UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Diovana de Mello Lalis

EFEITOS DA HIBRIDIZAÇÃO NO PSEUDOGAP EM UM MODELO DE HUBBARD D-P

Santa Maria, RS
2019

Diovana de Mello Lalis

EFEITOS DA HIBRIDIZAÇÃO NO PSEUDOGAP EM UM MODELO DE HUBBARD D-P

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutora em Física.

ORIENTADOR: Prof. Eleonir João Calegari

Santa Maria, RS
2019

Lalis, Diovana de Mello
Efeitos da hibridização no pseudogap em um modelo de Hubbard d-p / Diovana de Mello Lalis.- 2019.
94 p.; 30 cm

Orientador: Eleonir João Calegari
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, RS, 2019

1. Modelo de Hubbard d-p 2. Aproximação de n polos 3. Hibridização 4. Funções de Green 5. Pseudogap I. Calegari, Eleonir João II. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Diovana de Mello Lalis

EFEITOS DA HIBRIDIZAÇÃO NO PSEUDOGAP EM UM MODELO DE HUBBARD D-P

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutora em Física.

Aprovado em 30 de agosto de 2019:

Eleonir João Calegari, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Ben Hur Benhard, Dr. (UDESC)

Valdemar Vieira das Neves, Dr. (UFPEL)

Lúcio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)

Mateus Schmidt, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2019

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Dulce(in memorian) e Dirceu(in memorian), ao meu afilhado Inácio e a minha companheira Camila Kempka.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado forças para continuar no caminho.

Agradeço a duas pessoas que não se encontram mais nesse plano espiritual, a minha mãe Dulce de Mello que me deu toda a força onde ela estiver para continuar sem ela ao meu lado essa tese dedico toda para ela, e ao meu pai Dirceu Lalis.

Agradeço a minha companheira que esteve me apoiando em todas as horas ruins e boas, muito obrigado pelo carinho e a compreensão meu bem Camila Kempka.

Agradeço em especial ao meu orientador Eleonir Calegari, por toda paciência que teve comigo nesses longos anos de caminhada.

Agradeço a minha avó Nazaria Brasil, Jandira Pereira, Caroline Freitas e a toda minha família, também a minha família de coração dona Dalila Kempka e Gabriel Kempka.

Agradeço a todos os meus colegas do LabTMC e da PPGFIS, pelos cafés e as boas risadas em especial Ana Cláudia, Bruna Pedrolo, Mateus Schmidt, Maíra Bolfe, Junara Villanova, Paula Kern, Hekatelyne Carpes, Tiago Farias, Gustavo, Nathan, Helena, Leonardo P., Mauro Pozzobon, Dyana Duarte e ao Rafael.

Agradeço muito as minhas amigas de Alegrete, Luciana, Sabrina, Mari, Greice e a Livia por todas as boas risadas nos momentos de tensão. Agradeço ao Itamar Barcellos por tudo que fez por mim nessa reta final do doutorado.

Agradeço a todos os professores do Programa de Pós- Graduação em Física que agregaram muito para minha vida profissional.

Se cheguei até aqui foi porque me apoiei no ombro de gigantes.

(Isaac Newton)

RESUMO

EFEITOS DA HIBRIDIZAÇÃO NO PSEUDOGAP EM UM MODELO DE HUBBARD D-P

AUTORA: Diovana de Mello Lalis
ORIENTADOR: Eleonir João Calegari

Neste trabalho, é realizada uma investigação dos efeitos da hibridização com diferentes simetrias nas propriedades normais e supercondutoras de um modelo Hubbard d-p. O modelo de Hubbard d-p é uma variação do modelo proposto por Hubbard para descrever sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Esse modelo foi proposto para descrever materias com diferentes tipos de bandas. Uma banda estreita associada a elétrons com pouca mobilidade e outra banda mais larga. A mistura destas duas bandas pode gerar comportamentos interessantes para o sistema. A variação de um parâmetro externo como a pressão ou a dopagem, pode levar o sistema de um estado metálico a um estado isolante, ou até mesmo, a um estado supercondutor. A hibridização entre as bandas depende desses parâmetros, como por exemplo, a pressão externa. A simetria da hibridização também é importante quando analisamos as propriedades normais e supercondutoras do sistema. Neste trabalho, consideraremos uma simetria isotrópica, ou seja uma simetria s, uma simetria de onda s-estendida e uma simetria de onda do tipo dp. O objetivo é estudar como essas diferentes simetrias influenciam no comportamento do estado normal e do estado supercondutor do modelo. O modelo é estudado através da técnica das funções de Green em conjunto com uma aproximação de n-polos para as funções de Green. A aproximação de n-polos permite investigar o comportamento de um pseudogap na densidade de estados, como aquele observado nos supercondutores cupratos. Os cupratos apresentam um comportamento anômalo na fase normal onde há presença de um pseudogap que pode ser observado na densidade de estados. O pseudogap tem sido muito investigado com o propósito de tentar entender os mecanismos da supercondutividade nesses sistemas. Os resultados obtidos mostram que o pseudogap depende da simetria da hibridização, sendo favorecido pela simetria dp e desfavorecido pela simetria s-estendida. Esse resultado pode ser entendido através da análise da função de correlação spin-spin, que pode ser associada a correlações antiferromagnéticas. Realizou-se também um estudo da topologia da superficie de Fermi mostrando a ocorrência de uma transição de Lifshitz quando o sistema entra em um regime de correlações fortes. Observou-se que a transição de Lifshitz depende de diferentes parâmetros do modelo como a interação coulombiana e a hibridização, e é influênciada também pela simetria da hibridização.

Palavras-chave: Modelo de Hubbard d-p, Aproximação de n-polos, Hibridização, Funções de Green, Pseudogap, Simetrias

ABSTRACT

HYBRIDIZATION EFFECTS ON THE PSEUDOGAP OF HUBBARD D-P MODEL

AUTHOR: Diovana de Mello Lalis
ADVISOR: Eleonir João Calegari

In this paper, we investigate the effects of hybridization with different symmetries on the normal and superconducting properties of a Hubbard d-p model. The Hubbard d-p model is a variation of the model proposed by Hubbard to describe strongly correlated electron systems. This model was proposed to describe materials with different types of bands. A narrow band associated with poorly moving electrons and a wide band. Mixing these two bands can generate interesting behaviors for the system. Variation of external parameters, such as pressure or doping, can lead the system from a metallic state to an insulating state, or even to a superconducting state. Hybridization between bands depends on parameters such as external pressure. The symmetry of hybridization is also important when analyzing the normal and superconducting properties of the system. In this paper, we will consider an isotropic symmetry, ie s symmetry, s extended-wave symmetry, and dp wave symmetry. The objective is to study how these different symmetries influence the behavior of the normal state and the superconducting state of the model. The model is studied using the Green's function technique together with an n-pole approximation to the Green functions. The approximation of n-poles allows us to investigate the behavior of a pseudogap in the density of states, as observed in cuprate superconductors. Cuprates show an anomalous behavior in the normal phase where there is a pseudogap that can be observed in the density of states. Pseudogap has been heavily investigated for the purpose of trying to understand the mechanisms of superconductivity in these systems. The results show that pseudogap depends on the symmetry of hybridization, being favored by symmetry dp and disadvantaged by symmetry s-extended. This result can be understood by analyzing the spin-spin correlation function, which can be associated with antiferromagnetic correlations. A investigation of the Fermi surface topology was also performed, showing the occurrence of a Lifshitz transition when the system enters a regime of strong correlations. It was observed that the Lifshitz transition depends on different model parameters such as Coulomb interaction and hybridization, and is also influenced by the symmetry of hybridization.

Keywords: Hubbard d-p model, n-polos approximation, Hybridization, Green's Functions, Pseudogap, Symmetry

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Temperatura de transição supercondutora versus o ano de obtenção. 16
Figura 2.2 – Estrutura cristalina do composto $La_{2-x}Sr_2CuO_2$. 17
Figura 2.3 – Estrutura dos planos de CuO_2 entre os reservatórios de cargas. 17
Figura 2.4 – Estrutura geral do diagrama de fases dos cupratos dopados por buracos. 18
Figura 2.5 – Gap supercondutor do composto $Bi_2Sr_2CaCuO_{8-\delta}$, medido pela técnica experimental ARPES. 19
Figura 2.6 – Espectro de energia comparando o gap supercondutor e o pseudogap para o composto Bi2212. 20
Figura 2.7 – Evolução da superfície de Fermi em função da temperatura. 21
Figura 2.8 – Comportamento do gap supercondutor $|\Delta_{SC}(k)|$ e do pseudogap Δ_{PG} em função de k_x e k_y. 21
Figura 3.1 – Esquema da distribuição dos orbitais d do cobre e p do oxigênio. 23
Figura 3.2 – Esquema da distribuição dos orbitais d do cobre e p do oxigênio para a simetria s. 24
Figura 3.3 – Esquema da disposição dos orbitais d e p para a simetria d. 25
Figura 3.4 – Esquema da disposição dos orbitais d e p para a simetria dp. 25
Figura 3.5 – A figura abaixo mostra os polos no eixo imaginário e os contornos de integração para $t - t' > 0$ e $t - t' < 0$. 34
Figura 4.1 – Representação do orbital $d_{x^2-y^2}$. 53
Figura 5.1 – Bandas renormalizadas para $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,0. 66
Figura 5.2 – Evolução da superfície de Fermi para diferentes ocupações, para $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038. 66
Figura 5.3 – Superfície de Fermi para n_T= 0,78, $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038 e diferentes valores de interação coulombiana U. 67
Figura 5.4 – Superfície de Fermi para n_T= 0,78, para $U = 3,0|t_d|$, $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038 e diferentes valores de hibridização. 68
Figura 5.5 – Evolução da superfície de Fermi para n_T= 0,78, $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$, $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038 e diferentes valores de t_2^d. 69
Figura 5.6 – Superfície de Fermi para diferentes simetrias, mas com as mesmas amplitude de hibridização, $V_{ks} = V_{kse} = V_{kpd} = 0,6|t^d|$, para $n_T = 0,745\ |t^d|$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038. 69
Figura 5.7 – (a) Comportamento da energia em função da temperatura. (b) Calor específico em função da temperatura para diferentes valores de ocupação. Os demais parâmetros considerados são $V_{ks} = 0,6|t^d|$ e $U = 8,0|t^d|$. ... 70
Figura 5.8 – (a) Comportamento da energia em função da temperatura. (b) Calor específico em função da temperatura para $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $n_T = 0.85$ e diferentes valores de interação coulombiana. 71
Figura 5.9 – (a) Comportamento da energia em função da temperatura. (b) Calor específico em função da temperatura para diferentes simetrias para a hibridização. Os parâmetros considerados são $n_T = 0,85$ e $U = 8,0|t^d|$. 72
Figura 5.10 – Temperatura crítica em função do número de ocupação n_T para diferentes valores de hibridizações. 73
Figura 5.11 – Temperatura crítica em função do número de ocupação para diferentes simetrias, para $V = 0,6|t^d|$ e $U = 8,0|t^d|$. 73

Figura 5.12 – Comportamento de $V_{\vec{k}}^2$ para diferentes simetrias da hibridização com $V = 0,6|t^d|$. 74
Figura 5.13 – Temperatura crítica em função da amplitude V da hibridização para duas ocupações distintas, comparando as diferentes simetrias. A interação coulombiana é $U = 8,0|t^d|$. 74
Figura 5.14 – Bandas renormalizadas para $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038. 75
Figura 5.15 – Banda renormalizada $E_1(\vec{k})$ para os mesmos parâmetros da figura 5.14. 76
Figura 5.16 – (a) Banda renormalizada $E_1(\vec{k})$ para as diferentes ocupações n_T. Em (b), a região antinodal é mostrada em detalhe. Os parâmetros do modelo são $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038. 77
Figura 5.17 – Banda renormalizada $E_1(\vec{k})$ para diferentes valores de interação coulombiana com $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038. 77
Figura 5.18 – Banda renormalizada $E_1(\vec{k})$ para diferentes hibridizações com $U = 8,0|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038. 78
Figura 5.19 – Banda renormalizada $E_1(\vec{k})$ para as simetrias s, s-estendida e d para $V = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038. 78
Figura 5.20 – Função de correlação spin-spin $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ em função do n_T, com $V = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_BT}{|t^d|} = 0,038$. 79
Figura 5.21 – Função espectral $A(\omega = \mu, k)$ para diferentes ocupações n_T e hibridização com simetria dp. Os parâmetros do modelo são $V_{kdp} = 0,2|t^d|$e $U = 6|t^d|$. Os símbolos $\odot$ mostram resultados experimetais para o sistema supercondutor $La_{x-2}Sr_xCuO_4$, retirados da referência (INO et al., 1998). 79
Figura 5.22 – Densidade de estados para o estado normal para hibridização V_{ks}, com $n_T = 0,85$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_BT}{|t^d|} = 0,038$. 81
Figura 5.23 – Densidade de estados para $\omega = \mu$, em função de V. Os parâmetros do modelo e a temperatura são os mesmos da figura 5.22. 81
Figura 5.24 – Densidade de estados para o estado normal para diferentes valores de ocupações, com $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_BT}{|t^d|} = 0,038$. 82
Figura 5.25 – Densidade de estados para hibridização com simetria s-estendida. Os parâmetros do modelo e a temperatura são os mesmos da figura 5.24. . 82
Figura 5.26 – Densidade de estados para hibridização com simetria dp. Os parâmetros do modelo e a temperatura são os mesmos da figura 5.24. 83
Figura 5.27 – Comportamento da $DOS_{\omega=\mu}$ em função do n_T para as diferentes simetrias da hibridização. Os parâmetros do modelo e a temperatura são os mesmos da figura 5.24. 83
Figura 5.28 – Densidade de estados para o estado normal para diferentes de U, com $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_BT}{|t^d|} = 0,038$. 84
Figura 5.29 – Densidade de estados para $\omega = \mu$, em função de U. Os parâmetros do modelo e a temperatura são os mesmos da figura 5.28. 85
Figura 5.30 – (a) Comportamento da energia em função da temperatura.(b) Calor específico em função da temperatura para diferentes simetrias, para $n_T = 0,85$ e $U = 8,0|t^d|$. 86
Figura 5.31 – Temperatura crítica em função do número de ocupação n_T para $V = 0,6|t^d|$ e $U = 8,0|t^d|$, para diferentes simetrias da hibridização. 87

Figura 5.32 – Temperatura crítica em função de V para $n_T = 0,75$, $n_T = 0,80$, $U = 8,0|t^d|$, para diferentes simetrias da hibridização. 87

LISTA DE SÍMBOLOS

T_c	Temperatura Crítica.
SF	Superfície de Fermi.
$ARPES$	Espectroscopia de Fotoemissão com Ângulos Resolvidos.
$HTSC$	Supercondutores de altas temperaturas.
AF	Antiferromagntismo.
SC	Supercondutividade.
V_{ks}	Hibridização independente de k (simetria s).
V_{kse}	Hibridização dependente de k para simetria s-extendida.
V_{kdp}	Hibridização dependente de k para simetria d-p.
BHI	Banda de Hubbard inferior.
BHS	Banda de Hubbard superior.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
2 SUPERCONDUTIVIDADE E PSEUDOGAP 16
2.0.1 Pseudogap 18
3 METODOLOGIA 22
3.1 MODELO DE HUBBARD D-P 22
3.1.1 Hibridização 23
3.2 TÉCNICA DAS FUNÇÕES DE GREEN 26
3.3 EQUAÇÃO DE MOVIMENTO PARA AS FUNÇÕES DE GREEN 29
3.4 FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO 30
3.4.1 Representação Espectral para as Funções de Correlação no tempo .. 30
3.4.2 Representação Espectral para as Funções de Green 32
3.5 APROXIMAÇÃO DE N-POLOS 37
4 RESULTADOS ANALÍTICOS 41
4.1 CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE GREEN DO MODELO D-P 41
4.1.1 Função *gap* $\gamma_{\vec{k}}$ 53
4.1.2 Deslocamento de banda $W_{\vec{k},-\sigma}$ 58
4.1.3 Energia do modelo de Hubbard d-p 61
4.1.3.1 Calor Específico C_v 64
5 RESULTADOS NUMÉRICOS 65
6 CONCLUSÃO 88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 91

1 INTRODUÇÃO

Uma variedade de materiais supercondutores de interesse atual são sistemas de multibandas, possuindo elétrons de diferentes orbitais atômicos coexistindo em uma superfície de Fermi comum. Este é o caso de férmions pesados e supercondutores de altas temperaturas (HTSC), baseados em Cu ou Fe. Portanto, levar em conta o caráter multibanda, parece ser essencial para entender as propriedades físicas destes supercondutores. Nesses sistemas, podemos diferenciar dois tipos diferentes de quase-partículas eletrônicas. Sendo um associado a elétrons que formam uma banda estreita e outro que consiste em elétrons de condução em uma banda larga (Gegenwart Philipp; Si Qimiao; Steglich Frank, 2008). A mistura entre essas bandas distintas é responsável por muitas das propriedades de sistemas multibanda. As condições mais favoráveis para o aparecimento da supercondutividade envolvem uma interação atrativa que une quase-partículas da banda estreita em locais vizinhos, evitando assim a forte repulsão de Coulomb. Em sistemas multibandas, em geral, consideramos a mistura dos orbitais s-p, s-f, p-d, p-f e d-f, que se hibridizam com diferentes paridades (CALDAS et al., 2017). Cada paridade corresponde a uma simetria diferente para a dependência da hibridização no vetor de onda k.

Em 1908, o físico holandês Heike Kamer-lingh Onnes deu ínicio a pesquisa sobre propriedades da matéria condensada em baixas temperaturas. Seu trabalho precursor foi sobre a liquefação do gás hélio, o qual abriu enormes possibilidades de pesquisa experimental, devido à temperatura baixa de liquefação de 4,2 K.

Em 1911, Onnes e seus colaborabores, observaram que a resistividade elétrica do mercúrio caía abruptamente a zero quando a temperatura da amostra ficava abaixo de 4,2 K. Essa temperatura foi chamada de temperatura crítica T_c: acima dela o material se comporta como um metal normal e abaixo dela a resistência elétrica desaparece. A esse comportamento foi dado o nome de supercondutividade (H. K. ONNES,1911).

A relevância dos estudos de Onnes lhe rendeu em 1913 o prêmio Nobel por esta descoberta. Portanto, ficou definido que a supercondutividade se apresenta quando ocorre uma queda abrupta até zero, da resistividade elétrica de um material resfriado abaixo de uma temperatura característica.

É interessante observar que alguns elementos resfriados a temperaturas próximas do zero absoluto não se tornam supercondutores, porém quando combinados com outros elementos apresentam supercondutividade, como, por exemplo, cobre-enxofre e ouro-bismuto em proporções específicas, geram supercondutividade, ao passo que sozinhos estes mesmos elementos perdem a condutividade. Dessa forma, observa-se que o fenômeno da supercondutividade não esta atrelado apenas a um tipo específico de átomo, mas surge da combinação de elementos. A temperatura de transição de fase ou temperatura

crítica T_c, varia para diferentes materiais.

Em 1957, John Bardeen, Leon Cooper e John Robert Schrieffer apresentaram uma teoria microscópica completa chamada de Teoria BCS que explica de forma satisfatória a ocorrência da supercondutividade nos materiais supercondutores conhecidos até aquele momento (BARDEEN; COOPER; SCHIEFFER, 1957). A Teoria BCS afirma que os elétrons no estado supercondutor formam "pares" que podem se mover pela rede cristalina sem impedimentos, ou seja, dois elétrons próximos do nível de Fermi são submetidos a um potencial atrativo, formando um estado ligado que, em razão do nome do seu idealizador, ficou conhecido como par de Cooper (COOPER, 1956). Por essa teoria, Bardeen, Cooper e Schrieffer ganharam o prêmio Nobel de Física em 1972. John Bardeen, um dos maiores físicos do século XX, já tinha ganhado o Nobel de Física em 1956 pela invenção do transistor. A teoria BCS descreve satisfatoriamente os condutores convencionais baseados na interação elétron-fônon.

No ano de 1986, o físico suíço Alexander Müller e o alemão Georg Bednorz descobriram a classe dos materiais que apresentam supercondutividade em altas temperaturas, conhecidos como cupratos (Bednorz J. G.; Müller K. A., 1986). A descoberta desses materiais gerou um grande interesse tanto na área científica quanto na área tecnológica. Os cupratos são compostos formados basicamente por planos de cobre e oxigênio separados por blocos que desempenham a função de reservatórios de cargas. A estrutura cristalina dos cupratos indica que a supercondutividade acontece majoritariamente nos planos de CuO_2 (GONZALEZ et al., 1995). Os cupratos são sistemas fortemente correlacionados, portanto, a teoria do BCS que descreve satisfatoriamente os supercondutores convencionais baseados na interação elétron-fônon, não é capaz de descrever a supercondutividade nesses compostos. Sendo que para se alcançar a compreensão acerca das propriedades no estado supercondutor e no estado normal, torna-se essencial no estado normal o estudo da Superfície de Fermi (SF) e das bandas não interagentes, levando em conta dois fatores, a propriedade geométrica que está associada a estrutura cristalina e o número de elétrons a serem distribuídos nas bandas de energia.

Os cupratos, possuem características bem distintas dos supercondutores convencionais, incluindo a presença de um gap parcial (HWANG; CARBOTTE; TIMUSK, 2008; Hinkov V. et al., 2007), que surge ainda no estado normal e se estende até a fase supercondutora. Esse gap parcial é chamado de pseudogap. Quanto à origem do pseudogap, ainda é uma questão em aberto na física da matéria condensada, porém, acredita-se que ampliar os estudos para compreensão da natureza do pseudogap pode ser um importante passo para compreender os mecanismos que geram supercondutividade nos cupratos. Diferentes teorias têm sido propostas para explicar a origem do pseudogap (KORDYUK, 2015). Pode-se citar como exemplo a teoria que sugere que o pseudogap origina-se de uma pré-formação de pares ((EMERY; REITER, 1988; LOKTEV; QUICK; SHARAPOV, 2001)) no estado normal. Existem outros trabalhos, sugerindo que as correlações antiferromagnéti-

cas de curto alcance podem ser responsáveis pelo aparecimento do pseudogap (NAQIB; ISLAM, 2008). Por exemplo, em um trabalho realizado por Harrison, McDonald e Singleton (2007), os resultados indicam que a aparente discordância entre resultados de ARPES e experimentos de oscilção quântica, podem ser compreendidos com base na intensidade das correlações antiferromagnéticas de curto alcance. No presente trabalho, será considerado esse último cenário, no qual as correlações antiferromagnéticas de curto alcance dão origem a um pseudogap.

O pseudogap pode ser detectado através de várias técnicas experimentais, sendo que uma das mais conhecidas é a técnica ARPES ("Angle-resolved Photoemission Spectroscopy") (DAMASCELLI, 2004), que possibilita o mapeamento do espectro de energia nos planos dos cupratos. Nessa técnica mede-se a intensidade dos elétrons emitidos com uma dada energia e em um certo momento associado.

Do ponto de vista teórico, o modelo de Hubbard de uma banda foi um dos primeiros modelos propostos para descrever sistemas de elétrons fortemente correlacionados (HUBBARD, 1963). O modelo contém um termo de energia cinética associado ao "hopping", capaz de levar o sistema a um comportamento metálico, e um termo de interação coulombiana, que tende a localizar os elétrons em seus orbitais. Embora o modelo de Hubbard de uma banda consiga descrever razoavelmente a região de baixa dopagem dos cupratos, o modelo desconsidera a presença dos orbitais p dos átomos de oxigênio, assim, devido ao nível de complexidade presente nesses sistemas, torna-se importante adotar um modelo que leve em consideração os orbitais p do oxigênio e d dos átomos de cobre.

Um modelo com essas características é o modelo de Hubbard $d-p$, que além de uma banda d e de um termo de interação coulombiana entre os elétrons d localizados em um sítio i da rede, considera ainda o termo de hibridização entre os orbitais p do oxigênio e os orbitais d do cobre, bem como uma banda p associada aos orbitais do oxigênio (JAPIASSÚ; CONTINENTINO; TROPER, 1992).

Estudos acerca dos efeitos da hibridização nas propriedades supercondutoras dos modelos supracitados demonstram que para uma hibridização constante (independente do vetor de onda $\vec{k}$), esta age no sentido de suprimir a supercondutividade (JAPIASSÚ; CONTINENTINO; TROPER, 1992; CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2005). Porém, quando se considera uma hibridização dependente de $\vec{k}$, os resultados demonstram que, em geral, a supercondutividade também é desfavorecida pelo aumento da hibridização (RAMUNNI; JAPIASSÚ; TROPER, 2000). No entanto, a dependência em $\vec{k}$ da hibridização oferece diferentes possibilidades para a estrutura em $\vec{k}$, como por exemplo a simetria do tipo de onda s estendida (JAPIASSU; CONTINENTINO; TROPER, 1993), ou simetria de onda d-p (KUNG et al., 2016) ou mesmo de onda d $d_{x^2-y^2}$ (SARASUA; CONTINENTINO, 2003a).

Cada simetria afeta de uma maneira diferente as propriedades físicas associadas ao modelo de Hubbard d-p, assim, torna-se importante verificar como as propriedades

supercondutoras, e principalmente, o aparecimento do pseudogap no estado normal, se relacionam com os diferentes tipos de simetria para a hibridização.

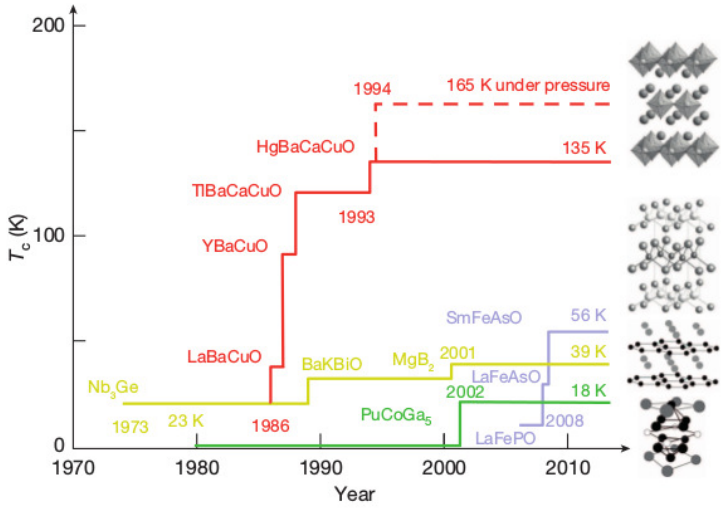
O objetivo geral desse trabalho se pauta no estudo dos efeitos das diferentes simetrias da hibridização na superfície de Fermi e no pseudogap utilizando o modelo de Hubbard d-p. O modelo é estudado utilizando as técnica das funções de Green (ZUBAREV, 1960), com as equações de movimento das funções de Green tratadas através de uma aproximação de n-polos (ROTH, 1969; BEENEN; EDWARDS, 1995). Considera-se supercondutividade com simetria de onda $d_{x^2-y^2}$, seguindo o procedimento de fatorização (BEENEN; EDWARDS, 1995).

Quanto a forma de organização desta tese, opta-se pela divisão em 5 capítulos, sendo que no capítulo 1 tem-se a introdução, passando em seguida para o capítulo 2 que trata das propriedades básicas dos supercondutores de altas temperaturas, o modelo d-p e a metodologia utilizada. No capítulo 3 apresentam-se os resultados analíticos. Os resultados numéricos são apresentados no capítulo 4. Fechando o estudo, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões e algumas perspectivas do trabalho.

2 SUPERCONDUTIVIDADE E PSEUDOGAP

Nesse capítulo é feita uma breve introdução sobre as principais propriedades dos sistemas cupratos. O foco principal são os sistemas cupratos dopados por buracos. A figura 2.1 mostra o grande avanço obtido nos valores de T_c com a descoberta dos chamados supercondutores de altas temperaturas críticas (HTSC). Observa-se que as temperaturas de transição do estado supercondutor nos cupratos são as temperaturas mais elevadas.

Figura 2.1 – Temperatura de transição supercondutora versus o ano de obtenção.



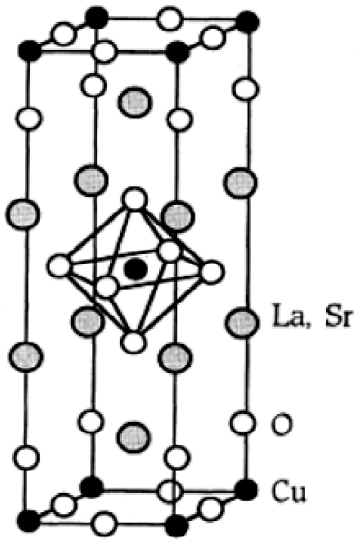
Fonte: (Keimer B. et al., 2015).

A figura 2.2 mostra a estrutura cristalina do composto $La_{2-x}Sr_2CuO_2$ (LSCO), sendo um dos primeiros compostos supercondutores de altas temperaturas dopado por buracos a ser conhecido (BEDNORZ; MÜLLER, 1986). O composto possui uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado. No composto LSCO, a dopagem por buracos ocorre através da troca de átomos de lantânio por átomos de strôncio. Quando o sistema é dopado, os reservátorios de cargas confinam életrons dos planos de CuO_2. Deste modo, cada átomo do lantânio substituído pelo estrôncio, retira um életron dos planos de CuO_2.

Os cupratos são materiais compostos por planos de cobre e oxigênio CuO_2 separados por blocos que possuem outros elementos. Os elementos que ficam fora dos planos realizam a função de reservatórios de cargas, e tem o papel de controlar a dopagem nos planos de CuO_2.

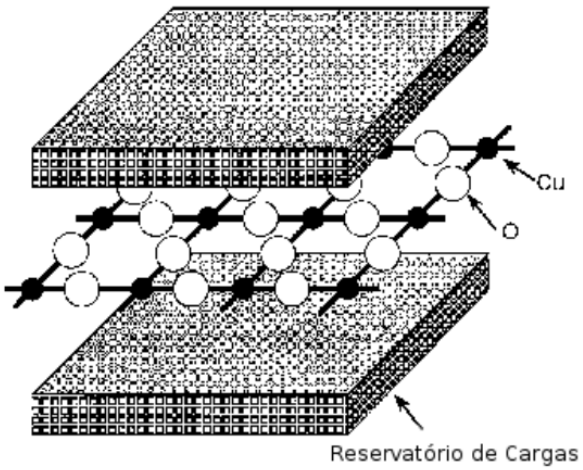
A figura 2.3 mostra a estrutura dos cupratos de um modo geral. Considerando que a distância entre os átomos nos planos de cobre e oxigênio é menor que a distância em relação aos reservátorios de cargas, a probabilidade de um elétron se deslocar nos planos de CuO_2 é maior que a probabilidade de se deslocar para os reservatórios de cargas.

Figura 2.2 – Estrutura cristalina do composto $La_{2-x}Sr_2CuO_2$.



Fonte: (DAGOTTO, 1994).

Figura 2.3 – Estrutura dos planos de CuO_2 entre os reservatórios de cargas.



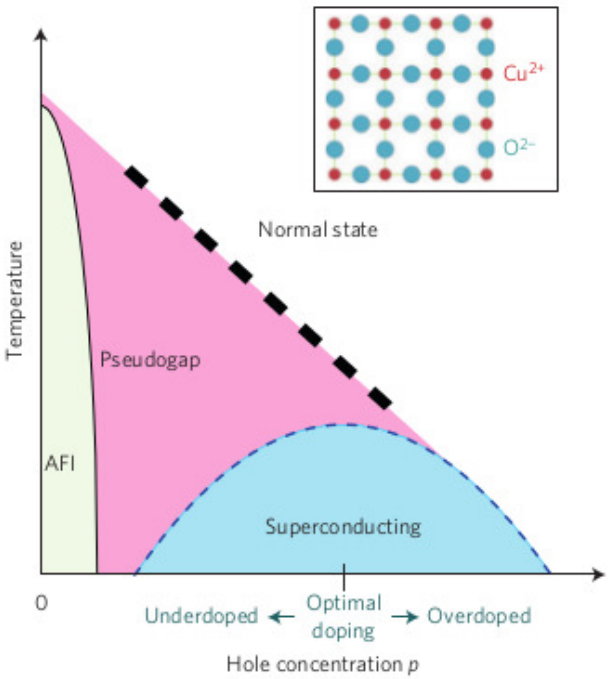
Fonte: (MACRIDIN et al., 2003).

Portanto, é mais provável que a condução dos elétrons ou buracos ocorra nos planos de CuO_2 (GONZALEZ et al., 1995). A supercondutividade nos cupratos depende do nível de dopagem do sistema. O mecanismo de dopagem consiste em substituir átomos que estão no reservatório de cargas por outros que estejam em um estado de ionização diferente, causando a perda ou ganho de um elétron para os planos de CuO_2. Se a troca de átomos do reservatório resulta em retirada de elétrons dos planos de CuO_2, diz-se que a dopagem é por buracos. Se a substituição de átomos doa elétrons para os planos, a dopagem é por

elétrons (GONZALEZ et al., 1995).

A figura 2.4 mostra a estrutura geral de um diagrama de fases dos cupratos dopados por buracos. No diagrama, observa-se duas regiões de dopagem do sistema: uma região denominada de “underdoped” (subdopado) e outra região denominada de “overdoped“ (superdopado). Na região ”overdoped“ a concentração de buracos é maior do que na região ”underdoped“. Existe também um valor de dopagem chamado de dopagem ótima (“optimal doping”) na qual o sistema apresenta a maior temperatura crítica de transição. Entre as fases antiferromagnéticas (AF) e supercondutora (SC) existe uma região denominada pseudogap.

Figura 2.4 – Estrutura geral do diagrama de fases dos cupratos dopados por buracos.



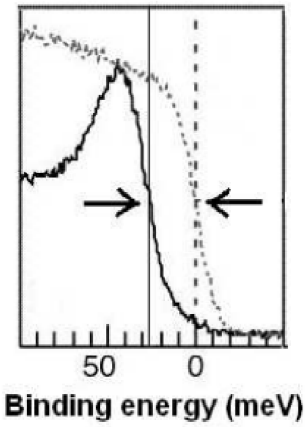
Fonte: (HASHIMOTO et al., 2015).

2.0.1 Pseudogap

Várias técnicas experimentais mostram a presença do pseudogap, como por exemplo a ressonância magnética nuclear (NMR) (RENNER et al., 1998), condutividade óptica infravermelha (IR) (KORDYUK, 2015), espectroscopia Ramman (RS) (KORDYUK, 2015), espalhamento de nêutrons (RENNER et al., 1998) e espectroscopia de tunelamento (KORDYUK, 2015). Entre as várias técnicas utilizadas, uma das mais significativas para o estudo experimental do pseudogap, é a técnica de ARPES, por permitir obter experimentalmente a estrutura eletrônica nos planos de CuO_2. A técnica de ARPES permite estudar

o gap supercondutor por meio de fotoemissão, analisando o espectro de energia como o observado na figura 2.5. O espectro de energia mostrado na figura 2.5 foi obtido para o composto $Bi_2Sr_2CaCuO_{8-\delta}$ (Bi2212) (Norman M. R. et al., 1998). A figura mostra dois espectros, sendo que a curva pontilhada representa o espectro de energia do material de referência, no caso a platina, que não apresenta o estado supercondutor. A linha contínua representa o composto Bi2212. O gap supercondutor é indicado pelas setas sendo definido no ponto onde o espectro do material de referência passa pela energia de Fermi. Esse ponto é chamado de ponto médio.

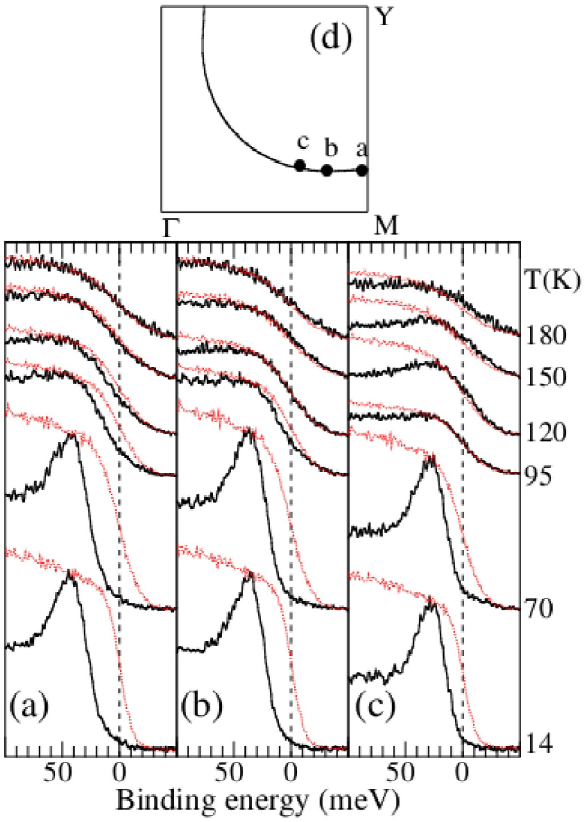
Figura 2.5 – Gap supercondutor do composto $Bi_2Sr_2CaCuO_{8-\delta}$, medido pela técnica experimental ARPES.



Fonte: (Norman M. R. et al., 1998).

Na figura 2.6 observa-se a evolução do espectro de energia do composto Bi2212 em função da temperatura (Norman M. R. et al., 1998). Os cenários (a), (b) e (c) mostram o espectro de energia obtido pela técnica ARPES em direções diferentes, mostradas no painel (d). A temperatura crítica para o composto Bi2212 é $T_c = 85$ K. Analisando o cenário (a), para $T < T_c$, observa-se um gap entre o ponto médio do espectro do composto Bi2212 e o ponto médio do espectro do material de referência (platina). Esse gap é o gap do estado supercondutor. Para $T > T_c$, ou seja, no estado normal do sistema, seria esperado que o espectro do Bi2212 coincidisse com o espectro do material de referência, pelo menos na região próxima ao potencial químico (indicada pela linha tracejada vertical no zero de energia). No entanto, o que se observa é um gap parcial que só desaparece em $T \approx 150$K. Esse gap parcial presente no estado normal é denominado de pseudogap. Analisando o cenário (b), vemos que o pseudogap aparece entre 85K $\lesssim T \lesssim 120$K. Portanto, nesse caso o pseudogap desaparece em uma temperatura menor que no caso (a). No cenário (c), não observamos a presença do pseudogap. Esse resultado mostra que o pseudogap depende da temperatura e também das direções na superfície de Fermi. Ou seja, o pseudogap ocorre na região antinodal onde encontra-se principalmente o ponto (a), na figura 2.6 (d).

Figura 2.6 – Espectro de energia comparando o gap supercondutor e o pseudogap para o composto Bi2212.



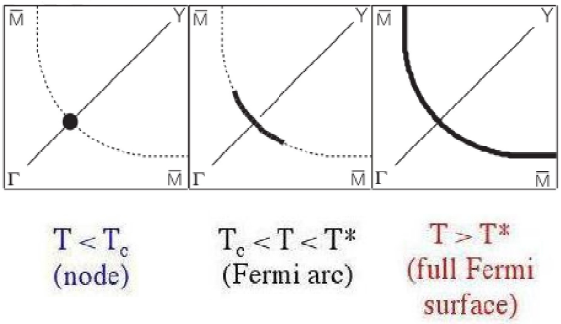
Fonte: (Norman M. R. et al., 1998).

Esse comportamento do pseudogap mostra que ele possui aproximadamente a mesma simetria do gap supercondutor (Norman M. R. et al., 1998).

Na figura 2.7 observa-se três cenários para a superfície de Fermi. Para $T < T_c$ não existe superfície de Fermi, há somente um nó indicando o estado supercondutor. Para $T_c < T < T^*$, o nó se expande gerando um fragmento da superfície de Fermi com formato de um arco. No entanto, imaginava-se que acima de T_c (estado normal), existisse uma superfície de Fermi fechada correspondente ao estado normal. Entretanto, a superfície de Fermi fechada é verificada somente quando o pseudogap desaparece, no caso isso ocorre quando temos $T > T^*$.

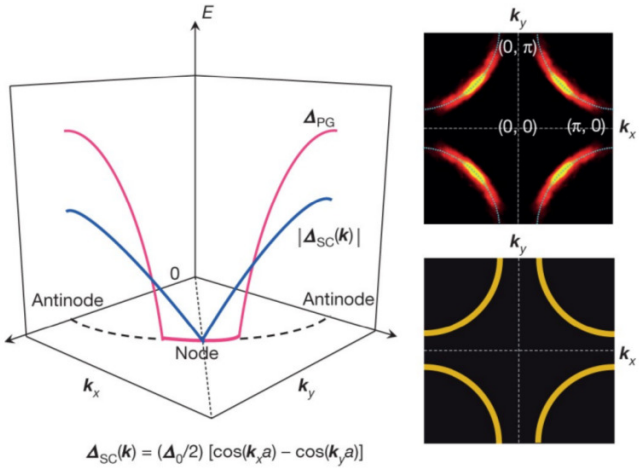
A figura 2.8 mostra o comportamento de um gap supercondutor $|\Delta_{SC}(k)|$ com simetria $d_{x^2-y^2}$ e também do pseudogap Δ_{PG} em função de k_x e k_y. Observa-se que o gap $|\Delta_{SC}(k)|$ é máximo na região antinodal e é nulo na direção nodal. O pseudogap apresenta um comportamento bastante similar ao comportamento de $|\Delta_{SC}(k)|$. No entanto, o pseudogap é nulo em uma região próxima a direção nodal enquanto que o gap $|\Delta_{SC}(k)|$ é nulo somente na direção nodal. Por esse motivo, observa-se um arco de Fermi quando o pseudogap está presente e apenas um ponto na direção nodal quando o sistema entra

Figura 2.7 – Evolução da superfície de Fermi em função da temperatura.



Fonte: (Norman M. R. et al., 1998).

Figura 2.8 – Comportamento do gap supercondutor $|\Delta_{SC}(k)|$ e do pseudogap Δ_{PG} em função de k_x e k_y.



Fonte: (Keimer B. et al., 2015).

no estado supercondutor (ver a figura 2.7). Os arcos de Fermi são mostrados no painel superior a direita na figura 2.8. O painel inferior mostra a superfície de Fermi fechada do estado normal sem o pseudogap.

O pseudogap tem sido um ponto central no estudo dos supercondutores cupratos. Existem diferentes teorias propostas para explicar a origem do pseudogap. Pode-se citar como exemplo a teoria que sugere que o pseudogap origina-se de uma pré-formação de pares no estado normal (Keimer B. et al., 2015). Outra teoria considera que as correlações antiferromagnéticas presentes na região do pseudogap podem ser a origem do pseudogap (Keimer B. et al., 2015; MACRIDIN et al., 2006). Neste trabalho, estamos considerando este último cenário onde o pseudogap está associado às correlações antiferromagnéticas que se tornam mais fortes na região do pseudogap.

3 METODOLOGIA

3.1 MODELO DE HUBBARD D-P

Nesse trabalho, adotaremos o modelo de Hubbard d-p, também denominado modelo de Hubbard estendido, o qual é mais complexo que o modelo de Hubbard usual. O modelo é caracterizado por duas bandas que se sobrepõem. A primeira delas é a banda d e a segunda é uma banda que apresenta baixa densidade de estados e está associada aos elétrons p. O modelo é dado por:

$$\begin{aligned} H = \sum_{i,\sigma}(\epsilon_d - \mu)d^{\dagger}_{i,\sigma}d_{i,\sigma} + \sum_{\langle\langle ij\rangle\rangle,\sigma} t^d_{ij}d^{\dagger}_{i,\sigma}d_{j,\sigma} + U\sum_i n^d_{i,\sigma}n^d_{i,-\sigma} \\ + \sum_{i,\sigma}(\epsilon_p - \mu)p^{\dagger}_{i,\sigma}p_{i,\sigma} + \sum_{\langle\langle ij\rangle\rangle,\sigma} t^p_{ij}p^{\dagger}_{i,\sigma}p_{j,\sigma} + \sum_{\langle ij\rangle,\sigma} t^{pd}_{ij}(d^{\dagger}_{i,\sigma}p_{j,\sigma} + p^{\dagger}_{i,\sigma}d_{j,\sigma}) \end{aligned} \tag{3.1}$$

com μ sendo o potencial químico e o operador número é dado por $n^d_{i,\sigma} = d^{\dagger}_{i,\sigma}d_{i,\sigma}$. Os operadores $d^{\dagger}_{i\sigma}$ $(d_{i\sigma})$ e $p^{\dagger}_{i\sigma}$ $(p_{i\sigma})$ são os operadores de criação e (destruição) dos elétrons d e p, respectivamente, com spin σ no sítio i da rede. ϵ_d e ϵ_p indicam as energias do centro da banda d e da banda p, respectivamente. t^d_{ij} e t^p_{ij} representam os saltos entre os orbitais d e p, respectivamente. U representa a repulsão coulombiana nos orbitais d. O último termo do hamiltoniano é o termo da hibridização entre os orbitais d e p.

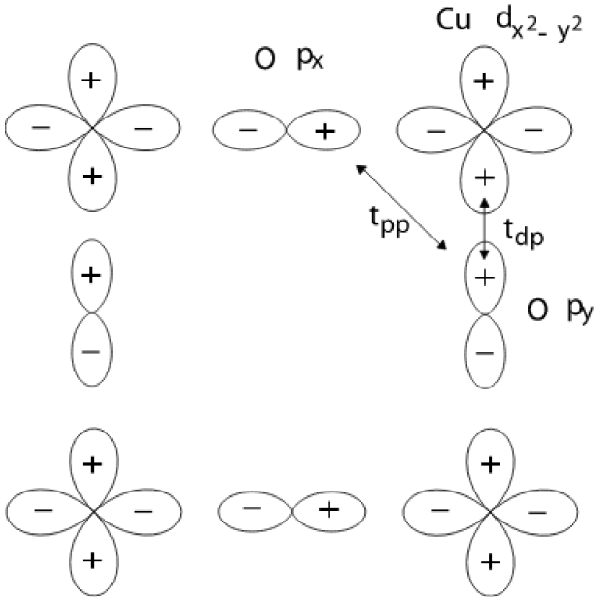
Considerando-se uma rede retangular, as bandas de energia d e p não perturbadas são dadas por:

$$\epsilon^d_k = 2t^d[cos(k_xa) + cos(k_ya)] + 4t^d_2[cos(k_xa)cos(k_ya)] \tag{3.2}$$

$$\epsilon^p_k = 2t^p[cos(k_xa) + cos(k_ya)] + 4t^p_2[cos(k_xa)cos(k_ya)] \tag{3.3}$$

onde t_2 é a amplitude do salto para os segundos vizinhos e a é o parâmetro de rede.

Figura 3.1 – Esquema da distribuição dos orbitais d do cobre e p do oxigênio.



Fonte: (SASAKI; IKEDA; YAMADA, 2005).

3.1.1 Hibridização

Para entendermos como as simetrias da hibridização estão relacionadas com a paridade dos orbitais, a seguir, mostraremos alguns casos considerando um sistema com a base da célula unitária formada por cobre e oxigênio.

Os óxidos de metais de transição tem como característica importante os efeitos de hibridização entre os orbitais d e p. Como exemplo, a figura 3.1 mostra a distribuição dos orbitais p_x e p_y do oxigênio e dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ do cobre. No espaço recíproco podemos expressar a hibridização $V_{\vec{k}}^{dp}$ em termos do salto t_{ij}^{dp}

$$V_{\vec{k}}^{dp} = \frac{1}{N}\sum_{i,j} t_{ij}^{dp} e^{i\vec{k}\cdot\Delta\vec{R}} \tag{3.4}$$

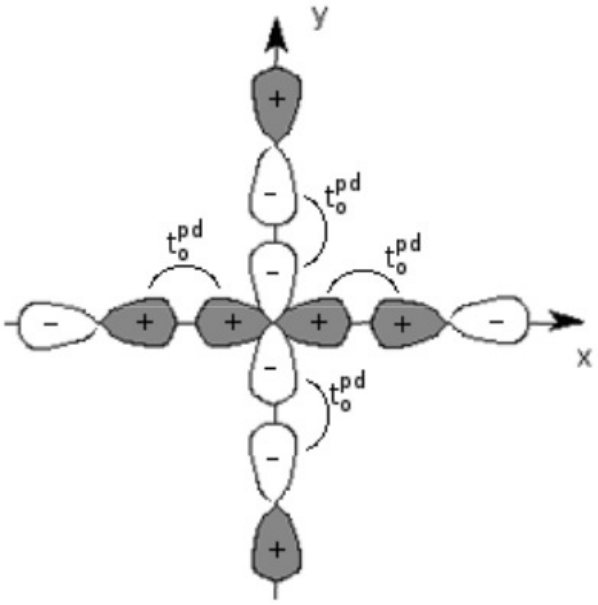
em que $\Delta\vec{R}$ é o vetor que define a distância do sítio i ao sítio j.

Neste trabalho consideraremos as simetrias s, d e dp para a dependência em $\vec{k}$ da hibridização. A figura 3.2 mostra um esquema da distribuição dos orbitais d e p para a simetria s. Para a simetria s, temos as seguintes condições para o termo de "hopping" t_{ij}^{dp}:

$$t_{ij}^{dp} = \begin{cases} t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (+\frac{a}{2}, 0) \text{ e } (-\frac{a}{2}, 0) \\ t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (0, +\frac{a}{2}) \text{ e } (0, -\frac{a}{2}). \end{cases}$$

Efetuando a soma sobre i e sobre os j primeiros vizinhos de i, na equação 3.4 e

Figura 3.2 – Esquema da distribuição dos orbitais d do cobre e p do oxigênio para a simetria s.



Fonte: (SCHOENHALZ, 2007).

impondo as condições acima para o salto t_{ij}^{dp}, obtém-se

$$V_{\vec{k}}^{dp} = 2t_0[cos(\frac{k_x a}{2}) + cos(\frac{k_y a}{2})] \tag{3.5}$$

para a depência em $\vec{k}$ da hibridização com simetria s.

A figura 3.3 mostra a disposição dos orbitais para o caso da simetria d (SCHOENHALZ, 2007).

Nesse caso o "hopping" t_{ij}^{pd} deve obedecer as seguintes condições:

$$t_{ij}^{dp} = \begin{cases} t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (+\frac{a}{2}, 0) \text{ ou } (-\frac{a}{2}, 0) \\ -t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (0, +\frac{a}{2}) \text{ ou } (0, -\frac{a}{2}). \end{cases}$$

Seguindo o mesmo procedimento do caso da simetria s temos:

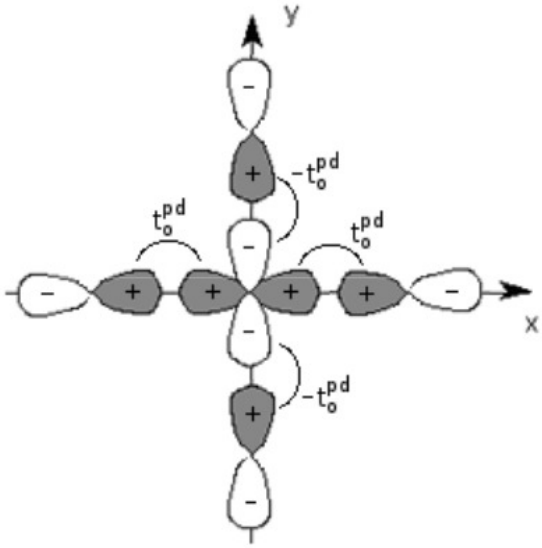
$$V_{\vec{k}}^{dp} = 2t_0^{dp}[cos(\frac{k_x a}{2}) - cos(\frac{k_y a}{2})] \tag{3.6}$$

para a dependência em $\vec{k}$ da hibridização com simetria d.

A última simetria considerada neste trabalho é a simetria dp (ZÖLFL et al., 2000). A disposição dos orbitais para este caso está indicada na figura 3.4.

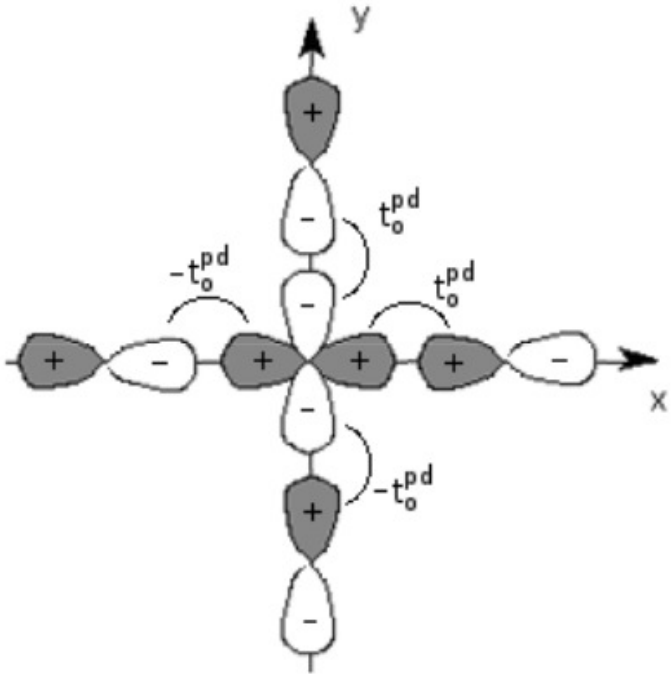
Nesse caso, as condições para o "hopping" t_{ij}^{dp} são:

Figura 3.3 – Esquema da disposição dos orbitais d e p para a simetria d.



Fonte: (SCHOENHALZ, 2007).

Figura 3.4 – Esquema da disposição dos orbitais d e p para a simetria dp.



Fonte: (ZÖLFL et al., 2000).

$$t_{ij}^{dp} = \begin{cases} t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (+\frac{a}{2}, 0) \text{ ou } (0, \frac{a}{2}) \\ -t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (-\frac{a}{2}, 0) \text{ ou } (0, -\frac{a}{2}) \end{cases}$$

Com essas condições temos:

$$V_{\vec{k}}^{dp} = -i2t_0^{dp}[sen(\frac{k_x a}{2}) + sen(\frac{k_y a}{2})] \tag{3.7}$$

para a simetria dp. A simetria dp é a simetria considerada no caso dos supercondutores cupratos.

3.2 TÉCNICA DAS FUNÇÕES DE GREEN

Nesta secção, apresentaremos a técnica das funções de Green no formalismo de Zubarev (ZUBAREV, 1960). Essa técnica teve origem na teoria de campos desenvolvida por Abrikosov Gorkov e Dzyaloshinski no ano de 1975, mas também é muito utilizada para tratar problemas em física da matéria condensada.

Na mecânica estatística obtemos as funções de Green através das médias sobre o ensemble estatístico, e as funções de Green dependem da temperatura e do tempo. Seguindo o formalismo de Zubarev, as funções de Green retarda $G_r(t,t')$ e avançada $G_a(t,t')$, são definidas como:

$$G_r(t,t') = \langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t')\rangle\rangle_r = -i\theta(t-t')\langle[\hat{A}(t), \hat{B}(t')]\rangle \tag{3.8}$$

e

$$G_a(t,t') = \langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t')\rangle\rangle_a = i\theta(t'-t)\langle[\hat{A}(t), \hat{B}(t')]\rangle, \tag{3.9}$$

onde o símbolo $\langle ... \rangle$ indica a média sobre o ensemble grande canônico e $\langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t')\rangle\rangle_{r,a}$ é a notação abreviada para as funções de Green correspondentes. A função $\theta(t)$ é a função degrau e satisfaz as seguintes condições:

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{se}\, t > 0 \\ 0 & \text{se}\, t < 0\,. \end{cases} \tag{3.10}$$

Na representação de Heisenberg, os operadores $\hat{A}(t)$ e $\hat{B}(t)$ são expressos da seguinte forma (em um sistema com unidades de $\hbar = 1$):

$$\hat{A}(t) = e^{i\hat{\mathcal{H}}t}\hat{A}e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \tag{3.11}$$

e

$$\hat{B}(t') = e^{i\hat{\mathcal{H}}t'}\hat{B}e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'}, \tag{3.12}$$

sendo $\hat{A}$ e $\hat{B}$ independentes do tempo. O hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$ é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H} - \mu\hat{N}, \tag{3.13}$$

no qual μ é o potencial químico, $\hat{N}$ é o operador número de partículas e $\hat{H}$ é um operador hamiltoniano independente do tempo. Os operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ obedecem a seguinte relação de comutação:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \eta\hat{B}\hat{A}, \tag{3.14}$$

com $\eta = \pm 1$. O sinal de η depende se $\hat{A}$ e $\hat{B}$ são operadores que obedecem a estatística de Fermi-Dirac ($\eta = -1$) ou de Bose-Einstein ($\eta = +1$).

Reescrevendo as equações 3.8 e 3.9 em conjunto com a equação 3.14, obtém-se as funções de Green na seguinte forma:

$$G_r(t, t') = -i\theta(t - t')\{\langle\hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle - \eta\langle\hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle\} \tag{3.15}$$

e

$$G_a(t, t') = i\theta(t' - t)\{\langle\hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle - \eta\langle\hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle\}. \tag{3.16}$$

As equações 3.15 e 3.16 não são definidas se $t = t'$, devido a uma descontinuidade na função degrau $\theta(t)$, que não é definida para $t = t'$. Por outro lado, quando temos $t \neq t'$, podemos analisar dois casos:

$$G_r(t, t') = 0 \quad se \quad t < t' \tag{3.17}$$

e

$$G_a(t, t') = 0 \quad se \quad t > t'. \tag{3.18}$$

Nas equações 3.15 e 3.16, as funções de Green dependem de t e t' somente através da diferença $(t - t')$. Para demonstrar tal afirmação considera-se um operador $\hat{O}$ qualquer. A média de uma variável física representada pelo operador $\hat{O}$ é definida pela seguinte expressão:

$$\langle\hat{O}\rangle = \frac{Tr\{\hat{O}e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\}}{Z} \tag{3.19}$$

sendo $Z = Tr\{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\}$ a função de partição para o ensemble grande canônico e $\beta = \frac{1}{k_B T}$, em que T é a temperatura e k_B a constante de Boltzmann. Utilizando a expressão 3.19, pode-se escrever:

$$\langle\hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle = \frac{1}{Z}Tr\{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}e^{i\hat{\mathcal{H}}t}\hat{A}e^{-i\hat{\mathcal{H}}t}e^{i\hat{\mathcal{H}}t'}\hat{B}e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'}\} \tag{3.20}$$

na qual pode-se trocar ciclicamente os operadores dentro da operação traço:

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle = \frac{1}{Z}Tr\{e^{-\beta\mathcal{H}}e^{i\hat{\mathcal{H}}(t-t')}\hat{A}e^{-i\hat{\mathcal{H}}(t-t')}\hat{B}\}. \tag{3.21}$$

Assim, obtém-se:

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle = \frac{1}{Z}Tr\{e^{-\beta t}\hat{A}(t-t')\hat{B}\}, \tag{3.22}$$

que permite escrever as funções de Green como

$$\langle\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle\rangle = \langle\langle \hat{A}(t-t');\hat{B}(0)\rangle\rangle, \tag{3.23}$$

provando que as funções de Green avançada e retardada dependem apenas da diferença $(t-t')$. Logo,

$$G_r(t,t') = G_r(t-t') \tag{3.24}$$

e

$$G_a(t,t') = G_a(t-t'). \tag{3.25}$$

O resultado 3.22 permite fazer a transformada de Fourier no tempo para obter as funções de Green no espaço das frequências.

3.3 EQUAÇÃO DE MOVIMENTO PARA AS FUNÇÕES DE GREEN

Derivando em relação ao tempo t, as funções de Green definidas nas equações 3.8 e 3.9, obtém-se a equação de movimento:

$$i\frac{d}{dt}G_{r,a} = \frac{d}{dt}\theta(t-t')\langle[\hat{A}(t),\hat{B}(t')]\rangle + \langle\langle i\frac{d}{dt}\hat{A}(t);\hat{B}(t')\rangle\rangle \tag{3.26}$$

ou

$$i\frac{d}{dt}G_{r,a} = \delta(t-t')\langle[\hat{A}(t),\hat{B}(t')]\rangle + \langle\langle i\frac{d}{dt}\hat{A}(t);\hat{B}(t')\rangle\rangle\ , \tag{3.27}$$

onde considerou-se a relação entre a função descontínua $\theta(t)$ e a função delta de Dirac $\delta(t)$ sendo,

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^{t}\delta(t')dt'. \tag{3.28}$$

Como os operadores $\hat{A}(t)$ e $\hat{B}(t)$, na representação de Heisenberg, satisfazem a seguinte equação de movimento:

$$i\frac{d\hat{A}(t)}{dt} = \hat{A}(t)\hat{H} - \hat{H}\hat{A}(t) = [\hat{A}(t),\hat{H}], \tag{3.29}$$

é possível reescrever a equação 3.27 na seguinte forma:

$$i\frac{d}{dt}G_{r,a} = \delta(t-t')\langle[\hat{A}(t),\hat{B}(t')]\rangle + \langle\langle[\hat{A}(t),\hat{\mathcal{H}}];\hat{B}(t')\rangle\rangle. \tag{3.30}$$

A transformada de Fourier no tempo da função de Green $G(t-t')$, é dada por

$$G_r(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty}G_r(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega. \tag{3.31}$$

A transformada de Fourier para $G_a(t-t')$, é dada por uma expressão equivalente. Assim, a transformada de Fourier da equação de movimento 3.30 é

$$\omega\langle\langle\hat{A},\hat{B}\rangle\rangle = \langle[\hat{A},\hat{B}_+]\rangle + \langle\langle[\hat{A},\hat{\mathcal{H}}];\hat{B}\rangle\rangle. \tag{3.32}$$

Observa-se que a equação de movimento da função de Green $\langle\langle\hat{A},\hat{B}\rangle\rangle$ depende de uma nova função de Green de ordem superior $\langle\langle[\hat{A},\hat{\mathcal{H}}];\hat{B}\rangle\rangle$. No entanto, se a nova função de Green for diferenciada para obter sua respectiva equação de movimento, surgirá uma nova função de Green de ordem maior que a da função de Green anterior. A repetição desse processo gera um conjunto infinito de funções de Green acopladas. Dessa maneira, é essencial tratar esse conjunto de equações de movimento para reduzi-lo a um conjunto finito de equações de movimento. Na secção 3.5, discutiremos a aproximação de n-polos (ROTH, 1969), que será utilizada para tratar as equações de movimento das funções de Green nesse trabalho.

3.4 FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO

Para calcular as funções de correlação, primeiramente toma-se a média sobre o ensemble estatístico, do produto de operadores na representação de Heisenberg

$$F_{BA}(t,t') = \langle \hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle \tag{3.33}$$

e

$$F_{AB}(t,t') = \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle. \tag{3.34}$$

F_{AB} e F_{BA} são de grande importância, e são denominadas funções de correlação. Assim como para as funções de Green, as funções de correlação dependem apenas da diferença $(t-t')$. Quando os tempos são diferentes $(t \neq t')$, essas médias produzem as funções de correlação no tempo as quais são essenciais para os processos de transporte. No entanto, como F_{AB} e F_{BA} não dependem da função descontínua $\theta(t-t')$, elas são definidas também no equilíbrio estatístico onde $t = t'$. Assim,

$$\mathcal{F}_{BA}(0) = \langle \hat{B}(t)\hat{A}(t)\rangle = \langle \hat{B}(0)\hat{A}(0)\rangle \tag{3.35}$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(0) = \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t)\rangle = \langle \hat{A}(0)\hat{B}(0)\rangle. \tag{3.36}$$

A partir dessas médias poderemos obter quantidades físicas como número médio de ocupação $\langle n\rangle$, susceptibilidade magnética χ e o valor médio da energia total do sistema $\langle H\rangle$.

3.4.1 Representação Espectral para as Funções de Correlação no tempo

A análise de propriedades analíticas importantes das funções de correlação pode ser feita através da representação espectral das mesmas.

Considere as autofunções Ψ_ν e os autovalores E_ν do hamiltoniano $\mathcal{H}$ de um sistema de N partículas interagentes,

$$\mathcal{H}\Psi_\nu = E_\nu \Psi_\nu. \tag{3.37}$$

Tomando a média estatística dos operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ tem-se

$$\langle \hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle = Z^{-1}\sum_\nu (\Psi_\nu{}^*|\hat{B}(t')\hat{A}(t)|\Psi_\nu)e^{\frac{-E_\nu}{\Theta}}. \tag{3.38}$$

onde $\Theta = k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann. Fazendo o uso da relação de completeza $\sum_\mu |\Psi_\mu)(\Psi_\mu^*| = 1$, a equação acima pode ser reescrita como

$$\langle \hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle = Z^{-1}\sum_{\mu,\nu}(\Psi_\nu{}^*|\hat{B}(t')|\Psi_\mu)(\Psi_\mu{}^*|\hat{A}(t)|\Psi_\nu)e^{\frac{-E_\nu}{\Theta}}. \tag{3.39}$$

Seguindo a representação de Heisenberg, a dependência temporal dos operadores $\hat{A}$ e $\hat{B}$ é dada por

$$\hat{A}(t) = e^{i\mathcal{H}t}\hat{A}(0)e^{-i\mathcal{H}t} \tag{3.40}$$

e

$$\hat{B}(t) = e^{i\mathcal{H}t}\hat{B}(0)e^{-i\mathcal{H}t}. \tag{3.41}$$

Assim,

$$\langle \hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle = Z^{-1}\sum_{\mu,\nu}(\Psi_\nu{}^*|e^{i\mathcal{H}t'}\hat{B}(0)e^{-i\mathcal{H}t'}|\Psi_\mu)(\Psi_\mu{}^*|e^{i\mathcal{H}t}\hat{A}(0)e^{-i\mathcal{H}t}|\Psi_\nu)e^{\frac{-E_\nu}{\Theta}}. \tag{3.42}$$

Sendo Ψ_ν autofunções de $\mathcal{H}$, com autovalor E_ν, temos:

$$\langle \hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle = Z^{-1}\sum_{\mu,\nu}(\Psi_\nu{}^*|e^{iE_\nu t'}\hat{B}(0)e^{-iE_\mu t'}|\Psi_\mu)(\Psi_\mu{}^*|e^{iE_\mu t}\hat{A}(0)e^{-iE_\nu t}|\Psi_\nu)e^{\frac{E_\nu}{\Theta}}, \tag{3.43}$$

ou

$$\langle \hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle = Z^{-1}\sum_{\mu,\nu}(\Psi_\nu{}^*|\hat{B}(0)|\Psi_\mu)(\Psi_\mu{}^*|\hat{A}(0)|\Psi_\nu)e^{\frac{-E_\nu}{\Theta}}e^{-iE_\nu(t-t')}e^{iE_\mu(t-t')}, \tag{3.44}$$

ou ainda,

$$\langle \hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle = Z^{-1}\sum_{\mu,\nu}(\Psi_\nu{}^*|\hat{B}(0)|\Psi_\mu)(\Psi_\mu{}^*|\hat{A}(0)|\Psi_\nu)e^{\frac{-E_\nu}{\Theta}}e^{-i(E_\nu-E_\mu)(t-t')}, \tag{3.45}$$

onde levou-se em consideração que, $e^{-i\mathcal{H}t}|\psi_\nu) = e^{-iE_\nu t}|\psi_\nu)$ e $(\psi_\mu{}^*|e^{i\mathcal{H}t} = (\psi_\mu^*|e^{iE_\mu t}$.

Repetindo esse mesmo procedimento pode-se obter

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t'\rangle = Z^{-1}\sum_{\mu,\nu}(\Psi_\nu^*|\hat{A}(0)|\Psi_\mu)(\Psi_\mu^*|\hat{B}(0)|\Psi_\nu)e^{i(E_\nu-E_\mu)(t-t')}e^{-\frac{E_\nu}{\Theta}}. \tag{3.46}$$

Introduzindo a intensidade espectral $J(\omega)$ através da transformada de Fourier de $\mathcal{F}_{BA}(t-t')$,

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau \mathcal{F}_{BA}(\tau)e^{i\omega\tau}, \tag{3.47}$$

com $\tau = t - t'$ e fazendo uso de (3.45), escrevemos:

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi}Z^{-1}\sum_{\mu,\nu}(\Psi_\nu^*|\hat{B}(0)|\Psi_\mu)(\Psi_\mu^*|\hat{A}(0)|\Psi_\nu)e^{-\frac{E_\nu}{\Theta}}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i[(E_\nu-E_\mu-\omega)]\tau}. \tag{3.48}$$

Com a forma integral da função $\delta(x)$

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-ix\tau}, \tag{3.49}$$

a intensidade espectral toma a seguinte forma:

$$J(\omega) = Z^{-1}\sum_{\mu,\nu}(\Psi_\nu^*|\hat{B}(0)|\Psi_\mu)(\Psi_\mu^*|\hat{A}(0)|\Psi_\nu)e^{-\beta E_\nu}\delta(E_\nu - E_\mu - \omega). \tag{3.50}$$

A intensidade espectral $J(\omega)$ está definida apenas em $E_\nu - E_\mu = \omega$, que são as energias de excitações do sistema.

Finalmente, escrevemos a representação espectral para as funções de correlação

$$\mathcal{F}_{BA}(t-t') = \langle\hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega \tag{3.51}$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(t-t') = \langle\hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega)e^{\frac{\omega}{\Theta}}e^{-i\omega(t-t')}, \tag{3.52}$$

em que $J(\omega)$ é a intensidade espectral para as funções de correlação $\mathcal{F}_{BA}(t,t')$ e $\mathcal{F}_{AB}(t,t')$. Como veremos na secção a seguir, as funções de correlação podem ser calculadas através das funções de Green. Uma das funções de correlação mais importantes nesse trabalho é a ocupação por sítio por spin $\langle n_{i\sigma}\rangle = \langle d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}\rangle$, a qual será obtida da função de Green $\langle\langle d_{i\sigma}; d_{i\sigma}^\dagger\rangle\rangle$.

3.4.2 Representação Espectral para as Funções de Green

Podemos obter as representações espectrais para as funções de Green por meio das equações 3.51 e 3.52, para as funções de correlação no tempo.

Assim, $G_r(E)$ é a componente de Fourier da função de Green $G_r(t-t')$:

$$G_r(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} G_r(E)e^{iE(t-t')}dE, \tag{3.53}$$

e

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} G_r(t)e^{iEt}dt. \tag{3.54}$$

Utilizando o resultado 3.15, a função de Green $G_r(E)$ pode ser escrita como:

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}[-i\theta(t-t')\langle\hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle - \eta\langle\hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle]e^{iE(t-t')}dt. \tag{3.55}$$

Usando as representações espectrais 3.51 e 3.52, para $\langle\hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle$ e $\langle\hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle$,

temos:

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty} e^{iE\Theta(t-t')}dt[\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\frac{\omega}{\Theta}}e^{-i\omega(t-t')}d\omega - \eta\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\frac{\omega}{\Theta}}e^{-i\omega(t-t')}d\omega] \quad (3.56)$$

Reescrendo o termo $(t-t')$ como τ:

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty} e^{iE}\tau d\tau\theta(\tau)[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau}J(\omega)e^{\frac{\omega}{\Theta}}d\omega - \eta\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau}J(\omega)d\omega] \quad (3.57)$$

ou

$$G_r(E) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega)(e^{\frac{\omega}{\Theta}} - \eta)\frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau}e^{iE}\tau\theta(\tau)d\tau \quad (3.58)$$

onde $\eta = +1$ ou -1. Podemos escrever a função descontínua $\theta(t)$ na forma:

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon t'}\delta(t')dt' \quad (3.59)$$

onde $\epsilon \to 0$ com $\epsilon > 0$. Como,

$$\delta(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ixt}dx \quad (3.60)$$

teremos:

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon t'}\delta^{t'}dt' = \int_{-\infty}^{t} e^{\epsilon t'}[\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ixt'}dx]dt' = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{t}\int_{-\infty}^{\infty} e^{t'(-ix+\epsilon)}dt'dx \quad (3.61)$$

ou

$$\theta(t) = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{-ixt}e^{\epsilon t}}{x - \frac{\epsilon}{i}}dx. \quad (3.62)$$

Como $\epsilon \to 0$ com $\epsilon > 0$, então $e^t \approx 1$, logo:

$$\theta(t) = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{-ixt}}{x + i\epsilon}dx. \quad (3.63)$$

A função definida desta maneira tem as propriedades da função descontínua $\theta(t)$. Considera-se x como uma variável complexa, e usa-se o contorno da figura 3.5 para realizar a integral 3.63.

O integrando tem um polo no semi-plano inferior em $x = -i\epsilon$. Quando $t > 0$, o contorno precisa ser fechado no semi-plano inferior e a integral 3.63 é igual à 1. Para

Figura 3.5 – A figura abaixo mostra os polos no eixo imaginário e os contornos de integração para $t - t' > 0$ e $t - t' < 0$.

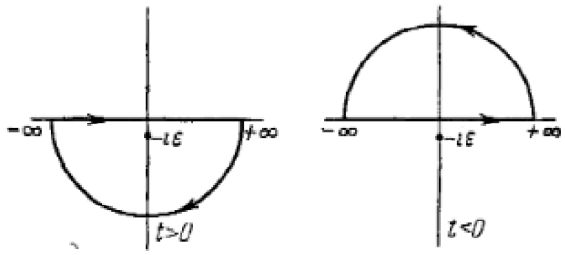


FIG. 1

Fonte: (ZUBAREV, 1960).

$t < 0$, o contorno fecha-se no semi-plano superior. Como o contorno não engloba nenhum polo, a integral é nula. Logo,

$$\theta(t - t') = 1 \tag{3.64}$$

se $t > t'$, e se $t < t'$

$$\theta(t - t') = 0. \tag{3.65}$$

Utilizando a relação 3.63 na segunda integral de 3.58, temos:

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-\omega)\tau}\theta(\tau) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-\omega)\tau}\frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{-ix\tau}}{x+i\epsilon}dx \tag{3.66}$$

ou

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-\omega)\tau}\theta(\tau) = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{i(E-\omega)t}e^{-ix\tau}}{x+i\epsilon}dxd\tau \tag{3.67}$$

ou ainda

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-\omega)\tau}\theta(\tau) = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{x+i\epsilon}dx\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\tau[x-(E-\omega)]}d\tau\frac{1}{x+i\epsilon}dx. \tag{3.68}$$

Vemos que a integral em τ é da forma 3.60, assim

$$\delta(x - E + \omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\tau y(x-(E-\omega))}d\tau. \tag{3.69}$$

Então,

$$\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-\omega)\tau}\theta(\tau) = \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x-(E-\omega))\frac{1}{x+i\epsilon}dx. \tag{3.70}$$

Sabe-se que

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0) \tag{3.71}$$

Assim,

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E-\omega)\tau} \theta(\tau) = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{E - \omega + i\epsilon}. \tag{3.72}$$

Substituindo o resultado 3.72 na equação 3.58, a componente de Fourier $G_r(E)$ da função de Green $G_r(t)$, torna-se:

$$G_r(E) = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)(e^{\frac{\omega}{\Theta}} - \eta) \frac{d\omega}{E - \omega + i\epsilon}. \tag{3.73}$$

Repetindo o mesmo procedimento para a componente de Fourier $G_a(E)$ da função de Green $G_a(t)$:

$$G_a(E) = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)(e^{\frac{\omega}{\Theta}} - \eta) \frac{d\omega}{E - \omega - i\epsilon}. \tag{3.74}$$

As funções de Green $G_r(E)$ e $G_a(E)$ podem ser escritas como uma equação única:

$$G_{r,a}(E) = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)(e^{\frac{\omega}{\Theta}} - \eta) \frac{d\omega}{E - \omega \pm i\epsilon}. \tag{3.75}$$

Assumindo a energia como uma variável complexa, ou seja, $E \to E \pm i\epsilon$, temos:

$$G(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\frac{\omega}{\Theta}} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega}, \tag{3.76}$$

onde

$$G(E) = \begin{cases} G_r(E) & \text{se } ImE > 0 \\ G_a(E) & \text{se } ImE < 0 \end{cases}. \tag{3.77}$$

A função de Green $G_{r,a}$ pode ser considerada uma função analítica no plano complexo com uma singularidade no eixo real. Assim, quando assumimos que E é uma variável complexa podemos omitir os índices r, a e escrever apenas $G(E)$. Se a função de Green $G(E)$ for conhecida, é possível encontrar a intensidade espectral através da diferença $G(\omega + i\epsilon) - G(\omega - i\epsilon)$. Fazendo uma troca de variável $E \to \omega \pm i\epsilon$ na expressão 3.75, onde ω é uma variável real, temos,

$$G(\omega + i\epsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\frac{E}{\Theta}} - \eta) \frac{dE}{\omega - E + i\epsilon} \tag{3.78}$$

e

$$G(\omega - i\epsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\frac{E}{\Theta}} - \eta) \frac{dE}{\omega - E - i\epsilon}. \tag{3.79}$$

Assim,

$$G(\omega+i\varepsilon)-G(\omega-i\varepsilon)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}(e^{\frac{E}{\Theta}}-\eta)J(E)\{\frac{1}{\omega-E+i\varepsilon}-\frac{1}{\omega-E-i\varepsilon}\}dE\,. \quad (3.80)$$

Usando a representação

$$\delta(x)=\frac{1}{2\pi i}\{\frac{1}{x-i\varepsilon}-\frac{1}{x+i\varepsilon}\} \quad (3.81)$$

para função $\delta(x)$, obtém-se

$$J(\omega)=i\frac{[G(\omega+i\varepsilon)-G(\omega-i\varepsilon)]}{e^{\frac{E}{\Theta}}-\eta}. \quad (3.82)$$

Com o resultado acima nas funções de correlação definidas nas equações 3.51 e 3.52, as funções de correlação podem ser escritas em termos das componentes de Fourier das funções de Green como:

$$F_{BA}(\tau)=\langle\hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle=i\int_{-\infty}^{\infty}\frac{G(\omega+i\varepsilon)-G(\omega-i\varepsilon)}{e^{\frac{\omega}{\Theta}}-\eta}e^{-i\omega\tau}d\tau\,. \quad (3.83)$$

Usando identidade

$$\frac{1}{E-\omega\pm i\varepsilon}=P\frac{1}{E-\omega}\mp i\pi\delta(E-\omega), \quad (3.84)$$

onde $\varepsilon\to 0$ com $\varepsilon>0$, as partes principais de $G(\omega+i\epsilon)$ e $G(\omega-i\epsilon)$ se cancelam, portanto, $F_{BA}(\tau)$ será dada por uma integral do tipo apresentada na equação 3.71.

3.5 APROXIMAÇÃO DE N-POLOS

Nessa seção será discutida a aproximação de n-polos proposta por Laura Roth, com a finalidade de aperfeiçoar o procedimento de desacoplamento Hubbard-I (HUBBARD, 1963). A aproximação de n-polos é adequada para tratar sistemas de elétrons fortemente correlacionados (ROTH, 1969). Ao utilizarmos a técnica das funções de Green para investigar o modelo proposto na secção anterior, nos deparamos com o problema da cadeia infinita de equações de movimento acopladas. Ou seja, a equação de movimento para a função de Green associada a um operador $\hat{A}_1$, depende de outra função de Green de ordem superior associada a um operador $\hat{A}_2$, mais complexo que o operador $\hat{A}_1$. Se a equação de movimento para esse novo operador fosse calculada, surgiria outro novo operador, de ordem maior que os anteriores. Seguindo esse processo infinitas vezes, teria-se um conjunto infinito de equações acopladas. Dessa forma, faz-se necessário usar algum método para tratar essas equações de movimento.

No procedimento proposto por Roth (ROTH, 1969; BEENEN; EDWARDS, 1995), considera-se um conjunto finito de operadores $\{\hat{A}_n\}$, que devem representar as excitações mais importantes do sistema. O objetivo é linearizar a equação de movimento através da relação

$$[\hat{A}_n, \hat{H}] = \sum_m K_{nm} \hat{A}_m. \tag{3.85}$$

A matriz **K** pode ser obtida anticomutando os dois lados da equação 3.85 com $\hat{A}_p^\dagger$, sendo $\hat{A}_p$ um elemento de $\{\hat{A}_n\}$. Então, toma-se a média termodinâmica em ambos os lados da equação, o que resulta em,

$$\langle [[\hat{A}_n, \hat{H}], \hat{A}_p^\dagger]_+ \rangle = \sum_m K_{nm} \langle [\hat{A}_m, \hat{A}_p^\dagger]_+ \rangle \tag{3.86}$$

ou, se os elementos das matrizes energia e normalização forem definidos como

$$E_{nm} = \langle [[\hat{A}_n, \hat{H}], \hat{A}_m^\dagger] \rangle \tag{3.87}$$

e

$$N_{nm} = \langle [\hat{A}_n, \hat{A}_m^\dagger]_+ \rangle, \tag{3.88}$$

tem-se, em notação matricial

$$\mathbf{E} = \mathbf{KN}. \tag{3.89}$$

Dessa forma,

$$\mathbf{K} = \mathbf{EN}^{-1}. \tag{3.90}$$

Uma vez que é possível calcular E_{nm} e N_{nm}, e se N_{nm} é uma matriz não singular, isto é, que tem inversa, pode-se determinar K_{nm}. A ordem de **K**, assim como de **E** e **N**, é

igual ao número de elementos do conjunto de operadores $\{\hat{A}_n\}$.

Para calcular as funções de Green, usa-se a equação de movimento das funções de Green dada na equação 3.32. Substituindo a equação 3.86 na equação de movimento 3.32, temos:

$$\omega\langle\langle\hat{A}_n;\hat{B}\rangle\rangle = \langle[\hat{A}_n,\hat{B}]_+\rangle + \sum_m K_{nm}\langle\langle\hat{A}_m;\hat{B}\rangle\rangle \tag{3.91}$$

ou, em notação matricial

$$\omega\mathbf{G} = \mathbf{N} + \mathbf{KG} \tag{3.92}$$

onde utilizou-se a notação

$$\mathbf{G} = \langle\langle\hat{A};\hat{B}\rangle\rangle. \tag{3.93}$$

O resultado 3.92 pode ser reescrito como

$$(\omega\mathbf{I} - \mathbf{K})\mathbf{G} = \mathbf{N}, \tag{3.94}$$

onde **I** é uma matriz identidade. Multiplicando por $(\omega\mathbf{I} - \mathbf{K})^{-1}$, pela esquerda, ambos os lados da igualdade, temos:

$$\mathbf{G} = (\omega\mathbf{I} - \mathbf{K})^{-1}\mathbf{N}. \tag{3.95}$$

Substituindo na equação acima, a matriz **K** definida na equação 3.90, obtém-se

$$\mathbf{G} = (\omega\mathbf{I} - \mathbf{EN}^{-1})^{-1} \tag{3.96}$$

ou,

$$\mathbf{G} = [(\omega\mathbf{N} - \mathbf{E})\mathbf{N}^{-1}]^{-1}. \tag{3.97}$$

Usando as seguintes propriedades das matrizes, $(AB)^{-1} = B^{-1}A^{-1}$ e $(A^{-1})^{-1} = A$, a matriz das funções de Green fica

$$\mathbf{G} = \mathbf{N}(\omega\mathbf{N} - \mathbf{E})^{-1}\mathbf{N}. \tag{3.98}$$

Assim, a matriz de funções de Green **G** depende apenas da matriz energia **E** e da matriz normalização **N**, com seus elementos definidos nas equações 3.87 e 3.88, respectivamente.

Para exemplificar a aplicação do método de n-polos proposto por Roth, utilizaremos o modelo de Hubbard de uma banda (HUBBARD, 1963)

$$\hat{H} = \sum_{\langle ij\rangle,\sigma} t_{ij}\hat{c}^{\dagger}_{i,\sigma}\hat{c}_{j,\sigma} + \frac{U}{2}\sum_{i,\sigma}\hat{n}_{i,\sigma}\hat{n}_{i,-\sigma}\,. \tag{3.99}$$

O símbolo $\langle ...\rangle$ representa uma soma sobre os primeiros vizinhos do sítio i. A

quantidade t_{ij} está relacionada à energia cinética dos elétrons, e U é o potencial repulsivo Coulombiano. O operador de criação $\hat{c}^{\dagger}_{i,\sigma}$ cria um elétron no sítio i com spin σ, enquanto o operador $\hat{c}_{j,\sigma}$ destrói um elétron no sítio j com spin σ. $\hat{n}_{i,\sigma} = \hat{c}^{\dagger}_{i,\sigma}\hat{c}_{i,\sigma}$ é denominado operador número de partículas e sua função é contar o número de partículas com spin $\sigma =\uparrow\downarrow$, em um dado sítio i da rede.

Para descrever o estado normal do modelo, considera-se o conjunto de operadores $\{\hat{A}_n\} = \{\hat{c}_{i,\sigma}, \hat{c}_{i,\sigma}\hat{n}_{i,-\sigma}\}$. Esse conjunto de operadores deve representar as excitações mais importantes do sistema. Depois da escolha de $\{\hat{A}_n\}$, o próximo passo para se obter a matriz das funções de Green, é calcular as equações de movimento do conjunto de operadores $\{\hat{A}_n\}$. Tem-se então:

$$[\hat{c}_{i,\sigma}, \hat{\mathcal{H}}] = \sum_j t_{ij}\hat{c}_{j,\sigma} + U\hat{c}_{i,\sigma}\hat{n}_{i,-\sigma} \tag{3.100}$$

e

$$[\hat{c}_{i,\sigma}\hat{n}_{i,-\sigma}, \hat{\mathcal{H}}] = \sum_j t_{ij}\hat{c}_{i,\sigma}\hat{c}^{\dagger}_{i,-\sigma}\hat{c}_{j,-\sigma} - \sum_j t_{ij}\hat{c}_{i,\sigma}\hat{c}^{\dagger}_{j,-\sigma}\hat{c}_{i,-\sigma} + \sum_j t_{ij}\hat{c}_{j,\sigma}\hat{n}_{i,-\sigma} + (U)\hat{c}_{i,\sigma}\hat{n}_{i,-\sigma}\,. \tag{3.101}$$

Utilizando a relação 3.87 para o conjunto $\{\hat{c}_{i\sigma}, \hat{c}_{i\sigma}\hat{n}_{i-\sigma}\}$, temos:

$$E_{11} = \langle[[c_{i,\sigma}, H]_-, c^{\dagger}_{j,\sigma}]_+\rangle, \tag{3.102}$$

$$E_{12} = \langle[[c_{i,\sigma}, H]_-, c^{\dagger}_{j,\sigma}n_{j,-\sigma}]_+\rangle, \tag{3.103}$$

$$E_{21} = \langle[[c^{\dagger}_{i,\sigma}n_{i,-\sigma}, H]_-, c^{\dagger}_{j,\sigma}]_+\rangle \tag{3.104}$$

e

$$E_{22} = \langle[[c^{\dagger}_{i,\sigma}n_{i,-\sigma}, H]_-, c^{\dagger}_{j,\sigma}n_{j,-\sigma}]_+\rangle. \tag{3.105}$$

Com as equações de movimento 3.100 e 3.101 em 3.102-3.105, temos

$$E_{11} = t_{ij} + U\langle\hat{n}_{i,-\sigma}\rangle\delta_{ij} \tag{3.106}$$

$$E_{12} = t_{ij}\langle\hat{n}_{j,-\sigma}\rangle + U\langle\hat{n}_{i,-\sigma}\rangle\delta_{ij} - \langle\hat{n}_{i,-\sigma}\rangle\delta_{ij} \tag{3.107}$$

$$E_{21} = t_{ij}\langle\hat{n}_{i,-\sigma}\rangle + U\langle\hat{n}_{i,-\sigma}\rangle\delta_{ij} - \langle\hat{n}_{i,-\sigma}\rangle\delta_{ij} \tag{3.108}$$

e

$$E_{22} = (U)\langle\hat{n}_{i,-\sigma}\rangle\delta_{ij} + t_{ij}\langle\hat{n}_{-\sigma}\rangle^2 + \langle\hat{n}_{-\sigma}\rangle(1 - \langle\hat{n}_{-\sigma}\rangle)W_{ij,-\sigma}. \tag{3.109}$$

As bandas renormalizadas associadas às funções de Green obtidas através desta aproximação de n-polos apresentam um termo chamado de deslocamento de banda. Esse termo preserva funções de correlação importantes que são descartadas na aproximação de Hubbard I. O deslocamento de banda $W_{ij-\sigma}$ introduzido em 3.109 será discutido mais

adiante na secção $4.1.2$.

Na condição de invariância translacional do sistema, considera-se que:

$$\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle = \langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle \,. \tag{3.110}$$

A transformada de Fourier dos elementos $E_{nm}^{(ij)}$ da matriz energia, é dada por

$$E_{nm}(\vec{k}) = \frac{1}{L} \sum_{ij} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} E_{nm}^{(ij)}, \tag{3.111}$$

em que L representa o número de sítios do sistema. Até aqui havia sido omitida a dependência dos elementos da matriz energia E em i e j, apenas para simplificar a notação.

A matriz energia **E**, no espaço recíproco, para o estado normal é dada por:

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{\vec{k}} + U\langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle & (\varepsilon_{\vec{k}} + U)\langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle \\ \\ (\varepsilon_{\vec{k}} + U)\langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle & (U)\langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle + \varepsilon_{\vec{k}}\langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle^2 + \overline{n}_{-\sigma} W_{\vec{k},-\sigma} \end{bmatrix} \tag{3.112}$$

com

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \frac{1}{L} \sum_{ij} e^{i\vec{k}(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} t_{ij} \tag{3.113}$$

e

$$\overline{n}_{-\sigma} = \langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle (1 - \langle \hat{n}_{-\sigma} \rangle). \tag{3.114}$$

Através da relação 3.98, obtém-se a matriz das funções de Green, na qual um do seus elementos mais importantes é:

$$G(\omega) = \frac{\omega - U(1 - n_{-\sigma}) - W_{k-\sigma}}{D(\omega)} \tag{3.115}$$

onde

$$D(\omega) = (\omega - \epsilon_k)(\omega - U - W_{k-\sigma}) - U n_{-\sigma}(\epsilon_k - W_{k-\sigma}). \tag{3.116}$$

As bandas renormalizadas para o estado normal do modelo deve satisfazer $D(\omega) = 0$, assim,

$$\omega_{1,\vec{k},\sigma} = \frac{U + \varepsilon_{\vec{k}} + W_{\vec{k},-\sigma}}{2} - \frac{\Delta_{\vec{k},\sigma}}{2} \tag{3.117}$$

e

$$\omega_{2,\vec{k},\sigma} = \frac{U + \varepsilon_{\vec{k}} + W_{\vec{k},-\sigma}}{2} + \frac{\Delta_{\vec{k},\sigma}}{2}, \tag{3.118}$$

onde $\Delta_{\vec{k},\sigma} = \sqrt{(\omega - \varepsilon_{\vec{k}} + W_{\vec{k},-\sigma})^2 + 4n_{-\sigma}(\varepsilon_{\vec{k}} - W_{\vec{k},-\sigma})}$.

4 RESULTADOS ANALÍTICOS

4.1 CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE GREEN DO MODELO D-P

Nessa secção apresentaremos os resultados analíticos mais relevantes para o estado normal e também para o estado supercondutor do modelo (ver equação 3.1). As funções de Green para o modelo d-p introduzido na equação 3.1, são obtidas considerando a aproximação de n-polos proposta por Roth (1969) e discutida na secção 3.5.

O estado normal do modelo de Hubbard de uma banda pode ser estudado usando o conjunto de operadores $\{d_{i\sigma}, n^d_{i-\sigma} d_{i\sigma}\}$, conforme discutido na secção 3.5 do capítulo anterior. Para estudarmos as propriedades supercondutoras do modelo de Hubbard de uma banda, é necessário ampliar esse conjunto considerando também operadores do tipo buraco $\{d^\dagger_{i-\sigma}, n_{i\sigma} d^\dagger_{i-\sigma}\}$ (BEENEN; EDWARDS, 1995). Assim, o conjunto completo de operadores para o estudo das propriedades normais e supercondutoras do modelo de uma banda é $\{d_{i\sigma}, n^d_{i-\sigma} d_{i\sigma}, d^\dagger_{i-\sigma}, n_{i\sigma} d^\dagger_{i-\sigma}\}$.

O modelo d-p considerado nesse trabalho, considera, além de uma banda d, uma banda p hibridizada com a banda d. Portanto, o estudo das propriedades normais e supercondutoras desse modelo exige que seja adicionado pelo menos mais um operador ao conjunto, o operador $p_{i\sigma}$. Nesse caso, considera-se que apenas os elétrons d participam da formação dos pares responsáveis pela supercondutividade. Tal afirmação é razoável, já que a banda p é mais larga, logo, a densidade de estados da banda p é muito menor que a da banda d, no nível de Fermi. Portanto, a contribuição dos elétrons p para a supercondutividade deve ser pouco relevante. Assim, seguindo o formalismo de Beenen e Edwards (BEENEN; EDWARDS, 1995), temos o seguinte conjunto de operadores para o modelo d-p considerado nesse trabalho,

$$\{\hat{A}_n\} \equiv \{d_{i\sigma}, n^d_{i-\sigma} d_{i\sigma}, d^\dagger_{i-\sigma}, n^d_{i\sigma} d^\dagger_{i-\sigma}, p_{i\sigma}\}. \tag{4.1}$$

Em termos das funções de Block, podemos escrever o conjunto A_n como:

$$
\begin{aligned}
A^d_{1\vec{k}\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_i e^{i\vec{k}.\vec{R}_i} d_{i,\sigma}, \\
A^d_{2\vec{k}\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_i e^{i\vec{k}.\vec{R}_i} n^d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma}, \\
A^d_{3\vec{k}\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_i e^{i\vec{k}.\vec{R}_i} d^\dagger_{i-\sigma}, \\
A^d_{4\vec{k}\sigma} &= \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_i e^{i\vec{k}.\vec{R}_i} n^d_{i\sigma} d^\dagger_{i\sigma}
\end{aligned}
\tag{4.2}
$$

e

$$
A^p_{5\vec{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_i e^{i\vec{k}.\vec{R}_i} p_{i,\sigma}
$$

em que L representa o número de sítios do sistema. Para obtermos a matriz das funções de Green na aproximação de n-polos o primeiro passo é calcular os elementos da matriz energia definidos na equação 3.87. Para isso, é necessário calcularmos $[\hat{A}_{nk\sigma}, \hat{H}]_-$, onde $\hat{A}_{nk\sigma}$ são os operadores do conjunto 4.2. Assim,

$$
[\hat{A}^d_{1\vec{k}\sigma}, \hat{H}]_- = \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}[(\epsilon_d - \mu)d_{i,\sigma} + \sum_j t^d_{ij} d_{j,\sigma} + U n^d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} + \sum_j t^{pd}_{ij} p_{j,\sigma}] \tag{4.3}
$$

$$
\begin{aligned}
[\hat{A}^d_{2\vec{k}\sigma}, \hat{H}]_- &= \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}[(\epsilon_d - \mu + U) n^d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \\
&+ \sum_j t^d_{ij}(n^d_{i,-\sigma} d_{j,\sigma} + d^\dagger_{i,-\sigma} d_{j,-\sigma} d_{i,\sigma} - d^\dagger_{j,-\sigma} d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma}) \\
&+ \sum_j t^{pd}_{ij}(n^d_{i,-\sigma} p_{j\sigma} + d^\dagger_{i,-\sigma} p_{j,-\sigma} d_{i,\sigma} - p^\dagger_{j\sigma} d_{i,-\sigma} d_{i\sigma})]
\end{aligned}
\tag{4.4}
$$

$$
[\hat{A}^d_{3\vec{k}\sigma}, \hat{H}]_- = -\frac{1}{\sqrt{L}}\sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}[(\epsilon_d - \mu) d^\dagger_{i,-\sigma} + \sum_j t^d_{ij} d^\dagger_{j,-\sigma} + U n^d_{i,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} + \sum_j t^{pd}_{ij} p^\dagger_{j,-\sigma}] \tag{4.5}
$$

$$
\begin{aligned}
[\hat{A}^d_{4\vec{k}\sigma}, \hat{H}]_- &= -\frac{1}{\sqrt{L}}\sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i}[(\epsilon_d - \mu + U) n^d_{i,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} \\
&+ \sum_j t^d_{ij}(n^d_{i,\sigma} d^\dagger_{j,-\sigma} - d^\dagger_{j,\sigma} d_{i\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} + d^\dagger_{i,\sigma} d_{j\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma}) \\
&+ \sum_j t^{pd}_{ij}(n^d_{i,\sigma} p^\dagger_{j,-\sigma} + p^\dagger_{j\sigma} d_{i\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} - d^\dagger_{i,\sigma} p_{j,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma})]
\end{aligned}
\tag{4.6}
$$

$$
[\hat{A}^p_{5\vec{k}\sigma}, \hat{H}]_- = \frac{1}{\sqrt{L}}\sum_i e^{-i\vec{k}.\vec{R}_i}[(\epsilon_p - \mu) p_{i,\sigma} + \sum_j t^p_{ij} p_{j,\sigma} + \sum_j t^{pd}_{ij} d_{j,\sigma}] \tag{4.7}
$$

Com os resultados 4.3-4.7, podemos calcular os elementos da matriz energia usando a

equação 3.87. Como estamos considerando um conjunto com cinco operadores a matriz energia será uma matriz quadrada de ordem cinco, com os elementos dados a seguir:

$$E_{11\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{ij} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}}[(\epsilon_d-\mu)\delta_{ij} + t^d_{ij} + U < n^d_{i,-\sigma} > \delta_{ij}] \tag{4.8}$$

$$E_{12\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{ij} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}}[(\epsilon_d-\mu+U) < n^d_{i,-\sigma} > \delta_{ij} + t^d_{ij} < n^d_{i,-\sigma} >] \tag{4.9}$$

$$E_{13\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{ij} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}} U < d_{i,-\sigma}d_{i,\sigma} > \delta_{ij} \tag{4.10}$$

$$E_{14\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{ij} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}}[(\epsilon_d-\mu)\delta_{ij} + t^d_{ij}] < d_{i,\sigma}d_{i,-\sigma} >] \tag{4.11}$$

$$E_{15\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{ij} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}} t^{pd}_{ij} \tag{4.12}$$

$$E_{21\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{ij} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}}[(\epsilon_d-\mu+U) < n^d_{i,-\sigma} > \delta_{ij} + t^d_{ij} < n^d_{i,-\sigma} >] \tag{4.13}$$

$$\begin{aligned} E_{22\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{ij} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}}[(\epsilon_d-\mu+U < n^d_{i,-\sigma} >) < n^d_{i,-\sigma} > \delta_{ij} \\ + t^d_{ij} < n^d_{i,-\sigma}n^d_{j,-\sigma} > + \Lambda_{ij,\sigma}] \end{aligned} \tag{4.14}$$

com $\Lambda_{ij,\sigma} = \Lambda^d_{ij,\sigma} + \Lambda^{pd}_{ij,\sigma}$, onde $\Lambda^d_{ij,\sigma}$ é,

$$\begin{aligned} \Lambda^d_{ij,\sigma} = \sum_l t^d_{il}[< n^d_{i,\sigma}d^\dagger_{j,-\sigma}d_{l,-\sigma} > + < n^d_{i,\sigma}d^\dagger_{l,-\sigma}d_{j,-\sigma} > + < d^\dagger_{i,-\sigma}d_{l,-\sigma}n^d_{i,-\sigma} > \\ - < d^\dagger_{l,-\sigma}d_{i,-\sigma}n^d_{i,-\sigma} >]\delta_{ij} - t^d_{ij}[< d^\dagger_{j,\sigma}d^\dagger_{j,-\sigma}d_{i,-\sigma}d_{i,\sigma} > + < d^\dagger_{j,\sigma}d^\dagger_{i,-\sigma}d_{j,-\sigma}d_{i,\sigma} >] \end{aligned} \tag{4.15}$$

e,

$$\Lambda^{pd}_{ij,\sigma} = \sum_l [< d^\dagger_{i,-\sigma} p_{l,-\sigma} n^d_{j,-\sigma} > + < n^d_{i,\sigma} d^\dagger_{j,-\sigma} p_{l,-\sigma} > + < n^d_{i,\sigma} p^\dagger_{l,-\sigma} d_{j,-\sigma} > - < p^\dagger_{l,-\sigma} d_{i,-\sigma} n^d_{j,-\sigma} >]\delta_{ij}. \tag{4.16}$$

$$E_{23\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{ij} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j - \vec{R}_{i)}}[(\epsilon_d - \mu + U)\delta_{ij} - t^d_{ij}] < d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} > \tag{4.17}$$

$$\sum_l t^d_l (< d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} + d_{l,-\sigma} d_{i,\sigma} > \delta_{ij} + \sum_l t^{pd}_{il} (< d_{i,-\sigma} p_{l,\sigma} + p_{l,-\sigma} d_{i,\sigma} >)\delta_{ij}] \tag{4.18}$$

$$E_{24\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j - \vec{R}_{i)}}[\sum_l t^d_{il} < n^d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} d_{l,-\sigma} + n^d_{l,\sigma} d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma} > \delta_{ij} + \sum_l t^d_{il} < n^d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} - n^d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} d_{l,-\sigma} > \delta_{ij} + \sum_l t^{pd}_{il} < n^d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma} p_{l,\sigma} - n^d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} p_{l,-\sigma} > \delta_{ij}] \tag{4.19}$$

$$E_{25\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j - \vec{R}_{i)}} t^{pd}_{ij} < n^d_{i,-\sigma} > \tag{4.20}$$

$$E_{31\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j - \vec{R}_{i)}} U < d^\dagger_{i,\sigma} d_{i,-\sigma} > \delta_{ij} \tag{4.21}$$

$$E_{32\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j - \vec{R}_{i)}}[(\epsilon_d - \mu) < d^\dagger_{i,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} > \delta_{ij} + t^d_{il} < d^\dagger_{l,\sigma} d^\dagger_{l,-\sigma} >] \tag{4.22}$$

$$E_{33\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j - \vec{R}_{i)}}[(\epsilon_d - \mu)\delta_{ij} + t^d_{ij} + U < n^d_{i,\sigma} > \delta_{ij} \tag{4.23}$$

$$E_{34\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j - \vec{R}_{i)}}[(\epsilon_d - \mu + U)\delta_{ij} + t^d_{ij}] < n^d_{i,\sigma} > \tag{4.24}$$

$$E_{35\vec{k}\sigma} = 0 \tag{4.25}$$

$$E_{41\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j - \vec{R}_{i)}}[(\epsilon_d - \mu + U) < d^\dagger_{i,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} > \delta_{ij} + t^d_{ij} < d^\dagger_{i,-\sigma} d^\dagger_{i,\sigma} > + \sum_l t^d_{il} < d^\dagger_{i,\sigma} d^\dagger_{l,-\sigma} - d^\dagger_{i,-\sigma} d^\dagger_{l,\sigma} > \delta_{ij} + \sum_l t^{pd}_{il} < p^\dagger_{l,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} + d^\dagger_{i,-\sigma} p^\dagger_{l,\sigma} > \delta_{ij}] \tag{4.26}$$

$$E_{42\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{-i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}}[\sum_l t^d_{il} < n^d_{i,\sigma} d^\dagger_{l,-\sigma} d^\dagger_{l,\sigma} + n^d_{l,-\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} d^\dagger_{i,\sigma} > \delta_{ij}$$
$$+ \sum_l t^d_{il} < n^d_{i,\sigma} d^\dagger_{i,\sigma} d^\dagger_{l,-\sigma} - n^d_{i,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} d^\dagger_{l,\sigma} > \delta_{ij} \tag{4.27}$$
$$+ \sum_l t^{pd}_{il} < n^d_{i,-\sigma} d^\dagger_{i,\sigma} p^\dagger_{l,-\sigma} - n^d_{i,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} p^\dagger_{l,\sigma} > \delta_{ij}]$$

$$E_{43\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}}(\epsilon_d - \mu + U) < n^d_{i,\sigma} > \delta_{ij} + t^d_{ij} < n^d_{i,\sigma} >] \tag{4.28}$$

$$E_{44\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}}(\epsilon_d - \mu + U) < n^d_{i,\sigma} > \delta_{ij} + t^d_{ij} < n^d_{i,\sigma} n^d_{j,\sigma} > -\Lambda^{'}_{ij,\sigma}] \tag{4.29}$$

onde $\Lambda^{'}_{ij,\sigma}$, pode ser escrito como a soma $\Lambda^{'}_{ij,\sigma} = \Lambda^{d'}_{ij,\sigma} + \Lambda^{pd'}_{ij,\sigma}$, com

$$\Lambda^{d'}_{ij,\sigma} = \sum_l t^d_{il}[< d_{j,-\sigma} d^\dagger_{j,\sigma} d_{l,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} + < d_{j,-\sigma} d^\dagger_{l,\sigma} d_{j,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} > \tag{4.30}$$
$$+ < d^\dagger_{i,\sigma} d_{l,\sigma} n^d_{j,\sigma} > - < d^\dagger_{l,\sigma} d_{i,\sigma} n^d_{j,\sigma} >]\delta_{ij}$$
$$+ t^d_{ij}[< d_{j,-\sigma} d^\dagger_{j,\sigma} d_{i,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} > + < d_{j,-\sigma} d^\dagger_{i,\sigma} d_{j,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} >] \tag{4.31}$$

e,

$$\Lambda^{pd'}_{ij,\sigma} = \sum_l^{pd}[< d_{j,-\sigma} d^\dagger_{j,\sigma} p_{l,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} > + < d^\dagger_{i,\sigma} p_{l,\sigma} n^d_{j,\sigma} > + < p^\dagger_{l,\sigma} d_{i,\sigma} n^d_{j,\sigma} >]\delta_{ij}. \tag{4.32}$$

Temos ainda,

$$E_{45\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}} t^{pd}_{ij} < d^\dagger_{i,\sigma} d^\dagger_{i,-\sigma} >] \tag{4.33}$$

$$E_{51\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}} t^{pd}_{ij} \tag{4.34}$$

$$E_{52\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}} t^{pd}_{ij} < n^d_{j,-\sigma} > \tag{4.35}$$

$$E_{53\vec{k}\sigma} = 0 \tag{4.36}$$

$$E_{54\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_{i)}} t^{pd}_{ij} < d_{j,\sigma} d_{j,-\sigma} > \tag{4.37}$$

$$E_{55\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_j-\vec{R}_i)}[(\epsilon_d-\mu)\delta_{ij}+t^p_{ij}]. \tag{4.38}$$

Para se obter a matriz de funções de Green é necessário ainda calcular a matriz normalização **N**. Considerando o conjunto de operadores $\{\hat{A}_n\}$ introduzido em 4.1 e a definição 3.90, temos:

$$N_{11\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{-i\vec{k}.(\vec{R}_i-\vec{R}_j)}\delta_{ij} \tag{4.39}$$

$$N_{12\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{-i\vec{k}.(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} < n^d_{j,-\sigma} > \delta_{ij} \tag{4.40}$$

$$N_{13\vec{k}\sigma} = N_{14\vec{k}\sigma} = N_{15\vec{k}\sigma} = 0 \tag{4.41}$$

$$N_{21\vec{k}\sigma} = N_{22\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{-i\vec{k}.(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} < n^d_{i,-\sigma} > \delta_{ij} \tag{4.42}$$

$$N_{23\vec{k}\sigma} = N_{24\vec{k}\sigma} = N_{25\vec{k}\sigma} = N_{31\vec{k}\sigma} = N_{32\vec{k}\sigma} = 0 \tag{4.43}$$

$$N_{33\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{-i\vec{k}.(\vec{R}_i-\vec{R}_j)}\delta_{ij} \tag{4.44}$$

$$N_{34\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{-i\vec{k}.(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} < n^d_{j,\sigma} > \delta_{ij} \tag{4.45}$$

$$N_{35\vec{k}\sigma} = N_{41\vec{k}\sigma} = N_{42\vec{k}\sigma} = 0 \tag{4.46}$$

$$N_{43\vec{k}\sigma} = N_{44\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{-i\vec{k}.(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} < n^d_{i,\sigma} > \delta_{ij} \tag{4.47}$$

$$N_{45\vec{k}\sigma} = N_{51\vec{k}\sigma} = N_{52\vec{k}\sigma} = N_{53\vec{k}\sigma} = N_{54\vec{k}\sigma} = 0 \tag{4.48}$$

$$N_{55\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{i,j} e^{-i\vec{k}.(\vec{R}_i-\vec{R}_j)}\delta_{ij}. \tag{4.49}$$

Representaremos a matriz das funções de Green como:

$$\mathbf{G_5} = \begin{bmatrix} G^{11}_{\vec{k},\sigma} & G^{12}_{\vec{k},\sigma} & G^{13}_{\vec{k},\sigma} & G^{14}_{\vec{k},\sigma} & G^{15}_{\vec{k},\sigma} \\ G^{21}_{\vec{k},\sigma} & G^{22}_{\vec{k},\sigma} & G^{23}_{\vec{k},\sigma} & G^{24}_{\vec{k},\sigma} & G^{25}_{\vec{k},\sigma} \\ G^{31}_{\vec{k},\sigma} & G^{32}_{\vec{k},\sigma} & G^{33}_{\vec{k},\sigma} & G^{34}_{\vec{k},\sigma} & G^{35}_{\vec{k},\sigma} \\ G^{41}_{\vec{k},\sigma} & G^{42}_{\vec{k},\sigma} & G^{43}_{\vec{k},\sigma} & G^{44}_{\vec{k},\sigma} & G^{45}_{\vec{k},\sigma} \\ G^{51}_{\vec{k},\sigma} & G^{52}_{\vec{k},\sigma} & G^{53}_{\vec{k},\sigma} & G^{54}_{\vec{k},\sigma} & G^{55}_{\vec{k},\sigma} \end{bmatrix} \tag{4.50}$$

A função de Green $G^{11}_{k\sigma}$ é uma das mais importantes porque permite calcular o potencial químico μ.

Podemos encontrar a matriz das funções de Green a partir da relação 3.98:

$$\mathbf{G}_5(\omega) = \mathbf{N}_5(\omega\mathbf{N}_5 - \mathbf{E}_5)^{-1}\mathbf{N}_5. \tag{4.51}$$

Com os elementos da matriz normalização $4.39 - 4.49$, temos

$$\mathbf{N_5} = \begin{bmatrix} 1 & n^d_{-\sigma} & 0 & 0 & 0 \\ n^d_{-\sigma} & n^d_{-\sigma} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & n^d_{-\sigma} & 0 \\ 0 & 0 & n^d_{-\sigma} & n^d_{-\sigma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{4.52}$$

onde considerou-se a invariância translacional de um estado paramagnético, ou seja $\langle n_{i\sigma}\rangle = n_{-\sigma} = n_\sigma$. Neste trabalho estamos considerando supercondutividade com simetria de onda $d_{x^2-y^2}$. Nesse caso, alguns elementos da matriz energia se anulam. Uma discussão com mais detalhes será feita na secção 4.1.1. Assim, a matriz energia, torna-se:

$$\mathbf{E_5} = \begin{bmatrix} E_{11} & E_{12} & 0 & 0 & t_{ij}^{dp} \\ E_{21} & E_{22} & 0 & E_{24} & n_{-\sigma}^{d} t_{ij}^{pd} \\ 0 & 0 & -E_{11} & -E_{12} & 0 \\ 0 & E_{42} & -E_{21} & -E_{22} & 0 \\ t_{ij}^{pd} & n_{-\sigma}^{d} t_{ij}^{pd} & 0 & 0 & \epsilon_p - \mu + t_{ij}^{p} \end{bmatrix} \tag{4.53}$$

Considerando a transformada de Fourier da matriz $\mathbf{E}_5$, podemos calcular a quantidade $\omega\mathbf{N}_5 - \mathbf{E}_5$

$$\omega\mathbf{N_5} - \mathbf{E_5} = \begin{bmatrix} \omega - E_{11} & \omega n_{-\sigma}^{d} - E_{12} & 0 & 0 & -V_k^{dp} \\ \omega n_{-\sigma}^{d} - E_{12} & \omega n_{-\sigma}^{d} - E_{22} & 0 & \gamma_k & -n_{-\sigma}^{d} V_k^{dp} \\ 0 & 0 & \omega + E_{11} & \omega n_{-\sigma}^{d} + E_{12} & 0 \\ 0 & E_{42} & \omega n_{-\sigma}^{d} + E_{12} & \omega n_{-\sigma}^{d} + E_{22} & 0 \\ -V_k^{pd} & -n_{-\sigma}^{d} V_k^{pd} & 0 & 0 & \omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^{p} \end{bmatrix} \tag{4.54}$$

onde γ_k é a transformada de Fourier de $E_{24} = \gamma_{il} t_{il}$. A função de correlação γ_{il} é

$$\gamma_{il} = \langle n_{i-\sigma}^{d} d_{l\sigma} d_{l-\sigma} + n_{i-\sigma}^{d} d_{i\sigma} d_{i-\sigma} \rangle. \tag{4.55}$$

Também, $V_k^{pd(dp)}$ é a transformada de Fourier de $t_{ij}^{pd(dp)}$.

Para inverter a matriz 4.54, utilizamos o método dos cofatores

$$A^{-1} = \frac{1}{detA}(cofA)^t \tag{4.56}$$

com $(cofA)$ sendo a matriz dos co-fatores de A e $(cofA)^t$ a matriz transposta da matriz dos co-fatores. O elemento $cofa_{ij}$ da matriz dos co-fatores é: $cofa_{ij} = (-1)^{i+j} det(A_{-1,-j})$, onde $det(A_{-1,-j})$ é o determinante da submatriz que exclui a linha i e a coluna j. Assim,

$$(\omega\mathbf{N}_5 - \mathbf{E}_5)^{-1} = \frac{1}{det(\omega\mathbf{N} - \mathbf{E}_5)}[cof(\omega\mathbf{N}_5 - \mathbf{E}_5)]^t \tag{4.57}$$

com,

$$\mathbf{cof}(\omega\mathbf{N_5} - \mathbf{E_5}) = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} & X_{14} & X_{15} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} & X_{24} & X_{25} \\ X_{31} & X_{32} & X_{33} & X_{34} & X_{35} \\ X_{41} & X_{42} & X_{43} & X_{44} & X_{45} \\ X_{51} & X_{52} & X_{53} & X_{54} & X_{55} \end{bmatrix} \tag{4.58}$$

Determinando os elementos da matriz dos cofatores, temos:

$$\begin{aligned} X_{11} = (\omega n^d_{-\sigma} - E_{22})(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2(\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon^p_k) + \\ -|\gamma_k|^2(\omega + E_{11})(\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon^p_k) + \\ -(n^d_{-\sigma})^2 V_k^2[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2]. \end{aligned}$$

Para simplificar a notação, estamos considerando[1] $V_k^{pd} V_k^{dp} \equiv V_k^2$

$$\begin{aligned} X_{12} = -[(\omega n_{-\sigma^d} - E_{12})[(\omega + E_{11})(\omega n_{-\sigma^d} + E_{22}) - (\omega n_{-\sigma^d} + E_{12})^2](\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon^p_k) + \\ +(n^d_{-\sigma})^2 V_k^2[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2] \end{aligned}$$

$$X_{13} = \gamma_k(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12}(\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon^p_k) - (n^d_{-\sigma})^2 V_k^2]$$

$$X_{14} = -(\omega + E_{11})\gamma_k(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})[(\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon^p_k) - (n^d_{-\sigma})^2 V_k^2]$$

$$\begin{aligned} X_{15} = -n^d_{-\sigma} V_k^2(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} - E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})^2] + \\ (\omega n^d_{-\sigma} - E_{22}) V_k^2[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2] - |\gamma_k|^2 V_k^2(\omega + E_{11}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_{21} = -[(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2](\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon^p_k) + \\ +(n^d_{-\sigma})^2 V_k^2[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} X_{22} = (\omega + E_{11})[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2](\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon^p_k) + \\ +V_k^2[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2] \end{aligned}$$

$$X_{23} = -\gamma_k(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega + E_{11}(\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon^p_k) - V_k^2]$$

$$X_{24} = \gamma_k(\omega + E_{11})[(\omega - E_{11}(\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon^p_k) - V_k^2]$$

[1] Lembrando que $V_k^{pd} = (V_k^{dp})^*$, portanto é preciso tomar cuidado principalmente no caso da simetria dp onde $V_k^{pd(dp)}$ é explicitamente complexo.

$$X_{25} = n^d_{-\sigma} V_k^2[(\omega^2 - E_{11}^2)(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega - E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2] +$$
$$-(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12}) V_k^2[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2]$$

$$X_{31} = \gamma_k(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12}(\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p) - (n^d_{-\sigma})^2 V_k^2]$$

$$X_{32} = -\gamma_k(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega + E_{11}(\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p) - V_k^2]$$

$$X_{33} = (\omega - E_{11})[(\omega n^d_{-\sigma} - E_{22})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - |\gamma_k|^2](\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p) - (n^d_{-\sigma})^2 V_k^2$$
$$\times[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{22})[(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12}^2)\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p)$$
$$-(n^d_{-\sigma})^2 V_k^2(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12}] + V_k^2(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22})[n^d_{-\sigma}(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12}) - n^d_{-\sigma} + E_{22}] + |\gamma_k|^2 V_k^2$$

$$X_{34} = -(\omega - E_{11})[(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega n^d_{-\sigma} - E_{22}) - (\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p)$$
$$-(n^d_{-\sigma})^2 V_k^2 + [(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})^2 - (\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p)$$
$$-(n^d_{-\sigma})^2 V_k^2(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})] - V_k^2(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12} n^d_{-\sigma} - (\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})]$$

$$X_{35} = -\gamma_k V_k^2(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega - E_{11}) n^d_{-\sigma} - (\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})]$$

$$X_{41} = -(\omega + E_{11})\gamma_k(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})[(\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p) - (n^d_{-\sigma})^2 V_k^2]$$

$$X_{42} = \gamma_k(\omega + E_{11})[(\omega - E_{11}(\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p) - V_k^2]$$

$$X_{43} = -(\omega - E_{11})[(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega n^d_{-\sigma} - E_{22}) - (\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p) - (n^d_{-\sigma})^2 V_k^2$$
$$+[(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})^2 - (\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p)$$
$$-(n^d_{-\sigma})^2 V_k^2(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})] - V_k^2(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12} n^d_{-\sigma} - (\omega n^d_{-\sigma} - E_{12}]$$

$$X_{44} = (\omega - E_{11})[(\omega - E_{11})[(\omega n^d_{-\sigma} - E_{22}) - (\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p) - (n^d_{-\sigma})^2 V_k^2$$
$$\times(\omega - E_{11}) + (n^d_{-\sigma})^2 V_k^2 \omega n^d_{-\sigma} - E_{12}) - V_2(\omega n^d_{-\sigma} - E_{22})$$
$$-(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})^2)(\omega - \epsilon_p + \mu - \epsilon_k^p) + (n^d_{-\sigma})^2 V_k^2(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})]$$

$$X_{45} = \gamma_k V_k^2(\omega - E_{11})[(\omega - E_{11}) n^d_{-\sigma} - (\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})]$$

$$X_{51} = -n^d_{-\sigma} V_k^2(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} - E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})^2]$$
$$+(\omega n^d_{-\sigma} - E_{22}) V_k^2[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2] - |\gamma_k|^2 V_k^2(\omega + E_{11})$$

$$X_{52} = n^d_{-\sigma}V_k^2[(\omega^2 - E_{11}^2)(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega - E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2] + \\ -(\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})V_k^2[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2] \tag{4.59}$$

$$X_{53} = -\gamma_k V_k^2(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})[(\omega - E_{11})n^d_{-\sigma} - (\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})]$$

$$X_{54} = \gamma_k V_k^2(\omega - E_{11})[(\omega - E_{11})n^d_{-\sigma} - (\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})]$$

$$X_{55} = (\omega - E_{11})[(\omega n^d_{-\sigma} - E_{22})((\omega - E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} - E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2) - |\gamma_k|^2 V_k^2(\omega + E_{11})] \\ -(\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})^2)[(\omega + E_{11})(\omega n^d_{-\sigma}) - (\omega n^d_{-\sigma} + E_{12})].$$

A transposta da matriz dos cofatores é

$$cof(\omega \mathbf{N}_5 - \mathbf{E}_5)^t = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{21} & X_{31} & X_{41} & X_{51} \\ X_{12} & X_{22} & X_{32} & X_{42} & X_{52} \\ X_{13} & X_{23} & X_{33} & X_{43} & X_{53} \\ X_{14} & X_{24} & X_{34} & X_{44} & X_{54} \\ X_{15} & X_{25} & X_{35} & X_{45} & X_{55} \end{bmatrix} \tag{4.60}$$

Portanto a inversa de $(\omega \mathbf{N}_5 - \mathbf{E}_5)$ é

$$\mathbf{cof}(\omega \mathbf{N_5} - \mathbf{E_5})^{-\mathbf{1}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{det}(\omega \mathbf{N} - \mathbf{E})} \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} & X_{14} & X_{15} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} & X_{24} & X_{25} \\ X_{31} & X_{32} & X_{33} & X_{34} & X_{35} \\ X_{41} & X_{42} & X_{43} & X_{44} & X_{45} \\ X_{51} & X_{52} & X_{53} & X_{54} & X_{55} \end{bmatrix} \tag{4.61}$$

A matriz das funções de Green $\tilde{G}_5(\omega)$ é representada como:

$$\tilde{G}_5(\omega) = (\omega \mathbf{N}_5 - \mathbf{E}_5)^{-1}\mathbf{N}_5. \tag{4.62}$$

Portanto,

$$\tilde{G}_5(\omega) = \begin{bmatrix} X_{11} + n^d_{-\sigma}X_{21} & n^d_{-\sigma}(X_{11} + X_{21}) & X_{31} + n^d_{-\sigma}X_{41} & n^d_{-\sigma}(X_{31} + X_{41}) & X_{51} \\ X_{12} + n^d_{-\sigma}X_{22} & n^d_{-\sigma}(X_{12} + X_{22}) & X_{32} + n^d_{-\sigma}X_{42} & n^d_{-\sigma}(X_{32} + X_{42}) & X_{52} \\ X_{13} + n^d_{-\sigma}X_{23} & n^d_{-\sigma}(X_{13} + X_{23}) & X_{33} + n^d_{-\sigma}X_{43} & n^d_{-\sigma}(X_{33} + X_{43}) & X_{53} \\ X_{14} + n^d_{-\sigma}X_{24} & n^d_{-\sigma}(X_{14} + X_{24}) & X_{34} + n^d_{-\sigma}X_{44} & n^d_{-\sigma}(X_{34} + X_{44}) & X_{54} \\ X_{15} + n^d_{-\sigma}X_{25} & n^d_{-\sigma}(X_{15} + X_{25}) & X_{35} + n^d_{-\sigma}X_{45} & n^d_{-\sigma}(X_{35} + X_{45}) & X_{55} \end{bmatrix} \mathbf{N}_5$$

Finalmente, podemos obter $\mathbf{G}_5(\omega)$ fazendo $\mathbf{G}_5(\omega) = \mathbf{N}_5\tilde{G}_5(\omega)$.

Mostraremos apenas alguns elementos da matriz $\mathbf{G}_5$ os quais serão utilizados neste trabalho. A função de Green $G^{11}_{k\sigma}$ é importante porque fornece o número de ocupação por spin por sítio e permite calcular o potencial químico μ. Temos que a $G^{11}_{k\sigma}$ é dada por:

$$G^{k\sigma}_{11}(\omega) = \frac{(\omega - E_{55})[A(\omega) - (\omega + E_{11})\gamma_k^2]}{\bar{D}(\omega)} \tag{4.63}$$

com o denominador dado por:

$$\bar{D}(\omega) = (\omega - E_{55})D_1(\omega) - V_k^2[A(\omega) - (\omega + E_{11})\bar{\gamma}_k^2], \tag{4.64}$$

onde $A(\omega)$ é escrito como:

$$A(\omega) = (n^d_{-\sigma})^2(1 - n^d_{-\sigma})^2(\omega^3 + \alpha^{(1)}_{k\sigma}\omega^2 + \alpha^{(2)}_{k\sigma}\omega + \alpha^{(3)}_{k\sigma}). \tag{4.65}$$

Os coeficientes α são:

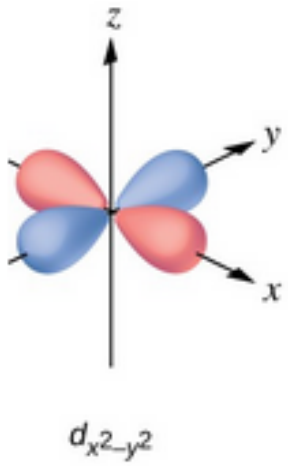
$$\alpha^{(1)}_{k\sigma} = E_{11}, \tag{4.66}$$

$$\begin{aligned}\alpha^{(2)}_{k\sigma} = \bar{\epsilon}_d + \epsilon^d_k U + \bar{\epsilon}_d^2 + (\epsilon^d_k + W_{k-\sigma})\bar{\epsilon}_d - U n^d_{-\sigma}(\epsilon^d_k - W_{k-\sigma}) \\ -[U(1 - n^d_{-\sigma}) + \bar{\epsilon}_d + W_{k-\sigma}][U + 2\bar{\epsilon}_d + \epsilon^d_k + W_{k-\sigma}]\end{aligned} \tag{4.67}$$

e

$$\alpha^{(3)}_{k\sigma} = -[U(1-n^d_{-\sigma})+\bar{\epsilon}_d+W_{k-\sigma}][\bar{\epsilon}_d U+\epsilon^d_k U+\bar{\epsilon}_d^2+(\epsilon^d_k+W_{k-\sigma})\bar{\epsilon}_d+\epsilon^d_k W_{k-\sigma}-U n^d_{-\sigma}(\epsilon^d_k-W_{k-\sigma})]. \tag{4.68}$$

Figura 4.1 – Representação do orbital $d_{x^2-y^2}$.



Fonte: (SOCRATIC, 2019).

4.1.1 Função *gap* $\gamma_{\vec{k}}$

Seguindo o procedimento proposto por Beenen e Edwards (1995), consideraremos a simetria $d_{x^2-y^2}$ para o gap supercondutor. Assim, várias funções de correlação se anulam devido às linhas nodais ao longo de $|x| = |y|$, conforme mostra a figura 4.1. Logo, funções de correlação locais se anulam devido à simetria. Portanto, as únicas funções de correlação que não se anulam são $\langle d_{i-\sigma} d_{l\sigma} \rangle$ e $\langle n^d_{i-\sigma} d_{l\sigma} d_{l-\sigma} \rangle$. Então $E_{13} = E_{14} = E_{23} = E_{31} = E_{32} = E_{41} = E_{41} = E_{45} = E_{54} = 0$.

Os elementos da matriz energia E_{24} e E_{42} estão diretamente relacionados ao gap supercondutor com simetria de onda $d_{x^2-y^2}$ (BEENEN; EDWARDS, 1995), onde $E_{24k\sigma} = \gamma_k$. A transformada de Fourier de γ_{il} é

$$\gamma_k = \frac{1}{L} \sum_{il} t^d_{il} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_l)} \gamma_{il} \tag{4.69}$$

com

$$\gamma_{il} =< n^d_{i-\sigma} d_{l\sigma} d_{l-\sigma} + n^d_{l\sigma} d_{i\sigma} d_{i-\sigma} > . \tag{4.70}$$

Para valores moderados de $\frac{U}{|t|} (\lesssim 12)$, podemos fatorar a função de correlação γ_{il}

$$\gamma_{il} =< (d^\dagger_{i-\sigma} d_{l-\sigma} + d^\dagger_{l\sigma} d_{i\sigma}) d_{i-\sigma} d_{l\sigma} > \cong [< d^\dagger_{i\sigma} d_{l-\sigma} > + < d^\dagger_{l\sigma} d_{i\sigma} >] < d_{i-\sigma} d_{l\sigma} > \tag{4.71}$$

e considerarmos

$$\gamma_{il} = [< d^\dagger_{i-\sigma} d_{l-\sigma} > + < d^\dagger_{l\sigma} d_{i\sigma} >] < d_{i-\sigma} d_{l\sigma} > . \tag{4.72}$$

Introduzindo a notação $n^d_{01\sigma} =< d^\dagger_{l\sigma} d_{i\sigma} >$, pode-se escrever a equação 4.72 como:

$$\gamma_{il} = 2n_{01\sigma} < d_{i-\sigma} d_{l\sigma} > \tag{4.73}$$

onde assume-se $n_{01\sigma} = n_{01-\sigma}$, em que o termo $n_{01\sigma}$ é calculado a partir da função de Green $G^{11}_{k\sigma}$.

Executa-se a soma sobre i e l na equação 4.69, com as condições da simetria de onda $d_{x^2-y^2}$, onde $\gamma_{il} = +\gamma$ para $\vec{R}_i - \vec{R}_l = (\pm a, 0)$, e $\gamma_{il} = -\gamma$ para $\vec{R}_i - \vec{R}_l = (0, \pm a)$. Assim,

$$\gamma_k = g[cos(k_x a) - cos(k_y a)] \tag{4.74}$$

onde $g = 2t^d\gamma$ é a função amplitude do gap.

A transformada de Fourier da função de correlação $< d_{i-\sigma} d_{l\sigma} >$ é dada por:

$$< d_{i-\sigma} d_{l\sigma} >= \frac{1}{L} \sum_k e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_l - \vec{R}_i)} < d_{k-\sigma} d_{k\sigma} > . \tag{4.75}$$

A função de correlação $< d_{k-\sigma} d_{k\sigma} >$ pode ser calculada usando a relação 3.83 e a função de Green $G^{13}_{k\sigma}$:

$$G^{13}_{k\sigma}(\omega) = -\gamma_k U^2 F^{13}_{k\sigma} \tag{4.76}$$

onde $F^{13}_{k\sigma}$ é escrita como:

$$F^{13}_{k\sigma}(\omega) = \frac{(n^d_{-\sigma})^2 (1 - n^d_{-\sigma})^2 (\omega - E_{55})}{\bar{D}(\omega)} \tag{4.77}$$

com $\bar{D}(\omega)$ definido na equação 4.64.

Usando a relação 3.83 em conjunto com as equações 4.69, 4.73 e 4.74, a equação do gap pode ser escrita como:

$$\gamma_k = -\bar{\gamma}_k 2n^d_{01\sigma} t^d U I_\sigma \tag{4.78}$$

onde,

$$I_\sigma = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega)[F_\sigma(\omega + i\epsilon) - F_\sigma(\omega - i\epsilon)] d\omega \tag{4.79}$$

com,

$$F_\sigma(\omega) = \frac{1}{L} \sum_q [cos(q_x a) - cos(q_y a)]^2 F^{13}_{q\sigma}(\omega). \tag{4.80}$$

Na equação 4.78, quando $\gamma_k = 0$, o sistema encontra-se estado normal e quando $\gamma_k \neq 0$, o sistema se encontra no estado supercondutor.

Temperatura de Transição

Próximo da temperatura de transição T_c a função gap γ_k tende a zero. Portanto, podemos obter uma expressão que permite calular T_c, se expandirmos a equação da função gap em torno de $\gamma = 0$, em uma série de Taylor. Assim,

$$I = -2n_{01\sigma}t^d \frac{1}{L}\sum_k [cos(k_x - cos_{k_y})]^2 \tag{4.81}$$
$$\times \frac{i}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(\omega)[\Gamma^{13}_{k\sigma} + (\omega + i\epsilon) - \Gamma^{13}_{k\sigma} + (\omega - i\epsilon)]d\omega$$

onde

$$\Gamma^{13}_{k\sigma} = \frac{\omega_1 - E_{55}}{(\omega - E_{55})D'_{k\sigma}(\omega) - V_k^2 A(\omega)} \tag{4.82}$$

com

$$\begin{aligned} D'_{k\sigma} &= [(\omega - E_{11})(\omega n_{-\sigma} - E_{22}) - (\omega n_{-\sigma} - E_{12})^2] \\ &\times [(\omega + E_{11})(\omega n_{-\sigma} + E_{22}) - (\omega n_{-\sigma} + E_{12})^2] \end{aligned} \tag{4.83}$$

e $A(\omega)$ é dada pela equação 4.65. A temperatura que satisfaz a 4.82 para um dado conjunto de parâmetros do modelo é a temperatura de transição para o estado supercondutor.

Estado Normal

Colocando $\gamma_k = 0$ na função de Green G_{11} definida na equação 4.63 obtém-se a função de Green G_{11} para o estado normal

$$G^{11}_{k\sigma} = \frac{[\omega^2 - \omega\alpha_1 + \alpha_2]}{[(\omega - \omega_1)(\omega - \omega_2)(\omega - \omega_3)]} \tag{4.84}$$

com,

$$\alpha_1 = -[\bar{\epsilon}_d + W_{k-\sigma} + U(1 - n^d_{-\sigma}) + E_{55}] \tag{4.85}$$

e,

$$\alpha_2 = [\bar{\epsilon}_d + W_{k-\sigma} + U(1 - n^d_{-\sigma}]E_{55} \tag{4.86}$$

onde o $\bar{\epsilon}_d = \epsilon_d - \mu$. As quantidades ω_1, ω_2 e ω_3 são as soluções do seguinte polinômio

$$\begin{aligned} D(\omega) = \omega^3 + \omega^2[-(\epsilon_d + U + W_{k-\sigma} + \bar{\epsilon}_d + \epsilon^d_k + E_{55})] \\ +\omega[(\bar{\epsilon}_d + \epsilon^d_k)(\epsilon_d + U + W_{k-\sigma}) + (\epsilon_d + \epsilon^d_k)E_{55} \\ +E_{55}(\epsilon_d + U + W_{k-\sigma}) - (\epsilon^d_k - W_{k-\sigma})Un^d_{-\sigma} - V^2_k] \\ +[E_{55}(\epsilon^d_k - W_{k-\sigma})Un^d_{-\sigma} + (U + \epsilon_d + W_{k-\sigma})V^2_k \\ -n^d_{-\sigma}UV^2_k - (\epsilon_d + \epsilon^d_k)(\epsilon_d + U + W_{k-\sigma})E_{55}] \end{aligned} \tag{4.87}$$

onde $E_{55} = \epsilon^p_k - \mu$. Separando a função de Green $G^{11}_{k\sigma}$ em frações parciais temos:

$$G^{11}_{k\sigma}(\omega) = \frac{Z_1}{(\omega - \omega_1)} + \frac{Z_2}{(\omega - \omega_2)} + \frac{Z_3}{(\omega - \omega_3)} \tag{4.88}$$

na qual Z_1, Z_2 e Z_3 são os pesos espectrais definidos como:

$$Z_1 = \frac{\alpha_2 + \alpha_1\omega_1 + \omega^2_1}{(\omega_1 - \omega_2)(\omega_1 - \omega_3)} \tag{4.89}$$

$$Z_2 = -\frac{\alpha_2 + \alpha_1\omega_2 + \omega^2_2}{(\omega_1 - \omega_2)(\omega_2 - \omega_3)} \tag{4.90}$$

e

$$Z_3 = -\frac{\alpha_2\alpha_1\omega_3 + \omega^2_3}{(\omega_1 - \omega_3)(\omega_3 - \omega_2)} \tag{4.91}$$

A dependência em k e σ de Z_i e ω_i foi omitida para simplificar a notação.

Usando a relação 3.32 e a função de Green G_{11} definida na equação 4.88, a ocupação por spin por sítio é dada por

$$n_\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} f(\omega)\rho_\sigma(\omega)d\omega \tag{4.92}$$

onde

$$\rho_\sigma(\omega) = \frac{1}{L}\sum_{i=1}^{3}\sum_{k} Z_{ik\sigma}\delta(\omega - \omega_{ik\sigma}) \tag{4.93}$$

é a densidade de estados do estado normal.

A função de Green G_{11} permite também calcular a função espectral $A(\vec{k},\omega)$ através da relação:

$$A(\vec{k},\omega) = -\frac{1}{\pi} Im[G_{11k}(\omega)]. \tag{4.94}$$

A função espectral possibilita comparar diretamente os resultados teóricos para bandas e para a superfície de Fermi com os resultados experimentais obtidos pela técnica de ARPES (DAMASCELLI, 2004).

4.1.2 Deslocamento de banda $W_{\vec{k},-\sigma}$

O deslocamento de banda introduzido nas equações 4.85 e 4.86 é dado por:

$$W_{ij-\sigma} = \frac{t^d_{ij}\langle n_{i-\sigma}n_{j-\sigma}\rangle - (n^2_{-\sigma}) + \Lambda^d_{ij\sigma} + \Lambda^{pd}_{ij\sigma}}{n^d_{-\sigma}(1-n^d_{-\sigma})} \tag{4.95}$$

onde $\Lambda^d_{ij\sigma}$ e $\Lambda^{pd}_{ij\sigma}$ estão definidos nas equações 4.15 e 4.16, respectivamente. $W_{ij-\sigma}$ pode ainda ser escrito como:

$$W_{ij-\sigma} = W^d_{ij-\sigma} + W^{pd}_{ij-\sigma} \tag{4.96}$$

onde

$$W^d_{ij-\sigma} = \frac{t^d_{ij}\langle n_{i-\sigma}n_{j-\sigma}\rangle - (n^2_{-\sigma}) + \Lambda^d_{ij\sigma}}{n^d_{-\sigma}(1-n^d_{-\sigma})}. \tag{4.97}$$

e

$$W^{pd}_{ij-\sigma} = \frac{\Lambda^{pd}_{ij\sigma}}{n^d_{\sigma}(1-n^d_{-\sigma})}. \tag{4.98}$$

Considerando as regras de comutação dos operadores fermiônicos, as únicas funções de correlação que não se anulam em $\Lambda^{pd}_{ij\sigma}$ são $< p^\dagger_{l-\sigma}d_{i-\sigma} >$ e $< p^\dagger_{l-\sigma}n^d_{i\sigma}d_{i-\sigma} >$. A função de correlação $< p^\dagger_{l-\sigma}d_{i-\sigma} >$ presente em $\Lambda^{pd}_{ij\sigma}$ pode ser obtida da função de Green $G^{15}_{k\sigma}(\omega)$:

$$G^{15}_{k\sigma}(\omega) = \frac{[A(\omega) - (\omega + E_{11})|\gamma_k|^2]V^{pd}_k}{\bar{D}(\omega)}. \tag{4.99}$$

A outra função de correlação $< p^\dagger_{l-\sigma}n^d_{i\sigma}d_{i-\sigma} >$ presente em $\Lambda^{pd}_{ij\sigma}$ é obtida da função de Green $G^{25}_{k\sigma}$:

$$G^{25}_{k\sigma}(\omega) = \frac{n^d_{-\sigma}[A_1(\omega) - (\omega + E_{11})|\gamma_k|^2]V^{dp}_k}{\bar{D}(\omega)} \tag{4.100}$$

onde podemos escrever

$$A_1(\omega) = A(\omega) + n^d_{-\sigma}(1-n^d_{-\sigma})^2 U D_1(\omega) \tag{4.101}$$

e $A(\omega)$ está definido na equação 4.65.

A quantidade $D_1(\omega)$, em termos dos elementos da matriz energia, é dada pela equação:

$$D_1(\omega) = (\omega - E_{11})(\omega n^d_{-\sigma} - E_{22}) - (\omega n^d_{-\sigma} - E_{12})^2. \tag{4.102}$$

Assim

$$W^{pd}_{ij-\sigma} = \sum_l t^{pd}_{il}\frac{[2\langle p_{l-\sigma}n^d_{i\sigma}d_{i-\sigma}\rangle - p_{l-\sigma}d_{i-\sigma}\rangle]\delta_{ij}}{n^d_{-\sigma}(1-n^d_{-\sigma})} \tag{4.103}$$

com as funções de correlação calculadas a partir das funções de Green $G^{15}_{k\sigma}(\omega)$ e $G^{25}_{k\sigma}(\omega)$.

A transformada de Fourier de $W^d_{ij\sigma}$ é

$$\begin{aligned}\langle\hat{n}_{i-\sigma}\rangle(1-\langle\hat{n}_{i-\sigma}\rangle)W^d_{\vec{k},-\sigma} &= -\sum_{j\neq i} t_{ij}\langle\hat{c}^\dagger_{i,-\sigma}\hat{c}_{j,-\sigma}(1-\hat{n}_{i,\sigma}-\hat{n}_{j,\sigma})\rangle \\ &+\frac{1}{L}\sum_{j\neq i} e^{i\vec{k}.(\vec{R}_i-\vec{R}_j)}t_{ij}(\langle\hat{n}_{j,-\sigma}\hat{n}_{i,-\sigma}\rangle-\langle\hat{n}_\sigma\rangle^2 \\ &+\langle\hat{c}^\dagger_{j,-\sigma}\hat{c}_{j,\sigma}\hat{c}^\dagger_{i,\sigma}\hat{c}_{i,\sigma}\rangle-\langle\hat{c}^\dagger_{j,-\sigma}\hat{c}^\dagger_{j,\sigma}\hat{c}_{i,\sigma}\hat{c}_{i,-\sigma}\rangle).\end{aligned} \tag{4.104}$$

O deslocamento de banda pode ainda ser reescrito na seguinte forma (BEENEN; EDWARDS, 1995):

$$\overline{n}_\sigma W_{\vec{k},\sigma} = \lambda + \sum_{j\neq i} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)}t_{ij}\{\lambda^{(1)}_{ij,\sigma}+\lambda^{(2)}_{ij,\sigma}+\lambda^{(3)}_{ij,\sigma}\}\,. \tag{4.105}$$

onde

$$\lambda = -\sum_{j\neq i} t_{ij}\langle\hat{c}^\dagger_{i,\sigma}\hat{c}_{j,\sigma}(1-\hat{n}_{i,-\sigma}-\hat{n}_{j,-\sigma})\rangle\,, \tag{4.106}$$

$$\lambda^{(1)}_{ij,\sigma} = \frac{1}{4}(\langle\hat{N}_j\hat{N}_i\rangle-\langle\hat{N}_j\rangle\langle\hat{N}_i\rangle) \tag{4.107}$$

$$\lambda^{(2)}_{ij,\sigma} = \langle\hat{S}_j\cdot\hat{S}_i\rangle \tag{4.108}$$

e

$$\lambda^{(3)}_{ij,\sigma} = \langle\hat{c}^\dagger_{j,\sigma}\hat{c}^\dagger_{j,-\sigma}\hat{c}_{i,-\sigma}\hat{c}_{i,\sigma}\rangle \tag{4.109}$$

com $\hat{N}=\hat{n}_{i\sigma}+\hat{n}_{i-\sigma}$. A função de correlação $\langle\hat{S}_j\cdot\hat{S}_i\rangle$ que aparece em $\lambda^{(2)}_{ij,\sigma}$, está associada à correlações antiferromagnéticas (BEENEN; EDWARDS, 1995).

Sendo a transformada de Fourier inversa de $\lambda_{ij,\sigma}$ dada por

$$\lambda_{ij,\sigma} = \frac{1}{L}\sum_{\vec{q}} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)}\lambda_{\vec{q},\sigma}\,, \tag{4.110}$$

a equação 4.105 pode ser escrita na forma:

$$\begin{aligned}\overline{n}_\sigma W_{\vec{k},\sigma} &= \lambda + \sum_{j\neq i} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)}t^d_{ij}\{\frac{1}{L}\sum_{\vec{q}} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)}\lambda^{(1)}_{\vec{q},\sigma} \\ &+\frac{1}{L}\sum_{\vec{q}} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)}\lambda^{(2)}_{\vec{q},\sigma}+\frac{1}{L}\sum_{\vec{q}} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)}\lambda^{(3)}_{\vec{q},\sigma}\}\,,\end{aligned} \tag{4.111}$$

ou

$$\overline{n}_\sigma W_{\vec{k},\sigma} = \lambda + \sum_{j\neq i} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)}t_{ij}\frac{1}{L}\sum_{\vec{q}} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)}\{\lambda^{(1)}_{\vec{q},\sigma}+\lambda^{(2)}_{\vec{q},\sigma}+\lambda^{(3)}_{\vec{q},\sigma}\}\,. \tag{4.112}$$

Rearranjando as exponenciais:

$$\overline{n}_\sigma W_{\vec{k},\sigma} = \lambda + \sum_{\vec{q}} \frac{1}{L} \sum_{j \neq i} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} t_{ij} \{\lambda^{(1)}_{\vec{q},\sigma} + \lambda^{(2)}_{\vec{q},\sigma} + \lambda^{(3)}_{\vec{q},\sigma}\} \,. \tag{4.113}$$

Assim, identificamos a relação de dispersão

$$\varepsilon(\vec{k} - \vec{q}) = \frac{1}{L} \sum_{j \neq i} e^{i(\vec{k}-\vec{q})\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} t_{ij}, \tag{4.114}$$

e

$$F_{\vec{q},\sigma} = \lambda^{(1)}_{\vec{q},\sigma} + \lambda^{(2)}_{\vec{q},\sigma} + \lambda^{(3)}_{\vec{q},\sigma} \,. \tag{4.115}$$

Enfim, o deslocamento de banda $W_{\vec{k},-\sigma}$ pode ser escrito como:

$$\overline{n}_\sigma W_{\vec{k},\sigma} = \lambda + \sum_{\vec{q}} \varepsilon(\vec{k} - \vec{q}) F_{\vec{q},\sigma} \tag{4.116}$$

em que $\vec{q}$ e $\vec{k}$ são vetores de onda da primeira zona de Brillouin. As correlações antiferromagnéticas associadas à $\langle \hat{S}_j \cdot \hat{S}_i \rangle$ podem dar origem a um pseudogap na densidade de estados e na superfície de Fermi, inclusive mudando a topologia da superfície de Fermi com o aparecimento de “hole-pockets” ou arcos de Fermi como aqueles observados nos supercondutores de altas temperaturas, cupratos (Bragança et al., 2018).

4.1.3 Energia do modelo de Hubbard d-p

Nesse trabalho realizamos o cálculo da energia para o modelo 3.1, com objetivo de investigar o comportamento do calor específico para diferentes hibridizações. Para obter uma expressão para a energia interna por átomo, seguiremos o procedimento utilizado por Kishore e Joshi (1971). Reescrendo o hamiltoniano 3.1 como

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H} - \mu\hat{N} \tag{4.117}$$

onde

$$\hat{N} = \hat{n}_d + \hat{n}_p \tag{4.118}$$

e

$$\hat{H} = \hat{H}_d + \hat{H}_p + \hat{H}_{pd} \tag{4.119}$$

com

$$\begin{aligned} H_d &= \sum_{i\sigma} \epsilon_d d^\dagger_{i\sigma} d_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t^d_{ij} d^\dagger_{i,\sigma} d_{j\sigma} + \frac{U}{2}\sum_i n^d_{i\sigma} n^d_{i-\sigma} \\ H_p &= \sum_{i\sigma} \epsilon_p p^\dagger_{i\sigma} p_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t^p_{ij} p^\dagger_{i\sigma} p_{j\sigma} \\ H_{pd} &= \sum_{ij\sigma} t_{ij}(d^\dagger_{i\sigma} p_{j,\sigma} + p^\dagger_{i,\sigma} d_{j,\sigma}). \end{aligned} \tag{4.120}$$

A equação de movimento para o operador $d_{i\sigma}(t)$ é:

$$i\frac{d}{dt} d_{i\sigma}(t) = d_{i\sigma}(t)\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} d_{i\sigma}(t) \tag{4.121}$$

ou

$$[d_{i\sigma}(t), \hat{\mathcal{H}}]_{(-)} = (\epsilon_d - \mu) d_{i\sigma} + \sum_j t^d_{ij} d_{j,\sigma} + U d_{i\sigma} n^d_{i-\sigma} + \sum_j t^{pd}_{ij} p_{j\sigma}. \tag{4.122}$$

Assim,

$$i\frac{d}{dt} d_{i\sigma}(t) = (\epsilon_d - \mu) d_{i\sigma} + \sum_j t^d_{ij} d_{j,\sigma} + U d_{i\sigma} n^d_{i-\sigma} + \sum_j t^{pd}_{ij} p_{j\sigma}. \tag{4.123}$$

Multiplicando a equação 4.123 pelo operador $d^\dagger_{i\sigma}$ pela esquerda, e realizando a soma em i e σ teremos:

$$\sum_{i\sigma} i\frac{d}{dt} d^\dagger_{i\sigma} d_{i\sigma}(t) = \sum_{i\sigma} (\epsilon_d - \mu) d^\dagger_{i\sigma} d_{i\sigma} + \sum_{ij\sigma} t^d_{ij} d^\dagger_{i\sigma} d_{j,\sigma} + \sum_{i\sigma} U d^\dagger_{i\sigma} d_{i\sigma} n^d_{i-\sigma} + \sum_{ij\sigma} t^{pd}_{ij} d^\dagger_{i\sigma} p_{j\sigma}. \tag{4.124}$$

Tomando a média termodinâmica na equação 4.124

$$\sum_{i\sigma} i\frac{d}{dt}\langle d^{\dagger}_{i\sigma}d_{i\sigma}(t)\rangle = \sum_{i\sigma}(\epsilon_d-\mu)\langle d^{\dagger}_{i\sigma}d_{i\sigma}\rangle+\sum_{ij\sigma} t^{d}_{ij}\langle d^{\dagger}_{i\sigma}d_{j,\sigma}\rangle+\sum_{i\sigma} U\langle n^{d}_{i\sigma}n^{d}_{i-\sigma}\rangle+\sum_{ij\sigma} t^{pd}_{ij}\langle d^{\dagger}_{i\sigma}p_{j\sigma}\rangle. \tag{4.125}$$

Considerando a média termodinâmica do Hamiltoniano 4.127

$$\begin{aligned}\langle H\rangle = \sum_{i,\sigma}\epsilon_d\langle d^{\dagger}_{i,\sigma}d_{i,\sigma}\rangle + \sum_{\langle\langle ij\rangle\rangle,\sigma} t^{d}_{ij}\langle d^{\dagger}_{i,\sigma}d_{j,\sigma}\rangle + \frac{U}{2}\sum_{i\sigma}\langle n^{d}_{i,\sigma}n^{d}_{i,-\sigma}\rangle \\ +\sum_{i,\sigma}\epsilon_p\langle p^{\dagger}_{i,\sigma}p_{i,\sigma}\rangle + \sum_{\langle\langle ij\rangle\rangle,\sigma} t^{p}_{ij}\langle p^{\dagger}_{i,\sigma}p_{j,\sigma}\rangle + \sum_{\langle ij\rangle,\sigma} t^{pd}_{ij}\langle d^{\dagger}_{i,\sigma}p_{j,\sigma}+p^{\dagger}_{i,\sigma}d_{j,\sigma}\rangle\end{aligned} \tag{4.126}$$

e isolando o termo de interação coulombiana da média do modelo de Hubbard dp temos:

$$\begin{aligned}U\sum_{i\sigma}\langle n^{d}_{i,\sigma}n^{d}_{i,-\sigma}\rangle = 2\langle H\rangle - 2\sum_{i,\sigma}\epsilon_d\langle d^{\dagger}_{i,\sigma}d_{i,\sigma}\rangle - 2\sum_{\langle\langle ij\rangle\rangle,\sigma} t^{d}_{ij}\langle d^{\dagger}_{i,\sigma}d_{j,\sigma}\rangle \\ -2\sum_{i,\sigma}\epsilon_p\langle p^{\dagger}_{i,\sigma}p_{i,\sigma}\rangle - 2\sum_{\langle\langle ij\rangle\rangle,\sigma} t^{p}_{ij}\langle p^{\dagger}_{i,\sigma}p_{j,\sigma}\rangle + 2\sum_{\langle ij\rangle,\sigma} t^{pd}_{ij}\langle d^{\dagger}_{i,\sigma}p_{j,\sigma}-p^{\dagger}_{i,\sigma}d_{j,\sigma}\rangle.\end{aligned} \tag{4.127}$$

Substituindo o resultado 4.127 na equação 4.125 teremos:

$$\begin{aligned}\sum_{i\sigma} i\frac{d}{dt}\langle d^{\dagger}_{i\sigma}d_{i\sigma}(t)\rangle = 2\langle H\rangle - \sum_{i\sigma}(\epsilon_d+\mu)\langle d^{\dagger}_{i\sigma}d_{i\sigma}\rangle - \sum_{ij\sigma} t^{d}_{ij}\langle d^{\dagger}_{i\sigma}d_{j,\sigma}\rangle \\ -2\sum_{i,\sigma}\epsilon_p\langle p^{\dagger}_{i,\sigma}p_{i,\sigma}\rangle - 2\sum_{\langle\langle ij\rangle\rangle,\sigma} t^{p}_{ij}\langle p^{\dagger}_{i,\sigma}p_{j,\sigma}\rangle \\ -2\sum_{ij\sigma} t^{pd}_{ij}\langle p^{\dagger}_{i,\sigma}d_{j,\sigma}\rangle - \sum_{ij\sigma} t^{pd}_{ij}\langle di,\sigma^{\dagger}p_{j,\sigma}\rangle.\end{aligned} \tag{4.128}$$

As funções de correlação presentes em 4.129 são obtidas das respectivas funções de Green usando a relação 3.83. Assim,

$$\langle d^{\dagger}_{i\sigma}d_{i\sigma}(t)\rangle = i\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{[G^{11}_{ii\sigma}(\omega+i\epsilon)-G^{11}_{ii\sigma}(\omega-i\epsilon)]e^{-i\omega t}d\omega}{e^{\beta\omega}+1} \tag{4.129}$$

$$\langle p^{\dagger}_{i\sigma}p_{j\sigma}\rangle = i\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{[G^{55}_{ij\sigma}(\omega+i\epsilon)-G^{55}_{ij\sigma}(\omega-i\epsilon)]d\omega}{e^{\beta\omega}+1} \tag{4.130}$$

$$\langle p^{\dagger}_{i\sigma}d_{j\sigma}\rangle = i\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{G^{15}_{ij\sigma}(\omega+i\epsilon)-G^{15}_{ij\sigma}(\omega-i\epsilon)d\omega}{e^{\beta\omega}+1} \tag{4.131}$$

onde $\beta = \frac{1}{k_BT}$, Derivando a equação 4.129 em relação a t,

$$\frac{d}{dt}\langle d^{\dagger}_{i\sigma}d_{i\sigma}(t)\rangle = i\lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{[G^{11}_{ii\sigma}(\omega+i\epsilon)-G^{11}_{ii\sigma}(\omega-i\epsilon)]\frac{d}{dt}e^{-i\omega t}d\omega}{e^{\beta\omega}+1} \tag{4.132}$$

temos

$$\frac{d}{dt}\langle d^{\dagger}_{i\sigma}d_{i\sigma}(t)\rangle = \lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{[G^{11}_{ii\sigma}(\omega+i\epsilon)-G^{11}_{ii\sigma}(\omega-i\epsilon)]e^{-i\omega t}d\omega}{e^{\beta\omega}+1}. \tag{4.133}$$

Multiplicando por i complexo e fazendo o somatório em i e σ em ambos os lados da equação 4.133, teremos;

$$i\frac{d}{dt}\sum_{i\sigma}\langle d^{\dagger}_{i\sigma}d_{i\sigma}(t)\rangle = \lim_{\epsilon\to 0^+}\sum_{i\sigma}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{G^{11}_{ii\sigma}(\omega+i\epsilon)-G^{11}_{ii\sigma}(\omega-i\epsilon)]e^{-i\omega t}d\omega}{e^{\beta\omega}+1}. \tag{4.134}$$

Com o resultado 4.134 em 4.128 e considerando $t=0$,

$$\begin{aligned}\langle H\rangle = \frac{1}{2}\sum_{i\sigma}t^{p}_{ij} + (\epsilon_p+\mu)\delta_{ij}i \lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{G^{55}_{ij\sigma}(\omega+i\epsilon)-G^{55}_{ij\sigma}(\omega-i\epsilon)d\omega}{e^{\beta\omega}+1} \\ +\frac{3}{2}i \lim_{\epsilon\to 0^+}t^{pd}_{ij}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{[G^{15}_{ij\sigma}(\omega+i\epsilon)-G^{15}_{ij\sigma}(\omega-i\epsilon)]d\omega}{e^{\beta\omega}+1} \\ +i \lim_{\epsilon\to 0^+}\int_{-\infty}^{+\infty}(\omega+t^{d}_{ij}+(\epsilon_d+\mu)\delta_{ij})\frac{G^{11}_{ii\sigma}(\omega+i\epsilon)-G^{11}_{ii\sigma}(\omega-i\epsilon)e^{-i\omega t}d\omega}{e^{\beta\omega}+1}.\end{aligned} \tag{4.135}$$

Nesse resultado estamos considerando $\langle d^{\dagger}_{i\sigma}p_{j\sigma}\rangle = \langle p^{\dagger}_{i\sigma}d_{j\sigma}\rangle$ que pode ser verificado facilmente. Fazendo a transformada de Fourier dos termos da equação 4.135 temos a expressão para a energia por sítio em termos das funções de Green

$$\begin{aligned}E = \frac{\langle H\rangle}{L} = i \lim_{\epsilon\to 0^+}\frac{1}{2L}\sum_{k\sigma}\int_{-\infty}^{+\infty}(\omega+\epsilon^{d}_{k}+\epsilon_d+\mu)\frac{[G^{11}_{k}(\omega+i\epsilon)-G^{11}_{k}(\omega-i\epsilon)]d\omega}{e^{\beta\omega}+1} \\ +i \lim_{\epsilon\to 0^+}\frac{1}{2L}\sum_{k\sigma}\int_{-\infty}^{+\infty}(\epsilon^{p}_{k}+\epsilon_p)\frac{[G^{55}_{k}(\omega+i\epsilon)-G^{55}_{k}(\omega-i\epsilon)]d\omega}{e^{\beta\omega}+1} \\ +i \lim_{\epsilon\to 0^+}\frac{3}{2L}\sum_{k\sigma}V^{pd}_{k\sigma}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{[G^{15}_{k}(\omega+i\epsilon)-G^{15}_{k}(\omega-i\epsilon)]d\omega}{e^{\beta\omega}+1}.\end{aligned} \tag{4.136}$$

4.1.3.1 Calor Específico C_v

O calor específico pode fornecer informações importantes relacionadas aos efeitos das correlações de um sistema interagente fermiônico, como é o caso dos sistemas descritos pelo modelo dp considerado nesse trabalho. O calor específico a volume constante é definido como

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} \tag{4.137}$$

onde E é a energia por átomo de um sistema a uma dada temperatura. Para obter C_v a partir da energia E da equação 4.136, precisamos calcular $\frac{\partial f(\omega)}{\partial T}$, em que $f(\omega)$ é a distribuição de Fermi-Dirac,

$$\frac{\partial f(\omega)}{\partial T} = \frac{\omega e^{\frac{\omega}{k_B T}}}{k_B T^2 (e^{\frac{\omega}{k_B T}} + 1)^2}. \tag{4.138}$$

Combinando as equações 4.136, 4.137 e 4.138, escrevemos

$$\begin{aligned} c_v = \frac{1}{k_B T^2} \{ & \lim_{\epsilon \to 0^+} \frac{i}{2L} \sum_{k\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega e^{\frac{\omega}{k_B T}} (\omega + \epsilon_k^d + \epsilon_d + \mu)}{(e^{\frac{\omega}{k_B T}} + 1)^2} [G_k^{11}(\omega + i\epsilon) - G_k^{11}(\omega - i\epsilon)] d\omega \\ & + \lim_{\epsilon \to 0^+} \frac{i}{2L} \sum_{k\sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega e^{\frac{\omega}{k_B T}} (\epsilon_k^p + \epsilon_p)}{(e^{\frac{\omega}{k_B T}} + 1)^2} [G_k^{55}(\omega + i\epsilon) - G_k^{55}(\omega - i\epsilon)] d\omega \\ & + \lim_{\epsilon \to 0^+} \frac{3i}{2L} \sum_{k\sigma} V_{k\sigma}^{pd} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega e^{\frac{\omega}{k_B T}}}{(e^{\frac{\omega}{k_B T}} + 1)^2} [G_k^{15}(\omega + i\epsilon) - G_k^{15}(\omega - i\epsilon)] d\omega \}. \end{aligned} \tag{4.139}$$

5 RESULTADOS NUMÉRICOS

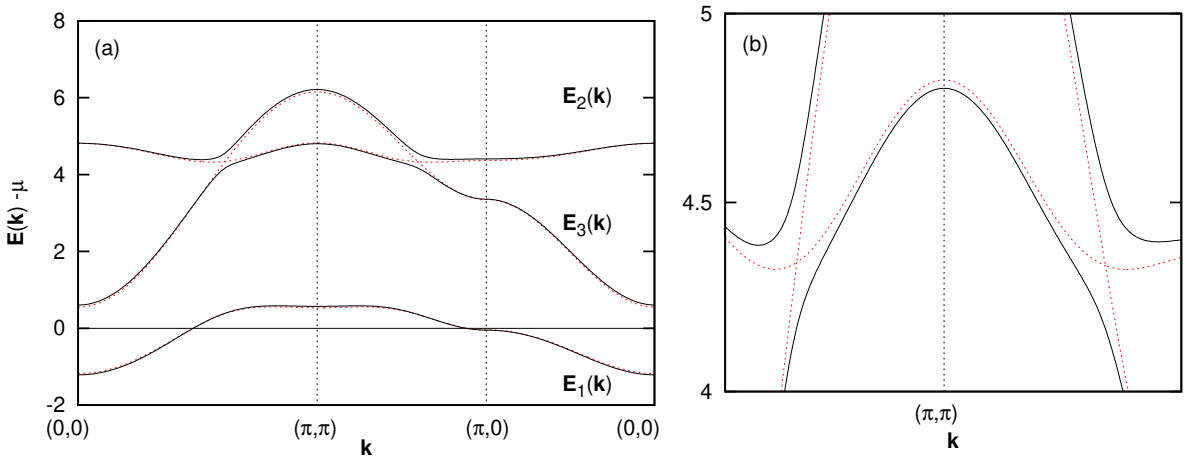
Nesse capítulo serão apresentados os resultados númericos obtidos para o modelo d-p apresentado na equação 3.1. Para investigar o modelo, utilizou-se a técnica das funções de Green em conjunto com uma aproximação de n-polos (ROTH, 1969) e (BEENEN; EDWARDS, 1995). Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos considerando os seguintes valores numéricos para os parâmetros do modelo: $\epsilon_d = 0$, $\epsilon_p = 3,6$ eV, $t_p = \alpha t^d$ com $t^d = -0,5$ eV e $\alpha = 1,4$. Esses são valores geralmente utilizados no estudo dos cupratos (DAGOTTO, 1994). ϵ_d representa o centro da banda d enquanto que ϵ_p representa o centro da banda p. Além disso, t^d e t^p são as aplitudes dos "hoppings" das bandas d e p, respectivamente. Os os valores para os "hoppings" para segundos vizinhos das bandas d e p são $t_2^d = 0,14|t^d|$ e $t_2^p = 0$, exceto nos casos onde t_2^d foi variado explicitamente. Os resultados numéricos apresentados nesse capítulo foram obtidos considerando uma hibridização isotrópica V_{ks}, a qual deve ser a mesma em todas as direções da primeira zona de Brillouin. Foram consideradas também outras duas simetrias (REYES et al., 2019), uma com paridade par $V_{kse} = V(cos(k_x) + cos(k_y))$ onde $V_{-k} = V_k$ que chamaremos de s-estendida. A outra simetria possui paridade ímpar $V_{-k} = -V_k$, onde $V_{kdp} = iV(sen(k_x) + sen(k_y))$, que chamaremos de simetria dp.

O cálculo do potencial químico μ foi realizado de forma autoconsistente para uma dada ocupação total $n_T = n_\sigma^d + n_{-\sigma}^d$. Para calcular μ, utilizou-se a expressão 4.92 para n_σ^d onde a soma em $\vec{k}$ na expressão 4.93 é feita sobre a primeira zona de Brillouin de uma rede quadrada. A ocupação n^p da banda p foi desconsiderada já que a banda p é não interagente $U_p = 0$ e é mais larga do que a banda d. Assim, a banda p possui uma baixa densidade de estados no nível de Fermi quando comparada com a banda d. Além disso, o centro da banda p está deslocado para energias mais altas diminuíndo assim sua influência sobre o pseudogap e a supercondutividade.

Na primeira parte deste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos com o deslocamento de banda $W_{k\sigma}$ calculado seguindo o procedimento original da aproximação de n-polos proposta por Roth (1969). Na segunda parte do capítulo, serão discutidos os resultados que incluem um pseudogap o qual tem origem nas correlações antiferromagnéticas de curto alcance.

As bandas de energia renormalizadas são obtidas através da solução do polinômio definido na equação 4.64, onde cada raíz do polinômio está associada a uma banda. Para o caso normal (estado paramagnético), a amplitude da função gap γ deve ser nula (ver equação 4.78). Nesse caso, o polinômio de grau 5 se reduz a um de grau 3, o qual é dado na equação 4.87. A figura 5.1(a) apresenta as bandas renormalizadas para o estado normal do modelo d-p. As bandas são mostradas nas direções $(0,0)-(\pi,\pi)-(\pi,0)-(0,0)$, na primeira zona de Brillouin. $E_1(\vec{k})$ representa a banda de Hubbard inferior enquanto que

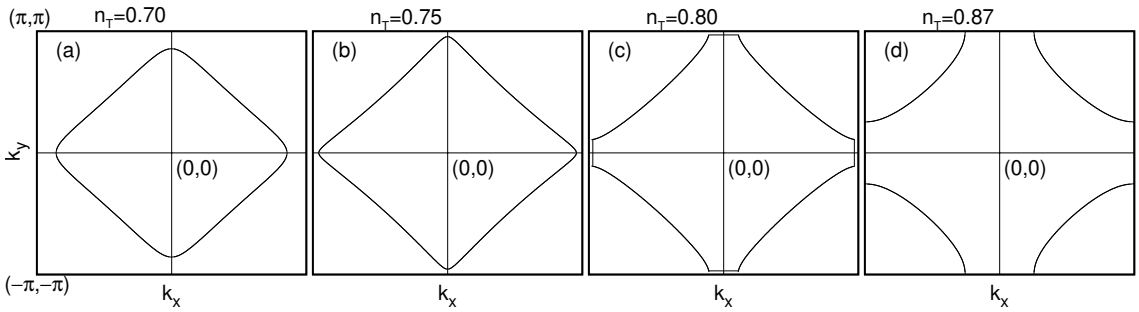
Figura 5.1 – Bandas renormalizadas para $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_B T}{|t^d|}$=0,0.



Fonte: Autor.

$E_2(\vec{k})$ corresponde a banda de Hubbard superior e $E_3(k)$ é a banda p hibridizada com a banda d. As linhas cheias mostram as bandas para hibridização $V_{ks} = 0,6|t_d|$. A figura 5.1(b), mostra em detalhe a região do gap devido à hibridização V_{ks}. A linha pontilhada mostra as bandas para hibridização nula, enquanto que as linhas contínuas mostram as bandas para $V_{ks} = 0,6|t^d|$.

Figura 5.2 – Evolução da superfície de Fermi para diferentes ocupações, para $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_B T}{|t^d|}$=0,038.

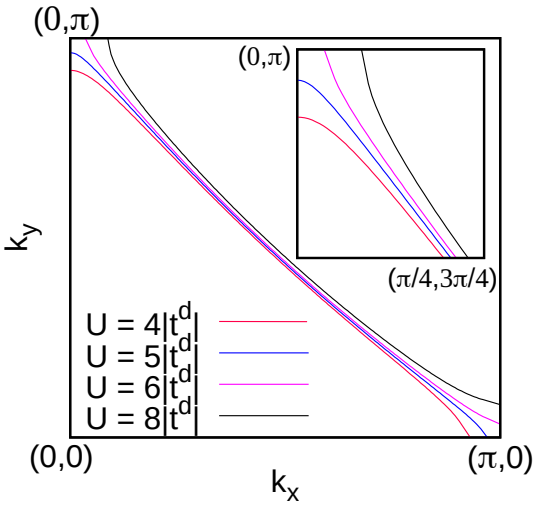


Fonte: Autor.

Superfície de Fermi

A figura 5.2 mostra a evolução da superfície de Fermi para diferentes ocupações no regime de dopagem por buraco. Na figura 5.2(a), para $n_T = 0,70$, observa-se uma superfície de Fermi do tipo életron centrada em $(0,0)$. Quando analisamos o regime de baixa dopagem, por exemplo $n_T = 0,95$, a superfície de Fermi é do tipo buraco centrada em (π,

Figura 5.3 – Superfície de Fermi para n_T= 0,78, $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $\frac{k_B T}{|t^d|}$=0,038 e diferentes valores de interação coulombiana U.



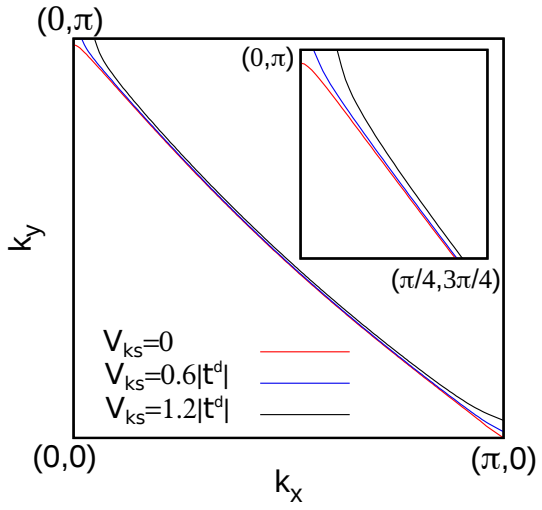
Fonte: Autor.

π). A mudança na topologia da superfície de Fermi pode estar associada a uma transição de Lifshitz. Uma transição de Lifshitz ocorre quando há uma mudança na topologia da superfície de Fermi mas não ocorrem mudanças no comportamento de um parâmetro de ordem que identifica o estado do sistema. A transição de Lifshitz pode ocorrer também quando não há um parâmetro de ordem, como no nosso caso (Bragança et al., 2018). Em um trabalho recente (Bragança et al., 2018), os autores estudaram a evolução da superfície de Fermi com a ocupação e sugerem que a transição de Lifshitz, marcada pela mudança na topologia da superfície de Fermi, está associada a uma transição do regime de correlações mais fracas (alta dopagem) para o regime de correlções mais fortes (baixa dopagem).

Os resultados para a superfície de Fermi mostrados na figura 5.3, mostram que o aumento da intensidade da interação coulombiana também pode ser responsável pela mudança na topologia da superfície de Fermi do tipo elétron para o tipo buraco. Esse resultado está de acordo com as conclusões de Bragança et al. (2018), ou seja, quando o sistema passa de um regime de correlações fracas para um regime de correlações fortes, ocorre uma transição de Lifshitz determinada pelo comportamento da superfície de Fermi.

O comportamento da superfície de Fermi para uma hibridização isotrópica, ou seja, com simetria s, é mostrado na figura 5.4 para diferentes intensidades de hibridização. Novamente, podemos perceber uma mudança na topologia da superfície de Fermi indicando uma transição de Lifshitz. Nesse caso a transição é determinada pela amplitude da hibridização. Esse resultado sugere que em um sistema real essa transição pode ocorrer se houver um aumento da pressão sobre o sistema, porque o comportamento da hibridização e da pressão são similares.

Figura 5.4 – Superfície de Fermi para n_T= 0,78, para $U = 3,0|t_d|$, $\frac{k_B T}{|t^d|}$=0,038 e diferentes valores de hibridização.

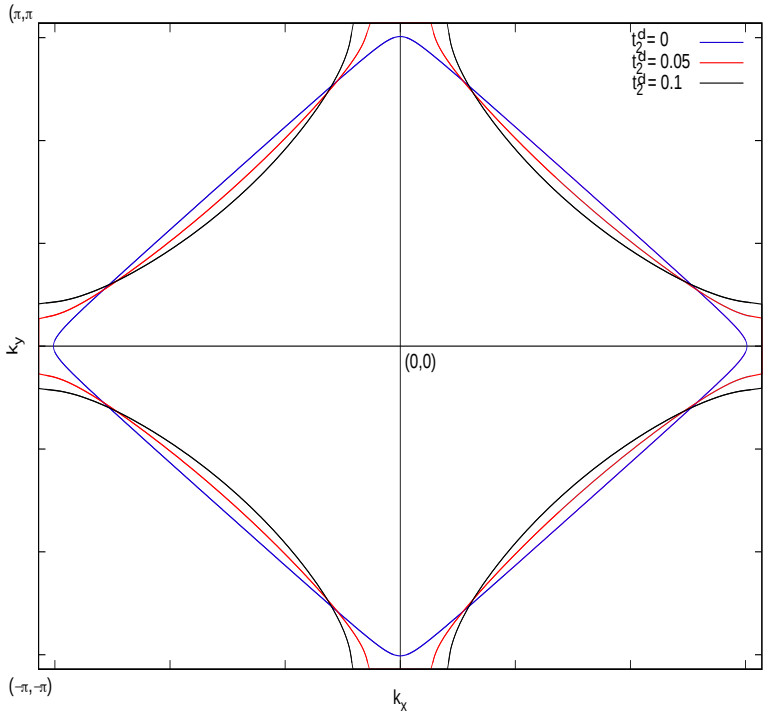


Fonte: Autor.

Outra quantidade que está diretamente relacionada a variações de pressão externa é a amplitude do salto para os segundo vizinhos t_2^d. A figura 5.5 mostra claramente uma mudança na topologia da superfície de Fermi quando t_2^d aumenta. Esse resultado está de acordo com o resultado mostrado na figura 5.4, já que o aumento da intensidade da hibridização e o aumento de t_2^d tem a mesma origem em um sistema real, ou seja, o aumento da pressão externa.

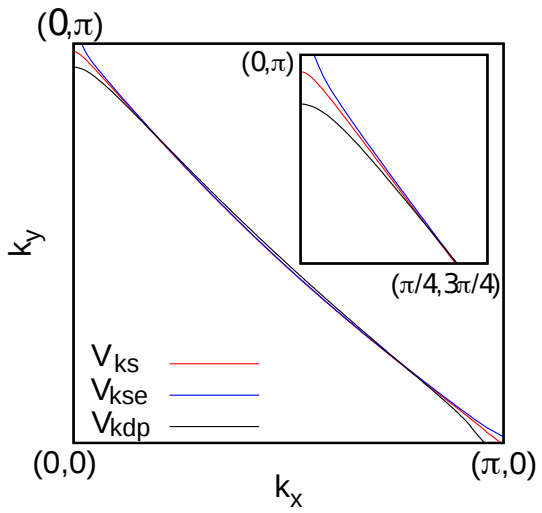
A comparação da superfície de Fermi para diferentes simetrias é mostrada na figura 5.6. Nesse resultado vemos que a simetria dp tende a manter o sistema com uma superfície de Fermi do tipo buraco até ocupações mais altas quando comparado com a simetria s-extendida. A principal informação fornecida por esse resultado é que a transição de Lifshitz pode ocorrer em dopagens diferentes em sistemas que possuem hibridizações com simetrias diferentes.

Figura 5.5 – Evolução da superfície de Fermi para n_T= 0,78, $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$, $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038 e diferentes valores de t_2^d.



Fonte: Autor.

Figura 5.6 – Superfície de Fermi para diferentes simetrias, mas com as mesmas amplitude de hibridização, $V_{ks} = V_{kse} = V_{kpd} = 0,6|t^d|$, para $n_T = 0,745\ |t^d|$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_BT}{|t^d|}$=0,038.

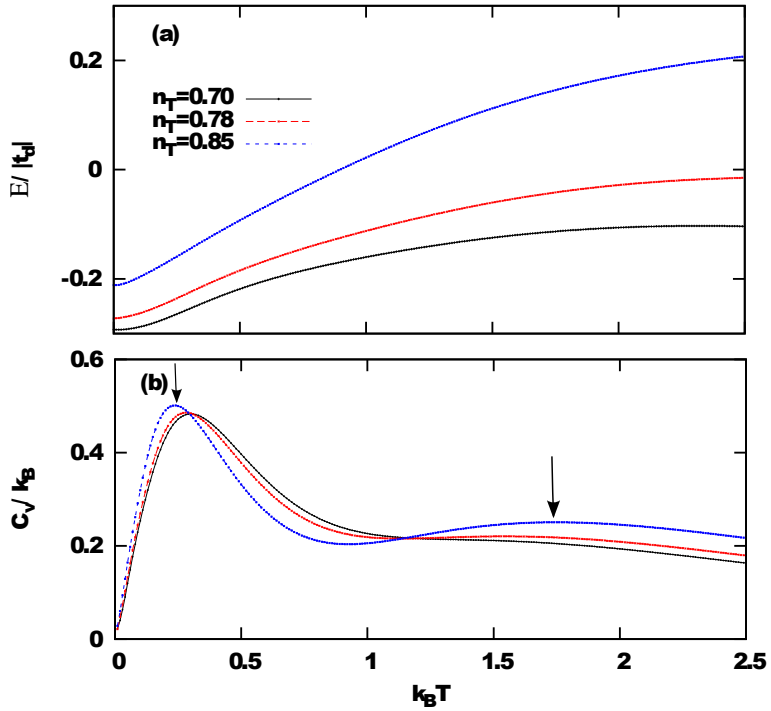


Fonte: Autor.

Energia interna e Calor Específico

O calor específico eletrônico é uma quantidade física de grande interesse porque fornece informações importantes sobre o comportamento dos elétrons do sistema. Um

Figura 5.7 – (a) Comportamento da energia em função da temperatura. (b) Calor específico em função da temperatura para diferentes valores de ocupação. Os demais parâmetros considerados são $V_{ks} = 0,6|t^d|$ e $U = 8,0|t^d|$.



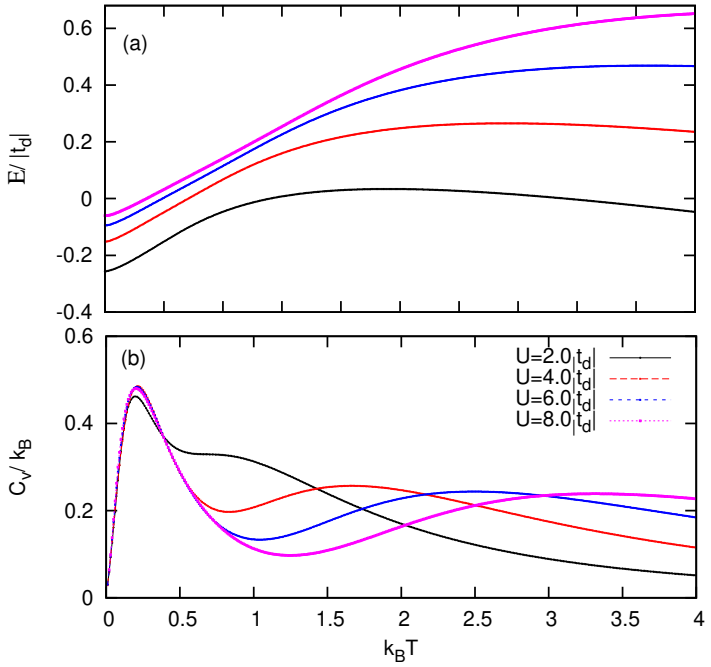
Fonte: Autor.

exemplo, é o salto do calor específico na transição do estado normal para o estado supercondutor. Outro fator importante é que o calor específico é uma quantidade física que pode ser medida diretamente através de técnicas experimentais.

A energia interna por átomo E e o calor específico a volume constante c_v, foram calculados utilizando as equações 4.136 e 4.139, respectivamente. A figura 5.7(a) mostra o comportamento da energia E em função da temperatura para diferentes ocupações. O painel (b), mostra o calor específico c_v para as mesmas ocupações consideradas em 5.7(a). O comportamento da energia e do calor específico estão de acordo com o esperado para modelos tipo modelo de Hubbard (DUFFY; MOREO, 1997b; CHANDRA; VOLLHARDT, 1999). O calor específico apresenta uma estrutura de dois picos, um deles chamado de pico de spin que ocorre em temperaturas mais baixas e está associado à correlações antiferromagnéticas de curto alcance. O pico (máximo) que ocorre em temperaturas mais altas, chamado pico de carga, está diretamente relacionado à interação coulombiana U (DUFFY; MOREO, 1997b). Os picos estão indicados por setas no caso de $n_T = 0,85$. Na ausência de interação coulombiana, o c_V apresenta apenas um pico chamado de anomalia de Schottky (STOUT; HADLEY, 1964). Na verdade, a separação do pico de Schottky em uma estrutura de dois picos se intensifica quando o sistema entra no regime de correlações fortes associadas à forte interação coulombiana e baixa dopagem. A figura 5.8

mostra a energia e o calor específico para diferentes valores de interação coulombiana. Para U pequeno ($U = 2|t^d|$) o pico de spin domina o comportamento do calor específico, mas conforme U aumenta o pico de carga fica mais evidente em temperaturas mais altas (CHANDRA; VOLLHARDT, 1999).

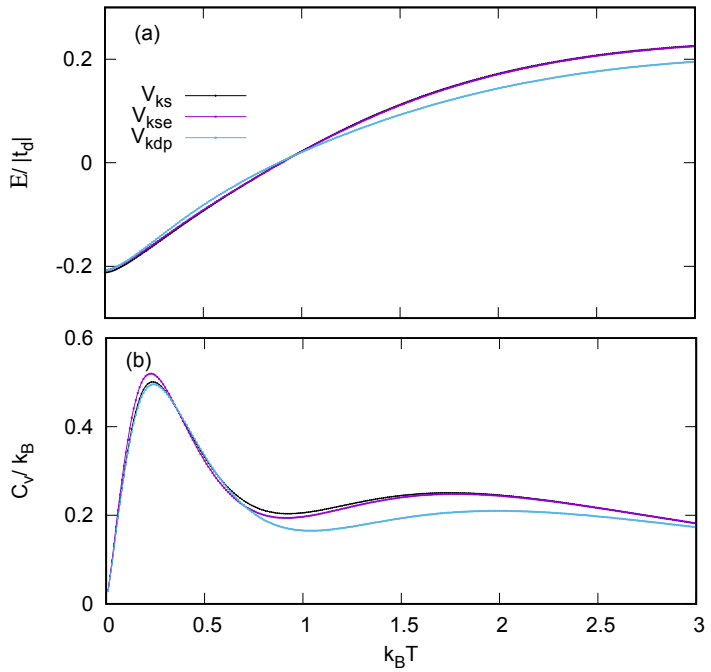
Figura 5.8 – (a) Comportamento da energia em função da temperatura. (b) Calor específico em função da temperatura para $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $n_T = 0.85$ e diferentes valores de interação coulombiana.



Fonte: Autor.

O comportamento do c_V em função da temperatura para as diferentes simetrias da hibridização consideradas neste trabalho é mostrado na figura 5.9. Nota-se que em altas temperaturas, o comportamento do c_V tende a ser independente da simetria da hibridização. Na região de temperaturas menores percebe-se pouca diferença no comportamento do c_V com simetrias distintas, ou seja, o pico de spin é pouco afetado pela simetria. Por outro lado, o pico de carga para simetria dp tem menor intensidade quando comparado aos picos de carga das simetrias s-estendida e s.

Figura 5.9 – (a) Comportamento da energia em função da temperatura. (b) Calor específico em função da temperatura para diferentes simetrias para a hibridização. Os parâmetros considerados são $n_T = 0,85$ e $U = 8,0|t^d|$.



Fonte: Autor.

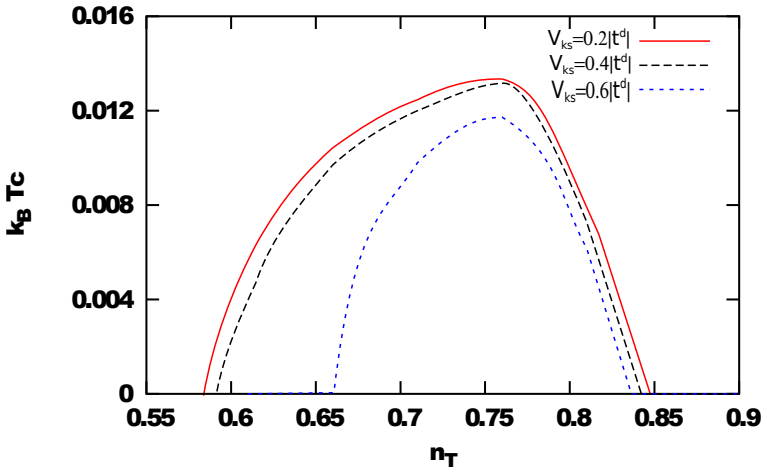
Temperatura Crítica T_c

O efeito da hibridização isotrópica V_{ks} na temperatura crítica de transição é mostrado na figura 5.10. Com o aumento da intensidade da hibridização, a temperatura crítica de transição T_c tende a ser suprimida principalmente na região de dopagens mais baixas. Esses resultados concordam com resultados obtidos através de outras aproximações para o tratamento das funções de Green, como nas referências (SARASUA; CONTINENTINO, 2003a; JAPIASSU; CONTINENTINO; TROPER, 1993; REYES et al., 2019). No entanto, quando comparamos o T_c para as diferentes simetrias da hibridização, como na figura 5.11, percebemos que, para uma dada amplitude de hibridização, a hibridização isotrópica produz o menor T_c quando comparado com o T_c das simetrias s-estendida e dp.

Podemos entender esse comportamento dos T_c's, se analisarmos V_k^2 nas direções de altas simetrias da primeira zona de Brillouin, conforme mostrado na figura 5.12. Lembrando que a hibridização sempre aparece como o produto $V_k^{pd}V_k^{dp}$, nos resultados analíticos do capítulo 4. No caso de supercondutividade com simetria $d_{x^2-y^2}$ que estamos considerando neste trabalho, o gap supercondutor é máximo nas regiões antinodais como no ponto $(\pi, 0)$. Observando o comportamento de V_k^2 mostrado na figura 5.12, percebe-se que na região do ponto $(\pi, 0)$, V_k^2 é máximo para a simetria s e mínimo para a simetria s-estendida. Portanto, uma hibridização isotrópica, será a que mais vai afetar o gap super-

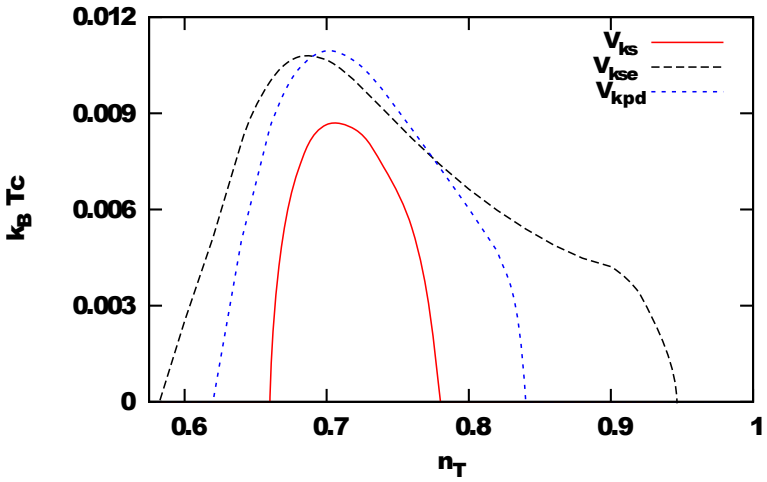
condutor (com simetria $d_{x^2-y^2}$), e consequentemente o T_c.

Figura 5.10 – Temperatura crítica em função do número de ocupação n_T para diferentes valores de hibridizações.



Fonte: Autor.

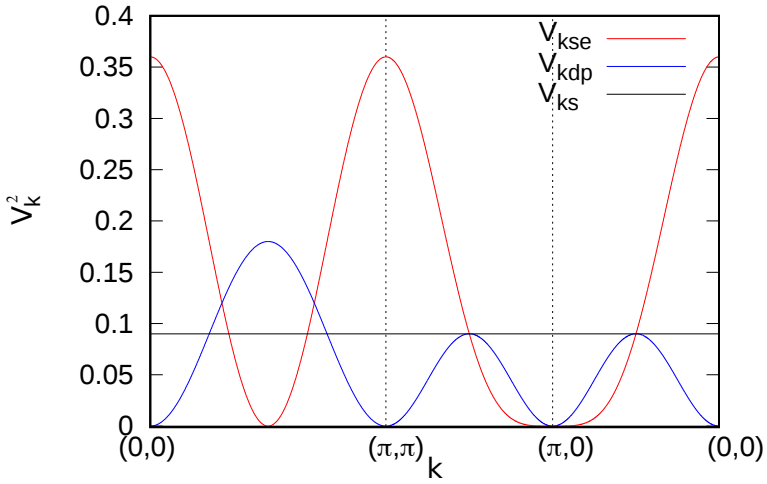
Figura 5.11 – Temperatura crítica em função do número de ocupação para diferentes simetrias, para $V = 0,6|t^d|$ e $U = 8,0|t^d|$.



Fonte: Autor.

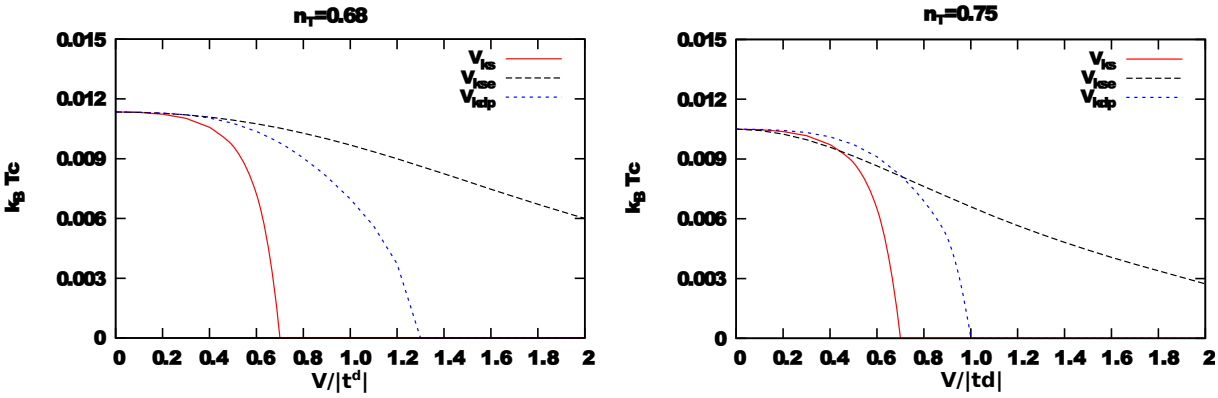
O comportamento da temperatura crítica de transição em função da amplitude da hibridização é mostrado na figura 5.13 para as diferentes simetrias. Existe um valor crítico de hibridização V_c, acima do qual, a supercondutividade é totalmente destruída. A simetria s possui o menor V_c enquanto que a simetria s-estendida possui o maior. O valor de V_c para a simetria s-estendida não é mostrado na figura. O motivo para os diferentes V_c's é o mesmo que explica os diferentes T_c's mostrados na figura 5.11.

Figura 5.12 – Comportamento de $V_{\vec{k}}^2$ para diferentes simetrias da hibridização com $V = 0,6|t^d|$.



Fonte: Autor.

Figura 5.13 – Temperatura crítica em função da amplitude V da hibridização para duas ocupações distintas, comparando as diferentes simetrias. A interação coulombiana é $U = 8,0|t^d|$.

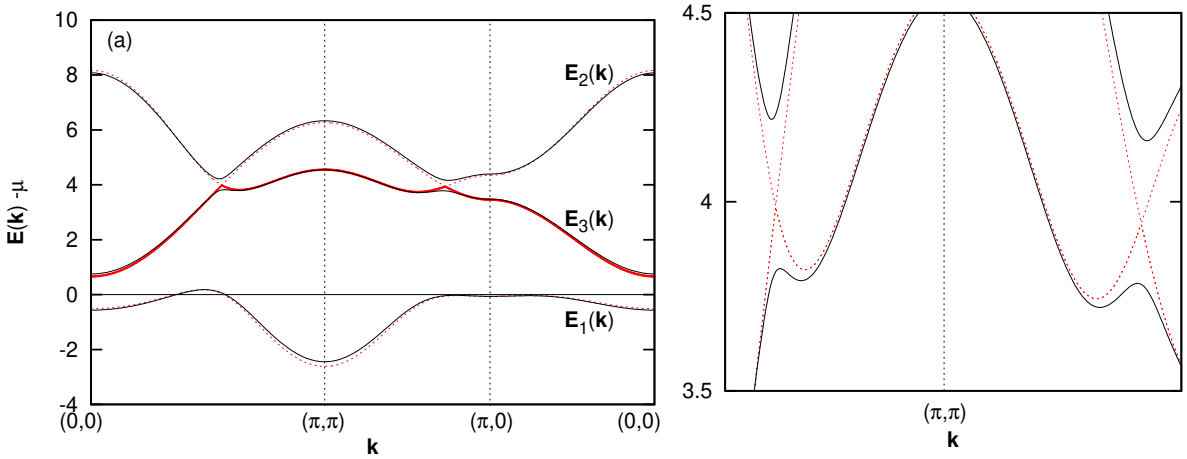


Fonte: Autor.

Bandas de Energia

Os resultados apresentados até aqui foram obtidos considerando o procedimento original utilizado por Roth na aproximação de n-polos (ROTH, 1969; BEENEN; EDWARDS, 1995). Devido à certas simplificações no cálculo do deslocamento de banda, as bandas não apresentam pseudogap, o qual pode ser observado também na superfície de Fermi e na densidade de estados. Nessa segunda parte do capítulo, serão apresentados resultados obtidos seguindo o método de cálculo do deslocamento de banda proposto na referência (CALEGARI; MAGALHAES, 2010), o qual permite o surgimento do pseudogap nas bandas de energia devido a um melhor tratamento da dependência no vetor de onda

Figura 5.14 – Bandas renormalizadas para $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_B T}{|t^d|}$=0,038.



Fonte: Autor.

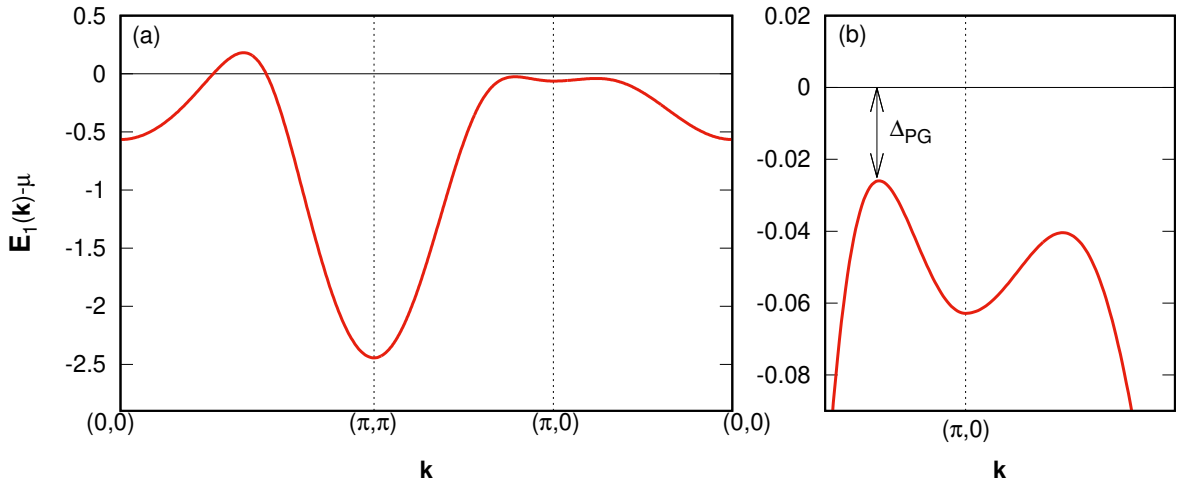
$\vec{k}$, do deslocamento de banda $W_{\vec{k},\sigma}$ (ver equação 4.113).

A figura 5.14(a) mostra as bandas renormalizadas correspondentes ao estado normal do modelo d-p, para uma hibridização isotrópica, ao longo das direções $(0,0)-(\pi,\pi)-(\pi,0)-(0,0)$, na primeira zona de Brillouim. $E_1(\vec{k})$ representa a banda de Hubbard inferior enquanto que $E_2(\vec{k})$ corresponde a banda de Hubbard superior e $E_3(k)$ é a banda p hibridizada com a banda $E_2(\vec{k})$. O painel da direita mostra detalhes da região do gap devido à hibridização. A linha pontilhada mostra as bandas para hibridização nula, enquanto que as linhas contínuas mostram as bandas para $V_{ks} = 0,6|t^d|$.

A figura 5.15(a), mostra a banda $E_1(\vec{k})$ para os mesmos parâmetros da figura 5.14. Nota-se que a banda inferior $E_1(\vec{k})$, interceptada pelo potencial químico em $E(\vec{k}) - \mu = 0$, é distorcida na região nodal (π,π), pelas correlações antiferromagnéticas associadas à função de correlação spin-spin $< \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j >$. Esse comportamento apresentado por $E_1(\vec{k})$ é importante porque possibilita o aparecimento de um pseudogap na região antinodal $(\pi,0)$. Na verdade, as correlações antiferromagnéticas deslocam a banda para energias mais baixas na região nodal (π,π). Se esse deslocamento for relativamente grande, surge um gap na região antinodal $(\pi,0)$. No entanto, o deslocamento na região (π,π) não produz gap na direção $(0,0)-(\pi,\pi)$. Portanto, o gap que aparece na região $(\pi,0)$ é na verdade um pseudogap. A figura 5.15(b) mostra em detalhe a região do pseudogap Δ_{PG}.

Com o objetivo de investigar o efeito da dopagem δ no pseudogap, calculou-se a banda $E_1(\vec{k})$ para várias ocupações $n_T = (1-\delta)$ diferentes. No painel 5.16(a), observa-se que para $n_T = 0,80$ a banda $E_1(\vec{k})$ intercepta o potencial químico próximo ao ponto $(\pi,0)$, consequentemente, nesse caso, não há pseudogap. No entanto, para $n_T = 0,85$ há a

Figura 5.15 – Banda renormalizada $E_1(\vec{k})$ para os mesmos parâmetros da figura 5.14.



Fonte: Autor.

abertura do pseudogap na região antinodal $(\pi, 0)$. Para $n_T > 0,85$, o pseudogap também é observado, inclusive, verifica-se que a largura do pseudogap aumenta com n_T, como mostra o painel 5.16(b). Esses resultados estão qualitativamente de acordo com outros resultados teóricos (DUFFY et al., 1997).

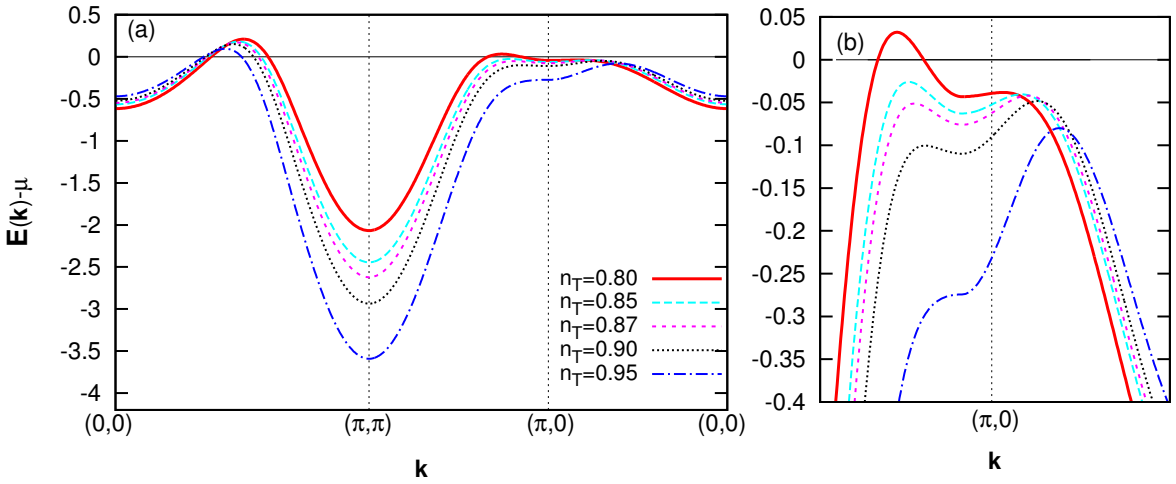
A figura 5.17 mostra a banda $E_1(\vec{k})$ para diferentes valores de interação coulombiana U. Observa-se que a interação coulombiana favorece o aparecimento do pseudogap no ponto antinodal $(\pi, 0)$, como mostra o painel 5.17 (b). Esse resultado sugere que o pseudogap é um fenômeno característico do regime de correlações fortes onde $\frac{U}{|t^d|} > 1$ (DUFFY et al., 1997; GULL; MILLIS, 2012).

A figura 5.18 mostra a banda $E_1(\vec{k})$ para diferentes valores de hibridização V_{ks}. Nesse caso, a hibridização desfavorece o surgimento do pseudogap. Isso acontece porque o pseudogap possui a mesma simetria do parâmetro de ordem, ou seja $d_{x^2-y^2}$, logo será afetado pela hibridização da mesma forma que o gap supercondutor e o T_c são afetados. Assim, conforme pode ser observado na figura 5.12, a hibridização isotrópica é a que possui maior intensidade na região do ponto $(\pi, 0)$, onde ocorre o pseudogap.

A figura 5.19, mostra o comportamento do pseudogap para as simetrias da hibridização consideradas neste trabalho. Nota-se que a simetria que mais favorece o pseudogap é a simetria dp. Isso ocorre porque essa simetria está associada a um aumento na intensidade das correlações spin-spin, quando comparada com as simetrias s e dp.

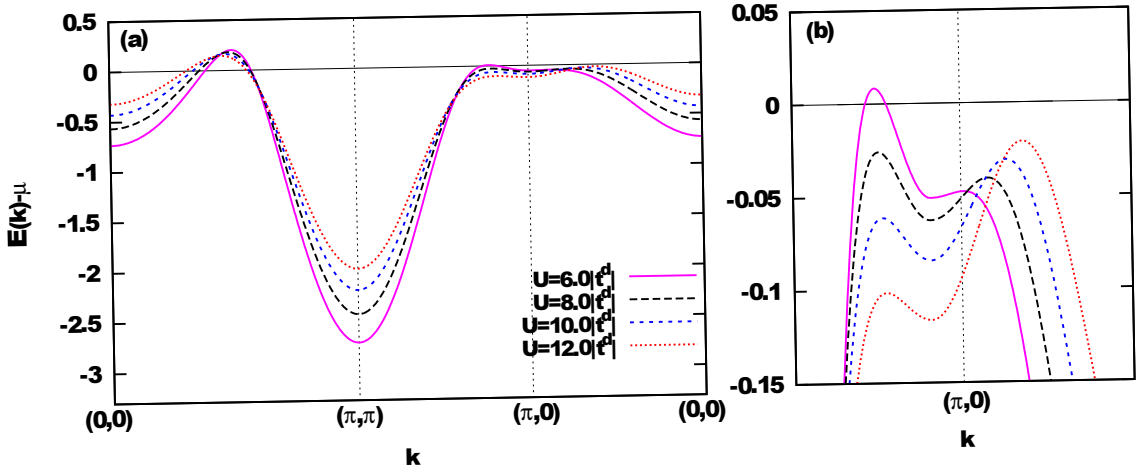
Nesse trabalho estamos considerando um cenário no qual o pseudogap surge devido às correlações antiferromagéticas (Chan M K et al., 2016; TALLON, 2000; MACRIDIN

Figura 5.16 – (a) Banda renormalizada $E_1(\vec{k})$ para as diferentes ocupações n_T. Em (b), a região antinodal é mostrada em detalhe. Os parâmetros do modelo são $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_B T}{|t^d|}$=0,038.



Fonte: Autor.

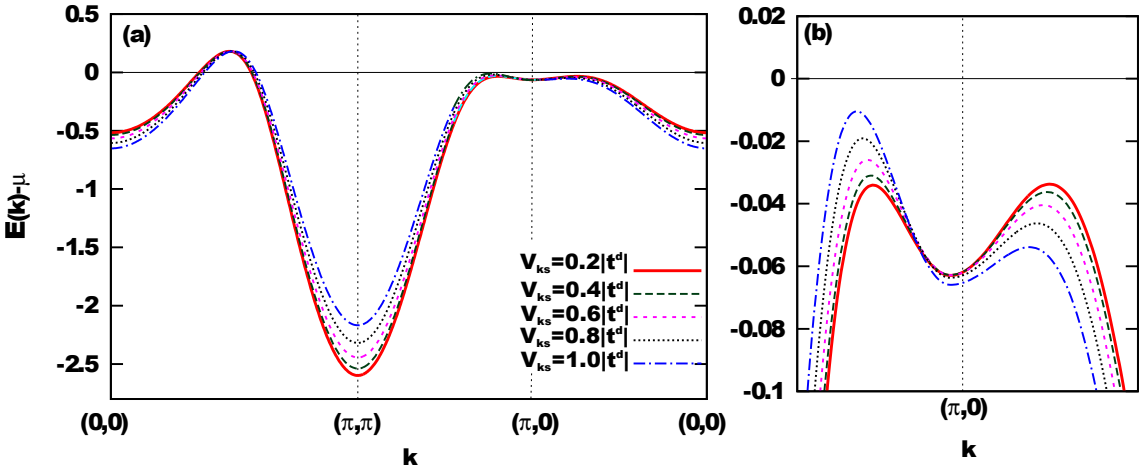
Figura 5.17 – Banda renormalizada $E_1(\vec{k})$ para diferentes valores de interação coulombiana com $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_B T}{|t^d|}$=0,038.



Fonte: Autor.

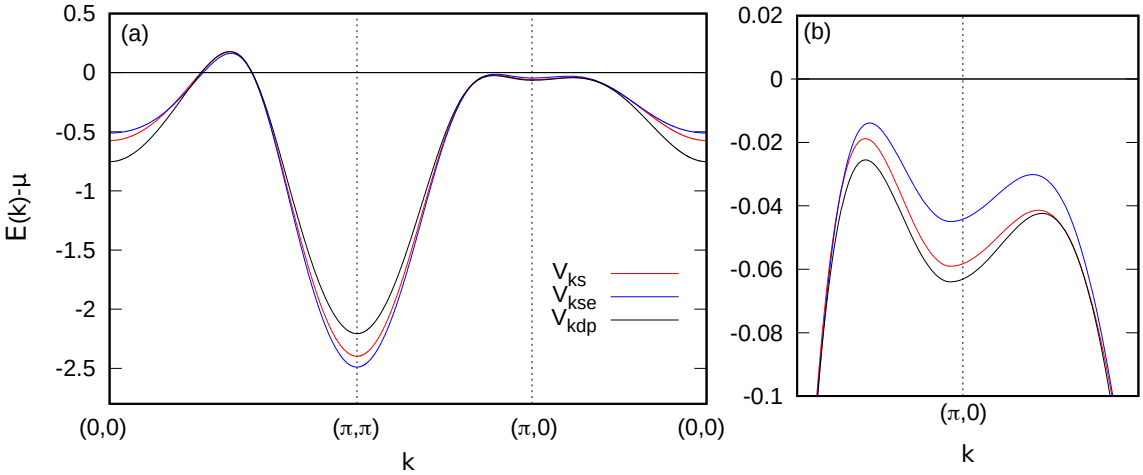
et al., 2006), as quais estão associadas à função de correlação spin-spin $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$. A figura 5.20 mostra $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ em função de n_T onde quanto maior $|\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle|$, mais intensa são as correlações antiferromagnéticas. Sendo assim, quanto maior a ocupação mais fortes são as correlações antiferromagnéticas. Verificou-se que quando o módulo $|\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle|$ atinge um certo valor, ocorre a abertura do pseudogap. Verifica-se também que $|\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle|$ é maior para

Figura 5.18 – Banda renormalizada $E_1(\vec{k})$ para diferentes hibridizações com $U = 8,0|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_B T}{|t^d|}$=0,038.



Fonte: Autor.

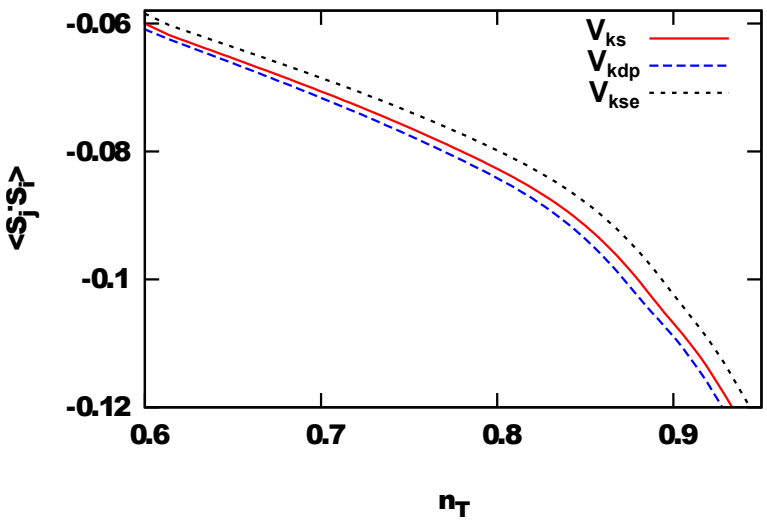
Figura 5.19 – Banda renormalizada $E_1(\vec{k})$ para as simetrias s, s-estendida e d para $V = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_B T}{|t^d|}$=0,038.



Fonte: Autor.

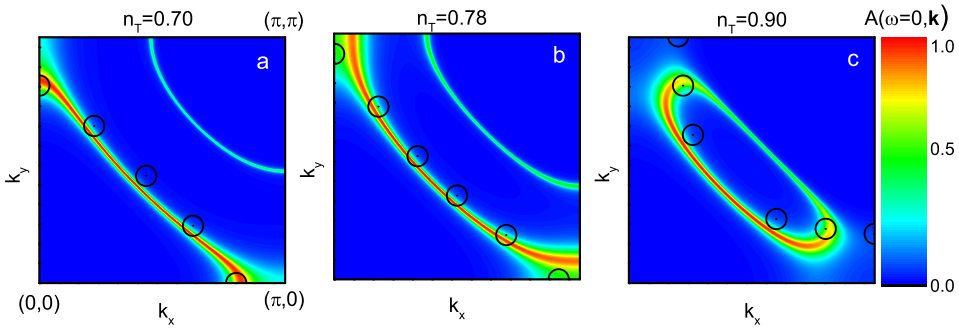
a simetria dp e menor para a simetria s-estendida. Isso explica a intensidade do pseudogap na banda $E_1(\vec{k})$, para as diferentes simetrias.

Figura 5.20 – Função de correlação spin-spin $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ em função do n_T, com $V = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_B T}{|t^d|} = 0,038$.



Fonte: Autor.

Figura 5.21 – Função espectral $A(\omega = \mu, k)$ para diferentes ocupações n_T e hibridização com simetria dp. Os parâmetros do modelo são $V_{kdp} = 0,2|t^d|$e $U = 6|t^d|$. Os símbolos $\odot$ mostram resultados experimetais para o sistema supercondutor $La_{x-2}Sr_xCuO_4$, retirados da referência (INO et al., 1998).



Fonte: Autor.

Função Espectral e superfície de Fermi

A função espectral $A(\omega, \vec{k})$, quando calculada em $\omega = 0$, fornece informações importantes sobre a superfície de Fermi e o pseudogap. Calcular $A(\omega = 0, \vec{k})$ significa que a função espectral está sendo calculada exatamente nas energias iguais ao potencial químico. A figura 5.21 mostra a evolução da função espectral $A(\omega = 0, \vec{k})$ para diferentes ocupações n_T. A função espectral calculada em $A(\omega = 0, \vec{k})$ e projetada no plano k_x versus k_y, permite visualizar a superfície de Fermi através de um mapa de cores. Para $n_T = 0,70$ e $n_T = 0,78$, a superfície de Fermi é bem definida. No entanto, para $n_T = 0,90$ ocorre a formação de um "hole-pocket" centrado em $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$. A formação do "hole-pocket" ocorre devido à presença de fortes correlações spin-spin e é acompanhada de um pseudogap

o qual surge devido à baixa intensidade da função espectral na região do ponto $(\pi, 0)$. O "hole-pocket" surge devido às distorções na banda $E_1(\vec{k})$ causadas pelas correlações spin-spin. Na figura 5.16 podemos ver que para $n_T = 0,90$, a banda intercepta o potencial químico duas vezes seguidas na direção antinodal $(0,0) - (\pi,\pi)$. Partindo do ponto $(0,0)$ e indo em direção ao ponto (π,π), a primeira vez que a banda intercepta o potencial químico corresponde à parte interna do "hole-pocket" da figura 5.21(c). A segunda vez que a banda intercepta o potencial químico corresponde à parte externa do "hole-pocket" da figura 5.21(c). Nas direções $(\pi,\pi) - (\pi,0) - (0,0)$, a banda $E_1(\vec{k})$ não intercepta o potencial químico, por isso surge um "hole-pocket" centrado em $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$, como pode ser visto na figura 5.21(c).

Verifica-se também que a parte externa do ”hole-pocket“ (próxima ao ponto (π,π)), possui uma intensidade bem menor que a da parte interna (próxima ao ponto $(0,0)$). Com isso, observa-se a forma de um arco (em vermelho). Arcos assim são observados em medidas experimentais de ARPES e são chamados de arcos de Fermi (Keimer B. et al., 2015; Meng Jianqiao; Liu Guodong, 2009). Os resultados apresentados na figura 5.21 mostram também que a superfície de Fermi muda a topologia do tipo elétron para o tipo buraco em $n_T \approx 0,78$, indicando que existe uma transição de Lifshitz mediada pela ocupação. Esses resultados são semelhantes aos resultados publicados recentemente para o modelo de Hubbard de uma banda (Bragança et al., 2018).

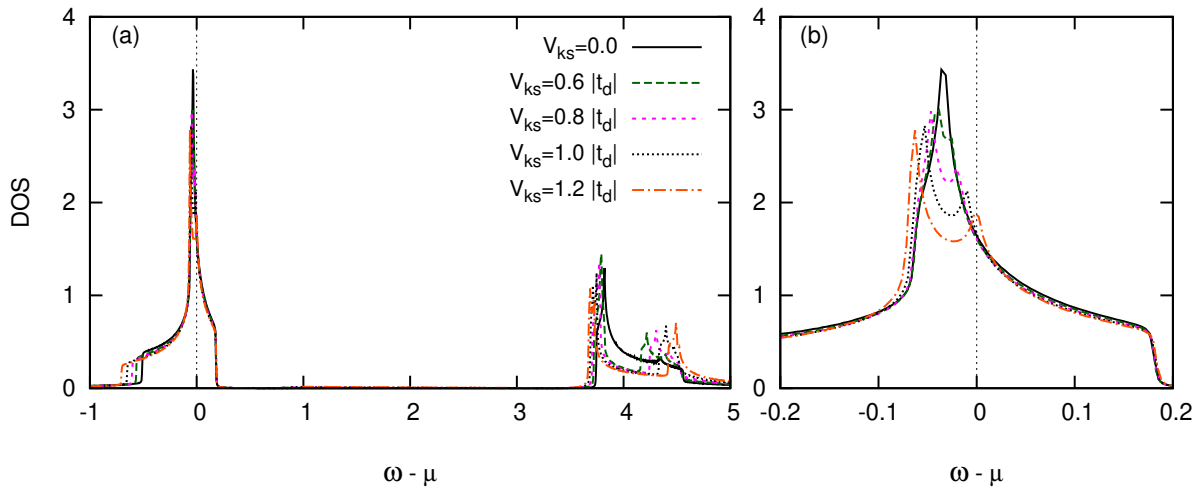
Densidade de Estados

A densidade de estados (DOS) fornece informações importantes sobre o comportamento do sistema em relação à mudanças nos parâmetros do modelo. A figura 5.22 mostra a densidade de estados para diferentes valores de hibridização. Este resultado mostra que o principal efeito da hibridização na DOS é abrir um gap na região da DOS associada a banda de Hubbard superior (BHS). Outro efeito da hibridização é o de alargar a DOS associada a BHI, isso ocorre devido ao aumento do deslocamento de banda W^{pd} definido na equação 4.98, o qual está diretamente associado à hibridização. Verifica-se que o gap da hibridização ocorre aproximadamente em $(\omega - \mu) = 4$, e está de acordo com o resultado da figura 5.14, que mostra a estrutura das bandas. O painer 5.22(b) mostra em detalhe a região da DOS próxima ao potencial químico.

A figura 5.23 mostra o comportamento da densidade de estados para $\omega = \mu$, para diferentes valores de V_{ks}. O resultado mostra que para $0 \lesssim V_{ks} \lesssim 0,6$, a DOS$_{\omega=\mu}$ diminui com V_{ks}, sugerindo que nessa faixa de V_{ks} a hibridização favorece o pseudogap. Por outro lado, para $V_{ks} \geqslant 0,6|t^d|$, a DOS$_{\omega=\mu}$ aumenta com V_{ks}, sugerindo uma possível diminuição no pseudogap.

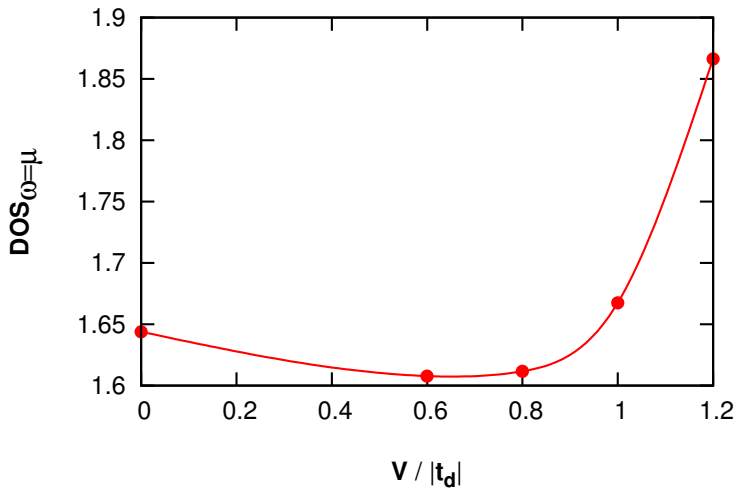
A figura 5.24 mostra a densidade de estados para a simetria s com diferentes valores de ocupações n_T. A figura 5.24(b) mostra em detalhe a região da DOS associada à

Figura 5.22 – Densidade de estados para o estado normal para hibridização V_{ks}, com $n_T = 0,85$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_B T}{|t^d|} = 0,038$.



Fonte: Autor.

Figura 5.23 – Densidade de estados para $\omega = \mu$, em função de V. Os parâmetros do modelo e a temperatura são os mesmos da figura 5.22.

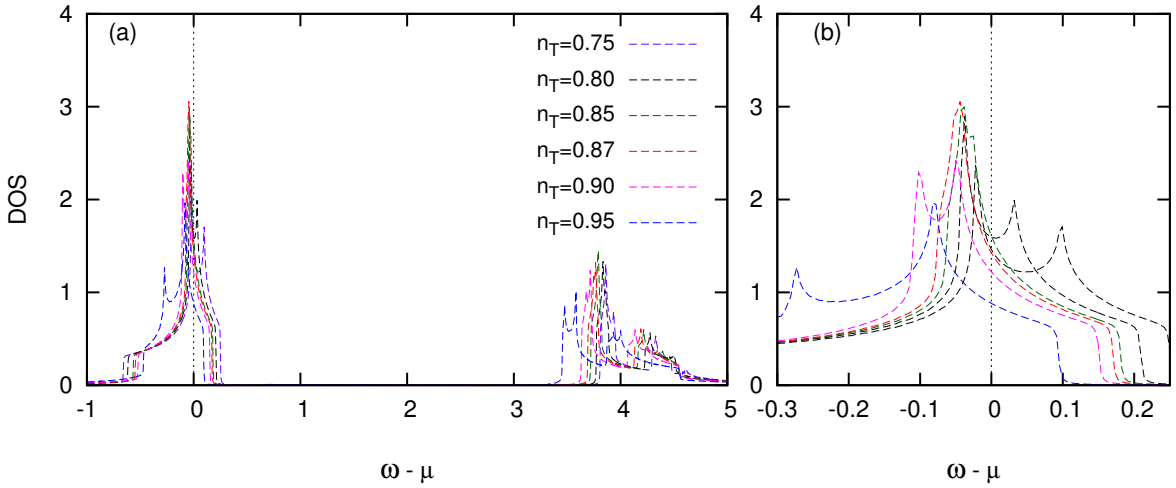


Fonte: Autor.

BHI. Esse resultado mostra que, conforme n_T aumenta, a DOS diminui em $(\omega - \mu) = 0$ devido ao surgimento do pseudogap. Quando n_T aumenta o sistema entra em um regime de correlações fortes onde a DOS associada à BHI torna-se mais estreita. Isso fica bem evidente no resultado da figura 5.24(b).

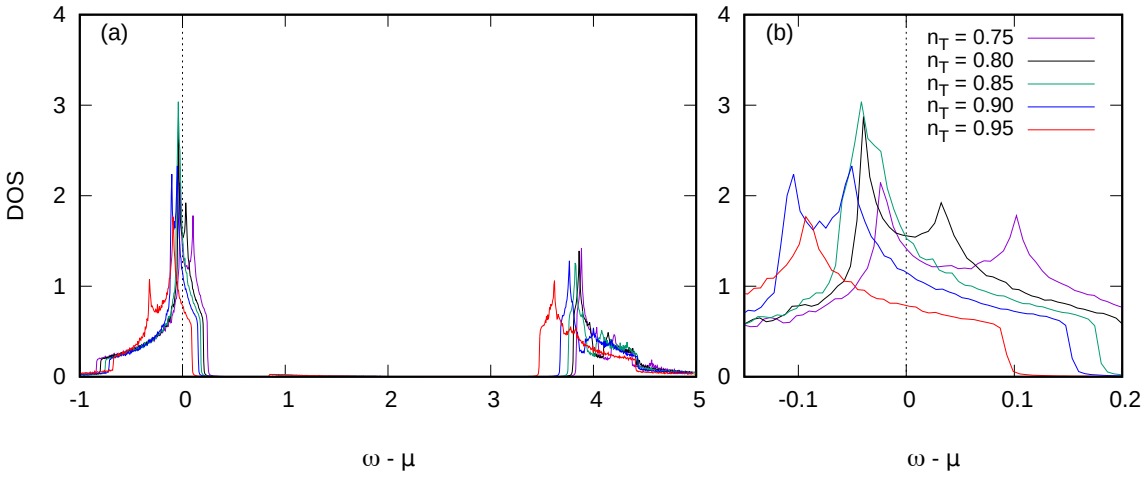
Para fins de comparação, as DOS para as simetrias s-estendida e dp também são

Figura 5.24 – Densidade de estados para o estado normal para diferentes valores de ocupações, com $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $U = 8,0|t^d|$ e $\frac{k_B T}{|t^d|} = 0,038$.



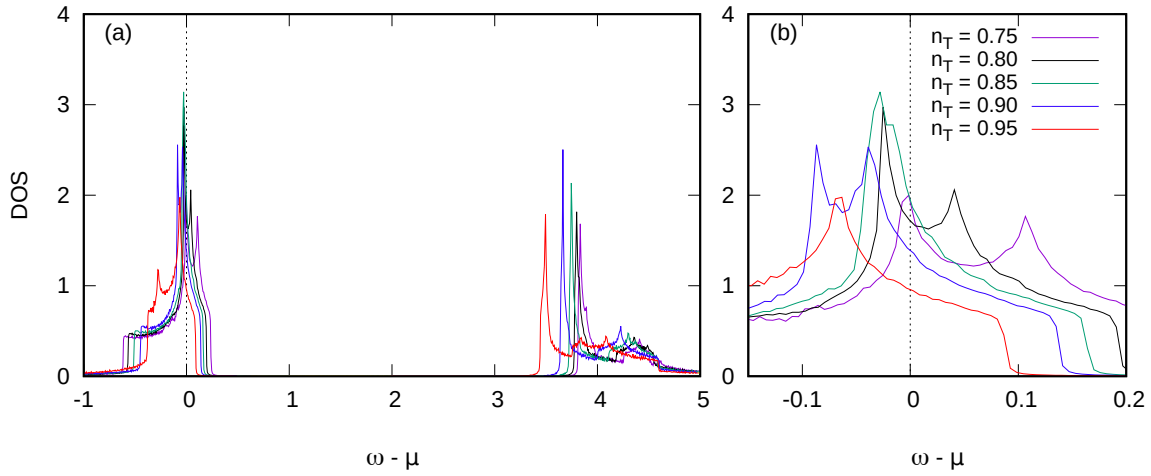
Fonte: Autor.

Figura 5.25 – Densidade de estados para hibridização com simetria s-estendida. Os parâmetros do modelo e a temperatura são os mesmos da figura 5.24.



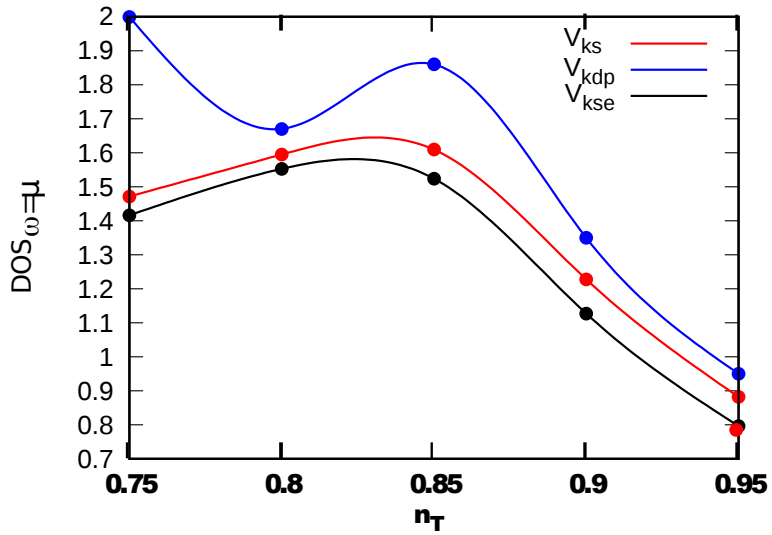
mostradas nas figuras 5.25 e 5.26, respectivamente.

Figura 5.26 – Densidade de estados para hibridização com simetria dp. Os parâmetros do modelo e a temperatura são os mesmos da figura 5.24.



Fonte: Autor.

Figura 5.27 – Comportamento da DOS$_{\omega=\mu}$ em função do n_T para as diferentes simetrias da hibridização. Os parâmetros do modelo e a temperatura são os mesmos da figura 5.24.



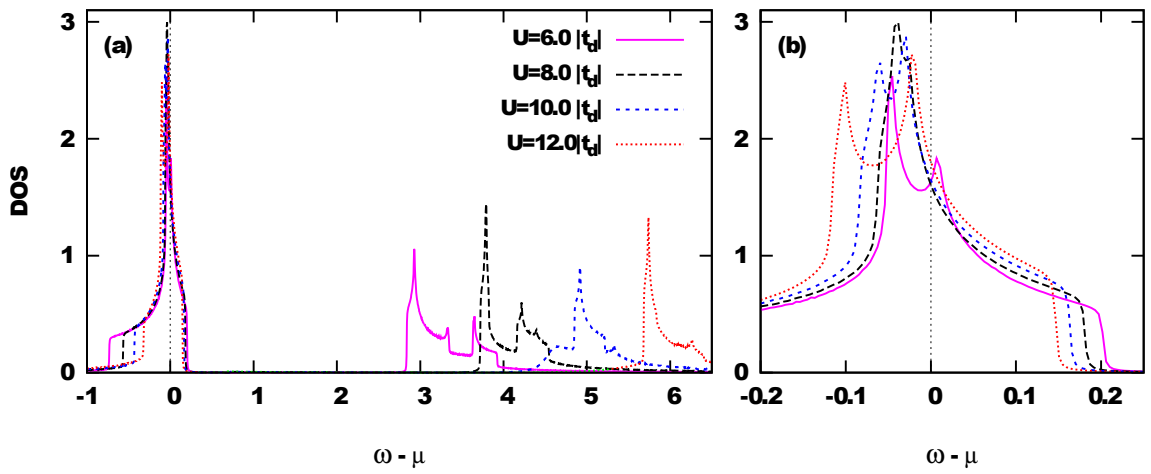
Fonte: Autor.

A figura 5.27 mostra o comportamento da densidade de estados para $\omega = \mu$ em função de n_T para as diferentes simetrias da hibridização. Esse resultado mostra que para $n_T \gtrsim 0,85$, a DOS$_\omega = \mu$ diminui com n_T. Essa diminuição ocorre devido ao surgimento do pseudogap na região do potencial químico. Tal comportamento concorda, pelo menos qualitativamente, com resultados de Monte Carlo Quântico para o modelo de Hubbard de uma banda (DUFFY et al., 1997). Para $n_T < 0,8$, para a simetria dp, a DOS$_\omega = \mu$ apresenta um comportamento diferente das outras simetrias. O valor elevado da DOS$_\omega = \mu$ em $n_T < 0,75$ vem do fato da singularidade de van Hove estar muito próxima do potencial

químico para ocupações próximas desse valor, conforme pode se verificar na figura 5.26. A singularidade de van Hove ocorre quando há uma divergência na DOS devido a uma região plana na banda de energia.

A figura 5.28 mostra a densidade de estados para diferentes valores de U. A figura 5.28(b), mostra a região da DOS associada à BHI. Esse resultado mostra que conforme U diminui a DOS aumenta em $(\omega - \mu) = 0$, devido às correlações fortes. Ao contrário da DOS associada à BHS, que quando aumenta-se o U, a DOS estende-se para regiões de altas energias.

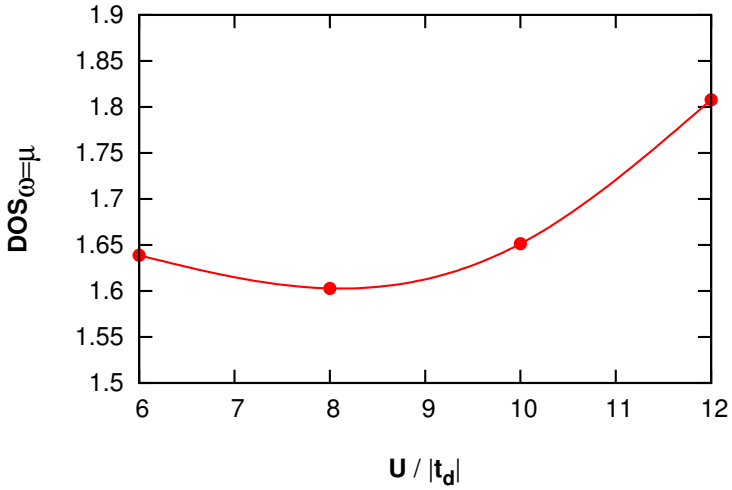
Figura 5.28 – Densidade de estados para o estado normal para diferentes de U, com $V_{ks} = 0,6|t^d|$, $n_T = 0,85$ e $\frac{k_B T}{|t^d|} = 0,038$.



Fonte: Autor.

A figura 5.29 mostra o comportamento da densidade de estados para $\omega = \mu$ em função de U. Para U a partir de $6|t_d|$ até $U \approx 8|t^d|$, a DOS$_{\omega=\mu}$ diminiu com U, sugerindo que nessa faixa de $U/|t_d|$ a interação coulombiana favorece o pseudogap. Observa-se que para valores de $U \gtrsim 8,0|t_d|$ a DOS$_{\omega=\mu}$ aumenta com U, portanto nessa região há um desfavorecimento do pseudogap devido ao aumento do U.

Figura 5.29 – Densidade de estados para $\omega = \mu$, em função de U. Os parâmetros do modelo e a temperatura são os mesmos da figura 5.28.



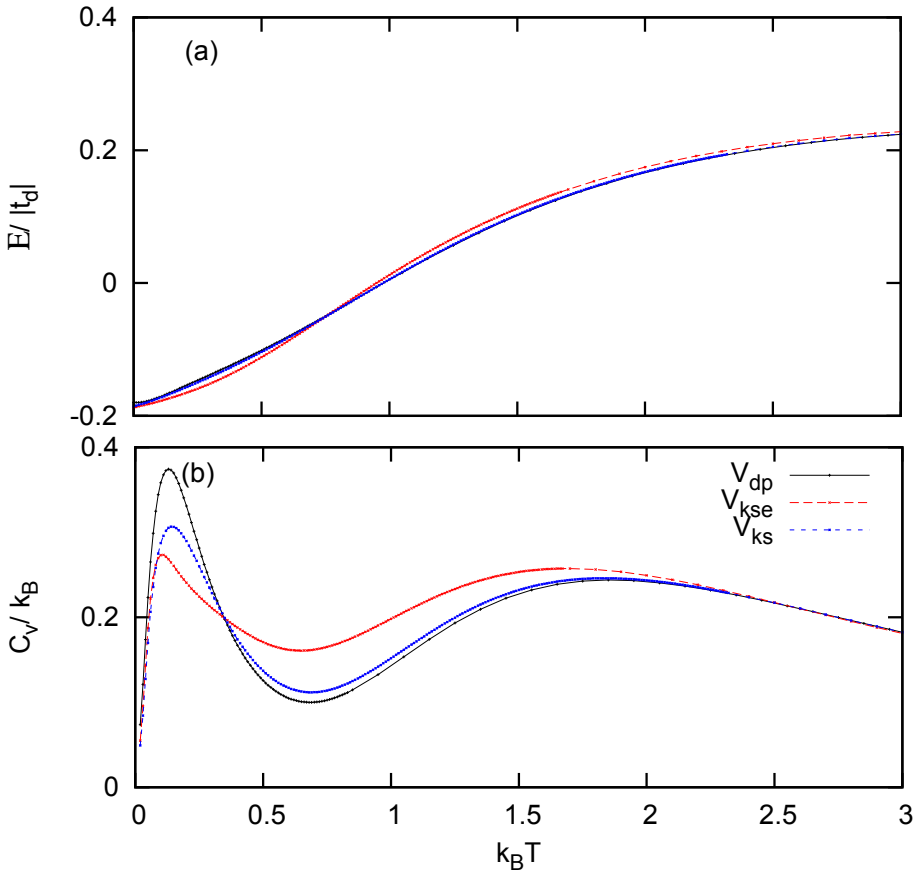
Fonte: Autor.

Calor específico

O comportamento do calor específico pode apresentar informações importantes a respeito dos efeitos das correlações antiferromagnéticas, e consequentemente do pseudo-gap (DUFFY; MOREO, 1997b).

O comportamento do c_V em função da temperatura para as diferentes simetrias da hibridização consideradas neste trabalho são mostrados na figura 5.30. Nota-se que em altas temperaturas, o comportamento do c_V não depende da simetria. Por outro lado, na região de temperaturas menores, percebe-se uma diferença clara no comportamento do c_V com simetrias distintas. Enquanto que para a simetria s-estendida o pico de spin é desfavorecido quando comparamos com a simetria s, para a simetria dp o pico de spin e favorecido em relação à simetria s. Por outro lado, o pico de carga difere pouco entre as simetrias dp e s mas é bem distinto entre as simetrias s-estendida e s.

Figura 5.30 – (a) Comportamento da energia em função da temperatura.(b) Calor específico em função da temperatura para diferentes simetrias, para $n_T = 0,85$ e $U = 8,0|t^d|$.



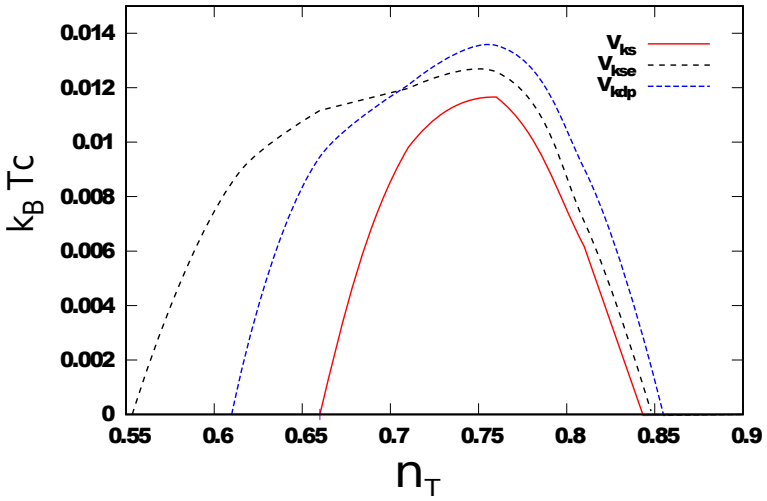
Fonte: Autor.

Temperatura Crítica Supercondutora

A figura 5.31 mostra a temperatura de transição T_c em função da ocupação para as três diferentes simetrias da hibridização. Para a simetria s-estendida, a supercondutividade ocorre em uma região maior de ocupação e também atinge temperaturas maiores do que nos casos de simetria s e dp. Quando comparamos esse resultado com o resultado da figura 5.12, percebe-se que, em geral, a supercondutividade ocorre em uma região de dopagens menores no resultado da figura 5.31. Também, o T_c é maior e a supercondutividade sobrevive até dopagens maiores, principalmente no caso da simetria dp. Porém, os valores de n_T onde a supercondutividade desaparece são relativamente próximos nas três simetrias, ao contrário do resultado da figura 5.12.

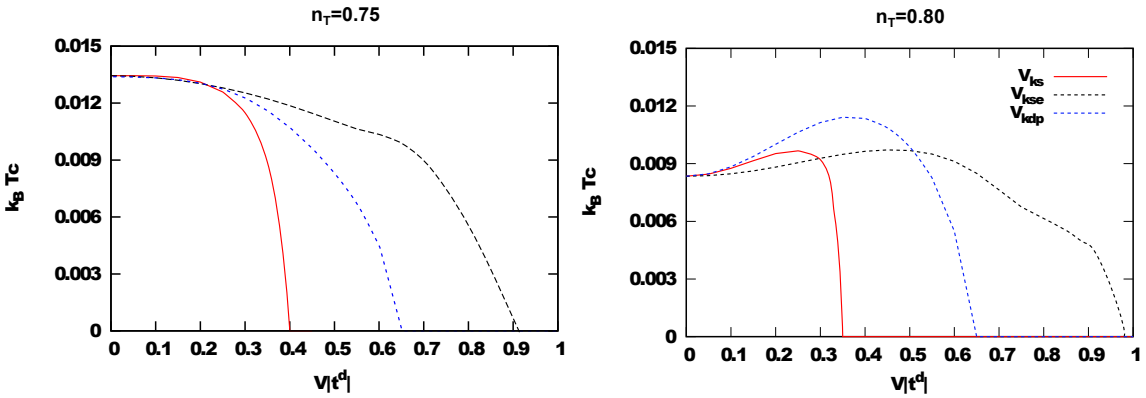
O T_c em função da amplitude da hibridização é mostrado na figura 5.32 para duas ocupações distintas. Em todos os casos, existe um valor crítico de V_c, acima do qual, a supercondutividade é suprimida. No entanto, para $n_T = 0,80$ ocorre um comportamento interessante para o T_c em função da hibridização, principalmente para a simetria dp. O

Figura 5.31 – Temperatura crítica em função do número de ocupação n_T para $V = 0,6|t^d|$ e $U = 8,0|t^d|$, para diferentes simetrias da hibridização.



Fonte: Autor.

Figura 5.32 – Temperatura crítica em função de V para $n_T = 0,75$, $n_T = 0,80$, $U = 8,0|t^d|$, para diferentes simetrias da hibridização.



Fonte: Autor.

T_c aumenta com V até atingir um máximo, para depois decrescer. Nesse caso, em um regime moderado de hibridização, a mesma favorece a supercondutividade. Resultados mostrando um comportamento semelhante foram publicados recentemente para um modelo multibandas tratado com a aproximação *slave boson* (REYES et al., 2019).

6 CONCLUSÃO

O objetivo geral deste trabalho tem sido o estudo dos efeitos de diferentes simetrias da hibridização dependente de $\vec{k}$ nas propriedades normais, como superfície de Fermi e pseudogap, de um modelo de Hubbard dp. Particularmente, investigou-se também os efeitos da hibridização na temperatura crítica de transição supercondutora T_c do modelo. O modelo foi tratado através da técnica das funções de Green em conjunto com uma aproximação de n-polos (ROTH, 1969).

A primeira parte dos resultados foi obtida considerando o procedimento original proposto por Roth (1969). Nesse caso, realizou-se um estudo sistemático da evolução da superfície de Fermi em função de diferentes parâmetros do modelo com o objetivo de investigar uma possível transição de Lifshitz. Observou-se que, para uma hibridização isotrópica, conforme a ocupação n_T aumenta, a superfície de Fermi muda a topologia, passando do tipo elétron para o tipo buraco, indicando uma transição de Lifshitz em uma ocupação em torno de $n_T = 0,78$. Verificou-se que a interação coulombiana também pode induzir uma transição de Lifshitz. Esse resultado é interessante porque mostra que a transição de Lifshitz deve ocorrer quando o sistema sai de um regime de correlações fracas e entra em um regime de correlações fortes. Esse comportamento concorda com resultados recentes para o modelo de Hubbard de uma banda tratado com *Dynamical Mean Field Theory* (DMFT) (Bragança et al., 2018). A análise da superfície de Fermi mostrou que outros parâmetros do modelo, como a hibridização e a intensidade do salto para segundos vizinhos t_2^d, também podem induzir uma transição de Lifshitz. A simetria da hibridização influencia no valor da dopagem onde a transição ocorre.

O estudo do calor específico c_V do modelo, mostrou que o c_V tem uma estrutura de dois picos, o pico de spin que ocorre em temperaturas menores e o pico de carga que ocorre em temperaturas maiores. Esses picos são afetados pela ocupação e pela interação coulombiana mas são pouco afetados pela simetria da hibridização.

Quando analizamos a temperatura crítica de transição T_c em função da ocupação, verificamos que, em geral, a hibridização age no sentido de suprimir a supercondutividade. O T_c é mais afetado pela hibridização isotrópica V_{ks} que interfere no gap supercondutor com simetria de onda $d_{x^2-y^2}$ com uma intensidade maior do que as outras simetrias. Existe um valor crítico de hibridização, acima do qual, a supercondutividade é suprimida. Esse valor difere entre as simetrias da hibridização, sendo maior para a simetria s-estendida e menor para a simetria s.

A segunda parte dos resultados foi obtida considerando uma versão modificada da aproximação de n-polos (CALEGARI; MAGALHAES, 2010). Nesse caso, assumiu-se um cenário onde as correlações antiferromagnéticas associadas à função de correlação spin-spin $< \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j >$, podem ser responsáveis pelo surgimento de um pseudogap na densidade

de estados (Keimer B. et al., 2015; MACRIDIN et al., 2006). Na aproximação de n-polos proposta por Roth (ROTH, 1969; BEENEN; EDWARDS, 1995), a função de correlação $< \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j >$ está presente no deslocamento de banda $W^d_{k\sigma}$, que resulta do desacoplamento das equações de movimento das funções de Green.

A análise do pseudogap através das bandas renormalizadas mostra que o mesmo surge acima de uma certa ocupação. O pseudogap é afetado pela interação coulombiana U. Para baixos e altos valores de U, o pseudogap não está presente, ou seja, o pseudogap só ocorre para valores intermediarios de U, mas que caracterizam o sistema como fortemente correlacionado. Logo, o pseudogap é um fenômeno que ocorre no regime de correlações fortes (GULL; MILLIS, 2012).

O pseudogap é influenciado também pela simetria da hibridização. Ele é maior no caso da simetria dp e menor no caso da simetria s-estendida. Isso ocorre porque a simetria dp afeta menos as correlações antiferromagnéticas do que a simetria s-estendida.

Foram obtidos resultados também para a função espectral $A(\omega, k)$ calculada em $\omega = \mu$, a qual fornece resultados interessantes sobre a superfície de Fermi e o pseudogap. Para uma hibridização com simetria dp, a topologia da superfície de Fermi evolui do tipo elétron, em altas dopagens, para o tipo buraco em dopagens intermediárias e finalmente forma um "hole-pocket" centrado em $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$, no regime de baixas dopagens. A análise da intensidade da função espectral mostra a presença do pseudogap e dos arcos de Fermi como aqueles observados pela técnica experimental de ARPES, em cupratos supercondutores (Keimer B. et al., 2015; Meng Jianqiao; Liu Guodong, 2009). A mudança na topologia da superfície de Fermi do tipo elétron para o tipo buraco indica uma transição de Lifshitz, sugerindo que nesse caso, o regime do pseudogap é precedido de uma transição de Lifshitz como mostra um estudo recente (Bragança et al., 2018).

O comportamento de DOS$_\omega = \mu$ fornece informações sobre a abertura do pseudogap para as diferentes simetrias. Quando compara-se DOS$_\omega = \mu$ em função da ocupação n_T para as diferentes simetrias da hibridização, verifica-se que o pseudogap surge em um valor menor de n_T para o caso da simetria s-estendida, quando comparado com as simetrias s e dp. O pseudogap surge em um n_T maior no caso da simetria dp.

Resultados para a função de correlação spin-spin mostram que as correlações antiferromagnéticas são menos afetadas pela hibridização com simetria dp, enquanto que são mais afetadas pela simetria s-estendida. Esse resultado explica o maior pseudogap no caso da hibridização com simetria dp, num cenário onde o pseudogap está diretamente associado às correlações antiferromagnéticas.

Quando comparamos os calores específicos c_V para as diferentes simetrias da hibridização, constatamos que em altas temperaturas o c_V não depende da simetria da hibridização. Por outro lado, em baixas temperaturas, o pico de spin é fortemente afetado pela simetria. O pico de spin é favorecido pela simetria dp e desfavorecido pela simetria s-estendida. Esse resultado pode ser entendido através da análise da função de correlação

spin-spin que é menos afetada pela simetria dp do que pela simetria s-estendida.

O cálculo da temperatura crítica de transição na presença de correlações associadas ao pseudogap, mostrou que para um regime de hibridização intermediário, a hibridização pode favorecer a supercondutividade para certas ocupações. O maior favorecimento ocorre para a hibridização com simetria dp. Esse resultado está de acordo com resultados recentes para um modelo de Hubbard de duas bandas estudado através da técnica de *slave boson* (REYES et al., 2019). O aumento da intensidade da hibridização pode ser associado a um aumento da pressão externa sobre um sistema real.

Como continuação deste trabalho, pretende-se fazer um estudo do comportamento energético do estado supercondutor do modelo dp. No modelo de Hubbard de uma banda, Gull e Millis (2012) mostraram que a transição do estado normal para o estado supercondutor é acompanhada de uma redução na energia potencial e de um aumento na energia cinética do sistema. Por outro lado, no regime de baixa dopagem ocorre o contrário, ou seja, a energia cinética aumenta enquanto que a energia potencial diminui. Portanto, o estudo terá o propósito de investigar os efeitos da hibridização e das diferentes simetrias, no comportamento energético anômalo da energia do estado supercondutor do modelo dp.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHIEFFER, J. R. Theory of Superconductivity. **Phys. Rev.**, v. 108, p. 1175, 1957.

BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible highTc superconductivity in the Ba- La- Cu- O system. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, Springer, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986.

Bednorz J. G.; Müller K. A. Possible highTc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986. ISSN 1431-584X.

BEENEN, J.; EDWARDS, D. M. Superconductivity in the two-dimensional Hubbard model. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 52, p. 13636–13651, Nov 1995.

Bragança, H. et al. Correlation-Driven Lifshitz Transition at the Emergence of the Pseudogap Phase in the Two-Dimensional Hubbard Model. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 120, p. 067002, Feb 2018. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.120.067002>.

CALDAS, H. et al. A two-band model for p-wave superconductivity. **Annals of Physics**, v. 384, p. 211–224, 2017. ISSN 0003-4916. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003491617301951>.

CALEGARI, E.; MAGALHAES, S. Spectral Function of a dp Hubbard Model. **Int. J. Mod. Phys. B** , v 25, p 41., 2011.

CALEGARI, E.; MAGALHAES, S.; GOMES, A. Superconductivity in a two dimensional extended Hubbard model. **The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems**, Springer, v. 45, n. 4, p. 485–496, 2005.

Chan M K et al. Commensurate antiferromagnetic excitations as a signature of the pseudogap in the tetragonal high-T(c) cuprate HgBa(2)CuO(4+δ). **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 7, p. 10819, jan 2016. ISSN 2041-1723. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4785222>.

CHANDRA, N. K. M.; VOLLHARDT, D. **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 10541, 1999.

COOPER, L. N. Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 104, p. 1189–1190, Nov 1956. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.104.1189>.

DAGOTTO, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 66, n. 3, p. 763, 1994.

DAMASCELLI, A. Probing the electronic structure of complex systems by ARPES. **Physica Scripta**, IOP Publishing, v. 2004, n. T109, p. 61, 2004.

DUFFY, D.; MOREO, A. **Phys. Rev. B**, v. 55, p. 12918, 1997b.

DUFFY, D. et al. Hole-doping evolution of the quasiparticle band in models of strongly correlated electrons for the high-T_c cuprates. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 56, p. 5597–5609, Sep 1997.

EMERY, V.; REITER, G. Mechanism for high-temperature superconductivity. **Physical Review B**, APS, v. 38, n. 7, p. 4547, 1988.

Gegenwart Philipp; Si Qimiao; Steglich Frank. Quantum criticality in heavy-fermion metals. **Nature Physics**, Nature Publishing Group, v. 4, p. 186, mar 2008.

GONZALEZ, J. et al. **Quantum Electron Liquids and High-Tc Superconductivity**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1995.

GULL, E.; MILLIS, A. J. Energetics of superconductivity in the two-dimensional Hubbard model. **Physical Review B**, APS, v. 86, n. 24, p. 241106, 2012.

HARRISON, N.; MCDONALD, R. D.; SINGLETON, J. **Phys. Rev. Lett.**, v. 99, n. 206406, 2007.

HASHIMOTO, M. et al. Energy gaps in high-transition temperature cuprate superconductors. **arXiv preprint arXiv:1503.00391**, 2015.

Hinkov V. et al. Spin dynamics in the pseudogap state of a high-temperature superconductor. **Nat Phys**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 11, p. 780–785, nov 2007. ISSN 1745-2473. 10.1038/nphys720.

HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. In: THE ROYAL SOCIETY. **Proceedings of the royal society of london a: mathematical, physical and engineering sciences**. [S.l.], 1963. v. 276, n. 1365, p. 238–257.

HWANG, J.; CARBOTTE, J.; TIMUSK, T. Evidence for a Pseudogap in Underdoped Bi 2 Sr 2 CaCu 2 O 8+ δ and YBa 2 Cu 3 O 6.50 from In-Plane Optical Conductivity Measurements. **Physical review letters**, APS, v. 100, n. 17, p. 177005, 2008.

INO, A. et al. Doping Dependent Density of States and Pseudogap Behavior in $\mathrm{La}_{2-x}\mathrm{Sr}_x\mathrm{CuO}_4$. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 81, p. 2124–2127, Sep 1998.

JAPIASSU, G.; CONTINENTINO, M.; TROPER, A. On the k-dependence of the hybridization in two-band superconductors. **Journal of applied physics**, AIP, v. 73, n. 10, p. 6648–6650, 1993.

JAPIASSÚ, G. M.; CONTINENTINO, M. A.; TROPER, A. Mean-field treatment of the hybridization influence on narrow-band superconductivity. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 45, p. 2986–2992, Feb 1992.

JAPIASSU, G. M.; CONTINENTINO, M. A.; TROPER, A. On the k-dependence of the hybridization in two-band superconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 10, p. 6648–6650, 1993.

Keimer B. et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. **Nature**, Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. All Rights Reserved., v. 518, n. 7538, p. 179–186, feb 2015. ISSN 0028-0836.

KISHORE, R.; JOSHI, S. K. Metal-nonmetal transition in magnetic systems. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, IOP Publishing, v. 4, n. 16, p. 2475–2487, nov 1971. Disponível em: <https://doi.org/10.1088\%2F0022-3719\%2F4\%2F16\%2F013>.

KORDYUK, A. Pseudogap from ARPES experiment: Three gaps in cuprates and topological superconductivity. **Low Temperature Physics**, AIP Publishing, v. 41, n. 5, p. 319–341, 2015.

KUNG, Y. et al. Characterizing the three-orbital Hubbard model with determinant quantum Monte Carlo. **Physical Review B**, APS, v. 93, n. 15, p. 155166, 2016.

LOKTEV, V. M.; QUICK, R. M.; SHARAPOV, S. G. Phase fluctuations and pseudogap phenomena. **Physics Reports**, v. 349, n. 1, p. 1–123, 2001. ISSN 0370-1573. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157300001149>.

MACRIDIN, A. et al. Pseudogap and Antiferromagnetic Correlations in the Hubbard Model. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 97, p. 036401, Jul 2006. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.036401>.

MACRIDIN et al. **Phonons, charge and spin in correlated systems**. [S.l.]: Rijksuniversiteit Groningen, 2003.

Meng Jianqiao; Liu Guodong. Coexistence of Fermi arcs and Fermi pockets in a high-Tc copper oxide superconductor. **Nature**, Macmillan Publishers Limited. All rights reserved, v. 462, n. 7271, p. 335–338, nov 2009. ISSN 0028-0836. 10.1038/nature08521.

NAQIB, S.; ISLAM, R. Extraction of the pseudogap energy scale from the static magnetic susceptibility of single and double CuO2 plane high-Tc cuprates. **Superconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 21, n. 10, p. 105017, 2008.

Norman M. R. et al. Destruction of the Fermi surface in underdoped high-Tc superconductors. **Nature**, v. 392, n. 6672, p. 157–160, mar 1998. ISSN 0028-0836. 10.1038/32366.

RAMUNNI, V. P.; JAPIASSÚ, G.; TROPER, A. Some properties of two-band superconductors: Role of k-dependent hybridization. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 341, p. 137–138, 2000.

RENNER, C. et al. Pseudogap precursor of the superconducting gap in under-and overdoped Bi 2 Sr 2 CaCu 2 O 8+ δ. **Physical review letters**, APS, v. 80, n. 1, p. 149, 1998.

REYES, D. et al. Influence of the symmetry of hybridization on the critical temperature of multiband superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 99, n. 22, p. 224514, 2019.

ROTH, L. M. Electron correlation in narrow energy bands. I. The two-pole approximation in a narrow S band. **Physical Review**, APS, v. 184, n. 2, p. 451, 1969.

SARASUA, L.; CONTINENTINO, M. A. Superconductivity in the periodic Anderson model with anisotropic hybridization. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 384, n. 1, p. 41–46, 2003.

SASAKI, S.; IKEDA, H.; YAMADA, K. Analysis of Superconductivity in d–p Model on Basis of Perturbation Theory. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 74, n. 5, p. 1397–1400, 2005.

SCHOENHALZ, A. L. **Defeitos da dependência em˜ k da hibridização nas propriedades de um modelo de Hubbard DP**. 2007. Tese (Doutorado) — Dissertação de Mestrado. Universidade Federal De Santa Maria. Rio Grande do Sul-RGS, Brasil, 2007.

SOCRATIC. **Chemistry**, n. https://socratic.org/questions/59d756fc7c01495488539887.

STOUT, J.; HADLEY, W. B. **J. Chem. Phys.**, v. 40, p. p. 55, 1964.

TALLON, J. L. Antiferromagnetic Correlations and the Pseudogap in HTS Cuprates. In: ____. **Advances in Superconductivity XII: Proceedings of the 12th International Symposium on Superconductivity (ISS '99), October 17–19, 1999, Morioka**. Tokyo: Springer Japan, 2000. p. 185–187. ISBN 978-4-431-66877-0. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-4-431-66877-0_49>.

ZÖLFL, M. et al. Electronic properties of CuO 2-planes: A DMFT study. **The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems**, Springer, v. 13, n. 1, p. 47–53, 2000.

ZUBAREV, D. N. DOUBLE-TIME GREEN FUNCTIONS IN STATISTICAL PHYSICS. **Soviet Physics Uspekhi**, v. 3, n. 3, p. 320, 1960.