

"ANÁLISE POR ESCA DE CARBONATOS METÁLICOS"

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR : John David Rogers

CANDIDATA : Sandra Carnicero de Castro

Dezembro de 1978

AGRADECIMENTOS :

Ao Prof. Dr. John David Rogers pela orientação recebida .

Aos Professores G. Kleiman , U. Sundaram , R. Douglas pelas discussões e introdução à técnica experimental .

Aos meus amigos da Física Aplicada pelo interesse e colaboração constantes .

À F. A. P. E. S. P. pelo apoio financeiro .

"ANÁLISE POR ESCA DE CARBONATOS METÁLICOS"

RESUMO

Amostras de carbonatos de Ca, Mn, Co, Ni, Zn são analisadas através da técnica "ESCA" - "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis". Discutem-se as medidas e problemas experimentais encontrados tais como carregamento e decomposição das amostras. A análise dos dados revela efeitos inerentes ao processo fotoelétrico. Desses, o deslocamento químico e picos satélites que acompanham algumas linhas merecem especial atenção.

CONTEUDO :

INTRODUÇÃO

CAPITULO I - DESLOCAMENTO QUIMICO

1. Modelo de potencial
2. Descrição das amostras
3. Medidas de energia de ligação
4. Resultados
5. Cálculo das cargas atômicas
6. Discussão

CAPITULO II - LINHAS SATELITES

1. Satélites shake up
2. Splitting de multiplete

INTRODUÇÃO

Em ESCA, a amostra é bombardeada por raios X e os elétrons emitidos são analisados em energia.

A energética do processo é regida pela lei de conservação:

$$h\nu = \epsilon_f - \epsilon_i + \epsilon_k$$

$h\nu$ é a energia do foton;

ϵ_i e ϵ_f são as energias inicial e final do sistema;

ϵ_k é a energia cinética do fotoeltron emitido.

A equação acima se aplica ao modelo de fotoemissão mais simples, no qual um eletron k interage com o campo eletromagnético do foton através do termo $(\vec{A} \cdot \vec{\nabla}_k)$ da Hamiltoniana.

A interação do campo eletromagnético com um sistema de N eletrons é descrita por:

$$H = H^{(N)} + \frac{ie\hbar}{2c} \sum_{k=1}^N \frac{\vec{A} \cdot \vec{\nabla}_k}{m_k} \quad (\text{ref.1})$$

$H^{(N)}$ é a hamiltoniana dos N eletrons;

$\vec{A}$ é o potencial vetor associado ao campo eletromagnético.

Nesse modelo mais simples, imaginam-se válidas as hipóteses:

- 1) o eletron é emitido sem sofrer perdas de energia;
- 2) o sistema de $(N-1)$ eletrons decai ao estado fundamental.

Em geral, essas condições não são verificadas e cada pico principal é acompanhado por estrutura no lado de menor energia cinética.

A maioria dos eletrons detetados não contribui para o pico principal, sofrendo algum tipo de perda de energia.

Quando a primeira hipótese não é válida, costuma-se usar o termo perda extrínseca (ref.2): o eletron é excitado à mesma energia do pico principal, mas perdas ocorrem na viagem do sítio onde se deu a excitação até a superfície e ao escapar dela. O eletron sofre perdas por espalhamento inelástico, podendo ocorrer a excitação de fonons ou de plasmons. Ambas as excitações implicam em transfe-

rência discreta de energia .

Pode acontecer que o sistema de $(N-1)$ eletrons não seja deixado no estado fundamental. Parte da energia de relaxação (a ser definida adiante) é usada para promover um outro eletron ou liberá-lo completamente do átomo ou ainda excitar modos coletivos como plasmons de volume ou superfície.

Os fotoeletrons, quando não se verifica a segunda condição, terão sua energia cinética diminuída, surgindo linhas satélites ao lado do pico principal (picos shake up , shake off ou de plasmons). Esse tipo de perda de energia , denominada de intrínseca, é consequência da súbita mudança na distribuição de carga durante a fotoemissão.

Quando há possibilidade de mais de um estado final para o sistema de $(N-1)$ eletrons, cada um deles implica no aparecimento de uma linha no espectro. Isso se verifica , por exemplo , para sistemas de camada aberta , os diferentes estados finais sendo consequência do acoplamento do momento angular do buraco com o da camada aberta. O "splitting de multipletto", como se convencionou chamar o efeito , pode, em primeira aproximação , ser descrito pelo modelo no qual apenas um eletron é excitado , o fotoeletron.

Ainda são visíveis no espectro ESCA , linhas Auger devidas a eletrons emitidos durante a passagem do atomo fotoemissor a um estado mais estável de energia .

Tambem se encontram picos resultantes da presença de um mesmo elemento em mais de um estado químico . A separação entre essas linhas, chamada de deslocamento químico , tem origem puramente eletrostática. Resulta da redistribuição de carga que ocorre nos orbitais mais externos quando se forma uma ligação química .

O efeito do deslocamento químico será abordado no capítulo inicial deste trabalho , onde também são apresentados os resultados experimentais.

O segundo capítulo é dedicado ao splitting de multipletto e aos satélites shake up.

1.1 DESLOCAMENTO QUÍMICO MODELO DE POTENCIAL

Num espectro ESCA um mesmo elemento em diferentes estados químicos dá origem a linhas de energias distintas. A separação entre elas, conhecida como deslocamento químico, reflete a energia envolvida na ligação.

Por exemplo, nas amostras em estudo, carbonatos metálicos, há dois picos de Carbono bem resolvidos, com separação da ordem de 4 eV. Conclui-se que há duas espécies de Carbono quimicamente diferentes (fig. 11).

Ao formar a molécula, os eletrons de valência de um átomo sofrem uma certa deslocação. Os eletrons mais internos, conseqüentemente, enxergam uma carga diversa da que possui um átomo isolado, alterando-se as energias de ligação.

Os deslocamentos químicos são da ordem de alguns eV, portanto semelhantes às energias químicas de ligação que são da ordem de 4 eV, tipicamente (ref. 3).

A energia de ligação relativa ao vácuo de um eletron, $B.E.^V$, é, por definição, a energia necessária para libertá-lo completamente do sistema ao qual pertence. Conservação de energia determina que:

$$B.E.^V = \epsilon_i - \epsilon_f$$

ϵ_i , ϵ_f são as energias dos sistemas inicial e final, respectivamente.

Segundo ref. (4) pode-se interpretar os deslocamentos em termos de um modelo iônico bastante simples.

Consideram-se os orbitais de valência como definindo uma camada de cargas esférica e os eletrons mais internos, como os 1s, por ela envolvidos. Se carga é acrescida ou retirada da camada de valência na formação de uma ligação química (fig. 2), o potencial dentro da camada de valência é modificado.

Havendo a remoção de q cargas eletrônicas, a energia potencial é diminuída de

$$\Delta E = 1/r \ q$$

em unidades atômicas.

No caso de uma molécula neutra, as cargas passam de uma coroa de valência a outra. Se a distância internuclear dos dois átomos é R , o deslocamento de energia do eletron interno será:

$$\Delta E = (1/r - 1/R) q$$

Um tratamento quanto-mecânico, baseado no teorema de Koopman, conduz ao mesmo resultado. Esse teorema diz que a energia de ligação de um elétron num determinado orbital é aproximadamente igual a energia orbital de Hartree Fock com o sinal trocado. A aproximação consiste em assumir que os orbitais do sistema final são idênticos aos do inicial. Isso, em geral, não se verifica: o sistema ionizado procura um estado de energia mínima, sendo descrito por uma Hamiltoniana diversa da correspondente a antes da fotoionização.

A diferença entre a energia do sistema final, considerando-se os orbitais congelados, e a energia final é chamada de energia de relaxação.

Energias de ligação previstas usando o teorema são aproximadamente 10 eV mais altas que os valores experimentais. No entanto há indícios (ref. 5) de que a energia de relaxação é, em primeira aproximação, independente do deslocamento químico.

O modelo de potencial eletrônico (ref. 6) exprime os deslocamentos através de diferenças entre energias orbitais de Hartree Fock.

O deslocamento químico de um orbital interno i , de um átomo A , com relação a um nível de referência, para sistemas de camada fechada, é dado por:

$$\Delta E_i = \Delta \left\{ \langle i | -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} | i \rangle + \sum_j (J_{ij} - K_{ij}) \right\}$$

O primeiro termo entre colchetes corresponde ao operador de energia cinética de um elétron. O segundo se refere à interação entre um elétron e as cargas nucleares. Os outros dois termos são a integral de repulsão e a de troca.

Sabe-se que a soma da energia cinética mais a atração pelo núcleo do átomo no qual o orbital está centrado é aproximadamente constante para camadas internas ante a remoção de um elétron 3d. Constantes são também as integrais J_{ij} e K_{ij} para j =orbital de caroço do mesmo átomo A ao qual i pertence.

As demais integrais de troca, K_{ij} , com

i = orbital de valência,

j = orbital de caroço centrado em átomo $B \neq A$,

são muito pequenas e podem ser desprezadas (ref. 6).

Elétrons de camada interna de átomos que não aquele ao qual o orbital i está associado, blindam uma quantidade igual de carga nuclear e podem ser considerados dentro de seus respectivos núcleos.

A expressão para o deslocamento químico torna-se:

$$\Delta E_i \sim \Delta \left\{ - \sum_{B \neq A} \frac{Q_B}{R_{AB}} + \sum_{j \text{ orbital de valência}} J_{ij} \right\}$$

R_{AB} é a distância internuclear;

Q_B representa a carga nuclear do átomo B menos a carga dos elétrons de caroço.

Introduzindo-se a carga atômica, q_n , definida como a diferença entre o número de elétrons de valência do átomo n na molécula e o número de elétrons de valência no átomo neutro (ref. 3), a equação anterior pode ser reescrita (ref. 6):

$$\Delta E_i \sim k q_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}} + l$$

A constante k é aproximadamente igual a integral de repulsão entre um elétron interno e um de valência; l é uma constante relacionada com o nível de referência. Com uma escolha apropriada deste, l torna-se zero.

Para moléculas neutras:

$$q_A = - \sum_{B \neq A} q_B$$

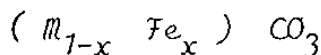
e os deslocamentos químicos serão proporcionais a carga do átomo fotoionizado, para sistemas simples como CO_3 onde as distâncias C-O são todas iguais:

$$\Delta E_i \sim \left(k - \frac{l}{R_{AB}} \right) q_A$$

Verifica-se uma correlação razoável entre os deslocamentos de energia e as cargas atômicas (ref. 4, 5, 7, 8).

1.2 AMOSTRAS

O centro de interesse deste trabalho é um conjunto de cinco carbonatos metálicos dopados com Fe do tipo:



M=Ca, Mn, Co, Ni, Zn.

$x \approx .01$, fração atômica.

A síntese dos carbonatos foi obtida através da reação do sulfato ou cloreto hidratados do metal apropriado com bicarbonato de sódio.

Os produtos da reação tiveram sua estrutura cristalina examinada através de difração de raios X. Todos os carbonatos têm a estrutura da calcita ($Ca CO_3$), sendo seu grupo de simetria, D_{3d}^6 (ref.9).

Em cada célula unitária há dois ions metálicos. O cation situa-se no centro de um octaedro distorcido trigonalmente ao longo da direção cristalina (1 1 1) e está coordenado a seis radicais CO_3 , sendo seus vizinhos mais próximos seis ions O^{-1} (fig.3).

A análise por difração de raios X não acusou a presença de Fe. Tampouco foi Fe detectado nos espectros ESCA devido a sua baixa concentração (fig. 4a).

Na fig. (4a) vêem-se os espectros das cinco amostras numa faixa de energia de ligação de 1000 a 0 eV. Quase todos os elementos têm pelo menos uma linha nesse intervalo, de modo que a composição da amostra, impurezas inclusive, pode ser determinada.

Ai também aparecem linhas Auger, indicadas por A, e linhas de Au, evaporado sobre a superfície da amostra, usadas como padrão para a calibração de energias.

1.3 MEDIDAS DE ENERGIA DE LIGAÇÃO

A relação entre a energia cinética, E_k , medida em ESCA, e a energia de ligação de um eletrón num gás é dada por:

$$E_k = h\nu - B.E.^V, \quad h\nu = \text{energia do fóton.}$$

No caso de amostras metálicas em contato direto com o espectrômetro a relação torna-se:

$$E_k = h\nu - B.E.^V + \Delta W$$

ΔW é o potencial de contato que se origina na diferença entre as funções de trabalho da amostra, W_A , e do espectrômetro, W_{SP} :

$$\Delta W = W_A - W_{SP}$$

$B.E.^V$ como expressa acima é a energia de ligação relativa ao vácuo, ou seja, a energia necessária para libertar o eletrón completamente do sistema.

Adotando o nível de Fermi como o zero de energia de ligação, a relação entre esta e a energia cinética será:

$$E_k = h\nu - B.E. - W_{SP}$$

$B.E.$ é a energia necessária para trazer o eletrón até o nível de Fermi da amostra, o qual, no caso de metais, coincide com o do espectrômetro (fig. 5).

Para um isolante, que é o caso dos carbonatos, a situação não é tão simples.

Durante a fotoemissão pode haver um acúmulo de cargas no material analisado cuja origem pode ser atribuída a:

- perda de fotoeletrons pela amostra e ganho de fotoeletrons produzidos na janela do anodo ou nas paredes da câmara irradiadas por raios X;
- fotoeletrons podem excitar eletrons secundários da amostra, da câmara ou janela.

Essas cargas devem ser neutralizadas por uma corrente vinda do espectrômetro. A situação de equilíbrio, em que a corrente que sai é igual a corrente que chega à amostra, está diretamente limitada pela disponibilidade de portadores.

O número de portadores no material exposto aos raios X depende, em geral, do número de portadores intrínsecos, da presença de impurezas, da ocorrência de defeitos provocados pela radiação ou inerentes à amostra e da intensidade da radiação.

O comportamento do carregamento em função da intensidade do feixe incidente pode ser assim descrito:

1-Para baixas intensidades, a resistência é constante e a energia de ligação aparente apresenta valores mais altos diretamente proporcionais à intensidade.

2-Para intensidades mais altas, a condutividade aumenta linearmente com o fluxo. A energia de ligação aparente é maior que o valor correto e independe da intensidade.

3-Para intensidades muito altas, o aumento da condutividade é maior que linear e a energia aparente muda para valores mais baixos (ref. 10).

A fig. (6) mostra a variação na posição das linhas, numa escala de energia de ligação, mudando-se a corrente dos raios X. As situações 1) e 2) são aí ilustradas.

As medidas feitas neste trabalho se enquadram na segunda situação: há uma diferença de potencial entre a amostra e o espectrômetro, $\Delta\psi$, afetando as energias medidas, $B.E.^{ap}$:

$$B.E.^{ap} = h\nu - W_{SP} + \Delta\psi - \epsilon_k$$

Uma maneira de contornar este problema é calibrar as energias através de alguma referência. Os padrões mais usados são:

-Carbono que aparece em todo espectro ESCA como contaminante e se origina provavelmente no sistema de vácuo. À linha 1s desse Carbono se atribui $B.E.=285.0$ eV.

-Linha 4f de Au evaporado sobre a amostra sob vácuo.

A primeira calibração é certamente mais simples, mas, no caso das amostras em estudo, apresenta problemas. A origem deles está na incerteza a qual pico de Carbono, dos dois claramente resolvidos no espectro, classificar como impureza.

A presença de contaminantes é uma constante neste tipo de análise. ESCA é uma técnica sensível ao estado das superfícies, já que a profundidade efetiva da amostra analisada é da ordem de $20 \text{ \AA}$, aproximadamente cinco camadas atômicas. Se imaginar-se que cada átomo de gás que se choca com a superfície aí é adsorvido, uma monocamada surge a cada segundo, sob pressão de 10^{-6} Torr.

Em geral é possível fazer o tratamento das amostras em plena câmara de vácuo e, assim, eliminar a contribuição dos contaminantes superficiais.

Duas técnicas bastante usadas são o bombardeamento por íons de Argônio e o aquecimento.

Na fig. (7) veem-se as linhas $4f$ de Pb antes e depois do tratamento. As linhas devidas a camada de óxido superficial decrescem com a limpeza.

A experiência mostrou que as amostras de interesse decompõem-se se submetidas ao bombardeamento (fig. 8). Foi tentado o aquecimento, mas as amostras não são estáveis a temperaturas superiores a 300°C (ref. 11), de modo que ocorre a decomposição antes de notar-se alguma mudança significativa nas linhas.

Em vista da impossibilidade de se distinguir a qual pico de Carbono atribuir $B.E. = 285.0 \text{ eV}$, recorreu-se a calibração através de Au.

Dentro da hipótese, que parece ser verdadeira devido aos resultados que ela implica (ref. 12), de que o Ouro e a superfície da amostra estão no mesmo potencial elétrico, a correção devida ao carregamento é dada pela diferença entre a energia medida para Au $4f^{7/2}$ e a energia real dessa linha:

$$Q = B.E.^{ap} - B.E.^{Au}$$

A energia de ligação corrigida será:

$$B.E. = B.E.^{ap} - Q$$

Descobriu-se, assim, que a linha de Carbono de maior energia cinética corresponde o valor $B.E. = 285.0 \text{ eV}$,

sendo identificada como contaminação superficial. Com esse resultado, calibraram-se através desse Carbono as demais linhas, pois ambos os padrões, Au e C 1s, conduzem as mesmas B.E. (ref. 13).

As medidas foram feitas no espectrometro ESCA-36 de McPherson Co. ; detalhes da aparelhagem estão descritos em ref. (14) .

A emissão de eletrons foi induzida por fotons Mg ou Al K_{1,2} de energias 1253.6 e 1486.6 eV, respectivamente .

A pressão na camara de amostras foi da ordem de 10^{-7} Torr.

Todas as amostras examinadas , com exceção de um cristal de calcita , estavam sob a forma de pó . A analise foi feita prensando-se esse pó sobre uma folha porosa de Al.

1.4 RESULTADOS

Os resultados obtidos para as energias de ligação estão resumidos na tabela (1) juntamente com valores encontrados na literatura.

O desvio padrão das medidas é de .2 a .3 eV.

Todos os carbonatos apresentam dois picos de Carbono. A razão entre as intensidades dessas linhas é variável e nota-se ser função do tempo de exposição do material à atmosfera. Para amostras recém preparadas, a razão entre as intensidades é da ordem de 1/1. Após algum tempo, mesmo sob o vácuo da câmara, o pico de maior energia de ligação decresce com relação ao de B.E. = 285.0 eV (fig.9). Isto vem confirmar o resultado encontrado com a calibração de Au: o primeiro é o referente ao carbonato - a adsorção de gases a superfície da amostra ou a decomposição do carbonato em óxido e CO₂, por exemplo, provocariam a queda da sua intensidade.

Duas amostras, as de Ni e Zn, possuem a linha de maior energia de ligação de C 1s muito fraca. A de Ni praticamente não apresenta Carbono. Segundo ref. (11) esse carbonato é muito instável.

A largura típica de uma linha na análise de sólidos é da ordem de 1.6 eV. Os fatores que contribuem para a largura das linhas são, principalmente:

- a) largura natural do raio X que é da ordem de 1 eV;
- b) largura do nível atômico do qual os elétrons são expelidos. A variação dessa largura com o número atômico é ilustrada na fig.(10);
- c) resolução do espectrômetro, da ordem de .02% da energia analisada;
- d) posição das fendas que dimensionam a fonte.

A largura mínima encontrada nas medidas é de 1.4 eV e corresponde a linha $4f^{7/2}$ de Au (fig. 11).

Nas amostras examinadas, a largura média das linhas observadas é da ordem de 2.1 eV.

Os picos de O 1s são todos bastante simétricos, mas às vezes possuem larguras de até 2.5 eV. Essa característica sugeriu a análise de alguns óxidos dos metais em questão, amostras todas comerciais. Como os óxidos têm sido extensivamente estudados (ref.15 ,

16, 17), não foi dada muita atenção ao problema da sua pureza. As medidas feitas nessas amostras tiveram por objetivo tentar repetir os resultados da literatura e, assim, entender melhor o que acontece com os carbonatos.

Os óxidos também apresentam dois picos de Carbono: um de energia = 285.0 eV e outro, de baixíssima intensidade com relação ao anterior, em torno de 288.0 eV. A única exceção é CaO no qual as intensidades estão na mesma proporção que as de CaCO_3 .

O pico menos intenso já tinha sido observado na análise de alguns metais sem qualquer tipo de limpeza (fig. 12) e sua origem não é clara.

Uma investigação mais cuidadosa dos carbonatos mostra que uma terceira linha, entre as duas já mencionadas de C 1s, lá existe com B.E. = 288.0 eV. A amostra de NiCO_3 só apresenta as duas atribuídas a contaminantes (fig. 13).

Os óxidos possuem dois picos de Oxigênio distintos, cujas energias estão na tabela (7). Segundo ref. (16) o de maior energia de ligação é proveniente do O pertencente ao grupo OH, resultado da contaminação da amostra por vapor d'água. A linha dessa impureza tem energia em torno de 532.0 eV. Ainda citando a mesma referência, compostos como Co(OH)_2 apresentam um pico de O 1s bastante largo, semelhante ao observado nos carbonatos. No entanto, aquecimento a temperatura de 120° C é suficiente para que haja decomposição do hidróxido em óxido. A linha de O 1s se desdobra em duas: uma devida a Co(OH)_2 e outra a CoO (fig. 24).

Na dúvida de que as amostras estudadas fossem hidróxidos e não carbonatos, dada a semelhança entre os picos de Oxigênio, a experiência do aquecimento foi tentada. Como se ve na fig. (14), não houve grande alteração nas linhas.

As amostras que apresentam os picos mais largos são as de Co, Ni e Zn. Examinando atentamente as fig. (6, 7) e (20), vêem-se linhas de Si correspondentes a SiO_2 . A contaminação por essa substância deve ter ocorrido durante a sintetização das amostras. fica afastada a hipótese de contaminação superficial, uma vez que os carbonatos de Mn e Co

não exibem traços de Si.

Tentativas de ajustar as citadas linhas de $O\ 1s$ com dois picos, revelaram um pico de B.E. $\approx 532.5\text{ eV}$, que é o valor da energia de ligação do O em SiO_2 encontrada na literatura (ref. 18).

Imagina-se que o pico de Oxigênio dos carbonatos de Ca, Ni e Zn contem contribuição de SiO_2 .

A amostra de carbonato de Ni provavelmente não é carbonato, pois não tem Carbono. O valor obtido para a B.E. do segundo pico de O aproxima-se da energia do Oxigênio em $Ni(OH)_2$ de ref. (16), o que leva a identificar a amostra como tal.

A conclusão a que se chega é que das cinco amostras analisadas, quatro são carbonatos: as de Ca, Mn, Co e Zn. Duas delas, as de Ca e Zn, têm SiO_2 como impureza, resultando na maior largura para as linhas de Oxigênio.

Todos os carbonatos se decompõem lentamente em óxidos. Nesse aspecto são semelhantes aos hidróxidos e a distinção entre os dois compostos está, principalmente, na presença de Carbono.

Previsões baseadas no modelo de potencial para o deslocamento químico e em valores de eletronegatividade testam essas conclusões em seguida.

1.5 CALCULO DAS CARGAS ATOMICAS

O modelo de potencial, tal como exposto anteriormente, correlaciona o deslocamento químico com a carga atômica.

Uma estimativa da distribuição de cargas em moléculas não é um problema trivial, mesmo para sistemas relativamente simples. Tendo em mente a complexidade estrutural de um carbonato, optou-se por usar métodos empíricos baseados no conceito de eletronegatividade.

Há dois deles igualmente simples que diferem, no entanto, no enfoque dado ao parâmetro eletronegatividade.

O primeiro deles é o de Pauling. A eletronegatividade, tal como definida em (ref.19), é o "poder que tem um átomo numa molécula de atrair eletrons para si". Portanto, é uma propriedade característica e fixa de cada elemento.

A diferença de eletronegatividades é uma medida do grau de transferência de um eletron de um átomo a outro, quando há ligação entre eles.

Segundo este método, a distribuição de carga entre dois átomos A e B é dada por:

$$q = n \cdot b \cdot I \quad (\text{ref. } 20)$$

n = número da ligação;

b = número de ligações;

I = fração de caracter iônico da ligação.

Se a ligação entre dois átomos A e B fosse covalente pura, um par eletrônico estaria igualmente distribuído entre os dois átomos ($A : B$). Numa ligação puramente iônica, haveria transferência completa de um eletron de um átomo a outro ($A^+ B^-$). Na prática, a maioria das ligações esta entre os dois extremos.

Desde que os átomos envolvidos tenham diferentes eletronegatividades, os eletrons tem diferentes probabilidades de serem encontrados na vizinhança de cada um deles e a ligação é considerada como parcialmente iônica.

Pauling dá como medida da fração de ionicidade:

$$I = 1 - e^{-1/4 (x_A - x_B)^2}$$

x_A, x_B = eletronegatividades de A e B.

Essa relação foi deduzida empiricamente, sob a hipótese de que o momento de dipolo de uma molécula é uma medida quantitativa da fração de ionicidade (ref. 19).

O número da ligação está relacionado com o tipo (simples, dupla, tripla) de ligação entre dois átomos. O cálculo de $\underline{n}$ segundo Pauling (ref. 19), envolve o conhecimento do comprimento da ligação.

Siegbahn et al. (ref. 4) derivaram uma forma alternativa para o cálculo de $\underline{n}$, com base na teoria de ressonância:

após encontradas tôdas as possíveis estruturas para a entidade em questão, levando em conta o princípio da eletroneutralidade, é contado o número de vêzes que uma ligação aparece como simples, dupla, tripla, etc. Para as simples, multiplica-se o número por 1, para as duplas, por 2 e assim por diante.

$$n = \frac{n_s \times 1 + n_d \times 2 + n_t \times 3 \dots}{n_r}$$

n_s = número de ligações simples;

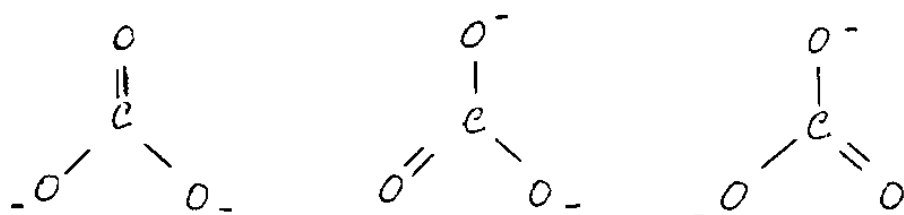
n_d = " " duplas;

n_t = " " triplas;

n_r = " " estruturas ressonantes.

$n < 1$ indica menos que uma ligação covalente entre dois átomos; $n=1$, uma ligação covalente simples; $n > 1$, ligação múltipla.

Como exemplo segue-se o cálculo da carga no Carbono e Oxigênio num ion de carbonato. Segundo ref. (21), CO_3^{--} é um híbrido das três estruturas:



O ion é planar com simetria D_{3h} . Cada ligação C-O, nas estruturas anteriores, é uma vez dupla e duas vezes simples:

$$n = \frac{1 \times 2 + 2 \times 1}{3} = 1.33$$

A fração de caracter iônico é $f = .22$.

Como o Carbono está ligado a 3 Oxigênios, sua carga será:

$$q_C = 1.33 \times .22 \times 3 = .88, \text{ em unidades de carga eletrônica.}$$

Correspondentemente, a carga em cada Oxigênio, devida a ligação C-O, será:

$$q_O = 1.33 \times (-.22) \times 1 = -.29$$

O ion CO_3^{--} tem carga formal -2. Imaginando que essa carga está concentrada nos Oxigênios, a carga destes, além da envolvida na ligação C-O, será:

$$Q_O = -.29 - 2/3 = -.96$$

Este método tem o inconveniente de considerar apenas ligações entre os vizinhos mais próximos. Assim, a carga no Carbono será a mesma em toda a serie de carbonatos.

Há uma maneira mais direta para esse cálculo. Trata a eletronegatividade como característica não do elemento, mas do orbital envolvido na ligação. Baseia-se na hipótese de que, em se formando a ligação, as eletronegatividades tendem a se igualar, resultando num mínimo para o potencial de ionização e afinidade eletrônica.

A eletronegatividade orbital é definida como a derivada da energia do atomo com relação a carga parcial, isto é, a carga resultante da perda ou ganho de eletrons na ligação.

A energia de um átomo, ϵ , é dada pela equação:

$$\epsilon = a \zeta + b/2 \zeta^2$$

$$a = 1/2 (\chi - A)$$

$$b = \chi + A$$

ζ = carga parcial

χ = potencial de ionização

A = afinidade eletrônica

A eletronegatividade orbital, x , é igual a:

$$x = \frac{d\epsilon}{d\zeta} = a + b \zeta$$

Supondo que na formação de CO_3 as eletronegatividades se igualam:

$$x_O = a_O + b_O \zeta_O = x_C = a_C + b_C \zeta_C$$

$$\zeta_C + 3 \zeta_O = q_{\text{CO}_3}$$

q_{CO_3} = carga do carbonato.

As cargas no Carbono e Oxigenios são:

$$\zeta_O = \frac{a_C - a_O + b_C q_{\text{CO}_3}}{b_O + 3 b_C}$$

$$\zeta_C = q_{\text{CO}_3} - 3 \zeta_O$$

em termos de q_{CO_3} .

Esta abordagem é mais direta que a anterior, porém não são conhecidos os parâmetros a e b para todos os metais do trabalho.

Para o cálculo das cargas segundo este método, usaram-se para C e O os parâmetros indicados em ref. (22) e como q_{CO_3} , o valor obtido do procedimento anterior.

É óbvio que estes resultados só têm sentido se comparados entre si. Como esse era o objetivo do cálculo, comparar as cargas nos Oxigênios do carbonato, da hidroxila e do óxido, isso não representa uma limitação.

Os números obtidos estão na tabela (2), as cargas calculadas segundo o metodo de Pauling denominadas q_p e as calculadas da maneira descrita acima, 6. Na tabela estão também valores encontrados na literatura.

Há um perfeito acôrdo entre a carga q_p calculada neste trabalho e a de ref. (23). Os resultados de ref. (24) parecem diferir por um fator 2. Provavelmente, isso deve-se a escolha da unidade estrutural do composto em questão. Como é salientado na ref. (23), há uma certa arbitrariedade nessa escolha. Neste trabalho, optou-se por tratar os óxidos como ($M=O$), os hidroxidos, $M(OH)_2$ e os carbonatos, $M=(OCOO)$. As cargas nos metais foram calculadas usando-se as eletronegatividades dos metais e as dos grupos OH e CO_3 , valores de ref. (22). O resultado encontrado para as cargas nas hidroxilas e nos carbonatos foi o usado como a carga formal desses ions, concentrada nos Oxigênios.

Não foram introduzidas correções por serem as amostras sólidas. Em ref. (20) e ref. (25) encontra-se a correção para a fração de ionicidade para cristais:

$$f = 1 - \frac{n}{m} e^{-.25 (x_A - x_B)^2}$$

n = valência

m = numero de coordenação

DE acôrdo com ref. (20), a porrelação entre deslocamentos quimicos e cargas, $\Delta E = \alpha q$, existe com ou sem correção, variando apenas o valor da constante α .

1.6 DISCUSSÃO

Os resultados experimentais em função dos valores calculados para as cargas foram introduzidos nos gráficos (15) e (16).

Essas curvas, extraídas de ref. (3), foram obtidas através da análise de gases. Devido às diferentes referências usadas nas medidas de energia de ligação de sólidos e gases, estas são em geral 5 eV mais altas. No entanto, os deslocamentos químicos não diferem apreciavelmente nas duas fases. Um gráfico dos deslocamentos no estado sólido versus estado gasoso resulta numa reta de inclinação 1.1 sugerindo que o erro introduzido desprezando-se os efeitos de estado sólido não é significativo (ref. 7).

Assim, escolheu-se como referência um composto medido em ambas as fases:

O 1s - - SOF_2 B.E. = 533.0 , sólido
B.E. = 539.4 , gas

C 1s - - $\text{CH}_3\text{-C}_2\text{OH}$ B.E. = 285.1 , sólido
B.E. = 290.9 , gas

Em geral, as cargas q_p para os carbonatos situam-se bem nas curvas. Do gráfico (16), espera-se uma energia de ligação da ordem de 1 eV maior para o oxigênio de MCO_3 que o de M(OH)_2 . DO gráfico (17), onde são usados os valores 6 para as cargas, estima-se que essa diferença seja bem menor, da ordem de .2 eV. Parece que o critério mais forte para distinguir os dois compostos é realmente a presença de Carbono.

Pela análise conjunta dos espectros de C1s e O 1s, fica claro que três dos carbonatos: os de Ca, Ni, Zn apresentam problemas. A largura média das linhas de O 1s dessas amostras é da ordem de 2.4 eV. Tentativa de ajustar esses picos com duas curvas conduz aos valores:

	pico nº 1	pico nº 2
CaCO_3	532.5	531.1
NiCO_3	532.5	531.5
ZnCO_3	532.4	531.2

Os picos de menor energia têm menor intensidade, exceção feita a CaCO_3 , o que é ilustrado na fig. (18). Linhas de Si são visíveis nos espectros dessas amostras, sendo mais intensas no composto de Ni e menos no de Ca. Admitindo que a energia do 1º pico de O 1s realmente corresponda ao Oxigênio em SiO_2 , verifica-se que esse número se ajusta muito bem no gráfico (16).

Nos demais carbonatos; há vários fatores indicativos da ausência ou pelo menos pouca contribuição de contaminantes:

- largura das linhas: a menor largura obtida para os carbonatos foi de 2.1 eV. A experiência de aquecer a amostra não reduziu essa largura.
- Maior razão entre as intensidades dos picos de C 1s carbonato/contaminante.
- Nenhuma outra linha que não as dos elementos que compõem a amostra é visível nos espectros.

Há ainda a análise dos metais. Esta é mais complexa, com exceção do Ca e Zn, devido aos efeitos shake-up. Na tabela (1), ao lado dos valores experimentais para as energias de ligação das linhas dos metais nos compostos estudados, aparecem outros encontrados na literatura. Ao fazer comparações, deve-se levar em conta não só a incerteza na calibração, mas também, no caso dos metais, de transição, a existência de satélites.

As linhas 2p de Ni em NiO são obviamente duplas (fig. 19b). Ajustando a linha $2p^{3/2}$ com dois picos, obtêm-se os números apresentados na tabela (1). Uma vez que essa amostra possui distintamente dois picos de O 1s, um deles atribuído a Ni(OH)_2 , é razoável designar como pertencente a esse composto a linha de maior energia de ligação, B. E.=857.0 eV. Note-se que esse valor é aproximadamente igual, dentro do erro experimental, ao obtido na análise de NiCO_3 , confirmando a classificação desta amostra como hidróxido.

As energias das linhas de CaO indicam que o material é carbonato e não óxido, o que fica mais evidenciado por apresentar essa amostra um pico intenso de C 1s de B.E.=289.5, a mesma energia que

a de carbono em CaCO_3 (fig. 25).

Os modelos teóricos desenvolvidos são, em geral, usados para fazer previsões sobre o tipo de ligação química de um elemento num composto.

Aqui essas previsões serviram como complemento da técnica experimental, no sentido de melhor caracterizar a substância em estudo.

A inviabilidade dos métodos usuais de tratamento de amostras tornou difícil a identificação das várias linhas observadas. Os modelos para os deslocamentos e para as cargas permitiram que essa dificuldade fosse contornada, confirmando hipóteses feitas na caracterização dos picos.

Fica assim enfatizadas as possibilidades de ESR como técnica de análise de amostras como os carbonatos: instáveis, portadoras de impurezas e passíveis de decomposição.

11.7 LINHAS SATELITES

Ao examinar os espectros das fig. (19) e (20), há um detalhe que desperta a atenção de imediato: os compostos de Mn, Co, Ni apresentam linhas satélites ao lado dos picos principais.

Muito se tem discutido na literatura sobre as origens e implicações desses satélites. Tornou-se critério para denominá-los, a linha a que acompanham corresponder a um fotoeletron oriundo de uma camada de mesmo número quântico principal que os eletrons de valência. Chama-se o efeito de os picos 3s dos metais aparecerem duplos de "splitting de multiplete", enquanto as linhas que antecedem os picos 2p são conhecidas como "satelites shake-up".

A indicação de que essas linhas não têm outra origem (possível contaminação ou decomposição da amostra poderiam causar o aparecimento de novos picos através do efeito de deslocamento químico) esta na separação satellite - pico principal. Essas separações são da ordem de 5 eV, portanto muito grandes para serem atribuídas a deslocamento químico. Da análise do capítulo anterior sabe-se que as diferenças entre as energias de ligação dos metais em MO , MCO_3 , $M(OH)_2$, que são as amostras e os mais prováveis produtos de decomposição destas, são da ordem de 1 eV.

11.2 SATELITES SHAKE UP

Supõe-se que a remoção do fotoeletron ocorra rapidamente no instante $t=0$.

Para $t < 0$, imagine-se o sistema de N eletrons no estado fundamental, obedecendo a equação:

$$H(N) \psi_0(N) = E_0^N \psi_0(N)$$

A função de onda dependente do tempo será:

$$\psi(t < 0) = \psi_0(N) e^{-i E_0^N t / \hbar}$$

Após a ionização ($t > 0$), o sistema de $N-1$ eletrons será descrito por $\psi_n(N-1)$, autofunção de

$$H(N-1) \psi_n(N-1) = E_n^{N-1} \psi_n(N-1)$$

E, para $t > 0$:

$$\psi(t > 0) = \sum_n a_n(x_1) \psi_n(N-1) e^{-i E_n^{N-1} t / \hbar}$$

onde o coeficiente a_n depende da coordenada x_1 que não aparece em ψ_n .

A condição de continuidade em $t=0$ exige:

$$\psi_0(N) = a_n(x_1) \psi_n(N-1)$$

Como tanto ψ como ψ pertencem a conjuntos completos ortonormais, a probabilidade de o sistema estar no estado ψ_n após a ionização será:

$$P_n = \int |\langle \psi_n(N-1) | \psi_0(N) \rangle|^2 dx_1 \quad (1)$$

Expressando $\psi_0(N)$ como produto antissimétrico de um orbital eletrônico interno, $\phi(1)$, vezes $\psi_R(N-1)$, que descreve os $N-1$ eletrons restantes e, supondo que $\phi(1)$ seja ortogonal a todas as funções de onda que representam o sistema com um

orbital vazio (ref.26) :

$$\int \psi(1) \psi_n(N-1) dx_1 = 0$$

a expressão (1) se reduz a:

$$P_n = \left| \langle \psi_n(N-1) | \psi_R(N-1) \rangle \right|^2 \quad (2)$$

que é a probabilidade de acordo com a aproximação súbita.

O processo de fotoexcitação pode ser descrito como se a ejeção do elétron fosse tão rápida que os demais elétrons não se ajustam à brusca mudança. Logo após a ionização, o sistema não está num autoestado da Hamiltoniana dos $(N-1)$ elétrons, mas numa mistura deles:

$$\psi_R(N-1) = \sum_{n=0}^{\infty} \langle \psi_n(N-1) | \psi_R(N-1) \rangle \psi_n(N-1)$$

A cada autofunção $\psi_n(N-1)$ corresponde um pico de intensidade $\left| \langle \psi_R(N-1) | \psi_n(N-1) \rangle \right|^2$.

Ao conjunto $\{ \psi_n(N-1) \}$ pertence $\psi_0(N-1)$, a função de onda com a mesma configuração eletrônica que $\psi_R(N-1)$, como também outras que descrevem promoção de um ou mais elétrons a orbitais mais altos em energia.

Nos casos normais, enquanto os outros elétrons são atraídos pelo buraco positivo, a energia de relaxação é transferida ao fotoelétron, originando o pico principal ao qual corresponde $\psi_0(N-1)$. Pode acontecer, porém, que parte dessa energia seja usada para promover um outro elétron a um orbital de simetria adequada (shake-up) ou a um nível do contínuo (shake-off). Nas amostras estudadas apenas os satélites shake up são observados. DE (2) conclui-se que estes, de acordo com a aproximação súbita, são regidos pelas regras de seleção de monopolo.

O tratamento dos satélites shake up através da aproximação súbita deve-se a Kay Siegbahn (ref.3) que assim analisou os satélites de Ne 1s.

A aproximação é válida (ref. 1) quando $\Delta E \tau / \hbar \ll 1$. ΔE é a diferença de energia entre os estados que surgem devido à mudança na Hamiltoniana e τ é o intervalo de tempo em que ocorre a mudança. Para $\Delta E \sim 10$ eV, $\tau \sim 10^{-17}$ s, a fração será:

$$\frac{\Delta E \tau}{\hbar} \approx 5 \times 10^{-2}$$

No caso de compostos de metais de transição, embora de um modo geral (exceções: ref. 27, 28), a análise dos satélites através das regras de seleção de monopolo derivadas da aproximação súbita seja aceita, há na literatura discordância quanto aos orbitais envolvidos na transição.

Há duas correntes principais: a que advoga excitações dos elétrons 3d metálicos (ref. 29) e a que pretende explicar os satélites como causados por transferência de carga (ref. 30, 31).

Há que ter em mente que metais de transição apresentam as seguintes características:

- 1) não se observam, nos metais isolados, satélites de intensidades comparáveis às dos compostos (ref. 29).
- 2) Compostos com camada 3d vazia mostram satélites (ref. 32)
- 3) Compostos com 3d¹⁰ como os de Cu⁺, Zn⁺⁺ não os possuem (ref. 33).

O ponto 1) acima sugere que a origem do fenômeno seja fundamentalmente molecular. De fato, há indícios de que os orbitais envolvidos sejam de caráter molecular e reflitam a simetria do composto: o mesmo metal e o mesmo ligante em diferentes simetrias apresentam estruturas diversas para os satélites (ref. 34).

Pontos 2) e 3) apóiam fortemente a hipótese de transferência de carga. Tentativas de correlacionar as separações satélite - pico principal com dados existentes de absorção óptica para esse tipo de transições são, contudo, perigosas porque no processo fotoelétrico o estado final corresponde ao sistema dos (N-1) elétrons.

Parece que há maior evidência a sustentar a hipótese de transferência de carga. Com base nela, S. Larsson (ref. 31) estabeleceu um modelo para os satélites shake up. Considera apenas relevantes os

orbitais moleculares cujos respectivos anti-ligantes se encontram vazios.

Os orbitais em questão são construídos a partir de combinações lineares de orbitais atômicos, tendo a forma:

$$\psi = \psi(\Gamma) + \sum_i a_i \psi_i$$

$\psi(\Gamma)$ é função de onda do ion metálico que se transforma como a representação irredutível (Γ) do grupo de simetria da molécula. Os ψ_i descrevem os ligantes. $\sum_i a_i \psi_i$ tem as mesmas propriedades de transformação de $\psi(\Gamma)$. Os coeficientes são encontrados através de cálculos variacionais, obtendo-se, em geral, pares de soluções: uma que corresponde a uma energia mais baixa que o caso atômico (orbital ligante) e outra, a uma energia mais alta (anti-ligante).

Para simples ilustração, seja um desses orbitais moleculares representado por:

$$h = \sin \alpha \ u_{3d} + \cos \alpha \ u_L$$

u_{3d} , u_L sendo as funções atômicas do metal e ligante, normalizadas e ortogonais uma a outra.

O orbital ligante correspondente a h após a ionização será:

$$h' = \sin \beta \ u_{3d} + \cos \beta \ u_L$$

e o anti-ligante:

$$h'' = -\cos \beta \ u_{3d} + \sin \beta \ u_L$$

De acordo com o formalismo descrito na ref. (26), S. Larsson escreve a função de onda $\psi_{\lambda(N-1)}$, como produto antissimétrico dos orbitais cujos anti-ligantes estão vazios. No caso de Cu^{++} , por exemplo, só há um orbital que satisfaça essa condição. Então:

$$\psi_R (N-1) \sim h$$

Os orbitais representados por h são expandidos na base constituída pelos pares ligante - anti-ligante após a ionização, isto é, h' e h'' :

$$h = \langle h' | h \rangle h' + \langle h'' | h \rangle h''$$

e existem dois estados finais possíveis para o ion: h' que corresponde ao orbital ligante ocupado; h'' que tem ocupado o anti-ligante. As probabilidades de o sistema final ser encontrado em cada um deles serão dadas por:

$$\frac{|\langle h' | h \rangle|^2}{|\langle h' | h \rangle|^2 + |\langle h'' | h \rangle|^2} \quad \text{e} \quad \frac{|\langle h'' | h \rangle|^2}{|\langle h' | h \rangle|^2 + |\langle h'' | h \rangle|^2}.$$

Aplicando-se esse modelo para os carbonatos, chegou-se a estimar o número de satélites shake-up, com a aproximação de simetria octaédrica. Além disso, não se deu especial atenção ao fato de os ligantes serem moleculares (CO_3). A justificativa está no desenvolvimento seguinte ser meramente qualitativo.

No caso de simetria octaédrica, apenas os elétrons 3d metálicos interagem fortemente com os ligantes 2p. Os orbitais que correspondem aos metálicos 3d, são os antiligantes t_{2g} e e_g , de carácter mixto metal 3d + ligante 2p.

Nos compostos em estudo os orbitais são bastante localizados e, a primeira vista, um tratamento em termos de orbitais atômicos seria suficiente. Isso porque os orbitais ligantes são, com muito boa aproximação, ligantes 2p e os anti-ligantes, 3d metálicos. Depois da ionização, em geral, a figura muda: a componente 3d dos orbitais ligantes aumenta (ref.31) devido a mudança de potencial. A descrição do efeito shake-up através de orbitais moleculares se faz, então, necessária.

Embora Cu^{++} e Fe^{++} não estejam entre as amostras, por completeza, estão incluídos no que segue.

$$1) \text{Cu}^{++} - 3d^9$$

O estado fundamental de Cu^{++} em simetria octaédrica é (ref.35):

$$(t_{2g})^6 (e_g)^3 ; {}^2E_g.$$

Só há um orbital aberto para transferência de carga: o ligante e_g cujo respectivo anti-ligante, e_g^* , está vazio.

ψ_R pode ser por êle representada:

$$\psi_R \sim e_g^R$$

Como base na qual expandir e_g^R é escolhido o par ligante - anti-ligante correspondente a êle apos a ionização:

$$e_g^R = \langle e_g | e_g^R \rangle e_g + \langle e_g^* | e_g^R \rangle e_g^*$$

De acôrdo com as regras de seleção de monopolo, só serão estados finais possíveis aqueles de simetria 2E_g como o estado fundamental. É óbvio que tanto e_g como e_g^* a possuem e, portanto, há dois estados finais possíveis: um que corresponde ao pico principal e outro, ao satellite shake-up.

$$2) Ni^{++} - 3d^8$$

Ni^{++} tem, em simetria octaédrica (ref.35), o estado fundamental: $(t_{2g})^6 (e_g)^2 ; {}^3A_{2g}$. Os orbitais relevantes são agora dois e_g : e_1 e e_2 que serão expandidos em e_1 , e_2 e e_1^* , e_2^* .

Escrevendo ψ_R como produto antissimétrico de e_1^R e e_2^R , expressos como combinação de e_1 , e_1^* e e_2 , e_2^* , obtêm-se:

$$\begin{aligned} \psi_R \sim & \langle e_1 | e_1^R \rangle \langle e_2 | e_2^R \rangle |e_1 e_2| + \\ & \langle e_1^* | e_1^R \rangle \langle e_2^* | e_2^R \rangle |e_1^* e_2^*| + \\ & \langle e_1 | e_1^R \rangle \langle e_2^* | e_2^R \rangle |e_1 e_2^*| + \\ & \langle e_1^* | e_1^R \rangle \langle e_2 | e_2^R \rangle |e_1^* e_2| \end{aligned}$$

Examinando as propriedades de transformação dos quatro produtos acima sob a ação dos operadores de simetria do grupo O_h , verifica-se que:

$|e_1 e_2|$ e $|e_1^* e_2^*|$ têm caracteres da representação E_g ;

$|e_1^* e_2|$ e $|e_1 e_2^*|$ são degenerados misturando-se com $|e_1 e_1^*|$ e $|e_2 e_2^*|$. Têm caracteres correspondentes as representações $E_g + A_{1g} + A_{2g}$.

É preciso saber qual a combinação linear das quatro funções $|e_1 e_1^*|$, $|e_2 e_2^*|$, $|e_1^* e_2|$, $|e_1 e_2^*|$ comporta-se como A_{2g} .

Usando o procedimento indicado em ref. (35), encontram-se para a soma $(|e_1^* e_2| + |e_1 e_2^*|)$, os caracteres da representação A_{2g} .

Há para Ni^{++} três estados finais possíveis:

- $|e_1 e_2|$ que corresponde ao estado fundamental com os dois orbitais

ligantes preenchidos;

- $(|e_1^* e_2| + |e_1 e_2^*|)$ descrevendo a promoção de um elétron ao respectivo anti-ligante;

- $|e_1^* e_2^*|$ onde os dois elétrons estão nos orbitais anti-ligantes.

3) Co^{++} $3d^7$

O estado fundamental de Co^{++} é:

$$(t_{2g})^5 {}^2T_{2g}, (e_g)^2 {}^3A_{2g}; {}^4T_{1g}$$

com três orbitais abertos para transferência de carga: t , e_1 , e_2 .

Da mesma forma que nos casos anteriores, χ_p , a função que descreve o sistema de $(N-1)$ elétrons ocupando orbitais idênticos a antes da fotoionização, é escrita como produto antissimétrico de t , e_1 , e_2 , expandidos nos correspondentes pares de orbitais pós-ionização. As funções de onda assim obtidas têm suas propriedades de transformação sob os operadores O_h classificadas segundo as representações irredutíveis do grupo. Para Co^{++} , ao fazer a expansão, chega-se a oito funções. Dessas,

$$\begin{aligned} &|t e_1 e_2|, \\ &|t^* e_1 e_2|, \\ &|t^* e_1^* e_2^*|, \\ &|t e_1^* e_2^*| \end{aligned}$$

são independentes comportando-se como $T_{2g} \times A_{2g} = T_{1g}$.

AS demais:

$$\begin{aligned} & |t \ e_1^* \ e_2|, \\ & |t \ e_1 \ e_2^*|, \\ & |t^* \ e_1^* \ e_2|, \\ & |t^* \ e_1 \ e_2^*| \end{aligned}$$

não estão todas desacopladas.

Uma vez que t e t^* não se misturam e, obviamente, comportam-se como T_{2g} , o problema se reduz ao anterior: saber qual a combinação linear dos produtos $|e_1^* e_2|$, $|e_1 e_2^*|$, $|e_1 e_1^*|$, $|e_2 e_2^*|$ que se transforma como ${}^3A_{2g}$. A resposta já é conhecida:

$$(|e_1^* e_2| + |e_1 e_2^*|).$$

Portanto Co^{++} vai apresentar seis estados finais

T_{1g} :

- $|t \ e_1 \ e_2|$, o estado fundamental;
- $|t^* \ e_1 \ e_2|$, $(|t \ e_1^* \ e_2| + |t \ e_1 \ e_2^*|)$ correspondendo a excitações de um elétron;
- $|t \ e_1^* \ e_2^*|$, $(|t^* \ e_1^* \ e_2| + |t^* \ e_1 \ e_2^*|)$, a dois elétrons excitados;
- $|t^* \ e_1^* \ e_2^*|$ com os três elétrons ocupando os orbitais anti-ligantes.

4) $\text{Fe}^{++} \ 3d^6$

Fe^{++} é no seu estado fundamental:

$$(t_{2g})^4 \ {}^3T_{1g}, (e_g)^2 \ {}^3A_{2g}; \ {}^5T_{2g}.$$

Há dois orbitais t_{2g} e dois e_g disponíveis. Seguindo o mesmo procedimento, obtêm-se da expansão de $\mathcal{U}_R$ dezesseis funções produtos dos quatro orbitais t_1, t_2, e_1, e_2 .

É preciso examinar as propriedades de cada uma delas atuadas pelos operadores de simetria.

O problema se simplifica exigindo que não só a simetria total, T_{2g} , se conserve, mas também as componentes do produto direto $T_{1g} \times A_{2g} = T_{2g}$, T_{1g} e A_{2g} , sejam mantidas. Isso equivale a excluir transições $t_{2g} \rightarrow e_g$ que violam as regras de seleção.

As funções $|t_1 \ t_2 \ e_1 \ e_2|$,

$$|t_1^* \ t_2^* \ e_1^* \ e_2^*|,$$

$$|t_1 \ t_2 \ (e_1^* e_2 + e_1 e_2^*)|,$$

$$|t_1^* t_2^* e_1 e_2| ,$$

$$|t_1 t_2 e_1^* e_2^*| ,$$

$$|t_1^* t_2^* (e_1^* e_2 + e_1 e_2^*)|$$

têm propriedades de transformação já conhecidas, pois os produtos $(t_1 t_2)$ e $(t_1^* t_2^*)$ não se misturam e comportam-se como T_{1g} . Com relação aos orbitais e_g , já são conhecidas as combinações A_{2g} .

$$\text{Restam: } |t_1^* t_2 e_1 e_2^*| ,$$

$$|t_1 t_2^* e_1 e_2| ,$$

$$|t_1^* t_2 (e_1^* e_2 + e_1 e_2^*)| ,$$

$$|t_1 t_2^* e_1^* e_2^*| ,$$

$$|t_1^* t_2 e_1^* e_2^*| ,$$

$$|t_1 t_2^* (e_1^* e_2 + e_1 e_2^*)| .$$

É necessário conhecer as propriedades dos produtos $(t_1^* t_2)$, $(t_1 t_2^*)$. Agindo sobre eles com os operadores O_h , conclui-se que estão acoplados aos produtos $(t_2^* t_3)$, $(t_2 t_3^*)$, $(t_1^* t_3)$, $(t_1 t_3^*)$ como era de se esperar, já que os três orbitais t_{2g} são considerados degenerados. Os seis produtos compreendem as representações $T_{1g} + T_{2g}$. Procurando a combinação linear que se transforma como T_{1g} , no caso três combinações pois T_{1g} é de ordem três, chega-se a:

$$(|t_1^* t_2| + |t_1 t_2^*|) ,$$

$$(|t_1^* t_3| + |t_1 t_3^*|) ,$$

$$(|t_2^* t_3| + |t_2 t_3^*|) .$$

Finalmente o problema do Fe^{++} fica reduzido a:

$$\text{-estado fundamental: } |t_1 t_2 e_1 e_2| ;$$

$$\text{-excitações de um elétron: } |t_1 t_2 (e_1^* e_2 + e_1 e_2^*)|$$

$$|(t_1^* t_2 + t_1 t_2^*) e_1 e_2| ;$$

$$\text{excitações de dois elétrons: } |t_1 t_2 e_1^* e_2^*|$$

$$|t_1^* t_2^* e_1 e_2|$$

$$|(t_1^* t_2 + t_1 t_2^*) (e_1^* e_2 + e_1 e_2^*)| ;$$

$$\text{-três elétrons promovidos: } |t_1^* t_2^* (e_1^* e_2 + e_1 e_2^*)|$$

$$|(t_1^* t_2 + t_1 t_2^*) e_1^* e_2^*| \quad ;$$

-cinco elétrons ocupando orbitais anti-ligantes: $|t_1^* t_2^* e_1^* e_2^*|$.

5) $Mn^{++} \quad 3d^5$

Partindo da configuração do estado fundamental de Mn^{++} , $(t_{2g})^3 \quad {}^4A_{2g}$, $(e_g)^2 \quad {}^3A_{2g}$; ${}^6A_{1g}$, observa-se que há cinco orbitais abertos para transferência de carga: três t_{2g} e dois e_g .

Como antes, procuram-se os produtos de três orbitais t_{2g} que se comportam como A_{2g} , sendo conhecidas as propriedades de transformação do produto de dois orbitais e_g .

Das 32 funções que resultam da expansão de $\mathcal{V}_R$, apenas 12 são independentes. Para chegar a esse resultado, verificou-se que os produtos $|t_1^* t_2^* t_3^*|$ e $|t_1 t_2 t_3|$ são independentes e se transformam como A_{2g} . Os produtos $|t_1^* t_2 t_3|$, $|t_1 t_2^* t_3|$, $|t_1 t_2 t_3^*|$ estão acoplados e compreendem as representações $E_g + A_{2g}$. A combinação linear A_{2g} é: $(|t_1^* t_2 t_3| + |t_1 t_2^* t_3| + |t_1 t_2 t_3^*|)$. Da mesma forma, obtêm-se para os produtos $|t_1^* t_2^* t_3|$, $|t_1 t_2^* t_3^*|$, $|t_1^* t_2 t_3^*|$ a combinação linear que se transforma como A_{2g} : $(|t_1^* t_2^* t_3| + |t_1 t_2^* t_3^*| + |t_1^* t_2 t_3^*|)$.

Assim, os 12 estados finais possíveis são:

-estado fundamental - $|t_1 t_2 t_3 e_1 e_2|$;

-transições de um elétron - $\frac{|t_1 t_2 t_3 (e_1^* e_2 + e_1 e_2^*)|}{|t_1^* t_2 t_3 + t_1 t_2^* t_3 + t_1 t_2 t_3^*| e_1 e_2} |$;

-dois elétrons excitados - $\frac{|t_1 t_2 t_3 e_1^* e_2^*|}{|(t_1^* t_2^* t_3 + t_1^* t_2 t_3^* + t_1 t_2^* t_3^*) e_1 e_2|}$
 $\frac{|(t_1^* t_2 t_3 + t_1 t_2^* t_3 + t_1 t_2 t_3^*) (e_1^* e_2 + e_1 e_2^*)|}{|}$;

-três elétrons promovidos aos anti-ligantes -

$|t_1^* t_2^* t_3^* e_1 e_2|$
 $|t_1^* t_2 t_3 + t_1 t_2^* t_3 + t_1 t_2 t_3^*| e_1^* e_2^*|$
 $|t_1^* t_2^* t_3 + t_1^* t_2 t_3^* + t_1 t_2^* t_3^*| (e_1^* e_2 + e_1 e_2^*)|$;

-quatro elétrons - $|t_1^* t_2^* t_3^* (e_1^* e_2 + e_1 e_2^*)|$
 $|t_1^* t_2^* t_3 + t_1^* t_2 t_3^* + t_1 t_2^* t_3^*| e_1^* e_2^*|$;

-cinco eletrons excitados - $|t_1^* t_2^* t_3^* e_1' e_2'|$.

Concluindo : se desprezadas as transições de mais de um eletron como pouco prováveis, com exceção de Cu^{++} e Ni^{++} que devem apresentar apenas um satélite, os demais tem possibilidade de, além do pico principal, exibirem dois satélites shake-up nos seus espectros.

Na fig. (21) vêem-se as linhas 2p de CoCO_3 e MnCO_3 , feito o ajuste dos pontos experimentais a gaussianas. Verificou-se ser impossível ajustar ambas as linhas, $2p^{1/2}$ e $2p^{3/2}$, com igual número de satélites. O melhor acordo entre as curvas experimentais e teóricas foi obtido supondo-se apenas um satélite para cada linha. As larguras do satélite e do pico principal resultam grandes como é indicado na fig. (21).

Da fig. (19), nota-se que do Ni ao Mn, os satélites decrescem em intensidade, a medida que são abertos mais canais para a transferência de carga. Aumenta o número de estados finais possíveis, todos com uma probabilidade não nula de transição. As intensidades, conseqüentemente devem diminuir, como é observado. Isso talvez explique a não observação de linhas satélites para CaCO_3 .

Entre os problemas que o modelo não explica está a inexistência do efeito shake-up acompanhando a ionização dos eletrons do ligante. De acordo com a aproximação súbita, os eletrons mais externos podem ser excitados devido a repentina mudança do potencial onde quer que a fotoionização ocorra. No entanto, satélites shake-up acompanhando a ionização dos cations são apresentados por alguns compostos $3d^0$ (ref.30). A justificativa para a não ocorrência em compostos mais pesados está na menor mistura ligante + metal nos orbitais envolvidos, isto é, no menor grau de covalência.

Outro detalhe não previsto no tratamento são, as já mencionadas, diferentes estruturas para os satélites apresentadas pelas linhas $2p^{1/2}$ e $2p^{3/2}$ de alguns compostos (ref.24,29). No caso das amostras em estudo, é evidente da fig. (19), as diferentes

intensidades relativas pico principal / satellite para as linhas $2p^{1/2}$ e $2p^{3/2}$. A primeira ideia que se tem para a origem do problema é o valor diferente de momento angular. Esse aspecto será abordado a seguir.

11.3 SPLITTING DE MULTIPLETO

Num composto sem camadas abertas, após a ejeção do fotoeletron, só há um estado final possível: aquele de momento angular orbital igual ao do buraco e spin $1/2$.

A existência de camadas abertas modifica esse quadro: o acoplamento entre o momento da camada e o do buraco resulta em mais de um estado final. No espectro, ao invés de um único pico, surgirão várias linhas.

A camada aberta é, no caso de metais de transição, a $3d$, e os vários estados finais possíveis estão separados em energia pela interação buraco - $3d$.

A análise do splitting de multipletos apresentado pela linha $3s$ de uma longa série de compostos e metais foi feita por C. Fadley em vários artigos (ref.36). São suas observações:

- 1) a separação entre as linhas é proporcional ao número de eletrons desemparelhados.
- 2) Num composto, a separação reflete o caracter da ligação, sendo menor quanto mais covalente ela for.
- 3) No contrário do feita anterior, é observado tanto em metais isolados quanto em compostos.

Tentando entender o fenômeno, imagine-se que sob a ação de um feixe de raios X de energia $h\nu$, ocorre ionização da camada β de um átomo. O processo envolve transferência de eletrons para o contínuo com energia cinética:

$$K_{\beta} = h\nu - I_{\beta}$$

onde I_{β} é a energia de ionização da camada β .

Considera-se que a secção de choque total do efeito fotoeletrico seja proporcional a (ref.37):

$$\propto \sum_{k,q,\beta,\alpha} |\langle \psi_{\alpha}^i | T_{1q} | \psi_{\beta}^f \rangle |^2 \quad (3)$$

- ψ_{α}^i representa o estado inicial do átomo com n eletrons;

- ψ_{β}^f , o estado final do ion com $n-1$ eletrons e um eletron no contínuo;

- T_{1q} é um operador tensorial de primeira ordem ;
 - α , β , k são números quânticos relativos ,
 respectivamente , ao estado inicial , ao estado final
 dos $n-1$ eletrons e ao fotoeletron . A seguir ,
 eles serão escritos de forma mais explicita.

No caso de apenas uma camada aberta , α ,
 no esquema de Russel Saunders , ψ^i corresponde ao
 estado :

$$| \alpha (L_1 S_1) \beta (L_2 S_2) L' S' m_L m_S \rangle$$

- α é a camada aberta e $(L_1 S_1)$, seus momentos an-
 gular e de spin ;
 - β é a camada que será ionizada , a camada ativa,
 e $(L_2 S_2)$, seu momento angular orbital e seu spin ;
 - o estado fundamental do atomo tem como momentos an-
 gulares $L' S'$, sendo m_L, m_S , suas projeções no eixo
 de quantização.

ψ^f , que descreve o sistema final apos a ioni-
 zação será :

$$| \alpha' (L_1' S_1') \beta' (L_2' S_2') (L_1 S_1) , l'' 1/2 L S m_L m_S \rangle$$

Agora os momentos angular e de spin da camada aberta,
 $(L_1' S_1')$, estão acoplados aos da camada ionizada , $(L_2' S_2')$,
 resultando $(L_1 S_1)$ que correspondem ao estado final
 do ion . Estes , por sua vez , estão acoplados ao foto-
 eletron , $(l'' 1/2)$, sendo o estado final , $n-1$ ele-
 trons mais fotoeletron , descrito por $L S m_L m_S$.

A expressão (3) para a secção de choque fica
 então :

$$\propto \sum_{\substack{m_L, m_S, \\ L S m_L m_S \\ l'' q}} \left| \langle \alpha' (L_1' S_1') \beta' (L_2' S_2') (L_1 S_1) , l'' 1/2 L S m_L m_S \rangle / T_{1q} \right|$$

Acima estão implícitas as seguintes hipoteses :

- 1) T_{1q} é operador de um eletron ;
- 2) não há qualquer rearranjo apos a ionização. Os orbitais são considerados congelados.

O cálculo do elemento de matriz resulta em :

$$\begin{aligned}
& \langle \chi(L_1 S_1) \chi^{\beta}(L_2' S_2') L' S' m_L m_S / \tau_{1q} / \chi(L_1 S_1) \chi^{\beta-L}(L_2 S_2) (L_1 S_1), \\
& \quad L'' 1/2 L S m_L m_S \rangle = \\
& = (-)^{S_1'+S_2'+1/2+S} (-)^{L_1'+L_1+L''+L_2+L} C_{m_L \frac{1}{2} m_L'}^{L \frac{1}{2} L'} C_{0 \frac{1}{2} 0}^{L \frac{1}{2} L''} \times \\
& \times \left\{ \begin{matrix} L & L_2 & L_2' \\ L_1' & L' & L_1 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L_1 & L & L' \\ 1 & L & L'' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_1' & S_2 & S_1 \\ 1 & S & S_2' \end{matrix} \right\} \times \\
& \times \left\{ (2L_1+1) (2S_1+1) (2S_2'+1) (2L_2'+1) (2L+1) (2L'+1) \right\}^{1/2} \times \\
& \times \langle \chi^{\beta}(L_2' S_2') \chi^{\beta-L}(L_2 S_2) \chi_{\beta}(L_2' S_2') \rangle \quad R
\end{aligned}$$

- $C_{m_L \frac{1}{2} m_L'}^{L \frac{1}{2} L'}$ e $C_{0 \frac{1}{2} 0}^{L \frac{1}{2} L''}$ são coeficientes de Clebsch Gordan (ref. 38) ;
- os símbolos entre colchetes são os $6j$ de Wigner (ref. 38) ;
- $\langle \chi^{\beta-L}(L_2 S_2) \chi_{\beta}(L_2' S_2') \rangle$ é um coeficiente de parentagem fracionada (ref. 39) ;
- R é a parte radial da integral envolvendo o foto-eletron e o eletron da camada β .

Elevando ao quadrado e fazendo as somas, obtém-se:

$$\begin{aligned}
& \sum_{L S m_L m_S} \left| \langle \chi(L_1 S_1) \chi^{\beta}(L_2' S_2') L' S' m_L m_S / \tau_{1q} / \chi(L_1 S_1) \chi^{\beta-L}(L_2 S_2) \right. \\
& \quad \left. (L_1 S_1), L'' 1/2 L S m_L m_S \rangle \right|^2 = \\
& = \left\{ \begin{matrix} L & L_2' & L_2 \\ L_1' & L_1 & L' \end{matrix} \right\}^2 \left\{ \begin{matrix} S_1' & S_2 & S_1 \\ 1/2 & S & S_2' \end{matrix} \right\}^2 \times \\
& \times (2S+1) (2L_1+1) (2S_1+1) (2L_2'+1) (2S_2'+1) (2L'+1) \times \\
& \times L(L_2' S_2') L(L_2 S_2) L(L_2' S_2') \quad |R|^2
\end{aligned}$$

Para emissão de camada fechada, $L_2'=S_2'=0$, chega-se ao resultado de que as intensidades relativas são proporcionais a degenerescência do estado final do ion :

$$(2S_1+1) \quad (2L_1+1)$$

Aplicando esses resultados a Mn^{++} , Co^{++} e Ni^{++} , considerando ionização da camada $3s$, obtém-se :

a) Mn^{++}

O estado fundamental $6S$, depois da ionização da camada s , dá origem a dois estados finais:

$7S$ e $5S$

com intensidades relativas iguais a

$$\frac{J(7S)}{J(5S)} = \frac{7}{5}$$

b) Co^{++}

O ion livre tem estado fundamental $4F$. Os estados finais serão:

$3F$ e $5F$

de intensidades

$$\frac{J(5F)}{J(3F)} = \frac{5}{3}$$

c) Ni^{++}

O estado de menor energia é $3F$. Após emissão s , os estados finais serão:

$4F$ e $2F$

e as intensidades,

$$\frac{J(4F)}{J(2F)} = \frac{4}{2}$$

Os cálculos não concordam exatamente com os valores experimentais. Para Mn^{++} , a razão entre as intensidades experimentais é .6 versus .7, valor teórico. O resultado experimental para Co^{++} é .4 e o teórico, .6.

As possíveis causas das discrepâncias seriam:

- desprezo da correlação eletrônica;
- desprezo da influência dos ligantes CO_3 .

O resultado baseado no modelo de um elétron foi refutado por Sasaki, Bagus (ref. 40) que estudaram especificamente Mn^{++} . Distribuindo os $3s^1 3p^6 3d^5$ elétrons na camada M , consideraram diferentes modos de formar estados $7S$ e $5S$ através de correlação interna. Chegaram, assim, a dois estados $7S$ e a sete $5S$, obtendo a razão correta para as intensidades. Predisseram a

existência de picos $5s$ que apareceriam com intensidade roubada à linha $5s$ principal devida a configuração $3s^1 3p^6 3d^5$. Essas previsões foram confirmadas por Shirley et al. (ref.41).

Parece, portanto, que a principal origem do desacordo entre a experiência e os cálculos baseados no modelo de orbitais congelados é, realmente, a ignorada correlação eletrônica.

Para elétrons $3s$, os efeitos do campo ligante não são importantes. Calculando as intensidades relativas, levando em conta o campo octaédrico, obtém-se os mesmos valores anteriores. Isso porque os estados A_{1g} , a representação irredutível que corresponde a $L=0$, não se misturam: $A_{1g} \times \Gamma_Q = \Gamma_Q$, $\Gamma_Q =$ qualquer representação irredutível do grupo O_h . Assim, as intensidades serão da mesma forma proporcionais a multiplicidade $(2S_1+1)$.

No caso de emissão p , os resultados são:

a) Mn^{++}

Há dois estados finais apenas:

$7p$ e $5p$

e a razão entre as intensidades relativas é a mesma da emissão s :

$$\frac{J(7p)}{J(5p)} = \frac{7}{5}$$

b) Co^{++}

Obtêm-se, agora, seis estados finais com intensidades:

$3D$	$5D$	$3F$	$5F$	$3G$	$5G$
$J= 15$	25	21	35	27	45

c) Ni^{++}

Outra vez há seis estados finais:

$2D$	$4D$	$2F$	$4F$	$2G$	$4G$
$J= 5$	10	7	14	9	18

Agora torna-se difícil comparar os resultados experimentais com os cálculos, porque as linhas $2p$ exibem uma separação devida a interação spin orbita

da ordem de 10 eV. Dois distintos picos 2p são observados, correspondentes a j do buraco igual a $1/2$ e $3/2$ (fig. 19). Some-se a isso o fato de que a interação 2p-3d é menor que 3s-3d causando uma menor separação entre os vários estados finais. Essas separações tem como máximo o valor para as linhas 3s do Mn^{++} , com maior número de elétrons desemparelhados, sendo, nesse caso, da ordem de 6 eV. Para emissão 2p, o número deve ser menor (ref. 42). Além de tudo, as linhas 2p possuem satélites shake up a 4 - 6 eV dos picos principais.

Em primeira aproximação, é costume desprezar-se o splitting de multipletto na camada M, considerando apenas relevante o efeito shake up.

Há, porém, como já foi mencionado, uma notável característica nos espectros da fig. (19) as linhas $2p^{1/2}$ e $2p^{3/2}$ apresentam intensidades relativas pico principal/pico satélite diferentes.

Deduz-se que a causa seja um efeito de origem atômica já que distingue estados de buraco de momentos angulares diversos. Em vista disso, resolveu-se calcular as intensidades relativas dos estados finais resultantes da interação 3d - buraco 2p num esquema SLJ.

Uma vez que é aparente que o momento angular da camada ativa, após ionização, é um bom número quântico, ele deve aparecer explicitamente no elemento de matriz. Para emissão de camada completa, J da camada ionizada será igual ao do buraco.

Para realçar a importância do momento angular da camada L^{B-1} , resolveu-se seguir o esquema:

$$(L^N(L_1^N S_1^N J_1^N) L^{B-1}(L_2 S_2 J_2) (J_1), j'' JM)$$

onde J_1^N e J_2 , os momentos angulares totais da camada passiva e da ativa, respectivamente, estão acoplados a J_1 , o momento angular do ion. Este, por sua vez, está acoplado ao do fotoelêtron, j'' .

Em ref. (42) dá-se preferência ao esquema

$$(L_1^N S_1^N L_2 S_2 L_1 S_1 J_1^N M_1)$$

que está ligado ao outro pela transformação:

$$\begin{aligned}
 & \left| \chi^{\alpha}(\mathcal{L}_1' S_1' \mathcal{J}_1') \chi^{\beta-1}(\mathcal{L}_2 S_2 \mathcal{J}_2) \mathcal{J}_1 m_1 \right\rangle = \\
 & = \sum_{\mathcal{L}_1 S_1} \left\{ (2\mathcal{L}_1+1) (2S_1+1) (2\mathcal{J}_1'+1) (2\mathcal{J}_2+1) \right\}^{1/2} \times \\
 & \times \begin{Bmatrix} S_1' & S_2 & S_1 \\ \mathcal{L}_1' & \mathcal{L}_2 & \mathcal{L}_1 \\ \mathcal{J}_1' & \mathcal{J}_2 & \mathcal{J}_1 \end{Bmatrix} \left| \chi^{\alpha}(\mathcal{L}_1' S_1' \mathcal{J}_1') \chi^{\beta-1}(\mathcal{L}_2 S_2) \mathcal{L}_1 S_1 \mathcal{J}_1 m_1 \right\rangle
 \end{aligned}$$

O símbolo entre as chaves é um coeficiente $9j$ (ref. 38).

Foi feito o cálculo do elemento de matriz da interação, agora:

$$\begin{aligned}
 & \langle \chi^{\alpha}(\mathcal{L}_1' S_1' \mathcal{J}_1') \chi^{\beta}(\mathcal{L}_2' S_2' \mathcal{J}_2') \mathcal{J}' m' | \tau_{1q} | \chi^{\alpha}(\mathcal{L}_1' S_1' \mathcal{J}_1') \chi^{\beta-1}(\mathcal{L}_2 S_2 \mathcal{J}_2) (\mathcal{J}_1), j'' m \rangle = \\
 & = \sum_j (-)^{\mathcal{J}_1' + \mathcal{J}_2 - \mathcal{J}_1 + j'' - j} \begin{matrix} C_{m \quad q \quad m'}^{\mathcal{J} \quad 1 \quad \mathcal{J}'} \\ C_{1/2 \quad 0 \quad 1/2}^{j'' \quad 1 \quad j} \end{matrix} \times \\
 & \times \left\{ (2j''+1) (2j+1) (2\mathcal{J}+1) (2\mathcal{J}_1+1) (2\mathcal{J}_2+1) (2\mathcal{J}_2'+1) (2S_2'+1) \right. \\
 & \quad \left. (2\mathcal{L}_2'+1) \right\}^{1/2} \times \\
 & \times \begin{Bmatrix} S_2 & \mathcal{L}_2 & \mathcal{J}_2 \\ 1/2 & 1 & j \\ S_2' & \mathcal{L}_2' & \mathcal{J}_2' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathcal{J}_1 & \mathcal{J} & j'' \\ 1 & j & \mathcal{J}' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \mathcal{J}_1' & \mathcal{J}_2 & \mathcal{J}_1 \\ j & \mathcal{J}' & \mathcal{J}_2' \end{Bmatrix} \times \\
 & \times \langle \chi^{\beta}(\mathcal{L}_2' S_2') \rangle \chi^{\beta-1}(\mathcal{L}_2 S_2) \chi^{\alpha}(\mathcal{L}_2' S_2') \rangle_R
 \end{aligned}$$

Observe-se que o resultado acima pode ser obtido do anterior através da transformação:

$$\begin{aligned}
 & \langle \chi^{\alpha}(\mathcal{L}_1' S_1' \mathcal{J}_1') \chi^{\beta}(\mathcal{L}_2' S_2' \mathcal{J}_2') \mathcal{J}' m' | \tau_{1q} | \chi^{\alpha}(\mathcal{L}_1' S_1' \mathcal{J}_1') \chi^{\beta-1}(\mathcal{L}_2 S_2 \mathcal{J}_2) (\mathcal{J}_1), j'' m \rangle = \\
 & = \sum_{\mathcal{L}' S'} C_{m_S \quad m_L \quad m}^{S \quad \mathcal{L} \quad \mathcal{J}} C_{m_S' \quad m_L' \quad m'}^{S' \quad \mathcal{L}' \quad \mathcal{J}'} \times \\
 & \times \begin{Bmatrix} S_1' & \mathcal{L}_1' & \mathcal{J}_1' \\ S_2' & \mathcal{L}_2' & \mathcal{J}_2' \\ S' & \mathcal{L}' & \mathcal{J}' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1' & \mathcal{L}_1' & \mathcal{J}_1' \\ S_2 & \mathcal{L}_2 & \mathcal{J}_2 \\ S_1 & \mathcal{L}_1 & \mathcal{J}_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_1 & \mathcal{L}_1 & \mathcal{J}_1 \\ 1/2 & 1 & j'' \\ S & \mathcal{L} & j \end{Bmatrix} \times \\
 & \times \left\{ (2\mathcal{J}_1'+1) (2\mathcal{J}_2'+1) (2S'+1) (2\mathcal{L}'+1) (2\mathcal{J}_2+1) (2S_1+1) (2\mathcal{L}_1+1) (2\mathcal{J}_1+1) \right. \\
 & \quad \left. (2j''+1) (2S+1) (2\mathcal{L}+1) \right\}^{1/2} \times \\
 & \times \langle \chi^{\alpha}(\mathcal{L}_1' S_1') \chi^{\beta}(\mathcal{L}_2' S_2') \mathcal{L}' S' m_{\mathcal{L}'} m_{S'} | \tau_{1q} | \chi^{\alpha}(\mathcal{L}_1' S_1') \chi^{\beta-1}(\mathcal{L}_2 S_2) (\mathcal{L}_1 S_1), \\
 & \quad \mathcal{L}'' S m_{\mathcal{L}''} m_S \rangle
 \end{aligned}$$

Elevando ao quadrado e fazendo as somas, chega-se a

$$\sum_{J_1'' M_1'' q} \left| \langle L^{\lambda}(L_1' S_1' J_1') L^{\beta}(L_2' S_2' J_2') J_1' M_1' / T_{1q} / L^{\lambda}(L_1' S_1' J_1') L^{\beta-1}(L_2 S_2 J_2)(J_1), J_1'' M_1' \rangle \right|^2 =$$

$$= \sum_{J_1} (2J_1'+1)(2J_1+1)(2J_2+1)(2L_2'+1)(2S_2'+1)(2J_2'+1)(2J_1+1) \left| R \right|^2 \times$$

$$\times \left\{ \begin{matrix} L_2 & L_1' & L_2' \\ S_2 & 1/2 & S_2' \\ J_2 & J_1 & J_2' \end{matrix} \right\}^2 \left\{ \begin{matrix} J_1 & J_2 & J_2' \\ J_1' & J_1 & J_1' \end{matrix} \right\}^2 \left| \langle L^{\beta}(L_2' S_2') \rangle \right| L^{\beta-1}(L_2 S_2) \left| \langle L^{\lambda}(L_1' S_1') \rangle \right|^2$$

Essa expressão se reduz, para emissão de camada fechada, $J_2' = L_2' = S_2' = 0$, a $(2J_1+1)$, e, portanto as intensidades são proporcionais a degenerescência dos vários níveis do ion.

Aplicando esse resultado para os casos de interesse :

a) Mn^{++}

O estado fundamental tem $L=0$, conseqüentemente, $J=S$.

Os estados finais, após emissão p , serão :

$$| 3d^5 ({}^6S_{5/2}), 2p^5 ({}^2P_{1/2}) (J_1=2,3) \rangle$$

$$e \quad | 3d^5 ({}^6S_{5/2}), 2p^5 ({}^2P_{3/2}) (J_1=1,2,3,4) \rangle$$

Emissão $p^{1/2}$ dá origem a dois estados finais de intensidades

$$\frac{J(J_1=3)}{J(J_1=2)} = \frac{7}{5}$$

e, emissão $p^{3/2}$ resulta em quatro estados finais de intensidades proporcionais a :

$$\begin{array}{rcll} J(J_1) & = & 3 & 5 & 7 & 9 \\ J_1 & = & 1 & 2 & 3 & 4 \end{array}$$

b) Co^{++}

Como Co^{++} tem $3d^7$ eletrons, mais do que meia camada cheia, seu estado fundamental deve corresponder a

$$J_1' = L_1' + S_1' = 9/2 \quad (\text{ref. 43}).$$

Co^{++} será representado por :

$$| 3d^7 ({}^4F_{9/2}), 2p^5 ({}^2P_{1/2}) (J_1=4,5) \rangle$$

$$e \quad | 3d^7 ({}^4F_{9/2}), 2p^5 ({}^2P_{3/2}) (J_1=3,4,5,6) \rangle$$

Como antes obtêm-se seis estados finais :

$$\begin{array}{rcll} \text{-emissão } p^{1/2} & J(J_1) & = & 9 & 11 \\ & J_1 & & 4 & 5 \end{array}$$

-emissão $p^{3/2}$	$J(J_1)$	=	7	9	11	13
	J_1	=	3	4	5	6

c) Ni^{++}

Após emissão do fotoeltron, Ni^{++} será descrito por $|3d^8 ({}^3F_4), 2p^5 ({}^2P_{1/2}) (J_1=7/2, 9/2) \rangle$

e $|3d^8 ({}^3F_4), 2p^5 ({}^2P_{3/2}) (J_1=5/2, 7/2, 9/2, 11/2) \rangle$

-Emissão $p^{1/2}$	$J(J_1)$	=	8	10
	J_1	=	7/2	9/2

-Emissão $p^{3/2}$	$J(J_1)$	=	6	8	10	12
	J_1	=	5/2	7/2	9/2	11/2

Para examinar a influência do campo ligante, procura-se como os vários estados de ions livres se transformam, já que os compostos em estudo pertencem a categoria de campo fraco: o potencial cristalino é bem menor que a repulsão eletrônica. O campo O_h separa os termos LS. Os que assim resultam recebem a denominação da representação irreduzível cujas propriedades de transformação possuem.

a) Mn^{++}

O estado S não se divide sob a influência do campo cristalino e comporta-se como a representação A_{1g} . Portanto, o estado fundamental é ${}^6A_{1g}$.

Um buraco p tem as propriedades de transformação de t_{1u} . Assim, a 2P corresponde ${}^2T_{1u}$.

O estado final do ion seria obtido acoplando-se (LS) da camada aberta, considerados idênticos aos do estado fundamental antes da fotoionização, aos $(1/2)$ do buraco. Agora acoplar significa fazer o produto direto entre as representações correspondentes (ref.44) :

$$A_{1g} \times T_{1u} = T_{1u}$$

Os estados finais serão ${}^7T_{1u}$ e ${}^5T_{1u}$. As intensidades serão proporcionais a degenerescência do termo. No caso de estados T_{1u} , a degenerescência espacial é 3 :

$$\frac{J({}^7T_{1u})}{J({}^5T_{1u})} = \frac{7 \times 3}{5 \times 3} = \frac{7}{5}$$

b) Co^{++} O campo O_h divide o estado fundamental 4F em

$$A_{2g} + T_{1g} + T_2$$

dos quais $^4T_{1g}$ é o estado fundamental.

Como :

$$T_1 \times T_1 = A_1 + E + T_1 + T_2 ,$$

os estados finais e intensidades relativas serão:

$$\begin{array}{cccccccc} \Gamma & : & 3A & 5A & 3E & 5E & 3T & 5T & 3T & 5T \\ J(\Gamma) & : & 3 & 5 & 6 & 10 & 9 & 15 & 9 & 15 \end{array}$$

c) Ni^{++} O estado fundamental é $^3A_{2g}$. Os estados finais possíveis serão :

$$\begin{array}{ccc} \Gamma & ^4T_{2u} & ^2T_{2u} \\ J(\Gamma) & 2 & 1 \end{array}$$

Como já foi observado antes, o efeito da interação spin-orbita no caso de emissão $2p$ não pode ser desprezado. Por isso torna-se interessante usar o esquema $(S \Gamma \Gamma_j)$, onde Γ_j é a representação irredutível do grupo duplo correspondente a J (ref. 44).

Nesse esquema :

a) Mn^{++} Os estados finais após emissão $2p$ serão :

$$| 3d^5 (^6A_{1g}) \Gamma_{j_1}, 2p^5 (^2T_{1u}) \Gamma_{j_2}, \Gamma_{j_1} \rangle$$

Os vários Γ_{j_1} são obtidos fazendo-se o produto entre a representação A_{1g} e a correspondente ao spin $5/2$. Acontece que $S=5/2$ corresponde a $E'_3 + G'$:

$$A_{1g} \times E'_3 = E'_3$$

$$A_{1g} \times G' = G'$$

Segundo ref. (44), o termo de energia mais baixa é constituído dos níveis G' e E'_3 .

Para o buraco $2p$:

$$\Gamma_{S(S=1/2)} = E'_2 ; E'_2 \times T_1 = E'_2 + G'$$

Os estados finais possíveis serão :

$$| 3d^5 (^6A_{1g}, E'_3) ; 2p^5 (^2T_{1u}, G') E'_1, T'_1, T'_2 \rangle$$

$$| 3d^5 (^6A_{1g}, E'_3) ; 2p^5 (^2T_{1u}, E'_2) A'_2, T'_2 \rangle$$

$$|3d^5 (^6A_{1g}, G') ; 2p^5 (^2T_{1u}, G') A'_1, A'_2, E', 2T'_1, 2T'_2 \rangle$$

$$|3d^5 (^6A_{1g}, G') ; 2p^5 (^2T_{1u}, E'_2) E', T'_1, T'_2 \rangle$$

num total de quinze .

b) Co^{++}

O estado fundamental de Co^{++} em simetria octaédrica é 4T_1 .

Como $\Gamma_S(S=3/2) = G'$, $G' \times T_1 = E'_2 + E'_3 + 2G'$.

Segundo ref. (35), o estado fundamental é E'_2 . Então , após emissão $2p$,

$$|3d^7 (^4T_1, E'_2) ; 2p^5 (^2T_1, G') E'_1, T'_1, T'_2 \rangle$$

$$^e |3d^7 (^4T_1, E'_2) ; 2p^5 (^2T_1, E'_2) A'_1, T'_1 \rangle$$

serão os cinco estados finais de intensidades proporcionais a :

Γ_j	E'_1	T'_1	T'_2	A'_1	T'_1
$J(\Gamma_j)$	2	3	3	1	3

c) Ni^{++}

Acoplando-se $\Gamma_S(S=1) = T_1$ e A'_2 obtém-se um só termo : T'_2 .

Os estados pós-ionização serão :

$$|3d^8 (^3A_{2g}, T'_2) 2p^5 (^1T_1, G') E'_2, E'_3, 2G' \rangle$$

$$^e |3d^8 (^3A_{2g}, T'_2) 2p^5 (^1T_1, E'_2) E'_3, G' \rangle$$

com :

Γ_j	E'_2	E'_3	G'	G'	E'_3	G'
$J(\Gamma_j)$	2	2	4	4	2	4

Os vários estados finais obtidos após emissão $2p$ e $3s$, nos diferentes esquemas de cálculo , estão resumidos na tabela (3) .

De um modo geral, o campo ligante faz surgir ainda mais estados finais. A separação entre os vários Γ_j , segundo cálculos feitos em ref. (45) , para Ni^{++} , é da ordem de 1.5 eV . Mas , note-se que nesse caso o campo cristalino não cria mais estados : o número de estados finais é o mesmo

que para o íon livre.

Sen et al. (ref. 42) abordam o caso do Mn^{++} num esquema de campo fraco, mas acabam chegando ao resultado de que a estrutura principal da configuração $2p^5 3d^5$ é formada por dois picos principais constituídos um, por quatro multipletos e o outro, por dois. A separação média entre os multipletos é da ordem de 1 eV.

Parece que o fenômeno é razoavelmente descrito no esquema $(I_1 \uparrow \downarrow I_1)$, sendo pequena a influência do campo octaédrico. Isso vem confirmar a ideia de que o "splitting de multipletos" é um efeito de origem fundamentalmente atômica, ao contrário dos satélites shake up, de carácter marcadamente molecular.

Os varios multipletos não estarão resolvidos no espectro, uma vez que a largura das linhas é da ordem de 4 eV. Os picos principais, $P_{1/2}$ e $P_{3/2}$, tem intensidades $\frac{I(P_{3/2})}{I(P_{1/2})} \sim 2$.

Devido a maior intensidade da linha $P_{3/2}$ sobre a $P_{1/2}$, as razões pico principal / satélite shake up serão maiores para a primeira, confirmando a observação experimental. Também o fato de as duas linhas não possuírem larguras iguais, é explicado pelo numero diferente de multipletos.

O tratamento dispensado até aqui aos dois efeitos, considerou-os como independentes. Na verdade, essa é a abordagem comum: os dois fenômenos são estudados separadamente. A impressão que se tem é de dois eventos isolados, regidos por regras de seleção diferentes. A probabilidade de ocorrência dos satélites shake up depende das regras de seleção de monopolo, dentro da aproximação súbita. Os vários estados finais que constituem os multipletos, estão limitados pelas regras de seleção de dipolo, conseqüência direta do calculo do elemento de matriz do efeito fotoelétrico.

Entretanto, a origem é a mesma: excitação dos eletrons de um material por fotons de energia conhecida.

Na aproximação de dipolo, costuma-se aproximar por

1 a exponencial que aparece no elemento de matriz da interação, $\langle f | e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \vec{A}_0 \cdot \vec{\nabla} | i \rangle$,

onde $\vec{A}_0$ indica a polarização do potencial vetor do campo eletromagnético (ref. 1). Isso se justifica se $ka_0 \ll 1$, sendo a_0 = raio de Bohr. Para fotons de energia da ordem de 2 KeV, como é o caso dos raios X de Al e Mg, o critério acima se verifica.

Considerando-se, então, válida a aproximação de dipolo, a secção de choque para a fotoemissão terá a expressão já conhecida (3).

As hipóteses feitas na escolha das funções de onda que descrevem o estado inicial e o final é que serão, por assim dizer, a origem das diferenças entre os dois efeitos.

Escrevendo o elemento de matriz como:

$$\langle l^{\alpha}(L_1 S_1) l^{\beta}(L_2 S_2) L' S' m_L' m_S' | T_{1q} | l^{\alpha+\beta-1}(L_1 S_1), l'' L S m_L m_S \rangle$$

onde a notação $(l^{\alpha+\beta-1})$ leva em conta a possibilidade de mudança de configurações no estado final (por exemplo: $l^{\alpha-1} \cdot l^{\beta}$). Elevando ao quadrado e fazendo algumas somas chega-se a:

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{L_1 S_1 m_L' m_S' \\ L_2 S_2 m_L m_S \\ L'' q}} \left| \langle l^{\alpha+\beta-1}(L_1 S_1), l'' L S m_L m_S | T_{1q} | l^{\alpha}(L_1 S_1) l^{\beta}(L_2 S_2) L' S' m_L' m_S' \rangle \right|^2 \\ &= \frac{(2S+1)(2L'+1)(2L_2'+1)(2S_2'+1)}{(2L+1)} \times \\ & \times \sum_{l'' q m' m} \left| \langle l'' m'' | T_{1q} | l m \rangle \right|^2 \times \\ & \times \left| \sum_{L_3 S_3} \left\{ \begin{matrix} L_1 & L_3 & L_1 \\ l & L' & L_2' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S_1 & S_3 & S_1 \\ 1/2 & S & S_2' \end{matrix} \right\} \right|^2 \times \\ & \times (-)^{L_3+S_1'+1/2+S} \langle l^{\alpha-1}(L_3 S_3) l^{\beta}(L_2' S_2') \rangle l^{\beta}(L_2' S_2') \rangle \times \\ & \times \left| \langle l^{\alpha}(L_1 S_1) l^{\beta-1}(L_3 S_3) L_1 S_1 | l^{\alpha+\beta-1} L_1 S_1 \rangle \right|^2 \quad (4) \end{aligned}$$

A probabilidade de transição tem, na aproximação de dipolo, a forma de um produto: a probabilidade de um eletrón ser removido da camada de momento angular l para o contínuo, vezes um fator que depende da superposição dos estados inicial e final dos $(\alpha + \beta - 1)$ eletróns.

$$\langle L^{\alpha} (L_1' S_1') L^{\beta-1} (L_3 S_3) (L_1 S_1) \| L^{\alpha+\beta-1} (L_1 S_1) \rangle$$

é o elemento de matriz reduzido do operador identidade e independe de M_L e M_S (ref. 46).

Na aproximação de orbitais congelados, sem qualquer redistribuição eletrônica:

$$\begin{aligned} & \langle L^{\alpha} (L_1' S_1') L^{\beta-1} (L_3 S_3) (L_1 S_1) \| L^{\alpha+\beta-1} (L_1 S_1) \rangle = \\ & = \langle L^{\alpha} (L_1' S_1') L^{\beta-1} (L_3 S_3) (L_1 S_1) \| L^{\alpha} (L_1' S_1') L^{\beta-1} (L_2 S_2) (L_1 S_1) \rangle = \\ & = (2L_1+1)^{1/2} (2S_1+1)^{1/2} \begin{smallmatrix} 6_{L_3, L_2} \\ 6_{S_3, S_2} \end{smallmatrix} \end{aligned}$$

o mesmo resultado anterior.

Desprezando $\langle L_m | T_{1q} | L''m'' \rangle$, na hipótese de que para fotons de alta energia ele é praticamente constante (ref. 26), a probabilidade de transição torna-se proporcional a superposição dos estados inicial e final dos $(\alpha + \beta - 1)$ eletrons, tal como na aproximação súbita.

Mais ainda: especializando para a emissão de camada fechada a expressão (4) reduz-se a:

$$\begin{aligned} & \sum_{L S M_L M_S} \left| \langle L^{\alpha+\beta-1} (L_1 S_1) L'' L S M_L M_S | T_{1q} | L^{\alpha} (L_1' S_1') L^{\beta} (00) L_1' S_1' M_L' M_S' \rangle \right|^2 = \\ & \sum_{L'' q m'' m} (2L_{\beta}+1)^{-1} \left| \langle L'' m'' | T_{1q} | L_{\beta} m \rangle \right|^2 \times \\ & \times \left| \langle L^{\alpha+\beta-1} (L_1 S_1) \| L^{\alpha} (L_1' S_1') L^{\beta-1} (L_{\beta} 1/2) (L_1 S_1) \rangle \right|^2 = \\ & = \left| \langle L^{\alpha+\beta-1} (L_1 S_1) \| L (L_1' S_1') L^{\beta-1} (L 1/2) (L_1 S_1) \rangle \right|^2 \end{aligned}$$

As intensidades são proporcionais a superposição entre os estados inicial e final dos $(\alpha + \beta - 1)$ eletrons!

Considerando orbitais congelados, os estados finais possíveis são os que aparecem nos calculos feitos aqui para splitting de multipletos.

Expressando o estado inicial dos $(\alpha + \beta - 1)$ eletrons como combinação linear das autofunções da Hamiltoniana final, chega-se ao resultado da aproximação súbita, com possibilidade de um ou mais

eletrons , alem do fotoeletron , serem excitados.

A separação entre os dois efeitos é ténue , tendo se originado , talvez , na dificuldade de tratar o efeito fotoelétrico como um processo de muitos corpos que traz um sistema de N eletrons de um estado inicial a um estado final.

COMENTÁRIOS FINAIS:

Este trabalho procurou salientar as possibilidades de ESCA como técnica de análise de um certo tipo de amostras. A caracterização dos carbonatos (isolantes, passíveis de decomposição, apresentando linhas satélites) enfatizou o alcance da "Espectroscopia de Fotoeletrons" em distinguir elementos em estados químicos distintos como Oxigênio de óxido, carbonato e hidróxido, por exemplo.

Os resultados experimentais, obtidos para as energias de ligação, foram correlacionados com as cargas atômicas calculadas através de modelos baseados na diferença de eletronegatividade entre os elementos envolvidos no composto. Verificou-se uma dependência aproximadamente linear entre as energias e as cargas, como sugere o modelo de potencial para o deslocamento químico, confirmando previsões feitas na identificação das linhas:

- a maior largura observada nas linhas de O 1s foi interpretada como sendo essa uma linha dupla, composta por Oxigênio de MCO_3 e de SiO_2 ;
- identificação da amostra de NiCO_3 como Ni(OH)_2 ;
- identificação da amostra de CaO como CaCO_3 .

Satélites shake up e splitting de multipletos são habitualmente tratados como independentes. Pretendeu-se mostrar que os dois efeitos não são isolados, mas caracterizam a emissão fotoelétrica por determinada espécie de materiais, nos quais há possibilidade de mais de um estado final.

No desenvolvimento usualmente dispensado aos satélites shake up, ignora-se o acoplamento buraco-camada aberta e os estados finais devem ter a mesma simetria do estado inicial, simetria essa idêntica à da camada aberta.

Nos cálculos do splitting de multipletos, a interação buraco-3d não é desprezada e os estados finais têm, em geral, simetria diversa do que a da camada 3d.

No fim da secção 11.2 demonstrou-se que as regras de seleção de monopolo regem os estados finais

acessíveis ao sistema de $(N-1)$ elétrons. Dependendo de qual aproximação é feita na escolha das funções de onda (produto antissimétrico dos orbitais de valência, orbitais congelados) obtêm-se os resultados das secções 11.1 ou 11.2.

Partindo apenas da simetria da molécula e do número de elétrons $3d$, foram previstos os números de estados finais possíveis, na aproximação do estado inicial dos $(N-1)$ elétrons expresso como produto dos orbitais ligantes cujos anti-ligantes correspondentes estão vazios. A observação experimental de que a intensidade dos satélites decresce do Ni ao Rn , a medida que são abertos mais canais para transferência de carga, é descrita nesse tratamento.

Considerando-se os orbitais congelados, calcularam-se as intensidades relativas dos vários estados finais resultantes do acoplamento $3d$ - buraco $2p$, $3d$ - buraco $3s$, tanto para o íon livre como considerando também a influência do campo octaédrico. Isso foi feito nos esquemas SL e JJ. Foi possível, assim, explicar as diferentes intensidades relativas pico principal / satélite para emissão $2p^{1/2}$ e $2p^{3/2}$, justificadas por implicar a última em maior número de estados finais de intensidades proporcionais à degenerescência do nível.

REFERÊNCIAS :

1. L. Schiff
"Quantum Mechanics" - McGraw Hill, 3^o ed. (1968)
2. J. C. Fuggle, D. J. Fabian, L. M. Watson
J. Electron Spectrosc. 9 , 99 (1976)
3. K. Siegbahn et al.
"ESCA Applied to Free Molecules" - North Holland (1971)
4. K. Siegbahn et al.
Nova Acta Reg. Soc. Upsaliensis, ser. 4, 20 (1967)
5. K. Siegbahn et al.
Phys. Scripta 1 , 286 (1970)
6. U. Gelius
Phys. Scripta 9, 133 (1974)
7. K. Siegbahn et al.
Phys. Scripta 2, 70 (1970)
8. K. Siegbahn et al.
Arkiv for Kemi 28, 19 (1967)
9. M. J. Costa Jr.
Tese de Doutorado (1976)
10. P. Citrin , D. Thomas
J. Chem. Phys. 57, 10 (1972)
11. J. Bailar, H. Emeleus , R. Nyholm, A. F. T. Dickenson
"Comprehensive Inorganic Chemistry" - Perg. Press (1973)
12. J. McCrary , R. Thorn
J. Electron Spectrosc. 8, 425 (1976)
13. V. Nefedov , S. Salyn
J. Electron Spectrosc. 10 , 121 (1977)
14. J. D. Rogers, S. C. Castro
"ESCA" - Publicação interna JFGW (1977)
15. L. Fiermans , R. Hoogewijs, J. Vennik
Surface Sci. 47, 1 (1975)

16. J. Haber, J. Stoch L. Ungier
J. Electron Spectrosc. 9, 459 (1976)
17. D. C. Frost, C. McDowell, J. S. Woolsey
Mol. Phys. 27, 6 (1974)
18. V. Nefedov, S. Salyn
J. Electron Spectrosc. 10, 121 (1977)
19. L. Pauling
"The Nature of the Chemical Bond" - 3rd ed. (1960)
21. E. Cartmell G. W. A. Towles
"Valency and Molecular Structure" - Butterworths 4th ed.
20. W. Moddeman
J. Electron Spectrosc. 6 (1975)
22. J. Huheey
J. Phys. Chem. 70, 2086 (1966)
69, 3284 (1965)
23. J. Carver, G. Schweitzer, J. Carlson
J. Chem. Phys. 57, 2 (1972)
24. J. Matienzo, L. J. Yin, S. O. Grim, W. Swartz Jr.
Inorg. Chem. 12, 12 (1973)
25. L. Pauling
Phys. Today, 24, 9 (1971)
26. T. Aberg
Phys. Rev. 156, 1 (1967)
T. Aberg, R. Manne
Chem. Phys. Lett. 7, 2 (1970)
27. T. Robert, G. Offergeld
Chem. Phys. Lett. 29, 4, (1974)
28. J. A. Tossel 16⁹
J. Electron Spectrosc. 10 (1977)
29. L. Yin, J. Adler, T. Tsang, L. Matienzo, S. Grim
Chem. Phys. Lett. 24, 1 (1974)
30. K. S. Kim, N. Winograd
Chem. Phys. Lett. 31, 2 (1975)

31. S. Larsson
J. Electron Spectrosc. 8 (1976)
Chem. Phys. Let. 32, 3 (1975)
32. B. Wallbank , C. E. Johnson, J. G. Main
J. Phys. C 6 (1973)
33. D. C. Frost , A. Ishitani, C. McDowell
Mol. Phys. 24, 4 (1972)
34. M. Brisk, A. Baker
J. Electron Spectrosc. 7 (1975)
35. C. J. Ballhausen
"Introduction to Ligand Field Theory"- McGraw Hill (1962)
36. C. S. Fadley
Tese de Doutorado (1970)
37. P. A. Cox , F. A. Orchard
Chem. Phys. Let. 7, 2 (1970)
38. A. R. Edmonds
"Angular Momentum in Quantum Mechanics"- Princeton (1974)
39. G. Racah
Phys. Rev. 62, (1942)
40. P. Bagus, A. Freeman, F. Sasaki
Phys. Rev. Let. 30, 18 (1973)
41. D. A. Shirley et al.
Phys. Rev. b , 7, 8 (1973)
42. R. P. Gupta , S. K. Sen
Phys. Rev. b , 10, 1 (1974)
43. H. A. Bethe , R. Jackiw
"Intermediate Quantum Mechanics " - Benjamin (1968)
44. J. S. Griffith
"The Theory of Transition Metal Ions"- University Press (1971)
45. S. Asada , C. Satoko , S. Sugano
J. Phys. Soc. Japan 37, 3 (1975)

46. A. Messiah

"Quantum Mechanics"

47. J. Tulluda, D. T. Egan, R. L. Park

A ser publicado em Phys. Rev. B

48. P. A. Lindgard, W. Marshall

J. Phys. c 2, 2 (1969)

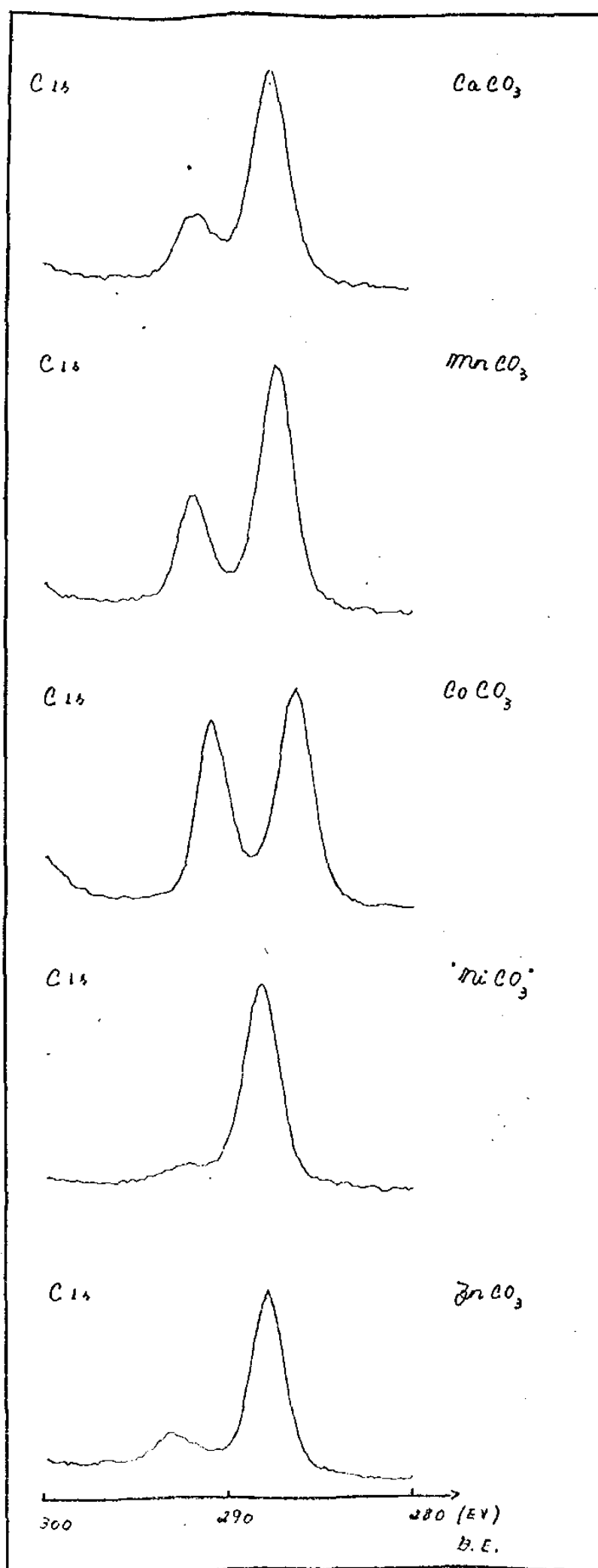


FIG. 1

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, LOS ANGELES

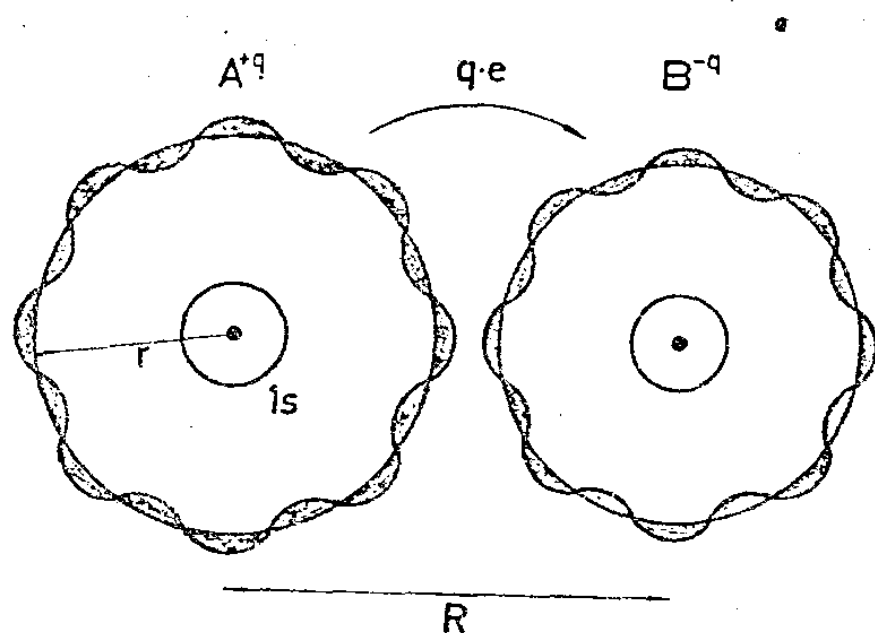


FIG. 2 MOLECULA DIATÔMICA COM LIGAÇÃO IÔNICA. UM NÚMERO (q) DE ELÉTRONS É TRANSFERIDO DA COCA DE VALENCIA DO ATOMO A À DO ATOMO B. FIG. DE REF. 4.

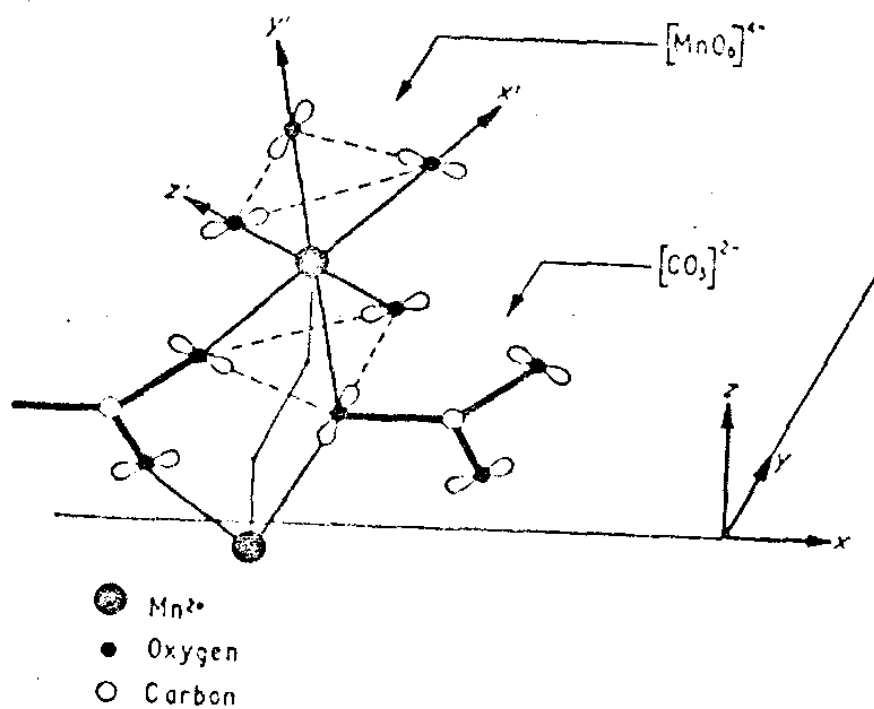
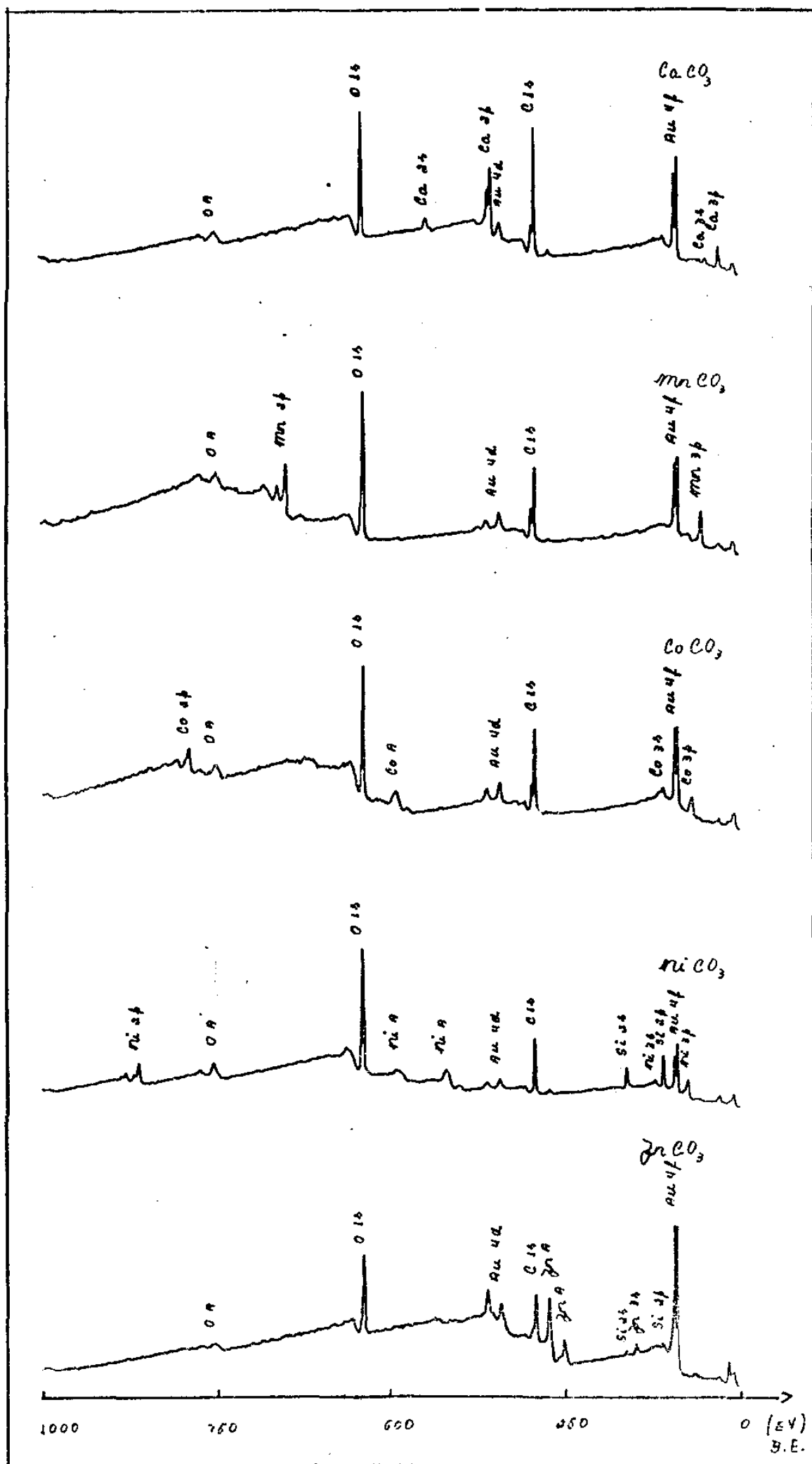
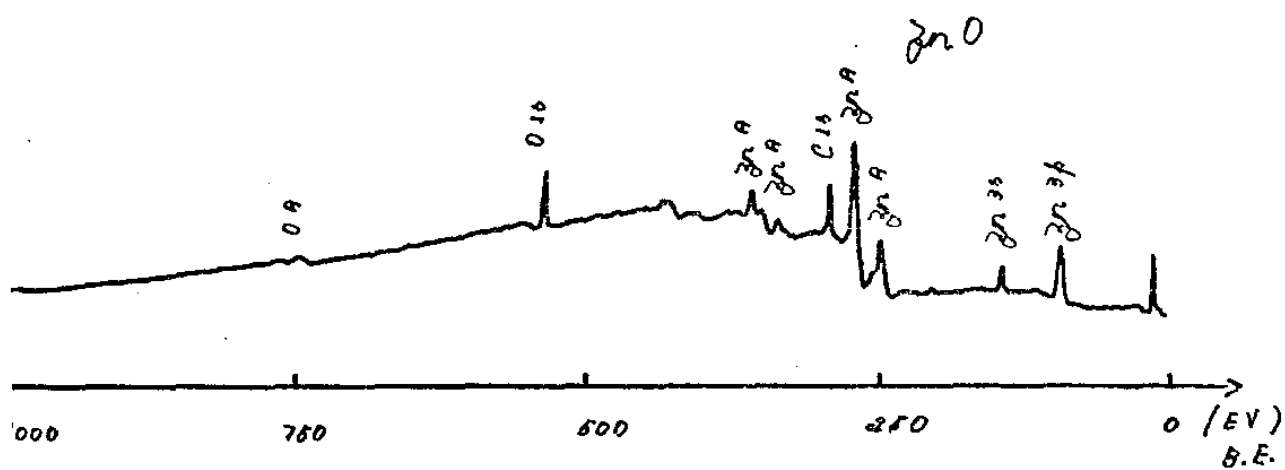
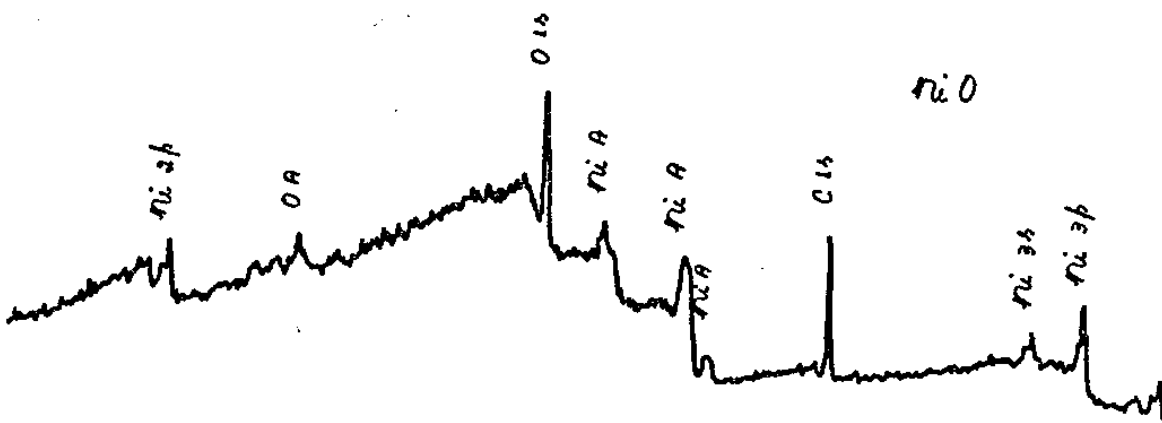
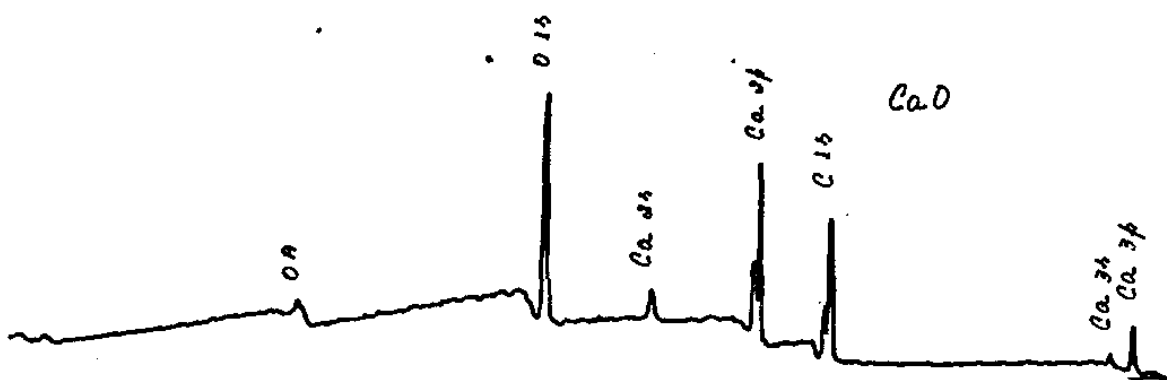


FIG. 3: POSICIÓN RELATIVA DE
 $[\text{MnO}_6]^{4-}$ Y $[\text{CO}_3]^{2-}$
 FIG. DE REF. 48



— FIG. 4a) —



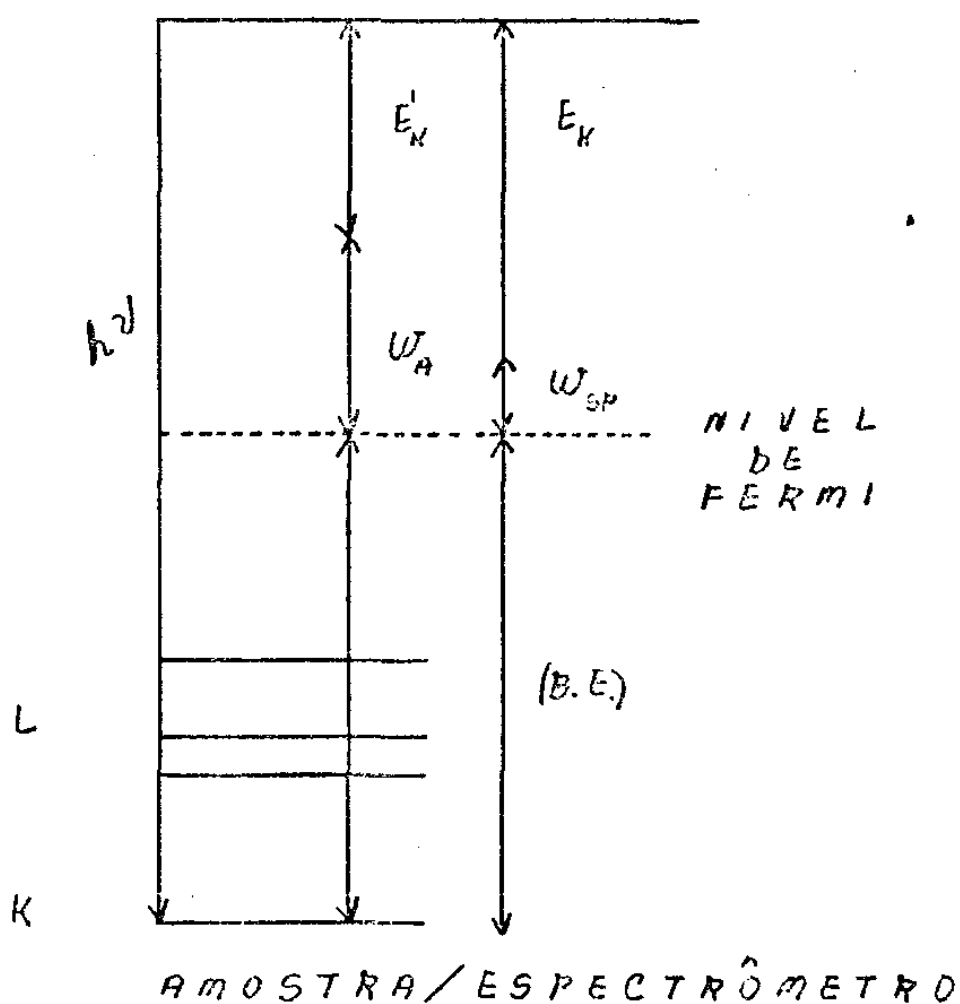


FIG. 5 :
 CALCULO DE ENERGIA DE
 LIGAÇÃO A PARTIR DO
 ESPECTRO DE FOTOELETRONS.
 AMOSTRA SUPOSTA METALICA
 E EM CONTATO COM O
 ESPECTRÔMETRO.

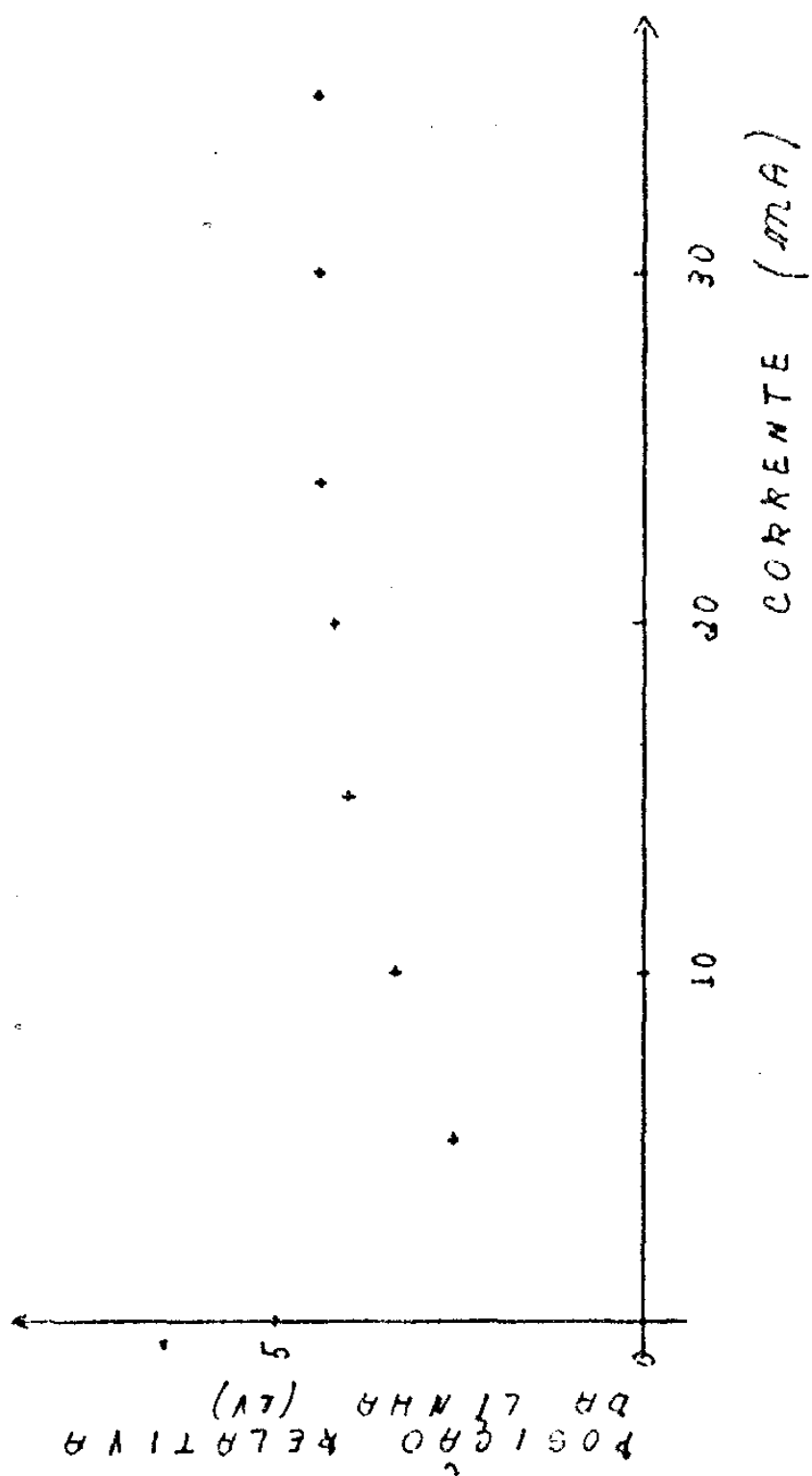
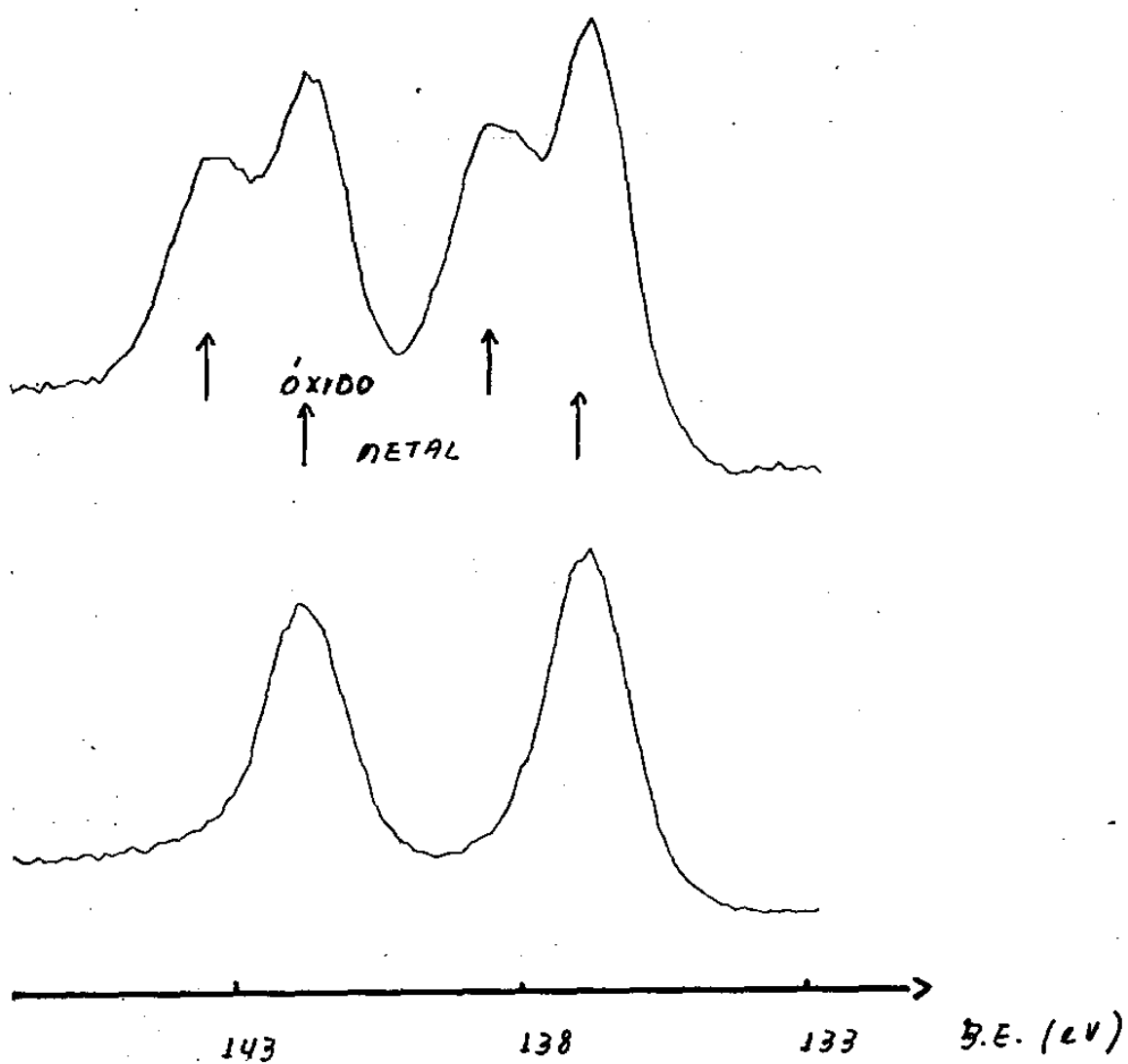


FIG. 6 : POSIÇÃO RELATIVA DA LINHA CIL
EM $MnCO_3$ COMO FUNÇÃO DA
CORRENTE DE FILAMENTO DO TUBO
DE RAIOS-X PARA VOLTAGEM = 10 KV.



16. 7 - LINHAS 4f DE Pb ANTES (ACIMA) E DEPOIS (ABAIXO) DO BOMBARDEAMENTO POR IONS.

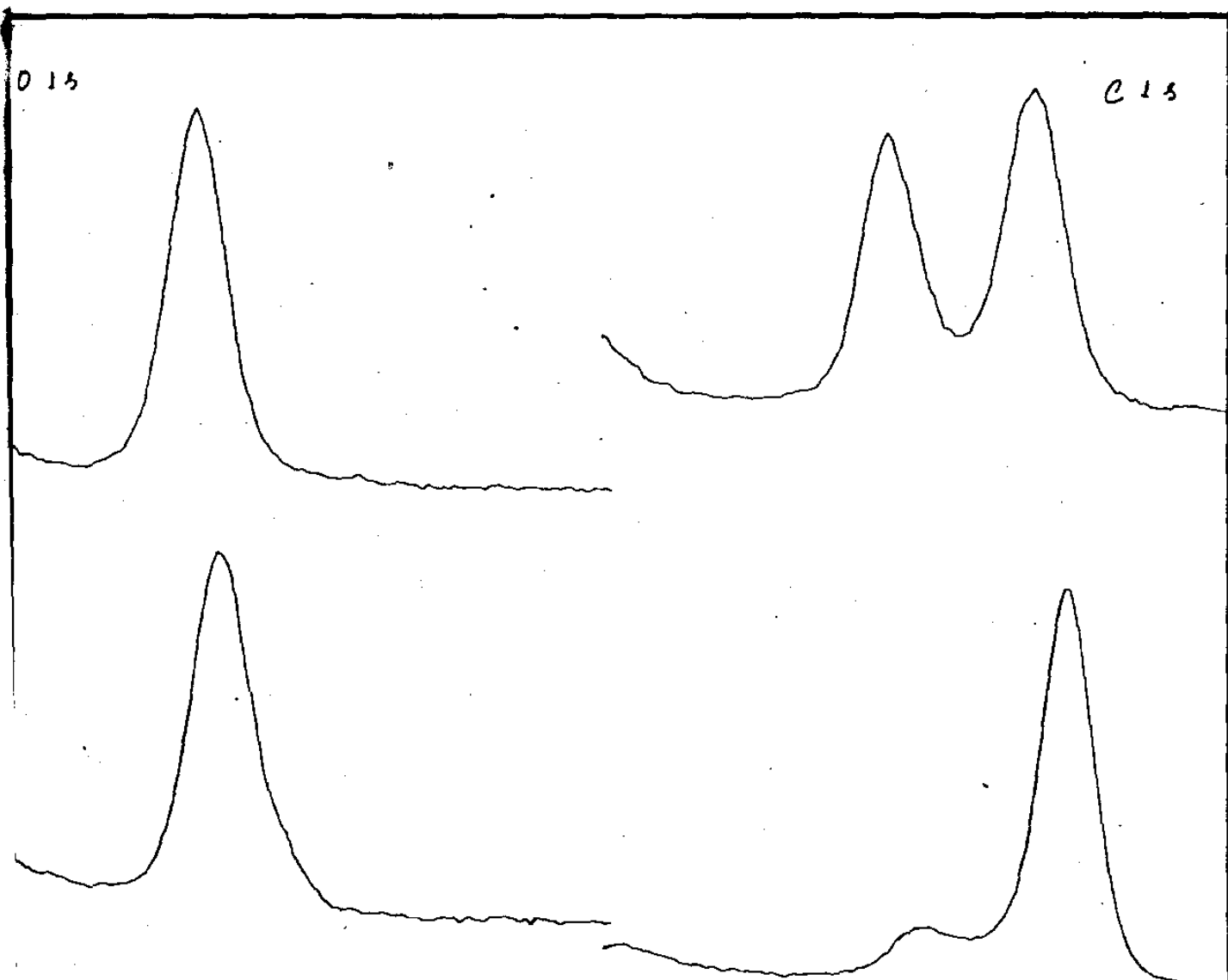


FIG. 8 - LINHAS DE O 16 E C 13 DE UMA AMOSTRA DE CO_2 SUBMETIDA AO BOMBARDEAMENTO POR IONS DE ARGÔNIO.
 SPECTROS SUPERIORES : ANTES DO BOMBARDEAMENTO.
 INFERIORES : DEPOIS

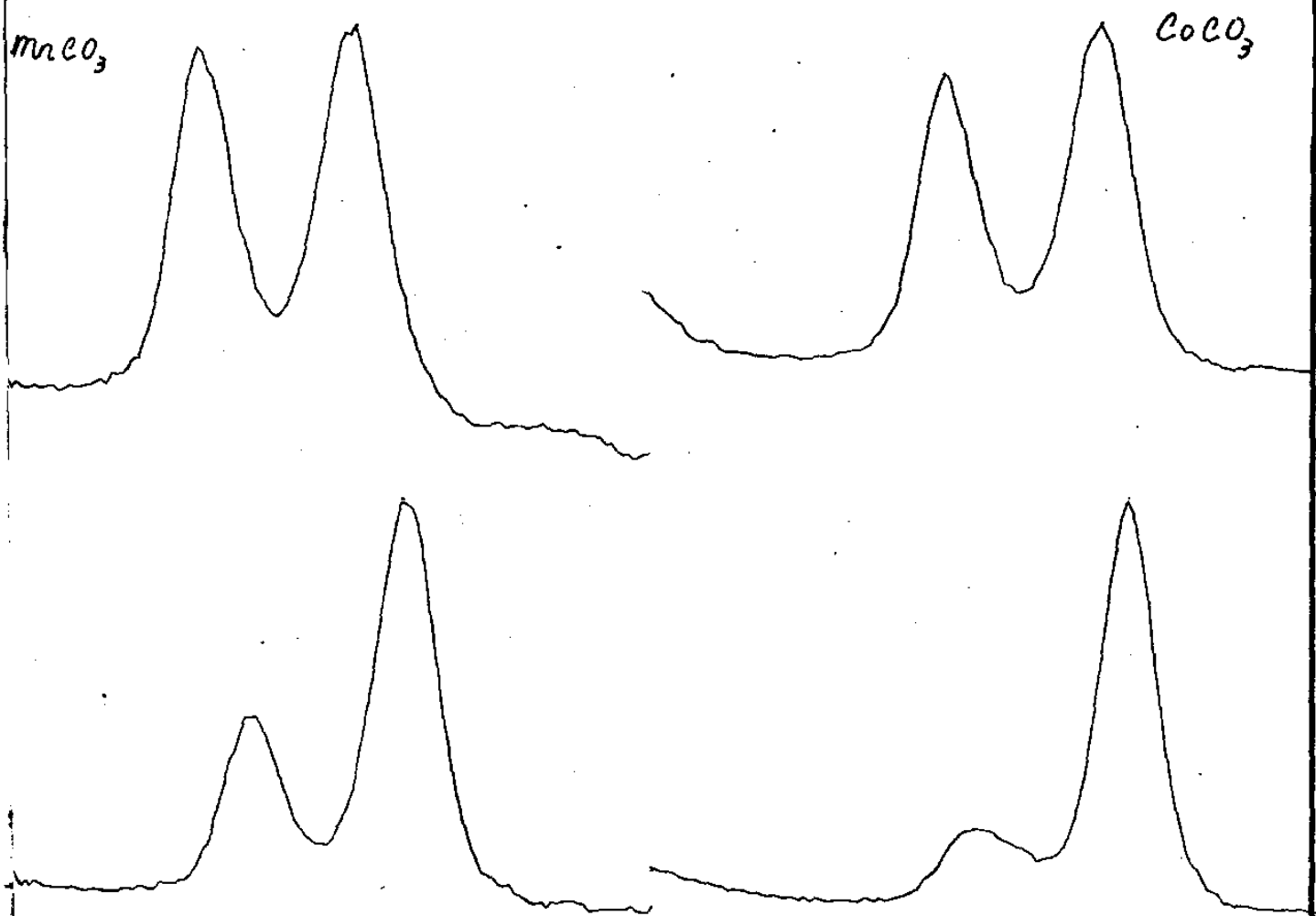


FIG. 9 — ESPECTROS DE CO_2 ILUSTRANDO A VARIAÇÃO DAS INTENSIDADES RELATIVAS DAS LINHAS COM A EXPOSIÇÃO À ATMOSFERA. ESPECTROS SUPERIORES CORRESPONDEM A AMOSTRAS RECÉM-PREPARADAS. ABAIXO VÊEM-SE AS LINHAS MEDIDAS NAS MESMAS AMOSTRAS PASSADO ALGUM TEMPO.

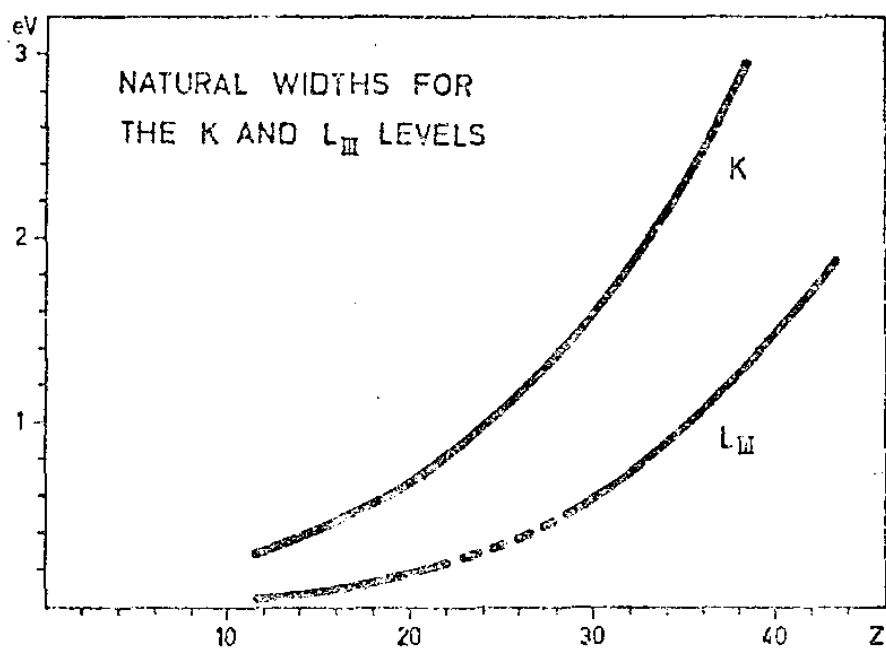
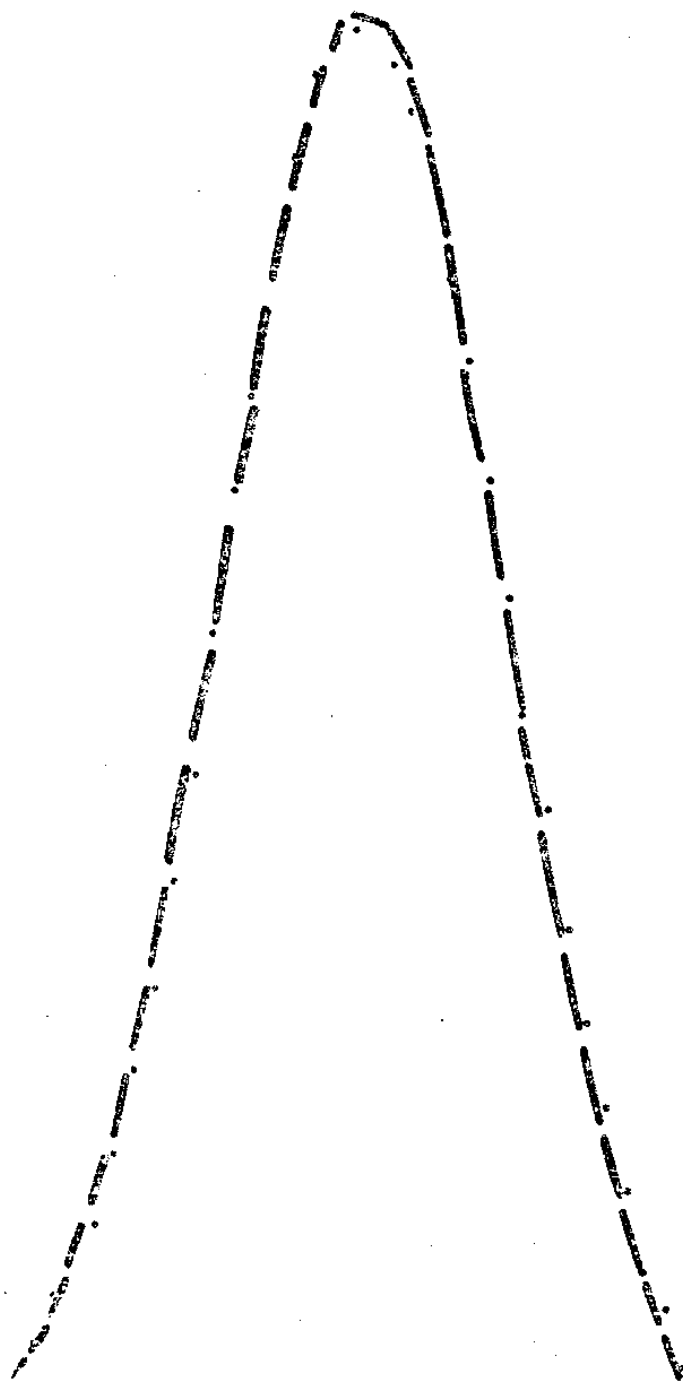


FIG. 10 : LARGURAS INERENTES DOS
NÍVEIS K e L_{III} EM
FUNÇÃO DO NÚMERO
ATÔMICO Z. FIG. DE REF. 4.



AU -- 4 7/2 --
 PICO #1 - B.E. = 23.87 EV FORM = 1.4 EV AREA = .31 x 10⁶

FIG. 11

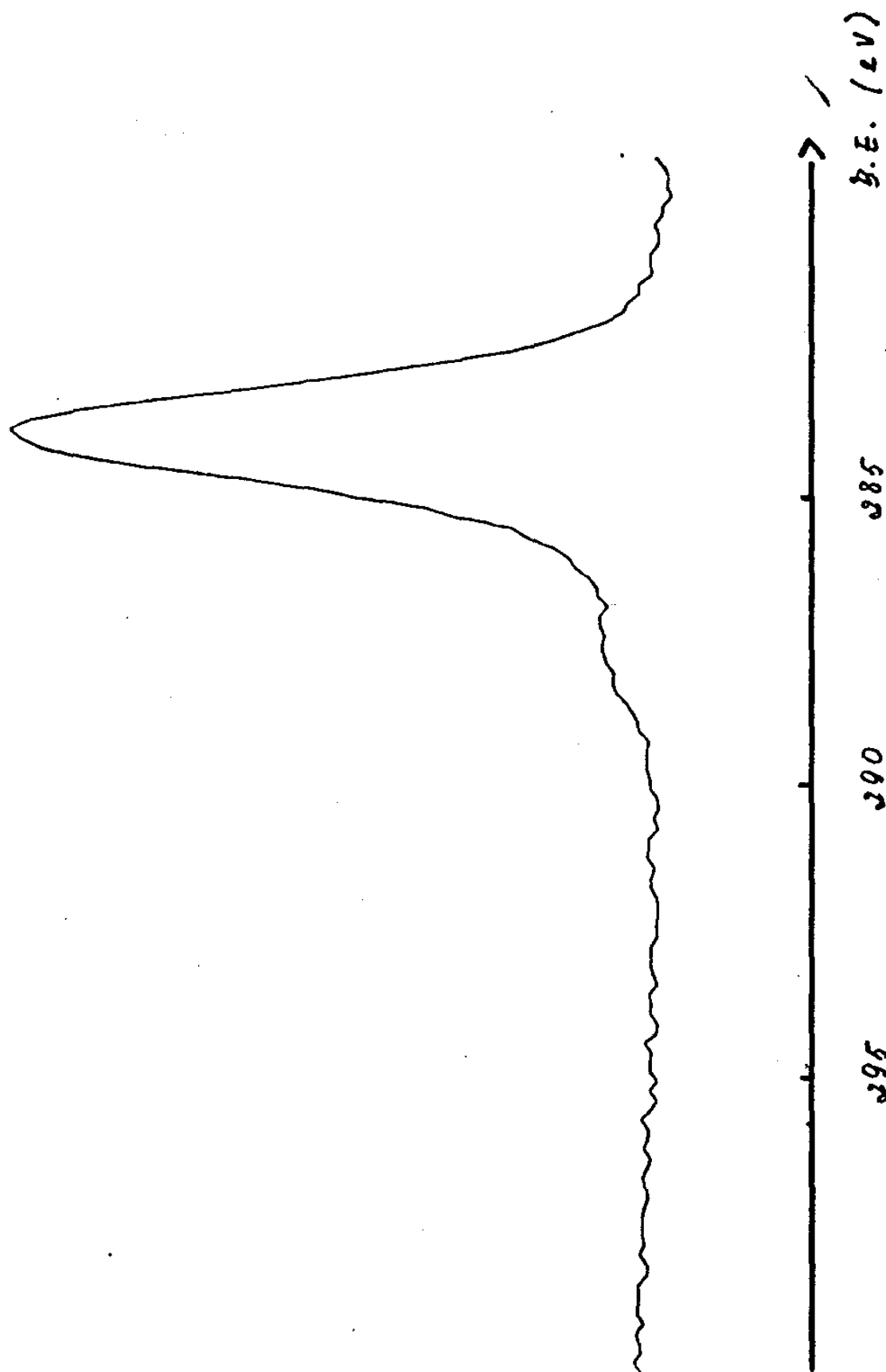
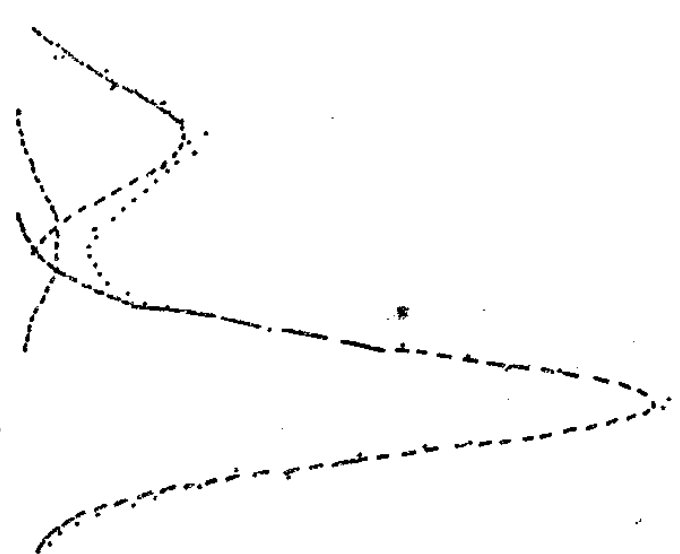
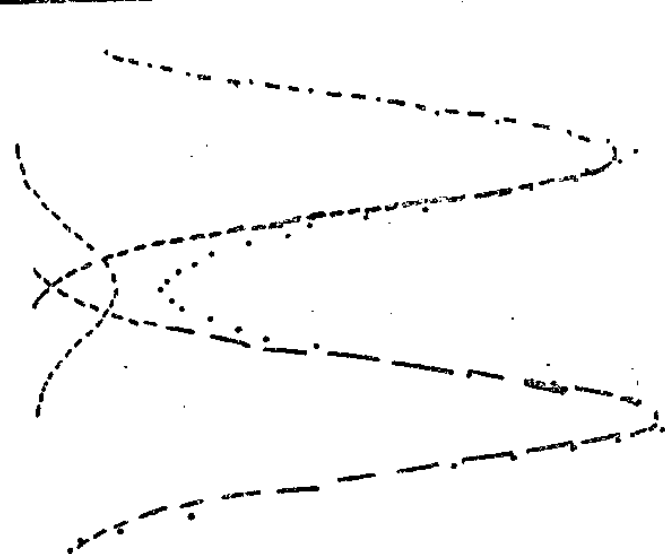


FIG. 12 - LINHAS C 13
AMOSTRA : Cu METÁLICO

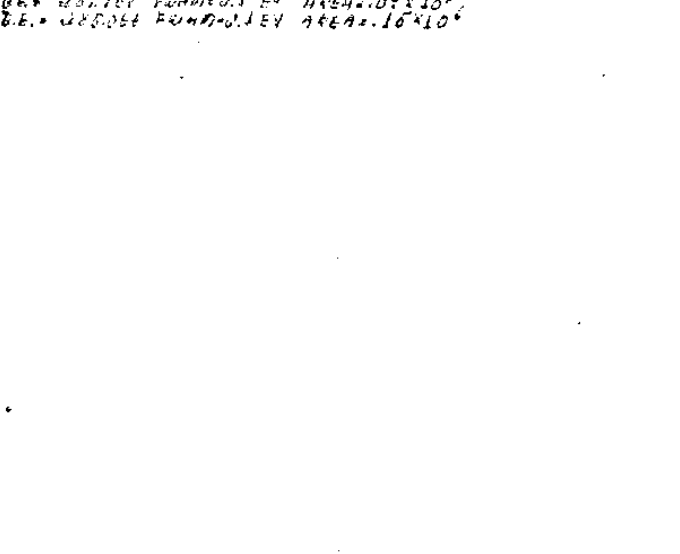
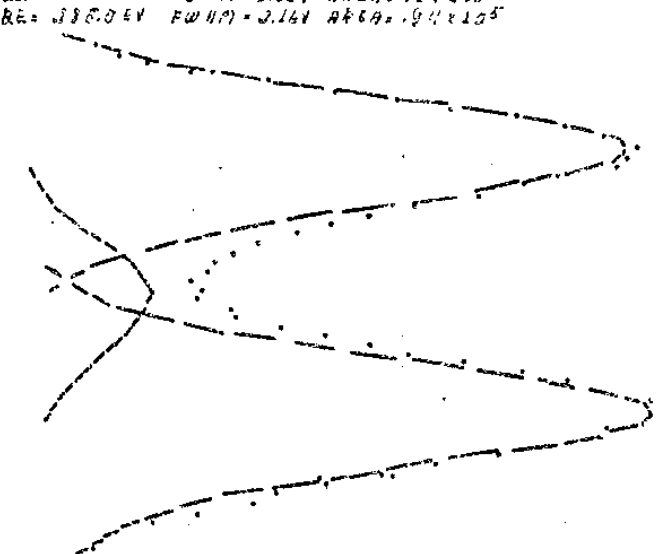


$MgCO_3$ -- C18--

BE = 289.5 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .91 x 10⁶
 BE = 287.3 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .14 x 10⁶
 BE = 285.0 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .94 x 10⁶

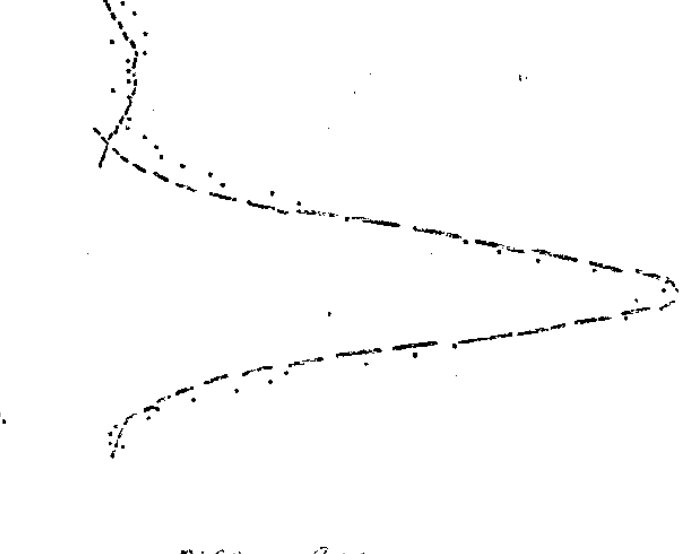
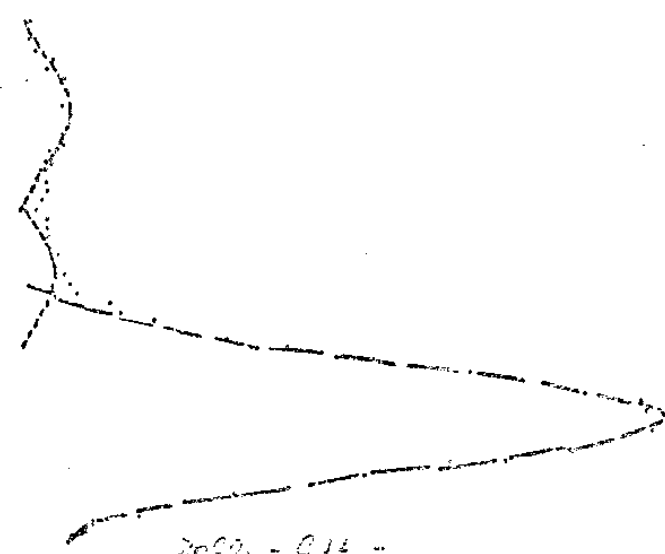
$CaCO_3$ -- C18--

BE = 299.4 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .39 x 10⁶
 BE = 281.1 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .08 x 10⁶
 BE = 285.0 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .16 x 10⁶



$CoCO_3$ -- C18--

BE = 297.6 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .41 x 10⁶
 BE = 287.1 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .06 x 10⁶
 BE = 285.0 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .45 x 10⁶

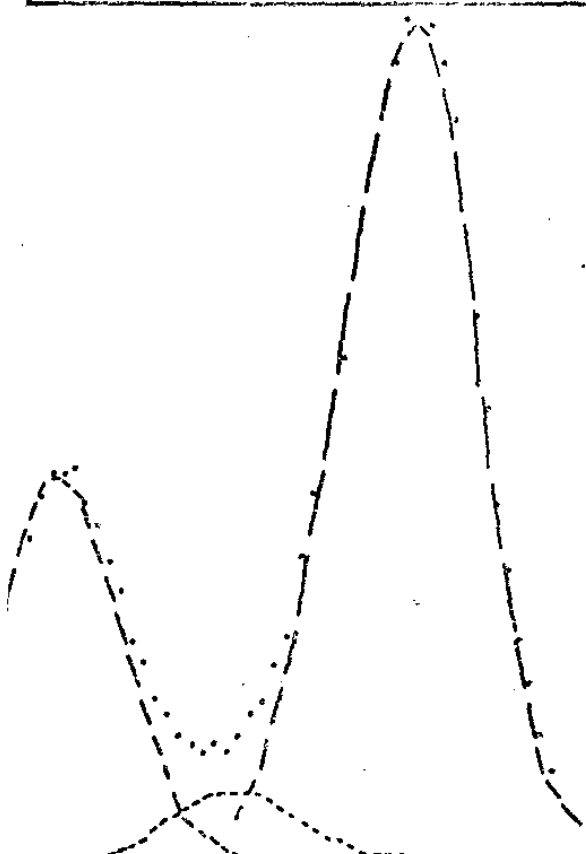


$ZnCO_3$ -- C18--

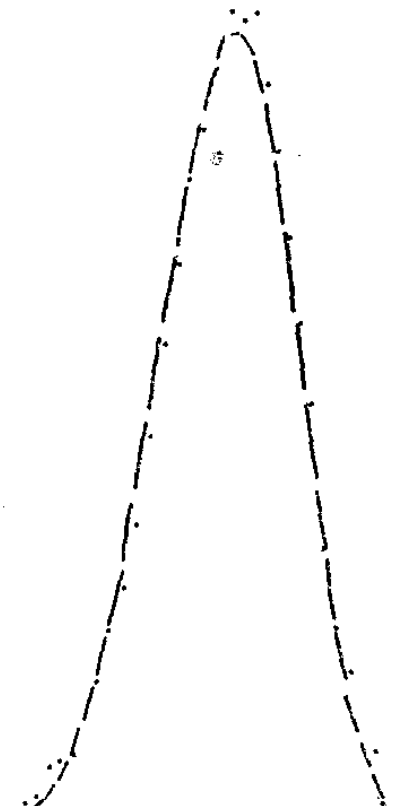
BE = 295.2 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .11 x 10⁶
 BE = 287.5 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .13 x 10⁶
 BE = 285.0 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .17 x 10⁶

$MgCO_3$ -- C18--

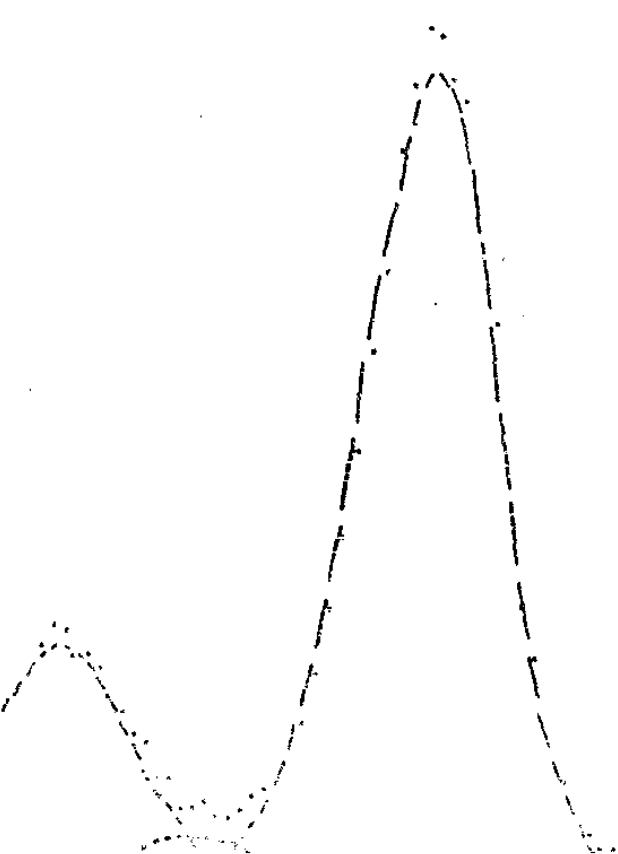
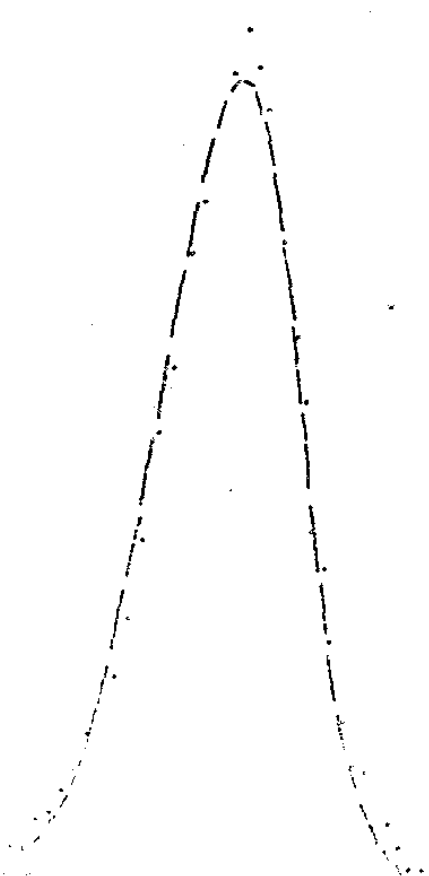
BE = 299.4 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .00 x 10⁶
 BE = 281.1 EV FWHM = 2.1 EV AREA = .11 x 10⁶



Area	Q15--	Amount	Outs	De	Reverses
PIC041	8.E.	33.7	EV	EV	AGEA.39x10 ⁵
PIC042	8.E.	37.2	EV	EV	AGEA.07x10 ⁵
PIC043	8.E.	38.0	EV	EV	AGEA.83x10 ⁵



PICO 41 - 8 E. 651.8 EV 311110.3.2 EV ALCA. 17.10.
 MNO₃ -- 0 11 -- AMOSTRA ANTES DA ACUSLIZ

[illegible]

207 x 153' - 75346 13112' 441104 03 5 155 - 2 2 - 1
2081 6 62021004 6412004 - 110 - 6 - 2 - 1

ΔE DE C14 RELATIVO 5.0
AO CARBONO DA

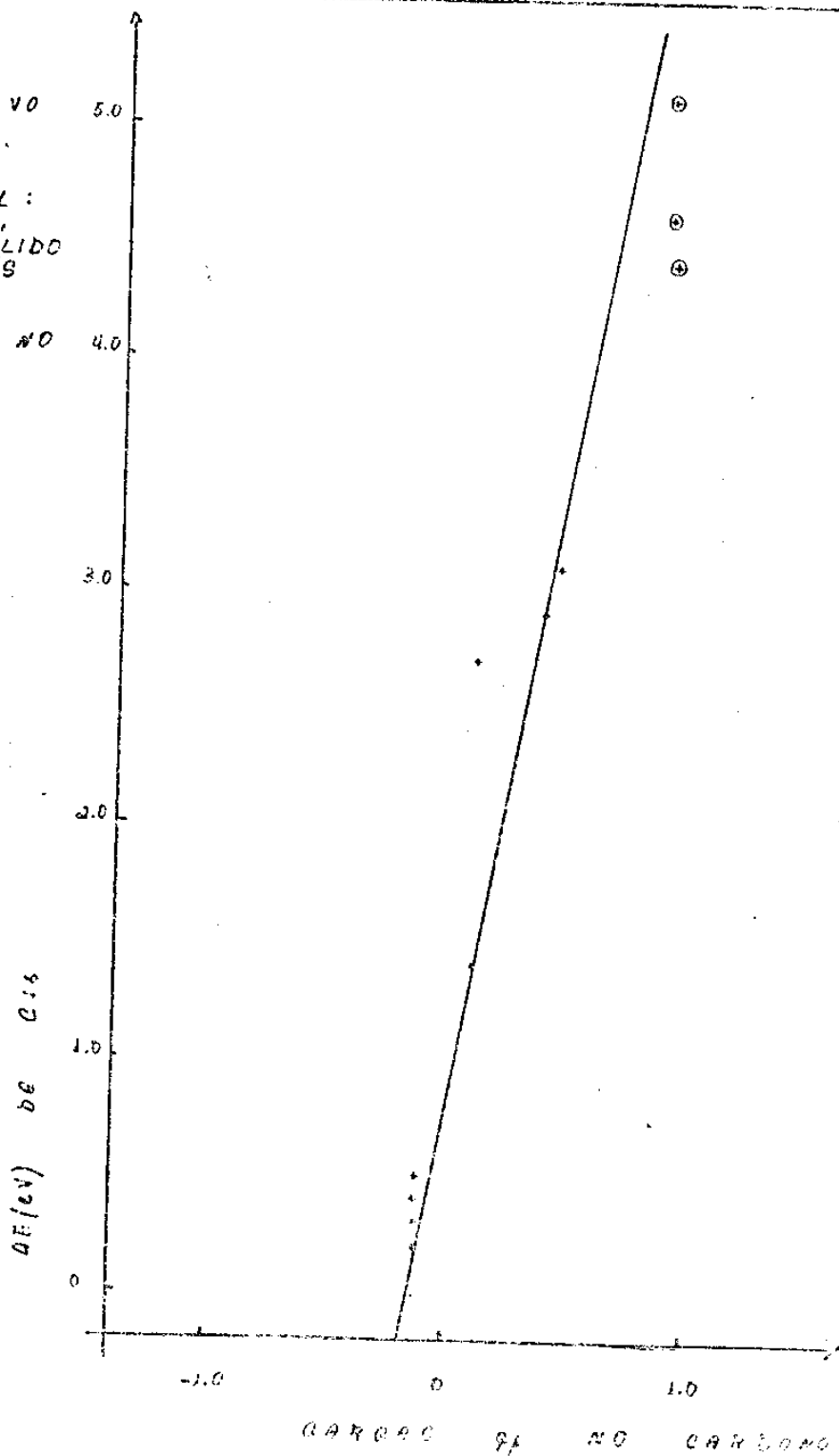
METILA DE ETANOL:

CH₃-CH₂OH B.E. = 286.1 - SÓLIDO
290.9 - GÁS

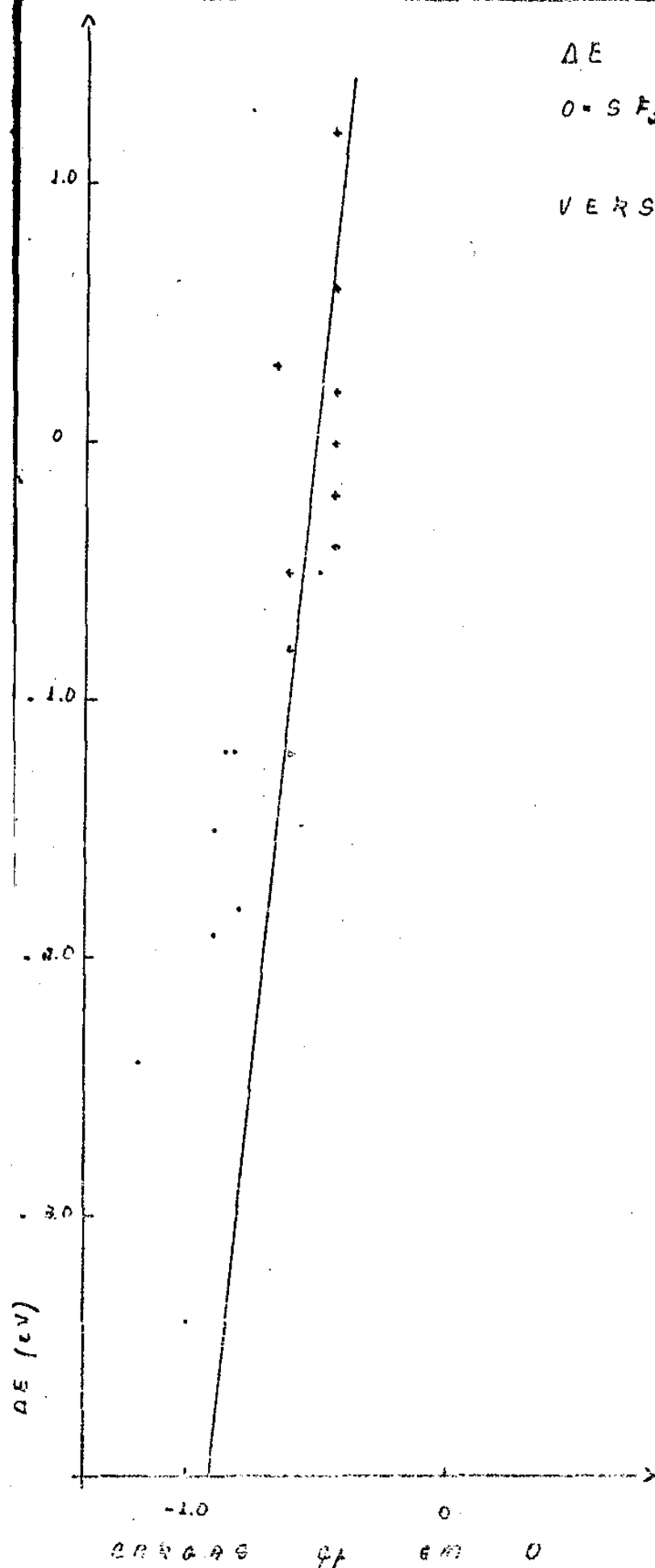
VERSUS CARGA q_f NO 4.0
CARBONO

	ΔE (eV)	q _f
H ₃ C - H ^{a)}	.2	.16
H ₃ C - CH ₂ OH ^{a)}	.0	.12
H ₃ C - C(O)CH ₃ ^{a)}	.3	"
H ₃ C - C(O)H ^{a)}	.4	"
H ₃ C - C(O)OH ^{a)}	.5	"
H ₃ C - OH ^{a)}	1.4	.10
H ₃ C CH ₃ CE ^{a)}	.2	.12
H ₃ COOC(O)OCH ₃ ^{a)}	2.7	.10
C = OH ₂ ^{a)}	2.9	.36
Ca CO ₃ ⊕	4.4	.88
Mn CO ₃ ⊕	4.6	.88
Co CO ₃ ⊕	"	.88
Zn CO ₃ ⊕	5.1	.88

* a) DADOS DE REF. 3.



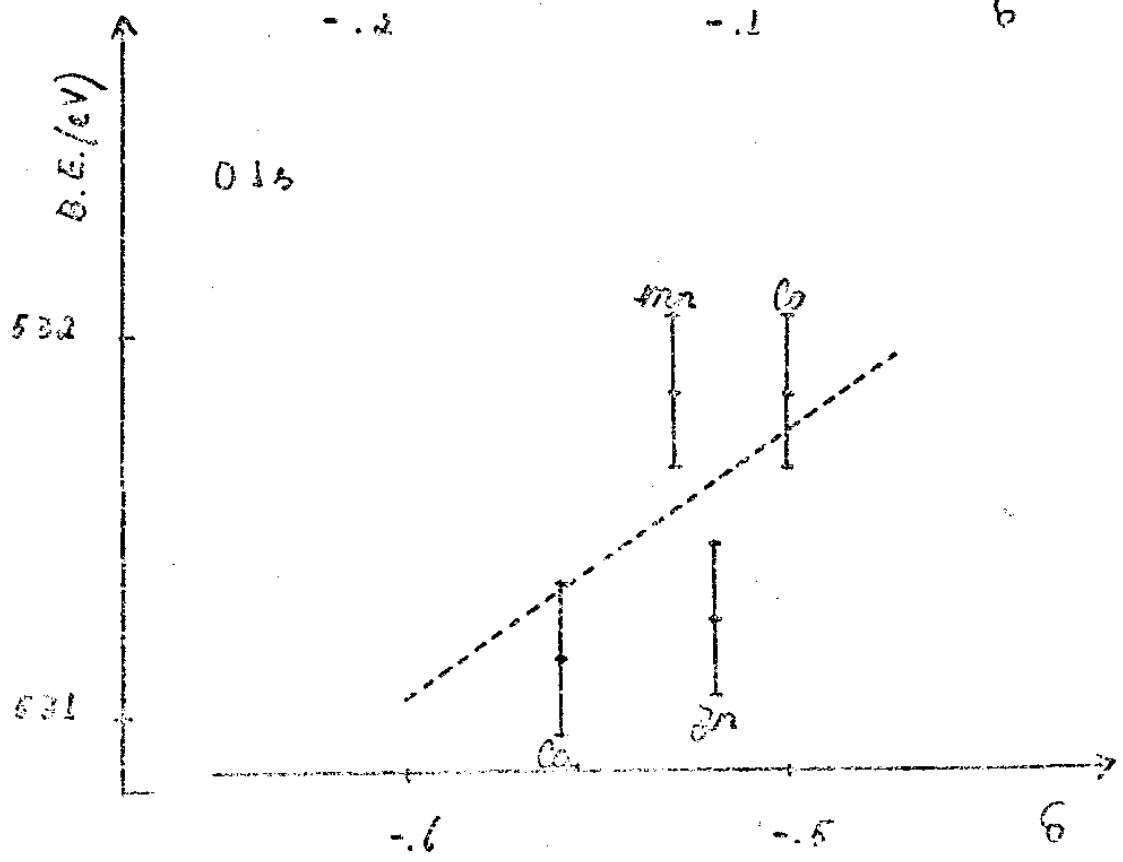
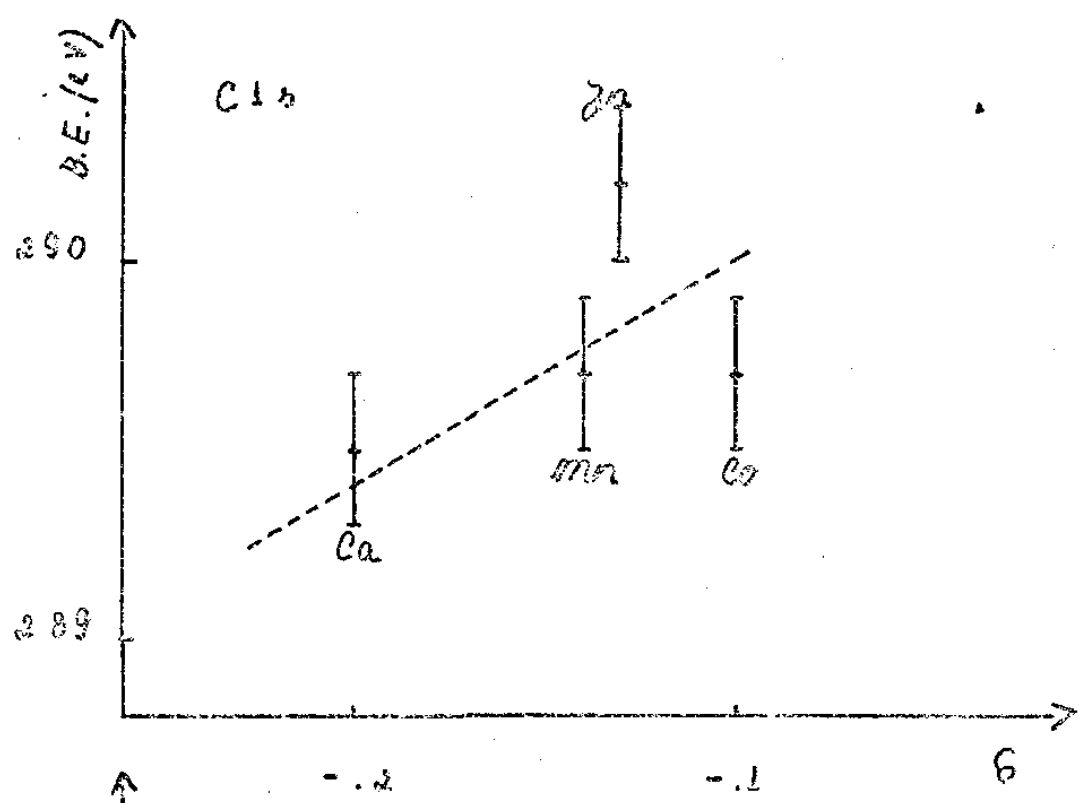
ΔE DE OIS RELATIVO A
 $O = SF_6$ B.E. = 533.0 SÓLIDO
 539.4 GÁS
 VERSUS CARGA q_f em 0



	ΔE (eV)	q_f
$O = CHCH_3$ a)	-1.8	- .44
CH_3COOH a)	-1.2	- .61
C_2H_5OH a)	- .8	"
CH_3COH a)	- .5	"
$O = C(CH_3)_2$ a)	- .4	- .44
$O = SF_6$ a)	0	"
SO_2 a)	.2	"
H_2O a)	.3	- .66
$O = COHCH_3$ a)	.6	- .44
CO_2 a)	1.2	"
$CaCO_3$.	-1.9	- .91
$MnCO_3$.	-1.2	- .86
$CoCO_3$.	"	- .82
$ZnCO_3$.	-1.8	- .88
NiO .	-3.4	-1.03
ZnO .	-2.4	-1.19
SiO_2 .	- .5	- .51
$Al(OH)_3$.	-1.5	- .91

a) DADOS DE REF. 3.

ENERGIAS DE LIGAÇÃO DE C1s E O1s NOS CARBONATOS VERSUS δ -CARGAS CALCULADAS PELO METODO DE REF. 22.



CaCO_3

0 1 b

CaO

MnCO_3

MnO_2

NiCO_3

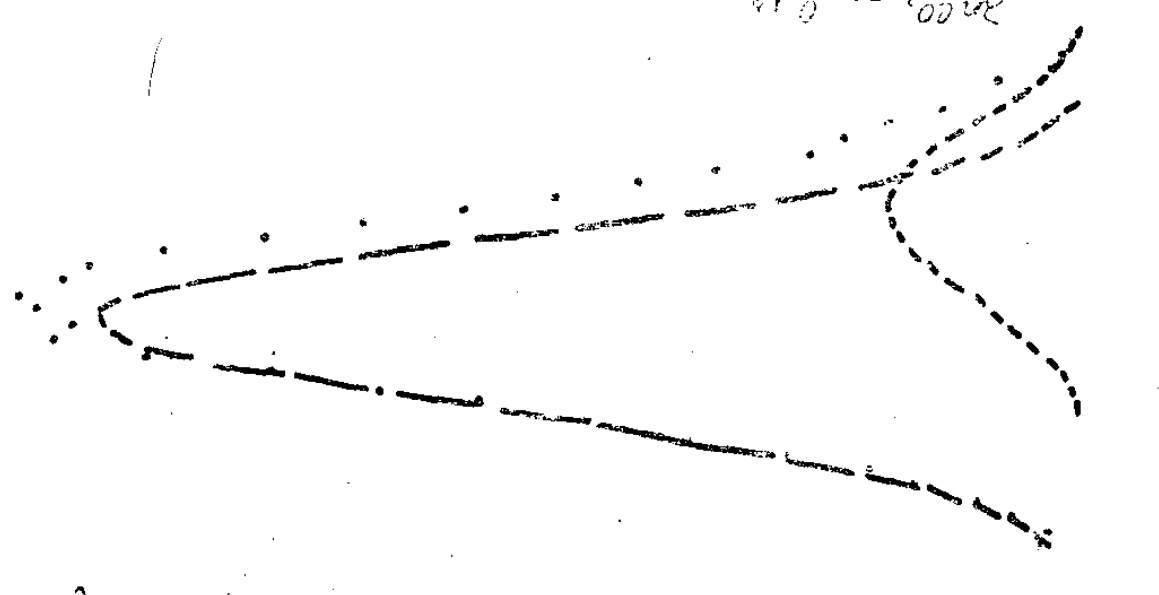
NiO

ZnCO_3

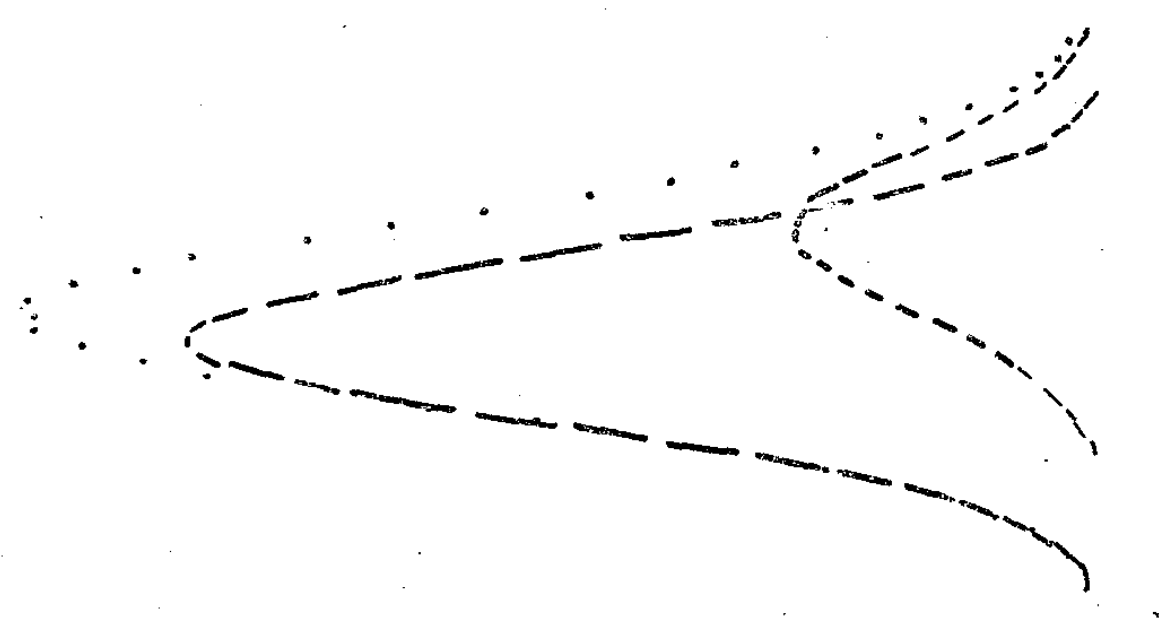
ZnO

540 530 520

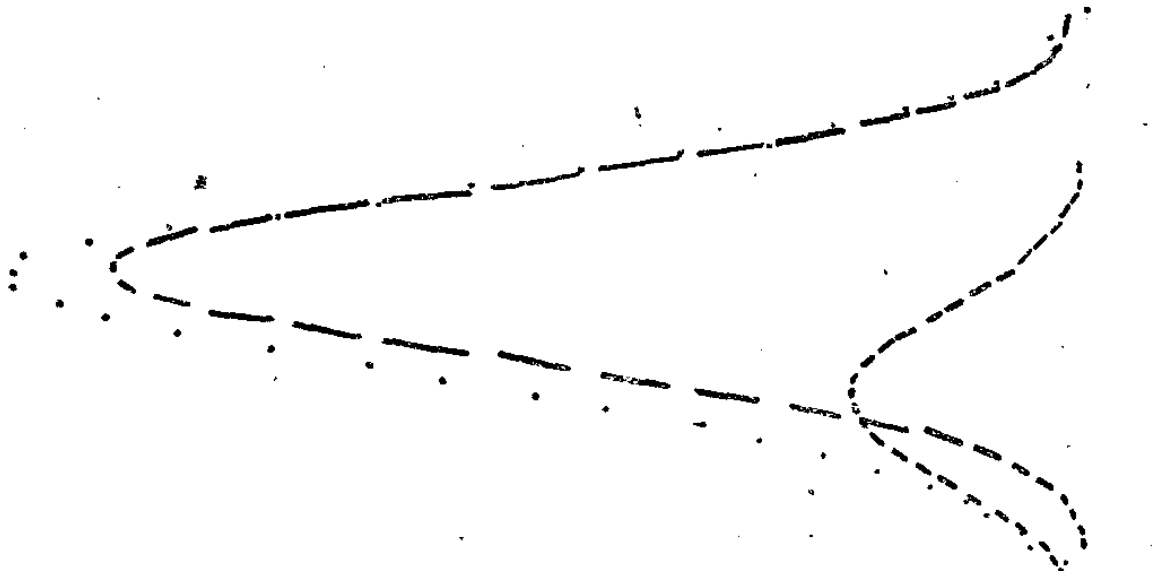
540 530 520



PICO #1 - BE = 532.5 EV FWHM = 0.1 EV AREA = .06 x 10⁶
 PICO #2 - BE = 531.5 EV FWHM = 0.1 EV AREA = .09 x 10⁶
 GAUSS -- 0.15 --

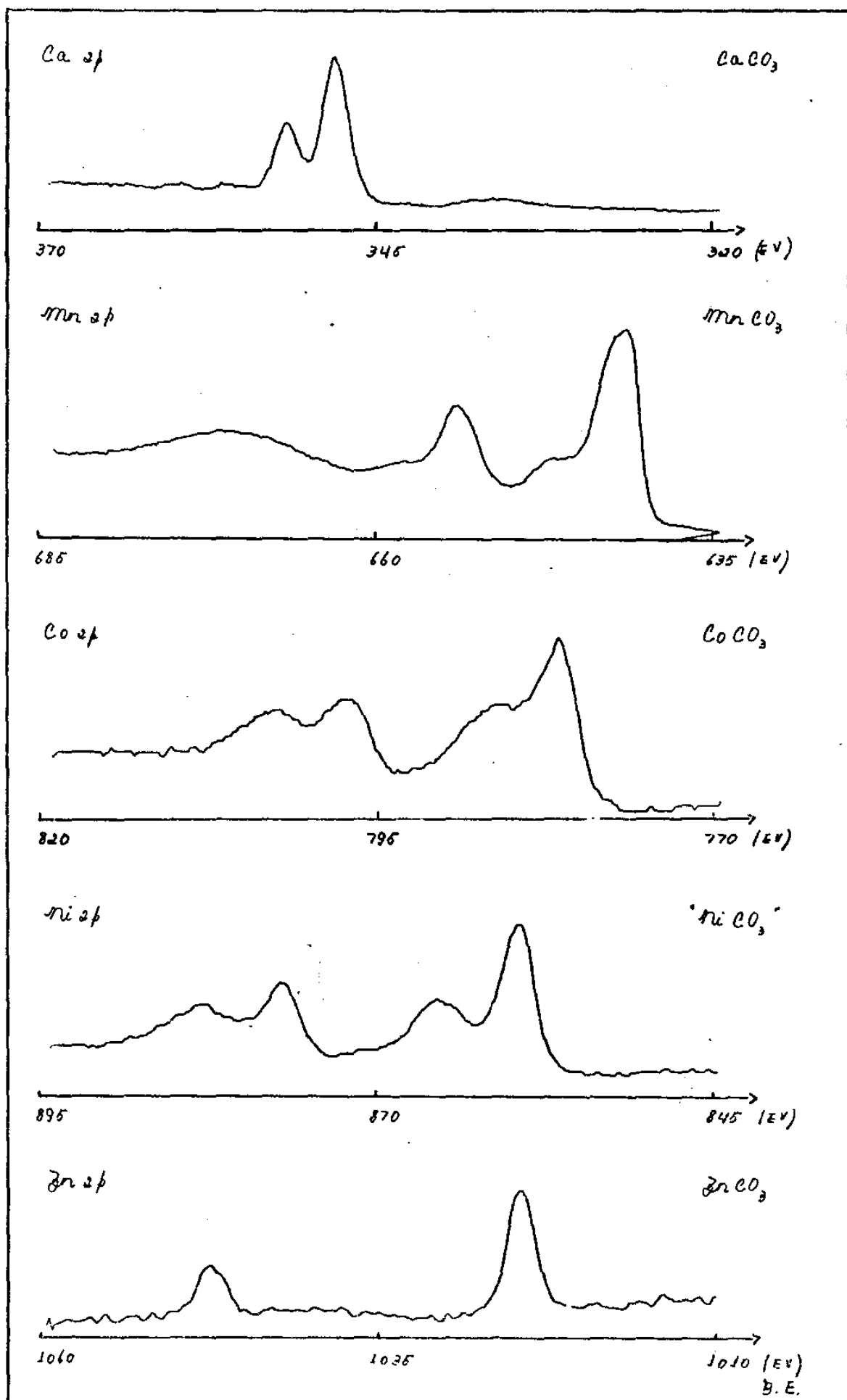


PICO #1 - BE = 532.5 EV FWHM = 0.1 EV AREA = .39 x 10⁶
 PICO #2 - BE = 531.2 EV FWHM = 0.1 EV AREA = .16 x 10⁶
 GAUSS -- 0.15 --

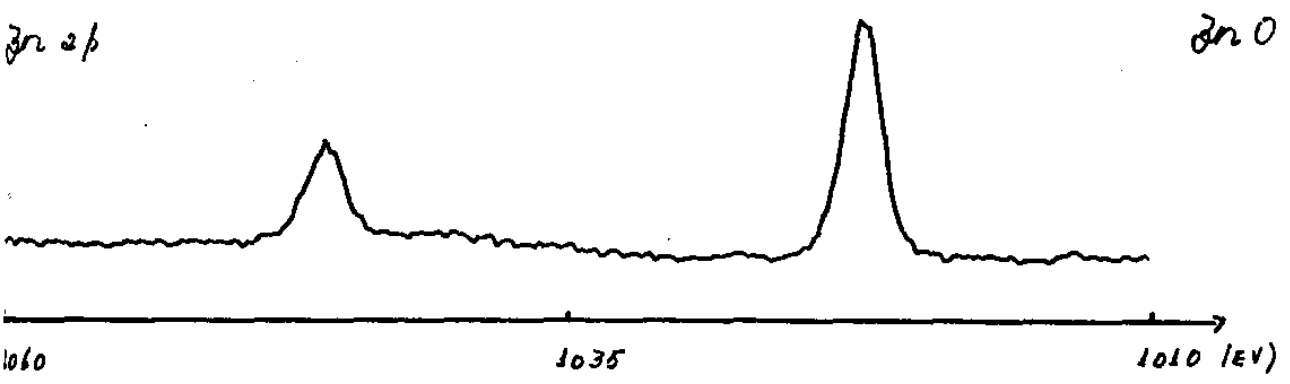
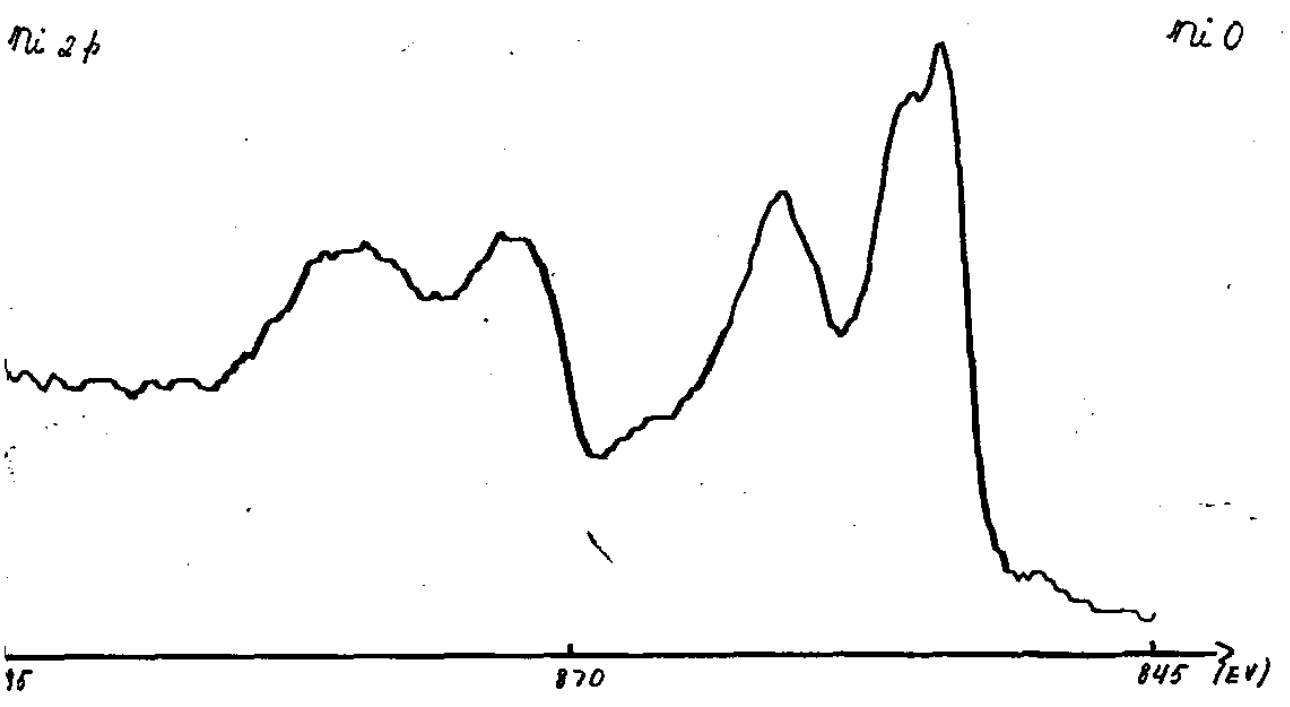
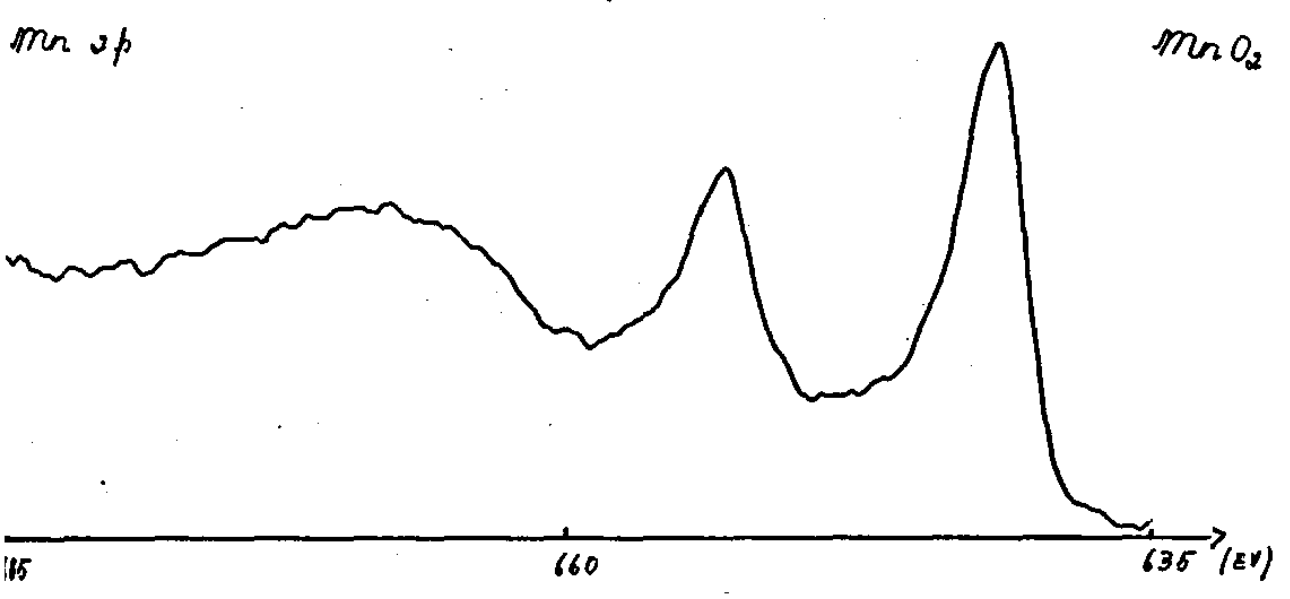
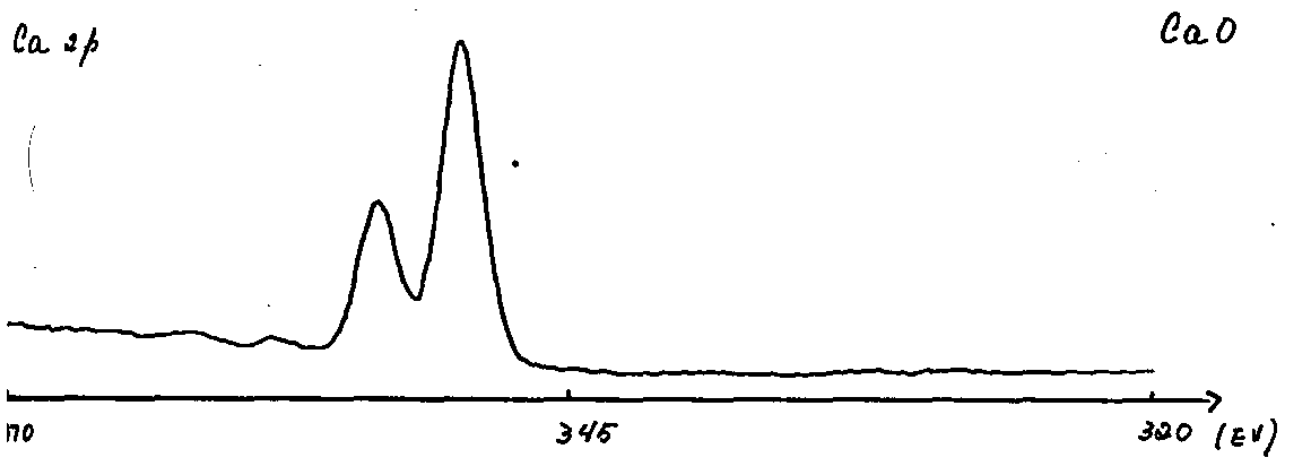


PICO #1 - BE = 532.4 EV FWHM = 0.1 EV AREA = .09 x 10⁶
 PICO #2 - BE = 531.1 EV FWHM = 0.1 EV AREA = .10 x 10⁶
 GAUSS -- 0.15 --

FIG. 186) PONTOS EXPERIMENTAIS AJUSTADOS A GAUSSIANAS.



— FIG. 19 a.) —



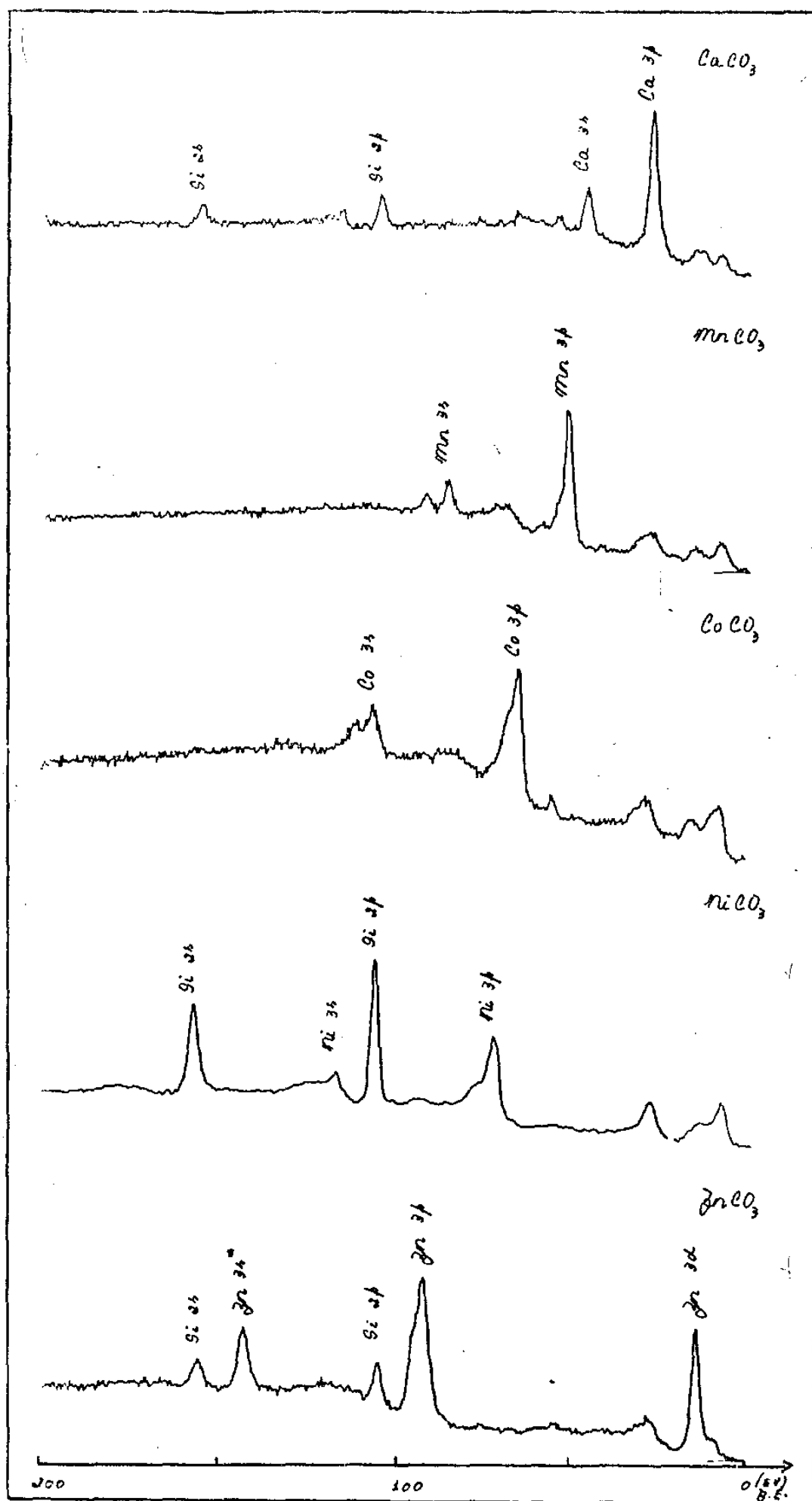
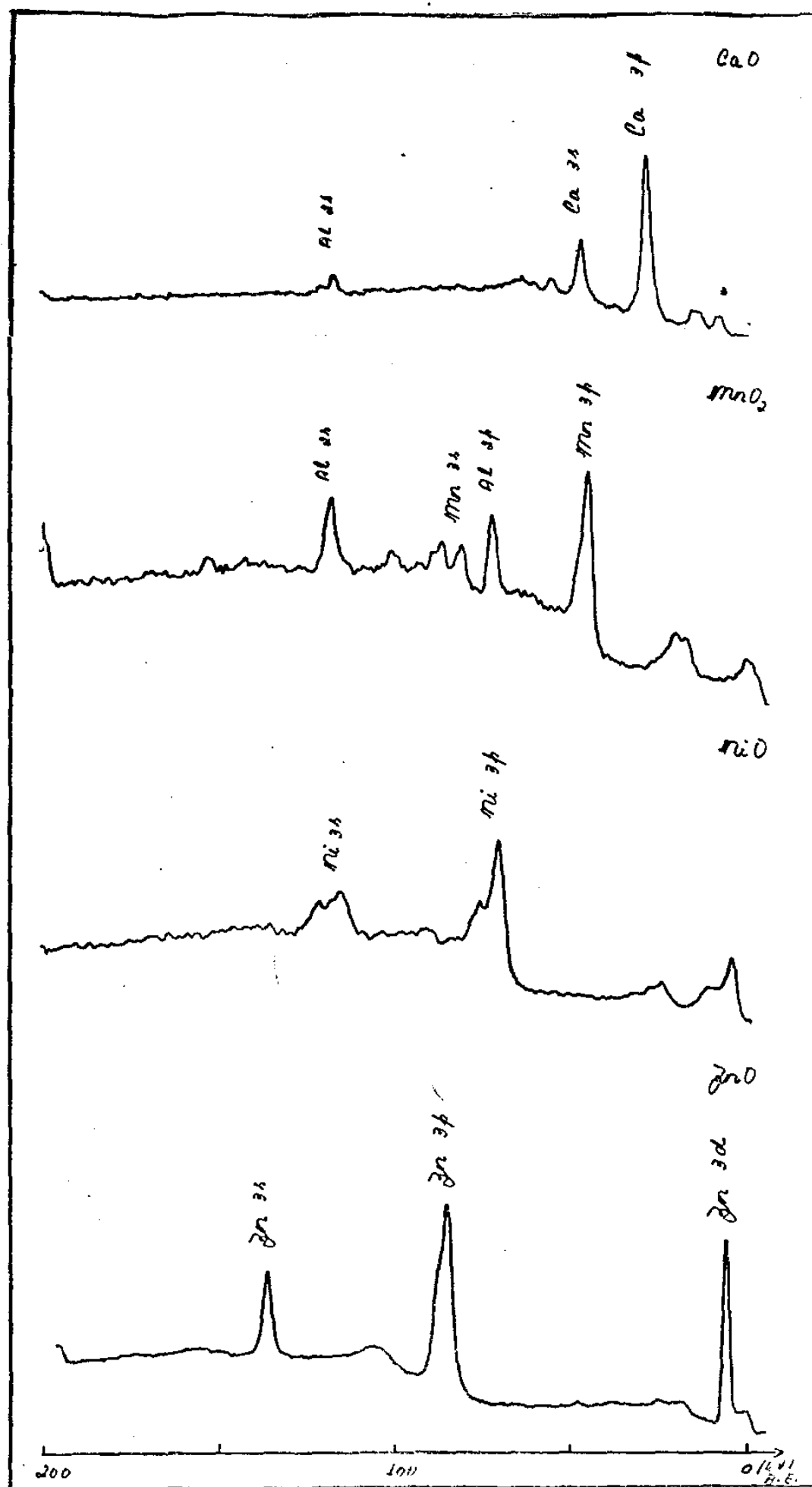
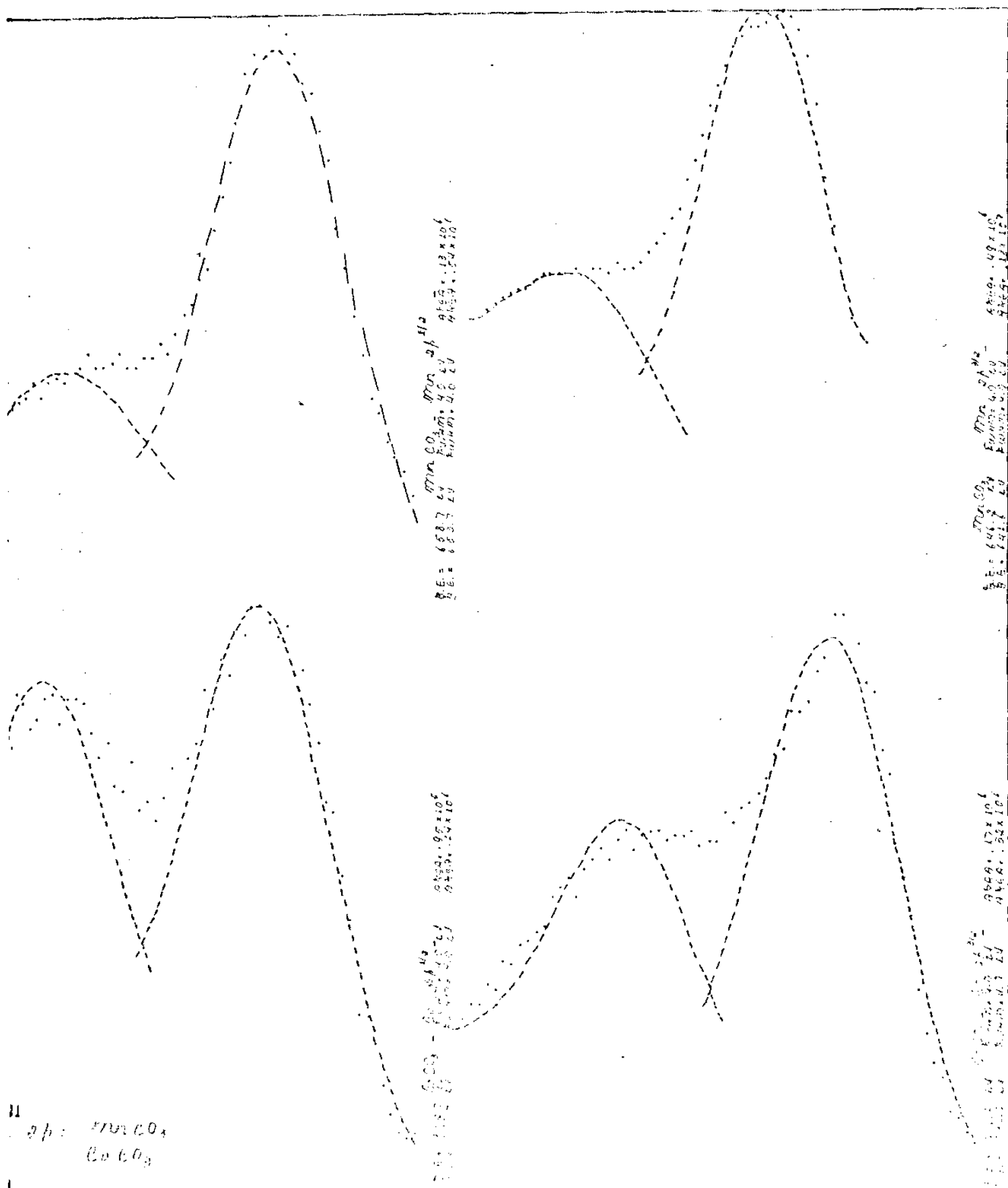


FIG. 20 a) —



— FIG. 20 b —



ESTADOS FINAIS POSSÍVEIS DE
 SIMETRIA $3A_{2g} : (t_{2g})^2 (e_g)^2 : 3d^4$

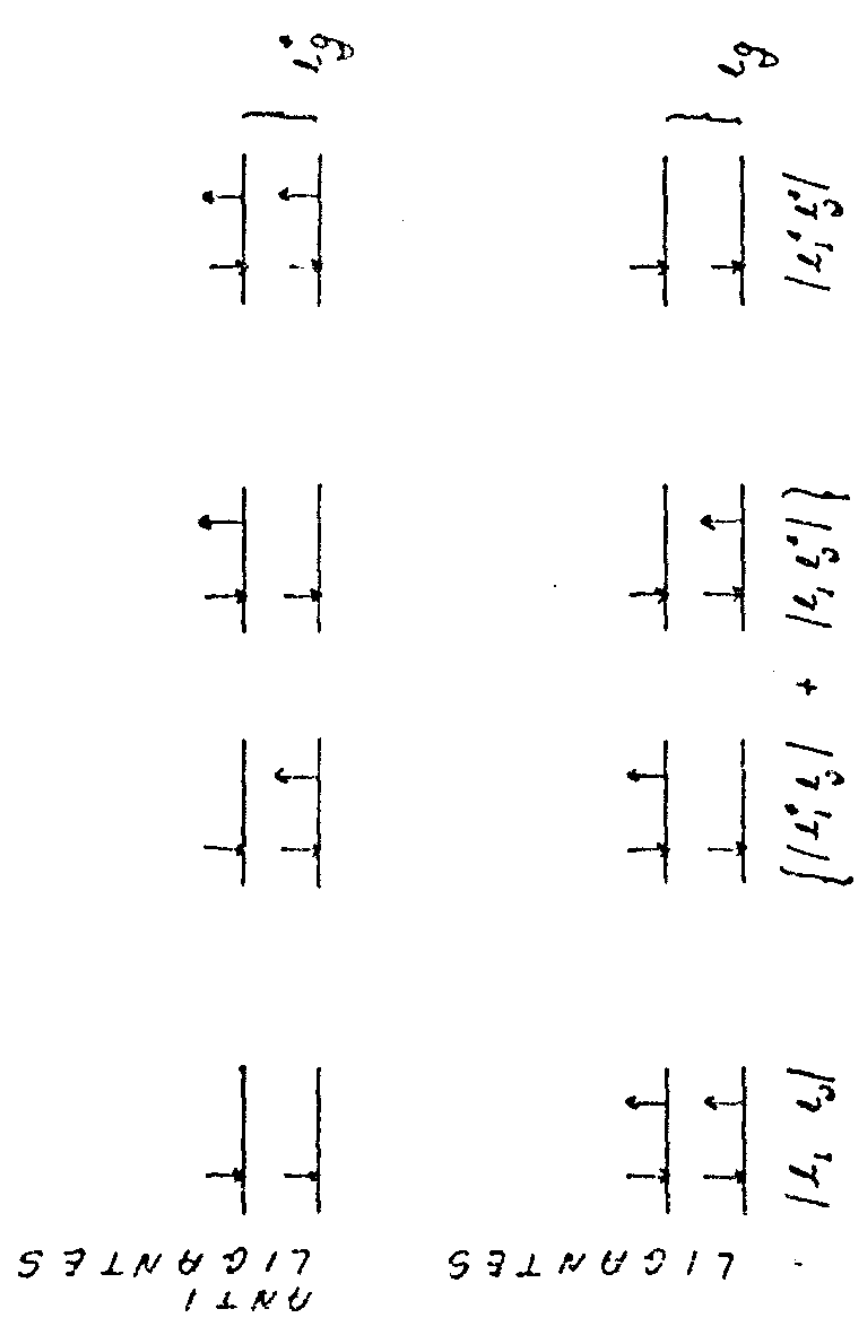


FIG. 22 a)

(-9 23 6)

$$|1^2 1^2 2^2| \quad \{ |1^2 1^2 2^2| + |1^2 1^2 2^2| \} \quad |1^2 1^2 2^2| \quad \{ |1^2 1^2 2^2| + |1^2 1^2 2^2| \} \quad |1^2 1^2 2^2| \quad |1^2 1^2 2^2|$$

$$\{ |1^2 1^2 2^2| + |1^2 1^2 2^2| \} \quad |1^2 1^2 2^2| \quad \{ |1^2 1^2 2^2| + |1^2 1^2 2^2| \} \quad |1^2 1^2 2^2| \quad |1^2 1^2 2^2|$$

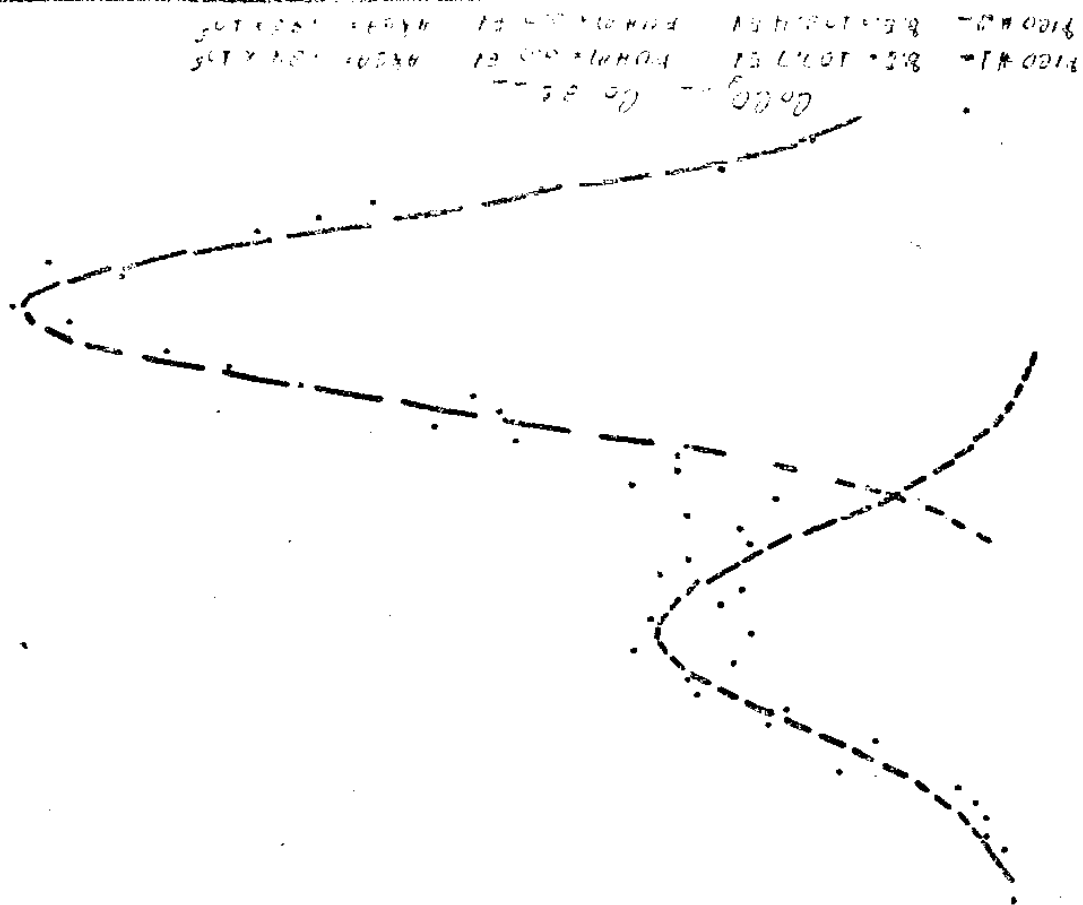
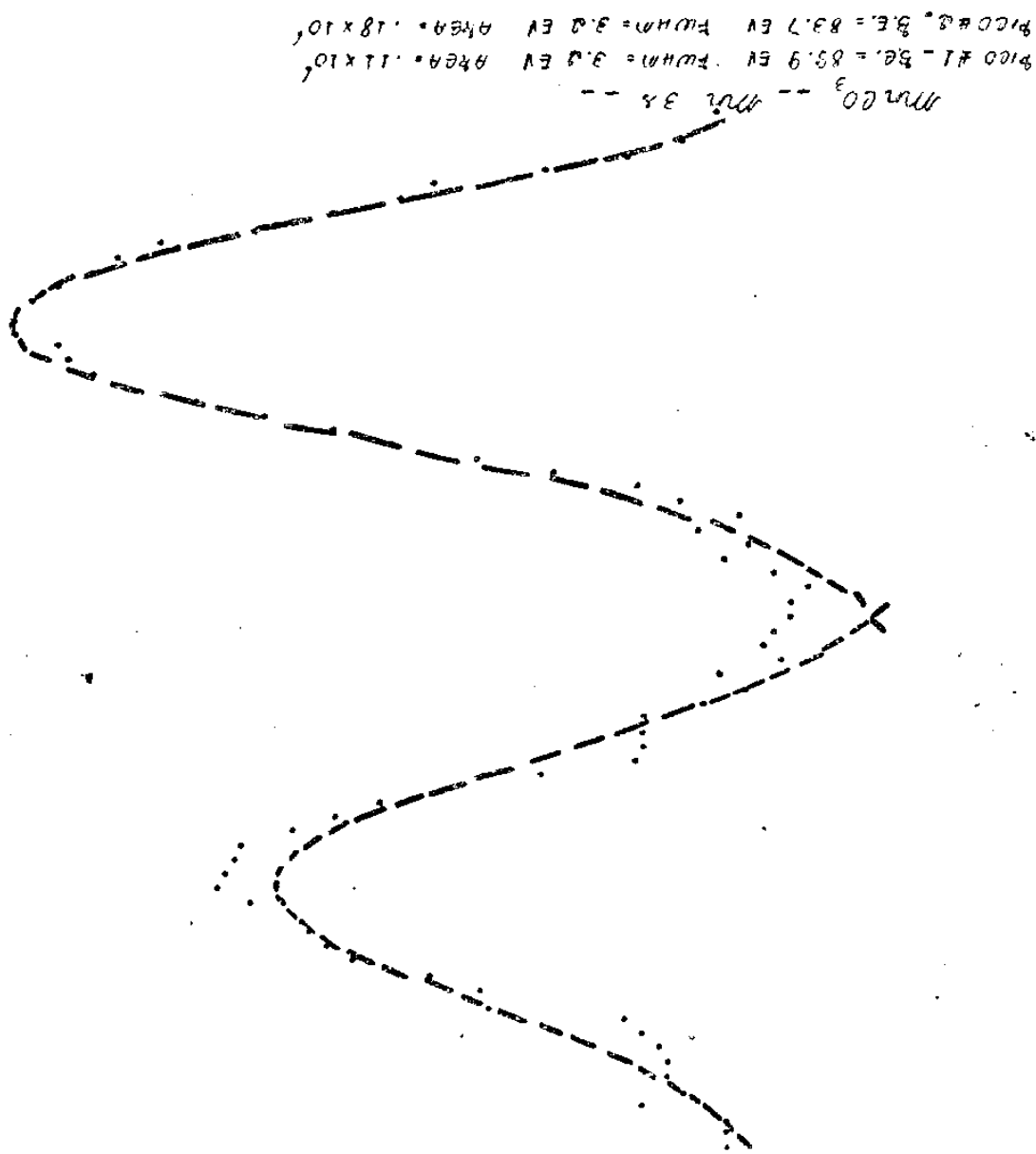
$$|1^2 1^2 2^2| \quad |1^2 1^2 2^2| \quad |1^2 1^2 2^2| \quad |1^2 1^2 2^2| \quad |1^2 1^2 2^2| \quad |1^2 1^2 2^2|$$

$$\{ |1^2 1^2 2^2| + |1^2 1^2 2^2| \} \quad |1^2 1^2 2^2| \quad |1^2 1^2 2^2| \quad |1^2 1^2 2^2| \quad |1^2 1^2 2^2| \quad |1^2 1^2 2^2|$$

UNIT 1
LIGANTES
LIGANTES

$\delta_{12} \delta_{13} \delta_{23} : \delta_{12} \delta_{13} \delta_{23}$

— FIG. 23 — LINHAS 38 AJUSTADAS A GAUSSIANAS.



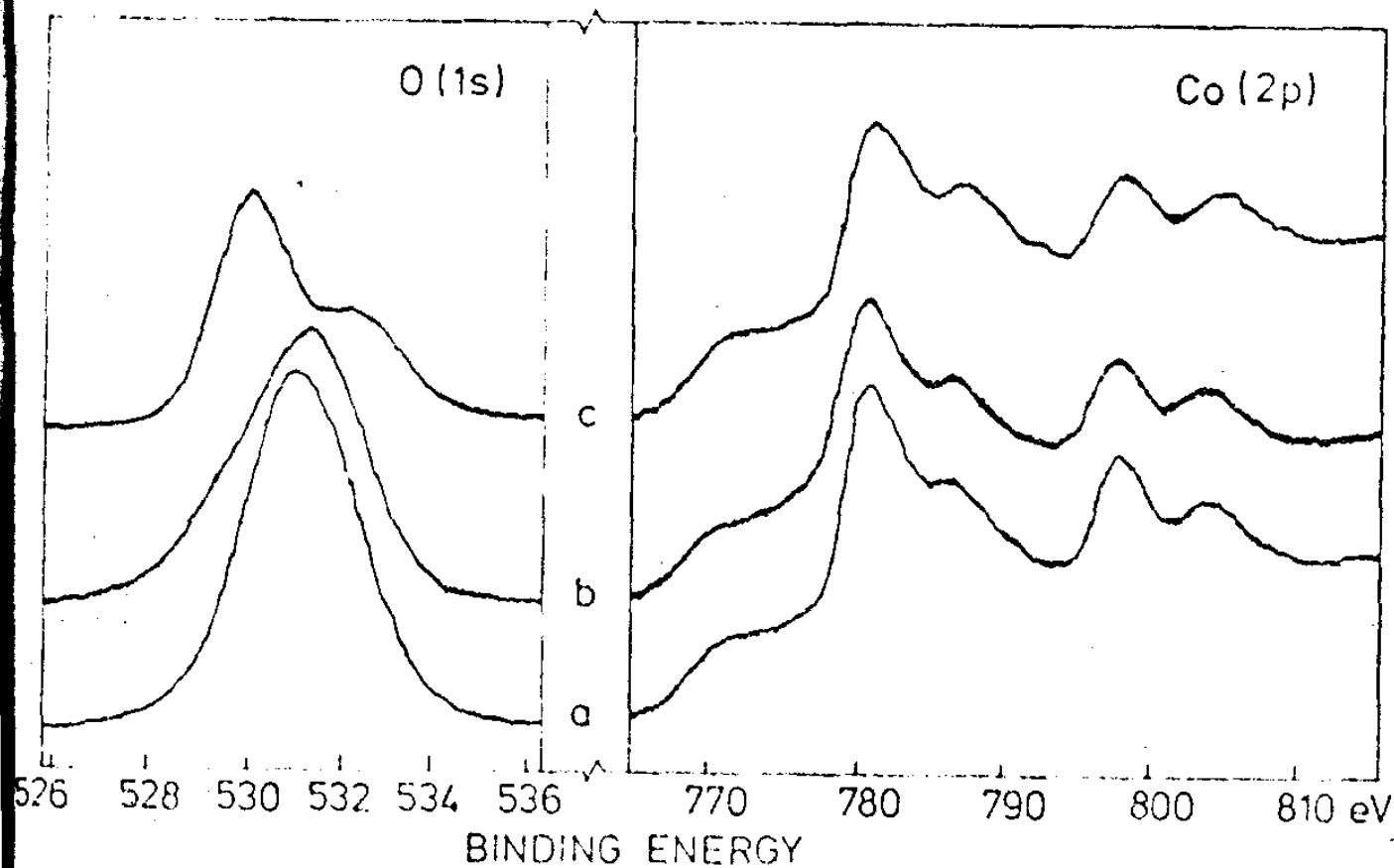


FIG. 24 :

LINHAS O 1s E Co 2p.

a) AMOSTRA Co(OH)_2 ; b) MESMA AMOSTRA AQUECIDA A 100°C DURANTE 15 HORAS ; c) AQUECIDA A 120°C POR UMA HORA. FIG. DE REF. 16.

CaCO_3

CaO

C_{1s}

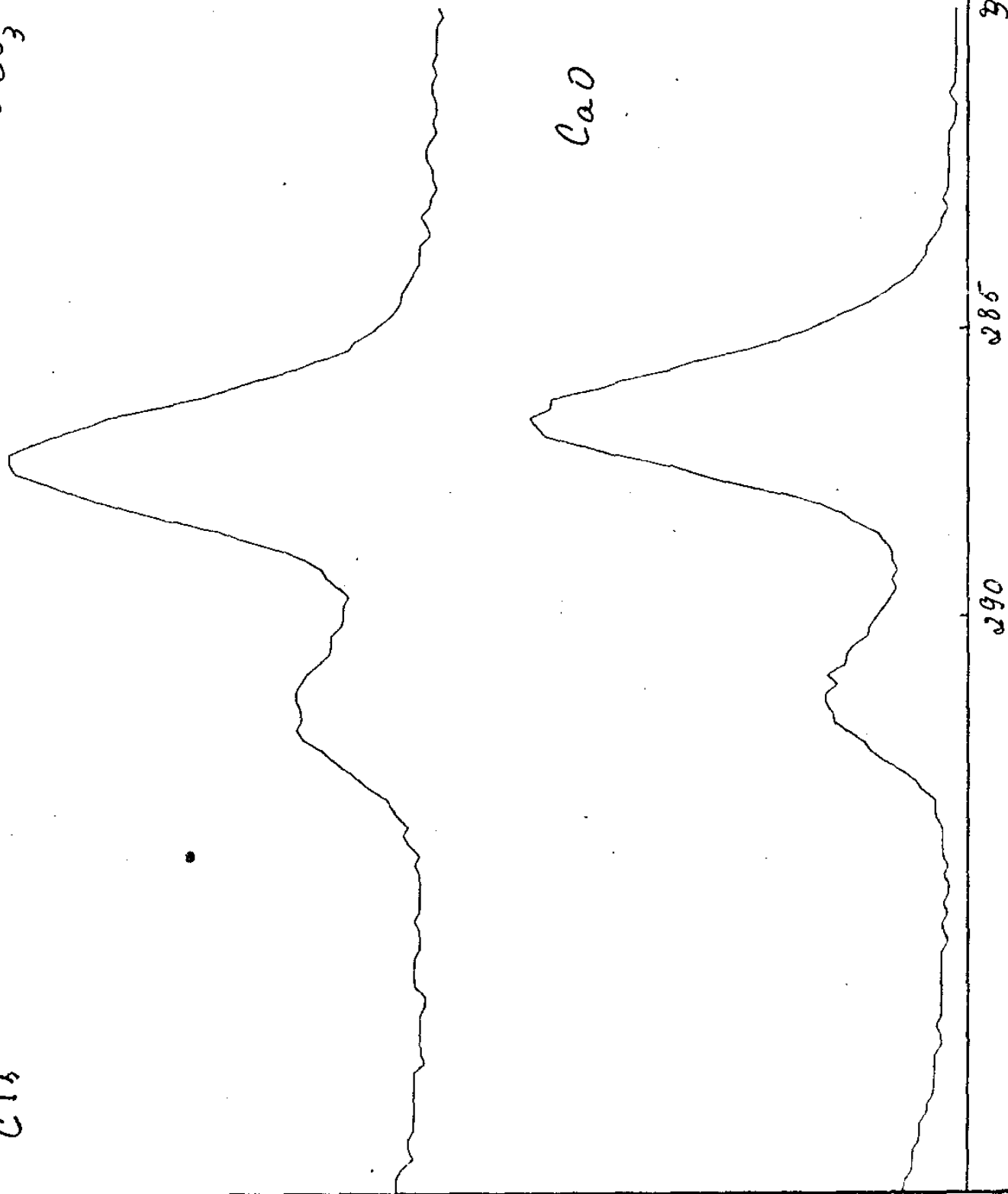


FIG. 25 : C_{1s} CaCO_3 CaO

	METAL 24 1/2	METAL 24 3/4	0 15	0 15
CaCO ₃	350.5	346.9	531.1	289.5
MnCO ₃	653.7	641.4	531.8	289.7
CoCO ₃	797.2	781.3	531.8	289.7
NiCO ₃	874.4 873.7 1046.0	856.8 856.5 1023.0	531.5 531.2	290.2
ZnCO ₃				
CaO	350.5	347.0	531.5	530.6
MnO		641.7	6)	
CaO	797.5 c)	782.5 c)	532.3 531.8 531.8	532.3 532.3 532.3
NiO	872.7 872.9 1045.0	857.0 854.8 1022.0 1021.5	854.2 a)	531.8 531.8 531.8 531.8
ZnO				
Co(OH) ₂	798.6 c)	782.6 c)	533.1 531.4 531.7	533.1 533.1 533.1
Ni(OH) ₂				
Mn		638.5 f)		
Co		776.9 f)		
Ni		850.9 f)		

— TABLE 1 —
 a) REF. 24 b) REF. 23 c) REF. 17 d) REF. 16 e) REF. 13 f) REF. 47

	O ₉₄	Si ₆₀	C ₉₄	Ca ₆₀	METAL ₉₄
CaO	-1.58				1.58
CaCO ₃	-.91	-.56	+.88	-.20	1.88
Ca(OH) ₂	-1.17	-.57			1.59
MnO	-1.26				1.26 1.26(4)
MnCO ₃	-.86	-.53	+.88	-.14	1.73
Mn(OH) ₂	-1.02	-.50			1.27
CoO	-1.02				1.02 1.44(2)
CoCO ₃	-.82	-.50	+.88	-.10	1.60 1.77(2)
Co(OH) ₂	-.91	-.46			1.04
ZnO	-1.19				1.19
ZnCO ₃	-.85	-.52	+.88	-.13	1.69
Zn(OH) ₂	-.99	-.49			1.20

CARGAS CALCULADAS SEGUNDO OS METODOS:

q_s → PRAULING (REF. 4)

S → HUUEEY (REF. 22) COMO INBICABO NO TEXTO

a) REF. (24)
b) REF. (23)

— TABELA 2 —

ESTADOS FINAIS E INTENSIDADES (E) RELATIVAS TEÓRICAS
NOS DIVERSOS ACOMPLIMENTOS

		S L		S P		I J ₁ J ₁		I J ₂	
Mn ⁺⁺	ESTADOS I	7P 8P (7) (6)	6T _u 7T _u (6) (7)	(5, 1/2) 2, 3 (5, 3/2) 4, 4 3, 4 (6)(7)	(5, 3/2) 4, 4 3, 4 (3)(5)(7)(9)	(1) (1) (2) (3) (3)			
Co ⁺⁺	ESTADOS I	3D ⁵ D 3F ⁴ F 3G ⁴ G (15)(9) (2)(5)(6) (3)(4)(5)	2D ⁴ D 3E ⁴ E 3F ⁴ F 3G ⁴ G (3)(4)(5) (1)(4)(5) (2)(6)(5) (2)(1)(6)	(9, 1/2) 4, 5 (9)(11)	(10, 3/2) 3, 4 5, 6 (7)(9)(10)(12)	(1) (2) (3) (3)			
Ni ⁺⁺	ESTADOS I	3D ⁴ D 3F ⁴ F 3G ⁴ G	4T _u 3T _u (5) (1)	(4, 1/2) 2, 9 (8)(10)	(4, 3/2) 5, 7 9 11 (10)(10)(12)	E ₂ 2E ₃ 3G ⁴ (5) (5) (4)			
EMISSÃO 33									
Mn ⁺⁺	ESTADOS I	7S 6S (7) (6)							
Co ⁺⁺	ESTADOS I	6F 3F (5) (3)							
Ni ⁺⁺	ESTADOS I	4F 3F (4) (5)							