



UNIVERSITAS INDONESIA

**TEORI KETERGANTUNGAN TERHADAP TEMPERATUR
KONDUKTIVITAS OPTIK $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ YANG
MENAMPAKKAN GEJALA TRANSISI
METAL-INSULATOR**

DISERTASI

**LISTIANA SATIAWATI
NPM. 1206327916**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
DEPARTEMEN FISIKA
PROGRAM STUDI DOKTOR ILMU MATERIAL
DEPOK
APRIL 2019**



UNIVERSITAS INDONESIA

**TEORI KETERGANTUNGAN TERHADAP TEMPERATUR
KONDUKTIVITAS OPTIK $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ YANG
MENAMPAKKAN GEJALA TRANSISI
METAL-INSULATOR**

DISERTASI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Doktor

**LISTIANA SATIAWATI
NPM. 1206327916**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
DEPARTEMEN FISIKA
PROGRAM STUDI DOKTOR ILMU MATERIAL
DEPOK
APRIL 2019**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Disertasi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun yang dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : Listiana Satiawati

NPM : 1206327916

Tanda Tangan :

Tanggal : 1 April 2019

HALAMAN PENGESAHAN

Judul : Teori Ketergantungan terhadap Temperatur Konduktivitas
Optik $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ yang Menampakkan Gejala
Transisi Metal-Insulator
Nama : Listiana Satiawati
NPM : 1206327916

Disertasi ini telah diperiksa dan disetujui

Depok, 1 April 2019

Dr. Muhammad Aziz Majidi

Ko-promotor

Prof. Dr. Anto Sulaksono

Promotor

HALAMAN PENGESAHAN

Disertasi ini diajukan oleh :

Nama : Listiana Satiawati

NPM : 1206327916

Prodi : Doktor Ilmu Material

Judul : Teori Ketergantungan terhadap Temperatur Konduktivitas
Optik $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ yang Menampakkan Gejala
Transisi Metal-Insulator

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Doktor pada Program Studi Doktor Ilmu Material, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Promotor : Prof. Dr. Anto Sulaksono (.....)

Kopromotor : Dr. Muhammad Aziz Majidi (.....)

Tim Penguji : Dr. Bambang Soegijono (Ketua) (.....)

: Dr. Soehardjo Poertadji (Anggota) (.....)

: Dr. Budhy Kurniawan (Anggota) (.....)

: Dr. Eddwi Hesky Hasdeo (Anggota) (.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 1 April 2019

Kata Pengantar

Alhamdulillahirobil'aalamiin kami panjatkan kepada Allaah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya, dan sholawat serta salam kami haturkan bagi junjungan kami nabi Muhammad SAW. yang telah membawa agama Islam sebagai rahmat bagi seluruh alam. Dengan kenikmatan ini maka kami dapat menyelesaikan penelitian yang menunjang studi Strata 3 kami yang berjudul "Teori ketergantungan terhadap temperatur konduktivitas optik $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ yang menampakkan gejala transisi metal-insulator".

Dan berkat bantuan dan kebaikan hati dari berbagai pihak, maka akhirnya kami dapat menyelesaikan disertasi ini. Oleh karena itu pada kesempatan ini kami mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Muhammad Anis, M.Met. selaku Rektor Universitas Indonesia yang telah memberikan kesempatan kepada kami untuk menuntut ilmu di Universitas Indonesia
2. Bapak Dr. rer. nat. selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam yang telah memberikan kesempatan dan bantuan kepada kami dalam proses kelulusan kami
3. Ibu Dr. Vivi Fauziah selaku ketua Jurusan Program Paska Sarjana yang telah banyak membantu dan memberikan dorongan serta semangat kepada kami
4. Bapak Prof. Dr. Anto Sulaksono selaku Promotor yang selalu memberikan motivasi dan semangat kepada kami sejak kami memasuki pendidikan S3 ini
5. Bapak Dr. Muhammad Aziz Majidi selaku Ko-promotor yang telah membimbing kami secara mendalam dalam mempelajari tentang Fisika Zat Padat (*Condence Matter Physics*)
6. Bapak Ir. H. Prasetyo dan ananda Ilmi Hayyu Dinna, ST., Ridho Abdillah, ST., Sulthon Abdurrosyid, ST. dan Sartono, SS. selaku keluarga yang selalu memberikan semangat dan kebahagiaan kepada kami.

7. Bapak Dr. Eddwi Hesky Hasdeo dari Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) sebagai dosen penguji dari luar Universitas Indonesia yang telah banyak sekali membantu kami dalam penulisan maupun konten penelitian kami
8. Bapak Dr. Bambang Soegijono, bapak Dr. Soehardjo Poertadji, bapak Budhy Kurniawan selaku dosen penguji serta penasehat pendidikan dan penelitian kami
9. Bapak-bapak dan ibu-ibu dosen Universitas Indonesia terutama dari Departemen Fisika dan Ilmu Bahan-bahan FMIPA yang banyak menasehati dan memberikan semangat kepada kami
10. Rekan-rekan mahasiswa S1, S2, dan S3 departemen Fisika dan Ilmu Bahan-bahan FMIPA dan anggota *Theoretical Condence Matter Physics* semuanya yang tidak bisa saya sebutkan namanya, yang menolong saya dalam pengoperasian kluster di laboratorium TCMP serta penulisan laporan
11. Bapak Suladi, Bapak Suroto, mbak Siti, mbak Ratna cs. serta pihak-pihak yang telah membantu saya yang tidak bisa kami sebutkan satu persatu

Akhirnya kami berharap kritik dan saran dari semua pihak yang bersifat membangun guna perbaikan, penyempurnaan sampai kami dapat menyusun suatu karya penelitian yang membantu dalam pengembangan ilmu pengetahuan

Jakarta, 1 April 2019

Penulis

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Listiana Satiawati
NPM : 1206327916
Program Studi : Doktor Ilmu Material
Departemen : Fisika
Fakultas : Ilmu Pasti Dan Ilmu Alam
Jenis Karya : Disertasi

demikian pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif** (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul:

**Teori Ketergantungan terhadap Temperatur Konduktivitas Optik
 $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ yang Menampakkan Gejala Transisi Metal-Insulator**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 1 April 2019
Yang menyatakan

(Listiana Satiawati)

Abstrak

Nama : Listiana Satiawati
Prodi : Doktor Ilmu Material
Judul : Teori Ketergantungan terhadap Temperatur Konduktivitas Optik $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ yang Menampakkan Gejala Transisi Metal-Insulator

Studi eksperimental oleh Rusydi, *et. al.* (2008) [14] telah mengungkapkan perilaku konduktivitas optik $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LCMO) yang tergantung pada temperatur dalam rentang energi foton 0 hingga 22 eV. Pada rentang energi foton rendah (limit DC) $\sim 0,5$ eV diamati transisi metal-insulator (MIT). Penjelasan untuk hasil percobaan ini telah diusulkan oleh Majidi, *et. al.* (2011) [15] melalui model berbasis *tight binding*, dengan hanya mempertimbangkan *site-site* mangan (Mn) dan oksigen (O) pada model dengan beberapa interaksi-interaksi yang diselesaikan dengan *dynamical mean-field theory* (DMFT). Terlepas dari banyak kemiripan antara profil dan perilaku yang tergantung pada temperatur dari spektrum konduktivitas optik yang dihitung dari model di daerah energi menengah dan tinggi dibandingkan dengan data eksperimen, ada ketidaksesuaian pada daerah energi rendah (limit DC), dimana model menunjukkan bahwa sistem tetap metalik untuk semua temperatur, sedangkan data eksperimen jelas menunjukkan MIT. Dalam penelitian ini, tujuan kami adalah untuk memperbaiki model sebelumnya, sehingga menjadi teori yang dapat membuktikan MIT pada daerah limit DC, sekaligus mempertahankan profil yang benar dan perilaku yang tergantung pada temperatur dari konduktivitas optik di daerah energi menengah dan tinggi. Untuk tujuan itu, kami memperbaiki bagian kinetik dari Hamiltonian dan mengusulkan cara yang berbeda tentang bagaimana parameter hopping Mn-O tergantung pada temperatur melalui magnetisasi. Kami melakukan perhitungan serupa dengan yang dilakukan dalam penelitian yang sebelumnya dengan DMFT. Hasil kami menunjukkan bahwa model yang dikembangkan ini mampu menunjukkan sifat MIT pada limit DC (setidaknya secara kualitatif) dan perilaku ketergantungan terhadap temperatur untuk seluruh spektrum konduktivitas optik dari limit DC sampai 22 eV, sesuai dengan hasil eksperimen.

Kata kunci: MIT, Parameter hopping, Konduktivitas optik.-

Abstract

Name : Listiana Satiawati
Program : Doctor of Philosophy in Material Science
Title : Temperature Dependence Theory of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$'s
Optical Conductivity that Revealed MIT Phenomena.

Experimental study by Rusydi, et., al. (2008) [14] has revealed a unique temperature-dependent behavior of optical conductivity of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LCMO) in photon energy range up to 22 eV, including the metal-insulator transition (MIT) signature close to the DC limit (~ 0.5 eV). The explanation to this experimental result has been proposed by Majidi, et., al. (2011) [15] through a tight-binding based model, considering only Mn and O sites in the model with several interactions, that is solved within dynamical mean-field theory (DMFT). Despite the impressive similarity between the profile and temperature-dependent behavior of the calculated optical conductivity from that model in the middle and high energy region of the spectrum compared to that of the experimental data, there is a disagreement close to the DC limit, in which the model shows that the system remains metallic for all temperatures, while the experimental data clearly exhibit MIT. In this study, we aim to improve that previous model, such that the theory can capture the MIT in the DC limit, while maintaining the correct profile and temperature-dependent behavior of the optical conductivity in the middle and high energy regions. For that purpose, we improve the kinetic part of the Hamiltonian and propose a different way of how the Mn-O hopping parameters depend on temperature via magnetization. We do all similar calculations as done in the previous study within DMFT. Our results show that this improved model is capable to properly capture (at least qualitatively) the profile and temperature-dependent behavior of the whole optical conductivity spectrum from the DC limit upto 22 eV.

Keywords: MIT, Hopping parameter, Optical conductivity.-

Daftar Isi

Abstrak	viii
Daftar Isi	x
Daftar Gambar	xiii
1 Pendahuluan	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Hipotesis	4
1.4 Tujuan Penelitian	5
1.5 Metoda Penelitian	5
1.6 Sistem Penulisan	5
2 Kajian Pustaka	7
2.1 Manganite	7
2.2 Sifat Magnetotransport Manganite	13
2.2.1 Magnetoresistance (MR)	13
2.2.2 Giant Magnetoresistance (GMR)	13
2.2.3 Colossal Magnetoresistance (CMR)	13
2.3 Konduktivitas Optik	14
2.4 Tight Binding dan Hubbard Model	15
2.5 Fungsi Green dan DMFT	16
3 Model Matematika	18
4 Metode Perhitungan	24
4.1 Fungsi Green	24

4.2	Dynamical Mean Field Theory (DMFT)	24
4.3	Konduktivitas Optik	28
5	Hasil dan Pembahasan	29
5.1	Hasil Perhitungan Numerik	29
6	Kesimpulan	40
	Lampiran	40
A	Prosiding ISCPMS 2016	41
B	Penurunan Bagian Kinetik dari Hamiltonian (H_{tb})	49
	Daftar Acuan	61

Daftar Gambar

2.1	Bentuk struktur kristal perovskite LCMO. Atom biru adalah mangan (Mn), atom merah adalah oksigen (O), dan atom ungu adalah lantanum (La) dengan doping atom kalsium (Ca) sebanyak 30%	8
2.2	<i>Splitting</i> akibat pengaruh medan kristal dan distorsi Jahn Teller [42]	9
2.3	Interaksi <i>double exchange</i> . Elektron pada state e_g pada ion Mn^{3+} melakukan interaksi pertukaran (<i>exchange</i>) dengan ion Mn^{4+} melalui media ion O_2^-	10
2.4	Diagram fasa $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ [24] sebagai fungsi temperatur dan doping x . AF adalah antiferomagnetik, CAF adalah <i>canted</i> antiferomagnetik, CO adalah <i>charge ordered</i> , FI adalah feromagnetik insulator, FM adalah feromagnetik metal, dan adanya transisi struktur akibat temperatur tinggi: R adalah rombohedral, dan O adalah ortorombik.	11
2.5	Variabel transport sebagai fungsi temperatur untuk $La_{0,75}Ca_{0,25}MnO_3$ [25]. a. Grafik magnetisasi (M) sebagai fungsi temperatur untuk medan magnet yang berbeda. b. Resistivitas (ρ) sebagai fungsi temperatur. Inset menunjukkan harga resistivitas pada temperatur rendah. c. <i>Magnetoresistance</i> (MR) sebagai fungsi temperatur. Menurut Schifferel, <i>et., al.</i> grafik ini berlaku untuk doping x antara 0,2 dan 0,45 [25]	12
2.6	Prinsip kerja GMR [26]	14
3.1	Struktur kristal dari model yang disederhanakan [15].	19
4.1	Diagram alir perhitungan konduktivitas optik dan DOS	27

5.1	Grafik perbandingan antara hasil eksperimen oleh Rusydi, <i>et., al.</i> , dengan studi teoritis yang merupakan model dari sistem oleh Majidi, <i>et., al.</i> Pada grafik hasil studi teoritis, transisi metal insulator pada daerah limit DC ($\sim 0,5$ eV) belum terbukti.	30
5.2	Grafik hubungan antara parameter hoping (t) dengan T/T_C . Nilai parameter hoping turun dengan kenaikan temperatur. .	33
5.3	Grafik hubungan antara parameter hoping (t) dengan magnetisasi (m). Nilai harga parameter hoping turun dengan turunnya magnetisasi.	33
5.4	Grafik hubungan antara konduktivitas optik dengan energi foton. Pada daerah limit DC, harga konduktivitas optik turun untuk kenaikan temperatur, ini mengindikasikan munculnya gejala MIT. Distribusi daerah energi rendah adalah 0-3 eV, menengah 3-12 eV, dan tinggi adalah 12-22 eV.	35
5.5	Grafik hubungan antara <i>density of states</i> (DOS) dengan energi. Menunjukkan besarnya energi yang terdapat pada ion O dan Mn sub kulit e_g , dan potensial kimia (μ) = 0.533	36
5.6	Grafik hubungan antara resistivitas (ρ) dengan temperatur pada daerah limit DC.	36
5.7	Perbandingan konduktivitas optik hasil eksperimen Rusydi, <i>et., al.</i> [14] (a), hasil perhitungan teoritik Majidi, <i>at., al.</i> [15] (c), dan hasil perhitungan teoritik kami (e). Panel (b), (d), dan (f) berturut-turut adalah versi yang diperbesar (<i>zoomed-in</i>) daerah energi rendah dari grafik (a), (c), dan (e).	37

Bab 1

Pendahuluan

1.1 Latar Belakang

Penelitian material lantanum mangan oksida atau LaMnO_3 (LMO) yang kemudian disebut *manganite* dilakukan pertama kali oleh Jonker dan Van Santen pada tahun 1950 [1][2]. Material ini ketika didoping dengan unsur-unsur kalsium (Ca), barium (Ba), dan stronsium (Sr), menunjukkan sifat-sifat yang menarik. Pada awalnya monokristal LaMnO_3 bersifat antiferromagnetik insulator, tetapi sesudah didoping dengan unsur-unsur diatas dan menjadi polikristal $\text{La}_{1-x}(\text{Ca,Br,Sr})_x\text{MnO}_3$ maka senyawa ini menjadi bersifat feromagnetik metal. Transisi antara feromagnetik metal dan antiferromagnetik insulator ini disebut *metal insulation transition* (MIT).

Kemudian pada tahun 1951 Zener menjelaskan fenomena tersebut dengan cara analitis, dan memperkenalkan interaksi yang lain dari sebelumnya. Sebelumnya orang mengenal interaksi yang terjadi pada *manganite* adalah interaksi *super exchange* yaitu interaksi elektron dari 2 kesatuan molekul yang sama yang dimediasi oleh satu atau lebih molekul atau ion. Akan tetapi, untuk material yang sudah didoping dengan unsur-unsur tersebut diatas, dibuktikan terjadi interaksi yang disebut dengan interaksi *double exchange* yaitu suatu interaksi magnetik berupa mekanisme perpindahan elektron pada molekul yang berbeda muatan elektron di dalamnya dan dimediasi oleh ion non magnetik, dan menjadikan senyawa ini bersifat feromagnetik metal [3] - [5].

Ditinjau dari ion-ion yang terdapat pada material ini, pada awal sebelum

didoping, terdapat ion oksigen (O) yang mempunyai valensi 2-, ion lan-tanum (La) mempunyai valensi 3+ sehingga ion mangan (Mn) mempunyai valensi 3+. Ketika sudah di doping maka sebagian tempat La digantikan oleh ion kalsium (Ca), yang mempunyai valensi 2+, sehingga ion Mn sebagian mempunyai valensi 4+. Inilah yang menyebabkan adanya valensi ganda dari ion Mn yaitu 3+ dan 4+. Interaksi *double exchange* terjadi pada ion-ion Mn yang bervalensi ganda tersebut [6].

Material *manganite* mempunyai sifat-sifat yang menarik untuk dipelajari. Mulai dari sifat magnet yang dipunyai material ini sejak LMO. Sifat magnet material ini disebabkan karena adanya 3 elektron yang terdapat pada subkulit t_{2g} dan terkopel sangat kuat dan membentuk *spin core*. Kemudian sifat *magnetoresistance* (MR) yang dipunyai *manganite*, yaitu sifat perubahan resistivitas atau konduktivitas dari bahan ketika dikenai medan magnet luar [7]. Sifat ini menjadi sangat besar nilainya ketika sudah didoping, yang kemudian disebut dengan sifat *colossal magnetoresistance* (CMR) [8][9].

Hal yang menarik lagi dari *manganite* yaitu adanya interaksi antara derajat kebebasan muatan, spin, dan orbital. Diperkirakan ketiganya terkopel secara kuat membentuk suatu keteraturan. Keteraturan derajat kebebasan muatan, spin, dan orbital yang menjadikan material ini bersifat CMR. Akan tetapi pembahasan mengenai hal ini tidak dibahas disini.

Eksperimen dan penelitian ataupun pengajuan teori banyak dilakukan oleh para peneliti terdahulu. Tetapi kebanyakan menggunakan energi yang rendah, sedangkan untuk mengeksplorasi sifat material ini lebih dalam lagi memerlukan penggunaan energi yang cukup tinggi. Pada penelitian yang terdahulu interaksi yang dipergunakan adalah interaksi langsung antara Mn dengan Mn, sehingga pengaruh interaksi karena adanya atom O jarang dipertimbangkan [11] - [13].

Eksperimen tentang pengaruh perubahan temperatur dan prosentase doping pada konduktivitas optik dari material $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ dilakukan oleh Rusydi, *et., al.* [14]. Penggunaan foton dalam eksperimen ini memungkinkan untuk mempelajari konduktivitas optik pada energi tinggi hingga 20 eV. Selain diperlihatkan pengaruh energi dan temperatur terhadap konduktivitas optik disekitar temperatur transisi feromagnetik, diperlihatkan juga perubahan *spectral weight* pada setiap wilayah energi terhadap peruba-

han temperatur, dan memunculkan dugaan adanya interaksi antara *spectral wave* pada energi rendah, menengah dan tinggi terhadap sifat *manganite*. Pada wilayah energi rendah dan menengah temperatur tinggi nilai konduktivitas optik juga tinggi, tetapi pada wilayah energi tinggi pada temperatur tinggi nilai konduktivitas optik rendah. Grafik yang menyatakan keadaan diatas terdapat pada bab 5 gambar 5.1.

Untuk mempelajari konduktivitas optik pada $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, Majidi, *et., al.* [15] memodelkan suatu Hamiltonian efektif. Hasil yang didapatkan membuktikan peran dari elektron-elektron pada subkulit p dari ion O sebagai media hopping antara elektron-elektron pada subkulit d dari ion Mn sebagai hal yang penting untuk mengetahui struktur elektron dalam material tersebut. Dengan membandingkan konduktivitas optik dari hasil eksperimen dan teori, didapatkan kesesuaian tren pada rentang energi menengah dan tinggi. Tetapi ada ketidaksesuaian yaitu untuk daerah energi rendah disekitar *direct current* (DC) limit yaitu sekitar 0,5 eV, hasil eksperimen menunjukkan terbentuknya fase insulator pada suhu tinggi $T > T_C$ dan fase metal pada suhu rendah $T < T_C$, T_C adalah temperatur Curie. Sedangkan model oleh Majidi, *et., al.* [15], didapatkan perilaku metal untuk semua suhu.

1.2 Perumusan Masalah

Pada pembuatan model serta perhitungan konduktivitas optik oleh Majidi, *et., al.* [15] untuk menerangkan hasil eksperimen yang dilakukan oleh Rusydi, *et., al.* [14], didapatkan hasil dari teori dan perhitungan dari konduktivitas optik ada hal yang kurang sesuai dengan data eksperimen. Yaitu dari hasil pemodelan dan perhitungan didapatkan perilaku metal untuk semua temperatur pada energi pada DC limit, di daerah dimana seharusnya terlihat sifat MIT dari material ini, sedangkan hasil dari data eksperimen menunjukkan fase insulator pada suhu tinggi dan fase metal pada suhu rendah. Maka pada penulisan ini kami berusaha untk merumuskan kembali model matematika sistem dengan memperbaiki bagian kinetik dari Hamiltonian yang sesuai dan menghitung konduktivitas optik yang mampu menjelaskan MIT di limit DC.

1.3 Hipotesis

Berikut adalah hipotesis terjadinya peristiwa transisi metal menjadi insulator (MIT) dan pengaruh temperatur terhadap parameter hopping dan magnetisasi.

Transisi metal menjadi insulator dan transisi feromagnetik menjadi paramagnetik, atau sebaliknya, berhubungan dengan korelasi magnetik dan parameter hopping. Magnetisasi diekspresikan dengan arah spin dari elektron pada atom-atom Mn yang terdekat cenderung paralel atau anti paralel dan parameter hopping menyatakan kemampuan berpindah elektron-elektron tersebut. Semakin besar kemampuan berpindah, material tersebut cenderung bersifat metal. Interaksi yang terjadi pada LMO adalah *superexchange* yang terjadi pada kristal kubik maka material bersifat antiferomagnetik insulator karena tidak ada perpindahan elektron. Setelah didoping dengan Ca maka material berubah menjadi LCMO dan terjadi interaksi *double exchange*. Adanya interaksi *double exchange* pada LCMO menyebabkan arah spin dari elektron-elektron atom Mn cenderung sejajar, sehingga material ini bersifat feromagnetik logam. Hal ini berhubungan dengan pernyataan Anderson dan Hasegawa yang menyatakan bahwa elektron-elektron bisa saling berpindah jika arah spin dari elektron-sejajar sejajar dan tidak dapat berpindah apabila arah spin tidak sejajar [30].

Pada saat temperatur naik, eksitasi termal membuat orientasi spin lebih acak demi memaksimalkan entropi pada keadaan ekuilibrium, maka parameter hopping akan mengecil, demikian juga magnetisasi akan semakin kecil yang ditandai arah spin dari elektron-elektron menjadi semakin tidak paralel, karena dengan kenaikan temperatur menyebabkan arah spin terganggu dan cenderung menjadi tidak teratur. Sehingga keadaan spin yang sejajar cenderung menjadi tidak sejajar, artinya feromagnetik berubah menjadi antiferomagnetik. Apabila temperatur sudah melampaui temperatur Curie, maka pengaruh magnetik digantikan dengan pengaruh Jahn Teller. Distorsi Jahn Teller menyebabkan elektron-elektron terjebak (*trap*) tidak bisa melompat diantara atom Mangan, dengan demikian maka material ini akan menjadi bersifat insulator dan antiferomagnetik, dengan demikian maka terjadilah peristiwa MIT pada LCMO.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penulisan ini adalah untuk menjelaskan MIT yang belum dijelaskan pada model sebelumnya sehingga model yang diajukan lebih mendekati keadaan sistem sebenarnya dari perhitungan konduktivitas optik $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Metode yang akan dilakukan adalah dengan merumuskan kembali bagian kinetik dari Hamiltonian, yaitu dengan metode pendekatan *tight binding*. Kemudian dari hipotesis, kami mengajukan persamaan yang merupakan hubungan antara parameter hopping, magnetisasi, dan temperatur. Dengan memasukkan koreksi diatas maka diharapkan transisi metal-insulator yang diamati eksperimen dapat dijelaskan. Dengan mengusulkan model Hamiltonian yang baru kemudian dihitung dengan perhitungan numerik, maka diharapkan akan menghasilkan grafik hubungan antara konduktivitas optik dengan energi foton yang lebih sesuai dengan data eksperimen.

1.5 Metoda Penelitian

Tahap awal penelitian ini adalah mengusulkan Hamiltonian model yang efektif. Dengan merumuskan kembali bagian kinetik dari Hamiltonian dengan metoda *tight binding*. Selanjutnya model diuji dengan perhitungan konduktivitas optik sebagai fungsi energi foton dan *density of states* (DOS) sebagai fungsi energi. Apabila model untuk *ground-state* sudah diasumsikan valid, selanjutnya dilakukan perhitungan-perhitungan dengan variasi temperatur.

Perhitungan konduktivitas optik akan dilakukan dengan teknik pendekatan fungsi Green dalam kerangka algoritma *dynamical mean-field theory* (DMFT).

1.6 Sistem Penulisan

Sistem penulisan yang kami susun adalah pertama pendahuluan meliputi latar belakang penelitian material ini, masalah yang timbul, dugaan mengatasi masalah, hipotesa, tujuan penelitian, dan metode penelitian yang dipakai. Selanjutnya adalah kajian pustaka meliputi pembelajaran tentang

material sebelum didoping, proses doping, dan setelah didoping, interaksi magnetik yang terjadi, rumus kimia material, sifat *magnetotransport manganite*, metode *tight binding*, konduktivitas optik, fungsi Green, dan DMFT. Kemudian dilanjutkan dengan penyusunan model matematika, yang merupakan suatu formula yang diturunkan dari sifat-sifat material, penurunan persamaan-persamaan, sehingga terbentuk suatu perumusan yang berbentuk Hamiltonian, yang merupakan model dari sistem yang sedang diteliti. Kemudian dilanjutkan dengan metode perhitungan, formula Hamiltonian yang telah diturunkan diselesaikan dengan metoda pendekatan fungsi Green dan perhitungannya dilakukan secara numerik dengan menggunakan program komputer Fortran 95 dalam kerangka algoritma DMFT. Kemudian dilanjutkan dengan hasil dan pembahasan, data yang dihasilkan dari hasil perhitungan numerik, diinterpretasikan dalam bentuk grafik. Grafik yang dihasilkan secara teori dibandingkan dengan grafik yang dihasilkan secara eksperimen. Perbandingan grafik yang dihasilkan dibandingkan dengan data eksperimen, menunjukkan keberhasilan memodelkan sistem yang diteliti. Kemudian dilanjutkan dengan lampiran paper yang telah dipublikasi yang berhubungan dengan penelitian ini, dan lampiran selanjutnya adalah penurunan bagian kinetik Hamiltonian yang baru. Penulisan diakhiri dengan susunan daftar acuan yang digunakan.

Bab 2

Kajian Pustaka

2.1 Manganite

Kajian pustaka diawali dengan pembelajaran tentang material yang diteliti yaitu *manganite*. Pada saat ini ada banyak senyawa *manganite* yang sedang dalam penelitian antara lain adalah LaSrMnO_3 , LaBaMnO_3 , LaCaMnO_3 , PaCaMnO_3 dan masih ada beberapa lagi yang lain. Tetapi dalam tulisan ini hanya akan di bahas senyawa LaCaMnO_3 . Hal ini disesuaikan dengan data eksperimen yang didapat.

Senyawa ini didapatkan dari doping kalsium (Ca) pada senyawa LaMnO_3 (LMO), kemudian menghasilkan senyawa $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LCMO) atau ditulis dalam bentuk lengkap jumlah elektron dan valensinya adalah

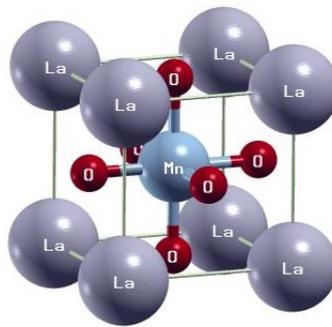
$\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Ca}_x^{2+}\text{Mn}_{1-x}^{III}\text{Mn}_x^{IV}\text{O}_3$, dengan $x = 0 \dots 1$.

Gambar 2.1 menunjukkan struktur kristal dari senyawa LCMO yang membentuk struktur perovskite. Dengan atom biru adalah mangan (Mn), atom merah adalah oksigen (O), dan atom ungu adalah lanthanum (La) dengan doping atom kalsium (Ca)

Doping atom Ca pada senyawa LMO menjadi LCMO, akan menyebabkan terbentuknya valensi ganda pada atom Mn. Dan senyawa monokristal LMO akan menjadi senyawa polikristal LCMO.

Tinjauan kulit dan elektron yang mengisi dari atom - atom yang terlibat didalamnya adalah :

- Lantanum $^{57}\text{La} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 5d^1 6s^2$
ion $\text{La}^{3+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$



Gambar 2.1: Bentuk struktur kristal perovskite LCMO. Atom biru adalah mangan (Mn), atom merah adalah oksigen (O), dan atom ungu adalah lan-tanum (La) dengan doping atom kalsium (Ca) sebanyak 30%

- Kalsium $^{20}\text{Ca} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$
ion $\text{Ca}^{2+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- Mangan $^{25}\text{Mn} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
ion $\text{Mn}^{3+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$
ion $\text{Mn}^{4+} = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$
- Oksigen $^8\text{O} = 1s^2 2s^2 2p^4$
ion $\text{O}^{2-} = 1s^2 2s^2 2p^6$

Pada LMO, ion O mempunyai valensi 2-, ion La mempunyai valensi 3+, maka valensi ion Mn adalah 3+. Sesudah didoping, terbentuk LCMO, beberapa ion La diganti dengan ion Ca yang mempunyai valensi 2+, maka ada beberapa ion Mn yang bervalensi 4+. Jadi terdapat valensi ganda dari ion mangan yaitu Mn^{3+} dan Mn^{4+} .

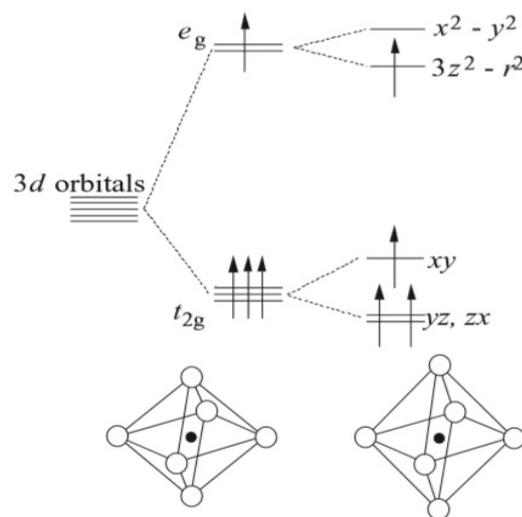
Ketika belum didoping terdapat ion Mn^{3+} , kulit 3d yang seharusnya terisi 10 elektron, hanya terisi sebagian, yaitu 4 elektron mengisi 5 orbital. (kulit 3 : $n = 3, l = 2, m_l = -2, -1, 0, 1, 2$. Jadi ada 5 orbital).

Ketika sudah didoping terdapat ion Mn^{4+} , kulit 3d hanya terisi sebagian, yaitu 3 elektron mengisi 5 orbital.

Pada *manganite* yang terdegenerasi mempunyai energi yang sama, tetapi dengan adanya pengaruh medan kristal (*crystal field*), dimana setiap ion Mn didalam kristal, dikelilingi oleh 6 ion oksigen yang berbentuk oktahedral, menyebabkan kulit d tersebut mengalami *split* menjadi 2 subkulit yaitu t_{2g}

dengan level energi lebih rendah (berisi subkulit d_{xy} , d_{zx} , dan d_{yz}) dan e_g dengan level energi lebih tinggi (berisi subkulit $d_{x^2-y^2}$ dan $d_{3z^2-r^2}$). Distorsi Jahn Teller menyebabkan *split* yang berikutnya. Kopling Jahn Teller menyebabkan deformasi pada MnO_6 yaitu adanya pemanjangan (*elongation*) posisi sumbu z atau posisi sumbu x dan y. Sehingga menyebabkan terpecahnya degenerasi orbital. Subkulit e_g terpecah menjadi dua yaitu $d_{x^2-y^2}$ dan $d_{3z^2-r^2}$, dan subkulit t_{2g} terpecah menjadi 2 juga yaitu satu kulit berisi d_{xy} , dan satu kulit lagi berisi d_{zx} , dan d_{yz} . Lihat gambar 2.2.

Posisi kulit t_{2g} lebih mendekati ke inti, sedangkan kulit e_g menjulur kelu-



Gambar 2.2: *Splitting* akibat pengaruh medan kristal dan distorsi Jahn Teller [42]

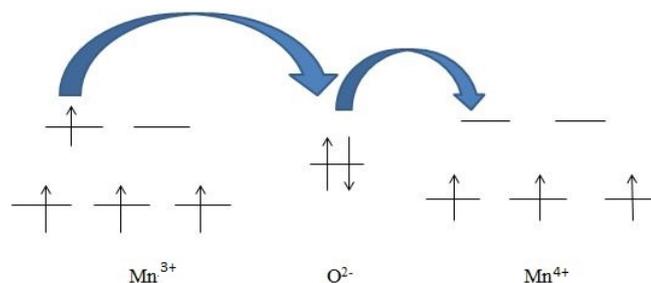
ar, sehingga mengakibatkan kulit e_g ini menjadi *overlap* dengan kulit yang lain. Pada *manganite* kulit ini diperkirakan akan mengalami *overlap* dengan kulit p dari atom oksigen, sehingga memungkinkan terjadinya pemindahan elektron antar kulit d ion Mn dengan kulit p pada ion O.

Pada *manganite* kulit e_g mempunyai energi yang lebih tinggi dari kulit t_{2g} . Hal ini disebabkan karena elektron pada kulit e_g merasakan tolakan dari ion oksigen yang lebih kuat dari pada elektron pada orbital t_{2g} . Orbital e_g langsung mengarah ke ion oksigen, sedangkan orbital t_{2g} mengarah ke ruang kosong diantara ion-ion oksigen.

Pengisian 3 elektron pada orbital d pada *manganite* adalah dengan mengisi subkulit t_{2g} , ketiga elektron mengalami gaya tolak Coulomb, memenuhi

teori eksklusi Pauli dan kopling Hunds. Menyebabkan ketiga elektron ini terkopel sangat kuat sehingga membentuk *spin core* dengan besar spin S adalah $3/2$ (penjumlahan dari 3 elektron dengan masing masing $1/2$). Dan elektron ke 4 akan mengisi kulit e_g yang mempunyai energi lebih tinggi. Karena kulit ini *overlap* dengan kulit yang lain, maka diperkirakan terjadi pertukaran elektron pada kulit ini. Untuk selanjutnya diperkirakan terjadi interaksi *double exchange* antara ion Mn^{3+} dan Mn^{4+} dengan media ion O^{2-} . Didalam struktur molekul LMO, ion Mn hanya mempunyai satu valensi yaitu $3+$, dan terjadi interaksi *super exchange* antar ion-ion Mn^{3+} yang berada pada kulit $3d$ melalui elektron yang terdapat pada kulit $2p$ dari ion oksigen, interaksi *super exchange* menyebabkan material ini bersifat antiferromagnetik insulator. Pada bab sebelumnya telah dijelaskan bahwa doping Ca yang bervalensi $2+$ pada senyawa LMO menyebabkan terbentuknya fase campuran dari ion-ion Mn, yaitu Mn^{3+} dan Mn^{4+} . Fase campuran yang terjadi menyebabkan adanya loncatan elektron antar ion Mn^{3+} dan Mn^{4+} yang terdekat yang juga melalui perantara elektron pada subkulit p pada ion O. Interaksi yang terjadi semacam ini disebut dengan interaksi *double exchange*. Lihat gambar 2.3

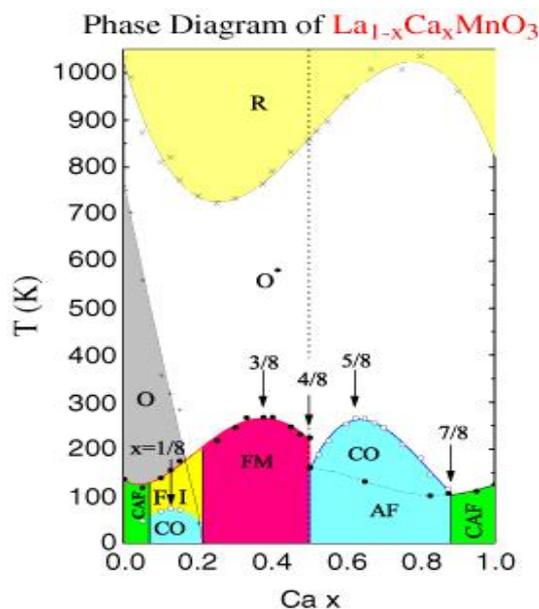
Jonker dan Van Santen [1][2] menemukan bahwa kristal perovskite LMO



Gambar 2.3: Interaksi *double exchange*. Elektron pada state e_g pada ion Mn^{3+} melakukan interaksi pertukaran (*exchange*) dengan ion Mn^{4+} melalui media ion O_2^- .

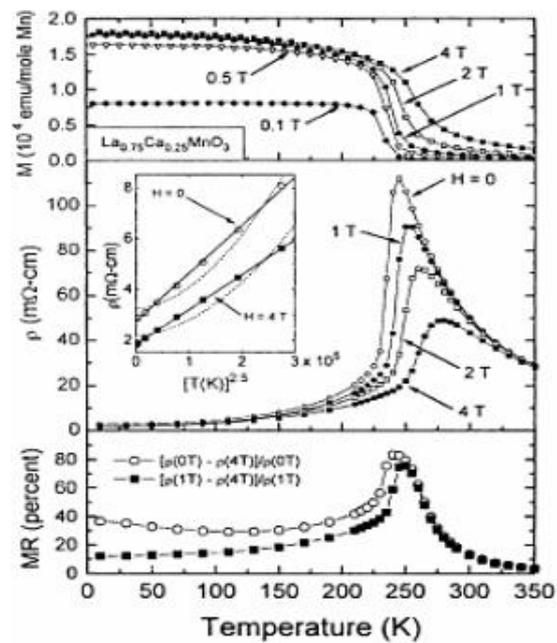
yang merupakan antiferromagnetik insulator, menjadi metal ketika disubstitusi dengan Ca menjadi $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Bila x adalah sekitar $0,3$ sistem menampilkan transisi metal - isolator pada temperatur Curie (T_c) sekitar 260 K. Pada suhu yang sama bersamaan dengan transisi metal - isolator sistem menjadi feromagnetik, lihat gambar 2.4

Pada T_c , sistem menjadi metal dan feromagnetik (ditandai dengan kenaikan



Gambar 2.4: Diagram fasa $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [24] sebagai fungsi temperatur dan doping x . AF adalah antiferomagnetik, CAF adalah *canted* antiferomagnetik, CO adalah *charge ordered*, FI adalah feromagnetik insulator, FM adalah feromagnetik metal, dan adanya transisi struktur akibat temperatur tinggi: R adalah rombohedral, dan O adalah ortorombik.

tajam dalam magnetisasi) lihat Gambar 2.5. Pada tahun 1951 Zener menjelaskan fenomena diatas dan disebut dengan Zener *double exchange* (DEX) [3] - [5]. Hal yang penting dalam mekanisme Zener DEX adalah bahwa elektron mempertahankan 'memori' spin ketika melompat dari *site* ke *site* yang berikutnya. Proses melompat tersebut menyatakan sistem bersifat metal sedangkan ketika elektron mempertahankan memori spin memperlihatkan sistem dalam keadaan feromagnetik. Itulah sebabnya mengapa karena adanya mekanisme interaksi *double exchange* pada $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ maka material ini akan menampilkan perilaku metal dan feromagnetik dalam waktu yang bersamaan .



Gambar 2.5: Variabel transport sebagai fungsi temperatur untuk $\text{La}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{MnO}_3$ [25]. a. Grafik magnetisasi (M) sebagai fungsi temperatur untuk medan magnet yang berbeda. b. Resistivitas (ρ) sebagai fungsi temperatur. Inset menunjukkan harga resistivitas pada temperatur rendah. c. *Magnetoresistance* (MR) sebagai fungsi temperatur. Menurut Schifferel, *et. al.* grafik ini berlaku untuk doping x antara 0,2 dan 0,45 [25]

2.2 Sifat Magnetotransport Manganite

2.2.1 Magnetoresistance (MR)

Magnetoresistance adalah adanya perubahan tahanan listrik ketika bahan tersebut diletakkan dalam suatu medan magnet luar, dan didefinisikan sebagai:

$$MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \times 100\% \quad (2.1)$$

dengan $\rho(H)$ adalah resistivitas karena adanya medan magnet dengan kekuatan H dan $\rho(0)$ adalah resistivitas tanpa adanya medan magnet. Besar kenaikan atau penurunan resistansi pada MR semacam ini adalah beberapa persen.

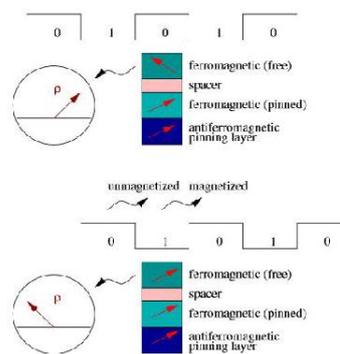
2.2.2 Giant Magnetoresistance (GMR)

GMR terjadi karena efek *magnetoresistance* mekanika kuantum diamati dalam struktur lapisan tipis (*film*) yang terdiri dari beberapa lapisan bahan ferromagnetik dan non-magnetik. Efeknya diamati sebagai perubahan hambatan listrik. Tergantung pada magnetisasi lapisan ferromagnetik yang berdekatan berada dalam arah paralel atau anti paralel. Resistansi rendah untuk penyelarasan paralel dan tinggi untuk penyelarasan antiparalel. Lihat gambar 2.6, ketika *head* (lapisan ferromagnetik bebas) melalui suatu daerah magnet pada *hard disk*, magnetisasi dari lapisan magnet diatur sejajar dengan magnetisasi dari ferromagnetik yang dijepit (*the pinned magnetic layer*), dan sebaliknya. Arah magnetisasi bisa diatur dengan menerapkan medan magnet luar.

Prinsip GMR digunakan untuk membaca dan menulis informasi dalam *read-head hard disk magnetic*.

2.2.3 Colossal Magnetoresistance (CMR)

Sifat MR yang dipunyai *manganite*, yaitu sifat perubahan resistivitas atau konduktivitas dari bahan ketika dikenai medan magnet luar, menjadi sa-



Gambar 2.6: Prinsip kerja GMR [26]

ngat besar nilainya ketika sudah didoping, sifat ini disebut dengan CMR. Perubahan orde MR yang sangat besar disebabkan karena adanya keteraturan derajat kebebasan muatan, spin dan kisi yang terkopel bersama dengan sangat kuat yang terdapat pada material ini. Mekanisme pada CMR, spin cenderung untuk berbaris searah, pengaruh medan magnet luar membantu menyelaraskan spin-spin tetangga. Pelompatan (hopping) dari Mn^{3+} ke Mn^{4+} tentu saja menjadi mudah.

Dalam bahan-bahan tertentu, penerapan medan magnet 7 tesla dapat menghasilkan kenaikan atau penurunan resistivitas pada CMR sangat besar [8][9]. Tetapi temperatur efektif masih terlalu rendah untuk pengaplikasiannya. Aplikasi CMR yang diharapkan untuk *read/write head in magnetic recording media*, sensor, dan *spin-polarized electronics*.

2.3 Konduktivitas Optik

Konduktivitas adalah kemampuan material untuk mengalirkan elektron sebagai fungsi frekuensi. Jika suatu bahan diletakkan pada suatu medan listrik. Maka akan terjadi redistribusi elektronnya dan arus akan diinduksikan.

Konduktivitas optik suatu cara untuk mempelajari struktur pita elektron pada zat padat. Energi yang dipergunakan dalam eksperimen adalah dari energi foton. Foton adalah merupakan gelombang elektromagnetik, yang terdiri dari medan listrik dan magnet dengan frekuensi tertentu.

Hubungan antara rapat arus $\mathbf{J}(\omega)$, konduktivitas optik $\sigma(\omega)$, dan medan

listrik $\mathbf{E}(\omega)$ adalah :

$$\mathbf{J}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (2.2)$$

ω adalah frekuensi.

Penggunaan foton dalam perhitungan konduktitas optik ini memungkinkan penggunaan energi yang cukup tinggi.

2.4 Tight Binding dan Hubbard Model

Tight Binding merupakan model yang telah dipakai untuk mendeskripsikan struktur elektronik pada molekul dan zat padat. Struktur pita energi dari elektron dikalkulasi dengan menggunakan kumpulan pendekatan dari fungsi gelombang berdasarkan superposisi dari fungsi-fungsi gelombang atom yang terisolasi pada setiap atom.

Hamiltonian *tight binding*:

$$H = \sum_{i,\sigma} \epsilon a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} (-t) a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} \quad (2.3)$$

dimana a^\dagger dan a adalah operator kreasi dan anihilasi, i dan j adalah masing-masing *site*, σ adalah orientasi spin, dan ϵ serta t adalah parameter hopping. Tanda negatif pada t adalah suatu kesepakatan dan menunjukkan adanya berkurangnya energi elektron ketika hopping.

Kelebihan dari penggunaan model *tight binding* adalah metodenya cukup sederhana, cukup baik untuk menangani *correlated system*, meskipun sederhana tetapi efek kuantum tetap dipertahankan, serta waktu komputasi kecil.

Hubbard model adalah pengembangan dari model *tight binding* dengan menambahkan suku interaksi.

Hamiltonian *Hubbard model*:

$$H = \sum_{i,\sigma} \epsilon a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} (-t) a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + \sum_i U \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} \quad (2.4)$$

dimana $\hat{n}_{i,\sigma} = a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma}$ adalah operator bilangan okupasi, dan U adalah gaya repulsif Coulomb.

Dari persamaan diatas Hamiltonian bisa dituliskan,

$$H = H_0 + H_1 \quad (2.5)$$

$$H_0 = \sum_{i,\sigma} \epsilon a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} (-t) a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} \quad \text{merupakan bagian kinetik}$$

(*unpertubated* Hamiltonian)

$$H_1 = \sum_i U \hat{n}_{i,\uparrow} \hat{n}_{i,\downarrow} \quad \text{merupakan bagian interaksi}$$

2.5 Fungsi Green dan DMFT

Penyelesaian formulasi model matematika yang sudah didapatkan nanti dengan mempergunakan metode fungsi Green melalui kerangka algoritma DMFT.

Bentuk fungsi Green dari sistem yang didalamnya terdapat berbagai macam interaksi dapat ditulis dalam bentuk :

$$[G(\mathbf{k}, z)] = [z - \epsilon(k) - \Sigma(\mathbf{k}, z)]^{-1} \quad (2.6)$$

$\Sigma(\mathbf{k}, z)$ adalah suku *self energy*, suku ini membawa informasi semua interaksi yang dialami elektron di satu *site*.

Sedangkan z adalah frekuensi, yang dalam perhitungan dilakukan dalam dua domain frekuensi, yaitu domain frekuensi Matsubara dan domain frekuensi *real*. Kedua domain frekuensi itu dirumuskan sebagai :

Frekuensi Matsubara :

$$z = i\omega n + \mu \quad (2.7)$$

Frekuensi *real* :

$$z = \omega n + i0^+ \quad (2.8)$$

Dispersi energi (ϵ) sebagai fungsi k dari sistem LCMO memiliki struktur kubus sederhana (*simple cubic*) :

$$\epsilon(k) = -2t(\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \quad (2.9)$$

Ide dasar dari metode DMFT adalah problem kompleks yang bisa juga dianggap sebagai problem kisi diaproksimasi sedemikian rupa sehingga menjadi problem satu *site*. Dalam hal ini derajat kebebasan dalam sebuah sistem tereduksi sehingga problem yang kompleks menjadi sangat sederhana.

Perhitungan numerik dalam DMFT diawali dengan memasukkan harga tebakan untuk nilai *self energy*, kemudian perhitungan *self energy matrix* dilakukan secara *self consistent*, sampai didapatkan hasil dari proses yang konvergen.

Bab 3

Model Matematika

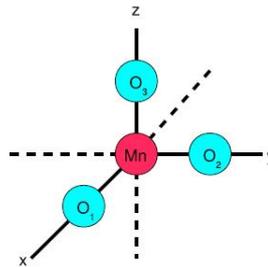
Tahap selanjutnya adalah menurunkan model matematika dari sistem yang diteliti, model matematika tersebut merupakan rumusan yang bisa mendekati atau bahkan mewakili sifat-sifat dari sistem tersebut. Adapun formula yang dipergunakan untuk memodelkan sistem LCMO diturunkan dengan merumuskan Hamiltonian dari sistem tersebut. Untuk selanjutnya Hamiltonian yang didapat diselesaikan atau dicari solusinya, apabila rumusan yang dihasilkan cukup sederhana maka penyelesaian dikerjakan secara analitis, akan tetapi untuk model matematika yang rumit penyelesaian bisa dibantu dengan metoda numerik.

Hamiltonian dari sistem LCMO yang kami turunkan terdiri dari 2 bagian, bagian pertama H_0 adalah suku kinetik elektron yang menyatakan interaksi elektron dan memakai metoda *tight binding* maka disebut Hamiltonian *tight binding* (H_{tb}), bagian kedua H_1 adalah suku-suku interaksi yang terdiri dari interaksi Coulomb (H_Q) dan kopling Hunds (H_h).

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_1 \\ &= H_{tb} + H_Q + H_h \end{aligned} \tag{3.1}$$

Bagian kinetik Hamiltonian merupakan formula dari struktur kristal $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ dimodelkan dengan sel satuan yang terdiri dari satu ion mangan (Mn) dan tiga ion oksigen (O), yang membentuk kubus dengan konstanta kisi a diasumsikan sama dengan satu Angstrom. Keberadaan ion lantanum (La) dan kalsium (Ca) belum diperhitungkan dalam penelitian ini, karena keterbatasan peralatan dan waktu.

Struktur kristal diasumsikan kubik dengan sel satuan berisi satu atom Mn dan 3 atom O. Atom O diberi label 1, 2, dan 3 membedakan orbital-orbital p dari atom-atom O yang digunakan untuk membentuk Hamiltonian. Lihat gambar 3.1



Gambar 3.1: Struktur kristal dari model yang disederhanakan [15].

Orbital-orbital basis (*basic orbitals*) adalah :

1. $|\text{Mn } e_g x^2-y^2, \uparrow\rangle$,
2. $|\text{Mn } e_g 3z^2-r^2, \uparrow\rangle$,
3. $|\text{O}_1 p_\uparrow\rangle$,
4. $|\text{O}_2 p_\uparrow\rangle$,
5. $|\text{O}_3 p_\uparrow\rangle$,
6. $|\text{Mn } e_g x^2-y^2, \downarrow\rangle$,
7. $|\text{Mn } e_g 3z^2-r^2, \downarrow\rangle$,
8. $|\text{O}_1 p_\downarrow\rangle$,
9. $|\text{O}_2 p_\downarrow\rangle$, dan
10. $|\text{O}_3 p_\downarrow\rangle$.

Dengan catatan bahwa perbedaan antara keadaan energi yang lebih tinggi (*upper*) $|\text{Mn } e_g x^2-y^2\rangle$ dan energi yang lebih rendah (*lower*) $|\text{Mn } e_g 3z^2-r^2\rangle$ berhubungan dengan *split* karena pengaruh medan kristal dan distorsi Jahn Teller. Dengan menggunakan kumpulan basis diatas dan notasi yang digunakan $|a\rangle \equiv |x^2 - y^2\rangle$ dan $|b\rangle \equiv |3z^2 - r^2\rangle$.

Bagian pertama dari Hamiltonian adalah

$$H_0 = H_{tb} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}}^\dagger [H_0(\mathbf{k})] \eta_{\mathbf{k}} \quad (3.2)$$

dimana $\eta_{\mathbf{k}}^\dagger$ adalah suatu vektor baris yang elemennya terdiri dari operator-operator kreasi terkait dengan 10 orbital basis dan $\eta_{\mathbf{k}}$ adalah merupakan

vektor kolom dan berisi operator-operator anihilasi (destruksi) yang sesuai. Dari elemen-elemen diatas terbentuk matriks $[H_0(\mathbf{k})]$, yaitu matriks ruang momentum 10×10 , yang strukturnya disusun oleh blok 5×5 sesuai dengan arah spinnya, yaitu :

$$[H_0(\mathbf{k})] = \begin{bmatrix} H_0(\mathbf{k})_{\uparrow} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & H_0(\mathbf{k})_{\downarrow} \end{bmatrix},$$

dimana $\mathbf{0}$ adalah matrik nol ukuran 5×5 ,

$$H_0(\mathbf{k})_{\uparrow(\downarrow)} =$$

$$\begin{bmatrix} E_{JT} & 0 & -2t_1 \cos \frac{k_x}{2} & -2t_1 \cos \frac{k_y}{2} & -2t_1 \cos \frac{k_z}{2} \\ 0 & -E_{JT} & -2t_2 \cos \frac{k_x}{2} & -2t_2 \cos \frac{k_y}{2} & -2t_2 \cos \frac{k_z}{2} \\ -2t_1 \cos \frac{k_x}{2} & -2t_2 \cos \frac{k_x}{2} & E_p & -4t_{oo} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} & -4t_{oo} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} \\ -2t_1 \cos \frac{k_y}{2} & -2t_2 \cos \frac{k_y}{2} & -4t_{oo} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} & E_p & -4t_{oo} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} \\ -2t_1 \cos \frac{k_z}{2} & -2t_2 \cos \frac{k_z}{2} & -4t_{oo} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} & -4t_{oo} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} & E_p \end{bmatrix}$$

Perhitungan elemen-elemen matriks pada bagian kinetik ini terdapat pada lampiran B

Selanjutnya adalah elemen interaksi dari Hamiltonian

$$\begin{aligned} H_Q &= H_{Q_1} + H_{Q_2} + H_{Q_3} \\ &= \sum_{i,\sigma,\sigma'} U n_{a_i\sigma} n_{b_i\sigma'} + \sum_i U_1 n_{a_i\uparrow} n_{a_i\downarrow} + \sum_i U_2 n_{b_i\uparrow} n_{b_i\downarrow} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$H_{Q_1} = \sum_{i,\sigma,\sigma'} U n_{a_i\sigma} n_{b_i\sigma'} \quad (3.4)$$

Bentuk ini adalah gaya tolak Coulomb antara elektron pada orbital e_g dari ion Mn atas ($x^2 - y^2$) dan bawah ($3z^2 - r^2$) pada satu *site* (*the inter-orbital on-site Coulomb repulsions*)

$\sum_{i,\sigma,\sigma'} U n_{a_i\sigma} n_{b_i\sigma'}$ dipecah menjadi 2

1. $\sum_{i,\sigma,\sigma'} U n_{a_i\sigma} b_{\sigma'}^\dagger b_{\sigma'}$
2. $\sum_{i,\sigma,\sigma'} U a_{\sigma'}^\dagger a_{\sigma} n_{b_i\sigma'}$

$n_{a_i\sigma}$ dan $n_{b_i\sigma'}$ dianggap bukan operator harganya 0 atau 1 adalah jumlah pengisian elektron yang mungkin pada orbital Mn_{e_g} , $|a\rangle = |x^2 - y^2\rangle$ dan

$|b\rangle = |3z^2 - r^2\rangle$, dengan masing-masing spin σ dan σ' adalah spin *up* (\uparrow) dan spin *down* (\downarrow).

Bentuk ini termasuk matrik *self energy* (10×10), yaitu pada elemen-elemen matrik :

$$[1, 1] = [6, 6] = U(n_{b\uparrow} + n_{b\downarrow})$$

$$[2, 2] = [7, 7] = U(n_{a\uparrow} + n_{a\downarrow})$$

$$H_{Q_2} + H_{Q_3} = \sum_i U_1 n_{a_i\uparrow} n_{a_i\downarrow} + \sum_i U_2 n_{b_i\uparrow} n_{b_i\downarrow} \quad (3.5)$$

Bentuk ini adalah gaya tolak Coulomb antara elektron pada orbital e_g dengan elektron pada orbital t_{2g} pada ion Mn dalam satu *site* (*the intra-orbital on-site Coulomb repulsions*).

Disini diasumsikan bahwa $U_1 = U_{x^2-y^2}$ dan $U_2 = U_{3z^2-r^2}$ bernilai tak hingga, sehingga mencegah pengisian ganda pada orbital-orbital : $|\text{Mn } e_g \ x^2-y^2, \uparrow\rangle$, $|\text{Mn } e_g \ 3z^2-r^2, \uparrow\rangle$, $|\text{Mn } e_g \ x^2-y^2, \downarrow\rangle$, and $|\text{Mn } e_g \ 3z^2-r^2, \downarrow\rangle$.

Untuk mengimplementasikan hal ini pada Hamiltonian, dengan pendekatan bahwa interaksi dengan energi tak hingga dianggap tidak mungkin / sulit terjadi sehingga ada *state-state* yang harus diabaikan, kita kalikan semua elemen diagonal utama dan yang diagonal yang lain yang mempunyai indeks 1, 2, 6, dan 7 dengan faktor setengah.

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix} &\Rightarrow \frac{1}{2} \begin{bmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{bmatrix}, \\ \begin{bmatrix} G_{16} & G_{17} \\ G_{26} & G_{27} \end{bmatrix} &\Rightarrow \frac{1}{2} \begin{bmatrix} G_{16} & G_{17} \\ G_{26} & G_{27} \end{bmatrix}, \\ \begin{bmatrix} G_{61} & G_{62} \\ G_{71} & G_{72} \end{bmatrix} &\Rightarrow \frac{1}{2} \begin{bmatrix} G_{61} & G_{62} \\ G_{71} & G_{72} \end{bmatrix}, \\ \begin{bmatrix} G_{66} & G_{67} \\ G_{76} & G_{77} \end{bmatrix} &\Rightarrow \frac{1}{2} \begin{bmatrix} G_{66} & G_{67} \\ G_{76} & G_{77} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Dengan pembatasan ini jumlah total *state* tiap satuan sel berkurang dari 10 ke 8.

Bentuk interaksi selanjutnya adalah

$$H_h = - \sum_i J_H \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (3.7)$$

merupakan interaksi magnetik *double exchange* antara spin lokal dari Mn, yaitu \mathbf{S} , yang dibentuk oleh kopling Hund yang kuat diantara 3 elektron-elektron pada kulit t_{2g} dan menghasilkan jumlah spin $\frac{3}{2}$, dengan spin yang terdapat pada elektron-elektron kulit e_g atas dan bawah, yaitu \mathbf{s} .

$$\begin{aligned} \mathbf{S} &= S_x \hat{i} + S_y \hat{j} + S_z \hat{k} \\ \mathbf{s} &= s_x \hat{i} + s_y \hat{j} + s_z \hat{k} \\ \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} &= S_x s_x + S_y s_y + S_z s_z \\ -J_H \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} &= -J_H (S_x s_x + S_y s_y + S_z s_z) \end{aligned}$$

Dengan mempergunakan koordinat bola ($r = 1$)

$$\begin{aligned} S_x &= S \sin \theta \cos \phi \\ S_y &= S \sin \theta \sin \phi \\ S_z &= S \cos \theta \end{aligned}$$

dan matrik Pauli

$$\begin{aligned} s_x &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a_{\uparrow}^{\dagger} & b_{\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\uparrow} \\ b_{\downarrow} \end{pmatrix} \\ s_y &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a_{\uparrow}^{\dagger} & b_{\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\uparrow} \\ b_{\downarrow} \end{pmatrix} \\ s_z &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} a_{\uparrow}^{\dagger} & b_{\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\uparrow} \\ b_{\downarrow} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$-J_H \mathbf{S} \cdot \mathbf{s} = -\frac{\hbar}{2} J_H S \begin{pmatrix} a_{\uparrow}^{\dagger} & b_{\downarrow}^{\dagger} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & e^{i\phi} \sin \theta \\ e^{-i\phi} \sin \theta & -\cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{\uparrow} \\ b_{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Bentuk ini termasuk matrik *self energi* yaitu pada elemen-elemen matrik :

$$\begin{aligned} [1, 1] &= [2, 2] = -\frac{\hbar}{2} J_H S \cos \theta \\ [6, 6] &= [7, 7] = \frac{\hbar}{2} J_H S \cos \theta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
[1, 6] &= [2, 7] = -\frac{\hbar}{2} J_H S \sin \theta \exp(i\phi) \\
[6, 1] &= [7, 2] = -\frac{\hbar}{2} J_H S \sin \theta \exp(-i\phi)
\end{aligned}$$

Model Hamiltonian interaksi gaya tolak Coulomb antara elektron pada orbital e_g dari ion Mn atas dan bawah pada satu *site* dan kopling Hunds membentuk elemen-elemen matrik *self energy* (10×10):

$$[\Sigma] = [H_{Q_1}] + [H_h] \quad (3.9)$$

$$\begin{bmatrix} \Sigma_{11} & \Sigma_{16} \\ \Sigma_{61} & \Sigma_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -J_H S \cos \theta + n_l U & -J_H S \sin \theta (\cos \phi + i \sin \phi) \\ -J_H S \sin \theta (\cos \phi - i \sin \phi) & -J_H S \cos \theta + n_l U \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} \Sigma_{22} & \Sigma_{27} \\ \Sigma_{72} & \Sigma_{77} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -J_H S \cos \theta & -J_H S \sin \theta (\cos \phi + i \sin \phi) \\ -J_H S \sin \theta (\cos \phi - i \sin \phi) & J_H S \cos \theta \end{bmatrix}$$

Sehingga didapatkan bentuk Hamiltonian

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}}^\dagger [H_0(\mathbf{k})] \eta_{\mathbf{k}} + \sum_{i, \sigma, \sigma'} U n_{a_i \sigma} n_{b_i \sigma'} + \sum_i U_1 n_{a_i \uparrow} n_{a_i \downarrow} \\
&+ \sum_i U_2 n_{b_i \uparrow} n_{b_i \downarrow} - \sum_i J_H \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_i.
\end{aligned} \quad (3.10)$$

Selanjutnya persamaan ini diselesaikan dengan perhitungan numerik.

Bab 4

Metode Perhitungan

Rumusan Hamiltonian yang telah diturunkan pada bab sebelumnya akan diselesaikan dengan metoda pendekatan fungsi Green dan algoritma DMFT.

4.1 Fungsi Green

Fungsi Green dari sistem diatas , yang merupakan matrik 10×10 dapat didefinisikan sebagai :

$$[G(\mathbf{k}, z)] = [[H_0(\mathbf{k})] + [\Sigma(z)]]^{-1} \quad (4.1)$$

$\Sigma(z)$ adalah matrik *self energy*, pada awalnya diberikan suatu harga tertentu, selanjutnya akan dihitung secara *self consistent* dan konvergen.

4.2 Dynamical Mean Field Theory (DMFT)

DMFT dipergunakan untuk mencari solusi dari fungsi Green. Fungsi yang merupakan permasalahan kisi disederhanakan menjadi permasalahan 1 *site* (*Brillouin zone*).

$$[G(z)] = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} [G(\mathbf{k}, z)] \quad (4.2)$$

Dari interaksi Coulomb H_{Q_2} dan H_{Q_3} dari formula Hamiltonian, seperti dijelaskan pada bab 3, untuk implementasi pada Hamiltonian, dengan beberapa pendekatan, semua elemen yang mempunyai indeks 1, 2, 6, dan 7

dikalikan dengan faktor setengah, lihat persamaan (3.6). Fungsi Green yang beberapa elemennya sudah dikalikan setengah ini, disebut dengan fungsi Green efektif

$$[G(z)] \longrightarrow [G(z)]_{eff} \quad (4.3)$$

Sedangkan fungsi Green *mean field* adalah

$$[G(z)]_{mf} = [[G(z)]_{eff}^{-1} + [\Sigma(z)]]^{-1} \quad (4.4)$$

Pada bab 3 sudah dibentuk matrik *self energy* $[\Sigma]$ yang merupakan jumlah dari Hamiltonian *inter orbital on site Coulomb repulsion* dan koping Hunds, yaitu persamaan (3.9). Kemudian dihitung matrik fungsi Green *local interacting*

$$[G_{n_l}(z)] = [[G(z)]_{mf}^{-1} - [\Sigma_{n_l}(z)]]^{-1} \quad (4.5)$$

Untuk masing-masing site Mn pada (n_l) , probabilitas spin S pada Mn yang mempunyai arah sebesar sudut θ terhadap arah magnetisasi (yang didefinisikan sebagai sumbu z) adalah :

$$P_{n_l}(\cos \theta) = \frac{e^{-S_{n_l}(\cos \theta)}}{Z_{n_l}}, \quad (4.6)$$

dimana

$$Z_{n_l} = \int d(\cos \theta) e^{-S_{n_l}(\cos \theta)} \quad (4.7)$$

adalah fungsi partisi lokal, dan

$$S_{n_l}(\cos \theta) = - \sum_n \ln \det[G_{n_l}(i\omega_n)] e^{-i\omega_n 0^+} \quad (4.8)$$

adalah *effective action*.

Harga rata-rata dari $[G_{n_l}(z)]$ untuk seluruh harga θ dan n_l yang mungkin

adalah :

$$[G(z)]_{av} = (1 - \langle n_l \rangle) \int d(\cos \theta) P_0(\cos \theta) [G_0(z)] + \langle n_l \rangle \int d(\cos \theta) P_1(\cos \theta) [G_1(z)] \quad (4.9)$$

dimana $\langle n_l \rangle$ adalah okupasi rata-rata dari orbital Mn_{eg} energi rendah. Langkah awal adalah memberikan harga tebakan pada potensial kimia (μ) dan matrik *self energy* $[\Sigma(z)]$. Kemudian nilainya akan berubah selama iterasi sampai konvergen.

Nilai (μ) berhubungan dengan pengisian elektron total pada setiap unit cell ($\langle n_{total} \rangle$). Yang dapat dihitung untuk model kita adalah sbb:

Senyawa awal $LaMnO_3$ mempunyai 6 O_p elektron + 1 e_g elektron = 7 elektron tiap unit sel.

Karena sistem di doping dengan sejumlah x *hole* tiap site Mn, maka total pengisian elektron tiap satuan sel menjadi :

$$\langle n_{total} \rangle = 7 - x \quad (4.10)$$

$\langle n_{total} \rangle$ dapat juga dihitung dengan menggunakan fungsi Green Matsubara

$$\langle n_{total} \rangle = T \sum_n \text{Tr}[G(i\omega_n + \mu)]_{ave} e^{i\omega_n 0^+}, \quad (4.11)$$

dimana $DOS(\omega)$ didefinisikan sebagai

$$DOS(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{ImTr}[G(\omega + i0^+)]. \quad (4.12)$$

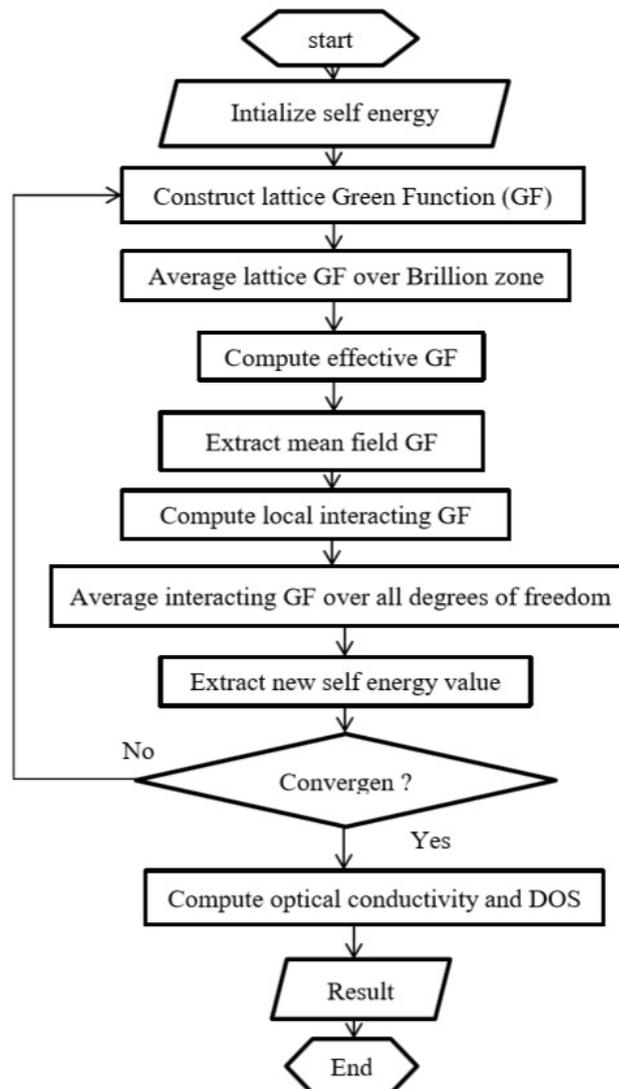
Nilai μ dapat dicari dengan memenuhi persamaan :

$$|\langle n_{total} \rangle - (7 - x)| \leq \epsilon, \quad (4.13)$$

dimana ϵ adalah eror terkecil yang ditoleransi. Matrik *self energy* yang baru didapatkan dari :

$$[\Sigma(z)] = [G_{mf}(z)]^{-1} - [G(z)]_{ave}^{-1}. \quad (4.14)$$

Nilai nilai potensial kimia μ dan matrik *self energy* $[\Sigma(z)]$ yang baru yang didapatkan, disubstitusi ke fungsi Green yang awal. Proses iterasi berlanjut sampai didapatkan harga μ dan $[\Sigma(z)]$ akhir. Prosesnya bisa dilihat pada diagram alir (*flow chart*) gambar 4.1.



Gambar 4.1: Diagram alir perhitungan konduktivitas optik dan DOS

4.3 Konduktivitas Optik

Perhitungan tensor konduktivitas optik adalah :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\pi e^2}{\hbar a} \int d\nu \left(\frac{f(\nu, T) - f(\nu + \omega, T)}{\omega} \right) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \text{Tr}[v_{\alpha}(\mathbf{k})][A(\mathbf{k}, \nu)][v_{\beta}(\mathbf{k})][A(\mathbf{k}, \nu + \omega)], \quad (4.15)$$

dimana :

$$[v_{\lambda}(\mathbf{k})] = \frac{\partial[H_0(\mathbf{k})]}{\partial k_{\lambda}} \quad (4.16)$$

adalah komponen kartesian dari matrik kecepatan. Dan

$$[A(\mathbf{k}, \nu)] = ([G(\mathbf{k}, \omega + i0^+)] - [G(\mathbf{k}, \omega - i0^+)]) / (2\pi i) \quad (4.17)$$

adalah *spectral function matrix*, serta $f(\nu, T)$ adalah fungsi distribusi Fermi Dirac.

Bab 5

Hasil dan Pembahasan

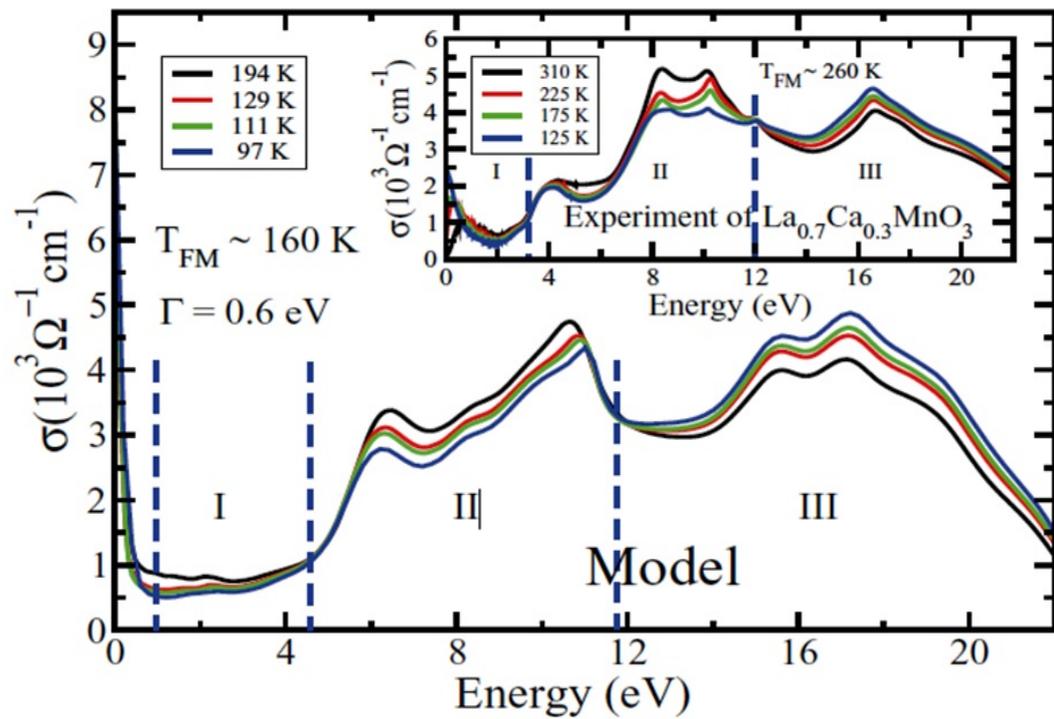
Hasil perhitungan numerik dari Hamiltonian sistem sudah didapatkan, untuk membandingkan antara hasil perhitungan dengan data eksperimen serta hasil perhitungan yang sebelumnya, maka akan dijelaskan dahulu tentang interpretasi hasil eksperimen dan hasil perhitungan yang sudah dikerjakan sebelumnya.

Grafik perbandingan antara hasil eksperimen yang telah dilakukan oleh A. Rusydi, *et., al.* pada PRB 78, 125110 (2008) [14] dengan studi teoritis dengan mengajukan formula yang merupakan model dari sistem yang diajukan oleh Majidi, *et., al.* pada PRB 84, 075136(2011) [15] dinyatakan dengan gambar 5.1 dibawah ini.

Hasil pemodelan dari sistem $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ yang terdahulu [15] menunjukkan hasil yang hampir sesuai dengan data eksperimen, yaitu untuk membuktikan ketergantungan konduktivitas optik terhadap temperatur. Tetapi ada ketidaksesuaian pada daerah limit DC (energi foton sekitar 0,5 eV), di tempat dimana perubahan dari metal menjadi insulator (MIT) belum tampak pada hasil interpretasi yang berupa grafik. Hal ini cukup penting karena bahan LCMO, yang diperkirakan bersifat CMR, seharusnya mempunyai sifat MIT.

5.1 Hasil Perhitungan Numerik

Perhitungan dilakukan secara numerik dengan mempergunakan program Fortran 90/95 dan dilakukan di laboratorium TCMP (*theoretical condense*



Gambar 5.1: Grafik perbandingan antara hasil eksperimen oleh Rusydi, *et. al.*, dengan studi teoritis yang merupakan model dari sistem oleh Majidi, *et. al.* Pada grafik hasil studi teoritis, transisi metal insulator pada daerah limit DC ($\sim 0,5 \text{ eV}$) belum terbukti.

matter physics) pada gedung UPP lantai 3 FMIPA Universitas Indonesia Depok, dengan metoda MPI (*massage passing interface*) dimana perhitungan dilakukan secara paralel untuk mempercepat waktu, sehingga *running time* program menjadi lebih singkat.

Data yang dipergunakan sebagai input dari program ini adalah variasi temperatur yang sesuai dengan pemodelan yang terdahulu yaitu untuk temperatur 97 Kelvin, 111 Kelvin, 129 Kelvin dan 194 Kelvin atau setara dengan beta 120 eV^{-1} , 105 eV^{-1} , 90 eV^{-1} , dan 60 eV^{-1} . Gaya tolak Coulomb $U = 8,5 \text{ eV}$; energi on site oksigen $E_p = -7,5 \text{ eV}$ dan energi on site mangan adalah E_d atau energi akibat distorsi Jahn Teller (E_{JT}) = 1 eV.

Pada perhitungan konduktivitas optik, harganya tidak hanya tergantung pada energi tetapi juga tergantung pada temperatur, pengaruh temperatur dimasukkan dalam formula melalui distribusi Fermi. Tetapi pada perhitungan konduktivitas optik yang kami lakukan untuk beberapa temperatur tidak menunjukkan perbedaan yang jelas. Kami mempercayainya bahwa temperatur seharusnya memberikan pengaruh pada perhitungan. Kami sudah membuat perubahan pada Hamiltonian dan kami yakin akan kebenaran formula yang kami buat, tetapi ternyata pengaruh perbedaan temperatur tidak dapat terlihat pada profil yang kami dihasilkan, jadi kami menyimpulkan bahwa seharusnya ada mekanisme yang dapat membuat efek ini menjadi kelihatan. Kami mempercayai bahwa parameter hopping mempengaruhi hasil dari perhitungan, maka kami mengulang untuk pembahasan ketergantungan parameter hopping terhadap temperatur.

Berdasarkan hipotesis kami pada bab sebelumnya, maka selanjutnya kami mengajukan renormalisasi dari parameter hopping (t) yang berhubungan dengan temperatur dan magnetisasi, dengan rumusan sebagai berikut,

$$t = a + bm + cm^2 \quad (5.1)$$

$$m = \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\gamma \quad (5.2)$$

$$\gamma = 0,1 \quad (5.3)$$

dengan,

	t_1	t_2
a	0,97	0,58
b	$0,6(T/T_C-1)$	$9(T/T_C-1)$
c	$-0,8(T/T_C-1)$	$-12(T/T_C-1)$

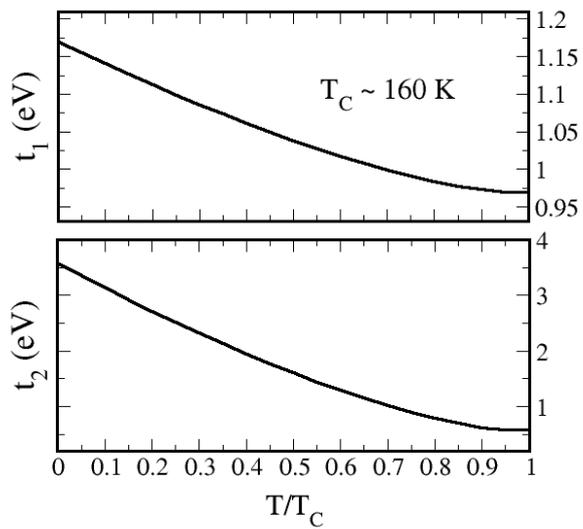
t_1 adalah parameter hopping dari elektron yang terletak pada kulit d dan subkulit $e_g (x^2 - y^2)$ dari ion Mn dengan elektron pada kulit p dari ion oksigen, sedangkan t_2 adalah parameter hopping dari elektron yang terletak pada kulit d dan subkulit $e_g (3z^2 - r^2)$ dari ion Mn dengan elektron pada kulit p dari ion oksigen.

Penggunaan rumus untuk kasus ini adalah untuk harga $T < T_C$. Sedangkan untuk harga $T \geq T_C$ maka harga $t_1 = 0,97$ dan $t_2 = 0,58$ sedangkan harga m adalah nol.

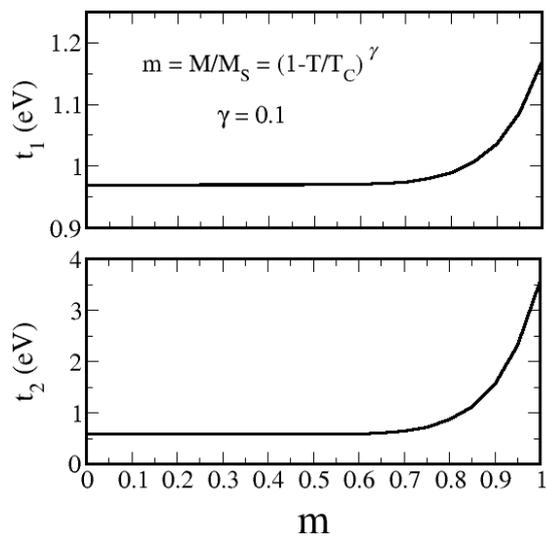
Gambar 5.2 menunjukkan bahwa parameter hopping turun ketika temperatur dinaikkan. Ketika elektron sudah cukup dekat, parameter hopping sudah cukup besar untuk menyebabkan elektron bisa berpindah dari ion Mn ke ion oksigen atau sebaliknya, maka material akan bersifat metal. Dan dengan naiknya temperatur jarak antar elektron membesar, maka nilai dari parameter hopping mengecil, elektron semakin berat untuk pindah, maka material akan bersifat insulator ketika elektron sudah tidak mampu untuk pindah.

Gambar 5.3 menunjukkan bahwa dengan kenaikan temperatur harga parameter hopping turun, dan harga magnetisasi juga turun. Hal ini berhubungan dengan grafik pada paper Ramirez [25] yang menunjukkan hubungan antara magnetisasi dengan temperatur.

Hasil perhitungan diinterpretasikan dalam bentuk grafik fungsi antara konduktivitas optik dan energi foton, lihat gambar 5.4, dengan variasi temperatur 97, 111, 129, dan 194 Kelvin. Harga konduktivitas optik pada daerah energi rendah di sekitar limit DC ($\sim 0,5$ eV) untuk temperatur rendah ke tinggi, ada kecenderungan perubahan sifat material dari metal ke insulator, diindikasikan dengan harga konduktivitas optik dari tinggi ke rendah.



Gambar 5.2: Grafik hubungan antara parameter hopping (t) dengan T/T_C . Nilai parameter hopping turun dengan kenaikan temperatur.



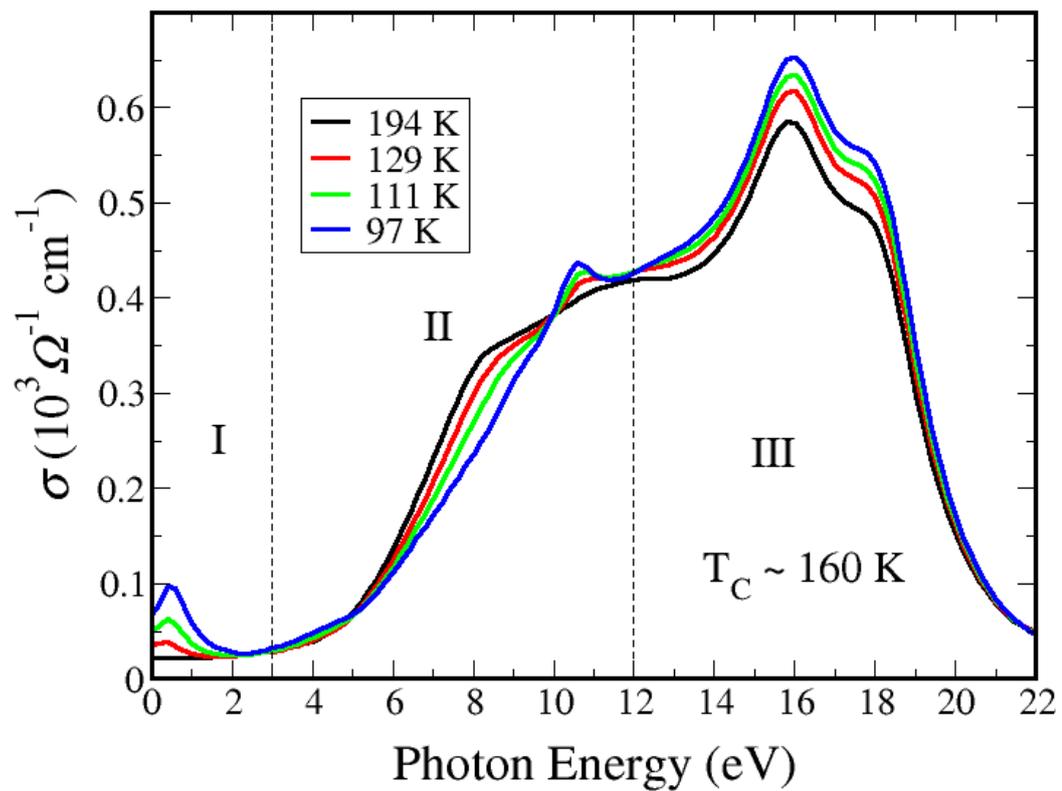
Gambar 5.3: Grafik hubungan antara parameter hopping (t) dengan magnetisasi (m). Nilai harga parameter hopping turun dengan turunnya magnetisasi.

Dari grafik juga didapatkan hasil pembagian daerah energi rendah (0-3 eV), menengah (3-12 eV), dan tinggi (12-22 eV) cukup sesuai dengan data eksperimen. Demikian juga *spectral wave function* pada temperatur rendah ke tinggi menunjukkan penurunan pada daerah energi rendah dan tinggi, sedangkan pada daerah energi menengah terjadi kenaikan. Hal ini juga cukup sesuai dengan data eksperimen.

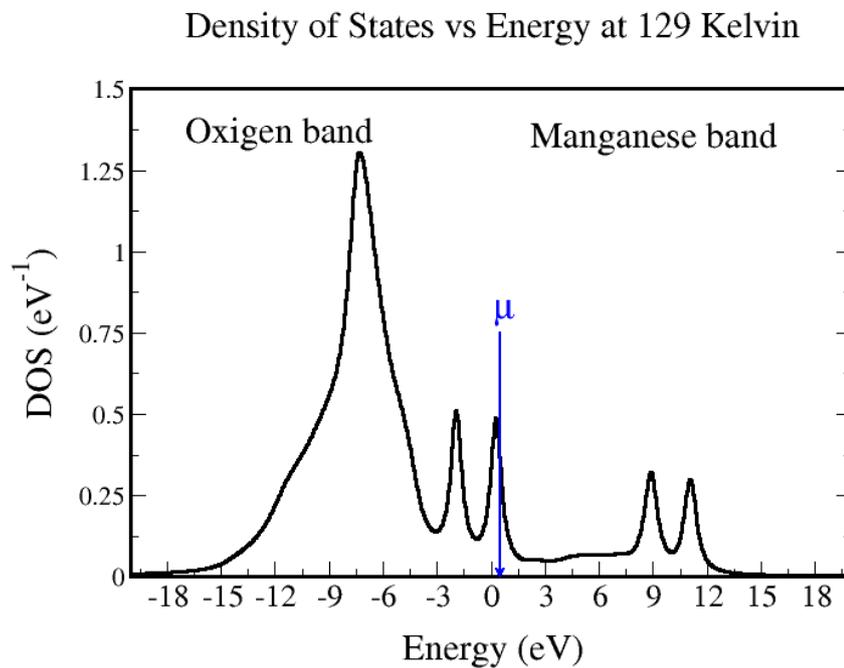
Pada temperatur Curie $T_C \sim 160$ Kelvin, yang didapatkan dari referensi [15], efek gaya magnetik semakin kecil, sedangkan pengaruh distorsi Jahn Teller semakin besar dengan kenaikan temperatur. Distorsi Jahn Teller menyebabkan elektron pada kulit p terperangkap (*trap*), sehingga tidak bisa melompat ke ion yang lain. Karena elektron tidak bisa bergerak atau energi untuk berpindah tidak mencukupi disebabkan karena energi dari pita konduksi ke pita valensi terlalu lebar maka material ini akan bersifat insulator. Grafik 5.5 adalah hasil perhitungan *density of states* (DOS) pada temperatur 129 Kelvin. Bagian kiri adalah energi total dari oksigen (-10 eV) kemudian antara -2 sampai 0 adalah energi ion Mn subkulit t_{2g} , dan antara 8 sampai 12 eV adalah energi ion Mn pada subkulit e_g .

Gambar 5.6 menunjukkan hubungan antara resistivitas dengan temperatur yang dihasilkan dalam perhitungan, yang terjadi pada daerah limit DC. Dengan kenaikan temperatur maka terjadi kenaikan juga pada resistivitas. Karena resistivitas (ρ) berbanding terbalik dengan konduktivitas optik (σ), dengan hubungan,

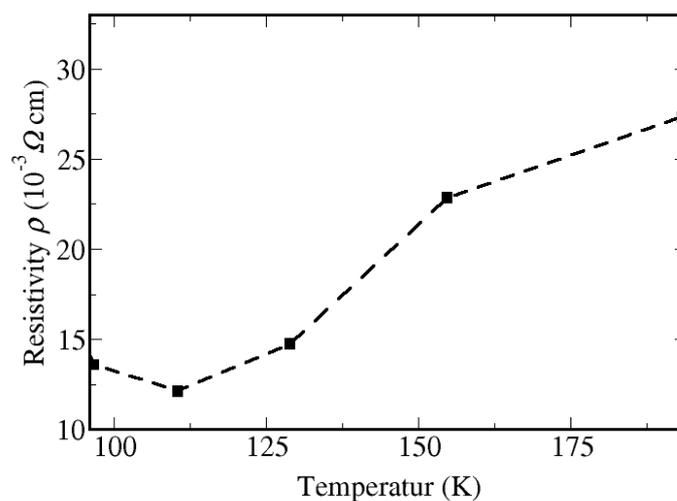
$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (5.4)$$



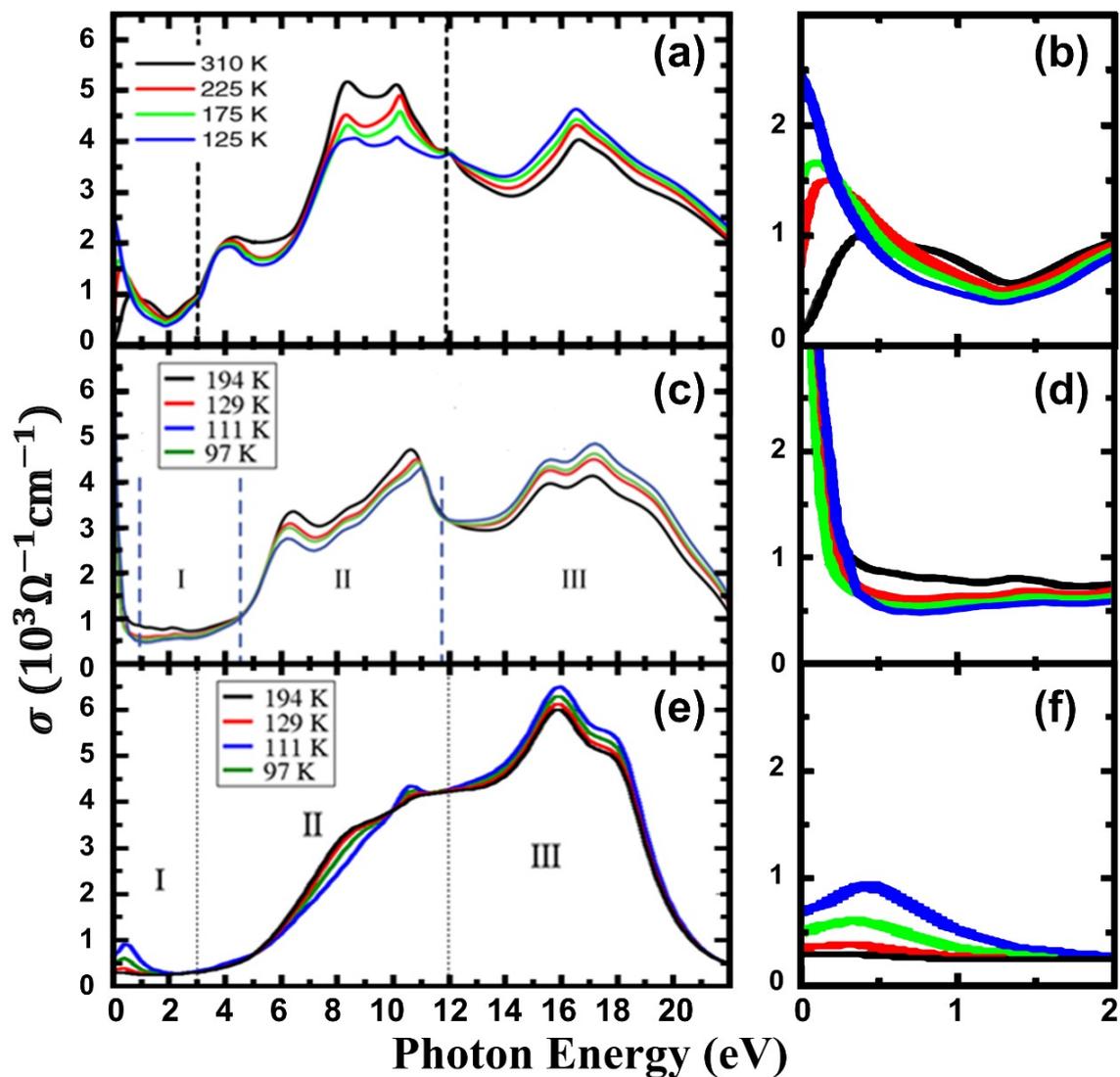
Gambar 5.4: Grafik hubungan antara konduktivitas optik dengan energi foton. Pada daerah limit DC, harga konduktivitas optik turun untuk kenaikan temperatur, ini mengindikasikan munculnya gejala MIT. Distribusi daerah energi rendah adalah 0-3 eV, menengah 3-12 eV, dan tinggi adalah 12-22 eV.



Gambar 5.5: Grafik hubungan antara *density of states* (DOS) dengan energi. Menunjukkan besarnya energi yang terdapat pada ion O dan Mn sub kulit e_g , dan potensial kimia (μ) = 0.533



Gambar 5.6: Grafik hubungan antara resistivitas (ρ) dengan temperatur pada daerah limit DC.



Gambar 5.7: Perbandingan konduktivitas optik hasil eksperimen Rusydi, *et., al.* [14] (a), hasil perhitungan teoritik Majidi, *at., al.* [15] (c), dan hasil perhitungan teoritik kami (e). Panel (b), (d), dan (f) berturut-turut adalah versi yang diperbesar (*zoomed-in*) daerah energi rendah dari grafik (a), (c), dan (e).

Gambar 5.7 adalah perbandingan konduktivitas optik hasil eksperimen Rusydi, *et. al.* [14] (a), hasil perhitungan teoritik yang terdahulu oleh Majidi, *at. al.* [15] (c), dan perhitungan teoritik kami (e).

Pembagian daerah energi adalah pergantian pengaruh temperatur dengan konduktivitas optik. Untuk daerah energi rendah dan menengah kenaikan temperatur menyebabkan kenaikan nilai konduktivitas optik, hal ini sesuai antara hasil eksperimen dan hasil perhitungan teoritik. Perpotongan antara grafik-grafik tersebut memperlihatkan nilai konduktivitas yang sama untuk semua temperatur, hal ini digunakan juga untuk pembagian daerah pembagian energi. Untuk daerah energi tinggi kenaikan temperatur menyebabkan penurunan nilai konduktivitas optik, hal ini juga sesuai untuk ketiga grafik. Hasil eksperimen memperlihatkan batas energi rendah, menengah, dan tinggi adalah 3 eV dan 12 eV, sedangkan hasil perhitungan teoritik sebelumnya adalah 4,3 eV dan 11,9 eV, dan hasil perhitungan kami adalah 3 eV dan 12 eV. Sehingga disimpulkan pembagian daerah energi mulai energi rendah, menengah, dan tinggi sudah sesuai antara hasil eksperimen dan perhitungan teoritik.

Selanjutnya panel (b), (d), dan (f) di gambar sebelah kanan berturut-turut adalah versi yang diperbesar (*zoomed-in*) untuk daerah energi rendah dari grafik (a), (b), dan (c) diatas. Panel ini kami sajikan agar terlihat lebih jelas kesamaan dan perbedaan ketiga grafik.

Pada gambar (b) yaitu hasil eksperimen terlihat kesesuaian dengan teori bahwa dengan naiknya temperatur maka nilai konduktivitas optik menurun, untuk temperatur tertinggi harga konduktivitas optik mendekati nol. Hal ini terlihat sangat ideal untuk membuktikan fenomena MIT. Kemudian gambar (d) adalah hasil perhitungan teoritik yang terdahulu terlihat bahwa semua temperatur menghasilkan nilai konduktivitas optik yang tinggi, jadi fenomena MIT belum terlihat. Selanjutnya gambar (f) adalah hasil perhitungan teoritik kami, yang menyatakan bahwa dengan kenaikan temperatur menyebabkan nilai konduktivitas optik turun, walaupun untuk temperatur tertinggi, harga konduktivitas optik tidak sampai angka nol, akan tetapi hasil ini sudah membuktikan fenomena MIT yang merupakan tujuan dari penelitian kami.

Dari grafik-grafik hasil perhitungan kami ada beberapa bentuk yang ku-

rang sesuai dengan data eksperimen, dan nilai konduktivitas optik yang belum mencapai angka nol, kemungkinan disebabkan ada beberapa faktor yang belum bisa kami masukkan dalam model kami, yaitu pengaruh dari unsur lantanum (La) dan kalsium (Ca) yang seharusnya mempunyai kontribusi dalam perhitungan teoritik, dan pengaruh medan kristal juga belum dipertimbangkan dalam pembuatan model kami.

Bab 6

Kesimpulan

Setelah melakukan pembetulan pada bagian kinetik Hamiltonian dari formula yang merupakan model dari LCMO yang berdasarkan eksperimen yang dilakukan oleh Rusydi, *et. al.* [14], dan dengan tambahan pengajuan persamaan parameter hopping yang berdasarkan pada sifat bahwa penambahan temperatur akan menurunkan harga parameter hopping dan juga menurunkan magnetisasi, maka dapat kami simpulkan,

1. Perbandingan grafik antara hasil perhitungan yang baru dengan data eksperimen menunjukkan tren yang sesuai. Data eksperimen menunjukkan perubahan sifat metal menjadi insulator (MIT) dengan bertambahnya temperatur pada *doped* manganise, yaitu terlihat pada beberapa garis pada daerah limit DC, harga konduktivitas optik menurun dengan kenaikan temperatur.
2. Pembagian daerah energi rendah (0-3 eV), menengah (3-12 eV) dan tinggi (12-22 eV) cukup sesuai, juga membuktikan ketergantungan konduktivitas optik terhadap temperatur.
3. Spektral densiti pada daerah-daerah pembagian energi rendah, menengah, dan tinggi untuk beberapa temperatur yang menyatakan suatu tren yang sama, yaitu untuk daerah energi rendah dan menengah harga konduktivitas optik naik dengan naiknya temperatur dan pada daerah energi tinggi harga konduktivitas optik turun dengan naiknya temperatur.
4. Pada daerah limit DC transisi metal insulator (MIT) sudah terbukti.

Lampiran A

Prosiding ISCPMS 2016

Formulasi pada penelitian ini sudah di seminarkan pada International Symposium on Current Progress in Mathematics and Sciences (ISCPMS) 2016 pada tanggal 1 dan 2 Nopember 2016 di Hotel Margo Depok, dan sudah diterbitkan di Prosiding American Institute of Physics (AIP) [41].

Theoretical formulation of optical conductivity of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ exhibiting paramagnetic insulator - ferromagnetic metal transition

L. Satiawati and M. A. Majidi

Citation: *AIP Conference Proceedings* **1862**, 030025 (2017); doi: 10.1063/1.4991129

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4991129>

View Table of Contents: <http://aip.scitation.org/toc/apc/1862/1>

Published by the *American Institute of Physics*

Theoretical Formulation of Optical Conductivity of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Exhibiting Paramagnetic Insulator - Ferromagnetic Metal Transition

L. Satiawati^{1,2} and M. A. Majidi^{1, a)}

¹*Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences (FMIPA), Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia*

²*Prodi Teknik Perminyakan, FTKE, Universitas Trisakti, Jakarta 11440, Indonesia*

^{a)}Corresponding author: aziz.majidi@sci.ui.ac.id

Abstract. A theory of high-energy optical conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ has been proposed previously. The proposed theory works to explain the temperature-dependence of the optical conductivity for the photon energy region above ~ 0.5 eV for up to ~ 22 eV, but fails to capture the correct physics close to the dc limit in which metal-insulator transition occurs. The missing physics at the low energy has been acknowledged as mainly due to not incorporating phonon degree of freedom and electron-phonon interactions. In this study, we aim to complete the above theory by proposing a more complete Hamiltonian incorporating additional terms such as crystal field, two modes of Jahn-Teller vibrations, and coupling between electrons and the two Jahn-Teller vibrational modes. We solve the model by means of dynamical mean-field theory. At this stage, we aim to derive the analytical formulae involved in the calculation, and formulate the algorithmic implementation for the self-consistent calculation process. Our final goal is to compute the density of states and the optical conductivity for the complete photon energy range from 0 to 22 eV at various temperatures, and compare them with the experimental data. We expect that the improved model preserves the correct temperature-dependent physics at high photon energies, as already captured by the previous model, while it would also reveal ferromagnetic metal - paramagnetic insulator transition at the dc limit.

INTRODUCTION

LaMnO_3 -based Manganites

Earliest research on LaMnO_3 was conducted by Jonker and Van Santen in 1950 [1, 2]. This material when doped with Ca, Ba, or Sr, shows interesting properties, i.e. correlation between magnetic properties and electrical conductivity. At first, LaMnO_3 is a paramagnetic insulator, but after having been doped with any of the above elements and becomes $\text{La}_{1-x}(\text{Ca, Ba, Sr})_x\text{MnO}_3$, it transforms into ferromagnetic metal. LaMnO_3 compound forms with a perovskite crystal structure as shown in Fig. 1. When doped with Ca atoms it produces $\text{La}_{1-x}^{2+}\text{Ca}_x^{2+}\text{Mn}_x^{3+}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. Each O atoms in O_2 has a valence -2, while La has a valence +3, so that Mn has a valence +3. After being doped with Ca, the material becomes $(\text{La, Ca})\text{MnO}_3$ in which some La ions are replaced with Ca ions having a valence +2. This leads some Mn ions to have a valence +4. Hence, $(\text{La, Ca})\text{MnO}_3$ has double valence in Mn, i.e. Mn^{3+} and Mn^{4+} . The existence of this double valence induces the occurrence of double exchange magnetic interactions that favor ferromagnetic alignment two Mn ions with difference valence. Whereas, before the addition of Ca ions, superexchange magnetic interactions between two Mn ions with the same valence that favor antiferromagnetic alignment dominates in the material [3-5].

Jahn-Teller Vibration

In an isolated atom, d orbital has 5 degenerate suborbitals. In perovskite manganites, because of the influence of cubic crystal field, this group of 5 degenerate suborbitals splits into 2 parts, i.e. t_{2g} (that contains d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz} suborbitals) and e_g (that contains $d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2} suborbitals), where e_g states are higher in energy than t_{2g} states. t_{2g} states of an Mn ion are usually filled with 3 electrons whose spins are strongly coupled by Hund's coupling, forming the Mn ions spin S . Further, because of Jahn-Teller distortion, e_g states split into 2 slightly different levels.

LaMnO₃ doped with Ca forming La_{1-x}Ca_xMnO₃ is commonly known as LCMO. In LCMO, the dynamic Jahn-Teller distortion plays an important role. While Jahn-Teller vibration already exists in LaMnO₃, Ca doping adds extra holes to the system. In some circumstance the holes are coupled with the Jahn-Teller phonons, making the holes trapped or localized. This leads the system to be an insulator. Jahn-Teller distortion in LCMO essentially results from vibration of oxygen atoms surrounding an Mn ion around their equilibrium. The distortion of the system crystal structure is an attempt of the system to achieve the lowest energy.

To incorporate the dynamic Jahn-Teller vibration into our modeling, we follow the description of two vibration modes proposed by Kanamori [6], Q_2 and Q_3 as depicted in Fig. 2. For the detailed mathematical formulation of the Jahn-Teller vibration incorporated in our model, we follow Ref. [7], where the Jahn-Teller local electron-phonon interaction is described as $g \sum_i (Q_{2i} \tau_i^x + Q_{3i} \tau_i^z)$. Here, Q_{2i} and Q_{3i} are the Jahn-Teller displacements of oxygen atoms around an Mn ion defined locally at a unit cell i . $\tau_i^{x,y,z} = \sum_{\alpha,\beta} \alpha_{\alpha i}^\dagger \sigma_{\alpha,\beta}^{x,y,z} \alpha_{\beta i}$ is pseudo spin operator that couples different e_g states in a site, with $\sigma_{\alpha,\beta}^{x,y,z}$ being Pauli matrices.

FORMULATION

We are interested to explore the optical conductivity of La_{1-x}Ca_xMnO₃ with $x = 0.3$. Following Ref. [8], here we model the crystal structure with a unit cell consisting of one manganese (Mn) ion and three oxygen (O) ions, that form a cube with lattice constant being set equal to one. The existence of lanthanum (La) and calcium (Ca) have been ignored because they are assumed not to give any temperature-dependent contribution to the optical conductivity of the system. As there are three oxygen atoms in our model unit cell the O ions are labeled 1, 2, and 3 to distinguish the p orbitals belonging to different oxygen ions used as part of the basis states to construct our Hamiltonian. As described in Ref. [8], we order the ten single-particle orbitals used to construct our Hamiltonian as the following: $|Mn e_g x^2-y^2, \uparrow\rangle$, $|Mn e_g x^2-y^2, \downarrow\rangle$, $|Mn e_g x^2-y^2, \uparrow\rangle$, $|Mn e_g x^2-y^2, \downarrow\rangle$, $|O_{1 p \uparrow}\rangle$, $|O_{1 p \downarrow}\rangle$, $|O_{2 p \uparrow}\rangle$, $|O_{2 p \downarrow}\rangle$, and $|O_{3 p \downarrow}\rangle$.

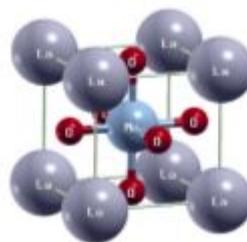
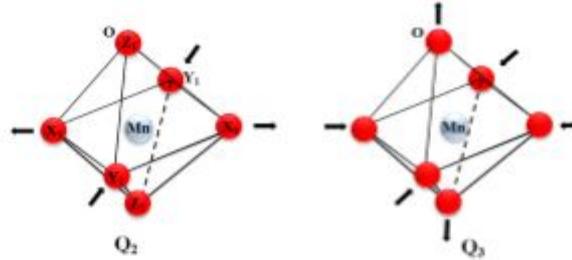


FIGURE 1. LaMnO₃ perovskite crystal structure.

FIGURE 2. Q_2 and Q_3 vibration modes.

Note that the basis states $|\text{Mn } e_g x^2-y^2\rangle$ and $|\text{Mn } e_g 3x^2-z^2\rangle$ are degenerate as they are defined in the absence of Jahn-Teller distortion. Using the basis set and the shorthand notations $|a\rangle \equiv |\text{Mn } e_g x^2-y^2\rangle$ and $|b\rangle \equiv |\text{Mn } e_g 3x^2-z^2\rangle$, we propose our model Hamiltonian as the following:

$$H = \frac{1}{N} \sum_k \eta_k^\dagger [H_0(k)] \eta_k + g \sum_i (Q_{2i} \tau_i^x + Q_{3i} \tau_i^y) + \sum_i \left(K \frac{Q_{2i}^2 + Q_{3i}^2}{2} - \varepsilon_z Q_{2i} \right) - \sum_i \Delta \tau_i^z + \sum_{\langle i,j \rangle} U n_{e_g} n_{e_g'} + \sum_i U_i n_{e_g} n_{e_g,i} + \sum_i U_z n_{e_g} n_{e_g,i} - \sum_i J_{\text{Mn-O}} S_i \cdot s_i. \quad (1)$$

This is an extension of the Hamiltonian already proposed in Ref. [8], with an addition of the second, third, and fourth terms, each of which represents the coupling between electron and the Jahn-Teller vibration modes, the potential energy of Jahn-Teller vibration along with the effect of external stress acting on MnO_6 octahedral in the z direction, and the crystal field effect, as well as the modification on the first term (the kinetic part that contains Mn-O and O-O hoppings) by adopting the formulation of Anderson Hasegawa for the Mn-O hopping parameters [7, 9, 10].

The second term of the Hamiltonian can be detailed as

$$g \sum_i (Q_{2i} \tau_i^x + Q_{3i} \tau_i^y) = g \sum_i [(a^+ b Q_{2i} + b^+ a Q_{3i}) + (a^- a Q_{2i} - b^- b Q_{3i})] \quad (2)$$

This term is to be included in the self-energy matrix. In the third term $\sum_i (K \frac{Q_{2i}^2 + Q_{3i}^2}{2} - \varepsilon_z Q_{2i})$, the external stress parameter ε_z may be assumed to be zero for simplicity. This form is to be inserted to the Boltzmann weight in the calculation a local partition function and the statistical average of the electron Green function.

The fourth term, $-\sum_i \Delta \tau_i^z$, which is the crystal field effect, can be combined with the kinetic part of the Hamiltonian. The sum of the first and fourth terms of the Hamiltonian, that is, $\frac{1}{N} \sum_k \eta_k^\dagger [\hat{H}_0(k)] \eta_k = \frac{1}{N} \sum_k \eta_k^\dagger [H_0(k)] \eta_k - \sum_i \Delta \tau_i^z$, the effective kinetic Hamiltonian matrix reads

$$[\hat{H}_0(k)] = \begin{bmatrix} [\hat{H}_0(k)], & 0 \\ 0 & [\hat{H}_0(k)] \end{bmatrix}, \quad (3)$$

with

$$[\hat{H}_0(k)]_{\tau_i(\sigma)} = \begin{bmatrix} E_d - \Delta & 0 & -2t \cos \frac{\sigma x}{2} \cos k_x & 2t \cos \frac{\sigma y}{2} \cos k_y & 0 \\ 0 & E_d + \Delta & -2 \frac{t}{\sqrt{3}} \cos \frac{\sigma x}{2} \cos k_x & 2 \frac{t}{\sqrt{3}} \cos \frac{\sigma y}{2} \cos k_y & -8 \frac{t}{\sqrt{3}} \cos \frac{\sigma z}{2} \cos k_z \\ -2t \cos \frac{\sigma x}{2} \cos k_x & -2 \frac{t}{\sqrt{3}} \cos \frac{\sigma x}{2} \cos k_x & E_p & -4t_{00} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} & -4t_{00} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} \\ 2t \cos \frac{\sigma x}{2} \cos k_y & 2 \frac{t}{\sqrt{3}} \cos \frac{\sigma x}{2} \cos k_y & -4t_{00} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} & E_p & -4t_{00} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} \\ 0 & -8 \frac{t}{\sqrt{3}} \cos \frac{\sigma z}{2} \cos k_z & -4t_{00} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} & -4t_{00} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} & E_p \end{bmatrix}. \quad (4)$$

METHOD

We solve the above model Hamiltonian using the method of Green function within the framework of dynamical mean-field theory (DMFT) algorithm. First, we construct the Green function of the system as a 10×10 matrix

$$[G(k, z)] = \left[[H_0(k)] + [\Sigma(z)] \right]^{-1} \quad (5)$$

where z is a complex frequency variable defined as $z = i\omega_n + \mu$ when we work in Matsubara frequency domain, and $z = \omega + i0^+$ when we work in real-frequency domains, with μ being the chemical potential of the system, and $[\Sigma(z)]$ is the self-energy matrix. Here, the values of μ and $[\Sigma(z)]$ should be initialized with some guessed values before starting the iteration. Within DMFT algorithm, the momentum dependence of the self-energy is suppressed, while the frequency dependence is preserved, which means that the complex problem of the lattice is reduced to an effective impurity problem embedded in a self-consistent bath. To implement this idea, the Green function needs to be averaged over all k -points in the Brillouin zone, $[G(z)] = \frac{1}{N} \sum_k [G(k, z)]$, before we proceed further. As we assume that the intra e_g orbitals Coulomb repulsion is very large compared to that of the inter e_g , to prevent double occupancy in an e_g states, all the elements of $[G(z)]$ having an index of 1, 2, 6 and 7 must be multiplied by a half, yielding the effective local Green function matrix $[G(z)_{\text{eff}}]$. Next, the mean-field Green function matrix, $[\mathcal{G}(z)]$, is extracted through $[\mathcal{G}(z)] = \left[[G(z)_{\text{eff}}]^{-1} + [L(z)] \right]^{-1}$. This is then used to construct the local interacting Green function matrix $[G_{n_{a\sigma}, n_{b\sigma}}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] = \left[[\mathcal{G}(z)]^{-1} - [\Sigma_{n_{a\sigma}, n_{b\sigma}}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] \right]^{-1}$, where the elements of the local self-energy matrix $[\Sigma_{n_{a\sigma}, n_{b\sigma}}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)]$ are all zero except for the following blocks

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} \Sigma_{11} & \Sigma_{12} & \Sigma_{16} \\ \Sigma_{61} & \Sigma_{66} & \Sigma_{67} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}J_n S \cos \theta + U(n_{a\uparrow} + n_{a\downarrow}) + gQ_2 & gQ_2 & -\frac{1}{2}J_n S \exp(i\phi) \\ & -\frac{1}{2}J_n S \exp(-i\phi) & \frac{1}{2}J_n S \cos \theta + U(n_{a\uparrow} + n_{a\downarrow}) + gQ_2 \\ & & gQ_2 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} \Sigma_{21} & \Sigma_{22} & \Sigma_{27} \\ \Sigma_{72} & \Sigma_{76} & \Sigma_{77} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} gQ_2 & -\frac{1}{2}J_n S \cos \theta + U(n_{a\uparrow} + n_{a\downarrow}) - gQ_2 & -\frac{1}{2}J_n S \exp(i\phi) \\ -\frac{1}{2}J_n S \exp(-i\phi) & gQ_2 & \frac{1}{2}J_n S \cos \theta + U(n_{a\uparrow} + n_{a\downarrow}) - gQ_2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (6)$$

θ and ϕ are the corresponding angles representing the direction of the Mn ion spin S in the spherical coordinate. For each Mn site with a given $(n_{a\sigma}, n_{b\sigma})$, the probability of Mn spin S having a direction with angle θ with respect to the direction of magnetization (which is defined as the z -axis) is given by $P_{n_{a\sigma}, n_{b\sigma}}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) = \frac{e^{-\beta n_{a\sigma} n_{b\sigma} (\theta, \phi, Q_2, Q_3)}}{Z_{n_{a\sigma}, n_{b\sigma}}}$, where $Z_{n_{a\sigma}, n_{b\sigma}} = \int d\Omega dQ_2 dQ_3 e^{-\beta n_{a\sigma} n_{b\sigma} (\theta, \phi, Q_2, Q_3)}$ is the local partition function, and

$S_{n_{a\sigma}, n_{b\sigma}}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) = -\sum_n \ln \det [G_{n_{a\sigma}, n_{b\sigma}}(i\omega_n, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] e^{i\omega_n \tau} + \frac{\kappa}{2} \frac{\partial \mathcal{L} - \partial \mathcal{L}}{\partial \tau}$ is the effective action.

Further, we need to average $[G_{n_{a\sigma}, n_{b\sigma}}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)]$ over all possible θ and n values as

$$\begin{aligned} [G(z)]_{\text{ave}} &= \frac{1}{N} \left[(1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{0,0}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) [G_{0,0}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] \right. \\ &+ \langle n_{a\uparrow} \rangle(1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,0}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) [G_{1,0}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] \\ &+ (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle)\langle n_{a\downarrow} \rangle(1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,0}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) [G_{1,0}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] \\ &+ (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle)\langle n_{b\uparrow} \rangle(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{0,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) [G_{0,1}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] \\ &+ (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle)\langle n_{a\downarrow} \rangle(1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle)\langle n_{b\downarrow} \rangle \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{0,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) [G_{0,1}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] \\ &+ \langle n_{a\uparrow} \rangle(1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle)\langle n_{b\uparrow} \rangle(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) [G_{1,1}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] \\ &+ \langle n_{a\uparrow} \rangle\langle n_{a\downarrow} \rangle(1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle)\langle n_{b\downarrow} \rangle \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) [G_{1,1}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] \\ &+ (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle)\langle n_{a\downarrow} \rangle\langle n_{b\uparrow} \rangle(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) [G_{1,1}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] \\ &+ (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle)\langle n_{a\downarrow} \rangle(1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle)\langle n_{b\downarrow} \rangle \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) [G_{1,1}(z, \theta, \phi, Q_2, Q_3)] \end{aligned} \quad (7)$$

with N being the normalization factor defined as

$$\begin{aligned} N &= (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) + \langle n_{a\uparrow} \rangle(1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \\ &+ (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle)\langle n_{a\downarrow} \rangle(1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) + (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle)\langle n_{b\uparrow} \rangle(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \\ &+ (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle)\langle n_{b\downarrow} \rangle + \langle n_{a\uparrow} \rangle(1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle)\langle n_{b\uparrow} \rangle(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \\ &+ \langle n_{a\uparrow} \rangle\langle n_{a\downarrow} \rangle(1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle)(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) + (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle)\langle n_{a\downarrow} \rangle\langle n_{b\uparrow} \rangle(1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \end{aligned}$$

$$+(1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle) \langle n_{a\downarrow} \rangle (1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle) \langle n_{b\downarrow} \rangle \quad (8)$$

where $\langle n_{a\uparrow(\downarrow)} \rangle$ and $\langle n_{b\uparrow(\downarrow)} \rangle$ are the thermodynamic average of the occupation of $|\text{Mn } e_g \text{ } x^2-y^2 \rangle$ and $|\text{Mn } e_g \text{ } z^2-x^2 \rangle$, with the corresponding spin $\uparrow (\downarrow)$, respectively. Along with the averaging process of the Green function, we also need to average the normalized magnetization

$$\begin{aligned} \frac{M}{M_s} = & \frac{1}{N} [(1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle) (1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle) (1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle) (1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{0,0}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) \cos \theta \\ & + \langle n_{a\uparrow} \rangle (1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle) (1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle) (1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,0}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) \cos \theta \\ & + (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle) \langle n_{a\downarrow} \rangle (1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle) (1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,0}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) \cos \theta \\ & + (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle) (1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle) \langle n_{b\uparrow} \rangle (1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{0,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) \cos \theta \\ & + (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle) (1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle) (1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle) \langle n_{b\downarrow} \rangle \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{0,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) \cos \theta \\ & + \langle n_{a\uparrow} \rangle (1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle) \langle n_{b\uparrow} \rangle (1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) \cos \theta \\ & + \langle n_{a\uparrow} \rangle (1 - \langle n_{a\downarrow} \rangle) (1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle) \langle n_{b\downarrow} \rangle \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) \cos \theta \\ & + (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle) \langle n_{a\downarrow} \rangle \langle n_{b\uparrow} \rangle (1 - \langle n_{b\downarrow} \rangle) \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) \cos \theta \\ & + (1 - \langle n_{a\uparrow} \rangle) \langle n_{a\downarrow} \rangle (1 - \langle n_{b\uparrow} \rangle) \langle n_{b\downarrow} \rangle \int d\Omega dQ_2 dQ_3 P_{1,1}(\theta, \phi, Q_2, Q_3) \cos \theta. \end{aligned} \quad (9)$$

Using the calculated $\frac{M}{M_s}$ value, we update the values of $\cos \frac{\theta_{xy}}{2}$ and $\cos \frac{\theta_z}{2}$. θ_{xy} and θ_z are the averaged angle between Mn spin directions in the xy plane, and along the z axis, respectively. This linear relation can be found to be

$$\cos \frac{\theta_{xy}}{2} = \cos \frac{\theta_z}{2} = \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) \frac{M}{M_s} + \frac{\sqrt{2}}{2}. \quad (10)$$

Next, we use the average interacting Green function matrix obtained in Equation 6 to extract the calculated self-energy matrix as $[\Sigma(x)] = [\mathcal{G}(x)]^{-1} - [G(x)]_{zz}^{-1}$. We do all these steps in both Matsubara and real frequency domains. Along the iteration in the real frequency domain, we compute the density of state through $\text{DOS}(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \text{Tr}[G(\omega + i0^+)]$. This calculated density of state is then uses to compute the chemical potential by imposing a fixed value of electron filling

$$n_{f_{\text{filling}}} = \int \text{DOS}(\omega) f(\omega, \mu, T) d\omega \quad (11)$$

with $f(\omega, \mu, T)$ being the Fermi-Dirac distribution function.

The calculated self-energy matrix along with the chemical potential and the updated values of $\cos \frac{\theta_{xy}}{2}$ and $\cos \frac{\theta_z}{2}$ are then compared with those of the initial guesses. If the difference between the calculated and the guessed values is still larger than some tolerance, the iteration process needs to be repeated using a new guess of the self-energy matrix, chemical potential, $\cos \frac{\theta_{xy}}{2}$, and $\cos \frac{\theta_z}{2}$. The iteration process continues until convergence is achieved.

As a post process once the convergence has been achieved, we can compute the optical conductivity tensor as follows

$$\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\pi e^2}{\hbar \omega} \int d\nu \left(\frac{f(\nu T) - f(\nu + \omega T)}{\omega} \right) \frac{1}{N} \sum_k \text{Tr}[v_\alpha(k)] [A(k, \nu)] [v_\beta(k)] [A(k, \nu + \omega)], \quad (12)$$

where $[v_\lambda(k)] = \frac{\partial [m_0(k)]}{\partial k_\lambda}$ is a Cartesian component of the velocity matrix, and $[A(k, \nu)] = ([G(k, \omega + i0^+)] - [G(k, \omega - i0^+)]) / (2\pi i)$ is the spectral function matrix. We need to do all these calculation for various temperature values to observe how the optical conductivity profile evolves as a function of temperature.

SUMMARY

We have formulated an algorithm to compute optical conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ extending the previous work reported in Ref. [8] by incorporating new additional terms in the Hamiltonian, most importantly the dynamical Jahn-Teller distortion and the electron-phonon coupling. We solve the model using Green function technique within the dynamical mean-field theory. Our main goal is to improve the results obtain in Ref. [8] especially to capture the paramagnetic-insulator to ferromagnetic-metal transition in the DC limit, while preserving the correct temperature dependent profile of the optical conductivity, over all the photon energy region up to 22 eV.

ACKNOWLEDGMENTS

This project was funded in part through PITTA Research Grant No. 2020/UN2.R12/HKP.05.00/2016, awarded to M. A. M., from Universitas Indonesia, Indonesia.

REFERENCES

1. G. H. Jonker and J. H. Van Santen, *Physica* **16**, 337-349 (1950).
2. J. H. Van Santen and G. H. Jonker, *Physica* **16**, 599-600 (1950).
3. C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
4. C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
5. C. Zener, *Phys. Rev.* **83**, 299 (1951).
6. J. Kanamori, *J. Appl. Phys.* **31**, S14S (1960).
7. J. van den Brink and D. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1016 (1999).
8. M. A. Majidi, H. Su, Y. P. Feng, M. Rubhausen, and A. Rusydi, *Phys. Rev. B* **84**, 075136 (2011).
9. P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
10. P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).

Lampiran B

Penurunan Bagian Kinetik dari Hamiltonian (H_{tb})

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \eta_{\mathbf{k}}^{\dagger} [H_0(\mathbf{k})] \eta_{\mathbf{k}}$$

dimana $\eta_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ adalah suatu vektor baris yang elemen-elemennya adalah operator kreasi terkait dengan 10 orbital basis dan $\eta_{\mathbf{k}}$ adalah *hermitian conjugate*, yang merupakan vektor kolom dan berisi operator destruksi yang sesuai.

$\eta_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ adalah $d_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger(1)}, d_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger(2)}, p_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger(1)}, p_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger(2)}, p_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger(3)}, d_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger(1)}, d_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger(2)}, p_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger(1)}, p_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger(2)}, p_{\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger(3)}$

$\eta_{\mathbf{k}}$ adalah $d_{\mathbf{k}\uparrow}^{(1)}, d_{\mathbf{k}\uparrow}^{(2)}, p_{\mathbf{k}\uparrow}^{(1)}, p_{\mathbf{k}\uparrow}^{(2)}, p_{\mathbf{k}\uparrow}^{(3)}, d_{\mathbf{k}\downarrow}^{(1)}, d_{\mathbf{k}\downarrow}^{(2)}, p_{\mathbf{k}\downarrow}^{(1)}, p_{\mathbf{k}\downarrow}^{(2)}, p_{\mathbf{k}\downarrow}^{(3)}$

Keterangan:

i, i' adalah indeks untuk Mn \rightarrow kulit d

j, j', j'' adalah indeks untuk O \rightarrow kulit p

$\langle i, j \rangle$ adalah pasangan tetangga terdekat (*nearest neighbour*)

E_d, E_p adalah energi *on site* pada Mn dan O

$t_{O-O} = t_{pp}$ adalah hibridisasi antara tetangga terdekat orbital O

$t_{Mn-O} = t_{dp}$ adalah hibridisasi antara orbital Mn dan tetangga terdekat dari orbital O

$t_{Mn-Mn} = t_{dd}$ adalah hibridisasi antara tetangga terdekat orbital Mn

\mathbf{k} dan \mathbf{R} adalah vektor momentum dan posisi.

Transformasi Fourier (TF):

Untuk interaksi antara $Mn^{(a)} - Mn^{(a)}$ dan $Mn^{(b)} - Mn^{(b)}$

$$d_{i\sigma}^\dagger \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$$

$$d_{i\sigma} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}'} d_{\mathbf{k}'\sigma} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_i}$$

$$\begin{aligned} E_d \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} &\rightarrow E_d \sum_{i\sigma} \sum_{\bar{\mathbf{k}}\mathbf{k}'} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} d_{\mathbf{k}'\sigma} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_i} \\ &= E_d \sum_{i\sigma} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}'\sigma} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_i} \end{aligned}$$

sedangkan $\sum_{i\sigma} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_i} = \delta_{\mathbf{k}\bar{\mathbf{k}'}}$ adalah *delta function*

$$\text{maka } E_d \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} \rightarrow E_d \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma}$$

Untuk interaksi antara O dengan O

$$p_{j\sigma}^\dagger \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j}$$

$$p_{j'\sigma} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}'} p_{\mathbf{k}'\sigma} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_{j'}}$$

$$\begin{aligned} t_{O-O} \sum_{\langle j,j'\rangle\sigma} p_{j\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} &\rightarrow t_{O-O} \sum_{\langle j,j'\rangle\sigma} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j} p_{\mathbf{k}'\sigma} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_{j'}} \\ &= t_{O-O} \sum_{\langle j,j'\rangle\sigma} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}'\sigma} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{R}_j-\mathbf{R}_{j'})} \end{aligned}$$

sedangkan

$$\sum_{\langle j,j'\rangle\sigma} = \sum_{j\sigma} \sum_{\delta\sigma}$$

$$(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}) = \delta$$

$$\sum_{i\sigma} e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}_i} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$$
 adalah *delta function*

$$\text{maka } t_{O-O} \sum_{\langle j,j'\rangle\sigma} p_{j\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} \rightarrow t_{O-O} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma}$$

demikian juga untuk interaksi $Mn^{(a)} - Mn^{(b)}$ atau sebaliknya

$$t_{Mn-Mn} \sum_{\langle i,i'\rangle\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i'\sigma} \rightarrow t_{Mn-Mn} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma}$$

dengan

$$(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}) = \delta$$

$$\text{tetapi diset } t_{Mn-Mn} = 0$$

Sedangkan untuk interaksi Mn - O

$$p_{i\sigma}^\dagger = \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$$

$$d_{j\sigma} = \sum_{\mathbf{k}'} d_{\mathbf{k}'\sigma} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_j}$$

$$\begin{aligned} t_{Mn-O} \sum_{\langle i,j\rangle} p_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} &\rightarrow t_{Mn-O} \sum_{\langle i,j\rangle} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}'\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R}_j} \\ &= t_{Mn-O} \sum_{i\sigma} \sum_{\delta\sigma} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}'\sigma} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_i} e^{i\mathbf{k}'\cdot(\mathbf{R}_i-\mathbf{R}_j)} \end{aligned}$$

sedangkan

$$\sum_{\langle i,j \rangle \sigma} = \sum_{i\sigma} \sum_{\delta\sigma}$$

$$(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) = \delta$$

$$\sum_{i\sigma} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_i} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \text{ adalah } \delta \text{ function}$$

$$\text{maka } t_{Mn-O} \sum_{\langle i,j \rangle} p_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \rightarrow t_{Mn-O} \sum_{\mathbf{k}\sigma} \sum_{\delta\sigma} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta}$$

Sehingga elemen-elemen bagian kinetik bisa ditulis :

1. Interaksi $Mn_1 - Mn_1$ ($Mn_{|x^2-y^2}\rangle - Mn_{|x^2-y^2}\rangle$)

$$E_d \sum_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} = E_{JT} \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.1})$$

Energi *on site* pada Mangan akibat pengaruh distorsi Jahn Teller, dimana besar energinya positif karena berada di atas energi pada saat degenerasi di subkulit e_g .

2. Interaksi $Mn_2 - Mn_2$ ($Mn_{|2z^2-r^2}\rangle - Mn_{|2z^2-r^2}\rangle$)

$$-E_d \sum_{i'\sigma} d_{i'\sigma}^\dagger d_{i'\sigma} = -E_{JT} \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.2})$$

Energi *on site* pada Mangan akibat pengaruh distorsi Jahn Teller, dimana besar energinya negatif karena berada di bawah energi pada saat degenerasi di subkulit e_g .

3. Interaksi $Mn_1 - Mn_2$ ($Mn_{|x^2-y^2}\rangle - Mn_{|2z^2-r^2}\rangle$)

$$t_{dd} \sum_{\langle i,i' \rangle \sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i'\sigma} = t_{dd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma}$$

dengan $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'} = \delta$

$$t_{dd} \sum_{\langle i,i' \rangle \sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i'\sigma} = 0 \quad (\text{B.3})$$

$t_{dd} = 0$, karena tidak ada interaksi

4. Interaksi $Mn_2 - Mn_1$ ($Mn_{|2z^2-r^2\rangle} - Mn_{|x^2-y^2\rangle}$)

$$t_{dd} \sum_{\langle i', i \rangle \sigma} d_{i'\sigma}^\dagger d_{i\sigma} = t_{dd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma}$$

dengan $\mathbf{R}_{i'} - \mathbf{R}_i = \delta$

$$t_{dd} \sum_{\langle i', i \rangle \sigma} d_{i'\sigma}^\dagger d_{i\sigma} = 0 \quad (\text{B.4})$$

$t_{dd} = 0$, karena tidak ada interaksi

5. Interaksi $O_1 - O_1$

$$E_p \sum_{j\sigma} p_{j\sigma}^\dagger p_{j\sigma} = E_p \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.5})$$

Energi *on site* pada Oksigen

6. Interaksi $O_2 - O_2$

$$E_p \sum_{j'\sigma} p_{j'\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} = E_p \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.6})$$

Energi *on site* pada Oksigen

7. Interaksi $O_3 - O_3$

$$E_p \sum_{j''\sigma} p_{j''\sigma}^\dagger p_{j''\sigma} = E_p \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.7})$$

Energi *on site* pada Oksigen

8. Interaksi $Mn_1 - O_1$ terjadi pada sumbu x dan bidang xy

$$\begin{aligned}
 -t_{dp} \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} d_{i\sigma}^\dagger p_{j\sigma} &= -t_{dp} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \\
 &\text{dengan } \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{x} \\
 \mathbf{k} &= k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z} \\
 \mathbf{k}\cdot\delta &= \pm \frac{k_x a}{2} \\
 \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} &= e^{\pm \frac{k_x a}{2}} \\
 &= \cos \frac{k_x a}{2} + i \sin \frac{k_x a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} - i \sin \frac{k_x a}{2} \\
 &= 2 \cos \frac{k_x a}{2} \\
 a &= 1 \\
 -t_{dp} \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} d_{j\sigma}^\dagger p_{i\sigma} &= -2t_{dp} \cos \frac{k_x}{2} \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.8})
 \end{aligned}$$

9. Interaksi $O_1 - Mn_1$ terjadi pada sumbu x dan bidang xy

$$\begin{aligned}
 -t_{pd} \sum_{\langle j,i \rangle \sigma} p_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma} &= -t_{pd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} \\
 &\text{dengan } \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{x} \\
 \mathbf{k}\cdot\delta &= \pm \frac{k_x a}{2} \\
 \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} &= e^{\pm \frac{k_x a}{2}} \\
 &= \cos \frac{k_x a}{2} + i \sin \frac{k_x a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} - i \sin \frac{k_x a}{2} \\
 &= 2 \cos \frac{k_x a}{2} \\
 a &= 1 \\
 -t_{pd} \sum_{\langle j,i \rangle \sigma} p_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} &= -2t_{pd} \cos \frac{k_x}{2} \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.9})
 \end{aligned}$$

10. Interaksi $Mn_2 - O_1$ terjadi pada sumbu x dan bidang xy

$$\begin{aligned}
 -t_{dp} \sum_{\langle i',j \rangle_\sigma} d_{i'\sigma}^\dagger p_{j\sigma} &= -t_{dp} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \\
 &\text{dengan } \mathbf{R}_{i'} - \mathbf{R}_j = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{x} \\
 \mathbf{k}\cdot\delta &= \pm \frac{k_x a}{2} \\
 \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} &= e^{\pm \frac{k_x a}{2}} \\
 &= \cos \frac{k_x a}{2} + i \sin \frac{k_x a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} - i \sin \frac{k_x a}{2} \\
 &= 2 \cos \frac{k_x a}{2} \\
 a &= 1 \\
 -t_{dp} \sum_{\langle i',j \rangle_\sigma} d_{i'\sigma}^\dagger p_{j\sigma} &= -2t_{dp} \cos \frac{k_x}{2} \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.10})
 \end{aligned}$$

11. Interaksi $O_1 - Mn_2$ terjadi pada sumbu x dan bidang xy

$$\begin{aligned}
 -t_{pd} \sum_{\langle j,i' \rangle_\sigma} p_{j\sigma}^\dagger d_{i'\sigma} &= -t_{pd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} \\
 &\text{dengan } \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{i'} = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{x} \\
 \mathbf{k}\cdot\delta &= \pm \frac{k_x a}{2} \\
 \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k}\cdot\delta} &= e^{\pm \frac{k_x a}{2}} \\
 &= \cos \frac{k_x a}{2} + i \sin \frac{k_x a}{2} + \cos \frac{k_x a}{2} - i \sin \frac{k_x a}{2} \\
 &= 2 \cos \frac{k_x a}{2} \\
 a &= 1 \\
 -t_{pd} \sum_{\langle j,i' \rangle_\sigma} p_{j\sigma}^\dagger d_{i'\sigma} &= -2t_{pd} \cos \frac{k_x}{2} \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.11})
 \end{aligned}$$

12. Interaksi $Mn_1 - O_2$ terjadi pada sumbu y

$$\begin{aligned}
 -t_{dp} \sum_{\langle i, j' \rangle \sigma} d_{i\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} &= -t_{dp} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \delta} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \\
 &\text{dengan } \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{j'} = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{y} \\
 \mathbf{k} \cdot \delta &= \pm \frac{k_y a}{2} \\
 \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} &= e^{\pm \frac{k_y a}{2}} \\
 &= \cos \frac{k_y a}{2} + i \sin \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} - i \sin \frac{k_y a}{2} \\
 &= 2 \cos \frac{k_y a}{2} \\
 a &= 1 \\
 -t_{dp} \sum_{\langle i, j' \rangle \sigma} d_{i\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} &= -2t_{dp} \cos \frac{k_y}{2} \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.12})
 \end{aligned}$$

13. Interaksi $O_2 - Mn_1$ terjadi pada sumbu y

$$\begin{aligned}
 -t_{pd} \sum_{\langle j', i \rangle \sigma} p_{j'\sigma}^\dagger d_{i\sigma} &= -t_{pd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} \\
 &\text{dengan } \mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_i = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{y} \\
 \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} &= e^{\pm \frac{k_y a}{2}} \\
 &= \cos \frac{k_y a}{2} + i \sin \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} - i \sin \frac{k_y a}{2} \\
 &= 2 \cos \frac{k_y a}{2} \\
 a &= 1 \\
 -t_{pd} \sum_{\langle j', i \rangle \sigma} p_{j'\sigma}^\dagger d_{i\sigma} &= -2t_{pd} \cos \frac{k_y}{2} \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.13})
 \end{aligned}$$

14. Interaksi Mn_2 - O_2 terjadi pada sumbu y

$$\begin{aligned}
-t_{dp} \sum_{\langle i', j' \rangle \sigma} d_{i' \sigma}^\dagger p_{j' \sigma} &= -t_{dp} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} d_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger p_{\mathbf{k} \sigma} \\
&\text{dengan } \mathbf{R}_{i'} - \mathbf{R}_{j'} = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{y} \\
\sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} &= e^{\pm \frac{k_y a}{2}} \\
&= \cos \frac{k_y a}{2} + i \sin \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} - i \sin \frac{k_y a}{2} \\
&= 2 \cos \frac{k_y a}{2} \\
a &= 1 \\
-t_{dp} \sum_{\langle i', j' \rangle \sigma} d_{i' \sigma}^\dagger p_{j' \sigma} &= -2t_{dp} \cos \frac{k_y}{2} \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger p_{\mathbf{k} \sigma} \quad (\text{B.14})
\end{aligned}$$

15. Interaksi O_2 - Mn_2 terjadi pada sumbu y

$$\begin{aligned}
-t_{pd} \sum_{\langle j', i' \rangle \sigma} p_{j' \sigma}^\dagger d_{i' \sigma} &= -t_{pd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} p_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger d_{\mathbf{k} \sigma} \\
&\text{dengan } \mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_{i'} = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{y} \\
\sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} &= e^{\pm \frac{k_y a}{2} \hat{y}} \\
&= \cos \frac{k_y a}{2} + i \sin \frac{k_y a}{2} + \cos \frac{k_y a}{2} - i \sin \frac{k_y a}{2} \\
&= 2 \cos \frac{k_y a}{2} \\
a &= 1 \\
-t_{pd} \sum_{\langle j', i' \rangle \sigma} p_{j' \sigma}^\dagger d_{i' \sigma} &= -2t_{pd} \cos \frac{k_y}{2} \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger d_{\mathbf{k} \sigma} \quad (\text{B.15})
\end{aligned}$$

16. Interaksi $Mn_1 - O_3$ terjadi pada sumbu z

$$\begin{aligned}
-t_{dp} \sum_{\langle i, j'' \rangle \sigma} d_{i\sigma}^\dagger p_{j''\sigma} &= -t_{dp} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \delta} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \\
&\text{dengan } \mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{j''} = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{z} \\
\sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} &= e^{\pm \frac{k_z a}{2}} \\
&= \cos \frac{k_z a}{2} + i \sin \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} - i \sin \frac{k_z a}{2} \\
&= 2 \cos \frac{k_z a}{2} \\
a &= 1 \\
-t_{dp} \sum_{\langle i, j'' \rangle \sigma} d_{i\sigma}^\dagger p_{j''\sigma} &= -2t_{dp} \cos \frac{k_z}{2} \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.16})
\end{aligned}$$

17. Interaksi $O_3 - Mn_1$ terjadi pada sumbu z

$$\begin{aligned}
-t_{pd} \sum_{\langle j'', i \rangle \sigma} p_{j''\sigma}^\dagger d_{i\sigma} &= -t_{pd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} \\
&\text{dengan } \mathbf{R}_{j''} - \mathbf{R}_i = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{z} \\
\sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} &= e^{\pm \frac{k_z a}{2}} \\
&= \cos \frac{k_z a}{2} + i \sin \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} - i \sin \frac{k_z a}{2} \\
&= 2 \cos \frac{k_z a}{2} \\
a &= 1 \\
-t_{pd} \sum_{\langle j'', i \rangle \sigma} p_{j''\sigma}^\dagger d_{i\sigma} &= -2t_{pd} \cos \frac{k_z}{2} \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger d_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.17})
\end{aligned}$$

18. Interaksi Mn_2 - O_3 terjadi pada sumbu z

$$\begin{aligned}
-t_{dp} \sum_{\langle i', j'' \rangle \sigma} d_{i' \sigma}^\dagger p_{j'' \sigma} &= -t_{dp} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} d_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger p_{\mathbf{k} \sigma} \\
&\text{dengan } \mathbf{R}_{i'} - \mathbf{R}_{j''} = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{z} \\
\sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} &= e^{\pm \frac{k_z a}{2}} \\
&= \cos \frac{k_z a}{2} + i \sin \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} - i \sin \frac{k_z a}{2} \\
&= 2 \cos \frac{k_z a}{2} \\
a &= 1 \\
-t_{dp} \sum_{\langle i', j'' \rangle \sigma} d_{i' \sigma}^\dagger p_{j'' \sigma} &= -2t_{dp} \cos \frac{k_z}{2} \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger p_{\mathbf{k} \sigma} \quad (\text{B.18})
\end{aligned}$$

19. Interaksi O_3 - Mn_2 terjadi pada sumbu z

$$\begin{aligned}
-t_{pd} \sum_{\langle j'', i' \rangle \sigma} p_{j'' \sigma}^\dagger d_{i' \sigma} &= -t_{pd} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} p_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger d_{\mathbf{k} \sigma} \\
&\text{dengan } \mathbf{R}_{j''} - \mathbf{R}_{i'} = \delta = \pm \frac{a}{2} \hat{z} \\
\sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} &= e^{\pm \frac{k_z a}{2}} \\
&= \cos \frac{k_z a}{2} + i \sin \frac{k_z a}{2} + \cos \frac{k_z a}{2} - i \sin \frac{k_z a}{2} \\
&= 2 \cos \frac{k_z a}{2} \\
a &= 1 \\
-t_{pd} \sum_{\langle j'', i' \rangle \sigma} p_{j'' \sigma}^\dagger d_{i' \sigma} &= -2t_{pd} \cos \frac{k_z}{2} \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger d_{\mathbf{k} \sigma} \quad (\text{B.19})
\end{aligned}$$

20. Interaksi $O_1 - O_2$ terjadi pada bidang xy

$$\begin{aligned}
-t_{pp} \sum_{\langle j, j' \rangle \sigma} p_{j\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} &= -t_{pp} \sum_{\bar{k}} \sum_{\bar{\delta}} e^{i\bar{k} \cdot \bar{\delta}} p_{\bar{k}\sigma}^\dagger p_{\bar{k}\sigma} \\
\text{dengan } \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'} &= \delta = \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{x} \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{y} \\
\mathbf{k} \cdot \delta &= \pm \frac{k_x a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_y a}{\sqrt{2}} \\
e^{\pm \frac{k_x a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_y a}{\sqrt{2}}} &= 4 \cos k_x \frac{a}{\sqrt{2}} \cos k_y \frac{a}{\sqrt{2}} \\
a &= 1 \\
-t_{pp} \sum_{\langle j, j' \rangle \sigma} p_{j\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} &= -4t_{pp} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} \sum_{\bar{k}} p_{\bar{k}\sigma}^\dagger p_{\bar{k}\sigma} \quad (\text{B.20})
\end{aligned}$$

21. Interaksi $O_2 - O_1$ terjadi pada bidang xy

$$\begin{aligned}
-t_{pp} \sum_{\langle j', j \rangle \sigma} p_{j'\sigma}^\dagger p_{j\sigma} &= -t_{pp} \sum_{\bar{k}} \sum_{\bar{\delta}} e^{i\bar{k} \cdot \bar{\delta}} p_{\bar{k}\sigma}^\dagger p_{\bar{k}\sigma} \\
\text{dengan } \mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_j &= \delta = \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{x} \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{y} \\
\mathbf{k} \cdot \delta &= \pm \frac{k_x a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_y a}{\sqrt{2}} \\
e^{\pm \frac{k_x a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_y a}{\sqrt{2}}} &= 4 \cos k_x \frac{a}{\sqrt{2}} \cos k_y \frac{a}{\sqrt{2}} \\
a &= 1 \\
-t_{pp} \sum_{\langle j', j \rangle \sigma} p_{j'\sigma}^\dagger p_{j\sigma} &= -4t_{pp} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} \sum_{\bar{k}} p_{\bar{k}\sigma}^\dagger p_{\bar{k}\sigma} \quad (\text{B.21})
\end{aligned}$$

22. Interaksi $O_1 - O_3$ terjadi pada bidang xz

$$\begin{aligned}
-t_{pp} \sum_{\langle j, j'' \rangle \sigma} p_{j\sigma}^\dagger p_{j''\sigma} &= -t_{pp} \sum_{\bar{k}} \sum_{\bar{\delta}} e^{i\bar{k} \cdot \bar{\delta}} p_{\bar{k}\sigma}^\dagger p_{\bar{k}\sigma} \\
\text{dengan } \mathbf{R}_j - \bar{\mathbf{R}}_{j''} &= \delta = \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{x} \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{z} \\
\mathbf{k} \cdot \delta &= \pm \frac{k_x a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_z a}{\sqrt{2}} \\
e^{\pm \frac{k_x a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_z a}{\sqrt{2}}} &= 4 \cos k_x \frac{a}{\sqrt{2}} \cos k_z \frac{a}{\sqrt{2}} \\
a &= 1 \\
-t_{pp} \sum_{\langle j, j'' \rangle \sigma} p_{j\sigma}^\dagger p_{j''\sigma} &= -4t_{pp} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} \sum_{\bar{k}} p_{\bar{k}\sigma}^\dagger p_{\bar{k}\sigma} \quad (\text{B.22})
\end{aligned}$$

23. Interaksi $O_3 - O_1$ terjadi pada bidang xz

$$\begin{aligned}
 -t_{pp} \sum_{\langle j'', j \rangle \sigma} p_{j''\sigma}^\dagger p_{j\sigma} &= -t_{pp} \sum_{\bar{k}} \sum_{\bar{\delta}} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \\
 \text{dengan} \quad \mathbf{R}_{j''} - \mathbf{R}_j = \delta &= \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{x} \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{z} \\
 \mathbf{k} \cdot \delta &= \pm \frac{k_x a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_z a}{\sqrt{2}} \\
 e^{\pm \frac{k_x a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_z a}{\sqrt{2}}} &= 4 \cos k_x \frac{a}{\sqrt{2}} \cos k_z \frac{a}{\sqrt{2}} \\
 a &= 1 \\
 -t_{pp} \sum_{\langle j'', j \rangle \sigma} p_{j''\sigma}^\dagger p_{j\sigma} &= -4t_{pp} \cos \frac{k_x}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.23})
 \end{aligned}$$

24. Interaksi $O_2 - O_3$ terjadi pada bidang yz

$$\begin{aligned}
 -t_{pp} \sum_{\langle j', j'' \rangle \sigma} p_{j'\sigma}^\dagger p_{j''\sigma} &= -t_{pp} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\delta} e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \delta} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \\
 \text{dengan} \quad \mathbf{R}_{j'} - \mathbf{R}_{j''} = \delta &= \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{y} \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{z} \\
 \mathbf{k} \cdot \delta &= \pm \frac{k_y a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_z a}{\sqrt{2}} \\
 e^{\pm \frac{k_y a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_z a}{\sqrt{2}}} &= 4 \cos k_y \frac{a}{\sqrt{2}} \cos k_z \frac{a}{\sqrt{2}} \\
 a &= 1 \\
 -t_{pp} \sum_{\langle j', j'' \rangle \sigma} p_{j'\sigma}^\dagger p_{j''\sigma} &= -4t_{pp} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.24})
 \end{aligned}$$

25. Interaksi $O_3 - O_2$ terjadi pada bidang yz

$$\begin{aligned}
 -t_{pp} \sum_{\langle j'', j' \rangle \sigma} p_{j''\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} &= -t_{pp} \sum_{\bar{k}} \sum_{\delta} e^{i\mathbf{k} \cdot \delta} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \\
 \text{dengan} \quad \mathbf{R}_{j''} - \mathbf{R}_{j'} = \delta &= \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{y} \pm \frac{a}{\sqrt{2}} \hat{z} \\
 \mathbf{k} \cdot \delta &= \pm \frac{k_y a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_z a}{\sqrt{2}} \\
 e^{\pm \frac{k_y a}{\sqrt{2}} \pm \frac{k_z a}{\sqrt{2}}} &= 4 \cos k_y \frac{a}{\sqrt{2}} \cos k_z \frac{a}{\sqrt{2}} \\
 a &= 1 \\
 -t_{pp} \sum_{\langle j'', j' \rangle \sigma} p_{j''\sigma}^\dagger p_{j'\sigma} &= -4t_{pp} \cos \frac{k_y}{\sqrt{2}} \cos \frac{k_z}{\sqrt{2}} \sum_{\mathbf{k}} p_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger p_{\mathbf{k}\sigma} \quad (\text{B.25})
 \end{aligned}$$

Daftar Acuan

- [1] Jonker, G. H., and van Santen, J. H. (1950), Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica (Amsterdam)* 16, 337-49.
- [2] Jonker, G. H., and van Santen, J. H. (1950), Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica (The Hague)* 16, 599-600.
- [3] Zener, C. (1951), Interaction between the d shells in the transition metals, *Physical Review* 81, 440-444.
- [4] Zener, C. (1951), Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physical Review* 82, 403-405.
- [5] Zener, C. (1951), Interaction between the d-shells in the transition metals. III. Calculation of the Weiss factors in Fe, Co, and Ni, *Physical Review* 83, 299-301.
- [6] Moreo, A., Yunoki, S., and Dagotto, E. (1999), Phase separation scenario for manganese oxides and related material, *Science* 283, 2034-2040.
- [7] Volger, J. (1954), Further experimental investigations on some ferromagnetic oxide compounds of manganese with perovskite structure, *Physica (The Hague)* 20, 49-66.
- [8] Jin, S., Tiefel, T. H., Mc Cormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., and Chen, L. H. (1994), Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films, *Science (Washington, DC, United States)* 264, 413-15.

-
- [9] Gong, G. Q., Canedy, C., Xiao, G., Sun, J. Z., Gupta, A., and Gallagher, W. J. (1995), Colossal magnetoresistance of 1,000,000-fold magnitude achieved in the antiferromagnetic phase of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Appl. Phys. Lett.* 67, 1783-5.
- [10] Cheong, S. W., dan Mostovoy, M. (2007), Multiferroic : A magnetic twist for ferroelectricity, *Nat. Matter.* 6, 13.
- [11] A. J. Millis, B. I. Shraiman, and R. Müller (1996), Dynamic Jahn-Teller effect and colossal magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* 77, 175.
- [12] Y. L. Lee dan Y. W. Lee (2007), Low-energy properties of the ferromagnetic metallic phase in manganites: Slave-fermion approach to the quantum double-exchange model, *Phys. Rev. B* 75, 064411.
- [13] Stier, M., Notling, W. (2007), Extensions to the Kondo lattice model to achieve realistic Curie temperatures and appropriate behavior of the resistivity for manganites, *Phys. Rev. B* 75, 144409.
- [14] Rusydi, A., Rauer, R., Neuber, G., Bastjan, M., Mahns, I., Müller, S., Saichu, P., Schulz, B., Singer, S. G., Lichtenstein, A. I., Qi, D., Gao, X., Yu, X., Wee, A. T. S., Stryganyuk, G., Dörr, K., Sawatzky, G. A., Cooper, S. L., and M. Rübhausen, M. (2008), Metal-insulator transition in manganites: Changes in optical conductivity up to 22 eV, *Physical Review B* 78, 125110.
- [15] Muhammad Aziz Majidi, Haibin Su, Yuan Ping Feng, Michael R bhausen, and Andriwo Rusydi (2011), Theory of high-energy optical conductivity and the role of oxygens in manganites, *Physical Review B* 84, 075136.
- [16] Jaroen van den Brink and Daniel I. Khomskii (1999), Double exchange via degenerate orbitals *Phys. Rev. Lett.* 82, 1016.
- [17] Salamon, M. B., and Jaime, M. (2001), The physics of manganites: structure and transport, *Rev. Mod. Phys.* 73, 583-628.

- [18] Sboychakov, A. O., Kugel, K. I., Rakhmanov, A. L., and Khomskii, D. I. (2011), Relationship between orbital structure and lattice distortions: CE phase of manganites revisited, *Physical Review B* 83 205123 / *arXiv*: 1007.4814v1.pdf.
- [19] Hua Wu, C. F. Chang, O. Schumann, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, N. Hollmann, N. B. Brookes, A. Tanaka, M. Braden, L. H. Tjeng, and D. I. Khomskii (2011), Orbital order in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$: Beyond a common local Jahn-Teller picture, *Phys. Rev. B* 84, 155126.
- [20] Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, A. Asamitsu, H. Kuwahara, and Y. Tokura (2001), Charge/orbital ordering in perovskite manganites, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 326, Issues 12, 9 August 2001, Pages 27-35).
- [21] Wataru Koshibae, Yuhki Kawamura, Jun-ichiro Inoue and Sadamichi Maekawa (1997), Effects of orbitals on the magnetization process in manganites, *J. Phys. Soc. Jpn.* 66 pp. 2985-2988.
- [22] Meskine, H., Konig, H., Satpathy, S. (2001), Orbital ordering and exchange interaction in the manganites, *Phys. Rev. B* 64, 094433.
- [23] J. H. Park, C. T. Chen, S. W. Cheong, W. Bao, G. Meigs, V. Chakarian, and Y. U. Idzerda (1996), Electronic aspects of the ferromagnetic transition in manganese perovskites, *Phys. Rev. Lett.* 76, 4215-4218.
- [24] M. Euhara, B. Kim, and S.W. Cheong (2000), Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev B.* 62, 18.
- [25] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, S.W. Cheong (1995), *Phys. Rev. Lett.* 75, 3336.
- [26] <http://www.mrl.ucsb.edu/~seshadri/2012.286G/CMR.pdf>.
- [27] <http://folk.uio.no/ravi/activity/ordering/colossal-magnet.html>
- [28] http://home.gwu.edu/~xqiu/qiu_thesis/node35_tf.htm.
- [29] http://www.learningace.com/doc/415254/e606_b921_e5_e653_dac22_cd9_f442544_e53/project2presenstation_cmr_nshirato.

-
- [30] Anderson, P. W., and Hasegawa, H. (1955), Considerations on double exchange, *Physical Review* 100, 675.
- [31] de Gennes, P. G. (1960), Effects of double exchange in magnetic crystal, *Physical Review* 118,141.
- [32] Quijada, M.J. Cerne, J., Simpson, J. R., Drew, H. D, Ahn, K. H., and Millis. A. j. , Shreekala, R., Ramesh, R., Rajeswari, H., and Venkatesan, T. (1998), Optical conductivity of manganites : crossover from Jahn-Teller small polaron to coherent transport in the ferromagnetic state, *Physical Review B* 58, 16093.
- [33] Amelichev, V. A., Guttler, B., Gorbenko, O. Yu., Kaul, A. R., Bosak, A. A., and Ganin, A. Yu. (2001), Structural and chemical analysis of colossal magnetoresistance manganites by Raman spectrometry, *Physical Review B* 63, 104430.
- [34] Pengcheng Dai, Fernandez-Baca, J. A., Plummer, E. W., Tomioka, Y., and Y. Tokura, Y. (2001), Magnetic coupling in the insulating and metallic ferromagnetic $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Physical Review B* 64, 224429.
- [35] Millis, A. J., Mueller, R., and Shraiman, B. I (1996), Fermi-liquid-to-polaron crossover. I. General results, *Physical Review B* 54, 5389.
- [36] Millis, A. J., Mueller, R., and Shraiman, B. I (1996), Fermi-liquid-to-polaron crossover. II. Double exchange and the physics of colossal magnetoresistance, *Physical Review B* 54, 5405.
- [37] M. Quijada, J. Cerne, J. R. Simpson, H. D. Drew, K. H. Ahn, A. J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari, and T. Venkatesan (1998), Optical conductivity of manganites: crossover from Jan-Teller small polaron to coherent transport in the ferromagnetic state, *Phys. Rev. B* 58, 16093.
- [38] Satpathy, S., Popovic, Z. S., and Vukajlovic, F. G. (1996), Electronic structure of the perovskite oxides: $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, *Phys. Rev. Lett.* 76, 960-3.

- [39] Dagotto, E., Alvarez, G., Cooper, S. L., Cornelius, A. L., Feiguin, A., Fernandez-Baca, J., Gibbs, D., Hill, J.P., and Hotta, T. (2003), *Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance*, Springer-Verlag, Amsterdam, 2003.
- [40] Kanamori, J. (1960), Crystal distortion in magnetic compounds, *J. Appl. Phys.* 31, 14S-23S.
- [41] Satiawati, L., Majidi, M.A. (2017), Theoretical formulation of optical conductivity of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ exhibiting paramagnetic insulator - ferromagnetic metal transition, *AIP Conference Proceedings* 1862, 030025; <https://doi.org/10.1063/1.4991129>
- [42] Tokura, Y. (2006), Critical features of colossal magnetoresistive manganites, *Reports on Progress in Physics* 69, 797.