UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RAPHAEL BARATA KASAL

ESTUDOS SOBRE O COMPORTAMENTO NÃO-CONVENCIONAL DE SUPERCONDUTORES CUPRATOS DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

NITERÓI
2011

RAPHAEL BARATA KASAL

ESTUDOS SOBRE O COMPORTAMENTO NÃO-CONVENCIONAL DE SUPERCONDUTORES CUPRATOS DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor. Área de Concentração: Sistemas Fortemente Correlacionados.

Orientador: Dr. EVANDRO VIDOR LINS DE MELLO

Niterói

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
CONFERE COM O ORIGINAL
EM, 21 / 06 / 11

Marcella G. de Carvalho
Assistente em Administração
Mat. SIAPE 184922-8 - UFF

INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
RUA GAL MILTON TAVARES DE SOUZA, SN
24210-346 – NITERÓI - RIO DE JANEIRO
TEL: (21)2629-5878 - FAX: 2629-5887
E-MAIL: cpg@ if.uff.br

Ata dos trabalhos finais da Comissão Examinadora da tese apresentada por ***Raphael Barata Kasal.*** *Aos vinte e um dias do mês de junho de dois mil e onze, às dez horas e trinta minutos, reuniram-se no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense os membros da Comissão Examinadora constituída pelos professores doutores Evandro Vidor Lins de Mello (UFF), Amos Troper (CBPF), Mucio Amado Continentino (CBPF), Marcello Barbosa da Silva Neto (UFRJ) e Sergio Garcia Magalhães (UFF), sob a presidência do primeiro, para prova pública de apresentação da tese intitulada* ***"Estudos sobre o comportamento não-convencional de supercondutores cupratos de alta temperatura crítica"****, tendo em vista as exigências do Regulamento Específico do curso de Física relacionadas com a conclusão do Doutorado em Física pela Universidade Federal Fluminense. A tese foi elaborada sob a orientação do professor Evandro Vidor Lins de Mello. Após a exposição do trabalho, o aluno respondeu às questões formuladas pelos integrantes da Comissão Examinadora, que apresentou parecer no sentido de aprová-lo. Para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada por mim, secretária da Pós-graduação em Física em exercício, pelos membros da Comissão Examinadora e pelo doutorando.*

Niterói, vinte e um de junho de dois mil e onze.

Marcella Gouveia de Carvalho
Dr. Evandro Vidor Lins de Mello
Dr. Amos Troper
Dr. Mucio Amado Continentino
Dr. Marcello Barbosa da Silva Neto
Dr. Sergio Garcia Magalhães
Raphael Barata Kasal

Para os meus pais, Jan e Regina.

AGRADECIMENTOS

A Deus, o verdadeiro autor desta e de todas as obras que apenas concordamos em participar.

Aos meus pais, pela educação, estímulo e apoio em todos os momentos.

Ao meu irmão, Daniel, por mostrar, com seu exemplo, que os desafios podem ser superados.

Ao meu orientador, Professor Doutor Evandro Vidor Lins de Mello, pela parceria e por ter acreditado na realização deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Instituto de Física de UFF, pela compreensão e apoio essenciais para a concretização deste trabalho.

Aos engenheiros Ronaldo Sérgio Monteiro Lourenço e Idel Cvi Frydman, que foram fundamentais durante grande parte do desenvolvimento desta tese, enquanto foram meus chefes na Eletrobras.

A todos os meus colegas e amigos da UFF, Eletrobras e, mais recentemente, do CTEx, que acompanharam e contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho.

RESUMO

Enquanto supercondutores de baixas temperaturas críticas apresentam fases normais metálicas bem caracterizadas, a fase normal dos cupratos de altas temperaturas críticas (*high* T_c) possui muitas propriedades não-convencionais que ainda demandam uma explicação mais geral e abrangente. Dentre essas propriedades anômalas, que dependem fortemente da dopagem (p) do material, encontram-se o comportamento universal da curva T_c x p do diagrama de fases dos cupratos e a persistência de gaps locais a temperaturas muito acima de T_c, observados nas curvas de condutância por tunelamento em medidas de STM (*Scanning Tunneling Microscope*). A natureza desses gaps acima de T_c, conhecidos na literatura como pseudogaps, é matéria de intensos debates e não existe, até o momento, um consenso que afirme se sua detecção é independente ou não da supercondutividade ou mesmo se existe mais de um tipo de pseudogap. Quanto às curvas magnetização que esses materiais apresentam, diferentes equipes têm detectado em amostras maciças o aparecimento de uma resposta diamagnética precursora acima da temperatura de transição supercondutora. Além disso, experimentos de ressonância quadruplar nuclear (NQR) têm apresentado fortes indicações de que os cupratos supercondutores são altamente não-homogêneos, apresentando desordem eletrônica intrínseca ao longo dos planos de condução como, por exemplo, as chamadas fases do tipo *stripes*. Esta tese se propõe a estudar esses comportamentos anômalos, utilizando a modelagem fenomenológica do Estado Crítico para investigar o diamagnetismo precursor dos cupratos e a teoria de Bogoliubov-de Gennes para o diagrama de fases destes materiais, incluindo a fase de pseudogap. A análise dos resultados obtidos para sistemas com distribuição não-homogênea de cargas permite a formulação de um cenário único e coerente que pode explicar o comportamento anômalo dos cupratos supercondutores.

Palavras-chave: Supercondutividade. Cupratos. Pseudogap. Desordem eletrônica. Modelo de Bogoliubov-de Gennes. Magnetização. Modelo do Estado Crítico.

ABSTRACT

While low temperature superconductors have metallic normal phases that are well characterized, the normal phase of the high T_c cuprates present many unconventional properties that still demand a global and more comprehensive explanation. Among these anomalous properties, which strongly depend on the doping level (p) of the material, are the universal behavior of the T_c x p curve of the phase diagram of the cuprates and the persistence of local gaps in temperatures well above T_c, observed in tunneling conductance curves for STM (*Scanning Tunneling Microscope*) measurements. The nature of these gaps above T_c, which are known in the literature as pseudogaps, is a matter of intense debate without a consensus, so far, that says if its detection is independent of superconductivity or not or even if there is more then one type of pseudogap. As for the magnetization curves of these materials, different teams have detected the appearance of a precursor diamagnetic response above the superconducting transition temperature in bulk samples. Moreover, nuclear quadrupole resonance (NQR) experiments have shown strong indications that the superconducting cuprates are highly non-homogeneous, with intrinsic eletronic disorder appearing along the conduction planes as, for exemple, the so-called stripes phase.
This thesis aims to study these anomalous behaviours, using the phenomenological approach of the Critical State models to investigate the precursor diamagnetism of the cuprates and the Bogoliubov-de Gennes theory for the phase diagram of these materials, including the pseudogap phase.The results obtained for systems with non-homogeneous distribution of charge enable the formulation of a unique and coherent picture that might explain the anomalous behavior of superconducting cuprates.

Keywords: Superconductivity. Cuprates. Pseudogap. Electronic disorder. Bogoliubov-de Gennes Model. Magnetization. Critical State Model.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS SUPERCONDUTORES 13
1.1. PROPRIEDADES BÁSICAS DA SUPERCONDUTIVIDADE 13
1.2. PRINCÍPIOS BÁSICOS DA TEORIA BCS PARA SUPERCONDUTORES METÁLICOS 19
1.3. MATERIAIS SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA 22
1.4. MEDIDAS EXPERIMENTAIS EM SUPERCONDUTORES DE ALTAS TEMPERATURAS CRÍTICAS 26
1.4.1. A FASE DE PSEUDOGAP 26
1.4.2. DESORDEM ELETRÔNICA EM CUPRATOS DE ALTA T_C 30

2 MODELO DO ESTADO CRÍTICO 39
2.1. INTRODUÇÃO 39
2.2. MODELAGEM DO COMPORTAMENTO DE UM MATERIAL SUPERCONDUTOR CILÍNDRICO NA PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO HOMOGÊNEO 45

3 TEORIA DE CAMPO MÉDIO DE BOGOLIUBOV-DE GENNES PARA CUPRATOS DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA 53
3.1. INTRODUÇÃO 53
3.2. HAMILTONIANO DO SISTEMA 53
3.3. APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO SEM A DISTINÇÃO LOCAL DO ESTADO DE SPIN DA PARTÍCULA 55
3.3.1. DIAGONALIZAÇÃO E EQUAÇÕES DE BOGOLIUBOV-DE GENNES 59
3.3.2. EXEMPLO DE CONSTRUÇÃO DE MATRIZ DE BOGOLIUBOV-DE GENNES 70
3.4. APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO COM A DISTINÇÃO LOCAL DO ESTADO DE SPIN DA PARTÍCULA 73
3.4.1. DIAGONALIZAÇÃO E EQUAÇÕES DE BOGOLIUBOV-DE GENNES 76

4 RESULTADOS 85
4.1. ANÁLISE DA RESPOSTA DIAMAGNÉTICA PRECURSORA EM CUPRATOS DE ALTA T_C, SEGUNDO O MODELO DO ESTADO CRÍTICO 85

4.2. ESTUDOS DA FASE DE PSEUDOGAP EM CUPRATOS DE ALTA T_C, SEGUNDO A TEORIA DE BOGOLIUBOV-DE GENNES 91
4.2.1. CÁLCULOS SEM A DISTINÇÃO LOCAL DO ESTADO DE SPIN DA PARTÍCULA 92
4.2.2. CÁLCULOS COM A DISTINÇÃO LOCAL DO ESTADO DE SPIN DA PARTÍCULA 116

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS 123

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 127

7 APÊNDICE – PARTÍCULA EM UM POÇO FINITO CIRCULAR 131

1 INTRODUÇÃO AOS MATERIAIS SUPERCONDUTORES

Neste primeiro capítulo, serão apresentadas as propriedades e os aspectos básicos dos materiais supercondutores, incluindo a distinção entre os supercondutores do Tipo-I, cujo comportamento é explicado pela Teoria BCS [1], e os supercondutores do Tipo-II, dentre os quais se classificam os cupratos de alta temperatura crítica (T_c), que não possuem uma teoria fechada capaz de explicar todas as suas propriedades em um cenário único e coerente. Destacaremos as principais características que tornam o fenômeno da supercondutividade complexo nestes materiais, como o perfil da curva de T_c em função da dopagem, a fase de pseudogap acima de T_c e a presença de desordem, obtidas em recentes experimentos de STM (*Scanning Tunneling Microscope*) e ressonância quadrupolar nuclear (NQR) dentre outros.

1.1. PROPRIEDADES BÁSICAS DA SUPERCONDUTIVIDADE

A supercondutividade é um estado físico da matéria caracterizado pela manifestação dos seguintes fenômenos: resistência elétrica nula e ausência de campo magnético no interior do material (diamagnetismo perfeito). Os supercondutores se diferenciam dos condutores perfeitos principalmente por essa propriedade de expulsão do campo magnético do seu interior, conhecido como efeito Meissner [2]. Nas figuras 1.1.1 e 1.1.2, encontram-se duas ilustrações que demonstram bem as diferenças entre os comportamentos de condutores perfeitos e supercondutores frente a campos magnéticos variáveis.

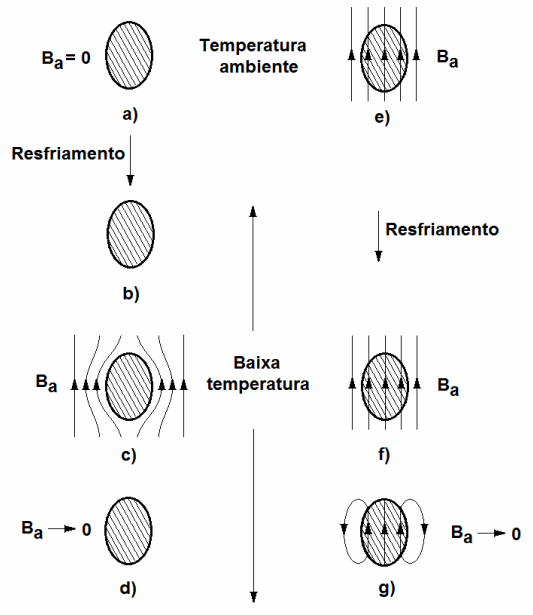

Figura 1.1.1: Comportamento de condutores perfeitos frente a campos magnéticos externos variantes no tempo.

Vemos na figura 1.1.1 que, quando um material é resfriado para se tornar um condutor perfeito ideal, a Lei de Lenz-Faraday faz surgir correntes no seu interior para impedir a penetração ou a expulsão de campo magnético externo, ou seja, impedir a variação de enlace de fluxo no seu interior.

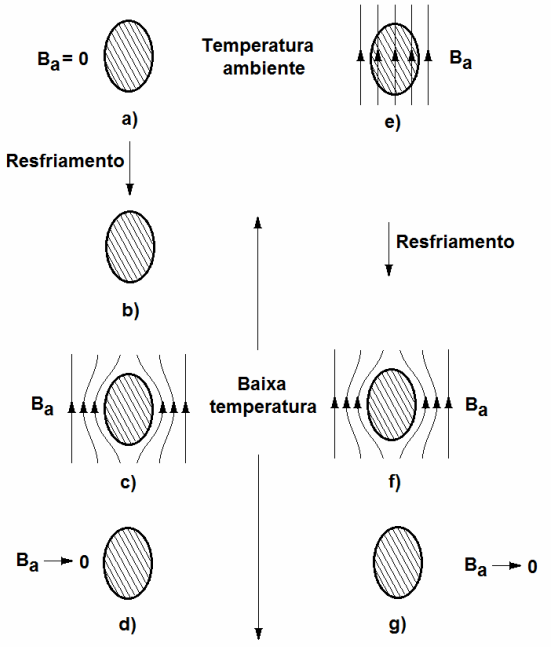

Figura 1.1.2: Comportamento de materiais supercondutores frente a campos magnéticos externos variantes no tempo.

No caso dos materiais supercondutores, a reação do material, ao ser resfriado e passar para o estado supercondutor, é sempre de expulsar o campo magnético do seu interior,

independente se, antes do processo de resfriamento, havia um campo magnético externo aplicado (*Field Cooling - FC*) ou não (*Zero Field Cooling - ZFC*). Estas duas situações estão representadas nas ilustrações da figura 1.1.2. A esse efeito diamagnético de expulsão de campo aplicado, podem-se associar correntes supercondutoras de blindagem, as quais são a base para os modelos do Estado Crítico que serão apresentados no capítulo 2.

As condições para a transição de um material no estado não-supercondutor (normal) para o estado supercondutor são determinadas pelos valores de três grandezas macroscópicas: temperatura, densidade de corrente elétrica e intensidade de campo magnético. Se o material é submetido a valores inferiores a três valores críticos dessas grandezas, temperatura crítica T_c, densidade de corrente crítica J_c e intensidade de campo magnético crítico H_c, ele se encontra no estado supercondutor. Cada material possui valores críticos próprios. A figura 1.1.3 ilustra o diagrama de fase dos materiais supercondutores, com a superfície crítica determinada pelos valores críticos de cada um dos eixos do diagrama.

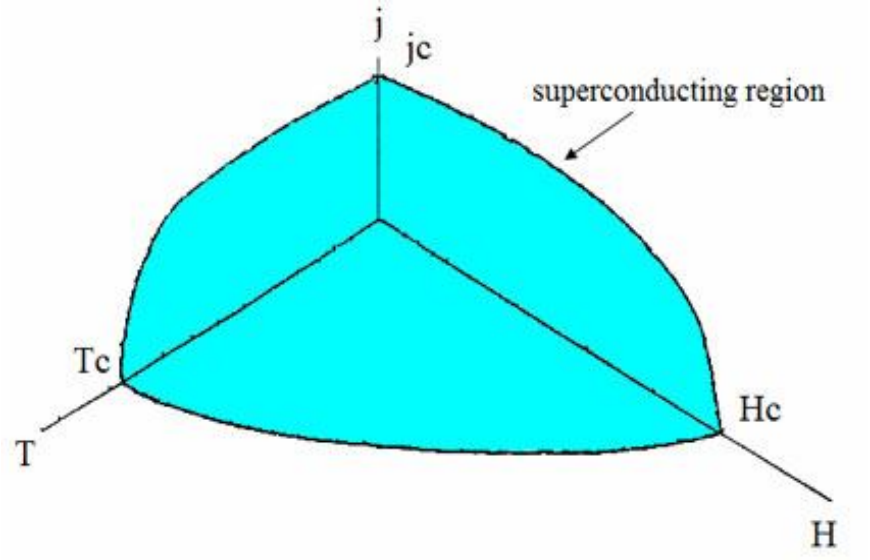

Figura 1.1.3: Esquema do diagrama de fase dos materiais supercondutores com a representação da superfície crítica [3].

Logo, se o material é submetido a uma temperatura maior que T_c, ou a um campo magnético superior a H_c, ou é percorrido por uma densidade de corrente maior que J_c, o seu estado é normal (não-supercondutor).

Somente alguns materiais conseguem manifestar o estado supercondutor. O primeiro material no qual se detectou a supercondutividade foi o elemento Mercúrio (Hg), cuja descoberta, em 1911, rendeu o prêmio Nobel de Física ao físico holandês Heike Kamerlingh Onnes [4]. A figura 1.1.4 apresenta a curva de queda brusca de resistência elétrica do

Mercúrio na temperatura crítica do material $(T_c = 4{,}2K)$, marcando a passagem para o estado supercondutor.

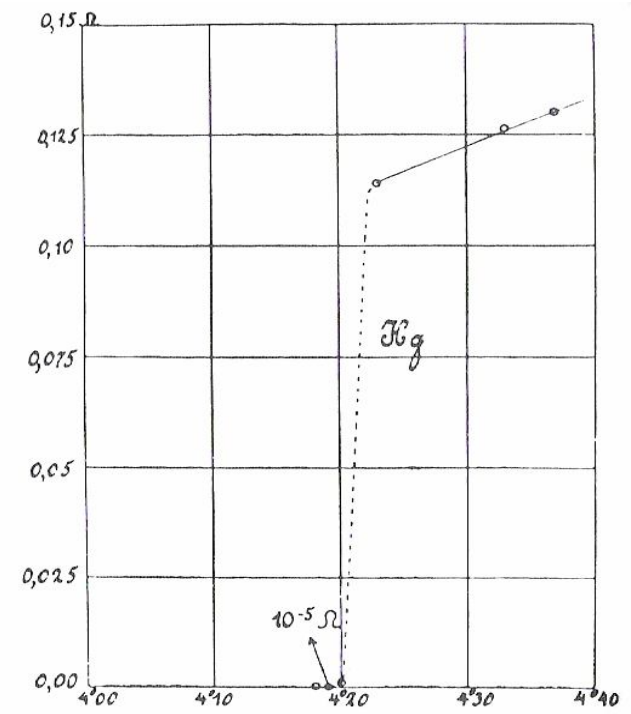

Figura 1.1.4: Curva da resistência elétrica do Mercúrio em função da temperatura, com a identificação da temperatura crítica T_c de transição entre o estado supercondutor e o normal [5].

No rastro da descoberta da supercondutividade no Mercúrio, outros elementos como o Chumbo (Pb) e o Nióbio (Nb) também foram descobertos como sendo materiais supercondutores. Nesses elementos, a supercondutividade se manifesta em temperaturas extremamente baixas, sendo necessário resfriá-los a temperatura do Hélio Líquido (4,2 K).

O primeiro modelo elaborado para explicar o comportamento dos materiais supercondutores foi proposto pelos irmãos Fritz e Heinz London [6], em 1935. Basicamente, o modelo de London utiliza as equações clássicas do eletromagnetismo para descrever o comportamento do campo magnético no interior de condutores perfeitos, assumindo que a Lei de Lenz-Faraday é válida mesmo sem a variação de enlace de fluxo magnético, a fim de reproduzir o efeito diamagnético dos supercondutores. O modelo de London foi o primeiro a demonstrar que o efeito Meissner de blindagem reduz o campo magnético no interior do material com um fator exponencial conhecido como comprimento de London λ_L ou profundidade de penetração.

Um entendimento mais profundo do fenômeno da supercondutividade veio em 1950, com a formulação de uma teoria fenomenológica proposta por Vitaly Lazarevich Ginzburg e

Lev Landau [7]. A Teoria de Ginzburg-Landau, como ficou conhecida, afirmava que a supercondutividade deveria ser entendida como um fenômeno quântico macroscópico, onde a transição de fase do estado normal para o estado supercondutor pode ser descrita por um parâmetro de ordem na forma de uma função de onda $\Psi = \Delta(T)\exp(i\theta)$, sendo $\Delta(T)$ a sua amplitude de probabilidade e Θ a sua fase. Apesar de ser uma teoria que se baseava principalmente em argumentos termodinâmicos, ela foi capaz de gerar importantes resultados, como a identificação de um segundo comprimento característico para estes materiais, além da profundidade de penetração já prevista pelo modelo de London, que é o comprimento de coerência ξ. Este valor estabelece uma escala de distância a partir da qual as flutuações termodinâmicas alteram significativamente o parâmetro de ordem do sistema.

Em 1957, Alexei A. Abrikosov descobriu que, em materiais cujo comprimento de coerência ξ é muito menor do que a profundidade de penetração λ, o campo magnético externo pode penetrar no material supercondutor sob a forma de tubos de fluxo quantizados Φ_0, também chamados de fluxoides, em um arranjo periódico conhecido como rede de Abrikosov [8]. Com esta descoberta, os materiais supercondutores passaram a ser divididos em dois principais grupos: os supercondutores do Tipo-I, que apresentam efeito Meissner completo e os supercondutores do Tipo-II, que apresentam estado misto, no qual parte do campo magnético externo penetra no material. A ocorrência de tubos de fluxo magnético quantizado nos supercondutores do Tipo-II é a principal característica que torna estes materiais atrativos do ponto-de-vista tecnológico e é fundamental para os modelos do Estado Crítico que serão apresentados no Capítulo 2. Enquanto os supercondutores do Tipo-I são encontrados em metais puros, a supercondutividade do Tipo-II é encontrada em ligas metálicas, como Nb_3Sn, Nb_3Ge e MgB_2, e em óxidos como os cupratos de estrutura perovskita, que serão abordados na seção 1.3.

A figura 1.1.5 ilustra o comportamento da curva de magnetização de supercondutores do Tipo-I e do Tipo-II, em função do campo magnético aplicado *H*.

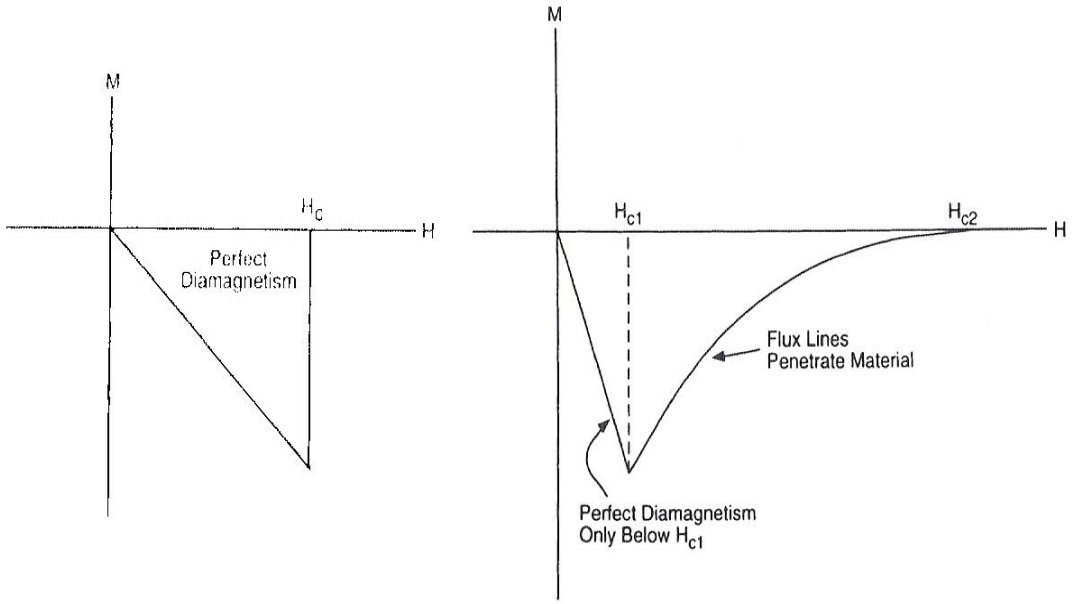

Figura 1.1.5: Curva de magnetização para supercondutores do Tipo-I (à esquerda) e do Tipo-II (à direita), em função do campo magnético aplicado [9].

Conforme se observa nas curvas representadas, nos supercondutores do Tipo-I o diamagnetismo perfeito associado ao efeito Messner cessa abruptamente em um valor bem definido de campo magnético crítico $H_{c,}$ quando ocorre a transição da fase supercondutora para a normal. Entretanto, nos supercondutores do Tipo-II, essa transição ocorre de forma gradual: a perda do diamagnetismo perfeito ocorre com um valor de campo crítico H_{c1} e, para valores maiores, o campo externo vai penetrando no material sob a forma de tubos de fluxo até que se chega ao valor limite H_{c2}, quando o material já não apresenta mais nenhuma propriedade supercondutora.

Um parâmetro bastante utilizado para caracterizar os supercondutores do Tipo-I e os do Tipo-II é o parâmetro de Ginzburg-Landau $\kappa = \lambda/\xi$, dado pela razão entre a profundidade de penetração e o comprimento de coerência. Em supercondutores do Tipo-I, o comprimento de coerência é maior do que a profundidade de penetração ($0 < \kappa < 1/\sqrt{2}$), e nos do Tipo-II, $\kappa > 1/\sqrt{2}$.

Na próxima seção, abordaremos os conceitos básicos referentes à Teoria BCS, que conseguiu explicar, com o uso de argumentos microscópicos, a origem e o mecanismo da supercondutividade em materiais supercondutores metálicos do Tipo-I.

1.2. PRINCÍPIOS BÁSICOS DA TEORIA BCS PARA SUPERCONDUTORES METÁLICOS

Os experimentos com efeito Hall em supercondutores desenvolvidos por Herbert Fröhlich em 1950 [10] mostraram claramente que a entidade mínima de corrente nos supercondutores era não apenas um elétron, mas sim um par de carga 2*e*. Além disso, medidas da temperatura crítica em isótopos de Mercúrio mostraram que redes com núcleos mais pesados apresentam temperaturas críticas menores. Esse efeito, conhecido como efeito Isotópico (figura 1.2.1), evidenciou a existência algum tipo de interação entre a rede e os portadores de carga nestes materiais.

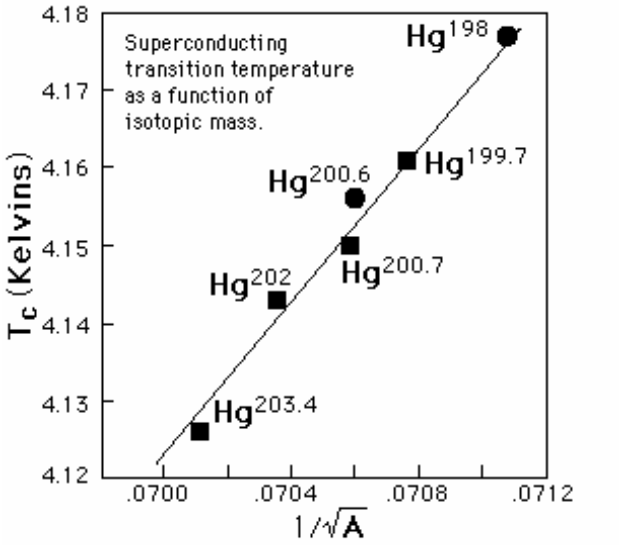

Figura 1.2.1: Efeito Isotópico no Mercúrio. Temperaturas críticas de transição menores em redes com núcleos mais pesados [11].

Em 1957, John Bardeen, Leon Cooper e John Robert Schrieffer apresentaram uma teoria microscópica completa que explicava a ocorrência da supercondutividade nos materiais supercondutores descobertos até o momento [1]. Esta teoria ficou conhecida como Teoria BCS e rendeu o prêmio Nobel de Física de 1972 aos seus três autores. De acordo com essa teoria, quando dois elétrons próximos do nível de Fermi são submetidos a um potencial atrativo, eles formam um estado ligado que, em razão do nome do seu idealizador, ficou conhecido como par de Cooper [12]. A origem desse potencial atrativo entre elétrons, capaz de sobrepujar a repulsão coulombiana, pode ser explicada pelo acoplamento via fônons da rede [1]. Quando um elétron livre se movimenta pela rede cristalina, ele atrai os íons positivos de cada sítio da estrutura, gerando vibrações na rede (fônons). Se a temperatura do sistema for suficientemente pequena (abaixo de T_c do material), de tal forma que as vibrações da rede

devido à agitação térmica sejam menores do que a energia dos fônons gerados pela passagem do elétron, é possível que um outro elétron livre seja capturado por essas oscilações da rede, gerando um acoplamento, via fônon, entre os dois. A energia de ligação entre os elétrons desse par representa uma lacuna, ou gap de energia $(\Delta(T))$, no espectro de energias, em torno do nível de Fermi. Um elétron só pode se desprender do par se for entregue a ele uma energia maior do que esse gap. Os níveis de energia entre o nível de Fermi e o gap supercondutor são inacessíveis aos elétrons do sistema, a temperaturas abaixo de T_c. Acima de T_c, o gap se anula e o material volta a apresentar um comportamento normal.

A existência desse gap supercondutor é verificada em experimentos de tunelamento [13] envolvendo junções entre materiais supercondutores e metais normais intermediados por um material isolante. A figura 1.2.2 ilustra o mecanismo para a obtenção do gap supercondutor em uma junção Nb-I-Ag.

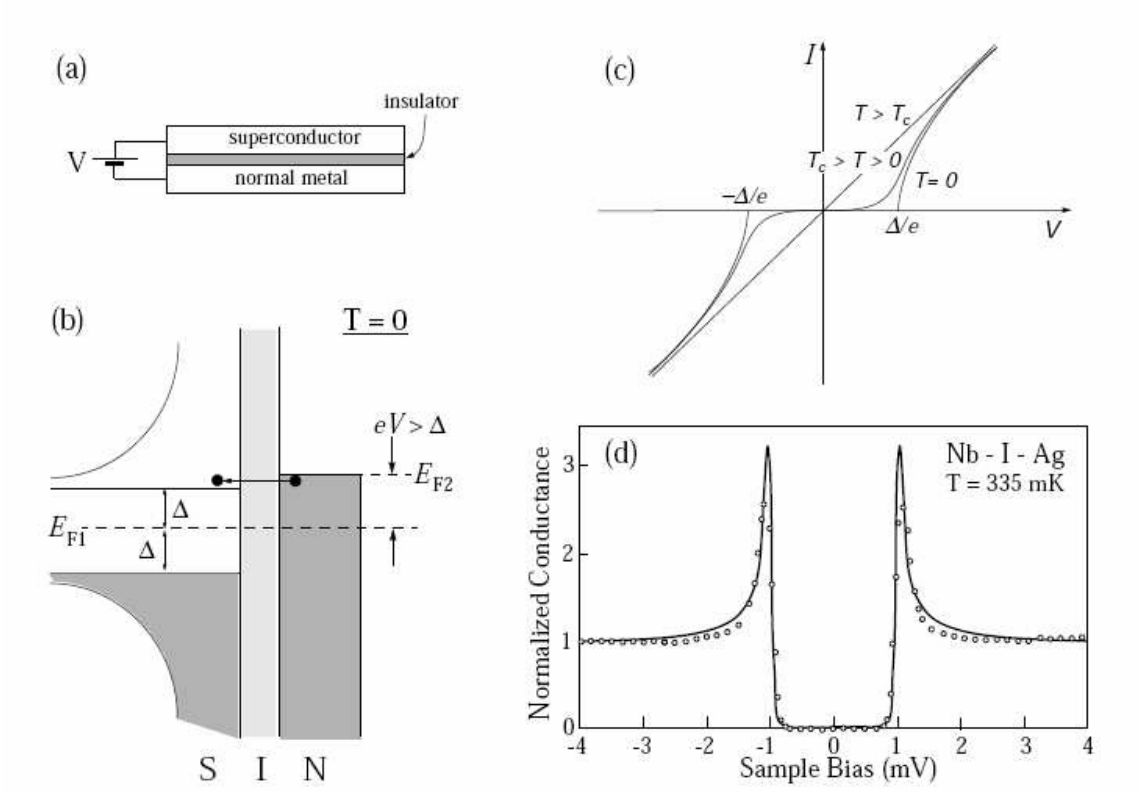

Figura 1.2.2: a) Esquema para medição do gap supercondutor em experimentos de tunelamento envolvendo junções SIN (Supercondutor-Isolante-Metal). b) Níveis de energia dos elétrons nos materiais da junção em $T = 0$. c) Curva I x V da junção em três regimes de temperatura. d) Condutância de tunelamento (dI/dV) normalizada, em função da tensão aplicada V. Os picos da curva dI/dV x V indicam o gap supercondutor $\Delta(T)$ [14].

Neste experimento, uma tensão elétrica é aplicada entre a camada de material supercondutor e a camada de metal normal, com uma camada de óxido separando os dois

materiais (Figura 1.2.2a). Se a temperatura é suficientemente baixa e o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico, os elétrons do material supercondutor que se encontram próximos do seu nível de Fermi (E_{F1}) se agrupam formando pares supercondutores abaixo do nível de Fermi. Para um elétron tunelar entre o material supercondutor e o metal normal, que possui nível de Fermi $E_{F2} > E_{F1} + \Delta$, e registrar passagem de corrente, é necessário que a tensão aplicada seja da ordem do gap supercondutor, ou seja, $V = \pm\Delta(T)/e$ (Figura 1.2.2b). Enquanto a tensão aplicada não atinge esse valor, não há passagem de corrente conforme mostrado na curva *I* x *V* da figura 1.2.2.c. Para energias maiores do que $\Delta(T)/e$ em módulo, se torna progressivamente mais fácil o tunelamento e a curva *I* x *V* se aproxima de uma relação ôhmica entre dois materiais metálicos. À medida que a temperatura do sistema aumenta, a energia de ligação que une os elétrons do par de Cooper cai até que, para $T \geq T_c$, o material supercondutor se encontra no estado normal e curva *I* x *V* se torna ôhmica para qualquer valor de tensão aplicada *V*. Uma maneira mais evidente de se detectar a tensão associada ao gap supercondutor é calculando a derivada da corrente em relação a tensão (d*I*/d*V*), e montando um gráfico entre a condutância por tunelamento e a tensão aplicada. A figura 1.2.2.d apresenta esse tipo de curva, para baixas temperaturas, normalizada em relação a uma curva para temperaturas acima de T_c. Além de ser mais fácil identificar o valor do gap com essa curva, d*I*/d*V* x *V* é importante também por representar a densidade de estados do sistema.

Dentre as previsões decorrentes da Teoria BCS, destaca-se ainda o efeito Josephson, predito em 1962 por Brian David Josephson [15]. Este efeito ocorre quando duas camadas de materiais supercondutores diferentes são unidos por uma fina camada isolante, sendo este tipo de junção conhecida como Junção Josephson. Quando o sistema é resfriado a uma temperatura inferior ao menor T_c dentre os dois materiais, uma corrente flui espontaneamente pela junção, sem a necessidade de uma tensão aplicada. O mecanismo para o surgimento dessa corrente, chamada de Corrente de Josephson, é explicado da seguinte maneira. Como vimos anteriormente, a Teoria de Ginzburg-Landau introduziu como parâmetro de ordem para a transição entre a fase supercondutora e a fase normal, uma função de onda dada por:

$$\Psi = \Delta(T)\exp(i\theta), \tag{1.2.1}$$

onde $\Delta(T)$ pode ser interpretado como a amplitude de probabilidade ou, conforme visto, como o gap de energia que mantém o par de Cooper unido. A fase Θ é característica de cada material e se mantém fixa (coerente) quando ele se encontra no estado supercondutor. A Corrente de Josephson é provocada pela diferença $\theta_1 - \theta_2$ entre as fases das funções de onda

dos dois materiais supercondutores da junção. Segundo a Teoria BCS, a fase Θ de um supercondutor só deixa de ser coerente em temperaturas bem elevadas, enquanto que a energia do gap $\Delta(T)$ desaparece quando $T = T_c$.

Como última observação, é importante frisar que a natureza da interação atrativa para a formação dos pares de Cooper via fônons explicada anteriormente, supõe que os materiais supercondutores são sistemas homogêneos, com simetria de translação em toda a rede. Esse aspecto é importante, pois estabelece os limites da Teoria BCS para esclarecer a origem da supercondutividade em materiais cupratos de alta T_c, que apresentam medidas experimentais incompatíveis com a hipótese de distribuição espacial homogênea de portadores pela rede, conforme se verá na próxima seção.

1.3. MATERIAIS SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

Até o início da década de 80, apenas elementos metálicos ou ligas metálicas haviam sido descobertos apresentando as propriedades supercondutoras e suas temperaturas críticas não passavam do limite teórico estabelecido pela Teoria BCS, dado por $T_c < 30$ K. Esse fato tornava os materiais supercondutores pouco atraentes para aplicações tecnológicas em larga escala, pois os sistemas de refrigeração a base de Hélio Líquido necessários para a sua utilização eram complexos e caros demais. Essa situação começou a mudar em 1986, quando Karl Muller e Johannes Bednorz descobriram a supercondutividade no composto $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, com uma temperatura crítica igual a $T_c = 32$ K [16]. Nas décadas seguintes, outros óxidos, também da família dos cupratos, foram descobertos apresentando temperaturas críticas cada vez mais elevadas. O primeiro composto a romper a barreira dos 77 K, que é a temperatura em que o Nitrogênio se torna líquido, foi o cuprato $YBa_2Cu_3O_{7,}$ descoberto em 1987 pela equipe de Paul Chu e Maw-Kuen Wu [17]. A partir desse marco, os materiais supercondutores passaram a receber maior atenção da indústria, uma vez que os sistemas de refrigeração a base de Nitrogênio Líquido são mais baratos e simples de operar e manter. As temperaturas críticas mais altas já registradas, com T_c acima de 160 K, foram obtidas com cupratos a base de Mercúrio sob pressão [18]. O gráfico da figura 1.3.1 mostra o grande salto obtido nos valores de T_c com a descoberta dos chamados supercondutores de altas temperaturas críticas, também conhecidos como High-T_c.

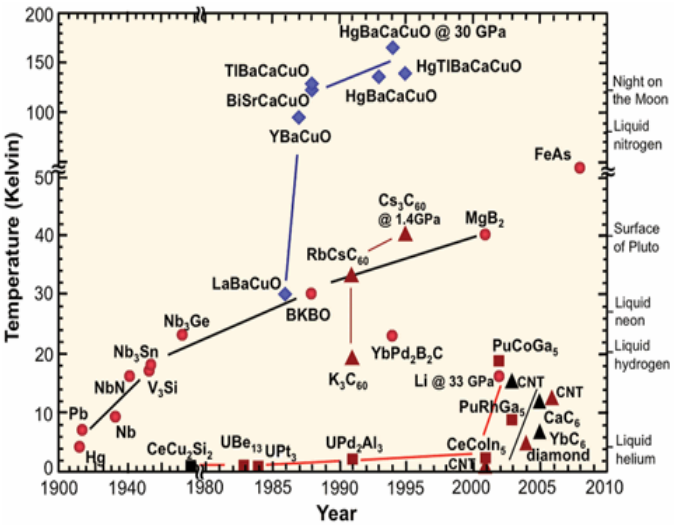

Figura 1.3.1: Evolução da temperatura crítica dos materiais supercondutores ao longo dos anos [19].

Uma característica comum a todos os supercondutores cupratos é que o fenômeno da supercondutividade se manifesta predominantemente em uma região bidimensional de suas estruturas cristalinas, conhecida como planos de Cobre e Oxigênio (planos CuO_2). A figura 1.3.2 mostra a célula unitária do composto $YBa_2Cu_3O_7$, que é do tipo perovskita ortorrômbica.

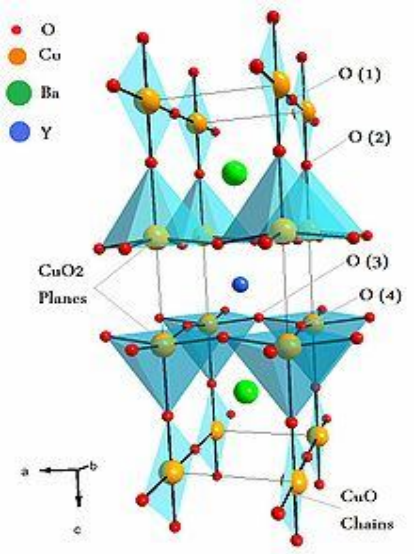

Figura 1.3.2: Célula unitária do composto $YBa_2Cu_3O_7$ (perovskita ortorrômbica) [20].

Na figura 1.3.2, pode-se observar a existência de dois planos CuO_2, na célula unitária do composto $YBa_2Cu_3O_7$, formados pelos íons Cobre e Oxigênio e separados pelo átomo de Ítrio (Y). Em razão dos pares de Cooper envolverem elétrons pertencentes a átomos de Cobre e Oxigênio, os orbitais envolvidos na supercondutividade dos cupratos são os orbitais *p* e *d*, respectivamente. A tabela 1.3.1 apresenta a configuração eletrônica dos íons envolvidos nas ligações presentes nos planos de condução dos cupratos.

Símbolo	Número Atômico	Configuração eletrônica	N° de elétrons de valência	Íons	Configuração do íon	N° de elétrons
O	8	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	O[1-]	$1s^2 2s^2 2p^5$	5
				O[2-]	$1s^2 2s^2 2p^6$	6
Cu	29	$[4s^2]3d^9$	9	Cu[1+]	$[4s^2]3d^8$	8
				Cu[2+]	$[4s^2]3d^7$	7
				Cu[3+]	$[4s^2]3d^6$	6

Tabela 1.3.1: Configurações eletrônicas dos íons presentes nos planos de condução dos cupratos supercondutores.

Medidas de tunelamento com sensibilidade de fase (phase sensitive tunneling) em compostos cupratos indicam que os orbitais onda-*d* envolvidos na formação dos pares de Cooper são do tipo d_{x2-y2} [21]. A figura 1.3.3 apresenta o comportamento dessa função orbital e as ligações entre esses orbitais e os orbitais p_x e p_y dos íons de Oxigênio nos planos de condução. A estrutura cristalina da célula unitária desses compostos juntamente com esses tipos de ligações híbridas envolvendo orbitais *p* e *d*, indica que os elétrons responsáveis pela supercondutividade nos cupratos se encontram em uma situação do tipo *tight-binding*, permitindo a abordagem microscópica por meio do modelo de Hubbard extendido, conforme a abordagem apresentada no capítulo 3.

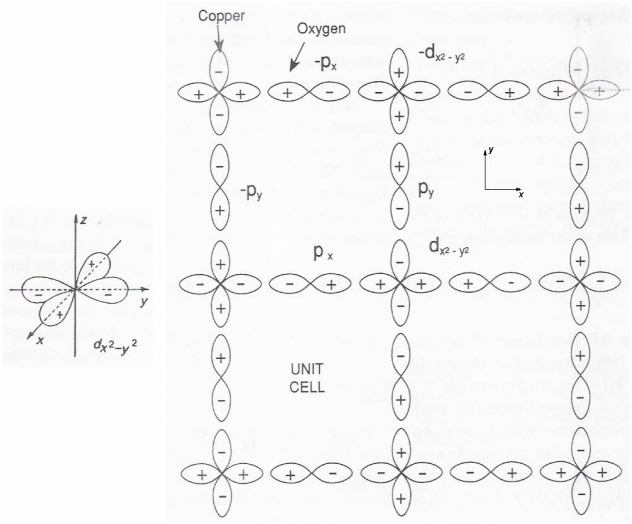

Figura 1.3.3: Representação da função orbital d_{x2-y2} e ligações entre os orbitais dos íons de Cobre e Oxigênio nos planos de condução dos cupratos [5].

Outra característica intrigante dos cupratos supercondutores e que abriu novas perspectivas para o estudo da supercondutividade é a influência da dopagem (*x*) no diagrama de fase destes materiais. No caso do composto $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, por exemplo, o elemento

dopante, Estrôncio (Sr), retira elétrons dos planos de condução de Cobre e Oxigênio, que apresentam um elétron extra para cada átomo de Cobre (ou sítio da rede), deixando "buracos" com mobilidade para se deslocar nos planos. Em todas as famílias de cupratos analisadas, observa-se um perfil universal no diagrama de fase em função da dopagem. Para compostos com baixo nível de dopagem $(x \leq 0{,}05 - 0{,}06)$, o material apresenta uma fase antiferromagnética isolante, tornando-se um isolante de Mott no composto "pai" (x = 0), mesmo para baixas temperaturas. A partir de $x \approx 0{,}06$ começa a se observar a supercondutividade com valores de T_c muito baixos até que a máxima temperatura crítica é verificada em compostos com nível de dopagem ótimo $(x \approx 0{,}16)$. Acima deste ponto ótimo de dopagem, o valor de T_c volta a cair se anulando novamente em $x \approx 0{,}27$ [22-25]. A figura 1.3.4 ilustra esse comportamento universal do diagrama de fase dos supercondutores cupratos.

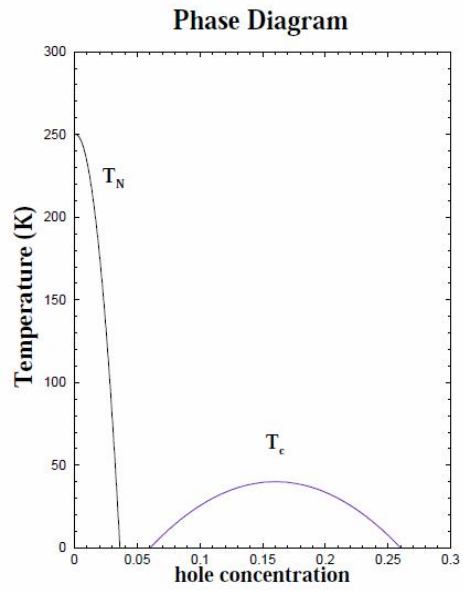

Figura 1.3.4: Exemplo de diagrama de fase dos supercondutores cupratos com o comportamento universal da temperatura crítica T_c (em azul) em função do nível de dopagem (concentração de buracos). A curva preta mostra a temperatura de Neél T_N (em preto) relacionada à fase antiferromagnética para baixas dopagens [22].

Vários grupos no mundo têm se dedicado a explicar o comportamento do diagrama de fase dos supercondutores cupratos em função da dopagem. No entanto, até o momento, nenhuma explicação satisfatória foi apresentada para o surgimento da supercondutividade nestes materiais. Na próxima seção, apresentaremos mais algumas medidas experimentais realizadas por diversas equipes e técnicas diferentes que contribuem para compor o complexo quadro dessa família de materias supercondutores.

1.4. MEDIDAS EXPERIMENTAIS EM SUPERCONDUTORES DE ALTAS TEMPERATURAS CRÍTICAS

1.4.1. A FASE DE PSEUDOGAP

Foi visto na seção 1.2 que, em experimentos de tunelamento em junções SIN (Supercondutor-Isolante-Metal), a curva da derivada da corrente em relação à tensão aplicada dI/dV x V permite a clara identificação da amplitude de gap supercondutor, ou seja, a lacuna de energia associada à formação dos pares de Cooper, proibida a elétrons livres. Com o aumento da temperatura do sistema, essa amplitude $\Delta(T)$ diminui até se anular completamente em T_c. No entanto, medidas de tunelamento em junções SIN envolvendo cupratos supercondutores mostraram que isso é válido apenas para supercondutores metálicos, que podem ser explicados pela Teoria BCS. A figura 1.4.1 mostra algumas curvas de condutância por tunelamento (dI/dV) em função da tensão aplicada à junção, para o composto a base de Bismuto $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (também conhecido como Bi2212), para vários valores de temperatura e para 4 diferentes níveis de dopagem, indicados por δ.

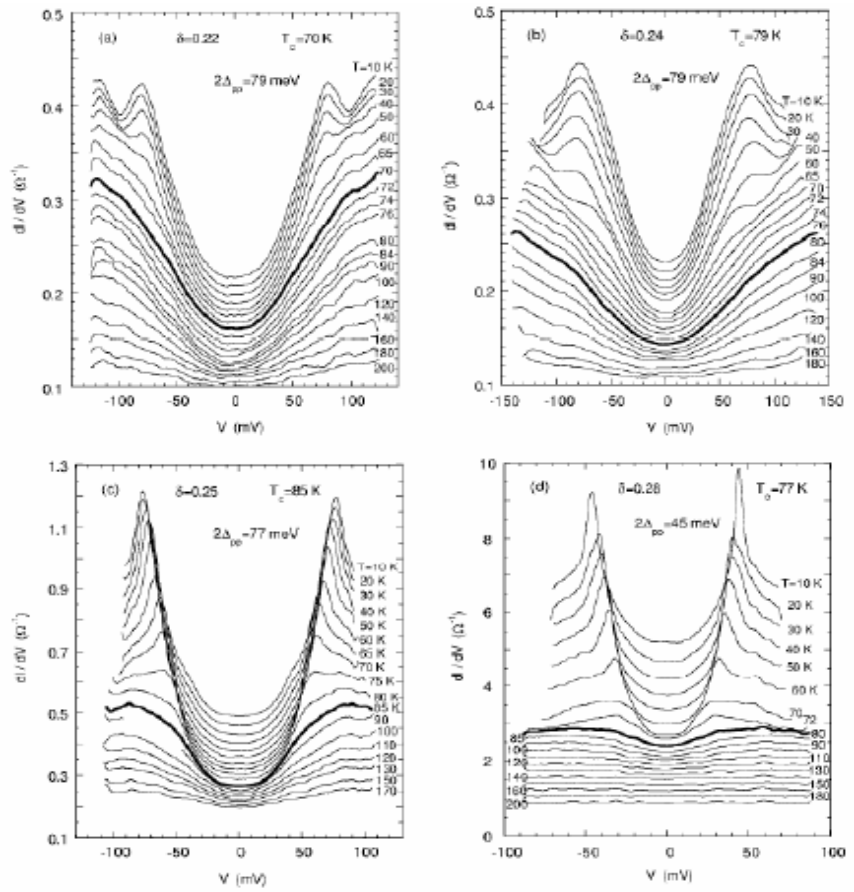

Figura 1.4.1: Medidas de condutância por tunelamento (dI/dV) em função da tensão aplicada à junção e da temperatura, para o composto Bi2212, considerando 4 diferentes níveis de dopagem [26].

Na figura 1.4.1, as curvas em negrito estão associadas às temperaturas em que a resistividade do material se anula. Essas temperaturas são consideradas as temperaturas críticas T_c do composto, para cada nível de dopagem considerado. O primeiro aspecto a ser observado nesses resultados é a existência de um gap de energia a temperaturas acima de T_c. Essa característica é bastante evidente nos compostos com menor nível de dopagem, como o composto com δ = 0,22, em que é possível observar a persistência de um gap em T = 200 K, que é cerca de 85% acima do valor da temperatura crítica do composto para essa dopagem (T_c = 70 K). Já para a amostra com o maior nível de dopagem entre as quatro (δ = 0,28), pode-se considerar que não há mais nenhum sinal de gap quando a temperatura excede em 40% a T_c do composto. Como são medidos muito acima de T_c, esses gaps não podem ser associados a flutuações termodinâmicas e sua origem até hoje não foi satisfatoriamente explicada. Por este motivo, ele é conhecido como *pseudogap* e as temperaturas, bem acima de T_c, nas quais se começa a observar seu aparecimento são chamadas de temperaturas de pseudogap $T_{ps}(\delta)$, que possuem um valor diferente para cada nível de dopagem.

Outra característica dos resultados experimentais mostrados na figura 1.4.1 é que, em comparação com as curvas *dI*/*dV* obtidas em junções com supercondutores metálicos (figura 1.2.2), as curvas de condutância por tunelamento dos cupratos apresentam um arredondamento na região do gap, mesmo para baixas temperaturas [27]. Experimentos posteriores identificaram que este comportamento está associado à simetria do tipo onda-*d* do gap supercondutor nos cupratos de alta T_c [28].

Por fim, verifica-se o decréscimo no valor da amplitude de gap supercondutor, à medida que se aumenta o nível de dopagem do material. O composto com menor dopagem (δ = 0,22) possui gap supercondutor em torno de $2\Delta = 79meV$, para baixas temperaturas e o composto com o maior nível de dopagem dentre os quatro (δ = 0,28), apresenta um gap que vale $2\Delta = 45meV$, também a baixas temperaturas. Apesar das diferenças nos valores dos gaps, em todos os quatro compostos se observa a diminuição do gap com o aumento da temperatura. Comparando-se ainda esses resultados com os valores dos gaps medidos nos experimentos de tunelamentos com supercondutores metálicos (figura 1.2.2), os gaps dos cupratos apresentam valores bem maiores.

Outros experimentos, utilizando ressonância nuclear magnética (NMR), ARPES (Angle Resolved Photon Emission), espalhamento de nêutrons e NQR (Nuclear Quadrupole Ressonance) [29-33] confirmaram a presença de um gap na fase normal, não-supercondutora, apesar das diferentes equipes obterem estimativas distintas para a temperatura em que os

sinais anômalos, acima de T_c, são observados. Para lidar com resultados aparentemente conflitantes, foi proposto que os diferentes procedimentos estavam medindo fenômenos em escalas de energias distintas [14]. O diagrama de fase da figura 1.4.2 reúne algumas curvas estimadas para a fase anômala dos cupratos, na tentativa de conciliar os resultados experimentais.

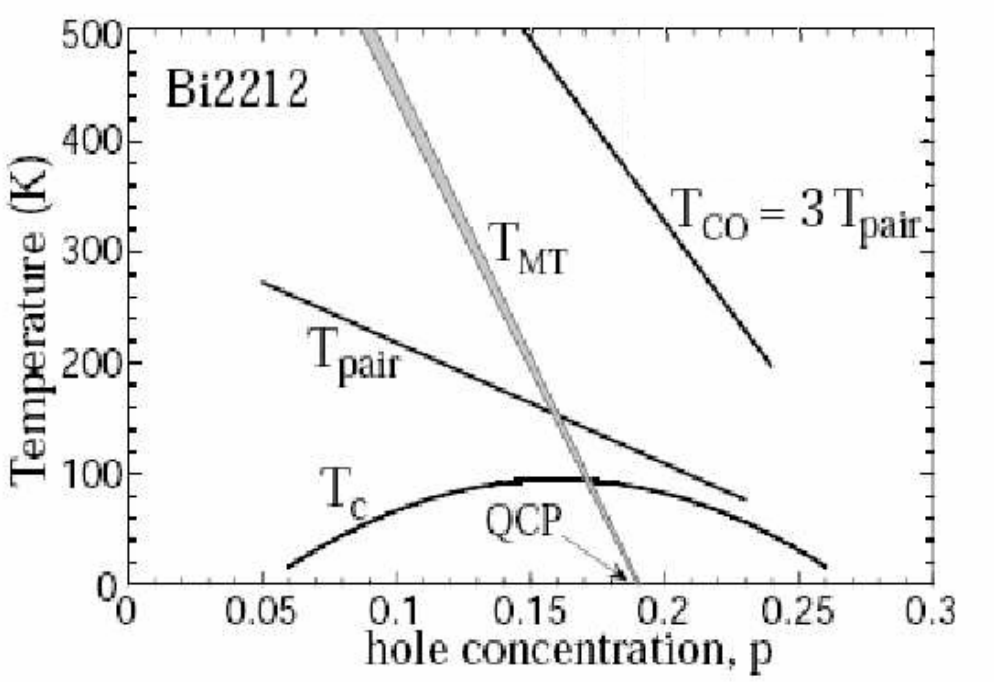

Figura 1.4.2: Diferentes escalas de energias obtidas para o composto Bi2212 [14].

Nesta figura, a curva identificada como T_c representa o comportamento da temperatura crítica da amostra em função da dopagem, com o seu perfil universal de domo já apresentado na figura 1.3.4. A curva T_{pair} indica o aparecimento de propriedades ligadas à supercondutividade relacionadas ao gap precursor, ou pseudogap, como as que são medidas em experimentos de tunelamento. T_{co} se refere à temperatura de transição de ordenamento de cargas detectado em medidas de NMR e NQR, e T_{MT} é a curva que marca o ínicio da resposta diagmagnética do material frente à aplicação de um campo magnético externo.

Observando a figura 1.4.2 é possível verificar também que, apesar das medições apontarem diferentes escalas de energias para o aparecimento da fase anômala, existe a tendência de compostos com menor nível dopagem apresentarem temperaturas de pseudogap maiores [34].

A teoria mais aceita atualmente para explicar a fase de pseudogap nos cupratos de alta T_c é a Teoria da Flutuação de Fase proposta por Emery e Kivelson [35,36]. Segundo essa teoria, a fase de pseudogap existe devido à ausência de coerência de fase entre as funções de

onda $\Psi = \Delta(T)\exp(i\theta)$ dos pares de Cooper nos grãos do material. A figura 1.4.3 apresenta um esquema de diagrama de fase com duas curvas pontilhadas: T_{pair} e T_{θ}.

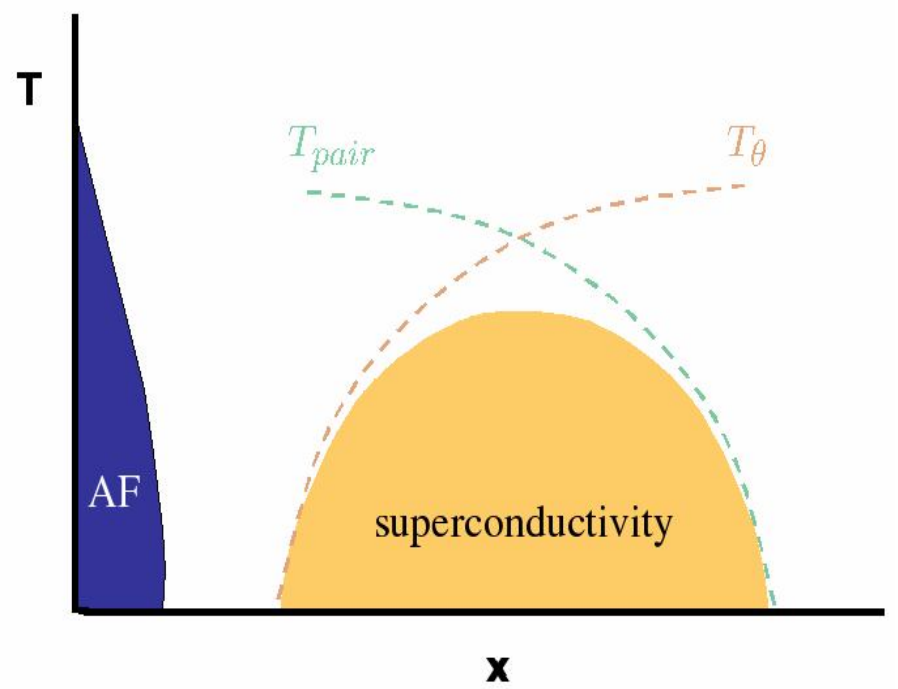

Figura 1.4.3: Esquema de diagrama de fase dos cupratos com as curvas T_{pair} e T_{θ} propostas pela Teoria de Flutação de Fases [36].

A curva T_{pair} indica as temperaturas a partir das quais são medidas amplitudes de gap Δ, coincidindo com as curvas de pseudogap obtidas com os experimentos de tunelamento. A curva T_{θ} está associada à temperatura abaixo da qual as fases dos pares de Cooper deixam de flutuar termicamente, apresentando valores fixos. Segunda esta teoria, na região abaixo da interseção entre as curvas T_{pair} e T_{θ}, é possível existir supercondutividade acima de T_c, desde que, para um determinado valor de dopagem, a temperatura do sistema não exceda T_{pair} e T_{θ} simultaneamente, caso contrário os pares formados não apresentarão coerência de fase de longo alcance e a supercondutividade não poderá ser mantida.

Apesar dessa teoria propor uma forma elegante de explicar a existência do pseudogap, ela não explica as diferentes escalas de energia apresentadas na figura 1.4.2, que podem significar que, além da fase de pseudogap acima de T_c, os supercondutores cupratos apresentam outros tipos de anomalias, como transição de fase com desordem. Na próxima seção, apresentaremos alguns resultados que corroboram com essa hipótese de desordem.

1.4.2. DESORDEM ELETRÔNICA EM CUPRATOS DE ALTA T_C

Foi visto na seção 1.3 que no composto $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ sem dopagem (composto "pai") cada átomo de Cobre do plano CuO_2 possui um elétron de valência não emparelhado cujo spin se orienta de maneira antiferromagnética com os spins dos elétrons dos átomos de Cobre vizinhos, fazendo o material se comportar como um isolante de Mott. Experimentos recentes com difração de nêutrons [37,38] têm mostrado que, à medida que se dopa o material com Sr, retirando elétrons dos planos CuO_2 e deixando mais buracos como possíveis portadores da supercondutividade, podem surgir regiões como se fossem "rios" de portadores de carga (no caso, buracos), intercaladas por regiões antiferromagnéticas isolantes. Este arranjo, conhecido usualmente como tiras ou *stripes* [39], é mostrado esquematicamente na figura 1.4.4.

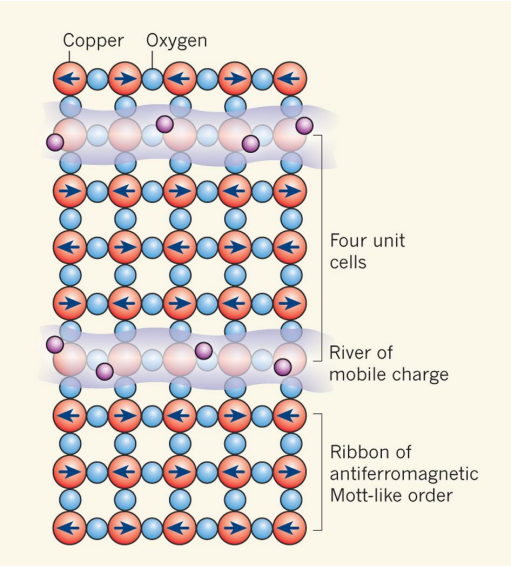

Figura 1.4.4: Arranjo eletrônico em forma de stripes nos planos CuO_2 dos supercondutores cupratos [40].

No esquema da figura 1.4.4, o plano CuO_2 de um composto com baixo nível de dopagem é apresentado contendo regiões antiferromagnéticas isolantes que abrangem cerca de 4 células unitárias, enquanto as tiras que contém os portadores de cargas, identificados pelas esferas em roxo, envolvem estreitas regiões de cerca de uma célula unitária de largura.

Essa fase é observada a temperaturas bem acima de T_c, na região de pseudogap, e a flutuação termodinâmica nesses arranjos já foi considerada por alguns como sendo a origem da supercondutividade nos cupratos [41]. Mas, enquanto os experimentos de tunelamento medem o pseudogap na região de dopagem próxima da fase antiferromagnética $(x \approx 0{,}05 - 0{,}06)$, as stripes não são detectadas para níveis de dopagem muito baixos. Esse fato levou à conclusão de que apesar do pseudogap e da fase de *stripes* não serem o mesmo fenômeno, a existência do pseudogap é necessária para a ocorrência de *stripes* [42]. Embora a

maior parte dos arranjos em *stripes* é observada em compostos com baixo nível de dopagem $(x \approx 1/8)$ [39,43-45], foi reportado recentemente a manifestação de *stripes* em compostos com altos níveis de dopagem [46].

A desordem em cupratos supercondutores também é observada em experimentos de ressonância quadrupolar nuclear (NQR), como os realizados por Singer et al [32]. Nestes experimentos, a densidade de cargas na vizinhança do núcleo de um átomo em uma rede cristalina é estimada medindo-se a frequência de ressonância nuclear relacionada à diferença entre o estado fundamental e o estado excitado pela aplicação de um gradiente de campo elétrico. Esta técnica permite a detecção de pequenas variações na densidade de cargas local. A figura 1.4.5 apresenta alguns resultados de NQR para o composto $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, para quatro níveis de dopagens médias diferentes: x = 0,04, x = 0,07, x = 0,115 e x = 0,16. Para cada valor de dopagem, foram medidas as densidades de cargas locais em regiões com alta e baixa concentração de buracos, em função da temperatura da amostra [32].

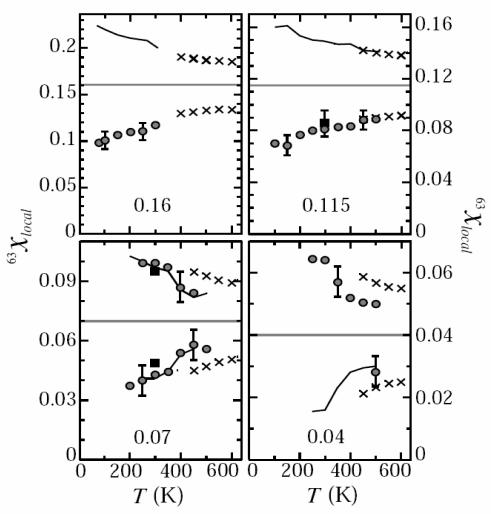

Figura 1.4.5: Densidades de cargas (buracos) locais medidas em experimentos de NQR para quatro níveis de dopagem média x do composto $La_{2-x}Sr_xCuO4$, em função da temperatura. As retas nos gráficos indicam os valores das dopagens médias [32].

Os resultados mostram claramente a ocorrência de domínios com altas concentrações de buracos e outros com baixas concentrações surgindo a partir de elevadas temperaturas (T > 600 K), e esse fenômeno se torna mais acentuado à medida que a temperatura diminui. É importante observar também que as regiões com altas e baixas densidades eletrônicas locais ocorrem mesmo em compostos com nível de dopagem baixos, na região antiferromagnética (x = 0,04), mostrando que existe algum tipo de ligação entre o pseudogap e a distribuição local de cargas, mesmo que esta não seja necessariamente do tipo *stripes*.

Como última técnica que tem confirmado a presença de desordem nos cupratos de alta temperatura crítica, encontram-se os recentes resultados que medem a densidade de estados local (LDOS) utilizando microscópio de corrente de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope* - STM). O princípio básico dessa técnica é semelhante ao experimento de tunelamento realizado com junções SIN apresentado na seção 1.2 (figura 1.2.2), com a diferença de que, ao invés de uma tensão aplicada sobre a junção, utiliza-se uma agulha microscópica para se medir a variação de corrente entre a superfície do material analisado e ponta da agulha na qual a tensão é aplicada. A precisão deste instrumento é tão grande que é possível obter sinais de moléculas e até átomos do plano cristalino da amostra. A derivada da corrente em relação à tensão (*dI*/*dV*) permite a visualização da densidade de estados locais (LDOS) e dos gaps de energias locais nos cupratos. A figura 1.4.6 apresenta alguns resultados de STM para o composto $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ para uma temperatura bem abaixo de T_c [47].

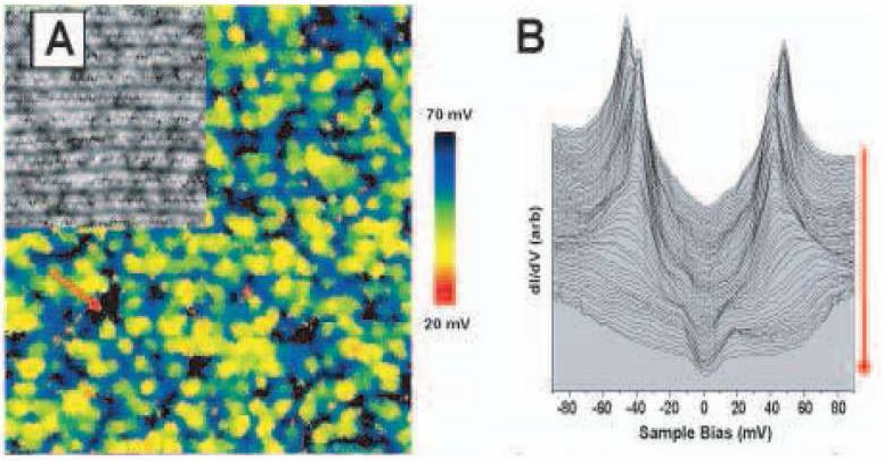

Figura 1.4.6: Medidas de STM para uma amostra de monocristal do composto $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$. a) Plano cristalino de CuO_2 de 550 Å x 550 Å, no detalhe, e mapa de cores com os gaps locais medidos. b). Curva da densidade de estado locais (*dI*/*dV*) em função da tensão aplicada, ao longo da seta vermelha indicada na figura 1.4.6a [47].

No detalhe da figura 1.4.6a, encontra-se a imagem do plano CuO_2 cristalino, de dimensões 550 Å x 550 Å, da amostra do composto. O mapa de cores indica os valores locais de gap medidos, com as cores mais claras associadas a regiões com gaps menores, da ordem de 40 meV, e as cores mais escuras aos maiores gaps, que chegam até 70meV. A figura 1.4.6b mostra algumas curvas de condutância por tunelamento, ou densidade de estados locais, obtidas ao se percorrer as regiões indicadas pela seta vermelha da figura 1.4.6a. Pode-se observar que, nas regiões mais claras, os gaps, além de serem menores, são bem definidos, ou seja, os picos das curvas *dI*/*dV* permitem claramente a identificação do valor do gap. Por essa razão, esses gaps bem definidos são também chamados de gaps coerentes. Os gaps das regiões

localizadas mais próximas da ponta da seta, de cores mais escuras, apresentam valores de amplitude bem maiores e picos na curva *dI*/*dV* mais espalhados e difíceis de discernir. Estes gaps são chamados de gaps incoerentes ou *zero temperature pseudogaps* [47]. Nota-se também, nessas regiões mais escuras, que as suas curvas da densidade de estados locais apresentam um perfil em "V" bem definido, como se fosse um gap de valor pequeno, da ordem de 15 meV.

Quando se compara as medidas de LDOS obtidas para compostos com diferentes níveis de dopagens médios, verifica-se que nos compostos com menores níveis de dopagem, prevalecem os gaps do tipo incoerente, com grandes valores de amplitude e picos na curva *dI*/*dV* mal definidos ou difusos. A figura 1.4.7 mostra os resultados de STM para o $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$, a baixas temperaturas, considerando 5 valores de densidade de carga médios: $x = 0{,}19$, $x = 0{,}18$, $x = 0{,}15$, $x = 0{,}12$ e $x = 0{,}11$ [47].

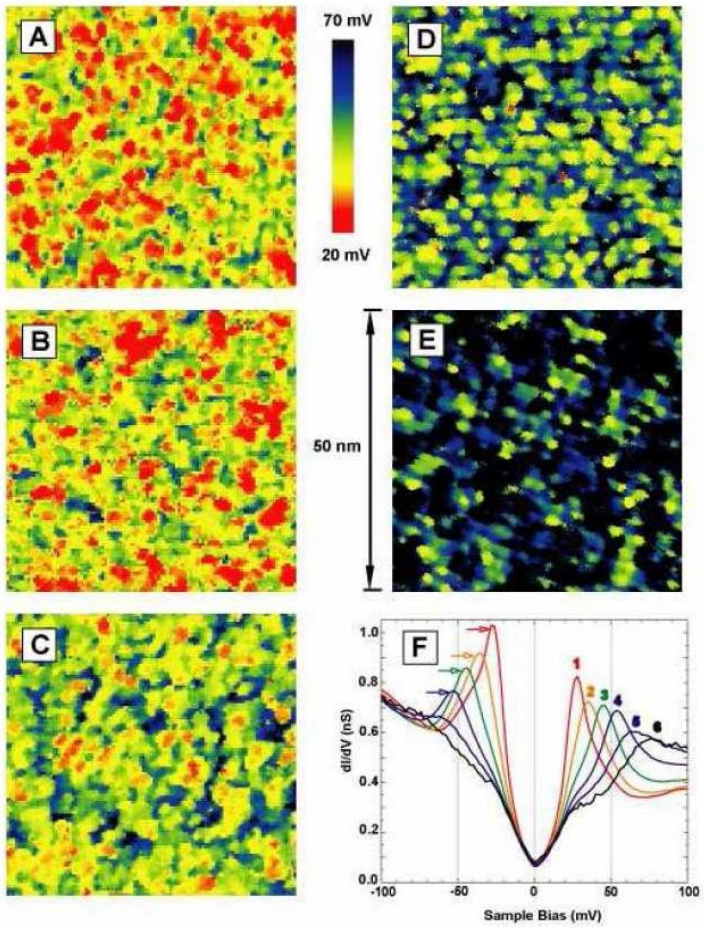

Figura 1.4.7: Medidas de STM para o composto $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ considerando os seguintes níveis de dopagem: x = 0,19 (a), x = 0,18 (b), x = 0,15 (c), x = 0,12 (d) e x = 0,11 (e). f) Curvas das densidades de estados locais (LDOS) para regiões com gaps coerentes e de menor valor (1) e curvas com amplitudes de gaps maiores e picos mais difusos (6) [47].

Os valores médios aproximados dos gaps obtidos para cada um dos níveis de dopagem são os seguintes: $\overline{\Delta} = 33meV$ (x = 0,19), $\overline{\Delta} = 36meV$ (x = 0,18), $\overline{\Delta} = 43meV$ (x = 0,15), $\overline{\Delta} = 48meV$ (x = 0,13) e $\overline{\Delta} > 62meV$ (x = 0,11) [47]. Os resultados das LDOS apresentadas indicam que os cupratos apresentam uma estrutura não-homogênea de gaps em compostos com qualquer nível de dopagem, desde baixas densidades de cargas (x = 0,11) até altos níveis de dopagem (x = 0,19).

Outras equipes utilizaram STM para investigar o comportamento dos gaps locais acima da temperatura crítica da amostra. A figura 1.4.8 mostra medidas de gaps locais para temperaturas acima da T_c de transição para a resistividade nula (T_c = 93 K) e curvas dI/dV, para o composto Bi2212 com dopagem ótima (x =0,16) [48].

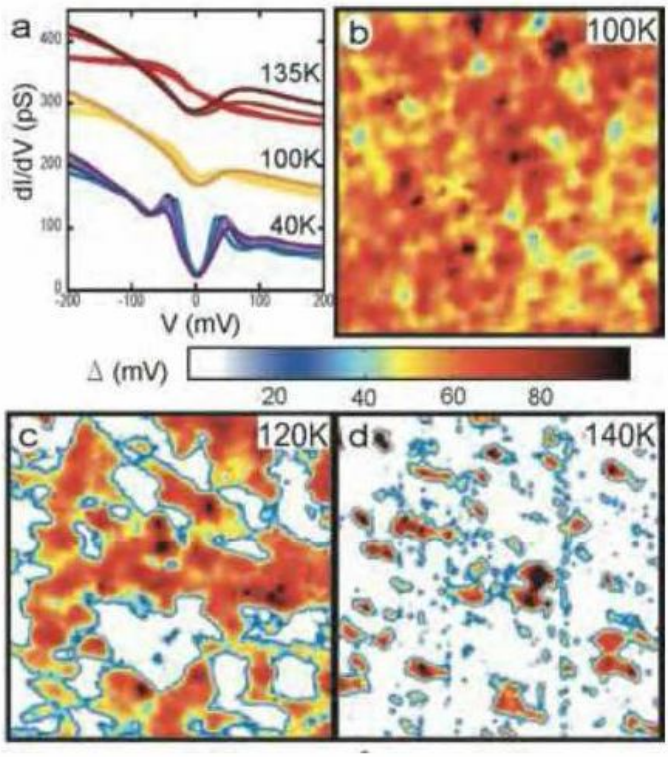

Figura 1.4.8: Medidas de STM para o composto Bi2212 com dopagem ótima (x =0,16). a) Curvas dI/dV obtidas para temperaturas abaixo e acima de T_c (93 K) da amostra. Os mapas de cores mostram o comportamento dos gaps locais com o aumento da temperatura [48].

As curvas de densidade de estados locais da figura 1.4.8a mostram picos bem definidos de regiões com gaps coerentes para temperaturas abaixo de T_c e gaps com picos difusos para temperaturas cerca de 40 K acima de T_c. Nos quadros b), c) e d) da figura 1.4.8, observamos a evolução das amplitudes dos gaps com o aumento da temperatura, representados pelas cores da legenda. As regiões com maiores gaps locais (> 80 meV), que

são as regiões mais escuras do mapa, mantém sinais de gap para valores de temperatura até 50% maiores do que T_c.

A figura 1.4.9 mostra a evolução dos gaps locais com a temperatura, em um composto de Bi2212 com dopagem acima da dopagem ótima (x ~ 0,24) [48].

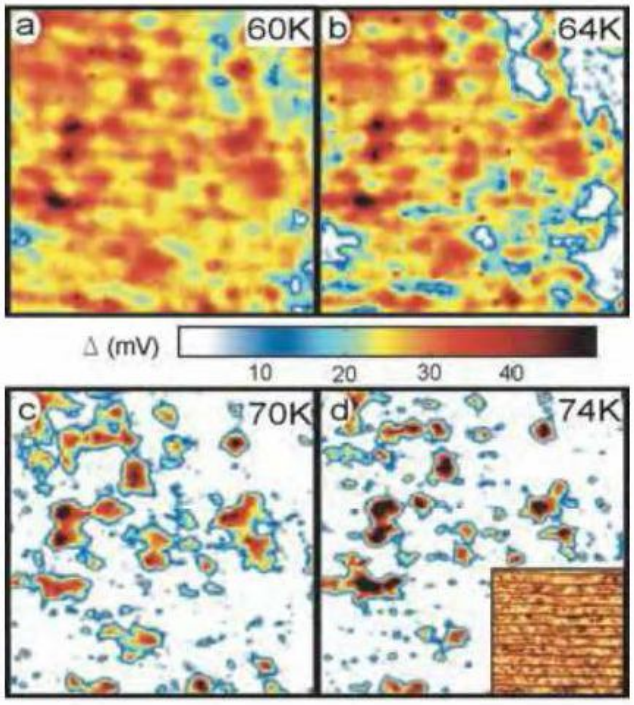

Figura 1.4.9: Medidas de STM para o composto Bi2212 com alto nível de dopagem (x ~ 0,24) e T_c = 65 K, mostrando a evolução dos gaps locais com a temperatura. No detalhe da letra d), é mostrada uma imagem do plano CuO_2 de tamanho 300 Å x 300 Å, no qual foram feitas as medidas [48].

Comparando com os mapas da figura 1.4.8, o composto com maior nível de dopagem possui valores de amplitudes de gaps locais menores do que os do composto ótimo, mesmo os que se mantém acima de T_c. Além disso, em T = 60 K, que é uma temperatura próxima, porém abaixo de T_c, algumas regiões apresentam gaps locais nulos onde a supercondutividade já não existe mais. É interessante observar ainda nos mapas das figuras 1.4.7 e 1.4.8, que as regiões com altos valores de gaps locais, que se mantém bem acima de T_c, não estão distantes espacialmente das regiões sem gap, além de estarem separadas por finas barreiras de energia da ordem de 20-30 meV.

Um estudo recente de STM mapeou a mesma região de tamanho 250 Å x 250 Å, do composto Bi2212 com alto nível de dopagem, a uma temperatura abaixo do T_c (63 K) da amostra, na fase supercondutora, e na fase normal com medidas de condutividade locais [49]. A figura 1.4.10 mostra os resultados obtidos.

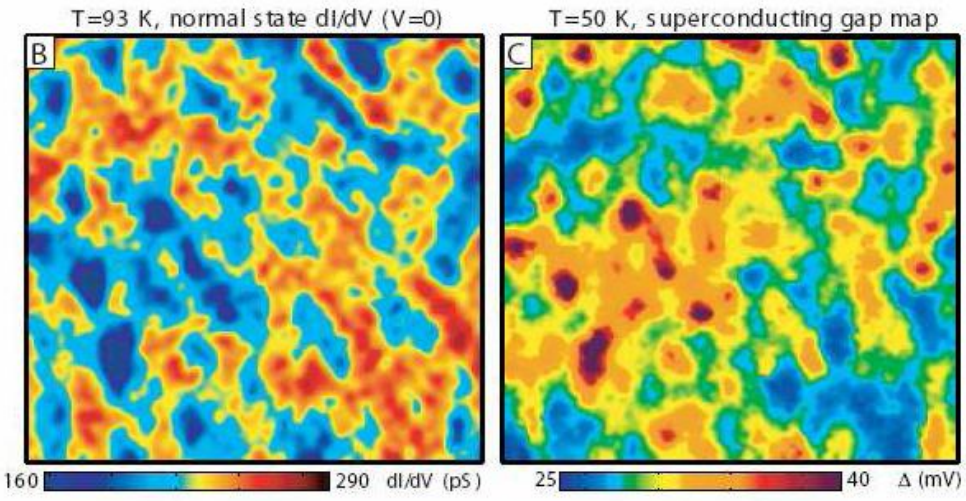

Figura 1.4.10: Mapeamento do plano CuO_2 de tamanho 250 Å x 250 Å do composto Bi2212 com alto nível de dopagem. À esquerda, são mostrados os valores da condutividade local da fase normal. À direita, encontram-se os valores de gaps obtidos na mesma região com a amostra na fase supercondutora [49].

A análise dos mapas da figura 1.4.10 mostra claramente que as regiões que apresentam maiores gaps na fase supercondutora não são boas condutoras na fase normal, enquanto que as regiões com menores gaps possuem um comportamento mais metálico na fase normal.

Como resumo dos resultados experimentais reunidos pelos diferentes grupos e técnicas apresentados nesta seção, podemos afirmar que, nos supercondutores cupratos de alta T_c:

i) Existe uma fase, chamada de pseudogap, cuja natureza ainda não é inteiramente explicada, na qual se medem amplitudes de gap acima da temperatura crítica da amostra;

ii) Os gaps obtidos pelas curvas de LDOS, em medidas de STM, apresentam valores distintos de gaps locais, independente do grau de dopagem do composto;

iii) Nos compostos com maiores dopagens, prevalecem os gaps com maiores valores de amplitude e picos de LDOS bem definidos, chamados de gaps coerentes, enquanto que nos compostos com menores dopagens, predominam os gaps não coerentes, com maiores valores de amplitude e picos de LDOS indefinidos;

iv) Regiões com maiores valores de gaps a baixas temperaturas, apresentam gaps não nulos para temperaturas cerca de 50% acima do T_c da amostra;

v) As regiões com os gaps não coerentes, que se mantém acima de T_c, são isolantes no estado normal enquanto que as regiões com menores gaps locais (gaps coerentes) apresentam um comportamento metálico com maior condutividade na fase normal;

vi) Os dados de NQR indicam a ocorrência de domínios com concentrações diferentes de cargas nos planos de condução, sendo que a diminuição da temperatura aumenta a

separação eletrônica, gerando regiões com altas densidades de cargas e outras com baixas concentrações. No entanto, a existência de separação eletrônica nos cupratos não é consenso entre a comunidade acadêmica, havendo equipes que não detectaram qualquer tipo de desordem nestes materiais [50,51].

Nos capítulos 2 e 3, apresentaremos duas abordagens utilizadas nesta tese na tentativa de reproduzir esses resultados experimentais e apresentar um cenário coerente para a origem e o comportamento da fase de pseudogap nos cupratos. O comportamento destes materiais para temperaturas acima de T_c será estimado utilizando-se um modelo de Estado Crítico, que será apresentado no capítulo 2, para reproduzir a resposta diamagnética precursora em amostras cilíndricas maciças (*bulk*) de $La_{(2-x)}Sr_xCuO_2$. No capítulo 3, desenvolveremos as expressões para a modelagem microscópica dos cupratos segundo a Teoria de Bogoliubov-deGennes [52,53]. Os cálculos realizados com as duas abordagens serão apresentados e analisados no capítulo 4, no qual pretendemos demonstrar que apenas uma distrbuição local de cargas não-homogênea nos planos de CuO_2 é capaz de reproduzir as principais características de desordem apontados nas medições com STM, NQR e difração por nêutrons, além do perfil universal de domo da curva de T_c dos cupratos, em função da dopagem.

2 MODELO DO ESTADO CRÍTICO

Vimos no capítulo 1 que os supercondutores podem ser classificados como sendo do Tipo-I e do Tipo-II. Os modelos fenomenológicos do Estado Crítico buscam representar o comportamento de supercondutores do Tipo-II, através da construção de regras que envolvem valores críticos de grandezas elétricas e magnéticas representativas e mensuráveis destes materiais. Neste capítulo, apresentaremos os princípios básicos destes modelos, com enfoque no modelo do Estado Crítico proposto por Kim et al [54] e sua implementação para a simulação da resposta magnética de uma amostra de geometria cilíndrica.

2.1. INTRODUÇÃO

Quando o campo magnético externo aplicado a um material do Tipo-II excede um determinado valor conhecido como Campo Crítico 1 (H_{c1}), uma parte deste campo começa a entrar no material sob a forma de tubos de fluxo magnético ou fluxoides. Dentro destes tubos de campo magnético que entraram na amostra, o material se encontra no estado normal, pois não há mais o efeito diamagnético de repulsão do campo. Ao redor de cada um dos tubos, correntes supercondutoras circulam formando vórtices de correntes confinando o campo magnético nessas pequenas regiões de fluxo quantizado.

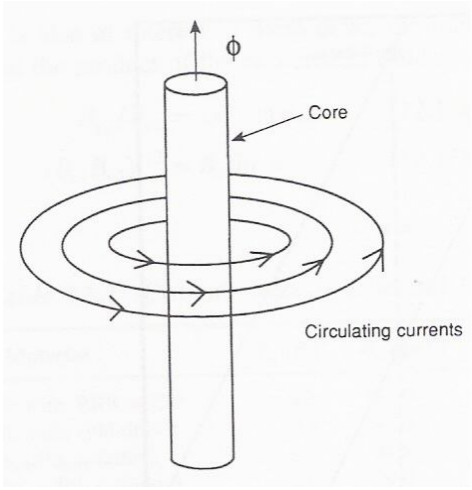

Figura 2.1.1: Representação do tubo de fluxo magnético quantizado blindado pela corrente supercondutora do vórtice [5].

Este processo de nucleação de regiões no estado normal, ocorre das extremidades da amostra para o seu interior, sob pressão do campo externo. À medida que o campo magnético externo aumenta, mais fluxoides são formados nas bordas do material empurrando os que já tinham entrado mais para dentro da amostra. A maneira simétrica e periódica como estes fluxos quantizados se arranjam ao penetrarem na amostra é chamada de rede Abrikosov [8], mostrada na figura 2.1.2.

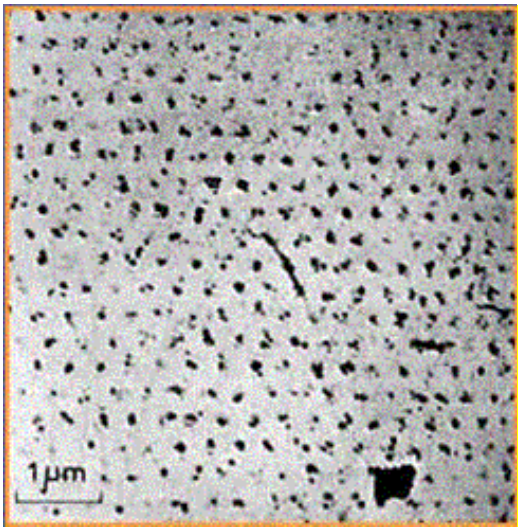

Figura 2.1.2: Primeira imagem de uma rede de Abrikosov registrada, mostrando a distribuição periódica dos tubos de fluxo para uma liga de Chumbo (Pb) e Índio (In), submetida a uma temperatura de 1,1 K e um campo magnético de 19,5 mT [55].

Assim que o campo magnético externo atinge um novo valor crítico, conhecido como Campo Crítico 2 (H_{c2}), os fluxoides se juntam não existindo mais regiões da amostra sem a presença de campo magnético e o material como um todo não apresenta mais nenhuma

propriedade supercondutora. Ele se encontra no estado normal. Entre o Campo Crítico 1 e o Campo Crítico 2, o estado do material é conhecido como estado misto.

Os modelos fenomenológicos conhecidos como modelos do Estado Crítico foram desenvolvidos para analisar o comportamento dos supercondutores do Tipo-II que estejam submetidos a condições de temperatura e campo aplicado próximas e abaixo de seus valores críticos. Assim, uma condição típica que permite o estudo de um cuprato de alta T_c pelo modelo do Estado Crítico é a investigação da sua curva de magnetização próxima da temperatura crítica T_c do material.

A idéia básica presente nestes modelos é associar à penetração do campo magnético externo no material, uma densidade de corrente supercondutora macroscópica J_s que representa, aproximadamente, o simétrico da resultante das contribuições das correntes dos vórtices que circundam os tubos de fluxo magnético. A figura 2.1.3 mostra uma representação de como o modelo do Estado Crítico modela o fenômeno físico de entrada de fluxoides pela densidade de corrente resultante.

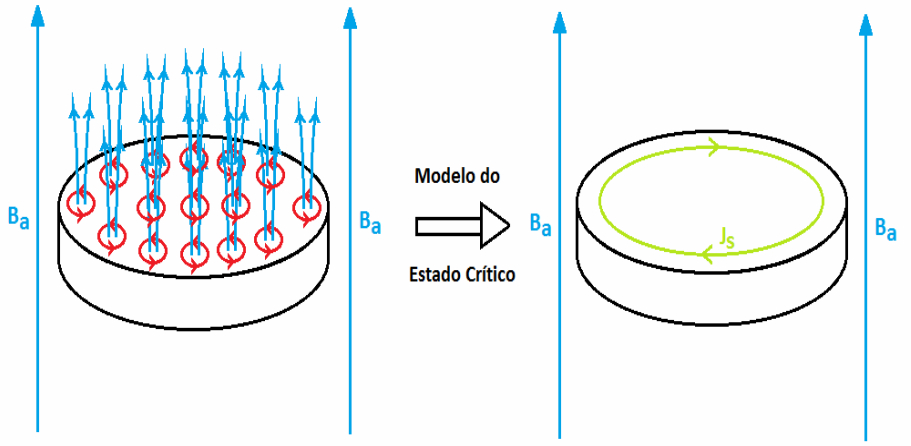

Figura 2.1.3: Representação do fenômeno físico de entrada de fluxoides no material supercondutor, pela densidade de corrente de blindagem J_s resultante usada pelo modelo do Estado Crítico.

Na medida em que o campo magnético externo aumenta, mais tubos de fluxo penetram no material criando mais vórtices. Na abordagem do modelo de Estado Crítico, esse fenômeno é representado pela maior influência dessa densidade de corrente de blindagem resultante J_s na curva de magnetização do material. O que vai variar de um modelo de Estado Crítico para o outro é como essa influência de J_s se dará, em função do aumento do campo externo.

O primeiro modelo a apresentar essa idéia foi o modelo proposto por C. P. Bean [56]. Nele, a magnitude da densidade de corrente associada à entrada dos fluxoides é considerada constante e igual a J_s^*, que é chamada de densidade de corrente crítica. Quanto mais tubos de

fluxo magnético penetram no material, uma porção maior do material é percorrida por J_s^* até todo o material ser preenchido por ela. Neste ponto, o material ainda não perdeu totalmente a supercondutividade, pois os tubos de fluxo não se aglutinaram. O valor do campo magnético externo associado a esta situação é denotado por H^*, sendo conhecido por campo de penetração completa. O valor de H^* se encontra entre o Campo Crítico 1 (H_{c1}) e o Campo Crítico 2 (H_{c2}). A figura 2.1.4 mostra uma representação do mecanismo de penetração de campo magnético externo em um supercondutor, segundo o modelo do Estado Crítico de Bean, pela análise do corte lateral de um cilindro supercondutor infinito.

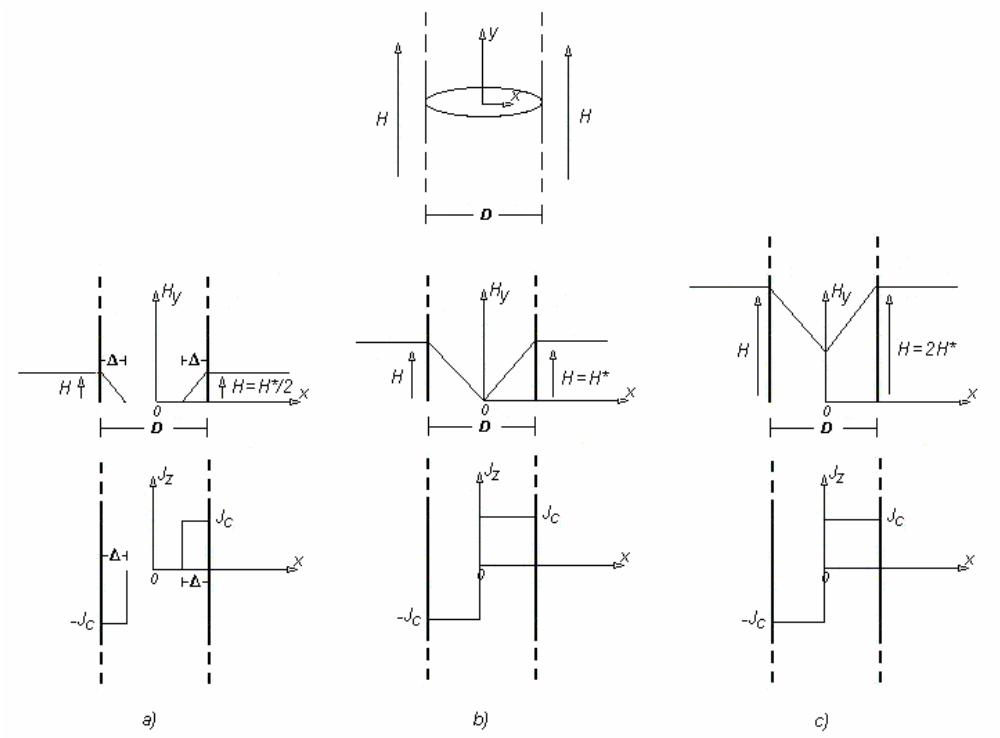

Figura 2.1.4: Visualização do mecanismo de entrada do campo magnético externo em um material supercondutor cilíndrico, segundo o modelo do Estado Crítico de Bean.

A parte superior da figura 2.1.4a mostra o comportamento do campo magnético do interior do supercondutor, quando se aplica externamente um campo de intensidade igual a metade do campo de penetração completa $\left(H = \frac{H^*}{2}\right)$. Observa-se na parte inferior desta figura que, para esse valor de campo aplicado, o material é percorrido por um anel de densidade de corrente supercondutora de blindagem constante J_s^*, de espessura igual a Δ. Para o sistema de coordenadas escolhido, a relação entre a densidade de corrente crítica e o campo magnético dentro do supercondutor é calculada usando-se a Lei de Ampère:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_i = \left(\frac{\partial H_{iz}}{\partial y} - \frac{\partial H_{iy}}{\partial z} \right) \hat{a}_x + \left(\frac{\partial H_{ix}}{\partial z} - \frac{\partial H_{iz}}{\partial x} \right) \hat{a}_y + \left(\frac{\partial H_{iy}}{\partial x} - \frac{\partial H_{ix}}{\partial y} \right) \hat{a}_z = J_s^* \hat{a}_z . \qquad (2.1.1)$$

Pela geometria do material e orientação do campo aplicado, só existem componentes de campo na direção $\hat{a}_y$ e a densidade de corrente só pode fluir na direção $\hat{a}_z$. Logo, podemos escrever:

$$\frac{\partial H_{iy}(x)}{\partial x} = -J_s^* . \qquad (2.1.2)$$

Portanto, o comportamento do campo magnético no interior do material supercondutor, previsto pelo modelo de Bean para essa geometria em particular, é descrito por uma reta, com a intensidade de campo caindo linearmente a partir da fronteira entre o material e o meio externo. À medida que o campo aplicado aumenta, a espessura Δ do anel de densidade de corrente crítica cresce até cobrir todo o material, quando $H = H^*$, conforme mostrado na figura 2.1.4b. Aumentando-se ainda mais o valor H, o campo magnético interno aumenta, ainda regido pelo decaimento linear (Figura 2.1.4c), até que H se torna maior do que H_{c2}, e o material deixa de ser supercondutor. Sabendo-se os valores de J_s^* e H^*, que são parâmetros fenomenológicos determinados experimentalmente, é possível se determinar pelo modelo a profundidade de penetração Δ, para um dado campo externo H, e a curva de magnetização do material.

Uma outra abordagem utilizada para descrever o comportamento do campo magnético que penetra no material supercondutor é o modelo de Estado Crítico proposto por Kim et al [54]. Neste modelo, ao invés de se considerar uma densidade de corrente supercondutora J_s constante circulando pelo material para representar os efeitos da entrada dos tubos de fluxo, como ocorre no modelo de Bean, é adotada uma dependência inversamente proporcional entre J_s e a indução magnética:

$$\frac{\alpha}{J_s} = B_{c1} + B , \qquad (2.1.3)$$

onde B_{c1} é a densidade de fluxo crítica acima da qual o efeito Meissner não existe mais. A constante α é uma medida experimental da amostra que depende fortemente da microestrutura física do material. Podemos entender o parâmetro α como proporcional à reação à força de Lorentz exercida pela densidade de corrente supercondutora de blindagem J_s sobre um tubo de fluxo. Consideremos um único fluxoide que penetrou na amostra, que está submetida a um campo externo constante e homogêneo de valor H. Ao tubo de fluxo associa-se uma indução

magnética $B = \mu H_1$, sendo H_1 a intensidade campo magnético no interior do material. A situação está ilustrada na figura 2.1.5.

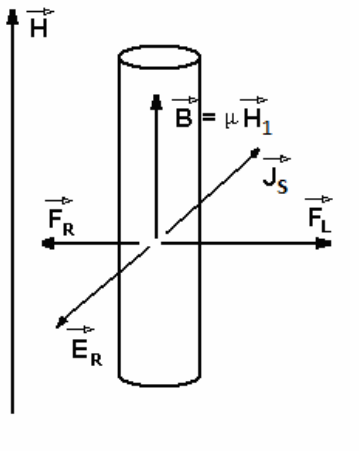

Figura 2.1.5: Interpretação do parâmetro α (força de aprisionamento F_R) do modelo de Kim.

Observa-se na figura que, transversalmente ao tubo de fluxo, flui a densidade de corrente J_s. A composição entre J_s e a densidade de fluxo B associada ao fluxoide resulta em uma força de Lorentz, por unidade de volume, igual a $F_L = J_s B$ que tende a mover os tubos de fluxo para dentro da amostra reduzindo a sua resposta diamagnética. Se o material apresenta não-homogeneidades em sua composição, como impurezas ou defeitos relacionados a fronteiras entre os grãos que compõem a amostra, algo bastante comum de ocorrer em blocos supercondutores formados por compostos cupratos de alta T_c, aparece uma força de reação F_R, chamada de força de *pinning* ou aprisionamento, contrária a F_L que tende a impedir o movimento dos fluxóides para dentro do material. O parâmetro α da equação (2.1.3) dá uma medida da máxima força de reação ao deslocamento de tubos de fluxo que o material é capaz de suportar. Quando J_s atinge um determinado valor crítico J_s^* os centros de aprisionamento não são mais capazes de conter a pressão exercida pelo campo aplicado e os tubos de fluxo se deslocam para dentro do material.

Esse fenômeno de aprisionamento de tubos de fluxo é muito importante para a resposta magnética dos supercondutores cupratos, pois ele permite que o material suporte uma maior pressão exercida pelo campo magnético externo, aumentando o valor de H_{c2} da amostra. Além disso, o *flux pinning* confere histerese à curva de magnetização do material. Para algumas aplicações tecnológicas como a fabricação de mancais para levitação magnética, por exemplo, essa propriedade é bastante útil.

Conforme se observa pela figura 2.1.5, podemos ainda associar à força de reação F_R um campo elétrico E_R na mesma direção de J_s, porém com sentido contrário, que atua como

uma resistência elétrica à circulação da corrente de blindagem. Dependendo do tipo de material estudado e do estado em que ele se encontra (normal ou supercondutor), a relação entre E e J_s pode variar entre uma relação linear, dada pela Lei de Ohm $\left(\vec{E} = \rho\vec{J}\right)$, e uma relação não-linear descrita por uma relação de potência fenomenológica [57,58]:

$$\vec{E}(J_s) = \rho_c \left|\frac{J_s}{J_s^*}\right|^{n-1} \vec{J_s} = E_c \left|\frac{J_s}{J_s^*}\right|^{n} \frac{\vec{J_s}}{J_s}, \qquad (2.1.4)$$

onde E_c é o campo elétrico crítico e a constante n é um parâmetro experimental determinado aplicando-se tensão (E) em uma amostra supercondutora e medindo-se a corrente (J_s) de condução. Para n = 1 (resposta linear na curva E x J_s) o material se comporta como um condutor ôhmico. Valores maiores do que 1 estão associados à resposta supercondutora de um determinado composto à curva E x J_s. No limite $n \rightarrow \infty$ a densidade de corrente supercondutora não depende do campo elétrico local, se tornando constante e resgatando o modelo de Bean.

As curvas de magnetização obtidas pelos modelos do Estado Crítico são calculadas por meio das equações clássicas do Eletromagnetismo como a Lei de Ampère, a Lei de Biot-Savart e as definições das grandezas eletromagnéticas. Na próxima seção, apresentaremos as expressões para o cálculo da curva de magnetização de um material supercondutor cilíndrico finito, submetido à ação de um campo magnético externo homogêneo, segundo a abordagem de Kim para a relação entre a densidade de corrente supercondutora J_s e a indução magnética B.

2.2. MODELAGEM DO COMPORTAMENTO DE UM MATERIAL SUPERCONDUTOR CILÍNDRICO NA PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO HOMOGÊNEO

A figura 2.2.1 apresenta uma região cilíndrica de altura $2b$ e raio a, representada em coordenadas cilíndricas. Consideremos que essa região é preenchida por um material supercondutor submetido a um campo magnético externo variável $H_a(t)$ e a uma temperatura T que esteja próxima da temperatura crítica do composto. Pretendemos obter expressões que nos permitam calcular a resposta magnética deste material para diferentes valores de H_a.

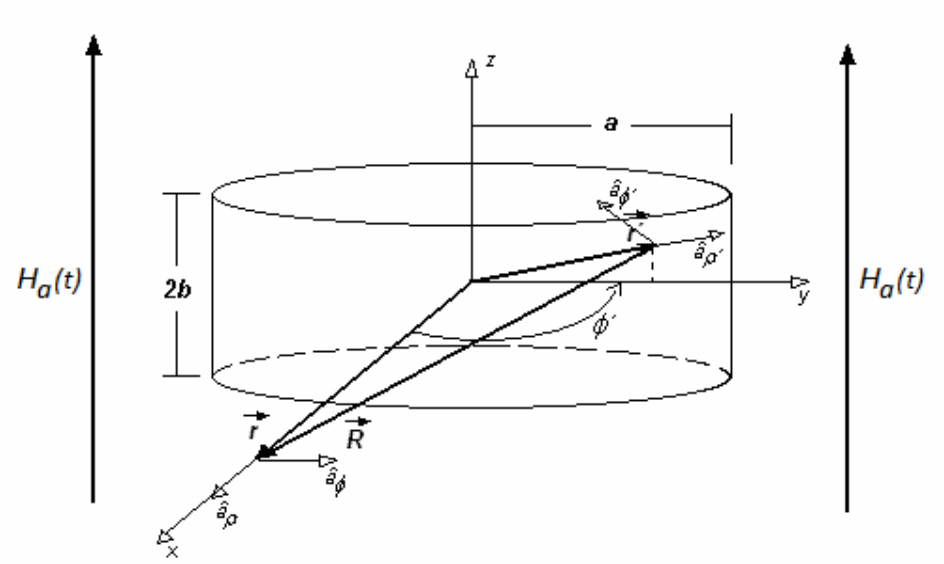

Figura 2.2.1: Região cilíndrica supercondutora, submetida a um campo magnético externo homogêneo, representada em coordenadas cilíndricas.

Vamos escrever o potencial vetor associado a esse campo magnético homogêneo, utilizando a definição do potencial vetor magnético, em coordenadas cilíndricas:

$$\vec{\nabla}\times\vec{A}_a=\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial A_{az}}{\partial\phi}-\frac{\partial A_{a\phi}}{\partial z}\right)\hat{a}_\rho+\left(\frac{\partial A_{a\rho}}{\partial z}-\frac{\partial A_{az}}{\partial\rho}\right)\hat{a}_\phi+\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial\left(\rho A_{a\phi}\right)}{\partial\rho}-\frac{\partial A_{a\rho}}{\partial\phi}\right)\hat{a}_z$$

$$=\mu_0\vec{H}_a=\vec{B}_a. \qquad (2.2.1)$$

Devido à simetria azimutal do problema, o potencial vetor associado ao campo magnético aplicado só deve existir na direção ϕ. Além disso, vamos considerar que o campo aplicado homogêneo só apresenta a componente *z*. Logo, podemos escrever:

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial\left(\rho A_a\right)}{\partial\rho}=\frac{1}{\rho}\left(A_a+\rho\frac{\partial A_a}{\partial\rho}\right)=\frac{A_a}{\rho}+\frac{\partial A_a}{\partial\rho}=B_a(t). \qquad (2.2.2)$$

O potencial vetor depende apenas de ρ e *t*. Ou seja:

$$A_a(\rho,t)d\rho+\rho dA_a(\rho,t)=B_a(t)\rho d\rho. \qquad (2.2.3)$$

Integrando ambos os lados da equação, chega-se a:

$$\rho\int dA_a(\rho,t)+\int A_a(\rho,t)d\rho=B_a(t)\frac{\rho^2}{2}$$

$$A_a(\rho,t)=B_a(t)\frac{\rho}{2}-\frac{\int A_a(\rho,t)d\rho}{\rho}. \qquad (2.2.4)$$

Se considerarmos que a região cilíndrica analisada com material supercondutor, se encontra distante da fonte de campo magnético externo ($\rho\to 0$), podemos escrever:

$$\vec{A}_a(\rho,t)=\frac{\rho}{2}B_a(t)\hat{a}_\phi . \tag{2.2.5}$$

Vamos obter agora, uma expressão para o potencial vetor devido à densidade de corrente supercondutora J_s que surge no material quando parte do campo externo penetra nele, segundo a abordagem do Estado Crítico. Aplicando-se a Lei de Biot-Savart para o sistema representado na figura 2.2.1 obtemos, para o potencial vetor gerado por J_s:

$$\vec{A}_{J_s}\left(\vec{r},t\right)=\frac{\mu_0}{4\pi}\int_0^a d\rho'\int_0^{2\pi}\rho' d\phi'\int_{-b}^{b}dz'\frac{J_s\left(\vec{r'},t\right)}{R}\hat{a}_\phi , \tag{2.2.6}$$

onde $\vec{r'}$ é um vetor com as coordenadas de um ponto qualquer do material e $\vec{r}$ é um vetor de qualquer posição do espaço. R é o módulo da diferença vetorial entre o $\vec{r}$ e $\vec{r'}$, sendo expresso, em coordenadas cilíndricas por:

$$\vec{R}=\left[\rho-\rho'\cos(\phi')\right]\hat{a}_\rho+\left[\rho' sin(\phi')\right]\hat{a}_\phi+(z-z')\hat{a}_z . \tag{2.2.7}$$

Reescrevendo a vetor unitário $\hat{a}_\phi$ como a sendo projeção do eixo $\hat{a}_{\phi'}$, do sistema de coordenadas do material, obtém-se:

$$\vec{A}_{J_s}\left(\vec{r},t\right)=\mu_0\int_0^a d\rho'\int_{-b}^{b}dz'\int_0^{\pi}\frac{d\phi'}{2\pi}\frac{\rho'\cos(\phi')}{\sqrt{\rho^2-2\rho\rho'\cos(\phi')+\rho'^2+(z-z')^2}}J_s\left(\vec{r'},t\right)\hat{a}_{\phi'} . \tag{2.2.8}$$

Podemos aproveitar a simetria do material em relação ao eixo *z* e reescrever a expressão (2.2.8) como se segue:

$$\vec{A}_{J_s}\left(\vec{r},t\right)=\mu_0\int_0^a d\rho'\int_0^b dz' Q_{cil}\left(\vec{r},\vec{r'}\right)J_s\left(\vec{r'},t\right)\hat{a}_{\phi'} , \tag{2.2.9}$$

onde o kernel de integração $Q_{cil}\left(\vec{r},\vec{r'}\right)$ é igual a:

$$Q_{cil}\left(\vec{r},\vec{r'}\right)=f(\rho,\rho',z-z')+f(\rho,\rho',z+z'), \tag{2.2.10}$$

com $$f(\rho,\rho',\eta)=\int_0^{\pi}\frac{d\phi'}{2\pi}\frac{\rho'\cos(\phi')}{\sqrt{\rho^2-2\rho\rho'\cos(\phi')+\rho'^2+\eta^2}} . \tag{2.2.11}$$

Logo, o potencial vetor total produzido pelo campo externo aplicado e pela densidade de corrente supercondutora no material é obtido somando-se as expressões (2.2.5) e (2.2.9):

$$A\left(\vec{r},t\right)=\mu_0\int_0^a d\rho'\int_0^b dz' Q_{cil}\left(\vec{r},\vec{r'}\right)J_s\left(\vec{r'},t\right)+\frac{\rho}{2}B_a(t) . \tag{2.2.12}$$

Derivando (2.2.12) no tempo, obtém-se:

$$\frac{\partial A\left(\vec{r},t\right)}{\partial t}=\mu_0\int_0^a d\rho'\int_0^b dz' Q_{cil}\left(\vec{r},\vec{r'}\right)\frac{\partial J_s\left(\vec{r'},t\right)}{\partial t}+\frac{\rho}{2}\frac{dB_a(t)}{dt} . \tag{2.2.13}$$

Mas, usando a Lei de Faraday $\left(\vec{\nabla}\times\vec{E}\left(\vec{r},t\right)=-\frac{\partial\vec{B}\left(\vec{r},t\right)}{\partial t}=-\frac{\partial\nabla\times\vec{A}\left(\vec{r},t\right)}{\partial t}\right)$, podemos considerar $\frac{\partial\vec{A}\left(\vec{r},t\right)}{\partial t}=-\vec{E}\left(\vec{r},t\right)$ e reescrever (2.2.13) como:

$$E\left(\vec{r},t\right)=-\mu_0\int_0^a d\rho'\int_0^b dz' Q_{cil}\left(\vec{r},\vec{r'}\right)\frac{\partial J_s\left(\vec{r'},t\right)}{\partial t}-\frac{\rho}{2}\frac{dB_a(t)}{dt}. \tag{2.2.14}$$

Invertendo a equação (2.2.14) obtemos:

$$\frac{\partial J_s\left(\vec{r},t\right)}{\partial t}=-\mu_0^{-1}\int_0^a d\rho'\int_0^b dz' Q_{cil}^{-1}\left(\vec{r},\vec{r'}\right)\left[E\left(r',t\right)+\frac{\rho'}{2}\frac{dB_a(t)}{dt}\right]. \tag{2.2.15}$$

Podemos agora incluir as considerações do Estado Crítico no modelo, considerando a expressão (2.1.4) como sendo a relação entre a densidade de corrente supercondutora e o campo elétrico de reação ao deslocamento dos tubos de fluxo, conforme explicado na seção 2.1.1. Fazendo isso, podemos reescrever (2.2.15) como:

$$\frac{\partial J_s\left(\vec{r'},t\right)}{\partial t}=-\mu_0^{-1}\int_0^a d\rho'\int_0^b dz' Q_{cil}^{-1}\left(\vec{r},\vec{r'}\right)\left\{E_c\left|\frac{J_s\left(\vec{r'},t\right)}{J_s^*}\right|^n sign\left[J_s\left(\vec{r'},t\right)\right]+\right.$$

$$\left.+\frac{\rho'}{2}\frac{dB_a(t)}{dt}\right\}. \tag{2.2.16}$$

A equação (2.2.16) é uma equação integral que não apresenta solução analítica. Utilizaremos o Método dos Momentos [59] para passar a equação (2.2.16) para uma formulação numérica. Vamos discretizar o problema mapeando o primeiro quadrante da seção reta de revolução do cilindro da figura 2.2.1 conforme ilustrado na figura 2.2.2.

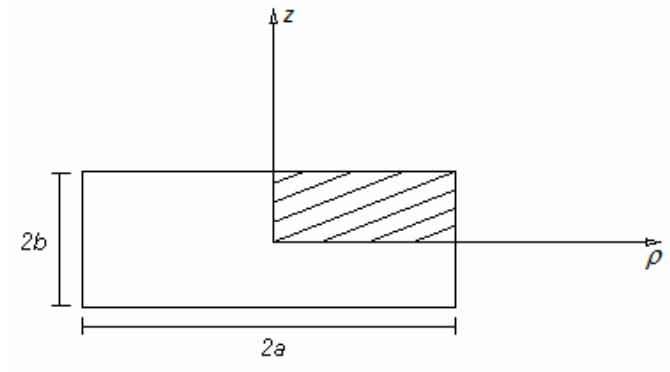

Figura 2.2.2: Mapeamento do primeiro quadrante da seção reta de revolução do cilindro supercondutor, para implementação do Método dos Momentos.

Vamos exemplificar o processo de mapeamento adotado, utilizando 8 pontos ($N_\rho = 8$) para discretizar a seção na direção ρ e $N_z = \frac{b}{a} N_\rho$ pontos para a direção z. A figura 2.2.3 mostra uma grade para $\frac{b}{a} = 0{,}5$ com um total de $N = N_\rho \times N_z = 32$ pontos.

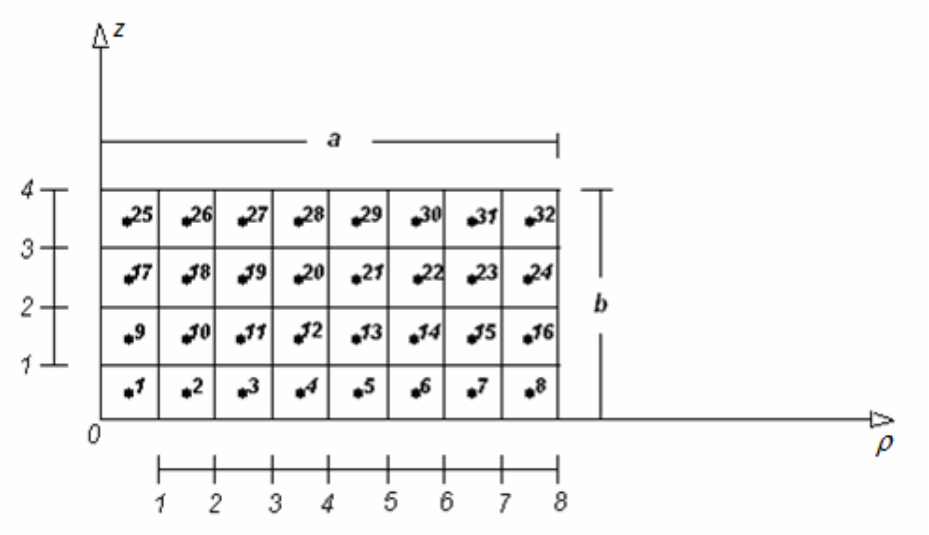

Figura 2.2.3: Exemplo de grade para a solução numérica da equação integral (2.2.16). Para cada ponto dessa malha será calculado o valor da densidade de corrente J_s.

Os pontos da malha são dispostos de acordo com a seguinte regra de construção:

i) Para a direção ρ

$$\begin{cases} \rho_{ind\rho} = \left(ind\rho - \frac{1}{2} \right) \frac{a}{N_\rho} \\ ind\rho = 1,2,\ldots,N_\rho \end{cases} \tag{2.2.17}$$

ii) Para a direção z

$$\begin{cases} z_{indz} = \left(indz - \frac{1}{2} \right) \frac{b}{N_z} \\ indz = 1,2,\ldots,N_z \end{cases} \tag{2.2.18}$$

Os espaçamentos entre os pontos, em cada direção, são dados por:

$$d\rho = \frac{a}{N_\rho}, \tag{2.2.19}$$

$$dz = \frac{b}{N_z}. \tag{2.2.20}$$

Podemos agora substituir a equação analítica (2.2.16) pela sua formulação discreta:

$$\frac{\partial J_s(t)_i}{\partial t} = -\mu_0{}^{-1}\sum_{j=1}^{N} Q_{cil\,ij}{}^{-1}\left\{E_c\left|\frac{J_s(t)_j}{J_s^*}\right|^n sign\left[J_s(t)_j\right] + \frac{\rho_j}{2}\frac{dB_a(t)}{dt}\right\} d\rho dz\,. \tag{2.2.21}$$

Os somatórios da equação (2.2.21) podem ser representados por multiplicações de matrizes:

$$\frac{\partial J_s(t)_{(Nx1)}}{\partial t} = -\mu_0{}^{-1} Q_{cil\,(NxN)}{}^{-1} \cdot \left\{E_c\left|\frac{J_s(t)_{(Nx1)}}{J_s^*}\right|^n sign\left[J_s(t)_{(Nx1)}\right] + \right.$$

$$\left. + \frac{\rho_{(Nx1)}}{2}\frac{dB_a(t)}{dt}\right\} d\rho dz\,. \tag{2.2.22}$$

Os elementos da matriz Q_{cilij} são obtidos pela expressão (2.2.11) aplicando-se as regras de formação da malha definidas por (2.2.17) e (2.2.18), obedecendo a seguinte convenção:

$$\begin{cases} \rho \to \rho_i \\ \rho' \to \rho_j \\ z \to z_i \\ z' \to z_j \\ i = 1,2,\ldots,N \\ j = 1,2,\ldots,N \end{cases} \tag{2.2.23}$$

O valor da densidade de corrente supercondutora, em um ponto da malha para um determinado valor de campo magnético aplicado (ou instante *t*), é calculado por integração direta:

$$J_s(t)_{(Nx1)} = \frac{\partial J_s(t)_{(Nx1)}}{\partial t} dt + J_s(t - dt)_{(Nx1)}, \tag{2.2.24}$$

onde *dt* é um passo discreto de evolução do tempo, ou de taxa de variação do campo magnético externo. Os valores iniciais para o campo magnético e para a densidade de corrente supercondutora são considerados nulos. Essas condições iniciais caracterizam um estudo da amostra de material supercondutor em regime de *Zero Field Cooling – ZFC*, isto é, o campo magnético só é aplicado no material após o seu resfriamento e entrada no estado supercondutor.

De posse dos valores da densidade de corrente supercondutora em cada um dos pontos da malha, a curva de magnetização do material pode ser obtida através do momento de dipolo magnético produzido pela corrente em cada ponto:

$$\vec{m}(t) = 2\pi\int_0^a d\rho'\int_0^b dz'\,\rho'\vec{r}' \times \vec{J}_s\left(\vec{r}', t\right). \tag{2.2.25}$$

Como o campo magnético aplicado possui apenas a componente *z*:

$$m_z(t) = 2\pi \int_0^a d\rho' \int_0^b dz' J_s\left(\vec{r'}, t\right)\rho'^2 . \qquad (2.2.26)$$

Os estudos e os resultados obtidos com esta modelagem para resposta magnética de cupratos de alta T_c serão apresentados na seção 4.1 do Capítulo 4.

3 TEORIA DE CAMPO MÉDIO DE BOGOLIUBOV-DE GENNES PARA CUPRATOS DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

Neste capítulo, será apresentado o desenvolvimento das expressões que descrevem o comportamento microscópico dos cupratos, de acordo com a abordagem da Teoria de Campo Médio de Bogoliubov-de Gennes (BdG) [52,53]. Na seção 3.3, serão apresentadas as expressões do modelo, tomando por hipótese que o estado de spin da partícula, em um determinado sítio da rede, é indiferente para a descrição do comportamento do sistema. Na seção 3.4, serão analisadas as alterações nas expressões do modelo quando a distinção do estado de spin da partícula, por sítio da rede, é levada em conta.

3.1. INTRODUÇÃO

Conforme visto no capítulo 1, os cupratos de altas temperaturas críticas apresentam características que podem ser interpretadas como intrinsecamente relacionadas à presença de desordem no material, o que torna este tipo de material supercondutor um sistema não-homogêneo. Assumindo, portanto, essa hipótese de desordem intrínseca, torna-se inviável a utilização da Teoria BCS [1] para descrever o comportamento dos cupratos, uma vez que essa teoria pressupõe a formação de pares de Cooper na presença de um mar de elétrons homogêneo. Sem, portanto, a alternativa de uma teoria exata para a descrição do sistema, deve-se fazer uso de um dos modelos aproximados utilizados na Física do Estado Sólido e suas extensões. O ponto de partida para a abordagem apresentada nesta tese será o modelo de Hubbard.

3.2. HAMILTONIANO DO SISTEMA

Foi visto no Capítulo 1 que, nos materiais cupratos de altas temperaturas críticas (HTSC), os pares de Cooper são formados pelos elétrons das camadas de valência dos átomos

de Cobre (*Cu*) e Oxigênio (*O*) que compõem os planos CuO_2 da sua estrutura cristalina, onde a supercondutividade se manifesta. Esses átomos contribuem com elétrons dos orbitais $d_{x^2-y^2}$, no caso do Cobre, e orbitais p_x e p_y, no caso do Oxigênio. Devido à essa interação híbrida entre elétrons pertencentes a orbitais *p* e *d* e aos parâmetros de rede da célula unitária destes materiais, podemos assumir que os elétrons confinados nos planos *Cu-O* não estão nem livres para se deslocar pela rede, nem firmemente localizados em torno de um átomo, caracterizando uma aproximação do tipo *tight-binding*, com preenchimento parcial das bandas de condução híbridas (apenas um elétron por sítio).

Se acrescentarmos a influência de um potencial de interação local *U*, entre elétrons no mesmo sítio e estados de spin diferentes, a influência do potencial químico local μ da rede e uma interação *V* entre elétrons de sítios vizinhos, obtém-se o modelo de Hubbard estendido:

$$\hat{H} = -\sum_{i,j,\sigma} t_{ij}\hat{c}^{+}_{i\sigma}\hat{c}_{j\sigma} + U\sum_{i=1}^{N}\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow} - \sum_{i,\sigma}\mu_i\hat{n}_{i\sigma} + \frac{1}{2}\sum_{\langle i,j\rangle\sigma,\bar{\sigma}} V_i\hat{n}_{i\sigma}\hat{n}_{j\bar{\sigma}}, \qquad (3.2.1)$$

onde t_{ij} é a integral de hopping, que representa a amplitude de probabilidade de um elétron no sítio *i* tunelar para o sítio *j*, $\hat{c}^{(+)}_{i,\sigma}$ é o operador de aniquilação (criação) de um elétron com spin σ $(\uparrow\downarrow)$ no sítio *i*, *U* é o potencial de repulsão entre dois elétrons localizados no mesmo sítio, $\hat{n}_{i\sigma} \equiv \hat{c}^{+}_{i\sigma}\hat{c}_{i\sigma}$ é o operador número que conta os elétrons com spin σ no sítio *i*, μ_i é o potencial químico devido à rede cristalina sobre o sítio *i* e que será usado, nos cálculos, para regular a densidade local de portadores ρ_i, *V* é a interação atrativa entre dois elétrons localizados em sítios primeiros vizinhos e *N* é número de sítios da rede. $\sum_{\langle i,j\rangle}$ significa que o somatório é realizado sobre primeiros vizinhos.

Para $U < 0$ e $V = 0$, a atração só ocorre entre portadores localizados no mesmo sítio, o que leva a formação de pares de Cooper do tipo onda-s. Para $U > 0$ e $V < 0$, a atração se deve unicamente à interação entre partículas localizadas em sítios primeiros vizinhos. Para os materiais cupratos, esses sítios correspondem aos átomos de Cobre e Oxigênio que, conforme visto, interagem via hibridização entre orbitais *p* e *d*. Portanto, no caso dos cupratos, é esperado um emparelhamento do tipo onda-*d*.

3.3. APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO SEM A DISTINÇÃO LOCAL DO ESTADO DE SPIN DA PARTÍCULA

Chamando de $\hat{H}_V$ o termo de interação atrativa do Hamiltoniano do sistema dado por (3.2.1), podemos expandir o somatório em termos dos spins da seguinte maneira:

$$\hat{H}_V = \frac{1}{2}\sum_{\langle i,j\rangle\sigma,\bar{\sigma}} V_i \hat{c}^{+}_{i\sigma}\hat{c}_{i\sigma}\hat{c}^{+}_{j\bar{\sigma}}\hat{c}_{j\bar{\sigma}} =$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{\langle i,j\rangle} V_i \left(\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{j\uparrow}\hat{c}_{j\uparrow} + \hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{j\downarrow}\hat{c}_{j\downarrow} + \hat{c}^{+}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}^{+}_{j\uparrow}\hat{c}_{j\uparrow} + \hat{c}^{+}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}^{+}_{j\downarrow}\hat{c}_{j\downarrow}\right). \quad (3.3.1)$$

Como os pares de Cooper do tipo singleto só ocorrem entre partículas que apresentam spins opostos, podemos eliminar os termos que apresentam spins de mesma orientação em sítios vizinhos, de tal forma que a expressão (3.3.1) pode ser reescrita como:

$$\hat{H}_V = \frac{1}{2}\sum_{\langle i,j\rangle} V_i \left(\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{j\downarrow}\hat{c}_{j\downarrow} + \hat{c}^{+}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}^{+}_{j\uparrow}\hat{c}_{j\uparrow}\right). \quad (3.3.2)$$

Os operadores $\hat{c}^{(+)}_{i,\sigma}$ obedecem às leis de anticomutação dos férmions:

$$\left\{\hat{c}^{+}_{i\sigma}, \hat{c}_{j\bar{\sigma}}\right\} = \hat{c}^{+}_{i\sigma}\hat{c}_{j\bar{\sigma}} + \hat{c}_{j\bar{\sigma}}\hat{c}^{+}_{i\sigma} = \delta_{ij}\delta_{\sigma\bar{\sigma}}, \quad (3.3.3)$$

$$\left\{\hat{c}_{i\sigma}, \hat{c}_{j\bar{\sigma}}\right\} = \left\{\hat{c}^{+}_{i\sigma}, \hat{c}^{+}_{j\bar{\sigma}}\right\} = 0. \quad (3.3.4)$$

Aplicando a regra (3.3.4) na expressão (3.3.2), e substituindo *j* por $i+\delta$, onde $\delta = \pm\hat{x}, \pm\hat{y}$, sendo $\hat{x}$ e $\hat{y}$ os vetores dos primeiros vizinhos de um sítio *i* da rede, obtém-se, para o primeiro termo do somatório de (3.3.2):

$$\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{j\downarrow}\hat{c}_{j\downarrow} = -\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{j\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{j\downarrow} = \hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{j\downarrow}\hat{c}_{j\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow} = \hat{c}^{+}_{j\downarrow}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{j\downarrow}. \quad (3.3.5)$$

Repetindo o procedimento para o segundo termo do somatório, chega-se a:

$$\hat{H}_V = \frac{1}{2}\sum_{i,\delta} V_i \left(\hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow} + \hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\right). \quad (3.3.6)$$

Mas, se assumirmos que é indiferente para a representação do comportamento do sistema o estado de spin de um determinado sítio *i*, podemos considerar: $\hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow} = \hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow}$, de tal forma que (3.3.6) fica escrita da seguinte maneira:

$$\hat{H}_V = \sum_{i,\delta} V_i \hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow}. \quad (3.3.7)$$

As consequências dessa abordagem serão melhor exploradas quando as expressões para a hipótese da diferenciação local do estado do spin forem apresentadas, na seção 3.4, e quando os resultados dos dois tipos de abordagens forem confrontados, no Capítulo 4.

Na abordagem de Campo Médio, as interações entre todas as partículas envolvidas no fenômeno analisado são substituídas por um campo efetivo que atua sobre uma das partículas. Para um estudo de transição de fase, essa aproximação implica assumir que as flutuações do parâmetro de ordem podem ser consideradas bem menores do que ele próprio, o que caracteriza a Teoria de Campo Médio como uma aproximação de ordem zero. No sistema em estudo, o problema das duas partículas interagentes do par de Cooper, através do potencial local V_i, deverá ser substituído por um problema de um corpo descrito por um Hamiltoniano efetivo $\hat{H}_{ef}$. Conforme definido pela Teoria BCS [1], o parâmetro de ordem da transição supercondutora é a função de onda do par de Cooper dado por $\psi = \left\langle c_\alpha^+ c_\beta^+ \right\rangle$. Tomando a identidade:

$$\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} = \left\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} \right\rangle + \left[\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} - \left\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} \right\rangle\right]. \tag{3.3.8}$$

O operador em colchetes é a flutuação do parâmetro de ordem. Aplicando esta identidade, e seu conjugado, ao termo dos operadores dentro do somatório da expressão (3.3.7), obtém-se:

$$\begin{aligned}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} &= \left\{\left\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} \right\rangle + \left[\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} - \left\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} \right\rangle\right]\right\} \cdot \left\{\left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right\rangle + \left[\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} - \left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right\rangle\right]\right\} = \\ &= \left\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} \right\rangle \left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right\rangle + \left\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} \right\rangle \left[\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} - \left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right\rangle\right] + \\ &\quad + \left[\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} - \left\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} \right\rangle\right] \left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right\rangle + \\ &\quad + \left[\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} - \left\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} \right\rangle\right] \left[\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} - \left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right\rangle\right]. \end{aligned} \tag{3.3.9}$$

Desprezando-se o produto entre as flutuações de primeira ordem ([...] [...]), que levariam a termos de segunda ordem nas flutuações, obtemos a aproximação de Campo Médio conhecida como aproximação de Hartree:

$$\begin{aligned}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} \approx \left\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} \right\rangle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} + \left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right\rangle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} - \\ - \left\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} \right\rangle \left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right\rangle. \end{aligned} \tag{3.3.10}$$

O produto entre as médias (<...> <...>) pode ser assimilado pelo Hamiltoniano como uma constante, de tal forma que se pode reescrever o termo de interação atrativa da seguinte maneira:

$$\hat{H}_V = \sum_{i,\delta} V_i \left[\left\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} \right\rangle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} + \left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right\rangle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\right]. \tag{3.3.11}$$

Definindo agora a contribuição do primeiro vizinho δ de um sítio i da rede para a energia necessária à formação dos pares de Cooper como sendo [53,60]:

$$\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right) \equiv V_i\left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\right\rangle, \tag{3.3.12}$$

onde $\vec{r}_i$ representa o vetor de posição de um sítio *i* na rede, chega-se a:

$$\hat{H}_V = \sum_{i,\delta}\left[\Delta^*_\delta\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} + \Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\right]. \tag{3.3.13}$$

Vamos considerar agora o termo de repulsão local, entre partículas no mesmo sítio, do Hamiltoniano dado por (3.2.1), chamando de $\hat{H}_U$:

$$\hat{H}_U = U\sum_{i=1}^{N}\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow} = U\sum_{i=1}^{N}\hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\,. \tag{3.3.14}$$

Como se pode observar, cada termo do somatório envolve o produto de quatro operadores de criação e aniquilação de elétrons. A aproximação de Campo Médio, nesse caso, deve incluir mais termos do que aqueles presentes na aproximação direta de Hartree, mostrados na expressão (3.3.10), levando em conta também os termos indiretos (ou de Fock) que surgem das demais permutações entre os operadores, ou seja:

$$\begin{aligned}\hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow} \approx{}& \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\left\langle \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle + \left\langle \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle\hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow} - \left\langle \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle\left\langle \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle + \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\left\langle \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\right\rangle + \\ &+ \left\langle \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow} - \left\langle \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle\left\langle \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\right\rangle - \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\left\langle \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle - \left\langle \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\right\rangle\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow} + \\ &+ \left\langle \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\right\rangle\left\langle \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle.\end{aligned} \tag{3.3.15}$$

Esta aproximação é conhecida como aproximação de Hartree-Fock [61]. Neste estudo, consideraremos o termo direto (de Hartree) e um dos dois termos indiretos de Fock, o termo que envolve os produtos $\hat{c}^+_\alpha\hat{c}^+_\beta\left\langle \hat{c}_\alpha\hat{c}_\beta\right\rangle$. Assimilando os termos de (3.3.15) do tipo (<...> <...>) como constantes do Hamiltoniano, podemos aproximar o produto entre os quatro operadores fermiônicos como sendo igual a:

$$\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow} = \hat{n}_{i\uparrow}\left\langle \hat{n}_{i\downarrow}\right\rangle + \left\langle \hat{n}_{i\uparrow}\right\rangle\hat{n}_{i\downarrow} + \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle + \left\langle \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\right\rangle\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\,. \tag{3.3.16}$$

Os estudos nessa tese consideram que o material supercondutor não está submetido à influência de um campo magnético externo. Como, além disso, nessa abordagem da seção 3.3, considera-se indiferente o estado de spin de uma determinada partícula em um sítio *i* da rede, podemos escrever que:

$$\left\langle \hat{n}_{i\uparrow}\right\rangle = \left\langle \hat{n}_{i\downarrow}\right\rangle, \tag{3.3.17}$$

onde $\left\langle \hat{n}_{i\uparrow}\right\rangle$ e $\left\langle \hat{n}_{i\downarrow}\right\rangle$ representam as médias dos operadores números, que contam a quantidade de partículas com spin para cima (ou para baixo) em um sítio *i*. A sua relação com a

densidade local (por sítio da rede) de portadores de carga, que é definida por $\rho_i \equiv \langle \hat{n}_i \rangle$ [53,62], é dada pela expressão:

$$\rho_i = \langle \hat{n}_i \rangle = \langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle + \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle . \tag{3.3.18}$$

Logo, aplicando (3.3.17) em (3.3.18) podemos escrever:

$$\langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle = \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle = \frac{\langle \hat{n}_i \rangle}{2} . \tag{3.3.19}$$

Levando, agora, os resultados obtidos nas expressões (3.3.16) e (3.3.19) em (3.3.14), odemos reescrever o termo de repulsão do Hamiltoniano como:

$$\begin{aligned} \hat{H}_U &= U \sum_{i=1}^{N} \left(\hat{n}_{i\uparrow} \frac{\langle \hat{n}_i \rangle}{2} + \frac{\langle \hat{n}_i \rangle}{2} \hat{n}_{i\downarrow} + \hat{c}_{i\uparrow}^{+} \hat{c}_{i\downarrow}^{+} \langle \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i\uparrow} \rangle + \langle \hat{c}_{i\uparrow}^{+} \hat{c}_{i\downarrow}^{+} \rangle \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i\uparrow} \right) \\ &= U \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\langle \hat{n}_i \rangle}{2} \hat{n}_i + \hat{c}_{i\uparrow}^{+} \hat{c}_{i\downarrow}^{+} \langle \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i\uparrow} \rangle + \langle \hat{c}_{i\uparrow}^{+} \hat{c}_{i\downarrow}^{+} \rangle \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i\uparrow} \right), \end{aligned} \tag{3.3.20}$$

onde

$$\hat{n}_i = \sum_{\sigma} \hat{n}_{i\sigma} . \tag{3.3.21}$$

Vamos agora definir, a exemplo do que foi feito para a interação *V* que envolvia duas partículas em sítios vizinhos, uma energia (gap) associada à interação local dada por [60]:

$$\Delta_U \left(\vec{r}_i \right) \equiv U \langle \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i\uparrow} \rangle . \tag{3.3.22}$$

Aplicando esta definição na expressão (3.3.20), chega-se a:

$$\hat{H}_U = \sum_{i=1}^{N} \left(U \frac{\langle \hat{n}_i \rangle}{2} \hat{n}_i + \hat{c}_{i\uparrow}^{+} \hat{c}_{i\downarrow}^{+} \Delta_U \left(\vec{r}_i \right) + \Delta_U^{*} \left(\vec{r}_i \right) \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i\uparrow} \right). \tag{3.3.23}$$

Conforme explicado no final da seção 3.2, quando se faz $U < 0$ e $V_i = 0$, a única interação que existe capaz de promover a formação dos pares de Cooper é a interação local *U*, o que implica em uma ligação entre os orbitais *s* de elétrons pertencentes a um mesmo átomo. A energia para a formação desse par, tipo onda-*s*, é dada, então, pelo gap de energia $\Delta_U \left(\vec{r}_i \right)$. Essa suposição deve ser feita quando se pretende analisar a supercondutividade em materiais supercondutores isotrópicos, em que as propriedades independem das direções em que elas são medidas. No caso dos supercondutores cupratos, objeto de estudo desta tese, em que a interação atrativa envolve os orbitais *p* e *d* de elétrons pertencentes a átomos vizinhos na rede, deve-se fazer $U > 0$ e $V_i < 0$, e a energia para a formação dos pares é dada pelo gap, tipo onda-*d*, $\Delta_\delta \left(\vec{r}_i \right)$.

Podemos agora escrever o Hamiltoniano efetivo de Campo Médio do sistema, aplicando as expressões (3.3.13) e (3.3.23) ao Hamiltoniano original dado por (3.2.1):

$$\hat{H}_{ef} = -\sum_{i,\delta,\sigma} t_{ii+\delta}\hat{c}^{+}_{i\sigma}\hat{c}_{i+\delta\sigma} + \sum_{i}\left[U\frac{\langle\hat{n}_i\rangle}{2}\sum_{\sigma}\hat{n}_{i\sigma} + \hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\Delta_U\left(\vec{r}_i\right) + \Delta^{*}_U\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right] -$$

$$-\sum_{i,\sigma}\mu_i\hat{n}_{i\sigma} + \sum_{i,\delta}\left[\Delta^{*}_{\delta}\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} + \Delta_{\delta}\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\right]$$

$$= -\sum_{i,\delta,\sigma} t_{ii+\delta}\hat{c}^{+}_{i\sigma}\hat{c}_{i+\delta\sigma} + \sum_{i,\sigma}\tilde{\mu}_i\hat{n}_{i\sigma} + \sum_{i}\left(\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\Delta_U\left(\vec{r}_i\right) + \Delta^{*}_U\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right) +$$

$$+\sum_{i,\delta}\left[\Delta^{*}_{\delta}\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} + \Delta_{\delta}\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\right], \qquad (3.3.24)$$

onde

$$\tilde{\mu}_i = \frac{U}{2}\langle\hat{n}_i\rangle - \mu_i . \qquad (3.3.25)$$

A expressão (3.3.25) é chamada de termo de Hartree-Shift [62]. Este termo é importante para a solução autoconsitente do modelo, pois é através dele que os ajustes do potencial químico μ_i, a cada passo de iteração, são inseridos nas equações de Bogoliubov-de Gennes (BdG). Conforme se verá mais a frente, neste capítulo, quando será explicado com mais detalhes o algoritmo de implementação computacional do modelo, esses ajustes no potencial químico visam tornar os cálculos das densidades locais de portadores obtidos pelo modelo ($\langle\hat{n}_i\rangle = \rho_i$), mais próximos das densidades locais de referência ρ_0, inseridas como dados de entrada.

3.3.1. DIAGONALIZAÇÃO E EQUAÇÕES DE BOGOLIUBOV-DE GENNES

Uma vez obtida a aproximação de Campo Médio do Hamiltoniano do sistema, o próximo passo é obter os autovalores (autoenergias) do sistema juntamente com seus respectivos autovetores. Para isso, em primeiro lugar, é necessário escolher transformações, para os operadores $\hat{c}^{+}_{\sigma}$ e $\hat{c}_{\sigma}$, que sejam apropriadas às características do sistema estudado e do Hamiltoniano que o representa. Na Teoria BCS, onde se considera que o meio é isotrópico, com simetria de translação cristalina, os cálculos independem do sítio em que são realizados, tornando possível aplicarmos a transformada de Fourier, e podemos passar a representação dos operadores de criação e aniquilação do espaço das posições para o espaço dos momentos, isto é:

$$\hat{c}_{i\sigma}^{+} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \hat{c}_{k\sigma}^{+} \ . \tag{3.3.26}$$

Mas, no sistema estudado, os supercondutores cupratos, a hipótese de meio isotrópico com repetição periódica dos potenciais e das densidades de carga na sua rede cristalina, já não é mais válida, tornando-se necessária a escolha de outro tipo de transformação que favoreça a diagonalização do Hamiltoniano efetivo. Adotaremos, neste trabalho, as transformações conhecidas como Bogoliubov-de Gennes (BdG) [52,53,62]:

$$\hat{c}_{\uparrow}\left(\vec{r}_i\right) = \hat{c}_{i\uparrow} = \sum_n \left[\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)} u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) - \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+} v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right], \tag{3.3.27}$$

$$\hat{c}_{\downarrow}\left(\vec{r}_i\right) = \hat{c}_{i\downarrow} = \sum_n \left[\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)} u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) + \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)+} v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right], \tag{3.3.28}$$

onde $\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}$ e $\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}$ são operadores de criação e aniquilação de quasi-partículas associados à n-ésima autoenergia ($E^{(n)}$) de um elétron do sistema, e $u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$e $v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ são funções de onda associadas à ação destes operadores em um determinado sítio *i* da rede. Os operadores $\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}$ e $\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}$, assim como os operadores $\hat{c}_{i\sigma}^{+}$ e $\hat{c}_{i\sigma}$, também obedecem às relações da anticomutação dos férmions:

$$\left\{\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}, \hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)}\right\} = \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)} + \hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+} = \delta_{nm}\delta_{\sigma\bar{\sigma}}, \tag{3.3.29}$$

$$\left\{\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}, \hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)}\right\} = \left\{\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}, \hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)+}\right\} = 0 \, . \tag{3.3.30}$$

As relações de completude envolvendo as amplitudes $u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$e $v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ podem ser obtidas usando as propriedades de anticomutação dos operadores de quasipartículas ((3.3.29) e (3.3.30)) e dos operadores fermiônicos ((3.3.3) e (3.3.4)). De fato, desenvolvendo o anticomutador:

$$\begin{aligned}
\left\{\hat{c}_{i\uparrow}, c_{i\uparrow}^{+}\right\} = & \sum_n \left[\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)} u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) - \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+} v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right] \cdot \sum_m \left[\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+} u^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) - \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)} v^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\right] + \\
& + \sum_m \left[\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+} u^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) - \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)} v^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\right] \cdot \sum_n \left[\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)} u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) - \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+} v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right] \\
= & \sum_{n,m} \left[\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+} u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) u^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) - \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)} u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) v^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) - \right. \\
& - \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+} v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) u^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) + \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)} v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) v^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) + \\
& + \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)} u^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) - \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+} u^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) - \\
& \left. - \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)} v^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) - \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+} v^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right]
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= \sum_{n,m}\Big[\left(\delta_{nm} - \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)}\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) + \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)}u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) + \\
&+ \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) + \left(\delta_{nm} - \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) + \\
&+ \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)}u^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) - \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}u^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) - \\
&- \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)}v^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) - \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}v^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\Big] \\
&= \sum_{n,m}\left[\delta_{nm}u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) + \delta_{nm}v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\right] \\
&= \sum_{n,m}\left[\left|u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\right|^2 + \left|v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\right|^2\right] = 1. \qquad (3.3.31)
\end{aligned}
$$

Em termos dos operadores de quasi-partículas, o Hamiltoniano efetivo do sistema poderá ser diagonalizado, conforme de Gennes [53]:

$$\hat{H}_{ef} = E_g + \sum_{n,\sigma} E^{(n)}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}, \qquad (3.3.32)$$

onde E_g é a energia do estado fundamental. A ação dos operadores $\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}$ e $\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}$ é semelhante ao dos operadores escada $\hat{a}^+$ e $\hat{a}$ do oscilador harmônico quântico, que criam ou aniquilam excitações de energia $\hbar\omega$ no sistema.

Assim, as transformações BdG realizam, na prática, a seguinte troca de abordagem do problema: ao invés de investigarmos se um elétron, com uma energia desconhecida, foi criado (ou aniquilado) em um determinado sítio da rede *i*, analisamos a contribuição local, de cada um dos autoestados de energia $E^{(n)}$ do sistema, para que esse evento (criação ou aniquilação do elétron) ocorra, por meio de uma combinação linear entre os operadores de quasi-partículas e suas respectivas amplitudes de probabilidade locais $u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ e $v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$. Conforme se verá mais adiante, a solução autoconsistente das equações de Bogoliubov-deGennes fornecerá os valores das amplitudes $u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ e $v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ e de todas as autoenergias $E^{(n)}$, limitadas, é claro, pelo tamanho (número de sítios) da rede considerada nos cálculos.

Vamos agora calcular o comutador entre o operador $\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}$ e o Hamiltoniano efetivo diagonalizado dado por (3.3.32):

$$
\begin{aligned}
\left[\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}, \hat{H}_{ef}\right] &= \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}\left(E_g + \sum_{n,\sigma} E^{(n)}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}\right) - \left(E_g + \sum_{n,\sigma} E^{(n)}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}\right)\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)} \\
&= \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}E_g + \sum_{n,\sigma} E^{(n)}\hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)} - E_g\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)} - \sum_{n,\sigma} E^{(n)}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}\hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)} \\
&= \sum_{n,\sigma} E^{(n)}\left(\hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)} + \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}\right) = \sum_{n,\sigma} E^{(n)}\left\{\hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)}, \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}\right\}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}
\end{aligned}
$$

$$= \sum_{n,\sigma} E^{(n)} \delta_{nm} \delta_{\sigma\bar{\sigma}} \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)} = E^{(n)} \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}. \tag{3.3.33}$$

E o comutador entre $\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}$ e $\hat{H}_{ef}$ é dado por:

$$\begin{aligned}
\left[\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}, \hat{H}_{ef}\right] &= \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}\left(E_g + \sum_{n,\sigma} E^{(n)} \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+} \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}\right) - \left(E_g + \sum_{n,\sigma} E^{(n)} \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+} \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}\right) \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+} \\
&= \sum_{n,\sigma} E^{(n)} \left(-\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+} \hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)+} \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)} - \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+} \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)} \hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)+}\right) = -\sum_{n,\sigma} E^{(n)} \left\{\hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)+}, \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}\right\} \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+} \\
&= -\sum_{n,\sigma} E^{(n)} \delta_{nm} \delta_{\sigma\bar{\sigma}} \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+} = -E^{(n)} \hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}.
\end{aligned} \tag{3.3.34}$$

Vamos tentar obter relações envolvendo os operadores fermiônicos e as autoenergias. Comecemos calculando o comutador entre o operador $\hat{c}_{i\downarrow}$ e o Hamiltoniano efetivo diagonalizado:

$$\begin{aligned}
\left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{H}_{ef}\right] &= \hat{c}_{i\downarrow} \hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef} \hat{c}_{i\downarrow} \\
&= \sum_{n} \left[\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)} u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) + \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)+} v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right] \hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef} \sum_{n} \left[\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)} u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) + \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)+} v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right] \\
&= \sum_{n} \left[\left(\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)} \hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef} \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)}\right) u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) + \left(\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)+} \hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef} \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)+}\right) v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right] \\
&= \sum_{n} \left[E^{(n)} \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)} u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) - E^{(n)} \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)+} v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right].
\end{aligned} \tag{3.3.35}$$

E a agora vamos obter os mesmo comutador, mas, desta vez, usaremos a expressão para o Hamiltoniano efetivo dada por (3.3.24), para envolvermos os parâmetros relacionados ao comportamento do sistema:

$$\begin{aligned}
\left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{H}_{ef}\right] &= \hat{c}_{i\downarrow} \hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef} \hat{c}_{i\downarrow} \\
&= -\sum_{l,\delta,\sigma} t_{ll+\delta} \left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l\sigma}^{+} \hat{c}_{l+\delta\sigma}\right] + \sum_{l,\sigma} \tilde{\mu}_l \left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{n}_{l\sigma}\right] + \\
&\quad + \sum_{l} \left\{\left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l\uparrow}^{+} \hat{c}_{l\downarrow}^{+}\right] \Delta_U\left(\vec{r}_l\right) + \Delta_U^{*}\left(\vec{r}_l\right) \left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l\downarrow} \hat{c}_{l\uparrow}\right]\right\} + \\
&\quad + \sum_{l,\delta} \left[\Delta_{\delta}^{*}\left(\vec{r}_l\right) \left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l\downarrow} \hat{c}_{l+\delta\uparrow}\right] + \Delta_{\delta}\left(\vec{r}_i\right) \left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l+\delta\uparrow}^{+} \hat{c}_{l\downarrow}^{+}\right]\right].
\end{aligned} \tag{3.3.36}$$

Desenvolvendo os comutadores dos termos acima e aplicando-se as regras de anticomutação dos operadores férmiônicos dadas por (3.3.3) e (3.3.4), chega-se a:

$$\begin{aligned}
\left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{H}_{ef}\right] &= -\sum_{l,\delta,\sigma} t_{ll+\delta} \left(\hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{l\sigma}^{+} \hat{c}_{l+\delta\sigma} - \hat{c}_{l\sigma}^{+} \hat{c}_{l+\delta\sigma} \hat{c}_{i\downarrow}\right) + \sum_{l,\sigma} \tilde{\mu}_l \left(\hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{l\sigma}^{+} \hat{c}_{l\sigma} - \hat{c}_{l\sigma}^{+} \hat{c}_{l\sigma} \hat{c}_{i\downarrow}\right) + \\
&\quad + \sum_{l} \Delta_U\left(\vec{r}_l\right) \left(\hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{l\uparrow}^{+} \hat{c}_{l\downarrow}^{+} - \hat{c}_{l\uparrow}^{+} \hat{c}_{l\downarrow}^{+} \hat{c}_{i\downarrow}\right) + \sum_{l} \Delta_U^{*}\left(\vec{r}_l\right) \left(\hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{l\downarrow} \hat{c}_{l\uparrow} - \hat{c}_{l\downarrow} \hat{c}_{l\uparrow} \hat{c}_{i\downarrow}\right) +
\end{aligned}$$

$$+\sum_{l,\delta}\Delta_\delta\left(\vec{r}_l\right)\left(\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}^+_{l+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{l\downarrow}-\hat{c}^+_{l+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{l\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right)+\sum_{l,\delta}\Delta^*_\delta\left(\vec{r}_l\right)\left(\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{l\downarrow}\hat{c}_{l+\delta\uparrow}-\hat{c}_{l\downarrow}\hat{c}_{l+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right)$$

$$=-\sum_{l,\delta,\sigma}t_{ll+\delta}\left\{\hat{c}_{i\downarrow},\hat{c}^+_{l\sigma}\right\}\hat{c}_{l+\delta\sigma}+\sum_{l,\sigma}\tilde{\mu}_l\left\{\hat{c}_{i\downarrow},\hat{c}^+_{l\sigma}\right\}\hat{c}_{l\sigma}-\sum_l\Delta_U\left(\vec{r}_l\right)\left\{\hat{c}_{i\downarrow},\hat{c}^+_{l\downarrow}\right\}\hat{c}^+_{l\uparrow}+$$

$$+\sum_l\Delta^*_U\left(\vec{r}_l\right)\left\{\hat{c}_{i\downarrow},\hat{c}_{l\downarrow}\right\}\hat{c}_{l\uparrow}-\sum_{l,\delta}\Delta_\delta\left(\vec{r}_l\right)\left\{\hat{c}_{i\downarrow},\hat{c}^+_{l\downarrow}\right\}\hat{c}^+_{l+\delta\uparrow}+$$

$$+\sum_{l,\delta}\Delta^*_\delta\left(\vec{r}_l\right)\left\{\hat{c}_{i\downarrow},\hat{c}_{l\downarrow}\right\}\hat{c}_{l+\delta\uparrow}$$

$$=-\sum_{l,\delta,\sigma}t_{ll+\delta}\delta_{il}\delta_{\downarrow\sigma}\hat{c}_{l+\delta\sigma}+\sum_{l,\sigma}\tilde{\mu}_l\delta_{il}\delta_{\downarrow\sigma}\hat{c}_{l\sigma}-\sum_l\Delta_U\left(\vec{r}_l\right)\delta_{il}\hat{c}^+_{l\uparrow}-$$

$$-\sum_{l,\delta}\Delta_\delta\left(\vec{r}_l\right)\delta_{il}\hat{c}^+_{l+\delta\uparrow}$$

$$=-\sum_\delta t_{ii+\delta}\hat{c}_{i+\delta\downarrow}+\tilde{\mu}_i\hat{c}_{i\downarrow}-\Delta_U\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}^+_{i\uparrow}-\sum_\delta\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}. \qquad (3.3.37)$$

Vamos agora aplicar, na equação acima, as transformações de Bogoliubov-de Gennes dadas por (3.3.27) e (3.3.28):

$$\left[\hat{c}_{i\downarrow},\hat{H}_{ef}\right]=-\sum_\delta t_{ii+\delta}\sum_n\left[\hat{\gamma}^{(n)}_\downarrow u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+\hat{\gamma}^{(n)+}_\uparrow v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right]+\tilde{\mu}_i\sum_n\left[\hat{\gamma}^{(n)}_\downarrow u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)+\hat{\gamma}^{(n)+}_\uparrow v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right]-$$

$$-\Delta_U\left(\vec{r}_i\right)\sum_n\left[\hat{\gamma}^{(n)+}_\uparrow u^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)-\hat{\gamma}^{(n)}_\downarrow v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\right]-$$

$$-\sum_\delta\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)\sum_n\left[\hat{\gamma}^{(n)+}_\uparrow u^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)-\hat{\gamma}^{(n)}_\downarrow v^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right]. \qquad (3.3.38)$$

Agrupando os coeficientes dos operadores $\hat{\gamma}^{(n)}_\downarrow$ e $\hat{\gamma}^{(n)+}_\uparrow$ da equação (3.3.38) e comparando termo a termo com a equação (3.3.35), podemos chegar às seguintes igualdades:

$$-\sum_\delta t_{ii+\delta}u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+\tilde{\mu}_i u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)+\Delta_U\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)+$$

$$+\sum_\delta\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)=E^{(n)}u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right), \qquad (3.3.39)$$

$$-\sum_\delta t_{ii+\delta}v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+\tilde{\mu}_i v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)-\Delta_U\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)-$$

$$-\sum_\delta\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)=-E^{(n)}v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right). \qquad (3.3.40)$$

As equações (3.3.39) e (3.3.40) são chamadas de equações de Bogoliubov-de Gennes. Na sua forma matricial, essas equações podem ser representadas da seguinte maneira [60,62]:

$$\begin{pmatrix}\hat{K} & \hat{\Delta}\\ \hat{\Delta}^* & -\hat{K}^*\end{pmatrix}\begin{pmatrix}u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\\ v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\end{pmatrix}=E^{(n)}\begin{pmatrix}u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\\ v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\end{pmatrix}, \qquad (3.3.41)$$

onde os operadores $\hat{K}$, $\hat{\Delta}$, $\hat{\Delta}^*$ e $-\hat{K}^*$ compõem a chamada Matriz de Bogoliubov-de Gennes, e suas atuações sobre as amplitudes de probabilidade dos operadores de quasi-partículas $u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ e $v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ são dadas por:

$$\hat{K}u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = -\sum_{\delta} t_{ii+\delta} u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) + \tilde{\mu}_i u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right), \tag{3.3.42}$$

$$\hat{\Delta}v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = \Delta_U\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) + \sum_{\delta}\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right), \tag{3.3.43}$$

$$\hat{\Delta}^*u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = \Delta_U^*\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) + \sum_{\delta}\Delta_\delta^*\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right), \tag{3.3.44}$$

$$-\hat{K}^*v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = \sum_{\delta} t_{ii+\delta}^* v^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) - \tilde{\mu}_i^* v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right). \tag{3.3.45}$$

As soluções desse sistema de equações são as autoenergias $E^{(n)}$ do sistema e os autovetores cujas componentes são dadas por $u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ e $v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$. Uma observação importante a ser feita e que terá impacto no cálculo dos gaps de energia e da densidade de carga local que serão apresentados em seguida, é que apenas os autovalores positivos das autoenergias deverão ser computados, pois, de acordo com a definição das transformações de Bogoliubov-de Gennes ((3.3.27), (3.3.28) e (3.3.32)), as autoenergias são excitações acima do nível de Fermi do sistema.

Vamos agora calcular os gaps de energia do sistema, $\Delta_U\left(\vec{r}_i\right)$ e $\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)$. Para tanto, precisamos, em primeiro lugar, usar suas definições, dadas por (3.3.12) e (3.3.22), respectivamente, e reescrevê-las substituindo os operadores fermiônicos pelas transformações BdG (3.3.27) e (3.3.28). Começando pelo gap do tipo onda-s $\Delta_U\left(\vec{r}_i\right)$, temos que:

$$\begin{aligned}
\Delta_U\left(\vec{r}_i\right) &= U\left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle = U\left\langle \sum_n\left[\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) + \hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right]\cdot\sum_m\left[\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) - \hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\right]\right\rangle \\
&= U\sum_{n,m}\left[u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\right\rangle - u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\right\rangle + \right. \\
&\quad \left. + v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\right\rangle - v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\right\rangle\right].
\end{aligned} \tag{3.3.46}$$

Mas, a média entre o produto dos operadores de quasi-partículas, ou seja, a média do operador número que conta as excitações da partícula acima do nível de Fermi, é dada pelas seguintes regras:

$$\left\langle\hat{\gamma}_\sigma^{(n)+}\hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)}\right\rangle = \delta_{nm}\delta_{\sigma\bar{\sigma}}\,f\left(E^{(n)}\right), \tag{3.3.47}$$

$$\left\langle\hat{\gamma}_\sigma^{(n)}\hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)}\right\rangle = \left\langle\hat{\gamma}_\sigma^{(n)+}\hat{\gamma}_{\bar{\sigma}}^{(m)+}\right\rangle = 0, \tag{3.3.48}$$

onde $f\left(E^{(n)}\right)$ é a função de Fermi:

$$f\left(E^{(n)}\right)=\frac{1}{e^{\beta E^{(n)}}+1}, \tag{3.3.49}$$

sendo $\beta=1/k_B T$, e k_B é a constante de Boltzmann. Aplicando as equações (3.3.47) e (3.3.48) à equação (3.3.46), e usando as relações de anticomutação dos operadores $\hat{\gamma}_\sigma^{(n)+}$ e $\hat{\gamma}_\sigma^{(n)}$, obtém-se:

$$\begin{aligned}
\Delta_U\left(\vec{r}_i\right) &= U\sum_{n,m}\left[-u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\delta_{nm}-\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\right\rangle+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\right\rangle\right]\\
&= U\sum_{n,m}\left[-u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\delta_{nm}+u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\delta_{nm}f\left(E^{(n)}\right)+\right.\\
&\quad\left.+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\delta_{nm}f\left(E^{(n)}\right)\right]\\
&= -U\sum_n\left[u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(1-2f\left(E^{(n)}\right)\right)\right]=-U\sum_n\left[u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(1-\frac{2}{e^{\beta E^{(n)}}+1}\right)\right]\\
&= -U\sum_n\left[u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(\frac{e^{\beta E^{(n)}}-1}{e^{\beta E^{(n)}}+1}\right)\right]=-U\sum_n\left[u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(\frac{e^{\beta E^{(n)}/2}-e^{-\beta E^{(n)}/2}}{e^{\beta E^{(n)}/2}+e^{-\beta E^{(n)}/2}}\right)\right]\\
&= -U\sum_n\left[u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\tanh\left(\frac{\beta E^{(n)}}{2}\right)\right].
\end{aligned} \tag{3.3.50}$$

Vamos usar o mesmo procedimento para o gap do tipo onda-*d*, partindo da definição de $\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)$:

$$\begin{aligned}
\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right) &= V_i\left\langle\sum_n\left[\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)+\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right]\sum_m\left[\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)-\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right]\right\rangle\\
&= V_i\sum_{n,m}\left[u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\left\langle\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\right\rangle-u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\left\langle\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\right\rangle+\right.\\
&\quad\left.+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\left\langle\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\right\rangle-v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\left\langle\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\right\rangle\right].
\end{aligned} \tag{3.3.51}$$

Aplicando (3.3.47) e (3.3.48) à equação (3.3.51), juntamente com as relações de anticomutação dos operadores de quasi-partículas, chega-se a:

$$\begin{aligned}
\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right) &= V_i\sum_{n,m}\left[-u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\left(\delta_{nm}-\left\langle\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\right\rangle\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\delta_{nm}f\left(E^{(n)}\right)\right]\\
&= V_i\sum_{n,m}\left[-u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\delta_{nm}\left(1-f\left(E^{(n)}\right)\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\delta_{nm}f\left(E^{(n)}\right)\right]\\
&= V_i\sum_n\left[-u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\left(1-f\left(E^{(n)}\right)\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)f\left(E^{(n)}\right)\right].
\end{aligned} \tag{3.3.52}$$

Diferente do que foi feito no cálculo de $\Delta_U\left(\vec{r}_i\right)$, não podemos simplificar a equação (3.3.52) simplesmente adicionando os termos do somatório, pois as amplitudes *u* e *v* que aparecem não estão associadas ao mesmo sítio *i*. Precisamos, portanto, de uma relação entre as amplitudes *u* e *v* envolvendo sítios vizinhos. Para isso, vamos calcular o anticomutador $\left\{\hat{c}_{i\downarrow},\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\right\}$, substituindo os operadores fermiônicos por suas transformações BdG:

$$\begin{aligned}\left\{\hat{c}_{i\downarrow},\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\right\} &= \sum_n\left[\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)+\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right].\sum_m\left[\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)-\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right]+\\ &+\sum_m\left[\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)-\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right].\sum_n\left[\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)+\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\right]\\ &=\sum_{n,m}\left[u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}-u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}+\right.\\ &+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}-v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}+\\ &+u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}+u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}-\\ &\left.-v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}-v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\right].\end{aligned}\tag{3.3.53}$$

Aplicando as relações de anticomutação (3.3.29) e (3.3.30), obtemos:

$$\begin{aligned}\left\{\hat{c}_{i\downarrow},\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\right\} &=\sum_{n,m}\left[-u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\left(\delta_{nm}-\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}+\right.\\ &\left.+u^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(\delta_{nm}-\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\right)-v^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\right]\\ &=\sum_n\left[-u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right]=0\,.\end{aligned}\tag{3.3.54}$$

Logo,

$$u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)=v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right).\tag{3.3.55}$$

Esta igualdade nos permite escrever que:

$$\begin{aligned}2u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) &= u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\\ &=u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\end{aligned}\tag{3.3.56}$$

e

$$\begin{aligned}2v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) &= v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\\ &=v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right).\end{aligned}\tag{3.3.57}$$

Substituindo (3.3.56) e (3.3.57) na equação (3.3.52), obtemos:

$$\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)=V_i\sum_n\left[-\frac{\left(u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right)}{2}\left(1-f\left(E^{(n)}\right)\right)+\right.$$

$$+\frac{\left(v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right)}{2}f\left(E^{(n)}\right)\Bigg]$$

$$=-\frac{V_i}{2}\sum_n\left[\left(u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right)\left(1-2f\left(E^{(n)}\right)\right)\right]$$

$$=-\frac{V_i}{2}\sum_n\left[\left(u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right)\tanh\left(\frac{\beta E^{(n)}}{2}\right)\right]. \qquad (3.3.58)$$

A expressão (3.3.58) representa a contribuição do sítio δ, que é um primeiro vizinho do sítio *i* da rede, para a formação do gap de energia $\Delta_d\left(\vec{r}_i\right)$ necessário para que exista um par de Cooper, do tipo onda-*d*, no sítio *i*. Para uma rede bidimensional de geometria quadrada (ou retangular), cada sítio da rede possui 4 primeiros vizinhos: $\Delta_{\pm\hat{x}}\left(\vec{r}_i\right)$ e $\Delta_{\pm\hat{y}}\left(\vec{r}_i\right)$. Esses gaps apresentam a propriedade de simetria, que pode ser verificada escrevendo-se expressões para dois sítios primeiros vizinhos ao longo da direção $\hat{x}$, $\vec{r}_1$ e $\vec{r}_2$:

$$\Delta_{+\hat{x}}\left(\vec{r}_1\right)=-\frac{V_1}{2}\sum_n\left[\left(u^{(n)}\left(\vec{r}_1\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{1+\hat{x}}\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_1\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{1+\hat{x}}\right)\right)\tanh\left(\frac{\beta E^{(n)}}{2}\right)\right]$$

$$=-\frac{V_1}{2}\sum_n\left[\left(u^{(n)}\left(\vec{r}_1\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_2\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_1\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_2\right)\right)\tanh\left(\frac{\beta E^{(n)}}{2}\right)\right], \qquad (3.3.59)$$

$$\Delta_{-\hat{x}}\left(\vec{r}_2\right)=-\frac{V_2}{2}\sum_n\left[\left(u^{(n)}\left(\vec{r}_2\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_{2-\hat{x}}\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_2\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_{2-\hat{x}}\right)\right)\tanh\left(\frac{\beta E^{(n)}}{2}\right)\right]$$

$$=-\frac{V_2}{2}\sum_n\left[\left(u^{(n)}\left(\vec{r}_2\right)v^{(n)*}\left(\vec{r}_1\right)+v^{(n)*}\left(\vec{r}_2\right)u^{(n)}\left(\vec{r}_1\right)\right)\tanh\left(\frac{\beta E^{(n)}}{2}\right)\right]$$

$$=\Delta_{+\hat{x}}\left(\vec{r}_1\right). \qquad (3.3.60)$$

Na expressão (3.3.60), estamos supondo que o potencial atrativo atuando sobre um sítio, tem o mesmo valor para o seu sítio vizinho, de tal forma que podemos escrever: $V_i=V_{i+\delta}\equiv V$. Esta hipótese será adotada daqui para frente em todos os cálculos. Generalizando para um sítio *i* da rede e para qualquer direção δ, podemos escrever:

$$\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)=\Delta_{-\delta}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right). \qquad (3.3.61)$$

Esta propriedade de simetria faz com que a matriz de Bogoliubov-de Gennes, da equação (3.3.41), seja simétrica em relação à diagonal principal. O valor amplitude do gap do tipo onda-*d*, para um sítio *i* da rede, é obtida por meio da seguinte composição entre as contribuições dos seus 4 primeiros vizinhos [63]:

$$\Delta_d\left(\vec{r}_i\right)=\frac{1}{4}\left[\Delta_{\hat{x}}\left(\vec{r}_i\right)+\Delta_{-\hat{x}}\left(\vec{r}_i\right)-\Delta_{\hat{y}}\left(\vec{r}_i\right)-\Delta_{-\hat{y}}\left(\vec{r}_i\right)\right]. \tag{3.3.62}$$

Analisando as expressões dos gaps de energia $\Delta_U\left(\vec{r}_i\right)$ (onda-*s*) e $\Delta_d\left(\vec{r}_i\right)$ (onda-*d*), dadas pelas expressões (3.3.50), (3.3.58) e (3.3.62), podemos constatar que elas dependem dos valores das amplitudes *u* e *v*, e das autoenergias $E^{(n)}$, que são as soluções do sistema de equações dado por (3.3.41), (3.3.42) e (3.3.43). Logo, a própria construção do sistema de equações a ser resolvido depende da sua solução. É por esta razão que o sistema só pode ser resolvido de forma autoconsistente, por meio de ajustes em um dos parâmetros do modelo, no caso o potencial químico, de tal forma que uma das grandezas calculadas pela solução do sistema se aproxime, a cada passo de ajuste (ou iteração), de um valor de referência. Nos estudos desenvolvidos nesta tese, esse valor de referência serão as densidades de cargas locais do sistema obtidas por cálculos independentes, conforme será mostrado no Capítulo 4. Esses valores de referência deverão ser comparados com as densidades de cargas locais calculadas após a solução do sistema, para cada iteração.

Vamos reescrever a definição da densidade de cargas local, utilizando os operadores de criação e aniquilação de elétrons:

$$p\left(\vec{r}_i\right)=\left\langle\hat{n}_i\right\rangle=\sum_\sigma\left\langle\hat{n}_{i\sigma}\right\rangle=\sum_\sigma\left\langle\hat{c}_{i\sigma}^{+}\hat{c}_{i\sigma}\right\rangle=\left\langle\hat{c}_{i\uparrow}^{+}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle+\left\langle\hat{c}_{i\downarrow}^{+}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle. \tag{3.3.63}$$

Aplicando as transformações BdG à equação (3.3.63), obtém-se:

$$\begin{aligned}
p\left(\vec{r}_i\right)=&\left\langle\sum_n\left[\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}u^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)-\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\right].\sum_m\left[\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)-\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\right]\right\rangle+\\
&+\left\langle\sum_n\left[\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)+}u^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)+\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)}v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\right].\sum_m\left[\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)}u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)+\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)+}v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\right]\right\rangle\\
=&\sum_{n,m}\left[u^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\right\rangle-u^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\right\rangle-\right.\\
&-v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\right\rangle+v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\right\rangle+\\
&+u^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)}\right\rangle+u^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)+}\right\rangle+\\
&\left.+v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)}\right\rangle+v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)+}\right\rangle\right].
\end{aligned} \tag{3.3.64}$$

Substituindo em (3.3.64) as relações (3.3.47) e (3.3.48):

$$\begin{aligned}
p\left(\vec{r}_i\right)=&2\sum_{n,m}\left[u^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\right\rangle+u^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)}\right\rangle+\right.\\
&\left.+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\right\rangle+v^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)v^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)+}\right\rangle\right]
\end{aligned}$$

$$= 2\sum_{n}\left[\left|u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\right|^2 f\left(E^{(n)}\right)+\left|v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\right|^2\left(1-f\left(E^{(n)}\right)\right)\right]. \qquad (3.3.65)$$

Na figura 3.3.1, encontra-se um fluxograma ilustrando o algoritmo usado para a solução autoconsistente das equações de Bogoliubov-de Gennes.

Os dados de entrada são os seguintes:

- Tamanho da rede (bidimensional): $N = N_c \times N_l$ sítios da rede, onde N_c indica o número de colunas da rede e N_l o número de linhas, considerando condições de contorno periódicas;
- Valores de hoping: t, t_1 e t_2 (até terceiros vizinhos foram considerados nos cálculos);
- Temperatura da amostra: T;
- Distribuição de cargas local: $p_0\left(\vec{r}_i\right)$;
- Potencial local repulsivo: U (constante);
- Potencial atrativo: V.

Conforme se verá no Capítulo 4, com a apresentação dos resultados desse modelo, o potencial atrativo V poderá ser constante ou variar com a temperatura e com a densidade média de cargas da amostra $\left(\overline{p}_0\right)$, dependendo das hipóteses adotadas. Além disso, outros dados de entrada também poderão ser inseridos, como a temperatura de pseudogap T^* que é a temperatura a partir da qual os pares de Cooper começam a se formar segundo o cenário de desordem eletrônica.

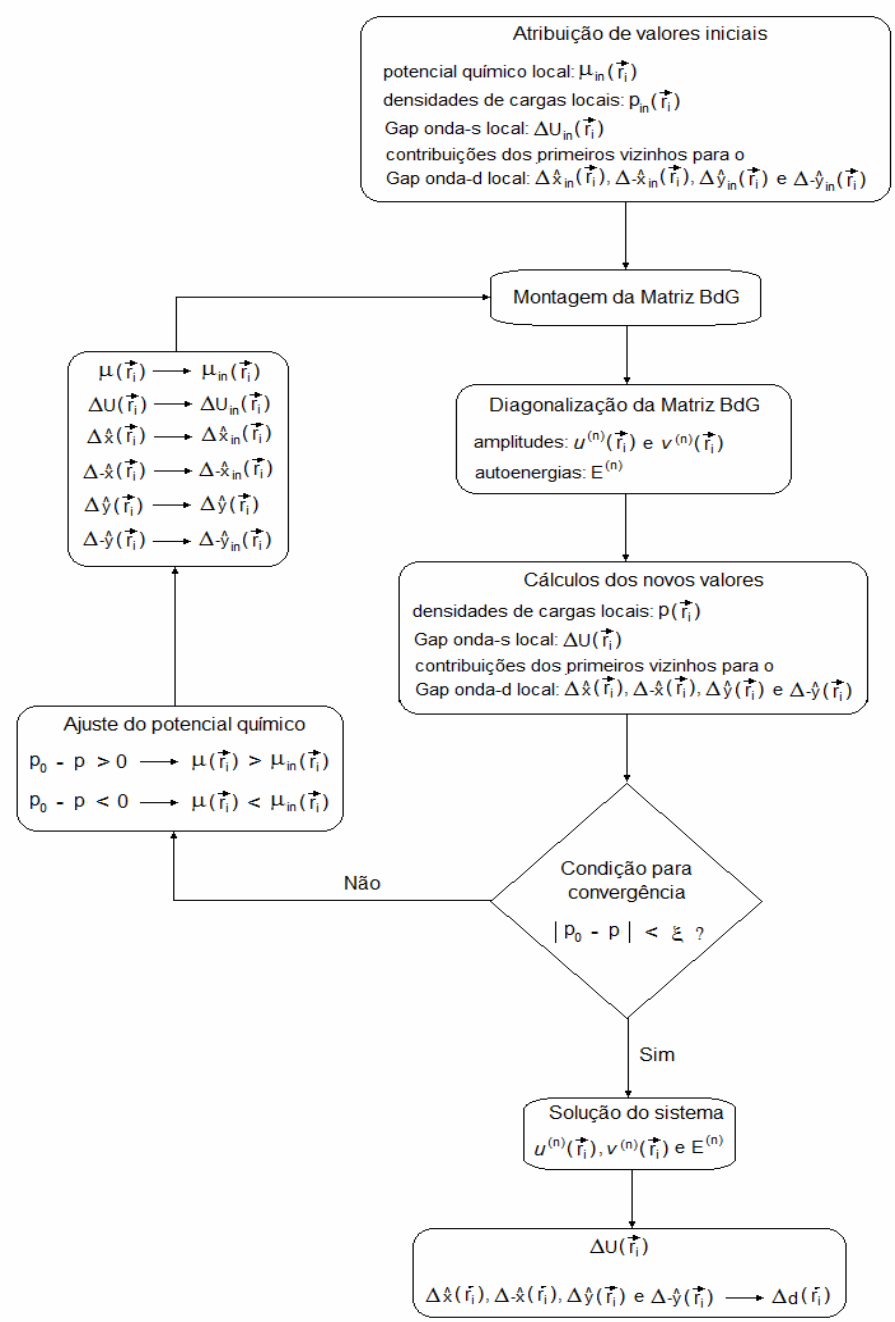

Figura 3.3.1: Fluxograma do algoritmo autoconsistente para solução das equações BdG. A precisão desejada para a solução é dada pela variável ξ.

3.3.2. EXEMPLO DE CONSTRUÇÃO DE MATRIZ DE BOGOLIUBOV-DE GENNES

Nesta seção, iremos mostrar como se constroi uma matriz BdG. Consideraremos uma rede quadrada 2 x 2, ou seja, uma rede com N = 4 sítios. Vamos levar em conta hoppings de

primeiros (t) e segundos vizinhos (t_1). Adotando condições de contorno periódicas, podemos representar essa rede da seguinte forma:

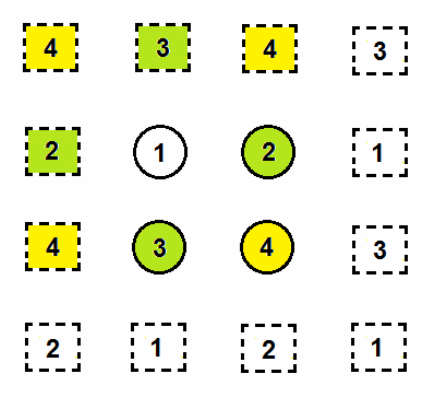

Figura 3.3.2: Diagrama ilustrativo para uma rede quadrada 2 x 2 com 4 sítios.

Os sítios delimitados pelas linhas pontilhadas foram incluídos na representação para que se possa visualizar os primeiros e segundos vizinhos dos sítios que se encontram nas extremidades da rede. Na figura 3.3.2, foram marcados com cores diferentes os primeiros (cor verde) e segundos vizinhos (cor amarela) do sítio 1 da rede. Podemos observar que, para essa rede, cada sítio possui o primeiro vizinho da direita igual ao primeiro vizinho da esquerda, o primeiro vizinho de cima igual ao primeiro vizinho de baixo e todos os segundos vizinhos iguais.

A matriz BdG deste sistema será uma matriz de dimensões $2N$ x $2N$ com os seguintes elementos:

		① $u^{(n)}(\vec{r}_1)$	② $v^{(n)}(\vec{r}_1)$	③ $u^{(n)}(\vec{r}_2)$	④ $v^{(n)}(\vec{r}_2)$	⑤ $u^{(n)}(\vec{r}_3)$	⑥ $v^{(n)}(\vec{r}_3)$	⑦ $u^{(n)}(\vec{r}_4)$	⑧ $v^{(n)}(\vec{r}_4)$
①	$u^{(n)}(\vec{r}_1)$	$\tilde{\mu}_1$	$\Delta_U(\vec{r}_1)$	$-2t$	$2\Delta_{+\hat{x}}(\vec{r}_1)$	$-2t$	$2\Delta_{+\hat{y}}(\vec{r}_1)$	$-4t_1$	0
②	$v^{(n)}(\vec{r}_1)$	$\Delta^*_U(\vec{r}_1)$	$-\tilde{\mu}_1^*$	$2\Delta^*_{+\hat{x}}(\vec{r}_1)$	$2t^*$	$2\Delta^*_{+\hat{y}}(\vec{r}_1)$	$2t^*$	0	$4t_1$
③	$u^{(n)}(\vec{r}_2)$	$-2t$	$2\Delta_{+\hat{x}}(\vec{r}_2)$	$\tilde{\mu}_2$	$\Delta_U(\vec{r}_2)$	$-4t_1$	0	$-2t$	$2\Delta_{+\hat{y}}(\vec{r}_2)$
④	$v^{(n)}(\vec{r}_2)$	$2\Delta^*_{+\hat{x}}(\vec{r}_2)$	$2t^*$	$\Delta^*_U(\vec{r}_2)$	$-\tilde{\mu}_2^*$	0	$4t_1$	$2\Delta^*_{+\hat{y}}(\vec{r}_2)$	$2t^*$
⑤	$u^{(n)}(\vec{r}_3)$	$-2t$	$2\Delta_{+\hat{y}}(\vec{r}_3)$	$-4t_1$	0	$\tilde{\mu}_3$	$\Delta_U(\vec{r}_3)$	$-2t$	$2\Delta_{+\hat{x}}(\vec{r}_3)$
⑥	$v^{(n)}(\vec{r}_3)$	$2\Delta^*_{+\hat{y}}(\vec{r}_3)$	$2t^*$	0	$4t_1$	$\Delta^*_U(\vec{r}_3)$	$-\tilde{\mu}_3^*$	$2\Delta^*_{+\hat{x}}(\vec{r}_3)$	$2t^*$
⑦	$u^{(n)}(\vec{r}_4)$	$-4t_1$	0	$-2t$	$2\Delta_{+\hat{y}}(\vec{r}_4)$	$-2t$	$2\Delta_{+\hat{x}}(\vec{r}_4)$	$\tilde{\mu}_4$	$\Delta_U(\vec{r}_4)$
⑧	$v^{(n)}(\vec{r}_4)$	0	$4t_1$	$2\Delta^*_{+\hat{y}}(\vec{r}_4)$	$2t^*$	$2\Delta^*_{+\hat{x}}(\vec{r}_4)$	$2t^*$	$\Delta^*_U(\vec{r}_4)$	$-\tilde{\mu}_4^*$

Figura 3.3.3: Representação da matriz de Bogoliubov-de Gennes para uma rede quadrada com 4 sítios.

Na representação acima, a primeira coluna e a primeira linha, com os dígitos de 1 a 8, indicam o índice do elemento da matriz. A segunda coluna representa as amplitudes $u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ e $v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ do lado direito da equação matricial (3.3.41) e a segunda linha identifica quais são as amplitudes $u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ e $v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ que devem ser envolvidas na construção do elemento da matriz, de forma a deixar claro o correto uso das expressões (3.3.42), (3.3.43), (3.3.44) e (3.3.45) na construção da matriz. As demais linhas e colunas são os elementos da matriz BdG.

Desta forma, vamos tomar, por exemplo, os elementos da primeira linha da matriz da figura 3.3.3. O elemento da primeira coluna envolve uma relação envolvendo a amplitude $u^{(n)}\left(\vec{r}_1\right)$ com ela própria. Logo, de acordo com (3.3.42), este elemento é composto apenas do termo de Hartree-Shift para o sítio 1 $\left(\tilde{\mu}_1\right)$. O elemento da segunda coluna envolve as amplitudes $u^{(n)}\left(\vec{r}_1\right)$ e $v^{(n)}\left(\vec{r}_1\right)$. Logo, por (3.3.43), entendemos que este elemento é o gap onda-*s* para o sítio 1 $\Delta_U\left(\vec{r}_1\right)$. Na terceira coluna, a relação envolve as amplitudes $u^{(n)}\left(\vec{r}_1\right)$ e $u^{(n)}\left(\vec{r}_2\right)$. Pela ilustração da rede na figura 3.3.2, notamos que o sítio 2 é primeiro vizinho do sítio 1. Logo, segundo (3.3.42), este elemento é o termo de hopping de primeiro vizinho (-*t*). O fator 2 que multiplica esse elemento se deve ao fato de que, nesta rede 2 x 2, o sítio 2 é vizinho do sítio 1, tanto pela esquerda quanto pela direita. A quarta coluna desta primeira linha da matriz envolve as amplitudes $u^{(n)}\left(\vec{r}_1\right)$ e $v^{(n)}\left(\vec{r}_2\right)$. Desta vez, usamos a relação (3.3.43) para considerarmos a contribuição de primeiro vizinho para o gap onda-*d* $\Delta_{+\hat{x}}\left(\vec{r}_1\right)$. Novamente, o fator multiplicativo 2 aparece por conta do pequeno tamanho de rede usado neste exemplo ilustrativo. Os elementos da quinta e sexta coluna seguem a mesma lógica de construção dos elementos das colunas 3 e 4, com a diferença de envolverem os primeiros vizinhos acima e abaixo, na rede, do sítio 1. O elemento da sétima coluna envolve uma relação entre as amplitudes $u^{(n)}\left(\vec{r}_1\right)$ e $u^{(n)}\left(\vec{r}_4\right)$. Os sítios 1 e 4 são sítios segundos vizinhos na rede. Logo, de acordo com (3.3.42), a relação entre eles é o hopping de segundos vizinhos (t_1) multiplicado por 4 pois, como se constata pela rede do sistema, o sítio 4 é segundo vizinho no sítio 1 nas 4 posições possíveis da rede. Finalmente, o elemento da oitava coluna é nulo porque não são considerados emparelhamentos, do tipo onda-*d*, entre segundos vizinhos. Os elementos da segunda linha da matriz BdG são construídos segundo a mesma lógica só que, ao invés de utilizarmos as equações (3.3.42) e (3.3.43), usamos as equações (3.3.44) e (3.3.45).

A figura 3.3.4 apresenta uma inspeção dos termos não-nulos de uma matriz BdG para uma rede 6 x 6 (N = 36 sítios), considerando hoppings até segundos vizinhos:

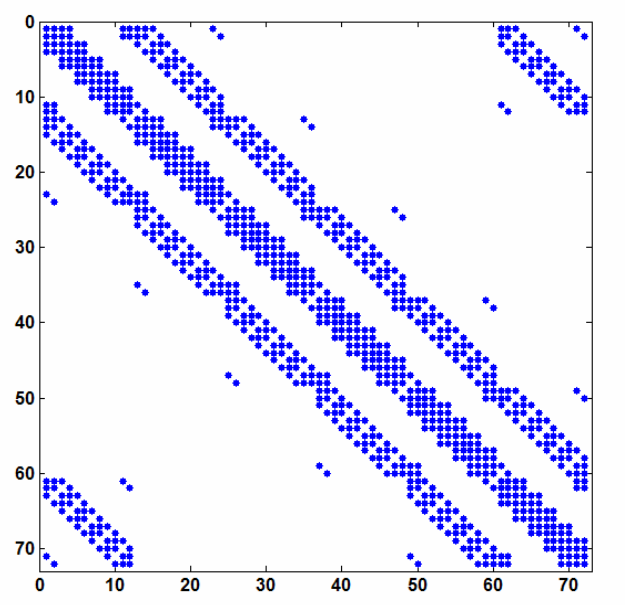

Figura 3.3.4: Inspeção de termos não-nulos de uma Matriz BdG para uma rede de 6 x 6 sítios, com hopping até segundos vizinhos.

Para esta rede, a matriz BdG tem dimensões 72 x 72 ($2N$ x $2N$). Nota-se que a matriz é bastante esparsa, mesmo para um tamanho pequeno de rede. Essa característica pode ser aproveitada durante a implementação computacional do algoritmo, fazendo-se uso de métodos de diagonalização mais apropriados para matrizes esparsas, visando à otimização do tempo gasto nestes cálculos a cada iteração.

3.4. APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO COM A DISTINÇÃO LOCAL DO ESTADO DE SPIN DA PARTÍCULA

Vamos considerar, como ponto de partida, o mesmo Hamiltoniano de Hubbard estendido dado pela expresão (3.2.1). A metodologia e a sequência das operações são muito semelhantes àquelas adotadas na seção 3.3. O foco, nesta seção, são as implicações da distinção local do estados de spin da partícula nas expressões do modelo. Conforme visto na seção 3.3, o termo de interação atrativa do Hamiltoniano, $\hat{H}_V$, pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H}_V = \frac{V}{2}\sum_{i,\delta}\left(\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow} + \hat{c}^{+}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\right),$$

$$\hat{H}_V = \frac{V}{2}\sum_{i,\delta}\left(\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow} + \hat{c}^{+}_{i\downarrow}\hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right). \qquad (3.4.1)$$

Na expressão (3.4.1), já assumimos a suposição feita no final da seção 3.3, de que a propriedade de simetria do gap de emparelhamento onda-*d* só pode ser satisfeita, se o potencial atrativo V_i for o mesmo para todos os sítios da rede $V_i = V$.

Vamos aplicar a Teoria de Campo Médio na expressão (3.4.1), segundo a aproximação de Hartree. Ou seja, vamos aplicar a expressão (3.3.10), nos dois termos do Hamiltoniano de interação atrativa, mais uma vez desprezando os termos envolvendo produto entre médias (<...> <...>), que serão tomados como constantes:

$$\begin{aligned}\hat{H}_V &= \frac{V}{2}\sum_{i,\delta}\Big(\big\langle \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i+\delta\downarrow}\big\rangle \hat{c}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow} + \big\langle \hat{c}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\big\rangle \hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}^+_{i+\delta\downarrow} + \big\langle \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\big\rangle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow} + \\ &\quad + \big\langle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\big\rangle \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\Big) \\ &= \frac{V}{2}\sum_{i,\delta}\Big(\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow}\big\langle \hat{c}^+_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^+_{i\uparrow}\big\rangle + \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\big\langle \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\big\rangle + \hat{c}^+_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^+_{i\uparrow}\big\langle \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow}\big\rangle + \\ &\quad + \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\big\langle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\big\rangle\Big).\end{aligned} \tag{3.4.2}$$

Mas, vamos considerar que ao trocarmos a ordem dos índices dos termos no somatório $\sum_{i,\delta}$, o resultado, em Campo Médio, não se altera, ou seja:

$$\sum_{i,\delta}\big\langle \hat{c}^+_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^+_{i\uparrow}\big\rangle \approx \sum_{i,\delta}\big\langle \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\big\rangle, \tag{3.4.3}$$

$$\sum_{i,\delta}\big\langle \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow}\big\rangle \approx \sum_{i,\delta}\big\langle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\big\rangle . \tag{3.4.4}$$

Fazendo isso, podemos reescrever (3.4.2) como sendo:

$$\begin{aligned}\hat{H}_V &= \frac{V}{2}\sum_{i,\delta}\left[\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\frac{\Big(\big\langle \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\big\rangle + \big\langle \hat{c}^+_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^+_{i\uparrow}\big\rangle\Big)}{2} + \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow}\frac{\Big(\big\langle \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\big\rangle + \big\langle \hat{c}^+_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^+_{i\uparrow}\big\rangle\Big)}{2} + \right. \\ &\quad \left. + \hat{c}^+_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^+_{i\uparrow}\frac{\Big(\big\langle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\big\rangle + \big\langle \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow}\big\rangle\Big)}{2} + \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\frac{\Big(\big\langle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\big\rangle + \big\langle \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow}\big\rangle\Big)}{2}\right] \\ &= \frac{V}{2}\sum_{i,\delta}\left[\left(\frac{\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow} + \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow}}{2}\right)\Big(\big\langle \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\big\rangle + \big\langle \hat{c}^+_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^+_{i\uparrow}\big\rangle\Big) + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\hat{c}^+_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^+_{i\uparrow} + \hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}}{2}\right)\Big(\big\langle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\big\rangle + \big\langle \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow}\big\rangle\Big)\right] \\ &= \frac{V}{2}\sum_{i,\delta}\left[\left(\frac{\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow} + \hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow}}{2}\right)\Big(-\big\langle \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\big\rangle + \big\langle \hat{c}^+_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^+_{i\uparrow}\big\rangle\Big) + \right.\end{aligned}$$

$$+\left(\frac{\hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}+\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}}{2}\right)\left(\left\langle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle-\left\langle \hat{c}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle\right)\Bigg]$$

$$=\frac{V}{2}\sum_{i,\delta}\Bigg[\left(\frac{\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow}+\hat{c}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}}{2}\right)\left(\left\langle \hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\right\rangle-\left\langle \hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\right\rangle\right)+$$

$$+\left(\frac{\hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}+\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}}{2}\right)\left(\left\langle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle-\left\langle \hat{c}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle\right)\Bigg]. \qquad (3.4.5)$$

Utilizando os mesmos argumentos para as aproximações (3.4.3) e (3.4.4), podemos considerar que os termos do tipo $\sum_{i,\delta}\left(\frac{\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow}}{2}\right)\left(\left\langle \hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\right\rangle-\left\langle \hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\right\rangle\right)$ e $\sum_{i,\delta}\left(\frac{\hat{c}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}}{2}\right)\left(\left\langle \hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\right\rangle-\left\langle \hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\right\rangle\right)$ da equação (3.4.5) são equivalentes frente à troca entre spins ↑ e ↓ e entre sítios *i* e seus δ primeiros vizinhos, em uma rede com condições de contorno periódicas, de tal forma que podemos escrever:

$$\hat{H}_V=\frac{V}{2}\sum_{i,\delta}\left[\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\left(\left\langle \hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\right\rangle-\left\langle \hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\right\rangle\right)+\hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\left(\left\langle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle-\left\langle \hat{c}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle\right)\right]$$

$$=\frac{V}{2}\sum_{i,\delta}\left[\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\left(\left\langle \hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\right\rangle-\left\langle \hat{c}^{+}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\right\rangle\right)+\hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\left(\left\langle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle-\left\langle \hat{c}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle\right)\right]. \qquad (3.4.6)$$

E vamos definir o gap de emparelhamento onda-*d*, entre um elétron pertencente a um sítio *i* da rede e outro elétron de um primeiro vizinho δ, como sendo [64]:

$$\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)\equiv\frac{V}{2}\left(\left\langle \hat{c}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle-\left\langle \hat{c}_{i+\delta\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle\right). \qquad (3.4.7)$$

Com esta definição, podemos reescrever $\hat{H}_V$ da seguinte maneira:

$$\hat{H}_V=\sum_{i,\delta}\left[\Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}^{+}_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}+\Delta^{*}_\delta\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\right]. \qquad (3.4.8)$$

Da mesma maneira que foi feito na seção 3.3, vamos analisar agora o termo de repulsão $\hat{H}_U$, do Hamiltoniano do sistema:

$$\hat{H}_U=U\sum_{i=1}^{N}\hat{n}_{i\uparrow}\hat{n}_{i\downarrow}=U\sum_{i=1}^{N}\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\,. \qquad (3.4.9)$$

E usaremos a aproximação de Campo de Médio usando termos diretos (Hartree) e termos indiretos (Fock), dada pela equação (3.3.16), para reescrever (3.4.9):

$$\hat{H}_U=U\sum_{i}\left(\left\langle \hat{n}_{i\uparrow}\right\rangle\hat{n}_{i\downarrow}+\hat{n}_{i\uparrow}\left\langle \hat{n}_{i\downarrow}\right\rangle+\hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\left\langle \hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle+\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i\uparrow}\left\langle \hat{c}^{+}_{i\uparrow}\hat{c}^{+}_{i\downarrow}\right\rangle\right)$$

$$= U\sum_i \left(\langle \hat{n}_{i\uparrow} \rangle \hat{c}^+_{i\downarrow} \hat{c}_{i\downarrow} + \langle \hat{n}_{i\downarrow} \rangle \hat{c}^+_{i\uparrow} \hat{c}_{i\uparrow} \right) + U\sum_i \left(\langle \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i\uparrow} \rangle \hat{c}^+_{i\uparrow} \hat{c}^+_{i\downarrow} + \langle \hat{c}^+_{i\uparrow} \hat{c}^+_{i\downarrow} \rangle \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i\uparrow} \right)$$

$$= U\sum_{i,\sigma} \left(\langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle \hat{c}^+_{i\sigma} \hat{c}_{i\sigma} \right) + \hat{H}_{\Delta_U}, \tag{3.4.10}$$

onde

$$\hat{H}_{\Delta_U} = U\sum_i \left(\langle \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i\uparrow} \rangle \hat{c}^+_{i\uparrow} \hat{c}^+_{i\downarrow} + \langle \hat{c}^+_{i\uparrow} \hat{c}^+_{i\downarrow} \rangle \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i\uparrow} \right). \tag{3.4.11}$$

Esta parcela $\left(\hat{H}_{\Delta_U} \right)$ do Hamitoniano de interação de repulsão, contribui para a formação do gap de emparelhamento do tipo onda-*s* $\Delta_U \left(\vec{r}_i \right)$. Mas, como estamos interessados no comportamento dos supercondutores cupratos, cujo emparelhamento é do tipo onda-*d*, não precisaremos nos preocupar com este termo para escrevermos as equações de Bogoliubov-de Gennes. Ou seja, vamos apresentar expressões e montar o sistema de equações BdG, supondo $U > 0$ e $V < 0$. Fazendo, portanto, $\hat{H}_{\Delta_U} = 0$, podemos substituir as expressões (3.4.8) e (3.4.10) no Hamiltoniano do sistema, obtendo o Hamiltoniano efetivo da aproximação de Campo Médio:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ef} &= -\sum_{i,\delta,\sigma} t_{ii+\delta} \hat{c}^+_{i\sigma} \hat{c}_{i+\delta\sigma} + \sum_{i,\sigma} \left(U \langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle \hat{c}^+_{i\sigma} \hat{c}_{i\sigma} \right) - \sum_{i,\sigma} \left(\mu_i \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \right) + \\ &\quad + \sum_{i,\delta} \left[\Delta_\delta \left(\vec{r}_i \right) \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow} \hat{c}^+_{i\downarrow} + \Delta^*_\delta \left(\vec{r}_i \right) \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right] \\ &= -\sum_{i,\delta,\sigma} t_{ii+\delta} \hat{c}^+_{i\sigma} \hat{c}_{i+\delta\sigma} + \sum_{i,\sigma} \left[\left(U \langle \hat{n}_{i\bar{\sigma}} \rangle - \mu_i \right) \hat{c}^+_{i\sigma} \hat{c}_{i\sigma} \right] + \\ &\quad + \sum_{i,\delta} \left[\Delta_\delta \left(\vec{r}_i \right) \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow} \hat{c}^+_{i\downarrow} + \Delta^*_\delta \left(\vec{r}_i \right) \hat{c}_{i\downarrow} \hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right]. \end{aligned} \tag{3.4.12}$$

3.4.1. DIAGONALIZAÇÃO E EQUAÇÕES DE BOGOLIUBOV-DE GENNES

Seguindo o procedimento adotado na seção 3.3.1, precisamos escolher uma transformação para os operadores $\hat{c}^+_{i\sigma}$ e $\hat{c}_{i\sigma}$, que favoreça a diagonalização do Hamiltoniano efetivo dado por (3.4.12). Vimos que não é possível transformarmos esses operadores do espaço das posições para o espaço dos momentos, como é feito na Teoria BCS, pois os cupratos não podem ser considerados meios isotrópicos. Na seção 3.3 utilizamos as transformações de Bogoliubov-de Gennes, expressas por (3.3.27) e (3.3.28). Como, nesta seção, pretendemos analisar como a distinção entre estados de spin de uma mesma partícula,

em um sítio da rede, pode influenciar nos resultados do modelo, usaremos uma transformação mais geral, conhecida como transformação de Bogoliubov-Valatin [53]:

$$\hat{c}_{\uparrow}\left(\vec{r}_i\right) = \hat{c}_{i\uparrow} = \sum_n \left[u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)} - v_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+} \right], \tag{3.4.13}$$

$$\hat{c}_{\downarrow}\left(\vec{r}_i\right) = \hat{c}_{i\downarrow} = \sum_n \left[u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)} + v_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)+} \right], \tag{3.4.14}$$

onde $\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}$ e $\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}$ são os operadores de quasi-partículas e $u_{\sigma}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$e $v_{\sigma}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ são as amplitudes de probabilidades associadas a esses operadores, conforme visto na seção 3.3. É importante notar, nestas transformações, a presença do estado de spin nas amplitudes *u* e *v*, o que não ocorria nas transformações utilizadas na seção 3.3. O mecanismo para a obtenção das relações de completude para as amplitudes $u_{\sigma}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$e $v_{\sigma}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ é o mesmo daquele utilizado na seção 3.3, o que resulta em:

$$\sum_{n,m}\left[\left| u_{\sigma}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\right|^2 + \left| v_{\sigma}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\right|^2 \right] = 1. \tag{3.4.15}$$

Queremos, portanto, usando as transformações (3.4.13) e (3.4.14), diagonalizar o Hamiltoniano efetivo do sistema (3.4.12) de tal forma que seja possível escrevê-lo da seguinte maneira:

$$\hat{H}_{ef} = E_g + \sum_{n,\sigma} E^{(n)}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}, \tag{3.4.16}$$

onde E_g é a energia do estado fundamental e $E^{(n)}$ são as autoenergias de excitação do sistema acima do nível de Fermi. Por este motivo, após a solução autoconsitente do sistema de equações que apresentaremos a seguir, estaremos interessados apenas nos autovalores positivos e seus respectivos autovetores.

Os comutadores $\left[\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}, \hat{H}_{ef}\right]$ e $\left[\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}, \hat{H}_{ef}\right]$, entre os operadores de quasi-partículas e o Hamiltoniano efetivo na sua forma diagonalizada (3.4.16), conforme visto na seção 3.3, resultam em:

$$\left[\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}, \hat{H}_{ef}\right] = E^{(n)}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)}, \tag{3.4.17}$$

$$\left[\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}, \hat{H}_{ef}\right] = -E^{(n)}\hat{\gamma}_{\sigma}^{(n)+}. \tag{3.4.18}$$

Vamos usar esses resultados e calcular o comutador entre $\hat{c}_{i\downarrow}$ e o Hamiltoniano efetivo diagonalizado (3.4.16):

$$\left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{H}_{ef}\right] = \hat{c}_{i\downarrow}\hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef}\hat{c}_{i\downarrow}$$

$$= \sum_n \left[u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)} + v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+} \right]\hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef}\sum_n \left[u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)} + v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+} \right]$$

$$= \sum_n \left[\left(\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\right) u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) + \left(\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef}\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\right) v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) \right]$$

$$= \sum_n \left[E^{(n)}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)} u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) - E^{(n)}\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+} v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) \right]. \qquad (3.4.19)$$

O mesmo comutador pode ser recalculado usando-se a expressão (3.4.12) para o Hamiltoniano efetivo:

$$\left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{H}_{ef}\right] = \hat{c}_{i\downarrow}\hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef}\hat{c}_{i\downarrow}$$

$$= -\sum_{l,\delta,\sigma} t_{ll+\delta}\left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l\sigma}^{+}\hat{c}_{l+\delta\sigma}\right] + \sum_{l,\sigma}\left\{\left(U\left\langle\hat{n}_{l\bar{\sigma}}\right\rangle - \mu_l\right)\left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l\sigma}^{+}\hat{c}_{l\sigma}\right]\right\} +$$

$$+ \sum_{l,\delta}\left\{\Delta_\delta\left(\vec{r}_l\right)\left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l+\delta\uparrow}^{+}\hat{c}_{l\downarrow}^{+}\right] + \Delta_\delta^{*}\left(\vec{r}_l\right)\left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l\downarrow}\hat{c}_{l+\delta\uparrow}\right]\right\}$$

$$= -\sum_{l,\delta,\sigma} t_{ll+\delta}\left\{\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l\sigma}^{+}\right\}\hat{c}_{l+\delta\sigma} + \sum_{l,\sigma}\left(U\left\langle\hat{n}_{l\bar{\sigma}}\right\rangle - \mu_l\right)\left\{\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l\sigma}^{+}\right\}\hat{c}_{l\sigma} -$$

$$- \sum_{l,\delta}\Delta_\delta\left(\vec{r}_l\right)\left\{\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l\downarrow}^{+}\right\}\hat{c}_{l+\delta\uparrow}^{+} + \sum_{l,\delta}\Delta_\delta^{*}\left(\vec{r}_l\right)\left\{\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{c}_{l\downarrow}\right\}\hat{c}_{l+\delta\uparrow}$$

$$= -\sum_\delta t_{ii+\delta}\hat{c}_{i+\delta\downarrow} + \left(U\left\langle\hat{n}_{i\uparrow}\right\rangle - \mu_i\right)\hat{c}_{i\downarrow} - \sum_\delta \Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)\hat{c}_{i+\delta\uparrow}^{+}. \qquad (3.4.20)$$

Aplicando na expressão acima as transformações de Bogoliubov-Valatin (3.4.13) e (3.4.14), obtém-se:

$$\left[\hat{c}_{i\downarrow}, \hat{H}_{ef}\right] = -\sum_\delta t_{ii+\delta}\sum_n \left[u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)} + v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+} \right] +$$

$$+ \left(U\left\langle\hat{n}_{i\uparrow}\right\rangle - \mu_i\right)\sum_n \left[u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)} + v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+} \right] -$$

$$- \sum_\delta \Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)\sum_n \left[u_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+} - v_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)} \right]. \qquad (3.4.21)$$

Comparando-se os coeficientes dos operadores $\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}$ e $\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}$ das equações (3.4.19) e (3.4.21), obtemos as seguintes relações:

$$-\sum_\delta t_{ii+\delta}u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) + \left(U\left\langle\hat{n}_{i\uparrow}\right\rangle - \mu_i\right)u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) + \sum_\delta \Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)v_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) = E^{(n)}u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right), \qquad (3.4.22)$$

$$-\sum_\delta t_{ii+\delta}v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) + \left(U\left\langle\hat{n}_{i\uparrow}\right\rangle - \mu_i\right)v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) - \sum_\delta \Delta_\delta\left(\vec{r}_i\right)u_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) = -E^{(n)}v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right). \qquad (3.4.23)$$

Vamos agora calcular o comutador entre $\hat{c}_{i\uparrow}$ e o Hamiltoniano efetivo diagonalizado, usando as relações (3.4.17) e (3.4.18):

$$\left[\hat{c}_{i\uparrow}, \hat{H}_{ef}\right] = \hat{c}_{i\uparrow}\hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef}\hat{c}_{i\uparrow}$$

$$= \sum_n \left[u_\uparrow^{(n)}(\vec{r}_i)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)} - v_\uparrow^{(n)*}(\vec{r}_i)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+} \right] \hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef} \sum_n \left[u_\uparrow^{(n)}(\vec{r}_i)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)} - v_\uparrow^{(n)*}(\vec{r}_i)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)+} \right]$$

$$= \sum_n \left\{ u_\uparrow^{(n)}(\vec{r}_i)\left[\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)}, \hat{H}_{ef}\right] - v_\downarrow^{(n)*}(\vec{r}_i)\left[\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)+}, \hat{H}_{ef}\right] \right\}$$

$$= \sum_n \left[E^{(n)}\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)} u_\uparrow^{(n)}(\vec{r}_i) + E^{(n)}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)+} v_\uparrow^{(n)*}(\vec{r}_i) \right]. \qquad (3.4.24)$$

E vamos recalcular este comutador, utilizando a expressão (3.4.12) para o Hamiltoniano efetivo:

$$\left[\hat{c}_{i\uparrow}, \hat{H}_{ef}\right] = \hat{c}_{i\uparrow}\hat{H}_{ef} - \hat{H}_{ef}\hat{c}_{i\uparrow}$$

$$= -\sum_{l,\delta,\sigma} t_{ll+\delta}\left[\hat{c}_{i\uparrow}, \hat{c}_{l\sigma}^{+}\hat{c}_{l+\delta\sigma}\right] + \sum_{l,\sigma}\left\{\left(U\langle\hat{n}_{l\bar{\sigma}}\rangle - \mu_l\right)\left[\hat{c}_{i\uparrow}, \hat{c}_{l\sigma}^{+}\hat{c}_{l\sigma}\right]\right\} +$$

$$+ \sum_{l,\delta}\left\{\Delta_\delta(\vec{r}_l)\left[\hat{c}_{i\uparrow}, \hat{c}_{l+\delta\uparrow}^{+}\hat{c}_{l\downarrow}^{+}\right] + \Delta_\delta^{*}(\vec{r}_l)\left[\hat{c}_{i\uparrow}, \hat{c}_{l\downarrow}\hat{c}_{l+\delta\uparrow}\right]\right\}$$

$$= -\sum_{l,\delta,\sigma} t_{ll+\delta}\left\{\hat{c}_{i\uparrow}, \hat{c}_{l\sigma}^{+}\right\}\hat{c}_{l+\delta\sigma} + \sum_{l,\sigma}\left(U\langle\hat{n}_{l\bar{\sigma}}\rangle - \mu_l\right)\left\{\hat{c}_{i\uparrow}, \hat{c}_{l\sigma}^{+}\right\}\hat{c}_{l\sigma} +$$

$$+ \sum_{l,\delta}\Delta_\delta(\vec{r}_l)\left\{\hat{c}_{i\uparrow}, \hat{c}_{l+\delta\uparrow}^{+}\right\}\hat{c}_{l\downarrow}^{+}$$

$$= -\sum_\delta t_{ii+\delta}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} + \left(U\langle\hat{n}_{i\downarrow}\rangle - \mu_i\right)\hat{c}_{i\uparrow} + \sum_\delta \Delta_\delta(\vec{r}_i)\hat{c}_{i+\delta\downarrow}^{+}. \qquad (3.4.25)$$

Inserindo as transformações de Bogoliubov-Valatin na equação (3.4.25), chega-se a:

$$\left[\hat{c}_{i\uparrow}, \hat{H}_{ef}\right] = -\sum_\delta t_{ii+\delta}\sum_n \left[u_\uparrow^{(n)}(\vec{r}_{i+\delta})\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)} - v_\uparrow^{(n)*}(\vec{r}_{i+\delta})\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)+} \right] +$$

$$+ \left(U\langle\hat{n}_{i\downarrow}\rangle - \mu_i\right)\sum_n \left[u_\uparrow^{(n)}(\vec{r}_i)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)} - v_\uparrow^{(n)*}(\vec{r}_i)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)+} \right] +$$

$$+ \sum_\delta \Delta_\delta(\vec{r}_i)\sum_n \left[u_\downarrow^{(n)*}(\vec{r}_{i+\delta})\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)+} + v_\downarrow^{(n)}(\vec{r}_{i+\delta})\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)} \right]. \qquad (3.4.26)$$

Comparando-se os coeficientes dos operadores $\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)}$ e $\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)+}$ das equações (3.4.24) e (3.4.25), obtemos as seguintes relações:

$$-\sum_\delta t_{ii+\delta}u_\uparrow^{(n)}(\vec{r}_{i+\delta}) + \left(U\langle\hat{n}_{i\downarrow}\rangle - \mu_i\right)u_\uparrow^{(n)}(\vec{r}_i) + \sum_\delta \Delta_\delta(\vec{r}_i)v_\downarrow^{(n)}(\vec{r}_{i+\delta}) = E^{(n)}u_\uparrow^{(n)}(\vec{r}_i), \qquad (3.4.27)$$

$$\sum_\delta t_{ii+\delta}v_\uparrow^{(n)*}(\vec{r}_{i+\delta}) - \left(U\langle\hat{n}_{i\downarrow}\rangle - \mu_i\right)v_\uparrow^{(n)*}(\vec{r}_i) + \sum_\delta \Delta_\delta(\vec{r}_i)u_\downarrow^{(n)*}(\vec{r}_{i+\delta}) = E^{(n)}v_\uparrow^{(n)*}(\vec{r}_i). \qquad (3.4.28)$$

As equações (3.422), (3.4.23), (3.4.27) e (3.4.28) constituem dois sistemas de equações de Bogoliubov-de Gennes que podem ser representados, na forma matricial, da seguinte maneira:

$$\begin{pmatrix} \hat{K}_{\downarrow} & \hat{\Delta} \\ \hat{\Delta}^{*} & -\hat{K}_{\uparrow}{}^{*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \\ v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \end{pmatrix} = E^{1(n)} \begin{pmatrix} u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \\ v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \end{pmatrix}, \tag{3.4.29}$$

$$\begin{pmatrix} \hat{K}_{\uparrow} & \hat{\Delta} \\ \hat{\Delta}^{*} & -\hat{K}_{\downarrow}{}^{*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \\ v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \end{pmatrix} = E^{2(n)} \begin{pmatrix} u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \\ v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \end{pmatrix}. \tag{3.4.30}$$

Logo, para este caso, é necessário construir e diagonalizar duas matrizes BdG e as soluções que devem ser levadas em conta nos cálculos dos gaps e das densidades de cargas locais são os valores positivos de $E^{1(n)}$ e $E^{2(n)}$, juntamente com seus respectivos autovetores. As ações dos operadores $\hat{K}_{\downarrow}$, $\hat{\Delta}$, $\hat{\Delta}^{*}$, $-\hat{K}_{\uparrow}$, $\hat{K}_{\uparrow}$ e $-\hat{K}_{\downarrow}$ sobre as amplitudes de probabilidade $u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$, $v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$, $u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ e $v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ são dadas por:

$$\hat{K}_{\downarrow} u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = -\sum_{\delta} t_{ii+\delta} u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) + \left(U\left\langle \hat{n}_{i\downarrow} \right\rangle - \mu_i\right) u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right), \tag{3.4.31}$$

$$\hat{\Delta} v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = \sum_{\delta} \Delta_{\delta}\left(\vec{r}_i\right) v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right), \tag{3.4.32}$$

$$\hat{\Delta}^{*} u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = \sum_{\delta} \Delta_{\delta}^{*}\left(\vec{r}_i\right) u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right), \tag{3.4.33}$$

$$-\hat{K}_{\uparrow}^{*} v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = \sum_{\delta} t_{ii+\delta}^{*} v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) - \left(U\left\langle \hat{n}_{i\uparrow} \right\rangle - \mu_i\right)^{*} v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right), \tag{3.4.34}$$

$$\hat{K}_{\uparrow} u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = -\sum_{\delta} t_{ii+\delta} u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) + \left(U\left\langle \hat{n}_{i\uparrow} \right\rangle - \mu_i\right) u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right), \tag{3.4.35}$$

$$\hat{\Delta} v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = \sum_{\delta} \Delta_{\delta}\left(\vec{r}_i\right) v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right), \tag{3.4.36}$$

$$\hat{\Delta}^{*} u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = \sum_{\delta} \Delta_{\delta}^{*}\left(\vec{r}_i\right) u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right), \tag{3.4.37}$$

$$-\hat{K}_{\downarrow}^{*} v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) = \sum_{\delta} t_{ii+\delta}^{*} v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right) - \left(U\left\langle \hat{n}_{i\downarrow} \right\rangle - \mu_i\right)^{*} v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right). \tag{3.4.38}$$

Vamos calcular, agora, as contribuições de primeiros vizinhos para o emparelhamento tipo onda-*d* dos elétrons dos pares de Cooper $\Delta_{\delta}\left(\vec{r}_i\right)$. Vamos usar a sua definição, dada por (3.4.7), e as transformações de Bogoliubov-Valatin (3.4.13) e (3.4.14):

$$\Delta_{\delta}\left(\vec{r}_i\right) = \frac{V}{2}\left(\left\langle \sum_n \left[u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)} - v_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}\right] \sum_m \left[u_{\downarrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)} + v_{\downarrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+}\right]\right\rangle - \right.$$

$$\left. - \left\langle \sum_p \left[u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(p)} + v_{\downarrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(p)+}\right] \sum_q \left[u_{\uparrow}^{(q)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(q)} - v_{\uparrow}^{(q)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(q)+}\right]\right\rangle\right)$$

$$= \frac{V}{2}\left\{\sum_{n,m}\left[u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\downarrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)}\right\rangle + u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\downarrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+}\right\rangle - \right.\right.$$

$$- v_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\downarrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)}\right\rangle - v_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\downarrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+}\right\rangle\Big] -$$

$$- \sum_{p,q}\left[u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\uparrow}^{(q)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(p)}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(q)}\right\rangle - u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\uparrow}^{(q)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(p)}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(q)+}\right\rangle + \right.$$

$$\left.\left. + v_{\downarrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\uparrow}^{(q)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(p)+}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(q)}\right\rangle - v_{\downarrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\uparrow}^{(q)*}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(p)+}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(q)+}\right\rangle\right]\right\}. \qquad (3.4.39)$$

Vamos aplicar nas médias dos produtos entre os operadores de quasi-partículas da equação (3.4.39) as relações (3.3.47) e (3.3.48), além das relações de anticomutação desses operadores:

$$\Delta_{\delta}\left(\vec{r}_i\right) = \frac{V}{2}\left\{\sum_{n,m}\left[u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\downarrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(\delta_{nm} - \left\langle\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)}\right\rangle\right) - v_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\downarrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)}\right\rangle\right] + \right.$$

$$\left. + \sum_{p,q}\left[u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\uparrow}^{(q)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(\delta_{pq} - \left\langle\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(q)+}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(p)}\right\rangle\right) - v_{\downarrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\uparrow}^{(q)}\left(\vec{r}_i\right)\left\langle\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(p)+}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(q)}\right\rangle\right]\right\}$$

$$= \frac{V}{2}\left\{\sum_{n,m}\left[u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\downarrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\delta_{nm}\left(1 - f\left(E^{1(n)}\right)\right) - v_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\downarrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\delta_{nm}f\left(E^{2(n)}\right)\right] + \right.$$

$$\left. + \sum_{p,q}\left[u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\uparrow}^{(q)*}\left(\vec{r}_i\right)\delta_{pq}\left(1 - f\left(E^{2(p)}\right)\right) - v_{\downarrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\uparrow}^{(q)}\left(\vec{r}_i\right)\delta_{pq}f\left(E^{1(p)}\right)\right]\right\}$$

$$= \frac{V}{2}\left\{\sum_{n}\left[u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(1 - f\left(E^{1(n)}\right)\right) - v_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)f\left(E^{2(n)}\right)\right] + \right.$$

$$\left. + \sum_{p}\left[u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\uparrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(1 - f\left(E^{2(p)}\right)\right) - v_{\downarrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\uparrow}^{(p)}\left(\vec{r}_i\right)f\left(E^{1(p)}\right)\right]\right\}, \qquad (3.4.40)$$

onde $E^{1(n)}\left(E^{1(p)}\right)$ e $E^{2(n)}\left(E^{2(p)}\right)$ são os autovalores positivos das matrizes BdG das equações (3.4.29) e (3.4.30), respectivamente. Podemos juntar as amplitude *u* e *v* com seus respectivos autovalores e reescrever a expressão (3.4.40) como:

$$\Delta_{\delta}\left(\vec{r}_i\right) = \frac{V}{2}\left\{\sum_{n}\left[u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(1 - f\left(E^{1(n)}\right)\right) - v_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)f\left(E^{1(n)}\right)\right] + \right.$$

$$\left. + \sum_{p}\left[u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\uparrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(1 - f\left(E^{2(p)}\right)\right) - v_{\uparrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_i\right)f\left(E^{2(p)}\right)\right]\right\}. \qquad (3.4.41)$$

Seguindo procedimento semelhante ao usado na seção 3.3, vamos calcular o anticomutador entre $\hat{c}_{i\downarrow}$ e $\hat{c}_{i+\delta\uparrow}$:

$$\{\hat{c}_{i\downarrow},\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\}=\sum_n\left[u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}+v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\right]\cdot\sum_m\left[u_\uparrow^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}-v_\uparrow^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\right]+$$
$$+\sum_m\left[u_\uparrow^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}-v_\uparrow^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\right]\cdot\sum_n\left[u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}+v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\right]$$
$$=\sum_{n,m}\left[u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)u_\uparrow^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}-u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\uparrow^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}+\right.$$
$$+v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\uparrow^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}-v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)v_\uparrow^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}+$$
$$+u_\uparrow^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}+u_\uparrow^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}-$$
$$\left.-v_\uparrow^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}-v_\uparrow^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\right]. \qquad (3.4.42)$$

Aplicando as relações de anticomutação dos operadores de quasi-partículas, (3.3.29) e (3.3.30), chega-se a:

$$\{\hat{c}_{i\downarrow},\hat{c}_{i+\delta\uparrow}\}=\sum_{n,m}\left[-u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\uparrow^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\left(\delta_{nm}-\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\right)+v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\uparrow^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}+\right.$$
$$\left.+u_\uparrow^{(m)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\left(\delta_{nm}-\hat{\gamma}_\uparrow^{(n)+}\hat{\gamma}_\uparrow^{(m)}\right)-v_\uparrow^{(m)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_\downarrow^{(m)+}\hat{\gamma}_\downarrow^{(n)}\right]$$
$$=\sum_n\left[-u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right]=0. \qquad (3.4.43)$$

Portanto,

$$u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)=v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right). \qquad (3.4.44)$$

O que nos permite escrever as seguintes equações:

$$2u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)=u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right), \qquad (3.4.45)$$

$$2v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)=v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right). \qquad (3.4.46)$$

Da mesma forma, se calcularmos o anticomutador entre $\hat{c}_{i\uparrow}$ e $\hat{c}_{i+\delta\downarrow}$, podemos chegar facilmente ao seguinte resultado:

$$\{\hat{c}_{i\uparrow},\hat{c}_{i+\delta\downarrow}\}=\sum_n\left[u_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)-v_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right]=0. \qquad (3.4.47)$$

O que nos leva às seguintes igualdades:

$$u_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)=v_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right), \qquad (3.4.48)$$

$$2u_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)=u_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right), \qquad (3.4.49)$$

$$2v_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)=v_\uparrow^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_\downarrow^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+u_\uparrow^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_\downarrow^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right). \qquad (3.4.50)$$

Podemos voltar agora à equação (3.4.41), aplicando nela os resultados obtidos em (3.4.45), (3.4.46), (3.4.49) e (3.4.50):

$$\Delta_{\delta}\left(\vec{r}_i\right)=\frac{V}{2}\left\{\sum_n\left[\left(\frac{u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)}{2}+\frac{v_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)}{2}\right)\left(1-f\left(E^{1(n)}\right)\right)-\right.\right.$$

$$\left.-\left(\frac{v_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)}{2}+\frac{u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)}{2}\right)f\left(E^{1(n)}\right)\right]+$$

$$+\sum_p\left[\left(\frac{u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_i\right)v_{\uparrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)}{2}+\frac{v_{\downarrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_i\right)u_{\uparrow}^{(p)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)}{2}\right)\left(1-f\left(E^{2(p)}\right)\right)-\right.$$

$$\left.\left.-\left(\frac{v_{\uparrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_i\right)}{2}+\frac{u_{\uparrow}^{(p)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)v_{\downarrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_i\right)}{2}\right)f\left(E^{2(p)}\right)\right]\right\}$$

$$=\frac{V}{4}\left\{\sum_n\left[\left(u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right)\left(1-2f\left(E^{1(n)}\right)\right)\right]+\right.$$

$$\left.+\sum_p\left[\left(u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_i\right)v_{\uparrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v_{\downarrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_i\right)u_{\uparrow}^{(p)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right)\left(1-2f\left(E^{2(p)}\right)\right)\right]\right\}$$

$$=\frac{V}{4}\left\{\sum_n\left[\left(u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)v_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right)\tanh\left(\frac{\beta E^{1(n)}}{2}\right)\right]+\right.$$

$$\left.+\sum_p\left[\left(u_{\downarrow}^{(p)}\left(\vec{r}_i\right)v_{\uparrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)+v_{\downarrow}^{(p)*}\left(\vec{r}_i\right)u_{\uparrow}^{(p)}\left(\vec{r}_{i+\delta}\right)\right)\tanh\left(\frac{\beta E^{2(p)}}{2}\right)\right]\right\}. \qquad (3.4.51)$$

Assim como foi feito na seção 3.3, nas expressões (3.3.59) e (3.3.60), é possível demonstrar que a expressão para a contribuição de primeiro vizinho para o emparelhamento do gap onda-*d* obedece a propriedade de simetria (3.3.62) para uma rede quadrada ou retangular. O amplitude do gap onda-*d*, em um sítio *i* da rede, é dada pela composição entre as contribuições dos seus 4 primeiros vizinhos:

$$\Delta_d\left(\vec{r}_i\right)=\frac{1}{4}\left[\Delta_{\hat{x}}\left(\vec{r}_i\right)+\Delta_{-\hat{x}}\left(\vec{r}_i\right)-\Delta_{\hat{y}}\left(\vec{r}_i\right)-\Delta_{-\hat{y}}\left(\vec{r}_i\right)\right]. \qquad (3.4.52)$$

Para o cálculo da densidade de cargas local, $p\left(\vec{r}_i\right)$, usaremos a soma entre as densidades médias de portadores, por sítio, com spin para cima e para baixo:

$$p\left(\vec{r}_i\right)=\sum_{\sigma}\left\langle\hat{n}_{i\sigma}\right\rangle=\left\langle\hat{n}_{i\uparrow}\right\rangle+\left\langle\hat{n}_{i\downarrow}\right\rangle=\left\langle\hat{c}_{i\uparrow}^{+}\hat{c}_{i\uparrow}\right\rangle+\left\langle\hat{c}_{i\downarrow}^{+}\hat{c}_{i\downarrow}\right\rangle. \qquad (3.4.53)$$

Substituindo as transformações (3.4.13) e (3.4.14) na expressão anterior, e usando as relações (3.3.47) e (3.3.48), obtemos, para $\left\langle\hat{n}_{i\uparrow}\right\rangle$:

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{n}_{i\uparrow} \right\rangle &= \sum_{n,m} \left\langle \left(u_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)+} - v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)} \right)\left(u_{\uparrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)} - v_{\uparrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)+} \right) \right\rangle \\ &= \sum_{n,m} \left[u_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) u_{\uparrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) \left\langle \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)} \right\rangle - u_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) v_{\uparrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) \left\langle \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)+} \right\rangle - \right. \\ &\quad \left. - v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) u_{\uparrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) \left\langle \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)} \right\rangle + v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) v_{\uparrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) \left\langle \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)+} \right\rangle \right] \\ &= \sum_{n,m} \left[u_{\uparrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) u_{\uparrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) \delta_{nm} f\left(E^{1(n)}\right) + v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) v_{\uparrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) \delta_{nm}\left(1 - f\left(E^{2(n)}\right)\right) \right] \\ &= \sum_{n} \left[\left| u_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \right|^2 f\left(E^{1(n)}\right) + \left| v_{\uparrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \right|^2 \left(1 - f\left(E^{2(n)}\right)\right) \right]. \end{aligned} \tag{3.4.54}$$

E para $\left\langle \hat{n}_{i\downarrow} \right\rangle$ temos que:

$$\begin{aligned}\left\langle \hat{n}_{i\downarrow} \right\rangle &= \sum_{n,m} \left\langle \left(u_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+} + v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)} \right)\left(u_{\downarrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)} + v_{\downarrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right)\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+} \right) \right\rangle \\ &= \sum_{n,m} \left[u_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) u_{\downarrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) \left\langle \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)} \right\rangle + u_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) v_{\downarrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) \left\langle \hat{\gamma}_{\downarrow}^{(n)+}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+} \right\rangle + \right. \\ &\quad \left. + v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) u_{\downarrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) \left\langle \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)}\hat{\gamma}_{\downarrow}^{(m)} \right\rangle + v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) v_{\downarrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) \left\langle \hat{\gamma}_{\uparrow}^{(n)}\hat{\gamma}_{\uparrow}^{(m)+} \right\rangle \right] \\ &= \sum_{n,m} \left[u_{\downarrow}^{(n)*}\left(\vec{r}_i\right) u_{\downarrow}^{(m)}\left(\vec{r}_i\right) \delta_{nm} f\left(E^{2(n)}\right) + v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) v_{\downarrow}^{(m)*}\left(\vec{r}_i\right) \delta_{nm}\left(1 - f\left(E^{1(n)}\right)\right) \right] \\ &= \sum_{n} \left[\left| u_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \right|^2 f\left(E^{2(n)}\right) + \left| v_{\downarrow}^{(n)}\left(\vec{r}_i\right) \right|^2 \left(1 - f\left(E^{1(n)}\right)\right) \right]. \end{aligned} \tag{3.4.55}$$

O algoritmo para a implementação computacional e solução autoconsistente deste sistema é semelhante ao mostrado no final da seção 3.3, com a diferença que, desta vez, é necessário construir e diagonalizar duas matrizes BdG para cada passo de interação.

4 RESULTADOS

Neste capítulo, serão apresentados os cálculos realizados com as modelagens apresentadas nos capítulos 2 e 3, comparando-se os resultados dos modelos com dados experimentais. Na seção 4.1, as expressões do modelo do Estado Crítico, segundo a abordagem de Kim apresentada no capítulo 2, serão utilizadas para a análise da resposta diamagnética precursora de amostras submetidas a campos magnéticos externos.

Na seção 4.2, apresentaremos cálculos para as amplitudes de gaps onda-d locais e curvas das densidades locais de estados (LDOS) que se obtém implementando computacionalmente as equações BdG deduzidas no capítulo 3, resolvendo para sistemas homogêneos e com desordem eletrônica. Os resultados das contas serão confrontados com dados experimentais de STM para amostras da série Bi2212 [47-49].

No final deste capítulo, serão apresentados alguns cálculos preliminares realizados para investigar a competição entre a ordem antiferromagnética e a fase supercondutora, mantendo a distinção local do estado de spin nos termos do Hamiltoniano de interação atrativa $\widehat{H}_V$, seguindo a modelagem por Bogoliubov-de Gennes apresentada na seção 3.4.

4.1. ANÁLISE DA RESPOSTA DIAMAGNÉTICA PRECURSORA EM CUPRATOS DE ALTA T_C, SEGUNDO O MODELO DO ESTADO CRÍTICO

Na seção 2.1 do capítulo 2 vimos que, no modelo do Estado Crítico, a resposta diamagnética de um material supercondutor do Tipo-II em reação à entrada de campo externo sob a forma de tubos de fluxo quantizados, pode ser modelada pela interação entre uma densidade de corrente supercondutora de blindagem J_s e a parcela de campo magnético que penetrou no material. Vimos também que, segundo a abordagem proposta por Kim et al [54], essa relação pode ser considerada como inversamente proporcional $\left(J_s \propto \alpha/B\right)$ com α sendo um parâmetro que dá uma medida da intensidade da força de aprisionamento dos tubos de

fluxo pelos defeitos do composto, como impurezas e fronteiras entre grãos. Além disso, vimos que esse modelo associa um campo elétrico de reação à resistência da amostra contra o movimento dos fluxoides para dentro do material, e a curva que o relaciona com a densidade de corrente J_s obedece à seguinte lei de potência fenomenológica:

$$\vec{E}(J_s) = E_c \left| \frac{J_s}{J_s^*} \right|^n \frac{\vec{J_s}}{J_s}, \tag{4.1.1}$$

onde J_s^* é a densidade de corrente crítica acima da qual os centros de aprisionamento de fluxo não conseguem mais resistir à pressão do campo externo para o movimento dos fluxoides.

Nesta seção, vamos utilizar as expressões deduzidas na seção 2.2 para o cálculo da resposta magnética de um material supercondutor de formato cilíndrico, para estudar que tipo de dependência com a temperatura esses materiais apresentam, comparando-se as curvas de magnetização do modelo com dados experimentais. Os resultados dessa análise serão úteis para os estudos que serão apresentados nas próximas seções deste capítulo.

Primeiramente, vamos considerar a seguinte dependência de J_s^* com a densidade de fluxo magnético no material B e a temperatura T da amostra:

$$J_s^*(B,T) = \frac{J_s^*(T)}{\left(1 + \frac{|\vec{B}|}{B^*}\right)}, \tag{4.1.2}$$

onde B^* é a indução magnética crítica na qual o material supercondutor é completamente preenchido pela densidade de corrente de blindagem. $J_s^*(T)$ é o valor da densidade de corrente crítica para uma determinada temperatura T. Utilizaremos as expressões do modelo do Estado Crítico apresentadas e as curvas experimentais de magnetização precursora em cupratos para obtermos a dependência de J_s^* com a temperatura, acima de T_c.

Para o material supercondutor de geometria cilíndrica submetido a um campo magnético homogêneo e variável ilustrado na figura 2.2.1, a expressão para a densidade de corrente supercondutora no material é dada por (2.2.22), (2.2.24) e (4.1.2):

$$J_s(\vec{r},t) = -\mu_0^{-1} \int_0^a d\rho' \int_0^b dz' Q_{cil}^{-1}(\vec{r},\vec{r}') \left[E_c \left| \frac{J_s}{J_s^*(T)\left(1 + \frac{|\vec{B}|}{B^*}\right)} \right|^n sign(J_s) + \frac{\rho'}{2} \frac{dB_a}{dt} \right] dt +$$

$$+ J_s(\vec{r}, t - dt). \tag{4.1.3}$$

E a magnetização prevista pelo modelo do Estado Crítico, por unidade de volume da amostra, é obtida usando-se a equação (2.2.25):

$$M_{EC}(t) = \frac{2\pi \int_0^a d\rho' \int_0^b dz' J_s\left(\vec{r}', t\right)\rho'^2}{Vol}, \tag{4.1.4}$$

onde *Vol* é o volume do material supercondutor considerado.

A figura 4.1.1 apresenta algumas curvas de magnetização medidas para uma amostra cilíndrica de $La_{(2-x)}Sr_xCuO_2$ com baixo nível de dopagem (x=0,1), conforme dados experimentais apresentados por Cabo et al [65]. O raio do cilindro supercondutor mede 3 mm e a sua altura vale 0,2 mm. A temperatura crítica da amostra, obtida por meio da curva de susceptibilidade magnética a baixas temperaturas $\chi(T)$ [65], vale T_c = 26,3 K.

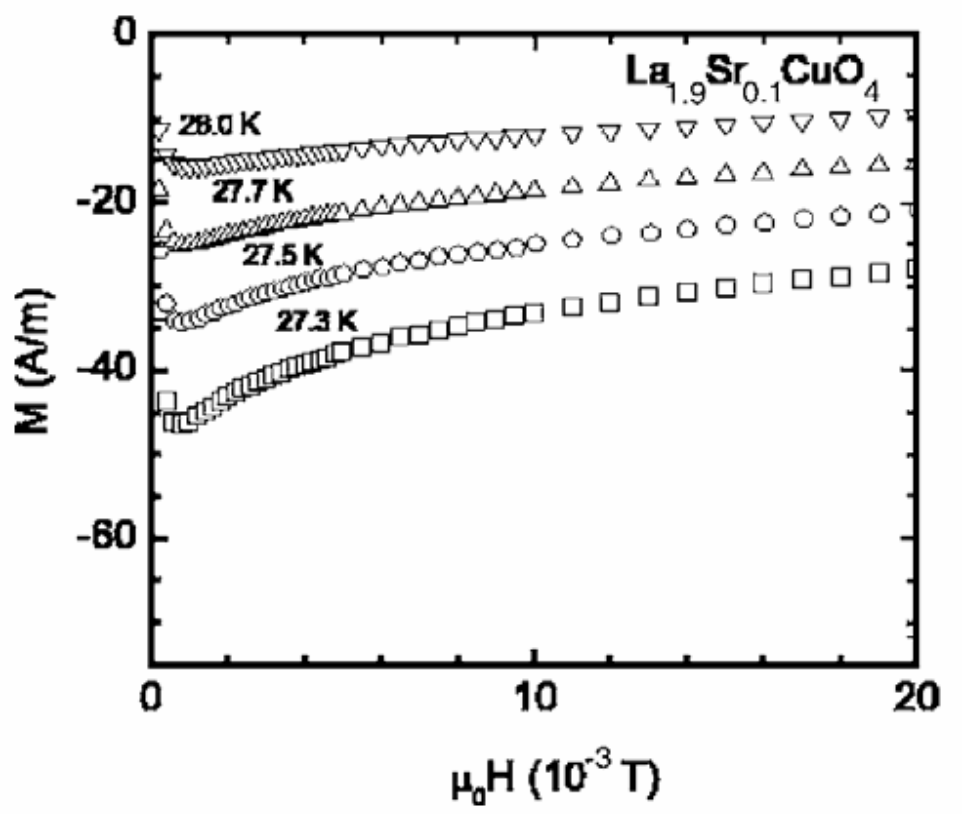

Figura 4.1.1: Medidas de magnetização para uma amostra de LASCO com baixo nível de dopagem (x = 0,1) e T_c = 26,3 K [65].

Os dados mostram uma resposta diamagnética do material mesmo para temperaturas acima da temperatura crítica da amostra, particularmente para baixos valores de campo magnético aplicado. Para dar conta dessa magnetização anômala, acima de T_c, adicionamos à expressão para a magnetização calculada pelo modelo do Estado Crítico (4.1.4), uma parcela associada a flutuações termodinâmicas [66]:

$$M_{flut}(T,B_a) = -\frac{(2/5)k_B(\pi\xi T r_g)^2 B_a}{\phi_0^2[(T/T_c)-1]+(\pi\xi B_a r_g)^2/5}\cdot Vol_g^{-1}, \tag{4.1.5}$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e r_g é o raio de uma região supercondutora homogênea e esférica, de volume Vol_g, onde um quanta de fluxo ϕ_0 se encontra. Consideraremos r_g da mesma ordem de grandeza do comprimento de coerência $\xi(T)$, o qual varia com a temperatura de acordo com a Teoria de Ginzburg-Landau [67]:

$$\xi(T) = \xi_0 \frac{(T-T_c)}{T_c}, \tag{4.1.6}$$

sendo ξ_0 o comprimento de coerência do material para baixas temperaturas.

Portanto, somando (4.1.4) com (4.1.5), temos que a magnetização total do sistema, por unidade de volume, incluindo os efeitos de flutuação, é dada por:

$$M = M_{EC} + M_{flut}. \tag{4.1.7}$$

Na figura 4.1.2, apresentamos curvas de magnetização obtidas pelo modelo para as quatro temperaturas das curvas experimentais mostradas na figura 4.1.1. Para o cálculo da parcela da magnetização devido ao modelo do Estado Crítico M_{EC}, utilizamos a aproximação numérica apresentada na seção 2.2. Os parâmetros considerados nestas simulações estão relacionados abaixo:

- Campo elétrico crítico: $E_c = 10^{-4}$ V/m. Este valor é o padrão usado para a obtenção do parâmetro n nas curvas $E(J_s)$ x J_s, equação (4.1.1), de supercondutores do Tipo-II;
- O parâmetro n da equação exponencial fenomenológica (4.1.1) foi escolhido como sendo igual a 11, o que é próximo dos valores usualmente considerados para cupratos de alta T_c [68];
- A indução magnética crítica B^*, da equação (4.1.2), foi considerada igual a 0,025 T, tomando por base valores utilizados em estudos comparativos prévios entre o modelo do Estado Crítico e curvas de magnetização experimentais [66];
- Para o comprimento de coerência a baixas temperaturas críticas, equação (4.1.6), foram utilizados como referência valores típicos encontrados na literatura para compostos da família LASCO [5]: $\xi_0 = 3$ nm;
- A indução magnética máxima aplicada ao material foi considerada igual a $B_{\max} = 0{,}02$ T, que é o valor máximo das curvas de magnetização experimentais apresentadas na figura 4.1.1;
- Dimensões da amostra supercondutora: raio igual a 3mm e altura igual a 0,2 mm.

Em todas as simulações, os valores iniciais da densidade de corrente J_s e do campo magnético aplicado B_a foram considerados nulos.

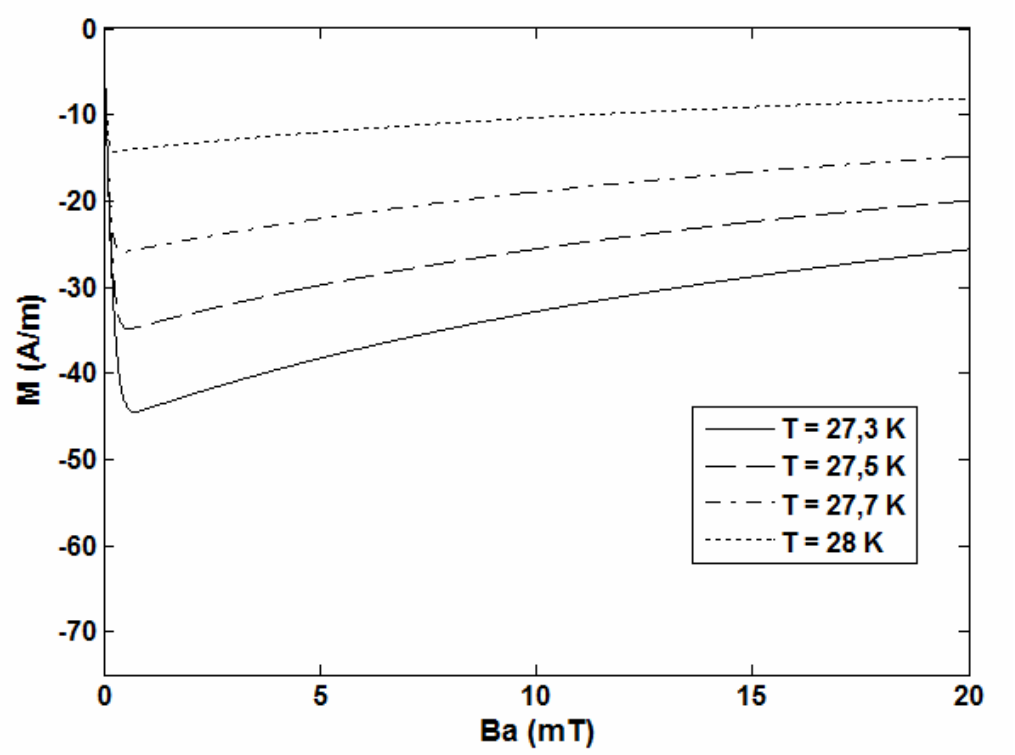

Figura 4.1.2: Simulações da magnetização utilizando o modelo do Estado Crítico, para uma malha com 40 pontos.

Para a obtenção das curvas da figura 4.1.2, foi utilizado o seguinte procedimento: para cada temperatura, ajustou-se o valor de $J_s^*(T)$, da equação (4.1.2), para que a magnetização calculada atingisse o mesmo valor de mínimo das respectivas curvas experimentais da figura 4.1.1. Foram feitos cálculos utilizando-se malhas com 20 e 40 pontos, não sendo observadas diferenças nos valores e no comportamento das curvas de magnetização calculadas. Os valores obtidos para $J_s^*(T)$ referentes às curvas de magnetização da figura 4.1.2 foram: $J_s^*(T=27{,}3K)=1{,}01\times10^5$ A/m^2, $J_s^*(T=27{,}5K)=0{,}78\times10^5$, $J_s^*(T=27{,}7K)=0{,}58\times10^5$ e $J_s^*(T=28K)=0{,}32\times10^5$.

Com os valores ajustados de $J_s^*(T)$, é possível investigar que tipo de dependência a densidade de corrente possui com a temperatura. Medidas diretas de distribuição de linhas de fluxo em amostras supercondutoras [69] indicam que essa dependência obedece à seguinte lei de potência:

$$J_s^*(T) = J_{s0}^*\left(1-\frac{T}{T_M}\right)^{\beta}, \qquad (4.1.8)$$

onde J_{s0}^* é a densidade de corrente crítica para temperaturas bem abaixo da temperatura crítica do material e T_M é uma temperatura, acima de T_c, a partir da qual a amostra não apresenta mais resposta diamagnética. Para temperaturas próximas de T_c, os valores típicos do expoente β para supercondutores cupratos são: 3/2, 2 e 5/2 [69]. A figura 4.1.3 apresenta algumas curvas de $J_s^*(T)$, para cada um dos três expoentes β, com valores de J_{s0}^* e T_M ajustados na tentativa de reproduzir o comportamento dos ajustes de $J_s^*(T)$ obtidos pelas curvas de magnetização, sinalizados pelos círculos.

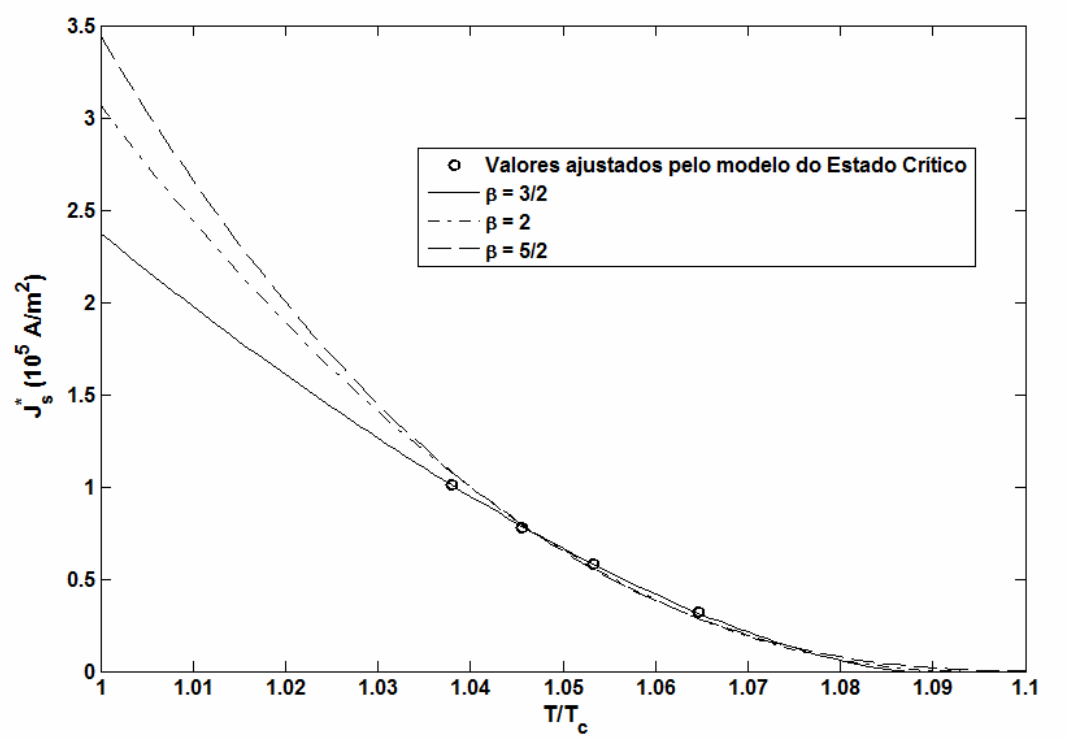

Figura 4.1.3: Círculos: valores ajustados das densidades de correntes médias, obtidas da comparação entre as curvas de magnetização calculadas pelo modelo e as curvas de magnetização experimentais. Linhas: estimativa da dependência da densidade de corrente com a temperatura utilizando-se a equação 4.1.8, para β = 3/2 (linha cheia), β = 2 (traço e ponto) e β =5/2 (linha tracejada).

Os parâmetros da equação (4.1.8) que melhor se ajustam aos pontos obtidos com as simulações das curvas de magnetização foram: $\beta = 3/2$, $J_{s0}^* = 1{,}04\times10^7$ A/m^2 e T_M = 28,6 K. O valor de J_{s0}^* está coerente com os valores típicos medidos em compostos da família LASCO [5].

O valor obtido para T_M (cerca de 8,75 % acima de T_c) é muito maior do que o efeito de flutuação de Ginzburg-Landau prevê, como mostrado por Cabo et al [65], mas é muito menor do que as temperaturas em que outras propriedades anômalas dos supercondutores se mantém, como o signal do efeito Nernst [70], que persiste em temperaturas próximas de 100 K, para o composto com baixo nível de dopagam (x = 0,1). Uma possível explicação para esse fato é que, enquanto o sistema precisa de uma corrente crítica em torno de regiões com tamanhos de ordem da amostra (no caso, milímetros) para blindar o efeito do campo externo aplicado e produzir a resposta diamagnética, os vórtices, que têm grande importância para medidas de efeito Nernst, se desenvolvem em regiões com tamanhos de ordem nanométricos.

Se o surgimento da supercondutividade nos materiais cupratos é um fenômeno intrinsecamente não-homogêneo, conforme resultados experimentais obtidos para amostras com baixo nível de dopagem parecem indicar [71-73], pequenas regiões (ou grãos) do material poderiam permitir a formação de pares de Cooper em uma matriz isolante a temperaturas bem acima de T_c da amostra. Com o decréscimo da temperatura, esses grãos cresceriam de tamanho e outros surgiriam de tal forma que o percentual de regiões supercondutoras na amostra cresceria continuamente. Neste cenário, em T = 28,6 K, existiriam regiões supercondutoras de tamanhos grandes o suficiente para a existência de uma resposta diamagnética mensurável da amostra como um todo. A possível origem desta não-homogeneidade intrínseca e a sua influência nos cálculos de modelos microscópicos, serão abordados nos resultados das próximas seções.

A dependência da densidade de corrente crítica com a temperatura segundo a lei de potência com expoente $\beta = 3/2$, mesmo para temperaturas acima de T_c, confirma o que medições em filmes finos de YBCO têm indicado [74]. Este resultado será usado nos cálculos que serão apresentados a seguir para incluir, no modelo microscópico, a variação com a temperatura do potencial atrativo para a formação de pares supercondutores.

4.2. ESTUDOS DA FASE DE PSEUDOGAP EM CUPRATOS DE ALTA T_C, SEGUNDO A TEORIA DE BOGOLIUBOV-DE GENNES

Vimos no capítulo 1, que os dados experimentais obtidos em medidas de difração de nêutrons [37,38], ressonância quadrupolar nuclear (NQR) [32] e STM [47-49] indicam que além de sinais de gaps acima de T_c (pseudogaps), observados em curvas dI/dV, os supercondutores cupratos apresentam também desordem espacial, com regiões apresentando

diferentes valores de gaps locais, além da constatação de domínios com altas e baixas concentrações de cargas.

Nas próximas subseções, utilizaremos a Teoria de Campo Médio de Bogoliubov-de Gennes, apresentada no capítulo 3, para analisar e propor uma interpretação para essas medidas.

4.2.1. CÁLCULOS SEM A DISTINÇÃO LOCAL DO ESTADO DE SPIN DA PARTÍCULA

Nesta subseção, serão apresentados resultados para a solução das equações deduzidas na seção 3.3, nas quais não se faz distinção local do estado de spin da partícula em um determinado sítio *i* no Hamiltoniano de interação atrativa $\hat{H}_V$.

Para demonstrar como a distribuição não-homogênea de cargas é importante para reproduzir os dados experimentais de STM e o diagrama de fase dos cupratos, apresentaremos, na subseção 4.2.1.1, alguns cálculos feitos com a Teoria BdG para um sistema com a mesma concentração de cargas para todos os sítios i $\left(p_i = \overline{p}_0\right)$. Essa análise preliminar com sistemas homogêneos será útil também para estimar os valores de alguns parâmetros de simulação como os hoppings de segundos (t_1) e terceiros (t_2) vizinhos, além de uma primeira aproximação para a relação de dependência entre o potencial atrativo V e a densidade média de cargas $\overline{p}_0$.

Na subseção 4.2.2.2, utilizaremos distribuições não-homogêneas de cargas nos sítios como dados de entrada das simulações. Mostraremos algumas curvas de densidades de estados locais (LDOS) para regiões com baixas e altas concentrações de cargas, em compostos com altos e baixos níveis de dopagem, obtendo ainda uma estimativa para o diagrama de fase T_c x p para os cupratos.

4.2.1.1. DISTRIBUIÇÃO HOMOGÊNEA DE CARGAS

Para a estimativa dos valores de hoppings t_1 e t_2 que melhor modelam o material supercondutor considerado (Bi2212), adotamos o seguinte procedimento: resolvemos o sistema de equações BdG (3.3.41) de forma autoconsistente, considerando um valor de densidade de carga média para compostos com dopagem ótima: $\overline{p}_0 = 0{,}15$. Consideramos que o sistema se encontra a uma temperatura bem baixa (T = 5 K), longe o suficiente dos valores de T_c típicos dos compostos cupratos. Com as soluções do sistema, os autovalores $E^{(n)}$ e as

amplitudes $u^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$ e $v^{(n)}\left(\vec{r}_i\right)$, calculamos o valor da amplitude de gap onda-*d* local $\Delta_d\left(\vec{r}_i\right)$, usando as equações (3.3.52) e (3.3.62). Comparamos o gap onda-*d* calculado com o módulo do menor autovalor $\left|E_{\min}^{(n)}\right|$ e variamos os valores de t_1 e t_2, refazendo as simulações até que $\Delta_d\left(\vec{r}_i\right)$ e $\left|E_{\min}^{(n)}\right|$ apresentassem uma diferença menor do que 0,5 meV entre si. Realizamos cálculos com redes homogêneas de tamanhos: 30x30, 36x36 e 42x42. Os valores de t_1 e t_2 que apresentaram os melhores resultados foram: $t_1 = -0{,}643t$ e $t_2 = 0{,}58t$, sendo t o hopping de primeiros vizinhos que vale $t = 0{,}15$ eV. Esses valores de hoppings estão coerentes com os valores experimentais obtidos por Schabel et al [75] em medidas de ARPES (angle resolved photoemission) para o composto Bi2212. Adotamos, para o potencial de repulsão coulombiana *U*, um valor constante padrão igual a $1{,}1t$.

Com os valores de hoppings estimados, utilizamos as medidas de STM apresentadas na figura 1.4.7 para obter uma primeira aproximação da curva *V* x p. Para cada uma das dopagens médias (*x* ou $\bar{p}_0$) da amostra de Bi2212, calculamos o gap onda-*d* local $\Delta_d\left(\vec{r}_i\right)$ e comparamos com os valores médios de gap estimados pelas medições: $\bar{\Delta} = 33meV$ ($\bar{p}_0$ = 0,19), $\bar{\Delta} = 36meV$ ($\bar{p}_0$ = 0,18), $\bar{\Delta} = 43meV$ ($\bar{p}_0$ = 0,15), $\bar{\Delta} = 48meV$ ($\bar{p}_0$ = 0,13) e $\bar{\Delta} > 62meV$ ($\bar{p}_0$ = 0,11) [47]. Para cada valor de $\bar{p}_0$, ajustamos o valor de *V* para que o gap calculado se aproximasse do valor médio experimental. Novamente, resolvemos o sistema para redes 30x30, 36x36 e 42x42. A curva para o potencial que representou o melhor ajuste, nesta primeira aproximação para sistemas homogêneos é a seguinte:

$$V_{\text{hom}}\left(\bar{p}_0\right)_{[eV]} = 3{,}375\bar{p}_0 - 1{,}0613, \tag{4.2.1}$$

onde o potencial atrativo está em eV. Com essa estimativa para a relação entre o potencial atrativo e a dopagem do sistema, juntamente com os valores de hopping obtidos anteriormente, investigamos os valores das temperaturas nas quais os gaps supercondutores desses sistemas homogêneos se anulam.

Para incluir a influência do aumento da temperatura no potencial atrativo do sistema, utilizamos a lei de potência obtida pelos estudos de resposta diamagnética precursora em amostras *bulk* de $La_{(2-x)}Sr_xCuO_2$, realizados com o modelo de Estado Crítico e apresentados na seção 4.1. Ou seja,

$$V(T) = \left(1 - \frac{T}{T_{ps}\left(\bar{p}_0\right)}\right)^{3/2}, \tag{4.2.2}$$

sendo T_{ps} uma temperatura crítica que é dependente da dopagem média do material e acima da qual os efeitos térmicos destroem qualquer tipo de interação que promova a atração entre as cargas. A origem e o significado do fenômeno termodinâmico associado a essa temperatura crítica serão melhor explicados na seção 4.2.1.2, quando se apresentará uma metodologia sistemática para a inserção da desordem eletrônica na análise do problema.

Para a dependência entre T_{ps} e a densidade média de cargas média do sistema $\overline{p}_0$, utilizamos a curva da temperatura de transição de ordenamento de cargas (T_{co} da figura 1.4.2), que é obtida em experimentos de ressonância quadrupolar nuclear (NQR) [14]. Os dados mostram que estas curvas apresentam um comportamento linear decrescente com o aumento da dopagem média $\overline{p}_0$ do composto, com temperaturas bem elevadas quando $\overline{p}_0$ está próximo da região antiferromagnética isolante $\left(T_{ps}\left(\overline{p}_0 = 0{,}05\right) \sim 800K\right)$ e valores nulos quando a dopagem média se aproxima do ponto em que o potencial atrativo também se anula $\left(\overline{p}_0 \approx 0{,}32\right)$. Utilizamos nos nossos cálculos a seguinte expressão para T_{ps}:

$$T_{ps}\left(\overline{p}_0\right) = -1625\overline{p}_0 + 504\,. \tag{4.2.3}$$

Combinando (4.2.2) e (4.2.3) com (4.2.1), obtém-se uma expressão para o potencial atrativo do sistema envolvendo tanto uma dependência com dopagem média quanto com a temperatura:

$$V_{\hom}\left(\overline{p}_0, T\right) = V_{\hom}\left(\overline{p}_0\right)_{[eV]} V\left(T\right) = \left(3{,}375\overline{p}_0 - 1{,}0613\right)\left(1 - \frac{T}{T_{ps}\left(\overline{p}_0\right)}\right)^{3/2}. \tag{4.2.4}$$

Em nossa análise para sistemas homogêneos, escolhemos as seguintes densidades de carga médias: $\overline{p}_0$ = 0,05, $\overline{p}_0$ = 0,10, $\overline{p}_0$ = 0,15, $\overline{p}_0$ = 0,20 e $\overline{p}_0$ = 0,25. Para cada um desses valores de dopagem, aumentamos o valor da temperatura do sistema até que a amplitude do gap onda-*d* calculado se tornasse menor do que 10^{-6} meV. Esta temperatura chamamos de temperatura de pseudogap do sistema, considerando distribuição homogênea de cargas, a qual denotamos por $T^*_{\hom}$. Utilizamos nas simulações redes com 30x30, 36x36 e 42x42 sítios. Os resultados se encontram na figura 4.2.1, com as curvas $T^*_{\hom}$ x $\overline{p}_0$ para cada tamanho de rede ajustadas pelo método dos mínimos quadrados.

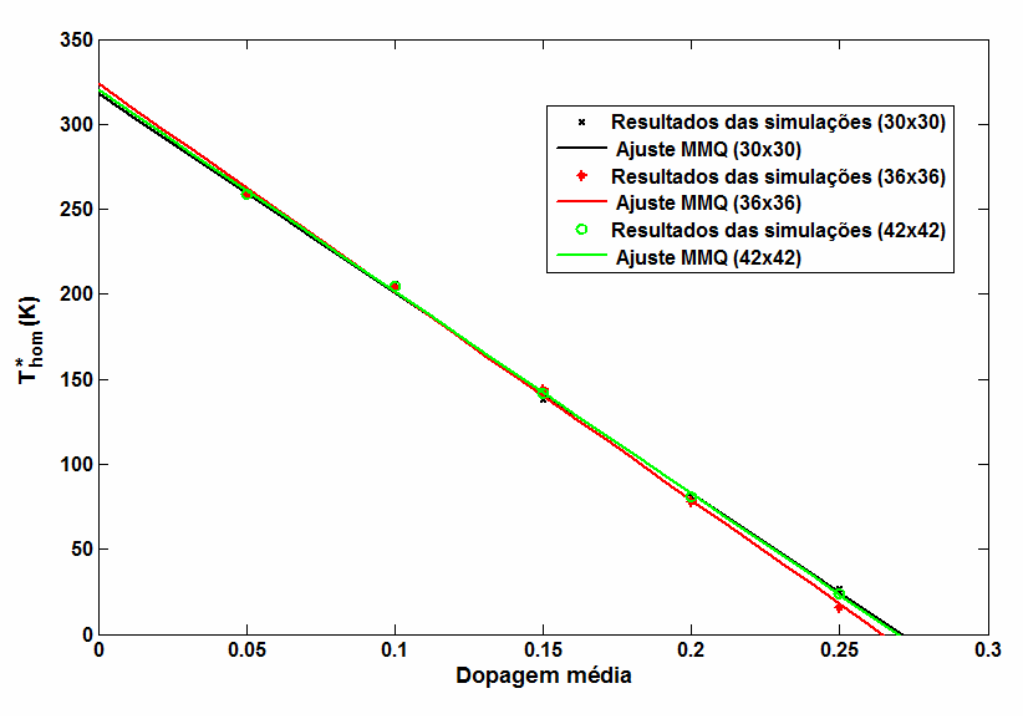

Figura 4.2.1: Temperatura na qual o gap onda-d calculado se anula, considerando distribuição homogênea de cargas, em função da dopagem média $\overline{p}_0$, para três tamanhos de redes diferentes: 30x30 (em preto), 36x36 (em vermelho) e 42x42 (em verde).

Observa-se, pela figura 4.2.1, que uma distribuição de cargas homogênea pelos sítios ao longo do plano de condução (plano CuO_2) permite uma razoável estimativa preliminar da relação entre a dopagem médida da amostra e a temperatura de pseudogap (T_{pair} da figura 1.4.2) acima da qual não se observa mais nenhum gap supercondutor em medidas de tunelamento. As curvas da figura 4.2.1 mostram também pouca diferença entre os cálculos realizados com redes de tamanhos distintos.

Na próxima seção, apresentaremos os resultados obtidos resolvendo-se as equações BdG, considerando-se uma distribuição espacial não-homogênea de cargas, considerando regiões com altas concentrações de cargas e outras com baixas concentrações.

4.2.1.2. DISTRIBUIÇÃO NÃO-HOMOGÊNEA DE CARGAS

Os resultados de NQR apresentados na figura 1.4.5, evidenciam a existência de uma transição com separação eletrônica de fase nos cupratos dependente da temperatura. Apresentaremos nesta subseção os cálculos obtidos com a Teoria BdG quando se considera uma distribuição local ρ_i não-homogênea das cargas nos planos CuO_2.

A origem dessa separação eletrônica, com regiões de alta e baixa concentração de cargas, pode ser entendida pela competição entre os seguintes fatores no balanço termodinâmico: a energia cinética dos elétrons diminui quando eles estão livres para se movimentar pela rede e a energia de interação entre os spins dos elétrons que é menor quando eles estão alinhados de forma antiferromagnética (fase AF). Se, para um determinado valor de dopagem ou densidade de cargas média $\overline{\rho}$, a energia livre de um sistema homogêneo AF de Ising for maior do que a energia livre de um gás de Fermi mais a energia livre de uma mistura com regiões de alta e baixa densidade de carga, a fase de desordem eletrônica será mais favorável. A figura 4.2.2 apresenta os resultados de um estudo [76], utilizando grandezas termodinâmicas típicas dos cupratos supercondutores, que mostra o comportamento da energia livre com a temperatura, prevista para um sistema com densidade de cargas média p e desordem eletrônica bimodal, com regiões de densidade $2p$ e outras sem dopagem (p = 0) e a energia livre para um sistema AF de Ising 2D homogêneo [77].

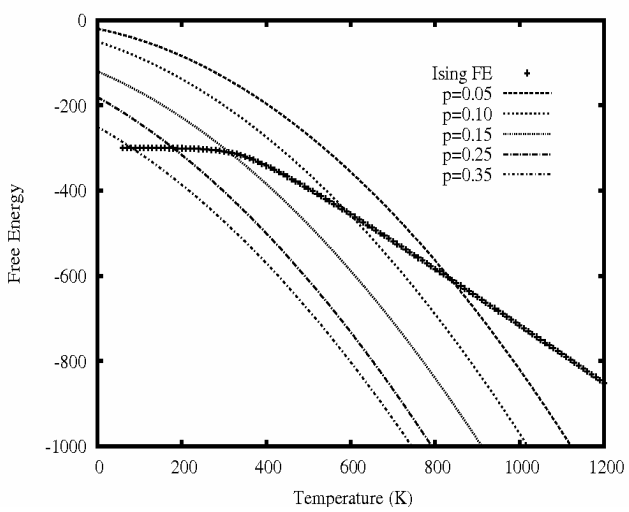

Figura 4.2.2: Cálculos das energias livres para um sistema com densidade de cargas média p com desordem eletrônica bimodal e para um sistema antiferromagnético bidimensional homogêneo [76].

Observamos pelos gráficos da figura 4.2.2 que, à medida que a temperatura do sistema cai, a energia da fase AF homogênea vai se tornando cada vez maior, tornando a fase desordenada mais favorável termodinamicamente, principalmente nos sistemas cuja densidade média de cargas é maior. As temperaturas nas quais as curvas das energias livres se interceptam marcam o ínicio do processo de separação eletrônica de fase, tornando-se estimativas para a temperatura de transição de ordenamento de cargas $T^0(p)$, medida em experimentos de ressonância nuclear magnética (NMR) e ressonância quadrupolar nuclear (NQR), conforme visto no capítulo 1 (curva T_{co} da figura 1.4.2).

Para estimar quantitativamente como se dá esse mecanismo de desordem eletrônica, pode-se fazer uso de uma teoria que descreve o processo de separação de fase em ligas metálicas, conhecida como Teoria de Cahn-Hillard [78]. Esta teoria já foi aplicada em outros sistemas físicos que também exibem transição de segunda ordem na qual domínios separam as duas fases envolvidas [79].

Para um sistema com desordem espacial na densidade de cargas, o parâmetro de ordem considerado é a diferença entre a densidade de cargas local $p(i)$ e a densidade de cargas ou dopagem média $\overline{p}$, dada por:

$$u(i,T) \equiv \left(p(i,T) - \overline{p}\right), \tag{4.2.5}$$

sendo T a temperatura em que o sistema se encontra. Considerando que a quantidade total de cargas no sistema deve se manter constante, a dinâmica de movimentação eletrônica pode ser descrita por uma equação de continuidade [80]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_f, \tag{4.2.6}$$

onde $\vec{J}_f$ representa a densidade de corrente de energia livre do sistema dada por:

$$\vec{J}_f = M\nabla\left(\partial f / \partial u\right), \tag{4.2.7}$$

sendo M a mobilidade das cargas e f o funcional da energia livre do sistema descrito por [81,82]:

$$f(i,T) = \frac{1}{2}\varepsilon^2 \left|\vec{\nabla} u(i,T)\right|^2 + V(u(i,T)), \tag{4.2.8}$$

onde ε dá a medida das barreiras que separam os domínios entre as fases. A Teoria de Landau afirma que, na vizinhança da temperatura em que a transição eletrônica com separação de fase se inicia $T_{ps}(p)$, a energia livre $V(u(i,T))$ pode ser escrita como uma expansão do parâmetro de ordem:

$$V(u,T) \approx a(T)u^2 + bu^4 + \cdots. \tag{4.2.9}$$

A figura 4.2.3, mostra o comportamento da energia livre $V(u,T)$ para três situações distintas para a relação entre $a(T)$ e b, considerando $b > 0$.

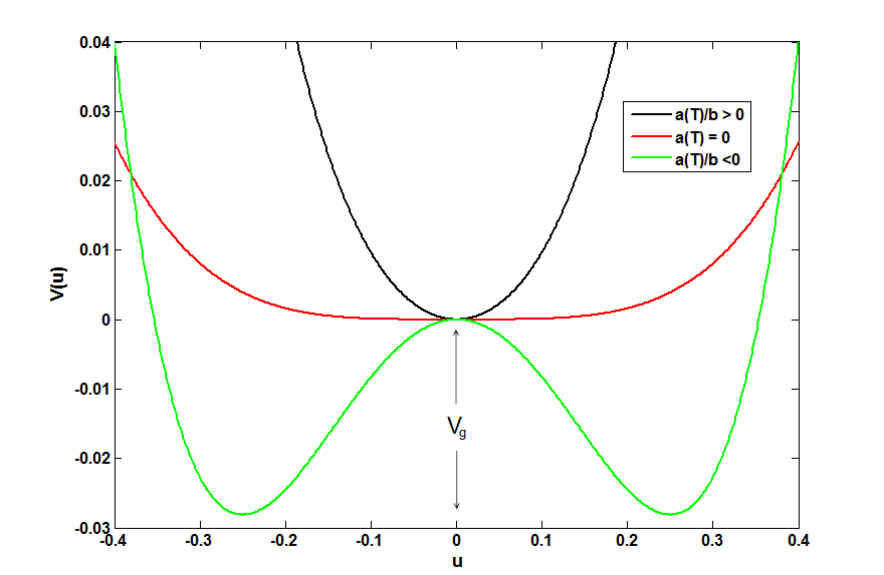

Figura 4.2.3: Comportamento da energia livre $V(u,T)$ para três situações diferentes da razão $a(T)/b$.

Pela figura acima, percebe-se que a separação eletrônica, com a criação de regiões com menos ($u < 0$) ou mais ($u > 0$) cargas do que a média surge quando $a(T)$ é menor do que zero, fazendo de $a(T_{ps})$ a condição crítica. Na vizinhança da transição, a(T) pode ser aproximado por:

$$a(T) \propto \left(T - T_{ps}(p)\right). \tag{4.2.10}$$

Esta temperatura crítica de separação de fase eletrônica T_{ps} será associada, com a apresentação dos resultados de LDOS para o sistema não-homogêneo, à temperatura de transição de ordenamento de cargas T^0, definida anteriormente, abaixo da qual os grãos com distribuições eletrônicas não-homogêneas começam a surgir. Na figura 4.2.3, podemos identificar ainda a barreira de potencial ou parede de domínio $V_g(T) = 2a(T)^2/\sqrt{b}$, que aparece quando $a(T)/b < 0$, separando os grãos em regiões com altas e baixas densidades eletrônicas.

É importante observar que a equação da continuidade (4.2.5) reflete o comportamento do sistema previsto pela análise termodinâmica apresentada na figura 4.2.2, pois, se o parâmetro de ordem u aumenta $(\partial u/\partial t > 0)$, o que significa uma maior segregação eletrônica local, a energia livre do sistema diminui. Aplicando (4.2.8) e (4.2.7) em (4.2.6), obtém-se a equação de Cahn-Hilliard:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -M\nabla^2\left(\varepsilon^2\nabla^2 u + 2a(T)u + 4bu^3\right). \tag{4.2.11}$$

A figura 4.2.4 apresenta uma típica evolução do histograma de concentração de cargas local $p(i,T)$ que se obtém quando a equação (4.2.11) é resolvida pelo método de diferenças finitas para uma rede de tamanho 105x105 [73,81,82]. A condição inicial do sistema é uma distribuição local de cargas próxima da dopagem média que, no caso apresentado na figura 4.2.4, vale $\overline{p} = 0{,}16$. Esta condição, ilustrada pela letra a) da figura 4.2.4, equivale a uma temperatura do sistema próxima à temperatura crítica de transição de fase eletrônica $T_{ps}(\overline{p})$, quando o valor de $a(T)$ está próximo do seu ponto crítico $a(T_{ps})/b \approx 0$ e o parâmetro de ordem da transição é praticamente nulo $(u(i,T_{ps}) \approx 0)$. À medida que a temperatura do sistema diminui, com uma taxa de resfriamento ditada pelo passo t da equação (4.2.11), a relação $a(T)/b$ vai se tornando mais negativa, com um módulo cada vez maior, e a solução $u(i,T)$ da equação (4.2.11), para cada passo t, vai evidenciando o surgimento de uma distribuição bimodal em $p(i)$, com uma fase com alta concentração de cargas $p(i) \approx 2\overline{p} = 0{,}32$ e outra com poucas cargas $p(i) \approx 0$.

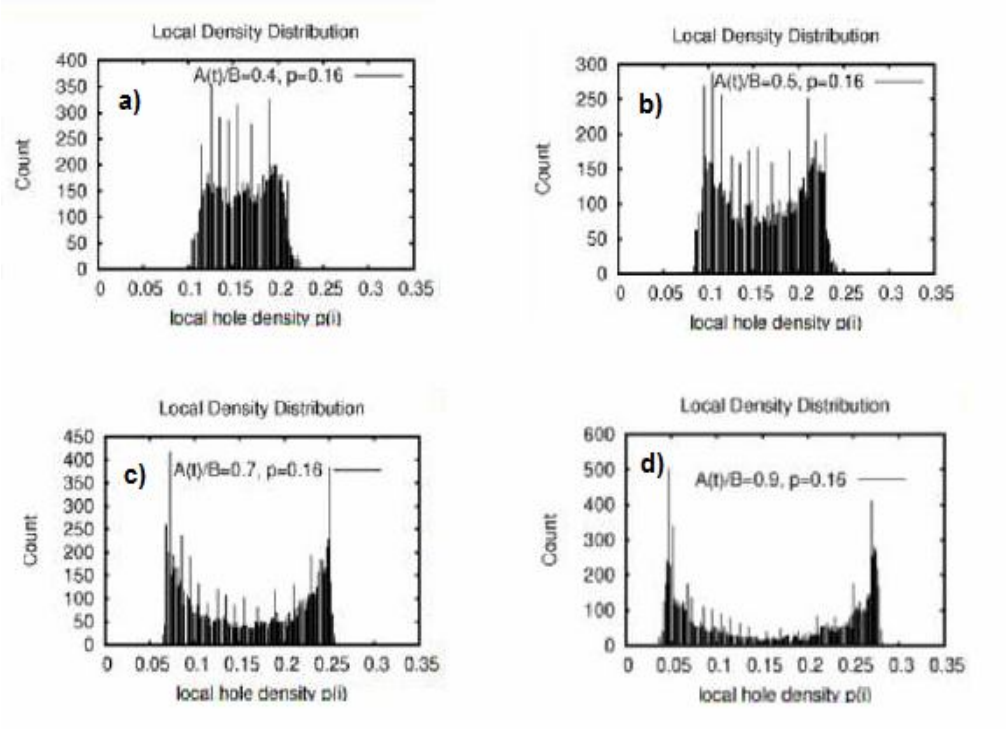

Figura 4.2.4: Exemplo de evolução do histograma de concentração local de cargas $p(i,T)$ para uma rede 105x105 e dopagem média $\overline{p} = 0{,}16$, obtida resolvendo-se a equação de Cahn-Hilliard. a) T ~0,8 T_{ps}, b) T ~ 0,5 T_{ps}, c) T ~0,2 T_{ps} e d) T ~ 0,02 T_{ps} [81,82].

Na figura 4.2.5, apresentamos um mapa de cores com a distribuição espacial de cargas em uma rede 105x105 e dopagem média $\overline{p} = 0{,}16$, quando a temperatura do sistema se encontra bem abaixo de T_{ps} ($T < 0{,}02\ T_{ps}$), de tal forma que o módulo da razão $a(T)/b$ está próximo da unidade. As regiões com a cor vermelha indicam os grãos com alta concentração de cargas $\left(p(i) \approx 2\overline{p}\right)$ e as regiões escuras os grãos com baixa concentração de cargas $\left(p(i) \approx 0\right)$. No detalhe da figura 4.2.5, encontra-se histograma de $p(i,T)$ associado a esta situação.

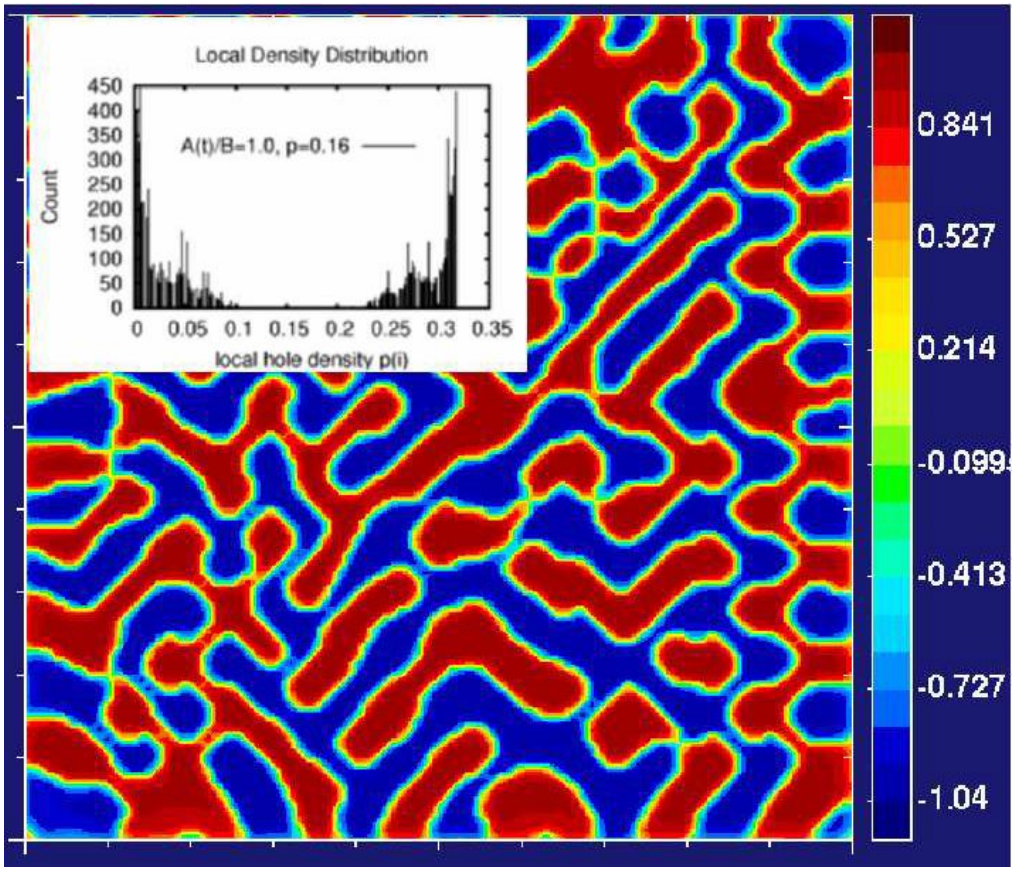

Figura 4.2.5: Mapa com a distribuição espacial de cargas para uma rede 105x105 com dopagem média $\overline{p} = 0{,}16$, mostrando o aparecimento de grãos com alta concentração eletrônica (em vermelho) e grãos com pouca concentração de cargas (grãos escuros), quando a temperatura do sistema se encontra bem abaixo de T_{ps} ($a(T)/b \sim 1$). No detalhe, encontra-se o histograma de contagem de cargas $p(i,T)$ associado ao mapa de cores [83].

Dependendo dos valores dos parâmetros M e ε da equação (4.2.11), bem como da taxa de resfriamento considerada, o mapa de distribuição de cargas a baixas temperaturas pode reproduzir padrões que lembram tiras (*stripes*) ou o chamado "tabuleiro de xadrez" (*checkerboard*) [83,84].

Usando a equação (4.2.9), podemos também montar o mapa da energia livre *V(u,T)* e identificar as regiões em que as barreiras de potencial V_g aparecem. A figura 4.2.6 mostra o mapa de *V(u,T)* de uma rede 105x105 para duas temperaturas do sistema diferentes.

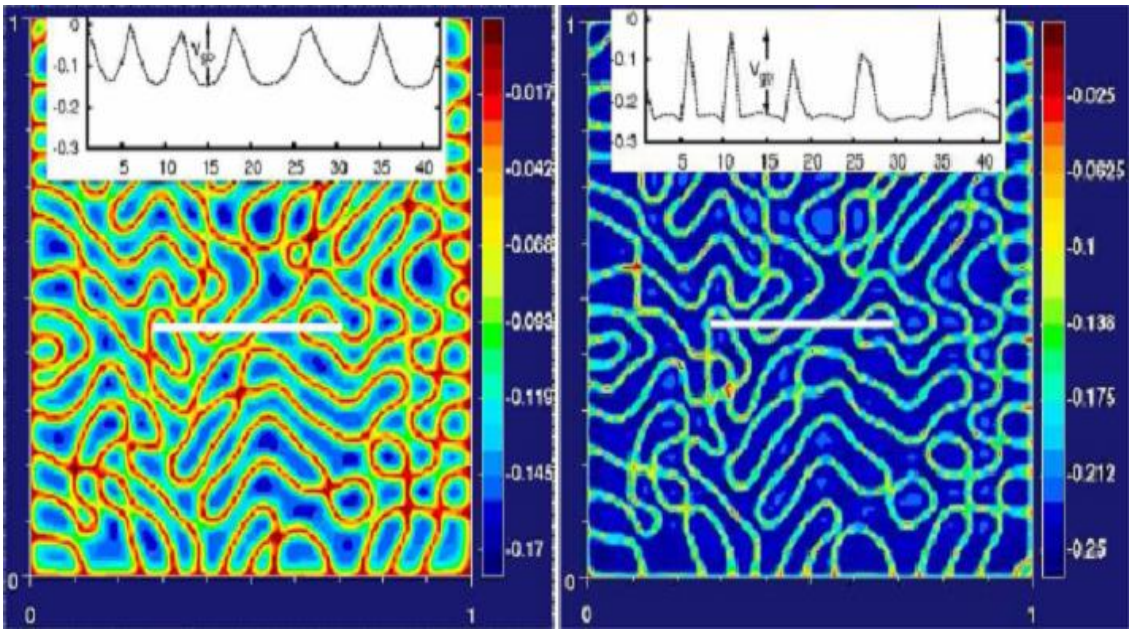

Figura 4.2.6: Mapa da energia livre *V*(*u*,*T*) para uma rede 105x105 com dopagem média $\overline{p} = 0{,}16$, para duas temperaturas do sistema diferentes. Nos detalhes, encontram-se os valores de *V*(*u*,*T*) ao longo da linha branca sinalizada que abrange 42 sítios do mapa [83].

Na figura 4.2.6, o mapa da esquerda se refere ao perfil da energia livre *V(u,T)* a uma temperatura maior do que a do mapa da direita. Comparando o perfil da direita com o mapa de distribuição espacial de cargas a baixas temperaturas da figura 4.2.5, percebe-se que, à medida que a temperatura cai, os domínios que formam os grãos com altas e baixas concentrações de cargas se tornam mais definidos, além da barreira de potencial V_g aumentar.

Dispondo de uma forma quantitativa para estimar uma distribuição de cargas não-homogênea das cargas ao longo dos planos CuO_2, podemos utilizar as soluções da equação de Cahn-Hilliard como sendo as densidades de cargas locais $p_0\left(\vec{r}_i\right)$, que serão usadas como referência para a solução autoconsistente das equações de Bogoliobuv-de Gennes apresentadas na seção 3.3, conforme o fluxograma do algoritmo presente na figura 3.3.1. Para a obtenção da dependência do potencial atrativo com a dopagem média da amostra $V\left(\overline{p}_0\right)$, adotamos o mesmo procedimento utilizado nos cálculos para o sistema com distribuição homogênea de cargas, relatado na seção 4.2.1.1: resolvemos as equações BdG com uma distribuição não-homogênea de cargas para baixas temperaturas e comparamos o valor médio do gap onda-*d* calculado com o valor médio de gap obtido através das medições de STM para

a amostra de Bi2212 apresentadas na figura 1.4.7 [47]. Os valores de hoppings de primeiros (t), segundos (t_1) e terceiros vizinhos (t_2), bem como o potencial de repulsão coulombiana (U), foram os mesmos valores utilizados nos cálculos para o sistema com distribuição homogênea de cargas da seção 4.2.1.1: t = 0,15 eV, t_1 = -0,643t, t_2 = 0,58t e U = 1,1t. Com base nos cálculos realizados, a curva que representa o melhor ajuste, para baixas temperaturas, é a seguinte:

$$V\left(\bar{p}_0, T << T_{ps}\right)_{[eV]} = 2{,}363\bar{p}_0 - 0{,}743. \qquad (4.2.12)$$

Da mesma forma que foi feito para a análise de sistemas com distribuição homogênea de cargas (subseção 4.2.1.1), consideramos a lei de potência com expoente 3/2, resultante dos estudos sobre diamagnetismo precursor com o Modelo do Estado Crítico (seção 4.1), para incluir a dependência do potencial atrativo com a temperatura. Desta forma, utilizando (4.2.12) e (4.2.2), a expressão para o potencial atrativo em função da dopagem média do sistema e da temperatura, para sistemas com desordem eletrônica, é dada por:

$$V\left(\bar{p}_0, T\right) = V\left(\bar{p}_0, T << T_{ps}\right)_{[eV]} V(T) = \left(2{,}363\bar{p}_0 - 0{,}743\right)\left(1 - \frac{T}{T_{ps}\left(\bar{p}_0\right)}\right)^{3/2}, \qquad (4.2.13)$$

onde a dependência entre T_{ps} e $\bar{p}_0$ é dada pela expressão (4.2.3).

4.2.1.2.1. Cálculo do gap local e da curva $T_c(p)$

Com a equação (4.2.3) inserida em (4.2.13), temos uma forma de acompanhar a evolução, com a temperatura, das amplitudes dos gaps onda-d locais $\Delta_d\left(\vec{r}_i, T\right)$ calculadas com as soluções autoconsistentes das equações BdG, para diferentes valores de dopagem média $\bar{p}_0$ do sistema. A figura 4.2.7 apresenta a variação do gap onda-d local com a temperatura em regiões com alta e baixa concentração local de cargas, para dois valores de dopagem média diferentes, $\bar{p}_0 = 0{,}11$ e $\bar{p}_0 = 0{,}21$ para uma rede com 42 x 42 sítios.

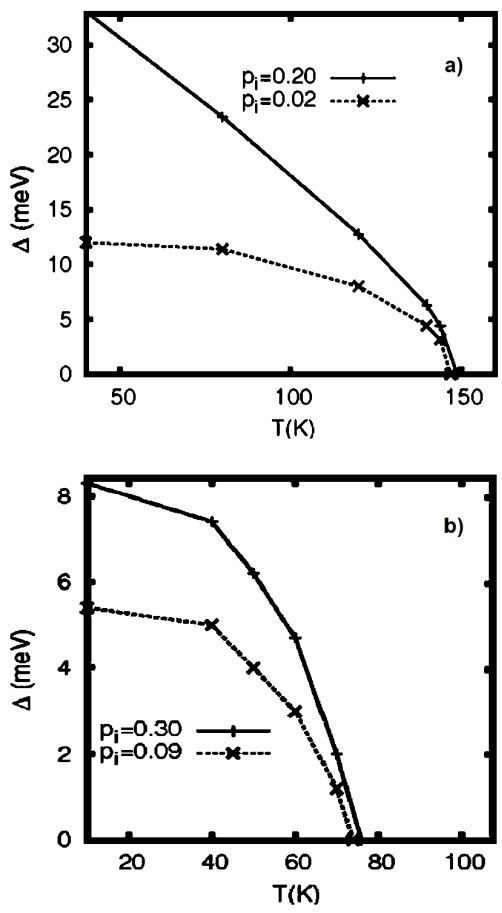

Figura 4.2.7: Variação das amplitudes de gaps onda-d locais calculadas pela Teoria BdG, para distribuições de cargas não-homogêneas, utilizando redes com 42x42 sítios. A letra a) mostra duas curvas de $\Delta_d\left(\vec{r}_i, T\right)$ para sítios com alta $\left(p\left(\vec{r}_i\right)= 0{,}20\right)$ e baixa $\left(p\left(\vec{r}_i\right)= 0{,}02\right)$ concentração de cargas, para um sistema com dopagem média $\overline{p}_0 = 0{,}11$. Na letra b), encontram-se as curvas para sítios com alta $\left(p\left(\vec{r}_i\right)= 0{,}30\right)$ e baixa $\left(p\left(\vec{r}_i\right)= 0{,}09\right)$ concentração de cargas, para um sistema com dopagem média $\overline{p}_0 = 0{,}21$.

Algumas características interessantes podem ser observadas das curvas apresentadas na figura 4.2.7. A primeira delas é que, a baixas temperaturas, os gaps onda-*d* locais calculados no sistema com dopagem média menor $\left(\overline{p}_0 = 0{,}11\right)$ são maiores do que os gaps locais calculados pelo sistema com maior dopagem média $\left(\overline{p}_0 = 0{,}21\right)$. Esse aspecto dos cálculos vai ao encontro das medidas de STM apresentadas no capítulo 1, que mostram o aumento do valor médio do gap medido com a diminuição da dopagem média do composto de Bi2212 (figura 1.4.7).

Outra característica que se observa pela figura 4.2.7 é que, para um determinado nível de dopagem média $\overline{p}_0$, as temperaturas nas quais os gaps locais se anulam são as mesmas,

tanto para as regiões com baixas ou altas concentrações locais de cargas. No caso do sistema com $\overline{p}_0 = 0{,}11$, essa temperatura ocorre próximo de 150 K e para o sistema com $\overline{p}_0 = 0{,}21$, essa temperatura vale cerca de 78 K. A provável razão desse fato é a abordagem de Campo Médio utilizada nas deduções das equações BdG apresentadas no capítulo 3.

A obtenção de amplitudes de gaps onda-*d* locais diferentes para regiões com altas e baixas concentrações de cargas, a baixas temperaturas, permite que se conjecture que a formação dos pares de Cooper em sistemas com segregação eletrônica, como parece ser o caso dos supercondutores cupratos, surge de maneira desigual ao longo dos planos CuO_2. Vamos considerar, por exemplo, o composto Bi2212 das curvas de STM da figura 1.4.7, cuja temperatura em que a resistividade da amostra se anula vale cerca de 93 K, para a dopagem média ótima 0,16 deste material $\left(T_c\left(\overline{p} = 0{,}16\right) = 93K\right)$. Pelo formato universal de domo da curva T_c x $\overline{p}$ característico dos cupratos, a temperatura de transição resistiva para $\overline{p} = 0{,}11$ deve ser menor do que 93 K.

Vamos analisar agora a figura 4.2.7a, que mostra o comportamento do gap local calculado, com a temperatura, em sítios com alta e baixa concentração de carga, para a dopagem média do sistema igual a 0,11. Quando a temperatura do sistema vale cerca de 100 K, logo acima do T_c do composto acima mencionado, a região com maior concentração de cargas apresenta uma amplitude de gap bem maior do que a região com baixa concentração de carga. Se a energia necessária para a formação dos pares de Cooper nesse material for cerca de 15 meV, por exemplo, apenas as regiões com maiores densidades locais de carga seriam supercondutoras a essa temperatura, enquanto as demais permaneceriam isolantes. Essa hipótese é condizente com as imagens de STM que mostram regiões do plano CuO_2 com valores de gap elevados bem acima do T_c da amostra rodeadas por regiões com baixos valores de gap (figuras 1.4.7, 1.4.8 e 1.4.9).

Neste cenário, a barreira de potencial V_g devido à separação eletrônica de cargas impede a circulação de corrente supercondutora no material, e os cupratos supercondutores apresentam uma estrutura de grãos eletrônicos, na vizinhança de T_c, semelhante às junções Supercondutor-Isolante-Supercondutor (S_i - I - S_j) utilizadas para explicar os supercondutores granulares [85]. Desta forma, a transição para resistividade nula só acontece quando as energias de acoplamento das junções Josephson (E_J), entre os grãos eletrônicos, for grande o suficiente para vencer as flutuações térmicas do sistema [86], ou seja, $E_J\left(\overline{p}_0, T = T_c\right) \approx k_B T_c$, sendo k_B a constante de Boltzmann.

Para verificar essa possibilidade, resolvemos as equações de BdG para sistemas com desordem eletrônica utilizando diferentes valores de concentração média de cargas $\overline{p}_0 = 0{,}06$, $\overline{p}_0 = 0{,}11$, $\overline{p}_0 = 0{,}16$, $\overline{p}_0 = 0{,}20$, $\overline{p}_0 = 0{,}24$ e $\overline{p}_0 = 0{,}27$. Para cada valor de dopagem média, resolvemos as equações BdG a baixas temperaturas (T < 5 K), de tal forma que a diferença entre as amplitudes dos gaps locais das regiões com altas e baixas concentrações de cargas fosse a maior possível, assim como a barreira de potencial V_g que as separa. Calculamos a média dos gap onda-*d* locais calculados entre todos os N sítios da rede, para cada valor de $\overline{p}_0$:

$$\Delta_d^{av}\left(\overline{p}_0, T \to 0\right) \equiv \frac{\sum_{i=1}^{N} \Delta_d\left(\vec{r}_i, \overline{p}_0, T \to 0\right)}{N} \quad . \tag{4.2.14}$$

Foram realizados cálculos com redes de tamanhos 24 x24 e 36 x36, que apresentaram resultados bastante próximos entre si. A figura 4.2.8 mostra a curva $\Delta_d^{av}\left(\overline{p}_0, T \to 0\right)$ x $\overline{p}_0$ obtida para a rede 36 x 36.

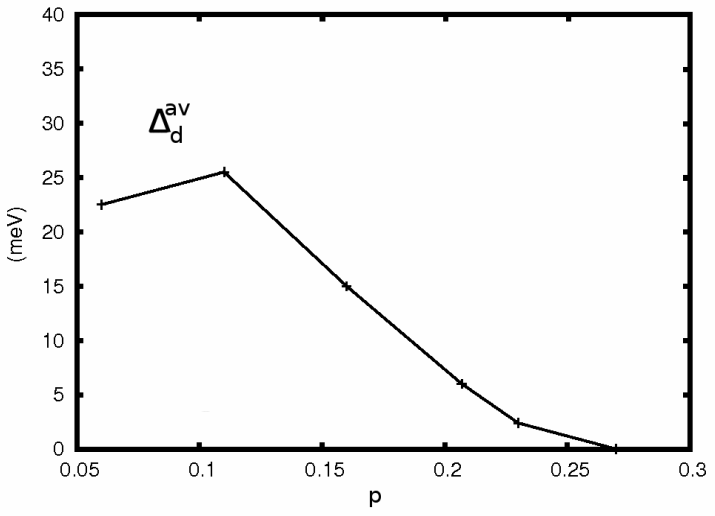

Figura 4.2.8: Valor médio da amplitude de gap onda-d calculada em sistemas com desordem eletrônica, em função da densidade média de cargas, para baixas temperaturas. Os resultados se referem a uma rede com 36x36 sítios.

Com os valores de Δ_d^{av} obtidos, calculamos o valor da energia de acoplamento Josephson E_J para junções S-I-S prevista pela teoria dos supercondutores granulares [85]:

$$E_J\left(\overline{p}_0, T\right) = \frac{\pi\hbar\Delta_d^{av}\left(T, \overline{p}_0\right)}{4e^2 R_n\left(\overline{p}_0\right)} \tanh\left(\frac{\Delta_d^{av}\left(T, \overline{p}_0\right)}{2k_B T}\right), \tag{4.2.15}$$

onde *h* é constante de Planck, *e* é a carga do elétron e R_n é a resistência do material no estado normal. De acordo com o cenário proposto, os pontos de interseção entre as curvas $E_J\left(\overline{p}_0,T\right)/k_B$ x $2k_BT$ e T x $2k_BT$ são os pontos em que a energia de acoplamento de Josephson, entre os grãos eletrônicos que já possuem pares de Cooper e os grãos isolantes, se equipara à energia de flutuação térmica k_BT, permitindo a percolação da corrente supercondutora entre os grãos e a queda brusca da resistividade da amostra como um todo para zero. A figura 4.2.9 mostra os gráficos das duas curvas com os pontos de interseção assinalados, associados a T_c, obtidos para a rede 36x36. Para a resistência do material no estado normal R_n, foi considerado um filme fino supercondutor de espessura 0,3 nm com valores de resistividades baseados nas medições ao longo do plano de condução (ρ_{ab}) obtidos por Takagi et al [87] para o composto $La_{2-p}Sr_pCuO_2$. Os valores de ρ_{ab} considerados, para cada dopagem média, se encontram junto das suas respectivas curvas $E_J\left(\overline{p}_0,T\right)$ na figura 4.2.9, em unidades de mΩ.cm.

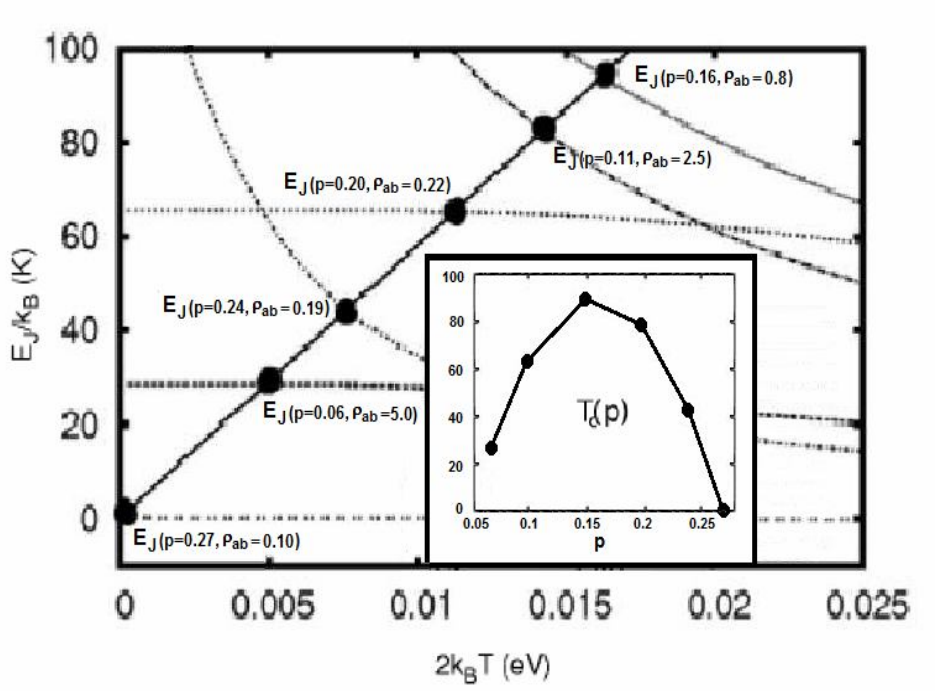

Figura 4.2.9: Curvas da energia de acoplamento de Josephson E_J (linhas tracejadas), em função da temperatura, para diferentes valores de dopagem média do sistema. A linha reta contínua é a curva da energia de agitação térmica do sistema. No ponto em que as curvas tracejadas interceptam a linha reta, obtém-se uma estimativa para a temperatura crítica T_c de transição resistiva. No detalhe é apresentada a curva $T_c(p)$ construída a partir dos 6 pontos de interseção. Os resultados apresentados nesta figura foram obtidos para uma rede com 36x36 sítios.

Através dos pontos de interseção assinalados na figura 4.2.9, podemos traçar a curva $T_c(p)$ x p, que se encontra no detalhe dessa figura. Comparando essa curva com a figura 4.2.1, observa-se claramente que somente os cálculos feitos considerando uma distribuição não-homogênea de cargas ao longo da rede torna possível a reprodução do perfil de domo constatado nos diagramas de fase obtidos para os supercondutores cupratos. Mais ainda, a hipótese da segregação eletrônica ser a origem da barreira de potencial V_g que separa os planos de condução destes materiais em grãos com acúmulo de cargas e outros isolantes, com deficiência de portadores, permite que se faça uma estimativa quantitativa razoável do valor de T_c em função do nível de dopagem, quando se compara, por exemplo, os valores obtidos no detalhe da figura 4.2.9 com as medições feitas para a série Bi2212 [47].

4.2.1.2.2. Cálculo da densidade de estados local

Vamos agora apresentar resultados que podem servir para elucidar alguns dos aspectos das curvas de condutância de tunelamento locais obtidas em medidas de STM (curvas *dI*/*dV*), apresentadas no capítulo 1 e que são verificadas por diversos grupos. Essas curvas de condutância de tunelamento local, que identificam os gaps de energia necessários para excitar uma partícula, podem ser associadas à densidade de estados locais (LDOS), que informa se, naquela região do sistema considerada, existem estados de energia disponíveis para a partícula. Segundo a abordagem de Bogoliubov-de Gennes [88] a densidade de estados simétrica N_i é dada por:

$$N_i(E) = \sum_n \left[\left(\left| u_n\left(\vec{r_i}\right) \right|^2 + \left| v_n\left(\vec{r_i}\right) \right|^2 \right) \times \left(f_n'(E - E_n) + f_n'(E + E_n) \right) \right], \qquad (4.2.16)$$

onde u_n, v_n, e E_n, são as amplitudes dos autovetores e os autovalores, respectivamente, obtidos pela solução autoconsistente do sistema de equações BdG do capítulo 3, e f_n' indica a derivada da função de Fermi em relação à energia. Os valores de E da equação (4.2.16) representam as energias necessárias para excitar a partícula em experimentos de STM, equivalendo às tensões de bias multiplicadas pela carga do elétron $\left(E = V_{bias} \times e\right)$. Para podermos visualizar melhor os gaps das curvas de densidade de estados locais calculadas, procederemos da mesma maneira que nas curvas experimentais, dividindo a densidade de estados locais obtida com o potencial atrativo dado por $V = V\left(\bar{p}_0, T\right)$, pela LDOS calculada quando se faz $V = 0$. Para ilustrar a influência dessa normalização da densidade de estados na visualização dos gaps, a figura 4.2.10 apresenta três curvas LDOS calculadas para um sistema

desordenado, com dopagem média $\overline{p}_0 = 0{,}20$, em uma região com alta concentração local de cargas.

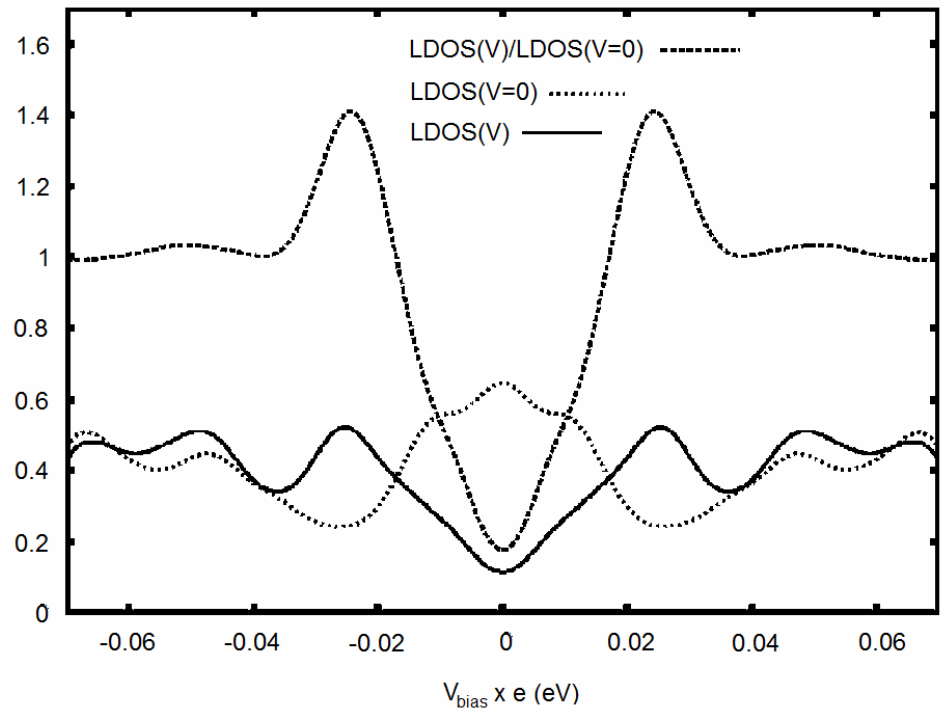

Figura 4.2.10: Curvas de densidade de estados locais calculadas para uma rede 42x42 com desordem eletrônica e dopagem média igual a 0,20. As curvas, realizadas para uma região com alta concentração de cargas, ilustram como a razão entre a LDOS calculada com o potencial atrativo *V* dado por (4.2.10) e a LDOS calculada quando *V* = 0 permite a clara identificação do gap em torno de 25 meV.

Vamos analisar agora como se comportam as curvas das densidades de estados locais nas mesmas regiões estudadas na figura 4.2.7: duas regiões com altas e baixas concentrações locais de cargas para um sistema com dopagem média igual a 0,11 (figura 4.2.7a) e duas regiões com altas e baixas densidades concentrações locais de cargas para um sistema com $\overline{p}_0 = 0{,}21$ (figura 4.2.7b). Na figura 4.2.11, letra a), apresentamos as curvas LDOS normalizadas calculadas na região com densidade local de carga igual a $p\left(\vec{r}_i\right) = 0{,}02$ e na letra b), as LDOS normalizadas para a região com $p\left(\vec{r}_i\right) = 0{,}20$. A figura mostra os resultados referentes a uma rede 42x42 resolvida para temperaturas que variam de 40 K até 144 K.

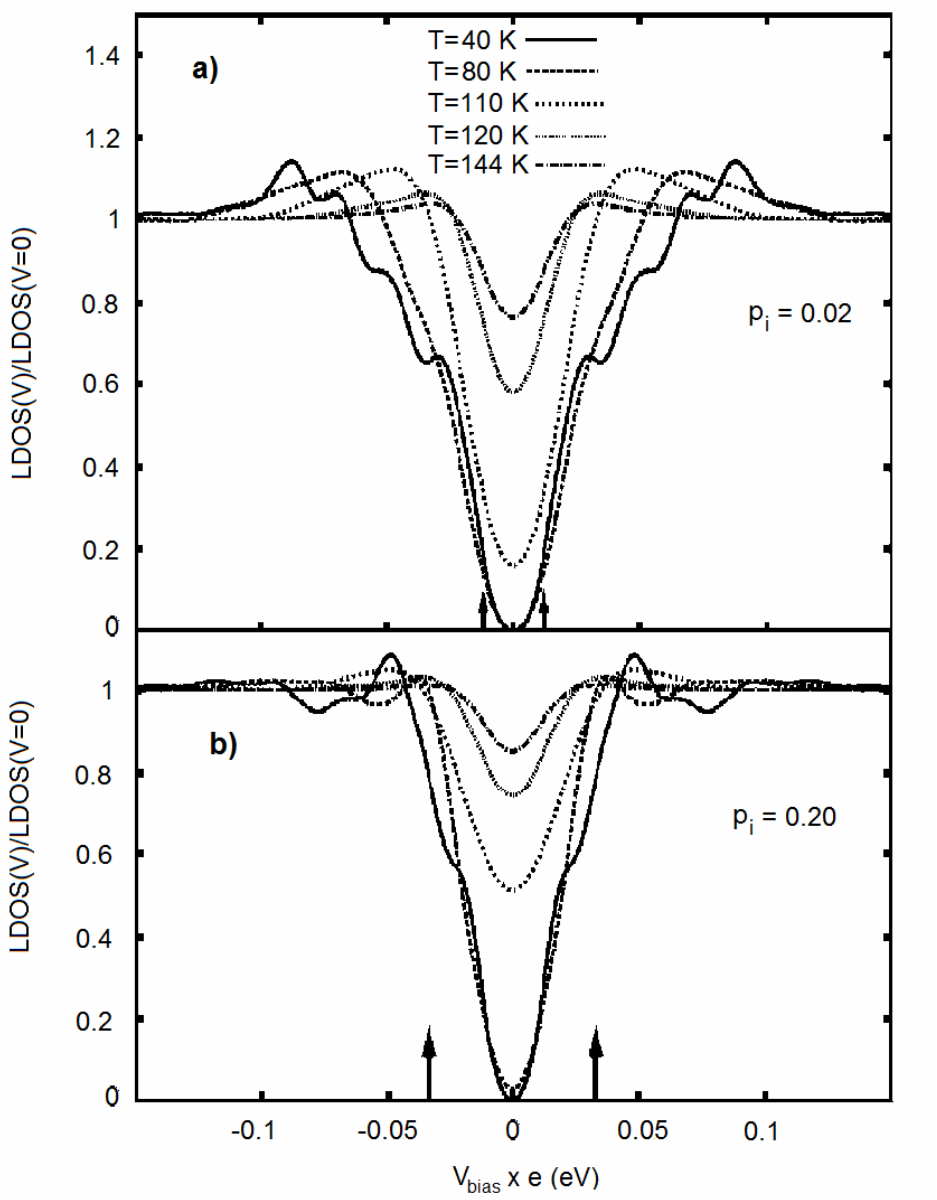

Figura 4.2.11: Densidades de estados locais normalizadas para um sistema desordenado com 42x42 sítios e dopagem média igual a 0,11, para vários valores de temperatura. a) Região com baixa concentração local de cargas $\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}02\right)$. b) Região com alta concentração local de cargas $\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}20\right)$. As setas indicam os valores dos gaps supercondutores locais do tipo onda-d para T = 40 K.

Na figura 4.2.12, são apresentadas as densidades de estados locais normalizadas para o sistema e as regiões considerados na figura 4.2.7b: dopagem média igual a 0,21 e concentrações de cargas locais iguais a 0,09 e 0,30.

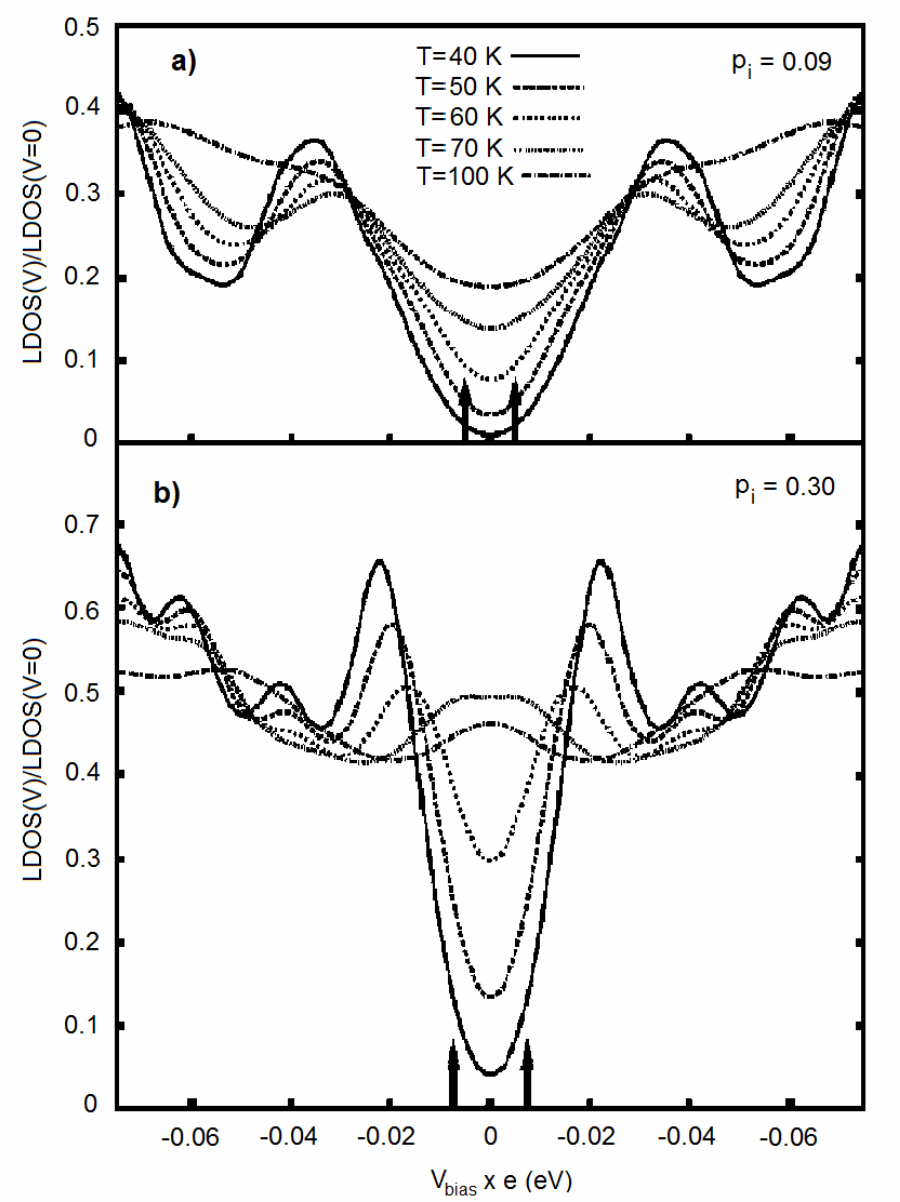

Figura 4.2.12: Densidades de estados locais normalizadas para um sistema desordenado com 42x42 sítios e dopagem média igual a 0,21, para diferentes valores de temperatura. a) Região com baixa concentração local de cargas $\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}09\right)$. b) Região com alta concentração local de cargas $\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}30\right)$. As setas indicam os valores dos gaps supercondutores locais do tipo onda-d para T = 40 K.

Analisando as curvas das figuras 4.2.11 e 4.2.12 para baixas temperaturas, podemos constatar a seguinte tendência: nas regiões com menores concentrações locais de cargas (figura 4.2.11a e figura 4.2.12a), os gaps onda-*d* locais (sinalizados pelas setas) são muito menores do que os gaps observados pelos picos das respectivas densidades de estados locais, que identificaremos como $\Delta_{LDOS}\left(\vec{r}_i,\overline{p}_0,T\right)$, enquanto que nas regiões com maiores

concentrações locais de cargas (figura 4.2.11b e figura 4.2.12b) o gap medido pelos picos da LDOS está mais próximo do gap onda-*d* obtido para aquela região.

Por exemplo, na região com baixa concentração de cargas $\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}02\right)$ do sistema com nível de dopagem médio igual a 0,11 $\left(\overline{p}_0=0{,}11\right)$, o gap onda-*d* local em T = 40 K vale, aproximadamente, 13 meV (figura 4.2.7a e setas da figura 4.2.11a), enquanto que o gap observado pelos picos da LDOS nessa temperatura vale algo em torno de 80 meV (curva em linha cheia da figura 4.2.11a). Já na região com alta concentração de cargas $\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}20\right)$ desse mesmo sistema, o gap onda-*d* local para T = 40 K vale $\Delta_d\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}20,\overline{p}_0=0{,}11,T=40K\right)$ ~ 33 meV (figura 4.2.7a e setas da figura 4.2.11b) e o gap obtido pela curva de densidade de estados locais está próximo de 40 meV (curva em linha cheia da figura 4.2.11b). O mesmo padrão é verificado no sistema com dopagem média igual a 0,21 $\left(\overline{p}_0=0{,}12\right)$: na região com baixa concentração local de cargas $\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}09\right)$, tém-se $\Delta_d\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}09,\overline{p}_0=0{,}21,T=40K\right)\sim 5{,}5$ meV (figura 4.2.7b e setas da figura 4.2.12a) e $\Delta_{LDOS}\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}09,\overline{p}_0=0{,}21,T=40K\right)\sim 38$ meV (curva em linha cheia da figura 4.2.12a), e na região com alta concentração local de cargas $\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}30\right)$, temos que $\Delta_d\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}30,\overline{p}_0=0{,}21,T=40K\right)\sim 8$ meV (figura 4.2.7b e setas da figura 4.2.12b) e $\Delta_{LDOS}\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}30,\overline{p}_0=0{,}21,T=40K\right)\sim 21$ meV (curva em linha cheia da figura 4.2.12b).

À medida que a temperatura do sistema aumenta, observa-se ainda que os gaps das curvas de LDOS para as regiões com baixas concentrações locais de cargas se mantém a temperaturas muito acima do T_c previsto para o sistema (diagrama de fase $T_c(p)$ x p do detalhe da figura 4.2.9), enquanto que os gaps LDOS das regiões com altas concentrações de cargas se anulam próximos do valor de T_c.

Como exemplo desse fato, consideremos o sistema com dopagem média $\overline{p}_0=0{,}21$, cuja temperatura crítica prevista pela curva $T_c(p)$ x p da figura 4.2.9 vale $T_c\left(\overline{p}_0=0{,}21\right)\sim 80K$. As curvas de densidade estados locais para a região com baixa concentração de cargas $\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}09\right)$ mostram que o gap obtido pelos picos das LDOS $\Delta_{LDOS}\left(\vec{r}_i,\overline{p}_0,T\right)$ persistem a temperaturas muito acima de T_c registrando a existência de um gap em T = 100 K próximo de 25 meV (figura 4.2.12a). Para a região com alta concentração de carga $\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}30\right)$, entretanto, o gap LDOS já se anula antes da temperatura atingir 70 K

(figura 4.2.12b). A mesma tendência se observa para o sistema com $\overline{p}_0 = 0{,}11$ da figura 4.2.11, com o gap LDOS da região com alta concentração $\left(p\left(\vec{r}_i\right) = 0{,}20\right)$ (figura 4.2.11b) se fechando antes do gap LDOS para a região com baixa concentração $\left(p\left(\vec{r}_i\right) = 0{,}02\right)$ (figura 4.2.11b), apesar de ambos se manterem não-nulos para temperaturas acima do T_c previsto para essa dopagem média que é $T_c\left(\overline{p}_0 = 0{,}11\right) \sim 70K$ (figura 4.2.9).

Estes resultados podem ser interpretados, no contexto da separação eletrônica de fase, da seguinte maneira: com a redução da temperatura do sistema, a condição termodinâmica de menor energia livre ao longo planos de condução (planos CuO_2) é aquela em que surgem grãos com altas e baixas densidades de cargas separados por uma barreira de potencial V_g. A redução da temperatura faz essa barreira aumentar, segregando ainda mais o sistema, de tal forma que as cargas se encontram confinadas dentro de poços de potencial de tamanho V_g. Portanto, ao invés de pares de Cooper se formando entre elétrons uniformemente distribuídos ao longo dos planos CuO_2 sobre o mar de Fermi e atraídos mutuamente por meio de uma interação via fônon (vibrações da rede), como ocorre nos supercondutores metálicos, nos supercondutores cupratos os pares de Cooper se formariam entre os elétrons que ocupam os estados ligados de maiores energias no interior desses grãos ou poços de potencial.

Para se ter uma ideia da ordem de grandeza dessas energias, calculamos as autoenergias de uma partícula submetida a um potencial do tipo poço finito de geometria circular de raio a e profundidade V_g, partindo da equação de Schrödinger independente do tempo. O procedimento para a obtenção das autoenergias da partícula para os estados ligados ($E < V_g$), se encontra no Apêndice. A figura 4.2.13 mostra um exemplo desse tipo de cálculo, com a relação das autoenergias de uma partícula submetida a um poço de profundidade $V_g = 270$ meV o que, segundo a equação (4.2.10) representa um sistema com dopagem média igual a 0,2 a baixas temperaturas, e raio a = 16 Å, que equivale a uma região no plano CuO_2 abrangendo 4 sítios com parâmetro de rede igual a 4 Å, valor típico das estruturas de perovskitas dos cupratos [5].

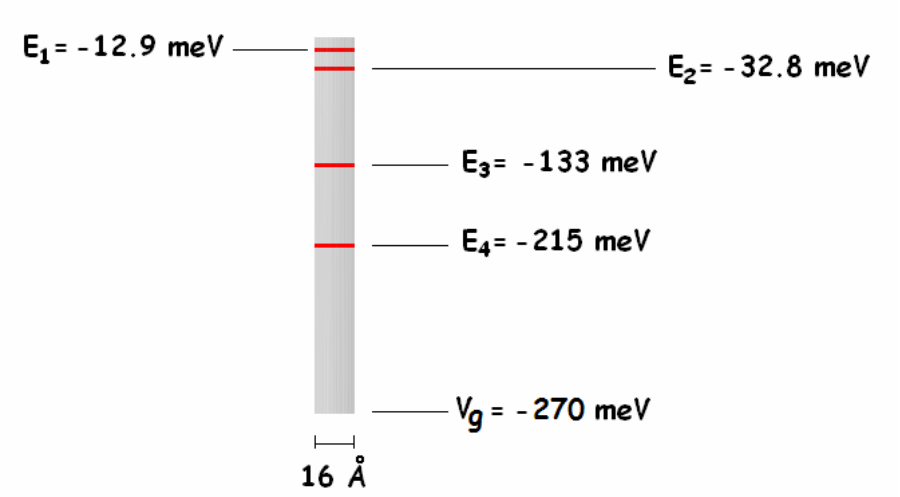

Figura 4.2.13: Autoenergias dos estados ligados de uma partícula submetida a um poço finito circular de raio a = 16 Å e profundidade V_g = 270 meV.

A figura 4.2.13 mostra que as duas autoenergias mais próximas do nível de Fermi valem E_1 = - 12,9 meV e E_2 = - 32,8 meV. No cenário de separação de cargas proposto, as regiões com maiores concentrações locais de cargas têm mais níveis de energia preenchidos do que as regiões com menores concentrações de cargas, de tal forma que a energia necessária para se romper a ligação dos pares de Cooper e medir os gaps nos experimentos de STM $\left(\Delta_{LDOS}\right)$ nas regiões com altas concentrações de cargas, é da mesma ordem de grandeza dos gaps supercondutores locais, ou seja, $\Delta_{LDOS}\left(\rho_i \approx 2\overline{\rho}\right) \approx \Delta_d\left(\rho_i \approx 2\overline{\rho}\right)$, onde $\overline{\rho}$ é a densidade de cargas média do sistema. Por outro lado, para se quebrar os pares de Cooper formados nas regiões com menores concentrações de cargas, é preciso acessar os níveis de energia mais profundos do poço, o que torna os valores dos gaps LDOS dessas regiões bem maiores, ou seja, $\Delta_{LDOS}\left(\rho_i << \overline{\rho}\right) \approx \Delta_d\left(\rho_i << \overline{\rho}\right) + E_2$, onde E_2 é p segundo nível de energia mais energético dos estados ligados do poço de potencial que separa os domínios eletrônicos.

Outra característica peculiar que essa abordagem é capaz de reproduzir e dar uma interpretação é a estrutura em "V" obtida para baixos valores de bias em certas regiões do plano de CuO_2, em medições de STM [47], conforme apresentado no quadro da direita da figura 1.4.6. Esse perfil também é obtido em algumas curvas de densidade de estados local calculadas para sistemas com desordem eletrônica, como se pode observar pelas curvas apresentadas na figura 4.2.14. Os cálculos foram feitos em uma rede 36x36 para um sistema com dopagem média igual a 0,16 $\left(\overline{p}_0 = 0{,}16\right)$. As curvas mostram a evolução do gap LDOS

em função da temperatura, para uma região com concentração local de cargas igual a 0,25 $\left(p\left(\vec{r}_i\right)=0{,}25\right)$.

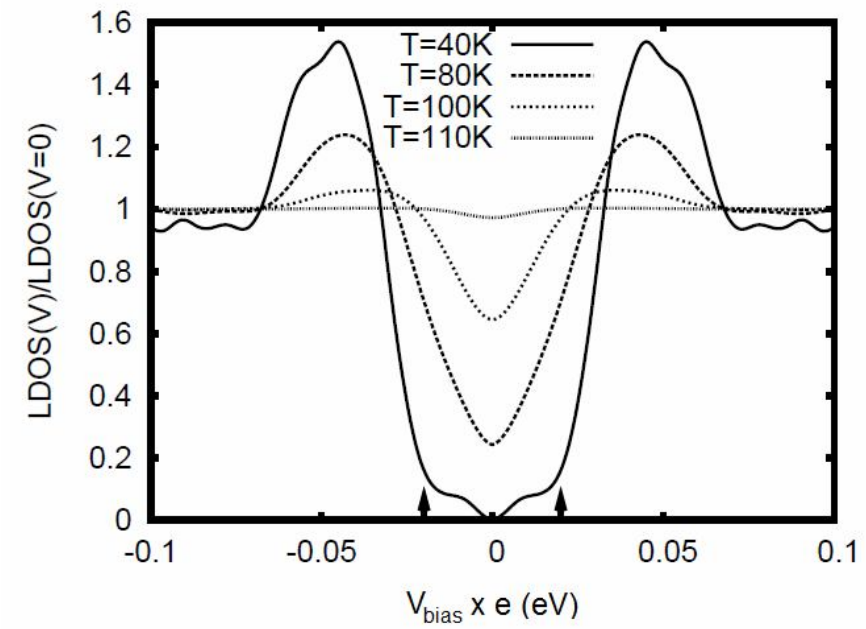

Figura 4.2.14: Evolução das curvas de densidades de estados locais em função da temperatura, em uma rede 36x36, para um sistema com densidade de carga média $\overline{p}_0 = 0{,}16$ e concentração local de cargas igual a 0,25. Em T = 40 K, é possível observar a estrutura em "V" que aparece em alguns dados de STM [47].

A figura 4.2.14 mostra a ocorrência de uma estrutura em "V" na curva LDOS para T = 40 K semelhante ao que é observado em algumas curvas obtidas por STM. Segundo a interpretação proposta, os picos que provocam essa estrutura se referem ao gap onda-*d* local que, para o sistema com dopagem média 0,16 e baixas temperaturas, vale, aproximadamente 16 meV (figura 4.2.8), sendo identificado na figura 4.2.14 pelas setas. Assim, o elevado valor do gap LDOS obtido pela curva para T =40 K (~ 45 meV) seria a energia necessária para acessar os níveis dos poços de potencial de valor V_g nos quais os pares de Cooper são formados.

4.2.1.2.3. Curva da temperatura de pseudogap para sistemas não-homogêneos

Como último resultado desta seção, iremos mostrar a estimativa obtida para o comportamento da temperatura de pseudogap $T^*\left(\overline{p}_0\right)$ em função da dopagem média do sistema, para sistemas com distribuição não-homogênea de cargas. Isso é feito monitorando os maiores valores de temperaturas nas quais os gaps supercondutores locais se anulam

$\Delta_d\left(\rho_i, T^*\left(\overline{\rho}\right)\right) \to 0$, para cada valor de dopagem média $\overline{\rho}$. A figura 4.2.15 apresenta a curva de pseudogap obtida considerando sistemas não-homogêneos com os mesmos níveis de dopagens médias utilizados para construir a curva $T_c(p)$ x p da figura 4.2.9.

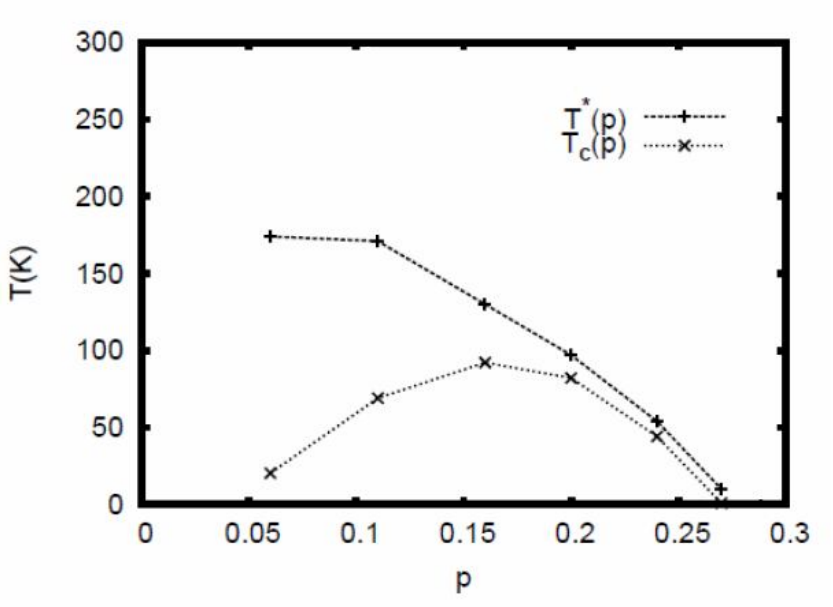

Figura 4.2.15: Temperatura critica $T_c(p)$ e temperatura de pseudogap $T^*(p)$ obtidas em redes 42x42 para sistemas com diferentes dopagens médias e distribuição não-homogênea de cargas.

As curvas da figura 4.2.15 reproduzem com boa concordância os dados experimentais para o Bi2212, apresentando o perfil universal do diagrama de fase dos cupratos [22], que se encontra na figura 4.2.16. Resumindo os resultados apresentados nesta seção, podemos dar a seguinte interpretação para as diferentes escalas de energia observadas nos cupratos: abaixo de uma temperatura de transição de ordem eletrônica ($T^0(p)$ na figura 4.2.16), os planos de condução começam a nuclear domínios eletrônicos com altas e baixas densidades de cargas locais, confinadas em poços de potencial de profundidade V_g. Quando a temperatura atinge um valor igual a temperatura de pseudogap $T^*(p)$, as cargas confinadas nos grãos eletrônicos começam a formar pares de Cooper. Dentro desse contexto de formação de pares de Cooper em diferentes regiões e diferentes temperaturas, a temperatura de pseudogap pode ser entendida como sendo a maior temperatura crítica local do composto $T^*(p) \geq T_c(i, p)$ [73,89]. A transição para resistividade nula do material como um todo ocorre quando a temperatura do sistema é baixa o suficiente ($T \leq T_c(p)$) para que a energia de acoplamento Josephson entre os grãos que se encontram no estado supercondutor separados pela barreira de potencial V_g, é da mesma ordem de grandeza da energia de agitação térmica, possibilitando coerência de longo alcance entre os grãos e a circulação da corrente supercondutora no material.

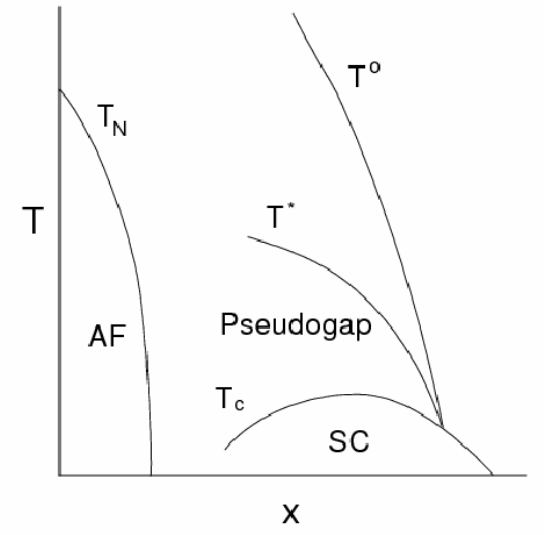

Figura 4.2.16: Diagrama de fase completo dos cupratos de alta T_c, com a identificação das três principais escalas de energia [22].

4.2.2. CÁLCULOS COM A DISTINÇÃO LOCAL DO ESTADO DE SPIN DA PARTÍCULA

Nesta subseção, apresentaremos alguns estudos preliminares realizados resolvendo-se o sistema de equações de Bogoliubov-de Gennes pela Teoria de Campo Médio, quando mantemos os dois termos do somatório do Hamiltoniano de interação atrativa $\hat{H}_V$, da equação (3.3.6), sem fazer a suposição da seção 3.3 onde consideramos estes termos iguais:

$$\hat{H}_V = \frac{1}{2}\sum_{i,\delta} V_i \left(\hat{c}^+_{i+\delta\downarrow}\hat{c}^+_{i\uparrow}\hat{c}_{i\uparrow}\hat{c}_{i+\delta\downarrow} + \hat{c}^+_{i+\delta\uparrow}\hat{c}^+_{i\downarrow}\hat{c}_{i\downarrow}\hat{c}_{i+\delta\uparrow} \right). \tag{4.2.17}$$

O desenvolvimento das equações do sistema BdG que se obtém para esse caso foi apresentado na seção 3.4. Vimos que, ao invés de uma matriz BdG de tamanho 2*N* x 2*N*, onde *N* é o número de sítios da rede, precisamos diagonalizar duas matrizes BdG de tamanhos 2*N* x 2*N*. Com as amplitudes dos autovetores $u^{(n)}_{\uparrow}$, $v^{(n)}_{\downarrow}$ e os autovalorese associados $E^{1(n)}$ de uma matriz (3.4.29), e as soluções $u^{(n)}_{\downarrow}$, $v^{(n)}_{\uparrow}$ e $E^{2(n)}$ da outra matriz (3.4.30), podemos calcular a amplitude de gap onda-*d* supercondutora local $\Delta_d\left(\vec{r}_i\right)$, através de (3.4.51) e (3.4.52), e as densidades de cargas locais com spin para cima $\left\langle \hat{n}_{i\uparrow} \right\rangle$ e spin para baixo $\left\langle \hat{n}_{i\downarrow} \right\rangle$, dadas por (3.4.54) e (3.4.55).

Uma grandeza importante que essa abordagem também nos permite calcular é a magnetização local $M\left(\vec{r}_i\right)$:

$$M\left(\vec{r}_i\right) = \left\langle \hat{n}_{i\uparrow} \right\rangle - \left\langle \hat{n}_{i\downarrow} \right\rangle. \tag{4.2.18}$$

Desta forma, podemos acompanhar o comportamento magnético do sistema frente a variações da temperatura e confrontá-lo com o surgimento da fase supercondutora. Apresentaremos a seguir, alguns cálculos realizados em sistemas com distribuições homogêneas de cargas $\overline{p}_0$, utilizando os parâmetros de simulação adotados por Chen e Ting [64], a fim de reproduzir as curvas $\Delta_d\left(\vec{r}_i\right)$ x T e $M\left(\vec{r}_i\right)$ x T obtidas por eles e testar o algoritmo computacional implementado para esta tese. Logo, o valor de hopping de segundos vizinhos considerado foi $t_1 = -0{,}25t$ e o valor do potencial atrativo foi $V = t$, sendo t o hopping de primeiros vizinhos.

A figura 4.2.17 mostra a evolução do gap onda-d Δ_d e do valor máximo da magnetização da rede $\max\left[M\left(\vec{r}_i\right)\right]$, obtidos para um sistema homogêneo com densidade média de buracos igual a 0,15 (ou densidade média de elétrons 0,85), considerando o potencial de repulsão coulombiana igual a 2,44t (U = 2,44t). Na letra a) da figura 4.2.17, encontram-se os resultados apresentados por Chen e Ting para uma rede de tamanho 42x24 e na letra b) os resultados obtidos com o algoritmo computacional implementado, utilizando uma rede24x12 (24 colunas x 12 linhas).

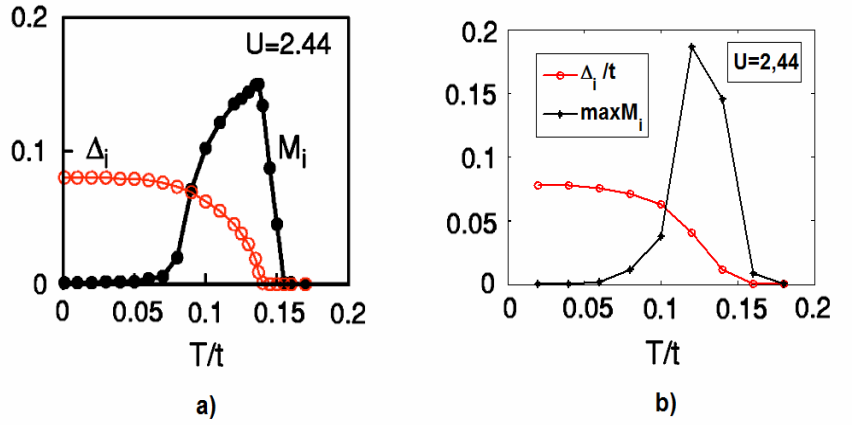

Figura 4.2.17: Variação da amplitude de gap supercondutor e do valor máximo da magnetização, em função da temperatura, para um sistema com dopagem média de buracos igual a 0,15 (ou dopagem média de elétrons igual a 0,85). a) Resultados obtidos por Chen e Ting [64] para uma rede 42x24. b) Cálculos realizados após a implementação computacional das equações BdG apresentadas na seção 3.4 desta tese, para uma rede de tamanho 24x12 (24 linhas x 12 colunas).

Comparando-se as curvas das letras a) e b) da figura 4.2.17, verifica-se que, mesmo utilizando uma rede bem menor do que a utilizada pela referência [64], foi possível reproduzir com êxito grande parte das ordens de grandeza e do comportomento esperado para o gap supercondutor e para a magnetização do sistema. Observa-se, por exemplo, que as duas

curvas prevêem um gap onda-*d* para baixas temperaturas em torno de 0,08*t*, apesar de diferirem em cerca de 0,02*t* para a temperatura em que esse gap deve ser nulo (0,14*t* para a referência e 0,16*t* para os cálculos apresentados nesta tese). A temperatura na qual as curvas de $\Delta_d\left(\vec{r}_i\right)$ e $\max\left\lfloor M\left(\vec{r}_i\right)\right\rfloor$ se interceptam também apresenta pouca diferença de uma rede para outra. Para a rede 42x24, este ponto se encontra próximo de 0,08*t* e para a rede 24x12 a interseção ocorre em 0,10*t*.

Os pontos mais discrepantes entre as duas curvas são os valores máximos da curva de magnetização (~0,15 para a referência e ~0,19 para os cálculos da tese) e a temperatura estimada para a perda do comportamento magnético do sistema (~0,155*t* para a rede 42x24 e ~0,18*t* para a rede 24x12).

Utilizando o valor de hopping de primeiros vizinhos adotado nos cálculos apresentados na seção 4.2.1.1 (*t* = 0,15 eV), podemos estimar os valores desses pontos em unidades de elétron-Volts e Kelvin, sabendo que 1/40 eV é a energia térmica à temperatura ambiente (298 K). Desse modo, obtivemos as seguintes estimativas: gap onda-*d* para baixas temperaturas $\Delta_d\left(T\to 0\right)\approx$ 12 meV, temperatura crítica na qual o gap onda-*d* se anula $T_c\left(\Delta_d\to 0\right)\approx 268$ K e temperatura de perda de magnetização $T\left(M_i\to 0\right)\approx 304$ K. O valor do gap supercondutor está coerente com o valor médio de gap onda-*d* estimado para um sistema com densidade média de cargas igual a 0,15 que, de acordo com a curva Δ_d^{av} x $\overline{p}_0$ da figura 4.2.8, deve ser $\Delta_d^{av}\left(\overline{p}_0, T\to 0\right)\approx 15$ meV. Já a temperatura crítica estimada apresenta um valor muito maior do que as temperaturas críticas típicas dos cupratos supercondutores, que se situam entre ~ 30 K para compostos da série $La_{(2-x)}Sr_xCuO_2$ e ~ 100 K para a série dos $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ [5].

Esta grande diferença entre o T_c estimado e o T_c real reforça a tese de que, para reproduzir o comportamento dos cupratos supercondutores, a hipótese da desordem eletrônica de cargas é essencial. Conforme vimos nos estudos apresentados nas seções anteriores, quando inserimos a desordem eletrônica e calculamos T_c como sendo a temperatura de coerência de longo alcance devido ao acoplamento Josephson entre grãos ricos em cargas e grãos pobres de cargas, não somente o valor de T_c estimado diminui como o perfil de domo da curva T_c x *p* é reproduzido (figura 4.2.9). Outra razão para essa diferença reside no fato de considerarmos nestas simulações um potencial atrativo constante igual a *t*, independente da temperatura e da concentração de cargas média do sistema.

Para interpretar o valor da temperatura em que a magnetização local desaparece $T(M_i \to 0)$, precisamos investigar que tipo de ordenamento magnético surge no sistema, analisando os valores locais da magnetização na temperatura em que a magnetização do sistema atinge o seu valor máximo (T~0,12t). A figura 4.2.18a apresenta um mapa de cores associado aos valores das magnetizações locais em cada sítio da rede 24x12. As cores vermelhas se referem a valores positivos de M_i e as cores azuis a valores negativos. Na figura 4.2.18b, apresentamos a variação dos valores de M_i ao longo dos 24 sítios da 6ª coluna da rede, indicada pela seta branca da figura 4.2.18a.

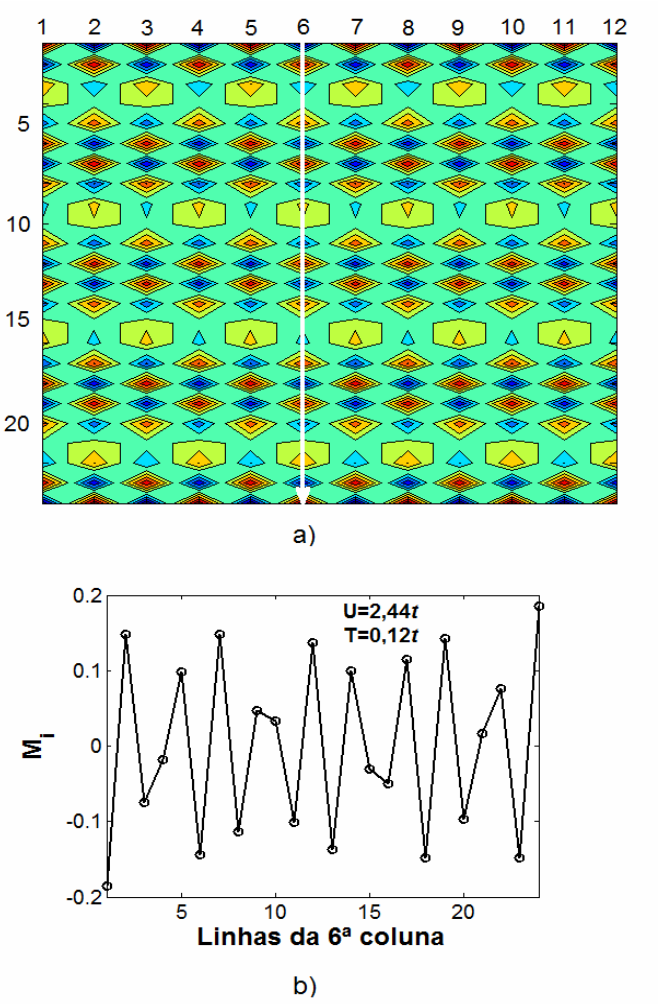

Figura 4.2.18: Distribuição espacial da magnetização local do sistema 24x12 e densidade média igual a 0,15, para U = 2,44t e T = 0,12t. a) Mapa de cores indicando as regiões com valores positivos (em vermelho) e negativos (em azul) de Mi. b) Variação de M_i ao longo dos 24 sitios da 6ª colunas da rede (seta branca).

Pela figura 4.2.18 percebe-se que, em T = 0,12t, o sistema apresenta um ordenamento antiferromagnético, onde o spin de um sítio é cercado por sítios primeiros vizinhos com orientações de spin opostas. Logo, a temperatura acima da qual o sistema perde a

magnetização é a temperatura de Nèel, que no caso das curvas apresentadas na figura 4.2.17, vale, $T_{Nèel} \approx 304$ K. A análise comparativa do perfil das curvas de gap supercondutor e máxima magnetização local da figura 4.2.17, nos permite inferir que existe uma competição entre a fase supercondutora e o ordenamento antiferromagnético. Quando a temperatura atinge cerca de 0,1*t*, a amplitude de gap começa a cair mais rapidamente equanto que o valor da magnetização aumenta bruscamente.

Essa competição antiferromagnetismo-supercondutividade (AF-SC) pode ser ainda mais evidenciada quando comparamos das curvas $\Delta_d\left(\vec{r}_i\right)$ x T e $M\left(\vec{r}_i\right)$ x T obtidas para sistemas com níveis de dopagens médias diferentes. Na figura 4.2.19, apresentamos cálculos realizados para redes 24x12 considerando potencial de repulsão coulombiana U = 2,52t e três valores diferentes de concentrações médias de buracos: 0,10, 0,15 e 0,20. Nessas simulações, utilizamos para t, t_1 e V os mesmos valores para os cálculos das figuras 4.2.17 e 4.2.18.

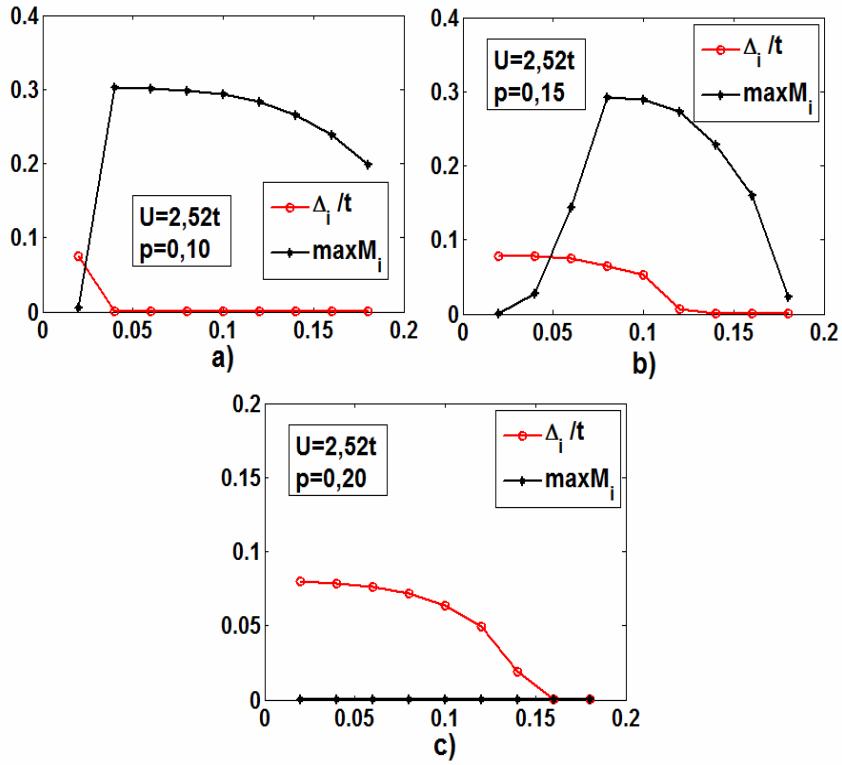

Figura 4.2.19: Curvas da amplitude de gap supercondutor e máxima magnetização local, em função da temperatura, para uma rede 24x12, U = 2,52t e três valores de concentrações médias de buracos: a) $p = 0{,}10$, b) $p = 0{,}15$ e c) $p = 0{,}20$.

A figura 4.2.19 mostra que, para sistemas com baixas concentrações de cargas, há um predomínio da ordem antiferromagnética isolante sobre a fase supercondutora. Na hipótese da existência de uma transição de fase com separação eletrônica nos cupratos supercondutores,

utilizada na seção 4.2.1.2 para explicar os gaps locais acima de T_c dos dados de STM e as curvas de T_c e pseudogap (T*) dos diagramas de fase desses materiais, devemos esperar que, a baixas temperaturas e nos grãos com baixas concentrações locais de cargas, os portadores apresentam uma orientação antiferromagnética, com gaps onda-*d* locais pequenos, mas gaps das curvas de LDOS elevados em razão dos pares de Cooper nessas regiões se formarem em níveis de energia profundos, conforme a análise das autoenergias dos estados ligados permitidos no poço de potencial finito da figura 4.2.13. Nos grãos com alta concentração de cargas, devemos encontrar o contrário: gaps onda-*d* maiores e gaps LDOS da mesma ordem de grandeza dos gaps supercondutores. A verificação dessas hipóteses será listada, no capítulo das conclusões e considerações finais, como um dos possíveis trabalhos futuros a serem desenvolvidos a partir desta tese.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese, foram estudados alguns aspectos anômalos que são observados em medidas experimentais feitas com materiais supercondutores cupratos de altas temperaturas críticas e que não são explicados por nenhum modelo proposto até o momento.

A resposta diamagnética precursora observada em amostras maciças (*bulk*) do composto $La_{(2-x)}Sr_xCuO_2$ foi reproduzida utilizando-se um modelo do Estado Crítico que inclui a influência de flutuações termodinâmicas na magnetização de pequenos grãos de tamanhos da ordem do comprimento de coerência do material (~ 3nm), que se formam acima de T_c e contém um quanta de fluxo. Os ajustes das curvas de magnetização calculadas com os dados experimentais permitiram estimar uma lei de potência, para temperaturas acima de T_c, de expoente 3/2.

Os dados experimentais de medidas de STM para compostos da série $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ foram analisados segundo a Teoria de Campo Médio de Bogoliubov-de Gennes. O comportamento universal em formato de domo da curva T_c x p observada nos cupratos foi reproduzida quando se considerou distribuições não-homogêneas de cargas pelos sítios da rede. Para o mecanismo responsável por essa não-homogeneidade eletrônica, foi utilizada a Teoria de Cahn-Hilliard, originalmente proposta para descrever processos de separação de fase em ligas metálicas. No contexto desta teoria, abaixo de uma temperatura de separação de fase (T_{ps}), torna-se termodinamicamente mais favorável para o sistema a formação de grãos com altas e baixas concentrações locais de cargas separados por uma barreira de potencial V_g, que depende tanto da dopagem média de portadores no material (p) quanto da temperatura do sistema. Para a dependência desse potencial com a temperatura, utilizamos a lei de potência de 3/2 obtida com os cálculos do diamagnetismo precursor acima de T_c, considerando T_{ps} como sendo a temperatura na qual V_g se anula. Como o valor de T_{ps} também é dependente da dopagem média, utilizamos a curva da temperatura de transição de ordenamento de cargas T_{co}, obtidas em medidas de ressonância quadrupolar nuclear (NQR)

para o composto Bi2212 (figura 1.4.2), como estimativa. Para o ajuste da dependência de V_g com a dopagem média, foram utilizados os valores médios da amplitude de gap supercondutora, a baixas temperaturas, medidos por STM para a série Bi2212.

No cenário apresentado, esses grãos eletrônicos se comportam como poços de potencial de profundidade V_g, onde a supercondutividade se desenvolve entre os elétrons dos estados ligados mais energéticos. Desta forma, para uma determinada temperatura abaixo da temperatura de pseudogap do material $T^*(\overline{\rho})$, existem grãos supercondutores separados por uma barreira de potencial V_g, de maneira semelhante com o que ocorre com as junções Supercondutor-Isolante-Supercondutor (S-I-S) em supercondutores granulares. Logo, a temperatura crítica de transição para resistividade nula (T_c), observada nos diagramas de fase dos cupratos, só se torna possível quando a energia de acoplamento Josephson E_J for equivalente à energia de agitação térmica k_BT do sistema. Essa hipótese de confinamento não-homogêneo de cargas em poços de potencial permite ainda que se dê uma interpretação física para o ponto de dopagem média ótima da curva T_c x p dos cupratos (detalhe da figura 4.2.9). Se a dopagem média for muito pequena, mesmo as cargas que se encontram nos grãos com altas concentrações não estarão em um nível de energia grande o suficiente que permita a formação dos pares de Cooper. Por outro lado, se a dopagem média for muito alta, a repulsão coulombiana poderá ser grande o suficiente para impedir a ligação supercondutora. Na dopagem ótima, os formadores dos pares, pertencentes aos grãos com altas e baixas concentrações de cargas, ocupam os estados ligados mais energéticos possíveis e a repulsão coulombiana não é forte o bastante para romper os pares.

A análise das curvas das densidades de estados locais (LDOS) obtidas resolvendo-se as equações BdG para sistemas com desordem eletrônica, foi capaz de apresentar uma explicação para os valores de gap, das curvas de condutância por tunelamento (dI/dV) locais em experimentos de STM, medidos bem acima de T_c (pseudogaps). O resultado da análise indica que os altos gaps LDOS, para baixas temperaturas, que ocorrem nas regiões com baixas concentrações locais de cargas, estão associados à energia necessária para se atingir os pares de Cooper localizados no "fundo" dos poços de potencial. Isso explica porque os gaps LDOS das regiões com altas concentrações locais de cargas, a baixas temperaturas, apresentam a mesma ordem de grandeza dos gaps onda-*d* locais.

Como análise preliminar da relação entre o ordenamento antiferromagnético dos spins e a fase supercondutora dos cupratos, foi realizado um estudo com base da Teoria BdG incluindo a distinção do estado local de spin da partícula. Os estudos realizados em sistemas

homogêneos sugerem a existência de uma competição antiferromagnetismo-supercondutividade (AF-SC) na transição, com o predomínio do caráter antiferromagnético em sistemas com baixa dopagem média e da fase supercondutora em sistemas com alta dopagem média. A investigação da competição local entre as fases AF e SC, em sistemas com desordem eletrônica, será uma continuação natural dos trabalhos dessa tese e da última seção do capítulo 4.

Outras possibilidades que poderão ser exploradas como forma de aprimorar este trabalho são:

- Paralelização de rotinas e aproveitamento das propriedades de esparsidade das matrizes BdG (figura 3.3.4), para aumentar as dimensões das redes utilizadas nos cálculos;
- Utilização dos parâmetros da equação da Cahn-Hilliard para estudar a influência da velocidade de resfriamento do material, obtendo diferentes perfis de distribuições não-homogêneas de cargas. O tempo de recozimento pode ser uma possível razão para que diferentes equipes obtenham resultados distintos para o mesmo composto;
- Utilização de abordagens microscópicas para estimar valores de parâmetros usados em modelos fenomenológicos (ex.: resistividade e susceptibilidade locais), com o intuito de: reproduzir outros dados anômalos registrados em amostras maciças (bulk) de cupratos, como a ocorrência do efeito Nernst a temperaturas bem acima de Tc [70], a análise do quenching de operação (perda da supercondutividade por brusco aquecimento) e o auxílio no projeto de equipamentos que fazem uso de supercondutores cupratos.

Os resultados desta tese que foram apresentados no capítulo 4, renderam publicações com a participação do autor [76,90-93], cujos trabalhos foram expostos em conferências nacionais e internacionais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162 (1957).

[2] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).

[3] Disponível em: <http://chemistry.pixel-online.org/EP_home. php?id=03&tp=03 >. Acesso em: 15 de maio de 2011.

[4] H. K. Onnes, Leiden Comm. 120 b, 122 b, 124 (1911).

[5] C. P. Poole Jr et al. *Superconductivity*. 2 ed. London: Academic Press, 2007.

[6] F. London, H. London, Proc. Roy. Soc. (London) A **149**, 71 (1935).

[7] V. L. Ginzburg, L. D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).

[8] A. A. Abrikosov, Soviet Physics JETP **5**, 1174 (1957).

[9] T. P. Sheahen. *Introduction to High-Temperature Superconductivity*. New York and London: Plenum Press, 1994.

[10] H. Fröhlich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).

[11] Disponível em: <http:// hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/coop.html>. Acesso em: 15 de maio de 2011.

[12] L. N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).

[13] I. Giaver, Phys. Rev. Lett. **5**, 147 (1960).

[14] A. Mourachine, Mod. Phys. Lett. **19**, 743 (2005).

[15] B. Josephson, Phys. Lett. **1**, 251 (1962).

[16] J. G. Bednorz, K. A. Muller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).

[17] M. K. Wu et al, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987).

[18] L. Gao et al, Physica C **235-240**, 1493 (1994).

[19] Disponível em: < http://www.ccas-web.org/superconductivity/>. Acesso em: 15 de maio de 2011.

[20] Disponível em: < http://en.wikipedia.org/wiki/Superconductivity>. Acesso em: 15 de maio de 2011.

[21] J. R. Kirtley et al., Nat. Phys. **2**, 190 (2006).

[22] T. Timusk, B. Statt, Rep. Prog. Phys. **62**, 61 (1999).

[23] Y. Ando et al, Phys. Rev. B **60**, 12475 (1999).

[24] M S. Osofsky et al, Phys. Rev. Lett. **71**, 2315 (1993).

[25] N. P. Ong. *Physical Properties of High Temperature Superconductors*. vol. II. ed. D. M. Ginsberg. Singapore: World Scientific, 1990.

[26] M. Suzuki, T. Watanabe, Phys. Rev. Lett. **63**, 865 (1989).

[27] C. Renner et al, Phys. Rev. Lett. **80**, 149 (1998).

[28] J. R. Kirtley et al, Nature **373**, 225 (1995).

[29] H. Alloul, T. Ohno, P. Mendels, Phys. Rev. Lett. **63**, 865 (1989).

[30] H. Yasouka et al. *Strong Correlations and Superconductivity*. vol. 89. Berlin: Springer Series in Solid State Science, 1989.

[31] A. Kanigel et al, Phys. Rev. Lett. **101**, 137002 (2008).

[32] P. M. Singer, A. W. Hunt, T. Imai, Phys. Rev. Lett. **88**, 047602 (2002).

[33] J. L. Tallon, J. W. Loram, Physica C **349**, 53 (2001).

[34] M. Le Tacon et al, Nature Physics **2**, 537 (2006).

[35] V. J. Emery, S. A. Kivelson, Nature (London) **374**, 5434 (1995).

[36] V. J. Emery, S. A. Kivelson, J. M. Tranquada, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96**, 8814 (1999).

[37] T. Egami, S. J. L. Billinge. *Physical Properties of High-Temperature Superconductors*. vol. V. ed. D. M. Ginsberg. Singapore: World Scientific, 1996.

[38] E. S. Bozin et al, Phys. Rev. Lett. **84**, 5856 (2000).

[39] J. M. Tranquada et al, Nature (London) **375**, 561 (1995).

[40] K. A. Moler, Nature **468**, 643 (2010).

[41] V. J. Emery, S. A. Kivelson, O. Zachar, Phys. Rev. B **56**, 6120 (1997).

[42] S. A. Kivelson et al, Rev. Mod. Phys. **75**, 1201 (2003).

[43] A. Bianconi et al, Phys. Rev. Lett. **76**, 3412 (1996).

[44] M. Fujita et al, Phys. Rev. Lett. **88**, 167008 (2002).

[45] P. Abbamonte et al, Nature Phys. **1**, 155 (2005).

[46] S. Wakimoto et al. Rev. Lett. **98**, 247003 (2003).

[47] K. McElroy et al, Phys. Rev. Lett. **94**, 197005 (2005).

[48] K. K. Gomes et al, Nature **447**, 569 (2007).

[49] A. N. Pasupathy et al, Science **320**, 196 (2008).

[50] J. Bobroff et al, Phys. Rev. Lett. **89**, 157002 (2002).

[51] J. W. Loram, J. L. Tallon, W. Y. Liang, Phys. Rev. B **69**, 060502 (2004).

[52] N. N. Bogoliubov, V. V. Tolmachev, D. V. Shirkov. *A new method in the theory of superconductors*. New York: Consultants Bureau Inc., 1959.

[53] P. G. de Gennes. *Superconductivity of Metals and Alloys*. New York: W. A. Benjamin, 1966.

[54] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, A. R. Strnad, Phys. Rev. **129**, 528 (1963).

[55] U. Essmann, H. Trauble, Phys. Lett. A **24**, 526 (1967).

[56] C. P. Bean, Rev. Mod. Phys. **31**, 1964.

[57] E. H. Brandt, Phys. Rev. B **54**, 4246 (1996).

[58] E. H. Brandt, Phys. Rev. Lett. **76**, 4030 (1996).

[59] M. N. O. Sadiku. *Numerical Techniques in Electromagnetics*. 2 ed. CRC Press, 2001.

[60] M. Franz, C. Kallin, A. J. Berlinsky, Phys. Rev. B **54**, R6897 (1996).

[61] S. W. Lovesey. *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter*. ed. 1. vols. 1 & 2. Oxford USA Professional, 1987.

[62] A. Ghosal, M. Randeria, N. Trivedi, Phys. Rev. B **65**, 014501 (2002).

[63] P. I. Soinien, C. Kallin, A. J. Berlinsky, Phys. Rev. B **50**, 13883 (1994).

[64] H.-Y. Chen, C. S. Ting, Phys. Rev. B **71**, 132505 (2005).

[65] L. Cabo et al, Phys. Rev. B **73**, 184520 (2006).

[66] J. L. González, E. V. L. de Mello, Phys. Rev. B **69**, 134510 (2004).

[67] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. New York: McGraw-Hill, 1966.

[68] M. J. Qin et al, Phys. Rev. B **66**, 024516 (2002).

[69] J. Albrecht, M. Djupmyr, S. Brück, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 216211 (2007).

[70] Y. Wang, L. Lu, N. P. Ong, Phys. Rev. B **73**, 024510 (2006).

[71] A. Lascialfari et al, Phys. Rev. B **65**, 144523 (2002).

[72] A. Lascialfari et al, Phys. Rev. B **68**, 100505(R).

[73] E. V. L. de Mello, D. H. N. Dias, J. Phys. C. M. **19**, 086218 (2007).

[74] Z. L. Xiao, P. Ziemann, Phys. Rev. B **22**, 15265-71 (1996).

[75] M. C. Schabel et al, Phys. Rev. B **57**, 6090 (1998).

[76] E. V. L. de Mello, C. A. C. Passos, R. B. Kasal, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 235701 (2009).

[77] H. E. Stanley. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. New York: Oxford U. Press, 1971.

[78] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).

[79] P. C. Hohenberg, B. I. Halperin, Rev. Mod. Phys. **49**, 435 (1977).

[80] A. J. Bray, Adv. Phys. **43**, 347 (1994).

[81] E. V. L. de Mello, E. S. Caixeiro, Phys. Rev. B **70**, 224517 (2004).

[82] E. V. L. de Mello, O. T. S. Filho, Physica A **347**, 429 (2005).

[83] E. V. L. de Mello, E. S. Caixeiro, J. Phys. Chem. of Solids **67**, 165 (2006).

[84] E. V. L. de Mello, E. S. Caixeiro, J. Superc. **18**, 653 (2005).

[85] V. Ambeogakar, A. Baratoff, Phys. Rev. Lett. **10**, 486 (1963).

[86] L. Merchant et al, Phys. Rev. B **63**, 134508 (2001).

[87] H. Takagi et al, Phys. Rev. Lett. **69**, 2975 (1992).

[88] E. V. L. de Mello, D. N. H. Dias, J. Supercond. Nov. Magn. **20**, 527 (2007).

[89] D. N. Dias, E. V. L. de Mello, Physica C **460**, 1022 (2007).

[90] R. B. Kasal, E. V. L. de Mello, J. Phys.: Conf. Series **97**, 0120880 (2007).

[91] E. V. L. de Mello et al, Physica B **404**, 3119 (2009).

[92] R. B. Kasal, E. V. L. de Mello, Physica C **470**, S984 (2010).

[93] E. V. L. de Mello, R. B. Kasal, J. Supercond. Nov. Magn. **24**, 1123 (2011).

7 APÊNDICE – PARTÍCULA EM UM POÇO FINITO CIRCULAR

Apresentaremos neste apêndice, a dedução para o cálculo das autoenergias de uma partícula confinada por uma barreira de potencial V_g em uma região circular de raio a, conforme ilustrado na figura A1.

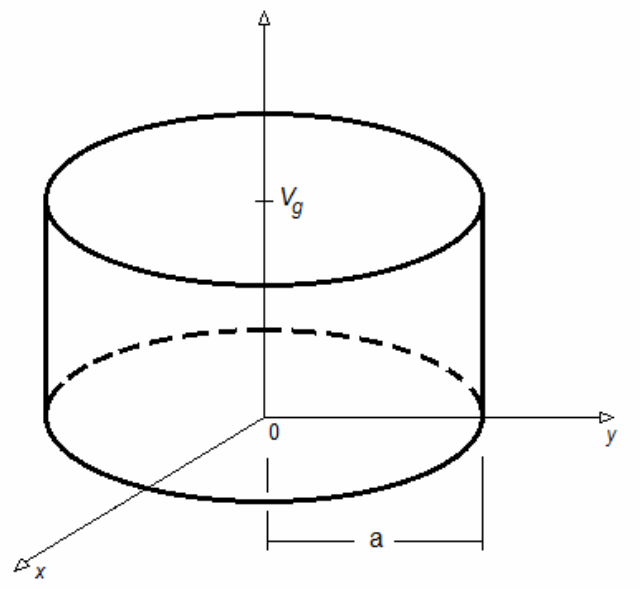

Figura A1: Barreira de potencial V_g em uma região circular de raio a.

Podemos expressar, em coordenadas cilíndricas, o potencial V que atua sobre a partícula da seguinte maneira:

$$V(\rho,\phi)\begin{cases} 0 & ,\rho < a \\ V_g & ,\rho > a \end{cases} \tag{A1}$$

A equação de Schrödinger independente do tempo para este sistema é dada por:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho^2}+\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\psi(\rho,\phi)+V(\rho,\phi)\psi(\rho,\phi)=E\psi(\rho,\phi), \tag{A2}$$

onde *m* é a massa da partícula, *E* a sua energia e $\hbar$ a constante de Planck reduzida. Tomando *a* como a escala de comprimento e $\left(-\frac{\hbar^2}{2ma^2}\right)$ como a escala para as energias, podemos reescrever a equação (A2) na sua forma adimensional:

$$-\left(\frac{\partial^2}{\partial\rho'^2}+\frac{1}{\rho'}\frac{\partial}{\partial\rho'}+\frac{1}{\rho'^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\psi(\rho',\phi)=\left[E'-V'(\rho',\phi)\right]\psi(\rho',\phi). \tag{A3}$$

Vamos procurar soluções de (A3) na forma

$$\psi(\rho',\phi)=R(\rho')\Phi(\phi). \tag{A4}$$

Substituindo (A4) em (A3) e dividindo o resultado por $R(\rho')\Phi(\phi)$ obtemos:

$$\frac{1}{R(\rho')}\left(-\frac{\partial^2}{\partial\rho'^2}-\frac{1}{\rho'}\frac{\partial}{\partial\rho'}\right)R(\rho')-\frac{1}{\rho'^2}\left(\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)=E'-V'(\rho',\phi). \tag{A5}$$

A solução geral para $\Phi(\phi)$ é obtida considerando os demais termos da equação (A5) como constantes:

$$\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi(\phi)=-m^2\Phi(\phi). \tag{A6}$$

A equação (A6) tem como solução geral:

$$\Phi(\phi)=\Phi_0 e^{im\phi}, \tag{A7}$$

onde Φ_0 é uma constante indeterminada. Devido à simetria da região em que o potencial $V(\rho,\phi)$ atua (figura A1), o valor da função de onda $\psi(\rho,\phi)$ deve ser exatamente o mesmo para um valor de ϕ qualquer quanto para $\phi+2\pi$, ou seja:

$$\Phi(\phi)=\Phi(\phi+2\pi)$$

$$\Phi_0 e^{im\phi}=\Phi_0 e^{im(\phi+2\pi)}=\Phi_0 e^{im\phi}e^{im2\pi}$$

$$1=e^{im2\pi} \quad . \tag{A8}$$

Mas, como $e^{im2\pi}=\cos(m2\pi)+i\,sen(m2\pi)$, a condição (A8) só pode ser satisfeita se:

$$m=0,\pm1,\pm2,\cdots \quad . \tag{A9}$$

Como associamos à parte radial $(R(\rho'))$ da equação (A5) a constante m^2 para escrevermos (A6), o sinal de *m* não é importante para a solução final do sistema. Por esse motivo, podemos considerar *m* positivo durante o restante desta dedução.

Vamos agora, considerar a parte radial da equação (A5) para a região em que o potencial seja não-nulo, ou seja, $V(\rho,\phi)=V_g$. Usando a constante de separação m^2, temos que:

$$\frac{1}{R(\rho')}\left(-\frac{d^2}{d\rho'^2}-\frac{1}{\rho'}\frac{d}{d\rho'}\right)R(\rho')+\frac{1}{\rho'^2}m^2=E'-V_g'. \tag{A10}$$

Vamos dividir a equação (A10) por $E'-V_g'$ e utilizar a seguinte substituição de variáveis:

$$r\equiv\sqrt{E'-V_g'}\rho'=k'\rho', \tag{A11}$$

onde $k'=\sqrt{E'-V_g'}$ é o número de onda da partícula. Com isso, a equação (A10) pode ser reescrita como:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2}-\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\right)R(r)+\frac{m^2}{r^2}R(r)=R(r)$$

$$r^2\frac{d^2R(r)}{dr^2}+r\frac{dR(r)}{dr}+\left(r^2-m^2\right)R(r)=0. \tag{A12}$$

Esta equação é conhecida como equação diferencial de Bessel e, para argumentos reais em r $\left(E'>V_g'\right)$, uma possível solução é a função de Bessel de primeiro tipo J_m:

$$J_m(r)=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{(-1)^i}{i!\Gamma(i+m+1)}\left(\frac{1}{2}r\right)^{2i+m}, \tag{A13}$$

onde Γ é a função gama:

$$\Gamma(z)=\int_0^{\infty}t^{z-1}e^{-t}dt, \tag{A14}$$

sendo z um número real ou complexo. Se z for um número n inteiro positivo, a função gama se reduz a:

$$\Gamma(n)=(n-1)!. \tag{A15}$$

Outra solução para a equação diferencial (A12), para r real, é a função de Bessel de segundo tipo Y_m:

$$Y_m(r)=\frac{J_m(r)\cos(m\pi)-J_{-m}(r)}{sen(m\pi)}. \tag{A16}$$

Para argumentos em r complexos $\left(E'<V_g'\right)$, a equação diferencial de Bessel apresenta como soluções as chamadas funções de Bessel modificadas de primeiro (I_m) e segundo (K_m) tipos:

$$I_m(r)=\sum_{i=0}^{\infty}\frac{1}{i!\Gamma(i+m+1)}\left(\frac{r}{2}\right)^{2i+m}, \tag{A17}$$

$$K_m(r)=\frac{\pi}{2}\frac{I_{-m}(r)-I_m(r)}{sen(m\pi)}, \tag{A18}$$

Na figura A2, podemos visualizar o comportamento dessas funções para as ordens m = 0 e m = 1:

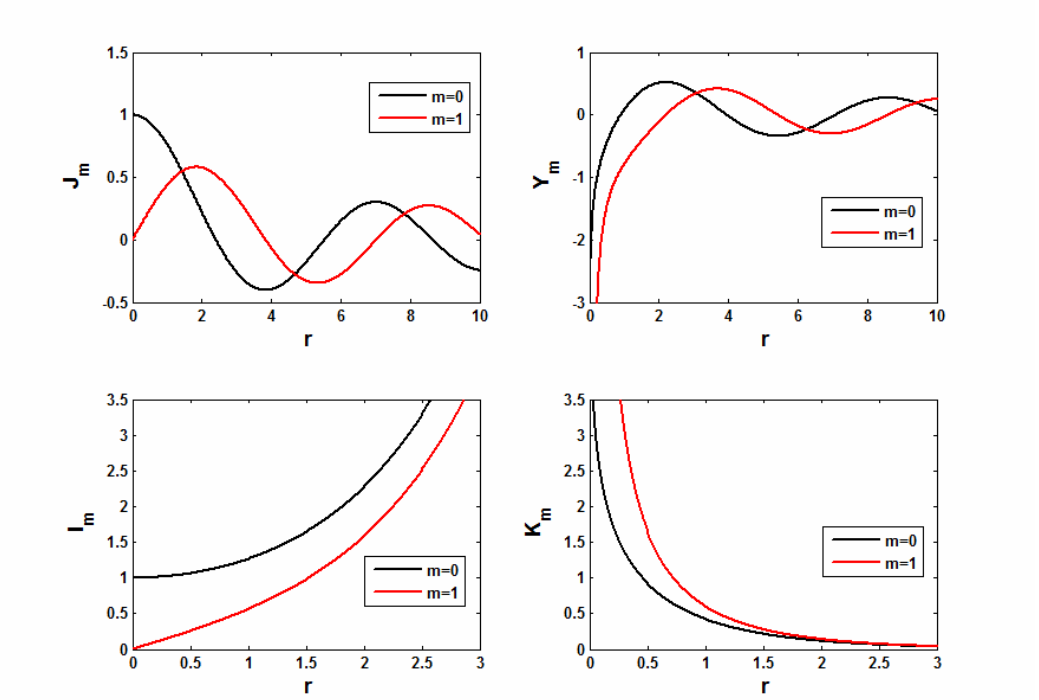

Figura A2: Comportamento das funções de Bessel (J_m e Y_m) e funções de Bessel modificadas (I_m e K_m) para as ordens m = 0 e m = 1.

Analisando os comportamentos assintóticos das funções apresentadas na figura A2, podemos afirmar que a função de onda total $\psi(\rho,\phi) = R(\rho)\Phi(\phi)$ da partícula não pode apresentar singularidades para $\rho \to 0$ nem para $\rho \to \infty$. Logo, se quisermos obter as autoenergias para os estados ligados $(E < V_g)$ na região fora do poço $(\rho > a)$:

$$\psi(\rho,\phi) \propto K_m(\kappa\rho)e^{im\phi}, \tag{A19}$$

onde

$$\kappa^2 = \frac{2m_p(V_g - E)}{\hbar^2} = \frac{V_g' - E'}{a^2} \tag{A20}$$

e atribuiremos m_p à massa da partícula para não confundir com a ordem das funções de Bessel. Em unidades reduzidas,

$$\kappa'^2 = V_g' - E'. \tag{A21}$$

E para a região no interior do poço $(\rho < a)$, teremos que:

$$\psi(\rho,\phi) \propto J_m(k\rho)e^{im\phi}, \tag{A22}$$

onde

$$k^2 = \frac{2m_p E}{\hbar^2} = \frac{E'}{a^2}. \tag{A23}$$

Em unidades reduzidas,

$$k'^2 = E'. \tag{A24}$$

As derivadas das funções de onda da partícula, em relação a ρ' valem, para $\rho' > 1$:

$$\frac{\partial \psi(\rho', \phi)}{\partial \rho'} \propto \kappa' \frac{\partial K_m(\kappa' \rho')}{\partial \rho'} e^{im\phi}. \tag{A25}$$

E para $\rho' < 1$:

$$\frac{\partial \psi(\rho', \phi)}{\partial \rho'} \propto k' \frac{\partial J_m(k' \rho')}{\partial \rho'} e^{im\phi}. \tag{A26}$$

As razões entre a derivada da solução e a função de onda (ψ'/ψ), em cada uma das regiões, devem ser compatíveis na fronteira $\rho = a$ (ou $\rho' = 1$). Portanto,

$$\frac{k' \dfrac{\partial J_m(k')}{\partial \rho'}}{J_m(k')} = \frac{\kappa' \dfrac{\partial K_m(\kappa')}{\partial \rho'}}{K_m(\kappa')}$$

$$\frac{k' \dfrac{\partial J_m(k')}{\partial \rho'}}{J_m(k')} = \frac{\sqrt{V_g' - k'^2}\, \dfrac{\partial K_m\left(\sqrt{V_g' - k'^2}\right)}{\partial \rho'}}{K_m\left(\sqrt{V_g' - k'^2}\right)} \rightarrow F_1(k') = F_2(k'). \tag{A27}$$

As autoenergias dos estados ligados são dadas pelas interseções k'_* entre as curvas $F_1(k')$ e $F_2(k')$, para cada valor de grau *m* = 0, 1, 2, ..., das funções de Bessel. Para o cálculo das derivadas das funções de Bessel de primeiro tipo e Bessel modificada de segundo tipo, usamos as seguintes propriedades:

$$\frac{\partial J_m(x)}{\partial x} = -J_{m+1}(x) + \frac{m}{x} J_m(x), \tag{A28}$$

$$\frac{\partial K_m(x)}{\partial x} = -K_{m+1}(x) + \frac{m}{x} K_m(x). \tag{A29}$$

A figura A3 mostra um exemplo das interseções entre as curvas $F_1(k')$ (em vermelho) e $F_2(k')$ (em azul), para *m* = 0, de um poço de raio $a = 85$ Å e profundidade V_g = 388,5 meV.

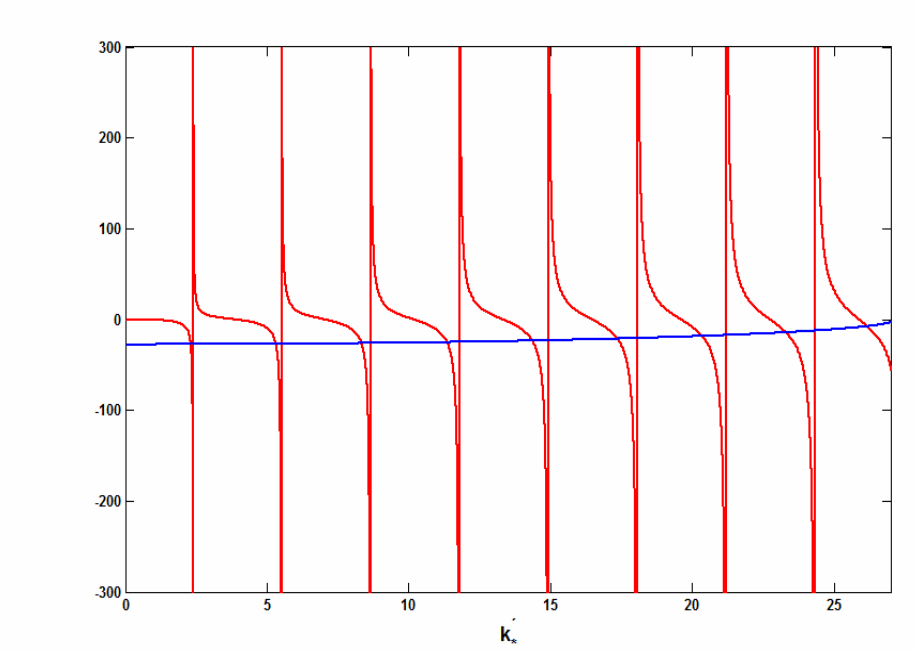

Figura A3: Exemplo de obtenção dos pontos de interseção k'_* entre as curvas $F_1(k')$ (em vermelho) e $F_2(k')$ (em azul), para m = 0, de um poço de raio a = 85 Å e profundidade V_g = 388,5 meV. A figura mostra 9 pontos de interseção. As linhas verticais vermelhas são linhas de divergência da função $F_1(k')$ e suas interseções com a curva azul não devem ser consideradas para a obtenção dos autovalores.

Para cada ordem m, os valores k'_* devem ser computados enquanto $k'_* \leq V_g'$. As autoenergias associadas a esses pontos de interseção são obtidas pela conversão:

$$E'_* = k'^{\,2}_*, \tag{A30}$$

$$E_* = E'_* \frac{\hbar^2}{2m_p a^2}. \tag{A31}$$

Se as dimensões do raio do poço a, da massa da partícula m_p e da constante de Planck reduzida $(\hbar)$ forem dadas no Sistema Internacional, as autoenergias E_* serão calculadas em Joules. Se a referência para a energia livre for o zero, as autoenergias serão a diferença entre os valores obtidos por (A31) e a barreira de potencial do poço:

$$E_{*(ref\,0)} = E_* - V_g. \tag{A32}$$