

TRABAJO FIN DE GRADO



UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DOBLE GRADO EN FÍSICA Y MATEMÁTICAS

FACULTAD DE FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA, ATÓMICA, MOLECULAR Y NUCLEAR

ÁREA DE FÍSICA TEÓRICA

Introducción a la superconductividad

Realizado por

Álvaro Álvarez Domínguez

Dirigido por

Dr. José Manuel Romero Enrique

Sevilla, a 19 de junio de 2020

*A mi abuela Pepa,
porque siempre creyó en mí
y porque siento su apoyo
desde allá donde esté.*

Resumen

Desde el hallazgo en 1908 de la existencia de materiales superconductores, muchos han sido los científicos que han intentado describir sus propiedades. Fue en 1957 cuando Bardeen, Cooper y Schrieffer publicaron la primera teoría que conseguía explicar los mecanismos microscópicos de los denominados superconductores convencionales. Será en esta teoría BCS en la que nos centraremos a lo largo del trabajo. Concretamente, nuestro estudio se restringirá a superconductores de tipo I. Este problema, además de ser fascinante en sí mismo, presenta un gran interés teórico, permitiendo desarrollar herramientas útiles en muchos otros ámbitos de la física.

En el Capítulo 1 presentaremos la fenomenología que caracteriza a estos materiales. El objetivo principal de estas páginas es construir un modelo con el que consigamos explicar cualitativamente y cuantitativamente algunas de estas propiedades. Para ello, necesitaremos trabajar en el formalismo de segunda cuantización, del que se recopilan en el Capítulo 2 los principales resultados teóricos.

En el Capítulo 3 se dará el primer paso: construir el hamiltoniano de un sólido metálico. Identificaremos un término de interacción entre electrones y fonones del sólido, que será el mecanismo principal que explique la superconductividad convencional de tipo I. A partir de él, en el Capítulo 4 determinaremos perturbativamente un hamiltoniano de interacción efectivo electrón-electrón, que es el pilar fundamental de la teoría BCS.

Una transformación de Bogoliubov-Valatin nos llevará a un hamiltoniano que describe a un sistema libre de cuasipartículas fermiónicas que obedecen, por tanto, la estadística de Fermi-Dirac. Gracias a esto, podremos introducir la temperatura como variable en el Capítulo 5, deduciendo propiedades como la temperatura crítica de la transición entre las fases normal y superconductora, el efecto isotópico, el calor específico y otras variables termodinámicas. El Capítulo 6 estará dedicado a justificar las propiedades electromagnéticas como el efecto Meissner y el fenómeno de la resistividad nula.

Finalmente, en el Capítulo 7 se recogerán unas pinceladas de la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau, así como se enfatizarán los límites de validez de la teoría BCS. Además, se presentarán algunos tipos de superconductores no convencionales cuyos comportamientos deben ser explicados con otras teorías.

Índice general

| | |
|---|-----------|
| 1. Fenomenología de la superconductividad | 1 |
| 1.1. Resistividad nula | 1 |
| 1.2. El efecto Meissner-Ochsenfeld | 2 |
| 1.3. La teoría fenomenológica de London | 3 |
| 1.4. Superconductividad de tipo I y de tipo II | 5 |
| 1.5. El efecto isotópico | 6 |
| 2. Introducción a la segunda cuantización en sistemas de partículas idénticas | 7 |
| 2.1. Sistemas de partículas idénticas | 7 |
| 2.2. Formalismo de segunda cuantización | 9 |
| 3. El hamiltoniano de un sólido metálico | 11 |
| 3.1. El hamiltoniano iónico | 13 |
| 3.1.1. La red directa y la red recíproca | 13 |
| 3.1.2. El hamiltoniano iónico en segunda cuantización | 14 |
| 3.2. El hamiltoniano electrónico | 15 |
| 3.3. El hamiltoniano de interacción electrón-fonón | 17 |
| 4. La teoría BCS en el cero absoluto de temperaturas | 20 |
| 4.1. La interacción efectiva electrón-electrón | 20 |
| 4.1.1. Un ejemplo ilustrativo | 20 |
| 4.1.2. Determinación del hamiltoniano de interacción efectiva electrón-electrón | 21 |
| 4.2. El problema de un único par de Cooper | 24 |
| 4.2.1. El par de Cooper con momento total no nulo y el hamiltoniano reducido | 28 |
| 4.3. El estado fundamental BCS | 29 |
| 4.4. Análisis energético | 34 |
| 4.5. La transformación de Bogoliubov-Valatin | 36 |
| 4.6. La función densidad de estados | 39 |
| 5. Propiedades de un superconductor a temperaturas finitas | 41 |
| 5.1. La temperatura crítica y el efecto isotópico | 41 |
| 5.2. Calor específico | 43 |
| 5.3. El campo magnético crítico y otras variables termodinámicas | 46 |
| 6. Propiedades electromagnéticas de los superconductores | 49 |
| 6.1. La rigidez de la función de onda BCS | 49 |
| 6.2. La ecuación de London, el efecto Meissner y la resistividad nula | 51 |

| | |
|---|-----------|
| 7. Más allá de la teoría BCS | 54 |
| 7.1. La teoría de Ginzburg-Landau | 54 |
| 7.2. Límites de validez de la teoría BCS. La superconductividad no convencional | 55 |
| Conclusiones | 56 |
| A. Deducción del hamiltoniano iónico en coordenadas normales | 57 |
| B. Un par de Cooper aislado | 59 |
| Bibliografía | 60 |

Capítulo 1

Fenomenología de la superconductividad

En este primer capítulo vamos a describir las propiedades fenomenológicas de la superconductividad, buscando entre estas aquellas que caracterizan completamente a la llamada *fase superconductora pura*. Definir bien este concepto es clave para poder aplicarle al fenómeno todas las teorías termodinámicas y electrodinámicas conocidas. Se seguirán principalmente las referencias [1], [10] y [16]. Además, para una contextualización general de la fenomenología de la superconductividad se ha recurrido a [14].

1.1. Resistividad nula

En la fase normal de los metales, la conductividad σ del material se define a través de la relación constitutiva

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \tag{1.1}$$

donde \mathbf{J} representa la densidad de corriente eléctrica que fluye a través del sólido como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico \mathbf{E} . Esta es la denominada Ley de Ohm. A su vez, se define la resistividad como la magnitud inversa de la conductividad, $\rho = 1/\sigma$. Clásicamente, los modelos existentes que describían el comportamiento de los metales a bajas temperaturas predecían que ρ dependía de la temperatura T mediante tres procesos de dispersión diferentes: por impurezas (contribución a la resistividad ρ_{imp} aproximadamente independiente de T), por interacciones entre los electrones (contribución proporcional a T^2) y por interacciones con los iones reticulares (proporcional a T^5). En definitiva,

$$\rho \simeq \rho_{imp} + aT^2 + bT^5 \tag{1.2}$$

con a y b constantes. Es por esto que si se conseguía someter metales a muy bajas temperaturas se esperaba que se alcanzasen resistividades pequeñas, siempre que las sustancias fuesen lo suficientemente puras.

En 1908, Kamerlingh Onnes consiguió por primera vez licuar helio, alcanzando temperaturas muy bajas. En 1911, determinando la resistividad del mercurio, material con una pureza especialmente alta, observó algo inesperado que no era compatible con (1.2): ρ se anulaba abruptamente para temperaturas inferiores a $4,2\text{ K}$. A esta temperatura la llamó **temperatura crítica** y la denotaremos por T_c . Este descubrimiento representa una transición de fase desde la que llamaremos **fase normal**, caracterizada por las propiedades de los metales que se venían conociendo, a una **fase superconductora** que debía ser energéticamente favorable, revelando un nuevo estado fundamental para el sistema.

Poco después fueron varios los materiales que se descubrieron presentando la misma propiedad de anulación de ρ , aunque cada uno a una temperatura crítica característica.

1.2. El efecto Meissner-Ochsenfeld

Hemos visto que en la fase superconductor, $\rho = 0$, de forma que $\sigma \rightarrow \infty$. Si asumimos la ley (1.1) se deduce que $\mathbf{E} = 0$, esto es, el campo eléctrico se anula en todos los puntos del interior del superconductor. Es más, según la ley de Faraday,

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.3)$$

lo que implica que \mathbf{B} es constante en el tiempo en todos los puntos interiores del superconductor. Así, en la época posterior al descubrimiento de Onnes, todo parecía indicar que el flujo magnético presente en el superconductor justo antes de disminuir la temperatura por debajo de T_c se *congelaría*, manteniéndose constante hasta que la temperatura se subiese de nuevo. Asimismo, con tal de satisfacer $\partial \mathbf{B} / \partial t = 0$, si a un material en fase superconductor se le aplica un campo magnético externo se esperaría que las líneas de campo magnético no atravesasen el interior del superconductor.

Todos los experimentos de la época parecían apoyar esta interpretación, la cual implicaba que el estado de cualquier superconductor dependía de la historia previa del material. Pero esto cambió cuando en 1933 Meissner y Ochsenfeld sometieron un monocristal de estaño a un campo magnético externo en su fase normal. La sorpresa vino cuando al disminuir la temperatura por debajo de su temperatura crítica descubrieron que el campo magnético se anulaba en el interior del superconductor: parecía *repeler* las líneas de campo (véase la Figura 1.1). Esto demostró que el estado final del material es independiente de su historia: dentro del superconductor no se tiene $\partial \mathbf{B} / \partial t = 0$, sino que $\mathbf{B} = 0$ sin importar si el campo magnético se aplica antes o después de que el material se encuentre en la fase superconductor. Así, podemos ahora identificar la característica principal de lo que habíamos llamado como la *fase superconductor pura*: la transición de fase en presencia de un campo magnético aplicado es un proceso reversible.

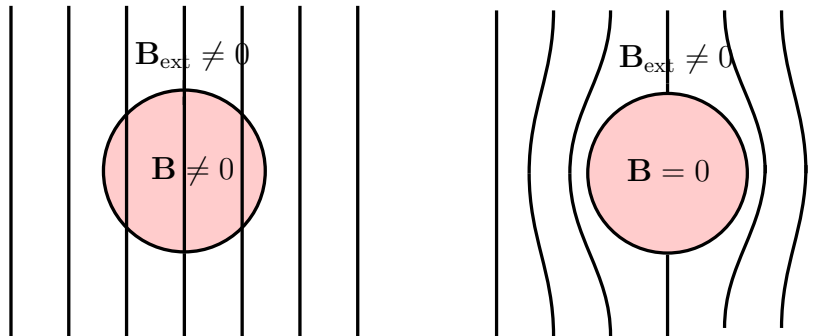


Figura 1.1: A la izquierda, un material en fase normal ($T > T_c$) sometido a un campo magnético externo \mathbf{B}_{ext} . A la derecha, las líneas de campo magnético son repelidas del material al entrar en fase superconductor ($T < T_c$), haciendo que el campo magnético en el interior sea $\mathbf{B} = 0$.

De la relación entre la intensidad de campo magnético \mathbf{H} y la imanación total \mathbf{M} con el campo \mathbf{B} ,

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (1.4)$$

se deduce que como en el interior de un superconductor se tiene $\mathbf{B} = 0$, debe ser $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$. Si recordamos que la susceptibilidad magnética viene definida como

$$\chi = \left. \frac{dM}{dH} \right|_{H=0} \quad (1.5)$$

la fase superconductor queda caracterizada por $\chi = -1$. Sabemos además que los sólidos con $\chi > 0$ son paramagnéticos y aquellos con $\chi < 0$, diamagnéticos, estando caracterizados estos últimos por imanarse de forma opuesta al campo magnético externo. En este caso, los superconductores apantallan completamente el campo, por lo que se dice que son **diamagnéticos perfectos**.

1.3. La teoría fenomenológica de London

Los hermanos F. London y H. London propusieron en 1935 la primera teoría (fenomenológica) que lograba explicar el efecto Meissner-Ochsenfeld. La hipótesis principal de esta teoría es la existencia de dos tipos de electrones independientes entre sí: los que denominaremos *superconductores*, capaces de moverse por el sólido en ausencia de disipaciones; y los *normales*, que se mueven como si la resistividad fuese finita. Denotaremos por n_s y n_n al número de electrones superconductores y normales, respectivamente, por unidad de volumen. Puesto que se debe cumplir el principio de conservación de carga localmente, debe ser $n_s + n_n = n$, siendo n la densidad volumétrica total de electrones. Cuantitativamente, esta hipótesis se traduce en suponer una densidad de corriente normal $\mathbf{J}_n = -en_n\mathbf{v}_n$ verificando la ley de Ohm,

$$\boxed{\mathbf{J}_n = \sigma_n \mathbf{E}} \quad (1.6)$$

y asumir que los electrones superconductores se desplazan libremente al aplicarles un campo eléctrico \mathbf{E} , de forma que la densidad de corriente superconductor $\mathbf{J}_s = -en_s\mathbf{v}_s$ puede expresarse como:

$$m \frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial t} = -e\mathbf{E} \implies -m \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mathbf{J}_s}{en_s} \right) = -e\mathbf{E} \implies \boxed{\frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E}} \quad (1.7)$$

Esta expresión es un reflejo de que en la fase superconductor, $\rho = 0$. Apliquemos ahora a (1.7) la ley de Faraday, resultando:

$$\nabla \times \mathbf{E} = \nabla \times \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m}{n_s e^2} \mathbf{J}_s \right) = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \implies \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{m}{n_s e^2} \nabla \times \mathbf{J}_s + \mathbf{B} \right) = 0 \quad (1.8)$$

Esto solo implica que la cantidad entre paréntesis del último miembro es una constante C independiente del tiempo. Para llegar a reflejar cuantitativamente el efecto Meissner-Ochsenfeld, los hermanos London debieron postular que $C = 0$ para tener en cuenta que en el interior del superconductor debía ser $\mathbf{B} = 0$ independientemente de la historia del material, tal y como hemos visto antes. Por tanto,

$$\nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{B} \quad (1.9)$$

Si aplicamos entonces la Ley de Ampère (despreciando la corriente de desplazamiento) logramos una ecuación únicamente dependiente del campo:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_s \implies \nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = \mu_0 \nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{\mu_0 n_s e^2}{m} \mathbf{B} \quad (1.10)$$

Para simplificarla, usamos la ley de Maxwell $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, de manera que

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla \cdot (\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B} \quad (1.11)$$

e introducimos el parámetro llamado **longitud de penetración** del campo magnético,

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (1.12)$$

De lo anterior se deduce que

$$\boxed{\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{B}} \quad (1.13)$$

Esta ecuación reproduce el efecto Meissner-Ochsenfeld. Para verlo, resolvámosla para la geometría más sencilla posible: un superconductor con una pared en el plano YZ sometido a un campo magnético externo tangente $\mathbf{B}_0 = B_0 \mathbf{e}_z$, donde \mathbf{e}_z es el vector unitario en la dirección positiva del eje Z. Entonces, el campo en el interior del superconductor $\mathbf{B} = B(x) \mathbf{e}_z$ vendrá dado por el problema de contorno

$$\begin{cases} \frac{d^2 B}{dx^2} = \frac{1}{\lambda^2} B(x), & \forall x \in (0, \infty) \\ B(0) = B_0; \quad \lim_{x \rightarrow \infty} B(x) = 0 \end{cases} \quad (1.14)$$

cuya solución es

$$B(x) = B_0 e^{-\frac{x}{\lambda}} \quad (1.15)$$

El módulo del campo magnético en la superficie del conductor es B_0 y se va apantallando exponencialmente hasta que a una profundidad del orden de λ , el campo magnético es prácticamente cero en su interior. Queda entonces justificado el nombre de λ .

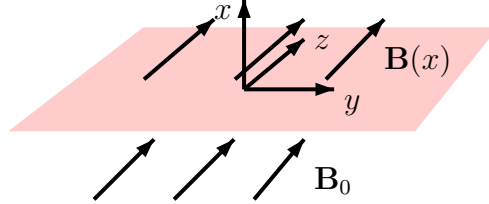


Figura 1.2: Geometría del problema (1.14). Hay un campo magnético externo homogéneo \mathbf{B}_0 en $x \leq 0$. El superconductor se encuentra en $x \geq 0$, con un campo magnético en su interior $\mathbf{B}(x)$.

Por otro lado, la ley de Ohm no es útil para la densidad de corriente \mathbf{J}_s , pues para los electrones superconductores se tiene $\sigma \rightarrow \infty$. Es por ello que estamos interesados en deducir una expresión para \mathbf{J}_s que sustituya a esta ley. La expresión involucrará al potencial vector magnético \mathbf{A} , determinado por $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$. De (1.9):

$$\nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \nabla \times \mathbf{A} = \nabla \times \left(-\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{A} \right) \quad (1.16)$$

La solución de esta ecuación es

$$\boxed{\mathbf{J}_s = -\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{A}} \quad (1.17)$$

siempre y cuando elijamos un *gauge* adecuado para el potencial vector. Con este objetivo, recordamos que la conservación local de carga ρ_s viene regulada por la ecuación de continuidad

$$\frac{\partial \rho_s}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_s = 0 \quad (1.18)$$

Teniendo en cuenta que a nosotros nos interesa la situación estacionaria, donde ρ_s es constante en el tiempo, la ecuación anterior impone $\nabla \cdot \mathbf{J}_s = 0$, o equivalentemente, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, que es el gauge de Coulomb. (1.17) establece por tanto una relación entre \mathbf{J}_s y \mathbf{A} que sustituye en el límite de conductividad infinita a la ley de Ohm. Esta relación contiene de forma comprimida las dos ecuaciones de London (1.7) y (1.13). En la sección 6.2 se obtendrá de nuevo (1.17) desde el punto de vista de la teoría BCS, y con ello quedará justificado microscópicamente tanto el efecto Meissner como el fenómeno de la resistividad nula.

1.4. Superconductividad de tipo I y de tipo II

El propio Kamerlingh Onnes fue el que, poco después de descubrir el fenómeno de la superconductividad, observó que si a un material en fase superconductora se le aplicaba un campo magnético suficientemente intenso, el material sufría una transición a la fase normal. Por otro lado, después del descubrimiento del efecto Meissner-Ochsenfeld quedó claro que la transición de fase debía ser reversible, estando definida por una curva en el plano $H-T$ que separaría ambas fases. Ahora bien, estudios recientes indican que algunos elementos se vuelven superconductores al someterlos a presiones muy altas. Por ejemplo, se ha encontrado que el hierro, a pesar de ser un material ferromagnético, si es sometido a altas presiones puede alcanzar una fase no magnética superconductora. Aun así, nosotros asumiremos que los cambios en volumen de los materiales son despreciables, de manera que no consideraremos la presión como variable termodinámica.

En este contexto, Alekséi Abrikósov propuso en 1957 una clasificación de los superconductores según cómo tenía lugar esta transición en el plano $H-T$.

- En los superconductores de tipo I, respetando el efecto Meissner-Ochsenfeld, el campo \mathbf{B} se anula en el interior del material en la fase superconductora hasta que el campo externo aplicado alcanza un valor crítico H_c (que depende de la temperatura) bien definido, a partir del cual $\mathbf{B} \neq 0$ y el material entra en fase normal.
- Para los superconductores de tipo II no se distingue una transición tan bien definida. Para valores suficientemente pequeños de campo H aplicado, el material se comporta como un diamagnético perfecto. Al aumentar H hasta un cierto valor crítico (denotado usualmente por H_{c1}), el flujo magnético comienza a atravesar el material. Tal y como observó el propio Abrikósov, en esta fase mixta se forman regiones de material en fase normal que pueden ser atravesadas por el campo \mathbf{B} . Alrededor de estos *vórtices* circula una corriente superconductora que consigue apantallar el campo en todas las demás zonas del material, que sigue estando en fase superconductora. Al seguir incrementando el campo H hasta un valor crítico H_{c2} se destruye definitivamente la fase superconductora y $\mathbf{M} \simeq 0$.

En la Figura 1.3 se representa esquemáticamente el diagrama de fases en el plano $H-T$ para ambos tipos de superconductores. En todo el desarrollo que seguirá a partir de ahora nos restringiremos a los superconductores de tipo I. Para estos, en la sección 5.3 se obtendrá una expresión para la dependencia del campo crítico H_c con T .

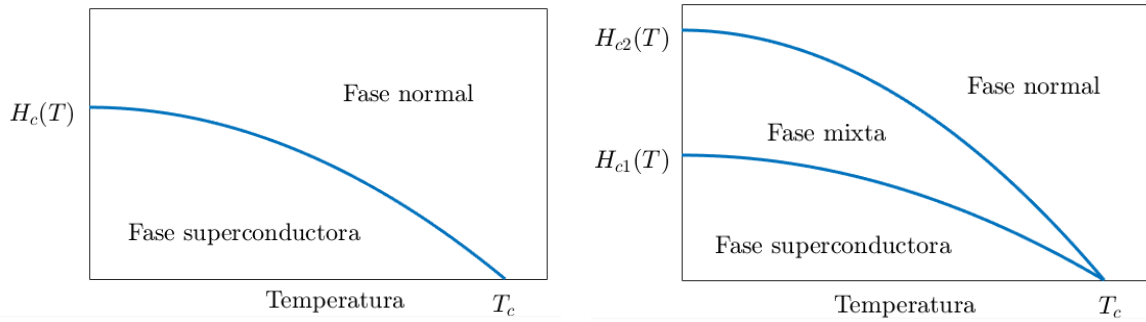


Figura 1.3: Representación esquemática de los campos magnéticos críticos en función de la temperatura en un superconductor de tipo I (a la izquierda) y en uno de tipo II (a la derecha).

1.5. El efecto isotópico

En 1950 y de manera independiente, Emanuel Maxwell [12] por un lado y físicos como C. A. Reynolds de la Universidad de Rutgers [15] estudiaron la temperatura crítica en muestras muy puras de isótopos de mercurio. Ambos llegaron a las mismas conclusiones: para los isótopos más ligeros se tenían valores de la temperatura crítica y del campo crítico a $T = 0$ K, H_0 , mayores. Más concretamente,

$$T_c = \frac{k_1}{M^\alpha} \quad ; \quad H_0 = \frac{k_2}{M^\alpha} \quad (1.19)$$

donde M es la masa iónica, k_i , $i = 1, 2$, son constantes de proporcionalidad y α un parámetro, comúnmente denominado coeficiente isotópico, que para superconductores de tipo I suele estar comprendido entre 0,45 y 0,50, aunque puede variar dependiendo del material (por ejemplo, $\alpha = 0,504$ para Hg y $\alpha = 0,478$ para Pb [4]).

Según estos resultados, las vibraciones reticulares (los fonones) debían ser de gran importancia en el fenómeno, pues el efecto principal de añadir neutrones a los núcleos es modificar la masa de los iones. Así, el efecto isotópico proporcionó una gran pista para conocer la explicación microscópica de la superconductividad: la relevancia de las interacciones electrón-fonón, que será fundamental en la teoría BCS. Uno de los grandes éxitos de esta teoría es explicar este fenómeno, tal y como se hará en las secciones 5.1 para T_c y 5.3 para H_0 .

Capítulo 2

Introducción a la segunda cuantización en sistemas de partículas idénticas

Aquí introduciremos resultados sin demostrar relativos a la caracterización de sistemas de partículas idénticas y al formalismo de segunda cuantización para sistemas fermiónicos y bosónicos. Esto proporcionará la base formal que usaremos posteriormente. La referencia fundamental en este apartado es [8].

2.1. Sistemas de partículas idénticas

Consideremos un sistema de N partículas idénticas que no interactúan entre sí. Sea \hat{h}_i el hamiltoniano de una de las partículas, de manera que el hamiltoniano del sistema viene dado por

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \quad (2.1)$$

Supongamos que conocemos los autoestados, ϕ_{c_i} , y autovalores, ϵ_{c_i} , de \hat{h}_i , esto es:

$$\hat{h}_i \phi_{c_i} = \epsilon_{c_i} \phi_{c_i} \quad (2.2)$$

donde c_i caracteriza al estado cuántico de la partícula i . Fijado el número de partículas N , denotaremos por $(\mathcal{H}(N), \langle | \rangle_N)$ al espacio de Hilbert generado por los autoestados de \hat{H} .

Para continuar con nuestro análisis debemos introducir las siguientes definiciones.

Definición 2.1.1. Se define el **operador transposición** $\hat{P}_{ij} : \mathcal{H}(N) \rightarrow \mathcal{H}(N)$ como aquel que actúa sobre $\Psi \in \mathcal{H}(N)$ intercambiando las coordenadas espaciales e internas, $x = (\mathbf{r}, s)$, de las partículas i y j . En la representación de coordenadas viene dado por

$$\hat{P}_{ij} \Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = \Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (2.3)$$

Definición 2.1.2. Se dice que $\Psi \in \mathcal{H}(N)$ es **antisimétrica** si $\hat{P}_{ij} \Psi = -\Psi, \forall i, j$ ($i \neq j$), y **simétrica** si $\hat{P}_{ij} \Psi = +\Psi, \forall i, j$ ($i \neq j$).

Proposición 2.1.1 (Postulado de simetrización). *El espacio de Hilbert de los autoestados de un sistema de N partículas idénticas, $\mathcal{H}(N)$, contiene o bien funciones antisimétricas o bien simétricas. Denotaremos al primero por $\mathcal{H}^A(N)$ y al segundo por $\mathcal{H}^S(N)$.*

Este resultado nos confirma que no existen sistemas de partículas idénticas con distinta simetría. Tiene sentido entonces plantear la siguiente definición.

Definición 2.1.3. Las partículas de un sistema de partículas idénticas cuyo espacio de Hilbert asociado es $\mathcal{H}^A(N)$ se denominan **fermiones**. Si el espacio de Hilbert es $\mathcal{H}^S(N)$, entonces se llaman **bosones**.

El siguiente teorema proporciona de forma explícita, conocidos los autoestados mono-partícula, autoestados antisimétricos (o simétricos en su caso) del hamiltoniano de muchas partículas \hat{H} .

Teorema 2.1.1. Se definen las funciones de onda normalizadas

$$\Phi_c^A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_{c_1}(x_1) & \dots & \phi_{c_1}(x_N) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_{c_N}(x_1) & \dots & \phi_{c_N}(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

$$\Phi_c^S = \frac{1}{\sqrt{N!} \sqrt{\prod_{k=1}^K n_k!}} \sum_{P \in S_N} P \left(\prod_{i=1}^N \phi_{c_i}(x_i) \right) \quad (2.5)$$

donde $c = (c_1, \dots, c_N)$, cumpliendo $c_1 \leq c_2 \leq \dots \leq c_N$ (siendo K de ellos distintos entre sí); n_k es el número de partículas en el estado c_k , y S_N representa el conjunto de permutaciones de N elementos. Se tiene que Φ_c^A es antisimétrica y Φ_c^S simétrica. Además, estas funciones son autoestados de \hat{H} en el caso fermiónico y bosónico, respectivamente, con autovalor

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_{c_i} \quad (2.6)$$

Es más, si la familia de funciones $\{\phi_{c_i}\}$ es completa en el espacio de Hilbert de una partícula, entonces $\{\Phi_c^A\}$ y $\{\Phi_c^S\}$ son familias completas de funciones en $\mathcal{H}^A(N)$ y $\mathcal{H}^S(N)$, respectivamente.

De acuerdo con las propiedades de los determinantes, observando (2.4) es sencillo deducir que:

1. Dos fermiones no pueden estar en el mismo estado, pues si $c_i = c_j$ para algún $i \neq j$, las filas i y j coincidirían y $\Phi_c^A = 0$.
2. Dos fermiones no pueden tener las mismas coordenadas (espaciales e intrínsecas), pues si $x_i = x_j$ para algún $i \neq j$, las columnas i y j coincidirían y $\Phi_c^A = 0$.

Estos dos resultados se conocen como el Principio de Exclusión de Pauli. Debemos recordar que para que este principio se cumpla, se han utilizado las hipótesis de partículas idénticas e independientes. Por otro lado, de (2.5) no se infiere ningún resultado análogo, y de hecho, no existe un principio como el anterior para sistemas bosónicos.

En lo que sigue, vamos a explicar otra forma de escribir los autoestados del hamiltoniano del sistema dados por (2.4) y (2.5) en $\mathcal{H}^A(N)$ y $\mathcal{H}^S(N)$, respectivamente (**representación de números de ocupación**). Sea $\Phi_c(x_1, \dots, x_N) \in \mathcal{H}(N)$, con $c = (c_1, \dots, c_N)$. Supongamos que el estado mono-partícula ϕ_i aparece n_i veces en c (esto es, n_i partículas están en el estado ϕ_i). Entonces podemos escribir:

$$|c\rangle \equiv |n_1, n_2, \dots\rangle \quad (2.7)$$

$$\Phi_c(x_1, \dots, x_N) \equiv \langle x_1, \dots, x_N | c \rangle \quad (2.8)$$

En el caso fermiónico, atendiendo al Principio de Pauli anteriormente expuesto, debe cumplirse $c_1 < c_2 < \dots < c_N$, lo que se traduce en $n_i \in \{0, 1\}$.

2.2. Formalismo de segunda cuantización

A continuación vamos a introducir el marco teórico para describir la creación y destrucción de partículas de un sistema de partículas idénticas e independientes. Para tratar con sistemas con un número variable de partículas definimos el siguiente espacio.

Definición 2.2.1. Se define el **espacio de Fock** como la suma directa de los espacios de Hilbert $\mathcal{H}(N) = \mathcal{H}^A(N)$ (en el caso fermiónico) o bien $\mathcal{H}(N) = \mathcal{H}^S(N)$ (en el caso bosónico), esto es,

$$\mathcal{F} = \bigoplus_{N=0}^{\infty} \mathcal{H}(N) \quad (2.9)$$

Se demuestra que \mathcal{F} , con el producto escalar definido sobre los elementos de la base como

$$\langle n_1, n_2, \dots | m_1, m_2, \dots \rangle = \langle n_1, n_2, \dots | m_1, m_2, \dots \rangle_{\sum_i n_i} \cdot \delta_{\sum_i n_i, \sum_j m_j} \quad (2.10)$$

donde $\langle \cdot | \cdot \rangle_N$ es el producto escalar de $\mathcal{H}(N)$, es un espacio de Hilbert.

Como consecuencia del Teorema 2.1.1, el espacio de Fock \mathcal{F} o bien contendrá funciones antisimétricas, en cuyo caso lo denotaremos por \mathcal{F}^A , o bien simétricas, \mathcal{F}^S .

Definición 2.2.2. En un sistema fermiónico de partículas idénticas, llamamos **operador de destrucción o de aniquilación** de un estado ϕ_k ($k \in \mathbb{N}$) a $\hat{c}_k : \mathcal{F}^A \rightarrow \mathcal{F}^A$, definido sobre la base de funciones como

$$\hat{c}_k |n_1, \dots, n_k, \dots\rangle = \theta_k n_k |n_1, \dots, 0_k, \dots\rangle \quad (2.11)$$

donde

$$\theta_k = (-1)^{\sum_{j < k} n_j} \quad (2.12)$$

y extendiéndose por linealidad sobre \mathcal{F}^A . Análogamente, denominamos **operador de creación** de un estado ϕ_k a $\hat{c}_k^\dagger : \mathcal{F}^A \rightarrow \mathcal{F}^A$ determinado por

$$\hat{c}_k^\dagger |n_1, \dots, n_k, \dots\rangle = \theta_k (1 - n_k) |n_1, \dots, 1_k, \dots\rangle \quad (2.13)$$

y extendido por linealidad sobre \mathcal{F}^A .

No debemos olvidar que en el caso fermiónico la función de onda asociada a $|n_1, \dots\rangle$ viene dada por (2.4). Al aplicar \hat{c}_k^\dagger sobre dicho autoestado de muchas partículas, el orbital ϕ_k se elimina del determinante, de forma que podríamos decir que la partícula que ocupa dicho estado desaparece del sistema, aniquilándose. Inversamente, \hat{c}_k^\dagger introduce en el determinante el orbital ϕ_k , creándose por tanto una partícula en el estado ϕ_k .

Para un sistema bosónico tenemos definiciones análogas, aunque ahora el Principio de Pauli no aplica.

Definición 2.2.3. En un sistema bosónico de partículas idénticas llamamos **operador de destrucción o de aniquilación** de un estado ϕ_k ($k \in \mathbb{N}$) a $\hat{b}_k : \mathcal{F}^S \rightarrow \mathcal{F}^S$ definido sobre la base de funciones como

$$\hat{b}_k |n_1, \dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{n_k} |n_1, \dots, n_k - 1, \dots\rangle \quad (2.14)$$

extendiéndose por linealidad sobre \mathcal{F}^S . Por otro lado, denominamos **operador de creación** de un estado ϕ_k al operador lineal $\hat{b}_k^\dagger : \mathcal{F}^S \rightarrow \mathcal{F}^S$ caracterizado por

$$\hat{b}_k^\dagger |n_1, \dots, n_k, \dots\rangle = \sqrt{n_k + 1} |n_1, \dots, n_k + 1, \dots\rangle \quad (2.15)$$

Lema 2.2.1. \hat{c}_k^\dagger y \hat{b}_k^\dagger son los operadores adjuntos de \hat{c}_k y \hat{b}_k , respectivamente.

A partir de las definiciones de los operadores de creación y destrucción anteriores es directo que

$$\hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k |n_1, \dots\rangle = n_k |n_1, \dots\rangle \quad ; \quad \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k |n_1, \dots\rangle = n_k |n_1, \dots\rangle \quad (2.16)$$

Esto quiere decir que los estados de la base fermiónicos (bosónicos) $|n_1, \dots\rangle$ son autofunciones de los operadores $\hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k$ ($\hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k$), con autovalor el número de ocupación n_k . De esta propiedad se sigue que el denominado **operador número de partículas** definido como

$$\hat{N} = \sum_{k=1}^{\infty} \hat{c}_k^\dagger \hat{c}_k \quad ; \quad \hat{N} = \sum_{k=1}^{\infty} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_k \quad (2.17)$$

en un sistema fermiónico y bosónico, respectivamente, tiene por autofunciones a los estados $|n_1, \dots\rangle$ y por autovalores al número total de partículas en el sistema, $N = \sum_{k=1}^{\infty} n_k$.

Por otro lado, denotaremos por $|0\rangle$ al estado sin partículas. Si aplicamos los operadores de creación a este estado recuperamos las funciones de la base

$$|n_1, \dots\rangle = \prod_{k=1}^{\infty} (\hat{c}_k^\dagger)^{n_k} |0\rangle \quad ; \quad |n_1, \dots\rangle = \prod_{k=1}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{n_k!}} (\hat{b}_k^\dagger)^{n_k} |0\rangle \quad (2.18)$$

en un sistema fermiónico y bosónico, respectivamente.

Lema 2.2.2. Se cumplen las siguientes relaciones de anticonmutación en un sistema fermiónico y de conmutación en un sistema bosónico:

$$\begin{aligned} \{\hat{c}_l, \hat{c}_k\} &= 0 & [\hat{b}_l, \hat{b}_k] &= 0 \\ \{\hat{c}_l^\dagger, \hat{c}_k^\dagger\} &= 0 & [\hat{b}_l^\dagger, \hat{b}_k^\dagger] &= 0 \\ \{\hat{c}_l, \hat{c}_k^\dagger\} &= \delta_{l,k} & [\hat{b}_l, \hat{b}_k^\dagger] &= \delta_{l,k} \end{aligned} \quad (2.19)$$

El siguiente resultado nos proporciona la equivalencia entre la formulación de la primera y de la segunda cuantización para operadores que nos serán útiles posteriormente.

Proposición 2.2.1. Consideremos un sistema fermiónico de partículas idénticas e independientes con una base completa de funciones monopartícula $\{\phi_i\}$.

- Sea $\hat{f} : \mathcal{H}(1) \hookrightarrow \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}$ un operador que solo depende de las coordenadas de una partícula. Entonces:

$$\hat{F} = \sum_{i=1}^N \hat{f}(x_i) = \sum_{i,j=1}^{\infty} \langle i|\hat{f}|j\rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \quad (2.20)$$

donde

$$\langle i|\hat{f}|j\rangle = \int dx \phi_i^*(x) \hat{f}(x) \phi_j(x) \quad (2.21)$$

- Sea $\hat{g} : \mathcal{H}(2) \hookrightarrow \mathcal{F} \rightarrow \mathcal{F}$ un operador función de las coordenadas de dos partículas. Se tiene:

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \hat{g}(x_i, x_j) = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l=1}^{\infty} \langle ij|\hat{g}|kl\rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_l \hat{c}_k \quad (2.22)$$

donde

$$\langle ij|\hat{g}|kl\rangle = \int \int dx dx' \phi_i^*(x) \phi_j^*(x') \hat{g}(x, x') \phi_k(x) \phi_l(x') \quad (2.23)$$

En el caso de que el sistema fuese bosónico se tiene un resultado equivalente, simplemente sustituyendo los operadores \hat{c}_i^\dagger y \hat{c}_i por \hat{b}_i^\dagger y \hat{b}_i , respectivamente.

Capítulo 3

El hamiltoniano de un sólido metálico

El primer paso para describir el fenómeno de la superconductividad en el marco de la teoría BCS es formular el hamiltoniano de un sólido metálico en segunda cuantización. Para ello, necesitamos asumir una serie de aproximaciones que iremos explicitando en el desarrollo. La referencia bibliográfica principal usada en este capítulo es [8], y en un segundo plano [1] y [9].

Aproximación 1. *Consideraremos dos constituyentes diferenciados del metal: los electrones de conducción (que a partir de ahora denominaremos simplemente **electrones**) y los núcleos atómicos más los electrones internos (que llamaremos **iones reticulares**). No contemplamos la estructura interna de estos iones reticulares.*

En cuanto a cuestiones de notación, si en el sistema hay N electrones, el conjunto de sus posiciones en el sólido se denotará por $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Análogamente, las coordenadas espaciales de los J iones del sistema se escribirán como $\mathbf{R} = (\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_J)$.

Aproximación 2. *Asumimos que podemos descomponer el hamiltoniano como interacciones entre pares de partículas.*

De acuerdo con estas primeras aproximaciones, podemos escribir el hamiltoniano del sólido como

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{H}_i(\mathbf{R}) + \hat{H}_{e-i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.1)$$

donde el primer sumando es la contribución electrónica al hamiltoniano, la segunda la correspondiente a los iones y la tercera a la interacción entre ambos. Concretamente:

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}) = \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{p}_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.2)$$

$$\hat{H}_i(\mathbf{R}) = \hat{T}_i(\mathbf{R}) + \hat{W}(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^J \frac{\hat{p}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^J \omega(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \quad (3.3)$$

$$\hat{H}_{e-i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^J v_{e-i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) \quad (3.4)$$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo de todo el sólido es:

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_n\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.5)$$

En primer lugar, resolvamos la parte electrónica de la ecuación anterior (la dependiente de \mathbf{r}), fijadas las coordenadas espaciales iónicas \mathbf{R} , que serán tratadas como parámetros:

$$\boxed{[\hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{H}_{e-i}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m^{(e)}(\mathbf{R})\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})} \quad (3.6)$$

Para cada \mathbf{R} , las soluciones de este problema $\{\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$ forman una familia completa de funciones en $\mathcal{H}^A(N)$ (recordemos que los electrones son fermiones). Entonces, existen coeficientes $\chi_{nm}(\mathbf{R})$ tales que

$$\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{m=1}^{\infty} \chi_{nm}(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (3.7)$$

Para obtener la ecuación que verifica cada $\chi_{nm}(\mathbf{R})$ introducimos (3.7) en (3.5). Término a término:

$$\begin{aligned} \hat{H}_i(\mathbf{R})\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \sum_{m=1}^{\infty} \left(\hat{T}_i(\mathbf{R})\chi_{nm}(\mathbf{R}) \right) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \sum_{m=1}^{\infty} \chi_{nm}(\mathbf{R}) \left(\hat{T}_i(\mathbf{R})\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right) \\ &+ \sum_{m=1}^{\infty} \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \hat{W}(\mathbf{R})\chi_{nm}(\mathbf{R}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\left[\hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{H}_{e-i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{m=1}^{\infty} \chi_{nm}(\mathbf{R}) \underbrace{\left[\hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{H}_{e-i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})}_{=E_m^{(e)}(\mathbf{R})\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})} \quad (3.9)$$

Multiplicando (3.5) a la izquierda por $\psi_k^*(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, integrando en \mathbf{r} y usando la ortonormalidad de $\{\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$:

$$\left[\hat{T}_i(\mathbf{R}) + \hat{W}(\mathbf{R}) + E_k^{(e)}(\mathbf{R}) \right] \chi_{nk}(\mathbf{R}) + \sum_{m=1}^{\infty} \chi_{nm}(\mathbf{R}) \langle \psi_k(\mathbf{R}) | \hat{T}_i(\mathbf{R}) | \psi_m(\mathbf{R}) \rangle = E_n \chi_{nk}(\mathbf{R}) \quad (3.10)$$

En cada ecuación anterior aparecen todos los coeficientes χ_{nm} , constituyendo un sistema acoplado. La aproximación siguiente nos permite desacoplarlas.

Aproximación 3 (Adiabática o de Born-Oppenheimer). *Debido a la gran masa de los iones reticulares respecto de los electrones y suponiendo que ambos están sometidos a fuerzas electromagnéticas comparables, los primeros se mueven tan lentamente respecto de los segundos que para estos, los iones pueden considerarse fijos. A la inversa, se puede considerar que los iones están bajo un potencial determinado por el movimiento promedio de los electrones (los iones no sienten las posiciones instantáneas de los mismos). Como consecuencia, para cada \mathbf{R} , solamente los términos diagonales de \hat{T}_i en la base $\{\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})\}$ contribuirán significativamente a la energía del sistema:*

$$\langle \psi_k(\mathbf{R}) | \hat{T}_i(\mathbf{R}) | \psi_m(\mathbf{R}) \rangle \simeq \delta_{k,m} \langle \psi_k(\mathbf{R}) | \hat{T}_i(\mathbf{R}) | \psi_k(\mathbf{R}) \rangle \quad (3.11)$$

donde $\delta_{k,m}$ es la delta de Kronecker.

De esta forma, (3.10) se puede aproximar por

$$\boxed{\left[\hat{T}_i(\mathbf{R}) + \underbrace{\hat{W}(\mathbf{R}) + E_k^{(e)}(\mathbf{R}) + \langle \psi_k(\mathbf{R}) | \hat{T}_i(\mathbf{R}) | \psi_k(\mathbf{R}) \rangle}_{=: \hat{V}_k(\mathbf{R})} \right] \chi_{nk}(\mathbf{R}) = E_n \chi_{nk}(\mathbf{R})} \quad (3.12)$$

que son las ecuaciones que describen al subsistema reticular. Debemos remarcar que en el término $\hat{V}_k(\mathbf{R})$ está incluida la influencia electrónica sobre los iones a través de $E_k^{(e)}(\mathbf{R})$ y de $\langle \psi_k | \hat{T}_i(\mathbf{R}) | \psi_k \rangle$, que actúan como potenciales.

3.1. El hamiltoniano iónico

A priori, para determinar las funciones $\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ habría que resolver la ecuación (3.6) para cada configuración espacial de los iones \mathbf{R} . Gracias a la siguiente aproximación, solo será necesario tener en cuenta las posiciones de equilibrio de estos.

Aproximación 4 (Armónica). *Podemos escribir la posición de cada ion como $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j^{(0)} + \mathbf{u}_j$, donde el vector $\mathbf{R}_j^{(0)}$ es la posición de equilibrio y \mathbf{u}_j representa la desviación de \mathbf{R}_j respecto de él. Además, suponemos: $|\mathbf{u}_j| \ll |\mathbf{R}_j^{(0)}|$.*

Aproximación 5. *Consideramos el desarrollo de Taylor del operador $\hat{V}_k(\mathbf{R})$ en torno a las posiciones de equilibrio de cada ion reticular hasta términos de segundo orden.*

$$\hat{V}_k(\mathbf{R}) \simeq \hat{V}_k(\mathbf{R}^{(0)}) + \sum_{m=1}^J \mathbf{u}_m \cdot \nabla_{\mathbf{R}_m} \hat{V}_k \Big|_{\mathbf{R}^{(0)}} + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^J \sum_{\mu,\nu=1}^3 u_m^\mu u_n^\nu \frac{\partial^2 \hat{V}_k}{\partial R_m^\mu \partial R_n^\nu} \Big|_{\mathbf{R}^{(0)}} \quad (3.13)$$

Puesto que por la aproximación armónica $\mathbf{R}_j^{(0)}$ son posiciones de equilibrio, el segundo sumando se anula. Por otro lado, el término $\hat{V}_k(\mathbf{R}^{(0)})$ es una constante que podemos olvidar simplemente cambiando el origen de potencial. Como consecuencia, el hamiltoniano iónico se reduce a uno de tipo armónico:

$$\hat{H}_i = \sum_{j=1}^J \frac{\hat{p}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^J \sum_{\mu,\nu=1}^3 u_m^\mu u_n^\nu \frac{\partial^2 \hat{V}_k}{\partial R_m^\mu \partial R_n^\nu} \Big|_{\mathbf{R}^{(0)}} \quad (3.14)$$

Aproximación 6. *Consideraremos una única polarización, haciendo $\mu = \nu = 1$:*

$$\hat{H}_i = \sum_{j=1}^J \frac{\hat{p}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^J u_m u_n A_{m,n} \quad (3.15)$$

donde hemos denotado

$$A_{m,n} = \frac{\partial^2 \hat{V}_k}{\partial R_m \partial R_n} \Big|_{\mathbf{R}^{(0)}} \quad (3.16)$$

3.1.1. La red directa y la red recíproca

Introduciremos ahora los conceptos de redes directa y recíproca de un sólido cristalino de volumen Ω .

Definición 3.1.1. *Una **red directa** (RD) es una distribución periódica de puntos en el espacio, invariante frente a un cierto grupo de simetrías puntuales y traslacionales. A cada punto de esta red se le asocian tres vectores linealmente independientes $\{\mathbf{a}_i\}_{i=1}^3$, denominados **vectores de traslación**, de manera que la red es la misma con origen en \mathbf{r} que con origen en $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \sum_{i=1}^3 u_i \mathbf{a}_i$, con $u_i \in \mathbb{Z}$. El paralelepípedo que determinan se llama **celda unidad**.*

La elección de los vectores de traslación no es única. Una elección común es la siguiente: se construyen los planos mediadores de los segmentos que unen un punto determinado de la red con sus vecinos. Estos determinan una celda unidad primitiva (esto es, una celda que contiene exactamente un punto de la red) llamada **celda de Wigner-Seitz**.

Aproximación 7. Por simplicidad, consideraremos que el sólido es un cristal monoatómico ideal, de manera que cada celda unidad primitiva contiene un único ion reticular de masa M cuya posición de equilibrio $\mathbf{R}^{(0)}$ coincide con un punto de la red.

Además, a partir de ahora, para simplificar la notación escribiremos para cada j :

$$\mathbf{R}_j^{(0)} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{m}, \quad \mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3 \quad (3.17)$$

Definición 3.1.2. Si $\{\mathbf{a}_i\}_{i=1}^3$ son los vectores de traslación de una red, se definen los vectores $\{\mathbf{a}_j^*\}_{j=1}^3$ como aquellos verificando:

$$\mathbf{a}_j^* \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi \delta_{i,j} \quad (3.18)$$

La red que generan estos nuevos vectores linealmente independientes se denomina **red recíproca** (RR). La celda Wigner-Seitz de la red recíproca se llama **primera zona de Brillouin** (ZB).

De la definición se deduce que si $\mathbf{m} = \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{a}_i$ y $\mathbf{q} = \sum_{i=1}^3 q_i \mathbf{a}_i^*$ son vectores de la red directa y recíproca, respectivamente, se tiene:

$$\mathbf{m} \cdot \mathbf{q} = 2\pi \sum_{i=1}^3 m_i q_i \implies e^{i\mathbf{m} \cdot \mathbf{q}} = 1 \quad (3.19)$$

pues $\sum_{i=1}^3 m_i q_i \in \mathbb{Z}$. Como consecuencia, si \mathbf{k} y \mathbf{k}' son dos vectores del espacio recíproco que difieren en un vector de la red recíproca \mathbf{q} ($\mathbf{k} = \mathbf{k}' + \mathbf{q}$), entonces:

$$e^{i\mathbf{m} \cdot \mathbf{k}} = e^{i\mathbf{m} \cdot \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{m} \cdot \mathbf{q}} = e^{i\mathbf{m} \cdot \mathbf{k}'} \quad (3.20)$$

El siguiente teorema se utilizará recurridamente en los desarrollos posteriores.

Teorema 3.1.1. Se tiene que

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{q} \in ZB} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} &= J \delta_{\mathbf{m},0}, \quad \forall \mathbf{m} \in RD \\ \sum_{\mathbf{m} \in RD} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} &= J \Delta_{\mathbf{q},0}, \quad \forall \mathbf{q} \in RR \end{aligned} \quad (3.21)$$

donde Δ denota la delta de Kronecker módulo la red recíproca.

3.1.2. El hamiltoniano iónico en segunda cuantización

Después de este resumen sobre la red cristalina, el siguiente paso es realizar una transformación que permita pasar de las oscilaciones de cada partícula reticular a coordenadas normales que den cuenta de las oscilaciones colectivas de todo el sólido. Con este objetivo, para cada vector \mathbf{q} del espacio recíproco introducimos el operador

$$\hat{U}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{J}} \sum_{\mathbf{m} \in RD} \hat{u}_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} \quad (3.22)$$

y su momento conjugado,

$$\hat{P}_{\mathbf{q}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{U}_{\mathbf{q}}} = \frac{1}{\sqrt{J}} \sum_{\mathbf{m} \in RD} \hat{p}_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} \quad (3.23)$$

En el Apéndice A se demuestra que el hamiltoniano iónico dado por (3.15) se puede escribir en términos de los operadores $\hat{U}_{\mathbf{q}}$ y $\hat{P}_{\mathbf{q}}$ como

$$\hat{H}_i = \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} \left[\frac{1}{2M} \hat{P}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{P}_{\mathbf{q}} + \frac{M}{2} \omega_{\mathbf{q}}^2 \hat{U}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{U}_{\mathbf{q}} \right] \quad (3.24)$$

donde

$$\omega_{\mathbf{q}} = \left(\frac{1}{M} \sum_{\mathbf{n} \in \text{RD}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}} A_{0,\mathbf{n}} \right)^{1/2} \quad (3.25)$$

Por tanto, \hat{H}_i se puede expresar como el hamiltoniano de un sistema de osciladores armónicos independientes con frecuencias $\omega_{\mathbf{q}}$. Los cuantos de estos osciladores se denominan **fonones**. Para llegar a esta expresión no se han asumido más aproximaciones que la armónica. Para un estudio más refinado podría ser conveniente incluir términos anarmónicos. Por ejemplo, el término de orden tres del desarrollo de Taylor (3.13) contempla las interacciones fonón-fonón, que aquí despreciamos.

Destacamos también que según (3.25) se tiene $\omega_{\mathbf{q}} \propto M^{-1/2}$, hecho crucial para justificar posteriormente el efecto isotópico de la sección 1.5. Por otro lado, de la definición de $\omega_{\mathbf{q}}$ y de (3.20) se deduce trivialmente que $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}$, para todo vector \mathbf{G} de la red recíproca. En concreto, para $\mathbf{G} = -2\mathbf{q}$ se tiene $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{-\mathbf{q}}$.

El objetivo ahora es expresar (3.24) en el formalismo de segunda cuantización. Para ello, fijado \mathbf{q} del espacio recíproco, introducimos los **operadores de creación y destrucción fonónicos**

$$\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger = \frac{M\omega_{\mathbf{q}}\hat{U}_{\mathbf{q}}^\dagger - i\hat{P}_{\mathbf{q}}}{\sqrt{2\hbar M\omega_{\mathbf{q}}}} \quad ; \quad \hat{b}_{\mathbf{q}} = \frac{M\omega_{\mathbf{q}}\hat{U}_{\mathbf{q}} + i\hat{P}_{\mathbf{q}}^\dagger}{\sqrt{2\hbar M\omega_{\mathbf{q}}}} \quad (3.26)$$

Se comprueba que $\hat{b}_{\mathbf{q}}$ y $\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger$ cumplen las relaciones de conmutación bosónicas (2.19). Como consecuencia, los fonones son bosones. Las relaciones inversas son:

$$\hat{U}_{\mathbf{q}} = \frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}}} (\hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad ; \quad \hat{P}_{\mathbf{q}} = i\frac{M\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{2} (\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger - \hat{b}_{-\mathbf{q}}) \quad (3.27)$$

Sustituyendo estas expresiones de las coordenadas normales en (3.24) y usando la relación de conmutación bosónica $[\hat{b}_{\mathbf{q}}, \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger] = 1$ llegamos a la expresión del hamiltoniano iónico en segunda cuantización:

$$\boxed{\hat{H}_i = \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}}}{2} (\hat{b}_{\mathbf{q}}\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger + \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger\hat{b}_{\mathbf{q}}) = \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} \hbar\omega_{\mathbf{q}} \left(\hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger\hat{b}_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right)} \quad (3.28)$$

3.2. El hamiltoniano electrónico

Una vez obtenido el hamiltoniano en segunda cuantización que describe a las partículas reticulares del sólido, hagamos lo mismo ahora para el hamiltoniano electrónico. Para ello, considerando la aproximación armónica realizamos un desarrollo de Taylor hasta el primer

orden del término potencial que da cuenta de la interacción electrón-ion:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{e-i}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^J v_{e-i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^J v_{e-i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j^{(0)} - \mathbf{u}_j) \\
&= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^J \left[v_{e-i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j^{(0)}) - \mathbf{u}_j \cdot \nabla_{\mathbf{R}_j} [v_{e-i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j)] \Big|_{\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_j^{(0)}} + \dots \right] \\
&= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^J v_{e-i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j^{(0)}) + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^J \mathbf{u}_j \cdot [(\nabla v_{e-i})(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j^{(0)})]}_{\equiv v(\mathbf{r}_i)} + \dots
\end{aligned} \tag{3.29}$$

Entonces, en primer orden de aproximación el hamiltoniano de la ecuación del problema electrónico (3.6) se puede descomponer en una parte que dependa únicamente de las coordenadas \mathbf{r} pero que contenga la influencia de la red reticular (estática) y otra que sí tenga en cuenta las desviaciones de las partículas reticulares de sus posiciones de equilibrio (dependiente de \mathbf{u}_j):

$$\hat{H}_e + \hat{H}_{e-i} = \hat{H}_e^{(0)} + \hat{H}_{e-f} \tag{3.30}$$

donde

$$\begin{aligned}
\hat{H}_e^{(0)} &= \hat{T}_e + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^J v_{e-i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j^{(0)}) \\
\hat{H}_{e-f} &= \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i)
\end{aligned} \tag{3.31}$$

Recordemos que, para usar el formalismo de segunda cuantización tal y como lo hemos descrito necesitamos que el sistema esté compuesto por partículas independientes. El término de la interacción coulombiana que aparece en $\hat{H}_e^{(0)}$ está fuera de nuestras consideraciones. Por ello, y con el fin sobre todo de simplificar la resolución de las ecuaciones, es útil introducir un término de campo medio $U_c(\mathbf{r})$ de manera que el sistema de electrones interactuantes venga aproximadamente descrito por un hamiltoniano efectivo de electrones independientes (primer sumando de (3.32)). Así, el término residual (segundo sumando) debe ser pequeño y puede ser posteriormente tratado como una perturbación. Procedimientos como el de Hartree-Fock permiten, mediante un cálculo iterativo, la determinación de $U_c(\mathbf{r})$.

$$\hat{H}_e^{(0)} = \sum_{i=1}^N \underbrace{\left[\hat{T}_{e,i} + \sum_{j=1}^J v_{e-i}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j^{(0)}) + U_c(\mathbf{r}_i) \right]}_{\equiv \hat{h}_e^{(0)}} + \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq k}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - U_c(\mathbf{r}_i) \right] \tag{3.32}$$

Nos permitimos la licencia de renombrar a este primer sumando $\hat{H}_e^{(0)}$. El siguiente teorema proporciona la forma funcional de los autoestados de un potencial como este.

Teorema 3.2.1 (De Bloch). *En un sistema de electrones independientes e idénticos sometidos a un potencial periódico que respeta la periodicidad de la red directa (como es el caso de $\hat{H}_e^{(0)}$), los autoestados monopartícula (de $\hat{h}_e^{(0)}$) vienen caracterizados por las llamadas **funciones de onda Bloch**, que son de la forma*

$$\psi_{n\mathbf{k}\sigma}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{J}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_{\sigma}(s) \equiv \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \chi_{\sigma}(s) \tag{3.33}$$

donde $\hbar\mathbf{k}$ es el llamado **momento cristalino**, n da cuenta de la banda de energía del estado Bloch y $\varphi_{n\mathbf{k}}$ respeta la periodicidad del sólido:

$$\begin{aligned}\varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{m}) &= \varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad \forall \mathbf{m} \in RD \\ \varphi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) &= \varphi_{n(\mathbf{k}+\mathbf{G})}(\mathbf{r}), \quad \forall \mathbf{G} \in RR\end{aligned}\tag{3.34}$$

De acuerdo con las propiedades (3.20) y (3.34), $\psi_{n\mathbf{k}\sigma} = \psi_{n(\mathbf{k}+\mathbf{G})\sigma}$ para todo vector \mathbf{G} de la red recíproca. Así, $\{\psi_{n\mathbf{k}\sigma}\}_{\mathbf{k} \in \text{ZB}}$ es una base ortonormal completa del espacio de Hilbert monopartícula.

En todos los metales en los que estaremos interesados, la energía térmica del sistema $k_B T$ será mucho menor que el potencial químico μ . La **función de densidad de Fermi** da la población de los niveles energéticos en un sistema fermiónico,

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}\tag{3.35}$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$. La superficie de Fermi la componen los estados Bloch con energías $\epsilon_{n\mathbf{k}} = \epsilon_F$, donde $\epsilon_F = \mu$ es la llamada **energía de Fermi**. De aquí en adelante asumiremos por simplicidad la siguiente aproximación.

Aproximación 8. Solo consideraremos una banda de conducción electrónica situada en la superficie de Fermi, de manera que obviaremos el número n .

De acuerdo con lo anterior, haciendo uso de la ecuación (2.20) en la base de funciones de Bloch y teniendo en cuenta que $\hat{h}_e^{(0)}$ no depende de las coordenadas internas llegamos a la expresión del hamiltoniano electrónico en segunda cuantización:

$$\hat{H}_e^{(0)} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma, \sigma'} \underbrace{\langle \psi_{\mathbf{k}'\sigma'} | \hat{h}_e^{(0)} | \psi_{\mathbf{k}\sigma} \rangle}_{= \epsilon_{\mathbf{k}} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}} \delta_{\sigma', \sigma}} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}\tag{3.36}$$

donde $\epsilon_{\mathbf{k}}$ representa al autovalor de $\hat{h}_e^{(0)}$ asociado a $\psi_{\mathbf{k}\sigma}$. Así, los operadores $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ y $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$ crean y destruyen, respectivamente, estados Bloch electrónicos.

3.3. El hamiltoniano de interacción electrón-fonón

Se puede aplicar un tratamiento análogo a \hat{H}_{e-f} para deducir su expresión en términos de los operadores de creación y destrucción de electrones y de fonones. Usando (2.20) teniendo en cuenta que v no depende de las coordenadas internas:

$$\hat{H}_{e-f} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \in \text{ZB}} \sum_{\sigma, \sigma'} \underbrace{\langle \psi_{\mathbf{k}'\sigma'} | v | \psi_{\mathbf{k}\sigma} \rangle}_{= \langle \phi_{\mathbf{k}'} | v | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \delta_{\sigma', \sigma}} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \in \text{ZB}} \sum_{\sigma} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | v | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}\tag{3.37}$$

Desarrollamos ahora v_{e-i} en serie de Fourier:

$$v_{e-i}(\mathbf{y}) = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{v}_{e-i}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{y}} \implies \nabla v_{e-i}(\mathbf{y}) = i \sum_{\mathbf{q}} \tilde{v}_{e-i}(\mathbf{q}) \mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{y}}\tag{3.38}$$

donde hemos denotado a los coeficientes de Fourier de v_{e-i} por

$$\tilde{v}_{e-i}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{z} v_{e-i}(\mathbf{z}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{z}}\tag{3.39}$$

Entonces,

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^J \mathbf{u}_j \cdot \left[\nabla v_{e-i}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j^{(0)}) \right] = i \sum_{\mathbf{q}} \tilde{v}_{e-i}(\mathbf{q}) \mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \cdot \sum_{j=1}^J \mathbf{u}_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j^{(0)}} \quad (3.40)$$

Por otro lado, obteniendo la serie de Fourier inversa de (3.22) y sustituyendo (3.27):

$$\hat{\mathbf{u}}_j = \frac{1}{\sqrt{J}} \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j^{(0)}} \hat{U}_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} \sqrt{\frac{\hbar}{2MJ\omega_{\mathbf{q}}}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j^{(0)}} (\hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad (3.41)$$

Haciendo uso del Teorema 3.1.1:

$$\sum_{j=1}^J \mathbf{u}_j e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}_j^{(0)}} = \sum_{\mathbf{q}' \in \text{ZB}} \sqrt{\frac{\hbar}{2MJ\omega_{\mathbf{q}'}}} \underbrace{\left(\sum_{j=1}^J e^{i(\mathbf{q}' - \mathbf{q})\cdot\mathbf{R}_j^{(0)}} \right)}_{=J\Delta_{\mathbf{q},\mathbf{q}'}} (\hat{b}_{\mathbf{q}'} + \hat{b}_{-\mathbf{q}'}^\dagger) = \sqrt{\frac{\hbar J}{2M\omega_{\mathbf{q}}}} (\hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad (3.42)$$

Introduciendo lo anterior en (3.40):

$$v(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{q}} \sqrt{\frac{\hbar J}{2M\omega_{\mathbf{q}}}} \tilde{v}_{e-i}(\mathbf{q}) \mathbf{q} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (\hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad (3.43)$$

La suma anterior proviene del desarrollo de Fourier (3.38), luego está extendida a todo el espacio recíproco. Ahora bien, en los capítulos que siguen los fonones que intervendrán en las interacciones electrón-fonón tendrán momentos \mathbf{q} en la primera zona de Brillouin.

Aproximación 9. De aquí en adelante se despreciarán las interacciones electrón-fonón en las que el electrón cambia su momento de \mathbf{k} a $\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G}$, con $\mathbf{q} \in \text{ZB}$ y $\mathbf{G} \neq \mathbf{0}$ un vector de la red recíproca (**procesos Umklapp**). Así, se supondrá que las interacciones predominantes son aquellas en las que intervienen fonones con momento en la primera Zona de Brillouin ($\mathbf{G} = \mathbf{0}$), denominados **procesos normales**.

Bajo dicha hipótesis y siguiendo con el desarrollo:

$$\langle \phi_{\mathbf{k}'} | v | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = i \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} \sqrt{\frac{\hbar J}{2M\omega_{\mathbf{q}}}} \tilde{v}_{e-i}(\mathbf{q}) \mathbf{q} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle (\hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger) \quad (3.44)$$

Se puede probar fácilmente [8] que, teniendo en cuenta que las funciones $\varphi_{\mathbf{k}}$ respetan la periodicidad de la red y que debido a que los parámetros reticulares son mucho más pequeños que la escala en que $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ varía:

$$\langle \phi_{\mathbf{k}'} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \simeq \langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \delta_{\mathbf{k}',\mathbf{k}+\mathbf{q}} \quad (3.45)$$

Teniendo esto en cuenta y sustituyendo (3.44) en (3.37) obtenemos la expresión del hamiltoniano electrón-fonón en segunda cuantización:

$$\hat{H}_{e-f} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q} \in \text{ZB}} \sum_{\sigma} V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} (\hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger) \hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \quad (3.46)$$

donde

$$V_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} = i \sqrt{\frac{\hbar J}{2M\omega_{\mathbf{q}}}} \tilde{v}_{e-i}(\mathbf{q}) \mathbf{q} \langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \quad (3.47)$$

En la mayoría de los razonamientos que seguirán estaremos en el caso en que $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{k}|$, de manera que podremos aproximar $\langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \simeq 1$, y con ello, $V_{\mathbf{k},\mathbf{q}} \simeq V_{\mathbf{q}}$. Por otro lado, de la expresión en segunda cuantización de \hat{H}_{e-f} se deduce que la interacción entre un electrón y un fonón tiene lugar cambiando el momento del primero de \mathbf{k} a $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ mediante o bien la absorción de un fonón de momento \mathbf{q} (sumando proporcional a $\hat{b}_{\mathbf{q}} \hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$) o bien emitiendo un fonón de momento $-\mathbf{q}$ (sumando proporcional a $\hat{b}_{-\mathbf{q}}^\dagger \hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$).

Capítulo 4

La teoría BCS en el cero absoluto de temperaturas

Después del descubrimiento en 1911 de la superconductividad por Kamerlingh Onnes, las dificultades matemáticas y físicas del problema impedían a la comunidad científica explicar el fenómeno teóricamente. No fue hasta 1950 cuando Herbert Fröhlich identificó uno de los pilares fundamentales para comprender el funcionamiento microscópico de la superconductividad: la interacción efectiva electrón-electrón debida a intercambios fonónicos en el sólido. En 1957, Bardeen, Cooper y Schrieffer publicaron la primera teoría microscópica de la superconductividad: la teoría BCS [2]. En este capítulo comenzaremos con la descripción de esta teoría para el cero absoluto de temperaturas. Será en los próximos capítulos cuando introduzcamos la temperatura en el problema. Se irá referenciando la bibliografía concreta utilizada en cada apartado.

4.1. La interacción efectiva electrón-electrón

Para este apartado se han usado las referencias [3], [5], [8], y [13]. Nuestro objetivo ahora es *reducir* el hamiltoniano que da cuenta de la interacción electrón-fonón \hat{H}_{e-f} dado por (3.46). En este intervienen tanto operadores de creación y destrucción electrónicos como fonónicos. Nuestra intención es construir perturbativamente un hamiltoniano *reducido* \hat{H}_{red} a partir del anterior que solo dependa de los operadores electrónicos y que refleje una interacción electrón-electrón efectiva, que tal y como veremos puede ser atractiva.

4.1.1. Un ejemplo ilustrativo

Antes de comenzar con los cálculos, demos una idea física sencilla de cómo pueden dos electrones sentir una fuerza atractiva ante vibraciones de la red. Comentar que el mecanismo que describiremos atañe solo a superconductores de baja temperatura. En primer lugar, supongamos un electrón desplazándose por una red de cationes, tal y como se muestra en la Figura 4.1. Este provoca una distorsión de la red, atrayendo a los cationes hacia su posición instantánea y creando a su alrededor una pequeña densidad de carga positiva, $+\delta Q$. Ahora bien, debemos tener en cuenta que la velocidad del electrón es mucho mayor que la de los cationes (recordar la Aproximación 3), de manera que cuando se forma $+\delta Q$ el electrón ya está lejos de dicha posición. Si consideramos ahora un segundo electrón en la red, este sentirá una fuerza coulombiana atractiva, $\mathbf{F}_{\delta Q}$, debida a $+\delta Q$, y otra repulsiva, \mathbf{F}_{e^-} debida al primer electrón. La clave está en que en las escalas de tiempo de estos procesos, la interacción coulombiana es prácticamente instantánea, de forma que $\mathbf{F}_{\delta Q}$ y \mathbf{F}_{e^-} no se cancelan, pudiendo resultar en promedio en una interacción atractiva entre los dos electrones.

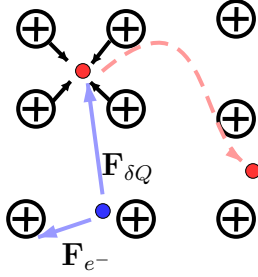


Figura 4.1: Un electrón (color rosado) se mueve por una red de cationes. Inicialmente en su trayectoria perturba la red de cationes creando una pequeña densidad de carga $+\delta Q$ por la que otro electrón (color azul) siente una fuerza atractiva $\mathbf{F}_{\delta Q}$. Además, este último electrón es repelido por una fuerza Coulombiana \mathbf{F}_{e^-} debido a la posición instantánea del otro electrón.

4.1.2. Determinación del hamiltoniano de interacción efectiva electrón-electrón

Determinemos a continuación el término del hamiltoniano que describirá la interacción efectiva electrón-electrón, basándonos en la teoría perturbativa de Schrieffer-Wolff [5][13]. En primer lugar, debemos suponer la existencia de un operador \hat{S} lineal y antihermítico (esto es, $\hat{S}^\dagger = -\hat{S}$). En ese caso, es directo que el operador $e^{\hat{S}}$ es unitario y podemos realizar la siguiente transformación unitaria del hamiltoniano total $\hat{H} = \hat{H}_e^{(0)} + \hat{H}_i + \hat{H}_{e-f} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{e-f}$:

$$\begin{aligned} \hat{H}' &= e^{\hat{S}} \hat{H} e^{-\hat{S}} = \hat{H} + [\hat{S}, \hat{H}] + \frac{1}{2!} [\hat{S}, [\hat{S}, \hat{H}]] + \frac{1}{3!} [\hat{S}, [\hat{S}, [\hat{S}, \hat{H}]]] + \dots \\ &= \hat{H}_0 + (\hat{H}_{e-f} + [\hat{S}, \hat{H}_0]) + [\hat{S}, \hat{H}_{e-f}] + \frac{1}{2!} [\hat{S}, [\hat{S}, \hat{H}_0]] + \frac{1}{2!} [\hat{S}, [\hat{S}, \hat{H}_{e-f}]] + \dots \end{aligned} \quad (4.1)$$

donde en la segunda igualdad se ha aplicado el conocido Lema de Hadamard. Debemos tener en cuenta que la serie anterior es puramente formal y no aseguramos convergencia (no será esto un problema de todas formas, pues tomaremos solo los primeros términos de la serie). Por otro lado, recordamos que una transformación unitaria como la anterior hace que los autovectores de \hat{H} sean en general distintos de los de \hat{H}' , pero los autovalores, y con ellos, todos los valores esperados, sí coinciden en ambas imágenes.

Queremos escoger \hat{S} de forma que \hat{H}' solo dependa en segundo orden de la perturbación, \hat{H}_{e-f} . Para ello, imponemos en (4.1)

$$\hat{H}_{e-f} + [\hat{S}, \hat{H}_0] = 0 \quad (4.2)$$

Esta ecuación hace que \hat{S} dependa en primer orden de \hat{H}_{e-f} , y con ello, los demás términos de (4.1) dependerán al menos en segundo orden de la perturbación. Así, sustituyendo (4.2) en (4.1) llegamos a

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \frac{1}{2} [\hat{S}, \hat{H}_{e-f}] + \mathcal{O}(\hat{H}_{e-f}^3) \quad (4.3)$$

El siguiente paso es encontrar el operador \hat{S} resolviendo (4.2). Denotamos por $|\phi_n\rangle$ a un autoestado del operador hermítico \hat{H}_0 con autovalor asociado $E_n \in \mathbb{R}$. Entonces:

$$-\langle \phi_n | \hat{H}_{e-f} | \phi_m \rangle = \langle \phi_n | [\hat{S}, \hat{H}_0] | \phi_m \rangle = \langle \phi_n | \hat{S} \hat{H}_0 | \phi_m \rangle - \langle \phi_n | \hat{H}_0 \hat{S} | \phi_m \rangle = (E_m - E_n) \langle \phi_n | \hat{S} | \phi_m \rangle \quad (4.4)$$

Suponiendo $E_n \neq E_m$, de la ecuación (4.2) se deducen los elementos de matriz no diagonales de \hat{S} :

$$\langle \phi_n | \hat{S} | \phi_m \rangle = \frac{\langle \phi_n | \hat{H}_{e-f} | \phi_m \rangle}{E_n - E_m} \quad (4.5)$$

Definiendo los elementos diagonales de \hat{S} por cualquier número imaginario puro, es directo comprobar a partir de (4.5) y de la hermiticidad de \hat{H}_{e-f} que \hat{S} es antihermítico.

En la nueva imagen vamos a aplicar teoría de perturbaciones en primer orden a la perturbación $\frac{1}{2}[\hat{S}, \hat{H}_{e-f}]$. El hamiltoniano sin perturbar en esta nueva imagen, $\hat{H}_0 = \hat{H}_e^{(0)} + \hat{H}_i$, es suma de los hamiltonianos libres electrónico y fonónico, por lo que una base completa de autoestados de \hat{H}_0 será $\{|\phi_{n_e n_f}\rangle = |\phi_{n_e}\rangle \otimes |\phi_{n_f}\rangle\}$, donde n_e son todas las etiquetas de momento y espín que caracterizan a los estados electrónicos y n_f las etiquetas de los momentos fonónicos. La corrección en energía del estado $|\phi_{n_e n_f}\rangle$ viene entonces dada por

$$\Delta E_{n_e n_f} = \langle \phi_{n_e n_f} | \frac{1}{2} [\hat{S}, \hat{H}_{e-f}] | \phi_{n_e n_f} \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle \phi_{n_e n_f} | \hat{S} \hat{H}_{e-f} | \phi_{n_e n_f} \rangle - \langle \phi_{n_e n_f} | \hat{H}_{e-f} \hat{S} | \phi_{n_e n_f} \rangle \right) \quad (4.6)$$

Tal y como comentamos antes, nosotros estamos interesados en eliminar la contribución fonónica de la expresión de la perturbación, por lo que vamos a calcular la corrección en energía del estado correspondiente a un par de electrones en ausencia de fonones:

$$|\phi_{2,0}\rangle = \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger |0\rangle \quad (4.7)$$

Teniendo en cuenta la relación (4.5) y que $\{|\phi_{n_e n_f}\rangle\}$ es base completa ortonormal,

$$\begin{aligned} \langle \phi_{2,0} | \hat{S} \hat{H}_{e-f} | \phi_{2,0} \rangle &= \sum_{n_e, n_f} \langle \phi_{2,0} | \hat{S} | \phi_{n_e n_f} \rangle \langle \phi_{n_e n_f} | \hat{H}_{e-f} | \phi_{2,0} \rangle \\ &= \sum_{n_e, n_f} \frac{\langle \phi_{2,0} | \hat{H}_{e-f} | \phi_{n_e n_f} \rangle \langle \phi_{n_e n_f} | \hat{H}_{e-f} | \phi_{2,0} \rangle}{E_{2,0} - E_{n_e n_f}} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Es obvio que repitiendo lo mismo para el segundo sumando de (4.6) obtenemos

$$\langle \phi_{2,0} | \hat{H}_{e-f} \hat{S} | \phi_{2,0} \rangle = -\langle \phi_{2,0} | \hat{S} \hat{H}_{e-f} | \phi_{2,0} \rangle \quad (4.9)$$

debido al cambio de signo en el denominador de (4.8). Por todo lo anterior, la corrección en energía en primer orden en la nueva imagen de (4.7) viene dada por

$$\Delta E_{2,0} = \sum_{n_e, n_f} \frac{\langle \phi_{2,0} | \hat{H}_{e-f} | \phi_{n_e n_f} \rangle \langle \phi_{n_e n_f} | \hat{H}_{e-f} | \phi_{2,0} \rangle}{E_{2,0} - E_{n_e n_f}} \quad (4.10)$$

que justo coincide con la expresión que nos daría la teoría de perturbaciones en segundo orden en la imagen inicial. Para calcular esta corrección, haremos uso de una estrategia que será muy socorrida: utilizar las relaciones de conmutación y anticonmutación (2.19) para pasar los operadores de destrucción a la derecha y los de creación a la izquierda, de manera que podamos usar que

$$\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} |0\rangle = 0 \quad ; \quad \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = 0 \quad ; \quad \hat{b}_{\mathbf{q}} |0\rangle = 0 \quad ; \quad \langle 0 | \hat{b}_{\mathbf{q}}^\dagger = 0 \quad (4.11)$$

Seguindo esto, se tiene

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{e-f}|\phi_{2,0}\rangle &= \sum_{\mathbf{p},\mathbf{q},s} V_{\mathbf{q}}(\hat{b}_{\mathbf{q}} + \hat{b}_{-\mathbf{q}})\hat{c}_{(\mathbf{p}+\mathbf{q})s}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{p}s}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}|0\rangle \\
&= \sum_{\mathbf{p},\mathbf{q},s} V_{\mathbf{q}}\hat{b}_{-\mathbf{q}}^{\dagger}\left(\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}\delta_{\mathbf{k},\mathbf{p}}\delta_{\sigma,s} - \hat{c}_{(\mathbf{k}'+\mathbf{q})\sigma'}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\delta_{\mathbf{k}',\mathbf{p}}\delta_{\sigma',s} + \hat{c}_{(\mathbf{p}+\mathbf{q})s}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{p}s}\right)|0\rangle \\
&= \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}}\hat{b}_{-\mathbf{q}}^{\dagger}\left(\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger} + \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}'+\mathbf{q})\sigma'}^{\dagger}\right)|0\rangle \\
&= \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}}\hat{b}_{-\mathbf{q}}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}|0\rangle + \sum_{\mathbf{q}} V_{-\mathbf{q}}\hat{b}_{\mathbf{q}}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}'+\mathbf{q})\sigma'}^{\dagger}|0\rangle
\end{aligned} \tag{4.12}$$

En la última igualdad hemos simplemente realizado el cambio $\mathbf{q} \rightarrow -\mathbf{q}$ en el segundo sumatorio. De esta expresión es claro que al aplicar el proyector

$$\sum_{n_e, n_f} |\phi_{n_e n_f}\rangle\langle\phi_{n_e n_f}| \tag{4.13}$$

sobre $\hat{H}_{e-f}|\phi_{2,0}\rangle$ solo los autoestados de \hat{H}_0

$$\hat{b}_{-\mathbf{q}}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}|0\rangle \ ; \ \hat{b}_{\mathbf{q}}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}'+\mathbf{q})\sigma'}^{\dagger}|0\rangle \tag{4.14}$$

dan una contribución no nula, para todo $\mathbf{q} \in \text{ZB}$. Por tanto, la ecuación (4.10) resulta

$$\Delta E_{2,0} = \sum_{\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} \frac{\langle\phi_{2,0}|\hat{H}_{e-f}\hat{b}_{-\mathbf{q}}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}|0\rangle}{(\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}'} - (\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \epsilon_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega_{-\mathbf{q}}))} + \sum_{\mathbf{q}} V_{-\mathbf{q}} \frac{\langle\phi_{2,0}|\hat{H}_{e-f}\hat{b}_{\mathbf{q}}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}'+\mathbf{q})\sigma'}^{\dagger}|0\rangle}{(\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}'} - (\epsilon_{\mathbf{k}} + \epsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}}))} \tag{4.15}$$

Seguindo la estrategia anterior, calculemos, por ejemplo, el elemento de matriz del primer sumando.

$$\begin{aligned}
&\langle\phi_{2,0}|\hat{H}_{e-f}\hat{b}_{-\mathbf{q}}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}|0\rangle \\
&= \sum_{\mathbf{p},\mathbf{q}',s} V_{\mathbf{q}'}\langle 0|\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}(\hat{b}_{\mathbf{q}'} + \hat{b}_{-\mathbf{q}'})\hat{c}_{(\mathbf{p}+\mathbf{q}')s}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{p}s}\hat{b}_{-\mathbf{q}}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}|0\rangle \\
&= \sum_{\mathbf{p},\mathbf{q}',s} V_{\mathbf{q}'}\langle 0|\delta_{-\mathbf{q},\mathbf{q}'}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}\hat{c}_{(\mathbf{p}+\mathbf{q}')s}^{\dagger}[\delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}+\mathbf{q}}\delta_{\sigma,s}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger} - \hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}(\delta_{\mathbf{p},\mathbf{k}'}\delta_{\sigma',s} - \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{p}s})]|0\rangle \\
&= V_{-\mathbf{q}}\left(\langle 0|\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^{\dagger}|0\rangle - \langle 0|\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}\hat{c}_{(\mathbf{k}'-\mathbf{q})\sigma'}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}|0\rangle\right) \\
&= V_{-\mathbf{q}}\left(1 + \langle 0|\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}'-\mathbf{q})\sigma'}^{\dagger}|0\rangle\right)
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Análogamente, se llega a

$$\langle\phi_{2,0}|\hat{H}_{e-f}\hat{b}_{\mathbf{q}}^{\dagger}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}'+\mathbf{q})\sigma'}^{\dagger}|0\rangle = V_{\mathbf{q}}\left(\langle 0|\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}'-\mathbf{q})\sigma'}^{\dagger}|0\rangle + 1\right) \tag{4.17}$$

Finalmente, introduciendo (4.16) y (4.17) en (4.15) y teniendo en cuenta que $V_{-\mathbf{q}} = V_{\mathbf{q}}^*$ de acuerdo con (3.47) y $\omega_{-\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q}}$ por (3.25) obtenemos

$$\begin{aligned}
\Delta E_{2,0} &= \sum_{\mathbf{q}} \frac{|V_{\mathbf{q}}|^2}{\epsilon_{\mathbf{k}} - (\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|V_{\mathbf{q}}|^2}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - (\epsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})} \\
&+ \sum_{\mathbf{q}} |V_{\mathbf{q}}|^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}} - (\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})} + \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - (\epsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})} \right) \langle 0|\hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^{\dagger}\hat{c}_{(\mathbf{k}'-\mathbf{q})\sigma'}^{\dagger}|0\rangle
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Un análisis completamente análogo para determinar la corrección en energía de un estado con un único electrón ($\phi_{1,0} = \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |0\rangle$) se lleva a cabo en [8], obteniéndose que dichas correcciones coinciden con los dos primeros sumandos de (4.18) (el primero para el electrón en el estado $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ y el segundo para $|\mathbf{k}'\sigma'\rangle$). El último sumando se corresponde con la posibilidad de que ambos electrones intercambien un fonón de momento \mathbf{q} . De aquí inferimos un hamiltoniano efectivo que nos proporciona esta corrección en energía en primer orden debido al intercambio de un fonón:

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k}\sigma\mathbf{k}'\sigma'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}}^{\text{ef}} \hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^\dagger \hat{c}_{(\mathbf{k}'-\mathbf{q})\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \quad (4.19)$$

donde

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}}^{\text{ef}} = |V_{\mathbf{q}}|^2 \left(\frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}} - (\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})} + \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - (\epsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}})} \right) \quad (4.20)$$

Vemos que (4.19) es justo el hamiltoniano de interacción efectiva electrón-electrón que buscábamos, pues contiene la mayoría de la información de \hat{H}_{e-f} y solo es función de los operadores de creación y destrucción de los dos electrones involucrados. El estado $|\mathbf{k}\sigma, \mathbf{k}'\sigma'\rangle$ de un par de electrones se transforma en $|(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma, (\mathbf{k}'-\mathbf{q})\sigma'\rangle$, mediado por un potencial de intensidad $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}}^{\text{ef}}$. Hay que tener presente que para que la interacción ocurra es necesario que los estados finales monoeléctronicos $|(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma\rangle$ y $|\mathbf{k}'-\mathbf{q})\sigma'\rangle$ no estén ocupados. Una esfera de Fermi perfectamente formada y no interactuante a $T = 0$ K separa estados monoeléctronicos ocupados (aquellos con energía inferior a la energía de Fermi, ϵ_F) y desocupados (con energías mayores que ϵ_F). En condiciones no tan restrictivas, los estados con energías cercanas a ϵ_F pueden estar ocupados o desocupados, con lo que será en esta región donde se puedan producir las interacciones electrón-electrón mediante intercambio fonónico. Haciendo $\epsilon_{\mathbf{k}}, \epsilon_{\mathbf{k}'}, \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}, \epsilon_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}} \simeq \epsilon_F$ en (4.20) obtenemos

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\mathbf{q}}^{\text{ef}} \simeq -\frac{2|V_{\mathbf{q}}|^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} = V_{\mathbf{q}}^{\text{ef}} \quad (4.21)$$

Vemos que cerca de la superficie de Fermi la interacción efectiva electrón-electrón es atractiva. Ahora bien, esto es condición necesaria pero no suficiente para que el par electrón-electrón sea un sistema ligado. El siguiente paso es por tanto identificar qué términos de (4.19) se corresponden con pares de electrones que tienden a formar sistemas ligados. Estos serán los que más contribuirán a la interacción y los que formarán parte del hamiltoniano *reducido* con el que trata la teoría BCS. Justo esto será lo que estudiaremos, analizando un problema más sencillo, en la sección 4.2.

4.2. El problema de un único par de Cooper

Las referencias utilizadas en esta sección son [1], [2], [8], [9], [16] y [17]. En este apartado vamos a desviarnos del problema de muchas partículas que veníamos tratando para reducirnos a uno más sencillo. Consideraremos un único par de electrones interactuantes sobre una esfera de Fermi no interactuante. Obviamente, aislar este par de electrones del resto y estudiar sus interacciones no nos va a proporcionar todas las respuestas que buscamos, pero sí nos ayudará a inferir qué términos de (4.19) son realmente relevantes. Para identificarlos, nos preguntamos: ¿es posible que dos electrones formen un estado ligado bajo una interacción atractiva aunque su intensidad sea infinitesimalmente pequeña? En

caso afirmativo, este par ligado toma el nombre de **par de Cooper**, pues fue el propio Cooper el que propuso que los términos de (4.19) en los que intervienen dichos pares son los que contribuyen fundamentalmente al fenómeno [3].

Para proceder con este análisis, consideremos primero la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en el sistema de referencia centro de masas, entendiendo la masa del electrón m como una masa efectiva.

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} - \frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{R}}^2}{2M} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4.22)$$

Hemos denotado por $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ a la coordenada relativa del par, \mathbf{R} la coordenada del centro de masas y $\mu = m/2$ y $M = 2m$ las masas reducida y total, respectivamente. Además, hemos denotado por Ψ a una función de onda espacial autoestado del sistema y por E a la energía del par en Ψ . Como el potencial atractivo no depende de \mathbf{R} , podemos aplicar el método de separación de variables y proponer:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r})e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \quad (4.23)$$

donde \mathbf{K} es el momento total de las dos partículas. En el caso en que $\mathbf{K} = 0$, la función de onda del par de electrones puede expresarse como:

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\psi}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\psi}(\mathbf{k})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2} \quad (4.24)$$

donde $\tilde{\psi}(\mathbf{k})$ son los coeficientes de Fourier de $\psi(\mathbf{r})$. Hay que entender las sumas restringidas a los estados accesibles. Si vemos a $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}$ y a $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_2}$ como estados monopartícula con momentos \mathbf{k} y $-\mathbf{k}$, respectivamente, se tiene que Ψ es superposición de estados $|\mathbf{k}, -\mathbf{k}\rangle$. En cada uno de estos estados, un electrón tiene momento \mathbf{k} y el otro $-\mathbf{k}$.

Por otro lado, es sencillo probar que para que se satisfaga el Principio de Pauli debe cumplirse $L + S$ par, donde L y S son el momento angular y de espín del par electrón-electrón, respectivamente. Esto implica que si $\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})$ (L es par) entonces $S = 0$ (estado singlete), mientras que si $\psi(-\mathbf{r}) = -\psi(\mathbf{r})$ (L es impar) entonces $S = 1$ (estado triplete). Para potenciales atractivos V pares la interacción repulsiva de canje (intercambio) entre espines paralelos desfavorece la posible interacción atractiva entre las partículas y por tanto la formación de un estado ligado. En cambio, si el potencial es impar, entonces los estados triplete se verían favorecidos.

Aproximación 10. *De acuerdo con el estudio que hicimos sobre la interacción efectiva electrón-electrón en la sección 4.1, de aquí en adelante nos restringiremos a sistemas en los que el potencial de interacción es constante en un determinado rango de interacción (véase (4.21)). Por tanto, solo trataremos con pares electrón-electrón singletes. En este marco se encuentra la teoría BCS [2].*

De (4.22) y de (4.23) es directo que ψ verifica la ecuación

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla_{\mathbf{r}}^2}{2\mu} + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (4.25)$$

Escribiendo esta ecuación en la representación de cantidades de movimiento llegamos a

$$(\widetilde{V\psi})(\mathbf{k}) = (E - 2\epsilon_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{K}}) \tilde{\psi}(\mathbf{k}) \quad (4.26)$$

donde $\epsilon_{\mathbf{k}}$ denota la energía monoeléctronica y $E_{\mathbf{K}}$ la del centro de masas:

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \quad ; \quad E_{\mathbf{K}} = \frac{\hbar^2 K^2}{2M} = \frac{\hbar^2 K^2}{4m} \quad (4.27)$$

A partir de ahora asumiremos $\mathbf{K} = 0$. Por otro lado,

$$\begin{aligned} (\widetilde{V}\psi)(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left(\sum_{\mathbf{q}} \widetilde{V}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right) \psi(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{q}} \widetilde{V}(\mathbf{q}) \left(\frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \right) = \sum_{\mathbf{q}} \widetilde{V}(\mathbf{q}) \widetilde{\psi}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}'} \widetilde{V}(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \widetilde{\psi}(\mathbf{k}') \end{aligned} \quad (4.28)$$

En el último paso se ha introducido el cambio de variables $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{q}$. Definiendo

$$\Delta(\mathbf{k}) = (E - 2\epsilon_{\mathbf{k}}) \widetilde{\psi}(\mathbf{k}) \quad (4.29)$$

podemos reescribir (4.26) como

$$\Delta(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}'} \widetilde{V}(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \widetilde{\psi}(\mathbf{k}') = \sum_{\mathbf{k}'} \frac{\widetilde{V}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}{E - 2\epsilon_{\mathbf{k}'}} \Delta(\mathbf{k}') \quad (4.30)$$

Tal y como comentamos antes, este par de electrones interactuantes se dispone sobre un mar de Fermi de electrones no interactuantes. Debido al Principio de Exclusión de Pauli, el único papel de este mar es impedir que el par ocupe los estados con energía inferior al nivel de Fermi ϵ_F . Para reflejar esto en los cálculos y siguiendo la Aproximación 10, asumamos que este par de electrones está sometido a una interacción atractiva de alcance la energía de un fonón dada por

$$\widetilde{V}(\mathbf{k}-\mathbf{k}') = \begin{cases} -V_0 & \text{si } 0 < \xi_{\mathbf{k}}, \xi_{\mathbf{k}'} < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (4.31)$$

donde $\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_F$ es la energía monoeléctronica medida respecto del nivel de Fermi. En la Figura 4.2 se ilustra cómo este potencial solo actúa sobre los estados accesibles (aquellos con energías superiores a ϵ_F). Además, aquí hemos asumido la existencia de un valor máximo de la frecuencia de los fonones en el sólido, que podemos tomar como la conocida **frecuencia de Debye**, ω_D (del orden del meV). De acuerdo con (3.25), esta energía máxima fonónica $\hbar\omega_D$ es proporcional a $M^{-1/2}$, siendo M la masa de los iones reticulares. Por otro lado, vamos a trabajar en el límite termodinámico en el que la variable \mathbf{k} es continua, aunque manteniendo el volumen del sólido Ω finito. Matemáticamente, esto se realiza haciendo una transformación entre la serie y la transformada de Fourier:

$$\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} = \int d\epsilon \rho(\epsilon) \quad (4.32)$$

Notar que $(2\pi)^3/\Omega$ es el volumen que ocupa cada modo \mathbf{k} en el espacio de momentos. Para pasar de la integral en \mathbf{k} a la integral en ϵ usamos la densidad de estados por espín, $\rho(\epsilon)$. Si vemos a m como una masa efectiva electrónica, es sencillo deducir que la función densidad de estados por espín es:

$$\rho(\epsilon) = C\sqrt{\epsilon}; \quad \text{donde } C = \frac{\Omega}{\hbar^3\pi^2} \sqrt{\frac{m^3}{2}} \quad (4.33)$$

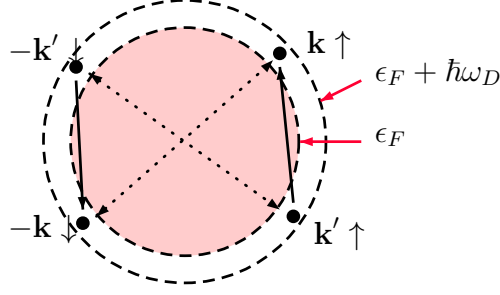


Figura 4.2: Un par de Cooper $|\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow\rangle$ es dispersado al estado $|\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle$ sobre una esfera de Fermi no interactuante representada en color rosa. El rango de actuación del potencial (4.31) es una corona esférica de radios ϵ_F y $\epsilon_F + \hbar\omega_D$.

Introducimos ahora (4.31) y (4.32) en (4.30), suponiendo que la función de onda es espacialmente simétrica (para que el par sea un singlete) independiente de los momentos $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta \neq 0$.

$$\begin{aligned} \Delta &= \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \hbar\omega_D} d\epsilon \rho(\epsilon) \frac{-V_0}{E - 2\epsilon} \Delta = \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \rho(\xi + \epsilon_F) \frac{-V_0}{(E - 2\epsilon_F) - 2\xi} \Delta \\ &= \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \rho(\xi) \frac{-V_0}{E - 2\xi} \Delta \end{aligned} \quad (4.34)$$

En la última igualdad hemos renombrado $\rho(\cdot) \equiv \rho(\cdot + \epsilon_F)$ y $E \equiv E - 2\epsilon_F$, siendo esta la notación que usaremos a partir de ahora. Por otro lado, debido a que $\hbar\omega_D \ll \epsilon_F$ ($\hbar\omega_D$ es del orden del meV y ϵ_F del eV a $T = 0$ K) y puesto que (4.33) presenta un comportamiento suave en el intervalo de integración, podemos aproximar $\rho(\xi) \simeq \rho(0)$, con lo que la densidad de estados puede salir de la integral:

$$\Delta \simeq -V_0 \rho(0) \Delta \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{1}{E - 2\xi} = \frac{V_0 \rho(0)}{2} \Delta \ln \left(\frac{E - 2\hbar\omega_D}{E} \right) \quad (4.35)$$

Despejando de aquí E obtenemos

$$\boxed{E = -\frac{2\hbar\omega_D}{e^{\frac{2}{V_0\rho(0)}} - 1}} \quad (4.36)$$

Aproximación 11 (Límite de acoplamiento débil). *Supongamos que la energía de interacción total entre los electrones del par es pequeña: $V_0\rho(0) \ll 1$.*

En este límite, (4.36) se simplifica a

$$E \simeq -2\hbar\omega_D e^{-\frac{2}{V_0\rho(0)}} \quad (4.37)$$

Vemos que la energía del par E es muy sensible a los valores de V_0 y de $\rho(0)$, aunque en cualquier caso $E < 0$ (estado ligado). Así, basta que exista un potencial atractivo ($-V_0 < 0$) infinitesimalmente pequeño para que la formación de un par de Cooper sea energéticamente favorable. Hay que dejar claro que esto no siempre es así. Cualquier potencial atractivo entre electrones no conlleva un estado ligado. De hecho, en el Apéndice B se prueba que la esfera de Fermi juega un papel fundamental en esta deducción, pues sin ella es necesaria una intensidad V_0 mínima para que se forme dicho estado ligado. Esta

es la idea principal que permitió a Cooper sugerir que los electrones podían formar pares ligados que favorecerían la fase superconductor frente a la fase normal del material.

Debemos tener presente que aquí hemos asumido simplificaciones que no son realistas. En primer lugar, hemos diferenciado a un par de electrones del resto. Además, hemos supuesto una esfera de Fermi no interactuante perfectamente definida. En realidad, tal y como comentamos anteriormente, la superconductividad es un fenómeno de muchas partículas en el que debemos considerar la formación de pares de Cooper en presencia de otros electrones que también forman, a su vez, pares. Este es el marco en el que se encuadra la teoría BCS y el que seguiremos en las siguientes secciones.

4.2.1. El par de Cooper con momento total no nulo y el hamiltoniano reducido

Analizaremos ahora el caso en el que el par de electrones se mueve con momento total no nulo, $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{k}' \neq 0$. El movimiento del par de electrones respecto de la esfera de Fermi no interactuante hace que la densidad de estados accesibles disminuya, lo que implica un decrecimiento acusado de la energía del estado ligado $|E|$ [5]. De esta forma, para un sistema con simetría traslacional que no porta corriente, los pares $|\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle$ son los que tienen una energía de ligadura mayor, favoreciéndose su formación frente a aquellos con $\mathbf{K} \neq 0$. En cambio, si el sistema portase una corriente con momento \mathbf{K} , de forma que los electrones presentasen una velocidad de arrastre dada por

$$\mathbf{v}_d = \frac{\hbar \mathbf{K}}{2m} \quad (4.38)$$

los estados que se verían favorecidos estarían generados trasladando el par $|\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle$, obteniendo $|(\mathbf{k} + \mathbf{K}/2) \uparrow, (-\mathbf{k} + \mathbf{K}/2) \downarrow\rangle$. En [5] se realiza un tratamiento dependiente del tiempo que confirma este razonamiento.

De acuerdo con esto, como a partir de ahora supondremos un sistema con simetría traslacional que no transporta corriente, es buena aproximación considerar solo pares de la forma $|\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle$ en la interacción efectiva electrón-electrón (4.19). Estamos por tanto despreciando los términos que conectan pares con momento total no nulo, pero estos pueden ser tratados perturbativamente [2]. Por tanto, imponiendo $\mathbf{K} = \mathbf{k} + \mathbf{k}' = 0$ en (4.19) llegamos a

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ef}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow} \quad (4.39)$$

donde

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ef}} = \frac{2|V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}|^2}{\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}} \quad (4.40)$$

Más explícitamente, primero hemos impuesto $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ en (4.19) y posteriormente hemos renombrado $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}$ y $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$. Podemos definir el operador

$$\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger = \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \quad (4.41)$$

que crea un par de Cooper en el estado $|\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle$. Es sencillo comprobar a partir de las relaciones de anticonmutación de los operadores $\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}$ que $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ y su adjunto, $\hat{a}_{\mathbf{k}}$, verifican las relaciones de conmutación bosónicas $[\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}'}] = [\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger] = 0$ pero

$$[\hat{a}_{\mathbf{k}}, \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (1 - \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} - \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}) = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (1 - \hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} - \hat{n}_{-\mathbf{k}\downarrow}) \neq 1 \quad (4.42)$$

donde $\hat{n}_{\mathbf{k}\sigma}$ es el operador número de fermiones en el estado $|\mathbf{k}\sigma\rangle$. Por tanto, los pares de Cooper no son bosones. El factor $\hat{n}_{\mathbf{k}\uparrow} + \hat{n}_{-\mathbf{k}\downarrow}$ representa el efecto del Principio de Exclusión de Pauli sobre cada uno de los electrones que forman el par. Es justo este factor el que hace que no podamos considerar al sistema como un gas de Bose-Einstein.

Estamos interesados en estudiar las diferencias entre las propiedades que caracterizan a la fase normal de un conductor y a su fase superconductor. Por ello, es suficiente con considerar la parte del hamiltoniano total que realmente juega un papel fundamental en la descripción del fenómeno de la superconductividad. En este hamiltoniano *reducido* se incluye la contribución (4.39) y la del hamiltoniano electrónico $\hat{H}_e^{(0)}$, obviando por tanto la parte del hamiltoniano que involucra solo a los fonones \hat{H}_i :

$$\hat{H}_{\text{red}} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ef}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}'\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ef}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{k}'} \quad (4.43)$$

Este hamiltoniano es el punto de partida de la teoría BCS. Debemos recordar que hemos llegado hasta aquí a base de hipótesis y de aproximaciones. Hay muchos superconductores en los que la interacción electrón-fonón no es el mecanismo fundamental para la descripción de la superconductividad, y por ello \hat{H}_{red} no aportará resultados realistas. En la sección 7.2 profundizamos un poco más en los límites de validez de la teoría BCS.

4.3. El estado fundamental BCS

En esta sección se han seguido [1], [8], [16] y [17]. Según lo que acabamos de ver, podríamos esperar que al considerar el problema de muchas partículas el sistema tienda a favorecer la formación de pares de Cooper. En particular, el estado fundamental del sistema en la fase superconductor debería tener una energía inferior a la del estado fundamental de $\hat{H}_e^{(0)}$ en la fase normal, en el que todos los estados monoeléctricos $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ con energía inferior a ϵ_F están ocupados y estados con energías superiores están vacíos:

$$|\Psi_F\rangle = \prod_{\substack{\epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F \\ \sigma}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger |0\rangle = \prod_{\epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle = \prod_{\epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger |0\rangle \quad (4.44)$$

Hemos usado que las superficies de Fermi de todos los materiales no magnéticos tienen centros de inversión aunque la propia red directa del cristal no tenga este tipo de simetría [1]. Por tanto, de ahora en adelante asumiremos

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{-\mathbf{k}} \quad (4.45)$$

Schrieffer quiso encontrar una función de onda que describiese al estado fundamental en la fase superconductor que contempla la formación de pares de Cooper. Propuso trabajar en el colectivo macrocanónico haciendo uso de un estado coherente:

$$|\Psi_{BCS}\rangle = C e^{\sum_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger} |0\rangle \quad (4.46)$$

donde C es una constante de normalización y $\alpha_{\mathbf{k}} \in \mathbb{C}$ son coeficientes variacionales para la determinación del mínimo energético dentro de esa familia de funciones.

Queremos ahora reescribir (4.46) hasta llegar a la famosa expresión de la llamada función BCS. Para ello, usando que $[\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger] = 0$ podemos expresar la exponencial de la

suma como el producto de las exponenciales. Teniendo en cuenta también que $(\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger)^2 = 0$ por el Principio de Exclusión de Pauli, llegamos a

$$|\Psi_{BCS}\rangle = C \prod_{\mathbf{k}} e^{\alpha_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger} |0\rangle = C \prod_{\mathbf{k}} \left(1 + \alpha_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger + \frac{\alpha_{\mathbf{k}}^2}{2} (\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger)^2 + \dots \right) |0\rangle = C \prod_{\mathbf{k}} (1 + \alpha_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger) |0\rangle \quad (4.47)$$

Calculemos la norma de la función BCS:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{BCS} | \Psi_{BCS} \rangle &= |C|^2 \langle 0 | \prod_{\mathbf{k}} (1 + \alpha_{\mathbf{k}}^* \hat{a}_{\mathbf{k}}) \prod_{\mathbf{k}'} (1 + \alpha_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger) |0\rangle \\ &= \prod_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} |C|^2 \langle 0 | (1 + \cancel{\alpha_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger} + \cancel{\alpha_{\mathbf{k}}^* \hat{a}_{\mathbf{k}}} + \alpha_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger) |0\rangle \end{aligned} \quad (4.48)$$

El productorio puede salir del valor esperado porque los operadores $\hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger$ y $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ actúan solo sobre el estado $|0\rangle_{\mathbf{k}\uparrow} \otimes |0\rangle_{-\mathbf{k}\downarrow}$ (recordemos la notación $|0\rangle \equiv \bigotimes_{\mathbf{k}, \sigma} |0\rangle_{\mathbf{k}\sigma}$). Comentar también sobre lo anterior que los sumandos que aparecen tachados en la última igualdad desaparecen del valor esperado porque

$$\hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} |0\rangle = 0 \quad ; \quad \langle 0 | \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger = 0 \quad \implies \quad \hat{a}_{\mathbf{k}} |0\rangle = 0 \quad ; \quad \langle 0 | \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger = 0 \quad (4.49)$$

Además, teniendo esto en cuenta y recordando la relación (4.42), el término $\alpha_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}'}^\dagger$ solo contribuye si $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$, de manera que

$$\langle \Psi_{BCS} | \Psi_{BCS} \rangle = |C|^2 \prod_{\mathbf{k}} \langle 0 | (1 + |\alpha_{\mathbf{k}}|^2 \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger) |0\rangle = |C|^2 \prod_{\mathbf{k}} (1 + |\alpha_{\mathbf{k}}|^2) \quad (4.50)$$

Imponiendo la condición de normalización $\langle \Psi_{BCS} | \Psi_{BCS} \rangle = 1$ y suponiendo $C \in \mathbb{R}$:

$$\boxed{|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} \frac{1 + \alpha_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger}{\sqrt{1 + |\alpha_{\mathbf{k}}|^2}} |0\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger) |0\rangle} \quad (4.51)$$

donde se han definido los parámetros variacionales

$$u_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{1 + |\alpha_{\mathbf{k}}|^2}} \quad ; \quad v_{\mathbf{k}} = \frac{\alpha_{\mathbf{k}}}{\sqrt{1 + |\alpha_{\mathbf{k}}|^2}} \quad (4.52)$$

que claramente cumplen $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ para cualquier \mathbf{k} . Observamos que $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ son variables independientes al ser $\alpha_{\mathbf{k}}$ un número complejo arbitrario. Además, por la construcción anterior $u_{\mathbf{k}} \in \mathbb{R}$. Aquí vemos claramente que $|\Psi_{BCS}\rangle$ es una combinación lineal de pares vacíos y ocupados, siendo $|u_{\mathbf{k}}|^2$ la probabilidad de que el par $|\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle$ esté vacío y $|v_{\mathbf{k}}|^2$ la probabilidad de que esté ocupado. Así, para el estado $|\Psi_{BCS}\rangle$ el número total de electrones N no es un buen número cuántico, como era esperable al ser un estado coherente. Por ejemplo, el sumando $\prod_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} |0\rangle$ tendrá todos los pares vacíos, mientras que $\prod_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger |0\rangle$ todos los pares ocupados. De hecho, otra consecuencia directa de que $|\Psi_{BCS}\rangle$ es un estado coherente es que el valor esperado de $\hat{a}_{\mathbf{k}}$ es no nulo:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{BCS} | \hat{a}_{\mathbf{k}} | \Psi_{BCS} \rangle &= \langle 0 | \prod_{\mathbf{p}} (u_{\mathbf{p}}^* + v_{\mathbf{p}}^* \hat{a}_{\mathbf{p}}) \hat{a}_{\mathbf{k}} \prod_{\mathbf{q}} (u_{\mathbf{q}} + v_{\mathbf{q}} \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger) |0\rangle \\ &= \langle 0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* \hat{a}_{\mathbf{k}}) \hat{a}_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger) |0\rangle = \langle 0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* \hat{a}_{\mathbf{k}}) v_{\mathbf{k}} |0\rangle = u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} \end{aligned} \quad (4.53)$$

En la segunda igualdad hemos usado la condición de normalización $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$, mientras que en la tercera (4.42).

Pese a todo esto, veamos a continuación que la distribución que sigue la variable N tiene un pico muy intenso en el número medio $\langle N \rangle$. Si calculamos el valor esperado y la varianza del operador número total de fermiones dado en (2.17) obtenemos

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= \langle \Psi_{BCS} | \hat{N} | \Psi_{BCS} \rangle = \sum_{\mathbf{k}} 2|v_{\mathbf{k}}|^2 \\ \sigma_N^2 &= \langle \Psi_{BCS} | (\hat{N} - \bar{N})^2 | \Psi_{BCS} \rangle = 4 \sum_{\mathbf{k}} |u_{\mathbf{k}}|^2 |v_{\mathbf{k}}|^2\end{aligned}\quad (4.54)$$

Ahora, como $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ se tiene que $|u_{\mathbf{k}}|, |v_{\mathbf{k}}| \sim 1$. Además, $\sum_{\mathbf{k}} \sim \Omega$, esto es, el número de electrones que participan se supone macroscópico y del orden del sistema Ω . Por tanto, $\langle N \rangle, \sigma_N^2 \sim \Omega$, de donde:

$$\frac{\sigma_N}{\langle N \rangle} \sim \frac{\sqrt{\Omega}}{\Omega} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \quad (4.55)$$

Así, como es característico de los estados coherentes, si N es grande, la desviación típica del número de partículas es despreciable frente al número medio de partículas, obteniéndose una densidad de probabilidad para la variable N similar a una delta de Dirac en $\langle N \rangle$.

Para calcular los parámetros $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ debemos resolver el problema variacional

$$\left. \begin{array}{l} \text{minimizar} \quad \langle \Psi_{BCS} | \hat{H}_{\text{red}} | \Psi_{BCS} \rangle \\ \text{sujeto a} \quad \langle \Psi_{BCS} | \hat{N} | \Psi_{BCS} \rangle = N_0 \\ \quad \quad \quad |u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1 \\ \quad \quad \quad u_{\mathbf{k}}, v_{\mathbf{k}} \in \mathbb{C} \end{array} \right\} \quad (4.56)$$

donde N_0 es un número de partículas fijado. Vemos que la condición $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ implica la normalización de $|\Psi_{BCS}\rangle$. Haciendo uso de esta restricción y usando (2.17) y (4.43) se puede calcular el valor esperado de \hat{H}_{red} y de \hat{N} en el estado $|\Psi_{BCS}\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{BCS} | \hat{H}_{\text{red}} | \Psi_{BCS} \rangle &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{ef}} u_{\mathbf{k}'}^* v_{\mathbf{k}'}^* u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \\ \langle \Psi_{BCS} | \hat{N} | \Psi_{BCS} \rangle &= 2 \sum_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2\end{aligned}\quad (4.57)$$

Para resolver el problema (4.56) utilizaremos el método de los multiplicadores de Lagrange. Sea $-\mu$ el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción $\langle N \rangle = N_0$ (μ es por tanto el potencial químico) y $E_{\mathbf{k}}$ el multiplicador de $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$. La función que propone el método es entonces

$$\begin{aligned}X &= \langle \Psi_{BCS} | \hat{H}_{\text{red}} - \mu \hat{N} | \Psi_{BCS} \rangle + E_{\mathbf{k}} (|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 - 1) = \\ &= 2 \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) |v_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{ef}} u_{\mathbf{k}'}^* v_{\mathbf{k}'}^* u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}} (|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 - 1) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) (|v_{\mathbf{k}}|^2 - |u_{\mathbf{k}}|^2 + 1) + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{ef}} u_{\mathbf{k}'}^* v_{\mathbf{k}'}^* u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}} (|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 - 1)\end{aligned}\quad (4.58)$$

donde en la última igualdad se ha usado que $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$. Derivamos ahora esta función respecto de los parámetros $u_{\mathbf{k}}^*$ y $v_{\mathbf{k}}^*$ y las igualamos a cero (las derivaciones respecto de $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ proporcionan ecuaciones linealmente dependientes):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial X}{\partial u_{\mathbf{k}_0}^*} = (\epsilon_{\mathbf{k}_0} - \mu)(-u_{\mathbf{k}_0}) + \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}_0}^{\text{ef}} v_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}_0} + E_{\mathbf{k}_0} u_{\mathbf{k}_0} = 0 \\ \frac{\partial X}{\partial v_{\mathbf{k}_0}^*} = (\epsilon_{\mathbf{k}_0} - \mu)v_{\mathbf{k}_0} + \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}_0, \mathbf{k}'}^{\text{ef}} u_{\mathbf{k}'}^* u_{\mathbf{k}_0} v_{\mathbf{k}'} + E_{\mathbf{k}_0} v_{\mathbf{k}_0} = 0 \end{array} \right. \quad (4.59)$$

Para simplificar estas ecuaciones se introduce el parámetro complejo

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ef}} u_{\mathbf{k}'}^* v_{\mathbf{k}'} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ef}} \langle \Psi_{BCS} | \hat{a}_{\mathbf{k}'} | \Psi_{BCS} \rangle \quad (4.60)$$

donde en la última igualdad se ha usado (4.53). Si suponemos $\epsilon_{\mathbf{k}} \simeq \epsilon_{\mathbf{k}'}$ en (4.40), tenemos $(V_{\mathbf{k},\mathbf{k}_0}^{\text{ef}})^* = V_{\mathbf{k}_0,\mathbf{k}}^{\text{ef}}$ y podemos reescribir (4.59) en forma de sistema matricial:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{\mathbf{k}} - \mu & \Delta_{\mathbf{k}}^* \\ \Delta_{\mathbf{k}} & -(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = E_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (4.61)$$

La matriz es hermítica y podemos calcular sus autovalores, que son $\pm E_{\mathbf{k}}$, con

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2} \quad (4.62)$$

Los autovectores normalizados asociados a $E_{\mathbf{k}}$ y a $-E_{\mathbf{k}}$ son

$$\begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \\ v_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{[(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) + E_{\mathbf{k}}]^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}} \begin{pmatrix} (\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu) + E_{\mathbf{k}} \\ \Delta_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \begin{pmatrix} -v_{\mathbf{k}}^* \\ u_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix} \quad (4.63)$$

respectivamente. Estas ecuaciones expresan los parámetros variacionales $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ en función de $\Delta_{\mathbf{k}}$ y de μ , que son por ahora desconocidos. Para determinarlos, sumemos la conjugada de la primera ecuación de (4.61) multiplicada por $v_{\mathbf{k}}$ y la segunda multiplicada por $u_{\mathbf{k}}^*$, llegando a

$$u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2E_{\mathbf{k}}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{2\sqrt{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu)^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}} \quad (4.64)$$

Sustituyendo (4.64) en (4.60) se deduce la llamada **ecuación BCS** para $\Delta_{\mathbf{k}}$ a $T = 0$ K:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ef}} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{\sqrt{(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \mu)^2 + |\Delta_{\mathbf{k}'}|^2}} \quad (4.65)$$

Esta es una ecuación no lineal que debe resolverse mediante métodos iterativos numéricos, junto con la restricción $\langle \Psi_{BCS} | \hat{N} | \Psi_{BCS} \rangle = N_0$, para determinar $\Delta_{\mathbf{k}}$ y μ . En muy buena aproximación, de acuerdo con [16], podemos asumir lo que sigue.

Aproximación 12. *En un sistema con simetría electrones-huecos en torno a la superficie de Fermi se puede considerar que el potencial químico de la fase superconductora y de la fase normal coinciden, de manera que $\mu = \epsilon_F$.*

A partir de ahora supondremos esto y denotaremos por $\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_F$ a la energía mono-electrónica $\epsilon_{\mathbf{k}}$ medida respecto de ϵ_F .

Procedemos ahora a la resolución analítica de (4.65). Para ello, asumimos que la interacción efectiva electrón-electrón es atractiva en la corona esférica de anchura $2\hbar\omega_D$ centrada en ϵ_F , y la elegimos de acuerdo con la Aproximación 10:

$$V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ef}} = \begin{cases} -V_0 & \text{si } |\xi_{\mathbf{k}}|, |\xi_{\mathbf{k}'}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (4.66)$$

donde V_0 se obtiene como un promedio de $V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ef}}$. Recordemos que en la sección 4.2 suponíamos un mar de Fermi no interactuante, con lo que la interacción solo era no nula

en una corona de anchura $\hbar\omega_D$ por encima de ϵ_F (véase el potencial (4.31) y la Figura 4.2, y compárese con la situación actual de la Figura 4.3). En cambio, al considerar el problema de muchas partículas los electrones pueden también interactuar con aquellos que tengan energías en la corona de anchura $\hbar\omega_D$ por debajo de ϵ_F . De esta hipótesis se deduce directamente que

$$\Delta_{\mathbf{k}} \simeq \begin{cases} \Delta & \text{si } |\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (4.67)$$

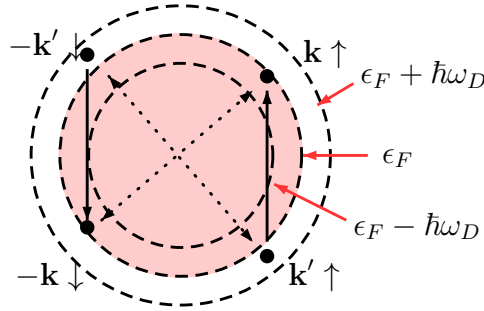


Figura 4.3: Un par de Cooper $|\mathbf{k}' \uparrow, -\mathbf{k}' \downarrow\rangle$ es dispersado al estado $|\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow\rangle$ mediante un fonón intermediario. La esfera de Fermi está representada con color rosa. El rango de actuación del potencial (4.31) es una corona esférica centrada en el nivel de Fermi ϵ_F y de anchura la máxima energía fonónica $\hbar\omega_D$.

En este caso, la ecuación BCS (4.65) se reescribe como

$$\Delta = \frac{V_0}{2} \sum_{|\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D} \frac{\Delta}{\sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}} \quad (4.68)$$

Esta ecuación tiene solución trivial $\Delta = 0$, que se corresponde con la fase normal conductora (será posteriormente cuando le demos sentido físico a Δ). En cambio, si la ecuación tiene una solución no trivial $\Delta \neq 0$, el material se encontrará en fase superconductora. Aquí comprobamos que para que $\Delta \neq 0$ exista, la interacción efectiva debe ser atractiva ($-V_0 < 0$). Supongamos a partir de ahora $\Delta \neq 0$. Tomemos el límite termodinámico (4.32) en (4.68) y asumamos (véase la sección 4.2) que podemos aproximar la función densidad de estados, $\rho(\xi)$, por su valor en el nivel de Fermi, $\rho(0)$:

$$1 \simeq \frac{V_0}{2} \rho(0) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}} = V_0 \rho(0) \sinh^{-1} \left(\frac{\hbar\omega_D}{|\Delta|} \right) \quad (4.69)$$

De aquí se deduce finalmente una expresión para $|\Delta|$:

$$|\Delta| = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh \left(\frac{1}{V_0 \rho(0)} \right)} \simeq 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{V_0 \rho(0)}} \quad (4.70)$$

Se ha asumido el límite de acoplamiento débil (Aproximación 11) para la última aproximación. Podemos observar la simetría que hay entre esta expresión y la energía de ligadura de un par de Cooper (4.37) en el problema de dos cuerpos. La única diferencia es un factor

2 en la exponencial que se debe a la consideración en este caso de la anchura de interacción de $2\hbar\omega_D$ en lugar de $\hbar\omega_D$. Por otro lado, gracias a (4.70) podemos comprobar que independientemente de la intensidad atractiva del potencial V_0 siempre existe solución a la ecuación BCS. Además, esta ecuación pone en relieve que las escalas en energía típicas en superconductividad son de un orden mucho menor que $\hbar\omega_D \sim meV$.

Para completar la resolución del problema (4.56) explicitamos los módulos cuadrados de los parámetros variacionales $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$. Teniendo en cuenta (4.62), (4.63) y (4.67):

$$|u_{\mathbf{k}}|^2 = \begin{cases} 0 & \text{si } \xi_{\mathbf{k}} < -\hbar\omega_D \\ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right) & \text{si } |\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D \\ 1 & \text{si } \xi_{\mathbf{k}} > \hbar\omega_D \end{cases} ; |v_{\mathbf{k}}|^2 = \begin{cases} 1 & \text{si } \xi_{\mathbf{k}} < -\hbar\omega_D \\ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}}\right) & \text{si } |\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{si } \xi_{\mathbf{k}} > \hbar\omega_D \end{cases} \quad (4.71)$$

En la Figura 4.4 se representan estos parámetros respecto de la energía monoeléctrica.

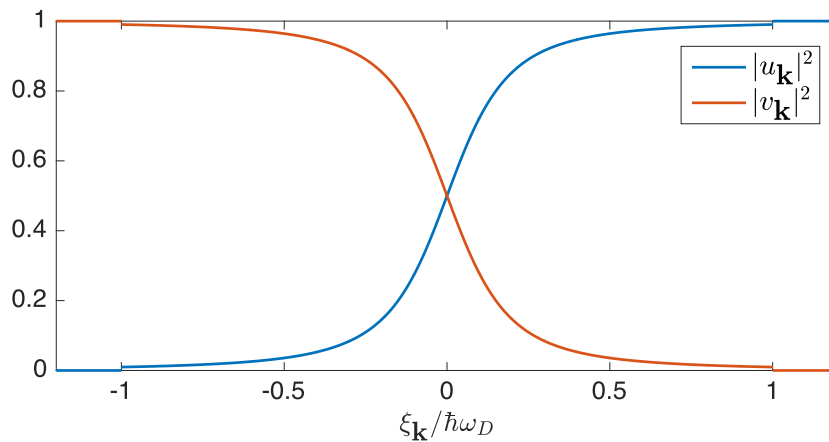


Figura 4.4: $|u_{\mathbf{k}}|^2$ y $|v_{\mathbf{k}}|^2$ en función de la energía monoeléctrica $\xi_{\mathbf{k}}$ (en unidades de $\hbar\omega_D$). Se han representado las relaciones (4.71) para $|\Delta|/\hbar\omega_D = 0,2$, que por (4.70) corresponde a $V_0\rho(0) \simeq 0,2$. Este valor, aunque puede considerarse dentro del límite de acoplamiento débil, es suficientemente grande como para que se aprecien las discontinuidades del modelo en $\xi_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_D$ como consecuencia del potencial discontinuo (4.66).

Podemos comparar esta solución con los valores de $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ que caracterizan al estado fundamental de la fase normal $|\Psi_F\rangle$ (salvo una fase irrelevante):

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{k}} = 0 \quad \text{y} \quad |v_{\mathbf{k}}| = 1 & \quad \text{si } \epsilon_{\mathbf{k}} < \epsilon_F \\ |u_{\mathbf{k}}| = 1 \quad \text{y} \quad v_{\mathbf{k}} = 0 & \quad \text{en caso contrario} \end{aligned} \quad (4.72)$$

Observamos que las ocupaciones en el estado $|\Psi_{BCS}\rangle$ que minimizan el valor esperado de la energía tan solo difieren de las de $|\Psi_F\rangle$ en el rango de energías $|\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D$. En concreto, como hemos obtenido que la solución del problema de mínimos (4.56) es distinta de (4.72) necesariamente el sistema se ve favorecido energéticamente al encontrarse en el estado $|\Psi_{BCS}\rangle$ frente a $|\Psi_F\rangle$.

4.4. Análisis energético

En este apartado estimaremos cuantitativamente el beneficio energético del estado $|\Psi_{BCS}\rangle$ frente a $|\Psi_F\rangle$ (a $T = 0$ K). La principal referencia ha sido [8]. El valor esperado

de la energía del sistema en $|\Psi_{BCS}\rangle$ es, según (4.57):

$$E_s^{(0)} = \langle \Psi_{BCS} | \hat{H}_{\text{red}} - \mu \hat{N} | \Psi_{BCS} \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 - \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* \quad (4.73)$$

Particularizando esta expresión con los valores de $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ dados en (4.72), obtenemos el valor medio de la energía en $|\Psi_F\rangle$:

$$E_n^{(0)} = \langle \Psi_F | \hat{H}_{\text{red}} - \mu \hat{N} | \Psi_F \rangle = 2 \sum_{\xi_{\mathbf{k}} < 0} \xi_{\mathbf{k}} \quad (4.74)$$

Para simplificar (4.73) usamos (4.64) y la ecuación BCS de $|\Delta|$ dada en (4.68):

$$\sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* \simeq \sum_{|\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D} \frac{|\Delta|^2}{2E_{\mathbf{k}}} = \frac{|\Delta|^2}{2} \frac{2}{V_0} = \frac{|\Delta|^2}{V_0} \quad (4.75)$$

De lo anterior y de (4.71), la diferencia del valor esperado de las energías en $|\Psi_{BCS}\rangle$ y en $|\Psi_F\rangle$ resulta

$$\begin{aligned} E_s^{(0)} - E_n^{(0)} &= \langle \Psi_{BCS} | \hat{H}_{\text{red}} - \mu \hat{N} | \Psi_{BCS} \rangle - \langle \Psi_F | \hat{H}_{\text{red}} - \mu \hat{N} | \Psi_F \rangle \\ &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 - \sum_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* - 2 \sum_{\xi_{\mathbf{k}} < 0} \xi_{\mathbf{k}} \\ &= 2 \sum_{\xi_{\mathbf{k}} < -\hbar\omega_D} \xi_{\mathbf{k}} + \sum_{|\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D} \xi_{\mathbf{k}} \left(1 - \frac{\xi_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{|\Delta|^2}{V_0} - 2 \sum_{\xi_{\mathbf{k}} < 0} \xi_{\mathbf{k}} \\ &= -2 \sum_{-\hbar\omega_D < \xi_{\mathbf{k}} < 0} \xi_{\mathbf{k}} + \sum_{|\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D} \left(\xi_{\mathbf{k}} - \frac{\xi_{\mathbf{k}}^2}{E_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{|\Delta|^2}{V_0} \end{aligned} \quad (4.76)$$

Tomando el límite termodinámico y asumiendo $\rho(\xi) \simeq \rho(0)$ en el intervalo de integración:

$$\begin{aligned} E_s^{(0)} - E_n^{(0)} &\simeq -2\rho(0) \int_{-\hbar\omega_D}^0 d\xi \xi + \rho(0) \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\xi \left(\xi - \frac{\xi^2}{\sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}} \right) - \frac{|\Delta|^2}{V_0} \\ &= \rho(0)(\hbar\omega_D)^2 + 0 - \rho(0)\hbar\omega_D |\Delta| \sqrt{\left(\frac{\hbar\omega_D}{|\Delta|} \right)^2 + 1} + \rho(0)|\Delta|^2 \sinh^{-1} \left(\frac{\hbar\omega_D}{|\Delta|} \right) - \frac{|\Delta|^2}{V_0} \end{aligned} \quad (4.77)$$

El penúltimo sumando de esta última igualdad se puede simplificar con la expresión de $|\Delta|$ deducida en (4.70):

$$\rho(0)|\Delta|^2 \sinh^{-1} \left(\frac{\hbar\omega_D}{|\Delta|} \right) \simeq \rho(0)|\Delta|^2 \frac{1}{\rho(0)V_0} = \frac{|\Delta|^2}{V_0} \quad (4.78)$$

Este término coincide con (4.75), y por tanto, ambos se cancelan en la expresión de $E_s^{(0)} - E_n^{(0)}$. Además, de (4.70) se deduce que $|\Delta| \ll \hbar\omega_D$, de manera que podemos realizar un desarrollo de Taylor en la raíz cuadrada, quedando

$$\begin{aligned} E_s^{(0)} - E_n^{(0)} &\simeq \rho(0)(\hbar\omega_D)^2 - \rho(0)(\hbar\omega_D)^2 \sqrt{1 + \left(\frac{|\Delta|}{\hbar\omega_D} \right)^2} \\ &\simeq \rho(0)(\hbar\omega_D)^2 - \rho(0)(\hbar\omega_D)^2 \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{|\Delta|}{\hbar\omega_D} \right)^2 \right] = -\frac{1}{2} \rho(0) |\Delta|^2 \end{aligned} \quad (4.79)$$

Finalmente, usando (4.70) asumiendo el límite de acoplamiento débil (Aproximación 11),

$$\boxed{E_s^{(0)} - E_n^{(0)} \simeq -2\rho(0)(\hbar\omega_D)^2 e^{-\frac{2}{V_0\rho(0)}}} \quad (4.80)$$

Comprobamos que $E_s^{(0)} - E_n^{(0)} < 0$, favoreciéndose la fase superconductor sobre la normal (a $T = 0$ K).

4.5. La transformación de Bogoliubov-Valatin

A continuación, vamos a realizar una transformación del hamiltoniano (4.43) que nos permitirá interpretar las excitaciones elementales como cuasipartículas fermiónicas que seguirán la estadística de Fermi-Dirac. Gracias a ello, podremos introducir la variable temperatura en el problema y deducir en el capítulo siguiente varias propiedades termodinámicas. La demostración que sigue se ha adaptado de las referencias [1], [8] y [16].

El término que da cuenta de la interacción efectiva electrón-electrón del hamiltoniano reducido (4.43) es cuártico en los operadores de creación y destrucción de electrones. Nuestro objetivo ahora es aproximar este por un hamiltoniano bilineal en dichos operadores. Para ello, reescribimos el operador que modifica el estado de un par de Cooper:

$$\begin{aligned}\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger}\hat{a}_{\mathbf{k}'} &= \left[\langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle + \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \right) \right] \left[\langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle + \left(\hat{a}_{\mathbf{k}'} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle \right) \right] \\ &= \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \hat{a}_{\mathbf{k}'} + \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle + \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \right) \left(\hat{a}_{\mathbf{k}'} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle \right)\end{aligned}\quad (4.81)$$

Los valores esperados están calculados en el estado $|\Psi_{BCS}\rangle$. Justifiquemos que podemos despreciar el último sumando. Tal y como se razonó en la sección 4.3 para el estado macroscópico coherente $|\Psi_{BCS}\rangle$, $\sigma_N \ll \langle \hat{N} \rangle$. En buena aproximación, en el límite termodinámico se pueden aproximar muchos operadores por sus valores esperados. Se espera, por tanto, que el operador del último sumando no varíe significativamente de su valor esperado:

$$\left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \right) \left(\hat{a}_{\mathbf{k}'} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle \right) \simeq \left\langle \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \right) \left(\hat{a}_{\mathbf{k}'} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle \right) \right\rangle \quad (4.82)$$

Esto es una correlación entre la creación de un par de Cooper y la aniquilación de otro. Si suponemos que estos procesos están desacoplados, de manera que son estadísticamente independientes:

$$\left\langle \left(\hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \right) \left(\hat{a}_{\mathbf{k}'} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle \right) \right\rangle \simeq \left\langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \right\rangle \left\langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle \right\rangle = 0 \quad (4.83)$$

Teniendo todo esto en cuenta, el término de \hat{H}_{red} que contempla las interacciones efectivas electrón-electrón se reescribe como

$$\begin{aligned}\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{ef}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}'} &\simeq \sum_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}'} \underbrace{\sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{ef}} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle}_{=-\Delta_{\mathbf{k}'}^*} + \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \underbrace{\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{ef}} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle}_{=-\Delta_{\mathbf{k}}} - \sum_{\mathbf{k}} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \underbrace{\sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{\text{ef}} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle}_{=-\Delta_{\mathbf{k}}}\end{aligned}\quad (4.84)$$

$$= - \sum_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}} \Delta_{\mathbf{k}}^* + \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \Delta_{\mathbf{k}} - \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \Delta_{\mathbf{k}} \right)$$

Para el otro término de \hat{H}_{red} usamos las reglas de anticonmutación (2.19), que la suma $\sum_{\mathbf{k}}$ está extendida a todos los valores de \mathbf{k} y que $\xi_{\mathbf{k}} = \xi_{-\mathbf{k}}$ (refiriendo las energías a ϵ_F):

$$\sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \left(\hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} + 1 - \hat{c}_{\mathbf{k}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right) = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \left(\hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} + 1 - \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \right) \quad (4.85)$$

De todo lo anterior podemos expresar \hat{H}_{red} dado en (4.40) como

$$\begin{aligned}\hat{H}_{\text{red}} &\simeq \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} + \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \Delta_{\mathbf{k}} \right) + \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} - \xi_{\mathbf{k}} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} - \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \Delta_{\mathbf{k}}^* - \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \Delta_{\mathbf{k}} \right) \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} + \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \rangle \Delta_{\mathbf{k}} \right) + \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} & \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & -\Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}}^* & -\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (4.86)$$

Teorema 4.5.1 (Espectral de matrices hermíticas). *Una matriz A es hermítica si y solo si existen una matriz unitaria U y una matriz diagonal real D tales que $D = U^\dagger A U$, donde U^\dagger denota a la matriz traspuesta conjugada de U . En este caso, todos los autovalores de A son reales y son los elementos de la diagonal de D . Asimismo, la i -ésima columna de U es un autovector asociado al i -ésimo autovalor de la diagonal de D , constituyendo todas las columnas un sistema ortonormal de autovectores de A .*

La matriz de dimensiones 2×2 anterior es hermítica y es muy similar a (4.61). De hecho, se comprueba que presenta los mismos autovalores $E_{\mathbf{k}}$ y $-E_{\mathbf{k}}$, con autovectores asociados

$$\begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* \\ -v_{\mathbf{k}}^* \end{pmatrix} \text{ y } \begin{pmatrix} v_{\mathbf{k}} \\ u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (4.87)$$

respectivamente, donde $u_{\mathbf{k}}$ y $v_{\mathbf{k}}$ vienen dados en (4.63). Es directo comprobar que estos dos vectores son ortonormales, de manera que la matriz

$$U = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}}^* & v_{\mathbf{k}} \\ -v_{\mathbf{k}}^* & u_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (4.88)$$

es unitaria. Por tanto, aplicando el Teorema 4.5.1 resulta

$$U^\dagger \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & -\Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}}^* & -\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} U = \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \longleftrightarrow U \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} U^\dagger = \begin{pmatrix} \xi_{\mathbf{k}} & -\Delta_{\mathbf{k}} \\ -\Delta_{\mathbf{k}}^* & -\xi_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (4.89)$$

Es ahora natural definir la siguiente transformación lineal que conserva tanto el momento como el espín:

$$\begin{pmatrix} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} \\ \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger \end{pmatrix} \equiv U^\dagger \begin{pmatrix} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \\ \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \\ v_{\mathbf{k}}^* \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} + u_{\mathbf{k}}^* \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (4.90)$$

Los operadores $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger$ y $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}$ quedan definidos por ser los adjuntos de $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}$ y de $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger$, respectivamente. Usando (2.19) es sencillo comprobar que verifican las relaciones de anticonmutación características de los operadores de creación y destrucción en sistemas fermiónicos:

$$\begin{aligned} \{\hat{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}, \hat{\gamma}_{\mathbf{k}'\sigma'}\} &= 0 \\ \{\hat{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \hat{\gamma}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger\} &= 0 \\ \{\hat{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger, \hat{\gamma}_{\mathbf{k}'\sigma'}\} &= \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\sigma,\sigma'} \end{aligned} \quad (4.91)$$

Posteriormente nos serán de ayuda las transformaciones inversas

$$\begin{aligned} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger &= u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger + v_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} \\ \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger &= -v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + u_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger \end{aligned} \quad (4.92)$$

Esta **transformación de Bogoliubov-Valatin** diagonaliza \hat{H}_{red} :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{red}} &\simeq \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} + \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle \Delta_{\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{k}} \begin{pmatrix} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger & \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\mathbf{k}} & 0 \\ 0 & -E_{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} \\ \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger \end{pmatrix} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} + \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle \Delta_{\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} (\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} - \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger) \end{aligned} \quad (4.93)$$

De la última relación de anticonmutación de (4.91) se concluye que

$$\boxed{\hat{H}_{\text{red}} \simeq \sum_{\mathbf{k}} (\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} + \langle \hat{a}_{\mathbf{k}}^\dagger \rangle \Delta_{\mathbf{k}}) + \sum_{\mathbf{k}\sigma} E_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}} \quad (4.94)$$

siendo los términos correspondientes al primer sumatorio la energía del nivel fundamental. Vemos que \hat{H}_{red} es el hamiltoniano de un sistema de **cuasipartículas** fermiónicas idénticas no interactuantes, con energías de excitación $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2} > 0$. En la Figura 4.5 se representan $E_{\mathbf{k}}$ y $-E_{\mathbf{k}}$ frente a $\xi_{\mathbf{k}}$, pudiendo observar que las energías de las cuasipartículas coinciden con las electrónicas salvo en las regiones próximas a la superficie de Fermi.

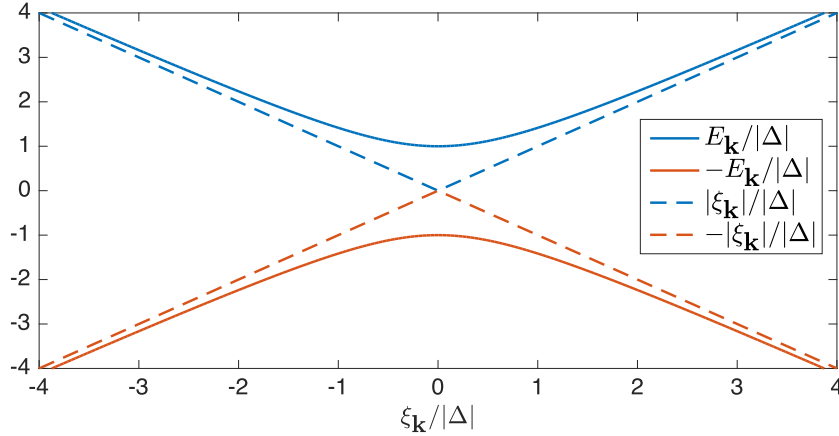


Figura 4.5: Energías de las cuasipartículas $E_{\mathbf{k}}$ en función de las energías monoeléctricas $\xi_{\mathbf{k}}$ (ambas en unidades de $|\Delta|$), de acuerdo con (4.62). También se representan en líneas discontinuas las propias energías monoeléctricas.

Como $|\Psi_{BCS}\rangle$ es el estado fundamental de la fase superconductor, esperamos que $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}|\Psi_{BCS}\rangle = 0$ para cualquier cuasipartícula $|\mathbf{k}\sigma\rangle$. De hecho, usando como otras veces las relaciones de anticonmutación (2.19) y el Principio de Exclusión de Pauli ($\hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle = 0$) probamos que $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger) \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle$, donde

$$\begin{aligned} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle &= (u_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} - v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) |0\rangle \\ &= \underbrace{u_{\mathbf{k}}^2 \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} |0\rangle}_{=0} + u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle - u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle - \underbrace{v_{\mathbf{k}}^2 \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle}_{=0} \\ &= u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle - u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger (-\hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}) |0\rangle - u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger |0\rangle = 0 \end{aligned} \quad (4.95)$$

Análogamente se demuestra que $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}|0\rangle = 0$. Así, $|\Psi_{BCS}\rangle$ es un estado con ninguna cuasipartícula. Una vez identificado el estado fundamental del sistema, los estados excitados autofunciones de \hat{H}_{red} se consiguen aplicándole a $|\Psi_{BCS}\rangle$ los operadores de creación $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$. Usando de nuevo las propiedades anteriores y la condición de normalización $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$ tenemos para $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger$ (análogamente para $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger$) que

$$\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger |\Psi_{BCS}\rangle = (u_{\mathbf{k}}^* \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger - v_{\mathbf{k}}^* \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger) \prod_{\mathbf{k}'} (u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger) |0\rangle = \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \prod_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}'} + v_{\mathbf{k}'} \hat{c}_{\mathbf{k}'\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-\mathbf{k}'\downarrow}^\dagger) |0\rangle \quad (4.96)$$

Vemos que esta excitación consiste en añadir un electrón $|\mathbf{k}\uparrow\rangle$ al sistema, manteniendo desocupado el estado electrónico $|\mathbf{k}\downarrow\rangle$. Esto imposibilita (obviando interacciones residuales no contempladas en \hat{H}_{red}) la formación del par de Cooper $|\mathbf{k}\uparrow, -\mathbf{k}\downarrow\rangle$, lo que aumenta la energía del sistema en $E_{\mathbf{k}}$. La mínima excitación se tendrá cuando $\xi_{\mathbf{k}} = 0$, esto es, en la superficie de Fermi:

$$\min_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} = \min_{\mathbf{k}} \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2} = |\Delta| > 0 \quad (4.97)$$

Debemos tener presente que los operadores $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger$ actúan en el espacio de Fock, en el que no hay un número fijo de electrones. Al añadir un electrón al sistema, el potencial químico debería reajustarse de forma que el valor medio del número de partículas fuese superior en una unidad; pero esta corrección es despreciable en sistemas suficientemente grandes. Por otro lado, el hamiltoniano de interacción de un electrón con un campo electromagnético involucra un término $\hat{c}^\dagger \hat{c}$, que con las relaciones (4.92) se puede expresar como una suma de términos bilineales en los operadores $\hat{\gamma}^\dagger$ y $\hat{\gamma}$. Como $\hat{\gamma}|\Psi_{BCS}\rangle = 0$, solo el sumando dependiente de $\hat{\gamma}^\dagger \hat{\gamma}^\dagger$ dará una contribución no nula, de forma que una excitación involucra como mínimo la creación de dos cuasipartículas. Esto es lo que sucede, por ejemplo, en experimentos de absorción óptica, en los que se observa una banda prohibida en energías $2|\Delta|$: necesitaríamos como mínimo una energía extra $|\Delta|$ para quitar un electrón que estuviese formando un par de Cooper, y colocarlo en otro estado de manera que bloquease otro par.

4.6. La función densidad de estados

Determinemos la función densidad de estados de las cuasipartículas por espín en la fase superconductor, $\rho_s(E)$, relacionándola con la de la fase normal, $\rho(\xi)$. La deducción que sigue ha sido adaptada de [6]. En el límite termodinámico (4.32):

$$\begin{aligned}\rho_s(E) &= \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \delta(E - E_{\mathbf{k}}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \delta\left(E - \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta|^2}\right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \left(\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \delta(\xi - \xi_{\mathbf{k}}) \right) \delta\left(E - \sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}\right) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \rho(\xi) \delta\left(E - \sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}\right)\end{aligned}\quad (4.98)$$

Usamos ahora la siguiente propiedad de la delta de Dirac.

Lema 4.6.1. *Sea $g \in C^1(\mathbb{R})$. Si x_n son los puntos del dominio tales que $g(x_n) = 0$ y $g'(x_n) \neq 0$, entonces*

$$\delta(g(x)) = \sum_n \frac{\delta(x - x_n)}{|g'(x_n)|} \quad (4.99)$$

Si siguiendo la notación de este resultado, si ponemos $g(\xi) = E - \sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}$, los ceros de esta función son $\xi_0 = \pm\sqrt{E^2 - |\Delta|^2}$ siempre que $E \geq |\Delta|$. Se comprueba que $g'(\xi_0) = 0$ si $E = |\Delta|$, y que $g'(\xi_0) \neq 0$ si $E > |\Delta|$. Por último, si $E < |\Delta|$ no hay ceros y por tanto $\rho(E) = 0$. Con todo ello, suponiendo $E \geq |\Delta|$:

$$\delta\left(E - \sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}\right) = \frac{1}{\left|\frac{\sqrt{E^2 - |\Delta|^2}}{E}\right|} \left[\delta\left(\xi - \sqrt{E^2 - |\Delta|^2}\right) + \delta\left(\xi + \sqrt{E^2 - |\Delta|^2}\right) \right] \quad (4.100)$$

Denotando por Θ a la función de Heaviside, introduciendo (4.100) en (4.98) y teniendo en cuenta que ρ es una función par de ξ llegamos a la siguiente expresión de ρ_s :

$$\rho_s(E) = \frac{2E\rho\left(\sqrt{E^2 - |\Delta|^2}\right)}{\sqrt{E^2 - |\Delta|^2}} \Theta(E - |\Delta|) \simeq \frac{2E\rho(0)}{\sqrt{E^2 - |\Delta|^2}} \Theta(E - |\Delta|) \quad (4.101)$$

Para la última aproximación hemos supuesto que, tal y como viene siendo recurrente, las energías monoeléctricas en las que estamos interesados están cerca del nivel de Fermi. En la Figura 4.6 se representa el cociente $\rho_s(E)/\rho(0)$ frente a E (en unidades de $|\Delta|$). Observamos que todos los estados en la fase normal con energía dentro del *gap* aumentan su energía por encima de dicha banda prohibida en la fase superconductora. Además, vemos que en el límite $E \gg |\Delta|$ se cumple $\rho_s \simeq 2\rho$. Tal y como se ve en la demostración, este factor dos se debe a que para cada valor de E contribuyen tanto ξ como $-\xi$.

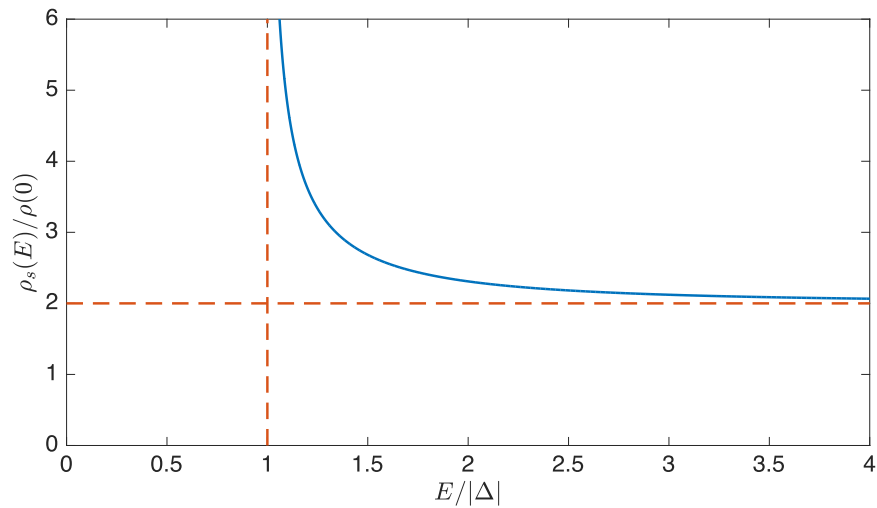


Figura 4.6: Cociente entre la densidad de estados en la fase superconductora y en la fase normal, $\rho_s(E)/\rho(0)$, en función de la energía. Se representan también las asíntotas de la función.

Capítulo 5

Propiedades de un superconductor a temperaturas finitas

En este capítulo introducimos la temperatura en el problema, identificando la temperatura crítica T_c de la transición de segundo orden de la fase normal a la fase superconductora. Asimismo, la presencia del *gap* en energías $|\Delta|$ en la fase superconductora modifica las propiedades termodinámicas del material frente a la fase normal. Algunas de estas propiedades serán analizadas en este capítulo.

5.1. La temperatura crítica y el efecto isotópico

Para esta sección hemos recurrido a [11], [16] y [17]. Una de las grandes ventajas de utilizar la transformación de Bogoliubov-Valatin es que, a diferencia de los pares de Cooper, que no son ni bosones ni fermiones, las cuasipartículas sí son fermiones, de manera que obedecen a la estadística de Fermi-Dirac, pudiendo aplicar todo nuestro conocimiento sobre ella. Para ello, vamos a partir de un hamiltoniano efectivo que, suponemos, sigue viniendo dado por (4.94), y sustituiremos los promedios cuánticos del Capítulo 4 por promedios termodinámicos en el colectivo macrocanónico. Toda la dependencia con la temperatura la vamos a introducir en las energías efectivas $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}$, concretamente en el parámetro

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ef}} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}'} \rangle \quad (5.1)$$

que definimos extendiendo (4.60) a temperaturas finitas, y que deberá ser determinado de forma autoconsistente. En concreto, la población de una cuasipartícula en el estado $|\mathbf{k}\sigma\rangle$ vendrá dada por la función de Fermi para las energías $E_{\mathbf{k}}$ y potencial químico nulo:

$$\langle \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \frac{1}{e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1} \equiv f(E_{\mathbf{k}}) \equiv f_{\mathbf{k}} \quad (5.2)$$

donde $\beta = (k_B T)^{-1}$. Teniendo esto en cuenta:

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_{\mathbf{k}} \rangle &= \langle \hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle = \langle (-v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger + u_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}) (u_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger) \rangle \\ &= -u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} \langle \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} \rangle - (v_{\mathbf{k}})^2 \underbrace{\langle \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger \rangle}_{=0} + (u_{\mathbf{k}}^*)^2 \underbrace{\langle \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} \rangle}_{=0} + u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} \underbrace{\langle \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger \rangle}_{=1 - \langle \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} \rangle} \\ &= u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} \left(1 - \langle \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} \rangle - \langle \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} \rangle \right) = u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} (1 - 2f_{\mathbf{k}}) = u_{\mathbf{k}}^* v_{\mathbf{k}} \tanh \left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2} \right) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Por otro lado, de acuerdo con los autovectores y autovalores de la matriz (4.88) y siguiendo exactamente el mismo razonamiento que en la sección 4.3 se comprueba que la redefinición

de $\Delta_{\mathbf{k}}$ para temperaturas finitas sigue verificando (4.64). Usando dicha relación, así como (5.1) y (5.3) encontramos la ecuación BCS para $\Delta_{\mathbf{k}}$:

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}'} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{ef}} \frac{\Delta_{\mathbf{k}'}}{E_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right) \quad (5.4)$$

Comprobamos que para $T = 0$ K esta ecuación se reduce a (4.65). Asumiendo la forma del potencial efectivo (4.66), la ecuación anterior se simplifica a

$$\Delta = \frac{V_0}{2} \sum_{|\xi_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D} \frac{\Delta}{E_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right) \quad (5.5)$$

Suponiendo una solución no trivial $\Delta \neq 0$, para obtener una ecuación integral autoconsistente para Δ asumamos el límite termodinámico (4.32) y que $\rho(\xi) \simeq \rho(0)$ en el intervalo de integración, tal y como hicimos reiteradamente para el caso en que $T = 0$ K.

$$1 = \frac{V_0}{2} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} d\xi \rho(\xi) \frac{\tanh\left(\frac{\beta}{2} \sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}\right)}{\sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}} \simeq V_0 \rho(0) \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{\tanh\left(\frac{\beta}{2} \sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}\right)}{\sqrt{\xi^2 + |\Delta|^2}} \quad (5.6)$$

En la Figura 5.1 se resuelve numéricamente esta ecuación para $V_0 \rho(0) = 0,05 \ll 1$, de forma que el límite de acoplamiento débil es aplicable. Observamos que $|\Delta|$ es prácticamente independiente de la temperatura cerca de $T = 0$ K. Es necesario un cierto nivel de ocupación de cuasipartículas para que podamos ver el comportamiento decreciente de $|\Delta|$ con T . Es más, a la temperatura de transición $T = T_c$, $|\Delta|$ llega a anularse con pendiente infinita. Es por ello que la transición entre las fases normal y superconductor es de segundo orden (en ausencia de campos electromagnéticos).

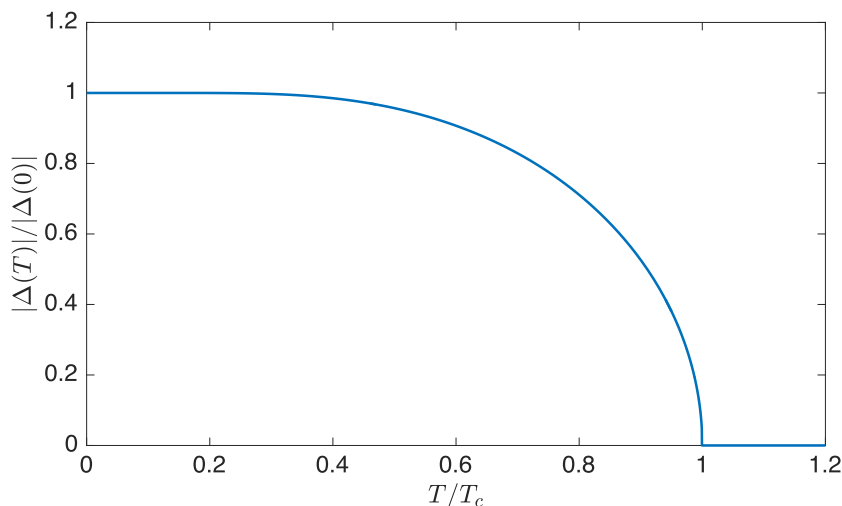


Figura 5.1: $|\Delta|$ en función de la temperatura para $V_0 \rho(0) = 0,05$, obtenido a partir de la resolución numérica de la ecuación integral (5.6).

Para determinar T_c hacemos $\Delta = 0$ en (5.6):

$$\frac{1}{V_0 \rho(0)} = \int_0^{\hbar\omega_D} d\xi \frac{\tanh\left(\frac{\xi}{2k_B T_c}\right)}{\xi} = \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_c}} dx \frac{\tanh x}{x} = \tanh x \ln x \Big|_0^{\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_c}} - \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_c}} dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x} \quad (5.7)$$

Ahora asumimos que $\hbar\omega_D \gg k_B T_c$, de manera que operando resulta

$$\begin{aligned} \tanh x \ln x \Big|_0^{\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_c}} &= \tanh \frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_c} \ln \frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_c} - 0 \simeq \ln \frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_c} \\ \int_0^{\frac{\hbar\omega_D}{2k_B T_c}} dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x} &\simeq \int_0^\infty dx \frac{\ln x}{\cosh^2 x} = \ln \left(\frac{\pi}{4e^\gamma} \right) \end{aligned} \quad (5.8)$$

donde $\gamma \simeq 0,57721566\dots$ es la constante de Euler-Mascheroni. Así, la temperatura crítica de la transición viene dada por

$$\boxed{k_B T_c \simeq \frac{2e^\gamma}{\pi} \hbar\omega_D e^{-\frac{1}{v_0 \rho(0)}}} \quad (5.9)$$

Esta expresión es uno de los grandes éxitos de la teoría BCS pues consigue explicar el efecto isotópico descrito en la sección 1.5. En efecto, tal y como ya se justificó en las secciones 3.1.2 y 4.2, $T_c \propto \hbar\omega_D \propto M^{-1/2}$, donde M denota la masa de los iones reticulares.

Por otro lado, comprobamos que la energía térmica en el punto crítico de la transición es mucho más pequeña que las energías típicas fonónicas ($\hbar\omega_D \gg k_B T_c$), y con ello, mucho menor que la energía de Fermi. También vemos que esta expresión tiene la misma forma que la de $|\Delta|$ a $T = 0$ K (véase (4.70)). De hecho, el cociente entre $2|\Delta|_{T=0}$ y T_c proporciona el número adimensional

$$\boxed{\frac{2|\Delta|_{T=0}}{k_B T_c} \simeq \frac{2\pi}{e^\gamma} \simeq 3,528} \quad (5.10)$$

Experimentalmente, este resultado está en buen acuerdo con los superconductores convencionales que respetan el acoplamiento débil (véase el caso de Cd y Al en la Tabla 5.1). En cambio, este cociente es demasiado pequeño comparado con los resultados obtenidos para superconductores como Pb, que presentan acoplamientos electrón-fonón más intensos, o para el superconductor de alta temperatura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

5.2. Calor específico

Determinemos ahora el calor específico a volumen constante, C_V . Las referencias [6] y [17] han sido útiles en este apartado. Lo calcularemos a partir de la entropía del sistema, que al ser un conjunto no interactuante de cuasipartículas fermiónicas, puede ser expresada como

$$S = -k_B \sum_{\mathbf{k}\sigma} [(1 - f_{\mathbf{k}}) \ln(1 - f_{\mathbf{k}}) + f_{\mathbf{k}} \ln f_{\mathbf{k}}] \quad (5.11)$$

Usando la regla de la cadena para $T \in (0, T_c) \cup (T_c, \infty)$,

$$C_V = T \frac{dS}{dT} = T \frac{dS}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} = -\beta \frac{dS}{d\beta} = -\beta \frac{dS}{df_{\mathbf{k}}} \frac{df_{\mathbf{k}}}{d\beta} \quad (5.12)$$

Introduciendo (5.11) en lo anterior y teniendo en cuenta que las energías $E_{\mathbf{k}}$ están degeneradas en espín:

$$C_V = -2k_B \beta \sum_{\mathbf{k}} \left(-\ln \frac{f_{\mathbf{k}}}{1 - f_{\mathbf{k}}} \right) \frac{df_{\mathbf{k}}}{d\beta} = -2k_B \beta^2 \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \frac{df_{\mathbf{k}}}{d\beta} \quad (5.13)$$

Derivando respecto de β la función de Fermi (5.2),

$$\frac{df_{\mathbf{k}}}{d\beta} = -\frac{e^{\beta E_{\mathbf{k}}}}{(e^{\beta E_{\mathbf{k}}} + 1)^2} \left(E_{\mathbf{k}} + \beta \frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial E_{\mathbf{k}}} \left(E_{\mathbf{k}} + \frac{\beta}{2E_{\mathbf{k}}} \frac{\partial |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}{\partial \beta} \right) \quad (5.14)$$

Finalmente, tomando el límite termodinámico en (5.13) e introduciendo (5.14):

$$C_V = -2k_B\beta \int_{-\epsilon_F}^{\infty} d\xi \rho(\xi) \frac{\partial f}{\partial E} \left(E(\xi)^2 + \frac{\beta}{2} \frac{\partial |\Delta|^2}{\partial \beta} \right) \quad (5.15)$$

Como $|\Delta|$ no es diferenciable respecto de T en T_c , el calor específico presentará una discontinuidad $\Delta C_V = C_V(T_c^-) - C_V(T_c^+)$ en la temperatura crítica de la transición. De hecho, en la Figura 5.2 podemos observar dicha discontinuidad en los datos experimentales de la medida del calor específico del aluminio en la fase superconductora, comparándola con la de la fase normal.

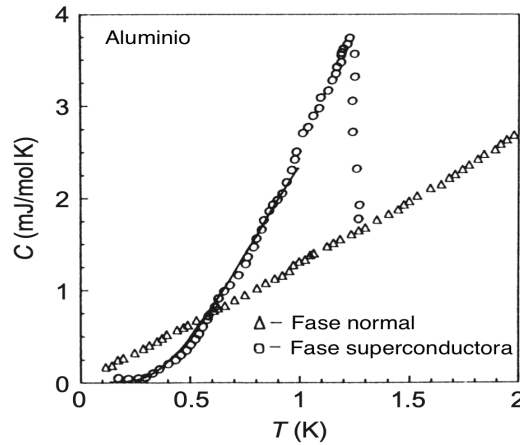


Figura 5.2: Datos experimentales del calor específico del aluminio en función de la temperatura para las fases superconductora y normal. Se observa una discontinuidad en la primera a la temperatura crítica $T_c = 1,18$ K. [14]

Estimemos ΔC_V . Tomando el límite por la derecha en T_c , tenemos que $\Delta = 0$ y $E_{\mathbf{k}} = |\xi_{\mathbf{k}}|$. Además, usando (4.33) se cumple que $\rho(\xi = \epsilon_F) = 0$, luego

$$\begin{aligned} C_V(T_c^+) &= -2k_B\beta_c \int_{-\epsilon_F}^{\infty} d\xi \rho(\xi) \frac{\partial f}{\partial \xi} \xi^2 \\ &= -2k_B\beta_c \left(\underbrace{\rho(\xi) f(\xi) \xi^2}_{=0} \Big|_{-\epsilon_F}^{\infty} - \int_{-\epsilon_F}^{\infty} d\xi f(\xi) \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho(\xi) \xi^2) \right) \end{aligned} \quad (5.16)$$

Sommerfeld introdujo una aproximación que nos será útil para tratar con integrales que involucran a la función de Fermi.

Aproximación 13 (De Sommerfeld). Denotemos por μ al potencial químico del sistema y $\epsilon_0 = \min \epsilon$. Si β es suficientemente grande, para cualquier función ϕ suficientemente regular se tiene

$$\int_{\epsilon_0}^{\infty} d\epsilon f(\epsilon) \phi(\epsilon) \simeq \int_{\epsilon_0}^{\mu} d\epsilon \phi(\epsilon) + \frac{\pi^2}{6\beta^2} \left. \frac{d\phi}{d\epsilon} \right|_{\mu} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{\beta\mu} \right)^4 \quad (5.17)$$

En nuestro caso, para la variable $\xi_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_F$ es $\mu = 0$, de forma que

$$\int_{-\epsilon_F}^{\infty} d\xi f(\xi) \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho(\xi) \xi^2) \simeq \int_{-\epsilon_F}^0 \frac{\partial}{\partial \xi} (\rho(\xi) \xi^2) + \frac{\pi^2}{6\beta_c^2} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} (\rho(\xi) \xi^2) \Big|_{\xi=0} = 0 + \frac{\pi^2 \rho(0)}{3\beta_c^2} \quad (5.18)$$

De aquí,

$$C_V(T_c^+) \simeq \frac{2k_B^2 \pi^2 \rho(0)}{3} T_c \equiv \gamma T_c \quad (5.19)$$

que es el resultado esperable: el de un gas de Fermi no interactuante. Para el límite $T \rightarrow T_c^-$ hacemos un razonamiento análogo, pudiendo tomar de nuevo $\Delta \rightarrow 0$ y $E_{\mathbf{k}} \rightarrow |\xi_{\mathbf{k}}|$, aunque teniendo en cuenta que ahora $\partial|\Delta|/\partial\beta \neq 0$:

$$C_V(T_c^-) = C_V(T_c^+) - k_B \beta_c^2 \frac{\partial|\Delta|^2}{\partial\beta} \Big|_{T=T_c^-} \int_{-\epsilon_F}^{\infty} d\xi \rho(\xi) \frac{\partial f(\xi)}{\partial \xi} \quad (5.20)$$

Usando de nuevo la Aproximación 13:

$$\int_{-\epsilon_F}^{\infty} d\xi \rho(\xi) \frac{\partial f(\xi)}{\partial \xi} = \rho(\xi) f(\xi) \Big|_{-\epsilon_F}^{\infty} - \int_{-\epsilon_F}^{\infty} d\xi f(\xi) \frac{\partial \rho(\xi)}{\partial \xi} \simeq 0 - \rho(0) - \frac{\pi^2 \rho''(0)}{6\beta_c^2} \quad (5.21)$$

Se puede ver fácilmente que el último término es despreciable frente a $\rho(0)$. Por tanto,

$$C_V(T_c^-) = C_V(T_c^+) + k_B \beta_c^2 \rho(0) \frac{\partial|\Delta|^2}{\partial\beta} \Big|_{T=T_c^-} \quad (5.22)$$

Se puede demostrar que cerca de la temperatura crítica,

$$|\Delta|^2 \simeq \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} k_B^2 T_c (T_c - T) \quad (5.23)$$

donde ζ es la función zeta de Riemann. Como consecuencia,

$$\frac{\partial|\Delta|^2}{\partial\beta} \Big|_{T=T_c^-} = -k_B T_c^2 \frac{\partial|\Delta|^2}{\partial T} \Big|_{T=T_c^-} \simeq \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} (k_B T_c)^3 \quad (5.24)$$

Finalmente, la discontinuidad en el calor específico viene dada por

$$\boxed{\Delta C_V = C_V(T_c^-) - C_V(T_c^+) \simeq \frac{8\pi^2}{7\zeta(3)} \rho(0) k_B^2 T_c} \quad (5.25)$$

Si hallamos el cociente entre esta discontinuidad y el límite $C_V(T_c^+)$ obtenemos un valor adimensional que, al igual que sucedía con (5.10), ha permitido corroborar el éxito de la teoría BCS en superconductores convencionales que cumplen el acoplamiento débil, como Cd y Al (véase la Tabla 5.1). Para superconductores con fuertes acoplamientos electrón-fonón como Pb tenemos una discontinuidad relativa mayor.

$$\boxed{\frac{\Delta C_V}{C_V(T_c^+)} \simeq \frac{12}{7\zeta(3)} \simeq 1,426} \quad (5.26)$$

| Material | T_c (K) | $2 \Delta _{T=0}$ (meV) | $2 \Delta _{T=0}/(k_B T_c)$ | $\Delta C_V/C_V(T_c^+)$ |
|---|-----------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Cd | 0,52 | 0,14 | 3,2 | 1,36 |
| Al | 1,18 | 0,35 | 3,4 | 1,45 |
| Pb | 7,20 | 2,7 | 4,3 | 2,71 |
| YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} | 87 | 30 | 4,0 | (*) |

Tabla 5.1: Resultados experimentales de T_c , $2|\Delta|_{T=0}$, así como del cociente entre ambas, para algunos materiales superconductores. También se indica el valor del cociente $\Delta C_V/C_V(T_c^+)$ que da cuenta de la discontinuidad en el calor específico entre la fase normal y superconductora. (*) Algunas evidencias experimentales muestran que el cociente está cerca de 1,43 mientras que otros no consiguen observar ninguna discontinuidad. [14]

5.3. El campo magnético crítico y otras variables termodinámicas

Estamos interesados en determinar el campo magnético crítico, H_c , para los superconductores de tipo I. Se han usado las referencias [1], [2] y [16]. Las variables termodinámicas que nos interesan son la intensidad de campo magnético \mathbf{H} y la imanación total \mathbf{M} . La energía libre de Gibbs (por unidad de volumen) viene dada por

$$G(T, \mathbf{H}) = U - TS - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} \quad (5.27)$$

siendo U la energía interna del sistema y S su entropía. En forma diferencial:

$$dG = -SdT - \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} \quad (5.28)$$

Calculemos el cambio en G en la fase superconductora al aumentar el campo \mathbf{H} desde un valor nulo hasta una intensidad crítica H_c , manteniendo la temperatura constante (camino isoterma Γ).

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \int_{\Gamma} dG = \int_{\Gamma} -S \underbrace{dT}_{=0} - \mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} = -\mu_0 \int_{\Gamma} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \quad (5.29)$$

Tal y como comentamos en el Capítulo 1, el efecto Meissner hace que $\mathbf{B} = 0$ en el interior del material durante todo el proceso Γ , luego por (1.4) se tiene $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$.

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \mu_0 \int_0^{H_c} H dH = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \quad (5.30)$$

Queremos ahora establecer una relación entre la energía libre de Gibbs en la fase superconductora, G_s , y en la fase normal, G_n , ambas evaluadas para un campo $\mathbf{H} = 0$. Para ello, usamos que H_c es el campo crítico en el que las fases superconductora y normal están en equilibrio termodinámico, de manera que

$$G_s(T, H_c) = G_n(T, H_c) \quad (5.31)$$

Por otro lado, los fenómenos del magnetismo débil en la fase normal (paramagnetismo de Pauli y diamagnetismo de Landau) conllevan valores de susceptibilidad magnética $|\chi| \ll 1$ [9, cap. 14], mientras que en la fase superconductora $\chi = -1$. Es por tanto razonable considerar $\mathbf{M} \simeq 0$ en la fase normal. Entonces, análogamente a (5.29),

$$G_n(T, H_c) - G_n(T, 0) = \int_{\Gamma} dG = -\mu_0 \int_{\Gamma} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \simeq 0 \implies G_n(T, H_c) \simeq G_n(T, 0) \quad (5.32)$$

De (5.31) y de (5.32),

$$G_s(T, H_c) = G_n(T, H_c) \simeq G_n(T, 0) \quad (5.33)$$

Usando esto y (5.30) se llega a que

$$\boxed{G_n(T, 0) - G_s(T, 0) = F_n(T, 0) - F_s(T, 0) \simeq \frac{1}{2}\mu_0 H_c(T)^2} > 0 \quad (5.34)$$

donde se ha usado que la energía libre $F = F(T, \mathbf{M})$ coincide con G cuando $\mathbf{H} = \mathbf{M} = 0$. Vemos que la diferencia anterior es positiva, de manera que G es menor en la fase superconductora que en la normal, lo que prueba el hecho de que la primera es la fase estable. Esto ya lo vimos para el caso $T = 0$ K en la sección 4.4. De hecho, de (4.80) y de (5.34) podemos determinar el campo crítico a $T = 0$ K:

$$H_0 = H_c(T = 0 \text{ K}) \simeq 2\sqrt{\frac{\rho(0)}{\mu_0}} \hbar\omega_D e^{-\frac{1}{v_0\rho(0)}} \quad (5.35)$$

En particular, tenemos que $H_0 \propto \hbar\omega_D \propto M^{-1/2}$, con lo que la teoría BCS predice el efecto isotópico que se describió en la sección 1.5.

Para determinar $H_c(T)$ debemos tener en cuenta que la energía libre es

$$F = U - TS \quad (5.36)$$

donde U es la energía interna del sistema. En la fase superconductora se puede calcular tomando valores esperados en (4.94) y usando (4.64) y (5.3).

$$\begin{aligned} U_s = \langle \hat{H}_{\text{red}} \rangle_s &= \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}} + \frac{|\Delta_{\mathbf{k}}|^2}{2E_{\mathbf{k}}} \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right) \right) + 2 \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \left[\xi_{\mathbf{k}} + \left(\frac{|\Delta_{\mathbf{k}}|^2}{2E_{\mathbf{k}}} - E_{\mathbf{k}} \right) \tanh\left(\frac{\beta E_{\mathbf{k}}}{2}\right) \right] \end{aligned} \quad (5.37)$$

La energía interna en la fase normal se obtiene simplemente haciendo $\Delta_{\mathbf{k}} = 0$.

$$U_n = \sum_{\mathbf{k}} \left(\xi_{\mathbf{k}} - |\xi_{\mathbf{k}}| \tanh\left(\frac{\beta |\xi_{\mathbf{k}}|}{2}\right) \right) \quad (5.38)$$

La entropía S viene dada por (5.11). Simplemente hay que hacer $f_{\mathbf{k}} = f(E_{\mathbf{k}})$ en la fase superconductora y $f_{\mathbf{k}} = f(\xi_{\mathbf{k}})$ en la normal. En la Figura 5.3 se han calculado numéricamente U , S y F en ambas fases. En todos los casos comprobamos que para $T < T_c$ el valor en la fase superconductora es menor que en la normal, lo que corrobora la preferencia energética de la primera sobre la segunda. Es más, observamos que S , U y F son continuas en $T = T_c$, lo que refleja el hecho de que se trata de una transición de segundo orden (en ausencia de campo magnético aplicado). Así mismo, se representa H_c en función de la temperatura.

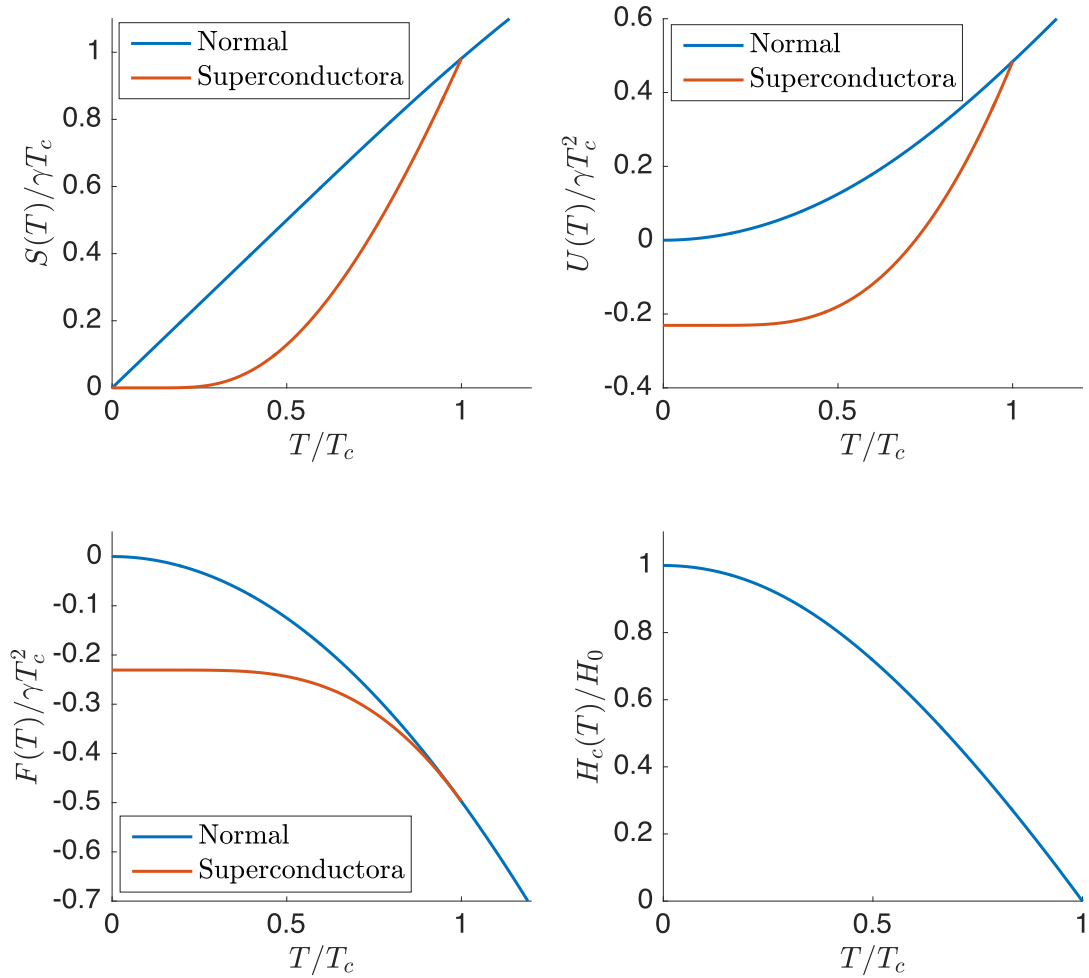


Figura 5.3: Se representan numéricamente distintas propiedades termodinámicas en función de la temperatura, de acuerdo con las distintas expresiones deducidas. Arriba a la izquierda, la entropía (en unidades de γT_c); arriba a la derecha la energía interna (para la que se ha tomado como origen el valor en $T = 0$ K de la fase normal) y abajo a la izquierda la energía libre, estas dos últimas en unidades de γT_c^2 . Para estas tres magnitudes se indica tanto el valor en la fase normal como en la fase superconductor, con el gap calculado en la Figura 5.1. Por último, abajo a la derecha se representa el campo magnético crítico H_c (divido por el correspondiente a $T = 0$ K, H_0).

Capítulo 6

Propiedades electromagnéticas de los superconductores

A partir de los resultados obtenidos anteriormente, a continuación deduciremos las propiedades electromagnéticas comentadas en el Capítulo 1. Así, justificaremos el efecto Meissner y obtendremos en este formalismo la ecuación de London (1.17), de donde se deducirá el fenómeno de la conductividad perfecta. Por simplicidad, todo esto lo razonaremos para $T = 0 K$, referenciando los resultados para temperaturas finitas en la bibliografía. Estos desarrollos se adaptarán de [16] y [17].

6.1. La rigidez de la función de onda BCS

Supongamos que sometemos el sólido superconductor a temperatura $T = 0 K$ a un potencial vector magnético débil \mathbf{A} constante en el tiempo. El único término que se ve afectado en el hamiltoniano del sólido es el correspondiente a la energía cinética electrónica (despreciamos la interacción del campo con las partículas reticulares debido a la gran masa de estos respecto de los electrones).

$$\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} \longrightarrow \frac{(\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A})^2}{2m} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + \frac{e}{2m}\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e}{2m}\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{2m}\mathbf{A}^2 \quad (6.1)$$

Suponiendo \mathbf{A} suficientemente débil podemos despreciar la contribución cuadrática del último sumando. Además, según vimos en la sección 1.3, la ley de conservación local de carga impone que en condiciones estacionarias debemos trabajar con el gauge de Coulomb, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, de manera que

$$\hat{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{A} = -i\hbar\nabla \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (6.2)$$

Por tanto, si \hat{H} representa al hamiltoniano en ausencia de campo electromagnético, el nuevo hamiltoniano del sistema al introducir \mathbf{A} es

$$\hat{H} \longrightarrow \hat{H} + \hat{W} \quad (6.3)$$

donde

$$\hat{W} = \sum_{i=1}^N \hat{\omega}_i = \sum_{i=1}^N \frac{e}{2m}\mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}}_i \quad (6.4)$$

Asumiremos que \mathbf{A} es lo suficientemente poco intenso como para considerar \hat{W} como una perturbación. Tal y como ya hemos hecho otras veces, expresemos el operador \hat{W} en segunda cuantización con ayuda de (2.20). Para ello, recordemos que el Teorema de Bloch nos proporciona una base de estados monoeléctricos (3.33).

$$\hat{W} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma, \sigma'} \underbrace{\langle \psi_{\mathbf{k}'\sigma'} | \hat{\omega} | \psi_{\mathbf{k}\sigma} \rangle}_{=\langle \phi_{\mathbf{k}'} | \hat{\omega} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \delta_{\sigma, \sigma'}} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \hat{\omega} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \quad (6.5)$$

Calculemos el elemento de matriz anterior expresando \mathbf{A} como la serie de Fourier

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \quad (6.6)$$

Entonces, teniendo en cuenta que los coeficientes $\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{q})$ son independientes de \mathbf{r} , queda

$$\langle \phi_{\mathbf{k}'} | \hat{\omega} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{e}{2m} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{p}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{e}{2m} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{q}) \cdot \langle \phi_{\mathbf{k}'} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \quad (6.7)$$

Si usamos ahora la aproximación (3.45) resulta

$$\begin{aligned} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle &= \int_{\Omega} d\mathbf{r} \left(\frac{1}{\sqrt{J}} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \hat{\mathbf{p}} \left(\frac{1}{\sqrt{J}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right) \\ &= \underbrace{\left(\frac{1}{J} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \right)}_{\simeq \langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}}} \hbar \mathbf{k} + \underbrace{\frac{1}{J} \int_{\Omega} d\mathbf{r} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \varphi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})}_{\simeq \langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \hat{\mathbf{p}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}}} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Introduciendo estas dos últimas expresiones en (6.5):

$$\hat{W} \simeq \frac{e}{2m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{q}) \cdot \left(\langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \hbar \mathbf{k} + \langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \hat{\mathbf{p}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \right) \left(\hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} + \hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\downarrow} \right) \quad (6.9)$$

Hacemos ahora el cambio de variable $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k} - \mathbf{q}$ en el segundo sumando, resultando

$$\begin{aligned} \hat{W} &\simeq \frac{e}{2m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{q}) \cdot \left[\left(\langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \hbar \mathbf{k} + \langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \hat{\mathbf{p}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \right) \hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \right. \\ &\quad \left. + \left(-\langle \varphi_{-\mathbf{k}} | \varphi_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rangle \hbar(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + \langle \varphi_{-\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{p}} | \varphi_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rangle \right) \hat{c}_{(-\mathbf{k})\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{(-\mathbf{k}-\mathbf{q})\downarrow} \right] \end{aligned} \quad (6.10)$$

Sustituyendo la serie (6.6) en la condición (6.2) deducimos que el gauge de Coulomb impone $\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{q} = 0$, por lo que la ecuación anterior se reduce a

$$\begin{aligned} \hat{W} &\simeq \frac{e}{2m} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{q}) \cdot \left[\left(\langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \hbar \mathbf{k} + \langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \hat{\mathbf{p}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \right) \hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} \right. \\ &\quad \left. + \left(-\langle \varphi_{-\mathbf{k}} | \varphi_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rangle \hbar \mathbf{k} + \langle \varphi_{-\mathbf{k}} | \hat{\mathbf{p}} | \varphi_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}} \rangle \right) \hat{c}_{(-\mathbf{k})\downarrow}^{\dagger} \hat{c}_{(-\mathbf{k}-\mathbf{q})\downarrow} \right] \end{aligned} \quad (6.11)$$

Consideramos ahora el estado fundamental en la fase superconductora a $T = 0$ K en ausencia de influencias externas, $|\Psi_{BCS}\rangle$. Al incluir la perturbación \hat{W} , el nuevo estado fundamental en primer orden vendrá dado por

$$|\xi\rangle = |\Psi_{BCS}\rangle + \sum_{i \neq \Psi_{BCS}} \frac{\langle i | \hat{W} | \Psi_{BCS} \rangle}{E_0 - E_i} |i\rangle \quad (6.12)$$

donde los estados $|i\rangle$ son estados excitados del sistema sin perturbar y E_i sus correspondientes energías. También denotamos por E_0 a la energía de $|\Psi_{BCS}\rangle$. Determinemos los elementos de matriz $\langle i | \hat{W} | \Psi_{BCS} \rangle$. Para ello, calculemos primero dos términos que serán esenciales haciendo uso de las transformaciones inversas (4.92).

$$\begin{aligned} \langle i | \hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\uparrow}^{\dagger} \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle &= \langle i | \left(u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \hat{\gamma}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})0}^{\dagger} + v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^* \hat{\gamma}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})1} \right) \left(u_{\mathbf{k}}^* \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + v_{\mathbf{k}} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^{\dagger} \right) | \Psi_{BCS} \rangle \\ &= u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} v_{\mathbf{k}} \langle i | \hat{\gamma}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})0}^{\dagger} \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^{\dagger} | \Psi_{BCS} \rangle \end{aligned} \quad (6.13)$$

Hemos usado la relación de anticonmutación $\hat{\gamma}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})1}\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger = \delta_{\mathbf{q},0} - \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger\hat{\gamma}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})1}$ y seguidamente que $\hat{\gamma}_{\mathbf{k}\sigma}|\Psi_{BCS}\rangle = 0$ y que $\langle i|\Psi_{BCS}\rangle = 0$. Análogamente,

$$\begin{aligned} \langle i|\hat{c}_{-\mathbf{k}\downarrow}^\dagger\hat{c}_{(-\mathbf{k}-\mathbf{q})\downarrow}|\Psi_{BCS}\rangle &= \langle i|\left(-v_{\mathbf{k}}^*\hat{\gamma}_{\mathbf{k}0} + u_{\mathbf{k}}\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger\right)\left(-v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\hat{\gamma}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})0}^\dagger + u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^*\hat{\gamma}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})1}\right)|\Psi_{BCS}\rangle \quad (6.14) \\ &= -u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\langle i|\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger\hat{\gamma}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})0}^\dagger|\Psi_{BCS}\rangle = u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\langle i|\hat{\gamma}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})0}^\dagger\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger|\Psi_{BCS}\rangle \end{aligned}$$

Finalmente, sustituyendo la expresión de \hat{W} (6.11) en $\langle i|\hat{W}|\Psi_{BCS}\rangle$ y usando los dos desarrollos anteriores deducimos que $\langle i|\hat{W}|\Psi_{BCS}\rangle$ es

$$\begin{aligned} \frac{e}{2m}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{q}}\tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{q})\cdot\left[\left(\langle\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle\hbar\mathbf{k} + \langle\varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}|\hat{\mathbf{p}}|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle\right)u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}v_{\mathbf{k}}\langle i|\hat{\gamma}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})0}^\dagger\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger|\Psi_{BCS}\rangle \right. \\ \left. + \left(-\langle\varphi_{-\mathbf{k}}|\varphi_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}}\rangle\hbar\mathbf{k} + \langle\varphi_{-\mathbf{k}}|\hat{\mathbf{p}}|\varphi_{-\mathbf{k}-\mathbf{q}}\rangle\right)u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\langle i|\hat{\gamma}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})0}^\dagger\hat{\gamma}_{\mathbf{k}1}^\dagger|\Psi_{BCS}\rangle\right] \quad (6.15) \end{aligned}$$

De acuerdo con (6.6), para imponer un campo magnético uniforme debemos hacer $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Es claro que, usando que las funciones φ están normalizadas a 1 los sumandos que involucran a $\hbar\mathbf{k}$ se cancelan y solo quedan los que involucran a $\hat{\mathbf{p}}$. Veamos que estos elementos de matriz también son nulos en el límite $\mathbf{q} \rightarrow 0$:

$$\langle\varphi_{\mathbf{k}}|\hat{\mathbf{p}}|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle = \int_{\text{c.u.}}d\mathbf{r}\varphi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})\hat{\mathbf{p}}\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -\frac{i\hbar}{2}\int_{\text{c.u.}}d\mathbf{r}\nabla|\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = -\frac{i\hbar}{2}\int_{\partial(\text{c.u.})}|\varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2d\mathbf{s} \quad (6.16)$$

La última integral de superficie es sobre la frontera de la celda unidad. Por el Teorema de Bloch 3.2.1, $\varphi_{\mathbf{k}}$ respeta la periodicidad de la red, de manera que la integral de superficie de $|\varphi_{\mathbf{k}}|^2$ en una cara de la celda unidad tendrá el mismo módulo pero sentido contrario que el de la cara opuesta (recordemos que las redes de Bravais son paralelepípedos), cancelándose entre sí. Como consecuencia, $\langle\varphi_{\mathbf{k}}|\hat{\mathbf{p}}|\varphi_{\mathbf{k}}\rangle = 0$, por lo que en el límite $\mathbf{q} \rightarrow 0$, $\langle i|\hat{W}|\Psi_{BCS}\rangle \rightarrow 0$.

Podríamos pensar, atendiendo a (6.12), que esto es condición suficiente para que en dicho límite, $|\xi\rangle \rightarrow |\Psi_{BCS}\rangle$. Ahora bien, si los denominadores $E_0 - E_i$ tendiesen también a cero entonces no tendría por qué ser así. La clave está en el *gap* en energías $|\Delta|$ de la fase superconductora, de forma que $|E_0 - E_i| > |\Delta|$. Por tanto, al aplicar un campo magnético débil uniforme, el estado fundamental a $T = 0$ K no varía en primer orden en la perturbación. Esto es lo que se conoce como la **rigidez de la función de onda BCS**.

6.2. La ecuación de London, el efecto Meissner y la resistividad nula

Supongamos de nuevo que sometemos el sistema a un potencial vector magnético \mathbf{A} débil independiente del tiempo a $T = 0$ K. El operador de corriente monoeléctrico se verá modificado según

$$\hat{\mathbf{j}} = -\frac{e}{m}\hat{\mathbf{p}} \longrightarrow \hat{\mathbf{j}} = -\frac{e}{m}(\hat{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}) \quad (6.17)$$

Expresemos en segunda cuantización el operador densidad volumétrica de corriente total, $\hat{\mathbf{J}}$, considerando el desarrollo (6.6).

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}} &= \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{j}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma, \sigma'} \underbrace{\langle \psi_{\mathbf{k}'\sigma'} | \hat{\mathbf{j}} | \psi_{\mathbf{k}\sigma} \rangle}_{= \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \hat{\mathbf{j}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \delta_{\sigma, \sigma'}} \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma'}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \hat{\mathbf{j}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \\ &= \underbrace{-\frac{e}{m\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | \hat{\mathbf{p}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}_{\equiv \mathbf{J}_p} - \underbrace{\frac{e^2}{m\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma} \langle \phi_{\mathbf{k}'} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma}}_{\equiv \mathbf{J}_d}\end{aligned}\quad (6.18)$$

Descomponemos la densidad de corriente total en dos vectores densidad de corriente, dados por el valor esperado de los operadores que acabamos de definir: $\mathbf{J}_d = \langle \hat{\mathbf{J}}_d \rangle$, la **densidad de corriente diamagnética**, y $\mathbf{J}_p = \langle \hat{\mathbf{J}}_p \rangle$, la **densidad de corriente paramagnética**. Simplificamos la expresión de $\hat{\mathbf{J}}_d$ usando de nuevo que $\langle \phi_{\mathbf{k}'} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle \simeq \langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}}$:

$$\hat{\mathbf{J}}_d \simeq -\frac{e^2}{m\Omega} \sum_{\mathbf{q}} \tilde{\mathbf{A}}(\mathbf{q}) \sum_{\mathbf{k}\sigma} \langle \varphi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} | \varphi_{\mathbf{k}} \rangle \hat{c}_{(\mathbf{k}+\mathbf{q})\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} \quad (6.19)$$

Para determinar \mathbf{J}_d es importante recordar que el estado fundamental del sistema al introducir \mathbf{A} es $|\xi\rangle$ y no $|\Psi_{BCS}\rangle$. Ahora bien, debido a la rigidez de la función de onda BCS, en el límite $\mathbf{q} \rightarrow 0$ se tendrá

$$\mathbf{J}_d = \langle \xi | \hat{\mathbf{J}}_d | \xi \rangle \rightarrow \langle \Psi_{BCS} | \hat{\mathbf{J}}_d | \Psi_{BCS} \rangle = -\frac{e^2}{m\Omega} \mathbf{A} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \langle \Psi_{BCS} | \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} | \Psi_{BCS} \rangle = -\frac{ne^2}{m} \mathbf{A} \quad (6.20)$$

donde n es la densidad volumétrica total de electrones (a $T = 0$ K).

Determinemos ahora \mathbf{J}_p en el límite $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Hacemos un desarrollo análogo al que se realizó para \hat{W} :

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_p &= \langle \xi | \hat{\mathbf{J}}_p | \xi \rangle \rightarrow \langle \Psi_{BCS} | \hat{\mathbf{J}}_p | \Psi_{BCS} \rangle = -\frac{e}{m\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sum_{\sigma} \underbrace{\langle \phi_{\mathbf{k}'} | \hat{\mathbf{p}} | \phi_{\mathbf{k}} \rangle}_{\simeq \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \hbar \mathbf{k}} \langle \Psi_{BCS} | \hat{c}_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\sigma} | \Psi_{BCS} \rangle \\ &\simeq -\frac{e\hbar}{m\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \left\{ \langle \Psi_{BCS} | \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\uparrow} | \Psi_{BCS} \rangle + \langle \Psi_{BCS} | \hat{c}_{\mathbf{k}\downarrow}^\dagger \hat{c}_{\mathbf{k}\downarrow} | \Psi_{BCS} \rangle \right\} \\ &= -\frac{e\hbar}{m\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \left\{ u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \langle \Psi_{BCS} | \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} | \Psi_{BCS} \rangle - u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \langle \Psi_{BCS} | \hat{\gamma}_{\mathbf{k}0}^\dagger \hat{\gamma}_{\mathbf{k}1} | \Psi_{BCS} \rangle \right\} = 0\end{aligned}\quad (6.21)$$

Entonces, la corriente total en el superconductor a $T = 0$ K en presencia de un potencial magnético débil uniforme \mathbf{A} es

$$\boxed{\mathbf{J} = \mathbf{J}_p + \mathbf{J}_d = \mathbf{J}_d = -\frac{ne^2}{m} \mathbf{A}} \quad (6.22)$$

Esta es justo la ecuación de London (1.17) en la que todos los electrones son superconductores, $n = n_s$. Vemos que toda la corriente que circula por el superconductor es debida a la corriente diamagnética inducida por la aplicación del campo magnético externo. Esta corriente induce a su vez un campo magnético que apantalla al campo externo, de manera que el campo en el interior del superconductor sea nulo, lo que justifica el efecto Meissner-Ochsenfeld. De hecho, tomando el rotacional de \mathbf{J} recuperamos la ecuación

(1.13) que determina el comportamiento de diamagnético perfecto del superconductor a $T = 0 K$. Es más, al hacer la derivada temporal de (6.22) recuperamos también (1.7), y como consecuencia, el fenómeno de la resistividad nula.

En [16] se demuestra que el efecto Meissner y la resistividad nula se siguen verificando para temperaturas inferiores a T_c . De hecho, la corriente total se puede escribir como

$$\mathbf{J} = -\frac{n_s(T)e^2}{m}\mathbf{A} \quad (6.23)$$

que justo coincide con (1.17). Además, en la demostración anterior de la referencia citada se proporciona una expresión explícita de la densidad de electrones superconductores (recordemos que son aquellos que no contribuyen a la disipación energética):

$$n_s(T) = n \left(1 - \frac{\beta}{k_F^3 m} \int_0^\infty dk k^4 \frac{e^{\beta E_k}}{(e^{\beta E_k} + 1)^2} \right) \quad (6.24)$$

Tal y como se argumenta en [16], estos electrones son los que están involucrados en el estado fundamental. En cambio, los electrones normales, que son los que hacen que la resistividad sea no nula, se corresponden con las cuasipartículas de los niveles excitados.

Según vimos en (6.22), para $T = 0 K$ todos los electrones son superconductores (aunque en realidad solo los electrones cercanos a la superficie de Fermi tienen movilidad apreciable) lo que conlleva una corriente diamagnética (y total) máxima. A medida que aumenta T por debajo de T_c , $n_s(T)$ comienza a disminuir. Justo a la temperatura crítica, $n_s(T_c) = 0$, de forma que para $T \geq T_c$ ningún electrón participa en el proceso de superconductividad y todos son electrones normales. En términos de corrientes, para temperaturas cercanas a $T = 0 K$ la corriente paramagnética \mathbf{J}_p es no nula, pero sí exponencialmente pequeña, de forma que predomina la componente diamagnética: $\mathbf{J} \simeq \mathbf{J}_d$. En el límite en que $T = T_c$, las corrientes paramagnética y diamagnética se cancelan entre sí, de manera que el efecto Meissner desaparece. Esto es lo que sucede en la fase normal conductora del sólido. Así, en la transición descrita el sólido pasa de ser un diamagnético perfecto en la fase superconductora a que en la fase normal domine el paramagnetismo de Pauli frente al diamagnetismo de Landau, siendo este último generalmente un fenómeno de intensidad muy débil.

Capítulo 7

Más allá de la teoría BCS

En este breve capítulo vamos a dar ideas muy generales de otras teorías que describen la superconductividad, así como incidir sobre los límites de validez de la teoría BCS, que es la que hemos tratado en el trabajo. Lo que se pretende es simplemente enfatizar el hecho de que la superconductividad es un fenómeno muy complejo que da lugar a un sinnúmero de diferentes perspectivas. Se ha recurrido a [1] y [14].

7.1. La teoría de Ginzburg-Landau

Ginzburg y Landau presentaron en 1950 una teoría fenomenológica que intentaba replicar los resultados experimentales de los superconductores. Casi una década después, en 1959 Gor'kov probó que esta teoría fenomenológica en realidad se podía deducir de la teoría BCS en el límite en que las temperaturas son cercanas a la temperatura crítica [7].

Ilustrados por la teoría de las transiciones de segundo orden de Landau propuesta en la década de 1930, Ginzburg y Landau postularon la existencia de un parámetro de orden Ψ complejo definido como $\Psi = 0$ en la fase normal ($T > T_c$) y como $\Psi = \Psi(T) \neq 0$ en la fase superconductora ($T < T_c$). Gor'kov demostró que este parámetro Ψ es proporcional a la función de *gap* Δ de la teoría BCS.

Ginzburg y Landau partieron de la existencia de electrones superconductores con masas efectivas $m^* = 2m$ y cargas $e^* = 2e$. Además, asumieron que para temperaturas cercanas a T_c , la energía libre de Gibbs era un funcional que podía ser desarrollado en función de Ψ ,

$$G_s[\Psi, \mathbf{A}] = G_n + \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2m^*} (-i\hbar\nabla + e^*\mathbf{A})\Psi^* (i\hbar\nabla + e^*\mathbf{A})\Psi + \frac{1}{2\mu_0} B^2(\mathbf{r}) - \mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{M}(\mathbf{r}) + a\Psi\Psi^* + \frac{1}{2}b\Psi\Psi^*\Psi\Psi^* + \dots \right] \quad (7.1)$$

donde G_n es la energía libre de Gibbs en la fase normal, \mathbf{A} el vector potencial magnético y a y b coeficientes fenomenológicos dependientes de la temperatura. Encontrando el mínimo de $G[\Psi, \mathbf{A}]$ variacionalmente respecto de Ψ y de \mathbf{A} se llegan a las conocidas ecuaciones de Ginzburg-Landau (en el gauge de Coulomb, $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$):

$$\begin{cases} \frac{1}{2m^*} (\hbar^2 \nabla^2 \Psi - 2i\hbar e^* \mathbf{A} \cdot \nabla \Psi - (e^*)^2 \mathbf{A}^2 \Psi) - a\Psi - b|\Psi|^2 \Psi = 0 \\ -\nabla^2 \mathbf{A} + \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) + \frac{(e^*)^2}{m^*} \mathbf{A} |\Psi|^2 = 0 \end{cases} \quad (7.2)$$

Resolviendo numéricamente este sistema acoplado de ecuaciones podemos obtener Ψ y \mathbf{A} , y con ello, propiedades termodinámicas como las ya estudiadas o expresiones para parámetros como la longitud de penetración (1.12). Además, esta teoría permite dar una

explicación a la cuantización del flujo magnético propio de los superconductores de tipo II que ya describimos brevemente en la sección 1.4. Para una descripción más detallada de la teoría de Ginzburg-Landau es recomendable una lectura de [14].

7.2. Límites de validez de la teoría BCS. La superconductividad no convencional

El objetivo de este breve apartado es enfatizar los límites de los resultados que hemos ido obteniendo en el contexto de la teoría BCS.

En primer lugar, debemos recordar que la principal hipótesis de la teoría BCS es la consideración de que el hamiltoniano reducido \hat{H}_{red} dado por (4.43) modela correctamente el comportamiento en la fase superconductora del material. Así, se asume que el mecanismo principal de formación de pares de Cooper es la interacción electrón-fonón (3.46), que posteriormente aproximamos por una interacción efectiva electrón-electrón. Esto, a su vez, nos lleva a proponer la Aproximación 10, restringiéndonos a pares de Cooper singletes, potenciales de interacción del tipo (4.66) y funciones *gap* $\Delta_{\mathbf{k}}$ constantes en un determinado rango (4.67).

La teoría BCS es el marco teórico acertado para una gran cantidad de superconductores, los llamados **superconductores convencionales**, pues cumplen las predicciones que hemos visto en este capítulo. Es el caso de aleaciones, compuestos intermetálicos y compuestos iónicos. Ahora bien, poco a poco se han ido descubriendo otros materiales, los denominados **superconductores no convencionales**, que no verifican las hipótesis de la teoría. Para estos materiales se verifica que $\Delta_{\mathbf{k}}$ no es invariante ante operaciones puntuales de simetría, a diferencia de lo que ocurre para (4.67).

Es el caso, por ejemplo, de los **fermiones pesados**, materiales como el UBe_{13} que suelen tener los niveles atómicos f parcialmente ocupados, lo que conlleva masas efectivas electrónicas muy altas e interacciones electrón-electrón muy intensas que hacen que las aproximaciones asumidas en los capítulos anteriores no sean ciertas.

También son de un gran interés **los superconductores de alta temperatura** como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Estos materiales tienen láminas dos dimensionales de cobre y oxígeno que hacen que la superficie de Fermi sea también aproximadamente plana. Además, experimentalmente se ha comprobado que el *gap* $|\Delta_{\mathbf{k}}|$ se anula varias veces en esta superficie de Fermi, con lo que $\Delta_{\mathbf{k}}$ no puede ser constante en ella y por tanto la aproximación (4.67) no puede ser válida. Como consecuencia, la densidad de estados es no nula para cualquier energía de excitación de las cuasipartículas, con lo que incluso a bajas temperaturas los estados excitados estarán poblados. Experimentalmente todo parece indicar que sus pares de Cooper son singletes con momento angular dos. Es más, en superconductores como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ adecuadamente dopados hay evidencias de no cumplirse el efecto isotópico. Todo ello sugiere que el mecanismo de interacción no es el de electrón-fonón, sino uno basado en las fuertes repulsiones electrón-electrón.

Otras teorías más allá de la teoría BCS tratan de explicar el comportamiento microscópico de algunos superconductores no convencionales. En concreto, una teoría que es exitosa para describir las propiedades del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ son los **modelos de Hubbard**, que parten de la aproximación de enlace fuerte (*tight binding approximation*), en la que los niveles energéticos electrónicos se distribuyen en bandas estrechas que se solapan. [14] Esto contrarresta con el hecho de haber tomado las funciones de Bloch (3.33) como base del espacio de Hilbert monoeléctrico.

Conclusiones

Recopilamos aquí las principales conclusiones a las que hemos llegado en el trabajo.

1. Asumiendo las aproximaciones de Born-Oppenheimer y armónica, y restringiéndonos a términos de primer orden en los desarrollos de Taylor, hemos identificado tres contribuciones al hamiltoniano total del sistema: una parte de fonones no interactuantes, \hat{H}_i , otra de electrones que incluye la influencia de la red reticular estática, $\hat{H}_e^{(0)}$, y una tercera de interacción entre ambos, \hat{H}_{e-f} .
2. Basándonos en la teoría perturbativa de Schrieffer-Wolff, hemos conseguido expresar \hat{H}_{e-f} como un hamiltoniano de interacción efectiva electrón-electrón, que es atractiva en las cercanías de la superficie de Fermi. Esto nos ha llevado a considerar el hamiltoniano *reducido* \hat{H}_{red} dado por (4.43), en el que solo hemos incluido las contribuciones de los pares de Cooper con momento total nulo (suponiendo un sistema con simetría traslacional que no transporta corriente).
3. Resolviendo el problema variacional (4.56) a $T = 0$ K, hemos demostrado que, independientemente de la intensidad atractiva del potencial, existe un estado fundamental $|\Psi_{BCS}\rangle$ favorecido energéticamente respecto del estado fundamental de la fase normal, lo que supone la primera justificación de la existencia de una fase superconductora.
4. Mediante una transformación de Bogoliubov-Valatin se ha diagonalizado \hat{H}_{red} , permitiéndonos identificarlo con el hamiltoniano de un sistema de cuasipartículas fermiónicas idénticas no interactuantes de energías $E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\xi_{\mathbf{k}}^2 + |\Delta_{\mathbf{k}}|^2}$. De aquí se deduce que la función *gap* $|\Delta_{\mathbf{k}}|$ da cuenta de una banda de energías prohibidas para el superconductor inexistente en la fase normal.
5. Hemos podido obtener la dependencia con la temperatura del *gap* a través de la denominada ecuación BCS (5.5), que ha sido resuelta numéricamente en el límite de acoplamiento débil. Análogamente, se han estudiado variables termodinámicas como el calor específico, la energía interna, la entropía, la energía libre, así como la intensidad de campo magnético crítico de los superconductores de tipo I. Las relaciones (5.10) y (5.26) están en buen acuerdo experimental con los superconductores convencionales compatibles con el acoplamiento débil (Tabla 5.1). El efecto isotópico ha quedado doblemente justificado debido a la dependencia de la temperatura crítica (5.9) y de la intensidad de campo magnético crítico (5.35) con la energía fonónica $\hbar\omega_D \propto M^{-1/2}$, siendo M la masa de los iones reticulares.
6. Hemos demostrado que al someter un superconductor convencional a un campo magnético débil uniforme e independiente del tiempo a $T = 0$ K, el estado fundamental $|\Psi_{BCS}\rangle$ no varía en primer orden en la perturbación. De aquí hemos deducido la ecuación de London (6.22), lo que justifica microscópicamente tanto el efecto Meissner-Ochsenfeld como el fenómeno de resistividad nula (a $T = 0$ K).

Apéndice A

Deducción del hamiltoniano iónico en coordenadas normales

A continuación, deduciremos los resultados que se presentaron en la sección 3.1.2 sin demostrar. Recordemos que el objetivo de dicho apartado es realizar una transformación a coordenadas normales del hamiltoniano iónico (3.15)

$$\hat{H}_i = \sum_{j=1}^J \frac{\hat{p}_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} \sum_{m,n=1}^J u_m u_n A_{m,n}$$

donde los coeficientes $A_{m,n}$ venían dados por (3.16)

$$A_{m,n} = \left. \frac{\partial^2 \hat{V}_k}{\partial R_m \partial R_n} \right|_{\mathbf{R}^{(0)}}$$

Definición. Sea un vector \mathbf{q} del espacio recíproco. Se definen los operadores

$$\hat{U}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{J}} \sum_{\mathbf{m} \in RD} \hat{u}_{\mathbf{m}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} \quad ; \quad \hat{P}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{J}} \sum_{\mathbf{m} \in RD} \hat{p}_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} \quad (\text{A.1})$$

donde las sumas se extienden a todos los puntos de la red directa (RD).

De (3.20) se deduce que $\hat{U}_{\mathbf{q}} = \hat{U}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}$ y $\hat{P}_{\mathbf{q}} = \hat{P}_{\mathbf{q}+\mathbf{G}}$, para todo vector de la red recíproca \mathbf{G} . Por tanto, basta con considerar los vectores \mathbf{q} dentro de la primera zona de Brillouin (ZB). Además, se sigue directamente de estas definiciones que

$$\hat{U}_{\mathbf{q}}^\dagger = \hat{U}_{-\mathbf{q}} \quad ; \quad \hat{P}_{\mathbf{q}}^\dagger = \hat{P}_{-\mathbf{q}} \quad (\text{A.2})$$

Lema. $\hat{P}_{\mathbf{q}}$ es el momento conjugado de $\hat{U}_{\mathbf{q}}$, esto es:

$$\hat{P}_{\mathbf{q}} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{U}_{\mathbf{q}}} \quad (\text{A.3})$$

Demostración. Haciendo uso del Teorema 3.1.1 encontramos las relaciones inversas de $\hat{U}_{\mathbf{q}}$ y $\hat{P}_{\mathbf{q}}$:

$$\frac{1}{\sqrt{J}} \sum_{\mathbf{q} \in ZB} \hat{U}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} = \sum_{\mathbf{m}' \in RD} \hat{u}_{\mathbf{m}'} \underbrace{\left(\frac{1}{J} \sum_{\mathbf{q} \in ZB} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{m} - \mathbf{m}')} \right)}_{=\delta_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}} = \hat{u}_{\mathbf{m}} \quad (\text{A.4})$$

De la primera se deduce que

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \hat{U}_{\mathbf{q}}} = -i\hbar \sum_{\mathbf{m} \in RD} \frac{\partial \hat{u}_{\mathbf{m}}}{\partial \hat{U}_{\mathbf{q}}} \frac{\partial}{\partial \hat{u}_{\mathbf{m}}} = \sum_{\mathbf{m} \in RD} \left(\frac{1}{\sqrt{J}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} \right) \underbrace{\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial R_{\mathbf{m}}} \right)}_{=\hat{p}_{\mathbf{m}}} = \hat{P}_{\mathbf{q}} \quad (\text{A.5})$$

■

Proposición. El hamiltoniano iónico dado por (3.15) se puede escribir en términos de los operadores $\hat{U}_{\mathbf{q}}$ y $\hat{P}_{\mathbf{q}}$ como

$$\hat{H}_i = \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} \left[\frac{1}{2M} \hat{P}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{P}_{\mathbf{q}} + \frac{M}{2} \omega_{\mathbf{q}}^2 \hat{U}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{U}_{\mathbf{q}} \right] \quad (\text{A.6})$$

donde

$$\omega_{\mathbf{q}} = \left(\frac{1}{M} \sum_{\mathbf{n} \in \text{RD}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}} A_{0,\mathbf{n}} \right)^{1/2} \quad (\text{A.7})$$

Es decir, \hat{H}_i se puede expresar como el hamiltoniano de un sistema de osciladores armónicos independientes con frecuencias $\omega_{\mathbf{q}}$.

Demostración. La relación inversa de $\hat{P}_{\mathbf{q}}$ es:

$$\frac{1}{\sqrt{J}} \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} \hat{P}_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} = \sum_{\mathbf{m}' \in \text{RD}} \hat{p}_{\mathbf{m}'} \underbrace{\left(\frac{1}{J} \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{m} - \mathbf{m}')} \right)}_{=\delta_{\mathbf{m},\mathbf{m}'}} = \hat{p}_{\mathbf{m}} \quad (\text{A.8})$$

de donde se deduce que la parte cinética del hamiltoniano iónico se escribe en términos de las coordenadas $\hat{P}_{\mathbf{q}}$ como

$$\frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{m} \in \text{RD}} \hat{p}_{\mathbf{m}} \cdot \hat{p}_{\mathbf{m}} = \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}' \in \text{ZB}} \underbrace{\left(\frac{1}{J} \sum_{\mathbf{m} \in \text{RD}} e^{-i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{m}} \right)}_{=\Delta_{-\mathbf{q}, \mathbf{q}'}} \hat{P}_{\mathbf{q}} \hat{P}_{\mathbf{q}'} = \frac{1}{2M} \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} \hat{P}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{P}_{\mathbf{q}} \quad (\text{A.9})$$

donde se han vuelto a utilizar el Teorema 3.1.1 y la ecuación (A.2).

Análogamente, para la segunda parte de \hat{H}_i se tiene:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{m}' \in \text{RD}} \hat{u}_{\mathbf{m}} \hat{u}_{\mathbf{m}'} A_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{m}' \in \text{RD}} \left(\frac{1}{\sqrt{J}} \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} \hat{U}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{m}} \right) \left(\frac{1}{\sqrt{J}} \sum_{\mathbf{q}' \in \text{ZB}} \hat{U}_{\mathbf{q}'} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{m}'} \right) A_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, \mathbf{q}' \in \text{ZB}} \underbrace{\left(\frac{1}{J} \sum_{\mathbf{m} \in \text{RD}} e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{q}') \cdot \mathbf{m}} \right)}_{=\Delta_{-\mathbf{q}, \mathbf{q}'}} \left(\sum_{\mathbf{m}' \in \text{RD}} e^{i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{m}' - \mathbf{m})} A_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} \right) \hat{U}_{\mathbf{q}} \hat{U}_{\mathbf{q}'} \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Veamos ahora que el último paréntesis no depende de \mathbf{m} , sino solo de \mathbf{q}' . Por la invariancia traslacional de la red directa no es difícil ver que $A_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} = A_{0, \mathbf{n}}$, donde $\mathbf{n} = \mathbf{m}' - \mathbf{m}$. Por tanto,

$$\sum_{\mathbf{m}' \in \text{RD}} e^{i\mathbf{q}' \cdot (\mathbf{m}' - \mathbf{m})} A_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} = \sum_{\mathbf{n} \in \text{RD}} e^{i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{n}} A_{0, \mathbf{n}} = M \omega_{\mathbf{q}'}^2 \quad (\text{A.11})$$

Sustituyendo en lo anterior:

$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{m}' \in \text{RD}} \hat{u}_{\mathbf{m}} \hat{u}_{\mathbf{m}'} A_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} = \frac{M}{2} \sum_{\mathbf{q} \in \text{ZB}} \omega_{-\mathbf{q}}^2 \hat{U}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{U}_{\mathbf{q}} \quad (\text{A.12})$$

De la definición de $\omega_{\mathbf{q}}$ y de (3.20) se deduce trivialmente que $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{\mathbf{q} + \mathbf{G}}$, para todo vector \mathbf{G} de la red recíproca. En concreto, para $\mathbf{G} = -2\mathbf{q}$ se tiene $\omega_{\mathbf{q}} = \omega_{-\mathbf{q}}$, quedando concluida la prueba. ■

Apéndice B

Un par de Cooper aislado

Este apéndice complementa al apartado 4.2. Recordamos que en este vimos que un par de electrones sobre una esfera de Fermi bien formada y no interactuante formaba un estado ligado mientras que estuviese sometido a una interacción atractiva, aunque esta fuese infinitesimalmente débil. Ahora queremos remarcar el papel que juega la esfera de Fermi en este hecho. Para ello, consideremos el par aislado sometido a una interacción del tipo (4.31), pero sin mar de Fermi.

$$\tilde{V}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \begin{cases} -V_0 & \text{si } \epsilon_{\mathbf{k}}, \epsilon_{\mathbf{k}'} < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{en caso contrario} \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

Tomando el límite termodinámico (4.32) en la ecuación (4.30) y usando la expresión de la densidad de estados (4.33) llegamos a

$$\Delta = \int_0^{\hbar\omega_D} d\epsilon \rho(\epsilon) \frac{-V_0}{E - 2\epsilon} \Delta = -V_0 C \Delta \left[\sqrt{-\frac{E}{2}} \arctan \left(\sqrt{-\frac{2\hbar\omega_D}{E}} \right) - \sqrt{\hbar\omega_D} \right] \quad (\text{B.2})$$

Vemos que, a diferencia de lo que sucedía en la deducción de (4.37) gracias a la existencia de la esfera de Fermi, ahora $\rho(\epsilon)$ no es aproximadamente constante en el intervalo de integración. Esto tiene consecuencias directas. De hecho, para que el par de electrones forme un estado ligado, la energía del sistema debe cumplir $E < 0$. Si imponemos en esta ecuación el límite mínimo necesario $E \rightarrow 0^-$ se obtiene una intensidad de potencial mínima

$$V_0^{\min} = \frac{1}{C\sqrt{\hbar\omega_D}} \quad (\text{B.3})$$

Esto quiere decir que para que se forme un par de Cooper (sistema ligado) en ausencia de otros electrones, es necesario que la interacción a la que estén sometidos los electrones del par sea suficientemente atractiva. Por tanto, para interacciones débiles no se favorecería energéticamente la formación de pares de Cooper.

Bibliografía

- [1] ANNETT, J. F. *Superconductivity, superfluids, and condensates*. Oxford master series in condensed matter physics. Oxford University Press, Oxford; New York, 2004.
- [2] BARDEEN, J., COOPER, L. N., AND SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. *Physical Review* 108, 5 (Dec. 1957), 1175–1204.
- [3] BARDEEN, J., AND PINES, D. Electron-phonon interaction in metals. *Physical Review* 99, 4 (Aug. 1955), 1140–1150.
- [4] BARDEEN, J., AND SCHRIEFFER, J. R. *Progress in low temperature physics. Volume 3*. North Holland, Amsterdam, 1961.
- [5] BRAVYI, S., DIVINCENZO, D. P., AND LOSS, D. Schrieffer–Wolff transformation for quantum many-body systems. *Annals of Physics* 326, 10 (Oct. 2011), 2793–2826.
- [6] FERNANDES, R. M. Lecture notes: BCS theory of superconductivity. Institute of physics Gleb Wataghin.
- [7] GOR’KOV, L. Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity. *Soviet Physics JETP* 36(9), 6 (1959).
- [8] GROSS, E. K. U., RUNGE, E., AND HEINONEN, O. *Many-particle theory*. Adam Hilger, Bristol; Philadelphia, 1991.
- [9] KITTEL, C. *Introducción a la física del estado sólido*, 3 ed. Reverté, Barcelona, 2003.
- [10] LONDON, F. *Superfluids, Vol. I: Macroscopic theory of superconductivity*. Dover Publications, Inc., New York, 1961.
- [11] MATTIS, D. C. *Statistical mechanics made simple: a guide for students and researchers*. World Scientific, River Edge, New Jersey, 2003.
- [12] MAXWELL, E. Isotope effect in the superconductivity of mercury. *Physical Review* 78, 4 (May 1950), 477–477.
- [13] PHILLIPS, P. *Advanced solid state physics*, 2 ed. Cambridge University Press, Cambridge; New York, 2012.
- [14] POOLE, C. P., FARACH, H. A., CRESWICK, R. J., AND PROZOROV, R. *Superconductivity*, 2 ed. Elsevier, Acad. Press, Amsterdam, 2007.
- [15] REYNOLDS, C. A., SERIN, B., WRIGHT, W. H., AND NESBITT, L. B. Superconductivity of isotopes of mercury. *Physical Review* 78, 4 (May 1950), 487–487.
- [16] SCHRIEFFER, J. R. *Theory of superconductivity*. Advanced Book Program. Westview Press, Florida, 1999.
- [17] TINKHAM, M. *Introduction to superconductivity*, 2 ed. International series in pure and applied physics. McGraw Hill, New York, 1996.