

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

EFEITOS DA DEPENDÊNCIA EM  $\vec{k}$  DA  
HIBRIDIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE UM  
MODELO DE HUBBARD D-P

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ALINE LUCIANA SCHOENHALZ

Santa Maria, RS, Brasil  
2007

**EFEITOS DA DEPENDÊNCIA EM  $\vec{k}$  DA HIBRIDIZAÇÃO  
NAS PROPRIEDADES DE UM MODELO DE HUBBARD  
D-P**

**por**

**Aline Luciana Schoenhalz**

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado 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 **Mestre em Física.**

**Orientador: Sergio Garcia Magalhães**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2007**

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
Aprova a Dissertação de Mestrado

**EFEITOS DA DEPENDÊNCIA EM  $\vec{k}$  DA HIBRIDIZAÇÃO  
NAS PROPRIEDADES DE UM MODELO DE HUBBARD  
D-P**

elaborada por  
**Aline Luciana Schoenhalz**

como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Mestre em Física**

**Comissão Examinadora:**

**Sergio Garcia Magalhães, Dr.**  
(Presidente/Orientador)

**Fábio Teixeira Dias, Dr.(UFPel)**

**Celso Arami Marques da Silva, Dr.(UFSM)**

Santa Maria, 26 de setembro de 2007.

## AGRADECIMENTOS

Por meio desta página de agradecimentos, gostaria de dedicar algumas palavras singelas e sinceras às pessoas que foram importantes para que este trabalho chegasse ao seu final.

Inicialmente, agradeço ao Prof. Sergio G. Magalhães pela oportunidade de desenvolver este projeto.

Aos meus colegas de sala, Alex e Carlos, pelas sugestões, perguntas e críticas em tudo, e à Jaqueline, que além de colega, mostrou-se uma amiga sempre presente.

Aos meus colegas e ex-colegas de laboratório, Fábio, Jonas, Carla e, em especial, ao Eleonir, sempre atencioso, paciente e prestativo para comigo desde meus primeiros “passos” no grupo.

Aos meu irmãos, Juliano e Léo, e principalmente aos meus pais, Rui e Maria, pelo apoio, confiança, amor e estímulo dados por meio de cada palavra, cada gratificação e exemplo dia após dia. Agradeço-lhes pela minha vida!

Ao meu namorado, amigo e companheiro, Jairo, por sempre me incentivar e estar ao meu lado, dividindo alegrias, angústias, medos e conquistas. Te amo!

Aos meus amigos e amigas que, perto ou longe, sempre foram os meus amigos: Mirele, Giovana, Juliana P., Isolde, Nilza, Juliana K., David, Roseline, Bruna e Rubens.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Aos funcionários e professores do PPGFIS/UFMSM pela prestatividade.

Por último, mas não menos importante, agradeço a Deus por cada dia de minha vida e pelas conquistas que nela obtive. E por mais essa, obrigada!

# RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

## **EFEITOS DA DEPENDÊNCIA EM $\vec{k}$ DA HIBRIDIZAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE UM MODELO DE HUBBARD $d-p$**

AUTOR: ALINE LUCIANA SCHOENHALZ

ORIENTADOR: SERGIO GARCIA MAGALHÃES

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 26 de setembro de 2007.

Este trabalho apresenta uma investigação do efeito da hibridização dependente de  $\vec{k}$  nas propriedades de um modelo de Hubbard  $d-p$ . Esse modelo consiste de uma variação do modelo originalmente proposto por Hubbard (1963). Há décadas, o modelo de Hubbard e suas variantes têm obtido sucesso na descrição de sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Dentre esses sistemas, destacam-se os cupratos supercondutores. Com isso, esse modelo passou a ser freqüentemente usado para o estudo dos supercondutores de altas temperaturas. Esses resultados teóricos têm mostrado boa concordância com resultados experimentais, tais como os obtidos através da técnica de espectroscopia de fotoemissão. Dentre essas técnicas, destaca-se a espectroscopia de fotoemissão com ângulos resolvidos (ARPES), a qual tem sido muito utilizada no estudo dos cupratos. O modelo de Hubbard  $d-p$  foi estudado utilizando a técnica das funções de Green. Para tratar as equações de movimento que surgem ao utilizar essa técnica utilizou-se a aproximação de L. Roth (1969), com um conjunto  $\{A_n\}$  formado por cinco operadores, conforme proposto por Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b). Um dos parâmetros mais importantes do modelo estudado é a hibridização  $d-p$ , a qual representa a sobreposição dos orbitais  $d$  e  $p$  presentes nos planos condutores dos sistemas de cupratos. Os resultados mostram que a hibridização é a responsável por gerar um *gap* nas relações de dispersão do estado normal e supercondutor em torno do ponto  $(\pi, \pi)$  da primeira zona de Brillouin. Além disso, observa-se que a intensidade e a simetria do parâmetro hibridização têm grande influência na determinação do *gap* supercondutor.

Palavras-chave: hibridização  $d-p$ ; modelo de Hubbard  $d-p$ ; cupratos

# ABSTRACT

Master's Thesis  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Universidade Federal de Santa Maria

## $\vec{k}$ -DEPENDENT HYBRIDIZATION EFFECT IN PROPERTIES OF $d$ - $p$ HUBBARD MODEL

AUTHOR: ALINE LUCIANA SCHOENHALZ

ADVISER: SERGIO GARCIA MAGALHÃES

Time and Place: Santa Maria, september 26th, 2007

This work presents a study of the effect of  $\vec{k}$ -dependent hybridization in the properties of a  $d$ - $p$  Hubbard model. This model consists of a variation of the model originally considered by Hubbard (1963). For decades, the Hubbard model and its variants have gotten success in describing strongly correlated electrons systems. Among these systems, the superconducting cuprates are emphasized. So, this model is frequently used to study high-temperature superconductors. These theoretical results have shown good agreement with experimental results, such as photoemission spectroscopy techniques. The angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES) has been intensively used to study the cuprates. The  $d$ - $p$  Hubbard model was studied using the Green's functions technique. To treat the equations of motion that appear when using this technique, the approach of L. Roth (1969) was used, with a set of  $\{A_n\}$  formed by five operators, as considered by Calegari, Magalhaes e Gomes (2005b). One of the most important parameters in the model is the  $d$ - $p$  hybridization, which represents the  $d$  and  $p$  orbital overlapping in the conducting planes of the cuprate system. The results show that hybridization is responsible for a gap in the normal and superconducting dispersion relations around the point  $(\pi, \pi)$  of the first Brillouin zone. Moreover, it is observed that the intensity and the symmetry of the hybridization parameter have great influence in the determination of the superconducting gap.

Keywords:  $d$ - $p$  hybridization;  $d$ - $p$  Hubbard model; cuprates

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Ilustração conceitual dos planos de $\text{CuO}_2$ entre blocos de reservatórios de cargas. Fonte: (MACRIDIN, 2003). . . . .	15
2.2	Diagrama de fases de cupratos supercondutores dopados por elétrons e dopados por buracos. Fonte: (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003). . . . .	16
2.3	Estrutura cristalina do composto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Fonte: (INO, 1999). . . . .	19
2.4	Estrutura cristalina do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Fonte: (MARTIN, 2004). . . . .	20
2.5	Diagrama de fases do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Fonte: (DAGOTTO, 1994). . . . .	21
2.6	Estrutura cristalina do composto $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Fonte: (DAGOTTO, 1994). . . . .	22
2.7	Geometria de um experimento ARPES. Fonte: (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003). . . . .	25
2.8	Picos de energia de um experimento ARPES para um sistema de elétrons não-interagentes e para um sistema interagente. Fonte: (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003). . . . .	26
3.1	Esquema dos níveis de energia dos orbitais $3d$ do cobre e $2p$ do oxigênio. Fonte: (DAGOTTO, 1994). . . . .	31
3.2	Ilustração esquemática das bandas de energia para um Isolante de Mott e um isolante por transferência de carga. Fonte: (IMADA; FUJIMORI; TOKURA, 1998). . . . .	33
4.1	Ilustração esquemática dos orbitais $d$ . Fonte:(PIGUET; OUALI; KOELLER, 2005a). . . . .	47
4.2	Ilustração esquemática dos orbitais $p$ . Fonte:(PIGUET; OUALI; KOELLER, 2005b). . . . .	47
4.3	Ilustração esquemática da disposição dos átomos de cobre e oxigênio em um plano de $\text{CuO}_2$ . . . . .	48
4.4	Ilustração esquemática de uma célula unitária do plano $\text{CuO}_2$ . . . . .	48

4.5	Ilustração esquemática da disposição dos orbitais $d$ e $p$ no caso da simetria $s$ para a hibridização. Adaptado de (PIGUET; OUALI; KOELLER, 2005a). . . . .	48
4.6	Ilustração esquemática da disposição dos orbitais $d$ e dos orbitais $p$ no caso da simetria $d$ para a hibridização. Adaptado de (PIGUET; OUALI; KOELLER, 2005a). . . . .	49
4.7	Ilustração esquemática da disposição dos orbitais $d$ e dos orbitais $p$ no caso da simetria $d-p$ para a hibridização. Adaptado de (PIGUET; OUALI; KOELLER, 2005a). . . . .	50
4.8	Comportamento da hibridização com simetria $s$ . . . . .	51
4.9	Comportamento da hibridização com simetria $d$ . . . . .	51
4.10	Comportamento da hibridização com simetria $d-p$ . . . . .	51
5.1	Comportamento dos pesos espectrais de $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$ para $\bar{\gamma}_k = 0$ . . . . .	61
5.2	Densidades de estados para o estado normal para $\bar{\gamma}_k = 0$ . . . . .	61
5.3	Hibridização independente de $\vec{k}$ - Densidade de estados para o estado normal. . . . .	62
5.4	Hibridização independente de $\vec{k}$ - Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal. . . . .	63
5.5	Hibridização independente de $\vec{k}$ - Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal nas proximidades do ponto $(\pi, \pi)$ . . . . .	63
5.6	Hibridização independente de $\vec{k}$ - Relação de dispersão para a banda de Hubbard inferior para o estado normal. . . . .	64
5.7	Hibridização independente de $\vec{k}$ - Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado supercondutor. . . . .	65
5.8	Hibridização independente de $\vec{k}$ - Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado supercondutor em torno do ponto $(0, \pi)$ . . . . .	65
5.9	Hibridização independente de $\vec{k}$ - Amplitude da função $gap$ supercondutor em função da temperatura. . . . .	66
5.10	Hibridização independente de $\vec{k}$ - Amplitude da função $gap$ supercondutor em função do parâmetro $V_o^{pd}$ . . . . .	66
5.11	Função $F_{\sigma}(\omega)$ para dois valores diferentes de hibridização. Fonte: (CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2005b). . . . .	66

5.12	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $s$ ) - Densidade de estados para o estado normal. . . . .	67
5.13	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $s$ ) - Relações de dispersão das quasipartículas para o estado normal. . . . .	68
5.14	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $s$ ) - Relação de dispersão para a banda de Hubbard inferior para o estado normal. . . . .	68
5.15	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $s$ ) - Relações de dispersão das quasipartículas para o estado supercondutor em torno do ponto $(0, \pi)$ . . . . .	69
5.16	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $s$ ) - Amplitude da função <i>gap</i> supercondutor em função da temperatura. . . . .	69
5.17	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $s$ ) - Amplitude da função <i>gap</i> supercondutor em função do parâmetro $V_o^{pd}$ . . . . .	70
5.18	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $d$ ) - Densidade de estados para o estado normal. . . . .	71
5.19	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $d$ ) - Relações de dispersão das quasipartículas para o estado normal. . . . .	71
5.20	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $d$ ) - Relações de dispersão das quasipartículas para o estado normal nas proximidades do ponto $(\pi, \pi)$ . . . . .	72
5.21	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $d$ ) - Relações de dispersão das quasipartículas para o estado supercondutor em torno do ponto $(0, \pi)$ . . . . .	72
5.22	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $d$ ) - Amplitude da função <i>gap</i> supercondutor em função da temperatura. . . . .	72
5.23	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $d$ ) - Amplitude da função <i>gap</i> supercondutor em função do parâmetro $V_o^{pd}$ . . . . .	73
5.24	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $d-p$ ) - Densidade de estados para o estado normal. . . . .	73
5.25	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $d-p$ ) - Relações de dispersão das quasipartículas para o estado normal. . . . .	74
5.26	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $d-p$ ) - Relações de dispersão das quasipartículas para o estado supercondutor em torno do ponto $(0, \pi)$ . . . . .	74

5.27	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $d-p$ ) - Amplitude da função <i>gap</i> superconductor em função da temperatura. . . . .	75
5.28	Hibridização dependente de $\vec{k}$ (Simetria $d-p$ ) - Amplitude da função <i>gap</i> superconductor em função do parâmetro $V_o^{pd}$ . . . . .	75

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>12</b>
1.1	Sistemas de Elétrons Fortemente Correlacionados . . . . .	12
<b>2</b>	<b>PROPRIEDADES FÍSICAS E FENOMENOLOGIA DOS CUPRATOS</b>	<b>14</b>
2.1	Estrutura Cristalina dos Cupratos . . . . .	14
2.1.1	Cupratos Dopados por Buracos . . . . .	18
2.1.2	Cupratos Dopados por Elétrons . . . . .	21
2.2	Espectroscopia de Fotoemissão . . . . .	23
2.2.1	Espectroscopia de Fotoemissão com Ângulos Resolvidos - ARPES . . . . .	24
<b>3</b>	<b>MODELOS</b>	<b>27</b>
3.1	Modelo de Hubbard de Uma Banda . . . . .	28
3.2	Modelo $t$ - $J$ . . . . .	29
3.3	Modelo de Hubbard de Três Bandas . . . . .	30
3.4	Modelo de Hubbard $d$ - $p$ . . . . .	34
<b>4</b>	<b>MÉTODO</b>	<b>35</b>
4.1	Funções de Green . . . . .	35
4.2	A aproximação de L. M. Roth . . . . .	37
4.2.1	A Aproximação de L. Roth Como Método Variacional . . . . .	39
4.3	Matrizes Energia e Normalização . . . . .	42
4.3.1	Hibridização $d$ - $p$ . . . . .	46
4.4	O Gap Supercondutor . . . . .	51
4.4.1	O Procedimento de Fatorização . . . . .	52

	11
4.5 Cálculo da Matriz das Funções de Green . . . . .	55
<b>5 RESULTADOS</b>	<b>58</b>
5.1 Efeitos da hibridização independente de $\vec{k}$ . . . . .	62
5.2 Efeitos da hibridização dependente de $\vec{k}$ - Simetria $s$ . . . . .	67
5.3 Efeitos da hibridização dependente de $\vec{k}$ - Simetria $d$ . . . . .	70
5.4 Efeitos da hibridização dependente de $\vec{k}$ - Simetria $d-p$ . . . . .	73
<b>6 CONCLUSÃO</b>	<b>77</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>79</b>
<b>A Cálculo das matrizes energia e normalização</b>	<b>83</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Sistemas de Elétrons Fortemente Correlacionados

A teoria de bandas obteve muito sucesso ao classificar os cristais em metais e isolantes em função da ocupação das bandas de energia. Em geral, ela considera que, em temperatura zero, um material será isolante se a banda de energia mais alta estiver completamente preenchida, e metálico se a banda estiver parcialmente preenchida. Isso corresponde a dizer que o sistema é metálico se a densidade de estados no nível de Fermi for diferente de zero,  $\rho(\epsilon_F) \neq 0$ , e isolante se  $\rho(\epsilon_F) = 0$ . A teoria de bandas pressupõe e que os elétrons movem-se num potencial periódico criado por íons positivos e por outros elétrons. Nesse cenário, um elétron é “descrito individualmente” sendo que qualquer forma de correlação é negligenciada. Essa teoria foi aplicada pela primeira vez na década de 1930, por E. C. Stones e N. F. Mott na Inglaterra e por J. C. Slater nos Estados Unidos (CULLITY, 1972).

Embora a teoria de bandas descreva de forma aceitável vários metais e isolantes, ela falha no caso de alguns óxidos de metais de transição, que deveriam ser metais, porém apresentam um comportamento isolante, como é o caso do óxido CoO (BOER; VERWEY, 1937). Em 1937, Mott e Pierls (MOTT; PIERLS, 1937) destacaram que a forte repulsão Coulombiana entre os elétrons deveria ser a origem do comportamento isolante desses materiais, a qual não é levada em conta pela teoria de bandas e é responsável por impedir que eles se movam através da rede cristalina. Devido a essa forte interação Coulombiana entre os elétrons, esses sistemas passaram a ser chamados de sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Além dos óxidos de metais de transição, sistemas como os férmions pesados também fazem parte dessa categoria de materiais. A física desses férmions pesados está associada a elementos com camadas  $f$  instáveis como Ce, U e Yb (CONTINENTINO, 2001).

Nas últimas décadas, foi descoberto um vasto número de novos materiais, pouco descritos por técnicas convencionais<sup>1</sup>, que apresentam uma grande variedade de propriedades físicas, foram descobertos. Entre eles, com grande importância tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, os cupratos supercondutores ocupam uma posição de destaque. Uma característica comum entre os óxidos de metais de transição é a contribui-

---

<sup>1</sup>Esses materiais apresentam algumas propriedades físicas que não são descritas pela teoria de bandas, teoria do líquido de Fermi ou teoria BCS, por exemplo.

ção dos orbitais  $3d$  nas propriedades eletrônicas. Os orbitais  $3d$  destacam-se no sentido de terem uma pequena extensão espacial (muito menor que a extensão dos orbitais  $p$ ) e assim apresentarem muitas das propriedades atômicas iniciais como a forte repulsão Coulombiana entre dois elétrons no mesmo íon.

A descoberta da supercondutividade a altas temperaturas nesses óxidos aumentou ainda mais o interesse nos sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Isso se deve não apenas pela possibilidade de aplicação tecnológica desses materiais, mas também pelo interesse científico em entender suas propriedades físicas e os mecanismos que dão origem à supercondutividade. No Capítulo 2, é realizada uma revisão sobre as características estruturais e as propriedades físicas dos supercondutores a altas temperaturas.

Do ponto de vista teórico, o primeiro modelo proposto capaz de fazer uma boa descrição de sistemas de elétrons fortemente correlacionados foi o modelo de Hubbard (HUBBARD, 1963). Esse modelo leva em conta a energia cinética (*hopping* do elétron), que age no sentido de não localizar os elétrons, dando um comportamento metálico ao sistema; e a interação elétron-elétron (interação Coulombiana), que localiza os elétrons em seus orbitais. Quanto menor for o valor do termo de *hopping*, mais fortemente correlacionado será o sistema.

Além do modelo de Hubbard de uma banda, o modelo de Hubbard de três bandas, que leva em conta os orbitais  $d$  e  $p$  dos planos de  $\text{CuO}_2$  e a hibridização entre eles, e suas variantes têm sido muito usados para descrever esses sistemas. Neste trabalho utilizou-se um modelo de Hubbard  $d-p$  (CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2005b), que é uma variante do modelo de Hubbard de três bandas, o qual é apresentado e discutido no Capítulo 3. Esse modelo apresenta um termo (entre outros) associado à hibridização entre orbitais  $d$  e  $p$ , que depende da superposição das funções de onda desses orbitais. As formas da dependência no vetor de onda  $\vec{k}$  da hibridização recebem atenção especial, sendo analisados os efeitos de diferentes simetrias para a mesma.

Esse modelo é tratado através da técnica das funções de Green (ZUBAREV, 1960), apresentada no Capítulo 4, juntamente com um detalhamento da aproximação de L. Roth (ROTH, 1969). Essa aproximação é utilizada para tratar as equações de movimento acopladas que surgem ao utilizar a técnica das funções de Green. Além disso, apresentam-se os cálculos analíticos utilizando o modelo de Hubbard  $d-p$ .

No Capítulo 5 são mostrados e discutidos os resultados numéricos que foram obtidos para o modelo de Hubbard  $d-p$ .

O Capítulo 6 contém as conclusões e as considerações finais relativas ao trabalho.

## 2 PROPRIEDADES FÍSICAS E FENOMENOLOGIA DOS CUPRATOS

Em 1986, Bednors e Müller (BEDNORZ; MÜLLER, 1986) descobriram um novo tipo de supercondutor, baseado no Cu (cobre) e no O (oxigênio), com uma temperatura crítica surpreendentemente alta ( $T_c \approx 30$  K). Essa descoberta foi tida como uma das mais importantes na física da matéria condensada da segunda metade do século XX. Logo após essa descoberta, um grande número de materiais similares (chamados genericamente de cupratos) foram sintetizados. Alguns desses novos materiais apresentavam temperatura crítica acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido ( $\approx 77$  K)(WU et al., 1987), abrindo muitas oportunidades para aplicação tecnológica. Assim, desde sua descoberta, os compostos de cobre têm sido foco de uma intensa investigação, tanto teórica quanto experimental.

Entretanto, os resultados obtidos (principalmente os teóricos) são modestos comparados com o imenso esforço empregado no estudo desses materiais. Com cerca de vinte anos de intensa pesquisa, a fenomenologia dos supercondutores de altas temperaturas está longe de ser completamente entendida. Sendo sistemas fortemente correlacionados, esses compostos exibem muitas propriedades “anômalas”<sup>1</sup>, as quais ainda não são descritas satisfatoriamente por nenhum modelo.

### 2.1 Estrutura Cristalina dos Cupratos

Os cupratos supercondutores são materiais formados por camadas, as quais contêm planos de cobre e oxigênio ( $\text{CuO}_2$ ) separados por blocos que contêm também outros elementos, tais como La, Nd ou Ba. Esses elementos fora dos planos de  $\text{CuO}_2$  desempenham o papel de reservatório de cargas, os quais controlam a dopagem<sup>2</sup> dos planos de  $\text{CuO}_2$ . Assim, apesar dos cupratos possuírem uma composição química diferente, esses compostos têm características em comum, e acredita-se que sejam essas que determinam a física da maioria desses materiais. A estrutura geral dos cupratos é mostrada esquematicamente na figura 2.1.

---

<sup>1</sup>Estão relacionados a esse comportamento anômalo, por exemplo, o comportamento da resistividade em relação à temperatura e o sinal do coeficiente Hall.

<sup>2</sup>Essa dopagem consiste do mecanismo que permite a transferência de carga (retirada ou acréscimo de elétrons) do reservatório de cargas para os planos de  $\text{CuO}_2$ .

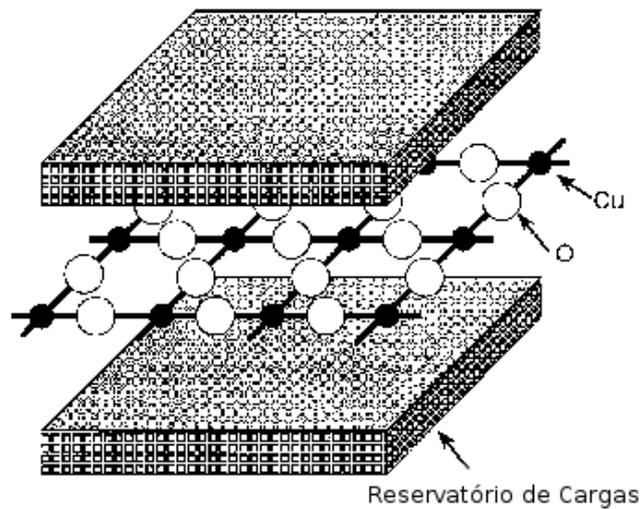


Figura 2.1: Ilustração conceitual dos planos de  $\text{CuO}_2$  entre blocos de reservatórios de cargas. Fonte: (MACRIDIN, 2003).

A distância entre os átomos nos planos de  $\text{CuO}_2$  é muito menor que a distância desses ao reservatório de cargas, tornando-se mais provável que um elétron (ou buraco<sup>3</sup>) se desloque nos planos de  $\text{CuO}_2$  ao invés desses para o reservatório de cargas, o que sugere que a condução se dá principalmente nos planos de  $\text{CuO}_2$ .

Dependendo do número  $N$  de planos de  $\text{CuO}_2$  contidos entre os reservatórios de cargas, os cupratos são classificados em compostos de camada simples (por exemplo,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ,  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , e  $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ), camada dupla (por exemplo,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), e camada tripla (por exemplo,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ ). Essa característica estrutural afeta profundamente as propriedades supercondutoras: dentro de cada família de cupratos, a temperatura crítica de transição para a fase supercondutora,  $T_c$ , aumenta com  $N$ , pelo menos para  $N \leq 3$  (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003). Por exemplo, para os cupratos com base Bi, valores de  $T_c$  máxima de 34, 96, e 110 K foram encontradas para  $N=1$ , 2 e 3, respectivamente.

Outra forma de classificar os cupratos é olhar para seu mecanismo de dopagem. Esse processo consiste em substituir átomos dos reservatórios de cargas por outros que estejam em um estado de ionização diferente, o que causa uma retirada ou doação de elétrons para os planos de  $\text{CuO}_2$ . Quando essa substituição de átomos retira elétrons dos planos de  $\text{CuO}_2$ , classifica-se o sistema como dopado por buracos, e quando a substituição doa elétrons a esses planos, o sistema é classificado como dopado por elétrons.

A densidade de elétrons nos planos de  $\text{CuO}_2$  é determinante para a caracterização

<sup>3</sup>Um buraco se comporta como uma partícula de massa positiva (igual a do elétron), e com carga oposta à do elétron. Este buraco é então visto em nosso mundo como uma partícula similar ao elétron, mas com carga oposta e é chamado de pósitron ou anti-elétron.

dos cupratos. As propriedades físicas comuns dos cupratos podem ser resumidas no diagrama de fases da figura 2.2, com a temperatura versus a dopagem<sup>4</sup>  $x$ . Esse diagrama de fases abrange os cupratos supercondutores dopados por elétrons (lado esquerdo) e dopados por buracos (lado direito), aqui representados pelos compostos  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  e  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , respectivamente.

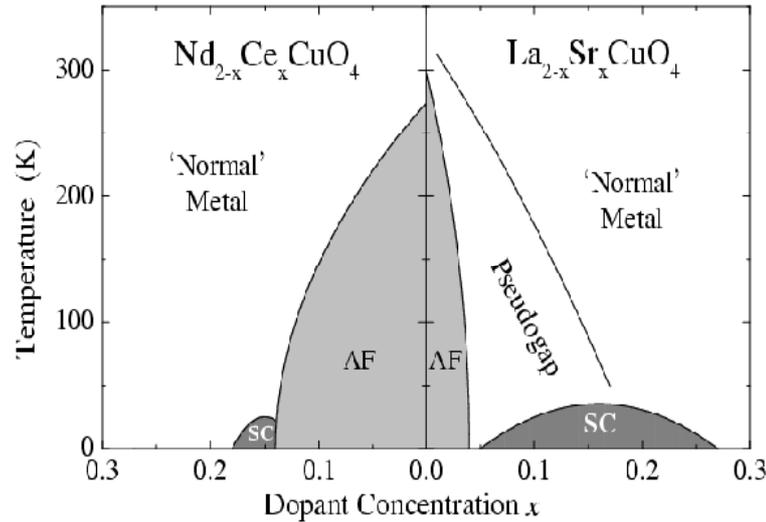


Figura 2.2: Diagrama de fases de cupratos supercondutores dopados por elétrons (esquerda) e dopados por buracos (direita), apresentando as fases supercondutoras (SC), antiferromagnética (AF), o *pseudogap* e a fase metálica normal. Fonte: (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003).

Os cupratos não dopados ( $x=0$ ) são isolantes de Mott<sup>5</sup>, apresentando ordem antiferromagnética (AF). Dopando esses materiais, o antiferromagnetismo é destruído, e o sistema evolui para o estado supercondutor (SC). Conforme apresentado no diagrama de fases da figura 2.2, para o composto  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , a fase supercondutora ocorre numa faixa de dopagem entre  $x=0.05$  e  $x=0.3$ . O valor de dopagem para o qual a temperatura de transição ( $T_c$ ) é máxima está em torno de  $x=0.15$ . Na região de altas dopagens, acima de  $T_c$  o sistema é um metal descrito pela teoria do Líquido de Fermi. Para baixas dopagens, acima de  $T_c$  o sistema é considerado um metal não convencional e exibe um comportamento anômalo (regime do *pseudogap*), não podendo ser descrito pela teoria do líquido de Fermi. Além disso, a teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957), desenvolvida para descrever os supercondutores convencionais (supercondutores de baixas temperaturas), não se mostrou apropriada para descrever os supercondutores de altas temperaturas.

A teoria do líquido de Fermi foi proposta em 1956 por Lev Davidov Landau (LAN-

<sup>4</sup>A dopagem  $x$  corresponde ao número de átomos substituídos no composto. Por exemplo, quando adicionamos um átomo de Sr no composto  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $x = 1$ .

<sup>5</sup>Os estados eletrônicos estão semi-preenchidos, mas a forte interação Coulombiana restringe a condutividade e torna o sistema isolante.

DAU, 1956). Essa teoria obteve sucesso no estudo de férmions interagentes a baixas temperaturas. Através dela, o líquido de Fermi é definido como sendo um sistema interagente, cujo espectro das excitações elementares é similar àquele do gás de Fermi<sup>6</sup>.

Uma excitação pode ser criada adicionando-se uma partícula (elétron) com momento  $\vec{p}$  à distribuição “ideal”. Aumentando a intensidade dessa interação, observa-se que essa partícula está mudando a densidade de partículas em sua vizinhança. Dessa forma, os elétrons que circundam essa partícula adicionada são repelidos e forma-se uma nuvem de carga positiva nessa região. A partícula adicionada ao sistema junto com essa nuvem passa a ser considerada uma entidade independente, a qual é chamada de quasi-partícula. Desde que o momento seja conservado na colisão das partículas, o estado excitado também tem momento  $\vec{p}$ .

Dessa forma, a termodinâmica de um sistema de férmions interagentes a baixas temperaturas pode ser explicado em termos de um sistema de quasi-partículas, em que a teoria de perturbação usual pode ser empregada para calcular as observáveis relevantes.

O regime do *pseudogap* tem sido foco de várias pesquisas voltadas para os sistemas de cupratos (ECKL et al., 2002). Esse regime é observado nos supercondutores de altas temperaturas, abaixo de uma temperatura característica, chamada de temperatura do *pseudogap*. Essa temperatura que delimita essa fase é maior que a temperatura de transição  $T_c$ . O *pseudogap* é um *gap* que aparece nas região de baixas dopagens no estado normal do sistema, o qual pode ser visto através de vários métodos experimentais, destacando que uma das técnicas mais conhecidas é a técnica de ARPES (do inglês *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003).

A fase *pseudogap* dos supercondutores de altas temperaturas apresenta um comportamento anômalo envolvendo várias propriedades do sistema (GONZALES et al., 1995), tais como:

- Dependência na temperatura para susceptibilidade magnética contrária a esperada para metais tipo líquido de Fermi.
- Dependência na temperatura para o coeficiente Hall contrária àquela esperada para o caso de um metal tipo líquido de Fermi.
- Forte anisotropia na resistividade, indicando a natureza bi-dimensional do mecanismo da supercondutividade, isto é, a resistividade na direção perpendicular aos planos de  $\text{CuO}_2$  é muito maior que nesse plano.

---

<sup>6</sup>Um gás de Fermi, ou gás de elétrons livres, consiste de um sistema de férmions não interagentes. É a versão da mecânica quântica do gás ideal para o caso de partículas fermiônicas.

- Para a dopagem ótima (ou proximidades dessa dopagem), a resistividade nos planos condutores apresenta uma dependência linear com a temperatura:

$$\rho \sim a + bT \quad (2.1)$$

ao invés de uma dependência da forma:

$$\rho \sim a + bT^2, \quad (2.2)$$

esperada para um metal tipo líquido de Fermi.

No diagrama da figura 2.2, a fase anômala que apresenta o regime de *pseudogap* só é observada no composto dopado por buracos, mas ela também se faz presente em sistemas dopados por elétrons (ONOSE et al., 2001).

Desse modo, a dopagem nos óxidos de cobre desempenha um papel fundamental, pois esses materiais não dopados são isolantes, porém, quando dopados mostram-se supercondutores a altas temperaturas. Além disso, a investigação detalhada do diagrama de fases revela que as propriedades macroscópicas dos óxidos de cobre são profundamente influenciadas pela forte correlação elétron-elétron. Inicialmente, não era esperado que essas correlações pudessem favorecer o surgimento de supercondutividade, na qual os elétrons devem formar os pares (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003).

Como se pode observar no diagrama de fases da figura 2.2, as propriedades físicas dos cupratos dopados por elétrons não são diferentes das propriedades físicas dos cupratos dopados por buracos. Seguindo essa classificação por dopagem dos óxidos de cobre, a seguir apresenta-se um breve estudo desses dois regimes, através da exemplificação de alguns compostos característicos.

### 2.1.1 Cupratos Dopados por Buracos

A maioria dos cupratos supercondutores consistem de compostos dopados por buracos, também chamados de cupratos tipo-*p*. Os cupratos supercondutores tipo-*p* mais conhecidos são  $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003).

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO)

Esse composto foi um dos primeiros supercondutores a altas temperaturas a ser descoberto (BEDNORZ; MÜLLER, 1986). Sua estrutura consiste de um corpo centrado tetragonal (bct, do inglês *body-centered-tetragonal*). Essa estrutura está mostrada na figura 2.3.

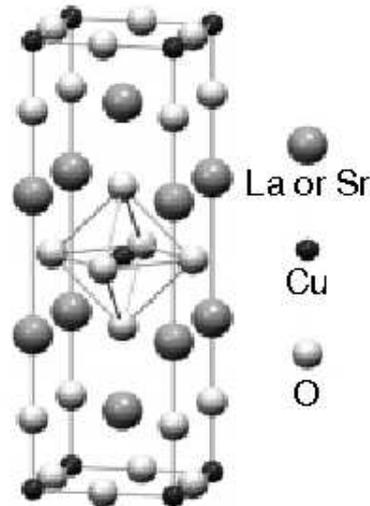


Figura 2.3: Estrutura cristalina do composto  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Fonte: (INO, 1999).

O composto LSCO possui planos de  $\text{CuO}_2$  a uma distância de aproximadamente  $6,6 \text{ \AA}$  um do outro e estão separados por dois planos de  $\text{LaO}$ , os quais formam os reservatórios de carga, que, sob dopagem, capturam os elétrons dos planos condutores.

Cada átomo de cobre no plano condutor tem um oxigênio (que pertence ao reservatório de cargas) acima e abaixo de si na direção perpendicular aos planos de  $\text{CuO}_2$ , a uma distância de  $\sim 2,4 \text{ \AA}$ . Esses átomos de oxigênio são chamados de oxigênios apicais ou simplesmente  $\text{O}_z$ . Sob dopagem, átomos de  $\text{La}^{3+}$  são substituídos por átomos de  $\text{Sr}^{2+}$  e elétrons são retirados dos planos de  $\text{CuO}_2$ . O diagrama de fases desse material é mostrado na figura 2.2. Neste, vemos que próximo ao *half-filling* (ou meio preenchimento) o sistema apresenta ordem ferromagnética. Para dopagens entre  $x \sim 0.05$  e  $\sim 0.3$ , observa-se uma fase supercondutora a baixas temperaturas. O valor máximo de  $T_c$  é observado em torno de  $x \sim 0.15$ .

$$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}(\text{YBCO ou Y123})$$

Os óxidos de cobre baseados no ítrio (Y) são provavelmente a família mais importante dos supercondutores de altas temperaturas. O Y123 foi o primeiro composto supercondutor com  $T_c > 77 \text{ K}$ <sup>7</sup>. A supercondutividade nesse material foi descoberta em meados de 1987 (WU et al., 1987), logo após o composto de lantânio (LSCO) ser anunciado por Bednors e Müller. A estrutura da célula primitiva desse composto é mostrada na figura 2.4 e consiste em uma estrutura mais complexa que a do composto LSCO (DAGOTTO, 1994).

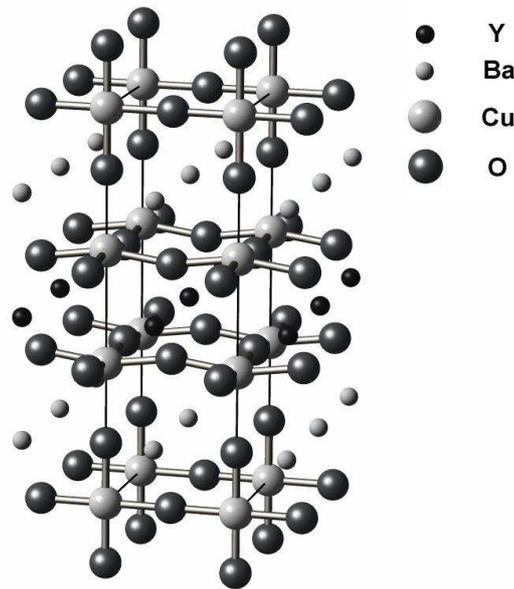


Figura 2.4: Estrutura cristalina do composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Fonte: (MARTIN, 2004).

Uma das características específicas do Y123 é que, diferente dos outros cupratos supercondutores, o reservatório de cargas nesses materiais contém cadeias de Cu-O. Como pode-se ver na figura 2.4, no Y123 há dois planos  $\text{CuO}_2$  por célula unitária, a uma distância de aproximadamente  $\sim 3,2 \text{ \AA}$  um do outro, separados por íons de Y. Esses pares de planos estão separados a uma distância de  $\sim 8,2 \text{ \AA}$  por uma camada de átomos de bário (Ba), oxigênio (O) e cobre (Cu).

Assim como para o composto LSCO, o número de cargas transferidas no plano de condução é controlada pelo total de cargas transferidas entre as camadas condutoras ( $\text{CuO}_2$ ) e o reservatório de cargas.

O diagrama de fases desse composto YBCO está mostrado na figura 2.5, em que se pode observar que no caso de  $x=1$ , os átomos de oxigênio estão estruturalmente ordenados

<sup>7</sup> $T \sim 77\text{K}$  corresponde ao ponto de ebulição do nitrogênio.

e formam cadeias de Cu-O. Quando  $x$  é diminuído, átomos de oxigênio são retirados dessa cadeia. Acredita-se que adicionar oxigênio ao composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  seja equivalente a adicionar buracos aos planos condutores (DAGOTTO, 1994).

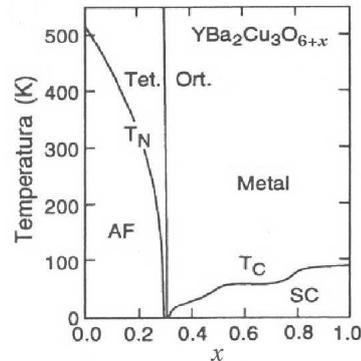


Figura 2.5: Diagrama de fases do composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (ou  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ). Fonte: (DAGOTTO, 1994)

Para  $x \sim 0$ , uma fase antiferromagnética é observada com temperatura de Néel acima de 500K. Em torno de  $x \sim 0,3$  a ordem antiferromagnética desaparece e a fase supercondutora aparece. A “dopagem ótima” para esse composto está próxima a  $x=1$ . Uma transição de fase estrutural ocorre nesse material próximo de  $x=0,3$ , em que a estrutura passa de uma fase tetragonal para uma ortorrômbica. Nessa transição estrutural, os planos de condução  $\text{CuO}_2$  são pouco afetados.

### 2.1.2 Cupratos Dopados por Elétrons

Desde a sua descoberta, os cupratos supercondutores dopados por elétrons, também chamados de cupratos tipo- $n$ , têm recebido uma atenção considerável. Dos compostos que formam a classe dos cupratos tipo- $n$ , os que são mais conhecidos são aqueles que têm a estrutura da forma  $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ , em que  $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  e  $\text{Eu}$  e  $\text{M}=\text{Ce}$  e  $\text{Th}$ . Os valores de  $x$  e  $y$  que fornecem valores de  $T_c$  máximo são  $x \approx 0,15$  e  $y \approx 0,02$ .

A maioria das pesquisas está voltada para o composto  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  (NCCO), incluindo estudos em amostras policristalinas, cristais simples e filmes finos (SCANDERBEG; TAYLOR; MAPLE, 2006).



A estrutura cristalina desse composto consiste de um corpo centrado tetragonal (bct), similar a estrutura do composto  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  e está esboçada na figura 2.6.

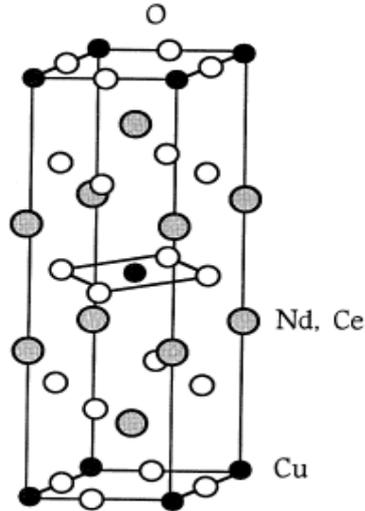


Figura 2.6: Estrutura cristalina do composto  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Fonte: (DAGOTTO, 1994).

A diferença entre o NCCO e o LSCO está no posicionamento dos átomos de oxigênio do reservatório de cargas. No cristal, os átomos de cobre estão no estado  $\text{Cu}^{2+}$ , os oxigênios no estado  $\text{O}^{2-}$  e os de neodímio estão no estado  $\text{Nd}^{3+}$ . Sob dopagem, um íon de  $\text{Nd}^{3+}$  é substituído por  $\text{Ce}^{4+}$  e os planos de  $\text{CuO}_2$  recebem elétrons.

O diagrama de fases do cuprato  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  é mostrado na figura 2.2. Comparando os diagramas (dopagem por elétrons e dopagem por buracos), observa-se que ambos apresentam uma fase antiferromagnética com uma temperatura de Néel semelhante. Quando  $x$  é aumentado, uma fase supercondutora aparece próxima à antiferromagnética em ambos os casos, com uma “dopagem ótima” em torno de  $x=0,15$ . No caso do composto NCCO, a fase supercondutora é relativamente pequena quando comparada com a fase antiferromagnética. Conseqüentemente, vários modelos teóricos para descrever a física dos planos de  $\text{CuO}_2$  para diferentes concentrações eletrônicas foram propostos. Entretanto, não há um consenso sobre qual deve ser o modelo que captura a física básica de um plano de  $\text{CuO}_2$ .

## 2.2 Espectroscopia de Fotoemissão

A espectroscopia de fotoemissão (PES, do inglês *Photoemission Spectroscopy*) é o nome dado a um conjunto de técnicas experimentais que constituem uma ferramenta poderosa para análise da estrutura eletrônica de sólidos (SHEN; DESSAU, 1995). O processo no qual a luz excita um elétron do sólido, chamado de fotoemissão, foi descoberto por Hertz em 1887 (efeito fotoelétrico). Em 1905, Einstein interpretou a observação de Hertz através da quantização da luz e a noção de função trabalho. A equação para a energia cinética máxima dos elétrons excitados é  $E_k = \hbar\omega - \Phi$ , onde  $\hbar\omega$  é a energia do fóton e  $\Phi$  é a função trabalho, a qual é a medida da barreira de potencial que evita que os elétrons da camada de valência escapem do material.

Os experimentos de espectroscopia de fotoemissão são desenvolvidos para medir a energia e momento do elétron excitado, revelando informações do interior do sólido, o que é fundamental para entender as propriedades físicas do material. Esses experimentos são realizados em câmaras de vácuo com pressão inferior a  $1 \times 10^{-9}$  Torr.

Os dados obtidos por experimentos de fotoemissão são geralmente discutidos através do “modelo de três passos” (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003), o qual, embora puramente fenomenológico, tem sido bem sucedido.

No primeiro passo, o material a ser investigado é atingido por um feixe de fótons monocromáticos. Esse feixe pode ser produzido, por exemplo, por um monocromador numa fonte *synchrotron*. Se um fóton é absorvido pela amostra, um elétron no material é excitado para um nível de energia mais alto. Sendo conhecida a energia do feixe incidente, a distribuição de energia dos elétrons excitados refletirá a distribuição de energia dos estados iniciais dos mesmos - essa distribuição de energia irá refletir a densidade de estados ocupados do material. Dessa forma, essa etapa contém muitas informações da estrutura eletrônica intrínseca do material.

No segundo passo do processo, o elétron tem a possibilidade de ser transportado até a superfície da amostra. Esse passo pode ser descrito em termos de um caminho médio livre efetivo, proporcional à probabilidade do elétron excitado alcançar a superfície sem ser espalhado (ou seja, sem haver mudanças em sua energia e momento).

O terceiro passo do processo de fotoemissão consiste no escape dos elétrons excitados através da superfície da amostra. Para que isso ocorra, o elétron deve vencer a função trabalho da superfície do material.

Experimentos de fotoemissão são desenvolvidos com a variação de diferentes parâ-

metros, tais como o ângulo de incidência da radiação, o ângulo de emissão, o ângulo azimutal e a energia do fóton. Isso proporciona o surgimento de várias técnicas de fotoemissão, tais como a técnica de ARPES (do inglês *Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) e a “fotoemissão por ressonância” (SHEN; DESSAU, 1995).

A informação obtida nos experimentos de fotoemissão se referem aos estados ocupados. Para acessar os estados não ocupados, experimentos de espectroscopia de fotoemissão inversa (IPES, do inglês *Inverse Photoemission Spectroscopy*), espectroscopia isocromática de Bremsstrahlung (BIS, do inglês *Bremstrahlung Isochromat Spectroscopy*) e espectroscopia por absorção de raio-X (XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*) são utilizados. Nos experimentos IPES e BIS, o processo de fotoemissão é invertido, com o feixe de elétrons colidindo com a superfície da amostra, e os fótons sendo emitidos do decaimento dos elétrons analisados. Fornecendo os estados não ocupados, as técnicas de fotoemissão inversas, quando combinadas com as técnicas de fotoemissão, resultam numa ferramenta para o estudo do *gap* dos materiais isolantes.

A maioria dos resultados experimentais para os cupratos são obtidos através da técnica de espectroscopia de fotoemissão ARPES. Portanto, a seguir será feita uma breve descrição da mesma.

### 2.2.1 Espectroscopia de Fotoemissão com Ângulos Resolvidos - ARPES

A espectroscopia de fotoemissão com ângulos resolvidos mede a intensidades dos elétrons emitidos com uma certa energia e um dado momento ( $\vec{p}$ ). O momento dos elétrons emitidos dá informações sobre as relações de dispersão. Porém, essa relação entre a medida do momento e da energia do elétron e a correspondente estrutura eletrônica não é obtida diretamente, principalmente no caso de sistemas fortemente correlacionados.

No experimento de ARPES, a amostra é atingida por uma radiação monocromática e, como resultado, elétrons são emitidos pelo efeito fotoelétrico e escapam em todas as direções no vácuo. Geralmente nos experimentos de fotoemissão a energia dos elétrons emitidos é examinada e sua intensidade medida, mantendo a energia dos fótons incidentes constante. Na figura 2.7, é ilustrada a geometria de um experimento ARPES.

Os elétrons que escapam da amostra são coletados por um analisador de energia de elétrons que mede a energia cinética  $E_k$  dos elétrons para um dado ângulo de emissão. Para as energias utilizadas nos experimentos de fotoemissão (15 - 200 eV), o momento do fóton pode ser desprezado. Dessa forma, o momento do elétron é completamente determinado.

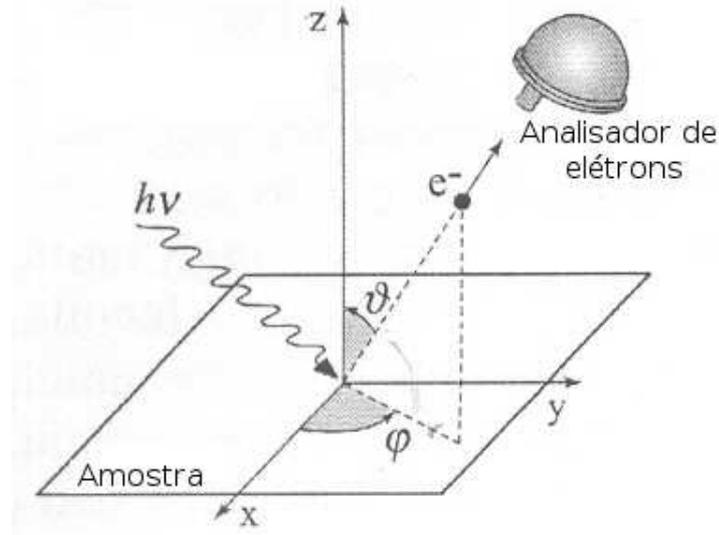


Figura 2.7: Geometria de um experimento ARPES no qual a direção de emissão é especificada pelos ângulos polar ( $\vartheta$ ) e azimutal ( $\varphi$ ). Fonte: (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003).

No vácuo, o valor do momento é obtido através do cálculo da energia do elétron livre ( $E_k = p^2/2m_e$ ), com seu módulo dado por  $p = \sqrt{2m_e E_k}$  e sua direção dada pela seleção de um intervalo de ângulos, que é feita pelo analisador de energia. Assim, as componentes paralelas e perpendicular à superfície da amostra são definidas a partir dos ângulos polar ( $\vartheta$ ) e azimutal ( $\varphi$ ), conforme a figura 2.7, sendo:

$$\begin{aligned} p_x &= \sqrt{2m_e E_k} \sin(\vartheta) \cos(\varphi), \\ p_y &= \sqrt{2m_e E_k} \sin(\vartheta) \sin(\varphi), \\ p_z &= \sqrt{2m_e E_k} \cos(\vartheta). \end{aligned} \quad (2.3)$$

Considerando o caso de um elétron não interagente, uma análise dará picos nas energias iguais a energia do fóton menos a energia dos elétrons do caroço. No caso de um material fortemente correlacionado, as posições e formas dos picos podem desviar-se dessa situação simples, e sua análise pode dar mais informações das interações básicas no material. Estados energéticos próximos ao nível de Fermi no sistema interagente dividem-se e formam bandas, como mostrado na figura 2.8. Então, o momento dos elétrons emitidos dá informação das relações de dispersão.

Para sistemas bidimensionais, como é o caso dos cupratos supercondutores, a componente do momento perpendicular à amostra pode ser desprezada (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003). Sendo assim, para esses sistemas, temos:

$$\mathbf{p}_{\parallel} = \hbar \mathbf{k}_{\parallel} = \sqrt{2m_e E_k} \sin(\vartheta), \quad (2.4)$$

onde  $\mathbf{p}_{\parallel}$  é a componente do momento paralela à superfície da amostra.

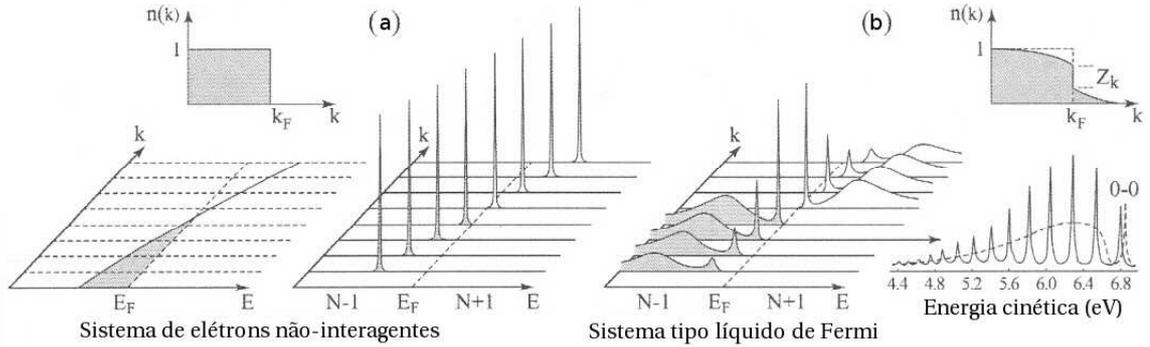


Figura 2.8: (a) Picos de energia de um experimento ARPES para um sistema de elétrons não-interagentes com uma banda de energia passando por  $E_F$ . (b) O mesmo espectro para um sistema interigente. Fonte: (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003).

Assim, pode-se mapear em detalhes as relações de dispersão  $E(\mathbf{k}_{||})$  simplesmente localizando, como função de  $\mathbf{p}_{||}$ , as posições dos picos detectados no espectro de ARPES para diferentes escolhas de ângulos, conforme figura 2.8.

A conexão entre o estudo teórico de um sistema com os resultados experimentais obtidos pela técnica ARPES pode ser feita através da função espectral. Dessa forma, as posições dos picos como função do momento fornecem as relações de dispersão das quasi-partículas. Acredita-se, assim, que o estudo das relações de dispersão das quasi-partículas fornecem informações importantes do sistema a ser estudado.

### 3 MODELOS

Desde a descoberta dos supercondutores de altas temperaturas (BEDNORZ; MÜLLER, 1986), há muita controvérsia em relação à escolha do hamiltoniano a ser utilizado para uma descrição microscópica adequada desses sistemas.

Os supercondutores de altas temperaturas, como os cupratos, têm uma estrutura e composição química complexa (DAGOTTO, 1994). Dentre as principais características que devem ser levadas em conta na hora de propor uma descrição teórica desses compostos, está o fato dos mesmos serem materiais fortemente correlacionados, cujas correlações desempenham um papel importante nas suas propriedades físicas.

Dentre os modelos que são propostos para investigar os supercondutores de altas temperaturas, os que parecem ter mais êxito são baseados no hamiltoniano de Hubbard (HUBBARD, 1963). Além desse modelo, também são utilizados para tentar descrever os supercondutores de altas temperaturas o hamiltoniano de Heisenberg e o modelo  $t$ - $J$ . O primeiro (Heisenberg), visa descrever sistemas com interação dependente de spin, e o último ( $t$ - $J$ ), além de apresentar a interação dependente de spin, também descreve o movimento de cargas pela rede.

Nas próximas seções, os modelos de Hubbard de uma banda, Hubbard de três bandas e o modelo  $t$ - $J$  serão apresentados e brevemente discutidos.

### 3.1 Modelo de Hubbard de Uma Banda

Em 1963, J. Hubbard (HUBBARD, 1963) propôs um modelo simplificado para tratar a transição metal isolante nos isolantes de Mott, os quais são materiais compostos por metais de transição e apresentam bandas estreitas  $d$  e forte correlação eletrônica. Esse modelo abrange de forma simples a competição entre a interação Coulombiana  $U$  entre elétrons no mesmo sítio e o termo de *hopping*  $t_{ij}$ , que representa o deslocamento de um elétron do sítio  $i$  para um sítio  $j$ . Esse modelo é conhecido como modelo de Hubbard de uma banda e tem o hamiltoniano dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}. \quad (3.1)$$

Na equação (3.1),  $n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}$  é o operador número e  $c_{i,\sigma}^\dagger$  ( $c_{i,\sigma}$ ) são operadores de criação (destruição) de um elétron de spin  $\sigma$  ( $\equiv \uparrow, \downarrow$ ) no sítio  $i$  que obedecem às seguintes relações de anti-comutação:

$$[c_{i,\sigma}, c_{j,\sigma'}]_+ = 0 \quad (3.2)$$

e

$$[c_{i,\sigma}, c_{j,\sigma'}^\dagger]_+ = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (3.3)$$

Além de ser aplicado para os metais de transição, esse modelo também tem sido usado para os óxidos desses metais de transição, principalmente para os óxidos de cobre. Com isso, o modelo de Hubbard em duas dimensões tem sido freqüentemente usado no contexto dos supercondutores de altas temperaturas (ANDERSON, 1987).

No limite em que a interação  $U$  é muito maior ou no mínimo compatível com a largura da banda ( $U \gg t_{ij}$ ), o sistema está no limite de correlações fortes. Nesse regime, esse termo proíbe a dupla ocupação<sup>1</sup> do sítio  $i$ , e o hamiltoniano (3.1) se reduz a um hamiltoniano antiferromagnético de Heisenberg efetivo,

$$\mathcal{H}_{Heis} = \sum_{i,j} \frac{4t_{ij}^2}{U} S_i \cdot S_j, \quad (3.4)$$

representando um sistema de spins localizados, com  $S_i$  e  $S_j$  sendo operadores de spin. Enquanto o modelo de Hubbard convencional (HUBBARD, 1963) apresenta interação intra-sítio, esse tratamento apresenta interação inter-sítio, apesar de não permitir o *hopping*

---

<sup>1</sup>O preenchimento eletrônico corresponde a uma banda semi-cheia, com um elétron por sítio (quando o máximo permitido pelo princípio de Pauli seria dois), correspondendo à metade da ocupação no espaço real.

dos elétrons (devido à interação forte). O hamiltoniano de Heisenberg mostra ter maior importância na descrição de sistemas magnéticos (ferromagnético ou antiferromagnético). Quando, além dessa interação dependente de spin, o sistema apresenta alguns buracos, o modelo mais apropriado para a descrição vem a ser o modelo  $t$ - $J$  (MATSUMOTO; SAIKAWA; MANCINI, 1996), que será apresentado a seguir.

No limite oposto, em que o termo de *hopping*  $t_{ij}$  é dominante ( $t_{ij} \gg U$ ), o hamiltoniano da equação (3.1) pode ser reescrito na aproximação de campo médio, ou aproximação Hartree-Fock, como:

$$\mathcal{H}_{HF} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i (\langle n_{i\uparrow} \rangle n_{i\downarrow} + \langle n_{i\downarrow} \rangle n_{i\uparrow} - \langle n_{i\uparrow} \rangle \langle n_{i\downarrow} \rangle). \quad (3.5)$$

Para muitos sistemas, existe a necessidade de modelos que levem em conta mais detalhes do sistema para que o mesmo possa ser descrito de forma mais adequada.

## 3.2 Modelo $t$ - $J$

Após a descoberta dos supercondutores de altas temperaturas, entender as propriedades dos sistemas de elétrons fortemente correlacionados tem se mostrado um aspecto fundamental para tentar clarificar o mecanismo que gera supercondutividade a altas temperaturas.

Para a região do diagrama de fases em que ocorre supercondutividade, a dinâmica microscópica dos buracos e dos spins interfere de forma extremamente relevante. Um tratamento que leve em conta ambos os efeitos é essencial para entender o fenômeno da supercondutividade nessa região.

Entre outros modelos, o modelo  $t$ - $J$  é considerado um dos modelos mais simples para descrever algumas das características essenciais dos supercondutores de altas temperaturas (MATSUMOTO; SAIKAWA; MANCINI, 1996). Esse modelo descreve um sistema de elétrons interagentes em que a dupla ocupação não é permitida, porém a banda não é obrigatoriamente semi-preenchida, podendo ter alguns dos sítios da rede vazios (dopagem por buracos)<sup>2</sup>.

No limite de fortes correlações, o modelo  $t$ - $J$  pode ser obtido a partir do modelo de Hubbard de uma banda. Nesse caso, o termo que representa o parâmetro de interação

---

<sup>2</sup>A situação inversa também é possível, ou seja, todos os sítios estão simplesmente ocupados e alguns com dupla ocupação (dopagem por buracos).

Coulombiana entre os elétrons de um mesmo sítio é muito maior que o termo de *hopping*, o qual também é permitido.

O modelo  $t$ - $J$  é dado pelo hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} \tilde{c}_{i\sigma}^\dagger \tilde{c}_{j\sigma} + J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j, \quad (3.6)$$

em que  $\langle i,j \rangle$  indica a soma sobre os primeiros vizinhos,  $t$  é o termo de *hopping*, e  $J$  é a constante de Heisenberg (KUSMARTSEV, 1991). Os operadores de Gutzwiller são definidos como:

$$\tilde{c}_{i\sigma}^\dagger = c_{i\sigma}^\dagger (1 - n_{i,-\sigma}), \quad (3.7)$$

onde  $c_{i\sigma}^\dagger$  ( $c_{i\sigma}$ ) cria (destrói) um férmion com spin  $\sigma$  ( $\equiv \uparrow, \downarrow$ ) num sítio  $i$  da rede, e  $n_{i,\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  é operador número.

A interação é escrita em termos dos operadores de spin ( $S_i$  e  $S_j$ ), sendo a interação dependente do spin. Porém, diferente do hamiltoniano de Heisenberg (equação (3.4)), nesse modelo há também a possibilidade de deslocamento de elétrons entre os sítios, devido aos buracos existentes no sistema. Não sendo permitida a dupla ocupação, quando não há buracos no sistema (situação de meio preenchimento, ou *half-filling*), o modelo  $t$ - $J$  coincide com o hamiltoniano de Heisenberg, pois não há mais a possibilidade de deslocamento de portadores de carga pela rede restando apenas a interação entre spins localizados.

Essa possibilidade de descrever um material não dopado em um estado ferromagnético e sob dopagem apresentando mobilidade remete à possibilidade da aplicação do modelo  $t$ - $J$  aos cupratos supercondutores, os quais, conforme discutido no capítulo 2, apresentam tais características.

Estudos utilizando o modelo  $t$ - $J$  mostram que o mesmo tem grande importância para a descrição de propriedades físicas dos supercondutores de altas temperaturas, tais como o LSCO ou YBCO, em função da dopagem (YAMASE; KOHNO, 2003; ZACHER et al., 2002).

### 3.3 Modelo de Hubbard de Três Bandas

Os cupratos são sistemas que apresentam um diagrama de fases muito rico, com uma estrutura cristalina complexa. Levando em conta o fato de que as camadas entre os planos de  $\text{CuO}_2$  contribuem apenas como reservatórios de cargas, simplifica-se o problema considerando somente os elétrons que se movem nesses planos (DAGOTTO, 1994).

Impondo essa limitação aos elétrons contidos nos planos de  $\text{CuO}_2$ , pode-se fazer a análise dos estados eletrônicos desses planos. Para fins de exemplificação, será considerado o composto LSCO (DAMASCELLI; HUSSAIN; SHEN, 2003; DAGOTTO, 1994), pela importância histórica no que se refere aos supercondutores de altas temperaturas e por possuir uma estrutura cristalina relativamente mais simples em relação à maioria desses materiais.

O átomo de cobre possui 29 elétrons, apresentando uma configuração eletrônica da forma  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ . Quando esse composto é dopado através da troca de átomos de La por átomos de Sr, para que se mantenha a neutralidade de cargas, o cobre perde dois elétrons (um da camada  $s$  e outro da camada  $d$ ), ficando com uma valência  $+2$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Assim, o cobre que se encontra no plano de  $\text{CuO}_2$  apresenta a configuração eletrônica  $[\text{Ar}] 3d^9$ . O oxigênio, com 8 elétrons, apresenta a configuração eletrônica  $[\text{He}] 2s^2 2p^4$  e quando no plano de  $\text{CuO}_2$ , após receber dois elétrons,  $[\text{He}] 2s^2 2p^6$ . Portanto, dentro dos planos de  $\text{CuO}_2$ , os orbitais  $d$  dos átomos de cobre e orbitais  $p$  dos átomos de oxigênio vêm a ser os orbitais relevantes.

Observando a degenerescência dos orbitais  $d$ , nota-se que há dois orbitais degenerados de mais alta energia e outros três orbitais degenerados de mais baixa energia. Conforme ilustrado na figura 3.1, o orbital com mais alta energia é o  $d_{x^2-y^2}$ . Desse ponto

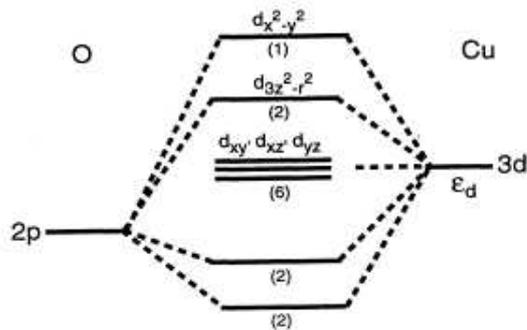


Figura 3.1: Esquema dos níveis de energia dos orbitais  $3d$  do cobre e  $2p$  do oxigênio. Os números entre parênteses indicam a ocupação dos diferentes níveis no composto não dopado. Fonte: (DAGOTTO, 1994).

de vista, acredita-se que um modelo que considere esses orbitais ( $3d_{x^2-y^2}$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$ ) seja suficiente para descrever os planos de cobre e oxigênio e os processos que nele ocorrem.

Um dos primeiros modelos propostos para descrever a física dos materiais de alta  $T_c$  foi o *modelo de Hubbard de três bandas* introduzido por Varma *et al.* (VARMA; SCHMITT-RINK; ABRAHAMS, 1987) e Emery *et al.* (EMERY, 1987; EMERY; REITER, 1988). O modelo de Hubbard de três bandas leva em conta os orbitais  $d$  e  $p$  e a

hibridização entre eles (VARMA, 1997; MAIER et al., 1999; CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2005b). Esse modelo<sup>3</sup> é definido por

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \epsilon_d \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma}^d + \epsilon_p \sum_{j,\sigma} n_{j,\sigma}^p + U_d \sum_i n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d + U_p \sum_j n_{j\uparrow}^p n_{j\downarrow}^p + U_{dp} \sum_{i,j} n_{i\sigma}^d n_{j\sigma}^p \\ & - t_{pd} \sum_{i,j} p_{j,\sigma}^\dagger (d_{i,\sigma} + H.c.) - t_{pp} \sum_{j,j'} p_{j,\sigma}^\dagger (p_{j',\sigma} + H.c.) \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde  $d_{i,\sigma}^\dagger (d_{i,\sigma})$  é o operador de criação (destruição) de um buraco no orbital  $d_{x^2-y^2}$  e  $p_{i,\sigma}^\dagger (p_{i,\sigma})$  é o operador de criação (destruição) de um buraco no orbital  $p_x, p_y$  com spin  $\sigma$  no sítio  $i$  da rede. Esses operadores obedecem as regras de anticomutação (3.2) e (3.3).

Os primeiros termos,  $\epsilon_d$  e  $\epsilon_p$ , são os centros das bandas  $d$  e  $p$ , respectivamente. As quantidades  $U_d$  e  $U_p$  representam a repulsão Coulombiana entre dois buracos no mesmo orbital. O termo  $U_{dp}$  também representa uma repulsão Coulombiana, porém não local, mas entre elétrons dos orbitais  $d$  e  $p$ . O sexto termo está associado à hibridização entre os orbitais  $d$  e  $p$  do sistema, que representa a superposição direta dos orbitais  $Cu-O$ . O último termo representa o *hopping* de um buraco entre orbitais  $p$ .

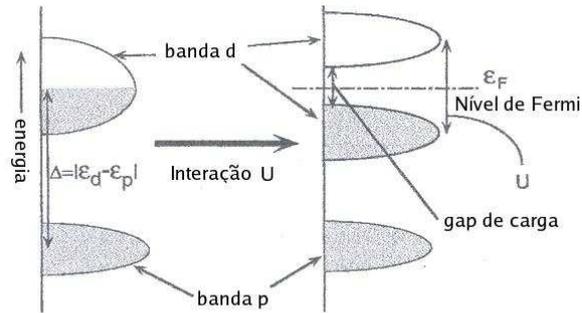
Quando o centro da banda  $p$ ,  $\epsilon_p$ , é muito menor que o centro da banda  $d$ ,  $\epsilon_d$ , um cálculo perturbativo em termos de  $\epsilon_d - \epsilon_p$  fornece o hamiltoniano de Hubbard de uma banda. Nesse tipo de óxido de metal de transição, em que  $|\epsilon_d - \epsilon_p| > U_d$ , o *gap* na fase isolante é determinado principalmente por  $U_d$  (IMADA; FUJIMORI; TOKURA, 1998), conforme indicado na figura 3.2 (a). No caso em que  $|\epsilon_d - \epsilon_p| < U_d$ , o *gap* na fase isolante passa a ser determinado por  $\Delta$ . Quando essa situação ocorre, um buraco adicionado ao sistema irá ocupar o orbital  $p$ , conforme mostrado na figura 3.2 (b).

As quantidades  $\epsilon_d$  e  $\epsilon_p$  também podem ser interpretadas como sendo as energias necessárias para criar um buraco nos orbitais  $d$  e  $p$ , respectivamente. Dessa forma, quando  $\Delta = \epsilon_p - \epsilon_d$  tem valor positivo, significa que o primeiro buraco adicionado ao sistema irá “preferir” ocupar o orbital  $d$  dos íons de cobre, como é observado nos cupratos não-dopados. Adicionando mais buracos ao sistema e estando no limite de correlações fortes, os próximos buracos tendem a ocupar os orbitais  $p$  dos oxigênios, como acredita-se que seja o caso do mecanismo de dopagem dos cupratos dopados por buracos (GONZALES et al., 1995).

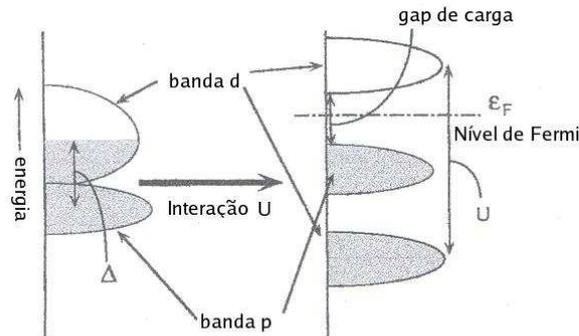
Buscando reduzir o modelo de três bandas a um modelo mais simples, Zhang e Rice (ZHANG; RICE, 1988) propuseram um modelo efetivo de uma banda para tratar os cupratos. Para esses sistemas, nos planos de  $CuO_2$ , há um íon de cobre circundado por quatro átomos de oxigênio. Um buraco no orbital  $p$  pode ter spin paralelo (singleto) ou

---

<sup>3</sup>Utiliza-se a notação de buracos por ser esta a mais conveniente.



(a) Isolante de Mott-Hubbard



(b) Isolante por Transferência de Carga

Figura 3.2: Ilustração esquemática das bandas de energia para (a) um Isolante de Mott e (b) um isolante por transferência de carga. Fonte: (IMADA; FUJIMORI; TOKURA, 1998).

antiparalelo (triplete) em relação ao buraco do íon de cobre. Zhang e Rice desenvolveram um cálculo de perturbação em segunda ordem no limite fortemente correlacionado. Eles mostraram que o estado singleto tem menor energia, sendo mais estável que o estado tripleto. Então, um buraco originalmente “localizado” no oxigênio é substituído por um singleto centrado no cobre. Isso é equivalente a remover um átomo de cobre de spin  $\frac{1}{2}$  da rede formada por esses átomos.

Desta forma, Zhang e Rice mostraram que, para baixas densidades de buracos, esses *singletos de Zhang e Rice* poderiam ser descritos por um modelo de uma banda (GONZALES et al., 1995). Esse modelo efetivo consiste de um modelo  $t$ - $J$ , anteriormente introduzido por Anderson (ANDERSON, 1987).

Não há uma concordância em relação a essa redução do modelo de três bandas, para um modelo  $t$ - $J$ . Emery e Reiter (1988), por exemplo, argumentam que as quasi-partículas do modelo de três bandas têm carga e spin. Isso contradiz os singletos de Zhang-Rice, os quais formam o modelo efetivo de uma banda.

### 3.4 Modelo de Hubbard $d$ - $p$

O hamiltoniano a ser considerado neste trabalho consiste de um modelo de Hubbard  $d$ - $p$ , o qual é um variante do modelo de Hubbard de três bandas. Esse modelo apresenta a interação Coulombiana, além de bandas que se sobrepõem. Ele é caracterizado por uma banda  $d$  estreita com uma alta densidade de estados e por uma banda  $p$  larga com uma baixa densidade de estados. O modelo também leva em conta a hibridização entre os orbitais  $d$  e  $p$ .

Assim, o modelo de Hubbard  $d$ - $p$  é definido como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i,\sigma} (\varepsilon_d - \mu) d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}^d d_{i,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma} + U \sum_{i,\sigma} n_{i\uparrow}^d n_{i\downarrow}^d \\ & + \sum_{i,\sigma} (\varepsilon_p - \mu) p_{i,\sigma}^\dagger p_{i,\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}^p p_{i,\sigma}^\dagger p_{j,\sigma} \\ & + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}^{pd} (d_{i,\sigma}^\dagger p_{j,\sigma} + p_{i,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

onde  $\mu$  é o potencial químico e  $n_{i,\sigma}^d = d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma}$  é o operador número. Os parâmetros  $t_{ij}^d$ ,  $t_{ij}^p$  e  $t_{ij}^{pd}$  representam o deslocamento de um buraco de um sítio  $i$  para um sítio  $j$  (vizinho de  $i$ ) da rede.  $t_{ij}^d$ ,  $t_{ij}^p$  e  $t_{ij}^{pd}$  estão relacionados com a energia cinética dos buracos. Sendo a banda  $p$  mais larga que a banda  $d$ , pode-se estabelecer a relação  $t_{ij}^p = \alpha t_{ij}^d$ , com  $\alpha > 1$ . A soma sobre  $i, j$  é feita sobre os primeiros vizinhos.  $U$  é a repulsão Coulombiana entre dois buracos com spins opostos num mesmo sítio  $i$ . Os operadores  $d_{i,\sigma}^\dagger (d_{i,\sigma})$  e  $p_{i,\sigma}^\dagger (p_{i,\sigma})$  são os operadores de criação (destruição) dos elétrons  $d$  e  $p$ , respectivamente, com spin  $\sigma$  no sítio  $i$  da rede.

Considerando uma rede quadrada bi-dimensional, as bandas de energia  $d$  e  $p$  não perturbadas são dadas por:

$$\varepsilon_k^d = 2t^d [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \quad (3.10)$$

e

$$\varepsilon_k^p = 2t^p [\cos(k_x a) + \cos(k_y a)] \quad (3.11)$$

onde  $a$  é a constante de rede.

Esse modelo consiste em uma versão do modelo de Hubbard de três bandas, sendo caracterizado por duas bandas que se sobrepõem (CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2005b). A primeira delas é a banda  $d$  e a segunda é uma banda  $p$ , a qual apresenta uma baixa densidade de estados, quando comparada com a primeira.

## 4 MÉTODO

### 4.1 Funções de Green

A técnica das funções de Green na matéria condensada é uma ferramenta muito útil, por ser um técnica adequada para a análise de sistemas de partículas interagentes.

As funções de Green estão diretamente conectadas com o cálculo de quantidades observáveis, tais como a intensidade espectral, a densidade de partículas e a energia total de um sistema interagente.

Na mecânica estatística, assim como na teoria quântica de campos, pode-se considerar diferentes tipos de funções de Green. Dentro do formalismo de Zubarev (ZUBAREV, 1960), definem-se as funções de Green retardada  $G_r(t, t')$  e avançada  $G_a(t, t')$  como:

$$\begin{aligned} G_r(t, t') &= \ll A(t); B(t') \gg_r = -i\theta(t - t') \langle [A(t), B(t')] \rangle, \\ G_a(t, t') &= \ll A(t); B(t') \gg_a = i\theta(t' - t) \langle [A(t), B(t')] \rangle, \end{aligned} \quad (4.1)$$

cuja dependência temporal é explicitamente indicada, onde  $\ll A(t); B(t') \gg_{r,a}$  são as notações abreviadas para as correspondentes funções de Green e  $\langle \dots \rangle$  representa a média termodinâmica sobre o ensemble grande-canônico:

$$\begin{aligned} \langle \dots \rangle &= \Xi^{-1} \text{Tr}(e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}} \dots), \\ \Xi &= \text{Tr}(e^{-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}}). \end{aligned} \quad (4.2)$$

O operador  $\mathcal{H}$  inclui um termo com o potencial químico:

$$\mathcal{H} = H - \mu N, \quad (4.3)$$

onde  $H$  é o operador hamiltoniano independente do tempo, e  $N$  é o operador número total de partículas.

Os operadores  $A(t)$  e  $B(t)$  estão expressos na representação de Heisenberg, portanto:

$$A(t) = e^{i\mathcal{H}t} A e^{-i\mathcal{H}t}, \quad (4.4)$$

(considerando um sistema em que  $\hbar = 1$ ). Além disso,  $[A, B]$  indica a relação de comutação ou anticomutação:

$$[A, B]_{-\eta} = AB - \eta BA, \quad (4.5)$$

onde  $\eta = +1$  quando  $A$  e  $B$  são operadores que obedecem à estatística de Bose-Einstein e  $\eta = -1$  se os operadores obedecem à estatística de Fermi-Dirac.

A função  $\theta(t)$  presente na equação (4.1) é a função degrau, dada por:

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{se } t > 0 \\ 0 & \text{se } t < 0 \end{cases}, \quad (4.6)$$

que implica numa indefinição das funções de Green em  $t = 0$ . Dessa forma, para  $t \neq t'$ , tem-se:

$$\begin{aligned} G_r(t, t') &= 0 & \text{se } t < t' \\ G_a(t, t') &= 0 & \text{se } t > t' \end{aligned}. \quad (4.7)$$

As médias sobre o ensemble estatístico do produto de operadores são chamadas funções correlação:

$$\mathcal{F}_{BA}(t, t') = \langle B(t')A(t) \rangle \quad (4.8)$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(t, t') = \langle A(t)B(t') \rangle, \quad (4.9)$$

cuja dependência temporal se dá somente em  $(t - t')$  (ZUBAREV, 1960), ou seja:

$$\mathcal{F}_{BA}(t, t') = \mathcal{F}_{BA}(t - t') \quad (4.10)$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(t, t') = \mathcal{F}_{AB}(t - t'). \quad (4.11)$$

Ao contrário das funções de Green (4.1), as funções correlação estão definidas em  $t = t'$ , pois não contêm o fator descontínuo  $\theta(t - t')$  e a média, nesse caso, fica:

$$\mathcal{F}_{BA}(t, t') = \langle B(t)A(t) \rangle = \langle B(0)A(0) \rangle \quad (4.12)$$

e

$$\mathcal{F}_{AB}(t, t') = \langle A(t)B(t) \rangle = \langle A(0)B(0) \rangle. \quad (4.13)$$

Esse resultado permite o cálculo de quantidades físicas, tais como o número médio de ocupação, a susceptibilidade magnética e o valor médio da energia total.

Os operadores  $A(t)$  e  $B(t)$  satisfazem a equação de movimento:

$$i \frac{d}{dt} = A\mathcal{H} - \mathcal{H}A. \quad (4.14)$$

Ao obter a equação de movimento para as funções de Green (4.1), encontra-se:

$$i\frac{d}{dt} \ll A(t), B(t') \gg = \delta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle + \ll [A(t), \mathcal{H}]_-; B(t') \gg, \quad (4.15)$$

ou

$$\omega \ll A(t), B(t') \gg = \delta(t-t') \langle [A(t), B(t')] \rangle + \ll [A(t), \mathcal{H}]_-; B(t') \gg. \quad (4.16)$$

Seguindo esse procedimento, tanto para a função de Green retardada  $G_r$  quanto para a função de Green avançada  $G_a$ , surge uma função de Green de ordem maior que a inicial. Ao repetir esse processo para a obtenção da equação de movimento para essa nova função de Green, obtém-se outra função de Green de ordem maior e assim sucessivamente, o que implica num conjunto infinito de equações acopladas. Sendo assim, é necessário que se faça uso de uma aproximação para desacoplar essas equações.

## 4.2 A aproximação de L. M. Roth

A fim de tratar as equações de movimento acopladas que surgem ao utilizarmos a técnica das funções de Green, fez-se o uso da aproximação proposta por Laura M. Roth (ROTH, 1969).

Na aproximação de L. M. Roth introduz-se um conjunto finito de operadores  $\{A_n\}$ . Os operadores  $A_n$ , utilizados para formar esse conjunto, devem ser os mais apropriados para descrever as excitações das quasi-partículas do sistema de interesse. O número e o tipo de operadores que formarão esse conjunto dependerá do modelo a ser usado e das informações a serem extraídas com o método.

Utilizando esses operadores, aproxima-se a equação de movimento (4.15) por uma relação da forma:

$$[A_n, \mathcal{H}]_{(-)} = \sum_m K_{nm} A_m. \quad (4.17)$$

A matriz  $\mathbf{K}$  é obtida anticomutando ambos os lados da equação de movimento (4.17) com  $A_p^\dagger$ , sendo  $A_p$  um membro do conjunto  $\{A_n\}$ , e tomando a média termodinâmica em ambos os lados de (4.17). Ao fazer isso, obtém-se:

$$\langle [[A_n, \mathcal{H}]_{(-)}, A_p^\dagger]_{(+)} \rangle = \sum_m K_{nm} \langle [A_m, A_p^\dagger]_{(+)} \rangle, \quad (4.18)$$

e dessa forma define-se:

$$E_{nm} = \langle [[A_n, \mathcal{H}]_{(-)}, A_m^\dagger]_{(+)} \rangle \quad (4.19)$$

como sendo a matriz energia, e

$$N_{nm} = \langle [A_n, A_m^\dagger]_{(+)} \rangle \quad (4.20)$$

como sendo a matriz normalização. Utilizando notação matricial e as definições (4.19) e (4.20), a equação (4.18) pode ser escrita como

$$\mathbf{E} = \mathbf{KN}. \quad (4.21)$$

Sendo  $\mathbf{N}$  uma matriz que possa ser invertida, a matriz  $\mathbf{K}$  fica determinada:

$$\mathbf{K} = \mathbf{EN}^{-1}. \quad (4.22)$$

No caso particular em que o operador  $B$  presente na equação de movimento (4.15) é igual a  $A_m^\dagger$ , onde  $A_m$  pertence ao conjunto de operadores  $\{A_n\}$ , e combinando as equações (4.16), (4.17) e (4.19)-(4.22), obtém-se a matriz função de Green em termos das matrizes  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{N}$ , sendo dada por:

$$\langle\langle A_n; A_m^\dagger \rangle\rangle = \sum_m \tilde{G}_{nm} \langle [A_n, A_m^\dagger]_{(+)} \rangle, \quad (4.23)$$

com

$$\tilde{\mathbf{G}}(\omega) = \mathbf{N}(\omega\mathbf{N} - \mathbf{E})^{-1}. \quad (4.24)$$

Sendo

$$\mathbf{G} = \langle\langle A_n; A_m^\dagger \rangle\rangle, \quad (4.25)$$

pode-se escrever a equação (4.23) como:

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{N}(\omega\mathbf{N} - \mathbf{E})^{-1}\mathbf{N}. \quad (4.26)$$

O número de elementos que formam o conjunto  $\{A_n\}$  definem a dimensão das matrizes  $\mathbf{N}$ ,  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{G}$ .

Ao substituir explicitamente as  $\mathbf{N}$  e  $\mathbf{E}$  na matriz (4.26), e fazendo a transformada de Fourier, obtém-se o resultado:

$$G_{\vec{k}\sigma}(\omega) = \sum_{i=1}^n \frac{Z_{i\vec{k}\sigma}}{\omega - E_{i\vec{k}\sigma}}, \quad (4.27)$$

onde  $Z_{i\vec{k}\sigma}$  são os pesos espectrais e  $E_{i\vec{k}\sigma}$  as relações de dispersão das quasi-partículas, as quais correspondem aos pólos das funções de Green.

Os elementos de matriz  $E_{nm}$  e  $N_{nm}$  envolvem funções correlação, as quais se relaci-

onam com as funções de Green através da relação

$$\langle BA \rangle = \frac{1}{2\pi i} \oint f(\omega) \ll A; B \gg_{\omega} d\omega \quad (4.28)$$

em que  $f(\omega) = (e^{\beta(\omega-\mu)} + 1)^{-1}$  é a função de Fermi.

Contudo, no processo de desacoplamento, nem todas as funções de Green necessárias para o cálculo das funções correlação são geradas. Dessa forma, é necessário introduzir um conjunto de operadores auxiliares  $\{B_i\}$ , os quais, através da equação (4.23), permitem obter essas funções de Green necessárias.

#### 4.2.1 A Aproximação de L. Roth Como Método Variacional

Em 1969, Laura M. Roth (ROTH, 1969) introduziu uma aproximação a fim de solucionar o problema do conjunto de infinitas equações de movimento acopladas. Katuru Sawada (SAWADA, 1970), mostrou que essa aproximação está relacionada com o método variacional.

Em seu trabalho, Sawada mostra que se existe um hamiltoniano  $\mathcal{H}_o$  que satisfaz a condição:

$$[C_{\alpha}, \mathcal{H}_o]_{-} = \sum_{\alpha'} K_{\alpha\alpha'} C_{\alpha'} \quad (4.29)$$

para um conjunto de operadores  $\{C_{\alpha}\}$ , e se  $\mathcal{H}_o$  contém no mínimo o número de elementos do conjunto  $\{C_{\alpha}\}$ , então o problema variacional para obter a energia livre pode ser formulado usando o método da equação de movimento ou a técnica das funções de Green.

A energia livre de um sistema com hamiltoniano  $\mathcal{H}$  pode ser colocada na forma variacional a seguir, através da desigualdade de Bogoliubov (CALLEN, 1985), usando o hamiltoniano  $\mathcal{H}_o$  escolhido:

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln(\text{Tr } e^{\beta\mathcal{H}}) \leq -\frac{1}{\beta} \ln(\text{Tr } e^{\beta\mathcal{H}_o}) + \frac{\text{Tr}(e^{\beta\mathcal{H}_o}(\mathcal{H} - \mathcal{H}_o))}{\text{Tr}(e^{\beta\mathcal{H}_o})} = \langle F \rangle. \quad (4.30)$$

Isso significa que a energia livre,  $F$ , de um sistema com hamiltoniano  $\mathcal{H}$  é menor ou igual à energia livre “não perturbada” (correspondendo a  $\mathcal{H}_o$ ), mais o valor médio da “perturbação”  $\mathcal{H} - \mathcal{H}_o$ .

Uma pequena variação de  $\mathcal{H}_o$ , definida por  $\delta\mathcal{H}_o$ , resulta na seguinte mudança em  $\langle F \rangle$ :

$$\delta\langle F \rangle = \left\langle (-) \int_0^{\beta} e^{\beta'\mathcal{H}_o} \delta\mathcal{H}_o e^{-\beta'\mathcal{H}_o} d\beta' \cdot (\mathcal{H} - \mathcal{H}_o) \right\rangle, \quad (4.31)$$

em que foi usada a expansão:

$$e^{-\beta(\mathcal{H}_0 + \delta\mathcal{H}_0)} = e^{-\beta\mathcal{H}_0} \left( 1 - \int_0^\beta e^{\beta'\mathcal{H}_0} \delta\mathcal{H}_0 e^{-\beta'\mathcal{H}_0} d\beta' + \dots \right). \quad (4.32)$$

A condição para a energia livre ‘ $F$ ’ ser estacionária sob a mudança  $\mathcal{H}_0 \rightarrow \mathcal{H}_0 + \delta\mathcal{H}_0$  é:

$$\delta\langle F \rangle = 0, \quad (4.33)$$

e se isso é satisfeito, a escolha fornece o  $\mathcal{H}_0$  variacional.

Essa condição também pode ser apresentada na forma da equação de movimento de operadores. Em seu trabalho, Sawada (SAWADA, 1970) mostrou que nessa representação a condição para que a energia livre seja estacionária é dada pela equação (4.34):

$$\left\langle [[C_\alpha, \mathcal{H} - \mathcal{H}_0]_-, C_\beta^*]_{\mp} \right\rangle + \left\langle [C_\alpha, [\mathcal{H} - \mathcal{H}_0, C_\beta^*]_{-}]_{\mp} \right\rangle = 0, \quad (4.34)$$

em que  $\mp$  está relacionado com a estatística de Bose (-) e de Fermi (+).

Se  $\mathcal{H}_0$  satisfaz a equação (4.29) para um conjunto de operadores  $\{C_\alpha\}$ , então a condição mostrada na equação (4.34) pode ser escrita como mostrado na equação (4.35) (SAWADA, 1970):

$$\frac{1}{2} \left\{ \left\langle [C_\alpha, [\mathcal{H}, C_\beta^*]_{-}]_{\mp} \right\rangle + \left\langle [[C_\alpha, \mathcal{H}]_-, C_\beta^*]_{\mp} \right\rangle \right\} = \sum_{\alpha'} K_{\alpha\alpha'} \left\langle [C_{\alpha'}, C_\beta^*]_{\mp} \right\rangle, \quad (4.35)$$

ou,

$$\left\langle [[C_\alpha, \mathcal{H}]_-, C_\beta^*]_{\mp} \right\rangle = \sum_{\alpha'} K_{\alpha\alpha'} \left\langle [C_{\alpha'}, C_\beta^*]_{\mp} \right\rangle, \quad (4.36)$$

a qual é a forma usada por L. Roth em seu trabalho. Isso pode ser resolvido para obter  $K_{\alpha\alpha'}$  pelos valores esperados  $\langle \dots \rangle$  dos operadores, os quais são calculados através da relação (4.37) e (4.39) (SAWADA, 1970):

$$\begin{aligned} \langle [C_\kappa, Q]_{\mp} \rangle &= \langle (C_\kappa \mp e^{\beta\mathcal{H}_0} C_\kappa e^{-\beta\mathcal{H}_0}) Q \rangle \\ &= \langle (C_\kappa \mp \sum_{\alpha'} (e^{-\beta K})_{\kappa\alpha'} C_{\alpha'}) Q \rangle \end{aligned} \quad (4.37)$$

em que  $C_\kappa$  é um operador que pertence ao conjunto  $\{C_\alpha\}$  e  $Q$  é arbitrário. A equação (4.37) fornece a relação de recorrência para o cálculo do valor esperado do operador  $C_\kappa Q$ . Se em (4.37)  $C_\kappa$  é um dos operadores primitivos<sup>1</sup>, tem-se (em princípio) todos os valores esperados  $\langle \dots \rangle$ . Porém, no caso do conjunto  $\{C_\alpha\}$  não conter um operador primitivo, é

<sup>1</sup>Aqui “operadores primitivos” se referem aos operadores de criação-destruição para bósons ou férmions.

necessário a combinação dos operadores desse conjunto. Isso é:

$$e^{\beta\mathcal{H}_0}C_{\kappa}e^{-\beta\mathcal{H}_0} = C_{\alpha}(\beta) = \sum_{\alpha'}(e^{-\beta K})_{\alpha\alpha'}C_{\alpha'}, \quad (4.38)$$

onde os operadores  $C_{\alpha}(\beta)$  passam a ser considerados os operadores primitivos e passa-se a ter o conjunto  $\{C_{\alpha}(\beta)\}$ . Com essa condição satisfeita, a equação (4.37)<sup>2</sup> pode ser utilizada para calcular qualquer valor esperado  $\langle \dots \rangle$ . A equação de recorrência pode ser escrita na forma geral, pela equação a seguir:

$$\langle [C_{\alpha}C_{\beta}C_{\gamma}, \mathcal{Q}]_{\mp} \rangle = \langle (C_{\alpha}C_{\beta}C_{\gamma} \mp \sum_{\alpha'\beta'\gamma'}(e^{-\beta K})_{\alpha\alpha'}(e^{-\beta K})_{\beta\beta'}(e^{-\beta K})_{\gamma\gamma'}C_{\alpha'}C_{\beta'}C_{\gamma'})\mathcal{Q} \rangle, \quad (4.39)$$

para qualquer operador do conjunto  $\{C_{\alpha}\}$ . Isso conclui a prova de que o método contém o método Hartree-Fock como um caso particular. Nota-se que esse procedimento variacional necessita somente do conjunto  $\{C_{\alpha}\}$ , da equação (4.35) e das equações de recorrência (4.37) e (4.39)<sup>3</sup>.

No caso em que podemos assegurar a existência de  $\mathcal{H}_0$  satisfazendo (4.29), pode-se tratar a funções de Green como segue. A função de Green retardada é definida como:

$$G_{\alpha\mathcal{Q}}(t) = \langle \theta(t)[C_{\alpha}(t), C_{\mathcal{Q}}^*(t)]_{\mp} \rangle ; \quad \theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{se } t > 0 \\ 0 & \text{se } t < 0 \end{cases}, \quad (4.40)$$

com  $\langle A \rangle = \text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}_0}A)/\text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}_0})$ ,  $C_{\alpha}(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t}C_{\alpha}e^{-i\mathcal{H}_0 t}$  e  $C_{\alpha}$  pertence ao conjunto  $\{C_{\alpha}\}$ , o qual satisfaz (4.29) e  $C_{\mathcal{Q}}^*$  pode ser um operador arbitrário. A equação de movimento da função de Green definida em (4.40) é:

$$\frac{d}{dt}G_{\alpha\mathcal{Q}}(t) = i\delta(t)\langle [C_{\alpha}, C_{\mathcal{Q}}^*]_{\mp} \rangle + \langle \theta(t)[[C_{\alpha}(t), \mathcal{H}]_-, C_{\mathcal{Q}}^*]_{\mp} \rangle. \quad (4.41)$$

O uso de (4.29) fornece para o último termo da equação (4.41):

$$\begin{aligned} \langle \theta(t)[[C_{\alpha}(t), \mathcal{H}]_-, C_{\mathcal{Q}}^*]_{\mp} \rangle &= \theta(t) \sum_{\alpha'}(e^{-iKt})_{\alpha\alpha'} \langle [[C_{\alpha'}, \mathcal{H}_0]_-, C_{\mathcal{Q}}^*]_{\mp} \rangle \\ &= \theta(t) \sum_{\alpha'}(Ke^{-iKt})_{\alpha\alpha'} \langle [C_{\alpha'}, C_{\mathcal{Q}}^*]_{\mp} \rangle \\ &= \sum_{\alpha'}K_{\alpha\alpha'} \langle \theta(t)[C_{\alpha'}(t), C_{\mathcal{Q}}^*]_{\mp} \rangle. \end{aligned} \quad (4.42)$$

<sup>2</sup>Essa equação de recorrência é auto-consistente, pois  $K_{\alpha\alpha'}$  contém os valores esperados, conforme (4.35).

<sup>3</sup>Segundo o procedimento de L. Roth, isso corresponde ao conjunto de operadores  $\{A_n\}$ , à equação (4.36) e às equações (4.19) e (4.20), respectivamente.

Inserindo a equação anterior na equação de movimento (4.41), tem-se:

$$i\frac{d}{dt}G_{\alpha Q}(t) = i\delta(t)\langle [C_{\alpha}, C_Q^*]_{\mp} \rangle + \sum_{\alpha'} K_{\alpha\alpha'} G_{\alpha' Q}(t). \quad (4.43)$$

Na representação das frequências ( $\omega$ ), essa solução é exatamente a mesma obtida por L. Roth. A “variação” (ou a aproximação) está incluída na determinação do coeficiente  $K_{\alpha\alpha'}$  como função dos valores esperados através da equação (4.35). Como citado no início da seção,  $\mathcal{H}_o$  precisa conter no mínimo o número de elementos do conjunto  $\{C_{\alpha}\}$  para garantir a solução da equação (4.35). O cálculo é melhorado com o aumento do número de elementos no conjunto  $\{C_{\alpha}\}$ . Isso faz com que  $\mathcal{H}_o \rightarrow \mathcal{H}$ , indicando que  $\mathcal{H}_o$  é conduzido a mesma estrutura de  $\mathcal{H}$  (assim, a desigualdade da equação (4.30) tende a uma igualdade).

### 4.3 Matrizes Energia e Normalização

No trabalho de L. Roth (ROTH, 1969) são considerados os efeitos de correlação em uma banda estreita. O modelo estudado é o Hubbard de uma banda, dado por:

$$\mathcal{H} = U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{i,\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^{\dagger} c_{j,\sigma}, \quad (4.44)$$

em que  $n_{i,\sigma}$  é o operador número,  $c_{i,\sigma}^{\dagger}$  ( $c_{i,\sigma}$ ) são operadores de criação (destruição) de um elétron de spin  $\sigma$  ( $\equiv \uparrow, \downarrow$ ) no  $i$ -ésimo sítio do orbital  $d$ . Esses operadores obedecem às relações de comutação (3.2) e (3.3). O termo  $U$  representa a interação Coulombiana local e  $t_{ij}$  o *hopping* do elétron.

O conjunto  $\{A_n\}$  é formado por apenas dois operadores,  $c_{i,\sigma}$  e  $n_{i,-\sigma} c_{i,\sigma}$ . Em termos das funções de Bloch, esses operadores são dados por:

$$\begin{aligned} A_{1\vec{k}\sigma} &= c_{k,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\mathbf{R}_i} c_{i,\sigma} \\ A_{1\vec{k}\sigma} &= d_{k,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\mathbf{R}_i} n_{i,-\sigma} c_{i,\sigma} \end{aligned} \quad (4.45)$$

Utilizando as equações (4.19) e (4.20), as matrizes energia e normalização obtidas por L. Roth são matrizes  $2 \times 2$ , dadas respectivamente, por:

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} \varepsilon_k^d + U n_{-\sigma}^d & (\varepsilon_k^d + U) n_{-\sigma}^d \\ (\varepsilon_k^d + U) n_{-\sigma}^d & U n_{-\sigma}^d + \varepsilon_k^d (n_{-\sigma}^d)^2 + n_{-\sigma}^d (1 - n_{-\sigma}^d) W_{\vec{k}-\sigma} \end{bmatrix}, \quad (4.46)$$

em que  $W_{k-\sigma}^d$  é o deslocamento da banda  $d$  que surge devido à interação Coulombiana, e

$$\mathbf{N} = \begin{bmatrix} 1 & n_{-\sigma}^d \\ n_{-\sigma}^d & n_{-\sigma}^d \end{bmatrix}. \quad (4.47)$$

Com isso, além de apresentar uma forma de tratar as equações de movimento acopladas, essa aproximação permite o estudo da magnetização no limite fortemente correlacionado.

Neste trabalho, será investigado o efeito da hibridização  $d$ - $p$  em algumas propriedades<sup>4</sup> da solução normal e supercondutora do modelo de Hubbard  $d$ - $p$ , discutido na seção 3.4. Para isso, serão usados cinco operadores para formar o conjunto  $\{A_n\}$  (CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2004, 2005a, 2005b):

$$\left\{ d_{i,\sigma}; n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma}; d_{i,-\sigma}^\dagger; n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger; p_{i,\sigma} \right\}. \quad (4.48)$$

Os dois primeiros elementos do conjunto descrevem o estado normal do sistema, e levam em conta apenas os elétrons  $d$  do sistema. Para descrever o estado supercondutor, faz-se necessário introduzir operadores “buraco” (terceiro e quarto elementos do conjunto). Esses operadores buraco juntamente com os operadores elétrons geram funções correlação relacionadas com as propriedades supercondutoras do sistema. O operador  $p$  (quinto elemento do conjunto) foi incluído a fim de investigar o papel da hibridização entre os elétrons  $d$  e  $p$ .

Em termos das funções de Bloch, os operadores do conjunto  $\{A_n\}$  e seus respectivos complexos conjugados, são escritos como:

$$\begin{aligned} A_{1\vec{k}\sigma}^d &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} d_{i,\sigma} & A_{1\vec{k}\sigma}^{d\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} d_{j,\sigma}^\dagger \\ A_{2\vec{k}\sigma}^d &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma} & A_{2\vec{k}\sigma}^{d\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} d_{j,\sigma}^\dagger n_{j,-\sigma}^d \\ A_{3\vec{k}\sigma}^d &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} d_{i,-\sigma}^\dagger & A_{3\vec{k}\sigma}^{d\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} d_{j,-\sigma} \\ A_{4\vec{k}\sigma}^d &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger & A_{4\vec{k}\sigma}^{d\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} d_{j,-\sigma} n_{j,\sigma}^d \\ A_{5\vec{k}\sigma}^d &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} p_{i,\sigma} & A_{5\vec{k}\sigma}^{d\dagger} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_j e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_j} p_{j,\sigma}^\dagger \end{aligned} \quad (4.49)$$

onde  $L$  é o número de sítios na rede.

Após a escolha do conjunto de operadores  $\{A_n\}$ , é necessário calcular a matriz energia e a matriz normalização, cujos elementos estão definidos nas equações (4.19) e

<sup>4</sup>São apresentados resultados tais como densidades de estados, relações de dispersão, *gap* supercondutor e amplitude da função *gap*.

(4.20), respectivamente. Assim, obtém-se a matriz das funções de Green através da relação (4.26).

Para o cálculo de todos os elementos da matriz energia  $\mathbf{E}$ , observa-se da equação (4.19) que é necessário obter as relações de comutação presentes na mesma. Utilizando o conjunto de operadores  $\{A_n\}$  da equação (4.49) e o hamiltoniano definido pela equação (3.9), as relações de comutação  $[A_n, \mathcal{H}]_{(-)}$  para os cinco operadores  $A_n$  são:

$$\left[ A_{1\vec{k}\sigma}^d, \mathcal{H} \right]_{(-)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} [(\epsilon_d - \mu)d_{i,\sigma} + \sum_j t_{ij}^d d_{j,\sigma} + U n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma} + \sum_j t_{ij}^{pd} p_{j,\sigma}], \quad (4.50)$$

$$\begin{aligned} \left[ A_{2\vec{k}\sigma}^d, \mathcal{H} \right]_{(-)} &= \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} [(\epsilon_d - \mu + U)n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma} + \sum_j t_{ij}^d (n_{i,-\sigma}^d d_{j,\sigma} + d_{i,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} d_{i,\sigma} \\ &\quad - d_{j,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma}) + \sum_j t_{ij}^{pd} (n_{i,-\sigma}^d p_{j,\sigma} + d_{i,-\sigma}^\dagger p_{j,-\sigma} d_{i,\sigma} - p_{j,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma})] \end{aligned} \quad (4.51)$$

$$\left[ A_{3\vec{k}\sigma}^d, \mathcal{H} \right]_{(-)} = -\frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} [(\epsilon_d - \mu)d_{i,-\sigma}^\dagger + \sum_j t_{ij}^d d_{j,-\sigma}^\dagger + U n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger + \sum_j t_{ij}^{pd} p_{j,-\sigma}^\dagger] \quad (4.52)$$

$$\begin{aligned} \left[ A_{4\vec{k}\sigma}^d, \mathcal{H} \right]_{(-)} &= -\frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} [(\epsilon_d - \mu + U)n_{i,-\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger + \sum_j t_{ij}^d (n_{i,\sigma}^d d_{j,-\sigma}^\dagger - d_{i,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger \\ &\quad + d_{j,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger) + \sum_j t_{ij}^{pd} (n_{i,\sigma}^d p_{j,-\sigma}^\dagger + p_{j,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger - d_{i,\sigma}^\dagger p_{j,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger)] \end{aligned} \quad (4.53)$$

$$\left[ A_{5\vec{k}\sigma}^p, \mathcal{H} \right]_{(-)} = \frac{1}{\sqrt{L}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} [(\epsilon_p - \mu)p_{i,\sigma} + \sum_j t_{ij}^p p_{j,\sigma} + \sum_j t_{ij}^{pd} d_{j,\sigma}] \quad (4.54)$$

Após obter o conjunto  $\{[A_n, \mathcal{H}]_{(-)}\}$ , e fazendo o uso dos operadores definidos em (4.49), é possível obter os elementos da matriz energia. Os elementos que formam a matriz energia  $\mathbf{E}$  e a matriz normalização  $\mathbf{N}$  estão relacionados no apêndice A.

Considerando o caso particular da simetria de onda  $d$ , a qual assegura que  $\langle d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle = 0$ ,  $\sum_l \langle d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} \rangle = 0$  e  $\sum_l \langle n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} \rangle = 0$ , com  $l$  sendo os primeiros vizinhos do sítio  $i$ , a matriz energia é

$$\mathbf{E}_5 = \begin{bmatrix} & & 0 & 0 & V_{\vec{k}}^{dp} \\ & \mathbf{E}_2 & & & \\ & & 0 & \bar{\gamma}_{\vec{k}} & n_{-\sigma}^d V_{\vec{k}}^{dp} \\ 0 & 0 & & & 0 \\ & & -\mathbf{E}_2 & & \\ 0 & \bar{\gamma}_{\vec{k}}^* & & & 0 \\ V_{\vec{k}}^{pd} & n_{-\sigma}^d V_{\vec{k}}^{pd} & 0 & 0 & \varepsilon_p - \mu + \varepsilon_{\vec{k}}^p \end{bmatrix} \quad (4.55)$$

onde

$$\mathbf{E}_2 = \begin{bmatrix} \bar{\varepsilon}_d + \varepsilon_{\vec{k}}^d + U n_{-\sigma}^d & (\bar{\varepsilon}_d + \varepsilon_{\vec{k}}^d + U) n_{-\sigma}^d \\ (\bar{\varepsilon}_d + \varepsilon_{\vec{k}}^d + U) n_{-\sigma}^d & U n_{-\sigma}^d + \Gamma_{\vec{k}-\sigma} \end{bmatrix}, \quad (4.56)$$

com  $\bar{\varepsilon}_d = \varepsilon - \mu$ . Na equação (4.55),  $\bar{\gamma}_{\vec{k}}$  é a função *gap* e  $V_{\vec{k}}^{dp}$  é a hibridização  $d$ - $p$ . Assume-se que o sistema é translacionalmente invariante, logo  $n_{-\sigma}^d = n_{i,-\sigma}^d$ .

A quantidade  $\Gamma_{\vec{k}-\sigma}$  é a transformada de Fourier de  $\Gamma_{ij-\sigma}$ :

$$\Gamma_{ij-\sigma} = \bar{\varepsilon}_d n_{-\sigma}^d \delta_{ij} + t_{ij}^d (n_{-\sigma}^d)^2 + n_{-\sigma}^d (1 - n_{-\sigma}^d) W_{ij-\sigma}. \quad (4.57)$$

Na equação (4.57), o deslocamento  $W_{ij-\sigma}$  é definido como:

$$W_{ij-\sigma} = \frac{t_{ij}^d (\langle n_{i,-\sigma}^d n_{j,-\sigma}^d \rangle - (n_{-\sigma}^d)^2) + \Lambda_{ij\sigma}}{n_{-\sigma}^d (1 - n_{-\sigma}^d)}, \quad (4.58)$$

onde  $\Lambda_{ij\sigma}$ , dado pelas equações (A.8), (A.9) e (A.10), pode ser separado em duas contribuições explícitas, associadas ao hopping  $t_{ij}^d$  (devido à interação Coulombiana) e ao termo de hibridização  $t_{ij}^{pd}$  (devido à hibridização), respectivamente.

A matriz normalização para o caso de simetria de onda  $d$  fica da forma

$$\mathbf{N}_5 = \begin{bmatrix} & & & 0 & 0 & 0 \\ & \mathbf{N}_2 & & & & \\ & & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & & & & 0 \\ & & & \mathbf{N}_2 & & \\ 0 & 0 & & & & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.59)$$

onde

$$\mathbf{N}_2 = \begin{bmatrix} 1 & n_{-\sigma}^d \\ n_{-\sigma}^d & n_{-\sigma}^d \end{bmatrix}. \quad (4.60)$$

#### 4.3.1 Hibridização $d$ - $p$

Uma característica dos óxidos de metais de transição são os efeitos de hibridização  $d$ - $p$  entre os orbitais  $d$  do cobre e  $p$  do oxigênio (IMADA; FUJIMORI; TOKURA, 1998). Essa hibridização depende da superposição das funções de onda  $d$  e  $p$ . Considerando isso, neste trabalho, a hibridização ( $V_{\vec{k}}^{dp}$ ) é um dos parâmetros mais importantes do modelo de Hubbard  $d$ - $p$ , apresentado na equação (3.9).

Como discutido nas seção 3.3, os orbitais que se encontram no plano de  $\text{CuO}_2$  são os orbitais  $d$  e  $p$ , mostrados na figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

Também na seção 3.3, discutiu-se que os orbitais considerados relevantes para a descrição dos processos ocorridos nos planos de  $\text{CuO}_2$  são os orbitais  $3d_{x^2-y^2}$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$ .

Segundo a figura 4.3, observando apenas os átomos de cobre (ou oxigênio) em um plano de  $\text{CuO}_2$ , nota-se que os mesmos formam uma rede quadrada. Como o interesse é na hibridização, é necessário observar como os átomos de oxigênio estão dispostos em relação aos átomos de cobre (figura 4.4). Nesse caso também observa-se que os átomos formam uma rede quadrada, mas agora com parâmetro de rede<sup>5</sup> igual a  $a/2$ .

Neste trabalho, para obter a forma da dependência explícita em  $\vec{k}$ , utilizou-se a aproximação *tight binding* (KITTEL, 1971). Com essa aproximação, a relação de dispersão

<sup>5</sup>O parâmetro de rede é o comprimento dos lados da célula unitária da rede.

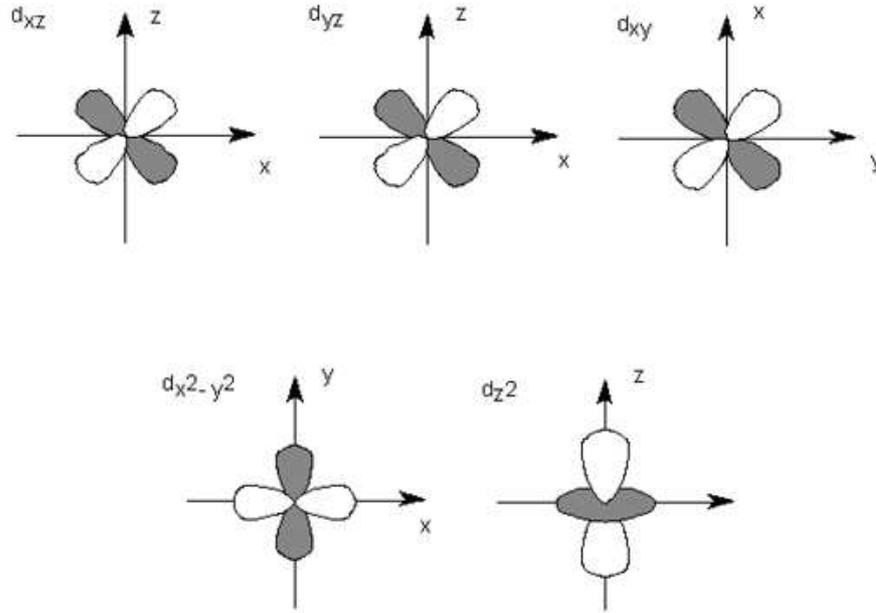


Figura 4.1: Ilustração esquemática dos orbitais  $d$ . Fonte:(PIGUET; OUALI; KOELLER, 2005a).

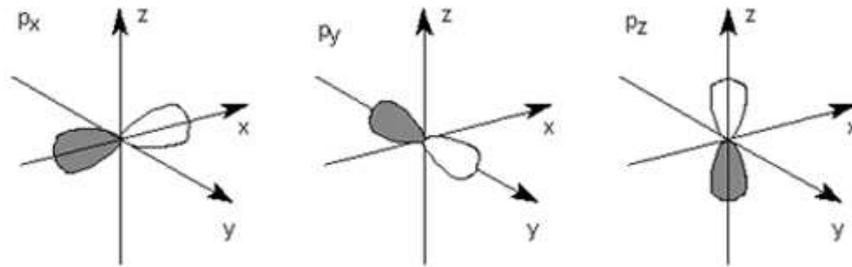


Figura 4.2: Ilustração esquemática dos orbitais  $p$ . Fonte:(PIGUET; OUALI; KOELLER, 2005b).

para a hibridização  $V_{\vec{k}}^{dp}$ , obedece a relação:

$$V_{\vec{k}}^{dp} = \sum_{i,j} t_{ij}^{dp} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\Delta R}}, \quad (4.61)$$

em que  $\vec{\Delta R}$  é o vetor que define a distância do sítio  $i$  (cobre) ao seu primeiro vizinho  $j$  (oxigênio) e  $t_{ij}^{dp}$  é o *hopping*<sup>6</sup> entre primeiros vizinhos.

Para a simetria  $s$ ,  $t_{ij}^{dp}$  é o mesmo em todas as direções, e foi considerada uma distribuição dos orbitais nos planos de  $\text{CuO}_2$  conforme mostra a figura 4.5.

<sup>6</sup>Nesse contexto, o *hopping*  $t_{ij}^{dp}$  pode ser entendido como o *overlap* das funções de onda dos orbitais  $d$  e  $p$ .

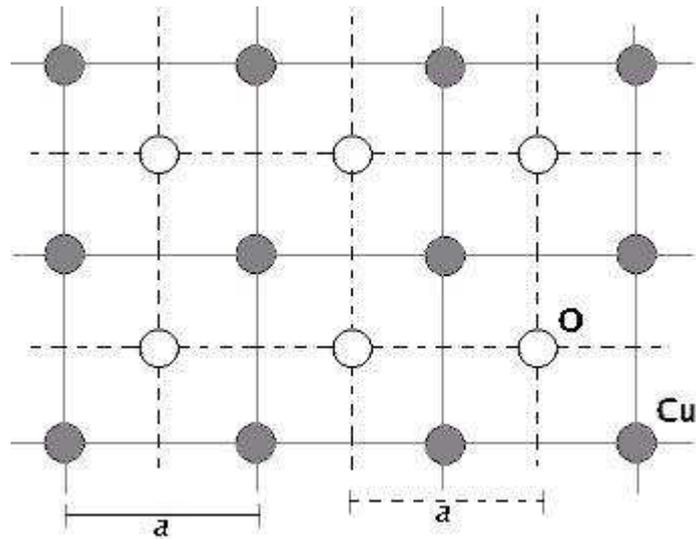


Figura 4.3: Ilustração esquemática da disposição dos átomos de cobre e oxigênio em um plano de  $\text{CuO}_2$ .

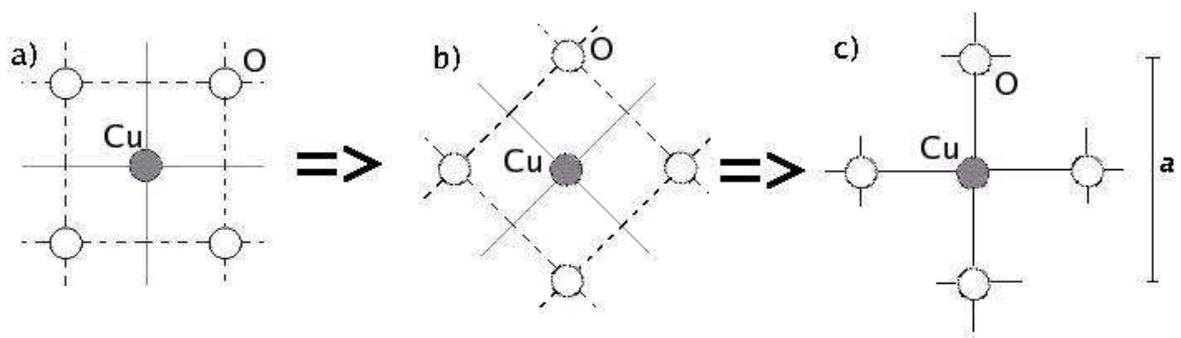


Figura 4.4: Ilustração esquemática de uma célula unitária do plano  $\text{CuO}_2$  contendo um átomo de cobre circundado por quatro átomos de oxigênio.

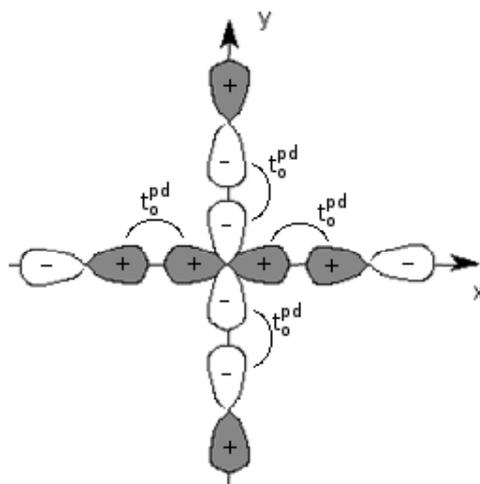


Figura 4.5: Ilustração esquemática da disposição dos orbitais  $d$  e  $p$  no caso da simetria  $s$  para a hibridização. Adaptado de (PIGUET; OUALI; KOELLER, 2005a).

Assim, para a simetria  $s$ , as condições impostas à equação (4.61) são:

$$t_{ij}^{dp} = \begin{cases} t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (\pm a/2, 0) \\ t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (0, \pm a/2) \end{cases}, \quad (4.62)$$

e obtém-se:

$$V_{\vec{k}}^{dp} = 2t_0^{dp}[\cos(k_x a/2) + \cos(k_y a/2)]. \quad (4.63)$$

No caso da simetria  $d$ , foi considerada uma distribuição dos orbitais nos planos de  $\text{CuO}_2$  conforme a figura 4.6.

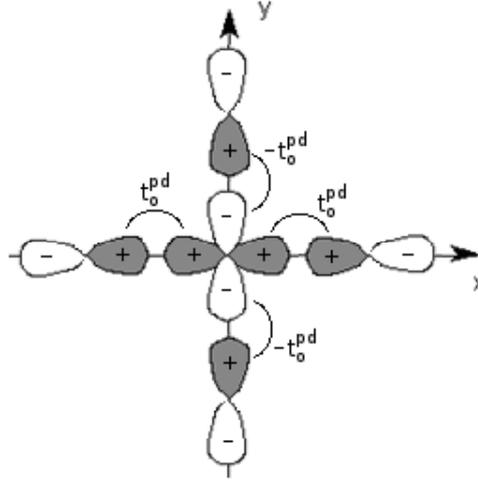


Figura 4.6: Ilustração esquemática da disposição dos orbitais  $d$  e dos orbitais  $p$  no caso da simetria  $d$  para a hibridização. Adaptado de (PIGUET; OUALI; KOELLER, 2005a).

Assim, o *overlap* das funções de onda dos orbitais  $p$  e  $d$  impõem as condições:

$$t_{ij}^{dp} = \begin{cases} t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (\pm a/2, 0) \\ -t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (0, \pm a/2) \end{cases}, \quad (4.64)$$

e a dependência em  $\vec{k}$  da hibridização com simetria  $d$  fica:

$$V_{\vec{k}}^{dp} = 2t_0^{dp}[\cos(k_x a/2) - \cos(k_y a/2)]. \quad (4.65)$$

As simetrias  $s$  e  $d$  para a hibridização são utilizadas por Sarasua e Continentino (SARASUA; CONTINENTINO, 2003) no estudo da supercondutividade em férmions pesados. Segundo o trabalho de Sarasua e Continentino, modificações no *hopping* dos modelos de Hubbard de uma banda e do modelo Hubbard estendido<sup>7</sup> são importantes para a descrição mais detalhada dos mecanismos que podem favorecer o surgimento da supercondutividade.

<sup>7</sup>O modelo Hubbard estendido consiste de uma variação do modelo de Hubbard de três bandas.

Outra simetria a ser considerada, a qual chamaremos de simetria  $d$ - $p$ , tem os orbitais do oxigênio e do cobre dispostos conforme ilustrado na figura 4.7.

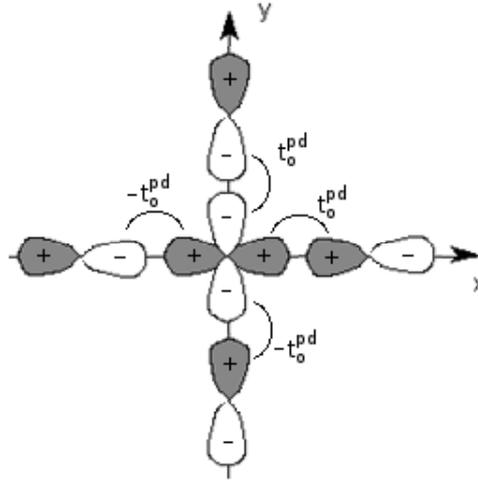


Figura 4.7: Ilustração esquemática da disposição dos orbitais  $d$  e dos orbitais  $p$  no caso da simetria  $d$ - $p$  para a hibridização. Adaptado de (PIGUET; OUALI; KOELLER, 2005a).

Nesse caso, o cálculo de  $V_{\vec{k}}^{dp}$  através da equação (4.61) é feito levando em conta as condições da equação (4.66):

$$t_{ij}^{dp} = \begin{cases} t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (a/2, 0) \text{ e } (0, a/2) \\ t_0^{dp}, \text{ para } (\vec{R}_j - \vec{R}_i) = (-a/2, 0) \text{ e } (0, -a/2) \end{cases}. \quad (4.66)$$

Assim, a hibridização com simetria  $d$ - $p$  toma a forma:

$$V_{\vec{k}}^{dp} = -i2t_0^{dp}[\text{sen}(k_x a/2) + \text{sen}(k_y a/2)]. \quad (4.67)$$

Essa forma de disposição dos orbitais do cobre e oxigênio nos planos de  $\text{CuO}_2$  foi considerada por Zoelfl *et al.* (ZOELFL *et al.*, 1998) no estudo das propriedades eletrônicas do modelo de Hubbard de três bandas.

Assim, para cada simetria adotada para a hibridização, ela apresenta uma forma diferente para a dependência no vetor de onda  $\vec{k}$ .

Como será visto na seção 4.5, a hibridização aparece nas funções de Green sempre na forma  $V_{\vec{k}}^{dp}V_{\vec{k}}^{pd}$ . Muitos trabalhos que investigam sistemas de cupratos consideram esse parâmetro independente de  $\vec{k}$ , negligenciando a relação de dispersão da hibridização (CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2002; SENGUPTA; GHATAK, 1994). Quando a hibridização é considerada independente de  $\vec{k}$ , esse produto é aproximado por uma relação da forma:

$$(V_o^{dp})^2 \equiv \langle V_{\vec{k}}^{dp}V_{\vec{k}}^{pd} \rangle, \quad (4.68)$$

onde  $\langle \dots \rangle$  é a média sobre zona de Brillouin.

A seguir, são mostrados os comportamentos de  $V_{\vec{k}}^{dp} V_{\vec{k}}^{pd}$  para o caso em que a hibridização apresenta simetrias comparada com o caso em que é independente de  $\vec{k}$ .

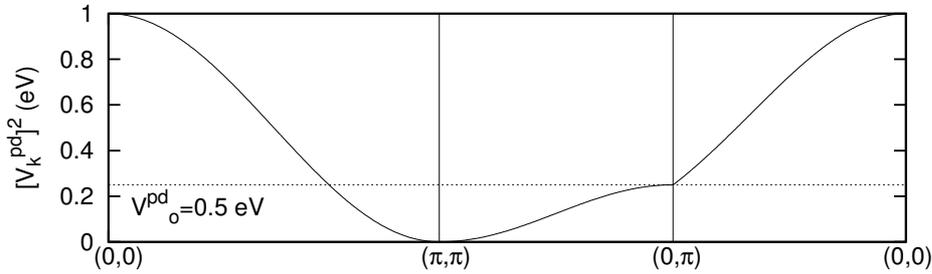


Figura 4.8: Comportamento da hibridização  $d-p$  com simetria  $s$  (linha cheia) comparada com o caso em que é independente de  $\vec{k}$  (linha pontilhada).

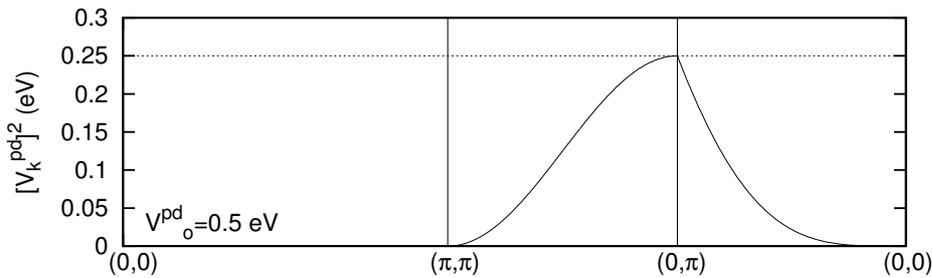


Figura 4.9: Comportamento da hibridização  $d-p$  com simetria  $d$  (linha cheia) comparada com o caso em que é independente de  $\vec{k}$  (linha pontilhada).

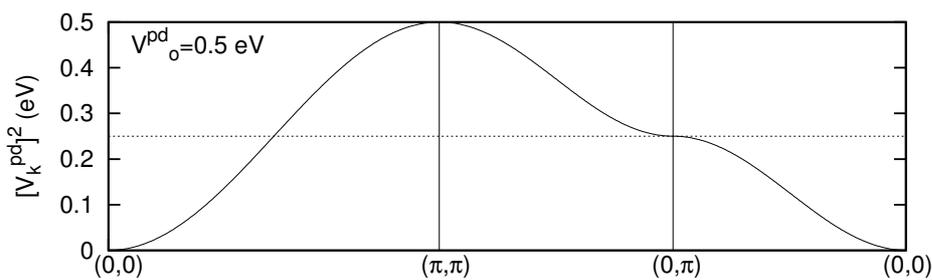


Figura 4.10: Comportamento da hibridização  $d-p$  com simetria  $d-p$  (linha cheia) comparada com o caso em que é independente de  $\vec{k}$  (linha pontilhada).

## 4.4 O Gap Supercondutor

Neste trabalho, em que se considera o caso particular de pareamento singlete com simetria  $d$ , várias funções correlação que surgem no cálculo da matriz energia  $E_{\vec{k}\sigma}$  se

anulam. Ao observar a matriz dada pela equação (4.55), nota-se que um dos elementos mais importantes da matriz energia é o elemento  $E_{24} = \bar{\gamma}_k$ , o qual é a função correlação que determina o *gap*<sup>8</sup> no estado supercondutor, também chamado de função *gap*.

A função correlação  $\bar{\gamma}_k$  é dada por

$$\bar{\gamma}_k = \sum_{\langle l \rangle i} t_{il}^d e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_i)} \bar{\gamma}_{il} \quad (4.69)$$

com

$$\bar{\gamma}_{il} = \langle n_{i,-\sigma}^d d_{l,\sigma} d_{l,-\sigma} + n_{l,\sigma}^d d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma} \rangle. \quad (4.70)$$

O uso da simetria de onda  $d$  impõe que

$$\bar{\gamma}_{il} = \begin{cases} \bar{\gamma}, & \text{para } (\vec{R}_i - \vec{R}_l) = (\pm a, 0) \\ -\bar{\gamma}, & \text{para } (\vec{R}_i - \vec{R}_l) = (0, \pm a) \end{cases} \quad (4.71)$$

e, com essas considerações,  $\bar{\gamma}_k$  é dada por

$$\bar{\gamma}_k = g[\cos(k_x a) - \cos(k_y a)], \quad (4.72)$$

em que

$$g = 2t^d \bar{\gamma} \quad (4.73)$$

é definida como a amplitude da função *gap*.

No caso da simetria de onda  $d$ , as funções correlação que determinam o *gap* supercondutor, equação (4.70) envolvem quatro operadores, os quais não podem ser expressos diretamente em termos das funções de Green da matriz (4.26).

#### 4.4.1 O Procedimento de Fatorização

A fim de tratar as funções correlação que determinam  $\bar{\gamma}_k$ , será utilizado o procedimento de fatorização, proposto por Beenen e Edwards (BEENEN; EDWARDS, 1995).

Esse procedimento consiste em aproximar  $\bar{\gamma}_{il}$ , dado pela equação (4.70) por:

$$\bar{\gamma}_{il} = [\langle d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} \rangle + \langle d_{l,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} \rangle] \langle d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} \rangle. \quad (4.74)$$

Dessa forma, separa-se as funções correlação de quatro operadores, originando funções correlação que podem ser calculadas diretamente das funções de Green obtidas, o

---

<sup>8</sup>O *gap* supercondutor consiste de um *gap* de energia que surge quando a temperatura do sistema é menor que a temperatura de transição  $T_c$ .

que não pode ser feito em (4.70).

Apesar da simetria  $\bar{\gamma}_{il} = \bar{\gamma}_{li}$  ser mantida, o uso do procedimento de fatorização apresenta a desvantagem de superestimar o valor do *gap* supercondutor, principalmente para grandes valores da interação Coulombiana ( $U \rightarrow \infty$ ). Além disso, a utilização desse procedimento também não recupera a condição  $\bar{\gamma}_{li} \rightarrow 0$  para  $U \rightarrow \infty$ .

Porém, neste trabalho, o uso do procedimento de fatorização se justifica pelo fato do valor estabelecido para o parâmetro  $U$  ser intermediário. Isso torna possível investigar os efeitos da hibridização na estrutura do *gap* supercondutor.

Introduzindo a quantidade  $n_{01\sigma}^d$ , definida por:

$$n_{01\sigma}^d = \langle d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} \rangle = \langle d_{l,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} \rangle, \quad (4.75)$$

e que pode ser calculada a partir de  $G_{k\sigma}^{11}$ , é possível reescrever a equação (4.74) como:

$$\bar{\gamma}_{il} = 2n_{01\sigma}^d \langle d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} \rangle. \quad (4.76)$$

A simetria  $d$  para o parâmetro de ordem supercondutor  $\bar{\gamma}_{\vec{k}}$  impõe que :

$$\bar{\gamma}_{\vec{k}} = t^d \sum_{\langle l \rangle i} \cos \vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_i) \bar{\gamma}_{il}. \quad (4.77)$$

Combinando as equações (4.69) e (4.76), podemos reescrever  $\bar{\gamma}_{\vec{k}}$  da forma:

$$\bar{\gamma}_{\vec{k}} = 2n_{01\sigma}^d t^d \sum_{\langle l \rangle i} \cos \vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_i) \langle d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} \rangle. \quad (4.78)$$

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

$$\langle d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} \rangle = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_i)} \langle d_{\vec{k},-\sigma} d_{\vec{k},\sigma} \rangle \quad (4.79)$$

e sendo que o parâmetro de ordem possui simetria  $d$ , a equação anterior pode ser escrita simplesmente como:

$$\langle d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} \rangle = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \cos \vec{k} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_i) \langle d_{\vec{k},-\sigma} d_{\vec{k},\sigma} \rangle. \quad (4.80)$$

A função correlação  $\langle d_{\vec{k},-\sigma} d_{\vec{k},\sigma} \rangle$  pode ser obtida da função de Green  $G_{k\sigma}^{13}$ , através da relação (4.28). Essa função de Green  $G_{k\sigma}^{13}$  tem a forma:

$$G_{k\sigma}^{13}(\omega) = -\bar{\gamma}_{\vec{k}} U^2 F_{k\sigma}^{13}(\omega) \quad (4.81)$$

com

$$F_{\vec{k}\sigma}^{13}(\omega) = \frac{(n_{-\sigma}^d)^2(1 - n_{-\sigma}^d)^2(\omega - E_{55})}{\bar{D}(\omega)} \quad (4.82)$$

e  $\bar{D}(\omega)$  definido pela equação (4.101).

Com isso, a equação (4.78) fica:

$$\bar{\gamma}_{\vec{k}} = -\bar{\gamma}_{\vec{k}} 2n_{01\sigma}^d t^d U^2 I_{\vec{k}\sigma}(\omega) \quad (4.83)$$

em que

$$I_{\vec{k}\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi i} \oint f(\omega) F_{\sigma}(\omega) d\omega, \quad (4.84)$$

com

$$F_{\sigma}(\omega) = \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]^2 F_{\vec{k}\sigma}^{13}(\omega). \quad (4.85)$$

A equação do *gap*, dada pela equação (4.83) precisa ser resolvida de forma auto-consistente e o sistema estará no estado supercondutor quando  $\bar{\gamma}_{\vec{k}} \neq 0$ . Assim, a condição a ser satisfeita para que o sistema tenha solução supercondutora será:

$$-1 = 2n_{01\sigma}^d t^d U^2 I_{\vec{k}\sigma}(\omega). \quad (4.86)$$

A temperaturas finitas, a equação (4.86) determina a amplitude da função *gap*  $g$  como função da temperatura e, conseqüentemente, a temperatura crítica  $T_c$  onde  $g = 0$ . O comportamento de  $g(T)$  é mostrado no capítulo dos resultados.

## 4.5 Cálculo da Matriz das Funções de Green

Como descrito na seção 4.2, após as matrizes energia e normalização terem sido calculadas, pode-se obter a matriz das funções de Green, através da relação:

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{N}(\omega\mathbf{N} - \mathbf{E})^{-1}\mathbf{N}. \quad (4.87)$$

A matriz  $\omega\mathbf{N}_5 - \mathbf{E}_5$  é:

$$\omega\mathbf{N}_5 - \mathbf{E}_5 = \begin{bmatrix} \omega - E_{11} & \omega n_{-\sigma}^d - E_{12} & 0 & 0 & -V_{\vec{k}}^{dp} \\ \omega n_{-\sigma}^d - E_{12} & \omega n_{-\sigma}^d - E_{22} & 0 & -\bar{\gamma}_{\vec{k}} & -n_{-\sigma}^d V_{\vec{k}}^{dp} \\ 0 & 0 & \omega + E_{11} & \omega n_{-\sigma}^d + E_{12} & 0 \\ 0 & -\bar{\gamma}_{\vec{k}}^* & \omega n_{-\sigma}^d + E_{12} & \omega n_{-\sigma}^d + E_{22} & 0 \\ -V_{\vec{k}}^{pd} & -n_{-\sigma}^d V_{\vec{k}}^{pd} & 0 & 0 & \omega - \varepsilon_p + \mu - \varepsilon_{\vec{k}}^p \end{bmatrix} \quad (4.88)$$

No cálculo de quantidades como o número médio de ocupação e o deslocamento das bandas de energia, surgem funções correlação que precisam ser calculadas. Essas funções correlação são obtidas dos elementos da matriz das funções de Green através da relação (4.28). Porém, nem todos os elementos da matriz das funções de Green são utilizados nesse cálculo. A seguir são mostrados os principais elementos da matriz das funções de Green<sup>9</sup>.

O primeiro elemento a ser destacado é o elemento  $G_{\vec{k}\sigma}^{11}$ , utilizado para o cálculo do valor médio de ocupação por sítio e dado por:

$$G_{\vec{k}\sigma}^{11} = \frac{(\omega - E_{55})[A(\omega) - (\omega + E_{11})\bar{\gamma}_{\vec{k}}^2]}{\bar{D}(\omega)}. \quad (4.89)$$

Dessa forma, esse elemento pode ser usado para a determinação do valor do potencial químico para uma dada ocupação.

A função correlação  $\langle d_{i-\sigma} d_{l\sigma} \rangle$ , presente na equação (4.76), surge ao utilizarmos o procedimento de fatorização (BEENEN; EDWARDS, 1995) e pode ser obtida a partir do elemento  $G_{\vec{k}\sigma}^{13}$ :

$$G_{\vec{k}\sigma}^{13} = \frac{-\bar{\gamma}_{\vec{k}} U^2 (n_{-\sigma}^d)^2 (1 - n_{-\sigma}^d)^2 (\omega - E_{55})}{\bar{D}(\omega)}. \quad (4.90)$$

---

<sup>9</sup>Os elementos de matriz são apresentados na forma  $G_{\vec{k}\sigma}^{mn}(\omega)$ , em que os índices  $m$  e  $n$  indicam a posição do elemento na matriz  $\mathbf{G}_5(\omega)$ , enquanto os índices  $\vec{k}$  e  $\sigma$  vêm explicitar a dependência do elemento no vetor de onda e no spin, respectivamente.

Os elementos  $G_{\vec{k}\sigma}^{15}$  e  $G_{\vec{k}\sigma}^{25}$  fornecem as funções correlação  $\langle p_{l-\sigma}^\dagger d_{i-\sigma} \rangle$  e  $\langle p_{l-\sigma}^\dagger n_{i\sigma}^d d_{i-\sigma} \rangle$  que aparecem na definição do deslocamento da banda  $W_{ij-\sigma}$ :

$$G_{\vec{k}\sigma}^{15} = \frac{[A(\omega) - (\omega + E_{11})\bar{\gamma}_{\vec{k}}^2]V_k^{dp}}{\bar{D}(\omega)}, \quad (4.91)$$

$$G_{\vec{k}\sigma}^{25} = \frac{[A(\omega) - (\omega + E_{11})\bar{\gamma}_{\vec{k}}^2]V_k^{dp}}{\bar{D}(\omega)}, \quad (4.92)$$

em que

$$A(\omega) = (n_{-\sigma}^d)^2 (1 - n_{-\sigma}^d)^2 (\omega^3 + \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(1)} \omega^2 + \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(2)} \omega + \alpha_{\vec{k}\sigma}^{(3)}), \quad (4.93)$$

com

$$\alpha_{\vec{k}\sigma}^{(1)} = E_{11}, \quad (4.94)$$

$$\alpha_{\vec{k}\sigma}^{(2)} = \mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(1)} \mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(2)} - (\mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(1)} + \mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(2)})(\mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(1)} + \mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(2)} - E_{11}), \quad (4.95)$$

e

$$\alpha_{\vec{k}\sigma}^{(3)} = -\mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(1)} \mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(2)} (\mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(1)} + \mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(2)} - E_{11}). \quad (4.96)$$

O elemento  $E_{11} = \bar{\varepsilon}_d + \varepsilon_k^d + Un_{-\sigma}^d$  pertence à matriz  $\mathbf{E}_2$  definida na equação (4.56). As quantidades  $\mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(1)}$  e  $\mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(2)}$  são definidas como

$$\mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(1)} = \frac{U + 2(\varepsilon_d - \mu) + \varepsilon_k^d + W_{\vec{k}-\sigma}}{2} - \frac{\Delta_{\vec{k}\sigma}}{2} \quad (4.97)$$

e

$$\mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(2)} = \mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(1)} + \Delta_{\vec{k}\sigma}. \quad (4.98)$$

No caso particular em que  $\varepsilon_d$ ,  $\bar{\gamma}_{\vec{k}}$  e  $t_{ij}^{pd}$  são zero,  $\mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(1)}$  e  $\mathcal{Z}_{\vec{k}\sigma}^{(2)}$  representam as relações de dispersão das quasi-partículas no estado normal do modelo de Hubbard de uma banda (BEENEN; EDWARDS, 1995). O termo  $\Delta_{\vec{k}\sigma}$  que aparece nas equações (4.97) e (4.98) é dado por:

$$\Delta_{\vec{k}\sigma} = \sqrt{(U + W_{\vec{k}-\sigma} - \varepsilon_k^d)^2 + 4n_{-\sigma}^d U (\varepsilon_k^d - W_{\vec{k}-\sigma})}. \quad (4.99)$$

onde  $W_{\vec{k}-\sigma}$  corresponde à transformada de Fourier de  $W_{ij-\sigma}$  (dado na equação (4.58)).

O denominador dos elementos da matriz das funções de Green é

$$\bar{D}(\omega) = \det(\omega \mathbf{N}_5 - \mathbf{E}_5) , \quad (4.100)$$

ou

$$\bar{D}(\omega) = (\omega - E_{55})D(\omega) - V_k^{dp}V_k^{pd}[A(\omega) - (\omega + E_{11})\bar{\gamma}_k^2]. \quad (4.101)$$

O elemento  $D(\omega)$  é dado por:

$$D(\omega) = \mathcal{D}(\omega) - \bar{\gamma}_k^2(\omega^2 - E_{11}^2), \quad (4.102)$$

com

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\omega) = & [(\omega - E_{11})(\omega n_{-\sigma}^d - E_{22}) - (\omega n_{-\sigma}^d - E_{12})^2] \\ & \times [(\omega + E_{11})(\omega n_{-\sigma}^d + E_{22}) - (\omega n_{-\sigma}^d + E_{12})^2]. \end{aligned} \quad (4.103)$$

Na equação (4.103), as quantidades  $E_{12}$  e  $E_{22}$  são elementos da matriz energia  $\mathbf{E}_2$ , definida na seção (4.3).

A utilização de um conjunto  $\{A_n\}$  constituído por cinco operadores resulta numa aproximação de cinco pólos para as funções de Green. Dessa forma, o termo  $\bar{D}(\omega)$ , definido em (4.101) pode ser escrito também da forma:

$$\begin{aligned} \bar{D}(\omega) = & (n_{-\sigma}^d)^2(1 - n_{-\sigma}^d)^2(\omega - E_{1\vec{k}})(\omega - E_{2\vec{k}})(\omega - E_{3\vec{k}}) \\ & \times (\omega - E_{4\vec{k}})(\omega - E_{5\vec{k}}), \end{aligned} \quad (4.104)$$

onde  $E_{i\vec{k}}$  (com  $i = 1, 2, \dots, 5$ ) corresponde às bandas de quasi-partículas, satisfazendo  $\bar{D}(\omega) = 0$ .

## 5 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados numéricos obtidos para o modelo (3.9), sendo investigado apenas o regime de dopagem por buracos. Esse modelo foi estudado utilizando o método proposto por L. Roth para tratar as equações de movimento que surgem ao utilizar a técnica das funções de Green. Uma investigação do efeito das simetrias adotadas para a hibridização é feita em propriedades normais e supercondutoras do modelo de Hubbard  $d$ - $p$ .

Inicialmente, são apresentados os resultados para a hibridização independente de  $\vec{k}$  (conforme a equação (4.68)). Em seguida, para a simetria  $s$ , simetria  $d$  e simetria  $d$ - $p$ , conforme as equações (4.63), (4.65) e (4.67), respectivamente. Neste capítulo a quantidade  $2t_o^{pd}$  que surge em  $V_{\vec{k}}^{dp}$  é redefinida como  $V_o^{pd} \equiv 2t_o^{pd}$ , a fim de simplificar a notação.

Para a obtenção dos resultados numéricos, alguns parâmetros do modelo foram mantidos fixos. Esses parâmetros e seus respectivos valores estão apresentados na tabela a seguir e são, aproximadamente, os valores encontrados na literatura como sendo aqueles que melhor reproduzem resultados experimentais para os sistemas de cupratos (GONZALES et al., 1995). Além disso, para o estudo do modelo de Hubbard  $d$ - $p$  a temperatura foi fixada em  $T = 0$ , exceto na discussão de  $T_c$ .

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros do modelo (3.9) estabelecidos para a obtenção dos resultados numéricos.

$\epsilon_d$ (eV)	$\epsilon_p$ (eV)	U (eV)	$ t^d $ (eV)	$ t^p $ (eV)
0,0	3,6	4,0	0,5	0,7

### Densidade de Estados e Potencial Químico

A primeira etapa do procedimento numérico consiste na determinação de uma ocupação ( $n_T$ ) seguida da obtenção do potencial químico e da respectiva densidade de estados para do sistema.

O número total de ocupação é definido como sendo

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

em que  $n_{\sigma}^d$  ( $n_{-\sigma}^d$ ) é o número de ocupação com spin para cima (para baixo).

Quando um sistema que está no regime *half-filling*<sup>1</sup> é dopado,  $n_T$  passa a ser dado

---

<sup>1</sup>No regime *half-filling* tem-se que  $n_T = 1$ .

por

$$n_T = 1 - \delta, \quad (5.2)$$

com  $\delta$  sendo o valor da dopagem do sistema. A quantidade  $n_\sigma^d$  é dada por:

$$n_\sigma^d = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \rho(\omega), \quad (5.3)$$

em que  $f(\omega)$  é a função de Fermi<sup>2</sup> e  $\rho(\omega)$  é a densidade de estados, definida por

$$\rho(\omega) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^5 \sum_{\vec{k}} Z_{i\vec{k}\sigma} \delta(\omega - E_{i\vec{k}\sigma}). \quad (5.4)$$

Na equação acima,  $Z_{i\vec{k}\sigma}$  são os pesos espectrais de  $G_{\vec{k}\sigma}^{11}$  e  $E_{i\vec{k}\sigma}$  corresponde às relações de dispersão das quasi-partículas.

No estado paramagnético, tem-se que:

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

O cálculo do potencial químico,  $\mu$ , é feito através de uma auto-consistência utilizando a equação (5.3), pois tanto os pesos espectrais quanto as relações de dispersão apresentam dependência no potencial químico.

## Relações de Dispersão

Conforme discutido no capítulo 4, a escolha de um conjunto de cinco operadores para formar o conjunto  $\{A_n\}$  gera uma matriz das funções de Green de ordem cinco ( $\mathbf{G}_5$ ). Dessa forma, as funções de Green apresentam cinco pólos (ver equação (4.104)), cada um correspondendo a uma relação de dispersão das quasi-partículas ( $E_{i\vec{k}}$ ). Essas funções de Green resultantes podem ser reescritas como uma soma de cinco termos:

$$G_{\vec{k}\sigma}(\omega) = \sum_{i=1}^5 \frac{Z_{i\vec{k}\sigma}}{\omega - E_{i\vec{k}\sigma}}, \quad (5.6)$$

em que os pesos espectrais,  $Z_{i\vec{k}\sigma}$ , satisfazem  $Z_{1\vec{k}\sigma} + Z_{2\vec{k}\sigma} + Z_{3\vec{k}\sigma} + Z_{4\vec{k}\sigma} + Z_{5\vec{k}\sigma} = 1$ .

No caso particular em que o sistema se encontra no estado normal, em que  $\bar{\gamma}_{\vec{k}} = 0$ , as funções de Green podem ser reescritas. Com isso, termos do numerador e do denominador da função se cancelam. Esse cancelamento implica em funções de Green com apenas três

---

<sup>2</sup>A função de Fermi é dada por  $f(\omega) = \frac{1}{e^{(\omega-\mu)/k_B T} + 1}$ , onde  $\mu$  é o potencial químico e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

pólos. A fim de exemplificar essa situação, será analisado o caso da função  $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$ . A função de Green  $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$ , utilizada para o cálculo do potencial químico, é:

$$G_{k\sigma}^{11} = \frac{(\omega - E_{55})[A(\omega) - (\omega + E_{11})\bar{\gamma}_k^2]}{\bar{D}(\omega)}, \quad (5.7)$$

em que  $E_{55}$ ,  $E_{11}$  e  $\bar{\gamma}_k$  são elementos da matriz  $\mathbf{E}_5$ , e  $A(\omega)$  e  $\bar{D}(\omega)$  estão definidos na seção 4.5.

No estado normal ( $\bar{\gamma}_k = 0$ ) essa função fica:

$$G_{k\sigma}^{11} = \frac{(\omega - E_{55})A(\omega)}{\bar{D}(\omega)}. \quad (5.8)$$

Analiticamente, podemos reescrever  $A(\omega)$  e  $\bar{D}(\omega)$  como:

$$A(\omega) = n_{-\sigma}^d(1 - n_{-\sigma}^d)\mathcal{D}_1(\omega)[\omega - (\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} + \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)} - E_{11})] \quad (5.9)$$

e

$$\bar{D}(\omega) = n_{-\sigma}^d(1 - n_{-\sigma}^d)\mathcal{D}_1(\omega)[\omega^3 + \mathcal{A}\omega^2 + \mathcal{B}\omega + \mathcal{C}] \quad (5.10)$$

onde

$$\mathcal{A} = -(\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} + \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)} + E_{55}), \quad (5.11)$$

$$\mathcal{B} = \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)}\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)} + (\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} + \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)})E_{55} - (V_k^{pd})^2, \quad (5.12)$$

$$\mathcal{C} = -(\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)}\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)})E_{55} + (\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} + \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)} - E_{11})(V_k^{pd})^2, \quad (5.13)$$

com as quantidades  $\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)}$  e  $\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)}$  definidas na seção 4.5 e  $V_k^{pd}$  representando a hibridização.

Com isso, a função de Green  $G_{k\sigma}^{11}$  pode ser escrita como:

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \frac{\omega - (\mathcal{Z}_{k\sigma}^{(1)} + \mathcal{Z}_{k\sigma}^{(2)} - E_{11})}{\omega^3 + \mathcal{A}\omega^2 + \mathcal{B}\omega + \mathcal{C}} \quad (5.14)$$

ou

$$G_{k\sigma}^{11}(\omega) = \frac{Z_{1k\sigma}}{\omega - E_{1k\sigma}} + \frac{Z_{2k\sigma}}{\omega - E_{2k\sigma}} \frac{Z_{3k\sigma}}{\omega - E_{3k\sigma}}. \quad (5.15)$$

Assim, analiticamente são encontradas três relações de dispersão para o estado normal e cinco relações de dispersão para o estado supercondutor. Esses resultados analíticos são utilizados para construção dos programas que irão gerar os resultados numéricos. Contudo, quando impomos a condição  $\bar{\gamma}_k = 0$  ao programa que fornece os resultados para

o estado supercondutor, são geradas cinco relações de dispersão<sup>3</sup>. Isso significa que, numericamente, as funções de Green continuam tendo cinco pólos, apresentando cinco pesos espectrais e cinco relações de dispersão. Ao se fazer uma análise desse cenário, observa-se que em ambos os casos (caso numérico e analítico com  $\bar{\gamma}_k = 0$ ) os pesos espectrais fornecem a mesma contribuição para as bandas de Hubbard superior e inferior, como pode ser observado na figura 5.1.

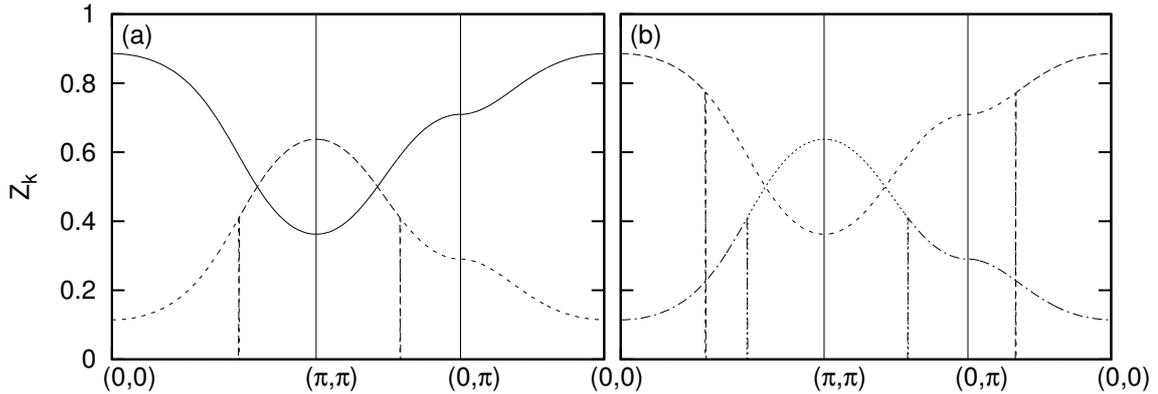


Figura 5.1: Comportamento dos pesos espectrais de  $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$  para  $\bar{\gamma}_k = 0$ . São apresentados os resultados numéricos para o estado normal: (a) com três pólos, conforme equação (5.15), e (b) com cinco pólos. Os pesos espectrais foram obtidos para  $n_T = 0,78$ ,  $K_B T = 0$  e  $V_o^{pd} = 0$ .

Isso também pode ser constatado ao se observar as densidades de estados para ambos os casos, mostradas na figura (5.2). Nota-se que elas se sobrepõem, bem como o valor obtido para o potencial químico é o mesmo.

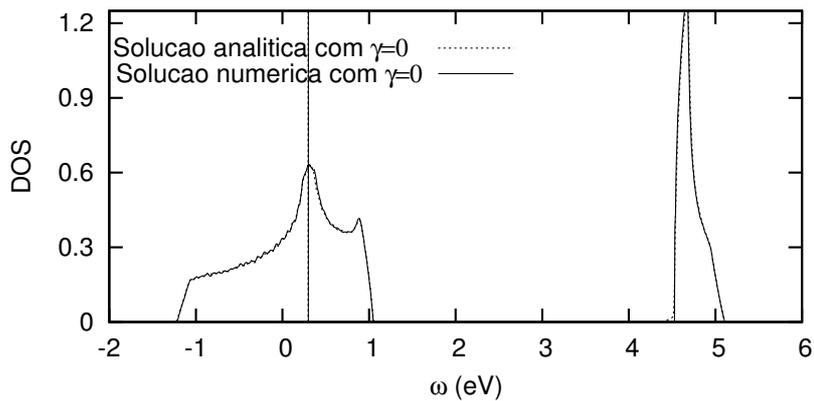


Figura 5.2: Densidades de estados para o estado normal. Esses resultados foram gerados a partir da solução analítica e numérica de  $G_{k\sigma}^{11}(\omega)$  para  $\bar{\gamma}_k = 0$ . O número total de ocupação é  $n_T = 0,78$  e  $K_B T = 0$ .

<sup>3</sup>Apesar de apresentar cinco relações de dispersão, não há *gap* supercondutor.

## 5.1 Efeitos da hibridização independente de $\vec{k}$

No caso em que a hibridização é considerada independente de  $\vec{k}$ , a relação de dispersão desse parâmetro é desprezada, conforme discutido na seção 4.3.1 (SENGUPTA; GHATAK, 1994). A hibridização independente de  $\vec{k}$  com a forma da equação (4.68) tem sido investigada em trabalhos recentes por Calegari, Magalhães e Gomes (CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2005b, 2004).

Para o estado normal, como podemos ver na figura 5.3, para  $V_o^{pd} = 0,4$  eV o efeito da hibridização não é tão expressivo na topologia da densidade de estados, sendo maior no caso em que  $V_o^{pd} = 0,8$  eV. Isso também é verificado no valor do potencial químico, representado pelas linhas verticais no gráfico da figura 5.3.

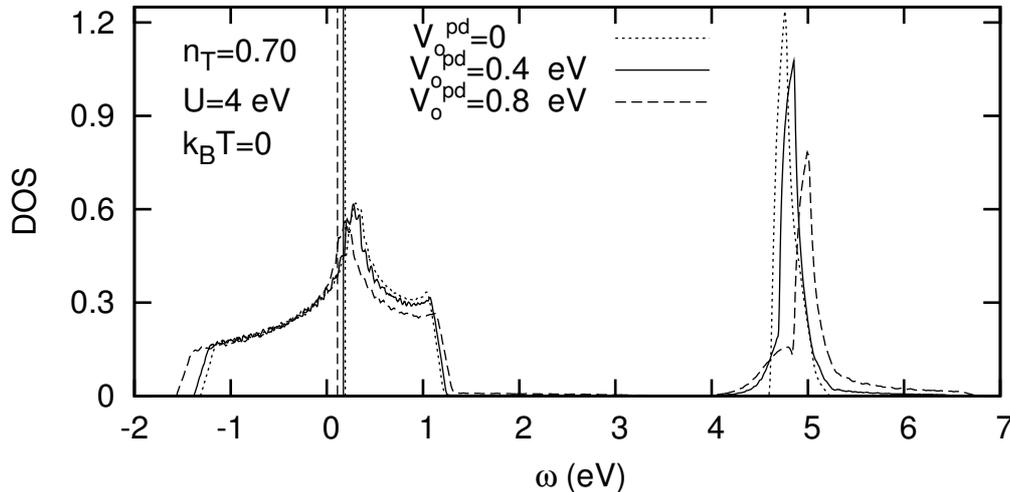


Figura 5.3: Densidade de estados para o estado normal, em que a hibridização é independente de  $\vec{k}$ . As linhas verticais indicam o valor obtido no cálculo do potencial químico.

Na banda de Hubbard inferior, na qual o potencial químico se encontra, ocorre um pequeno alargamento. A banda de Hubbard superior também apresenta esse alargamento e, além disso, uma diminuição do pico dessa banda. Isso ocorre porque há uma transferência de peso espectral da banda de Hubbard superior para a banda de Hubbard inferior.

As relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal estão mostradas na figura 5.4. Essas relações de dispersão foram obtidas ao longo das linhas de simetria  $(0,0)$ - $(\pi,\pi)$ - $(0,\pi)$ - $(0,0)$ , considerando a primeira zona de Brillouin bi-dimensional. Na figura 5.4, as linhas pontilhadas mostram as relações de dispersão sem o efeito de hibridização ( $V_o^{pd}$ ), enquanto que as linhas cheias mostram o efeito da hibridização. Observa-se que a hibridização abre um *gap* em torno do ponto  $(\pi,\pi)$ , o que é melhor visto na figura

5.5 (CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2005b).

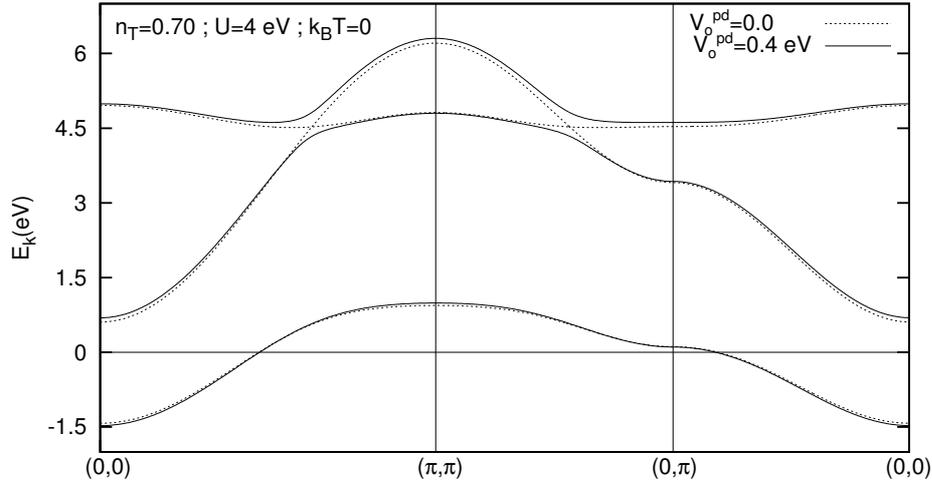


Figura 5.4: Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal, em que se observa o efeito da hibridização independente de  $\vec{k}$ .

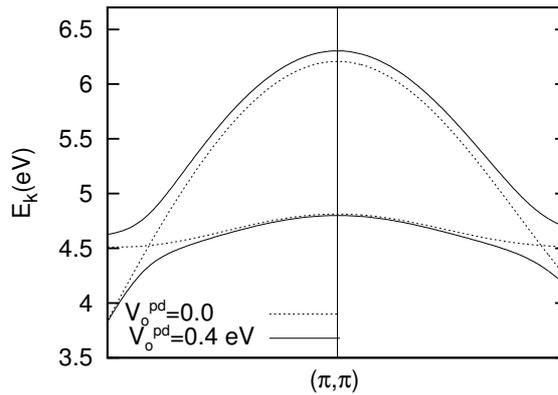


Figura 5.5: Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal nas proximidades do ponto  $(\pi, \pi)$ . O número de ocupação total é  $n_T = 0,70$ .

Para os cupratos dopados por buracos, o ponto de sela  $(0, \pi)$  possui uma importância especial na determinação das propriedades supercondutoras do sistema. Para esses sistemas, quando a temperatura é diminuída para valores abaixo de  $T_c$ , o *gap* supercondutor com simetria  $d_{x^2-y^2}$  ocorre em torno desse ponto (BORISOV; GAVRICHKOV; OVCHINNIKOV, 2003).

Em 1995, Beenen e Edwards (BEENEN; EDWARDS, 1995) mostraram que a aproximação proposta por L. Roth (ROTH, 1969) para tratar as equações de movimento do modelo de Hubbard de uma banda gera um achatamento das relações de dispersão em torno do ponto de sela  $(0, \pi)$ . Esses resultados concordam com resultados obtidos utilizando o método de Monte Carlo (BULUT; SCALAPINO; WHITE, 1994) e com resultados obtidos experimentalmente para cupratos (INO et al., 2002). Essa singularidade no ponto

de sela  $(0, \pi)$  da zona de Brillouin é chamada de singularidade de van Hove. Observando a figura 5.6, nota-se que o modelo de Hubbard  $d-p$ , dado pela equação 3.9, também apresenta essa região plana em torno de  $(0, \pi)$ .

Além disso, na figura 5.6, observa-se o efeito de vários valores para a hibridização na banda de Hubbard inferior (associada com os elétrons  $d$ ). Em torno de  $\vec{k}=(0,0)$  e  $\vec{k}=(0, \pi)$  as relações de dispersão são deslocadas para energias menores, enquanto que próximo ao ponto  $(\pi, \pi)$  elas são deslocadas para energias maiores. Observar esse deslocamento é equivalente a observar o alargamento na densidade de estados. Ambos os resultados mostram que o intervalo de energia em que os estados estão distribuídos é maior.

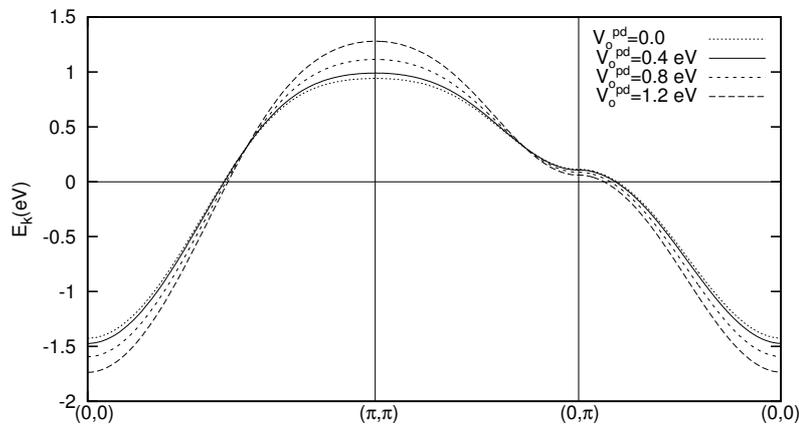


Figura 5.6: Relação de dispersão para a banda de Hubbard inferior para o estado normal, em que se observa o efeito da hibridização independente de  $\vec{k}$ . O número de ocupação total é  $n_T = 0,70$  para todos os valores do parâmetro  $V_o^{pd}$ .

Para o estado supercondutor, as relações de dispersão,  $E_{i\vec{k}}$ , são mostradas na figura 5.7. Essas relações, assim como no estado normal, foram obtidas ao longo das linhas de simetria  $(0,0)$ - $(\pi, \pi)$ - $(0, \pi)$ - $(0,0)$ , considerando a primeira zona de Brillouin bi-dimensional.

A figura 5.8 mostra o *gap* supercondutor em torno do ponto  $(0, \pi)$ . Nota-se que a hibridização desloca as relações de dispersão para energias menores.

A figura 5.9 mostra o comportamento da amplitude da função *gap*  $g$ , definida na equação 4.73, como função da temperatura. Pode-se observar o efeito da hibridização para vários valores de  $V_o^{pd}$ . Com isso conclui-se que o aumento do valor desse parâmetro faz com que a partir de um determinado valor do parâmetro  $V_o^{pd}$  a amplitude do *gap* torne-se nula (CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2005b).

Dessa forma, como podemos ver na figura 5.10, a amplitude da função *gap* supercondutor diminui com o aumento da hibridização. Assim, há um valor crítico de

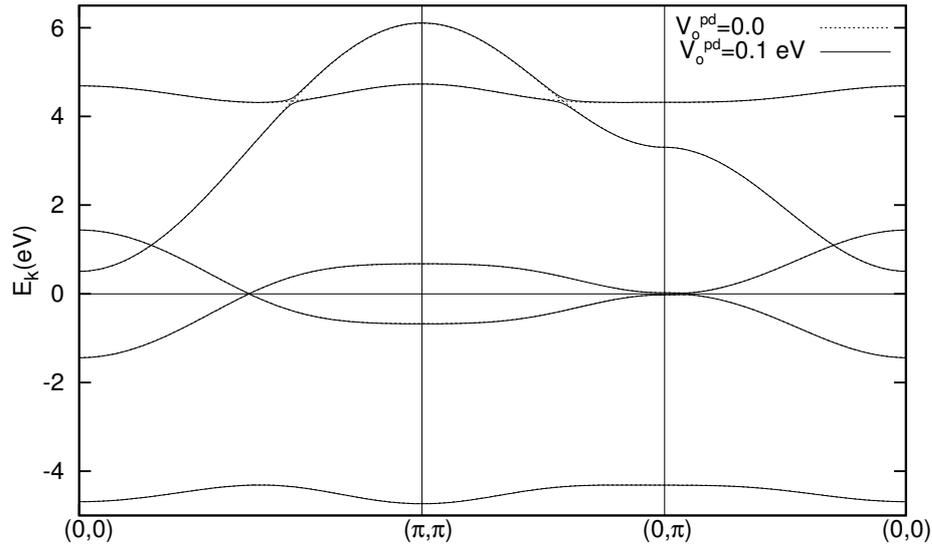


Figura 5.7: Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado supercondutor, em que se observa o efeito da hibridização independente de  $\vec{k}$ . Os resultados foram obtidos com número de ocupação total  $n_T = 0,78$  e  $k_B T = 0$ .

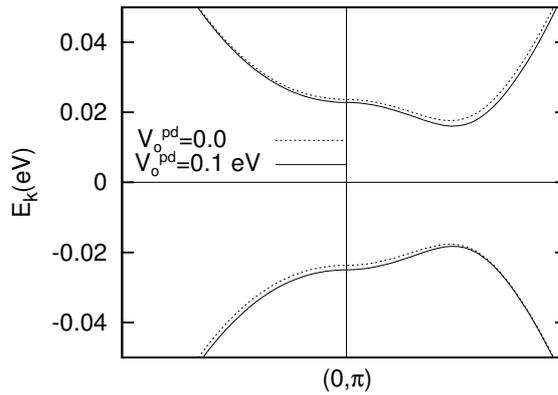


Figura 5.8: Relações de dispersão em torno do ponto  $(0, \pi)$ , próximo ao nível de Fermi, mostrando a *gap* supercondutor. As linhas cheias mostram o efeito da hibridização independente de  $\vec{k}$ . O número de ocupação total é  $n_T = 0,78$  e  $k_B T = 0$ .

hibridização, acima do qual não há mais supercondutividade. Para os parâmetros utilizados na figura 5.10 ( $n_T = 0,78$  e  $k_B T = 0$ ) esse valor crítico da hibridização está próximo a  $V_o^{pd} \approx 0,29$  eV.

Para compreender esse comportamento da amplitude da função *gap* supercondutor pela hibridização, é necessário analisar a função  $F_\sigma(\omega)$  (ver equação (4.85)). A figura 5.11 mostra o comportamento da função  $F_\sigma(\omega)$  para dois valores diferentes de hibridização. Observa-se que a magnitude dessa função diminui com o aumento da hibridização. Além disso, a função é deslocada para energias menores, quebrando a simetria em relação ao eixo  $\omega = 0$ . Conseqüentemente, para  $T = 0$ , o produto  $f(\omega)F_\sigma(\omega)$  na equação (4.84) torna-se nulo para  $\omega > 0$ . Assim, com o aumento da hibridização, o deslocamento e a

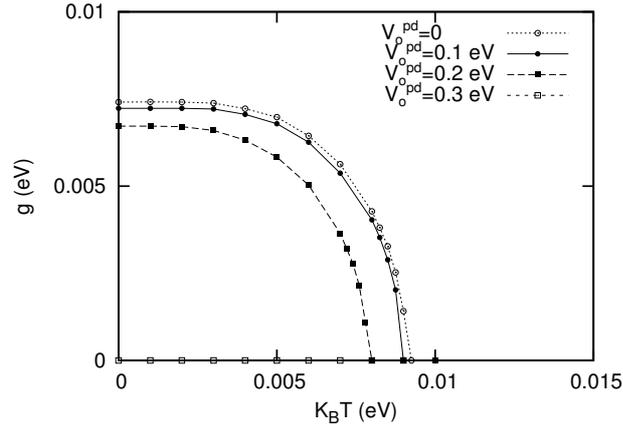


Figura 5.9: Amplitude da função *gap* supercondutor para vários valores do parâmetro  $V_o^{pd}$ . O número de ocupação total é  $n_T = 0,78$ .

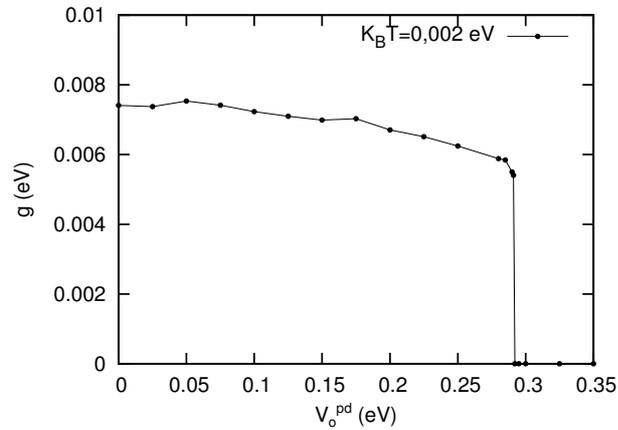


Figura 5.10: Amplitude da função *gap* supercondutor em função do parâmetro  $V_o^{pd}$  para hibridização independente de  $\vec{k}$ . O número de ocupação total é  $n_T = 0,78$ .

supressão de  $F_\sigma(\omega)$  provocam um decréscimo na integral de  $I_\sigma$ .

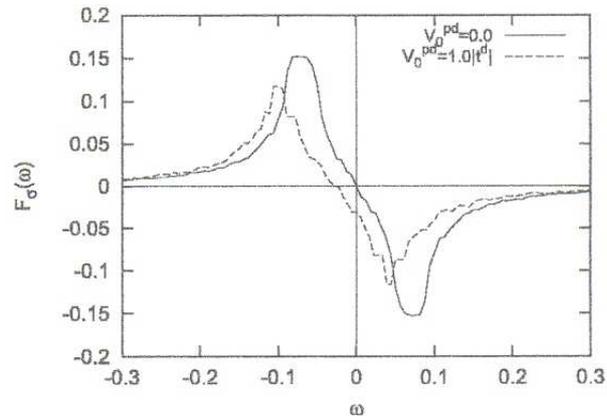


Figura 5.11: Função  $F_\sigma(\omega)$  definida na equação (4.85) para dois valores diferentes de hibridização. Fonte: (CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2005b)

Como se pode constatar na equação (4.83), é necessário um valor mínimo de  $I_\sigma$

para que  $\bar{\gamma}_{\vec{k}}$  tenha solução diferente de zero. Dessa forma, com o aumento da hibridização não é atingido e  $\bar{\gamma}_{\vec{k}}$  torna-se nulo (CALEGARI; MAGALHAES; GOMES, 2005b).

## 5.2 Efeitos da hibridização dependente de $\vec{k}$ - Simetria $s$

A partir dessa seção, serão apresentados resultados em que a relação de dispersão da hibridização não é negligenciada, conforme discutido na seção 4.3.1. Quando a hibridização apresenta simetria  $s$ , a dependência no vetor de onda  $\vec{k}$  é dada pela equação (4.63).

Na figura 5.12, é apresentada a densidade de estados para o estado normal, com a hibridização tendo simetria  $s$ . Observa-se que o efeito da hibridização apresentando simetria  $s$ , com  $V_o^{pd} = 0,4$  eV, não é tão expressivo na topologia da densidade de estados. Porém, para  $V_o^{pd} \neq 0$ , a hibridização com simetria  $s$  apresenta um alargamento maior na densidade de estados quando comparado com o caso em que a hibridização foi tomada como constante. Isso também é verificado no valor do potencial químico, representado pelas linhas verticais no gráfico abaixo.

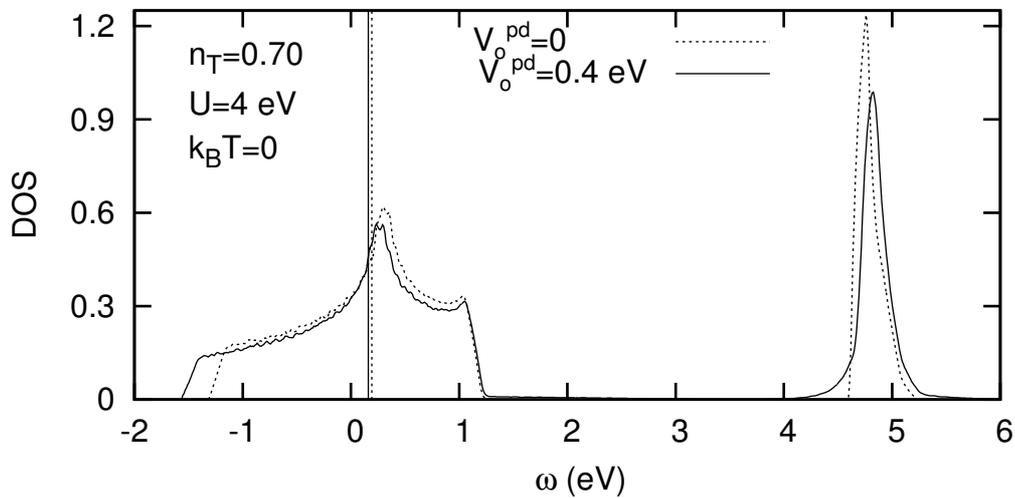


Figura 5.12: Densidade de estados para o estado normal, com a hibridização apresentando simetria  $s$ . As linhas verticais indicam a posição do potencial químico.

As relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal estão mostradas na figura 5.13. As linhas pontilhadas mostram as relações de dispersão sem o efeito de hibridização, enquanto que as linhas cheias mostram o efeito da hibridização com simetria  $s$ . Assim como no caso anterior em que a hibridização não apresentava dependência em  $\vec{k}$ , observa-se que a hibridização com simetria  $s$  abre um *gap* em torno do ponto  $(\pi, \pi)$ .

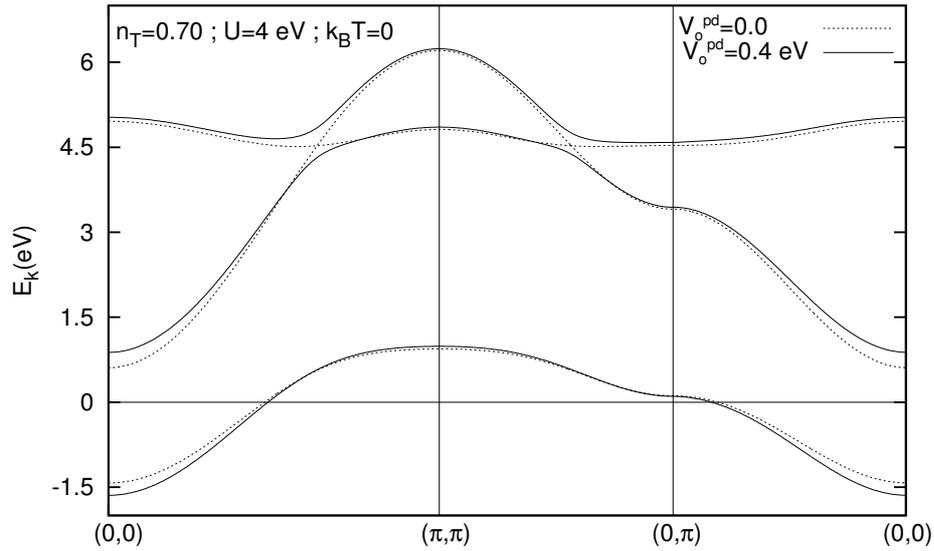


Figura 5.13: Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal, em que se observa o efeito da hibridização com simetria  $s$ .

Na figura abaixo, observa-se com mais clareza o efeito da hibridização com simetria  $s$  na banda de Hubbard inferior.

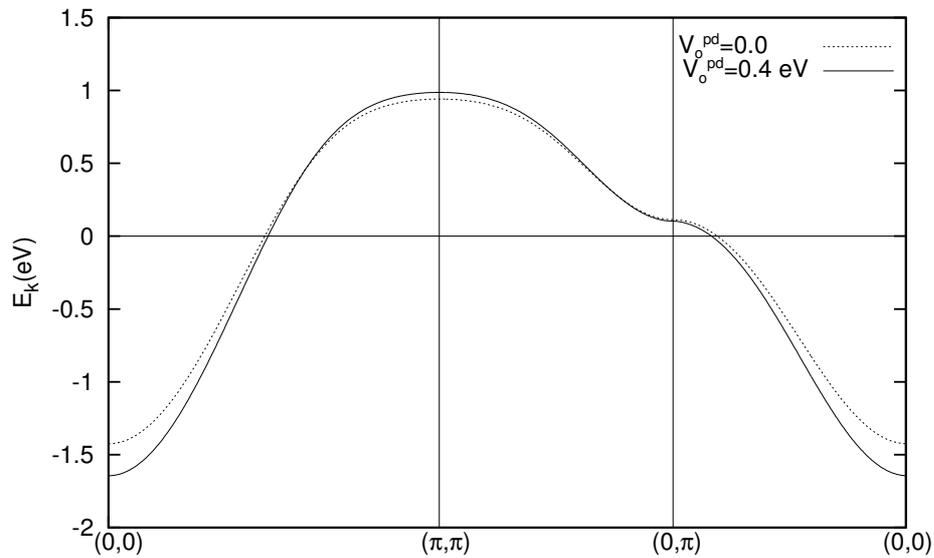


Figura 5.14: Relação de dispersão para o estado normal, em que se observa o efeito da hibridização com simetria  $s$  na banda de Hubbard inferior, com  $k_B T = 0$  e o número de ocupação total  $n_T = 0,70$ .

O efeito da hibridização com simetria  $s$  no  $gap$  supercondutor é mostrado na figura 5.15, em que se observa que as relações de dispersão próximas ao ponto  $\vec{k} = (0, \pi)$  são deslocadas para energias mais baixas, com uma diminuição do  $gap$ . Apesar da hibridização  $V_{\vec{k}}^{dp}$  ser igual a zero no ponto  $(0, \pi)$ , as relações de dispersão para  $V_o^{pd} = 0$  e  $V_{\vec{k}}^{dp}(V_o^{pd} = 0,4 \text{ eV})$  não coincidem nesse ponto. Isso ocorre porque o valor do potencial

químico para uma determinada ocupação é obtido levando em conta toda a primeira zona de Brillouin. Assim, o valor de  $\mu$  é influenciado pelas regiões em que  $V_{\vec{k}}^{dp} \neq 0$ , conseqüentemente  $\mu(V_o^{pd} = 0) \neq \mu(V_o^{pd} = 0,4 \text{ eV})$ . Como as relações de dispersão  $E_{i\vec{k}}$  apresentam uma dependência em  $\mu$ , também teremos  $E_{i\vec{k}}(V_o^{pd} = 0) \neq E_{i\vec{k}}(V_o^{pd} = 0,4 \text{ eV})$  no ponto  $\vec{k} = (0, \pi)$ .

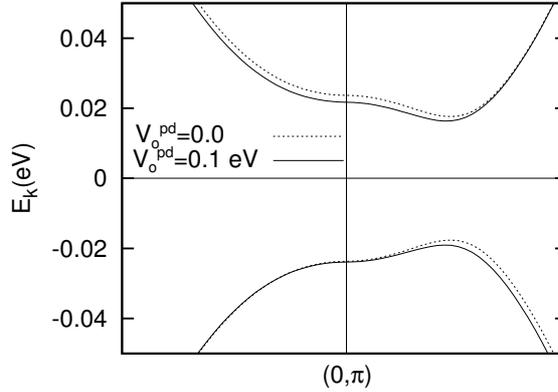


Figura 5.15: Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado supercondutor, em que se observa o efeito da hibridização com simetria  $s$ . Os resultados foram obtidos com número de ocupação total  $n_T = 0,78$  e  $k_B T = 0$ .

O comportamento da amplitude da função *gap*  $g$  como função da temperatura é mostrado na figura 5.16. Nesse caso em que a hibridização apresenta simetria  $s$ , o comportamento dessa função é o mesmo daquele em que a hibridização foi considerada um parâmetro constante. Assim, novamente o aumento da hibridização faz com que a amplitude do *gap* se anule.

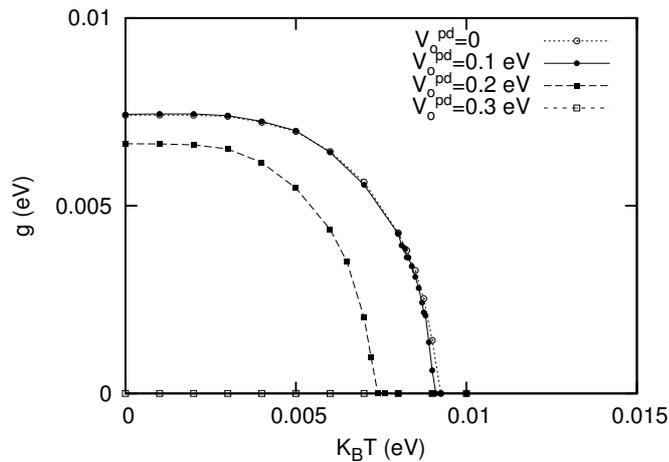


Figura 5.16: Amplitude da função *gap* supercondutor para vários valores de hibridização com simetria  $s$ . O número de ocupação total é  $n_T = 0,78$ .

Na figura 5.17, observa-se o comportamento da amplitude da função *gap* em função do parâmetro  $V_o^{pd}$ . Nota-se que para a simetria  $s$ , utilizando os mesmos parâmetros usados

no caso da hibridização constante, o valor crítico da hibridização está próximo a  $V_o^{pd} \approx 0,27$  eV.

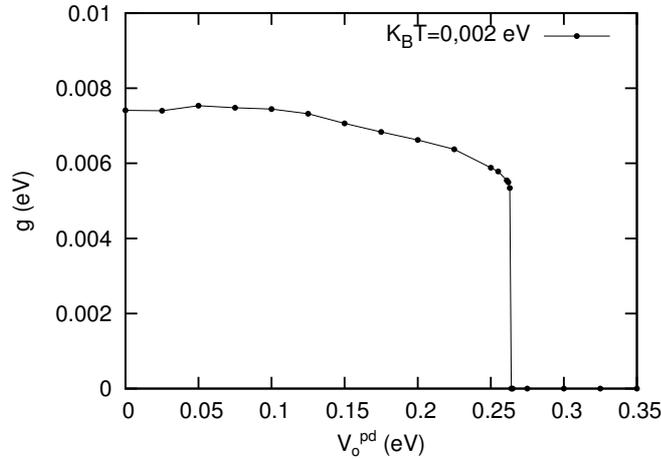


Figura 5.17: Amplitude da função *gap* supercondutor em função do parâmetro  $V_o^{pd}$  para hibridização com simetria *s*. O número de ocupação total é  $n_T = 0,78$ .

Conforme discutido no caso em que a hibridização é considerada independente de  $\vec{k}$ , com o aumento da hibridização, ocorre o deslocamento e a supressão de  $F_\sigma(\omega)$ , provocando um decréscimo na integral de  $I_\sigma$ . Conseqüentemente, a função *gap* ( $\bar{\gamma}_{\vec{k}}$ ), a qual está diretamente relacionada com a integral  $I_\sigma$  (ver equação (4.83)), torna-se nula quando essa integral não atinge um valor mínimo.

### 5.3 Efeitos da hibridização dependente de $\vec{k}$ - Simetria *d*

Nesta seção, são mostrados os resultados para o caso em que a hibridização apresenta simetria *d*, isto é, a dependência no vetor de onda  $\vec{k}$  é dado pela equação (4.65).

Na figura a seguir é apresentada a densidade de estados para o estado normal. Observa-se que o efeito da hibridização apresentando simetria *d*, com  $V_o^{pd} = 0,4$  eV, na topologia da densidade de estados é praticamente imperceptível. O mesmo ocorre para o valor do potencial químico, representado pelas linhas verticais na figura 5.18.

As relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal são mostradas na figura 5.19. As linhas cheias mostram as relações de dispersão para hibridização com simetria *d*. Diferente dos casos anteriores, quando a dependência em  $\vec{k}$  da hibridização possui simetria *d*, observa-se que o *gap* produzido pela hibridização ocorre apenas entre os pontos  $(\pi, \pi)$  e  $(0, \pi)$ . A figura 5.20 mostra em detalhe esse efeito. Essas relações de dispersão ( $V_o^{pd}=0$  e  $V_{\vec{k}}^{dp} \neq 0$ ) praticamente se sobrepõem, exceto pelas proximidades desse *gap*.

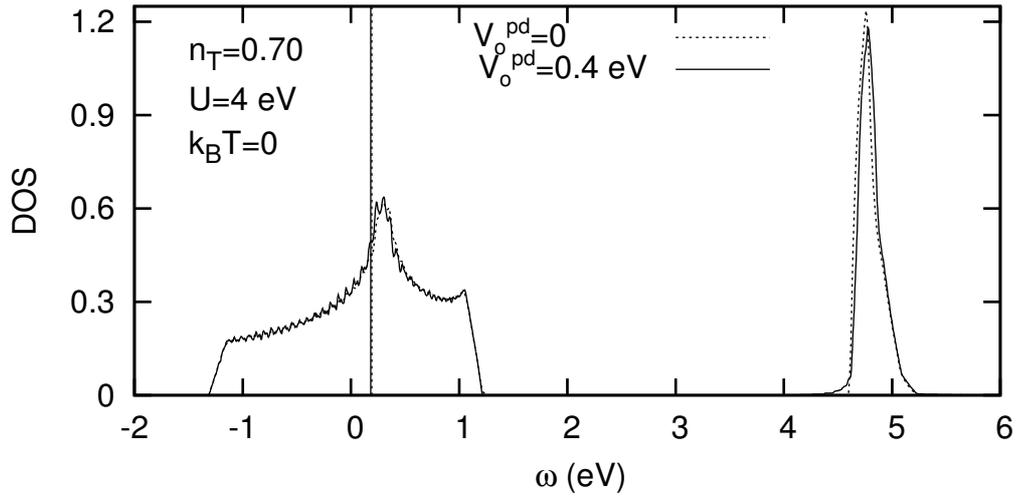


Figura 5.18: Densidade de estados para o estado normal, com a hibridização apresentando simetria  $d$ . As linhas verticais indicam o valor obtido no cálculo do potencial químico.

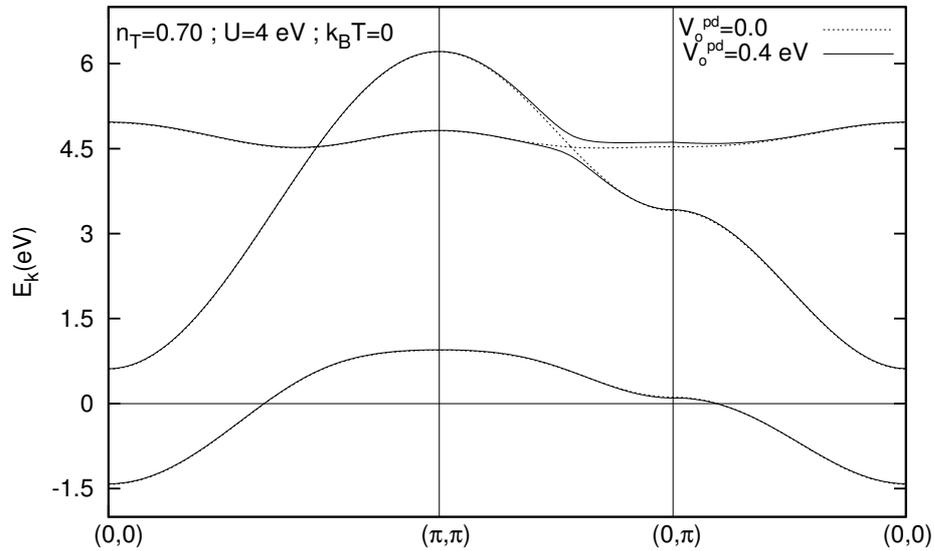


Figura 5.19: Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal, em que se observa o efeito da hibridização com simetria  $d$ .

Para o estado supercondutor, o efeito da hibridização com simetria  $d$  no *gap* supercondutor é o mesmo dos casos anteriores e está mostrado na figura 5.21, em que se observam as relações de dispersão próximas ao ponto  $(0, \pi)$ .

O mesmo ocorre com o comportamento da amplitude da função *gap*  $g$  em função da temperatura, esboçado na figura 5.22, ou seja, o aumento do parâmetro  $V_o^{pd}$  da hibridização faz com que a amplitude do *gap* torne-se nula. Porém, observando-se a figura 5.23 nota-se que o valor da hibridização com simetria  $d$  em que o parâmetro  $V_o^{pd}$  é crítico (a partir do qual o valor da amplitude da função *gap* supercondutor é sempre nulo) é maior que nos outros casos. Esse valor está em torno de  $V_o^{pd} \approx 0,37$  eV.

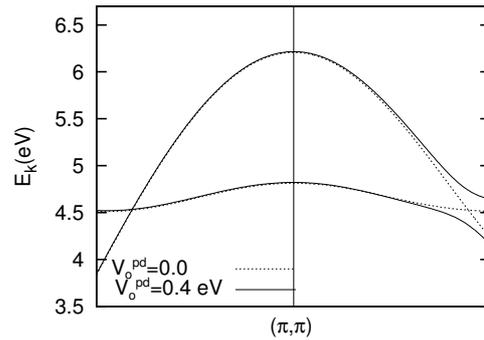


Figura 5.20: Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal nas proximidades do ponto  $(\pi, \pi)$ , em que é possível observar o efeito da hibridização com simetria  $d$ . O número de ocupação total é  $n_T = 0,70$ .

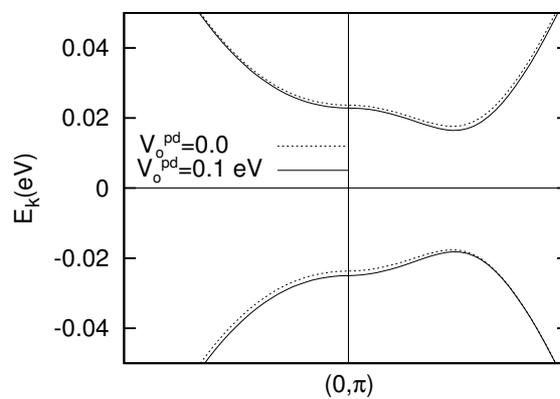


Figura 5.21: Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado supercondutor, em que se observa o efeito da hibridização com simetria  $d$ . Os resultados foram obtidos com número de ocupação total é  $n_T = 0,78$  e  $k_B T = 0$ .

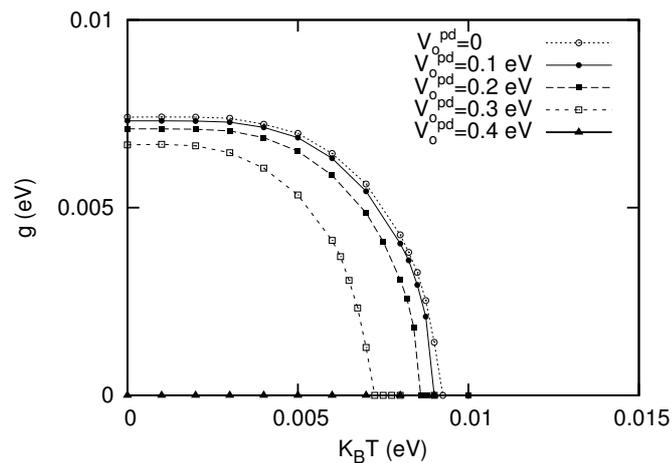


Figura 5.22: Amplitude da função  $gap$  supercondutor para vários valores de hibridização com simetria  $d$ . O número de ocupação total é  $n_T = 0,78$ .

Novamente, esse resultado se deve a diminuição da integral  $I_\sigma$ . Com o aumento da hibridização, essa integral não atinge um valor mínimo e a função  $gap$  se anula.

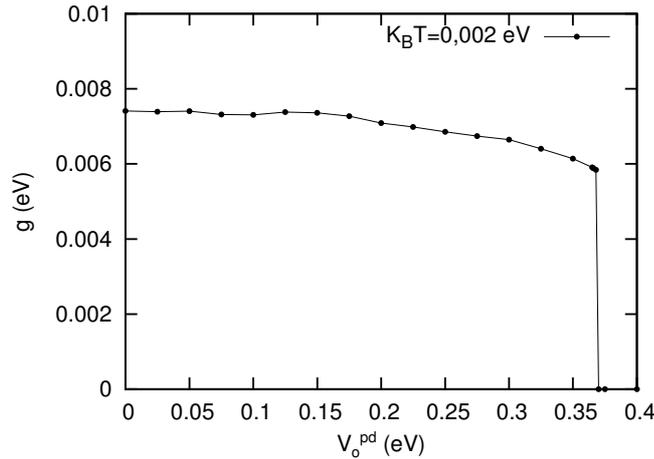


Figura 5.23: Amplitude da função  $gap$  supercondutor em função do parâmetro  $V_o^{pd}$  para hibridização com simetria  $d$ . O número de ocupação total é  $n_T = 0,78$ .

#### 5.4 Efeitos da hibridização dependente de $\vec{k}$ - Simetria $d-p$

Nesta última seção do capítulo 5, estão apresentados os resultados mostrando o efeito da hibridização com uma simetria  $d-p$  em algumas propriedades do modelo de Hubbard  $d-p$ . A dependência em  $\vec{k}$  para essa simetria é dada pela equação (4.67).

Para a simetria  $d-p$ , o efeito da hibridização ( $V_o^{pd} = 0,4$  eV) na topologia da densidade de estados e no cálculo do potencial químico para o estado normal é praticamente imperceptível (figura 5.24).

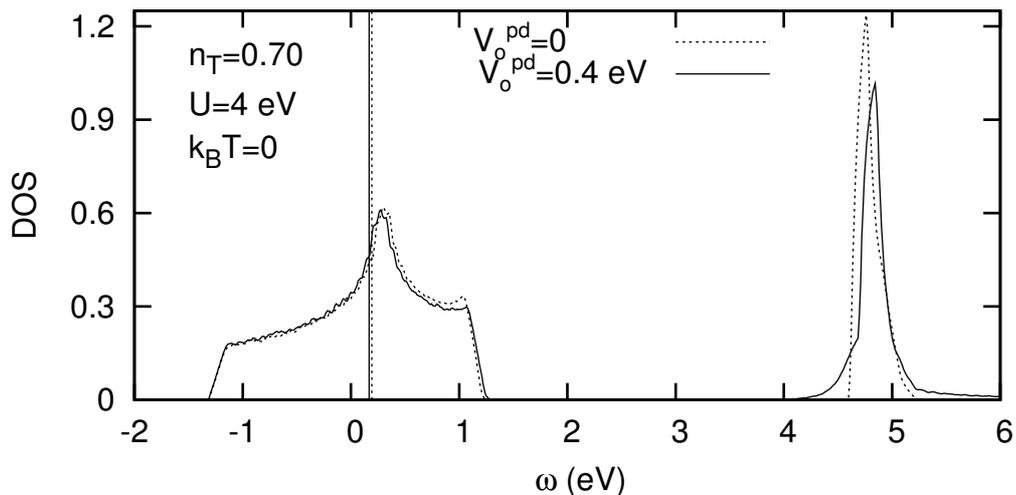


Figura 5.24: Densidade de estados para o estado normal, com a hibridização apresentando simetria  $d-p$ . As linhas verticais indicam o valor obtido no cálculo do potencial químico.

Já nas relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal, o efeito da hibridização com simetria  $d-p$  é semelhante aos efeitos produzidos pela hibridização sem

dependência em  $\vec{k}$  e pela hibridização com simetria  $s$ . Como nos outros casos, essas relações de dispersão foram obtidas ao longo das linhas de simetria  $(0,0)$ - $(\pi,\pi)$ - $(0,\pi)$ - $(0,0)$  e estão mostradas na figura 5.25.

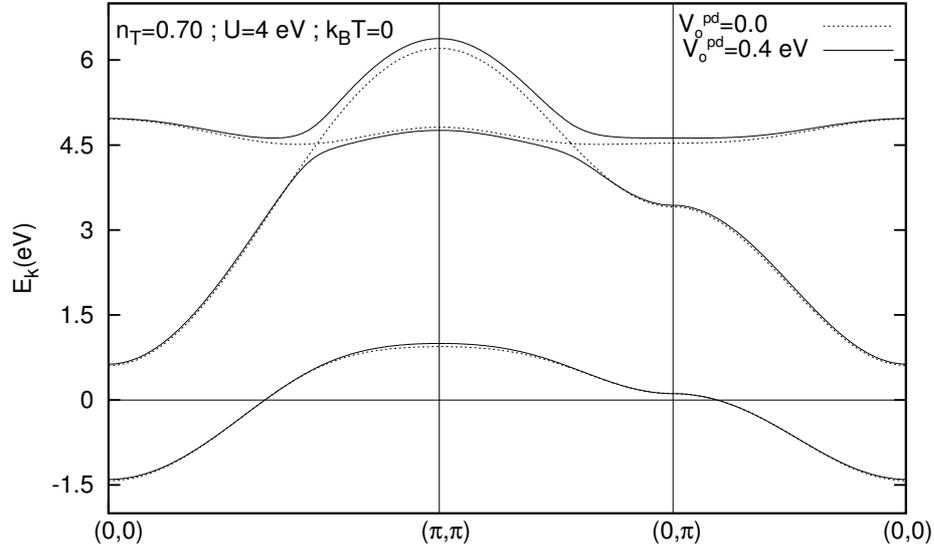


Figura 5.25: Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado normal, em que se observa o efeito da hibridização com simetria  $d-p$ .

O efeito da hibridização com simetria  $d-p$  no  $gap$  supercondutor é o mesmo dos casos anteriores e está mostrado na figura 5.26.

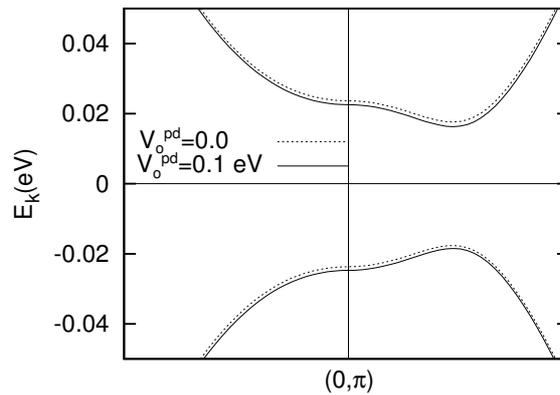


Figura 5.26: Relações de dispersão das quasi-partículas para o estado supercondutor, em que se observa o efeito da hibridização com simetria  $d-p$ . Os resultados foram obtidos com número de ocupação total é  $n_T = 0,78$  e  $k_B T = 0$ .

A amplitude da função  $gap$   $g$  como função da temperatura é mostrada na figura 5.27. Assim como nos casos anteriores, o aumento do parâmetro  $V_o^{pd}$  da hibridização faz com que a amplitude do  $gap$  se anule.

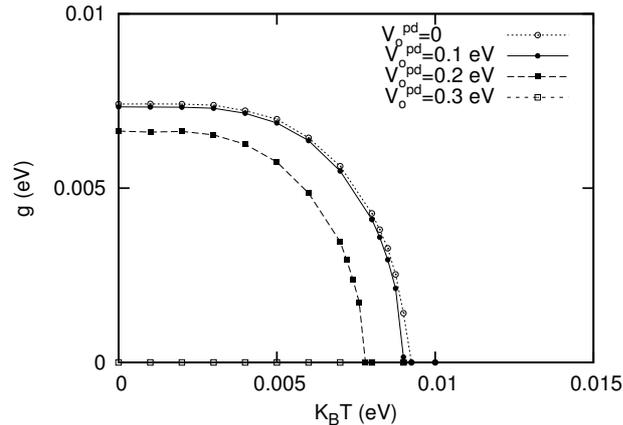


Figura 5.27: Amplitude da função *gap* supercondutor para vários valores de hibridização com simetria *d-p*. O número de ocupação total é  $n_T = 0,78$ .

Na figura 5.28, nota-se que o valor da hibridização com simetria *d-p* em que o parâmetro  $V_o^{pd}$  é crítico está em torno de  $V_o^{pd} \approx 0,29$  eV. Esse valor se assemelha aos valores críticos de  $V_o^{pd}$  obtidos para hibridização independente de  $\vec{k}$  e hibridização com simetria *s*.

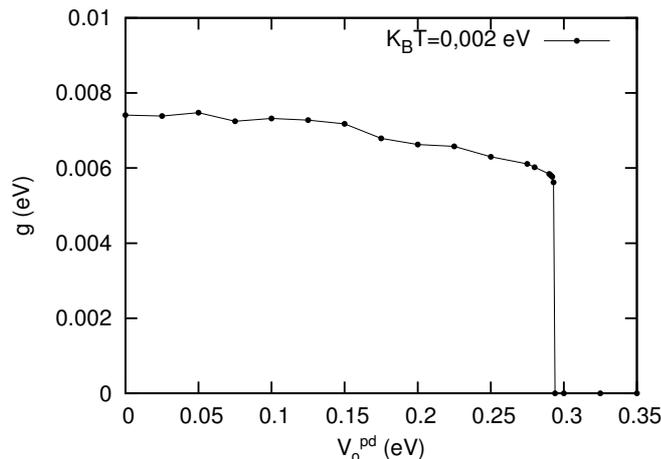


Figura 5.28: Amplitude da função *gap* supercondutor em função do parâmetro  $V_o^{pd}$  para hibridização com simetria *d-p*. O número de ocupação total é  $n_T = 0,78$ .

Trabalhos, tais como o de Avella e Mancini (2007), mostram que o uso do modelo de Hubbard fornece resultados que concordam com dados experimentais. Utilizando o método COM (do inglês *Composite Operator Method*) para o estudo do modelo de Hubbard bi-dimensional, Avella e Mancini (2007) encontraram que, a baixas dopagens, abre-se um *pseudogap* e o sistema passa a apresentar características de um não-líquido de Fermi. Esse comportamento, junto com a presença de “dobras” nas relações de dispersão calculadas, estão em concordância com dados experimentais ARPES para supercondutores de altas temperaturas.

Também utilizando um modelo de Hubbard *d-p*, Borisov, Gavrichkov e Ovchinni-

kov (2003) encontraram resultados concordantes com resultados experimentais ARPES. Em seu trabalho, as superfícies de Fermi calculadas para o estado paramagnético e várias concentrações de buracos reproduzem resultados ARPES e indicam uma mudança gradual na superfície de Fermi do tipo buraco para uma superfície de Fermi do tipo elétron.

Dessa forma, o estudo do modelo de Hubbard aplicado a supercondutores de altas temperaturas vem sendo reforçado pelas concordâncias dos resultados calculados a partir dele e os resultados experimentais (por exemplo, os obtidos pela técnica de ARPES).

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram observados os principais efeitos da hibridização dependente de  $\vec{k}$  na solução normal e supercondutora de um modelo de Hubbard  $d-p$ . O estudo foi realizado por meio da observação do comportamento da densidade de estados e das relações de dispersão sob o efeito desse parâmetro para ambas as soluções. Além disso, o comportamento da amplitude da função *gap* com o aumento da temperatura e da hibridização também foram observados.

Utilizando a aproximação de L. Roth (1969) com o conjunto  $\{A_n\}$  formado por cinco operadores, encontra-se uma matriz energia de ordem cinco. Pelo mesmo motivo, a ordem da matriz normalização e da matriz das funções de Green também é cinco. Para o estado normal ( $\bar{\gamma}_{\vec{k}} = 0$ ), obtém-se analiticamente funções de Green com três pólos, enquanto no estado supercondutor ( $\bar{\gamma}_{\vec{k}} \neq 0$ ) as funções de Green apresentam cinco pólos. As relações de dispersão, as quais correspondem aos pólos das funções de Green, mostraram que a hibridização é a responsável pelo surgimento de um *gap* em torno do ponto  $(\pi, \pi)$  da primeira zona de Brillouin bidimensional. Também, no estado supercondutor, nota-se que a hibridização é responsável pelo deslocamento e diminuição do *gap* supercondutor, que ocorre em torno do ponto  $(0, \pi)$ .

As densidades de estados, exibidas para o estado normal, mostraram que para  $V_o^{pd} = 0,4$  eV, a mudança na largura da mesma e no valor do potencial químico é mínima. Somente para valores maiores desse parâmetro, com aproximadamente  $V_o^{pd} = 0,8$  eV, essas mudanças passam a ser significativas. Dessa forma, os resultados obtidos para diferentes simetrias tornam-se interessantes, no sentido de apresentarem mudanças significativas entre si, quando os valores do parâmetro  $V_o^{pd}$  são maiores ou muito maiores que 0,4 eV.

Porém, como pode ser observado nas figuras que apresentam a função amplitude do *gap* supercondutor, independente da simetria adotada, essa função torna-se nula para valores em torno de  $V_o^{pd} \approx 0,4$  eV. Dessa forma, não há supercondutividade para  $V_o^{pd} \gg 0,4$  eV. Para valores menores desse parâmetro, os resultados são muito semelhantes aos obtidos no caso em que a hibridização é considerada independente de  $\vec{k}$ .

Levando em conta esses aspectos, constata-se que para valores de  $V_o^{pd} \ll 0,4$  eV, a simetria adotada para a hibridização não apresenta mudanças significativas na densidade de estados e nas relações de dispersão. Para esse regime, portanto, justifica-se o estudo da supercondutividade utilizando uma hibridização independente de  $\vec{k}$ .

Como seqüência deste trabalho, pretende-se acrescentar o termo de repulsão Coulombiana inter-sítio  $U_{dp}$  ao modelo de Hubbard  $d$ - $p$ , dado na equação (3.9). Tendo em vista que serão consideradas mais informações sobre os orbitais  $d$ ,  $p$  e a interação dos elétrons desses, espera-se que os resultados para a hibridização dependente de  $\vec{k}$  apresente resultados com mudanças mais significativas comparados àqueles com hibridização constante.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, P. W. The Resonating Valence Bond State in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and Superconductivity. *Science*, v. 235, n. 6, p. 1196, 1987.
- AVELLA, A.; MANCINI, F. Underdoped cuprate phenomenology in the two-dimensional Hubbard model within the composite operator method. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 75, n. 13, p. 134518, 2007.
- BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of Superconductivity. *Physical Review*, American Physical Society, v. 108, n. 5, p. 1175, 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, 1986.
- BEENEN, J.; EDWARDS, D. M. Superconductivity in The Two-Dimensional Hubbard Model. *Physical Review B*, v. 52, n. 18, p. 13636, 1995.
- BOER, J. H. de; VERWEY, E. J. W. Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands. *Proceedings of the Physical Society of London, Ser. A*, v. 49, n. 4S, p. 59, 1937.
- BORISOV, A. A.; GAVRICHKOV, V. A.; OVCHINNIKOV, S. G. Temperature and concentration dependences of the electronic structure of copper oxides in the generalized tight binding method. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 97, p. 773, 2003. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/j1276751283q0025>>.
- BULUT, N.; SCALAPINO, D. J.; WHITE, S. R. Quasiparticle dispersion in the cuprate superconductors and the two-dimensional Hubbard model. *Physical Review B*, v. 50, p. 7215, 1994.
- CALEGARI, E. J.; MAGALHAES, S. G.; GOMES, A. A. Magnetic Susceptibility of a Strongly Correlated d-p Model. *International Journal of Modern Physics B*, v. 16, p. 3895, 2002.
- CALEGARI, E. J.; MAGALHAES, S. G.; GOMES, A. A. Role of Hybridization in the Superconducting Properties of an Extended d-p Hubbard Model. *International Journal of Modern Physics B*, v. 18, p. 241, 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, 2005a.
- CALEGARI, E. J.; MAGALHAES, S. G.; GOMES, A. A. Superconductivity in a two dimensional extended Hubbard model. *The European Physical Journal B*, v. 45, n. 4, p. 485, 2005b.
- CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. [S.l.]: John Wiley Sons, 1985.

- CONTINENTINO, M. A. *Quantum Scaling in Many-Body Systems*. [S.l.]: World Scientific, 2001.
- CULLITY, B. D. *Introduction to Magnetic Materials*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- DAGOTTO, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 66, n. 3, p. 763, 1994.
- DAMASCELLI, A.; HUSSAIN, Z.; SHEN, Z.-X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 75, n. 2, p. 473, 2003.
- ECKL, T. et al. Pair phase fluctuations and the pseudogap. *Physical Review B*, v. 66, p. 140510, 2002.
- EMERY, V. J. Theory of high- $T_c$  superconductivity in oxides. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 58, n. 26, p. 2794, 1987.
- EMERY, V. J.; REITER, G. Mechanism for high-temperature superconductivity. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 38, n. 7, p. 4547, 1988.
- GONZALES, J. et al. *Quantum Electron Liquids and High- $T_c$  Superconductivity*. [S.l.]: Springer, 1995.
- HUBBARD, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proceedings of the Royal Society, Ser. A*, v. 276, p. 238, 1963.
- IMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, v. 70, n. 4, p. 1039, 1998.
- INO, A. *Photoemission Study of the High-Temperature Superconductor  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$* . Tese (Doutorado) — Department of Physics, University of Tokyo, 1999.
- INO, A. et al. Doping-dependent evolution of the electronic structure of  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  in the superconducting and metallic phases. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 65, n. 9, p. 094504, 2002.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley Sons, 1971.
- KUSMARTSEV, F. V. Commensurate-flux-phase state of the t-J model. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 43, n. 7, p. 6132, 1991.
- LANDAU, L. D. . *J. Exptl. Theoret. Phys.*, v. 30, p. 1058, 1956.
- MACRIDIN, A. *Phonons, Charge and Spin in Correlated Systems*. Tese (Doutorado) — Facilitair Bedrijf, Groningen, 2003.
- MAIER, T. et al. Magnetic properties of the three-band Hubbard model. *The European Physical Journal B*, v. 7, n. 3, p. 377, 1999.
- MARTIN, R. M. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. 2004. Acesso em 11 de julho de 2007. Disponível em: <<http://electronicstructure.org/figs/>>.

- MATSUMOTO, H.; SAIKAWA, T.; MANCINI, F. Temperature dependence of electronic states in the t-J model. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 54, n. 20, p. 14445, 1996.
- MOTT, J. H.; PIERLS, R. Discussion of the paper by de Boer and Verwey. *Proceedings of the Physical Society of London, Ser. A*, v. 49, n. 4S, p. 72, 1937.
- ONOSE, Y. et al. Doping Dependence of Pseudogap and Related Charge Dynamics in  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ . *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 87, n. 21, p. 217001, 2001.
- PIGUET, C.; OUALI, N.; KOELLER, S. *Chemische Bindungen*. 2005. Acessado em 17 de julho de 2007. Disponível em: <<http://chimge.unil.ch/De/lc/1LC20.htm>>.
- PIGUET, C.; OUALI, N.; KOELLER, S. *Chemische Bindungen*. 2005. Acessado em 17 de julho de 2007. Disponível em: <<http://chimge.unil.ch/De/lc/1LC19.htm>>.
- ROTH, L. M. Electron Correlation in Narrow Energy Bands. I. The Two-Pole Approximation in a Narrow  $s$  Band. *Physical Review*, v. 184, n. 2, p. 451, 1969.
- SARASUA, L. G.; CONTINENTINO, M. A. Superconductivity in the periodic Anderson model with anisotropic hybridization. *Physica C: Superconductivity*, v. 384, p. 41, 2003.
- SAWADA, K. Many-Body Variation Theory. II —Equation-of-Motion Method, an Extension of the Hartree-Fock Method—. *Progress of Theoretical Physics*, v. 43, p. 1199, 1970.
- SCANDERBEG, D.; TAYLOR, B.; MAPLE, M. Growth via pulsed laser deposition and characterization of thin films of the electron-doped superconductor  $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ . *Physica C: Superconductivity*, v. 443, p. 38, 2006.
- SENGUPTA, K.; GHATAK, S. K. Effect of hybridization on superconductivity in quasi-two-dimensional systems. *Physics Letters A*, v. 186, p. 419, 1994.
- 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, p. 1, 1995.
- VARMA, C. M. Non-Fermi-liquid states and pairing instability of a general model of copper oxide metals. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 55, n. 21, p. 14554, 1997.
- VARMA, C. M.; SCHMITT-RINK, S.; ABRAHAMAS, E. Charge transfer excitations and superconductivity in “ionic” metals. *Solid State Communications*, v. 62, n. 10, p. 681, 1987.
- WU, M. K. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, American Physical Society, v. 58, n. 9, p. 908, 1987.
- YAMASE, H.; KOHNO, H. Shift of incommensurate antiferromagnetic peaks in  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ . *Physical Review B*, American Physical Society, v. 68, n. 1, p. 014502, 2003.

ZACHER, M. G. et al. Evolution of the stripe phase as a function of doping from a theoretical analysis of angle-resolved photoemission data. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 65, n. 4, p. 045109, 2002.

ZHANG, F. C.; RICE, T. M. Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides. *Physical Review B*, American Physical Society, v. 37, n. 7, p. 3759, 1988.

ZOELFL, M. B. et al. Electronic properties of the three-band Hubbard model. 1998. Disponível em: <<http://www.citebase.org/abstract?id=oai:arXiv.org:cond-mat/9809236>>.

ZUBAREV, D. N. Double-Time Green Functions in Statistical Physics. *Soviet Physics Uspek*, v. 3, n. 3, p. 320, 1960.

## A CÁLCULO DAS MATRIZES ENERGIA E NORMALIZAÇÃO

Com o conjunto de operadores  $\{A_n\}$ , conforme as equações de (4.49), e com os anticomutadores das equações (4.50)-(4.54), pode-se obter o cálculo dos elementos da matriz energia e normalização, conforme as equações (4.19) e (4.20), respectivamente. A seguir estão relacionados os vinte e cinco elementos que formam a matriz  $\mathbf{E}$ :

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

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

$$E_{13\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} U \langle d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle \delta_{ij} \quad (\text{A.3})$$

$$E_{14\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [(\varepsilon_d - \mu)\delta_{ij} + t_{ij}^d] \langle d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma} \rangle \quad (\text{A.4})$$

$$E_{15\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} t_{ij}^{pd} \quad (\text{A.5})$$

$$E_{21\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [(\varepsilon_d - \mu + U)\langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle] \quad (\text{A.6})$$

$$E_{22\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [(\varepsilon_d - \mu + U)\langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle n_{i,-\sigma}^d n_{j,-\sigma}^d \rangle + \Lambda_{ij,\sigma}] \quad (\text{A.7})$$

com

$$\Lambda_{ij,\sigma} = \Lambda_{ij,\sigma}^d + \Lambda_{ij,\sigma}^{pd} \quad (\text{A.8})$$

onde

$$\begin{aligned} \Lambda_{ij,\sigma}^d = & \sum_{il} t_{il}^d [\langle n_{i,\sigma}^d d_{j,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} \rangle + \langle n_{i,\sigma}^d d_{l,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} \rangle + \langle d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma} n_{i,-\sigma}^d \rangle - \langle d_{l,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} n_{i,-\sigma}^d \rangle] \delta_{ij} \\ & - \sum_{il} t_{il}^d [\langle d_{j,\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle + \langle d_{j,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle] \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

e

$$\Lambda_{ij,\sigma}^{pd} = \sum_{il} t_{il}^{pd} [\langle d_{i,-\sigma}^\dagger p_{l,-\sigma} n_{j,-\sigma}^d \rangle + \langle n_{i,\sigma}^d d_{j,-\sigma}^\dagger p_{l,-\sigma} \rangle + \langle n_{i,\sigma}^d p_{l,-\sigma}^\dagger d_{j,-\sigma} \rangle - \langle p_{l,-\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} n_{j,-\sigma}^d \rangle] \delta_{ij} \quad (\text{A.10})$$

$$E_{23\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [(\varepsilon_d - \mu + U) \delta_{ij} - t_{ij}^d] \langle d_{i,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle + \sum_{il} t_{il}^d (\langle d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} + d_{l,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle) \delta_{ij} + \sum_{il} t_{il}^{pd} (\langle d_{i,-\sigma} p_{l,\sigma} + p_{l,-\sigma} d_{i,\sigma} \rangle) \delta_{ij}] \quad (\text{A.11})$$

$$E_{24\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [\sum_l t_{il}^d \langle n_{i,-\sigma}^d d_{l,\sigma} d_{l,-\sigma} + n_{l,\sigma}^d d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma} \rangle \delta_{lj} + \sum_l t_{il}^d \langle n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma} d_{l,\sigma} - n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma} d_{l,-\sigma} \rangle \delta_{lj} + \sum_l t_{il}^{pd} \langle n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma} p_{l,\sigma} - n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma} p_{l,-\sigma} \rangle \delta_{lj}] \quad (\text{A.12})$$

$$E_{25\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} t_{ij}^{pd} \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \quad (\text{A.13})$$

$$E_{31\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} U \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma} \rangle \delta_{ij} \quad (\text{A.14})$$

$$E_{32\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [(\varepsilon_d - \mu) \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle \delta_{ij} + t_{il}^d \langle d_{l,\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma}^\dagger \rangle \delta_{lj}] \quad (\text{A.15})$$

$$E_{33\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [(\varepsilon_d - \mu) \delta_{ij} + t_{ij}^d + U \langle n_{i,\sigma}^d \rangle \delta_{ij}] \quad (\text{A.16})$$

$$E_{34\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [(\varepsilon_d - \mu + U) \delta_{ij} + t_{ij}^d] \langle n_{i,\sigma}^d \rangle \quad (\text{A.17})$$

$$E_{35\vec{k}\sigma} = 0 \quad (\text{A.18})$$

$$E_{41\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [(\varepsilon_d - \mu + U) \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle d_{i,-\sigma}^\dagger d_{i,\sigma}^\dagger \rangle + \sum_l t_{il}^d \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma}^\dagger - d_{l,-\sigma}^\dagger d_{i,\sigma}^\dagger \rangle \delta_{ij} + \sum_l t_{il}^{pd} \langle p_{l,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger + d_{i,\sigma}^\dagger p_{l,-\sigma}^\dagger \rangle \delta_{ij}] \quad (\text{A.19})$$

$$E_{42\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [\sum_l t_{il}^d \langle n_{i,\sigma}^d d_{l,-\sigma}^\dagger d_{l,\sigma}^\dagger + n_{l,-\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger d_{i,\sigma}^\dagger \rangle \delta_{lj} + \sum_l t_{il}^d \langle n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma}^\dagger d_{l,-\sigma}^\dagger - n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger d_{l,\sigma}^\dagger \rangle \delta_{lj} + \sum_l t_{il}^{pd} \langle n_{i,-\sigma}^d d_{i,\sigma}^\dagger p_{l,-\sigma}^\dagger - n_{i,\sigma}^d d_{i,-\sigma}^\dagger p_{l,\sigma}^\dagger \rangle \delta_{lj}] \quad (\text{A.20})$$

$$E_{43\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [(\varepsilon_d - \mu + U) \langle n_{i,\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle n_{i,\sigma}^d \rangle] \quad (\text{A.21})$$

$$E_{44\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [(\varepsilon_d - \mu + U) \langle n_{i,\sigma}^d \rangle \delta_{ij} + t_{ij}^d \langle n_{i,\sigma}^d n_{j,\sigma}^d \rangle - \bar{\Lambda}_{ij,\sigma}] \quad (\text{A.22})$$

onde

$$\bar{\Lambda}_{ij,\sigma} = \bar{\Lambda}_{ij,\sigma}^d + \bar{\Lambda}_{ij,\sigma}^{pd} \quad (\text{A.23})$$

com

$$\begin{aligned} \bar{\Lambda}_{ij,\sigma}^d = & \sum_l t_{il}^d [\langle d_{j,-\sigma}^\dagger d_{j,\sigma}^\dagger d_{l,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle + \langle d_{j,-\sigma}^\dagger d_{l,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle + \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{l,\sigma} n_{j,\sigma}^d \rangle - \langle d_{l,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} n_{j,\sigma}^d \rangle] \delta_{ij} \\ & - t_{ij}^d [\langle d_{j,-\sigma}^\dagger d_{j,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle + \langle d_{j,-\sigma}^\dagger d_{i,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle] \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

e

$$\bar{\Lambda}_{ij,\sigma}^{pd} = \sum_l t_{il}^{pd} [\langle d_{j,-\sigma}^\dagger d_{j,\sigma}^\dagger p_{l,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle + \langle d_{l,-\sigma}^\dagger p_{l,\sigma}^\dagger d_{j,\sigma} d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle + \langle d_{i,\sigma}^\dagger p_{l,\sigma} n_{j,\sigma}^d \rangle - \langle p_{l,\sigma}^\dagger d_{i,\sigma} n_{j,\sigma}^d \rangle] \delta_{ij} \quad (\text{A.25})$$

$$E_{45\vec{k}\sigma} = -\frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} t_{ij}^{pd} \langle d_{i,\sigma}^\dagger d_{i,-\sigma}^\dagger \rangle \quad (\text{A.26})$$

$$E_{51\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} t_{ij}^{pd} \quad (\text{A.27})$$

$$E_{52\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} t_{ij}^{pd} \langle n_{j,-\sigma}^d \rangle \quad (\text{A.28})$$

$$E_{53\vec{k}\sigma} = 0 \quad (\text{A.29})$$

$$E_{54\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} t_{ij}^{pd} \langle d_{j,\sigma} d_{j,-\sigma} \rangle \quad (\text{A.30})$$

$$E_{55\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} [(\epsilon_d - \mu) \delta_{ij} + t_{ij}^p] \quad (\text{A.31})$$

Da mesma forma, fazendo uso dos operadores definidos em (4.49), é possível obter os elementos da matriz normalização, composta pelos vinte e cinco elementos relacionados a seguir:

$$N_{11\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \delta_{ij} \quad (\text{A.32})$$

$$N_{12\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle n_{j,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \quad (\text{A.33})$$

$$N_{13\vec{k}\sigma} = N_{14\vec{k}\sigma} = N_{15\vec{k}\sigma} = 0 \quad (\text{A.34})$$

$$N_{21\vec{k}\sigma} = N_{22\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle n_{i,-\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \quad (\text{A.35})$$

$$N_{23\vec{k}\sigma} = N_{24\vec{k}\sigma} = N_{25\vec{k}\sigma} = N_{31\vec{k}\sigma} = N_{32\vec{k}\sigma} = 0 \quad (\text{A.36})$$

$$N_{33\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \delta_{ij} \quad (\text{A.37})$$

$$N_{34\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle n_{j,\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \quad (\text{A.38})$$

$$N_{35\vec{k}\sigma} = N_{41\vec{k}\sigma} = N_{42\vec{k}\sigma} = 0 \quad (\text{A.39})$$

$$N_{43\vec{k}\sigma} = N_{44\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \langle n_{i,\sigma}^d \rangle \delta_{ij} \quad (\text{A.40})$$

$$N_{45\vec{k}\sigma} = N_{51\vec{k}\sigma} = N_{52\vec{k}\sigma} = N_{53\vec{k}\sigma} = N_{54\vec{k}\sigma} = 0 \quad (\text{A.41})$$

$$N_{55\vec{k}\sigma} = \frac{1}{L} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \delta_{ij}. \quad (\text{A.42})$$