

ESTRUTURA ELETRÔNICA DO

COMPOSTO $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

ALEXANDRA MOCELLIN

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

DISSERTAÇÃO

apresentada
para obter

TÍTULO DE MESTRE EM CIÊNCIAS

por

ALEXANDRA MOCELLIN

**ESTRUTURA ELETRÔNICA DO
COMPOSTO $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$**

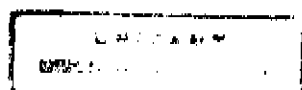
Orientador: **Dr. Miguel Abbate**

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

CAMPINAS - JULHO DE 1996

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO
FINAL DA TESE DE MESTRADO DEFENDIDA
PELA ALUNA ALEXANDRA MOCELLIN E
APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA.

CAMPINAS, 11/9/96 MIGUEL ABBATE



UNIDADE IFGW 1400

N.º CHAMADA:

V. 31664

T. 28477f

C. D | A |

PREÇO R\$ 11,00

DATA 16/09/97

N.º CPO

CM.00100719.2

M

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

M714e Mocellin, Alexandra
Estrutura eletrônica do composto Na0.33V2O5
/ Alexandra Mocellin. -- Campinas, SP : [s.n.] ,
1996.

Orientador: Miguel Abbate.
Dissertação (mestrado) - Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Física
"Gleb Wataghin".

1. Estrutura eletrônica. 2. Pentóxido de
vanádio. 3. Espectroscopia de raio X. I.
Abbate, Miguel. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin".
III. Título.

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
ALEXANDRA MOCELLIN

DATA: 08.07.96

BANCA EXAMINADORA:

MIGUEL ABBATE

- Prof. Dr. MIGUEL ABBATE (Orientador)

Richard Landers

- Prof. Dr. RICHARD LANDERS

Antonio Rubens Brito de Castro

- Prof. Dr. ANTONIO RUBENS BRITO DE CASTRO

Dedico este trabalho à minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Ao Miguel, pela orientação, amizade, apoio, confiança e disponibilidade dedicada para a realização deste trabalho;

À Daniela pelo companheirismo e amizade neste longo tempo que temos seguido juntas, desde a graduação até hoje, pelos parafusos apertados juntos e pelas discussões;

Ao Hélio pela amizade, discussões e apoio;

À toda equipe do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo apoio técnico, paciência, dedicação e amizade;

Ao Prof. Onoda da Universidade Tsukuba pelas amostras;

À equipe do CAMD (Center for Advanced Microstructures and Devices) dos EUA, pelo apoio técnico, em especial ao Eizi Morikawa;

Ao Abner que fez seu estágio de verão quando eu estava começando meu trabalho de tese e me ajudou a desenvolver o controlador de temperatura;

À Maria Ignez, à Márcia e ao Armando que sempre me trataram com muita atenção e paciência para resolver os problemas burocráticos;

À CPG, à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro;

Quero agradecer à todos os meus amigos e colegas, principalmente a D. Chica, que sempre estiveram ao meu lado com sua amizade, e em especial ao Ivan que esteve todo esse tempo junto comigo me dando muito apoio e carinho, tornando a realização deste trabalho muito mais fácil.

RESUMO

Estudou-se a estrutura eletrônica do composto de referência V_2O_5 e do composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$ por meio de espectroscopia de fotoelétrons e de fotoabsorção de raios-x. Os espectros de fotoelétrons do nível V 2p foram analisados em termos de um modelo de cluster que inclui processos de transferência de carga. O objetivo principal deste trabalho foi tentar entender em mais detalhes a origem microscópica das propriedades físicas do composto dopado. Em particular, determinou-se a importância relativa da transferência de carga ligante-metal e metal-metal nos processos de blindagem.

Os espectros de fotoelétrons do nível V 2p destes compostos apresentam um pico principal e picos satélites a maiores energias de ligação. Este desdobramento aparece como consequência da blindagem do potencial criado pelo buraco interno. No caso do composto de referência, V_2O_5 , a blindagem é devido à processos de transferência de carga do tipo ligante-metal. Já no caso do composto dopado, $Na_{0.33}V_2O_5$, aparece um processo de transferência de carga adicional do tipo metal-metal. O espectro do $Na_{0.33}V_2O_5$ tomado à 80 K mostra uma diminuição nos processos de transferência de carga metal-metal devido à localização dos elétrons nos pares $V^{4+}-V^{4+}$.

Os espectros de absorção do nível O 1s refletem através da hibridização O 2p-V 3d os estados vazios nas bandas t_{2g} e e_g do vanádio. A largura da banda e_g no composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$ é maior que no composto de referência V_2O_5 . Este alargamento é atribuído a um aumento nas interações V 3d-O 2p devido a uma diminuição nas distâncias V-O. O espectro do $Na_{0.33}V_2O_5$ tomado à 80 K mostra um estreitamento da banda e_g à baixa temperatura devido à distorção cristalográfica causada pela formação dos pares $V^{4+}-V^{4+}$. Os efeitos nas bandas t_{2g} são muito menores porque estes orbitais não apontam na direção dos ligantes.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Introdução.....	1
CAPÍTULO 2: PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS DE VANÁDIO.....	3
2.1 - Propriedades dos Óxidos de Vanádio.....	3
Estrutura Cristalina.....	3
Estrutura Eletrônica.....	6
Referências.....	10
CAPÍTULO 3: ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS COMPOSTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	11
3.1 - Modelo de Zaanen- Sawatzky- Allen.....	11
3.2 - Campo Cristalino.....	14
3.3 - Configurações $3d^0$ e $3d^1$	16
3.4 - Modelo de Cluster.....	18
O Estado Fundamental do V_2O_5 no Modelo de Cluster.....	21
Referências.....	25
CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA.....	26
4.1 - Interação da Radiação com a Matéria.....	26
Teoria de Perturbação dependente do Tempo e a Regra de Ouro de Fermi.....	26
O Campo de Radiação Clássico.....	29
Aproximação de Dipolo Elétrico.....	31
4.2 - Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X.....	32
4.3 - Espectroscopia de Absorção de Raios X.....	34
Referências.....	37
CAPÍTULO 5: DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	38
5.1 - Controlador de Temperatura.....	38
5.2 - Espectroscopia de Fotoemissão de Raios X.....	42
5.3 - Espectroscopia de Absorção de Raios X.....	45
Referências.....	46

CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
6.1 - Análise dos Espectros de Fotoelétrons de Raios X.....	47
6.2 - Análise dos Espectros de Absorção de Raios X.....	59
Referências.....	66
CAPÍTULO 7: RESUMO E CONCLUSÕES.....	68
7.1 - Fotoemissão.....	68
Fotoabsorção.....	68
Perspectivas.....	69
APÊNDICE 1: CÁLCULO DO MODELO DE CLUSTER PARA O V_2O_5	70
APÊNDICE 2: CÁLCULO DO MODELO DE CLUSTER PARA O $Na_{0.33}V_2O_5$	74

INTRODUÇÃO

Neste trabalho apresenta-se um estudo comparativo da estrutura eletrônica do composto de referência V_2O_5 e do composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$. As técnicas experimentais utilizadas neste estudo foram espectroscopia de fotoelétrons e de fotoabsorção de raios x. Os espectros de fotoelétrons do nível V 2p foram analisados em termos de um modelo de cluster que inclui processos de transferência de carga. O motivo principal deste trabalho foi tentar entender em mais detalhe a origem microscópica das interessantes propriedades físicas do composto dopado. Em particular, determinou-se a importância relativa da transferência de carga ligante-metal e metal-metal nos processos de blindagem do buraco interno.

Há mais de trinta anos foi descoberto que em alguns casos, óxidos de vanádio dopados com uma pequena quantidade de metal tornam-se bons condutores. Desde então, o interesse nas propriedades elétricas e magnéticas destes materiais têm estimulado muitas pesquisas. Por exemplo, medidas da condutividade de um monocristal de β - $Na_{0.33}V_2O_5$ têm revelado que ele é um condutor quase unidimensional. Esta alta condutividade ao longo de uma direção é devido à formação de túneis paralelos ao eixo b do cristal. Os átomos de sódio ficam inseridos nestes túneis e doam seu elétron de valência para os cátions de vanádio. A energia de ativação deste composto sofre um incremento para temperaturas abaixo de 150 K devido à formação de pares $V^{4+}-V^{4+}$.

As técnicas de espectroscopia de fotoelétrons e de fotoabsorção de raios x fornecem informação direta sobre a estrutura eletrônica dos materiais. Por exemplo, os satélites nos espectros de fotoelétrons do nível V 2p fornecem informações sobre os processos de transferência de carga. Entretanto, os espectros de fotoabsorção do nível O 1s fornecem informação direta sobre os estados eletrônicos vazios na banda de condução. O tipo de informação fornecida pelas técnicas espectroscópicas é muito útil e nem sempre podem ser obtidas por outros métodos. A utilidade dos espectros obtidos

experimentalmente aumenta consideravelmente quando são comparados com cálculos baseados em modelos teóricos.

No Capítulo 2 apresenta-se uma revisão bibliográfica da estrutura cristalina e as propriedades físicas dos compostos estudados neste trabalho. No Capítulo 3 apresenta-se os modelos utilizados para explicar a estrutura eletrônica dos compostos de metais de transição. Explica-se também neste capítulo o efeito do campo cristalino sobre os orbitais $V 3d$ e a mistura de configurações devido à hibridização $V 3d-O 2p$. No Capítulo 4 apresenta-se a teoria que descreve a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Descreve-se também neste capítulo o fundamento físico das técnicas de espectroscopia de fotoelétrons e fotoabsorção de raios x. No Capítulo 5 descreve-se o controlador de temperatura utilizado para fazer as medidas em função da temperatura assim como os equipamentos utilizados nas medidas de fotoemissão e fotoabsorção. No Capítulo 6 mostra-se e discute-se os resultados obtidos na amostra de referência e na amostra dopada, tanto à temperatura ambiente quanto à temperatura de nitrogênio líquido. Finalmente, no Capítulo 7 apresenta-se as principais conclusões obtidas na análise dos espectros experimentais.

CAPÍTULO 2

PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS DE VANÁDIO

Estrutura cristalina

O composto de referência V_2O_5 tem uma estrutura ortorômbica com parâmetros de rede dados por:^(2,2,2,3)

$$a = 11.5 \text{ \AA}$$

$$b = 3.56 \text{ \AA}$$

$$c = 4.37 \text{ \AA}$$

Quando^(2,4) compostos inorgânicos são dopados com impurezas podem ocorrer várias coisas. As impurezas podem substituir um íon de tamanho similar ou podem recheiar sítios intersticiais. Por outro lado, o composto pode cristalizar-se numa nova fase para acomodar as impurezas. Isto é o que acontece quando o pentóxido de vanádio é dopado com sódio originando $Na_{0.33}V_2O_5$. Neste caso, a nova estrutura cristalina tem túneis onde os átomos de sódio ficam inseridos. A orientação destes túneis é paralela ao eixo b da estrutura cristalina do composto dopado.

O composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$ tem uma estrutura monoclinica com parâmetros de rede dados por:^(2,4)

$$a = 10.08 \text{ \AA}$$

$$b = 3.61 \text{ \AA}$$

$$c = 15.44 \text{ \AA}$$

$$\beta = 109.6^\circ$$

Tanto no V_2O_5 quanto no $Na_{0.33}V_2O_5$ os íons de vanádio estão ligados com seis oxigênios dispostos nos vértices de um octaedro distorcido. Estes octaedros distorcidos formam os blocos fundamentais da estrutura cristalina nestes compostos. A Figura 2.1

mostra um destes octaedros distorcidos no caso do composto V_2O_5 . O esquema mostra que há cinco oxigênios formando ligações fortes com o vanádio (linhas sólidas). O sexto oxigênio forma uma ligação muito mais fraca e, conseqüentemente, fica bem mais afastado (linha pontilhada).

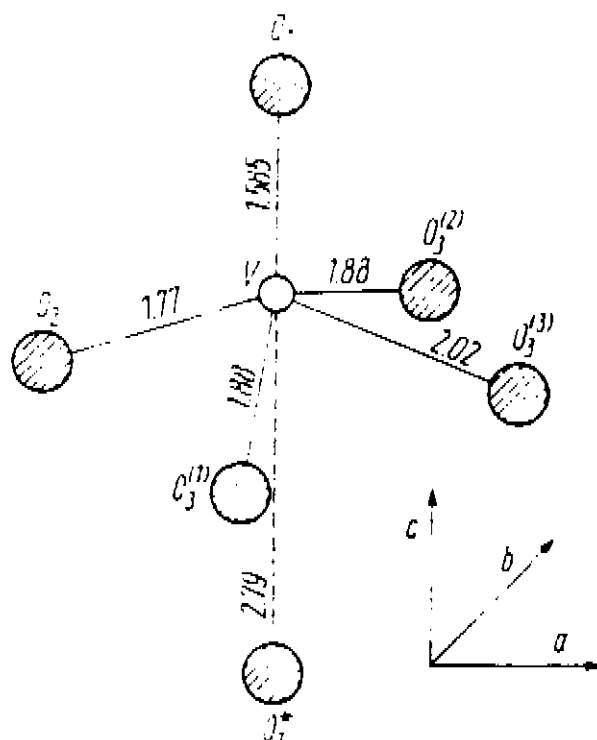


Figura 2.1: Bloco principal da estrutura cristalina em V_2O_5 .^(2.2)

Na Tabela 2.1 estão as distâncias interatômicas entre o vanádio e os oxigênios para os dois compostos. No composto de referência V_2O_5 as cinco distâncias curtas V-O variam de 1.58 a 2.02 Å, enquanto que a distância comprida é 2.79 Å. O composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$ apresenta três sítios inequivalentes para o vanádio chamados V_1 , V_2 e V_3 . As distâncias curtas V-O nos três sítios são comparáveis às distâncias do composto de referência. As distâncias compridas V-O no composto dopado são 2.32, 2.34 e 2.68 Å para os sítios V_1 , V_2 , e V_3 , respectivamente. Isto significa que as interações entre o vanádio e o sexto oxigênio são maiores no caso do composto dopado.

V_2O_5				$Na_{0.33}V_2O_5$			
V-O ₁	1.58	V ₁ -O ₄	1.56	V ₂ -O ₆	1.58	V ₃ -O ₈	1.56
V-O ₁ [*]	2.79	V ₁ -O ₂	2.32	V ₂ -O ₂	2.34	V ₃ -O ₆	2.68
V-O ₂	1.77	V ₁ -O ₅	1.95	V ₂ -O ₁	1.80	V ₃ -O ₅	1.78
V-O ₃ ⁽¹⁾	1.88	V ₁ -O ₂	1.89	V ₂ -O ₃	1.89	V ₃ -O ₇	1.91
V-O ₃ ⁽²⁾	1.88	V ₁ -O ₂	1.89	V ₂ -O ₃	1.89	V ₃ -O ₇	1.91
V-O ₃ ⁽³⁾	2.02	V ₁ -O ₃	2.01	V ₂ -O ₅	2.16	V ₃ -O ₇	1.91

Tabela 2.1: Distâncias interatômicas V-O nos compostos V_2O_5 e $Na_{0.33}V_2O_5$.

A Figura 2.2 mostra a estrutura cristalina do composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$ determinada por Wadsley^(2,4). As linhas sólidas mostram as ligações fortes entre os átomos de vanádio e os átomos de oxigênio. As linhas pontilhadas representam as ligações fracas entre o V_3 e o sexto átomo de oxigênio. No entanto, as ligações entre os átomos de sódio e seus ligantes não são mostradas.

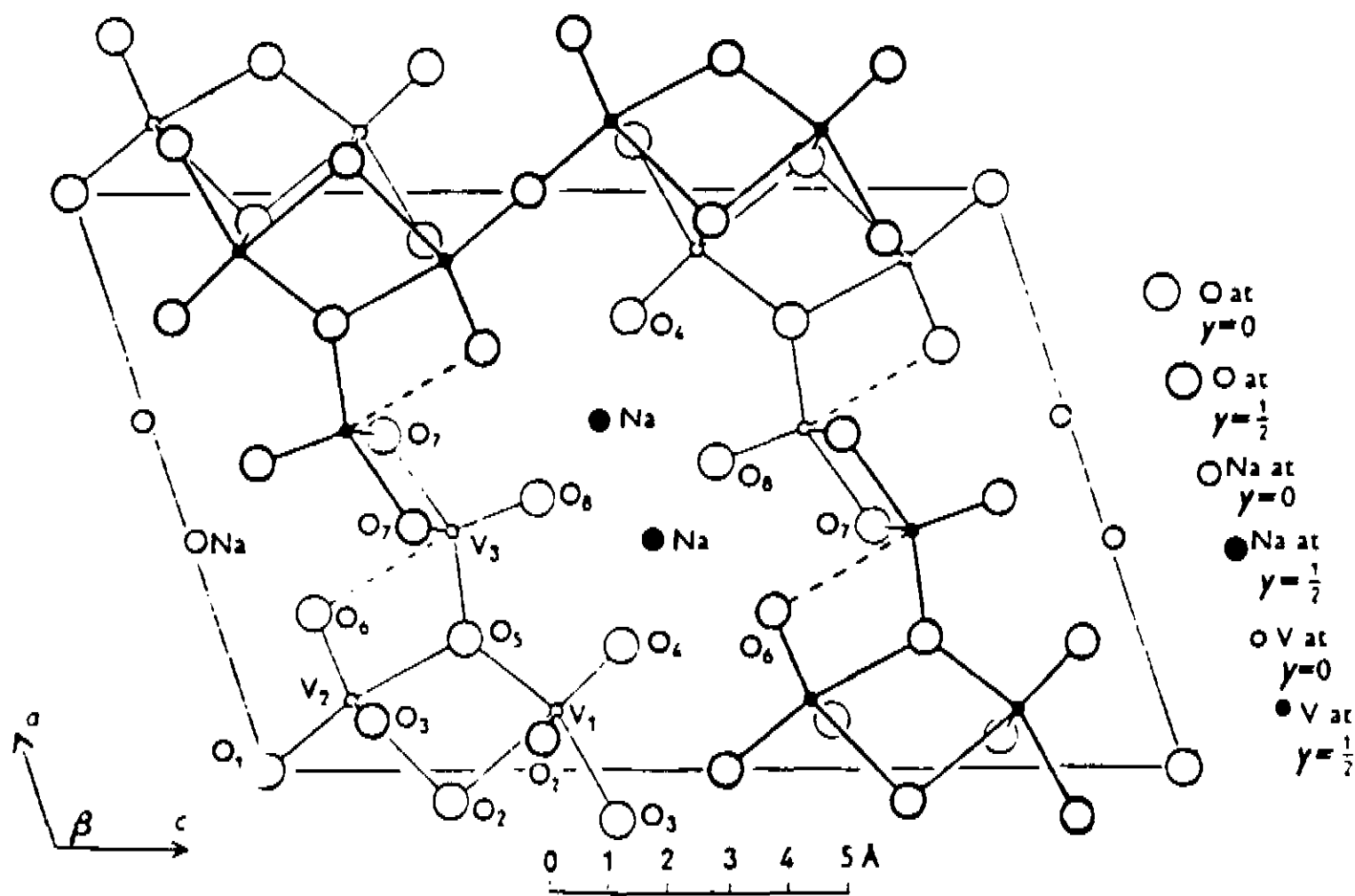


Fig. 2.2 : Estrutura cristalina do composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$ projetada no plano (010).

A Figura 2.3 mostra a estrutura cristalina do composto dopado projetada no plano (001). Os octaedros compartilham um dos lados formando cadeias em zigzag ao

longo do eixo b ^(2.6). Estas cadeias são ligadas pelos vértices dos octaedros através de átomos de oxigênio. O plano das cadeias é aproximadamente paralelo ao plano (001) tal que a estrutura como um todo forma túneis. Os átomos de sódio estão localizados nestes túneis e cada um tem oito vizinhos mais próximos.

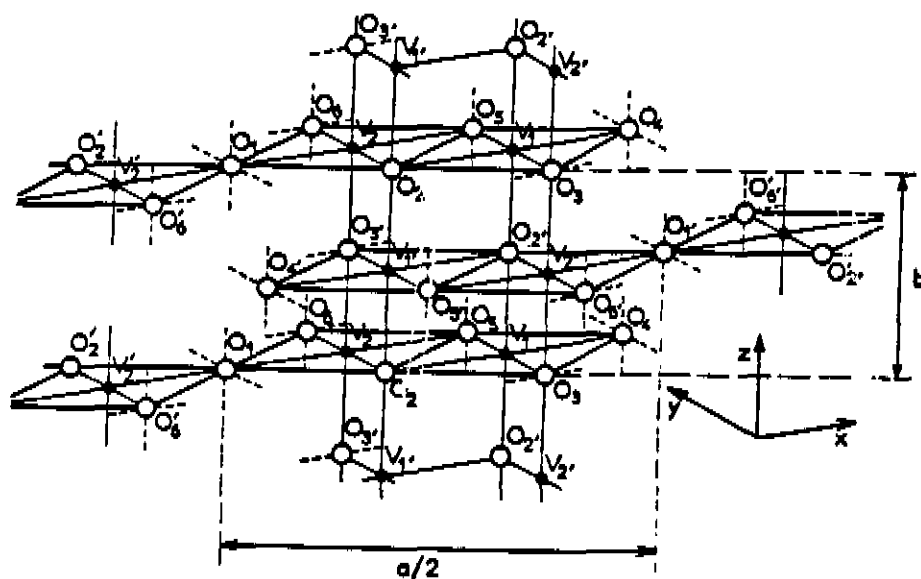


Fig. 2.3 : Representação da cadeia de sítios octaédricos paralelas ao eixo b .^(2.6)

Estrutura Eletrônica

O composto de referência V_2O_5 é um material isolante e diamagnético^(2.1). A configuração eletrônica do vanádio neste composto é do tipo $3d^0$ que corresponde a íons V^{5+} . A banda de valência está formada basicamente por orbitais O 2p, enquanto que a banda de condução está formada principalmente por orbitais V 3d. O gap de energia entre a banda de valência e a banda de condução é de aproximadamente 2.3 eV.

O composto dopado com sódio, $Na_{0.33}V_2O_5$, é um material semicondutor e paramagnético^(2.5). Neste composto, os átomos de sódio doam seu elétron mais externo para os átomos de vanádio. A fórmula química mostra que o composto tem um átomo de sódio para cada seis átomos de vanádio. Isto significa que existem cinco sítios com uma configuração $3d^0$ (V^{5+}) e um sítio com uma configuração $3d^1$ (V^{4+}).

Devido à estrutura cristalina o composto dopado apresenta uma grande anisotropia na sua resistividade. A resistividade paralela e perpendicular ao eixo b medida à temperatura ambiente neste composto é:^(2.7)

$$\rho_b = 4.6 \cdot 10^{-2} \Omega.\text{cm}$$

$$\rho_{ac} = 29 \Omega.\text{cm}$$

Esta anisotropia na resistividade indica que $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ é um semicondutor quase unidimensional.

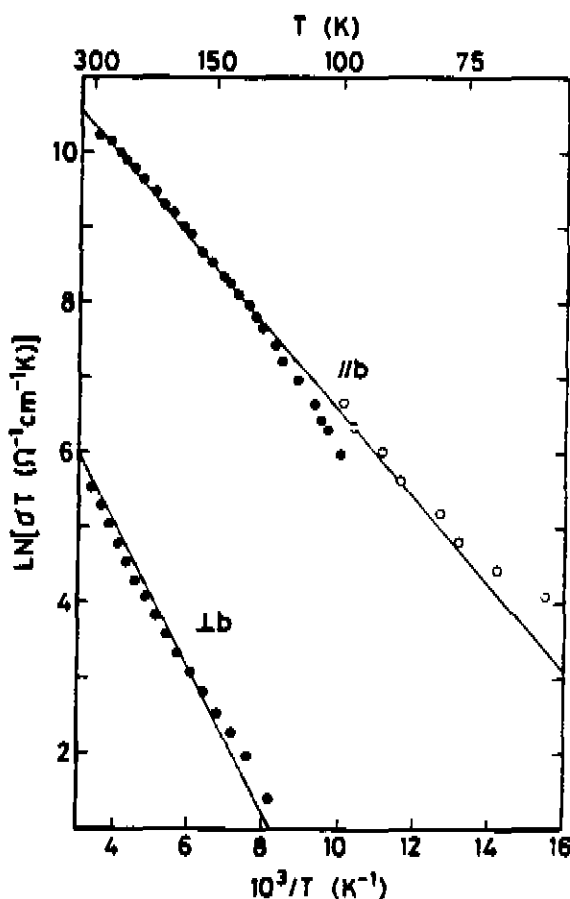


Fig. 2.5 : Gráfico do logaritmo da condutividade paralela e perpendicular ao eixo b em função do inverso da temperatura.^(2.8) Os círculos fechados e abertos são resultados da condutividade dc e de microondas.

Além da anisotropia, a condutividade elétrica requer uma energia de ativação devido à formação de pólarons. A formação do polaron deve-se à relaxação da rede cristalina no sítio ocupado pelo elétron. Esta deformação da rede cristalina aprisiona o elétron, diminuindo sua energia e sua mobilidade. Portanto, o elétron requer uma energia de ativação finita ϵ_a para se mover que, neste caso, é aproximadamente 0.05 eV.

Na figura 2.5^(2.8) está graficado o logaritmo da condutividade paralela e perpendicular ao eixo b em função do inverso da temperatura. A condutividade paralela ao eixo b é maior que a perpendicular e as duas diminuem com a temperatura. A origem da anisotropia são as cadeias ao longo do eixo b. A energia de ativação no composto dopado sofre uma mudança para temperaturas em torno de 150 K^(2.9). A energia de ativação paralela acima de 150 K é $\epsilon_a = 0.049$ eV e abaixo de 150 K é $\epsilon_a = 0.067$ eV. Este aumento na energia de ativação é devido a uma localização dos pólarons a baixas temperaturas.

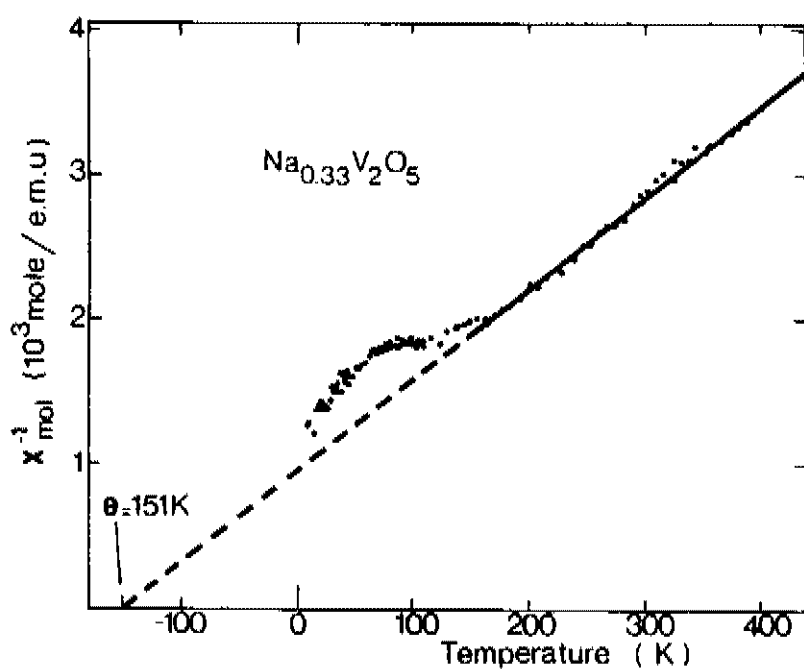


Fig. 2.6 - O inverso da susceptibilidade de $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ em função da temperatura. A linha reta é um fit da lei de Curie-Weiss para os dados acima de 150 K.^(2.10)

Na Figura 2.6^(2.10) está graficado o inverso da susceptibilidade do composto dopado em função da temperatura. A susceptibilidade do $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ tem um comportamento do tipo Curie Weiss a temperaturas acima de 150 K:

$$\chi \propto \frac{C}{T + \theta} \quad [2.1]$$

O valor da constante de Curie C corresponde a uma densidade de spins $\frac{1}{2}$ igual a densidade do sódio. Isto está de acordo com uma completa transferência dos elétrons do sódio para os orbitais do vanádio. Abaixo de 150 K a susceptibilidade mostra uma diminuição que reflete um ordenamento do tipo antiferromagnético.

Medidas de difração de raios x^(2.16) mostram que o período da estrutura abaixo de 150 K dobra ao longo do eixo b . Estudos de ressonância magnética nuclear (NMR)^(2.11 a 2.14) e eletrônica (EPR)^(2.8, 2.15) refletem também uma transição de fase estrutural em torno de 150 K. O aumento no período da estrutura cristalina é devido à formação de pares $V^{4+}-V^{4+}$ nas cadeias lineares do composto dopado. A localização dos pólarons nos pares $V^{4+}-V^{4+}$ explica o aumento da energia de ativação a baixas temperaturas.

Referências:

- (2.1) - B.K. Chakraverty and M.J. Sienko. *Physical Review B*, 17, (10): 3781, 1978.
- (2.2) - L. Fiermans, P. Clauws, W. Lambrecht, L. Vandenbroucke, and J. Vennik. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 59, 485, 1980.
- (2.3) - H.G. Bachmann, F.R. Ahmedand and W.H. Barnes. *Zeitschrift für kristallographie*, 115, 110 - 131, 1961.
- (2.4) - A.D. Wadsley. *Acta Cryst.*, 8, 695, 1955.
- (2.5) - R.H. Wallis, N. Sol and A. Zylbersztejn. *Solid State Communication*, 23, 539-545, 1977.
- (2.6) - J.B. Goodenough. *Journal of Solid State Chemistry*, 1, 349-358, 1970.
- (2.7) - R.P. Ozerov. *Soviet Phys. Cryst.*, 2, 219, 1957.
- (2.8) - M. Onoda and H. Nagasawa. *Journal of the Physical Society of Japan*, 52, (6): 2231-2237, 1983.
- (2.9) - J.H. Perlstein and J. Sienko. *The Journal of Chemical Physics*, 48, (1): 174, 1961.
- (2.10) - A. Friederich, D. Kaplan, N. Sol and R.H. Wallis. *Le Journal de Physique-Lettres*, 39, L-343, 1978.
- (2.11) - K. Maruyama and H. Nagasawa. *J. Phys. Soc. Japan*, 48, (6): 2159, 1980.
- (2.12) - T. Erata, T. Takarashi and H. Nagasawa. *Solid State Communications*, 39, 312-324, 1981.
- (2.13) - M. Onoda, T. Takahashi and H. Nagasawa. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 109, 793, 1982.
- (2.14) - M. Onoda, T. Takahashi and H. Nagasawa. *J. Phys. Soc. Japan*, 51, (12): 3868-3875, 1982.
- (2.15) - T. Takahashi and H. Nagasawa. *Solid State Communications*, 39, 1125-1128, 1981.
- (2.16) - Y. Kanai, S. Kagoshima and H. Nagasawa. *J. Phys. Soc. Japan*, 31, (3): 697-698, 1982.

ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS COMPOSTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os compostos de metais de transição exibem uma grande variedade de propriedades elétricas e magnéticas^(3.3). Do ponto de vista elétrico os compostos podem ser isolantes (TiO_2), ferroelétricos (BaTiO_3), semicondutores (Cu_2O), metais (CrO_2) e até supercondutores ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$). Do ponto de vista magnético os compostos podem ser diamagnéticos (TiO_2), paramagnéticos (VO_2), antiferromagnéticos (MnO), ferrimagnéticos ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e ferromagnéticos (CrO_2). Além disso, as propriedades destes compostos podem ser ajustadas por meio de substituições químicas ou variando-se a temperatura. A razão para esta grande variedade de propriedades é a sensibilidade da estrutura eletrônica nos detalhes da estrutura cristalina, da composição química e da estequiometria.

3.1 - MODELO DE ZAAZEN-SAWATZKY-ALLEN

O modelo de Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA)^(3.1) é o mais utilizado na interpretação dos compostos de metais de transição $3d$ ^(3.2,3.3). Este modelo é capaz de explicar a natureza metálica ou isolante destes compostos. Os parâmetros mais importantes do modelo são a energia de transferência de carga (Δ), a energia de correlação d-d (U), a mistura covalente entre o metal e o ligante (T), e a largura das bandas $3d$ do metal (w) e $2p$ do ligante (W). A idéia básica é que a estrutura eletrônica de um óxido de metal $3d$ é dominada pelos efeitos de correlação dos elétrons $3d$. Os elétrons $3d$ são considerados como estados de impurezas localizados misturados com a banda de valência (formada pelos estados $2p$ do oxigênio) e a banda de condução (formada pelos estados $4sp$ do metal).

No modelo de ZSA o estado fundamental é escrito como uma combinação de configurações do tipo $3d^n + 3d^{n+1}\underline{L} + \dots$. Neste caso, $3d^n$ corresponde à configuração do

CAPÍTULO 3

ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS COMPOSTOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os compostos de metais de transição exibem uma grande variedade de propriedades elétricas e magnéticas^(3.3). Do ponto de vista elétrico os compostos podem ser isolantes (TiO_2), ferroelétricos (BaTiO_3), semicondutores (Cu_2O), metais (CrO_2) e até supercondutores ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$). Do ponto de vista magnético os compostos podem ser diamagnéticos (TiO_2), paramagnéticos (VO_2), antiferromagnéticos (MnO), ferrimagnéticos ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e ferromagnéticos (CrO_2). Além disso, as propriedades destes compostos podem ser ajustadas por meio de substituições químicas ou variando-se a temperatura. A razão para esta grande variedade de propriedades é a sensibilidade da estrutura eletrônica nos detalhes da estrutura cristalina, da composição química e da estequiometria.

3.1 - MODELO DE ZAAZEN-SAWATZKY-ALLEN

O modelo de Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA)^(3.1) é o mais utilizado na interpretação dos compostos de metais de transição $3d$ ^(3.2,3.3). Este modelo é capaz de explicar a natureza metálica ou isolante destes compostos. Os parâmetros mais importantes do modelo são a energia de transferência de carga (Δ), a energia de correlação d-d (U), a mistura covalente entre o metal e o ligante (T), e a largura das bandas $3d$ do metal (w) e $2p$ do ligante (W). A idéia básica é que a estrutura eletrônica de um óxido de metal $3d$ é dominada pelos efeitos de correlação dos elétrons $3d$. Os elétrons $3d$ são considerados como estados de impurezas localizados misturados com a banda de valência (formada pelos estados $2p$ do oxigênio) e a banda de condução (formada pelos estados $4sp$ do metal).

No modelo de ZSA o estado fundamental é escrito como uma combinação de configurações do tipo $3d^n + 3d^{n+1}\underline{L} + \dots$. Neste caso, $3d^n$ corresponde à configuração do

metal e \underline{L} corresponde a um buraco na banda do ligante. Uma configuração do tipo $3d^{n+1}\underline{L}$ reflete uma transferência de carga do ligante ao metal. A mistura da configuração $3d^{n+1}\underline{L}$ deve-se ao carácter parcialmente covalente destes compostos.

Na Figura 3.1 estão representados esquematicamente os processos de transferência de carga num composto de metal de transição. Os íons do metal de transição (círculos sólidos) têm uma configuração do tipo $3d^n$ e os ânions (círculos abertos) têm suas camadas fechadas.

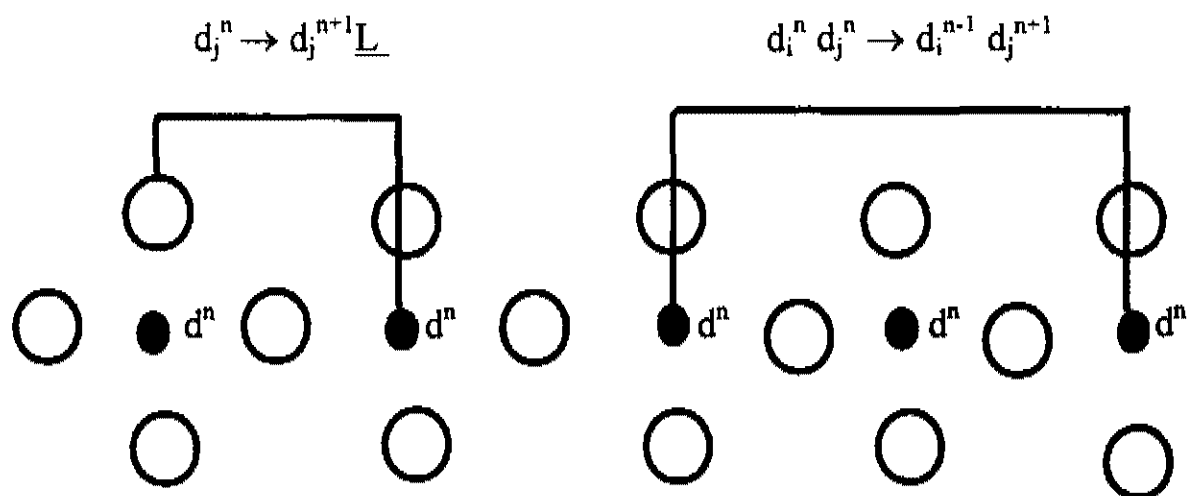


Fig. 3.1 : Representação esquemática das flutuações de carga mais importantes num composto de metal de transição.

De acordo com cálculos de estrutura de bandas, as bandas $4sp$ do metal estão localizadas a maiores energias e são desconsideradas neste modelo. Numa primeira aproximação a hibridização entre o metal de transição e os ligantes também é negligenciada. As energias necessárias para gerar estas flutuações de carga são:

- A flutuação metal-metal custa uma energia U definida como:

$$U = E(3d^{n+1}) + E(3d^{n-1}) - 2E(3d^n) \quad [3.1]$$

- A flutuação ligante-metal custa uma energia Δ definida como:

$$\Delta = E(3d^{n+1}\underline{L}) - E(3d^n) \quad [3.2]$$

Neste modelo o composto será isolante se:

$$U > w \quad \text{e} \quad \Delta > \frac{W + w}{2} \quad [3.3]$$

Nestes casos, se $U < \Delta$ o gap de energia é dado por U e o sistema está no regime de Mott-Hubbard. Por outro lado, se $U > \Delta$ o gap de energia é proporcional a Δ e o sistema está no regime de transferência de carga.

A Figura 3.2 mostra esquematicamente as características dos compostos nos diferentes regimes: Se U ou Δ forem maiores do que as larguras das bandas o composto será um isolante. Os óxidos serão isolantes de transferência de carga se $U > \Delta$, isolantes de Mott-Hubbard se $U < \Delta$, e isolantes intermediários se $U \approx \Delta$.

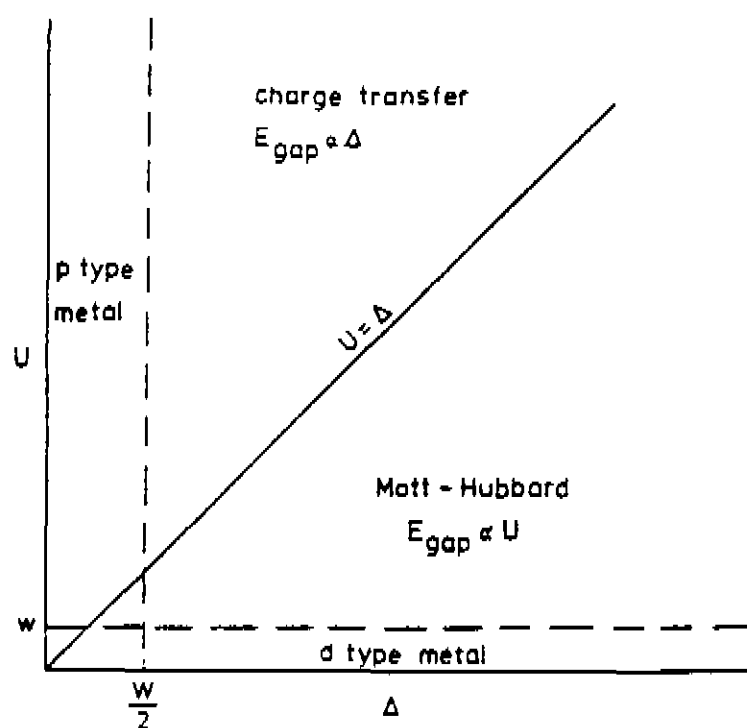


Fig. 3.2 : Diagrama de fase mostrando os tipos de estados isolante e metálico em compostos de metais de transição.

3.2 - CAMPO CRISTALINO

O efeito do campo cristalino é quebrar a degenerescência dos orbitais 3d em função da distribuição dos átomos ligantes ao redor do íon central. A forma dos orbitais 3d dos metais de transição, $d_{x^2-y^2}$, d_z^2 , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , está representada na Figura 3.3. ^(3.4.3.5)

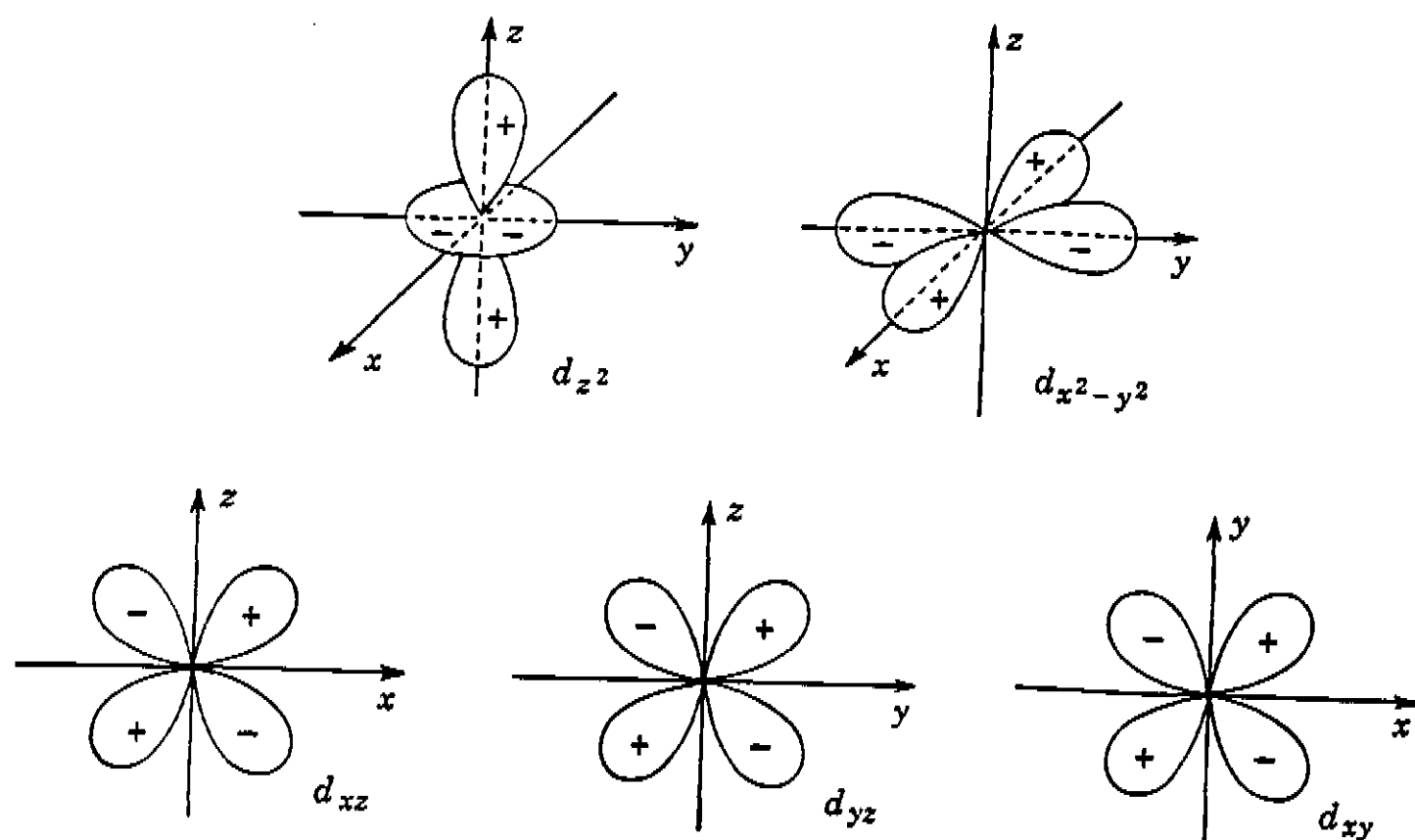


Fig. 3.3: Representação esquemática da forma dos orbitais 3d dos metais de transição.

O efeito dos átomos ligantes é representado por seis cargas negativas nos vértices de um octaedro regular. Estas cargas estão posicionadas nos eixos do sistema de coordenadas Cartesianas com o metal na origem. As cargas negativas repelem mais os elétrons nos orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ (que apontam aos ligantes) que os elétrons nos orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} (que apontam entre os ligantes). Conseqüentemente, os elétrons nos orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ têm uma energia maior que os elétrons nos orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} . No caso particular de simetria octaédrica, os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ são chamados orbitais e_g enquanto que os orbitais d_{xy} , d_{yz} e d_{xz} são chamados t_{2g} . A diferença de energias entre os orbitais t_{2g} e e_g devido ao campo cristalino é chamada $10Dq$.

3.3 - CONFIGURAÇÕES $3d^0$ E $3d^1$

No composto de referência V_2O_5 os átomos de vanádio estão numa distribuição octaédrica de ligantes. Nesta distribuição o vanádio é o átomo central e os seis oxigênios estão dispostos ao redor formando um octaedro. Numa aproximação atômica, o vanádio tem a configuração $4s^23d^3$ e o oxigênio tem a configuração $2s^22p^4$. Numa aproximação iônica, o vanádio no composto V_2O_5 cede seus 5 elétrons de valência aos oxigênios. Neste caso, o vanádio fica numa configuração $3d^0$ (cátions V^{5+}) e os oxigênios ficam numa configuração $2p^6$ (ânions O^{2-}).

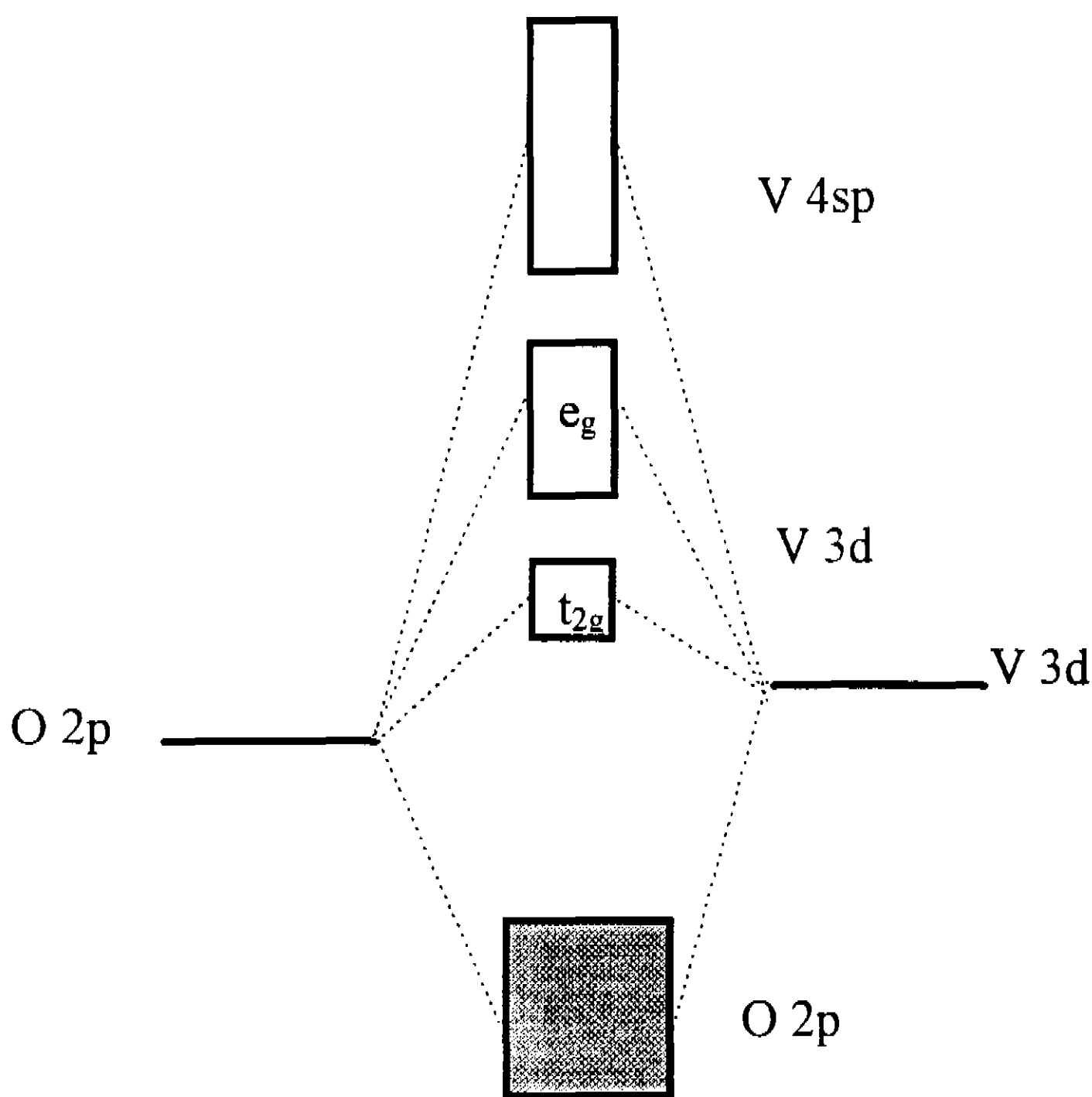


Fig. 3.5 - Diagrama de energias no V_2O_5 baseado na descrição de orbitais moleculares.

O composto de referência V_2O_5 tem uma configuração eletrônica $3d^0$ com bandas completamente cheias ou completamente vazias. A Figura 3.5 mostra um diagrama de energias simplificado de um composto $3d^0$ baseado em orbitais moleculares. A banda vazia $3d$ do metal está situada entre a banda cheia $2p$ do oxigênio e a banda vazia $4sp$ do

metal. A banda 3d é separada em duas sub-bandas, t_{2g} e e_g , pelo efeito do campo cristalino. A sub-banda t_{2g} é consideravelmente mais estreita do que a sub-banda e_g , devido às menores interações. Na realidade as bandas estão misturadas pela hibridização entre os estados 3d do metal e 2p do ligante.

Os espectros de fotoemissão de raios x caracterizam a densidade de estados ocupados do material analisado. Então, numa medida da banda de valência por meio de fotoemissão espera-se ver a forma da banda O 2p esquematizada na Figura 3.6. Entretanto, os espectros de fotoabsorção de raios x dão informação sobre os estados desocupados do material. Neste caso, o espectro terá uma forma semelhante à banda V 3d e V 4sp esquematizada também na Figura 3.6.

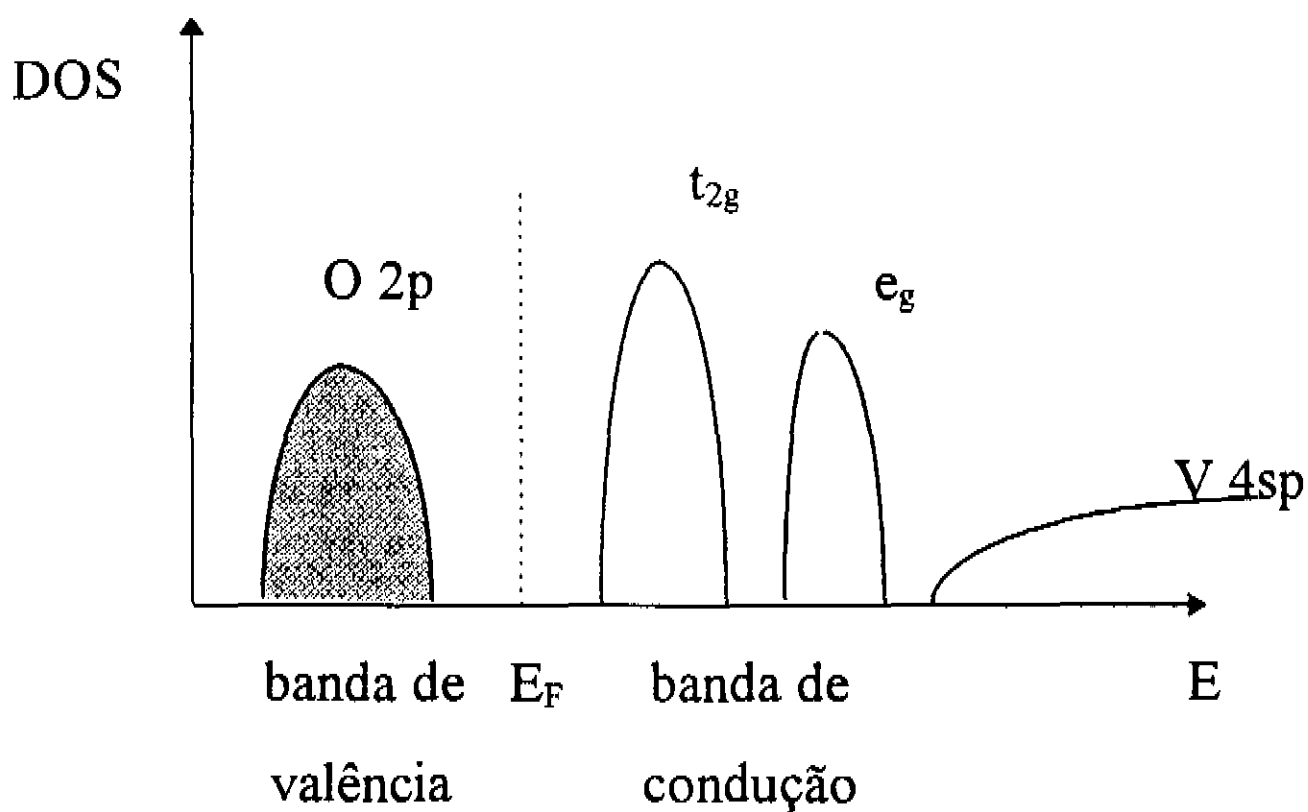


Fig. 3.6: Esquema da densidade de estados do V_2O_5 .

No composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$, os átomos de sódio doam seu elétron de valência aos átomos de vanádio. Neste caso, um sítio de vanádio tem uma configuração $3d^1$ (V^{4+}) e os cinco sítios restantes ficam com uma configuração $3d^0$ (V^{5+}). O que muda agora é que a banda 3d do vanádio não está mais vazia, alterando ligeiramente a forma dos espectros.

3.4 - MODELO DE CLUSTER

O modelo de cluster é o modelo teórico usado para descrever os espectros de fotoemissão dos compostos de metais de transição. Este modelo permite estimar o valor dos parâmetros U , Δ e T que determinarão a estrutura eletrônica destes compostos.

Este modelo surge a partir do cristal periódico quando se desconsidera algumas das interações. Um cristal periódico, como aquele ilustrado na Figura 3.7, consiste de átomos de metais de transição e átomos de ligantes distribuídos periodicamente na rede. Os parâmetros envolvidos são: E_d - a energia de um elétron no orbital d, E_p - a energia de um elétron no orbital p, integrais de transferência que dão a hibridização dos orbitais pd, dd e pp, e U a energia de repulsão eletrostática d-d. Este cristal é descrito pelo Modelo de Anderson periódico.

E_d - energia do orbital d

E_p - energia do orbital p

pd
pp
dd

} integrais de transferência

U - energia de repulsão eletrostática d-d

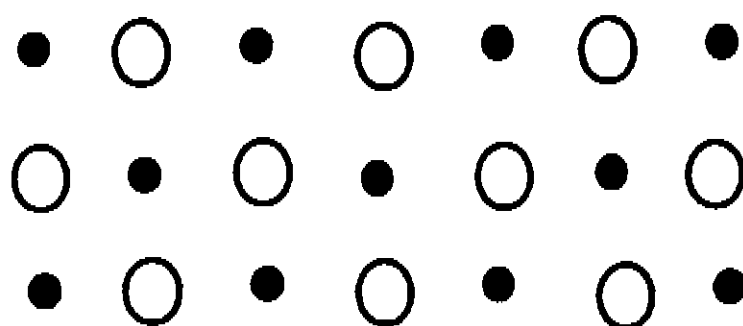


Fig. 3.7 - Distribuição periódica dos átomos de metal de transição e dos átomos do ligante na rede cristalina.

A primeira simplificação a ser feita é considerar os átomos do metal de transição como uma impureza no cristal, como pode ser visto na Figura 3.8. Com esta simplificação a interação direta entre os orbitais dd é suprimida, restando somente E_d , E_p , pd, pp e U. Este cristal com a impureza é descrito pelo Modelo de Impureza de Anderson e somente a largura da banda de valência do ânion é incluída.

- E_d - energia do orbital d
- E_p - energia do orbital p
- pd — integrais de transferência
- pp /
- U- energia de repulsão eletrostática d-d

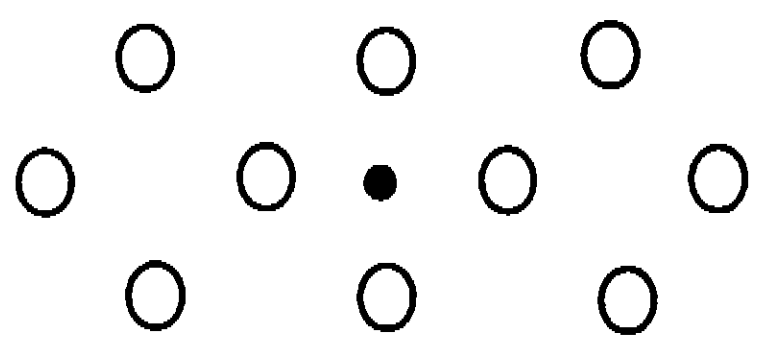


Fig. 3.8 - Representação do cristal com o metal de transição como uma impureza na rede cristalina dos átomos do ligante.

No limite de largura de banda zero, ou se o gap de energia é grande, o modelo de impureza de Anderson converge para o modelo de cluster. Para se chegar ao modelo de cluster é preciso ainda retirar os átomos dos ligantes, deixando somente os mais próximos ao metal de transição, conforme mostrado na Figura 3.9. Com isso a interação dos orbitais pp é desconsiderada, ficando somente os seguintes parâmetros: E_d , E_p , pd e U.

- E_d - energia do orbital d
 - E_p - energia do orbital p
 - pd - integrais de transferência
- $\Delta = E_p - E_d$

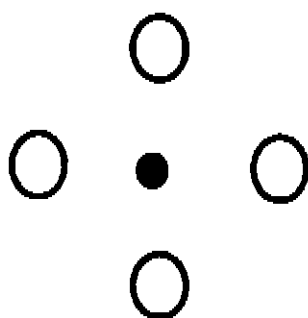


Fig. 3.9- Representação de um cluster com um átomo do metal de transição cercado pelos átomos do ligante mais próximos.

As energias E_d e E_p são agrupadas no parâmetro $\Delta = E_p - E_d$, que é a energia necessária para transferir um elétron de um orbital p para um orbital d. Δ é diretamente relacionado com a eletronegatividade do átomo ligante e com o potencial de Madelung^(3.3). A dependência de Δ com a eletronegatividade do ânion pode ser constatada na Tabela 3.1, que mostra os valores de Δ para compostos de Ni com diferentes ligantes, F, Cl, Br e I. Os valores da energia de transferência Δ são bem maiores para F, que é o mais eletronegativo, que para os outros ligantes.

COMPOSTO	Δ (eV)
NiF ₂	6.5
NiCl ₂	3.6
NiBr ₂	2.6
NiI ₂	1.5

Tabela 3.1 - Variação do parâmetro Δ com a eletronegatividade do ânion nos compostos de Ni.^(3.3)

O comportamento da energia de repulsão Coulombiana U entre os elétrons d dentro de um mesmo átomo é regido pelo número de elétrons: quanto maior o número de elétrons d maior a repulsão Coulombiana. Este comportamento pode ser observado na tabela 3.2, que mostra o valor de U para vários compostos, do Mn ao Cu, que têm o

mesmo ligante. Na série Mn ao Cu o número de elétrons d aumenta e consequentemente U aumenta. Além disso, o valor de Δ diminui porque a energia do orbital d do metal vai aumentando. Em geral, o decréscimo do número atômico dos elementos de metal de transição faz com que Δ seja aumentado e U seja diminuído.^(3.6,3.7)

COMPOSTO	U (eV)	Δ (eV)
MnF ₂	3.2	9.0
FeF ₂	3.9	9.3
CoF ₂	4.5	8.6
NiF ₂	5.0	6.5
CuF ₂	6.3	4.1

Tabela 3.2 - Variação dos parâmetros U e Δ para compostos com diferentes metais de transição mas o mesmo ligante.^(3.3)

O estado fundamental do V₂O₅ no modelo de Cluster

O estado fundamental do V₂O₅ na aproximação de interação de configurações é expandido usando-se as configurações $3d^0$, $3d^1\underline{L}$, $3d^2\underline{L}^2$, onde \underline{L} representa um buraco num orbital p. Este conjunto de configurações eletrônicas pode ser considerado como uma boa base para descrever tanto o estado fundamental quanto o estado excitado. A autofunção do estado fundamental é:

$$|\Psi_i\rangle = a_i|3d^0\rangle + b_i|3d^1\underline{L}\rangle + c_i|3d^2\underline{L}^2\rangle \quad [3.4]$$

A Figura 3.10 mostra os níveis de energia das configurações que se misturam no estado fundamental e no estado final do processo de fotoemissão de um elétron de caroço. A origem da escala de energia do elétron de caroço é alinhada com a energia $3d^0$. A separação em energia do nível $3d^0$ e $3d^1\underline{L}$ é Δ , porque há somente a transferência de um elétron do orbital 2p do oxigênio para um orbital d do vanádio. Já a separação entre as configurações $3d^1\underline{L}$ e $3d^2\underline{L}^2$ é $\Delta+U$, porque com a transferência de mais um elétron para o orbital d surge uma repulsão Coulombiana d-d.

A Hamiltoniana do estado fundamental é:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & T & 0 \\ T & \Delta & T \\ 0 & T & \Delta + U \end{pmatrix} \quad [3.5]$$

onde T é o acoplamento da configuração iônica $3d^n$ com os estados de transferência de carga $3d^{n+1}\underline{L}$ e $3d^{n+2}\underline{L}^2$. A integral de transferência T é o valor da hibridização entre os orbitais p dos ligantes e os orbitais $3d$ do metal de transição. O valor de T é dado por:

$$T = \langle 3d^n | H | 3d^{n+1} \underline{L} \rangle \quad [3.6]$$

lembrando-se que os estados $3d$ do metal só podem se misturar com estados de buraco do ligante que têm a mesma simetria. Levando-se em consideração o campo cristalino, a hibridização dos orbitais p dos ligantes e os orbitais e_g e t_{2g} do metal de transição é dada por T_σ e T_π , com $T = [4 T_\sigma^2 + 6 T_\pi^2]^{1/2}$, onde 4 e 6 são o número de buracos vazios nos estados e_g e t_{2g} , respectivamente.

No processo de fotoemissão de nível profundo, um elétron $2p$ do vanádio é ejetado do material por efeito fotoelétrico. A criação de um buraco no caroço^(3.8) produz um potencial que atrai os elétrons d dado pelo parâmetro Q . Este potencial resulta em diferentes separações de energia para as configurações no estado final de fotoemissão.

A autofunção do estado final é descrita com as configurações $\underline{c}3d^0$, $\underline{c}3d^1\underline{L}$, $\underline{c}3d^2\underline{L}^2$, onde \underline{c} significa um buraco no nível profundo.

$$|\Psi_f\rangle = a_f |\underline{c}3d^0\rangle + b_f |\underline{c}3d^1 \underline{L}\rangle + c_f |\underline{c}3d^2 \underline{L}^2\rangle \quad [3.7]$$

A Hamiltoniana do estado final é:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & T & 0 \\ T & \Delta - Q & T \\ 0 & T & 2\Delta + U - 2Q \end{pmatrix} \quad [3.8]$$

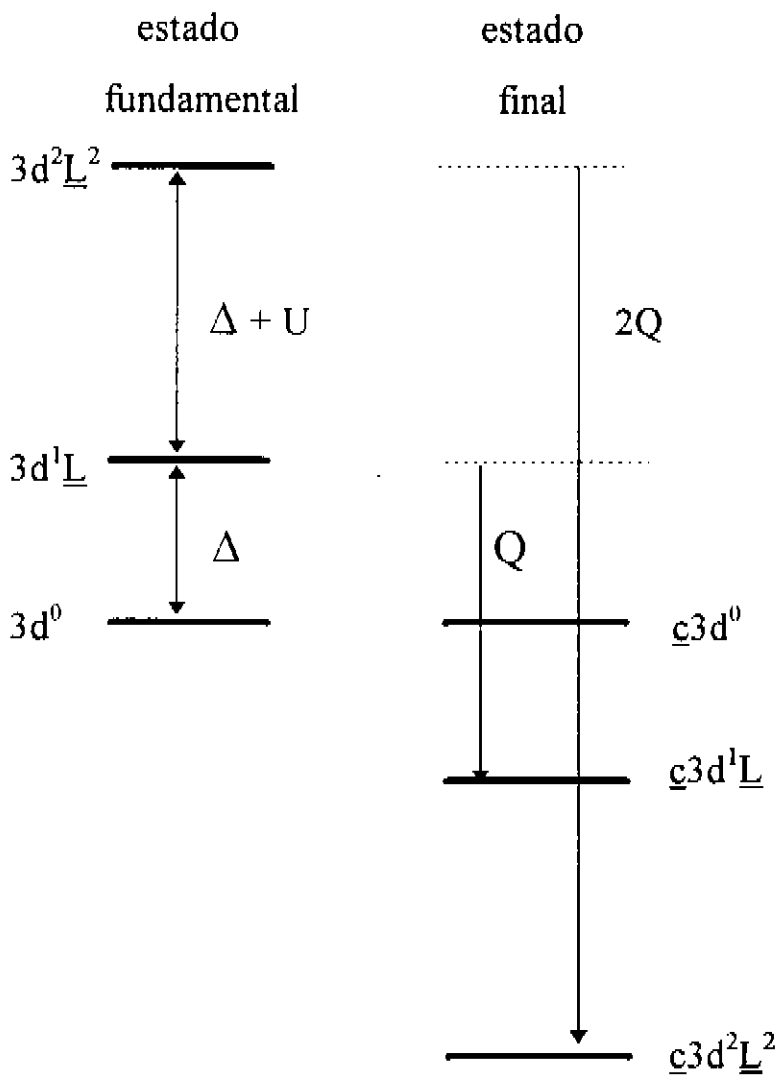


Fig. 3.10: Níveis de energia das configurações que se misturam no estado fundamental (esquerda) e no estado final (direita).

Diagonalizando-se as Hamiltonianas do estado inicial e final obtêm-se os autovalores e as autofunções de energia. Com as autofunções do estado inicial e do estado final com um buraco de caroço, pode-se obter o espectro de XPS através da aproximação súbita^(3.3). A aproximação súbita considera que o processo de ionização de um elétron de caroço é tão rápido que os elétrons de valência não têm tempo para se reajustarem para a mudança no potencial do caroço. Dentro desta aproximação, é

possível calcular as intensidades e as posições dos picos no espectro utilizando-se a seguinte fórmula:

$$I(E) \approx \sum_f \left| \langle \Psi_f | c | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \quad [3.9]$$

Nesta equação, $\hbar\omega$ é a energia do fóton, E_f e E_i são as energias do estado final e inicial, e c é um operador que aniquila um elétron de caroço deixando os outros orbitais “congelados”. Esta equação dá as posições e as intensidades dos picos no espectro de XPS em função dos valores dos parâmetros Δ , T , U e Q .

Referências:

- (3.1) - J. Zaanen, G.A. Sawatzky and J.W. Allen. *Phys. Rev. Letters*, 55, (4): 418, 1985.
- (3.2) - F.M.F. de Groot. *X-Ray Absorption of Transition Metal Oxides*, , Tese de Doutorado, Catholic University of Nijmegen, 1991.
- (3.3) - J. Kanamori e A. Kotani (Eds). *Core Level Spectroscopy in Condensed Systems*, (Springer Series in Solid State Sciences), 1987.
- (3.4) - B.N. Figgis. *Introduction to Ligand Fields*, United States, Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., 1966).
- (3.5) - P.A. Cox. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, (Oxford Science Publications), United States, Oxford University Press, 1987.
- (3.6) - A. Kotani, T. Uozumi, K. Okada and J.C. Parlebas, a ser publicado.
- (3.7) - G. Chiaia, M. Qvarford, I. Lindau, S. Söderholm, U. O. Karlsson, S.A. Flodström, L. Leonyuk, A. Nilsson and N. Martensson. *Phys. Rev. B*, 51, (2): 1213, 1995.
- (3.8) - A.E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S.R. Barman, K. Maiti, D.D. Sarma, Y. Tokura and M. Onoda, a ser publicado.
- (3.9) - Walter A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids*, New York, Dover Publications, Inc., 1989.
- (3.10) - A.E Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame and A. Fujimori. *Phys. Rev. B*, 46, 3771, 1992.

TÉCNICAS DE ESPECTROSCOPIA

4.1 - INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

As técnicas usadas foram espectroscopia de fotoemissão de raios x (XPS) e espectroscopia de absorção de raios x (XAS). Estas técnicas estão relacionadas fundamentalmente à interação dos fótons com o material estudado. Em XPS, os elétrons são arrancados do material, enquanto em XAS, os elétrons são excitados a níveis desocupados. Doravante, será feita uma breve revisão do tratamento semi-clássico da interação da radiação com a matéria.^(4.1,4.2,4.3) Na aproximação semi-clássica, o campo eletromagnético é tratado classicamente enquanto que os elétrons são tratados quanticamente.

Teoria de Perturbação dependente do Tempo e a Regra de Ouro de Fermi

Considere-se um sistema de elétrons no estado fundamental de uma Hamiltoniana independente do tempo H_0 . Para algum tempo t_1 , é introduzido um termo dependente do tempo que representa o campo eletromagnético. Nesta aproximação, o campo deve ser pequeno o suficiente para ser considerado como uma pequena perturbação. A probabilidade de transição a um estado excitado para algum tempo posterior t_2 , é dada pela teoria de perturbações dependente do tempo.

Os estados estacionários, Ψ_n , de H_0 satisfazem a equação de Schrödinger

$$H_0 \Psi_n = E_n \Psi_n \quad [4.1]$$

e têm uma evolução no tempo dada por

$$\Psi_n(t) = \Psi_n \exp[-(i/\hbar)E_n t] \quad [4.2]$$

Uma solução geral das equações de movimento

$$i\hbar \frac{d\Psi(t)}{dt} = H_0 \Psi(t) \quad [4.3]$$

para um estado arbitrário $\Psi(t)$ pode ser escrita

$$\Psi(t) = \sum_n c_n \Psi_n \exp[-(i/\hbar)E_n t] \quad [4.4]$$

O módulo quadrado do coeficiente, $|c_n|^2$, dá a probabilidade de observar o sistema no estado Ψ_n .

Se a Hamiltoniana total tem uma parte $V(t)$ que depende do tempo,

$$H = H_0 + V(t) \quad [4.5]$$

então a Equação [4.4] não é mais uma solução geral da equação de onda e não há mais qualquer estado estacionário. Entretanto, a forma da Hamiltoniana escolhida [Eq. 4.5] implica que ainda pode ser útil expandir a solução geral em termos de um conjunto completo de estados estacionários associados com H_0 . Neste caso, a solução é dada pela Equação [4.4], mas agora os coeficientes da expansão dependem do tempo.

Substituição de [4.4] na equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d\Psi}{dt} = H\Psi(t) \quad [4.6]$$

dá a equação de movimento para os coeficientes da expansão:

$$i\hbar \frac{dc_k(t)}{dt} = \sum_n c_n(t) V_{kn} \exp(i\omega_{kn} t) \quad [4.7]$$

onde V_{kn} é o elemento de matriz da perturbação entre os estados não perturbados,

$$V_{kn} = \langle \Psi_k | V | \Psi_n \rangle \quad [4.8]$$

e

$$\hbar\omega_{kn} = E_k - E_n \quad [4.9]$$

Os coeficientes são expressos como uma série de potências tomando-se somente a primeira ordem. A integração desta equação leva a uma amplitude de probabilidade de observar o estado Ψ_k .

Se o sistema está originalmente em algum autoestado, Ψ_i , de H_0 , e se a perturbação depende harmonicamente do tempo,

$$V(t) = V_0 \exp(i\omega t) \quad [4.10]$$

então a probabilidade de achar o sistema em algum outro autoestado Ψ_k é diretamente proporcional ao tempo em que a perturbação está ativa. Então, é conveniente considerar a taxa de transição que é a probabilidade de transição por unidade de tempo,

$$P_{k \leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(E_k) |\langle \Psi_k | V | \Psi_i \rangle|^2 \quad [4.11]$$

que é independente do tempo. Esta fórmula de grande importância é chamada de **Regra de Ouro de Fermi**. $P_{k \leftarrow i}$ é a probabilidade de transição por unidade de tempo para o processo $\Psi_i \rightarrow \Psi_k$. O termo $\rho(E_k)$ é a densidade de estados finais na vizinhança de Ψ_k . Algumas vezes essa equação é escrita como

$$P_{k \leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ki}|^2 \delta(E_k - E_i) \quad [4.12]$$

onde deve ser entendido que esta expressão é integrada com $\int dE_n \rho(E_n)$.

O campo de radiação clássico

Para calcular as probabilidades de transição induzidas pelo campo eletromagnético é necessário determinar primeiro a forma da perturbação $V(t)$. A Hamiltoniana que descreve um sistema de partículas de carga $-e$ e massa m em um campo eletromagnético é dada por

$$H = H_0 + \left(\frac{-i\hbar e}{2mc} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} - \frac{i\hbar e}{2mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} + \frac{e^2}{2mc^2} |A|^2 \right) - e\phi \quad [4.13]$$

A interação entre o spin do elétron e a onda de luz incidente pode ser desconsiderada nesta aproximação. O operador H_0 representa a Hamiltoniana descrevendo o sistema de partículas na ausência do campo. O vetor $-i\hbar \vec{\nabla}$ é a soma do operador de momento das partículas individuais

$$\vec{\nabla} = \sum_i (\vec{\nabla}_i) \quad [4.14]$$

O campo de radiação é descrito pelo potencial vetor A e um potencial escalar ϕ . Estes são relacionados aos campos elétrico e magnético, E e H , por

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \vec{A} - \vec{\nabla} \phi \quad [4.15]$$

$$\vec{H} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad [4.16]$$

Há alguma flexibilidade na escolha dos potenciais que definem o campo, e, para campos tais como aqueles associados a uma onda de luz, é comum trabalhar no calibre de Coulomb,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad [4.17]$$

$$\phi = 0$$

Além disso, é assumido que o campo é fraco, então pode-se negligenciar o termo em $|A|^2$, e finalmente obtém-se:

$$H = H_0 - \frac{i\hbar e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \quad [4.18]$$

onde

$$V(t) = \frac{-i\hbar e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \quad [4.19]$$

ou

$$V(t) = \frac{-e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{p} \quad [4.20]$$

O potencial vetor para a radiação se propagando na forma de uma onda plana de frequência ω pode ser escrito,

$$\vec{A} = A_0 \hat{\epsilon} [e^{i(\omega/c)\hat{n}\cdot\vec{x} - i\omega t} + e^{i(\omega/c)\hat{n}\cdot\vec{x} + i\omega t}] \quad [4.21]$$

onde $\hat{\epsilon}$ é um vetor unitário especificando a direção do vetor campo elétrico (a polarização) e \hat{n} é a direção de propagação. O $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ é satisfeito porque $\hat{\epsilon}$ é perpendicular à direção de propagação \hat{n} .

Têm-se

$$-\left(\frac{e}{mc}\right) \vec{A} \cdot \vec{p} = -\left(\frac{e}{mc}\right) A_0 \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} [e^{i(\omega/c)\hat{n}\cdot\vec{x} - i\omega t} + e^{-i(\omega/c)\hat{n}\cdot\vec{x} + i\omega t}] \quad [4.22]$$

O termo $e^{-i\omega t}$ na equação acima é responsável pela absorção, enquanto o termo $e^{i\omega t}$ é responsável pela emissão estimulada.

Tratando-se o caso da absorção em detalhe, tem-se

$$V_{ki} = \frac{-eA_0}{mc} (e^{i(\omega/c)(\hat{n}\cdot\vec{x})} \hat{\epsilon} \cdot \vec{p})_{ki} \quad [4.23]$$

e

$$P_{k \leftarrow i} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m^2 c^2} |A_0|^2 \left| \langle \Psi_k | e^{i(\omega/c)(\hat{n}\cdot\vec{x})} \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_k - E_i - \hbar\omega) \quad [4.24]$$

A função delta significa que se $|\Psi_k\rangle$ forma um contínuo, simplesmente integra-se com $\rho(E_n)$. Mas se $|\Psi_k\rangle$ é discreto pode haver um alargamento natural devido a um tempo de vida finito. Além disso, a onda eletromagnética incidente não é perfeitamente monocromática e tem uma largura finita.

A probabilidade é geralmente expressa de uma outra forma. A seção transversal, σ , que é definida como a probabilidade de transição total por unidade de tempo dividida pelo fluxo de fótons incidente. Este fluxo é igual a intensidade do campo eletromagnético dividido pela energia do fóton.

$$\sigma = \frac{4\pi^2 \hbar}{m^2 \omega} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \left| \langle \Psi_k | e^{i(\omega/c)(\hat{n}\cdot\vec{x})} \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_k - E_i - \hbar\omega) \quad [4.25]$$

Aproximação de dipolo elétrico

A aproximação de dipolo elétrico é baseada no fato de que o comprimento de onda da radiação é bem maior do que a dimensão atômica, e lembrando que $\omega/c = 1/\lambda$,

$$e^{i(\omega/c)\hat{n}\cdot\vec{x}} = 1 + i \frac{\omega}{c} \hat{n} \cdot \vec{x} + \dots \quad [4.26]$$

nesta aproximação, a exponencial é aproximada pelo seu primeiro termo.

Então a seção transversal de absorção toma a forma,

$$\sigma = \frac{4\pi^2\hbar}{m^2\omega} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right) \left| \langle \Psi_k | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_k - E_i - \hbar\omega) \quad [4.27]$$

que diz que a probabilidade de absorção de um fóton é igual ao elemento de matriz ao quadrado vezes a função delta descrevendo a conservação de energia.

4.2 - ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO DE RAIOS X

A espectroscopia de fotoelétrons é uma das fontes de informação mais direta sobre a energia dos níveis eletrônicos de átomos, moléculas e sólidos.^(4.5,4.6) Nesta técnica a amostra é exposta a um feixe de fótons monoenergéticos com energia suficiente para arrancar elétrons da amostra. As energias cinéticas dos elétrons emitidos pela amostra são medidas por meio de um espectrômetro de energias. Dentro da aproximação de um elétron,^(4.7,4.8) a energia cinética do fotoelétron emitido, E_C , é relacionada com sua energia de ligação no estado inicial, E_L , pela fórmula:

$$E_C = h\nu - E_L \quad [4.28]$$

que estabelece a conservação de energia no processo de fotoemissão. Portanto, uma análise da energia dos fotoelétrons emitidos dá informação sobre as energias dos estados ocupados.

A Figura 4.1 mostra um diagrama da técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios x. O esquema mostra a energia do fóton, a energia de ligação do elétron, e a energia cinética do fotoelétron.

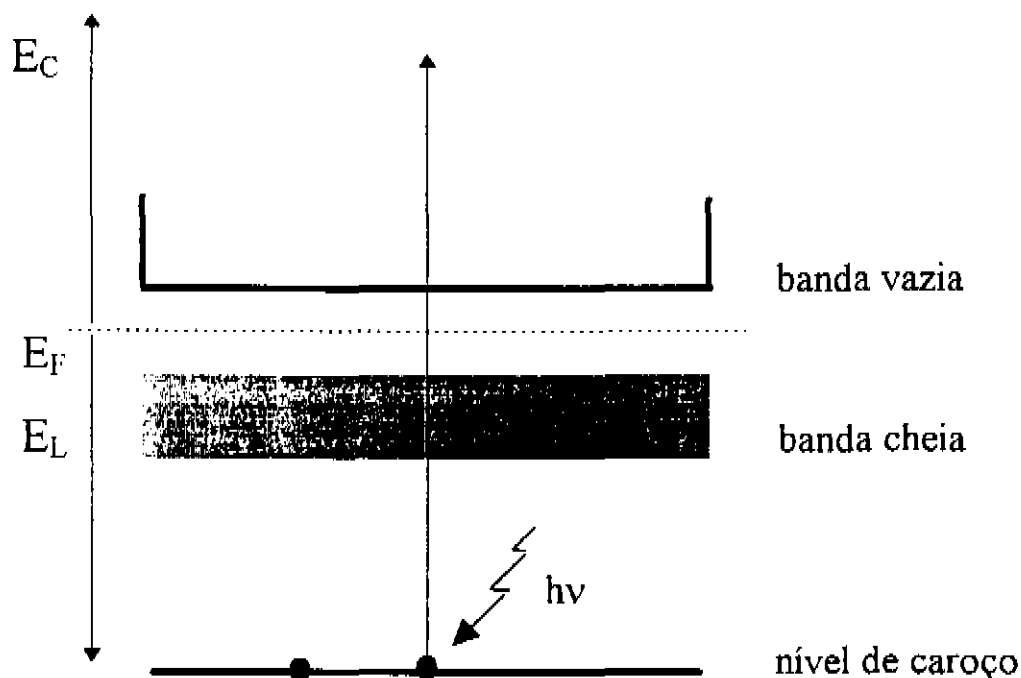


Fig. 4.1 - Diagrama esquemático da técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios x.

Os experimentos de XPS convencionais são feitos com as emissões K_{α} do Al e do Mg que tem energias de 1486.6 eV e 1253.6 eV, respectivamente. Nestas energias, os fótons têm uma profundidade de penetração maior do que 1000 Å. Entretanto, a probabilidade de espalhamento inelástico durante a trajetória do fotoelétron no material é bastante alta. De fato, o caminho livre médio dos fotoelétrons pode ser tão pequeno quanto umas poucas camadas atômicas. Por exemplo, para elétrons de energia igual a 1000 eV^(4.4) o caminho livre médio é da ordem de 20 Å. Isto faz com que a técnica de fotoemissão de raios x seja sensível às camadas superficiais. Então, é preciso um vácuo da ordem de 10^{-9} mbarr para que não haja contaminação da superfície da amostra.

O objetivo da análise em XPS é determinar as posições, as intensidades e também as formas dos picos observados. As posições dos picos indicam as espécies químicas presentes, e suas intensidades as concentrações relativas. O alargamento dos picos no espectro é devido à resolução experimental e ao tempo de vida do buraco. O espectro XPS também apresenta um background em função do espalhamento inelástico dos fotoelétrons.

4.3 - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

Experimentos de absorção de raios x rudimentares têm sido realizados desde o começo do século. Estes experimentos foram bastante restritos porque as fontes de raios x disponíveis tinham um conjunto específico de energias discretas. Com o surgimento das fontes de radiação síncrotron^(4.4), que fornecem um espectro intenso e contínuo de radiação eletromagnética, criou-se melhores possibilidades nesta área.

A Figura 4.2 mostra um diagrama esquemático da técnica de espectroscopia de absorção de raios x^(4.3). O processo de absorção ocorre somente quando os raios x têm energia suficiente para excitar um elétron do caroço até os primeiros estados vazios. Em geral, os espectros XAS mostram uma borda de absorção em torno da energia de ligação do estado de caroço. Numa primeira aproximação, o espectro de absorção de raios x reflete a densidade de estados vazios em torno do átomo absorvedor.

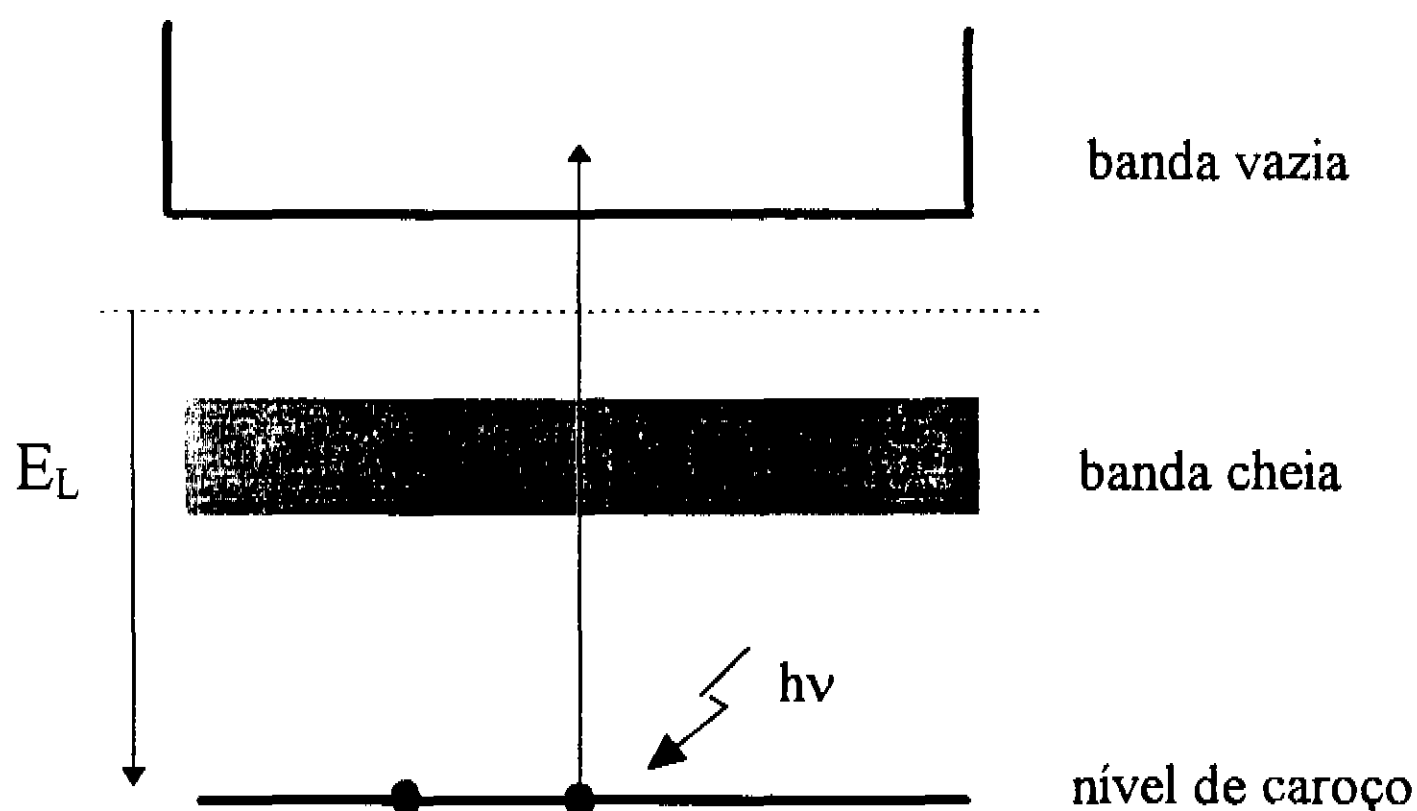


Fig. 4.2 - Diagrama esquemático da técnica de espectroscopia de absorção de raios x.

Da teoria da interação dos fótons com a matéria tem-se que a probabilidade de absorção do fóton é aproximadamente: ^(4.1, 4.2, 4.3)

$$\sigma \approx \left| \langle \Psi_k | \hat{\epsilon} \cdot \vec{p} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(E_k - E_i - \hbar\omega) \quad [4.29]$$

A forma do operador no elemento de matriz dipolar introduz regras de seleção para o estado final.^(4.1) Como os raios x têm um momento angular de $l_{h\nu} = +1$, a regra de conservação do momento angular dá $\Delta l = \pm 1$. Isto significa que o momento angular do elétron excitado difere de um do elétron no estado inicial. Então, excitações de um estado $1s$ somente alcançarão estados finais p , enquanto que de um estado p poderão ser alcançados estados finais s e d .

A maneira mais comum de se medir um espectro de absorção de raios-x é no modo de transmissão,^(4.4) representado na parte de cima da Figura 4.3,

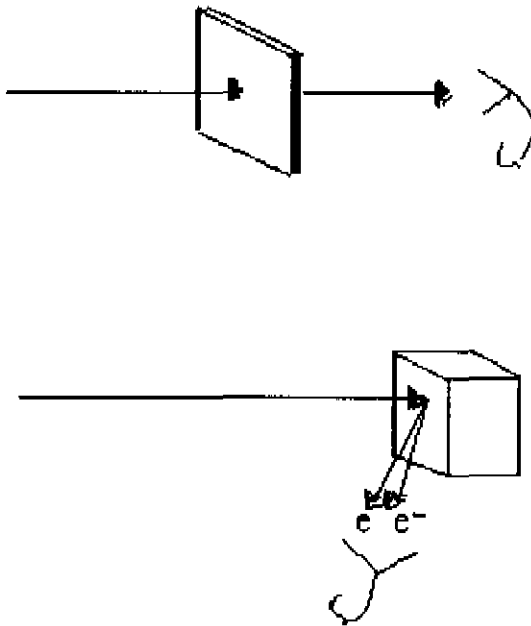


Fig. 4.3: Medição do espectro de absorção de raios x no modo de transmissão (parte de cima) e no modo de rendimento total de elétrons (parte de baixo).

Neste método, mede-se a radiação antes e depois do substrato para determinar a porcentagem de raios x transmitidos. Este tipo de experimento, no modo de transmissão, são padrões para raios x duros. Entretanto, para raios x moles são necessárias amostras muito finas para se obter um sinal detectável. Uma alternativa é medir os produtos do decaimento do buraco no nível interno criado no processo de

absorção. Este decaimento produz uma avalanche de elétrons, fótons e íons que escapam da superfície da amostra. A parte de baixo da Figura 4.3 mostra um experimento no modo de rendimento total de elétrons. Este método é muito utilizado porque pode ser implementado facilmente e permite medir amostras de qualquer espessura. É evidente que o sinal detectado é dominado por elétrons secundários que são criados no processo do decaimento dos elétrons Auger. Estes elétrons têm uma profundidade de escape maior e, portanto, a técnica XAS não é tão sensível às camadas superficiais.

Referências:

- (4.1) - C.R. Brundle and A.D. Baker (Eds). *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques, and Applications*, Vol. I, Cap. II, United States, Pergamon Press, 1978.
- (4.2) - J.J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*, Revised Edition, Addison -Wesley Publishing Company, 1994.
- (4.3) - Frank de Groot. *X-Ray Absorption of Transition Metal Oxides*, Tese de Doutorado, Catholic University of Nijmegen, 1991.
- (4.4) - F.M.F de Groot, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 67, 529-622, 1994.
- (4.5) - P.A. Cox. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, (Oxford Science Publications), United States, Oxford University Press, 1987.
- (4.6) - D.P. Woodruff and T.A. Delchar. *Modern Techniques of Surface Science*, (Second Edition, Cambridge Solid State Science Series), Cambridge University Press, 1994.
- (4.7) - Notas de aula da Terceira Escola em Uso de Radiação Síncrotron em Ciência e Tecnologia: "John Fuggle Memorial", Frank de Groot, *X-Ray Spectroscopies*, Trieste - Itália, 1995.
- (4.8)- C.R. Brundle and A.D. Baker (Eds). *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques, and Applications*, Vol. II, Cap. I, United States, Pergamon Press, 1978.

DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

5.1 - CONTROLADOR DE TEMPERATURA

Desenvolveu-se um controlador de temperatura compatível com ultra alto vácuo para se fazer medidas em função da temperatura no intervalo de 80 a 570K. Este intervalo de temperatura está dado inferiormente pela temperatura do nitrogênio líquido e superiormente pela potência da fonte de calor. A fonte de calor utilizada no controlador foi uma lâmpada halogênia que tem uma potência máxima de 55 W@12 V. A lâmpada foi escolhida porque não degasa demasiadamente e portanto não compromete o ultra alto vácuo.

O princípio básico do controlador de temperatura é o controle dos diversos fluxos de calor no sistema^(5.1,5.2,5.3). No modelo teórico levou-se em consideração o fluxo de calor da fonte quente, o fluxo de calor perdido por condução e o calor específico do porta amostra. A estabilização da temperatura é atingida no momento em que o fluxo de calor perdido por condução é igual ao fluxo de calor fornecido pela fonte.

O fluxo de calor fornecido pela lâmpada é:

$$\Phi_p = IV \quad [5.1]$$

onde I é a corrente do filamento e V é a voltagem aplicada.

O porta amostras absorve calor numa taxa igual a:

$$\Phi_A = \sum_i (m_i c_i) \frac{dT}{dt}, \quad [5.2]$$

onde m_i é a massa e c_i o calor específico de cada material.

E o porta amostras perderá calor por condutividade térmica através da haste de sustentação numa taxa de:

$$\Phi_c = \frac{KA}{L}(T - T_0), \quad [5.3]$$

onde K é a constante de condutividade térmica, A é a área perpendicular ao gradiente de temperatura e L é o comprimento da haste.

Então tem-se que:

$$\Phi_p = \Phi_A + \Phi_c \quad [5.4]$$

Resolvendo esta equação diferencial e aplicando a condição de contorno para $t=0$, $T=T_0$, tem-se:^(5.4)

$$T(t) = T_0 + \frac{IVL}{KA} \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{KA}{\sum_i (m_i c_i) L} \right) t \right) \right) \quad [5.5]$$

A partir deste modelo teórico foi possível fazer algumas simulações no computador para definir, por exemplo, que o aço inox é um bom material para fazer a haste de sustentação. Ele é compatível com ultra alto vácuo, tem grande resistência mecânica e apresenta um coeficiente de condução de calor adequado para uma estabilização rápida da temperatura.

A Figura 5.1 mostra um diagrama esquemático do controlador de temperaturas. Ele é constituído por um “dedo frio”, que é um tubo de aço inox onde coloca-se o nitrogênio líquido, um bloco de cobre que foi soldado pelo processo de brasagem e que serve para fazer o contato térmico entre o tubo de aço inox e a haste de sustentação ligada ao porta amostras. É um porta amostras que é uma chapa de cobre que tem afixada, a lâmpada na parte de trás e um termopar do tipo chromel-alumel^(5.5) na da

frente. As amostras são coladas, com cola prata, na parte da frente do porta amostras para assegurar um bom contato térmico.

O controlador de temperatura foi montado numa câmara de ultra alto vácuo para testar seu funcionamento. Primeiramente, o sistema foi resfriado até a sua estabilização próximo à temperatura do nitrogênio líquido, Gráfico 1. Depois, o porta amostras foi aquecido com a lâmpada para vários valores de potência, Gráficos 2, 3, e 4. Finalmente, foram feitas curvas de calibração da temperatura atingida no porta amostras em função da potência dissipada na lâmpada, Gráficos 5 e 6.

Pode-se observar dos gráficos de aquecimento e resfriamento que a constante de tempo característica do controlador de temperatura é de aproximadamente 15 minutos. Das curvas de calibração observa-se que com o reservatório cheio de nitrogênio e com a lâmpada utilizada consegue-se chegar a temperatura ambiente. Também observa-se que atinge-se 570 K de temperatura máxima com o reservatório vazio.

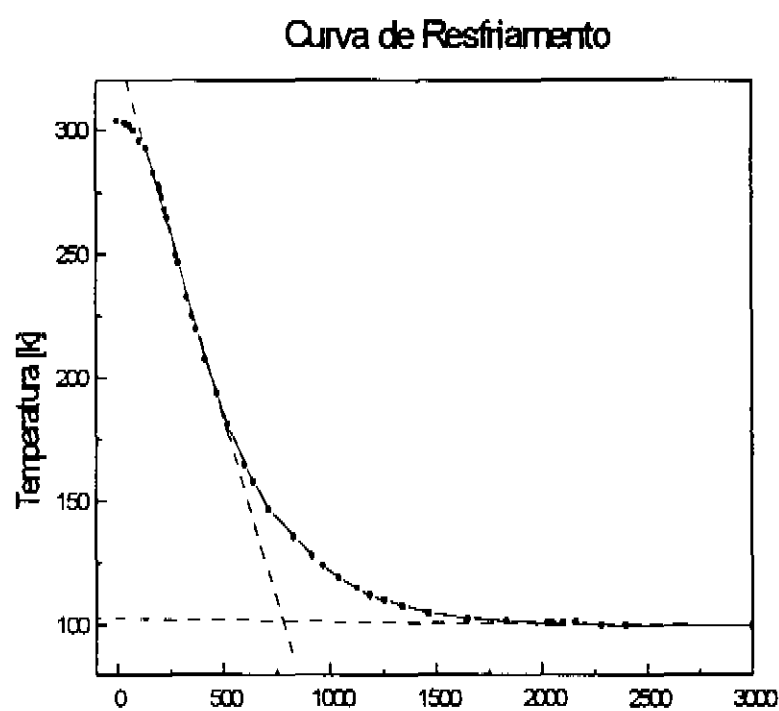


Gráfico 1: curva de resfriamento desde temperatura ambiente até nitrogênio. Temperatura em Kelvin versus tempo em segundos.

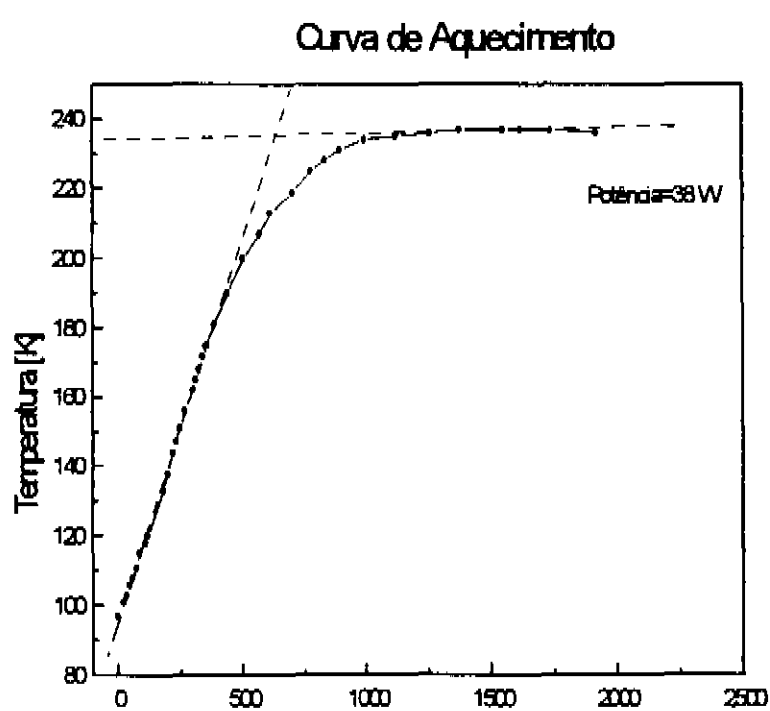


Gráfico 2: curva de aquecimento partindo de nitrogênio para uma potência de 38 W. Temperatura (K) versus tempo (s).

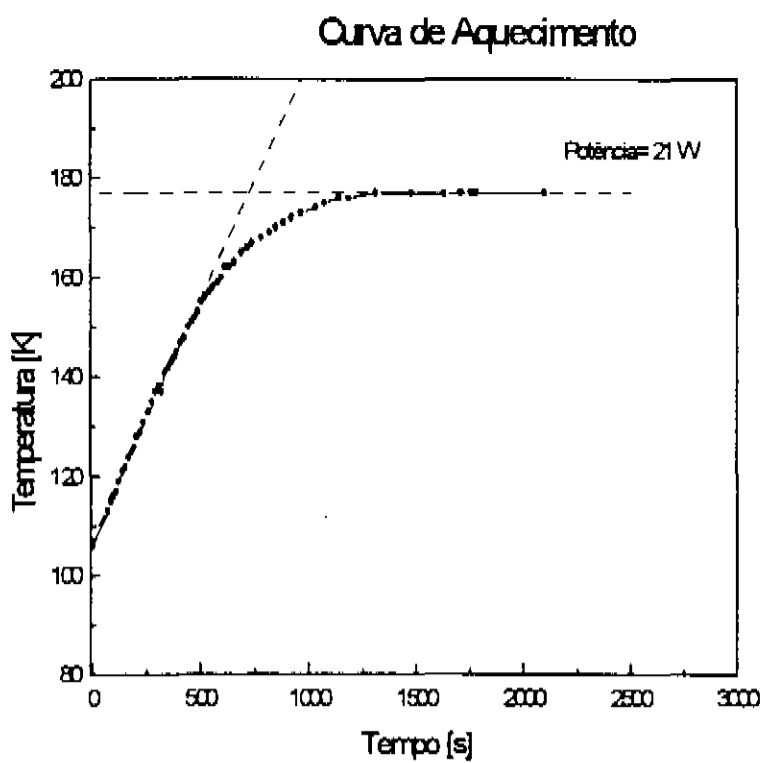


Gráfico 3: curva de aquecimento partindo de nitrogênio para uma potência de 21W. Temperatura (K) versus tempo (s).

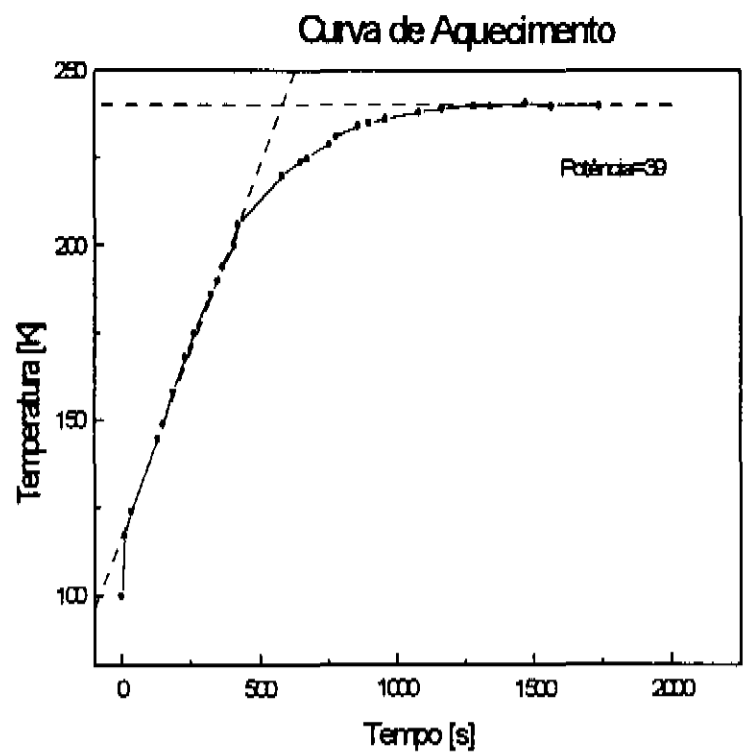


Gráfico 4: curva de aquecimento partindo de nitrogênio para uma potência de 39 W. Temperatura (K) versus tempo (s).

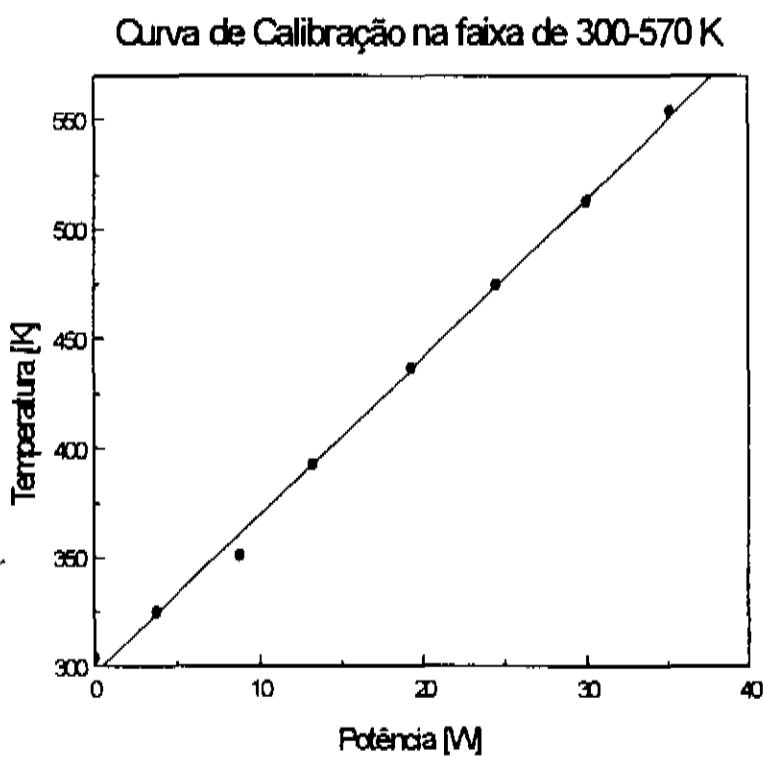


Gráfico 5: curva de calibração para a temperatura de 300 a 570 K, sem nitrogênio líquido no reservatório. Temperatura (K) versus potência (W) da lâmpada.

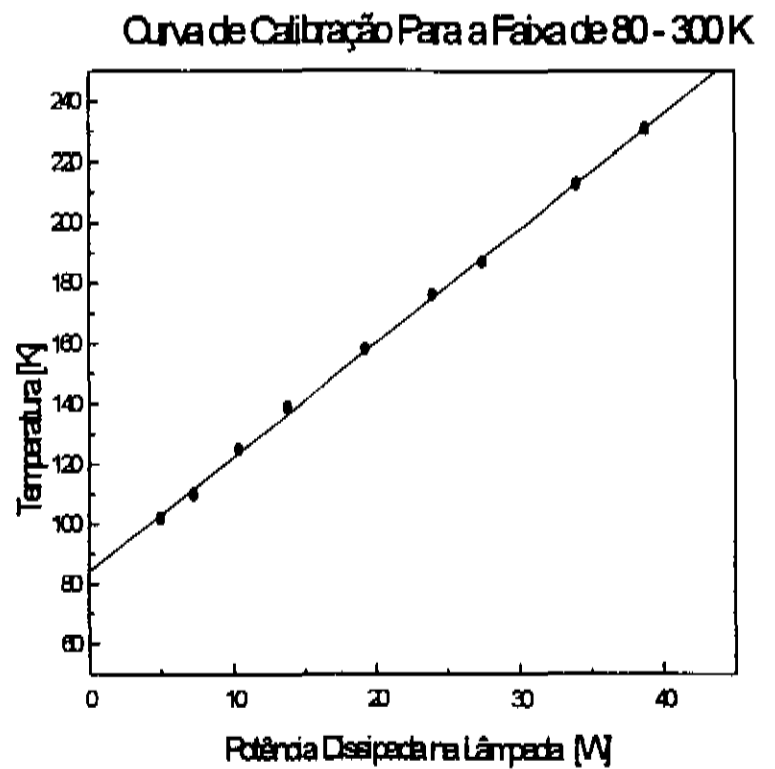


Gráfico 6: curva de calibração para a temperatura de 80 a 300 K, com nitrogênio líquido no reservatório. Temperatura (K) versus potência (W) da lâmpada.

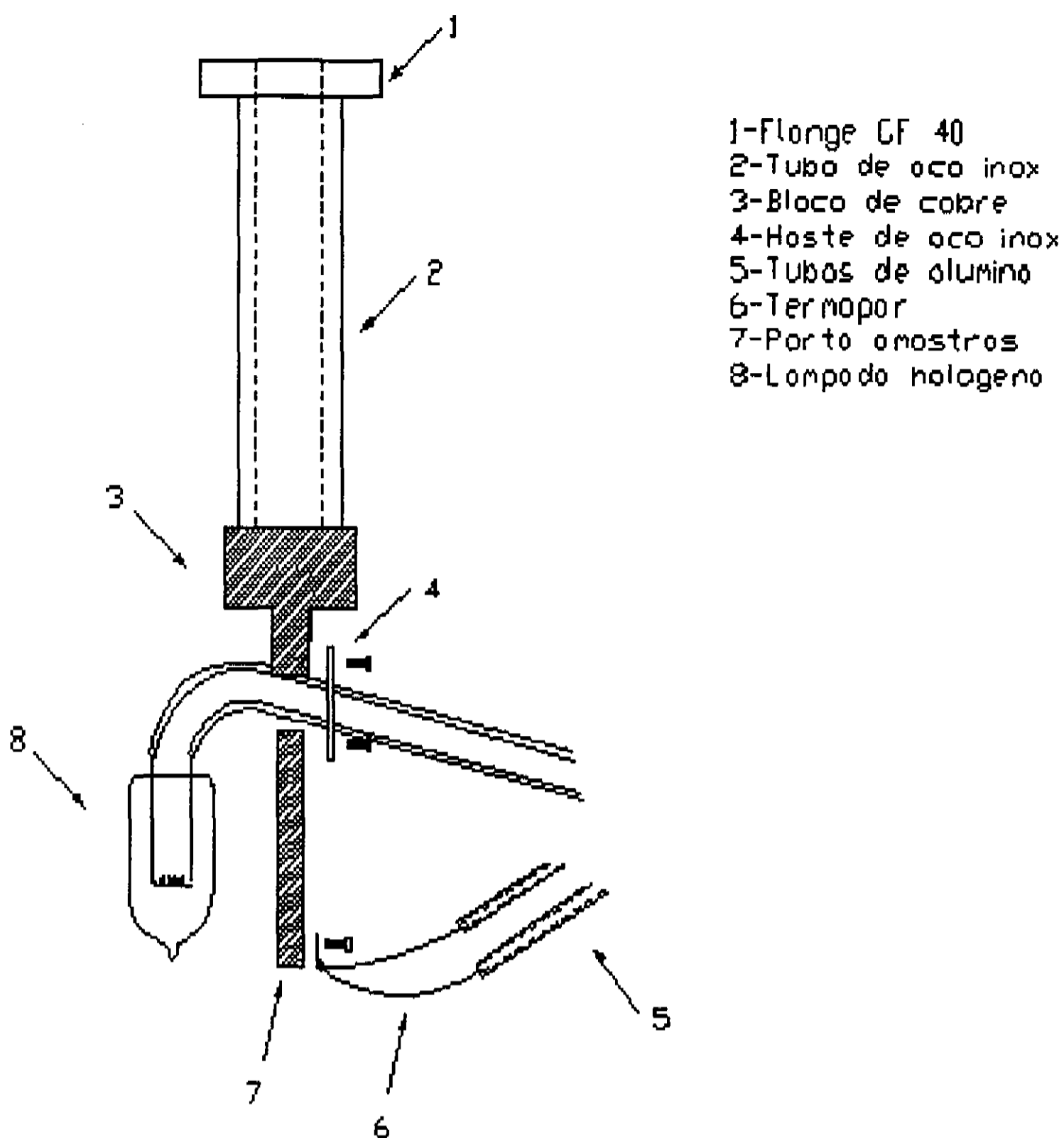


Fig. 5.1 - Desenho esquemático do controlador de temperaturas.

5.2 - ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMIÇÃO DE RAIOS X

Para realizar um experimento de XPS precisa-se: a amostra a ser estudada, uma fonte de radiação, um analisador de elétrons, eletrônica de controle e um detector de elétrons.

Para estas medidas montou-se uma câmara de vácuo, que futuramente será a estação experimental da linha de raios x moles do LNLS. Ela se constitui basicamente de

duas partes. A parte de baixo está dedicada às bombas iônicas e turbomoleculares e ao sensor de vácuo. A parte de cima está reservada para o canhão de raios x, o analisador de elétrons e o porta amostras.

Como fonte de radiação utilizou-se um tubo de raios x convencional que consiste de um ânodo duplo de Al e Mg resfriado por água. Os elétrons produzidos por um filamento de tungstênio aquecido^(5,6) são acelerados em direção ao ânodo por um potencial da ordem de 10-12 kV. Os buracos internos formados pelo bombardeamento são preenchidos por elétrons de níveis mais externos, emitindo raios x. Uma janela de alumínio com uma espessura^(5,7) de 0.8 μm separa a região de excitação no ânodo da amostra.

A escolha do ânodo de Al ou Mg é feita simplesmente pela seleção do filamento adjacente ao material a ser usado. As energias médias dos raios x produzidos é de 1253.6 eV para a linha $K\alpha_{1,2}$ do Mg e 1486.6 eV para a linha $K\alpha_{1,2}$ do Al. A linha $K\alpha_{1,2}$ é um pico duplo muito intenso que resulta de transições do tipo $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ e $2p_{1/2} \rightarrow 1s$, respectivamente. Além destas linhas aparecem também algumas linhas mais fracas aproximadamente 10 eV acima do pico $K\alpha_{1,2}$. Estas linhas são chamadas fantasmas e tem uma intensidade de aproximadamente 8% da linha principal. A largura total a meia altura (FWHM) das linhas principais é aproximadamente 0.7 eV para o Mg e 0.8 eV para o Al.

As amostras utilizadas neste trabalho foram uma amostra de referência, V_2O_5 , e uma amostra dopada com sódio, $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$. A amostra de referência, V_2O_5 , foi feita comprimindo o pó deste material em forma de pastilha e levando ao forno numa temperatura de 600 $^{\circ}\text{C}$ por 4 horas. As amostras de $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ são monocristalinas e foram feitas pelo Prof. Onoda da Universidade de Tsukuba. Para posicionar as amostras usou-se um manipulador com quatro graus de liberdade x, y, z e θ . As amostras foram lixadas em vácuo com uma lixa de diamante para remover a contaminação superficial.

O analisador de energia dos fotoelétrons utilizado neste trabalho foi do tipo capacitor esférico^(5,6,5.8). Este analisador têm um conjunto de lentes de retardo que recebem os elétrons emitidos pela amostra com uma certa energia E_k e reduzem sua

energia para E_0 , que é a energia de passo do analisador. O analisador contém dois eletrodos hemisféricos concêntricos e são controlados de forma que os elétrons que tem a energia selecionada, E_0 , seguem trajetórias aproximadamente circulares e são focalizados na fenda de saída do analisador. Os elétrons que passam pela fenda de saída são amplificados pelo channeltron e são contados num detetor. O controle do analisador é feito através de um programa de computador que produz automaticamente os espectros. Um espectro típico mostra o número de elétrons emitidos pela amostra em função de sua energia cinética.

Para o analisador do tipo capacitor esférico a resolução do analisador é proporcional à energia de passo utilizada,^(5.8)

$$\Delta E = 0.015 E_0$$

A energia de passo utilizada, 46.9 eV, ficou fixa durante as medidas resultando num ΔE de aproximadamente 0.7 eV.

O detetor utilizado para as medidas de XPS foi um "single channeltron" ou monocanal. Estes detetores do tipo "channeltron"^(5.6) consistem de tubos de vidro dopados com chumbo, tratados por redução de hidrogênio a altas temperaturas para deixar a superfície coberta com um material semiconductor possuindo uma alta emissão de elétrons secundários. O diâmetro interno destes tubos varia de 1 mm a 10 μm . Uma alta tensão de alguns kV é aplicada entre os finais dos tubos, e multiplicações de 10^6 - 10^8 são obtidas por repetidas colisões com as paredes enquanto os elétrons passam dentro do tubo.

Estes equipamentos foram montados na câmara de vácuo que foi condicionada para chegar a ultra alto vácuo. O vácuo atingido foi da ordem de $1.0 \cdot 10^{-9}$ mbarr permitindo tempos de medidas razoavelmente longos.

Os experimentos de XAS foram realizados durante um estágio no laboratório de luz síncrotron de Louisiana nos EUA (CAMD-Center for Advanced Microstructures and Devices). A linha de luz tem um monocromador de grades planas (PGM)^(5,9) para escolher a energia dos fótons e uma câmara para medidas no modo de rendimento total de elétrons. O monocromador cobre a região de energia dos raios x moles, de 200 a 800 eV, permitindo o estudo da borda 1s do oxigênio e as bordas 2p do vanádio. A resolução em energia deste monocromador tem uma largura total a meia altura (FWHM) em torno de 0.6 eV. O número de fótons fornecido pela linha em função da energia dos fótons foi determinado utilizando um fotodiodo calibrado. A escala de energia foi calibrada usando as posições dos picos de absorção em amostras padrão de CuO e NiO. Os espectros foram normalizados no máximo da intensidade para sua comparação.

Referências:

- (5.1)- D. Halliday e R. Resnick. *Física*, 4, 4^a ed. - Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1984.
- (5.2)- D. Halliday e R. Resnick. *Física*, 2, 4^a ed. - Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1984.
- (5.3)- R. Eiseberg e R. Resnick. *Física Quântica*, 4^a ed.- Rio de Janeiro: Campus, 1988.
- (5.4)- E. Butkov. *Matemática Physics*, Rio de Janeiro, Ed. Guanabara, 1988.
- (5.5)- Handbook of Temperature, Omega Engineering Inc..
- (5.6)- C.R. Brundel and A.D. Baker (Eds). *Electron Spectroscopy, Theory, Techniques, and Applications*, Vol. II, Cap.1, United States, Pergamon Press, 1978.
- (5.7)- Instruction Manual TA10X-RAY Source, VSW Scientific Instruments LTD., England.
- (5.8)- Technical Manual, Model 10-360 Precision Energy Analyser, Perkin Elmer.
- (5.9)- F.M.F. de Groot. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 67, 529-622, 1994.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1- ANÁLISE DOS ESPECTROS DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS X

A Figura 6.1 mostra os espectros de fotoelétrons de raios x do composto de referência V_2O_5 e do composto dopado $Na_{0,33}V_2O_5$. Os dois primeiros picos que aparecem no espectro correspondem aos níveis 2p do vanádio. O nível 2p do vanádio é desdobrado pelo acoplamento spin-órbita^(6.1) em dois sub-níveis com momento angular total $j = 3/2$ e $j = 1/2$. O pico em torno de 518.2 eV corresponde ao nível V 2p_{3/2} enquanto o pico em torno de 525.6 eV corresponde ao nível V 2p_{1/2}. A separação em energia entre estes picos, em torno de 7.4 eV, dá diretamente o desdobramento da interação spin-órbita. A intensidade do pico V 2p_{3/2} é o dobro que a do pico V 2p_{1/2} porque o nível 2p_{3/2} tem 4 elétrons enquanto que o nível 2p_{1/2} tem somente 2 elétrons. A largura do pico V 2p_{1/2} é maior que a do pico V 2p_{3/2} porque o nível 2p_{1/2} tem uma vida média mais curta. Este efeito aparece por que existe um decaimento Coster-Kronig adicional do tipo $L_2L_3M_{4,5}$ no caso do nível 2p_{1/2}. Finalmente, o pico que aparece no espectro em torno de 531.4 eV corresponde ao nível 1s do oxigênio.

Os picos V 2p_{3/2} e V 2p_{1/2} são chamados picos principais e cada um deles tem associado uma estrutura chamada satélite^(6.2,6.3,6.4). Os satélites aparecem como consequência dos diversos processos de blindagem do potencial eletrostático criado pelo buraco interno. Em geral, a blindagem do potencial do buraco interno é devido à processos de transferência de carga do ligante. O pico principal corresponde a uma configuração final com o buraco interno “bem blindado”. Entretanto, o pico satélite corresponde a uma configuração final com o buraco interno “mal blindado”. O satélite do pico V 2p_{1/2} está separado do pico principal por aproximadamente 16 eV. A intensidade relativa do pico satélite ao pico principal é aproximadamente 10%. Infelizmente, o satélite que corresponde ao pico principal V 2p_{3/2} é difícil de observar porque sua energia coincide com a do pico de O 1s.

Uma comparação dos espectros do composto de referência e do composto dopado mostra que o pico O 1s do $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ é mais largo e mais assimétrico que o do V_2O_5 . Estas mudanças na largura e na assimetria do pico O 1s são devido à diferenças no potencial eletrostático nos sítios dos oxigênios. No caso do composto de referência, o potencial nos sítios dos oxigênios é relativamente uniforme porque só tem ligações^(6.5) com íons V^{5+} . Esta uniformidade no potencial eletrostático produz um pico O 1s relativamente estreito e simétrico no caso do V_2O_5 . Já no composto dopado, o potencial nos diversos sítios dos oxigênios^(6.6) é bastante diferente por causa das diversas ligações possíveis com íons Na^+ , V^{4+} e V^{5+} . Esta diversidade no potencial eletrostático gera um pico O 1s mais largo e assimétrico no caso do $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$.

Outra diferença que aparece na comparação dos espectros é que o satélite do pico V $2p_{1/2}$ diminui de intensidade no composto dopado. Além disso, aparece também uma assimetria no pico V $2p_{1/2}$ por que há um satélite associado ao pico V $2p_{3/2}$ em torno de 523.2 eV. O surgimento deste satélite extra no espectro é atribuído à processos de transferência de carga metal-metal. Estes processos adicionais inibem os processos de transferência de carga do ligante gerando uma diminuição na intensidade do satélite a 16 eV. Estas conclusões são confirmadas por cálculos do modelo de cluster que incluem processos de transferência de carga metal-metal adicionais.

Os cálculos para o composto de referência V_2O_5 foram feitos partindo da configuração iônica $3d^0$ e levando em conta também as configurações $3d^1\bar{\underline{L}}$ e $3d^2\bar{\underline{L}}^2$. Estas configurações^(6.4) adicionais estão relacionadas com processos de transferência de carga do ligante. A presença destas configurações no estado fundamental é muito importante porque elas permitem explicar os satélites devido à processos de transferência de carga. A Figura 6.5(a) mostra a energia relativa destas configurações em função da energia de transferência de carga Δ e a interação eletrostática U entre os elétrons do vanádio. A energia da configuração $3d^0$ corresponde ao zero de energia, a configuração $3d^1\bar{\underline{L}}$ tem uma energia relativa Δ , e finalmente, a configuração $3d^2\bar{\underline{L}}^2$ tem uma energia igual a $2\Delta + U$.

A Figura 6.5(b) mostra o desdobramento das diversas configurações pelo efeito do campo cristalino. A configuração $3d^0$ passa para t^0e^0 no campo cristalino e fica com a

mesma energia. A configuração $3d^1\bar{L}$ desdobra-se em $t^1e^0\bar{L}$ com uma energia $-4Dq$ e $t^0e^1\bar{L}$ com uma energia $6Dq$. A configuração $3d^2\bar{L}^2$ desdobra-se em $t^2e^0\bar{L}^2$, $t^1e^1\bar{L}^2$ e $t^0e^2\bar{L}^2$ com energias dadas por $-8Dq$, $+2Dq$ e $+12Dq$, respectivamente.

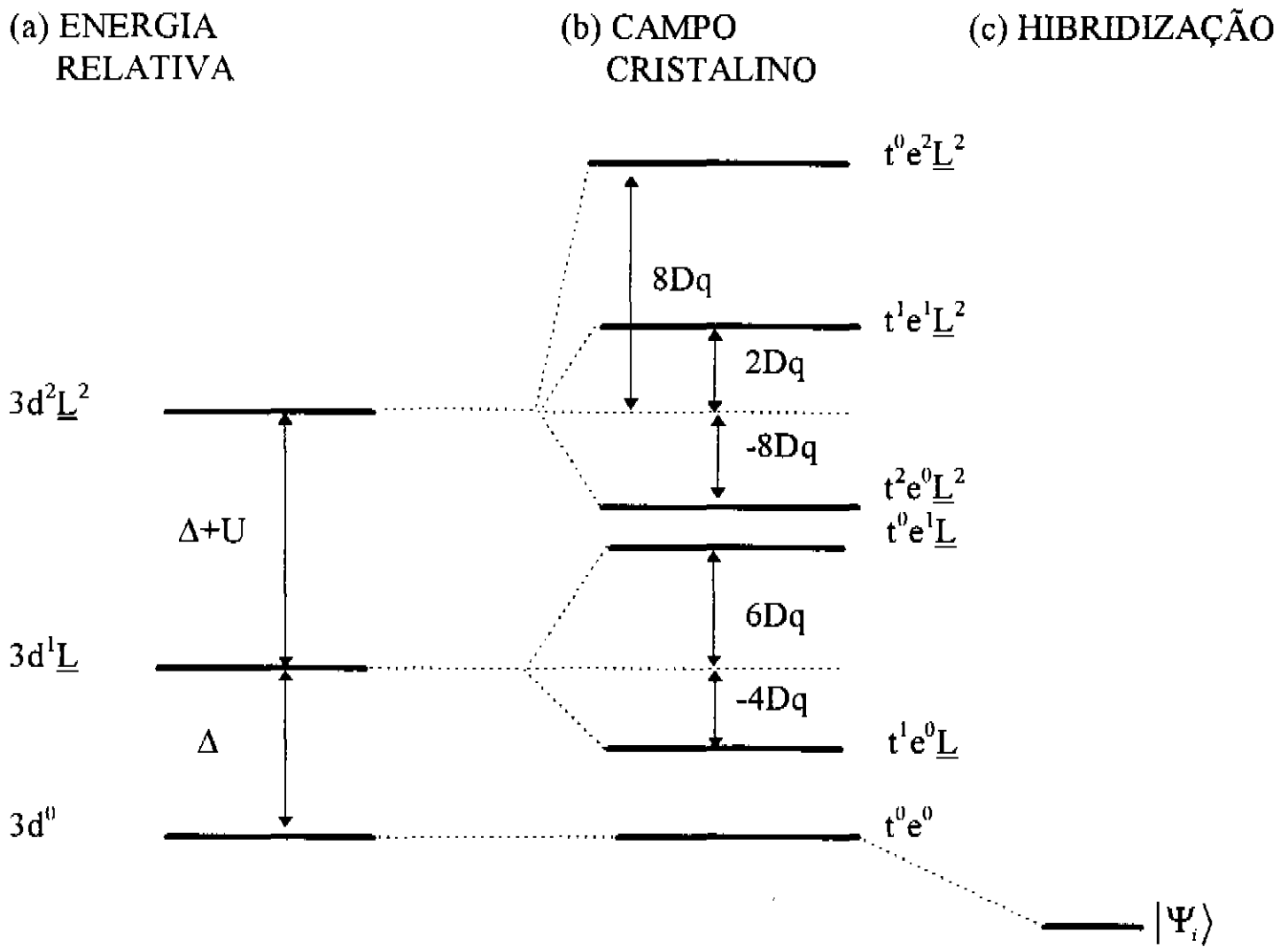


Fig. 6.5 : Diagrama de energias das diversas configurações no composto de referência V_2O_5 : (a) energia relativa das configurações, (b) desdobramento devido ao campo cristalino, e (c) mistura das configurações pela hibridização.

Finalmente, a Figura 6.5(c) mostra a mistura das distintas configurações pelo efeito da hibridização. A mistura das configurações que têm a energia mais baixa corresponde ao estado fundamental. A Hamiltoniana do estado fundamental fica:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{6}T_{\pi} & 2T_{\sigma} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{6}T_{\pi} & \Delta - 4Dq & 0 & \sqrt{5}T_{\pi} & 2T_{\sigma} & 0 \\ 2T_{\sigma} & 0 & \Delta + 6Dq & 0 & \sqrt{6}T_{\pi} & \sqrt{3}T_{\sigma} \\ 0 & \sqrt{5}T_{\pi} & 0 & 2\Delta + U - 8Dq & 0 & 0 \\ 0 & 2T_{\sigma} & \sqrt{6}T_{\pi} & 0 & 2\Delta + U + 2Dq & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}T_{\sigma} & 0 & 0 & 2\Delta + U + 12Dq \end{pmatrix}$$

Os elementos de matriz na diagonal principal correspondem às energias das diversas configurações na Figura 6.5(b). Entretanto, os elementos de matriz fora da diagonal correspondem à hibridização entre estas configurações. As integrais T_{σ} correspondem à transferência de elétrons e_g enquanto as integrais T_{π} correspondem à transferência de elétrons t_{2g} ($T_{\pi} \approx -T_{\sigma}/2$).^(6,7) O fator \sqrt{n} na frente das integrais de transferência leva em conta o número de orbitais vazios possíveis aos quais os elétrons podem ser transferidos.

As energias das configurações $3d^1\bar{L}$ e $3d^2\bar{L}^2$ no estado final são abaixadas devido ao potencial do buraco interno numa quantidade Q e $2Q$, respectivamente. A Hamiltoniana do estado final fica:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{6}T_{\pi} & 2T_{\sigma} & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{6}T_{\pi} & \Delta - 4Dq - Q & 0 & \sqrt{5}T_{\pi} & 2T_{\sigma} & 0 \\ 2T_{\sigma} & 0 & \Delta + 6Dq - Q & 0 & \sqrt{6}T_{\pi} & \sqrt{3}T_{\sigma} \\ 0 & \sqrt{5}T_{\pi} & 0 & (2\Delta + U - 8Dq - 2Q) & 0 & 0 \\ 0 & 2T_{\sigma} & \sqrt{6}T_{\pi} & 0 & (2\Delta + U + 2Dq - 2Q) & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}T_{\sigma} & 0 & 0 & (2\Delta + U + 12Dq - 2Q) \end{pmatrix}$$

O programa utilizado para os cálculos do modelo de cluster no composto V_2O_5 pode ser visto no Apêndice 1^(6.8). Os parâmetros usados no cálculo são:

$$\Delta = 1 \text{ eV}$$

$$U = 5.5 \text{ eV}$$

$$Q = 7 \text{ eV}$$

$$(pd\sigma) = 2.1 \text{ eV}$$

A Figura 6.2 compara o espectro de fotoelétrons do composto de referência V_2O_5 com os resultados do modelo de cluster. Os resultados do modelo de cluster foram graficados utilizando-se Gaussianas da mesma FWHM (largura total a meia altura). Os resultados obtidos no cálculo reproduzem razoavelmente bem as medidas experimentais. Os cálculos do modelo prevêem um pico satélite que está afastado 15.7 eV do pico principal e que tem uma intensidade relativa de 9.5%. Os cálculos prevêem também outro pico satélite que está afastado 6.4 eV do pico principal e que tem uma intensidade relativa de 2.5%. A análise das autofunções do estado final mostra que o pico principal corresponde principalmente à configuração “bem blindada” $\underline{c}3d^1\bar{L}$, enquanto que o pico satélite corresponde basicamente à configuração “mal blindada” $\underline{c}3d^0$. Neste caso, a blindagem do potencial do buraco interno é feita por uma transferência de elétrons do ligante para o metal.

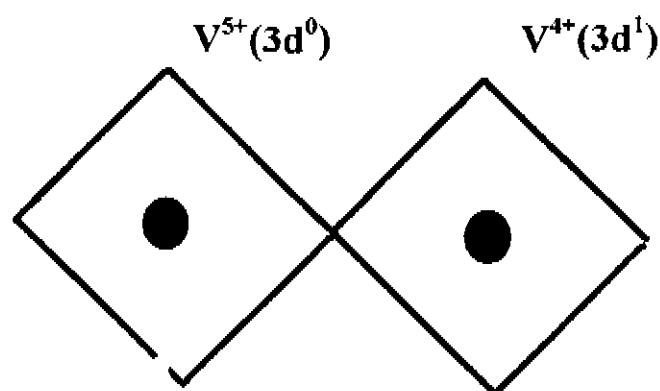
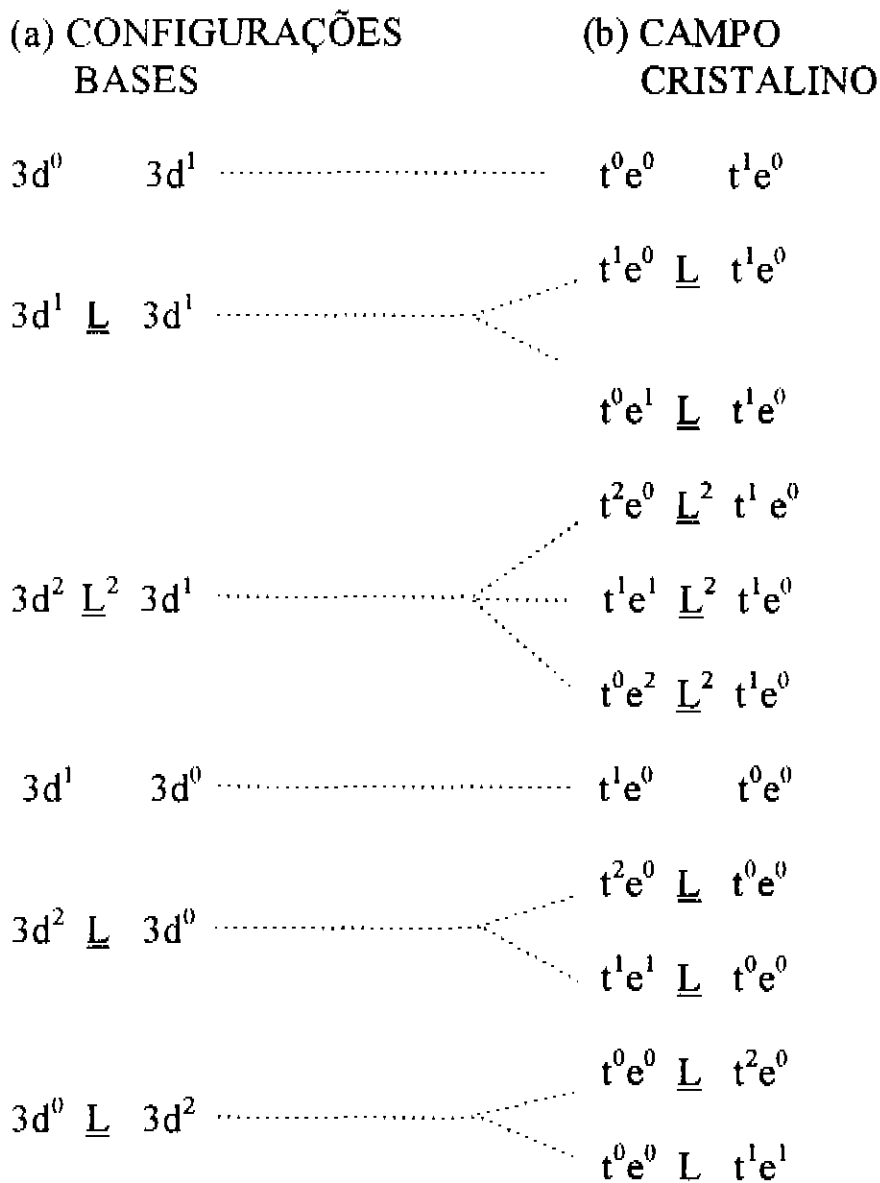


Figura 6.6: Diagrama esquemático dos clusters com sítios V^{5+} e V^{4+} no composto dopado.

O composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$ apresenta sítios do metal que tem configurações eletrônicas diferentes. A fórmula química mostra que há cinco sítios com uma

configuração $3d^0$ e um sítio com uma configuração $3d^1$. O cálculo do modelo de cluster para este composto toma em conta dois cluster adjacentes com sítios $3d^0$ e $3d^1$. A Figura 6.6 mostra um diagrama dos clusters utilizados no cálculo deste composto. Neste caso, foi levado em consideração tanto transferência de carga ligante-metal quanto transferência de carga metal-metal.

As configurações utilizadas neste cálculo são:



As três primeiras configurações são equivalentes às utilizadas no cálculo do composto V_2O_5 . As outras três configurações envolvem processos de transferência de carga metal-metal, do sítio $3d^1$ ao sítio $3d^0$.

A Hamiltoniana do estado fundamental neste caso é:

$$\begin{pmatrix}
 -4Dq & \sqrt{6}T_{\pi} & 2T_{\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{5}T_{\pi} & 2T_{\sigma} \\
 \sqrt{6}T_{\pi} & -8Dq & 0 & \sqrt{5}T_{\pi} & 2T_{\sigma} & 0 & \sqrt{6}T_{\pi} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & +\Delta & & & & & & & & & \\
 2T_{\sigma} & 0 & 2Dq & 0 & \sqrt{6}T_{\pi} & \sqrt{3}T_{\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & +\Delta & & & & & & & & \\
 0 & \sqrt{5}T_{\pi} & 0 & -12Dq & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6}T_{\pi} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & +2\Delta + U & & & & & & & \\
 0 & 2T_{\sigma} & \sqrt{6}T_{\pi} & 0 & -2Dq & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6}T_{\pi} & 0 & 0 \\
 & & & & +2\Delta + U & & & & & & \\
 0 & 0 & \sqrt{3}T_{\sigma} & 0 & 0 & 8Dq & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & +2\Delta & & & & & \\
 & & & & & +U & & & & & \\
 0 & \sqrt{6}T_{\pi} & 0 & 0 & 0 & 0 & -4Dq & \sqrt{5}T_{\pi} & 2T_{\sigma} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & \sqrt{6}T_{\pi} & 0 & 0 & \sqrt{5}T_{\pi} & -8Dq & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & & +\Delta + U & & & \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{6}T_{\pi} & 0 & 2T_{\sigma} & 0 & 2Dq & 0 & 0 \\
 & & & & & & & & +\Delta + U & & \\
 \sqrt{5}T_{\pi} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -8Dq & 0 \\
 & & & & & & & & & +\Delta + U & \\
 2T_{\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2Dq \\
 & & & & & & & & & & +\Delta + U
 \end{pmatrix}$$

A Hamiltoniana do estado final é obtida diminuindo-se dos elementos diagonais da matriz, 0, -Q, -Q, -2Q, -2Q, -2Q, -Q, -2Q, -2Q, 0, 0, na sequência.

A Figura 6.3 compara o espectro de fotoelétrons do composto dopado $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ com os resultados do modelo de cluster. Os parâmetros utilizados neste cálculo são os mesmos que os usados no cálculo do composto de referência. O programa

de cálculo utilizado neste caso pode ser visto no Apêndice 2. Os resultados do modelo de cluster refletem corretamente as mudanças observadas no espectro experimental. Em particular, o cálculo reproduz a diminuição na intensidade do pico satélite devido à transferência de carga ligante-metal. Além disso, o cálculo reproduz também o incremento na intensidade do pico satélite que causa a assimetria no pico $V 2p_{1/2}$. Estes efeitos estão relacionados com o surgimento do processo de transferência de carga metal-metal na blindagem do buraco interno. Em conclusão, no composto dopado há uma competição entre os processos de blindagem do buraco interno: transferência de carga ligante-metal vs. transferência de carga metal-metal.

A Figura 6.4 mostra os espectros de fotoelétrons do composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$ tomados à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura de nitrogênio líquido (80 K). A comparação mostra que o satélite devido à transferência de carga ligante-metal é maior a baixas temperaturas. Este fato é atribuído a uma diminuição relativa na importância dos processos de transferência de carga metal-metal. Esta inibição da transferência de carga metal-metal é devido à localização dos elétrons nos pares $V^{4+}-V^{4+}$ a baixas temperaturas^(6.9 a 6.14).

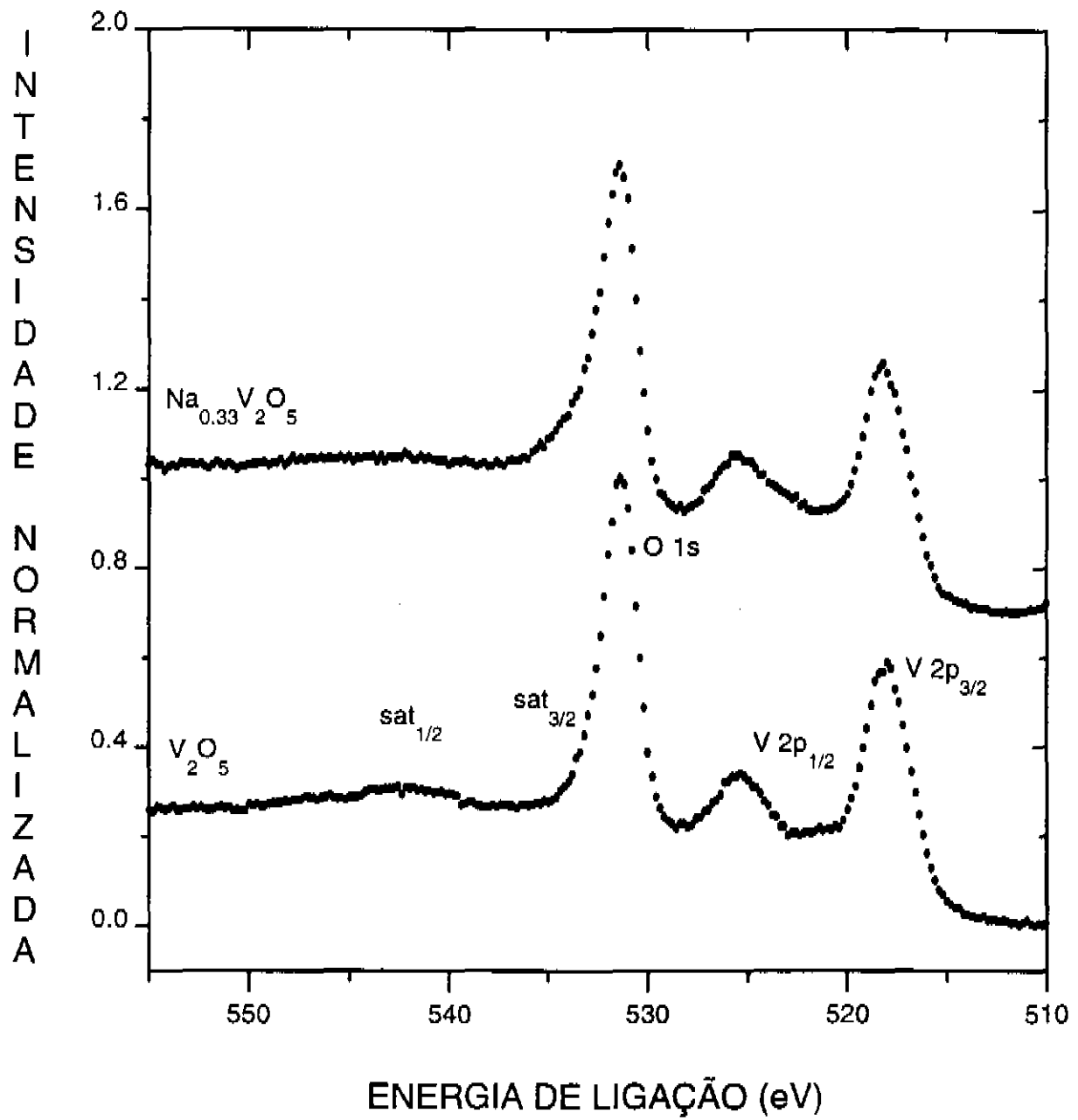


Figura 6.1: Espectros de fotoelétrons de raios x do composto de referência V_2O_5 e do composto dopado $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$.

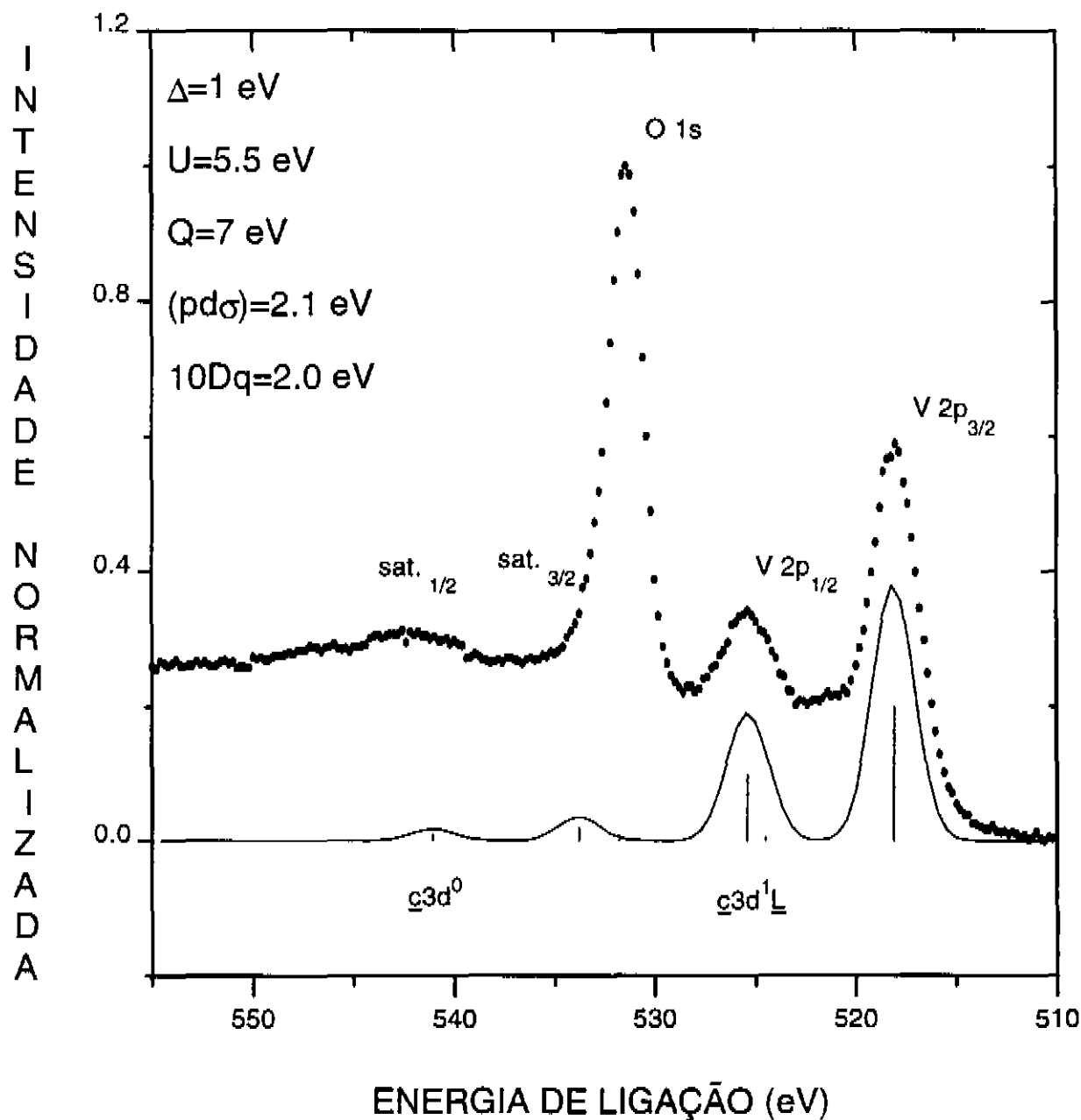
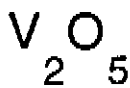


Figura 6.2: Espectro de fotoelétrons do composto de referência V_2O_5 (pontos) comparado com os resultados do modelo de cluster (linha sólida).

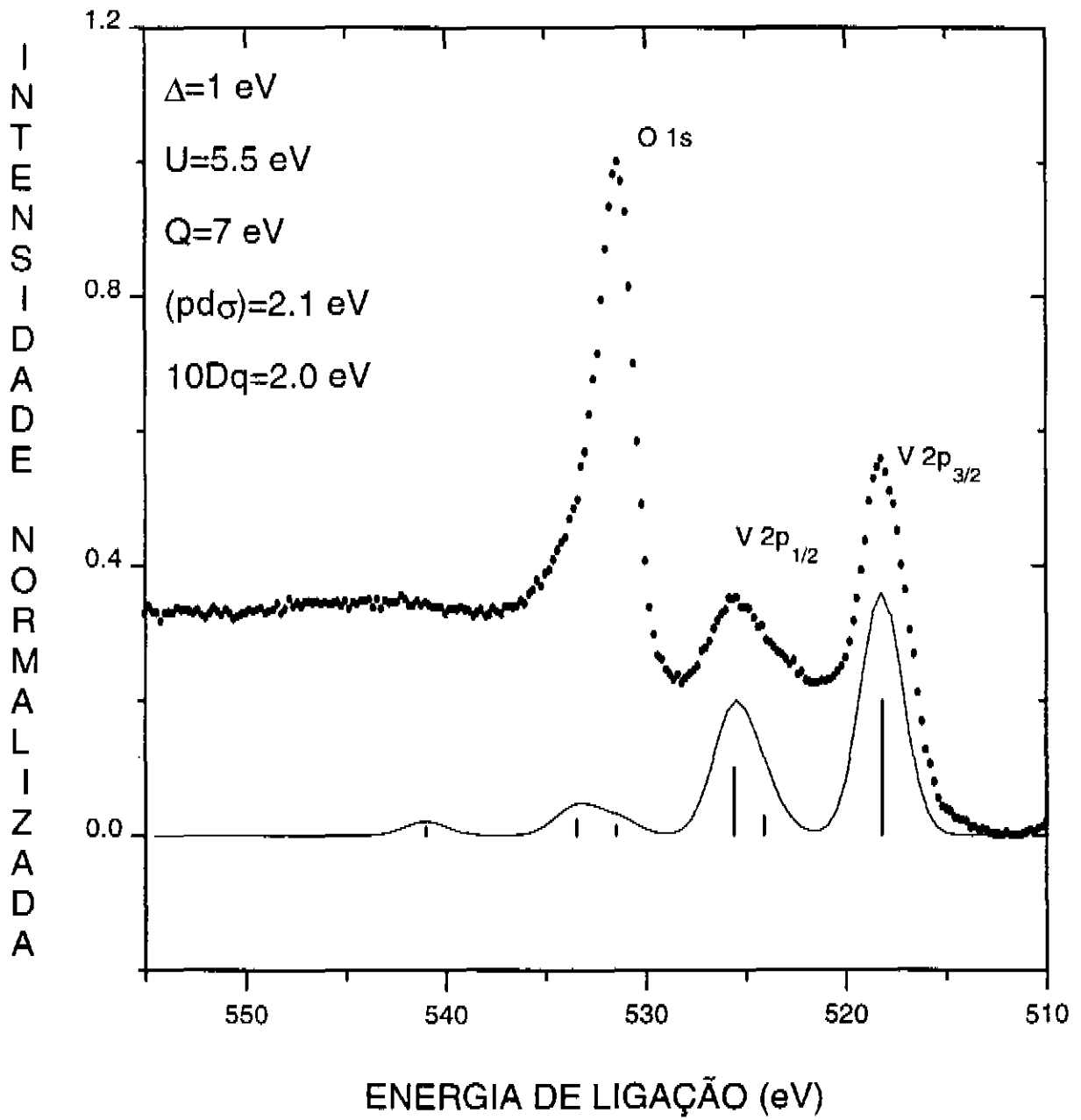
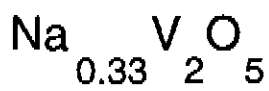


Figura 6.3: Espectro de fotoelétrons do composto dopado $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ (pontos) comparado com os resultados do modelo de cluster (linha sólida).

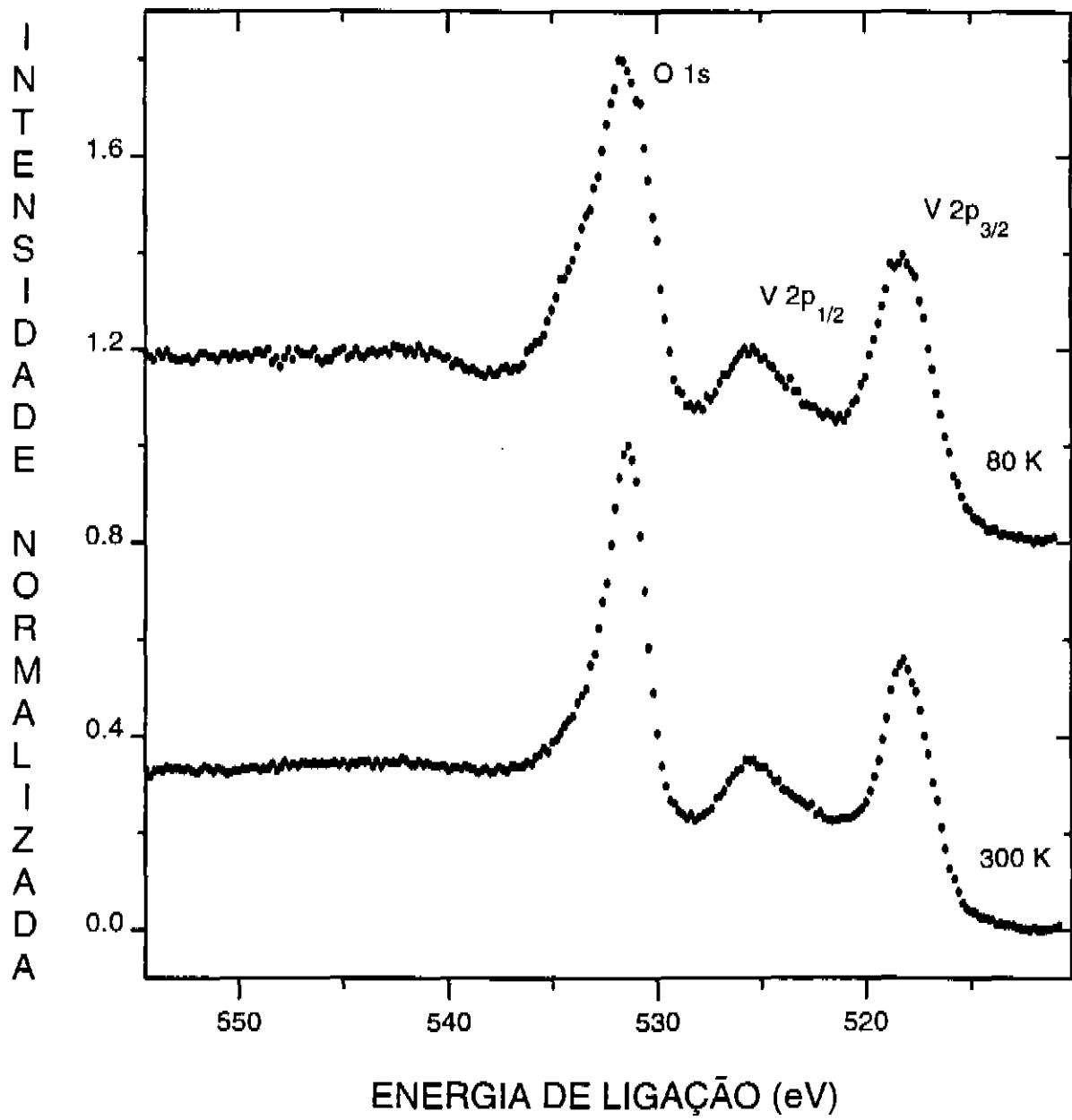


Figura 6.4: Espectros de fotoelétrons do composto dopado Na_{0.33}V₂O₅ tomados a temperatura ambiente (300 K) e a temperatura de nitrogênio líquido (80 K).

Os espectros de absorção foram coletados no modo de rendimento total de elétrons. Neste modo, coletou-se os elétrons secundários emitidos pela amostra utilizando-se um channeltron. Os espectros foram divididos pelo fluxo de fótons medido com um fotodiodo para levar em consideração a dependência do fluxo de fótons com a energia. A escala de energias do monocromador foi calibrada usando as posições dos picos em amostras padrão de NiO e CuO.

A Figura 6.7 mostra os espectros de absorção de raios x do composto de referência V_2O_5 e do composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$. Os dois primeiros picos que aparecem no espectro correspondem às bordas de absorção 2p do vanádio^(6.15,6.16). Estas bordas envolvem excitações de elétrons dos orbitais 2p do vanádio para os orbitais 3d vazios. As bordas 2p do vanádio são desdobradas pelo acoplamento spin-órbita do nível V 2p. O pico em torno de 519.5 eV corresponde à borda V 2p_{3/2} enquanto que o pico em torno de 526.0 eV corresponde à borda V 2p_{1/2}. A separação entre estes picos, em torno de 6.5 eV, dá o desdobramento devido ao acoplamento spin-órbita do nível V 2p. A forma das bordas V 2p nos espectros mostra uma certa estrutura em consequência de um desdobramento multiplete parcialmente resolvido. Este desdobramento é devido às interações eletrostáticas entre o buraco no nível 2p e os elétrons nos níveis 3d. Uma contribuição adicional para este desdobramento é o efeito do campo cristalino nos níveis 3d. A forma das bordas V 2p também é afetada pelos efeitos de covalência e a largura intrínseca da banda 3d.

Os dois picos que aparecem no espectro acima de 530 eV correspondem à borda de absorção 1s do oxigênio. Esta borda envolve excitações de elétrons dos orbitais 1s do oxigênio para os orbitais 2p vazios. Estes orbitais 2p estão hibridizados com estados que tem caráter predominantemente 3d do metal de transição. Entretanto, os orbitais 3d do vanádio são desdobrados pelo campo cristalino nos orbitais t_{2g} e e_g. O pico em torno de 530.7 eV corresponde a banda t_{2g} enquanto o pico em torno de 532.7 eV corresponde a banda e_g. A separação entre estes picos, em torno de 2.0 eV, dá diretamente o desdobramento devido ao campo cristalino, 10Dq. A intensidade da banda t_{2g} é maior

que a intensidade da banda e_g porque a banda t_{2g} tem 6 estados vazios enquanto a banda e_g tem somente 4 estados vazios. Entretanto, a largura da banda e_g é maior que a largura da banda t_{2g} por que as interações $V e_g-O 2p$ são maiores que as interações $V t_{2g}-O 2p$. A estrutura alargada acima de 536 eV é atribuída à excitações para estados 2p de oxigênio hibridizados com estados 4s e 4p do vanádio.

Comparando-se os espectros do V_2O_5 e do $Na_{0.33}V_2O_5$ observa-se que não existem diferenças muito grandes nas intensidades, larguras e posições dos picos. Isto acontece por que as mudanças do composto padrão para o composto dopado são muito pequenas, há apenas o acréscimo de um elétron a cada seis sítios de vanádio. A diferença maior e mais relevante aparece na região $V 3d$ do espectro de absorção que é mostrada em mais detalhe na Figura 6.8. Em particular, a largura da banda e_g no composto dopado é consideravelmente maior que no composto de referência. O alargamento da banda e_g no composto dopado aparece por que as interações $V e_g-O 2p$ neste composto são maiores que no composto de referência. Analisando-se a estrutura cristalográfica dos dois compostos, têm-se que no composto padrão os octaedros na direção b se ligam mais fortemente do que os octaedros nas direções a e c , implicando assim numa certa largura de banda. No caso do composto dopado as interações são mais fortes ao longo das direções a e b e são fracas na direção c . Os octaedros estão mais fortemente ligados no composto dopado implicando em uma largura de banda maior do que no composto padrão. O efeito na banda t_{2g} é muito menor porque estes orbitais interagem muito mais fracamente com os orbitais 2p do oxigênio.

A Figura 6.9 mostra os espectros de absorção de raios x do $Na_{0.33}V_2O_5$ tomados à temperatura ambiente (300 K) e à temperatura de nitrogênio (80 K). Comparando-se os espectros tomados a 300 e 80 K observa-se que não existem diferenças muito grandes nas intensidades, larguras e posições dos picos. Isto acontece por que as mudanças na estrutura eletrônica do composto dopado em função da temperatura são relativamente pequenas. A diferença maior e mais relevante aparece na região $V 3d$ do espectro de absorção que é mostrada em mais detalhe na Figura 6.10. Em particular, a largura da banda e_g à temperatura de nitrogênio líquido é menor que a temperatura ambiente. O estreitamento da banda e_g aparece por que as interações $V e_g-O 2p$ a baixas temperaturas

são menores que a temperatura ambiente. As interações $V e_g$ -O 2p são menores a baixas temperaturas devido às mudanças na estrutura cristalina em torno de 150 K^(2.14,2.17). Em particular, a formação de pares V^{4+} - V^{4+} no $Na_{0.33}V_2O_5$ abaixo de 150 K gera distorções na rede cristalina. Estas distorções reduzem as interações entre os octaedros e, conseqüentemente, reduzem a largura da banda e_g . Novamente, o efeito na banda t_{2g} é muito menor porque estes orbitais interagem muito mais fracamente com os orbitais 2p do oxigênio.

XAS

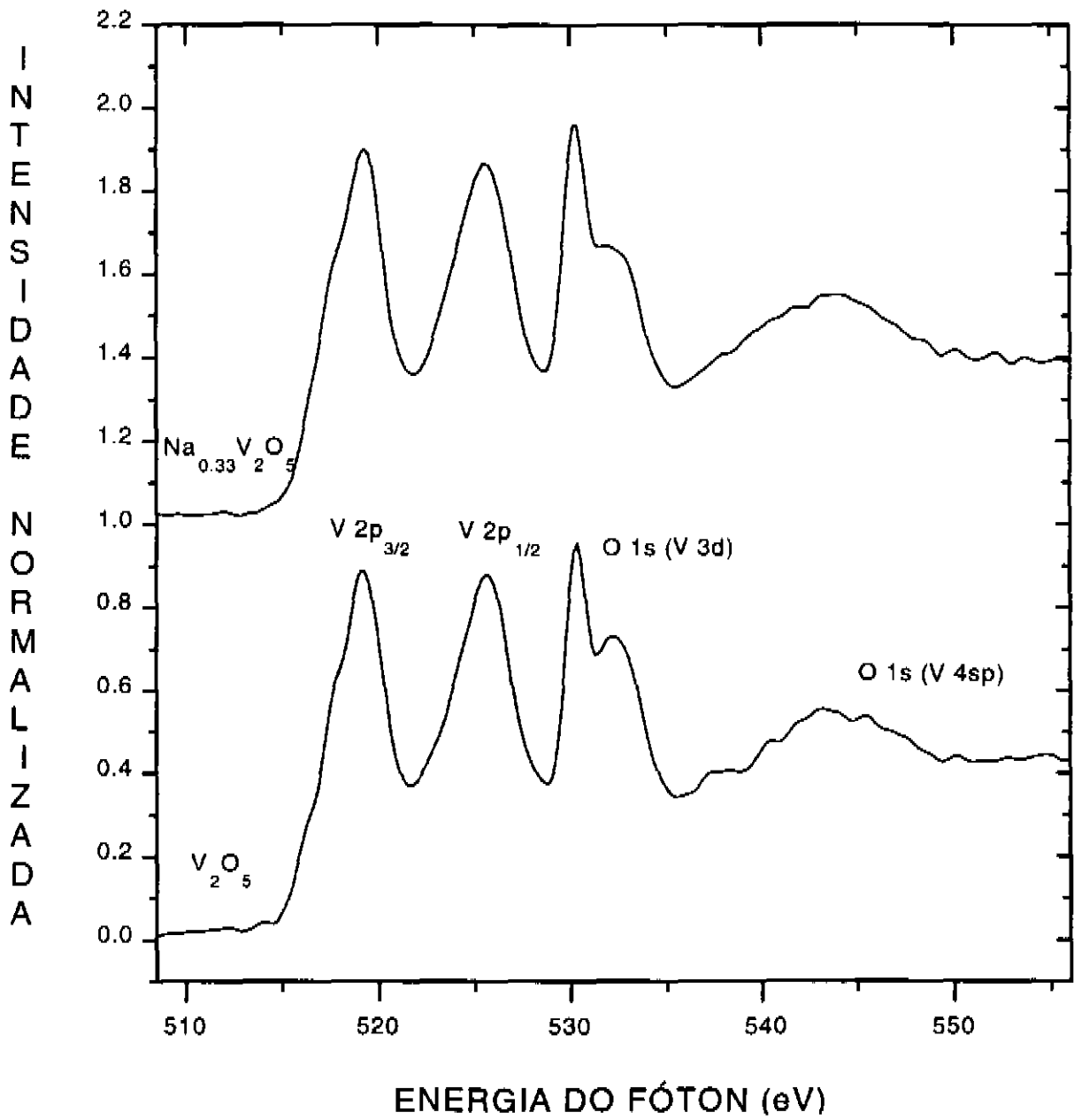


Figura 1: Espectros de absorção de raios x do composto de referência V_2O_5 e do composto dopado $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$

XAS - O 1s (V 3d)

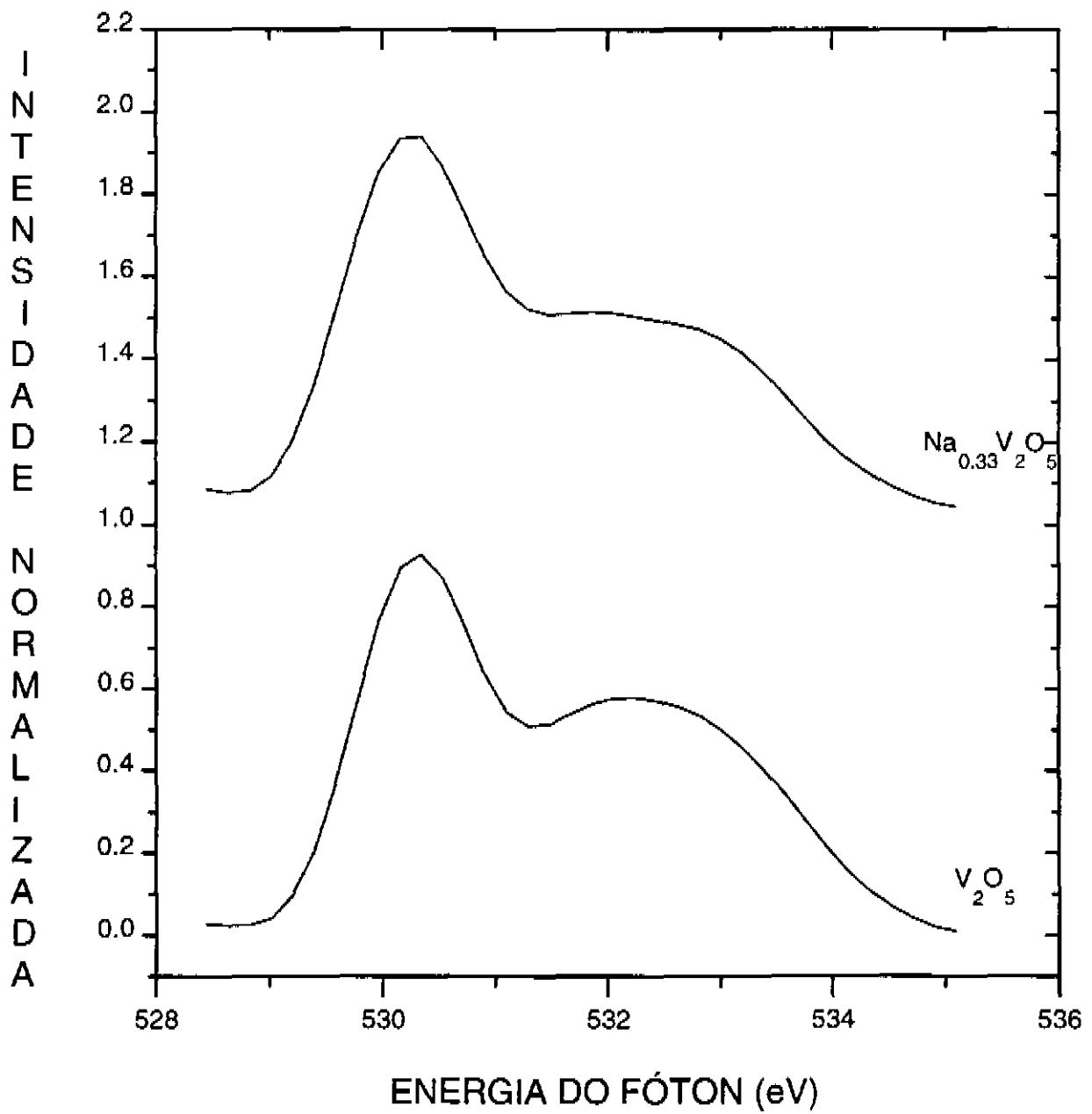


Figura 2: Detalhe da região V 3d nos espectros de absorção de raios x do composto de referência V_2O_5 e do composto dopado $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$.

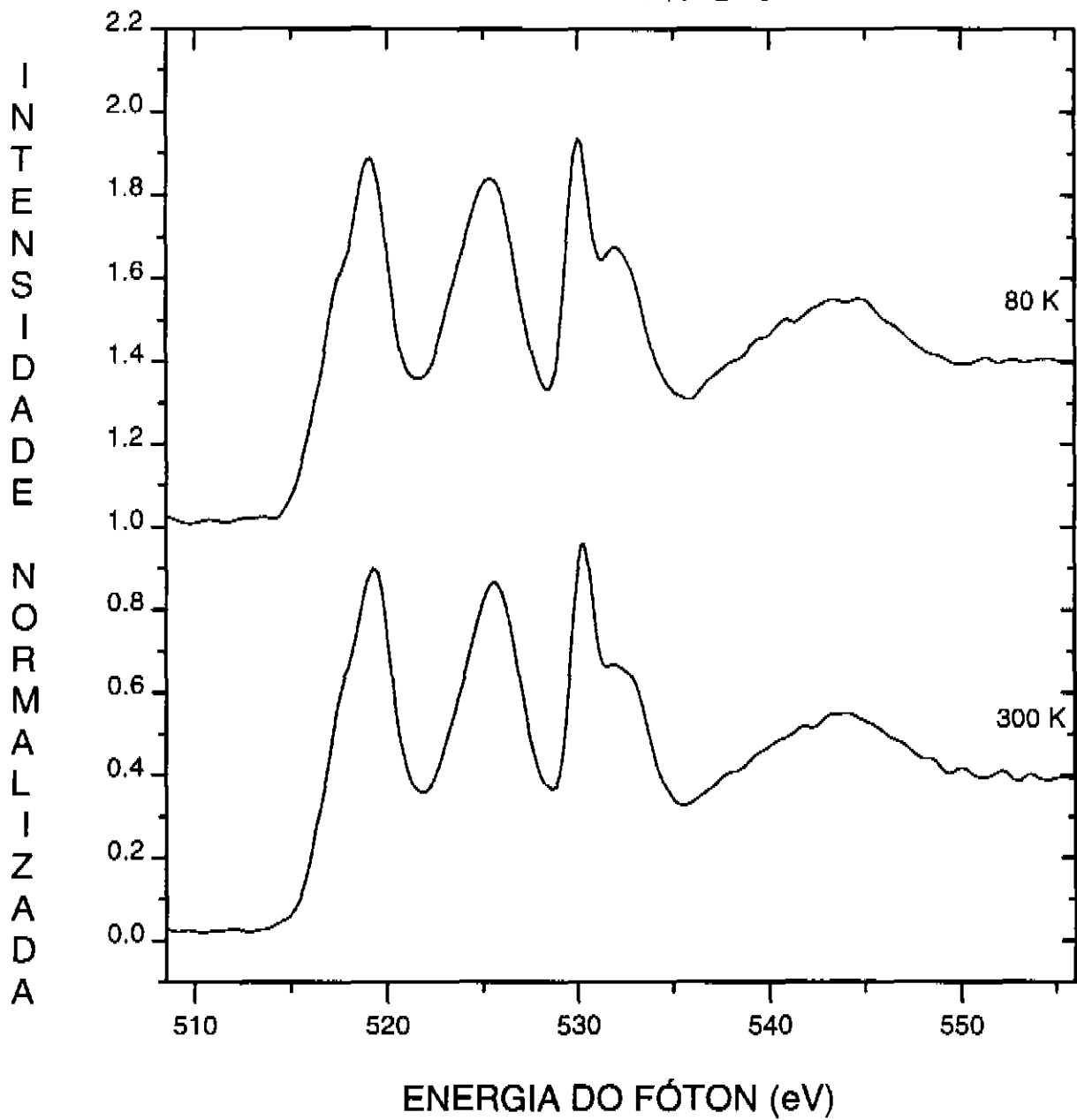


Figura 3: Espectros de absorção de raios x do $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ tomados a temperatura ambiente (300 K) e a temperatura de nitrogênio líquido (80 K).

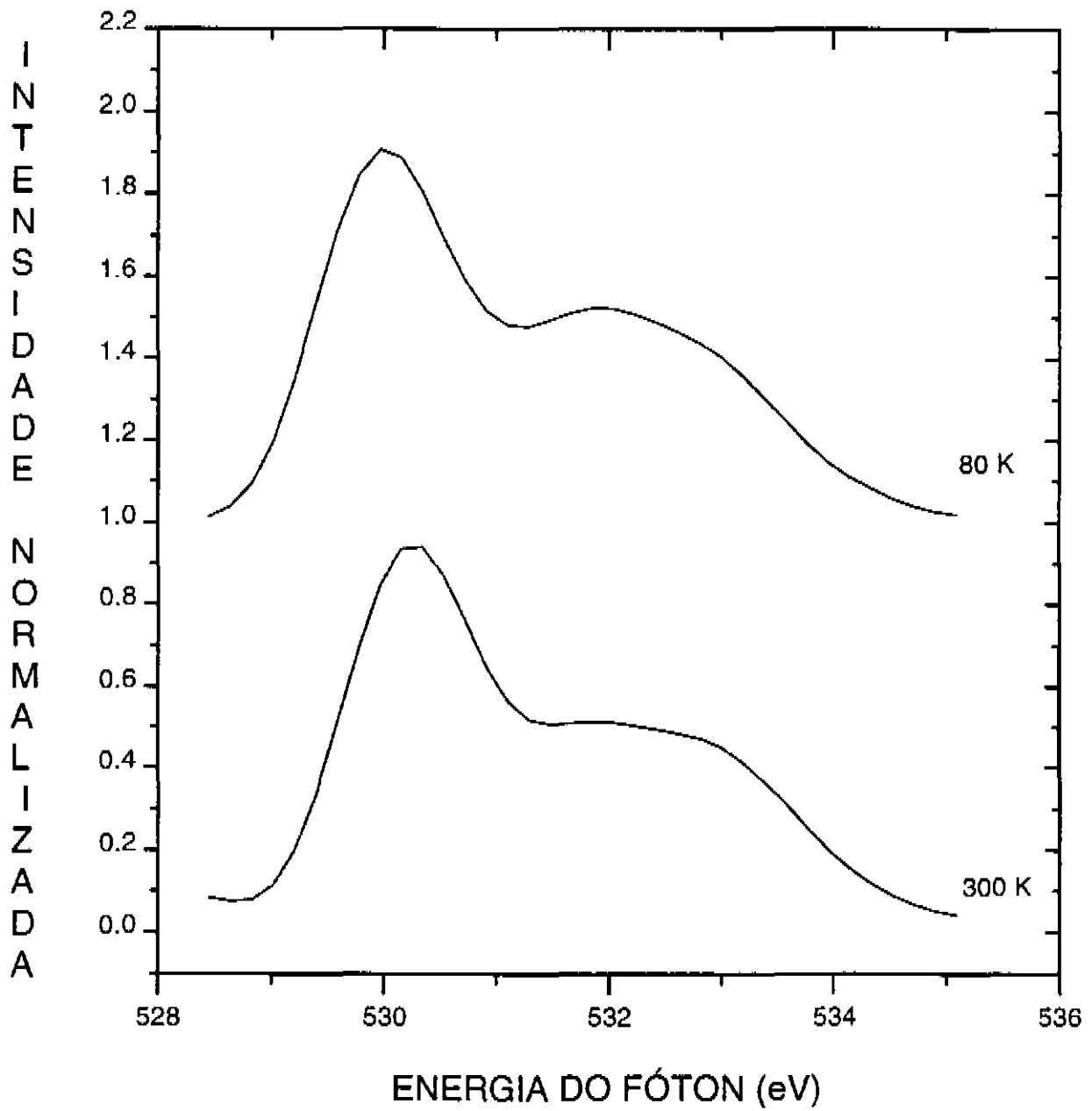


Figura 4: Detalhe da região V 3d nos espectros de absorção de raios x do Na_{0.33}V₂O₅ tomados a temperatura ambiente (300 K) e a temperatura de nitrogênio líquido (80 K).

Referências:

- (6.1) - Física Quântica, R. Eiseberg e R. Resnick, (4ª ed.- Rio de Janeiro: Campus, 1988)
- (6.2) - A. Kotani, T. Uozumi, K. Okada and J.C. Parlebas, a ser publicado.
- (6.3) - G. Chiaia, M. Qvarford, I. Lindau, S. Söderholm, U. O. Karlsson, S.A. Flodström, L. Leonyuk, A. Nilsson and N. Martensson, Phys. Rev. B, Vol. 51, No. 2, 1213, (1995).
- (6.4) - A.E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa, A. Fujimori, S.R. Barman, K. Maiti, D.D. Sarma, Y. Tokura and M. Onoda, a ser publicado.
- (6.5) - L. Fiermans, P. Clauws, W. Lambrecht, L. Vandenbroucke, and J. Vennik, Phys. Stat. Sol. (a) 59,485 (1980).
- (6.6) - A.D. Wadsley, Acta Cryst. (1955) 8, 695.
- (6.7) - Eletronic Structure and the Proprieties of Solids, Walter A. Harrison, (Dover Publications, Inc., New York, 1989)
- (6.8) - Foi usado o software Mathematica para rodar o programa.
- (6.9) - M. Onoda and H. Nagasawa, Journal of the Physical Society of Japan, vol. 52, No. 6, (1983), pp. 2231-2237.
- (6.10) - K. Maruyama and H. Nagasawa, J. Phys. Soc. Japan, vol.48, No. 6, pp. 2159, (1980).
- (6.11) - T. Erata, T. Takarashi and H. Nagasawa, Solid State Communications, vol. 39, pp. 312-324, (1981).
- (6.12) - M. Onoda, T. Takahashi and H. Nagasawa, Phys. Stat. Sol. (b), 109, 793, (1982).
- (6.13) - M. Onoda, T. Takahashi and H. Nagasawa, J. Phys. Soc. Japan, vol. 51, No. 12, pp. 3868-3875, (1982).
- (6.14) - T. Takarashi and H. Nagasawa, Solid State Communications, vol. 39, pp. 1125-1128, (1981).
- (6.15) - F.M.F. de Groot, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 67, 529-622, (1994).
- (6.16) - X-Ray Absorption of Transition Metal Oxides, F.M.F. de Groot, Tese de Doutorado, 1991.

(6.17) - Y. Kanai, S. Kagoshima and H. Nagasawa, J. Phys. Soc. Japan, vol.51, No.3, pp. 697-698, (1982).

RESUMO E CONCLUSÕES

Estudou-se a estrutura eletrônica do composto de referência V_2O_5 e do composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$ por meio de espectroscopia de fotoelétrons e de fotoabsorção de raios x. Os espectros de fotoelétrons do nível V 2p foram analisados em termos de um modelo de cluster que inclui processos de transferência de carga. A análise dos espectros permitiu determinar a importância relativa da transferência de carga ligante-metal e metal-metal nos processos de blindagem.

Os principais resultados e conclusões obtidos da análise são as seguintes:

Fotoemissão:

Os espectros de fotoelétrons do nível V 2p destes compostos apresentam um pico principal e picos satélites a maiores energias de ligação. Este desdobramento aparece como consequência da blindagem do potencial criado pelo buraco interno. No caso do composto de referência, V_2O_5 , a blindagem é devido à processos de transferência de carga do tipo ligante-metal. Já no caso do composto dopado, $Na_{0.33}V_2O_5$, aparece um processo de transferência de carga adicional do tipo metal-metal. O espectro de $Na_{0.33}V_2O_5$ tomado à 80 K mostra uma diminuição nos processos de transferência de carga metal-metal devido à localização dos elétrons nos pares $V^{4+}-V^{4+}$.

Fotoabsorção:

Os espectros de absorção do nível O 1s refletem através da hibridização O 2p-V 3d os estados vazios nas bandas t_{2g} e e_g do vanádio. A largura da banda e_g no composto dopado $Na_{0.33}V_2O_5$ é maior que no composto de referência V_2O_5 . Este alargamento é atribuído à um incremento nas interações V 3d-O 2p devido a uma diminuição nas distâncias V-O. O espectro de $Na_{0.33}V_2O_5$ tomado à 80 K mostra um

estreitamento da banda e_g a baixa temperatura em função de uma distorsão cristalina causada pela formação dos pares $V^{4+}-V^{4+}$. Os efeitos na banda t_{2g} são muito menores porque estes orbitais não apontam na direção dos ligantes.

Perspectivas:

Estes resultados experimentais serão complementados no futuro com medidas de fotoemissão da banda de valência. Espera-se que os espectros tomados a baixa temperatura reflitam mudanças na banda $V\ 3d$ devido à formação dos pares $V^{4+}-V^{4+}$. As mudanças nos espectros de fotoabsorção serão analisadas em termos de um modelo que leve em conta a dependência das interações com as distâncias $V-O$.

"APÊNDICE 1"

"CÁLCULO DO MODELO DE CLUSTER PARA O V_2O_5 "

"Definição dos parâmetros:"

"T= Tsigma"

T=3.7

3.7

"d=delta"

d=1

1

Dq=0.2

0.2

U=5.5

5.5

"m=a Hamiltoniana do estado inicial, cada chave significa uma linha da matriz"

m={ {0,-Sqrt[6]T/2,2T,0,0,0},
{-Sqrt[6]T/2,d-4Dq,0,-Sqrt[5]T/2,2T,0},
{2T,0,d+6Dq,0,-Sqrt[6]T/2,Sqrt[3]T},
{0,-Sqrt[5]T/2,0,2d+U-8Dq,0,0},
{0,2T,-Sqrt[6]T/2,0,2d+U+2Dq,0},
{0,0,Sqrt[3]T,0,0,2d+U+12Dq} }
{ {0, -1.85 Sqrt[6], 7.4, 0, 0, 0},

mn=N[m,3]

{ {0, -4.53, 7.4, 0, 0, 0}, {-4.53, 0.2, 0, -4.14, 7.4, 0},
{7.4, 0, 2.2, 0, -4.53, 6.41}, {0, -4.14, 0, 5.9, 0, 0},
{0, 7.4, -4.53, 0, 7.9, 0}, {0, 0, 6.41, 0, 0, 9.9} }

"Initial=autovalores iniciais"

Initial = N[Eigenvalues[mn],3]

{17.1, 2., -10.7, 6.53, 3.95, -2.73}

"Seleção do autovalor de menor energia"

Initial[[3]]

-10.7

"Ground=autovetores iniciais"

Grcond = N[Eigenvectors[mn],3]


```

{{-0.316, 0.35, -0.516, -0.129, 0.534, -0.458},
 {-0.0125, 0.401, 0.225, -0.273, 0.478, 0.696},
 {0.571, 0.504, -0.521, 0.125, -0.327, 0.162},
 {0.0347, 0.136, 0.114, -0.889, -0.359, -0.217},
 {0.709, 0.000132, 0.378, 0.000281, 0.434, -0.408},
 {0.266, -0.666, -0.506, -0.319, 0.248, 0.257}}

```

"Seleção do autovetor correspondente ao autovalor de menor energia"

```

GG=N[Ground[[3]],3]
{0.571, 0.504, -0.521, 0.125, -0.327, 0.162}

```

"Deste autovalor pode se observar que as três primeiras configurações estão mais misturadas no estado inicial, o que se esperava pelo valor de delta pequeno e Tsigma grande"

```

Q=7
7

```

"t=a Hamiltoniana do estado final"

```

t={{0,-Sqrt[6]T/2,2T,0,0,0},
 {-Sqrt[6]T/2,d-4Dq-Q,0,-Sqrt[5]T/2,2T,0},
 {2T,0,d+6Dq-Q,0,-Sqrt[6]T/2,Sqrt[3]T},
 {0,-Sqrt[5]T/2,0,2d+U-8Dq-2Q,0,0},
 {0,2T,-Sqrt[6]T/2,0,2d+U+2Dq-2Q,0},
 {0,0,Sqrt[3]T,0,0,2d+U+12Dq-2Q}}

```

```

tn=N[t,3]
{{0, -4.53, 7.4, 0, 0, 0}, {-4.53, -6.8, 0, -4.14, 7.4, 0},
 {7.4, 0, -4.8, 0, -4.53, 6.41}, {0, -4.14, 0, -8.1, 0, 0},
 {0, 7.4, -4.53, 0, -6.1, 0}, {0, 0, 6.41, 0, 0, -4.1}}

```

"Final=autovalores de energia do estado final"

```

Final = N[Eigenvalues[tn],3]
{-18.1, -11.7, 9.23, -7.2, -2.41, 0.254}

```

"Excited=autovetores do estado final"

```

Excited =N[Eigenvectors[tn],3]
{{0.329, 0.557, -0.463, 0.231, -0.519, 0.212},
 {-0.184, 0.429, 0.553, 0.494, -0.12, -0.467},
 {-0.617, 0.35, -0.555, -0.0835, 0.333, -0.267},
 {0.0582, -0.169, -0.16, 0.777, 0.479, 0.331},
 {0.687, 0.137, -0.14, -0.0996, 0.446, -0.53},
 {-0.0467, -0.58, -0.357, 0.287, -0.421, -0.525}}

```

"Produto do autovetor inicial de menor energia com os autovetores finais"

$$a = N[GG \cdot \text{Excited}[[1]], 3]$$

0.942

$$b = N[GG \cdot \text{Excited}[[2]], 3]$$

-0.151

$$c = N[GG \cdot \text{Excited}[[3]], 3]$$

-0.0493

$$d = N[GG \cdot \text{Excited}[[4]], 3]$$

0.0257

$$e = N[GG \cdot \text{Excited}[[5]], 3]$$

0.29

$$f = N[GG \cdot \text{Excited}[[6]], 3]$$

-0.0448

"L1=Resultado dos produtos"

$$L1 = \{a, b, c, d, e, f\}$$

{0.942, -0.151, -0.0493, 0.0257, 0.29, -0.0448}

"Intensidade relativa dos picos"

"Em I1, o primeiro termo é o pico principal"

$$I1 = N[(a/L1)^2, 3]$$

{1., 39.1, 366., 1340., 10.5, 442.}

"Em I2, o primeiro termo diz que o pico satélite tem intensidade de 2.5% do pico principal"

$$I2 = N[(b/L1)^2, 3]$$

{0.0256, 1., 9.36, 34.3, 0.27, 11.3}

$$I3 = N[(c/L1)^2, 3]$$

{0.00274, 0.107, 1., 3.67, 0.0288, 1.21}

$$I4 = N[(d/L1)^2, 3]$$

{0.000746, 0.0291, 0.273, 1., 0.00786, 0.329}

"Em I5, o pico satélite tem 9.4% do pico principal"

$$I5 = N[(e/L1)^2, 3]$$

{0.0949, 3.71, 34.7, 127., 1., 41.9}

$$I6 = N[(f/L1)^2, 3]$$

{0.00226, 0.0884, 0.827, 3.04, 0.0239, 1.}

"L2=Autovalores do estado final"

$$L2 = \{\text{Final}\}$$

{{-18.1, -11.7, 9.23, -7.2, -2.41, 0.254}}

"L3=autovalor do estado final de menor energia"

$L3 = \{ \text{Final}[[1]] \}$
 $\{-18.1\}$

"W=distâncias dos picos em relação ao pico principal"

$W = N[(L2-L3), 3]$
 $\{ \{0., 6.39, 27.3, 10.9, 15.7, 18.3\} \}$

"O pico satélite com intensidade de 2.5% do pico principal está a 6.39 eV de distância deste, e o outro pico sat. com intensidade de 9.4% está a 15.7 eV."

"APÊNDICE 2"

"CÁLCULO DO MODELO DE CLUSTER PARA O $\text{Na}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ "

"Definição dos parâmetros:"

" $T=T_{\text{sigma}}$ "

$T=3.7$

3.7

" $d=\text{delta}$ "

$d=1$

1

$dq=0.2$

0.2

$U=5.5$

5.5

" m = Hamiltoniana do estado inicial, cada chave representa uma linha da matriz"

```
m={ {-4dq,-Sqrt[6]T/2,2T,0,0,0,0,0,-Sqrt[5]T/2,2T},
{-Sqrt[6]T/2,-8dq+d,0,-Sqrt[5]T/2,2T,0,-Sqrt[6]T/2,0,0,0,0},
{2T,0,2dq+d,0,-Sqrt[6]T/2,Sqrt[3]T,0,0,0,0,0},
{0,-Sqrt[5]T/2,0,-12dq+2d+U,0,0,0,-Sqrt[6]T/2,0,0,0},
{0,2T,-Sqrt[6]T/2,0,-2dq+2d+U,0,0,0,-Sqrt[6]T/2,0,0},
{0,0,Sqrt[3]T,0,0,8dq+2d+U,0,0,0,0,0},
{0,-Sqrt[6]T/2,0,0,0,-4dq,-Sqrt[5]T/2,2T,0,0},
{0,0,0,-Sqrt[6]T/2,0,0,-Sqrt[5]T/2,-8dq+d+U,0,0,0},
{0,0,0,0,-Sqrt[6]T/2,0,2T,0,2dq+d+U,0,0},
{-Sqrt[5]T/2,0,0,0,0,0,0,0,-8dq+d+U,0},
{2T,0,0,0,0,0,0,0,0,2dq+d+U}}
```

$mn=N[m,3]$

```
{{-0.8, -4.53, 7.4, 0, 0, 0, 0, 0, -4.14, 7.4},
{-4.53, -0.6, 0, -4.14, 7.4, 0, -4.53, 0, 0, 0, 0},
{7.4, 0, 1.4, 0, -4.53, 6.41, 0, 0, 0, 0, 0},
{0, -4.14, 0, 5.1, 0, 0, 0, -4.53, 0, 0, 0},
{0, 7.4, -4.53, 0, 7.1, 0, 0, 0, -4.53, 0, 0},
{0, 0, 6.41, 0, 0, 9.1, 0, 0, 0, 0, 0},
{0, -4.53, 0, 0, 0, 0, -0.8, -4.14, 7.4, 0, 0},
{0, 0, 0, -4.53, 0, 0, -4.14, 4.9, 0, 0, 0},
{0, 0, 0, 0, -4.53, 0, 7.4, 0, 6.9, 0, 0},
{-4.14, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 4.9, 0},
{7.4, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 6.9}}
```

"Initial=autovalores de energia iniciais"

"Initial=autovalores de energia iniciais"

Initial = N[Eigenvalues[mn],3]

{18.6, 14.2, -13.9, 11.3, 9.89, -8.6, 7.76, 5.33, 1.27, -1.13, -0.703}

"Seleção do autovalor de menor energia"

Initial[[3]]

-13.9

"Ground=autovetores iniciais"

Ground = N[Eigenvectors[mn],3]

{{-0.326, 0.37, -0.37, -0.155, 0.524, -0.248, -0.25, 0.127, -0.36,
0.0981, -0.205}, {0.347, 0.132, 0.351, -0.17, 0.19, 0.437, -0.315,
0.222, -0.435, -0.154, 0.35},
{-0.545, -0.495, 0.399, -0.131, 0.298, -0.111, -0.299, -0.0976,
0.172, -0.12, 0.194}, {-0.338, 0.111, 0.208, -0.179, -0.145,
0.609, -0.0253, 0.143, 0.107, 0.219, -0.57},
{0.0442, 0.0491, -0.0362, -0.61, -0.277, -0.295, -0.0541, 0.599,
0.287, -0.0367, 0.11}, {0.436, -0.279, -0.348, -0.161, 0.122,
0.126, -0.583, -0.233, 0.314, 0.134, -0.208},
{-0.0313, -0.335, 0.0546, 0.223, -0.496, -0.261, -0.365, 0.175,
-0.53, 0.0454, -0.271}, {0.0921, 0.0174, 0.0231, -0.0339, 0.075,
-0.0392, 0.0386, -0.0142, 0.0347, -0.89, -0.434},
{0.0754, 0.175, 0.276, -0.566, -0.188, -0.226, 0.0611, -0.637,
-0.232, 0.0861, -0.0992},
{0.0498, -0.598, -0.303, -0.341, 0.18, 0.19, 0.485, 0.0766, -0.345,
0.0342, -0.0459}, {0.39, -0.0853, 0.494, 0.111, 0.41, -0.323,
0.176, 0.22, 0.0728, 0.288, -0.38}}

"Seleção do autovetor correspondente ao autovalor de menor energia"

GG=N[Ground[[3]],3]

{-0.545, -0.495, 0.399, -0.131, 0.298, -0.111, -0.299, -0.0976,
0.172, -0.12, 0.194}

Q=7

7

"t=Hamiltoniana do estado final"

t={{-4dq,-Sqrt[6]T/2,2T,0,0,0,0,0,-Sqrt[5]T/2,2T},
{-Sqrt[6]T/2,-8dq+d-Q,0,-Sqrt[5]T/2,2T,0,-Sqrt[6]T/2,0,0,0,0},
{2T,0,2dq+d-Q,0,-Sqrt[6]T/2,Sqrt[3]T,0,0,0,0,0},
{0,-Sqrt[5]T/2,0,-12dq+2d+U-2Q,0,0,0,-Sqrt[6]T/2,0,0,0},
{0,2T,-Sqrt[6]T/2,0,-2dq+2d+U-2Q,0,0,0,-Sqrt[6]T/2,0,0}}

```
{0,0,Sqrt[3]T,0,0,8dq+2d+U-2Q,0,0,0,0,0},
{0,-Sqrt[6]T/2,0,0,0,0,-4dq-Q,-Sqrt[5]T/2,2T,0,0},
{0,0,0,-Sqrt[6]T/2,0,0,-Sqrt[5]T/2,-8dq+d+U-2Q,0,0,0},
{0,0,0,0,-Sqrt[6]T/2,0,2T,0,2dq+d+U-2Q,0,0},
{-Sqrt[5]T/2,0,0,0,0,0,0,0,-8dq+d+U,0},
{2T,0,0,0,0,0,0,0,0,2dq+d+U}}
```

tn=N[t,3]

```
{{-0.8, -4.53, 7.4, 0, 0, 0, 0, 0, -4.14, 7.4},
{-4.53, -7.6, 0, -4.14, 7.4, 0, -4.53, 0, 0, 0, 0},
{7.4, 0, -5.6, 0, -4.53, 6.41, 0, 0, 0, 0, 0},
{0, -4.14, 0, -8.9, 0, 0, 0, -4.53, 0, 0, 0},
{0, 7.4, -4.53, 0, -6.9, 0, 0, 0, -4.53, 0, 0},
{0, 0, 6.41, 0, 0, -4.9, 0, 0, 0, 0, 0},
{0, -4.53, 0, 0, 0, 0, -7.8, -4.14, 7.4, 0, 0},
{0, 0, 0, -4.53, 0, 0, -4.14, -9.1, 0, 0, 0},
{0, 0, 0, 0, -4.53, 0, 7.4, 0, -7.1, 0, 0},
{-4.14, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 4.9, 0},
{7.4, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 6.9}}
```

"Final=Autovalores de energia do estado final"

Final = N[Eigenvalues[tn],3]

```
{-21.8, -15.8, 14., -12.8, -10.5, -6.47, 6.33, 5.23, -4.05, -3.22,
2.23}
```

"Excited=Autovetores do estado final"

Excited =N[Eigenvectors[tn],3]

```
{{-0.235, -0.51, 0.273, -0.242, 0.442, -0.104, -0.414, -0.222, 0.346,
-0.0365, 0.0607}, {0.358, 0.0423, -0.545, -0.233, -0.196, 0.319,
-0.389, -0.395, 0.228, 0.0714, -0.117},
{0.601, -0.197, 0.294, 0.0395, -0.145, 0.0999, 0.0628, -0.019,
0.0534, -0.275, 0.631}, {-0.137, -0.108, 0.0876, -0.623, -0.184,
-0.0706, 0.28, -0.444, -0.506, -0.032, 0.0514},
{-0.0829, 0.502, 0.368, 0.145, -0.342, -0.424, -0.293, -0.408,
0.184, -0.0223, 0.0353},
{-0.584, -0.165, -0.0957, 0.229, -0.42, 0.391, -0.268, 0.0279,
-0.134, -0.213, 0.324}, {0.0416, -0.373, 0.27, 0.146, -0.425,
0.154, 0.338, -0.134, 0.33, -0.12, -0.538},
{0.0696, 0.154, -0.0365, -0.0674, 0.168, -0.0231, -0.168, 0.0698,
-0.163, -0.885, -0.307},
{-0.00925, -0.0583, -0.0403, -0.519, -0.431, -0.304, -0.175, 0.609,
0.216, -0.00427, 0.00625},
{-0.237, 0.449, 0.111, -0.331, 0.152, 0.423, 0.355, 0.00586, 0.498,
-0.121, 0.174}, {-0.157, -0.162, -0.549, 0.138, -0.00651, -0.494,
0.372, -0.191, 0.298, -0.244, 0.249}}
```

“Produto do autovetor inicial de menor energia pelos autovetores finais”

$$a = N[GG . Excited[[1]],3]$$

0.885

$$b = N[GG . Excited[[2]],3]$$

-0.334

$$c = N[GG . Excited[[3]],3]$$

-0.0249

$$d = N[GG . Excited[[4]],3]$$

0.0846

$$e = N[GG . Excited[[5]],3]$$

0.0383

$$f = N[GG . Excited[[6]],3]$$

0.306

$$g = N[GG . Excited[[7]],3]$$

-0.00494

$$h = N[GG . Excited[[8]],3]$$

-0.00486

$$i = N[GG . Excited[[9]],3]$$

0.0231

$$j = N[GG . Excited[[10]],3]$$

0.0201

$$k = N[GG . Excited[[11]],3]$$

0.0178

“L1=Resultado dos produtos”

$$L1 = \{a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k\}$$

{0.885, -0.334, -0.0249, 0.0846, 0.0383, 0.306, -0.00494, -0.00486,
0.0231, 0.0201, 0.0178}

“Intensidade relativa dos picos”

“Em I1, o primeiro termo dá a intensidade relativa do pico principal”

$$I1 = N[(a/L1)^2,3]$$

{1., 7.02, 1270., 109., 535., 8.35, 32100., 33200., 1470., 1930.,
2480.}

“Em I2, o primeiro termo mostra que o pico satélite tem 14% da intensidade do pico principal”

$$I2 = N[(b/L1)^2,3]$$

{0.142, 1., 181., 15.6, 76.2, 1.19, 4580., 4730., 209., 275., 352.}

$$I3 = N[(c/L1)^2,3]$$

{0.000789, 0.00554, 1., 0.0863, 0.422, 0.00658, 25.3, 26.2, 1.16,
1.52, 1.95}

$$I4 = N[(d/L1)^2,3]$$

{0.00913, 0.0641, 11.6, 1., 4.89, 0.0762, 293., 303., 13.4, 17.6, 22.6}

$I5=N[(e/L1)^{2,3}]$

{0.00187, 0.0131, 2.37, 0.205, 1., 0.0156, 60., 62.1, 2.74, 3.61, 4.63}

“Em I6, o pico satélite tem 12% da intensidade do pico principal”

$I6=N[(f/L1)^{2,3}]$

{0.12, 0.841, 152., 13.1, 64.1, 1., 3850., 3980., 176., 232., 297.}

$I7=N[(g/L1)^{2,3}]$

{0.0000311, 0.000219, 0.0395, 0.00341, 0.0167, 0.00026, 1., 1.03, 0.0457, 0.0601, 0.077}

$I8=N[(h/L1)^{2,3}]$

{0.0000301, 0.000211, 0.0382, 0.0033, 0.0161, 0.000251, 0.967, 1., 0.0442, 0.0582, 0.0745}

$I9=N[(i/L1)^{2,3}]$

{0.000681, 0.00478, 0.864, 0.0745, 0.364, 0.00568, 21.9, 22.6, 1., 1.32, 1.69}

$I10=N[(j/L1)^{2,3}]$

{0.000518, 0.00363, 0.656, 0.0567, 0.277, 0.00432, 16.6, 17.2, 0.76, 1., 1.28}

$I11=N[(k/L1)^{2,3}]$

{0.000404, 0.00284, 0.512, 0.0442, 0.216, 0.00337, 13., 13.4, 0.593, 0.781, 1.}

“L2=Autovalores do estado final”

$L2=\{Final\}$

{{-21.8, -15.8, 14., -12.8, -10.5, -6.47, 6.33, 5.23, -4.05, -3.22, 2.23}}

“L3=Autovalor do estado final de menor energia”

$L3=\{Final[[1]]\}$

{-21.8}

“W=distância dos picos satélites em relação ao pico principal”

$W=N[(L2-L3),3]$

{{0., 5.92, 35.7, 8.92, 11.3, 15.3, 28.1, 27., 17.7, 18.5, 24.}}

“Têm picos satélites a 5.9 eV com 14%, e a 15.3 eV com 12% de intensidade.”