



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

YOANDRIS VIELZA DE LA CRUZ

**EVOLUÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FERMI DO $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$:
ESTADOS LOCAIS DE WANNIER / HARTREE-FOCK**

Recife
2016

YOANDRIS VIELZA DE LA CRUZ

**EVOLUÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FERMI DO $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$:
ESTADOS LOCAIS DE WANNIER / HARTREE-FOCK**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Maurício Domingues Coutinho Filho
Universidade Federal de Pernambuco

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

V661e Vielza de la Cruz, Yoandris.
Evolução da superfície de Fermi do $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: estados locais de Wannier/Hartree-Fock / Yoandris Vielza de la Cruz. – 2016.
65 f.: fig., tab.

Orientador: Maurício Domingues Coutinho Filho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Física. Recife, 2016.
Inclui referências e apêndices.

1. Física da matéria condensada. 2. Supercondutividade de alta temperatura crítica. 3 Modelagem teórica para os cupratos I. Coutinho Filho, Maurício Domingues (Orientador). II. Título.

530.41 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-51

YOANDRIS VIELZA DE LA CRUZ

**EVOLUÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FERMI DO $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$:
ESTADOS LOCAIS DE WANNIER / HARTREE-FOCK**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 30/08/2016.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Maurício Domingues Coutinho Filho
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Renê Rodrigues Montenegro Filho
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Antonio Carlos Pavão
Examinador Externo
Universidade Federal de Pernambuco

Para minha mãe e meus irmãos

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a três pessoas que contribuíram substancialmente para o trabalho realizado:

Ao Dr. Maurício Domingues Coutinho Filho, pela orientação recebida e sua admirável dedicação ao trabalho.

Ao Dr. Alejandro Cabo Montes de Oca, por suas ideias fornecidas ao longo da dissertação que foram fundamentais para os resultados obtidos. Por seu exemplo de ensino, formador de meu sentido de seriedade, responsabilidade e dedicação ao trabalho.

Ao Dr. Alejandro Cabo Bizet, pelo apoio nos cálculos analíticos e programas feitos na construção do seu modelo teórico, que foi utilizado nesta dissertação.

Agradeço a minha família, fonte de apoio incondicional ao longo da minha vida.

Aos meus amigos Alexis Carlos Garcia Wong e Victor Manuel Martinez Alvarez por ser companheiros e irmãos de vida.

Ao Dr. Renê Rodrigues Montenegro Filho por sua ajuda plena no desenvolvimento do trabalho.

Ao meu amigo Pedro por todas as alegrias compartilhadas.

A minhas amigas Winnie e Diane pelas correções feitas na tradução do trabalho.

A todos eles, meu muito obrigado.

Resumo

Este trabalho é uma extensão de uma modelagem *tight-binding* de estados de Wannier com interação coulombiana de *screening* para a descrição de elétrons correlacionados nas camadas de CuO_2 do La_2CuO_4 . Na condição de banda semicheia e temperatura $T = 0 K$, esta modelagem é capaz de prever um estado fundamental antiferromagnético isolante e um estado excitado paramagnético com pseudo-gap, cuja natureza ainda é debatido na literatura. Esses estados são obtidos no contexto de uma solução auto-consistente tipo Hartree-Fock na modelagem de uma banda efetiva de estados de Wannier, sob condições de quebra de simetria de translações espaciais e efeito de emaranhamento (*entanglement*) na estrutura espinorial dos estados eletrônicos. No regime dopado com buracos, esses estados ficam degenerados num ponto crítico de concentração de buracos igual a $x_c = 0.2$, resultando em uma transição de fase quântica de segunda ordem para um estado paramagnético. A modelagem dá assim explicação à existência detectada experimentalmente desta transição de fase. Em nosso trabalho generalizamos o termo cinético da modelagem acima mencionada através da inclusão de *hopping* entre segundos vizinhos, de acordo com observações experimentais. De fato, a inclusão deste novo termo cinético resulta em melhor concordância da previsão da modelagem e as observações experimentais da evolução da superfície de Fermi com dopagem de buracos. Em particular, enquanto na modelagem restrita a primeiros vizinhos não podemos conciliar a transição de fase quântica observada a $x_c = 0.2$ com as características experimentais da evolução da superfície de Fermi, isto torna-se possível com a inclusão do *hopping* de segundos vizinhos com amplitude sugerida pelos resultados experimentais.

Palavras-chave: Cuprato supercondutor. Sistema de elétrons fortemente correlacionados. Isolante de Mott. Transição fase antiferromagnética - fase supercondutora. Superfície de Fermi.

Abstract

This work is an extension of a tight - binding model of states of Wannier with screened Coulomb interaction to the description of correlated electrons in the layers of CuO_2 of the La_2CuO_4 . In condition of half-filled band and temperature $T = 0 K$, this model is able to predict a antiferromagnetic insulating ground state and a paramagnetic excited state with pseudo-gap, which nature is still debated in the literature. These states are obtained in the context of a self-consistent solution type Hartree-Fock in the model of an effective band of the Wannier states under breaking conditions of symmetry of space translations and entanglement effect in the spinor structure of the electronic states. In scheme doped with holes, these states are degenerate at critical point of hole concentration equal to $x_c = 0.2$, resulting in a quantum phase transition of second order to paramagnetic state. The model thus gives explanation to the existence of this experimentally detected phase transition. In our work we generalize the kinetic term of above mentioned model by inclusion of hopping between seconds neighboring, according to experimental observations. In fact, the inclusion of this new kinetic term results in better agreement of the forecast of the model and experimental observations of the evolution of the Fermi surface with holes doping. In particular, while the model is restricted to the first neighbors can not reconcile quantum phase transition observed at $x_c = 0.2$ with the experimental characteristics of the evolution of the Fermi surface, this becomes possible with the inclusion of hopping between second neighboring with amplitude suggested by experimental results.

Keywords: Cuprate superconductor. Strongly correlated electron systems. Mott insulator. Transition antiferromagnetic phase - superconductor phase. Fermi surface.

Lista de Figuras

1.1	Estrutura eletrônica de um átomo. Ref. [14].	13
1.2	Representação das bandas de energias para materiais isolantes, semicondutores e condutores. Ref. [15].	14
1.3	Representação do modelo de uma banda de Hubbard na camada bidimensional $Cu - O$ (<i>esquerda</i>). Espectro de energia dos orbitais Cu tipo d (E_d) e O tipo p (E_p) com interação local forte repulsiva de Coulomb U_d (<i>direita</i>). Ref. [33].	17
1.4	Evolução da supercondutividade ao longo dos anos. Ref. [36].	19
1.5	Evolução da temperatura de transição para materiais supercondutores dependendo do ano descoberto. Ref. [27].	21
1.6	Figura esquemática da fase de <i>stripes</i> ordenada. As setas representam a ordem magnética (spin) e a escala azul representa a densidade de carga local. Alta densidade de carga (<i>stripes</i>) situam-se entre regiões que apresentam ordem de spin similar a um antiferromagneto não dopado. Ref. [44].	23
1.7	Esquema do diagrama de fases campo magnético vs dopagem para o $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. O momento ordenado está dado em vermelho (azul) representando o máximo (mínimo). Ref. [22].	25
1.8	Diagrama de fases do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Ref. [31].	26
1.9	Estrutura cristalina do La_2CuO_4 . Ref. [18].	27
2.1	Estrutura de bandas para o La_2CuO_4 calculada por Matheis e cols. em 1987 e por Horsch, Stephan e cols. em 1993. Ref. [28].	35
2.2	a) Estrutura magnética do La_2CuO_4 em suas camadas bidimensionais $Cu - O$. O Cu e o O são representados por círculos abertos e fechados respectivamente. b) Rede pontual absoluta associada ao modelo das camadas $Cu - O$ e determinada por duas subredes independentes coincidentes com os sítios dos átomos de Cu . Refs. [1–3].	36
2.3	a) Zona de Brillouin associada ao grupo $\hat{T}_{\mathbf{R}(1)}$ para uma rede pontual infinita. b) Zona de Brillouin associada ao grupo $\hat{T}_{\mathbf{R}(1)}$ para uma rede pontual finita com condições periódicas em suas fronteiras. A escala unidade significa $\frac{\pi}{p}$. Refs. [1–3].	38
2.4	Banda de energia semi-cheia duas vezes degenerada: a) paramagnética e metálica, b) antiferromagnética isolante. Refs. [45, 50].	40

2.5	Evolução da superfície de Fermi na medida que a concentração de buracos aumenta para a modelagem com <i>hopping</i> entre segundos vizinhos nulo ($t' = 0$). As superfícies de Fermi mostradas correspondem aos valores de dopagem: a) $x = 0,02$, b) $x = 0,075$, c) $x = 0,095$, d) $x = 0,3$. Ref. [50].	40
3.1	Bandas de energias do La_2CuO_4 para diferentes valores de <i>hopping</i> entre segundos vizinhos: a) $t' = -0.5t$, b) $t' = -0.4t$, c) $t' = -0.3t$, d) $t' = -0.12t$.	44
3.2	Evolução das bandas de energias do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ com o aumento da dopagem com buracos: a) $x = 0$, b) $x = 0.05$, c) $x = 0.15$, d) $x = 0.2$	46
3.3	Evolução da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ com o aumento da dopagem com buracos. As superfícies de Fermi apresentadas correspondem aos valores de concentração de buracos: a) $x = 0$, b) $x = 0.025$, c) $x = 0.05$, d) $x = 0.075$, e) $x = 0.1$, f) $x = 0.125$	47
3.4	Evolução da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ com o aumento da dopagem com buracos. As superfícies de Fermi apresentadas correspondem aos valores de concentração de buracos: a) $x = 0.15$, b) $x = 0.175$, c) $x = 0.2$, d) $x = 0.225$, e) $x = 0.25$, f) $x = 0.3$	48
3.5	Espectro <i>ARPES</i> do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ na segunda zona de Brillouin em $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$ para vários níveis de energia: a) na direção nodal $(0,0) - (\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$, b) na direção antinodal $(0,0) - (\pi,0)$. c) Dependência com a dopagem com buracos do <i>peso espectral</i> da <i>QP</i> no ponto nodal $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$, Z_{NQP} . Ref. [43].	49
3.6	Evolução da superfície de Fermi com o aumento da dopagem com buracos no $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, obtido no experimento <i>ARPES</i> . Ref. [5].	50
3.7	Cálculo da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ nas vizinhanças de $x_c = 0.2$ concentração de buracos conforme estudos <i>ARPES</i> . A área azul indica os <i>hot spots</i> da singularidade de Van Hove e que residem nas vizinhanças do ponto $(\pi,0)$. Ref. [48].	51
3.8	Resultados <i>ARPES</i> do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0.03 \leq x \leq 0.3$). Imagem esquemática da: a) estrutura de bandas (lado esquerdo), b) superfície de Fermi (lado direito). Δ_{SC} : <i>gap</i> supercondutor. Δ_{NG} : “ <i>gap</i> do estado normal”. Ref. [5]. .	52

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros <i>tight – binding</i> e de interação magnética calculado por diferentes métodos para vários materiais supercondutores de alta temperatura crítica. Ref. [29].	45
-----	---	----

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Introdução geral	13
1.1.1	Teoria de bandas.	13
1.1.2	Isolantes de Mott	15
1.1.3	Da supercondutividade convencional à não convencional	18
1.2	Introdução ao $La_{2-x}Sr_xCuO_4$	22
1.2.1	Diagrama de fases	22
1.2.2	Estrutura cristalina	27
1.3	Nossa pesquisa	28
2	Modelo tight-binding com interação forte de Coulomb: Estados de Wannier / Hartree-Fock	30
2.1	Esquema Hartree-Fock	30
2.2	Sistema de equações canônicas Hartree-Fock invariante de rotação	32
2.3	Modelo tight-binding com interação forte de Coulomb para o La_2CuO_4	34
2.3.1	Parâmetros livres da modelagem.	39
3	Evolução da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$: Transição fase antiferromagnética-fase supercondutora	41
3.1	Formulação do problema	41
3.2	Resultados e discussão	43
3.2.1	Ajuste tight-binding das bandas de energias	43
3.2.2	Evolução do espectro de bandas de energias	45
3.2.3	Evolução da superfície de Fermi	46
4	Conclusões e Perspectivas	54
4.1	Conclusões	54
4.2	Perspectivas	55
	Referências	56
	Apêndices	
A	Definições	61
A.1	Notação dos brackets	61
A.2	Definições adimensionais	61

B	Elementos matriciais	62
B.1	Elementos matriciais	62
B.1.1	Integrais dos potenciais de Coulomb	65

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução geral

1.1.1 Teoria de bandas.

De acordo com a mecânica quântica, os elétrons de um átomo não podem possuir qualquer nível de energia, mas apenas alguns, determinados pelos números quânticos. Com base neste conceito é possível desenhar um diagrama de níveis de energia. Este diagrama é constituído por linhas horizontais paralelas, cada uma correspondente a um nível de energia (Fig. 1.1). O nível de energia de um elétron determina a sua maior ou menor ligação ao átomo. Os elétrons das camadas internas estão fortemente ligados ao núcleo do átomo, o que corresponde a terem menos energia que os restantes. Quanto maior for o nível de energia (camadas externas), menor é a ligação ao átomo.

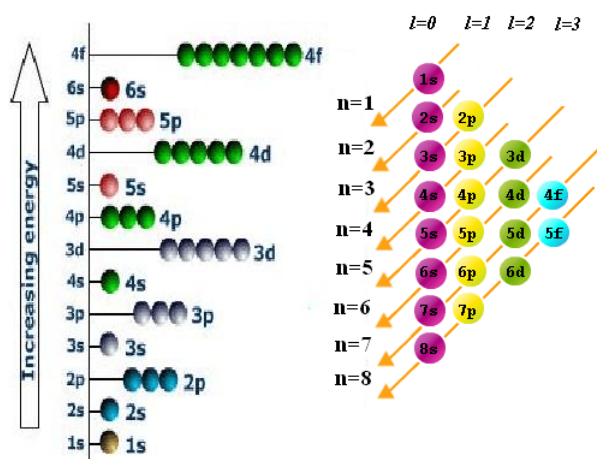


Figura 1.1: Estrutura eletrônica de um átomo. Ref. [14].

Numa estrutura cristalina, os elétrons nas camadas internas não são afetados pelos átomos vizinhos, só interessando considerar os elétrons das camadas externas. Além disso, os níveis de energia estão muito próximos, de modo que se pode falar de bandas de energia.

Em um isolante, os elétrons das camadas externas têm níveis de energia na denominada banda de valência (Fig. 1.2). A denominada banda de condução, correspondente a níveis de energia para os quais os elétrons se libertam do átomo (elétrons livres), está vazia de elétrons e separada da banda de valência pela denominada banda proibida. Como o nome indica, não há níveis de energia nesta banda que possam ser ocupados por elétrons. Se os elétrons de valência receberem energia suficiente para atingirem os níveis da banda de condução, se tornam livres. Em um material isolante a banda proibida é muito grande e é preciso muita energia para um elétron da banda de valência passar para a banda de condução. Por isso, praticamente não há elétrons na banda de condução. Não havendo elétrons livres, a aplicação de um campo elétrico não dá origem a qualquer corrente. No caso de um cristal de diamante, a largura da banda proibida é cerca de 6 eV .

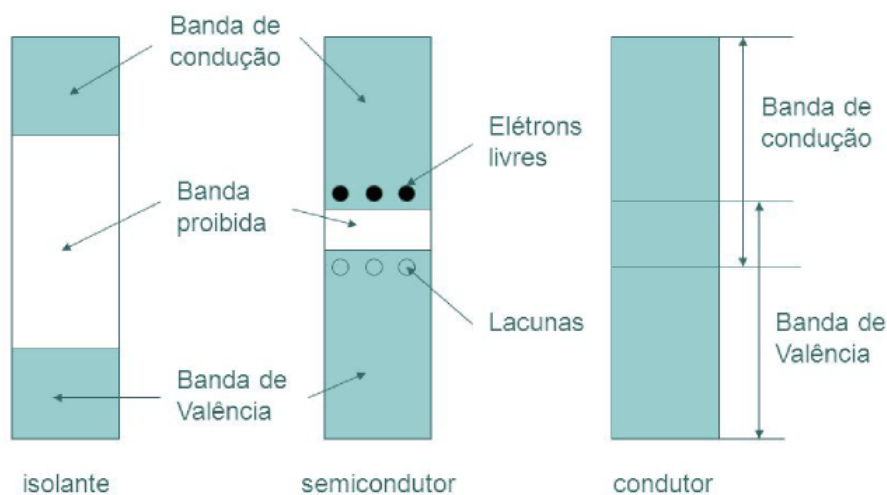


Figura 1.2: Representação das bandas de energias para materiais isolantes, semicondutores e condutores. Ref. [15].

Em um condutor metálico, existe uma sobreposição das bandas de valência e de condução. Essa sobreposição significa que, à temperatura ambiente, há elétrons originários da banda de

valência com níveis de energia de condução, de forma que, ao ficarem sujeitos a um campo elétrico, facilmente se deslocam pelo metal, constituindo uma corrente elétrica (Fig. 1.2).

Um semiconductor é um caso intermediário entre um isolante e um condutor (Fig. 1.2). Neste caso, a largura da banda proibida é relativamente pequena, da ordem de 1 eV . Para os casos dos semicondutores mais usados na indústria eletrônica encontra-se os valores das larguras de banda equivalente a 0.785 eV para o germânio e 1.21 eV para o silício, ambos na temperatura $T = 0\text{ K}$. Em baixas temperaturas, os materiais semicondutores são praticamente isolantes porque normalmente não é possível fazer passar um elétron da banda de valência para a de condução por aplicação de um campo elétrico externo. Quando eleva-se a temperatura é possível a transição de alguns elétrons da banda de valência para a de condução, tornando o material ligeiramente condutor ou semiconductor. Os elétrons que abandonam a banda de valência deixam uma lacuna ou buraco, que corresponde a uma carga positiva. Quando outro elétron ocupar este nível, isso corresponde a um deslocamento da carga positiva. Um semiconductor puro, com as características indicadas, chama-se semiconductor intrínseco. Existem semicondutores chamados extrínsecos, que resultam de semicondutores intrínsecos dopados com átomos de outras substâncias (chamadas impurezas), que alteram o seu comportamento elétrico e são a base dos componentes eletrônicos semicondutores. De acordo com a explicação dada anteriormente, os semicondutores são muito sensíveis à temperatura.

Um parâmetro importante na teoria de banda é o nível de Fermi, que consiste no nível de energia máximo de elétrons disponíveis na banda de valência. A posição do nível de Fermi com relação à banda de condução é um fator fundamental na determinação das propriedades elétricas do material.

1.1.2 Isolantes de Mott

Em uma conferência em Bristol em 1937, Jan Hendrik de Boer e Evert J. Willem Verwey afirmaram que a teoria de banda falha quando é aplicada ao óxido de níquel, pois prevê que é um metal quando é um isolante. No mesmo ano Peierls sugeriu que para compreender este composto deveria-se levar em conta explicitamente a interação elétron-elétron. Mais tarde, Mott (1949) argumentou que as correlações de elétrons induzidas por interações de Coulomb são cruciais para a prevenção da condução elétrica nos materiais.

Um isolante de Mott é um sistema eletrônico que encontra-se numa fase em que existe uma lacuna no espectro de energia de uma partícula. Esta diferença é gerada por fortes correlações eletrônicas e não pelas características da rede. A passagem da corrente elétrica nesses materiais é inibida para evitar ter dois elétrons no mesmo sítio já que devido à repulsão forte custaria muita energia. A transição do material a esse estado isolante é chamada de transição de Mott.

Um exemplo simples de isolante de Mott é o composto La_2CuO_4 . As camadas CuO_2 neste material formam uma rede aproximadamente quadrada onde as excitações eletrônicas de mais baixa energia reside nos orbitais $Cu 3d_{x^2-y^2}$. A banda $Cu 3d_{x^2-y^2}$ contém exatamente um buraco por célula CuO_2 e o sistema é dito semi-preenchido, uma vez que o princípio de Pauli permite o máximo de dois elétrons para ocupar cada orbital $Cu 3d_{x^2-y^2}$. Nestas circunstâncias, esperaríamos normalmente um comportamento metálico, já que cada elétron pode se mover pelo sistema através de *hopping* para sítios vizinhos. No entanto, devido à repulsão coulombiana entre elétrons é energeticamente desfavorável que mais de um elétron ocupe um mesmo sítio. Desta forma, o sistema semi-preenchido é um isolante, pois cada elétron que se move para um sítio vizinho deverá "pagar" uma certa energia devido à interação repulsiva. Este comportamento de isolamento pode facilmente ser entendido em um simples quadro clássico do movimento de elétrons na presença de interações de Coulomb. Classicamente, o estado fundamental do material refere-se a um elétron localizado em cada um dos orbitais $Cu 3d_{x^2-y^2}$: este estado minimiza a energia de interação repulsiva de Coulomb, pois qualquer outro estado teria pelo menos um orbital com dois elétrons e um sem elétrons. Assim, existe um forte custo de energia repulsiva ao colocar dois elétrons ou buracos no mesmo lugar. Quando esta energia local (U) domina sob a energia de *hopping* (t) existe um *gap* de energia para o estado condutor e o material fica isolante de transferência de carga. Então, devido aos efeitos fortes da correlação, o estado fundamental do La_2CuO_4 é um isolante de Mott.

Por outro lado, a energia necessária para manter o elétron fixo em um único sítio também é alta. Isto pode ser minimizado se o elétron fizer um *hopping virtual* para um sítio vizinho e retornar, o que só poderá ser feito se o spin do elétron vizinho for antiparalelo. Assim, a configuração antiferromagnética nos cupratos não dopados é favorecida pelas interações.

Considerando a teoria quântica, as flutuações de carga virtual levam a uma interação residual existente de *super troca* entre spins eletrônicos (Anderson, 1959). Enquanto as flutuações de carga em cada sítio do material têm um custo muito elevado, o spin do elétron pode girar livremente e de forma independente. Seja S_i o operador de spin do elétron situado no local i do Cu , o hamiltoniano efetivo que descreve a dinâmica de spin do sistema assume a forma

$$H = \sum_{i<j} J_{ij} S_i \cdot S_j + \dots \quad (1.1)$$

onde os J_{ij} são acoplamentos de troca de curto alcance e os subíndices representam possíveis múltiplos acoplamentos de spin, os quais conservam plenamente a invariância a rotação do $SU(2)$. Devido ao princípio de Pauli, que proíbe flutuações de carga em sítios que tenham elétrons de spin paralelos, os elétrons com spins opostos são suprimidos por repulsão de Coulomb. Portanto, é de se esperar um acoplamento antiferromagnético $J_{ij} > 0$ entre elétrons de

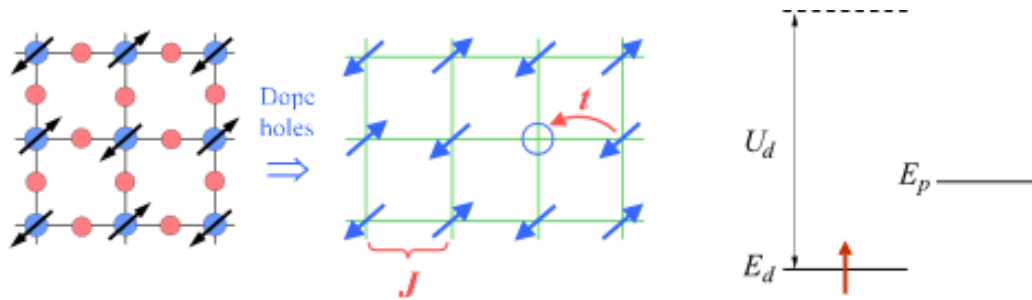


Figura 1.3: Representação do modelo de uma banda de Hubbard na camada bidimensional $Cu - O$ (*esquerda*). Espectro de energia dos orbitais Cu tipo d (E_d) e O tipo p (E_p) com interação local forte repulsiva de Coulomb U_d (*direita*). Ref. [33].

modo que spins vizinhos preferem se alinhar em direções opostas. Quando spins vizinhos são orientados assim, cada sítio pode ganhar uma energia $J = \frac{4t^2}{U}$ pelo salto virtual. Isso é o chamado modelo de uma banda de Hubbard para um isolante de Mott (Fig. 1.3).

Desde o primeiro artigo de Anderson em supercondutividade de alta temperatura [10], a maioria dos físicos têm trabalhado com a premissa de que a física intrigante desses materiais deve estar contido no modelo bidimensional de uma banda de Hubbard.

O estado eletrônico dos cupratos pode ser descrito pelo chamado modelo de três bandas, em que cada célula unitária tem o orbital $Cu 3d_{x^2-y^2}$ e dois orbitais p do oxigênio. O orbital de Cu é ocupado por um elétron enquanto os orbitais p são duplamente ocupados, mas estes são misturados por um *hopping* t_{pd} . Além disso, a mistura entre os orbitais de oxigênio pode ser incluída. Estes parâmetros de *tight-binding* podem ser obtidos através do ajuste aos cálculos da estrutura de banda dos cupratos [28].

No entanto, a maior energia no problema é a energia de correlação para ocupação dupla do orbital de Cu . Para descrever essa energia de correlação vamos a nos referir ao marco do buraco. A configuração $Cu d^9$ é representado pelo nível de energia E_d ocupado por um único buraco com spin $S = \frac{1}{2}$ (Fig. 1.3). O orbital p do oxigênio não possui buracos e encontra-se a uma energia E_p que é maior que E_d . A energia para a dupla ocupação do nível E_d é U_d que é muito grande e pode ser considerada infinita.

A menor energia de excitação é chamada energia de transferência de carga com a qual o buraco salta desde d para p com uma amplitude $-t_{pd}$. Se $E_p - E_d$ é suficientemente grande em comparação com t_{pd} o buraco terá um momento magnético local no Cu . Isto é referido no esquema Zaanen como um isolante de transferência de carga [33]. Essencialmente, a lacuna $E_p - E_d$ desempenha o papel de U no modelo de uma banda de Hubbard para um isolante de Mott. Experimentalmente uma banda proibida de $2 eV$ de energia é observado e interpretado como a energia de excitação de transferência de carga [33]. Essa ampla lacuna de transferência

de carga separa a banda de condutividade vazia, de caráter principalmente $d_{x^2-y^2}$, da banda de valência cheia formada por uma mistura de diferentes orbitais de cobre e oxigênio.

Assim como no modelo de uma banda de Hubbard para o isolante de Mott o *hopping virtual* para a dupla ocupação de estados leva a uma interação de troca $J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ ($J = \frac{4t_{pd}^2}{U}$), no isolante de transferência de carga os momentos magnético locais preferem um alinhamento antiferromagnético entre vizinhos próximos, pois ambos spins podem virtualmente saltar ao orbital E_p . Esse alinhamento é dado pelo termo de troca integral:

$$J = \frac{t_{pd}^4}{(E_p - E_d)^3}. \quad (1.2)$$

O tamanho da lacuna de transferência de carga significa que não temos profundamente uma fase de isolamento e é de se esperar que o termo de troca possa ser grande. De fato, experimentalmente encontra-se um estado básico isolante que tem uma ordem antiferromagnético. Ajustando o espalhamento Raman a duas excitações de mágnons, a energia de troca encontra-se $J = 0.13 \text{ eV}$, um valor consideravelmente grande dentro dos conhecidos.

Por substituição de Sr bivalente por La trivalente, o número de elétrons na camada $Cu - O$ pode mudar no $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ em um processo chamado dopagem, onde x buracos por sítio Cu são depositados na camada. Como é ilustrado na Fig. 1.3, devido à elevada energia de ocupação dupla no sítio U_d , o buraco residirá no orbital p do oxigênio podendo saltar através de t_{pd} ao sítio do Cu . Dada a simetria translacional, os buracos vão se mover por todo o material resultando na formação de um metal, a menos que eles fiquem localizados devido a uma desordem ou alguma outra fase de transição que intervenha. Há forte evidência de que a física de baixas energias para este material (em uma escala pequena comparada com t_{pd} e $E_p - E_d$) pode ser entendida em termos de um modelo de uma banda efetiva, pois a descrição na modelagem de três bandas seria um pouco complexa.

O campo de elétrons fortemente correlacionados é atualmente um dos tópicos mais ativos que causa maior interesse no campo da física da matéria condensada. Um ajuste coletivo entre carga e spin dá origem a comportamentos interessantes tais como: ordenamento magnético, transição metal-isolante, supercondutividade, ondas de densidade de carga, quantização da resistência (Efeito Hall Quântico Fracionário), efeito Kondo, férmions pesados, etc. O problema de correlações, além da matéria condensada, é um tópico de pesquisa em outras disciplinas como a astrofísica, cosmologia, teoria quântica de campos, etc.

1.1.3 Da supercondutividade convencional à não convencional

Materiais supercondutores possuem duas propriedades fundamentais, resistência elétrica zero e o diamagnetismo perfeito abaixo de uma determinada temperatura, chamada tempera-

tura crítica. A aplicação tecnológica desses materiais cobre muitas áreas, tais como a formação de linhas de transmissão de energia elétrica, a geração de campos magnéticos fortes, a fabricação de filtros de ruído muito baixo em sistemas de telefonia, desenvolvimento de dispositivos de interferência quântica supercondutora, etc. .

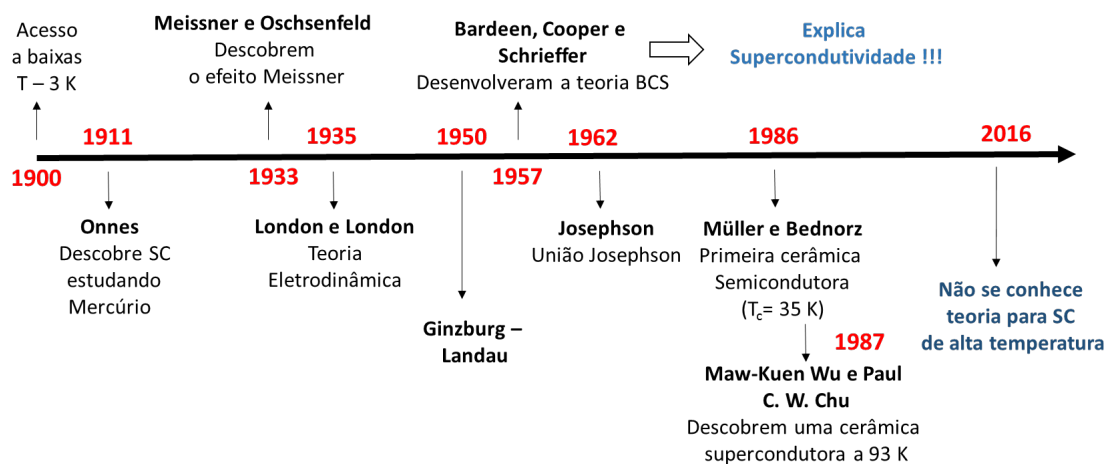


Figura 1.4: Evolução da supercondutividade ao longo dos anos. Ref. [36].

A primeira evidência da supercondutividade foi observada em 1911 por Kamerlingh Onnes ao estudar a dependência da resistividade no Mercúrio, onde abaixo de 4.2 K uma brusca queda a zero da resistividade elétrica ocorreu (Fig. 1.4). O próprio Onnes foi quem primeiro obteve liquefação do He , o que deu a oportunidade de trabalhar com temperaturas próximas do zero absoluto. Esta descoberta lhe rendeu o Prêmio Nobel no ano 1913. Meissner e Ochsenfeld foram os descobridores do conhecido efeito Meissner, que se refere à capacidade dos supercondutores a ejetar o campo magnético aplicado na qualidade de diamagnéticos perfeitos [46]. Este efeito em conjunto com a resistência zero são propriedades independentes dos supercondutores, uma não pode ser deduzida a partir da outra, e ambas caracterizam o estado supercondutor como uma nova fase da matéria.

A partir de 1911 se desenvolveu diferentes teorias para tentar entender o fenômeno da supercondutividade. No entanto, a supercondutividade foi descoberta num momento em que não se tinha os conceitos fundamentais para compreendê-la. Feynman disse em 1950 que a supercondutividade foi o problema teórico mais importante da época, o que não poderia ser resolvido por grandes cientistas como Einstein, Bohr, Heisenberg e o mesmo Feynman. Dentro das abordagens mais importantes encontra-se a teoria fenomenológica da F. London e H. London, em 1935, seguido pela teoria de Ginzburg e Landau, em 1950. London e London descreveram as duas propriedades básicas usando a eletrodinâmica, com a intuição de que o

estado supercondutor é uma função de onda quântica macroscópica com ordem no espaço das velocidades. Por outro lado, Ginzburg e Landau descreveram a supercondutividade usando a teoria geral de Landau das transições de fase, que descreve a fase supercondutora através de uma pseudo-função de onda e onde é introduzida a idéia do parâmetro de ordem que distingue a fase supercondutora da fase normal.

No entanto, a física da supercondutividade não foi compreendida até 1957, quando John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer propõem uma teoria microscópica (conhecida como teoria BCS) para explicar o estado supercondutor [21]. Nesta teoria, a supercondutividade é devida à interação atrativa entre elétrons com momento e spin opostos, conhecidos como pares de Cooper, os quais possuem identidade (bósons) diferente aos elétrons (férmions). A interação que promove a formação do par são as vibrações dos átomos da rede (fônons). Este estado é caracterizado pela presença de um potencial de pares ($\Delta = |\Delta|e^{i\varphi}$) cujo módulo ao quadrado é proporcional à densidade de elétrons emparelhados e sua fase expressa a correlação de longo alcance no sistema e que é proporcional ao parâmetro de ordem proposto por Ginzburg e Landau [16]. Assim, a supercondutividade é causada pela condensação de pares de Cooper em um estado quântico coletivo e em que a quantidade essencial chave para explicar suas propriedades é uma função de onda coletiva macroscópica com sua amplitude e fase. Esta conclusão foi enunciada por Leon Cooper em 1956 e chegar a ela foi um dos passos que mais atrasou a solução para o problema da supercondutividade. A teoria BCS permite deduzir a teoria de Ginzburg-Landau na região crítica (perto da temperatura de transição) ao correlacionar a pseudo-função com o centro de massa dos pares de Cooper. Além disso, prevê uma série de fenômenos observados experimentalmente como a presença de um *gap* supercondutor. Esta teoria valeu o Prêmio Nobel aos seus autores no ano 1972.

No final dos anos 50 e início dos 60 é descoberta a existência de diferentes tipos de supercondutores e a presença do estado misto em supercondutores denominado *Tipo II*, introduzindo a ideia de vórtice (Abrikosov, 1957). Estes supercondutores permitem a passagem de certas linhas de fluxo que penetram no material através dos denominados vórtices. Estes vórtices minimizam sua energia e faz perder sua característica de diamagnético perfeito. Além disso, os movimentos dos vórtices contribuem à resistência elétrica, perdendo a característica de condutor perfeito no estado misturado. Em 2003, Abrikosov em conjunto com Ginzburg ganharam o prêmio Nobel por essa descoberta.

Posteriormente, o efeito túnel em uma junção metal-isolante-supercondutora é descoberto por Giaever em 1960. Esta descoberta foi chave para a tecnologia, por exemplo, para o microscópio de tunelamento, que produz imagens de superfície a nível atômico. Em 1962, Josephson descobriu que pares de Cooper podem passar entre dois supercondutores, mesmo se houver materiais normal ou isolante no meio, sem uma diferença de potencial entre eles. Esse fenô-

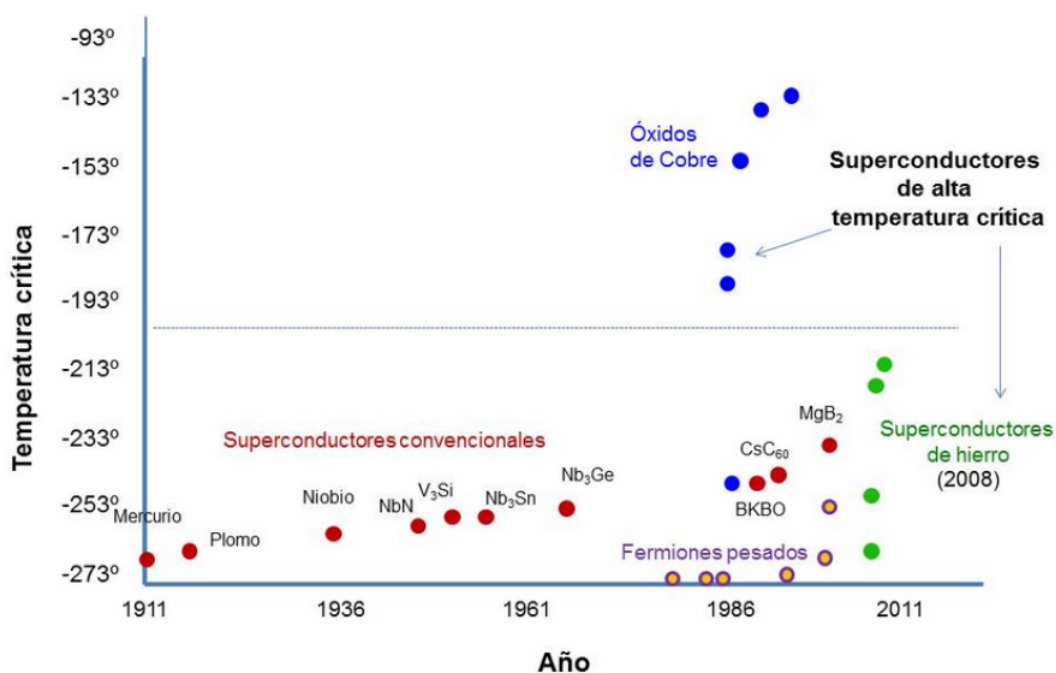


Figura 1.5: Evolução da temperatura de transição para materiais supercondutores dependendo do ano descoberto. Ref. [27].

meno, conhecido como efeito Josephson, foi posteriormente confirmado experimentalmente. Ambos receberam o Prêmio Nobel em 1973.

No início de 1936 o recorde de temperatura crítica dos supercondutores foi de 23.2 K em certos compostos de niobio-germânio (Nb_3Ge) (Fig. 1.5). Para alcançar tão baixas temperaturas foi usado hélio líquido, um refrigerante caro e pouco eficiente. A necessidade de temperaturas baixas limita severamente a eficiência global de uma máquina com elementos supercondutores, de modo que foi considerado pouco prático operações a grande escala dessas máquinas.

No final de 1986, a comunidade científica internacional ficou chocada quando J. G. Bednorz e K. A. Müller, do centro de pesquisa da IBM em Zurique, observaram uma $T_c = 36 K$ em um composto cerâmico de óxidos metálicos ($La_{2-x}Ba_xCuO_4$) [25] sintetizado anteriormente pelo grupo de B. Raveau e C. Michel na França. Esta temperatura alcançada permitiu fazer uso de nitrogênio líquido como refrigerante e cuja temperatura de fusão é de 77K. O nitrogênio líquido enfria com um rendimento 20 vezes maior que o hélio líquido e tem um preço 10 vezes menor, logo muitas aplicações potenciais começaram a parecer economicamente viável.

Em 1987, foi revelado que a fórmula de um destes compostos supercondutores com uma $T_c = 92 K$, era $YBa_2Cu_3O_7$. Esta descoberta teve um grande impacto como o primeiro material com uma T_c acima da temperatura de fusão do nitrogênio líquido. Em seguida, muitos compostos são descobertos, com estruturas e temperaturas críticas semelhantes, contendo em

suas células unitárias camadas de óxido de cobre, estes compostos são chamados cupratos.

Durante alguns anos, a T_c mais alta medida tinha sido de $125 K$ no composto $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, mas em 1993 descobriu-se que o composto $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$ torna-se um supercondutor com temperatura inferior a $133 K$ à pressão atmosférica. Embora um tanto arbitrariamente, os supercondutores de alta T_c conhecidos hoje com $T_c \sim 35 K$, foram classificados em três classes: a primeira categoria inclui os compostos do tipo $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ caracterizado por um único plano CuO_2 e $T_c \sim 30 K$. Protótipo da segunda classe é o composto $YBa_2Cu_3O_7$ com uma $T_c \sim 95 K$ e duas camadas de CuO_2 . Representantes da terceira classe são os compostos $Bi_2Sr_2Ca_nCu_{1+n}O_{6+2n}$ ($n = 0, 1, 2$) com $T_c \sim 110 K$, os compostos estruturalmente quase idênticos $Tl_2Ba_2Ca_nCu_{1+n}O_{6+2n}$ ($n = 0, 1, 2$) com $T_c \sim 125 K$ e os compostos da série homóloga do mercúrio $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+d}$ ($n = 1 - 4$), com $T_c \sim 136 K$. A maior T_c alcançada até à data é de apenas $164 K$ no composto $HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$ submetido a uma alta pressão ($45 GPa$). Assim que ainda deve ser utilizado sistemas de refrigeração com base em hélio ou nitrogênio líquido para manter o supercondutor nessa baixa temperatura de operação. No entanto, persiste o ideal de encontrar este fenômeno à temperatura ambiente o que permitiria o uso de água como líquido refrigerante.

1.2 Introdução ao $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

1.2.1 Diagrama de fases

Os cupratos são sistemas com uma estrutura cristalina onde são observadas camadas de óxido de cobre que controlam o comportamento do material antes da passagem da corrente elétrica. No estado normal a condução elétrica nestas camadas é cerca de cem vezes maior do que na direção perpendicular [13]; por conseguinte, diz-se que, em termos de condução elétrica, os cupratos são sistemas quase bidimensionais. Estes materiais têm diferenças notáveis com respeito aos supercondutores normais que tinham sido encontrados, não só pela sua elevada temperatura crítica de formação, mas também devido a suas interessantes propriedades na fase normal.

Contrariamente às expectativas, os cupratos são isolantes de Mott e os elétrons localizados possuem uma ordem antiferromagnética. Anderson e outros sugeriram que a supercondutividade dos cupratos poderia ser um aspecto importante do novo isolamento de Mott, um problema conceitual grave que tinha surgido 40 anos antes [10]. Esta proposição foi, e ainda é, muito radical. Sua premissa central é que a norma prática da física de estado sólido com base no princípio adiabático são irrelevantes para estes materiais [35]. No entanto, tornou-se agora a corrente principal e central no campo, em parte porque muitos experimentos têm desafiado

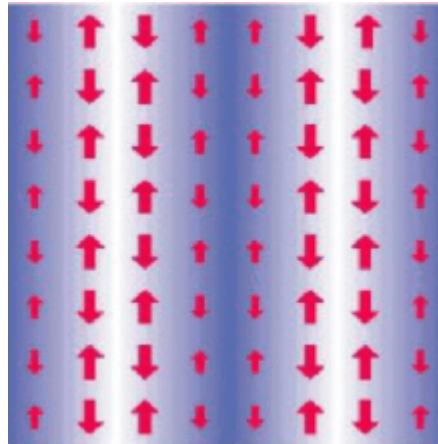


Figura 1.6: Figura esquemática da fase de *stripes* ordenada. As setas representam a ordem magnética (spin) e a escala azul representa a densidade de carga local. Alta densidade de carga (*stripes*) situam-se entre regiões que apresentam ordem de spin similar a um antiferromagneto não dopado. Ref. [44].

a explicação convencional. Isto também é dada a uma série de conceitos teóricos não adiabáticos, tais como o estado líquido que não é de Fermi, o metal holográfico e o metal ortogonal [9, 17].

Mediante a dopagem com buracos destes antiferromagnetos bidimensionais, diferentes estados de quebra de simetria podem ocorrer. Um deles é a fase de *stripes*, caracterizada pelo ordenamento simultâneo não-homogêneo de carga e spin no espaço real (Fig. 1.6). Estas estruturas eletrônicas auto-organizadas unidimensionais desenvolvem-se particularmente a baixas dopagens, onde as T_c são relativamente baixas, e parecem desaparecer em dopagens cujas T_c são altas [39, 40].

As *stripes* foram teoricamente previstas através de cálculos Hartree-Fock com condições de contorno periódicas [23], sendo mais tarde verificadas através de observações experimentais de correlação de spins em $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ por espalhamento de nêutrons [26]. Este estudo evidenciou a formação de domínios estáticos antiferromagnéticos em antifase nos planos de CuO_2 separados por *stripes quase* – 1D contendo os portadores dopados. Em outras palavras, as cargas dopadas se concentram ao longo de paredes de domínio geradas espontaneamente entre regiões antiferromagnéticas (*ADW* – *Antiferromagnetic Domain Walls*). Assim, a fase de *stripes* ocorre como um compromisso entre as interações antiferromagnéticas (entre íons magnéticos e interações coulombianas entre cargas), que favorecem elétrons localizados, e a energia cinética de ponto-zero dos buracos dopantes, que tendem a uma deslocalização de carga. É de interesse notar que o modelo introduzido nas referências [1–4, 45, 49, 50] oferece um contexto muito apropriado para definir as propriedades das *stripes*, devido à grande

degenerescência de spin dos estados obtidos.

Alguns autores defendem que as *stripes* em sistemas de $S = \frac{1}{2}$ podem ser formadas por pares de buracos, o que sugere conexão com a supercondutividade. Outros sugerem que as *stripes* são uma generalização bidimensional de excitações topológicas unidimensionais. As diferentes técnicas para a formulação de uma teoria definitiva que pudesse explicar a fase de *stripes* conduz a interpretações distintas, gerando polêmica em torno deste assunto. Mas apesar da controvérsia, a existência de *stripes* leva a considerar novos mecanismos para o transporte de carga e a supercondutividade nestes materiais [41].

Na evolução dos cupratos com a dopagem com buracos e a baixas temperaturas, a fase ordenada antiferromagnética muda para uma fase supercondutora. A transição toma lugar em uma faixa de níveis de dopagem onde, a temperaturas suficientemente baixas, a amostra fica em ambas ordens antiferromagnético-supercondutor [30, 38]. É natural esperar a separação de fase devido à dopagem inhomogênea. No entanto, uma prova local como *muon – spin rotation* indica que a fração de volume magnética é de 100%, inclusive na região supercondutora [19]. Portanto, a natureza da presença de supercondutividade e magnetismo é um tanto misterioso.

Na Ref. [22] se fez um estudo combinado de *muon – spin rotation* e *neutron – scattering* do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Na Fig. 1.7 é apresentado o esquema do diagrama de fases $\mu_0H - x$ obtido neste estudo e onde o momento ordenado do Cu se representa por uma gama de cores. O estado incomensurável $\frac{1}{8}$ e o estado fundamental puro supercondutor tipo *d – wave* são representados como as regiões vermelho escuro e azul respectivamente. Cores entre ambas regiões representam estados onde a ordem antiferromagnética (AF) e supercondutora (SC) coexistem. Com a aplicação de um campo magnético, pode-se encaminhar o estado SC puro a um estado misto de AF+SC. Na dopagem específica $x = 0.12$, verificou-se que o campo conduz à amostra à região do estado ($\frac{1}{8}$). Os estados fundamentais diferentes são, portanto, muito próximos em energia. Os resultados apoiam claramente a noção da competição entre os ordens AF e SC. Além disso, na Ref. [22] conclui-se que a existência do AF é intrínseco e não devido a defeitos ou falta de homogeneidades químicas. Qualquer supressão da supercondutividade tanto por uma mudança na química ou por uma perturbação externa vai junto com uma melhoria simultânea e sistemática do magnetismo estático.

Interessante resulta a variedade de fases do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ na região de temperaturas próximas do zero absoluto, onde à medida que aumenta a concentração de buracos, um estado antiferromagnético isolante existente a baixa dopagem se torna um estado supercondutor e, em seguida, um metal normal. Parece que é necessário esclarecer as origens de condução e sua evolução na medida em que o composto é dopado para decifrar a forma que leva a sua estrutura. Há um forte consenso de que as fortes correlações são responsáveis pelo complexo diagrama de fase deste material.

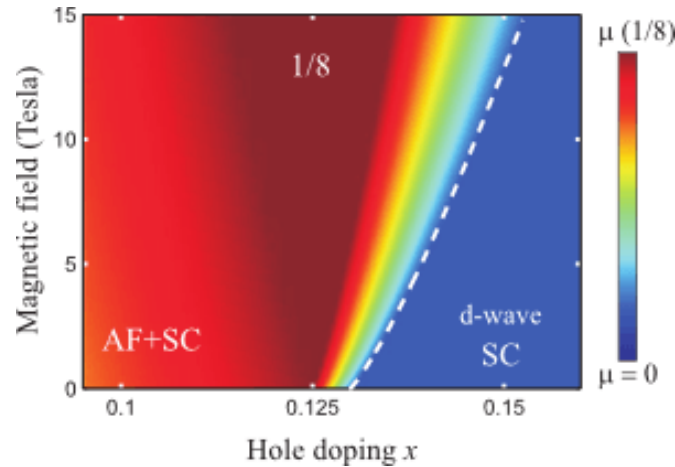


Figura 1.7: Esquema do diagrama de fases campo magnético vs dopagem para o $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. O momento ordenado está dado em vermelho (azul) representando o máximo (mínimo). Ref. [22].

A Fig. 1.8 ilustra o diagrama de fases no plano dopagem-temperatura associado ao $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Para dopagem nula, nas camadas CuO_2 , cada íon $Cu 3d^9$ possui um spin eletrônico sem compensar devido a que não foi completa a camada $3d$, o qual gera um momento magnético em cada íon. Estes, através de uma interação de *super troca* (J) formam um estado antiferromagnético. Além disso, a repulsão coulombiana elétron-elétron em cada sítio de Cu é o suficientemente grande para evitar o *hopping* (t) de elétrons entre sítios vizinhos. Em consequência, para dopagem nula ($x = 0$), o sistema é um isolante elétrico de elétrons totalmente localizados.

Ao introduzir buracos nos planos CuO_2 , o elétron do $Cu 3d^9$ é removido quebrando assim a ordem antiferromagnética de longo alcance. A injeção de buracos também pode adicionar locais eletrônicos vacantes nas bandas para um possível *hopping* de elétrons. Isto faria que o sistema começasse a conduzir eletricamente para algum valor de dopagem [32] e que finalmente na vizinhança de $x = 0,06$ o estado supercondutor seja obtido. Neste diagrama de fase, a temperatura crítica T_c forma uma espécie de *domo* que alcança o máximo perto de $x = 0,15$. A região anômala acima da temperatura crítica ótima é conhecida como *metal estranho* e exibe propriedades que não são comuns, a resistividade é linear em T e o coeficiente de Hall é dependente da temperatura. Se continuarmos aumentando a dopagem a supercondutividade desaparece para $x > 0,27$ e as características de um líquido de Fermi são recuperadas. De modo que, dependendo da densidade de elétrons nas camadas CuO_2 as propriedades físicas deste composto podem mudar drasticamente.

Nos supercondutores de alta temperatura crítica, o panorama sobre a densidade de estados é mais complicada, uma vez que encontramos dois comportamentos diferentes dependendo da temperatura e da dopagem. Aparece um pseudogap e um *gap* supercondutor. O pseudogap

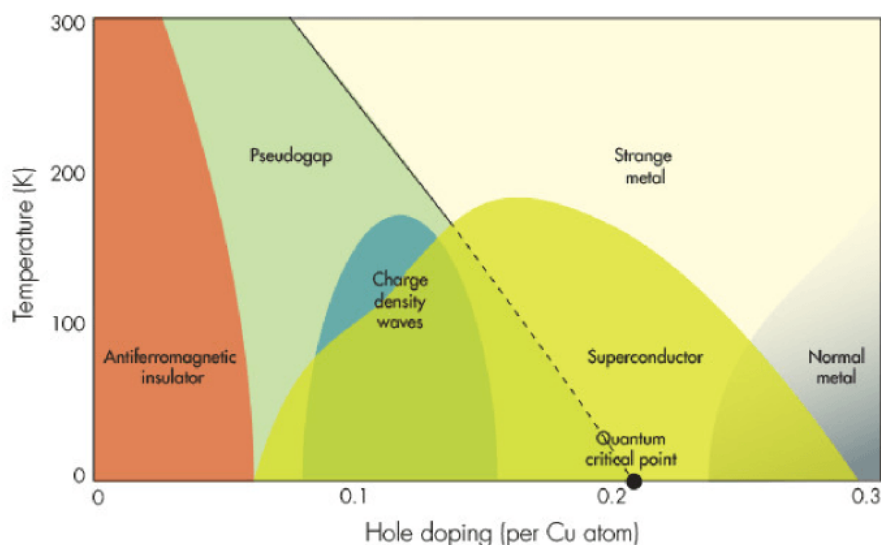


Figura 1.8: Diagrama de fases do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Ref. [31].

é caracterizado por um *gap* parcial, ou seja, um mínimo da densidade de estados perto da superfície de Fermi, acompanhada por uma perda de coerência nas excitações eletrônicas [7]. Na Ref. [8] acredita-se que esse estado não homogêneo é uma rede de *skyrmions* que quebra a simetria de inversão temporal.

Acredita-se que a origem do pseudogap e sua relação com o *gap* supercondutor é fundamental para compreender o mecanismo por trás dos supercondutores de altas temperaturas críticas [20, 37]. Parte da comunidade científica associa a abertura do pseudogap com o início da formação de pares de Cooper incoerentes [37]. A coerência de fase necessária para estabelecer o estado quântico macroscópico só é conseguida a baixas temperaturas, ao contrário de supercondutores convencionais, onde estes dois processos são simultâneos. Outras teorias associam o pseudogap a flutuações eletrônicas ou magnéticas [19]. A este respeito deve se salientar que, nos trabalhos [1–4, 45, 49, 50] em que nossos resultados são baseados, os autores foram capazes de prever o estado de pseudogap como determinado puramente pela interação de Coulomb, em combinação com uma quebra de simetria associado com o caráter AF do material.

Medições espectroscópicas nos cupratos mostram um deslocamento da borda da densidade de estados nas vizinhanças da energia de Fermi abaixo de uma temperatura T^* que é associado ao pseudogap [7]. Para sistemas a baixas dopagens, T^* torna-se muito maior que a temperatura crítica destes materiais. O pseudogap é observado a partir de vários métodos experimentais; a primeira observação foi no calor específico em *YBCO*. Também é

exibido nas medições *ARPES* (*Angle – Resolved Photoemission Spectroscopy*) [7] e *STM* (*Scanning Tunneling Microscope*), onde a densidade de estados é medida.

1.2.2 Estrutura cristalina

Os cupratos são materiais supercondutores formados por camadas de óxido de cobre (CuO_2) separados por átomos dopantes (átomos de outra espécie que entregam ou absorvem elétrons), sem a qual o material é simplesmente um isolante elétrico. Por conseguinte, compreender a estrutura eletrônica dessas camadas de óxido de cobre é fundamental para compreender os mecanismos físicos que levam à supercondutividade de alta temperatura.

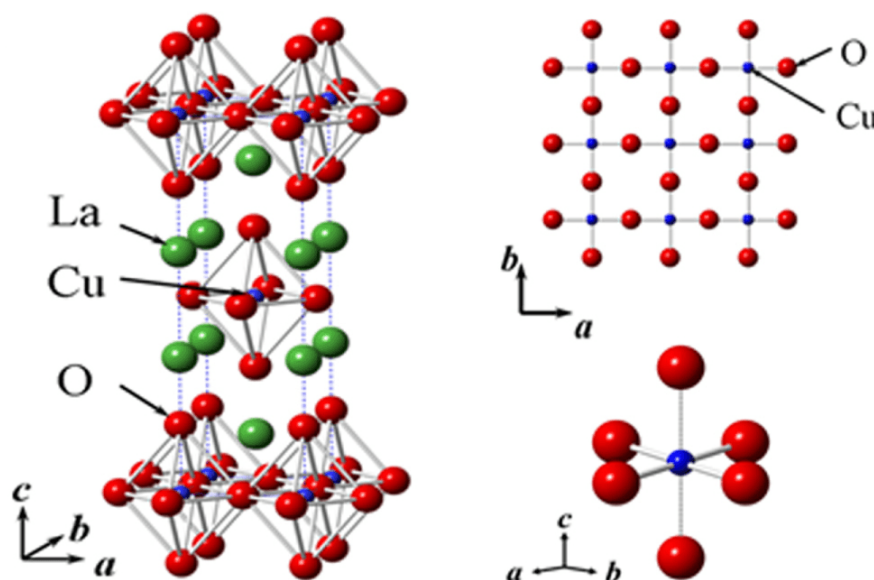


Figura 1.9: Estrutura cristalina do La_2CuO_4 . Ref. [18].

A família de compostos de monocamada $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, em que a densidade de buracos é determinada apenas pela concentração x de íons Sr , cristaliza à estrutura tetragonal de corpo centrado (Fig. 1.9). A maioria dos pesquisadores acreditam que a supercondutividade se relaciona fortemente com processos que ocorrem nas camadas CuO_2 e onde cada íon de cobre é acoplado fortemente a quatro íons oxigênio separados por uma distância de $\sim 1,8\text{\AA}$. A distância entre cada íon Cu nessas camadas de condução CuO_2 é $p = 3,6\text{\AA}$. Especificamente, as camadas CuO_2 ficam a uma distância $\sim 6,6\text{\AA}$ separadas por duas camadas LaO que constituem reservatórios de cargas. Com a dopagem com buracos esses reservatórios capturam elétrons das camadas condutoras, ou seja, com a substituição aleatória de íons La^{3+} por Sr^{2+} .

Cada íon de cobre tem um oxigênio que pertence ao reservatório de cargas (para cima e para baixo na direção do eixo cristalográfico c), estes átomos chamam-se *apicais* ou sim-

plesmente O_z . Nestes compostos os íons de cobre estão rodeados por um octaedro de íons oxigênicos que embora possa parecer perfeito é totalmente ilusório já que a distância $Cu-O_z$ é $\sim 2,4\text{\AA}$, valor consideravelmente maior do que a distância $Cu-O$ nas camadas condutoras ($\sim 1,8\text{\AA}$). Isto implica que a ligação $Cu-O_z$ é muito mais fraca em magnitude que a ligação $Cu-O$ sob as camadas de condução, tornando-se a importância de oxigênios apicais de alguma maneira questionável. Embora pode-se considerar na modelagem, não se faz por razões de simplicidade.

Nestes compostos ocorre uma transição de fase estrutural. A altas temperaturas a estrutura é tetragonal, mas a baixas temperaturas os átomos de cobre e os seis oxigênios que os rodeiam se desviam ligeiramente de suas posições, formando uma estrutura ortorrômbica. Esta pequena distorção é geralmente ignorada na maioria dos estudos teóricos sobre estes compostos.

1.3 Nossa pesquisa

A natureza isolante e antiferromagnética do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ em seu estado normal é considerado atualmente que esteja associada com a existência de correlações fortes que não são deriváveis a partir de um sistema de partículas independentes. Usando o modelo de uma banda, nas Refs. [1–3] foram obtidas as propriedades acima mencionadas deste material, como resultado de uma combinação de quebra da simetria de translações espaciais e efeito de emaranhamento spin-espacial dos estados emergentes da solução de campo médio. Notavelmente, da solução do modelo não foram obtidos apenas os estados de isolante de Mott, também se previu a existência de estados de pseudogap com energias ligeiramente mais elevadas que as dos estados de Mott [1–3]. O estudo subsequente da evolução desses estados com dopagem com buracos [45], também permitiu dar explicação à existência de uma transição de fase quântica no valor de $x_c = 0.2$ concentração de buracos, o que tem sido experimentalmente detectado [34]. Esta transição parece estar associada com a coalescência do estado isolante de Mott com o estado excitado de pseudogap no valor 0.2 da dopagem. É de destacar que a natureza dessa transição ainda é um grande tema de debate na teoria dos supercondutores de alta temperatura [45].

É de interesse comentar aqui sobre as circunstâncias que tornaram possível obter propriedades de tipo correlações fortes a partir de um cálculo de campo médio:

1. O procedimento de HF não foi aplicado em sua qualidade de método de Primeiros Princípios ao problema do hamiltoniano exato do La_2CuO_4 mas sim a um modelo simples das camadas $Cu-O$ que foi construído nas Refs. [1–4, 45, 49, 50]. É bem conhecida a impossibilidade de descrever as propriedades de correlação com o método de HF quando seu esquema se aplica em sua condição de método de Primeiros Princípios à solução

do problema do hamiltoniano total do sistema. Por exemplo, o procedimento de HF para o cálculo da estrutura de bandas do La_2CuO_4 prevê *gaps* eletrônicos enormes ($\sim 17 eV$) [34] que estão longe de descrever fielmente esse material.

2. A modelagem feita nas Refs. [1–4, 45, 49, 50] é definida por um hamiltoniano livre que é basicamente de elétrons fortemente ligados (*tight – binding*) e em qualidade de interação considera, sem restrição alguma, a interação de Coulomb entre os elétrons de uma banda. Dessa maneira, ao considerar uma base de Wannier de estados e realizar abordagens convencionais de primeiros vizinhos, o modelo pode ser reduzido a um modelo de Hubbard. Note-se que os hamiltonianos de Hubbard contém correlações e que sua solução na aproximação HF permite obter propriedades de correlação tais como o antiferromagnetismo.

Com a evolução do sistema com a dopagem de buracos se observou que esse estado básico, inicialmente antiferromagnético-isolante a dopagem nula, se converte num estado desordenado-metálico no ponto crítico de concentração de buracos $x_c = 0.2$ [45] para emergir numa transição de fase quântica de segunda ordem. Nesse ponto de concentração de buracos a superfície de Fermi do sistema tem uma mudança na sua estrutura que não foi observada na modelagem com *hopping* de primeiros vizinhos depois de fazer um reajuste de parâmetros da modelagem [50]. Por isso, em nosso trabalho generalizamos o termo cinético da modelagem acima mencionada através da inclusão de *hopping* entre segundos vizinhos, de acordo com observações experimentais. A inclusão deste novo termo cinético resulta em melhor concordância da previsão da modelagem com as observações experimentais da evolução da superfície de Fermi com dopagem de buracos.

O esquema da dissertação é o seguinte: No Capítulo 2 apresentamos uma revisão do modelo de uma banda utilizado, considerações preliminares, seus respectivos argumentos, parâmetros característicos do sistema e sua solução de campo médio. No Capítulo 3 apresentamos a formulação do problema e sua solução; mostramos a evolução das bandas de energia e da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ a $T = 0 K$, encontramos que a mudança topológica da superfície de Fermi ocorre em uma concentração de buracos $x_c = 0.2$ para uma amplitude de *hopping* de segundos vizinhos sugerida pela medida experimental. Finalmente no Capítulo 4 apresentamos as Conclusões e Perspectivas de nosso trabalho.

Capítulo 2

Modelo tight-binding com interação forte de Coulomb: Estados de Wannier / Hartree-Fock

No presente capítulo se derivam as equações de Hartree-Fock em forma invariante de rotação, isso é, sem exigir soluções uniparticulares com polarização de spin independente da posição espacial do elétron, tal e como foi obtido nas Refs. [1–3]. Se apresenta as bases do modelo de uma banda, diga-se considerações mais importantes, suas respectivas argumentações e parâmetros característicos do sistema. Descrevemos o modelo simplificado da camada cobre-oxigênio eletrônico formulado nas Refs. [1–3], assim como as principais definições de sua estrutura. Se apresentam os valores dos parâmetros da modelagem ajustados na Ref. [50]. Por último, se expõe a motivação de nosso trabalho em generalizar o termo cinético da modelagem introduzindo o *hopping* entre segundos vizinhos t' com amplitude sugerida pelas medições experimentais.

2.1 Esquema Hartree-Fock

Uma descrição precisa dos sistemas quânticos de muitas partículas requer a inclusão dos potenciais de interação entre as partículas no hamiltoniano do sistema. Estas interações criam correlação ou entrelaçamento quântico, e em consequência, a função de onda do sistema contém uma grande quantidade de informação, o que em geral faz impossível na prática a solução exata da equação de Schrödinger. Estas limitações geradas pelo fato de que as equações são bastantes complexas para se resolver numericamente e ainda menos analiticamente, faz com que a física teórica examine os problemas de muitos corpos com uma série de aproximações

específicas para o problema em estudo, o que constitui hoje em dia um dos campos científicos mais intensivos computacionalmente.

Uma maneira de resolver estes problemas reside no método aproximado e simplificado de Hartree-Fock (HF). Este procedimento, cujo fundamento está no método variacional e abordagem de campo central, permite determinar as energias e funções de ondas eletrônicas para um problema de muitos corpos no âmbito da aproximação de Born-Oppenheimer. Esta abordagem consiste em desligar o movimento nuclear do movimento eletrônico e sua justificação teórica reside no fato de que a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron. Assim, intuitivamente é possível pensar que os núcleos vão se mover mais lentamente do que elétrons e, por conseguinte, o movimento eletrônico se adapta rapidamente à configuração da posição dos núcleos.

Embora seja essa aproximação bastante significativa, a solução da equação de Schrödinger ainda é bastante complexa devido a que há muitos graus de liberdade do sistema e, além disso, fica o termo da interação eletrostática que, em definitivo, complica a perspectiva da procura da solução. Uma maneira de abordar o problema foi proposta por Hartree e reside em gerar um campo elétrico médio e calcular a dinâmica de cada elétron neste campo. Visto desta maneira, a interação de um elétron com os outros do sistema é incorporado de uma maneira promediada em um potencial efetivo que sente o elétron. Assim, no estudo da estrutura intrínseca do sólido, a base de HF é a escolha natural para que o problema da interação de muitas partículas fique reduzido ao problema de partículas livres sob a ação de um campo médio. Mas esta abordagem possui dois erros conceituais na função de onda definida por Hartree. O primeiro deles é que não considera a indistinguibilidade eletrônica. Elétrons são partículas indistinguíveis e não é aceitável considerar, por exemplo, que o elétron 1 seja representado apenas pelo spin-orbital 1, o elétron 2 seja representado apenas pelo spin-orbital 2, etc. . O segundo problema com a função de onda de Hartree diz respeito à simetria da mesma. Ao efetuar-se uma distribuição eletrônica, deve-se considerar que está sendo feita uma distribuição de férmions e toda distribuição de férmions deve ser representada por funções de onda antissimétricas. Funções de onda antissimétricas são caracterizadas pela troca de sinal ao se trocar as coordenadas de dois elétrons quaisquer. Mais tarde, o método foi modificado por Fock e Slater [24], a fim de introduzir os termos de troca causada pela natureza antissimétrica da função de onda dos elétrons, resultando no chamado método Hartree-Fock.

O ponto de partida para o cálculo Hartree-Fock é escolher um conjunto de orbitais aproximados como função de ondas de prova. Na procura de uma solução aceitável para os estados próprios do sistema fazendo uso da Teoria do Funcional de Densidade com LSDA (Local Spin Density Aproximation) foi útil em um primeiro momento considerar os estados particulares Hartree-Fock com spin quantificados na mesma direção em todos os pontos do espaço, que

são:

$$\phi_k(x, s) = \begin{cases} \phi_k^\alpha(x) u_\uparrow(s) & \text{tipo } \alpha, \\ \phi_k^\beta(x) u_\downarrow(s) & \text{tipo } \beta. \end{cases} \quad (2.1)$$

Se as funções espaciais $\phi_k^\alpha(x)$ e $\phi_k^\beta(x)$ são idênticas, o cálculo Hartree-Fock chama-se de restrito, em caso contrário, sem restrições [47]. No entanto, na sua definição, ambos casos são restritivos. Estas suposições sobre a estrutura dos orbitais de uma partícula são limitações que podem atuar como ligações no processo variacional e fazer perder generalidade às soluções auto-consistente para o problema HF usado. Em outras palavras, a solução de menor energia pode não refletir a simetria global do hamiltoniano. Assim, a abordagem LSDA não é bem sucedida para qualquer sistema enquanto que o método da densidade funcional aplicado não seja capaz de obter as propriedades do estado fundamental. Por exemplo, esta deficiência pode ser observada quando se aplica o método a materiais fortemente correlacionados.

2.2 Sistema de equações canônicas Hartree-Fock invariante de rotação

Na mecânica quântica o estado físico de um sistema de N partículas é descrito por um spinor dependente das coordenadas espaciais e do spin de todas elas $\psi_n(x_1; s_1, \dots, x_N; s_N)$, onde n representa o conjunto de números quânticos do sistema. A base do método de Hartree-Fock consiste em supor que este estado pode ser expressado como uma combinação linear de N produtos de estados de uma partícula ortonormalizados $\phi_{k_i}(x_i, s_i)$ com $i = 1, \dots, N$. Se as partículas constituintes são férmions, a combinação linear de que falamos acima deve ser:

$$\psi(x_1; s_1, \dots, x_N; s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\eta_1, \dots, \eta_N} \epsilon^{\eta_1, \dots, \eta_N} \phi_{\eta_1}(x_1, s_1) \dots \phi_{\eta_N}(x_N, s_N), \quad (2.2)$$

e $\forall_i \eta_i = k_1, \dots, k_N,$

onde o termo imediatamente à direita do sinal de igualdade ($\frac{1}{\sqrt{N!}}$) representa um fator de normalização da função de onda e $\epsilon^{\eta_1, \dots, \eta_N}$ é o tensor de Levi-Civita. Esta combinação é chamada determinante de Slater e sua forma precisa que o sistema de elétrons esteja em conformidade com as restrições de antissimetria da função de onda de acordo com o princípio de exclusão de Pauli e, portanto, é uma *ansatz* adequado para a aplicação do princípio variacional. Assim, o estado de um sistema de N elétrons é descrito por um spinor de $2N$ componentes. Os respectivos estados uniparticulares são representados por spinores de 2 componentes e satisfaçam um sistema de equações integro-diferenciais tipo Pauli, acoplado; que é derivado ao se minimizar o funcional energia, sob condição de normalização de ψ e ortonormalização do sistema ϕ_{k_i} .

O hamiltoniano do sistema de elétrons, que possuem energia cinética e de interação com o meio, além de interagir a pares através de Coulomb pode ser escrito como:

$$\hat{\mathcal{H}}(x_1, \dots, x_N) = \sum_i \hat{\mathcal{H}}_0(x_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(x_i, x_j). \quad (2.3)$$

Após a realização do mencionado processo de minimizar o funcional de energia ante cada um dos orbitais se obtém um sistema de equações para os estados de uma partícula, conhecido por equações canônicas de Hartree-Fock, que constituem um conjunto de equações integro-diferenciais do movimento para as ϕ_{k_i} na forma:

$$\begin{aligned} & [\hat{\mathcal{H}}_0(x) + \sum_{\eta_1} \sum_{s'} \int d^2x' \phi_{\eta_1}^*(x', s') V(x, x') \phi_{\eta_1}(x', s')] \phi_{\eta}(x, s) - \\ & \sum_{\eta_1} [\sum_{s'} \int d^2x' \phi_{\eta_1}^*(x', s') V(x, x') \phi_{\eta}(x', s')] \phi_{\eta_1}(x, s) = \varepsilon_{\eta} \phi_{\eta}(x, s), \end{aligned} \quad (2.4)$$

com $\eta = k_1, \dots, k_N$. Expresso desta maneira, o sistema de equações de HF foi obtida por Dirac de uma maneira que não tem imposta nenhuma restrição sobre a generalidade dos orbitais procurados.

O hamiltoniano auto-consistente possui dois componentes, o tipo de Coulomb que é um potencial médio criado pelas cargas dos elétrons e o potencial de troca, que reflete o fato de que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado.

A Eq. 2.4 é resolvida num processo iterativo onde:

1. Construo-se o auto-estado $\phi_{\eta}(x, s)$ com funções conhecidas.
2. Os elementos matriciais do hamiltoniano auto-consistente ficam inteiramente expressos nessa base conhecida e onde a referida matriz pode ser diagonalizada. Obtêm-se novas auto-funções $\phi_{\eta}(x, s)$ convencionando-se que os estados ocupados devem corresponder aos autovalores ε_{η} mais baixos. O processo deve ser repetido até que o sistema atinja um nível de precisão desejado quando duas matrizes ε_{η} sucessivas venham a ser as mesmas.

A energia HF do sistema de N elétrons (E_{HF}) e a energia de interação de um elétron no estado η com os restantes (a_{η}) são dadas por:

$$E_{HF} = \sum_{\eta} \langle \eta | \hat{\mathcal{H}}_0 | \eta \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\eta, \eta_1} \langle \eta, \eta_1 | V | \eta_1, \eta \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\eta, \eta_1} \langle \eta, \eta_1 | V | \eta, \eta_1 \rangle, \quad (2.5)$$

$$a_{\eta} = \frac{1}{2} \sum_{\eta_1} \langle \eta, \eta_1 | V | \eta_1, \eta \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\eta_1} \langle \eta, \eta_1 | V | \eta, \eta_1 \rangle. \quad (2.6)$$

O último termo à direita da Eq. (2.5) é denominado de *integral de troca* e surge naturalmente como consequência da antissimetria da função de onda. A definição de produtos escalares entre *brackets* na equação acima é dada no Apêndice A. Notamos que o sistema da Eq. (2.4) é invariante de rotação porque é escrito sem impor uma direção espacial absoluta da quantização de orbitais de spin de partículas individuais.

2.3 Modelo tight-binding com interação forte de Coulomb para o La_2CuO_4

Na Fig. 2.1, se ilustra o diagrama de bandas associada ao La_2CuO_4 obtido por técnicas LAPW (Linear Aumented Plane Waves) [28]. A partir desse diagrama descrevemos a continuação nesta seção a formulação do modelo para as camadas CuO_2 desenvolvida nas Refs. [1–3].

Note-se que a última banda ocupada está meio cheia o que prevê comportamento metálico do material (curva vermelha na Fig. 2.1). A forma desta banda sugere a validade de um esquema de elétrons fortemente ligados (*tight – binding*) para o gás de elétrons que a preenche. O elétron menos ligado ao composto La_2CuO_4 , é aquele que não está emparelhado no Cu^{2+} , ao contrário do O^{2-} na camada, não tem sua última camada ($3d$) fechada. Estes elétrons em uma imagem qualitativa podem ser estimados como os que constituem a única banda do material que corta o nível de Fermi nos cálculos da Ref. [28]. Por isso, é razoável considerar que esses elétrons são fortemente correlacionados às células base CuO_2 e com especial preferência aos átomos de Cu correspondentes, dado o completamento das camadas do O^{2-} . A ideia acima justifica tomar a rede associada com o modelo TB e que resultaria na banda eletrônica semicheia da Ref. [28], uma rede quadrada de pontos coincidentes com os sítios de Cu no plano CuO_2 e onde os elétrons são fortemente localizados.

A presença de todos os outros elétrons que preenchem as outras bandas em conjunto com as cargas nucleares que neutralizam a eletrônica, desempenha um papel duplo no modelo considerado. Primeiro: como um meio efetivo polarizável ao qual associamos certa permissividade dielétrica ϵ que reduz o campo produzido por qualquer carga pontual estranha a ele. Segundo: sua distribuição espacial e magnitude é considerada essencial para garantir com sua ação a ordem periódica do sólido, o que é modelado após assumir que esses elétrons e cargas nucleares criam um potencial periódico na rede pontual e confinante, W_γ . O modelo é completado considerando as interações internas do gás eletrônico que preenche a banda semicheia considerada e também sua interação com o excedente de cargas (*jellium*) que os neutraliza F_b e que se modela como uma distribuição gaussiana de cargas positivas em torno de cada ponto

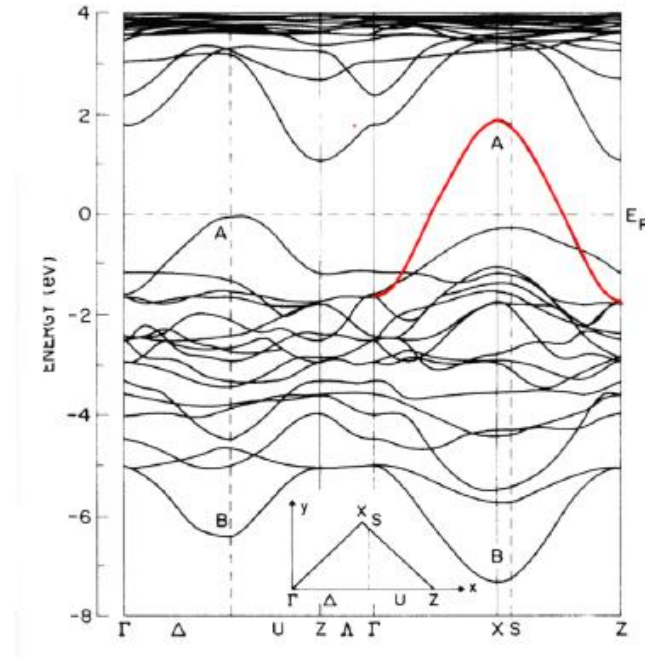


Figura 2.1: Estrutura de bandas para o La_2CuO_4 calculada por Matheis e cols. em 1987 e por Horsch, Stephan e cols. em 1993. Ref. [28].

da rede, com um raio característico b .

O hamiltoniano do modelo tem a forma:

$$\hat{\mathcal{H}}(\mathbf{x}) = \hat{\mathcal{H}}_0(\mathbf{x}) + \int d^2y V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \quad (2.7)$$

onde

$$\hat{\mathcal{H}}_0(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + W_\gamma(\mathbf{x}) + F_b(\mathbf{x}), \quad (2.8)$$

$$W_\gamma(\mathbf{x}) = W_\gamma(\mathbf{x} + \mathbf{R}), \quad (2.9)$$

$$F_b(\mathbf{x}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \sum_{\mathbf{R}} \int d^2y \frac{1}{\pi b^2} \frac{\exp(-\frac{(\mathbf{y}-\mathbf{R})^2}{b^2})}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}, \quad b \ll p, \quad (2.10)$$

$$V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{|\mathbf{x}-\mathbf{y}|}. \quad (2.11)$$

Em nosso trabalho fazemos uma extensão do termo cinético do hamiltoniano livre através da inclusão de *hopping* entre segundos vizinhos (ver Apêndice B).

A interação entre um par de elétrons é dada pelo potencial de Coulomb que inclui uma constante dielétrica que assume-se determinada pela resposta dielétrica associada ao gás de elétrons e núcleos que formam o meio no qual o gás se move. Esta interação determina um custo de energia repulsiva forte o suficiente para não colocar dois elétrons (ou buracos) no mesmo sítio. Quando esta energia local domina sobre a energia de *hopping*, o estado fundamental é um isolante devido aos fortes efeitos de correlação.

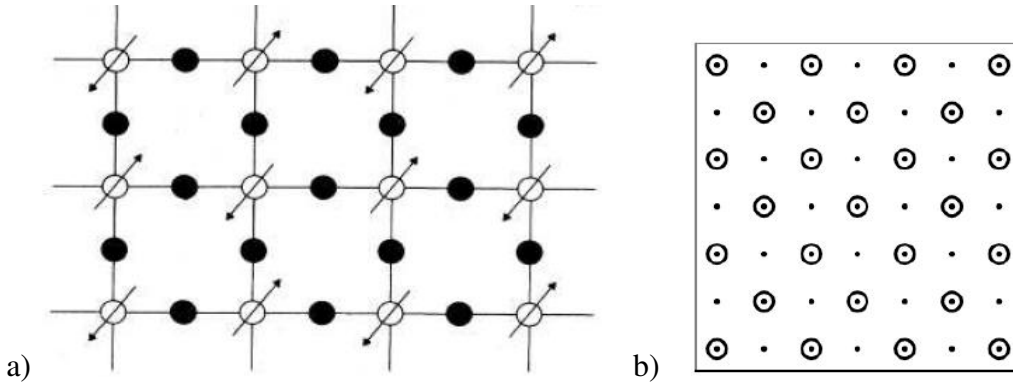


Figura 2.2: a) Estrutura magnética do La_2CuO_4 em suas camadas bidimensionais $Cu - O$. O Cu e o O são representados por círculos abertos e fechados respectivamente. b) Rede pontual absoluta associada ao modelo das camadas $Cu - O$ e determinada por duas subredes independentes coincidentes com os sítios dos átomos de Cu . Refs. [1–3].

Na procura de propriedades de correlações fortes do gás de elétrons foi útil libertar restrições de simetria ao separar a rede pontual absoluta em duas sub-redes representadas com pontos coincidentes com os sítios de Cu [2, 3]. Na fase normal o La_2CuO_4 é antiferromagnético (Fig. 2.2) e se tem que a invariância translacional que leva de um Cu a um Cu vizinho próximo é quebrada. Por essa razão, nas Refs. [2, 3] foi considerado que os estados de uma partícula no tratamento HF poderiam quebrar a invariância translacional. Por conseguinte, o estado físico que descreve os orbitais de HF deve ser equivalente ante translações discretas que transformam uma sub-rede em ela mesma (Fig. 2.2), mas não ante as que transformam uma sub-rede na outra. Este grupo de translações é um subgrupo do conjunto de simetrias do

cristal original e portanto sua representação no espaço inverso \mathbf{k} , deve ser mais reduzida em número de estados.

É importante trabalhar em uma representação que mostre de forma independente as características do estado eletrônico em cada uma das duas sub-redes. Isto vai permitir analisar, no mesmo esquema, soluções de diferentes qualidades. Pensando nisso, nas Refs. [1–3] se define analiticamente cada uma das duas sub-redes pontuais $r = 1$ ou 2 na forma:

$$\mathbf{R}^{(r)} = \sqrt{2}n_1p\mathbf{q}_1 + \sqrt{2}n_2p\mathbf{q}_2 + \mathbf{q}^{(r)}, \quad (2.12)$$

$$\mathbf{q}^{(r)} = \begin{cases} \mathbf{0}, & \text{se } r = 1, \\ p\mathbf{e}_{x_1}, & \text{se } r = 2, \end{cases}$$

$$\mathbf{q}_1 = \frac{\mathbf{e}_{x_1} + \mathbf{e}_{x_2}}{\sqrt{2}}, \quad (2.13)$$

$$\mathbf{q}_2 = \frac{\mathbf{e}_{x_2} - \mathbf{e}_{x_1}}{\sqrt{2}}, \quad (2.14)$$

onde \mathbf{q}_1 y \mathbf{q}_2 são os vetores unitários na base de ambas sub-redes e \mathbf{e}_{x_1} y \mathbf{e}_{x_2} são os vetores unitários na base da rede absoluta.

Assim pois, as soluções que procuramos são autofunções do grupo de translações discretas $\hat{T}_{\mathbf{R}^{(1)}}$, que transformam uma sub-rede em ela mesma:

$$\hat{T}_{\mathbf{R}^{(1)}}\phi_{\mathbf{k},l} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^{(1)})\phi_{\mathbf{k},l}. \quad (2.15)$$

Se a rede pontual for infinita, a zona de Brillouin associada a $\hat{T}_{\mathbf{R}^{(1)}}$ seria a zona sombreada na Fig. 2.3, enquanto que o quadrado maior representa a zona associada ao grupo de translações na rede total. Uma vez que é impossível considerar a rede infinita, então também será considerar a zona de Brillouin como um contínuo; portanto, é escolhido dentro dela a rede de estados \mathbf{k} que asseguram periodicidade das $\phi_{\mathbf{k},l}$ sobre as fronteiras da rede total $x_1 = -Lp$ e Lp , $x_2 = -Lp$ e Lp (Fig. 2.3). Isto é

$$\mathbf{k} = \begin{cases} \frac{2\pi}{Lp}(n_{x_1}\mathbf{e}_{x_1} + n_{x_2}\mathbf{e}_{x_2}) \\ \text{com } n_{x_1}, n_{x_2} \in \mathbb{Z} \\ e -\frac{L}{2} \leq n_{x_1} \pm n_{x_2} < \frac{L}{2}. \end{cases} .$$

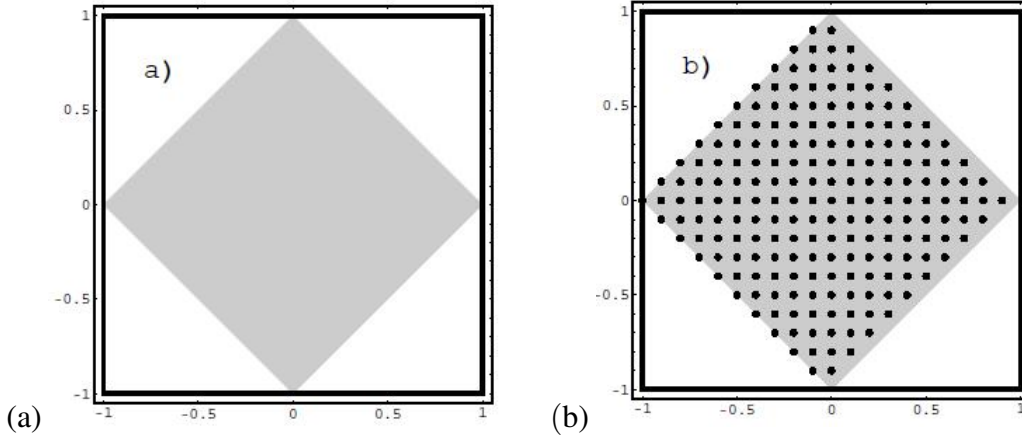


Figura 2.3: a) Zona de Brillouin associada ao grupo $\hat{T}_{\mathbf{R}(1)}$ para uma rede pontual infinita. b) Zona de Brillouin associada ao grupo $\hat{T}_{\mathbf{R}(1)}$ para uma rede pontual finita com condições periódicas em suas fronteiras. A escala unidade significa $\frac{\pi}{p}$. Refs. [1–3].

O número de elementos neste subgrupo de translações é $\frac{N}{2}$, ou seja, a metade do número de elementos que há no grupo de translações da rede total.

Se trabalha numa base descrita nas Refs. [1–3]. Seja a base tight-binding na aproximação de uma banda:

$$\varphi_{\mathbf{k}}^{(r,\sigma_z)}(\mathbf{x},s) = \sqrt{\frac{2}{N}} u^{\sigma_z}(s) \sum_{\mathbf{R}^{(r)}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}^{(r)}) \varphi_0(\mathbf{x} - \mathbf{R}^{(r)}), \quad (2.16)$$

$$\hat{\sigma}_z u^{\sigma_z} = \sigma_z u^{\sigma_z},$$

$$\varphi_0(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{2a^2}\right), \quad a \ll p, \quad (2.17)$$

onde N é o número de elétrons no gás dinâmico e $\hat{\sigma}_z$ o operador de projeção de spin na direção z , perpendicular às camadas CuO_2 ; $\sigma_z = -1$ ou 1 , seus valores próprios; $r = 1$ ou 2 , a etiqueta de cada uma das sub-redes. Na aproximação de pequena sobreposição entre vizinhos próximos, ou seja de sub-redes diferentes, apenas se perde o caráter ortogonal de elementos correspondentes a diferentes sub-redes com a mesma quantização do spin. No entanto, a ortogonalização de elementos diferentes correspondentes à mesma sub-rede, assim como a norma unitária de todo elemento, são asseguradas, já que só envolvem sobreposição entre vizinhos não próximos.

Os orbitais $\varphi_0(\mathbf{x} - \mathbf{R}^{(r)})$ são chamados de Wannier e representam a amplitude de probabilidade de encontrar um elétron no local $\mathbf{R}^{(r)}$, isto é, na base de CuO_2 que representa. Estas

formas radiais são multiplicadas por termos que dependem de outras grandezas que caracterizam o estado do elétron, como seu spin. A aproximação é de uma banda porque se toma somente um orbital de Wannier, quando poderia ser uma base completa de funções que refletem mais de perto os efeitos específicos da complexidade estrutural da célula básica CuO_2 . Assim, o potencial efetivo sob cada elétron do gás, é quadrático nas vizinhanças de cada sítio Cu e limitado fortemente as células CuO_2 . A intensidade e o alcance destes termos são parâmetros a serem fixados pelo ajuste dos resultados teóricos com os experimentais.

2.3.1 Parâmetros livres da modelagem.

Na Ref. [45] obteve-se uma transição de fase quântica de segunda ordem entre um estado antiferromagnético isolante existente inicialmente a dopagem nula e um estado paramagnético metálico existente no ponto crítico de concentração de buracos $x_c = 0.2$. Os parâmetros livres da modelagem com *hopping* a primeiros vizinhos introduzidos aqui foram: $\varepsilon = 12,5$, constante dielétrica do meio efetivo; $m = m_e$, massa efetiva do meio; $\tilde{a} = 0,25$, raio em que sobrevivem os orbitais de Wannier gaussianos; $t = -0,25 \text{ eV}$, amplitude do *hopping* a primeiros vizinhos e $\tilde{b} = 0,05$, raio em que sobrevive a densidade de carga associada ao meio neutralizante. Para a obtenção desses parâmetros, suportados nos resultados obtidos nas Refs. [1–3], se procurou fixar simultaneamente: a largura de banda de Matheis a $3,8 \text{ eV}$ (Fig. 2.4, tal e como mostra o perfil de dispersão da Fig. 2.1) e o *gap* do estado normal antiferromagnético isolante do La_2CuO_4 a $2,0 \text{ eV}$ (Fig. 2.4). Com o valor do *overlapping* dos estados de Wannier de primeiros vizinhos assim ajustado ($e^{-\frac{1}{4\tilde{a}^2}}$), a evolução do sistema com a dopagem com buracos resultou em uma mudança na topologia da superfície de Fermi no ponto crítico de concentração de buracos $x_c = 0.2$, conforme resultado experimental [5].

Na Ref. [50] se fez um reajuste dos parâmetros livres da modelagem com *hopping* a primeiros vizinhos conforme observações experimentais: $\varepsilon = 21$; $t = -0,44 \text{ eV}$; $m = 2,5 m_e$; $\tilde{a} = 0,09$ e $\tilde{b} = 17,125 \cdot 10^{-3}$. Com esse novo reajuste de parâmetros se confirmou a transição de fase quântica observada em $x_c = 0,2$ concentração de buracos. Mas, não conseguimos conciliar esta transição de fase com a mudança estrutural da superfície de Fermi no ponto crítico de concentração de buracos devido ao baixo *overlapping* alcançado pelos estados de Wannier. A mudança topológica da superfície de Fermi neste reajuste de parâmetros da modelagem teve efeito em uma concentração de buracos $x = 0,1$ (Fig. 2.5).

Em consequência, a motivação de nosso trabalho ficou em generalizar o termo cinético da modelagem introduzindo o *hopping* entre segundos vizinhos t' . Este novo parâmetro a fixar faz um ajuste *tight – binding* à estrutura de bandas da modelagem o que poderá favorecer uma melhor evolução de sua superfície de Fermi com a dopagem de buracos.

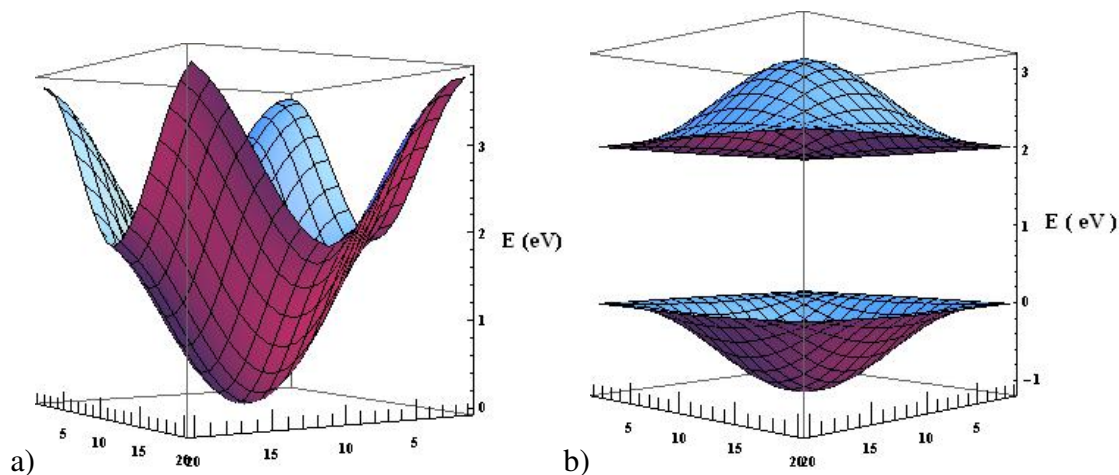


Figura 2.4: Banda de energia semi-cheia duas vezes degenerada: a) paramagnética e metálica, b) antiferromagnética isolante. Refs. [45, 50].

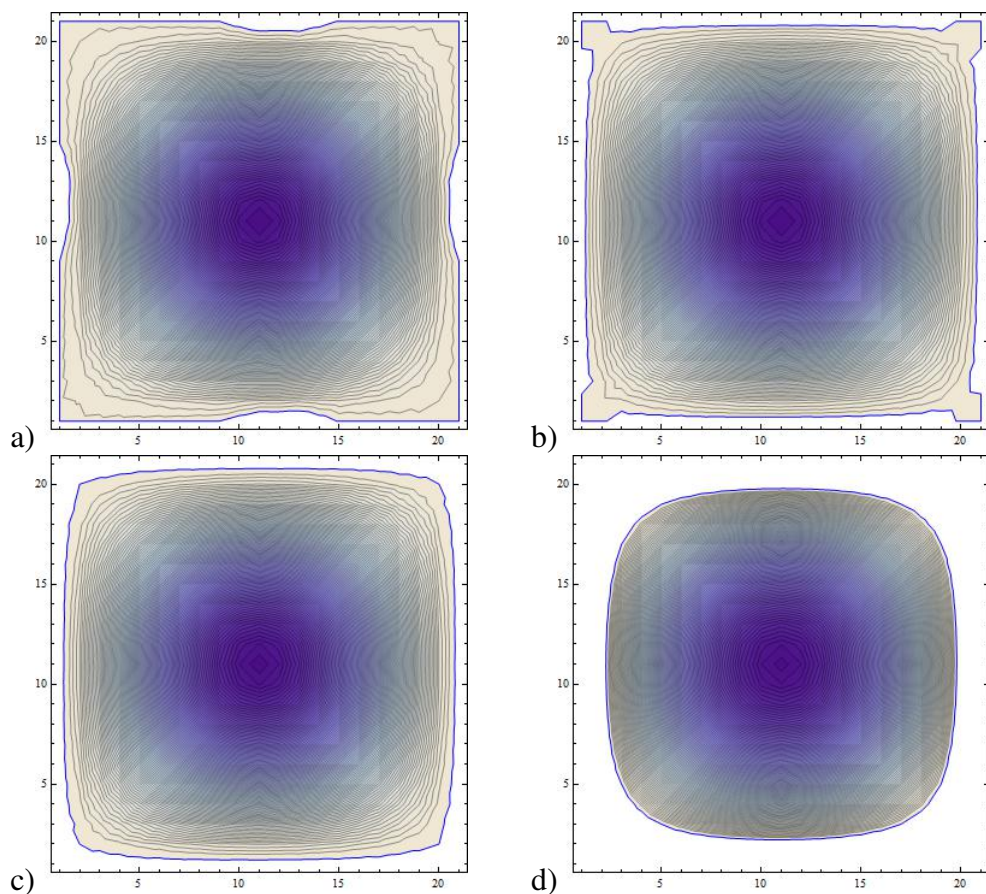


Figura 2.5: Evolução da superfície de Fermi na medida que a concentração de buracos aumenta para a modelagem com *hopping* entre segundos vizinhos nulo ($t' = 0$). As superfícies de Fermi mostradas correspondem aos valores de dopagem: a) $x = 0.02$, b) $x = 0.075$, c) $x = 0.095$, d) $x = 0.3$. Ref. [50].

Capítulo 3

Evolução da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$: Transição fase antiferromagnética - fase supercondutora

Neste Capítulo se formula e se soluciona o problema de nosso trabalho. Se apresenta o problema matricial equivalente que resulta de projetar a Eq. 2.4 na base *tight – binding* 2.16 com a inclusão da dopagem com buracos, tal e como foi feito nas Refs. [45, 50] suportados na formulação da modelagem criada nos trabalhos [1–3]. Se faz o ajuste *tight – binding* das bandas de energias da modelagem fixando a amplitude de *hopping* entre segundos vizinhos t' de acordo com as medições experimentais realizadas ao $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [29]. Se apresenta a evolução com a dopagem de buracos do espectro de bandas de energias verificando-se seu desenvolvimento obtido na Ref. [45]. Mostra-se a evolução da superfície de Fermi em uma ampla gama de concentrações de buracos ($0 \leq x \leq 0.3$). O desenvolvimento deste nível de energia está em concordância com as observações experimentais e onde observa-se uma mudança topológica de sua estrutura no ponto crítico de concentração de buracos $x_c = 0.2$ [5]. Fazemos análises de nossos resultados e destacamos uma estabilidade do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) na transição da fase antiferromagnética para a fase supercondutora.

3.1 Formulação do problema

Sejam os estados procurados escritos na forma

$$\phi_{\mathbf{k},l}(\mathbf{x},s) = \sum_{r,\sigma_z} B_{r,\sigma_z}^{\mathbf{k},l} \phi_{\mathbf{k}}^{(r,\sigma_z)}(\mathbf{x},s), \quad (3.1)$$

onde $\varphi_{\mathbf{k}}^{(r,\sigma_z)}(\mathbf{x},s)$ representa a base *tight – binding* na modelagem de uma banda, \mathbf{k} o vetor de onda associado ao espaço recíproco reduzido da rede absoluta e l é a etiqueta dos restantes números quânticos necessários para especificar o estado estacionário em questão. Substituindo (2.7) em (2.4) e após projetar o resultado obtido na base $\varphi_{\mathbf{k}'}^{(t,\alpha_z)}$, encontramos o seguinte problema matricial autoconsistente a resolver:

$$\left[E_{\mathbf{k}}^0 + \tilde{\chi}(G_{\mathbf{k}}^C - G_{\mathbf{k}}^i - F_{\mathbf{k}}) \right] \cdot B^{\mathbf{k},l} = \tilde{\varepsilon}_l(\mathbf{k}) I_{\mathbf{k}} \cdot B^{\mathbf{k},l}. \quad (3.2)$$

Na equação acima os parâmetros:

$$\tilde{\chi} = \frac{me^2 a^2}{4\pi\hbar^2 \varepsilon \varepsilon_0 p}, \quad (3.3)$$

$$\tilde{\varepsilon}_l(\mathbf{k}) = \frac{ma^2}{\hbar^2} \varepsilon_l(\mathbf{k}), \quad (3.4)$$

são adimensionais, assim como todos os parâmetros implícitos na definição das matrizes:

$$\begin{aligned} E_{\mathbf{k}}^0 &= \left\| E_{\mathbf{k},(t,r,\alpha_z,\sigma_z)}^0 \right\|_{4 \times 4}, \quad G_{\mathbf{k}}^C = \left\| G_{\mathbf{k},(t,r,\alpha_z,\sigma_z)}^C \right\|_{4 \times 4}, \\ G_{\mathbf{k}}^i &= \left\| G_{\mathbf{k},(t,r,\alpha_z,\sigma_z)}^i \right\|_{4 \times 4}, \quad F_{\mathbf{k}} = \left\| F_{\mathbf{k},(t,r,\alpha_z,\sigma_z)} \right\|_{4 \times 4}, \\ I_{\mathbf{k}} &= \left\| I_{\mathbf{k},(t,r,\alpha_z,\sigma_z)} \right\|_{4 \times 4}, \end{aligned}$$

cujas origens são a energia livre, os termos de Coulomb e de troca, o potencial de interação com o fundo neutralizante e o termo de sobreposição dos orbitais de Wannier respetivamente. A forma de cada um dos elementos matriciais é mostrada no Apêndice B.

Nesta nova representação a condição de normalização da função de onda de cada estado particular assume a forma:

$$B^{\mathbf{k},l*} \cdot I_{\mathbf{k}} \cdot B^{\mathbf{k},l} = 1. \quad (3.5)$$

A Eq. 3.2 é não linear nas variáveis $B_{r,\sigma_z}^{\mathbf{k},l}$, que são as quatro componentes de cada vetor $B^{\mathbf{k},l}$, e representam uma medida da amplitude de probabilidade de encontrar o elétron no estado (\mathbf{k},l) , na sub-rede r , com quantização σ_z do spín ao longo do eixo z . Em vista de resolver numericamente o sistema 3.2 pelo método de iterações sucessivas, é conveniente pre-multiplicar por $I_{\mathbf{k}}$ para cada \mathbf{k} . Note-se que para cada \mathbf{k} serão obtidos quatro autovalores ($l = 1, 2, 3, 4$), referentes às quatro bandas da ZBR. Da Eq. 3.2 pode-se observar que na representação $\varphi_{\mathbf{k}}^{(r,\sigma_z)}(\mathbf{x},s)$ o potencial de interação HF , e em geral o hamiltoniano total do sistema, são diagonais em bloco com respeito aos estados \mathbf{k} , o qual é resultado de sua comutação com

o grupo de translações discreta reduzido. A prova disso não é complicada e baseia-se no fato de que os estados HF que interagem possuem estrutura de Bloch, ou seja, são autoestados do grupo de translações discretas reduzido.

A solução da equação Eq. 3.2 é feita pelo método de iterações sucessivas iniciando em um estado com ordem antiferromagnético em condição de banda semicheia. As bandas obtidas foram as mais estáveis no cálculo numérico, isto é, aquelas de energias mais baixas.

3.2 Resultados e discussão

3.2.1 Ajuste tight-binding das bandas de energias

Há muitos experimentos e resultados teóricos que dão suporte à presença de *hopping* entre segundos vizinhos t' em cupratos. A topologia da superfície de Fermi vista por *ARPES* (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) [5, 37] e a mudança do sinal do coeficiente Hall como uma função da dopagem [20] pode ser melhor compreendida com a presença de t' . De acordo com a versão estendida do modelo de Hubbard (t, t', U) ou modelo $t - J(t, t', J)$, que tem em conta o *hopping* de segundos vizinhos t' , a forte dispersão da intensidade do pico espectral observado por *ARPES* do ponto nodal $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ ao ponto antinodal $(\pi, 0)$ pode ser entendida por um adequado t' [5, 40, 42].

Na Fig. 3.1 representamos a estrutura de bandas de energia do La_2CuO_4 para diferentes valores da amplitude de *hopping* entre segundos vizinhos t' . A representação é dada na *zona de Brillouin reduzida* (*ZBR*) com o quadrado centrado no ponto do espaço recíproco $(0,0)$. Os pontos nodais $(\pm\frac{\pi}{2}, \pm\frac{\pi}{2})$ neste espaço estão localizados nos centros das faces dos quadrados e os pontos antinodais $(\pm\pi, 0)$ e $(0, \pm\pi)$ estão localizados nos cantos. As bandas em sua representação obedecem a simetria elétron-buraco das camadas CuO_2 do La_2CuO_4 e que está bem patente no hamiltoniano da modelagem.

Como podemos observar (Fig. 3.1), a inclusão de t' mantém inalterado em 2.0 eV a lacuna de isolamento ajustada na modelagem para só *hopping* entre primeiros vizinhos t [50]; no entanto, a estrutura das bandas depende da razão entre *hoppings* $\frac{t'}{t}$. Um aumento da proporção $\frac{t'}{t}$ faz que a curvatura das bandas na vizinhança da fronteira da *ZBR* adquira um caráter mais côncavo. Esta modificação estrutural das bandas também resulta numa mudança na evolução da superfície de Fermi do sistema. Os elétrons mais energéticos na banda de valência adquirem mais profundidade em direção ao centro da *ZBR* na medida em que a curvatura fronteira das bandas tornar-se mais pronunciada. Com o aumento da dopagem os buracos portadores irão ocupar estes locais mais profundos de elétrons pronto para a condução. Em consequência, a evolução da superfície de Fermi vai ser controlada pela razão $\frac{t'}{t}$. A mudança topológica

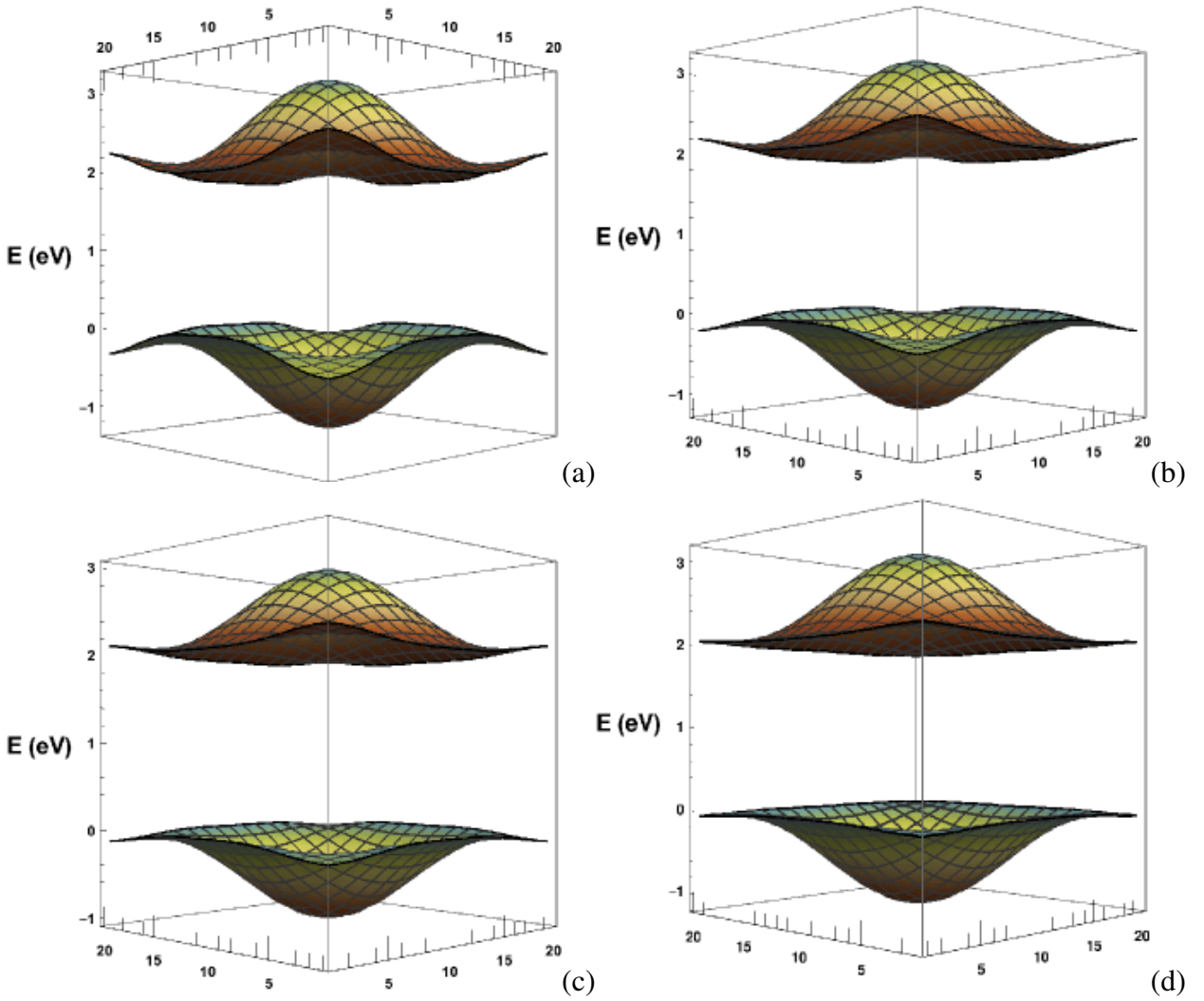


Figura 3.1: Bandas de energias do La_2CuO_4 para diferentes valores de *hopping* entre segundos vizinhos: a) $t' = -0.5t$, b) $t' = -0.4t$, c) $t' = -0.3t$, d) $t' = -0.12t$.

observada nesta superfície de energia depende sensivelmente do sinal e do valor de t' .

Em nosso trabalho fizemos o ajuste *tight – binding* das bandas de energias fixando a amplitude de t' de acordo com as medições experimentais realizadas no $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (Tab. 3.1). A relação entre as amplitudes dos *hoppings* escolhida é $t' = -0.12t$ e corresponde ao ajuste experimental da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [29].

Quantity	0*	0**	I***	II***	III***	IV***	V***	VI***	VII****	VIII****	IX****	X****
	LSCO	LSCO	LSCO	LSCO	LSCO	Bi2212 SCOC	YBCO	SCOC	YBCO	LSCO	LSCO	YBCO
t , eV	0.587	0.486	0.416	0.35	0.35	0.35	0.40	0.40	0.349	0.43	–	–
t'/t	-0.085	-0.18	-0.350	-0.20	-0.12	-0.34	-0.42	-0.35	-0.028	-0.17	–	–
t''/t	0.154	0.012	–	0.15	0.08	0.23	-0.25	0.25	0.178	–	–	–
J , eV	0.115	0.109	0.125	0.14	0.14	0.14	0.17	0.12	–	–	0.126	0.125, 0.150
$J/ t $	0.196	0.224	0.300	0.40	0.40	0.40	0.43	0.30	–	–	–	–

* GTB method parameters.

** *Ab initio* parameters obtained in the present paper.

*** Parameters obtained by fitting to experimental data.

**** *Ab initio* parameters.

***** Parameters obtained from two-magnon Raman scattering.

Tabela 3.1: Parâmetros *tight – binding* e de interação magnética calculado por diferentes métodos para vários materiais supercondutores de alta temperatura crítica. Ref. [29].

3.2.2 Evolução do espectro de bandas de energias

Para compreender o problema da supercondutividade de alta T_c é crucial estudar a evolução da estrutura de bandas destes materiais em uma ampla gama de dopagens. Neste contexto, *ARPES* provou ser uma ferramenta muito poderosa [12, 20, 39]. De fato, os estudos no $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ têm contribuído muito para a compreensão das estruturas eletrônicas das camadas CuO_2 [5, 39].

Na Fig. 3.2 se representa a evolução com a dopagem com buracos do espectro de banda de energias do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0.2$) para uma relação de amplitude entre *hoppings* $t' = -0.12t$.

Pode-se ver que os primeiros buracos portadores estão localizados nos pontos nodais da banda de condução, enquanto os estados eletrônicos mais energéticos encontram-se localizados na mesma região nodal ($\pm \frac{\pi}{2}, \pm \frac{\pi}{2}$) só que na banda de valência.

Com o aumento da concentração de buracos no $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, a lacuna de isolamento diminui e as bandas de energias passam por uma mudança estrutural. Esta mudança na estrutura das bandas está associada a uma curvatura mais pronunciada nas fronteiras da *ZBR*, além de um aumento da sua largura. O *gap* de isolamento se fecha na vizinhança de $x_c = 0.2$ concentração de buracos para se converter em um *pseudo – gap*. Neste ponto crítico de concentração de buracos ocorre uma transição de fase quântica de segunda ordem de um estado isolante com

correlações antiferromagnéticas, existente inicialmente em banda semicheia, para um estado paramagnético metálico, tal e como foi obtido na Ref. [45].

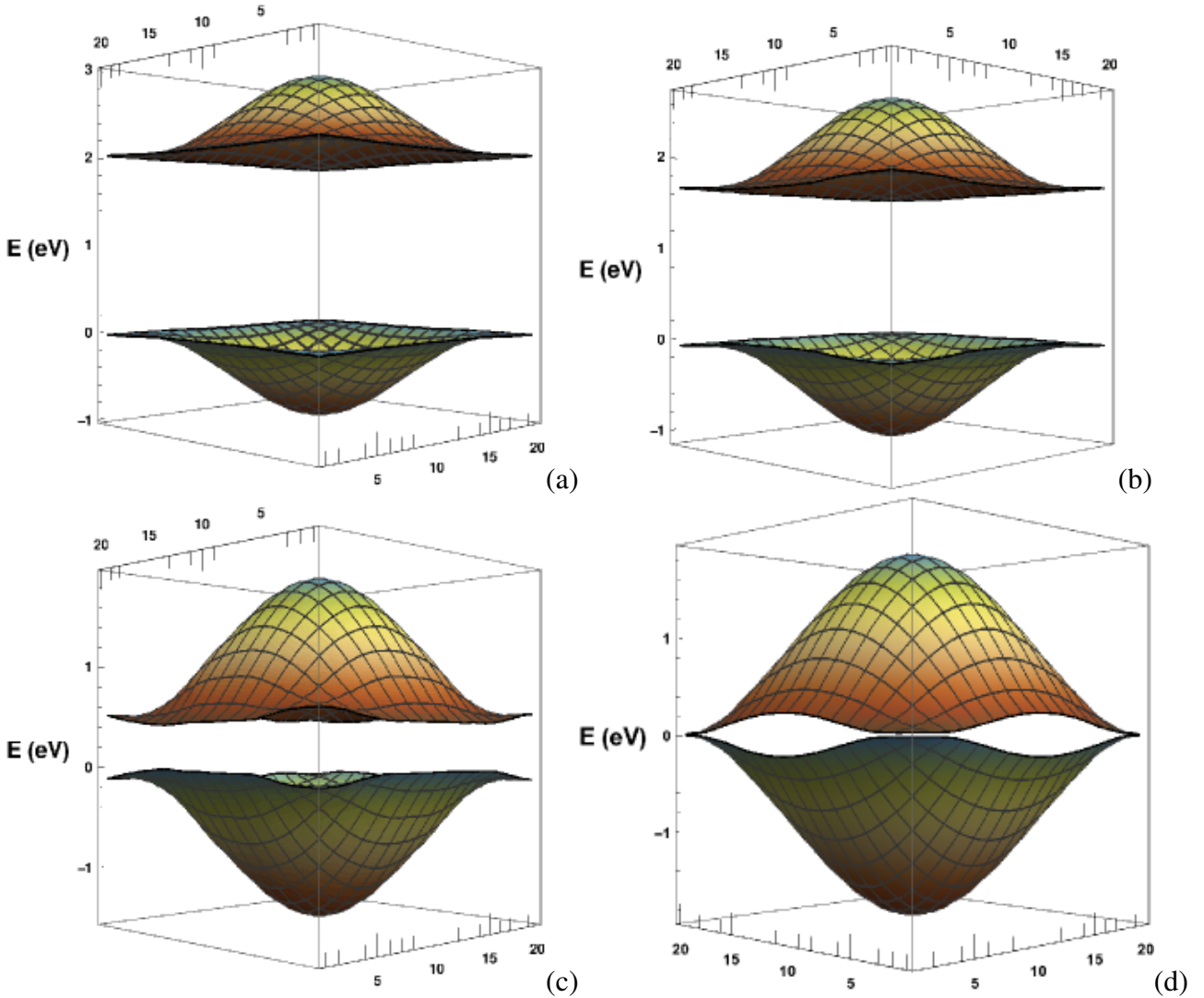


Figura 3.2: Evolução das bandas de energias do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ com o aumento da dopagem com buracos: a) $x = 0$, b) $x = 0.05$, c) $x = 0.15$, d) $x = 0.2$.

3.2.3 Evolução da superfície de Fermi

A superfície de Fermi é definida como a superfície de energia no espaço recíproco que separa os orbitais vazios dos orbitais ocupados. Neste trabalho, temos observado mudanças sistemáticas na superfície de Fermi subjacente ao $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ em uma ampla gama de dopagens com buracos ($0 \leq x \leq 0.3$) e para uma amplitude de *hopping* entre segundos vizinhos $t' = -0.12t$.

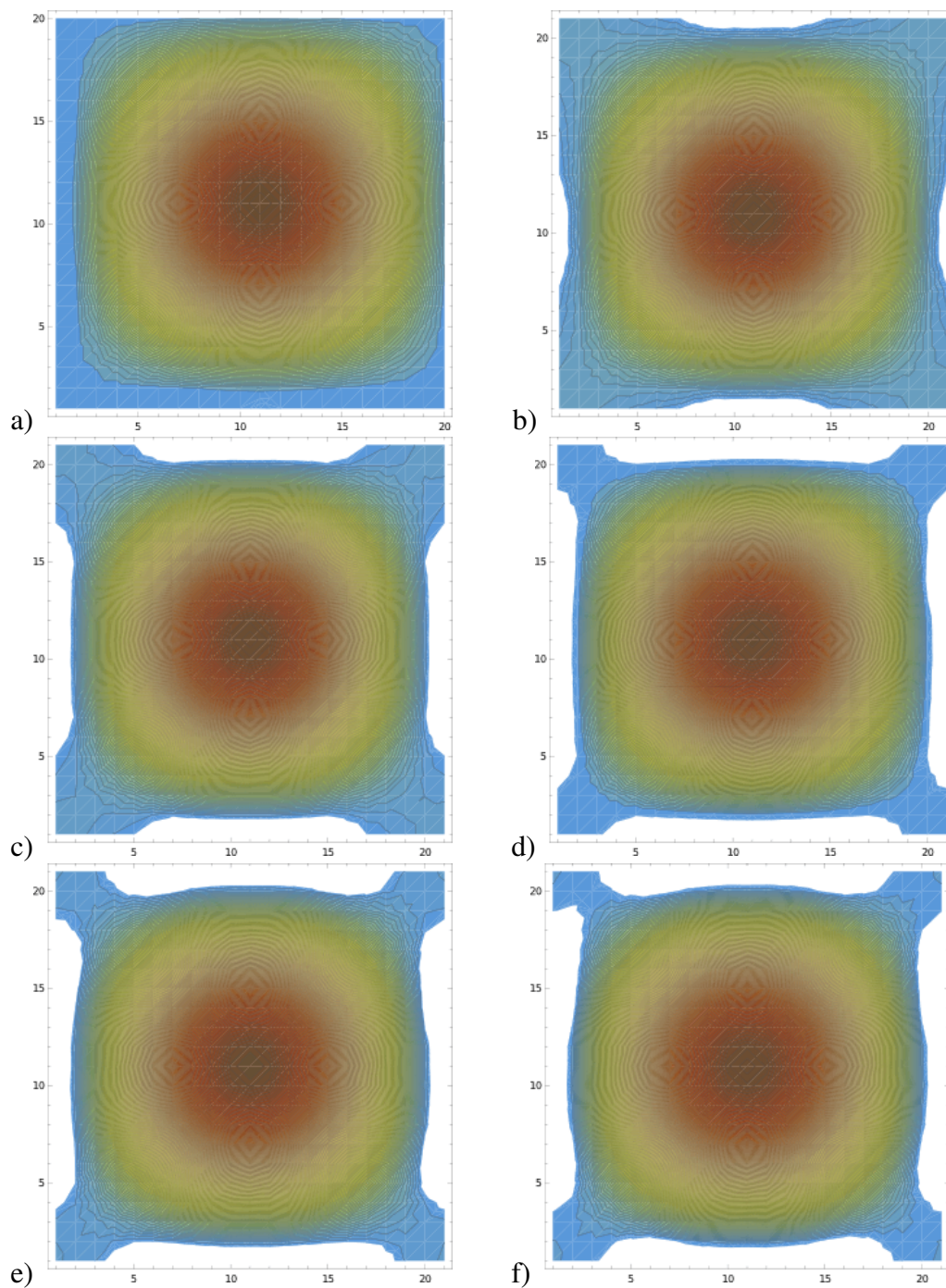


Figura 3.3: Evolução da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ com o aumento da dopagem com buracos. As superfícies de Fermi apresentadas correspondem aos valores de concentração de buracos: a) $x = 0$, b) $x = 0.025$, c) $x = 0.05$, d) $x = 0.075$, e) $x = 0.1$, f) $x = 0.125$.

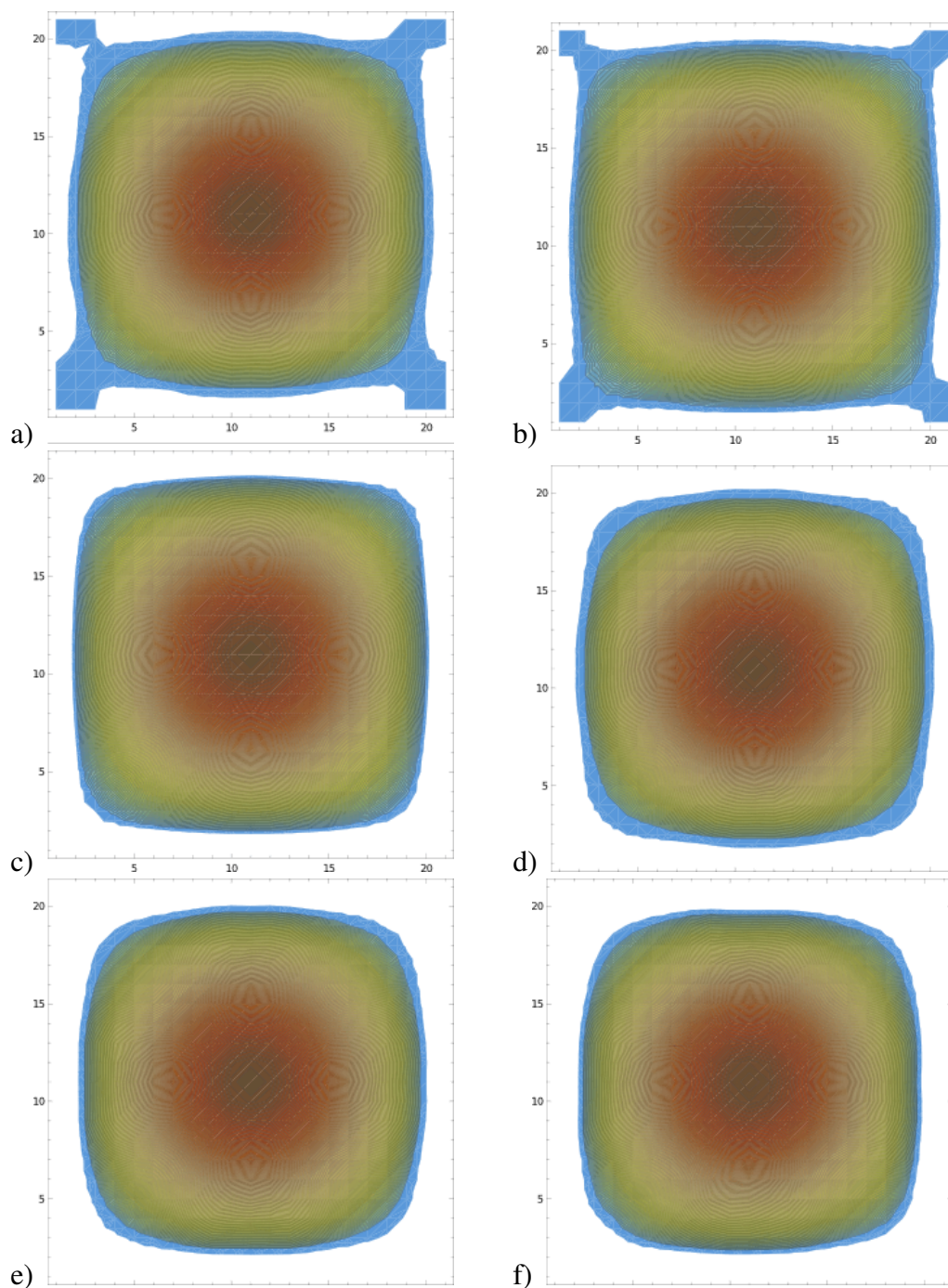


Figura 3.4: Evolução da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ com o aumento da dopagem com buracos. As superfícies de Fermi apresentadas correspondem aos valores de concentração de buracos: a) $x = 0.15$, b) $x = 0.175$, c) $x = 0.2$, d) $x = 0.225$, e) $x = 0.25$, f) $x = 0.3$.

Nas Figs. 3.3 e 3.4, mostra-se a evolução da superfície de Fermi com o aumento da dopagem com buracos. A área de cor branco corresponde aos locais ocupados pelos buracos

e a área de diversas cores aos locais ocupados pelos elétrons. Assim a região ocupada por elétrons esta dada por uma escala de cores e cuja clareza representa os sítios de maiores níveis de energias. Na medida em que dopamos podemos observar como os buracos portadores começam a ocupar os locais de estados eletrônicos mais excitados na banda de valência e que correspondem aos pontos nodais $(\pm\frac{\pi}{2}, \pm\frac{\pi}{2})$ (Fig. 3.3 b), para depois se estender por toda a região perto da fronteira da *ZBR*. Na região de baixa dopagem a estrutura da superfície de Fermi é constituída por uma espécie de *arcos de Fermi* formados em torno dos pontos nodais que aclaram áreas que chamamos de *bolsos de buracos* (Figs. 3.3 b - 3.4 b). O comprimento destes *arcos* cresce proporcionalmente à dopagem com buracos, até a concentração de buracos $x_c = 0.2$. Neste ponto crítico de dopagem ocorre uma mudança topológica na superfície de Fermi: de uma superfície de buracos centrada no ponto (π, π) a uma superfície de elétrons centrada no ponto $(0, 0)$ [5, 6]. Com o aumento da dopagem ($x \geq 0.2$) a superfície de Fermi torna-se um quadrado com faces paralelas à *ZBR*.

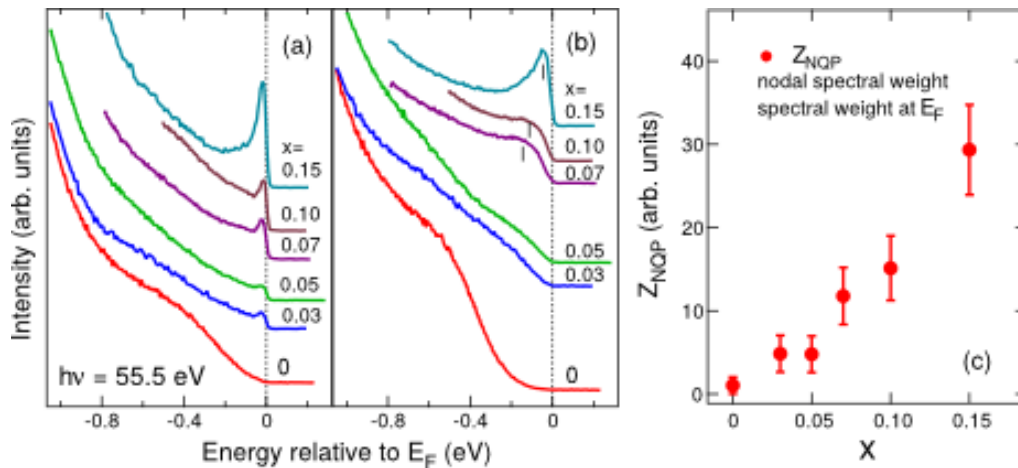


Figura 3.5: Espectro *ARPES* do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ na segunda zona de Brillouin em $\mathbf{k} = \mathbf{k}_F$ para vários níveis de energia: a) na direção nodal $(0,0) - (\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$, b) na direção antinodal $(0,0) - (\pi, 0)$. c) Dependência com a dopagem com buracos do *peso espectral* da *QP* no ponto nodal $(\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$, Z_{NQP} . Ref. [43].

A evolução do espectro de energias do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ através de estudos experimentais *ARPES* é bem discutida na região de baixa dopagem em torno da transição isolante-supercondutor ($x \simeq 0.06$) [42, 43]. Estes estudos revelam a origem do comportamento metálico do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ levemente dopado através da observação de um forte espalhamento da intensidade do pico espectral *QP* (*quasipartícula*) cruzando o nível de Fermi na direção nodal $(0,0) - (\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ (Fig. 3.5 a), que leva à formação de um *arco* de superfície de Fermi (Fig. 3.6). O peso espectral da *QP* cresce com a dopagem com buracos (Fig. 3.5 c) e conduz à noção de

que apenas uma parte da superfície de Fermi sobrevive como um *arco* em torno dos pontos nodais [11]. Confirma-se que essa *QP* existe no nível de Fermi nos pontos antinodais $(\pi, 0)$ e $(0, \pi)$ na região de alto dopagem ($x \geq 0.2$), consistente com a forma da superfície de elétrons centrada no ponto $(0, 0)$. Assim ocorre uma mudança do centro topológico da superfície de Fermi: do ponto (π, π) ao ponto $(0, 0)$.

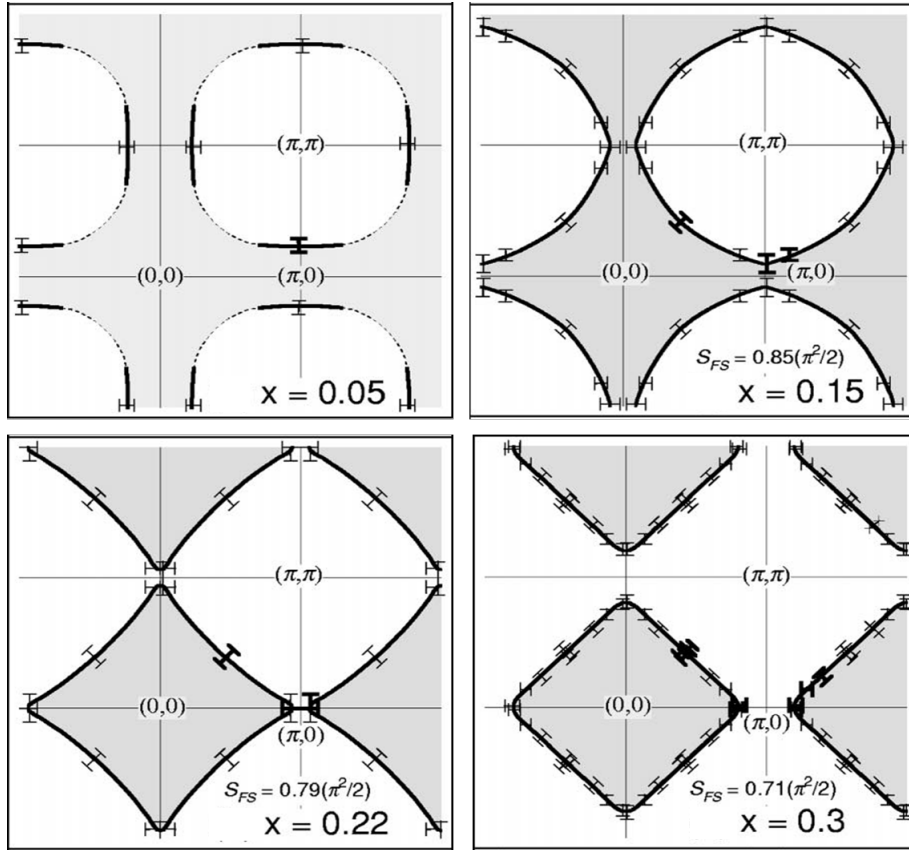


Figura 3.6: Evolução da superfície de Fermi com o aumento da dopagem com buracos no $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, obtido no experimento *ARPES*. Ref. [5].

Nas Figs. 3.5 (a) e 3.5 (b) apresentamos a evolução com a dopagem com buracos da intensidade espectral da *QP* no $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ obtida com o experimento *ARPES* perto do ponto nodal ($k \sim (\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$) e o ponto antinodal ($k \sim (\pi, 0)$), respectivamente [43]. No ponto ligeiramente dopado $x = 0.03$ o *pico da QP* atravessa a superfície de Fermi na direção nodal $(0, 0) - (\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$ (Fig. 3.5 a) e conduz à formação dos chamados *arcos de Fermi* (Fig. 3.6). Na Fig. 3.5 (c) se observa como no ponto nodal o *peso espectral* finito da *QP* existe na superfície de Fermi exceto para dopagem nula ($x = 0$) e cresce com a concentração de buracos, sem uma mudança abrupta, através da fronteira de transição *isolante – supercondutor* ($x \sim 0.06$). Na medida em que a dopagem aumenta o cruzamento do *pico da QP* na superfície de Fermi nas imedia-

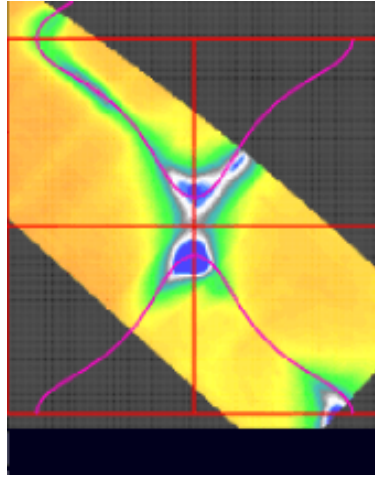


Figura 3.7: Cálculo da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ nas vizinhanças de $x_c = 0.2$ concentração de buracos conforme estudos *ARPES*. A área azul indica os *hot spots* da singularidade de Van Hove e que residem nas vizinhanças do ponto $(\pi, 0)$. Ref. [48].

ções do ponto antinodal vai se evidenciando, indicando um alongamento dos *arcos de Fermi* (Fig. 3.5 b). O *peso espectral* do *pico da QP* neste ponto antinodal aumentará com a dopagem com buracos o que conduz à chegada dos buracos neste ponto. Em nossos resultados, a chegada de buracos aos pontos antinodais ocorre no ponto crítico de concentração de buracos $x_c = 0.2$.

Na Fig. 3.6 observa-se o mapeamento da superfície de Fermi no espaço dos momentos para vários níveis de dopagem. A distribuição da superfície de Fermi no ponto de concentração de buracos $x = 0.22$, assim como na zona de alta dopagem ($x = 0.3$), mostra claramente uma superfície de Fermi que encerra elétrons. Para o dopagem $x = 0.15$ observa-se uma superfície de Fermi que encerra buracos com uma topologia diferente da superfície de elétrons observada em $x = 0.22$. Em nossos resultados essa mudança topológica da superfície de Fermi é observada no ponto crítico da concentração de buracos $x_c = 0.2$.

Resultados experimentais enfatizam a relação particular entre o *gap* supercondutor tipo *d-wave* e a ocupação de elétrons no ponto antinodal do espaço recíproco $k = (\pi, 0)$ como a razão para a melhora da ligação entre buracos [5]. Assim, na região de ótima e alta dopagem, a ordem supercondutora será susceptível à deformação da superfície de Fermi a essas densidades de dopagem. Em consequência, a consideração de t' nos cupratos, resulta em uma melhora da correlação de pares.

Sabe-se que a presença significativa de t' nos cupratos altera a singularidade de Van Hove na densidade de estados, mas é sempre em torno de $k = (\pi, 0)$ [48]. Este ponto antinodal fica nas vizinhanças da região dos *hot spots*, uma região de dispersão muito baixa em torno da singularidade de Van Hove (Fig. 3.7). Portanto, pode ser que o ajuste ótimo de t' resulte em

uma alta densidade de estados na superfície de Fermi. De acordo com nossos resultados o melhor ajuste de t' para o $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ corresponde à proporção $t' = -0.12t$.

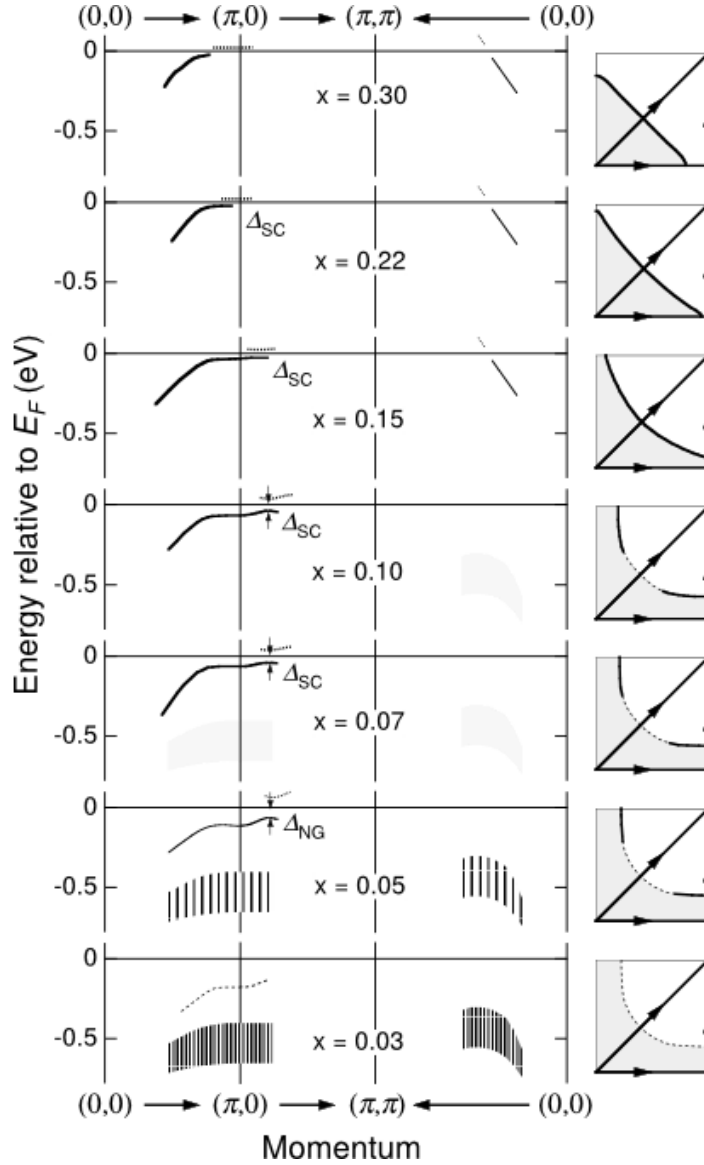


Figura 3.8: Resultados *ARPES* do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0.03 \leq x \leq 0.3$). Imagem esquemática da: a) estrutura de bandas (lado esquerdo), b) superfície de Fermi (lado direito). Δ_{SC} : *gap* supercondutor. Δ_{NG} : “*gap* do estado normal”. Ref. [5].

A Fig. 3.8 mostra a dependência do parâmetro de ordem supercondutor com a mudança estrutural da superfície de Fermi. A evolução dos buracos nos cantos da *ZBR* diminui o *gap* supercondutor na direção $(\pi, 0) - (\pi, \pi)$ até fazê-lo zero com a chegada dos mesmos. Indicando, assim, a forte dependência entre a ordem supercondutora e os sítios de estados eletrônicos que

na dopagem estão sendo ocupados por buracos. Em nossos resultados, a presença dos buracos nos cantos da *ZBR* ocorre no ponto crítico de concentração de buracos. Este fato demonstra a forte estabilidade do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) na transição da fase antiferromagnética para a fase supercondutora.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

4.1 Conclusões

Nesta dissertação de mestrado estudamos a evolução da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ao generalizar o termo cinético de uma modelagem *tight-binding* previamente construída sob as camadas CuO_2 com interação forte de Coulomb.

Para isso fizemos uma revisão bibliográfica suficiente com foco naqueles elementos que permitem caracterizar os sistemas de elétrons fortemente correlacionados, com especial interesse no composto $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Apresentamos uma revisão do modelo utilizado de uma banda, considerações preliminares, seus respectivos argumentos e parâmetros característicos do sistema, assim como de sua solução de campo médio local no contexto de estados de Wannier e Hartree-Fock.

Fizemos uma extensão do termo cinético da modelagem através da inclusão de *hopping* entre segundos vizinhos t' . Isto resulta em melhor concordância da previsão da modelagem e as observações experimentais da evolução da superfície de Fermi com a dopagem por buracos.

O valor do novo termo cinético é fixado a partir do *hopping* entre primeiros vizinhos t para uma relação de amplitude $t' = -0.12t$, em concordância com o ajuste experimental da superfície de Fermi do $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Observa-se na região de baixa dopagem que a estrutura da superfície de Fermi é constituída por *arcos de Fermi* formados em torno dos pontos nodais. O comprimento destes arcos cresce proporcionalmente à dopagem com buracos até atingir a concentração crítica de buracos $x_c = 0,2$, onde verifica-se uma transformação topológica da superfície de Fermi de acordo com as observações experimentais. Esta modificação topológica da superfície de Fermi se ajusta a uma mudança de seu centro topológico no ponto crítico de concentração de buracos: de uma superfície de Fermi de buracos centrada no ponto (π, π) a uma superfície de Fermi de elétrons centrada no ponto $(0, 0)$. A partir da dopagem crítica mencionada a superfície de Fermi torna-se um quadrado com faces paralelas à zona de Brillouin

reduzida (*ZBR*).

Resultados experimentais mostram a relação particular entre o *gap* supercondutor tipo *d* – *wave* e a ocupação por elétrons dos sítios antinodais da *ZBR*. De fato, a evolução dos buracos nos cantos da *ZBR* diminui o *gap* supercondutor na direção $(\pi, 0) - (\pi, \pi)$ até fazê-lo zero com a chegada dos mesmos em sua concentração crítica. Esse desenvolvimento dos buracos na *ZBR* foi observado em nosso trabalho, o que destaca a estabilidade de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) na transição da fase antiferromagnética para a fase supercondutora.

4.2 Perspectivas

Para finalizar propomos algumas recomendações com vistas à extensão do trabalho:

1. Fazer uma avaliação do parâmetro de ordem supercondutor na base *tight – binding* da modelagem. Uma aproximação de campo médio do modelo estendido $t - J(t, t', J)$ na representação da base *tight – binding* considerada e sua correspondente diagonalização conduz ao sistema de equações do *gap* supercondutor. Os parâmetros de interação forte repulsiva de Coulomb U e de acoplamento antiferromagnético J poderiam ser estimados na modelagem utilizada neste trabalho.

2. Escrever e resolver a equação para estados ligados Bethe-Salpeter do modelo que está sendo investigado. Considerar especificamente a procura de estados ligados no canal buraco-buraco, que pode descrever a existência de pares de Cooper na teoria. Este estudo poderia definir a existência de pares pré-formados. Subsequentemente, dependendo do tamanho dos pares resultantes poderia-se talvez definir a supercondutividade a alta temperatura em cupratos como determinada por uma condensação de Bose dos pares pré-formados.

3. A fim de otimizar o estudo acima, é adequado avaliar a resposta dielétrica dos estados obtidos (isolante e pseudogap) na dependência de dopagem com buracos. Para fazer isso é preciso calcular o núcleo da interação repulsiva de Coulomb, utilizado na equação Bethe-Salpeter, blindado por função dielétrica dependente do *momentum*. A polarização vai ser tomada na aproximação de um laço. Este procedimento poderia ser essencial para justificar que a forte repulsão de Coulomb a distâncias da ordem do tamanho do par de Cooper (conhecida experimentalmente como da ordem de algumas constante da rede) é suficientemente blindada para permitir que correlações magnéticas atrativas consigam formar pares ligados de buracos. Este cálculo já foi feito na Ref. [49] para um simples modelo de *tight – binding*.

Referências

- [1] A Cabo Bizet and A Cabo Montes de Oca . *Fases de Mott y Pseudogap a partir de un modelo simple del $La_{2-x}Sr_xCuO_4$: Como las fases de Mott y de Pseudogap emergen de un modelo simple para las capas CuO_2* . Editorial Academica Espanola, 2012.
- [2] A Cabo-Bizet and A Cabo Montes de Oca. Spontaneous symmetry breaking approach to $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ properties: Hints for matching the Mott and Slater pictures. *Physics Letters A*, 373(21):1865–1869, 2009.
- [3] A Cabo-Bizet and A Cabo Montes de Oca. Hartee Fock Symmetry Breaking Effects in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$: Hints for connecting the Mott and Slater Pictures and Pseudogap Prediction. *Symmetry*, 2(1):388–417, 2010.
- [4] A Cabo Montes de Oca, NH March and A Cabo-Bizet. Hartree-Fock solutions of 2D interacting Tight-Binding electrons: Mott properties and room temperature superconductivity indications. *International Journal of Modern Physics B*, 28(04):1450027, 2014.
- [5] A Ino, C Kim, M Nakamura, T Yoshida, T Mizokawa, A Fujimori, Z-X Shen, T Kakeshita, H Eisaki and S Uchida. Doping-dependent evolution of the electronic structure of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ in the superconducting and metallic phases. *Physical Review B*, 65(9):094504, 2002.
- [6] A Paramekanti, M Randeria and N Trivedi. High- T_c superconductors: A variational theory of the superconducting state. *Physical Review B*, 70(5):054504, 2004.
- [7] AA Kordyuk. Pseudogap from ARPES experiment: Three gaps in cuprates and topological superconductivity. *Low Temperature Physics*, 41(5):319–341, 2015.
- [8] AA Vargas-Paredes, M Cariglia and MM Doria. Is the pseudogap a topological state? *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 376:40–50, 2015.
- [9] AJ Schofield. Non-fermi liquids. *Contemporary Physics*, 40(2):95–115, 1999.

- [10] PW Anderson. The resonating valence bond state in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ and superconductivity. *Science*, 235(4793):1196–1198, 1987.
- [11] D LeBoeuf, N Doiron-Leyraud, J Levallois, R Daou, J-B Bonnemaïson, NE Hussey, L Balicas, BJ Ramshaw, R Liang, DA Bonn, WN Hardy, S Adachi, C Proust and L Taillefer. Electron pockets in the Fermi surface of hole-doped high- T_c superconductors. *Nature*, 450(7169):533–536, 2007.
- [12] D Lu, IM Vishik, M Yi, Y Chen, RG Moore and Z-X Shen. Angle-resolved photoemission studies of quantum materials. *Annual Reviews Condensed Matter Physics*, 3(1): 129–167, 2012.
- [13] G Deutscher. Andreev–Saint-James reflections: A probe of cuprate superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 77(1):109–135, 2005.
- [14] G Fernandez. Electronic configuration of the polyelectronic atoms. <http://www.quimica.fisica.com/configuracion-electronica-atomos-polielectronicos.html>, 2009.
- [15] G Vianna Santos. Semiconductors materials. <http://eletronicaemcasa.blogspot.com.br/2013/02/materiais-semicondutores.html>, 2013.
- [16] PG De Gennes. *Superconductivity of metals and alloys*. Perseus Books Group, 1999.
- [17] GR Stewart. Non-Fermi-liquid behavior in d - and f -electron metals. *Reviews of Modern Physics*, 73(4):797–855, 2001.
- [18] H Hosono, K Tanabe, E Takayama-Muromachi, H Kageyama, S Yamanaka, H Kumakura, M Nohara, H Hiramatsu and S Fujitsu. Exploration of new superconductors and functional materials, and fabrication of superconducting tapes and wires of iron pnictides. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(3):033503, 2015.
- [19] H Yokoyama, M Ogata, Y Tanaka, K Kobayashi and H Tsuchiura. Crossover between BCS superconductor and doped Mott insulator of d -wave pairing state in two-dimensional Hubbard model. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(1):014707, 2013.
- [20] IM Vishik, WS Lee, RH He, M Hashimoto, Z Hussain, TP Devereaux and ZX Shen. Arpes studies of cuprate fermiology: superconductivity, pseudogap and quasiparticle dynamics. *New Journal of Physics*, 12(10):105008, 2010.
- [21] J Bardeen, LN Cooper and JR Schrieffer. Theory of superconductivity. *Physical Review*, 108(5):1175–1204, 1957.

- [22] J Chang, Ch Niedermayer, R Gilardi, NB Christensen, HM Ronnow, DF McMorrow, M Ay, J Stahn, O Sobolev, A Hiess and others. Tuning competing orders in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ cuprate superconductors by the application of an external magnetic field. *Physical Review B*, 78(10):104525, 2008.
- [23] J Zaanen and O Gunnarsson. Charged magnetic domain lines and the magnetism of high- T_c oxides. *Physical Review B*, 40(10):7391–7394, 1989.
- [24] JC Slater. *The self-consistent field for molecules and solids*, volume 4. McGraw-Hill New York, 1974.
- [25] JG Bednorz and KA Müller. Possible high T_c superconductivity in the $BaLaCuO$ system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2):189–193, 1986.
- [26] JM Tranquada, BJ Sternlieb, JD Axe, Y Nakamura and S Uchida. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature*, 375(6532): 561–563, 1995.
- [27] L Bascones. Superconductivity at record temperatures in metal hydrides. <https://gefesref.org/2016/01/28/superconductividad-a-temperaturas-record-en-hidruros-metalicos/>, 2016.
- [28] LF Mattheiss. Electronic band properties and superconductivity in $La_{2-y}X_yCuO_4$. *Physical Review Letters*, 58:1028–1030, 1987.
- [29] M Korshunov, A Gavrichkov, SG Ovchinnikov, ZV Pchelkina, IA Nekrasov, MA Korotin and VI Anisimov. Parameters of the effective singlet-triplet model for band structure of high- t_c cuprates by alternative approaches. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 99(3):559–565, 2004.
- [30] M Shay, A Keren, G Koren, A Kanigel, O Shafir, L Marcipar, G Nieuwenhuys, E Morenzoni, A Suter, T Prokscha, M Dubman and D Podolsky. Interaction between the magnetic and superconducting order parameters in a $La_{1.94}Sr_{0.06}CuO_4$ wire studied via muon spin rotation. *Physical Review B*, 80(14):144511, 2009.
- [31] N Wolchover. The quantum secret to superconductivity. <https://www.quantamagazine.org/20160222-mega-magnet-reveals-superconductor-secret/>, 2016.
- [32] NF Mott. Metal-Insulator Transition. *Reviews of Modern Physics*, 40(4):677–683, 1968.
- [33] PA Lee, N Nagaosa and X-G Wen. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 78(1):17–85, 2006.

- [34] R Daou, N Doiron-Leyraud, D LeBoeuf, SY Li, F Laliberte, O Cyr-Choinierel, YJ Jo, L Balicas, J-Q Yan, J-S Zhou, JB Goodenough and L Taillefer. Linear temperature dependence of resistivity and change in the Fermi surface at the pseudogap critical point of a high- T_c superconductor. *Nature Physics*, 5(1):31–34, 2009.
- [35] RB Laughlin. Hartree-Fock computation of the high- T_c cuprate phase diagram. *Physical Review B*, 89:035134, 2014.
- [36] S Favre. *Superconductores de alta temperatura critica : fabricacion y estudio de ceramicas de PrY-123*. Tesis de doctorado, 2015.
- [37] S Sugai, Y Takayanagi, N Hayamizu, T Muroi, R Shiozaki, J Nohara, K Takenaka and K Okazaki. Superconducting pairing and the pseudogap in the nematic dynamical stripe phase of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25(47):475701, 2013.
- [38] SS Kancharla, B Kyung, D Senechal, M Civelli, M Capone, G Kotliar and A-MS Tremblay. Anomalous superconductivity and its competition with antiferromagnetism in doped mott insulators. *Physical Review B*, 77(18):184516, 2008.
- [39] T Tohyama and S Maekawa. Angle-resolved photoemission in high T_c cuprates from theoretical viewpoints. *Superconductor Science and Technology*, 13(4):R17–R32, 2000.
- [40] T Tohyama, C Gazza, CT Shih, YC Chen, TK Lee, S Maekawa and E Dagotto. Stripe stability in the extended $t - J$ model on planes and four-leg ladders. *Physical Review B*, 59(18):R11649–R11652, 1999.
- [41] T Tohyama, S Nagai, Y Shibata and S Maekawa. Effect of Stripes on Electronic States in Underdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Physical Review Letters*, 82(24):4910–4913, 1999.
- [42] T Yoshida, XJ Zhou, K Tanaka, WL Yang, Z Hussain, Z-X Shen, A Fujimori, S Sahrakorpi, M Lindroos, RS Markiewicz, A Bansil, S Komiyama, Y Ando, H Eisaki, T Kakeshita and S Uchida. Systematic doping evolution of the underlying Fermi surface of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Physical Review B*, 74(22):224510, 2006.
- [43] T Yoshida, XJ Zhou, T Sasagawa, WL Yang, PV Bogdanov, A Lanzara, Z Hussain, T Mizokawa, A Fujimori, H Eisaki, Z-X Shen, T Kakeshita and S Uchida. Metallic Behavior of Lightly Doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ with a Fermi Surface Forming an Arc. *Physical Review Letters*, 91(2):027001, 2003.
- [44] VJ Emery, SA Kivelson and JM Tranquada. Stripe phases in high-temperature superconductors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(16):8814–8817, 1999.

- [45] VM Martinez Alvarez, A Cabo-Bizet and A Cabo Montes de Oca. How the insulator and pseudogap states coalesce beneath the superconductor dome. *International Journal of Modern Physics B*, 28(22):1450146, 2014.
- [46] W Meissner and R Ochsenfeld. A new effect concerning the onset of superconductivity. *The Science of Nature*, 21(44):787–788, 1933.
- [47] WE Pickett. Electronic structure of the high-temperature oxide superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 61(2):433–512, 1989.
- [48] WE Pickett. High temperature superconductors at optimal doping. *Iranian Journal of Physics Research*, 6(3):221–221, 2006.
- [49] Y Vazquez-Ponce, D Oliva Agüero and A Cabo Montes de Oca. About the role of 2D screening in high temperature superconductivity. *Physics Letters A*, 353(2-3):255–268, 2006.
- [50] Y Vielza de la Cruz and A Cabo Montes de Oca. Optimization of a model for the CuO planes in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *arXiv:1410.1780v1*, 2014.

Apêndice A

Definições

Para melhor informação da notação representada pode-se remitir às Refs. [1-3].

A.1 Notação dos brackets

Os termos bracket representam as seguintes integrais:

$$\begin{aligned}\langle m|\hat{h}_0|p\rangle &\equiv \sum_s \int d^2x \phi_m^*(x,s) \hat{h}_0(x) \phi_p(x,s), \\ \langle m,n|V|o,p\rangle &\equiv \sum_{s,s'} \int d^2x d^2x' \phi_m^*(x,s) \phi_n^*(x',s') V(x,x') \phi_o(x',s') \phi_p(x,s),\end{aligned}$$

onde m, n, o e p denotam qualquer possível ordenação de números quânticos.

A.2 Definições adimensionais

$$\tilde{p} = 1,$$

$$\tilde{a} = \frac{a}{p},$$

$$\tilde{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{R}}{p},$$

$$\tilde{V} = \frac{ma^2}{\hbar^2} V,$$

onde: \tilde{p} , unidade de distância; \tilde{a} : longitude característica adimensional; $\tilde{\mathbf{R}}$: vetor de posição dos pontos da rede e \tilde{V} : potencial de Coulomb adimensional.

Apêndice B

Elementos matriciais

Para melhor informação da notação representada pode-se remitir às Refs. [1-3].

B.1 Elementos matriciais

Os elementos matriciais do hamiltoniano auto-consistente que representam energia livre, *overlapping* dos estados de Wannier e fundo de carga neutralizante possuem a forma:

$$E_{\mathbf{k},(t,\alpha_z),(r,\sigma_z)} = \delta_{\alpha_z,\sigma_z} [(\tilde{W}_{00} + 4\tilde{t}' e^{i\varphi'} \cos k_1 p \cos k_2 p) \delta_{t,r} + 2\tilde{t} e^{i\varphi} (\cos k_1 p + \cos k_2 p) \delta_{t,r+1}],$$

$$I_{\mathbf{k},(t,\alpha_z),(r,\sigma_z)} = \delta_{\alpha_z,\sigma_z} [(I_{00} + 4I_{02} \cos k_1 p \cos k_2 p) \delta_{t,r} + 2I_{01} (\cos k_1 p + \cos k_2 p) \delta_{t,r+1}],$$

$$F_{\mathbf{k},(t,\alpha_z),(r,\sigma_z)} = \delta_{\alpha_z,\sigma_z} [(F_{00} + 4F_{02} \cos k_1 p \cos k_2 p) \delta_{t,r} + 2F_{01} (\cos k_1 p + \cos k_2 p) \delta_{t,r+1}],$$

onde \tilde{W}_{00} é o potencial químico e que representa a mudança no ponto zero de energia; \tilde{t} é a amplitude do *hopping* entre primeiros vizinhos e φ sua fase; \tilde{t}' é a amplitude de *hopping* entre segundos vizinhos e φ' sua fase. Os outros parâmetros incluídos nos elementos matriciais acima são definidos como:

$$\begin{aligned}
I_{00} &= \langle \mathbf{0} | \mathbf{0} \rangle \\
&= 1, \\
I_{01} &= \langle \mathbf{0} | \tilde{\mathbf{p}}_i \rangle \\
&= e^{-\frac{1}{4\tilde{a}^2}}, \\
I_{02} &= \langle \mathbf{0} | \tilde{\mathbf{p}}_i + \tilde{\mathbf{p}}_j \rangle \\
&= e^{-\frac{1}{2\tilde{a}^2}}, \quad \tilde{\mathbf{p}}_i \perp \tilde{\mathbf{p}}_j, \\
F_{00} &= \frac{2}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{R}}} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}} \langle \tilde{\mathbf{R}}, \mathbf{0}^b | \tilde{\mathbf{V}} | \mathbf{0}^b, \tilde{\mathbf{R}} \rangle, \\
F_{01} &= \frac{2}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{R}}} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}+\tilde{\mathbf{p}}_i} \langle \tilde{\mathbf{R}} + \tilde{\mathbf{p}}_i, \mathbf{0}^b | \tilde{\mathbf{V}} | \mathbf{0}^b, \tilde{\mathbf{R}} \rangle, \\
F_{02} &= \frac{2}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{R}}} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}+\tilde{\mathbf{p}}_i+\tilde{\mathbf{p}}_j} \langle \tilde{\mathbf{R}} + \tilde{\mathbf{p}}_i + \tilde{\mathbf{p}}_j, \mathbf{0}^b | \tilde{\mathbf{V}} | \mathbf{0}^b, \tilde{\mathbf{R}} \rangle, \quad \tilde{\mathbf{p}}_i \perp \tilde{\mathbf{p}}_j.
\end{aligned}$$

O termo $\eta_{\tilde{\mathbf{R}}}$ indica a ocupação por um elétron do sítio localizado pelo vetor $\tilde{\mathbf{R}}$ e é igual a 1 ou 0 nos casos de que o sítio estiver ocupado ou vazio respectivamente.

Os elementos matriciais do potencial direito são:

$$\begin{aligned}
G_{\mathbf{k},(t,\alpha_z),(r,\sigma_z)}^{dir} &= \sum_{\mathbf{k}',l} \theta_{(\varepsilon_F - \varepsilon_l(\mathbf{k}'))} \delta_{\alpha_z, \sigma_z} \times [\delta_{t,r} B_{(t',\sigma_z')}^{\mathbf{k}',l*} \delta_{\sigma_z', \sigma_z''} (\delta_{t',t''} Z_0^{(t',t'')}) + \\
&+ \delta_{t',t''+1} Z_1^{(\mathbf{k}',t',t'')} B_{(t'',\sigma_z'')}^{\mathbf{k}',l} + \delta_{t,r+1} B_{(t',\sigma_z')}^{\mathbf{k}',l*} \delta_{\sigma_z', \sigma_z''} \times \\
&\times (\delta_{t',t''} Z_1^{(\mathbf{k}',t',t'')} + \delta_{t',t''+1} Z_3^{(\mathbf{k},\mathbf{k}',t',t'')} B_{(t'',\sigma_z'')}^{\mathbf{k}',l})],
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
Z_0^{(t',t'')} &= \frac{2}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \left\langle \tilde{\mathbf{R}}(t',t''), \mathbf{0} \left| \tilde{V} \right| \mathbf{0}, \tilde{\mathbf{R}}(t',t'') \right\rangle, \\
Z_1^{(\mathbf{k},t',t'')} &= \frac{2}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \sum_i \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')+\tilde{\mathbf{p}}_i} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i) \left\langle \tilde{\mathbf{p}}_i + \tilde{\mathbf{R}}(t',t''), \mathbf{0} \left| \tilde{V} \right| \mathbf{0}, \tilde{\mathbf{R}}(t',t'') \right\rangle, \\
Z_3^{(\mathbf{k},\mathbf{k}',t',t'')} &= \frac{2}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \sum_{i,j} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')+\tilde{\mathbf{p}}_i+\tilde{\mathbf{p}}_j} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{k}' \cdot \mathbf{p}_j) \times \\
&\quad \times \left\langle \tilde{\mathbf{p}}_i + \tilde{\mathbf{R}}(t',t''), \tilde{\mathbf{p}}_j \left| \tilde{V} \right| \mathbf{0}, \tilde{\mathbf{R}}(t',t'') \right\rangle.
\end{aligned}$$

Os elementos matriciais do potencial de troca são:

$$\begin{aligned}
G_{\mathbf{k},(t,\alpha_z),(r,\sigma_z)}^{ind} &= \sum_{\mathbf{k}',l} \theta_{(\varepsilon_F - \varepsilon_l(\mathbf{k}'))} \times [B_{(r,\sigma_z)}^{\mathbf{k}',l*} S_0^{(\mathbf{k},\mathbf{k}',t,r)} B_{(t,\alpha_z)}^{\mathbf{k}',l} + B_{(r,\sigma_z)}^{\mathbf{k}',l*} S_1^{(\mathbf{k},\mathbf{k}',t,r+1)} \times \\
&\quad \times B_{(t+1,\alpha_z)}^{\mathbf{k}',l} + B_{(r+1,\sigma_z)}^{\mathbf{k}',l*} S_1^{(\mathbf{k},\mathbf{k}',t+1,r)} B_{(t,\alpha_z)}^{\mathbf{k}',l} + B_{(r+1,\alpha_z)}^{\mathbf{k}',l} S_3^{(\mathbf{k},\mathbf{k}',t,r)} B_{(t+1,\alpha_z)}^{\mathbf{k}',l}],
\end{aligned}$$

onde

$$\begin{aligned}
S_0^{(\mathbf{k},\mathbf{k}',t',t'')} &= \frac{2}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \cos \left[(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \tilde{\mathbf{R}}(t',t'') \right] \times \left\langle \tilde{\mathbf{R}}(t',t''), \mathbf{0} \left| \tilde{V} \right| \mathbf{0}, \tilde{\mathbf{R}}(t',t'') \right\rangle, \\
S_1^{(\mathbf{k},\mathbf{k}',t',t'')} &= \frac{2}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \sum_i \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')+\tilde{\mathbf{p}}_i} \cos \left[\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}_i + (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \tilde{\mathbf{R}}(t',t'') \right] \times \\
&\quad \times \left\langle \tilde{\mathbf{p}}_i + \tilde{\mathbf{R}}(t',t''), \mathbf{0} \left| \tilde{V} \right| \mathbf{0}, \tilde{\mathbf{R}}(t',t'') \right\rangle, \\
S_3^{(\mathbf{k},\mathbf{k}',t',t'')} &= \frac{2}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \sum_{i,j} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')} \eta_{\tilde{\mathbf{R}}(t',t'')+\tilde{\mathbf{p}}_i+\tilde{\mathbf{p}}_j} \cos \left[\mathbf{k} \cdot (\mathbf{p}_i + \mathbf{p}_j) + (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \tilde{\mathbf{R}}(t',t'') \right] \times \\
&\quad \times \left\langle \tilde{\mathbf{p}}_i + \tilde{\mathbf{R}}(t',t''), \tilde{\mathbf{p}}_j \left| \tilde{V} \right| \mathbf{0}, \tilde{\mathbf{R}}(t',t'') \right\rangle.
\end{aligned}$$

B.1.1 Integrais dos potenciais de Coulomb

As integrais dos potenciais de Coulomb utilizadas nos elementos matriciais possuem a forma:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{R}} + \tilde{\mathbf{p}}_{x_1}, \tilde{\mathbf{p}}_{x_2} | \tilde{V} | \mathbf{0}, \tilde{\mathbf{R}} \rangle &= \frac{\exp[-\frac{1}{2a^2}]}{2\sqrt{2\pi a^2}} \times \int_0^{2\pi} d\phi \exp\left\{-\frac{[(\tilde{R}_{x_1} + \frac{1}{2})\sin\phi - (\tilde{R}_{x_2} - \frac{1}{2})\cos\phi]^2}{2a^2}\right\} \times \\ &\times \text{Erfc}\left\{-\frac{[(\tilde{R}_{x_2} - \frac{1}{2})\sin\phi - (\tilde{R}_{x_1} + \frac{1}{2})\cos\phi]^2}{2a^2}\right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\mathbf{R}} + \tilde{\mathbf{p}}_1, \mathbf{0}^b | \tilde{V} | \mathbf{0}^b, \tilde{\mathbf{R}} \rangle &= \frac{\exp[-\frac{1}{4a^2}]}{\sqrt{\frac{4(1+\zeta^2)\pi a^2}{\zeta^2}}} \times \int_0^{2\pi} d\phi \exp\left\{-\frac{[(\tilde{R}_{x_1} + \frac{1}{2})\sin\phi - (\tilde{R}_{x_2} - \frac{1}{2})\cos\phi]^2}{\frac{(1+\zeta^2)a^2}{\zeta^2}}\right\} \times \\ &\times \text{Erfc}\left\{-\frac{[(\tilde{R}_{x_2} - \frac{1}{2})\sin\phi - (\tilde{R}_{x_1} + \frac{1}{2})\cos\phi]^2}{\frac{(1+\zeta^2)a^2}{\zeta^2}}\right\}, \end{aligned}$$

onde $\zeta \equiv \frac{a}{b}$.