

OCTÁVIO AUGUSTO SCHWEICERSKI SOBREIRO

ESTRUTURA ELETRÔNICA E ESTADOS DE SPIN NA  
SÉRIE  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

Tese apresentada ao Curso de Pós- Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física

Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

CURITIBA

2015

---

S667e

Sobreiro, Octávio Augusto Schweickerski  
Estrutura eletrônica e estados de spin na série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ / Octávio  
Augusto Schweickerski Sobreiro. – Curitiba, 2015.  
100 f. : il. color. ; 30 cm.

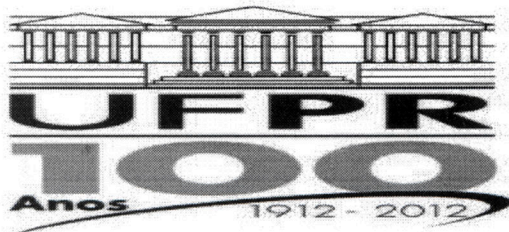
Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-graduação em Física, 2015.

Orientador: Miguel Abbate .  
Bibliografia: p. 95-100.

1. Estrutura eletrônica. 2. Spin nuclear. 3. Funcionais de densidade. 4.  
Física nuclear - Análise. I. Universidade Federal do Paraná. II. Abbate, Miguel.  
III. Título.ββμ

CDD: 539.725

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)


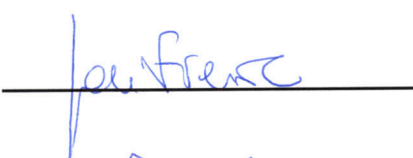


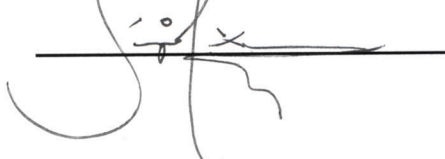
## ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

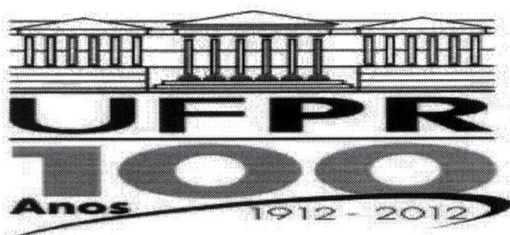
### Estrutura Eletrônica da Série $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

#### ALUNO

#### OCTÁVIO AUGUSTO SCHWEICERSKI SOBREIRO

Em sessão pública iniciada às treze horas e trinta minutos do dia 14 de agosto de 2015, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Miguel Abbate (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. João Cardoso de Lima (UFSC)		<u>A</u>
Prof. Dr. Sérgio Ribeirão Teixeira (UFRGS)		<u>A</u>



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

## PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do aluno **OCTÁVIO AUGUSTO SCHWEICERSKI SOBREIRO**, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: “Estrutura Eletrônica da Série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ”.

Curitiba, 14 de agosto de 2015.

Banca Examinadora

Assinatura

Prof. Dr. Miguel Abbate (UFPR)

MIGUEL ABBATE

A

Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)

Jose Arruda

A

Prof. Dr. Guinther Kellermann (UFPR)

Guinther Kellermann

A

Prof. Dr. João Cardoso de Lima (UFSC)

João Cardoso de Lima

A

Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira (UFRGS)

Sérgio Ribeiro Teixeira

A

## Agradecimentos

- Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade a mim concedida de realizar uma pós-graduação *strictu-sensu*, a nível de doutorado, em Física;
- Agradeço à minha mãe, Onilza, e a toda minha família por todo apoio e carinho que sempre me concederam;
- Agradeço aos meus amigos e colegas do Centro Espírita Abibe Isfer, instituição espírita da qual faço parte, como humílimo cooperador. Em particular, lembro aqui dos meus queridos e queridas Helena, Izabel, Luana, Marli, Marlene, Marta, Marcos, Silvio, Suely, Vanessa e Victor, bem como os demais amigos da instituição, que sempre me apoiam, mesmo nos meus momentos de “surto”;
- Agradeço ao Prof. Dr. Miguel Abbate, que tão gentilmente me aceitou como seu aluno de doutorado, por todos os conselhos, tanto profissionais como no âmbito da vida, a mim dirigidos. Certamente, hoje sou um pouquinho melhor graças a eles;
- Agradeço também aos meus colegas de grupo de pesquisa, Prof. Dr. Rodrigo José Ochekovski Mossanek, Eduardo Bonini Guedes e Henrique Perin Martins, pela motivação indireta que me fornecem. O esforço e dedicação que cada um deles demonstra frente ao trabalho servem-me como estímulo para crescer cada vez mais;
- Agradeço aos professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná pelos ensinamentos acadêmicos por eles transmitidos;
- Agradeço também à Universidade Federal do Paraná pela oportunidade de trabalho, pesquisa e extensão por ela promovido.

## Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a estrutura eletrônica e a formação de estados de spin nos compostos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$  através de resultados experimentais de fotoemissão e de absorção de raios-X na série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Os dados experimentais são confrontados com cálculos de estrutura de bandas realizados dentro da aproximação GGA da teoria do funcional de densidade bem como com os resultados provenientes do modelo de cluster. Através da análise do espectro de fotoemissão no nível  $\text{Co } 2p$ , verificamos a existência de efeitos de correlação eletrônica nos compostos. O estudo das propriedades do espectro de fotoemissão de banda de valência frente aos cálculos realizados nos permite concluir que o composto  $\text{SrCoO}_3$  possui caráter de um metal ferromagnético. Argumentamos que o estado fundamental é um estado de spin intermediário constituído de íons  $\text{Co}^{3+}$  acoplados com estados de buracos ligantes de  $\text{O } 2p$  e estimamos o momento magnético como  $2,4\mu_B$ , o que está de acordo com a literatura. Além disso, verificamos que, muito embora o método GGA forneça uma fase metálica para o composto  $\text{LaCoO}_3$ , o estado fundamental do sistema é um *spin baixo* não-magnético, conclusão esta corroborada pelos espectros teóricos obtidos mediante o modelo de cluster. Finalmente, calculamos também os pesos espectrais dos estados finais de remoção e adição para os compostos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$ , permitindo-nos inferir que o primeiro encontra-se num estado *spin baixo* (SB) enquanto o último apresenta-se num estado *spin intermediário* (SI).

## Abstract

The objective of this work is to study the electronic structure and the spin states for  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{SrCoO}_3$  compounds by photoemission (PES) and X-ray absorption spectroscopy in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . The experimental data are confronted with theoretical calculations performed within the so-called GGA method of density function theory as well as a cluster model. Through a careful analysis of the Co  $2p$  photoemission spectra we verify the existence of electronic correlation effects. The study of the valence band photoemission spectra in comparison with the theoretical calculations allows us to conclude that  $\text{SrCoO}_3$  does have a ferromagnetic metallic character. We argue that its ground state is an intermediate spin state composed by  $\text{Co}^{3+}$  ions coupled to O  $2p$  ligand holes, and we obtain a magnetic moment of  $2,4\mu_B$  in accordance with the literature. In addition, we show that, even though the GGA method leads to a metallic character for  $\text{LaCoO}_3$ , its ground state is a non-magnetic low-spin one, and we prove this statement holds through a careful analysis of the theoretical spectral weights calculated through a cluster model method. Finally, we also calculate the spectral weight associated with removal and addition final states for both  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{SrCoO}_3$  compounds, somewhat allow us to infer that the former is in a low spin (LS) state while the later is actually an intermediate spin (IS) system.

*[...] Se a ciência descobre explosivos, esclarece o amor quanto à utilização deles na abertura de estradas que liguem os povos; se a primeira confecciona um livro, ensina o segundo como gravar a verdade consoladora. A ciência pode concretizar muitas obras úteis, mas só o amor institui as obras mais altas. Não duvidamos de que a primeira, bem interpretada, possa dotar o homem de um coração corajoso; entretanto, somente o segundo pode dar um coração iluminado. [...]*

(Extraído de *Caminho, Verdade e Vida*, psicografia de Francisco C. Xavier, pelo Espírito Emmanuel, capítulo 152.)



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Propriedades Físicas</b>	<b>8</b>
2.1	Propriedades Estruturais . . . . .	9
2.2	Propriedades Eletrônicas e Magnéticas . . . . .	11
2.2.1	SrCoO <sub>3</sub> . . . . .	11
2.2.2	LaCoO <sub>3</sub> . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Estados de Spin</b>	<b>16</b>
3.1	Interações de Troca . . . . .	16
3.1.1	Troca Coulombiana . . . . .	17
3.1.2	Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac . . . . .	19
3.1.3	Outros Mecanismos de Troca . . . . .	20
3.1.4	Interação de Troca Intra-Atômica e a Regra de Hund . . . . .	22
3.2	Teoria do Campo Cristalino . . . . .	25
3.2.1	Efeitos do Campo Cristalino sobre as Funções de Onda <i>d</i> . . . . .	26
3.3	Teoria do Campo Ligante e Orbitais Moleculares . . . . .	33
3.3.1	Correlação Eletrônica e Orbitais Moleculares . . . . .	33
3.3.2	Diagrama Tanabe-Sugano . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Procedimentos Experimentais</b>	<b>39</b>
4.1	Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X . . . . .	39
4.2	Espectroscopia de Absorção de Raios-X . . . . .	44
4.3	Radiação Síncroton . . . . .	45
4.4	Amostras . . . . .	48

4.5	Linhas de Luz . . . . .	49
4.5.1	Linha SXS . . . . .	49
4.5.2	Linha SGM . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Métodos Teóricos</b>	<b>52</b>
5.1	Método de Thomas-Fermi . . . . .	52
5.2	Teoria de Hohenberg-Kohn-Sham . . . . .	54
5.3	Aproximação LDA . . . . .	56
5.4	Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA) .	57
5.5	Método Computacional . . . . .	58
5.6	Modelo de Cluster . . . . .	59
5.6.1	Estado Fundamental . . . . .	59
5.6.2	Estados de Remoção, Adição e de Nível Interno . . . . .	62
5.7	Efeitos de Multipletos e Modelo de Cluster . . . . .	63
<b>6</b>	<b>Resultados</b>	<b>66</b>
6.1	Resultados Experimentais . . . . .	67
6.2	Cálculo de Estrutura de Bandas . . . . .	72
6.2.1	Composto $\text{LaCoO}_3$ . . . . .	73
6.2.2	Composto $\text{SrCoO}_3$ . . . . .	75
6.3	Cálculos com o Modelo de Cluster . . . . .	78
6.3.1	Modelo de Cluster - $\text{LaCoO}_3$ . . . . .	79
6.3.2	Modelo de Cluster - $\text{SrCoO}_3$ . . . . .	86
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>92</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>95</b>
<b>A</b>	<b>Exemplo de Aplicação do Modelo de Cluster</b>	<b>96</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A primeira investigação a respeito da estrutura eletrônica de metais e isolantes, bem como as possíveis transições entre tais estados, ocorreu durante os primeiros anos da teoria quântica, através da estrutura teórica proposta nos trabalhos de Bethe [1], Sommerfeld [2] e Bloch [3]. Na estrutura teórica por eles proposta, os elétrons eram tratados como sistemas fracamente interagentes de maneira que, à temperatura zero, havia uma distinção geral entre metais e isolantes através do preenchimento das bandas eletrônicas: para os isolantes, a banda mais alta está completamente cheia, existindo, dessa forma, um *gap* entre a banda de valência e a banda de condução; por outro lado, para os metais, essa banda mais alta está apenas parcialmente preenchida. Em outras palavras, é possível afirmar que o nível de Fermi está num *gap* de banda para os isolantes, encontrado-se, todavia, dentro de uma banda para os metais. Além disso, numa aproximação de elétrons não-interagentes, a formação de bandas eletrônicas se deve completamente à estrutura periódica dos átomos no cristal. Por volta da década de 1930, com os estudos de Wilson [4, 5] e Fowler [6], verificou-se ainda que os isolantes contendo um baixo *gap* de energia entre a banda completamente preenchida mais alta e a banda vazia mais baixa teriam caráter semiconductor devido à excitação térmica dos elétrons.

Embora a formulação através da teoria de estrutura de bandas possuísse um sucesso considerável, de Boer e Verway [7], em 1937, publicaram um artigo evidenciando que diversos óxidos de metais de transição, contendo uma banda eletrônica *d* parcialmente preenchida, poderiam apresentar um caráter isolante, como no caso do composto NiO. De fato, Peierls [8], no mesmo ano em que de Boer e Verway apresentaram seu trabalho, sugeriu que tal comportamento poderia ser explicado através da forte correlação eletrônica oriunda da repulsão coulombiana entre os elétrons. Tal conclusão levou à subsequente expansão do ramo conhecido hoje como *sistemas de elétrons fortemente correlacionados* bem como ao estudo das chamadas *transições metal-isolante* (TMI), isto é, o comportamento de sistemas contendo

bandas parcialmente preenchidas serem isolantes e, reciprocamente, como um isolante poderia ser um metal, dado que certos parâmetros externos, supostos controláveis, fossem variados. Do ponto de vista teórico, Mott [9, 10] foi um dos pioneiros no estudo de como as correlações elétron-elétron levariam a um estado isolante; estado este conhecido hoje como *isolante de Mott*.

O estudo dos óxidos de metais de transição, por outro lado, fora motivado também pela observação de diversos fenômenos pouco usuais, como a *magnetorresistência colossal* (MC), isto é, a propriedade que certos materiais possuem de variarem drasticamente sua resistência elétrica quando sujeitos a ação de um campo magnético externo. Experimentalmente, o primeiro trabalho relatando a MC em *perovskitas* compostas de manganês se deve a Jonker e Santen [11] (1950), sendo que o aparato teórico usual para a elucidação de tal fenômeno, o chamado *mecanismo de dupla troca* [12], desenvolveu-se no ano posterior, por Zener [13]. Entretanto, os estudos mais aprofundados sobre a MC em óxidos de metais de transição, principalmente os compostos da série  $L_{1-x}A_xBO_3$ , onde L denota um cátion lantanídeo trivalente (como o La), A e B representam, respectivamente, um cátion alcalino-terroso (Sr, Ba, Ca) e um metal de transição (Co, Mn), se desenvolveram com o interesse de se substituir, por volta do final da década de 1990, a tecnologia *read-head* dos discos rígidos, baseada apenas na magnetorresistência, por sistemas análogos operantes segundo à MC [14]. Atualmente, a utilização de óxidos de metais de transição em termos tecnológicos, no contexto da MC, é ainda discutida.

Outro fenômeno de grande interesse, em termos tecnológicos, é a chamada *supercondutividade em altas temperaturas*, ou seja, a capacidade de um sistema tornar-se um supercondutor a temperaturas consideravelmente altas (acima da temperatura crítica tipicamente prevista pela teoria BCS [15]), descoberta em 1986 pelos pesquisadores da IBM e ganhadores do Prêmio Nobel em Física, J. Bednorz e K. Müller [16]. Entre os óxidos de metais de transição que exibem tal propriedade é possível citar o  $YBa_2Cu_3O_7$ , com uma temperatura crítica  $T_c \sim 90K$  [17], e o sistema  $BiSrCaCuO$  (ou BSCCO), com  $20 < T_c < 100$  dependendo da concentração de Ca, Cu e do ligante O no sistema [18].

Dentro desse panorama, os compostos da série  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ , objetos de investigação deste trabalho, tem se mostrado de grande interesse, tanto no âmbito teórico como no contexto experimental, não somente por exibirem algumas das propriedades acima mencionadas mas também por estarem suscetíveis a fenômenos que não estão completamente compreendidos. Por exemplo, o composto  $LaCoO_3$ , um isolante à baixas temperaturas, é conhecido pela sua característica única de sofrer uma transição gradual, induzida pela variação da temperatura, de um estado fundamental não-magnético (característica esta que o distingue de um isolante de Mott típico; ver, por exemplo, [10]) para um metal paramagnético. Fora verificado experimentalmente, através tanto de técnicas de ressonância magnética nuclear [19] como mé-

todos de espalhamento de nêutrons polarizados [20], que a natureza da transição no composto  $\text{LaCoO}_3$  é de estado de spin, proveniente de uma mudança no estado eletrônico dos sítios de Co. De fato, em termos formais, o estado fundamental do  $\text{LaCoO}_3$  é, como veremos em mais detalhes nas próximas seções, um isolante não-magnético no qual predomina a configuração eletrônica de elétrons  $3d^6$  do cátion  $\text{Co}^{3+}$ , que ocupam completamente um nível  $t_{2g}$  característico à geometria octaédrica com a qual os átomos se apresentam ao formarem as ligações químicas. Com o aumento da temperatura, o composto passa por uma transição de estado de spin, saindo de um estado não-magnético (dito *spin baixo*, com  $S = 0$ ) para um estado paramagnético. Uma das principais questões, que origina diversas controvérsias na literatura, é se o estado final alcançado é um de *spin intermediário*, com  $S = 1$ , ou um estado de *spin alto*, com  $S = 2$ . No contexto de uma aproximação iônica, como argumentado por Goodenough [21], Naiman [22] e Jonker [23], a transição seria para um estado de *spin alto*, através da ativação térmica. Entretanto, Korotin [24] demonstrou, através do método LDA + U, que há uma predominância relativa do estado de *spin intermediário* ( $S = 1$ ) frente ao estado de *spin alto* ( $S = 2$ ) como consequência de uma série de fenômenos decorrentes do caráter covalente das ligações (forte hibridização  $p - d$  e ordenamento orbital, por exemplo). Embora tal resultado, bem como diversas observações experimentais subsequentes [97, 26, 27, 28], evidenciem de maneira favorável a formação de um estado de spin intermediário, o tema continua pouco elucidado na literatura especializada.

O composto  $\text{SrCoO}_3$ , por outro lado, possui uma resistividade que decresce monotonicamente com a diminuição da temperatura, comportamento este característico de sistemas metálicos. Além disso, esse sistema exibe um momento magnético médio de  $\sim 2,5\mu_B$  por célula, a uma temperatura de  $T \sim 305\text{ K}$  segundo resultados recentemente obtidos para monocristais [33], embora essa constatação já fosse conhecida anteriormente [38, 100]. Costuma-se atribuir que o íon  $\text{Co}^{4+}$  está num estado de *spin baixo* [41, 40]. Entretanto, como veremos neste trabalho, os efeitos de correlação eletrônica desempenham um papel importante na configuração do estado fundamental deste sistema, de maneira que um estado de *spin intermediário* é, em princípio, acessível.

Este trabalho tem então como principal objetivo responder algumas das questões acima apontadas. Ele está dividido da seguinte forma. No Capítulo 2, são apresentados brevemente alguns dos aspectos cristalográficos, elétricos e magnéticos básicos dos compostos aqui estudados. Em particular, são estabelecidos os grupos cristalinos aos quais cada composto pertence bem como alguns resultado preliminares já conhecidos na literatura sobre os compostos. No Capítulo 3, são desenvolvidos os métodos teóricos próprios aos estados de spin que um sistema magnético pode exibir. Para motivar a introdução do mecanismo de troca direta (*direct exchange*), exibimos o modelo simples de dois átomos que interagem através

de um potencial coulombiano, dentro de um tratamento similar à teoria de Heitler-London, e mostramos que as propriedades de antisimetria das funções de onda faz com que exista um termo de interação direto, coulombiano em natureza, bem como um termo de troca. Tal termo, por sua vez, pode ser relacionado ao *hamiltoniano de Heisenberg*. Mostramos ainda que, na ausência de efeitos de correlação eletrônica, o sistema pode se encontrar num estado de *spin alto* se o termo de troca for positivo. Finalmente, terminamos este capítulo falando sobre a teoria do campo cristalino e como são formados os estados  $t_{2g}$  e  $e_g$  encontrados numa simetria octaédrica para compostos de coordenação gerais. Verificamos que os efeitos de campo cristalino podem ser explicados, em princípio, através de argumentos da teoria de grupos e mostramos quais são as representações irredutíveis obtidas. Através do campo cristalino, verificamos quais são também os orbitais moleculares obtidos durante a ligação química.

No Capítulo 4, descrevemos detalhadamente os procedimentos experimentais adotados para se obter os resultados empregados neste trabalho. Falamos como se caracterizam os processos de fotoemissão (XPS) e absorção de raios-X (XAS); em particular, verificamos que o processo de fotoemissão é bastante adequado para se obter os níveis internos e de banda de valência para os compostos, enquanto o espectro de absorção, através de regras de seleção dipolares, constitui excelente ferramenta para a caracterização dos estados desocupados de sistemas eletrônicos. Nesse capítulo descrevemos também quais foram as linhas de luz utilizadas, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas, Brasil.

No Capítulo 5, desenvolvemos os métodos teóricos utilizados para se determinar a estrutura de bandas dos compostos em estudo. Em particular, apresentamos o método *ab initio* conhecido como Teoria do Funcional de Densidade e explicamos como que este advém a partir de seu predecessor, o Método de Thomas-Fermi. Mostramos como se escreve o funcional de densidade e verificamos que este trata de maneira aproximada os efeitos de correlação eletrônica. Para escrever o termo de troca-correlação, empregamos o método LDA (*Local Density Approximation*) e mostramos que sua extensão, denominada GGA (*Generalized Gradient Approximation*), leva em conta, ainda que de maneira aproximada, alguns efeitos de muitos corpos que a aproximação LDA não descreve. Além disso, introduzimos as noções básicas relativas ao denominado *modelo de cluster*, cujo objetivo principal consiste em descrever, de maneira mais precisa, os efeitos de muitos corpos referentes às correlações eletrônicas nos compostos sob nossa investigação. Devido as questões de simetria envolvidas na estrutura cristalográfica das cobaltitas de lantânio e de estrôncio, buscaremos nos limitar à análise do regime de transferência de carga num *cluster* ou *complexo* octaédrico, o que nos permitirá tomar proveito da separação dos orbitais do metal de transição nos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$ . Construiremos o hamiltoniano do estado fundamental e verificaremos que a sua solução natural pode ser obtida quando empregamos o método de *interação de configurações*

para expandir sua função de onda correspondente. A partir disso, analisamos como essa técnica pode ser empregada para simularmos teoricamente os estados finais de fotoemissão e absorção do sistema, os quais entrarão no cálculo dos pesos espectrais através da chamada *aproximação súbita*. Finalmente, encerramos o capítulo deprecando sucintamente como podemos adicionar, a cada estado da base de configurações, os efeitos dos multipletos atômicos. Argumentamos ainda que estes últimos são necessários para descrever os efeitos da anisotropia da interação coulombiana sobre os espectros experimentais.

No Capítulo 6, apresentamos os resultados obtidos, tanto teóricos como experimentais, para os compostos aqui estudados. Em particular, mostramos que o composto  $\text{SrCoO}_3$  apresenta um caráter metálico e justificamos que isto está associado à população dos estados  $t_{2g}$  e  $e_g$  próximos ao nível de Fermi. Além disso, verificamos que através dos espectros de fotoemissão de banda de valência e de absorção de raios X no nível  $\text{Co } 2p$  que os efeitos de correlação eletrônica contribuem para que o estado do sistema seja ferromagnético, com um estado de spin intermediário. Calculamos também o momento magnético médio associado e verificamos que ele está de acordo com a literatura. No caso do composto  $\text{LaCoO}_3$ , verificamos através do espectro de fotoemissão de  $\text{Co } 2p$  que há efeitos de correlação eletrônica acentuados para o composto. A observação do comportamento essencialmente monotônico apresentado pelo espectro de banda de valência, quando comparada à densidade de estados calculada, permitirá que possamos inferir que o composto possui um caráter metálico. Embora tal resultado esteja em desacordo com os resultados obtidos na literatura, revelando as limitações do método GGA para compostos de metais de transição com larguras de banda curtas, argumentamos que o método fornece resultados coerentes para o estado de spin do sistema. De fato, mostramos que o estado fundamental do sistema é de *spin baixo*. Verificamos ainda que, através de argumentos baseados no espectro de fotoemissão de banda de valência e de absorção de raios X no nível  $\text{O } 1s$  o estado de spin intermediário é acessível e estável para uma transição de fase magnética. Entretanto, expandiremos nossa discussão ao apresentarmos os cálculos dentro do modelo de cluster para as três configurações de spin de cada composto. Tendo-se então os pesos espectrais calculados, efetuaremos uma análise mais completa dos resultados experimentais, avaliando quais estados dentro do método de interação de configurações possuem maior população eletrônica, fato este que nos conduzirá à conclusão de que os estados fundamentais de ambas as cobaltitas são preponderantemente formados de estados possuindo considerável covalência entre o metal de transição e os oxigênios ligantes. Com efeito, discutiremos que tal resultado é corroborado pelo aparecimento dos satélites de transferência de carga nos espectros de fotoemissão e absorção. Finalmente, a comparação entre os cálculos do modelo de cluster nos estados de remoção e adição permitirão que consigamos atestar quais são os estados de spin nos compostos. Reservamos o Capítulo 7 para tecer-

mos nossas considerações finais, bem como apresentar os nossos planejamentos para linhas futuras de pesquisa.



## Capítulo 2

# Propriedades Físicas

Os compostos de interesse deste trabalho, referentes à série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , fazem parte de uma grande classe de componentes em química: os denominados *compostos de coordenação* ou simplesmente *complexos* [29], termos estes ambos instaurados no final do século XIX para distinguir os compostos ditos de primeira ordem, formados apenas por átomos, daqueles outros de ordem superior, constituídos essencialmente de combinações de moléculas. Dentre alguns exemplos dessa grande categoria de compostos citamos aqueles de natureza organometálica, como a cisplatina  $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)$ , os íons  $\text{Fe}^{2+}$  cercados de nitrogênio na hemoglobina, os íons magnésio no anel aromático heterocíclico da clorofila, etc, como também os sistemas origem inorgânica, *e.g.*, as manganitas, os rutenatos e as cobaltitas. Além das propriedades de simetria molecular que os caracterizam, esses compostos de coordenação são conhecidos na literatura pelo isomerismo que apresentam, pelo alto nível de covalência das ligações químicas e, particularmente, pelo seu magnetismo [29]. Com efeito, a busca pela compreensão dos mecanismos fundamentais que dão origem a tão variada série de fenômenos físicos e químicos configura-se como um tema atual de pesquisa.

Assim o sendo, no presente capítulo falaremos sobre as propriedades físicas e químicas fundamentais da série de interesse deste trabalho, enfatizando principalmente as questões estruturais, elétricas e magnéticas dos compostos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$ . Por outro lado, reservaremos mais aprofundada digressão a respeito das ligações químicas que constituem esses complexos para o capítulo subsequente, no qual investigaremos como a simetria (representação de grupo) cristalográfica envolvida afeta a formação dos orbitais moleculares.

## 2.1 Propriedades Estruturais

Em termos moleculares, os compostos sob nossa investigação são cobaltitas do tipo  $A\text{CoO}_{3-\delta}$ , onde  $A = \text{La}, \text{Sr}$  e  $\delta$  é um fator não-estequiométrico característico, que reflete a ausência de átomos de oxigênio, caracterizando, assim, a existência de defeitos na rede. Tais sistemas possuem uma estrutura cristalográfica do tipo *perovskita*, como mostra a figura 2.1. Nessa situação, os cátions de cobalto estão cercados por octaedros formados de íons de oxigênio. Tais octaedros são unidos pelos vértices de tal forma que os íons  $\text{La}^{3+}, \text{Sr}^{2+}$  estão localizados entre os interstícios formados. É possível verificar ainda que o cátion  $A$  pode ser inscrito dentro de uma célula unitária de corpo centrado na qual os íons  $B$ , representando o metal de transição, ocupam os seus vértices, enquanto que os oxigênios ocupam a metade da distância entre íons  $B$  numa mesma aresta da célula. Para mais detalhes sobre as perovskitas, sugerimos a leitura do material de Johnsson e Lemmens [30].

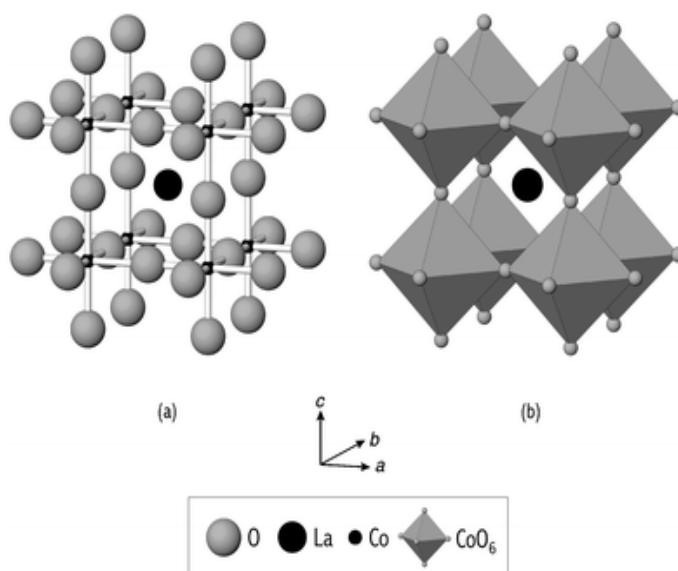


Figura 2.1: Estrutura cristalográfica para o composto  $\text{LaCoO}_3$  exibindo (a) as posições atômicas na célula unitária e (b) os octaedros  $\text{CoO}_6$  contendo em seus interstícios centrais os cátions  $\text{La}^{3+}$  (ou  $\text{Sr}^{2+}$  para a cobaltita  $\text{SrCoO}_3$ ). No centro de cada octaedro encontramos os íons cobalto. A estrutura de perovskita é em geral cúbica quando o ângulo  $\text{Co} - \text{O} - \text{Co}$  é igual a  $180^\circ$  e romboédrica quando este é menor do que  $180^\circ$ . Figura extraída de *Mark S. D. Read et al., J. Mater. Chem., 10, 2298 (2000)* [31].

De acordo com os dados mais recentes, obtidos mediante o emprego da técnica de difração de raios X (XRD) [33], o composto  $\text{SrCoO}_3$  possui uma estrutura de perovskita cúbica com parâmetro de rede estimado em  $a = 3,8292\text{\AA}$ , compatível com o grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ . Por outro lado, no

caso do composto  $\text{LaCoO}_3$ , as evidências experimentais [34, 35, 36] mostram que ele tem estrutura cristalográfica compatível àquela da perovskita pseudo-cúbica, com uma leve distorção espacial do tipo romboédrica ao longo da direção cristalográfica  $[111]$ , conforme exibido na Figura 2.2, sendo que os octaedros  $\text{CoO}_3$  são levemente “esticados” nessa direção, preservando, no entanto, sua forma geral. Como consequência, o grupo espacial ao qual essa cobaltita pertence é o  $R\bar{3}c$ , sendo seu parâmetro de rede estimado em  $a = 5.3778\text{\AA}$ .

No tocante aos aspectos estruturais das estruturas do tipo perovskita, a orientação relativa entre os octaedros bem como as distorções espaciais são ambos determinados em função raio iônico (dito também *raio de Shannon*) [37] do elemento A, sendo governados, pelo *fator de tolerância de Goldschmidt*

$$G = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2}(r_B + r_0)}, \quad (2.1)$$

onde  $r_A$  é o raio iônico associado aos cátions  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  enquanto  $r_B$  e  $r_0$  denotam, respectivamente, os raios iônicos do metal de transição (em nosso caso, o cobalto) e dos oxigênios. Quando  $G \sim 1$  temos essencialmente uma estrutura cúbica (como no caso do composto  $\text{SrCoO}_3$ ), o que implica em um ângulo  $\text{Co} - \text{O} - \text{Co}$  igual a  $180^\circ$  (Figura 2.1). Por outro lado, conforme o raio iônico  $r_A$  decresce em valor, os octaedros passam a exibir considerável inclinação (Figura 2.2), conferindo-lhes uma estrutura cristalográfica do tipo ortorrômbica, sendo agora o ângulo  $\text{Co} - \text{O} - \text{Co}$  menor do que  $180^\circ$ .

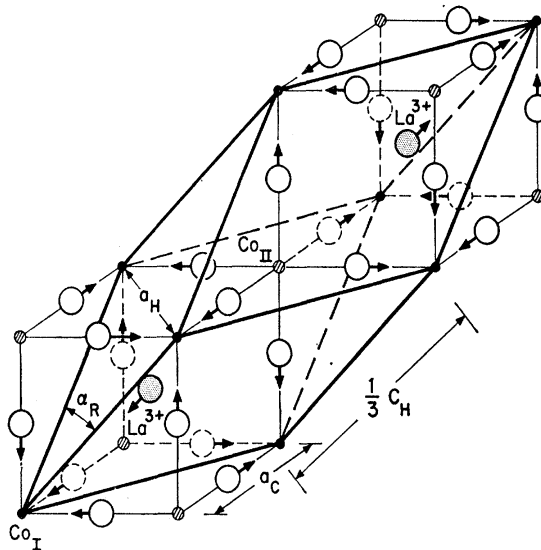


Figura 2.2: Distorção espacial na estrutura cristalográfica do composto  $\text{LaCoO}_3$ . Nesta situação, o fator de tolerância de Goldschmidt  $G$  é menor do que a unidade. Figura extraída de *J. B. Goodenough et al., Les Oxydes des Métaux de Transition, Gauthier-Villars Éditeur (1973)* [32].

## 2.2 Propriedades Eletrônicas e Magnéticas

Como mencionamos anteriormente, na introdução deste trabalho, os óxidos de metais de transição exibem propriedades eletrônicas e magnéticas muito interessantes e variadas, apresentando desde transições metal-isolante provenientes da forte correlação eletrônica entre os elétrons  $d$  e os ligantes oxigênio, assim como mudanças da fase magnética induzidas pelo aumento da temperatura. Desse modo, como o nosso objetivo principal é compreender a estrutura eletrônica da série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , convém averiguarmos alguns resultados da literatura correspondentes aos compostos que a definem.

### 2.2.1 $\text{SrCoO}_3$

Duas grandezas físicas que são de grande interesse na avaliação do comportamento elétrico e magnético de um material são a resistividade e a magnetização, respectivamente. Em particular, do ponto de vista experimental é conveniente observar a resposta da magnetização quando aplicamos um campo externo na amostra, assim como a resistividade desse material se comporta em função da temperatura. Desse modo, encontramos na Figura 2.3, extraída de um artigo recente [33], o comportamento das grandezas acima descritas para um cristal simples de  $\text{SrCoO}_3$ .

Na Figura 2.3(a) (gráfico da esquerda) encontramos a variação da magnetização do monocristal de  $\text{SrCoO}_3$  com a temperatura. As medidas foram obtidas pelos autores na situação em que um campo externo de 0,5 T é aplicado segundo as direções cristalográficas [100], [110] e [111]. É possível observar que o maior valor obtido da magnetização corresponde à direção [111]. Além disso, é possível observar também a transição para um ordenamento ferromagnético para uma temperatura crítica de 305 K. Por outro lado, a observação das curvas de magnetização numa temperatura de 2 K (Figura 2.3 da direita) nos indica também o crescimento da magnetização com o aumento do campo (ver o *inset* da figura), sendo que o maior valor do momento magnético observado ocorre na direção [1, 1, 1], em concordância com a Figura 2.3(a).

Passando agora para a Figura 2.3(b), podemos observar que o composto  $\text{SrCoO}_3$  possui uma resistividade que passa a decrescer monotonicamente com a diminuição da temperatura. De fato, na região abaixo de 80 K podemos identificar que a resistividade varia proporcionalmente a  $T^2$  (ver o *inset* da Figura 2.3 (b)), sendo esta uma característica típica de sistemas metálicos. As diferenças obtidas para as amostras A e B de monocristais do composto  $\text{SrCoO}_3$ , segundo os autores, são atribuídas a microfissuras formadas pelo tratamento a alta pressão utilizado em sua preparação.

Finalmente, a Figura 2.3(c) exhibe a magnetoresistência calculada para as amostras A (curva em

negrito) e B (pontos vermelhos). Com efeito, observa-se uma região de magnetorresistência negativa para diversos valores da temperatura, sendo que ela decresce monotonicamente conforme a temperatura é aumentada. O aparecimento da magnetorresistência negativa, por sua vez, está associado basicamente à supressão do espalhamento de spin. Além disso, o momento magnético médio calculado para os monocristais de  $\text{SrCoO}_3$  é de  $2,5\mu_B/\text{Co}^{4+}$ , revelando, por conseguinte, o comportamento ferromagnético do material.

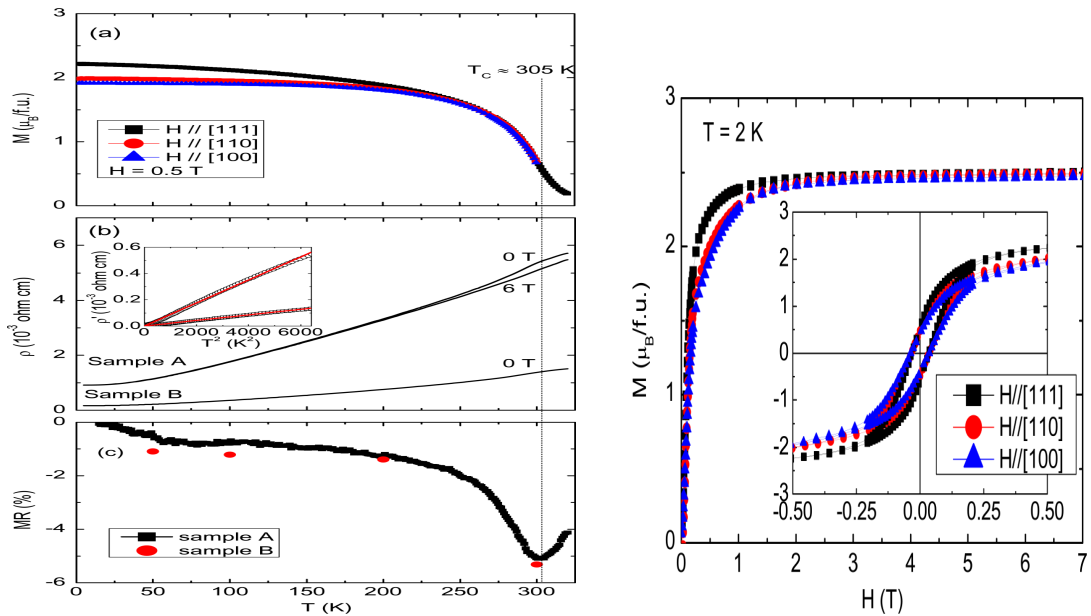


Figura 2.3: **Esquerda** - Dependência com a temperatura das propriedades magnéticas e de transporte para um cristal de  $\text{SrCoO}_3$ . De cima para baixo, (a) Magnetização medida para três direções distintas de um campo aplicado de 0,5 T. (b) Resistividade em função da temperatura medida para uma orientação desconhecida (amostra A) e outra com corrente elétrica paralela ao plano [100] (amostra B). O *inset* exhibe a dependência em  $T^2$  da resistividade para temperaturas abaixo de 80 K. Os círculos abertos representam os dados experimentais enquanto que as linhas vermelhas denotam os  *fittings* realizados. (c) Magnetoresistência em função da temperatura. **Direita** - Variação da magnetização do monocristal de  $\text{SrCoO}_3$  com o campo magnético externo aplicado e medida a uma temperatura de 2 K. O *inset* indica a ampliação da região para valores baixos do campo. Dados extraídos de *Y. Long et al, J. Phys.: Condens. Matter*, 23, 245601 (2011).

A formação dos estados magnéticos no composto  $\text{SrCoO}_3$  é bastante debatida na literatura. De acordo com os resultados mais bem aceitos [38, 39], o magnetismo observado adviria do fato de que os íons  $\text{Co}^{4+}$  estariam numa configuração de *spin intermediário* ( $S = 1$ ). Todavia, tal conclusão está

em desacordo com alguns dados experimentais [40, 41], os quais sugerem que os íons  $\text{Co}^{4+}$  estariam, de fato, num estado *spin baixo* ( $S = 0$ ). Desse modo, um dos objetivos deste trabalho é justamente compreender e estudar a formação dos estados de spin no  $\text{SrCoO}_3$ . Para atingirmos tal fim, entretanto, utilizaremos medidas de fotoemissão e absorção de raios X, no que tange às técnicas experimentais, comparadas com cálculos teóricos dentro da teoria do funcional de densidade e do chamado modelo de cluster (ver capítulo 4) para descrevermos a estrutura eletrônica desse composto.

## 2.2.2 $\text{LaCoO}_3$

Novamente, é conveniente observarmos o comportamento da resistividade e da magnetização para obtermos uma visão mais específica das características eletrônicas e magnéticas no composto  $\text{LaCoO}_3$ .

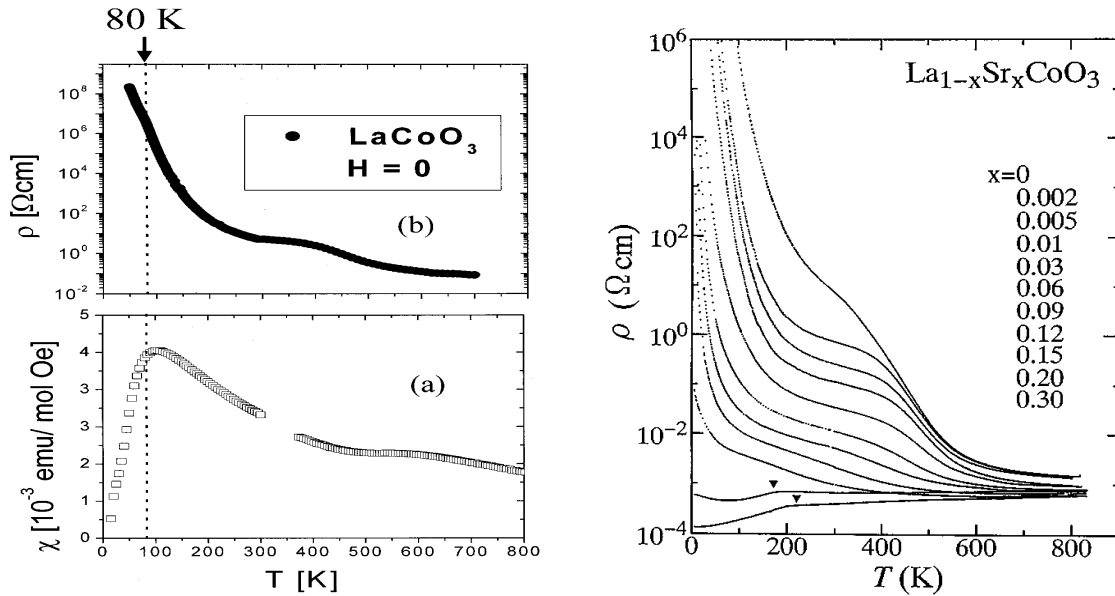


Figura 2.4: Dependência com a temperatura das propriedades magnéticas e de transporte para o composto de  $\text{LaCoO}_3$ . **Esquerda:** (a) Susceptibilidade magnética DC e (b) resistividade elétrica do composto. Os dados da resistividade elétrica foram obtidos na ausência de um campo magnético externo, enquanto que os dados da susceptibilidade magnética foram determinados para  $H = 50$  kOe. **Direita:** Variação da resistividade elétrica do complexo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  para diversos níveis de dopagem. Em ambos os gráficos é possível perceber a transição de estado de spin numa temperatura  $\sim 100$  K. Gráficos extraídos, respectivamente, de *S. English et al., Phys. Rev. B., 65, 220407, (2002)* e *A.Fujimori et al., Rev. Mod. Phys., 70, 1039 (1998)*.

A Figura 2.4 exhibe as propriedades de transporte e magnéticas desse composto, bem como a de-

pendência com a substituição química da resistividade elétrica conforme os íons Sr são incluídos no sistema. Na Figura 2.4(a) encontramos a variação da susceptibilidade magnética DC com o aumento da temperatura. A partir de uma análise criteriosa desse gráfico, observamos que a susceptibilidade magnética para o composto é consideravelmente baixa a temperaturas abaixo de 100 K, tendendo assintoticamente a zero quando  $T \rightarrow 0$ . Por outro lado, na temperatura crítica de  $\sim 80$  K verificamos que a susceptibilidade magnética atinge um valor máximo, decrescendo, em seguida, monotonicamente, até que em  $\sim 500$  K observamos a presença de uma anomalia indicada pelo ligeiro acréscimo da susceptibilidade. No caso do pico  $\sim 80$  K, é costume atribuí-lo à transição de estado de spin na qual o sistema, inicialmente não magnético, passa para um estado magnético.

É sabido que o estado fundamental do sistema possui íons  $\text{Co}^{3+}$  na configuração eletrônica  $3d^6$ , sendo que o estado de spin resultante da configuração é do tipo *spin baixo* ( $S = 0$ ). Essa configuração de spin é alcançada pelo fato de que os orbitais  $t_{2g}$  do composto, formados a partir da remoção parcial da degenerescência dos orbitais  $3d$  do metal de transição quando o octaedro ao seu redor é constituído, estão completamente preenchidos, enquanto que os orbitais  $e_g$  estão vazios. Com efeito, conforme a temperatura do material é aumentada, a sua susceptibilidade magnética passa a crescer também, sendo que a  $\sim 80$  K ocorre a transição de estado de spin, isto é, alguns elétrons que estavam inicialmente nos orbitais  $t_{2g}$  passam agora a ocupar alguns orbitais  $e_g$ , caracterizando, porquanto, a transição de estado de spin induzida pelo aumento da temperatura. Não obstante, a natureza do estado magnético final atingido, se é um *spin intermediário* ou um *spin alto*, continua controversa.

Certamente o leitor poderia argumentar no presente ponto que nada impede, *a priori*, que os elétrons estejam dispostos numa configuração inicial de *spin intermediário* ou *spin alto*, caso consideremos a distribuição dos mesmos nos orbitais atoômicos do metal de transição segundo as regras de Hund; todavia, o composto  $\text{LaCoO}_3$  é conhecido por exibir uma energia de campo cristalino  $10Dq$  consideravelmente alta, a qual entra em competição com a energia típica  $J$  do acoplamento de Hund [20]. Através então de uma análise do *diagrama Tanabe-Sugano* para a configuração  $3d^6$  do metal de transição, observa-se que o estado magnético será de *spin baixo* para  $10Dq > J$ . Remetemos o leitor ao capítulo 3 de nosso trabalho para compreender melhor a competição entre o campo cristalino e o acoplamento de Hund.

Embora muito progresso já se tenha alcançado na caracterização dos estados de spin no  $\text{LaCoO}_3$ , através, por exemplo, da resposta do sistema a tensões biaxialmente aplicadas (fornecendo um estado fundamental ferromagnético estável; ver [44]) assim como a observação de efeitos de vidro de spin (*spin glass*) e super-paramagnetismo (em nanopartículas)[45] no complexo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , para  $0,05 \lesssim x \lesssim$

0,2, a natureza do estado final alçado pelo composto ao atingir a temperatura de 100 K não está bem elucidada. Por conseguinte, outro objetivo de nosso trabalho converte-se em analisar essa problemática, buscando se ter maior compreensão sobre a forma dessa transição de fase magnética.



## Capítulo 3

# Estados de Spin

Um dos objetivos deste trabalho é estudar o comportamento eletrônico e a formação dos estados magnéticos nos compostos da série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Para tanto, é conveniente estudarmos de maneira geral a formação dos estados de spin nos sistemas contendo elétrons  $d$ , sendo de nosso particular interesse o estudo dos sistemas que apresentem simetria octaédrica. Com efeito, no presente capítulo desenvolveremos as ferramentas necessárias à compreensão da constituição dos estados de spin em nossos óxidos, ferramentas tais como o mecanismo de troca coulombiano, que favorece o aparecimento de estados de spin alto, a teoria do campo cristalino, cujos efeitos podem até mesmo favorecer a formação de estados de spin baixo, e a constituição dos orbitais moleculares, os quais nos permitirão entender, nos capítulos subsequentes, por exemplo, como que a transferência de carga entre os átomos ligantes e o metal de transição influencia as propriedades eletrônicas e magnéticas dos óxidos que estudamos neste trabalho.

### 3.1 Interações de Troca

Comentamos na Introdução que os primeiros estudos referentes à importância das correlações eletrônicas nos sistemas de elétrons  $d$  iniciaram-se com as observações de de Boer e Verwey [7] a respeito da natureza do estado isolante no composto NiO. Peierls [8], buscando interpretar os resultados, atribuiu à repulsão coulombiana entre os elétrons nas bandas  $3d$  parcialmente preenchidas a possível fonte desse comportamento.

De fato, na teoria de bandas usual considera-se que os estados dos elétrons são fortemente delocalizados, permitindo, por exemplo, que o sólido seja tratado como um *gás de elétrons* que esteja tanto mergulhado num meio homogêneo e positivamente carregado, como no modelo *jellium*, ou envolvido por uma rede rígida de íons positivamente carregados. Com efeito, utilizando-se a *aproximação de um*

*elétron*, isto é, desprezando-se a interação entre os elétrons individuais, de forma que o problema de muitos corpos se desacopla em problemas de um único corpo, e incluindo-se, de maneira aproximada, partes da interação elétron-elétron, como na *teoria de Hartree-Fock* [46], é possível obter a estrutura de bandas do sólido, sendo que os estados magnéticos resultarão do eventual desdobramento entre as bandas.

Por outro lado, no caso dos óxidos de metais de transição é sabido que as bandas formadas decorrem principalmente da interpenetração de dois orbitais  $d$  do metal de transição com dois íons adjacentes, sendo que a largura de banda, nessa situação, é compatível com a localização dos elétrons (para mais detalhes a respeito disso, ver a introdução de [43]). Por conseguinte, os estados magnéticos poderão ser estudados tanto através de cálculos *ab initio*, como a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), embora não descrevam de forma precisa as correlações eletrônicas no sistema, ou através de *hamiltonianos-modelos*, como o *modelo de cluster*, os quais não somente descrevem mais acuradamente as correlações mas também levam explicitamente em conta a localização dos elétrons (referimos o leitor ao Capítulo 5 deste trabalho para uma apresentação sucinta dos métodos DFT e do modelo de cluster). Além disso, eles consideram também a interação intra-atômica dos spins, cujo estado resultante dependerá, entre outros fatores, da intensidade do campo cristalino existente no sítio. Falaremos mais sobre isso adiante.

Para que tenhamos uma maior compreensão sobre a formação dos estados magnéticos nos sistemas contendo metais de transição, será interessante investigarmos, ainda que de forma sucinta, algumas das formas segundo as quais essas interações, denominadas genericamente de *interações de troca* entre elétrons localizados, podem vir a se estabelecer. Porquanto, dedicaremos os parágrafos subsequentes para compreendê-las.

### 3.1.1 Troca Coulombiana

Começaremos nossa discussão efetuando uma digressão sobre o mecanismo de *troca coulombiana*. Como é sabido, o termo de interação elétron-elétron, escrito como

$$\hat{H}_{\text{el-el}} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.1)$$

não depende explicitamente do spin. Entretanto, devido à antisimetria das funções de onda eletrônicas, os autovalores correspondentes a um  $\hat{H}$  que contenha o termo  $\hat{H}_{\text{el-el}}$  dependerão do spin, fato este que, por sua vez, levará à estrutura de multipletos dos átomos (como veremos na Seção 5.7) bem como à *regra de Hund*. Com efeito, para entendermos a origem disso precisaremos entender como a dependência com o spin emerge do cálculo dos autovalores do termo referente à interação coulombiana. Um maneira simples de se fazer isso consiste em considerar um modelo no qual temos dois elétrons que interagem

entre si, estando ambos, entretanto, ligados a uma carga pontual positiva  $Ze$ . De fato, um modelo similar foi adotado por Heitler e London [47], em 1927, para se calcular as propriedades de ligação química do composto  $H_2$ . Nosso tratamento, apresentado nos parágrafos subsequentes, por outro lado, baseia-se em White [12] e [48].

Suponhamos que conhecemos as autofunções do hamiltoniano de um elétron  $\hat{H}_0(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma})$ , onde  $\boldsymbol{\sigma}$  denota os valores do spin do elétron. Esse hamiltoniano consiste basicamente de um termo cinético mais um termo que envolve a interação desse elétron com um potencial externo  $U(\mathbf{r})$ . Caso desconsideremos os efeitos da interação spin-órbita, podemos escrever simplesmente que  $\hat{H}_0(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}) = \hat{H}_0(\mathbf{r})$ . Para levarmos em conta os spins desses dois elétrons, expressamos as autofunções como o produto de uma função orbital  $\varphi_n(\mathbf{r})$  e um espinor  $\eta_\mu(\boldsymbol{\sigma})$ .

O hamiltoniano de dois elétrons será escrito como

$$\hat{H} = \hat{H}_0(\mathbf{r}_1) + \hat{H}_0(\mathbf{r}_2) + \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (3.2)$$

onde assumiremos que a interação elétron-elétron é pequena, em média, quando comparada com  $\hat{H}_0$ , o que nos permite tratá-la como uma perturbação.

Tendo em vista a separabilidade do hamiltoniano (3.2) na ausência da interação elétron-elétron, o terceiro termo do hamiltoniano acima, podemos então escrever suas funções de onda como produtos entre as autofunções orbitais e os espinores de duas componentes para cada elétron. Devido ao princípio de exclusão de Pauli, entretanto, as funções de onda resultantes precisam ser *antisimétricas* sob a troca das partículas. Com efeito, elas devem ser expressas na forma de *determinantes de Slater* normalizados como

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_n(\mathbf{r}_1)\alpha(\boldsymbol{\sigma}_1) & \varphi_n(\mathbf{r}_2)\alpha(\boldsymbol{\sigma}_2) \\ \varphi_m(\mathbf{r}_1)\alpha(\boldsymbol{\sigma}_1) & \varphi_m(\mathbf{r}_2)\alpha(\boldsymbol{\sigma}_2) \end{vmatrix}, \quad (3.3)$$

onde  $\alpha$  denota um espinor (up) de duas componentes. Por conseguinte, a função de onda geral seria uma superposição de determinantes de Slater com a forma apresentada acima. Entretanto, se a interação elétron-elétron é pequena, podemos desconsiderar essa mistura de outros orbitais atômicos e trabalhar com as quatro combinações de spin possíveis para esse sistema de dois elétrons (up-up, up-down, down-up, down-down). Supondo que o elétron 1 possui um estado atômico não degenerado  $\varphi_a$ , com energia  $E_a$ , e que o elétron 2 possui um estado atômico não degenerado e similar  $\varphi_b$ , de energia  $E_b$ , podemos escrever um dos determinantes de Slater como

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(\mathbf{r}_1)\alpha(\boldsymbol{\sigma}_1) & \varphi_a(\mathbf{r}_2)\alpha(\boldsymbol{\sigma}_2) \\ \varphi_b(\mathbf{r}_1)\alpha(\boldsymbol{\sigma}_1) & \varphi_b(\mathbf{r}_2)\alpha(\boldsymbol{\sigma}_2) \end{vmatrix}, \quad (3.4)$$

onde supomos que os dois elétrons têm spin up (por isso usamos o espinor  $\alpha$ ). Por outro lado, se o orbital  $a$  possui uma função de spin down, representada por um espinor de duas componentes  $\beta$ , escrevemos então

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_a(\mathbf{r}_1)\beta(\boldsymbol{\sigma}_1) & \varphi_a(\mathbf{r}_2)\beta(\boldsymbol{\sigma}_2) \\ \varphi_b(\mathbf{r}_1)\alpha(\boldsymbol{\sigma}_1) & \varphi_b(\mathbf{r}_2)\alpha(\boldsymbol{\sigma}_2) \end{vmatrix}. \quad (3.5)$$

Teremos ainda mais duas combinações possíveis, denominadas  $\psi_3$  e  $\psi_4$ , as quais, juntamente das eqs. (3.4) e (3.5) levam a um conjunto ortonormal completo para calcularmos os elementos de matriz do hamiltoniano (3.2). Teremos como resultado

$$H = \begin{bmatrix} E_a + E_b + K_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_a + E_b + K_{ab} & -J_{ab} & 0 \\ 0 & -J_{ab} & E_a + E_b + K_{ab} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_a + E_b + K_{ab} - J_{ab} \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

Diagonalizando a matriz do hamiltoniano obtemos duas soluções, a saber, um *singlete* de energia

$$E_s = E_a + E_b + K_{ab} + J_{ab} \quad (3.7)$$

e um *tripleto* com energia

$$E_t = E_a + E_b + K_{ab} - J_{ab}, \quad (3.8)$$

onde definimos as *integrais de sobreposição* como

$$K_{ab} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 |\varphi_a(\mathbf{r}_1)|^2 \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} |\varphi_b(\mathbf{r}_2)|^2. \quad (3.9)$$

Além disso, escrevemos o chamado *termo de troca direta* ou *termo de troca coulombiano* como

$$J_{ab} = \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \varphi_a^*(\mathbf{r}_1) \varphi_b^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \varphi_b(\mathbf{r}_1) \varphi_a(\mathbf{r}_2). \quad (3.10)$$

Fisicamente, como  $J_{ab}$  representa a autoenergia da distribuição de carga  $e\varphi_a^*(\mathbf{r})\varphi_b(\mathbf{r})$ , ele será um termo positivo. Como consequência,  $E_s > E_t$ , ou seja, o singlete sempre terá maior energia do que o tripleto.

### 3.1.2 Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac

Conforme estudamos na seção anterior, os níveis de energia para um hamiltoniano de dois elétrons reduzem-se essencialmente em dois estados, um singlete e outro tripleto, sendo que o primeiro possui maior energia do que o segundo. É interessante observar que tal efeito decorre essencialmente da antisimetria das funções de onda de dois elétrons e da natureza coulombiana da interação entre eles.

Com efeito, Dirac observou que os autovalores (3.7) e (3.8) podem ser acomodados no hamiltoniano do sistema desde que adicionemos a este uma *interação de troca* consistindo basicamente de produtos entre funções de spin. Nosso objetivo nessa seção é apresentar sucintamente esse resultado.

Para escrevermos essa interação efetiva devemos atentar para o fato de que qualquer matriz quadrada de ordem 2, cujos elementos são formados por números complexos, pode ser expressa como uma combinação linear das *matrizes de Pauli* e da matriz identidade,

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \mathbb{1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.11)$$

De fato, as matrizes de Pauli, juntamente com a identidade, geram todo o espaço das matrizes 2x2 complexas (para mais detalhes, ver Arfken e Weber [49]). Além disso, através do produto direto das matrizes de Pauli é possível construir qualquer espinor de quatro componentes  $\sigma$ ; como exemplo, tomemos o caso em que dois elétrons possuem seus spins descritos pela matriz de Pauli  $\sigma_x$ . Nesse caso, temos

$$\sigma_{1x} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_{2x} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.12)$$

O produto direto será a matriz 4x4

$$\sigma_{1x} \otimes \sigma_{2x} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.13)$$

Utilizando os resultados matemáticos esquematizados acima, é possível mostrar que o termo adicional no hamiltoniano que produzirá uma *base espinorial* condizente com as energias dos estados singlete e tripleto será

$$\hat{H}_{\text{Heisenberg-Dirac}} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad (3.14)$$

onde os spins  $\mathbf{S}_i$ ,  $i = 1, 2$ , são escritos como funções dos espinores de quatro componentes  $\sigma_i$ . O hamiltoniano acima é conhecido historicamente como *hamiltoniano de Heisenberg-Dirac*, sendo que o parâmetro  $J$  é escrito em função das energias dos estados singlete e tripleto como  $E_s - E_t$ . Em particular, se  $J > 0$  obtemos uma interação *ferromagnética*.

### 3.1.3 Outros Mecanismos de Troca

Quando se estuda o ordenamento magnético de longo alcance devido à interação entre os momentos magnéticos locais, observa-se que a energia de interação caracterizada através do termo de troca de

Heisenberg-Dirac se afigura como o método mais simples de descrição das propriedades magnéticas de um material. Todavia, compete-nos ressaltar que existem diversos outros mecanismos de troca mais completos e, naturalmente, mais complexos, quando há interesse de se investigar o magnetismo de sistemas fortemente correlacionados.

Um mecanismo muito utilizado para óxidos de metais de transição é aquele *dadupla troca*. Como exemplo, tomemos o caso das manganistas  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ ; nessa situação, os íons Mn podem possuir valência tanto  $\text{Mn}^{3+}$ , com 4 elétrons no nível  $3d$  (levando a um estado com spin eletrônico  $S = 2$ ), ou um estado  $\text{Mn}^{4+}$  contendo 3 elétrons  $3d$ , com spin total  $S = 3/2$ . Tais situações são exibidas na Figura 3.1 (a). Para ambos os casos, os íons do metal de transição possuem orbitais  $t_{2g}$  (simetria correspondente aos orbitais degenerados  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ; falaremos mais sobre ela na Seção 3.2) ocupados com elétrons segundo uma dada direção de spin, em conformidade com a chamada *Primeira Regra de Hund* (ver Subseção 3.1.4); para o íon  $\text{Mn}^{3+}$  teremos um elétron a mais, ocupando a simetria  $e_g$  (ver Seção 3.2) que está acoplado ferromagneticamente com o spin  $t_{2g}$   $S = 3/2$  segundo a Primeira Regra de Hund.

Para que exista um *hopping* efetivo do elétron  $e_g$  para um sítio  $\text{Mn}^{4+}$  é necessário que esse íon possua seus elétrons  $t_{2g}$  distribuídos de tal forma que eles sejam paralelos aos elétrons  $t_{2g}$  referentes ao íon vizinho, como mostrado na Figura 3.1 (a); caso contrário, o *hopping* será proibido pela regra de Hund (Figura 3.1 (b)). Esse efeito do alinhamento dos spins pode ser descrito por uma *integral de transferência efetiva*  $T_{\text{ef}}$  que dependa do ângulo  $\theta$  entre os spins  $t_{2g}$ . Podemos escrevê-lo como

$$T_{\text{ef}} = T \text{sen} \left( \frac{\theta}{2} \right),$$

onde  $T$  é a integral de transferência descrevendo o *hopping*. Quando  $\theta = \pi$ , isto é, se os spins são anti-paralelos, a integral de transferência se anula e o *hopping* não pode ocorrer.

Como consequência da descrição acima, haverá, por conseguinte, uma espécie de competição entre a energia cinética dos elétrons de condução  $e_g$  com a troca intra-atômica existente devido à regra de Hund (ver Subseção 3.1.4), sendo que o ferromagnetismo ocorrerá somente se a troca intra-atômica for grande quando comparada com a largura de banda  $e_g$ . De fato, Potze [100] sugere que o mecanismo de dupla troca seria justamente o responsável pela estabilização do estado de spin intermediário (SI; falaremos mais sobre ele na Seção 3.3) no sistema  $\text{SrCoO}_3$ ; como veremos em nossos resultados experimentais, no Capítulo 6, tal hipótese é favorável, tendo em vista a baixa largura de banda que obteremos para o referido composto.

Existem outros mecanismos, como a *supertroca*, proveniente da interação de íons magnéticos vizinhos através das “pontes” entre eles estabelecidas por meio dos oxigênios ligantes; a *interação RKKY* para sistemas metálicos em que os momentos magnéticos permanecem localizados, como nos terras

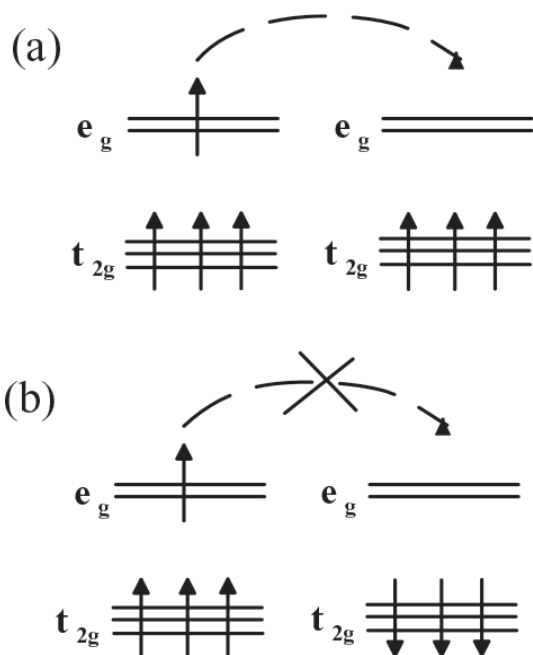


Figura 3.1: Representação esquemática do mecanismo de dupla-troca. Em (a), o *hopping* é permitido devido ao fato de que os spins dos elétrons  $t_{2g}$  são paralelos entre si. O mesmo não acontece em (b), onde a transição é proibida pela regra de Hund. Figura extraída da nota de aula de C. Lacroix em *E. Beaurepaire, Magnetism: A Synchrotron Radiation Approach, Springer (2006)* [51].

raras, entre outros. O leitor interessado é direcionado às referências [12, 48, 51] para obter mais informações.

### 3.1.4 Interação de Troca Intra-Atômica e a Regra de Hund

Até o presente momento, discutimos a respeito das interações de troca de natureza *interatômica*, isto é, situações nas quais as interações envolviam dois ou mais átomos em sítios distintos, como no caso da troca coulombiana. Entretanto, para os sistemas contendo elétrons  $d$  é sabido que as interações de ordem *intra-atômica* são igualmente importantes e relevantes para a caracterização das propriedades dos sistemas contendo metais de transição. Desse modo, dedicaremos a presente seção para tratarmos, em linhas gerais, a respeito desse tema.

Friedrich Hund [54], ao estudar os espectros experimentais dos átomos de metais de transição, publicou um artigo, em 1925, no qual ele descrevia um conjunto de regras básicas que descreviam como os elétrons ocupavam os diversos subníveis de energia dentro de uma camada eletrônica. Tais regras, conhecidas hoje, em seu conjunto, como *regras de Hund*, fornecem os princípios básicos para se preencher

os níveis de energia dos átomos multieletrônicos isolados.

Consideremos um sistema formado por  $N$  elétrons num nível atômico contendo uma degenerescência  $2l + 1$ ; as regras de Hund são então expressas da seguinte forma:

- **Primeira Regra** - Para uma dada configuração eletrônica, o termo que corresponderá à menor energia será aquele para o qual o momentum angular total de spin,  $S$ , é maximizado.
- **Segunda Regra** - Para uma dada multiplicidade  $2S + 1$ , o termo de menor energia será aquele para o qual o momentum angular orbital total  $L$  é maximizado.
- **Terceira Regra** - Para um dado termo, o menor valor do momentum angular total  $J = |L - S|$  deve ser escolhido se  $N < 2l + 1$ ; caso contrário, o maior valor de  $J$  deve ser escolhido se  $N > 2l + 1$ . O estado resultante será aquele de menor energia.

Para entendermos um pouco melhor a aplicabilidade das regras de Hund, especialmente a primeira, aquela de maior importância entre as três, consideremos o caso dos elétrons  $d$ . Nessa situação, temos  $l = 2$  e serão  $2 \cdot (2) + 1 = 5$  os orbitais degenerados, com  $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ . A primeira regra de Hund nos informa que os elétrons preencherão primeiro os níveis com spins paralelos. Caso tenhamos, por exemplo, quatro elétrons, cada um deles ocupará, separadamente, um subnível de energia; com efeito, o momentum angular total de spin será  $S = 4 \cdot (1/2) = 2$ . Este será o spin máximo permitido para um sistema com quatro elétrons  $d$ .

Fisicamente, as regras de Hund são usualmente associadas à minimização da interação coulombiana entre os elétrons. Mais especificamente, o preenchimento dos níveis de energia de um átomo multieletrônico dependerá essencialmente da forma com a qual os spins dos elétrons se acomplam aos diferentes valores do momentum angular orbital (acoplamento spin-órbita). Por instância, consideremos um conjunto de elétrons que ocupam uma camada eletrônica semi-preenchida de um átomo; o hamiltoniano do sistema poderá ser escrito como

$$\hat{H} \approx \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \quad (3.15)$$

onde  $\hat{H}_0$  é o hamiltoniano contendo as energias cinéticas dos elétrons e a interação destes com o potencial central positivo do núcleo e

$$\hat{H}_1 = \sum_{i < j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_i U_i(r); \quad (3.16)$$

$$\hat{H}_2 = \sum_i \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} (\partial_r V(r)) \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i. \quad (3.17)$$



Em termos físicos,  $\hat{H}_1$  representa um potencial coulombiano residual entre os elétrons (com os  $U_i$ 's determinados através do método de Hartree-Fock) e  $\hat{H}_2$  é o termo do acoplamento spin-órbita. Ambos os termos podem ser tratados como perturbações do hamiltoniano  $\hat{H}_0$ , sendo que:

- **Caso  $\hat{H}_1 \gg \hat{H}_2$**  - Para elementos leves, podemos obter primeiro os autoestados do hamiltoniano  $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$  e então tratar  $\hat{H}_2$  como uma perturbação. Isto leva ao chamado **acoplamento LS** ou **acoplamento de Russell-Saunders**.
- **Caso  $\hat{H}_2 \gg \hat{H}_1$**  - Esta situação ocorre para átomos pesados, ou átomos leves altamente ionizados, nos quais os elétrons estão se movendo com velocidades elevadas e os efeitos relativísticos, como a interação spin-órbita, são mais relevantes. O acoplamento resultante é chamado então de **acoplamento jj**.

No caso do acoplamento  $LS$ , o momentum angular total  $\mathbf{J}$  é escrito como

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}; \quad (3.18)$$

por conseguinte, é possível mostrar que o estado fundamental do sistema multieletrônico será descrito segundo as regras de Hund, sendo que, fisicamente, (i) a primeira regra leva à redução da energia de interação coulombiana, pois a maximização de  $S$  levará a função de onda de spin a ser a mais simétrica possível, ao passo que a função de onda espacial tenderá a ser a mais antisimétrica possível; (ii) a maximização de  $L$ , após definir-se a multiplicidade  $2S + 1$ , tenderá a manter os elétrons afastados e (iii) a separação das energias segundo valores diferentes de  $J$  advém do tratamento de  $\hat{H}_2$  como uma perturbação (estrutura fina do átomo), sendo que o teorema de Wigner-Eckart garantirá que  $J$  é mínimo quando  $N < 2l + 1$  e máximo se  $N > 2l + 1$ .

Segundo o formalismo acima, os níveis eletrônicos de um átomo serão denotados, numa notação espectroscópica, através de seus respectivos valores do momentum angular total  $J$  e da multiplicidade  $S$  do spin total. A notação adotada é  $^{2S+1}L_J$ , sendo ela denominada *símbolo de termo de Russel-Saunders*. Veremos um pouco mais sobre ela mais adiante, quando falarmos das simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$  num complexo contendo metais de transição.

O acoplamento dos elétrons através das regras de Hund, particularmente a primeira, favorecerá a existência de uma interação de troca intra-atômica (dita, por essa razão, *interação de troca de Hund*) que levará a um estado ferromagnético [55]; podemos escrever o hamiltoniano dessa interação, dentro de uma teoria de campo médio, como

$$\hat{H}_{\text{Hund}} \sim -J_H \sum_{\alpha \neq \beta} \left( \frac{1}{2} + 2\mathbf{S}_{i\alpha} \cdot \mathbf{S}_{i\beta} \right) + \text{const.}, \quad (3.19)$$

onde  $i$  denota o sítio do metal de transição dentro da rede,  $\mathbf{S}_{i\alpha(\beta)}$  descreve o spin do elétron no sítio  $i$  com número quântico orbital  $\alpha(\beta)$ , enquanto o termo  $J_H$  representa a *energia de troca* pela interação de Hund. Rigorosamente falando, a teoria de campo médio não oferece a forma exata de  $J_H$ ; para determiná-lo, precisamos utilizar um hamiltoniano modelo bem mais complicado, porém mais completo, que leve em conta as simetrias do composto que contém o metal de transição. Não comentaremos dele aqui; referimos o leitor ao trabalho de Georges [56] para uma descrição mais detalhada. Desse modo, apenas apresentamos, sem demonstração, a forma do termo  $J_H$ , sendo ele expresso como

$$J_H = \int \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \varphi_m^*(\mathbf{r})\varphi_{m'}^*(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_{m'}(\mathbf{r})\varphi_m(\mathbf{r}'); \quad (3.20)$$

cabe aqui destacar sua semelhança com o a expressão (3.8) obtida no caso da troca coulombiana.

Para entendermos o papel que  $J_H$  assume na remoção das degenerescências nos níveis de energia de um composto contendo um metal de transição, bem como sua relação com os estados de spin formados, precisaremos antes investigar como o ambiente químico ao redor do íon de metal de transição afeta os níveis de energia deste. Faremos isso na seção subsequente.

## 3.2 Teoria do Campo Cristalino

Verificamos, até o momento, que os efeitos de ferromagnetismo surgem naturalmente da antisimetria das funções de onda dos elétrons quando estes interagem através da interação coulombiana. De fato, averiguamos que o hamiltoniano, quando representado segundo uma base apropriada de funções de onda orbitais acopladas a espinores de duas componentes, admite duas soluções distintas, ditas, um estado singleto não-magnético, o qual chamaremos de *estado de spin baixo* (SB), e outro, tripleto, que denominaremos de *estado de spin alto* (SA). Como vimos, é necessário assumir que essas funções de onda orbitais sejam relativamente estreitas espacialmente, de tal forma que os elétrons possam ser tratados como localizados.

No caso dos óxidos de metais de transição, a situação torna-se um pouco mais complexa e requer a nossa análise. De um lado, é sabido que as funções de onda  $d$  são delocalizadas (ver Fulde [53] para obter uma descrição detalhada desse fato), como no caso dos metais na teoria de bandas obtida dentro da aproximação de um elétron. Por outro lado, porém, embora o raio relativo dos orbitais  $3d$  seja tão grande quanto, por exemplo, o orbital  $4s$ <sup>1</sup>, a anisotropia dos orbitais  $3d$  faz com que a interpenetração entre

---

<sup>1</sup>O leitor encontrará em Schimka [52] uma comparação teórica, estimada através da teoria do funcional de densidade, entre os parâmetros de rede, as energias coesivas e os volumes atômicos para diferentes espécies de metais alcalinos, metais alcalinos terrosos e metais de transição.

dois orbitais adjacentes, pertencentes a íons do metal de transição em sítios vizinhos, seja relativamente pequena quando comparada ao valor do parâmetro de rede do cristal; com efeito, a largura de banda dos sistemas contendo elétrons  $d$  torna-se menor do que aquela apresentada pelos metais alcalinos, nos quais a interpenetração envolve tipicamente orbitais  $s$  e  $p$ . Além disso, devido a hibridização dos orbitais  $3d$  do metal de transição com os orbitais  $2p$  dos oxigênios ligantes, haverá também uma transferência de carga nesse processo, sendo ela proveniente da ligação química formada. Por conseguinte, a largura de banda  $d$ , constituída pela hibridização da função de onda  $d$  do metal de transição com a função de onda  $p$  de átomo ligante adjacente, formando uma ponte entre dois metais de transição vizinhos, se torna ainda menor. Desse modo, embora os elétrons  $d$  sejam essencialmente delocalizados, a largura de banda a eles associada é muito pequena, permitindo-nos, com muito boa aproximação, que tratemos os efeitos de correlação eletrônica como se esses elétrons fossem localizados.

Além dos efeitos decorrentes da hibridização dos orbitais  $d$  com os orbitais  $p$  dos ligantes, é preciso considerar também que nos óxidos de metais de transição a formação das bandas está sujeita à presença de um forte potencial negativo proveniente dos oxigênios que estão ao redor do metal de transição. A esse potencial resultante é dado o nome de *campo cristalino*, sendo ele de extrema importância para o estudo dos aspectos físicos dos compostos de coordenação. Com efeito, o campo cristalino afetará os níveis de energia correspondentes aos orbitais  $d$ , eliminando, segundo a simetria do composto de coordenação considerado, algumas das degenerescências existentes entre eles, afetando também a formação dos respectivos estados magnéticos nesses sistemas. Desse modo, na presente seção dedicaremos os parágrafos seguintes para entendermos como o campo cristalino age sobre os orbitais  $d$ , e qual sua importância para descrevermos os estados de spin nos compostos que estamos investigando nesse trabalho.

### 3.2.1 Efeitos do Campo Cristalino sobre as Funções de Onda $d$

Os primeiros estudos sobre a *teoria do campo cristalino* (sigla CEF, do inglês *Crystal Electrostatic Field*) foram realizados em 1930, por Hans Bethe e John H. van Vleck [57], ao verificarem os efeitos de se isolar um cátion  $\text{Na}^+$  ao colocá-lo numa rede iônica, como aquela do  $\text{NaCl}$ . O objetivo era avaliar como os níveis de energia do íon livre se comportavam na presença de um campo eletrostático existente no cristal, o qual é denominado como *campo cristalino*, conforme descrevemos no início da presente seção. De fato, era conhecido, *a priori*, que os níveis de energia para o íon isolado considerado eram degenerados. Bethe e van Vleck demonstraram que, dependendo da simetria do campo cristalino, tal degenerescência era parcialmente ou mesmo totalmente removida.

Para entendermos os mecanismos físicos que levam à remoção da degenerescência nos níveis

de energia é interessante primeiro verificarmos a constituição e forma das funções de onda  $d$ . Nosso tratamento será bastante sucinto e omitiremos grande parte das demonstrações matemáticas referentes aos passos intermediários na determinação desses orbitais. O leitor interessado em aprofundamente é convidado a ver a digressão oferecida por Figgis [57] no primeiro capítulo de sua obra.

### Funções de Onda $d$

A teoria do campo cristalino está fortemente associada às propriedades exibidas pelos orbitais atômicos  $d$ . Para um átomo hidrogenóide, o hamiltoniano pode ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{Z_{ef}e^2}{r}, \quad (3.21)$$

onde  $Z_{ef}$  representa uma carga nuclear efetiva. Utilizando-se um sistema de coordenadas esféricas, é possível escrever a função de onda do elétron como

$$\varphi_{n,l,m} = R_{n,l}(r)Y_l^m(\theta, \phi),$$

onde  $R_{n,l}(r)$  refere-se à parte radial e  $Y_l^m(\theta, \phi)$  à parte angular. Um fato importante é que todas as operações de simetria afetam somente a parte angular, independentemente do valor do número quântico  $n$ . Assim, a menos da parte radial correspondente, as funções de onda dos orbitais  $s$ ,  $p$ ,  $d$  e  $f$  são escritas como:  $Y_0^0$  para o orbital  $s$ ;  $Y_1^0, Y_1^{\pm 1}$  para os três orbitais  $p$ ;  $Y_2^0, Y_2^{\pm 1}, Y_2^{\pm 2}$  para os cinco orbitais  $d$  e  $Y_3^0, Y_3^{\pm 1}, Y_3^{\pm 2}, Y_3^{\pm 3}$  para os sete orbitais  $f$ . Indicamos, na Tabela 3.1, os orbitais  $d$  com suas respectivas funções angulares:

$Y_l^m$	Função Angular	Função Cartesiana	Orbital
$Y_2^0$	$\frac{\sqrt{5}}{4\pi} (3\cos^2\theta - 1)$	$2z^2 - x^2 - y^2$	$d_{z^2}$
$Y_2^{+1}$	$\frac{\sqrt{15}}{2\pi} (\text{sen}\theta.\cos\theta.\cos\phi)$	$xz$	$d_{xz}$
$Y_2^{-1}$	$\frac{\sqrt{15}}{2\pi} (\text{sen}\theta.\cos\theta.\text{sen}\phi)$	$yz$	$d_{yz}$
$Y_2^{+2}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\pi} (\text{sen}^2\theta.\cos 2\phi)$	$x^2 - y^2$	$d_{x^2-y^2}$
$Y_2^{-2}$	$\frac{\sqrt{15}}{4\pi} (\text{sen}^2\theta.\text{sen} 2\phi)$	$xy$	$d_{xy}$

**Tabela 3.1:** Funções de onda angulares para os orbitais  $d$ .

Com o conhecimento do perfil dos orbitais atômicos  $d$ , podemos analisar agora, de maneira qualitativa, como eles são influenciados pelos efeitos de campo cristalino. Para tanto, restringiremos nossa análise para o caso de uma simetria octaédrica, isto é, a situação na qual cada sítio do nosso sistema

possui a forma de um octaedro regular contendo em seus vértices seis ânions (ou ligantes), estando estes ao redor do metal de transição, como ilustrado na Figura 3.2.

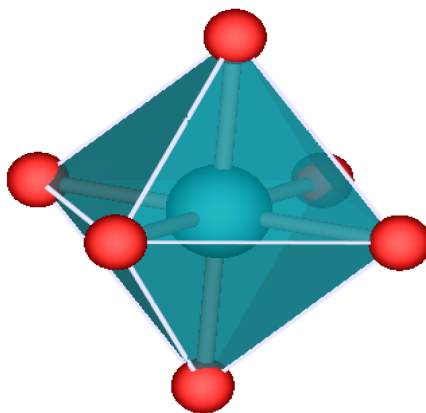


Figura 3.2: Visualização esquemática de um cluster octaédrico. Nesta situação, os vértices são usualmente ocupados por átomos de oxigênio, enquanto no centro encontra-se um cátion de um metal de transição. Figura extraída de *Rodrigo J. O. Mossaneck, Estrutura Eletrônica e Transição de Fase Metal-Isolante em Óxidos de Vanádio, Tese de Doutorado, (2010)* [63].

Escolhemos o eixo  $z$  para a definição das funções de onda que representam os orbitais  $d$  de tal forma a coincidir com o respectivo eixo referente à distribuição de cargas. É evidente que os elétrons dos ligantes tenderão a repelir os elétrons que se encontram ligados ao íon central. Como é possível observar através da Figura 3.3, o orbital  $d_{z^2}$  possui uma distribuição máxima para a probabilidade eletrônica ao longo do eixo  $z$ , enquanto os orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  a possuirão no plano  $xy$ . Os orbitais  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$ , por sua vez, têm uma probabilidade máxima distribuída nos quadrantes do plano cartesiano. Podemos então afirmar que os elétrons  $d$  do íon central tendem a evitar os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ , restringindo-se, o tanto quanto possível, aos três orbitais remanescentes.

Conseqüentemente, embora todos os elétrons sejam afetados pela presença dos ânions ligantes, os elétrons que eventualmente estiverem nos orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  sentirão uma repulsão coulombiana ainda maior, o que gera um *split* dos orbitais  $d$  em dois grupos, como exibido na Figura 3.3. Tais níveis são denominados  $t_{2g}$  e  $e_g$ , onde  $g$  refere-se à palavra alemã *gerade*, a qual significa *par*; em nosso contexto, isto se deve ao fato de que, devido às simetrias associadas à geometria sob consideração, os elétrons que estão nos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xz}$ , os quais constituem o nível  $t_{2g}$ , encontram-se simetricamente posicionados em relação aos ligantes e possuem a mesma forma, sendo, por conseguinte, degenerados. Por outro lado, embora os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ , que constituem o nível  $e_g$ , não possuam a mesma forma,

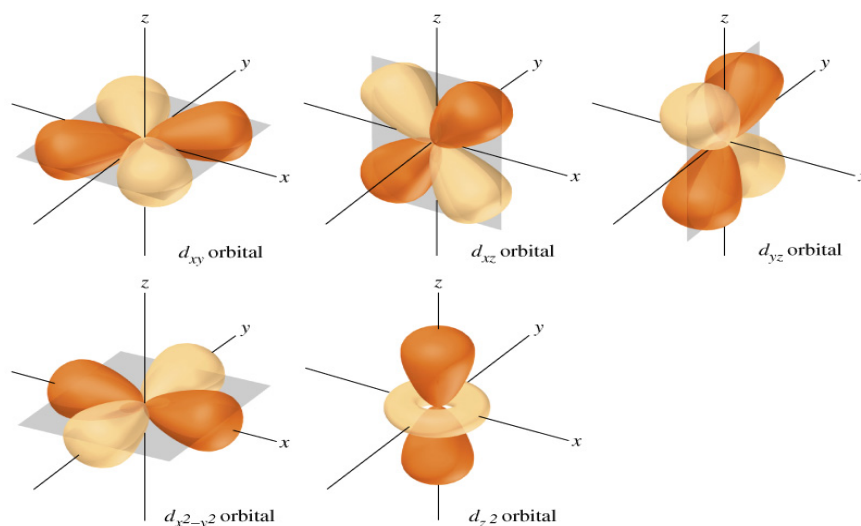


Figura 3.3: Visualização dos orbitais eletrônicos  $d$  (incluindo os planos nodais) para um átomo hidrogenóide. Figura adaptada de *Bruce A. Averill e Patricia Eldredge, Principles of General Chemistry, Creative Commons (2012) [64]*.

é possível mostrar então que (ver [57]) eles também são degenerados.

Embora as considerações que apresentamos acima consigam nos fornecer indícios de como os orbitais  $d$  se separam nos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  quando na presença de um campo cristalino octaédrico - situação esta aplicável também ao caso da cobaltita de lantânio, tendo em vista que a distorção espacial num dos eixos cristalográficos desta é pequena, permitindo-nos tratá-la, com boa aproximação, como cúbica - nossa argumentação está longe de ser matematicamente rigorosa, apresentando-se, dessa forma, somente como uma análise qualitativa do problema. Desse modo, para que nossa descrição seja um pouco mais precisa, devemos compreender como o potencial do campo cristalino desdobra os níveis degenerados do metal de transição. Como esse potencial possui simetria octaédrica, podemos utilizar os métodos da teoria de grupos para obter, de forma aproximada, não somente os autovetores referentes às simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$  mas também a separação energética entre elas. Esse será o objetivo da próxima seção.

### Teoria de Grupos e o Campo Cristalino

De maneira geral, quando estudamos a formação dos níveis de energia num átomo consideramos explicitamente a natureza esféricamente simétrica do potencial atrativo  $V_R(\mathbf{r})$  do núcleo. Com efeito, as soluções obtidas carregarão consigo pelo menos as simetrias do grupo das rotações  $O(3)$ . Por outro lado, numa molécula ou sólido esse potencial  $V_R(\mathbf{r})$  passará a exibir as propriedades de simetria condizentes com a geometria ou a periodicidade do sistema, simetria esta correspondente a um determinado grupo

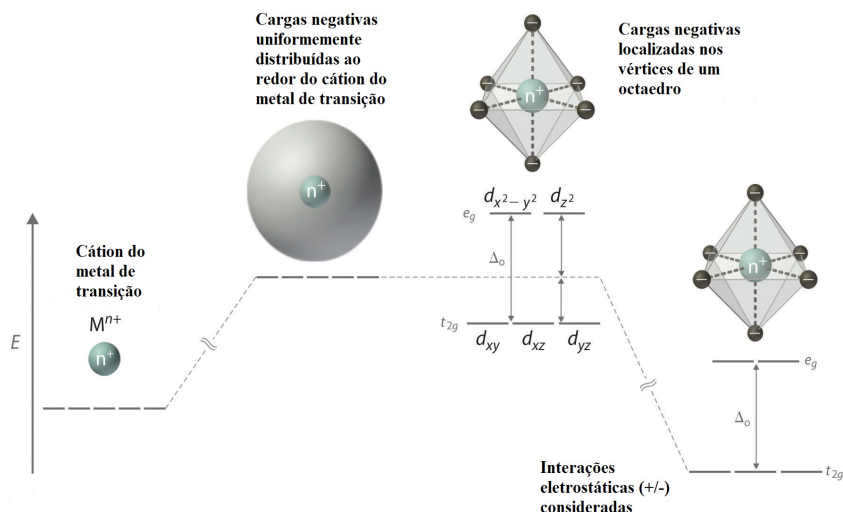


Figura 3.4: Visualização do desdobramento dos orbitais  $d$  segundo as simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$ . Num primeiro momento, temos os níveis degenerados para o cátion livre, sendo que eles deslocam-se todos juntos em energia quando na presença de uma distribuição esfericamente simétrica de carga negativa, como nos níveis internos dos átomos contendo elétrons  $d$ . Durante a composição do sólido, surgem então os efeitos do campo cristalino proveniente das distribuições de carga ao redor do metal de transição, culminando na separação dos orbitais  $d$  segundo as simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$ , estando estas últimas separadas em energia de uma valor  $\Delta_0 = 10Dq$ . Figura adaptada de *Bruce A. Averill e Patricia Eldredge, Principles of General Chemistry, Creative Commons (2012)* [64].

finito. Assim, os níveis de energia, que são degenerados no caso do átomo isolado, podem ser desdobrados e ter sua degenerescência parcial ou completamente removida para o caso da molécula ou do sólido. No caso dos compostos de coordenação, como os óxidos dos metais de transição, essa simetria associada a um grupo finito advém do campo cristalino. Para vermos esse efeito, consideremos que o nosso cluster octaédrico (ver Figura 3.2) é um cristal iônico, de modo que o potencial dos íons num dado ponto  $\mathbf{r}$  do espaço pode ser escrito como

$$V_R(\mathbf{r}) = V_0(\mathbf{r}) + \sum_{\alpha \neq 0} \frac{q_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} = V_0(\mathbf{r}) + V_C(\mathbf{r}), \quad (3.22)$$

onde tratamos os íons como cargas pontuais  $q_\alpha$ . Além disso, consideramos que os íons nos vértices do octaedro estejam nas posições  $\mathbf{R}_\alpha$ , ao passo que o íon central, correspondendo ao metal de transição, está na posição  $\mathbf{R}_0$ . Na eq.(3.22) separamos o potencial iônico central,  $V_0(\mathbf{r})$ , do metal de transição, da contribuição  $V_C(\mathbf{r})$  dos íons ao seu redor; a esta última damos o nome de *potencial do campo cristalino*.

Suponhamos que o parâmetro de rede para o cluster octaédrico apresentado na Figura 3.3 seja  $a$ ;

nesse caso, as contribuições do potencial do campo cristalino  $V_C(\mathbf{r})$  podem ser expandidas em termos das posições  $(\pm a, 0, 0)$ ,  $(0, \pm a, 0)$  e  $(0, 0, \pm a)$  dos íons circundantes do metal de transição. Consideremos ainda que todos esses íons possuem a mesma carga  $q_C$ ; expandindo  $V_C(\mathbf{r})$  na posição do sítio do metal de transição teremos

$$V_C(\mathbf{r}) = \frac{35}{4} \frac{q_C}{a^5} \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) = D \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right), \quad (3.23)$$

onde definimos o parâmetro  $D$  como

$$D = \frac{35}{4} \frac{q_C}{a^5}. \quad (3.24)$$

Esse potencial pode ser expresso em termos dos harmônicos esféricos como

$$V_C(\mathbf{r}) = \frac{7}{6} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{q_C}{a^5} r^4 \left[ Y_0^4(\theta, \phi) + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4(\theta, \phi) + Y_{-4}^4(\theta, \phi)) \right], \quad (3.25)$$

onde

$$Y_0^4(\theta, \phi) = \frac{3}{16} \frac{1}{\sqrt{\pi}} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3), \quad (3.26)$$

$$Y_{\pm 4}^4(\theta, \phi) = \frac{3}{16} \frac{35}{\sqrt{2\pi}} \left( \sin^4 \theta e^{\pm 4i\phi} \right). \quad (3.27)$$

Devido à expansão que exibimos acima, o potencial do campo cristalino  $V_C(\mathbf{r})$  pode então desdobrar os  $(2l + 1)$  níveis degenerados do metal de transição. Para fazermos isso, recorreremos então à teoria de grupos. Não apresentaremos aqui todos os aspectos técnicos envolvidos na derivação das representações do grupo octaédrico  $O_h$ ; limitar-nos-emos a simplesmente exibir os *caracteres*  $\chi(C_i)$  correspondentes às representações irredutíveis dos orbitais atômicos do metal de transição, quando na presença do campo cristalino. Tais representações são exibidas na Tabela 3.2; por outro lado, o leitor que desejar se aprofundar na dedução dessas representações é remetido às notas de aula de Pavarini contidas em [48].

Orbital	$l$	$\chi(C_2)$	$\chi(C_3)$	$\chi(C_4)$	Representação Irredutível
s	0	1	1	1	$a_{1g}$
p	1	-1	0	1	$t_{1u}$
d	2	1	-1	-1	$e_g + t_{2g}$
f	3	-1	1	-1	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$

**Tabela 3.2:** Representações irredutíveis associadas aos orbitais atômicos para uma simetria octaédrica. É possível observar que para os orbitais  $d$  temos um desdobramento em dois níveis bem definidos:  $t_{2g}$  e

$e_g$ .



Como é possível observar na Tabela 3.2, no caso dos orbitais  $d$  teremos duas representações distintas, a saber:  $t_{2g}$ , que está associada aos bissetores dos planos  $xy$ ,  $xz$  e  $yz$ , e  $e_g$ , referente aos orbitais ao longo do eixo  $z$ . Por outro lado, a separação em energia dessas simetrias pode ser determinada, de forma aproximada, através da eq.(3.25).

Tomemos como exemplo o caso de um metal de transição com uma configuração eletrônica  $3d^1$  (como o  $Ti^{3+}$  e o  $V^{4+}$ ) para o qual temos  $2l + 1 = 5$  estados degenerados. Os elementos de matriz de  $V_C(\mathbf{r})$ , calculados segundo a base  $\{|\Psi_{n,2,0}\rangle, |\Psi_{n,2,\pm 1}\rangle, |\Psi_{n,2,\pm 2}\rangle\}$  de autofunções da energia do metal de transição serão

$$\langle \Psi_{n,2,0} | \hat{V}_C | \Psi_{n,2,0} \rangle = +6Dq \quad (3.28)$$

$$\langle \Psi_{n,2,\pm 1} | \hat{V}_C | \Psi_{n,2,\pm 1} \rangle = -4Dq \quad (3.29)$$

$$\langle \Psi_{n,2,\pm 2} | \hat{V}_C | \Psi_{n,2,\pm 2} \rangle = +Dq \quad (3.30)$$

$$\langle \Psi_{n,2,\pm 2} | \hat{V}_C | \Psi_{n,2,\mp 2} \rangle = +5Dq, \quad (3.31)$$

onde o parâmetro  $Dq$  referente ao campo cristalino é definido como

$$Dq = -\frac{q_c}{6a^5} \langle r^4 \rangle. \quad (3.32)$$

A separação dos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  segue da diagonalização da matriz

$$\hat{H}_{CF} = \begin{bmatrix} Dq & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq \end{bmatrix}. \quad (3.33)$$

Obtemos então dois estados  $e_g$  degenerados, representados pelos autovetores

$$|\Psi_{n,2,0}\rangle = |3z^2 - r^2\rangle \quad (3.34)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [|\Psi_{n,2,+2}\rangle + |\Psi_{n,2,-2}\rangle] = |x^2 - y^2\rangle, \quad (3.35)$$

com energia  $6Dq$ , bem como três estados  $t_{2g}$  degenerados, dados por

$$\frac{i}{\sqrt{2}} [|\Psi_{n,2,+2}\rangle - |\Psi_{n,2,-2}\rangle] = |xy\rangle \quad (3.36)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [|\Psi_{n,2,+1}\rangle - |\Psi_{n,2,-1}\rangle] = |xz\rangle \quad (3.37)$$

$$\frac{i}{\sqrt{2}} [|\Psi_{n,2,+1}\rangle + |\Psi_{n,2,-1}\rangle] = |yz\rangle, \quad (3.38)$$

tendo eles uma energia de  $-4Dq$ . Com efeito, o desdobramento em energia desses estados será o *parâmetro de campo cristalino*  $\Delta_0$  dado por

$$\Delta_0 = E_{e_g} - E_{t_{2g}} = 6Dq - (-4Dq) = 10Dq, \quad (3.39)$$

onde  $Dq$  é expresso segundo a eq.(3.32).

Embora o cálculo acima nos elucide o desdobramento dos orbitais  $3d$  nas simetrias do grupo  $O_h$ , consideramos um caso muito simples para o qual a configuração do metal de transição é  $3d^1$ ; um resultado mais geral, para  $n$  arbitrário na configuração  $3d^n$ , depende do emprego do teorema de adição dos harmônicos esféricos na (3.22). O leitor interessado poderá encontrar em Figgis [57] uma demonstração do caso geral.

### 3.3 Teoria do Campo Ligante e Orbitais Moleculares

Vimos até agora como que o campo eletrostático gerado pelos oxigênios ligantes podem afetar os estados dos metal de transição, removendo parte da degenerescência dos níveis  $d$  e desdobrando-os, no caso de uma simetria octaédrica, em duas componentes, ditas  $t_{2g}$  e  $e_g$ . Por outro lado, não falamos nada a respeito das ligações químicas que fornecem o caráter covalente ao sistema. Desse modo, dedicaremos esta seção ao estudo da *teoria do campo ligante* e a formação dos orbitais moleculares, bascando também estabelecer sua relação com os estados  $t_{2g}$  e  $e_g$  do metal de transição.

#### 3.3.1 Correlação Eletrônica e Orbitais Moleculares

Até o presente momento, fizemos apenas a apresentação dos estados  $t_{2g}$  e  $e_g$  decorrentes da ação do campo cristalino sobre os orbitais  $3d$  do metal de transição. Nada obstante, não realizamos qualquer alusão aos efeitos de covalência decorrentes da presença dos oxigênios ligantes ao redor do íon de metal de transição, conforme esquematizado na Figura 3.2. Com efeito, dedicaremos os parágrafos subsequentes para discutirmos sobre essa questão.

Como nos é de conhecimento através tanto da química quântica como da física do estado sólido, os orbitais moleculares resultantes das ligações químicas entre os átomos são construídos através do *método das ligações fortes* (do inglês, *tight-binding method*), dito ainda *método da combinação linear de orbitais atômicos* ou *método de Hartree-Fock-Roothan*. Seja  $\{|\phi_i\rangle\}$  um dado conjunto de orbitais atômicos. Podemos então expressar um orbital molecular  $|\Phi\rangle$  como a combinação linear

$$|\Phi\rangle = \sum_i C_i |\phi_i\rangle, \quad (3.40)$$

onde

$$C_i = \langle \phi_i | \Phi \rangle.$$

Para o caso do cluster octaédrico representado na Figura 3.2, o índice  $i$  corresponderá aos orbitais  $s$  e  $p$  dos oxigênios ligantes, bem como aos orbitais associados às simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$  do metal de transição. O hamiltoniano modelo que descreve a ligação química resultante, as energias de formação dos orbitais moleculares correspondentes e a transferência de carga entre os oxigênios ligantes e o metal de transição, é chamado de *modelo de cluster*, sendo ele estudado na seção 5.6 de nosso trabalho. Limitaremos-nos nesta seção em apresentar sumariamente os orbitais moleculares obtidos durante o processo.

Os orbitais moleculares originados da ligação química do metal de transição com os oxigênios distribuídos ao seu redor podem ser visualizados através das representações irredutíveis do grupo octaédrico  $O_h$ , como exibido na Tabela 3.2. Para cada tipo de orbital atômico ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  ou  $f$ ) teremos uma representação irredutível correspondente à simetria do sistema. Quando esses orbitais atômicos se combinam nas ligações químicas, formando os orbitais *híbridos*, somente certas representações irredutíveis entrarão em cena no processo, sendo que as demais não participarão. A determinação correta de quais representações são importantes ou não depende de uma série de regras de seleção derivadas da teoria de grupos. O leitor interessado em conhecê-las poderá visitar a tese de Bielecki [50], obtendo lá várias informações sobre o papel da teoria de grupos nos compostos de coordenação.

Para o caso do cluster octaédrico ao redor do metal de transição, representado na Figura 3.2, as representações irredutíveis que formarão ligações químicas são apresentadas no diagrama de energia da Figura 3.5. Como é possível observar, para os orbitais  $3d$  serão as simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$  aquelas que formarão as ligações químicas.

Por outro lado, no caso dos oxigênios ligantes, podemos observar que as representações  $t_{1u}$ ,  $t_{2u}$  e  $t_{1g}$  não participam do processo, isto é, não hibridizam com quaisquer orbitais do metal de transição. Além disso, a simetria  $e_g$  dos oxigênios no octaedro se unirão com os orbitais  $3d$   $e_{2g}$  do metal de transição, formando um dubleto constituído de um nível ligante (*bonding*)  $e_g$  e outro anti-ligante (*anti-bonding*)  $e_g^*$ . O símbolo  $\sigma$  na figura indica que a ligação química formada é do tipo  $pd\sigma$ . Analogamente, a representação  $3d$   $t_{2g}$  do metal de transição se misturará com a representação  $t_{2g}$  do octaedro de oxigênios para formar os orbitais moleculares  $t_{2g}$  ligante e  $t_{2g}^*$  anti-ligante. Nesse caso, a ligação química obtida será do tipo  $pd\pi$ .

Reforçamos novamente que as energias de ligação envolvidas dependem essencialmente tanto do hamiltoniano modelo utilizado como também dos orbitais moleculares construídos pela ação conjunta da eq.(3.40) com as regras de seleção da teoria de grupos. Tais energias serão por nós determinadas no

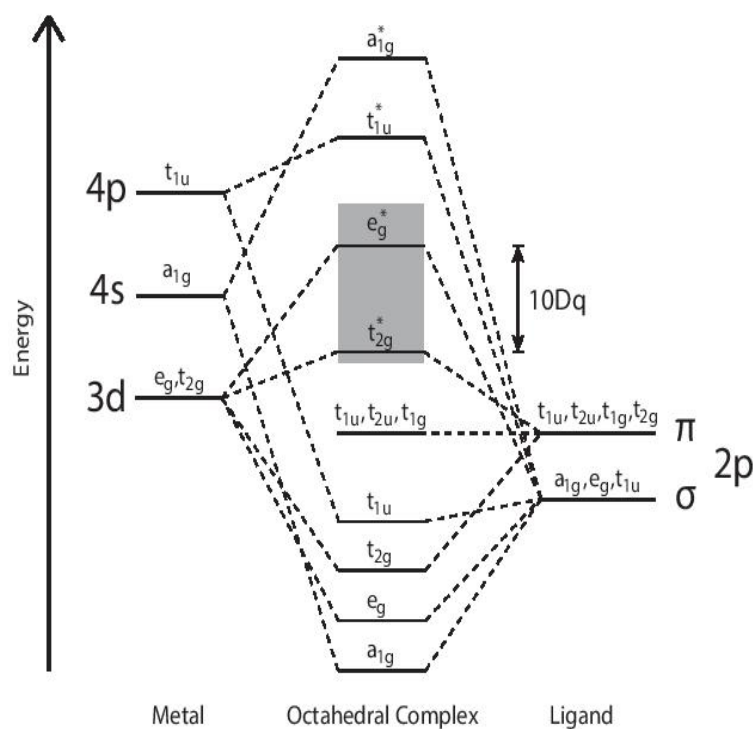


Figura 3.5: Diagrama de níveis de energia para um complexo octaédrico formado por oxigênios e um metal de transição, baseado em regras de seleção da teoria de grupos para as hibridizações permitidas. A áreas hachurada representa os “orbitais d” em função do desdobramento pelo campo cristalino ( $10Dq$ ). Figura extraída de *Johan Bielecki, Structure and Dynamics in Transition Metal Perovskites An Optical Spectroscopy Study, PhD Thesis - Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology, 2012* [50].

transcorrer da seção 5.6 de nosso trabalho.

### 3.3.2 Diagrama Tanabe-Sugano

Mencionamos na subseção 3.2.1 que a presença do campo cristalino em compostos de coordenação tem como principal efeito desdobrar os níveis de energia  $d$  do orbital de transição, separando-os nas simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$ . Na verdade, o campo cristalino é responsável também por descrever quais estados de spin serão estáveis quando consideramos, numa aproximação iônica, uma dada configuração  $d^n$  do metal de transição. Mais especificamente, o estado fundamental do sistema será uma função do parâmetro do campo cristalino  $10Dq$ , cujo valor corresponderá a uma certa configuração de spin para o metal de transição.

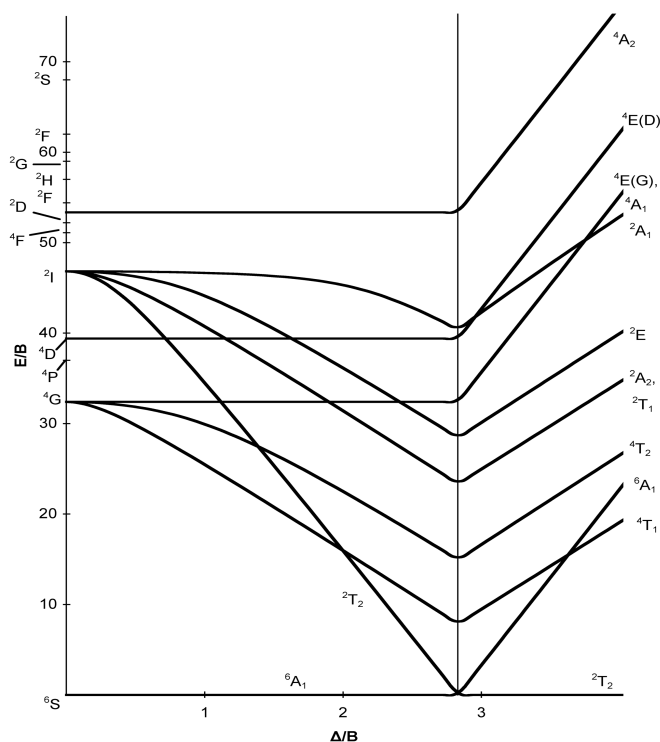


Figura 3.6: Diagrama Tanabe-Sugano para a configuração  $d^5$  do metal de transição. Observemos que o estado de spin alto (SA) será estável quando  $10Dq$  for pequeno comparado à interação intra-atômica  $J$ . Por outro lado, o estado de spin baixo (SB) será aquele mais estável quando  $10Dq$  for maior do que  $J$ . Figura extraída de [http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic\\_Chemistry/Crystal\\_Field\\_Theory/Tanabe-Sugano\\_Diagrams](http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Crystal_Field_Theory/Tanabe-Sugano_Diagrams). [61]

Numa série de trabalhos seminais, Tanabe e Sugano [58, 59, 60], empregando a teoria do campo cristalino e os chamados *parâmetros de Racah* (que serão devidamente explicados na Seção 5.7 deste trabalho), calcularam as diferentes energias dos estados eletrônicos para cada configuração  $d^n$  em função de  $10Dq$ , explicando o espectro de absorção dos complexos octaédricos e obtendo a dependência com a configuração de spin para cada estado. Tais resultados foram por eles apresentados em diagramas de estabilidade, denominados hoje de *diagramas Tanabe-Sugano*.

Nas Figuras 3.6 e 3.7 são apresentados os respectivos diagramas Tanabe-Sugano para as configurações  $d^5$  e  $d^6$  do metal de transição. Tais representações foram escolhidas entre as demais possíveis ( $3d^1$ ,  $3d^2$ , etc) justamente por representarem, dentro de uma aproximação iônica, a configuração eletrônica do cobalto nos compostos  $\text{SrCoO}_3$  ( $3d^5$ ) e  $\text{LaCoO}_3$  ( $3d^6$ ). Observemos primeiramente que no eixo das abcissas os valores do campo cristalino são dados em função do parâmetro  $\Delta/B$ , onde  $\Delta = 10Dq$



Símbolo de Termo	Degenerescência	Representação Irredutível do Grupo $O_h$
S	1	$A_{1g}$
P	3	$T_{1g}$
D	5	$E_g + T_{2g}$
F	7	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	11	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	13	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

**Tabela 3.3:** Símbolos de termos de Russell-Saunders e suas relações com as representações irredutíveis nas diferentes simetrias. Notemos que no caso de  $S = 2$  a simetria correspondente é  $E_g + T_{2g}$ .

Vejamos agora a relação dos diagramas Tanabe-Sugano com os estados de spin. De acordo com os resultados que obtivemos na Seção 3.1, os elétrons se distribuirão nos orbitais atômicos de tal maneira a favorecerem a formação de um estado com o maior valor do momentum angular de spin  $S$  possível, em conformidade com a primeira regra de Hund, levando o sistema a um estado de spin alto. Entretanto, pelo diagrama Tanabe-Sugano isso será possível somente para uma determinada faixa de valores para o campo cristalino. Em particular, para a configuração  $d^5(d^6)$  vemos que o estado de spin alto  ${}^6A_1({}^5T_2)$  será o estado de menor energia do sistema sempre que o campo cristalino  $10Dq$  for menor do que a interação intra-atômica  $J$ , favorecendo assim o alinhamento dos spins pela regra de Hund. Por outro lado, quando  $10Dq > J$ , o estado de spin baixo  ${}^2T_2({}^6A_1)$  será aquele que levará à menor energia do estado fundamental, pois, nesse caso, haverá o emparelhamento dos elétrons nos orbitais.

Curiosamente, em ambas as situações o estado de spin intermediário ( ${}^4T_1({}^3T_1)$  para a configuração  $d^5(d^6)$ ) terá sempre uma energia maior do que os estados SA e SB. Isso decorre do fato de que estamos tratando o complexo octaédrico dentro da aproximação iônica. Entretanto, quando os efeitos de covalência entre os orbitais  $d$  do metal de transição e os ligantes  $p$  dos oxigênios são levados em conta, transições de estado de spin para uma configuração SI podem ser acessadas. De fato, como veremos no Capítulo 6, isso ocorrerá para o sistema  $SrCoO_3$ .

## Capítulo 4

# Procedimentos Experimentais

O objetivo deste capítulo é descrever os procedimentos e técnicas experimentais aplicados para se estudar a estrutura eletrônica da série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Em particular, analisaremos os processos de fotoemissão e absorção de raios X empregados na obtenção dos espectros aqui estudados. Falaremos também das linhas de luz, localizadas no Laboratório Nacional de Luz Síntrotron (LNLS), em Campinas, Brasil, que utilizamos para obter nossos dados experimentais.

Em termos experimentais, várias informações relevantes sobre sistemas de elétrons  $d$  podem ser obtidas através da medição do calor específico, da condutividade elétrica e da susceptibilidade magnética dos materiais. Entretanto, para se caracterizar eletronicamente um óxido de metal de transição, é interessante se obter uma informação mais direta dos estados quânticos eletrônicos do sistema sob consideração, propriedades estas que não são usualmente acessíveis através dos métodos convencionais. Neste caso, empregamos aqui a *espectroscopia de raios X*. Tal técnica, proveniente da interação da radiação com a matéria, nos permite acessar tais estados, constituindo assim uma poderosa ferramenta de análise dos sistemas fortemente correlacionados, para os quais o conhecimento dos estados quânticos subjacentes ao sistema é fundamental.

### 4.1 Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X

A técnica de espectroscopia de fotoemissão (PES, do inglês *Photoemission Spectroscopy*), baseada no efeito fotoelétrico, consiste da emissão de elétrons de um material através da absorção de energia proveniente de fótons incidentes. Para a sua realização, podemos utilizar tanto as fontes de luz convencionais ou como as de luz síncrotron, desde que as últimas estejam devidamente monocromatizadas. Tal técnica possui ainda várias variantes, dependendo da faixa de energia trabalhada: fotoemissão de raios X



duros (HXPES), fotoemissão de raios X moles (XPS), absorção de raios X (XAS), fotoemissão ultravioleta (UPS), fotoemissão com resolução angular (ARPES), entre outras, as quais permitem investigar a composição química de materiais (análise quantitativa em química), o estudo das propriedades de gases, a análise das propriedades de superfície dos sólidos, etc. Nós buscaremos nos restringir ao estudo das técnicas XPS e XAS, sendo que o tratamento matemático seguirá as linhas apresentadas em Hüffner [65].

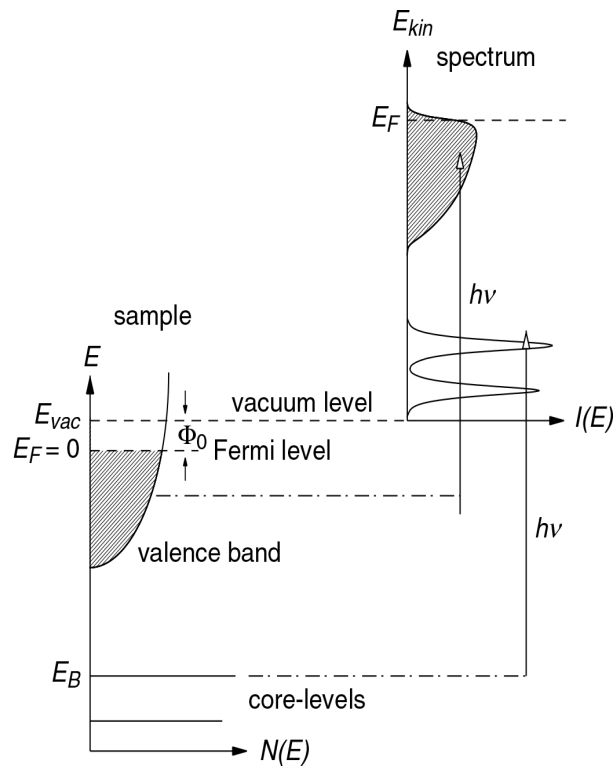


Figura 4.1: Visualização esquemática da técnica de fotoemissão dentro da aproximação de uma partícula. Os elétrons que possuem uma energia de ligação  $E_B$  poderão ser excitados acima do nível de vácuo  $E_{vac}$  caso a energia do fóton incidente seja tal que  $h\nu > E_B + \Phi_0$ , onde  $\Phi_0$  é a função trabalho. A distribuição dos fotoelétrons  $I(E_{kin})$  representará, em primeira ordem, a densidade dos estados eletrônicos ocupados  $N(E_B)$  na amostra. Figura extraída de *F. Reinert e Stefan Hüffner, New Journal of Physics 7, 97, (2005)*[62].

Consideremos um processo de fotoemissão típico no qual fótons de energia  $h\nu$  incidem sobre uma amostra que possui estados de valência com uma configuração eletrônica  $d^n$ . Os elétrons arrancados podem ser provenientes tanto do nível mais interno (ou de caroço) como da banda de valência. Neste caso, escrevemos o processo como

$$d^n + h\nu \rightarrow \begin{cases} \underline{c}d^n + e^-, \\ d^{n-1} + e^-. \end{cases} \quad (4.1)$$

Na equação acima,  $\underline{c}$  denota um buraco no nível interno. Observemos então que o processo de fotoemissão nos leva a um estado contendo  $N - 1$  elétrons. O processo é esquematizado na Figura 4.1.

Num processo típico de fotoemissão, os níveis de energia eletrônicos podem ser excitados mediante a absorção de um fóton proveniente de uma dada fonte de raios X, sendo que cada fotoelétron adquirirá uma energia cinética  $E_{kin}$  bem definida. Desse modo, a técnica de fotoemissão consiste em contar o número de fotoelétrons emitidos, em função da energia cinética  $E_{kin}$ , que chegam num dado detector. A energia de ligação dos fotoelétrons emitidos pode ser calculada através da famosa relação de Einstein do efeito fotoelétrico,

$$E_B = h\nu - E_{kin}, \quad (4.2)$$

sendo que a energia cinética é medida em relação ao nível de vácuo (ver Figura 4.1). Por outro lado, no caso dos sólidos, particularmente os metais, é muito comum tomar-se como convenção a medida da energia de cinética em relação ao nível de Fermi, e não em termos do vácuo, de modo que a eq.(4.2) passa a ser escrita como

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \phi \quad (4.3)$$

onde  $\phi$ <sup>1</sup> é a função trabalho do espectrômetro utilizado na medida. Deste modo, o resultado obtido após a medição é um espectro do número de fotoelétrons contados, ou a fotocorrente, em função de sua energia de ligação.

Fisicamente, o processo de fotoemissão pode ser visto como resultante da excitação de um elétron, originalmente num estado inicial  $|\psi_i\rangle$ , de energia  $E_i$ , para um estado final  $|\psi_f\rangle$ , com energia  $E_f$ , devido a sua interação com um fóton incidente. A probabilidade de transição  $w$  associada ao processo é calculada através da *regra de ouro de Fermi* numa aproximação de dipolo elétrico (a qual assume que o comprimento de onda da radiação é grande comparado às dimensões do volume excitado), o que nos leva a

$$w \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (4.4)$$

A rigor, a fotoemissão de um elétron pelo material é um processo altamente não trivial, pois a amostra se configura como um sistema de muitos corpos contendo interações entre átomos e elétrons

---

<sup>1</sup>A rigor,  $\phi$  representa a função trabalho do espectrômetro+material. Ela representará exclusivamente as características do espectrômetro somente quando a amostra e o analisador estiverem aterrados. Para mais detalhes, consulte Herlander [66].

complicadíssimas de serem expressas. No entanto, podemos adotar uma *aproximação de uma partícula* para calcular os elementos de transição na eq.(4.4), isto é, assumiremos que o nosso problema de  $N$  corpos pode ser desacoplado em muitos sistemas de um único corpo. Para tanto, assumiremos implicitamente que os elétrons podem ser representados na forma de determinantes de Slater. Nessa situação, expressamos o estado inicial como um produto do orbital  $|\phi_{i,k}\rangle$ , estado este a partir do qual o elétron é excitado, e do estado  $|\psi_{i,R}(N-1)\rangle$  dos  $N-1$  elétrons remanescentes (o índice  $R$  refere-se à palavra remanescente):

$$|\psi_i(N)\rangle = \hat{O}|\phi_{i,k}\rangle|\psi_{i,R}^k(N-1)\rangle, \quad (4.5)$$

onde  $\hat{O}$  é um operador que fornece a antisimetrização do estado. Analogamente, o estado final é descrito como o produto entre os kets  $|\phi_{f,E_{kin}}\rangle$ , representando o estado final do fotoelétron emitido, e  $|\psi_{f,R}(N-1)\rangle$ , referente ao estado dos  $N-1$  elétrons restantes:

$$|\psi_f(N)\rangle = \hat{O}|\phi_{f,E_{kin}}\rangle|\psi_{f,R}^k(N-1)\rangle. \quad (4.6)$$

Por conseguinte, os elementos de matriz que descrevem as probabilidades de transição na fotoemissão se desacomplam em duas partes, a saber: (i) o elemento de matriz para um elétron e (ii) as *integrais de superposição* dos  $N-1$  elétrons remanescentes:

$$\langle\psi_f|\mathbf{r}|\psi_i\rangle = \langle\phi_{f,E_{kin}}|\mathbf{r}|\phi_{i,k}\rangle\langle\psi_{f,R}^k(N-1)|\psi_{i,R}^k(N-1)\rangle. \quad (4.7)$$

Numa primeira aproximação, podemos considerar que o potencial de perturbação decorrente da ausência de um elétron no sistema é independente do tempo. Com efeito, consideraremos que os  $N-1$  orbitais remanescentes não são afetados por qualquer alteração na presença desse potencial, o que nos permite escrever que

$$|\psi_{f,R}^k(N-1)\rangle \cong |\psi_{i,R}^k(N-1)\rangle. \quad (4.8)$$

Essa hipótese é conhecida como a *aproximação dos orbitais congelados*. Neste caso, a integral de superposição é igual a 1 a probabilidade de transição se reduz a um elemento de matriz para um elétron. É possível mostrar que através da hipótese dos orbitais congelados o experimento de fotoemissão nos fornece o negativo da energia de ligação de Hartree-Fock do orbital  $\phi_{i,k}$ , a qual é denominada *energia de Koopman*  $\epsilon_k$ :

$$E_B^k = E_f^k(N-1) - E_i^k(N) \approx -\epsilon_k \quad (4.9)$$

Outro ponto importante dessa aproximação é que o estado final não é afetado pela presença de um buraco criado na fotoemissão. Por consequência, o espectro de fotoemissão pode ser comparado a um cálculo de estrutura de bandas com camada fechada.

A aproximação da eq.(4.8) representa a situação de um sistema não interagente. Todavia, certamente ela não é o resultado mais adequado, tendo em vista que o sistema, após a emissão de um elétron do orbital  $k$ , deveria reajustar seus  $N - 1$  elétrons em resposta ao potencial de caroço criado, minimizando a energia total (relaxação) dos orbitais atômicos, implicando num estado final completamente diferente do inicial. Entretanto, suponhamos agora que o estado final dos  $N - 1$  elétrons tenha  $s$  autoestados excitados a ele associados, representados cada qual por uma função de onda  $\psi_{f,R}^s(N - 1)$ . Nesse caso, escrevemos

$$|\psi_f^s(N)\rangle = |\phi_{f,E_{kin}}\rangle |\psi_{f,R}^s(N - 1)\rangle. \quad (4.10)$$

Os elementos de matriz para a transição são dados então por

$$\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle = \langle \phi_{f,E_{kin}} | \mathbf{r} | \phi_{i,k} \rangle c_s, \quad (4.11)$$

onde

$$c_s = \langle \psi_{f,R}^s(N - 1) | \psi_{i,R}(N - 1) \rangle.$$

Podemos interpretar  $|c_s|^2$  como a probabilidade de que um elétron ejetado do orbital  $\phi_{i,k}$  leve o estado fundamental do sistema a um dos  $m$  estados finais excitados disponíveis. No caso da existência de uma forte correlação eletrônica, diversos dos  $c_s$ 's serão diferentes de zero, o que indica que o processo de fotoemissão advém de diversas contribuições (denominadas genericamente como *picos principais e satélites*). Por conseguinte, a fotocorrente detectada num experimento PES é dada por

$$I \propto \sum_{i,f,k} |\langle \phi_{f,E_{kin}} | \mathbf{r} | \phi_{i,k} \rangle|^2 \sum_s |c_s|^2 \delta(E_{f,kin} + E_f^s(N - 1) - E_i(N) - \hbar\omega). \quad (4.12)$$

A equação acima nos fornece que o espectro de fotoemissão é formado por um conjunto de linhas que representam tanto os diferentes orbitais excitados como as variadas formas que o sistema responde à ejeção do fotoelétron. Por outro lado, o efeito do buraco criado durante a emissão do elétron precisa ser levado em conta explicitamente.

Há ainda algumas particularidades que levam o espectro de fotoemissão usualmente a diferir da estrutura eletrônica do estado fundamental. Isto se deve principalmente aos efeitos de temperatura finita, de modo que os espectros obtidos são convoluções da estrutura eletrônica frente a uma distribuição de Fermi-Dirac,

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - \mu N}{k_B T}\right) + 1},$$

como ilustrado na Figura 4.1. Por outro lado, alguns aspectos intrínsecos à fotoemissão, como o tempo de vida dos buracos formados (estimado em  $10^{-15}$ s, através da relação de incerteza energia-tempo), podem levar a alargamentos no espectro experimental.

## 4.2 Espectroscopia de Absorção de Raios-X

A técnica de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*) consiste na medição do coeficiente de absorção dos raios X, designado por  $\mu(E)$ , como função da energia  $E = h\nu$  do fóton incidente. De fato, quando um feixe de fótons de raios X, com uma intensidade inicial  $I_0$ , atravessa um determinado material, haverá um decréscimo de sua intensidade, fenômeno este que dependerá das características de absorção desse material. Trabalhando independentemente, Beer e Lambert [67] demonstraram que, se a intensidade decresce de uma quantidade  $dI$  quando o feixe se desloca de uma espessura  $dx$  na amostra, então a equação que governará o fenômeno será

$$\frac{dI}{dx} = -\mu(h\nu)I. \quad (4.13)$$

Integrando-se na espessura, obtém-se a chamada *lei de Beer-Lambert*,

$$I(E) = I_0 \exp[-\mu(E)x], \text{ com } E = h\nu. \quad (4.14)$$

Como a energia envolvida na absorção é variável, as fontes de luz síncrotron tornam-se primordiais para o trabalho com essa técnica.

O processo básico do XAS consiste na excitação de estados eletrônicos de nível interno (usualmente os níveis *K* e *L*) para o átomo absorvedor. Quando as energias dos fótons incidentes são menores do que a energia de ligação, as transições eletrônicas correspondentes ocorrerão somente quando o absorvedor possuir estados localizados não ocupados ou parcialmente desocupados, sendo essa faixa de absorção denominada de *pré-borda*. Em contrapartida, se a energia do fóton incidente for suficiente para arrancar os elétrons localizados nos níveis, a absorção na amostra deixa de decrescer, como expusemos acima, e passa a aumentar subitamente, gerando um salto no espectro de absorção. Essa região, que reflete o aumento da intensidade no espectro, é denominada *borda de absorção*. Os elétrons excitados, nessa situação, passam a ocupar os primeiros estados desocupados do sistema. Em termos teóricos, após o átomo atingir um estado excitado, o elétron pode decair através da produção de um fóton (*processo de fluorescência*) ou produzir um outro elétron (*emissão Auger*).

As transições podem ser caracterizadas de maneira análoga àquelas da eq.(4.1):

$$d^n + h\nu \rightarrow \underline{c}d^{n-1} \rightarrow \begin{cases} d^n + h\nu & (\text{fluorescência}), \\ d^{n-1} + e^- & (\text{Auger}). \end{cases} \quad (4.15)$$

Por conseguinte, um espectro de XAS será dado pelo coeficiente de absorção  $\mu(E)$  de raios X versus a energia dos fótons incidentes, o que está diretamente relacionado com a quantidade de fótons, ou

de elétrons, após o decaimento do estado excitado. Por outro lado, a grandeza  $\mu(E)$  estará também diretamente relacionada à quantidade de estados desocupados disponíveis; um experimento XAS fornece assim a parte desocupada da estrutura eletrônica.

O coeficiente de absorção  $\mu(E)$  será proporcional à probabilidade de transição do efeito fotoelétrico. Dentro de uma aproximação dipolar, podemos expressá-lo através mediante a *Regra de Ouro de Fermi*,

$$\mu(E) = C |\langle \psi_f | \hat{e} \cdot \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (4.16)$$

onde  $\psi_i$  ( $\psi_f$ ) refere-se à função de onda do estado inicial (final), associada à energia  $E_i$  ( $E_f$ ) e  $\hat{e} \cdot \mathbf{r}$  é o operador de transição dipolar.

É costume se separar as funções de onda  $\psi_i$  e  $\psi_f$  em uma parte radial e outra angular. As partes angulares expandidas em termos de harmônicos esféricos, de modo que a obtermos as chamadas *regras de seleção* dipolares do XAS, escritas como  $\Delta J = \pm 1$ .

Por outro lado, as funções de onda inicial,  $d^n$ , e final,  $\underline{c}d^n$ , ambas presentes na eq. (4.15), fazem com que o processo de absorção de raios X dependa da interação entre os elétrons da banda de valência e o buraco no nível interno. Por conseguinte, tomando-se a expansão da parte radial da função associada a esse buraco de nível interno, é possível observar uma influência desses estados localizados sobre o espectro. Com efeito, a técnica XAS nos fornecerá a informação sobre o ambiente químico ao redor do íon do metal de transição.

### 4.3 Radiação Síncroton

Como já comentamos nas seções precedentes, a radiação síncroton constitui uma ferramenta muito versátil para o estudo das propriedades eletrônicas dos sólidos. É interessante então estudar algumas das propriedades fundamentais deste tipo de radiação.

Em um artigo de 1947 [68], Frank Elder, Anatole Gurewitsch, Robert Langmuir, e Herb Pollock relataram a observação de radiação eletromagnética emitida por elétrons em movimento circular. O acelerador de partículas utilizado para tal observação, chamado de *síncroton*, era construído de tal forma que o feixe de elétrons eram mantidos numa trajetória fechada, executando um movimento acelerado que aumenta sua energia cinética, enquanto descreviam suas trajetórias sob influência de um campo magnético dependente do tempo (*sincronização* do feixe com o campo). Como os elétrons, devido ao movimento acelerado, passavam a irradiar, a radiação resultante observada foi então denominada como *radiação síncroton*.

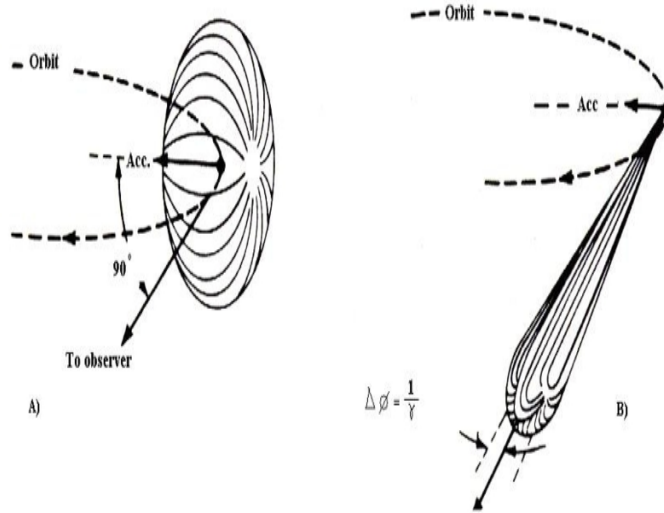


Figura 4.2: Emissão de radiação por uma partícula carregada que executa um movimento circular. Na esquerda, a partícula executa uma órbita circular em baixa velocidade ( $v/c = \beta \ll 1$ ), ao passo que à direita a mesma partícula encontra-se num regime relativístico ( $v/c = \beta \approx 1$ ). É possível verificar que em altas velocidades a distribuição angular da radiação possui uma espécie de “pico” na direção de seu movimento, enquanto que em baixas velocidades ela se comporta aproximadamente como um dipolo clássico. Figura adaptada de *S. Hüffner, Photoelectron Spectroscopy, Springer, (1996) [65]*.

Para descrevermos o processo de emissão de radiação síncrotron, começamos a partir das expressões do potenciais de Liénard-Wiechert para uma carga pontual [69]:

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q}{(1 - \beta \cdot \mathbf{n})R} \quad (4.17)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\mathbf{v}}{(1 - \beta \cdot \mathbf{n})R}, \quad (4.18)$$

onde  $\beta = \mathbf{v}/c$ ,  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0(t_r)$  e  $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$ .

Empregando o calibre (ou *gauge*) de Lorenz, os campos podem ser escritos como

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \left[ \frac{\mathbf{n} - \beta}{\gamma^2 R^2 (1 - \beta \cdot \mathbf{n})^3} + \frac{\mathbf{n} \times [(\mathbf{n} - \beta \times \dot{\beta})]}{cR(1 - \beta \cdot \mathbf{n})^3} \right] \quad (4.19)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{c} \mathbf{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad (4.20)$$

Recordemos que estas expressões correspondem às versões *retardadas* (causais) dos campos.

No caso de uma partícula acelerada a velocidades relativísticas, a componente radial do vetor de Poynting pode ser escrita como

$$[\mathbf{S} \cdot \mathbf{n}]_{\text{ret}} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{1}{R^2} \left| \frac{\mathbf{n} \times [(\mathbf{n} - \beta \times \dot{\beta})]}{cR(1 - \beta \cdot \mathbf{n})^3} \right|^2 \right\}_{\text{ret}} \quad (4.21)$$

Com esta equação, é possível agora determinar a energia irradiada, por unidade de ângulo sólido, quando a carga está num movimento circular instantâneo. Utilizando então coordenadas esféricas, escrevemos tal expressão como

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{2}{\pi} \frac{q^2}{c^3} \gamma^6 \frac{|\dot{\mathbf{v}}|^2}{(1 + \gamma^2 \theta^2)^3} \left[ 1 - \frac{4\gamma^2 \theta^2 \cos^2 \phi}{(1 + \gamma^2 \theta^2)^2} \right], \quad (4.22)$$

onde assumimos que  $\gamma \gg 1$  (limite relativístico). Se integramos esta expressão sobre todos os valores possíveis do ângulo sólido obteremos

$$P = \frac{q^2 c}{6\pi\epsilon_0} \frac{\gamma^4}{\rho^2}, \quad (4.23)$$

onde  $\rho$  representa o raio de curvatura da trajetória.

A Figura 4.2 nos mostra como se comporta a distribuição angular de radiação em função da velocidade da partícula carregada. Na figura à esquerda, a partícula executa um movimento circular a baixa velocidade, ou seja, quando  $v/c = \beta \ll 1$ . Nessa situação, podemos observar que a distribuição angular possui um aspecto muito próximo da de um dipolo clássico. A situação muda, porém, no limite relativístico ( $v/c = \beta \approx 1$ ): devido à alta velocidade, a distribuição angular agora inclina-se na direção do movimento, apresentando uma forma semelhante a de um “pico”; nesse caso, se a partícula estiver sob influência de um campo magnético externo que oriente sua trajetória, como num anel de armazenamento de um síncrotron, a energia irradiada (usualmente na faixa dos raios X) poderá ser utilizada para os mais variados fins, através das chamadas *linhas de luz*.

No caso da radiação síncrotron, é interessante escrevermos o resultado da eq.(4.22) em termos da frequência  $\omega$  de oscilação, a fim de obtermos (ver [69])

$$\frac{dP}{d\omega} = \frac{P}{\omega_c} S\left(\frac{\omega}{\omega_c}\right), \quad (4.24)$$

onde escrevemos a *frequência crítica* como

$$\omega_c = \frac{3}{2} \frac{c\gamma^3}{\rho}. \quad (4.25)$$

Essa frequência crítica dará origem a uma *energia crítica*  $\epsilon_C$  [70]. De fato, a distribuição espectral da radiação síncrotron num anel de armazenamento será uma função desse parâmetro, como mostra a Figura 4.3. A função  $S$ , por outro lado, é escrita em termos de uma função modificada de Bessel como

$$S(x) = \frac{9\sqrt{3}}{8\pi} x \int_x^\infty K_{5/3}(x') dx', \quad (4.26)$$

sendo que tal função é normalizada à unidade.



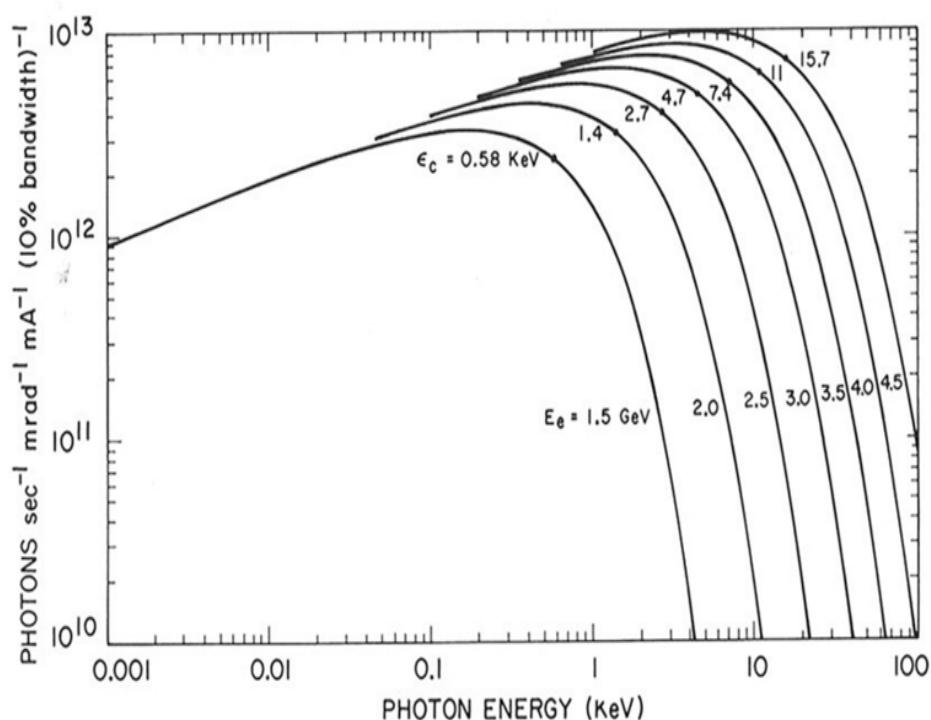


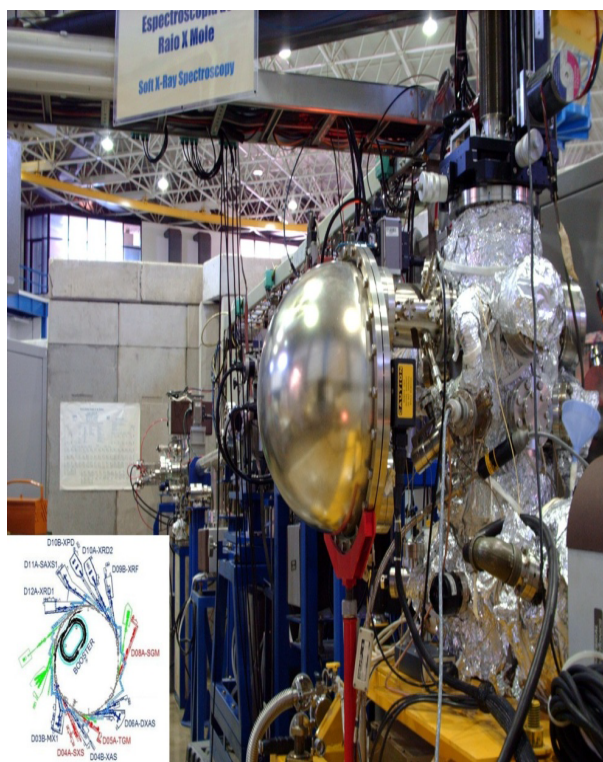
Figura 4.3: Distribuição de radiação síncrotron em função da energia do feixe. Figura extraída de S. Mobilio, *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications*, Springer (2015) [70].

## 4.4 Amostras

Façamos na presente seção uma sucinta apresentação das amostras que utilizamos em nossas medidas experimentais. Em termos estruturais, as amostras foram preparadas pelo grupo dos professores Fernando Prado e Alberto Caneiro, ambos membros do Centro Atômico Bariloche, Prácia de Río Negro, Argentina. A fabricação foi conduzida através de uma reação de estado sólido para a produção de policristais de  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$ . Misturas de quantidades molares apropriadas de trióxidos de lantânio e estrôncio, juntamente com porções de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , foram prensadas em conjunto, para formarem amostras pequenas, com forma de pílulas, com diâmetros  $\sim 5 - 10$  mm. Após esse processo, as pílulas foram colocadas em combustão numa atmosfera rica em  $\text{O}_2$ , a temperaturas de  $90^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$  por períodos de 48 hs, 24 hs e 24 hs, respectivamente, para então serem resfriadas lentamente até à temperatura ambiente.

A estrutura cristalina e a composição das amostras foram confirmadas por difração de pó e fotoemissão de raios X, respectivamente, sendo que um conjunto diferente de amostras foi utilizado para cada

linha de luz. Não obstante, a forma com a qual esses conjuntos foram preparados é a mesma apresentada no parágrafo anterior. Além disso, para se eliminar as impurezas e efeitos de contaminação por outros dopantes nas superfícies, todas as amostras foram lixadas repetidamente com uma lixa de diamante. A eliminação dessas contaminações foi confirmada pela ausência de picos inesperados e espúrios no espectro de fotoemissão do nível de O 1s e na região correspondente a alta energia da banda de valência na região O 2p.



A linha de luz, por sua vez, é equipada com um monocromador do tipo duplo-cristal com um par de cristais de InSb (111) [71], além de um espelho focalizador toroidal. O tamanho do feixe incidente nas amostras é da ordem de  $(2 \times 3) \text{ mm}^2$ .

O analisador de energia dos fotoelétrons é um seletor hemisférico eletrostático da Perkin-Elmer, sendo que as medidas foram realizadas à temperatura ambiente e com uma pressão na câmara de amostra da ordem de  $10^{-10}$  Torr. A energia dos fótons foi ajustada para 1840 eV, levando-nos a uma resolução experimental da ordem de 0,4 eV. A profundidade experimental da análise de fotoemissão para essa faixa de energia é estimada em  $20 \text{ \AA}$  (ver [65]).

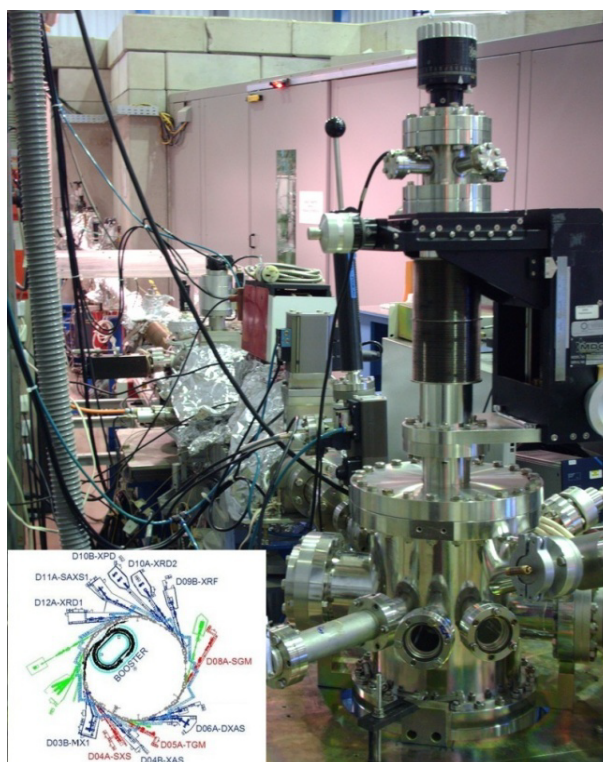


Figura 4.5: Fotografia da linha de luz SGM no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas, Brasil. Figura extraída de *Rodrigo J. O. Mossaneck, Estrutura Eletrônica e Transição de Fase Metal-Isolante em Óxidos de Vanádio, Tese de Doutorado, (2010) [63]*.

#### 4.5.2 Linha SGM

Os dados para absorção de raios X foram obtidos na linha SGM (do inglês, *Spherical-Grating Monochromator*), localizada também no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (ver Figura 4.5). A luz branca do síncrotron é monocromatizada pela grade esférica, o que justifica o nome da linha de luz. A

luz é focalizada através de uma série de instrumentos ópticos consistindo de um conjunto de espelhos cilíndricos e toroidais, bem como fendas de entrada e saída. O tamanho do feixe incidente na amostra é estimada em  $(0,5 \times 0,5) \text{ mm}^2$ , sendo que as medições foram realizadas à temperatura ambiente e com uma pressão da ordem de  $10^{-9}$  Torr dentro da câmara de amostras. O espectro de absorção é obtido através do chamado método *total electron yield* [72, 73, 74]. Foram coletados elétrons numa faixa de energia entre 510 a 550 eV.

## Capítulo 5

# Métodos Teóricos

Neste capítulo nos concentraremos no desenvolvimento das ferramentas teóricas que empregaremos na investigação da estrutura de bandas dos compostos da série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Reservaremos as cinco primeiras seções para discutirmos sobre a *teoria do funcional de densidade*, método teórico amplamente utilizado atualmente para se obter informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas nos quais a correlação eletrônica desempenha papel de destaque. Discutiremos sobre o chamado *método de Thomas-Fermi*, identificando, em particular, suas limitações, para então introduzirmos a *teoria de Hohenberg-Kohn-Sham* e suas extensões naturais.

Em seguida, nas duas últimas seções deste capítulo apresentaremos o denominado *modelo de cluster*, cujo objetivo principal reside em fornecer uma descrição mais apurada e detalhada das flutuações de carga existentes entre o metal de transição e os oxigênios ligantes que o circundam. Tais flutuações, como veremos no capítulo dedicado aos resultados obtidos em nossa pesquisa, configuram-se como os mecanismos principais para o aparecimento das diversas propriedades elétricas e magnéticas singulares observados na série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Atentaremos ainda para o fato de que o denominado *método de interação de configurações* (do inglês *configuration-interaction method*) oferece uma forma natural para se lidar com o hamiltoniano que descreve esse cluster octaédrico. Reservamos, entretanto, o Apêndice A deste trabalho para apresentarmos um exemplo simplificado de construção dos estados dentro do método de interação das configurações.

### 5.1 Método de Thomas-Fermi

A teoria do funcional de densidade tem por objetivo o estudo de diversas propriedades do estado fundamental de sistemas eletrônicos - como energias totais, posições de equilíbrio e momentos magné-

ticos - que podem ser expressas em termos de uma densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  ou uma densidade de spin  $\rho_S(\mathbf{r})$ , fornecendo meios para determiná-las.

Historicamente, o primeiro método desenvolvido no âmbito descrito acima se deve a L. H. Thomas e E. Fermi [75, 76]. O chamado *método de Thomas-Fermi* consiste basicamente em se utilizar princípios variacionais para se determinar a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  para um sistema não-homogêneo. Dado um potencial externo  $V(\mathbf{r})$ , um *ansatz* é utilizado para a energia  $E$  do sistema, a qual é uma função da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , sendo ela então minimizada. O resultado será então a energia  $E_{TF}[\rho, V]$  para o estado fundamental; tal resultado é independente da função de onda para o estado minimizado.

A hipótese mais importante no método de Thomas-Fermi está na forma do funcional  $E_{TF}[\rho, V]$ , o qual assume a forma

$$E_{TF}[\rho, V] = \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{3}{10m} (3\pi^2)^{2/3} \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})^{5/3}, \quad (5.1)$$

onde  $m$  é a massa do elétron. O primeiro termo representa a energia de uma determinada densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  na presença de um potencial eletrostático  $V(\mathbf{r})$ , enquanto o segundo termo refere-se à repulsão coulombiana para uma distribuição clássica de carga  $\rho(\mathbf{r})$ . O terceiro termo fornece a energia cinética da distribuição eletrônica, sendo ele obtido de forma aproximada através de um funcional correspondente para um gás de elétrons homogêneo. Observemos que o funcional  $E_{TF}[\rho, V]$  não possui termos referentes a troca direta ou de correlação eletrônica.

A densidade do estado fundamental  $\rho(\mathbf{r})$  pode ser determinada através da variação de  $E_{TF}[\rho, V]$  com o vínculo adicional de que o número total de elétrons permaneça constante. Para tanto, é necessário introduzir um multiplicador de Lagrange  $\mu$ , o qual será interpretado fisicamente como o potencial químico. O requerimento de que  $E_{TF}[\rho, V]$  seja estacionário é escrito então como

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho, V] - \mu \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \right\} = 0. \quad (5.2)$$

Da eq.(5.1) obtemos que

$$V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{1}{2m} (3\pi^2)^{2/3} [\rho(\mathbf{r})]^{2/3} - \mu = 0, \quad (5.3)$$

a qual é uma equação integral para a densidade eletrônica. Esta última pode ser escrita como uma equação diferencial se definirmos um potencial efetivo

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.4)$$

que satisfaz à equação de Poisson,

$$\nabla^2 V_{ef}(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}). \quad (5.5)$$

Da eq.(5.3) obtemos a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  em função do potencial efetivo  $V_{ef}(\mathbf{r})$  como

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{(2m)^{3/2}}{3\pi^2} [\mu - V(\mathbf{r}) - V_{ef}(\mathbf{r})]^{3/2}. \quad (5.6)$$

As eqs.(5.5) e (5.6) levam a uma equação diferencial para o potencial efetivo, sendo que a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  é subsequentemente determinada.

Os principais problemas no método de Thomas-Fermi residem na hipótese de se considerar os átomos como nuvens eletrônicas esfericamente simétricas ao redor de um núcleo, desconsiderando a estrutura orbital exibida pelos elétrons, bem como a ausência de termos referentes a troca e correlações, os quais estão presentes necessariamente em sistemas mais complexos. Entretanto, a teoria de Thomas-Fermi constitui um passo importante para uma teoria do funcional de densidade mais completa, a qual veremos a seguir.

## 5.2 Teoria de Hohenberg-Kohn-Sham

Numa teoria mais completa do funcional de densidade é necessário levar em conta dois teoremas, devidos a P. Hohenberg e W. Kohn [77, 78]. O primeiro afirma que a *energia do estado fundamental*  $E$  de um sistema de muitos elétrons na presença de um potencial externo  $V(\mathbf{r})$  é um funcional da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ , o qual pode ser escrito como

$$E[\rho, V] = \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho]. \quad (5.7)$$

Nesta equação,  $F[\rho]$  representa um funcional de densidade  $\rho(\mathbf{r})$  inicialmente desconhecido, mas de caráter universal, que não depende explicitamente do potencial externo. O segundo teorema afirma que  $E[\rho, V]$  é minimizado pela densidade eletrônica do estado fundamental. A demonstração destes teoremas pode ser vista em [79].

Sendo  $F[\rho]$  único, para determiná-lo é necessário que efetemos algumas aproximações. Antes de descrevê-las, é interessante observarmos como  $\rho(\mathbf{r})$  é obtido através do processo de minimização do funcional  $E[\rho, V]$ . Para tanto, tendo em vista que as interações coulombianas são de longo alcance, podemos separar o funcional universal  $F[\rho]$  em duas partes, a saber,

$$F[\rho] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + G[\rho], \quad (5.8)$$

onde  $G[\rho]$  seria outro funcional universal que pode ser escrito como

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (5.9)$$

onde  $T_0[\rho]$  refere-se à energia cinética para um sistema de elétrons *não-interagentes* e livres. Evidentemente, tal termo não representa realmente a energia cinética do sistema, a qual seria consideravelmente difícil de se calcular tendo-se em vista os efeitos de muitos corpos envolvidos. Por outro lado,  $E_{xc}[\rho]$  contém o termo de *troca* e energia de correlação para um sistema interagente de densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ . Pressupõe-se que tal termo contenha as correções para a energia cinética.

Para que o funcional da eq.(5.7) seja minimizado, com o vínculo adicional de que o número de elétrons seja fixo, isto é,

$$\int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) = 0, \quad (5.10)$$

a densidade eletrônica deve satisfazer a equação

$$\int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta T_0[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right\} = 0. \quad (5.11)$$

Um dos pontos importantes da eq.(5.11) reside justamente no fato de que tal equação permanece a mesma para um sistema de elétrons *não-interagentes* para o qual os elétrons se movem segundo um potencial efetivo externo de Kohn-Sham,

$$V^{KS}(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + e^2 \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (5.12)$$

onde definimos o potencial de *troca-correlação* como

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})}. \quad (5.13)$$

Tal equivalência exerce papel importante no aspecto de podermos expressar o termo de energia cinética como

$$T_0[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \int d\mathbf{r} \psi_i^* \nabla^2 \psi_i, \quad (5.14)$$

de modo que a densidade eletrônica pode ser obtida através da solução de uma equação de Schrödinger da forma

$$\left( -\frac{1}{2m} \nabla^2 + V^{KS}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (5.15)$$

A eq.(5.15) é conhecida na literatura [53, 78] como *equação de Kohn-Sham*. A densidade eletrônica, por sua vez, pode ser expressa como



$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (5.16)$$

Observemos que o processo de solução da equação de Kohn-Sham envolve um processo de auto-consistência, de maneira análoga ao método de Hartree-Fock [53]; um esquema de um ciclo autoconsistente é mostrado na figura abaixo:

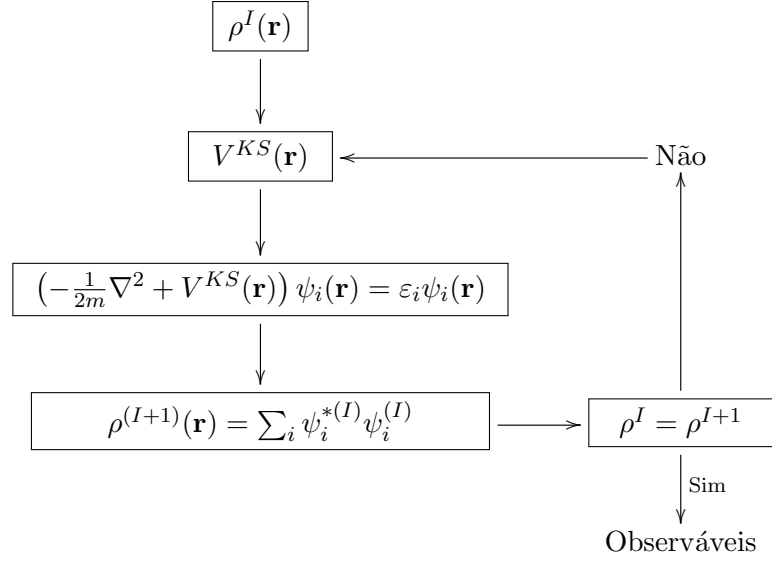


Figura 5.1: Ciclo de autoconsistência para a equação de Kohn-Sham. Figura adaptada de *José David M. Vianna et al., Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, Editora Livraria da Física (2004) [80]*.

Para determinarmos  $V^{KS}(\mathbf{r})$ , é preciso escolhermos *a priori* a forma do funcional de troca-correlação  $E_{xc}[\rho]$ , o qual carrega a informação da complexidade do problema real de muitos corpos. Para se fazer isso, são adotados diversas aproximações simples, as quais caracterizam esse termo, como veremos adiante.

### 5.3 Aproximação LDA

A aproximação LDA (do inglês, *Local Density Approximation*) consiste em substituir a energia de troca-correlação  $E_{xc}[\rho]$  por

$$E_{xc}[\rho] \cong E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (5.17)$$

onde  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  representa a energia de troca-correlação por elétron para um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho$ . Fisicamente, a aproximação LDA supõe que  $\rho(\mathbf{r})$  varie suavemente nas proximidades

do ponto  $\mathbf{r}$ , justificando, assim, o termo “local”. Desse modo, escrevemos o potencial de troca-correlação como

$$\varepsilon_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{d(\rho(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})))}{d\rho(\mathbf{r})}, \quad (5.18)$$

de modo que o potencial  $V^{KS}$  da eq.(5.12) passa a depender somente de  $\rho(\mathbf{r})$  e a equação de Kohn-Sham (5.15) se torna mais simples de resolver. Além disso, essa equação possui a vantagem de ir além da aproximação do elétron independente, pois  $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$  leva em conta os efeitos de correlação envolvidos. O termo  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ , por sua vez, pode ser determinado através do Método de Monte Carlo Quântico, como mostrado por Ceperley e Alder [81], para um gás de elétrons homogêneo e interagente com alta precisão para diversos valores da densidade eletrônica.

## 5.4 Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA)

Embora o método LDA demonstre um sucesso considerável na descrição das propriedades do estado fundamental de diversos sistemas, ele falha na descrição da fase isolante de Mott para vários compostos de metais de transição, por exemplo, NiO, MnO, NiS e  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [82, 83, 84]. Desse modo, extensões desse método se fazem necessárias.

De fato, como vimos acima, o método LDA considera a hipótese de que o potencial de troca-correlação depende somente da densidade eletrônica local  $\rho(\mathbf{r})$ , fato este consistente com a aproximação de um gás de elétrons uniforme (como no caso dos metais, por exemplo). Entretanto, quando não uniformidades estão presentes (moléculas, por exemplo), isto é, quando a densidade eletrônica possui uma forte dependência espacial, tal consideração falha. Para se levar em conta então os efeitos não-locais associados a  $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})$ , é possível realizar uma expansão de  $\rho(\mathbf{r})$  em gradientes. Essa formulação é conhecida como *expansão generalizada em termos de gradientes* (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*). Nessa situação, a energia de troca-correlação é expressa como

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d\mathbf{r} f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})). \quad (5.19)$$

Há várias propostas para a forma do funcional  $E_{xc}^{GGA}[\rho]$ , sendo que as mais utilizadas são devido a Perdew-Burke-Erzenhof [85], Lee-Yang-Parr-Becke [86], Perdew-Wang [87], Perdew [88] e Becke [89]. Neste trabalho, o método GGA será de extrema importância para a caracterização das propriedades elétricas e magnéticas para o estado fundamental dos compostos estudados.

## 5.5 Método Computacional

Ao analisarmos o ciclo de autoconsistência da Figura 5.1, precisamos escolher inicialmente a forma da densidade  $\rho(\mathbf{r})$ , escrever o potencial efetivo  $V^{KS}$  para então proceder com a resolução da equação de Kohn-Sham (5.16). Entretanto, para se obter a forma das funções de onda, é preciso expandí-las segundo uma base adequada. Há duas formas de se fazer isto:

- **Método do Conjunto de Base Fixa** - A função de onda é determinada como uma expansão segundo algum conjunto de funções de base fixas, como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), ondas planas, orbitais gaussianos, etc.
- **Método das Ondas Parciais** - A função de onda é expandida segundo um conjunto de ondas parciais dependentes do potencial e da energia, como no método de Korringa-Kohn-Rostoker [90, 91].

Um procedimento alternativo, que envolve as características positivas de cada forma de abordagem, é o chamado método LMTO (do inglês, *Linearized Muffin-Tin Orbital*), o qual descreveremos a seguir. Consideremos então um modelo para um sólido no qual o potencial seja aproximadamente esférico próximo aos núcleos e contante nas demais regiões.

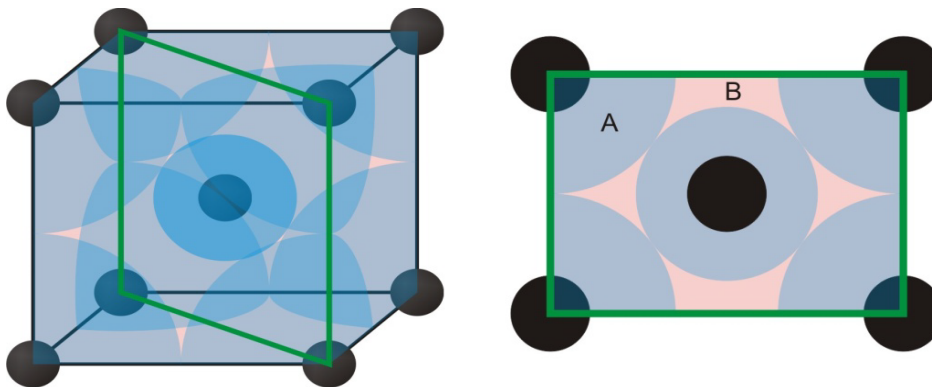


Figura 5.1: **Esquerda:** Célula unitária BCC separada por esferas *muffin-tin*. **Direita:** Corte diagonal da mesma célula. Nas regiões em azul (A), o potencial é escrito como uma expansão em harmônicos esféricos, enquanto que nas regiões em vermelho (B) o potencial é escrito em termos de ondas planas.

Para os cálculos desenvolvidos neste trabalho, utilizamos o método FP-LMTO (*full-potential-linear-muffin-tin-orbitals*) no qual a célula unitária é dividida em esferas *muffin-tin*, centradas nos átomos, de tal forma que próximo aos átomos o potencial é escrito como uma combinação linear de harmônicos esféricos  $Y_l^m(\theta, \phi)$ , enquanto que nas regiões entre átomos o potencial é dado por uma série de Fourier.

O procedimento computacional para o cálculo da estrutura de bandas, no método FP-LMTO, dentro da aproximação GGA, foi realizado através do pacote LMTART 7.0 [101]. Os dados de entrada para o programa são os parâmetros de rede e as posições dos átomos na célula unitária. O potencial de *exchange*-correlação foi obtido através da aproximação de Vosko [102], a qual consiste basicamente na parametrização de um Método de Monte Carlo para um gás de elétrons não-homogêneo. A correção para o gradiente do potencial foi a de Perdew [85]. A tabela abaixo mostra as posições atômicas adotadas para a realização dos cálculos teóricos.

	Grupo Espacial	Parâmetro de Rede (Å)	Posições Atômicas
LaCoO <sub>3</sub>	$R\bar{3}c$	$a = 5,3778$	La (1/4, 1/4, 1/4) Co (0, 0, 0) O ( $x, 1/2 - x, 3/4$ )
SrCoO <sub>3</sub>	$Pm\bar{3}m$	$a = 3,8292$	Sr (1/2, 1/2, 1/2) Co (0, 0, 0) O (1/2, 0, 0)

**Tabela 5.1:** Posições atômicas utilizadas para o cálculo de estrutura de bandas ( $x = 0,2003$ ).

## 5.6 Modelo de Cluster

### 5.6.1 Estado Fundamental

A teoria do funcional de densidade oferece sucessos notáveis no tocante à obtenção da estrutura de bandas de uma vasta gama de materiais. Todavia, no caso particular dos óxidos de metais de transição, encontramos na literatura vários trabalhos que relatam falhas obtidas pelos métodos LDA e GGA na descrição tanto do estado fundamental de alguns compostos (YVO<sub>3</sub>, LaTiO<sub>3</sub>) como também na obtenção da fase isolante de Mott para certos sistemas, como os óxidos MnO, NiO, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (para mais detalhes ver [43]). A razão principal disso está na forma aproximada com a qual as correlações eletrônicas são tratadas dentro da teoria. Com efeito, compete-nos deslumbrar outras ferramentas matemáticas que nos permitam descrever essas correlações de maneira mais apurada. Tal é o objetivo do chamado *modelo de cluster*.

Consideremos então um cluster octaédrico, como aquele apresentado na Figura 2.3. No seu centro temos um metal de transição, estando ele cercado por seis átomos ligantes (tipicamente oxigênios). Para descrevermos as flutuações de carga envolvidas entre os estados do metal de transição e os estados do ligante, empregamos o hamiltoniano abaixo (em segunda quantização):

$$\hat{H}_{\text{intra}} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_{i\sigma}^d \hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{d}_{i\sigma} + \sum_{i,\sigma} \epsilon_{i\sigma}^p \hat{p}_{i\sigma}^\dagger \hat{p}_{i\sigma} + \sum_{i,\sigma} T_i \left( \hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{p}_{i\sigma} + c.c. \right) + \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} U_{ij} \hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{d}_{j\sigma} \hat{d}_{j\sigma'}^\dagger \hat{d}_{i\sigma'}, \quad (5.20)$$

onde  $\hat{d}_{i\sigma}^\dagger$  ( $\hat{p}_{i\sigma}$ ) é um operador que cria (aniquila) um elétron  $d$  ( $p$ ) com energia  $\epsilon_{i\sigma}^d$  ( $\epsilon_{i\sigma}^p$ ) num dado orbital  $i$  (de spin  $\sigma$ ),  $T_i$  é a integral de transferência de carga para o referido orbital e os  $U_{ij}$ 's representam os termos de interação coulombiana dos elétrons nos orbitais  $i$  e  $j$ . De maneira mais simples, podemos considerar que os operadores  $\hat{d}_{i\sigma}^\dagger$  criam elétrons nos orbitais  $3d$  do metal de transição (o índice  $i$  assumirá valores correspondentes justamente a esses orbitais). Quando considerarmos os efeitos dos multipletos de spin e do campo cristalino no metal de transição, o operador  $\hat{d}_{i\sigma}^\dagger$  criará elétrons nos níveis  $t_{2g}$  e  $e_g$  do metal de transição. Por outro lado, os operadores  $\hat{p}_{i\sigma}^\dagger$  criam elétrons nos orbitais  $2p$  dos oxigênios ligantes.

As somas que se apresentam na eq.(5.20) subentendem as contribuições devidas a todos os orbitais moleculares obtidos pela combinação linear dos 18 orbitais atômicos dos oxigênios ligantes com aqueles provenientes do metal de transição. Entretanto, conforme argumentado na seção 3.3, devido à simetria octaédrica, os únicos orbitais que nos interessarão serão  $t_{2g}$  e  $e_g$ , pois são eles que hibridizam com os orbitais dos ligantes. De fato, como demonstram J. van Elp *et al.* [104], as contribuições das demais simetrias podem ser calculadas separadamente.

Para resolvermos o hamiltoniano apresentado na eq. (5.20) utilizamos o chamado *método de interação de configurações* (do inglês *configuration-interaction method*, C.I.) [105]. Nessa situação, o estado fundamental (*ground state*, GS) é expandido para além da aproximação iônica, permitindo-nos também levar em conta os efeitos de transferência de carga entre o ligante e o metal de transição. Para um sistema cuja configuração inicial do metal de transição é  $3d^n$ , a função de onda normalizada é escrita como:

$$|\Psi_{GS}^N\rangle = \alpha_1|3d^n\rangle + \alpha_2|3d^{n+1}\underline{L}\rangle + \alpha_3|3d^{n+2}\underline{L}^2\rangle + \dots, \quad (5.21)$$

onde  $\underline{L}$  denota justamente um buraco no nível O 2p do ligante.

Devido à simetria octaédrica, o hamiltoniano da eq.(5.20) pode ser simplificado (ver [106]). Com efeito, os principais parâmetros do modelo passam então a ser:

1. A energia  $\Delta$  relativa à transferência de carga do ligante para o metal de transição. Ela é definida matematicamente como

$$\Delta = E(d^{n+1}) - E(d^n) = \epsilon^d - \epsilon^p + nU; \quad (5.22)$$

2. A energia de repulsão coulombiana *on-site*  $U$ , a qual substituirá os termos  $U_{ij}$  no hamiltoniano do modelo de cluster;

3. O elemento de matriz de hibridização entre os orbitais  $3d$  do metal de transição e os orbitais  $2p$  dos oxigênios ligantes:

$$T_i = \frac{1}{\sqrt{N_i - n}} \langle 3d_i^n | \hat{H}_{\text{intra}} | 3d_i^{n+1} \underline{L} \rangle. \quad (5.23)$$

Nas equações acima,  $E(\zeta)$  representa a energia da configuração  $\zeta$ ;  $\epsilon^d$ ,  $\epsilon^p$  são os parâmetros que aparecem na eq.(5.20) e  $N_i$  denota o número máximo de elétrons que podem ocupar o orbital  $i$ . Além disso, convém destacar que

$$n = \langle \hat{N} \rangle = \left\langle \sum_{i,\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \right\rangle, \quad (5.24)$$

onde  $\hat{n}_{i\sigma}$  é o operador número para o orbital  $i$  de spin  $\sigma$ . Por conseguinte, o hamiltoniano da eq.(5.20) pode ser reescrito como

$$\hat{H}_{\text{intra}} = \sum_{i,\sigma} \epsilon^d \hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{d}_{i\sigma} + \sum_{i,\sigma} \epsilon^p \hat{p}_{i\sigma}^\dagger \hat{p}_{i\sigma} + \sum_{i,\sigma} T_i \left( \hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{p}_{i\sigma} + c.c. \right) + \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} U \hat{d}_{i\sigma}^\dagger \hat{d}_{j\sigma} \hat{d}_{j\sigma'}^\dagger \hat{d}_{i\sigma'}. \quad (5.25)$$

Como mencionamos acima,  $t_{2g}$  e  $e_g$  são as únicas simetrias do cluster octaédrico que efetivamente efetuam uma hibridização com os orbitais atômicos dos ligantes. Como consequência, o termo de hibridização  $T_i$  assume as seguintes expressões:

$$T_i = \begin{cases} T_\sigma = \sqrt{3} (pd\sigma), & \text{para simetria } t_{2g} \\ T_\pi = 2 (pd\pi), & \text{para simetria } e_g, \end{cases} \quad (5.26)$$

com

$$T_\sigma \cong -2T_\pi. \quad (5.27)$$

Na eq.(5.26)  $(pd\sigma)$  e  $(pd\pi)$  representam as chamadas *integrais de Slater-Koster* [107], as quais descrevem a interação proveniente da hibridização entre os orbitais  $d$  e  $p$ , formando ligações do tipo  $\sigma$  e  $\pi$ , respectivamente. Fisicamente elas fornecem os efeitos de covalência observados no composto.

Como é possível observar, o modelo de cluster não leva em conta os efeitos de interação dos íons de metal de transição situados nos sítios vizinhos ao cluster octaédrico sob análise. De fato, esta é justamente uma das grandes limitações do modelo de cluster: as correlações eletrônicas entre o metal de transição com os oxigênios ligantes são tratadas de forma mais precisa (em comparação com o método GGA, por exemplo) em detrimento da interação entre sítios do composto estudado. Normalmente, os efeitos de interação entre primeiros vizinhos são tratados de forma aproximada num *modelo de cluster duplo*, isto é, quando são considerados dois cluster octaédricos vizinhos. Não obstante, essa situação torna os cálculos muito mais complexos, principalmente em termos computacionais. Com efeito, é comum se restringir os cálculos a um único cluster.

## 5.6.2 Estados de Remoção, Adição e de Nível Interno

Até o momento, o formalismo apresentado contempla somente a obtenção do estado fundamental de um dado cluster octaédrico. Entretanto, uma das finalidades do modelo de cluster é justamente fornecer uma descrição teórica dos pesos espectrais medidos através das técnicas de espectroscopias de fotoemissão (XPS) e absorção de raios X (XAS). Como veremos nos próximos parágrafos, as ferramentas matemáticas que desenvolvemos possuem uma extensão natural que provêm informações sobre os espectros experimentais bem como a respeito dos satélites de transferência de carga observados.

Consideremos primeiramente o caso da fotoemissão de nível interno:

$$|\Psi_{GS}\rangle + h\nu \longrightarrow |\Psi_{CS}\rangle + e. \quad (5.28)$$

Nessa situação, o fóton incidente arrancará um dos elétrons pertencentes aos níveis internos do composto, levando o sistema a sair do estado fundamental e passar para um *estado de caroço* (do inglês *core state*) representado pela função de onda  $|\Psi_{CS}\rangle$ . Além disso, com a remoção do elétron forma-se, no nível de caroço, um *buraco* que funciona como um potencial atrativo, fazendo com que os elétrons vizinhos busquem blindá-lo. Como isto é um efeito de muitos corpos, podemos descrevê-lo segundo um hamiltoniano na forma da eq.(5.25), sendo que pelo método de interação de configurações o estado  $|\Psi_{CS}\rangle$  é descrito como

$$|\Psi_{CS}\rangle = \beta_1|\underline{c}3d^n\rangle + \beta_2|\underline{c}3d^{n+1}\underline{L}\rangle + \beta_3|\underline{c}3d^{n+2}\underline{L}^2\rangle + \dots, \quad (5.29)$$

onde  $\underline{c}$  denota um buraco no nível interno. A. E. Bocquet et al. [106] demonstram ainda que, por conta da blindagem, a energia de transferência de carga  $\Delta$  diminui por um fator atrativo

$$Q \approx \frac{U}{0.83}, \quad (5.30)$$

onde a constante de proporcionalidade é obtida empiricamente. Devido à similaridade existente entre as eqs. (5.21) e (5.29), os elementos de matriz do hamiltoniano de nível interno são idênticos aos do estado fundamental a menos da redução do valor da energia de transferência de carga (basta-se substituir  $\Delta$  por  $\Delta - Q$  nas expressões).

Além do estado de caroço (CS), temos também o *estado de remoção* (RS), que representa a remoção de um elétron da banda de valência (fotoemissão de banda de valência), e o *estado de adição* (AS), descrevendo a adição de um elétron à banda de condução (fotoemissão inversa). Dentro do método de interação de configurações tais estados são, respectivamente, descritos como

$$\begin{cases} |\Psi_{RS}\rangle = \alpha_{R,1}|3d^{n-1}\rangle + \alpha_{R,2}|3d^n\underline{L}\rangle + \alpha_{R,3}|3d^{n+1}\underline{L}^2\rangle + \dots \\ |\Psi_{AS}\rangle = \alpha_{A,1}|3d^{n+1}\rangle + \alpha_{A,2}|3d^{n+2}\underline{L}\rangle + \alpha_{A,3}|3d^{n+3}\underline{L}^2\rangle + \dots \end{cases} \quad (5.31)$$

Para calcularmos os espectros teóricos associados a cada um dos estados finais acima descritos empregamos a chamada *aproximação súbita* (dita *sudden approximation* em inglês), na qual o peso espectral  $A(\omega)$  é dado por

$$A(\omega) = \sum_i |\langle \Psi_i^{\text{final}} | \hat{O} | \Psi_{GS}^N \rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_i^{\text{final}} + E_{GS}^N), \quad (5.32)$$

onde  $\hat{O}$  é um operador de transição dipolar associado a cada tipo de estado final considerado. Para mais detalhes a respeito dos estados finais e da aproximação súbita ver [108].

Podemos resumir a funcionalidade do modelo de cluster da seguinte maneira:

1. Constrói-se o estado fundamental  $|\Psi_{GS}^N\rangle$  conforme a eq.(5.21). Em seguida, calcula-se os elementos de matriz do hamiltoniano (5.25) na base de configurações, diagonalizando-o e obtendo o valor da energia para o estado fundamental, juntamente com seu autovetor correspondente.
2. Escreve-se o estado final  $|\Psi_i^{\text{final}}\rangle$  (AS, CS, RS) desejado dentro do método de interação de configurações, calculando os elementos de matriz do hamiltoniano (5.25) segundo a base adotada. Em seguida, diagonaliza-se a matriz resultante, obtendo os autovalores e autovetores da energia.
3. Utilizando a eq. (5.32), determina-se o peso espectral desejado.
4. Compara-se o espectro obtido com os resultados experimentais adequados.

## 5.7 Efeitos de Multipletos e Modelo de Cluster

O modelo de cluster, conforme apresentado na seção anterior, destaca-se como uma ferramenta poderosa para descrever os efeitos de transferência de carga observados nos espectros experimentais dos óxidos de metais de transição. Entretanto, uma análise mais cuidadosa do hamiltoniano (5.25) mostra-nos que as energias  $\epsilon^d(\epsilon^p)$  associadas aos orbitais  $d(p)$  são idênticas para todos os elétrons, ocorrendo o mesmo com as hibridizações  $T_\sigma$  e  $T_\pi$  e com a repulsão coulombiana  $U$ . Todavia, como destacado por F. de Groot e A. Kotani [108], para as transições da forma  $2p^6 3d^n \rightarrow 2p^5 3d^{n+1}$  observadas na absorção de raios X na borda  $L_{2,3}$  do metal de transição, há uma forte dependência com a *anisotropia* existente na interação coulombiana, a qual aparecem essencialmente devido a efeitos interatômicos e das simetrias dos elétrons no metal de transição. Essa anisotropia, por sua vez, levará ao aparecimento de diversos pesos espectrais separados para a configuração final  $2p^5 3d^{n+1}$ . Para que o modelo de cluster seja capaz de descrever coerentemente tal fenômeno, precisamos então adicionar às configurações  $3d^n$ ,



$3d^{n+1}\underline{L}$ , etc, as correções devidas aos *multipletos atômicos* decorrentes dessa anisotropia. Tal será o nosso objetivo na presente seção.

Em termos estruturais, o hamiltoniano para o cálculo de cluster com multipletos atômicos é descrito como

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{med}} + \hat{H}_{\text{mult}}. \quad (5.33)$$

Na presente equação,  $\hat{H}_{\text{med}}$  representa basicamente o hamiltoniano do modelo de cluster, visto aqui como uma espécie de “centro de gravidade” para os multipletos, enquanto que a separação dos multipletos é atribuída essencialmente ao termo  $\hat{H}_{\text{mult}}$ . Este último é formado por uma série de contribuições:

$$\hat{H}_{\text{mult}} = \hat{H}_{d-d} + \hat{H}_{p\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}} + \hat{H}_{p-d} + \hat{H}_{\text{cf}}. \quad (5.34)$$

O termo  $\hat{H}_{d-d}$  descreve as interações coulombianas anisotrópicas entre os elétrons nos orbitais  $3d$ , dependendo, porquanto, das *integrais de Slater-Condon* (ver [108])  $F_{d-d}^0$ ,  $F_{d-d}^2$  e  $F_{d-d}^4$ . O termo  $\hat{H}_{p\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}}$  descreve a interação spin-órbita para o buraco  $2p$ , sendo, com efeito, responsável pela separação da borda  $2p$  em  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$ . O termo  $\hat{H}_{p-d}$  depende das interações de Coulomb e de troca  $2p - 3d$ , sendo descrito em termos das integrais de Slater-Condon  $F_{p-d}^0$ ,  $F_{p-d}^2$ ,  $G_{p-d}^1$  e  $G_{p-d}^3$ . Finalmente, o termo  $\hat{H}_{\text{cf}}$  está associado a efeitos de campo cristalino.

Através de uma normalização das integrais de Slater-Condon [43, 108] os termos de anisotropia e de troca intra-atômica podem ser escritos de forma mais compacta através dos *parâmetros de Kanamori*, como apresentados abaixo:

$$\begin{cases} u = A + 4B + 3C, \\ u' = A - B + C, \\ j = \frac{5}{2}B + C. \end{cases} \quad (5.35)$$

Nas equações acima,  $A$ ,  $B$  e  $C$  são os chamados *parâmetros de Racah*, os quais dependem essencialmente de combinações lineares das integrais de Slater-Condon normalizadas [43]. Com efeito, podemos empregar as seguintes regras para determinar a energia dos multipletos:

1. Para cada par de elétrons num **mesmo orbital atômico**, acrescenta-se  $(u - U)$  na energia do multipletto.
2. Para cada par de elétrons localizados em **orbitais atômicos diferentes** acrescenta-se  $(u' - U)$  à energia do multipletto.
3. Para cada par de elétrons de mesmo spin nas simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$  subtrai-se  $j$  na energia.

4. Para cada elétron  $t_{2g}$  subtrai-se  $4Dq$  na energia. Por outro lado, para cada elétron  $e_g$  soma-se  $6Dq$ .

Tendo em vista a complexidade envolvida na dedução dos parâmetros de Kanamori, optamos aqui em efetuar apenas uma apresentação sumária dos cálculos de multipletos, sendo ela, entretanto, suficiente para os propósitos de nosso trabalho. O leitor interessado em aprofundamento é remetido às obras especializadas [43, 108]. Por outro lado, dedicaremos o Apêndice A para apresentar uma aplicação simples do formalismo desenvolvido na presente seção.

## Capítulo 6

# Resultados

O objetivo deste capítulo é exibir os resultados teóricos e experimentais de espectroscopia de fotoemissão obtidos para os compostos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$ , a partir da análise dos espectros experimentais para a série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Em particular, temos o interesse de oferecer evidências experimentais que sugiram o caráter de covalência exibido pelas cobaltitas sob nossa análise, enfatizando-se, particularmente, a natureza dos estados que contribuem para a formação dessas ligações químicas ao observarmos a forma dos picos no nível de Fermi. Com o estudo dos espectros de fotoemissão e de absorção de raios X para o nível  $\text{Co } 2p$ , por sua vez, conseguiremos observar a existência de efeitos decorrentes da forte correlação eletrônica presente nos compostos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$ , os quais são oriundos da hibridização dos orbitais  $3d$  do  $\text{Co}$  com os orbitais  $2p$  dos oxigênios ligantes, conforme nos confirmarão também os espectros de fotoemissão de banda de valência para a série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ .

No tocante aos métodos teóricos por nós empregados, objetivando-se a compreensão dos mecanismos físicos envolvidos, o entendimento da origem dos efeitos de correlação eletrônica na série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , como também as transições de estados de spin, empregaremos, em primeiro lugar, o método GGA, da teoria do funcional de densidade, para analisar a constituição da estrutura de bandas nos compostos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$ , os quais representam os extremos da referida série. Comparando-se a densidade de estados total calculada com os espectros experimentais, poderemos prever as propriedades elétricas desses sistemas, verificando-se quais as características dos estados presentes ao nível de Fermi. Além disso, a visualização das contribuições espectrais individuais de cada composto na formação da estrutura das cobaltitas permitirá que corroboremos teoricamente a assertiva relativa à forte hibridização entre o metal de transição, representado pelo  $\text{Co}$ , e os seus oxigênios ligantes. Calcularemos também o momento magnético dos sistemas, o *gap de banda* dos compostos, e, no caso particular do  $\text{SrCoO}_3$ , atentaremos para a existência de um *gap de Stoner* [92]. Mostraremos que os resultados

estão de acordo os obtidos na literatura.

Finalmente, através do cálculo com o modelo de cluster para cada uma das configurações de spin (spin baixo (SB), spin intermediário (SI) e spin alto (SA)), conseguiremos interpretar, de maneira mais profunda, a natureza das correlações eletrônicas. De fato, efetuando-se, por exemplo, os cálculos para o nível interno (ou de caroço), poderemos obter uma descrição teórica dos picos principais, bem como dos seus respectivos satélites de transferência de carga, para o espectro experimental de fotoemissão no nível Co  $2p$ . Através dos estados de remoção e absorção, por outro lado, seremos capazes de descrever teoricamente a estrutura de bandas dos materiais, comparando-a com os espectros de banda de valência obtidos. Para determinarmos a influência do campo cristalino sobre os estados na base de configurações, construímos diagramas de estabilidade semelhantes ao diagrama Tanabe-Sugano apresentado no Capítulo 3 deste trabalho. Calculando-se também o valor médio do operador número (ver eq.(5.24)) no estado fundamental para cada configuração de spin, observaremos que o estado  $|3d^7 \underline{L}\rangle$  é aquele que possui maior percentagem. Além disso, através dos resultados do modelo de cluster conseguiremos avaliar a constituição das configurações de spin para os estados fundamentais de cada composto.

## 6.1 Resultados Experimentais

Como vimos no Capítulo 4, o processo de fotoemissão (PES) nos fornece estados finais para os quais há a remoção de um elétron; este último pode ser proveniente tanto da banda de valência como também de um nível mais interno. Dentro da aproximação dos orbitais congelados, podemos, por exemplo, comparar os estados de fotoemissão obtidos com um cálculo de estrutura de bandas com camada fechada, permitindo-nos então a caracterização eletrônica do material sob consideração.

Para iniciarmos nossa discussão sobre os resultados experimentais, apresentamos na Figura 6.1 o espectro de fotoemissão no nível Co  $2p$  que medimos para a série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  conforme variamos a concentração  $x$  de íons  $\text{Sr}$  nas amostras. Podemos observar atentamente a existência de dois picos principais, um deles em  $\sim 780$  eV e outro em  $\sim 795$  eV. Tais picos representam os estados  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  do cobalto, sendo eles resultantes do desdobramento do nível Co  $2p$  através da interação spin-órbita. Para cada um desses picos principais há associada também uma estrutura de mais alta energia, estando elas localizadas nas posições  $\sim 790$  eV e  $\sim 806$  eV. Essas estruturas representam os satélites de transferência de carga decorrentes dos efeitos de covalência existente entre os orbitais do metal de transição e os oxigênios ligantes. Essa conclusão se origina do fato de que, dentro da aproximação de uma única partícula para o espectro XPS, o efeito do acoplamento spin-órbita no nível Co  $2p$  seria unicamente o

aparecimento de dois picos principais,  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ , com uma razão de intensidade 1 : 2, sem estarem seguidos por quaisquer outras estruturas; não obstante, a presença dos satélites sugere a existência de outras interações que misturam os estados desdobrados por spin-órbita, interações estas que decorrem justamente da transferência de carga entre os oxigênios ligantes e o metal de transição. Por isso esses satélites recebem o nome de *satélites de transferência de carga*. Além disso, o posicionamento dos picos principais, dos seus satélites e o aparecimento dos efeitos de hibridização e correlação eletrônica que verificamos em nosso espectro experimental estão de acordo com os resultados já catalogados na literatura[95, 96]. Por outro lado, para oferecermos uma interpretação segura de como seriam as transições entre os estados inicial e final dos sistemas que originam esses picos, precisaremos necessariamente empregar o modelo de cluster juntamente com o cálculo de multipletos de spin. Faremos isso na Seção 6.3.

Uma outra observação interessante, que convém ser aqui mencionada, advém do fato de que a intensidade dos satélites de transferência de carga está diminuindo levemente entre as concentrações  $x = 0$  e  $x = 0,4$ , não se notando mais mudanças a partir daí. Quando discutirmos os resultados do modelo de cluster para os compostos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$ , observaremos que tal situação decorre do fato de que o primeiro é um composto com transferência de carga positiva ( $\Delta > 0$ ), enquanto o último está no regime de transferência de carga negativa ( $\Delta < 0$ ). Além disso, a ausência de picos inesperados na amostra, que indicassem quaisquer sinais de contaminação com outros compostos, é também verificada.

Na Figura 6.2 exibimos o espectro de fotoemissão de banda de valência para a série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Uma observação cuidadosa da forma do espectro obtido permite que o dividamos em três regiões principais, a saber: (a) Uma região A, situada  $\sim 1,0$  eV; (b) Uma região B, centrada no pico em  $\sim 3,0$  eV; e (c) uma região C, centrada no pico em  $\sim 5,0$  eV;

Dentre os efeitos observáveis através do espectro experimental, um dos mais evidentes é justamente o decréscimo de intensidade sofrido pela estrutura A conforme substituimos os íons lantânio por estrôncio. Além disso, verifica-se também que o peso espectral próximo ao nível de Fermi torna-se ligeiramente mais alargado, quando comparado com a intensidade obtida para a amostra de  $\text{LaCoO}_3$ . Esses dois efeitos estão interligados e têm sua explicação no fato de que a mistura existente entre os estados do metal de transição, representados pela região A, e os orbitais não-ligantes dos oxigênios, descritos pelo peso espectral em B, passa a crescer conforme aumenta a concentração de estrôncio, culminando, para  $x = 0,8$ , numa estrutura composta, envolvendo toda a região desde  $1,0$  eV até  $3,0$  eV. Isso nos indica fortemente que a correlação eletrônica no sistema  $\text{SrCoO}_3$  é relativamente maior do que no composto  $\text{LaCoO}_3$ .

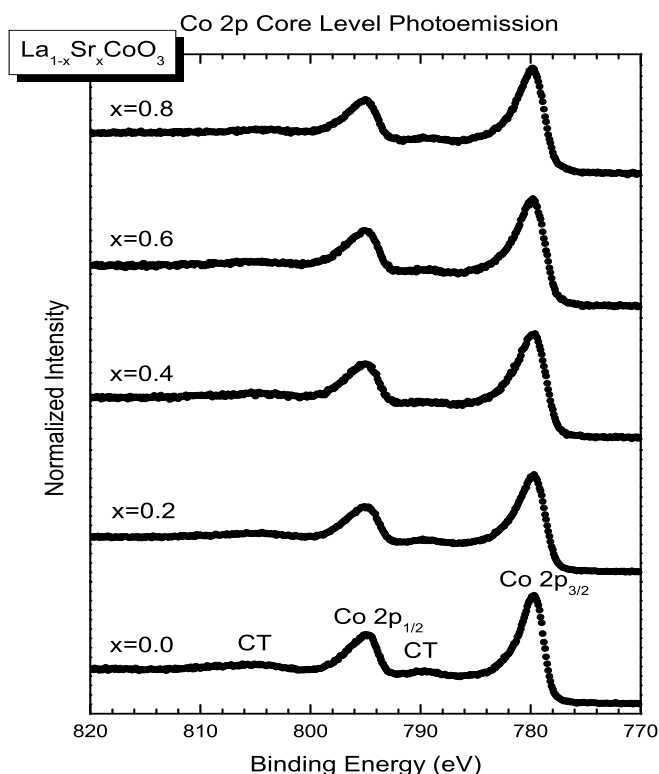


Figura 6.1: Espectro de fotoemissão no nível  $Co\ 2p$  da série  $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ . Note-se o desdobramento do nível  $2p$  em estados  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  devido aos efeitos da interação spin-órbita. Além disso, verificamos a presença de satélites de transferência de carga nas posições 790 eV e 806 eV, indicando que os estados inicial e final dos sistemas devem conter misturas entre os estados do metal de transição e os dos oxigênios ligantes. A intensidade encontra-se normalizada com base ao pico  $2p_{3/2}$ .

De maneira equivalente, podemos afirmar que o peso espectral está crescendo monotonicamente abaixo do nível de Fermi. Essa é uma característica comum para metais de transição  $3d$ , como apresentado na literatura [98, 109, 110]. Um outro aspecto importante, oriundo desse leve crescimento da intensidade no nível de Fermi, é a observação experimental de que o composto  $LaCoO_3$ , devido ao pequeno *gap* existente, afigura-se como um *semicondutor*, ao passo que a substituição dos íons La por íons Sr leva o sistema a lentamente adquirir um comportamento metálico. De fato, como mencionamos no Capítulo 2, o composto  $SrCoO_3$  possui a metalicidade com uma de suas características típicas, sendo este então um resultado que reproduzimos em nosso espectro experimental.

No caso da estrutura B, dissemos acima que ela se refere aos estados não-ligantes dos oxigênios, os quais passam a se misturar mais fortemente com os estados do metal de transição conforme aumentamos

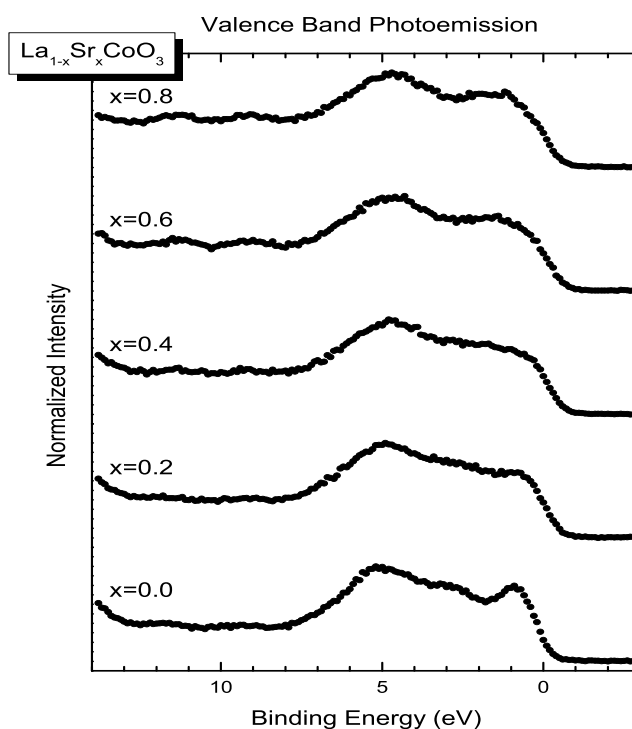


Figura 6.2: Espectro de fotoemissão de banda de valência para a série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Podemos observar a existência de três regiões principais, a saber: (i) Uma região A, em 1,0 eV, que muda seu peso espectral conforme cresce a concentração de estrôncio na amostra; (ii) uma região B, em 3,0 eV, associada aos estados não-ligantes de oxigênio e (iii) uma região C, em 5,0 eV, que denota a mistura dos estados ligantes dos oxigênios com os orbitais  $3d$  do metal de transição.

a concentração de estrôncio nas amostras. Como efeito, temos a redução do peso espectral da estrutura B, formando uma espécie de *plateau* em 0,8 eV. Um decréscimo similar é observado também para a estrutura C. Entretanto, diferente das estruturas anteriores, o pico em 5,0 eV perde muito pouco de sua intensidade, mantendo-se quase invariável. Isso está relacionado ao fato de que essa estrutura descreve os estados ligantes dos oxigênios, os quais estão fortemente hibridizados com os orbitais  $d$  do metal de transição. Falaremos mais sobre isso quando compararmos esse espectro experimental com os cálculos teóricos.

As informações que obtivemos para a estrutura de bandas na série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  podem não somente ser corroboradas, mas também acrescidas de novos detalhes, quando observamos o espectro de absorção de raios X no nível O  $1s$  do sistema com o aumento da concentração  $x$  do dopante (Figura 6.3). Novamente, convém dividirmos o espectro experimental em regiões, facilitando, porquanto, nossa

análise. Temos então o seguinte: (a) Uma região A, posicionada numa energia  $\sim 530$  eV; (b) uma região B, localizada em  $\sim 535$  eV; (c) uma região C, centrada numa energia  $\sim 537$  eV, (d) uma região D, em  $\sim 542$  eV; e (e) uma região E, situada em  $\sim 545$  eV.

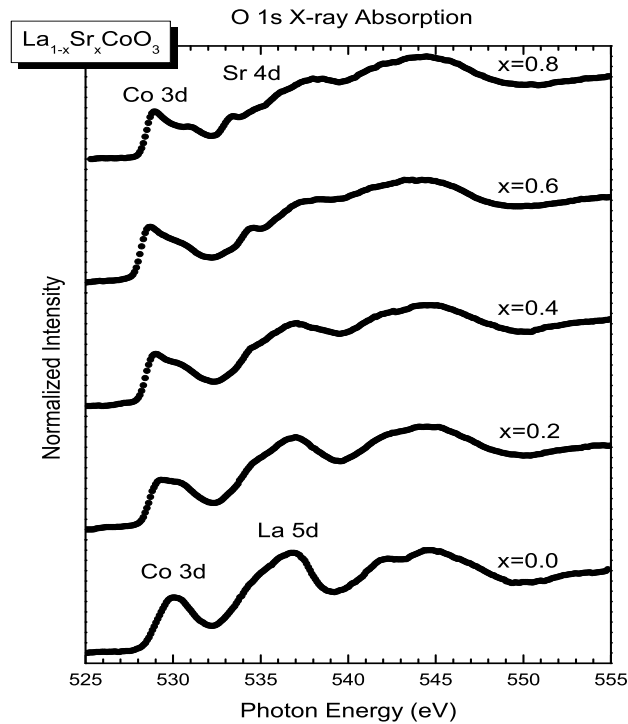


Figura 6.3: Espectro de absorção de raios X no nível O 1s para a série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Verificamos que a estrutura em 530 eV muda consideravelmente sua forma, indicando a transição para uma fase metálica que o composto sofre com o aumento da concentração de estrôncio. Além disso, a região em 537 eV perde intensidade rapidamente, indicando a transformação dos orbitais La 5d em estados Sr 4d.

Para a região A, observamos que a ação do acréscimo na concentração  $x$  do estrôncio consiste em modificar a intensidade do pico em 530 eV, facultando também o surgimento de um pequeno ombro em  $\sim 531$  eV. Isso significa que a amostra de  $\text{LaCoO}_3$  está adquirindo mais expressivo caráter metálico conforme introduzimos íons Sr, “empurrando”, em certo sentido, os estados desocupados de Co 3d para mais próximo do nível de Fermi do sistema, indicando, porquanto, que a banda de condução do  $\text{SrCoO}_3$  terá mais estados  $e_g$  desocupados do que o sistema  $\text{LaCoO}_3$ , fato este que está em concordância com os resultados que obtivemos para a fotoemissão de banda de valência.

No caso das regiões B e C, observamos simplesmente a transformação dos orbitais La 5d em orbitais Sr 4d na medida em que aumentam os íons de estrôncio na amostra. De fato, o pico em 537 eV



passa a perder rapidamente sua intensidade, com o aumento da concentração  $x$ , transferindo-a para a estrutura B, em 535 eV, indicando a modificação dos referidos orbitais. Com efeito, para todos os valores de  $x$  podemos perceber que o peso espectral, antes concentrado na estrutura C, passa a se distribuir na faixa entre 535 a 539 eV.

Finalmente, para a região D apreciamos um decréscimo de intensidade do cotovelo em  $\sim 542$  eV, tornando a estrutura D mais suave em termos de intensidade espectral. Tal situação decorre justamente do fato de que o pico a  $\sim 530$  eV está ganhando intensidade, pois o sistema está se tornando mais metálico.

Em resumo, os dados experimentais que obtivemos para a fotoemissão e absorção de raios X na série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  sugerem que o composto  $\text{LaCoO}_3$  é um semicondutor de baixo valor de *gap*, ao passo que o sistema  $\text{SrCoO}_3$ , ao final da série, possui um caráter metálico em decorrência do aumento da intensidade dos estados abaixo do nível de Fermi (Figura 6.2). Além disso, através da fotoemissão no nível  $\text{Co } 2p$  verificamos a existência de um regime de transferência de carga. Tal situação advém da hibridização dos orbitais do metal de transição com aqueles provenientes dos oxigênios ligantes. Estes últimos possuem um peso espectral que não alteram apreciavelmente com o aumento da concentração de estrôncio na amostra, ao passo que os estados não-ligantes dos oxigênios, por outro lado, passam a se misturar mais fortemente com os estados do metal de transição, como indica o aparecimento do *plateau* entre 1,0 a 3,0 eV na Figura 6.2. Finalmente, vimos que a Figura 6.3 complementa os resultados obtidos para a fotoemissão de banda de valência, pois observamos explicitamente o aumento de intensidade dos estados de  $\text{Co } 3d$ , ao passo que os orbitais  $\text{La } 5d$  transmutam-se em orbitais  $\text{Sr } 4d$  com a presença de íons Sr.

Não obstante, para que nossas observações adquiram um teor quantitativo, convém então compararmos os dados experimentais aqui explicitados com os modelos teóricos que descrevemos no Capítulo 5 deste trabalho. Em particular, desejamos verificar quais são os estados de spin que predominam no estado fundamental dos compostos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$ , sendo este um dos nossos objetivos originais. Desse modo, nas seções subsequentes mostraremos os resultados teóricos que obtivemos.

## 6.2 Cálculo de Estrutura de Bandas

Iniciaremos nossa exposição teórica apresentando os resultados para os compostos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$  mediante simulações realizadas com o método GGA da teoria do funcional de densidade. Como descrevemos ao final da Seção 5.5, utilizamos o software LMTART 7.0 bem como os parâmetros listados

na Tabela 5.1.

### 6.2.1 Composto $\text{LaCoO}_3$

Começaremos exibindo os resultados teóricos que obtivemos para o composto  $\text{LaCoO}_3$ . A densidade de estados total calculada, bem como as contribuições particulares de cada elemento no material, são exibidas na Figura 6.4.

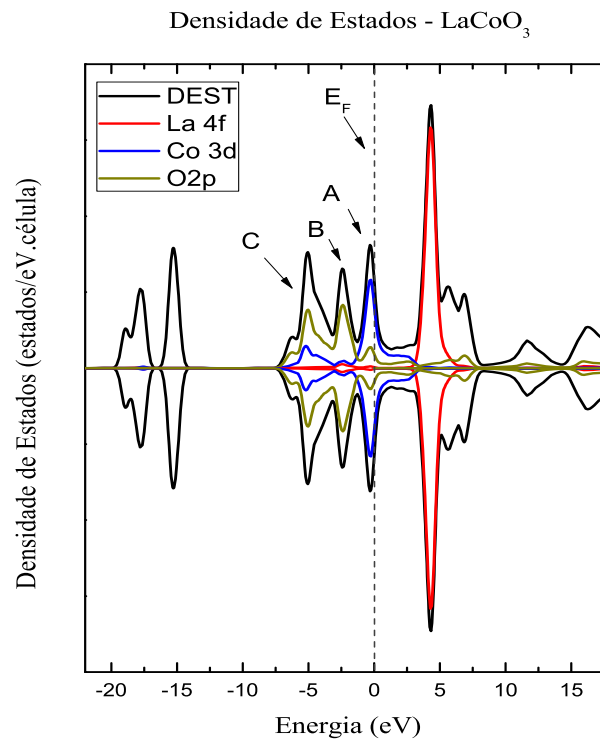


Figura 6.4: Densidade de estados referente ao cálculo de estrutura de bandas para o composto  $\text{LaCoO}_3$ . Podemos verificar a continuidade da densidade de estados total através do nível de Fermi, indicando que o composto teria um caráter metálico. Além disso, observamos a existência de três estruturas distintas, indicadas pelos rótulos A, B e C. Os estados acima (abaixo) do eixo das abscissas denotam um spin minoritário (majoritário).

Os pesos espectrais obtidos foram devidamente ajustados através de uma convolução gaussiana. Utilizamos um parâmetro de largura total a meio máximo (FWHM, do inglês *full width at half maximum*) entre 0,5 e 0,6 eV. O primeiro ponto que convém destacarmos na Figura 6.4 é referente à densidade de estados total calculada para o composto, representada pela linha preta no gráfico. Como é possível

observar, ela transpassa continuamente através do nível de Fermi; isto sugere que o composto possui um caráter metálico. Entretanto, isso está em oposição primeiramente aos nossos resultados experimentais, exibidos na Figura 6.2, que demonstram o comportamento semicondutor do sistema pela existência de um pequeno *gap* de energia; o cálculo não concorda também com os demais resultados contidos na literatura [19, 99], os quais também atestam o caráter semicondutor para a cobaltita. Chegamos, assim, à primeira limitação da teoria do funcional de densidade: ela fornece resultados muito precisos para os sistemas metálicos, que contêm essencialmente elétrons delocalizados, mas falha para compostos que apresentam estados eletrônicos localizados, como as cobaltitas de lantânio e estrôncio. Isso se deve justamente à forma aproximada com a qual as correlações eletrônicas são tratadas; desse modo, precisaremos utilizar o modelo de cluster para então obtermos resultados mais precisos.

Um segundo ponto relevante é a notória mistura de estados de  $Co\ 3d$  e  $O\ 2p$  quando observamos o espectro próximo ao nível de Fermi (estrutura A). De fato, se compararmos nosso resultado com o espectro de fotoemissão de banda de valência (ver estrutura B na Figura 6.5), perceberemos que o pico intenso próximo de 1,0 eV corresponde justamente a essa mistura. Isso está de acordo com a nossa assertiva de que o estado fundamental do composto é fortemente correlacionado, sendo que o caráter covalente do sistema advém da hibridização entre os orbitais do metal de transição e os oxigênios ligantes.

O cálculo através do método GGA consegue reproduzir com sucesso o peso espectral entre 2,0 a 6,0 eV, os quais estão associados às estruturas B e C, respectivamente (ou, de maneira equivalente, as estruturas C e D na Figura 6.5); mais especificamente, a estrutura B demonstra um predomínio de estados de  $O\ 2p$  (linha bege), sendo que há pouca presença de peso espectral devido ao metal de transição (linha azul). Dessa forma, podemos interpretar essa região como correspondendo aos estados não-ligantes dos oxigênios. Por outro lado, a situação se altera consideravelmente para a estrutura C. Nesse caso, embora os estados  $O\ 2p$  predominem, por apresentarem maior intensidade, vemos também a presença de estados  $Co\ 3d$ , indicando, por conseguinte, os efeitos de transferência de carga decorrentes da hibridização dos orbitais  $d$  do metal de transição com os orbitais  $p$  dos oxigênios ligantes. Esse resultado se constitui como uma das grandes conquistas dessa simulação através do método GGA, corroborando, portanto, as observações que descrevemos a respeito do espectro de fotoemissão de banda de valência. Finalmente, a estrutura A na Figura 6.5 representa os estados  $4f$  do lantânio, os quais estão completamente desocupados; comparando esse resultado com o espectro de absorção de raios X (Figura 6.3) entendemos que o lantânio possuirá um caráter puramente iônico na ligação química que forma o composto  $LaCoO_3$ .

O resultado que obtivemos nos fornece ainda indícios a respeito da natureza do estado fundamental do composto. Analisando a densidade de estados total próximo ao nível de Fermi (estrutura B na Figura

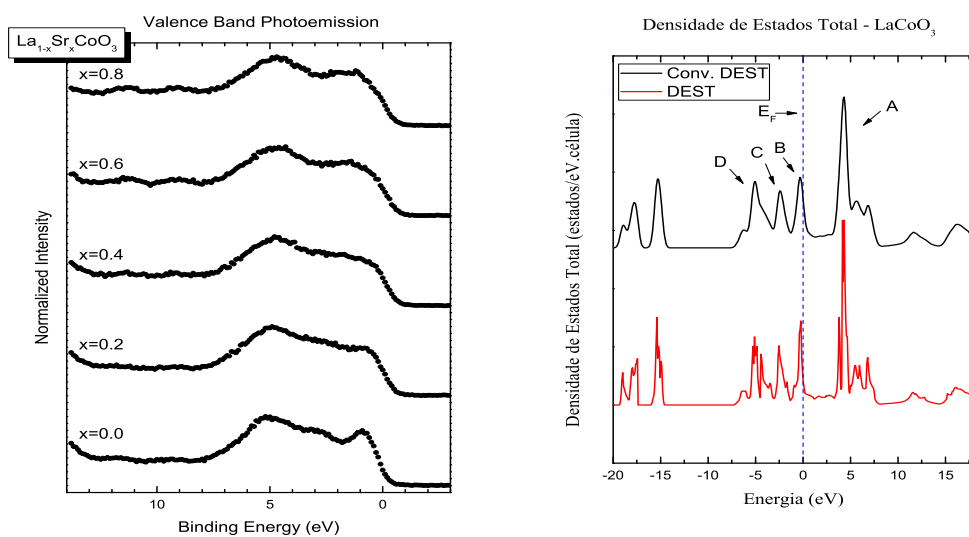


Figura 6.5: Comparação do espectro de banda de valência com a densidade de estados total calculada para o composto LaCoO<sub>3</sub>. Destacamos, no espectro calculado, três regiões de interesse, a saber: as regiões A, B, C e D. Podemos verificar que, para o caso  $x = 0,0$ , os picos em 1,0, 3,0 e 5,0 eV correspondem, respectivamente, às estruturas indicadas pelos rótulos B, C e D.

6.5), podemos observar que os estados imediatamente antes de  $E_F$  estão bastante populados, sendo eles, entretanto, hibridizações dos orbitais de colbato com os ligantes. Como o sistema apresenta simetria octaédrica, esses estados correspondem ao nível  $t_{2g}$ ; como o cálculo sugere uma ausência de magnetismo, somos levados a inferir que o estado fundamental do sistema é formado principalmente da configuração  $|3d^7 \underline{L}\rangle$ . Por outro lado, os estados imediatamente após  $E_F$  apresentam-se praticamente desocupados, possuindo peso espectral relevante apenas na contribuição correspondente ao metal de transição; isto nos sugere que o nível  $e_g$  possui baixa população, o que justificaria também nossa assertiva de que o estado fundamental deve ser correlacionado e na forma  $|3d^7 \underline{L}\rangle$ . Porém, para comprovar isso, precisaremos invariavelmente chegar a essa mesma conclusão mediante o cálculo com o modelo de cluster.

Finalmente, observamos que os estados de La  $5d$  estão desocupados, o que nos permite concluir que o lantânio tem um aspecto estritamente iônico no composto. Obtivemos também um momento magnético nulo para o sistema.

## 6.2.2 Composto SrCoO<sub>3</sub>

Voltemos agora nossa atenção à aplicação do método GGA para a cobaltita SrCoO<sub>3</sub>. Na Figura 6.6, apresentamos a densidade de estados total calculada, assim como as contribuições individuais para

cada elemento.

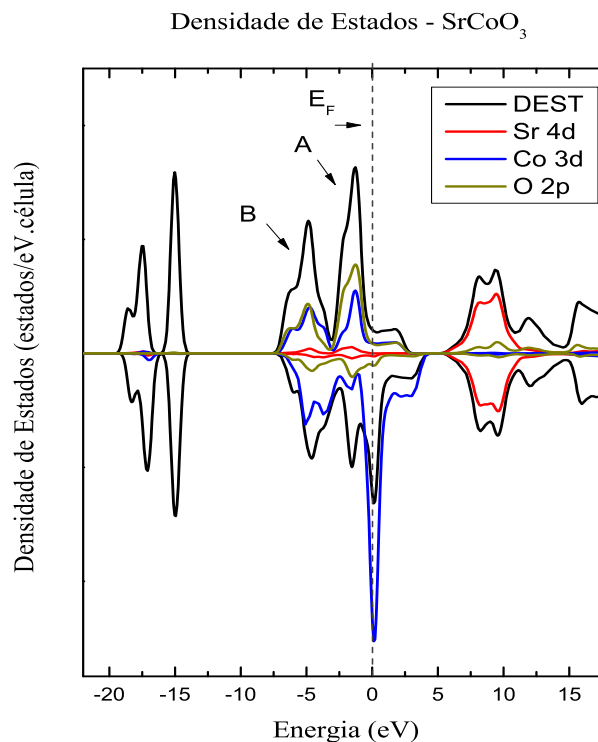


Figura 6.6: Densidade de estados referente ao cálculo de estrutura de bandas para o composto  $\text{SrCoO}_3$ . Podemos verificar a continuidade da densidade de estados total através do nível de Fermi, indicando a metalicidade do material. Além disso, observamos a existência de duas estruturas distintas, indicadas pelos rótulos A e B. Novamente, os estados acima (abaixo) do eixo das abcissas denotam um spin minoritário (majoritário).

Como no caso da cobaltita de lantânio, observamos que o método GGA prevê para o composto  $\text{SrCoO}_3$  um comportamento metálico, tendo em vista o valor não nulo da densidade de estados total (linha preta no gráfico) no nível de Fermi (ver estrutura A da Figura 6.6). Tal resultado era esperado, pois, como argumentamos no Capítulo 2 deste trabalho, a literatura [33, 100] já indicava experimentalmente essa conclusão. Comparando nossos cálculos com o espectro de fotoemissão de banda de valência (estruturas C e D na Figura 6.7), percebemos a alteração do peso espectral experimental devido à metalicidade do sistema. Além disso, os estados de valência próximos ao nível de Fermi, representados pela estrutura C na Figura 6.7, apresentam-se misturados, sugerindo o alto teor de covalência da ligação química entre o metal de transição e os oxigênios ligantes. De fato, observando os pesos espectrais individuais de  $\text{Co } 3d$

e O  $2p$  verificamos que os estados de valência (nível  $t_{2g}$ ) estão populados, ao passo que o nível  $e_g$  possui apenas pequenas contribuições do metal de transição. Por conseguinte, somos levados a considerar que o estado fundamental do sistema possua uma preponderância de estados com configuração  $|3d^6 \underline{L}\rangle$ .

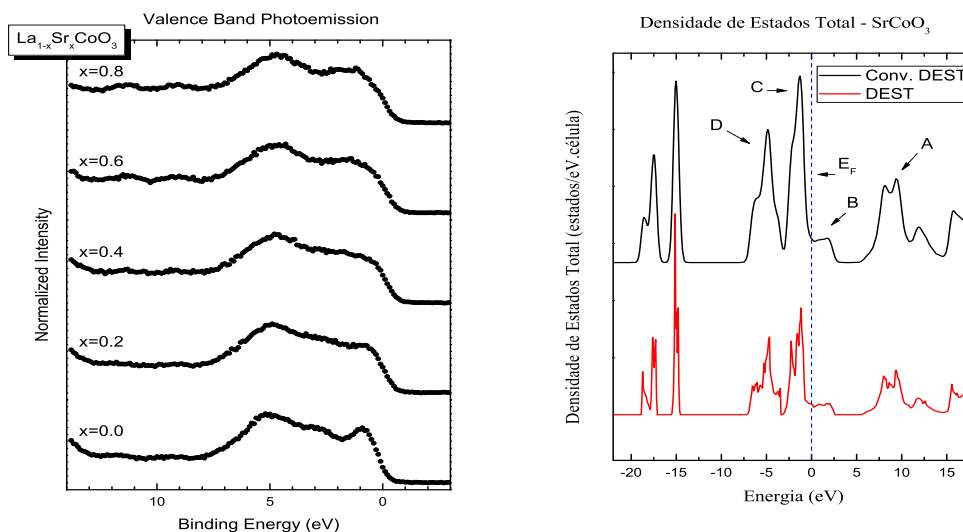


Figura 6.7: Comparação do espectro de banda de valência com a densidade de estados calculada para o composto  $\text{SrCoO}_3$ . Podemos verificar que, para o caso  $x = 0,8$ , a região entre  $1,0 - 3,0$  eV bem como o pico  $5,0$  eV correspondem, respectivamente, às estruturas indicadas pelos rótulos A e B.

Um segundo ponto interessante advém do fato de que, diferentemente do cálculo que obtivemos para o sistema  $\text{LaCoO}_3$ , o método GGA prevê somente duas estruturas, C e D, para o composto  $\text{SrCoO}_3$ . Podemos interpretar esse fato observando a formação do *plateau* na região entre  $1,0 - 3,0$  eV do espectro de banda de valência, como mostra a Figura 6.7. Havíamos argumentado que essa região era derivada da mistura dos estados não ligantes do oxigênio com aqueles do metal de transição. Observando a estrutura C que obtivemos em nosso cálculo, vemos que, realmente, embora os estados não ligantes possuam maior peso espectral, encontramos também uma presença considerável de estados  $\text{Co } 3d$ . Além disso, a estrutura D corresponde à transferência de carga existente devido à forte hibridização dos orbitais  $2p$  ligantes com os orbitais  $d$  do metal de transição, o que está em compatibilidade com o resultado experimental. Por conseguinte, o método GGA nos permite demonstrar teoricamente o fato de que o sistema  $\text{SrCoO}_3$  possui efeitos de covalência ligeiramente mais fortes do que o composto  $\text{LaCoO}_3$ , corroborando o que havíamos exposto anteriormente. Por outro lado, a estrutura B na Figura 6.7 corresponde justamente aos orbitais  $e_g$  desocupados do sistema  $\text{SrCoO}_3$ , reforçando a natureza metálica do composto, em contraste à cobaltita de lantânio. Finalmente, a estrutura A na mesma figura denota os estados  $4d$  desocupados do

estrôncio, indicando seu caráter iônico na ligação química que origina o composto.

Diferentemente do composto  $\text{LaCoO}_3$ , a predição teórica que obtivemos para a cobaltita  $\text{SrCoO}_3$  nos fornece uma separação entre os estados majoritários e minoritários (abaixo e acima do eixo das abcissas, respectivamente). Isso decorre da conclusão de que o  $\text{SrCoO}_3$  é um sistema ferromagnético, sendo que o valor do momento magnético médio que obtivemos é igual a  $2,4\mu_B$ , em conformidade com os resultados da literatura [33, 100, 99]. Esse desdobramento em energia, comumente observados nos compostos de metais de transição, é denominado de *gap de Stoner* [51], correspondendo ele à energia mínima necessária para se inverter o spin de um elétron no sistema. Com efeito, materiais que exibam um *gap* de Stoner são chamados de *ferromagnetos fortes*, enquanto os demais, que não exibem esse *gap*, são ditos *ferromagnetos fracos*.

Para conseguirmos afirmar com segurança qual estado de spin responde pelos efeitos de ferromagnetismo no  $\text{SrCoO}_3$  precisaremos empregar um método que nos forneça uma descrição mais precisa das correlações eletrônicas entre o metal de transição e os ligantes. Isso será feito através do modelo de cluster, como veremos nas seções subsequentes.

### 6.3 Cálculos com o Modelo de Cluster

Na Seção 5.5 argumentamos que o modelo de cluster é um método que nos permite descrever os efeitos de covalência em sistemas fortemente correlacionados. Para que isso seja feito, desprezamos as interações entre os sítios vizinhos e concentramos nossa atenção a um *complexo*, ou *cluster*, que apresentará uma determinada simetria compatível com a natureza das ligações químicas formadas. No caso das cobaltitas que estamos estudando, conforme visto no Capítulo 2, esse cluster terá uma simetria octaédrica.

O nosso primeiro passo consiste em descrever os parâmetros que utilizamos em nosso modelo. Como apresentamos na Seção 5.7, o parâmetro de transferência de carga  $\Delta$ , a repulsão coulombiana  $U$  no sítio do metal de transição e a integral de Slater-Koster ( $pd\sigma$ ) são os dados básicos necessários para efetuarmos a descrição física dos estados no cluster. Para obtermos os seus valores, realizamos extrapolações com base nos resultados obtidos por Fujimori et al. [43]. Apresentamos na Tabela 6.1 os parâmetros que utilizamos.

Composto	$\Delta$	$U$	$(pd\sigma)$
$\text{LaCoO}_3$	2,0	7,0	-1,7
$\text{SrCoO}_3$	-1,0	6,0	-1.5

**Tabela 6.1** - Parâmetros estimados para o modelo de cluster. Todos os valores estão explicitados em eV.

De acordo com o *diagrama Zaanen-Allen-Sawatzky* [93], o qual nos fornece, entre outras informações, como os efeitos de covalência afetam o transporte eletrônico nos materiais contendo elétrons  $d$ , como  $\Delta < U$  para ambos as cobaltitas, os dois sistemas encontram-se no regime de *transferência de carga*. Em outras palavras, as flutuações de carga para esses sistemas serão da forma  $3d_i^n \rightarrow 3d_i^{n+1}\underline{L}$ , onde  $i$  denota o sítio do metal de transição na rede e  $\underline{L}$  representa um buraco no nível O  $2p$ . Isso significa que o comportamento dos estados eletrônicos próximo ao nível de Fermi deve ser fortemente influenciado pela mistura dos orbitais  $d$  do metal de transição com os orbitais  $p$  dos ligantes. Esse comportamento para as cobaltitas  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$  já é conhecido na literatura [97, 100]; nesse caso, os parâmetros que adotaremos encontram-se em concordância com esse fato. Além disso, veremos a seguir que os nossos resultados experimentais estarão também de acordo com esse regime, conclusão esta que obteremos pela análise do espectro de fotoemissão de banda de valência.

No tocante à utilização dos multipletos atômicos, assumiremos que os parâmetros de Kanamori  $u$  e  $u'$  são iguais, levando-nos, por conseguinte, a um valor  $j = 1,05$  eV. Essa escolha dos parâmetros será importante para o nosso trabalho, pois será através dela que consideraremos explicitamente que os efeitos anisotrópicos da interação coulombiana são menos relevantes do que a presença do campo cristalino nos materiais. Além disso, com esse valor para  $j$  intra-atômico, poderemos também investigar com mais facilidade a transição de estados de spin, empregando uma análise no sentido apresentado no Capítulo 3.

### 6.3.1 Modelo de Cluster - $\text{LaCoO}_3$

Iniciaremos nosso estudo pelo composto  $\text{LaCoO}_3$ . Dentro de uma aproximação iônica, podemos observar que o cobalto adquire uma valência  $\text{Co}^{3+}$ ; com efeito, o seu estado fundamental seria da forma  $|3d^6\rangle$ . Todavia, como desejamos descrever os efeitos de hibridização decorrentes da interpenetração entre os orbitais  $3d$  do cobalto com os orbitais  $2p$  dos ligantes oxigênicos, precisamos adotar o método de interação de configurações para expandir o estado fundamental em termos desses estados hibridizados. Com base na eq.(5.21) escrevemos

$$|\Psi_{GS}^N\rangle = \alpha_1|3d^6\rangle + \alpha_2|3d^7\underline{L}\rangle + \alpha_3|3d^8\underline{L}^2\rangle, \quad (6.1)$$

onde  $\underline{L}$  denota um buraco na camada de O  $2p$ .

Além dos parâmetros apresentados na Tabela 6.1, precisamos conhecer os valores assumidos pelo campo cristalino,  $10Dq$ , para cada configuração de spin. Para tanto, traçamos então um *diagrama de es-*



tabilidade para o composto, sendo ele semelhante ao diagrama Tanabe-Sugano apresentado no Capítulo 3. Tal diagrama é exibido na Figura 6.8.

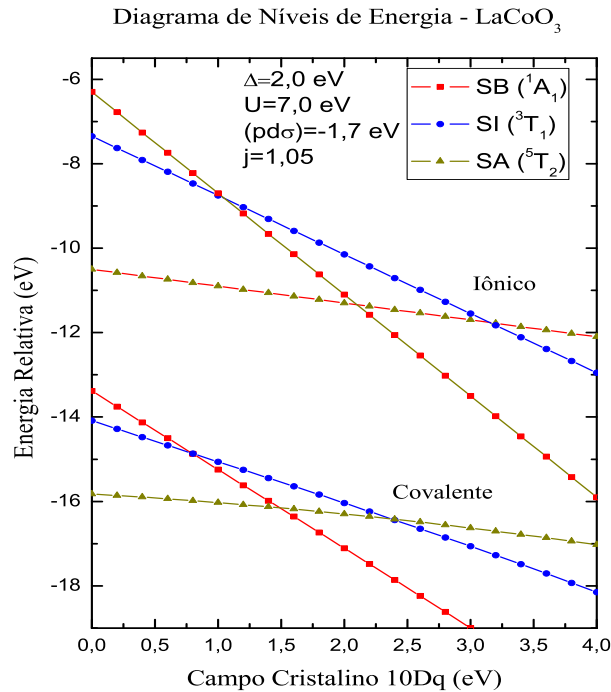


Figura 6.8: Diagrama de níveis de energia para o composto  $\text{LaCoO}_3$ . Notemos que a solução de spin alto (SA) predomina para valores baixos do campo cristalino, ao passo que a solução de spin baixo (SB) será a solução estável para valores altos de  $10Dq$ . Por outro lado, a solução de spin intermediário (SI) terá valores da energia do estado fundamental que estarão acima das soluções anteriores. A interseção entre os estados SB e SA ocorre em  $\sim 1,5$  eV.

O diagrama consiste de duas partes: a primeira representa os níveis de energia do estado fundamental, em função de  $10Dq$ , quando não consideramos a hibridização ( $T_\sigma = 0$ ); a segunda aponta os mesmos níveis de energia, mas agora quando levamos em conta os efeitos de covalência no composto. Fisicamente, o diagrama nos fornece a estabilidade energética dos estados de spin em função do campo cristalino aplicado.

Com efeito, tanto no caso iônico como para o covalente, os valores de  $10Dq$  que estejam abaixo de  $1,5$  eV o sistema estará essencialmente num estado de *spin alto* (SA), enquanto que para valores acima disso será o estado de *spin baixo* (SB) aquele que demonstrará maior estabilidade. De fato, o caso iônico, representado na Figura 6.8, corresponde fielmente ao diagrama Tanabe-Sugano para uma configuração

$d^6$  do metal de transição: ele prevê que os estados SA e SB são aqueles acessíveis ao sistema, sendo que o estado SI é energeticamente desfavorável. O caso covalente, por outro lado, prevê um comportamento semelhante; a diferença frente ao caso iônico reside em dois fatores, a saber: (i) a redução da energia do estado fundamental na presença da hibridização e (ii) a redução do valor crítico do campo cristalino para que ocorra a transição SA  $\rightarrow$  SB. É possível mostrar ainda que essa transição ocorrerá sempre que  $10Dq > 2j$ ; para mais detalhes a respeito dessa demonstração, consultar [108].

Resumimos os valores de  $10Dq$  que adotaremos para a execução de nossos cálculos na Tabela 6.2.

	LS	IS	HS
$10Dq$ (eV)	1,7	1,5	1,3

**Tabela 6.2** - Valores do campo cristalino empregados no cálculo do modelo de cluster do composto  $\text{LaCoO}_3$ .

Não efetuaremos aqui uma descrição detalhada dos processos operacionais envolvidos no cálculo dos pesos espectrais teóricos; o leitor interessado é remetido ao Apêndice A de nosso trabalho, onde mostramos explicitamente como é possível construir o hamiltoniano do estado fundamental para o composto  $\text{LaCoO}_3$  dentro dos mecanismos descritos no Capítulo 5. Limitar-nos-emos a comparar nossos resultados com os dados experimentais que obtivemos.

Tendo-se então o autovetor do estado fundamental, podemos estimar também a percentagem de ocupação eletrônica para cada configuração de spin. Ela é dada matematicamente por

$$P(|3d^n \underline{L}^k\rangle) = |\langle 3d^n \underline{L}^k | \Psi_{GS}^N \rangle|^2, \quad (6.2)$$

onde  $|3d^n \underline{L}^k\rangle$  denota um elemento da base de configurações adotada para se obter o estado fundamental do sistema. Os valores que obtivemos são apresentados na Tabela 6.3.

	$d^6$	$d^7 \underline{L}$	$d^8 \underline{L}^2$
LS	26%	57%	17%
IS	27%	58%	15%
HS	39%	51%	10%

**Tabela 6.3** - Percentagem relativa para as três primeiras configurações do estado fundamental do composto  $\text{LaCoO}_3$  calculadas nas configurações de spin baixo (SB), spin intermediário (SI) e spin alto (SA) Observemos que as três configurações prevêm um estado fundamental correlacionado, sendo o estado  $d^7 \underline{L}$  aquele que apresenta maior percentagem.

Como podemos observar na Tabela 6.3, o modelo de cluster prevê, em todas as configurações de spin, que o estado fundamental do sistema  $\text{LaCoO}_3$  compreende principalmente as configurações  $|3d^7 \underline{L}\rangle$  e  $|3d^8 \underline{L}^2\rangle$ , isto é, ele é formado pela hibridização dos orbitais do metal de transição com os oxigênios ligantes. Isso está de acordo com os argumentos que apresentamos ao analisar os espectros de fotoemissão do nível  $\text{Co } 2p$  (Figura 6.1) e de banda de valência (Figura 6.2). Além disso, percebemos também que o estado  $|3d^7 \underline{L}\rangle$  possui ligeiramente mais peso na configuração SB do que no estado SA, sendo a diferença percentual igual a 6%; isto era esperado, pois a cobaltita  $\text{LaCoO}_3$  é um sistema não magnético para baixas temperaturas; tal comportamento foi inclusive descrito pelos nossos cálculos dentro da teoria do funcional de densidade, quando obtivemos um valor nulo para o momento magnético médio. A causa dessa diferença reside especialmente no fato de que o estado SB possui mais orbitais  $e_g$  livres do que na configuração SA; mais precisamente, como a simetria  $e_g$  envolve os orbitais  $|3z^2 - r^2\rangle$  e  $|x^2 + y^2\rangle$  (ver eqs.(3.28) e (3.29)), eles formarão ligações químicas do tipo  $\sigma$  com os orbitais dos oxigênios, favorecendo a forte covalência. Por outro lado, o estado SA terá alguns orbitais  $t_{2g}$  desocupados, os quais, por sua vez, estão associados às autofunções  $|xy\rangle$ ,  $|xz\rangle$  e  $|yz\rangle$  (eqs.(3.30) a (3.32)); com efeito, esses orbitais se hibridizam com os ligantes oxigênios através tanto de ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , enfraquecendo ligeiramente a covalência do estado fundamental.

Passemos agora ao cálculo referente à remoção de um elétron do nível interno do sistema; nesse caso, como apresentamos na Seção 5.6, o estado final obtido é um *estado de caroço* (*core state*, em inglês). Podemos escrevê-lo, dentro do método de interação de configurações, como

$$|\Psi_{CS}\rangle = \beta_1 |c3d^6\rangle + \beta_2 |c3d^7 \underline{L}\rangle + \beta_3 |c3d^8 \underline{L}^2\rangle, \quad (6.3)$$

onde  $c$  denota um buraco no nível interno do sistema. Utilizando os métodos das Seções 5.6 e 5.7, apresentamos na Figura 6.9 a comparação entre o cálculo do modelo de cluster, para as três configurações de spin, e o espectro de fotoemissão de nível interno.

Considerando o caso  $x = 0, 0$ , observamos que o cálculo teórico para todos os três estados de spin fornece os dois picos referentes à separação energética de  $\text{Co } 2p_{3/2}$  e  $\text{Co } 2p_{1/2}$ , atribuída ao acoplamento spin-órbita, bem como os satélites de transferência de carga a mais altas energias.

Por outro lado, a presença de elétrons nos orbitais  $e_g$  faz com que apareça um ombro após o primeiro pico intenso (situado este por volta de 10 eV no gráfico) na configuração de spin intermediário (SI), adquirindo ainda mais intensidade no estado de spin alto (SA). Isso se deve essencialmente à relativa redução da covalência entre o metal de transição e os ligantes quando os orbitais  $e_g$ , pouquíssimo populados na configuração de spin baixo (SB), passam a deter mais elétrons nas outras duas configurações de spin. Além disso, devemos atentar para o fato de que o resultado do modelo de cluster na configuração

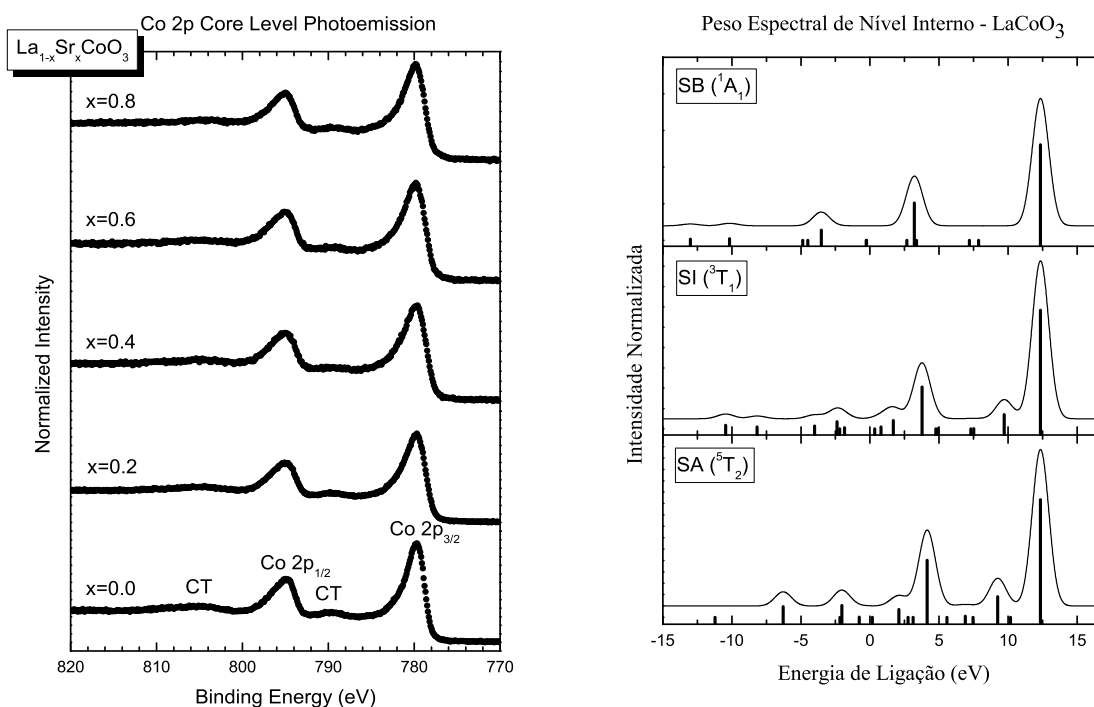


Figura 6.9: Comparação entre o espectro de fotoemissão de nível interno  $\text{Co } 2p$  com o resultado do modelo de cluster para o estado final de nível interno (ou de caroço) do composto  $\text{LaCoO}_3$ . Exibimos as três configurações iniciais de spin, a saber, spin baixo (SB), spin intermediário (SI) e spin alto (SA). As barras correspondem aos estados calculados obtidos, enquanto que as linhas contínuas denotam a convolução gaussiana desses estados.

de spin baixo (SB) possui a separação energética correta, estimada em 10 eV, entre os picos desdobrados  $\text{Co } 2p_{3/2}$  e  $\text{Co } 2p_{1/2}$ , apresentando, assim, a melhor concordância com os resultados experimentais.

Para interpretarmos os nossos resultados de fotoemissão de banda de valência (Figura 6.2) e de absorção de raios X (Figura 6.3), precisamos considerar, dentro do modelo de cluster, respectivamente, os estados finais de *remoção* e *adição* para o sistema, como explicamos na Seção 5.6. Apresentamos os nossos cálculos na Figura 6.10.

Analisemos primeiro as estruturas ao lado esquerdo do nível de Fermi, as quais advêm do estado de remoção, como explicado na seção 5.6 do trabalho. Comparando-as com o espectro de fotoemissão de banda de valência, podemos verificar que o modelo de cluster possui uma boa concordância com o espectro experimental de forma geral. De maneira mais específica, vemos que o estado SB oferece um maior peso espectral para a configuração  $|3d^6 \underline{L}\rangle$ , a qual responde de forma preponderante pelos efeitos

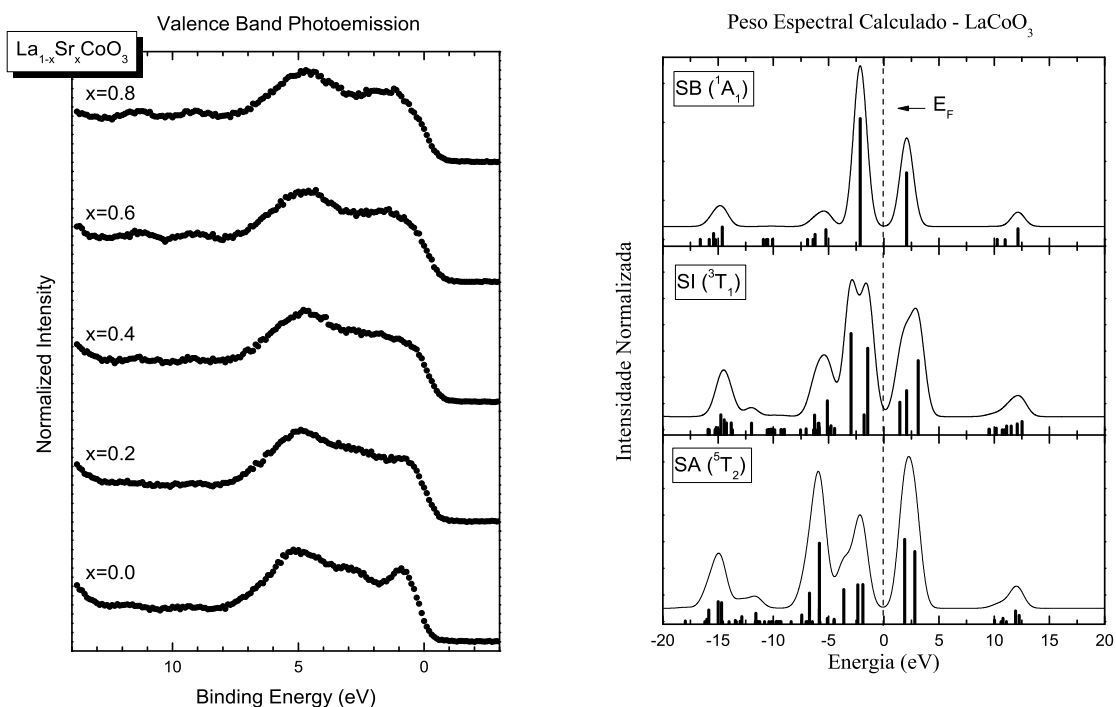


Figura 6.10: Comparação do espectro de banda de valência com os resultados do modelo de cluster para os estados finais de remoção e adição do composto  $\text{LaCoO}_3$ . São exibidos os pesos espectrais para as três configurações de spin, isto é, spin baixo (SB), spin intermediário (SI) e spin alto (SA). Podemos observar que o cálculo possui uma boa concordância, como um todo, com os resultados experimentais.

de covalência no sistema. Além disso, ela consegue reproduzir o cotovelo, em  $\sim 3,0$  eV, e a estrutura de mais alta energia, em 10 eV, observados na fotoemissão. Por outro lado, o estado SI possui um espectro bem semelhante ao SA, diferindo especialmente na intensidade dos picos mais próximos ao nível de Fermi. Contudo, o estado SA demonstra mudanças consideráveis frente às outras duas configurações de spin; é possível atribuí-las à redução do caráter covalente da ligação química decorrente da maior ocupação eletrônica no nível  $e_g$ .

Um ponto muito interessante é que o modelo de cluster consegue evidenciar as características semicondutora e não magnética que a cobaltita  $\text{LaCoO}_3$  detém. Para entendermos isso, exibimos na Figura 6.9 uma comparação entre o densidade de estados total calculada, via o método GGA, e a “densidade de estados” prevista pelo método de cluster.

Na Figura 6.9, apresentamos a comparação entre os resultados que obtivemos com o modelo de cluster e o frente aqueles descritos através do método GGA. Embora os estados de remoção e adição

Comparação GGA versus Cluster - LaCoO<sub>3</sub>

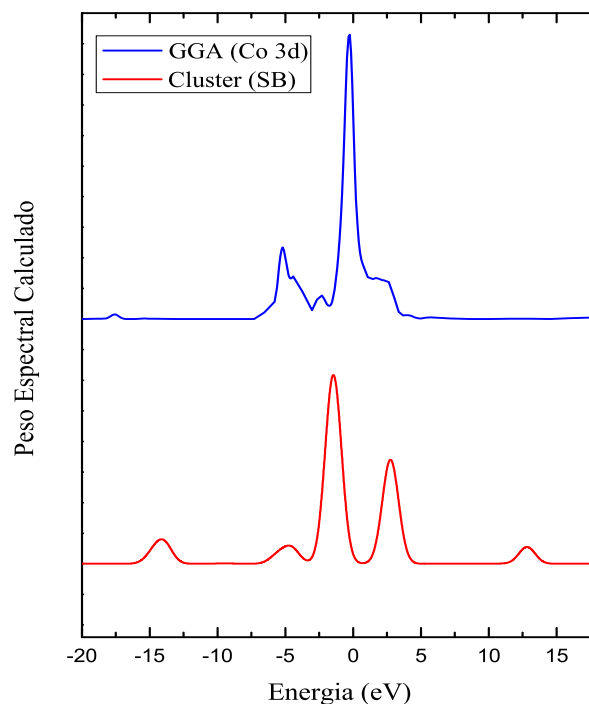


Figura 6.11: Comparação entre a densidade de estados parcial (Co 3d) calculada (linha azul) com os resultados obtidos através do cálculo com o modelo de cluster (linha vermelha) na configuração SB.

forneçam com muito menos riqueza as informações sobre a densidade de estados, comparativamente à teoria do funcional de densidade, percebemos, contudo, que o modelo de cluster reproduz o caráter semicondutor da cobaltita de lantânio, sendo que o gap de banda, nesse caso, é estimado em  $\sim 0,9$  eV, o que está em concordância com a faixa  $\sim 0,7$  eV reportados na literatura [109, 97]. Além disso, a intensidade dos picos principais, para um estado SB, concorda razoavelmente bem com o método GGA. Isso nos fornece mais uma evidência de que o estado fundamental do sistema LaCoO<sub>3</sub> é spin baixo (SB).

Para finalizar, atentemos brevemente, na Figura 6.8, para os picos contidos ao lado direito do nível de Fermi. Comparando-os com o espectro de absorção de raios X (Figura 6.3), observamos que o modelo de cluster consegue, em todas as configurações, reproduzir o pico relativo à presença de estados Co 3d. Por outro lado, verificamos que no estado SI formam-se três picos com energias muito próximas, sendo que a separação entre o primeiro e o último é da ordem de  $j = 1,05$  eV. É possível que esse efeito advinha da competição entre  $j$  e  $10Dq$  para as configurações SI e SA.

### 6.3.2 Modelo de Cluster - SrCoO<sub>3</sub>

Passemos agora à discussão da análise da cobaltita de estrôncio através do modelo de cluster. Em analogia ao caso anterior, a valência do metal de transição, dentro da aproximação iônica, passa a ser aquela relativa ao íon Co<sup>4+</sup>; com efeito, expandimos o estado fundamental, dentro do método de interação de configurações, como

$$|\Psi_{GS}^N\rangle = \alpha_1|3d^5\rangle + \alpha_2|3d^6\underline{L}\rangle + \alpha_3|3d^7\underline{L}^2\rangle, \quad (6.4)$$

onde empregaremos os dados da Tabela 6.1 para diagonalizar o hamiltoniano. Novamente, precisamos determinar o valor do campo cristalino para as três configurações de spin que são de nosso interesse. Isso é realizado através da análise do diagrama de estabilidade para o SrCoO<sub>3</sub>, como mostra a Figura 6.12.

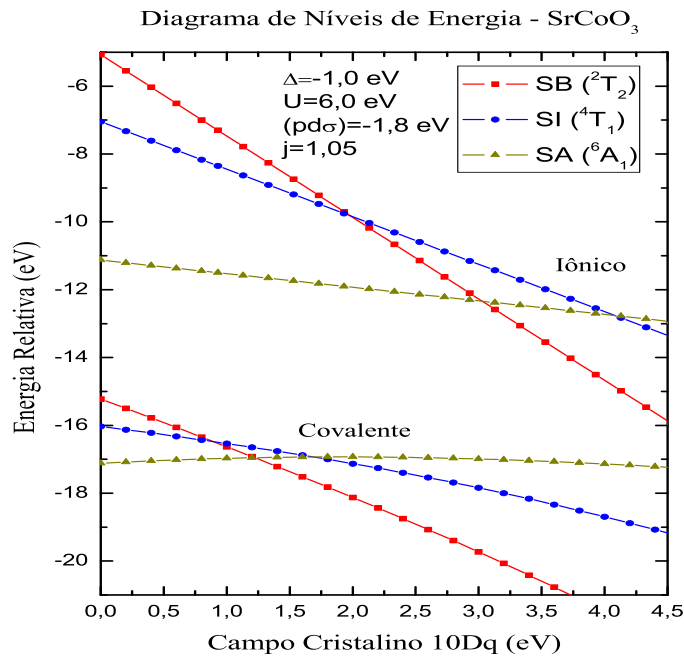


Figura 6.12: Diagrama de níveis de energia para o composto SrCoO<sub>3</sub>. Como no caso da cobaltita de lantânio, podemos observar que a solução de spin alto (SA) predomina para valores baixos do campo cristalino, ao passo que a solução de spin baixo (SB) será a solução estável para valores altos de  $10Dq$ . Por outro lado, a solução de spin intermediário (SI) terá valores da energia do estado fundamental que estarão acima das soluções anteriores. A interseção entre os estados SB e SA ocorre agora em  $\sim 1,2$  eV.

A análise dos valores de  $10Dq$  adequados para cada estado de spin se procede da mesma forma com a qual eles são observados nos diagramas Tanabe-Sugano, apresentados no capítulo 3 de nosso traba-

lho. Como é possível observar, as soluções de spin alto (SA) do composto serão estáveis sempre que o campo cristalino for menor do que 1, 2 eV, ao passo que para valores de  $10Dq$  acima disso teremos soluções (SB) estáveis. Por outro lado, o estado de spin intermediário, como no caso da cobaltita de lantânio, continua a ser um estado de mais alta energia, não sendo acessível, *a priori*, pelo sistema. Além disso, o processo de análise da estabilidade é equivalente àquele que realizamos para a cobaltita de lantânio. Desta vez, porém, observamos que os valores estáveis da energia do estado fundamental são muito mais restritos para  $\text{SrCoO}_3$  do que no caso do sistema  $\text{LaCoO}_3$ ; em certo sentido, esse resultado nos indica que os efeitos de covalência nas cobaltitas de estrôncio são ligeiramente maiores do que nas cobaltitas com lantânio. Os valores do campo cristalino que adotamos para efetuar os cálculos do modelo de cluster são apresentados na Tabela 6.4.

	LS	IS	HS
$10Dq$ (eV)	1, 0	1, 2	1, 4

**Tabela 6.4** - Valores do campo cristalino empregados no cálculo do modelo de cluster do composto  $\text{SrCoO}_3$ .

Como fizemos no caso da cobaltita de lantânio, ser-nos-á muito conveniente calcular a percentagem das configurações que constituem o estado fundamental do composto  $\text{SrCoO}_3$ , pois, dessa maneira, teremos como verificar explicitamente a presença de estados hibridizados ou não no sistema. Os resultados que obtivemos são apresentados na Tabela 6.5.

	$d^6$	$d^7 \underline{L}$	$d^8 \underline{L}^2$
SB	15%	58%	27%
SI	15%	61%	24%
SA	24%	58%	18%

**Tabela 6.5** - Percentagem relativa para as três primeiras configurações do estado fundamental do composto  $\text{SrCoO}_3$  calculadas nas configurações de spin baixo (SB), spin intermediário (SI) e spin alto (SA).

Novamente, em todas as três configurações obtemos um estado fundamental fortemente correlacionado, sendo ele formado principalmente por estados  $|3d^6 \underline{L}\rangle$  e  $|3d^7 \underline{L}^2\rangle$ . Isso advém da transferência de carga existente entre o metal de transição e os oxigênios ligantes durante a hibridização dos orbitais  $3d$  e  $2p$ . Por outro lado, é interessante observar que os efeitos de covalência mostram-se suavemente



mais fracos no estado de spin alto, pois, nessa situação, ambos os orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  encontram-se parcialmente preenchidos. Em contrapartida, o estado de spin intermediário é aquele que mostra-se mais covalente dentre os três. Para verificarmos mais diretamente a existência dessa transferência de carga, observaremos o peso espectral relativo ao estado final de caroço do sistema.

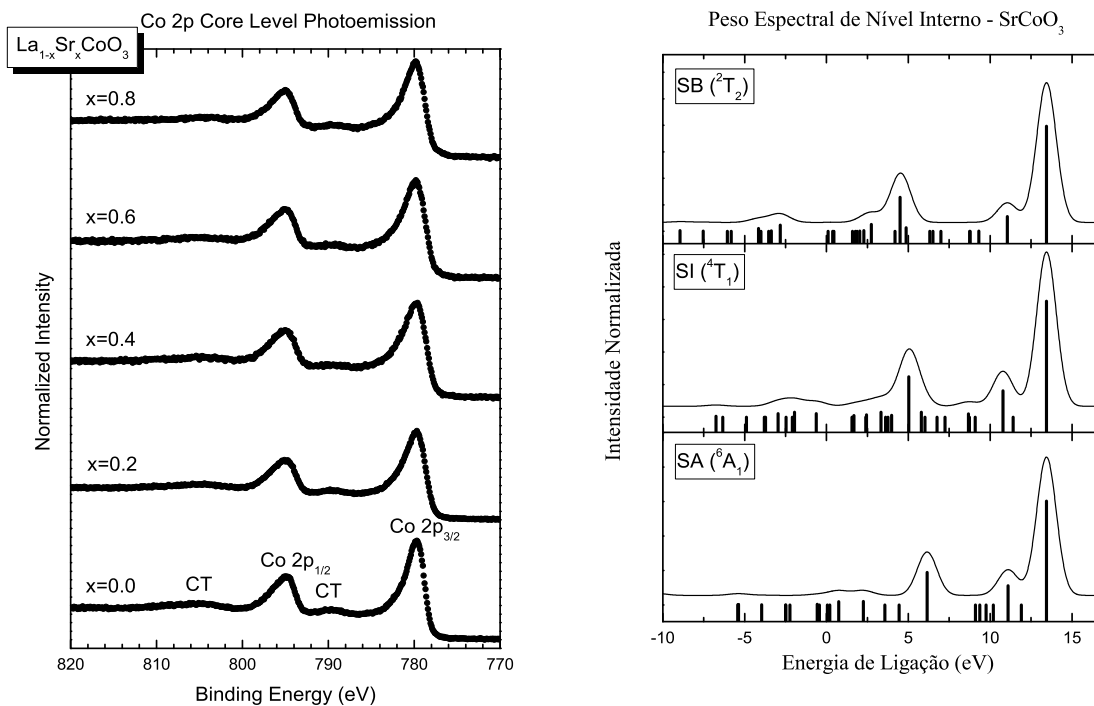


Figura 6.13: Comparação entre o espectro de fotoemissão de nível interno Co 2p com o resultado do modelo de cluster para o estado final de nível interno (ou de caroço) do composto  $\text{SrCoO}_3$ . Exibimos as três configurações iniciais de spin, a saber, spin baixo (SB), spin intermediário (SI) e spin alto (SA).

Comparemos a Figura 6.12 com o espectro de fotoemissão no nível Co 2p que obtivemos. Verificamos mais uma vez o aparecimento dos dupletos Co 2p<sub>3/2</sub> e Co 2p<sub>1/2</sub> oriundos da interação spin-órbita. Além disso, conseguimos obter também o primeiro satélite de transferência de carga, situado em 790 eV; por outro lado, o segundo satélite, na posição de 806 eV, não é contemplado pelo nosso cálculo quando consideramos o estado SB, aparecendo ele, entretanto, nas configurações SI e SA. Notamos também o crescimento de um ombro imediatamente após o pico principal, além do estreitamento da separação entre os dois picos mais intensos. Como nossos cálculos reproduzem razoavelmente bem os resultados da fotoemissão de nível interno, podemos asseverar que o composto  $\text{SrCoO}_3$  realmente apresenta efeitos de covalência entre o metal de transição e os ligantes, fato este que já nos era sugerido através do cálculo

das percentagens exibido na Tabela 6.5. Para estudarmos as propriedades de transporte e magnetismo em nosso composto, precisamos novamente recorrer aos estados finais de remoção e adição. A Figura 6.14 apresenta os resultados que obtivemos para os respectivos pesos espectrais dessas duas situações.

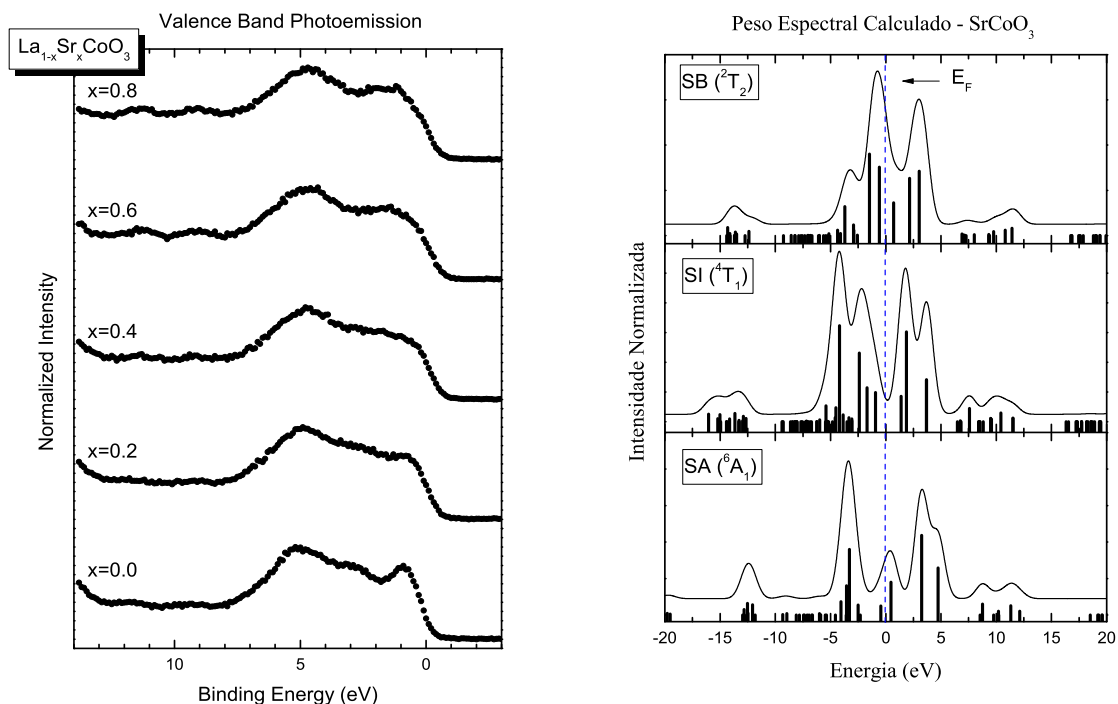


Figura 6.14: Comparação do espectro de banda de valência com os resultados do modelo de cluster para os estados finais de remoção e adição do composto  $\text{SrCoO}_3$ . São exibidos os pesos espectrais para as três configurações de spin, isto é, spin baixo (SB), spin intermediário (SI) e spin alto (SA). Podemos observar que o cálculo possui uma boa concordância, como um todo, com os resultados experimentais.

Uma das primeiras conclusões que conseguimos extrair desse gráfico é a metalicidade do composto  $\text{SrCoO}_3$ . De fato, nas três configurações observamos a existência de um pico relativamente intenso no nível de Fermi, embora a intensidade relativa do mesmo seja consideravelmente baixa para a configuração de spin alto (SA). No caso do estado (SI), conseguimos também reproduzir, com boa concordância, o *plateau* de energia centrado em 2,0 eV. Por outro lado, uma comparação de nossos cálculos com o espectro de absorção de raios X no nível O 1s nos mostra que, das três configurações de spin que adotamos, aquela que reproduz com considerável fidelidade tanto os estados Co 3d como os Sr 4d é aquela de um spin intermediário (SI). Isso nos sugere fortemente que o estado fundamental da cobaltita de estrôncio detenha propriedades magnéticas oriundas dessa configuração de spin.

Para corroborarmos nossa assertiva, convém compararmos, mais uma vez, os cálculos do método

Comparação GGA versus Cluster -  $\text{SrCoO}_3$

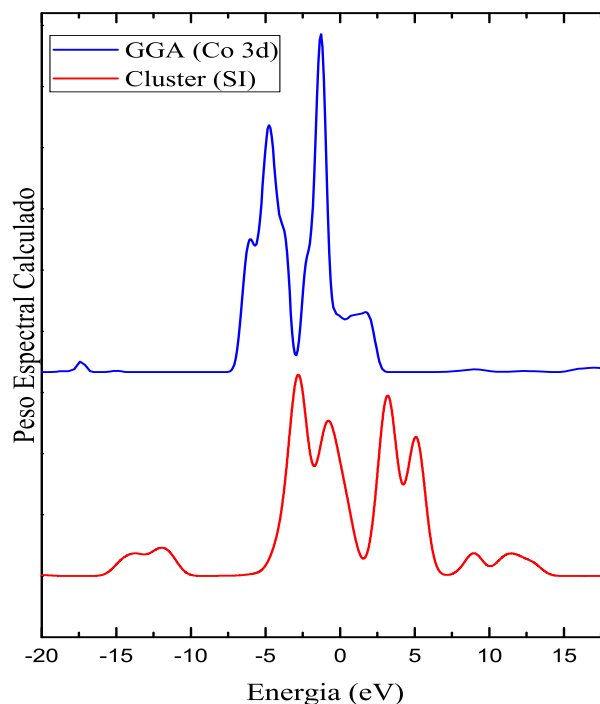


Figura 6.15: Comparação entre a densidade de estados parcial ( $\text{Co } 3d$ ) calculada (linha azul) com os resultados obtidos através do cálculo com o modelo de cluster (linha vermelha) na configuração SI.

GGA com o resultados de nosso modelo de cluster. Isso é feito efetivamente no gráfico contido na Figura 6.15.

É possível verificar que o modelo de cluster reproduz muito bem os estados desocupados de  $\text{Sr } 4d$  previstos pelo método GGA, assim como as estrutura em mais alta energia, embora existam diferenças nas posições dos picos. Por outro lado, temos uma concordância aceitável entre os estados que se encontram ao nível de Fermi. As discrepâncias podem ter sua gênese tanto, de um lado, no fato de que desprezamos, no cluster, as interações entre sítios vizinhos na rede, o que pode levar a modificações na densidade de estados total, assim como nas próprias limitações do método GGA, de outro, que fornece somente uma descrição aproximada dos efeitos de muitos corpos, como a transferência de carga. Independentemente disso, podemos, entretanto, concluir que o estado fundamental que origina os efeitos de ferromagnetismo reportados na literatura é do tipo (SI), o qual é formado por configurações que advêm da forte hibridização entre os ligantes e o metal de transição. Por outro lado, considerando-se agora a

formação de estados de spin para a série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , como os resultados do modelos de cluster nos sugerem que os compostos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$  possuem estados fundamentais representados, respectivamente, por configurações de spin baixo (SA) e spin intermediário (SI), podemos inferir que a transição de estado sofrida pelo sistema  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , com o aumento da concentração de íons estrôncio, será da forma  $\text{SB} \rightarrow \text{SI}$ . Entretanto, para corroborar esse fato de forma ainda mais segura, precisaremos utilizar um modelo de cluster estendido, no qual levaremos em conta também os efeitos da interação entre sítios de metal de transição. Esse objetivo será a meta para trabalhos futuros.

## Capítulo 7

### Conclusões

Neste trabalho foram estudadas através de métodos teóricos e experimentais a estrutura eletrônica da série  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  para diversas concentrações  $x$  de estrôncio, enfatizando-se principalmente as propriedades eletrônicas e magnéticas dos compostos que estão nos extremos da série,  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$ . Em particular, obtivemos os espectros de fotoemissão de nível interno Co  $2p$ , fotoemissão de banda de valência e absorção de raios X para a série. Verificamos que o espectro de fotoemissão do nível Co  $2p$  nos mostra, através do aparecimento de diversos satélites de transferência de carga, provenientes da constituição de dupletos de spin  $2p_{3/2}$  e  $2p_{5/2}$  oriundos da interação spin-órbita, a existência de efeitos de correlação eletrônica nos sistemas. Em particular, averiguamos que as correlações intensificam-se conforme o composto parental  $\text{LaCoO}_3$  é dopado com íons de estrôncio. Além disso, interpretamos o espectro de fotoemissão de banda de valência para a série, asseverando que ele nos fornece informações muito úteis com respeito as propriedades de transporte dos compostos sob investigação. Utilizando técnicas da teoria do funcional de densidade, através do método GGA, objetivando-se o cálculo das correlações eletrônicas no sistema, mostramos que o composto  $\text{SrCoO}_3$  possui um caráter metálico; conclusão esta obtida através da observação do fato de que a densidade de estados do sistema é contínua e relativamente alongada ao longo do nível de Fermi. Os efeitos de correlação eletrônica, por sua vez, sugeridos também pelo espectro de absorção de raios X no nível O  $1s$ , motivam-nos a afirmar uma transição de estados de spin no  $\text{SrCoO}_3$  como da forma  $t_{2g}^6 \rightarrow t_{2g}^3 e_g^1$ , isto é, a transição é de um estado de spin baixo para spin intermediário. Calculamos também o momento magnético do sistema e obtivemos um valor de  $2,4\mu_B$ , o que é consistente com os dados experimentais obtidos na literatura.

Empregamos as mesmas ferramentas teóricas e experimentais para caracterizar a estrutura eletrônica do composto  $\text{LaCoO}_3$ . Através do espectro de fotoemissão para a banda de valência, observamos uma continuidade do espectro para além do nível de Fermi, o que indicaria, em princípio, um caráter me-

tálico ao sistema. Entretanto, com base na análise da densidade de estados calculada através do método GGA, revelando-nos a limitação da teoria do funcional de densidade quando se trata da análise das correlações eletrônicas em compostos contendo elétrons localizados. Além disso, verificamos que o momento magnético estimado para o composto é nulo, indicando que seu estado fundamental é não-magnético, o que está de acordo com a literatura. Com base nos espectros de fotoemissão para o nível Co  $2p$ , bem como no espectro de absorção no nível O  $1s$ , percebemos a existência de uma forte hibridização entre os estados de Co  $3d$  e O  $2p$ . De fato, o aparecimento de estruturas de mais alta energia em ambos os espectros mostram que a substituição eletrônica de íons de lantânio por íons de estrôncio sugere uma mudança de valência para o íon cobalto, transição esta na forma  $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{4+}$ . Tal fenômeno, incompatível com uma descrição puramente iônica do sistema (baseada somente na teoria do campo cristalino), obtém uma explicação plausível nos aspectos de covalência da ligação química formada entre os orbitais  $3d$  do Co e os orbitais  $2p$  dos oxigênios ligantes. Finalmente, o estudo das propriedades do espectro de fotoemissão de banda de valência, bem como a densidade de estados calculada para o  $\text{LaCoO}_3$  nos permite inferir que o estado fundamental do composto é um estado de spin baixo.

Para aprimorarmos nosso conhecimento teórico sobre os mecanismos que levam às interessantes propriedades de transporte e de magnetismo nos compostos  $\text{LaCoO}_3$  e  $\text{SrCoO}_3$ , empregamos o chamado modelo de cluster para refinar o tratamento das correlações eletrônicas desses sistemas. De fato, fisicamente o modelo de cluster consiste em considerarmos os efeitos de correlação dentro somente de um complexo, o qual, em nosso caso, devido às propriedades cristalográficas dos compostos, apresenta simetria octaédrica. Por outro lado, as interações entre sítios vizinhos são desprezadas. Empregando-se o método de interação de configurações, expandimos o estado fundamental dos compostos para além da aproximação iônica, contemplando, com efeito, os estados decorrentes da hibridização entre os orbitais  $3d$  do metal de transição com os orbitais  $2p$  dos oxigênios ligantes. Diagonalizando-se então o hamiltoniano nessa base de configurações, obtivemos, para ambos os compostos, um estado fundamental altamente misturado, envolvendo as transferências de carga entre os cátions cobalto e os ânions oxigênio. Além disso, utilizando estados finais de natureza espectroscópica, fomos capazes de simular os espectros de fotoemissão de nível interno, fotoemissão de banda de valência e absorção de raios X, obtendo uma boa concordância com os resultados experimentais que medimos para os compostos. Interpretando os resultados, asseveramos que o composto  $\text{LaCoO}_3$  é um sistema semicondutor com estado (SB) como sendo seu estado fundamental, ao passo que o sistema  $\text{SrCoO}_3$ , devido à continuidade de seu espectro teórico pelo nível de Fermi, possui um caráter metálico, sendo o seu estado fundamental de natureza ferromagnética devido à transição de fase magnética induzida pela dopagem de íons Sr na amostra  $\text{LaCoO}_3$ , sendo a

transição da forma SB  $\rightarrow$  SI. Além disso, estimamos, para o composto  $\text{LaCoO}_3$ , um *band gap* de 1,0 eV, estando esse resultado em concordância com a literatura.

Como próximos passos do presente trabalho, pretendemos aprofundarmos na descrição, via modelo de cluster, das interações entre sítios de metais de transição vizinhos. Para tanto, buscaremos expandir o tratamento exibido na Seção 5.5 deste trabalho para contemplarmos a descrição de um *cluster duplo*, formado por dois metais de transição interagentes. Tal será nosso próximo objetivo de trabalho.

# Apêndices



## Apêndice A

# Exemplo de Aplicação do Modelo de Cluster

O objetivo principal do presente capítulo é fornecer um exemplo de aplicação dos métodos teóricos desenvolvidos nas seções 5.6 e 5.7 do presente trabalho. Para tal fim, consideraremos um sistema para o qual o metal de transição possui uma configuração iônica num estado  $3d^6$  low-spin ( $^1A_1$ ). Adotando o método de interação de configurações (ver seção 5.6), podemos expandir o estado fundamental segundo a eq.(5.21) obtendo

$$|\Psi_{GS}^N\rangle = \alpha_1|3d^6\rangle + \alpha_2|3d^7\bar{L}\rangle + \alpha_3|3d^8\bar{L}^2\rangle, \quad (\text{A.1})$$

onde consideramos, por simplicidade, somente duas transferências de carga entre o metal de transição e os oxigênios ligantes.

Conforme discutimos na seção 5.7, o modelo de cluster torna-se mais preciso quando acrescentamos as correções oriundas dos multipletos atômicos para cada estado pertencente à base de configurações adotada para se expandir o estado fundamental. Nesse caso, a eq.(A.1) pode ser escrita numa forma mais completa como

$$\begin{aligned} |\Psi_{GS}^N\rangle = & \alpha_1|3d^6; t_{2g\uparrow}^{(3)}t_{2g\downarrow}^{(3)}\rangle + \alpha_2|3d^7; t_{2g\uparrow}^{(3)}t_{2g\downarrow}^{(3)}e_{g\uparrow}\bar{L}_{\sigma\downarrow}\rangle + \alpha_3|3d^7; t_{2g\uparrow}^{(3)}t_{2g\downarrow}^{(3)}e_{g\downarrow}\bar{L}_{\sigma\uparrow}\rangle + \alpha_4|3d^8; t_{2g\uparrow}^{(3)}t_{2g\downarrow}^{(3)}e_{g\uparrow}^{(2)}\bar{L}_{\sigma\downarrow}^2\rangle \\ & + \alpha_5|3d^8; t_{2g\uparrow}^{(3)}t_{2g\downarrow}^{(3)}e_{g\downarrow}^{(2)}\bar{L}_{\sigma\uparrow}^2\rangle + \alpha_6|3d^8; t_{2g\uparrow}^{(3)}t_{2g\downarrow}^{(3)}e_{g\uparrow}e_{g\downarrow}\bar{L}_{\sigma\downarrow}\bar{L}_{\sigma\uparrow}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Na equação acima,  $t_{2g,\gamma}^{(k)} \left( e_{g,\gamma}^{(k)} \right)$  representam as simetrias  $O_h$  que se misturam com os orbitais dos oxigênios, onde  $k$  é o número de elétrons de spin  $\gamma$  acomodados nos orbitais correspondentes;  $\bar{L}_{\sigma,\gamma}^k$  representa o buraco na banda de O 2p devido à transferência de  $k$  elétrons para o metal de transição, sendo que  $\sigma$  denota a natureza da hibridização; finalmente,  $3d^n$  denota o estado dentro da base de configurações (em

verdade, não precisaríamos explicitá-lo na equação, tendo em vista que as simetrias  $t_{2g}$  e  $e_g$  já indicam qual é a configuração eletrônica do metal de transição; fazemos isso, entretanto, por fins pedagógicos, facilitando, porquanto, a correspondência da eq.(A.2) com a eq.(A.1) do texto). Como a simetria  $e_g$  conta com dois orbitais do metal de transição, teremos então seis possibilidades para a acomodação dos elétrons. Com efeito, a configuração  $|3d^8; t_{2g\uparrow}^{(3)} t_{2g\downarrow}^{(3)} e_{g\uparrow} e_{g\downarrow} \underline{L}_{\sigma\downarrow} \underline{L}_{\sigma\uparrow}\rangle$  admitirá quatro maneiras distintas de ser escrita, as quais levaremos em conta na construção dos elementos de matriz do hamiltoniano.

Empregando então as eqs.(5.25), (5.33) e(5.34) bem como as regras descritas ao final da seção 5.7, os elementos de matriz diagonais e não nulos do hamiltoniano serão:

Elementos de matriz	Parâmetros
$H_{1,1} = [0] - 6j - 24Dq$	$\Delta = \epsilon^d - \epsilon^p + 6U$
$H_{2,2} = [\Delta] - 9j - 18Dq = H_{3,3} = H_{4,4} = H_{5,5}$	$T_\sigma = \sqrt{2} (pd\sigma)$
$H_{6,6} = [2\Delta + U] - 13j - 12Dq = H_{11,11}$	
$H_{7,7} = [2\Delta + U] - 12j - 12Dq = H_{8,8} = H_{9,9} = H_{10,10}$	

Tabela A.1: Elementos de matriz para o hamiltoniano do estado fundamental da configuração  $3d^6$

Por outro lado, os elementos de matriz não nulos e fora da diagonal principal serão todos aqueles provenientes de expressões da forma  $\langle 3d^n | \hat{H} | 3d^{n+1} \underline{L} \rangle$ , sendo que as demais configurações não se misturam. Além disso, como as transferências de carga para o estado  $3d^6$  low-spin ocorrem sempre para a simetria  $e_g$ , as hibridizações correspondentes formarão somente orbitais  $\sigma$ ; com efeito, os elementos de matriz não nulos assumirão todos o valor  $T_\sigma$ . Finalmente, estamos adotando aqui a mesma prescrição empregada no capítulo 6, no qual consideramos que  $u = u'$  e  $j = 1.05$ .

O hamiltoniano do estado fundamental pode então ser escrito na forma

$$H_{GS} = \begin{bmatrix} H_{1,1} & T_\sigma & T_\sigma & T_\sigma & T_\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ T_\sigma & H_{2,2} & 0 & 0 & 0 & T_\sigma & T_\sigma & T_\sigma & 0 & 0 & 0 \\ T_\sigma & 0 & H_{3,3} & 0 & 0 & T_\sigma & 0 & 0 & T_\sigma & T_\sigma & 0 \\ T_\sigma & 0 & 0 & H_{4,4} & 0 & 0 & T_\sigma & 0 & T_\sigma & 0 & T_\sigma \\ 0 & T_\sigma & T_\sigma & 0 & 0 & H_{6,6} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & T_\sigma & 0 & T_\sigma & 0 & 0 & H_{7,7} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & T_\sigma & 0 & 0 & T_\sigma & 0 & 0 & H_{8,8} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & T_\sigma & T_\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{9,9} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & T_\sigma & 0 & 0 & T_\sigma & 0 & 0 & 0 & H_{10,10} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & T_\sigma & T_\sigma & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & H_{11,11} \end{bmatrix}$$

Diagonalizando-se o hamiltoniano acima, é possível se obter o autovetor do estado fundamental do sistema. Tendo-se então esse estado, e conhecendo-se os autovalores correspondentes ao estado final desejado, podemos calcular os pesos espectrais simplesmente calculando os termos da eq.(5.32). Para mais detalhes sobre esse procedimento, convidamos o leitor a verificar o livro de F. de Groot [108].

# Referências Bibliográficas

- [1] H. Bethe, Ann. Phys., Leipzig, 87, 55 (1928).
- [2] A. Sommerfeld, Z. Phys., 28, 201 (1928).
- [3] F. Bloch, Z. Phys., 57, 545 (1929).
- [4] A. H. Wilson, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 133, 458 (1931).
- [5] A. H. Wilson, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 134, 277 (1931).
- [6] R. H. Fowler, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 140, 505 (1933).
- [7] J. H. de Boer, E. J. W. Verway, Proc. Soc. London, Sect. A, 49, 59 (1937).
- [8] R. Peierls, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 49, 72 (1937).
- [9] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London, Ser. A, 62, 416 (1949).
- [10] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London/Philadelphia (1990).
- [11] G. H. Jonker e J. H. van Santen, Physica, 16, 377 (1950).
- [12] R. M. White, *Quantum Theory of Magnetism*, 3rd Edition, Springer (2006).
- [13] C. Zener, Phys. Rev., 81, 440 (1951).
- [14] S. P. P. Parkins, Annu. Rev. Mater. Sci., 25, 357 (1995).
- [15] A. Fetter e J. D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, Dover (2003).
- [16] J. Bednorz e K. Müller, Zetschrift für Physik B, 64, 189 (1986).
- [17] M. K. Wu et. al., Phys. Rev. Let., 58, 908 (1987).

- [18] R. Hazen et al., Phys. Rev. Lett., 60, 1174 (1988).
- [19] M. Itoh et al., J. Phys. Soc. Jpn, 63, 4542 (1995).
- [20] K. Asai et al., Phys. Rev. B, 40, 10982 (1989).
- [21] J.B. Goodenough e P. M. Racciah, J. Appl. Phys., Suppl. 36, 1031 (1965).
- [22] C. S. Naiman et al., J. Appl. Phys., 36, 1044 (1965).
- [23] G. H. Jonker, J. Appl. Phys., 37, 1424 (1966).
- [24] M. A. Korotin et al, Phys. Rev. B, 54, 5309 (1996).
- [25] T. Saitoh et al, Phys. Rev. B, 55, 4257 (1997).
- [26] C. Zobel et al, Phys. Rev. B, 66, 020402 (2002).
- [27] S. Noguchi et al., Phys. Rev. B, 66, 094404 (2002).
- [28] S. K. Pandey et al, Phys. Rev. B, 77, 045123 (2007).
- [29] J. R. Gispert, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH (2008).
- [30] Mats Johansson e Peter Lemmens, arXiv:cond-mat/0506606v1 [cond-mat.str-el].
- [31] M. S. D. Read et al., J. Mater. Chem., 10, 2298 (2000).
- [32] J. B. Goodenough, A. Casalot e P. Hagenmuller, *Les Oxydes des Métaux de Transition*, Gauthier-Villars Éditeur (1973).
- [33] Y. Long et al, J. Phys.: Condens. Matter, 23, 245601 (2011).
- [34] P. M. Racciah e J. B. Goodenough, Phys. Rev., 155, 932 (1967).
- [35] G. Thornton et al., J. Solid State Chem., 61, 301 (1986).
- [36] P. G. Radaelli e S-W. Cheong, Phys. Rev. B, 66, 094408 (2002).
- [37] R. D. Shannon, Acta Cryst., A32, 751 (1976).
- [38] M. Abbate et al., Phys. Rev. B, 51, 11501 (1995).
- [39] M. Zhuang et al., Phys. Rev. B 57, 13655 (1998).

- [40] H. Taguchi et al., *J. Solid State Chem.*, 18, 299 (1976).
- [41] D. Bahadur et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 40, 981 (1979).
- [42] S. English et al., *Phys. Rev. B.*, 65, 220407 (2002).
- [43] A. Fujimori et al., *Rev. Mod. Phys.*, 70, 1039 (1998).
- [44] G. E. Sterbinsky et al., *Phys. Rev. B*, 85, 020403 (2012).
- [45] D. Phelan et al., *Phys. Rev. Lett.*, 97, 235501 (2006).
- [46] O. Madelung, *Introduction to Solid-State Theory*, 1st edition, Springer-Verlag (1978).
- [47] W. Heitler e F. London, *Zeitschrift für Physik*, 44, 455 (1927).
- [48] E. Koch et. al., *Correlated Electrons: From Models to Materials*, Forschungszentrum Jülich (2012).
- [49] George B. Arfken e Hans J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*, 6th edition, Elsevier (2005).
- [50] Johan Bielecki, *Structure and Dynamics in Transition Metal Perovskites An Optical Spectroscopy Study*, Gothenburg, Sweden: Chalmers University of Technology, 2012. 7 f. Tese (PhD Thesis) - Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology, 2012.
- [51] E. Beaurepaire et al., *Magnetism: A Synchrotron Radiation Approach*, Springer, (2006).
- [52] L. Schimka et al., *Phys. Rev. B*, 87, 214102 (2013).
- [53] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, 3rd edition, Springer (1995).
- [54] Friedrich Hund, *Z. Phys.* 33, 345 (1925).
- [55] Daniel Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge Press, (2014).
- [56] Antonie Georges et al., *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 4, 137 (2013).
- [57] B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, John Wiley Sons, (1966).
- [58] Yukito Tanabe e Satoru Sugano, *Journal of the Physical Society of Japan* 9 (5), 753 (1954).
- [59] Yukito Tanabe e Satoru Sugano, *Journal of the Physical Society of Japan* 9 (5), 766 (1954).
- [60] Yukito Tanabe e Satoru Sugano, *Journal of the Physical Society of Japan* 11 (8), 864 (1956).

- [61] Disponível em:[http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic\\_Chemistry/Crystal\\_Field\\_Theory/Tanabe-Sugano\\_Diagrams](http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Crystal_Field_Theory/Tanabe-Sugano_Diagrams). Acesso em: 15/07/2015.
- [62] Friedrich Reinert e Stefan Hüffner, *New Journal of Physics* 7, 97 (2005).
- [63] Rodrigo J. O. Mossaneck, *Estrutura Eletrônica e Transição de Fase Metal-Isolante em Óxidos de Vanádio*, Curitiba: UFPR, 2010. 118 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [64] Bruce A. Averill e Patricia Eldredge, *Principles of General Chemistry*, 1st edition, Creative Commons, (2012).
- [65] Stefan Hüffner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer, (1996).
- [66] M. G. Herlander et al., *Appl. Phys. Surf.*, 256 (8), 2602 (2010).
- [67] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd edition (1997).
- [68] F. R. Elder et al., *Physical Review*, 71, 829, (1947).
- [69] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd Edition, Wiley, (1999).
- [70] S. Mobilio et al., *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications*, Springer (2015).
- [71] M. Abbate et al., *Synchrotron Radiat.*, 6, 974, (1999).
- [72] A. Krol, C. J. Sher, e Y. H. Kao, *Phys. Rev. B* 42, 3829, (1990).
- [73] B. L. Henke, J. Liesegang, e S. D. Smith, *Phys. Rev. B* 19, 3004, (1979).
- [74] A. Erbil, G. S. Cargill III, R. Frahm, e R. F. Boehme, *Phys. Rev. B* 37, 2450, (1988).
- [75] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23, 542, (1927).
- [76] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73, (1928).
- [77] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, 864, (1964).
- [78] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.*, 71, 1253, (1999).
- [79] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, 76, 6062, (1979).
- [80] J. D. M. Vianna et al., *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física (2004).

- [81] D. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., 45, 566, (1980).
- [82] K. Terakura et al., Phys. Rev. B, 30, 4734, (1984).
- [83] W. E. Pickett, Rev. Mod. Phys., 61, 433, (1989).
- [84] D. J. Singh e W. E. Pickett, Phys. Rev. B, 44, 7715, (1991).
- [85] J. P. Perdew et al., Phys. Rev. Lett., 77, 3865, (1996).
- [86] C. Lee et al., Phys. Rev. B, 37, 785, (1988).
- [87] J. P. Perdew et al., Phys. Rev. B., 33, 88001, (1986).
- [88] J. P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822, (1986).
- [89] A. D. Becke, Phys. Rev. A, 38, 3098, (1988).
- [90] J. Korriga, Physica, XIII, 392, (1947).
- [91] W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev., 94, 1111, (1954).
- [92] Harald Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces*, 1st Edition, Springer-Verlag (2006).
- [93] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen, Phys. Rev. Lett. 55 (4), 418 (1985).
- [94] A. E. Bocquet et al., Phys. Rev. B 53 (3), 1161 (1996).
- [95] A. Chainami et al., Phys. Rev. B, 46, 9976, (1992).
- [96] D. J. Lam et al., Phys. Rev. B, 22, 5730, (1980).
- [97] T. Saitoh et al., Phys. Rev. B, 55, 4257, (1997).
- [98] M. Abbate et al., Phys. Rev. B, 56, 1290, (1997).
- [99] M. Abbate et al., Phys. Rev. B, 65, 1651120, (2002).
- [100] R. H. Potze et al., Phys. Rev. B, 51, 11501, (1995).
- [101] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54, 16470, (1996).
- [102] S. H. Vosko, L. Wilk, e M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [103] M. Grioni et al., Phys. Rev. B, 45, 3309, (1992).

- [104] J. van Elp et al., Phys. Rev. 45, 1612 (1992).
- [105] G. van der Laan, C. Westra, C. Haas, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B 23, 4369 (1981).
- [106] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S. R. Barman, K. Maiti, D. D. Sarma, Y. Tokura, e M. Onoda, Phys. Rev. B, 53, 1161 (1996).
- [107] J. C. Slater e G. F. Koster, Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
- [108] F. M. F de Groot e A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of Solids*, CRC Press, (2008).
- [109] T. Saitoh et al., Phys Rev. B 51, 13, 942 (1995).
- [110] D. D. Sarma et al., Phys. Rev. B 53, 6873 (1996).