Aquí $Z \equiv \hbar \omega_D / 2k_B T_c$ donde $\gamma \simeq 0.57721$ es la constante de Euler y $\beta_c \equiv 1/k_B T_c$. El límite Z se escogió puesto que la integral diverge cuando $Z \rightarrow \infty$. Esto permite evaluar la integral por partes [130]. Es fácil ver que, al menos para acoplamiento débil, i.e. $\lambda \rightarrow 0$,

$$k_B T_c \equiv \beta_c^{-1} \simeq \frac{2e^\gamma}{\pi} \hbar \omega_D e^{-1/\lambda} \simeq 1.13 \hbar \omega_D e^{-1/\lambda}.\quad (2-32)$$

Al sustituir (2-24) en la última ecuación y acomodando términos se llega a la relación adimensional universal de BCS de la brecha en términos de T_c

$$\frac{2\Delta}{k_B T_c} \simeq 3.53.\quad (2-33)$$

En el caso (iii), cuando $0 < T < T_c$ la ecuación (2-29) puede aproximarse con un desarrollo de potencias de Δ para los casos $T \ll T_c$ y $T_c - T \ll T_c$. Primero notemos que la ecuación de la brecha (2-29) y (2-23) pueden reescribirse en la siguiente forma

$$\ln \frac{\Delta(0)}{\Delta(T)} = 2 \int_0^{\hbar \omega_D} \frac{d\tilde{\epsilon}}{E_{\mathbf{k}}} \left(\frac{1}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1} \right)$$

implicando que

$$\Delta(T) \simeq \Delta(0) - (2\pi \Delta k_B T)^{1/2} e^{-\Delta/k_B T} \quad \text{si } T \ll T_c \quad (2-34)$$

por lo tanto

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \rightarrow 1 \quad \text{si } T \rightarrow 0$$

Para $T \simeq T_c^-$, la brecha será pequeña y uno puede aproximar la función $\ln(T/T_c) \simeq T/T_c - 1$. Ahora, usando la identidad de las sumas en el formalismo de Matsubara [109]

$$T' \sum_n \frac{1}{\nu_n^2 + E_k^2} = \frac{1}{2E_k} \tanh \frac{\beta E_k}{2}$$

con $\nu_n \equiv \pi T(2n + 1)$ en (2-29) tal que al expandir en potencias de $\Delta(0)$ se obtiene

$$T' \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{1}{(\nu_n)^2 + E_k^2} = \frac{7\zeta(3)}{16\pi T^2} g(E_F)$$

y

$$\ln \frac{T}{T_c} = -\frac{7}{8}\zeta(3) \left(\frac{\Delta(0)}{\pi k_B T} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\frac{\Delta(0)}{k_B T} \right)^4.$$

Entonces

$$\begin{aligned} \Delta(T) &\simeq k_B T_c \pi \left(\frac{8}{7\zeta(3)} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \\ &\simeq 3.06 k_B T_c \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \quad \text{si } T_c - T \ll T_c. \end{aligned} \quad (2-35)$$

Por lo tanto

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \simeq 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \rightarrow 0 \quad \text{si } T \rightarrow T_c. \quad (2-36)$$

Como se puede ver, en los límites la ecuación de la brecha es monótona decreciente en $0 < T < T_c$. Es claro también que $\Delta(T)/\Delta(0)$ es una función suave de T/T_c que decrece monótonamente, se convierte en 1 cuando $T = 0$, y decrece suavemente hasta 0 cuando $T = T_c$ como se puede ver en la figura (2-6).

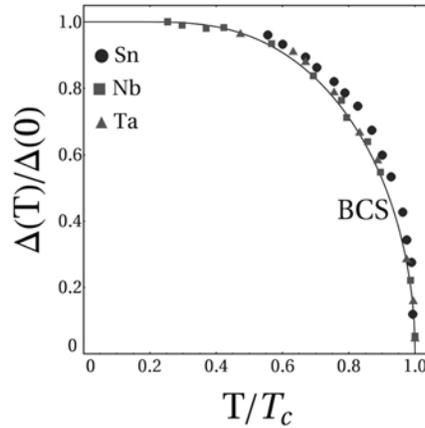


Figura 2-6: Dependencia de la temperatura de la brecha de energía de BCS. El ajuste de esta curva universal es muy bueno cuando se compara con datos experimentales para Sn, Nb y Ta como se puede ver en la figura (los datos experimentales fueron tomados de [137]).

Diagrama conceptual de la deducción de la brecha

A continuación se presenta un diagrama de flujo de la deducción realizada

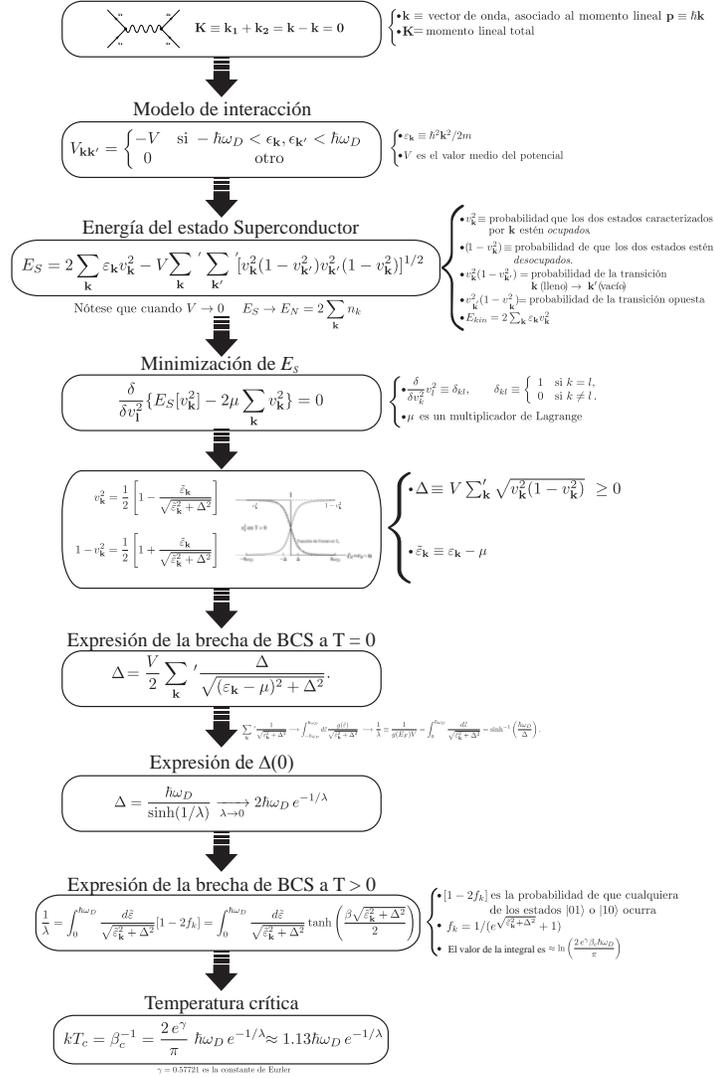


Figura 2-7: Diagrama de flujo de la deducción del gap

2.3. Energía de condensación en BCS

La brecha de energía (2-29) y la solución de las funciones de distribución (2-20) nos permiten calcular la energía de condensación en superconductores convencionales. Regresando a nuestro funcional de energía (2-14) insertamos los valores de dichas funciones y, después de un poco de álgebra, la energía es

$$\sum_{\mathbf{k}} 2\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}} \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}}{\sqrt{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}} \right) + V \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \frac{\Delta_{\mathbf{k}}\Delta_{\mathbf{k}'}}{4\sqrt{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}}^2 + \Delta_{\mathbf{k}}^2}\sqrt{\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k}'}^2 + \Delta_{\mathbf{k}'}^2}} \quad (2-37)$$

Donde tomamos $V = V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ y asumiremos que la densidad de estados es constante para la interacción definida en (2-13), es decir, en el cascarón $E_F \pm \hbar\omega_D$. Transformando las sumas en integrales obtenemos lo siguiente

$$\begin{aligned} E_s &= \int_{-\infty}^{-\hbar\omega_D} d\tilde{\epsilon} g(\mu + \tilde{\epsilon}) 2\tilde{\epsilon} + \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\tilde{\epsilon} g(\mu + \tilde{\epsilon}) \tilde{\epsilon} \left(\frac{\tilde{\epsilon}}{\sqrt{\tilde{\epsilon}^2 + \Delta^2}} \right) \\ &+ \int_{\hbar\omega_D}^{\infty} d\tilde{\epsilon} g(\mu + \tilde{\epsilon}) 0 - V \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\tilde{\epsilon} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\tilde{\epsilon}' g(\mu + \tilde{\epsilon}) g(\mu + \tilde{\epsilon}') \frac{\Delta_0^2}{4\sqrt{\tilde{\epsilon}^2 + \Delta_0^2}\sqrt{\tilde{\epsilon}'^2 + \Delta_0^2}} \\ &\simeq 2 \int_{-\infty}^{-\hbar\omega_D} d\tilde{\epsilon} g(\mu + \tilde{\epsilon}) \tilde{\epsilon} + g(E_F) \left(-\hbar\omega_D \sqrt{(\hbar\omega_D)^2 + \Delta_0^2} + \Delta_0^2 \sinh^{-1} \frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} \right) \\ &- V g^2(E_F) \Delta_0^2 \left(\sinh^{-1} \frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} \right)^2. \end{aligned} \quad (2-38)$$

Como la ecuación del gap a $T = 0$, (2-23) nos dice que

$$\frac{1}{\lambda} = \sinh^{-1} \frac{\hbar\omega_D}{\Delta_0} \quad (2-39)$$

entonces (2-38) se reduce a

$$E_s \simeq 2 \int_{-\infty}^{-\hbar\omega_D} d\tilde{\epsilon} g(\mu + \tilde{\epsilon}) \tilde{\epsilon} - g(E_F) \hbar\omega_D \sqrt{(\hbar\omega_D)^2 + \Delta_0^2}. \quad (2-40)$$

Sólo hace falta calcular la diferencia de energías. Para ello consideramos que en la fase normal $\Delta \rightarrow 0$

$$E_s - E_s|_{\Delta \rightarrow 0} = -Ng(E_F)\hbar\omega_D\sqrt{(\hbar\omega_D)^2 + \Delta_0^2} + g(E_F)\hbar\omega_D^2 \quad (2-41)$$

y puesto que $\Delta_0 \ll \hbar\omega_D$ desarrollamos el término en la raíz en función de $\Delta/\hbar\omega_D$ de tal forma que

$$\begin{aligned} E_{cond} &= E_s - E_s|_{\Delta \rightarrow 0} = -g(E_F)\hbar\omega_D^2\sqrt{1 + \left(\frac{\Delta_0}{\hbar\omega_D}\right)^2} + g(E_F)\hbar\omega_D^2 \\ &\simeq -\frac{1}{2}g(E_F)\Delta_0^2 \left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{\Delta_0}{\hbar\omega_D}\right)^2 + O\left(\frac{\Delta_0}{\hbar\omega_D}\right)^4\right] \\ &\simeq -\frac{1}{2}g(E_F)\Delta_0^2. \end{aligned} \quad (2-42)$$

Por lo tanto igualando esto último con $H_c/8\pi$ como se vio en la ecuación termodinámica (1-6) se obtiene

$$H_c = \sqrt{4\pi\frac{N}{V}g(E_F)\Delta_0} \quad (2-43)$$

2.4. Solución analítica del gap de BCS en $D = 1, 2, 3$ dimensiones

En esta sección se presentan expresiones analíticas de la brecha de energía de BCS para $D = 1, 2, 3$ dimensiones. Esto se realiza en el límite de acoplamiento débil, pero para un ancho de interacción arbitrario $0 < \hbar\omega_D/E_F < \infty$. El llamado ancho de interacción para un par de Cooper se puede visualizar en la fig.2-1; donde $\hbar\omega_D$ representa la máxima energía de un bosón mediador de energía, el cual puede ser un fonón (si el ancho de interacción es $\ll 1$) como en BCS o de bosones no fonónicos como excitones, magnones, plasmones, entre otros en cuyo caso el ancho de interacción es comparable con la energía de Fermi.

2.4.1. Brecha de energía de BCS en D dimensiones

Para ampliar la expresión de la brecha de energía a dimensiones arbitrarias, comenzamos con el modelo de interacción (2-13) el cual se expande a D dimensiones simplemente como

$$V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \begin{cases} -V/L^D & \text{si } E_F - \hbar\omega_D < \epsilon_{\mathbf{k}}, \epsilon_{\mathbf{k}'} < E_F + \hbar\omega_D \\ 0 & \text{cualquier otro caso} \end{cases} \quad (2-44)$$

Donde, otra vez, el valor $-V/L^D$ representa un promedio de la interacción atractiva electrón-electrón, dejando fuera efectos de anisotropía. $\epsilon_{\mathbf{k}} \equiv \hbar^2 k^2/2m$ es la energía cinética por partícula y $\hbar\omega_D$ es la energía máxima (de Debye) de un fonón absorbida o emitida por un electrón. La única diferencia es que este modelo de interacción involucra el tamaño del sistema en D dimensiones.

En el caso de superconductores metálicos o convencionales, como los discutidos en el capítulo pasado, el ancho de la interacción en unidades de la energía de Fermi es

$$\frac{\hbar\omega_D}{E_F} \ll 1. \quad (2-45)$$

La solución de la ecuación de la brecha a $T = 0$ en el límite de acoplamiento débil se mostró (ec. (2-24)) que es

$$\Delta = 2\hbar\omega_D e^{-1/\lambda} \quad (2-46)$$

i.e., cuando $\lambda \rightarrow 0$. Siendo $\lambda \equiv Vg(E_F) \geq 0$ y $g(E_F)$ la densidad electrónica de estados por espín en la superficie de Fermi. Esta última ecuación puede ser expresada en unidades de la energía de Fermi como sigue

$$\frac{\Delta}{E_F} = 2\frac{\hbar\omega_D}{E_F} e^{-1/\lambda}. \quad (2-47)$$

Como se mencionó arriba (§2.2), la brecha de energía es imprescindible en superconductividad convencional para describir el espectro electrónico energético que surge de una interacción entre los electrones y la red cristalina mediada por fonones. Sin embargo, en ese caso, esto se limita a interacciones débiles y anchos de interacción muy pequeños. Es un buen ejercicio preguntarse bajo qué condiciones este tipo de ecuaciones siguen siendo válidas. En este caso, la respuesta es que las ecuaciones tipo gap de BCS pueden expandirse hacia anchos de interacción arbitrarios manteniendo una interacción débil. Un ancho de interacción arbitrario incluye bosones distintos a los fonones como los magnones, excitones, plasmones, entre otros, para los cuales las energías de los bosones mediadores no es despreciable comparada con la energía de

Fermi E_F . En otras palabras, se puede resolver una ecuación de gap tipo BCS *sin* la restricción (2-45).

La ecuación del gap de BCS (2-21) se puede reescribir en una forma general en D dimensiones como sigue

$$\Delta_k = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{k}'} V_{k,k'} \frac{\Delta_{k'}}{\sqrt{(\xi_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2)}}. \quad (2-48)$$

La ecuación anterior y el modelo de interacción se pueden representar simplemente como

$$\Delta_k = \Delta \theta(\hbar\omega_D - |\xi_k|) \quad (2-49)$$

donde $\theta(x)$ es la función de Heaviside

$$\theta(x - k) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < k \\ 1 & \text{si } x > k. \end{cases} \quad (2-50)$$

Esta ecuación, al igual que (2-23), es una ecuación autoconsistente pero en D dimensiones, es decir

$$1 = \frac{V}{2L^D} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\theta(\hbar\omega_D - |\xi_k|)}{\sqrt{(\xi_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2)}}. \quad (2-51)$$

Para obtener la brecha y el potencial químico se requiere resolver junto con la ecuación de número

$$N = \sum_k \left(1 - \frac{\xi_x}{\sqrt{(\xi_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2)}} \right). \quad (2-52)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que en (2-22)

$$1 = \frac{V}{2(2\pi)^D} \int d^D k \frac{\theta(\hbar\omega_D - |\xi_k|)}{\sqrt{(\xi_{k'}^2 + \Delta_{k'}^2)}} \quad (2-53)$$

y restringiendo las dimensiones a $D \leq 3$, entonces, en términos de la energía, se obtiene

$$\frac{2}{\lambda} = \int_{E_F - \hbar\omega_D, 0}^{E_F + \hbar\omega_D} \frac{(\epsilon/E_F)^{(D-2)/2} d\epsilon}{\sqrt{(\epsilon - E_F)^2 + \Delta^2}} \quad (2-54)$$

Donde los valores de la densidad de estados por espín por unidad de volumen son

$$N(0) = \begin{cases} \frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E_F}} & \text{si } D = 1 \\ \frac{m}{2\pi\hbar^2} & \text{si } D = 2 \\ \frac{1}{\pi^2\hbar^3} \sqrt{\frac{m^3 E_F}{2}} & \text{si } D = 3 \end{cases} \quad (2-55)$$

Además, los dos límites de integración inferiores se toman considerando que si $\hbar\omega_D/E_F \leq 1$ entonces los valores de la energía son simétricos, i.e., $E_F - \hbar\omega_D < \epsilon_k < E_F + \hbar\omega_D$. Por otro lado, si $\hbar\omega_D/E_F > 1$, el intervalo deja de ser simétrico, i.e., $0 < \epsilon_k < E_F + \hbar\omega_D$. Para mejor claridad, la integral (2-54) se puede dividir en dos integrales, $I + I_D$, donde I no depende de la dimensionalidad pero I_D sí,

$$\frac{2}{\lambda} = \underbrace{\int_{1-\frac{\hbar\omega_D}{E_F}, 0}^{1+\frac{\hbar\omega_D}{E_F}} \frac{d\epsilon}{\sqrt{(\epsilon-1)^2 + (\frac{\Delta}{E_F})^2}}}_I + \underbrace{\int_{1-\frac{\hbar\omega_D}{E_F}, 0}^{1+\frac{\hbar\omega_D}{E_F}} \frac{(\epsilon)^{(D-2)/2} - 1}{\sqrt{(\epsilon-1)^2 + (\frac{\Delta}{E_F})^2}} d\epsilon}_{I_D} \quad (2-56)$$

La integral I , independiente de la dimensión, se evalúa directamente

$$I = 2 \ln \left(\frac{2(\hbar\omega_D/E_F)}{\delta} \right) \quad \text{si } (\hbar\omega_D/E_F) \leq 1 \quad (2-57)$$

$$I = 2 \ln \left(\frac{2\sqrt{(\hbar\omega_D/E_F)}}{\delta} \right) \quad \text{si } (\hbar\omega_D/E_F) \geq 1 \quad (2-58)$$

En el caso de las integrales de la forma I_D , se debe notar que la integral es finita si $\Delta/E_F = 0$, por esta razón despreciamos la dependencia de I_D cuando $\Delta/E_F \leq 1$, lo que se traduce en

$$\int_{1-\frac{\hbar\omega_D}{E_F}, 0}^{1+\frac{\hbar\omega_D}{E_F}} \frac{(\epsilon)^{(D-2)/2} - 1}{|(\epsilon-1)|} d\epsilon \quad (2-59)$$

y que al integrar da como resultado, para $(\hbar\omega_D/E_F) \leq 1$ y para $D = 1, 2, 3$,

$$\begin{aligned}
I_{D=1} &= 2 \ln \left[\frac{4}{\left(1 + \sqrt{1 - (\hbar\omega_D/E_F)}\right) \left(1 + \sqrt{1 + (\hbar\omega_D/E_F)}\right)} \right] \\
I_{D=2} &= 0 \\
I_{D=3} &= 2 \ln \left[\frac{4}{\left(1 + \sqrt{1 - (\hbar\omega_D/E_F)}\right) \left(1 + \sqrt{1 + (\hbar\omega_D/E_F)}\right)} \right] \\
&\quad + 2(\sqrt{1 + (\hbar\omega_D/E_F)}) + 2(\sqrt{1 - (\hbar\omega_D/E_F)}) - 4
\end{aligned} \tag{2-60}$$

Al reintroducir (2-58) y (2-60) en (2-56) obtenemos, por ejemplo para $(\hbar\omega_D/E_F) \leq 1$ y $D=1$

$$\frac{2}{\lambda} = 2 \ln \left(\frac{2(\hbar\omega_D/E_F)}{\delta} \right) 2 \ln \left[\frac{4}{\left(1 + \sqrt{1 - (\hbar\omega_D/E_F)}\right) \left(1 + \sqrt{1 + (\hbar\omega_D/E_F)}\right)} \right] \tag{2-61}$$

que al tratar con un poco de álgebra se llega a

$$\exp \left(\frac{1}{\lambda} \right) = \left(\frac{2(\hbar\omega_D/E_F)}{\delta} \right) \left[\frac{4}{\left(1 + \sqrt{1 - (\hbar\omega_D/E_F)}\right) \left(1 + \sqrt{1 + (\hbar\omega_D/E_F)}\right)} \right] \tag{2-62}$$

y finalmente a

$$\delta = \left[\frac{8(\hbar\omega_D/E_F)}{\left(1 + \sqrt{1 - (\hbar\omega_D/E_F)}\right) \left(1 + \sqrt{1 + (\hbar\omega_D/E_F)}\right)} \right] \exp \left(-\frac{1}{\lambda} \right) \tag{2-63}$$

Lo que en general se escribe como funciones $f_D(\hbar\omega_D/E_F)$ que dependen de D y de $(\hbar\omega_D/E_F)$

$$\delta = f_D(\hbar\omega_D/E_F) \exp(-1/\lambda) \tag{2-64}$$

En particular para un cascarón delgado con $(\hbar\omega_D/E_F) \leq 1$, es decir, cercano a la superficie

de Fermi se obtiene

$$\begin{aligned}
f_{D=1}(\hbar\omega_D/E_F) &= \left[\frac{8(\hbar\omega_D/E_F)}{\left(1 + \sqrt{1 - (\hbar\omega_D/E_F)}\right) \left(1 + \sqrt{1 + (\hbar\omega_D/E_F)}\right)} \right] \\
&= \left[\frac{8(\hbar\omega_D/E_F)}{\left(2 - (\hbar\omega_D/E_F)/2 - (\hbar\omega_D/E_F)^2/8 - \dots\right) \left(2 + (\hbar\omega_D/E_F)/2 - (\hbar\omega_D/E_F)^2/8 + \dots\right)} \right] \\
&= 2(\hbar\omega_D/E_F) \left(1 + \frac{3(\hbar\omega_D/E_F)^2}{16} \right) + O((\hbar\omega_D/E_F)^5) \tag{2-65}
\end{aligned}$$

$$f_{D=2}(\hbar\omega_D/E_F) = 2(\hbar\omega_D/E_F)$$

$$f_{D=3}(\hbar\omega_D/E_F) = 2(\hbar\omega_D/E_F) \left(1 - \frac{(\hbar\omega_D/E_F)^2}{16} \right) + O((\hbar\omega_D/E_F)^5) \tag{2-66}$$

La siguiente tabla muestra las soluciones analíticas para las funciones $f_D(\hbar\omega_D/E_F \equiv x)$

D	$f_D(x), x \leq 1$	$f_D(x), x > 1$
1	$\frac{8x}{(1+\sqrt{1-x})(1+\sqrt{1+x})}$	$\frac{8}{\sqrt{x}}(\sqrt{1+x} - 1)$
2	$2x$	$2\sqrt{x}$
3	$\frac{8x}{(1+\sqrt{1-x})(1+\sqrt{1+x})} e^{\sqrt{1+x} + \sqrt{1-x} - 2}$	$\frac{8}{\sqrt{x}}(\sqrt{1+x} - 1) e^{\sqrt{1+x} - 2}$

Si el ancho de interacción es $(\hbar\omega_D/E_F) = 1$, i.e. es igual a la energía de Fermi, las funciones $f_D(\hbar\omega_D/E_F)$ son

$$\begin{aligned}
f_{D=1} &= 8(\sqrt{2} - 1) \approx 3.31 \\
f_{D=2} &= 2 \\
f_{D=3} &= 8(\sqrt{2} - 1) e^{\sqrt{2}-2} \approx 1.84 \tag{2-67}
\end{aligned}$$

Como se obtuvo en la tabla anterior, las funciones con la forma $f_d(\hbar\omega_D/E_F) \exp 1/\lambda$ son generales para acoplamiento débil, $\lambda \ll 1$ y un ancho de interacción arbitrario $0 < \hbar\omega_D/E_F < \infty$. Esto nos dice que la brecha en varias dimensiones y con variaciones en el ancho de interacción es general y por lo tanto la singularidad esencial es intrínseca del modelo de interacción y no de la dimensionalidad.

2.5. Teoría BCS-Bose con soluciones analíticas en un fluido de fermiones

En esta sección nuestro sistema es un fluido de Fermi con una atracción δ atractiva. Se probará que el sistema tiene soluciones exactas en 1-D. Esto quiere decir que es posible obtener exactamente el estado base de la energía, así como el potencial químico, para todos los valores de acoplamiento (débil y fuerte). En particular se comparará el estado base de BCS en términos del acoplamiento. Esto prueba que un sistema de 1-D de un líquido de Fermi sirve para modelar con buena aproximación la teoría de BCS. En dos y tres dimensiones aparecen dos claros regímenes, el de BCS para acoplamiento débil con traslape de pares de Cooper y alta densidad; y el de Bose para acoplamiento fuerte de pares de electrones que forman un gas ideal de bosones a baja densidad. Un resultado notorio es que para los extremos del acoplamiento, los resultados del modelo y de BCS son exactamente iguales y aproximadamente iguales en los casos intermedios.

Tomemos un conjunto de $N \gg 1$ fermiones de masa m , con espín $1/2$ y con grado de degeneración igual a 2 en una “caja” de 1-D de largo L . Éstos interactúan via un potencial atractivo por pares, comúnmente denominado un potencial δ , cuya magnitud es positiva, $v_0 > 0$. El Hamiltoniano que describe esta interacción es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{d^2}{dx_i^2} - v_0 \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^N \delta(x_i - x_j), \quad v_0 > 0. \quad (2-68)$$

El primer término de la derecha es claramente la energía cinética de la i -ésima partícula, mientras que el segundo término es la interacción atractiva (por eso el signo negativo) por pares de la partícula i con la j . En este caso es conveniente trabajar con el Hamiltoniano adimensional, H' , que se obtiene usando la densidad de número $\rho \equiv N/L$, las coordenadas adimensionales $x'_i \equiv \rho x_i$ y el parámetro adimensional de acoplamiento $\lambda \equiv mv_0/\hbar^2\rho$ con un rango $0 \leq \lambda < \infty$.

$$H' = \frac{mH}{\hbar^2\rho^2} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{d^2}{dx_i'^2} - \lambda \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^N \delta(x'_i - x'_j) \quad (2-69)$$

2.5.1. Estado base

El parámetro λ define completamente el estado base del sistema definido por (2-69) y por lo tanto se puede expresar la energía en función de λ . Como este parámetro incluye tanto la interacción v_0 como la densidad ρ , define una dinámica donde una alta (baja) densidad de partículas se asocia con interacciones débiles (fuertes).⁵

La forma del hamiltoniano (2-69) sugiere el uso del *ansatz* de Bethe⁶ [110]. En el Apéndice B se muestra que (2-69) tiene solamente *un estado ligado* de N partículas que a densidad cero ($\rho = 0$) tiene una energía total [113] dada por

$$E_0(N) = \left[\frac{N}{\nu} \right] E_0(\nu) \quad (2-70)$$

donde $[N/\nu]$ es el entero más cercano por debajo de N/ν , y

$$E_0(\nu) \equiv -mv_0^2\nu(\nu^2 - 1)/24\hbar^2 \quad (2-71)$$

$$= -mv_0^2/4\hbar^2 \equiv E_0(2) \quad \text{si } \nu = 2 \quad (2-72)$$

La ecuación (2-71) es la forma general de la energía del estado base para bosones con $\nu \gg 1$ y el Hamiltoniano definido en (2-68). En el límite termodinámico $\nu \rightarrow \infty$ la energía por bosón colapsa a $-\infty$ y por lo tanto se dice que no es extensiva. En el caso de fermiones, la energía no colapsa como en el caso de bosones debido al principio de Pauli. La ecuación (2-72) representa la energía del estado base cuando $\nu = 2$, i.e., espín arriba y espín abajo. Ésta última es, en otras palabras, la energía del estado base en 1-D de dos partículas con masa m (masa reducida de $m/2$) interactuando con un potencial δ atractivo de magnitud v_0 .

Aunque el colapso de energía a $-\infty$ no ocurre en una cadena de fermiones, no es el mismo

⁵i.e. si $\rho \rightarrow \infty$ entonces $\lambda \rightarrow 0$, y si $\rho \rightarrow 0$ entonces $\lambda \rightarrow \infty$ (o equivalentemente $\rho \rightarrow \infty$ entonces $\lambda^{-1} \rightarrow \infty$, y si $\rho \rightarrow 0$ entonces $\lambda^{-1} \rightarrow 0$). Es interesante notar que este comportamiento no es común en fluidos cuánticos en 3-D tales como ^3He líquido y ^4He líquido, materia nuclear, etc., donde la interacción atractiva es de corto alcance y repulsiva en un rango todavía más chico.

⁶El *ansatz* de Bethe es un método para encontrar soluciones exactas a ciertos modelos de 1-D de muchos cuerpos. Fue inventado por Hans Bethe en 1931 para encontrar valores exactos de los eigenvalores y eigenvectores del Hamiltoniano antiferromagnético de 1-D de Heisenberg. Desde entonces el modelo se ha usado en muy diversas áreas de la física, como es el caso actual. En términos generales, un *ansatz* (del alemán, una estimación) consiste en suponer la forma de una función desconocida para resolver una ecuación.

caso para 3-D. Para notarlo, se usa una función de prueba del determinante de ondas planas, en la cual se consideran todos los vectores de onda \mathbf{k} ocupando una esfera de Fermi de radio k_F . En ese caso y cuando $\rho \gg 1$ el valor esperado en 3-D para el hamiltoniano (2-68) es $N(A_1\rho^{2/3} - 1/2\rho v_0)$ [111] (con la constante $A_1 > 0$). Este valor esperado representa una cota superior de la energía del estado base (2-70) y muestra que la energía total del estado base también colapsa a $-\infty$.

Por otro lado, el ansatz de Bethe ayuda también a formular una función de onda antisimétrica para los N fermiones [111]

$$\psi_F(1, 2, \dots, \nu) \equiv \prod_{i=1}^{\nu} \exp\left[-\frac{mv_0}{2\hbar^2} |x_i - x_j|\right] \chi(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_\nu). \quad (2-73)$$

Donde la antisimetría surge del producto de la función de espín, χ (antisimétrica), y la función espacial (simétrica), cuyas simetrías se definen por el intercambio de partículas.

Así pues, para una densidad nula ($\rho = 0$), el parámetro de acoplamiento no tiene cota superior ($\lambda = \infty$) y el sistema se compone de un *gas ideal* no interactuante. Éste se puede ver como un conjunto de $[N/\nu]$ compuestos de partículas hechos de ν diferentes especies de fermiones. Cada uno de estos compuestos se puede visualizar como una onda solitaria que se propaga a una velocidad constante, i.e., como un *solitón*. Éstos, en general tienen una forma permanente, están bien localizados y cuando colisionan entre sí, no hay una ruptura pero sí un cambio de fase [112].

En el otro extremo, el sistema presenta una densidad sin cota superior ($\rho = \infty$) que implica un acoplamiento nulo ($\lambda = 0$). Este es el caso de un mar de Fermi ideal de N partículas (fermiones) con una energía de estado base

$$E_0(N) = \frac{N}{3} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (2-74)$$

Puesto que se considera una cadena 1-D de fermiones, el espacio recíproco queda definido en el intervalo $k \in [-k_F, k_F]$ y la densidad ρ en función de k , es simplemente

$$\rho = \frac{\nu k_F}{\pi} \quad (2-75)$$

por lo tanto la energía en el estado base toma la forma

$$E_0(N) = \frac{N}{6} \frac{\hbar^2 \pi^2}{m\nu^2} \rho^2. \quad (2-76)$$

2.5.2. Modelo de Fermiones en 1D

Las ecuaciones apropiadas del gap y de número son las siguientes

$$\Delta = v_0/4\pi \int_{-\infty}^{\infty} dk [\xi_k^2 + \Delta^2]^{-1/2} \quad (2-77)$$

$$N = L/2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dk \left[1 - \frac{\xi_k}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}} \right] \quad (2-78)$$

$$\xi_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - 1/2\rho v_0 - \mu \quad (2-79)$$

Se debe notar que el potencial químico $\mu = E_F$ sólo es válido en el caso de acoplamiento débil. En cualquier otro caso su solución es numérica y autoconsistente con la ecuación del gap para todo valor del parámetro de acoplamiento adimensional λ .

La energía adimensional por partícula en la aproximación BCS-Bose es

$$\epsilon(\lambda) = \frac{2\lambda}{\pi} \left[\frac{\hbar^2}{mv_0} \right]^3 \int_{-\infty}^{\infty} dk k^2 \left[1 - \frac{\xi_k}{\sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}} \right] - 2\lambda^{-1} - 8\lambda \left[\frac{\hbar^2}{mv_0} \right]^2 \Delta^2. \quad (2-80)$$

Esta energía y el potencial químico se calcularon numéricamente y coinciden con los casos extremos de BCS y BEC de manera suave como se puede ver en la fig.(2-8). Esto se puede ilustrar mejor usando un desarrollo de baja densidad de $\hat{\mu}(\lambda) = (\frac{\hbar^2}{mv_0^2})\mu(\lambda)$ y $\epsilon(\lambda)$ en potencias de λ^{-1} . Usando las ecuaciones de Gaudin se puede mostrar lo siguiente

$$\epsilon(\lambda) = -1 + \frac{\pi^2}{12} \lambda^{-2} + O(\lambda^{-3}) \quad (2-81)$$

$$\hat{\mu}(\lambda) = 1/8[\epsilon(\lambda) - \lambda\epsilon'(\lambda)] = -1/8 + \frac{\pi^2}{32} \lambda^{-2} + O(\lambda^{-3}) \quad (2-82)$$

Así pues para el límite de la teoría BCS se obtiene

$$\epsilon(\lambda) = -1 + \lambda^{-1} + \frac{1}{2}\lambda^{-2} + O(\lambda^{-3}) \quad \text{si } \lambda \rightarrow \infty \quad (2-83)$$

$$\hat{\mu}(\lambda) = -1/8 + \frac{1}{4}\lambda^{-1} + O(\lambda^{-2}) \quad \text{si } \lambda \rightarrow \infty \quad (2-84)$$

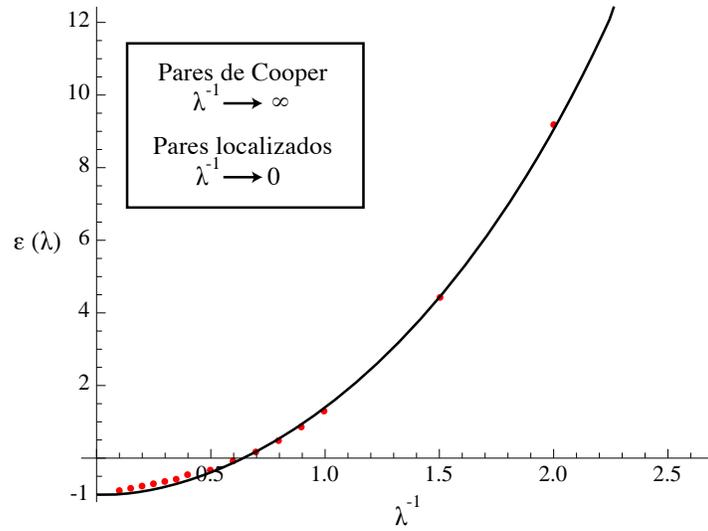


Figura 2-8: $\epsilon(\lambda)$ vs λ^{-1} La imagen muestra un ajuste a los valores numéricos al variar el parámetro de acoplamiento. Si $\lambda^{-1} = \hbar\rho/mv_0$ es muy grande, representa una alta densidad y acoplamiento débil (caso BCS); en cambio, si λ^{-1} es pequeña, representa una baja densidad y acoplamiento fuerte (Bose)

Capítulo 3

Minimización de la energía libre de Helmholtz en un superconductor convencional para toda $T < T_c$

En este capítulo se presenta una expresión analítica para la diferencia de energías libres $F_s(T) - F_n(T)$ entre los estados superconductor (s) y normal (n). Para lograrlo se usa la teoría llamada Generalización del condensado de Bose-Einstein (GBEC), la cual describe un gas ternario de bosones y fermiones que incluye pares de Cooper de huecos, pares de Cooper de electrones y electrones no apareados. Esta teoría resulta ser suficientemente flexible para lidiar con el problema a toda temperatura menor a T_c . En particular, esta teoría incluye la teoría BCS como un caso especial cuando existe simetría perfecta entre pares de Cooper de electrones y de huecos. Posteriormente se muestra de manera analítica que el valor de la diferencia de energías libres cumple la conocida relación $F_s(T) \leq F_n(T)$, es decir, que la fase normal es menos estable que la fase superconductor. Esto último se cumple para toda temperatura $0 \leq T \leq T_c$. Por último esto se compara con datos experimentales para Nb y para Al¹.

¹En el caso del aluminio, un superconductor tipo I, se debe tener cuidado al incorporar campos magnéticos porque la transición es de primer orden y las entropías difieren para el campo crítico H_c . En este trabajo sólo se trabajará a campo magnético cero y por lo tanto con transiciones de fase de segundo orden donde sí aplica lo mencionado arriba.

3.1. El problema de la energía de condensación

Es un hecho conocido en superconductividad convencional que cuando un material se vuelve superconductor disminuye su energía libre de Helmholtz [4; 114], i.e., $F_s(T) \leq F_n(T)$ a toda temperatura menor a T_c . A la diferencia $E_{cond}(T) \equiv F_s(T) - F_n(T)$ se le llama energía de condensación y se sabe por múltiples experimentos que es de magnitud muy pequeña. Para diferentes superconductores es varios órdenes de magnitud menor que procesos atómicos típicos o incluso procesos de estado sólido del orden \sim eVs. Por ejemplo, la energía de condensación del Nb a $T = 0$ es de $\sim 2 \times 10^{-6}$ eV/átomo [115] o cinco órdenes de magnitud menor que la energía de ionización del hidrógeno de 13.6 eV; y la del Al es de tres órdenes de magnitud menor. Con esto en mente es inevitable la sorpresa de saber que una energía microscópica —como la de un átomo de hidrógeno— sea suficiente para cambiar el estado completo de un cuerpo macroscópico.

Estas disminuciones de energía, por pequeñas que sean, producen la transición de fase al estado superconductor. Puesto que esto se repite en muchos superconductores es de esperarse que cualquier modelo de superconductividad sea consistente al menos con este hecho empírico (entre otros hechos fundamentales). Los primeros intentos teóricos correctos en intentar describirlo fue la BCS [4] en su artículo original y posteriormente, en 1964, por Wada [116] y por Bardeen y Stephen [117]. En estos dos últimos trabajos se evaluó la diferencia de energía libre basándose en la teoría de Eliashberg [118; 119] y en ambas se llega a expresiones integrales que amplían la expresión de BCS para incluir superconductores de acoplamiento fuerte. Además usan el formalismo de Nambu de funciones de Green [37] obteniendo expresiones integrales que sin embargo sólo se pueden resolver de manera numérica y, al menos en esas publicaciones, no hay aproximaciones que permitan visualizar la forma funcional de la energía de condensación.

En este capítulo se muestra que al restringir la teoría GBEC a las características intrínsecas de simetría perfecta de BCS entre pares de Cooper de electrones y de huecos, puede calcularse la energía de condensación para toda $T < T_c$. Estos resultados son analíticos y se pueden comparar contra evidencia experimental. Además, los resultados así obtenidos presentan una forma matemática equivalente a las versiones pasadas además de una aproximación explícita y analítica que da tan buenos resultados como las soluciones numéricas.

3.2. Introducción a la teoría GBEC

La teoría GBEC se describe en detalle en las referencias [42; 43; 44; 45]. Ésta aplica en d dimensiones y se define con un Hamiltoniano de la forma $H = H_0 + H_{int}$,

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}_1, s_1} \epsilon_{\mathbf{k}_1} a_{\mathbf{k}_1, s_1}^+ a_{\mathbf{k}_1, s_1} + \sum_{\mathbf{k}} E_+(K) b_{\mathbf{K}}^+ b_{\mathbf{K}} - \sum_{\mathbf{k}} E_-(K) c_{\mathbf{K}}^+ c_{\mathbf{K}} \quad (3-1)$$

$$H_{int} = L^{-d/2} \sum_{\mathbf{k}} f_+(k) \{a_{\mathbf{k}, \uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}, \downarrow}^+ b_{\mathbf{0}} + a_{-\mathbf{k}, \downarrow} a_{\mathbf{k}, \uparrow} b_{\mathbf{0}}^+\} \quad (3-2)$$

$$+ L^{-d/2} \sum_{\mathbf{k}} f_-(k) \{a_{\mathbf{k}, \uparrow}^+ a_{-\mathbf{k}, \downarrow}^+ c_{\mathbf{0}}^+ + a_{-\mathbf{k}, \downarrow} a_{\mathbf{k}, \uparrow} c_{\mathbf{0}}\}$$

donde $\mathbf{k} \equiv \frac{1}{2}(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ es el vector relativo de un CP. Los factores de forma del vértice de interacción $f(k)$ son las transformadas de Fourier de las funciones de onda intrínsecas de los CPs de electrones y huecos. La parte de interacción H_{int} está compuesta de cuatro distintos vértices de interacción BF, cada uno con operadores de creación y/o aniquilación de dos fermiones/un bosón. Estos vértices representan cómo los electrones no apareados o huecos están involucrados en la formación y desintegración de 2-e CPs y 2-h CPs con momento total $\mathbf{K}=0$ en un sistema d -dimensional de tamaño L , (Eq.(2) en la referencia [11]). Para recuperar la teoría BCS de GBEC, el vértice de interacción de energía correspondiente de los factores $f(k)$ fueron tomados como:

$$f_+(\epsilon) = \begin{cases} f, & \text{si } E_f < \epsilon < E_f + \delta\epsilon \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases} \quad (3-3)$$

$$f_-(\epsilon) = \begin{cases} f, & \text{si } E_f - \delta\epsilon < \epsilon < E_f \\ 0, & \text{otro caso} \end{cases} \quad (3-4)$$

donde f es un parámetro constante positivo de acoplamiento del vértice BF relacionado con la intensidad $-V$ de la interacción atractiva entre electrones. Los $f(k)$ son las transformaciones de Fourier de las funciones de onda 2e- y 2h-CP intrínsecas, respectivamente, en la coordenada

relativa los dos electrones, y E_f y $\delta\varepsilon$ son los parámetros fenomenológicos de la energía dinámica de los CPs previamente definidos.

$$E_f \equiv \frac{1}{4}[E_+(0) + E_-(0)] \quad (3-5)$$

$$\delta\varepsilon \equiv \frac{1}{2}[E_+(0) - E_-(0)] \geq 0 \quad (3-6)$$

donde $E_+(0)$ y $E_-(0)$ son las energías del momento del centro de masa cuando $K = 0$, empíricamente desconocidas, de los CPs de electrones y de huecos, respectivamente. Alternativamente, (3-5) y (3-6) se pueden reescribir como dos relaciones inversas

$$E_{\pm}(0) = 2E_f \pm \delta\varepsilon \quad (3-7)$$

Esta última ecuación se puede interpretar como una escala de energía

El gran potencial (o potencial de Landau) Ω para el Hamiltoniano completo $H = H_0 + H_{int}$ definido en (3-1) y (3-3) se construye usando la siguiente definición

$$\Omega(T, L^d, \mu, N_0, M_0) = -k_B T \ln[\text{Tr} e^{-\beta(H - \mu\hat{N})}] \quad (3-8)$$

donde Tr es la traza y $\beta \equiv 1/k_B T$, con T la temperatura absoluta; N_0 y M_0 son el número de bosones a $\mathbf{K} = 0$ de pares de electrones y de huecos, respectivamente. Este potencial se relaciona con la presión del sistema P , la energía interna E y la entropía S mediante las transformadas de Legendre

$$\Omega = -PL^d = F - \mu N \equiv E - TS - \mu N \quad (3-9)$$

donde F es la energía libre de Helmholtz. Esto se puede reescribir haciendo las siguientes transformaciones según Bogoliubov [131]: se iguala b_0^+ , b_0 a $\sqrt{N_0}$ y c_0^+ , c_0 a $\sqrt{M_0}$ en (3-3). Aquí N_0 es el número de pares de Cooper de electrones con centro de masa de momento cero, dependiente de T y M_0 el análogo para pares de Cooper de huecos. Esto permite una diagonalización exacta para cualquier acoplamiento a través de una transformación de los operadores fermiónicos a^+ , a , resultando en

$$\begin{aligned}
\Omega(T, L^d, \mu, N_0, M_0)/L^d &= \int_0^\infty d\epsilon N(\epsilon) [\epsilon - \mu - E(\epsilon)] \\
&- 2k_B T \int_0^\infty d\epsilon N(\epsilon) \ln [1 + \exp(-\beta E(\epsilon))] \\
&+ [2E_f + \delta\varepsilon - 2\mu]n_0 \\
&+ k_B T \int_{0^+}^\infty d\epsilon M(\epsilon) \ln \{1 - \exp[-\beta(2E_f + \delta\varepsilon + \epsilon - 2\mu)]\} \\
&+ [2\mu + \delta\varepsilon - 2E_f]m_0 \\
&+ k_B T \int_{0^+}^\infty d\epsilon M(\epsilon) \ln \{1 - \exp[-\beta(2\mu + \delta\varepsilon - 2E_f + \epsilon)]\}
\end{aligned} \tag{3-10}$$

donde $N(\epsilon)$ y $M(\epsilon)$ son las densidades de estado electrónica y bosónica, respectivamente.

Además

$$E(\epsilon) \equiv \sqrt{(\epsilon - \mu)^2 + \Delta^2(\epsilon)} = \sqrt{(\epsilon - \mu)^2 + n_0 f_+^2(\epsilon) + m_0 f_-^2(\epsilon)} \tag{3-11}$$

puesto que $\Delta(\epsilon) \equiv \sqrt{n_0} f_+(\epsilon) + \sqrt{m_0} f_-(\epsilon)$ y $f_+(\epsilon) f_-(\epsilon) \equiv 0$ (de (3-3) y (3-4)). Siendo $n_0 \equiv N_0/L^d$ y $m_0 \equiv M_0/L^d$ las densidades de número de bosones en condensado de Bose-Einstein (BE) con $K = 0$. Por otro lado, si al mismo tiempo se fija el número de electrones N se obtiene

$$\frac{\partial F}{\partial N_0} = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial M_0} = 0 \quad \text{y} \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -N \tag{3-12}$$

que garantiza el equilibrio termodinámico. En esta última ecuación la variable N incluye tanto los pares de Cooper de electrones como los de huecos. Como se muestra en [42; 44], es posible obtener el sistema de ecuaciones acopladas que consiste de dos ecuaciones tipo gap y una ecuación de número

$$\begin{aligned}
&[2E_f + \delta\varepsilon - 2\mu(T)] \\
&= \frac{1}{2} f^2 \int_{E_f}^{E_f + \delta\varepsilon} d\epsilon N(\epsilon) \frac{\tanh \left[\frac{1}{2} \beta \sqrt{(\epsilon - \mu(T))^2 + f^2 n_0(T)} \right]}{\sqrt{(\epsilon - \mu(T))^2 + f^2 n_0(T)}}
\end{aligned} \tag{3-13}$$

$$\begin{aligned}
& [2\mu(T) + \delta\varepsilon - 2E_f] \\
&= \frac{1}{2}f^2 \int_{E_f - \delta\varepsilon}^{E_f} d\epsilon N(\epsilon) \frac{\tanh \left[\frac{1}{2}\beta \sqrt{(\epsilon - \mu(T))^2 + f^2 m_0(T)} \right]}{\sqrt{(\epsilon - \mu(T))^2 + f^2 m_0(T)}} \quad (3-14)
\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
2n_B(T) - 2m_B(T) + n_f(T) \\
\equiv 2n_0(T) + 2n_{B^+}(T) - 2m_0(T) - 2m_{B^+}(T) + n_f(T) \quad (3-15)
\end{aligned}$$

$$= n. \quad (3-16)$$

$n \equiv N/L^d$ es la densidad de número de electrones, $n_B(T)$ y $m_B(T)$ son las densidades de número de los pares de Cooper de electrones y huecos, respectivamente, para todos los estados bosónicos (i.e., $K = 0$ y $K \neq 0$).

$$\begin{aligned}
n_f(T) &= \int_0^\infty d\epsilon N(\epsilon) \left[1 - \frac{\epsilon - \mu}{E(\epsilon)} \tanh \left(\frac{1}{2}\beta E(\epsilon) \right) \right] \quad (3-17) \\
&= \int_0^\infty d\epsilon N(\epsilon) \left[1 - \frac{\epsilon - \mu}{E(\epsilon)} (1 - 2f(E(\epsilon))) \right]
\end{aligned}$$

es el número de electrones no apareados con $f(E(\epsilon))$ la distribución de Fermi y

$$n_{B^+}(T) \equiv \int_{0^+}^\infty d\epsilon M(\epsilon) [\exp \beta(E_-(0) + \epsilon - 2\mu) - 1]^{-1} \quad (3-18)$$

$$m_{B^+}(T) \equiv \int_{0^+}^\infty d\epsilon M(\epsilon) [\exp \beta(2\mu + \epsilon - E_-(0)) - 1]^{-1} \quad (3-19)$$

son las densidades de número de pares preformados con $K > 0$ de electrones y huecos, respectivamente. Estos CPs no están condensados en contraste con los CPs con $K = 0$ que se encuentran en un estado BEC.

La solución autoconsistente del sistema de ecuaciones (3-13) (3-14) y (3-16) genera las tres variables termodinámicas de la teoría GBEC

$$n_0(T, n, \mu), \quad m_0(T, n, \mu), \quad \text{y} \quad \mu(T, n) \quad (3-20)$$

Por otro lado, puede probarse [132] que la densidad de escala n_f , mencionada anteriormente

es igual precisamente a $n_f(T = 0)$. También se debe recordar que la teoría BCS no obedece conservación de carga, lo cual en su momento llevó a Nambu a escribir su celebrado artículo sobre invariancia de norma [37].

3.3. Cálculo de la energía de condensación a $T \leq T_c$

La expresión general para la energía de condensación por unidad de volumen a $T \geq 0$ es

$$[F_s(T) - F_n(T)]/L^d \equiv [\Omega_s - \Omega_n]/L^d + [\mu_s - \mu_n]N/L^d \quad (3-21)$$

con F la energía libre de Helmholtz definida para toda T . La transición de segundo orden garantiza que el potencial químico sea igual en ambas fases simplificando (3-21) a

$$[F_s(T) - F_n(T)]/L^d \equiv [\Omega_s - \Omega_n]/L^d. \quad (3-22)$$

Primero determinamos el potencial termodinámico Ω_n asociado a la fase normal, i.e., $n_0 = m_0 = 0$, tal que en (3-11) el gap $\Delta(T) \equiv \Delta = 0$. Definiendo $\xi \equiv \epsilon - \mu$, se tiene

$$\begin{aligned} \Omega_n/L^d &= 2 \int_{-\mu}^0 d\xi N(\xi)\xi - 2k_B T \int_0^\infty d\epsilon N(\epsilon) \ln [1 + \exp(-\beta|\epsilon - \mu|)] \\ &+ 2k_B T \int_{0^+}^\infty d\epsilon M(\epsilon) \ln \{1 - \exp[-\beta(\hbar\omega_D + \epsilon)]\}. \end{aligned} \quad (3-23)$$

Para determinar Ω_s se asume, como en BCS, que $n_0(T) = m_0(T)$, además de (3-16) sabemos que $n_B(T) = m_B(T)$ implica $n_{B^+}(T) = m_{B^+}(T)$ y por (3-18) y (3-19) tenemos que $E_f = \mu$. Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \Omega_s/L^d &= 2n_0\delta\epsilon + 2 \int_{-\mu}^{-\hbar\omega_D} d\xi N(\xi)\xi \\ &- 2 \int_0^{-\hbar\omega_D} d\xi N(\xi)\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \\ &- 2k_B T \int_{0^+}^\infty d\epsilon N(\epsilon) \ln \left\{ 1 + \exp \left[-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3-24)$$

Para recuperar el caso BCS se debe igualar $V = f^2/2\hbar\omega$ y $\delta\varepsilon = \hbar\omega$, de tal forma que al sumar (3-23) con (3-24) se obtiene la expresión analítica de la diferencia de energía libre de Helmholtz para BCS a toda T

$$\begin{aligned}
[\Omega_s - \Omega_n]/L^d &= 2\hbar\omega_D n_0(T) + 2 \int_0^{-\hbar\omega_D} d\xi N(\xi)\xi \\
&- 2 \int_0^{-\hbar\omega_D} d\xi N(\xi)\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \\
&+ 4k_B T \int_{0^+}^{\hbar\omega_D} d\xi N(\xi) \ln \left\{ \frac{1 + \exp[-\beta\xi]}{1 + \exp[-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}]} \right\} \quad (3-25)
\end{aligned}$$

Esta última ecuación es equivalente a la ec. (2.19) de la ref. [116] y a la ec.(14) de la ref.[117]. Reagrupando términos en una sola integral se obtiene

$$\begin{aligned}
[F_s(T) - F_n(T)]/L^d &\equiv [\Omega_s - \Omega_n]/L^d \\
&= \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \left\{ 2n_0 + N(\xi) \left[\frac{4}{\beta} \ln \left(\frac{1 + \exp[-\beta\xi]}{1 + \exp[-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}]} \right) + 2(\xi - \sqrt{\xi^2 + \Delta^2}) \right] \right\} \\
&\equiv \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi I(\xi, T) \quad (3-26)
\end{aligned}$$

Para mostrar que esta última ecuación es < 0 para toda $0 < T < T_c$ notamos lo siguiente (ver Apéndice C)

(a) $I(\xi, T)$ es una función diferenciable y monótona creciente (ver C.1), es decir:

- (I) $I(\xi = 0, T) = 2n_0(T) - 2N(\xi)\Delta - 4N(\xi)k_B T \ln[(1 + e^{-\beta\Delta})/2] < 0$;
- (II) $I(\xi = \hbar\omega_D, T) = 2(1 - \lambda)n_0(T) > 0$ y;
- (III) $I(\xi, T) = 0$ si $\xi = \xi_0 = \lambda\hbar\omega_D$ ó $T = T_c$

(b) Para $T = 0$ (ver C.2)

$$[F_s(T) - F_n(T)]/L^d = N(o)(\hbar\omega_D)^2 [1 - \sqrt{(1 + \Delta_0/\hbar\omega_D)^2}] < 0 \quad (3-27)$$

(c) El valor de $I(\xi, T = T_c) = 0$ en el rango $0 < \xi < \hbar\omega_D$ y por lo tanto $F_s = F_n$.

(d) La derivada $\partial(I(\xi, T))/\partial T$ es (ver C.3):

$$(I) \quad \partial(I(\xi, T))/\partial T < 0, \text{ si } \xi < \xi_0 = \lambda\hbar\omega_D$$

$$(II) \quad \partial(I(\xi, T))/\partial T > 0, \text{ si } \xi > \xi_0$$

$$(III) \quad \partial(I(\xi, T))/\partial T = 0, \text{ si } \xi = \xi_0$$

Siguiendo las observaciones pasadas se llega a que

$$\int_{\xi_0}^{\hbar\omega_D} d\xi I(\xi, T) \leq 2(1 - \lambda)(\hbar\omega_D - \xi_0)n_0(T) \equiv R_1 \quad (3-28)$$

y

$$\int_0^{\xi_0} d\xi I(\xi, T) \leq 2(\xi' - \lambda\hbar\omega_X)n_0(T) \equiv -R_1 \quad (3-29)$$

donde $\xi' = [\lambda(e - \lambda)^2]\hbar\omega_D \leq \xi_0$. Por lo tanto al sumar (3-28) con (3-29) se obtiene

$$\int_0^{\hbar\omega_D} d\xi I(\xi, T) \leq 0 \quad (3-30)$$

y por lo tanto se cumple la desigualdad

$$[F_s(T) - F_n(T)]/L^d \leq 0. \quad (3-31)$$

Es decir, se obtiene la esperada minimización de la energía libre de Helmholtz en términos generales, partiendo de la teoría GBEC.

Ahora conviene mostrar que la energía de condensación obtenida en (3-25) puede simplificarse. Se comienza por reescribirla como

$$\begin{aligned} E_{cond} &= 2\hbar\omega_D n_0(T) - \Delta^2 N(0) [1/2 + \sinh^{-1}(\hbar\omega_D/\Delta)] \\ &+ 4N(0)/\beta \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln \left\{ \frac{1 + \exp[-\beta\xi]}{1 + \exp[-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}]} \right\} \end{aligned} \quad (3-32)$$

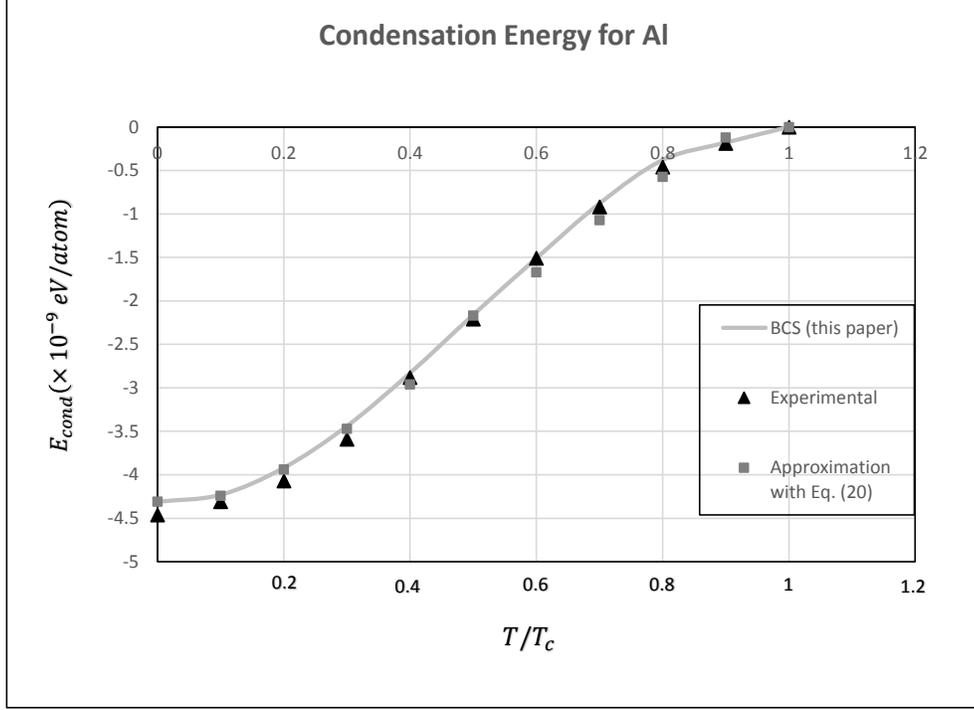


Figura 3-1: Energía de condensación para Al

y por simplificar la integral en el último término

$$\begin{aligned}
\frac{\pi^2}{12\beta} &+ \frac{\beta}{2} \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} - \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \ln \left[2 \cosh \left(\beta \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} / 2 \right) \right] \\
&\simeq \frac{\pi^2}{12\beta} - \xi_1 \ln[2 \cosh(\beta\Delta/2)] + \frac{\beta}{4} \left[\xi_2^2 \sqrt{\xi_2^2 + \Delta^2} + \Delta^2 \sinh^{-1}(\xi_2/\Delta) \right] \\
&- \int_{\xi_1}^{\xi_2} d\xi \ln[2 \cosh(\beta \sqrt{\xi^2 + \Delta^2} / 2)]
\end{aligned} \quad (3-33)$$

donde ξ_1 y ξ_2 satisfacen $\sqrt{\xi_1^2 + \Delta^2} \simeq \Delta$ y $\sqrt{\xi_2^2 + \Delta^2} \simeq \xi_2$, respectivamente, con el fin de reducir el intervalo de integración.

Las gráficas de la ecuación (3-25) para Al y Nb se muestran en las figuras 3-1 y 3-2, donde se comparan con datos experimentales.

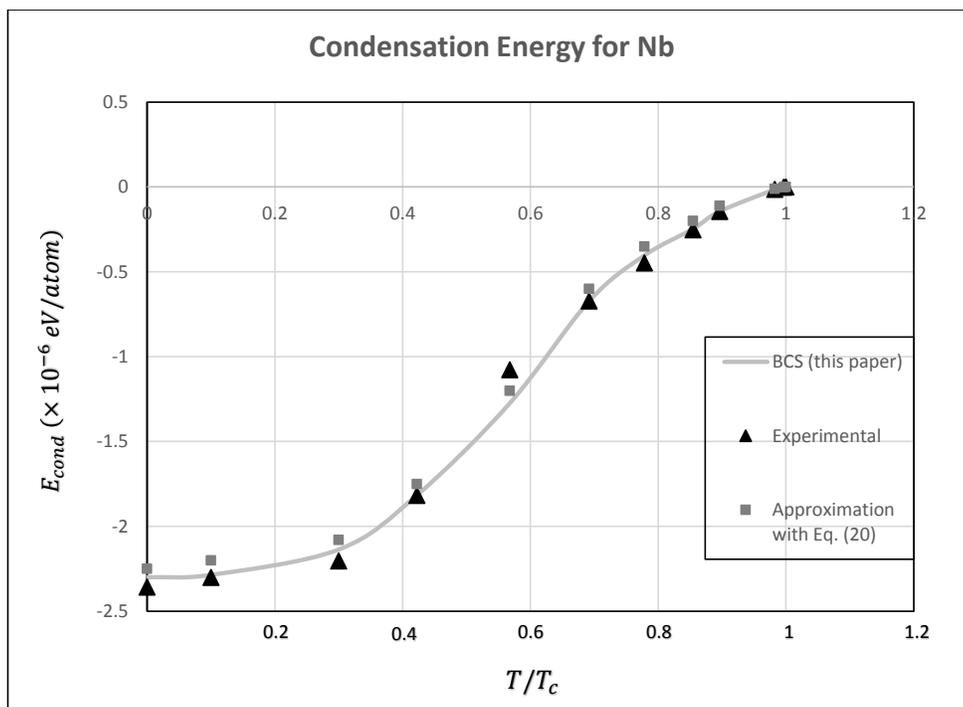


Figura 3-2: Energía de condensación para Nb

Capítulo 4

Conclusión

En esta tesis se ha presentado una serie de trabajos basados en los formalismos de BCS, el crossover BCS-Bose y de GBEC. En primer lugar se presentó la teoría de superconductividad convencional de forma pedagógica pero usando argumentos conceptuales de la teoría GBEC. Para lograr este objetivo se redujo el problema de la superconductividad convencional a la deducción de una brecha de energía en el espectro de energía. La deducción misma es heurística, pero también es original en el sentido de que no usó un formalismo pero sí la cantidad mínima de información. El trabajo realizado da resultados correctos como se vio al compararlos con datos experimentales.

En cuanto a teoría, la importancia de deducir la brecha resultó históricamente la mejor opción y probablemente la más fácil para abordar el problema. Hoy en día, las teorías sobre cupratos tratan de explicar un caso análogo: el pseudogap. Este trabajo enfatizó la importancia de dichos parámetros porque, entre otras cosas, esclarecen las relaciones microscópicas con las macroscópicas; relaciona la robustez de los pares de Cooper y cómo esto lleva en última instancia a la temperatura crítica. Esto incluye principios de simetría tan fundamentales que se pueden relacionar con otras áreas fundamentales como teoría cuántica de campos, teoría de cuerdas o partículas elementales. Un cambio de simetría explica, por ejemplo, cómo pasar de un estado superconductor más ordenado al normal con más entropía. Es decir, la brecha de energía vista como un parámetro de orden explica la transición entre fases que se distinguen por un orden de complejidad distinto.

Posteriormente se presentó un trabajo de generalización de las ecuaciones tipo brecha sin

restringirse al acoplamiento de BCS. Esto se hizo con el fin de ligarlo a la teoría BCS-Bose en la cual se deja variar el acoplamiento libremente de manera que se obtiene, como se mostró, en los extremos tanto la teoría BCS como la BEC en el otro extremo. Esto ocurre de manera suave y continua y experimentalmente se puede lograr a través de una resonancia de Feshbach.

Por último se presentó, basado en la teoría GBEC, una extensión del cálculo de la energía de condensación para toda temperatura por debajo de la crítica en un superconductor convencional. Se mostró en particular que la energía libre de Helmholtz de la fase normal está por arriba de la correspondiente a la fase superconductora. Por lo tanto, el mecanismo de apareamiento, al menos en el modelo BCS con una dinámica electrón-fonón, minimiza la energía total del sistema, i.e. la fase superconductora es más estable. Esto se comparó con datos experimentales a los cuales tanto la solución numérica como la aproximación propuesta se ajustan correctamente.

La teoría GBEC es adecuada para describir la energía de condensación en superconductores y confirma su capacidad descriptiva. Agregado a esto, la teoría GBEC cuenta con la capacidad de predecir temperaturas notablemente más altas de la T_c que otros modelos sin dejar la dinámica de electrón-fonón. Esta dinámica es la base actual de muchas teorías e incluso del superconductor convencional H_3S con una $T_c = 203$ K. Entre otras cosas, esto induce a pensar que no se debe descartar la influencia de la dinámica electrón-fonón en el estudio de superconductores de alta temperatura.

Apéndice A

Segunda Cuantización

A.1. Introducción al formalismo de segunda cuantización

El estudio de un sistema cuántico de muchos electrones involucra necesariamente el efecto que tiene el espín sobre este sistema, esto ayuda a discernir propiedades importantes del sistema estudiado. El caso de sistemas de partículas iguales, en el que se tiene un problema de invarianza al intercambio de partículas, es decir, de degeneración de intercambio, puede ser manipulado de manera elegante al resolver el sistema en un formalismo de segunda cuantización. Para esto es necesario formular la física adecuadamente. Nuestra descripción del mundo físico es de naturaleza dinámica y cambiante. Ya sea que se hable de la descripción de la mecánica clásica o de las sofisticadas descripciones de la física de materia condensada, la mecánica cuántica de campos, la relatividad o hasta la teoría de cuerdas, todas describen el mundo físico según una dinámica. Por otro lado, nuestra descripción del mundo también se basa en la idea, no poco controvertida, de que el mundo físico está constituido primordialmente o por sistemas de (muchas) partículas o por campos que interactúan entre sí. Para entender estos sistemas se requiere describir su dinámica, es decir, una ecuación de Schrödinger que incluya las interacciones entre partículas, o campos en su caso. El caso de materia condensada trata, evidentemente, con el caso de muchas partículas y por lo tanto se deben incluir los potenciales de interacción de muchas partículas en la ecuación de Schrödinger.

La relevancia del formalismo de segunda cuantización se basa en su eficacia para describir sistemas de muchas partículas interactuantes, como es el caso de los pares de electrones formados

en superconductividad. El procedimiento consiste en describir cada estado del sistema por el número de partículas ocupando dicho estado, formando un conjunto completo de estados de partículas individuales que a su vez forma una base para describir al sistema. Esto último difiere del procedimiento de primera cuantización en donde la base que describe al sistema se genera por los estados individuales de cada partícula. Una forma de hacerlo es la inclusión de operadores de creación y destrucción que representan la creación y destrucción de partículas, respectivamente. Como se verá más adelante, ya sea que se use en teorías relativistas o no relativistas, el propósito de este formalismo es el de simplificar el estudio de la interacción entre partículas idénticas.

Tomando en cuenta lo anterior, el método de segunda cuantización puede verse como una reformulación de la ecuación de Schrödinger a partir del número de partículas ocupando un estado. Algunas de las ventajas de esta reformulación son las siguientes:

- **Incorpora la estadística en cada paso de cálculo.** Los operadores en segunda cuantización ya incorporan en cada paso la estadística del problema particular, esto es, si son bosones o fermiones. Esto es ventajoso comparado contra el uso de productos de funciones simetrizadas, cuyo procedimiento es muy largo, y se obtiene el mismo resultado, puesto que ambas descripciones contienen la misma información.
- **Descripción concisa de los estados cuánticos.** En este formalismo se evita la inclusión de información superflua en las funciones de onda, lo que simplifica notoriamente los cálculos. En particular, se puede enfocar el estudio a los elementos de matriz que sean relevantes (por ejemplo, evitar problemas de *deslocalización* cuando en el problema a tratar resulta irrelevante la distribución espacial), y de esta forma evitar el uso de una función de onda de muchas partículas así como las coordenadas de todas las partículas restantes.
- **Incorpora las funciones de Green.** Es posible incluir de manera natural con el uso de los operadores de creación y destrucción las funciones de Green. Estas últimas contienen la información física más importante, tal como la energía del estado base, funciones termodinámicas, la energía y tiempo de vida de los estados excitados y la respuesta lineal a perturbaciones externas.

A.2. Método de Segunda cuantización

¹ Como se mencionó anteriormente, la metodología de segunda cuantización difiere de la primera cuantización en que la base que describe al sistema está formada por el número de partículas por estado y no por las partículas mismas. Para ver esto, recordemos la ecuación de Schrödinger en primera cuantización cuyo Hamiltoniano tiene la siguiente forma

$$H = \sum_{k=1}^N T(x_k) + 1/2 \sum_{k \neq l=1}^N V(x_k, x_l) \quad (\text{A-1})$$

donde $T(x_k) \equiv -\hbar^2/2m_k \nabla_k^2$ es la energía cinética y V la energía potencial de interacción entre partículas. Las coordenadas, x_k , de cada partícula incluyen tanto las coordenadas espaciales como a cualquier variable discreta pertinente como es el caso del espín en fermiones (en la aproximación no relativista y sin presencia de campos magnéticos V no depende de los operadores de espín). El primer término en la ecuación (A-1) es la suma de la energía cinética de todas las N partículas; el segundo término es la energía potencial entre pares de partículas (la suma se podría hacer entre un número arbitrario de partículas, pero la solución se complica mucho y la aproximación no es mucho mejor). La doble suma corre sobre k y sobre l de manera independiente y por eso $k \neq l$, el factor de $1/2$ se incluye para que la interacción entre pares se cuente una sola vez. Cabe notar que la forma completa de la energía potencial es de la forma $V = V(x_k)^{ext} + V(x_k, x_l)$, siendo V^{ext} el campo aplicado por campos externos. Es fácil ver, sin embargo, que dicho potencial total depende solamente de las coordenadas relativas (x_k, x_l) puesto que el momento P conmuta para cualquier función V . De manera formal es posible ver que si dado un operador de intercambio de partículas \hat{P}_{ij} y si $\Psi = \Psi(x_1, \dots, x_N, t)$ es una eigefunción de \hat{P}_{ij} entonces $\hat{P}_{ij}\Psi = \lambda_{ij}\Psi$ y por lo tanto $\hat{P}_{ij}^2\Psi = \lambda_{ij}\hat{P}_{ij}\Psi = \lambda_{ij}^2\Psi = \Psi$. De lo anterior se sigue que

$$\lambda_{ij} = \pm 1$$

i.e., bajo una permutación de las partículas i y j , las eigenfunciones son o invariantes o cambian de signo

¹El procedimiento aquí mostrado está basado en el texto de A. L. Fetter y J. D. Walecka [130]

$$\Psi(\dots x_i, \dots, x_j, \dots, t) = \pm \Psi(\dots x_j, \dots, x_i, \dots, t) \quad (\text{A-2})$$

en caso de ser positiva (invariante) se dice que la función es simétrica y se dice que es anti-simétrica en caso de cambiar de signo.

Con el hamiltoniano (A-1) en mente, considerando las condiciones de frontera apropiadas de Ψ y lo antes mencionado, la ecuación de Schrödinger es la siguiente

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t) = H \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t) \quad (\text{A-3})$$

El objetivo de este apéndice es expresar la dinámica en términos de operadores de creación y aniquilación, que ya incorporan la información estadística del sistema. De momento comenzaremos de la manera más general, esto es, expandiendo la función de onda de muchas partículas en un conjunto completo de funciones de onda individuales e independientes del tiempo (incorporando las condiciones de frontera desde un principio). Esto es posible suponiendo que la interacción entre partículas es tan pequeña que no se pueda considerar como una perturbación. Lo cual es fácil notar de la ecuación (A-1), en donde la interacción $V = 0$ y la función de onda se puede expresar como un producto de N eigenfunciones de una partícula. En general la función de onda de una partícula, $\psi_{E_k}(x_k)$, con E_k representando el conjunto completo de números cuánticos de una partícula (por ejemplo, puede ser $\{\mathbf{p}\}$ para un sistema de bosones o $\{\mathbf{p}, s_z\}$ para un sistema homogénero de fermiones). Para que sea más fácil llegar a la representación de *número de ocupación* es conveniente que E_k se defina sobre algún conjunto ordenado de eigenvalores $(1, 2, 3, \dots, \infty)$. De manera general, la expansión de la función de onda de muchas partículas en un conjunto completo es

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t) = \sum_{E_1' \dots E_N'} C(E_1' \dots E_N', t) \psi_{E_1'}(x_1) \cdots \psi_{E_N'}(x_N) \quad (\text{A-4})$$

La cual se interpreta literalmente, es decir, la función de onda de muchas partículas se expande en el conjunto $\{E_K\}$. Debido a la independencia del tiempo de cada $\psi_{E_k}(x)$, en esta representación la dependencia del tiempo queda determinada por la constante C .

Para dar un sentido físico a la expansión (A-4), es necesario incluirlo en la ecuación de

Schrödinger (A-3)

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t) = H \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t) \\
\Rightarrow & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{E_1' \dots E_N'} C(E_1' \dots E_N', t) \psi_{E_1'}(x_1) \cdots \psi_{E_N'}(x_N) = \\
= & \underbrace{\left[\sum_{k=1}^N T(x_k) + 1/2 \sum_{k \neq l=1}^N V(x_k, x_l) \right]}_H \underbrace{\sum_{E_1' \dots E_N'} C(E_1' \dots E_N', t) \psi_{E_1'}(x_1) \cdots \psi_{E_N'}(x_N)}_{\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t)} \quad (\text{A-5})
\end{aligned}$$

Ahora se multiplica (A-5) por $\psi_{E_1}^\dagger(x_1) \cdots \psi_{E_N}^\dagger(x_N)$, que es el producto de las funciones de onda adjuntas para un conjunto $\{E_K\}$ y se integra. Al hacer esto, el coeficiente C asociado a los números cuánticos, es proyectado fuera de la integral y se llega a la siguiente ecuación

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C(E_1 \cdots E_N, t) &= \sum_{k=1}^N \sum_W \int d_{x_k} \psi_{E_k}(x_k)^\dagger T(x_k) \psi_W(x_k) \\
&\quad \times C(E_1 \cdots E_{k-1} W E_{k+1} \cdots E_N, t) \\
+ 1/2 \sum_{k \neq l=1}^N \sum_W \sum_{W'} \int \int d_{x_k} d_{x_l} \psi_{E_k}(x_k)^\dagger \psi_E(x_l) (x_l)^\dagger \\
&\quad \times V(x_k, x_l) \psi_W(x_k) \psi_{W'}(x_l) \\
&\quad \times C(E_1 \cdots E_{k-1} W E_{k+1} \cdots E_{l-1} W' E_{l+1} \cdots E_n, t) \quad (\text{A-6})
\end{aligned}$$

El segundo miembro de la ecuación (A-6) se debe a la expansión de la suma de las energías cinética y potencial con el producto de la función de onda expandida en el conjunto completo de números cuánticos. El primer término corresponde a la energía cinética, T , en cuyo caso se agregó una variable índice W . Puesto que la energía cinética es un operador que involucra las coordenadas de partículas una a la vez ($T = T(x_k)$), solamente puede cambiar una de las funciones de onda de una partícula. Con esto en mente y considerando la ortonormalidad de las funciones $\psi_{E_k}(x_k)$ asegura que todas las partículas excepto la k -ésima partícula tengan los números cuánticos originales y que la k -ésima partícula siga corriendo sobre un número infinito de números cuánticos. Por la razón anterior, se usó la variable W . El segundo término corresponde a la energía potencial, cuyo caso es más complicado porque cada operador involucra

las coordenadas de dos partículas ($V = V(x_k, x_l)$) pero el desarrollo es análogo.

Anteriormente se mostró en la ecuación(A-2) que las funciones de onda pueden ser simétricas o antisimétricas. Una condición suficiente y necesaria para que esto ocurra sucede cuando los coeficientes C son a su vez simétricos o antisimétricos. Es decir, $C(\dots E_i \dots E_j \dots, t) = \pm C(\dots E_j \dots E_i \dots, t)$ bajo la permutación de la partícula i por la j .

Antes de discernir entre bosones y fermiones conviene resumir lo hecho anteriormente:

- Primero, dado el hamiltoniano de interacción (A-1) y la ecuación de Schrödinger (A-3), introducimos un conjunto completo funciones de onda de N-partículas (A-4), Ψ
- Segundo. Estas funciones de onda se construyen como un producto propiamente simetrizado de funciones de onda de una partícula, $\psi_{E_k}(x_k)$, que formen un conjunto ortonormal completo. Esto es

1. $\int dx \psi_{E_{k'}}(x_{k'})^\dagger \psi_{E_k}(x_k) = \delta_{kk'}$ Ortonormalidad

2. $\sum_k \psi_{E_{k'}}(x')^\dagger \psi_{E_k}(x) = \delta(x - x')$ Completez

- Tercero. Incluimos las propiedades de simetría de las funciones de onda bajo la permutación de partículas como en (A-2).

En el paso tres, donde se definen las propiedades simétricas, es en donde se incluye la estadística de Bose-Einstein si la función es simétrica y de Fermi-Dirac si la función es antisimétrica.

Bosones

Empecemos con el caso de partículas bosónicas, en cuyo caso la función de onda toma el signo positivo en (A-2). El hecho de que la función de onda sea invariante ante un intercambio de partículas permite reajustar todos los números cuánticos que aparecen en el coeficiente C . Esto es conveniente pues si de todos los números cuánticos $E_1 \dots E_N$, el estado 1 ocurre n_1 veces, el 2 ocurre n_2 veces y así sucesivamente, entonces el coeficiente C se puede describir como

$$C(121313\dots) = C(\underbrace{111\dots}_{n_1 \text{ veces}} \underbrace{222\dots}_{n_2 \text{ veces}} \dots, t) \equiv C(n_1 n_2 \dots n_\infty, t)$$

y usando la normalización de la función de onda $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$ y la ortonormalidad de las funciones de onda de una partícula ψ_{E_k} se llega a

$$\sum_{n_1 n_2 \dots n_\infty} |C(n_1 n_2 \dots n_\infty, t)|^2 \sum_{\substack{E_1 \dots E_N \\ (n_1 n_2 \dots n_\infty)}} 1 = 1$$

En donde la primera suma es sobre todos los valores de los números cuánticos consistentes con los números de ocupación y después se suma sobre todos los números de ocupación. Pero al hacer la suma de los números cuánticos consistentes con los números de ocupación es lo mismo que resolver el problema de saber de cuántas formas se pueden organizar N objetos en cajas con n_1 objetos en la primera caja, n_2 objetos en la segunda, etc. Esto se puede realizar en $N!/n_1!n_2! \dots n_\infty!$ formas ², quedando la normalización como

$$\sum_{n_1 n_2 \dots n_\infty} |C(n_1 n_2 \dots n_\infty, t)|^2 \left(\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_\infty!} \right) = 1$$

y sujeto a

$$\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N \tag{A-7}$$

lo que quiere decir que la mayoría de las n_i serán nulas. Para simplificar la notación definimos el siguiente coeficiente

$$f(n_1 n_2 \dots n_\infty, t) \equiv \left(\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_\infty!} \right)^{1/2} C(n_1 n_2 \dots n_\infty, t) \tag{A-8}$$

cuya normalización es $\sum_{n_1 n_2 \dots n_\infty} |f|^2 = 1$ la cual está sujeta a (A-7). Ahora podemos reescribir la función de onda original (A-4) y es claro que Φ queda expresado en términos de los números de ocupación.

²Esto se puede ver de una forma diferente. Supongamos que tenemos N celdas y n partículas. Todas las posibles distribuciones de partículas en las celdas se puede obtener de la siguiente forma: alineamos todas las celdas una seguida de otra, luego alineamos las partículas una seguida de otra. Ahora, consideremos todas las posibles permutaciones de partículas y de particiones entre las celdas (juntas, no una separada de la otra). El número de estas permutaciones es $(N+n-1)!$. Como incluyen permutaciones idénticas en donde cada distribución entre las celdas es contada $(N-1)!$ veces, porque distinguimos entre particiones entre las celdas y como también contamos cada distribución en las celdas $n!$ veces porque tomamos en cuenta no sólo el número de partículas en una celda pero también el tipo de partículas y su orden. Entonces, contamos cada distribución de celda $n!(N-1)!$ veces. Por lo tanto el número de diferentes distribuciones de partículas en las celdas es $(n+N-1)!/n!(N-1)!$.

$$\begin{aligned}
\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N, t) &= \sum_{E_1 \dots E_N} C(E_1 \dots E_N, t) \psi_{E_1}(x_1) \cdots \psi_{E_N}(x_N) \\
&= \sum_{\substack{n_1 n_2 \dots n_\infty \\ (\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N)}} f \times \Phi
\end{aligned} \tag{A-9}$$

En este caso particular para bosones la función Φ quedó definida como ³

$$\Phi \equiv \left(\frac{n_1! n_2! \cdots n_\infty!}{N!} \right)^{1/2} \sum_{\substack{E_1 \dots E_N \\ (n_1 n_2 \dots n_\infty)}} \psi_{E_1}(x_1) \cdots \psi_{E_N}(x_N)$$

Esto quiere decir que expresamos una función simétrica en términos de una base ortonormal completa y simetrizada de funciones de onda Φ , la cual tiene las siguientes propiedades

$$\int dx_1 \cdots dx_N \Phi_{n_1' n_2' \dots n_\infty'}(x_1 \cdots x_N)^\dagger \Phi_{n_1 n_2 \dots n_\infty}(x_1 \cdots x_N) = \delta_{n_1' n_1} \delta_{n_2' n_2} \cdots \delta_{n_\infty' n_\infty} \tag{A-10}$$

$$\Phi(\dots x_i, \dots, x_j, \dots, t) = \Phi(\dots x_j, \dots, x_i, \dots, t) \tag{A-11}$$

el desarrollo de estas funciones al incluirlas en la ecuación de Schrödinger es muy laborioso y no es el objetivo de este estudio. A continuación se mostrará con el uso de operadores un procedimiento análogo pero mucho más elegante.

Operadores de creación y aniquilación para bosones

El procedimiento anterior nos da una idea de cómo formular las funciones de onda en términos de un conjunto completo de funciones de onda que incluyan la estadística según el tipo de partícula. sin embargo omitimos los cálculos para fermiones puesto que nuestro principal interés desarrollar esa misma teoría pero en términos más sencillos, para esto se introducirán los operadores de creación y aniquilación.

Empezamos por introducir los vectores de estado independientes del tiempo

³Para la estadística de Bose-Einstein, los números de ocupación pueden tomar todos los valores enteros positivos posibles *i.e.* 0, 1, 2, 3, ... Para que la función Φ forme un conjunto completo ortonormal de n partículas se debe multiplicar por un factor de $(n_1! n_2! \cdots n_\infty! / N!)^{1/2}$. Nota: $0! \equiv 1$

$$|n_1 n_2 \cdots n_\infty\rangle$$

Esta notación es la de número de ocupación, es decir, hay n_1 partículas en el eigenestado 1, n_2 en el eigenestado 2 y así sucesivamente. Como antes, buscamos una base completa y ortonormal, esto es, que satisfaga las condiciones siguientes

$$\langle n_1' n_2' \cdots n_\infty' | n_1 n_2 \cdots n_\infty \rangle = \delta_{n_1' n_1} \delta_{n_2' n_2} \cdots \delta_{n_\infty' n_\infty} \quad \text{Ortogonalidad} \quad (\text{A-12})$$

$$\sum_{n_1 n_2 \cdots n_\infty} |n_1 n_2 \cdots n_\infty\rangle \langle n_1 n_2 \cdots n_\infty| = 1 \quad \text{Completez} \quad (\text{A-13})$$

Para hacer esta base de manera más concisa introducimos los operadores b_k y b_k^\dagger que satisfacen las reglas de conmutación

$$[b_k, b_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'}$$

$$[b_k, b_{k'}] = [b_k^\dagger, b_{k'}^\dagger] = 0 \quad \text{Bosones} \quad (\text{A-14})$$

Estos son simplemente los operadores de creación, b_k y de aniquilación b_k^\dagger de un oscilador armónico ⁴ Algunas propiedades de estos operadores son

⁴El método de operadores desarrollado por P. Dirac, permite extraer los eigenvalores de la energía sin resolver la ecuación diferencial y es generalizable a problemas como el presente. En primer lugar se definen los operadores a y su adjunto a^\dagger ,

$$a = \sqrt{m\omega/2\hbar} (\hat{x} + i/m\omega\hat{p})$$

$$a^\dagger = \sqrt{m\omega/2\hbar} (\hat{x} - i/m\omega\hat{p})$$

lo que nos lleva a una representación útil $\hat{x} = \sqrt{\hbar/2m\omega}(a + a^\dagger)$ y $\hat{p} = i\sqrt{\hbar m\omega/2}(a^\dagger - a)$. Por otro lado al operar los operadores sobre los eigenestados $|n\rangle$ se obtiene

$$a^\dagger = \sqrt{n+1}|n+1\rangle \quad \text{y} \quad a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle.$$

Por último se define el operador de número N , que tiene las siguientes propiedades $N = a^\dagger a$; $N|n\rangle = n|n\rangle$; $[a, a^\dagger] = 1$; $[N, a^\dagger] = a^\dagger$; $[N, a] = -a$. Con lo anterior se expresa el operador Hamiltoniano $H = (N + 1/2)\hbar\omega$

$$\begin{aligned}
b_k^\dagger b_k |n_k\rangle &= n_k |n_k\rangle \quad n_k = 0, 1, 2, \dots, \infty \\
b_k |n_k\rangle &= (n_k)^{1/2} |n_k - 1\rangle \\
b_k^\dagger |n_k\rangle &= (n_k + 1)^{1/2} |n_k + 1\rangle
\end{aligned} \tag{A-15}$$

El operador b_k^\dagger crea una partícula adicional en el estado k , y b_k destruye una partícula en el estado k . Si $n_k = 0$, el operador b_k da como resultado 0. El operador $b^\dagger b$ es hermitiano y por lo tanto tiene eigenvalores reales. Esto se puede ver notando que la única matriz que no se hace cero de b_k es

$$(b_k)_{n_1 \dots n_k \dots}^{n_1 \dots n_k - 1 \dots}$$

que es igual a $(n_k)^{1/2}$ y su operador conjugado hermitiano tendrá como su único elemento no nulo a

$$\left[(b_k)_{n_1 \dots n_k \dots}^{n_1 \dots n_k - 1 \dots} \right]^* = (n_k)^{1/2}$$

El único operador que tiene este elemento de matriz no nulo es precisamente b_k^\dagger , por definición. Si ahora definimos al operador $N \equiv b_k^\dagger b_k$, que como se probó anteriormente tiene valores mayores o iguales a cero, como se puede ver de la relación

$$n = \langle n | b^\dagger b | n \rangle = \sum_m \langle n | b^\dagger | m \rangle \langle m | b | n \rangle = \sum_m |\langle m | b | n \rangle|^2 \geq 0 \tag{A-16}$$

Ahora como

$$[b^\dagger b, b] = b^\dagger b b - b b^\dagger b = -b \tag{A-17}$$

La aplicación del operador b a cualquier eigenestado reduce su valor por una unidad,

$$b^\dagger b (b | n \rangle) = b (b^\dagger b | n \rangle) + [b^\dagger b, b] | n \rangle = (n - 1) (b | n \rangle) \tag{A-18}$$

y la aplicación repetida del operador b eventualmente da cero. Su aplicación repetida no puede

ser negativo puesto que sería una contradicción a (A-16). De la misma manera ocurre para

$$[b^\dagger b, b^\dagger] = b^\dagger \quad (\text{A-19})$$

lo que muestra que el operador b^\dagger es un operador que incrementa en una unidad el número del operador. De esta forma queda probada la primera ecuación de (A-15). Las otras dos se prueban de la misma manera.

La pregunta relevante ahora es saber si es posible reescribir la ecuación de Schrödinger en términos de los operadores antes introducidos. Primero debemos notar que las bases de los estados de número de ocupación son simplemente el producto directo de los eigenvalores de los operadores de número de cada modo

$$|n_1 n_2 \cdots n_\infty\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle \cdots |n_\infty\rangle \quad (\text{A-20})$$

Sea

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_1 \cdots n_\infty} f(n_1 n_2 \cdots n_\infty, t) |n_1 \cdots n_\infty\rangle \quad (\text{A-21})$$

este vector de estado en el espacio abstracto de Hilbert satisface la ecuación diferencial

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \sum_{n_1 \cdots n_\infty} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(n_1 n_2 \cdots n_\infty, t) |n_1 \cdots n_\infty\rangle \quad (\text{A-22})$$

Los vectores de la base se asume que son independientes del tiempo, por lo que toda dependencia del tiempo recae en los coeficientes f . Como ejemplo de como incorporar los operadores de creación y de aniquilación en la ecuación de Schrödinger y ver que en efecto ambas representaciones son equivalentes, tomemos el término de la energía cinética de la ecuación (A-6)

$$\begin{aligned} & i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \\ & = \cdots + \sum_{\left(\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N\right)} \sum_{i \neq j} \langle i|T|j\rangle f(\cdots n_{i-1} \cdots n_{j+1} \cdots, t) \\ & \quad \times (n_i)^{1/2} (n_j + 1)^{1/2} |n_1 n_2 \cdots n_\infty\rangle + \cdots \end{aligned} \quad (\text{A-23})$$

Los índices mudos de esta relación los sustituimos de manera conveniente como sigue: $n_i - 1 \equiv n'_i$, $n_j + 1 \equiv n'_j$, $n_k \equiv n'_k$ y $\sum_l n_l = \sum_l n'_l$. Además es posible realizar la suma de los términos primados sobre exactamente los mismos valores que los números de ocupación no primados. Esto es posible porque el coeficiente $(n_i)^{1/2}(n_j + 1)^{1/2}$ se hace cero cuando $n'_j = 0$ y cuando $n'_i = -1$, por lo tanto la ecuación (A-23) se puede reescribir como sigue

$$\begin{aligned}
& i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \\
& = \dots + \sum_{\left(\sum_{i=1}^{\infty} n_i = N\right)}^{n_1 n_2 \dots n_{\infty}} \sum_{i \neq j} \langle i|T|j\rangle f(\dots n'_i \dots n'_j \dots, t) \\
& \quad \times (n'_i + 1)^{1/2} (n'_j)^{1/2} |\dots n'_i + 1 \dots n'_j - 1 \dots\rangle + \dots
\end{aligned} \tag{A-24}$$

Lo importante en este cambio de nombre, es que se pueden reescribir los valores de n'_i aumentado en uno y el de n'_j disminuido en uno, junto con el factor de peso estadístico en términos de operadores de creación y de aniquilación actuando sobre el vector con n'_i y n'_j *i.e*

$$(n_i)^{1/2} (n_j + 1)^{1/2} |n'_1 \dots n'_i + 1 \dots n'_j - 1 \dots n'_{infy}\rangle = b_i^\dagger b_j |n'_1 n'_2 \dots n'_\infty\rangle \tag{A-25}$$

De esta última ecuación es importante notar que la única dependencia en los números de ocupación recae en los coeficientes f y en el vector de estado. Por lo tanto la suma puede llevarse a cabo y dar el resultado original de $|\Psi(t)\rangle$ definido en (A-33), por lo que el término ejemplificado de la energía cinética quedaría finalmente

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \dots \sum_{i \neq j} \langle i|T|j\rangle b_i^\dagger b_j |\Psi(t)\rangle + \dots \tag{A-26}$$

en términos de los operadores de creación y de aniquilación. Los otros términos del hamiltoniano se tratan exactamente igual y por lo tanto el vector abstracto $|\Psi(t)\rangle$ satisface la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H} |\Psi(t)\rangle \tag{A-27}$$

donde el Hamiltoniano con acento circunflejo representa al operador Hamiltoniano en el espacio

de Hilbert de ocupación de número. \hat{H} está dado por

$$\hat{H} = \sum_{ij} b_i^\dagger \langle i|T|j \rangle b_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} b_i^\dagger b_j^\dagger \langle ij|V|kl \rangle b_l b_k \quad (\text{A-28})$$

En esta representación todas las propiedades de la estadística están contenidas en los operadores. Esta representación mucho más compacta y elegante se mantiene relacionada con la de primera cuantización vía los coeficientes f .

En resumen: para toda solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de muchas partículas existe un conjunto de coeficientes de expansión (en este caso f). Dado este conjunto de coeficientes de expansión es posible construir una solución en términos de los operadores de creación y aniquilación (*i.e* en segunda cuantización). De manera converso cuando el problema ha sido resuelto en el formalismo de segunda cuantización, se puede determinar un conjunto de coeficientes f , que a su vez solucionan la ecuación original de Schrödinger dependiente del tiempo de muchas partículas (en primera cuantización). O en otras palabras, ambos formalismos son equivalentes.

Operadores de creación y aniquilación para fermiones En caso de que la ecuación de onda sea antisimétrica en (A-2), se trata de fermiones. Los coeficientes C son antisimétricos ante la permutación de las partículas $i \rightarrow j$, esto es

$$C(\dots E_i \dots E_j \dots, t) = -C(\dots E_j \dots E_i \dots, t) \quad (\text{A-29})$$

Esta antisimetría implica que el número cuántico E_i debe ser diferente del número cuántico E_j o de otra forma el coeficiente se hace cero. Y por consecuencia, el número de ocupación toma los valores 0 ó 1, que es en esencia el principio de exclusión de Pauli. Esta complicación se puede tratar definiendo el coeficiente asignando un orden a los números cuánticos

$$\bar{C}(n_1 n_2 \dots n_\infty, t) \equiv C(\dots E_i < E_j < E_k \dots, t) \quad (\text{A-30})$$

y al igual que para bosones expandimos la función de onda en términos de un conjunto de coeficientes f

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_1 \dots n_\infty = 0}^1 f(n_1 n_2 \dots n_\infty, t) \Phi_{n_1 \dots n_\infty}(x_1 \dots x_N) \quad (\text{A-31})$$

donde las funciones Φ están dadas por un determinante normalizado

$$\Phi_{n_1 \dots n_\infty}(x_1 \dots x_N) = \left(\frac{n_1! \dots n_\infty!}{N!} \right)^{1/2} \begin{vmatrix} \psi_{E_1^0}(x_1) \dots \psi_{E_1^0}(x_N) \\ \vdots \\ \psi_{E_N^0}(x_1) \dots \psi_{E_N^0}(x_N) \end{vmatrix}. \quad (\text{A-32})$$

Estas funciones forman un conjunto completo de funciones de onda antisimétricas de muchas partículas, denominados usualmente *determinantes de Slater*. Ahora, al igual que hicimos con los bosones, conviene introducir el espacio abstracto de ocupación y definir

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{n_1 \dots n_\infty} f(n_1 n_2 \dots n_\infty, t) |n_1 \dots n_\infty\rangle. \quad (\text{A-33})$$

Si definimos los operadores a_k^\dagger y a_k como

$$\begin{aligned} a_k^\dagger \Phi_{\dots n_k} &= \Phi_{\dots n_{k+1}} & n_k &= 0 \\ &= 0 & n_k &= 1 \\ a_k \Phi_{\dots n_k} &= \Phi_{\dots n_{k-1}} & n_k &= 1 \\ &= 0 & n_k &= 0, \end{aligned} \quad (\text{A-34})$$

sujeto a las reglas de anticonmutación

$$\begin{aligned} \{a_k^\dagger, a_{k'}\} &= \delta_{kk'} \\ \{a_k, a_{k'}\} &= \{a_k^\dagger, a_{k'}^\dagger\} = 0 \\ \text{con } \{a, b\} &\equiv ab + ba \end{aligned} \quad (\text{A-35})$$

De manera análoga que como se realizó con bosones, se llega a que el Hamiltoniano en el formalismo en el espacio abstracto de Hilbert es

$$\hat{H} = \sum_{rs} a_r^\dagger \langle r|T|s\rangle a_s + \frac{1}{2} \sum_{rstu} a_r^\dagger b_s^\dagger \langle rs|V|tu\rangle a_u a_t \quad (\text{A-36})$$

Se debe notar que el orden de los dos últimos operadores en el hamiltoniano es opuesto al del potencial. Esto es relevante, puesto que para fermiones se siguen reglas de anticonmutación. El orden de dichos operadores en el caso de bosones es irrelevante puesto que conmutan. Esta ecuación es completamente equivalente a la ecuación de Schrödinger en primera cuantización, donde esta equivalencia es posible puesto que los coeficientes f , llevan la información de la función de onda antisimétrica.

Apéndice B

Ansatz de Bethe

El ansatz de Bethe nos permite suponer la forma de la función de onda para resolver el problema de N fermiones en 1-D. Primero, imponemos condiciones periódicas a la cadena de N fermiones de longitud L y suponemos la forma de una función de onda que lo resuelva. De forma general, primero se expresan los eigenestados como la combinación lineal del estado $|x_1, x_2, \dots, x_n\rangle$ de x_1, \dots, x_n espines

$$|\psi\rangle = \sum_{1 \leq x_1, \dots, x_n \leq N} a(x_1, \dots, x_n) |x_1, x_2, \dots, x_n\rangle. \quad (\text{B-1})$$

El ansatz de Bethe nos dice que las amplitudes, a , se expresan como la suma de ondas planas

$$a(x_1, \dots, x_n) = \sum_{P \in S_n} A_p \exp\left(\sum_j i k_{p_j} x_j\right) \quad (\text{B-2})$$

donde la suma sobre $P \in S_n$ es sobre todas las $n!$ permutaciones $P = \{p_1, \dots, p_n\}$ en el grupo S_n de permutaciones de los enteros $\{1, \dots, n\}$. Para determinar los coeficientes A_p se asume una forma de interacción por pares s_{jl} , y con las amplitudes pasadas se obtiene

$$A_p = \varepsilon_p \prod_{1 \leq i < j \leq n} s_{p_j p_i} \quad (\text{B-3})$$

donde $\varepsilon_p \equiv \text{sgn}(p)$ es el signo de la permutación y las variables k_j satisfacen las ecuaciones

$$\exp(ik_j L) = (-1)^{n-1} \prod_{l \neq j} \frac{s_{lj}}{s_{jl}} \quad (\text{B-4})$$

Para el caso específico de (2-68) con N fermiones (o bosones impenetrables), una función de onda que cumpla la ecuación de Schrödinger es

$$\psi = c \exp(1/4v \sum |x_i - x_j|) \quad (\text{B-5})$$

o como la combinación lineal de eigenestados

$$\psi = \sum_{P, Q \in S_n} A_{P, Q} \exp\left(\sum_j ik_{p_j} x_j\right) \quad (\text{B-6})$$

donde $A_{P, Q}$ es una matriz de $N! \times N!$ y la interacción de pares es $s_{jl} = k_j - k_l + 1/2iv$. Es decir, las diferencias $|k_j - k_l| = 1/2iv$ y por lo tanto las ecuaciones de Bethe son

$$\exp(ik_j L) = \prod_{l=1}^N \frac{k_j - k_l + \frac{1}{2}iv}{k_j - k_l - \frac{1}{2}iv}; \quad j = 1, \dots, N. \quad (\text{B-7})$$

La solución de estas ecuaciones dan los eigenestados de energía

$$E = \sum_{j=1}^N k_j^2 = -\frac{v^2 N(N^2 - 1)}{48}. \quad (\text{B-8})$$

Que es la energía total del estado base.

Si se consideran ν especies de fermiones y el hamiltoniano adimensional (2-69), (B-8) se puede reescribir como

$$E(N) = \left[\frac{N}{\nu} \right] \left[-\frac{\lambda \nu (\nu^2 - 1)}{48} \right] = \left[\frac{N}{\nu} \right] E(\nu). \quad (\text{B-9})$$

Apéndice C

Cálculos complementarios

C.1. $I(\xi, T)$ es monótona creciente

En esta sección se muestra que la función $I(\xi, T)$ es estrictamente creciente. Para verlo, primero se calcula la derivada parcial de (3-25) con respecto a ξ

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

La desigualdad $\frac{\partial I}{\partial \xi} \geq 0$ se sigue solamente si el término en el corchete es ≥ 0 . O, lo que es equivalente, tras un poco de álgebra si

$$1 \geq \frac{2 \exp(-\beta\xi)}{1 + \exp(-\beta\xi)} + \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} \left[1 - 2 \frac{\exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2})}{1 + \exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2})} \right]. \quad (\text{C-2})$$

Si ahora definimos $\gamma \equiv \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}}$ y $\vartheta \equiv \exp(-\beta\xi) - \exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2})$, entonces se obtiene una función $f(\xi, T)$ que es el producto de los dos últimos factores y el resultado buscado es equivalente si

$$f(\xi, T) = \gamma + \vartheta(\gamma + 1) + (1 - \gamma) \exp\left(-\beta \left[\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} + \xi \right]\right) \leq 1. \quad (\text{C-3})$$

Después de un poco de álgebra es fácil ver que $f > 0$ y que

$$\frac{\partial f}{\partial \xi} = [1/\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}] - [\xi^2/(\xi^2 + \Delta^2)^{3/2}] > 0. \quad (\text{C-4})$$

La existencia de los límites $f \xrightarrow[\xi \gg \Delta_0]{} \gamma$ y $f \xrightarrow[\xi \rightarrow \hbar\omega_D]{} 1$ garantizan que $0 \leq f \leq 1$ y que por lo tanto sea estrictamente creciente.

C.2. $F_s - F_n$ a $T = 0$

En esta sección se comparan los valores de la energía de condensación para Nb y Al dados por:

I Ecuación (3-27)

II Valor experimental para Al tomado de [114]

III La ecuación empírica termodinámica $E_{cond} = -B_c^2/2\mu_0$

IV La energía de condensación de BCS $E_{cond} = -(k_B T_c)^2 N(0)$

Los datos usados para calcularlos se muestran en la figura C-1, y la comparación en la figura C-2. Se puede apreciar que en ambos casos los valores dados por la ecuación (3-27) se aproximan mejor a los experimentales y determinan el límite inferior en ambos casos. Además en ambos casos el valor dado por $E_{cond} = -(k_B T_c)^2 N(0)$ es el límite superior.

C.3. Comportamiento de $\partial(I(\xi, T))/\partial T$

Análogo al comportamiento de la derivada parcial de I con respecto a ξ , se debe estudiar el comportamiento de la derivada parcial de I con respecto a la temperatura. En este caso el comportamiento de la función tiene un punto de inflexión en $\xi = \lambda \hbar \omega_D \equiv \xi_0$ como se verá más adelante.

SC \ Emp. Value	Nb	Al
Δ_0 (eV)	1.5×10^{-3}	1.7×10^{-4}
T_D (K)	265	428
T_c (K)	9.3	1.18
$N(0)$ (Jm^3) ⁻¹	7.305×10^{47}	1.016×10^{47}
B_c (mT)	206	10.5
a_0 (nm)	0.33 (bcc)	0.404 (fcc)
ρ_0 ($\frac{atom}{m^3}$)	5.565×10^{28}	6.067×10^{28}

Figura C-1: Valores experimentales para Nb [115; 136; 137] y Al [115; 136]. Aquí, Δ_0 es el gap a $T = 0K$; T_D es la temperatura de Debye; T_c la temperatura crítica; $N(0)$ la densidad electrónica de estados; B_c el campo magnético crítico; a_0 la constante de la red cristalina; y ρ_0 el número de átomos por celda unitaria de volumen.

SC \ E _{cond}	(i) Eq. (16) (eV/atom)	(ii) Exp. value (eV/atom)	(iii) $-B_c^2/2\mu_0$ (eV/atom)	(iv) BCS value $-(k_B T_c)^2 N(0)$ (eV/atom)
Nb	-2.360×10^{-6}	-2.358×10^{-6}	-1.894×10^{-6}	-1.348×10^{-6}
Al	-4.109×10^{-9}	-4.420×10^{-9}	-4.514×10^{-9}	-2.772×10^{-9}

Figura C-2: Tabla comparativa de la energía de condensación para Nb y Al dadas por los incisos I-IV.

De la derivada

$$\begin{aligned}
\frac{\partial(I(\xi, T))}{\partial T} &= 2n'_0(T) - \left(\frac{2\hbar\omega_D}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} N(\xi) V n'_0(T) \right) \left(1 - 2 \frac{\exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2})}{1 + \exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2})} \right) \\
&+ 4k_B N(\xi) \ln \left\{ \frac{1 + \exp[-\beta\xi]}{1 + \exp[-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}]} \right\} \\
&+ 4k_B N(\xi) \left\{ \frac{\beta\xi \exp(-\beta\xi)}{1 + \exp(-\beta\xi)} - \frac{\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} \exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2})}{1 + \exp(-\beta\sqrt{\xi^2 + \Delta^2})} \right\} \quad (C-5)
\end{aligned}$$

se puede observar que los primeros dos términos son positivos y al reagrupar se obtiene

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

Con un poco de álgebra se puede probar que el término logarítmico es positivo. Para verlo más claro, se divide en casos cuando ξ es mayor, igual o menor que Δ_0 . La primera aproximación razonable de la ecuación anterior es

$$\frac{\partial(I(\xi, T))}{\partial T} \simeq 2 \frac{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2} - \lambda\hbar\omega_D}{\sqrt{\xi^2 + \Delta^2}} n'_0(T) \simeq 2 \frac{\xi - \lambda\hbar\omega_D}{\xi} n'_0(T) \quad \text{si } \xi \gg \Delta_0 \quad (\text{C-6})$$

con lo que se muestra que

$$\frac{\partial(I(\xi, T))}{\partial T} = \begin{cases} > 0 & \text{si } \xi < \lambda\hbar\omega_D \\ = 0 & \text{si } \xi = \lambda\hbar\omega_D \\ < 0 & \text{si } \xi > \lambda\hbar\omega_D \end{cases}$$

En los otros casos, i.e. cuando $\xi \ll \Delta_0$ el signo cambia muy cerca de $T = 0$ y la derivada es estrictamente positiva para toda $T < T_c$. En el caso $\xi = \Delta_0$ la derivada es estrictamente positiva excepto por un intervalo muy pequeño.

Bibliografía

- [1] H.K. Onnes, “Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures” Proc. K. Ned. Akad. Wet. **13**, 1274 (1911).
- [2] H.K Onnes, Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl. **29** (1911).
- [3] Una breve historia de la superconductividad por parte de Charles Slichter se encuentra en “Superconductivity: Moments of Discovery”, sección de la página web del American Institute of Physics, <https://www.aip.org/history/mod/superconductivity/01.html> (visitado en Octubre 2015)
- [4] J. Bardeen, L. N. Cooper, y J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [5] L.N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
- [6] M. de Llano y J.F. Annett, Int. J. Mod. Phys. B **29**, 3657 (2007).
- [7] K.A. Müller y J.G. Bednorz, Science **237**, 1133 (1987).
- [8] B. Keimer, S.A. Kivelson, M.R. Norman, S. Uchida y J. Zaanen, Nature **518**, 179 (2015).
- [9] D. van Delft y P. Kes, Physics Today **63**, 38 (2010).
- [10] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, (McGraw-Hill International Editions, Nueva York, 1996).
- [11] A.M. Forrest, Eur. J. Phys. **4**, 117 (1983).
- [12] C.J. Gorter y H.B.G Casimir, Physica **1**, 306 (1934).

- [13] F. London y H. London, Proc. Roy. Soc. A **149**, 71 (1935).
- [14] F. London, Phys. Rev. **74**, 562 (1948).
- [15] B.S.Deaver y W.M.Fairbank, Phys.Rev.Lett. **7**, 43 (1961).
- [16] R.Doll y M.Näbauer, Phys. Rev. Lett. **7**, 51(1961).
- [17] V.L. Ginzburg y L.D. Landau, “On the theory of superconductivity” en *Collected papers of L.D. Landau*, editado por D. Ter Haar (Pergamon Press, Nueva York, 1965), p. 546.
- [18] L.D. Landau y E.M Lifshitz, *Statistical Physics. Part 1*, 3a ed., (Pergamon Press, Nueva York, 1980), p. 446.
- [19] H.B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, 2a ed., (John Wiley & Sons, Nueva York, 1985), p. 265.
- [20] W.S. Corak, B.B. Goodman, C.B. Satterthwaite y A. Wexler, Phys. Rev. **96**, 1442 (1954).
- [21] W.S. Corak, B.B. Goodman, C.B. Satterthwaite y A. Wexler, Phys. Rev. **102**, 656 (1956); W.S. Corak y C.B. Satterthwaite, *ibid* 662 (1956); R.E. Glover y M. Tinkham, *ibid* 104, 844 (1956); M. Tinkham, *ibid* 845 (1956).
- [22] E. Maxwell, Phys. Rev. **78**, 477 (1950).
- [23] B. Serin, C.A. Reynolds, y L.B. Nesbitt, Phys. Rev. **78**, 813-814 (1950).
- [24] B.D. Josephson, Physics Letters **1**, 251 (1962).
- [25] P.W. Anderson y J.M. Rowell, Phys. Rev. Lett **10**, 230 (1963).
- [26] B.D. Josephson, Rev. Mod. Phys. **46** (2): 251254 (1974).
- [27] J.J. Hamlin, Physica C **514**, 59-76 (2015).
- [28] T.P. Sheahen, *Introduction to High-Temperature Superconductivity*, (Kluwer Academic Pub., New York, 2002) Part II, p. 137.

- [29] Ver, e.g., invitado editorial J.E. Hirsch, M.B. Maple and F. Marsiglio, “Superconducting materials classes: Introduction and overview”, *Physica C*, **514**, 1-8 (2015) donde se proponen 32 clases de materiales superconductores agrupados bajo tres categorías: “convencionales”, “posiblemente convencionales” y “no convencionales”.
- [30] C.P. Poole, Jr., H.A. Farach, R.J. Creswick, and R. Prozorov, *Superconductivity*, 2a ed., (Academic Press, Londres, 2007) p. 61.
- [31] M.K. Wu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908-910 (1987).
- [32] Y. Kamihara, T. Watanebe, M. Hirano, H. Hosono (2008), *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [33] A.P. Drozdov, M.I. Eremets, I.A. Troyan, V. Ksenofontov y S. I. Shylin, *Nature* **525**, 73 (2015).
- [34] S-i., Uchida, *High temperature superconductivity*, primera edición, (Springer, Japón, 2015) p.1.
- [35] J. Mulholland, T.P. Sheahen y B. McConnell, reporte del Oak Ridge National Laboratory obtenido de la página web: <http://web.ornl.gov/sci/htsc/pubs.html#htsannual>
- [36] H. Hosono, *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16**, 033503 (2015).
- [37] Y. Nambu, *Phys. Rev.* **117**, 648 (1960).
- [38] P. Morel y P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **125**, 1263 (1962).
- [39] J.R. Schrieffer, D.J. Scalapino y J.W. Wilkins, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 336 (1963).
- [40] K. Holczer, O. Klein y G. Grüner, *Solid State Commun.* **78**, 875 (1991).
- [41] M. R. Schafroth, S. T. Butler y J. M. Blatt, *Helv. Phys. Acta* **30**, 93 (1957).
- [42] V.V. Tolmachev, *Phys. Lett. A* **266**, 400 (2000).
- [43] M. de Llano and V.V. Tolmachev, *Physica A* **317**, 546 (2003).

- [44] S.K. Adhikari, M. de Llano, F.J. Sevilla, M.A. Solís, and J.J. Valencia, *Physica C* **453**, 37 (2007).
- [45] M. Grether, M. de Llano, and V.V. Tolmachev, *Int. J. Quant. Chem.* **112**, 3018 (2012).
- [46] A.V. Narlikar (Ed.), *Frontiers in superconducting materials*, primera edición, (Springer-Verlag, Berlín, 2005) p. 8.
- [47] Y. I. Latyshev, O. Laborde, P. Monceau, y S. Klaumnzer, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 919 (1997).
- [48] V. J. Emery, S.A. Kivelson y J.M. Tranquada, *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **96**, 8814 (1999).
- [49] S. Chakravarty, R.B. Laughlin, D.K. Morr y C. Nayak, *Phys. Rev. B* **63**, 094503 (2000).
- [50] R. B. Laughlin, *Phys. Rev. B* **89**, 035134 (2014).
- [51] C.M. Varma, *Phys. Rev. B* **55**, 14554 (1997).
- [52] P.A. Lee, *Phys. Rev. X* **4**, 031017 (2014).
- [53] S. Sachdev y B. Keimer, *Physics Today* **64**, 29 (2011).
- [54] S. Sachdev, *Sci. Am.* **308**, 44 (2013).
- [55] V. J. Emery y S.A. Kivelson, *Nature* **374**, 434 (1994).
- [56] P.W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).
- [57] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya y H. Hosono, *J. AM. CHEM. SOC.* **128**, 10012 (2006)
- [58] A. Chubukov y P.J. Hirschfeld, *Physics Today* **68**, 46 (2015).
- [59] D.N. Basov y A.V. Chubukov, *Nature Physics* **7**, 272 (2011).
- [60] P.J. Hirschfeld, M.M. Korshunov y I.I. Mazin, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 124508 (2011).
- [61] Sunagawa *et al.*, *Scientific Reports* **4**, 2 (2013).
- [62] A. Einstein, *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften (SPAW)* **1**, 3 (1925).

- [63] S.N., Bose, Z. Phys. **26**, 178 (1924).
- [64] M.H. Anderson, J.R. Ensher, M.R. Matthews, C.E. Wieman, y E.A. Cornell, Science **269** 198(1995).
- [65] K.B. Davis, M.-O. Mewes, M.R. Andrews, N.J. van Druten, D.S. Durfee, D.M. Kurn, y W. Ketterle, Phys. Rev. Lett. **75**, 3969 (1995).
- [66] P. Kapitza, Nature **141**, 74 (1938).
- [67] J.F. Allen y A.D. Misener, Nature **141**, 75 (1938).
- [68] F. London, Nature **141**, 643 (1938).
- [69] D.G. Fried, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 3811 (1998).
- [70] S.L. Cornish, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 1795 (2000).
- [71] F. Pereira Dos Santos *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3459 (2001).
- [72] G. Mondugno *et al.*, Science **294**, 1320 (2001).
- [73] T. Weber, *et al.*, Science **299**, 232 (2003).
- [74] Y. Takasu *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 040404 (2003).
- [75] Griesmaier, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 160401 (2005).
- [76] R.A. Ogg, Phys. Rev. **69**, 243 (1946).
- [77] M.R. Schafroth, Phys. Rev. **96**, 1442 (1954).
- [78] M. de Llano, F.J. Sevilla y S. Tapia, arXiv:cond-mat/0307258v5.
- [79] S. Fujita y S. Godoy, *Theory of High Temperature Superconductivity* (Kluwer, NY, 2001) pp. 97-98.
- [80] C. Ramírez y C. Wang, Journal of Physics and Chemistry of Solids **72**,395 (2011).
- [81] P. Samuelsson y M. Büttiker, Phys. Rev. Lett. **89**, 046601 (2002).

- [82] J.M. Goodkind, Am. J. Phys. **39**, 9-23 (1971).
- [83] R.W. Henry, Phys. Teacher **22**, 74-79 (1984).
- [84] T.R. Schneider, S.J. Dale, y S.M. Wolf, AIP Conf. Proc. **219**, 635-645 (1991).
- [85] A.D. Smith y M. Tinkham, Am. J. Phys. **48**, 940 (1980).
- [86] T. Van Duzer, Proc. IEEE **100**, 2993-2995 (2012).
- [87] P.C.W. Chu, Sci. Am. **273**, 162 (1995).
- [88] Y. Yang, J. Math. Phys. **44**, 2009 (2003)
- [89] D.M. Ginsberg, Am. J. Phys. **30**, 433 (1962).
- [90] J.G. Daunt and K. Mendelssohn, Proc. Roy. Soc. Lond A **185**, 225-239 (1946).
- [91] J. Bardeen, in *Handbuch der Physik*, edited by S. Flugge (Springer-Verlag, Berlin, 1956), p. 274.
- [92] N.N. Bogoliubov, Il Nuovo Cimento **7**, 794-805 (1958).
- [93] L.P. Gor'kov, JETP **9**, 1364-1367 (1959).
- [94] J. Bryce McLeod y Y. Yang, J. Math. Phys. **41**, 6007 (2000) y refs. incluidas.
- [95] D.M. van der Walt, R.M. Quick, y M. de Llano, J. Math. Phys. **34**, 3980 (1993).
- [96] G.M. Eliashberg, JETP **11**, 696-702 (1960).
- [97] G. P. Malik, Int. J. Mod. Phys. B **24**, 3701-3712 (2010).
- [98] H. Suhl, B.T. Matthias, y L.R. Walker, Phys. Rev. Lett. **3**, 552-553 (1959).
- [99] H. Bruus and K. Flensberg, *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics an Introduction*, (Oxford University Press, New York, 2004), pp. 331-333.
- [100] G. Fletcher, Am. J. Phys. **58**, 50-53 (1990).
- [101] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, 2nd. ed. (John Wiley & Sons, New York 1987) pp. 157-168.

- [102] J.F. Annett, *Superconductivity, superfluids and condensates*, (Oxford University Press, Oxford 2004) p. 71.
- [103] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 6th. ed., (John Wile & Sons, New York 1986) p. 327.
- [104] F. Odeh, IBM J. Res. Develop. **8**, 187-188 (1964).
- [105] P. Billard y G. Fano, Comm. Math. Phys. **10**, 274-279 (1968).
- [106] A. Vansevenant, Physica D **17**, 339-344 (1985).
- [107] A.L. Fetter y J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems* (Dover Publications, New York, 2003) p. 447.
- [108] F.J. Blatt, *Modern Physics* (McGraw-Hill, New York, 1992) p. 298.
- [109] O. Espinosa, Math. Comp. **79**, 1709-1725 (2010).
- [110] H.A. Bethe, Z. Phys. **71**, 205 (1931).
- [111] V. C. Aguilera-Navarro, E. Ley-Koo, M. de Llano, S. M. Peltier, and A. Plastino, J. Math. Phys. **23**, 2439 (1982).
- [112] N. J. Zabusky and M. D. Kruskal, Phys. Rev. Lett. **15**, 240 (1965).
- [113] J. B. McGuire, J. Math. Phys. **5**, 622 (1964).
- [114] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, USA, 1996) p. 343.
- [115] J.F. Annett, *Superconductivity, Superfluids and Condensates* (Oxford University Press, NY, 2004)p. 70.
- [116] Y. Wada, Phys. Rev. **135**, 1481 (1964).
- [117] J. Bardeen y M. Stephen, Phys. Rev. **136**, 1485 (1964).
- [118] G.M. Eliashberg, Soviet Phys.-JETP **11**, 696 (1960).
- [119] G.M. Eliashberg, Soviet Phys.-JETP **16**, 780 (1963).

- [120] J. Ranninger, R. Micnas, y S. Robaszkiewicz, Ann. Phys. Fr. **13**, 455 (1988).
- [121] R. Friedberg and T.D. Lee, Phys. Rev. B **40**, 6745 (1989).
- [122] Y. Bar-Yam, Phys. Rev. B **43**, 359 and 2601 (1991).
- [123] R. Friedberg, T.D. Lee, y H.-C. Ren, Phys. Rev. B **45**, 10732 (1992).
- [124] J. Ranninger, J.M. Robin y M. Eschrig, Phys. Rev. Lett. **74**, 4027 (1995).
- [125] V.B. Geshkenbein, L.B. Ioffe y A.I. Larkin, Phys. Rev. B **55**, 3173 (1997).
- [126] T. Domanski y J. Ranninger, Phys. Rev. B **63**, 134505 (2001).
- [127] M. Casas, J.M. Getino, M. de Llano, A. Puente, R.M. Carter, H. Rubio y D.M. van der Walt, Phys.Rev. B **50**, 15945 (1994).
- [128] R.M. Carter, M. Casas, J.M. Getino, M. de Llano, A. Puente, H. Rubio y D.M. van der Walt, Phys.Rev. B **52**, 16149 (1995).
- [129] L.N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
- [130] A.L. Fetter y J.D. Walecka, Quantum Theory of Many-Particle Systems (McGraw-Hill, NY, 1971) Eq.(4.14).
- [131] N.N. Bogoliubov, J. Phys. (URSS) **11**, 23 (1947).
- [132] I. Chávez, M. Grether y M. de Llano, to be published.
- [133] V.Z. Kresin y S.A. Wolf, Rev. Mod. Phys. **81**, 481 (2009).
- [134] M. Kubic, Phys. Repts. **338**, 1 (2000).
- [135] A.P. Drozdov, M.I. Erements, I.A. Troyan, V. Ksenofontov y S.I. Shylin, Nature **525**, 73 (2015).
- [136] C.P. Poole, H.A. Farach, R.J. Creswick y R. Prozorov, Superconductivity (Academic Press, Elsevier,USA, 2007) p. 62.
- [137] F.J. Blatt, *Modern Physics* (McGraw-Hill, New York, 1992) p. 298.

[138] Tomado de “Bohr’s Correspondence Principle”, *Stanford Encyclopedia of Philosophy*, 2010.

[139] I. Giaever, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147, 464 (1960).