

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Modelo de Hubbard estendido aplicado ao estudo da supercondutividade em compostos de cobalto<sup>1</sup>

Christopher Thomas

Dissertação realizada sobre a orientação do Dr. José Roberto Iglesias e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

2007

---

<sup>1</sup>Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

# *Agradecimentos*

A professora Acirete da Rosa Simões pelos ensinamentos e pela compreensão, que devido a uma questão burocrática não foi oficialmente minha co-orientadora.

Ao professor José Roberto Iglesias pela orientação.

Aos professores, alunos e funcionários do Instituto de Física.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo auxílio e permanência nesses últimos sete anos.

A minha família.

Aos colegas e ex-colegas da CEFAV, pelas amizades e convivências.

Aos meus amigos de Montenegro.

A Carol, com muito amor, pela paciência e dedicação.

# *Resumo*

Neste trabalho estudamos algumas propriedades supercondutoras de compostos hidratados de cobalto do tipo  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . Estes compostos são formados por planos de  $\text{CoO}_2$ , intercalados por planos de íons de Na e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , formando uma rede triangular bidimensional pelos átomos de Co. Utilizando como modelo um hamiltoniano de Hubbard estendido, foram construídas as funções de Green normal e anômala no limite  $U \rightarrow \infty$  e na aproximação de campo médio. Nos restringimos ao caso paramagnético, e estudamos a supercondutividade do sistema considerando a possibilidade de diferentes simetrias para o parâmetro de ordem da fase supercondutora. Os resultados indicam a ocorrência de supercondutividade para determinadas regiões do número de partículas, em concordância qualitativa com os dados experimentais.

# *Abstract*

In this work we study some properties of hydrated cobalt oxide,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  in the superconducting phase. This compound consists of  $\text{CoO}_2$  layers interlayered by Na ions and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules, resulting in a Co triangular lattice. Our theoretical model is the extended Hubbard Model and we obtain the normal and anomalous Green's functions in the infinite  $U$  limit by using the mean field approximation. We consider the paramagnetic case and we analyse coupling between electrons with different symmetries, so obtaining the singlet and triplet superconducting order parameters. The superconducting phases showed in this work are in qualitative agreement with experimental results.

# *Sumário*

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>6</b>
1.1	Supercondutores de Altas temperaturas críticas . . . . .	6
1.2	O composto $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	9
1.2.1	O efeito da hidratação . . . . .	10
1.2.2	O composto $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ e a dopagem eletrônica . . . . .	11
1.3	Algumas propriedades . . . . .	16
<b>2</b>	<b>Modelo triangular para <math>\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>19</b>
2.1	O modelo teórico . . . . .	19
2.2	Pareamentos supercondutores . . . . .	24
2.3	Funções de Green . . . . .	27
2.4	Limite de $U \rightarrow \infty$ . . . . .	35
2.4.1	Pareamento do tipo singleto . . . . .	36
2.4.2	Pareamento do tipo tripleto . . . . .	37
2.4.3	Temperatura crítica . . . . .	38
<b>3</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>40</b>
<b>4</b>	<b>Conclusão</b>	<b>49</b>
	Apêndice – Revisão da teoria de Chadi-Cohen	51
	Referências Bibliográficas	56

# 1 *Introdução*

## 1.1 Supercondutores de Altas temperaturas críticas

Em 1986, Bednorz e Müller [1] anunciaram a descoberta de um novo tipo de material cerâmico supercondutor, o  $\text{La}(\text{Ba},\text{Sr})\text{CuO}$ , com uma temperatura de transição da ordem de 30 K. Desde então, intensas pesquisas surgiram em busca de outros compostos que apresentassem temperatura crítica mais elevada e tivessem a característica de conter planos de cobre e oxigênio ( $\text{CuO}_2$ ), que acreditava-se ser a chave para a formação do estado supercondutor. No ano seguinte surge o composto  $\text{YBaCuO}$  com uma temperatura crítica,  $T_c$ , em torno de 90 K [2], bem acima da temperatura do nitrogênio líquido. Posteriormente surgiu o composto  $\text{BiSrCaCuO}$  com uma  $T_c$  próxima de 100 K [3]. Um dos supercondutores com maior temperatura crítica encontrado até o momento é o composto  $\text{TlBaCaCuO}$ , com uma temperatura de transição acima de 125 K [4]. Os supercondutores formados por planos de  $\text{CuO}_2$ , conhecidos também como supercondutores de altas temperaturas críticas, apresentam diversas características que os diferenciam dos supercondutores de baixas temperaturas críticas, ou supercondutores convencionais. Uma das principais características que atraiu o grande interesse nestes materiais é que estes compostos são formados por camadas isolantes, intercaladas por camadas de  $\text{CuO}_2$ , formando estruturas octaédricas, piramidais e quadradas, figura 1.1. Em cada caso, os átomos de oxigênio rodeiam os de cobre, que estão distribuídos sobre estruturas tetragonais ou ortorrômbicas levadas (próximas) à tetragonais.

Os planos contém portadores de carga móveis que são considerados muito importantes ao estado supercondutor. Esses portadores são usualmente localizados superficialmente nos planos de  $\text{CuO}_2$  onde o contato entre os planos é relativamente pequeno, decorrente da forte anisotropia tanto no estado supercondutor quanto no estado normal. Os cupratos são muito sensíveis à dopagem e somente são supercondutores para uma região particular desta, requerendo frequentemente composições não estequiométricas (essa parece ser a principal razão do porque eles não foram descobertos antes). Para entender como a

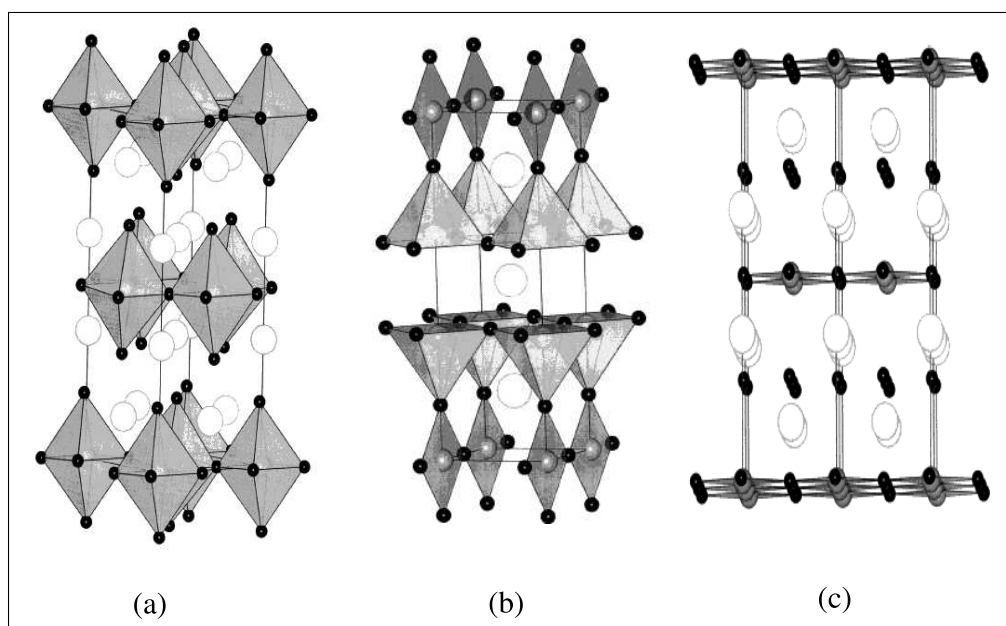


Figura 1.1: Três formas dos planos de  $\text{CuO}_2$ . (a) estrutura octaédrica do  $\text{LaCuO}$ , (b) estrutura piramidal do  $\text{YBaCuO}$  e (c) estrutura quadrada do  $\text{NdCuO}$ , adaptadas de [5].

dopagem está presente nesses compostos, consideramos o caso do cuprato de lantano  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  (figura 1.1(a)), que contém planos  $(\text{CuO}_2)(\text{LaO})(\text{LaO})$ . Devido a estequiometria os planos de  $\text{LaO}$  possuem uma carga  $+2$  ( $\text{La}^{+3}$  e  $\text{O}^{-2}$ ), enquanto o plano  $\text{CuO}_2$  possui carga  $-2$  ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ ), quando há um buraco por célula unitária. Quando um íon  $\text{La}^{3+}$  é substituído por um íon  $\text{Sr}^{2+}$ , uma carga positiva das camadas de  $\text{LaO}$  é removida. Desta forma, uma carga negativa deve ser removida do plano  $\text{CuO}_2$  para compensar a estequiometria. Para o composto  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , há  $n_d = 1 + x$  buracos por célula unitária, espalhados pelo plano de  $\text{CuO}_2$  [6]. A figura 1.2 mostra um diagrama de fases genérico dos cupratos supercondutores. A fase supercondutora ocorre somente em uma determinada região de dopagem, aqui  $x \approx 0,2$ .

Outra diferença com os supercondutores convencionais é com relação ao comprimento de coerência  $\xi$ . Esse parâmetro está associado com o tamanho médio dos pares de Cooper. Nos supercondutores convencionais temos valores de  $\xi$  da ordem de  $500 \text{ \AA} - 10\,000 \text{ \AA}$ , mostrando que o tamanho do par é em geral, muito maior que o espaçamento médio entre os elétrons. Entretanto, os supercondutores de altas temperaturas críticas tem um comprimento de coerência entre  $12 \text{ \AA} - 15 \text{ \AA}$  no plano  $\text{CuO}_2$  e entre  $2 \text{ \AA} - 5 \text{ \AA}$  ao longo da direção perpendicular ao plano. O  $\xi$  ao longo da direção perpendicular é em geral menor do que a distância entre os planos, enquanto que  $\xi$  no plano é de três a quatro vezes o parâmetro da rede. Esses pequenos valores para o comprimento de coerência indicam que estudos em arranjos bidimensionais podem ajudar no entendimento da física

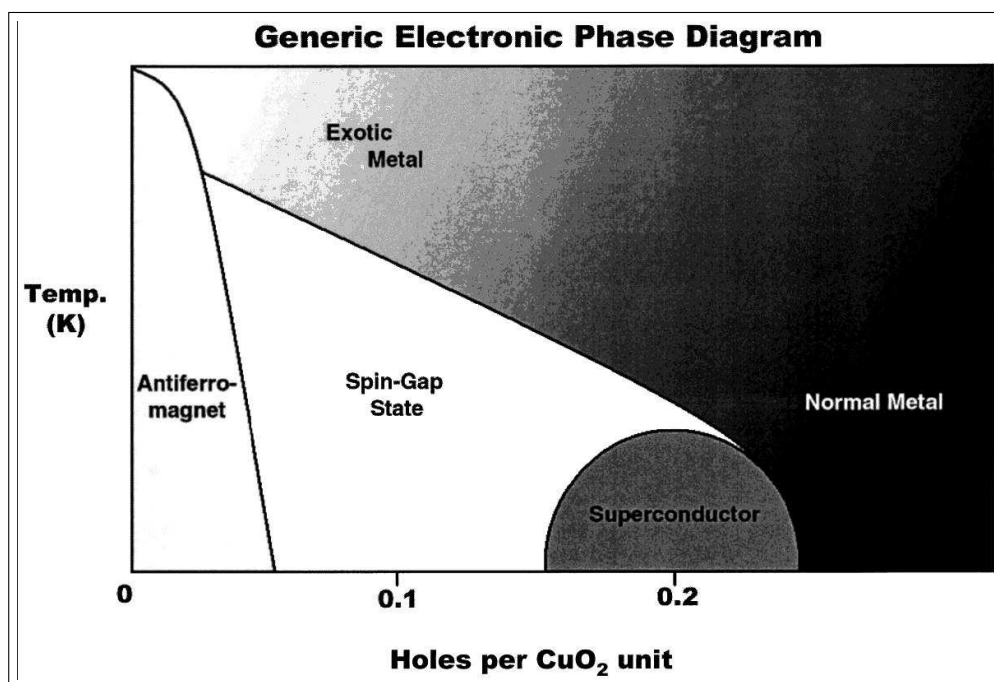


Figura 1.2: Diagrama de fases genérico para os cupratos supercondutores [5].

dos cupratos [7].

Desde a descoberta dos óxidos cupratos supercondutores, muitas pesquisas tem buscado similar configuração em outros compostos de óxidos metálicos, envolvendo metais de transição- $3d$  tais como níquel e cobre. Entretanto, tal expectativa não havia sido confirmada até 2003, indicando que as camadas de óxido de cobre seriam essenciais para a supercondutividade. Em 2003, Takada e colaboradores [8] apresentaram o composto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  formado por camadas de óxido de cobalto que possui transição supercondutora. Guardadas as proporções, os supercondutores de óxido de cobalto apresentam algumas características semelhantes ao óxidos de cobre. A mais óbvia semelhança, já observada por Takada e colaboradores [8], é que ambos supercondutores são formados por camadas de óxidos de metais de transição e apresentam fraco acoplamento entre as camadas, figuras 1.1 e 1.3. Em contraste, as camadas dos óxidos de cobre supercondutores apresentam estruturas próxima da quadrada, enquanto os óxidos de cobalto apresentam estrutura triangular. Na próxima seção, será apresentado o composto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  e algumas características que os assemelham e diferenciam dos óxidos de cobre supercondutores.



## 1.2 O composto $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

A supercondutividade em compostos de cobalto foi pela primeira vez observada por Takada e colaboradores [8] com o composto de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $x \approx 0.35$  e  $y \approx 1.3$ ), que apresenta fase supercondutora numa temperatura próxima de 5 K. Esse composto é formado por planos de  $\text{CoO}_2$  intercalados por camadas isolantes de íons de Na e moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , ver figura 1.3. Uma característica importante neste composto é o aumento da separação dos planos de  $\text{CoO}_2$  quando há o processo de hidratação. Esta separação, juntamente com a dopagem eletrônica parece ser essencial para a supercondutividade.

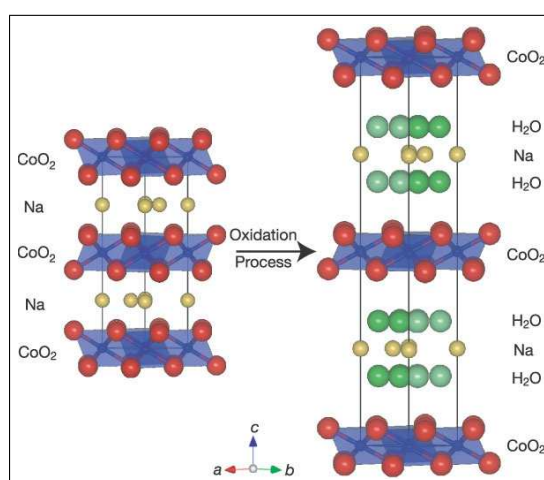


Figura 1.3: O efeito da hidratação é o de aumentar a separação dos planos de  $\text{CoO}_2$  [8].

Ainda no trabalho de Takada [8], são apresentados resultados da susceptibilidade magnética (figura 1.4(a)) e resistividade (figura 1.4(b)) em função da temperatura, para diferentes campos magnéticos aplicados. Para um campo de 20 Oe há uma queda abrupta na susceptibilidade magnética próxima a 5 K tanto para o processo de ZFC (resfriamento com campo nulo) quanto para o processo FC (resfriamento com campo aplicado), indicando a fase supercondutora. Nas medidas de resistividade, um queda próximo a 4 K suporta a transição supercondutora. A transição supercondutora torna-se suave com o aumento do campo magnético e não foi observado declínio na resistividade para valores de campo magnético acima de 50 kOe. A temperatura crítica observada nos resultados de resistividade é ligeiramente diferente da obtida através de medidas magnéticas, e esta diferença pode ser devida a variação da concentração de água na amostra. A concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  depende da umidade na atmosfera, e a supercondutividade é fortemente suprimida para amostras com baixa concentração de  $\text{H}_2\text{O}$ .

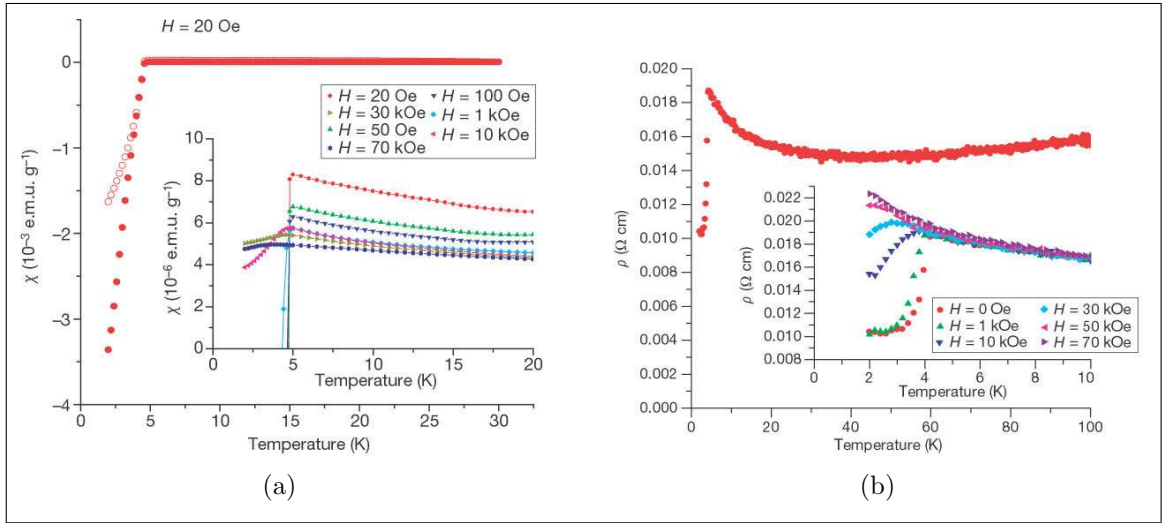


Figura 1.4: Susceptibilidade 1.4(a) e resistividade 1.4(b) em função da temperatura [8].

### 1.2.1 O efeito da hidratação

A supercondutividade pode ser facilmente destruída pela remoção das moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , ocasionando a diminuição entre as camadas  $\text{CoO}_2$  que evidenciam a bidimensionalidade do composto. A comparação entre as estruturas de bicamadas (BLH) e monocamadas (MLH) hidratadas [9, 10] de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (figura 1.5 (b) e (c), respectivamente) mostra que a densidade de portadores não é suficiente para explicar o estado supercondutor.

Chama-se de bicamadas a estrutura do composto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , onde o processo de hidratação acrescenta moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  entre os planos de  $\text{CoO}_2$  formando uma espécie de sanduíche de íons Na, aumentando de  $5.5 \text{ \AA}$  para  $9.8 \text{ \AA}$  a distância entre os planos  $\text{CoO}_2$  (1.5(b)). Num posterior processo de desidratação parcial [9] no composto de bicamadas, o resultado é a estrutura de monocamadas (figura 1.5(c)). As moléculas  $\text{H}_2\text{O}$  e os íons de Na estão no mesmo plano, diminuindo a distância intercamadas de  $9,8 \text{ \AA}$  para  $6,9 \text{ \AA}$ , com desaparecimento da supercondutividade. No processo de desidratação parcial a concentração dos íons de Na nunca é afetada. Apenas no composto de bicamadas há o estado supercondutor, embora os dois (BLH e MLH) estejam hidratados.

O composto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  pode apresentar uma estrutura ligeiramente diferente [9, 10] do composto descrito anteriormente e mostrado na figura 1.5(a). O prévio supercondutor [8] é formado por duas camadas periódicas de octaedros de cobalto e oxigênio, rotadas de sessenta graus umas com respeito as outras, caracterizado pela nomenclatura P2, (figuras 1.3 e 1.5(a)).

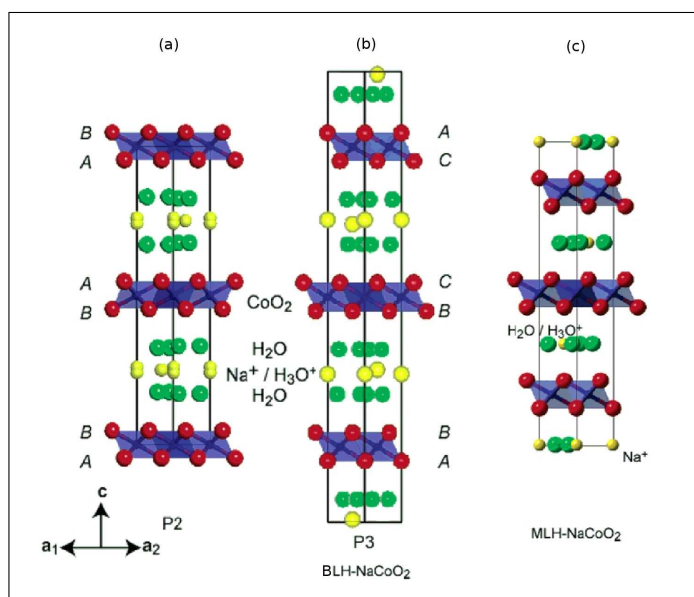


Figura 1.5: Existência de dois tipos de estruturas para o composto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  que apresentam a mesma temperatura crítica ((a) e (b)). (c) apresenta o composto hidratado não supercondutor (adaptado de [9]).

O novo tipo de estrutura é caracterizado pela nomenclatura P3, e difere na forma de empilhamento das camadas de  $\text{CoO}_2$ , onde agora há três camadas periódicas de  $\text{CoO}_2$ , (figura 1.5(b)). O mesmo tipo de variação da temperatura crítica dependente da distância entre as camadas de  $\text{CoO}_2$  foi encontrado para essa nova estrutura [10,11]. As temperaturas críticas idênticas observadas nos supercondutores de duas camadas e três camadas (P2 e P3) demonstram que eles são eletronicamente equivalentes e os estados eletrônicos, que se estendem de uma camada para a próxima, não influenciam criticamente a supercondutividade por ser de natureza essencialmente bidimensional. Finalmente, o experimento realizado por Lorenz e colaboradores [12] reforça a idéia de que a grande distância entre os planos de  $\text{CoO}_2$  é fundamental para o aparecimento de estado supercondutor, pois há uma diminuição da temperatura crítica  $T_c$  quando a pressão hidrostática é aumentada.

### 1.2.2 O composto $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ e a dopagem eletrônica

Medidas da variação da susceptibilidade magnética  $\chi$  e da resistência elétrica  $\rho$  em função da temperatura, para diferentes concentrações de  $x$  em  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [13], revelam a versatilidade desse composto (figura 1.6), num diagrama bastante exótico. A característica dominante no plano  $T \times x$  é o estreito estado isolante, para  $x \sim \frac{1}{2}$ , que separa duas fases metálicas distintas. Abaixo de  $x \sim \frac{1}{2}$  há um “metal paramagnético” com grande condutividade, enquanto acima de  $x \sim \frac{1}{2}$ , há um estado metálico “Curie-Weiss”, onde a linearidade de  $T$  da resistividade coexiste com uma susceptibilidade magnética do tipo

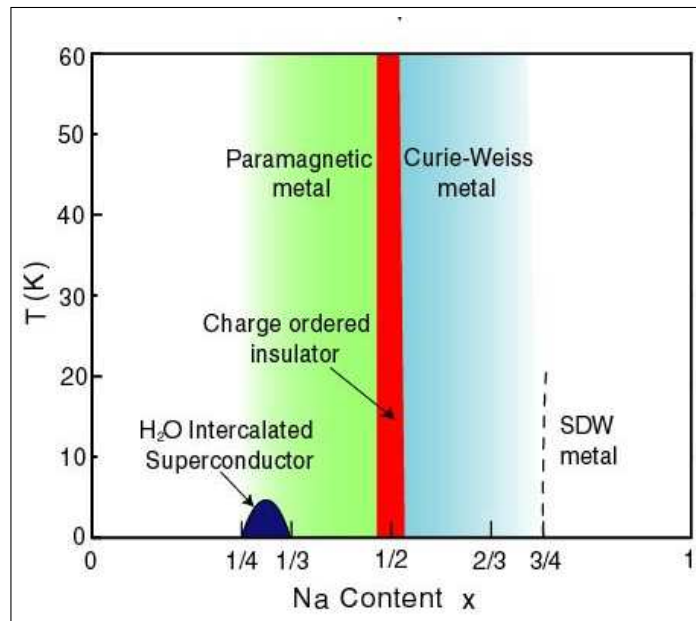


Figura 1.6: Variação da temperatura pela concentração de Na [13].

Curie-Weiss.

Para uma dopagem  $x \sim \frac{2}{3}$  o composto é conhecido por ter um grande poder termoelétrico [14] ( $100 \mu\text{V}/\text{K}$  a  $300 \text{ K}$ ), juntamente com uma baixa resistividade ( $200 \mu\Omega\text{cm}$ ) planar  $\rho_a$ . A resistividade é anisotrópica tanto em magnitude quanto na dependência com a temperatura. A relação entre a resistividade planar e a perpendicular,  $\rho_c/\rho_a$ , vai a 200 para  $4,2 \text{ K}$ , evidenciando o caráter quase bidimensional esperado da estrutura de camadas do composto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . O estado supercondutor é obtido para uma dopagem entre  $\frac{1}{4}$  e  $\frac{1}{3}$  quando é intercalado água entre os planos de  $\text{CoO}_2$ . O estudo realizado por Schaak e colaboradores [15] demonstra que há uma correlação máxima entre a temperatura crítica e a concentração de Na (figura 1.7), como no caso dos supercondutores cupratos discutido na seção 1.1.

Uma maneira de verificar como a concentração de Na influencia o estado supercondutor é através da descrição da distribuição eletrônica do cobalto na presença do potencial cristalino octaédrico dos oxigênios. A teoria do campo cristalino visa explicar como podemos entender a variação da energia em compostos com diferentes arranjos periódicos. Quando estamos trabalhando com os metais de transição, que tem as camadas  $d$  semi-preenchidas, a separação dos níveis degenerados de energias dessas camadas é influenciada pela presença do potencial cristalino devido a estrutura. No caso dos compostos de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , os planos de  $\text{CoO}_2$  são formados por octaedros distribuídos numa rede triangular. No centro do octaedro está localizado o Co, enquanto nos vértices estão os oxigênios, ver figura 1.8. O átomo de cobalto possui número atômico 27 e uma distribuição orbital

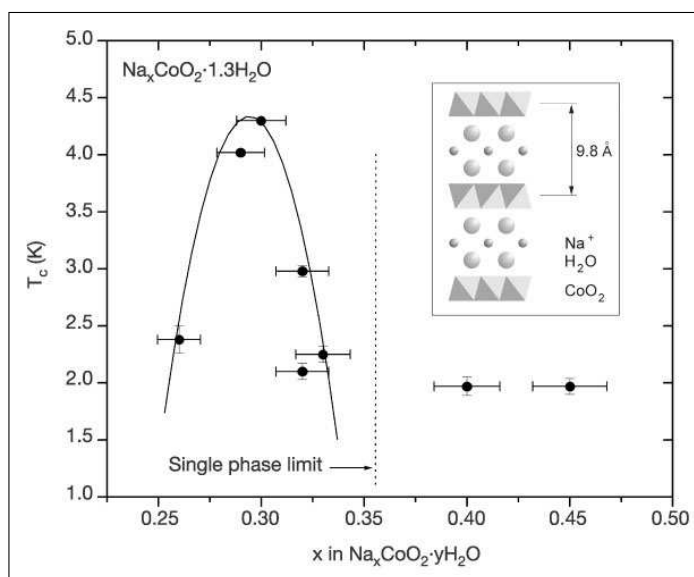


Figura 1.7: Variação da temperatura crítica com a dopagem [15].

$[\text{Ar}]3d^74s^2$ . No plano  $\text{CoO}_2$ , a valência do Co é  $4+$ , que corresponde a um íon  $3d^5$ .

O nível  $3d$  possui cinco orbitais. Cada orbital tem degenerescência de spin e a mesma probabilidade de estarem ocupados. Com a formação da estrutura octaédrica pelos oxigênios, os cinco orbitais degenerados deixam de ser energeticamente equivalentes: os orbitais que possuem lóbulos posicionados ao longo das direções dos vértices do octaedro terão uma menor probabilidade de estarem ocupados devido a repulsão Coulombiana causada pelos elétrons dos oxigênios, enquanto os orbitais que não estão nessas direções serão mais favoráveis à ocupação. Assim, devido ao potencial cristalino octaédrico, o nível  $3d$  se separa em outros dois:  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) e  $e_g$  ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2+y^2}$ ), onde  $t_{2g}$  é o orbital de menor energia de acordo com as considerações realizadas acima. Na figura 1.9 temos um esquema desses orbitais.

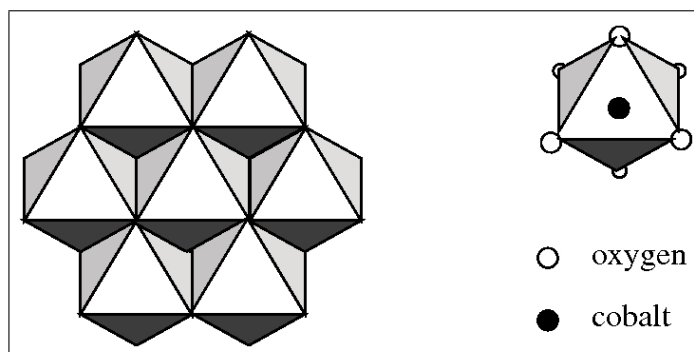


Figura 1.8: Planos de  $\text{CoO}_2$  formando uma rede triangular [16].

Resultados obtidos sobre as propriedades geométricas do  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  mostram a existência de dois tipos de íons de cobalto que ocupam sítios distintos. A presença dos dois

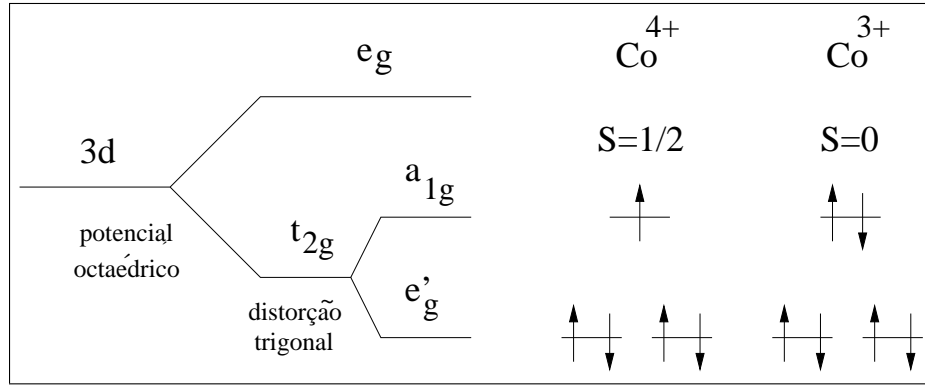


Figura 1.9: Separação dos níveis atômicos decorrentes da estrutura octaédrica e posteriormente a distorção trigonal.

íons provoca uma diferença entre as distâncias dos oxigênios aos íons de cobalto. Em um modelo ideal da estrutura de  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , os Co e os O formariam camadas com contornos octaédricos posicionados numa rede triangular. Porém, a distorção do octaedro devido a diferença nas distâncias dos cobaltos aos oxigênios sempre existe. Apesar da diferença dessas distâncias não ser muito grande, é responsável por uma variação no ângulo da ligação Co-O-Co, de  $90^\circ$  para o octaedro perfeito, passando a variar entre  $96,2^\circ$  a  $97^\circ$  [17]. A variação no ângulo da ligação é responsável por uma distorção trigonal no octaedro causando uma separação no nível de menor energia  $t_{2g}$ . O nível  $t_{2g}$  é separado em dois: um nível duplamente degenerado  $e'_g$  (diferente do  $e_g$  anterior) situado abaixo de  $t_{2g}$ , e outro,  $a_{1g}$ , situado acima.

$$a_{1g} = (d_{xy} + d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{3}$$

$$e'_g = [(d_{zx} - d_{yz})/\sqrt{2}, (-2d_{xy} + d_{yz} + d_{zx})/\sqrt{6}]$$

Dos cálculos da estrutura de eletrônica e da densidade de estados, é mostrado por Singh [18] que o nível  $2p$  do O se estende de -7 a -2 eV, relativo a energia de Fermi  $E_f$ . Este nível está claramente separado do nível  $3d$  do metal de transição, que está posicionado acima. A hibridização dos níveis  $d$  do Co e  $p$  do O é fraca. O nível  $d$  é separado nos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  por aproximadamente 2.5 eV devido ao campo cristalino octaédrico. Há uma clara separação entre esses níveis devido as estreitas larguras de banda. As larguras dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  são 1.6 eV e 1.2 eV, respectivamente. O  $E_f$  está situado no topo do nível  $t_{2g}$ , abaixo da borda da banda, correspondendo a 0.5 buracos por íon de cobalto (1 buraco por célula unitária). As seis bandas comprimidas do nível  $t_{2g}$  são posteriormente separadas pela distorção trigonal em duas bandas  $a_{1g}$  e quatro bandas  $e'_g$ . Embora estas bandas possam se superpor e uma mistura pode ser obtida, elas estão bastante separadas em energia

devido a distorção trigonal. No composto  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ , os estados no topo da banda  $t_{2g}$  tem característica dominante  $a_{1g}$ . As figuras 1.10(a) e 1.10(b) ilustram a superfície de Fermi e a estrutura de bandas para  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  no espaço  $\vec{k}$  [18], respectivamente. Em torno do ponto central  $\Gamma$  há uma grande região cilíndrica com característica dominante  $a_{1g}$ , enquanto há pequenas regiões centradas a  $2/3$  do caminho de  $\Gamma - K$  que possuem características de uma mistura de  $a_{1g}$  e  $e'_g$ .

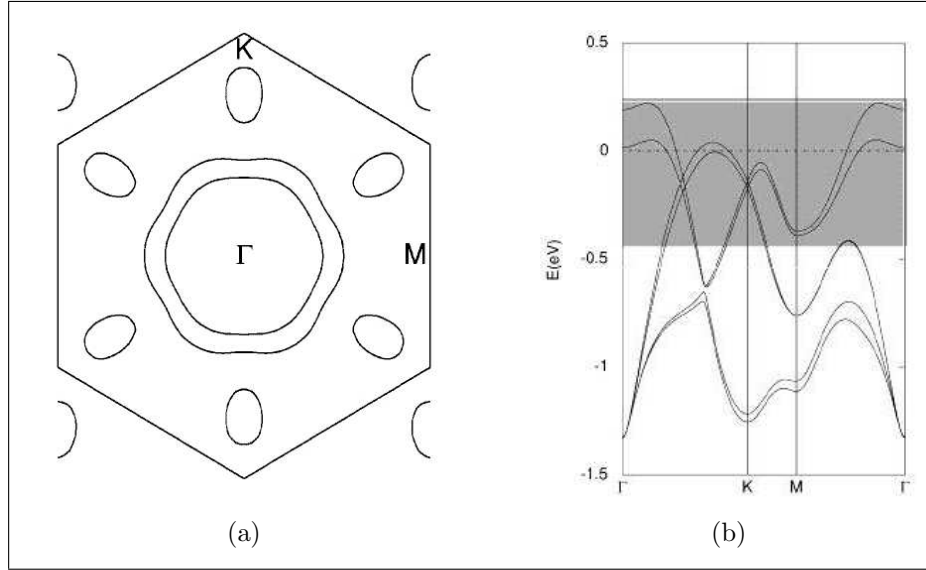


Figura 1.10: Superfície de Fermi (a) e estrutura de bandas (b) para o composto  $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$  [18]. A referência horizontal em (b) representa o nível de Fermi, enquanto a área sombreada indica a predominância do nível  $a_{1g}$ .

Os experimentos de *ARPES* (Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy) [19, 20] encontram somente a grande região central da superfície de Fermi. Isto, a princípio, justifica o modelo de uma banda adotado neste trabalho.

Devido a forte afinidade eletrônica do oxigênio, o papel do sódio no  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  é o de ceder seus elétrons para o cobalto. A valência do cobalto para a camada  $\text{CoO}_2$  é  $\text{Co}^{4+}$  [16], que corresponde a um íon  $3d^5$ . Como vimos, o potencial cristalino octaédrico juntamente com a distorção trigonal são responsáveis pelo levantamento da degenerescência orbital da camada  $d$ . Assim, o estado  $\text{Co}^{4+}$  tem uma configuração eletrônica  $e_g^4 a_{1g}^1$ , que corresponde a um spin =  $1/2$ . No composto  $\text{NaCoO}_2$ , temos íons  $\text{Co}^{3+}$  com uma configuração eletrônica  $e_g^4 a_{1g}^2$  que corresponde à spin zero. Neste cenário, a adição de Na com concentração maior que zero ( $x > 0$ ) no  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , resulta na adição de  $x$  elétrons por cobalto na banda semi preenchida. Assim, o nível ótimo de dopagem eletrônica para a supercondutividade ( $x = 0,3$ ) representa a adição de 0,3 elétrons na banda semi preenchida [15].

### 1.3 Algumas propriedades

Há diversos experimentos que nos levam a diferentes conclusões a respeito do tipo de supercondutividade que estamos tratando. O artigo de Takada e colaboradores [8] já sugere uma semelhança no tratamento com os óxidos de cobre supercondutores. Nos óxidos de cobre, a supercondutividade ocorre na rede quadrada  $\text{CuO}_2$ , onde os íons  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S=1/2$ ) são ordenados antiferromagneticamente nos planos  $\text{CuO}_2$ . Com uma baixa concentração de dopantes (buracos ou elétrons), o antiferromagnetismo é suprimido e o sistema pode estabilizar o estado supercondutor. Por analogia, o composto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  pode ser considerado um sistema eletronicamente dopado com rede de baixo spin  $\text{Co}^{4+}$  ( $S=1/2$ ) com uma densidade eletrônica determinada por  $x \approx 0,35$  por átomo de cobalto.

Sakurai e colaboradores [21], que são o mesmo grupo que observou o estado supercondutor em  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , realizaram experimentos de susceptibilidade magnética e encontraram indícios de supercondutividade não convencional. Através da medida dos valores dos campos críticos  $H_{c1}=28.1$  Oe e  $H_{c2}=61$  T é possível calcular parâmetros tais como o comprimento de coerência  $\xi$ , o comprimento de penetração  $\lambda$  e o parâmetro de Ginzburg-Landau  $\kappa$ . São encontrados os resultados  $\xi=2.32$  nm,  $\lambda=5.68 \times 10^2$  nm e  $\kappa=244$ . Esses valores são semelhantes aos encontrados para o caso dos cupratos, citado anteriormente.

Medidas do campo crítico  $H_{c2}(T)$  também foram realizadas por Maška e colaboradores [22], que encontraram uma dependência incomum com a temperatura no regime de campo fraco, havendo uma mudança abrupta na curva  $H_{c2} \times T$ . Os resultados são interpretados como uma transição de supercondutividade singleto para tripleto induzida pelo campo magnético (figura 1.11). Essa curva pode ser ajustada por duas funções lineares, mostrando a existência de dois regimes. Um regime de campo fraco, com  $H_{c2}(0)=5.2$  T, e outro de maior campo magnético, com  $H_{c2}(0)=28$  T. Tal configuração pode ter origem na competição entre os parâmetros de ordem supercondutores, singleto e tripleto, que tem temperaturas de transição próximas mas diferentes dependências de  $H_{c2}$  com a temperatura.

Até o presente, o mecanismo de supercondutividade é fortemente debatido e a simetria do parâmetro de ordem supercondutor tem ganhado atenção significativa, embora ainda seja controverso. Como por exemplo, os experimentos de *Ressonância Magnética Nuclear* (RMN) apresentam resultados contraditórios a respeito da simetria do parâmetro supercondutor. Enquanto os resultados de RMN indicam que a simetria não é convencio-



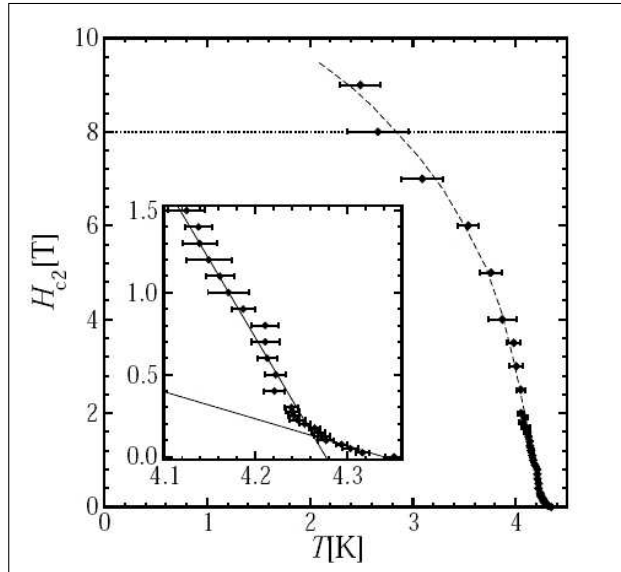


Figura 1.11: Variação do Campo crítico  $H_{c2}$  pela temperatura, ver [22].

nal (simetrias  $d$ ,  $p$ , ...), não há acordo se a supercondutividade é do tipo singleto [23] ou tripleto [24].

As teorias baseadas no modelo  $t$ - $J$  sustentam a idéia que o parâmetro de ordem supercondutor é do tipo singleto  $d_{x^2-y^2} \pm id_{xy}$  [16,25,26]; já as teorias baseadas numa combinação de análise da simetria da superfície de Fermi e cálculos numéricos da estrutura eletrônica do estado normal, especulam sobre um parâmetro de ordem supercondutor do tipo tripleto  $p_x \pm ip_y$  e  $f$  [27,28].

O estudo de materiais supercondutores não convencionais são de grande interesse tanto tecnológico como também acadêmico. Os interesses tecnológicos vem principalmente da possibilidade de se obter materiais com altas temperaturas críticas e estados supercondutores mistos com efeitos magnéticos, entre outros. Os interesses acadêmicos, que são muitos, estão ligados a construção de um nova teoria que possa explicar como o estado supercondutor pode ser estabilizado frente a uma interação atrativa dos elétrons, sem a presença de fônons como agentes formadores dos pares de Cooper. O estudo da simetria do parâmetro de ordem supercondutor pode indicar como esta interação ocorre, mas não porque ela ocorre. No caso específico do composto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , a alta temperatura crítica não é o fator que chama a atenção, no caso ela é baixa, mas sim a sua estrutura que o torna bastante peculiar. Formado por uma rede triangular, este composto apresenta frustração geométrica, o que pode indicar a ocorrência de efeitos magnéticos e supercondutores superpostos.

Neste capítulo vimos algumas propriedades marcantes dos compostos  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

---

supercondutores e o não consenso quanto as interpretações referentes ao tipo de pareamento supercondutor. Neste contexto, este trabalho sobre os compostos  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ , visa a obter um maior esclarecimento sobre a simetria mais provável da fase supercondutora.

## 2 Modelo triangular para $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

### 2.1 O modelo teórico

O ponto de partida para a construção do sistema é o Hamiltoniano de Hubbard estendido, representado na forma

$$\mathcal{H} = H_{tU} + H_V + H_J, \quad (2.1)$$

com

$$H_{tU} = -t \sum_{\langle ij \rangle \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c.c.) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (2.2)$$

$$H_V = \frac{V}{2} \sum_{\langle ij \rangle \sigma \sigma'} n_{i\sigma} n_{j\sigma'} \quad (2.3)$$

$$H_J = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.4)$$

onde a soma é realizada sobre os primeiros sítios vizinhos  $\langle ij \rangle$ .  $H_{tU}$  é o Hamiltoniano de Hubbard usual, com  $t$  representando o salto de uma partícula do sítio  $i$  para o sítio vizinho  $j$  e  $U$  o termo de energia potencial local.  $H_V$  e  $H_J$  são as interações de muitos corpos, onde  $V$  representa o potencial Coulombiano entre os sítios vizinhos e  $J$  a interação de troca. O operador  $c_{i\sigma}^\dagger$  ( $c_{i\sigma}$ ) cria (aniquila) uma partícula no sítio  $i$  com spin  $\sigma$  e  $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  é o operador número de partículas.

$H_J$  pode ainda ser expresso na forma

$$H_J = -J \sum_{\langle ij \rangle} \left[ \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_{iz} S_{jz} \right]$$

onde  $S^+ = c_{\downarrow}^\dagger c_{\uparrow}$  e  $S^- = c_{\uparrow}^\dagger c_{\downarrow}$ . Em termos dos operadores de criação e destruição,  $H_{tU}$  pode

ser reescrito como

$$\begin{aligned}
H_J &= -J \sum_{\langle ij \rangle} \left[ \frac{1}{2} \left( c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \right) + \frac{1}{4} (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}) (n_{j\uparrow} - n_{j\downarrow}) \right] \\
&= -J \sum_{\langle ij \rangle} \left[ \frac{1}{2} \left( -c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{j\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} \right) + \frac{1}{4} \sum_{\sigma} (n_{i\sigma} n_{j\sigma} - n_{i\sigma} n_{j\bar{\sigma}}) \right]. \quad (2.5)
\end{aligned}$$

Definindo a soma,  $H_V + H_J \equiv H_{VJ}$ , temos

$$H_{VJ} = \frac{V}{2} \sum_{\langle ij \rangle \sigma \sigma'} n_{i\sigma} n_{j\sigma'} - J \sum_{\langle ij \rangle} \left[ \frac{1}{2} \left( -c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{j\uparrow} - c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} \right) + \frac{1}{4} \sum_{\sigma} (n_{i\sigma} n_{j\sigma} - n_{i\sigma} n_{j\bar{\sigma}}) \right] \quad (2.6)$$

Podemos reescrever o  $H_{VJ}$  numa forma bastante simplificada,

$$\begin{aligned}
H_{VJ} &= \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left[ -\frac{1}{2} \left( V - \frac{J}{2} \right) c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{j\sigma} - \frac{1}{2} \left( V + \frac{J}{2} \right) c_{i\sigma}^\dagger c_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma} c_{j\bar{\sigma}} \right] \\
&\quad + \frac{J}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \left[ \left( c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} c_{j\uparrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} \right) \right]. \quad (2.7)
\end{aligned}$$

Assim,  $\mathcal{H} = H_{tU} + H_{VJ}$ .

Tratamos  $H_{VJ}$  por meio de uma aproximação de campo médio, com a forma:

$$AB \approx \langle A \rangle B + A \langle B \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (2.8)$$

onde  $A$  e  $B$  são operadores. No nosso caso,  $A$  e  $B$  são produtos de operadores criação e/ou destruição de partículas que obedecem a estatística de Fermi-Dirac. O valor de  $\langle A \rangle \langle B \rangle$  contribui apenas para a renormalização da energia e será aqui omitido. Reescrevendo a equação (2.7) com o auxílio dessa aproximação obtemos,

$$\begin{aligned}
H_{VJ} \approx H_{VJ}^{cm} &= \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left\{ -\frac{1}{2} \left( V - \frac{J}{2} \right) \left[ \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}^\dagger \rangle c_{i\sigma} c_{j\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}^\dagger \langle c_{i\sigma} c_{j\sigma} \rangle \right] \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \left( V + \frac{J}{2} \right) \left[ \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\bar{\sigma}}^\dagger \rangle c_{i\sigma} c_{j\bar{\sigma}} + c_{i\sigma}^\dagger c_{j\bar{\sigma}}^\dagger \langle c_{i\sigma} c_{j\bar{\sigma}} \rangle \right] \right\} \\
&\quad + \frac{J}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \left\{ \left[ \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger \rangle c_{i\downarrow} c_{j\uparrow} + c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}^\dagger \langle c_{i\downarrow} c_{j\uparrow} \rangle \right] \right. \\
&\quad \left. + \left[ \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger \rangle c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} + c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow}^\dagger \langle c_{i\uparrow} c_{j\downarrow} \rangle \right] \right\}. \quad (2.9)
\end{aligned}$$

Com um pouco de álgebra podemos reunir as médias da equação (2.9) e obter uma ex-

pressão que nos levará a uma notação mais compacta:

$$\begin{aligned}
H_{VJ} = \sum_{\langle ij \rangle \sigma} \left\{ -\frac{1}{2} \left( V - \frac{J}{2} \right) \left[ \langle c_{i\sigma} c_{j\sigma} \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}^\dagger + c.c. \right] \right. \\
-\frac{1}{4} \left( V - \frac{J}{2} \right) \left[ \langle c_{i\sigma} c_{j\bar{\sigma}} + c_{i\bar{\sigma}} c_{j\sigma} \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\bar{\sigma}}^\dagger + c.c. \right] \\
\left. -\frac{1}{4} \left( V + \frac{3J}{2} \right) \left[ \langle c_{i\sigma} c_{j\bar{\sigma}} - c_{i\bar{\sigma}} c_{j\sigma} \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\bar{\sigma}}^\dagger + c.c. \right] \right\}. \quad (2.10)
\end{aligned}$$

Na forma acima, o tipo de pareamento supercondutor fica melhor evidenciado através das médias dos pares obtidos. Os pareamentos ocorrerão com spin total  $S = 0$  e  $S = 1$ , chamados de pareamentos singleto e tripleto respectivamente. Os pareamentos singleto, local e estendido, são representados pelas médias  $\langle c_{i\sigma} c_{i\bar{\sigma}} \rangle$  e  $\langle c_{i\sigma} c_{j\bar{\sigma}} - c_{i\bar{\sigma}} c_{j\sigma} \rangle$ . Os pareamentos tripleto são representados pelas médias  $\langle c_{i\sigma} c_{j\sigma} \rangle$  para  $S_z = \pm 1$ , e  $\langle c_{i\sigma} c_{j\bar{\sigma}} + c_{i\bar{\sigma}} c_{j\sigma} \rangle$  para  $S_z = 0$ . Os parâmetros  $V_s$  e  $V_t$  medem respectivamente a intensidade das interações singleto e tripleto, onde  $V_t = -\frac{1}{2} \left( V - \frac{J}{2} \right)$  e  $V_s = -\frac{1}{2} \left( V + \frac{3J}{2} \right)$ .

Os valores médios acima verificam as seguintes operações de simetria: os pareamentos singleto são pares frente a inversão de posição e ímpares frente a troca de spins, enquanto os pareamentos tripleto são ímpares na inversão de posição e pares na troca de spin.

No modelo em questão, a soma sobre os sítios  $i$  e  $j$  é realizada sobre os primeiros vizinhos da rede triangular. Estes índices representam a posição que os sítios ocupam no espaço real. De uma forma geral, se o sítio  $i$  estiver posicionado a uma distância  $\vec{R}_i$  da origem escolhida para o sistema, seus primeiros vizinhos,  $j$ , serão representados por  $\vec{R}_j = \vec{R}_i + \vec{\delta}$ , onde  $\vec{\delta}$  é um vetor unitário, ver figura 2.1(a). Assim, a soma sobre  $\langle ij \rangle$  deve ser substituída por uma soma sobre  $i$  e  $\vec{\delta}$ , com  $\vec{\delta}$  assumindo os seguintes valores:

$$\vec{\delta} = \vec{a}, \vec{b}, \vec{b} - \vec{a}, -\vec{a}, -\vec{b}, \vec{a} - \vec{b} \quad (2.11)$$

$$|\vec{\delta}| = 1 \quad (2.12)$$

Na notação usada, substituímos  $j$  (o primeiro vizinho de  $i$ ) por  $i + \delta$ , lembrando ainda que estes índices são entendidos como vetores de posição,  $\vec{R}_j = \vec{R}_i + \vec{\delta}$ . Escrevemos os pareamentos supercondutores singleto e tripleto na forma:

$$\begin{aligned}
\Delta_o^{\sigma\bar{\sigma}} &= \langle c_{i\sigma} c_{i\bar{\sigma}} \rangle & \longrightarrow & (\Delta_o^{\sigma\bar{\sigma}})^\dagger = \Delta_o^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} = \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma}^\dagger \rangle \\
\Delta_{1\vec{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}} &= \frac{1}{2} \langle c_{i\sigma} c_{i+\delta, \bar{\sigma}} - c_{i\bar{\sigma}} c_{i+\delta, \sigma} \rangle & \longrightarrow & (\Delta_{1\vec{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}})^\dagger = \Delta_{1\vec{\delta}}^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} = \frac{1}{2} \langle c_{i+\delta, \bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma}^\dagger - c_{i+\delta, \sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle \\
\Delta_{2\vec{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}} &= \frac{1}{2} \langle c_{i\sigma} c_{i+\delta, \bar{\sigma}} + c_{i\bar{\sigma}} c_{i+\delta, \sigma} \rangle & \longrightarrow & (\Delta_{2\vec{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}})^\dagger = \Delta_{2\vec{\delta}}^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} = \frac{1}{2} \langle c_{i+\delta, \bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma}^\dagger + c_{i+\delta, \sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle \\
\Delta_{2\vec{\delta}}^{\sigma\sigma} &= \langle c_{i\sigma} c_{i+\delta, \sigma} \rangle & \longrightarrow & (\Delta_{2\vec{\delta}}^{\sigma\sigma})^\dagger = \Delta_{2\vec{\delta}}^{\dagger\sigma\sigma} = \langle c_{i+\delta, \sigma}^\dagger c_{i\sigma}^\dagger \rangle
\end{aligned} \tag{2.13}$$

Os índices 0 e 1 indicam os pareamentos singleto local e estendido, enquanto o índice 2 indica os pareamentos tripleto. O índice  $i$  não é indicado nos pareamentos supercondutores  $\Delta$ , devido as suposições seguintes:

- o pareamento intra-sítio na média é o mesmo para cada sítio

$$\Delta_o^{\sigma\bar{\sigma}} = \frac{1}{N} \sum_i \langle c_{i\sigma} c_{i\bar{\sigma}} \rangle \tag{2.14}$$

- os pareamentos inter-sítios dependerão da fase relativa dos vizinhos mais próximos, como na figura 2.1(b)

$$\begin{aligned}
\Delta_{1\vec{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}} &= \frac{1}{2N} \sum_i \langle c_{i\sigma} c_{i+\delta, \bar{\sigma}} - c_{i\bar{\sigma}} c_{i+\delta, \sigma} \rangle \\
\Delta_{2\vec{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}} &= \frac{1}{2N} \sum_i \langle c_{i\sigma} c_{i+\delta, \bar{\sigma}} + c_{i\bar{\sigma}} c_{i+\delta, \sigma} \rangle \\
\Delta_{2\vec{\delta}}^{\sigma\sigma} &= \frac{1}{N} \sum_i \langle c_{i\sigma} c_{i+\delta, \sigma} \rangle.
\end{aligned} \tag{2.15}$$

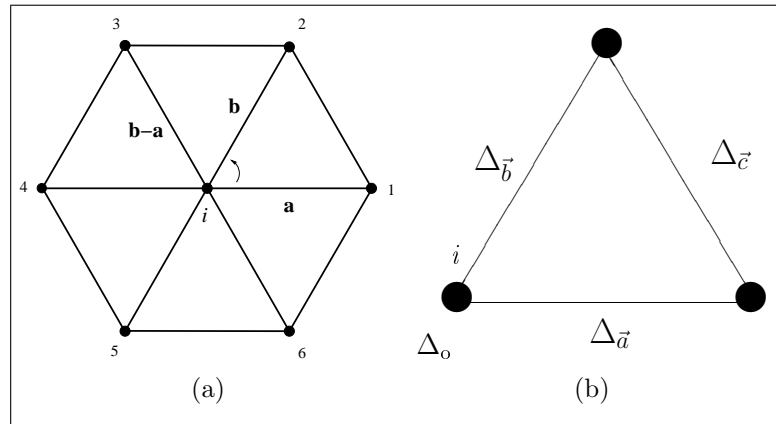


Figura 2.1: (a) Rede triangular:  $i$  indica um sítio da rede e os vetores  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  e  $\mathbf{b}-\mathbf{a}(=\mathbf{c})$  indicam as posições dos primeiros seis vizinhos desse sítio na rede triangular. (b) pareamentos supercondutores local  $\Delta_o$  e entre os primeiros vizinhos  $\Delta_{\vec{\delta}}$ .

Explicitamos os casos não locais com uma notação bastante simplificada,

$$|\Delta_{1(2)\vec{\delta}}| = \Delta_{1(2)} \quad (2.16)$$

onde os módulos dos pareamentos entre os primeiros vizinhos são iguais para cada tipo de supercondutividade (singleto e tripleto).

Identificando  $\Delta_{1(2)\vec{a}} = \Delta_{1(2)}$ , temos

$$\Delta_{1(2)\vec{b}} = e^{-i\theta} \Delta_{1(2)} \quad ; \quad \Delta_{1(2)\vec{c}} = e^{-i\phi} \Delta_{1(2)} \quad (2.17)$$

onde  $\theta$  e  $\phi$  são as fases relativas ao pareamento  $\Delta_{1(2)\vec{a}}$ . Estas fases estão associadas com o tipo de simetria contemplada no pareamento supercondutor. Podemos escrever

$$\sum_{\vec{\delta}} \Delta_{1(2)\vec{\delta}} = \Delta_{1(2)} \left( 1 + e^{-i\theta} + e^{-i\phi} \right). \quad (2.18)$$

Notamos ainda que

$$\begin{aligned} \Delta_{1-\vec{\delta}} &= \Delta_{1\vec{\delta}} \\ \Delta_{2-\vec{\delta}} &= -\Delta_{2\vec{\delta}}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Finalmente, o Hamiltoniano supercondutor na representação de Wannier

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= -t \sum_{i\vec{\delta}\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{i+\delta,\sigma} + c_{i+\delta,\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \\ &+ V_s \sum_{i\vec{\delta}\sigma} \left( \Delta_{1\vec{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}} c_{i\sigma}^\dagger c_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger - \Delta_{1\vec{\delta}}^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} c_{i\sigma} c_{i+\delta,\bar{\sigma}} \right) \\ &+ V_t \sum_{i\vec{\delta}\sigma\sigma'} \left( \Delta_{2\vec{\delta}}^{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{i+\delta,\sigma'}^\dagger - \Delta_{2\vec{\delta}}^{\dagger\sigma\sigma'} c_{i\sigma} c_{i+\delta,\sigma'} \right). \end{aligned} \quad (2.20)$$

Introduzindo a transformada de Fourier dos operadores criação e destruição

$$c_{i\sigma} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} c_{\vec{k}\sigma} \quad ; \quad c_{i\sigma}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \quad (2.21)$$

podemos reescrever o Hamiltoniano anterior na representação de espaço  $\vec{k}$ , com excessão do termo em  $H_U = \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}$ , o qual será tratado posteriormente numa aproximação de

maior ordem (do tipo Hubbard I),

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\vec{k}\sigma} \mathcal{E}(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \\ & + \sum_{\vec{k}\sigma} [\Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{-\vec{k}\bar{\sigma}}^\dagger - \Lambda_s^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma} c_{-\vec{k}\bar{\sigma}}] \\ & + \sum_{\vec{k}\sigma\sigma'} [\Lambda_t^{\sigma\sigma'}(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{-\vec{k}\sigma'}^\dagger - \Lambda_t^{\dagger\sigma\sigma'}(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma} c_{-\vec{k}\sigma'}]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

O termo  $\mathcal{E}(\vec{k})$  representa a dispersão da banda e é expresso por

$$\mathcal{E}(\vec{k}) = -2t \left( \cos k_x + 2 \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y \right). \quad (2.23)$$

Os termos  $\Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}$  e  $\Lambda_t^{\sigma\sigma'}$  representam os parâmetros de ordem supercondutores singlete e tripleto, definidos por

$$\Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k}) = V_s \sum_{\vec{\delta}} \Delta_{1\vec{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}} \quad (2.24)$$

$$\Lambda_t^{\sigma\sigma'}(\vec{k}) = V_t \sum_{\vec{\delta}} \Delta_{2\vec{\delta}}^{\sigma\sigma'} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}}. \quad (2.25)$$

## 2.2 Pareamentos supercondutores

A teoria BCS considera que o potencial Coulombiano entre os elétrons é um potencial atrativo constante, originado por fônons ( $V(\vec{k}, \vec{k}') = -V$ ). Esta condição resulta num parâmetro supercondutor,  $\Delta$ , independente do vetor de onda  $\vec{k}$ , e o mesmo para qualquer estado. Quando esta condição é relaxada e o problema é tratado no regime de acoplamento fraco ( $\Delta \ll k_B \theta_D$ ), sendo  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $\theta_D$  a temperatura de Debye, é considerado que o valor efetivo de  $V(\vec{k}, \vec{k}')$  depende apenas da direção  $\hat{k}$  e  $\hat{k}'$  dos vetores  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$ , ou seja  $V(\hat{k}, \hat{k}')$ . A equação autoconsistente para  $\Delta$  na teoria BCS é independente da energia para um dado ponto na superfície de Fermi, mas varia com a posição, tornando o pareamento anisotrópico. Esta equação é escrita como [6]

$$\Delta(\hat{k}) = \int V(\hat{k}, \hat{k}') \Delta(\hat{k}') dN' \int_0^{k\theta_D} (1 - 2f(E')) \frac{dE'}{E'}, \quad (2.26)$$

onde  $dN' = dS' / 4\pi^3 \hbar v'_F$  é o elemento de densidade de estados associado com a área  $dS'$  da superfície de Fermi,  $v'_F$  é a velocidade de Fermi e  $\hbar$  é a constante de Planck. Pode-se mostrar que se  $V(\vec{k}, \vec{k}')$  é sempre negativo, a solução de menor energia resulta num  $\Delta$  com a mesma fase e mesmo sinal em toda a superfície de Fermi. A variação do pareamento  $\Delta$



sobre a superfície de Fermi tem a mesma simetria da própria superfície e esta é a situação usual nos supercondutores convencionais. Se a superfície de Fermi tiver muitos pedaços, teremos valores diferentes de  $\Delta$  para os diferentes pedaços.

Os resultados usuais são os seguintes: se a solução é não degenerada, o pareamento  $\Delta(\hat{k})$  pode ser escolhido como real e a solução será autoestado dos operadores de simetria do cristal. Por outro lado, se o cristal tem um centro de simetria ou um plano de reflexão, então  $\Delta(\hat{k})$  deve ser *par* ou *ímpar* sob a operação de inversão através da origem do espaço  $\vec{k}$  ou sob a operação de reflexão. Então, se o pareamento supercondutor  $\Delta(\hat{k})$  não tem o mesmo sinal em toda superfície de Fermi, há regiões com sinais opostos separadas por linhas nodais. Pode-se mostrar que tais estados correspondem a pares com momentum angular não nulo, isto é, estados do tipo *d*, *p* e assim por diante. Se  $V(\vec{k}, \vec{k}')$  é sempre negativo, esses estados tem maior energia e não são acessíveis. Entretanto, se  $V(\vec{k}, \vec{k}')$  for positivo para algumas direções e fortemente dependente dessas direções, os pares podem preferir estes estados ao invés do estado *s* como na teoria BCS.

Portanto, em princípio, podemos determinar a simetria do pareamento através de uma distribuição da fase e/ou a posição dos nodos. Na prática, é a posição dos nodos frente a fase que pode ser inferida nos experimentos usuais de termodinâmica, transporte e ressonância magnética nuclear (RMN). Por conseguinte, a evidência das posições dos nodos tem sido muito usada para esclarecer a simetria do pareamento nos supercondutores não convencionais [17].

### Pareamento singleto:

Podemos reescrever o parâmetro supercondutor (2.24) usando a condição (2.19), como

$$\Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k}) = 2V_s \sum_{\vec{\delta}} \Delta_{1\vec{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}} \cos \vec{k} \cdot \vec{\delta}. \quad (2.27)$$

Pode-se ainda verificar que

$$\begin{aligned} \Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(-\vec{k}) &= \Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k}) \\ \Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k}) &= -\Lambda_s^{\bar{\sigma}\sigma}(\vec{k}) \end{aligned} \quad (2.28)$$

e

$$\left(\Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k})\right)^\dagger \equiv \Lambda_s^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{k}) = 2V_s \sum_{\vec{\delta}} \Delta_{1\vec{\delta}}^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} \cos \vec{k} \cdot \vec{\delta} \quad (2.29)$$

Consideramos dois tipos de pareamento singlete não locais: *s-estendido* e *d*. Para o pareamento tipo *s-estendido*, as correlações  $\Delta^\dagger$  não dependerão das fases relativas  $(\theta, \phi) = (0, 0)$ . Neste caso,

$$\Delta_{1\vec{a}}^\dagger = \Delta_{1\vec{b}}^\dagger = \Delta_{1\vec{c}}^\dagger = \Delta_1^\dagger. \quad (2.30)$$

Para o pareamento tipo *d*, teremos dependência nas fase relativas, que poderão assumir valores  $(\theta, \phi) = (\frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}), (\frac{4\pi}{3}, \frac{2\pi}{3})$ . Da relação (2.18), podemos escrever o parâmetro supercondutor singlete na forma geral

$$\Lambda_s^\dagger \bar{\sigma} \sigma(\vec{k}) = \Lambda_{sk}^\dagger \bar{\sigma} \sigma = \Delta_1^\dagger \bar{\sigma} \sigma \Theta_k, \quad (2.31)$$

onde  $\Theta_k$  descreve a forma do parâmetro supercondutor no espaço do vetor de onda  $\vec{k}$ :

$$\Theta_k = 2V_s \left( \cos k_x + e^{i\theta} \cos \left( -\frac{k_x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} k_y \right) + e^{i\phi} \cos \left( \frac{k_x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} k_y \right) \right) \quad (2.32)$$

### Pareamento tripleto:

Para a supercondutividade do tipo tripleto teremos pareamentos com spins paralelos ( $S_z = \pm 1$ ) e anti paralelos ( $S_z = 0$ ),

$$\Lambda_t^{\sigma\sigma'} \longrightarrow \begin{cases} \sigma' = \sigma & \Lambda_t^{\uparrow\uparrow}, \Lambda_t^{\downarrow\downarrow} \\ \sigma' = \bar{\sigma} & \Lambda_t^{\uparrow\downarrow} \end{cases}. \quad (2.33)$$

Escrevemos o parâmetro supercondutor tripleto usando a mesma estrutura mostrada no caso singlete. Assim, das equações (2.25) e (2.19), temos

$$\Lambda_t^{\sigma\sigma'}(\vec{k}) = 2iV_t \sum_{\vec{\delta}} \Delta_{2\vec{\delta}}^{\sigma\sigma'} \text{sen } \vec{k} \cdot \vec{\delta}. \quad (2.34)$$

Das relações de inversão do vetor de onda e troca de spins verificamos que

$$\begin{aligned} \Lambda_t^{\sigma\sigma'}(-\vec{k}) &= -\Lambda_t^{\sigma\sigma'}(\vec{k}) \\ \Lambda_t^{\sigma'\sigma}(\vec{k}) &= \Lambda_t^{\sigma\sigma'}(\vec{k}) \end{aligned} \quad (2.35)$$

e ainda

$$\left( \Lambda_t^{\sigma\sigma'}(\vec{k}) \right)^\dagger \equiv \Lambda_t^{\dagger\sigma\sigma'}(\vec{k}) = 2iV_t \sum_{\vec{\delta}} \Delta_{2\vec{\delta}}^{\dagger\sigma\sigma'} \text{sen } \vec{k} \cdot \vec{\delta} \quad (2.36)$$

Como no caso do pareamento singlete, temos aqui dois tipos de pareamentos, o tipo  $f$  com  $(\theta, \phi) = (0, 0)$  e o tipo  $p$  com  $(\theta, \phi) = \left(\frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}\right), \left(\frac{4\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}\right)$ . Assim, o parâmetro superconductor tripleto pode ser expresso por

$$\Lambda_t^{\dagger\sigma\sigma'}(\vec{k}) = \Lambda_{tk}^{\dagger\sigma\sigma'} = \Delta_2^{\dagger\sigma\sigma'} \Phi_{\vec{k}} \quad (2.37)$$

onde  $\Phi_k$  assume a forma

$$\Phi_k = 2iV_t \left( \text{sen } k_x + e^{i\theta} \text{sen} \left( -\frac{k_x}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} k_y \right) + e^{i\phi} \text{sen} \left( -\frac{k_x}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} k_y \right) \right) \quad (2.38)$$

## 2.3 Funções de Green

Apresentamos nesta seção um breve resumo da técnica das equações de movimento das funções de Green que é utilizada para a obtenção das quantidades físicas do nosso interesse. A função de Green retardada [29] é definida por

$$G_{AB}(z) = \ll A; B \gg_z, \quad (2.39)$$

onde  $A$  e  $B$  são dois operadores de Fermi quaisquer. A equação de movimento no espaço de frequências complexas  $z$ , é definida por

$$zG_{AB}(z) = \langle \{A, B\} \rangle + G_{[A, \mathcal{H}]B}(z). \quad (2.40)$$

onde  $\{ \dots \}$  representa o anticomutador e  $G_{[A, \mathcal{H}]B}(z)$  representa a função de Green de ordem mais alta

$$G_{[A, \mathcal{H}]B}(z) = \ll [A, \mathcal{H}]; B \gg_z. \quad (2.41)$$

A técnica das equações de movimento gera, sucessivamente, uma hierarquia de funções de Green com ordem mais alta devido as interações de muitos corpos presentes no Hamiltoniano modelo. Esta hierarquia pode ser truncada com algum tipo de aproximação, o que possibilita a construção de um sistema fechado de equações. Neste trabalho será usado um desacoplamento do tipo Hubbard I, que será descrito posteriormente.

Os valores médios que aparecem nas equações acima devem ser entendidos como médias sobre o ensemble grão canônico, uma vez que utilizamos operadores que não conser-

vam o número de partículas. Estas médias tem a definição

$$\langle O \rangle = \frac{\text{Tr} \left( e^{\beta \mathcal{H}} O \right)}{\text{Tr} \left( e^{\beta \mathcal{H}} \right)}, \quad (2.42)$$

com  $\beta = 1/k_B T$ , onde  $T$  representa a temperatura. O Hamiltoniano será então definido na forma

$$\vec{\mathcal{H}} \equiv \mathcal{H} - \mu n \quad (2.43)$$

sendo  $n = \sum_{i\sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  o operador número de partículas e  $\mu$  o potencial químico. Por simplicidade, nos referimos a  $\vec{\mathcal{H}}$  como  $\mathcal{H}$  ( $\vec{\mathcal{H}} \equiv \mathcal{H}$ ).

Identificando  $A = c_{\vec{k}\sigma}$  e  $B = c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$  em (2.39), por exemplo, podemos calcular o valor médio do número de partículas  $\langle n \rangle$ . A densidade de estados generalizada [30] no espaço  $\vec{k}$ - $z$ , com  $z = \omega + i\varepsilon$  sendo  $\omega$  e  $\varepsilon$  reais é definida por

$$\Pi(\vec{k}, \omega) = \frac{i}{2\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left( G(\vec{k}, \omega + i\varepsilon) - G(\vec{k}, \omega - i\varepsilon) \right). \quad (2.44)$$

Usando a propriedade que  $G(z^*) = [G(z)]^*$ , exceto no eixo real, podemos escrever

$$\Pi(\vec{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \Im \left\{ G(\vec{k}, \omega + i\varepsilon) \right\}. \quad (2.45)$$

O valor médio de  $n$  para  $T \neq 0$  fica então definido por

$$\langle n \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \int_{-\infty}^{\infty} \Pi(\vec{k}, \omega) f(\omega) d\omega \quad (2.46)$$

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

No modelo proposto, temos um sistema fechado envolvendo as quatro funções de Green abaixo:

$$\langle\langle c_{\vec{k}\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \rangle\rangle, \langle\langle c_{-\vec{k}\alpha}^\dagger; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \rangle\rangle, \langle\langle c_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \rangle\rangle \text{ e } \langle\langle c_{i\bar{\alpha}}^\dagger n_{i\alpha}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \rangle\rangle. \quad (2.47)$$

Para o cálculo destas funções de Green precisamos dos comutadores seguintes:

$$\begin{aligned} [c_{\vec{k}\sigma}, \mathcal{H}] &= \mathcal{E}(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma} + \frac{U}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_i} c_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \\ &\quad + 2 \sum_{\alpha} \left[ \Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k}) \delta_{\alpha\bar{\sigma}} + \Lambda_t^{\sigma\alpha}(\vec{k}) \right] c_{-\vec{k}\alpha}^\dagger, \end{aligned} \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned}
[c_{-\vec{k}\alpha}^\dagger, \mathcal{H}] &= -\mathcal{E}(\vec{k})c_{-\vec{k}\alpha}^\dagger - \frac{U}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} c_{i\alpha}^\dagger n_{i\bar{\alpha}} \\
&\quad - 2 \sum_{\alpha'} \left[ \Lambda_s^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}(\vec{k}) \delta_{\alpha'\bar{\alpha}} - \Lambda_t^{\dagger\alpha\alpha'}(\vec{k}) \right] c_{\vec{k}\alpha'}, \tag{2.49}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[c_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}, \mathcal{H}] &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}j} \mathcal{E}(\vec{p}) \left\{ e^{-i\vec{p}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \left( c_{i\sigma} c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\bar{\sigma}} + c_{j\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \right) \right. \\
&\quad \left. - e^{i\vec{p}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} c_{i\sigma} c_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \right\} + U c_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \\
&\quad + \frac{2}{N} \sum_{\vec{p}j\alpha} \left\{ e^{-i\vec{p}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \left( [\Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}) \delta_{\alpha\bar{\sigma}} + \Lambda_t^{\sigma\alpha}(\vec{p})] c_{j\alpha}^\dagger n_{i\bar{\sigma}} \right) \right. \\
&\quad \left. - [\Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}) \delta_{\alpha\sigma} - \Lambda_t^{\bar{\sigma}\alpha}(\vec{p})] c_{i\sigma} c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\alpha}^\dagger \right) \\
&\quad \left. + e^{i\vec{p}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \left[ \Lambda_s^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{p}) \delta_{\alpha\sigma} - \Lambda_t^{\dagger\bar{\sigma}\alpha}(\vec{p}) \right] c_{i\sigma} c_{j\alpha} c_{i\bar{\sigma}} \right\} \tag{2.50}
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
[c_{i\bar{\alpha}}^\dagger n_{i\alpha}, \mathcal{H}] &= -\frac{1}{N} \sum_{\vec{p}j} \mathcal{E}(\vec{p}) \left\{ e^{i\vec{p}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \left( c_{j\alpha}^\dagger c_{i\alpha} c_{i\bar{\alpha}}^\dagger + c_{j\bar{\alpha}}^\dagger n_{i\alpha} \right) \right. \\
&\quad \left. - e^{-i\vec{p}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} c_{i\bar{\alpha}}^\dagger c_{j\alpha} c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \right\} - U c_{i\bar{\alpha}}^\dagger n_{i\alpha} \\
&\quad + \frac{2}{N} \sum_{\vec{p}j\alpha'} \left\{ e^{-i\vec{p}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \left[ \Lambda_s^{\alpha\bar{\alpha}}(\vec{p}) \delta_{\alpha'\bar{\alpha}} + \Lambda_t^{\alpha\alpha'}(\vec{p}) \right] c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha'}^\dagger c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \right. \\
&\quad \left. - e^{i\vec{p}\cdot(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \left( [\Lambda_s^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}(\vec{p}) \delta_{\alpha'\bar{\alpha}} + \Lambda_t^{\dagger\alpha\alpha'}(\vec{p})] c_{j\alpha'} c_{i\alpha} c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \right) \right. \\
&\quad \left. - [\Lambda_s^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}(\vec{p}) \delta_{\alpha'\alpha} - \Lambda_t^{\dagger\bar{\alpha}\alpha'}(\vec{p})] n_{i\alpha} c_{j\alpha'} \right\}. \tag{2.51}
\end{aligned}$$

A hierarquia de equações de ordem mais alta é quebrada por se fazer uma aproximação nos comutadores (2.50) e (2.51), que nesta ordem é conhecida como aproximação do tipo Hubbard I, e que consiste em desacoplar os produtos de operadores do tipo  $ABC$ , como:

$$ABC \simeq \langle AB \rangle C - \langle AC \rangle B + \langle BC \rangle A. \tag{2.52}$$

Assim, da equação (2.50) escrevemos

$$\begin{aligned}
c_{i\sigma}c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\bar{\sigma}} &\simeq -\langle c_{i\sigma}c_{j\bar{\sigma}} \rangle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger = -(\Delta_{2\bar{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}} + \Delta_{1\bar{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}})c_{i\bar{\sigma}}^\dagger \\
c_{j\sigma}n_{i\bar{\sigma}} &\simeq \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{j\sigma} - \langle c_{j\sigma}c_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger = \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{j\sigma} + (\Delta_{2\bar{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}} - \Delta_{1\bar{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}})c_{i\bar{\sigma}}^\dagger \\
c_{i\sigma}c_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} &\simeq -\langle c_{i\sigma}c_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{j\bar{\sigma}}^\dagger = -\Delta_o^{\sigma\bar{\sigma}} c_{j\bar{\sigma}}^\dagger \\
c_{j\alpha}^\dagger n_{i\bar{\sigma}} &\simeq \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{j\alpha}^\dagger + \langle c_{j\alpha}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle c_{i\bar{\sigma}} \\
c_{i\sigma}c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\alpha}^\dagger &\simeq \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\alpha}^\dagger \rangle c_{i\sigma} \\
c_{i\sigma}c_{j\alpha}c_{i\bar{\sigma}} &\simeq \langle c_{i\sigma}c_{j\alpha} \rangle c_{i\sigma} + \langle c_{j\alpha}c_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{i\sigma} - \langle c_{i\sigma}c_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{j\alpha}.
\end{aligned} \tag{2.53}$$

Quando efetuamos a soma sobre o spin  $\alpha$ , presente nas três últimas equações acima, obtemos termos na forma

$$\langle c_{j\alpha}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle c_{i\bar{\sigma}} = \begin{cases} \alpha = \sigma & \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle c_{i\bar{\sigma}} = (\Delta_{2\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} - \Delta_{1\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\sigma}\sigma})c_{i\bar{\sigma}} \\ \alpha = \bar{\sigma} & \langle c_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle c_{i\bar{\sigma}} = \Delta_{2\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\sigma}\bar{\sigma}} c_{i\bar{\sigma}} \end{cases} \tag{2.54a}$$

$$\langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\alpha}^\dagger \rangle c_{i\sigma} = \begin{cases} \alpha = \sigma & \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\sigma}^\dagger \rangle c_{i\sigma} = -(\Delta_{2\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} - \Delta_{1\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\sigma}\sigma})c_{i\sigma} \\ \alpha = \bar{\sigma} & \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\bar{\sigma}}^\dagger \rangle c_{i\sigma} = -\Delta_{2\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\sigma}\bar{\sigma}} c_{i\sigma} \end{cases} \tag{2.54b}$$

$$\langle c_{i\sigma}c_{j\alpha} \rangle c_{i\bar{\sigma}} = \begin{cases} \alpha = \sigma & \langle c_{i\sigma}c_{j\sigma} \rangle c_{i\bar{\sigma}} = \Delta_{2\bar{\delta}}^{\sigma\sigma} c_{i\bar{\sigma}} \\ \alpha = \bar{\sigma} & \langle c_{i\sigma}c_{j\bar{\sigma}} \rangle c_{i\bar{\sigma}} = (\Delta_{2\bar{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}} + \Delta_{1\bar{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}})c_{i\bar{\sigma}} \end{cases} \tag{2.54c}$$

$$\langle c_{j\alpha}c_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{i\sigma} = \begin{cases} \alpha = \sigma & \langle c_{j\sigma}c_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{i\sigma} = -(\Delta_{2\bar{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}} - \Delta_{1\bar{\delta}}^{\sigma\bar{\sigma}})c_{i\sigma} \\ \alpha = \bar{\sigma} & \langle c_{j\bar{\sigma}}c_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{i\sigma} = -\Delta_{2\bar{\delta}}^{\bar{\sigma}\bar{\sigma}} c_{i\sigma} \end{cases}. \tag{2.54d}$$

Da equação (2.51) obtemos as médias

$$\begin{aligned}
c_{j\alpha}^\dagger c_{i\alpha}c_{i\bar{\alpha}}^\dagger &\simeq -\langle c_{j\alpha}^\dagger c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \rangle c_{i\alpha} = -(\Delta_{2\bar{\delta}}^{\dagger\alpha\bar{\alpha}} - \Delta_{1\bar{\delta}}^{\dagger\alpha\bar{\alpha}})c_{i\alpha} \\
c_{j\bar{\alpha}}^\dagger n_{i\alpha} &\simeq \langle n_{i\alpha} \rangle c_{j\bar{\alpha}}^\dagger + \langle c_{j\bar{\alpha}}^\dagger c_{i\alpha}^\dagger \rangle c_{i\alpha} = \langle n_{i\alpha} \rangle c_{j\bar{\alpha}}^\dagger + (\Delta_{2\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\alpha}\alpha} + \Delta_{1\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\alpha}\alpha})c_{i\alpha} \\
c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha}c_{i\bar{\alpha}}^\dagger &\simeq -\langle c_{i\alpha}^\dagger c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \rangle c_{j\alpha} = \Delta_o^{\dagger\bar{\alpha}\alpha} c_{j\alpha} \\
c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha'}^\dagger c_{i\bar{\alpha}}^\dagger &\simeq \langle c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha'}^\dagger \rangle c_{i\bar{\alpha}}^\dagger + \langle c_{j\alpha'}^\dagger c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \rangle c_{i\alpha}^\dagger - \langle c_{i\alpha}^\dagger c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \rangle c_{j\alpha'}^\dagger \\
c_{j\alpha'}^\dagger c_{i\alpha}c_{i\bar{\alpha}}^\dagger &\simeq \langle c_{j\alpha'}^\dagger c_{i\alpha} \rangle c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \\
n_{i\alpha}c_{j\alpha'} &\simeq \langle n_{i\alpha} \rangle c_{j\alpha'} + \langle c_{i\alpha}c_{j\alpha'} \rangle c_{i\alpha}^\dagger
\end{aligned} \tag{2.55}$$

De modo análogo, quando somamos sobre os índices de spin  $\alpha$  nas três últimas equações

de (2.55), obtemos

$$\langle c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha'}^\dagger \rangle c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \begin{cases} \alpha' = \alpha & \langle c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha}^\dagger \rangle c_{i\bar{\alpha}}^\dagger = -\Delta_{2\bar{\delta}}^{\dagger\alpha\alpha} c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \\ \alpha' = \bar{\alpha} & \langle c_{i\alpha}^\dagger c_{j\bar{\alpha}}^\dagger \rangle c_{i\bar{\alpha}}^\dagger = -(\Delta_{2\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\alpha}\alpha} + \Delta_{1\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}) c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \end{cases} \quad (2.56a)$$

$$\langle c_{j\alpha'}^\dagger c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \rangle c_{i\alpha}^\dagger \begin{cases} \alpha' = \alpha & \langle c_{j\alpha}^\dagger c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \rangle c_{i\alpha}^\dagger = (\Delta_{2\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\alpha}\alpha} - \Delta_{1\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}) c_{i\alpha}^\dagger \\ \alpha' = \bar{\alpha} & \langle c_{j\bar{\alpha}}^\dagger c_{i\alpha}^\dagger \rangle c_{i\alpha}^\dagger = \Delta_{2\bar{\delta}}^{\dagger\bar{\alpha}\bar{\alpha}} c_{i\alpha}^\dagger \end{cases} \quad (2.56b)$$

$$\langle c_{j\alpha'} c_{i\alpha} \rangle c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \begin{cases} \alpha' = \alpha & \langle c_{j\alpha} c_{i\alpha} \rangle c_{i\bar{\alpha}}^\dagger = -\Delta_{2\bar{\delta}}^{\alpha\alpha} c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \\ \alpha' = \bar{\alpha} & \langle c_{j\bar{\alpha}} c_{i\alpha} \rangle c_{i\bar{\alpha}}^\dagger = -(\Delta_{2\bar{\delta}}^{\alpha\bar{\alpha}} + \Delta_{1\bar{\delta}}^{\alpha\bar{\alpha}}) c_{i\bar{\alpha}}^\dagger \end{cases} \quad (2.56c)$$

$$\langle c_{i\alpha} c_{j\alpha'} \rangle c_{i\alpha}^\dagger \begin{cases} \alpha' = \alpha & \langle c_{i\alpha} c_{j\alpha} \rangle c_{i\alpha}^\dagger = \Delta_{1\bar{\delta}}^{\alpha\alpha} c_{i\alpha}^\dagger \\ \alpha' = \bar{\alpha} & \langle c_{i\alpha} c_{j\bar{\alpha}} \rangle c_{i\alpha}^\dagger = (\Delta_{2\bar{\delta}}^{\alpha\bar{\alpha}} + \Delta_{1\bar{\delta}}^{\alpha\bar{\alpha}}) c_{i\alpha}^\dagger \end{cases} \quad (2.56d)$$

Mantivemos na representação de Wannier os operadores de criação (destruição) oriundos do termo  $H_U$ , pois ao serem desacoplados numa ordem mais alta, estes originam os pareamentos supercondutores dos tipos singlete e tripleto como definidos em (2.13).

Os comutadores (2.48), (2.49), (2.50) e (2.51) são expressos através das equações a seguir, onde agora os operadores remanescentes da aproximação Hubbard I são expressos no espaço  $\vec{k}$  como:

$$\begin{aligned} [c_{\vec{k}\sigma}, \mathcal{H}] &= \mathcal{E}(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma} + \frac{U}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} c_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \\ &\quad + 2 \sum_{\alpha} \left[ \Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k}) \delta_{\alpha\bar{\sigma}} + \Lambda_t^{\sigma\alpha}(\vec{k}) \right] c_{-\vec{k}\alpha}^\dagger, \end{aligned} \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} [c_{-\vec{k}\alpha}^\dagger, \mathcal{H}] &= -\mathcal{E}(\vec{k}) c_{-\vec{k}\alpha}^\dagger - \frac{U}{\sqrt{N}} \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} c_{i\alpha}^\dagger n_{i\bar{\alpha}} \\ &\quad - 2 \sum_{\alpha'} \left[ \Lambda_s^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}(\vec{k}) \delta_{\alpha'\bar{\alpha}} - \Lambda_t^{\dagger\alpha\alpha'}(\vec{k}) \right] c_{\vec{k}\alpha'}, \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} [c_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}, \mathcal{H}] &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \mathcal{E}(\vec{p}) \left\{ \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{\vec{p}\sigma} + \Delta_o^{\sigma\bar{\sigma}} c_{-\vec{p}\bar{\sigma}}^\dagger \right\} \\ &\quad - \frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \left( \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}'} \mathcal{E}(\vec{p}') \frac{\Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}')}{V_s} \right) c_{\vec{p}\bar{\sigma}}^\dagger \\ &\quad + U c_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + \frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \left( \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}'} \mathcal{A}(\vec{p}') \right) c_{\vec{p}\sigma} \\ &\quad + \frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}\alpha} \left\{ \mathcal{B}^\alpha(\vec{p}) \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle c_{-\vec{p}\alpha}^\dagger - \mathcal{C}^\alpha(\vec{p}) \Delta_o^{\sigma\bar{\sigma}} c_{\vec{p}\alpha} \right\}, \end{aligned} \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned}
[c_{i\bar{\alpha}}^\dagger n_{i\alpha}, \mathcal{H}] = & -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \mathcal{E}(\vec{p}) \left\{ \langle n_{i\sigma} \rangle c_{-\vec{p}\bar{\alpha}}^\dagger - \Delta_o^{\dagger\bar{\alpha}\alpha} c_{\vec{p}\alpha} \right\} \\
& - \frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \left( \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}'} \mathcal{E}(\vec{p}') \frac{\Lambda_s^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}(\vec{p}')}{V_s} \right) c_{\vec{p}\alpha} \\
& - U c_{i\bar{\alpha}}^\dagger n_{i\alpha} + \frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}\alpha'} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \left\{ \mathcal{X}^{\alpha'}(\vec{p}) \Delta_o^{\dagger\bar{\alpha}\alpha} c_{-\vec{p}\alpha'}^\dagger + \mathcal{Y}^{\alpha'}(\vec{p}) \langle n_{i\alpha} \rangle c_{\vec{p}\alpha'} \right\} \\
& + \frac{2}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}} e^{i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \left\{ \left( \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}'} \mathcal{W}(\vec{p}') \right) c_{\vec{p}\bar{\alpha}}^\dagger + \left( \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}'} \mathcal{Z}(\vec{p}') \right) c_{\vec{p}\alpha}^\dagger \right\}. \quad (2.60)
\end{aligned}$$

Utilizamos nas expressões destes comutadores as seguintes definições:

$$\begin{aligned}
\mathcal{A}(\vec{p}') = & -\frac{2}{V_t} |\Lambda_t^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}')|^2 - \frac{2}{V_t} |\Lambda_t^{\bar{\sigma}\sigma}(\vec{p}')|^2 + \Lambda_t^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}') \Lambda_s^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{p}') \left( \frac{1}{V_s} + \frac{1}{V_t} \right) \\
& + \Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}') \Lambda_t^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{p}') \left( \frac{1}{V_t} - \frac{1}{V_s} \right), \quad (2.61a)
\end{aligned}$$

$$\mathcal{B}^\alpha(\vec{p}) = [\Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}) \delta_{\alpha\bar{\sigma}} + \Lambda_t^{\sigma\alpha}(\vec{p})], \quad (2.61b)$$

$$\mathcal{C}^\alpha(\vec{p}) = [\Lambda_s^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{p}) \delta_{\sigma\alpha} - \Lambda_t^{\dagger\bar{\sigma}\alpha}(\vec{p})], \quad (2.61c)$$

$$\mathcal{X}^{\alpha'}(\vec{p}) = \Lambda_s^{\alpha\bar{\alpha}}(\vec{p}) \delta_{\alpha'\bar{\alpha}} + \Lambda_t^{\alpha\alpha'}(\vec{p}), \quad (2.61d)$$

$$\mathcal{Y}^{\alpha'}(\vec{p}) = \Lambda_s^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}(\vec{p}) \delta_{\alpha'\alpha} - \Lambda_t^{\dagger\bar{\alpha}\alpha'}(\vec{p}), \quad (2.61e)$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{W}(\vec{p}') = & -\frac{2}{V_t} |\Lambda_t^{\alpha\bar{\alpha}}(\vec{p}')|^2 - \frac{2}{V_t} |\Lambda_t^{\alpha\alpha}(\vec{p}')|^2 - \Lambda_t^{\alpha\bar{\alpha}}(\vec{p}') \Lambda_s^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}(\vec{p}') \left( \frac{1}{V_s} + \frac{1}{V_t} \right) \\
& - \Lambda_s^{\alpha\bar{\alpha}}(\vec{p}') \Lambda_t^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}(\vec{p}') \left( \frac{1}{V_t} - \frac{1}{V_s} \right), \quad (2.61f)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{Z}(\vec{p}') = & \frac{2}{V_t} \Lambda_t^{\alpha\alpha}(\vec{p}') \Lambda_t^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}(\vec{p}') + \frac{2}{V_t} \Lambda_t^{\alpha\bar{\alpha}}(\vec{p}') \Lambda_t^{\dagger\bar{\alpha}\bar{\alpha}}(\vec{p}') \\
& - \Lambda_t^{\alpha\alpha}(\vec{p}') \Lambda_s^{\dagger\bar{\alpha}\alpha}(\vec{p}') \left( \frac{1}{V_s} + \frac{1}{V_t} \right) + \Lambda_s^{\alpha\bar{\alpha}}(\vec{p}') \Lambda_t^{\dagger\bar{\alpha}\bar{\alpha}}(\vec{p}') \left( \frac{1}{V_t} - \frac{1}{V_s} \right). \quad (2.61g)
\end{aligned}$$

Para construir as funções de Green ainda precisamos dos anticomutadores

$$\{c_{\vec{p}\alpha}, c_{\vec{k}\sigma}^\dagger\} = \delta_{\vec{p}\vec{k}} \delta_{\sigma\alpha}, \quad (2.62)$$

$$\{c_{-\vec{k}\alpha}^\dagger, c_{\vec{k}\sigma}^\dagger\} = 0, \quad (2.63)$$

$$\{c_{i\alpha} n_{i\bar{\alpha}}, c_{\vec{k}\sigma}^\dagger\} \simeq \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \langle n_{i\bar{\alpha}} \rangle \delta_{\sigma\alpha}, \quad (2.64)$$

$$\{c_{i\bar{\alpha}}^\dagger n_{i\alpha}, c_{\vec{k}\sigma}^\dagger\} \simeq \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \langle c_{i\bar{\alpha}}^\dagger c_{i\alpha}^\dagger \rangle \delta_{\sigma\alpha}. \quad (2.65)$$

Desconsideramos, por simplicidade, os pareamentos com spins paralelos. Isso torna os estados tripleto, com  $S_z = \pm 1$  proibidos, e as funções de Green descritas em (2.47) tomam



a forma:

$$\begin{aligned} (\omega - \mathcal{E}(\vec{k})) \ll c_{\vec{k}\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg &= 1 + \frac{U}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \ll c_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg \\ &+ 2 \left( \Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k}) + \Lambda_t^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k}) \right) \ll c_{-\vec{k}\bar{\sigma}}^\dagger; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg. \end{aligned} \quad (2.66)$$

$$\begin{aligned} (\omega + \mathcal{E}(\vec{k})) \ll c_{-\vec{k}\bar{\sigma}}^\dagger; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg &= -\frac{U}{\sqrt{N}} \sum_i e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \ll c_{i\bar{\sigma}}^\dagger n_{i\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg \\ &+ 2 \left( \Lambda_s^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{k}) + \Lambda_t^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{k}) \right) \ll c_{\vec{k}\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg. \end{aligned} \quad (2.67)$$

$$\begin{aligned} (\omega - U) \ll c_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \\ &+ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \left\{ \left[ \mathcal{E}(\vec{p}) \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle - 2\mathcal{C}^\sigma(\vec{p}) \Delta_o^{\sigma\bar{\sigma}} \right] \ll c_{\vec{p}\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg \right. \\ &\quad \left. + \left[ \mathcal{E}(\vec{p}) \Delta_o^{\sigma\bar{\sigma}} + 2\mathcal{B}^{\bar{\sigma}}(\vec{p}) \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \right] \ll c_{-\vec{p}\bar{\sigma}}^\dagger; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg \right\} \\ &- \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}} \left\{ e^{i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \mathbb{P} \ll c_{\vec{p}\bar{\sigma}}^\dagger; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg \right. \\ &\quad \left. - e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \mathbb{A} \ll c_{\vec{p}\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg \right\}. \end{aligned} \quad (2.68)$$

$$\begin{aligned} (\omega + U) \ll c_{i\bar{\sigma}}^\dagger n_{i\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \Delta_o^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} \\ &- \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}} e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \left\{ \left[ \mathcal{E}(\vec{p}) \langle n_{i\sigma} \rangle - 2\mathcal{X}^{\bar{\sigma}}(\vec{p}) \Delta_o^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} \right] \ll c_{-\vec{p}\bar{\sigma}}^\dagger; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg \right. \\ &\quad \left. - \left[ \mathcal{E}(\vec{p}) \Delta_o^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} + 2\mathcal{Y}^\sigma(\vec{p}) \langle n_{i\sigma} \rangle \right] \ll c_{\vec{p}\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg \right\} \\ &- \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{p}} \left\{ e^{-i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \mathbb{P}^\dagger \ll c_{\vec{p}\sigma}; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg - e^{i\vec{p}\cdot\vec{R}_i} \mathbb{W} \ll c_{\vec{p}\bar{\sigma}}^\dagger; c_{\vec{k}\sigma}^\dagger \gg \right\}. \end{aligned} \quad (2.69)$$

Com a restrição do pareamento paralelo, as definições feitas em (2.61) ficam simplificadas:

$$\mathcal{B}^{\bar{\sigma}}(\vec{p}) = \Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}) + \Lambda_t^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}), \quad (2.70a)$$

$$\mathcal{C}^\sigma(\vec{p}) = \Lambda_s^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{p}) - \Lambda_t^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{p}), \quad (2.70b)$$

$$\mathcal{X}^{\bar{\sigma}}(\vec{p}) = \mathcal{B}^{\bar{\sigma}}(\vec{p}), \quad (2.70c)$$

$$\mathcal{Y}^\sigma(\vec{p}) = \mathcal{C}^\sigma(\vec{p}) \quad (2.70d)$$

e

$$\mathbb{P} = \frac{2}{N} \sum_{\vec{p}'} \mathcal{E}(\vec{p}') \frac{\Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}')}{V_s}, \quad (2.71a)$$

$$\begin{aligned} \mathbb{A} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}'} \left\{ -\frac{2}{V_t} |\Lambda_t^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}')|^2 + \Lambda_t^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}') \Lambda_s^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{p}') \left( \frac{1}{V_s} + \frac{1}{V_t} \right) \right. \\ \left. + \Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}') \Lambda_t^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{p}') \left( \frac{1}{V_t} - \frac{1}{V_s} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (2.71b)$$

$$\begin{aligned} \mathbb{W} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{p}'} \left\{ -\frac{2}{V_t} |\Lambda_t^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}')|^2 - \Lambda_t^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}') \Lambda_s^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{p}') \left( \frac{1}{V_s} + \frac{1}{V_t} \right) \right. \\ \left. - \Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{p}') \Lambda_t^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{p}') \left( \frac{1}{V_t} - \frac{1}{V_s} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.71c)$$

Com o conjunto das equações (2.66) a (2.69) obtemos duas equações:

$$\begin{aligned} \left\{ \omega - \mathcal{E}(\vec{k}) - \frac{U}{\omega - U} \left[ \mathcal{E}(\vec{k}) \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle - 2\mathcal{C}^{\sigma}(\vec{k}) \Delta_o^{\sigma\bar{\sigma}} + \mathbb{A} \right] \right\} \ll c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}; c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \gg = \\ 1 + \frac{U \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - U} + \left\{ 2 \left( \Lambda_s^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k}) + \Lambda_t^{\sigma\bar{\sigma}}(\vec{k}) \right) \right. \\ \left. + \frac{U}{\omega - U} \left[ \mathcal{E}(\vec{k}) \Delta_o^{\sigma\bar{\sigma}} + 2\mathcal{B}^{\bar{\sigma}}(\vec{k}) \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle - \mathbb{P} \right] \right\} \ll c_{-\vec{k}\bar{\sigma}}^{\dagger}; c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \gg \end{aligned} \quad (2.72)$$

e

$$\begin{aligned} \left\{ \omega + \mathcal{E}(\vec{k}) - \frac{U}{\omega + U} \left[ \mathcal{E}(\vec{k}) \langle n_{i\sigma} \rangle - 2\mathcal{B}^{\bar{\sigma}}(\vec{k}) \Delta_o^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} - \mathbb{W} \right] \right\} \ll c_{-\vec{k}\bar{\sigma}}^{\dagger}; c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \gg = \\ - \frac{U \Delta_o^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}}{\omega + U} + \left\{ 2 \left( \Lambda_s^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{k}) + \Lambda_t^{\dagger\bar{\sigma}\sigma}(\vec{k}) \right) \right. \\ \left. - \frac{U}{\omega + U} \left[ \mathcal{E}(\vec{k}) \Delta_o^{\dagger\bar{\sigma}\sigma} + 2\mathcal{C}^{\sigma}(\vec{k}) \langle n_{i\sigma} \rangle - \mathbb{P}^{\dagger} \right] \right\} \ll c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}; c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \gg. \end{aligned} \quad (2.73)$$

que definem as funções de Green normal e anômala, respectivamente

$$\mathcal{G}_{\vec{k}\vec{k}}(\omega) \equiv \ll c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger}; c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \gg \quad (2.74a)$$

$$\mathcal{F}_{-\vec{k}\vec{k}}^{\dagger}(\omega) \equiv \ll c_{-\vec{k}\bar{\sigma}}^{\dagger}; c_{\vec{k}\sigma}^{\dagger} \gg. \quad (2.74b)$$

De (2.72) e (2.73) encontramos as relações

$$\mathcal{G}_{\vec{k}\vec{k}}(\omega) = \frac{E_+(\omega - U + Un_{\bar{\sigma}}) - U\Delta_o^{\dagger}Q_-}{E_+E_- - Q_+Q_-} \quad (2.75)$$

$$\mathcal{F}_{-\vec{k}\vec{k}}^{\dagger}(\omega) = \frac{Q_+(\omega - U + Un_{\bar{\sigma}}) - U\Delta_o^{\dagger}E_-}{E_+E_- - Q_+Q_-} \quad (2.76)$$

onde usamos as definições

$$E_+ = (\omega + \mathcal{E}_k)(\omega + U) - U \left[ \mathcal{E}_k n_\sigma - 2\mathcal{B}_k \Delta_o^\dagger - \mathbb{W} \right] \quad (2.77a)$$

$$E_- = (\omega - \mathcal{E}_k)(\omega - U) - U \left[ \mathcal{E}_k n_{\bar{\sigma}} - 2\mathcal{C}_k \Delta_o + \mathbb{A} \right] \quad (2.77b)$$

$$Q_+ = 2 \left( \Lambda_{sk}^\dagger + \Lambda_{tk}^\dagger \right) (\omega + U) - U \left( \mathcal{E}_k \Delta_o^\dagger + 2\mathcal{C}_k n_\sigma - \mathbb{P}^\dagger \right) \quad (2.77c)$$

$$Q_- = 2 (\Lambda_{sk} + \Lambda_{tk}) (\omega - U) + U (\mathcal{E}_k \Delta_o + 2\mathcal{B}_k n_{\bar{\sigma}} - \mathbb{P}) \quad (2.77d)$$

Por simplicidade de notação a dependência em  $\vec{k}$  aparece como um sub índice  $k$ , e os índices de spin,  $\sigma$  e  $\bar{\sigma}$ , aparecem apenas nos valores médios dos números de partículas  $n_\sigma$  e  $n_{\bar{\sigma}}$ , pois nos parâmetros supercondutores  $\Lambda$  a orientação de spin já está fixada.

## 2.4 Limite de $U \rightarrow \infty$

Neste trabalho nos restringiremos ao caso em que o potencial Coulombiano local,  $U$ , é muito maior que a largura da banda. Esta aproximação parece se adequar bastante bem para o caso do composto  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ , visto que a largura das bandas  $t_{2g}$  e  $e_g$  é da ordem de  $1 \sim 1.5$  eV. A separação estas bandas é de 2.5 eV, e a energia potencial  $U$  assume valores em torno de 5~8 eV [18].

Prosseguindo nessa linha de pensamento, tomamos as equações (2.75) e (2.76) no limite em que  $U$  vai para infinito. Este limite proíbe a dupla ocupação de elétrons no mesmo sítio, o que anula os termos  $\Delta_o$  e  $\Delta_o^\dagger$ . Desta forma escrevemos as funções de Green, normal e anômala, no limite  $U \rightarrow \infty$  como

$$\mathcal{G}_{\vec{k}\vec{k}}(\omega) = \frac{E_+ (n_{\bar{\sigma}} - 1)}{E_+ E_- - Q_+ Q_-} \quad (2.78)$$

$$\mathcal{F}_{-\vec{k}\vec{k}}^\dagger(\omega) = \frac{Q_+ (n_{\bar{\sigma}} - 1)}{E_+ E_- - Q_+ Q_-} \quad (2.79)$$

onde

$$\lim_{U \rightarrow \infty} \begin{cases} E_+ = \omega - \mathcal{E}_k (n_\sigma - 1) + \mathbb{W} \\ E_- = -\omega - \mathcal{E}_k (n_{\bar{\sigma}} - 1) - \mathbb{A} \\ Q_+ = 2\Lambda_{sk}^\dagger (1 - n_\sigma) + 2\Lambda_{tk}^\dagger (1 + n_\sigma) + \mathbb{P}^\dagger \\ Q_- = 2(\Lambda_{sk} + \Lambda_{tk}) (n_{\bar{\sigma}} - 1) - \mathbb{P} \end{cases} \quad (2.80)$$

### 2.4.1 Pareamento do tipo singlete

As quantidades físicas que queremos estudar obedecem equações autoconsistentes que relacionam a ocupação da banda e o pareamento supercondutor, singlete e tripleto, que podem sugerir uma competição entre os mesmos. Por simplicidade, neste trabalho, analisaremos os pareamentos supercondutores separadamente. A obtenção das equações autoconsistentes origina-se dos cálculos dos valores esperados de  $\langle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \rangle$  e  $\langle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{-\vec{k}\bar{\sigma}}^\dagger \rangle$  que descrevem o número de partículas e o pareamento entre os elétrons de spins e momentos opostos no espaço  $\vec{k}$ . Considerando apenas o pareamento supercondutor singlete, por impor que  $\Lambda_t^\dagger = \Lambda_t = 0$ , relacionamos os valores esperados na forma

$$\langle n_\sigma \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \rangle \quad (2.81)$$

$$\Delta_{1\vec{\delta}}^\dagger = \frac{1}{2N} \sum_i \langle c_{i+\delta,\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma}^\dagger - c_{i+\delta,\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}}^\dagger \rangle = -\frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{-\vec{k}\bar{\sigma}}^\dagger \rangle \cos \vec{k} \cdot \vec{\delta}, \quad (2.82)$$

com as funções de Green

$$\langle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Im \mathcal{G}_{\vec{k}\vec{k}}(\omega) f(\omega) d\omega \quad (2.83)$$

$$\langle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{-\vec{k}\bar{\sigma}}^\dagger \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Im \mathcal{F}_{-\vec{k}\vec{k}}^\dagger(\omega) f(\omega) d\omega. \quad (2.84)$$

Para construir as equações autoconsistentes consideramos que o sistema apresenta um estado paramagnético com  $n_\sigma = n_{\bar{\sigma}} = n/2$ , onde  $\mathcal{G}_{\vec{k}\vec{k}}(\omega)$  e  $\mathcal{F}_{-\vec{k}\vec{k}}^\dagger(\omega)$  são representadas por

$$\mathcal{G}_{\vec{k}\vec{k}}(\omega) = \frac{[\mathcal{E}_k(n/2 - 1) - \omega](n/2 - 1)}{\omega^2 - \left[ \mathcal{E}_k^2(n/2 - 1)^2 + \Delta_1^2 |P - 2\Theta_k(n/2 - 1)|^2 \right]} \quad (2.85)$$

$$\mathcal{F}_{-\vec{k}\vec{k}}^\dagger(\omega) = -\frac{\Delta_1^\dagger [P - 2\Theta_k(n/2 - 1)](n/2 - 1)}{\omega^2 - \left[ \mathcal{E}_k^2(n/2 - 1)^2 + \Delta_1^2 |P - 2\Theta_k(n/2 - 1)|^2 \right]}, \quad (2.86)$$

onde

$$\begin{aligned} \Lambda_{sk}^\dagger &= \Delta_1^\dagger \Theta_k \\ \mathbb{P}^\dagger &= \Delta_1^\dagger P \\ P &= \frac{2}{N} \sum_p \mathcal{E}_p \frac{\Theta_p}{V_s}. \end{aligned}$$

Assim, as equações autoconsistentes que determinam o potencial químico e o parea-

mento supercondutor singleto são expressas como:

$$n = 2 \frac{k_B T}{N} \Re \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_m} \frac{[\mathcal{E}_k(n/2 - 1) - \omega_m](n/2 - 1)}{\omega_m^2 - [\mathcal{E}_k^2(n/2 - 1)^2 + \Delta_1^2 |P - 2\Theta_k(n/2 - 1)|^2]} - (n/2 - 1) \quad (2.87)$$

e

$$1 = \frac{k_B T}{N} \Re \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_m} \frac{[P - 2\Theta_k(n/2 - 1)](n/2 - 1)}{\omega_m^2 - [\mathcal{E}_k^2(n/2 - 1)^2 + \Delta_1^2 |P - 2\Theta_k(n/2 - 1)|^2]} \cos k_x, \quad (2.88)$$

onde a integral sobre as frequências é resolvida através da soma sobre as frequências de Matsubara  $\omega_m = k_B T \pi(2m + 1)$  com  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  um número inteiro, que calcula a integral usando teoria dos resíduos com pólos complexos na função de Fermi. O último termo da equação (2.87) representa o valor assintótico obtido da integral no plano complexo.

## 2.4.2 Pareamento do tipo tripleto

De maneira análoga ao realizado para o caso do tipo singleto, resolvemos as equações autoconsistentes para o caso tripleto. Tomamos o parâmetro supercondutor do tipo singleto como zero ( $\Lambda_s = \Lambda_s^\dagger = 0$ ) e obtemos os valores médios

$$\begin{aligned} \langle n_\sigma \rangle &= \frac{1}{N} \sum_i \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \langle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \rangle \\ \Delta_{2\vec{\delta}}^\dagger &= \frac{1}{2N} \sum_i \langle c_{i+\vec{\delta},\vec{\sigma}}^\dagger c_{i\sigma}^\dagger + c_{i+\vec{\delta},\sigma}^\dagger c_{i\vec{\sigma}}^\dagger \rangle = \frac{i}{N} \sum_{\vec{k}} \langle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{-\vec{k}\vec{\sigma}}^\dagger \rangle \text{sen } \vec{k} \cdot \vec{\delta}, \end{aligned} \quad (2.89)$$

da mesma forma que em (2.83) e (2.84). As funções de Green, normal e anômala, são expressas por

$$\mathcal{G}_{\vec{k}\vec{k}}(\omega) = \frac{[\mathcal{E}_k(n/2 - 1) - \omega - \Delta_2^2 W](n/2 - 1)}{(\omega - E_1)(\omega - E_2)} \quad (2.90)$$

$$\mathcal{F}_{-\vec{k}\vec{k}}^\dagger(\omega) = -\frac{2\Delta_2^\dagger \Phi_k(n^2/4 - 1)}{(\omega - E_1)(\omega - E_2)}, \quad (2.91)$$

onde

$$E_1 = -2\Delta_2^2 W + \sqrt{\Delta_2^4 W^2 + \mathcal{E}_k^2(n/2 - 1)^2 - 4\Delta_2^2 |\Phi_k|^2 (n^2/4 - 1)} \quad (2.92)$$

$$E_2 = -2\Delta_2^2 W - \sqrt{\Delta_2^4 W^2 + \mathcal{E}_k^2(n/2 - 1)^2 - 4\Delta_2^2 |\Phi_k|^2 (n^2/4 - 1)} \quad (2.93)$$

com

$$\begin{aligned}\Lambda_{tk}^\dagger &= \Delta_2^\dagger \Phi_k \\ \mathbb{W} &= \Delta_2^2 W \\ W &= -\frac{2}{N} \sum_p \frac{|\Phi_p|^2}{V_t}.\end{aligned}$$

Obtemos as equações autoconsistentes para o caso tripleto como:

$$n = 2 \frac{k_B T}{N} \Re \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_m} \frac{[\mathcal{E}_k(n/2 - 1) - \omega_m - \Delta_2^2 W](n/2 - 1)}{(\omega_m - E_1)(\omega_m - E_2)} - (n/2 - 1) \quad (2.94)$$

e

$$1 = \frac{k_B T}{N} \Re \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_m} \frac{2i\Phi_k(1 - n^2/4)}{(\omega_m - E_1)(\omega_m - E_2)} \text{sen } k_x \quad (2.95)$$

### 2.4.3 Temperatura crítica

A fase supercondutora é caracterizada pela formação de pares de elétrons ( $\Delta_{1(2)}$ ). A medida que aumentamos a temperatura do sistema supercondutor, as partículas aumentam sua energia interna, quebrando o par. A maior temperatura onde persiste a fase supercondutora é chamada de temperatura de transição ou temperatura crítica. Acima da temperatura crítica, o par de partículas não pode se formar, impossibilitando o aparecimento da supercondutividade. Calculamos a temperatura crítica supercondutora através das equações autocosistentes (2.87), (2.88), (2.94) e (2.95), considerando que o pareamento supercondutor é nulo ( $\Delta_{1(2)} = 0$ ) para ambos os tipos de supercondutividade, singleto e tripleto. Desta forma, a equação autoconsistente que determina o potencial químico é a mesma para os tipos de supercondutividade e é expressa na forma:

$$n = -2 \frac{k_B T_c}{N} \Re \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_m} \frac{n/2 - 1}{\omega_m + \mathcal{E}_k(n/2 - 1)} - (n/2 - 1). \quad (2.96)$$

Para o caso singleto temos

$$1 = \frac{k_B T_c}{N} \Re \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_m} \frac{[P - 2\Theta_k(n/2 - 1)](n/2 - 1)}{\omega_m^2 - \mathcal{E}_k^2(n/2 - 1)^2} \cos k_x \quad (2.97)$$

e para o tripleto

$$1 = \frac{k_B T_c}{N} \Re \sum_{\vec{k}} \sum_{\omega_m} \frac{2i\Phi_{\vec{k}}(1 - n^2/4)}{\omega_m^2 - \mathcal{E}_{\vec{k}}^2(n/2 - 1)^2} \text{sen } k_x, \quad (2.98)$$

onde agora  $\omega_m = k_B T_c \pi(2m + 1)$ .

### 3 Resultados e Discussão

Apresentaremos nesta seção os resultados numéricos obtidos das equações autoconsistentes (2.87), (2.88), (2.94) e (2.95) para qualquer temperatura  $T$  na fase supercondutora, e das equações (2.96), (2.97) e (2.98), que determinam a temperatura crítica  $T_c$ . No cálculo dessas equações, realizamos duas somas: uma sobre as frequências de Matsubara,  $\omega_m$ , e uma sobre os vetores da rede recíproca,  $\vec{k}$ . A soma sobre as frequências de Matsubara são realizadas no intervalo  $0 \leq m \leq 500$ , enquanto as somas sobre  $\vec{k}$  são realizadas usando a técnica dos *pontos especiais na Zona de Brillouin* de Chadi-Cohen [31]. Esta técnica consiste em substituir a soma sobre todos os pontos no espaço recíproco por *pontos especiais* posicionados no interior da *Zona Irredutível de Brillouin*, onde cada um destes pontos é ponderado pela quantidade de posições que estes mapeiam no espaço recíproco. A técnica de Chadi-Cohen e a obtenção dos pontos especiais para a simetria hexagonal estão descritos no Apêndice.

#### Caso singleto:

Para o caso singleto, consideramos três tipos de simetrias conforme definido em (2.32):

$$\Theta_k^{s\text{-estendida}} = 2V_s \left( \cos k_x + 2 \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y \right) \quad (3.1)$$

com  $(\theta, \phi) = (0, 0)$  para a simetria *s-estendida*, e

$$\Theta_k^{d\pm id'} = 2V_s \left( \cos k_x - \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y \pm i\sqrt{3} \sin \frac{k_x}{2} \sin \frac{\sqrt{3}}{2} k_y \right) \quad (3.2)$$

onde os sinais positivo e negativo representam  $(\theta, \phi) = (\frac{4\pi}{3}, \frac{2\pi}{3}), (\frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3})$  para as simetrias *d+id'* e *d-id'*, respectivamente. A figura 3.1 mostra a representação dessas simetrias no espaço real.

Calculando as equações autoconsistentes citadas anteriormente, podemos verificar que as simetrias *d+id'* e *d-id'* são equivalentes, uma vez que apenas a parte real destas equações autoconsistentes contribui na obtenção do resultado. Então, por simplicidade, considera-



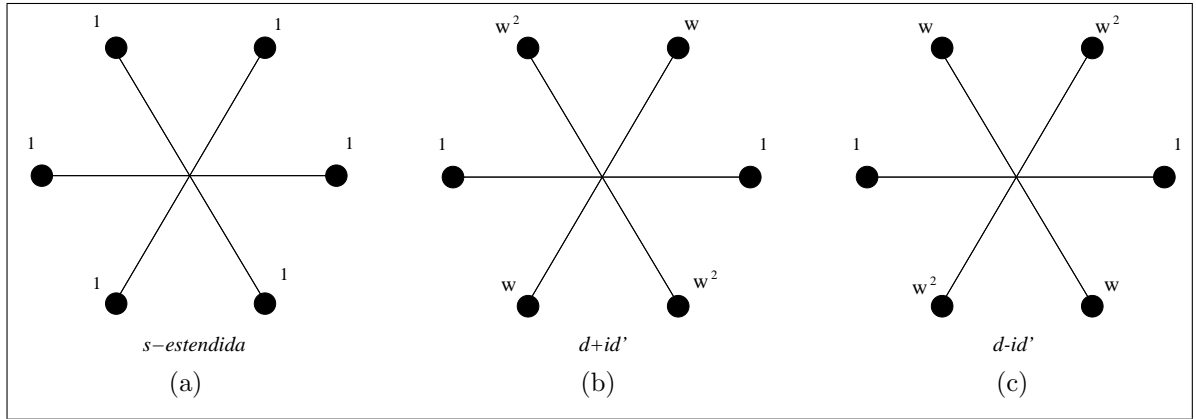


Figura 3.1: Representação das simetrias do pareamento supercondutor singlete no espaço real, onde introduzimos a notação  $w = e^{\frac{2\pi}{3}i}$ .

remos apenas a simetria  $d+id'$ .

O primeiro resultado obtido para o caso singlete mostra a variação da temperatura crítica em função do número de partículas. A figura 3.2 apresenta  $T_c$  vs.  $n$  para os dois tipos de simetria singlete:  $s$ -estendida e  $d+id'$ .

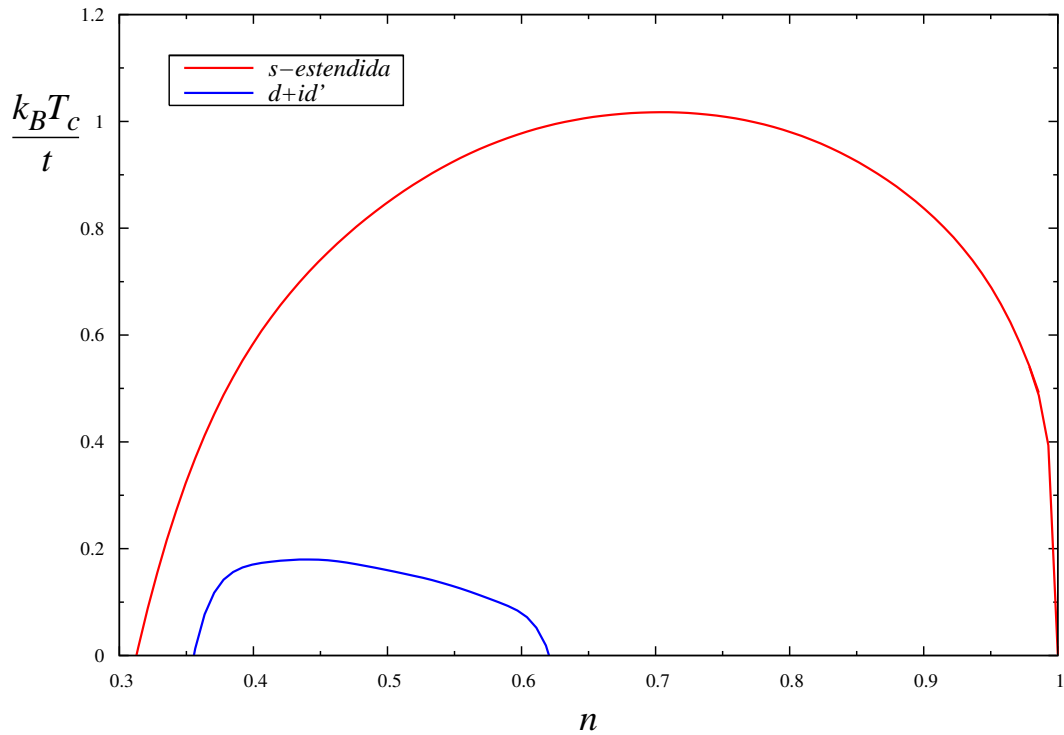


Figura 3.2: Temperatura crítica  $T_c$  em função do número de partículas  $n$ , com  $V_s = -t/9$ .

Podemos verificar que, embora as fases supercondutoras das duas simetrias ( $d+id'$  e  $s$ -estendida) apresentem uma semelhança quanto a variação de  $T_c$  com  $n$ , diferem na intensidade desta máxima  $T_c$  bem como sua localização em função da dopagem. Para a simetria  $d+id'$ , a região em que a fase supercondutora persiste é bastante reduzida em relação a região de simetria  $s$ -estendida, estando contida nesta. Esta superposição das duas fases sugere que a fase  $s$ -estendida seja mais favorável, uma vez que se estende numa região maior de dopagem e de temperatura. Os valores ideais de concentração, representando máximas temperaturas críticas, ocorrem em  $n = 0,43$  com  $k_B T_c \approx 0,18t$  para a simetria  $d+id'$  e  $n = 0,7$  com  $k_B T_c \approx 1,01t$  para a simetria  $s$ -estendida.

Na figura 3.3 temos o pareamento supercondutor,  $\Delta_1$ , em função da temperatura crítica para um determinado valor de  $n$ . Fixamos  $n = 0,43$  para a simetria  $d+id'$  e  $n = 0,7$  para  $s$ -estendida. Esses valores foram escolhidos por apresentarem um máximo na temperatura crítica de cada simetria, como mostrado na figura 3.2. A variação de  $\Delta_1$  com  $T$  tem a forma típica da aproximação campo médio, com  $\Delta_1$  assumindo um patamar quando a temperatura vai a zero, e indo a zero quando  $T \rightarrow T_c$ . Para a simetria  $d+id'$ , o pareamento supercondutor tem um valor máximo em  $\Delta_1 \approx 0,04$  para  $T \rightarrow 0$ , enquanto a  $s$ -estendida tem um valor máximo  $\Delta_1 \approx 0,17$  para  $T \rightarrow 0$ .

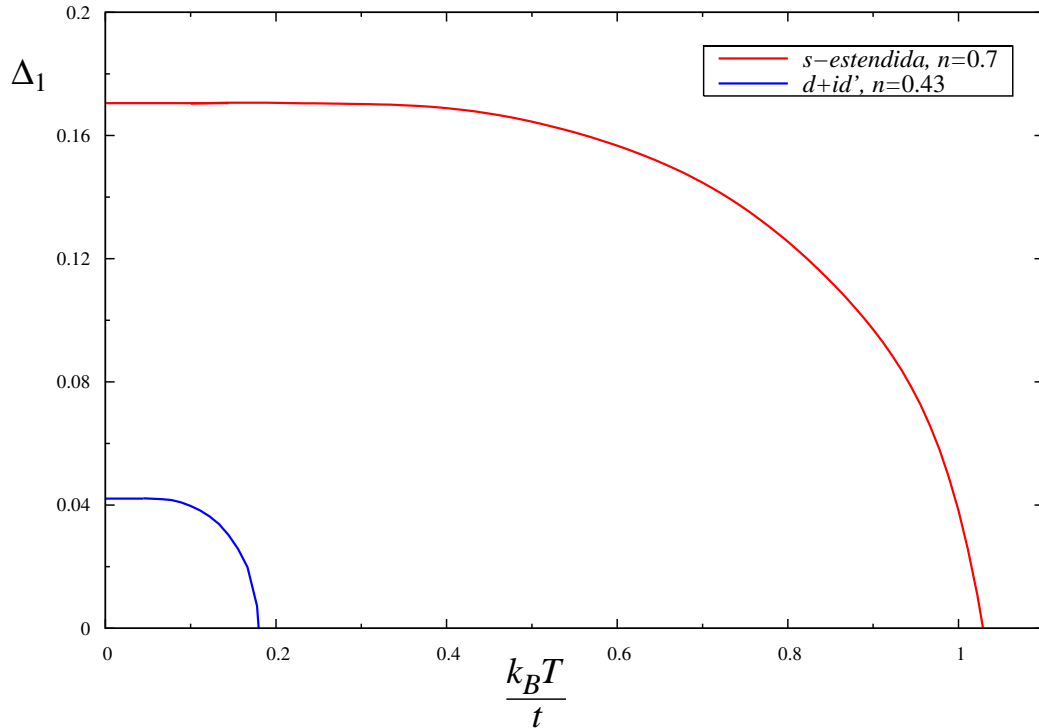


Figura 3.3: Pareamento supercondutor,  $\Delta_1$ , em função da temperatura  $T$ , para um valor fixo de  $n$  com  $V_s = -t/9$ .

Na figura 3.4 é mostrado a variação do pareamento supercondutor  $\Delta_1$  com o número de partículas  $n$  para uma determinada temperatura. As temperaturas utilizadas são 0,02 e 0,15 (em unidades  $t/k_B$ ) para  $d+id'$  e  $s$ -estendida, respectivamente. Nessas temperaturas os valores dos pareamentos supercondutores,  $\Delta_1^{d+id'} = 0,04$  e  $\Delta_1^{s-est} = 0,17$ , são máximos para o  $n$  ideal em cada caso, e representam os pareamentos quando a temperatura vai a zero.

O pareamento supercondutor apresenta configuração similar ao apresentado pela temperatura crítica (figura 3.2). Levando em consideração que este resultado expressa as características do sistema para  $T \rightarrow 0$ , a fase supercondutora existe apenas para uma determinada região de concentração, mesmo no limite da temperatura indo a zero, como evidenciado pelos resultados experimentais no capítulo 1.

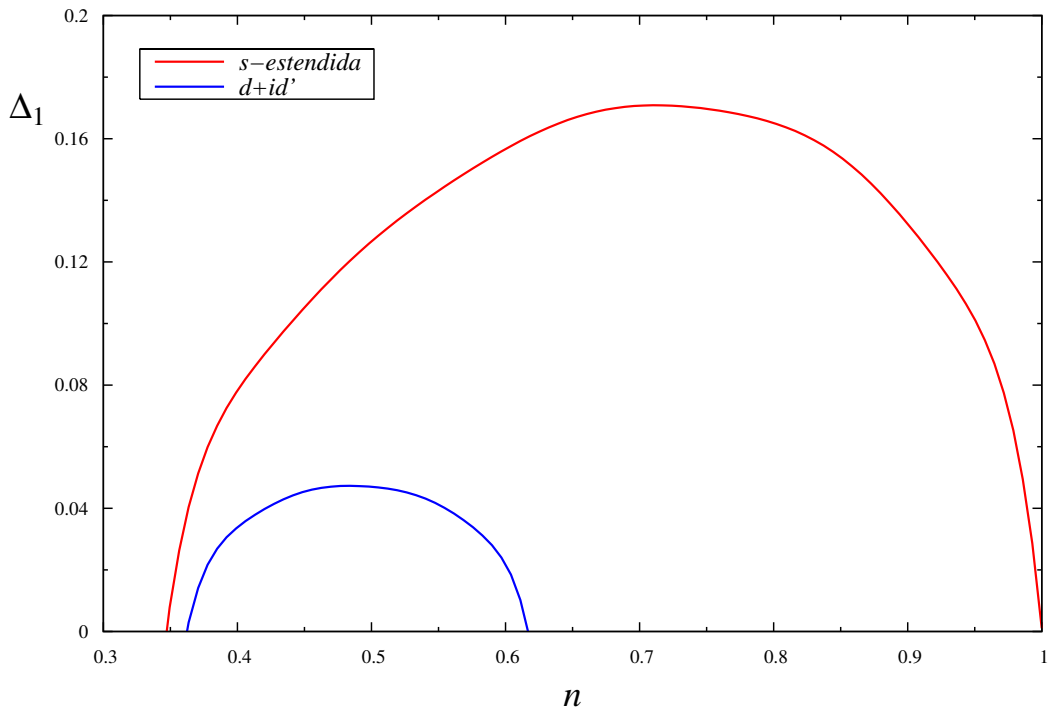


Figura 3.4: Pareamento supercondutor  $\Delta_1$  em função do número de partículas  $n$ , para  $V_s = -t/9$ . Foram utilizados  $k_B T = 0,02t$  e  $k_B T = 0,15t$  para as simetrias  $d+id'$  e  $s$ -estendida, respectivamente.

A figura 3.5 apresenta a variação da temperatura crítica em função da interação efetiva  $V_s/t$ , para o  $n$  ideal (aquele em que a temperatura é máxima). Pode se observar que a variação de  $V_s$  altera suavemente a temperatura crítica para ambas simetrias, e que temos a formação da fase supercondutora para valores positivos e também negativos de  $V_s$ . Apesar de estarmos representando  $V_s$  como uma interação potencial efetiva, isto não significa que

o par seja mediado por uma interação constante. O mesmo pode ser dito do parâmetro  $V_t$  para as simetrias triplete, apresentadas a seguir. Ocorre que é o parâmetro supercondutor,  $\Lambda_s$  (ou  $\Lambda_t$ ), o responsável por esta interação, tornando-a modulada pela simetria da fase supercondutora, como foi discutido na seção 2.2 e evidenciado pela equação (2.31) ((2.37)).

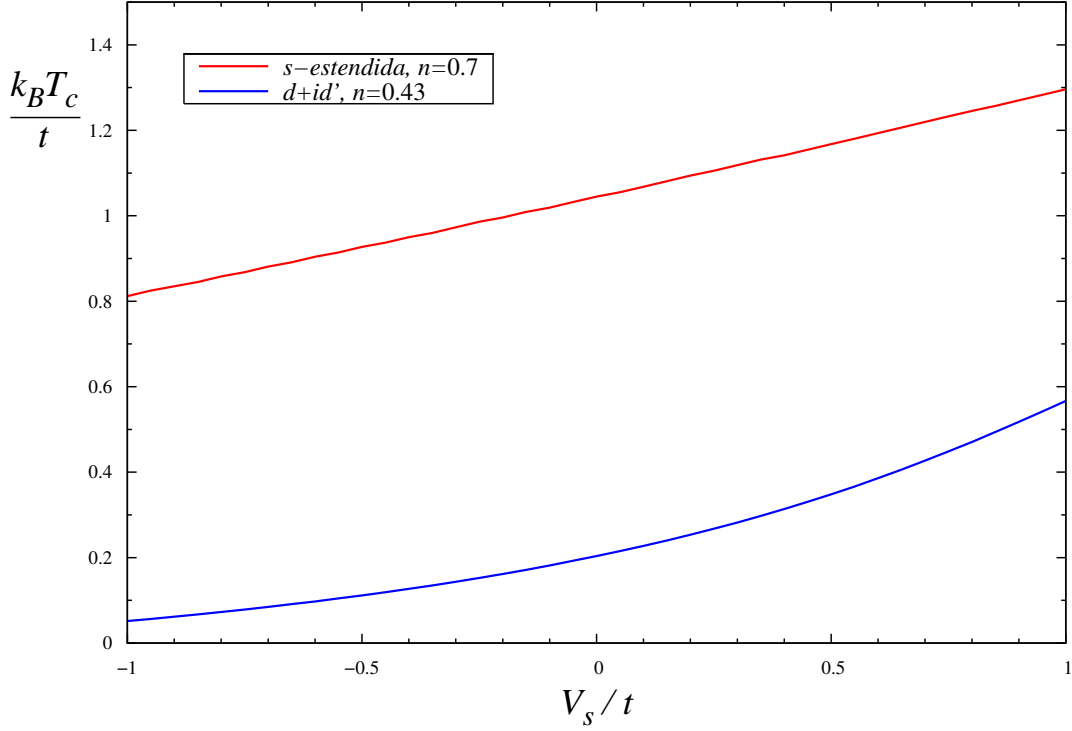


Figura 3.5: Temperatura crítica  $T_c$  em função de  $V_s/t$  para um determinado  $n$ .

### Caso triplete:

De forma análoga ao realizado para o caso singlete, foram definidas três simetrias do tipo triplete (equação (2.38)):

$$\Phi_k^{p \pm ip'} = 2iV_t \left( \text{sen } k_x + \text{sen } \frac{k_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y \pm i\sqrt{3} \cos \frac{k_x}{2} \text{sen } \frac{\sqrt{3}}{2} k_y \right) \quad (3.3)$$

onde o sinal positivo e o sinal negativo representam as fases relativas  $(\theta, \phi) = (\frac{4\pi}{3}, \frac{2\pi}{3})$ ,  $(\frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3})$  para as simetrias  $p+ip'$  e  $p-ip'$ , respectivamente. E,

$$\Phi_k^f = 2iV_t \left( \text{sen } k_x - 2\text{sen } \frac{k_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y \right) \quad (3.4)$$

para a simetria  $f$ , com as fases relativas  $(\theta, \phi) = (0, 0)$ . As simetrias  $p \pm ip'$  se diferenciam

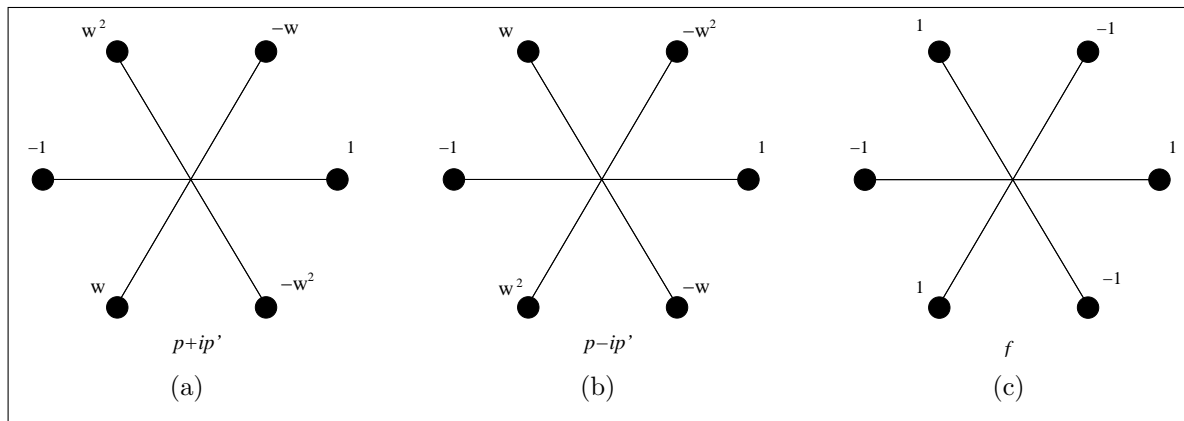


Figura 3.6: Representação das simetrias do pareamento supercondutor tripleto no espaço real, onde  $w = e^{\frac{2\pi}{3}i}$ .

apenas por um sinal, e usando as mesmas considerações do caso singlete, trataremos somente de uma delas, pois são degeneradas.

Resolvendo autoconsistentemente as equações (2.96) e (2.98) obtemos a figura 3.7, que representa a variação da temperatura crítica em função do número de partículas.

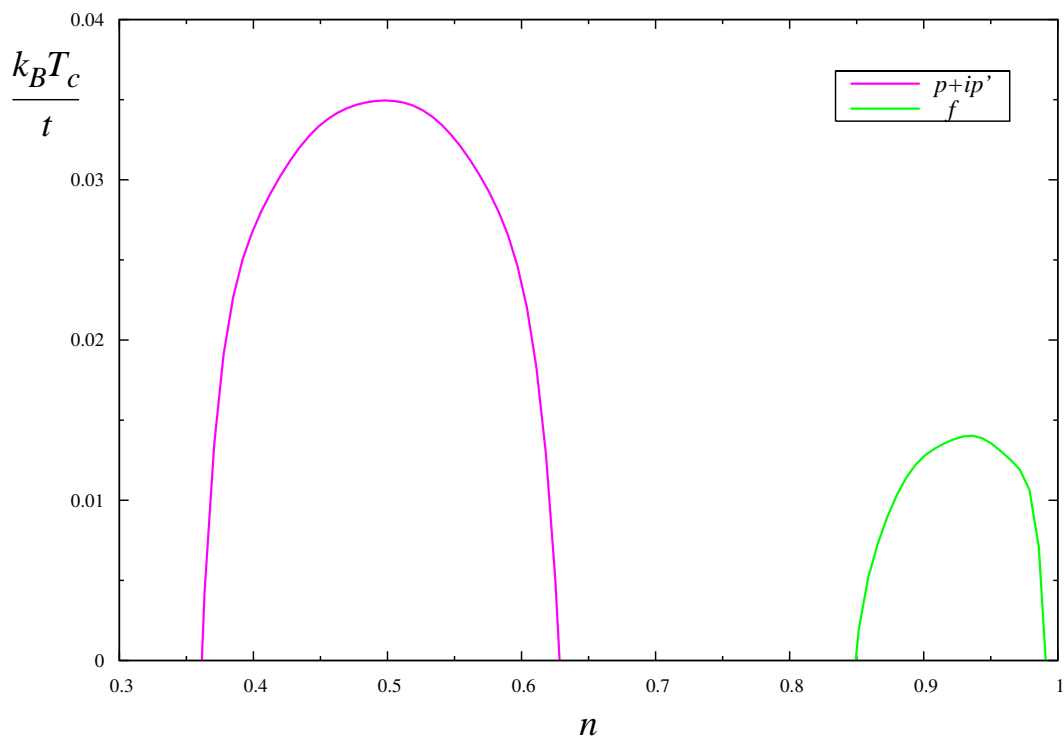


Figura 3.7: Temperatura crítica  $T_c$  em função do número de partículas  $n$ , para  $V_t = t/9$ .

Diferente do caso singlete, as fases supercondutoras das simetrias tripleto cobrem regiões do número de partículas que não se superpõem. Para a simetria  $p+ip'$ , o  $n$  ideal está em torno de 0,5 com uma temperatura crítica  $k_B T_c \approx 0,035t$ , enquanto para a simetria  $f$  temos o  $n$  ideal em torno de 0,93 com  $k_B T_c \approx 0,014t$ , próximo da banda completamente preenchida.

A figura 3.8 mostra a variação do pareamento supercondutor tripleto,  $\Delta_2$ , em função da temperatura para o valor ideal de  $n$  correspondente a cada simetria. Este comportamento é similar ao descrito na figura 3.3.

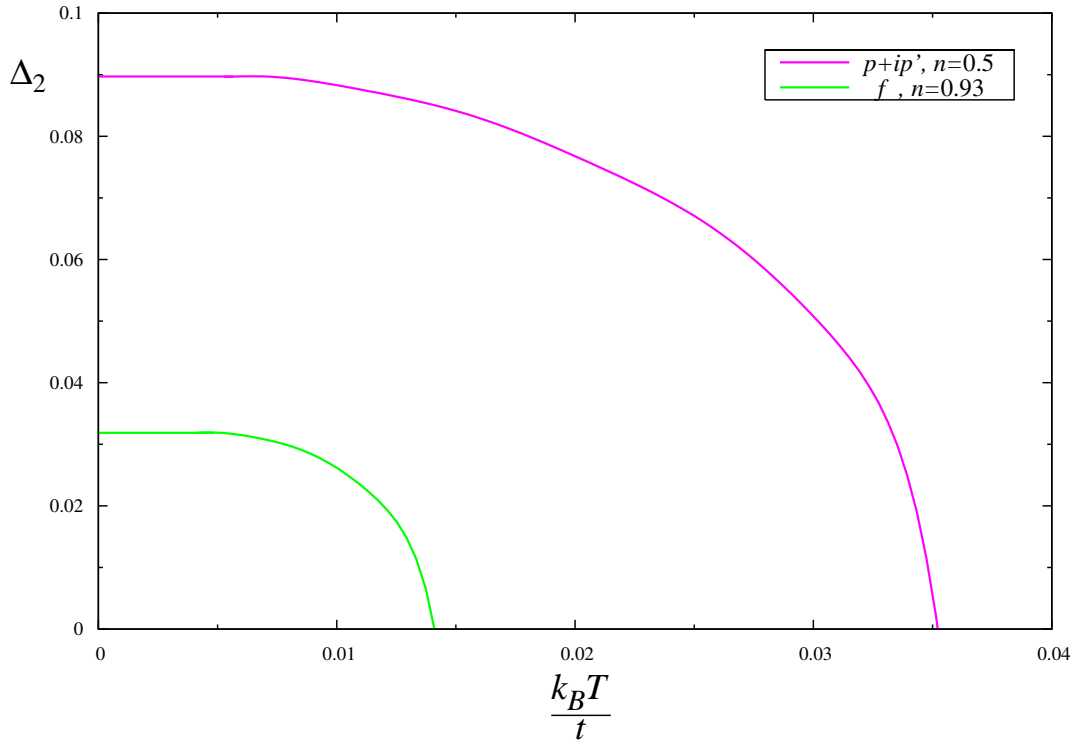


Figura 3.8: Pareamento supercondutor  $\Delta_2$ , em função da temperatura  $T$ , com  $V_t = t/9$ .

Novamente, a variação  $\Delta_2$  vs.  $T$  apresenta um típico comportamento de campo médio, com máximos em  $\Delta_2^{p+ip'} \approx 0,09$  e  $\Delta_2^f \approx 0,032$ . Estes valores de  $\Delta_2$  se estabilizam em temperaturas bastante próximas de zero ( $k_B T \sim 0,006t$  e  $\sim 0,004t$  para  $p+ip'$  e  $f$ ).

Na figura 3.9 mostramos o pareamento supercondutor em função do número de partículas, nas temperaturas onde  $\Delta_2^{p+ip'}$  e  $\Delta_2^f$  são máximos.

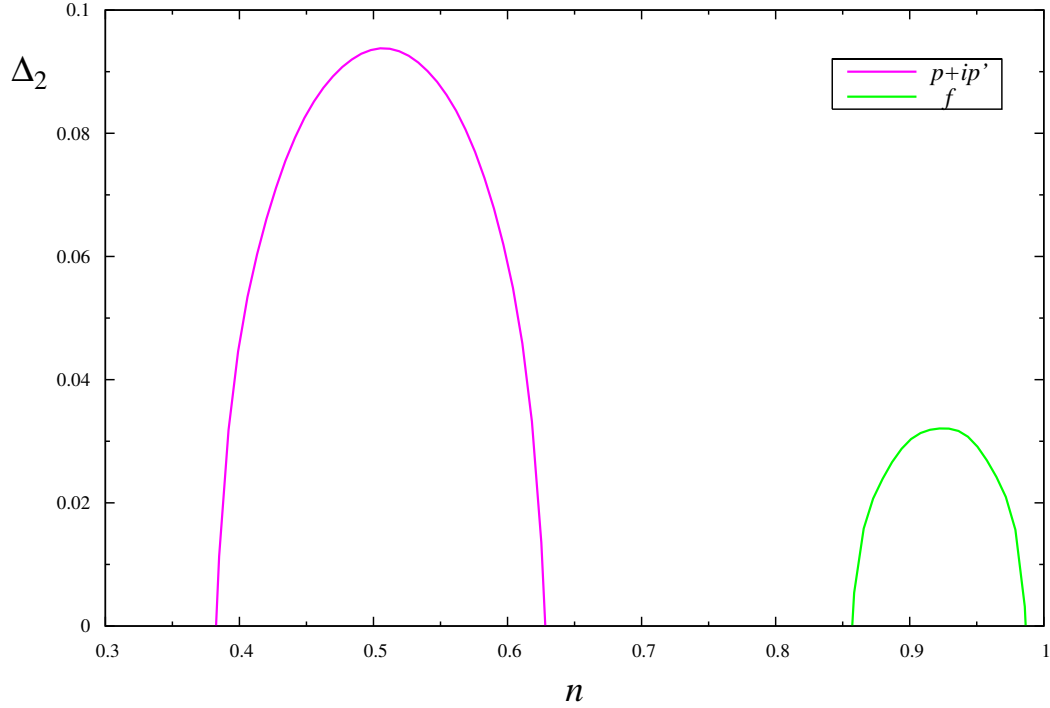


Figura 3.9: Pareamento supercondutor  $\Delta_2$ , em função do número de partículas  $n$ , com  $V_t = t/9$ . Foram utilizados  $k_B T = 0,006t$  e  $k_B T = 0,004t$  para as simetrias  $p+ip'$  e  $f$ , respectivamente.

Como já evidenciado na figura 3.7, a fase supercondutora está restrita a diferentes regiões do número de partículas, não há superposição. Um dado que chama a atenção é o fato da supercondutividade no caso tripleto apresentar uma temperatura crítica menor que no caso singleto, enquanto seu pareamento supercondutor é da mesma ordem de grandeza. Isto poderia indicar que o efeito da simetria  $p+ip'$  ou  $f$  seria o de destruir mais rapidamente a fase supercondutora quando a temperatura aumenta.

Finalmente, para as simetrias do caso tripleto, podemos observar através da figura 3.10, que a fase supercondutora só é estabilizada para valores positivos do parâmetro de interação  $V_t$ .

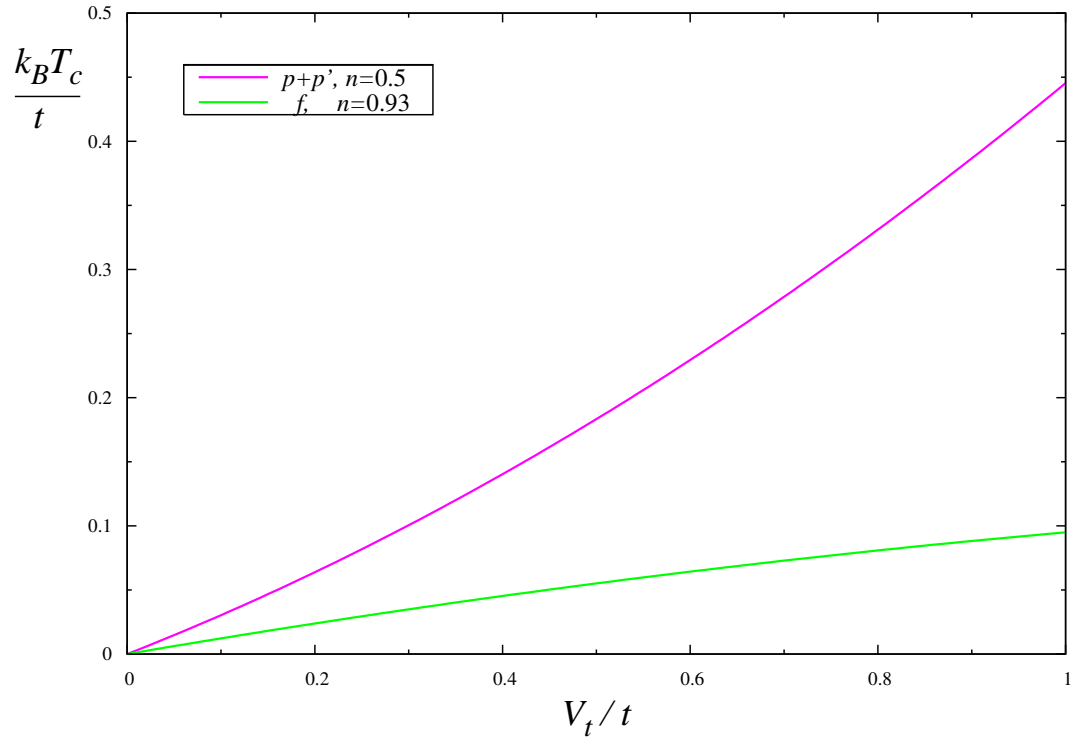


Figura 3.10: Variação da temperatura crítica,  $T_c$ , em função do parâmetro de interação  $V_t$ , para um dado  $n$ .



## 4 Conclusão

Os resultados aqui apresentados sugerem a presença de uma fase supercondutora para as diferentes simetrias do parâmetro de ordem supercondutor. Para o caso das simetrias do tipo singleto, *s-estendida* e *d+id'*, a fase supercondutora parece ser mais robusta, apresentando uma maior temperatura crítica do que para as simetrias do tipo tripleto, *p+ip'* e *f*. Se levarmos em conta que os dados experimentais indicam uma fase supercondutora com temperatura crítica máxima para  $n \sim 0,3$ , as fases *d+id'* e *p+ip'* poderiam ser vistas como mais indicadas, visto que estas apresentam um máximo na temperatura crítica para valores de  $n$  próximos deste. Ainda, os resultados experimentais mostram que esta máxima temperatura crítica no  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  não é alta, o que apresentaria uma similaridade maior com os resultados obtidos nas simetrias tripleto.

No regime de  $T \rightarrow 0$ , se pudéssemos comparar os resultados do pareamento supercondutor para as simetrias singleto e tripleto (figuras 3.3 e 3.9), teríamos superposições das fases supercondutoras o que sugeriria uma competição entre estas simetrias.

Podemos ver que apesar de usarmos um modelo simples, obtido à partir do Hamiltoniano de Hubbard estendido, fases supercondutoras são encontradas para as diferentes simetrias estudadas neste trabalho. Uma etapa posterior seria a de calcular a energia livre de cada configuração e poder decidir sobre a estabilidade relativa das fases. Porém, seria de se esperar que as fases de maior temperatura crítica sejam mais estáveis.

No cálculo das quantidades físicas mostradas neste trabalho, não foram considerados efeitos magnéticos, ou seja, não foram levadas em contas as flutuações de spin. Como consideramos uma rede triangular para descrever este composto e nesta o efeito de frustração geométrica se faz presente num sistema de spins, a não consideração de flutuações de spin simplificam bastante as características do sistema. Como salientado pelas experimentos de RMN, o efeito do campo magnético sobre o composto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ainda é controverso, mostrando a importância da contribuição dos spins para a fase supercondutora.

Cálculos futuros com a inclusão das flutuações de spin e de uma possível ordem magné-

tica devem ser realizados, assim como considerar o efeito de um campo magnético externo. A susceptibilidade magnética e também o calor específico devem ser calculados para uma comparação com os resultados experimentais, com uma possível indicação da simetria supercondutora com maior estabilidade.

# *Apêndice – Revisão da teoria de Chadi-Cohen*

As somas no espaço de vetor do onda  $\vec{k}$  calculadas nesta dissertação, foram realizadas com o auxílio da técnica dos pontos especiais na Zona de Brillouin (ZB) desenvolvido por Chadi-Cohen (CC) [31]. Essa técnica apresenta um meio sistemático de escolher um conjunto de pontos no interior da ZB, que possibilita o cálculo de maneira mais simples e apurada dos valores médios de funções periódicas do vetor de onda na ZB. Uma boa revisão para redes bidimensionais é encontrado no trabalho de Cunningham [32].

Desta forma, se queremos calcular

$$F = \frac{1}{N} \sum_{\text{BZ}} f(\vec{k}),$$

tal que  $f(\vec{k})$  seja uma função periódica do vetor de onda  $\vec{k}$  na rede recíproca, a técnica de CC pode ser empregada. Na equação acima,  $f(\vec{k})$  pode ser expressa numa expansão do tipo ondas planas simetrizadas:

$$f(\vec{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}), \quad (1)$$

onde

$$A_m(\vec{k}) = \sum_{\vec{R} \in \{T_{\mathbf{R}} \vec{R}_m\}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (2)$$

são as ondas planas simetrizadas. A soma em (2) deve ser realizada sobre todos os pontos equivalentes,  $\vec{R}_m$ , relacionados através de uma operação  $T_{\mathbf{R}}$  do grupo do ponto, consistente com a simetria da rede em questão. A equação (2) associa à cada  $A_m(\vec{k})$  uma particular camada de vetores da rede. Desde que a integral de  $A_m(\vec{k})$  sobre a ZB vá a zero, o cálculo de  $F$  equivale a calcular  $f_0$ . Isto é enfatizado pela equação (1) escrita para um particular  $\vec{k}_i$  na forma:

$$f_0 = f(\vec{k}_i) - \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}_i). \quad (3)$$

A idéia original consiste em escolher um simples ponto  $\vec{k}_i$  tal que o maior número de termos na soma em (3) desapareça. Na prática, não há um valor de  $\vec{k}$  que satisfaça essa condição, tornando necessário um esquema de muitos pontos. Desta forma, os  $n'$  valores de  $\vec{k}_i$  distribuídos sobre a BZ devem satisfazer

$$\sum_{i=1}^{n'} A_m(\vec{k}_i) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, M. \quad (4)$$

onde  $M+1$  é o menor valor de  $m$  para a qual (4) não é satisfeita. Desde que as ondas planas simetrizadas sejam invariantes sobre as operações de simetria que transportam os pontos de dentro da ZB para a Zona Irreduzível de Brillouin (ZIB), a soma em (4) pode ser restrita a um  $\vec{k}_l$  na ZIB, desde que mais de um ponto da ZB possa ser mapeado por cada  $\vec{k}_l$  na ZIB. Assim, é introduzido um fator de peso,  $\alpha_l$ , que satisfaz

$$\sum_{l=1}^n \alpha_l A_m(\vec{k}_l) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, M, \quad (5)$$

$$\sum_{l=1}^n \alpha_l = 1, \quad (6)$$

onde  $n$  é o número de pontos especiais na ZIB. A equação (3) pode ser expressa na forma

$$f_0 = \sum_{l=1}^n \alpha_l f(\vec{k}_l) - \sum_{l=1}^n \alpha_l \sum_{m>M}^{\infty} f_m A_m(\vec{k}_l), \quad (7)$$

e assumindo que os termos com  $m > M$  possam ser negligenciados

$$f_0 \cong \sum_{l=1}^n \alpha_l f(\vec{k}_l). \quad (8)$$

A equação (7) é a principal equação nesse método. O problema agora é obter os pontos especiais  $\vec{k}_l$  e seus respectivos fatores de peso  $\alpha_l$ . Para a proposta de Chadi-Cohen observe-se o seguinte: Se  $A_m(\vec{k}) = 0$  é satisfeito por  $\vec{k} = \vec{k}_1$  para  $m = m_1$  e por  $\vec{k} = \vec{k}_2$  para  $m = m_2 > m_1$ , então o conjunto de pontos

$$\vec{k}_i = \vec{k}_1 + T_{\mathbf{R}i} \vec{k}_2, \quad i = 1, 2, \dots, n_T \quad (9)$$

(onde  $\{T\}$  é a operação simétrica do grupo do ponto e  $n_T$  é o número de elementos desse grupo) satisfazem

$$\sum_{i=1}^{n_T} A_m(\vec{k}_i) = 0 \quad (m = m_1, m_2). \quad (10)$$

Na equação(9) os pontos  $\vec{k}_1$  e  $\vec{k}_2$  são escolhidos dentro da ZIB, enquanto  $\vec{k}_i$  eventualmente

não está. O passo seguinte é levar o ponto  $\vec{k}_i$ , através da operação de translação e/ou rotação, à ZIB. Os fatores de peso,  $\alpha_i$ , são expressos na forma

$$\alpha_i = \frac{n_i}{\sum_{i'} n_{i'}}, \quad (11)$$

onde  $n_i$  é o número de pontos da ZB que são mapeados pelo ponto  $\vec{k}_i$  através das operações do grupo do ponto.

## Rede hexagonal

Para descrever as propriedades físicas do composto  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  utilizamos como modelo cristalino uma rede bidimensional com simetria hexagonal. Desta forma, as somas sobre o vetor de onda  $\vec{k}$  podem ser realizadas através da técnica dos pontos especiais de Chadi-Cohen para essa simetria. Nesta seção, descrevemos os principais passos para a obtenção do conjunto de pontos especiais para a rede hexagonal utilizando a técnica de Chadi-Cohen.

Os vetores primitivos que descrevem a rede hexagonal são:

$$\vec{R}_1 = a(1, 0); \quad \vec{R}_2 = a\left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right) \quad (12)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede. Os vetores da rede recíproca são definidos por:

$$\vec{K}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(1, \frac{-\sqrt{3}}{3}\right); \quad \vec{K}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(0, \frac{2\sqrt{3}}{3}\right). \quad (13)$$

Para facilitar a notação, definimos os pontos especiais,  $\vec{k}$ , em unidades de  $\left(\frac{2\pi}{a}\right)$  e consideramos que  $r = \frac{\sqrt{3}}{3}$ . Baseado na técnica de CC, é necessário obter dois pontos ( $\vec{k}_1 \neq \vec{k}_2$ ) a partir da equação (5) (com  $m_2 > m_1$ ) para construir novos pontos especiais. Para os primeiros vizinhos ( $m = 1$ ), a equação (2) é expressa na forma:

$$A_1 = 2 \cos k_x + 4 \cos \frac{k_x}{2} \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y. \quad (14)$$

O ponto escolhido que satisfaz a condição (5) é  $\vec{k} = \left(\frac{1}{3}, \frac{r}{3}\right)$ . Para  $m = 2$ , A equação (1) é expressa por:

$$A_2 = 2 \cos \sqrt{3} k_y + 4 \cos \frac{3}{2} k_x \cos \frac{\sqrt{3}}{2} k_y, \quad (15)$$

que satisfaz (5) para o ponto  $\vec{k}' = \left(\frac{2}{9}, 0\right)$ . Combinando  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  através de (9) e colocando

estes dentro da ZIB, encontramos três novos pontos (ver figura 1):

$$\vec{k}_1 = \left(\frac{5}{9}, \frac{r}{3}\right), \quad \vec{k}_2 = \left(\frac{2}{9}, 0\right), \quad \vec{k}_3 = \left(\frac{2}{9}, \frac{2r}{3}\right)$$

onde estes três pontos tem fatores de peso  $\alpha = \frac{1}{3}$ .

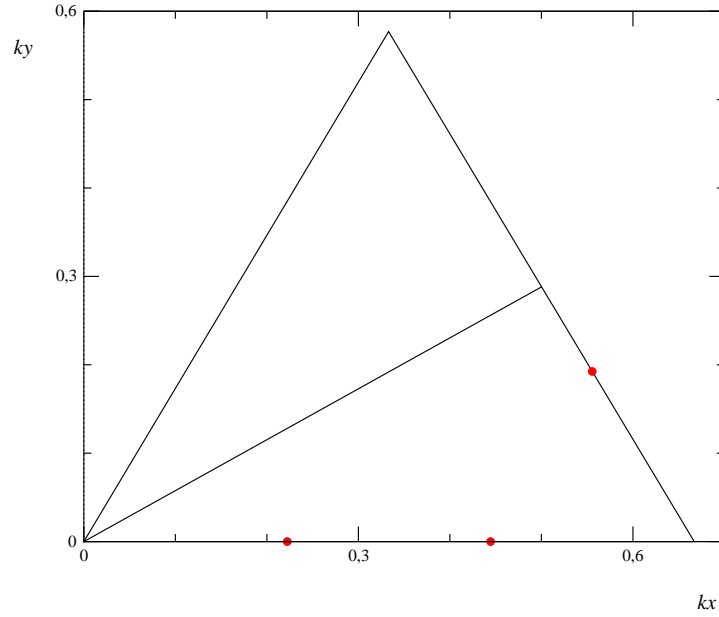


Figura 1: Pontos especiais para  $m < 5$ .  $\vec{k}_x$  e  $\vec{k}_y$  estão em unidades de  $\frac{2\pi}{a}$ .

Estes três pontos satisfazem (5) para as quatro primeiras camadas de vizinhos ( $m = 1, \dots, 4$ ). A primeira falha acontece para a quinta camada, representada por  $\vec{R} = 3\vec{R}_1$  com

$$A_5 = 2 \cos \frac{3}{2} k_x + 4 \cos 3k_x \cos \frac{3\sqrt{3}}{2} k_y. \quad (16)$$

O ponto  $\vec{k} = \left(\frac{1}{9}, \frac{r}{9}\right)$  satisfaz a condição (5) para  $m = 5$ , e combinado com os três pontos anteriores gera os seguintes seis pontos e seus respectivos fatores de peso:

$$\begin{aligned} \vec{k}_1 &= \left(\frac{1}{9}, \frac{r}{9}\right), & \vec{k}_2 &= \left(\frac{1}{3}, \frac{r}{9}\right) \\ \vec{k}_3 &= \left(\frac{5}{9}, \frac{r}{9}\right), & \vec{k}_4 &= \left(\frac{2}{9}, \frac{2r}{9}\right) \\ \vec{k}_5 &= \left(\frac{4}{9}, \frac{2r}{9}\right), & \vec{k}_6 &= \left(\frac{4}{9}, \frac{4r}{9}\right). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{1}{9}, & \alpha_2 &= \frac{2}{9} \\ \alpha_3 &= \frac{2}{9}, & \alpha_4 &= \frac{1}{9} \\ \alpha_5 &= \frac{2}{9}, & \alpha_6 &= \frac{1}{9}.\end{aligned}$$

Um esquema destes pontos pode ser visto na figura 2. Para estes seis pontos especiais há uma falha em  $m = 12$ , onde  $\vec{R} = 3\sqrt{3}\vec{R}_1$ . Usando a mesma receita pode-se criar novos pontos especiais que irão resolver (5) para um número maior de camadas, podendo melhorar o resultado da soma. Abaixo está representado o conjunto de pontos especiais para valores de  $m < 12$  que satisfazem (5) dentro da ZIB.

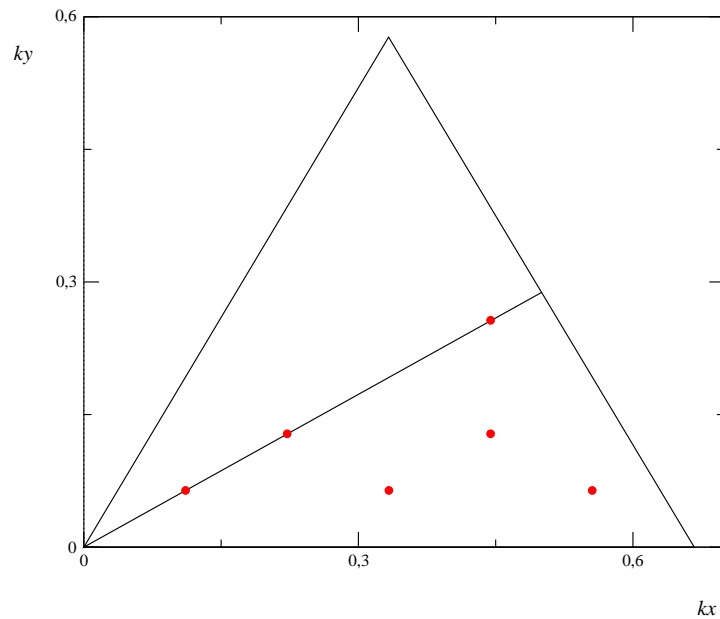


Figura 2: Seis pontos especiais que são solução para  $m < 12$ .  $\vec{k}_x$  e  $\vec{k}_y$  estão em unidades de  $\frac{2\pi}{a}$ .

## *Referências Bibliográficas*

- 1 BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, v. 64, p. 189, 1986.
- 2 WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. Q.; CHU, C. W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, v. 58, p. 908, 1987.
- 3 MAEDA, H.; TANAKA, Y.; FUKUTOMI, M.; ASANO, T. A new high- $T_c$  oxide superconductor without a rare-earth element. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2 - Letters*, v. 27, p. L209, 1988.
- 4 SHENG, Z. Z.; HERMANN, A. M. Bulk superconductivity at 120-K in the Tl-Ca-Ba-Cu-O system. *Nature*, v. 332, p. 138, 1988.
- 5 CAVA, R. J. Oxide superconductors. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 83, p. 5, 2000.
- 6 WALDRAM, J. R. *Superconductivity of Metal and Cuprates*. [S.l.]: Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 1996.
- 7 DAGOTTO, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, v. 66, p. 763, 1994.
- 8 TAKADA, K.; SAKURAI, H.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E.; IZUMI, F.; DILANIAN, R. A.; SASAKI, T. Superconductivity in two-dimensional  $\text{CoO}_2$  layers. *Nature*, v. 422, p. 53, 2003.
- 9 TAKADA, K.; OSADA, M.; IZUMI, F.; SAKURAI, H.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E.; SASAKI, T. Characterization of sodium cobalt oxides related to P3-phase superconductor. *Chemistry of Materials*, v. 17, p. 2034, 2005.
- 10 FOO, M. L.; KLIMCZUK, T.; LI, L.; ONG, N. P.; CAVA, R. J. Superconductivity in three-layer  $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . *Solid State Communications*, v. 133, p. 407, 2005.
- 11 SAKURAI, H.; TAKADA, K.; SASAKI, T.; IZUMI, F.; DILANIAN, R. A.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E. Correlation between  $T_c$  and lattice parameters of novel superconducting sodium Co oxide hydrate. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 73, p. 2590, 2004.
- 12 LORENZ, B.; CMAIDALKA, J.; MENG, R. L.; CHU, C. W. Effect of hydrostatic pressure on the superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Physical Review B*, v. 68, p. 132504, 2003.



- 13 FOO, M. L.; WANG, Y. Y.; WATAUCHI, S.; ZANDBERGEN, H. W.; HE, T.; CAVA, R. J.; ONG, N. P. Charge ordering, commensurability, and metallicity in the phase diagram of the layered  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . *Physical Review Letters*, v. 92, p. 247001, 2004.
- 14 TERASAKI, I.; SASAGO, Y.; UCHINOKURA, K. Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals. *Physics Review B*, v. 56, p. 12685, 1997.
- 15 SCHAAK, R. E.; KLIMCZUK, T.; FOO, M. L.; CAVA, R. J. Superconductivity phase diagram of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . *Nature*, v. 424, p. 527, 2003.
- 16 BASKARAN, G. Electronic model for  $\text{CoO}_2$  layer based systems: Chiral resonating valence bond metal and superconductivity. *Physical Review Letters*, v. 91, p. 097003, 2003.
- 17 LI, J.-X.; WANG, Z. D. Spin-resonance peak in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  superconductors: A probe of the pairing symmetry. *Physical Review B*, v. 70, p. 212512, 2004.
- 18 SINGH, D. J. Electronic structure of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . *Physical Review B*, v. 61, p. 13397, 2000.
- 19 YANG, H.-B.; WANG, S.-C.; SEKHARAN, A. K. P.; MATSUI, H.; SOUMA, S.; SATO, T.; TAKAHASHI, T.; TAKEUCHI, T.; CAMPUZANO, J. C.; JIN, R.; SALES, B. C.; MANDRUS, D.; WANG, Z.; DING, H. ARPES on  $\text{Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ : Fermi surface and unusual band dispersion. *Physical Review Letters*, v. 92, p. 246403, 2004.
- 20 HAZAN, M. Z.; CHUANG, Y.-D.; QIAN, D.; LI, Y. W.; KONG, Y.; KUPRIN, A.; FEDOROV, A. V.; KIMMERLING, R.; ROTENBERG, E.; ROSSNAGEL, K.; HUSSAIN, Z.; KOH, H.; ROGADO, N. S.; FOO, M. L.; CAVA, R. J. Fermi surface and quasiparticle dynamics of  $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$  investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Physical Review Letters*, v. 92, p. 246402, 2004.
- 21 SAKURAI, H.; TAKADA, K.; YOSHII, S.; SASAKI, T.; KINDO, K.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E. Unconventional upper- and lower-critical fields and normal-state magnetic susceptibility of the superconducting compound  $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . *Physical Review B*, v. 68, p. 132507, 2003.
- 22 MASKA, M. M.; MIERZEJEWSKI, M.; ANDRZEJEWSKI, B.; FOO, M. L.; CAVA, R. J.; KLIMCZUK, T. Possible singlet-to-triplet pairing transition in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Physical Review B*, v. 70, p. 144516, 2004.
- 23 KOBAYASHI, Y.; MOYOSHI, T.; WATANABE, H.; YOKOI, M.; SATO, M. Magnetic properties of superconducting cobalt oxides  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 75, p. 074717, 2006.
- 24 IHARA, Y.; ISHIDA, K.; TAKEYA, H.; MICHIOKA, C.; KATO, M.; ITOH, Y.; YOSHIMURA, K.; TAKADA, K.; SASAKI, T.; SAKURAI, H.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E. Anisotropic behavior of Knight shift in superconducting state of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Physical Society of Japan*, v. 75, p. 013708, 2006.
- 25 FERRAZ, A.; KOCHETOV, E.; MIERZEJEWSKI, M. Resonating valence bond theory of superconductivity for dopant carrier: Application to the cobaltates. *Physical Review B*, v. 73, p. 064516, 2006.

- 26 KORETSUNE, T.; OGATA, M. Pairing correlation functions in the triangular  $t$ - $J$  model:  $d$ -wave and  $f$ -wave superconductivity. *Physical Review B*, v. 72, p. 134513, 2005.
- 27 TANAKA, A.; HU, X. Possible spin triplet superconductivity in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Physical Review Letters*, v. 91, p. 257006, 2003.
- 28 MAZIN, I. I.; JOHANNES, M. D. A critical assessment of the superconducting pairing symmetry in  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ . *Nature Physics*, v. 1, p. 91, 2005.
- 29 ZUBAREV, D. N. Double-time Green functions in statistical physics. *Soviet physics Uspekhi*, v. 3, p. 320, 1960.
- 30 ECONOMOU, E. N. *Green's Functions in Quantum Physics*. [S.l.]: Springer, 1979.
- 31 CHADI, D. J.; COHEN, M. L. Special points in the Brillouin zone. *Physical Review B*, v. 8, p. 5747, 1973.
- 32 CUNNINGHAM, S. L. Special points in the two-dimensional Brillouin zone. *Physical Review B*, v. 10, p. 4988, 1974.