

**SUPERCONDUTIVIDADE E ANTIFERROMAGNETISMO
EM UM MODELO DE HUBBARD ESTENDIDO**

Gustavo Adolfo Lara Chaparro
Orientador: Guillermo G. Cabrera Oyarzún

Tese apresentada ao Instituto de Física
"Gleb Wataghin" da Universidade Estadual
de Campinas como pré-requisito para a ob-
tenção do grau de Doutor em Física.

Junho de 1991.

CONTEÚDO

AGRADECIMENTOS	ii
ABSTRACT	iii
RESUMO	iv
PREFÁCIO	v
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Introdução	1
1.2 Experiências em Cerâmicos Supercondutores	2
1.2.1 Composição Básica	3
1.2.2 Estrutura Cristalina	4
1.2.3 Outros Dados Experimentais	8
1.3 Teorias Propostas	11
2 MODELO	14
2.1 Introdução	14
2.2 Hamiltoniano de Hubbard	15
2.3 Hamiltoniano de Hubbard Estendido	18
3 SOLUÇÃO DO HAMILTONIANO ESTENDIDO	22
3.1 Introdução	22
3.2 Método das funções de Green de Zubarev	23
3.3 Aproximação de Hartree-Fock Generalizada	25
3.3.1 Temperatura Crítica e Temperatura de Néel	27
3.3.2 Potencial Termodinâmico	36
3.4 Aproximação para U grande	37
4 COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES	44
A MÉTODO NÚMÉRICO	48
BIBLIOGRAFIA	53

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Guillermo Cabrera, pela sua orientação neste tema, pela sua tolerância e respeito a minha forma de trabalhar e por sua amizade que significou um apoio pessoal importante.

Ao Professor Dr. Roberto Lagos, por sua amizade, pelas discussões e ideias interessantes sobre física e outras ervas, que incentivaram minha pesquisa e tornaram mais amena minha estada em Campinas.

Aos Professores Drs. Enrique Anda, Adalberto Fazzio, Mario Foglio, Oscar de Lima e Bernardo Laks, que aceitaram em fazer parte da banca examinadora.

A Marcos Sergio Figueira, por sua valiosa ajuda na elaboração deste texto.

À Coordenadoria de Pós-Graduação, pela facilitação de recursos materiais e ajuda para a assistência ao Simpósio Chileno de Física de 1990.

À Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pelo financiamento de minha formação durante quatro anos mediante bolsa de estudo.

Ao Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa da UNICAMP (FAEP), pelo apoio financeiro na finalização deste trabalho.

Especialmente desejo agradecer ao povo brasileiro que, mediante a amizade e a ajuda dos indivíduos, e mediante a manutenção desta infra-estrutura de ensino superior que incentiva o desenvolvimento dos recursos humanos, me deu uma extraordinária acolhida. Esta possibilitou minha formação no seio de uma cultura latino-americana e o desenvolvimento deste trabalho cujo tema está na fronteira do conhecimento humano.

ABSTRACT

We study an extended Hubbard model, for the one band, square lattice case. We include both, the nearest neighbor direct and correlated hopping Coulomb terms. Within a generalized Hartree-Fock scheme we obtain superconductive solutions. Those solutions may be either non magnetic or antiferromagnetic (Néel-like). A necessary condition between parameters of the theory for stable superconductive solutions is obtained. The intra and intersite Coulomb terms compete, modulated by the correlated hopping term, yielding a "covalent" pairing with partial intra and intersite pairing. For low density carriers, a non magnetic superconductive state is found, and for the nearly half filled band case the superconductive phase coexists with an antiferromagnetic phase. The solutions have broken electron-hole symmetry. For the "large" U case (intrasite Coulomb repulsion), equivalent to a linear approximation within our model, a superconductive state is not found.

RESUMO

É estudado, para uma rede quadrada, um modelo de Hubbard de uma banda estendido, incluindo a repulsão de Coulomb e o *hopping* correlacionado entre primeiros vizinhos. Utiliza-se a aproximação de Hatree-Fock generalizada para obter soluções supercondutoras com e sem antiferromagnetismo de tipo Néel. Obtém-se uma condição para os parâmetros da teoria, necessária para a existência de soluções supercondutoras estáveis. A competição entre as repulsões intrasítio e intersítio, modulada pelo *hopping* correlacionado, produz uma configuração de emparelhamento "covalente" com emparelhamento intrasítio e intersítio parcial. Nesta aproximação existe uma fase supercondutora não magnética no caso de uma baixa concentração de portadores e uma fase de coexistência de supercondutividade com antiferromagnetismo para concentração de portadores mais próxima do caso de banda semi-cheia. As soluções apresentam uma assimetria entre elétrons e buracos. Também aplica-se uma aproximação para o caso de repulsão Coulombiana intrasítio muito grande, consistente em considerar só os termos lineares nos parâmetros da teoria. Neste caso, não existe solução supercondutora.

PREFÁCIO

A descoberta da supercondutividade de alta temperatura crítica em materiais cerâmicos abriu um campo que representa um grande desafio para a física da matéria condensada.

Estes novos materiais são interessantes principalmente porque existem evidências sugerindo que a teoria microscópica existente para a supercondutividade convencional (Teoria BCS), não seria satisfatória neste caso, mas apesar do grande esforço realizado tanto por físicos experimentais como teóricos, não se conhece ainda o mecanismo deste novo fenômeno. Tem-se assim pela frente o fascinante trabalho de descobrir a física básica destes sistemas. Por outro lado, o impacto econômico que se irá originar das tecnologias desenvolvidas com supercondutores de alta temperatura crítica, é tão importante que interessa à sociedade como um todo.

O trabalho apresentado aqui se inclui dentro das propostas teóricas de descrever estes sistemas por mecanismos de tipo eletrônico. Propõe-se como modelo um Hamiltoniano de Hubbard Estendido. Em uma aproximação de Hartree-Fock generalizada se encontram soluções supercondutoras, assim como uma relação entre os parâmetros do Hamiltoniano que impõe uma condição necessária, mas não suficiente, para a existência da supercondutividade. Também se examina a situação limite de interação Coulombiana intrasítio muito grande, a qual não apresenta solução supercondutora.

A organização do trabalho é a seguinte: no capítulo 1, como introdução, são apresentados alguns resultados experimentais dos cerâmicos supercondutores, relevantes para uma teoria microscópica e um comentário sobre as teorias que foram desenvolvidas para supercondutividade de alta T_c . No capítulo 2 desenvolve-se uma extensão do hamiltoniano de Hubbard para uma banda efetiva. No capítulo 3 obtêm-se soluções supercondutoras

do Hamiltoniano de Hubbard estendido na aproximação de Hartree-Fock generalizada e se examina a situação limite de U muito grande. Finalmente no capítulo 4 são apresentados os comentários e conclusões deste trabalho, assim como possíveis desenvolvimentos futuros.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

A descoberta da supercondutividade de alta temperatura crítica nos compostos cerâmicos La-Ba-Cu-O [1] e Y-Ba-Cu-O [2] representa uma revolução nos conceitos já estabelecidos na supercondutividade convencional, pois o mecanismo aplicável aos metais supercondutores, tem-se mostrado insatisfatório no caso destes novos materiais.

A supercondutividade convencional foi descoberta em 1911 por Kamerlingh Onnes e uma teoria microscópica satisfatória só foi desenvolvida em 1956-57 por Bardeen, Cooper e Schrieffer [3] sendo conhecida por teoria BCS.

Para que um material exiba características supercondutoras (resistividade nula, diamagnetismo perfeito, interferência quântica) precisa-se de uma quantidade apreciável de portadores de carga no mesmo estado quântico [4], o que constitui uma contribuição importante para a energia livre total. Entretanto os portadores de carga nos metais são elétrons e eles obedecem o princípio de exclusão de Pauli (só um elétron por estado quântico), o que faz com que os portadores de carga de um supercondutor não possam ser os elétrons individualmente, mas sim partículas compostas de um número par de elétrons.

Na teoria BCS postula-se que, devido à interação elétron-fônon, os elétrons de vetores de onda e spin (k, σ) e $(-k, -\sigma)$ podem se emparelhar se estão próximos ao nível de Fermi, formando com isto pares de Cooper, capazes de se mover através da rede sem dispersão. A função de onda desta partícula composta é uma combinação linear de produtos de estados de uma partícula. Muitas destas partículas compostas poderão estar

no mesmo estado ao serem descritas pela mesma combinação linear, isto porque o mesmo termo da combinação linear, correspondente a diferentes partículas, não será ocupado por elétrons ao mesmo tempo.

A teoria BCS não considera a correlação entre as partículas compostas pois nela cada par de elétrons se move em um campo médio criado pelos outros pares (aproximação de Hartree-Fock). Isto é válido para os metais supercondutores onde o comprimento de coerência ξ (distância espacial média entre os elétrons que formam um par), é muito maior que a distância média entre pares, l . No caso do Alumínio $\xi \sim 10^4 \text{ \AA}$ e $l \sim 10^2 \text{ \AA}$, o que significa que cada par contém o centro de gravidade de pelo menos 10^6 pares, o que justifica o tratamento de Hartree-Fock.

Esta teoria e seus posteriores aprimoramentos, como por exemplo as equações de Eliashberg, preveem que ainda na situação extrema de acoplamento forte, a temperatura de transição máxima estará em torno de 40 K para um mecanismo fonônico [5]. Entretanto, em alguns destes cerâmicos supercondutores, as temperaturas de transição chegam a atingir 125 K [6] e ao se calcular o comprimento de coerência ξ com a teoria BCS obtém-se um resultado que é da mesma ordem da distância média entre pares, implicando com isto que a correlação entre pares não é mais desprezível. Assim, é possível que se precise desenvolver uma nova teoria para descrever corretamente estes sistemas.

1.2 Experiências em Cerâmicos Supercondutores

Os cerâmicos supercondutores abriram um campo extremamente fértil para os físicos experimentais. A alta temperatura crítica atingida por estes materiais, em alguns casos ultrapassando a temperatura do nitrogênio líquido (77 K), tem possibilitado a muitos laboratórios a realização de experiências sem grande custo.

Permanece ainda como maior problema experimental destes materiais a obtenção de amostras de alta qualidade, ou seja, monocristais com uma fase estrutural pura, sem impurezas químicas, homogêneo e sem maclas. Também para tunelamento, espectroscopia

eletrônica e estudos ópticos precisa-se de superfícies de alta qualidade que reflitam o comportamento do volume. Estes cerâmicos supercondutores comumente apresentam uma grande inhomogeneidade nas superfícies devido à perda de oxigênio.

A seguir apresentam-se alguns dados experimentais dos cerâmicos supercondutores que são relevantes na busca de uma teoria microscópica.

1.2.1 Composição Básica

Fórmula química	Substituições	T _c K
LiTi ₂ O ₄		13,7
BaPb _{1-x} Bi _x O ₃		13
La _{2-x} [Ba] _x CuO ₄	[Ca, Sr]	20-40
[Nd] _{2-x} (Ce) _x CuO _{4-y} F _y	[Pr, Sm, Eu], (Th)	10-25
La _{1,8-x} [Sm] _x Sr _{0,2} CuO ₄	[Eu, Gd, Tb, Dy]	20
[Y]Ba ₂ (Cu ₃ O ₇)	[La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu], (Cu ₄ O ₈ , Cu ₇ O ₁₅)	80-93
Bi ₂ Sr ₂ [CuO ₆]	[CaCu ₂ O ₈ , Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀]	5-110
Tl ₂ Ba ₂ [CuO ₆]	[CaCu ₂ O ₈ , Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀]	80-125
TlBa ₂ [Cu ₂ O ₅]	[CaCu ₂ O ₇ , Ca ₂ Cu ₃ O ₉ , Ca ₃ Cu ₄ O ₁₁]	0-122
Pb ₂ Sr _{2+x} [Pr] _{1-x} Cu ₃ O ₈	[Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm]	70-85
Bi ₂ Sr ₂ [Sm] _{2-2x} Ce _{2x} Cu ₂ O ₁₀	[Eu, Gd]	20-25
Ba _{1,33} [Nd] _{0,67} (Sm) _{1,33} ▷ ▷ Ce _{0,67} Cu ₃ O ₉	[Sm, Eu, Gd], (Nd, Eu, Gd)	40
La _{2-x} Sr _x CaCuO ₆		60

Tabela 1.1: Famílias de compostos cerâmicos supercondutores. As chaves indicam as correspondentes substituições.

A tabela 1.1 mostra esquematicamente a maioria dos compostos cerâmicos supercondutores, com suas respectivas temperaturas críticas. Esta tabela não pretende ser exaustiva, pois dia a dia estão aparecendo novos compostos supercondutores.

As propriedades supercondutoras dos compostos LiTi_2O_4 e $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ eram conhecidas desde os anos 1973 e 1975 respectivamente, entretanto só chamaram a atenção nesse momento porque tendo uma densidade de estados pequena deveriam apresentar uma temperatura crítica também pequena (menor que 5 K), segundo a teoria BCS. Note-se que estes compostos não tem o elemento Cu como nos compostos supercondutores de alta temperatura crítica.

Quase todos estes cerâmicos são do tipo p, isto é, os portadores de carga são buracos, a exceção são os correspondentes à família de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ que são de tipo n, cujos portadores de carga são elétrons.

O composto $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ é o que apresenta a mais alta temperatura de transição, 125 K.

1.2.2 Estrutura Cristalina

Os cerâmicos supercondutores apresentam estruturas que têm uma estreita relação com a de perovskita (CaTiO_3). Quase todos eles são supercondutores só na fase ortorrômbica, quando o material é congelado na fase tetragonal não apresenta características supercondutoras. Uma exceção a isto é o composto de Ba-Pb-Bi-O que só é supercondutor na fase tetragonal.

A estrutura do sistema La-(Ba,Sr,Ca)-Cu-O está representada na figura 1.1. Este foi o primeiro cerâmico supercondutor a apresentar uma temperatura crítica (30-40 K) superior à dos supercondutores convencionais (a temperatura crítica mais alta nos supercondutores convencionais é de 21,8 K e corresponde ao composto Nb_3Ge).

A estrutura apresenta planos de cobre-oxigênio separados por um par de planos do óxido de La e de seu substituto (Ba, Ca, Sr). A existência destes planos de cobre-oxigênio é uma característica comum a todos os cerâmicos supercondutores com alta temperatura

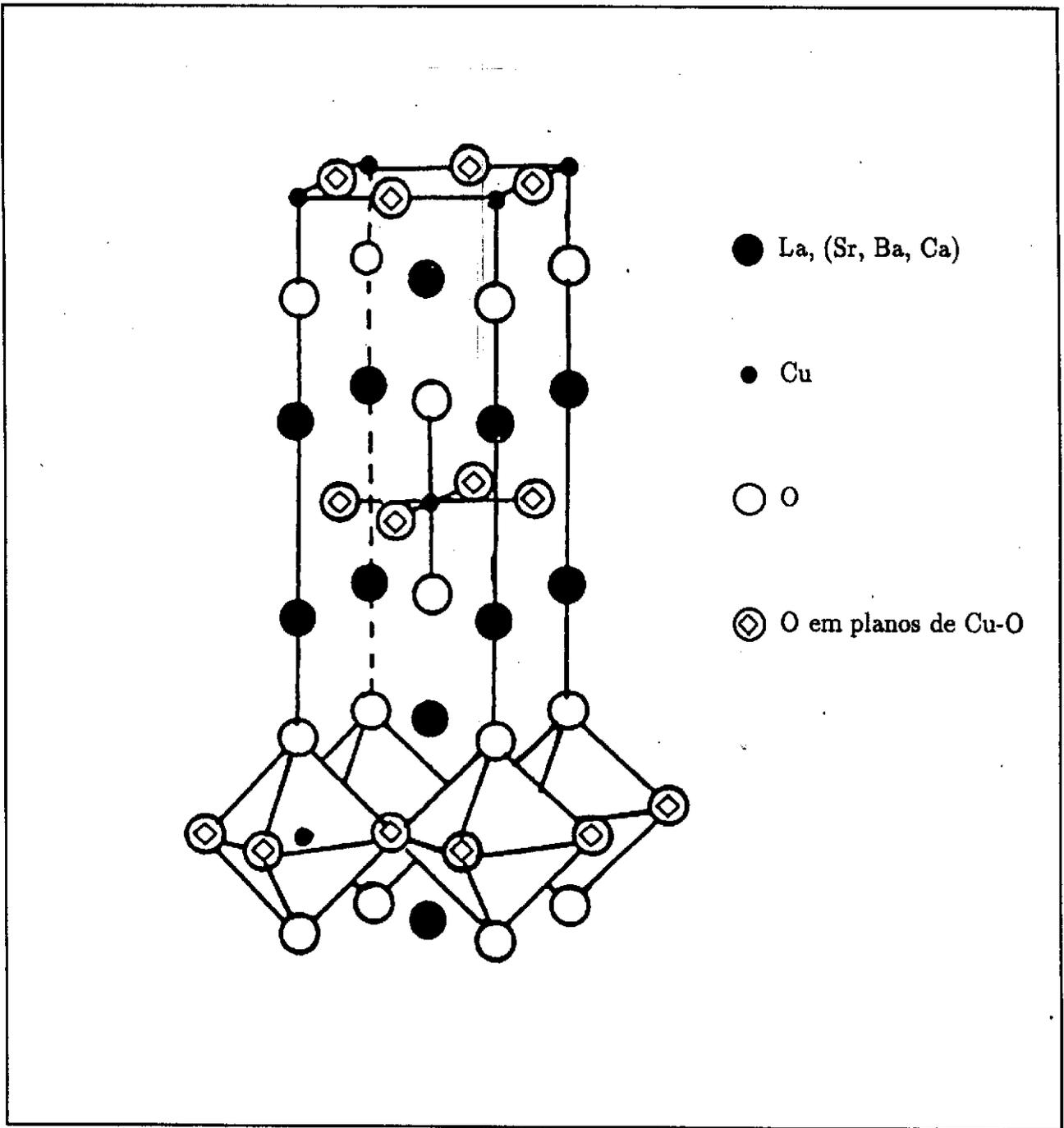


Figura 1.1: Estrutura Cristalina do composto $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr})_x\text{CuO}_4$, (referência [7])

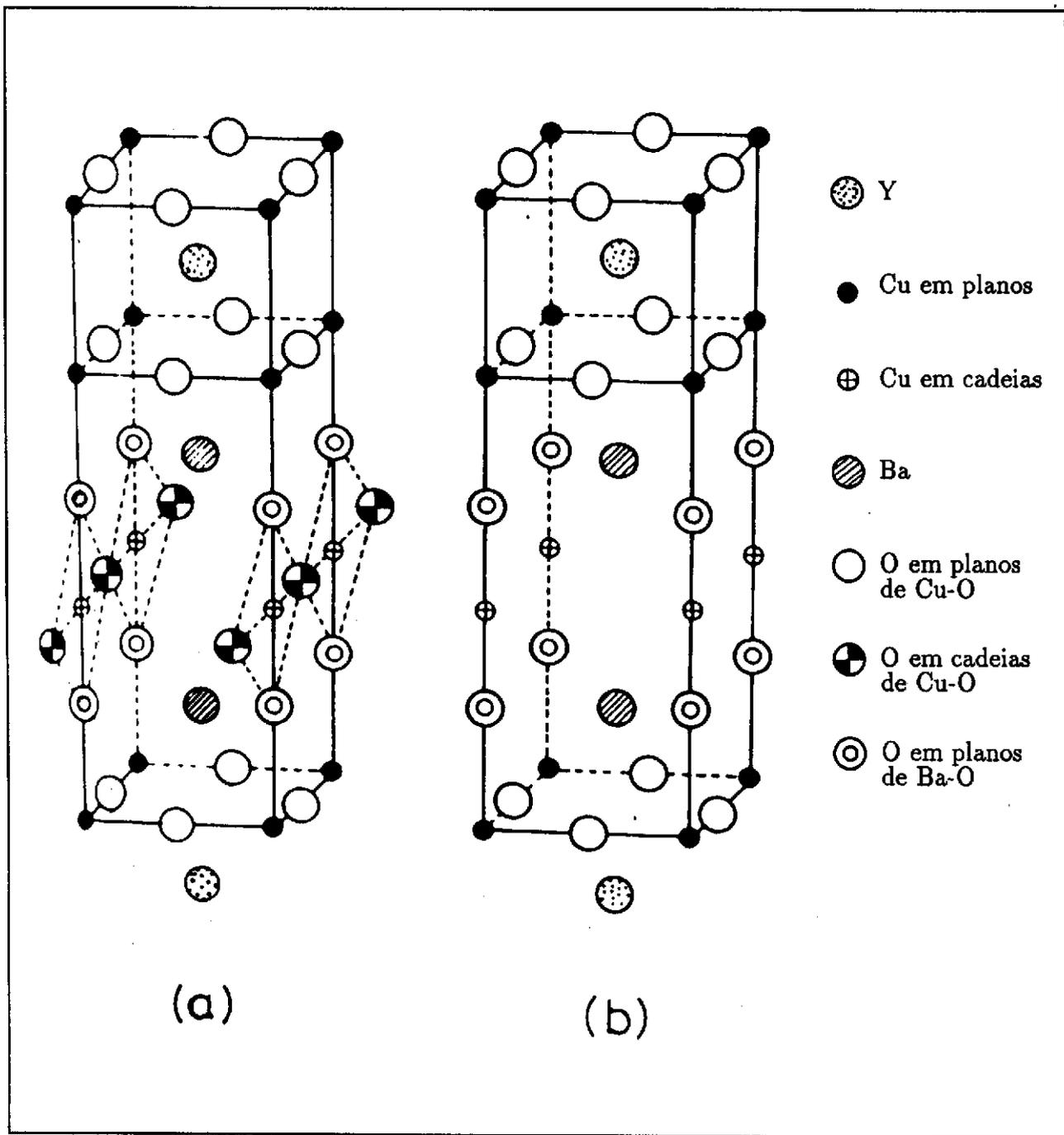


Figura 1.2: Estrutura Cristalina do composto (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, (referência [8]).

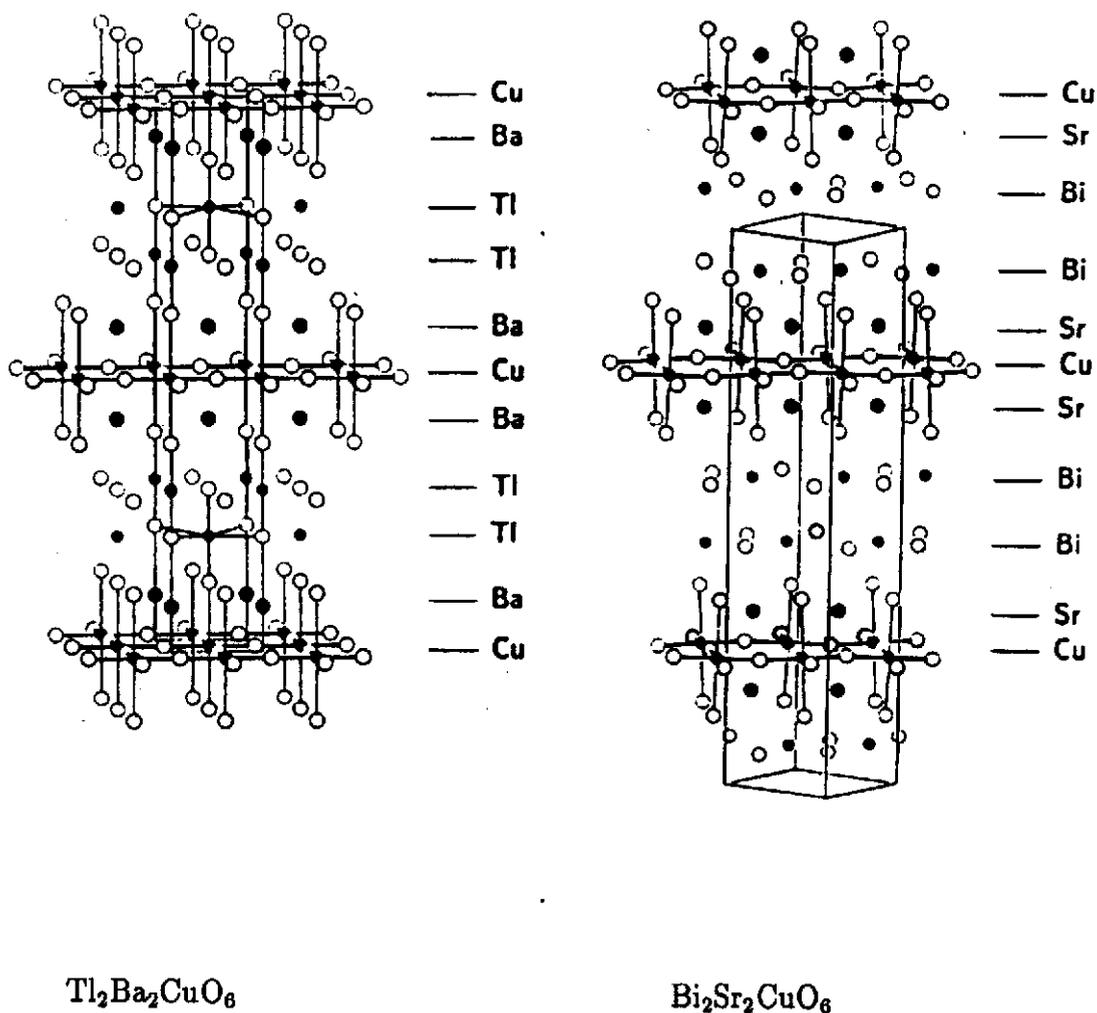


Figura 1.3: Estrutura de $Tl_2Ba_2CuO_6$ e de $Bi_2Sr_2CuO_6$. Indicam-se as ligações Cu-O e os átomos metálicos (círculos pretos). (referência [9]).

crítica.

Na figura 1.2 se apresenta a estrutura do sistema Y-Ba-Cu-O que foi o segundo tipo de cerâmico supercondutor descoberto. Este apresenta uma temperatura crítica em torno de 90 K, acima da temperatura do nitrogênio líquido (77 K). No composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, além dos planos de Cu-O, aparecem cadeias de Cu-O.

A composição é supercondutora para $0,5 < x < 1,0$ e cresce monotonicamente com a concentração x , desde um valor em torno de 60 K até um valor em torno de 90 K.

A estrutura dos compostos $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_8$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ está esquematizada na figura 1.3. Similarmente aos sistemas de La e de Y, estes compostos apresentam planos de Cu-O isolados entre si por planos de óxidos dos outros metais.

Por outro lado, os compostos $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ e $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ tem uma estrutura similar à da figura 1.3, mas com o plano de Cu-O substituído por dois planos de Cu-O separados por um plano de Ca. Por sua vez nos compostos $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ e $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ a estrutura é similar a esta anterior só que com um conjunto adicional de planos de Ca:Cu-O.

Nestas duas famílias as temperaturas de transição aumentam com o aumento do numero de planos de Cu-O.

1.2.3 Outros Dados Experimentais

As experiências sugerem que a estrutura das partículas compostas nos cerâmicos supercondutores são de natureza similar aos pares de Cooper nos supercondutores convencionais. Por exemplo, o valor do fluxo capturado em um anel de $\text{Y}_{1,2}\text{Ba}_{0,8}\text{CuO}_4$ é um múltiplo de $hc/2e$ onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e e é a carga do elétron [10]. Este é o mesmo resultado obtido em um supercondutor convencional, com o fator $2e$ indicando que o portador é formado por um par de elétrons. Este resultado também é obtido pelas experiências com o efeito Josephson de corrente alternada em uma junção de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ com uma liga de Pb e Sn [11]. Esta junção de Josephson é irradiada por microondas de frequência ν e a diferença de potencial observada através de sua

secção é um múltiplo de $h\nu/2e$, o que indica que o portador que tunela a barreira entre os dois materiais tem carga $2e$.

Estes materiais cerâmicos são preferencialmente supercondutores do tipo II. O campo crítico H_{C1} , para o qual começa a nucleação de fluxóides no volume, é muito baixo, por exemplo para os sistemas de La-Ba-Cu-O e Y-Ba-Cu-O, $H_{C1}(T = 0) < 10^{-2}$ Tesla. Entretanto o campo magnético crítico H_{C2} , para o qual é destruída a supercondutividade no volume, é muito alto, por exemplo no sistema de La-Sr-Cu-O, $H_{C2}(T = 0) > 50$ Tesla, e para o sistema de Y-Ba-Cu-O, $H_{C2}(T = 0) \sim 340$ Tesla.

Os comprimentos de coerência, ξ , deduzidos a partir de medições de $(dH_{C2}/dT)_{T=T_c}$ e da teoria BCS apresentam uma forte anisotropia, por exemplo, no caso do composto $YBa_2Cu_3O_7$ os valores calculados para $\xi(T = 0)$ paralelo aos planos de Cu-O variam entre 16 e 37 Å e para $\xi(T = 0)$ perpendicular aos planos de Cu-O variam entre 3,6 e 7 Å.

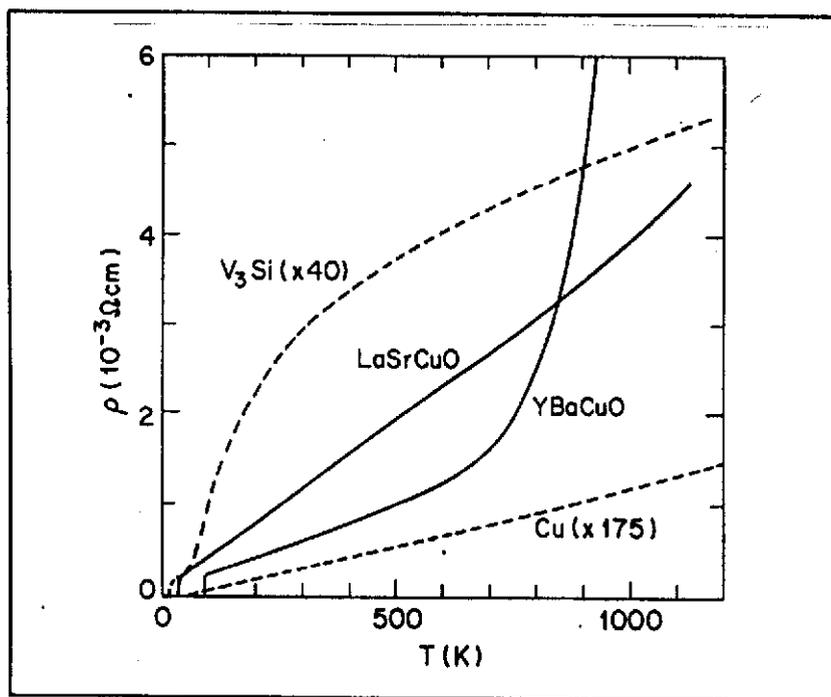


Figura 1.4: Resistividade vs. Temperatura de $La_{1,825}Sr_{0,175}CuO_4$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, (referência [12]).

Os resultados experimentais sobre a resistividade tem duas características principais: a dependência linear da resistividade $\rho(T)$ com T para altas temperaturas, como indica o gráfico da figura 1.4, e a anisotropia de ρ que indica uma condução preferencial nos planos de Cu-O. Tipicamente a resistividade no eixo perpendicular aos planos de Cu-O é 10 vezes maior que na direção paralela aos planos.

A inclinação $d\rho/dT$ é constante no sistema de La-Sr-Cu-O até 1100 K. No sistema Y-Ba-Cu-O é constante até 600 K, produzindo-se um incremento a temperaturas superiores devido à dependência da deficiência de oxigênio com a temperatura. Esta dependência linear com a temperatura indica que o livre caminho médio dos portadores é muito maior que o parâmetro da rede. Quando o livre caminho médio é comparável com o parâmetro da rede observa-se uma tendência à saturação, como é o caso de V_3Si , mostrado na figura 1.4. Do cálculo na teoria de bandas do livre caminho médio l , e do acoplamento elétron-fônon λ , obtém-se uma relação onde $\lambda \sim 1/l$, logo para maior livre caminho médio se terá um menor acoplamento elétron-fônon. Combinando as medições de resistividade com os cálculos teóricos, estima-se que o valor máximo do acoplamento elétron-fônon é $\lambda = 0,1$ para o sistema de La-Sr-Cu-O e $\lambda = 0,3$ para o sistema de Y-Ba-Cu-O [12]. Com esses valores de λ na teoria BCS se obtém temperaturas críticas inferiores a 1 K. Portanto, as medidas de resistividade estariam indicando que a supercondutividade nestes sistemas provavelmente se deve a um mecanismo diferente ao da interação elétron-fônon.

As medidas de efeito Hall permitem deduzir o tipo de portador (elétrons ou buracos) e sua concentração nestes sistemas. Para o caso de Y-Ba-Cu-O e La-Sr-Cu-O os valores medidos indicam que os portadores são buracos e a concentração está em torno de 3 a $5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, que é uma concentração muito baixa, quando comparada com as concentrações dos supercondutores convencionais.

Experiências de alta pressão sobre sistemas de La-Sr-Cu-O, revelam uma forte dependência da temperatura crítica com a pressão P . A temperatura crítica tem um rápido crescimento com a pressão, mas isto não se deve a um aumento na densidade de estados no nível de Fermi, como se deduz de medidas de suscetibilidade magnética a baixas pressões. Griessen [13] faz uma discussão da aplicabilidade de alguns modelos teóricos

para a explicação do grande valor de dT_c/dP e conclui que a teoria BCS não é suficiente para explicar esse resultado.

1.3 Teorias Propostas

Existe uma série de tentativas teóricas para explicar o mecanismo da supercondutividade de alta T_c . Pode-se obter uma visão delas nos trabalhos publicados nas referências [14] à [17].

Estas teorias podem ser classificadas em dois grandes grupos. No primeiro grupo estariam aquelas que propõem um mecanismo similar ao da teoria BCS [3], isto é, o emparelhamento de dois elétrons ou a existência de uma interação efetiva atrativa entre eles, seria produto da interação dos elétrons com um outro tipo de partícula, como por exemplo, fônons, excitons, plasmons, polarons, etc. No segundo grupo estariam aquelas que consideram a interação Coulombiana e/ou de spins entre os elétrons como a fonte principal ou exclusiva do mecanismo de emparelhamento.

Da teoria BCS se obtém uma fórmula para a temperatura crítica dada por :

$$T_c = \Theta \exp(-1/\lambda) \quad (1.1)$$

onde $\Theta = 1,14\hbar\omega_c/K_B$ e $\lambda = N(0)V$, sendo λ o acoplamento elétron-fônon, $N(0)$ a densidade de estados no nível de Fermi e V a intensidade da interação atrativa entre os elétrons com energias na faixa $\hbar\omega_c$ em torno da energia de Fermi. Esta relação é válida para um acoplamento elétron-fônon fraco, isto é, $\lambda \ll 1$.

A generalização da teoria BCS leva à teoria de Éliashberg [18,19]. Das equações de Éliashberg se pode deduzir uma expressão para a temperatura crítica que considera a possibilidade de acoplamento forte,

$$T_c = \frac{\hbar\omega_{\log}}{1,43K_B} \exp \left\{ -\frac{1 + \lambda}{\lambda - \mu^* \left(1 + \frac{\lambda}{2(1+\lambda)}\right)} \right\} \quad (1.2)$$

onde ω_{\log} é uma média logaritmica das frequências dos fônons e μ^* uma expressão que considera a interação repulsiva entre os elétrons emparelhados.

Para acoplamento muito forte essas equações devem ser resolvidas numericamente e só se pode estabelecer um valor limite para a temperatura crítica: $T_c < \bar{\omega}\sqrt{\lambda}$, onde $\bar{\omega}$ é uma frequência média dos fônons, entretanto a temperatura crítica se aproxima desse valor só para $\lambda > 10$. Os maiores valores obtidos de sistemas de acoplamento forte esta em torno de $\lambda \sim 1,5$. Também deve se considerar que valores muito altos de λ implicam uma instabilidade da rede.

O mecanismo fonônico tem como limite no prefator exponencial a temperatura de Debye, que pode chegar a unas centenas de graus Kelvin, entretanto a exponencial reduz fortemente a temperatura crítica no caso de acoplamento elétron-fônon fraco, como é o caso da maioria dos metais, $\lambda < 1/3$. Assim a possibilidade de se obter uma alta temperatura crítica para este mecanismo deve ser buscada no regime de acoplamento forte e nesse caso para os parâmetros conhecidos dos supercondutores convencionais a temperatura crítica máxima estaria em torno de 30 a 40 K.

Baseado na mesma ideia anterior, pode-se ter um mecanismo semelhante, mas onde a partícula que interage com o elétron e produz o poço de potencial seria uma excitação do sistema eletrônico. Como as excitações eletrônicas tem energias da ordem de décimos de elétron-Volt até a ordem de elétron-Volt, ter-se-ia que o prefator exponencial seria do ordem de 10^3 a 10^4 K. Assim neste caso, mesmo considerando um acoplamento elétron-“excitação” fraco, poderíamos ainda obter temperaturas críticas altas. Por exemplo, para $\Theta = 10^4$ e $\lambda = 1/4$, $T_c = 180$ K. Algumas das excitações eletrônicas consideradas para modelos de supercondutividade de alta temperatura crítica são excitons, plasmons e polarons [14,17].

Nas teorias do segundo grupo se considera que o mecanismo é principalmente de tipo eletrônico e originado da forte correlação que apresentam os elétrons nos planos de cobre-oxigênio, característica comum a todos estes supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica. Em várias destas teorias utiliza-se o Hamiltoniano de um sistema

eletrônico fortemente correlacionado que é o modelo de Hubbard [20,21]. Este foi utilizado inicialmente para este problema por Anderson [22] no desenvolvimento da teoria de *Resonating Valence Bond* (RVB) para o caso de uma banda efetiva semi-cheia (um elétron por sítio). Nesta teoria o mecanismo da supercondutividade é o resultado da correlação entre spins induzida pelo *superexchange* entre elétrons localizados em sítios de cobre vizinhos.

As varias teorias propostas para a supercondutividade de alta temperatura crítica não são contraditórias. Elas conseguem explicar qualitativamente um ou outro comportamento dos cerâmicos. Entretanto nenhuma delas, por si mesma, consegue caracterizar o conjunto das propriedades gerais destes cerâmicos supercondutores.

Este trabalho se inclui dentro do grupo das teorias propostas que consideram o Hamiltoniano de Hubbard como a base fundamental para descrever a supercondutividade de alta T_c . Espera-se que este estudo contribuia ao esclarecimento deste fenômeno.

Capítulo 2

MODELO

2.1 Introdução

Dentre as teorias que pretendem explicar a supercondutividade com alta temperatura crítica, as que parecem ter mais possibilidades de êxito são as que se baseiam no Hamiltoniano de Hubbard [20,21].

Esse modelo surgiu em 1963 como uma proposta para resolver o caso dos metais de transição que apresentam bandas estreitas d e forte correlação eletrônica. Este Hamiltoniano também tem sido aplicado aos óxidos desses metais de transição.

Nos óxidos de metais de transição (NiO , CuO , V_3O), a banda p do oxigênio está completamente ocupada à temperatura zero. A banda s do metal de transição está acima da banda d , sendo que esta última fica parcialmente ocupada. Assim a banda s fica vazia a $T=0$ e os únicos estados na vizinhança da energia de Fermi são aqueles da banda d , logo a banda d seria a responsável pelas propriedades elétricas e magnéticas do óxido.

Nos cerâmicos supercondutores (La-Sr-Cu-O , Y-Ba-Cu-O , Bi-Sr-Cu-O , Tl-Ba-Ca-Cu-O , etc.) o responsável pelos fenômenos de transporte é o óxido de cobre, que quando puro tem uma estrutura cristalina com características isolantes. Nestes supercondutores, o óxido de cobre se apresenta em forma de planos separados entre si por planos dos outros óxidos, existindo desta forma uma fraca interação entre os planos de óxido de cobre. Apresenta-se nesta situação uma forte anisotropia. Somando a isto a evidência de que possivelmente os fenômenos de transporte tem características bidimensionais [23], o modelo proposto deve considerar esta baixa dimensionalidade.

No caso destes supercondutores, as bandas envolvidas nos fenômenos de transporte são a banda d do cobre e a banda p do oxigênio. Isto é confirmado pelos espectros de fotoemissão (XPS) e fotoemissão inversa (BIS) que indicam uma energia proibitiva para o estado Cu-3d⁸ ou Cu⁺³ (10-13 eV abaixo do nível de Fermi) e uma banda O_{2p} não cheia [24,25]. Logo, os buracos se localizam no oxigênio e em princípio deveria se considerar um modelo de duas bandas com alguma hibridização entre si. Mas esta situação pode ser descrita por uma única banda efetiva [26]. Quando a hibridização é menor que as repulsões intrasítio do Cu e O, e menor que a diferença dessas repulsões, ela produz uma ligação dos buracos dos átomos de O que estão nos vértices de um quadrado com o íon central Cu⁺², constituindo um singlete local. Este singlete se move através da rede de íons Cu⁺² de forma similar à de um buraco descrito por um Hamiltoniano de uma banda efetiva. Também se pode fazer um mapeamento exato de um modelo de duas bandas a um modelo de Hubbard de uma banda no limite de repulsões intrasítio infinitas com diferença finita entre as repulsões intrasítio do Cu e do O [27].

Em nosso trabalho, a existência de duas bandas não é essencial para o aparecimento de supercondutividade. Consideraremos um modelo de uma única banda efetiva com a correspondente renormalização dos parâmetros (essa renormalização incluiria os efeitos de outras interações, como por exemplo, a interação elétron-fônon).

2.2 Hamiltoniano de Hubbard

Seja um sistema de elétrons correlacionados, descrito pelo Hamiltoniano,

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{q,\sigma} E_q n_{q\sigma} - \sum_{pq\sigma} \sum_r \left[\sum_s \bar{n}_{rs} V_{qrpr} - \bar{n}_{r\sigma} V_{qrrp} \right] C_{p\sigma}^\dagger C_{q\sigma} + \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{q_1 q_2 q_3 q_4} \sum_{\sigma s} V_{q_1 q_2 q_3 q_4} C_{q_1 \sigma}^\dagger C_{q_2 s}^\dagger C_{q_4 s} C_{q_3 \sigma}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

onde o primeiro termo é o Hamiltoniano de uma banda na aproximação de Hartree-Fock (HF), E_q , é a energia do estado com momento q e $n_{q\sigma}$ é o operador número do estado de momento q e *spin* σ . O segundo termo subtrai ao resultado de HF a interação de cada

partícula com o campo médio de HF. O último termo inclui a interação Coulombiana original entre os pares de elétrons. C_{qs}^\dagger e C_{qs} são os operadores de criação e destruição de elétrons de momento q , *spin* s , e

$$V_{q_1 q_2 q_3 q_4} = \iint d^3x d^3y \frac{e^2}{|x-y|} \varphi_{q_1}^*(x) \varphi_{q_2}^*(y) \varphi_{q_3}(x) \varphi_{q_4}(y) \quad (2.2)$$

é a integral de Coulomb para partículas no espaço de momento, onde se subentendem incluídos os efeitos da blindagem das outras partículas carregadas do sistema.

Como a blindagem produz um forte decaimento da interação de Coulomb com a distância de separação das partículas, é melhor representar o Hamiltoniano no espaço real. Para isto utiliza-se as funções de Wannier e os operadores de criação e destruição de elétrons nos sítios. Estas duas representações se relacionam por:

$$\phi(x) = N_s^{-1/2} \sum_q \varphi_q(x) \quad \varphi_q(x) = N_s^{-1/2} \sum_i e^{iqR_i} \phi(x - R_i) \quad (2.3)$$

$$C_{q\sigma} = N_s^{-1/2} \sum_i e^{iqR_i} C_{i\sigma} \quad C_{i\sigma} = N_s^{-1/2} \sum_q e^{-iqR_i} C_{q\sigma}$$

onde N_s é o número de sítios e i é o índice de sítio.

Nesta representação o Hamiltoniano toma a forma

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \sum_{\sigma\sigma'} V_{ijkl} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma'}^\dagger C_{l\sigma} C_{k\sigma'} \quad (2.4)$$

onde

$$V_{ijkl} = \iint d^3x d^3y \frac{e^2}{|x-y|} \phi^*(x - R_i) \phi^*(y - R_j) \phi(x - R_k) \phi(y - R_l) \quad (2.5)$$

e

$$T_{ij} = \frac{1}{N_s} \sum_q \left\{ E_q e^{iq(R_i - R_j)} - \sum_{k,l} e^{iq(R_k - R_l)} \bar{n}_q (2V_{ikjl} - V_{iklj}) \right\} \quad (2.6)$$

\bar{n}_q é o número médio de partículas por *spin*, com momento q .

Os termos T_{ij} são importantes quando se referem ao mesmo sítio e a sítios vizinhos, os demais casos podem ser desprezados por decair rapidamente com a distância $R_i - R_j$.

Na expressão original de Hubbard [20], as únicas integrais de Coulomb V_{ijkl} consideradas são as que se referem ao mesmo sítio, os outros casos são desprezados devido aos efeitos de blindagem dos portadores na banda larga e ao caráter localizado das bandas estreitas d que produz integrais de recobrimento pequenas. Assim se tem o Hamiltoniano simplificado

$$H = \sum_{ij} T_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.7)$$

onde $U = V_{iiii}$.

Na busca de uma teoria para a supercondutividade de alta temperatura crítica se tem recorrido constantemente a este Hamiltoniano, seja, na forma simples de uma banda da equação 2.7 ou considerando duas bandas hibridizadas.

Para U grande a interação dominante no Hamiltoniano 2.7 é o *superexchange* de Anderson com o qual o Hamiltoniano 2.7 se reduz a um Hamiltoniano Antiferromagnético de Heisenberg efetivo,

$$H_{\text{ef}} = \sum_{\langle ij \rangle} \frac{T_{ij}^2}{U} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.8)$$

onde $\langle ij \rangle$ indica soma sobre sítios vizinhos.

Anderson foi o primeiro que utilizou o Hamiltoniano de Hubbard para propor uma teoria para este fenômeno [22]. Utilizando o Hamiltoniano efetivo 2.8 tinha proposto em 1973 um hipotético estado de *Resonating Valence Bond* (RVB) para antiferromagnetos bidimensionais de *spin* $S = 1/2$, onde a interação magnética emparelha os elétrons [28]. Anderson propõe este estado para o caso dos cerâmicos supercondutores quando se está na fase isolante de banda semi-cheia, isto é, um elétron por sítio. Estes elétrons que já estão emparelhados, se transformariam em pares supercondutores para uma dada dopagem, isto é, afastamento do caso de banda semi-cheia, suficientemente forte.

Ao aplicar a teoria de perturbações sobre o Hamiltoniano de Hubbard 2.7 no parâmetro t/U , obtém-se o modelo t - J , que consiste do termo cinético de 2.7 mais o Hamiltoniano 2.8, com $J = T_{ij}^2/U$ e $t = T_{ij}$. Muitas pesquisas teóricas partem com este modelo, no intuito de que a teoria de Anderson [22] este no caminho certo.

Por outro lado, simulações numéricas para o modelo de Hubbard total, bidimensional, em sistemas finitos indicam a ausência de emparelhamento quando somente a repulsão intrasítio U é incluída no modelo [29,30]. Também, simulações recentes usando o método de Monte Carlo para sistemas bidimensionais grandes (até 256 sítios) e número de ocupação arbitrário, mostram que o estado fundamental conserva seu caráter isolante ainda para grandes afastamentos do caso de um elétron por sítio [31]. Também tem sido sugerido que a inclusão da repulsão entre primeiros vizinhos e/ou hopping entre segundos vizinhos pode favorecer o emparelhamento e assim a supercondutividade sem se recorrer a valores atrativos de U para este modelo [32].

Da discussão anterior vemos que o Hamiltoniano de Hubbard e seus derivados tem ingredientes importantes para a descrição de um mecanismo supercondutor exclusivamente eletrônico, mas ausência de soluções numéricas, mostrando a possibilidade de um estado supercondutor, nos indica que nesses modelos, faltam ingredientes essenciais. Um estudo interessante para esta busca de um modelo adequado, é a consideração de uma extensão do Hamiltoniano de Hubbard a partir do procedimento originalmente adotado por Hubbard [20]. Esta extensão é feita na seção seguinte.

2.3 Hamiltoniano de Hubbard Estendido

Nos óxidos supercondutores tem-se uma situação física diferente ao caso dos metais de transição e dos seus óxidos, o que nos induz a reconsiderar o procedimento original de Hubbard na dedução do seu Hamiltoniano 2.7.

A interação Coulombiana entre duas partículas na representação de Wannier tem termos diagonais de fácil interpretação, como por exemplo, $U = V_{iii}$ correspondente à interação Coulombiana de cargas no mesmo sítio i , e $V = V_{ijj}$ (i,j primeiros vizinhos) correspondente à interação Coulombiana entre cargas localizadas nos sítios i e j . Também temos a contribuição de termos não diagonais, como $I = V_{iii}$ (i,j primeiros vizinhos), que pode ser interpretada como a interação de uma carga no sítio i com uma densidade de carga “ligada” aos sítios i e j .

Essas três integrais mencionadas são as de maior magnitude na série de termos em que se descompõe a interação Coulombiana. Hubbard fez uma estimativa dessas magnitudes no caso de um metal de transição [20]. Considerando os efeitos de blindagem, ele estimou que $U \sim 10$ eV, $V \sim 2-3$ eV e $I \sim 0,5$ eV. A grande diferença em magnitude entre U e os outros termos, nesses materiais, foi o fundamento sobre o qual postulou o Hamiltoniano 2.7.

No caso de supercondutividade, a interação que leva ao emparelhamento de elétrons pode ser muito pequena como é o caso do acoplamento fraco na teoria BCS. Assim desprezar um termo no Hamiltoniano por possuir uma magnitude muito pequena em relação aos outros pode levar a desconsiderar o mecanismo essencial do fenômeno. Além disso, ao modelar os óxidos supercondutores com uma banda efetiva, pode-se apresentar uma situação muito diferente ao caso dos metais de transição. Por isto, consideraremos uma extensão do Hamiltoniano original de Hubbard, incluindo esses outros termos e relaxando as possibilidades para suas magnitudes relativas.

É lógico que a inclusão de um maior número de termos no Hamiltoniano nos aproxima mais da realidade, mas também se pode transformar em um problema insolúvel. Por isto, da série de termos desprezados por Hubbard, só se incluirá até aquele que acreditamos pode ser o elemento fundamental no emparelhamento eletrônico e que é a integral I correspondente a um *hopping* correlacionado.

Consideremos uma banda com forma simples como é o caso de uma rede cúbica com *hopping* só entre primeiros vizinhos. Nesta situação, a energia E depende do momento q da seguinte forma:

$$E_q = E_0 + 2t/d \sum_{i=1}^d \cos q_i a \quad (2.9)$$

onde d é o número de dimensões e a é o parâmetro da rede.

Sustituindo isto em 2.6, tem-se que

$$T_{ij} = \begin{cases} \alpha + \mu ; (i=j) \\ \lambda ; (i,j \text{ primeiros vizinhos}) \\ 0 ; (\text{em outros casos}) \end{cases} \quad (2.10)$$

com: $\alpha = E_0 - \mu - \bar{n}(U + 2\nu V) - 2\nu I\tau$, $\lambda = t - 2I\bar{n} + V\tau$ e onde \bar{n} é o número médio de elétrons por sítio e por *spin*, τ é o valor médio da transferência de elétrons entre sítios vizinhos, ν é o número de coordenação e μ o potencial químico.

Logo o Hamiltoniano referido ao potencial químico vem dado por :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \alpha \hat{N} + U \sum_i n_{i\downarrow} n_{i\uparrow} + \frac{V}{2} \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} n_{i\sigma} n_{j\sigma} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} [I(n_{i\bar{\sigma}} + n_{j\bar{\sigma}}) + \lambda] (C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + C_{j\sigma}^\dagger C_{i\sigma}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde $\langle ij \rangle$ indica soma sobre primeiros vizinhos e $\bar{\sigma} = -\sigma$. Os termos de U e V são as interações de Coulomb intrasítio e intersítio respectivamente. O termo de λ corresponde ao *hopping* simples e o termo de I corresponde ao *hopping* correlacionado.

Balseiro et al. [33,34] têm considerado um Hamiltoniano de Hubbard de duas bandas, com a inclusão de uma repulsão Coulombiana entre átomos de Cu e de O nos planos de CuO_2 . A partir desse Hamiltoniano eles propõem um Hamiltoniano efetivo de uma banda, com o termo de correlação de Hubbard e uma interação intersítio atrativa, obtendo soluções supercondutoras.

A inclusão do termo do *hopping* correlacionado tem sido considerado por alguns autores. Zawadowski [35] sugere, em um modelo de duas bandas para uma rede quadrada, que o *hopping* correlacionado pode levar a uma interação elétron-elétron atrativa como é requerido para a existencia da supercondutividade. Micnas et al. [36] fazem um estudo da influência deste termo na existência de supercondutividade em uma rede quadrada bidimensional. Utilizando um esquema de Hartree-Fock com quebra de simetria e emparelhamento dos elétrons no espaço de momentos (tipo BCS), eles obtêm soluções

supercondutoras com um comportamento da temperatura crítica similar ao que se obteve neste trabalho, entretanto consideram só uma região de parâmetros um tanto difícil de justificar fisicamente ($U < 0$) e sugerem que para $U > 0$, $V > 0$, esse estado superconductor seria destruído. Também Hirsch [37] considera que a possibilidade de que esse termo dê lugar a supercondutividade está restrita a uma situação com baixa concentração de portadores.

Em nosso trabalho, entretanto, encontramos soluções supercondutoras para parâmetros exclusivamente repulsivos, isto é, $U > 0$ e $V > 0$. Também encontramos uma conclusão semelhante à de Hirsch, a supercondutividade induzida pelo *hopping* correlacionado, sem consideração de existência de uma fase magnética, esta restrita a baixas concentrações de portadores. Mas algo adicional que obtivemos foi a coexistência da fase supercondutora com uma antiferromagnética e que esta coexistência permite supercondutividade perto da banda semi-cheia [38,39].

Capítulo 3

SOLUÇÃO DO HAMILTONIANO ESTENDIDO

3.1 Introdução

O Hamiltoniano de Hubbard é um modelo conceitualmente simples. Entretanto obter uma boa solução deste modelo não é tarefa fácil. A maioria das soluções do modelo de Hubbard utilizam algum tipo de desacoplamento das funções de Green. Uma categoria destas soluções é obtida a partir de um desacoplamento tipo Hartree-Fock, entretanto elas só são válidas para $U \ll t$. Outras aproximações consideram funções de Green de ordem superior e fazem o desacoplamento separando operadores que se referem a sítios diferentes [20,21,40,41]. Outro conjunto de soluções utiliza um tipo de série de perturbações em t/U [42].

Entretanto, para saber o quão perto que estas soluções podem estar da solução exata, fora dos casos limites, pode-se empregar as soluções numéricas obtidas em *cluster* finitos que proporcionam uma tendência da solução para o caso de sistema infinito. Por exemplo, usando-se métodos numéricos se obtém indícios de que o Hamiltoniano de Hubbard original não apresentaria soluções supercondutoras [29,30,31].

A seguir utilizaremos o método das funções de Green para obter soluções aproximadas do Hamiltoniano de Hubbard Estendido 2.11.

3.2 Método das funções de Green de Zubarev

No formalismo desenvolvido por Zubarev [43] as funções de Green têm a equação de movimento

$$z\langle\langle A; B \rangle\rangle_z = \langle\{A, B\}\rangle/2\pi + \langle\langle [A, B]; B \rangle\rangle_z \quad (3.1)$$

onde $\langle O \rangle = \text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}}O)/\text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}})$ é a média térmica do operador O , $[A, B]$ é o comutador dos operadores A e B , e $\{A, B\}$ é o anticomutador de A e B , conveniente quando estes são operadores fermiônicos.

Estas funções de Green permitem calcular valores médios com a seguinte relação

$$\langle B(\tilde{t})A(t) \rangle = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dz f(z) e^{iz(t-\tilde{t})} (\langle\langle A; B \rangle\rangle_{z+i\epsilon} - \langle\langle A; B \rangle\rangle_{z-i\epsilon}) \quad (3.2)$$

ou que é equivalente no caso de polos simples a

$$\langle B(\tilde{t})A(t) \rangle = 2\pi \text{Residuo} \left\{ \langle\langle A; B \rangle\rangle f(z) e^{-iz(\tilde{t}-t)} \right\} \quad (3.3)$$

onde $f(z) = (e^{\beta z} + 1)^{-1}$ é a distribuição de Fermi-Dirac.

Assim a função de Green de uma partícula,

$$G_{ij}^{\sigma}(z) = \langle\langle C_{i\sigma}; C_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_z \quad (3.4)$$

permite calcular a ocupação média por sítio e a transferência eletrônica média entre sítios vizinhos. A função de Green anômala,

$$S_{ij}^{\sigma}(z) = \langle\langle C_{i\bar{\sigma}}^{\dagger}; C_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_z \quad (3.5)$$

permite calcular o valor médio de criação de pares de elétrons com *spins* opostos. Quando este valor médio é diferente de zero existe um emparelhamento de elétrons, condição necessária para ter supercondutividade. O emparelhamento com *spins* opostos é similar à situação descrita pela teoria BCS.

O sistema a considerar é uma rede cúbica de d dimensões e parâmetro a . Os estados sobre os quais se aplicaram as aproximações são de simetria quebrada por anti-ferromagnetismo tipo Néel, onde a rede se subdivide em duas subredes equivalentes com momentos magneticos de igual magnitude, mas com sentidos contrários. Este não é o único tipo de simetria quebrada que poderia ser considerado, mas ele permite cálculos simples que já fornecem indícios da importância do anti-ferromagnetismo no aparecimento da supercondutividade.

O Hamiltoniano do sistema é o Hamiltoniano de Hubbard Estendido proposto no capítulo 2 (Eq. 2.11). Com ele, as equações de movimento destas funções de Green são :

$$(z - \alpha)G_{ij}^{\sigma} - \lambda \sum_{\delta} G_{i+\delta,j}^{\sigma} = \delta_{ij}/2\pi + U \langle \langle n_{i\sigma} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle + V \sum_{\delta,s} \langle \langle n_{i+\delta,s} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle + I \sum_{\delta} \langle \langle [(n_{i\bar{\sigma}} + n_{i+\delta,\bar{\sigma}}) C_{i+\delta,\sigma} + (C_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} C_{i+\delta,\bar{\sigma}} + \text{h.c.}) C_{i\sigma}] ; C_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle \quad (3.6)$$

$$(z + \alpha)S_{ij}^{\sigma} - \lambda \sum_{\delta} S_{i+\delta,j}^{\sigma} = -U \langle \langle n_{i\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} ; C_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle - V \sum_{\delta,s} \langle \langle n_{i+\delta,s} C_{i\bar{\sigma}}^{\dagger} ; C_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle - I \sum_{\delta} \langle \langle [(n_{i\sigma} + n_{i+\delta,\sigma}) C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^{\dagger} + (C_{i\sigma}^{\dagger} C_{i+\delta,\sigma} + \text{h.c.}) C_{i\bar{\sigma}}^{\dagger}] ; C_{j\sigma}^{\dagger} \rangle \rangle \quad (3.7)$$

Assim as funções de Green originais dependem de funções de Green de ordem superior. Se calculamos as equações de movimento destas novas funções de Green aparecem funções de ordem ainda maior. Esta hierarquia de funções de Green deve ser cortada com algum critério. Neste trabalho aplica-se os dois critérios mais simples que são :

- A aproximação de Hartree-Fock generalizada ou não restrita, com simetria quebrada

- A linearização da hierarquia de funções de Green nos parâmetros do Hamiltoniano $(t/U, V/U, I/U)$ quando U tende a infinito.

3.3 Aproximação de Hartree-Fock Generalizada

Esta aproximação, na ordem das equações 3.6 e 3.7, consiste em substituir o produto de três operadores fermionicos por:

$$ABC = \langle AB \rangle C - \langle AC \rangle B + \langle BC \rangle A \quad (3.8)$$

Este desacoplamento é o mais simples, mas como é bem conhecido, ele deve ser considerado com precaução no regime de correlação forte ($U \gg t$). Entretanto, neste tratamento são utilizadas soluções correlacionadas de simetria quebrada e operadores de pares de partículas, assim esta aproximação vai além da aproximação de Hartree-Fock padrão. Além disso, a inclusão da repulsão Coulombiana intersítio V amplia as condições de validade da aproximação de Hartree-Fock como se pode deduzir do trabalho de Rössler et al. [44], onde fazem comparações entre soluções exatas e as correspondentes à aproximação de Hartree-Fock no caso de um *cluster* de 4 sítios.

Com este desacoplamento, todas as funções de Green de maior ordem podem ser expressas em termos de G_{ij}^σ e S_{ij}^σ , por exemplo:

$$\begin{aligned} \langle \langle n_{i\bar{\sigma}} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle &\simeq \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle G_{ij}^\sigma + \langle C_{i\bar{\sigma}} C_{i\sigma} \rangle S_{ij}^\sigma \\ \langle \langle n_{i\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle &\simeq \langle n_{i\sigma} \rangle S_{ij}^\sigma - \langle C_{i\bar{\sigma}}^\dagger C_{i\sigma}^\dagger \rangle G_{ij}^\sigma \end{aligned}$$

Obtem-se assim duas equações que consideram só as funções G e S .

$$\begin{aligned} \left[z - \alpha - U\bar{n}_{i\bar{\sigma}} - V \sum_{\delta} \bar{n}_{i+\delta,\sigma} - 2I\nu\tau_{\bar{\sigma}} \right] G_{ij}^\sigma - \sum_{\delta} [\lambda - V\tau_{\sigma} + I(\bar{n}_{i\bar{\sigma}} + \bar{n}_{i+\delta,\bar{\sigma}})] G_{i+\delta,j}^\sigma - \\ \left[U\sigma\Delta_i + I \sum_{\delta} (\Gamma_{i\sigma} + \Gamma_{i+\delta,\sigma}) \right] S_{ij}^\sigma - \sum_{\delta} [V\Gamma_{i\sigma} + I\sigma(\Delta_i + \Delta_{i+\delta})] S_{i+\delta,j}^\sigma = \delta_{ij}/2\pi \quad (3.9) \end{aligned}$$

$$\left[z + \alpha + U\bar{n}_{i\sigma} + V \sum_{\delta} \bar{n}_{i+\delta,s} + 2I\nu\tau_{\sigma} \right] S_{ij}^{\sigma} - \sum_{\delta} [\lambda - V\tau_{\delta} + I(\bar{n}_{i\sigma} + \bar{n}_{i+\delta,\sigma})] S_{i+\delta,j}^{\sigma} - \left[U\sigma\Delta_i^* + I \sum_{\delta} (\Gamma_{i\sigma}^* + \Gamma_{i+\delta,\sigma}^*) \right] G_{ij}^{\sigma} - \sum_{\delta} [V\Gamma_{i+\delta,\sigma}^* + I\sigma(\Delta_i^* + \Delta_{i+\delta}^*)] G_{i+\delta,j}^{\sigma} = 0 \quad (3.10)$$

onde $i+\delta$ refere-se aos sítios vizinhos ao sítio i , $\Delta_i = \langle C_{i\downarrow} C_{i\uparrow} \rangle$ é o valor médio de destruição de um par de elétrons no sítio i , $\Gamma_{i\sigma} = \langle C_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i\sigma} \rangle$ é o valor médio de destruição de um par de elétrons localizados em sítios vizinhos e $\tau_{\sigma} = \langle C_{i+\delta,\sigma}^{\dagger} C_{i\sigma} \rangle$ é o valor médio da transferência de elétrons entre sítios vizinhos.

Para se considerar a possibilidade de termos antiferromagnetismo tipo Néel, definimos as seguintes quantidades:

$$s = \frac{1}{2} |\langle n_{i\sigma} \rangle - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle| \quad (3.11)$$

$$\bar{n} = \frac{1}{2} (\langle n_{i\sigma} \rangle + \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) \quad (3.12)$$

O quebre da simetria se produz quando escolhemos que a subrede a tenha um valor médio $\langle n_{a\uparrow} \rangle$ maior que o valor médio $\langle n_{a\downarrow} \rangle$ e exatamente o contrário para a subrede b . Uma forma geral de escrever isto é

$$\langle n_{a\sigma} \rangle = \langle n_{b\bar{\sigma}} \rangle = \bar{n} + s\sigma \quad (3.13)$$

Aos elétrons com *spins* \uparrow na subrede a ou aos elétrons com *spins* \downarrow na subrede b os chamaremos de majoritários e aos casos contrários de minoritários.

O parâmetro da rede magnética é duas vezes o parâmetro da rede simples, logo a relação entre as funções de Green no espaço real e no espaço dos momentos é:

$$\mathcal{G}_{\alpha\beta}^{\sigma}(\vec{k}, z) = \sum_i G_{ij}^{\sigma}(z) e^{-i\vec{k}(R_i - R_j)} \quad (3.14)$$

$$G_{ij}^{\sigma}(z) = \frac{2}{N_S} \sum_{\vec{k}} \mathcal{G}_{\alpha\beta}^{\sigma}(\vec{k}, z) e^{i\vec{k}(R_i - R_j)} \quad (3.15)$$

onde α e β podem ser a ou b , N_S é o número total de sítios da rede e i, j pertencem respectivamente às subredes a, b .

Das duas equações anteriores (Eqs. 3.9 e 3.10), teremos quatro ao levarmos em conta que i pode pertencer à subrede a ou à subrede b . Em representação matricial teremos:

$$\begin{bmatrix} z - E_0 + s\sigma & -t\gamma & -A\sigma & -B_{a\sigma}\gamma \\ -t\gamma & z - E_0 - s\sigma & -B_{b\sigma}\gamma & -A\sigma \\ -A^*\sigma & -B_{b\sigma}^*\gamma & z + E_0 + s\sigma & t\gamma \\ -B_{a\sigma}^*\gamma & -A^*\sigma & t\gamma & z + E_0 - s\sigma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{ax}^\sigma \\ G_{bx}^\sigma \\ S_{ax}^\sigma \\ S_{bx}^\sigma \end{bmatrix} = \frac{1}{2\pi} \begin{bmatrix} \delta_{xa} \\ \delta_{xb} \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

onde todas as energias estão referidas a μ ($\mu = 0$), $U = 1$ e

$$\begin{aligned} A &= \sigma\Delta + I\nu(\Gamma_{a\sigma} + \Gamma_{b\sigma}) \\ B_{a\sigma} &= V\Gamma_{a\sigma} + 2I\sigma\Delta \\ \gamma &= \sum_{\vec{\delta}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{\delta}), \text{ é o fator de estrutura} \end{aligned}$$

Pode-se escolher x como a ou como b , tendo-se em qualquer caso só quatro funções de Green independentes para cada valor de σ . Devido à simetria $\langle n_{a,\sigma} \rangle = \langle n_{b,\sigma} \rangle$, obtém-se no desenvolvimento algébrico que o parâmetro de ordem supercondutor Δ_i independe do sítio i .

3.3.1 Temperatura Crítica e Temperatura de Néel

Seja o caso em que Δ e $\Gamma_{\alpha,\sigma}$ tendem a zero, o qual inclui tanto a situação do limite de temperatura crítica, $T = T_C^-$, como o estado normal. Assim também é válido considerar só os termos lineares nos parâmetros de ordem Δ e Γ nas funções de Green anômalas.

A solução do sistema 3.16 neste caso dá como resultado para as funções de Green

o seguinte:

$$2\pi G_{aa}^\sigma = \frac{z - E_0 - s\sigma}{(z - \varepsilon_1)(z - \varepsilon_2)} \quad (3.17)$$

$$2\pi G_{ab}^\sigma = \frac{t\gamma}{(z - \varepsilon_1)(z - \varepsilon_2)} \quad (3.18)$$

$$2\pi S_{aa}^\sigma = \frac{1}{\det} \left\{ \sigma A \left([z - s\sigma]^2 - E_0^2 - t^2\gamma^2 \right) + t\gamma^2 \left(E_0[B_{a\sigma}^* + B_{b\sigma}^*] - [z - s\sigma][B_{a\sigma}^* - B_{b\sigma}^*] \right) \right\} \quad (3.19)$$

$$2\pi S_{ab}^\sigma = \frac{\gamma}{\det} \left\{ B_{b\sigma}^* (z^2 - [E_0 - s\sigma]^2) - B_{a\sigma}^* t^2\gamma^2 + 2\sigma A^* t [E_0 - s\sigma] \right\} \quad (3.20)$$

onde:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= E_0 - R \quad R = \sqrt{s^2 + t^2\gamma^2} \\ \varepsilon_2 &= E_0 + R \quad \det = (z^2 - \varepsilon_1^2)(z^2 - \varepsilon_2^2) \end{aligned} \quad (3.21)$$

Para obter os valores médios das quantidades de interesse, deve-se calcular os resíduos destas funções de Green e nesse cálculo aparecem somatórios da forma:

$$N_n = \frac{1}{2N_S} \sum_k \gamma^n (\tanh \beta\varepsilon_2/2 + \tanh \beta\varepsilon_1/2) \quad (3.22)$$

$$J_n = \frac{1}{2N_S} \sum_k \frac{\gamma^n}{R} (\tanh \beta\varepsilon_2/2 - \tanh \beta\varepsilon_1/2) \quad (3.23)$$

$$S_n = \frac{1}{2N_S} \sum_k \frac{\gamma^n}{R} \left(\frac{\tanh \beta\varepsilon_2/2}{\varepsilon_1} - \frac{\tanh \beta\varepsilon_1/2}{\varepsilon_2} \right) \quad (3.24)$$

onde $\beta = 1/kT_C$.

Do cálculo do valor médio de $\langle n_{a\sigma} \rangle$ obtém-se o seguinte par de equações :

$$N_0 = \bar{n}' \quad (3.25)$$

$$J_0 = 1 ; s > 0^+ \quad (3.26)$$

onde $\bar{n}' = 1/2 - \bar{n}$.

No cálculo dos parâmetros de ordem Δ , $\Gamma_{a\sigma}$, $\Gamma_{b\sigma}$, obtém-se o seguinte sistema linear homogêneo de equações.

$$\begin{bmatrix} E_0 + \bar{n}' + tK_2 & I\bar{n}' - tK_3/2 - K_1s\sigma & I\bar{n}' - tK_3/2 + K_1s\sigma \\ 4IJ_2 - 2K_2 & 1 + \frac{V}{\nu}J_2 + K_3 + \frac{V}{\nu}S_2s\sigma & 1 + \frac{V}{\nu}J_2 + K_3 - \frac{V}{\nu}S_2s\sigma \\ -2s\sigma K_2 & s\sigma K_3 + E_0 + \frac{V}{\nu}(N_2 + s^2S_2) & s\sigma K_3 - E_0 - \frac{V}{\nu}(N_2 + s^2S_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta \\ \sigma\nu\Gamma_{a\sigma} \\ \sigma\nu\Gamma_{b\sigma} \end{bmatrix} = 0 \quad (3.27)$$

onde: $K_1 = \frac{Vt}{2\nu}S_2$, $K_2 = (t - 2IE_0)S_2$ e $K_3 = (\frac{V}{\nu}E_0 - 2It)S_2$.

Uma solução não trivial deste sistema é obtida somente quando os três parâmetros de ordem são não nulos simultaneamente. Nesse caso, o determinante deve ser nulo com o qual se obtém a seguinte condição :

$$\left\{ 1 + \frac{\bar{n}'}{E_0} + \frac{V}{\nu}J_2 - D\frac{\bar{n}'}{E_0}J_2 \right\} \left\{ 1 + \frac{V}{\nu E_0}(N_2 + s^2S_2) \right\} + \frac{S_2}{E_0} \left(1 + \frac{VN_2}{\nu E_0} \right) \left\{ (2IE_0 - t)^2 - D \left[t^2J_2 + E_0^2 \left(1 + \frac{\bar{n}'}{E_0} \right) \right] \right\} = 0 \quad (3.28)$$

onde $D = 4I^2 - \frac{V}{\nu}$.

Esta equação impõe a condição $D > 0$ para a existência da supercondutividade, isto é:

$$4\nu I^2 > UV \quad (3.29)$$

Esta condição é obtida independentemente da existência de uma ordem antiferromagnética e depende da dimensionalidade através do número de coordenação ν . Logo considerando valores com sentido físico para os parâmetros ($|I| < V < U$), esta condição é satisfeita em duas ou três dimensões com mais facilidade que em uma dimensão, pelo incremento no número de coordenação. Também ela revela que sem *hopping* correlacionado não se teria supercondutividade.

O resultado de que os três parâmetros de ordem supercondutor são diferentes de zero ao mesmo tempo indica um tipo de emparelhamento covalente, isto é, as interações repulsivas produzidas por U e V , com a ajuda do *hopping* correlacionado I , produzem uma ressonância entre os três tipos de emparelhamento, intrasítio (Δ), intersítio majoritário ($\Gamma_{a\uparrow}$) e intersítio minoritário ($\Gamma_{b\uparrow}$).

As equações 3.25 e 3.26 com $s = 0$ constituem o sistema de equações para a rede sem ordem magnética. Dai se obtém os valores da temperatura crítica T_C e a energia por sítio E_0 em função da concentração de portadores \bar{n} .

As equações 3.25, 3.26 e 3.27 com $s > 0^+$ constituem o sistema de equações para a rede com uma ordem antiferromagnética tipo Néel. Igual ao caso anterior, deste se obtém T_C e E_0 , assim como o parâmetro de ordem antiferromagnético s .

A largura de banda, $4t$, estimada para os cerâmicos supercondutores é da ordem de 1 elétron-Volt, a repulsão intrasítio, U , é da ordem de 5 ~ 10 elétrons-Volt. Assim é realista considerar valores t/U com valores entre 0 e 0,05. Também para os outros parâmetros da interação Coulombiana se consideram valores com sentido físico, isto é, $|I|/U \leq V/U < 1$ e $U, V > 0$.

As figuras 3.1 à 3.4 mostram diagramas no espaço de temperatura e concentração de portadores por *spin* que indicam as fases do sistema (rede quadrada) correspondentes ao estado normal não magnético, estado normal antiferromagnético, estado supercondutor não magnético e a um estado em que coexistem supercondutividade e antiferromagnetismo.

O sinal de t é positivo se os portadores de carga são buracos e negativo se são elétrons. Igualmente, I pode ser positivo ou negativo dependendo das fases das funções de onda de Wannier entre sítios vizinhos. Pode-se considerar estas possibilidades nos gráficos das figuras a seguir, devido a que há transformações que deixam invariante o conjunto de equações, com o qual se tem a seguinte relação :

$$T_C(t, I, \bar{n}) = T_C(t, -I, 1 - \bar{n}) = T_C(-t, I, 1 - \bar{n}) \quad (3.30)$$

Nas figuras 3.1 a) à 3.4 a) se mostram as curvas correspondentes à temperatura

de Néel do estado normal com linhas tracejadas. Estas curvas separam as regiões correspondentes ao estado normal não magnético, região superior, das regiões correspondentes ao estado normal antiferromagnético, região inferior. A temperatura de Néel do estado normal, depende só *hopping* normal t , e da repulsão intrasítio U . As curvas de linha cheia correspondem as temperaturas críticas para diversos valores dos parâmetros. Estas curvas separam a região com estado supercondutor, região inferior, da região com estado normal, região superior. A interseção dos dois tipos de curva indica um ponto em que se separam as fases supercondutora não magnética e a supercondutora antiferromagnética. Em todos os casos, nos limites $\bar{n} \rightarrow 0$ e $\bar{n} \rightarrow 1$, as temperaturas são nulas, fato que não se pode apreciar nas figuras.

Nas figuras 3.1 b) à 3.4 b) são apresentados os valores do momento magnético s correspondentes aos valores de temperatura T_C da fase supercondutora antiferromagnética. As linhas tracejadas indicam o valor de saturação $s = \bar{n}$.

Alguns detalhes de como foi desenvolvido o cálculo numérico para obter estas soluções estão indicados no Apêndice.

Nos graficos apresentados se ve que a supercondutividade sem antiferromagnetismo estaria restrita as zonas com uma baixa concentração de portadores, isto é, $\bar{n} \sim 0$ e $\bar{n} \sim 1,0$. O antiferromagnetismo favorece o aparecimento de supercondutividade para zonas mais próximas da banda semi-cheia, $\bar{n} = 0,5$.

Nas figuras 3.1 à 3.3 vemos que para I/V constante, a temperatura crítica cresce com V e para V constante cresce com I/V . Este comportamento é similar para ambos os lados do caso da banda semi-cheia.

Nestas soluções existe uma quebra da simetria elétron-buraco e que é produzido exclusivamente pelo *hopping* correlacionado I . A figura 3.4 mostra claramente esta assimetria elétron-buraco que é mais patente para t/U maiores. Para valores maiores da largura de banda a temperatura crítica cresce para um lado da banda, obtendo-se soluções que podem estar em torno da banda semi-cheia, e diminui para o outro lado afastando a fase supercondutora do caso de banda semi-cheia.

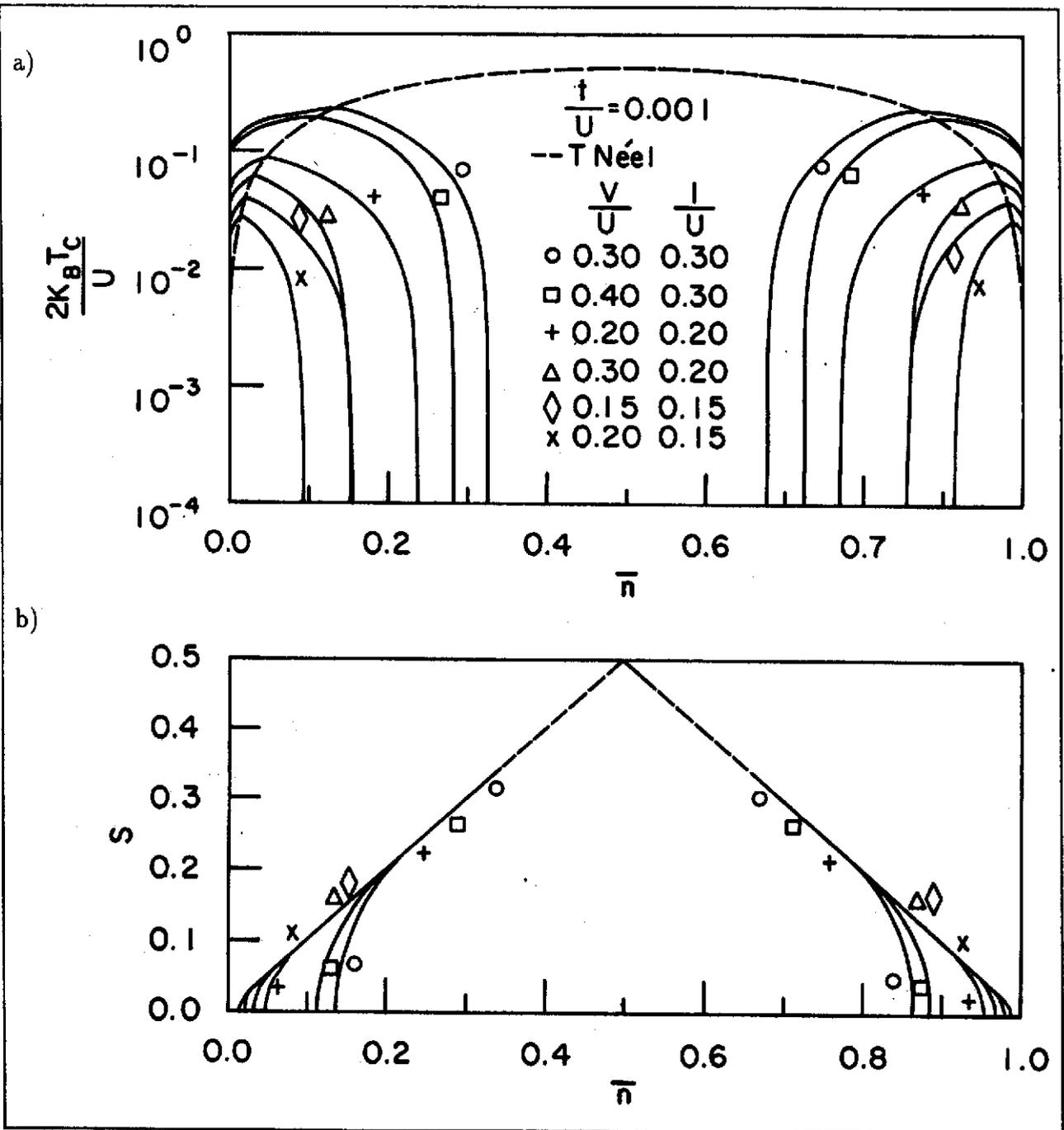


Figura 3.1: Temperatura crítica e de Néel (a), e Momento Magnético (b) vs Concentração de Portadores por Spin, para diversos valores de V/U e I/U e para t/U pequeno.

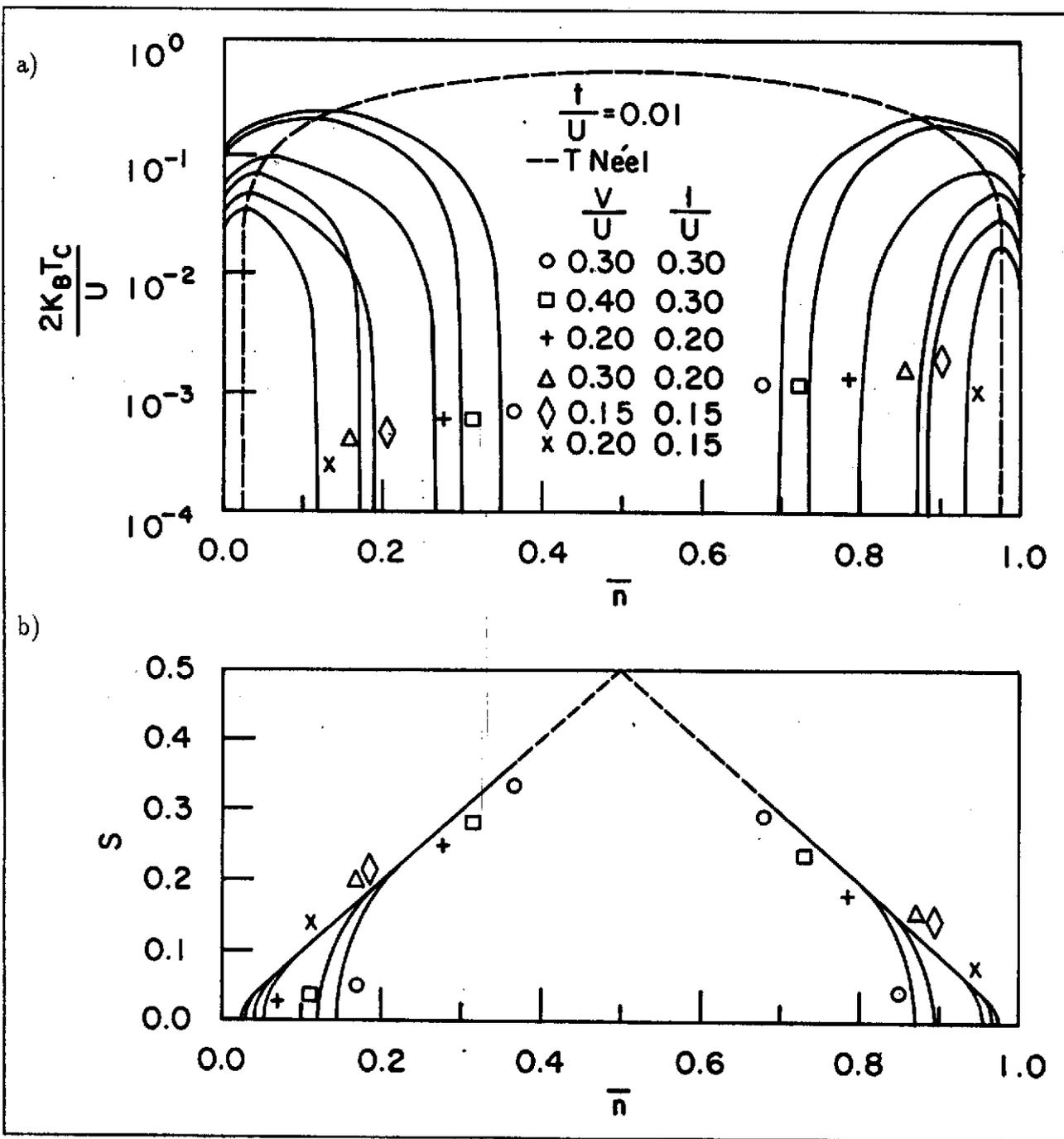


Figura 3.2: Temperatura crítica e de Néel(a), e Momento Magnético (b) vs Concentração de Portadores por Spin, para diversos valores de V/U e I/U e para $t/U = 0,01$.

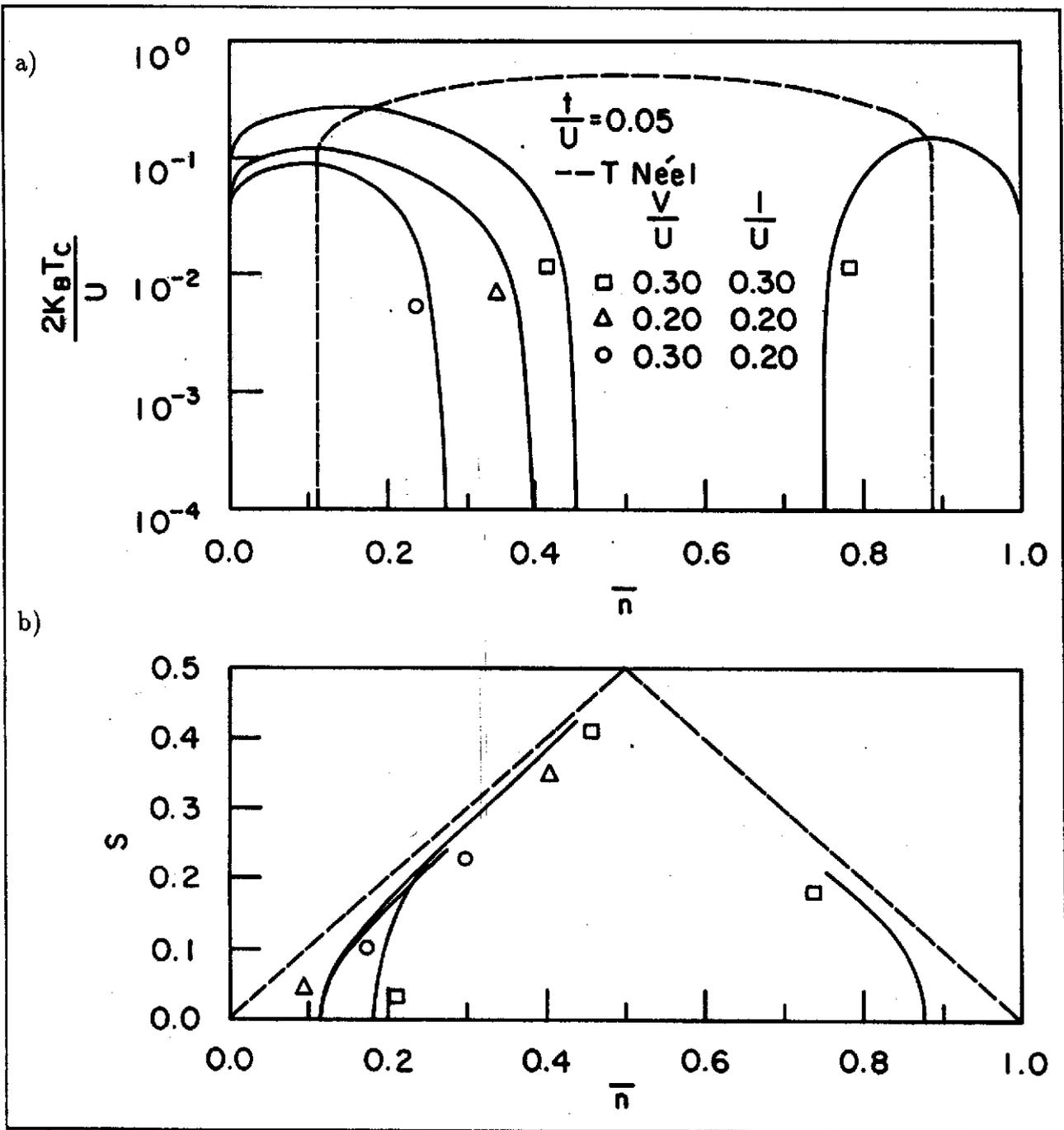


Figura 3.3: Temperatura crítica e de Néel (a), e Momento Magnético (b) vs Concentração de Portadores por Spin, para diversos valores de V/U e I/U e para $t/U = 0,05$.

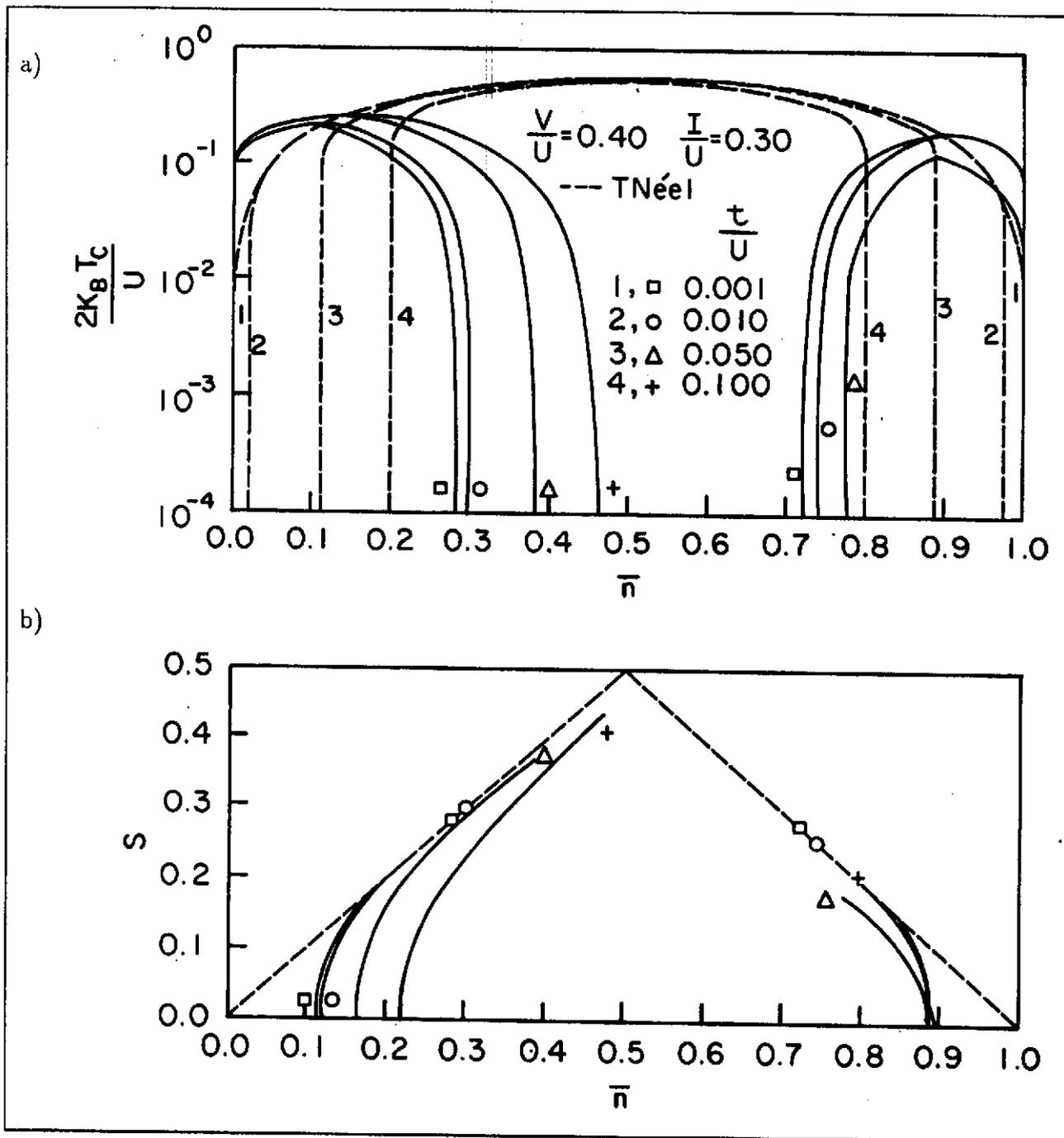


Figura 3.4: Temperaturas críticas e de Néel (a), e Momento Magnético (b) vs. Concentração de Portadores por Spin, para diversos valores de *Hopping* t/U com Repulsão Intersítio V/U e *Hopping* Correlacionado I/U fixos.

3.3.2 Potencial Termodinâmico

O Potencial Termodinâmico Ω precisa ser calculado para examinar a estabilidade da fase supercondutora em relação à fase normal. O sistema em equilíbrio termodinâmico estará no estado com potencial termodinâmico mais baixo.

O potencial termodinâmico de um sistema com estados k de energia ε_k e à temperatura T , é :

$$\Omega = \Omega_0 - K_B T \sum_k \ln(1 + \exp[-\beta \varepsilon_k]) \quad (3.31)$$

No caso do sistema que se está considerando, Ω_0 independe e ε_k depende dos parâmetros de ordem supercondutor.

As energias ε_k correspondem aos polos das funções de Green G e S no sistema de equações 3.16. Nesta situação tem-se quatro ramos correspondentes às relações :

$$\varepsilon_1^2(k) = P^2 - Q \quad (3.32)$$

$$\varepsilon_2^2(k) = P^2 + Q \quad (3.33)$$

onde

$$P^2 = E_0^2 + R^2 + \delta_1$$

$$Q^2 = 4R^2(E_0^2 + \delta_1) + \delta_2$$

$$R = \sqrt{B^2 + t^2 \gamma^2}$$

$$\delta_1 = |A|^2 + \gamma^2(|B_{a\sigma}|^2 + |B_{b\sigma}|^2)$$

$$\delta_2 = \gamma^2 \left\{ (E_0^2 - R^2)|B_{a\sigma} + B_{b\sigma}|^2 - |2tA - E_0(B_{a\sigma} + B_{b\sigma}) - s\sigma(B_{a\sigma} - B_{b\sigma})|^2 \right\} \\ + O(A^4, B^4, A^2 B^2)$$

com $\mu = 0$ e $U = 1$.

No estado normal se tem as energias :

$$\varepsilon_0 = E_0 \pm R \quad (3.34)$$

e no estado supercondutor, deixando só os termos quadráticos nos parâmetros de ordem:

$$\varepsilon \approx \varepsilon_0 + \frac{\delta_1}{2E_0} \pm \frac{\delta_2}{8E_0 R \varepsilon_0} \quad (3.35)$$

A diferença do potencial termodinâmico entre o estado normal e o estado supercondutor, para $T = T_C^-$, é :

$$\Omega_N - \Omega_S = 2K_B T_C \sum_{\mathbf{k}} \ln \left\{ \frac{\cosh(\beta_C \varepsilon_1/2) \cosh(\beta_C \varepsilon_2/2)}{\cosh(\beta_C \varepsilon_{01}/2) \cosh(\beta_C \varepsilon_{02}/2)} \right\} \quad (3.36)$$

Utilizando que: $\ln \left\{ \frac{\cosh(x+\delta)}{\cosh(x)} \right\} \stackrel{\delta \rightarrow 0}{\approx} \delta \tanh(x)$, tem-se :

$$\Omega_N - \Omega_S = \frac{1}{2E_0} \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \delta_1 [\tanh(\beta_C \varepsilon_1/2) + \tanh(\beta_C \varepsilon_2/2)] - \frac{\delta_2}{4R} \left(\frac{\tanh(\beta_C \varepsilon_1/2)}{\varepsilon_1} - \frac{\tanh(\beta_C \varepsilon_2/2)}{\varepsilon_2} \right) \right\} \quad (3.37)$$

Ou bem, utilizando os somatórios definidos em 3.22 a 3.24:

$$\begin{aligned} \frac{4}{N_S} (\Omega_N - \Omega_S) &= 4|A|^2 N_0/E_0 + |B_{a\sigma} + B_{b\sigma}|^2 J_2 + |B_{a\sigma} - B_{b\sigma}|^2 N_2/E_0 + \\ &+ |2tA\sigma - E_0(B_{a\sigma} + B_{b\sigma}) - s\sigma(B_{a\sigma} - B_{b\sigma})|^2 S_2/E_0 \end{aligned} \quad (3.38)$$

Como os somatórios J , N_n/E_0 e S_n/E_0 são sempre positivos se conclui que $\Omega_n > \Omega_s$ para qualquer conjunto de valores dos parâmetros, compatíveis com a aparição da supercondutividade. Portanto o estado supercondutor tem menos energia que o estado normal e assim é mais estável que este.

3.4 Aproximação para U grande

Nesta aproximação se desprezam os termos quadraticos e superiores de t/U , V/U , I/U , assim como os produtos cruzados entre eles. Esta aproximação será válida se esses

fatores forem muito pequenos, o que ocorre para U muito grande.

As equações de movimento para as funções de Green G e S (Eqs. 3.6 e 3.7) geram funções de Green de ordem superior, dentro das quais se deve distinguir aquelas que envolvem operadores de só dois sítios, por representar uma maior correlação que aquelas envolvendo o mesmo número de operadores, mas correspondentes a três sítios.

As equações de movimento destas funções de maior correlação são :

$$\begin{aligned}
 (z - \alpha - 1) \langle \langle n_{i\bar{\sigma}} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle &= \frac{\delta_{ij}}{2\pi} + V \sum_{\delta s} \langle \langle n_{i+\delta, s} n_{i\bar{\sigma}} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \\
 &\sum_{\delta} \left\{ (I - \lambda) \langle \langle n_{i\bar{\sigma}} C_{i+\delta, \sigma} + C_{i\bar{\sigma}}^\dagger C_{i+\delta, \bar{\sigma}} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \lambda \langle \langle C_{i+\delta, \bar{\sigma}}^\dagger C_{i\bar{\sigma}} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \right\} + \\
 &+ I \sum_{\delta} \langle \langle n_{i\bar{\sigma}} n_{i+\delta, \bar{\sigma}} C_{i+\delta, \sigma} + n_{i+\delta, \sigma} (C_{i\bar{\sigma}}^\dagger C_{i+\delta, \bar{\sigma}} - \text{h.c.}) C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \quad (3.39)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (z + \alpha + 1) \langle \langle n_{i\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle &= -\frac{\delta_{ij}}{2\pi} \langle \langle C_{i\sigma}^\dagger C_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle \rangle - V \sum_{\delta, s} \langle \langle n_{i+\delta, s} n_{i\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \\
 &- \sum_{\delta} \left\{ (I - \lambda) \langle \langle n_{i\sigma} C_{i+\delta, \bar{\sigma}}^\dagger + (C_{i+\delta, \sigma}^\dagger C_{i\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger) \rangle \rangle - \lambda \langle \langle C_{i\sigma}^\dagger C_{i+\delta, \sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \right\} - \\
 &- I \sum_{\delta} \langle \langle n_{i\sigma} n_{i+\delta, \sigma} C_{i+\delta, \bar{\sigma}}^\dagger + n_{i+\delta, \bar{\sigma}} (C_{i+\delta, \sigma}^\dagger C_{i\sigma} - \text{h.c.}) C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \quad (3.40)
 \end{aligned}$$

Substituindo estes resultados nas equações 3.6 e 3.7, tem-se:

$$\begin{aligned}
 G_{ij}^\sigma + \frac{\lambda}{z - \alpha} \sum_{\delta} G_{i+\delta, j}^\sigma &= \frac{\delta_{ij}}{2\pi} \frac{1 + \frac{\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle}{z - \alpha - 1}}{z - \alpha} + \\
 &\sum_{\delta} \left\{ \frac{I - \frac{\lambda}{z - \alpha}}{z - \alpha - 1} \langle \langle n_{i\bar{\sigma}} C_{i+\delta, \sigma} + C_{i\bar{\sigma}}^\dagger C_{i+\delta, \bar{\sigma}} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \frac{I + \frac{\lambda}{z - \alpha - 1}}{z - \alpha} \langle \langle C_{i+\delta, \bar{\sigma}}^\dagger C_{i\bar{\sigma}} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \right. \\
 &\left. \frac{I}{z - \alpha} \left[\langle \langle n_{i+\delta, \bar{\sigma}} C_{i+\delta, \sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \frac{\langle \langle n_{i\bar{\sigma}} n_{i+\delta, \bar{\sigma}} C_{i+\delta, \sigma} + n_{i+\delta, \sigma} (C_{i\bar{\sigma}}^\dagger C_{i+\delta, \bar{\sigma}} - \text{h.c.}) C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle}{z - \alpha - 1} \right] \right. \\
 &\left. + \frac{V}{z - \alpha} \sum_{\delta} \left[\langle \langle n_{i+\delta, s} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \frac{\langle \langle n_{i+\delta, s} n_{i\bar{\sigma}} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle}{z - \alpha - 1} \right] \right\} \quad (3.41)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{ij}^\sigma - \frac{\lambda}{z + \alpha} \sum_{\delta} S_{i+\delta,j}^\sigma &= \frac{\delta_{ij}}{2\pi} \frac{\Delta_i^* \sigma}{(z + \alpha)(z + \alpha + 1)} - \\
\sum_{\delta} \left\{ \frac{I + \frac{\lambda}{z + \alpha}}{z + \alpha + 1} \langle \langle n_{i\sigma} C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger + C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger C_{i\bar{\sigma}} C_{i\sigma}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + \frac{I - \frac{\lambda}{z + \alpha + 1}}{z + \alpha} \langle \langle C_{i\sigma}^\dagger C_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle - \right. \\
\frac{V \sum_s \langle \langle n_{i+\delta,s} n_{i\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + I \langle \langle n_{i\sigma} n_{i+\delta,\sigma} C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger + n_{i+\delta,\bar{\sigma}} (C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\sigma} - \text{h.c.}) ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle}{(z + \alpha)(z + \alpha + 1)} \\
\left. \frac{V \sum_s \langle \langle n_{i+\delta,s} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle - I \langle \langle n_{i+\delta,\sigma} C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle}{z + \alpha} \right\} \quad (3.42)
\end{aligned}$$

As equações 3.41 e 3.42 são exatas nas expressões das funções de Green. Semelhantemente ao caso da aproximação de Hartree- Fock generalizada, para os valores médios considera-se que todos os sítios equivalentes ou que existe uma bipartição da rede em duas subredes equivalentes, devido a uma ordem magnética.

Todas as funções de Green que aparecem nestas equações tem como prefator λ , I ou V , assim nas novas equações de movimento se desprezarão os termos proporcionais a esses prefatores, como por exemplo:

$$(z - \alpha - 1) \sum_{\delta} \langle \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i+\delta,\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle = \sum_{\delta} \frac{\delta_{i+\delta,j}}{2\pi} \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} \rangle + O(\lambda, I, V)$$

$$(z - \alpha) \sum_{\delta} \langle \langle n_{i\bar{\sigma}} C_{i+\delta,\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle = \sum_{\delta} \frac{\delta_{i+\delta,j}}{2\pi} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + \sum_{\delta} \langle \langle n_{i\bar{\sigma}} n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i+\delta,\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + O(\lambda, I, V)$$

$$(z + \alpha) \sum_{\delta} \langle \langle C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle = -\frac{\delta_{ij}}{2\pi} \sum_{\delta} \Gamma_{i+\delta,\sigma}^* - \sum_{\delta} \langle \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + O(\lambda, I, V)$$

Assim aproximam-se todas as funções de Green onde o primeiro operador é um produto de três operadores fermiônicos, resultando em equações aproximadas para G e

S dependentes de funções de Green onde o primeiro operador é um produto de cinco operadores fermiônicos:

$$\begin{aligned}
G_{ij}^\sigma + \frac{\lambda}{z-\alpha} \sum_\delta G_{i+\delta,j}^\sigma &= \frac{\delta_{ij}}{2\pi(z-\alpha)} \left\{ 1 + \frac{\bar{n}_{i\bar{\sigma}} + 2\nu I\tau_\sigma}{z-\alpha-1} + \frac{2\nu V\bar{n}}{z-\alpha} + \frac{\nu\tau_\sigma\lambda}{(z-\alpha)(z-\alpha-1)^2} \right\} + \\
&\frac{\sum_\delta \delta_{i+\delta,j}}{2\pi(z-\alpha)} \left\{ \frac{2\bar{n}I}{z-\alpha-1} - \frac{\lambda\bar{n}_{i\bar{\sigma}}}{(z-\alpha)(z-\alpha-1)} - \frac{V\tau_\sigma}{z-\alpha} \right\} + \\
&\sum_\delta \frac{V(2 - \frac{1}{z-\alpha}) \sum_\sigma \langle \langle n_{i+\delta,s} n_{i\bar{\sigma}} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle + (2I + \frac{\lambda}{z-\alpha-1}) \langle \langle n_{i+\delta,\sigma} C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger C_{i\bar{\sigma}} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle}{(z-\alpha)(z-\alpha-1)} + \\
&\frac{2I - \frac{\lambda}{z-\alpha}}{(z-\alpha)(z-\alpha-1)} \sum_\delta \langle \langle n_{i\bar{\sigma}} n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i+\delta,\sigma} + n_{i+\delta,\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger C_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \quad (3.43)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S_{ij}^\sigma - \frac{\lambda}{z+\alpha} \sum_\delta S_{i+\delta,j}^\sigma &= \frac{\delta_{ij}}{2\pi} \frac{\Delta_i^* \sigma + \nu(I + \frac{\lambda}{z+\alpha})(\Gamma_{i\sigma}^* + \Gamma_{i+\delta,\sigma}^*)}{(z+\alpha)(z+\alpha+1)} + \\
&\frac{\sum_\delta \delta_{i+\delta,j}}{2\pi(z+\alpha)} \left\{ \frac{2I\Delta_i^* \sigma}{z+\alpha+1} - \frac{\lambda\Delta_i^* \sigma}{(z+\alpha+1)^2} + \frac{V\Gamma_{i+\delta,\sigma}^*}{z+\alpha} \right\} + \\
&\sum_\delta \frac{V(2 + \frac{1}{z+\alpha}) \sum_\sigma \langle \langle n_{i+\delta,s} n_{i\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle - (2I - \frac{\lambda}{z+\alpha+1}) \langle \langle n_{i+\delta,\sigma} C_{i\sigma}^\dagger C_{i+\delta,\sigma} C_{i\bar{\sigma}} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle}{(z+\alpha)(z+\alpha+1)} + \\
&\frac{2I + \frac{\lambda}{z+\alpha}}{(z+\alpha)(z+\alpha+1)} \sum_\delta \langle \langle n_{i\sigma} n_{i+\delta,\sigma} C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger + n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle \quad (3.44)
\end{aligned}$$

Da mesma forma se aproximam as funções de Green de cinco operadores, quebrando com isto a hierarquia de funções de Green. Algumas dessas aproximações seriam:

$$\begin{aligned}
(z-\alpha-1) \sum_\delta \langle \langle n_{i\bar{\sigma}} n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i+\delta,\sigma} ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle &= \sum_\delta \frac{\delta_{i+\delta,j}}{2\pi} \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} n_{i\bar{\sigma}} \rangle \\
(z-\alpha) \sum_\delta \langle \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i\sigma}^\dagger C_{i+\delta,\sigma} C_{i\bar{\sigma}}^\dagger ; C_{j\sigma}^\dagger \rangle \rangle &= - \sum_\delta \frac{\delta_{i+\delta,j}}{2\pi} \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i\sigma}^\dagger C_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle
\end{aligned}$$

A forma final das equações para as funções de Green vem dada por:

$$G_{ij}^\sigma + \frac{\lambda}{z - \alpha} \sum_\delta G_{i+\delta,j}^\sigma = \frac{1}{z - \alpha} \left\{ \frac{\delta_{ij}}{2\pi} h_{i\sigma}(z) + \frac{\sum_\delta \delta_{i+\delta,j}}{2\pi} g_{i\sigma}(z) \right\} \quad (3.45)$$

$$S_{ij}^\sigma - \frac{\lambda}{z + \alpha} \sum_\delta S_{i+\delta,j}^\sigma = \frac{1}{z + \alpha} \left\{ \frac{\delta_{ij}}{2\pi} \bar{h}_{i\sigma}(z) + \frac{\sum_\delta \delta_{i+\delta,j}}{2\pi} \bar{g}_{i\sigma}(z) \right\} \quad (3.46)$$

onde

$$h_{i\sigma}(z) = 1 + \frac{\bar{n}_{i\sigma} + 2\nu\tau_\sigma}{z - \alpha - 1} + \frac{2\nu V \bar{n}}{z - \alpha} + \sum_\delta \left\{ \frac{V \sum_s \langle n_{i+\delta,s} n_{i\sigma} \rangle - 2I \langle n_{i+\delta,\sigma} C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger C_{i\sigma} \rangle - \lambda\tau_\sigma}{(z - \alpha)(z - \alpha - 1)} + \frac{V \sum_s \langle n_{i+\delta,s} n_{i\sigma} \rangle + 2I \langle n_{i+\delta,\sigma} C_{i\sigma}^\dagger C_{i+\delta,\bar{\sigma}} \rangle + \lambda\tau_\sigma}{(z - \alpha - 1)^2} - \frac{\lambda \langle n_{i+\delta,\sigma} (C_{i\sigma}^\dagger C_{i+\delta,\bar{\sigma}} + \text{h.c.}) \rangle}{(z - \alpha)(z - \alpha - 1)^2} \right\} \quad (3.47)$$

$$g_{i\sigma}(z) = \frac{2\bar{n}I}{z - \alpha - 1} - \frac{V\tau_\sigma}{z - \alpha} - \sum_\delta \left\{ \frac{\lambda \langle n_{i\sigma} \rangle + V \langle n_{i\sigma} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \rangle - 2I \langle C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger C_{i\sigma} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \rangle}{(z - \alpha)(z - \alpha - 1)} - \frac{V \langle n_{i\sigma} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \rangle + 2I [\langle n_{i\sigma} n_{i+\delta,\bar{\sigma}} \rangle - \langle C_{i\sigma}^\dagger C_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \rangle]}{(z - \alpha - 1)^2} + \frac{\lambda \langle \{ C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger C_{i\sigma} + \text{h.c.} \} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma} n_{i+\delta,\bar{\sigma}} \rangle}{(z - \alpha)(z - \alpha - 1)^2} \right\} \quad (3.48)$$

$$\bar{h}_{i\sigma}(z) = \frac{\sigma \Delta_i^* + I \sum_\delta (\Gamma_{i\sigma}^* + \Gamma_{i+\delta,\sigma}^*)}{z + \alpha + 1} + \sum_\delta \left\{ \frac{\lambda (\Gamma_{i\sigma}^* + \Gamma_{i+\delta,\sigma}^*) - V \sum_s \langle n_{i+\delta,s} C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma}^\dagger \rangle}{(z + \alpha)(z + \alpha + 1)} - \frac{V \sum_s \langle n_{i+\delta,s} C_{i\sigma}^\dagger C_{i\sigma}^\dagger \rangle + 2I (\langle n_{i+\delta,\sigma} C_{i\sigma}^\dagger C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger \rangle + \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\sigma}^\dagger \rangle)}{(z + \alpha + 1)^2} - \frac{\lambda \sum_\delta \langle n_{i+\delta,\sigma} C_{i\sigma}^\dagger C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger \rangle + \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\sigma}^\dagger \rangle}{(z + \alpha)(z + \alpha + 1)^2} \right\} \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned}
\bar{g}_{i\sigma}(z) = & \frac{2\sigma\Delta_i^*}{z+\alpha+1} + \frac{V\Gamma_{i\bar{\sigma}}^*}{z+\alpha} - \sum_{\delta} \left\{ \frac{V \sum_s \langle n_{i\sigma} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle - 2I \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i\sigma}^\dagger C_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle}{(z+\alpha)(z+\alpha+1)} \right. \\
& \frac{t\Delta_i^*\sigma + \sum_{\delta} [V \sum_s \langle n_{i\sigma} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle + 2I \langle n_{i\sigma} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger \rangle]}{(z+\alpha+1)^2} - \\
& \left. \lambda \sum_{\delta} \frac{\langle n_{i\sigma} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger \rangle + \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i\sigma}^\dagger C_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle}{(z+\alpha)(z+\alpha+1)^2} \right\} \quad (3.50)
\end{aligned}$$

Ao aproximar os valores médios de quatro operadores por produtos de valores médios de dois operadores, como no caso dos valores médios:

$$\begin{aligned}
\sum_{\delta} \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} - C_{i\sigma}^\dagger C_{i+\delta,\sigma} \rangle & \approx \nu \bar{n}_{i\sigma} \tau_{\sigma} + \nu \Gamma_{i\sigma}^* \Delta_i \sigma \\
\sum_{\delta} \langle n_{i+\delta,\bar{\sigma}} C_{i+\delta,\sigma}^\dagger C_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle & \approx \nu \bar{n}_{i\sigma} \Gamma_{i+\delta,\sigma}^* - \Delta_{i+\delta}^* \tau_{\bar{\sigma}}
\end{aligned}$$

as funções h e g nas equações 3.47 e 3.48 passam a ser quadraticas nos parâmetros de ordem supercondutor e as funções \bar{h} e \bar{g} são lineares nestes parâmetros.

Do mesmo modo que em (3.13), definem-se as funções de Green no espaço de momentos. As duas subredes são denotadas por a e b , onde se utilizam os índices x e y da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
x, y & \in (a, b) \\
x = a, b & \Rightarrow \bar{x} = b, a
\end{aligned}$$

As equações para as funções de Green 3.45 e 3.46, se transformam nas seguintes no espaço de momentos:

$$G_{xy}^{\sigma} + \frac{t\gamma}{z-\alpha} G_{\bar{x}y}^{\sigma} = \frac{1}{z-\alpha} \left(\frac{\delta_{xy}}{2\pi} h_{x\sigma} + \frac{\delta_{\bar{x}y}}{2\pi} \gamma g_{x\sigma} \right) \quad (3.51)$$

$$S_{xy}^{\sigma} - \frac{t\gamma}{z+\alpha} S_{\bar{x}y}^{\sigma} = \frac{1}{z+\alpha} \left(\frac{\delta_{xy}}{2\pi} \bar{h}_{x\sigma} + \frac{\delta_{\bar{x}y}}{2\pi} \gamma \bar{g}_{x\sigma} \right) \quad (3.52)$$

Com o qual se tem as soluções :

$$\mathcal{G}_{xy}^{\sigma} = \frac{\frac{\delta_{xy}}{2\pi} \left((z - \alpha) h_{x\sigma} - t\gamma^2 g_{x\sigma} \right) + \frac{\delta_{xy}}{2\pi} \gamma \left((z - \alpha) g_{x\sigma} - t h_{x\sigma} \right)}{(z - \alpha)^2 - t^2 \gamma^2} \quad (3.53)$$

$$\mathcal{S}_{xy}^{\sigma} = \frac{\frac{\delta_{xy}}{2\pi} \left((z + \alpha) h_{x\sigma}^- - t\gamma^2 g_{x\sigma}^- \right) + \frac{\delta_{xy}}{2\pi} \gamma \left((z + \alpha) g_{x\sigma}^- - t h_{x\sigma}^- \right)}{(z + \alpha)^2 - t^2 \gamma^2} \quad (3.54)$$

A solução para a função de Green anômala S^{σ} (Eq. 3.54), é linear nos parâmetros de ordem supercondutor, logo isto produz um sistema linear homogêneo para os parâmetros de ordem supercondutor para todo valor de temperatura e não somente para a temperatura crítica, como era o caso da aproximação Hartree-Fock generalizada. Assim, a única possibilidade de solução de tal sistema é a trivial o que implica que na situação em que esta aproximação é válida não haverá solução supercondutora.

Capítulo 4

COMENTÁRIOS E CONCLUSÕES

A relação do Hamiltoniano de Hubbard com a supercondutividade tem sido estudada intensamente nos últimos anos na busca de um possível mecanismo para este fenômeno, que seja exclusivamente de tipo eletrônico. Entretanto, apesar do esforço neste sentido, ainda se está longe de compreender todas as conseqüências deste modelo.

A ideia fundamental de nosso trabalho é examinar as conseqüências de se incluir correlação também no termo de *hopping*. Para isto recorreremos ao modelo mais simples que é o de uma única banda efetiva. Um modelo mais realista deveria considerar duas ou mais bandas, inclusive em muitos trabalhos se sugere que a existência de duas bandas é o ingrediente essencial para explicar a supercondutividade de origem eletrônica, mas isto não é conclusivo, e existe a possibilidade que a situação realista de duas bandas, baixo certas condições, possa ser reduzida a um modelo de uma única banda efetiva [26,27].

A solução obtida na aproximação do limite de U muito grande, concorda com a solução na Aproximação de Hartree-Fock Generalizada (AHFG), no sentido de ambas indicarem a inexistência de supercondutividade para $U \rightarrow \infty$. A supercondutividade em nosso modelo só poderia existir de pequenos a médios valores de U . Entretanto, devemos chamar a atenção que a convergência da série de potências nos parâmetros t/U , I/U , V/U tem restrições não deduzidas aqui.

Na AHFG não se pode apreciar a intensidade com que os efeitos de correlação são incorporados, mas é conhecido que de um modo geral esta aproximação aplicada a estados de simetria quebrada superestima os campos induzidos e isto se deveria ao fato de que não considera as flutuações nesses campos. Para quantificar os efeitos de correlação

incorporados nesta aproximação , poderiam usar-se as soluções exatas, mas estas só tem sido obtidas para sistemas finitos em casos em que não se considera a correlação no *hopping* [29,30,31].

No modelo que consideramos, os parâmetros de ordem supercondutora têm simetrias correspondentes a um estado singleto, ou tipo s, como no caso de:

$$\Delta = \langle C_{i\downarrow} C_{i\uparrow} \rangle \quad (4.1)$$

$$\Gamma_{a\uparrow} - \Gamma_{a\downarrow} = \langle C_{b\downarrow} C_{a\uparrow} \rangle - \langle C_{b\uparrow} C_{a\downarrow} \rangle \quad (4.2)$$

e a um estado tripleto, ou tipo p, como no caso de:

$$\Gamma_{a\uparrow} + \Gamma_{a\downarrow} = \langle C_{b\downarrow} C_{a\uparrow} \rangle + \langle C_{b\uparrow} C_{a\downarrow} \rangle \quad (4.3)$$

No caso de estados não magneticos só se tem simetrias do estado singleto, pois ao não ter duas subredes e sendo por tanto todos os sítios equivalentes, esta última relação 4.3 se anula sempre, pela anticomutação dos operadores de fermiônicos. Com antiferromagnetismo o valor médio $\langle C_{b\downarrow} C_{a\uparrow} \rangle$ aumenta com o momento magnético s , enquanto o valor médio $\langle C_{b\uparrow} C_{a\downarrow} \rangle$ decresce. A saturação do antiferromagnetismo ocorre quando $s = \bar{n}$ e nesse ponto o valor médio $\langle C_{b\uparrow} C_{a\downarrow} \rangle$ é nulo. Logo, a supercondutividade com simetria de estado tripleto aumenta com o momento magnético desde zero até um máximo, quando o momento está próximo da saturação . Nesse valor máximo, o parâmetro de ordem supercondutora tipo tripleto intersítio, se iguala ao parâmetro de ordem supercondutora tipo singleto intersítio.

O emparelhamento no espaço real, utilizado aqui, é inequivalente ao emparelhamento tipo BCS. Ele corresponde a um comprimento de coerência da ordem da distância entre sítios vizinhos, o qual está em concordância com os resultados experimentais.

Um resumo das principais características obtidas das soluções supercondutoras na AHFG seria :

1. Existem soluções supercondutoras para valores da interação coulombiana intrasítio e intersítio repulsivos, $U > 0$ e $V > 0$. Obter emparelhamento a partir de interações exclusivamente repulsivas representa um resultado novo.

2. Existe uma fase de coexistência de supercondutividade e antiferromagnetismo nas regiões de ocupação próximas à banda semicheia. Esta coexistência não é necessária para a supercondutividade em outras regiões de ocupação .
3. Com o antiferromagnetismo a supercondutividade não se limita as zonas com baixa concentração de portadores de carga, $\bar{n} \sim 0$ e $\bar{n} \sim 1$.
4. O emparelhamento dos portadores produzido por estas interações Coulombianas repulsivas pode ser visualizado como um emparelhamento covalente entre as três configurações , intrasítio, intersítio maioritária e intersítio minoritária.
5. Existe uma desigualdade simples entre os parâmetros do Hamiltoniano, sendo ela uma condição necessária, mas não suficiente, para a existencia da supercondutividade (Eq. 3.29). Esta condição se satisfaz mais facilmente com o aumento da dimensionalidade, e em qualquer caso requer que o *hopping* correlacionado seja não nulo.
6. O campo antiferromagnético é superestimado por esta aproximação consistente com o argumento explicitado anteriormente.

Em relação a desenvolvimentos futuros, já iniciamos o cálculo numérico, na AHFG, dos parametros de ordem a temperatura zero, onde o sistema de equações é não linear. Esperamos obter maiores informações sobre a condutância de tunelamento do sistema e a variação com a distancia do emparelhamento dos elétrons, permitindo com isto o cálculo do comprimento de coerência.

Um outro trabalho futuro é obter soluções com um método que considere correlações de forma mais controlada na região de forte correlação . Com isso, além de obter soluções mais precisas se poderá avaliar a AHFG com quebra de simetria utilizada aqui.

Estamos desenvolvendo dois métodos que consideram correlações além das já incorporadas no esquema da AHFG. O primeiro, é continuar com o método das funções de Green, onde o processo mais simples seria aplicar a aproximação de Hartree-Fock aos

termos que possuem uma menor correlação no Hamiltoniano estendido 2.11, isto é aos termos proporcionais a V e a I , e considerar o termo de repulsão Coulombiana intrasítio no esquema de Hubbard I [20]. O segundo, seria utilizar o método da aproximação de potenciais coerêntes (CPA), o qual permite tratar as correlações mediante campos efetivos.

Apêndice A

MÉTODO NÚMÉRICO

Para resolver o sistema de equações não lineares nas variáveis T_C , E_0 , s , utilizou-se o método de Newton. Este consiste em encontrar um zero de uma função vetorial. No nosso caso o sistema de equações (3.22), (3.23) e (3.25) gera as componentes dessa função vetorial que se anulam nos pontos solução .

$$G_1 = N_0 - \bar{n} \quad (\text{A.1})$$

$$G_2 = J_0 - 1 \quad (\text{A.2})$$

$$G_3 = \left\{ 1 + \frac{\bar{n}'}{E_0} + \frac{V}{\nu} J_2 - D \frac{\bar{n}'}{E_0} J_2 \right\} \left\{ 1 + \frac{V}{\nu} (N_2 + s^2 S_2) / E_0 \right\} + \frac{S_2}{E_0} \left(1 + \frac{V}{\nu} N_2 / E_0 \right) \left\{ (2IE_0 - t)^2 - D \left[t^2 J_2 + E_0^2 \left(1 + \frac{\bar{n}'}{E_0} \right) \right] \right\} \quad (\text{A.3})$$

Daíobtemos as expressões analíticas para as derivadas destas componentes em relação às variáveis de interesse representadas por um vetor, \vec{P} . Com isto construímos a matriz A da seguinte forma:

$$A_{ij} = \frac{\partial G_i}{\partial P_j} \quad (\text{A.4})$$

onde $P_1 = T_C$, $P_2 = E_0$ e $P_3 = s$.

Dado um ponto inicial, $\vec{P}^{(n)}$ se obtém um ponto mais próximo da solução , $\vec{P}^{(n+1)}$, resolvendo-se o sistema:

$$A(\vec{P}^{(n+1)} - \vec{P}^{(n)}) = -\vec{G} \quad (\text{A.5})$$

Este método iterativo não apresentou problemas de convergência no espaço de \vec{P} considerado.

O maior problema destes cálculos é obter os somatórios N , J , S , e os que surgem de suas derivadas.

$$N_n = \frac{1}{2N_s} \sum_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}}^n \left\{ \tanh \frac{E_0 + \sqrt{s^2 + t^2 \gamma_{\vec{k}}^2}}{2K_B T_C} + \tanh \frac{E_0 - \sqrt{s^2 + t^2 \gamma_{\vec{k}}^2}}{2K_B T_C} \right\} \quad (\text{A.6})$$

$$J_n = \frac{1}{2N_s} \sum_{\vec{k}} \frac{\gamma_{\vec{k}}^n}{\sqrt{s^2 + t^2 \gamma_{\vec{k}}^2}} \left\{ \tanh \frac{E_0 + \sqrt{s^2 + t^2 \gamma_{\vec{k}}^2}}{2K_B T_C} - \tanh \frac{E_0 - \sqrt{s^2 + t^2 \gamma_{\vec{k}}^2}}{2K_B T_C} \right\} \quad (\text{A.7})$$

$$S_n = \frac{1}{2N_s} \sum_{\vec{k}} \frac{\gamma_{\vec{k}}^n}{\sqrt{s^2 + t^2 \gamma_{\vec{k}}^2}} \left\{ \frac{\tanh \frac{E_0 - \sqrt{s^2 + t^2 \gamma_{\vec{k}}^2}}{2K_B T_C}}{E_0 - \sqrt{s^2 + t^2 \gamma_{\vec{k}}^2}} - \frac{\tanh \frac{E_0 + \sqrt{s^2 + t^2 \gamma_{\vec{k}}^2}}{2K_B T_C}}{E_0 + \sqrt{s^2 + t^2 \gamma_{\vec{k}}^2}} \right\} \quad (\text{A.8})$$

No cálculo numérico estes somatórios se transformam em integrais bidimensionais. Os integrandos tem variações abruptas no espaço \vec{k} quando T_C é pequeno, o qual inviabiliza o uso de pacotes numéricos existentes para integração bidimensional. Por isto transformamos a integração bidimensional em uma integração unidimensional e obtivemos uma Quadratura de Gauss para o peso resultante da transformação .

Os somatórios de interesse dependem do momento \vec{k} somente através do fator de estrutura $\gamma_{\vec{k}}$. Para a rede magnética temos a seguinte situação :

A relação entre as representações dos momentos sobre os eixos indicados na figura A.1 é:

$$k'_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(k_x - k_y), \quad k'_y = \frac{1}{\sqrt{2}}(k_x + k_y)$$

logo o fator de estrutura nestas duas representações é:

$$\gamma_{\vec{k}} = 2[\cos(k'_x a) + \cos(k'_y a)] \quad (\text{A.9})$$

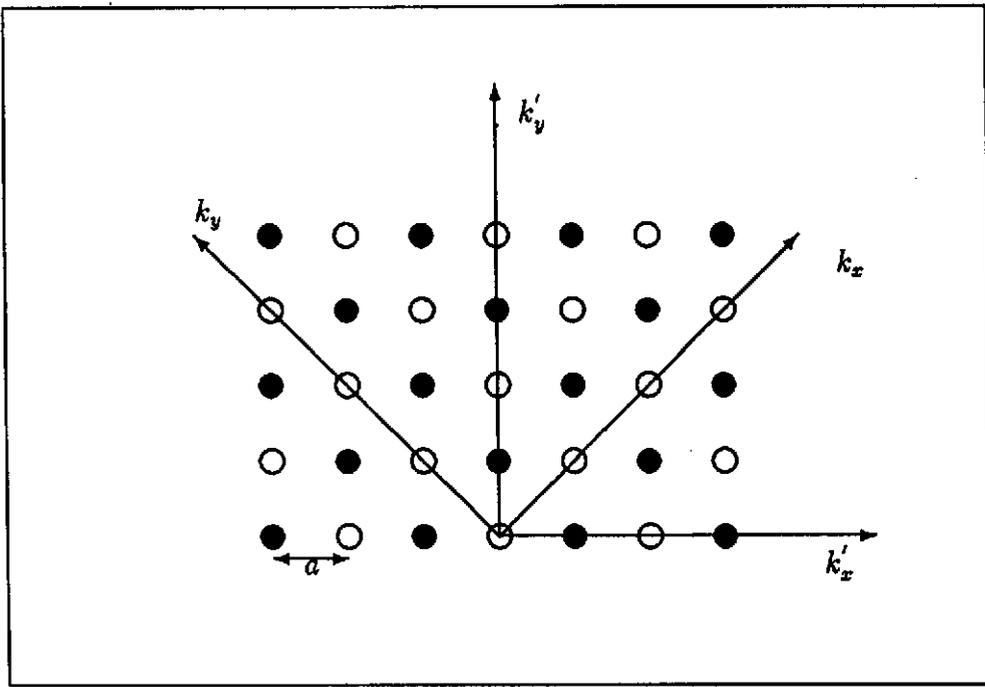


Figura A.1: Eixos dos momentos na rede magnética

$$\gamma_{\vec{k}} = 4 \cos \frac{k_x a}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_y a}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.10})$$

Com isto temos que os somatórios ficam expressos na forma integral seguinte:

$$\frac{1}{2N_s} \sum_{\vec{k}} F(\gamma_{\vec{k}}) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} du \int_0^{\pi/2} dv F(4 \cos u \cos v) \quad (\text{A.11})$$

fazendo a troca de variáveis

$$x = 2 \cos(u) \cos(v)$$

$$y = 2 \text{sen}(u) \text{sen}(v)$$

obtemos

$$I = \int_0^{\pi/2} du \int_0^{\pi/2} dv F(4 \cos u \cos v) = 2 \int_0^1 dy \frac{K(y)}{1+y} F \left\{ \left(4 \frac{1-y}{1+y} \right)^2 \right\} \quad (\text{A.12})$$

onde $K(y)$ é a função elíptica completa.

Agora se aplica o processo padrão de quadratura de Gauss à integral da forma

$$J = 2 \int_0^1 dy \frac{K(y)}{1+y} F(y) = \sum_i A_i F(x_i) \quad (\text{A.13})$$

onde A_i é o peso correspondente ao ponto x_i .

Em uma quadratura de n pontos, os pontos são as raízes do polinômio

$$P_n(x) = x^n + a_{n,n-1}x^{n-1} + \dots + a_{n,1}x + a_{n,0} \quad (\text{A.14})$$

obtido recursivamente da relação :

$$P_n(x) = (x - \beta_n)P_{n-1}(x) - \gamma_n P_{n-2}(x); \quad n = 2, 3, 4, \dots \quad (\text{A.15})$$

$$P_1(x) = x - \beta_1 \quad P_0(x) = 1 \quad (\text{A.16})$$

$$\beta_n = \frac{I_{n,n-1}}{I_{n-1,n-1}} + a_{n-1,n-2} \quad \gamma_n = \frac{I_{n-1,n-1}}{I_{n-2,n-2}}$$

$$I_{n,m} = \int_0^1 dx 2 \frac{K(x)}{1+x} x^n P_m(x) \quad (\text{A.17})$$

onde para o cálculo desta integral $I_{n,m}$ precisamos conhecer os coeficientes C_k , definidos por

$$C_k = \int_0^1 dx 2 \frac{K(x)}{1+x} x^k \quad (\text{A.18})$$

Estes coeficientes se calculam recursivamente da seguinte forma:

$$C_0 = \pi^2/4; \quad C_1 = 4G - C_0; \quad C_2 = 2 - C_1$$

$$C_n = \frac{(n-2)^2(C_{n-2} + C_{n-3}) + 2}{(n-1)^2} - C_{n-1}; n \geq 3 \quad (\text{A.19})$$

Finalmente, os pesos correspondentes a cada ponto se calculam com a relação

$$A_i = [C_0 \gamma_2 \gamma_3 \cdots P'_n(x_i) P_{n-1}(x_i)]^{-1} \quad (\text{A.20})$$

Quando se precisa de um número grande de pontos, o erro por truncamento em todo este processo é muito grande. Para evitar este problema desenvolvemos algoritmos que nos permitiram fazer cálculos com 10^3 dígitos de precisão. Desta forma conseguimos obter os pontos com seus respectivos pesos para uma quadratura de 500 pontos.

Quando trabalhamos com quadratura de Gauss de 200 pontos tivemos problemas de erro numérico para a temperatura crítica, $2K_B T_C/U$, entre 10^{-2} e 10^{-3} . Com quadratura de 500 pontos esses problemas surgiram só para valores de $2K_B T_C/U$ menores que 10^{-4} .

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.G.Bednorz, K.A.Müller, *Z. Phys. B*, **64**, 189 (1986).
- [2] M.K.Wu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987)
- [3] J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957).
- [4] C.N.Yang, *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 694 (1962).
- [5] Ver por exemplo *High-Temperature Superconductivity*, editado por V.L.Ginzburg e D.A.Kirzhnits (Consultants Bureau, New York, 1982), capítulo 1.
- [6] S.S.P.Parkin et al., *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 2539 (1988).
- [7] B. Raveu et al., *Int. J. Mod. Phys. B*, **1**, 733 (1987).
- [8] C.N.R. Rao, *Int. J. Mod. Phys. B*, **1**, 721 (1987).
- [9] C.C. Torardi et al., *Phys. Rev. B*, **38**, 225 (1988).
- [10] C.E.Gough et al., *Nature*, **326**, 855 (1987).
- [11] J.Niemeyer, M.R.Dietrich, C.Politis, *Z. Phys. B*, **67**, 155 (1987)
- [12] M.Gurvitch, A.T.Fiory, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1337 (1987)
- [13] R. Griessen, *Phys. Rev. B*, **36**, 5284 (1987).
- [14] *Theories of High Temperature Superconductivity*, J. Woods Halley, Ed.; Addison Wesley Publ. Co., (1988).

- [15] *Progress in High Temperature Superconductivity – Vol.9; First Latin-American Conference on High Temperature Superconductivity*, Eds. R.Nicolisky, R.A.Barrio, O.F. de Lima, R.Escudero, World Scientific (1988).
- [16] *Proceedings of the Adriatico Research Conference on High Temperature Superconductors*, Eds. S.Lundquist, E.Tosatti, M.P.Tosi, Yu Lu, World Scientific (1987).
- [17] *Proceedings of the Adriatico Research Conference Toward the Theoretical Understanding of High T_c Superconductors*, Eds. S.Lundquist, E.Tosatti, M.P.Tosi, Yu Lu, World Scientific (1988).
- [18] G.M. Éliashberg, *Sov. Phys. JETP*, **11**, 696 (1960)
- [19] G.M. Éliashberg, *Sov. Phys. JETP*, **12**, 1000 (1961)
- [20] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A*, **276**, 238 (1963).
- [21] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. A*, **277**, 237 (1964).
- [22] P.W.Anderson, *Science*, **235**, 1196 (1987).
- [23] M. Ausloos, Ch. Laurent, *Phys. Rev. B*, **37**, 611 (1988).
- [24] J.S. Yarmoff et al., *Phys. Rev. B*, **36**, 3967 (1987)
- [25] Zhi-xun Shen et al., *Phys. Rev. B*, **36**, 8414 (1987)
- [26] F.C. Zhang, T.M. Rice, *Phys. Rev. B*, **37**, 3759 (1988).
- [27] F.C. Zhang, *Phys. Rev. B*, **39**, 7375 (1989).
- [28] P.W. Anderson, *Mater. Res. Bull.*, **8**, 153 (1973).
- [29] J.E. Hirsch, H.Q. Lin, *Phys. Rev. B*, **37**, 5070 (1988).
- [30] H.Q. Lin, J.E. Hirsch, D.J. Scalapino, *Phys. Rev. B*, **37**, 7359 (1988).
- [31] S. Sorella, E. Tosatti, S. Baroni, R. Car e M. Parrinello, em referência [17].

- [32] R.R. dos Santos, *Phys. Rev. B*, **39**, 7259 (1989).
- [33] C.A. Balseiro, A.G. Rojo, E.R. Gagliano, B. Alascio, *Pairing Mechanism in High T_c Superconductors*, Informe Técnico CNEA-CAB 88/003 ; *Solid State Commun.*, **72**, 763 (1989).
- [34] C.A. Balseiro, M.E. Foglio, *Phys. Rev. B*, **40**, 9288 (1989).
- [35] Zawadowski, *Physica Scripta*, **39**, 66 (1989).
- [36] R. Micnas, J. Ranninger, S. Robaszkiewicz, *Phys. Rev. B*, **39**, 11653 (1989).
- [37] J.E. Hirsch, *Phys. Lett. A*, **136**, 163 (1989).
- [38] G.A. Lara, G.G. Cabrera, *Sol. State Commun.*, **76**, 1121 (1990); G.A. Lara, G.G. Cabrera, *J. Mag. Magnet. Mat.*, aceito para publicação (1991).
- [39] G.A. Lara, G.G. Cabrera, *VII Simposio Chileno de Física, Santiago, Chile, Contribuciones Científicas y Tecnológicas, Número Especial*, **34** (1990); G.A. Lara, G.G. Cabrera, *XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Cazambu, Brasil* (maio 1991); G.A. Lara, G.G. Cabrera, *International Conference on Magnetism, Edinburgo, Escocia* (setembro 1991).
- [40] L. Roth, *Phys. Rev. Lett.*, **20**, 1431 (1968).
- [41] T. Arai, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 1226 (1971).
- [42] D. Esterling, R.V. Lange, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 796 (1968).
- [43] D.N. Zubarev, *Sov. Phys. Uspekhi*, **3**, 320 (1960).
- [44] J. Rössler, B. Fernández, M. Kiwi, *Phys. Rev. B*, **24**, 5299 (1981).