UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

YOANDRIS VIELZA DE LA CRUZ

ESTADO PSEUDOGAP EM CUPRATOS SUPERCONDUTORES

Recife
2022

YOANDRIS VIELZA DE LA CRUZ

ESTADO PSEUDOGAP EM CUPRATOS SUPERCONDUTORES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física Teórica e Computacional.

Orientador: Ernesto Carneiro Pessoa Raposo

Recife

2022

Catalogação na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

D278e De la Cruz, Yoandris Vielza
Estado pseudogap em cupratos supercondutores / Yoandris Vielza de la Cruz. – 2022.
70 f.: il., fig.

Orientador: Ernesto Carneiro Pessoa Raposo.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Física, Recife, 2022.
Inclui referências e apêndice.

1. Física teórica e computacional. 2. Supercondutor de cuprato. 3. Pseudogap. 4. Estrutura eletrônica. 5. Superfície de Fermi. I. Raposo, Ernesto Carneiro Pessoa (orientador). II. Título.

530.1 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 002

YOANDRIS VIELZA DE LA CRUZ

ESTADO PSEUDOGAP EM CUPRATOS SUPERCONDUTORES

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

Aprovada em: 27/07/2022.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Ernesto Carneiro Pessoa Raposo
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. Maurício Domingues Coutinho Filho
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

_____

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

_____

Prof. Fernando Antônio Nóbrega Santos
Examinador Externo
Universidade Federal de Pernambuco

_____

Prof. Francisco Anacleto Barros Fidelis de Moura
Examinador Externo
Universidade Federal de Alagoas

Para minha querida família

AGRADECIMENTOS

Minha gratidão para minha família, mentores e colegas. Agradeço especialmente, a Ernesto Carneiro Pessoa Raposo, a Maurício Domingues Coutinho Filho, e a Alejandro Cabo Montes de Oca, pelo apoio recebido deles e que tornou de fato esta tese. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos nos anos do curso de doutorado.

RESUMO

Nesta tese, o estado pseudogap de sistemas cupratos supercondutores é estudado. Se começa com uma introdução aos fundamentos dos sistemas de elétrons interagentes, seguida por uma breve descrição sobre o entendimento atual da física de cupratos supercondutores de altas temperaturas críticas. A estrutura do composto cuprato La_2CuO_4, seu diagrama de fases e o problema do pseudogap são incluídos nesta revisão. Alguns modelos aproximados que entram no marco teórico de estudo da física do pseudogap em cupratos serão discutidos posteriormente. Em seguida, se apresenta o método de solução ao problema do pseudogap utilizado no estudo. Se mostra por cálculos analíticos e numéricos detalhados como encontrar a solução de campo médio do modelo em uma rede quadrada. O formalismo da aproximação de campo médio de Hartree-Fock para o hamiltoniano de Hubbard será introduzido incluindo a otimização do número médio de sítios duplamente ocupados para redistribuição de carga na presença de correlações. Os parâmetros do modelo também são apresentados e discutidos, os quais são úteis para obter as implicações fisicamente relevantes do estado fundamental em estudo em termos da densidade eletrônica e da relação entre a repulsão de Coulomb e a largura de banda da estrutura eletrônica. Seguidamente se aplica a aproximação de campo médio de Hartree-Fock ao composto cuprato La_2CuO_4, no qual a parametrização do modelo é baseada. A supressão da densidade de estados próximos à superfície de Fermi está presente nos cálculos, o que está em concordância qualitativa com os dados experimentais. O termo extra do hamiltoniano de salto ao segundo vizinho mais próximo concorrente ao longo das direções nodais da zona de Brillouin da sub-rede mostra uma energia máxima de pseudogap de 101,08 meV obtida nos pontos nodais da superfície de Fermi no estado de Mott isolante e antiferromagnético de semipreenchimento de elétrons, em boa concordância com o valor relatado experimentalmente. Dopando o sistema semipreenchido com buracos ou elétrons, observa-se a formação de regiões tipo bolso (pocket regions) perto da superfície de Fermi com baixa densidade de estados nos nodos e antinodos, respectivamente. Notavelmente, o pseudogap fecha nas concentrações críticas de dopagem de buracos e elétrons, $x_h^* = 0.20$ e $x_e^* = 0.17$, também em boa concordância com os valores experimentais dos sistemas cupratos $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ e $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, que têm a mesma estrutura

de camada CuO_2 no regime de semipreenchimento consistente com a fixação dos parâmetros do modelo. Ao anular a energia de salto ao segundo vizinho mais próximo, nenhum pseudogap surge. Esses resultados sugerem que a limitação da dispersão de elétrons ao longo das direções nodais que conectam sítios de Cu contíguos na mesma sub-rede, combinada com uma repulsão local de Coulomb significativa, pode desempenhar um papel relevante para a abertura do pseudogap associado ao regime preenchido ou parcialmente preenchido de estados de Mott em compostos cupratos.

Palavras-chave: supercondutor de cuprato; pseudogap; estrutura eletrônica; superfície de Fermi; cálculos de primeiros princípios.

ABSTRACT

In this thesis, the pseudogap state of cuprate superconducting systems is studied. It starts with an introduction to the background of the interacting electron systems, followed by a brief description on the current understanding of the physics of high-Tc cuprate superconductors. The structure of the cuprate compound La_2CuO_4, its phase diagram, and the pseudogap problem are included for review. Some approximate models that enter the theoretical framework to study the physics of the pseudogap in cuprates will be discussed afterwards. Next, the method of solution to the problem of the pseudogap employed in the study is presented. It is shown by detailed analytical and numerical calculations how to find the mean-field solution of the model on a square lattice. The formalism of the Hartree-Fock mean-field approximation to the Hubbard hamiltonian will be introduced including the optimization of the average number of doubly occupied sites for charge redistribution in the presence of correlations. The parameters of the model are also presented and discussed, which are useful to obtain the physically relevant implications of the ground state in study in terms of the electron density and the ratio between the Coulomb repulsion and the electron structure bandwidth. Then, it is applied the Hartree-Fock mean-field approximation to cuprate compound La_2CuO_4, on which the model parametrization is based. The suppression of density of states near the Fermi surface is present in the calculations, which is in qualitative agreement with the experimental data. The extra competing next-nearest-neighbor hopping term of the hamiltonian along the nodal directions of the sublattice Brillouin zone shows a maximum pseudogap energy of 101.08 meV obtained at the nodal points of the Fermi surface in the half-filling antiferromagnetic Mott insulating state, in good agreement with the experimentally reported value. By doping the half-filled system either with holes or electrons, it is observed the formation of pocket regions near the Fermi surface with low density of states at the nodes and antinodes, respectively. Remarkably, the pseudogap closes down at the critical hole and electron doping concentrations $x_h^* = 0.20$ and $x_e^* = 0.17$, also in fine agreement with the experimental values of the cuprate systems $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ and $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, which have the same CuO_2-plane structure at half-filling consistent with the fixing of the model parameters. By nullifying the next-nearest-neighbor hopping energy, no pseudogap emerges. These

findings suggest that limiting the electron dispersion along the nodal directions that connect contiguous Cu-sites in the same sublattice, combined with a significant on-site Coulomb repulsion, may play a relevant role to the opening of the pseudogap associated with filled or partially filled Mott states in cuprate compounds.

Keywords: cuprate superconductors; pseudogap; electronic structure; Fermi surface; first-principles calculations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina dos compostos parentais: (a) Nd_2CuO_4, (b) La_2CuO_4. 18

Figura 2 - Densidades radiais de carga para orbitais externos de Cu e O em um espaçamento típico de ligação Cu-O. 19

Figura 3 - Diagrama de fase temperatura - dopagem (de buracos e de elétrons) de cupratos supercondutores. Mostra-se as fases antiferromagnética (AF) e supercondutora (SC), e as regiões de *pseudogap* e metal normal. 20

Figura 4 - Camada CuO_2 de cuprato supercondutor. 30

Figura 5 - (a) A ordem antiferromagnética dos momentos magnéticos de spin do elétron na rede quadrada bidimensional. (b) A função de onda local do elétron em sua forma Gaussiana. 33

Figura 6 - (a) Célula unitária primitiva da rede quadrada bidimensional (célula unitária de um sítio). (b) Célula unitária primitiva da sub-rede quadrada bidimensional (célula unitária de dois sítios). 34

Figura 7 - (a) Camada CuO_2 de um sistema cuprato supercondutor exibindo em círculos azuis e verdes as duas sub-redes de sítios Cu com momentos magnéticos de spin opostos. Os espaçamentos de rede e sub-rede são respectivamente denotados por a e $\widetilde{a} = \sqrt{2}a$. Os vetores primitivos da sub-rede são $\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{x} (= \mathbf{e}_\mathbf{x} - \mathbf{e}_\mathbf{y})$ e $\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{y} (= \mathbf{e}_\mathbf{x} + \mathbf{e}_\mathbf{y})$, com $\mathbf{e}_\mathbf{x}$ e $\mathbf{e}_\mathbf{y}$ como os vetores unitários da rede completa. As células unitárias de dois sítios são indicadas por elipses cinzas. (b) A zona de Brillouin (ZB) e a zona de Brillouin reduzida (ZBR) no espaço do momentum são representadas por quadrados de lado $2\pi/a$ (cinza) e $2\pi/\widetilde{a}$ (azul), e com vetores momentum $\mathbf{k}$ e $\widetilde{\mathbf{k}}$ respectivamente. Os pontos central, nodais e anti-nodais da ZBR são representados, respectivamente, por Γ, N e A. 35

Figura 8 - (a) Banda de energia de um estado metálico duplamente degenerado. (b) Bandas de energia para o La_2CuO_4 calculadas por Horsch e Stephan e cols. em 1993 e Matheiss e cols. em 1987. 47

Figura 9 - (a) Banda de energia para o estado Hartree-Fock dos elétrons que semi-preenchem a rede bidimensional de sítios Cu na camada CuO_2 e com parametrização semelhante ao composto La_2CuO_4. O gap de 2 eV para a transferência de carga é observado nos estados da superfície de Fermi (pontos nodais das sub-bandas inferiores) e até os estados vazios de menor energia que residem nos puntos antinodais das sub-bandas superiores. (b) O nível de Fermi (E_F) atinge os pontos nodais com densidade mínima de estados e a energia do *pseudogap* é máxima com valor de 101,08 meV. Detalhe: o *pseudogap* não é observado quando a energia de salto do elétron ao segundo vizinho mais próximo é definida como zero, $t_2 = 0$. 48

Figura 10 - Representação esquemática do estado Hartree-Fock do elétron. No momentum $\widetilde{\mathbf{k}}$ da ZBR, o elétron com spin $\sigma_z\,(=\uparrow,\downarrow)$ na sub-rede $t\ (=\alpha,\beta)$ ocupa a sub-banda Hartree-Fock com índice $l\ (=1,2,3,4)$. $|A^{(t,\sigma_z)}_{\widetilde{\mathbf{k}},l}|^2 \in [0,1]$ representa a probabilidade Hartree-Fock de ocupação do elétron. (a)-(b) No semi-preenchimento, um elétron na superfície de Fermi ($\widetilde{\mathbf{k}}$ nos pontos nodais) está totalmente localizado ($|A^{(t,\sigma_z)}_{\widetilde{\mathbf{k}},l}|^2 = 1$) em um dos sítios de Cu da célula unitária. As duas possibilidades em (a)-(b) indicam a dupla degenerescência de ambos estados de Hartree-Fock. (c)-(d) Para energias abaixo da superfície de Fermi ($\widetilde{\mathbf{k}}$ como um ponto interno da ZBR), o mecanismo de competição entre o salto do elétron e a repulsão de Coulomb permite uma mudança parcial de spin média, de modo que $0 < |A^{(t,\sigma_z)}_{\widetilde{\mathbf{k}},l}|^2 < 1$ em ambos os sítios da célula unitária. Como em (a)-(b), os estados de Hartree-Fock em (c)-(d) são duplamente degenerados. 49

Figura 11 - Evolução da superfície de Fermi conforme a concentração de buracos aumenta a partir do semi-preenchimento de elétrons nos sítios Cu. As superfícies de Fermi mostradas correspondem aos valores de dopagem: (a) $x_h = 0$, (b) $x_h = 0{,}05$, (c) $x_h = 0{,}15$, (d) $x_h = 0{,}19$, (e) $x_h^* = 0{,}20$, (f) $x_h = 0{,}25$. 50

Figura 12 - Evolução da superfície de Fermi conforme a concentração de elétrons aumenta a partir do semi-preenchimento de elétrons nos sítios Cu. As superfícies de Fermi mostradas correspondem aos valores de dopagem: (a) $x_e = 0{,}05$, (b) $x_e = 0{,}12$, (c) $x_e = 0{,}15$, (d) $x_e^* = 0{,}17$, (e) $x_e = 0{,}19$, (f) $x_e = 0{,}25$. 51

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**13**
1.1	TEORIA DE BANDAS E ISOLANTE DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA	13
1.2	DA SUPERCONDUTIVIDADE CONVENCIONAL À NÃO CONVENCIONAL	15
1.3	COMPOSTOS CUPRATOS LA_2CUO_4 E ND_2CUO_4	17
1.4	MODELOS TEÓRICOS DE ESTUDOS DA FASE SUPERCONDUTORA EM CUPRATOS	22
1.5	PSEUDOGAP	25
2	**MODELO E MÉTODO DE SOLUÇÃO**	**29**
2.1	HAMILTONIANO DE HUBBARD	29
2.2	SUB-REDE QUADRADA E ZONA DE BRILLOUIN REDUZIDA	32
2.3	APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO HARTREE-FOCK	34
2.4	PARÂMETROS DO MODELO	42
3	**ESTADO PSEUDOGAP**	**46**
3.1	AJUSTE DOS PARÂMETROS DO MODELO – ESTADO ISOLANTE E ANTIFERROMAGNÉTICO DO LA_2CUO_4	46
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FERMI COM A DOPAGEM	50
4	**CONCLUSÕES**	**55**
	REFERÊNCIAS	**57**
	APÊNDICE A – ESTADO PSEUDOGAP EM CUPRATOS SUPERCONDUTORES	**63**

1 INTRODUÇÃO

1.1 TEORIA DE BANDAS E ISOLANTE DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA

A teoria de bandas em física do estado sólido baseai-se em um modelo teórico que descreve os estados dos elétrons em materiais sólidos podendo ter valores de energia apenas dentro de certas faixas específicas. O comportamento de um elétron em um sólido (e, portanto, sua energia) está relacionado ao comportamento de todas as outras partículas ao seu redor. Isso está em contraste direto com o comportamento de um elétron no espaço livre, onde pode ter qualquer energia especificada. As faixas de energias permitidas dos elétrons em um sólido são chamadas de bandas permitidas. Certas faixas de energia entre duas dessas bandas permitidas são chamadas de bandas proibidas - ou seja, os elétrons dentro do sólido podem não possuir essas energias.

A banda de energias permitidas em um sólido está relacionada às energias discretas permitidas, diga-se de níveis de energia, dos elétrons em átomos isolados. Quando os átomos são reunidos para formar um sólido, esses níveis discretos de energia são perturbados por efeitos da mecânica quântica, e os muitos elétrons na coleção de átomos individuais ocupam uma faixa de níveis no sólido chamada de banda de valência. Os estados vazios em cada átomo também se ampliam em uma faixa de níveis normalmente vazia, chamada de banda de condução. Assim como os elétrons em um nível de energia em um átomo individual podem ser transferidos para outro nível de energia vazio, os elétrons no sólido podem se transferir de um nível de energia em uma determinada banda para outro na mesma banda ou em outra banda, muitas vezes cruzando uma lacuna intermediária de energia proibida (*gap*).

Deste modo as bandas de energia são ocupadas pelos elétrons e começando dos níveis mais baixos de energias para cima. Uma variedade de faixas de bandas permitidas e proibidas é encontrada em elementos puros e compostos. Três grupos distintos são usualmente fundamentados: metais, isolantes e semicondutores.

A teoria dos metais de Bloch especifica as condições sob as quais os materiais cristalinos podem ser isolantes: se, depois de preencher as bandas de energia mais baixas com elétrons, todas as

bandas estiverem totalmente ocupadas ou completamente vazias, então não há superfície de Fermi e o sistema é um isolante. Caso contrário, se a banda mais alta estiver parcialmente preenchida, o sistema será metálico. Essas ideias originais foram refinadas para descrever muitas observações experimentais. Os isolantes têm valores grandes de *gap* que podem ser atravessados apenas por um elétron com uma energia de vários elétron-volts. Como os elétrons não podem se mover livremente na presença de uma tensão aplicada, os isolantes são maus condutores. Os semicondutores, por sua parte, têm *gap* relativamente estreitos (que podem ser atravessadas por um elétron com uma energia de aproximadamente um elétron-volt) e, portanto, são condutores intermediários.

Os sistemas físicos que entendemos bem suas propriedades correspondem a conjuntos de partículas livres. Por exemplo, os semicondutores e a maioria dos metais podem ser descritos como tendo elétrons que não interagem. Essa abordagem simples é válida porque a energia de interação de Coulomb dos elétrons é muito menor que sua energia cinética. No entanto, alguns materiais são isolantes, embora essas condições não sejam satisfeitas e a teoria de um elétron prediz bandas parcialmente preenchidas: esse tipo de isolamento é classificado como isolante de Mott. Correlações no movimento dos elétrons induzidas por suas interações Coulombianas são cruciais na prevenção da condução metálica nesses materiais.

Existe um consenso geral de que os compostos cupratos supercondutores têm uma fase isolante de Mott. O conceito de isolamento de Mott foi introduzido há muitos anos (Mott, 1949) para descrever uma situação em que um material deveria ser metálico de acordo com a teoria de bandas, mas é isolante devido à forte repulsão Coulombiana elétron-elétron.

Na camada cobre-oxigênio (CuO_2) dos cupratos supercondutores há um número ímpar de elétrons por célula unitária. Mais especificamente, o íon Cu^{2+} é duplamente ionizado e está em uma configuração d^9, de modo que há um único buraco na camada por célula unitária. De acordo com a teoria de bandas, a banda que é semi-preenchida deve ser metálica. No entanto, há um forte custo de energia da interação repulsiva para colocar dois elétrons (ou buracos) no mesmo íon, e quando essa energia domina sobre a energia cinética de salto ao sítio, o estado fundamental é um isolante devido a esses fortes efeitos de correlação.

Em um isolante de Mott com um orbital por sítio, cada célula unitária contém um número ímpar de partículas, mas o nível de energia de Fermi fica no meio de um *gap*. Em contraste, os isolantes de banda ordinários contêm um número par de elétrons por célula unitária e a energia de Fermi fica no topo de uma banda completa. Consequentemente, os insolantes de Mott e de banda não são conectados adiabaticamente. No entanto, a maioria dos isolantes de Mott tendem a se ordenar antiferromagnéticamente abaixo de alguma temperatura, chamada temperatura de Néel. Como consequência, é padrão ver o estado de Mott simplesmente como um antiferromagnético no qual a célula unitária dobrou. Neste esquema, as propriedades isolantes de um isolante de Mott são equivalentes às de um isolante de banda.

Um grande desafio surge atualmente em descrever claramente as propriedades físicas de um sistema de muitos elétrons que interagem fortemente. Fortes correlações entre elétrons estão por trás de propriedades físicas excepcionais, como a supercondutividade não convencional de alta temperatura crítica ou inclusive o regime de *pseudogap*.

1.2 DA SUPERCONDUTIVIDADE CONVENCIONAL À NÃO CONVENCIONAL

O fenômeno da supercondutividade foi descoberto pelo físico Kamerlingh-Onnes no Laboratório de Leiden (Holanda) em 1911, no mesmo ano em que Rutherford propôs o seu modelo para o átomo. Kamerlingh-Onnes registrou o desaparecimento da resistência do Hg na temperatura aproximada de 4.2 K. Este estado foi chamado de supercondutor. Sendo resfriado a uma temperatura inferior à temperatura crítica mencionada acima, muitos condutores podem ser transferidos ao estado supercondutor, no qual a resistência elétrica está ausente.

A seguinte etapa no desenvolvimento da supercondutividade começou a partir da teoria universal de Bardeen, Cooper e Schrieffer (teoria BCS), publicada em 1975, que promoveu fortemente o estudo subsequente da supercondutividade. Os autores dessa teoria foram premiados com o prêmio Nobel posteriormente.

A teoria BCS deu a possibilidade de elucidar muitos experimentos sobre supercondutividade em metais. No entanto, ao desenvolver a teoria, algumas suposições e aproximações fundamentadas

foram aceitas. Um auxílio de argumentos mais rígidos veio depois pelo acadêmico Bogoliubov. Ele desenvolveu uma teoria microscópica para os fenômenos de supercondutividade e superfluidez. Usando o hamiltoniano efetivo de Fröhlich, Bogoliubov calculou o espectro de excitações de um supercondutor através do método de transformações canônicas proposto por ele em 1947.

Em 1962, Josephson avançou a teoria dos efeitos túnel em supercondutores (o efeito Josephson) e que foi marcado pelo prêmio Nobel em 1973. Essa descoberta intensificou fortemente os estudos experimentais da supercondutividade e foi de útil aplicação na eletrônica e tecnologias de computação.

Em 1986, Müller e Bednorz descobriram supercondutores de uma temperatura crítica bem acima dos supercondutores convencionais, o que desencadeio na publicação de muitos trabalhos posteriormente. O *hint* principal de Müller esteve em selecionar uma composição química adequada em que pode-se aumentar a interação elétron-fônon e, assim, aumentar a temperatura crítica em que a supercondutividade é alcançada. Foi então que Müller e Bednorz encontraram uma nova classe de supercondutores de alta temperatura, os chamados supercondutores de cuprato.

Tem sido amplamente aceito que os supercondutores de cuprato baseiam-se em fortes correlações e que são isolantes de Mott dopados. No semi-preenchimento, os graus de liberdade de spin de baixa energia são adequadamente descritos por um modelo antiferromagnético de Heisenberg, enquanto o grau de liberdade de carga é energeticamente suprimido devido à forte repulsão de Coulomb no sítio. O grau de liberdade de carga é então introduzido por buracos ou elétrons de dopagem no sistema. A fase supercondutora aparece em baixa dopagem, onde a ordem antiferromagnética de longo alcance é destruída pelo movimento das cargas de dopagem. Experimentalmente, o *gap* de Mott parece permanecer finito e grande, o que garante que os portadores de carga sejam os buracos ou os elétrons dopantes, enquanto a maioria dos spins ainda são neutros no *background* de partículas. Ou seja, nos cupratos com baixa dopagem, a supercondutividade ocorre no regime isolante de Mott dopado.

Os supercondutores de alta temperatura têm propriedades físicas únicas tanto no estado normal quanto no supercondutor, e algumas questões principais relacionadas à física do estado funda-

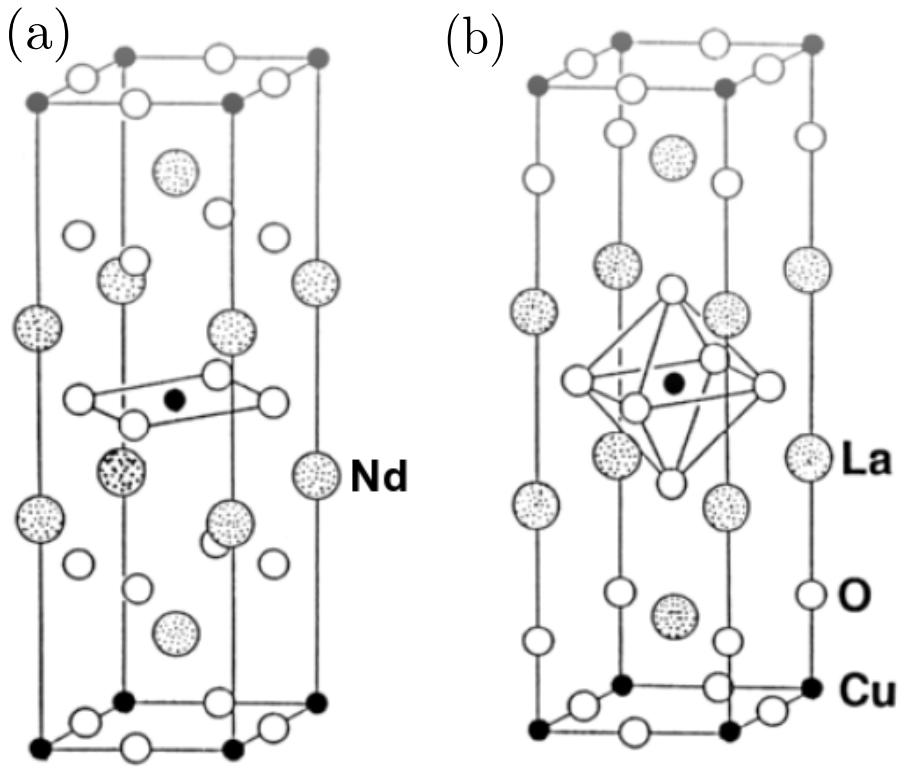
mental são as seguintes. Em primeiro lugar, como a ordem antiferromagnética de longo alcance é destruída pela dopagem; em segundo lugar, como a supercondutividade surge na dopagem finita; em terceiro lugar, como a supercondutividade começa a diminuir com uma dopagem maior. Cabe também perguntar, uma vez que a coerência da fase supercondutora for destruída pelo aumento da temperatura ou pela aplicação de campos magnéticos fortes, qual será o estado normal estabelecido, ou em particular, se o regime de *pseudogap* é um estado normal natural fora do *domo supercondutor* de um isolante de Mott dopado.

1.3 COMPOSTOS CUPRATOS LA_2CUO_4 E ND_2CUO_4

A fim de contribuir para a solução de aspectos controvérsias entre teorias e experimentos em cupratos supercondutores, nesta tese se tenta reduzir a distância entre a física descrita através de modelos de hamiltonianos bastante abstratos e uma derivação mais simples tipo *ab initio* consistente com as propriedades experimentais desses materiais.

O estudo foca no composto cuprato La_2CuO_4, que é um exemplo simples de isolante de Mott. O cristal tem uma estrutura em camadas de redes quadradas, com amplitude fraca para o salto de elétrons entre camadas sucessivas. As excitações eletrônicas de energia mais baixa neste material residem nas camadas Cu-O, especificamente nos orbitais Cu $3d_{x^2-y^2}$ que estão localizados nos vértices de uma rede quadrada. No camada CuO_2 verifica-se que há exatamente um elétron por célula unitária disponível para ocupar a banda Cu $3d_{x^2-y^2}$. Com dois estados de spin disponíveis, essa banda semi-preenchida pode acomodar dois elétrons por célula unitária e, portanto, é de supor que tenha uma superfície de Fermi metálica. No entanto, o La_2CuO_4 é um isolante muito bom. A razão para este comportamento pode ser facilmente compreendida a partir do simples esquema clássico do movimento do elétron na presença das interações de Coulomb. Classicamente, o estado fundamental consiste em um elétron localizado em cada um dos orbitais $3d_{x^2-y^2}$, e esse estado minimiza a energia de interação repulsiva de Coulomb. Qualquer outro estado teria pelo menos um orbital com dois elétrons e um sem elétrons, o que leva a uma grande penalidade energética para colocar dois elétrons tão próximos um do outro, e é isso o que proíbe o movimento de elétrons

Figura 1 - Estrutura cristalina dos compostos parentais: (a) Nd_2CuO_4, (b) La_2CuO_4.



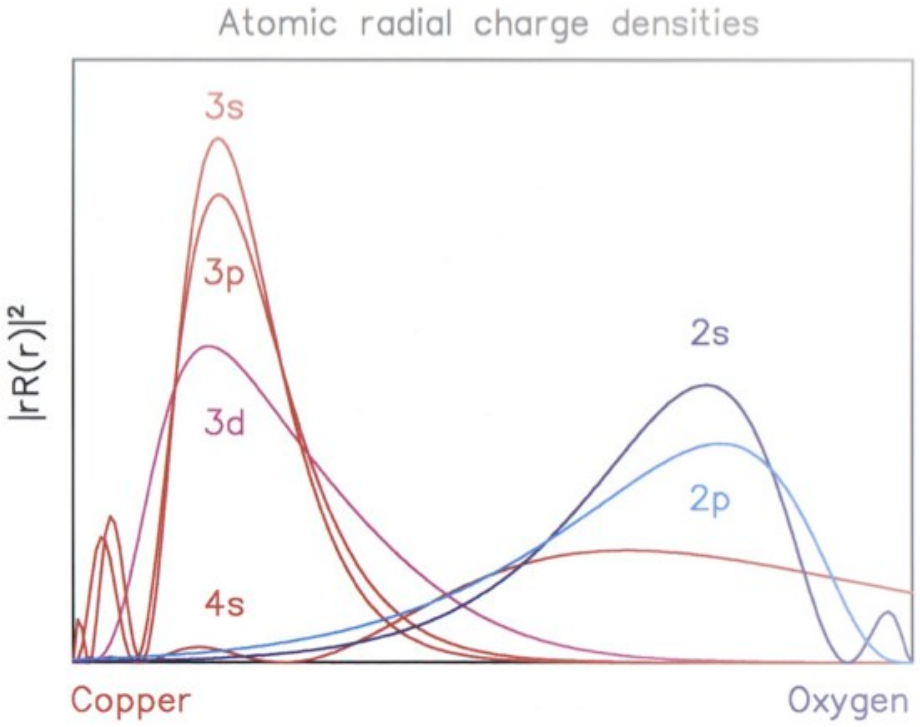
Fonte: Patrick Lee (2006).

através da rede, daí que este composto seja isolante de transferência de carga.

A Figura 1 mostra as estruturas cristalinas dos compostos parentais La_2CuO_4 e Nd_2CuO_4. Ambos os compostos têm uma estrutura cristalina tetragonal e são compostos de camada única de CuO_2 com iguais células unitárias, mas o Nd_2CuO_4 não possui átomos de oxigênio apicais. Pode ser vista a similitude de ambos os compostos nas camadas CuO_2, onde encontra-se o domínio das propriedades físicas dos supercondutores de cuprato. Dado o acoplamento fraco entre camadas como mencionado acima, nesta tese se procura identificar propriedades físicas de cupratos relacionadas a uma única camada CuO_2, particularmente, se busca descrever a natureza do *pseudogap* nesses materiais.

Para uma imagem mais completa, é necessário levar em conta o fato de que existe um átomo de oxigênio entre cada par de cobres. Pode-se obter alguma apreciação da situação observando as densidades de carga radial orbital no espaçamento Cu-O típico, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Densidades radiais de carga para orbitais externos de Cu e O em um espaçamento típico de ligação Cu-O.



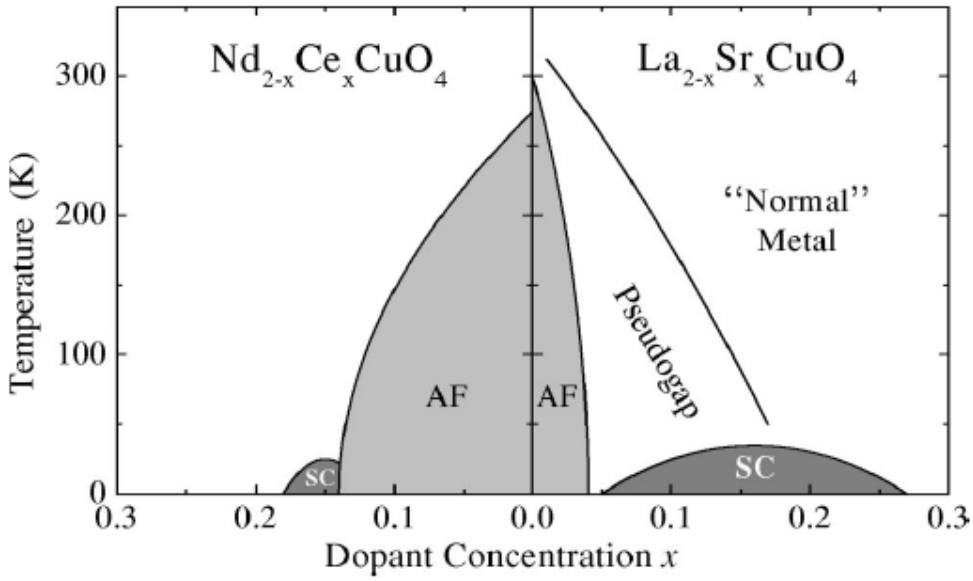
Fonte: John M. Tranquada (2013).

Os estados Cu 4*s* se sobrepõem fortemente com o O 2*p*, portanto não é surpreendente que esses elétrons podem ser tratados como tendo sido transferidos para O; os íons de oxigênio têm uma valência de 2^- quando os estados 2*p* são preenchidos. Por outro lado, a densidade de pico dos estados 3*d* do Cu está dentro daquela dos estados 3*p* e 3*s*, então é compreensível que existam fortes interações de Coulomb entre os elétrons 3*d* do Cu. Além disso, há sobreposição significativa entre os orbitais Cu 3*d* e O 2*p*, o que resulta em uma considerável hibridação.

A natureza magnética dos supercondutores de cuprato depende fortemente de fatores como a temperatura, a quantidade de dopagem e o tipo de dopante usado. O procedimento de dopagem de buracos no $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ é realizado substituindo alguns dos íons La^{3+} por íons Sr^{2+}, e que introduz x buracos adicionais por elétrons nos sítios Cu da camada CuO_2. No caso de dopagem de elétrons no $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, íons Nd são substituídos por Ce para introduzir x elétrons adicionais por buracos nos sítios Cu da camada CuO_2.

A Figura 3 apresenta o diagrama de fases dos compostos $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ e $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$

Figura 3 - Diagrama de fase temperatura - dopagem (de buracos e de elétrons) de cupratos supercondutores. Mostra-se as fases antiferromagnética (AF) e supercondutora (SC), e as regiões de *pseudogap* e metal normal.



Fonte: Patrick Lee (2006).

nas variações da dopagem x e da temperatura T.

Na ausência de dopagem, o composto La_2CuO_4 é um forte antiferromagnético com uma temperatura de Néel T_N aproximada de 325 K. Quando se introduz buracos na camada CuO_2, o sistema $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ reduze T_N drasticamente. Ao redor de x=0.02, a ordem magnética de longo alcance é completamente destruída, mas as correlações bidimensionais antiferromagnéticas de curto alcance persistem. Continuando a dopar acima de x=0.02, o material se comporta como um metal desordenado, com uma passagem gradual de um comportamento metálico em alta temperatura para um comportamento isolante em baixa temperatura. Precisamente a baixa temperaturas e entre os níveis de dopagem $0.02< x <0.05$ um estranho comportamento vidro-spin existe no material. Continuando a aumentar a dopagem observa-se que a supercondutividade aparece acima de x=0.05 e é preservada até aproximadamente x=0.25. A temperatura crítica T_c da fase supercondutora representa uma forma de *domo* na variação da dopagem e atinge o valor máximo de aproximadamente 40 K em x=0.15. A dopagem adicional além da fase supercondutora faz o material se tornar um metal bastante comum conhecido como líquido de Fermi.

A região do estado normal acima do T_c ótimo também exibe propriedades incomuns. A resistividade é linear em T e o coeficiente de Hall é dependente da temperatura. Estes comportamentos têm sido citados como exemplos de propriedades que não correspondem ao líquido de Fermi. O estado de metal normal no líquido de Fermi tem um comportamento de dependência da resistividade com a temperatura que se assemelha a T^2.

Quando elétrons dopantes são adicionados na camada CuO_2, no composto $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ observa-se um antiferromagnetismo robusto que persiste até $x = 0.14$. Deste modo os portadores de carga na camada CuO_2 são mais propensos a serem localizados na dopagem com elétrons que na dopagem com buracos. Com a dopagem continuada de elétrons acima de $x = 0.14$ observa-se que o material passa a una fase supercondutora com uma temperatura critica que representa a forma de *domo* e que atinge o máximo valor na dopagem ao redor de x=0,17 para depois cair a zero em x=0,18.

Do diagrama de fases da Figura 3 observa-se também que existe uma região de *pseudogap* e que até o momento não é bem compreendida na bibliografia. O *pseudogap* nos cupratos supercondutores se desenvolve no espaço do *momentum* na região antinodal, segundo as medições da dispersão de estados eletrônicos perto do nível de Fermi feitas através de *angle resolved photoemission spectroscopy* (ARPES). O espectro observado apresenta um *gap* de energia caracterizado por começar a abrir-se em temperaturas T^* ainda maiores que T_c.

O estado fundamental supercondutor é isomorfo com o da teoria BCS na medida em que consiste em um condensado composto de pares de Cooper. Experimentos de fotoemissão revelam picos espectrais nítidos no espectro de excitação, indicando a presença de estados semelhantes a quasipartículas, o que também é consistente com a longa vida útil dos estados eletrônicos conforme determinado por várias medições de condutividade. Uma principal diferença com a teoria BCS original é a simetria interna de onda que os pares possuem. Nos cupratos, o condensado de pares possui simetria de onda d, como demonstrado conclusivamente por vários experimentos sensíveis à fase de onda. Essa formação de pares de momento angular levaram ao parecer de que o emparelhamento de elétrons nos cupratos tem uma origem diferente daquela dos supercondutores convencionais.

Um dos fenômenos mais intrigantes nos cupratos supercondutores é o comportamento crítico quântico embaixo do *domo* supercondutor, onde uma transição de uma fase magneticamente ordenada a uma desordenada ocorre na temperatura zero absoluto. Nesses materiais encontra-se que o fenômeno possa estar associado a uma interação antiferromagnética de curto alcance entre os momentos magnéticos locais de spin e que é mediada através dos elétrons de condução. Esta transição de fase quântica pode ser provocada por uma mudança bem direcionada de parâmetros experimentais, como a dopagem química, a pressão ou o campo magnético. Mesmo que a transição de fase quântica no zero absoluto de temperatura não seja diretamente acessível ao experimento, ela afeta as propriedades físicas de temperatura finita do material de maneiras específicas se investigada suficientemente perto do ponto crítico quântico no qual a transição de fase ocorre.

1.4 MODELOS TEÓRICOS DE ESTUDOS DA FASE SUPERCONDUTORA EM CUPRATOS

A supercondutividade de alta temperatura é um campo dinâmico da física do estado sólido que é intensamente desenvolvido por teóricos e experimentais. Para compreender a natureza do estado supercondutor nos cupratos é necessário construir uma teoria microscópica consistente que seja capaz de descrever as propriedades supercondutoras e normais nesses materiais. Até o momento, o problema principal no campo da supercondutividade de alta temperatura é o mecanismo e a simetria do emparelhamento de elétrons.

Os supercondutores de alta temperatura são isolantes e antiferromagnéticos no estado normal. Acredita-se que fortes flutuações magnéticas na região de dopagem podem ser responsáveis pelo pareamento de elétrons e a elevada temperatura critica para a supercondutividade. A interação de *exchange* cinético entre spins de elétrons nas camadas CuO_2 é o suficientemente forte para induzir uma ordem antiferromagnética de longo alcance com temperaturas relativamente altas de Néel $T_N = 300 - 500$ K. Embora a ordem de longo alcance desapareça na fase metálica e supercondutora, fortes flutuações com um amplo espectro de excitações são conservados. Isso permite avançar uma série de hipóteses sobre a possibilidade de emparelhamento de elétrons em compostos de óxido de cobre através dos graus de liberdade magnéticos. Portanto, o estudo das propriedades antiferro-

magnéticas de supercondutores de alta temperatura é importante para a verificação das hipóteses sobre o mecanismo magnético da supercondutividade.

Em 1987 o ganhador Prêmio Novel Anderson tentou explicar o pareamento de elétrons em cupratos supercondutores pela participação de excitações magnéticas. O modelo de Anderson baseia-se na concepção de ordenamento magnético e que foi denominado modelo de *resonance valence bonds* (RVB). O mecanismo RVB garante a união de portadores em pares com spin compensado, os chamados spinons. Na dopagem dos compostos cupratos supercondutores surgem buracos que podem formar os complexos spinons-hólons. A supercondutividade é explicada pelo emparelhamento de hólons, ou seja, pela criação de bósons sem spin com carga dupla. Assim, o emparelhamento de portadoras no modelo RVB é realizado devido à troca por magnons, excitação coletiva da estrutura de spin de um elétron. Em baixas temperaturas, os hólons emparelhados formam um condensado supercondutor. O modelo RVB tem desempenhado um papel positivo, ao atrair a atenção de pesquisadores para o estudo do antiferromagnetismo em cupratos supercondutores, embora spinons e hólons não tenham sido identificados experimentalmente.

Algum outro tipo de interação que assegure o emparelhamento de elétrons tem sido considerada como adequada. Em princípio, o mecanismo de supercondutividade pode ser ativado por elétrons ligados que interagem com elétrons de condução. Este é o modelo de éxciton, no qual o pareamento é realizado devido a excitações de elétrons, e foi primeiramente proposto por Little para supercondutores orgânicos e Ginzburg e Kirzhnitz para sistemas em camadas. Na construção deste modelo foi necessário assumir a existência de dois grupos de elétrons: um deles está relacionado à banda de condução, onde ocorre o pareamento supercondutor devido à troca por éxcitons, que são excitações do segundo grupo de elétrons, os quase localizados.

As buscas por supercondutividade em materiais orgânicos foram estimuladas pela ideia de Little sobre a possibilidade de supercondutividade de alta temperatura devido ao mecanismo excitônico para o emparelhamento de elétrons em longas cadeias poliméricas condutoras. Como a massa M de tais éxcitons é pequena, seria esperado observar um alto valor de temperatura $T_c \sim M^{-1/2}$. Mas esse modelo não foi realizado na prática, uma vez que excitações excitônicas

intramoleculares de alta energia não podem garantir a ligação de elétrons em pares. Como exemplo de sistema laminar, se menciona a estrutura quase bidimensional do tipo dielétrico-metal. Nessas estruturas, o emparelhamento de elétrons em um filme metálico ocorre devido à atração causada pela interação com os éxcitons nas placas dielétricas.

Outros trabalhos dedicados a tentativas de explicar a supercondutividade de alta temperatura têm base na ideia do pareamento de elétrons através do *exchange* por quantos de plásmons de ondas longitudinais de plasma. Ondas de plasma longitudinais são formadas em sólidos na região de frequências e na qual a permeabilidade dielétrica do meio se torna zero.

Outra das tentativas para explicar o fenômeno da supercondutividade de alta temperatura foi a chamada teoria bi-polar, onde se considera os bipolarons, partículas de Bose como os pares comuns de Cooper. Na teoria dos bipolarons, a supercondutividade é causada pela superfluidez do condensado de Bose dos bipolarons. As ideias de polarons e bipolarons foram introduzidas por Aleksandrov e Ranninger. A ideia de um polaron é baseada na suposição sobre a autolocalização de um elétron em um cristal de íons devido a sua interação com vibrações ópticas longitudinais sob a polarização local e que é causada pelo próprio elétron. O elétron fica bem confinado no potencial induzido por polarização local e a localização é conservada pelo próprio campo. A ideia da autolocalização de elétrons em cristais de íons foi desenvolvida intensamente por Pekar.

O emparelhamento anisotrópico de elétrons em supercondutores de cupratos tem momento orbital L = 2, ou seja, simetria $d_{x^2-y^2}$, e sua forma funcional no espaço **k** é a seguinte:

$$\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_0 [\cos(k_x a) - \cos(k_y a)] \tag{1}$$

onde Δ_0 é o valor máximo do *gap* supercondutor e a é a constante de rede. O *gap* é fortemente anisotrópico no espaço **k**, e o sinal do parâmetro de ordem é alterado ao longo das direções k_x e k_y.

Nos supercondutores tradicionais com emparelhamento do tipo BCS, o *gap* de energia é isotrópico (simetria *s*), e a dependência da capacidade térmica com a temperatura tem a forma exponencial $\sim \exp^{-\Delta/k_B T}$, onde Δ é o *gap* do supercondutor. Nos supercondutores com o emparelhamento anisotrópico, a dependência da capacidade calorífica com a temperature tem um caráter

de potência, a saber, T^n. O aparecimento de tais dependências de temperatura está relacionado ao fato de que o *gap* do supercondutor possui zeros na superfície de Fermi. Estas circunstâncias apresentam um importante argumento a favor dos mecanismos de flutuação de spin dos supercondutores de alta temperatura. A proximidade dos supercondutores de alta temperatura à transição antiferromagnética define o importante papel das flutuações de spin, uma interação com a qual se forma o espectro de quasipartículas de elétrons e que pode simultaneamente causar o emparelhamento de elétrons.

1.5 PSEUDOGAP

O *pseudogap* foi inferido pela primeira vez a partir de medições de tempos de relaxamento de spin-rede (Warren, Walstedt, Brennert y col., 1989) e mudanças de Knight (Alloul, Ohno y Mendels, 1989); evidência adicional rapidamente acumulada foi a partir de medições de resistividade em camadas (Ito, Takenaka y Uchida, 1993), a condutividade interplano (Homes, Timusk, Liang y col., 1993; Tajima, Schützmann, Miyamoto y col., 1997), espalhamento Raman (Nemetschek, Opel, Hoffmann y col., 1997), efeitos de tunelamento (Renner, Revaz, Genoud y col., 1998) e medições da densidade eletrônica de estados. Por outro lado, indicações mostram que o *pseudogap* não leva a uma supressão significativa do peso espectral de baixa frequência na condutividade dentro das camadas (Orenstein, Thomas, Millis y col., 1990), embora a estrutura na condutividade e nas taxas de espalhamento inferidas da condutividade tenha sido atribuída ao *pseudogap* (Basov y Timusk, 2005). A diferença é mais pronunciada em baixas temperaturas e baixa dopagem. Os dados sugerem que a magnitude do *pseudogap* diminui na medida em que a dopagem e a temperatura aumentam.

Através de ARPES se revela que o *gap* supercondutor de onda *d* é anisotrópico ao redor da superfície de Fermi. Mas ao contrário do *gap* supercondutor, que desaparece em pontos isolados na superfície de Fermi (os nodos da onda *d*), o *pseudogap* aparece ao longo de segmentos da superfície de Fermi centrados nesses nodos, conhecidos como arcos de Fermi. Isso levou à proposta de que o estado *pseudogap* é caracterizado por uma separação de fase incomum no espaço do

momentum, na qual os elétrons próximos a $(\pi,0)$ têm um *gap* abaixo de uma certa temperatura T^*, e os elétrons no arco de Fermi se tornam supercondutores abaixo de T_c. Abaixo de T^*, tem-se o desenvolvimento de estados coerentes associados ao arco nodal identificado pelo ARPES. Ao mesmo tempo, correlações antiferromagnéticas de spin se desenvolvem entre os momentos locais de Cu. Medições de fotoemissão indicam que o *pseudogap* é maiorperto das regiões de canto da zona de Brillouin $(\pm\pi,0)/(0,\pm\pi)$ e desaparece nas regiões da diagonal da zona de Brillouin $\left(\pm\frac{\pi}{2},\pm\frac{\pi}{2}\right)$. Essa estrutura *momentum* do *pseudogap* é um aspecto do fenômeno mais geral que caracteriza a transição isolante-metálico dependente da dopagem nos materiais supercondutores de alta T_c, como se tentará argumentar nesta tese.

Schmalian, Pines e Stokjovic (Schmalian, Pines y Stojkovi ć, 1998a) argumentaram que se deve distinguir entre um *pseudogap* do tipo fraco e outro forte. A terminologia de *pseudogap* fraco refere-se a fenômenos de energia relativamente baixa que afetam estados dentro de algumas dezenas de meV da superfície de Fermi, enquanto o *pseudogap* forte é uma supressão da densidade de estados que pode existir em uma faixa de energia relativamente ampla. Este último tem um valor comparável em tamanho ao *gap* de energia no estado supercondutor. Além disso, no entanto, o ARPES vê um *gap* de energia mais alta, no referido *pseudogap* fraco. O valor desse *gap* conecta-se adiabaticamente ao *gap* isolante visto pelo ARPES no regime não dopado. Esta é uma forte evidência de que o *pseudogap* está conectado com a física de Mott. Curiosamente, esse *gap* de alta energia é cerca de quatro vezes o *gap* supercondutor abaixo de T_c, e os dois escalam junto com a dopagem.

A interpretação física do *pseudogap* permanece controversa. Um suposto é que o *pseudogap* esteja associado a uma transição termodinâmica real para uma fase com uma ordem definida de longo alcance. As ideias que foram propostas incluem ordem magnética, talvez de forma de onda de densidade de *stripe* ou *nematic* (Kivelson, Fradkin y Emery, 1998) e uma fase corrente de orbital (Varma, 2006). Evidências experimentais surgiram apoiando cada um desses cenários (Fauqué, Sidis, Hinkov y col., 2006; Tranquada, Lorenzo, Buttrey y Sachan, 1995), mas as interpretações se decantam controversas (Sonier, Pacradouni, Sabok-Sayr y col., 2009).

Uma hipóteses alternativa é que o *pseudogap* seja uma consequência da ordem longa, mas não infinita, da onda de densidade de spin (Millis y Monien, 1993; Schmalian, Pines y Stojkovi ć, 1998b), supercondutora (Wang, Ong, Xu y col., 2002) ou tipo RVB (Kotliar y Liu, 1988a; Lee y Nagaosa, 1992). Um *loop* (Lee, Rice y Anderson, 1973) e outros tipos de cálculos (Abanov, Chubukov y Schmalian, 2001) fornecem uma relação entre uma ordem de quase longo alcance e o *pseudogap*, enquanto métodos de campo médio baseados em $slave-boson$ (Kotliar y Liu, 1988b) fornecem um mecanismo diferente para a formação de *pseudogap*. No entanto, esses métodos são baseados em aproximações analíticas não bem definidas. Modelos de compostos quase unidimensionais podem ser estudados de maneira controlada e são conhecidos por exibir fases com intervalos sem ordem de longo alcance, no entanto, apesar das intrigantes semelhanças qualitativas, a relação desses cálculos para a física bidimensional relevante para os cupratos não permanece clara. Há uma necessidade de estudos baseados em métodos que sejam aplicáveis em duas dimensões e de acoplamentos intermediários a fortes, e que não se baseiem em uma suposição particular sobre o tipo de correlações relevantes.

Uma dessas abordagens é fornecida por métodos dinâmicos de campo médio de *cluster* (Maier, Jarrell, Pruschke y Hettler, 2005). Essas técnicas são baseadas em uma discretização da energia própria do elétron dependente do *momentum*, mas que não é bem definida e permite uma solução numericamente imparcial do modelo resultante. Importantes trabalhos iniciais mostraram que a aproximação dinâmica do campo médio de *cluster* produziu características que se assemelhavam ao *pseudogap*, incluindo a supressão da densidade de estados na região $(\pm\pi,0)\,/\,(0,\pm\pi)$ da zona de Brilluoin (Huscroft, Jarrell, Maier y col., 2001) e arcos de Fermi que são qualitativamente consistentes com experimentos de fotoemissão (Parcollet, Biroli y Kotliar, 2004). Subsequentemente, muitos estudos de teoria de campo médio dinâmico de *cluster* para o *pseudogap* apareceram (Civelli, Capone, Georges y col., 2008; Macridin, Jarrell, Maier y col., 2006a; Zhang y Imada, 2007).

O estudo de *cluster* no trabalho de Macridin, Jarrell, Maier y col., 2006b considerou 16 sítios e uma repulsão de Coulomb no sítio $U = 8t$ a uma dopagem de 5 % e uma temperatura inversa $\beta = 8/t$, e mostrou a partir da continuação analítica da função espectral eletrônica que existia

um *pseudogap* em $(\pi,0)$. Outros estudos de *clusters* foram baseados em dois e quatro sítios para os quais a carga computacional é muito menor, permitindo exames sistemáticos de uma faixa mais ampla de espaço de parâmetros (Civelli, Capone, Kancharla y col., 2005a; Kyung, Kancharla, Sénéchal y col., 2006a; Park, Haule y Kotliar, 2008). No entanto, esses estudos não permitem a comparação direta das regiões zona-diagonal e zona-face do espaço *momentum*. Além disso, muitas das análises mais sistemáticas baseadas em pequenos *clusters* empregaram esquemas de interpolação para construir uma representação da auto-energia do elétron em toda a zona de Brillouin. As reconstruções são baseadas em dados correspondentes aos pontos de *momentum* $(0,0)$, (π,π) e, para os *clusters* de quatro sítios, $(0,\pi)\,/\,(\pi,0)$ (Civelli, Capone, Kancharla y col., 2005b; Kyung, Kancharla, Sénéchal y col., 2006b; Stanescu y Kotliar, 2006), e a interpretação física é problemática especialmente porque as informações relacionadas às regiões do espaço *momentum* fisicamente importantes $\left(\pm\frac{\pi}{2},\pm\frac{\pi}{2}\right)$ são inferidas a partir de medições em $(0,0)$, (π,π) e $(0,\pi)\,/\,(\pi,0)$ onde a física é presumivelmente diferente.

2 MODELO E MÉTODO DE SOLUÇÃO

2.1 HAMILTONIANO DE HUBBARD

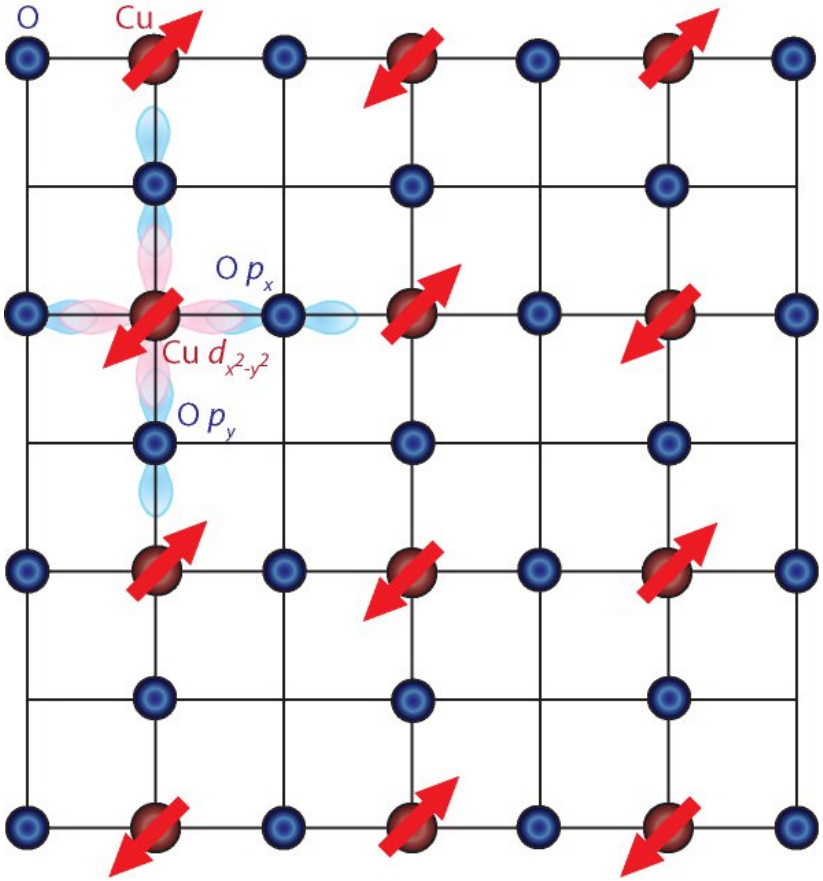
Os supercondutores de cuprato são materiais de óxido de cobre em camadas que compartilham um bloco comum constituído de átomos de cobre e oxigênio (CuO_2) em uma rede plana, como mostrado na Figura 4. Tendo uma forte ligação covalente entre os orbitais mais próximos $Cu\ 3d$ e $O\ 2p$, o estado do sistema de elétrons que minimiza a energia de repulsão de Coulomb nos sítios Cu consiste em um elétron localizado em cada um dos orbitais $Cu\ 3d$ e dois elétrons localizados em cada um dos orbitais $O\ 2p$.

A julgar pelo número de elétrons por célula unitária, espera-se que os cupratos sejam metais, mas como a repulsão de Coulomb entre os elétrons nos sítios Cu é forte e não blindada, os elétrons são localizados e esses materiais são isolantes de transferência de carga. Nessas condições os cupratos também são antiferromagnetos, o que significa que os spins dos elétrons nos átomos de cobre mais próximos apontam em direções opostas.

Assim, as excitações eletrônicas de menor energia na camada CuO_2 residem nos orbitais $Cu\ 3d$ com um gap de transferência de carga considerável para o isolamento de ~ 2 eV, enquanto existe ainda uma probabilidade mínima de o elétron saltar do orbital $O\ 2p$ para o orbital $Cu\ 3d$ com uma energia cinética $-t_1$. O elétron que quer assim se deslocalizar pode reduzir sua energia cinética fazendo um salto virtual para o sítio vizinho mais próximo e voltar novamente, mas só pode pular se seu spin for antiparalelo ao de um elétron que encontra-se no local vizinho, devido ao princípio de exclusão de Pauli.

O alinhamento antiferromagnético de spins de elétrons em sítios de cobre vizinhos mais próximos é fundamentado a partir da igualdade de probabilidade de salto que buracos desses sítios podem fazer a um sítio comum de oxigênio, i.e., como o orbital $Cu\ 3d$ é ocupado individualmente enquanto o orbital $O\ 2p$ é duplamente ocupado, os momentos locais de spin dos buracos nos orbitais $Cu\ 3d$ mais próximos preferem o alinhamento antiferromagnético porque ambos os spins podem virtualmente saltar para o orbital $O\ 2p$. Isso se justifica através do princípio de Pauli que proíbe

Figura 4 - Camada CuO_2 de cuprato supercondutor.



Fonte: Soukti Mosser (2014).

completamente as flutuações de carga entre dois sítios se eles tiverem elétrons de spin paralelos, enquanto ditas flutuações são suprimidas só pela repulsão de Coulomb se os elétrons tiverem spins anti-paralelos. Se espera então que um sinal de acoplamento antiferromagnético $J > 0$ dá lugar ao processo mencionado acima, de modo que nas proximidades de sítios *Cu* os spins preferem orientações opostas.

O salto virtual para o sítio *Cu* do elétron localizado no sítio *O* estabelece uma competição fundamental entre a energia de salto de transferência de carga e a energia da repulsão de Coulomb no mesmo sítio, a saber, quantificada por uma razão $\sim t_1^2/U_0$. Dessa forma, o buraco no sítio *Cu* pode ser deslocalizado, resultando em um ganho efetivo de energia do elétron em $4t_1^2/U_0$. Essa forma de acoplamento através de um *exchange* cinético entre os momentos magnéticos de spin de elétrons vizinhos mais próximos, e relacionada à repulsão de Coulomb dos elétrons em um

sítio, foi primeiramente sugerida por P.W. Anderson (Anderson, 1959). Nesta tese, será a forma de acoplamento de spins que se irá adotar e sua fundamentação será determinada na medida dos resultados observados.

A seguir, nesta tese se propõe que o hamiltoniano de Hubbard de uma banda que define o estado fundamental isolante de transferência de carga e antiferromagnético dos elétrons na camada CuO_2 de cupratos supercondutores é descrito como:

$$H = -t_1 \sum_{\langle i,j\rangle,\sigma_z} (c^+_{i\sigma_z} c_{j\sigma_z} + h.c.) + t_2 \sum_{\langle\langle i,j\rangle\rangle,\sigma_z} (c^+_{i\sigma_z} c_{j\sigma_z} + h.c.) + U_0 \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + J \sum_{\langle i,j\rangle} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j), \quad (2)$$

onde, no sítio Cu i da rede bidimensional CuO_2, $c^+_{i\sigma_z}$ e $c_{i\sigma_z}$ denotam a criação e aniquilação de um elétron com projeção de spin σ_z $(=\uparrow,\downarrow)$, $\mathbf{S}_i$ é o spin fermiônico, $n_{i\sigma_z}$ é a densidade de elétrons com projeção de spin σ_z e $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$. Os símbolos $\langle i,j\rangle$ e $\langle\langle i,j\rangle\rangle$ indicam que os sítios i e j são os vizinhos mais próximos e os segundos vizinhos mais próximos respectivamente. O salto de elétrons entre sítios da rede é considerado para o vizinho mais próximo com energia -t_1 e restrito para o segundo vizinho mais próximo com energia t_2. A energia da repulsão de Coulomb entre elétrons no mesmo sítio é denotada por U_0 e o acoplamento efetivo entre spins de elétrons em sítios vizinhos mais próximos por $J = 4t_1^2/U_0$. Assim, enquanto t_1 representa a energia cinética usual para um elétron saltar para um sítio vizinho mais próximo, também consideramos na Eq. (2) o processo de energia t_2 relacionado a saltos mais distantes para o segundo vizinho mais próximo. Aqui se permite $t_1 > 0$ e $t_2 > 0$, de modo que enquanto os saltos de curta distância são estimulados, saltos mais distantes para os segundos vizinhos mais próximos são limitados por um *gap* de spin chamado de *pseudogap*, como se argumenta mais adiante na solução de campo médio Hartree-Fock do modelo.

A energia da repulsão de Coulomb no sítio é avaliada como

$$U_0 = \frac{e^2}{4\pi\widetilde{\varepsilon}\varepsilon_0} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \frac{|\phi_0(\mathbf{x})|^2 |\phi_0(\mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}, \quad (3)$$

onde a carga do elétron é representada por e, a permissividade do vácuo por ε_0, a constante dielétrica

na camada CuO_2 por $\widetilde{\varepsilon}$ e a função de onda do elétron localizado no sítio $\mathbf{r}_i$ é

$$\phi_{\mathbf{r}_i}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi b^2}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{r}_i)^2}{2b^2}\right), \tag{4}$$

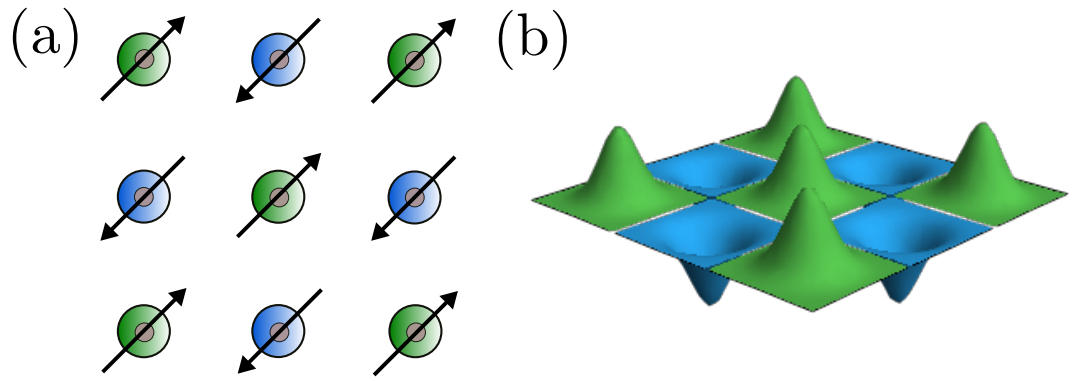
que é quadrática com raio b nas proximidades do sítio i da rede que representa.

Para minimizar a energia do sistema, os elétrons são distribuídos sobre os locais da rede bidimensional o mais uniformemente possível. A interação de Coulomb repulsiva no mesmo sítio tende a localizar os elétrons individualmente nos sítios Cu para formar um estado isolante de transferência de carga e um *gap* de energia no espectro de excitação de carga é observado, este é o *gap* de transferência de carga. Além disso, no processo de salto virtual dos elétrons uma preservação de spin é articulada quando os spins dos elétrons em orbitais vizinhos se alinham em direções opostas, levando ao sistema eletrônico ao seu estado quântico fundamental antiferromagnético. Desta forma, a interação de *exchange* cinética antiferromagnética entre os momentos magnéticos de spin de elétrons vizinhos mais próximo integrada à energia de salto de transferência de carga e à interação de Coulomb repulsiva no mesmo sítio, são os elementos que formam o hamiltoniano efetivo do estado de elétrons localizados nos sítios Cu da camada CuO_2 dos cupratos supercondutores. Assim, o estado isolante do sistema de elétrons se caracteriza pelo movimento virtual do elétron no campo de Coulomb dando lugar a um *background* de momentos magnéticos colineares dos spins de elétrons vizinhos mais próximos. Essas declarações serão verificadas a seguir na solução do modelo.

2.2 SUB-REDE QUADRADA E ZONA DE BRILLOUIN REDUZIDA

O estado eletrônico do composto isolante não dopado La_2CuO_4 resulta ordenado magneticamente em uma forma colinear uma vez que os valores médios dos spins de elétrons nos sítios *Cu* correspondem a direções paralelas ou antiparalelas entre si. O padrão regular de sítios *Cu* vizinhos mais próximos com momentos magnéticos de spin do elétron em direções opostas distingue duas sub-redes de ordens magnéticas antiparalelas como mostrado na Figura 5(a). Ambas as sub-redes são declaradas nas cores azul e verde, como mostrado também na Figura 5(b) para uma distribuição Gaussiana da função de onda local do elétron representada em cada sítio da rede ocupada por um

Figura 5 - (a) A ordem antiferromagnética dos momentos magnéticos de spin do elétron na rede quadrada bidimensional. (b) A função de onda local do elétron em sua forma Gaussiana.



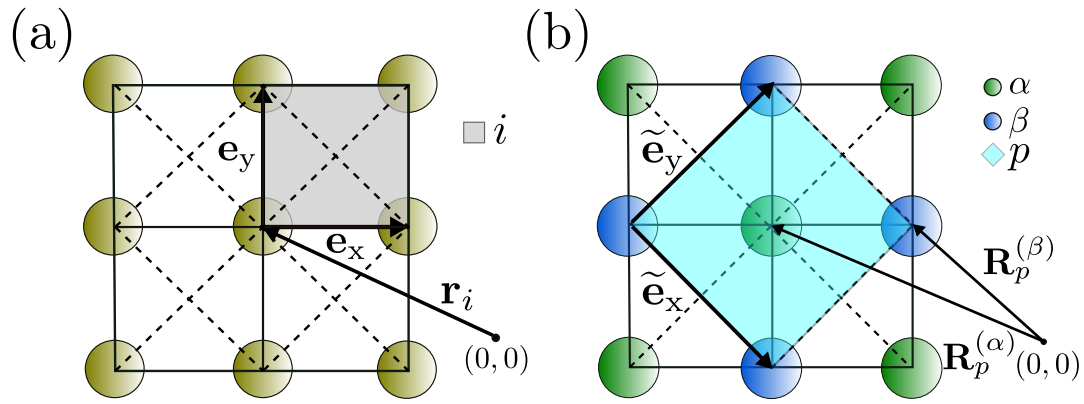
Fonte: Yoandris Vielza (2022).

elétron.

O espaçamento nas sub-redes é dado por $\widetilde{a} = \sqrt{2}a$, enquanto a é o espaçamento na rede completa. A célula unitária da rede completa é expandida por os dois vetores $\mathbf{e_x}$ e $\mathbf{e_y}$, de comum comprimento a, observe-se a Figura 6(a). Porém, para o cálculo desta tese se considera a célula de área dupla expandida por os dois vetores $\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{x} (= \mathbf{e_x} - \mathbf{e_y})$ e $\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{y} (= \mathbf{e_x} + \mathbf{e_y})$, com a ideia de buscar um possível estado fundamental antiferromagnético, observe-se a Figura 6(b).

Os vetores primitivos da sub-rede são orientados em um ângulo de 45 graus em relação aos vetores unitários da rede completa, observe-se a Figura 7(a). A célula unitária em cada sub-rede envolve dois sítios Cu mais próximos (célula unitária de dois sítios indicada por uma elipse cinza) que se identifica pelo índice $t (= \alpha, \beta)$ e o estado de campo médio da partícula é duplamente degenerado na ocupação de elétrons nos sítios da célula de diferentes sub-redes e spins opostos, ver a Figura 7(a). Assim, a correspondente zona de Brillouin relevante para o estudo das propriedades eletrônicas resolvidas no espaço do momentum é a zona de Brillouin reduzida (ZBR), que representa a célula de dois sítios no espaço do momentum como um quadrado orientado em um ângulo de 45 graus em relação ao quadrado da zona de Brillouin da rede completa (ZB) e que tem metade de sua área, observe-se Figura 7(b). Ao denotar na ZBR o momentum como $\widetilde{\mathbf{k}} = (\widetilde{\mathrm{k}}_x, \widetilde{\mathrm{k}}_y)$, os pontos central ($\Gamma$), nodais ($N$) e antinodais ($A$) são respectivamente dados por $\Gamma = (0,0)$, $N = \left(0, \pm\frac{\pi}{\widetilde{a}}\right)$ e $\left(\pm\frac{\pi}{\widetilde{a}}, 0\right)$, e $A = \left(\pm\frac{\pi}{\widetilde{a}}, \pm\frac{\pi}{\widetilde{a}}\right)$ e $\left(\pm\frac{\pi}{\widetilde{a}}, \mp\frac{\pi}{\widetilde{a}}\right)$, veja a Figura 7(b).

Figura 6 - (a) Célula unitária primitiva da rede quadrada bidimensional (célula unitária de um sítio). (b) Célula unitária primitiva da sub-rede quadrada bidimensional (célula unitária de dois sítios).



Fonte: Yoandris Vielza (2022).

2.3 APROXIMAÇÃO DE CAMPO MÉDIO HARTREE - FOCK

Para prosseguir com o tratamento de campo médio do hamiltoniano e a fim de aproveitar a periodicidade bidimensional, se passa a realizar a transformada de Fourier para o espaço do *momentum* $\widetilde{\mathbf{k}}$ do operador de criação de um elétron com spin σ_z e no local $t\,(=\alpha,\beta)$ da célula unitária etiquetada por $p\,(=1,2,...,N/2)$

$$c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+} = \sqrt{\frac{2}{N}}\sum_p \exp\left(-i\widetilde{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{R}_p^{(t)}\right) c_p^{(t,\sigma_z)^+}. \tag{5}$$

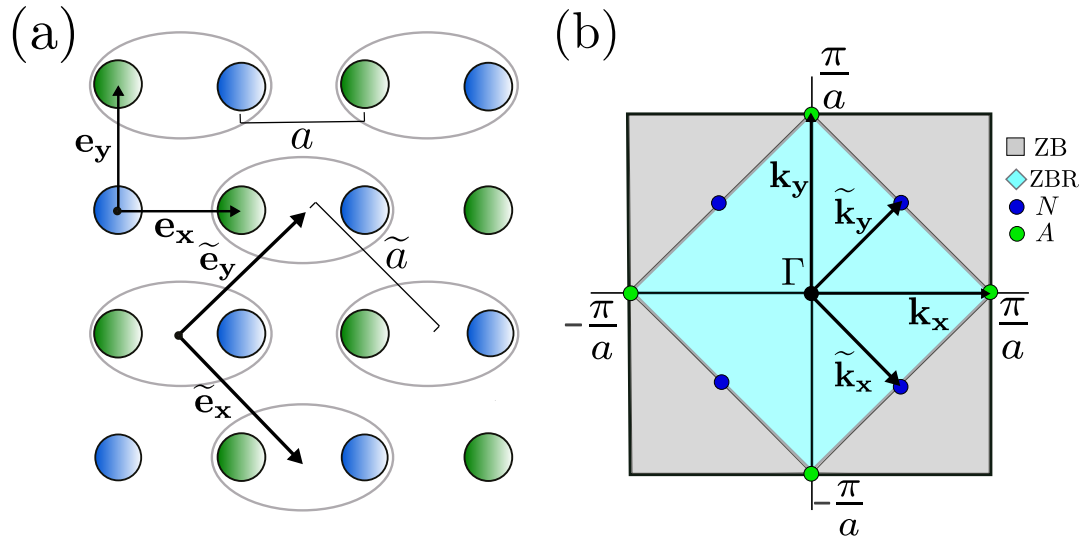
Por sua parte, a relação para a mudança para o espaço das coordenadas vem dada como

$$c_p^{(t,\sigma_z)^+} = \sqrt{\frac{2}{N}}\sum_p \exp\left(i\widetilde{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{R}_p^{(t)}\right) c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+}. \tag{6}$$

Em ambos os espaços, os operadores de aniquilação vêm dados pelos conjugados hermitianos dos correspondentes operadores de criação.

Na ordem de fazer uma mudança das coordenadas dos sítios da rede total para as coordenadas dos sítios das sub-redes, passamos a identificar a soma no primeiro termo do hamiltoniano

Figura 7 - (a) Camada CuO_2 de um sistema cuprato supercondutor exibindo em círculos azuis e verdes as duas sub-redes de sítios Cu com momentos magnéticos de spin opostos. Os espaçamentos de rede e sub-rede são respectivamente denotados por a e $\widetilde{a} = \sqrt{2}a$. Os vetores primitivos da sub-rede são $\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{x} (= \mathbf{e}_\mathbf{x} - \mathbf{e}_\mathbf{y})$ e $\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{y} (= \mathbf{e}_\mathbf{x} + \mathbf{e}_\mathbf{y})$, com $\mathbf{e}_\mathbf{x}$ e $\mathbf{e}_\mathbf{y}$ como os vetores unitários da rede completa. As células unitárias de dois sítios são indicadas por elipses cinzas. (b) A zona de Brillouin (ZB) e a zona de Brillouin reduzida (ZBR) no espaço do momentum são representadas por quadrados de lado $2\pi/a$ (cinza) e $2\pi/\widetilde{a}$ (azul), e com vetores momentum $\mathbf{k}$ e $\widetilde{\mathbf{k}}$ respectivamente. Os pontos central, nodais e anti-nodais da ZBR são representados, respectivamente, por Γ, N e A.



Fonte: Yoandris Vielza (2022).

como

$$\sum_{\langle i,j\rangle,\sigma_z} c^{+}_{i\sigma_z} c_{j\sigma_z} = \sum_{\langle p,t;r,s\rangle,\sigma_z} c_p^{(t,\sigma_z)^+} c_r^{(s,\sigma_z)}, \tag{7}$$

onde as variáveis $r\,(=1,2,...,N/2)$ e $s\,(=\alpha,\beta)$ etiquetam, respectivamente, a célula unitária e a sub-rede que localizam ao elétron com spin σ_z. Tendo em conta a invariância translacional dos fatores de estruturas t_1, t_2, U_0 e J, isso significa que pode-se escrever

$$\mathbf{R}_r^{(s)} = \mathbf{R}_p^{(t)} + \eta_{p,r}^{(t,s)} \tag{8}$$

onde os vetores $\eta_{p,r}^{(t,s)}$, e portanto a maneira de contar os vizinhos cercanos, são independentes do ponto de partida $\mathbf{R}_p^{(t)}$. Além disso, se usa o fato de que

$$\frac{2}{N}\sum_{p}\exp\left[-i\left(\widetilde{\mathbf{k}}-\widetilde{\mathbf{k}}'\right)\cdot\mathbf{R}_{p}^{(t)}\right]=\delta_{\widetilde{\mathbf{k}}',\widetilde{\mathbf{k}}}, \tag{9}$$

em consequência o primeiro termo do hamiltoniano escreve-se como

$$\sum_{\langle i,j\rangle,\sigma_z}(c_{i\sigma_z}^{+}c_{j\sigma_z}+h.c.)=\sum_{\widetilde{\mathbf{k}},t,\sigma_z}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^{+}}\varepsilon_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(1)}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t+1,\sigma_z)}, \tag{10}$$

onde os índices t e $t+1$ representam sub-redes distintas e

$$\varepsilon_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(1)}=2\left(\cos\widetilde{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{e}_x a+\cos\widetilde{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{e}_y a\right). \tag{11}$$

Para o segundo termo do hamiltoniano, de forma similar se adota

$$\sum_{\langle\langle i,j\rangle\rangle,\sigma_z}(c_{i\sigma_z}^{+}c_{j\sigma_z}+h.c.)=\sum_{\langle\langle p,t;r,s\rangle\rangle,\sigma_z}c_{p}^{(t,\sigma_z)^{+}}c_{r}^{(s,\sigma_z)}, \tag{12}$$

o que significa que

$$\sum_{\langle\langle i,j\rangle\rangle,\sigma_z}(c_{i\sigma_z}^{+}c_{j\sigma_z}+h.c.)=\sum_{\widetilde{\mathbf{k}},t,\sigma_z}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^{+}}\varepsilon_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(2)}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)} \tag{13}$$

e onde

$$\varepsilon_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(2)}=2\left[\cos\widetilde{\mathbf{k}}\cdot(\mathbf{e}_x+\mathbf{e}_y)a+\cos\widetilde{\mathbf{k}}\cdot(\mathbf{e}_x-\mathbf{e}_y)a\right]. \tag{14}$$

Para a interação de Coulomb, no terceiro termo do hamiltoniano, o operador densidade de eléctrons escreve-se na representação dos operadores de criação e aniquilação como

$$\sum_{i}n_{i\uparrow}n_{i\downarrow}=\sum_{i}c_{i\uparrow}^{+}c_{i\uparrow}c_{i\downarrow}^{+}c_{i\downarrow} \tag{15}$$

e logo depois passando às coordenadas das sub-redes

$$\sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} = \sum_{p,t} c_p^{(t,\uparrow)^+} c_p^{(t,\uparrow)} c_p^{(t,\downarrow)^+} c_p^{(t,\downarrow)}. \tag{16}$$

Para a aproximação de campo médio de Hartree se obtém que

$$\left\langle \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \right\rangle = \sum_{p,t} \left[\left\langle c_p^{(t,\uparrow)^+} c_p^{(t,\uparrow)} \right\rangle c_p^{(t,\downarrow)^+} c_p^{(t,\downarrow)} + c_p^{(t,\uparrow)^+} c_p^{(t,\uparrow)} \left\langle c_p^{(t,\downarrow)^+} c_p^{(t,\downarrow)} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle c_p^{(t,\uparrow)^+} c_p^{(t,\uparrow)} \right\rangle \left\langle c_p^{(t,\downarrow)^+} c_p^{(t,\downarrow)} \right\rangle \right]. \tag{17}$$

Denotando a variável de spin $\overline{\sigma}_z (=\downarrow,\uparrow)$ que representa direções de spin opostas à variável σ_z $(=\uparrow,\downarrow)$ e tendo em conta que

$$\left\langle c_p^{(t,\overline{\sigma}_z)^+} c_p^{(t,\overline{\sigma}_z)} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\widetilde{\mathbf{k}},l} A_{\widetilde{\mathbf{k}},l}^{(t,\overline{\sigma}_z)^*} A_{\widetilde{\mathbf{k}},l}^{(t,\overline{\sigma}_z)}, \tag{18}$$

com $A_{\widetilde{\mathbf{k}},l}^{(t,\sigma_z)}$ que dá a amplitude de probabilidade de encontrar um elétron com momentum $\widetilde{\mathbf{k}}$ e spin σ_z na sub-rede t, e onde o índice l identifica o estado de momentum ocupado pelo elétron. Assim, o terceiro termo do hamiltoniano passa a ser representado na aproximação de campo médio Hartree como

$$\left\langle \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \right\rangle = \sum_{\widetilde{\mathbf{k}},t,\sigma_z} c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+} \frac{1}{N} \sum_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'} \left| A_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t,\overline{\sigma}_z)} \right|^2 c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)} - Hartree, \tag{19}$$

e onde se tem nomeado o termo de Hartree que tem a forma

$$Hartree = \frac{1}{2} \sum_{p,t} \left\langle c_p^{(t,\uparrow)^+} c_p^{(t,\uparrow)} \right\rangle \left\langle c_p^{(t,\downarrow)^+} c_p^{(t,\downarrow)} \right\rangle. \tag{20}$$

Passando ao quarto termo do hamiltoniano e lembrando que

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = S_i^z S_j^z + \frac{1}{2}\left(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+\right), \tag{21}$$

observa-se um processo mecânico-quântico que favorece um $flipping$ de spin (*exchange*) nos orbitais do sítio Cu quando dois elétrons mais próximos interagem em forma efetiva através de um acoplamento de spin-spin. Seguindo que

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z, \tag{22}$$

onde os operadores de spin são dados em segunda quantização como

$$S_i^x = \frac{1}{2}\left(c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} + c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow}\right), \tag{23}$$

$$S_i^y = -\frac{i}{2}\left(c_{i\uparrow}^+ c_{i\downarrow} - c_{i\downarrow}^+ c_{i\uparrow}\right) \tag{24}$$

e

$$S_i^z = \frac{1}{2}\left(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}\right), \tag{25}$$

além de que

$$n_i n_j = \left(c_{i\uparrow}^+ c_{i\uparrow} + c_{i\downarrow}^+ c_{i\downarrow}\right)\left(c_{j\uparrow}^+ c_{j\uparrow} + c_{j\downarrow}^+ c_{j\downarrow}\right), \tag{26}$$

se chega assim a uma expressão em segunda quantização para o ultimo termo do hamiltoniano como

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j = \frac{1}{2} \left(c^+_{i\uparrow} c_{i\downarrow} c^+_{j\downarrow} c_{j\uparrow} + c^+_{i\downarrow} c_{i\uparrow} c^+_{j\uparrow} c_{j\downarrow} - c^+_{i\uparrow} c_{i\uparrow} c^+_{j\downarrow} c_{j\downarrow} - c^+_{i\downarrow} c_{i\downarrow} c^+_{j\uparrow} c_{j\uparrow} \right). \tag{27}$$

Passando às coordenadas das sub-redes, a soma pelos sítios do termo anterior escreve-se como

$$\sum_{\langle i,j \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) = \sum_{\langle p,t;r,s \rangle, \sigma_z} \frac{1}{2} \left(c_p^{(t,\sigma_z)^+} c_p^{(t,\overline{\sigma}_z)} c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+} c_r^{(s,\sigma_z)} - c_p^{(t,\sigma_z)^+} c_p^{(t,\sigma_z)} c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+} c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)} \right). \tag{28}$$

Aplicando logo depois aproximação de campo médio de Hartree-Fock obtemos que

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{\langle i,j \rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j \right) \right\rangle \;=\; & \sum_{\langle p,t;r,s \rangle, \sigma_z} -\frac{1}{2} [\left\langle c_p^{(t,\sigma_z)^+} c_r^{(s,\sigma_z)} \right\rangle c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+} c_p^{(t,\overline{\sigma}_z)} + \left\langle c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+} c_p^{(t,\overline{\sigma}_z)} \right\rangle c_p^{(t,\sigma_z)^+} c_r^{(s,\sigma_z)} \\ & + \left\langle c_p^{(t,\sigma_z)^+} c_p^{(t,\sigma_z)} \right\rangle c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+} c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)} + \left\langle c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+} c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)} \right\rangle c_p^{(t,\sigma_z)^+} c_p^{(t,\sigma_z)} \\ & - \frac{1}{2} \left\langle c_p^{(t,\sigma_z)^+} c_r^{(s,\sigma_z)} \right\rangle \left\langle c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+} c_p^{(t,\overline{\sigma}_z)} \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle c_p^{(t,\sigma_z)^+} c_p^{(t,\sigma_z)} \right\rangle \left\langle c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+} c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)} \right\rangle]. \end{aligned} \tag{29}$$

Tendo em conta que

$$\left\langle c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+} c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_{\widetilde{\mathbf{k}},l} A^{(s,\overline{\sigma}_z)^*}_{\widetilde{\mathbf{k}},l} A^{(s,\overline{\sigma}_z)}_{\widetilde{\mathbf{k}},l}, \tag{30}$$

se resolve que

$$\sum_{\langle p,t;r,s\rangle,\sigma_z}\left\langle c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+}c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)}\right\rangle c_p^{(t,\sigma_z)^+}c_p^{(t,\sigma_z)}=\sum_{\widetilde{\mathbf{k}},t,\sigma_z}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+}\frac{4}{N}\sum_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}\left|A_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t+1,\overline{\sigma}_z)}\right|^2 c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)}. \tag{31}$$

Por outro lado, levando a consideração que

$$\left\langle c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+}c_p^{(t,\overline{\sigma}_z)}\right\rangle=\frac{1}{N}\sum_{\widetilde{\mathbf{k}},l}\exp\left[-i\widetilde{\mathbf{k}}\cdot\left(\mathbf{R}_r^{(s)}-\mathbf{R}_p^{(t)}\right)\right]A_{\widetilde{\mathbf{k}},l}^{(s,\overline{\sigma}_z)^*}A_{\widetilde{\mathbf{k}},l}^{(t,\overline{\sigma}_z)} \tag{32}$$

se chega na expressão

$$\sum_{\langle p,t;r,s\rangle,\sigma_z}\left\langle c_r^{(s,\overline{\sigma}_z)^+}c_p^{(t,\overline{\sigma}_z)}\right\rangle c_p^{(t,\sigma_z)^+}c_r^{(s,\sigma_z)}=\sum_{\widetilde{\mathbf{k}},t,\sigma_z}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+}\frac{1}{N}\sum_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}A_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t+1,\overline{\sigma}_z)^*}A_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t,\overline{\sigma}_z)}\varepsilon_{\widetilde{\mathbf{k}},\widetilde{\mathbf{k}}'}^{(1)}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t+1,\sigma_z)}, \tag{33}$$

onde

$$\varepsilon_{\widetilde{\mathbf{k}},\widetilde{\mathbf{k}}'}^{(1)}=2\left[\cos\left(\widetilde{\mathbf{k}}-\widetilde{\mathbf{k}}'\right)\cdot\mathbf{e}_x a+\cos\left(\widetilde{\mathbf{k}}-\widetilde{\mathbf{k}}'\right)\cdot\mathbf{e}_y a\right]. \tag{34}$$

Assim, o último termo do hamiltoniano na aproximação de Hartree-Fock tem sua representação como

$$\begin{aligned}\left\langle\sum_{\langle i,j\rangle}\left(\mathbf{S}_i\cdot\mathbf{S}_j-\frac{1}{4}n_i n_j\right)\right\rangle &= -\sum_{\widetilde{\mathbf{k}},t,\sigma_z}[c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+}\frac{4}{N}\sum_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}\left|A_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t+1,\overline{\sigma}_z)}\right|^2 c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)}\\ &\quad c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+}\frac{1}{N}\sum_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}A_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t+1,\overline{\sigma}_z)^*}A_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t,\overline{\sigma}_z)}\varepsilon_{\widetilde{\mathbf{k}},\widetilde{\mathbf{k}}'}^{(1)}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t+1,\sigma_z)}]\\ &\quad +Hartree-Fock\end{aligned} \tag{35}$$

onde se tem nomeado o termo de $Hartree-Fock$ que tem a forma

$$Hartree-Fock = \frac{1}{2}\sum_{\langle p,t;r,s\rangle}\left[\left\langle c_p^{(t,\uparrow)^+}c_r^{(s,\uparrow)}\right\rangle\left\langle c_r^{(s,\downarrow)^+}c_p^{(t,\downarrow)}\right\rangle+\left\langle c_p^{(t,\uparrow)^+}c_p^{(t,\uparrow)}\right\rangle\left\langle c_r^{(s,\downarrow)^+}c_r^{(s,\downarrow)}\right\rangle\right]. \quad (36)$$

Finalmente, a expressão para o hamiltoniano na aproximação de campo médio de Hartree-Fock, e até uma constante sem importância, se escreve como

$$H=\sum_{\widetilde{\mathbf{k}},t,\sigma_z}[-c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+}t_1\varepsilon_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(1)}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t+1,\sigma_z)}+c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+}t_2\varepsilon_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(2)}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)}$$

$$+c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+}U_0\frac{1}{N}\sum_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}\left|A_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t,\overline{\sigma}_z)}\right|^2c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)}$$

$$-c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+}J\frac{4}{N}\sum_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}\left|A_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t+1,\overline{\sigma}_z)}\right|^2c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)}$$

$$-c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+}J\frac{1}{N}\sum_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}A_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t+1,\overline{\sigma}_z)^*}A_{\widetilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t,\overline{\sigma}_z)}\varepsilon_{\widetilde{\mathbf{k}},\widetilde{\mathbf{k}}'}^{(1)}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t+1,\sigma_z)}]. \quad (37)$$

Para providenciar as bandas de energias no espaço do momentum $\widetilde{\mathbf{k}}$ e nas variáveis de sub-rede t e de spin do elétron σ_z, numericamente se diagonaliza o hamiltoniano da Eq. (37) em uma base de estados Hartree-Fock na ordem de determinar seus autovalores e autovetores. Para encontrar a energia do estado fundamental na definida configuração antiferromagnética de spin de elétrons, se usa um esquema de solução auto-consistente onde para um dado $\widetilde{\mathbf{k}}$-ponto do elétron na sub-rede t com spin σ_z, a energia depende dos valores médios do elétron com spin oposto: números de ocupação $\left\langle n_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\overline{\sigma}_z)}\right\rangle$ e $\left\langle n_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t+1,\overline{\sigma}_z)}\right\rangle$, e o parâmetro de *binding* $\left\langle c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t+1,\overline{\sigma}_z)^+}c_{\widetilde{\mathbf{k}}}^{(t,\overline{\sigma}_z)}\right\rangle$.

2.4 PARÂMETROS DO MODELO

Basicamente a solução auto-consistente da Eq. (37) é própria dos valores dos parâmetros de *binding* de energia t_1 para a transferência de carga e de energia U_0 da interação repulsiva de Coulomb de elétrons no mesmo sítio. O processo físico de salto virtual do elétron ao seu vizinho mais próximo é descrito através do *exchange* cinético e que espera-se que para o estado definido tenha uma constante de acoplamento de spins no valor $J = 4t_1^2/U_0$. O estado isolante do elétron se estabelecerá com um *gap* de transferência de carga para o salto do elétron ao vizinho mais próximo e um *gap* de spin (*pseudogap*) que limitará o salto do elétron ao seu segundo vizinho mais próximo. A abertura do *pseudogap* será definido através de um termo libre de *hopping* do elétron ao vizinho mais próximo sobre a mesma sub-rede com $t_2 > 0$, o que será explicado mais adiante. Por outra parte, o parâmetro radio b da função de onda do elétron terá o valor certo estimado na medida do *overlapping* dos orbitais Cu 3d e O 2p e que estabelecerá um valor apropriado de masa efetiva do elétron para o *binding* de energia t_1.

A energia da repulsão de Coulomb de elétrons no mesmo sítio obtém-se ao considerar as distribuições gaussianas de cargas correspondentes e integrar sobre a camada bidimensional como segue

$$U_0 = \left(\frac{1}{\pi b^2}\right)^2 \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \exp\left(-\frac{\mathbf{x}^2}{b^2}\right) \frac{e^2}{4\pi\widetilde{\varepsilon}\varepsilon_0 |\mathbf{x}-\mathbf{x}'|} \exp\left(-\frac{\mathbf{x}'^2}{b^2}\right). \tag{38}$$

Declarando as coordenadas bidimensionais $\mathbf{x} = (x, y)$ e $\mathbf{x}' = (x+z, y+w)$, se passa à representação

$$U_0 = \frac{e^2}{4\pi\widetilde{\varepsilon}\varepsilon_0} \left(\frac{1}{\pi b^2}\right)^2 \int dx dy dz dw \exp\left(-\frac{x^2+y^2+(x+z)^2+(y+w)^2}{b^2}\right) \frac{1}{(z^2+w^2)^{\frac{1}{2}}} \tag{39}$$

e tomando em conta as soluções para as integrais

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{x^2+(x+z)^2}{b^2}\right) = \exp\left(-\frac{z^2}{2b^2}\right)\left(\frac{\pi b^2}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{40}$$

e

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-\frac{y^2+(y+w)^2}{b^2}\right) = \exp\left(-\frac{w^2}{2b^2}\right)\left(\frac{\pi b^2}{2}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{41}$$

a energia da interação de Coulomb se reduz à forma

$$U_0 = \frac{e^2}{4\pi\widetilde{\varepsilon}\varepsilon_0}\left(\frac{1}{\pi b^2}\right)^2\left(\frac{\pi b^2}{2}\right)\int dz dw \exp\left(-\frac{z^2+w^2}{2b^2}\right)\frac{1}{(z^2+w^2)^{\frac{1}{2}}}. \tag{42}$$

Fazendo uma mudança para as variáveis em coordenadas polares $z = \rho\cos\varphi$, $w = \rho\sin\varphi$ e $dzdw = \rho d\varphi d\rho$ obtém-se a nova expressão

$$U_0 = \frac{e^2}{4\pi\widetilde{\varepsilon}\varepsilon_0}\frac{1}{2\pi b^2}\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} d\rho \exp\left(-\frac{\rho^2}{2b^2}\right) \tag{43}$$

com solução

$$U_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{e^2}{4\widetilde{\varepsilon}\varepsilon_0 b}. \tag{44}$$

Por outro lado, visando ter uma estimativa certa para a massa efetiva do elétron utilizada no modelo, se passa a obter sua expressão por meio da energia cinética do salto de transferência de carga a primeiros vizinhos

$$t_1 = \int d\mathbf{x}\phi_{\mathbf{r}_1}(\mathbf{x})\left(\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m^*}\right)\phi_{\mathbf{0}}(\mathbf{x}) \tag{45}$$

sendo que $\mathbf{0} = (0,0)$, $\mathbf{r}_1 = (a/2,0)$ e $\mathbf{x} = (x,y)$, enquanto que o laplaciano assume a forma

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \tag{46}$$

assim, a energia cinética se declara

$$t_1 = \frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{1}{\pi b^2}\int dxdy \exp\left(-\frac{(x-a/2)^2+y^2}{2b^2}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\exp\left(-\frac{x^2+y^2}{2b^2}\right). \tag{47}$$

Desenvolvendo as derivadas no laplaciano obtém-se que

$$t_1 = \frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{1}{\pi b^4}\int dxdy \exp\left(-\frac{(x-a/2)^2+y^2}{2b^2}\right)\exp\left(-\frac{x^2+y^2}{2b^2}\right)\left[\frac{x^2+y^2}{b^2}-2\right] \tag{48}$$

e tomando em conta as soluções para as integrais

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{(x-a/2)^2+x^2}{2b^2}\right) = \sqrt{\pi}b\exp\left(-\frac{a^2}{16b^2}\right), \tag{49}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-\frac{y^2}{b^2}\right) = \sqrt{\pi}b, \tag{50}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(-\frac{(x-a/2)^2+x^2}{2b^2}\right)\frac{x^2}{b^2} = \frac{\sqrt{\pi}\left(a^2/4+2b^2\right)}{4b}\exp\left(-\frac{a^2}{16b^2}\right) \tag{51}$$

e

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-\frac{y^2}{b^2}\right)\frac{y^2}{b^2} = \frac{\sqrt{\pi}b}{2}, \tag{52}$$

a energia cinética de salto do elétron a primeiros vizinhos tem a solução

$$t_1 = \frac{\hbar^2}{2m^*}\frac{1}{b^2}\exp\left(-\frac{a^2}{16b^2}\right)\left[\frac{a^2}{16b^2} - 1\right]. \tag{53}$$

Deste modo pode-se expressar a razão entre a massa efetiva do elétron e a própria massa do elétron na forma

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{\hbar^2}{2b^2}\frac{1}{m_e t_1}\exp\left(-\frac{a^2}{16b^2}\right)\left[\frac{a^2}{16b^2} - 1\right]. \tag{54}$$

3 ESTADO PSEUDOGAP

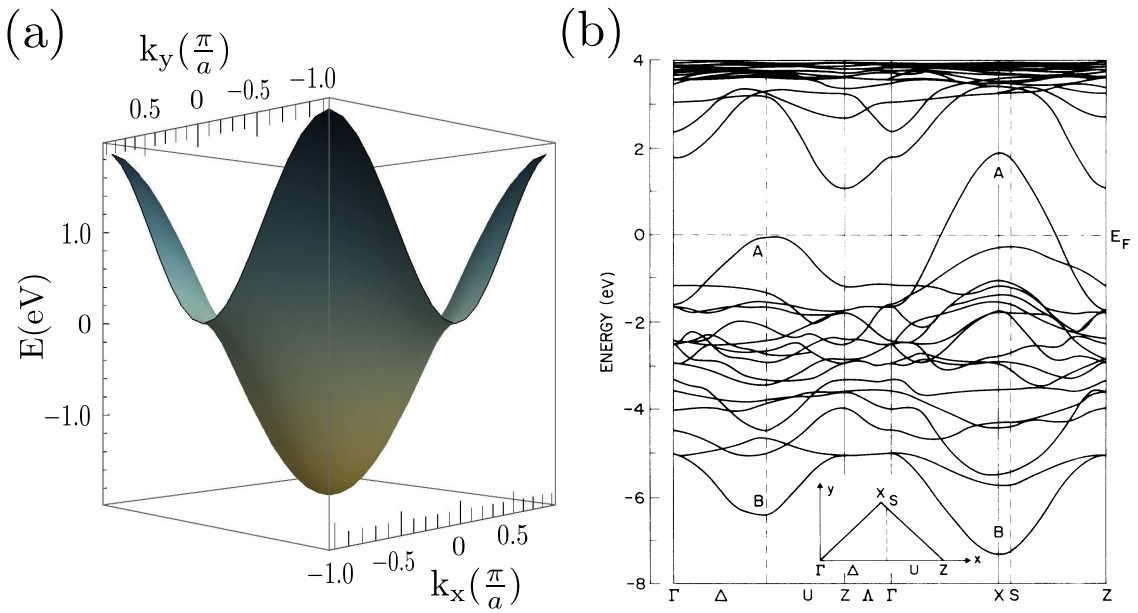
3.1 AJUSTE DOS PARÂMETROS DO MODELO - ESTADO ISOLANTE E ANTIFERROMAGNÉTICO DO LA_2CUO_4

A parametrização do modelo é baseada no composto cuprato isolante e antiferromagnético La_2CuO_4. O salto de transferência de carga entre os orbitais mais próximos O 2p e Cu 3d se estabelece com o valor de energia cinética $t_1 = 0,475$ eV, um valor que é medido a partir da única banda que cruza o nível de Fermi no cálculo de bandas de Mattheiss (Mattheiss, 1987) como observado nas Figuras 8(a) e 8(b); a constante dielétrica estática para o campo elétrico atuante paralelamente à camada CuO_2 é medida como $\widetilde{\varepsilon} = 31$ (Chen, Birgeneau, Kastner y col., 1991; Chen, Preyer, Picone y col., 1989); o espaçamento na rede completa de sítios *Cu* se define como $a = 3,8\,\text{Å}$ (Yoshida, Zhou, Tanaka y col., 2006a). Além disso, os valores experimentais do *gap* de transferência de carga e de energia de *pseudogap* são tipicamente estabelecidos em torno de 2 eV (Ginder, Roe, Song y col., 1988) e 100 meV (Fujimori, Ino, Yoshida y col., 2000; Timusk y Statt, 1999) respectivamente.

Se adota todos os valores dos parâmetros acima mencionados no cálculo Hartree-Fock para uma rede de $N = 20 \times 20$ sítios. O valor estabelecido $b = 0,2\ a$ do radio da função de onda quadrática determina um valor apropriado de masa efetiva do elétron, $m^*/m_e = 1,6$, conforme a estimação obtida experimentalmente (Chen, Birgeneau, Kastner y col., 1991; Korshunov, M. M. y Ovchinnikov, S. G., 2007). A energia da interação repulsiva de Coulomb se estabelece no valor $U_0 = 0,766$ eV e a constante de acoplamento de spins $J = 4t_1^2/U_0 = 1,178$ eV resulta em boa concordância com o valor estimado em um modelo de Hubbard de três bandas para sistemas de cuprato (Marino, Corrêa, Arouca y col., 2020). Além disso, se toma em consideração o valor $t_2 = 5,32 \times 10^{-2} t_1$ para a energia cinética do salto do elétron ao segundo vizinho mais próximo, um valor escolhido de modo a coincidir com o *pseudogap* experimental uma vez que $4t_2 = 101,08$ meV.

A Figura 9(a) mostra a estrutura da banda de energia do estado fundamental semi-preenchido

Figura 8 - (a) Banda de energia de um estado metálico duplamente degenerado. (b) Bandas de energia para o La_2CuO_4 calculadas por Horsch e Stephan e cols. em 1993 e Matheiss e cols. em 1987.

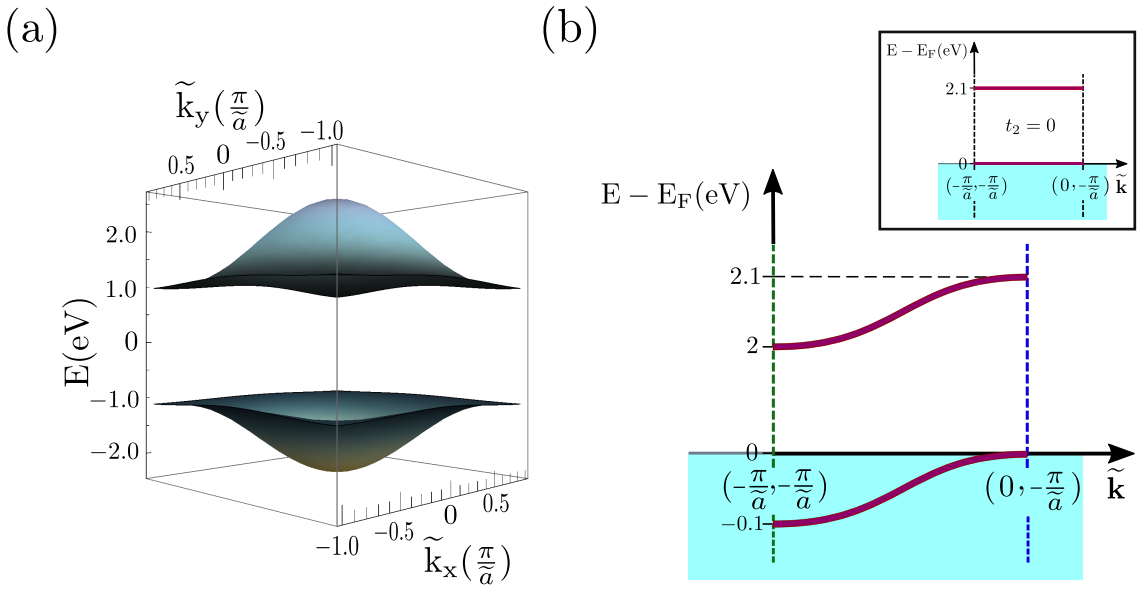


Fonte: Yoandris Vielza (2022).

de elétrons estabelecido para os parâmetros acima. Com um elétron por sítio em média, os estados na sub-banda inferior estão totalmente ocupados, enquanto a sub-banda superior está vazia. Conforme indicado na Figura 9(a), o estado isolante de transferência de carga é duplamente degenerado e apresenta um *gap* para a transferência de carga de 2 eV, em concordância com o valor experimental (Ginder, Roe, Song y col., 1988). Na Figura 9(b) se representa a estrutura do *pseudogap* que apresenta a banda de energia e que possui um valor máximo de $101,08$ meV nos pontos nodais da superfície de Fermi ($E = E_F$) (para melhor visualização se mostra apenas na Figura 9(b) o ponto nodal $\left(0, -\frac{\pi}{\widetilde{a}}\right)$, outros momentos na ZBR estão associados a menores energias de *pseudogap*). Como pode-se observar também da Figura 9(a), o *pseudogap* máximo corresponde ao estado isolante e antiferromagnético do semi-preenchimento de elétrons, estado fundamental com o maior grau de localização eletrônica. Como mencionado, este valor máximo de energia de *pseudogap* é tomado consistentemente com a estimativa experimental para o composto La_2CuO_4 (Fujimori, Ino, Yoshida y col., 2000; Timusk y Statt, 1999).

O *pseudogap* é observado que se abre nas direções nodais da ZBR (direções de momento

Figura 9 - (a) Banda de energia para o estado Hartree-Fock dos elétrons que semi-preenchem a rede bidimensional de sítios Cu na camada CuO_2 e com parametrização semelhante ao composto La_2CuO_4. O *gap* de 2 eV para a transferência de carga é observado nos estados da superfície de Fermi (pontos nodais das sub-bandas inferiores) e até os estados vazios de menor energia que residem nos puntos antinodais das sub-bandas superiores. (b) O nível de Fermi (E_F) atinge os pontos nodais com densidade mínima de estados e a energia do *pseudogap* é máxima com valor de 101,08 meV. Detalhe: o *pseudogap* não é observado quando a energia de salto do elétron ao segundo vizinho mais próximo é definida como zero, $t_2 = 0$.

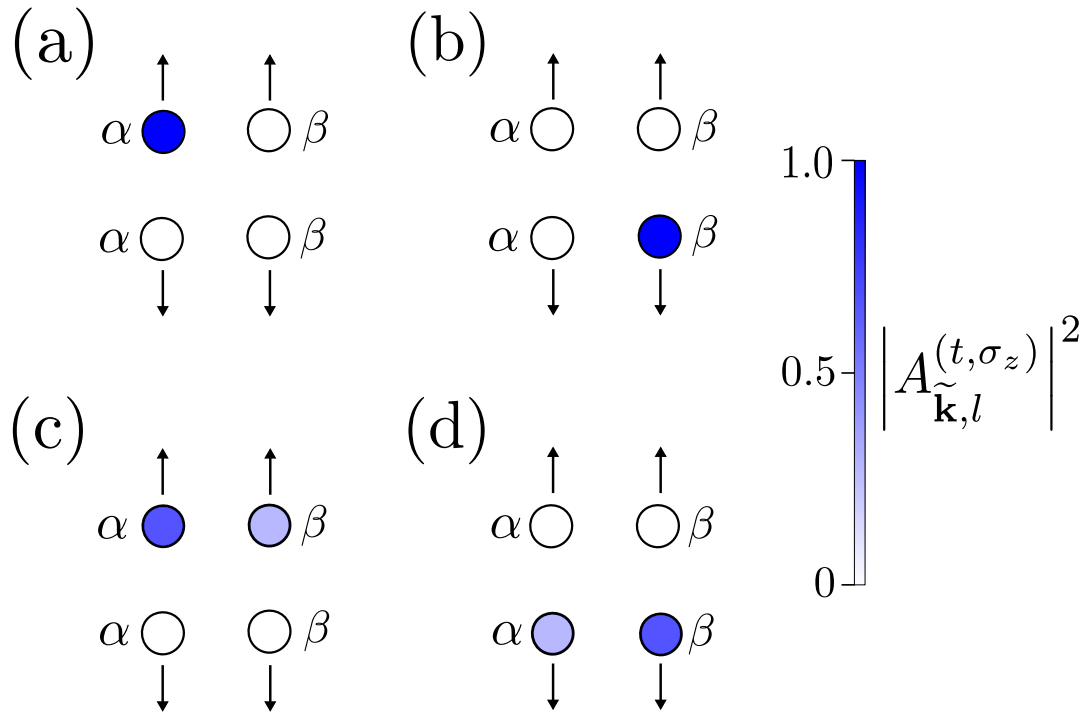


Fonte: Yoandris Vielza (2022).

que conectam os sítios de Cu vizinhos mais próximos com spins de elétrons paralelos, ou seja, os sítios de Cu contíguos na mesma sub-rede, observe-se a Figura 7) aparecendo no hamiltoniano da Eq. (2) ligado por um salto eletrônico de energia $t_2 > 0$. Interessante resulta observar na Figura 9(b) como o *pseudogap* fecha para $t_2 = 0$. Este resultado sugere que a abertura do *pseudogap* em supercondutores de cuprato pode estar relacionada à dispersão limitada de elétrons para os segundos vizinhos mais próximos em estados isolantes de transferência de carga com repulsão de Coulomb de elétrons no mesmo sítio significativa, um processo físico fundamentado no princípio de exclusão de Pauli dada a alta probabilidade de localização de elétrons nos sítios Cu.

Na Figura 10 mostra-se de forma esquemática o estado Hartree-Fock do elétron. No semi-preenchimento de elétrons, o estado isolante apresenta uma ordem antiferromagnética e onde os spins de uma determinada sub-rede de sítios Cu apontam na direção oposta em relação aos spins da outra sub-rede. Nesse caso, dois elétrons localizados na superfície de Fermi ($\widetilde{\mathbf{k}}$ nos pontos nodais

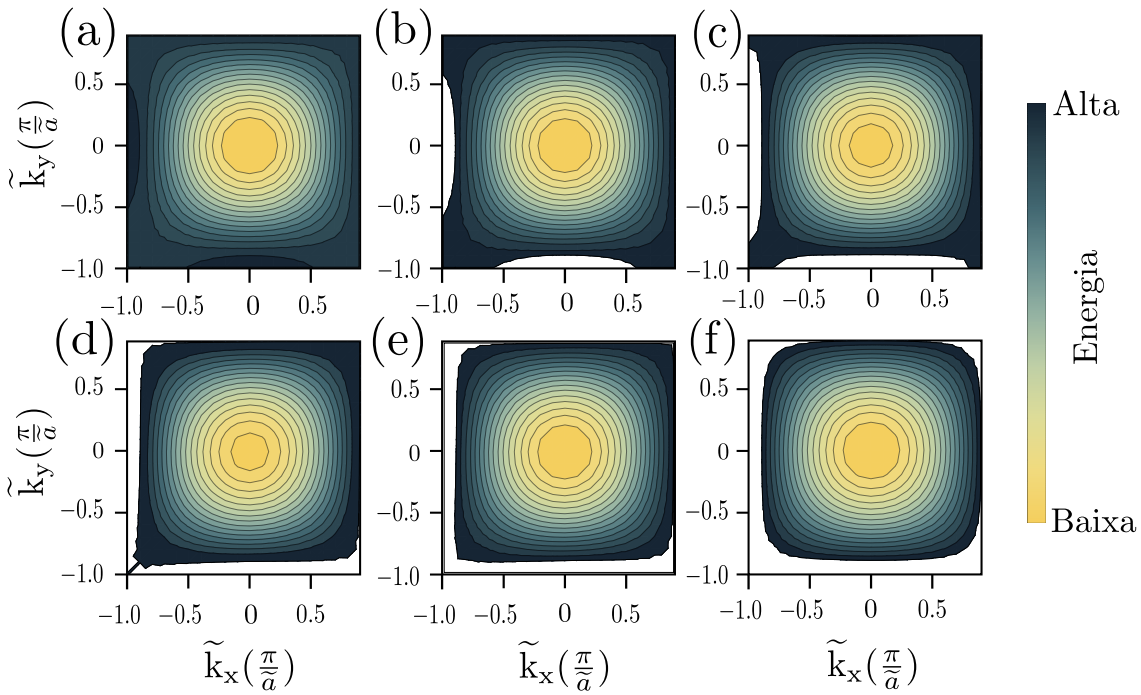
Figura 10 - Representação esquemática do estado Hartree-Fock do elétron. No momentum $\widetilde{\mathbf{k}}$ da ZBR, o elétron com spin $\sigma_z\,(=\uparrow,\downarrow)$ na sub-rede $t\ (=\alpha,\beta)$ ocupa a sub-banda Hartree-Fock com índice $l\ (=1,2,3,4)$. $|A^{(t,\sigma_z)}_{\widetilde{\mathbf{k}},l}|^2 \in [0,1]$ representa a probabilidade Hartree-Fock de ocupação do elétron. (a)-(b) No semi-preenchimento, um elétron na superfície de Fermi ($\widetilde{\mathbf{k}}$ nos pontos nodais) está totalmente localizado ($|A^{(t,\sigma_z)}_{\widetilde{\mathbf{k}},l}|^2 = 1$) em um dos sítios de Cu da célula unitária. As duas possibilidades em (a)-(b) indicam a dupla degenerescência de ambos estados de Hartree-Fock. (c)-(d) Para energias abaixo da superfície de Fermi ($\widetilde{\mathbf{k}}$ como um ponto interno da ZBR), o mecanismo de competição entre o salto do elétron e a repulsão de Coulomb permite uma mudança parcial de spin média, de modo que $0 < |A^{(t,\sigma_z)}_{\widetilde{\mathbf{k}},l}|^2 < 1$ em ambos os sítios da célula unitária. Como em (a)-(b), os estados de Hartree-Fock em (c)-(d) são duplamente degenerados.



Fonte: Yoandris Vielza (2022).

da ZBR) são representados nas Figuras 10(a) e 10(b) nos dois estados degenerados possíveis, com a probabilidade Hartree-Fock $|A^{(t,\sigma_z)}_{\widetilde{\mathbf{k}},l}|^2$ ou 1 (estado ocupado) ou 0 (estado vazio). Para energias abaixo da superfície de Fermi, o mecanismo de competição fundamental entre a energia cinética de salto do elétron ao vizinho mais próximo e a energia da repulsão de Coulomb de elétrons no mesmo sítio permite uma inversão parcial média da ordem magnética local nas sub-redes, conforme indicado nas Figuras 10(c) e 10(d) pelas configurações eletrônicas duplamente degeneradas e valores de probabilidade $0 < |A^{(t,\sigma_z)}_{\widetilde{\mathbf{k}},l}|^2 < 1$.

Figura 11 - Evolução da superfície de Fermi conforme a concentração de buracos aumenta a partir do semi-preenchimento de elétrons nos sítios Cu. As superfícies de Fermi mostradas correspondem aos valores de dopagem: (a) $x_h = 0$, (b) $x_h = 0{,}05$, (c) $x_h = 0{,}15$, (d) $x_h = 0{,}19$, (e) $x_h^* = 0{,}20$, (f) $x_h = 0{,}25$.



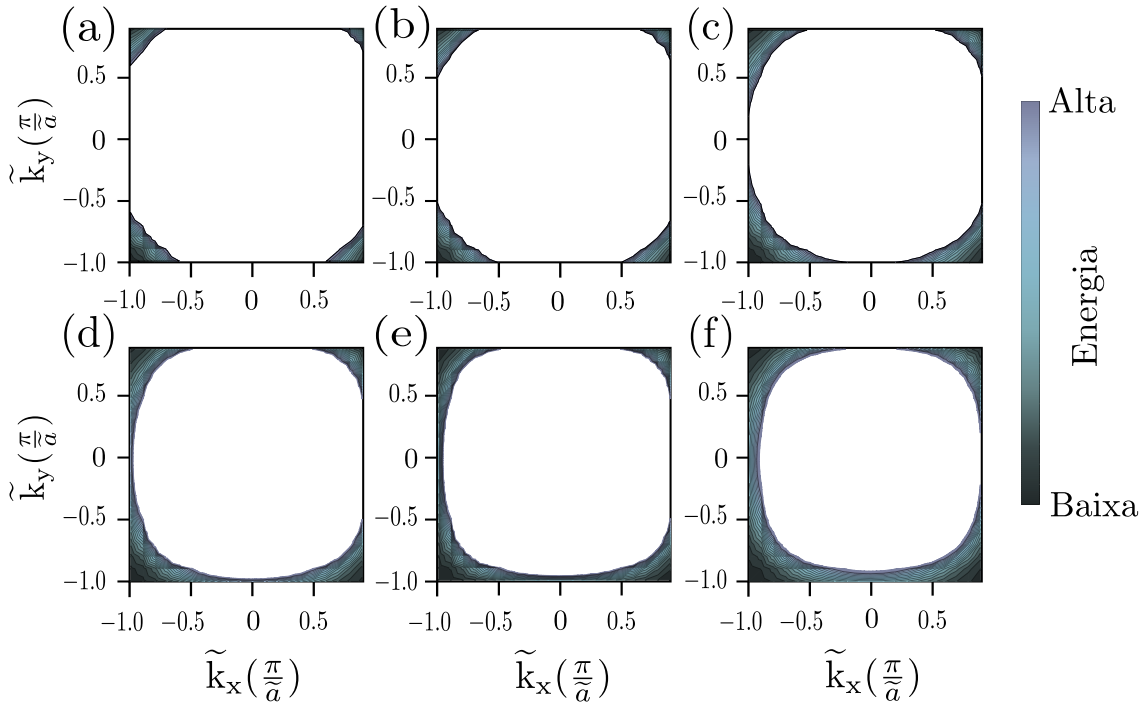
Fonte: Yoandris Vielza (2022).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FERMI COM A DOPAGEM

A partir do estado antiferromagnético e isolante de transferência de carga bem definido do sistema semi-preenchido de elétrons, o estudo da superfície de Fermi e sua dependência com a dopagem em uma ampla faixa de concentração de buracos e elétrons é realizada. Assume-se que os parâmetros do modelo microscópico não dependem da concentração de dopagem na avaliação que se realiza do estado anteriormente fixado. A partir do semi-preenchimento de elétrons, observe-se a banda de energia na Figura 9(a), os buracos de dopagem esvaziam os estados de maior energia nas sub-bandas inferiores, enquanto os elétrons de dopagem ocupam os estados vazios de energias mais baixas nas sub-bandas superiores.

A abertura do *pseudogap*, correspondente a uma faixa de densidade de carga eletrônica no sítio Cu, determina uma redução da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi que pode ser notado na Figura 9(b). A explicação do anterior encontra-se na fórmula da densidade de

Figura 12 - Evolução da superfície de Fermi conforme a concentração de elétrons aumenta a partir do semi-preenchimento de elétrons nos sítios Cu. As superfícies de Fermi mostradas correspondem aos valores de dopagem: (a) $x_e = 0{,}05$, (b) $x_e = 0{,}12$, (c) $x_e = 0{,}15$, (d) $x_e^* = 0{,}17$, (e) $x_e = 0{,}19$, (f) $x_e = 0{,}25$.



Fonte: Yoandris Vielza (2022).

estados e onde o valor absoluto do gradiente da relação de dispersão encontra-se no denominador. Na dopagem com buracos, sabendo que o gradiente tem valor finito em $\left(0, -\frac{\pi}{\tilde{a}}\right)$ e valor nulo em $\left(-\frac{\pi}{\tilde{a}}, -\frac{\pi}{\tilde{a}}\right)$, a densidade de estados se torna mínima nos pontos nodais. Por outra parte, na dopagem com elétrons, com o gradiente nulo em $\left(0, -\frac{\pi}{\tilde{a}}\right)$ e de valor finito em $\left(-\frac{\pi}{\tilde{a}}, -\frac{\pi}{\tilde{a}}\right)$, a densidade de estados se torna mínima nos pontos antinodais.

A evolução da superfície de Fermi com o crescimento de buracos dopantes x_h é mostrada na Figura 11. Na Figura 11(a) se mostra a superfície de Fermi no estado semi-preenchido de elétrons ($x_h = 0$) enquanto que a superfície de Fermi no regime de dopagem com buracos ($x_h > 0$) é mostrada nas Figuras 11(b)-(f). Observa-se que os buracos de dopagem estão concentrados em torno dos centros das faces que limitam à ZBR (pontos nodais) no início da dopagem, formando bolsos de buracos e uma estrutura de arcos na superfície de Fermi surge, veja as Figuras 11(b)-(d). Dentro desse regime de bolsos de buracos, os estados estão parcialmente preenchidos e o *pseudogap* per-

manece aberto. Na medida em que a dopagem com buracos aumenta, a área dos bolsos aumenta e o comprimento dos arcos torna-se mais estendido resultando assim em um aumento na densidade de estados no nível de Fermi. Na concentração de buracos de dopagem $x_h^* = 0{,}20$, os estados nos pontos antinodais ficam vazios, os arcos de Fermi desaparecem e a superfície de Fermi em sua forma quase quadrada atingiu seu comprimento máximo representando uma alta densidade de estados neste nível de energia, veja a Figura 11(e). A partir dessa concentração de buracos dopantes, $x_h \geq 0{,}20$, a estrutura de arcos de Fermi não existe mais e o *pseudogap* permanece zero, observe-se as Figuras 11(e)-(f). Os resultados observados na dopagem com buracos são consistentes com medições experimentais no sistema tipo p de cuprato supercondutor $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (Doiron-Leyraud, Cyr-Choiniere, Badoux y col., 2017; Yoshida, Zhou, Tanaka y col., 2006b).

Por outro lado, a evolução da superfície de Fermi com o crescimento de elétrons dopantes é mostrada na Figura 12. Os elétrons de dopagem começam a se concentrar em torno dos cantos limites da ZBR (pontos antinodais) formando bolsos de elétrons e criando a estrutura de arcos na superfície de Fermi, veja as Figuras 12(a)-(c). Dentro do regime de bolsos de elétrons o *pseudogap* permanece aberto declarando a estrutura de arcos de Fermi. A área dos bolsos aumenta com a dopagem de elétrons e o comprimento dos arcos tornam-se mais extensos, o que significa o aumento na densidade de estados no nível de Fermi enquanto o *pseudogap* está diminuindo. Na concentração de elétrons dopantes $x_e^* = 0{,}17$, os estados nos pontos nodais ficam ocupados, os arcos de Fermi desaparecem e a superfície de Fermi em sua forma quase quadrada tem seu comprimento máximo representando uma alta densidade de estados contidos neste nível de energia, veja a Figura 12(d). A partir dessa concentração de elétrons dopantes, $x_e \geq 0{,}17$, o *pseudogap* permanece fechado e a estrutura de arcos de Fermi não existe mais. Os resultados observados na dopagem de elétrons também são suportados por medições experimentais no sistema tipo n de cuprato supercondutor $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (Armitage, Ronning, Lu y col., 2002; Kartsovnik, Helm, Putzke y col., 2011; Matsui, Takahashi, Sato y col., 2007), que como mencionado anteriormente para o semipreenchimento de elétrons tem a estrutura de camada CuO_2 similar ao composto La_2CuO_4.

Com o resultado anterior, afirma-se que, em cada nível de parâmetros bem definidos que es-

tabelecem o estado fundamental de Hartree-Fock do elétron, as concentrações críticas de dopagem são definidas através do valor estabelecido de *pseudogap* e as condições de contorno periódicas do estado de campo médio. A argumentação baseia-se no termo de energia que limita o salto do elétron para o segundo vizinho mais próximo, e que não afeta as propriedades isolantes e antiferromagnéticas descritas nas soluções auto-consistentes de Hartree-Fock do hamiltoniano, uma vez que esse salto apenas conecta sítios que estão na mesma sub-rede. No entanto, tal termo regula a dispersão do elétron ao segundo vizinho mais próximo dado o princípio de exclusão de Pauli, uma vez que os elétrons permanecem localizados nos sítios de Cu em uma faixa de dopagem de buracos e elétrons até certas concentrações críticas definidas. No estúdio particular realizado nesta tese, o estado isolante de transferência de carga e antiferromagnético do La_2CuO_4 é completamente definido nos seus parâmetros estabelecidos e o valor de *pseudogap* de 101,08 meV determina as concentrações criticas de dopagem de buracos e elétrons nos valores $x_h^* = 0{,}20$ e $x_e^* = 0{,}17$ respectivamente.

Assim, no movimento do elétron no campo de Coulomb uma energia de *pseudogap* surge e que limita o salto do elétron ao seu segundo vizinho mais próximo com igual orientação de spin quando a repulsão de Coulomb de elétrons no mesmo átomo é suficiente para localizá-los. Essa energia de repulsão de Coulomb de elétrons no mesmo átomo limita sua proximidade e, se exceder o ganho de energia cinética do elétron no seu salto para o vizinho mais próximo, os elétrons estarão localizados com uma configuração de spin de igual orientação na mesma sub-rede que faz o *pseudogap* permanecer aberto. O valor de *pseudogap* máximo é encontrado nos pontos nodais quando o valor de energia do *gap* de transferência de carga também é máximo, mostrando assim que os elétrons encontram-se mais localizados nos sítios *Cu* quando a camada CuO_2 é semi-preenchida. A estrutura de bandas para os estados de Hartree-Fock mostra que, na variação da densidade de carga eletrônica nos sítios *Cu*, deve haver dois níveis de concentração crítica de dopagem, de buracos e elétrons, nos quais o *pseudogap* assume o valor zero. Esses valores críticos de dopagem estão relacionados à deslocalização do elétron do sítio Cu, ou seja, o *gap* de transferência de carga também é fechado e uma transição de fase quântica para uma fase paramagnética dá a lugar. Deste modo nesta tese é declarado o termo *estado de pseudogap*, no sentido da própria palavra *estado*, que é

definido pelo processo físico de localização dos elétrons na sub-rede com determinada orientação de spin definida dado que um *gap* de spin é originado pelo principio de exclusão de Pauli.

4 CONCLUSÕES

Em conclusão, nesta tese o autor introduze o formalismo de aproximação de campo médio Hartree-Fock que dá solução ao hamiltoniano de Hubbard de uma banda em cupratos supercondutores. Em particular, o estudo realizado carateriza o regime de *pseudogap* nos cupratos e que até o dia de hoje permanece incompreendido na bibliografia.

A parametrização do modelo formulado se realiza usando dados experimentais do composto cuprato isolante e antiferromagnético La_2CuO_4. Os valores do *gap* para a transferência de carga de 2 eV e do *pseudogap* de 101,08 meV têm sido estabelecidos na medida dos parâmetros seguintes: a energia cinética do elétron para o salto de transferência de carga, $t_1 = 0,475$ eV; a energia da repulsão de Coulomb de elétrons no mesmo sítio, $U_0 = 0{,}766$ eV; o acoplamento antiferromagnético de spin de elétrons, $J = 4t_1^2/U_0 = 1,178$ eV; a constante dielétrica na camada CuO_2, $\widetilde{\varepsilon}$ = 31; o espaçamento entre sítios Cu contíguos na camada CuO_2, $a = 3,8\,\text{Å}$; a variança da função de onda Gaussiana que localiza ao elétron, b = 0,2 a, e que determina sua massa efetiva com uma razão de sua própria masa como $m^*/m_e = 1,6$.

A dopagem com buracos e elétrons é aplicada ao estado isolante e antiferromagnético antes estabelecido. No aumento da dopagem, observa-se que a abertura do *pseudogap* cria arcos de Fermi que se estendem até as concentrações críticas de buracos dopantes $x_h^* = 0{,}20$ e de elétrons dopantes $x_e^* = 0{,}17$, concentrações de dopagem onde o *pseudogap* fecha e os arcos de Fermi desaparecem. Continuando com a dopagem após essas concentrações críticas, observa-se que o *pseudogap* permanece fechado e os arcos de Fermi não existem mais. Esta forma de superfície de Fermi descrita é a mesma que a observada experimentalmente nos compostos dopados com buracos $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ e dopados com elétrons $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, e que têm a mesma estrutura de camada CuO_2 no semi-preenchimento de elétrons, tal e como o composto La_2CuO_4.

O resultado anterior determina que um *gap* de spin surge nos sítios Cu como *pseudogap* e que está fundamentado no principio de exclusão de Pauli que proíbe completamente as flutuações de carga entre dois sítios com spin de elétrons paralelos. Esse *gap* de spin observa-se que existe no regime de semi-preenchimento e de dopagem parcial da camada CuO_2 no estado fundamental

dos cupratos supercondutores. A dopagem parcial estende-se até certas concentrações críticas de elétrons e buracos dopantes, a partir das quais os elétrons nos sítios Cu se deslocalizam. Deste modo, o modelo de estados localizados, introduzido nesta tese, permite esclarecer a abertura do *pseudogap* em cupratos supercondutores como um estado bem definido.

REFERÊNCIAS

Abanov, A., Chubukov, A. V. & Schmalian, J. (2001). **Quantum-critical superconductivity in underdoped cuprates**. *Europhysics Letters (EPL)*, *55*(3), 369-375.

Alloul, H., Ohno, T. & Mendels, P. (1989). ^{89}Y **NMR evidence for a fermi-liquid behavior in** $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. *Phys. Rev. Lett.*, *63*, 1700-1703.

Anderson, P. (1959). **New Approach to the Theory of Superexchange Interactions**. *Phys. Rev.*, *115*, 2-13.

Armitage, N., Ronning, F., Lu, D., Kim, C., Damascelli, A., Shen, K., Feng, D., Eisaki, H., Shen, Z.-X., Mang, P., Kaneko, N., Greven, M., Onose, Y., Taguchi, Y. & Tokura, Y. (2002). **Doping dependence of an n-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy**. *Physical Review Letters*, *88*(25), 257001.

Basov, D. N. & Timusk, T. (2005). **Electrodynamics of high-T_c superconductors**. *Rev. Mod. Phys.*, *77*, 721-779.

Chen, C., Birgeneau, R., Kastner, M., Preyer, N. & Thio, T. (1991). **Frequency and magnetic-field dependence of the dielectric constant and conductivity of** La_2CuO_{4+y}. *Phys. Rev. B*, *43*, 392-401.

Chen, C., Preyer, N., Picone, P., Kastner, M., Jenssen, H., Gabbe, D., Cassanho, A. & Birgeneau, R. (1989). **Frequency dependence of the conductivity and dielectric constant of** La_2CuO_{4+y} **near the insulator-metal transition**. *Phys. Rev. Lett.*, *63*, 2307-2310.

Civelli, M., Capone, M., Georges, A., Haule, K., Parcollet, O., Stanescu, T. D. & Kotliar, G. (2008). **Nodal-Antinodal Dichotomy and the Two Gaps of a Superconducting Doped Mott Insulator**. *Phys. Rev. Lett.*, *100*, 046402.

Civelli, M., Capone, M., Kancharla, S. S., Parcollet, O. & Kotliar, G. (2005a). **Dynamical Breakup of the Fermi Surface in a Doped Mott Insulator**. *Phys. Rev. Lett.*, *95*, 106402.

Civelli, M., Capone, M., Kancharla, S. S., Parcollet, O. & Kotliar, G. (2005b). **Dynamical Breakup of the Fermi Surface in a Doped Mott Insulator**. *Phys. Rev. Lett.*, *95*, 106402.

Doiron-Leyraud, N., Cyr-Choiniere, O., Badoux, S., Ataei, A., Collignon, C., Gourgout, A., Dufour-Beauséjour, S., Tafti, F., Laliberté, F., Boulanger, M.-E., Matusiak, M., Graf, D., Kim, M., Zhou, J., Momono, N., Kurosawa, T., Takagi, H. & Taillefer, L. (2017). **Pseudogap phase of cuprate superconductors confined by Fermi surface topology**. *Nat. Commun.*, *8*(1), 2044.

Fauqué, B., Sidis, Y., Hinkov, V., Pailhès, S., Lin, C. T., Chaud, X. & Bourges, P. (2006). **Magnetic Order in the Pseudogap Phase of High-T_C Superconductors**. *Phys. Rev. Lett.*, *96*, 197001.

Fujimori, A., Ino, A., Yoshida, T., Mizokawa, T., Nakamura, M., Kim, C., Shen, Z.-X., Kakeshita, T., Eisaki, H. & Uchida, S. (2000). **Fermi surface, pseudogap and superconducting gap in** $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Physica C: Superconductivity*, *341-348*, 2067-2070.

Ginder, J., Roe, M., Song, Y., McCall, R., Gaines, J., Ehrenfreund, E. & Epstein, A. (1988). **Photoexcitations in** La_2CuO_4**: 2-eV energy gap and long-lived defect states**. *Phys. Rev. B*, *37*, 7506-7509.

Homes, C. C., Timusk, T., Liang, R., Bonn, D. A. & Hardy, W. N. (1993). **Optical conductivity of c axis oriented** $YBa_2Cu_3O_{6,70}$**: Evidence for a pseudogap**. *Phys. Rev. Lett.*, *71*, 1645-1648.

Huscroft, C., Jarrell, M., Maier, T., Moukouri, S. & Tahvildarzadeh, A. N. (2001). **Pseudogaps in the 2D Hubbard Model**. *Phys. Rev. Lett.*, *86*, 139-142.

Ito, T., Takenaka, K. & Uchida, S. (1993). **Systematic deviation from T-linear behavior in the in-plane resistivity of** $YBa_2Cu_3O_{7-y}$**: Evidence for dominant spin scattering**. *Phys. Rev. Lett.*, *70*, 3995-3998.

Kartsovnik, M., Helm, T., Putzke, C., Wolff-Fabris, F., Sheikin, I., Lepault, S., Proust, C., Vignolles, D., Bittner, N., Biberacher, W., Erb, A., Wosnitza, J. & Gross, R. (2011). **Fermi surface of the electron-doped cuprate superconductor** $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ **probed by high-field magnetotransport**. *New Journal of Physics*, *13*, 015001.

Kivelson, S. A., Fradkin, E. & Emery, V. J. (1998). **Electronic liquid-crystal phases of a doped Mott insulator**., *393*(6685), 550-553.

Korshunov, M. M. & Ovchinnikov, S. G. (2007). **Doping-dependent evolution of low-energy excitations and quantum phase transitions within an effective model for high-Tc copper oxides**. *Eur. Phys. J. B*, *57*(3), 271-278.

Kotliar, G. & Liu, J. (1988a). **Superexchange mechanism and d-wave superconductivity**. *Phys. Rev. B*, *38*, 5142-5145.

Kotliar, G. & Liu, J. (1988b). **Superexchange mechanism and d-wave superconductivity**. *Phys. Rev. B*, *38*, 5142-5145.

Kyung, B., Kancharla, S. S., Sénéchal, D., Tremblay, A.-M. S., Civelli, M. & Kotliar, G. (2006a). **Pseudogap induced by short-range spin correlations in a doped Mott insulator**. *Phys. Rev. B*, *73*, 165114.

Kyung, B., Kancharla, S. S., Sénéchal, D., Tremblay, A.-M. S., Civelli, M. & Kotliar, G. (2006b). **Pseudogap induced by short-range spin correlations in a doped Mott insulator**. *Phys. Rev. B*, *73*, 165114.

Lee, P. A., Rice, T. M. & Anderson, P. W. (1973). **Fluctuation Effects at a Peierls Transition**. *Phys. Rev. Lett.*, *31*, 462-465.

Lee, P. A. & Nagaosa, N. (1992). **Gauge theory of the normal state of high-T_c superconductors**. *Phys. Rev. B*, *46*, 5621-5639.

Macridin, A., Jarrell, M., Maier, T., Kent, P. R. C. & D'Azevedo, E. (2006a). **Pseudogap and Antiferromagnetic Correlations in the Hubbard Model**. *Phys. Rev. Lett.*, *97*, 036401.

Macridin, A., Jarrell, M., Maier, T., Kent, P. R. C. & D'Azevedo, E. (2006b). **Pseudogap and Antiferromagnetic Correlations in the Hubbard Model**. *Phys. Rev. Lett.*, *97*, 036401.

Maier, T., Jarrell, M., Pruschke, T. & Hettler, M. H. (2005). **Quantum cluster theories**. *Rev. Mod. Phys.*, *77*, 1027-1080.

Marino, E., Corrêa, R., Arouca, R., Nunes, L. & Alves, V. (2020). **Superconducting and pseudogap transition temperatures in high-T_c cuprates and the T_c dependence on pressure**. *Superconductor Science and Technology*, *33*(3), 035009.

Matsui, H., Takahashi, T., Sato, T., Terashima, K., Ding, H., Uefuji, T. & Yamada, K. (2007). **Evolution of the pseudogap across the magnet-superconductor phase boundary of** $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$. *Phys. Rev. B*, *75*, 224514.

Mattheiss, L. (1987). **Electronic band properties and superconductivity in** $La_{2-y}X_yCuO_4$. *Phys. Rev. Lett.*, *58*, 1028-1030.

Millis, A. J. & Monien, H. (1993). **Spin Gaps and Spin Dynamics in** $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ **and** $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, *70*, 2810-2813.

Nemetschek, R., Opel, M., Hoffmann, C., Müller, P. F., Hackl, R., Berger, H., Forró, L., Erb, A. & Walker, E. (1997). **Pseudogap and Superconducting Gap in the Electronic Raman Spectra of Underdoped Cuprates**. *Phys. Rev. Lett.*, *78*, 4837-4840.

Orenstein, J., Thomas, G. A., Millis, A. J., Cooper, S. L., Rapkine, D. H., Timusk, T., Schneemeyer, L. F. & Waszczak, J. V. (1990). **Frequency- and temperature-dependent conductivity in** $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ **crystals**. *Phys. Rev. B*, *42*, 6342-6362.

Parcollet, O., Biroli, G. & Kotliar, G. (2004). **Cluster Dynamical Mean Field Analysis of the Mott Transition**. *Phys. Rev. Lett.*, *92*, 226402.

Park, H., Haule, K. & Kotliar, G. (2008). **Cluster Dynamical Mean Field Theory of the Mott Transition**. *Phys. Rev. Lett.*, *101*, 186403.

Renner, C., Revaz, B., Genoud, J.-Y., Kadowaki, K. & Fischer, Ø. (1998). **Pseudogap Precursor of the Superconducting Gap in Under- and Overdoped** $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, *80*, 149-152.

Schmalian, J., Pines, D. & Stojkovi ć, B. (1998a). **Weak Pseudogap Behavior in the Underdoped Cuprate Superconductors**. *Phys. Rev. Lett.*, *80*, 3839-3842.

Schmalian, J., Pines, D. & Stojkovi ć, B. (1998b). **Weak Pseudogap Behavior in the Underdoped Cuprate Superconductors**. *Phys. Rev. Lett.*, *80*, 3839-3842.

Sonier, J. E., Pacradouni, V., Sabok-Sayr, S. A., Hardy, W. N., Bonn, D. A., Liang, R. & Mook, H. A. (2009). **Detection of the Unusual Magnetic Orders in the Pseudogap Region of a**

High-Temperature Superconducting $YBa_2Cu_3O_{6,6}$ Crystal by Muon-Spin Relaxation. *Phys. Rev. Lett.*, *103*, 167002.

Stanescu, T. D. & Kotliar, G. (2006). **Fermi arcs and hidden zeros of the Green function in the pseudogap state**. *Phys. Rev. B*, *74*, 125110.

Tajima, S., Schützmann, J., Miyamoto, S., Terasaki, I., Sato, Y. & Hauff, R. (1997). **Optical study of c-axis charge dynamics in $YBa_2Cu_3O_y$:nnCarrier self-confinement in the normal and the superconducting states**. *Phys. Rev. B*, *55*, 6051-6060.

Timusk, T. & Statt, B. (1999). **The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey**. *Reports on Progress in Physics*, *62*(1), 61-122.

Tranquada, J. M., Lorenzo, J. E., Buttrey, D. J. & Sachan, V. (1995). **Cooperative ordering of holes and spins in $La_2NiO_{4,125}$**. *Phys. Rev. B*, *52*, 3581-3595.

Varma, C. M. (2006). **Theory of the pseudogap state of the cuprates**. *Phys. Rev. B*, *73*, 155113.

Wang, Y., Ong, N. P., Xu, Z. A., Kakeshita, T., Uchida, S., Bonn, D. A., Liang, R. & Hardy, W. N. (2002). **High Field Phase Diagram of Cuprates Derived from the Nernst Effect**. *Phys. Rev. Lett.*, *88*, 257003.

Warren, W. W., Walstedt, R. E., Brennert, G. F., Cava, R. J., Tycko, R., Bell, R. F. & Dabbagh, G. (1989). **Cu spin dynamics and superconducting precursor effects in planes above T_c in $YBa_2Cu_3O_{6,7}$**. *Phys. Rev. Lett.*, *62*, 1193-1196.

Yoshida, T., Zhou, X., Tanaka, K., Yang, W., Hussain, Z., Shen, Z.-X., Fujimori, A., Sahrakorpi, S., Lindroos, M., Markiewicz, R., Bansil, A., Komiya, S., Ando, Y., Eisaki, H., Kakeshita, T. & Uchida, S. (2006a). **Systematic doping evolution of the underlying Fermi surface of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$**. *Phys. Rev. B*, *74*, 224510.

Yoshida, T., Zhou, X., Tanaka, K., Yang, W., Hussain, Z., Shen, Z.-X., Fujimori, A., Sahrakorpi, S., Lindroos, M., Markiewicz, R., Bansil, A., Komiya, S., Ando, Y., Eisaki, H., Kakeshita, T. & Uchida, S. (2006b). **Systematic doping evolution of the underlying Fermi surface of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$**. *Phys. Rev. B*, *74*, 224510.

Zhang, Y. Z. & Imada, M. (2007). **Pseudogap and Mott transition studied by cellular dynamical mean-field theory**. *Phys. Rev. B*, *76*, 045108.

APÊNDICE A - ESTADO PSEUDOGAP EM CUPRATOS SUPERCONDUTORES

Eur. Phys. J. B (2022)95:33
https://doi.org/10.1140/epjb/s10051-022-00298-w

THE EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL B

Regular Article - Solid State and Materials

Pseudogap Mott-phase in cuprate superconductors: a Hartree–Fock study with limited next-nearest-neighbor hopping

Y. Vielza[1], A. Cabo Montes de Oca[2], M. D. Coutinho-Filho[1], and E. P. Raposo[1,a]

[1] Laboratório de Física Teórica e Computacional, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil
[2] Departamento de Física Teórica, Instituto de Cibernética, Matemática y Física, Vedado, 10400 La Habana, Cuba

Received 19 January 2022 / Accepted 8 February 2022
© The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2022

Abstract. We study the pseudogap phase of cuprate superconducting systems in a Hartree–Fock approach to the Hubbard Hamiltonian with an extra competing next-nearest-neighbor hopping term of energy t_2 along the nodal directions of the sublattice Brillouin zone. A maximum pseudogap energy of 101.08 meV is obtained at the nodal points of the Fermi surface in the half-filling antiferromagnetic Mott insulating state, in good agreement with the experimental result for the La_2CuO_4 compound on which our model parametrization is based. By doping the half-filled system either with holes or electrons, we observe the formation of pocket regions near the Fermi surface with low density of states at the nodes and antinodes, respectively. Remarkably, the pseudogap closes down at the critical hole and electron doping concentrations $x_h^* = 0.20$ and $x_e^* = 0.17$, also in fine agreement with the experimental values of the cuprate systems $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ and $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, which have the same CuO_2-plane structure at half-filling consistent with the fixing of our model parameters. By nullifying the next-nearest-neighbor hopping energy, $t_2 = 0$, no pseudogap emerges. These findings suggest that limiting the electron dispersion along the nodal directions that connect contiguous Cu-sites in the same sublattice, combined with a significant on-site Coulomb repulsion, may play a relevant role to the opening of the pseudogap associated with filled or partially filled Mott states in cuprate compounds.

More than 30 years have passed since the discovery of high-temperature superconductivity in ceramic cuprate materials by Bednorz and Müller [1]. Superconductivity in these compounds emerges as the Mott insulating state is doped away from half-filling. Recently, the elementary excitations in such systems were shown to be a superposition of doublons and holons [2]. One can thus hardly overstate the importance of investigating the electronic states in cuprate materials to advance the understanding of the superconducting phase and related phenomena.

One of the essential physical properties of cuprate superconducting compounds is the pseudogap. The first reports of the pseudogap phase in these materials appeared in the late 1980s and 1990s through NMR [3], specific heat [4], and ARPES [5,6] measurements. In particular, the results in [5,6] indicate the presence of a partial gap in some portions of the momentum space bounded by Fermi arcs where a fraction of the Fermi surface remained. The term pseudogap was coined by Mott [7] nearly three decades earlier in the context of the metal-insulator transition. Mott associated the pseudogap with a minimum in the density of states which, if deep enough, should give rise to localized states.

The understanding of the pseudogap in cuprate superconducting materials is still a current challenge. On the one hand, experimental measurements have characterized a pseudogap phase when the density of states in the vicinity of the Fermi surface is reduced in connection to the antiferromagnetic Mott insulating state [8–10]. On the other hand, in the theoretical framework the origin of the pseudogap has been also linked to the Mott state, including correlations between electrons in neighbor sites given their on-site repulsive Coulomb interaction [11] and the reduction in the electronic density of states near the Fermi surface related to the hopping of electrons to next-nearest-neighbor sites [12]. Nevertheless, despite all the progress no consensus has been achieved so far on the physical origin of the pseudogap phase in these compounds [13].

In this work, we employ the one-band Hubbard Hamiltonian of interacting neighboring electrons on the CuO_2-planes of cuprate systems to study the emergence of the pseudogap phase. The argument is motivated by a former model where the method of solution to the problem applies the Hartree-Fock approximation

[a] e-mail: ernesto.raposo@ufpe.br (corresponding author)

Published online: 20 February 2022

to find the Mott insulating states and relate them to a quantum criticality when charge carriers are added to the CuO_2-plane [14–18]. In addition to the usual on-site Coulomb repulsion energy and hopping of electrons to the nearest sites, we also consider here a competing mechanism of jumps to next-nearest-neighbor sites, whose relevance to the superconducting properties of doped states in cuprate compounds has been recently highlighted [19]. Starting from the half-filling Mott insulating state with maximum pseudogap, we dope the system either with electrons or holes and find out in Hartree–Fock approximation the critical doping concentrations at which the pseudogap closes down, as well as the concentration range over which it sustains.

By considering our model parametrization to reflect the parameters of the cuprate compound La_2CuO_4, we obtain the charge transfer gap and maximum pseudogap energies, and also the critical electron and hole doping concentrations in good agreement with the experimentally reported values.

Remarkably, we also find that the pseudogap does *not* open when the next-nearest-neighboring kinetic energy nullifies (even at the half-filling Mott insulating state with highest degree of electron localization). In particular, our calculation indicates that the hopping energy to the next-nearest-neighbor matches the value of the observed pseudogap in the experimental measure in cuprate systems controlled by the variation of the electron charge density in the CuO_2-planes. These results suggest that competing electron hopping along the nodal directions of the sublattice Brillouin zone, which limits the electronic dispersion in the same sublattice of Cu-sites in filled or partially filled Mott states, may play a relevant role to the emergence of the pseudogap phase in cuprate materials.

We start by writing the effective one-band Hubbard Hamiltonian of interacting neighboring electrons on a CuO_2-plane as

$$H = -t_1 \sum_{\langle i,j\rangle,\sigma_z} \left(c^+_{i\sigma_z} c_{j\sigma_z} + h.c.\right) + t_2 \sum_{\langle\langle i,j\rangle\rangle,\sigma_z} \left(c^+_{i\sigma_z} c_{j\sigma_z} + h.c.\right) + U_0 \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + J \sum_{\langle i,j\rangle} \left(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \frac{1}{4} n_i n_j\right), \quad (1)$$

where $c^+_{i\sigma_z}$ and $c_{i\sigma_z}$ denote, respectively, the creation and annihilation operators of an electron with spin $\sigma_z\,(=\uparrow,\downarrow)$ at the Cu-site i of the two-dimensional CuO_2 lattice (see below for details); $\mathbf{S}_i$ and $n_{i\sigma_z}$ represent the respective spin-1/2 and number operators, with $n_i = n_{i\uparrow} + n_{i\downarrow}$. Symbols $\langle i,j\rangle$ and $\langle\langle i,j\rangle\rangle$ indicate, respectively, that sites i and j are nearest neighbors and next-nearest neighbors. Electron hopping is considered between nearest-neighbor sites with energy t_1 and between next-nearest-neighbor sites with t_2. $U_0 > 0$ denotes the on-site repulsion Coulomb energy when a site is doubly occupied by electrons with opposite spins and $J > 0$ is the effective coupling between spins at neighbor sites. Therefore, while t_1 represents the usual kinetic energy for an electron to hop to an immediate neighbor site, we also consider in Eq. (1) the energy process t_2 related to farther jumps to next-nearest-neighbor positions. Here we allow $t_1 > 0$ and $t_2 > 0$, so that while short-distance hops are stimulated, more distant jumps to next-nearest neighbors is limited by some pseudogap energy, as argued below from the mean-field Hartree–Fock solution of the model.

To minimize the on-site electronic repulsion in Eq. (1), electrons tend to be distributed over the two-dimensional lattice sites as uniformly as possible. This mechanism favors the localization of electrons at the Cu-sites, giving rise to a Mott insulating ground-state with an energy gap in the charge excitation spectrum (Mott gap), particularly at half-filling (one electron per site on average) [20]. Additionally, a spin-preserving hopping process is articulated when the spins of electrons in Cu-orbitals at neighboring positions align in opposite directions, leading to an antiferromagnetic ordered state. The introduction in Eq. (1) of the competing kinetic energy term related to the electronic hopping to next-nearest-neighbor sites will give rise to a pseudogap phase in the Hartree–Fock approach, as we shall see below.

Details of the CuO_2 lattice and energy processes are relevant in the Hartree–Fock approach to the Hamiltonian (1). We first notice that the shortest-scale charge transfer due to electronic hopping actually takes place between neighboring $2p$ O- and $3d$ Cu-orbitals. Nevertheless, this mechanism can be effectively taken into account in Eq. (1) by considering a hopping term of energy t_1 connecting nearest-neighbor Cu-sites. Further, the combined hopping and on-site repulsion mechanisms favor [20] the above mentioned antiferromagnetic order of neighbor spins at Cu-sites since their effective coupling is positive, $J = 4t_1^2/U_0 > 0$ in Eq. (1).

This trend to opposite spins in nearest-neighbor positions makes it convenient to define two sublattices of Cu-sites, which are shown in blue and green circles in Fig. 1a. The sublattice spacing is given by $\widetilde{a} = \sqrt{2}a$, where a is the lattice spacing of the full lattice, and the sublattice primitive vectors $\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{x}\,(= \mathbf{e}_\mathbf{x} - \mathbf{e}_\mathbf{y})$ and $\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{y}\,(= \mathbf{e}_\mathbf{x} + \mathbf{e}_\mathbf{y})$ are oriented at a 45° angle with respect to the full lattice unit vectors $\mathbf{e}_\mathbf{x}$ and $\mathbf{e}_\mathbf{y}$. The system's unit cell encloses two Cu-sites (two-site unit cell indicated by grey ellipses in Fig. 1a), that we identify by the index $t\,(= \alpha, \beta)$. The single-particle mean-field state is doubly degenerate in the occupation of electrons in the unit cell sites of distinct sublattices and spin directions. Thereby, the relevant Brillouin zone (BZ) for the study of the momentum-resolved electronic properties is in fact the sublattice Brillouin zone (sBZ), which also defines the two-site unit cell in the reciprocal lattice as a square oriented at a 45° angle regarding the full reciprocal lattice BZ, with half of its area as indicated in Fig. 1b. By denoting the momenta in the sBZ as $\widetilde{\mathbf{k}} = (\widetilde{\mathrm{k}}_x, \widetilde{\mathrm{k}}_y)$, the central ($\Gamma$), nodal ($N$), and antinodal ($A$) points of the sBZ are, respectively, given by $\Gamma = (0,0)$, $N = \left(0, \pm\frac{\pi}{\widetilde{a}}\right)$ and $\left(\pm\frac{\pi}{\widetilde{a}}, 0\right)$, and $A = \left(\pm\frac{\pi}{\widetilde{a}}, \pm\frac{\pi}{\widetilde{a}}\right)$ and $\left(\pm\frac{\pi}{\widetilde{a}}, \mp\frac{\pi}{\widetilde{a}}\right)$, see Fig. 1b.

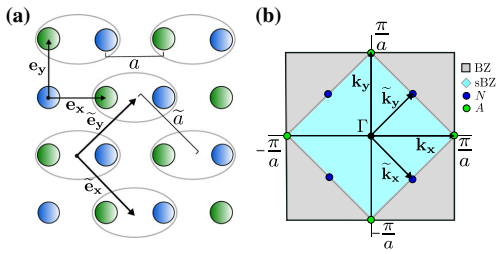


Fig. 1 **a** CuO_2 plane of a cuprate superconducting system displaying the two sublattices of Cu-sites in blue and green circles. The lattice and sublattice spacings are, respectively, denoted by a and $\tilde{a} = \sqrt{2}a$. Sublattice primitive vectors are $\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{x}$ $(= \mathbf{e_x} - \mathbf{e_y})$ and $\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{y}$ $(= \mathbf{e_x} + \mathbf{e_y})$, with $\mathbf{e_x}$ and $\mathbf{e_y}$ as the full lattice unit vectors. Two-site unit cells are indicated by grey ellipses. **b** Brillouin zone (BZ) and sublattice Brillouin zone (sBZ) in reciprocal space are represented by squares of side lengths $2\pi/a$ (grey) and $2\pi/\tilde{a}$ (blue), with momentum vectors $\mathbf{k}$ and $\tilde{\mathbf{k}}$, respectively. Central, nodal, and antinodal points of the sBZ are depicted, respectively, by Γ, N, and A

The creation operator of an electron with momentum $\tilde{\mathbf{k}}$, spin σ_z, at the site $t\,(=\alpha,\beta)$ of the unit cell reads

$$c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+} = \sqrt{\frac{2}{N}} \sum_p e^{-i\tilde{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{R}_p^{(t)}} c_p^{(t,\sigma_z)^+}, \tag{2}$$

with the annihilation operator $c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)}$ given by its Hermitian conjugate. Above N is the total number of Cu-sites, so that the $N/2$ unit cells are labeled by $p\,(=1,2,\ldots,N/2)$ in direct space, with $\mathbf{R}_p^{(t)}$ denoting the position of the Cu-site t in the unit cell p.

In the mean-field Hartree–Fock approximation, the Hamiltonian (1) becomes (up to an unimportant constant)

$$\begin{aligned} H = \sum_{\tilde{\mathbf{k}},t,\sigma_z} \Big[& - c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+} t_1\, \varepsilon_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(1)}\, c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t+1,\sigma_z)} + c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+} t_2\, \varepsilon_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(2)}\, c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)} \\ & + c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+} \frac{U_0}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{k}}',l'} \left| A_{\tilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t,\overline{\sigma}_z)} \right|^2 c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)} \\ & - c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+} \frac{4J}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{k}}',l'} \left| A_{\tilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t+1,\overline{\sigma}_z)} \right|^2 c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)} \\ & - c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t,\sigma_z)^+} \frac{J}{N} \sum_{\tilde{\mathbf{k}}',l'} A_{\tilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t+1,\overline{\sigma}_z)^*} A_{\tilde{\mathbf{k}}',l'}^{(t,\overline{\sigma}_z)} \varepsilon_{\tilde{\mathbf{k}},\tilde{\mathbf{k}}'}^{(1)}\, c_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(t+1,\sigma_z)} \Big], \end{aligned} \tag{3}$$

where

$$\varepsilon_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(1)} = 2\big[\cos(\tilde{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{e_x}a) + \cos(\tilde{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{e_y}a)\big], \tag{4}$$

$$\varepsilon_{\tilde{\mathbf{k}}}^{(2)} = 2\big[\cos(\tilde{\mathbf{k}}\cdot\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{x}a) + \cos(\tilde{\mathbf{k}}\cdot\tilde{\mathbf{e}}_\mathbf{y}a)\big], \tag{5}$$

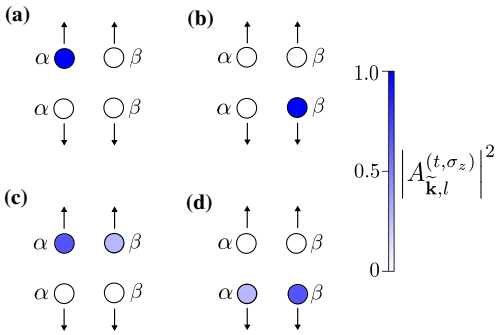


Fig. 2 Schematic picture of an electron in the sublattice $t\ (=\alpha,\beta)$ of Cu-sites, with momentum $\tilde{\mathbf{k}}$ in the sBZ, spin $\sigma_z\ (=\uparrow,\downarrow)$, and the index $l\ (=1,2,3,4)$ represents the four momentum states available for the electron occupancy. $|A_{\tilde{\mathbf{k}},l}^{(t,\sigma_z)}|^2 \in [0,1]$ gives the Hartree–Fock probability of occupation of such state. **a**, **b** At half-filling, an electron in the Fermi surface ($\tilde{\mathbf{k}}$ at the nodal points) is fully localized at one of the Cu-sites of the unit cell with probability $|A_{\tilde{\mathbf{k}},l}^{(t,\sigma_z)}|^2 = 1$, in an antiferromagnetic Mott insulating state. The two possibilities in (**a**, **b**) indicate the double degeneracy of such state. **c**, **d** For energies below the Fermi surface ($\tilde{\mathbf{k}}$ as an inner point of the sBZ), the competition between the hopping mechanism and on-site Coulomb repulsion allows an average partial spin flip, so that $0 < |A_{\tilde{\mathbf{k}},l}^{(t,\sigma_z)}|^2 < 1$ at both sites of the unit cell. As in (**a**, **b**), the Mott states in (**c**, **d**) are doubly degenerate

$$\varepsilon_{\tilde{\mathbf{k}},\tilde{k}'}^{(1)} = 2\big[\cos((\tilde{\mathbf{k}}-\tilde{\mathbf{k}}')\cdot\mathbf{e_x}a) + \cos((\tilde{\mathbf{k}}-\tilde{\mathbf{k}}')\cdot\mathbf{e_y}a)\big], \tag{6}$$

with the indexes t and $t+1$ representing neighbor sites in distinct sublattices and σ_z and $\overline{\sigma}_z$ denoting opposite spins. We note that the translational invariance of the mean-field solution is assumed in Eq. (3) and periodic boundary conditions are applied.

The variable $A_{\tilde{\mathbf{k}},l}^{(t,\sigma_z)}$ in Eq. (3) gives the probability amplitude of finding an electron with momentum $\tilde{\mathbf{k}}$ and spin σ_z in the sublattice t, where the index l identifies the momentum state occupied by the electron. The matrix elements of the Hamiltonian (3) in the Hartree–Fock Mott state basis are obtained by minimizing the total energy and determining $A_{\tilde{\mathbf{k}},l}^{(t,\sigma_z)}$ in a self-consistent way. At half-filling, the minimum energy state presents antiferromagnetic order, with the spins of a given sublattice of Cu-sites pointing at the opposite direction with respect to those of the other sublattice (antiferromagnetic Mott insulating ground-state). In this case, two localized electrons in the Fermi surface ($\tilde{\mathbf{k}}$ at the nodal points of the sBZ) are depicted in Fig. 2a and b in the two possible degenerate states, with the Hartree–Fock probability $|A_{\tilde{\mathbf{k}},l}^{(t,\sigma_z)}|^2$ either 1

(state occupied) or 0 (state empty). For energies below the Fermi surface, the competition between the hopping mechanism and on-site Coulomb repulsion allows an average partial flip of the local magnetic order in the sublattices, as indicated in Fig. 2c and d by the doubly degenerate electronic configurations and probability values $0 < |A_{\mathbf{k},l}^{(t,\sigma_z)}|^2 < 1$.

Our model parametrization is based on the experimental parameters of the cuprate compound La_2CuO_4, which displays antiferromagnetic Mott insulating state at half-filling and superconducting phase under doping [1]. By following a procedure analogous to that of [14–18], we first notice that the on-site repulsion Coulomb energy is given by

$$U_0 = \frac{e^2}{4\pi\widetilde{\epsilon}\epsilon_0}\int d\mathbf{x}d\mathbf{x}'\frac{|\phi_0(\mathbf{x})|^2\,|\phi_0(\mathbf{x}')|^2}{|\mathbf{x}-\mathbf{x}'|}, \qquad (7)$$

where e denotes the electron charge, ϵ_0 is the vacuum permittivity, $\widetilde{\epsilon}$ is the dielectric constant on the CuO_2-plane, $\mathbf{x}$ are two-dimensional vectors, and the local electronic spatial wave function centered at $\mathbf{r}_i$ has Gaussian form:

$$\phi_{\mathbf{r}_i}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{\pi b^2}}\exp\left(-\frac{(\mathbf{x}-\mathbf{r}_i)^2}{2b^2}\right), \qquad (8)$$

with variance b^2.

The La_2CuO_4 compound presents half-filling Mott state with charge transfer hopping between nearest-neighbor $2p$ O- and $3d$ Cu-orbitals consistent with the value $t_1 = 0.475$ eV measured from the only band that crosses the Fermi level in Mattheiss bands calculation [21]; the static dielectric constant for the electric field parallel to the CuO_2-plane is $\widetilde{\epsilon} = 31$ [22,23], and the lattice spacing in the full lattice of Cu-sites reads $a = 3.8$ Å [24]. Moreover, the experimental values of the charge transfer gap and maximum pseudogap energies in the Mott state are typically around 2 eV [25] and 100 meV [26,27], respectively.

We have adopted all the above parameter values in our Hartree–Fock calculation on a lattice of $N = 20\times20$ Cu-sites. From Eqs. (7) and (8) with $b = 0.2\ a$, we find $U_0 = 0.766$ eV, yielding the spin coupling $J = 4t_1^2/U_0 = 1.178$ eV in good agreement with the estimated value in a three-band Hubbard model of cuprate systems [28]. Moreover, we also took into account the next-nearest-neighbor hopping with energy $t_2 = 5.32\times10^{-2}\,t_1$, a value chosen so to concur with the maximum experimental pseudogap energy once $4t_2 = 101.08$ meV (see below).

Figure 3a shows the ground-state energy band structure at half-filling using the above parameters. With one electron per site on average, states in the lower sub-band are fully occupied whereas the upper sub-band are empty. As indicated in Fig. 3a, the doubly degenerate Mott insulating state presents a charge transfer gap of 2 eV, in agreement with the experimental value [25]. In addition, Fig. 3b evidences the presence of a maximum

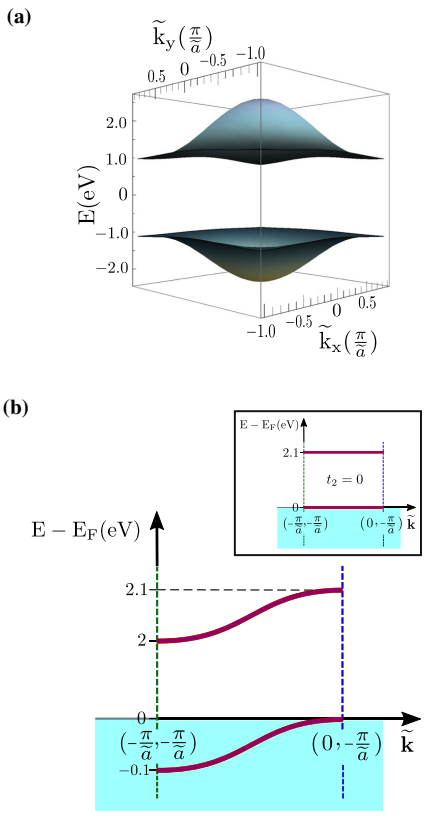


Fig. 3 **a** Hartree–Fock ground-state band structure of the cuprate system described by Eq. (3) at half-filling, with model parametrization similar to the La_2CuO_4 compound. One notices a 2 eV energy gap from the doubly degenerate antiferromagnetic Mott insulating state (momentum $\widetilde{\mathbf{k}} = (\widetilde{k}_x, \widetilde{k}_y)$ at the nodal points of the Fermi surface) to the empty upper band. **b** The Fermi level ($E = E_F$) reaches the nodal points with minimum density of states and the pseudogap energy is maximum with value of 101.08 meV (for better visualization, here we only show the nodal point $(0, -\frac{\pi}{a})$). Other momenta in the sBZ are associated with lower pseudogap energies. Inset: no pseudogap is observed when the next-nearest-neighbor hopping energy is set to zero, $t_2 = 0$

pseudogap energy of 101.08 meV at the nodal points on the Fermi surface ($E = E_F$) (for better visualization, we only show in Fig. 3b the nodal point $(0, -\frac{\pi}{a})$). Other momenta in the sBZ are associated with lower pseudogap energies, as seen in Fig. 3b. The maximum pseudogap corresponds to the antiferromagnetic Mott insulating state at half-filling with highest degree of electron localization. As mentioned, this maximum pseudogap

energy value is also consistent with the experimental estimate for the La_2CuO_4 compound [26,27].

The pseudogap is observed to open in the nodal directions of the sBZ (momentum directions that connect next-nearest-neighbor Cu-sites, i.e., contiguous Cu-sites in the same sublattice, see Fig. 1) appearing in Hamiltonian (1) linked by an electronic hopping of energy $t_2 > 0$. Interestingly, the inset of Fig. 3b indicates that the pseudogap closes down for $t_2 = 0$. This result suggests that the opening of the pseudogap in cuprate superconductors may be related to the limited dispersion of electrons to the next-nearest-neighbors in Mott insulating states with significant on-site Coulomb repulsion, a process based on the Pauli exclusion principle.

To proceed further with the characterization of the pseudogap phase, we next study how the Fermi surface evolves under doping in a wide range of electrons and holes concentrations. Here, we assume in the framework of the aforementioned Mott state that the microscopic model parameters do not depend on the electrons and holes (doping) concentrations. Starting from the electron half-filling Mott state represented in the energy band of Fig. 3a, the doping procedure implies that doping with electrons leads to the filling of the states of lowest energies in the upper sub-bands, beginning with the antinodal points, while doping with holes empties the states of highest energies in the lower sub-bands, first at the nodal points. We recall that the density of electronic states depends on the inverse gradient of the energy dispersion relation, and the opening of the pseudogap is associated with a reduction in the density of states near the Fermi surface. Therefore, when doping with electrons the gradient is null at the nodal points $\left(0, \pm\frac{\pi}{a}\right)$ and $\left(\pm\frac{\pi}{a}, 0\right)$, but does not vanish at the antinodes $\left(\pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}\right)$ and $\left(\pm\frac{\pi}{a}, \mp\frac{\pi}{a}\right)$, yielding a minimum density of states at the latter. Conversely, when doping with holes the gradient does not vanish at the nodes but nullifies at the antinodes, with minimum density of states at the former.

The evolution of the Fermi surface with increasing doping with holes and electrons is shown in Figs. 4 and 5, respectively. In particular, Fig. 4a displays the Hartree–Fock results for the undoped Mott state at half-filling (hole concentration $x_h = 0$), whereas in Fig. 4b–f hole doping is set with $x_h = 0.05, 0.15, 0.19, 0.20, 0.25$, respectively. At half-filling, the localized electrons in the Fermi surface (nodal points of the lower sub-band of Fig. 3a) occupy the Mott insulating state with maximum pseudogap energy, as discussed in Fig. 3. On the other hand, the low doping holes start to concentrate around the center of the sBZ boundary faces (nodal points), forming pockets and creating arcs in the Fermi surface (Fermi arcs), as indicated in Fig. 4b and c. Outside these pocket regions, the pseudogap remains open, though under hole doping the Mott states are only partially filled. As the hole concentration is enhanced further, the pocket areas and arc lengths progressively grow (see Fig. 4d) and the density of states in the Fermi surface increases. Remarkably, at the critical hole concentration $x_h^* = 0.20$ (Fig. 4e) and beyond ($x_h = 0.25$, Fig. 4f), the remaining occupied states at the antinodal points become empty. The Fermi surface takes approximately the form of a square when Fermi arcs do not exist and its length represents a high density of states reached at these doping levels. In this case, the pseudogap cannot sustain. We notice that these results are consistent with measurements in p-type cuprate materials [9,24] with quite similar experimental critical hole concentration $x_h^* = 0.19$–0.20.

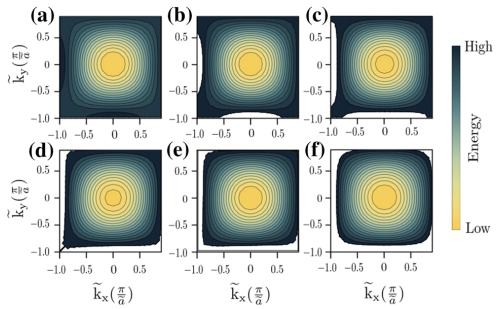


Fig. 4 Evolution of the Fermi surface with the hole doping concentration x_h: **a** $x_h = 0$ (half-filling with maximum pseudogap energy), **b** $x_h = 0.05$, **c** $x_h = 0.15$, **d** $x_h = 0.19$, **e** $x_h = 0.20$, and **f** $x_h = 0.25$. Under low doping (**b**–**d**), the pseudogap remains open, though pocket regions rich in holes start to form around the center of the sBZ boundary faces (nodal points) and the Mott states are only partially filled. As x_h increases further those regions progressively grow, until the pseudogap closes down at the critical concentration $x_h^* = 0.20$ (**e**), when the remaining occupied states at the antinodes (corners of the square) become empty

Figure 5 shows the counterpart of Fig. 4 but with electronic doping, instead of holes. Doping electrons start to occupy the upper band in Fig. 3a around the corners of the sBZ (antinodes). This process also gives rise to pockets and arcs in the Fermi surface that grow with increasing doping, see Fig. 5a–c. As for hole doping, the pseudogap under low electron doping is still open in Fig. 5a–c. However, at the critical electronic doping concentration $x_e^* = 0.17$ (Fig. 5d) and beyond (Fig. 5e, f), the states at the nodal points become occupied, with high density of states at the Fermi surface, and the pseudogap is closed. Similarly to the hole doping case, our Hartree–Fock results with electronic doping are also supported by experimental studies in n-type cuprate materials with CuO_2 layers at half-filling similar to the La_2CuO_4 compound [29–31], for which the critical value $x_e^* = 0.17$ agrees with our finding.

We further highlight that the pseudogap scenario displayed in Figs. 4 and 5 cannot sustain in any electron or hole doping concentration when the next-nearest-neighbor hopping energy is set to zero, $t_2 = 0$, consistently with the half-filling results shown in the inset of Fig. 3b.

Finally, we also comment that the above mean-field findings indicate that the cuprate system undergoes a

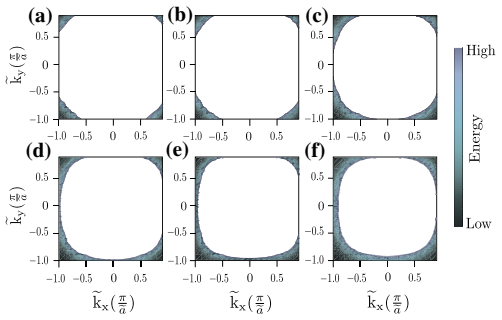


Fig. 5 Counterpart of Fig. 4 but with electronic doping, instead of holes. The electron doping concentrations are: **a** $x_e = 0.05$, **b** $x_e = 0.12$, **c** $x_e = 0.15$, **d** $x_e = 0.17$, **e** $x_e = 0.19$, and **f** $x_e = 0.25$. As x_e increases, the pseudogap remains open, though pocket regions rich in electrons start to form around the corners of the sBZ (antinodes). The pseudogap closes down at the critical concentration $x_e^* = 0.17$ (**d**), when the states at the nodal points become occupied

quantum phase transition at the critical electronic (x_e^*) and hole (x_h^*) doping concentrations. By doping from half-filling, the Mott insulating states become gradually less occupied, leading the antiferromagnetic order to break down at the critical concentration, with the emergence of a delocalized paramagnetic state for $x_e \geq x_e^*$ and $x_h \geq x_h^*$. It is also worth noting that the critical concentration values do not depend on t_2, since the spin-preserving electron hopping to next-nearest neighbors in the same sublattice do not alter the system's antiferromagnetic ordering. Instead, x_e^* and x_h^* are essentially set by the parameters t_1, U_0, and N, and the periodic boundary conditions of the mean-field Mott state. We leave further developments on this issue to a future work.

In conclusion, in this work, we have studied the pseudogap phase of cuprate superconducting systems in a self-consistent Hartree–Fock approach. Despite the recent progress, the pseudogap in such systems is still a matter of debate [13]. Here, we have found that by considering in the Hubbard Hamiltonian an extra hopping term of energy t_2 along the nodal directions of the sBZ, the half-filling antiferromagnetic Mott insulating state displays a maximum pseudogap energy of 101.08 meV at the nodal points of the Fermi surface, in agreement with the experimental value reported for the La_2CuO_4 compound on which we based our model parametrization.

Moreover, by doping the system either with holes or electrons, we have observed the formation of pocket and arc regions near the Fermi surface, with low density of states at the nodes and antinodes, respectively. Remarkably, the pseudogap closes down at the critical hole and electron doping concentrations $x_h^* = 0.20$ and $x_e^* = 0.17$, values that are also in fine agreement with those experimentally reported in the cuprate systems $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ and $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$, which have the same CuO_2-plane structure at half-filling consistent with the fixing of our model parameters.

By nullifying the next-nearest-neighbor hopping energy, $t_2 = 0$, we have found that no pseudogap emerges, even at the half-filling Mott state with highest degree of electron localization. These results suggest that limiting the electron dispersion at the nodal directions connecting contiguous Cu-sites in the same sublattice, in the presence of significant on-site Coulomb repulsion, may play a relevant role to the opening of the pseudogap related to filled or partially filled Mott states in cuprate materials. In this sense, we also comment that the same next-nearest-neighbor hopping mechanism was shown in a recent work [19] to be key to destabilize filled insulating charge stripes, a central ingredient to the fine tuning balance between the charge- and spin-density-wave orders and superconductivity in cuprate compounds. Finally, we hope our work can stimulate further theoretical and experimental investigations to advance the understanding of the pseudogap phase in cuprate superconducting systems.

Acknowledgements YV, MDCF, and EPR thank the financial support from CNPq, CAPES and FACEPE (Brazilian agencies). ACMO acknowledges the support from the OEA, ICTP Network N-09.

Author contributions

YV and ACMO initiated the solution to the problem. YV formulated the one-band model, designed the code, and performed the numerical analysis based on the method solution presented by ACMO. YV also worte the first version of the manuscript. MDCF and EPR participated on the discussion of the results and writing of the final version of the manuscript.

Data Availability Statement This manuscript has no associated data or the data will not be deposited. [Authors' comment: Data can be requested directly to the authors.]

References

1. J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. B Condens. Matter **64**, 180 (1986)
2. P.W. Phillips, L. Yeo, E.W. Huang, Nat. Phys. **16**, 1175 (2020)
3. H. Alloul, T. Ohno, P. Mendels, Phys. Rev. Lett. **63**, 1700 (1989)
4. J.W. Loram, K.A. Mirza, J.R. Cooper, W.Y. Liang, Phys. Rev. Lett. **71**, 1740 (1993)
5. D.S. Marshall, D.S. Dessau, A.G. Loeser, C.H. Park, A.Y. Matsuura, J.N. Eckstein, I. Bozovic, P. Fournier, A. Kapitulnik, W.E. Spicer, Z.-X. Shen, Phys. Rev. Lett. **76**, 4841 (1996)

6. A.G. Loeser, Z.-X. Shen, D.S. Dessau, D.S. Marshall, C.H. Park, P. Fournier, A. Kapitulnik, Science **273**, 325 (1996)
7. N.F. Mott, Rev. Mod. Phys. **40**, 677 (1968)
8. S. Badoux, W. Tabis, F. Laliberté, G. Grissonnanche, B. Vignolle, D. Vignolles, J. Béard, D.A. Bonn, W.N. Hardy, R. Liang, N. Doiron-Leyraud, L. Taillefer, C. Proust, Nature **531**, 210 (2016)
9. N. Doiron-Leyraud, O. Cyr-Choiniere, S. Badoux, A. Ataei, C. Collignon, A. Gourgout, S. Dufour-Beauséejour, F.F. Tafti, F. Laliberté, M.-E. Boulanger, M. Matusiak, D.A. Graf, M. Kim, J. Zhou, N. Momono, T. Kurosawa, H. Takagi, L. Taillefer, Nat. Commun. **8**, 2044 (2017)
10. F. Boschini, M. Zonno, E. Razzoli, R.P. Day, M. Michiardi, B. Zwartsenberg, P. Nigge, M. Schneider, E.H. da Silva Neto, A. Erb, S. Zhdanovich, A.K. Mills, G. Levy, C. Giannetti, D.J. Jones, A. Damascelli, npj Quantum Mater. **5**, 1 (2020)
11. T.D. Stanescu, P. Phillips, Phys. Rev. Lett. **91**, 017002 (2003)
12. N. Karchev, Phys. Rev. B **57**, 10913 (1998)
13. M. Frachet, I. Vinograd, R. Zhou, S. Benhabib, S. Wu, H. Mayaffre, S. Kraemer, S.K. Ramakrishna, A. Reyes, J. Debray, T. Kurosawa, N. Momono, M. Oda, S. Komiya, S. Ono, M. Horio, J.-H. Chang, C. Proust, D. Leboeuf, M.H. Julien, Nat. Phys. **16**, 1064 (2020)
14. A. Cabo-Bizet, A.C.M. de Oca, Phys. Lett. A **373**, 1865 (2009)
15. A. Cabo-Bizet, A.C.M. de Oca, Symmetry **2**, 388 (2010)
16. V.M.M. Alvarez, A. Cabo-Bizet, A.C.M. de Oca, Int. J. Mod. Phys. B **28**, 1450146 (2014)
17. A.C.M. de Oca, N.H. March, A. Cabo-Bizet, Int. J. Mod. Phys. B **28**, 1450027 (2014)
18. Y. Vielza, A.C.M. de Oca, Rev. Cuba. Fis. **31**, 75 (2014)
19. H.-C. Jiang, T.P. Devereaux, Science **365**, 1424 (2019)
20. P.W. Anderson, Phys. Rev. **115**, 2 (1959)
21. L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. **58**, 1028 (1987)
22. C.Y. Chen, R.J. Birgeneau, M.A. Kastner, N.W. Preyer, T. Thio, Phys. Rev. B **43**, 392 (1991)
23. C.Y. Chen, N.W. Preyer, P.J. Picone, M.A. Kastner, H.P. Jenssen, D.R. Gabbe, A. Cassanho, R.J. Birgeneau, Phys. Rev. Lett. **63**, 2307 (1989)
24. T. Yoshida, X.J. Zhou, K. Tanaka, W.L. Yang, Z. Hussain, Z.-X. Shen, A. Fujimori, S. Sahrakorpi, M. Lindroos, R.S. Markiewicz, A. Bansil, S. Komiya, Y. Ando, H. Eisaki, T. Kakeshita, S. Uchida, Phys. Rev. B **74**, 224510 (2006)
25. J.M. Ginder, M.G. Roe, Y. Song, R.P. McCall, J.R. Gaines, E. Ehrenfreund, A.J. Epstein, Phys. Rev. B **37**, 7506 (1988)
26. T. Timusk, B. Statt, Rep. Progr. Phys. **62**, 61 (1999)
27. A. Fujimori, A. Ino, T. Yoshida, T. Mizokawa, M. Nakamura, C. Kim, Z.-X. Shen, T. Kakeshita, H. Eisaki, S. Uchida, Phys. C **341**–**348**, 2067 (2000)
28. E.C. Marino, R.O. Corrêa, R. Arouca, L.H.C.M. Nunes, V.S. Alves, Supercond. Sci. Technol. **33**, 035009 (2020)
29. N.P. Armitage, F. Ronning, D.H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K.M. Shen, D.L. Feng, H. Eisaki, Z.-X. Shen, P.K. Mang, N. Kaneko, M. Greven, Y. Onose, Y. Taguchi, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **88**, 257001 (2002)
30. H. Matsui, T. Takahashi, T. Sato, K. Terashima, H. Ding, T. Uefuji, K. Yamada, Phys. Rev. B **75**, 224514 (2007)
31. M.V. Kartsovnik, T. Helm, C. Putzke, F. Wolff-Fabris, I.B. Sheikin, S. Lepault, C. Proust, D. Vignolles, N. Bittner, W. Biberacher, A. Erb, J. Wosnitza, R. Gross, New J. Phys. **13**, 015001 (2011)