

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA

Centro de Ciências Naturais e Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física

TESE DE DOUTORADO

Supercondutividade em um Modelo de Hubbard
 $d - p$, em Duas Dimensões [‡]

Eleonir João Calegari

Santa Maria, RS, Brasil

2006

[‡]Trabalho parcialmente financiado pela CAPES e FAPERGS.

**SUPERCONDUTIVIDADE EM UM MODELO DE
HUBBARD $d - p$, EM DUAS DIMENSÕES**

por

Eleonir João Calegari

Tese apresentada ao curso de Doutorado do 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 a obtenção do grau de **Doutor em Ciências.**

Orientador: Sergio Garcia Magalhães

**Santa Maria, RS, Brasil
2006**

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**SUPERCONDUTIVIDADE EM UM MODELO DE
HUBBARD $d - p$, EM DUAS DIMENSÕES**

elaborada por
Eleonir João Calegari

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Sergio Garcia Magalhães, Dr.
(Presidente/Orientador)

Afonso Augusto Guidão Gomes, Dr. (CBPF)

Alvaro Ferraz Filho, Dr. (UNB)

Paulo Pureur Neto, Dr. (UFRGS)

Celso Arami Marques da Silva, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 15 de dezembro de 2006.

Aos meus pais, à minha esposa Liciane e ao meu filho Lorenzo.

Agradecimentos

Agradeço, de forma geral, a todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho e em particular:

- ao professor Sergio Garcia Magalhães pelo incentivo, pela orientação e pela sua dedicação;
- ao professor Affonso A. Gomes, por ter proposto esse trabalho e muito contribuído, através de suas conversas e observações, na efetiva realização deste trabalho;
- aos meus colegas do Laboratório de Mecânica Estatística e Física da Matéria Condensada do Departamento de Física da UFSM;
- ao departamento de Física da UFSM e aos funcionários da pós-graduação;
- ao departamento de Física da UFPEL, em especial ao professor Paulo Krebs, pela compreensão e apoio durante a etapa final deste trabalho;
- aos meus pais e familiares, pelo apoio durante todas as etapas da minha vida;
- a Liciane, pelo incentivo, apoio e dedicação, os quais foram muito importantes para a realização deste trabalho.

Resumo

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

SUPERCONDUTIVIDADE EM UM MODELO DE HUBBARD $d - p$, EM DUAS DIMENSÕES

AUTOR: ELEONIR JOÃO CALEGARI

ORIENTADOR: SERGIO GARCIA MAGALHÃES

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 15 de dezembro de 2006.

Neste trabalho, foi usada a aproximação de dois-pólos proposta por L. Roth (Phys. Rev. **184**, 451 (1969)), para investigar os efeitos da hibridização no estado normal e no estado supercondutor de um modelo de Hubbard $d - p$. Para tratar supercondutividade com simetria $d_{x^2-y^2}$, usou-se o procedimento de fatorização proposto por Beenken e Edwards (Phys. Rev. B **52**, 13636 (1995)). Na primeira parte do trabalho, os efeitos da hibridização sobre a supercondutividade, foram investigados considerando-se duas aproximações diferentes para calcular o deslocamento de banda. O deslocamento de banda surge quando tratamos as equações de movimento das funções de Green através do método de L. Roth. Na primeira aproximação o deslocamento foi calculado para $U \rightarrow \infty$ (U é a interação coulombiana), temperatura igual a zero, e sem incluir os efeitos da supercondutividade. É importante destacar que essas considerações foram feitas apenas no deslocamento, as outras partes do problema foram tratadas considerando finitas, as quantidades citadas acima. Na segunda aproximação, o deslocamento de banda foi estudado incluindo-se os efeitos de U , da temperatura e da supercondutividade. Nos dois casos observou-se que a hibridização atua no sentido de suprimir a supercondutividade. Verificou-se também que na primeira aproximação considerada no cálculo do deslocamento de banda, os efeitos da hibridização sobre a supercondutividade, são superestimados. Isso ocorre porque certas funções correlação presentes no deslocamento de banda desaparecem no limite $U \rightarrow \infty$.

Na segunda parte deste trabalho, incluiu-se no modelo, um termo de salto (“hopping”) para os segundos vizinhos de um sítio i . Esse termo foi incluído com o objetivo de reproduzir adequadamente as assimetrias entre o regime de dopagem por buracos e o regime de dopagem por elétrons. No caso particular de dopagem por buracos, observou-se que a mudança na natureza da superfície de Fermi de buraco para elétron, é profundamente afetada pela hibridização. Além disso, verificou-se que o efeito da hibridização é mais intenso nas regiões dos pontos de sela, nas quais o gap supercondutor é máximo devido à simetria $d_{x^2-y^2}$. Com isso, a temperatura crítica de transição (T_c) do estado normal para o estado supercondutor, também é afetada pela hibridização. Os resultados sugerem também, que no caso de dopagem por buracos, a hibridização interfere no valor de dopagem em que ocorre a mudança no sinal do coeficiente Hall, portanto deve afetar também as propriedades de transportes do sistema. No caso de dopagem por elétrons, não foi

verificado nenhuma mudança na natureza da superfície de Fermi. No entanto, como a hibridização aumenta a largura das bandas e diminui a densidade de estados no nível de Fermi, neste caso a supercondutividade também é afetada. A topologia da superfície de Fermi nos regimes de dopagem por buracos e por elétrons concorda bem com resultados experimentais de ARPES obtidos recentemente para o composto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (dopado por buracos) e para o composto $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (dopado por elétrons).

Palavras-chave: supercondutividade; hibridização; modelo de Hubbard; sistemas fortemente correlacionados

Abstract

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

SUPERCONDUCTIVITY IN A TWO DIMENSIONAL $d-p$ HUBBARD MODEL

AUTHOR: ELEONIR JOÃO CALEGARI
ADVISER: SERGIO GARCIA MAGALHÃES
Local and Date: Santa Maria, december, 2006.

In the present work the Roth's two-pole approximation (Phys. Rev. **184**, 451 (1969)) has been used to investigate the role of $d-p$ hybridization in the normal and superconducting states of an extended $d-p$ Hubbard model. Superconductivity with singlet $d_{x^2-y^2}$ -wave pairing is treated by following Beenen and Edwards formalism (Phys. Rev. B **52**, 13636 (1995)). In the first part of this work, the effects of the hybridization on the superconductivity, in the hole-doped regime, have been studied treating Roth's band shift within two different approximations. In the first one, the band shift has been calculated in the limit $U \rightarrow \infty$ (U is the Coulomb interaction), with zero temperature and without consider the superconducting effects. These regards, are restrict to the band shift. In the other parts of the problem, U , the temperature and the superconducting effects have been considered finites. In the second approximation, the Coulomb interaction, the temperature and the superconductivity have been considered in the calculation of some relevant correlation functions present in the Roth's band shift. The obtained results show that the hybridization acts in the sense of to suppresses the superconductivity. Also, it has been verified that the first approximation overestimates the effects of the hybridization on the superconductivity. In the second part of these work, hoppings to second-nearest-neighbors have been included in the model with the purpose of reproduces adequately the asymetries (mainly those related with the Fermi surface, band structure and phase diagram) between the hole- and electron-doped systems. Particularly, it is shown that the crossover from hole-like to electron-like Fermi surface is deeply affected by the $d-p$ hybridization in the hole doping case. It has been verified that the effect of the hybridization is most pronounced around the saddle-points, where the superconducting gap is maximum in the particular case of $d_{x^2-y^2}$ -wave symmetry. As a consequence, the critical temperature T_c is directly affected by the hybridization. Moreover, the obtained results suggest that in the hole doped regime, the hybridization may act on the transport properties of the system due to the sign changes of the Hall coefficient when the crossover of the Fermi surface occurs. In the electron doped case, the crossover in the Fermi surface is not verified. Nevertheless, as the hybridization suppresses the density of states near the Fermi level, the superconductivity is affected. The topology of the Fermi surface in the hole and electron doping regime agree with recent experimental ARPES results for $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (hole doping) and $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (electron doping).

Keywords: superconductivity; hybridization; Hubbard model; strongly correlated electron systems

Sumário

1	Introdução	p. 1
2	Propriedades Físicas dos Sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ e $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	p. 5
2.1	Estrutura Cristalina dos Cupratos	p. 6
2.2	Diagrama de Fases dos Cupratos	p. 10
2.3	Comportamento Anômalo na Fase Normal	p. 11
2.3.1	Cupratos dopados por buracos	p. 11
2.3.2	Cupratos dopados por elétrons	p. 14
2.4	Modelos	p. 15
2.4.1	Modelo de Três Bandas	p. 16
2.4.2	Modelo de Uma Banda	p. 18
2.5	Espectroscopia de Fotoemissão - PES	p. 19
2.6	Espectroscopia de Fotoemissão com Ângulos Resolvidos (“Angle-resolved Photoemission Spectroscopy”) - ARPES	p. 23
2.6.1	Gap supercondutor e Pseudogap	p. 25
2.6.2	ARPES e a Função Espectral $A(\vec{k}, \omega)$	p. 28
3	Método	p. 30
3.1	Técnica das Funções de Green	p. 30
3.1.1	Funções de Green Retardada e Avançada	p. 30
3.1.2	Equações de Movimento das Funções de Green	p. 33
3.1.3	Funções Correlação	p. 34
3.1.4	Representação Espectral para as Funções de Green	p. 36

3.2	Aproximação de dois-pólos para as Equações de Movimento das Funções de Green: Sistemas Fortemente Correlacionados	p. 40
4	Formulação do Problema	p. 47
4.1	O Modelo	p. 47
4.2	Cálculo das Funções de Green	p. 48
4.2.1	Cálculo da Função de Green $G_{k\sigma}^{11}$	p. 62
4.3	Cálculo da Função Gap através do Procedimento de Fatorização	p. 67
4.4	Cálculo do Deslocamento dos Pólos das Funções de Green	p. 70
5	Resultados - Parte I	p. 74
5.0.1	Procedimento Numérico	p. 74
5.1	Deslocamento $W_{k\sigma}$ com $U \rightarrow \infty$, $\bar{\gamma}_k = 0$ e $T = 0$	p. 77
5.2	Deslocamento $W_{k\sigma}$ com U , $\bar{\gamma}_k$ e T finitos	p. 80
5.2.1	Compressibilidade	p. 86
6	Resultados - Parte 2	p. 89
6.1	Dopagem por buracos	p. 89
6.1.1	Dispersão das quasipartículas	p. 89
6.1.2	Superfície de Fermi e Coeficiente Hall	p. 91
6.2	Dopagem por Elétrons	p. 99
6.2.1	Dispersão das quasipartículas	p. 100
7	Conclusão	p. 108
	Apêndice A.	p. 111
	Referências Bibliográficas	p. 116

1 *Introdução*

A primeira teoria capaz de descrever metais, isolantes e a transição metal-isolante foi a teoria de bandas. Essa teoria se baseia no preenchimento das bandas para distinguir metais e isolantes (Imada, Fujimori e Tokura (1998)). No entanto, embora essa teoria descreva com sucesso vários desses sistemas, ela falha no caso de alguns óxidos de metais de transição, como é o caso do óxido CoO, o qual, segundo a teoria de banda, deveria ser um metal, porém é um isolante (Fazekas (1999)). Em 1937, Peierls (Mott e Peierls (1937)) destacou que a forte repulsão coulombiana entre os elétrons deveria ser a origem do comportamento isolante observado nesses materiais. Depois dessa observação, muito progresso tem sido feito (tanto na área experimental quanto teórica) no sentido de entender melhor como é possível que sistemas com bandas parcialmente preenchidas sejam isolantes e como um isolante pode se tornar um metal (Imada, Fujimori e Tokura (1998)).

Devido à forte interação coulombiana entre os elétrons, esses sistemas passaram a serem chamados de sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Na área teórica, Mott (Mott (1949, 1961)) deu contribuições muito importantes no sentido de entender como as correlações elétron-elétron podiam explicar o estado isolante do sistema. Por esse motivo, um sistema nesse estado é chamado de isolante de Mott. Em 1963, Hubbard (Hubbard (1963)) propôs um modelo teórico para descrever os isolantes de Mott. O modelo de Hubbard, como ficou conhecido, considera a forte repulsão coulombiana entre dois elétrons de spins opostos localizados em um mesmo sítio, além de um termo associado à energia cinética do elétron. Os sistemas de elétrons fortemente correlacionados formam uma vasta categoria (Yanase et al. (2003)), incluindo desde óxidos de metais de transição até condutores moleculares e sistemas de elétrons- f .

A descoberta da supercondutividade de altas temperaturas nos óxidos de metais de transição, mais precisamente nos cupratos (Bednorz e Müller (1986)), aumentou consideravelmente o interesse em sistemas de elétrons fortemente correlacionados, tanto na área experimental, como na área teórica. Devido às altas temperaturas de transição (T_c)

para o estado supercondutor, a teoria convencional BCS¹ (Bardeen, Cooper e Schrieffer (1957)), baseada na interação elétron-fônon, não consegue descrever os sistemas cupratos. Além das altas temperaturas de transição, os cupratos caracterizam-se pelo rico diagrama de fases (Damascelli, Hussain e Shen (2003)), com uma forte dependência em relação à densidade de elétrons nos planos de CuO₂. Portanto, acredita-se (Dagotto (1994)) que as propriedades físicas mais importantes desses sistemas possam ser descritas através do comportamento dos elétrons nos planos de CuO₂. As características básicas desses planos são compartilhadas por todos os cupratos. No sistema La₂CuO₄, por exemplo, quando os orbitais $3d_{x^2-y^2}$ dos átomos de cobre contêm apenas um elétron, o sistema é um isolante de Mott exibindo ordem antiferromagnética devido à forte repulsão coulombiana local (Imada, Fujimori e Tokura (1998), Fazekas (1999), Lee, Nagaosa e Wen (2006)).

Removendo-se elétrons² dos planos de CuO₂ através de um mecanismo de dopagem, que consiste na substituição de átomos de Lantânio no estado La^{3+} por átomos de Strôncio no estado Sr^{2+} no sistema La_{2-x}Sr_xCuO₄ (LSCO), a ordem antiferromagnética é destruída, e, em $x \sim 0.05$, a transição isolante-supercondutor acontece (Dagotto (1994), González et al. (1995)). Aumentando a quantidade de Sr^{2+} , ou seja, dopando os planos de CuO₂ com mais buracos, o sistema atinge o T_c máximo (~ 40 K) em $x \simeq 0.15$, a qual é chamada de dopagem ótima. Para $x > 0.15$, o T_c diminui e se anula em $x \simeq 0.27$. Para $x \simeq 0.20$, acima de T_c , os cupratos se comportam aproximadamente como metais convencionais e podem ser descritos pela teoria do líquido de Fermi (González et al. (1995)). Por outro lado, abaixo de $x \sim 0.15$, que é a região próxima à transição de Mott (Imada, Fujimori e Tokura (1998)), o sistema apresenta vários comportamentos não usuais (Timusk e Statt (1999), Yanase et al. (2003)), que têm tornado sua descrição um desafio para a física da matéria condensada. Essa região, que é chamada de região anômala, parece ter um papel fundamental nos mecanismos que conduzem o sistema ao estado supercondutor. Considerando que a física por trás dos mecanismos da supercondutividade e da região anômala, está nos planos de CuO₂ (Damascelli, Hussain e Shen (2003)), é fundamental conhecer em detalhe o comportamento dos elétrons nesses planos, para que se possa desenvolver uma teoria que explique de forma satisfatória as propriedades físicas desses sistemas. Nesse sentido, a técnica experimental de ARPES (“Angle-resolved Photoemission Spectroscopy”) (Damascelli, Hussain e Shen (2003), Damascelli (2004)) tem se mostrado uma ferramenta muito poderosa para estudar a estrutura eletrônica desses

¹A teoria BCS proposta por Bardeen, Cooper e Schrieffer (Bardeen, Cooper e Schrieffer (1957)) descreve com sucesso os supercondutores convencionais (supercondutores de baixas temperaturas).

²Neste caso, remover elétrons corresponde a dopar o sistema, introduzindo um número x de buracos nos planos de CuO₂.

materias, principalmente na região próxima a energia de Fermi E_F (potencial químico μ). Essa técnica (ARPES) permite mapear o espectro de energia dos elétrons nos planos de CuO_2 . A análise desse espectro fornece informações importantes como a estrutura de bandas e a superfície de Fermi desses sistemas (Ino et al. (2002)). Além disso, é possível associar esse espectro com as funções de Green, através da função espectral $A(\omega, \vec{k})$ (Damascelli, Hussain e Shen (2003)).

Na ausência de dopagem, os cupratos são isolantes de Mott (Lee, Nagaosa e Wen (2006)) com ordem antiferromagnética de longo alcance. Mesmo depois de dopados, as interações elétron-elétron desempenham um papel importante nas propriedades físicas desses sistemas. Em virtude disso, na área teórica, os modelos de Hubbard de uma (Hubbard (1963)) e de três bandas e suas variantes (Emery e Reiter (1988), Varma (1997)) têm sido muito usados para descrever os sistemas de cupratos (Dagotto (1994), Beenen e Edwards (1995), Stanescu, Martin e Phillips (2000), Varma (2006), Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b)).

Neste trabalho, usaremos um modelo de Hubbard $d-p$ (Calegari, Magalhaes e Gomes (2005a, 2005b)) para investigar as propriedades normais e supercondutoras de sistemas de elétrons fortemente correlacionados como os cupratos. O modelo será estudado através da técnica das funções de Green (Zubarev (1960)), na qual as equações de movimento das funções de Green são tratadas através da aproximação de dois-pólos proposta por L. Roth (Roth (1969)). Seguindo o formalismo de Beenen e Edwards (Beenen e Edwards (1995)), o conjunto de operadores, usado para obter as funções de Green dentro da aproximação de dois-pólos, inclui operadores tipo buraco, além dos operadores tipo elétron. Dessa forma, obtém-se supercondutividade, na qual os pares possuem simetria $d_{x^2-y^2}$ no estado singleto. Um dos focos do trabalho são as simetrias e assimetrias entre o regime de dopagem por buracos e o regime de dopagem por elétrons. O outro foco consiste em estudar os efeitos da temperatura, da interação coulombiana e principalmente da hibridização $p-d$ nos dois regimes de dopagem.

Este trabalho está organizado conforme será descrito a seguir. O capítulo 1 foi reservado à introdução.

No capítulo 2, são apresentadas, de forma sucinta, as principais propriedades físicas dos cupratos. No final do capítulo é feita uma discussão dos modelos de Hubbard de uma e de três bandas em termos das propriedades microscópicas dos sistemas de cupratos.

No capítulo 3, é feita uma revisão detalhada da técnica das funções de Green dentro do formalismo de Zubarev (Zubarev (1960)). Além disso, a aproximação de dois-pólos

também é discutida.

No capítulo 4, apresentam-se os cálculos analíticos, em que o modelo de Hubbard $d - p$ é tratado através da técnica das funções de Green e da aproximação de dois-pólos.

No capítulo 5, são apresentados e discutidos os resultados numéricos obtidos para o modelo de Hubbard $d - p$ no regime de dopagem por buracos.

O capítulo 6 mostra os resultados para os regimes de dopagem por buracos e por elétrons, em que foi incluído no modelo de Hubbard $d - p$, um salto (“hopping”) para os segundos-vizinhos.

O capítulo 7 foi reservado para as conclusões e considerações finais sobre os resultados apresentados nos capítulos anteriores.

Incluimos por fim um apêndice, no qual estão detalhes dos cálculos analíticos desenvolvidos no capítulo 4.

2 Propriedades Físicas dos Sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ e $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

Desde a descoberta dos supercondutores de altas temperaturas (Bednorz e Müller (1986)), os sistemas $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) e $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO) têm sido estudados intensivamente (Dagotto (1994), Damascelli, Hussain e Shen (2003)), e algumas de suas propriedades básicas já são conhecidas. No sistema LSCO (também chamado de tipo *p* por envolver buracos), os responsáveis pela supercondutividade são os buracos introduzidos nos planos de CuO_2 através de algum mecanismo de dopagem. Por outro lado, no sistema NCCO (também chamado de tipo *n* por envolver elétrons), os elétrons nos planos de CuO_2 é que são os responsáveis pela supercondutividade. Assim como em todos os sistemas cupratos, os sistemas LSCO e NCCO possuem em comum os planos de CuO_2 . Acredita-se (Dagotto (1994), Damascelli, Hussain e Shen (2003)) que, nesses planos, está a origem das propriedades físicas mais importantes apresentadas por esses sistemas.

Mesmo que os estudos desses sistemas na área experimental consigam avançar, um entendimento completo só será possível quando existir uma teoria que os descreva com sucesso, como é o caso da teoria BCS (Bardeen, Cooper e Schrieffer (1957)) para os supercondutores convencionais. No entanto, devido ao alto nível de complexidade desses sistemas, seu estudo teórico depende de um conhecimento profundo da estrutura física e de suas propriedades químicas (Emery e Reiter (1988), Dagotto (1994), Varma (2006)). Assim, faz-se necessário um modelo que descreva da forma mais fiel possível o comportamento dos elétrons nesses sistemas. Dentro desse contexto, neste capítulo, são apresentadas algumas propriedades básicas dos cupratos LSCO e NCCO, destacando dois modelos (de Hubbard) propostos para o estudo desses sistemas. Além disso, na última seção, é feita uma breve introdução da técnica experimental ARPES (“Angle-resolved Photoemission Spectroscopy”), que tem se mostrado uma ferramenta muito poderosa no estudo dos cupratos (Damascelli, Hussain e Shen (2003), Damascelli (2004)).

É importante salientar que, embora a discussão neste capítulo esteja centrada nos sistemas LSCO e NCCO, resultados de outros cupratos também serão eventualmente apresentados com o objetivo de ilustrar a discussão.

2.1 Estrutura Cristalina dos Cupratos

A base de todos os cupratos supercondutores são os planos de cobre e oxigênio CuO_2 . Conforme mostrado na figura 2.1, esses planos são separados por blocos¹ que desempenham o papel de reservatórios de cargas. A distância entre os átomos de cobre e oxigênio nos planos de CuO_2 é muito menor do que a distância entre estes e os átomos dos reservatórios de cargas. Portanto, é muito mais provável que um elétron (ou buraco) se desloque nos planos de CuO_2 , do que destes para os reservatórios de carga. Essa estrutura dos cupratos sugere que a supercondutividade ocorre principalmente nos planos de CuO_2 (González et al. (1995)), do que na direção z . Substituindo átomos dos reservatórios de cargas por outros em um estado de ionização diferente, podemos tirar ou doar elétrons para os planos de CuO_2 . Quando a substituição de átomos tira elétrons dos planos de CuO_2 , a supercondutividade nesses planos será por buracos. No caso contrário, se a substituição doa elétrons, a supercondutividade será por elétrons.

Dopagem por buracos

A figura 2.2 mostra a estrutura cristalina do $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO), que é o exemplo de um composto onde a supercondutividade ocorre por buracos. Esse composto foi um dos primeiros supercondutores de altas temperaturas descoberto e possui uma estrutura cristalina relativamente simples, o que o torna um sistema muito adequado para o estudo da estrutura eletrônica dos planos de CuO_2 . No LSCO, os planos de cobre e oxigênio estão separados por outros dois planos formados por lantânio (La) e oxigênio. Nos planos de CuO_2 , cada átomo de cobre está rodeado por seis átomos de oxigênio, quatro deles estão nos planos de CuO_2 , os outros dois se encontram um acima e um abaixo do átomo de cobre. Esses últimos são chamados de oxigênios apicais. No sistema LSCO, o processo de dopagem é feito através da troca de átomos de lantânio por átomos de strôncio (Sr). Antes do processo de dopagem, cada átomo de oxigênio está no estado O^{2-} , portanto recebeu dois elétrons e está com sua camada $2p$ completamente preenchida. Por outro lado, o lantânio perde três elétrons e fica no estado La^{3+} , a qual é uma configuração

¹Esses blocos contêm outros átomos como, por exemplo, La, Nd, Ba

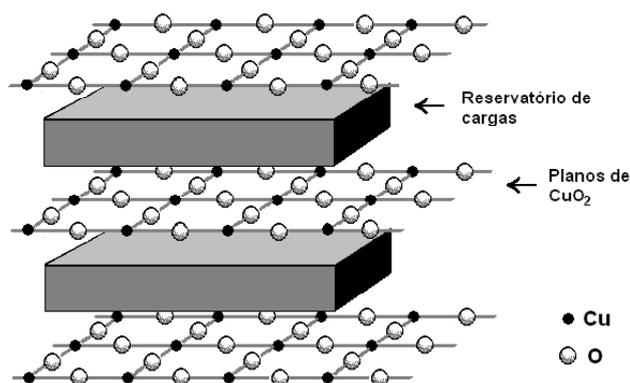


Figura 2.1: Planos de CuO_2 separados por reservatórios de carga.

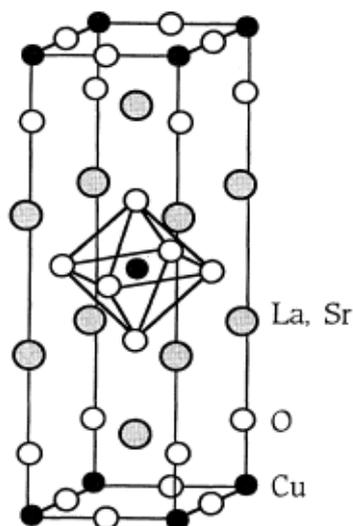


Figura 2.2: Estrutura cristalina do composto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. Fonte: (DAGOTTO, 1994).

estável. Para manter a neutralidade de carga, o cobre perde dois elétrons, um da camada $4s$, o qual está fracamente ligado ao átomo, e outro da camada $3d$. A perda do elétron da camada $3d$ produz um buraco nessa camada e faz com que o cobre no estado Cu^{2+} tenha um spin $\frac{1}{2}$.

Quando o sistema é dopado, os reservatórios de cargas capturam elétrons dos planos de CuO_2 . Neste caso, o processo de dopagem consiste em substituir aleatoriamente átomos de lantânio no estado La^{3+} por átomos de estrôncio Sr^{2+} . Dessa forma, para cada La substituído por Sr, tira-se um elétron dos planos de CuO_2 . Em princípio, esse elétron poderia ser extraído da camada $3d$ do cobre levando-o do estado Cu^{2+} para o estado Cu^{3+} . No entanto, isso produziria dois buracos na mesma camada d e, devido à forte repulsão coulombiana, essa configuração não é energeticamente favorável. Por outro lado, se o elétron for extraído do oxigênio, levando-o do estado O^{2-} para o estado O^{1-} , teremos apenas um buraco na camada $2p$ do oxigênio, o que gera uma configuração mais favorável

Tabela 2.1: Configuração eletrônica dos elementos do composto LSCO e o estado de cada elemento antes ($x = 0$) e depois ($x \neq 0$) do processo de dopagem.

Configuração eletrônica	$x = 0$	$x \neq 0$
Cu:[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	Cu ²⁺	Cu ²⁺
O:[He] 2s ² 2p ⁴	O ²⁻	O ¹⁻
La:[Xe] 5d 6s ²	La ³⁺	La ³⁺
Sr:[Kr] 5s ²	0	Sr ²⁺

energeticamente do que a situação com dois buracos na mesma camada. A tabela 2.1 mostra a configuração eletrônica dos elementos que formam o composto LSCO e o estado de cada elemento para a dopagem nula e para a dopagem diferente de zero.

Dopagem por elétrons

A descoberta de supercondutividade de altas temperaturas (Bednorz e Müller (1986)), nos sistemas dopados por buracos, desencadeou uma corrida frenética na busca de novos sistemas que tivessem essa mesma característica (T_c alto). Em 1989, foram encontrados sistemas nos quais a supercondutividade ocorre através da dopagem por elétrons (Takagi, Uchida e Tokura (1989)). Uma consequência importante da ocorrência de supercondutividade de altas temperaturas em sistemas dopados por buracos e também em sistemas dopados por elétrons é que esse fato pode ser usado para testar as teorias propostas para os mecanismos da supercondutividade nesses compostos (Takagi, Uchida e Tokura (1989)). Além disso, os sistemas dopados por elétrons permitem estudar certos efeitos² que seriam menos acessíveis nos sistemas dopados por buracos (Kang et al. (2005)). Um fato interessante que ocorre nos cupratos dopados por elétrons é que, além do processo de dopagem, é necessária uma redução na quantidade de oxigênio para que a supercondutividade apareça (Higgins et al. (2006), Takagi, Uchida e Tokura (1989)). As principais especulações sobre o efeito da redução do oxigênio são que ela diminui a ordem antiferromagnética de longo alcance nos planos de CuO₂, ou que ela muda a quantidade de carga nesses planos (Higgins et al. (2006)).

²Como, por exemplo, o efeito de um campo magnético induzido.

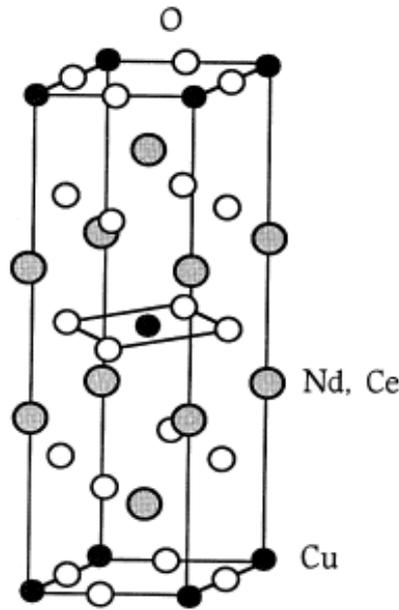


Figura 2.3: Estrutura cristalina do composto $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Fonte: (DAGOTTO, 1994).

A figura 2.3 mostra a estrutura cristalina do composto $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO), no qual a supercondutividade ocorre através da dopagem por elétrons. A principal diferença em relação ao LSCO mostrado na figura 2.2 é que, no NCCO, não existem os oxigênios apicais nos reservatórios de carga. Neste composto, a dopagem é feita através da substituição de neodímio (Nd) por cério (Ce). Na ausência de dopagem ($x = 0$), o composto Nd_2CuO_4 é um isolante de Mott (Imada, Fujimori e Tokura (1998)) devido à ordem antiferromagnética de longo alcance. Nesta situação ($x = 0$), os átomos de oxigênio dos planos de CuO_2 receberam dois elétrons cada um, portanto estão no estado O^{2-} com a camada $2p$ totalmente preenchida. Por outro lado, o neodímio perde três elétrons e adquire a configuração estável Nd^{3+} . Para que a neutralidade de carga seja mantida, o cobre deve estar no estado Cu^{2+} . Assim como no caso do LSCO, o cobre perde o elétron $4s^1$ e um elétron da camada $3d$, criando um buraco nesta camada. Esse buraco, que não possui carga, mas possui spin, é responsável pela ordem antiferromagnética de longo alcance verificada no caso de dopagem zero (Dagotto (1994)).

A dopagem desse sistema é feita através da substituição aleatória de átomos de neodímio no estado Nd^{3+} , por átomos de cério no estado Ce^{4+} . Dessa forma, cada substituição ($\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) introduz um elétron extra no plano condutor de CuO_2 . Como os oxigênios já possuem a camada $2p$ totalmente preenchida, acredita-se que esse elétron irá ocupar o buraco na camada $3d$ do cobre, deixando-a totalmente preenchida e eliminando o spin $\frac{1}{2}$ que existia devido à presença do buraco.

Tabela 2.2: Configuração eletrônica dos elementos do composto NCCO e o estado de cada elemento com dopagem nula ($x = 0$) e não nula ($x \neq 0$).

Configuração eletrônica	$x = 0$	$x \neq 0$
Cu:[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹	Cu ²⁺	Cu ²⁺
O:[He] 2s ² 2p ⁴	O ²⁻	O ²⁻
Nd:[Xe] 4f ⁴ 6s ²	Nd ³⁺	Nd ³⁺
Ce:[Xe] 4f 5d 6s ²	0	Ce ⁴⁺

A tabela 2.1 mostra as configurações de cada elemento do NCCO e o estado de cada um com dopagem nula ($x = 0$) e não nula ($x \neq 0$).

2.2 Diagrama de Fases dos Cupratos

As propriedades físicas dos cupratos mudam drasticamente, dependendo da densidade de elétrons nos planos de CuO₂. A figura 2.4 mostra um diagrama de fases com a temperatura versus a densidade de buracos x nos planos de CuO₂. No lado direito da figura, está ilustrado o diagrama de fases do composto LSCO dopado por buracos. Para $x = 0$, o sistema é um isolante de Mott apresentando ordem antiferromagnética (AF) de longo alcance com temperatura de Néel (T_N) de aproximadamente 300 K. Para uma dopagem $x \simeq 0.02$, a ordem antiferromagnética desaparece e, em $x \simeq 0.05$, o sistema evolui para o estado supercondutor (SC) com temperatura de transição (T_c) máxima em $x \simeq 0.15$. A partir desse ponto, T_c decresce, e a supercondutividade desaparece em $x \simeq 0.27$. Para os cupratos dopados por buracos, esse comportamento para T_c é universal, mudando apenas a magnitude de um composto para outro.

O lado esquerdo da figura 2.4 mostra o diagrama de fases para o composto NCCO, no qual a dopagem é por elétrons. Como podemos observar, para $x = 0$, esse sistema também é um isolante de Mott, apresentando ordem antiferromagnética de longo alcance. Contrário ao sistema LSCO, quando dopado, o sistema NCCO mantém a ordem antiferromagnética até $x \simeq 0.12$. Para $x \simeq 0.12$ até $x \simeq 0.20$, o sistema apresenta uma fase supercondutora, com um T_c máximo de aproximadamente 24 K. É interessante observar que, embora no

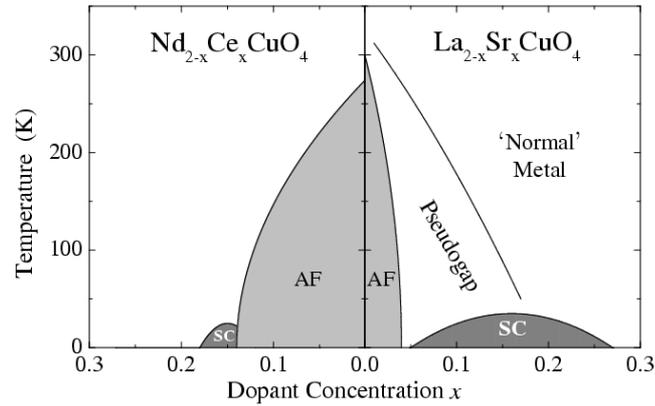


Figura 2.4: Digrama de fases comparando um sistema cuprato dopado por elétrons (esquerda) e um dopado por buracos (direita). Fonte: (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003).

NCCO o intervalo da fase supercondutora e o T_c máximo são menores do que no LSCO, a dopagem ótima³ nos dois sistemas é a mesma.

Além da temperatura de Néel, que indica a fase antiferromagnética, e da temperatura que delimita a fase supercondutora, o diagrama de fases do LSCO mostra também a temperatura do pseudogap. O pseudogap (Timusk e Statt (1999), Yanase et al. (2003)) é um gap que aparece na região de baixas dopagens no estado normal do sistema. Ainda não existe um consenso sobre a sua origem. Uma das teorias mais aceitas sugere que o pseudogap resulta de uma pré-formação de pares no estado normal (Yanase et al. (2003)). A outra teoria considera que as flutuações antiferromagnéticas dão origem ao pseudogap (Kampf e Schrieffer (1990), Yanase et al. (2003)).

Um diagrama de fases para o composto NCCO é mostrado na figura 2.5. Nele, observa-se que o pseudogap está presente também em sistemas dopados por elétrons (Onose et al. (2001)).

A região marcada pela linha do pseudogap é conhecida como região anômala porque não possui um comportamento padrão tipo líquido de Fermi. Na próxima seção, discutiremos alguns dos comportamentos anômalos apresentados pelos cupratos.

2.3 Comportamento Anômalo na Fase Normal

2.3.1 Cupratos dopados por buracos

Uma das propriedades anômalas mais importantes dos cupratos dopados por buracos é o comportamento da resistividade ρ (Takagi et al. (1992), Ando et al. (2004)) em relação

³Dopagem ótima é a dopagem na qual ocorre o T_c máximo.

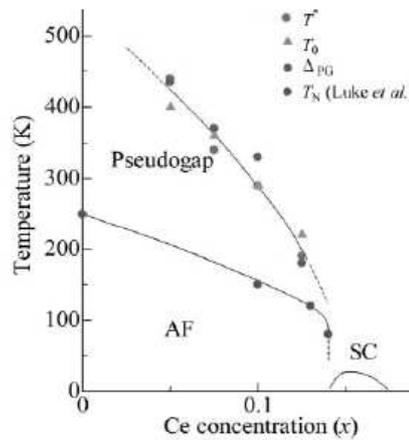


Figura 2.5: Diagrama de fases para o composto NCCO mostrando a presença do pseudogap. Fonte: (ONOSE et al., 2001).

à temperatura T . Enquanto a teoria líquido de Fermi (Dagotto (1994)) prevê que essa dependência é dada por $\rho = \rho_0 + AT^2$, observa-se que, na dopagem ótima $x \sim 0.15$, a resistividade apresenta uma dependência em T quase que linear $\rho \sim \rho_0 + AT$ em uma ampla faixa de temperatura, conforme mostra a figura 2.6.

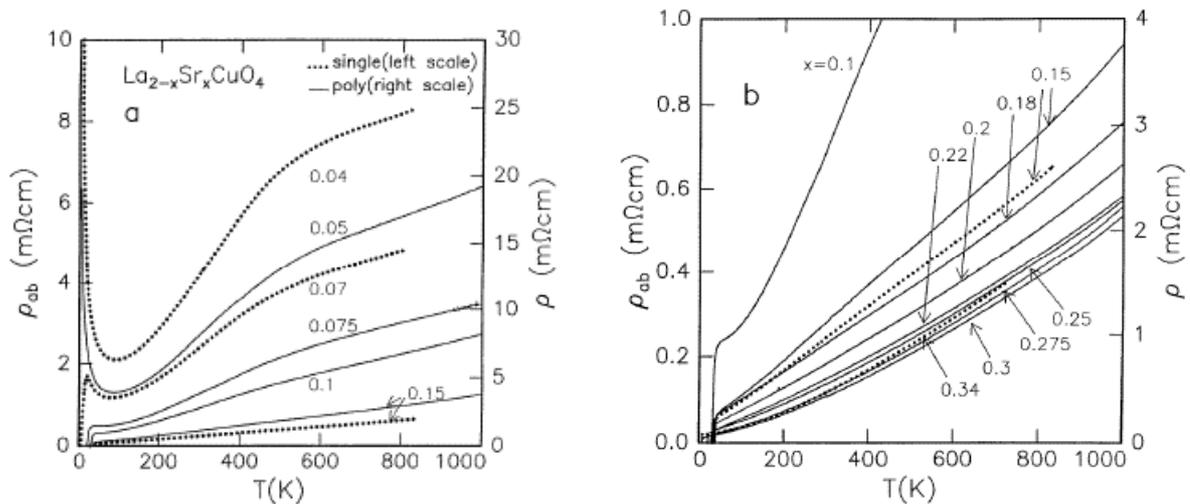


Figura 2.6: Resistividade em função da temperatura para o composto LSCO. (a) $0 < x \leq 0.15$, (b) $0.15 \leq x < 0.35$. As linhas pontilhadas mostram a resistividade ρ_{ab} nos planos de um filme monocristal. As linhas sólidas correspondem à resistividade ρ de um material policristalino. Fonte: (TAKAGI et al., 1992).

Outro comportamento não usual dos cupratos dopados por buracos está relacionado ao sinal do coeficiente Hall (R_H). O parâmetro R_H é usado para obter informações sobre as propriedades de transporte do sistema (Tsukada e Ono (2006)).

No sistema LSCO, a dopagem por Sr introduz buracos nos planos de CuO_2 , onde o cobre está inicialmente no estado Cu^{2+} (veja a tabela 2.1), com apenas um elétron no

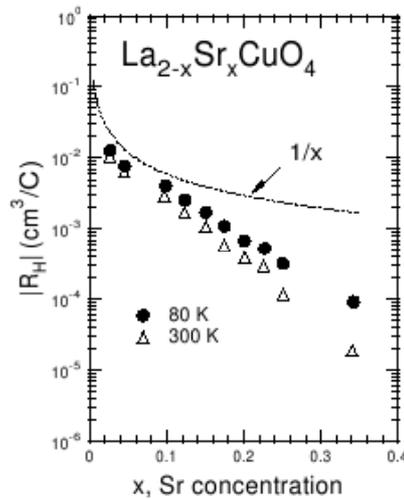


Figura 2.7: Coeficiente Hall (R_H) em função da concentração x de Sr para duas temperaturas distintas (acima de T_c). Para baixas dopagens, R_H possui um comportamento próximo a $1/x$. Fonte: (TAKAGI et al., 1989).

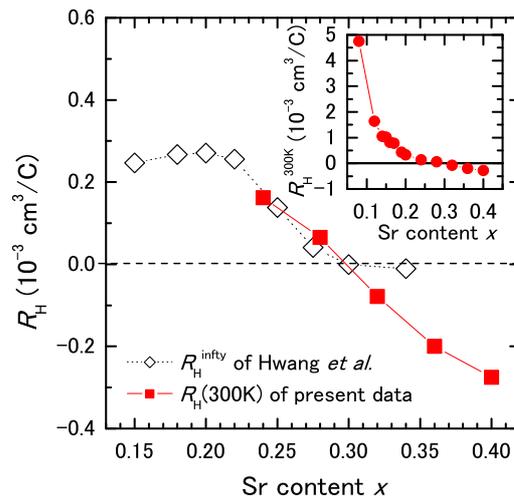


Figura 2.8: Coeficiente Hall (R_H) em função da concentração x de Sr para $T = 300$ K. Fonte: (TSUKADA; ONO, 2006).

orbital $3d_{x^2-y^2}$. Dessa forma, a teoria de banda convencional prevê que o número de elétrons por átomo de Cu é dado por $1 - x$, portanto deveríamos ter $R_H = -1/[e(1 - x)]$. No entanto, o que se observa experimentalmente é um comportamento do tipo $R_H \sim 1/(ex)$ no regime de baixas dopagens. A figura 2.7 mostra o comportamento do coeficiente R_H em função da dopagem x para o sistema LSCO. O resultado experimental da figura 2.8 mostra que R_H torna-se negativo para x em torno de 0.27. No capítulo 5 discutiremos a mudança no sinal do coeficiente Hall em função da topologia da superfície de Fermi.

2.3.2 Cupratos dopados por elétrons

Em geral, os cupratos dopados por elétrons (tipo n) são mais simples do que os dopados por buracos (tipo p). Exemplos disso são o T_c máximo⁴ na ordem de 25 K e a estrutura cristalina dos cupratos tipo n , que, ao contrário dos tipo p , não possuem os oxigênios apicais, como podemos observar nas figuras 2.2 e 2.3. Além disso, nos cupratos tipo n , a dependência da resistividade em função da temperatura é da forma $\rho \approx \rho_0 + AT^2$, indicando um comportamento líquido de Fermi para esses sistemas (King et al. (1993)). A figura 2.9 mostra um resultado experimental para a resistividade do composto NCCO, no qual é possível observar claramente o comportamento quadrático da resistividade nos planos de CuO_2 , em função da temperatura.

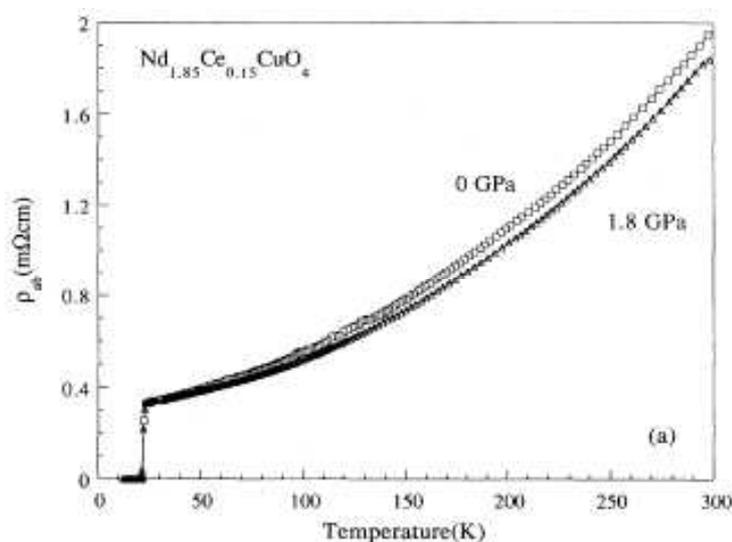


Figura 2.9: Comportamento da resistividade ρ_{ab} em função da temperatura para o composto NCCO dopado por elétrons. Os resultados correspondem a duas pressões diferentes e dopagem $x = 0.15$. Fonte: (CRUSELLAS et al., 1993).

A figura 2.10 mostra o comportamento do coeficiente Hall em função da temperatura para diferentes concentrações de Ce, no composto NCCO. Nas amostras supercondutoras ($x = 0.14$ e $x = 0.17$), abaixo de 50 K, R_H satura e não apresenta o comportamento $1/T$ observado nas amostras supercondutoras dopadas por buracos (Penney et al. (1988)). Por outro lado, em relação a dopagem, o coeficiente Hall possui um comportamento parecido com aquele observado nos cupratos dopados por buracos. Observa-se que para os regimes de baixa dopagem e supercondutor, R_H é negativo e dependente da temperatura. Conforme x aumenta, o módulo de R_H também aumenta. Esse comportamento é consistente

⁴Em princípio, o T_c menor do que os observados nos cupratos tipo p deixa esses sistemas mais próximos dos supercondutores convencionais tipo BCS.

com um aumento na densidade de portadores de carga. Para $x \approx 0.22$, R_H troca de sinal tornando-se positivo.

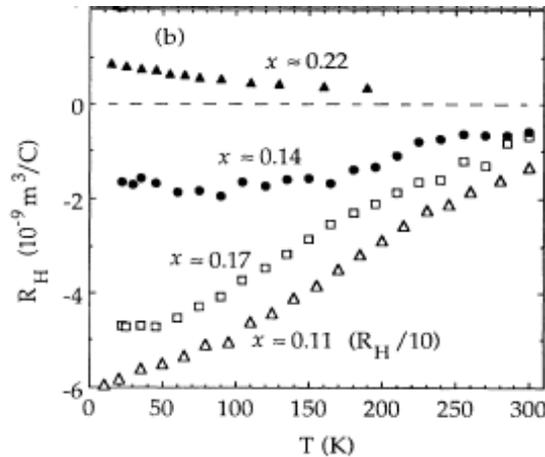


Figura 2.10: Coeficiente Hall (R_H) do composto NCCO, em função da temperatura com diferentes concentrações de Ce. O resultado para $x = 0.11$ está numa escala diferente ($R_H/10$). Fonte: (HAGEN et al., 1991).

No entanto, o comportamento de R_H , em função da dopagem, discorda da topologia da superfície de Fermi obtida para esses sistemas (King et al. (1993)). De acordo com o comportamento de R_H , a superfície de Fermi deveria mudar sua natureza do tipo buraco centrada em (π, π) , para o tipo elétron centrada em $(0, 0)$, quando x aumenta e R_H muda de sinal, conforme é observado nos supercondutores tipo p . Entretanto, essa mudança na superfície de Fermi não é observada nos cupratos tipo n .

2.4 Modelos

Depois de analisar detalhadamente a estrutura cristalina e o diagrama de fases dos cupratos, discutiremos agora dois dos principais modelos propostos para descrever o comportamento dos elétrons nos cupratos. Entretanto, antes disso, devemos fazer algumas simplificações devido à complexidade da estrutura cristalina desses materiais. Como a distância entre os átomos Cu e O na direção z é relativamente maior do que a distância entre esses átomos nos planos de CuO_2 , é razoável, numa primeira aproximação, considerar apenas os elétrons que se movem nos planos (Dagotto (1994)). Porém, como existem propriedades que só podem ser explicadas considerando o acoplamento entre os planos de CuO_2 , já existem trabalhos focados nesta direção (Markiewicz et al. (2005)). Visto que, mesmo nos limitando aos elétrons nos planos de CuO_2 , o problema permanece com um alto nível de complexidade, aqui não levaremos em conta interações na direção z .

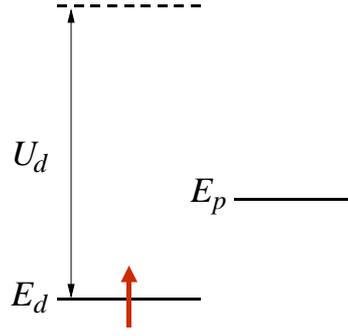


Figura 2.12: Esquema mostrando o diagrama para as energias E_d do cobre e E_p do oxigênio. A energia necessária para criar mais um buraco no orbital do cobre é U_d . Portanto é mais favorável energeticamente criar o buraco no nível de energia E_p do orbital do oxigênio. Fonte: (LEE; NAGAOSA; WEN, 2006).

a hibridização entre eles (Emery e Reiter (1988), Varma (1997), Maier, Pruschke e Keller (1998), Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b)). O modelo de três bandas definido por:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \varepsilon_d \sum_i n_{i\sigma}^d + \varepsilon_p \sum_i n_{j\sigma}^p + U_d \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + U_p \sum_j n_{j\uparrow}^p n_{j\downarrow}^p + U_{dp} \sum_{ij} n_{i\sigma}^d n_{j\sigma}^p \\ & - t_{pd} \sum_{ij} p_{j\sigma}^\dagger (d_{i\sigma} + H.c.) - t_{pp} \sum_{jj'} p_{j\sigma}^\dagger (p_{j'\sigma} + H.c.), \end{aligned} \quad (2.1)$$

possui tais características (Emery e Reiter (1988), Varma (1997)). Nesse modelo, $d_{i\sigma}^\dagger(d_{i\sigma})$ e $p_{j\sigma}^\dagger(p_{j\sigma})$ são operadores de criação(destruição), que obedecem à seguinte relação de anticomutação:

$$[a_{i\sigma}, a_{j\sigma'}^\dagger]_+ = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (2.2)$$

Usando a representação buraco e definindo o vácuo como os estados Cu^+ e O^{2-} , ou seja, todos os estados $3d$ do cobre e $2p$ do oxigênio ocupados, o operador $d_{i\sigma}^\dagger$ cria um buraco no orbital $d_{x^2-y^2}$ de um átomo de cobre localizado no sítio i e $d_{i\sigma}$ destrói um buraco neste mesmo orbital. Da mesma forma, o operador $p_{j\sigma}^\dagger$ cria um buraco nos orbitais p_x, p_y de um átomo de oxigênio localizado no sítio j , enquanto $p_{j\sigma}$ destrói um buraco nesses orbitais. Os primeiros dois termos do hamiltoniano acima representam as energias dos orbitais ocupados do cobre e do oxigênio respectivamente. Assim, $\Delta = \varepsilon_p - \varepsilon_d$ é a diferença de energia entre os orbitais ocupados do cobre e do oxigênio. Se $\Delta > 0$, significa que o primeiro buraco, adicionado ao sistema, preferirá ocupar os orbitais d do cobre, e, se $U_d \gg \Delta$, o segundo buraco ocupará os orbitais do oxigênio devido à forte repulsão coulombiana nos orbitais d do cobre. Esse comportamento está de acordo com a discussão feita na seção 2.1 para a dopagem por buracos e com resultados experimentais (Nücker et al. (1987)). O terceiro e o quarto termo do hamiltoniano (2.1) representam a repulsão

coulombiana entre dois buracos localizados em um mesmo orbital do cobre (U_d) ou do oxigênio (U_p), respectivamente. O quinto termo também está associado a uma repulsão coulombiana, no entanto, neste caso, é uma interação entre os orbitais d do cobre e p do oxigênio, portanto não é local. Como U_p e U_{dp} são menos intensas do que U_d , na maioria das vezes, apenas U_d é considerada. O sexto termo está associado à hibridização dos orbitais d e p do cobre e do oxigênio respectivamente. Finalmente, o sétimo termo representa o salto de um buraco entre orbitais p dos oxigênios.

Mesmo que o grande número de parâmetros presentes no modelo de três bandas, às vezes, dificulte sua utilização, ele é adequado para estudar os cupratos, porque leva em consideração propriedades únicas desses sistemas, em que as interações, devido à composição química, desempenham um papel importante na dinâmica dos buracos (Varma (1997, 2006)).

2.4.2 Modelo de Uma Banda

O modelo de Hubbard de uma banda (Hubbard (1963)), inicialmente proposto por Hubbard para tratar a transição metal-isolante nos isolantes de Mott (Mott (1949), Imada, Fujimori e Tokura (1998)), também tem sido muito usado para tratar os cupratos, devido a sua simplicidade em relação ao modelo de três bandas. O hamiltoniano de Hubbard de uma banda é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (2.3)$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger$ é um operador de criação, que cria um buraco com spin σ no i -ésimo íon no orbital d e $c_{i\sigma}$ é um operador de destruição, que destrói um buraco com spin σ no i -ésimo íon no orbital d . Os operadores $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ obedecem à relação de anticomutação (2.2). O termo $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ é o número de buracos com spin σ no i -ésimo íon e t_{ij} é o salto, que representa o deslocamento dos buracos de um sítio i para um sítio j localizados nos planos de CuO_2 . O termo U é a repulsão coulombiana entre dois buracos localizados em um mesmo sítio.

Um dos motivos que tem sustentado o uso do modelo de Hubbard de uma banda assim como o modelo $t-J$ (Yuan et al. (2004), Tohyama e Maekawa (2003)), é o trabalho de Zhang e Rice (Zhang e Rice (1988)), os quais propuseram um modelo efetivo⁵ de uma banda, para tratar os cupratos.

⁵Zhang e Rice partiram de um modelo de duas bandas e derivaram um modelo efetivo de uma banda que, na verdade, é o modelo de Hubbard de uma banda.

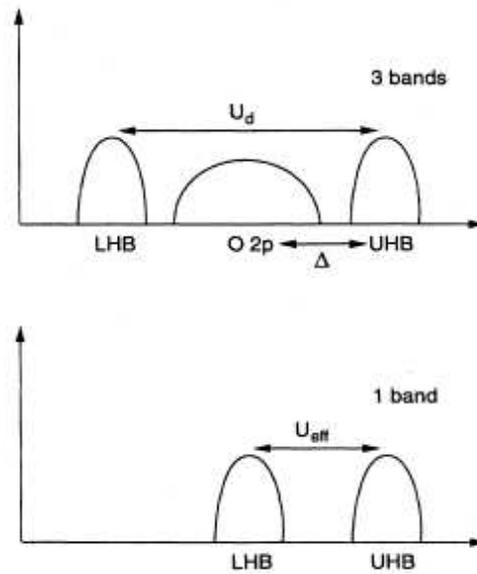


Figura 2.13: Esquema mostrando a estrutura de bandas dos planos de CuO_2 , onde a figura de cima corresponde ao modelo de três bandas, enquanto a figura de baixo corresponde ao modelo de uma única banda. A quantidade U_d representa a interação coulombiana entre dois buracos localizados no orbital $d_{x^2-y^2}$ do cobre. $\Delta (= \epsilon_p - \epsilon_d)$ é a diferença de energia entre $3d$ do cobre e os orbitais $2p$ do oxigênio. No modelo de uma banda, U_{eff} simula o gap de transferência de carga. LHB e UHB são as bandas de Hubbard inferior e superior respectivamente. Fonte: (DAGOTTO, 1994).

Embora ainda não exista um consenso em relação ao melhor modelo para descrever os cupratos (Lee, Marston e Fjaerestad (2005), Damascelli, Hussain e Shen (2003)), tanto o modelo de Hubbard de uma banda (e o modelo t - J) (Beenen e Edwards (1995), Aichhorn et al. (2006), Jiang e Li (2006)), como o modelo de três bandas (Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b), Varma (2006), Shinkai, Ikeda e Yamada (2006)), têm sido muito usados no estudo desses sistemas. A figura 2.13 faz uma comparação das bandas para os modelos de Hubbard de uma e de três bandas.

2.5 Espectroscopia de Fotoemissão - PES

A espectroscopia de fotoemissão (PES)⁶ é a base de outras técnicas experimentais como, por exemplo, a técnica de ARPES (“Angle-resolved Photoemission Spectroscopy”). Uma quantidade significativa de resultados experimentais envolvendo a estrutura eletrônica nos planos de CuO_2 dos cupratos tem sido obtida através da técnica de ARPES (Ino et al. (2002), Damascelli, Hussain e Shen (2003)).

Neste trabalho, os resultados teóricos para a estrutura de banda (relação de dispersão)

⁶A sigla PES vem do inglês “Photoemission spectroscopy”.

e superfície de Fermi de um modelo $d-p$ (Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b)), para sistemas fortemente correlacionados (como os cupratos), são comparados com resultados recentes de ARPES. Portanto, para encerrar este capítulo, faremos uma breve discussão das técnicas PES e ARPES.

A técnicas PES pode ser considerada uma versão moderna do efeito fotoelétrico, e é a base de um conjunto de técnicas experimentais usadas para estudar a estrutura eletrônica dos sólidos (Shen e Dessau (1995)). O processo de fotoemissão de elétrons é realizado em câmaras de vácuo abaixo de 1×10^{-9} Torr e pode ser representado por um modelo de três passos independentes (Damascelli, Hussain e Shen (2003)). A figura 2.14 mostra um esquema desse modelo, no qual os passos consistem em:

- (1) Excitação dos elétrons do interior da amostra;
- (2) Transporte dos elétrons excitados até a superfície da amostra;
- (3) Escape dos elétrons excitados através da superfície da amostra.

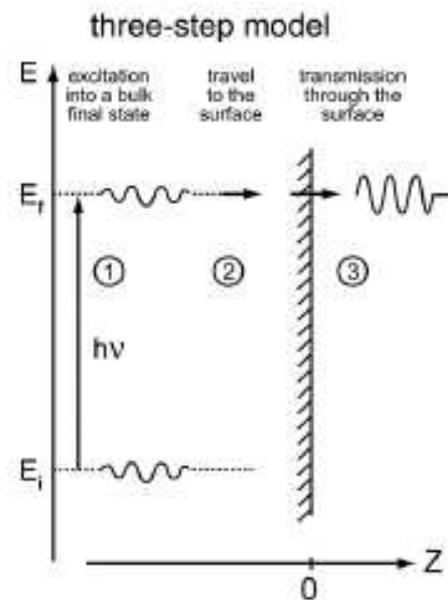


Figura 2.14: Representação do modelo de três passos para descrever o processo de fotoemissão de elétrons. Fonte: (DAMASCELLI, 2004).

No passo (1), um feixe de fótons monocromático, produzido por uma fonte ou um monocromador em um “synchrotron”, é introduzido numa câmara de vácuo, atingindo a superfície do material a ser investigado. No passo (2), se fótons forem absorvidos pelo material, elétrons serão excitados para níveis de energias mais altos. Como esses elétrons foram excitados por fótons com energia conhecida, a distribuição de energia desses elétrons refletirá a distribuição de energia dos estados iniciais desses elétrons. No passo (3), se a energia do estado excitado de um elétron for maior do que a energia de ligação (energia

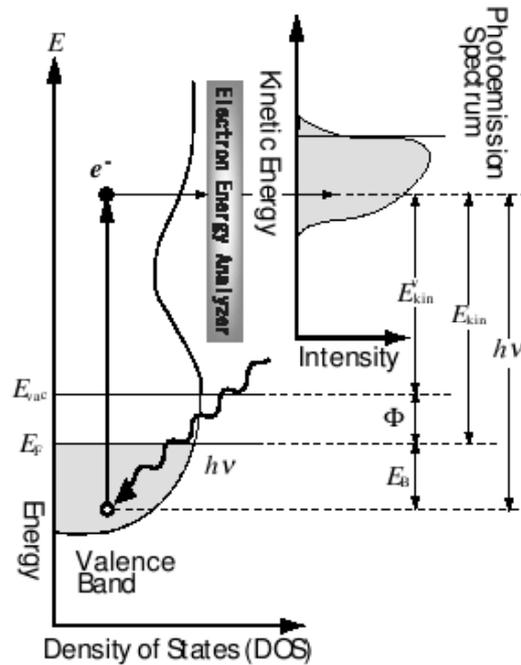


Figura 2.15: Esquema que mostra o princípio da espectroscopia de fotoemissão (PES). Através da relação $E_{kin} = h\nu - E_B$, a estrutura eletrônica do material pode ser mapeada pela curva de distribuição eletrônica (EDC), ou seja, o espectro de fotoemissão (“Photoemission Spectrum”). Fonte: (SHEN, 2006).

que prende o elétron no material), o elétron poderá ser emitido do material e detectado por um analisador de energia.

Durante o processo de transporte até a superfície (passo (2)), o elétron pode sofrer espalhamento e perder energia. Nesse caso, ele é chamado de elétron secundário e é responsável pela energia de fundo do espectro de fotoemissão. O livre caminho médio dos elétrons espalhados determina a sensibilidade da superfície (da amostra) para a fotoemissão e depende muito da energia cinética (E_{kin}) do elétron (Shen e Dessau (1995)). Isso faz com que a qualidade da superfície da amostra se torne um fator muito importante nos experimentos de fotoemissão. Por outro lado, no caso dos cupratos, a sensibilidade da superfície tem sido muito usada para distinguir a estrutura eletrônica de superfície da estrutura eletrônica interna. Uma vantagem dos cupratos é a natureza bi-dimensional que torna mais fácil a interpretação dos dados obtidos por técnicas de fotoemissão. Em sistemas de elétrons fortemente correlacionados, como é o caso dos cupratos, as interações elétron-elétron contribuem muito para a energia de fundo do espectro de fotoemissão (Timusk e Statt (1999)). O terceiro passo (3) corresponde ao processo de escape do elétron através da superfície da amostra, sendo que o elétron deve vencer a função trabalho⁷ Φ

⁷A função trabalho Φ é a energia necessária para que um elétron escape através da superfície do sólido.

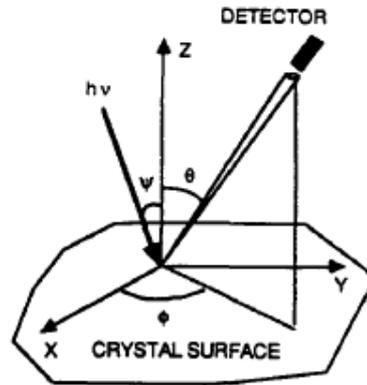


Figura 2.16: Geometria de um experimento de ARPES. A direção da emissão dos elétrons é bem definida pelos ângulos θ e ϕ . Fonte: (SHEN; DESSAU, 1995).

da superfície.

Conhecendo a energia cinética E_{kin}^v dos elétrons que alcançam o vácuo (da câmara de vácuo), podemos encontrar a energia de ligação do elétron ao sólido. Considerando a lei da conservação de energia, temos:

$$E_{kin}^v = h\nu - E_B - \Phi, \quad (2.4)$$

onde $h\nu$ é a energia dos fótons incidentes, E_B é a energia do elétron em relação à energia de Fermi E_F (potencial químico μ) e Φ é a função trabalho do material em estudo. A figura 2.15 mostra um diagrama esquemático do princípio da espectroscopia de fotoemissão, em que um elétron da banda de valência recebe a energia de um fóton e é excitado, saindo para o vácuo através da superfície da amostra e chegando até o analisador de energia eletrônica.

Na prática, nos experimentos de PES, a amostra e o analisador de energia são calibrados de tal forma que a energia cinética dos elétrons emitidos E_{kin} é medida em relação à energia de Fermi E_F . Assim, temos:

$$E_{kin} = h\nu - E_B, \quad (2.5)$$

conforme indicado na figura 2.15. Dessa forma, a distribuição de energia dos elétrons dentro do sólido pode ser diretamente mapeada pela distribuição da energia cinética dos elétrons emitidos pelos fótons incidentes.

2.6 Espectroscopia de Fotoemissão com Ângulos Resolvidos (“Angle-resolved Photoemission Spectroscopy”) - ARPES

A técnica ARPES⁸ faz parte de um conjunto de técnicas experimentais baseadas na espectroscopia de fotoemissão (PES). A figura 2.16 mostra um esquema de um experimento de ARPES. Como podemos observar, a direção dos elétrons que saem da amostra e chegam até o detector é bem especificada pelos ângulos θ e ϕ . Portanto, além de medir a energia cinética E_{kin} dos elétrons, o detector determina também o momento \vec{p} dos elétrons que chegam até ele. O módulo do momento é dado por $p = \sqrt{2mE_{kin}}$, e suas componentes são:

$$p_x = \sqrt{2mE_{kin}} \sin(\theta) \cos(\phi), \quad (2.6)$$

$$p_y = \sqrt{2mE_{kin}} \sin(\theta) \sin(\phi), \quad (2.7)$$

$$p_z = \sqrt{2mE_{kin}} \cos(\theta), \quad (2.8)$$

onde a energia cinética E_{kin} é dada pela equação (2.5).

A figura 2.17 ilustra o espectro de fotoemissão para uma banda metálica onde \vec{k}_i representa um vetor de onda associado ao momento \vec{p} . Para sistemas bi-dimensionais, a componente de \vec{k} perpendicular à superfície da amostra pode ser desprezada (Damascelli (2004)). Como podemos ver na figura 2.17, existe um espectro para cada ângulo de emissão, portanto, para cada \vec{k}_i e para cada espectro, existe um pico na banda de energia. Quando a banda atravessa a energia de Fermi E_F e entra na região dos estados não ocupados, o pico da banda desaparece. Dessa forma, através da relação entre a energia e o vetor de onda \vec{k}_i , é possível obter a superfície de Fermi do sistema.

A figura 2.18 mostra vários espectros de ARPES para o cuprato Bi2212 na temperatura de 100 K (Dessau et al. (1993)). Cada espectro corresponde a um par de ângulos (θ, ϕ) . A energia de Fermi está posicionada na energia zero. O pico de cada espectro desaparece para estados desocupados acima da energia de Fermi. A figura 2.19 mostra a superfície de Fermi mapeada através dos espectros de energia da figura 2.18. A superfície de Fermi obtida é do tipo buraco e está centrada no ponto X (π, π) com os estados preenchidos em Γ $(0, 0)$ e os estados vazios em X. Os círculos mostram a posição (θ, ϕ) de cada espectro. Os círculos escuros mostram os pontos (θ, ϕ) nos quais o pico do espectro

⁸O nome ARPES vem do inglês “Angle-resolved Photoemission Spectroscopy”, onde “Angle-resolved” ou “ângulos resolvidos” significa que os ângulos envolvidos nas medidas são bem determinados.

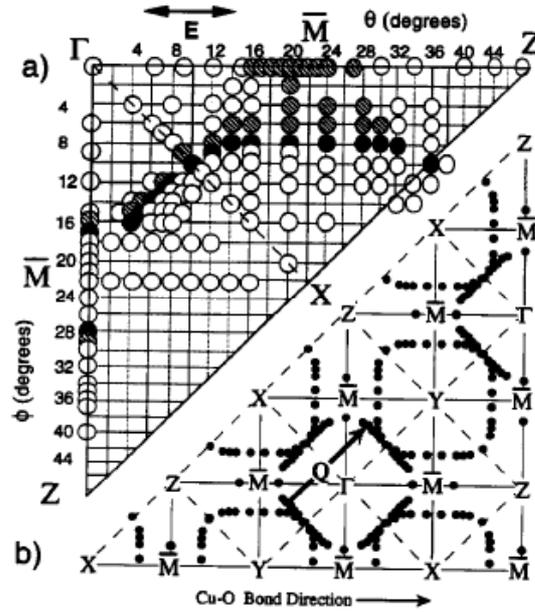


Figura 2.19: Superfície de Fermi do cuprato Bi2212. Os círculos indicam a posição de cada espectro de fotoemissão. Os círculos escuros indicam a superfície de Fermi, e os círculos listrados indicam os espectros onde é difícil identificar quando o pico atravessa a energia de Fermi E_F . Fonte: (DESSAU et al., 1993).

2.6.1 Gap supercondutor e Pseudogap

A técnica ARPES permite observar o gap supercondutor através do espectro de energia obtido. Para medir o gap supercondutor (Timusk e Statt (1999)) por fotoemissão, deve-se estabelecer o zero de energia. Para isso, a amostra a ser estudada é conectada eletricamente a um metal de referência. A figura 2.20 mostra um esquema de como o gap pode ser medido. Neste caso, o metal de referência é a platina (Pt), e os elétrons fluem de um sistema para outro até adquirirem o mesmo nível de Fermi. Dessa forma, a diferença entre a energia cinética dos elétrons que emergem do metal normal T_N e os elétrons que emergem do supercondutor T_S será Δ , ou seja, a energia do gap supercondutor.

Na figura 2.21, a curva mais escura mostra o espectro de energia para o cuprato Bi2212 na região de baixa dopagem e para uma temperatura de 14 K. Como a temperatura de transição T_c para a dopagem considerada é $T_c = 85$ K, o espectro mostrado na figura foi obtido no estado supercondutor. A linha mais clara (pontilhada) é o espectro do material de referência (platina Pt) usado para determinar o potencial químico. As flechas indicam o gap supercondutor definido nos chamados pontos médios, que é o ponto onde o espectro de referência passa pela energia de Fermi (potencial químico). Dessa forma, o gap supercondutor corresponde a um deslocamento no ponto médio do espectro do composto Bi2212.

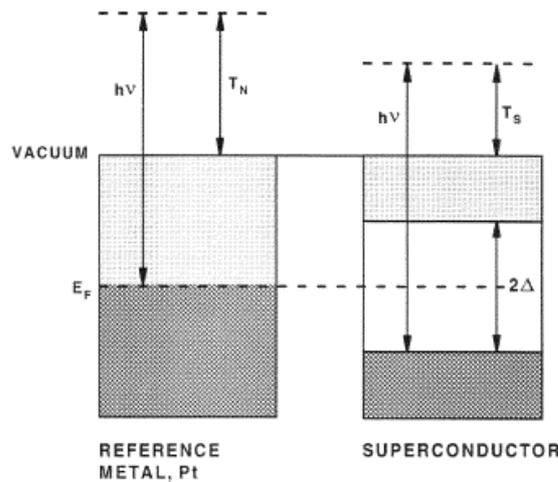


Figura 2.20: Esquema mostrando como é medido o gap supercondutor usando espectroscopia de fotoemissão. Fonte: (TIMUSK; STATT, 1999).

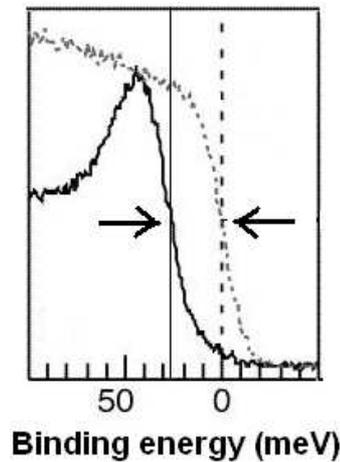


Figura 2.21: Gap supercondutor medido através do deslocamento do ponto médio do espectro do Bi2212 e do espectro de referência. O espectro do composto Bi2212 foi obtido no regime de baixas dopagens e para uma temperatura de 14 K. Fonte: (NORMAN et al., 1998).

As figuras 2.22(a), 2.22(b) e 2.22(c) mostram a evolução do espectro do composto Bi2212 em função da temperatura, sendo que as figuras (a), (b) e (c) correspondem às direções a, b e c indicadas na superfície de Fermi da figura 2.22(d). O T_c para os resultados mostrados é $T_c = 85$ K. Portanto, se analisarmos a figura 2.22(a), veremos que o gap entre os pontos médios do espectro do Bi2212 e do espectro referencial permanece mesmo no estado normal até aproximadamente 150 K. Esse gap que aparece no estado normal é chamado de pseudogap. Se observamos as figuras 2.22(b) e 2.22(e), veremos que as temperaturas nas quais o pseudogap desaparece vão diminuindo conforme o ponto (k_x, k_y) sai de $(\pi, 0)$ e vai em direção ao ponto $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$. Esse resultado sugere que a simetria do pseudogap é a mesma do gap supercondutor (Norman et al. (1998)).

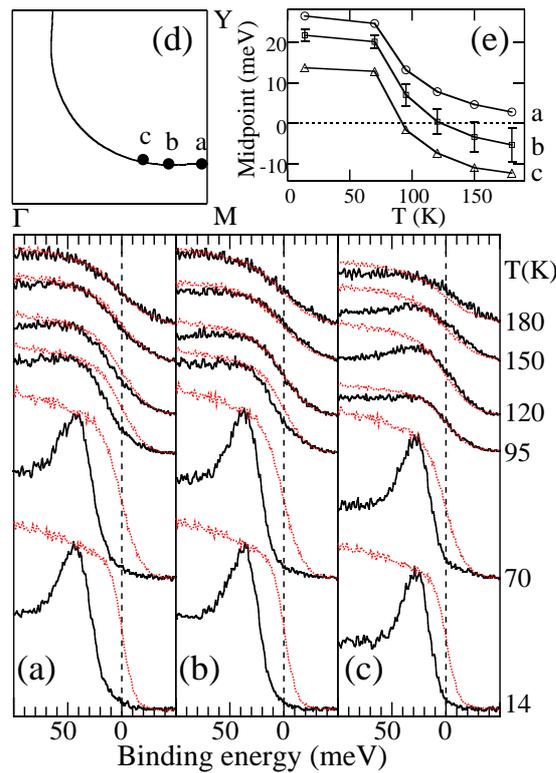


Figura 2.22: Espectros de energia mostrando o gap supercondutor e o pseudogap para o composto Bi2212 no regime de baixas dopagens correspondendo a um $T_c = 85$ K. As figuras (a), (b) e (c) correspondem aos ângulos indicados na superfície de Fermi da figura (d). A figura (e) mostra os pontos médios em função da temperatura para os ângulos a, b e c indicados na superfície de Fermi da figura (d). Fonte: (NORMAN et al., 1998).

Resultados no regime de dopagens acima de $x \gtrsim 0.17$ mostram que não existe pseudogap no regime de altas dopagens (Timusk e Statt (1999), Yanase et al. (2003)).

O espectro de fotoemissão permite também verificar a simetria do parâmetro de ordem supercondutor. Medindo a intensidade do gap supercondutor para vários ângulos sobre a superfície de Fermi, obtém-se o gap em função desses ângulos. O resultado da figura 2.23 mostra que o gap supercondutor tem um comportamento com simetria $d_{x^2-y^2}$ para o composto Bi2212.

Como podemos perceber, a técnica de ARPES permite obter uma grande quantidade de resultados. Além disso, devido ao avanço tecnológico nessa área, a qualidade e confiabilidade dos resultados têm sido cada vez melhor (Damascelli, Hussain e Shen (2003), Damascelli (2004)). Como veremos a seguir, outra grande vantagem dessa técnica é que ela permite associar diretamente os resultados experimentais e os resultados teóricos através da função espectral $A(\vec{k}, \omega)$.

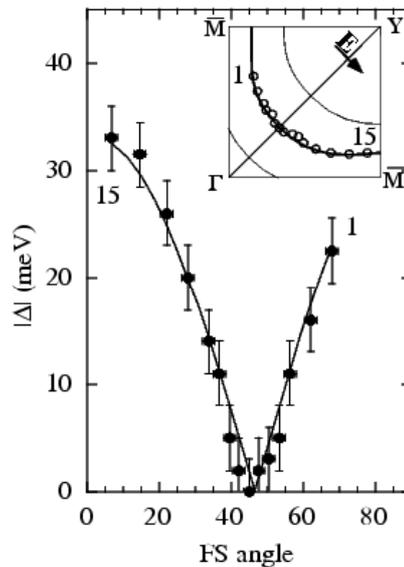


Figura 2.23: Gap supercondutor do composto Bi2212 no regime de altas dopagens para uma temperatura de 87 K. A figura menor mostra os pontos sobre a superfície de Fermi, onde o gap foi medido. Os círculos com as barras de erro são os resultados de ARPES. A linha cheia mostra uma curva teórica para um gap com simetria de onda d . Fonte: (DING et al., 1998).

2.6.2 ARPES e a Função Espectral $A(\vec{k}, \omega)$

O espectro de ARPES gera informações sobre os estados ocupados do sistema. Para sistemas bi-dimensionais, a intensidade do espectro $I(\vec{k}, \omega)$ em função do momento \vec{k} e da frequência ω é proporcional ao produto da função de Fermi pela função espectral de um elétron $A(\vec{k}, \omega)$. Portanto, podemos escrever:

$$I(\vec{k}, \omega) = I_0(\vec{k})f(\omega)A(\vec{k}, \omega), \quad (2.9)$$

em que \vec{k} está associado com o momento paralelo à superfície da amostra e ω é a energia em relação ao nível de Fermi (Randeria (1996)). A quantidade $I_0(\vec{k})$ é a intensidade do fator $I(\vec{k}, \omega)$ e $f(\omega)$ é a função de Fermi. A função espectral (Randeria (1996)) é dada por:

$$A(\vec{k}, \omega) = \frac{\Sigma''(\vec{k}, \omega)/\pi}{[\omega - \varepsilon_{\vec{k}} - \Sigma'(\vec{k}, \omega)]^2 + \Sigma''(\vec{k}, \omega)^2}, \quad (2.10)$$

em que $\Sigma''(\vec{k}, \omega)$ e $\Sigma'(\vec{k}, \omega)$ são as auto-energias.

Como veremos no capítulo 3, a função espectral $A(\vec{k}, \omega)$ está diretamente relacionada com as funções de Green (Damascelli, Hussain e Shen (2003)) através da relação:

$$A(\vec{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[G(\vec{k}, \omega)], \quad (2.11)$$

em que $Im[x]$ representa a parte imaginária da função de Green de uma partícula.

Assim, os resultados obtidos para um modelo teórico, usando a técnica das funções de Green, podem ser diretamente comparados com os resultados de ARPES através da função espectral $A(\vec{k}, \omega)$.

3 Método

3.1 Técnica das Funções de Green

A técnica das funções de Green é uma ferramenta muito útil para analisar sistemas de partículas interagentes. Essa técnica, que se originou em teoria de campos (Abrikosov, Gorkov e Dzyaloshinski (1975)), é também muito adequada para tratar problemas em física da matéria condensada.

Por meio das funções de Green podemos obter várias quantidades importantes como, por exemplo, as energias de excitação das quasipartículas do sistema, a intensidade espectral, a densidade de partículas e a energia total de um sistema interagente. Além disso, as funções de Green permitem obter a resposta de um sistema à uma perturbação externa, como por exemplo, um campo externo aplicado (Zubarev (1960), Nazareno (1986)).

Nesta seção, apresentaremos a técnica das funções de Green dentro do formalismo de Zubarev (Zubarev (1960)). Primeiramente, definiremos as funções de Green avançada e retardada, obtendo as equações de movimento para as mesmas. A seguir, apresentaremos as funções correlação e suas representações espectrais. Para finalizar, aplicaremos a técnica das funções de Green em conjunto com a aproximação de dois-pólos (Roth (1969)), no modelo de Hubbard de uma banda (Hubbard (1963)).

No capítulo 4 utilizaremos a técnica das funções de Green e a aproximação de dois-pólos para estudar as propriedades normais e supercondutoras de um modelo $d - p$ (Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b)).

3.1.1 Funções de Green Retardada e Avançada

Em mecânica estatística tratamos com funções de Green obtidas da média sobre um ensemble estatístico. Tais funções de Green dependem do tempo e da temperatura. Nesta seção, discutiremos em particular as funções de Green retardada $G_r(t, t')$ e avançada $G_a(t, t')$. Antes de definirmos essas funções, vamos considerar um operador qualquer X ,

onde:

$$\langle X \rangle = Z^{-1} \text{Tr}(X e^{-\beta \mathcal{H}}), \quad (3.1)$$

e

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (3.2)$$

é a função partição para o ensemble grande-canônico¹. A quantidade β é definida como $\beta = \frac{1}{k_B T}$, onde T é a temperatura e k_B a constante de Boltzmann. O símbolo $\langle \dots \rangle$ indica que a média termodinâmica é tomada sobre o ensemble grande-canônico. O hamiltoniano \mathcal{H} presente na equação (3.1) é dado por:

$$\mathcal{H} = H - \mu N, \quad (3.3)$$

onde μ é o potencial químico.

Adotando a representação de Heisenberg, a dependência temporal de um operador $A(t)$ é dada por

$$A(t) = e^{i\mathcal{H}t} A(0) e^{-i\mathcal{H}t} \quad (3.4)$$

(em unidades nas quais $\hbar = 1$).

Considerando um segundo operador $B(t')$, também na representação de Heisenberg, podemos definir as funções de Green retardada e avançada como:

$$G_r(t, t') = \ll A(t); B(t') \gg_r = -i\theta(t - t') \langle [A(t), B(t')] \rangle \quad (3.5)$$

$$G_a(t, t') = \ll A(t); B(t') \gg_a = i\theta(t' - t) \langle [A(t), B(t')] \rangle, \quad (3.6)$$

onde

$$\theta(\tau) = \begin{cases} 1 & \text{se } \tau > 0 \\ 0 & \text{se } \tau < 0 \end{cases} \quad (3.7)$$

é a função degrau.

A quantidade $[A, B]_\eta$ indica o comutador ou anticomutador:

$$[A, B]_\eta = AB - \eta BA, \quad (3.8)$$

onde

$$\eta = \begin{cases} +1 & \text{se } A \text{ e } B \text{ obedecem à estatística de Bose-Einstein;} \\ -1 & \text{se } A \text{ e } B \text{ obedecem à estatística de Fermi-Dirac.} \end{cases} \quad (3.9)$$

¹A escolha do ensemble grande-canônico é muito conveniente devido ao fato de que, neste ensemble, o número total de partículas pode variar.

Como podemos observar na equação (3.7), a função $\theta(t)$ não é definida em $t = t'$. Conseqüentemente, devido à presença dessa função, as funções de Green $G_r(t, t')$ e $G_a(t, t')$ também são descontínuas em $t = t'$. Para $t \neq t'$, temos dois casos:

$$\begin{aligned} G_r(t, t') &= 0 \quad \text{se } t < t' \\ G_a(t, t') &= 0 \quad \text{se } t > t'. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Fazendo uso da definição dada na equação (3.8), podemos reescrever $G_r(t, t')$ como:

$$G_r(t, t') = \ll A(t); B(t') \gg_r = -i\theta(t - t') \langle A(t)B(t') - \eta B(t')A(t) \rangle, \quad (3.11)$$

onde o valor médio do produto dos operadores A e B depende de t e t' através da diferença $t - t'$. Para verificarmos esta afirmação, vamos usar as definições (3.1) e (3.4), para escrever:

$$\langle A(t)B(t') \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}} e^{i\mathcal{H}t} A e^{-i\mathcal{H}t} e^{i\mathcal{H}t'} B e^{-i\mathcal{H}t'}). \quad (3.12)$$

Na operação traço, podemos trocar ciclicamente a posição dos operadores sem alterar o resultado final. Assim, podemos reescrever a equação (3.12) como:

$$\langle A(t)B(t') \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}} e^{i\mathcal{H}t} e^{-i\mathcal{H}t'} A e^{-i\mathcal{H}t} e^{i\mathcal{H}t'} B] \quad (3.13)$$

ou

$$\langle A(t)B(t') \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}} e^{i\mathcal{H}(t-t')} A e^{-i\mathcal{H}(t-t')} B], \quad (3.14)$$

e finalmente

$$\langle A(t)B(t') \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}[e^{-\beta\mathcal{H}} A(t-t') B]. \quad (3.15)$$

O resultado (3.15) implica:

$$\ll A(t); B(t') \gg = \ll A(t-t'); B(0) \gg, \quad (3.16)$$

ou ainda

$$G_r(t, t') = G_r(t-t') \quad (3.17)$$

e

$$G_a(t, t') = G_a(t-t'). \quad (3.18)$$

Com o resultado (3.16), torna-se possível fazer a transformada de Fourier em $G(t-t')$ e passá-la para $G(\omega)$.

3.1.2 Equações de Movimento das Funções de Green

Na representação de Heisenberg, os operadores $A(t)$ e $B(t)$ satisfazem equações de movimento do tipo:

$$\begin{aligned} i\frac{dA(t)}{dt} &= A(t)\mathcal{H} - \mathcal{H}A(t) \\ &= [A(t), \mathcal{H}]. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Usando uma forma explícita para o hamiltoniano \mathcal{H} e as relações de comutação (3.8) para os operadores A e B , podemos derivar a função de Green (3.5) ou (3.6) em relação a t e obter a seguinte equação de movimento:

$$i\frac{d}{dt} \ll A(t); B(t') \gg = \left(\frac{d}{dt} \theta(t-t') \right) \langle [A(t), B(t')] \rangle + \ll i\frac{dA(t)}{dt}; B(t') \gg. \quad (3.20)$$

Considerando a relação entre a função descontínua $\theta(t)$ e a função delta de Dirac $\delta(t)$,

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t') dt', \quad (3.21)$$

em conjunto com a equação de movimento (3.19), podemos reescrever (3.20) como:

$$i\frac{d}{dt} \ll A(t); B(t') \gg = \delta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle + \ll [A(t), \mathcal{H}]; B(t') \gg. \quad (3.22)$$

No resultado acima, observa-se que a equação de movimento da função de Green $\ll A(t); B(t') \gg$ com dois operadores está associada a uma nova função de Green de ordem maior do que a original ($\ll A(t); B(t') \gg$). Essa nova função de Green ($\ll [A(t), \mathcal{H}]; B(t') \gg$) contém 3 operadores. Se derivarmos essa nova função para obter sua equação de movimento, veremos que ela depende de outra função de Green de ordem maior ainda. Se repetirmos esse processo várias vezes, vamos gerar uma cadeia infinita de equações acopladas. Portanto devemos encontrar alguma forma de tratar essas equações e não gerar um conjunto infinito delas. Existem vários métodos que podem ser usados para tratar essa cadeia de equações. Porém, todos eles são baseados em algum tipo de aproximação. Na seção 3.2, discutiremos a aproximação de dois-pólos (Roth (1969)), que utilizaremos no capítulo 4 para obter as equações de movimento das funções de Green usadas neste trabalho.

3.1.3 Funções Correlação

Uma função correlação é definida como sendo a média sobre o ensemble estatístico (grande-canônico) do produto de operadores na representação de Heisenberg

$$\mathcal{F}_{BA}(t, t') = \langle B(t')A(t) \rangle \quad (3.23)$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(t, t') = \langle A(t)B(t') \rangle. \quad (3.24)$$

Como já mostramos através do resultado (3.15), a dependência em t das funções correlação ocorre através da diferença $t - t'$. Então podemos considerar

$$\mathcal{F}_{BA}(t, t') = \mathcal{F}_{BA}(t - t') \quad (3.25)$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(t, t') = \mathcal{F}_{AB}(t - t'). \quad (3.26)$$

É importante observar que, por não possuírem o fator descontínuo $\theta(t - t')$, as funções correlação são definidas também para tempos iguais, $t = t'$. Neste caso, a média sobre o produto de operadores torna-se

$$\mathcal{F}_{BA}(0) = \langle B(t)A(t) \rangle = \langle B(0)A(0) \rangle \quad (3.27)$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(0) = \langle A(t)B(t) \rangle = \langle A(0)B(0) \rangle. \quad (3.28)$$

Esse resultado é importante porque, através dessas médias, podemos obter os valores médios de várias quantidades como o número médio de ocupação $\langle n \rangle$, a susceptibilidade magnética χ e o valor médio da energia total $\langle \mathcal{H} \rangle$ do sistema.

Representação Espectral para as Funções Correlação

A representação espectral é uma ferramenta que nos permite analisar propriedades matemáticas importantes das funções correlação, especialmente as propriedades analíticas.

Vamos começar definindo Ψ_V e E_V respectivamente como sendo as autofunções e os autovalores do hamiltoniano \mathcal{H} de um sistema de N -partículas interagentes

$$\mathcal{H}\Psi_\nu = E_\nu\Psi_\nu. \quad (3.29)$$

Usando a relação de completeza,

$$\sum_\mu |\Psi_\mu\rangle\langle\Psi_\mu| = 1, \quad (3.30)$$

e tomando a média do produto dos operadores A e B conforme a equação (3.1), temos:

$$\langle B(t')A(t) \rangle = Z^{-1} \sum_{\nu\mu} \langle \Psi_\nu | B(t') | \Psi_\mu \rangle \langle \Psi_\mu | A(t) | \Psi_\nu \rangle e^{-\frac{E_\nu}{\theta}}, \quad (3.31)$$

onde $\theta = k_B T$.

Considerando a representação de Heisenberg (veja a equação (3.4)) para os operadores A e B , podemos reescrever a equação (3.31) como:

$$\langle B(t')A(t) \rangle = Z^{-1} \sum_{\nu\mu} \langle \Psi_\nu | e^{-i\mathcal{H}t'} B(0) e^{i\mathcal{H}t'} | \Psi_\mu \rangle \langle \Psi_\mu | e^{-i\mathcal{H}t} A(0) e^{i\mathcal{H}t} | \Psi_\nu \rangle e^{-\frac{E_\nu}{\theta}}. \quad (3.32)$$

Além disso, como Ψ_ν é uma autofunção de \mathcal{H} , temos:

$$e^{-i\mathcal{H}t} | \Psi_\nu \rangle = e^{-iE_\nu t} | \Psi_\nu \rangle, \quad (3.33)$$

que nos permite reescrever a equação (3.32) como:

$$\langle B(t')A(t) \rangle = \mathcal{F}_{BA}(t' - t) = Z^{-1} \sum_{\nu\mu} \langle \Psi_\nu | B(0) | \Psi_\mu \rangle \langle \Psi_\mu | A(0) | \Psi_\nu \rangle e^{i(E_\nu - E_\mu)(t - t')} e^{-\frac{E_\nu}{\theta}}. \quad (3.34)$$

Introduzindo a intensidade espectral $J(\omega)$ através da transformada de Fourier

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{F}_{BA}(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (3.35)$$

e fazendo uso do resultado dado na equação (3.34), temos:

$$J(\omega) = \frac{1}{2\pi} Z^{-1} \sum_{\nu\mu} \langle \Psi_\nu | B(0) | \Psi_\mu \rangle \langle \Psi_\mu | A(0) | \Psi_\nu \rangle e^{-\frac{E_\nu}{\theta}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(E_\nu - E_\mu - \omega)\tau} d\tau. \quad (3.36)$$

Com a função delta $\delta(x)$ em sua forma integral

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dz e^{ixz} \quad (3.37)$$

podemos reescrever a equação (3.36) na seguinte forma:

$$J(\omega) = Z^{-1} \sum_{\nu\mu} \langle \Psi_\nu | B(0) | \Psi_\mu \rangle \langle \Psi_\mu | A(0) | \Psi_\nu \rangle e^{-\frac{E_\nu}{\theta}} \delta(E_\nu - E_\mu - \omega) \quad (3.38)$$

onde $J(\omega)$ está definido em $E_\nu - E_\mu = \omega$, ou seja, nas excitações do sistema.

Com esse resultado, finalmente podemos escrever:

$$\mathcal{F}_{BA}(t-t') = \langle B(t')A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (3.39)$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(t-t') = \langle A(t)B(t') \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} J(\omega) e^{\omega\beta} e^{-i\omega(t-t')} d\omega, \quad (3.40)$$

onde essas são as representações espectrais para as funções correlação, e $J(\omega)$ é a intensidade espectral da função $\mathcal{F}_{BA}(t-t')$.

3.1.4 Representação Espectral para as Funções de Green

A representação espectral das funções correlação nos possibilita encontrar a representação espectral para as funções de Green G_r e G_a , definidas nas equações (3.5) e (3.6), respectivamente. Como já vimos no resultado dado pela equação (3.16), G_r e G_a dependem do tempo através da diferença $t-t'$. Esse resultado nos permite fazer a transformada de Fourier da função de Green $G_r(t-t')$, onde:

$$G_r(t-t') = \int_{-\infty}^{+\infty} G_r(E) e^{-iE(t-t')} dE \quad (3.41)$$

e

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_r(t) e^{iEt} dt. \quad (3.42)$$

Substituindo o resultado (3.11) na equação (3.42), temos:

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d(t-t') \theta(t-t') [\langle A(t)B(t') \rangle - \eta \langle B(t')A(t) \rangle], \quad (3.43)$$

onde η foi definido na equação (3.9).

É fácil perceber que, no lado direito da equação (3.43), estão presentes as funções correlação $\mathcal{F}_{AB}(t-t')$ e $\mathcal{F}_{BA}(t-t')$. Então, podemos substituir, no resultado (3.43), as funções correlação $\mathcal{F}_{AB}(t-t')$ e $\mathcal{F}_{BA}(t-t')$, definidas nas equações (3.39) e (3.40), obtendo:

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} d(t-t') e^{iE(t-t')} \theta(t-t') \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [J(\omega) e^{\frac{\omega\beta}{\theta}} - \eta J(\omega)] e^{-i\omega(t-t')} \quad (3.44)$$

ou

$$G_r(E) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta) \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(E-\omega)t} \theta(t). \quad (3.45)$$

Definindo como

$$I = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(E-\omega)t} \theta(t), \quad (3.46)$$

a integral em t , que aparece na equação (3.45), e utilizando a definição da função descontínua $\theta(t)$ na forma de integral,

$$\theta(t) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{e^{-ixt}}{x + i\delta}, \quad (3.47)$$

obtém-se o seguinte resultado para a integral I :

$$I = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\delta(E - \omega - x)}{x + i\delta}. \quad (3.48)$$

No resultado acima, usamos a função $\delta(x)$ definida na equação (3.37). Efetuando a integração em x na equação (3.48), temos:

$$I = \frac{i}{2\pi} \frac{1}{E - \omega + i\delta}. \quad (3.49)$$

Usando esse resultado na equação (3.45), podemos escrever $G_r(E)$ na representação espectral,

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) (e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta) \frac{1}{E - \omega + i\delta}. \quad (3.50)$$

Se repetirmos o processo anterior para a função de Green avançada $G_a(E)$, teremos:

$$G_a(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) (e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta) \frac{1}{E - \omega - i\delta}. \quad (3.51)$$

Considerando E uma variável complexa, obtém-se o seguinte resultado:

$$G(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) (e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta) \frac{1}{E - \omega} \quad (3.52)$$

ou

$$G(E) = \left\{ \begin{array}{ll} G_r(E) & \text{Im}E > 0 \\ G_a(E) & \text{Im}E < 0 \end{array} \right\}, \quad (3.53)$$

onde $G(E)$ é uma função analítica no plano complexo com uma singularidade no eixo real.

Na equação (3.53), se considerarmos que foi feito um corte ao longo do eixo real, então $G(E)$ será uma função analítica constituída de dois ramos, um definido no semiplano superior e o outro no semiplano inferior dos valores complexos de E .

Intensidade espectral $J(\omega)$ em termos de $G(E)$

Conhecendo a função $G(E)$, podemos encontrar a intensidade espectral $J(\omega)$ através da seguinte relação:

$$G(\omega + i\delta) - G(\omega - i\delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (e^{\frac{E}{\theta}} - \eta) J(E) \left[\frac{1}{\omega - E + i\delta} - \frac{1}{\omega - E - i\delta} \right]. \quad (3.54)$$

Usando a representação

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi i} \left[\frac{1}{x - i\delta} - \frac{1}{x + i\delta} \right] \quad (3.55)$$

para a função delta, e considerando $x = \omega - E$, temos:

$$2\pi i \delta(\omega - E) = - \left[\frac{1}{\omega - E + i\delta} - \frac{1}{\omega - E - i\delta} \right]. \quad (3.56)$$

Com o resultado acima e a equação (3.54), é possível escrever:

$$G(\omega + i\delta) - G(\omega - i\delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE (e^{\frac{E}{\theta}} - \eta) J(E) [-2\pi i \delta(\omega - E)]. \quad (3.57)$$

Finalmente, integrando em E , obteremos o seguinte resultado

$$G(\omega + i\delta) - G(\omega - i\delta) = -i(e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta) J(\omega), \quad (3.58)$$

onde ω é um número real.

Portanto, se utilizarmos um método apropriado para tratar a cadeia de equações (3.22) para as funções de Green, podemos encontrar $G(E)$ e construir a intensidade espectral $J(\omega)$ através da relação (3.58). Depois de obter $J(\omega)$, podemos calcular as quantidades que nos interessam usando as equações (3.39) e (3.40), as quais relacionam a densidade espectral $J(\omega)$ e as funções correlação $\mathcal{F}_{BA}(t - t')$ e $\mathcal{F}_{AB}(t - t')$.

Se isolarmos $J(\omega)$ na equação (3.58), obtemos

$$J(\omega) = i \frac{[G(\omega + i\delta) - G(\omega - i\delta)]}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta}. \quad (3.59)$$

Com o resultado acima e as equações (3.39) e (3.40), podemos escrever as funções correlação $\mathcal{F}_{BA}(t - t')$ e $\mathcal{F}_{AB}(t - t')$ diretamente em termos de $G(E)$. Assim,

$$\mathcal{F}_{BA}(t - t') = i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[G(\omega + i\delta) - G(\omega - i\delta)]}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta} e^{-i\omega(t-t')} d\omega \quad (3.60)$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(t-t') = i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[G(\omega+i\delta) - G(\omega-i\delta)]}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta} e^{\frac{\omega}{\theta}} e^{-i\omega(t-t')} d\omega, \quad (3.61)$$

onde

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta}, \quad (3.62)$$

com $\eta = -1$, é a distribuição de Fermi-Dirac.

Intensidade espectral $J(\omega)$ para $t = t'$ e $T = 0$

Para o caso particular onde $t = t'$ e $T = 0$, quando $\omega < \mu$ temos $f(\omega) \rightarrow 1$, e $f(\omega) \rightarrow 0$ para $\omega > \mu$, logo, a função correlação $\mathcal{F}_{BA}(0)$ será dada por:

$$\mathcal{F}_{BA}(0) = i \int_{-\infty}^{\mu} [G(\omega+i\delta) - G(\omega-i\delta)] d\omega. \quad (3.63)$$

As integrais de $G(\omega+i\delta)$ e $G(\omega-i\delta)$ podem ser calculadas através da seguinte identidade:

$$\frac{1}{E - \omega \pm i\delta} = P \frac{1}{E - \omega} \mp i\pi \bar{\delta}(E - \omega), \quad (3.64)$$

onde $\delta \rightarrow 0$ com $\delta > 0$, e P representa a parte principal do valor da integral (ver referência (Abrikosov, Gorkov e Dzyaloshinski (1975)), cap. 2). Usando a identidade acima para calcularmos $G_r(E)$, temos:

$$G_r(E) = P \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) (e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta) \frac{1}{E - \omega} - \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) (e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta) [i\pi \bar{\delta}(E - \omega)] \quad (3.65)$$

ou, integrando o segundo termo do lado direito da igualdade:

$$G_r(E) = P \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) (e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta) \frac{1}{E - \omega} - \frac{i}{2} J(E) (e^{\frac{E}{\theta}} - \eta). \quad (3.66)$$

Repetindo o mesmo processo para (3.51), chega-se ao seguinte resultado:

$$G_a(E) = P \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega J(\omega) (e^{\frac{\omega}{\theta}} - \eta) \frac{1}{E - \omega} + \frac{i}{2} J(E) (e^{\frac{E}{\theta}} - \eta). \quad (3.67)$$

Subtraindo (3.67) de (3.66), as partes principais P se cancelam e temos:

$$G_r(E) - G_a(E) = -iJ(E)(e^{\frac{E}{\theta}} - \eta) \quad (3.68)$$

ou seja,

$$J(E) = i \frac{[G_r(E) - G_a(E)]}{e^{\frac{E}{\theta}} - \eta}, \quad (3.69)$$

que equivale ao resultado da equação (3.59).

3.2 Aproximação de dois-pólos para as Equações de Movimento das Funções de Green: Sistemas Fortemente Correlacionados

Estamos interessados em hamiltonianos que descrevam sistemas de elétrons fortemente correlacionados e também em uma forma de tratar a cadeia de equações de movimento das funções de Green. Assim, nesta seção, discutiremos a aproximação de dois-pólos (Roth (1969)) para as equações de movimento das funções de Green utilizando o modelo Hubbard de uma banda² (Hubbard (1963)), que considera as correlações em uma banda estreita, e é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} - \mu \sum_{i,\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}, \quad (3.70)$$

em que $c_{i\sigma}^\dagger$ é o operador de criação, o qual cria um elétron com spin σ no i -ésimo íon no orbital d e $c_{i\sigma}$ é o operador de destruição, o qual destrói um elétron com spin σ no i -ésimo íon no orbital d . Os operadores $c_{i\sigma}^\dagger$ e $c_{i\sigma}$ obedecem às relações canônicas de anticomutação dadas pela equação (2.2).

O operador $c_{i\sigma}$, presente no hamiltoniano de Hubbard, satisfaz a seguinte equação de movimento:

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} c_{i\sigma} &= [c_{i\sigma}, \mathcal{H}]_{(-)} \\ &= U n_{i-\sigma} c_{i\sigma} + \sum_j t_{ij} c_{j\sigma}, \end{aligned} \quad (3.71)$$

onde observamos a presença do novo operador

$$d_{i\sigma} = n_{i-\sigma} c_{i\sigma}. \quad (3.72)$$

A equação de movimento desse novo operador será:

$$i \frac{d}{dt} d_{i\sigma} = U n_{i-\sigma} c_{i\sigma} + \sum_j t_{ij} (n_{i-\sigma} c_{j\sigma} + c_{i-\sigma}^\dagger c_{j-\sigma} c_{i\sigma} - c_{j-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} c_{i\sigma}), \quad (3.73)$$

a qual envolve produtos de três operadores. Se derivarmos as equações de movimento para esses produtos de três operadores, veremos que elas estão associadas a produtos de quatro

²O modelo Hubbard de uma banda foi apresentado e discutido no capítulo 2.

operadores. Se repetirmos esse processo infinitas vezes, vamos gerar um conjunto infinito de equações acopladas. Portanto, é necessário um processo para tratar essas equações e gerar um conjunto finito de equações de movimento acopladas.

Uma maneira de fazer isso é seguir o procedimento de Hubbard (Hubbard (1963)) que aproximou os dois últimos termos da equação (3.73), substituindo as quantidades com $-\sigma$ pelos seus valores médios. Assim,

$$c_{i-\sigma}^\dagger c_{j-\sigma} c_{i\sigma} = \langle c_{i-\sigma}^\dagger c_{j-\sigma} \rangle c_{i\sigma} \quad (3.74)$$

e

$$c_{j-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} c_{i\sigma} = \langle c_{j-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} \rangle c_{i\sigma}. \quad (3.75)$$

Como as funções correlação $\langle c_{i-\sigma}^\dagger c_{j-\sigma} \rangle$ e $\langle c_{j-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} \rangle$ são equivalentes, os dois últimos termos da equação (3.73) se cancelam, sobrando apenas:

$$i \frac{d}{dt} d_{i\sigma} \simeq U n_{i-\sigma} c_{i\sigma} + \sum_j t_{ij} n_{i-\sigma} c_{j\sigma}. \quad (3.76)$$

Dessa forma, é possível desacoplar as equações de movimento das funções de Green, gerando funções de Green com uma estrutura de dois-pólos. No entanto, essa aproximação, que é chamada de Hubbard I, possui algumas deficiências como, por exemplo, a incapacidade de gerar solução magnética (Hubbard (1963), Roth (1969)).

Para melhorar a aproximação Hubbard I, Roth (Roth (1969)) propôs uma maneira diferente de calcular as funções correlação que aparecem na equação de movimento dada na equação (3.73).

Consideremos um conjunto finito de operadores $\{A_n\}$, os quais podem ser usados para linearizar a equação de movimento como:

$$i \frac{d}{dt} A_n = \sum_m K_{nm} A_m. \quad (3.77)$$

A matriz K pode ser obtida anticomutando ambos os lados da equação de movimento (3.77) com A_p^\dagger , onde A_p é um membro do conjunto $\{A_n\}$. Além disso, toma-se a média termodinâmica também em ambos os lados da equação (3.77). Feito isso, teremos:

$$\langle [i \frac{d}{dt} A_n, A_p^\dagger]_{(+)} \rangle = \sum_m K_{nm} \langle [A_m, A_p^\dagger]_{(+)} \rangle \quad (3.78)$$

ou

$$\langle [[A_n, \mathcal{H}], A_p^\dagger]_{(+)} \rangle = \sum_m K_{nm} \langle [A_m, A_p^\dagger]_{(+)} \rangle. \quad (3.79)$$

Tabela 3.1: A tabela mostra os diferentes conjuntos de operadores usados para tratar o modelo de Hubbard, considerando a aproximação que está sendo discutida.

	$\{A_n\}$
Hubbard (1963); Roth (1969)	$\{c_{i\sigma}; n_{i-\sigma}c_{i\sigma}\}$
Beenen e Edwards (1995)	$\{c_{i\sigma}; n_{i-\sigma}c_{i\sigma}; c_{i-\sigma}^\dagger; n_{i\sigma}c_{i-\sigma}^\dagger\}$
Mehlig et al. (1995)	$\{c_{i\sigma}; (n_{i-\sigma} - \langle n_{i-\sigma} \rangle)c_{i\sigma}\}$
Avella e Mancini (2006)	$\{n_{i-\sigma}c_{i\sigma}; (1 - n_{i-\sigma})c_{i\sigma}\}$

Definindo

$$E_{np} = \langle [[A_n, \mathcal{H}], A_p^\dagger]_+ \rangle \quad (3.80)$$

como a matriz energia, e

$$N_{np} = \langle [A_n, A_p^\dagger]_+ \rangle \quad (3.81)$$

como a matriz normalização, na notação matricial, temos,

$$\mathbf{K} = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{N}} \quad (3.82)$$

onde \mathbf{N} deve ser uma matriz que possa ser invertida.

A ordem da matriz energia \mathbf{E} e da matriz normalização \mathbf{N} será igual ao número de operadores considerados no conjunto $\{A_n\}$. O procedimento de escolher um conjunto de operadores $\{A_n\}$ e linearizar a equação de movimento, como foi feito na equação (3.77), tem sido tratado através de diferentes abordagens como por exemplo, “A Projection Technique” (Mehlig et al. (1995)) e “Composite Operator Method (COM)” (Avella e Mancini (2006)). No entanto, a quantidade e o tipo de operadores A_n dependem do modelo e das informações que queremos obter do modelo. A tabela 3.1 mostra as diferentes escolhas que têm sido usadas para estudar o modelo de Hubbard de uma banda. De um modo geral, os conjuntos de operadores mostrados na tabela (3.1) dão origem a equações de movimento equivalentes (Avella et al. (1998)). Embora Hubbard I (Hubbard (1963)) e Roth (Roth (1969)) usem o mesmo conjunto de operadores (ver na tabela 3.1), veremos mais adiante que a forma de tratar as equações de movimento é diferente em cada um dos métodos.

Escrevendo a equação de movimento para as funções de Green (3.22) na forma

$$\omega \ll A(t); B(t') \gg = \langle [A(t), B(t')]_+ \rangle + \ll [A(t), \mathcal{H}]t; B(t') \gg \quad (3.83)$$

e combinando-a com as equações (3.80)-(3.82), temos:

$$\ll A_n; B \gg = \sum_m \tilde{G}_{nm} \langle [A_m, B]_+ \rangle \quad (3.84)$$

com

$$\tilde{\mathbf{G}} = \mathbf{N}(\omega \mathbf{N} - \mathbf{E})^{-1}. \quad (3.85)$$

Se assumirmos $B = A_m^\dagger$, onde A_m é um operador do conjunto $\{A_n\}$, obtemos a matriz das funções de Green

$$G_{nm} = \ll A_n; A_m^\dagger \gg \quad (3.86)$$

ou, em termos das matrizes \mathbf{E} e \mathbf{N} , temos:

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{N}(\omega \mathbf{N} - \mathbf{E})^{-1} \mathbf{N}. \quad (3.87)$$

Substituindo explicitamente as matrizes \mathbf{E} e \mathbf{N} na matriz das funções de Green (3.87) e fazendo a transformada de Fourier, obtém-se o seguinte resultado:

$$G_{\vec{k}}(\omega) = \sum_{i=1}^2 \frac{Z_{\vec{k}}^{(i)}}{\omega - E_{\vec{k}}^{(i)}} \quad (3.88)$$

onde $Z_{\vec{k}}^{(i)}$ são os pesos espectrais e $E_{\vec{k}}^{(i)}$ as relações de dispersão das quasipartículas que correspondem aos pólos das funções de Green. Em geral, para o modelo de Hubbard, dentro da aproximação de dois-pólos, temos:

$$E_{\vec{k}}^{(1)} = C_{\vec{k}} - D_{\vec{k}} \quad (3.89)$$

e

$$E_{\vec{k}}^{(2)} = C_{\vec{k}} + D_{\vec{k}} \quad (3.90)$$

em que

$$C_{\vec{k}} = \frac{U - 2\mu + \varepsilon_{\vec{k}} + W_{\vec{k}}}{2} \quad (3.91)$$

e

$$D_{\vec{k}} = \frac{1}{2} \sqrt{(U - \varepsilon_{\vec{k}} + W_{\vec{k}})^2 + 4n_{i\sigma}U(\varepsilon_{\vec{k}} - W_{\vec{k}})}. \quad (3.92)$$

Em $C_{\vec{k}}$ e $D_{\vec{k}}$ nota-se que, além da presença da interação coulombiana U , do potencial

químico μ e da banda $\varepsilon_{\vec{k}}$, aparece uma nova quantidade ($W_{\vec{k}}$) denominada deslocamento de banda. Definimos $W_{\vec{k}}$ como:

$$n_{i\sigma}(1 - n_{i\sigma})W_{\vec{k}} = h_1 + \sum_{j \neq i} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} t_{ij} h_2 \quad (3.93)$$

onde

$$h_1 = - \sum_{j \neq i} t_{ij} \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} (1 - 2n_{i\sigma}) \rangle \quad (3.94)$$

e

$$h_2 = \bar{A}_{ij} + \langle S_j^+ S_i^- \rangle \quad (3.95)$$

com

$$\bar{A}_{ij} = \langle n_{j\sigma} n_{i\sigma} \rangle - n_{i\sigma}^2 - \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{j-\sigma}^\dagger c_{i-\sigma} c_{i\sigma} \rangle. \quad (3.96)$$

O parâmetro h_1 é independente de \vec{k} e representa um deslocamento na energia cinética das relações de dispersão das quasipartículas $E_{\vec{k}}^{(i)}$. Para a situação de meio preenchimento, temos $h_1 = 0$. O parâmetro h_2 está associado à dependência em \vec{k} , no deslocamento $W_{\vec{k}}$. Na realidade, h_2 descreve como as correlações de spin afetam a dispersão da banda $\varepsilon_{\vec{k}}$ (Mehlig et al. (1995)).

Os pesos espectrais introduzidos na equação (3.88) são definidos como:

$$Z_{\vec{k}}^{(1)} = \frac{C_{\vec{k}} + U(1 - 2n_{-\sigma}) - \varepsilon_{\vec{k}} + W_{\vec{k}}}{2C_{\vec{k}}} \quad (3.97)$$

e

$$Z_{\vec{k}}^{(2)} = 1 - Z_{\vec{k}}^{(1)}. \quad (3.98)$$

Para completar o esquema da aproximação de dois-pólos, é necessário, ainda, calcular o potencial químico μ e os parâmetros h_1 e h_2 .

Os parâmetros h_1 e h_2 são muito importantes na aproximação de dois-pólos, porque eles introduzem correções nas relações de dispersão das quasipartículas. O parâmetro h_2 considera principalmente os efeitos das correlações entre spins opostos e também os efeitos da dopagem. Além disso, como h_2 está associado à relação de dispersão $\varepsilon_{\vec{k}}$, esses efeitos influenciam diretamente a estrutura (no espaço dos \vec{k} 's) da dispersão das quasipartículas. Nos cupratos, a forte repulsão coulombiana leva o sistema a uma dependência não usual, em relação à dopagem (Mehlig et al. (1995)). Além disso, quando o sistema é dopado, ocorre uma redistribuição do peso espectral $Z_{\vec{k}}$, que pode provocar mudanças importantes na estrutura das relações de dispersão. Todos esses efeitos se refletem diretamente no comportamento da superfície de Fermi.

Portanto, este estágio da aproximação é importante porque h_1 e h_2 contêm informações relevantes dos efeitos discutidos acima, e também porque a maneira de calcular esses parâmetros não é única (Avella et al. (1998)). As funções de Green obtidas na aproximação de dois-pólos, não permitem calcular diretamente as funções correlação presentes em h_2 . Assim, se faz necessário encontrar uma outra forma de calcular tais funções correlação. Diferentes resultados têm sido obtidos através de métodos distintos de calcular esses parâmetros (Avella et al. (1998)). Aqui, seguiremos o procedimento original usado por Roth (Roth (1969)) para calcular as funções correlação que aparecem em h_1 e h_2 .

O procedimento de L. Roth foi proposto para melhorar a aproximação Hubbard I. Ao contrário de Hubbard I, a aproximação de L. Roth gera um deslocamento que muda a energia dos pólos da função espectral, dando um tratamento adequado aos três primeiros momentos. Além disso, devido à presença da função correlação $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \rangle$ no deslocamento de energia, essa aproximação permite obter solução magnética nos modelos de Hubbard de uma e de três bandas, enquanto a aproximação Hubbard I não é capaz. Usando a aproximação de L. Roth, Beenen e Edwards (Beenen e Edwards (1995)) encontraram que a função correlação $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \rangle$ causa um achatamento no topo da banda de Hubbard inferior. Esse achatamento começa na região de $\vec{k} = (\pi, \pi)$, passando pelo ponto de celda $\vec{k} = (\pi, 0)$, chegando até $\vec{k} = (0, 0)$. Relações de dispersão que apresentam regiões achatadas são características dos cupratos (Dessau et al. (1993)), os quais são sistemas fortemente correlacionados. Beenen e Edwards compararam os resultados obtidos com a aproximação de L. Roth e os resultados de Monte Carlo³ para o estado normal. Eles mostraram que as relações de dispersão das quasipartículas e os pesos espectrais concordam muito bem com os resultados de Monte Carlo. Além disso, as regiões achatadas presentes nas relações de dispersão obtidas através do método proposto por L. Roth e do método de Monte Carlo são observadas também nos dados obtidos por experimentos de ARPES (Dessau et al. (1993), Ino et al. (2002)).

Usando a notação utilizada por Roth (Roth (1969)), as funções correlação e as funções de Green se relacionam da seguinte maneira:

$$\langle BA \rangle = \mathcal{F}_\omega \langle \langle A; B \rangle \rangle_\omega \equiv \frac{1}{2\pi i} \oint d\omega f(\omega) \langle \langle A; B \rangle \rangle_\omega \quad (3.99)$$

em que $f(\omega)$ é a função de Fermi. Usando a relação acima, podemos calcular as funções correlação presentes em h_1 , onde as funções de Green envolvidas são obtidas diretamente das funções de Green geradas pela aproximação de dois-pólos. No entanto, o processo de

³Estamos admitindo que para as dimensões de rede utilizadas no método de Monte Carlo, o sistema está bem próximo do limite termodinâmico.

desacoplamento não gera as funções de Green necessárias para calcular as funções correlação presentes em h_2 . Assim, é necessário introduzirmos um conjunto de operadores auxiliares $\{B_i\}$, que, através da equação (3.84), permite obter as funções de Green necessárias para o cálculo das funções correlação presentes em h_2 . O cálculo dos parâmetros h_1 e h_2 é apresentado em detalhes no apêndice A.

Avella e Mancini (Avella et al. (1998)), criticaram o método proposto por Roth, porque este gera compressibilidade ($\kappa = \frac{\partial n_T}{\partial \mu}$) negativa na região próxima ao meio preenchimento. Eles argumentam que, no método da Roth, a escolha dos operadores auxiliares não é única e que escolhas diferentes levam a resultados diferentes. Para corrigir esse problema, os autores (Avella et al. (1998)) usaram as matrizes de Pauli para auxiliar no cálculo das funções correlação presentes em h_2 e eliminar a compressibilidade negativa.

No entanto, Stanescu e seus colaboradores (Stanescu, Martin e Phillips (2000)) mostraram que, mesmo considerando o princípio de Pauli, ainda existem duas soluções possíveis para calcular as funções correlação de h_2 . Avella (Avella et al. (1998)) e seus colaboradores escolheram a solução que possui maior energia no intervalo de ocupação de 0.7 a 1.0, enquanto a solução correta do ponto de vista físico é a que possui a menor energia. Assim, Stanescu e seus colaboradores mostraram que, mesmo quando o princípio de Pauli é aplicado de forma correta, a compressibilidade continua negativa próxima à região do meio preenchimento. No final do capítulo 5, discutiremos a origem da compressibilidade negativa no método proposto por L. Roth.

Mesmo sem impor o princípio de Pauli, Beenen e Edwards (Beenen e Edwards (1995)) conseguiram bons resultados, pelo menos para o estado normal do modelo de Hubbard. A comparação desses resultados com os de Monte Carlo e dados experimentais sugere que o conjunto de operadores auxiliares utilizado por Roth gera bons resultados.

4 Formulação do Problema

4.1 O Modelo

No capítulo 2, discutimos dois dos modelos mais importantes propostos para estudar sistemas de elétrons fortemente correlacionados, como é o caso dos cupratos. Neste trabalho, adotaremos uma versão do modelo de três bandas já discutido no capítulo 2. Chamaremos essa versão de modelo de Hubbard $d-p$ ou modelo de Hubbard estendido¹. Como estamos admitindo a possibilidade de formação de pares entre elétrons d (Japiassú, Continentino e Troper (1992)), incluímos também uma banda de caráter d , portanto estreita e com uma alta densidade de estados. Assim, o modelo é caracterizado por duas bandas que se sobrepõem (Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b), Japiassú, Continentino e Troper (1992), Sarasua e Continentino (2002)). A primeira delas é a banda d e a segunda é uma banda que apresenta uma baixa densidade de estados e está associada aos elétrons p . O modelo apresenta ainda um termo de interação coulombiana entre dois elétrons d , localizados em um mesmo orbital. Assim, o hamiltoniano do modelo é dado por:

$$\mathcal{H} = H + H^\ell \quad (4.1)$$

em que

$$\begin{aligned} H = & \sum_{i,\sigma} (\varepsilon_d - \mu) d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \sum_{\langle i \rangle j, \sigma} t_{ij}^d d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d \\ & + \sum_{i,\sigma} (\varepsilon_p - \mu) p_{i\sigma}^\dagger p_{i\sigma} + \sum_{\langle i \rangle j, \sigma} t_{ij}^p p_{i\sigma}^\dagger p_{j\sigma} \\ & + \sum_{\langle i \rangle j, \sigma} t_{ij}^{pd} \left(d_{i\sigma}^\dagger p_{j\sigma} + p_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

e

$$H^\ell = \sum_{\langle\langle i \rangle\rangle j, \sigma} t_{ij}^{\ell d} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + \sum_{\langle\langle i \rangle\rangle j, \sigma} t_{ij}^{\ell p} p_{i\sigma}^\dagger p_{j\sigma}. \quad (4.3)$$

¹Estendido no sentido de que o modelo inclui um termo de hibridização $d-p$.

No hamiltoniano da equação (4.2), μ representa o potencial químico. O termo H^ℓ considera o salto para os segundos-vizinhos. O símbolo $\langle \dots \rangle$ indica que a soma é feita sobre os primeiros-vizinhos do sítio i . Por outro lado, o símbolo $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ indica que a soma é feita sobre os segundos-vizinhos do sítio i . Os operadores $d_{i\sigma}^\dagger (d_{i\sigma})$ e $p_{i\sigma}^\dagger (p_{i\sigma})$ são operadores de criação(destruição) de elétrons d e p , respectivamente, e obedecem à regra de anticomutação dada na equação (2.2).

As quantidades ε_d e ε_p representam as energias dos orbitais ocupados por elétrons d e por elétrons p , respectivamente. Resultados experimentais (Dagotto (1994)) mostram que o limite inferior da banda d deve coincidir com o ponto Γ que corresponde a $k_x = k_y = 0$, na primeira zona de Brillouin. Para que isso ocorra, devemos considerar $t^d < 0$. A mesma consideração é válida para o salto t^p .

Para o caso de uma rede retangular, as bandas de energia d e p não perturbadas são dadas por:

$$\varepsilon_k^d = 2t^d(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) + 4t^{\ell d} \cos(k_x a) \cos(k_y a) \quad (4.4)$$

e

$$\varepsilon_k^p = 2t^p(\cos(k_x a) + \cos(k_y a)) + 4t^{\ell p} \cos(k_x a) \cos(k_y a) \quad (4.5)$$

em que a é o parâmetro de rede. O motivo de incluirmos no modelo, um termo que considera o salto para segundos-vizinhos, se deve ao fato de existirem várias evidências (Damascelli, Hussain e Shen (2003)) que este termo pode ser essencial para descrever propriedades como as diferenças (por exemplo o T_c máximo) entre compostos de cupratos (Tanaka et al. (2004)). Além disso, o estudo de modelos de Hubbard e $t - J$ mostram que as estruturas da superfície de Fermi e da relação de dispersão, possuem uma forte dependência em relação ao salto para os segundos-vizinhos (Raimondi, Jefferson e Feiner (1996), Pavarini et al. (2001), Tanaka et al. (2004), Feng e Ma (2006)).

4.2 Cálculo das Funções de Green

Nessa seção, a aproximação de dois-pólos (Roth (1969)) discutida no capítulo 3, será estendida e utilizada para obter as funções de Green associadas ao hamiltoniano dado pela equação (4.1). O conjunto de operadores $\{A_n\}$ que será usado aqui é dado por:

$$\left\{ d_{i\sigma}, n_{i-\sigma}^d d_{i\sigma}, d_{i-\sigma}^\dagger, n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma}^\dagger, p_{i\sigma} \right\}. \quad (4.6)$$

Os dois primeiros operadores do conjunto acima representam o estado normal de um

sistema fortemente correlacionado, no qual apenas os elétrons d são considerados. O terceiro e o quarto operador do conjunto (4.6) são operadores buraco e foram incluídos com o propósito de gerar funções correlação anômalas relacionadas com as propriedades supercondutoras do sistema (Beenen e Edwards (1995)). Por fim, o quinto operador está associado aos elétrons p e foi introduzido para levar em consideração a hibridização entre os elétrons d e p .

Conforme foi visto no capítulo 3 a matriz das funções de Green, definida na equação (3.87), é escrita em termos da matriz energia e da matriz normalização, definidas respectivamente nas equações (3.80) e (3.81). Portanto, para obter a matriz das funções de Green, primeiro é necessário calcular a matriz energia e a matriz normalização (ver equações (3.80) e (3.81)) em que A_n são os operadores do conjunto (4.6), e A_m^\dagger seus respectivos complexos conjugados. Em termos das funções de Bloch (Roth (1969)), os operadores do conjunto (4.6) e seus complexos conjugados, podem ser escritos como:

$$\begin{aligned}
A_{1\vec{k}\sigma}^d &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} d_{i,\sigma} & A_{1\vec{k}\sigma}^{d\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} d_{j,\sigma}^\dagger \\
A_{2\vec{k}\sigma}^d &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma} & A_{2\vec{k}\sigma}^{d\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} d_{j,\sigma}^\dagger n_{j,-\sigma}^d \\
A_{3\vec{k}\sigma}^d &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} d_{i,-\sigma}^\dagger & A_{3\vec{k}\sigma}^{d\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} d_{j,-\sigma} \\
A_{4\vec{k}\sigma}^d &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger & A_{4\vec{k}\sigma}^{d\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} d_{j,-\sigma} n_{j,\sigma}^d \\
A_{5\vec{k}\sigma}^p &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} p_{i,\sigma} & A_{5\vec{k}\sigma}^{p\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} p_{j,\sigma}^\dagger
\end{aligned} \tag{4.7}$$

em que L representa o número de sítios do sistema. O próximo passo do processo de obter as funções de Green consiste em calcular os comutadores presentes na matriz energia (3.80). Utilizando o conjunto de operadores (4.7) e o hamiltoniano (4.1), temos:

$$\left[A_{1\vec{k}\sigma}^d, \mathcal{H} \right]_{(-)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} [(\epsilon_d - \mu) d_{i,\sigma} + \sum_{\langle j \rangle_i} t_{ij}^d d_{j,\sigma} + U n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma} + \sum_{\langle j \rangle_i} t_{ij}^{pd} p_{j,\sigma} + \sum_{\langle\langle j \rangle\rangle_i} t_{ij}^{\ell d} d_{j,\sigma}], \tag{4.8}$$

$$\begin{aligned}
\left[A_{2\vec{k}\sigma}^d, \mathcal{H}\right]_{(-)} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \left[(\varepsilon_d - \mu + U) n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma} + \sum_{\langle j \rangle_i} t_{ij}^d (n_{i,-\sigma}^d d_{j,\sigma} + d_{j,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} d_{i,\sigma}) \right. \\
&\quad - d_{j,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} + \sum_{\langle j \rangle_i} t_{ij}^{pd} (n_{i,-\sigma}^d p_{j,\sigma} + d_{j,-\sigma}^\dagger p_{j,-\sigma} p_{j,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma}) \\
&\quad \left. + \sum_{\langle\langle j \rangle\rangle_i} t_{ij}^{\ell d} (n_{i,-\sigma}^d d_{j,\sigma} + d_{j,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} d_{i,\sigma} - d_{j,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma}) \right], \quad (4.9)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left[A_{3\vec{k}\sigma}^d, \mathcal{H}\right]_{(-)} &= -\frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} [(\varepsilon_d - \mu) d_{i,-\sigma}^\dagger + \sum_{\langle j \rangle_i} t_{ij}^d d_{j,-\sigma}^\dagger + U n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger + \sum_{\langle j \rangle_i} t_{ij}^{pd} p_{j,-\sigma}^\dagger \\
&\quad + \sum_{\langle\langle j \rangle\rangle_i} t_{ij}^{\ell d} d_{j,-\sigma}^\dagger], \quad (4.10)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\left[A_{4\vec{k}\sigma}^d, \mathcal{H}\right]_{(-)} &= -\frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} [(\varepsilon_d - \mu) n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger + U n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger + \sum_{\langle j \rangle_i} t_{ij}^d (n_{i,\sigma}^d d_{j,-\sigma}^\dagger \\
&\quad + d_{i,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger - d_{j,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger) + \sum_{\langle j \rangle_i} t_{ij}^{pd} (n_{i,\sigma}^d p_{j,-\sigma}^\dagger + p_{j,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger \\
&\quad - d_{i,\sigma}^\dagger p_{j,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger) + \sum_{\langle\langle j \rangle\rangle_i} t_{ij}^{\ell d} (n_{i,\sigma}^d d_{j,-\sigma}^\dagger + d_{i,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger - d_{j,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger)] \quad (4.11)
\end{aligned}$$

e

$$\left[A_{5\vec{k}\sigma}^d, \mathcal{H}\right]_{(-)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} [(\varepsilon_p - \mu) p_{i,\sigma} + \sum_{\langle j \rangle_i} t_{ij}^p p_{j,\sigma} + \sum_{\langle j \rangle_i} t_{ij}^{pd} d_{j,\sigma} + \sum_{\langle\langle j \rangle\rangle_i} t_{ij}^{\ell p} p_{j,\sigma}]. \quad (4.12)$$

Com os anticomutadores acima, podemos calcular os elementos da matriz (definida na equação (3.80)). Como estamos considerando um conjunto de cinco operadores, a matriz energia será uma matriz quadrada de ordem cinco². Assim, é necessário calcularmos vinte e cinco elementos para construirmos a matriz energia. Considerando os operadores na forma definida na equação (4.7) e os comutadores dados pelas equações (4.8)-(4.12), temos explicitamente os elementos da matriz energia. Logo,

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(11)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} [(\varepsilon_d - \mu) \delta_{ij} + t_{ij}^d + U \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij}] + \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} t_{ij}^{\ell d}, \quad (4.13)$$

²Pelo mesmo motivo, a matriz das funções de Green e a matriz normalização também serão matrizes quadradas de ordem cinco.

$$\begin{aligned}
E_{\vec{k}\sigma}^{(12)} &= \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} [(\varepsilon_d - \mu) \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle + U \langle (n_{i,-\sigma}^d)^2 \rangle \delta_{ij}] \\
&\quad + \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} t_{ij}^{\ell d} \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle,
\end{aligned} \tag{4.14}$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(13)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} U \langle d_{i,-\sigma}, d_{i,\sigma} \rangle \delta_{ij}, \tag{4.15}$$

$$\begin{aligned}
E_{\vec{k}\sigma}^{(14)} &= \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} [(\varepsilon_d - \mu) \delta_{ij} + t_{ij}^d] \langle d_{i,\sigma}, d_{i,-\sigma} \rangle \\
&\quad + \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} t_{ij}^{\ell d} \langle d_{i,\sigma}, d_{i,-\sigma} \rangle,
\end{aligned} \tag{4.16}$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(15)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} t_{ij}^{pd}, \tag{4.17}$$

$$\begin{aligned}
E_{\vec{k}\sigma}^{(21)} &= \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} [(\varepsilon_d - \mu) \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle + U \langle (n_{i,-\sigma}^d)^2 \rangle \delta_{ij}] \\
&\quad + \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} t_{ij}^{\ell d} \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle,
\end{aligned} \tag{4.18}$$

$$\begin{aligned}
E_{\vec{k}\sigma}^{(22)} &= \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} [(\varepsilon_d - \mu) \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + U \langle (n_{i,-\sigma}^d)^2 \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle n_{i,-\sigma}^d n_{j,-\sigma}^d \rangle + \Lambda_{ij,\sigma}] \\
&\quad + \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} (t_{ij}^{\ell d} \langle n_{i,-\sigma}^d n_{j,-\sigma}^d \rangle + \Lambda_{ij,\sigma}^{\ell d}),
\end{aligned} \tag{4.19}$$

em que

$$\Lambda_{ij,\sigma} = \Lambda_{ij,\sigma}^d + \Lambda_{ij,\sigma}^{pd}, \tag{4.20}$$

com

$$\begin{aligned}
\Lambda_{ij,\sigma}^d &= \sum_{\langle l \rangle i} t_{il}^d \left(\langle n_{i,\sigma}^d d_{j,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} \rangle + \langle n_{i,\sigma}^d d_{l,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} \rangle + \langle d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} n_{i,-\sigma}^d \rangle \right. \\
&\quad \left. + \langle d_{l,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} n_{i,-\sigma}^d \rangle \right) \delta_{ij} - t_{il}^d \left(\langle d_{j,\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle + \langle d_{j,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle \right)
\end{aligned} \tag{4.21}$$

e

$$\Lambda_{i,j,\sigma}^{pd} = \sum_{\langle l \rangle i} t_{il}^{pd} \left(\langle d_{i,-\sigma}^\dagger p_{l,-\sigma} n_{j,-\sigma}^d \rangle + \langle n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger p_{l,-\sigma} \rangle + \langle n_{i,\sigma}^d p_{l,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} \rangle - \langle p_{l,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} n_{j,-\sigma}^d \rangle \right) \delta_{ij}. \quad (4.22)$$

A quantidade $\Lambda_{ij,\sigma}^{\ell d}$, a qual está diretamente associada ao salto para os segundos-vizinhos t_{il}^ℓ , é definida como:

$$\Lambda_{ij,\sigma}^{\ell d} = \sum_{\langle \langle l \rangle \rangle i} t_{il}^{\ell d} \left(\langle n_{i,\sigma}^d d_{j,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} \rangle + \langle n_{i,\sigma}^d d_{l,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} \rangle + \langle d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} n_{i,-\sigma}^d \rangle + \langle d_{l,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} n_{i,-\sigma}^d \rangle \right) \delta_{ij} - t_{il}^{\ell d} \left(\langle d_{j,\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle + \langle d_{j,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle \right). \quad (4.23)$$

Os próximos elementos da matriz energia são:

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(23)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \left\{ [(\varepsilon_d - \mu + U) \delta_{ij} - t_{ij}^d] \langle d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle + \sum_{\langle l \rangle i} t_{li}^d \langle d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} + d_{l,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle \delta_{ij} + \sum_{\langle l \rangle i} t_{lj}^{pd} \langle d_{i,-\sigma} p_{l,\sigma} + p_{l,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle \delta_{ij} \right\} + \frac{1}{L} \sum_{\langle \langle i,j \rangle \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \left[\sum_{\langle \langle l \rangle \rangle i} t_{li}^{\ell d} \langle d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} + d_{l,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^{\ell d} \right], \quad (4.24)$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(24)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \left\{ t_{il}^d \langle n_{i,-\sigma}^d d_{l,\sigma} + d_{l,-\sigma} + n_{l,\sigma}^d d_{i,\sigma} + d_{i,-\sigma} \rangle + \sum_{\langle l \rangle i} t_{li}^d \langle n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} - n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma} d_{l,-\sigma} \rangle \delta_{ij} + \sum_{\langle l \rangle i} t_{li}^{pd} \langle n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma} p_{l,\sigma} + n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma} p_{l,-\sigma} \rangle \delta_{ij} \right\} + \frac{1}{L} \sum_{\langle \langle i,j \rangle \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \left\{ t_{il}^{\ell d} \langle n_{i,-\sigma}^d d_{l,\sigma} + d_{l,-\sigma} + n_{l,\sigma}^d d_{i,\sigma} + d_{i,-\sigma} \rangle + \sum_{\langle l \rangle i} t_{li}^{\ell d} \langle n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} - n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma} d_{l,-\sigma} \rangle \delta_{ij} \right\}, \quad (4.25)$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(25)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} t_{ij}^{pd} \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle, \quad (4.26)$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(31)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} U \langle d_{i,\sigma}^\dagger, d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle \delta_{ij}, \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned}
E_{\vec{k}\sigma}^{(32)} &= -\frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} \left\{ (\varepsilon_d - \mu) \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle d_{l,\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma}^\dagger \rangle \right\} \\
&\quad - \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} t_{il}^{\ell d} \langle d_{l,\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma}^\dagger \rangle,
\end{aligned} \tag{4.28}$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(33)} = -\frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} [(\varepsilon_d - \mu) \delta_{ij} + t_{ij}^d + U \langle n_{i,\sigma}^d \rangle \delta_{ij}] - \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} t_{ij}^{\ell d}, \tag{4.29}$$

$$\begin{aligned}
E_{\vec{k}\sigma}^{(34)} &= -\frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} \{ [(\varepsilon_d - \mu) \delta_{ij} + t_{ij}^d] \langle n_{i,\sigma}^d \rangle + U \langle (n_{i,\sigma}^d)^2 \rangle \delta_{ij} \} \\
&\quad - \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} t_{ij}^{\ell d} \langle n_{i,\sigma}^d \rangle,
\end{aligned} \tag{4.30}$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(35)} = 0, \tag{4.31}$$

$$\begin{aligned}
E_{\vec{k}\sigma}^{(41)} &= \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} [(\varepsilon_d - \mu + U) \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle + t_{ij}^d \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle] \\
&\quad + \sum_{\langle l \rangle i} t_{il}^d \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma}^\dagger - d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,\sigma}^\dagger \rangle \delta_{ij} + \sum_{\langle l \rangle j} t_{ji}^{pd} \langle p_{l,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger + d_{i,\sigma}^\dagger p_{l,-\sigma} \rangle \\
&\quad + \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} \left[\sum_{\langle\langle l \rangle\rangle i} t_{il}^{\ell d} \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma}^\dagger - d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,\sigma}^\dagger \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^{\ell d} \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle \right],
\end{aligned} \tag{4.32}$$

$$\begin{aligned}
E_{\vec{k}\sigma}^{(42)} &= \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} \left[t_{ij}^d \langle n_{i,\sigma}^d d_{l,-\sigma}^\dagger d_{l,\sigma}^\dagger + n_{l,-\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger d_{i,\sigma}^\dagger \rangle \right. \\
&\quad + \sum_{\langle l \rangle i} t_{il}^d \langle n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma}^\dagger - n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,\sigma}^\dagger \rangle \delta_{ij} \\
&\quad + \left. \sum_{\langle l \rangle j} t_{lj}^{pd} \langle n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma}^\dagger p_{l,-\sigma}^\dagger - n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger p_{l,\sigma}^\dagger \rangle \delta_{ij} \right] \\
&\quad + \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} \left[t_{ij}^{\ell d} \langle n_{i,\sigma}^d d_{l,-\sigma}^\dagger d_{l,\sigma}^\dagger + n_{l,-\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger d_{i,\sigma}^\dagger \rangle \right. \\
&\quad + \left. \sum_{\langle\langle l \rangle\rangle i} t_{il}^{\ell d} \langle n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma}^\dagger - n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,\sigma}^\dagger \rangle \delta_{ij} \right],
\end{aligned} \tag{4.33}$$

$$\begin{aligned}
E_{\vec{k}\sigma}^{(43)} &= -\frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} \left[(\varepsilon_d - \mu) \langle n_{i,\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle n_{i,\sigma}^d \rangle + U \langle (n_{i,\sigma}^d)^2 \rangle \delta_{ij} \right] \\
&\quad - \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} t_{ij}^{\ell d} \langle n_{i,\sigma}^d \rangle,
\end{aligned} \tag{4.34}$$

$$\begin{aligned}
E_{\vec{k}\sigma}^{(44)} &= -\frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} [(\varepsilon_d - \mu) \langle n_{i,\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + U \langle (n_{i,\sigma}^d)^2 \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle n_{i,\sigma}^d n_{j,\sigma}^d \rangle - \bar{\Lambda}_{ij,\sigma}] \\
&\quad - \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} (t_{ij}^{\ell d} \langle n_{i,\sigma}^d n_{j,\sigma}^d \rangle - \bar{\Lambda}_{ij,\sigma}^{\ell d})
\end{aligned} \tag{4.35}$$

em que

$$\bar{\Lambda}_{ij,\sigma} = \bar{\Lambda}_{ij,\sigma}^d + \bar{\Lambda}_{ij,\sigma}^{pd} \tag{4.36}$$

sendo

$$\begin{aligned}
\bar{\Lambda}_{ij,\sigma}^d &= -\sum_{\langle l \rangle i} t_{il}^d \left(\langle n_{i,\sigma}^d d_{j,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} \rangle + \langle n_{i,\sigma}^d d_{l,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} \rangle + \langle d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} n_{i,-\sigma}^d \rangle \right) \\
&\quad - \langle d_{l,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} - t_{il}^d \left(\langle d_{j,\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle + \langle d_{j,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle \right)
\end{aligned} \tag{4.37}$$

e

$$\begin{aligned}
\bar{\Lambda}_{i,\sigma}^{pd} &= \sum_{\langle l \rangle i} t_{il}^{pd} \left(\langle d_{i,-\sigma}^\dagger p_{l,-\sigma} n_{j,-\sigma}^d \rangle + \langle n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger p_{l,-\sigma} \rangle + \langle n_{i,\sigma}^d p_{l,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} \rangle \right) \\
&\quad - \langle p_{l,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} n_{j,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij}.
\end{aligned} \tag{4.38}$$

O termo $\bar{\Lambda}_{ij,\sigma}^{\ell d}$ é definido como:

$$\begin{aligned}
\bar{\Lambda}_{ij,\sigma}^{\ell d} &= -\sum_{\langle\langle l \rangle\rangle i} t_{il}^{\ell d} \left(\langle n_{i,\sigma}^d d_{j,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} \rangle + \langle n_{i,\sigma}^d d_{l,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} \rangle + \langle d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} n_{i,-\sigma}^d \rangle \right) \\
&\quad - \langle d_{l,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} - t_{il}^{\ell d} \left(\langle d_{j,\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle + \langle d_{j,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle \right).
\end{aligned} \tag{4.39}$$

Os últimos seis elementos da matriz energia são:

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(45)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} t_{ij}^{pd} \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle, \tag{4.40}$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(51)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} t_{ij}^{pd}, \tag{4.41}$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(52)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j-\vec{R}_i)} t_{ij}^{pd} \langle n_{j,-\sigma}^d \rangle, \tag{4.42}$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(53)} = 0, \quad (4.43)$$

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(54)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} t_{ij}^{pd} \langle d_{j,\sigma} d_{j,-\sigma} \rangle \quad (4.44)$$

e finalmente,

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(55)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} [(\varepsilon_p - \mu) \delta_{ij} + t_{ij}^p] + \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} t_{ij}^{\ell p}. \quad (4.45)$$

Antes de montarmos a matriz energia, vamos reescrever o elemento $E_{\vec{k}\sigma}^{(22)}$, introduzindo as seguintes definições:

$$\Gamma_{ij,\sigma} = (\varepsilon_d - \mu) \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle^2 + t_{ij}^d \left[\langle n_{i,-\sigma}^d n_{j,-\sigma}^d \rangle - \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle^2 \right] + \Lambda_{ij,\sigma} \quad (4.46)$$

e

$$\Gamma_{ij,\sigma}^\ell = t_{ij}^{\ell d} \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle^2 + t_{ij}^{\ell d} \left[\langle n_{i,-\sigma}^d n_{j,-\sigma}^d \rangle - \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle^2 \right] + \Lambda_{ij,\sigma}^\ell. \quad (4.47)$$

A quantidade $\Gamma_{ij,\sigma}$ pode ainda ser reescrita como

$$\Gamma_{ij,\sigma} = (\varepsilon_d - \mu) \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle^2 + \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle) W_{ij,-\sigma} \quad (4.48)$$

em que

$$W_{ij,-\sigma} = \frac{t_{ij}^d \left[\langle n_{i,-\sigma}^d n_{j,-\sigma}^d \rangle - \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle^2 \right] + \Lambda_{ij,\sigma}}{\langle n_{i,-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle)}. \quad (4.49)$$

Da mesma forma, podemos reescrever $\Gamma_{ij,\sigma}^\ell$ como

$$\Gamma_{ij,\sigma}^\ell = t_{ij}^{\ell d} \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle^2 + t_{ij}^{\ell d} \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle^2 + \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle) W_{ij,-\sigma}^{\ell d} \quad (4.50)$$

em que

$$W_{ij,-\sigma}^{\ell d} = \frac{t_{ij}^{\ell d} \left[\langle n_{i,-\sigma}^d n_{j,-\sigma}^d \rangle - \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle^2 \right] + \Lambda_{ij,\sigma}^{\ell d}}{\langle n_{i,-\sigma}^d \rangle (1 - \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle)}. \quad (4.51)$$

Com as definições acima, podemos reescrever $E_{\vec{k}\sigma}^{(22)}$ na seguinte forma:

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(22)} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} [U \langle (n_{i,-\sigma}^d)^2 \rangle \delta_{ij} + \Gamma_{ij,\sigma}] + \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \Gamma_{ij,\sigma}^\ell. \quad (4.52)$$

Esse mesmo procedimento pode ser repetido para o elemento $E_{\vec{k}\sigma}^{(44)}$. No entanto, como estamos considerando o sistema inicialmente no estado normal paramagnético, em que

$\langle n_{i,\sigma}^d \rangle = \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle$, temos que

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(2+i,2+j)} = -E_{\vec{k}\sigma}^{(i,j)} \quad (4.53)$$

para $i = 1, 2$ e $j = 1, 2$, logo

$$E_{\vec{k}\sigma}^{(44)} = -E_{\vec{k}\sigma}^{(22)}. \quad (4.54)$$

Usando os resultados das equações (4.13)-(4.54), e separando explicitamente a contribuição dos saltos entre primeiros-vizinhos e a contribuição dos saltos entre segundos-vizinhos, podemos escrever a matriz energia $\hat{E}_{\vec{k},\sigma}$ como:

$$\hat{E}_{\vec{k},\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \hat{E}_{ij,\sigma} + \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \hat{E}_{ij,\sigma}^\ell \quad (4.55)$$

em que

$$\hat{E}_{ij,\sigma} = \begin{bmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{13} & E_{14} & E_{15} \\ E_{21} & E_{22} & E_{23} & E_{24} & E_{25} \\ E_{31} & E_{32} & E_{33} & E_{34} & E_{35} \\ E_{41} & E_{42} & E_{43} & E_{44} & E_{45} \\ E_{51} & E_{52} & E_{53} & E_{54} & E_{55} \end{bmatrix} \quad (4.56)$$

e

$$\hat{E}_{ij,\sigma}^\ell = \begin{bmatrix} E_{11}^\ell & E_{12}^\ell & E_{13}^\ell & E_{14}^\ell & E_{15}^\ell \\ E_{21}^\ell & E_{22}^\ell & E_{23}^\ell & E_{24}^\ell & E_{25}^\ell \\ E_{31}^\ell & E_{32}^\ell & E_{33}^\ell & E_{34}^\ell & E_{35}^\ell \\ E_{41}^\ell & E_{42}^\ell & E_{43}^\ell & E_{44}^\ell & E_{45}^\ell \\ E_{51}^\ell & E_{52}^\ell & E_{53}^\ell & E_{54}^\ell & E_{55}^\ell \end{bmatrix}. \quad (4.57)$$

A matriz $\hat{E}_{ij,\sigma}^\ell$ está associada exclusivamente aos saltos ($t_{ij}^{\ell d}$ e $t_{ij}^{\ell p}$) para os segundos-vizinhos de um determinado sítio i .

Neste trabalho estamos considerando o caso particular de pareamento singlete com simetria $d_{x^2-y^2}$ (Beenen e Edwards (1995)). Conforme discutido por Tsuei e Kirtley (Tsuei e Kirtley (2000)), o parâmetro de ordem com simetria $d_{x^2-y^2}$ possui linhas nodais em que o mesmo se anula sempre que $|x| = |y|$. Isso ocorre devido à base $x^2 - y^2$, da função de onda $d_{x^2-y^2}$. Portanto, a tradicional função correlação local $\langle d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle$ é nula, ou seja, $\langle d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle = 0$. Além disso, como veremos mais adiante, as funções correlação $\langle d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} \rangle$ e $\langle n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} \rangle$ são obtidas de funções de Green do tipo

$$G_{il} = \bar{\gamma}_{il} g_{il}, \quad (4.58)$$

em que $\bar{\gamma}_{il}$ possui as propriedades de simetria $d_{x^2-y^2}$. Assim, $\bar{\gamma}_{il} = +\bar{\gamma}$ para $\vec{R}_i - \vec{R}_l$ na direção x e $\bar{\gamma}_{il} = -\bar{\gamma}$ para $\vec{R}_i - \vec{R}_l$ na direção y . Logo, se usarmos a relação dada na equação (3.99) para escrever as funções correlação $\langle d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} \rangle$ e $\langle n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} \rangle$ em termos de suas respectivas funções de Green (ver equação (4.58)), veremos que o somatório sobre l , em que l são os primeiros-vizinhos do sítio i , é nulo. No caso dos segundos-vizinhos, esses se localizam na direção $x = y$ em que $\bar{\gamma}_{il}$ e, portanto, as funções correlação associadas a ele serão sempre nulas.

Assim, considerando a simetria $d_{x^2-y^2}$, temos:

$$E_{13} = E_{14} = E_{23} = E_{31} = E_{32} = E_{41} = E_{45} = E_{54} = 0 \quad (4.59)$$

e

$$E_{13}^\ell = E_{14}^\ell = E_{23}^\ell = E_{24}^\ell = E_{31}^\ell = E_{32}^\ell = E_{41}^\ell = E_{42}^\ell = E_{45}^\ell = E_{54}^\ell = 0. \quad (4.60)$$

Logo, a única função correlação anômala que não desaparece devido à simetria $d_{x^2-y^2}$, é a função correlação $\langle n_{i,\sigma}^d d_{l,\sigma} d_{l,-\sigma} + n_{l,\sigma}^d d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma} \rangle$ e seu conjugado. Com isso, podemos definir

$$E_{24} = \bar{\gamma}_{il} = t_{il}^d \langle n_{i,\sigma}^d d_{l,\sigma} d_{l,-\sigma} + n_{l,\sigma}^d d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma} \rangle \quad (4.61)$$

e seu conjugado

$$E_{42} = \bar{\gamma}_{il}^* = t_{il}^d \langle n_{i,\sigma}^d d_{l,-\sigma}^\dagger d_{l,\sigma}^\dagger + n_{l,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger d_{i,\sigma}^\dagger \rangle. \quad (4.62)$$

Dessa forma, a matriz energia $\hat{E}_{ij,\sigma}$ introduzida na definição da equação (4.55), é dada por:

$$\hat{E}_{ij,\sigma} = \begin{bmatrix} & & 0 & 0 & t_{ij}^{dp} \\ & \hat{E}_2 & & & \\ & & 0 & \bar{\gamma}_{ij} & t_{ij}^{dp} \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \\ 0 & 0 & & -\hat{E}_2 & 0 \\ 0 & \bar{\gamma}_{ij}^* & & & 0 \\ t_{ij}^{pd} & t_{ij}^{pd} \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle & 0 & 0 & (\epsilon_p - \mu) \delta_{ij} + t_{ij}^p \end{bmatrix} \quad (4.63)$$

em que

$$\bar{\gamma}_{ij} = t_{il}^d \langle n_{i,\sigma}^d d_{l,\sigma} d_{l,-\sigma} + n_{l,\sigma}^d d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma} \rangle. \quad (4.64)$$

A matriz \hat{E}_2 dada por:

$$\hat{E}_2 = \begin{bmatrix} (\varepsilon_d - \mu)\delta_{ij} + t_{ij}^d + U\langle n_{i,-\sigma}^d \rangle & [(\varepsilon_d - \mu)\delta_{ij} + t_{ij}^d + U]\langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \\ [(\varepsilon_d - \mu)\delta_{ij} + t_{ij}^d + U]\langle n_{i,-\sigma}^d \rangle & U\langle n_{i,-\sigma}^d \rangle + \Gamma_{ij,-\sigma} \end{bmatrix}, \quad (4.65)$$

corresponde à matriz energia no estado normal do sistema, quando a hibridização é nula.

A matriz energia associada ao salto para os segundos-vizinhos é dada por:

$$\hat{E}_{i,j,\sigma}^\ell = \begin{bmatrix} & & 0 & 0 & 0 \\ & \mathbf{E}_2^\ell & & & \\ & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & -\mathbf{E}_2^\ell & \\ 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & t_{ij}^{\ell p} \end{bmatrix} \quad (4.66)$$

em que

$$\hat{E}_2^\ell = \begin{bmatrix} t_{ij}^\ell & t_{ij}^{\ell d}\langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \\ t_{ij}^{\ell d}\langle n_{i,-\sigma}^d \rangle & \Gamma_{ij,-\sigma}^\ell \end{bmatrix}. \quad (4.67)$$

A matriz normalização associada ao conjunto de operadores da equação (4.6) é:

$$\hat{N}_{\vec{k},\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \hat{N}_{ij,\sigma}, \quad (4.68)$$

em que

$$\hat{N}_{ij,\sigma} = \begin{bmatrix} & & 0 & 0 & 0 \\ & \hat{N}_2 & & & \\ & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & \hat{N}_2 & \\ 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \delta_{ij} \end{bmatrix} \quad (4.69)$$

e

$$\hat{N}_2 = \begin{bmatrix} \delta_{ij} & \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \\ \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} & \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \end{bmatrix}. \quad (4.70)$$

A matriz \hat{N}_2 corresponde ao estado normal do modelo de Hubbard de uma banda (Roth (1969)). Agora que já temos a matriz energia $\hat{E}_{\vec{k}\sigma}$ e a matriz normalização $\hat{N}_{\vec{k},\sigma}$, podemos obter a matriz das funções de Green, conforme foi definido na equação (3.87). Podemos reescrever a equação (3.87) como:

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{N}\mathbf{X}^{-1}\mathbf{N} \quad (4.71)$$

em que

$$\mathbf{X} = \omega\mathbf{N} - \mathbf{E}. \quad (4.72)$$

Analisando a equação (4.71), vemos que é necessário calcular a inversa da matriz \mathbf{X} para obter \mathbf{G} . Já vimos que as matrizes energia (\mathbf{E}) e normalização (\mathbf{N}) são matrizes de ordem 5×5 . Portanto, nesse caso, \mathbf{X} também será uma matriz de ordem 5×5 , à qual denominaremos \mathbf{X}_5 .

Para calcular a inversa de \mathbf{X}_5 , vamos reescrevê-la na forma de blocos. Assim, vamos definir:

$$\mathbf{X}_5 = \begin{bmatrix} \hat{A}_{2 \times 2} & \vdots & \hat{A}_{2 \times 1} \\ \dots & \vdots & \dots \\ \hat{A}_{1 \times 2} & \vdots & \hat{A}_{1 \times 1} \end{bmatrix} \quad (4.73)$$

em que

$$\hat{A}_{2 \times 2} = \begin{bmatrix} \hat{A}_{22} & \hat{B}_{22} \\ \hat{C}_{22} & \hat{D}_{22} \end{bmatrix}, \quad (4.74)$$

$$\hat{A}_{2 \times 1} = \begin{bmatrix} \hat{E}_{21} \\ \hat{F}_{21} \end{bmatrix}, \quad (4.75)$$

$$\hat{A}_{1 \times 2} = \begin{bmatrix} \hat{G}_{12} & \hat{H}_{12} \end{bmatrix} \quad (4.76)$$

e

$$\hat{A}_{1 \times 1} = \left[\hat{J}_{11} \right]. \quad (4.77)$$

As matrizes $\hat{A}_{ij}, \dots, \hat{J}_{ij}$ são dadas por:

$$\hat{A}_{22} = \begin{bmatrix} \omega - E_{11} & \omega \langle n_{-\sigma}^d \rangle - E_{12} \\ \omega \langle n_{-\sigma}^d \rangle - E_{21} & \omega \langle n_{-\sigma}^d \rangle - E_{22} \end{bmatrix}, \quad (4.78)$$

$$\hat{B}_{22} = \begin{bmatrix} -E_{13} & -E_{14} \\ -E_{23} & -E_{24} \end{bmatrix}, \quad (4.79)$$

$$\hat{C}_{22} = \begin{bmatrix} -E_{31} & -E_{32} \\ -E_{41} & -E_{42} \end{bmatrix}, \quad (4.80)$$

$$\hat{D}_{22} = \begin{bmatrix} \omega - E_{33} & \omega \langle n_{-\sigma}^d \rangle - E_{34} \\ \omega \langle n_{-\sigma}^d \rangle - E_{43} & \omega \langle n_{-\sigma}^d \rangle - E_{44} \end{bmatrix}, \quad (4.81)$$

$$\hat{E}_{21} = \begin{bmatrix} -E_{15} \\ -E_{25} \end{bmatrix}, \quad (4.82)$$

$$\hat{F}_{21} = \begin{bmatrix} -E_{35} \\ -E_{45} \end{bmatrix}, \quad (4.83)$$

$$\hat{G}_{12} = \begin{bmatrix} -E_{51} \\ -E_{52} \end{bmatrix}, \quad (4.84)$$

$$\hat{H}_{12} = \begin{bmatrix} -E_{53} \\ -E_{54} \end{bmatrix}, \quad (4.85)$$

e finalmente

$$\hat{J}_{11} = \begin{bmatrix} \omega - E_{55} \end{bmatrix}. \quad (4.86)$$

Nas matrizes apresentadas nas equações (4.78)-(4.86), temos que o número médio de ocupação por sítio independe do sítio. Isso ocorre porque estamos considerando que o sistema possui invariância translacional. Logo, podemos escrever $n_{-\sigma}^d = \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle$. Nas matrizes \hat{X}_{ij} , E_{ij} são elementos da matriz energia $\hat{E}_{k,\sigma}$, dada na equação (4.55).

Obedecendo às regras de operações com matrizes, encontramos que a inversa de \mathbf{X}_5 é dada por:

$$\mathbf{X}_5^{-1} = \begin{bmatrix} (\hat{I} - \hat{\Theta}_1) \hat{A}_{2 \times 2}^{-1} & \vdots & -\hat{\Theta}_2 \hat{A}_{1 \times 1}^{-1} \\ \dots & \vdots & \dots \\ -\hat{\Theta}_3 \hat{A}_{2 \times 2}^{-1} & \vdots & (\hat{I} - \hat{\Theta}_4) \hat{A}_{1 \times 1}^{-1} \end{bmatrix} \quad (4.87)$$

em que \hat{I} é uma matriz unitária. As matrizes $\hat{\Theta}$ são escritas em termos das matrizes $\hat{A}_{i \times j}$ definidas nas equações (4.74)-(4.77). Assim:

$$\hat{\Theta}_1 = -\hat{A}_{2 \times 2}^{-1} \hat{A}_{2 \times 1} (\hat{I} - \hat{A}_{1 \times 1}^{-1} \hat{A}_{1 \times 2} \hat{A}_{2 \times 2}^{-1} \hat{A}_{2 \times 1})^{-1} \hat{A}_{1 \times 1}^{-1} \hat{A}_{1 \times 2}, \quad (4.88)$$

$$\hat{\Theta}_2 = (\hat{I} - \hat{A}_{2 \times 2}^{-1} \hat{A}_{2 \times 1} \hat{A}_{1 \times 1}^{-1} \hat{A}_{1 \times 2})^{-1} \hat{A}_{2 \times 2}^{-1} \hat{A}_{2 \times 1}, \quad (4.89)$$

$$\hat{\Theta}_3 = (\hat{I} - \hat{A}_{1 \times 1}^{-1} \hat{A}_{1 \times 2} \hat{A}_{2 \times 2}^{-1} \hat{A}_{2 \times 1})^{-1} \hat{A}_{1 \times 1}^{-1} \hat{A}_{1 \times 2}, \quad (4.90)$$

e

$$\hat{\Theta}_4 = -\hat{A}_{1 \times 1}^{-1} \hat{A}_{1 \times 2} (\hat{I} - \hat{A}_{2 \times 2}^{-1} \hat{A}_{2 \times 1} \hat{A}_{1 \times 1}^{-1} \hat{A}_{1 \times 2})^{-1} \hat{A}_{2 \times 2}^{-1} \hat{A}_{2 \times 1}. \quad (4.91)$$

Dessa forma, agora é necessário conhecermos a inversa da matriz $\hat{A}_{2 \times 2}$ e da matriz $\hat{A}_{1 \times 1}$. Esta última é uma matriz de apenas um elemento, portanto, sua inversa é trivial. A inversa da matriz $\hat{A}_{2 \times 2}$ é dada por:

$$\hat{A}_{2 \times 2}^{-1} = \begin{bmatrix} (\hat{A}_{22} - \hat{B}_{22} \hat{D}_{22}^{-1} \hat{C}_{22})^{-1} & -\hat{A}_{22}^{-1} \hat{B}_{22} (\hat{D}_{22} - \hat{C}_{22} \hat{A}_{22}^{-1} \hat{B}_{22})^{-1} \\ -\hat{D}_{22}^{-1} \hat{C}_{22} (\hat{A}_{22} - \hat{B}_{22} \hat{D}_{22}^{-1} \hat{C}_{22})^{-1} & (\hat{D}_{22} - \hat{C}_{22} \hat{A}_{22}^{-1} \hat{B}_{22})^{-1} \end{bmatrix}. \quad (4.92)$$

Finalmente, a matriz das funções de Green definida na equação (4.71) pode ser escrita

como:

$$\mathbf{G}_5 = \begin{bmatrix} \hat{N}_{2 \times 2} & \emptyset \\ \emptyset & \hat{N}_{1 \times 1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (\hat{I} - \hat{\Theta}_1) \hat{A}_{2 \times 2}^{-1} & -\hat{\Theta}_2 \hat{A}_{1 \times 1}^{-1} \\ -\hat{\Theta}_3 \hat{A}_{2 \times 2}^{-1} & (\hat{I} - \hat{\Theta}_4) \hat{A}_{1 \times 1}^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{N}_{2 \times 2} & \emptyset \\ \emptyset & \hat{N}_{1 \times 1} \end{bmatrix} \quad (4.93)$$

em que

$$\hat{N}_{2 \times 2} = \begin{bmatrix} 1 & \langle n_{-\sigma}^d \rangle & 0 & 0 \\ \langle n_{-\sigma}^d \rangle & \langle n_{-\sigma}^d \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \langle n_{-\sigma}^d \rangle \\ 0 & 0 & \langle n_{-\sigma}^d \rangle & \langle n_{-\sigma}^d \rangle \end{bmatrix} \quad (4.94)$$

e

$$\hat{N}_{1 \times 1} = [1]. \quad (4.95)$$

4.2.1 Cálculo da Função de Green $G_{k\sigma}^{11}$

A função de Green $G_{k\sigma}^{11}$ é um dos elementos mais importantes da matriz das funções de Green, porque é usada para obter o valor médio de ocupação por sítio. Portanto, ela pode ser usada para determinar o potencial químico para um determinado número de ocupação. Para explicitar a dependência em relação ao vetor de onda \vec{k} e ao spin σ , reescrevemos os elementos da matriz das funções de Green dada na (4.93), como $G_{k\sigma}^{ij}$, em que os índices i e j indicam a posição do elemento na matriz.

Da equação (4.93), obtemos $G_{k\sigma}^{11}$, que é dada por:

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \frac{(\omega - E_{55}) [A_{k\sigma}(\omega) - (\omega + E_{11}) \bar{\gamma}_k^2]}{(\omega - E_{55}) D_{k\sigma}(\omega) - V_k^{dp} V_k^{pd} [A_{k\sigma}(\omega) - (\omega + E_{11}) \bar{\gamma}_k^2]}, \quad (4.96)$$

em que E_{11} e E_{55} são elementos da matriz energia $\hat{E}_{\vec{k}\sigma}$, definida na equação (4.55). A função $A_{k\sigma}(\omega)$ que aparece em $G_{k\sigma}^{11}$ é definida como:

$$A_{k\sigma}(\omega) = (n_{-\sigma}^d)^2 (1 - n_{-\sigma}^d)^2 (\omega^3 + \alpha_{k\sigma}^{(1)} \omega^2 + \alpha_{k\sigma}^{(2)} \omega + \alpha_{k\sigma}^{(3)}) \quad (4.97)$$

em que os coeficientes $\alpha_{k\sigma}^{(i)}$ são dados por

$$\alpha_{k\sigma}^{(1)} = E_{11}, \quad (4.98)$$

$$\alpha_{k\sigma}^{(2)} = \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)} - (\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} + \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)})(\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} + \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)} - E_{11}) \quad (4.99)$$

e

$$\alpha_{k\sigma}^{(3)} = -\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)} (\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} + \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)} - E_{11}). \quad (4.100)$$

As quantidades $\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)}$ e $\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)}$ presentes em $\alpha_{k\sigma}^{(2)}$ e $\alpha_{k\sigma}^{(3)}$ são definidas como

$$\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} = \frac{U + 2(\varepsilon_d - \mu) + \varepsilon_k^d + W_{k-\sigma}}{2} - \frac{\Delta_{k\sigma}}{2} \quad (4.101)$$

e

$$\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)} = \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} + \Delta_{k\sigma}. \quad (4.102)$$

Se considerarmos o caso particular em que ε_d , $\bar{\gamma}_k$ e t_{ij}^{pd} são iguais a zero, $\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)}$ e $\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)}$ representarão as relações de dispersão das quasipartículas do modelo de Hubbard de uma banda no estado normal. Nas equações (4.101) e (4.102), o termo $\Delta_{k\sigma}$ é dado por:

$$\Delta_{k\sigma} = \sqrt{(U + W_{k-\sigma} - \varepsilon_k^d)^2 + 4n_{-\sigma}^d U (\varepsilon_k^d - W_{k-\sigma})}, \quad (4.103)$$

em que $W_{k-\sigma}$ é definido como:

$$W_{\vec{k},-\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} W_{ij,-\sigma} + \frac{1}{L} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_j - \vec{R}_i)} W_{ij,-\sigma}^\ell \quad (4.104)$$

com $W_{ij,-\sigma}$ e $W_{ij,-\sigma}^\ell$ definidos nas equações (4.49) e (4.51), respectivamente.

Pólos das funções de Green

A função $D_{\vec{k}\sigma}(\omega)$ que aparece no denominador da função de Green $G_{\vec{k}\sigma}^{11}$ é dada por:

$$D_{\vec{k}\sigma}(\omega) = \mathcal{D}_{\vec{k}\sigma}(\omega) - \bar{\gamma}_k^2 (\omega^2 - E_{11}^2), \quad (4.105)$$

em que

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\vec{k}\sigma}(\omega) &= [(\omega - E_{11})(\omega n_{-\sigma}^d - E_{22}) - (\omega n_{-\sigma}^d - E_{12})^2] \\ &\quad \times [(\omega + E_{11})(\omega n_{-\sigma}^d + E_{22}) - (\omega n_{-\sigma}^d + E_{12})^2]. \end{aligned} \quad (4.106)$$

Definindo o denominador de $G_{\vec{k}\sigma}^{11}$ como:

$$\bar{D}_{k\sigma}(\omega) = (\omega - E_{55})D_{k\sigma}(\omega) - V_k^{dp} V_k^{pd} [A_{k\sigma}(\omega) - (\omega + E_{11})\bar{\gamma}_k^2], \quad (4.107)$$

podemos substituir explicitamente $A_{k\sigma}$ e $D_{\vec{k}\sigma}$, realizar as multiplicações necessárias e

reescrever $\bar{D}_{k\sigma}$ como um polinômio de quinto grau, que ficará na forma:

$$\bar{D}_{k\sigma}(\omega) = \Omega_{k\sigma}^{(0)} + \Omega_{k\sigma}^{(1)}\omega + \Omega_{k\sigma}^{(2)}\omega^2 + \Omega_{k\sigma}^{(3)}\omega^3 + \Omega_{k\sigma}^{(4)}\omega^4 + \omega^5 \quad (4.108)$$

em que os coeficientes do polinômio são dados por,

$$\Omega_{k\sigma}^{(0)} = -E_{55}, \quad (4.109)$$

$$\Omega_{k\sigma}^{(1)} = \frac{\xi_{k\sigma}^{(2)}}{\xi_{k\sigma}^{(1)}} - V_{\bar{k}}^{dp} V_{\bar{k}}^{pd}, \quad (4.110)$$

$$\Omega_{k\sigma}^{(2)} = -\frac{\xi_{k\sigma}^{(2)}}{\xi_{k\sigma}^{(1)}} E_{55} - E_{11} V_{\bar{k}}^{dp} V_{\bar{k}}^{pd}, \quad (4.111)$$

$$\Omega_{k\sigma}^{(3)} = \frac{\xi_{k\sigma}^{(3)}}{\xi_{k\sigma}^{(1)}} - \frac{\left(\xi_{k\sigma}^{(1)} \alpha_{k\sigma}^4 - \bar{\gamma}_{\bar{k}}^2\right)}{\xi_{k\sigma}^{(1)}} V_{\bar{k}}^{dp} V_{\bar{k}}^{pd}, \quad (4.112)$$

$$\Omega_{k\sigma}^{(4)} = -\frac{\xi_{k\sigma}^{(3)}}{\xi_{k\sigma}^{(1)}} E_{55} + \frac{\left(\xi_{k\sigma}^{(1)} \alpha_{k\sigma}^5 + E_{11} \bar{\gamma}_{\bar{k}}^2\right)}{\xi_{k\sigma}^{(1)}} V_{\bar{k}}^{dp} V_{\bar{k}}^{pd}. \quad (4.113)$$

As quantidades $\xi_{k\sigma}^{(1)}$, $\xi_{k\sigma}^{(2)}$ e $\xi_{k\sigma}^{(3)}$ são definidas como:

$$\xi_{k\sigma}^{(1)} = (n_{-\sigma}^d)^2 (1 - n_{-\sigma}^d)^2, \quad (4.114)$$

$$\xi_{k\sigma}^{(2)} = -(n_{-\sigma}^d)^2 (1 - n_{-\sigma}^d)^2 \left[(\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)})^2 + (\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)})^2 \right] - \bar{\gamma}_{\bar{k}}^2, \quad (4.115)$$

$$\xi_{k\sigma}^{(3)} = (n_{-\sigma}^d)^2 (1 - n_{-\sigma}^d)^2 (\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)})^2 (\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)})^2 + E_{11}^2 \bar{\gamma}_{\bar{k}}^2, \quad (4.116)$$

$$(4.117)$$

em que $\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)}$ e $\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)}$ são dados pelas equações (4.101) e (4.102).

Os pólos de $G_{k\sigma}^{11}$ serão determinados pelas singularidades de $\bar{D}_{k\sigma}$, ou seja, são os valores de ω para os quais $\bar{D}_{k\sigma}(\omega) = 0$. Isso significa que devemos encontrar as raízes do polinômio dado pela equação (4.108). Como esse é um polinômio de grau cinco, não é possível encontrar as cinco raízes analiticamente. No entanto, seguindo o teorema do

resto³, podemos escrever:

$$\bar{D}_{\vec{k}\sigma}(\omega) = (\omega - \omega_1)P_{4\vec{k}\sigma}(\omega) + R = 0, \quad (4.118)$$

em que $P_{4\vec{k}\sigma}(\omega)$ é um polinômio de grau quatro e R é o resto da divisão de $\bar{D}_{\vec{k}\sigma}(\omega)$ pelo binômio $\omega - \omega_1$. Se ω_1 for uma raiz real de $\bar{D}_{\vec{k}\sigma}(\omega)$, considerando o teorema de D'Alembert⁴ em conjunto com o teorema do resto, temos $D_{\vec{k}\sigma}(\omega_1) = R = 0$. Portanto,

$$P_{4\vec{k}\sigma}(\omega) = \frac{\bar{D}_{\vec{k}\sigma}(\omega)}{(\omega - \omega_1)} \quad (4.119)$$

de onde se obtém,

$$P_{4\vec{k}\sigma}(\omega) = Y_{\vec{k}\sigma}^{(0)} + Y_{\vec{k}\sigma}^{(1)}\omega + Y_{\vec{k}\sigma}^{(2)}\omega^2 + Y_{\vec{k}\sigma}^{(3)}\omega^3 + \omega^4. \quad (4.120)$$

Dessa forma, os coeficientes $Y_{\vec{k}\sigma}^{(i)}$ são dados em termos dos coeficientes de $\bar{D}_{\vec{k}\sigma}(\omega)$ e da raiz ω_1 . Assim, temos:

$$Y_{\vec{k}\sigma}^{(0)} = \Omega_{\vec{k}\sigma}^{(3)} + \Omega_{\vec{k}\sigma}^{(2)}\omega_1 + \Omega_{\vec{k}\sigma}^{(1)}\omega_1^2 + \Omega_{\vec{k}\sigma}^{(0)}\omega_1^3 + \omega_1^4, \quad (4.121)$$

$$Y_{\vec{k}\sigma}^{(1)} = \Omega_{\vec{k}\sigma}^{(2)} + \Omega_{\vec{k}\sigma}^{(1)}\omega_1 + \Omega_{\vec{k}\sigma}^{(0)}\omega_1^2 + \omega_1^3, \quad (4.122)$$

$$Y_{\vec{k}\sigma}^{(2)} = \Omega_{\vec{k}\sigma}^{(1)} + \Omega_{\vec{k}\sigma}^{(0)}\omega_1 + \omega_1^2, \quad (4.123)$$

$$Y_{\vec{k}\sigma}^{(3)} = \Omega_{\vec{k}\sigma}^{(0)} + \omega_1, \quad (4.124)$$

em que os coeficientes $\Omega_{\vec{k}\sigma}^{(i)}$ foram definidos nas equações (4.110) - (4.113). O polinômio de grau quatro $P_{4\vec{k}\sigma}$ possui solução analítica, e, como conhecemos todos os coeficientes de $\bar{D}_{\vec{k}\sigma}(\omega)$, a raiz ω_1 pode ser calculada numericamente.

³O teorema do resto diz que o resto R da divisão de um polinômio $P(x)$ pelo binômio $x - a$ é igual $P(a)$, ou seja $R = P(a)$.

⁴O teorema de D'Alembert diz que um polinômio $P(x)$ é divisível por $x - a$ se e somente se $P(a) = 0$. Portanto, se a for uma raiz de $P(x)$ tal condição é satisfeita, além disso, pelo teorema do resto temos $P(a) = R = 0$.

Pesos Espectrais

Depois de calculados os cinco pólos das funções de Green, podemos reescrever $G_{k\sigma}^{11}$ como:

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \frac{(\omega - E_{55}) [A_{k\sigma}(\omega) - (\omega + E_{11})\bar{\gamma}_k^2]}{(n_{-\sigma}^d)^2(1 - n_{-\sigma}^d)^2(\omega - E_{1k})(\omega - E_{2k})(\omega - E_{3k})(\omega - E_{4k})(\omega - E_{5k})}, \quad (4.125)$$

ou ainda

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \frac{(n_{-\sigma}^d)^2(1 - n_{-\sigma}^d)^2(\omega^4 - \alpha_{k\sigma}^{10}\omega^3 + \alpha_{k\sigma}^{11}\omega^2 - \alpha_{k\sigma}^{12}\omega + \alpha_{k\sigma}^{13})}{(n_{-\sigma}^d)^2(1 - n_{-\sigma}^d)^2(\omega - E_{1k})(\omega - E_{2k})(\omega - E_{3k})(\omega - E_{4k})(\omega - E_{5k})}, \quad (4.126)$$

em que, os pólos das funções de Green E_{ik} descrevem as relações de dispersão das quasi-partículas. Além disso, temos

$$\alpha_{k\sigma}^{10} = E_{55} - E_{11}, \quad (4.127)$$

$$\alpha_{k\sigma}^{11} = \alpha_{k\sigma}^{(2)} - E_{11}E_{55} - \frac{\bar{\gamma}_k^2}{(n_{-\sigma}^d)^2(1 - n_{-\sigma}^d)^2}, \quad (4.128)$$

$$\alpha_{k\sigma}^{12} = E_{55}\alpha_{k\sigma}^{(2)} + \alpha_{k\sigma}^{(3)} + (E_{11} - E_{55})\frac{\bar{\gamma}_k^2}{(n_{-\sigma}^d)^2(1 - n_{-\sigma}^d)^2}, \quad (4.129)$$

$$\alpha_{k\sigma}^{13} = E_{55}[\alpha_{k\sigma}^{(3)} + E_{11}\frac{\bar{\gamma}_k^2}{(n_{-\sigma}^d)^2(1 - n_{-\sigma}^d)^2}]. \quad (4.130)$$

Agora podemos separar a função de Green $G_{k\sigma}^{11}$ em frações parciais e reescrevê-la como:

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \sum_{p=1}^5 \frac{Z_{p\vec{k}\sigma}}{\omega - E_{p\vec{k}\sigma}}, \quad (4.131)$$

em que os pesos espectrais $Z_{p\vec{k}\sigma}$ são:

$$Z_{1\vec{k}\sigma} = \frac{\alpha_{\vec{k}\sigma}^{(13)} - \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(12)} E_{1\vec{k}\sigma} + \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(11)} E_{1\vec{k}\sigma}^2 - \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(10)} E_{1\vec{k}\sigma}^3 + E_{1\vec{k}\sigma}^4}{(E_{1\vec{k}\sigma} - E_{2\vec{k}\sigma})(E_{1\vec{k}\sigma} - E_{3\vec{k}\sigma})(E_{1\vec{k}\sigma} - E_{4\vec{k}\sigma})(E_{1\vec{k}\sigma} - E_{5\vec{k}\sigma})}, \quad (4.132)$$

$$Z_{2\vec{k}\sigma} = \frac{\alpha_{\vec{k}\sigma}^{(13)} - \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(12)} E_{2\vec{k}\sigma} + \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(11)} E_{2\vec{k}\sigma}^2 - \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(10)} E_{2\vec{k}\sigma}^3 + E_{2\vec{k}\sigma}^4}{(E_{2\vec{k}\sigma} - E_{1\vec{k}\sigma})(E_{2\vec{k}\sigma} - E_{3\vec{k}\sigma})(E_{2\vec{k}\sigma} - E_{4\vec{k}\sigma})(E_{2\vec{k}\sigma} - E_{5\vec{k}\sigma})}, \quad (4.133)$$

$$Z_{3\vec{k}\sigma} = \frac{\alpha_{\vec{k}\sigma}^{(13)} - \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(12)} E_{3\vec{k}\sigma} + \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(11)} E_{3\vec{k}\sigma}^2 - \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(10)} E_{3\vec{k}\sigma}^3 + E_{3\vec{k}\sigma}^4}{(E_{3\vec{k}\sigma} - E_{1\vec{k}\sigma})(E_{3\vec{k}\sigma} - E_{2\vec{k}\sigma})(E_{3\vec{k}\sigma} - E_{4\vec{k}\sigma})(E_{3\vec{k}\sigma} - E_{5\vec{k}\sigma})}, \quad (4.134)$$

$$Z_{4\vec{k}\sigma} = \frac{\alpha_{\vec{k}\sigma}^{(13)} - \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(12)} E_{4\vec{k}\sigma} + \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(11)} E_{4\vec{k}\sigma}^2 - \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(10)} E_{4\vec{k}\sigma}^3 + E_{4\vec{k}\sigma}^4}{(E_{4\vec{k}\sigma} - E_{1\vec{k}\sigma})(E_{4\vec{k}\sigma} - E_{2\vec{k}\sigma})(E_{4\vec{k}\sigma} - E_{3\vec{k}\sigma})(E_{4\vec{k}\sigma} - E_{5\vec{k}\sigma})} \quad (4.135)$$

e

$$Z_{5\vec{k}\sigma} = \frac{\alpha_{\vec{k}\sigma}^{(13)} - \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(12)} E_{5\vec{k}\sigma} + \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(11)} E_{5\vec{k}\sigma}^2 - \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(10)} E_{5\vec{k}\sigma}^3 + E_{5\vec{k}\sigma}^4}{(E_{5\vec{k}\sigma} - E_{1\vec{k}\sigma})(E_{5\vec{k}\sigma} - E_{2\vec{k}\sigma})(E_{5\vec{k}\sigma} - E_{3\vec{k}\sigma})(E_{5\vec{k}\sigma} - E_{4\vec{k}\sigma})}. \quad (4.136)$$

Foi verificado através de cálculo numérico computacional (ver figura 5.6 do capítulo 5) que os pesos espectrais satisfazem a seguinte condição:

$$Z_{1\vec{k}\sigma} + Z_{2\vec{k}\sigma} + Z_{3\vec{k}\sigma} + Z_{4\vec{k}\sigma} + Z_{5\vec{k}\sigma} = 1. \quad (4.137)$$

Embora não foi objetivo deste trabalho, poderíamos ter investigado a transferência de peso espectral entre a banda inferior e a banda superior de Hubbard, como foi feito no trabalho de Beenen e Edwards (Beenen e Edwards (1995)) para o estado normal paramagnético do modelo de Hubbard de uma banda. Nesse caso, é fácil verificar a identidade $Z_{1\vec{k}\sigma} + Z_{2\vec{k}\sigma} = 1$, porque temos apenas $Z_{2\vec{k}\sigma} = 1 - Z_{1\vec{k}\sigma}$.

4.3 Cálculo da Função Gap através do Procedimento de Fatorização

Ao tratarmos os elementos da matriz energia $\hat{E}_{\vec{k},\sigma}$ definida na equação (4.55), vimos que, devido à simetria $d_{x^2-y^2}$ considerada neste trabalho, várias funções correlação se anulam. Quando o parâmetro de ordem supercondutor possui simetria s , a função correlação envolvida é local, ou seja, $\langle c_{i-\sigma} c_{i\sigma} \rangle$. No caso da simetria $d_{x^2-y^2}$, a função correlação $\langle d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle$ é sempre zero, portanto não pode ser usada para determinar o gap supercondutor (Beenen e Edwards (1995), Stanescu, Martin e Phillips (2000)). Nesse caso, a função correlação que determina o gap não é local, além disso é uma função correlação que en-

volve quatro operadores, como é o caso da função correlação definida na equação (4.64), a qual pode ser escrita como:

$$\bar{\gamma}_{il} = t_{il}^d [\langle n_{i,\sigma}^d d_{l,\sigma} d_{l,-\sigma} \rangle + \langle n_{l,\sigma}^d d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma} \rangle]. \quad (4.138)$$

No entanto, assim como no caso de h_2 discutido no final do capítulo 3, aqui também não podemos expressar essas funções correlação diretamente em termos das funções de Green. Uma saída seria considerar um conjunto de operadores auxiliares, como foi feito no caso de h_2 . Uma outra opção é utilizar um procedimento bem mais simples, que é o procedimento de fatorização proposto por Beenen e Edwards (Beenen e Edwards (1995)). Esse procedimento tem a desvantagem de que ele superestima o valor do gap, além disso não recupera a condição $\bar{\gamma}_{ij} \rightarrow 0$ quando $U \rightarrow \infty$. No entanto, para valores de U intermediários, é possível obter informações importantes sobre a estrutura do gap e sua dependência em relação á dopagem e parâmetros como a hibridização, temperatura e interação coulombiana. Portanto, pela sua simplicidade, pelos valores de U que usaremos e pelos efeitos nos quais estamos interessados, neste trabalho usaremos o procedimento de fatorização para tratar as funções correlação da equação (4.138).

Nesse caso, podemos escrever

$$\bar{\gamma}_{\vec{k}} = \sum_{\langle l \rangle i} t_{il}^d e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_i)} \bar{\gamma}_{il}, \quad (4.139)$$

em que $\bar{\gamma}_{il}$ é dada na equação (4.138). Usando o processo de fatorização, $\bar{\gamma}_{il}$ pode ser reescrita como:

$$\bar{\gamma}_{il} = [\langle d_{i-\sigma}^\dagger d_{l-\sigma} \rangle + \langle d_{l\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \rangle] \langle d_{i-\sigma} d_{l\sigma} \rangle, \quad (4.140)$$

em que a simetria $\bar{\gamma}_{il} = \bar{\gamma}_{li}$ é conservada. Dessa forma, os produtos $\langle d_{i-\sigma}^\dagger d_{l-\sigma} \rangle$ e $\langle d_{i-\sigma} d_{l\sigma} \rangle$ são separados e essas funções correlação podem ser calculadas diretamente das funções de Green obtidas na matriz (4.93). Definindo

$$n_{0l\sigma}^d = \langle d_{i-\sigma}^\dagger d_{l-\sigma} \rangle = \langle d_{l\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \rangle, \quad (4.141)$$

podemos reescrever a equação (4.140) como

$$\bar{\gamma}_{il} = 2n_{0l\sigma}^d \langle d_{i-\sigma} d_{l\sigma} \rangle \quad (4.142)$$

em que $n_{0l\sigma}^d$ pode ser obtido diretamente da função de Green $G_{k\sigma}^{11}$.

Já vimos que a simetria $d_{x^2-y^2}$ impõe que $\bar{\gamma}_{il} = +\bar{\gamma}$ para $\vec{R}_i - \vec{R}_l$ na direção x e $\bar{\gamma}_{il} = -\bar{\gamma}$ para $\vec{R}_i - \vec{R}_l$ na direção y . Com essas considerações, a transformada de Fourier de $\bar{\gamma}_{il}$ é

dada por

$$\bar{\gamma}_k = \bar{g} [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)] \quad (4.143)$$

em que

$$\bar{g} = 2t^d \bar{\gamma} \quad (4.144)$$

é definida como a amplitude da função gap.

A transformada de Fourier da função correlação $\langle d_{i-\sigma} d_{l\sigma} \rangle$ é dada por

$$\langle d_{i-\sigma} d_{l\sigma} \rangle = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_i)} \langle d_{\vec{k}-\sigma} d_{\vec{k}\sigma} \rangle \quad (4.145)$$

em que L é o número de sítios no sistema. A função correlação $\langle d_{\vec{k}-\sigma} d_{\vec{k}\sigma} \rangle$ é obtida diretamente da função de Green $G_{\vec{k}\sigma}^{13}$, usando a relação dada pela equação (3.99).

Para ficar mais clara a relação entre $\bar{\gamma}_k$ e $G_{\vec{k}\sigma}^{13}$, vamos reescrever a função de Green $G_{\vec{k}\sigma}^{13}$ como:

$$G_{\vec{k}\sigma}^{13}(\omega) = -\bar{\gamma}_k U^2 F_{\vec{k}\sigma}^{13}(\omega) \quad (4.146)$$

em que

$$F_{\vec{k}\sigma}^{13}(\omega) = \frac{(n_{-\sigma}^d)^2 (1 - n_{-\sigma}^d)^2 (\omega - E_{55})}{(\omega - E_{55}) D_{\vec{k}\sigma}(\omega) - V_{\vec{k}}^{dp} V_{\vec{k}}^{pd} [A_{\vec{k}\sigma}(\omega) - (\omega + E_{11}) \bar{\gamma}_k^2]}, \quad (4.147)$$

com $A_{\vec{k}\sigma}(\omega)$ e $D_{\vec{k}\sigma}(\omega)$ definidos nas equações (4.97) e (4.105), respectivamente.

Combinando a equação (4.139) com as equações (4.142) - (4.146), podemos escrever a equação do gap como:

$$\bar{\gamma}_k = -\bar{\gamma}_k 2n_{01\sigma}^d t^d U^2 I_\sigma, \quad (4.148)$$

em que

$$I_\sigma = \frac{1}{2\pi i} \oint f(\omega) F_\sigma(\omega) d\omega \quad (4.149)$$

com

$$F_\sigma(\omega) = \frac{1}{L} \sum_{\vec{q}} [\cos(\vec{q}_x a) - \cos(\vec{q}_y a)]^2 F_{\vec{q}\sigma}^{13}(\omega). \quad (4.150)$$

O sistema estará no estado supercondutor quando $\bar{\gamma}_k \neq 0$ na equação (4.148). A condição para que o sistema tenha solução supercondutora será:

$$2n_{01\sigma}^d t^d U^2 I_\sigma = -1. \quad (4.151)$$

4.4 Cálculo do Deslocamento dos Pólos das Funções de Green

No deslocamento $W_{\vec{k}-\sigma}$ dado pela equação (4.104) estão presentes $W_{ij-\sigma}$ e $W_{ij-\sigma}^\ell$, em que:

$$W_{ij-\sigma} = W_{ij-\sigma}^d + W_{ij-\sigma}^{pd} \quad (4.152)$$

com

$$W_{ij-\sigma}^d = \frac{t_{ij}^d [\langle n_{i-\sigma}^d n_{j-\sigma}^d \rangle - (n_{-\sigma}^d)^2] + \Lambda_{ij\sigma}^d}{n_{-\sigma}^d (1 - n_{-\sigma}^d)} \quad (4.153)$$

e

$$W_{ij-\sigma}^{pd} = \frac{\Lambda_{ij\sigma}^{pd}}{n_{-\sigma}^d (1 - n_{-\sigma}^d)}. \quad (4.154)$$

O termo $\Lambda_{ij\sigma}^d$ presente na equação (4.153) é dado pela equação (4.21). O deslocamento $W_{ij-\sigma}^\ell$ definido na equação (4.51) está diretamente associado ao salto para os segundos-vizinhos $t^{\ell d}$. Os deslocamentos $W_{ij-\sigma}^\ell$ e $W_{ij-\sigma}^d$ surgem devido à interação coulombiana local entre elétrons da banda d . Por outro lado, o deslocamento $W_{ij-\sigma}^{pd}$ é devido à hibridização entre os elétrons d e os elétrons p . Como não estamos considerando a interação coulombiana entre os elétrons p , o deslocamento $W_{ij-\sigma}^p$ não aparece, ou seja, $W_{ij-\sigma}^p = 0$. A equação (4.152) mostra que podemos separar o deslocamento $W_{ij-\sigma}$ em um termo relacionado aos elétrons d e em um termo relacionado à hibridização. No entanto, mesmo em $W_{ij-\sigma}^d$, o efeito da hibridização é considerado principalmente através de $n_{-\sigma}^d$, que depende da hibridização.

Considerando as regras de anticomutação para operadores fermiônicos, podemos permutar os operadores das funções correlação presentes em $\Lambda_{ij\sigma}^{pd}$ (dada pela equação (4.22)) e analisar em detalhe cada uma dessas funções correlação. Depois dessa análise, veremos que as únicas funções correlação que não desaparecem são $\langle p_{l-\sigma}^\dagger d_{i-\sigma} \rangle$ e $\langle p_{l-\sigma}^\dagger n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle$. Logo,

$$\Lambda_{ij\sigma}^{pd} = \sum_l t_{il}^{pd} [2 \langle p_{l-\sigma}^\dagger n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle - \langle p_{l-\sigma}^\dagger d_{i-\sigma} \rangle] \delta_{ij}, \quad (4.155)$$

em que as funções correlação presentes em (4.155) podem ser obtidas respectivamente das funções de Green $G_{k\sigma}^{15}$ e $G_{k\sigma}^{25}$, em que

$$G_{k\sigma}^{15}(\omega) = \frac{[A_{k\sigma}(\omega) - (\omega + E_{11}) \bar{\gamma}_k^2] V_k^{pd}}{\bar{D}_{k\sigma}(\omega)} \quad (4.156)$$

e

$$G_{k\sigma}^{25}(\omega) = \frac{n_{-\sigma}^d [B_{k\sigma}(\omega) - (\omega + E_{11}) \bar{\gamma}_k^2] V_k^{dp}}{\bar{D}_{k\sigma}(\omega)}. \quad (4.157)$$

A quantidade $B_{\vec{k}\sigma}(\omega)$ que aparece em $G_{\vec{k}\sigma}^{15}$ e $G_{\vec{k}\sigma}^{25}$ é definida como

$$B_{\vec{k}\sigma}(\omega) = A_{\vec{k}\sigma}(\omega) + n_{-\sigma}^d(1 - n_{-\sigma}^d)^2 U \mathcal{D}_1(\omega) \quad (4.158)$$

em que $A_{\vec{k}\sigma}(\omega)$ está definido na equação (4.97).

Em termos dos elementos da matriz energia (4.55), a quantidade $\mathcal{D}_1(\omega)$ é dada por:

$$\mathcal{D}_1(\omega) = (\omega - E_{11})(\omega n_{-\sigma}^d - E_{22}) - (\omega n_{-\sigma}^d - E_{12})^2. \quad (4.159)$$

É interessante observar que para $U \rightarrow \infty$, a função de Green $G_{\vec{k}\sigma}^{25}$ tende a zero. Como conseqüência, a função correlação $\langle p_{l-\sigma}^\dagger n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle$ também tende a zero, recuperando o resultado da referência (Calegari, Magalhaes e Gomes (2004)), para $\Lambda_{ij\sigma}^{pd}$.

A transformada de Fourier do deslocamento $W_{ij\sigma}^d$ é dada por:

$$W_{\vec{k}\sigma}^{1d} = \sum_{\langle j \rangle i} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} W_{ij\sigma}^d. \quad (4.160)$$

Substituindo a equação (4.21) na equação (4.153) e colocando o resultado na transformada de Fourier, temos

$$\begin{aligned} W_{\vec{k}\sigma}^{1d} = & -\frac{1}{n_{\sigma}^d(1 - n_{\sigma}^d)} \sum_{\langle j \rangle i} t_{ij}^d \langle d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} (1 - n_{i-\sigma}^d - n_{j-\sigma}^d) \rangle \\ & + \sum_{\langle j \rangle i} t_{ij}^d e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \left\{ \langle n_{j\sigma}^d n_{i\sigma}^d \rangle - \langle n_{i\sigma}^d \rangle^2 \right. \\ & \left. + \langle d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma} d_{i-\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma}^\dagger d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (4.161)$$

Da mesma maneira, podemos combinar as equações (4.23) e (4.51) e escrever a transformada de Fourier de $W_{ij,-\sigma}^{\ell d}$ como:

$$\begin{aligned} W_{\vec{k}\sigma}^{\ell d} = & -\frac{1}{n_{\sigma}^d(1 - n_{\sigma}^d)} \sum_{\langle\langle j \rangle\rangle i} t_{ij}^{\ell d} \langle d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} (1 - n_{i-\sigma}^d - n_{j-\sigma}^d) \rangle \\ & + \sum_{\langle\langle j \rangle\rangle i} t_{ij}^{\ell d} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_i)} \left\{ \langle n_{j\sigma}^d n_{i\sigma}^d \rangle - \langle n_{i\sigma}^d \rangle^2 \right. \\ & \left. + \langle d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma} d_{i-\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \rangle - \langle d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma}^\dagger d_{i-\sigma} d_{i\sigma} \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (4.162)$$

Para calcular as funções correlação que aparecem em $W_{\vec{k}\sigma}^{1d}$ e $W_{\vec{k}\sigma}^{\ell d}$, seguiremos o procedimento proposto por Roth (Roth (1969)) e discutido no final do capítulo 3. Nesse procedimento, são introduzidos operadores extras $B_{i\sigma}$, possibilitando que funções correlação na forma $\langle A_n B_{i\sigma} \rangle$ possam ser avaliadas usando as definições apresentadas nas equações (3.84)

e (3.99). No entanto, nas referências (Beenen e Edwards (1995), Calegari, Magalhaes e Gomes (2004)), a soma que aparece na equação (3.84) tem sido considerada apenas sobre os operadores que descrevem o estado normal do sistema. Neste trabalho, estenderemos a soma para incluir também os operadores buraco, os quais descrevem as propriedades supercondutoras do sistema. Dessa forma, o deslocamento

$$W_{k\sigma}^d = W_{k\sigma}^{1d} + W_{k\sigma}^{\ell d} \quad (4.163)$$

se torna:

$$\begin{aligned} n_{\sigma}^d(1 - n_{\sigma}^d)W_{k\sigma}^d &= h_{1\sigma} + \sum_{\langle i=0 \rangle, j \neq 0} t_{0j}^d e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} (h_{2j\sigma} + h_{3j\sigma}) \\ &+ \sum_{\langle \langle i=0 \rangle \rangle, j \neq 0} t_{0j}^{\ell d} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} (h_{2j\sigma} + h_{3j\sigma}) \end{aligned} \quad (4.164)$$

em que o termo $h_{3j\sigma}$ está diretamente relacionado com a função gap $\bar{\gamma}_{\vec{k}}$ através das funções de Green $G_{k\sigma}^{13}$ e $G_{k\sigma}^{14}$ (ver o apêndice **A**). Os termos $h_{1\sigma}$, $h_{2j\sigma}$ e $h_{3j\sigma}$ são calculados no apêndice **A**.

O termo $h_{2j\sigma}$ pode ser escrito como:

$$h_{2j\sigma} = A_{j\sigma} + \langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle \quad (4.165)$$

com

$$A_{j\sigma} = -\langle S_j^z S_0^z \rangle - \frac{\alpha_{j\sigma} n_{0j\sigma}^d + \beta_{j\sigma} m_{j\sigma}}{1 - \beta_{\sigma} \beta_{-\sigma}} - \frac{\alpha_{j\sigma} n_{0j-\sigma}^d + \beta_{j\sigma} (n_{0j-\sigma}^d - m_{j-\sigma})}{1 - \beta_{\sigma}}, \quad (4.166)$$

em que as quantidades $\alpha_{j\sigma}$, $n_{0j\sigma}^d$, $\beta_{j\sigma}$ e $m_{j\sigma}$ são dadas no apêndice **A**. A função correlação spin-spin introduzida na equação (4.165) é dada por:

$$\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle = \frac{1}{2} \left(\langle S_j^+ S_0^- \rangle + \langle S_j^- S_0^+ \rangle \right) + \langle S_j^z S_0^z \rangle. \quad (4.167)$$

Considerando o caso particular em que o sistema se encontra inicialmente no estado paramagnético, temos:

$$\langle S_j^+ S_0^- \rangle = \langle S_j^- S_0^+ \rangle, \quad (4.168)$$

portanto a função correlação spin-spin $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ pode ser escrita como:

$$\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle = \langle S_j^+ S_0^- \rangle + \langle S_j^z S_0^z \rangle \quad (4.169)$$

em que

$$\langle S_j^+ S_0^- \rangle = \langle d_{j\sigma}^{\dagger} d_{j-\sigma} d_{0-\sigma}^{\dagger} d_{0\sigma} \rangle = - \frac{\alpha_{j\sigma} n_{0j,-\sigma}^d + \beta_{j,\sigma} m_{j,-\sigma}}{1 + \beta_{\sigma}} \quad (4.170)$$

e

$$\langle S_j^z S_0^z \rangle = \frac{(1 - \beta_{-\sigma})}{2} \left[(n_\sigma^d)^2 - \frac{\alpha_{j\sigma} n_{0j\sigma} + \beta_{j\sigma} m_{j\sigma}}{1 - \beta_\sigma \beta_{-\sigma}} \right] - \frac{\alpha_{-\sigma} n_\sigma^d}{2}. \quad (4.171)$$

Como veremos nos próximos capítulos, é adequado escrevermos o parâmetro h_2 explicitamente em termos da função correlação spin-spin, porque, conforme discutido no final do capítulo 3, essa função desempenha um papel importante na aproximação de dois-pólos, principalmente na região de dopagem próxima ao meio-preenchimento (Roth (1969)).

5 Resultados - Parte I

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos para o modelo dado na equação (4.2), em que somente o salto para os primeiros-vizinhos é considerado.

5.0.1 Procedimento Numérico

O primeiro passo do processo numérico para obter qualquer um dos resultados apresentados neste trabalho, consiste em calcular o potencial químico para uma dada ocupação total definida como:

$$n_T = n_{\sigma}^d + n_{-\sigma}^d \quad (5.1)$$

em que

$$n_{\sigma}^d = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \rho(\omega). \quad (5.2)$$

Na equação acima, a função $f(\omega)$ é a função de Fermi e $\rho(\omega)$ é a densidade de estados definida por

$$\rho(\omega) = \frac{1}{L} \sum_{p=1}^5 \sum_{\vec{k}} Z_{p\vec{k}\sigma} \delta(\omega - E_{p\vec{k}\sigma}), \quad (5.3)$$

no qual combinamos a função de Green $G_{\vec{k}\sigma}^{11}$ na forma dada pela equação (4.131) e a identidade (3.64), dentro do formalismo das funções de Green apresentado no capítulo 2. Na equação (5.3), $Z_{p\vec{k}\sigma}$ são os pesos espectrais de $G_{\vec{k}\sigma}^{11}$ e $E_{p\vec{k}\sigma}$ as relações de dispersão das quasipartículas.

Quando o sistema é dopado, n_T passa a ser dado por:

$$n_T = 1 - \delta, \quad (5.4)$$

em que δ é a dopagem do sistema. Para o estado paramagnético temos:

$$n_{\sigma}^d = n_{-\sigma}^d = \frac{n_T}{2}. \quad (5.5)$$

Nesse caso, para calcular μ , define-se uma dopagem δ , da qual se obtém n_{σ}^d através das

relações (5.4) e (5.5). Através de um processo autoconsistente, usa-se n_{σ}^d para fixar o potencial químico na equação (5.2), em que os pesos espectrais $Z_{p\vec{k}\sigma}$ e as relações de dispersão das quasipartículas $E_{p\vec{k}\sigma}$ presentes na densidade de estados $\rho(\omega)$, dependem diretamente do potencial químico μ . No entanto, a densidade de estados depende de outras quantidades que também devem ser calculadas por autoconsistência. Essas quantidades são o deslocamento $W_{k\sigma}^d$ dado pela equação (4.164), a função amplitude do gap definido na equação (4.148) e o deslocamento $W_{k-\sigma}^{pd}$ dado pela transformada de Fourier da equação (4.154). Essas três quantidades dependem diretamente de \vec{k} , o que em princípio torna impossível o cálculo autoconsistente, pelo fato de que para cada \vec{k} temos uma equação diferente. No entanto, se considerarmos que o salto t_{0j}^d é o mesmo para todos os z primeiros vizinhos (Roth (1969)), temos $t_{0j}^d = t^d$ e podemos escrever:

$$W_{k\sigma}^d = h_{1\sigma} + \varepsilon_k^d H_{2\sigma} \quad (5.6)$$

em que

$$H_{2\sigma} = h_{2,1\sigma} + h_{3,1\sigma}. \quad (5.7)$$

Nos cálculos analíticos desenvolvidos no apêndice **A**, observou-se que as funções de Green usadas para obter as funções correlação presentes em $h_{3,1\sigma}$, possuem a forma geral da equação (4.58). Sendo assim, encontramos que $h_{3,1\sigma} \sim \bar{\gamma}_k^2$, ou seja, $h_{3,1\sigma} \sim 10^{-4} - 10^{-6}$ eV. Verificamos através de cálculo numérico computacional, que a contribuição de $h_{3,1\sigma}$ no deslocamento $W_{k\sigma}^d$ é insignificante e pode ser desprezada sem maiores problemas. No entanto, é necessário observar que considerar $h_{3,1\sigma} = 0$ em $W_{k\sigma}^d$, é diferente do que considerar $\bar{\gamma}_k = 0$, porque $h_{1\sigma}$ e $h_{2,1\sigma}$ também dependem de $\bar{\gamma}_k$, através das funções de Green usadas para obter as funções correlação presente neles. Como os parâmetros $h_{1\sigma}$ e $h_{2,1\sigma}$ não dependem de \vec{k} , eles serão usados no processo autoconsistente, no lugar de $W_{k\sigma}^d$. Pelas razões que serão discutidas mais adiante, neste trabalho foi considerada a hibridização $V_k^{dp}(V_k^{pd})$ independente de \vec{k} . Logo, o deslocamento $W_{k-\sigma}^{pd}$ também não dependerá de \vec{k} , portanto pode ser usado no cálculo autoconsistente sem problemas. No caso de $\bar{\gamma}_k$, a equação (4.143) mostra que dependência em \vec{k} pode ser isolada, e que ao invés de usarmos $\bar{\gamma}_k$, podemos usar \bar{g} no processo autoconsistente. Dessa forma, temos um conjunto de quatro equações acopladas que são (5.2), (5.6), (4.154) e (4.148) que devem ser resolvidas por um processo autoconsistente em que os parâmetros que devem convergir para um valor constante no final do processo, são μ , $h_{1\sigma}$, $H_{2\sigma}$, $W_{-\sigma}^{pd}$ e \bar{g} presentes nas quatro equações. No capítulo 4, foi observado que para obter as relações de dispersão das quasipartículas, é necessário encontrar as raízes de um polinômio de grau cinco, o qual não possui solução analítica. A maneira que encontramos para solucionar esse problema foi obter, através

Tabela 5.1: A tabela mostra as diferentes aproximações consideradas no cálculo do deslocamento $W_{\vec{k}\sigma}$. Na referência (Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b)), os resultados numéricos mostraram que a contribuição de $h_{3,1\sigma}$ em $W_{\vec{k}\sigma}^d$ é muito pequena quando comparada com a ordem de grandeza de $W_{\vec{k}\sigma}^d$. Sendo assim, podemos desconsiderar $h_{3,1\sigma}$ no procedimento numérico.

	U	$\bar{\gamma}_{\vec{k}}$	T	V_0^{pd}	$h_{3j\sigma}$
Roth	∞	0	0	0	0
Edwards	<i>finito</i>	0	0	0	0
Calegari, Magalhaes e Gomes (2004)	∞	0	0	<i>finito</i>	0
Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b)	<i>finito</i>	<i>finito</i>	<i>finito</i>	<i>finito</i>	<i>finito</i>

de métodos numéricos, pelo menos uma raiz real desse polinômio e gerar um polinômio de ordem quatro em termos dessa raiz, em que o novo polinômio possui solução analítica. Existem dois motivos principais para evitarmos calcular as cinco raízes através de métodos numéricos. Um deles é o fato de existirem cinco raízes para cada \vec{k} dentro da primeira zona de Brillouin, o que acaba consumindo muito tempo de cálculo computacional, além de exigir computadores de alto poder de processamento. O outro motivo está ligado à precisão que em certos pontos, dentro da primeira zona de Brillouin, é mais difícil de alcançar. Portanto, o fato de usarmos apenas uma raiz numérica simplifica muito o processo da autoconsistência. Um dos parâmetros mais importantes do modelo é a hibridização $V_{\vec{k}}^{dp}$ que depende da superposição das funções de onda d e p . Considerando a aproximação 'tight binding' e incluindo as simetrias d e p , temos:

$$V_{\vec{k}}^{dp} = -iV_0^{dp}[\text{sen}(k_x a) - \text{sen}(k_y a)]. \quad (5.8)$$

Dessa forma, a hibridização possui uma dependência em \vec{k} explícita e uma constante real V_0^{dp} . Nas funções de Green, a hibridização aparece sempre na forma $V_{\vec{k}}^{dp}V_{\vec{k}}^{pd}$ ou:

$$V_{\vec{k}}^{dp}V_{\vec{k}}^{pd} = (V_0^{dp})^2 \{[\text{sen}(k_x a)]^2 + [\text{sen}(k_y a)]^2 - 2\text{sen}(k_x a)\text{sen}(k_y a)\}. \quad (5.9)$$

Se tomarmos a média de $V_{\vec{k}}^{dp}V_{\vec{k}}^{pd}$ sobre a primeira zona de Brillouin, veremos que a média do último termo é zero (Calegari, Magalhaes e Gomes (2002)) e que a média

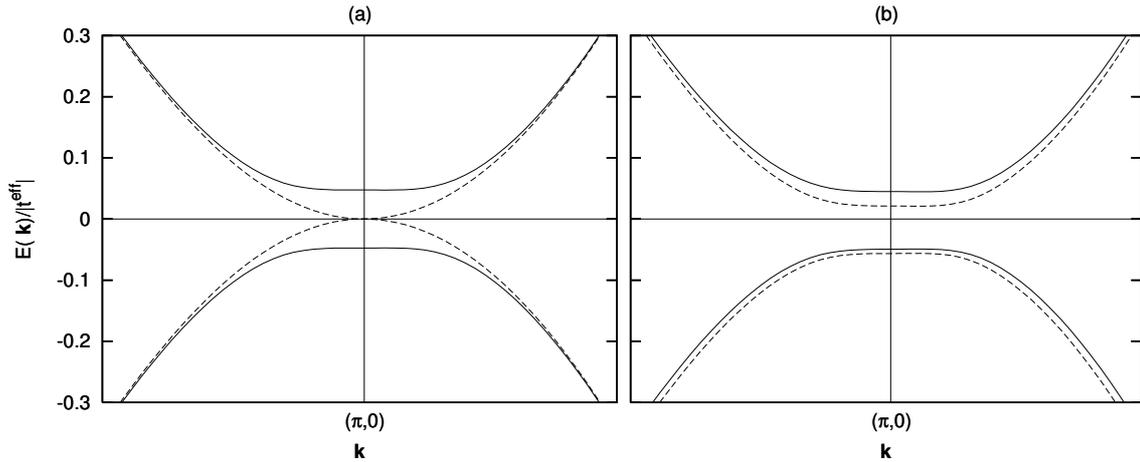


Figura 5.1: Relações de dispersão das quasipartículas próximas à energia de Fermi. (a) As linhas tracejadas mostram as relações de dispersão no estado normal. As linhas cheias mostram as relações de dispersão no estado supercondutor. Ambos os resultados foram obtidos com $V_0^{dp} = 0$. (b) As linhas cheias mostram o estado supercondutor com $V_0^{dp} = 0.1$ eV e as linhas tracejadas mostram as relações de dispersão das quasipartículas para $V_0^{dp} = 0.275$ eV. Todos os resultados foram obtidos com $n_T = 0.76$ e $U = 6$ eV.

dos termos quadráticos é um número. Assim, em uma primeira aproximação, podemos considerar a hibridização independente de \vec{k} . Além disso, no caso da simetria $d_{x^2-y^2}$, os pares responsáveis pela supercondutividade se formam em uma estreita faixa de energia ao redor do nível de Fermi (Sengupta e Ghatak (1994)). Portanto, nesse caso é razoável desprezarmos a dispersão da hibridização. Alguns parâmetros do modelo foram mantidos fixos durante a obtenção de todos os resultados apresentados neste capítulo. Esses parâmetros são $t^d = -0.5$ eV, $t^p = -1.0$ eV e $\Delta_{dp} = \epsilon_p - \epsilon_d = 3.6$ eV.

5.1 Deslocamento $W_{\vec{k}\sigma}$ com $U \rightarrow \infty$, $\bar{\gamma}_{\vec{k}} = 0$ e $T = 0$

Ao considerarmos um modelo com duas bandas hibridizadas, estamos aumentando consideravelmente o nível de complexidade do sistema, quando comparado ao modelo de Hubbard de uma banda (Hubbard (1963)). Nesta seção, estudaremos o modelo dado na equação (4.1), fazendo algumas simplificações. As mais importantes serão feitas no cálculo do deslocamento das bandas. Como estamos desprezando o salto para segundos-vizinhos, o termo associado ao salto t_{0j}^{ld} , no deslocamento da banda d , dado pela equação (4.164), deve ser desconsiderado.

Para simplificar o cálculo do deslocamento $W_{\vec{k}\sigma}$, numa primeira aproximação vamos

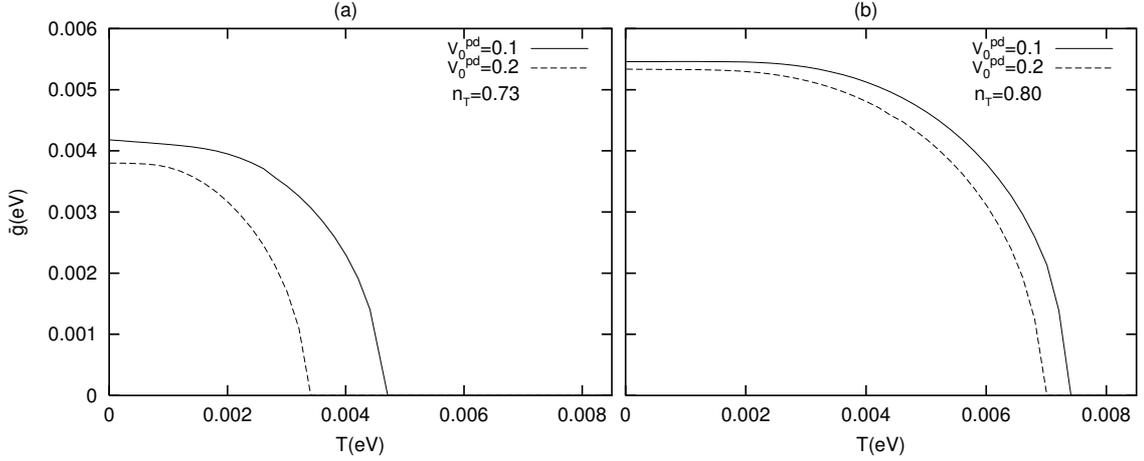


Figura 5.2: Amplitude da função gap \bar{g} em função da temperatura para duas hibridizações e duas ocupações diferentes. Ambos os resultados foram obtidos com $U = 6.0$ eV. A unidade da hibridização é elétron-volt (eV). No eixo x definimos $T \equiv k_B T$ onde k_B é a constante de Boltzmann.

considerar $U \rightarrow \infty$ em $W_{k\sigma}^d$ e $W_{ij-\sigma}^{pd}$. Assim, $W_{k\sigma}^d$ torna-se:

$$n_{\sigma}^d(1 - n_{\sigma}^d)W_{k\sigma}^d = - \sum_{j \neq 0} t_{0j}^d n_{j\sigma}^d - \sum_{j \neq 0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} t_{0j}^d \frac{n_{j\sigma}^d(1 - n_{j-\sigma}^d) + n_{j\sigma}^d n_{j-\sigma}^d}{1 - n_{\sigma}^d - n_{-\sigma}^d} \quad (5.10)$$

e

$$W_{ij-\sigma}^{pd} = - \frac{\sum_l t_{il}^{pd} \langle p_{l-\sigma}^{\dagger} d_{i-\sigma} \rangle \delta_{ij}}{n_{-\sigma}^d(1 - n_{-\sigma}^d)}. \quad (5.11)$$

Além disso, seguiremos o procedimento de Beenen e Edwards (Beenen e Edwards (1995)), e calcularemos o deslocamento $W_{ij\sigma}$ apenas no estado normal ($\bar{\gamma}_{\vec{k}} = 0$) e em temperatura zero. As conseqüências dessas aproximações serão discutidas na seção 5.2. Para mostrar as diferentes aproximações que têm sido usadas para calcular $W_{\vec{k},\sigma}$ montamos a tabela 5.1.

A figura 5.1 mostra as relações de dispersão das quasipartículas E_{ik} (ver equação (4.126)), na região do ponto $(\pi, 0)$, onde o gap é máximo no caso da simetria $d_{x^2-y^2}$. Na figura 5.1(a), as linhas tracejadas mostram o resultado para o estado normal ($\bar{\gamma}_{\vec{k}} = 0$), enquanto que as linhas cheias correspondem ao estado supercondutor. Esses resultados foram obtidos para $V_0^{dp} = 0$. O resultado da figura 5.1(a) tem a finalidade de mostrar que, na ausência de hibridização, o problema se separa em duas partes distintas. Uma delas considera elétrons em uma banda de caráter d sujeitos a uma interação coulombiana local. Os elétrons d podem formar pares e dar origem á supercondutividade. Essa situação descreve exatamente o problema previamente estudado por Beenen e Edwards (Beenen e Edwards (1995)). A outra parte do problema se resume a uma banda p com elétrons não interagentes e que não formam pares.

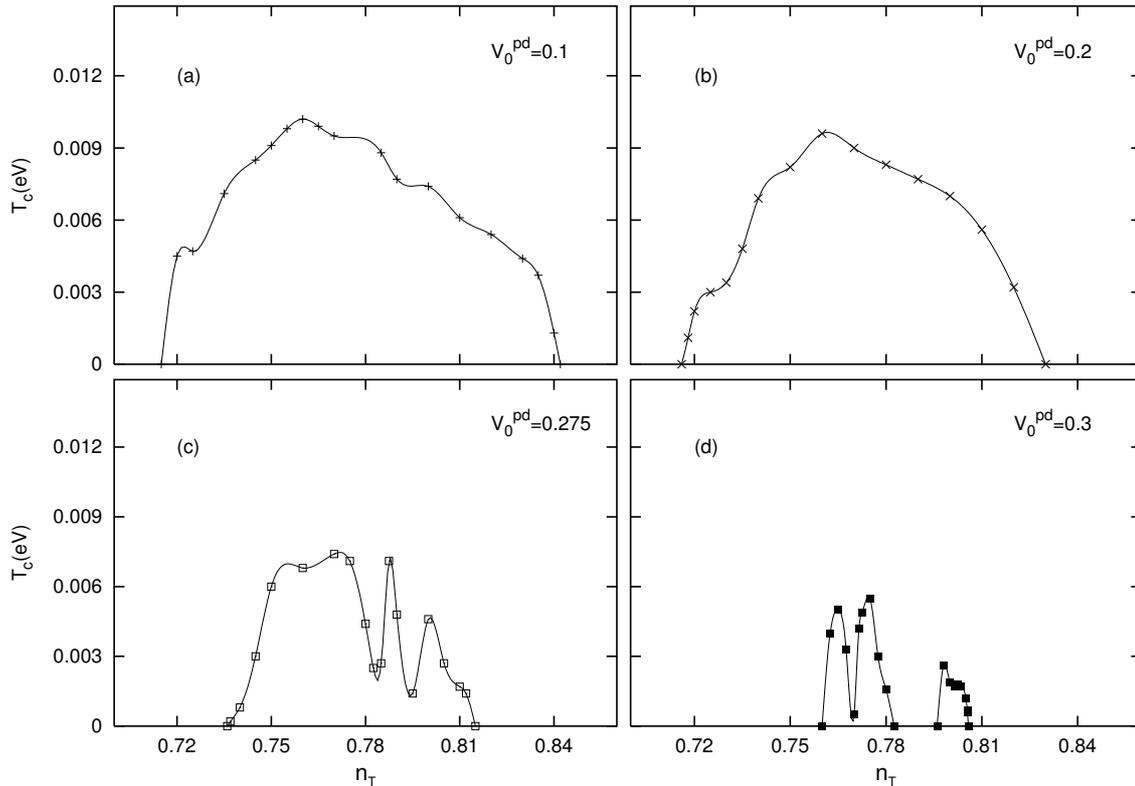


Figura 5.3: Comportamento da temperatura crítica supercondutora em função da ocupação para valores diferentes de hibridização V_0^{dp} . A interação coulombiana foi considerada $U = 6.0$ eV. A unidade da hibridização é elétron-volt (eV).

A figura 5.1(b) mostra as relações de dispersão das quasipartículas para dois valores distintos de hibridização. As linhas cheias correspondem a $V_0^{dp} = 0.1$ eV e as linhas tracejadas a $V_0^{dp} = 0.275$ eV. Como podemos observar, a hibridização desloca as relações de dispersão para energias mais baixas, quebrando a simetria em relação à energia de Fermi. Além disso, a hibridização diminui a largura do gap supercondutor. Esse mesmo efeito é observado também na amplitude da função gap \bar{g} mostrada na figura 5.2(a), em que \bar{g} diminui quando a hibridização aumenta. A figura 5.2(b) mostra o mesmo efeito para uma ocupação total diferente.

Na figura 5.3, apresentamos a temperatura crítica supercondutora ($T_c \equiv k_B T_c$) em função da ocupação total n_T . A temperatura crítica T_c é definida como a temperatura na qual $\bar{g} = 0$ (ver figura 5.2) para uma dada ocupação n_T . No nosso caso, T_c foi obtido através de cálculo numérico computacional. Podemos observar que a hibridização tem influência também sobre o valor de T_c . Na seqüência de figuras 5.2(a)-5.2(d), vemos que, quando a hibridização aumenta, a região na qual a supercondutividade ocorre, diminui consideravelmente. Para valores de hibridização relativamente altos, \bar{g} se torna muito

pequeno, dificultando o cálculo de T_c , já que exige uma precisão numérica muito grande. Portanto, os gaps que aparecem nas curvas de T_c nas figuras 5.2(c) e 5.2(d), surgem devido à falta de precisão no cálculo de T_c (para V_0^{dP} grande).

Embora esses resultados tenham sido obtidos com aproximações pouco refinadas, eles indicam claramente qual é o efeito da hibridização sobre as propriedades supercondutoras do sistema. Na próxima seção, refinaremos o cálculo do deslocamento $W_{\vec{k},\sigma}$, eliminando ao máximo as aproximações, o que nos possibilitará separar melhor os efeitos da hibridização e os efeitos das aproximações.

5.2 Deslocamento $W_{\vec{k}\sigma}$ com U , $\bar{\gamma}_{\vec{k}}$ e T finitos

Na segunda etapa deste trabalho, o deslocamento $W_{\vec{k},\sigma}$ que antes havia sido calculado no limite $U \rightarrow \infty$, no estado normal e a temperatura zero, agora é calculado levando-se em consideração todos esses efeitos (Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b)). Conforme foi discutido no final do capítulo 3, o deslocamento $W_{\vec{k},\sigma}^d$ depende de várias funções correlação que envolvem os operadores dados no conjunto apresentado na equação (4.6). Essas funções correlações não podem ser obtidas *diretamente* da matriz das funções de Green resultante do processo de desacoplamento. No entanto, é possível calcular essas funções correlação através da escolha de um novo conjunto de operadores B_i , os quais chamamos de operadores auxiliares. Esse processo é exatamente o mesmo usado por L. Roth (Roth (1969)) para calcular o deslocamento $W_{\vec{k},\sigma}$ no caso do modelo de Hubbard de uma banda no estado normal. A escolha dos operadores auxiliares depende da função correlação a ser calculada. Ao estudarem as propriedades supercondutoras do modelo de Hubbard de uma banda, usando a aproximação de dois-pólos, Beenen e Edwards (Beenen e Edwards (1995)) calcularam o deslocamento $W_{\vec{k},\sigma}$ apenas no estado normal. Portanto, eles utilizaram exatamente os mesmos operadores auxiliares usados por Roth (Roth (1969)), ou seja, ao calcular as funções correlação presentes em $W_{\vec{k},\sigma}^d$, eles não introduziram os operadores buraco na soma que aparece no lado direito da equação (3.84). No entanto, devido à presença da supercondutividade, a rigor, é necessário levar em consideração esses operadores, para incluir de forma adequada a supercondutividade no deslocamento $W_{\vec{k},\sigma}$.

Nessa parte do trabalho, foi feito um cálculo completo do deslocamento $W_{\vec{k},\sigma}$, introduzindo adequadamente os efeitos da temperatura, da interação coulombiana e da supercondutividade. Os detalhes do cálculo analítico encontram-se no apêndice **A**.

Como resultado da escolha de um conjunto de cinco operadores, as funções de Green

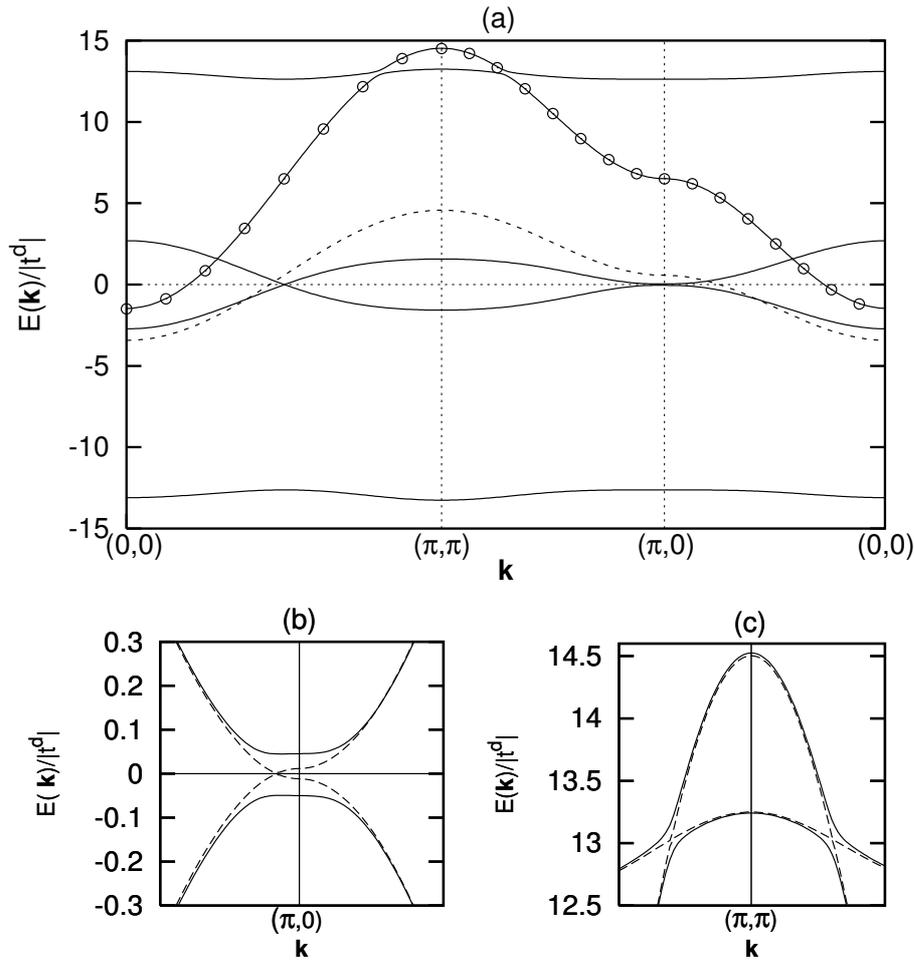


Figura 5.4: (a) Relações de dispersão das quasipartículas para $U = 12|t^d|$, $V_0^{pd} = 0.2|t^d|$ e $n_T = 0.76$. (b) Dispersão dos elétrons e dos buracos na vizinhança do ponto $(\pi, 0)$ em que a estrutura do gap supercondutor é mais relevante. As linhas tracejadas mostram o resultado para $V_0^{pd} = 0$ enquanto que as linhas sólidas correspondem a $V_0^{pd} = 0.2|t^d|$. A figura (c) mostra a gap devido à hibridização (V_0^{pd}) próximo ao ponto (π, π) . ($t^d = -0.5$ eV).

obtidas contêm cinco pólos (ver a equação (4.125)) em que cada um desses pólos corresponde a uma relação de dispersão das quasipartículas. Na figura 5.4(a) são mostradas as cinco relações de dispersão no estado supercondutor do modelo introduzido na equação (4.2). As relações de dispersão foram obtidas ao longo das linhas de simetria $(0, 0) - (\pi, \pi) - (\pi, 0) - (0, 0)$ considerando a primeira zona de Brillouin bi-dimensional. Na figura 5.4(a), a linha tracejada mostra a relação de dispersão não interagente ϵ_k^d ($U = 0$) em relação ao potencial químico não interagente. Os círculos mostram a relação de dispersão não interagente ϵ_k^p com o centro deslocado por uma energia $\epsilon_p = 3.6$ eV, em relação ao zero de energia. A figura 5.4(b) mostra em detalhe o gap supercondutor entre a relação de dispersão dos elétrons e a relação de dispersão dos buracos na vizinhança do ponto $(\pi, 0)$. Na figura 5.4(c), as linhas cheias mostram os gaps devido à hibridização na

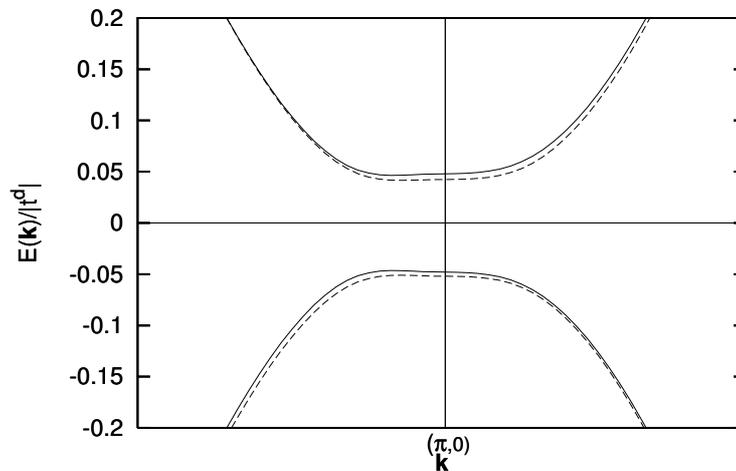


Figura 5.5: Dispersão das quasipartículas na região do ponto $(\pi, 0)$ para $U = 6.0$ eV e $n_T = 0.76$. As linhas cheias mostram o resultado para $V_0^{pd} = 0$ enquanto que as linhas tracejadas correspondem a $V_0^{pd} = 0.3|t^d|$. ($t^d = -0.5$ eV).

região próxima ao ponto (π, π) . As linhas tracejadas mostram a ausência do gap quando a hibridização é zero.

A figura 5.5 mostra as relações de dispersão das quasipartículas dos elétrons e dos buracos para dois valores diferentes de hibridização V_0^{pd} . Conforme pode ser observado na figura, a hibridização desloca para energias mais baixas as relações de dispersão das quasipartículas. Como consequência, a simetria em relação ao eixo \vec{k} , é quebrada.

A figura 5.6 mostra os pesos espectrais $Z_{p\vec{k}\sigma}$ (ver equações (4.133)-(4.137)) para duas hibridizações diferentes. A linha tracejada mostra a soma dos cinco pesos espectrais, em que o resultado da soma é igual a um, como era esperado.

A figura 5.7 mostra a amplitude da função gap \bar{g} em função da hibridização. Conforme foi discutido no início deste capítulo, V_0^{pd} é um dos parâmetros da teoria. Na figura 5.7 podemos ver claramente que a amplitude da função gap decresce quando a hibridização V_0^{pd} aumenta. Para V_0^{pd} próximo a 0.30 eV, \bar{g} começa a decrescer rapidamente, desaparecendo totalmente em uma hibridização crítica, nesse caso $V_0^{pd} \simeq 0.315$ eV.

Para entender o que acontece com a amplitude da função gap na região da hibridização crítica, vamos analisar a função $F_\sigma(\omega)$ definida na equação (4.150). A figura 5.8 mostra a função $F_\sigma(\omega)$ para $T = 0$ e dois valores diferentes de hibridização. Podemos observar pelo menos dois efeitos importantes causados pela hibridização. O primeiro deles está

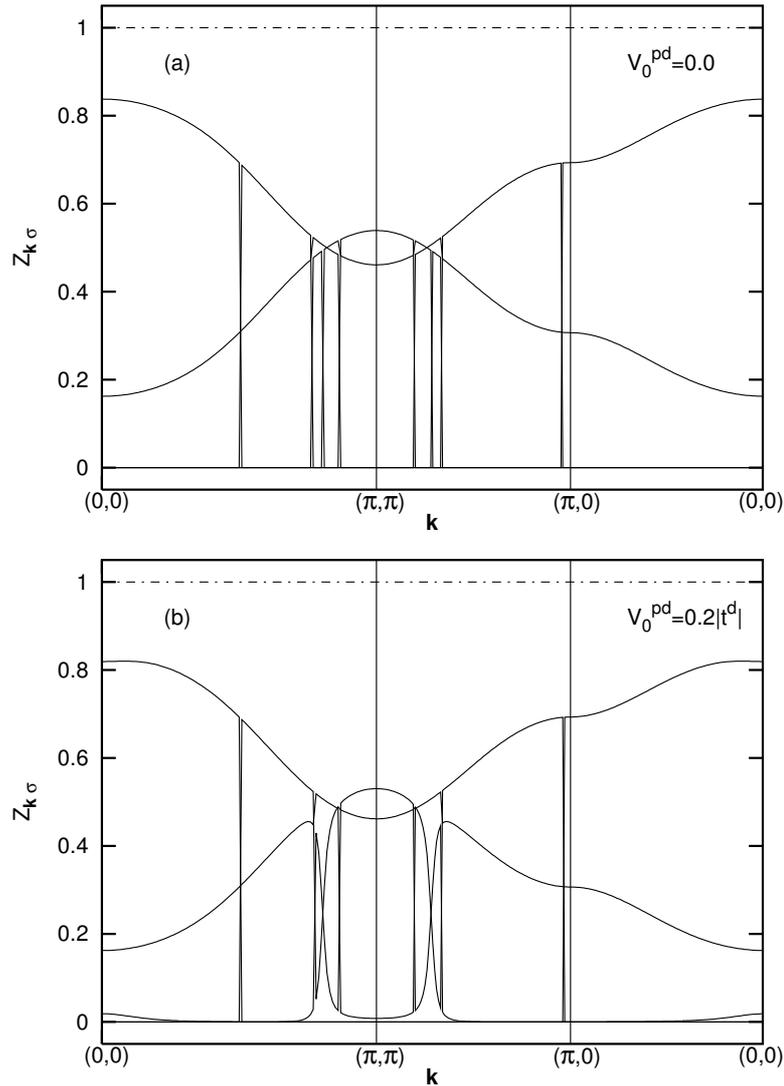


Figura 5.6: Pesos espectrais $Z_{\vec{k}\sigma}$ para $U = 12|t^d|$, $n_T = 0.76$, $T = 0$ e duas hibridizações diferentes. A linha com pontos e traços mostra a soma dos cinco pesos espectrais (ver equação (4.137)). ($t^d = -0.5$ eV).

relacionado com a intensidade da função $F_\sigma(\omega)$. Quando a hibridização é grande, a intensidade de $F_\sigma(\omega)$ é baixa e quando a hibridização é pequena, a intensidade de $F_\sigma(\omega)$ é alta. O segundo efeito da hibridização desloca $F_\sigma(\omega)$ para energias mais baixas quando a hibridização aumenta. Esse efeito quebra a simetria de $|F_\sigma(\omega)|$ em relação a $\omega = 0$. Essa quebra de simetria foi observada também nas relações de dispersão das quasipartículas mostradas na figura 5.5. No caso particular de $T = 0$, o produto $f(\omega)F_\sigma(\omega)$ (em que $f(\omega)$ é a função de Fermi) presente na equação (4.149), desaparece para $\omega > 0$. Isso ocorre porque em $T = 0$, a função de Fermi é zero para qualquer $\omega > 0$.

Como consequência desses efeitos, o valor de I_σ , dado pela integral na equação (4.149),

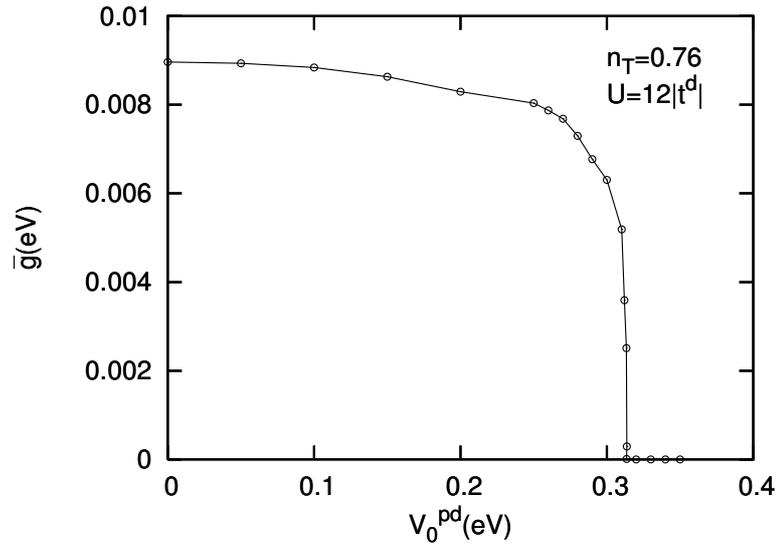


Figura 5.7: Comportamento da amplitude da função gap \bar{g} em função da hibridização V_0^{pd} para $k_B T = 0.004$ eV. ($t^d = -0.5$ eV).

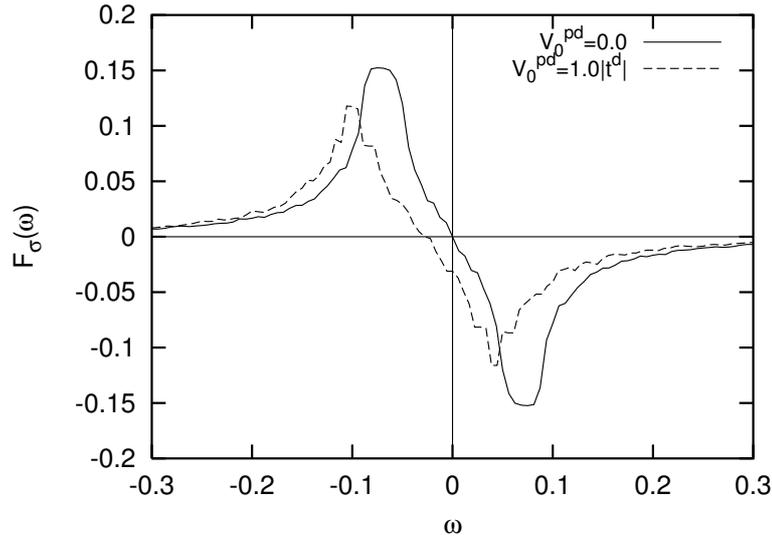


Figura 5.8: Função $F_\sigma(\omega)$ (definida na equação (4.150)) para $U = 12|t^d|$, $n_T = 0.76$, $T = 0$ e dois valores diferentes de hibridização.

decrece quando a hibridização aumenta. No entanto, na equação (4.148), é necessário um valor mínimo de I_σ para se obter solução diferente de zero para $\bar{\gamma}$. Para valores de hibridização relativamente altos, o valor de I_σ decresce além do valor mínimo necessário, fazendo com que apenas soluções com $\bar{\gamma} = 0$ sejam obtidas.

A figura 5.9 mostra a amplitude da função gap para várias hibridizações diferentes. Aqui também é possível observar que a hibridização diminui a intensidade da amplitude da função gap. Esse resultado é observado também nos diagramas da figura 5.10 na qual a

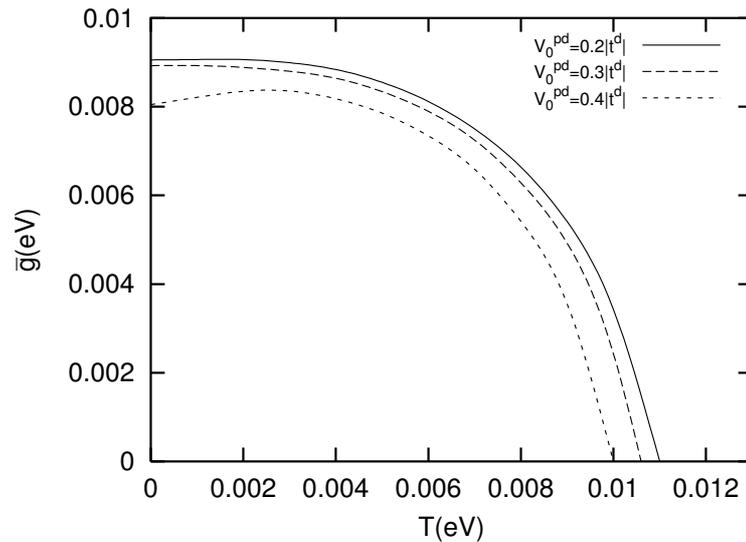


Figura 5.9: Amplitude da função gap \bar{g} em função da temperatura T , para $U = 12|t^d|$, $n_T = 0.76$ e diferentes valores de hibridização. ($t^d = -0.5$ eV).

temperatura crítica T_c em função do número de ocupação é mostrada. Nas figuras 5.10(a)-(b), as linhas sólidas mostram os resultados em que o deslocamento $W_{k,\sigma}$ foi calculado considerando a temperatura, a interação coulombiana e a supercondutividade finitas. As linhas tracejadas mostram os resultados com o deslocamento $W_{k,\sigma}$ calculado em $T = 0$, $U \rightarrow \infty$ e $\bar{\gamma} = 0$ (ver a tabela 5.1). A diferença observada entre os resultados pode ser explicada através de uma análise detalhada da equação (4.155). Na equação (4.155), a função correlação $\langle p_{l-\sigma}^\dagger n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle$ que está diretamente relacionada à hibridização através de $(V_0^{pd})^2$, desaparece para $U \rightarrow \infty$. É importante salientar que, na equação (4.155), as funções correlação que aparecem são ambas negativas. Dessa forma, quando $U \rightarrow \infty$, a função correlação $\langle p_{l-\sigma}^\dagger n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle$ decresce e o deslocamento W_σ^{pd} aumenta. Com isso, o efeito da hibridização que se manifesta principalmente através do deslocamento W_σ^{pd} fica mais intenso e acaba inibindo a supercondutividade. Por outro lado, para valores intermediários de U , a função correlação $\langle p_{l-\sigma}^\dagger n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle$ permanece finita, e os efeitos da hibridização em W_σ^{pd} , e, portanto, na supercondutividade são menos intensos.

As figuras 5.10(c)-(d) mostram o comportamento de T_c em função da ocupação para valores de U diferentes. Comparando as linhas sólidas das figuras 5.10(a) e 5.10(c), as quais possuem o mesmo valor de hibridização, mas valores de U diferentes, nota-se que a interação coulombiana desloca o intervalo de dopagem no qual a supercondutividade ocorre. O mesmo efeito é observado quando comparamos as figuras 5.10(b) e 5.10(c), para um valor mais alto de hibridização.

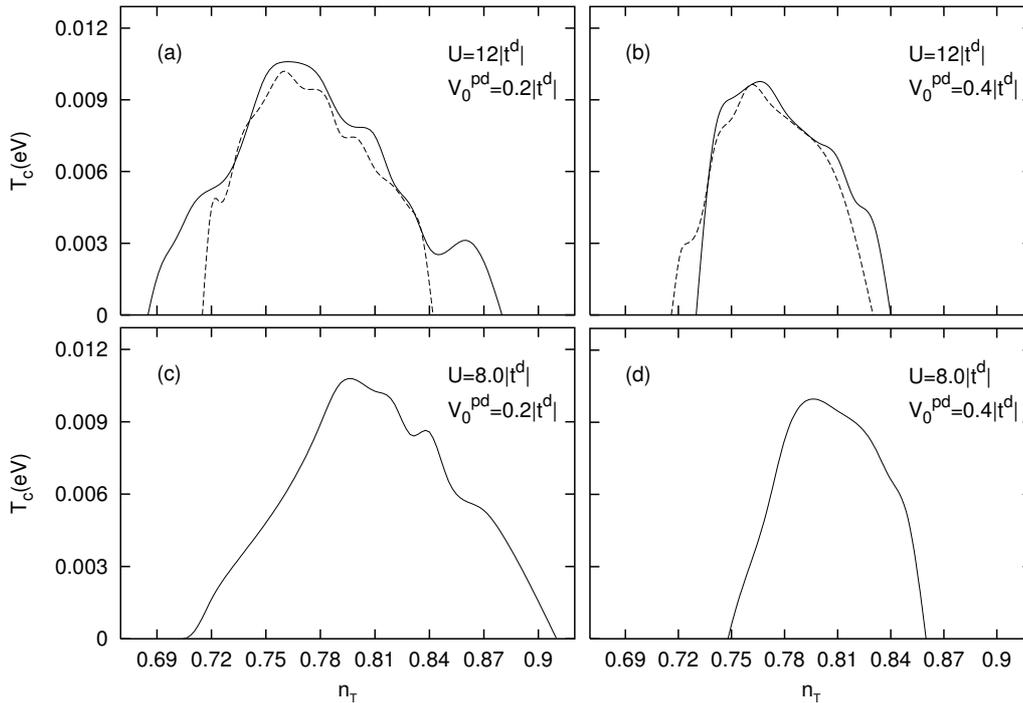


Figura 5.10: T_c em função da ocupação total n_T . Em (a) e (b), a linha tracejada mostra o resultado obtido na seção 5.1 para $U = 6.0$ eV. As linhas cheias mostram o comportamento de T_c para a aproximação atual. As figuras (c) e (d) mostram os resultados para $U = 4.0$ eV. ($t^d = -0.5$ eV).

A figura 5.11(a) mostra o comportamento do potencial químico em função da ocupação total para três valores diferentes de hibridização. A figura 5.11(b) mostra a amplitude da função gap \bar{g} em função do número de ocupação total. Os resultados mostrados na figura 5.11(b) estão de acordo com aqueles mostrados na figura 5.7, em que \bar{g} decresce quando a hibridização aumenta.

5.2.1 Compressibilidade

A figura 5.11(a) mostra que, para n_T em torno de 0.95, o potencial químico atinge um máximo depois começa a decrescer. Como consequência desse comportamento de μ , a compressibilidade ($\kappa = \frac{\partial n_T}{\partial \mu}$) diverge em $n_T = 0.95$, e torna-se negativa para n_T acima desse valor. Através de um estudo sistemático (Calegari, Magalhaes e Gomes (2005a)), observamos que a origem do comportamento não usual apresentado pelo potencial químico, está no deslocamento $W_{k\sigma}^d$, mais precisamente na função $\langle S_j^+ S_0^- \rangle$ que está diretamente ligada à função correlação $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ definida na equação (4.169). A função correlação $\langle S_j^+ S_0^- \rangle$ possui uma forte dependência em relação a n_T , e reflete o comportamento de $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$. Na figura

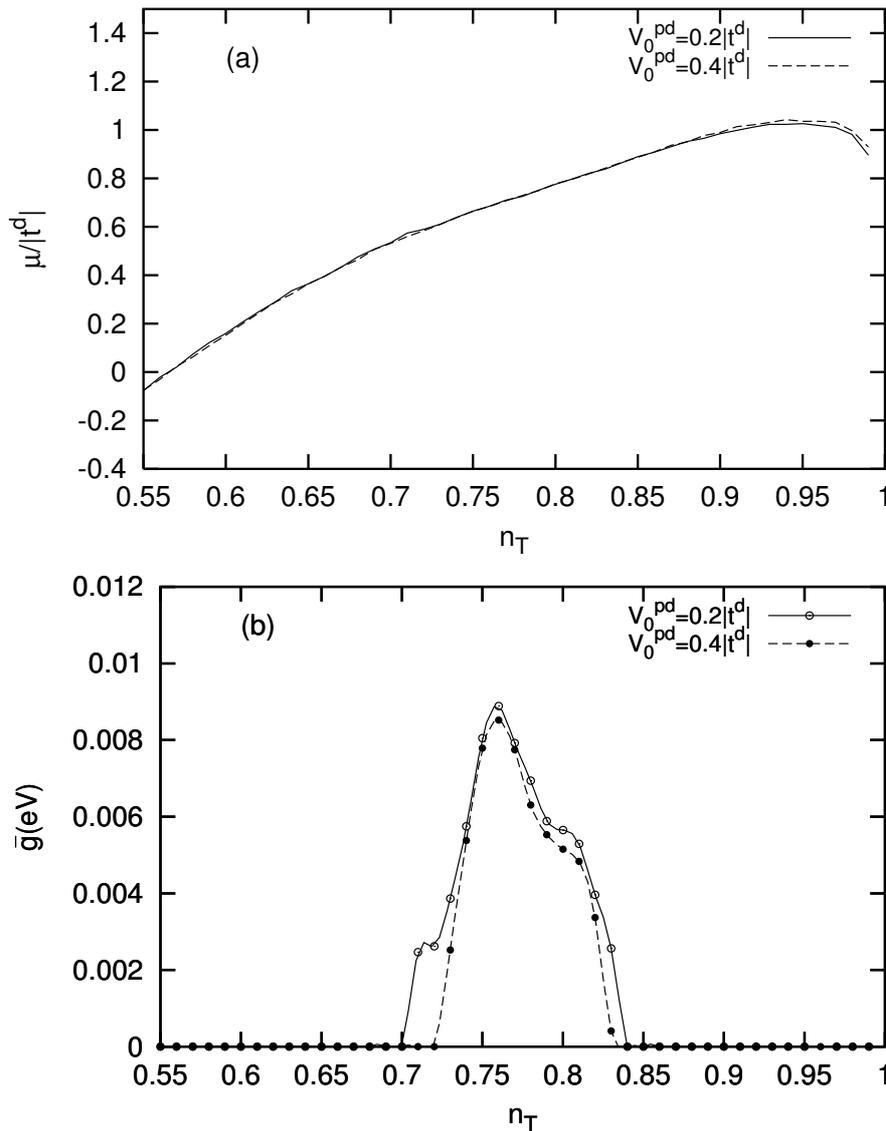


Figura 5.11: (a) Potencial químico em função da ocupação total n_T para $U = 6.0$ eV, $k_B T = 0.004$ eV e diferentes hibridizações. Em (b) temos a amplitude da função gap em função da ocupação total com U e V_0^{pd} iguais aos da figura (a).

5.12(c), observa-se que a hibridização V_0^{pd} desloca a divergência da compressibilidade, para valores mais próximos ao meio-preenchimento, portanto diminui a região com compressibilidade negativa. A figura 5.12(a) mostra o comportamento do deslocamento W_0^{pd} em função de n_T para três hibridizações diferentes. Nota-se que a intensidade de W_0^{pd} aumenta consideravelmente com a hibridização, sugerindo que ele é o maior responsável pelo deslocamento da divergência na compressibilidade quando a hibridização aumenta. A figura 5.12(a) mostra também o comportamento de $F_{1\sigma}^{(2)}$, em que $F_{1\sigma}^{(2)} = \langle S_j^+ S_0^- \rangle$. Observa-se que a dependência de $F_{1\sigma}^{(2)}$ em relação a n_T é mais intensa próxima ao meio-preenchimento.

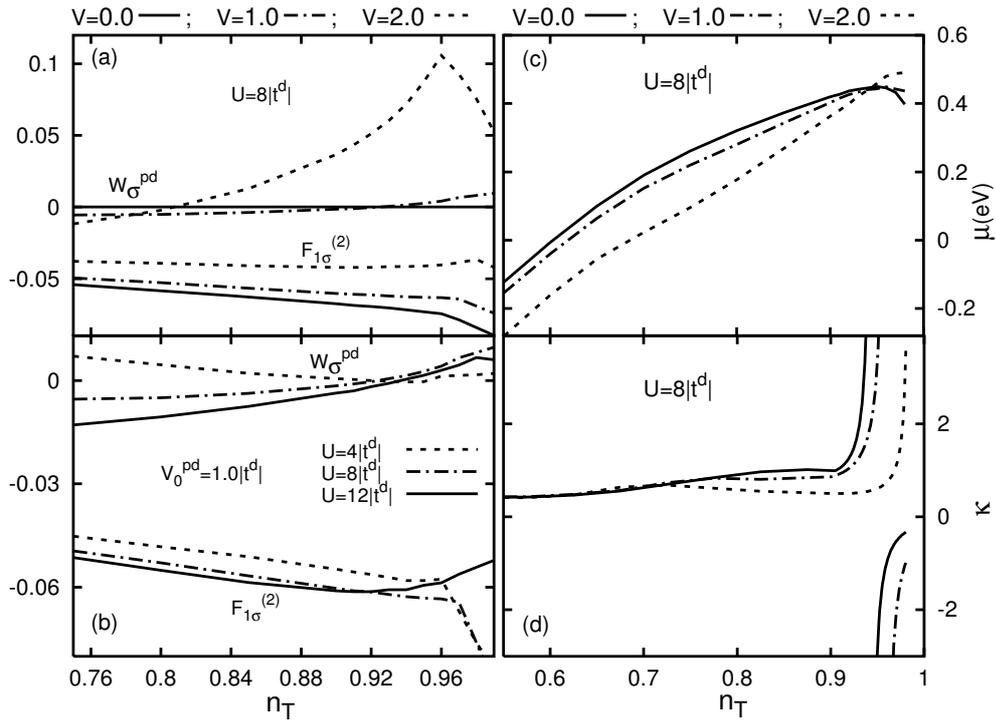


Figura 5.12: A figura (a), mostra o deslocamento W_{σ}^{pd} e a função correlação $F_{1\sigma}^{(2)}$ em função de n_T . As hibridizações $V = V_0^{pd}/|t^d|$ são dadas no topo da figura (a). (b) mostra W_{σ}^{pd} e $F_{1\sigma}^{(2)}$ para $V_0^{pd} = 1.0|t^d|$ e interações coulombianas diferentes. (c) mostra o potencial químico em função de n_T . As hibridizações $V = V_0^{pd}/|t^d|$ são dadas no topo da figura (c). (d) mostra a compressibilidade em função de n_T para parâmetros idênticos a (c). ($k_B T = 0$ e $t^d = -0.5$ eV).

Além disso $|F_{1\sigma}^{(2)}|$ diminui, conforme a hibridização aumenta, refletindo esse efeito no comportamento do potencial químico e na compressibilidade. Na figura 5.12(b), mostra-se o efeito da interação coulombiana sobre W_0^{pd} e W_{σ}^{pd} . Na referência (Tandon, Wang e Kotliar (1999)), os autores estudaram a compressibilidade de um modelo de Hubbard em duas dimensões, no limite de U infinito, e mostraram que existe uma dopagem crítica $\delta_c = 0.07 \pm 0.01$ em que a compressibilidade diverge. Segundo Tandon e seus colaboradores, a dopagem crítica δ_c pode estar indicando uma região (abaixo de δ_c) de instabilidade do líquido de Fermi, em que pode ocorrer separação de fases. Embora o modelo usado no presente trabalho seja diferente daquele usado na referência (Tandon, Wang e Kotliar (1999)), os resultados de ambos estão de acordo. Dessa forma, os resultados mostrados na figura 5.12 estão indicando que o aumento da hibridização diminui a região de dopagem em que a separação de fases e a instabilidade do líquido de Fermi podem ocorrer (Tandon, Wang e Kotliar (1999)). Num trabalho recente (Avella, Mancini e Plekhanov (2006)), usando o método COM citado no capítulo 3, Avella et al. encontraram evidências de comportamento não líquido de Fermi, no modelo de Hubbard de uma banda.

6 *Resultados - Parte 2*

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos com o modelo de Hubbard estendido (ver equação (4.1)), incluindo o salto para os segundos-vizinhos. Aqui o modelo foi estudado no regime de dopagem por buracos e também no regime de dopagem por elétrons. Com o objetivo de entender melhor as assimetrias entre esses regimes, foi desenvolvido um estudo detalhado da estrutura das relações de dispersão das quasipartículas, da superfície de Fermi e do comportamento da temperatura crítica (T_c), para cada um dos regimes. Na dopagem por buracos, a mudança no sinal do coeficiente Hall também é investigada. As mesmas considerações feitas no capítulo 5 em relação à hibridização, continuam sendo utilizadas aqui.

6.1 Dopagem por buracos

Ao estudarmos as relações de dispersão das quasipartículas, devemos observar com cuidado a região do ponto de sela $(\pi, 0)$. No caso especial dos supercondutores de altas temperaturas dopados com buracos, a região do ponto de sela desempenha um papel muito importante na determinação das propriedades supercondutoras do sistema e na topologia da superfície de Fermi. No caso particular de dopagem por buracos os parâmetros do modelo são $t^d = -0.5$ eV, $t^{\ell d} = 0.04$ eV, $t^p = -0.7$ eV, $t^{\ell p} = 0$ e $\Delta_{dp} = \varepsilon_p - \varepsilon_d = 3.6$ eV.

6.1.1 Dispersão das quasipartículas

Beenen e Edwards (Beenen e Edwards (1995)) mostraram que, para um modelo de Hubbard de uma banda, a aproximação de dois pólos (Roth (1969)) dá origem a relações de dispersão com uma região plana nas vizinhanças do ponto de sela. Esses resultados concordam com resultados de Monte Carlo (Bulut, Scalapino e White (1994a, 1994b)) e também com resultados experimentais (Dessau et al. (1993), Ino et al. (2002)). Os resultados para o modelo de Hubbard estendido dado na equação (4.1) mostram que esse

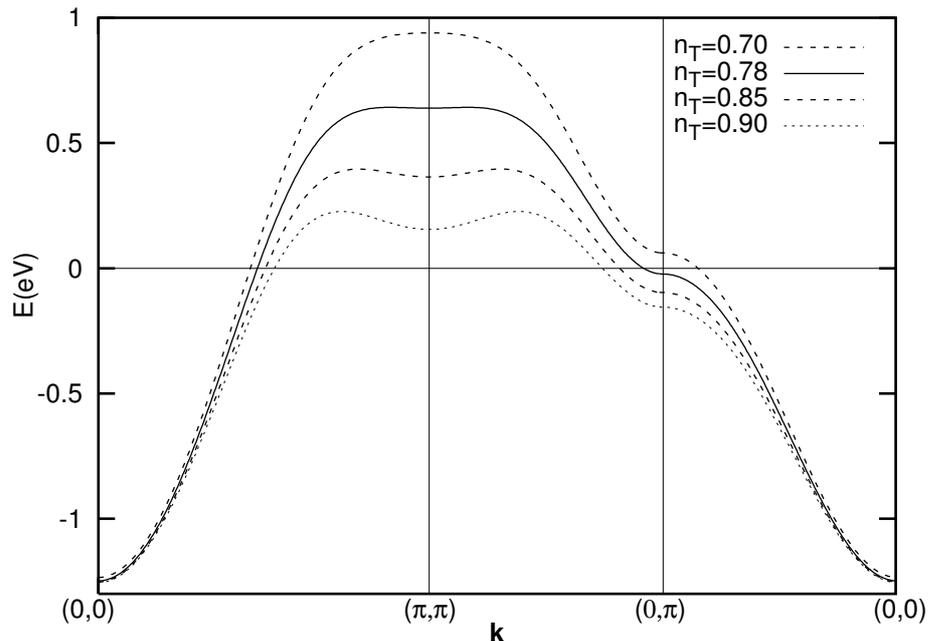


Figura 6.1: Relações de dispersão das quasipartículas que correspondem à banda inferior do modelo de Hubbard. Os resultados foram obtidos com $U = 4.0$ eV, $V_0^{pd} = 0.2$ eV, $t^d = -0.5$ eV, $t^{ld} = 0.04$ eV e várias ocupações n_T . Observa-se que, quando n_T aumenta, a região plana no ponto $(0, \pi)$ atravessa a energia de Fermi, concordando assim com os resultados experimentais (INO et al., 2002). (Na referência (INO et al., 2002), $x \simeq 1 - n_T$).

modelo também gera uma região plana nas vizinhanças do ponto de sela.

A figura 6.1 mostra a relação de dispersão correspondente à banda de Hubbard inferior $E_{1\vec{k}}$ (associada aos elétrons d) para diferentes ocupações. Os resultados da figura 6.1 correspondem ao estado normal do sistema ($\bar{\gamma}_{\vec{k}} = 0$). É fácil observar que existe uma região plana nas vizinhanças do ponto de sela e que para $n_T = 0.90$, essa região encontra-se abaixo da energia de Fermi. No entanto, para $n_T = 0.70$, a região plana encontra-se acima da energia de Fermi. Portanto, vemos que conforme n_T decresce, a região plana move-se na direção da energia de Fermi, e para uma certa ocupação n_T , essa região passa para energias acima do nível de Fermi. Esse comportamento do ponto de sela em relação à dopagem está de acordo com resultados experimentais obtidos por ARPES (Ino et al. (2002)).

A figura 6.2(a) mostra as relações de dispersão das quasipartículas $E_{1\vec{k}}$ e $E_{3\vec{k}}$ (ver equação (4.125)) no estado supercondutor. Pode-se observar claramente a ausência do gap em $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ e sua presença na região do ponto $(0, \pi)$. Esse comportamento para a estrutura de banda no estado supercondutor destaca a simetria $d_{x^2-y^2}$, considerada no presente trabalho. A figura 6.2(b) mostra em detalhe a região do ponto de sela, em que as linhas tracejadas correspondem ao estado normal ($\bar{\gamma}_{\vec{k}} = 0$) e as linhas sólidas correspondem

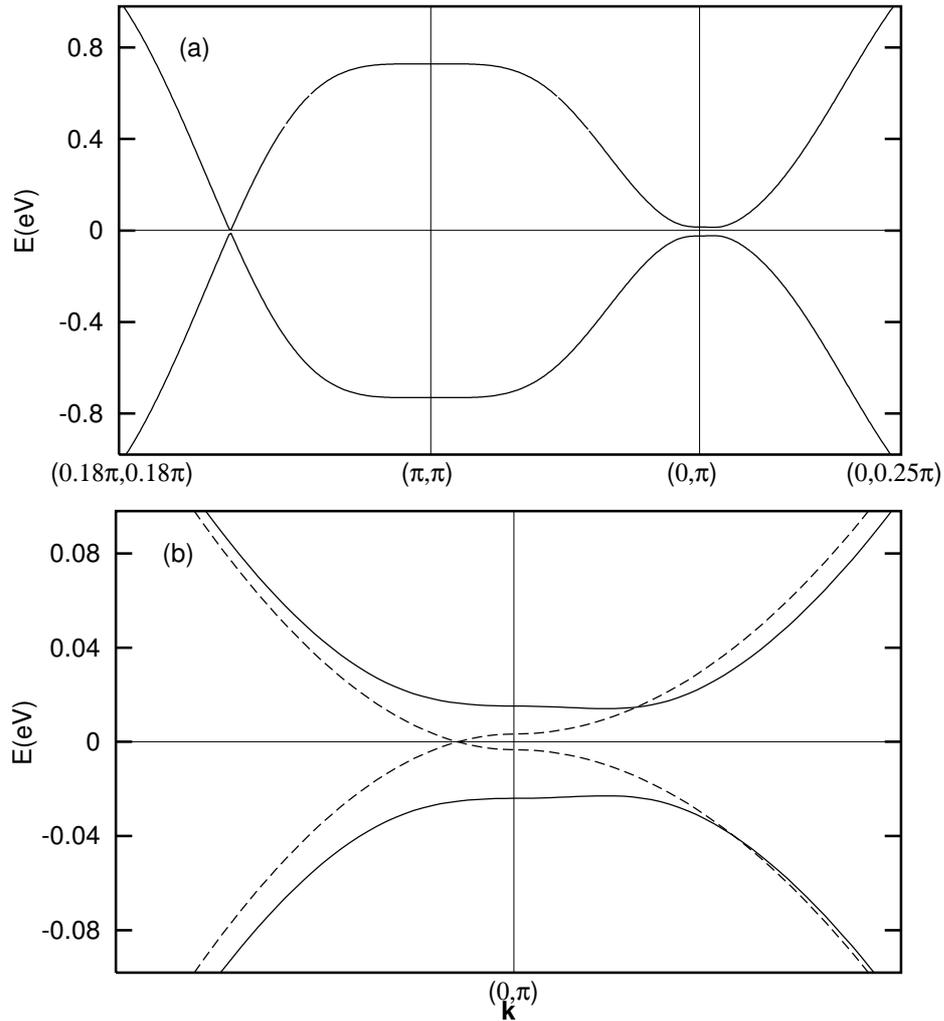


Figura 6.2: Dispersão das quasipartículas para elétrons e buracos. Esses resultados foram obtidos com $n_T = 0.76$, $U = 4$ eV, $V_0^{pd} = 0.2$ eV, $t^d = -0.5$ eV e $t^{\ell d} = 0.04$ eV. (a) A região do $(0, \pi)$ mostra o gap supercondutor, enquanto em $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ o gap está ausente. Esse comportamento reflete a simetria de onda d do parâmetro de ordem. Em (b), as linhas tracejadas mostram as relações de dispersão das quasipartículas para $\bar{\gamma}_k = 0$ (estado normal). As linhas cheias repetem o resultado mostrado em (a).

ao estado supercondutor. No estado supercondutor, observa-se a quebra de simetria das relações de dispersão em relação à energia de Fermi localizada no zero de energia. Essa quebra de simetria já havia sido observada nos resultados do capítulo anterior, em que o salto para os segundos-vizinhos não foi considerado ($t^{\ell d} = 0$).

6.1.2 Superfície de Fermi e Coeficiente Hall

A figura 6.3 mostra a evolução da superfície de Fermi em função da ocupação, no regime de dopagem por buracos. As linhas sólidas mostram os resultados obtidos no presente trabalho, enquanto os símbolos \odot correspondem aos resultados experimentais de

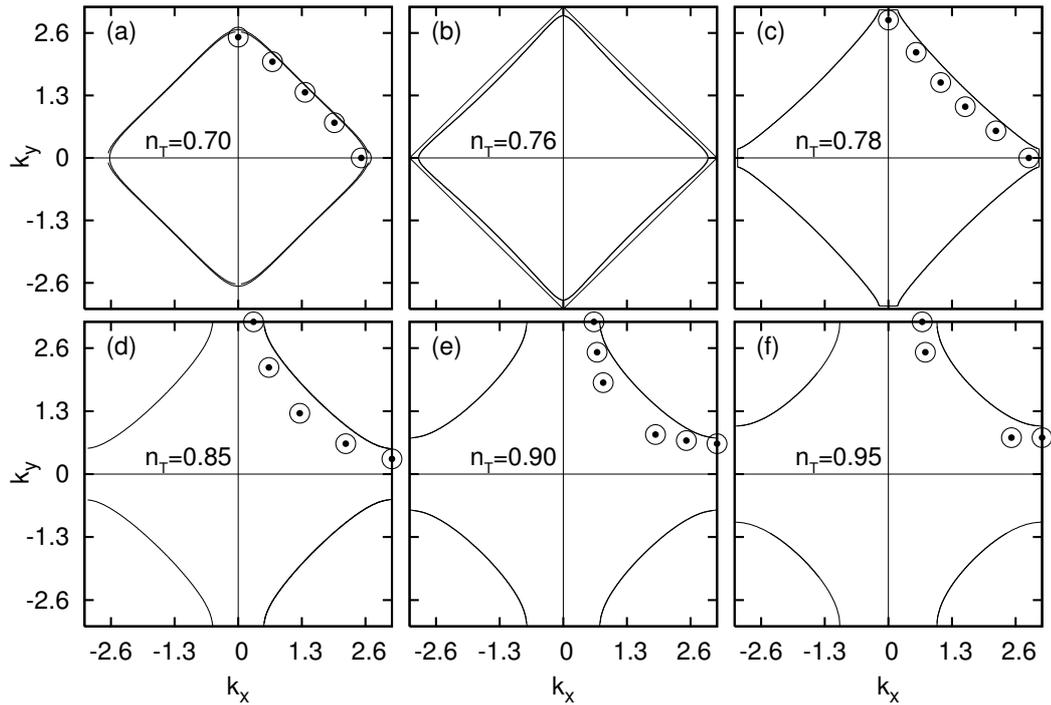


Figura 6.3: Evolução da superfície de Fermi para diferentes ocupações n_T , no caso de dopagem por buracos. Os valores dos principais parâmetros do modelo são $U = 3.5$ eV, $V_0^{pd} = 0.2$ eV, $t^d = -0.5$ eV e $t^{ld} = 0.04$ eV. Os símbolos \odot mostram os resultados experimentais para o cuprato $\text{La}_{x-2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ obtidos da referência (INO et al., 2002). Os resultados teóricos foram calculados com $k_B T = 0.0011$ eV que equivale aproximadamente aos 11 K nos quais os resultados experimentais (INO et al., 2002) foram medidos.

ARPES para o composto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) (Ino et al. (2002)).

É importante notar que, no regime de altas dopagens ($n_T = 0.70$), a natureza da superfície de Fermi é do tipo elétron centrada em $(0,0)$. Por outro lado, no regime de baixas dopagens ($n_T = 0.95$), a natureza da superfície de Fermi é do tipo buraco e está centrada em (π, π) . Isso nos leva a concluir que deve existir um valor crítico de dopagem x_c ($x_c \simeq 1 - n_T^{(c)}$), em que a superfície de Fermi muda sua natureza de elétron para buraco. Segundo nossos resultados, esse valor deve estar em torno de $n_T = 0.76$, como mostra a figura 6.3(b). Conforme tem sido destacado, a dopagem crítica desempenha um papel fundamental na determinação de certas propriedades termodinâmicas importantes como a entropia e a susceptibilidade magnética (Avella, Mancini e Villani (1998), Torrance et al. (1989)). Resultados experimentais mostram que, nos cupratos LSCO, o comportamento da susceptibilidade magnética em função da concentração de Sr, apresenta um pico na curva da susceptibilidade (Torrance et al. (1989)), para $x \simeq 0.26$. Outro efeito importante que ocorre em x_c em vários cupratos, é a inversão no sinal do coeficiente Hall R_H . No composto LSCO, por exemplo (Tamasaku et al. (1994)), foi verificado experimentalmente (ver figuras 2.7 e 2.8) que em geral o coeficiente Hall é positivo para baixas dopagens e

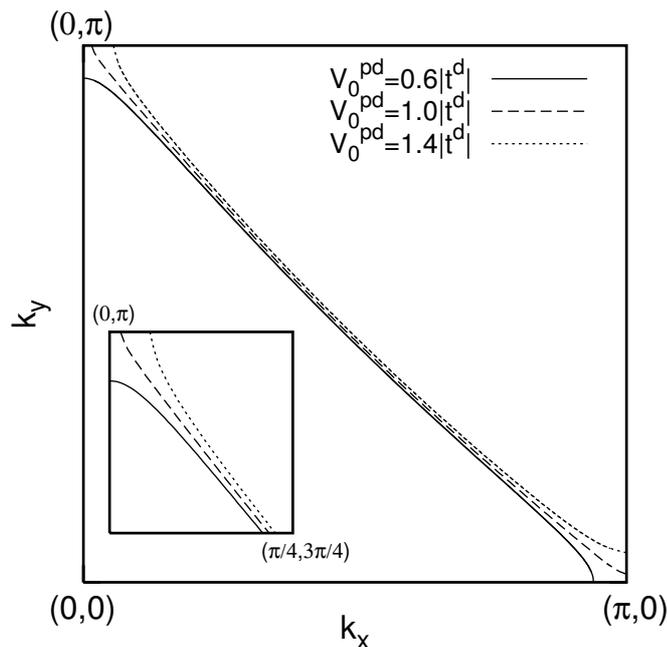


Figura 6.4: Superfície de Fermi para $n_T = 0.76$ e três hibridizações diferentes. Os demais parâmetros são os mesmos usados para obter a figura 6.3.

evolui com $1/x$. Para $x \simeq 0.1$, R_H decresce mais rápido do que $1/x$ e geralmente troca de sinal na região de $x = 0.25$ (Tamasaku et al. (1994), Stanescu, Martin e Phillips (2000), Takagi et al. (1989)).

Existem vários trabalhos tratando sobre a troca de sinal do coeficiente Hall. Entretanto, como ela não é verificada em todos os cupratos, o mecanismo por trás dela ainda não está claro. No entanto, através da análise da topologia da superfície de Fermi, podemos estimar com uma boa precisão, o valor de dopagem crítica x_c , no qual $R_H = 0$.

Conforme vimos na figura 6.3(a), para $n_T = 0.70$ a superfície de Fermi é do tipo elétron, indicando que o sinal do coeficiente Hall é negativo. Esse resultado está de acordo com o comportamento metálico previsto para o sistema, nos diagramas de fases experimentais (Maier, Pruschke e Keller (1998), Yanase et al. (2003)). Diminuindo a dopagem x , observa-se que em x_c a superfície de Fermi muda da forma fechada (elétron) para a forma aberta (buraco). Exatamente em x_c , a superfície que separa os estados ocupados e os estados vazios tem curvatura zero e, portanto, temos $R_H = 0$. Para $x < x_c$ o sinal do coeficiente Hall torna-se positivo. Nas referências (Maier, Pruschke e Keller (1998), Yanase et al. (2003)), os diagramas de fase para supercondutores de altas temperaturas mostram que a supercondutividade começa a desaparecer quando a dopagem x se aproxima de x_c , desaparecendo totalmente acima de x_c .

A figura 6.4 mostra a superfície de Fermi para $n_T = 0.76$ e três valores diferentes

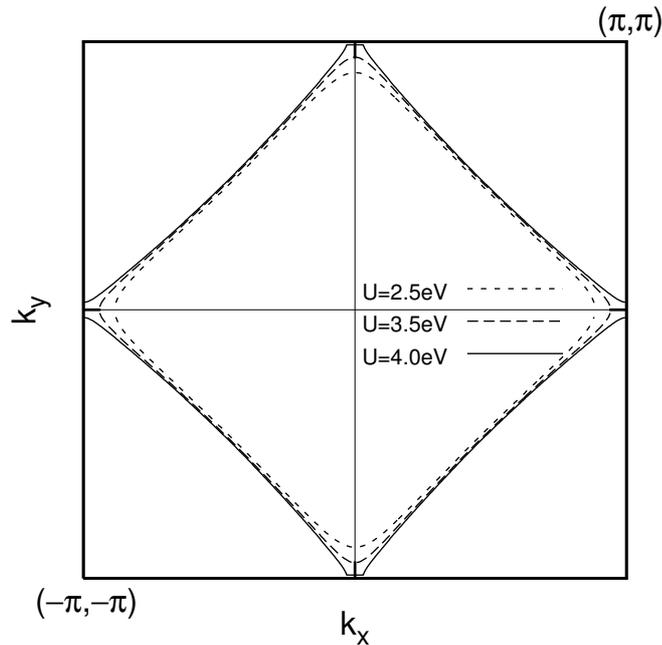


Figura 6.5: Superfície de Fermi para $n_T = 0.76$ e valores diferentes de interação coulombiana U . Os demais parâmetros são iguais aos usados na figura 6.3.

de hibridizações. Esse resultado mostra claramente que o efeito da hibridização é mais pronunciado na região dos pontos $(\pi, 0)$ e $(0, \pi)$, do que em $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$. No caso de pareamento com simetria $d_{x^2-y^2}$, esse efeito torna-se importante porque o gap supercondutor máximo ocorre justamente na região dos pontos $(\pi, 0)$ e $(0, \pi)$, e é zero no ponto $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$, onde o efeito da hibridização é mínimo, conforme foi mostrado na figura 6.2(a). Esse resultado indica que a hibridização está diretamente relacionada com a intensidade do gap supercondutor e, conseqüentemente, com T_c .

Outra conseqüência importante desse resultado é que ele sugere que a mudança no sinal do coeficiente Hall está diretamente relacionada com a intensidade da hibridização entre as bandas. Na referência (Stanescu e Phillips (2004)), os autores mostram através de uma aproximação não-perturbativa, e o modelo de Hubbard de uma banda em duas dimensões, que a dopagem crítica na qual ocorre a mudança na topologia da superfície de Fermi depende da interação coulombiana U . A figura 6.5 mostra a superfície de Fermi para $n_T = 0.76$ e três valores diferentes de interação coulombiana. Assim como na referência (Stanescu e Phillips (2004)) o resultado da figura 6.5 mostra que, no presente trabalho, a dopagem crítica também depende de U .

Densidade de Estados

No capítulo 5 foi mostrado que, para baixas dopagens, a compressibilidade diverge e então torna-se negativa (veja-se as referências (Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b, 2006))). Para entender o comportamento da compressibilidade, vamos analisar em detalhe a evolução da densidade de estados em função da dopagem. A figura 6.6 mostra a densidade de estados correspondente à banda de Hubbard inferior, para quatro ocupações diferentes. A figura 6.6(a) mostra a densidade de estados para $n_T = 0.99$. Para essa ocupação, o potencial químico encontra-se muito próximo da borda direita da densidade de estados. Na figura 6.6(b), temos a densidade de estados para $n_T = 0.97$, em que se observa o surgimento de um pequeno vale no lado esquerdo do potencial químico. Conforme a ocupação n_T diminui, vemos que o potencial químico se desloca para dentro do vale, como é o caso da densidade de estados para $n_T = 0.90$, mostrada na figura 6.6(c). Além disso, nota-se que para essa dopagem, o vale está mais profundo. A figura 6.6(d), mostra a densidade de estados para $n_T = 0.70$, o qual corresponde ao regime de alta dopagem. Nesse caso, podemos ver que o vale se “espalha” através da densidade de estados, perdendo sua intensidade. Vemos também que agora o potencial químico encontra-se à esquerda da singularidade de van Hove. Se analisarmos as densidades de estados, indo da menor ocupação para a maior, ou seja, da figura 6.6(d) para 6.6(a), veremos que o pico que aparece na borda direita da densidade de estados é o responsável pela divergência na compressibilidade. Se olharmos para o potencial químico da figura 6.7(a), veremos que, em geral, o mesmo começa a decrescer para a ocupação em torno de $n_T = 0.95$. Observando as densidades de estados da figura 6.6, vemos que esse é justamente o valor de n_T em que o potencial químico começa a se posicionar sobre o pico na borda direita da densidade de estados. Nesse caso, para gerar o número de ocupação correto, o potencial químico desloca-se para a esquerda devido à presença do pico na densidade de estados. Ou seja, a presença do pico é responsável pelo decréscimo no potencial químico e, conseqüentemente, pela divergência na compressibilidade.

É fácil descobrir a origem do pico próximo à borda direita das densidades de estados mostradas na figura 6.6. Se olharmos para a figura 6.1, veremos que, para n_T a partir de 0.70, além da região plana nas vizinhanças do ponto $(0, \pi)$, há também uma outra região plana nas vizinhanças do ponto (π, π) . Sabemos que uma região plana na relação de dispersão corresponde a um grande número de estados com a mesma energia, ou seja, temos uma alta densidade de estados com a mesma energia gerando um pico na densidade de estados.

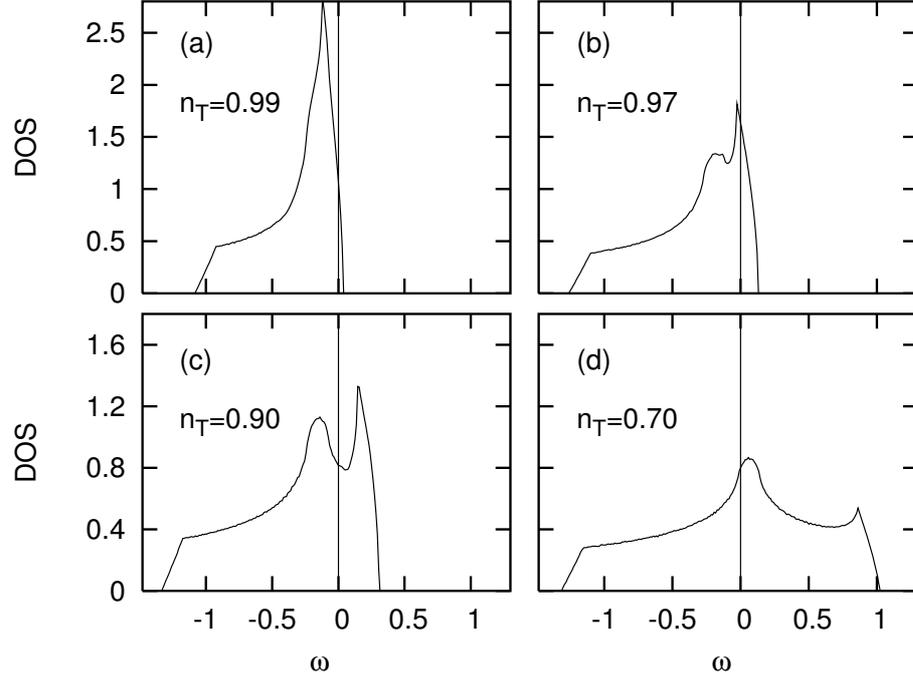


Figura 6.6: Densidade de estados para o regime de dopagem por buracos. Os parâmetros do modelo são $U = 4$ eV, $V_0^{pd} = 0.2$ eV e $T = 0$. A linha vertical em $\omega = 0$ indica a posição do potencial químico μ .

Descoberta a origem do pico na densidade de estados, agora é necessário descobrir a origem da região plana que aparece nas relações de dispersão das quasipartículas. Através de um procedimento numérico simples, verificamos que, se tirarmos o termo que depende de \vec{k} , presente no deslocamento $W_{\vec{k},\sigma}^d$, a segunda região plana desaparece. Esse teste nos mostra claramente que a origem da segunda região plana está em $W_{\vec{k},\sigma}^d$. Além disso, o teste mostra que esse efeito está relacionado com o termo dependente de \vec{k} .

Para estudar melhor o deslocamento $W_{\vec{k},\sigma}^d$, no capítulo 4 ele foi reescrito na forma mostrada na equação (4.164), em que os termos $h_{2j\sigma}$ e $h_{3j\sigma}$ estão diretamente relacionados com a dependência em \vec{k} , em $W_{\vec{k},\sigma}^d$. Vimos no capítulo 5 que o termo $h_{3j\sigma}$ é diretamente proporcional a $\vec{\gamma}_{\vec{k}}^2$, portanto é muito pequeno e podemos desprezá-lo. Assim, a quantidade importante a ser investigada é o termo $h_{2j\sigma}$, o qual é dado pela equação (4.165) como:

$$h_{2j\sigma} = A_{j\sigma} + \langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle \quad (6.1)$$

em que $A_{j\sigma}$ e $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ estão definidos nas equações (4.166) e (4.167), respectivamente.

A parte superior da figura 6.7 mostra o comportamento de $A_{j\sigma}$ e $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ em função da ocupação n_T para três temperaturas diferentes. Observa-se nesse resultado que a intensidade da função correlação spin-spin $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ é relativamente maior do que a da quantidade

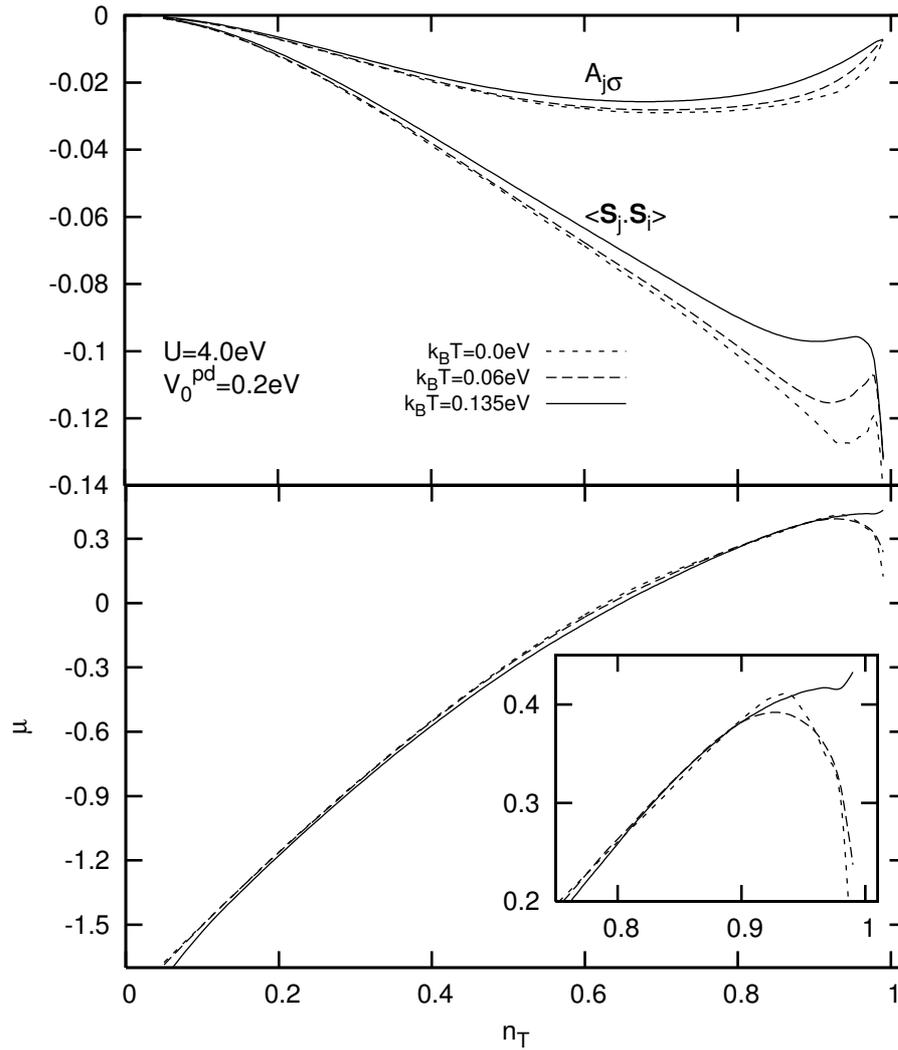


Figura 6.7: A figura superior mostra $A_{j\sigma}$ e $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ presente na componente dependente de \vec{k} do deslocamento $W_{\vec{k},\sigma}^d$ (veja a equação (4.165)). A figura inferior mostra o potencial químico em função de n_T para temperaturas diferentes. O detalhe mostra o efeito da temperatura no potencial químico na região próxima ao meio preenchimento.

$A_{j\sigma}$. Além disso, a dependência em relação à ocupação é bem mais intensa em $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ do que em $A_{j\sigma}$, principalmente para altas ocupações (baixas dopagens). A dependência de $A_{j\sigma}$ e $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$, em função de n_T , mostra que o efeito do deslocamento $W_{\vec{k},\sigma}^d$, que gera uma região plana na vizinhança de (π, π) , resulta principalmente do comportamento de $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ presente no termo dependente de \vec{k} , em $W_{\vec{k},\sigma}^d$.

Em seu trabalho, Beenen e Edwards (Beenen e Edwards (1995)) já discutiam o efeito de $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ em $W_{\vec{k},\sigma}^d$, principalmente próximo ao meio preenchimento, onde a dependência da função correlação spin-spin em relação à ocupação aumenta consideravelmente.

O resultado da figura 6.7 mostra também que o efeito da temperatura diminui a intensidade de $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$, principalmente na região de baixas dopagens. Como consequência,

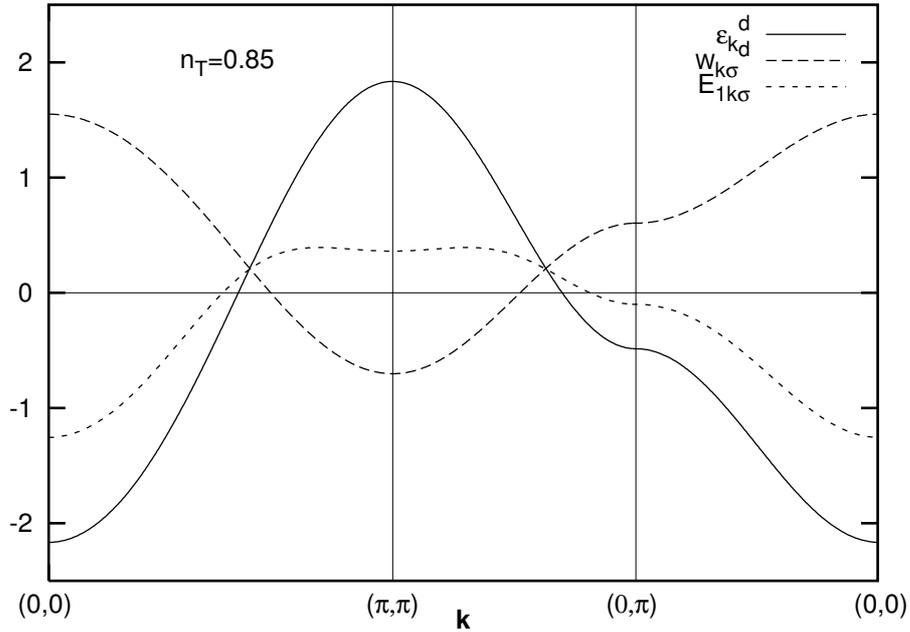


Figura 6.8: Comportamento do deslocamento $W_{k\sigma}^d$, ϵ_k^d e da relação de dispersão das quasipartículas $E_{1\vec{k}\sigma}$. Os parâmetros usados são $U = 4$ eV, $V_0^{pd} = 0.2$ eV e $T = 0$.

o potencial químico decresce menos nessa região, conforme mostra a parte inferior da figura 6.7.

A figura 6.8 mostra o comportamento de $W_{k\sigma}^d$, ϵ_k^d e da relação de dispersão das quasipartículas $E_{1\vec{k}\sigma}$ ao longo das direções de alta simetria dentro da primeira zona de Brillouin. Podemos ver claramente que $W_{k\sigma}^d$ e ϵ_k^d possuem comportamentos opostos, ou seja, quando ϵ_k^d cresce, $W_{k\sigma}^d$ decresce. Como a relação de dispersão $E_{1\vec{k}\sigma}$ é, de certa forma, uma soma de $W_{k\sigma}^d$ e ϵ_k^d , ela se torna mais estreita e com uma extensão plana na região do ponto (π, π) , onde ϵ_k^d é positivo, mas $W_{k\sigma}^d$ é negativo. A figura 6.1 mostra que esse efeito fica mais intenso quando n_T aumenta, refletindo o efeito da função correlação spin-spin no deslocamento $W_{k,\sigma}^d$.

A figura 6.9 mostra que o vale presente na densidade de estados devido à presença do segundo pico, diminui quando a temperatura aumenta. Isso ocorre porque para altas temperaturas, a função correlação spin-spin $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ diminui sua intensidade, principalmente na região próxima ao meio preenchimento, conforme podemos ver na parte inferior da figura 6.7.

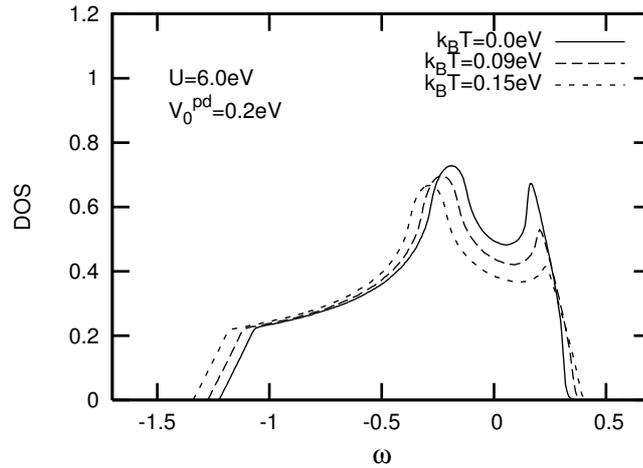


Figura 6.9: Vale presente na densidade de estados para três temperaturas diferentes e $n_T = 0.85$. Os parâmetros do modelo são os mesmos da figura (6.7).

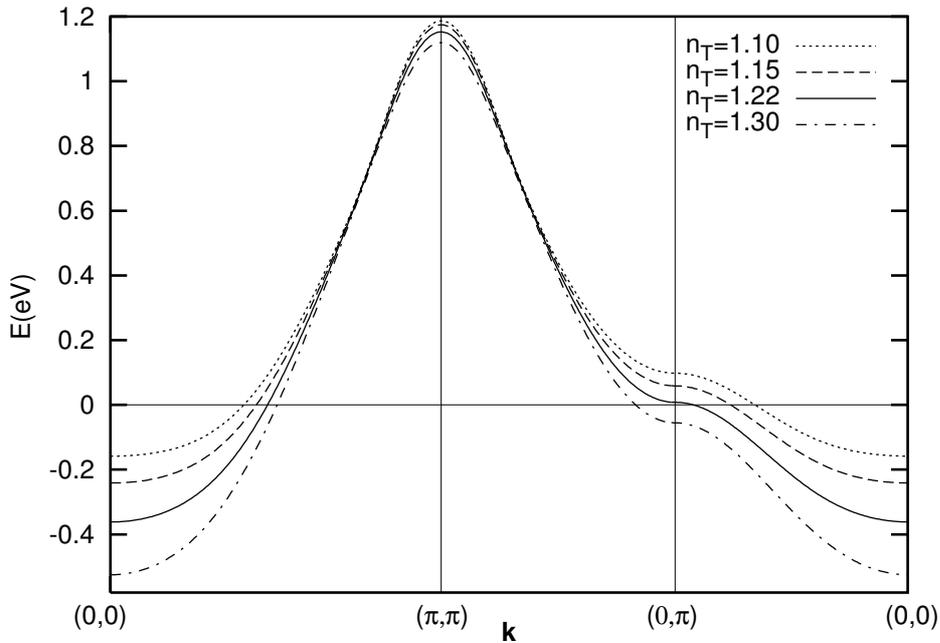


Figura 6.10: Relação de dispersão que corresponde à banda de Hubbard superior. A relação de dispersão é mostrada para diferentes ocupações n_T no regime de dopagem por elétrons. Os parâmetros do modelo são $U = 4$ eV, $V_0^{pd} = 0.2$ eV, $t^d = -0.3$ eV e $t^{ld} = 0.02$ eV. Ao contrário da dopagem por buracos, aqui o efeito da dopagem é mais pronunciado ao redor do ponto $(0,0)$.

6.2 Dopagem por Elétron

Nesta seção, discutiremos os resultados para o caso da dopagem por elétrons. Estudos recentes usando modelos $t - J$ e modelos de Hubbard de uma banda, indicam que o salto para os segundos-vizinhos é muito importante para descrever as diferenças entre as famílias de cupratos (Shih et al. (2004), Tanaka et al. (2004)). Além disso, cálculos de primeiros princípios mostraram que os valores dos segundos e terceiros-vizinhos são distintos em

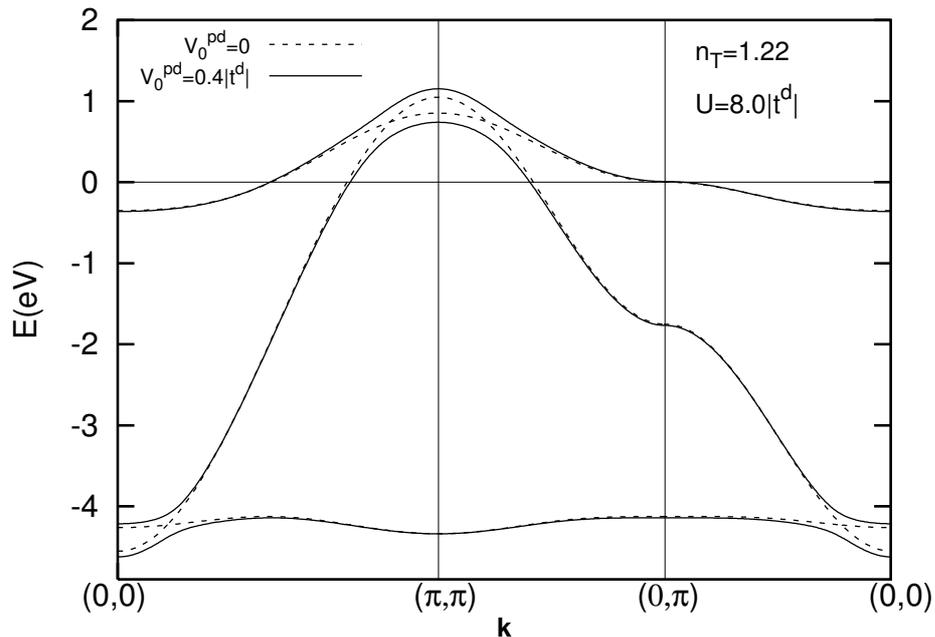


Figura 6.11: Dispersão das quasipartículas para $n_T = 1.22$ e dois valores distintos de hibridização. Os demais parâmetros do modelo são idênticos aos da figura 6.10.

diferentes famílias de cupratos (Pavarini et al. (2001)).

Por essas razões, os valores de alguns parâmetros do modelo diferem daqueles usados na dopagem por buracos, como é o caso de $t^d = -0.3$ eV, $t^{ld} = 0.02$ eV e $\Delta_{pd} = \epsilon_p - \epsilon_d = 2.0$ eV. No entanto, esses valores são razoáveis quando comparados com aqueles obtidos com outros cálculos teóricos (Markiewicz et al. (2005)).

6.2.1 Dispersão das quasipartículas

A figura 6.10 mostra a relação de dispersão das quasipartículas no regime de dopagem por elétrons. Nesse caso, a banda inferior está totalmente preenchida e o potencial químico encontra-se na banda superior. Portanto, agora estudaremos o comportamento da relação de dispersão correspondente à banda de Hubbard superior.

Analisando o comportamento das relações de dispersão mostrado na figura 6.10 para as direções de alta simetria, notamos várias diferenças em relação às relações de dispersão mostradas na figura 6.1 para o regime de dopagem por buracos. Como podemos ver na figura 6.1, o efeito da dopagem é mais intenso na região que envolve o ponto (π, π) . Por outro lado, na dopagem por elétrons (figura 6.10), o efeito da dopagem se pronuncia mais na região do ponto $(0,0)$. Esse resultado é importante porque está diretamente relacionado com a região plana responsável pelo segundo pico na densidade de estados, e

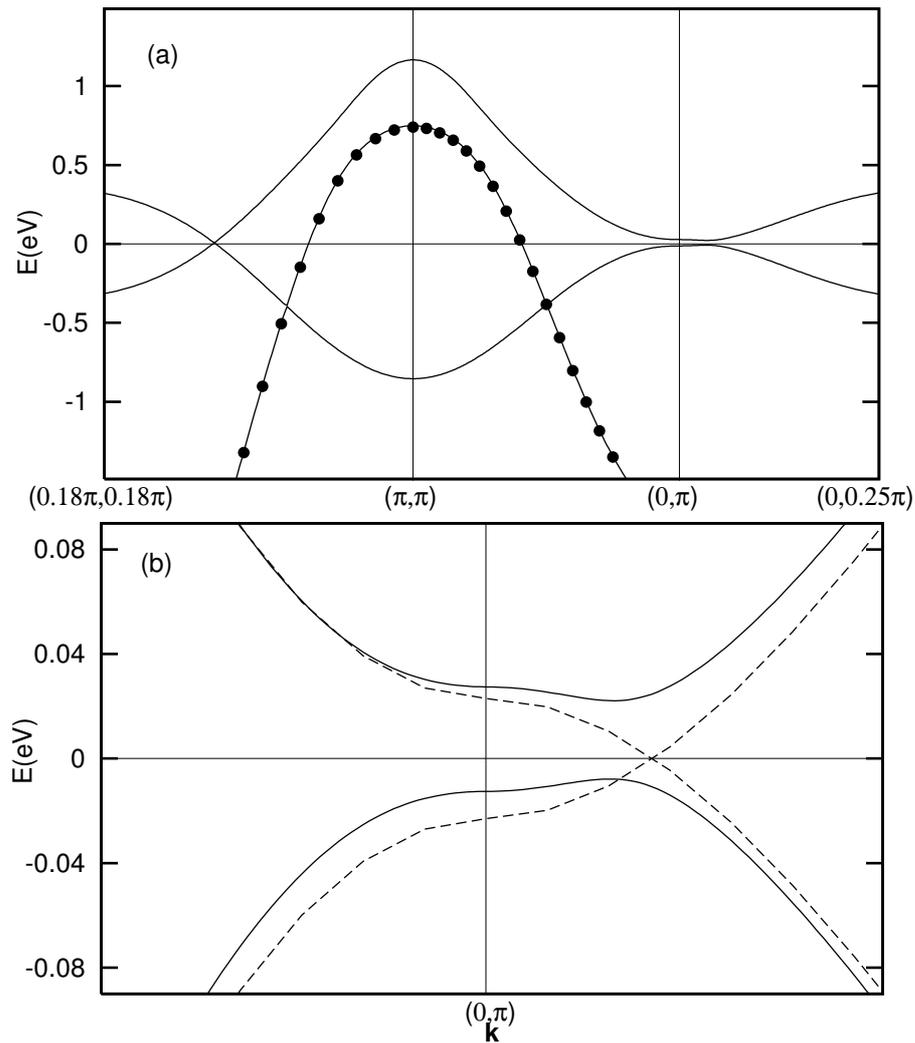


Figura 6.12: Relações de dispersão das quasipartículas no estado supercondutor para $n_T = 1.20$, $U = 4.0$ eV, $V_0^{pd} = 0.2$ eV, $t^d = -0.3$ eV e $t^{ld} = 0.02$ eV. (a) A região próxima ao ponto $(0, \pi)$ mostra o gap supercondutor, enquanto em $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ o gap não aparece. Essa estrutura de relação de dispersão reflete a simetria $d_{x^2-y^2}$ do parâmetro de ordem supercondutor. Em (b) as linhas tracejadas mostram as relações de dispersão das quasipartículas com $\bar{\gamma}_k = 0$ (estado normal). As linhas cheias mostram o mesmo resultado da figura (a). Os círculos escuros mostram a relação de dispersão p não interagente \mathcal{E}_k^p .

conseqüentemente, com a compressibilidade negativa.

Nas figuras 5.4(a) 5.4(c) do capítulo 5, vimos que, para o conjunto de parâmetros do modelo usados no caso da dopagem por buracos, os gaps devido à hibridização ocorrem nas vizinhanças do ponto (π, π) , entre a relação de dispersão (de caráter d) superior e a relação de dispersão p não interagente. Para o conjunto de parâmetros do modelo usados no caso da dopagem por elétrons, podemos ver na figura 6.10 que além dos gaps entre a relação de dispersão superior e a relação de dispersão p , aparecem dois gaps entre a banda de Hubbard inferior e a relação de dispersão p próximos ao ponto $(0, 0)$. Porém, como

agora o potencial químico encontra-se na banda superior, o efeito dos gaps na banda inferior não tem muita importância na supercondutividade, já que os pares se formam próximos à energia de Fermi.

Na figura 6.11, as linhas tracejadas mostram os resultados para $V_0^{pd} = 0$ e as linhas sólidas os resultados para $V_0^{pd} = 0.2$ eV.

As relações de dispersão das quasipartículas elétron e buraco para o estado supercondutor são mostradas na figura 6.12. Em 6.12(a), a ausência do gap em $k_x = k_y$ e sua presença em $(0, \pi)$, reflete a simetria $d_{x^2-y^2}$ considerada para o gap supercondutor. A linha sólida com os círculos escuros mostra parte da relação de dispersão p não interagente. A figura 6.12(b) mostra em detalhe a região que envolve o ponto $(0, \pi)$. A linha sólida mostra o resultado para o estado supercondutor enquanto que as linhas tracejadas mostram o estado normal ($\bar{\gamma}_{\vec{k}} = 0$). Assim como no caso da dopagem por buracos, a quebra de simetria em relação ao eixo \vec{k} , é um efeito da hibridização. No entanto, na dopagem por elétrons o gap é deslocado em direção a energias mais altas, enquanto que no caso da dopagem por buracos a hibridização desloca o gap para energias mais baixas (ver figura 6.2).

Densidade de Estados

A figura 6.13 mostra a densidade de estados correspondente à banda de Hubbard superior para ocupações n_T diferentes. Podemos observar que, nesse caso, o vale na borda esquerda da superfície de Fermi praticamente não existe. Essa característica se reflete no comportamento do potencial químico, como veremos mais adiante.

Para entender a ausência de um vale profundo próximo ao potencial químico, vamos analisar as relações de dispersão que correspondem às bandas de Hubbard inferior e superior $E_{1\vec{k}\sigma}$ e $E_{2\vec{k}\sigma}$, respectivamente. Essas duas relações de dispersão, mais a relação de dispersão não interagente $\varepsilon_{\vec{k}}^d$ e o deslocamento $W_{\vec{k}\sigma}^d$ são mostradas na figura 6.14.

Conforme podemos verificar, o comportamento de $W_{\vec{k}\sigma}^d$ é similar ao comportamento no caso da dopagem por buracos (mostrado na figura 6.9). Na figura 6.14, é possível observar pelo menos dois motivos responsáveis pela ausência do vale na densidade de estados. O primeiro deles é o fato de que o efeito de $W_{\vec{k}\sigma}^d$ é muito mais intenso na relação de dispersão inferior do que na superior. Como consequência, a relação de dispersão inferior possui uma vasta região plana na vizinhança do ponto (π, π) , enquanto que na relação de dispersão superior, nenhuma região plana é observada. O segundo motivo está associado ao efeito

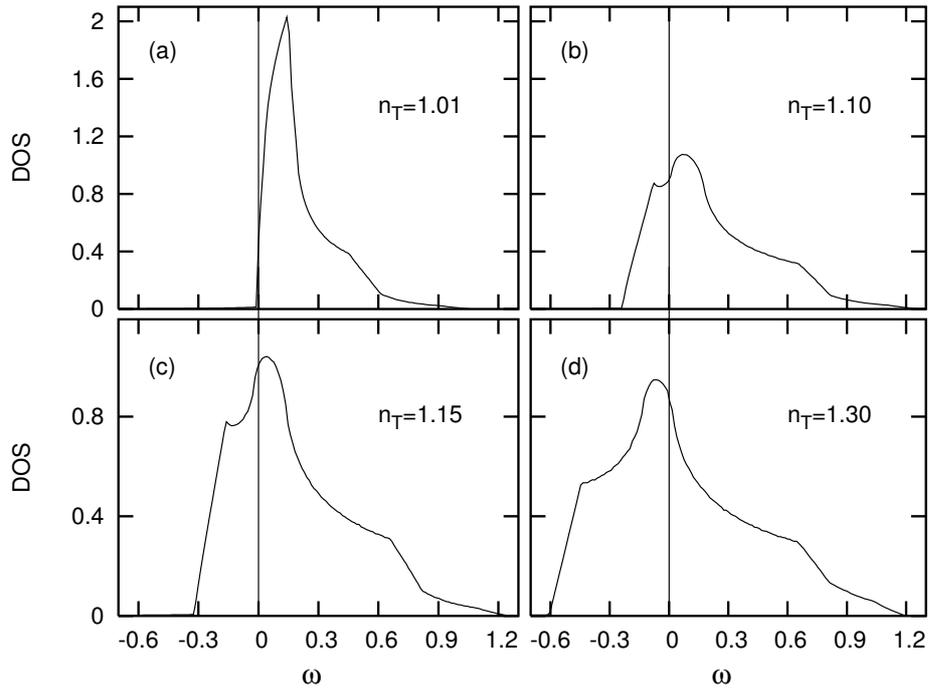


Figura 6.13: Densidade de estados para diferentes ocupações. Os parâmetros do modelo usados são $U = 4$ eV, $V_0^{pd} = 0.2$ eV e $T = 0$. A linha vertical em $\omega = 0$ indica a posição da energia de Fermi (potencial químico).

da hibridização, a qual gera dois gaps na região do ponto (π, π) . Esses gaps produzem um alargamento na relação de dispersão superior, gerando uma espécie de cauda no lado direito da densidade de estados, conforme mostra a figura 6.15. Juntos, esses efeitos são os principais responsáveis pela ausência de um vale profundo na densidade de estados no regime de dopagem por elétrons.

A parte superior da figura 6.15 mostra o comportamento de $A_{j\sigma}$ e $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \rangle$ presentes no deslocamento $W_{k,\sigma}^d$. Assim como no caso da dopagem por buracos, a dependência das quantidades $A_{j\sigma}$ e $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \rangle$ em relação à ocupação n_T , é mais pronunciada em $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \rangle$ do que em $A_{j\sigma}$. Como podemos ver, o aumento da temperatura diminui a intensidade de ambas as quantidades. Um fato interessante a ser observado é que para $k_B T = 0$, o módulo de $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \rangle$ no mínimo local é $|\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \rangle| \simeq 0.105$, e ocorre para $n_T \simeq 1.10$. No entanto, no caso da dopagem por buracos, o mínimo local de $|\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \rangle|$ é $|\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \rangle| \simeq 0.13$ e ocorre para $n_T \simeq 0.95$. Ou seja, no caso da dopagem por elétrons, o máximo da intensidade de $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_i \rangle$ é menor e ocorre mais distante do meio preenchimento do que no caso da dopagem por buracos.

A parte inferior da figura 6.15 mostra o potencial químico em função da ocupação n_T para três temperaturas diferentes. Para $k_B T = 0$, o comportamento do potencial químico

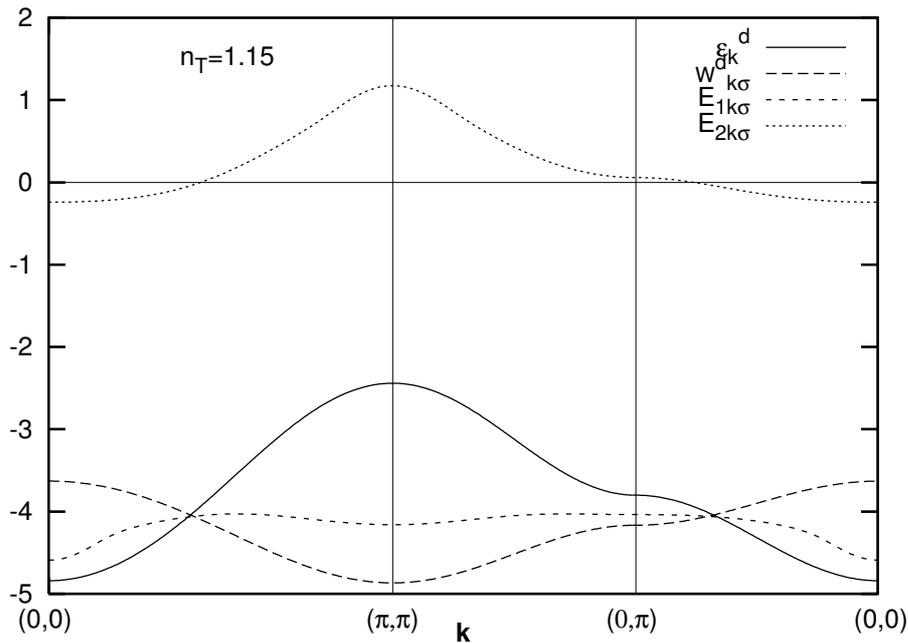


Figura 6.14: Dispersão das quasipartículas que correspondem à banda de Hubbard inferior ($E_{1\vec{k}\sigma}$) e superior ($E_{2\vec{k}\sigma}$) no regime de dopagem por elétrons. Também são mostrados o deslocamento $W_{\vec{k}\sigma}^d$ e a relação de dispersão não interagente $\epsilon_{\vec{k}}^d$. Os parâmetros do modelo são os mesmos da figura 6.13.

mico indica que a compressibilidade diverge para n_T próximo ao meio preenchimento. No entanto, para $k_B T = 0.06$ eV, o comportamento do potencial químico indica que a divergência da compressibilidade foi removida.

Superfície de Fermi e Coeficiente Hall

No regime de dopagem por elétrons, a evolução da superfície de Fermi é bastante simples quando comparada com a dopagem por buracos. No entanto, os modelos de Hubbard e $t - J$ são incapazes de reproduzir corretamente a topologia da superfície de Fermi sem a adição de um salto para os segundos-vizinhos. Esse fato indica que, pelo menos no regime de dopagem por elétrons, a interação com os segundos-vizinhos desempenha um papel importante na estrutura eletrônica, principalmente próximo à energia de Fermi (King et al. (1993)).

Medidas experimentais mostram uma superfície de Fermi tipo buraco centrada em (π, π) , indicando que os portadores de carga são buracos, portanto $R_H > 0$ (King et al. (1993)). No entanto, essas mesmas medidas mostram também que, para $x = 0.15$, o coeficiente Hall é negativo, indicando que os portadores de carga devem ser elétrons. O sinal positivo para o coeficiente Hall é observado somente para amostras com altas

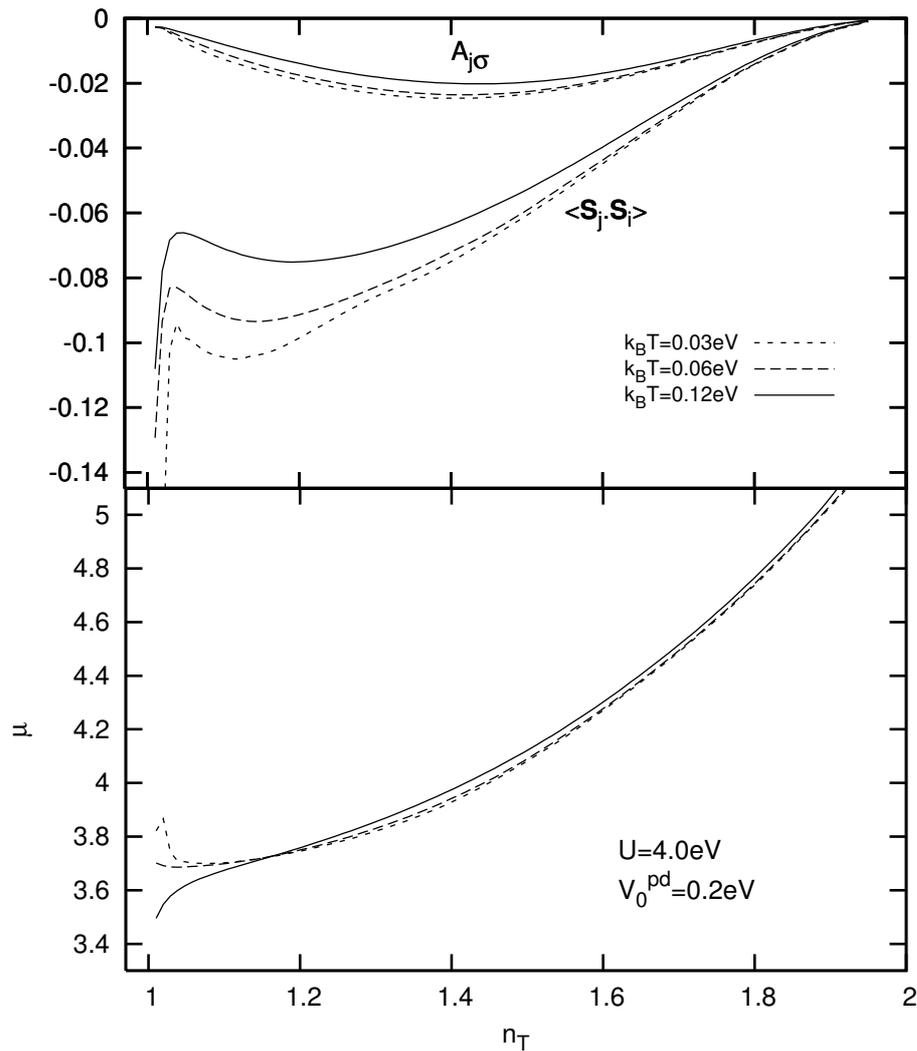


Figura 6.15: A figura superior mostra as quantidades $A_{j\sigma}$ e $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ presentes no termo dependente de \vec{k} do deslocamento $W_{k\sigma}^d$ (veja a (4.165)). A figura inferior mostra o potencial químico em função da ocupação n_T para diferentes temperaturas.

dopagens, ou seja ($x \geq 0.20$).

A superfície de Fermi associada com a relação de dispersão das quasipartículas $E_{2\vec{k}}$ é mostrada na figura 6.16. Na dopagem por elétrons, observa-se que, tanto nos resultados experimentais (Markiewicz et al. (2005), King et al. (1993)), como nos resultados teóricos da figura 6.16, não existe uma dopagem crítica em que a superfície de Fermi muda sua natureza de buraco para elétron, ou de elétron para buraco. Portanto, o sinal do coeficiente Hall observado experimentalmente não é consistente com a topologia da superfície de Fermi. Esse fato é considerado mais um dos comportamentos anômalos apresentados por esses sistemas.

O efeito da hibridização na superfície de Fermi é semelhante ao verificado na dopagem por buracos, já que em ambos os casos a hibridização atua no sentido de mudar a área

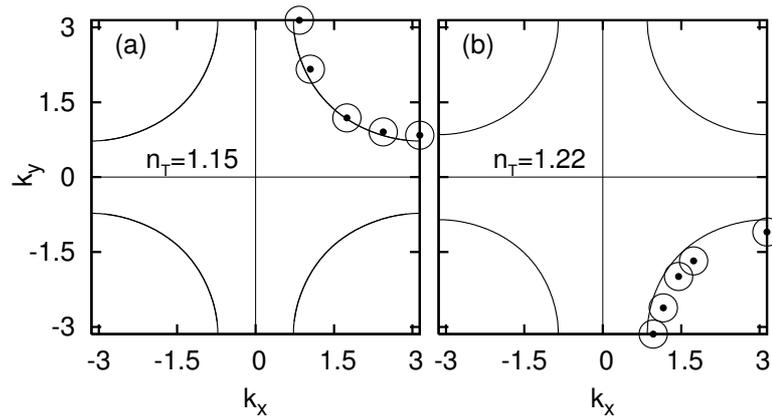


Figura 6.16: Superfície de Fermi para duas dopagens por elétrons distintas. As linhas cheias mostram o resultado para $U = 4$ eV e $V_0^{pd} = 0.2$ eV. Os símbolos \odot correspondem aos resultados experimentais tirados das referências (MARKIEWICZ et al., 2005; KING et al., 1993).

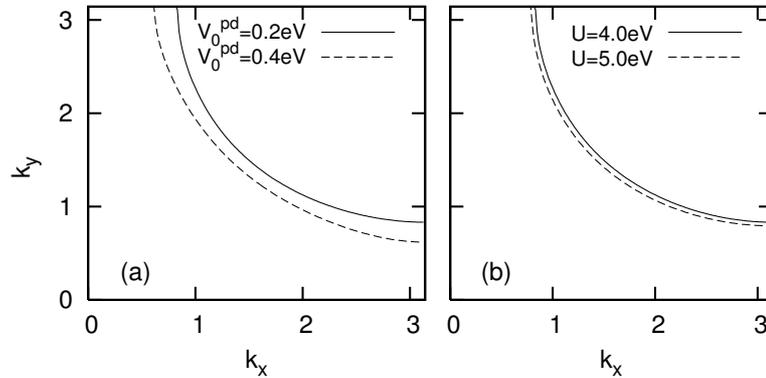


Figura 6.17: (a) Superfície de Fermi para $U = 4$ eV, $n_T = 1.22$ e duas hibridizações distintas. (b) Superfície de Fermi para $V_0^{pd} = 0.2$ eV, $n_T = 1.22$ e dois valores distintos de interação coulombiana.

englobada pela superfície de Fermi. No entanto, ao contrário da dopagem por buracos, aqui a área da superfície de Fermi diminui quando a hibridização aumenta. Esse efeito sugere que a hibridização diminui a quantidade de portadores de carga próximos à energia de Fermi. Outro fato observado é que a interação coulombiana produz um efeito similar ao da hibridização. Portanto, como podemos ver na figura 6.17, a área da superfície de Fermi diminui quando U aumenta.

A figura 6.18 mostra $k_B T$ em função da ocupação n_T para o caso de dopagem por buracos (a esquerda) e para o caso de dopagem por elétrons (figura da direita). Os parâmetros do modelo foram ajustados dentro das faixas de valores obtidos em estudos dos modelos de Hubbard. Observa-se que, na dopagem por elétrons que corresponde a $n_T > 1$, o T_c máximo é menor do que no caso da dopagem por buracos. No entanto, os valores de dopagem em que o T_c máximo ocorre é $\delta \approx 0.22$ (onde $\delta = 1 - n_T$), que é comum a ambos os regimes de dopagem. Esse comportamento está de acordo com resultados experimentais conforme foi discutido no capítulo 2. Além disso, o intervalo de dopagem no qual a

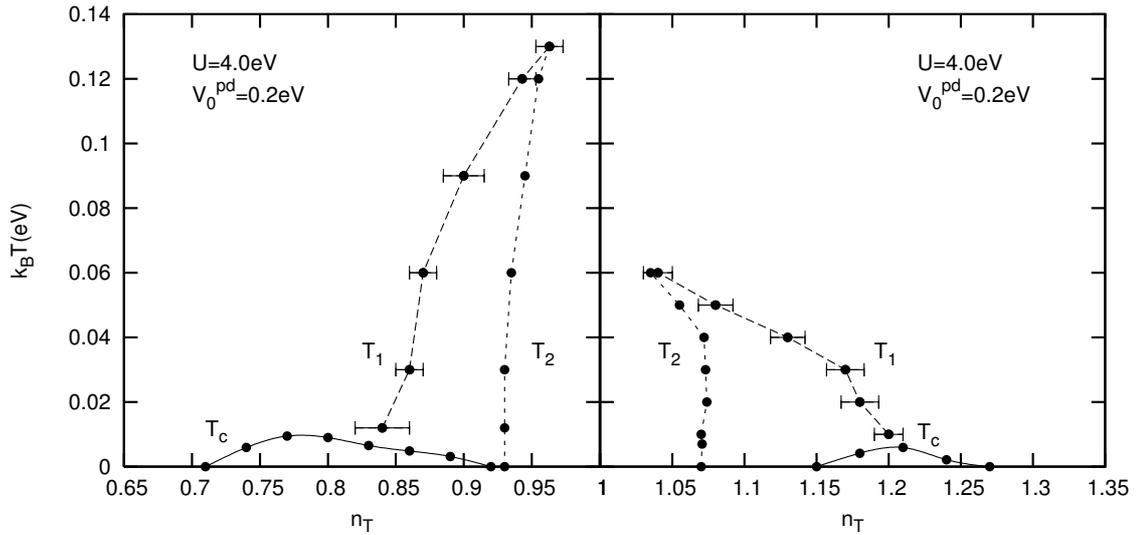


Figura 6.18: Comportamento de T_c em função da ocupação total n_T . O intervalo de dopagem por buracos é mostrado na figura da esquerda para $\Delta_{dp} = 3.6$ eV, $t^d = -0.5$ eV e $t^{ld} = 0.04$ eV. As linhas tracejadas mostram a dopagem crítica ($\delta_c = 1 - n_T$) em que a compressibilidade κ diverge. A figura da direita mostra o intervalo de dopagem por elétrons para $\Delta_{dp} = 2.0$ eV, $t^d = -0.3$ eV e $t^{ld} = 0.02$ eV.

supercondutividade ocorre é maior no caso de dopagem por buracos do que na dopagem por elétrons. As linhas marcadas pela temperatura T_2 indicam a temperatura em que a compressibilidade diverge para cada ocupação. Conforme discutido no final do capítulo 5, nesse caso, T_2 indica a região onde ocorrem instabilidades no líquido de Fermi (Tandon, Wang e Kotliar (1999)). Por outro lado, T_1 indica aproximadamente as temperaturas em que a função correlação $\langle \vec{S}_j \cdot \vec{S}_0 \rangle$ presente no deslocamento da banda d , começa a se desviar de um comportamento linear em função da ocupação. Nesse caso, estamos especulando se esse desvio não estaria associado a correlações antiferromagnéticas que começariam a aparecer abaixo de T_1 . No entanto, para chegar a um resultado conclusivo, é necessário um estudo mais aprofundado sobre o tema.

7 Conclusão

Neste trabalho foi estudado um modelo de Hubbard $d-p$ que é caracterizado por duas bandas que se sobrepõem uma à outra. A primeira delas é uma banda estreita e com uma alta densidade de estados e está associada aos elétrons d . A segunda banda apresenta uma baixa densidade de estados e está associada aos elétrons p . O modelo apresenta ainda um termo de interação coulombiana entre os elétrons d localizados em um mesmo orbital. Além disso, o modelo inclui um termo que considera o salto para os segundos-vizinhos. O modelo foi estudado usando a técnica das funções de Green, em que as equações de movimento das funções de Green foram tratadas estendendo-se a aproximação de dois-pólos proposta por L. Roth (Roth (1969)). Seguindo o formalismo de Beenen e Edwards (Beenen e Edwards (1995)), misturamos operadores elétron e buraco para gerar funções correlação anômalas e definir uma equação para gap supercondutor, em que esse possui simetria $d_{x^2-y^2}$ e os pares ocorrem entre os elétrons d (Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b)). O modelo foi estudado sistematicamente, investigando-se em detalhe os efeitos da dopagem, da interação coulombiana, da temperatura e da hibridização $d-p$, no estado normal e no estado supercondutor. Para explorar as simetrias e assimetrias entre o regime de dopagem por buracos e o regime de dopagem por elétrons, o modelo foi estudado em ambos os regimes. Na aproximação de dois-pólos, obtém-se um deslocamento de energia que desloca os pólos das funções de Green. Conforme tem sido destacado (Mehlig et al. (1995), Avella et al. (1998), Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b)), esse deslocamento desempenha um papel importante porque inclui correções na estrutura de bandas das quasipartículas. No caso dos cupratos, por exemplo, em que a dependência das propriedades do sistema em relação à dopagem, é intensa, o deslocamento de energia é fundamental para obter a estrutura de bandas e a superfície de Fermi que concordem com os resultados experimentais desses sistemas. Sendo assim, neste trabalho o deslocamento da banda foi discutido em detalhe dentro de aproximações diferentes, em que se observou que os resultados para a supercondutividade são diretamente afetados pelo nível de aproximação. Para o nível mais alto de aproximação, no qual o deslocamento foi calculado no

limite de $U \rightarrow \infty$, (em que U é a interação coulombiana), no estado normal e em temperatura zero, encontramos que o efeito da hibridização que ocorre principalmente através do deslocamento W^{pd} , é superestimado. Portanto, também calculamos o deslocamento com o mínimo possível de aproximações. Nesse caso, os resultados mostram que os efeitos das funções correlação associadas diretamente à supercondutividade, e presentes no deslocamento de energia, são muito pequenos e podem ser desconsiderados. No entanto, os efeitos da supercondutividade continuam presentes no deslocamento, através do potencial químico, principalmente. A tabela 5.1 resume as aproximações que têm sido consideradas no cálculo do deslocamento de energia.

Outros resultados importantes obtidos estão relacionados com a hibridização. No capítulo 5, mostramos que a hibridização atua no sentido de suprimir a supercondutividade. No método de L. Roth, isso ocorre porque a hibridização desloca os pólos das funções de Green através do deslocamento W^{pd} . Como consequência, a função correlação $F_{\sigma}(\omega)$ (definida na equação (4.150)), envolvida na equação da amplitude do gap, é deslocada para energias mais baixas, e perde intensidade (ver figura (5.8)). No capítulo 6, para a dopagem por buracos, o efeito da hibridização na superfície de Fermi é mais intenso nas regiões dos pontos de sela $(\pi, 0)$ e $(0, \pi)$, onde o gap supercondutor é máximo, no caso de simetria $d_{x^2-y^2}$. Além disso, a hibridização altera o valor de dopagem no qual a superfície de Fermi muda sua natureza de elétron para buraco. Esse resultado é importante porque essa dopagem está associada a uma mudança no sinal do coeficiente Hall. Como o coeficiente Hall dá informações sobre as propriedades de transporte do sistema, nesse caso, a hibridização pode estar influenciando diretamente essas propriedades. Nos capítulos 5 e 6, através de um estudo sistemático, mostramos a origem da divergência na compressibilidade, e como a hibridização desloca a divergência na direção do meio-preenchimento. Vimos também que a dopagem crítica na qual ocorre a divergência da compressibilidade pode estar associada a uma região com separação de fases e instabilidade do líquido de Fermi (Tandon, Wang e Kotliar (1999)). Além desses resultados, também foram obtidas as relações de dispersão nos estados normal e supercondutor, para os regimes de dopagem por buracos e também por elétrons. Principalmente no regime de dopagem por buracos, os resultados para as bandas concordam muito bem com resultados experimentais de ARPES (Ino et al. (2002)).

Embora a forma de calcular o deslocamento de banda no formalismo de L. Roth (Roth (1969)) tenha alguma ambigüidade, como foi destacado por Avella e Mancini (Avella et al. (1998)), a boa concordância entre o método de L. Roth e o método de Monte Carlo (Bulut, Scalapino e White (1994a)), mostrada por Beenen e Edwards (Beenen e Edwards

(1995)), indica que é possível obtermos resultados razoáveis por esse método. Além disso, Stanescu (Stanescu, Martin e Phillips (2000)) e seus colaboradores mostraram que, mesmo aplicando as considerações de Avella e Mancini de forma correta, para melhorar o método, a compressibilidade continua divergindo. Essa é mais uma indicação de que os resultados obtidos neste trabalho contribuem com informações importantes sobre as propriedades do modelo estudado.

No entanto, podemos refinar ainda mais essas informações, utilizando o método COM (“Composite Operator Method”) (Avella et al. (1998)), que é basicamente uma versão melhorada do método Roth, aplicando-o na forma como Stanescu, Martin e Phillips (2000) aplicaram. Embora não foi objetivo deste trabalho estudar desordem, sabe-se que sistemas fortemente correlacionados, como é o caso dos cupratos possuem desordem (Dagotto (2005)). Trabalhos nessa linha já estão sendo desenvolvidos (Magalhaes et al. (2006)) dentro do formalismo de integrais de caminho. Portanto, uma outra possibilidade para futuros trabalhos nessa linha, é tratar desordem (Troper, Gomes e Magalhaes (1977)), utilizando o método proposto por L. Roth, ou até mesmo o método COM.

Para finalizar, queremos destacar que a aproximação considerando a hibridização $d-p$ independente de \vec{k} , feita na seção 5.0.1, também pode ser melhorada admitindo-se uma dependência em \vec{k} para a hibridização (Japiassú, Continentino e Troper (1993)).

Apêndice A

As funções correlação presentes no deslocamento $W_{\vec{k}\sigma}^d$ podem ser calculadas considerando um conjunto extra de operadores B_i , como no procedimento original de L. Roth (Roth (1969)).

Combinando as equações (3.84) e (3.99), podemos escrever

$$\langle BA_n \rangle = \mathcal{F}_\omega \sum_m \tilde{G}_{nm}(\omega) \langle [A_m, B]_{(+)} \rangle, \quad (\text{A1})$$

onde A_n e A_m são membros do conjunto de operadores dados na equação (4.6). Para calcular as quantidades $\langle n_{j\sigma}^d n_{0\sigma}^d \rangle - (n_{0\sigma}^d)^2$, é necessário introduzir os seguintes operadores B :

$$B_{\vec{k}j\sigma}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} n_{i+j\sigma}^d d_{i\sigma}^\dagger \quad (\text{A2})$$

e

$$B_{\vec{k}j\sigma}^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} n_{i+j-\sigma}^d d_{i\sigma}^\dagger. \quad (\text{A3})$$

Considerando o operador definido na equação (A2), a função correlação $\langle n_{j\sigma}^d n_{0\sigma}^d \rangle$, pode ser escrita como:

$$\langle n_{j\sigma}^d n_{0\sigma}^d \rangle = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \langle B_{\vec{k}j\sigma}^{(1)} d_{\vec{k}\sigma} \rangle \quad (\text{A4})$$

em que o lado direito da equação (A4), pode ser obtido usando a relação dada na equação (A1). Portanto, é necessário calcular os anticomutadores $[A_m, B_{\vec{k}l\sigma}^{(1)}]_{(+)}$ para o conjunto de operadores A_m dado na equação (4.6). Considerando os operadores $A_{1\vec{k}\sigma}$, $A_{2\vec{k}\sigma}$, $A_{3\vec{k}\sigma}$, $A_{4\vec{k}\sigma}$ e $A_{5\vec{k}\sigma}$, dados na equação (4.7), podemos obter os seguintes resultados:

$$\langle [A_{1\vec{k}\sigma}, B_{\vec{k}j\sigma}^{(1)}]_{(+)} \rangle = n_{0\sigma}^d - e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \langle d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \rangle, \quad (\text{A5})$$

$$\langle [A_{2\vec{k}\sigma}, B_{\vec{k}j\sigma}^{(1)}]_{(+)} \rangle = \langle n_{0-\sigma}^d n_{j\sigma}^d \rangle - e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \langle d_{0\sigma}^\dagger n_{j-\sigma}^d d_{j\sigma} \rangle, \quad (\text{A6})$$

$$\langle [A_{3\vec{k}\sigma}, B_{\vec{k}j\sigma}^{(1)}]_{(+)} \rangle = 0, \quad (\text{A7})$$

$$\langle [A_{4\vec{k}\sigma}, B_{\vec{k}j\sigma}^{(1)}]_{(+)} \rangle = -\langle n_{j\sigma}^d d_{0\sigma}^\dagger d_{0-\sigma}^\dagger \rangle \quad (\text{A8})$$

e

$$\langle [A_{5\vec{k}\sigma}, B_{\vec{k}j\sigma}^{(1)}]_{(+)} \rangle = 0 \quad (\text{A9})$$

em que foi assumido que os valores médios são reais e não mudam quando uma troca de

índices 0 e j é feita. Além disso, devido à invariância translacional do sistema, temos $n_{0\sigma}^d = n_{j\sigma}^d$. Considerando as relações dadas nas equações (A1) e (A4), e os resultados (A5) até (A9), a função correlação $\langle n_{j\sigma}^d n_{0\sigma}^d \rangle$ pode ser escrita como:

$$\langle n_{j\sigma}^d n_{0\sigma}^d \rangle = \alpha_\sigma n_\sigma^d - \alpha_{j\sigma} n_{0j\sigma}^d + \beta_\sigma \langle n_{0-\sigma}^d n_{j\sigma}^d \rangle - \beta_{j\sigma} m_{j\sigma} + \beta_\sigma^{(1)} \langle n_{j\sigma}^d d_{0-\sigma}^\dagger d_{0\sigma}^\dagger \rangle \quad (\text{A10})$$

em que $n_{0\sigma}^d = n_\sigma^d$. Na equação (A10), introduzimos as seguintes definições:

$$n_{j\sigma}^d = \langle d_{0\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \rangle = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \mathcal{F}_\omega G_{\vec{k}\sigma}^{11} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j}, \quad (\text{A11})$$

$$m_{j\sigma} = \langle d_{0\sigma}^\dagger n_{j-\sigma}^d d_{j\sigma} \rangle = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \mathcal{F}_\omega G_{\vec{k}\sigma}^{12} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j}, \quad (\text{A12})$$

$$\alpha_{j\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \mathcal{F}_\omega \tilde{G}_{\vec{k}\sigma}^{11} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j}, \quad (\text{A13})$$

$$\beta_{j\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \mathcal{F}_\omega \tilde{G}_{\vec{k}\sigma}^{12} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \quad (\text{A14})$$

e

$$\beta_{j\sigma}^{(1)} = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \mathcal{F}_\omega \tilde{G}_{\vec{k}\sigma}^{14} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \quad (\text{A15})$$

em que $G_{\vec{k}\sigma}^{11}$ é dada na equação (4.96). As demais funções de Green $G_{\vec{k}\sigma}^{12}$ and $G_{\vec{k}\sigma}^{14}$ são dadas respectivamente por:

$$G_{\vec{k}\sigma}^{12}(\omega) = \frac{n_{-\sigma}^d(\omega - E_{55}) [B_{\vec{k}\sigma}(\omega) - (\omega + E_{11})\bar{\gamma}_k^2]}{\bar{D}_{\vec{k}\sigma}(\omega)} \quad (\text{A16})$$

e

$$G_{\vec{k}\sigma}^{14}(\omega) = \frac{(n_{-\sigma}^d)^2(1 - n_{-\sigma}^d)^2 U \bar{\gamma}_k(\omega - E_{55})(\omega + E_{11} - U n_{-\sigma}^d)}{\bar{D}_{\vec{k}\sigma}(\omega)} \quad (\text{A17})$$

em que $B_{\vec{k}\sigma}(\omega)$ é definido na equação (4.158) e $\bar{D}_{\vec{k}\sigma}(\omega)$ na equação (4.107). Temos que definir também

$$\tilde{G}_{\vec{k}\sigma}^{11}(\omega) = \frac{G_{\vec{k}\sigma}^{11}(\omega) - G_{\vec{k}\sigma}^{12}(\omega)}{1 - n_{-\sigma}^d}, \quad (\text{A18})$$

$$\tilde{G}_{\vec{k}\sigma}^{12}(\omega) = \frac{G_{\vec{k}\sigma}^{12}(\omega) - n_{-\sigma}^d G_{\vec{k}\sigma}^{11}(\omega)}{n_{-\sigma}^d(1 - n_{-\sigma}^d)} \quad (\text{A19})$$

e

$$\tilde{G}_{\vec{k}\sigma}^{14}(\omega) = \frac{G_{\vec{k}\sigma}^{14}(\omega) - n_{-\sigma}^d G_{\vec{k}\sigma}^{13}(\omega)}{n_{-\sigma}^d(1 - n_{-\sigma}^d)} \quad (\text{A20})$$

em que $G_{\vec{k}\sigma}^{13}$ é dada na equação (4.146).

A função correlação $\langle n_{0-\sigma}^d n_{j\sigma}^d \rangle$ presente na equação (A10), pode ser obtida repetindo-

se o procedimento acima e usando o operador $B_{\vec{k}j\sigma}^{(2)}$ (definido na equação (A3)). Assim,

$$\langle n_{j-\sigma}^d n_{0\sigma}^d \rangle = \alpha_\sigma n_{-\sigma}^d + \beta_\sigma \langle n_{0-\sigma}^d n_{j-\sigma}^d \rangle + \alpha_{j\sigma}^{(1)} n_{0j\sigma} + \beta_{j\sigma}^{(1)} m_{j\sigma} - \beta_\sigma^{(1)} \langle n_{j-\sigma}^d d_{0\sigma}^\dagger d_{0-\sigma}^\dagger \rangle \quad (\text{A21})$$

em que

$$n_{0j\sigma}^{(1)} = \langle d_{j-\sigma} d_{0\sigma} \rangle = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \mathcal{F}_\omega G_{\vec{k}\sigma}^{13} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j}, \quad (\text{A22})$$

$$m_{j\sigma}^{(1)} = \langle d_{j-\sigma} n_{j\sigma}^d d_{0\sigma} \rangle = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \mathcal{F}_\omega G_{\vec{k}\sigma}^{14} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j}, \quad (\text{A23})$$

e

$$\alpha_{j\sigma}^{(1)} = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \mathcal{F}_\omega \tilde{G}_{\vec{k}\sigma}^{13} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} \quad (\text{A24})$$

com

$$\tilde{G}_{\vec{k}\sigma}^{13}(\omega) = \frac{G_{\vec{k}\sigma}^{13}(\omega) - G_{\vec{k}\sigma}^{14}(\omega)}{1 - n_{-\sigma}^d}. \quad (\text{A25})$$

Invertendo os spins $\sigma \rightarrow -\sigma$ na equação (A21) e substituindo o resultado na equação (A10), temos

$$\begin{aligned} \langle n_{j\sigma}^d n_{0\sigma}^d \rangle &= \frac{1}{1 - \beta_\sigma \beta_{-\sigma}} \left[\beta_\sigma (\alpha_{j-\sigma}^{(1)} n_{0j-\sigma} + \beta_{j-\sigma}^{(1)} m_{j-\sigma}) + (\beta_\sigma \beta_{-\sigma}^{(1)} + \beta_\sigma^{(1)}) \langle n_{j\sigma}^d d_{0-\sigma}^\dagger d_{0\sigma}^\dagger \rangle \right] \\ &+ \frac{\alpha_\sigma n_\sigma^d - \alpha_{j\sigma} n_{0j\sigma}^d + \beta_\sigma \alpha_{-\sigma} n_{-\sigma}^d - \beta_{j\sigma} m_{j\sigma}}{1 - \beta_\sigma \beta_{-\sigma}}. \end{aligned} \quad (\text{A26})$$

Para calcular as duas últimas funções correlação presentes na equação (4.161), vamos introduzir mais dois operadores

$$B_{\vec{k}j\sigma}^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} d_{i+j\sigma}^\dagger d_{i+j-\sigma} d_{i-\sigma}^\dagger \quad (\text{A27})$$

e

$$B_{\vec{k}j\sigma}^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} d_{i+j\sigma}^\dagger d_{i+j-\sigma}^\dagger d_{i-\sigma}. \quad (\text{A28})$$

Usando B_3 , e seguindo o procedimento descrito acima, a função correlação $\langle d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma} d_{0-\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \rangle$ é dada por

$$\langle S_j^+ S_0^- \rangle = \langle d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma} d_{0-\sigma}^\dagger d_{0\sigma} \rangle = - \frac{\alpha_{j\sigma} n_{0j-\sigma}^d + \beta_{j\sigma} m_{j-\sigma} - \alpha_{j\sigma}^{(1)} n_{0j-\sigma} - \beta_{j\sigma}^{(1)} m_{j-\sigma}}{1 + \beta_\sigma}. \quad (\text{A29})$$

Da mesma forma, usando B_4 temos

$$\langle d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma}^\dagger d_{0-\sigma} d_{0\sigma} \rangle = \frac{\alpha_{j\sigma} n_{0j-\sigma}^d + \beta_{j\sigma} (n_{0j-\sigma}^d - m_{j-\sigma})}{1 - \beta_\sigma} + \frac{\beta_\sigma^{(1)} \langle n_{0\sigma}^d d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma}^\dagger \rangle}{1 - \beta_\sigma} \quad (\text{A30})$$

em que foi considerada a simetria $d_{x^2-y^2}$, portanto, $\langle d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma}^\dagger \rangle = 0$.

Os quatro operadores $B^{(p)}$ introduzidos até agora são exatamente os operadores usados por Roth (Roth (1969)) para obter o deslocamento $W_{\vec{k}\sigma}$ no estado normal e sem hibridização. No entanto, devido à presença dos operadores buraco no conjunto dado na equação (4.6), neste trabalho, um novo operador B será introduzido. Esse operador é dado por:

$$B_{\vec{k}j\sigma}^{(5)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} d_{i\sigma}^\dagger d_{i+j\sigma} d_{i+j-\sigma}. \quad (\text{A31})$$

Com esse operador, podemos calcular a função correlação $\langle n_{0\sigma}^d d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma}^\dagger \rangle$ presente na equação (A30). Assim,

$$\langle d_{0\sigma}^\dagger d_{j-\sigma} d_{j\sigma} d_{0\sigma} \rangle = \frac{\alpha_{j\sigma}^{(1)} n_{0j\sigma}^d + \beta_{j\sigma}^{(1)} (n_{0j\sigma}^d - m_{j\sigma})}{1 - \beta_\sigma}. \quad (\text{A32})$$

Substituindo o resultado (A32) na equação (A30), a função correlação $\langle d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma}^\dagger d_{0-\sigma} d_{0\sigma} \rangle$, pode ser escrita como:

$$\langle d_{j\sigma}^\dagger d_{j-\sigma}^\dagger d_{0-\sigma} d_{0\sigma} \rangle = \frac{\alpha_{j\sigma} n_{0j-\sigma}^d + \beta_{j\sigma} (n_{0j-\sigma}^d - m_{j-\sigma})}{1 - \beta_\sigma} + \frac{\beta_\sigma^{(1)} [\alpha_{j\sigma}^{(1)} n_{0j\sigma}^d + \beta_{j\sigma}^{(1)} (n_{0j\sigma}^d - m_{j\sigma})]}{(1 - \beta_\sigma)^2}. \quad (\text{A33})$$

O resultado da equação (A32) pode ser usado na equação (A26) para obter

$$\begin{aligned} \langle n_{j\sigma}^d n_{0\sigma}^d \rangle &= (n_{0j\sigma}^d)^2 - \frac{\alpha_{j\sigma} n_{0j\sigma}^d + \beta_{j\sigma} m_{j\sigma}}{1 - \beta_\sigma \beta_{-\sigma}} + \frac{1}{1 - \beta_\sigma \beta_{-\sigma}} \left[\beta_\sigma (\alpha_{-\sigma}^{(1)} n_{0j-\sigma}^{(1)} + \beta_{j-\sigma}^{(1)} m_{j-\sigma}^{(1)}) \right. \\ &\quad \left. - \frac{\alpha_{j\sigma}^{(1)} n_{0j\sigma}^d (\beta_\sigma \beta_{-\sigma}^{(1)} + \beta_\sigma^{(1)})}{1 - \beta_\sigma} - \frac{\beta_{j\sigma}^{(1)} (n_{0j\sigma}^d - m_{j\sigma}) (\beta_\sigma \beta_{-\sigma}^{(1)} + \beta_\sigma^{(1)})}{1 - \beta_\sigma} \right]. \quad (\text{A34}) \end{aligned}$$

Finalmente, com os resultados (A32), (A33) e (A34) na equação (4.161), temos:

$$n_{-\sigma}^d (1 - n_{-\sigma}^d) W_{\vec{k}\sigma}^d = h_{1\sigma} + \sum_{j \neq 0} t_{0j}^d e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} (h_{2j\sigma} + h_{3j\sigma}) \quad (\text{A35})$$

em que

$$h_{1\sigma} = - \sum_{j \neq 0} t_{0j}^d (n_{j0\sigma}^d - 2m_{j\sigma}), \quad (\text{A36})$$

$$h_{2j\sigma} = - \left\{ \frac{\alpha_{j\sigma} n_{0j\sigma}^d + \beta_{j\sigma} m_{j\sigma}}{1 - \beta_{\sigma} \beta_{-\sigma}} + \frac{\alpha_{j\sigma} n_{0j-\sigma}^d + \beta_{j\sigma} m_{j-\sigma}}{1 + \beta_{\sigma}} + \frac{\alpha_{j\sigma} n_{0j-\sigma}^d + \beta_{j\sigma} (n_{0j-\sigma}^d - m_{j-\sigma})}{1 - \beta_{\sigma}} \right\}, \quad (\text{A37})$$

$$h_{3j\sigma} = \phi_{j\sigma} - \frac{\beta_{\sigma} [\alpha_{j-\sigma}^{(1)} n_{0j-\sigma}^{(1)} + \beta_{j-\sigma}^{(1)} m_{j-\sigma}]}{1 - \beta_{\sigma} \beta_{-\sigma}} - \frac{\alpha_{j\sigma}^{(1)} n_{0j-\sigma}^{(1)} + \beta_{j\sigma}^{(1)} m_{j-\sigma}^{(1)}}{1 + \beta_{\sigma}} \quad (\text{A38})$$

com

$$\phi_{j\sigma} = \frac{\alpha_{j\sigma}^{(1)} n_{0j\sigma}^d + \beta_{j\sigma}^{(1)} (n_{0j\sigma}^d - m_{j\sigma})}{1 - \beta_{\sigma}} \left(\frac{\beta_{\sigma}^{(1)}}{1 - \beta_{\sigma}} + \frac{\beta_{\sigma} \beta_{-\sigma}^{(1)} + \beta_{\sigma}^{(1)}}{1 - \beta_{\sigma} \beta_{-\sigma}} \right). \quad (\text{A39})$$

Referências Bibliográficas

- ABRIKOSOV, A.; GORKOV, L.; DZHALOSHINSKI, I. *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*. [S.l.]: Dover Publications, 1975.
- AICHHORN, M. et al. Antiferromagnetic to superconducting phase transition in the hole- and electron-doped Hubbard model at zero temperature. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 74, n. 2, p. 024508, 2006.
- ANDO, Y. et al. Electronic phase diagram of high- T_c cuprate superconductors from a mapping of the in-plane resistivity curvature. *Physical Review Letters*, APS, v. 93, n. 26, p. 267001, 2004.
- AVELLA, A.; MANCINI, F. Phase diagrams of half-filled 1D and 2D extended Hubbard model within COM. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 67, n. 1-3, p. 142–145, 2006.
- AVELLA, A.; MANCINI, F.; PLEKHANOV, E. Non-Fermi liquid behavior in the 2D Hubbard model within COM(SCBA). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, doi:10.1016/j.jmmm.2006.10.209, 2006.
- AVELLA, A.; MANCINI, F.; VILLANI, D. The overdoped regime in LSCO. *Solid State Communications*, v. 108, p. 723, 1998.
- AVELLA, A. et al. The Hubbard model in the two-pole approximation. *Intern. Journ. of Modern Phys. B*, v. 12, n. 1, p. 81–97, 1998.
- BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, v. 108, n. 5, p. 1175–1204, 1957.
- BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high- T_c in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986.
- BEENEN, J.; EDWARDS, D. Superconductivity in the two-dimensional Hubbard model. *Phys. Rev. B*, v. 52, n. 18, p. 13636–13651, 1995.
- BULUT, N.; SCALAPINO, D.; WHITE, S. Quasiparticle dispersion in the cuprate superconductors and the two-dimensional Hubbard model. *Phys. Rev. B*, v. 50, n. 10, p. 7215–7218, 1994.
- BULUT, N.; SCALAPINO, D. J.; WHITE, S. R. Electronic properties of the insulating half-filled Hubbard model. *Phys. Rev. Lett.*, v. 73, n. 5, p. 748–751, 1994.
- CALEGARI, E. J.; MAGALHAES, S. G.; GOMES, A. A. Magnetic Susceptibility of a Strongly Correlated $d - p$ Model. *Intern. Journ. of Modern Phys. B*, v. 16, n. 26, p. 3895–3907, 2002.

- CALEGARI, E. J.; MAGALHAES, S. G.; GOMES, A. A. Role of hybridization in the superconducting properties of an extended $d - p$ Hubbard model. *Intern. Journ. of Modern Phys. B*, v. 18, n. 2, p. 241–252, 2004.
- CALEGARI, E. J.; MAGALHAES, S. G.; GOMES, A. A. Role of hybridization in the superconducting properties of an extended $d - p$ Hubbard model: a detailed numerical study. *Physica B*, v. 359–361, p. 560–562, 2005a.
- CALEGARI, E. J.; MAGALHAES, S. G.; GOMES, A. A. Superconductivity in a two dimensional extended Hubbard model. *Eur. Phys. J. B*, v. 45, p. 485–496, 2005b.
- CALEGARI, E. J.; MAGALHAES, S. G.; GOMES, A. A. Compressibility of a two-dimensional extended Hubbard model. *Physica B*, v. 378–380, p. 308–310, 2006.
- CRUSELLAS, M. A. et al. High-pressure transport properties of $M_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, v. 48, n. 1, p. 615–618, 1993.
- DAGOTTO, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, v. 66, n. 3, p. 763–840, 1994.
- DAGOTTO, E. Complexity in strongly correlated electronic systems. *Science*, v. 309, p. 257, 2005.
- DAMASCELLI, A. Probing the electronic structure of complex systems by ARPES. *Physica Scripta*, T109, p. 61–74, 2004.
- DAMASCELLI, A.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z.-X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 75, n. 2, p. 473, 2003.
- DESSAU, D. S. et al. Key features in the measured band structure of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$: Flat bands at E_F and fermi surface nesting. *Phys. Rev. Lett.*, v. 71, n. 17, p. 2781–2784, 1993.
- DING, H. et al. ARPES study of the superconducting gap and pseudogap in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$. *J. Phys. Chem. Solids*, v. 59, n. 10–12, p. 1888–1891, 1998.
- EMERY, V. J.; REITER, G. Mechanism for high-temperature superconductivity. *Phys. Rev. B*, v. 38, n. 7, p. 4547–4556, 1988.
- FAZEKAS, P. *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*. Research Institute for Solid State Physics & Optics, Budapest: World Scientific, 1999.
- FENG, S.; MA, T. Enhancement of superconducting transition temperature by the additional second neighbor hopping t' in the $t - J$ model. *Physics Letters A*, v. 350, n. 1-2, p. 138–146, 2006.
- GONZÁLEZ, J. et al. *Quantum Electron Liquids and High- T_c Superconductivity*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1995.
- HAGEN, S. J. et al. In-plane transport properties of single-crystal $R_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (R=Nd,Sm). *Phys. Rev. B*, v. 43, n. 16, p. 13606–13609, 1991.

- HIGGINS, J. S. et al. Role of Oxygen in the electron-doped superconducting cuprates. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 73, n. 10, p. 104510–104515, 2006.
- HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of The Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, v. 276, p. 238, 1963.
- IMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, v. 70, n. 4, p. 1039–1263, 1998.
- INO, A. et al. Doping-dependent evolution of the electronic structure of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ in the superconducting and metallic phases. *Phys. Rev. B*, v. 65, n. 9, p. 094504(1)–094504(11), 2002.
- JAPIASSÚ, G. M.; CONTINENTINO, M. A.; TROPER, A. Mean-field treatment of the hybridization influence on narrow-band superconductivity. *Phys. Rev. B*, v. 45, n. 6, p. 2986–2992, 1992.
- JAPIASSÚ, G. M.; CONTINENTINO, M. A.; TROPER, A. On the k-dependence of the hybridization in 2-band superconductors. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, v. 73, n. 10, p. 6648–6650, 1993.
- JIANG, H.-M.; LI, J.-X. Influence of a magnetic field on the spin susceptibility in high- T_c cuprates. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 73, n. 22, p. 224507, 2006.
- KAMPF, A. P.; SCHRIEFFER, J. R. Spectral function and photoemission spectra in antiferromagnetically correlated metals. *Phys. Rev. B*, v. 42, n. 13, p. 7967–7974, 1990.
- KANG, H. J. et al. Electronically competing phases and their magnetic field dependence in electron-doped nonsuperconducting and superconducting $Pr_{0.88}LaCe_{0.12}CuO_{4\pm\delta}$. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 71, n. 21, p. 214512, 2005.
- KING, D. M. et al. Fermi surface and electronic structure of $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, v. 70, n. 20, p. 3159–3162, 1993.
- LEE, P. A.; NAGAOSA, N.; WEN, X.-G. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 78, n. 1, p. 17, 2006.
- LEE, S.; MARSTON, J. B.; FJAERESTAD, J. O. Phase diagram of the three-band half-filled Cu-O two-leg ladder. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 72, n. 7, p. 075126, 2005.
- MAGALHAES, S. G. et al. Antiferromagnetic Ising spin glass competing with BCS pairing in a transverse field. *Eur. Phys. J. B*, v. 52, p. 209–218, 2006.
- MAIER, T.; PRUSCHKE, T.; KELLER, J. Magnetic properties of the three-band Hubbard model. *Eur. Phys. J. B*, v. 7, p. 377–383, 1998.

- MARKIEWICZ, R. S. et al. One-band tight-binding model parametrization of the high- T_c cuprates including the effect of k_z dispersion. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 72, n. 5, 2005.
- MEHLIG, B. et al. Single-particle spectral density of the Hubbard model. *Phys. Rev. B*, v. 52, n. 4, p. 2463–2470, 1995.
- MOTT, N. F. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, v. 62, n. 7, p. 416–422, 1949.
- MOTT, N. F. The transition to the metallic state. *Philos. Mag.*, v. 6, n. 62, p. 287–309, 1961.
- MOTT, N. F.; PEIERLS, R. Discussion of de paper by de Boer and Verwey. *Proceedings of The Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, v. 49, n. 4S, p. 72–73, 1937.
- NAZARENO, H. N. *Mecânica Estatística e funções de Green*. Fundação Universidade de Brasília: Editora Universidade de Brasília, 1986.
- NORMAN, M. R. et al. Destruction of the Fermi surface in underdoped high- T_c superconductors. *Nature*, v. 392, p. 157–160, 1998.
- NÜCKER, N. et al. Experimental electronic structure studies of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, v. 66, n. 1, p. 9–14, 1987.
- ONOSE, Y. et al. Doping dependence of pseudogap and related charge dynamics in $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$. *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, n. 21, p. 217001, 2001.
- PAVARINI, E. et al. Band-structure trend in hole-doped cuprates and correlation with T_{cmax} . *Phys. Rev. Lett.*, v. 87, n. 4, p. 047003, 2001.
- PENNEY, T. et al. Strongly anisotropic electrical properties of single-crystal $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Phys. Rev. B*, v. 38, n. 4, p. 2918–2921, 1988.
- RAIMONDI, R.; JEFFERSON, J. H.; FEINER, L. F. Effective single-band models for the high- T_c cuprates. II. Role of apical oxygen. *Phys. Rev. B*, v. 53, n. 13, p. 8774–8788, 1996.
- RANDERIA, M. High- T_c superconductors: New insights from angle-resolved photoemission. *Journal of Superconductivity*, v. 9, n. 4, p. 471–474, 1996.
- ROTH, L. M. Electron correlation in narrow energy bands. I. The two-pole approximation in a narrow s band. *Phys. Rev.*, v. 184, n. 2, p. 451–459, 1969.
- SARASUA, L. G.; CONTINENTINO, M. A. Superconductivity and excitonic state in a two-band model. *Phys. Rev. B*, v. 65, n. 18, p. 184503, 2002.
- SENGUPTA, K.; GHATAK, S. K. Effect of hybridization on superconductivity in quasi-two-dimensional systems. *Physics Letters A*, v. 186, n. 5-6, p. 419–422, 1994.
- SHEN, Z. X. *Stanford Synchrotron Radiation Laboratory*. 2006. <Disponível em: <http://www.stanford.edu/group/arpes/index.html>>, Acessado em: 01 nov. 2006.

- SHEN, Z. X.; DESSAU, D. S. Electronic structure and photoemission studies of late transition-metal oxides – Mott insulators and high-temperature superconductors. *Physics Reports*, v. 253, n. 1–3, p. 1–162, 1995.
- SHIH, C. T. et al. Enhancement of pairing correlation by t' in the two-dimensional extended $t - J$ model. *Physical Review Letters*, APS, v. 92, n. 22, 2004.
- SHINKAI, S.; IKEDA, H.; YAMADA, K. Study of superconducting transition temperature in $d - p$ model on basis of perturbation theory. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 75, n. 10, p. 104712, 2006.
- STANESCU, T. D.; MARTIN, I.; PHILLIPS, P. $d_{x^2-y^2}$ pairing of composite excitations in the two-dimensional Hubbard model. *Phys. Rev. B*, v. 62, n. 7, p. 4300–4308, 2000.
- STANESCU, T. D.; PHILLIPS, P. Nonperturbative approach to full Mott behavior. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, v. 69, n. 24, p. 245104, 2004.
- TAKAGI, H. et al. Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Phys. Rev. Lett.*, v. 69, n. 20, p. 2975–2978, 1992.
- TAKAGI, H. et al. Superconductor-to-nonsuperconductor transition in $(La_{1-x}Sr_x)_2CuO_4$ as investigated by transport and magnetic measurements. *Phys. Rev. B*, v. 40, n. 4, p. 2254–2261, 1989.
- TAKAGI, H.; UCHIDA, S.; TOKURA, Y. Superconductivity produced by electron doping in CuO_2 -layered compounds. *Phys. Rev. Lett.*, v. 62, n. 10, p. 1197–1200, 1989.
- TAMASAKU, K. et al. Interplane charge dynamics in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Phys. Rev. Lett.*, v. 72, n. 19, p. 3088–3091, 1994.
- TANAKA, K. et al. Effects of next-nearest-neighbor hopping t' on the electronic structure of cuprate superconductors. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 70, n. 9, 2004.
- TANDON, A.; WANG, Z.; KOTLIAR, G. Compressibility of the two-dimensional infinite- U Hubbard model. *Phys. Rev. Lett.*, v. 83, n. 10, p. 2046–2049, 1999.
- TIMUSK, T.; STATT, B. The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey. *Reports on Progress in Physics*, v. 62, n. 1, p. 61–122, 1999.
- TOHYAMA, T.; MAEKAWA, S. Doping dependence of chemical potential and entropy in hole- and electron-doped high- T_c cuprates. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 67, n. 9, p. 092509, 2003.
- TORRANCE, J. B. et al. Properties that change as superconductivity disappears at high-doping concentrations in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Phys. Rev. B*, v. 40, n. 13, p. 8872–8877, 1989.
- TROPER, A.; GOMES, A. A.; MAGALHAES, A. N. Remarks on strongly correlated disordered CPA alloys. *Solid State Communications*, v. 21, n. 3, p. 281–283, 1977.

- TSUEI, C. C.; KIRTLEY, J. R. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, v. 72, n. 4, p. 969–1016, 2000.
- TSUKADA, I.; ONO, S. Negative Hall coefficients of heavily overdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, v. 74, n. 13, p. 134508, 2006.
- VARMA, C. M. Non-fermi-liquid states and pairing instability of a general model of copper oxide metals. *Phys. Rev. B*, v. 55, n. 21, p. 14554–14580, 1997.
- VARMA, C. M. Theory of the pseudogap state of the cuprates. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 73, n. 15, p. 155113, 2006.
- YANASE, Y. et al. Theory of superconductivity in strongly correlated electron systems. *Phys. Rep.*, v. 387, n. 1-4, p. 1–149, 2003.
- YUAN, Q. et al. Fermi surface evolution in the antiferromagnetic state for the electron-doped $t - t' - t'' - J$ model. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 69, n. 21, p. 214523, 2004.
- ZHANG, F. C.; RICE, T. M. Effective hamiltonian for the superconducting Cu oxides. *Phys. Rev. B*, v. 37, n. 7, p. 3759–3761, 1988.
- ZUBAREV, D. N. Time Green functions in statistical physics. *Sov. Phys. Uspekhi*, v. 3, p. 320, 1960.