

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

Efeitos da Anisotropia do Hopping na Fase Ferromagnética em Manganitas Dopadas¹

Henrique Salvador Cabral Marks

Tese realizada sob orientação do Professor Dr. Gerardo Guido Martínez Pino e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Física.

Porto Alegre

2007

¹Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Agradecimentos

- Agradeço ao meu orientador Gerardo Martínez pela paciência e dedicação ao longo deste "longo" trabalho.
- Agradeço a minha esposa Silvana Nakle pelo apoio durante esta jornada.
- Agradeço ao meu filho Artur por ter abrilhantado este Doutorado, e pelas inúmeras discussões sobre os temas desta Tese.
- Agradeço a todos meus familiares.
- Agradeço a todos os amigos que colaboraram com este trabalho.
- Agradeço ao CNPq pela bolsa de Doutorado que me foi concedida durante esta Tese.
- Agradeço ao Povo Brasileiro que concedeu o dinheiro ao CNPq.

Resumo

As Manganitas, como são conhecidos os óxidos de Manganês, tornaram-se objeto de incontáveis artigos na literatura científica devido ao seu potencial uso em ciência e tecnologia. Estes materiais apresentam, entre outros, o fenômeno da magneto-resistência colossal e um variado diagrama de fases em baixas temperaturas. Neste trabalho descrevemos este tipo de compostos magnéticos, mostrando as características físicas que os distinguem, os diagramas de fases que identificam as diferentes famílias e algumas propriedades termodinâmicas. O ponto central neste trabalho é demonstrar a importância da anisotropia dos hoppings, assim como a importância da degenerescência orbital dos níveis eletrônicos e_g nas propriedades de baixas temperaturas nestes compostos, na fase ferromagnética.

A partir do estudo do modelo de dois orbitais, em temperatura zero, e utilizando expressões exatas para os hoppings entre os átomos de Manganês e Oxigênio, mostramos a nível de campo médio que, para o caso do $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ e com uma interação de Hund finita entre spins localizados e itinerantes, o sistema não é totalmente semi-metálico, como acreditava-se anteriormente na literatura, apresentando uma proporção finita de elétrons itinerantes alinhados anti-paralelamente aos spins localizados, o que concorda com experiências recentes.

Em temperatura finita, calculamos algumas propriedades termodinâmicas do hamiltoniano de dois orbitais, incluindo os termos da interação coulombiana, utilizando o método de diagonalização exata em pequenos *clusters*. Mostramos que o calor específico e a magnetização variam fortemente com a mudança do hopping e também com a abertura dos níveis e_g . Algumas aplicações destes resultados são discutidas e mostramos como eles podem ser relevantes para a identificação da relação entre transições magnéticas e estruturais em Manganitas dopadas.

Abstract

The manganites, as they are known the manganese oxides, had become subject of countless articles in the scientific literature due to its potential use in science and technology. These materials present, among others, the phenomenon of colossal magneto-resistance and a rich phase diagram at low temperatures. In this work we describe this type of magnetic compounds, showing the physical characteristics that distinguish them, the phase diagrams that identify the different families and some thermodynamic properties. The central point in this work is to demonstrate the importance of the anisotropy of hoppings, as well as the importance of the orbital degeneracy of the electronic e_g levels at the low temperature properties of these compounds, in the ferromagnetic phase.

From the study of the two orbitals model, at zero temperature, and using accurate expressions for the hoppings among manganese and oxygen atoms, we show at the mean-field level that, for the case of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ and with a finite Hund interaction between local and itinerant spins, the system is not totally half-metallic, as it was obtained previously in the literature, presenting a finite ratio of anti-aligned itinerant electrons to the local spins, according with recent experiments.

In finite temperature, we calculate some thermodynamic properties of the two orbitals hamiltonian, including the coulomb interaction terms, using the method of exact diagonalization in small clusters. We show that the specific heat and the magnetization vary strongly with the change in hopping and also with the opening of the e_g levels. Some applications of these results are discussed and we show how they can be relevant for the identification of the relationship between magnetic and structural transitions in doped manganites.

Conteúdo

1 Manganitas	1
1.1 Introdução	1
1.2 Fórmula eletrônica e valência mista	3
1.3 Estrutura Cristalina	5
1.4 Orbitais $3d$	9
1.5 Estrutura Magnética	12
1.6 Diagrama de Fases	14
2 Modelos Teóricos	18
2.1 Introdução	18
2.2 O modelo de dupla troca	18
2.3 O modelo de um orbital	20
2.4 O modelo de dois orbitais	23
2.5 O modelo de Hubbard multi-orbital	25
3 Modelo de Dois Orbitais	27
3.1 Introdução	27
3.2 O modelo de dois orbitais escolhido	27
3.3 Aproximação de campo médio	31
3.4 As integrais de hopping	33
3.5 Orbitais de Löwdin - ortogonalização	38
3.6 Transformação para coordenadas elípticas	42
3.7 Expressões das integrais $(pd\sigma)$ e $[pd\sigma]$	44

4	Aplicações em Temperatura Zero	52
4.1	Introdução	52
4.2	Diagrama de fases e determinação dos números atômicos	52
4.3	Determinação do número de elétrons com spin minoritário	55
4.4	Densidades de Estados	59
4.5	Abertura de Jahn-Teller dos níveis e_g	62
5	Aplicações em Temperatura Finita	63
5.1	Introdução	63
5.2	Hamiltoniano de dois orbitais	64
5.3	Solução numérica	66
5.3.1	Função de Partição	66
5.3.2	Energia Livre de Helmholtz	68
5.3.3	Energia Interna	68
5.3.4	Calor Específico	68
5.3.5	Magnetização	69
5.4	Resultados para o sistema 2×2	70
5.4.1	Resultados com dopagem $x = 1/4$	70
5.4.1.1	Análise do plano xy na dopagem $x = 1/4$	70
5.4.1.2	Análise do plano xz na dopagem $x = 1/4$	74
5.4.2	Resultados com dopagem $x = 1/2$	77
5.4.2.1	Análise do plano xy na dopagem $x = 1/2$	78
5.4.2.2	Análise do plano xz na dopagem $x = 1/2$	80
5.5	Epílogo	81
6	Conclusões	82

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina de uma perovskita cúbica ideal, com o elemento lantanídeo trivalente no centro (lugar da substituição na dopagem pelo elemento divalente) e os sítios do Manganês nos vértices. Observe as pontes de condução Mn-O-Mn nas arestas do cubo.	6
1.2	Estrutura cristalina de uma perovskita cúbica ideal, neste caso com o átomo Manganês no centro do cubo, rodeado pelos átomos de Oxigênio vizinhos formando um octaedro regular. Origem do campo cristalino.	7
1.3	Levantamento da degenerescência $O(3)$ dos orbitais $3d$ devido à estrutura octaédrica formada pelo átomo de Manganês e os Oxigênios, criando os orbitais e_g e t_{2g} separados pela regra de Hund. Observe que se o octaedro for distorcido temos ainda mais um levantamento da degenerescência destes orbitais (denominada distorção de Jahn-Teller). Este caso mostra Mn^{+3} (4 elétrons $3d$).	8
1.4	Estrutura cristalina real distorcida da Manganita $LaMnO_3$. Observe-se o "tilting" coletivo dos octaedros ao longo de todos os planos cristalinos.	9
1.5	Gráficos dos orbitais e_g (painel superior) e dos orbitais t_{2g} (painel inferior) dos elétrons $3d$ num campo cúbico.	10
1.6	Gráficos dos orbitais p_x, p_y, p_z associados aos níveis do Oxigênio.	11
1.7	Diferentes estruturas magnéticas presentes em Manganitas.	12

- 1.8 Medidas de Resistividade versus Temperatura para $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, para diversas dopagens. As flechas verticais indicam T_C , as temperaturas de Curie, obtidas com outras medidas. Figura proveniente do artigo [11]. 14
- 1.9 Diagrama de Fases do $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. I significa Isolante, M significa Metálico, F é Ferromagnético, AF é Anti-Ferromagnético e P é Paramagnético. CI significa Canted-Insulator (ver texto). Figura proveniente do artigo [11]. 16
- 1.10 Resistividade elétrica do $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ para dopagem $x = 0.175$ e vários campos aplicados, mostrando uma magneto-resistência colossal (CMR) perto de 300 K, ou seja, no entorno do ponto triplo, de encontro das fases PI, FI, FM. Figura proveniente do artigo [11]. 17
- 2.1 O salto do elétron no modelo de dupla-troca. 19
- 2.2 Diagrama de fases teórico em 2D, para o modelo de um orbital: (a), diagrama de fases J_H/t versus $\langle n \rangle$, mostrando a evolução desde $x = 1.0$, em que o sistema é AF (não mostrado), passando por uma separação de fases (PS) com possíveis regiões incomensuráveis (IC), e uma fase FM predominante em baixas dopagens; (b) aumento da função de correlação spin-spin em $q = 0$, para diferentes tamanhos do *cluster*, indicando a existência de ordem ferromagnética de longo alcance em baixa temperatura. Figura proveniente do artigo [17]. 21
- 2.3 Separação de fases no modelo de um orbital. À esquerda, vemos a descontinuidade no gráfico de $\langle n \rangle$ versus μ , enquanto à direita vemos a variação da função de correlação spin-spin com a distância (em 1D) para duas ocupações $\langle n \rangle = 0.72$ e 1.0 . Figura proveniente do artigo [17]. 22
- 2.4 Funções de correlação de spin $S(q)$ e orbital $T(q)$ para $q = 0$ e $q = \pi$, no modelo de dois orbitais, em 1D e 2D, em função do parâmetro de acoplamento (λ) com os fônons de Jahn-Teller, com ocupação $\langle n \rangle = 1.0$. Figura proveniente do artigo [20]. 24

2.5	Separação de Fases, (a) caso 1D, (b) caso 2D, para o modelo multi-orbital, com uma interação de Hund infinita. Figura proveniente do artigo [21].	25
3.1	Alguns hoppings entre orbitais e_g e p_π . Em particular, estes não serão necessários, pois todos eles se anulam por simetria, ver texto.	35
3.2	Integrais de hopping $e_g - p_\sigma$ a serem calculadas: À esquerda os termos de hopping $(d_{x^2-y^2}) - p_\sigma$. À direita os termos de hopping $(d_{3z^2-r^2}) - p_\sigma$	36
4.1	Larguras de banda e_g no diagrama de fases $Z_1 \times Z_2$. Em cores estão indicadas três regiões distintas, com baixa, média e grande largura de banda.	54
4.2	Diagrama de Fases $Z_1 \times Z_2$ mostrando números de ocupação de spin minoritário para diversas dopagens, acordes com a Tabela 4.1.	56
4.3	Ocupação dos spins minoritários, alinhados antiparalelamente aos spins t_{2g} , para larguras de banda W da ordem da interação J_H , em função da dopagem, na região ferromagnética de baixa dopagem.	57
4.4	Porcentagem de spins minoritários em função do número total de spins itinerantes. Obtida da Figura 4.3 ao normalizar pelo número total de elétrons.	58
4.5	Densidades de estados para várias dopagens. Para cada dopagem temos quatro bandas, representando os estados com spin up - spin down e os orbitais $(x^2 - y^2) - (3z^2 - r^2)$, respectivamente.	60
4.6	Densidades de Estados para várias dopagens, mostrando detalhes das regiões de interesse, perto do nível de Fermi.	61
4.7	Abertura de Jahn-Teller estática Δ_{JT} do nível e_g em função da dopagem x , para $Z_2 = 0.26$ e diferentes valores de Z_1 . Observe o valor quase degenerado $\Delta_{JT} \approx 0$ para $x = 0.225$, situação quasi-cúbica.	62
5.1	Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_x$, no plano xy e dopagem $x = 1/4$	71

5.2	Configurações preferenciais do estado fundamental para o sistema 2×2 com dopagem $x = 1/4$ no plano xy	72
5.3	Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da energia local $t(0) = t_{3z^2-r^2}$, no plano xy e dopagem $x = 1/4$: (a) calor específico, (b) ampliação da região de baixa temperatura do calor específico, (c) magnetização, e (d) gráfico de $\frac{\partial M}{\partial T}$ em baixas temperaturas.	73
5.4	Hoppings entre orbitais e_g no plano xz para $S_z^T = 7/2$ e dopagem $x = 1/4$.	75
5.5	Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_x$, no plano xz e dopagem $x = 1/4$	76
5.6	Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_z$, no plano xz , dopagem $x = 1/4$ e abertura $\Delta e_g = -0.04$	77
5.7	Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_x$ no plano xy e dopagem $x = 1/2$	78
5.8	Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $t(0) = t_{3z^2-r^2}$ no plano xy e dopagem $x = 1/2$	79
5.9	Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_x$ no plano xz e dopagem $x = 1/2$	80
5.10	Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_z$ no plano xz e dopagem $x = 1/2$	81

Capítulo 1

Manganitas

1.1 Introdução

A partir do advento dos supercondutores de alta temperatura crítica [1], grande parte do interesse da comunidade de Física da Matéria Condensada voltou-se para esta classe de compostos, da família dos óxidos de metais de transição, com elétrons fortemente correlacionados. Rapidamente verificou-se que suas propriedades eram completamente diferentes das de materiais previamente conhecidos, inclusive dos outros supercondutores mais convencionais. Algumas características notáveis são a riqueza de fases destes materiais, notadamente quando sofrem um processo de dopagem, com a substituição de um elemento com uma certa valência por outro com valência diferente. Em geral, este processo modifica o número de elétrons dos elementos $3d$ presentes nestes compostos (de valência mista).

No caso dos supercondutores de alta T_C , o elemento $3d$ é o Cobre. Mas, além dos cupratos, temos as Manganitas, os Niquelatos, e os Rutenatos, entre outros óxidos de interesse, todos eles apresentando características comuns, de alta sensibilidade, tanto na formação da sua estrutura cristalina (perovskita), quanto na existência de transições estruturais, magnéticas e eletrônicas com a dopagem. Devido a esta peculiaridade estes materiais são também denominados de "multiferroicos".

Com o trabalho experimental desenvolvido para os cupratos na década dos 90,

mapeando-se suas propriedades em relação a temperatura, dopagem, pressão e campos aplicados, tornou-se claro que o mesmo tipo de estudo poderia ser realizado em outros materiais com características parecidas, como as Manganitas. Além do que, do ponto de vista teórico, estudar materiais tão semelhantes na sua estrutura eletrônica, mas ao mesmo tempo tão diferentes, poderia facilitar o entendimento físico destes compostos, onde os graus de liberdade eletrônicos de carga, de spin e orbitais se mesclam aos das vibrações da rede.

Contribuiu para o ressurgimento do estudo em Manganitas o fato de ter sido medido um valor muito alto para a magnetoresistência destes compostos numa dopagem específica [2, 3, 4], fenômeno este chamado de magneto-resistência colossal (CMR = *colossal magnetoresistance*), em contraste com a assim chamada magneto-resistência gigante (GMR = *giant magnetoresistance*), descoberta em sistemas de multi-camadas magnéticas [5].

Iniciaremos esta tese fazendo uma revisão das propriedades físicas pertinentes das Manganitas, mostrando algumas abordagens teóricas. Após passarmos a tratar o modelo de dois orbitais que será objeto central de estudo neste trabalho. Em temperatura zero, mostraremos numa aproximação de campo médio, que o correto tratamento dos hoppings faz com que as soluções obtidas concordem com as experiências, principalmente na questão das Manganitas apresentarem ou não polarização completa de spin, assim como uma distorção anisotrópica estática de Jahn-Teller.

Passaremos após para o cálculo das propriedades termodinâmicas em temperatura finita, utilizando para isto a solução exata do hamiltoniano completo de dois orbitais em sistemas pequenos, onde mostramos novamente que num sistema deste tipo as características físicas são fortemente influenciadas pela modificação introduzida pela anisotropia dos hoppings, corroborando o que havíamos verificado antes em temperatura zero. Por último, algumas aplicações em Manganitas dopadas reais são mostradas para os dois casos considerados aqui, dentro das aproximações que foram feitas, no final da tese.

1.2 Fórmula eletrônica e valência mista

A primeira análise sistemática de Manganitas data da década de 1950, quando Jonker e van Santen [6] estudaram diversos sistemas deste tipo. Várias medidas foram feitas para os compostos $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ e $La_{1-x}Ba_xMnO_3$, variando a quantidade de dopantes, e analisando-se várias propriedades físicas de interesse, entre as quais a magnetização (temperatura de Curie), a resistividade e o calor específico. Todos os materiais estudados eram policristalinos, e os resultados estudados já indicavam relações importantes entre a resistividade e a temperatura de Curie, e também com o chamado fator de tolerância, associado ao parâmetro de rede e à distância entre o Manganês e o Oxigênio nestes compostos. É interessante compreender, neste ponto, o processo de dopagem e sua influência no número de portadores de carga nestes compostos.

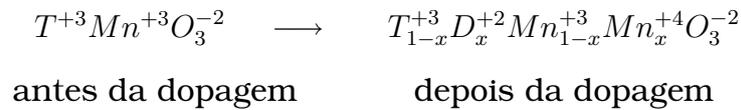
A fórmula geral para as Manganitas que doravante estudaremos é dada por:



Sendo que o elemento T é geralmente um elemento Terra-Rara Trivalente (T^{+3}) e o elemento D é um material alcalino divalente (D^{+2}). A substituição do primeiro pelo segundo chama-se dopagem, e o composto com $x = 0$ é o chamado elemento "pai" da série.

A questão da valência dos diversos elementos numa Manganita é fundamental para a compreensão de suas propriedades eletrônicas. O elemento terra-rara tem uma valência fixa, assim como o Oxigênio. A valência do primeiro é +3, enquanto a do Oxigênio é -2. Deste modo a valência do Manganês, no composto pai, é +3. O processo de dopagem substitui elementos trivalentes por divalentes, que também tem valência fixa, o que faz com que tenhamos uma variação do número de elétrons do Manganês, pois este perde um elétron para o elemento bivalente.

Pode-se esquematizar o processo de dopagem e as valências de todos os elementos:



Portanto o processo de dopagem ocasiona efetivamente:

- A retirada de elétrons dos átomos de Manganês. - Como são os elementos $3d$ os principais portadores de carga deste tipo de composto, então o número destes diminui.
- A criação de possíveis inomogeneidades nos compostos. - Como a substituição ocorre em sítios aleatórios, os átomos de Mn^{+3} e Mn^{+4} estão distribuídos também aleatoriamente, causando uma inomogeneidade de carga nestes sistemas.
- A inomogeneidade dá-se também na estrutura cristalina, pois os raios atômicos do elemento trivalente original e do elemento divalente são diferentes. Isto pode resultar em distorções na estrutura cristalina original do composto pai, com reflexos nas propriedades eletrônicas.

O Manganês tem então o papel mais importante na estrutura. Sendo os elétrons deste elemento os portadores de carga, as propriedades magnéticas serão determinadas por este, e ainda existem inomogeneidades na sua distribuição. Faremos pois um breve apanhado de suas propriedades atômicas, e em seguida, de como se comporta numa estrutura molecular octaédrica, junto do Oxigênio.

O átomo de Manganês eletricamente neutro tem 25 elétrons e sua configuração eletrônica é $Ar + 3d^5 + 4s^2$. Nas Manganitas, como visto anteriormente, este elemento aparece com as valências +3 e +4. Deste modo, os elétrons menos ligados serão retirados do Manganês, sendo "doados" ao Oxigênio, que é o elemento eletronegativo do composto. As duas configurações eletrônicas mais importantes são:



Deve-se notar que os elétrons $3d$ são os de valência, sendo então estes os que determinarão as propriedades eletrônicas. Além disso, o processo de dopagem retira um elétron da camada $3d$, e este fator, de alguma forma, deve ser o responsável pela modificação das propriedades das Manganitas com a dopagem.

Na configuração atômica, o nível $3d$ é 10 vezes degenerado. Entretanto, num sólido esta degenerescência é levantada pelo campo cristalino criado pelos elementos vizinhos, notadamente os Oxigênios. Para entender como ocorre esse levantamento de degenerescência, é importante estudar a estrutura cristalina das Manganitas em geral, e em particular do composto $LaMnO_3$ que nos interessa neste trabalho.

1.3 Estrutura Cristalina

Como já dissemos, os primeiros estudos da estrutura cristalina em Manganitas datam da década de 1950 [7], e quando da "redescoberta" destes compostos na década de 1990, vários estudos foram refeitos [8], aprimorando os resultados anteriores ou somente medindo propriedades em sistemas monocristalinos, visto que os trabalhos antigos focavam-se em sistemas policristalinos. Mostramos na Figura 1.1 a estrutura cristalina chamada Perovskita cúbica ideal, da qual se derivam as estruturas cristalinas reais das Manganitas. Esta figura é um bom ponto de partida para a discussão da estrutura real e por isso a mostramos.

A Figura 1.1 mostra a estrutura cristalina, com o elemento trivalente no centro do cubo, os átomos de Manganês nos vértices, e os Oxigênios nas arestas do cubo. Numa Manganita, em geral ocorrem distorções desta estrutura cúbica. Primeiramente, se pegarmos três átomos adjacentes de uma aresta do cubo, dois Manganês e um Oxigênio, na estrutura real estes formam um triângulo, com um dos ângulos próximo de 180° (que seria o caso da estrutura cúbica, ou seja, os átomos ao longo de uma linha). Esta distorção tem como uma das causas o volume ocupado pelo elemento trivalente. Cada elemento, tendo seu raio atômico definido, ocasiona uma distorção na ligação dos átomos vizinhos, e as diversas Manganitas irão diferir no

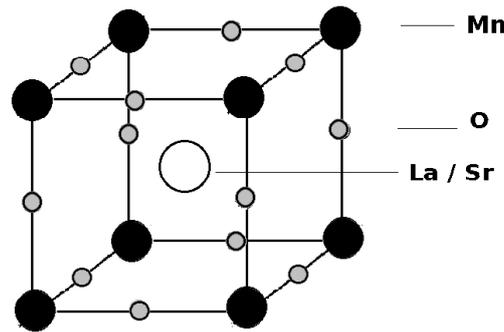


Figura 1.1: Estrutura cristalina de uma perovskita cúbica ideal, com o elemento lantanídeo trivalente no centro (lugar da substituição na dopagem pelo elemento divalente) e os sítios do Manganês nos vértices. Observe as pontes de condução Mn-O-Mn nas arestas do cubo.

parâmetro de rede e também na distorção da estrutura cúbica. Com a dopagem, substitui-se o elemento terra-rara por um elemento divalente cujo raio atômico é diferente. Deste modo, novas distorções são esperadas com a dopagem, e estas realmente ocorrem, existindo mesmo um fator, chamado fator de tolerância, que mede esta distorção. Para uma estrutura do tipo anterior, com fórmula atômica ABO_3 podemos escrever:

$$t' = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

Sendo que r_A é o raio atômico do elemento trivalente, r_O o raio atômico do Oxigênio e r_B o raio atômico do Manganês. A busca de como o fator de tolerância, e sua modificação, produzem variações nos compostos da família das Manganitas é um problema em aberto na literatura da área. Para Manganitas, este valor em geral é menor do que 1, indicando a existência de distorções da estrutura cúbica ideal. Mas o raio atômico do elemento terra-rara não é o único fator capaz de alterar a estrutura cristalina.

Na Figura 1.2 vemos a perovskita cúbica ideal com o Manganês no centro, e vê-se claramente uma estrutura presente em todas as Manganitas, com o Manganês no centro e seis oxigênios vizinhos a este formando um octaedro. Esta configuração afeta a estrutura cristalina tanto quanto os raios atômicos anteriormente citados, e vamos analisar a seguir o porquê.

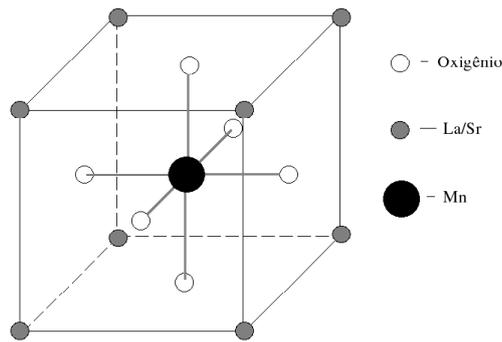


Figura 1.2: Estrutura cristalina de uma perovskita cúbica ideal, neste caso com o átomo Manganês no centro do cubo, rodeado pelos átomos de Oxigênio vizinhos formando um octaedro regular. Origem do campo cristalino.

Conforme a fórmula atômica, o Manganês está no estado de valência +3 ou +4, dependendo da dopagem, sendo que no primeiro caso este terá 4 elétrons $3d$, enquanto no segundo caso serão 3 elétrons $3d$. Acontece que estes são os níveis atômicos, que não permanecem degenerados no sólido devido ao campo cristalino, sendo que tem papel fundamental neste levantamento da degenerescência os níveis dos Oxigênios vizinhos ao Manganês. Este efeito pode ser visto na Figura 1.3.

O campo gerado pelos Oxigênios levanta primeiramente a degenerescência $O(3)$ do nível atômico $3d$, produzindo dois níveis, com simetria cúbica, chamados de t_{2g} e e_g . O primeiro t_{2g} é triplamente degenerado e o segundo e_g é duas vezes degenerado. Esta configuração é alcançada devido ao campo cristalino cúbico provocado pelos Oxigênios, ou seja, quando as distâncias Manganês-Oxigênio são todas iguais, ao longo dos três eixos coordenados. Isto pode ser percebido na degenerescência do nível t_{2g} cujos orbitais são d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , e percebe-se que se houvesse qualquer assimetria esta teria que aparecer numa diferenciação dos níveis de energia destes orbitais. Já o nível e_g é formado pelos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$. Se existir alguma assimetria na estrutura cúbica do octaedro, por exemplo, um afastamento dos Oxigênios apicais, e uma aproximação dos elementos do plano equatorial, poder-se-ia levantar a degenerescência mais ainda. Quando isto ocorre chamamos de distorção de Jahn-Teller. No entanto, esta separação extra de níveis é muito menor do que a separação (de Hund) dos níveis e_g e t_{2g} , mas ainda assim faz-se presente nas

estruturas reais, quando as distâncias Manganês-Oxigênio não são todas iguais em todos os eixos. Dependendo do fato dos Oxigênios apicais afastarem-se ou aproximarem-se, a distância ao longo do eixo-z pode ser maior ou menor que as outras duas (eixos -x e -y), e este fato será relevante para decidir qual dos dois orbitais e_g terá energia mais baixa.

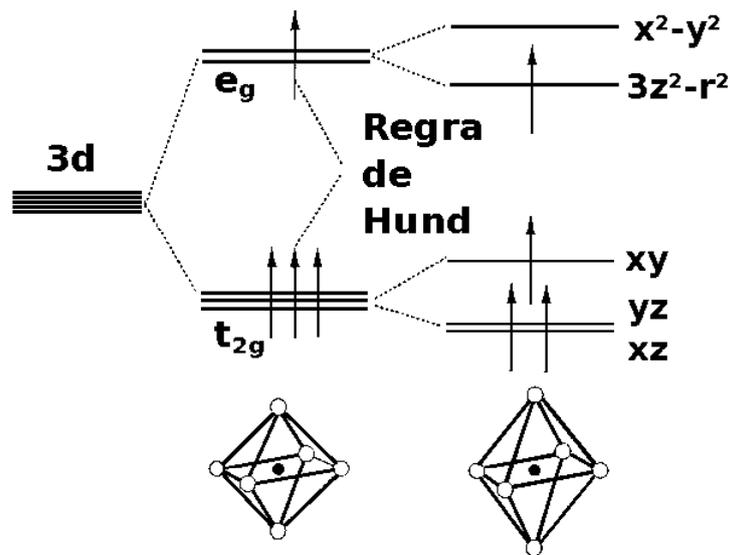


Figura 1.3: Levantamento da degenerescência $O(3)$ dos orbitais $3d$ devido à estrutura octaédrica formada pelo átomo de Manganês e os Oxigênios, criando os orbitais e_g e t_{2g} separados pela regra de Hund. Observe que se o octaedro for distorcido temos ainda mais um levantamento da degenerescência destes orbitais (denominada distorção de Jahn-Teller). Este caso mostra Mn^{+3} (4 elétrons $3d$).

Logo, os níveis degenerados $3d$ tem sua degenerescência levantada pelo campo octaédrico dos Oxigênios vizinhos, gerando os orbitais t_{2g} e e_g , e uma assimetria qualquer deste octaedro (distorção de Jahn-Teller) produz o levantamento extra da degenerescência dos níveis e_g , levando-nos tanto a uma abertura dos orbitais $d_{3z^2-r^2}$ e $d_{x^2-y^2}$, quanto à abertura dos orbitais t_{2g} nos seus componentes d_{xy} , d_{yz} , e d_{xz} , como mostra a parte direita da Figura 1.3. Todas estas considerações nos ajudam a entender as estruturas reais que aparecem nestes compostos, como as distorções mostradas na Figura 1.4, por exemplo.

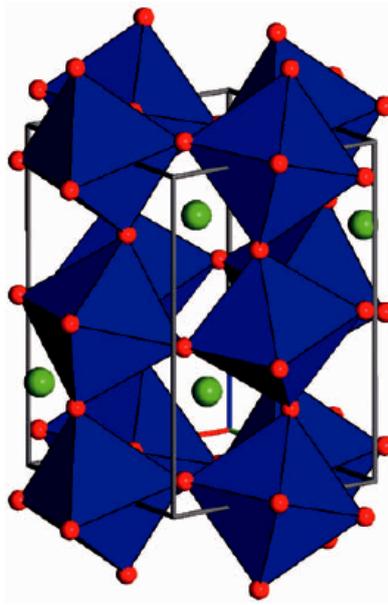


Figura 1.4: Estrutura cristalina real distorcida da Manganita $LaMnO_3$. Observa-se o "tilting" coletivo dos octaedros ao longo de todos os planos cristalinos.

1.4 Orbitais $3d$

Vimos pela discussão anterior que o correto entendimento dos orbitais é relevante para a discussão das propriedades eletrônicas e também da estrutura cristalina. Faremos uma breve revisão aqui dos orbitais relevantes, adiantando as questões de simetria destes orbitais que serão relevantes neste trabalho.

Os orbitais $3d$, na estrutura cúbica perovskita ideal subdividem-se em t_{2g} e e_g . O primeiro é triplamente degenerado e o segundo duplamente degenerado. Os orbitais t_{2g} são os d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} e os e_g são os $d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$. A nomenclatura serve como uma forma mnemônica de lembrar da forma funcional. As expressões analíticas para alguns orbitais, que necessitaremos mais adiante, são dadas a seguir:

$$\varphi_{x^2-y^2}(\vec{r}) = N_3 \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z_1}{a_0} \right)^2 \exp\left(-\frac{Z_1 r}{3a_0}\right) (x^2 - y^2) \quad (1.2)$$

$$\varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r}) = N_3 \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z_1}{a_0} \right)^2 \exp\left(-\frac{Z_1 r}{3a_0}\right) (3z^2 - r^2) \quad (1.3)$$

$$\varphi_{p_x}(\vec{r}) = N_2 \left(\frac{Z_2}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{Z_2 r}{2a_0}\right) x \quad (1.4)$$

$$\varphi_{p_y}(\vec{r}) = N_2 \left(\frac{Z_2}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{Z_2 r}{2a_0}\right) y \quad (1.5)$$

$$\varphi_{p_z}(\vec{r}) = N_2 \left(\frac{Z_2}{a_0} \right) \exp\left(-\frac{Z_2 r}{2a_0}\right) z \quad (1.6)$$

Sendo que os pré-fatores numéricos são dados por $N_3 = \frac{1}{81} \left(\frac{Z_1^3}{3\pi a_0^3} \right)^{1/2}$ e $N_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{Z_2^3}{2\pi a_0^3} \right)^{1/2}$. Nestas expressões, a_0 representa o raio de Bohr e Z_1 e Z_2 são as cargas nucleares (efetivas) de cada núcleo atômico, respectivamente. Todos os orbitais foram escritos em coordenadas cartesianas x, y, z .

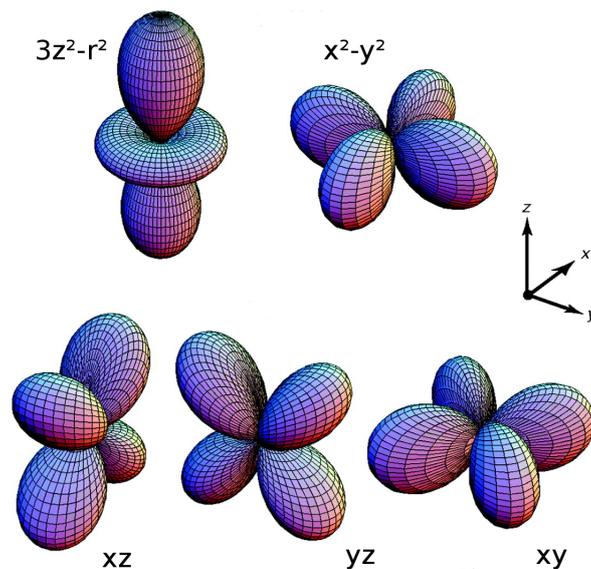


Figura 1.5: Gráficos dos orbitais e_g (painel superior) e dos orbitais t_{2g} (painel inferior) dos elétrons $3d$ num campo cúbico.

Se precisar pode-se também desenhar os orbitais relevantes em coordenadas esféricas, mantendo r (o raio) fixo, para termos uma idéia geométrica destas funções e também porque o seu quadrado está associado à probabilidade de distribuição de carga. As figuras dos orbitais e_g e t_{2g} estão mostradas na Figura 1.5 enquanto os orbitais p do Oxigênio estão na Figura 1.6.

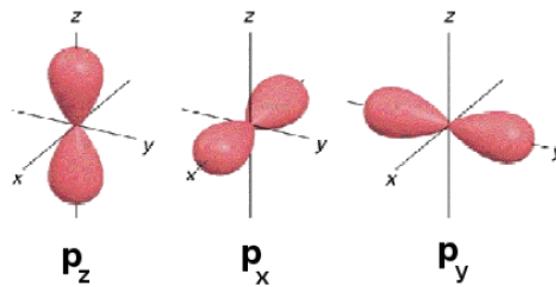


Figura 1.6: Gráficos dos orbitais p_x , p_y , p_z associados aos níveis do Oxigênio.

Os orbitais t_{2g} são todos iguais, diferindo-se entre si somente pelo eixo ao longo do qual estão desenhados, assim como os orbitais p . Já o orbital $d_{3z^2-r^2}$ é altamente anisotrópico e estende-se ao longo do eixo- z , com um anel negativo no plano xy . O orbital $d_{x^2-y^2}$ é muito mais planar, formando quatro lobos nas diagonais do plano xy , sem uma grande extensão espacial no eixo- z . A forma espacial destes dois últimos orbitais está relacionada com a estrutura cristalina e com a degenerescência dos níveis que vimos citando anteriormente, pois se a distância do oxigênio apical for maior do que a dos oxigênios planares, será mais favorável aos elétrons localizarem-se nos orbitais $3d_{3z^2-r^2}$ para favorecer a ligação química. Deste modo este orbital teria menor nível de energia do que o outro orbital $d_{x^2-y^2}$. Esta situação particular foi desenhada na parte direita da Figura 1.3.

Já os orbitais $2p$ do Oxigênio no cristal cúbico classificam-se em dois tipos. Se o orbital p estende-se ao longo do eixo que une o Oxigênio ao Manganês localizado no centro do octaedro, este orbital é chamado p_σ e se é perpendicular a este eixo é chamado p_π . Em cada sítio do Oxigênio temos dois orbitais p_π e um orbital p_σ , todos eles ocupados com dois elétrons. No sólido, com o campo cristalino presente, há um levantamento de degenerescência, ficando os orbitais p_π com menor energia do que os orbitais p_σ . Veremos mais adiante que por razões de simetria, os elétrons fazem hopping entre o Manganês e o Oxigênio, e este ocorre entre orbitais $e_g - p_\sigma$. Poderiam ainda ocorrer hoppings entre orbitais $t_{2g} - p_\pi$, que não se verificam devido à maior localização dos elétrons envolvidos.

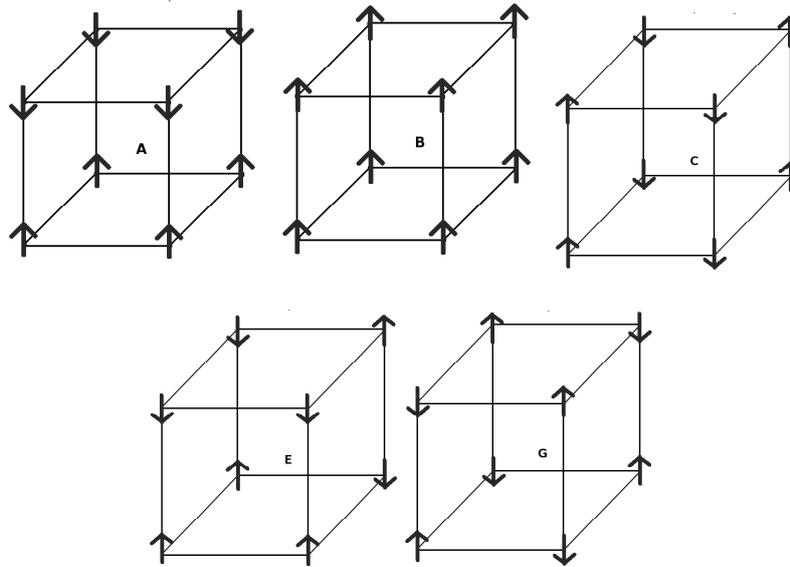


Figura 1.7: Diferentes estruturas magnéticas presentes em Manganitas.

1.5 Estrutura Magnética

Os primeiros trabalhos em Manganitas verificaram a presença, nestes compostos, de inúmeras estruturas magnéticas diferentes, com a aparição de cada uma em dopagens diferentes [9]. Utilizando a técnica de espalhamento de nêutrons, que são partículas insensíveis à carga local no sítio, mas que interagem com os momentos magnéticos localizados visto que o nêutron tem spin $1/2$, é possível inferir a estrutura magnética a partir dos espectros de espalhamento dos nêutrons. Isto foi feito para várias dopagens no sistema $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, no qual foram identificadas as estruturas magnéticas mostradas na Figura 1.7. Nesta estão representados apenas os átomos de Manganês, e os spins "up" e "down" de seus elétrons t_{2g} . Por exemplo, a estrutura B representa o ferromagnetismo tradicional, com todos os spins apontando na mesma direção, enquanto a estrutura G representa o antiferromagnetismo tradicional (rede bipartita), em que todos os vizinhos de um certo sítio tem spin oposto ao dele. A, E e C são outras estruturas antiferromagnéticas.

O trabalho de Wollan e Koetler [9] verificou que, variando a dopagem, passava-se de uma estrutura magnética para outra, inclusive com estruturas exóticas aparecendo, como por exemplo a mistura de estruturas C e E, conhecida como estrutura

CE, na dopagem $x = 1/2$. Outros sistemas de Manganitas foram estudados, inclusive mais recentemente, para verificar a dependência com dopagem da estrutura magnética, e nestes trabalhos podemos verificar esta mesma dependência [10]. Não existem explicações teóricas completas para todas estas fases, mas pode-se tentar compreender qualitativamente porque existem tantas, e porque aparecem com a mudança da dopagem. A chave para esta compreensão está na Figura 1.3 na página 8. Vemos que o Manganês, no composto "pai", $LaMnO_3$, tem quatro elétrons que devem ocupar os níveis de energia. Primeiramente são ocupados os níveis t_{2g} , com três elétrons. Neste momento, deve-se lembrar da regra de Hund para o preenchimento das camadas, sendo sempre vantajoso, em termos energéticos, preencher as camadas com o mesmo spin. No entanto, o nível e_g tem energia maior do que o nível t_{2g} nas Manganitas. Entretanto este levantamento de degenerescência não é suficiente para fazer com que a regra de Hund seja quebrada, e o elétron restante deve ocupar o nível e_g . Deste modo o Manganês tem momento magnético localizado, e este é proveniente dos elétrons t_{2g} localizados. O elétron e_g , por ter energia mais alta, pode se deslocalizar, e participar dos processos de transporte de carga, mas deve sempre cumprir a regra de Hund localmente, ou seja, o transporte de carga tem dependência direta com o momento magnético local no sítio de Manganês. Com a dopagem, ou com a retirada de elétrons do Manganês, começam a surgir buracos na estrutura, facilitando o transporte de carga, mas para que isto ocorra a estrutura magnética, com base no raciocínio anterior, deve ser ferromagnética, enquanto que no composto não dopado tem-se as condições ideais para a existência de um isolante (ferromagnético ou antiferromagnético), visto que a interação coulombiana nestes sistemas é forte. A estrutura magnética dependerá de outros fatores, mas em geral os compostos não dopados são antiferromagnéticos, por exemplo, o $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ é antiferromagnético do tipo *A*, quando $x = 0$; ou seja, no plano xy os spins estão alinhados ferromagneticamente e os planos estão alinhados de modo antiferromagnético no eixo- z . Ver Figura 1.7.

1.6 Diagrama de Fases

Com a possibilidade da existência de relações entre as propriedades magnéticas e de transporte levantadas pelas conjecturas anteriores, além da dependência com a dopagem existente nos compostos, várias medidas de magnetização e de resistividade foram feitas para diversas Manganitas. Apresentaremos aqui resultados obtidos para o $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ em diversas dopagens, e o diagrama de fases que se obtém a partir das medidas. Estes resultados, apesar de obtidos para esta Manganita específica, repetem-se, em linhas gerais, para várias outras, ou seja, o tipo de análise que aqui faremos vale para as Manganitas em geral, respeitadas suas especificidades. As figuras foram obtidas do artigo [11], e o diagrama de fase foi construído utilizando os resultados das figuras deste artigo junto de resultados de espalhamentos de nêutrons citados anteriormente.

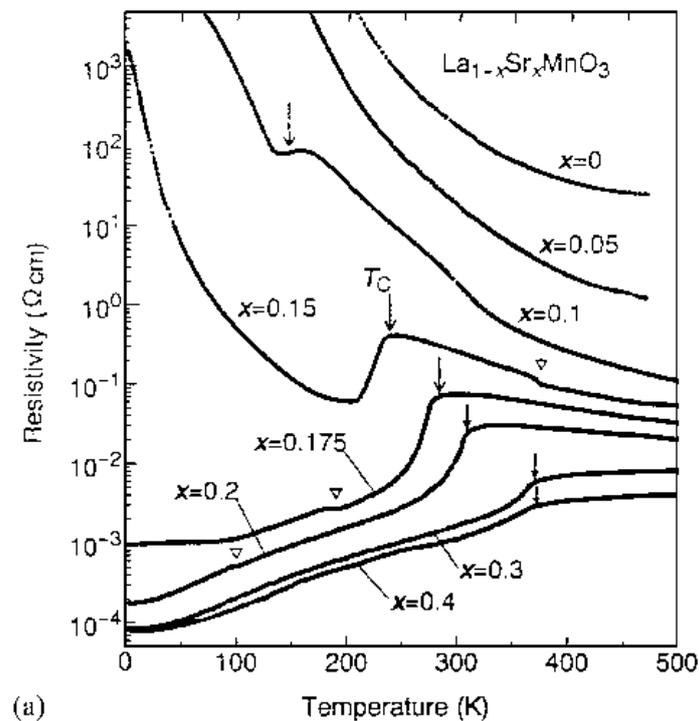


Figura 1.8: Medidas de Resistividade versus Temperatura para $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, para diversas dopagens. As flechas verticais indicam T_C , as temperaturas de Curie, obtidas com outras medidas. Figura proveniente do artigo [11].

Medidas de resistividade versus temperatura para $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, para várias

dopagens, podem ser vistas na Figura 1.8. Iniciando por $x = 0$, ou seja, pelo composto pai $LaMnO_3$ vemos que a derivada da curva de resistividade indica ser este composto um isolante (semicondutor), em virtude do fato desta diminuir com a temperatura. Deve-se notar também a ordem de grandeza da resistividade em baixa temperatura. Aumentando a dopagem, ou diminuindo o número de elétrons no sistema (ou no Manganês), a resistividade começa a cair, mas com um comportamento muito parecido para $x = 0.05$. No entanto para dopagens de 10% de Estrôncio ($x = 0.10$), percebe-se uma inflexão na curva numa temperatura próxima de $150K$. Para $x = 0.15$, podemos dizer que o composto é isolante até aproximadamente $200K$, passando por uma transição metal-isolante nesta temperatura, e depois voltando a ser isolante na temperatura de Curie deste composto, indicado por uma flecha neste gráfico. Para as outras dopagens, vemos que o material é metálico desde baixas temperaturas, tornando-se isolante em temperaturas altas.

É importante salientar que poderíamos, para alguns valores de dopagem, falar de uma transição condutor-semicondutor, devido ao valor da resistividade envolvido não ser muito grande quanto se esperaria num legítimo isolante. No entanto, para entender os diagramas de fase, basta entender que as fases metálica (condutora) e isolante (semicondutora) são caracterizadas pela declividade positiva ou negativa da curva de resistividade, e não pelo seu valor absoluto.

Combinando essas medidas com as de estrutura magnética obtidas com espalhamento de nêutrons já citadas anteriormente, é possível construir um diagrama de fases destes compostos, indicando num eixo a temperatura e no outro a dopagem. Vemos um exemplo de diagrama de fases na Figura 1.9, para $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, também obtido em [11].

Vê-se que em baixa temperatura e baixa dopagem o sistema não dopado é anti-ferromagnético tipo A , passando para uma fase de "spin canting", em que os spins se invertem de sítio para sítio seguindo certos ângulos. Esta fase (CI) foi originalmente discutida teoricamente por de Gennes [15] na década de 60, mas cuja comprovação experimental ainda não é definitiva, inclusive acreditando-se atualmente

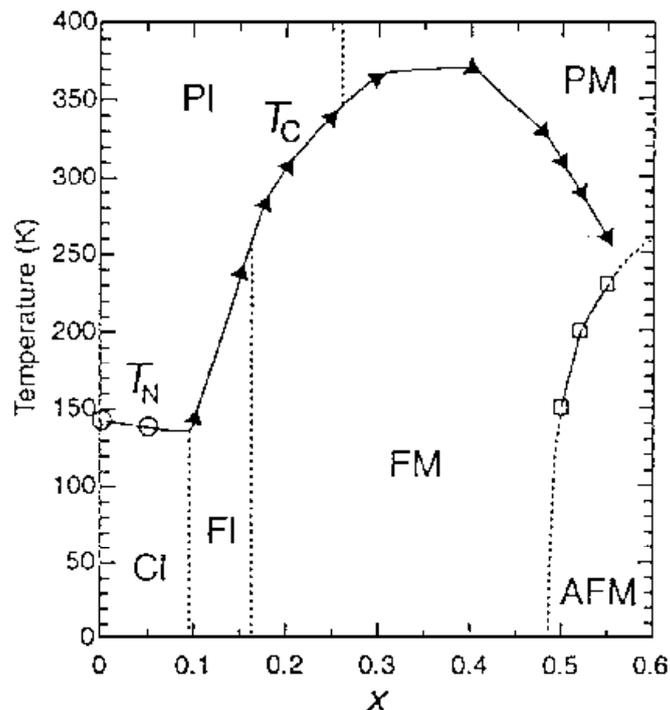


Figura 1.9: Diagrama de Fases do $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. *I* significa Isolante, *M* significa Metálico, *F* é Ferromagnético, *AF* é Anti-Ferromagnético e *P* é Paramagnético. *CI* significa Canted-Insulator (ver texto). Figura proveniente do artigo [11].

na possibilidade de separação de fases eletrônica nesta região, como veremos mais adiante na discussão dos modelos teóricos. Aumentando mais a dopagem, o sistema torna-se ferromagnético isolante (FI). As três fases magnéticas iniciais são isolantes, havendo uma transição metal-isolante próximo de dopagem $x = 0.175$. Nesta região o sistema torna-se condutor ferromagnético (FM), e para dopagens superiores a $x = 0.5$ o composto torna-se antiferromagnético condutor. Existem transições em altas temperaturas também, com o sistema passando para fases paramagnéticas de dois tipos: isolante em baixa dopagem (PI) e metálica (PM) em alta dopagem.

É importante frisar que neste trabalho estamos interessados na discussão da transição metal-isolante na região ferromagnética de baixa dopagem, perto de $x = 0.175$, que é a região onde se verifica a ocorrência da magneto-resistência colossal (CMR), ou seja, uma grande variação da resistividade elétrica em virtude do campo magnético aplicado, como se pode ver na Figura 1.10. Este fenômeno, verificado

originalmente por Jin [4] para a Manganita de Lantânio dopada com Estrôncio, foi reproduzido em diversas outras Manganitas, inclusive em escalas muito maiores do que esta que tratamos aqui. No entanto, acredita-se que a explicação do fenômeno seja comum a todas as Manganitas, cada uma com suas peculiaridades influenciando no quão pronunciados são seus efeitos.

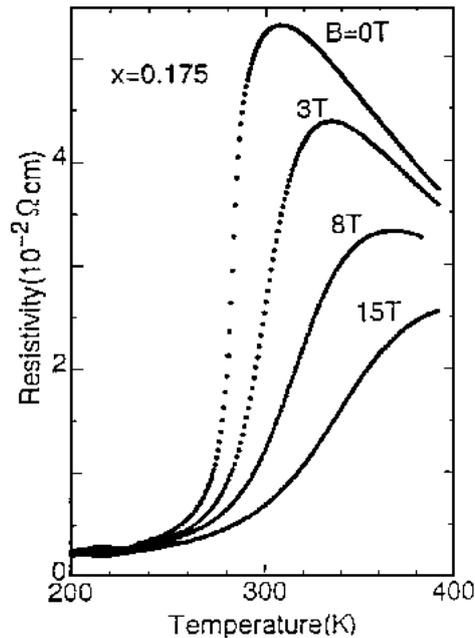


Figura 1.10: Resistividade elétrica do $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ para dopagem $x = 0.175$ e vários campos aplicados, mostrando uma magneto-resistência colossal (CMR) perto de 300 K, ou seja, no entorno do ponto triplo, de encontro das fases PI, FI, FM. Figura proveniente do artigo [11].

Todas estas propriedades experimentais derivadas do diagrama de fases das manganitas dopadas serão objeto de análise nesta Tese, utilizando para isso modelos teóricos postos a prova recentemente, e à luz da potencialidade dos recursos computacionais atuais. Veremos, a seguir, uma descrição sucinta destes modelos, dentre os quais escolheremos um para tipificar algumas propriedades do composto que nos interessa, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$.

Capítulo 2

Modelos Teóricos

2.1 Introdução

Neste capítulo discutiremos alguns modelos teóricos que são usados para descrever as Manganitas, principalmente tentando explicar os ricos diagramas de fase existentes nestes compostos. Iniciaremos a discussão com o modelo mais antigo, de dupla-troca, proposto em 1951 por Zener, e continuaremos a discussão por propostas mais recentes, como a incorporação de fônons de Jahn-Teller e modelos multi-orbitais. Iremos discutir aqui não somente a Física das Manganitas, mas os resultados obtidos por estes modelos, que transcendem esta classe de compostos em particular e que fornecem uma nova visão de problemas muito antigos em Física da Matéria Condensada e que nunca foram plenamente resolvidos.

2.2 O modelo de dupla troca

O mecanismo de dupla troca foi a primeira tentativa de explicação da conexão entre as propriedades magnéticas e de transporte que ocorrem em Manganitas. A idéia básica, devida a Zener [12, 13], é a de que o movimento do elétron do Mn^{3+} dá-se através de um salto para o Oxigênio vizinho, e o salto concomitante do elétron

do Oxigênio para o vizinho deste. O hamiltoniano que o representa é dado por:

$$\hat{H} = \sum_{ij} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - J_H \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.1)$$

Sendo que o primeiro termo é o termo de hopping do elétron itinerante (sem levar em conta a degenerescência orbital) e o segundo termo representa a interação ferromagnética local, do tipo Hund, entre o elétron itinerante e o spin localizado. Um esquema simples deste mecanismo é mostrado na Figura 2.1:

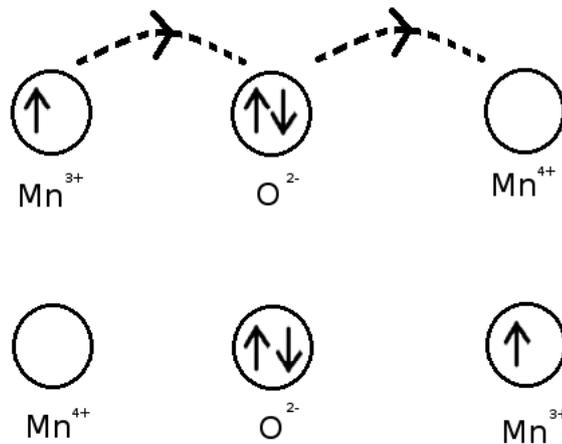


Figura 2.1: O salto do elétron no modelo de dupla-troca.

O nome de mecanismo de dupla-troca provém do fato de haver dois saltos para possibilitar o movimento do elétron ao longo da ponte Mn-O-Mn. A idéia é interessante porque mistura elementos de transporte, magnetismo e dopagem. Primeiro, para haver salto, devem existir átomos de Mn^{4+} no sistema. Logo, o transporte de carga fica facilitado a partir de uma pequena dopagem, com a retirada de elétrons. Além disso, o salto do elétron ocorre mantendo o seu spin. Como há um acoplamento (J_H) do elétron e_g com os spins localizados, então os saltos serão favorecidos se estes últimos estiverem alinhados ferromagneticamente. Em resumo, o mecanismo de dupla-troca prevê que uma Manganita, ao ser dopada, deve entrar numa fase condutora e ferromagnética, e esta fase de fato está presente em muitas Manganitas. Trabalhos posteriores incluíram mais “ingredientes” no modelo. Anderson

e Hasegawa [14] descobriram que, se os spins fossem tratados como clássicos, então o hopping efetivo de um Mn à outro seria dado por $t = t_0 \cos(\theta/2)$, onde θ é o ângulo entre os spins localizados vizinhos. Se $\theta = 0$ (ferromagnetismo), o hopping é máximo e se $\theta = \pi$ (antiferromagnetismo) então não há hopping. Em 1960 deGennes [15] estudou a possibilidade de haver uma inclinação dos spins, mais gradativa que no modelo anterior, e verificou que com dopagem, as Manganitas passariam por esta fase de inclinação de spin (*spin canting*). Um pouco mais recente é o trabalho de Kubo e Ohata [16], que em 1972 estudaram as propriedades de um modelo de dupla-troca quântico, representado pela equação (2.1) para obter a simetria do estado fundamental.

2.3 O modelo de um orbital

Embora o modelo de um orbital seja incompleto para a descrição das propriedades das Manganitas, ainda assim ele foi muito estudado, devido a possibilidade de estudar as interações competitivas que neste modelo aparecem. Claramente, entre suas falhas podemos citar o fato de trabalhar com apenas um orbital e_g , o que impossibilita o estudo de ordem orbital ou mesmo de qualquer efeito proveniente da competição entre os orbitais, além de negligenciar a interação coulombiana entre os elétrons e_g . Esta interação previne a dupla ocupação neste orbital, mas a maior parte dos trabalhos usa J_H infinito, o que tem o mesmo efeito; ou seja, espera-se que os efeitos da interação coulombiana entre os elétrons e_g não sejam relevantes no caso de densidade menor que um elétron por sítio e interação de Hund forte. A interação com os fônons também é desprezada, o que se explica em baixa temperatura, mas que talvez não possa ser compreendido em temperaturas mais altas. O hamiltoniano do modelo de um orbital pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \sum_{ij} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} - J_H \sum_i \vec{s}_i \cdot \vec{S}_j + J_{AF} \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.2)$$

Grande parte do trabalho neste modelo é numérico tendo sido iniciado pelo grupo

de Dagotto, principalmente em [17] e [18]. Num destes artigos, Yunoki *et. al.* utilizaram técnicas de Monte Carlo e aproximações de campo médio dinâmico (DMFT), para resolver o modelo de um orbital em sistemas pequenos e de baixa dimensionalidade, na esperança de que os principais resultados permaneçam válidos nos sistemas reais (ou seja, no limite termodinâmico).

O principal resultado dá-se com relação a como os sistemas evoluem com a dopagem, desde a fase antiferromagnética em $x = 0$, até a fase ferromagnética “tradicional”, devido ao mecanismo de dupla-troca. Resultados de deGennes de 1960, anteriormente citados, davam conta da existência de uma fase de *spin canting*, mas este resultado não foi verificado numericamente, sendo na verdade substituído pela ocorrência de duas fases separadas em um vasta faixa de dopagem. O resultado desta pesquisa para duas dimensões é mostrado na Figura 2.2.

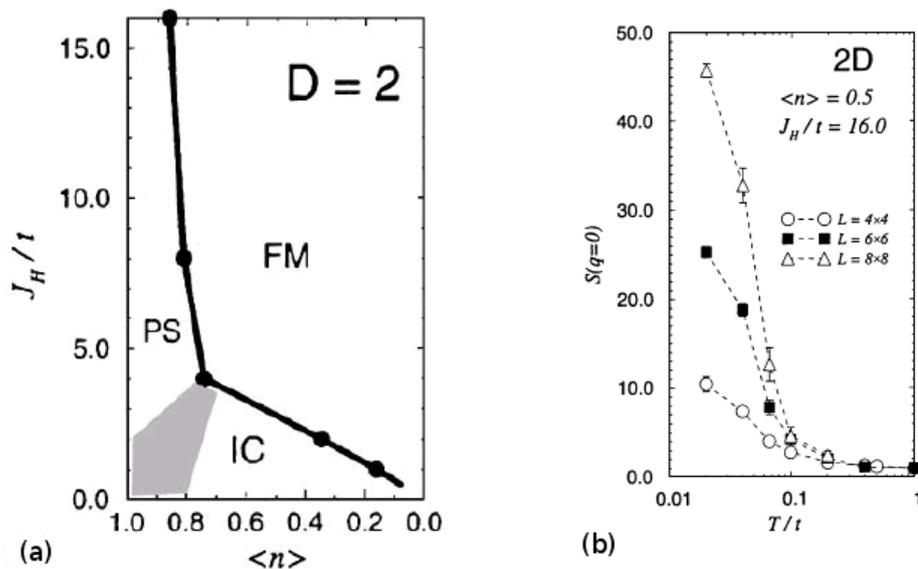


Figura 2.2: Diagrama de fases teórico em 2D, para o modelo de um orbital: (a), diagrama de fases J_H/t versus $\langle n \rangle$, mostrando a evolução desde $x = 1.0$, em que o sistema é AF (não mostrado), passando por uma separação de fases (PS) com possíveis regiões incomensuráveis (IC), e uma fase FM predominante em baixas dopagens; (b) aumento da função de correlação spin-spin em $q = 0$, para diferentes tamanhos do *cluster*, indicando a existência de ordem ferromagnética de longo alcance em baixa temperatura. Figura proveniente do artigo [17].

O diagrama de fases obtido por métodos numéricos não indica a existência de uma fase de *spin-canting*, e a função de correlação de spin é utilizada para verificar

se a ordem é ferromagnética, o que é indicado pelo fato desta função ter um pico em $q = 0$, ou se a ordem é antiferromagnética, em que o pico está em $q = \pi$. Pode ocorrer deste pico não estar localizado nem no primeiro e nem no segundo ponto. A esta fase dá-se o nome de IC, de incomensurabilidade. Neste artigo [17], o diagrama de fases foi obtido analisando tanto a variação do número de partículas com o potencial químico, quanto o decaimento da função de correlação com a distância. Mostramos na Figura 2.3 os gráficos obtidos deste modo.

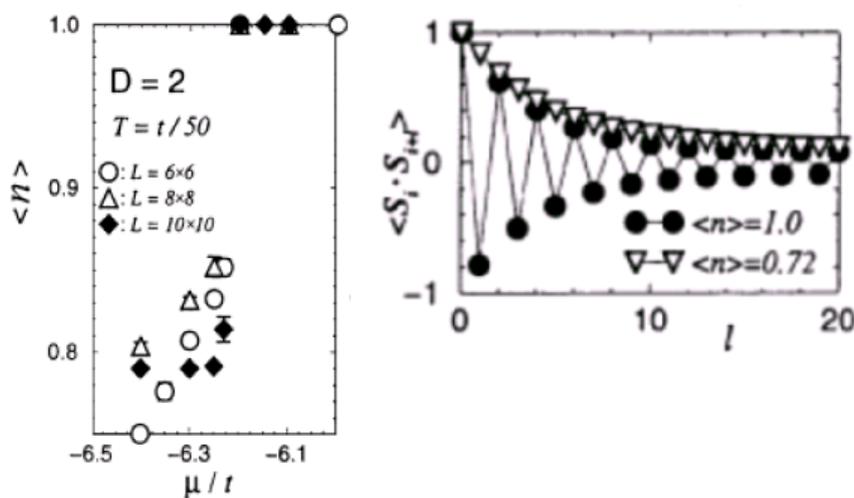


Figura 2.3: Separação de fases no modelo de um orbital. À esquerda, vemos a descontinuidade no gráfico de $\langle n \rangle$ versus μ , enquanto à direita vemos a variação da função de correlação spin-spin com a distância (em 1D) para duas ocupações $\langle n \rangle = 0.72$ e 1.0 . Figura proveniente do artigo [17].

Esta figura mostra claramente que há uma faixa de valores para o número de partículas médio não acessível no modelo, não importando o quão cuidadosamente seja variado o potencial químico. Estas densidades são instáveis no modelo, e quando tentamos alcançá-las, o sistema separa-se em regiões ferromagnéticas, com uma certa densidade menor que o limiar mostrado na Figura, e numa outra densidade, maior do que o limiar mostrado na Figura, e que é antiferromagnética. Logo, diz-se que há uma separação de fases eletrônica no modelo de um orbital. A característica AF ou FM pode-se verificar pela queda da função de correlação com a distância. Num dos casos, há uma oscilação desta função, indicando uma fase AF,

e noutro caso há uma queda contínua da função, indicando FM. Ver Figura 2.3.

Outras questões a serem respondidas neste contexto são: a separação de fases persiste com a inclusão da interação coulombiana?, principalmente com uma interação que tenha uma cauda e que por isso respeite a neutralidade de carga do sistema total? Existem evidências experimentais de separação de fases eletrônica em compostos? Os resultados persistem utilizando spins localizados quânticos? Estas perguntas, e outras, foram extensamente discutidas, e ainda assim permanecem objeto de estudo. Para uma discussão específica sobre separação de fases eletrônica em Manganitas, veja o artigo de revisão [19].

2.4 O modelo de dois orbitais

Uma generalização direta dos resultados anteriores é a incorporação dos graus de liberdade orbitais no hamiltoniano, o que se chama hoje de modelo de dois orbitais (ou mais antigamente modelo kondo-ferro, devido à semelhança com a forma do hamiltoniano no modelo Kondo, mas com uma interação local ferromagnética). O hamiltoniano pode ser escrito:

$$\hat{H} = \sum_{ij\alpha\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha}^\dagger c_{j\beta\sigma} - J_H \sum_{i\alpha} \vec{s}_{i\alpha} \cdot \vec{S}_j + J_{AF} \sum_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.3)$$

Foram incorporados neste hamiltoniano os termos devido aos dois orbitais e_g , e portanto as somas α, β são feitas sobre estes orbitais. Além disso, no artigo [20] foi incorporado um parâmetro de acoplamento elétron-fônon (λ), onde este fônon é o chamado fônon de Jahn-Teller. Supõe-se que os efeitos fonônicos sejam importantes em Manganitas devido às distorções de Jahn-Teller ocasionadas pela degenerescência orbital. Num sítio em que temos um elétron e_g esta distorção deve ocorrer, enquanto em sítios em que não existe elétron itinerante esta distorção do octaedro não está presente. Deste modo, as distorções do octaedro deslocam-se ao longo da rede cristalina, acompanhando os elétrons itinerantes. Este efeito dinâmico faz surgir os fônons de Jahn-Teller, e o trabalho referenciado levou em

conta parcialmente estes fônons, incorporando um termo de acoplamento a estes. Os trabalhos feitos indicam a existência de separação de fases gerada pela presença dos orbitais, tanto em fases desordenadas quanto ordenadas [20]. Pode-se estudar as funções de correlação, assim como nos modelos de um orbital, mas neste caso tanto as correlações de spin quanto orbitais podem ser relevantes, e isto é mostrado na Figura 2.4.

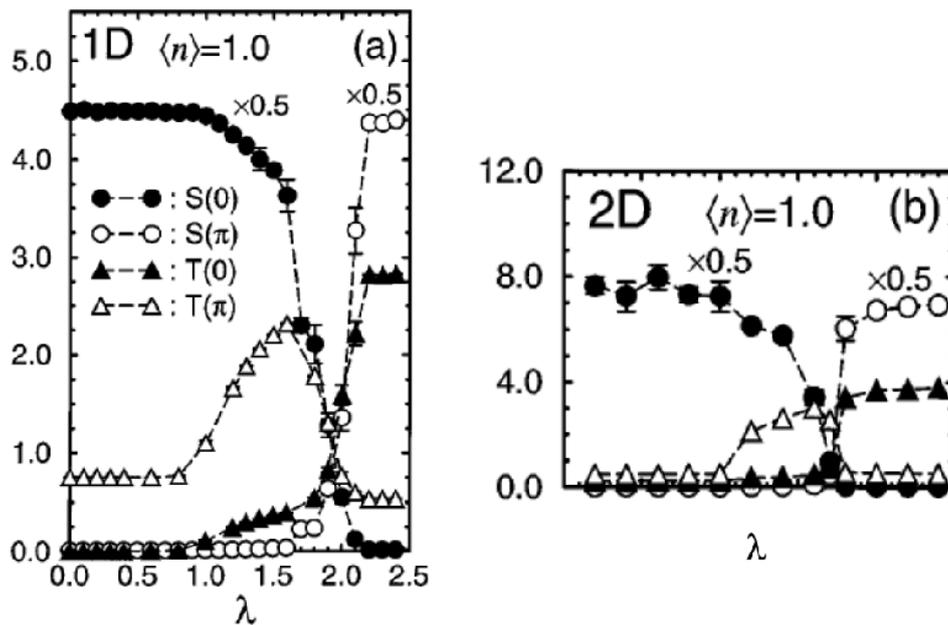


Figura 2.4: Funções de correlação de spin $S(q)$ e orbital $T(q)$ para $q = 0$ e $q = \pi$, no modelo de dois orbitais, em 1D e 2D, em função do parâmetro de acoplamento (λ) com os fônons de Jahn-Teller, com ocupação $\langle n \rangle = 1.0$. Figura proveniente do artigo [20].

Para baixos valores do parâmetro de acoplamento (λ), a função de correlação de spin de momento nulo, $S(0)$ é dominante, enquanto a correlação orbital $T(0)$ não está ativa, indicando uma fase ferromagnética com orbitais desordenados (ou com ordem orbital complexa). Ao aumentar o acoplamento λ , primeiramente vê-se o crescimento da correlação orbital, indicando um certo tipo de ordenamento destes, e finalmente, para valores ainda maiores de λ , vê-se a queda da função de correlação de spin $S(0)$ e o crescimento de $S(\pi)$, indicando a transição para um estado antiferromagnético no canal de spin, ao mesmo tempo que o canal orbital indica

a existência de uma homogeneidade destes, ou seja, esta região pode ser descrita razoavelmente dentro de um modelo de um orbital. É interessante ressaltar que várias destas análises usam hoppings não realistas, fato este que será estudado com detalhes no próximo Capítulo desta tese.

Outro resultado importante que aparece em [20, 21] é o que mostra o fato que a separação de fases persiste no modelo de dois orbitais, não sendo um resultado obtido devido à aproximação do modelo de um orbital. Vê-se na Figura 2.5 as regiões com número de partículas inacessíveis ao modelo, que é o indicador da separação de fases. Novamente, esta separação é devida a regiões ferromagnéticas e antiferromagnéticas separadas espacialmente, o que foi estudado e verificado mais especificamente em [21].

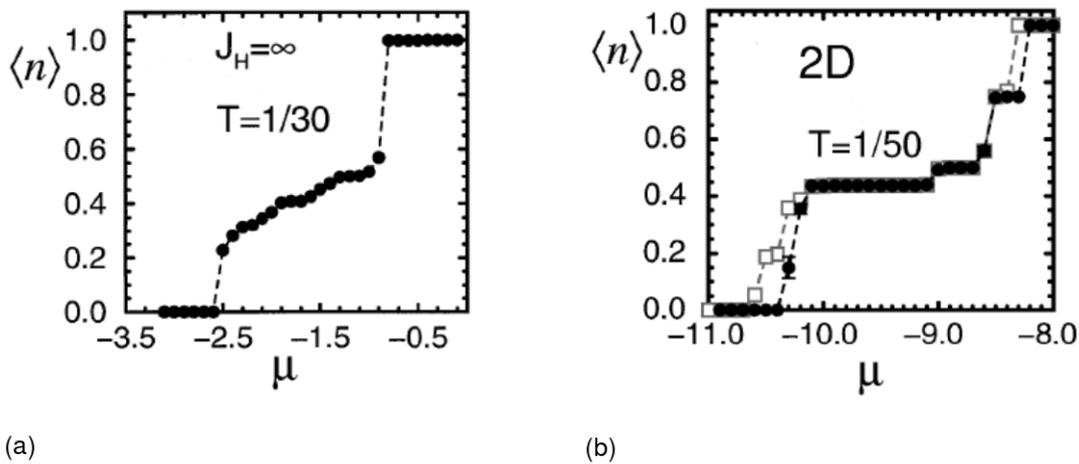


Figura 2.5: Separação de Fases, (a) caso 1D, (b) caso 2D, para o modelo multi-orbital, com uma interação de Hund infinita. Figura proveniente do artigo [21].

2.5 O modelo de Hubbard multi-orbital

Em sistemas como as Manganitas, em que existe interação local forte entre os elétrons, e nos quais espera-se também uma correlação forte, mesmo no estado fundamental, é importante levar em conta os efeitos devidos a interação coulombiana local, ou seja, a interação entre os elétrons e_g e t_{2g} no mesmo sítio. Muitos

trabalhos escrevem o termo de Hund, para descrever a interação dos elétrons e_g e t_{2g} , e negligenciam, por exemplo, a interação coulombiana entre os elétrons e_g . Em alguns casos, é possível que esta interação esteja incluída, de alguma maneira, no termo de Hund, que por ser muito grande impede a dupla ocupação no mesmo orbital e no mesmo sítio. Na literatura, são poucos os trabalhos que levam em conta esta interação, visto que, ao contrário do modelo de Hubbard tradicional, quando o modelo é multi-orbital, a interação coulombiana acaba sendo escrita como a soma de quatro termos. O hamiltoniano original para elétrons d escreve-se:

$$H = \sum_i \sum_{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4} \sum_{\sigma_1 \sigma_2} U_{\gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4}^i d_{i\gamma_1 \sigma_1}^\dagger d_{i\gamma_2 \sigma_2}^\dagger d_{i\gamma_3 \sigma_2} d_{i\gamma_4 \sigma_1} \quad (2.4)$$

Sendo que a interação escrita no hamiltoniano é do tipo local, mas depende dos orbitais $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$.

Somente alguns termos do hamiltoniano contribuem, e estes são escritos a seguir:

- quando $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma_4$ então ficamos com $U \sum_{\gamma} n_{\gamma\uparrow} n_{\gamma\downarrow}$ que é a interação coulombiana de Hubbard entre elétrons no mesmo orbital.
- quando $\gamma_1 = \gamma_4 \neq \gamma_2 = \gamma_3$ então ficamos com $U' \sum_{\gamma\gamma'} n_{\gamma} n_{\gamma'}$ que é a interação coulombiana de Hubbard entre elétrons em orbitais diferentes.
- quando $\gamma_1 = \gamma_3 \neq \gamma_2 = \gamma_4$ então ficamos com $J \sum_{\sigma\sigma'} d_{a\sigma}^\dagger d_{b\sigma'}^\dagger d_{a\sigma'} d_{b\sigma}$ chamada de interação de troca.
- quando $\gamma_1 = \gamma_2 \neq \gamma_3 = \gamma_4$ então ficamos com $I \sum_{\gamma \neq \gamma'} d_{\gamma\uparrow}^\dagger d_{\gamma\downarrow}^\dagger d_{\gamma'\downarrow} d_{\gamma'\uparrow}$ sendo uma interação de duplo-hopping.

A soma de todos estes termos fornece o Hamiltoniano de Hubbard multi-orbital. Neste trabalho, na parte de temperatura finita, no Capítulo 5, será usada uma versão reduzida deste, visto que a maior importância de todos estes termos é a de impedir a dupla ocupação por elétron num mesmo sítio.

Capítulo 3

Modelo de Dois Orbitais

3.1 Introdução

Nesta parte iremos mostrar a escolha do modelo que fizemos para descrever parte da complexidade do diagrama de fases vista nas Manganitas. A escolha do modelo foi baseada no tipo de termos que gostaríamos de entender melhor, e cuja Física ainda não foi totalmente desvendada, além da importância que estes tenham para a descrição dos óxidos de Manganês. Toda a formulação que utilizamos, além da maneira como buscamos soluções fisicamente relevantes é discutida nesta seção, ficando os resultados e discussões acerca destes para um capítulo posterior.

3.2 O modelo de dois orbitais escolhido

Um dos pontos menos discutidos na descrição das Manganitas é o da importância da anisotropia do hopping entre Manganês e Oxigênio. Trabalhos mais antigos, como o de Slater e Koster [19], mostram a relação existente entre as integrais de hopping de um sítio entre estes elementos, e estas relações são amplamente utilizadas na literatura de Manganitas até hoje. Nosso trabalho corrobora estas relações, mas vai além mostrando como estas podem ser calculadas exatamente, o que possibilita obter a variação do hopping com o parâmetro de rede, por exemplo, e com isto a variação do hopping com a dopagem. Como acreditamos ser esta anisotropia,

e sua variação com a dopagem, muito relevante, então um dos termos do hamiltoniano que estudaremos é o termo de hopping entre sítios de Manganês que estão conectados através de um átomo de Oxigênio, e que pode ser escrito como:

$$\hat{H}_1 = \sum_{ij\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} \quad (3.1)$$

Este termo representa a destruição do elétron no sítio j , no orbital β e com spin σ seguido da criação do elétron no sítio i , orbital α e spin σ , e o fator numérico que multiplica estes operadores é a integral de overlap entre estes sítios e os orbitais. Este termo sempre é relevante em qualquer sistema que tenha elétrons itinerantes, ou seja, que podem mover-se ao longo da rede cristalina. No caso das Manganitas dopadas adquire relevância especial o fato destas integrais dependerem dos orbitais envolvidos e da distância entre os sítios, além do fato de ser anisotrópico devido à geometria dos orbitais e_g envolvidos.

Mas não é só o termo de hopping que é suficiente para descrever os sistemas com os quais queremos trabalhar. Os elétrons itinerantes são os e_g , mas os elétrons t_{2g} tem um papel fundamental, pois são estes que formam o momento magnético localizado e que interagem magneticamente com os elétrons itinerantes. O termo de interação é escrito como:

$$\hat{H}_2 = - \sum_{i\alpha} J_i \vec{S}_i \cdot \vec{s}_{i\alpha} \quad (3.2)$$

Esta é uma interação local, no sítio, entre um spin localizado \vec{S}_i e um spin itinerante $\vec{s}_{i\alpha}$. O parâmetro de interação J_i é muitas vezes chamada de interação de Hund, devido ao fato deste termo, com $J_i > 0$ favorecer o acoplamento ferromagnético do spin localizado com o itinerante. Ver Figura 1.3. É este o termo responsável, no modelo de dupla-troca, pela inter-relação entre as propriedades de transporte e magnéticas, visto que o transporte, de acordo com esta interação, é favorecido por uma configuração ferromagnética dos spins localizados.

Como temos um termo de interação entre os spins localizados e itinerantes,

é importante incluir no hamiltoniano um termo de interação (antiferromagnético) entre os spins localizados. Esta interação é do tipo Heisenberg, e escrevemos para ela:

$$\hat{H}_3 = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.3)$$

Fazemos algumas hipóteses sobre este termo. A interação J_{ij} é isotrópica, depende somente dos primeiros vizinhos e pode ser positiva ou negativa, propiciando acoplamentos ferromagnéticos ou antiferromagnéticos entre spins vizinhos. Todos os termos de interação aqui descritos formam a base do hamiltoniano que usaremos neste trabalho, e que constitui o chamado modelo de dois orbitais [20].

$$\hat{H} = \sum_{ij\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} - \sum_{i\alpha} J_i \vec{S}_i \cdot \vec{s}_{i\alpha} + \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.4)$$

O problema de obter soluções para este hamiltoniano é bastante complicado, e então, antes de propor o método para resolvê-lo, vamos simplificar a expressão. As simplificações que faremos a seguir não são tão drásticas quanto a princípio podem parecer, visto que seu objetivo é o de estudar o sistema em alguns casos específicos, mas que são existentes. No nosso trabalho, vamos iniciar estudando as propriedades do modelo representado por (3.4) no caso em que os spins localizados estão acoplados ferromagneticamente, e o sistema está em temperatura zero. Neste caso, os valores esperados dos operadores de inversão de spin são zero, ou seja, $\langle S^+ \rangle = \langle S^- \rangle = 0$. Como estamos em temperatura zero, podemos assumir que os termos que envolvem estes operadores não são relevantes para a solução do problema, visto que os autoestados do hamiltoniano tem que ser ferromagnéticos. Expressamos os produtos dos operadores de spin em termos dos operadores S_z , S^+ , e S^- , tanto para os spins localizados quanto para os itinerantes:

$$\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z \quad (3.5)$$

E usamos $S_i^x = \frac{S_i^+ + S_i^-}{2}$ e $S_i^y = \frac{S_i^+ - S_i^-}{2i}$ para obter:

$$\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = \frac{S_i^+ S_j^-}{2} + \frac{S_i^- S_j^+}{2} + S_i^z S_j^z \quad (3.6)$$

Aqui vem a expressão a qual nos referíamos antes: estando em temperatura zero e no estado ferromagnético, reescrevemos a (3.6) somente com os operadores S^z de spin. O mesmo pode ser feito para o termo que envolve operadores de spin localizados e itinerantes, com o que obtemos o seguinte hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_{ij\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} - \sum_{i\alpha} J_i S_i^z s_{i\alpha}^z + \sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z \quad (3.7)$$

Deve-se lembrar então que nossos resultados aplicar-se-ão ao estudo das fases ferromagnéticas de Manganitas dopadas, em temperatura zero.

Mais uma aproximação pode ser feita na (3.7), haja vista que estamos trabalhando com um sistema ferromagnético. Pode-se desprezar o último termo, que envolve somente os spins localizados, visto que a sua contribuição, em nossa aproximação, é a de adicionar um termo constante ao hamiltoniano. Se estivéssemos interessados em estudar as transições magnéticas, este termo seria relevante para obter a magnetização, mas de qualquer maneira a primeira aproximação já seria grosseira. No entanto, uma aproximação importante que foi feita, é a de não levar em conta a interação coulombiana entre os elétrons no mesmo sítio, ou o que se costuma chamar de interação de Hubbard para elétrons no mesmo sítio. Certamente, para obter as fases de ordenamento de carga presentes em Manganitas, esta interação deve ser essencial. Entretanto, dois motivos nos levaram a não tratar este termo: primeiro, na fase ferromagnética metálica, as propriedades podem ser razoavelmente bem descritas por um modelo de dupla-troca, e a transição metal-isolante não parece ser gerada pela interação coulombiana, como em sistemas descritos pelo hamiltoniano de Hubbard. Em segundo lugar, temos interesse em estudar os efeitos de anisotropia do hopping nas propriedades deste sistema, e a incorporação de mais um termo, que na verdade constitui-se de vários termos, tornaria este estudo dependente de muitos parâmetros. Em resumo, esperamos

que nossos resultados, para o modelo dado por (3.7), sejam relevantes dentro das aproximações que fizemos, e esperamos que a interação coulombiana no mesmo sítio não seja um fator essencial para modificar os resultados, e justificaremos *a posteriori* no que esta interação poderia modificar os nossos resultados.

3.3 Aproximação de campo médio

Apesar da aparente simplicidade da expressão que chegamos para o hamiltoniano (3.7), o problema não é exatamente solúvel. O termo de interação de spins é um termo quádruplo, que não é resolvido exatamente. No entanto, na aproximação que estamos tratando, o termo de spin localizado S_i^z atuando no estado ferromagnético, fornece sempre o mesmo valor médio, para todos os sítios. Deste modo, podemos tratar este termo como se fosse o operador identidade, e resolver unicamente o problema dos elétrons itinerantes. Neste caso, escrevemos o operador $s_{i\alpha}^z$ em termos dos operadores número de partícula, e o hamiltoniano toma a forma:

$$\hat{H} = \sum_{ij\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} - \frac{J_H}{2} \sum_{i\alpha} (n_{i\alpha\uparrow} - n_{i\alpha\downarrow}) \quad (3.8)$$

Na equação (3.8) escrevemos $J_i = J_{Hund} = J_H$, que é o mesmo em todos os sítios dada a isotropia do sistema ferromagnético, e tomamos $|S^z| = 1$. Lembre que a parte dinâmica é $s_{i\alpha}^z = \frac{1}{2}(n_{i\alpha\uparrow} - n_{i\alpha\downarrow})$, o componente z do spin dos elétrons itinerantes. As transformadas de Fourier discreta, tanto direta quanto inversa, para os operadores são dadas por:

$$\begin{aligned} c_{i\alpha\sigma}^\dagger &= \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_k \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{R}_i) c_{k\alpha\sigma}^\dagger \\ c_{k\alpha\sigma}^\dagger &= \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_i \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_i) c_{i\alpha\sigma}^\dagger \end{aligned} \quad (3.9)$$

Inserindo esta transformação no termo de hopping de (3.8) obtemos

$$\hat{H}_1 = \sum_{ij\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_k \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i) c_{k\alpha\sigma}^\dagger \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_q \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) c_{q\beta\sigma} \quad (3.10)$$

Usamos que $\vec{R}_j = \vec{R}_i + \vec{R}$, além do fato de que os termos de hopping não devem depender dos sítios especificamente, mas sim do vetor distância que os conecta. Note-se que admitimos a anisotropia do hopping neste caso. Ficamos então com a expressão

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{N} \sum_{i\alpha\beta\sigma} \sum_{\vec{R}} \sum_{kq} t^{\alpha\beta}(\vec{R}) \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}_i) \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i + \vec{R})) c_{k\alpha\sigma}^\dagger c_{q\beta\sigma} \quad (3.11)$$

A soma sobre sítios i pode ser realizada, e seu valor é $\sum_i \exp(i(\vec{q} - \vec{k}) \cdot \vec{R}_i) = N\delta_{kq}$. Substituindo em (3.11) obtemos

$$\hat{H}_1 = \sum_{\alpha\beta\sigma} \sum_{\vec{R}} \sum_k t^{\alpha\beta}(\vec{R}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) c_{k\alpha\sigma}^\dagger c_{k\beta\sigma} \quad (3.12)$$

Chamamos $t_k^{\alpha\beta} = \sum_{\vec{R}} t^{\alpha\beta}(\vec{R}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$. Podemos fazer a mesma transformação para os operadores número que aparecem no segundo termo de (3.8), e então obtemos o seguinte hamiltoniano no espaço-k.

$$\hat{H} = \sum_{k\alpha\beta\sigma} t_k^{\alpha\beta} c_{k\alpha\sigma}^\dagger c_{k\beta\sigma} - \frac{J_H}{2} \sum_{k\alpha} (n_{k\alpha\uparrow} - n_{k\alpha\downarrow}) \quad (3.13)$$

Nosso problema é o de encontrar os autovalores e autovetores deste hamiltoniano, o que se constitui num problema simples. Chamando os orbitais de 1 e 2, a representação matricial de (3.13) é

$$H_k = \begin{pmatrix} t_k^{11} - \frac{J_H}{2} & t_k^{12} & 0 & 0 \\ t_k^{21} & t_k^{22} - \frac{J_H}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_k^{11} + \frac{J_H}{2} & t_k^{12} \\ 0 & 0 & t_k^{21} & t_k^{22} + \frac{J_H}{2} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Para cada valor de k devemos resolver os autovalores da matriz anterior, para obter as energias do sistema. Neste trabalho definimos um sistema de tamanho finito, tridimensional, com $256 \times 256 \times 256$ pontos- k e obtivemos estas energias. Deve-se observar que, em relação ao problema *tight-binding* original com uma só banda, a matriz do hamiltoniano já indica o tipo de soluções que iremos obter: Se o valor de J_H for muito grande, então teremos duas bandas, de spin up e down, separadas. No entanto, cada uma destas bandas é na verdade composta de mais duas, devido à presença dos dois orbitais no problema, e dos termos de hopping entre diferentes orbitais. Logo, o problema deve apresentar como solução duas bandas de spin up, e mais duas de spin down, com características orbitais indefinidas, pelo menos em princípio.

3.4 As integrais de hopping

Para resolver o problema, deve-se calcular os valores das integrais de hopping. No espaço k estas são dadas por

$$t_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \sum_{\vec{R}} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{R}) t^{\alpha\beta}(\vec{R}) \quad (3.15)$$

Algumas considerações de simetria permitem modificar um pouco esta expressão. Admitindo que o sistema apresente simetria nos hoppings ao longo de um eixo, ou seja, que fazer hopping de 1 para 2 seja equivalente a fazer o hopping inverso, podemos escrever $t^{\alpha\beta}(R_i) = t^{\alpha\beta}(-R_i)$. Podemos admitir também que os hoppings possíveis envolvem apenas o sítio local e os primeiros vizinhos, desprezando os outros termos da soma. Usando estas simplificações, e substituindo em (3.15), escreve-se:

$$t_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = t^{\alpha\beta}(0) + 2 \left(t^{\alpha\beta}(R_x) \cos(k_x R_x) + t^{\alpha\beta}(R_y) \cos(k_y R_y) + t^{\alpha\beta}(R_z) \cos(k_z R_z) \right) \quad (3.16)$$

O problema portanto consiste em calcular os hoppings entre diferentes orbitais

ao longo dos três eixos, além do termo diagonal que nos fornece o nível localizado de energia. Estes são os hoppings entre átomos de Manganês, mas é claro que estes são mediados pelo átomo de Oxigênio que está entre os dois. Logo, devemos calcular estes termos a partir do hopping entre átomos de Oxigênio. A expressão largamente utilizada na literatura [20] define que

$$t_{Mn-Mn}^{\alpha\beta}(R_x) = t_{Mn-O}^{\alpha p}(r_x) t_{O-Mn}^{p\beta}(r_x). \quad (3.17)$$

Deve-se tomar cuidado com esta expressão, pois de um modo geral as propriedades físicas destes sistemas são calculadas em função do parâmetro de hopping t . Logo, um erro de escala, neste ponto, é importante, inclusive percebe-se que este erro está presente nesta expressão, devido à ausência de um fator de energia no lado direito da equação, para que esta tenha as unidades de energia correta. Usamos esta expressão neste trabalho para ficarmos condizentes com o restante da literatura na área [20], mas fazendo a ressalva que fatores de escala podem ser necessários e ajustados para corrigir a falta deste fator. Na parte de análise de resultados, voltaremos a este ponto e discutiremos a modificação dos resultados com a incorporação deste fator de ajuste das unidades.

O índice p em (3.17) refere-se ao orbital p do Oxigênio envolvido no salto, e R_x é o parâmetro de rede, na direção x enquanto r_x é a distância, ao longo deste eixo, dos átomos de Manganês e Oxigênio próximos vizinhos. Vamos verificar agora que nem todos os hoppings, entre átomos de Manganês e Oxigênio, precisam ser calculados, e que dentre os que são não-nulos existem relações numéricas entre eles.

As integrais de hopping, como veremos mais adiante, envolvem o produto de duas funções de onda, os orbitais e_g e p , além do termo de interação (do tipo potencial externo) e de energia cinética. Ora, estes últimos apresentam simetria esférica, e dependendo da simetria do produto dos orbitais, podemos verificar quais dentre estes darão uma contribuição não nula para o hopping.

Na Figura 3.1 vemos uma representação bidimensional do tipo de orbitais envolvidos, e das simetrias que estes apresentam. O primeiro fato que deve ser per-

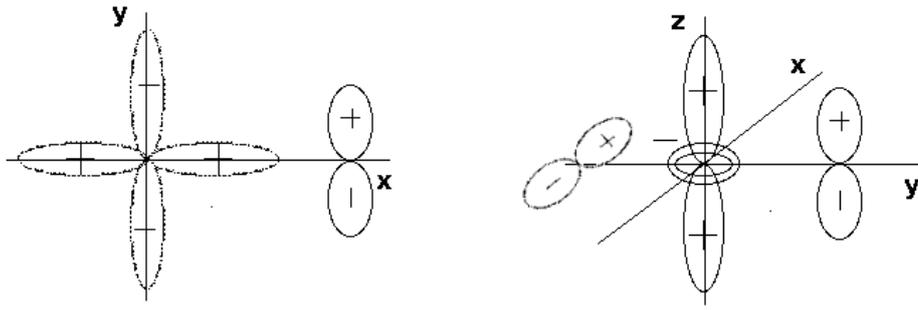


Figura 3.1: Alguns hoppings entre orbitais e_g e p_π . Em particular, estes não serão necessários, pois todos eles se anulam por simetria, ver texto.

cebido, é o da inexistência de hopping envolvendo orbitais e_g e p_π . Os orbitais p_π são aqueles que não apontam na direção do átomo central, ou do orbital e_g . Os produtos desses orbitais sempre são anti-simétricos em relação a um dos planos xy , yz , ou xz . Como o termo de interação é simétrico em relação a esses planos, visto que tem simetria esférica, então a integral resultante é ímpar, o que faz com que seu valor seja nulo. Restam então seis hoppings possíveis, dentre os quais um é nulo, e que está mostrado na Figura 3.2. A integral que é nula envolve o orbital $d_{x^2-y^2}$, que inverte seu sinal sob uma rotação de 90° em torno do eixo- z , enquanto que o orbital p_z não modifica seu sinal. Sendo o termo de interação esfericamente simétrico, então a integral só pode ter o valor zero também. Dentre as restantes, vê-se que algumas são iguais entre si, e outras diferem apenas pelo sinal.

Um trabalho de Slater e Koster [22], da década de 50 analisou com profundidade estas integrais e encontrou várias simetrias entre elas, que permitem associar os valores de umas às outras. Neste artigo, eles encontraram que todos os hoppings podem ser escritos em função de um único dentre eles. Chamando de:

$$E_{x^2-y^2,x}(100) \rightarrow \text{hopping de } d_{x^2-y^2} \text{ com } p_x \text{ ao longo do eixo } -x$$

$$E_{x^2-y^2,y}(010) \rightarrow \text{hopping de } d_{x^2-y^2} \text{ com } p_y \text{ ao longo do eixo } -y$$

$$E_{3z^2-r^2,x}(100) \rightarrow \text{hopping de } d_{3z^2-r^2} \text{ com } p_x \text{ ao longo do eixo } -x$$

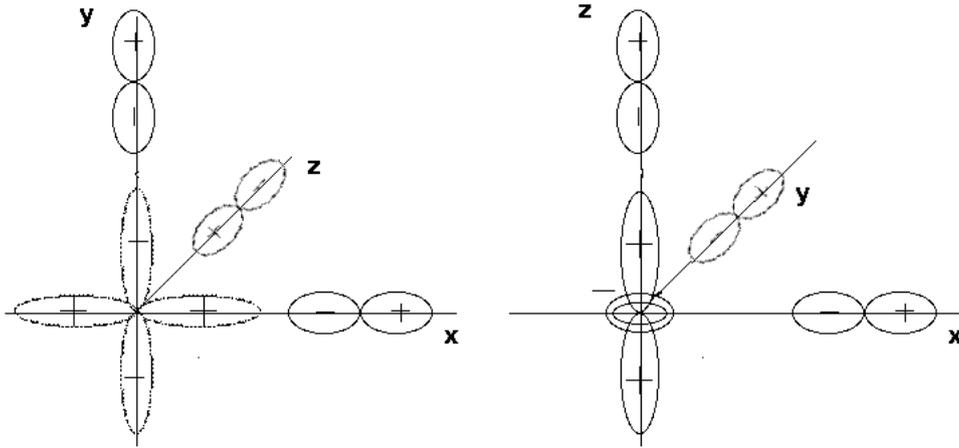


Figura 3.2: Integrais de hopping $e_g - p_{\sigma}$ a serem calculadas: À esquerda os termos de hopping $(d_{x^2-y^2}) - p_{\sigma}$. À direita os termos de hopping $(d_{3z^2-r^2}) - p_{\sigma}$.

$$E_{3z^2-r^2,y}(010) \rightarrow \text{hopping de } d_{3z^2-r^2} \text{ com } p_y \text{ ao longo do eixo } -y$$

$$E_{3z^2-r^2,z}(001) \rightarrow \text{hopping de } d_{3z^2-r^2} \text{ com } p_z \text{ ao longo do eixo } -z \quad (3.18)$$

Podemos escrever as relações entre estes hoppings, conforme [22].

$$\begin{aligned} E_{x^2-y^2,x}(100) &= \frac{\sqrt{3}}{2}(pd\sigma) , & E_{x^2-y^2,y}(010) &= -\frac{\sqrt{3}}{2}(pd\sigma) \\ E_{3z^2-r^2,x}(100) &= -\frac{1}{2}(pd\sigma) , & E_{3z^2-r^2,y}(010) &= -\frac{1}{2}(pd\sigma) \\ E_{3z^2-r^2,z}(001) &= (pd\sigma) \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde a definição de $(pd\sigma)$ é o próprio valor de $E_{3z^2-r^2,z}(001)$. Logo, de acordo com o trabalho original de Slater-Koster, deve-se calcular apenas esta integral, ou usar este como um valor de referência, e medir as outras em função desta, o que é adotado em muitos trabalhos. Neste trabalho iremos expandir esta idéia, pois, apesar das relações de Slater-Koster (3.19) serem válidas, a integral $(pd\sigma)$ depende da distância entre átomos vizinhos, por definição. Desta forma, num sistema real, com anisotropias nos três eixos, as integrais não guardam essas relações entre si. Além disso, esta anisotropia modifica-se com a dopagem, logo, indiretamente o

valor de $(pd\sigma)$ também varia com a dopagem.

Para resolver este problema, calculamos exatamente o valor da integral $(pd\sigma)$ em função da distância entre vizinhos. Deste modo, conhecendo esta distância ao longo dos três eixos, e para qualquer dopagem, podemos calcular o termo anteriormente citado. Claramente a integral calculada depende da distância entre os vizinhos, e então adotamos como notação um sub-índice para explicitar esta dependência. Calculamos uma vez a integral $(pd\sigma)$ e, usando as distâncias corretas para cada eixo, obtemos assim $(pd\sigma)_x$, $(pd\sigma)_y$ e $(pd\sigma)_z$. Lembramos no entanto que, devido à expressão (3.17), precisamos calcular os hoppings entre orbitais de Manganês, e que estes são obtidos a partir dos hoppings com o Oxigênio. A partir desta equação, e do conjunto de hoppings possíveis dados pelas expressões (3.18), é possível preencher uma tabela com todos os hoppings entre orbitais do Manganês, em função das integrais $(pd\sigma)$ discutidas anteriormente. Esta tabela é mostrada na Tabela 3.1, onde usamos como notação $a = x^2 - y^2$ e $b = 3z^2 - r^2$ e também trocamos a notação para ficar condizente com as equações (3.16) e (3.17). Esta tabela para os hoppings é usada em diversos artigos, veja por exemplo, o artigo de revisão [23].

$t_{a,a}(R_x) = \frac{3}{4} [(pd\sigma)_x]^2$	$t_{a,a}(R_y) = \frac{3}{4} [(pd\sigma)_y]^2$	$t_{a,a}(R_z) = 0$
$t_{a,b}(R_x) = -\frac{\sqrt{3}}{4} [(pd\sigma)_x]^2$	$t_{a,b}(R_y) = \frac{\sqrt{3}}{4} [(pd\sigma)_y]^2$	$t_{a,b}(R_z) = 0$
$t_{b,b}(R_x) = \frac{1}{4} [(pd\sigma)_x]^2$	$t_{b,b}(R_y) = \frac{1}{4} [(pd\sigma)_y]^2$	$t_{b,b}(R_z) = [(pd\sigma)_z]^2$

Tabela 3.1: Hoppings efetivos entre átomos de Manganês vizinhos.

É necessário então calcular a integral $(pd\sigma)$, que é expressa pelo termo de hopping $E_{3z^2-r^2,z}(001)$, e cuja expressão analítica mostramos a seguir:

$$E_{3z^2-r^2,z}(001) = \int \varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r} - R\vec{e}_z) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \frac{Z_1 e^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} + \frac{Z_2 e^2}{|\vec{r}|} \right\} \varphi_{p_z}(\vec{r}) d^3r \quad (3.20)$$

São três os termos de um-elétron que aparecem nesta integral de hopping de dois sítios. O termo de energia cinética, mais o termo de atração coulombiana

que o elétron sente devido à presença de uma carga positiva (Z_1e) situada no sítio $\vec{r} - R\vec{e}_z$ e ainda um termo de repulsão coulombiana devido a uma carga negativa ($-Z_2e$) situada num sítio \vec{r} . Os valores de Z_1 e Z_2 são ambos positivos, e representam o número atômico efetivo dos átomos de Manganês e Oxigênio, respectivamente. Estes valores serão tratados como parâmetros neste trabalho, visto que não sabemos calcular os efeitos de blindagem atômica; veremos mais adiante de que modo ajustamos estes de acordo com os compostos com os quais queremos trabalhar. Sendo números atômicos, estes parâmetros representam a carga efetiva que interage com o elétron no sítio. Estes valores devem estar relacionados à valência, não podendo por exemplo ser maiores do que a valência. Usaremos números atômicos iguais em todos os sítios, o que no caso do Oxigênio não representaria um problema, mas no caso do Manganês constitui-se numa aproximação, pois não poderíamos descrever, deste modo, fases em que os dois tipos de Manganês, com valências +3 e +4, estão espacialmente separados. De todo modo, a integral (3.20) depende da distância entre átomos R e os números Z_1 e Z_2 .

3.5 Orbitais de Löwdin - ortogonalização

A questão do recobrimento entre orbitais situados em sítios vizinhos é importante, visto que vamos calcular exatamente as integrais de tunelamento usando orbitais atômicos hidrogenóides, e estes não são ortogonais sítio a sítio. Esta não-ortogonalidade pode ser tratada de duas maneiras: ou modificamos a equação de autovalores (3.13), para uma equação generalizada de autovalores, ou então utilizamos orbitais que levem em conta esta não-ortogonalidade para construir uma outra base, esta sim ortogonal sítio-a-sítio. Preferencialmente, estes orbitais devem ter as mesmas características de simetria que os originais, e isto é obtido utilizando as funções de Löwdin [24], que são expressas da seguinte forma:

$$|\Psi_n\rangle = \sum_m |\varphi_m\rangle \left(\Delta^{-\frac{1}{2}}\right)_{mn} \quad (3.21)$$

Sendo que:

$$\Delta_{mn} = \delta_{mn} + S_{mn} = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle \quad (3.22)$$

O termo que envolve a matriz de overlap Δ em (3.21) deve ser entendido como o elemento mn do inverso da raiz quadrada da própria matriz de overlap.

Primeiramente vamos demonstrar que esta definição faz com que as novas funções sejam realmente ortogonais. Deve-se salientar dois pontos inicialmente: Que o overlap é representado por uma matriz, cujos elementos dependem das funções atômicas em cada um dos dois sítios que são usados para calcular o dito elemento da matriz, e que os índices que aparecem nas equações podem representar qualquer conjunto de números quânticos, e não necessariamente somente o sítio.

Vamos trabalhar com vetores de onda e orbitais mais adiante. Inicialmente demonstraremos de um modo bastante geral a questão da ortogonalidade. Para isto precisamos calcular:

$$\langle \Psi_n | \Psi_{n'} \rangle = \sum_{mm'} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{mn} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{m'n'} \langle \varphi_m | \varphi_{m'} \rangle \quad (3.23)$$

$$\langle \Psi_n | \Psi_{n'} \rangle = \sum_{mm'} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{mn} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{m'n'} (\Delta)_{mm'} \quad (3.24)$$

Lembrando que um elemento de uma matriz que é produto de duas outras pode ser escrito como $c_{il} = \sum_j a_{ij} b_{jl}$, podemos reescrever (3.24) como:

$$\langle \Psi_n | \Psi_{n'} \rangle = \sum_m \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{mn} \left(\Delta \cdot \Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{mn'} \quad (3.25)$$

$$\langle \Psi_n | \Psi_{n'} \rangle = \sum_m \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{mn} \left(\Delta^{\frac{1}{2}} \right)_{mn'} \quad (3.26)$$

Pode-se mostrar que uma função de uma matriz simétrica, como a matriz de overlap, é também uma matriz simétrica. Por isso escrevemos:

$$\langle \Psi_n | \Psi_{n'} \rangle = \sum_m \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{mn} \left(\Delta^{\frac{1}{2}} \right)_{n'm} = \left(\Delta^{\frac{1}{2}} \cdot \Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{n'n} \quad (3.27)$$

$$\langle \Psi_n | \Psi_{n'} \rangle = \delta_{nn'} \quad (3.28)$$

Que é a propriedade desejada para as funções de Löwdin. Deste modo, usando-as no cálculo das integrais ($pd\sigma$), garantimos que o problema original está sendo resolvido numa base ortogonal sítio-a-sítio. Além disso, pode-se mostrar que estes orbitais tem as características desejadas de simetria, as mesmas dos originais [22]. Logo as relações entre as integrais de Slater-Koster permanecem as mesmas, mas os valores podem ser calculados com as funções de Löwdin.

Mostraremos agora a relação entre os hoppings calculados usando as funções de Löwdin e os hoppings calculados usando as funções atômicas não ortogonais. Como vamos calcular com estas últimas, precisamos encontrar a relação entre ambas. Chamando de $T_{\vec{k}}^{\alpha\beta}$ o hopping entre orbitais de Löwdin em diferentes orbitais, e lembrando que o hopping entre orbitais hidrogenóides é dado por $t_k^{\alpha\beta}$, temos

$$T_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \langle \Psi_{\vec{k}\alpha} | T | \Psi_{\vec{k}\beta} \rangle \quad (3.29)$$

$$t_k^{\alpha\beta} = \langle \varphi_{\vec{k}\alpha} | T | \varphi_{\vec{k}\beta} \rangle \quad (3.30)$$

$$| \Psi_{\vec{k}\beta} \rangle = \sum_{\vec{q}\alpha} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{\vec{q}\vec{k}}^{\alpha\beta} | \varphi_{\vec{q}\alpha} \rangle \quad (3.31)$$

$$T_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \sum_{\vec{q}'\alpha'} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{\vec{q}'\vec{k}}^{\alpha'\alpha} \langle \varphi_{\vec{q}'\alpha'} | T \sum_{\vec{k}'\beta'} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{\vec{k}'\vec{k}}^{\beta'\beta} | \varphi_{\vec{k}'\beta'} \rangle \quad (3.32)$$

$$T_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \sum_{\vec{k}'\beta'} \sum_{\vec{q}'\alpha'} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{\vec{q}'\vec{k}}^{\alpha'\alpha} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{\vec{k}'\vec{k}}^{\beta'\beta} \langle \varphi_{\vec{q}'\alpha'} | T | \varphi_{\vec{k}'\beta'} \rangle \quad (3.33)$$

Como o elemento de matriz de hopping é diagonal no espaço- k , então escrevemos:

$$T_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \sum_{\vec{k}'\beta'} \sum_{\vec{q}'\alpha'} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{\vec{q}'\vec{k}}^{\alpha'\alpha} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} \right)_{\vec{k}'\vec{k}}^{\beta'\beta} \langle \varphi_{\vec{q}'\alpha'} | T | \varphi_{\vec{k}'\beta'} \rangle \delta_{\vec{k}'\vec{q}} \quad (3.34)$$

$$T_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \sum_{\vec{k}'\beta'\alpha'} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}}\right)_{\vec{k}'\vec{k}}^{\alpha'\alpha} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}}\right)_{\vec{k}'\vec{k}}^{\beta'\beta} t_{\vec{k}'}^{\alpha'\beta'} \quad (3.35)$$

As matrizes de overlap também são diagonais no espaço recíproco, logo:

$$T_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \sum_{\beta'\alpha'} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}}\right)_{\vec{k}}^{\alpha'\alpha} \left(\Delta^{-\frac{1}{2}}\right)_{\vec{k}}^{\beta'\beta} t_{\vec{k}}^{\alpha'\beta'} \quad (3.36)$$

Como a matriz de overlap é simétrica, uma função qualquer desta também será simétrica. Por isso podemos escrever:

$$T_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \left(\Delta^{-\frac{1}{2}} t \Delta^{-\frac{1}{2}}\right)_{\vec{k}}^{\alpha\beta} \quad (3.37)$$

Ou seja, basta transformar a matriz original de hoppings utilizando a matriz de overlaps, ou melhor, o inverso de sua raiz quadrada, e teremos os hoppings calculados entre orbitais não-ortogonais. Esta função da matriz de overlap pode ser calculada fazendo uma expansão em série de potências, mantendo termos até uma certa ordem. Neste trabalho, faremos a expansão dos termos da matriz de overlap Δ até segunda ordem

$$\Delta^{-\frac{1}{2}} = (1 + S)^{-\frac{1}{2}} \simeq 1 - \frac{1}{2}S + \frac{3}{8}S^2 \quad (3.38)$$

Esta notação, utilizada na literatura [25], foi utilizada de um modo um pouco diferente nesta Tese, pois incorporamos na definição de S o termo diagonal, que está em separado na definição de Δ . Usaremos para o cálculo do overlap, no espaço recíproco, a expressão

$$S_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = S^{\alpha\beta}(0) + 2 \left(S^{\alpha\beta}(R_x) \cos(k_x R_x) + S^{\alpha\beta}(R_y) \cos(k_y R_y) + S^{\alpha\beta}(R_z) \cos(k_z R_z) \right) \quad (3.39)$$

Onde se vê claramente que o termo diagonal $S^{\alpha\beta}(0)$ foi incorporado a S . Usando a expansão neste S , calculado deste modo, até segunda ordem no overlap obtemos para o hopping entre orbitais ortogonais a seguinte expressão:

$$T_{\vec{k}}^{\alpha\beta} = \left[\frac{1}{4} (StS) - \frac{3}{16} (StS^2) - \frac{3}{16} (S^2tS) + \frac{9}{64} (S^2tS^2) \right]_{\vec{k}}^{\alpha\beta} \quad (3.40)$$

Ê esta a expressão que usaremos neste trabalho, pois calcularemos os elementos $\alpha\beta$ das matrizes de hopping e overlap no espaço- k , sendo que estas matrizes são dadas por:

$$\begin{pmatrix} t_{\vec{k}}^{x^2-y^2, x^2-y^2} & t_{\vec{k}}^{x^2-y^2, 3z^2-r^2} \\ t_{\vec{k}}^{x^2-y^2, 3z^2-r^2} & t_{\vec{k}}^{3z^2-r^2, 3z^2-r^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{\vec{k}}^{x^2-y^2, x^2-y^2} & S_{\vec{k}}^{x^2-y^2, 3z^2-r^2} \\ S_{\vec{k}}^{x^2-y^2, 3z^2-r^2} & S_{\vec{k}}^{3z^2-r^2, 3z^2-r^2} \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

As expressões para os hoppings que aparecem em (3.41) são as mesmas (3.16). Podemos escrever expressões análogas para os overlaps. Os termos de overlap que aparecem nesta expressão apresentam as mesmas simetrias que os termos de hopping, e podem ser expressos exatamente como estes em termos de uma única integral, que chamaremos $[pd\sigma]$ e que é dada por:

$$[pd\sigma] = S_{3z^2-r^2, z}(001) = \int \varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r}) - R\vec{e}_z \varphi_{p_z}(\vec{r}) d^3r \quad (3.42)$$

este overlap é o único que precisamos calcular, os outros são obtidos usando as mesmas equivalências expressas na Tabela 3.1 na página 37.

3.6 Transformação para coordenadas elípticas

Vamos transformar as integrais anteriores, dadas geralmente em coordenadas polares, devido às funções hidrogenóides, para coordenadas elípticas; para isso devemos fazer uma mudança de variáveis. Basicamente, ao invés de localizar o elétron pela tríade (r, θ, φ) vamos usar a tríade $(|\vec{r}_i|, |\vec{r}_j|, \varphi)$, onde $r_i = |\vec{r}_i|$ é a distância do elétron a um dos centros e $r_j = |\vec{r}_j|$ é a distância ao outro centro, ou seja, utilizamos dois centros para localizar o elétron. O ângulo φ é o mesmo que temos em coordenadas polares. As seguintes relações são válidas:

$$\vec{r}_i = \vec{r} - \vec{R}_i, \quad \vec{r}_j = \vec{r} - \vec{R}_j, \quad \tan(\varphi) = \frac{y}{x} \quad (3.43)$$

Sendo $\vec{R} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$, podemos definir novas coordenadas, chamadas elípticas, através das seguintes relações:

$$\mu = \frac{r_i + r_j}{R} \quad \nu = \frac{r_i - r_j}{R} \quad (3.44)$$

Para realizar a transformação das integrais precisamos calcular o módulo do determinante do Jacobiano desta, e ainda os intervalos de variação de cada coordenada. Estes são dados por:

$$\det(J) = \frac{R^3 (\mu^2 - \nu^2)}{8} \quad (3.45)$$

$$1 \leq \mu \leq \infty \quad -1 \leq \nu \leq 1 \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi \quad (3.46)$$

É importante salientar que, de um modo geral o Jacobiano da transformação, e seu determinante, é mais complicado. No entanto, quando fazemos $\vec{R}_i = 0$ e $\vec{R}_j = R\vec{e}_z$ então obtemos estas expressões. Quando calcularmos as integrais, devemos sempre rotacionar o sistema de eixos de modo que os orbitais estejam ao longo do eixo z . As expressões das coordenadas x, y, z em termos das novas são também mostradas, junto de outras duas que são importantes para os cálculos.

$$x^2 = -\frac{R^2}{4} (1 - \mu^2) (1 - \nu^2) \cos^2(\varphi) \quad (3.47)$$

$$y^2 = -\frac{R^2}{4} (1 - \mu^2) (1 - \nu^2) \sin^2(\varphi) \quad (3.48)$$

$$z = \frac{R}{2} (1 + \mu\nu) \quad (3.49)$$

$$r_i = \frac{R}{2}(\mu + \nu) \quad r_j = \frac{R}{2}(\mu - \nu) \quad (3.50)$$

Com estas expressões, obtemos integrais triplas iteradas, que são facilmente resolvidas, como veremos na seção a seguir.

3.7 Expressões das integrais $(pd\sigma)$ e $[pd\sigma]$

Para obter as integrais de hopping $(pd\sigma)$ e de overlap $[pd\sigma]$ precisamos das expressões dos orbitais que reescrevemos aqui para facilitar o acompanhamento:

$$\varphi_{x^2-y^2}(\vec{r}) = N_3 \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{Z_1}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Z_1 r}{3a_0}\right) (x^2 - y^2) \quad (3.51)$$

$$\varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r}) = N_3 \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z_1}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{Z_1 r}{3a_0}\right) (3z^2 - r^2) \quad (3.52)$$

$$\varphi_{p_x}(\vec{r}) = N_2 \left(\frac{Z_2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Z_2 r}{2a_0}\right) x \quad (3.53)$$

$$\varphi_{p_y}(\vec{r}) = N_2 \left(\frac{Z_2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Z_2 r}{2a_0}\right) y \quad (3.54)$$

$$\varphi_{p_z}(\vec{r}) = N_2 \left(\frac{Z_2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{Z_2 r}{2a_0}\right) z \quad (3.55)$$

Sendo que os pré-fatores numéricos são:

$$N_2 = \frac{1}{2^2} \left(\frac{Z_2^3}{2\pi a_0^3}\right)^{1/2} \quad N_3 = \frac{1}{3^4} \left(\frac{Z_1^3}{3\pi a_0^3}\right)^{1/2} \quad (3.56)$$

E o nível local de energia:

$$E_{eg} = -\frac{1}{9} \frac{Z_1^2 e^2}{2a_0} \quad (3.57)$$

Alguns valores que serão úteis na sequência são escritos a seguir

$$\frac{\hbar^2}{m} = a_0 e^2 \quad \frac{e^2}{2a_0} = 13.6 \text{ eV} \quad a_0 = 0.5292 \times 10^{-10} \text{ m}$$

Da eq. (3.20) vemos que a integral de hopping ($pd\sigma$) pode ser separada em três termos, que chamaremos I_1 , I_2 , e I_3 . A primeira delas é escrita como

$$I_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \int \varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r}) (\vec{r} - R\vec{e}_z) \nabla^2 \varphi_{p_z}(\vec{r}) d^3r \quad (3.58)$$

Substituindo os orbitais nesta expressão, calculamos o laplaciano $\nabla^2 \varphi_{p_z}(\vec{r})$ e obtemos

$$I_1 = -\frac{a_0 e^2}{2} N_3 \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z_1}{a_0}\right)^2 \frac{Z_2^3}{4a_0^3} N_2 \int e^{-\frac{Z_1 r_j}{3a_0}} (3(z-R)^2 - r_j^2) \left(1 - \frac{8a_0}{Z_2 r_i}\right) e^{-\frac{Z_2 r_i}{2a_0}} z d^3r \quad (3.59)$$

A integral que aparece em (3.59) está escrita em coordenadas esféricas. Esta integral pode ser reescrita em coordenadas elípticas, usando as expressões (3.43) a (3.50).

$$\int e^{-\frac{Z_1 R(\mu-\nu)}{6a_0} - \frac{Z_2 R(\mu+\nu)}{4a_0}} \left(\frac{3R^2(\mu\nu-1)^2}{4} - \frac{R^2}{4}(\mu-\nu)^2\right) \left(1 - \frac{16a_0}{Z_2 R(\mu+\nu)}\right) \frac{R(1+\mu\nu)}{2} dV \quad (3.60)$$

E já é evidente que esta integral pode ser resolvida exatamente. Vamos somente rearranjar os termos, substituindo $\rho_1 = \frac{Z_1 R}{6a_0}$ e $\rho_2 = \frac{Z_2 R}{4a_0}$.

$$\frac{R^6}{2^6} \int e^{-\rho_1(\mu-\nu)} e^{-\rho_2(\mu+\nu)} (3(\mu\nu-1)^2 - (\mu-\nu)^2) (1+\mu\nu) \left(1 - \frac{4}{\rho_2(\mu+\nu)}\right) (\mu^2 - \nu^2) dV \quad (3.61)$$

Podemos escrever finalmente, de (3.59) e (3.61), para I_1

$$I_1 = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{\sqrt{Z_1 Z_2}}{12\pi\sqrt{3}} \rho_1^3 \rho_2^3 \int e^{-\rho_1(\mu-\nu)} e^{-\rho_2(\mu+\nu)} (3(\mu\nu-1)^2 - (\mu-\nu)^2) (1+\mu\nu) \left(1 - \frac{4}{\rho_2(\mu+\nu)}\right) (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu \quad (3.62)$$

Faremos o mesmo procedimento para as outras integrais, por isso somente mostramos a seguir os resultados. Para I_2 temos

$$I_2 = - \int \varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r}) (\vec{r} - R\vec{e}_z) \frac{Z_1 e^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} \varphi_{p_z}(\vec{r}) d^3r \quad (3.63)$$

$$I_2 = - \frac{e^2}{2a_0} \left\{ \frac{Z_1 \sqrt{Z_2 Z_1}}{3\sqrt{3\pi}} \right\} \rho_1^3 \rho_2^2 \int e^{-\rho_1(\mu-\nu)} e^{-\rho_2(\mu+\nu)} [3(\mu\nu - 1)^2 - (\mu - \nu)^2] (1 + \mu\nu) (\mu + \nu) d\mu d\nu \quad (3.64)$$

O mesmo aplicado à integral I_3 produz

$$I_3 = \int \varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r}) (\vec{r} - R\vec{e}_z) \frac{Z_2 e^2}{|\vec{r}|} \varphi_{p_z}(\vec{r}) d^3r \quad (3.65)$$

$$I_3 = \frac{e^2}{2a_0} \left\{ \frac{Z_2 \sqrt{Z_2 Z_1}}{3\sqrt{3\pi}} \right\} \rho_1^3 \rho_2^2 \int e^{-\rho_1(\mu-\nu)} e^{-\rho_2(\mu+\nu)} [3(\mu\nu - 1)^2 - (\mu - \nu)^2] (1 + \mu\nu) (\mu - \nu) d\mu d\nu \quad (3.66)$$

Com estes três termos podemos escrever a expressão final para o hopping ($pd\sigma$), lembrando que usaremos uma mesma expressão, mas que o valor de R que entra nestas expressões depende da direção ao longo da qual estamos calculando este termo, sendo que existe anisotropia no sistema. Assim

$$(pd\sigma) = I_1 + I_2 + I_3 \quad (3.67)$$

Este último resultado pode ser escrito:

$$(pd\sigma) = - \left(\frac{e^2}{2a_0} \frac{\sqrt{Z_1 Z_2}}{3\pi\sqrt{3}} \rho_1^3 \rho_2^2 \right) \left\{ \frac{\rho_2}{4} \int e^{-\rho_1(\mu-\nu)-\rho_2(\mu+\nu)} e (3(\mu\nu - 1)^2 - (\mu - \nu)^2) \times \right. \\ \left. (1 + \mu\nu) (\mu^2 - \nu^2) + \int e^{-\rho_1(\mu-\nu)-\rho_2(\mu+\nu)} (3(\mu\nu - 1)^2 - (\mu - \nu)^2) (1 + \mu\nu) (\mu - \nu) \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + Z_1 \int e^{-\rho_1(\mu-\nu)-\rho_2(\mu+\nu)} \left(3(\mu\nu - 1)^2 - (\mu - \nu)^2 \right) (1 + \mu\nu) (\mu + \nu) \\
 & - Z_2 \int e^{-\rho_1(\mu-\nu)-\rho_2(\mu+\nu)} \left(3(\mu\nu - 1)^2 - (\mu - \nu)^2 \right) (1 + \mu\nu) (\mu - \nu) \Big\} d\mu d\nu \quad (3.68)
 \end{aligned}$$

Ou seja,

$$(pd\sigma) = -\frac{e^2}{2a_0} \frac{2\sqrt{Z_1 Z_2}}{3\sqrt{3}} \rho_1^3 \rho_2^2 \left\{ \frac{\rho_2}{4} A_1 + A_2 + Z_1 A_3 - Z_2 A_2 \right\} \quad (3.69)$$

Onde

$$A_1 = \int_{-1}^1 \int_1^\infty e^{-\rho_1(\mu-\nu)} e^{-\rho_2(\mu+\nu)} \left[3(\mu\nu - 1)^2 - (\mu - \nu)^2 \right] (1 + \mu\nu) (\mu - \nu) (\mu + \nu) d\mu d\nu \quad (3.70)$$

$$A_2 = \int_{-1}^1 \int_1^\infty e^{-\rho_1(\mu-\nu)} e^{-\rho_2(\mu+\nu)} \left[3(\mu\nu - 1)^2 - (\mu - \nu)^2 \right] (1 + \mu\nu) (\mu - \nu) d\mu d\nu \quad (3.71)$$

$$A_3 = \int_{-1}^1 \int_1^\infty e^{-\rho_1(\mu-\nu)} e^{-\rho_2(\mu+\nu)} \left[3(\mu\nu - 1)^2 - (\mu - \nu)^2 \right] (1 + \mu\nu) (\mu + \nu) d\mu d\nu. \quad (3.72)$$

Podemos fazer o mesmo tipo de transformação para calcular as integrais de overlap $[pd\sigma]$

$$S_{3z^2-r^2,z}(001) = \int \varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r} - R\vec{e}_z) \varphi_{p_z}(\vec{r}) d^3r \quad (3.73)$$

$$S_{3z^2-r^2,z}(001) = \int N_3 \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z_1}{a_0} \right)^2 e^{-\frac{Z_1 r_j}{3a_0}} \left(3(z - R)^2 - r_j^2 \right) N_2 \left(\frac{Z_2}{a_0} \right) e^{-\frac{Z_2 r_i}{2a_0}} z d^3r \quad (3.74)$$

Neste caso, o fator numérico (FAT) e a integral (INT) podem se reduzir:

$$FAT = N_3 \sqrt{\frac{1}{2}} \left(\frac{Z_1}{a_0} \right)^2 N_2 \left(\frac{Z_2}{a_0} \right) \frac{R^6}{2^6} = \frac{R}{4a_0} \left\{ \frac{\sqrt{Z_2 Z_1}}{3\sqrt{3}\pi} \right\} \rho_1^3 \rho_2^2$$

$$INT = \int e^{-\frac{Z_1 r_j}{3a_0}} (3(z-R)^2 - r_j^2) e^{-\frac{Z_2 r_i}{2a_0}} z d^3 r$$

$$INT = \int e^{-\rho_1(\mu-\nu)} e^{-\rho_2(\mu+\nu)} [3(\mu\nu-1)^2 - (\mu-\nu)^2] (1+\mu\nu) (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu$$

Tendo como resultado

$$S_{3z^2-r^2,z}(001) = \frac{R}{4a_0} \left\{ \frac{\sqrt{Z_2 Z_1}}{3\sqrt{3}\pi} \right\} \rho_1^3 \rho_2^2 \int e^{-\rho_1(\mu-\nu)} e^{-\rho_2(\mu+\nu)} [3(\mu\nu-1)^2 - (\mu-\nu)^2] (1+\mu\nu) (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu \quad (3.75)$$

$$S_{3z^2-r^2,z}(001) = \frac{R}{2a_0} \left\{ \frac{\sqrt{Z_2 Z_1}}{3\sqrt{3}} \right\} \rho_1^3 \rho_2^2 A_1 \quad (3.76)$$

As expressões para A_1 , A_2 , e A_3 devem ser calculadas para obtermos os termos de hopping e de overlap entre sítios vizinhos. Fizemos isto, utilizando um manipulador algébrico.

Resta ainda calcular as energias locais $t^{\alpha\beta}(0)$ entre orbitais $3d$. Veja Eq. (3.16). São duas as que nos importam: $t^{a,a}$ e $t^{b,b}$. Estas são dependentes do valor de $Z_1 = Z_{Mn}$, além dos valores de R e $Z_2 = Z_O$. As expressões que queremos obter aqui são escritas da seguinte forma (compare com (3.20)):

$$t^{mn}(0) = \int \varphi_m(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \sum_i \frac{Z_1 e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} + \sum_j \frac{Z_2 e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} \right\} \varphi_n(\vec{r}) d^3 r \quad (3.77)$$

Precisamos calcular elas para os orbitais e_g . São estas

$$t^{a,a}(0) = \int \varphi_{x^2-y^2}(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \sum_i \frac{Z_1 e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} + \sum_j \frac{Z_2 e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} \right\} \varphi_{x^2-y^2}(\vec{r}) d^3 r \quad (3.78)$$

$$t^{b,b}(0) = \int \varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r}) \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \sum_i \frac{Z_1 e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} + \sum_j \frac{Z_2 e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_j|} \right\} \varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r}) d^3 r \quad (3.79)$$

Podemos escrever para estas integrais as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} t^{a,a}(0) = & -\frac{1}{9} \frac{Z_1^2 e^2}{2a_0} + 2Z_2 e^2 \int \frac{|\varphi_{x^2-y^2}(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_x|} d^3 r + 2Z_2 e^2 \int \frac{|\varphi_{x^2-y^2}(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_y|} d^3 r \\ & + 2Z_2 e^2 \int \frac{|\varphi_{x^2-y^2}(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} d^3 r. \end{aligned} \quad (3.80)$$

$$\begin{aligned} t^{b,b}(0) = & -\frac{1}{9} \frac{Z_1^2 e^2}{2a_0} + 2Z_2 e^2 \int \frac{|\varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_x|} d^3 r + 2Z_2 e^2 \int \frac{|\varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_y|} d^3 r \\ & + 2Z_2 e^2 \int \frac{|\varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} d^3 r. \end{aligned} \quad (3.81)$$

As integrais ao longo das direções x e y tem a mesma expressão, por causa da simetria dos orbitais, mas não tem o mesmo valor devido a anisotropia do sistema. Precisamos então calcular quatro integrais diferentes para obter as energias locais. Vamos denominá-las por B_i :

$$B_1 = 2Z_2 e^2 \int \frac{|\varphi_{x^2-y^2}(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_x|} d^3 r \quad (3.82)$$

$$B_2 = 2Z_2 e^2 \int \frac{|\varphi_{x^2-y^2}(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} d^3 r \quad (3.83)$$

$$B_3 = 2Z_2e^2 \int \frac{|\varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_x|} d^3r \quad (3.84)$$

$$B_4 = 2Z_2e^2 \int \frac{|\varphi_{3z^2-r^2}(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - R\vec{e}_z|} d^3r \quad (3.85)$$

Desta forma as energias locais ficam:

$$t^{a,a}(0) = -\frac{1}{9} \frac{Z_1^2 e^2}{2a_0} + B_1(R_x) + B_1(R_y) + B_2(R_z) \quad (3.86)$$

$$t^{b,b}(0) = -\frac{1}{9} \frac{Z_1^2 e^2}{2a_0} + B_3(R_x) + B_3(R_y) + B_4(R_z) \quad (3.87)$$

Onde

$$B_1 = N_B \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\rho_1(\mu+\nu)} \left((1+\mu\nu)^2 + (1-\mu^2)(1-\nu^2)\sin^2(\phi) \right)^2 (\mu+\nu) d\phi d\nu d\mu \quad (3.88)$$

$$B_2 = N_B \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\rho_1(\mu+\nu)} (1-\mu^2)^2 (1-\nu^2)^2 (\mu+\nu) \cos^2(2\phi) d\phi d\nu d\mu \quad (3.89)$$

$$B_3 = N_B \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\rho_1(\mu+\nu)} \left(3(1-\mu^2)(1-\nu^2)\cos^2(\phi) + (\mu+\nu)^2 \right)^2 (\mu+\nu) d\phi d\nu d\mu \quad (3.90)$$

$$B_4 = N_B \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} e^{-2\rho_1(\mu+\nu)} \left(3(1+\mu\nu)^2 - (\mu+\nu)^2 \right)^2 (\mu+\nu) d\phi d\nu d\mu \quad (3.91)$$

Nestas expressões o prefator numérico é

$$N_B = \frac{e^2}{2a_0} \frac{2Z_1 Z_2}{9\pi} \rho_1^6.$$

Todas estas expressões serão utilizadas num estudo numérico para analisar as propriedades do composto $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, como veremos a seguir, no Capítulo 4.

Capítulo 4

Aplicações em Temperatura Zero

4.1 Introdução

Neste Capítulo será feito um estudo numérico em temperatura zero, da situação de um composto particular, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, baseado no tratamento dado ao modelo de dois orbitais no Capítulo anterior. A escolha deste composto baseou-se na disponibilidade de dados experimentais, mais o fato dele pertencer à família das Manganitas denominada de largura de banda intermediária, onde o parâmetro de Hund é comparável com a largura de banda. Esperamos deste modo que a aproximação de campo médio desenvolvida seja uma boa aproximação para descrever a física deste composto.

4.2 Diagrama de fases e determinação dos números atômicos

Podemos resolver o problema proposto anteriormente em campo médio para diversos valores dos parâmetros Z_1 , Z_2 e R . Os valores dos parâmetros de rede podemos obter na literatura, para diversas Manganitas, em várias temperaturas e dopagens. Vamos nos ater inicialmente ao composto $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, cujos valores das distâncias entre os íons de Manganês e Oxigênio podem ser vistos em [26],

para baixas temperaturas. Os valores utilizados são mostrados na Tabela 4.1

x	$R_x(\text{Å})$	$R_y(\text{Å})$	$R_z(\text{Å})$
0.100	1.915	1.915	2.050
0.175	1.920	1.920	2.015
0.225	1.930	1.930	1.940
0.300	1.940	1.940	1.980

Tabela 4.1: Distâncias Manganês-Oxigênio em $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ com a dopagem x .

Para cada uma das dopagens, obtivemos as soluções varrendo uma região de valores de Z_1 e Z_2 . Após, fizemos diagramas de fases $Z_1 \times Z_2$ em que verificamos para quais valores destes obtemos larguras de banda W da banda dos elétrons e_g condizentes com a literatura [23]. Como citamos anteriormente, os valores de Z_1 e Z_2 são os números atômicos efetivos do Manganês e Oxigênio, respectivamente. Estes números devem ser fixos para um dado composto, mas podem variar de um composto para outro, devido à mudança do fator de distorção, por exemplo. Ao fazermos o diagrama de fase, estamos procurando o ponto, ou os pontos, que são representativos do composto $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Faremos o ajuste dos números atômicos através da largura de banda W calculada para cada conjunto destes parâmetros. Estamos interessados inicialmente num composto com largura de banda intermediária, ou seja, da ordem de J_H . A largura de banda servirá para nós como um ajuste, ou seja, procuramos regiões no diagrama de fase, nas quais este parâmetro seja da ordem da interação Hund. Esta região determina os valores dos números atômicos para este composto. Mostramos na Figura 4.1 um resultado típico, calculado para o orbital $x^2 - y^2$ e para o spin majoritário.

A Figura 4.1 mostra três regiões distintas: em cor preta, baixa largura de banda ($W < 1.2$ eV); em cor vermelha, largura de banda intermediária (1.2 eV $< W < 2.0$ eV); e em cor verde, largura de banda grande ($W > 2.0$ eV). Como dissemos anteriormente, é a região central a que nos interessa neste composto. Outros pontos interessantes a destacar são o fato desta Figura ter sido obtida para dopagem $x = 0.1$, e que o resultado pouco varia para outras dopagens, ou seja, não há grande

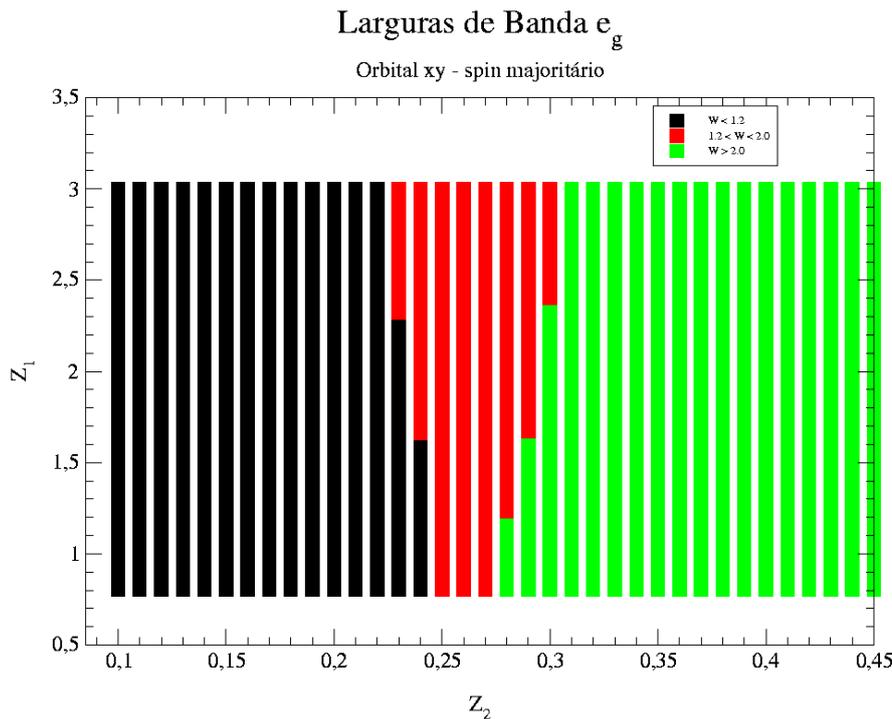


Figura 4.1: Larguras de banda e_g no diagrama de fases $Z_1 \times Z_2$. Em cores estão indicadas três regiões distintas, com baixa, média e grande largura de banda.

variação da largura de banda para outras dopagens. Além disto, as larguras de banda foram calculadas para cada um dos orbitais e spins, mas verificamos que os valores são os mesmos para spin up e down e variam pouco para bandas com características $d_{x^2-y^2}$ e $d_{3z^2-r^2}$. Esta pequena variação faz com que as bandas $d_{x^2-y^2}$ tenham uma largura um pouco menor do que $d_{3z^2-r^2}$, mas dentro da margem que caracteriza compostos com alta largura de banda, ou seja, para nós isto significa dentro da região de valores $1.2 \text{ eV} < W < 2.0 \text{ eV}$ na zona vermelha.

O último ponto interessante a ressaltar é que a Figura 4.1 nos mostra que a largura de banda varia apreciavelmente com a modificação do número atômico do Oxigênio, Z_2 , mas pouco varia com o número atômico do Manganês, Z_1 . Mas, a localização numa certa região do diagrama de fases implica na determinação do valor para o número atômico Z_2 do Oxigênio, deixando Z_1 variar como um parâmetro livre. O valor baixo de $Z_2 \approx 0.26$ entende-se pelo fato do Oxigênio, com dois elétrons extra, estar numa configuração de camada fechada, ou seja, como um material

inerte. Logo, em termos efetivos o potencial coulombiano gerado por este e sentido pelo elétron itinerante deve ser fraco, por isso o valor baixo de Z_2 . Já o valor de Z_1 certamente deve ser menor do que +3, mas verificamos no diagrama de fase que a largura de banda é praticamente insensível à modificação deste parâmetro. Por isso, trabalharemos com alguns valores possíveis de Z_1 .

O uso de um hopping efetivo Mn-Mn, como produto de dois hoppings Mn-O e O-Mn, como é usado na literatura, gera um erro que é compensado neste ponto do trabalho visto que fazemos o ajuste dos parâmetros pela largura de banda. Ora, modificando o hopping efetivo por um fator de escala, podemos refazer o ajuste e verificar que o valor de Z_2 , que é o que determina a largura de banda, desloca-se para valores um pouco superiores aos que estão neste trabalho, mas o restante dos resultados permanece o mesmo, como esperavamos quando discutimos o uso deste hopping efetivo¹.

4.3 Determinação do número de elétrons com spin minoritário

Como primeiro resultado importante, obtivemos o número de elétrons com spin minoritário e majoritário, ou seja, alinhados paralela ou anti-paralelamente com os elétrons t_{2g} , respectivamente, e ainda o número de elétrons em cada um dos orbitais e_g . A relevância deste resultado reside no fato de haver uma discussão na literatura sobre a questão desta manganita, e de outras, serem ou não semi-metálicas: isto é, um canal de spins (minoritário) totalmente desocupado (em inglês: *half-metallic*). Cálculos de banda, feitos por Pickett e Singh [27], indicavam que o sistema seria um semi-metal perfeito, contendo somente spins majoritários. Este cálculo foi após confirmado por medidas feitas por Louca [28], e a relevância deste resultado pode ser visto nos inúmeros trabalhos com o modelo de um orbital nos quais o parâmetro de interação de Hund é tomado como infinito, o que produz certamente um

¹Estudos feitos modificando o hopping por fatores de escala próximos a 0.8 indicam que o valor de Z_2 obtido pelo ajuste de largura de banda seria 0.31, mantendo os outros resultados idênticos.

sistema com 100% de ocupação de spins majoritários. No entanto, medidas mais recentes colocaram em dúvida o fato do sistema ser semi-metálico [29], indicando a possibilidade de valores bem menores para o número de spins majoritários no sistema. Calculamos então este número para cada ponto do diagrama de fases $Z_1 \times Z_2$, obtendo a Figura seguinte:

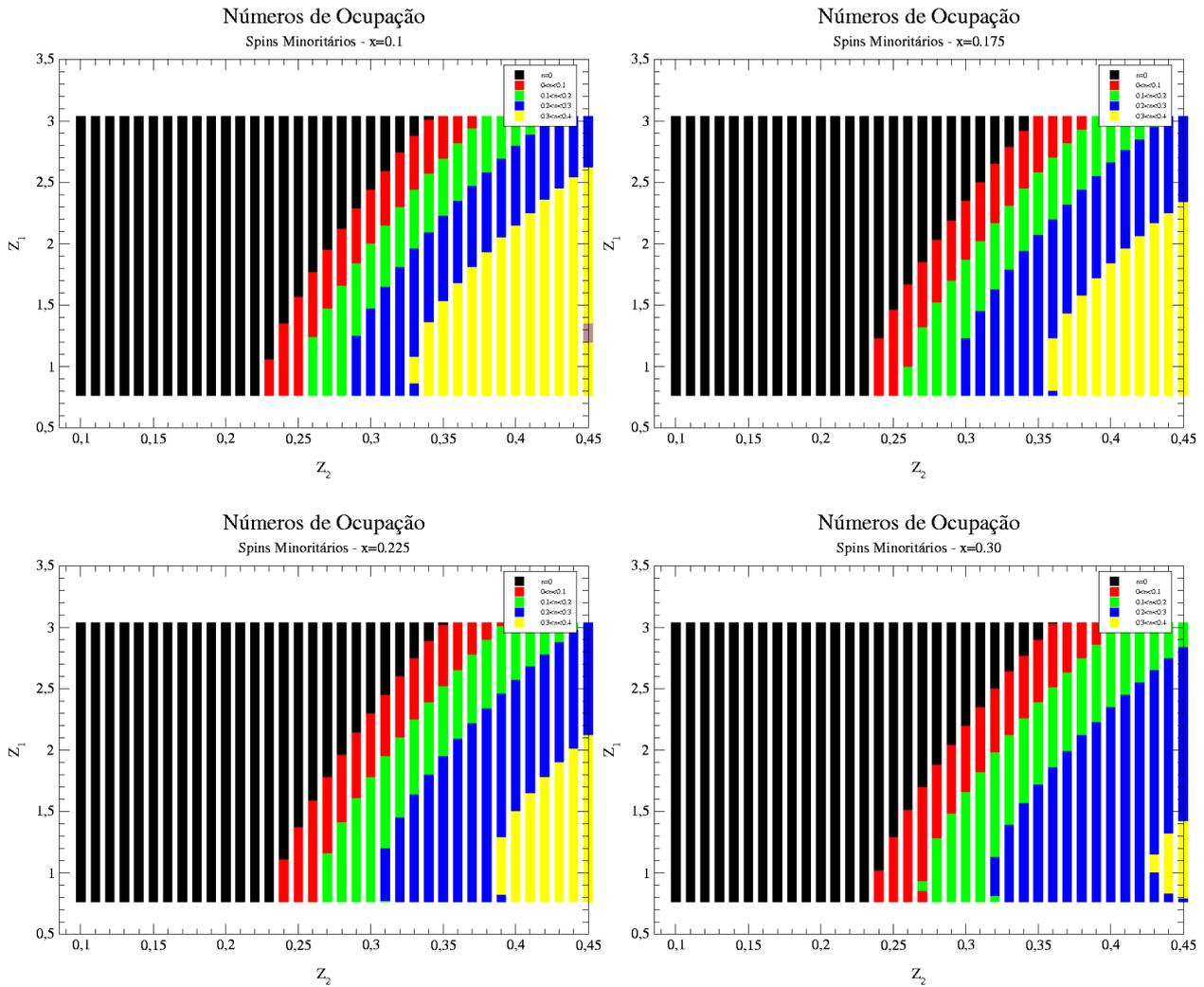


Figura 4.2: Diagrama de Fases $Z_1 \times Z_2$ mostrando números de ocupação de spin minoritário para diversas dopagens, acordes com a Tabela 4.1.

O resultado, mostrado nas Figuras 4.1 e 4.2, é trivial para compostos com largura de banda muito grande ($J_H = 1.6$ eV, e $W > 2.0$ eV): para estes, existem spins majoritários que se alinham com os spins localizados, e existe um grande número de spins minoritários, alinhados antiparalelamente aos spins localizados. Já para compostos com largura de banda pequena ($W < 1.2$ eV), não se vê a presença de

spins minoritários, e isto representa o caso em que temos um sistema com os spins dos elétrons itinerantes totalmente alinhados aos spins localizados, descrito como semi-metálico (*half-metallic*). No entanto, a região que nos interessa é a de largura de banda da ordem da interação de Hund, ou seja, ($1.2 < W < 2.0$). Vamos analisar essa região mais atentamente.

Escolhemos, analisando os diagramas de fases $Z_1 \times Z_2$, alguns pontos representativos das larguras de banda de interesse, neste caso $W \sim J_H$, e fizemos o gráfico do número de ocupação dos elétrons com spin antiparalelo ao spin localizado t_{2g} em função da dopagem x , para cada um destes pontos. Pelo gráfico mostrado na Figura 4.1, vemos que as larguras de banda de interesse estão na região compreendida por $0.23 < Z_2 < 0.30$, e insensível aos valores de Z_1 . Os pontos escolhidos para analisar esta variação dos números de ocupação são $Z_2 = 0.26$ e vários valores de Z_1 , entre 1.1 e 1.7. Os resultados são mostrados na Figura 4.3.

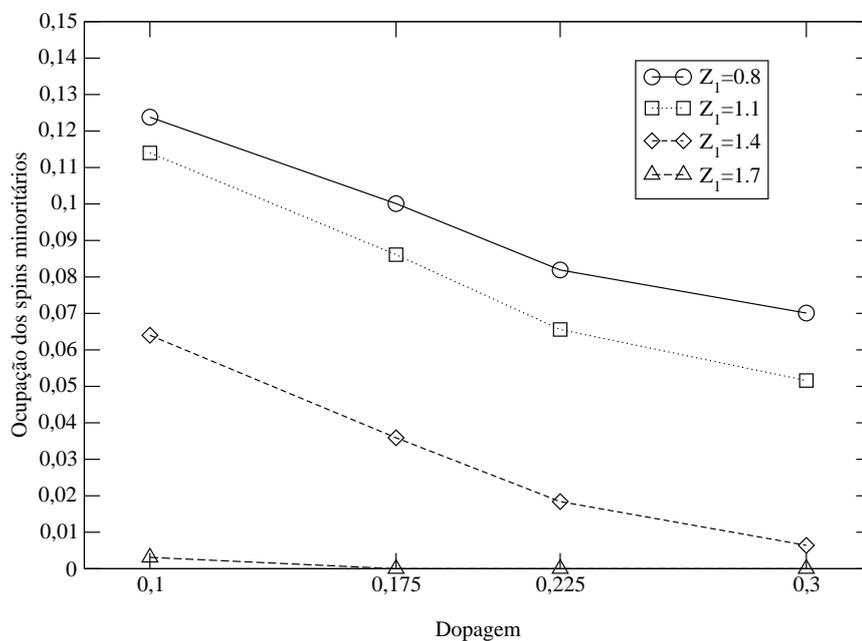


Figura 4.3: Ocupação dos spins minoritários, alinhados antiparalelamente aos spins t_{2g} , para larguras de banda W da ordem da interação J_H , em função da dopagem, na região ferromagnética de baixa dopagem.

O gráfico revela que, mesmo para valores da largura de banda da ordem de J_H ,

verificamos a presença tanto de spins alinhados conforme a regra de Hund com os spins localizados, quanto a presença de spins alinhados antiparalelamente aos localizados. A densidade destes é mostrada na Figura 4.3. Para pequenas dopagens, na fase isolante deste composto, existe uma grande quantidade de spins deste último tipo, e este é um resultado novo: esperava-se, em geral, que as Manganitas apresentem os elétrons itinerantes totalmente alinhados com os localizados; aqui mostramos que este não é o caso num modelo que leva em conta explicitamente as questões geométricas dos tunelamentos, com valores de parâmetros de rede adaptados ao caso real do $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. Com o aumento da dopagem, e por conseguinte a diminuição do número de elétrons, o número destes estados alinhados antiparalelamente diminui. A Figura 4.4 mostra que esta diminuição ocorre em relação ao número total de elétrons, ou seja, a porcentagem de elétrons minoritários diminui, mas não se anula.

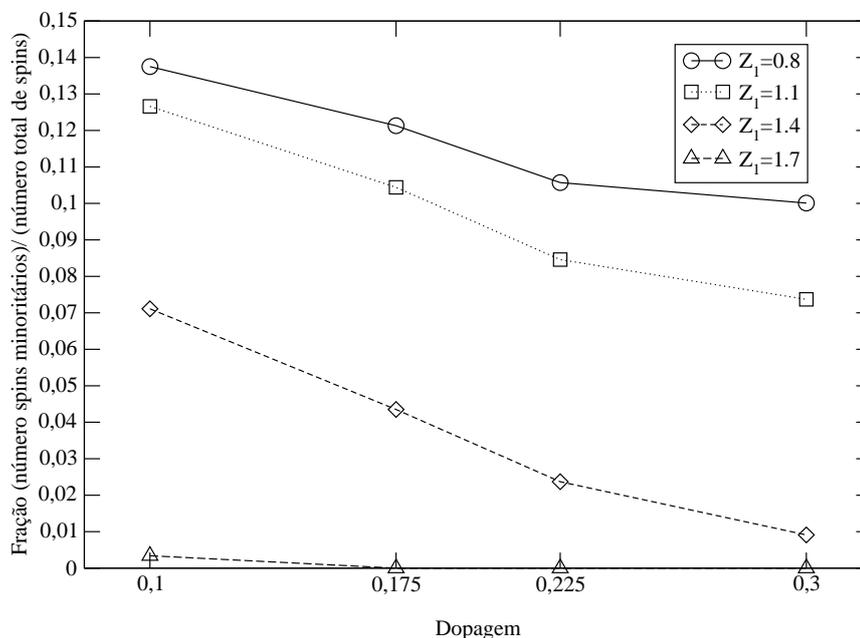


Figura 4.4: Porcentagem de spins minoritários em função do número total de spins itinerantes. Obtida da Figura 4.3 ao normalizar pelo número total de elétrons.

Para os dois menores valores de Z_1 esta estabilização parece ocorrer em valores altos da porcentagem de ocupação, entre 8% e 14%, enquanto que para os dois

maiores valores de Z_1 a porcentagem parece tender a zero. As diferentes curvas mostradas são adequadas para representar diferentes compostos. Não esperamos que os valores de Z_1 e Z_2 variem muito com a dopagem, mas podem variar com outros fatores, como o material dopante ou a estequiometria do oxigênio.

O principal resultado obtido até agora está nas Figuras 4.3 e 4.4. Estas indicam que, para o composto como o $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, em que a largura de banda é da ordem da interação de Hund entre elétrons t_{2g} e e_g , não temos um alinhamento total destes últimos com os primeiros: existe, para várias dopagens, um número finito de elétrons antiparalelamente alinhados com os spins localizados [30]. Isto tem implicações claras sobre algumas características esperadas destes materiais. Por exemplo, a questão do mecanismo de dupla troca como mecanismo principal de condução. Se todos os elétrons estivessem alinhados, o que ocorre se $J_H = \infty$, então esperaríamos que a entrada na fase ferromagnética, que ocorre em $x \sim 0.1$, levaria o composto diretamente a uma fase condutora. Argumentamos, com base em nossos resultados, que isto não ocorre: o número relevante de elétrons e_g antiparalelamente alinhados indica que o número destes participando do mecanismo de dupla-troca não é tão grande, e também que outros mecanismos de espalhamento, devido aos elétrons e_g com spin minoritários, podem ser relevantes na definição das características condutoras do sistema.

4.4 Densidades de Estados

As densidades de estados, obtidas do espectro de energias do hamiltoniano diagonalizado conforme as indicações do Capítulo 3, especificando os diferentes canais de spin e orbitais, são mostradas na Figura 4.5.

Vemos que a região de interesse situa-se próximo do nível de Fermi, e que a banda desocupada tem um pico bastante pronunciado na densidade de estados. Deste modo, mostramos também os gráficos de forma ampliada em torno da região de interesse, na Figura 4.6.

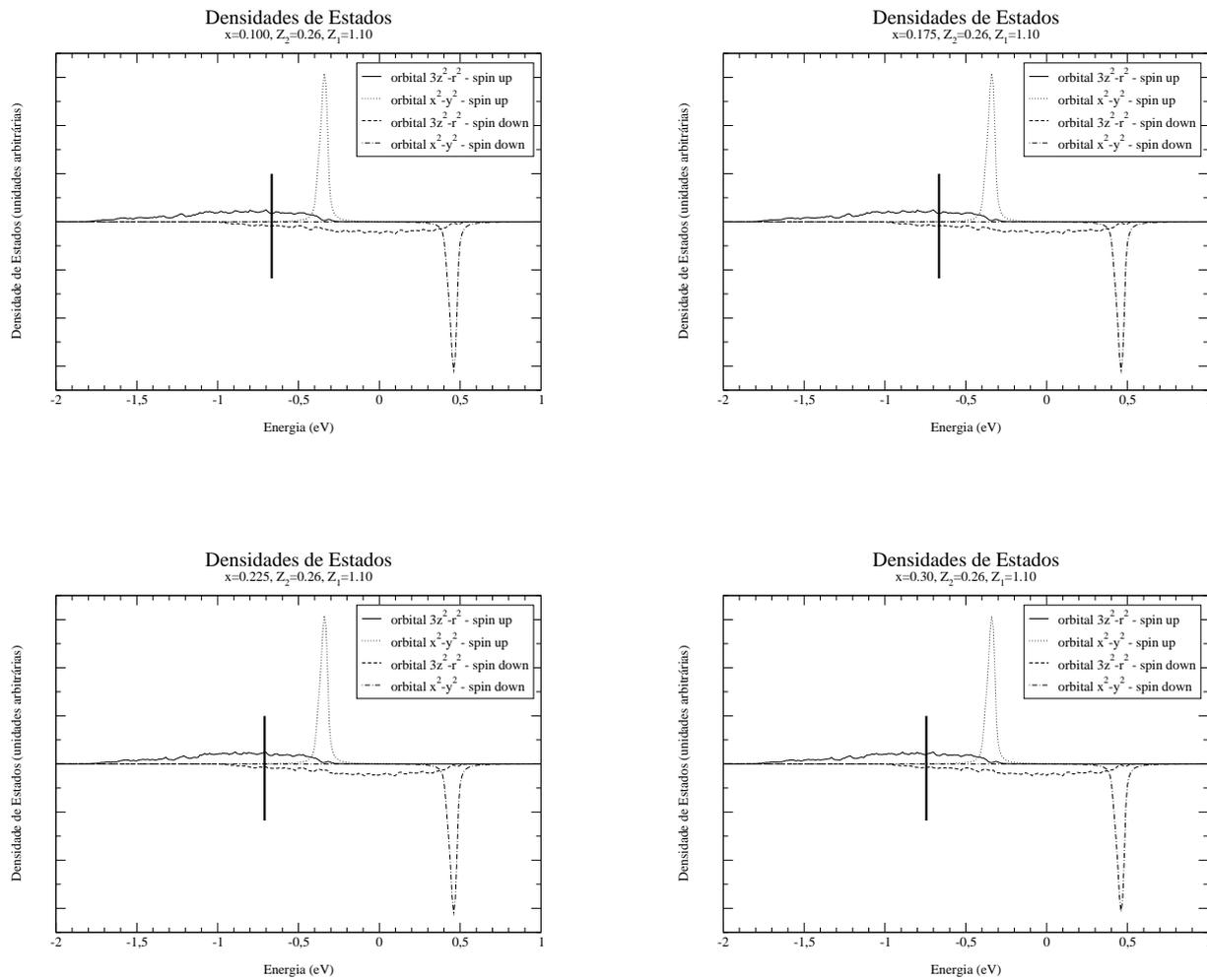


Figura 4.5: Densidades de estados para várias dopagens. Para cada dopagem temos quatro bandas, representando os estados com spin up - spin down e os orbitais $(x^2 - y^2) - (3z^2 - r^2)$, respectivamente.

Os dois primeiros gráficos destas figuras representam valores de dopagens em que se espera uma fase isolante do sistema $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, ou seja: $x = 0.10$, $x = 0.175$, e as duas últimas são das dopagens de sua fase condutora, $x = 0.225$, $x = 0.30$. É claro pelas figuras que, pelo nosso modelo, o sistema não é um isolante de banda, ou seja, se quisermos interpretar que esta figura representa a evolução da densidade de estados de um sistema isolante para condutor, vemos que estes não tem essa característica pelo fato do nível de Fermi não estar situado num gap de energia em nenhum dos casos. No entanto, percebemos pela evolução das figuras que, quanto mais nos aproximamos da fase condutora, menor o número de spins mi-

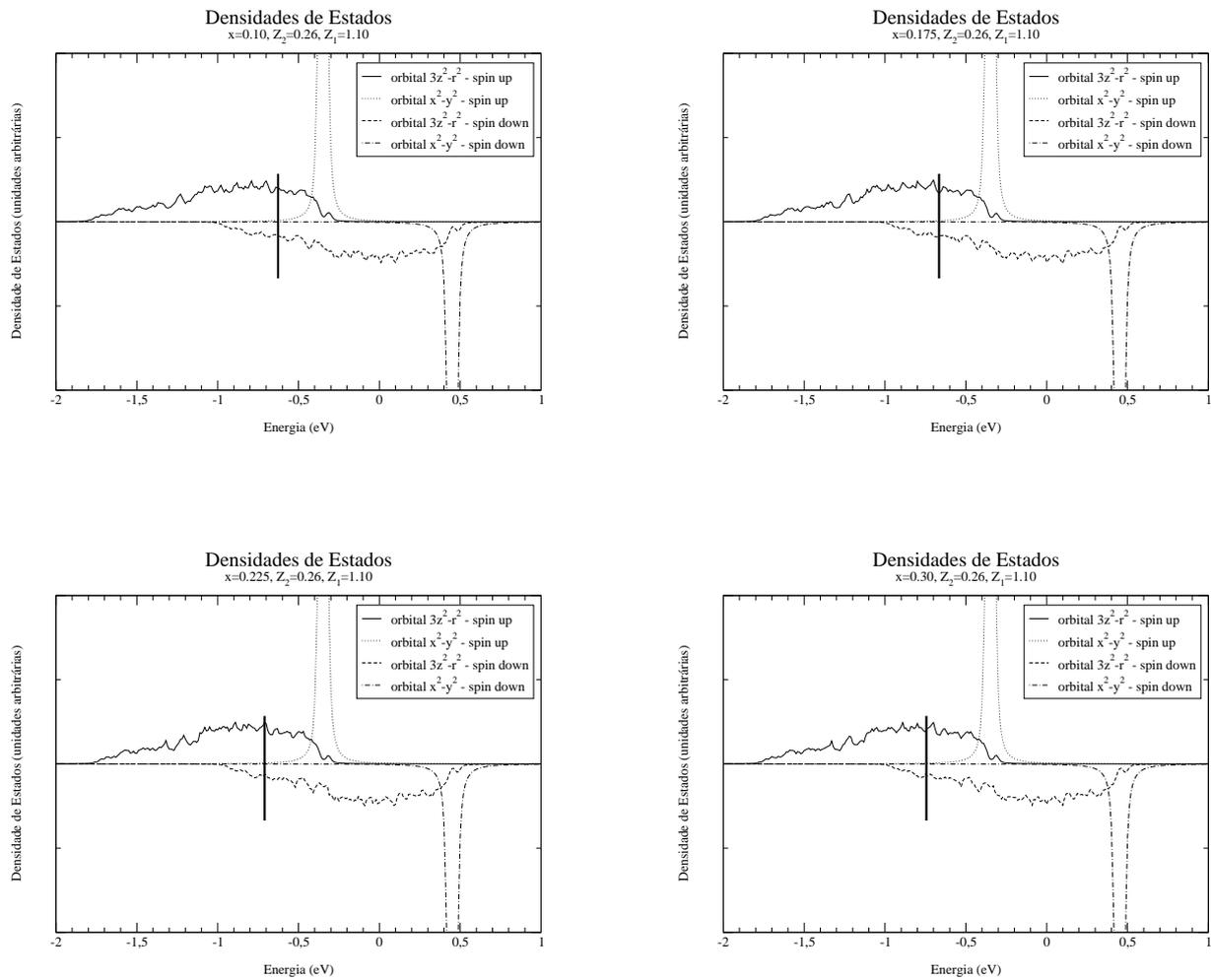


Figura 4.6: Densidades de Estados para várias dopagens, mostrando detalhes das regiões de interesse, perto do nível de Fermi.

noritários (o que já havíamos verificado em gráficos anteriores), mas também mais próximo da borda da banda está localizado o nível de Fermi, e este fato parece indicar a possibilidade de uma transição bastante sutil entre as fases, com elétrons mais localizados na fase isolante, por estarem mais próximos da borda da banda, para $x = 0.10$ e $x = 0.175$, e elétrons mais delocalizados nas outras dopagens, $x = 0.225$, $x = 0.30$, por estar os elétrons de condução mais afastados da borda da banda. Logo, podemos resumir nossos resultados em temperatura zero indicando que a transição metal-isolante, no sistema estudado, é devida à existência cada vez maior de elétrons alinhados antiparalelamente, ao entrar na fase isolante, e também a um efeito de localização, pois na fase isolante os elétrons de

condução estão mais próximos da borda da banda, o que contribui para a característica de localização destes elétrons. Ao entrar na fase condutora, estes dois fatores são modificados: há menos elétrons alinhados antiparalelamente, e os elétrons de condução estão mais afastados da borda da banda, sofrendo deste modo menores efeitos de localização.

4.5 Abertura de Jahn-Teller dos níveis e_g

Por último, calculamos também o valor da abertura Jahn-Teller do nível degenerado e_g para cada uma das dopagens mostradas anteriormente, e verificamos que esta abertura, definida como $\Delta_{JT} = t^{bb} - t^{aa}$, tem um valor mínimo quando o sistema é quasi-cúbico, onde as distâncias Manganês-Oxigênio são muito próximas em todas as direções. Ver Tabela 4.1. Este valor aumenta para as outras dopagens, e o comportamento da abertura Jahn-Teller dos níveis e_g pode ser visto na Figura 4.7.

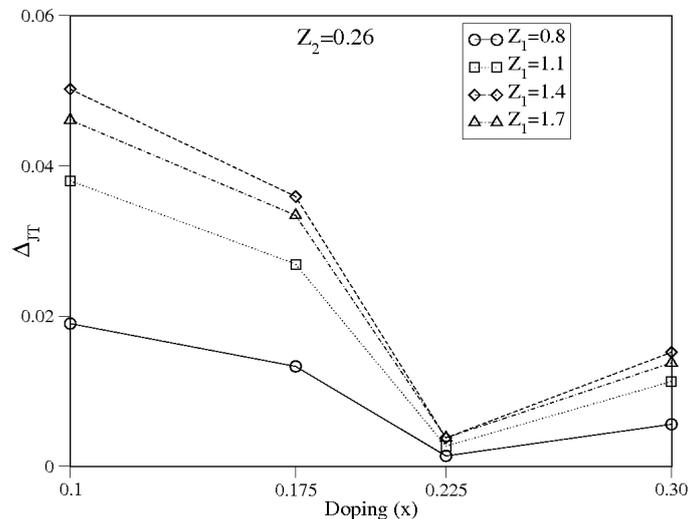


Figura 4.7: Abertura de Jahn-Teller estática Δ_{JT} do nível e_g em função da dopagem x , para $Z_2 = 0.26$ e diferentes valores de Z_1 . Observe o valor quase degenerado $\Delta_{JT} \approx 0$ para $x = 0.225$, situação quasi-cúbica.

Capítulo 5

Aplicações em Temperatura Finita

5.1 Introdução

Os resultados em temperatura zero indicam claramente a importância da anisotropia dos hoppings nas propriedades do estado fundamental das Manganitas; especificamente na fase ferromagnética, onde fizemos nossa análise, percebemos a existência de elétrons não-alinhados com os spins localizados, e o possível mecanismo de localização advindo deste, que pode ser o responsável pelo estado isolante em baixa dopagem. Além do mais, a concordância com resultados experimentais recentes, concernentes à característica semi-metálica dos compostos tratados, nos imbuem no sentido de estudar agora as propriedades termodinâmicas destes compostos, ou seja, de resolver o problema do hamiltoniano de dois orbitais levando em conta os termos de repulsão coulombiana, e de interação de super-troca dos spins localizados, além da anisotropia dos hoppings.

Iremos resolver o problema proposto exatamente para pequenos *clusters* de tamanho nanoscópico de sistemas bidimensionais. Escreveremos as expressões matriciais dos operadores, e obteremos os autovalores e autovetores, na busca das propriedades termodinâmicas do sistema. Inicialmente, calcularemos a função de partição, obtendo algumas funções termodinâmicas como a energia interna e o calor específico, variando a temperatura, e obteremos também a magnetização, vari-

ando o campo externo, que será incorporado ao hamiltoniano. Além disso, faremos uma discussão sobre os termos de hopping neste ponto. Vimos que as integrais de hopping, devido às relações de Slater-Koster, podem ser todas elas escritas em termos de apenas uma das integrais, chamada comumente de $(pd\sigma)$. Esta integral, como vimos, depende da distância entre os átomos de Manganês e Oxigênio vizinhos. No entanto, como estas distâncias são diferentes para as várias direções definidas pelo octaedro que une o Manganês aos Oxigênios, então em geral a integral deve ser calculada para três valores diferentes de R . A notação que usamos para designar este fato é: $(pd\sigma)_x$, $(pd\sigma)_y$ e $(pd\sigma)_z$. Em outras palavras, conhecendo-se a expressão da integral $(pd\sigma)$, pode-se calcular esta para qualquer valor de R , e com isso pode-se calcular todas as outras, usando as relações de Slater-Koster.

Podemos seguir a orientação da literatura na área e usar uma das três como unidade de energia, medindo as outras em unidades desta. No entanto, como preferimos parametrizar as larguras de banda, então adotaremos valores para estas integrais, utilizando para isto nossos resultados de temperatura zero. Além disso, é importante ressaltar que os parâmetros de rede, ou as distâncias $Mn - O$ variam com a dopagem e com a temperatura. Deste modo, podemos dizer que a integral $(pd\sigma)$ varia com a temperatura e a dopagem. Nossa proposta nesta parte é obter propriedades termodinâmicas como a energia livre, o calor específico, a magnetização (com e sem campo), para dopagens fixas e variando (aumentando) a temperatura, analisando os efeitos das anisotropias dos hoppings e das variações da estrutura cristalina nas propriedades termodinâmicas, a partir dos resultados em temperatura zero.

5.2 Hamiltoniano de dois orbitais

Nesta parte mostraremos o hamiltoniano inicial usado para descrever o sistema. Obviamente, este contém todos os termos que já aparecem no hamiltoniano que foi usado para descrever o sistema em temperatura zero, e mais alguns termos que

agora adquirem importância. Por exemplo, o termo de interação entre os spins localizados, que em temperatura zero e na fase ferromagnética é somente uma constante aditiva, no caso de temperatura finita deve ser tratado corretamente, visto que as flutuações de spin são relevantes com o aumento da temperatura; inclusive, pode-se esperar a destruição do ferromagnetismo com o aumento da temperatura.¹ O hamiltoniano completo está escrito adiante

$$\hat{H} = \sum_{ij\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} + \sum_{i\alpha} J_i \vec{S}_i \cdot \vec{s}_{i\alpha} + \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + U \sum_{i\alpha\beta} n_{i\alpha\uparrow} n_{i\beta\downarrow} + h \sum_i S_i^z \quad (5.1)$$

Foram incorporados ao hamiltoniano o termo de interação entre os spins localizados, mais um termo intra-sítio de interação repulsiva entre elétrons e_g , e um termo de interação entre os spins localizados com o campo magnético externo. É importante ressaltar alguns fatos desta expressão: o termo de Hubbard, que aparece em (5.1), na verdade teria de ser escrito como a soma de quatro termos, conforme vimos anteriormente, no Capítulo 2, sendo dois termos diretos e dois de troca. No entanto, estamos substituindo a interação real por esta para que a dupla ocupação não seja permitida no mesmo sítio, ou que, pelo menos, esta seja extremamente penalizada em termos de energia. Espera-se que esta aproximação seja verificada *a posteriori*, ou seja, que os resultados obtidos indiquem a correção desta aproximação. Além disso, outra aproximação adotada consiste no fato que trataremos os spins localizados t_{2g} como se tivessem $|S| = \frac{1}{2}$, ou seja, como se houvesse um spin $\frac{1}{2}$ localizado por sítio. Esta aproximação é razoável pois a interação de Hund é a mais forte de todas, e a inversão de um spin localizado certamente implica a inversão de todos. Deste modo, os três spins $\frac{1}{2}$ que compõem o spin $\frac{3}{2}$ do nível t_{2g} interagem no sistema como se fossem um, mas todas as interações serão reescaladas. Esta aproximação explica-se pelo problema numérico posto: o número de estados que teria de ser analisado seria muito maior caso não usássemos esta aproximação, e o hamiltoniano não conservaria S_{total}^z . A falta desta conser-

¹O que se viu nos diagramas de fases das Manganitas analisadas no Capítulo 1.

vação implica num aumento do tamanho das matrizes, visto que não poderíamos separar o problema em subespaços, por estarem acoplados, tornando o problema numérico formidável.

5.3 Solução numérica

Em termos computacionais, o problema considerado é de solução exata impossível, para sistemas reais. Deste modo, é necessário analisar soluções para pequenos sistemas. Neste caso, preferimos trabalhar com sistemas menores, exatamente para entender a importância da anisotropia dos hoppings nas propriedades termodinâmicas dos sistemas considerados. Nossa intenção é obter numericamente os autovalores do hamiltoniano (5.1), e então calcular a função de partição. A partir desta, pode-se calcular todas as outras funções termodinâmicas de interesse. Trabalharemos neste Capítulo com sistemas bidimensionais de 2×2 sítios. Os códigos de diagonalização exata usados nesta Tese, implementados em C, foram desenvolvidos especificamente para este cálculo, usando tabelas de representações binárias dos estados com números inteiros, da maneira convencional usada na literatura, e estão à disposição de possíveis interessados.

5.3.1 Função de Partição

A função de partição do sistema escreve-se como

$$Z = \text{Tr} \left(\exp \left(-\beta \hat{H} \right) \right) = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (5.2)$$

Onde a soma corre sobre todos os autovalores, e $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Em termos computacionais esta soma não pode ser realizada de modo exato, visto que, para os casos reais, β é muito grande, logo o cálculo da exponencial que aparece em (5.2) é impossível. No entanto, alguns artifícios numéricos permitem a obtenção desta expressão. Primeiro, observamos que o menor valor de E_i fornece o termo mais importante da

soma. Logo, escolhemos um índice m tal que $E_m < E_i$ para qualquer $i \neq m$, ou seja, tal que $E_i - E_m > 0$. Com isso reescrevemos

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i \exp(-\beta E_i) = \exp(-\beta E_m) + \sum_{i \neq m} \exp(-\beta E_i) = \\ &= \exp(-\beta E_m) \left(1 + \frac{\sum_{i \neq m} \exp(-\beta E_i)}{\exp(-\beta E_m)} \right) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Na hipótese de convergência, modificamos agora os termos do somatório, incorporando a exponencial que está dividindo todos os termos nesta soma, obtendo:

$$Z = \exp(-\beta E_m) \left(1 + \sum_{i \neq m} \exp(-\beta (E_i - E_m)) \right) \quad (5.4)$$

Deve-se perceber que o valor máximo de cada um dos termos da soma que aparece em (5.4) é $(\max(\exp(-\beta (E_i - E_m))) = 1)$, logo todos estes termos podem ser calculados. Em termos computacionais, o cálculo de $\exp(x)$ para $x < 30$ não é factível, e nem necessário, visto que tem valor quase nulo. Logo, é possível calcular todos os termos da função de partição que envolvam diferenças de energia, diferença esta calculada em relação à menor das energias. Note-se que, se houver degenerescência com a menor energia, o tratamento permanece-se igual, mas alguns termos da soma irão adquirir seu valor máximo ($= 1$). Resta ainda calcular $\exp(-\beta E_m)$, que diverge quando implementada computacionalmente.

No entanto, mostraremos que as funções termodinâmicas podem ser calculadas todas a partir do conhecimento de $\ln(Z)$, e este é dado por:

$$\ln(Z) = -\beta E_m + \ln \left(1 + \sum_{i \neq m} \exp(-\beta (E_i - E_m)) \right) \quad (5.5)$$

Deste modo, se for possível calcular todas as funções termodinâmicas usando (5.5), pode-se implementar numericamente a obtenção de todas estas funções. Veremos a seguir as funções nas quais estamos interessados.

5.3.2 Energia Livre de Helmholtz

A expressão da energia livre de Helmholtz obtém-se diretamente de

$$F = -\frac{\ln(Z)}{\beta} \quad (5.6)$$

e então podemos escrever:

$$F = E_m - \frac{1}{\beta} \ln \left(1 + \sum_{i \neq m} \exp(-\beta(E_i - E_m)) \right) \quad (5.7)$$

5.3.3 Energia Interna

A energia interna é dada pelo valor esperado do operador Hamiltoniano. No entanto, pode-se escrever este valor esperado como:

$$U = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} \quad (5.8)$$

Usando as expressões anteriores, pode-se escrever para a energia interna:

$$U = E_m + \frac{\sum_{i \neq m} (E_i - E_m) \exp(-\beta(E_i - E_m))}{1 + \sum_{i \neq m} \exp(-\beta(E_i - E_m))} \quad (5.9)$$

5.3.4 Calor Específico

O calor específico pode ser calculado a partir de

$$C_V = k_B \beta^2 \frac{\partial^2 \ln(Z)}{\partial \beta^2} \quad (5.10)$$

Esta pode ser reescrita a partir de (5.5) e (5.9) como

$$C_V = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(E_m + \frac{\sum_{i \neq m} (E_i - E_m) \exp(-\beta(E_i - E_m))}{1 + \sum_{i \neq m} \exp(-\beta(E_i - E_m))} \right) \quad (5.11)$$

Chamamos $E_i - E_m = \Delta_{im}$, assim temos

$$C_V = -k_B\beta^2 \frac{\partial}{\partial\beta} \left(\frac{\sum_{i \neq m} \Delta_{im} \exp(-\beta\Delta_{im})}{1 + \sum_{i \neq m} \exp(-\beta\Delta_{im})} \right) \quad (5.12)$$

$$C_V = k_B\beta^2 \frac{\sum_{i \neq m} \Delta_{im}^2 \exp(-\beta\Delta_{im})}{1 + \sum_{i \neq m} \exp(-\beta\Delta_{im})} - k_B\beta^2 \left(\frac{\sum_{i \neq m} \Delta_{im} \exp(-\beta\Delta_{im})}{1 + \sum_{i \neq m} \exp(-\beta\Delta_{im})} \right)^2 \quad (5.13)$$

Esta última expressão (5.13) pode ser usada para calcular o calor específico. Deve-se notar que, em termos computacionais vamos evitar a implementação das derivadas em relação a β apenas para diminuir o erro numérico, e também porque esta parte do código não precisa ser otimizada, visto que a parte de escrita da matriz e posterior diagonalização representa o maior problema do ponto de vista computacional.

5.3.5 Magnetização

A magnetização pode ser calculada a partir do conhecimento do logaritmo da função de partição. Basicamente a expressão que precisamos obter numericamente é dada por:

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial h} \quad (5.14)$$

Para isso, calcularemos a função de partição para alguns valores de campo, próximos de zero, e após faremos a derivada numericamente.

5.4 Resultados para o sistema 2×2

Nosso interesse principal neste trabalho é analisar a importância da anisotropia dos hoppings nas propriedades termodinâmicas. Como obtivemos a solução exata para um sistema 2D pequeno, resolvemos calcular estas propriedades para dois tipos de sistemas: ora trabalhamos no plano xz , ora trabalhamos no plano xy . Isto explica-se pelo fato de haver uma considerável diferença entre os hoppings num plano e no outro, como se viu na Tabela 3.1 na página 37.

Utilizamos alguns parâmetros fixos para resolver o problema. A interação coulombiana $U = 5.0 \text{ eV}$, a interação de Hund $J_H = -1.6 \text{ eV}$, a interação de super-troca (antiferromagnética) $J = 0.004 \text{ eV}$, e a energia do nível localizado relativo ao orbital $d_{x^2-y^2}$, $t_{aa}(0) = 0$. Já os outros parâmetros foram variados de acordo com os valores obtidos na parte de temperatura zero no Capítulo anterior. Deste modo, nossos parâmetros "livres" são $t_{bb}(0)$, além das integrais $(pd\sigma)_x$ e $(pd\sigma)_z$.

Analizamos ainda duas dopagens para este problema, $x = 1/4$ e $x = 1/2$. Vamos mostrar os resultados começando pela primeira dopagem.

5.4.1 Resultados com dopagem $x = 1/4$

O calor específico e a magnetização para o sistema de 2×2 sítios bidimensional, no plano xy , é mostrado na Figura 5.1. Nesta figura, usamos campo magnético externo $h = 0.01$, que é um campo suficientemente pequeno para quebrar a simetria do sistema sob a troca $z \rightarrow -z$, além de mantermos constante a diferença entre os níveis localizados e_g , com valor $\Delta e_g = 0.0 \text{ eV}$. Cada uma das curvas corresponde a um valor numérico diferente de $(pd\sigma)_x$, enquanto a outra integral, $(pd\sigma)_z$ não é relevante neste caso.

5.4.1.1 Análise do plano xy na dopagem $x = 1/4$

Vemos no gráfico da Figura 5.1 a mudança de comportamento, tanto do calor específico quanto da magnetização, com a variação do hopping $(pd\sigma)_x$. A medida

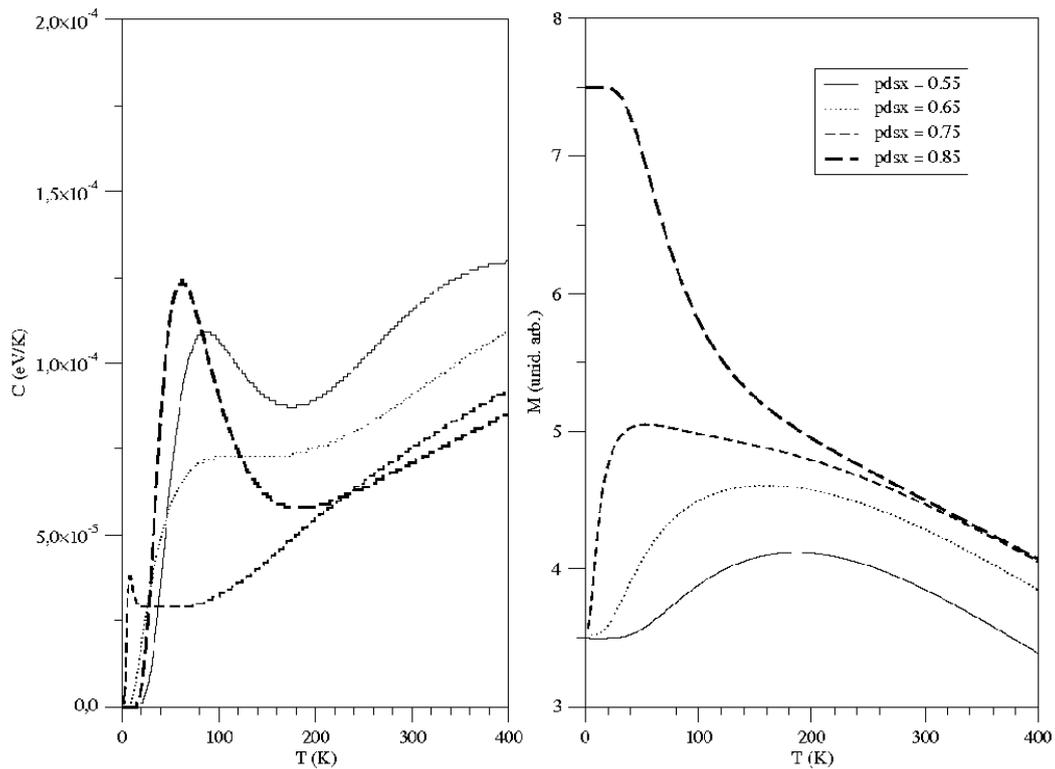


Figura 5.1: Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_x$, no plano xy e dopagem $x = 1/4$.

que este aumenta, ocorre a formação de um pico no calor específico, de origem magnética, em baixas temperaturas, sendo que este pico está bastante descolado do restante da curva para $(pd\sigma)_x = 0.75$. Após, o calor específico volta a crescer, com um pico bastante pronunciado já em temperaturas mais altas, para o mais alto dos valores do hopping usado $(pd\sigma)_x = 0.85$.

Já o gráfico da magnetização mostra que, para valores baixos do hopping $(pd\sigma)_x$, esta grandeza tem valores em torno de $7/2$, em baixas temperaturas, e a medida que o hopping $(pd\sigma)_x$ aumenta estados com magnetização mais alta começam a se aproximar do estado fundamental, o que ajuda a explicar as mudanças no calor específico, visto que há mais estados atuando próximo do fundamental em baixas temperaturas, logo a energia interna cresce mais rapidamente, e o calor específico aumenta.

Verificamos ainda uma transição na magnetização, que ocorre quando o maior

dos hoppings é atingido. Neste caso, para $(pd\sigma)_x = 0.85$, temos uma saturação do sistema com $S_z^T = 15/2$, que é o valor máximo possível para dopagem $x = 1/4$. Logo, nesta figura já fica evidente o acoplamento existente entre a variação do hopping e a mudança das características magnéticas do sistema.

Deve-se salientar ainda o fato de que a magnetização no estado fundamental em temperatura nula seja $7/2$ ou $15/2$. Acontece que, para um sistema pequeno, 2×2 , com 4 elétrons t_{2g} e 3 elétrons e_g , as duas configurações principais que minimizam a energia são mostradas na Figura 5.2.

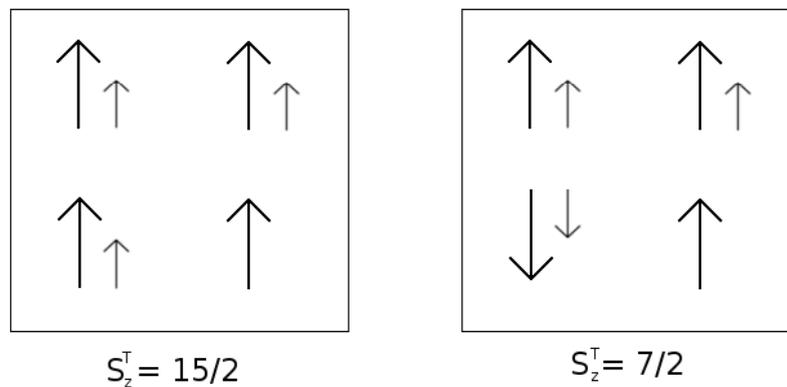


Figura 5.2: Configurações preferenciais do estado fundamental para o sistema 2×2 com dopagem $x = 1/4$ no plano xy .

Uma das configurações tem todos os spins alinhados, e a outra tem um elétron t_{2g} antiparalelo, e conseqüentemente o elétron e_g que está no mesmo sítio está alinhado com o spin localizado t_{2g} , satisfazendo a regra de Hund. Este estado, com $S_z^T = 7/2$, e todos os outros que sejam deste tipo, tem preferência quando o hopping é baixo, visto que o elétron não ganha muita energia movimentando-se pela rede. O elétron e_g que está invertido em relação aos outros dois não pode fazer hopping, pois não satisfaz o mecanismo de dupla-troca. No entanto, com o aumento de $(pd\sigma)_x$ é vantajoso para o sistema, em termos de energia, que os elétrons e_g possam saltar de um sítio a outro. Desta forma, com o aumento do hopping há uma mudança de estado fundamental magnético, tornando-se o sistema ferromagnético saturado mais atraente em termos de energia, de configuração $S_z^T = 15/2$.

O valor $S_z^T = 7/2$ tem a seguinte explicação: acontece que, com um número ímpar de partículas, não temos magnetização nula no sistema, e o valor mais baixo que cumpre a regra de Hund em todos os sítios e possibilita a existência de hopping é exatamente este. Na Figura 5.2 vemos as configurações preferenciais do sistema, e que irão competir no estado fundamental. Configurações com $S_z^T = 3/2$ e $5/2$ não cumprem a regra de Hund, e configurações com $S_z^T = 1/2$ impossibilitam enormemente o hopping, devido a orientação anti-paralela dos spins adjacentes.

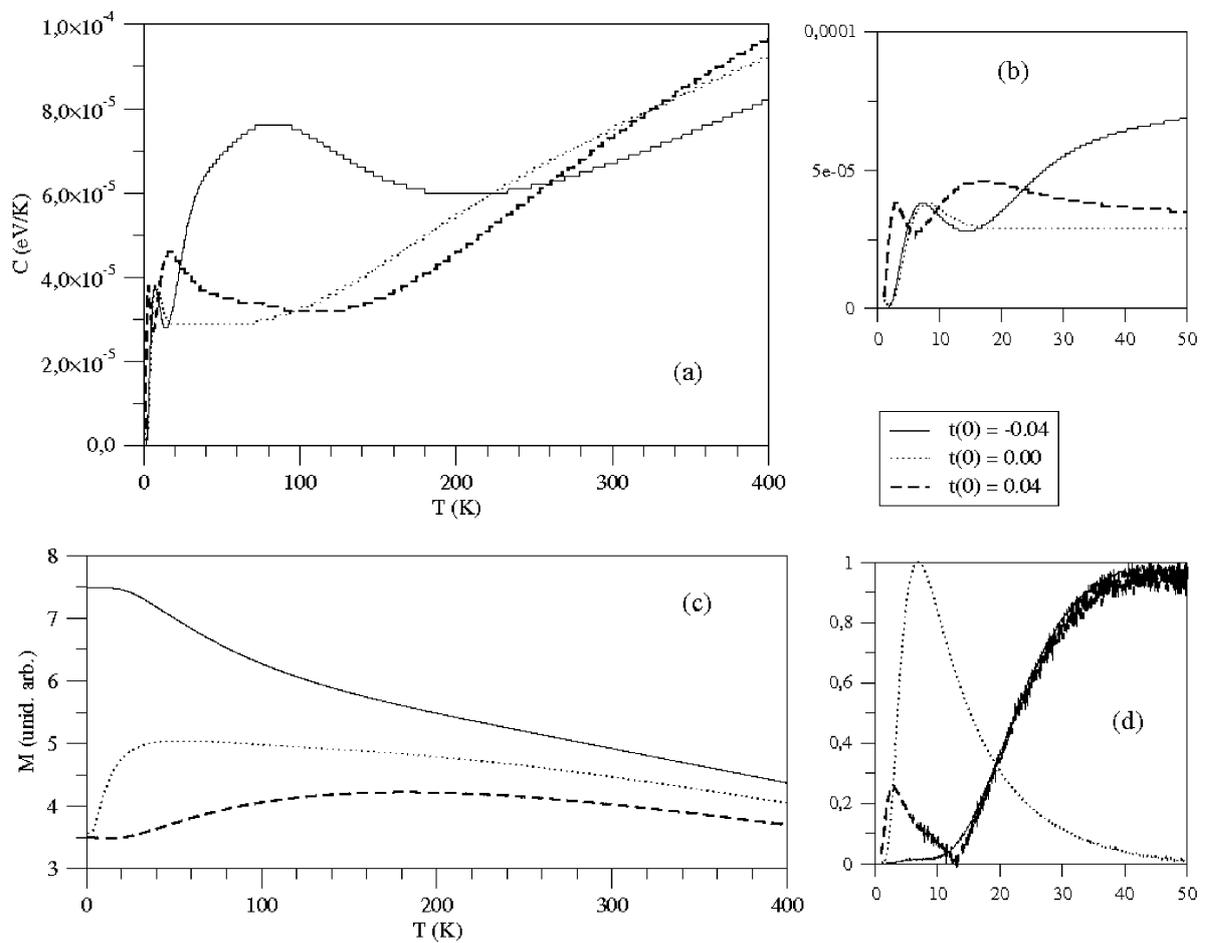


Figura 5.3: Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da energia local $t(0) = t_{3z^2-r^2}$, no plano xy e dopagem $x = 1/4$: (a) calor específico, (b) ampliação da região de baixa temperatura do calor específico, (c) magnetização, e (d) gráfico de $\frac{\partial M}{\partial T}$ em baixas temperaturas.

Verificamos também as curvas de calor específico e magnetização no caso em que os níveis e_g não estão degenerados, ou seja, $\Delta e_g = t(0) \neq 0$. O resultado está na Figura 5.3. Nela podemos ver que as duas grandezas também mudam de compor-

tamento com a variação da energia local, $t(0) = t_{bb}(0) = t_{3z^2-r^2}$, inclusive passando de um estado não-saturado para um estado totalmente saturado, quando a degenerescência aumenta e quando o nível $d_{3z^2-r^2}$ tem uma energia mais baixa do que o nível $d_{x^2-y^2}$. Em baixas temperaturas existem alguns picos extras do calor específico, e por isso mostramos em (b) uma ampliação desta região.

Fizemos também um gráfico de $\frac{\partial M}{\partial T}$, que está em (d), pois verificamos no gráfico de magnetização que alguns picos de baixa temperatura do calor específico estão correlacionados com o aumento ou diminuição de M . Pelo menos para dois valores de hopping, os mais altos, vê-se que a temperatura do máximo do calor específico corresponde à temperatura do máximo da derivada da magnetização, em função da temperatura. Pode-se perceber isto diretamente em $M \times T$, pois há pontos de inflexão nestas curvas, sendo que, via de regra, estes pontos indicam que o taxa de variação da magnetização, até aquela temperatura, está diminuindo seu ritmo.

A explicação do calor específico decorre do fato de que, havendo mais estados que contribuam para a energia interna, o calor específico aumenta mais. O aumento da magnetização indica que mais estados estão acessíveis, como excitação, ao estado fundamental, e então decorre um crescimento da energia interna. Se este crescimento for mais acentuado do que vinha ocorrendo antes, então o calor específico aumenta, enquanto a taxa de variação da magnetização continuar crescendo. Vários picos não apresentam esta correlação, indicando que não são todos de natureza puramente magnética, mas de qualquer modo, este é um bom critério para julgar se os picos no calor específico são devidos às mudanças das propriedades magnéticas do sistema.

5.4.1.2 Análise do plano xz na dopagem $x = 1/4$

O mesmo tipo de análise foi feita considerando o plano xz . Deve haver diferenças deste caso em relação ao anterior, visto que os hoppings são numericamente diferentes, e também porque há anisotropias do hopping eletrônico neste tipo de sistema. Na Figura 5.4, pode-se verificar que, para 3 elétrons e_g , no sistema 2×2 ,

os hoppings são bastante diminuídos em número se houver pelo menos um elétron t_{2g} com spin invertido, que é o caso $S_z^T = 7/2$.

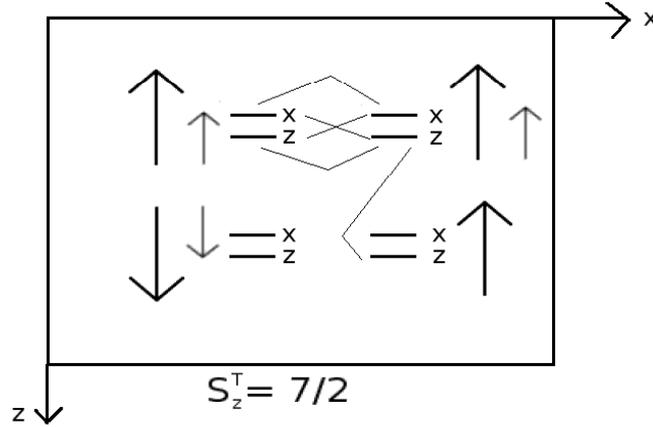


Figura 5.4: Hoppings entre orbitais e_g no plano xz para $S_z^T = 7/2$ e dopagem $x = 1/4$.

Na direção x , todos os hoppings são possíveis, desde que não ocorra a dupla ocupação num mesmo sítio. Já na direção z , só existe a possibilidade de hopping através do orbital $3z^2 - r^2$, chamado de "z" na figura. Numa situação hipotética como a do desenho, em que os dois orbitais estão no orbital "x", vizinhos na direção x , e o outro elétron tem o spin invertido, então não haveria possibilidade de hopping, e o sistema estaria congelado. É claro que, na prática, este estado não é autoestado do Hamiltoniano. Deste modo ele pode fazer parte de uma combinação linear de estados, mas certamente este estado específico, e outros que tem estas características, contribuem para um aumento da energia de estados com $S_z^T = 7/2$. Para verificar este argumento fizemos a análise das mesmas grandezas, calor específico e magnetização, para o caso em que a integral $(pd\sigma)_x$ varia, mantendo os outros parâmetros fixos (ver resultados na Figura 5.5) e também analisamos o caso em que a outra integral de hopping $(pd\sigma)_z$ varia, enquanto a primeira é mantida constante, para uma abertura $\Delta e_g = -0.04$. (Este resultado pode-se ver na Figura 5.6).

A Figura 5.5 mostra uma tendência maior à saturação da magnetização e uma diminuição do calor específico a baixa temperatura, indicando o caráter restrito dos hoppings neste caso, como já discutido, se comparado com a Figura 5.1.

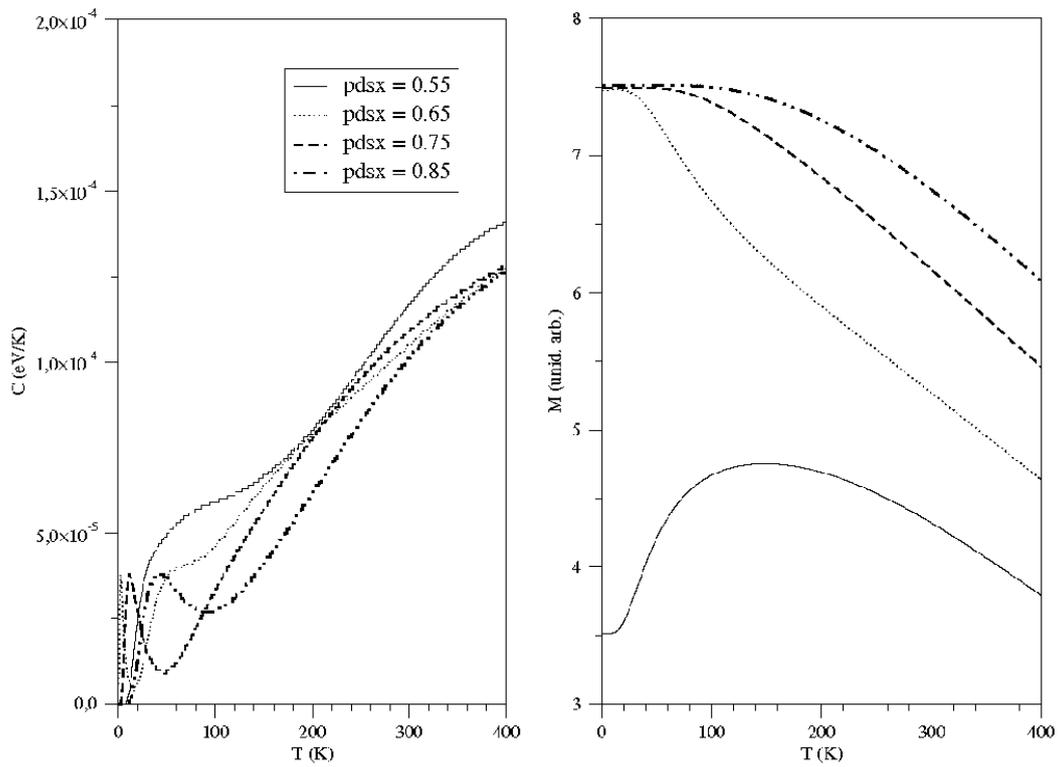


Figura 5.5: Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_x$, no plano xz e dopagem $x = 1/4$.

Já na Figura 5.6, podemos perceber que com a diminuição do hopping na direção z , além de um menor valor da energia local do nível $d_{3z^2-r^2}$, ou seja, com uma abertura dos níveis e_g , tudo contribui para a saturação do sistema ferromagnético, e ainda contribui para o aparecimento de uma região em baixas temperaturas em que o valor do coeficiente eletrônico do calor específico é nulo. Em curvas anteriores já havíamos verificado este efeito, mas os erros numéricos impedem, no resultado anterior, de chegar nesta conclusão. No entanto, neste caso, temos um valor nulo para o calor específico até cerca de $T = 20 \text{ K}$, o que não pode ser atribuído a variações numéricas. Este valor nulo indicaria que não há excitações do gás de elétrons, e nem excitações magnéticas, neste caso, visto que o estado saturado, $S_z^T = 15/2$, persiste até mais altas temperaturas, indicando a existência de uma fase ferromagnética isolante, obtida para alguns valores específicos do hopping e da abertura dos níveis e_g .

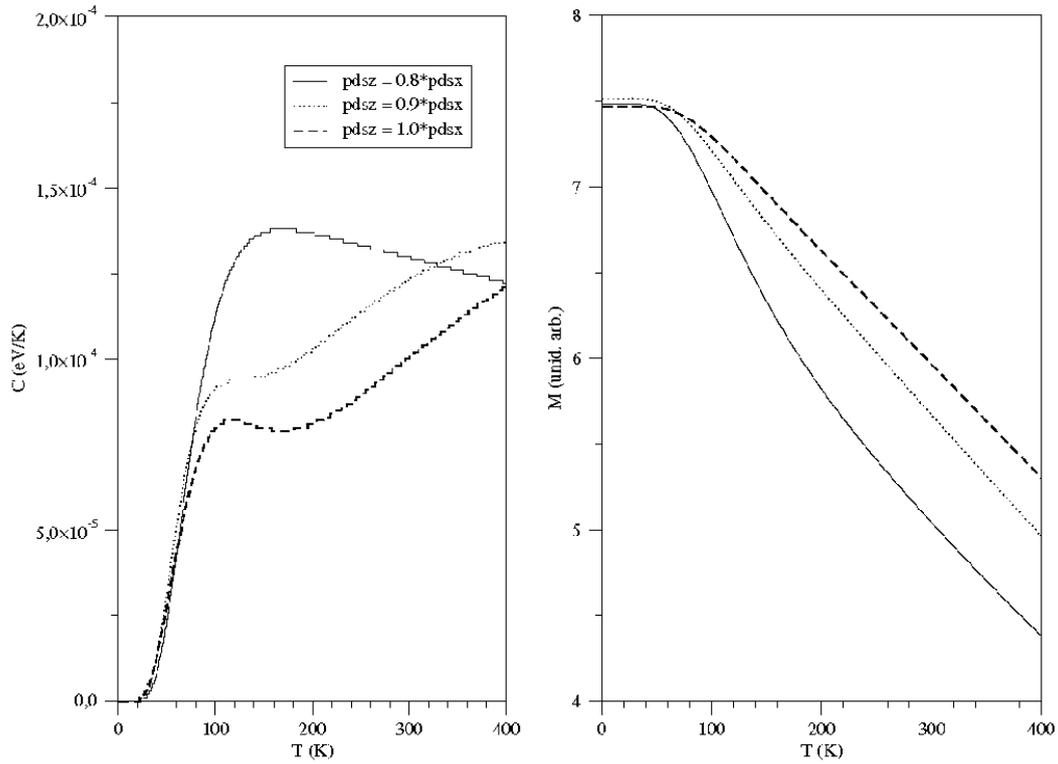


Figura 5.6: Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_z$, no plano xz , dopagem $x = 1/4$ e abertura $\Delta e_g = -0.04$.

5.4.2 Resultados com dopagem $x = 1/2$

O mesmo tipo de análise termodinâmica foi feita para a dopagem $x = 1/2$, ou banda semi-cheia. Neste caso, os estados com menores S_z^T irão competir com os outros estados na configuração do estado fundamental, pois o número par de elétrons e_g permitem que estes, com $S_z^T = 0$, sejam alcançados, o que não ocorria na outra dopagem, como citado anteriormente. Logo, teremos nesta dopagem a competição entre estados totalmente saturados, $S_z^T = 14/2$ e estados com $S_z^T = 0$, o que se aproxima mais dos sistemas reais que contém elétrons t_{2g} e e_g . Fizemos gráficos do calor específico e magnetização para os mesmos casos vistos anteriormente, ou seja, primeiro no plano xy e depois no plano xz , e variando integrais de hopping e abertura do nível e_g , para poder fazer uma análise comparativa das duas dopagens.

5.4.2.1 Análise do plano xy na dopagem $x = 1/2$

A Figura 5.7 mostra os gráficos para o caso em que variamos o hopping $(pd\sigma)_x$.

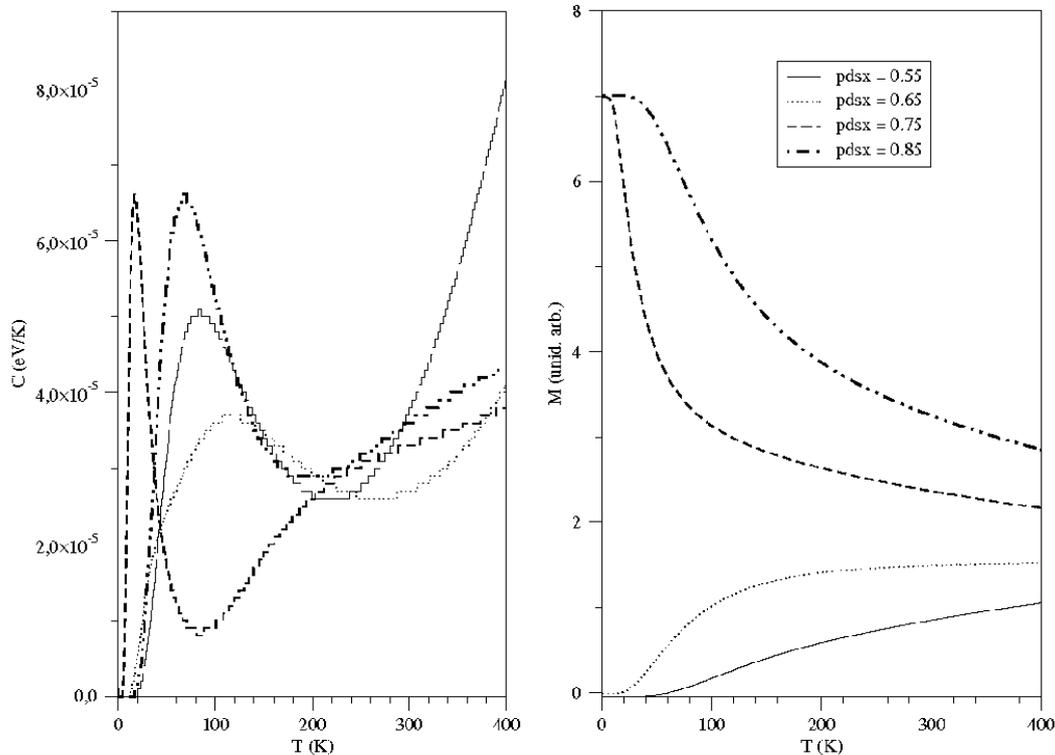


Figura 5.7: Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_x$ no plano xy e dopagem $x = 1/2$.

Como no outro caso, da dopagem $x = 1/4$, verificamos aqui também uma dependência de alguns picos do calor específico com um ponto de inflexão na curva de magnetização, sendo que neste caso as duas curvas de calor específico correspondentes à magnetização total, mais uma das curvas com magnetização baixa apresentavam este comportamento. Além disso, vê-se claramente a competição na magnetização dos estados com $S_z^T = 14/2$ (máxima) e $S_z^T = 0$ (mínima).

Como no caso anterior, o nível localizado $t_{3z^2-r^2}(0)$ foi variado também neste caso, e a Figura 5.8 mostra os resultados. O que se vê nesta figura é a aparente independência do calor específico e da magnetização com a variação do valor do nível localizado. Ao contrário do caso anterior (Fig. 5.3), em que havia várias mudanças de comportamento nas curvas, neste caso nada disso ocorre, com o estado

saturado $S_z^T = 14/2$ predominando em baixas temperaturas e caindo rapidamente com a elevação da temperatura.

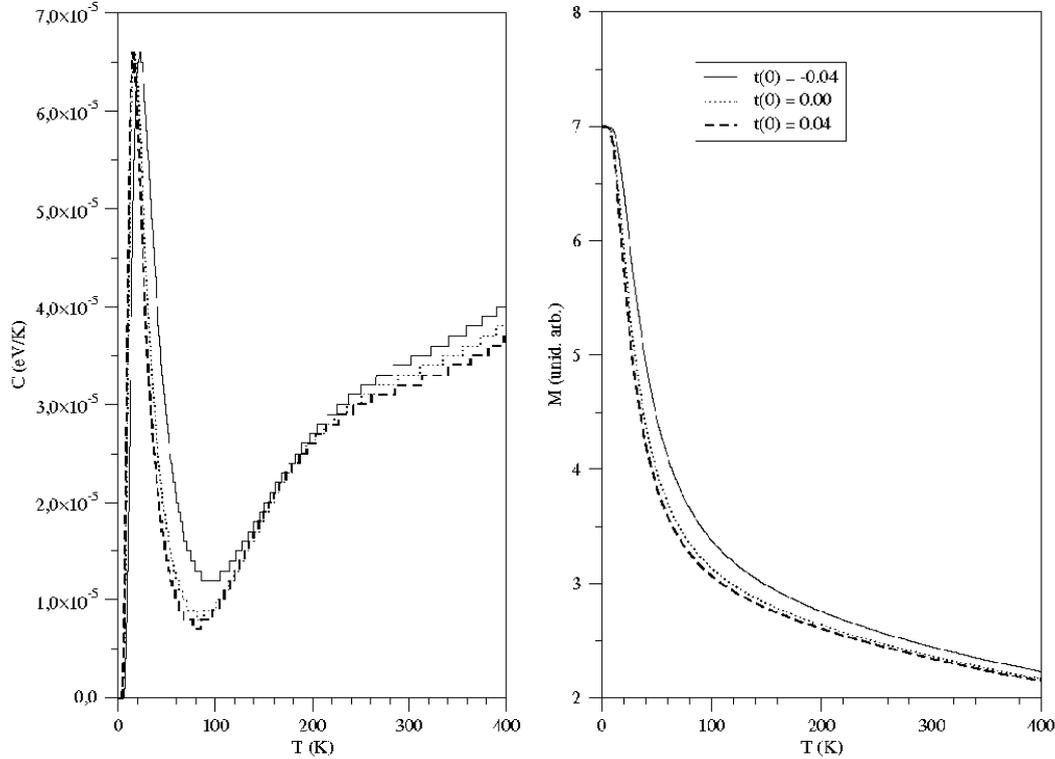


Figura 5.8: Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $t(0) = t_{3z^2-r^2}$ no plano xy e dopagem $x = 1/2$.

Este resultado indica que os elétrons já estavam delocalizados usando valores de $(pd\sigma)_x = 0,75$ e $t_{3z^2-r^2}(0) = 0$. Ao diminuir este segundo, os elétrons e_g continuam fazendo o mesmo hopping porque, pelas integrais de Slater-Koster, o hopping entre orbitais $d_{3z^2-r^2}$ no plano xy é menor, por um fator $1/4$, que o caso anterior. Logo, o sistema não apresenta grandes variações de resultado com a diminuição desta integral. O mesmo se aplica ao calor específico. As curvas neste caso colapsam, apresentando um pico singular a uma certa temperatura, característico de sistemas finitos, como nosso caso 2×2 .

5.4.2.2 Análise do plano xz na dopagem $x = 1/2$

Para terminar esta parte, fizemos análises parecidas para o plano xz . A Figura 5.9 mostra a variação da integral $(pd\sigma)_x$ neste plano, e as curvas de calor específico e magnetização para este caso. Já a Figura 5.10 na página seguinte mostra a variação da integral $(pd\sigma)_z$ neste plano, para um valor fixo de $t_{3z^2-r^2}(0) = -0.04$.

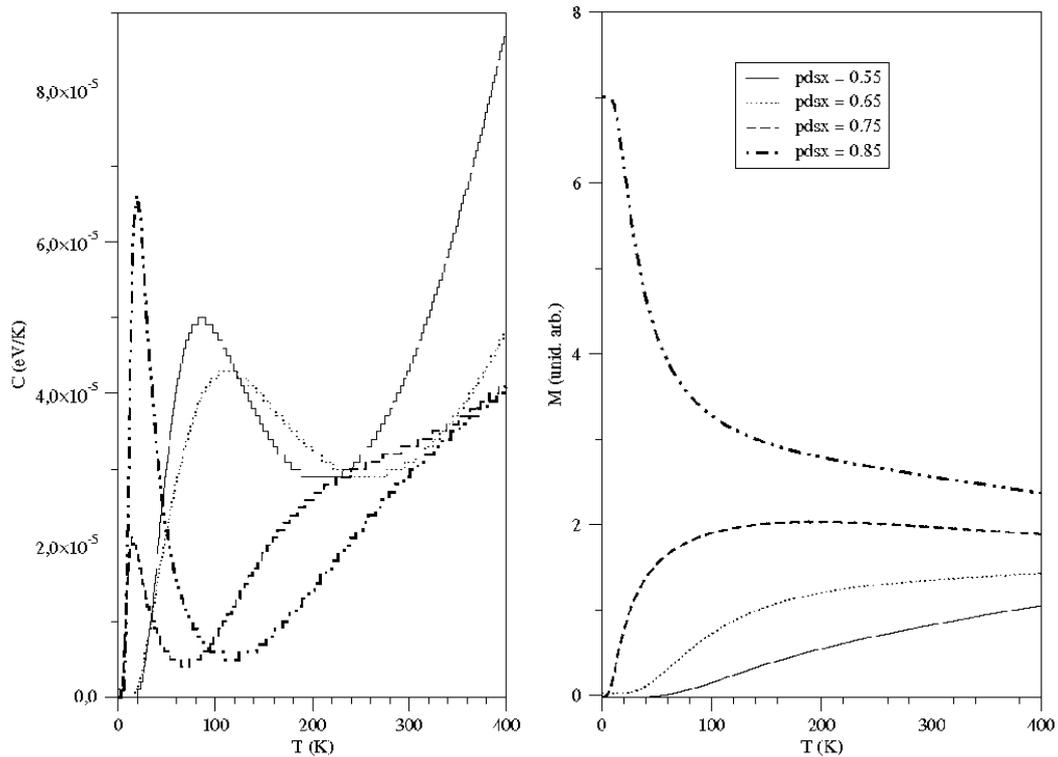


Figura 5.9: Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_x$ no plano xz e dopagem $x = 1/2$.

As duas figuras ilustram resultados parecidos com os anteriores, sendo que na última, ao diminuir o hopping $(pd\sigma)_z$ em relação ao valor de $(pd\sigma)_x$, o sistema novamente apresenta valores nulos no calor específico, que persistem até aproximadamente $T = 40$ K. Isto explica-se pois este hopping é preferencial no plano xz , e ao diminuirmos seu valor estamos fazendo com que o estado fundamental, que tem $S_z^T = 0$, fique muito distante de seus estados excitados, visto que os hoppings possíveis foram drasticamente diminuídos.

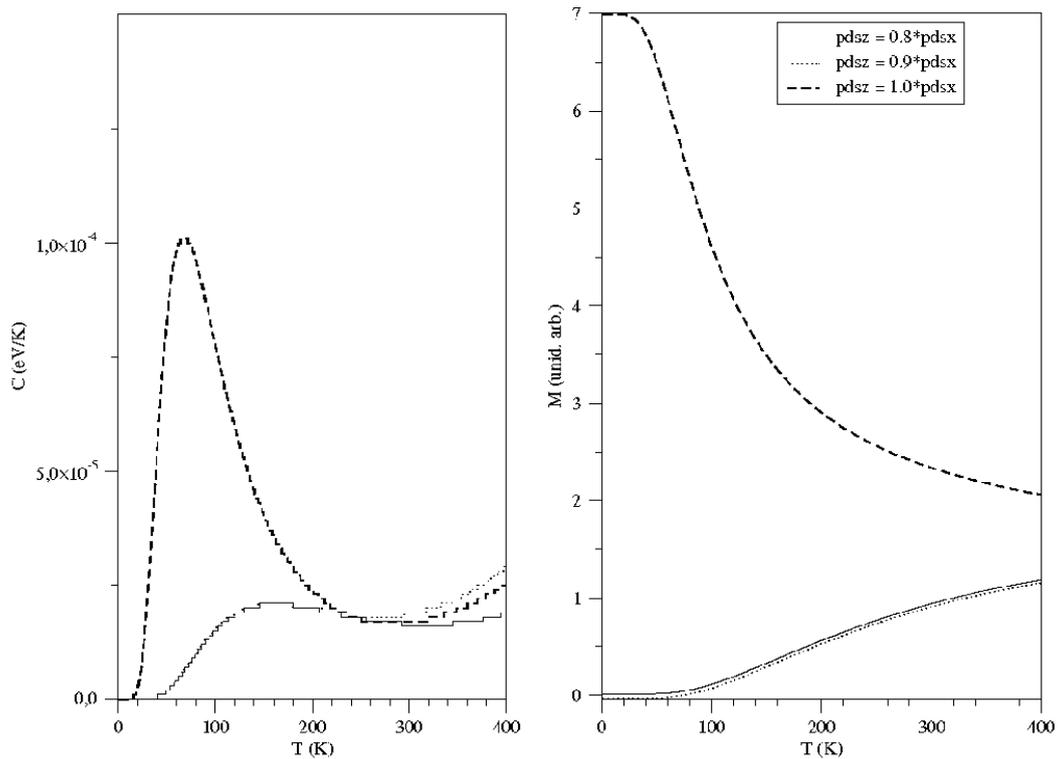


Figura 5.10: Calor específico e magnetização, em função da temperatura, com a variação da integral $(pd\sigma)_z$ no plano xz e dopagem $x = 1/2$.

5.5 Epílogo

Os resultados numéricos em temperatura finita deste Capítulo corroboram os nossos resultados de campo médio em temperatura zero do Capítulo anterior em vários aspectos. Eles também propõem novas soluções não obtidas na solução de campo médio. Isto último resulta inevitável quando se busca uma solução analítica forçando a estrutura do estado fundamental. No Capítulo 4, foi trabalhado o sistema restrito ao caso ferromagnético, o que nos permitiu eliminar alguns termos do hamiltoniano modelo. No caso deste Capítulo essa restrição foi levantada, e incorporados os termos não considerados anteriormente. Os resultados que obtivemos são muito encorajadores por serem ambos consistentes entre si [31].

Capítulo 6

Conclusões

Os resultados em temperatura zero para Manganitas dopadas, obtidos no Capítulo 4 com o modelo de dois orbitais em campo médio, já indicavam com clareza a importância de um correto tratamento dos hoppings, e da sua anisotropia, para a obtenção do estado ferromagnético sem polarização total de spin, em baixas temperaturas. Na aproximação em que o termo de Hund $J_H \rightarrow \infty$, utilizada em diversos artigos, quase sempre se obtém polarização total dos elétrons e_g , ou seja, uma fase semi-metálica (ou *half-metallic*, em inglês), e os hoppings não parecem ser muito relevantes neste tipo de trabalho. No entanto, no nosso trabalho mostramos que, para valores finitos desta interação (J_H), os spins minoritários, que estão alinhados anti-paralelamente aos elétrons localizados, existem em diversas dopagens, sendo seu número diminuído ao entrarmos na fase ferromagnética metálica. Este resultado teórico, como já foi dito, concorda plenamente com a situação experimental mais recente nas Manganitas onde, com análise de espalhamento Andreev se obtém polarização parcial de spin, da ordem de 80%, como nós obtivemos.

Arguimos que a característica ferro-isolante para dopagens muito baixas pode ser devida a dois fatores: (1) diminuição do número de portadores, visto que os elétrons com spin minoritário não podem fazer hopping, pelo mecanismo de dupla troca, e (2) a localização eletrônica, devido a estes estarem mais perto das bordas de banda quase preenchidas. Na aproximação de campo médio utilizada, não cremos ser possível obter um isolante de bandas, com um gap de energias no nível

de Fermi, como seria a descrição tradicional. Portanto, estes resultados sugerem um estudo adicional de um mecanismo de localização, que poderia surgir de uma análise da desordem estrutural na distribuição randômica dos elementos Mn^{+3} e Mn^{+4} , ao longo dos sítios catiônicos da rede.

Como os resultados em temperatura zero indicavam uma dependência importante nos hoppings, decidimos estudar as propriedades termodinâmicas de sistemas que contém elétrons e_g e t_{2g} , com o hamiltoniano de dois orbitais, incluindo neste caso a interação coulombiana para prevenir a dupla ocupação. Os resultados, no Capítulo 5, foram obtidos de maneira exata para sistemas pequenos, o que torna a sua aplicação a sistemas reais muito mais acurada que o caso anterior. No entanto, verificamos que a variação dos hoppings, que nos sistemas reais é produzida por variações na estrutura cristalina, produz modificações substanciais no calor específico e na magnetização em função da temperatura.

Em Manganitas dopadas, muitas transições magnéticas estão associadas à transições estruturais. Podemos interpretar nossos resultados em temperatura finita deste modo: A transição estrutural gera modificações nas distâncias Manganês-Oxigênio, modificando assim de maneira efetiva os hoppings em cada uma das direções. Esta modificação dos hoppings gera novas configurações magnéticas, como visto neste trabalho, e o correto tratamento dos hoppings, para cada família de compostos, pode auxiliar na compreensão na vasta gama de fases estruturais, magnéticas e de transporte nestes compostos.

Com relação ao fato de termos trabalhado em 2 dimensões no Capítulo 5, podemos declarar o seguinte. Para obter resultados em melhor acordo com as Manganitas dopadas, dever-se-ia trabalhar em três dimensões. Ao mostrarmos neste trabalho que a anisotropia é importante, mesmo quando trabalhamos separadamente com sistemas bidimensionais, por vezes no plano xy e após no plano xz , então certamente resultados em 3 dimensões são altamente necessários ou desejáveis. Mas para isto ser possível, outras técnicas de soluções de problemas de elétrons correlacionados devem ser aplicadas, pois a dimensão do espaço de Hilbert

dos sistemas aqui estudados cresce muito rapidamente com o número de sítios, e por isso preferimos sistemas menores, no nosso caso 2×2 , onde poderíamos fazer uma análise mais aprofundada com um maior conjunto de resultados. Seria desejável um cálculo para um cluster de $2 \times 2 \times 2$. (Embora isso foi tentado no desenvolvimento desta tese, nos vimos incapacitados de obter qualquer resultado numérico ao ter que lidar com matrizes de 65000×65000).

Por outro lado, do ponto de vista experimental, seria importante que os parâmetros usados neste trabalho, particularmente as distâncias Manganês-Oxigênio, por exemplo, fossem mais e melhor estudadas por análises acuradas de raios-x, pois poucos trabalhos experimentais preocupam-se com estes parâmetros, que nos parecem dos mais essenciais para a compreensão das propriedades das Manganitas e a variação das suas propriedades físicas com a dopagem.

Por fim, podemos dizer que, apesar da interação entre spins localizados e o hopping dos elétrons itinerantes representarem as menores interações do sistema, nos parece que, ao menos em temperatura finita, os detalhes delas são essenciais para a descrição das propriedades termodinâmicas. Dado que a interação coulombiana irá prevenir a dupla ocupação, e que a interação de Hund irá propiciar o alinhamento do elétron itinerante e_g com o localizado t_{2g} , então resta analisar a competição entre a interação antiferromagnética entre spins localizados e os hoppings entre elétrons itinerantes, para decidir que tipo de propriedade magnética e de transporte teremos em temperatura finita, em cada região do diagrama de fases. É esta competição que aparece em nossas figuras do Capítulo 5. A variação dos hoppings, de modo anisotrópico, produz diversos resultados, para cada uma das possibilidades distintas de anisotropia e dopagem estudadas neste trabalho. Fica aberto portanto o desafio de desenvolver outros cálculos nesta direção para melhor caracterizar o comportamento destes notáveis compostos. Antecipamos que a interação antiferromagnética entre spins localizados irá produzir fases inhomogêneas de carga, de spin e orbitais, portanto esta tarefa deverá ser realizada com métodos de diagonalização exata em pequenos *clusters* tridimensionais.

Bibliografia

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Muller; Z. Phys. **B 64**, 189 (1986).
- [2] D. A. Kusters, R. M. Singleton, W. Hayes; Physica **B 155**, 362 (1989).
- [3] R. Von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer; Phys. Rev. Lett. **71**, 2331 (1993).
- [4] S. Jin et. al.; Science **264**, 413 (1994).
- [5] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas; Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [6] G. H. Jonker, J. van Santen; Physica (Utrecht) **16**, 337 (1950).
- [7] J. H. van Santen, G. H. Jonker; Physica (Utrecht) **16**, 559 (1950).
- [8] M. B. Salamon, M. Jaime; Rev. Mod. Phys. **73**, 583 (2001).
- [9] E. O. Wollan, W. C. Koetler; Phys. Rev. **100**, 545 (1955).
- [10] J. M. D. Coey, M. Viret, S. Von Molnar; Adv. in Phys. **48**, 167 (1999).
- [11] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura; Phys. Rev. **B 51**, 14103 (1995).
- [12] C. Zener; Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
- [13] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- [14] P. W. Anderson; H. Hasegawa; Phys. Rev. **100**, 675 (1955).

- [15] P. G. de Gennes; Phys. Rev. **118**, 141 (1960).
- [16] K. Kubo; N. Ohata; J. Phys. Soc. Japan **33**, 21 (1972).
- [17] S. Yunoki, J. Hu, A. Malvezzi, A. Moreo, N. Furukawa, E. Dagotto; Phys. Rev. Lett. **80**, 845 (1998).
- [18] E. Dagotto, S. Yunoki, A. Malvezzi, A. Moreo, J. Hu, S. Capponi, D. Poiblanç, N. Furukawa; Phys. Rev. **B 58**, 6414 (1998).
- [19] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo; Phys. Reports **344**, 1 (2001).
- [20] S. Yunoki, A. Moreo, E. Dagotto; Phys. Rev. Lett. **81**, 5612 (1998).
- [21] A. Moreo, M. Mayr, A. Feiguin, S. Yunoki, E. Dagotto; Phys. Rev. Lett. **84**, 5568 (2000).
- [22] J. C. Slater, G. F. Koster; Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [23] E. Dagotto; *Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance*, Springer Verlag, Series in Solid-State Sciences (Berlin, 2003).
- [24] P. -O. Löwdin; J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950).
- [25] B. A. McKinnon, T. C. Choy; Phys. Rev. **B 52**, 14531 (1995).
- [26] T. Shibata, B. A. Bunker, J. F. Mitchell; Phys. Rev. **B 68**, 024103 (2003).
- [27] W. Pickett, D. Singh; J. Magn. Magn. Mater. **172**, 237 (1997).
- [28] D. Louca, T. Egami, E. L. Brosha, H. Roder, A. R. Bishop; Phys. Rev. **B 56**, R8475 (1997).
- [29] Y. Ji, C. L. Chien, Y. Tomioka, Y. Tokura; Phys. Rev. **B 66**, 012410 (2002).
- [30] H. Marks, G. Martínez; Physica **B 384**, 233 (2006).
- [31] H. Marks, G. Martínez; *preprint* (2007).