

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Dissertação de Mestrado

Estudo da estrutura local da família

RMn_2O_5 (R = Bi, Tb, Gd, Pr)

Aluno: Gilberto Fernandes Lopes Fabbris

Orientador: Gustavo de Medeiros Azevedo

Co-orientador: Eduardo Granado Monteiro da Silva

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação de mestrado defendida pelo aluno Gilberto Fernandes Lopes Fabbris e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 14 de dezembro de 2009


Gustavo de Medeiros Azevedo

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

F111e

Fabbris, Gilberto Fernandes Lopes
Estudo de estrutura local da família RMn_2O_5
($\text{R}=\text{Bi, Tb, Gd, Pr}$). / Gilberto Fernandes Lopes
Fabbris. -- Campinas, SP : [s.n.], 2009.

Orientadores: Gustavo de Medeiros Azevedo e
Eduardo Granado Monteiro da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

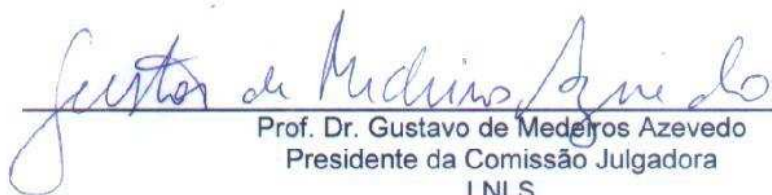
1. Multiferroico. 2. Estrutura fina de absorção
de raio x estendido (EXAFS). 3. Antiferromagnetismo.
4. Ferroeletricidade. I. Azevedo, Gustavo de Medeiros.
II. Silva, Eduardo Granado Monteiro da. III. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb
Wataghin". IV. Título.

(smcc/ifgw)

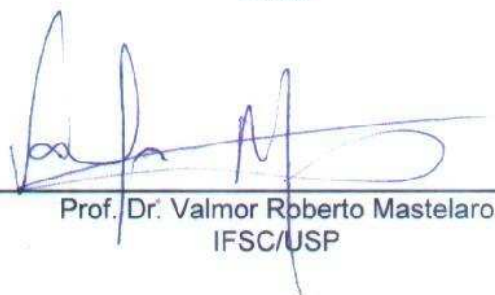
- **Título em inglês:** Local structure study of the family RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{Bi, Tb, Gd, Pr}$)
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 - 1. Multiferroic
 - 2. Extended x-ray absorption fine structure
 - 3. Antiferromagnetism
 - 4. Ferroelectricity
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
 - Prof. Gustavo Medeiros Azevedo
 - Prof. Valmor Roberto Mastelaro
 - Prof. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo
- **Data da defesa:** 14.12.2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **GILBERTO FERNANDES LOPES FABBRIS** – RA 033015 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 14 / 12 / 2009.

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Gustavo de Medeiros Azevedo
Presidente da Comissão Julgadora
LNLS



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP



Prof. Dr. Carlos Manuel Giles Antunez de Mayolo
DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Esse trabalho contou com a ajuda e esforço de diversas pessoas e instituições, as quais eu gostaria de agradecer:

- Gustavo Azevedo, meu orientador, pelo enorme esforço e paciência dedicados nesses cinco anos que trabalhamos juntos. O conhecimento e as oportunidades que tenho hoje se devem, em sua maior parte, ao seu trabalho.

- Eduardo Granado, meu co-orientador, pela grande ajuda no desenvolvimento desse trabalho, especialmente na interpretação dos dados coletados.

- Néstor Emilio Massa, pela idéia inicial do projeto e por disponibilizar a maior parte das amostras utilizadas nesse trabalho.

- José Antonio Souza da Universidade Federal do ABC, pela produção da amostra de BiMn_2O_5 utilizada nesse trabalho.

- José Antonio Alonso e Maria Jesus Martinez-Lope do “Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid – CSIC”, pela produção da maior parte das amostras utilizadas nessa dissertação.

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e seus funcionários por toda a infraestrutura e suporte técnico utilizados na realização desse trabalho.

- O grupo de Fluorescência e Absorção de raios-X (FAX) do LNLS, em especial à Anna Paulo e ao Adriano, físicos das linhas XAFS1 e 2, pelo suporte técnico dos experimentos realizados.

- FAPESP pelo suporte financeiro.

- “Zezão”, André e Fellipe, amigos de longa data que nunca serão esquecidos.

- Alice, Marcelo, “Bermuda”, Samira, Daniel, “Perivaldo”, Danilo, e tantos outros amigos do Espírito Santo por todo apoio e amizade.

- “Zé”, Guilherme, Pedro, Larissa, Imara, Juliana, pela amizade e inestimáveis momentos de descontração.

- Antônio Gasperini, por todas as discussões, científicas ou não, pela amizade e pelos cafezinhos.

- Diogo, Cristian, Douglas e “Belém”, grande amigos que fiz na universidade, por todos os momentos de alegria.

- Toda minha família por todo o carinho e apoio.

- Rebeca Puig, minha namorada, pela fantástica pessoa que é e por todo carinho e atenção. Sem ela meu caminho seria muito mais árduo.

- Marina e Carlos, meus pais, por todo carinho e por sempre ter priorizado meus estudos. Saibam que vocês são os grandes responsáveis por tudo que alcancei.

- Meu irmão “Dudu” pelo carinho e por todos os momentos de felicidade.

Resumo

Materiais multiferróicos apresentam pelo menos duas propriedades ferróicas na mesma temperatura: (anti) ferroeletricidade, (anti) ferromagnetismo, ou ferroelasticidade. Esses materiais têm atraído grande atenção da comunidade científica nos últimos anos devido às suas potenciais aplicações e ao complexo acoplamento entre suas propriedades, o que ainda não é bem compreendido.

Neste trabalho, nos concentramos nos materiais multiferróicos da família RMn_2O_5 , que possuem estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pbam . Nestes compostos, a transição antiferromagnética acontece a $\sim 40\text{K}$ e a ferroelétrica em torno de 39K para todos os membros da família. A ferroeletricidade vista nesse material é incompatível com o centro de simetria existente no grupo espacial Pbam . Resultados de EXAFS para o composto TbMn_2O_5 existentes na literatura indicam uma distribuição bimodal de Tb-O na primeira camada de coordenação. Este desdobramento da primeira camada de coordenação independe da temperatura e indica uma possível variação do grupo espacial Pbam . Tais resultados nos motivaram a empreender o estudo da estrutura local da família RMn_2O_5 a fim de entendermos a correlação entre a estrutura local e a natureza do íon R.

Medidas do espectro de XAFS como função da temperatura foram realizadas na linha XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Foram realizadas varreduras na borda K do Mn e em torno da borda L3 dos íons R (Bi, Gd, Pr, Tb).

Os resultados para a borda do manganês em todos os compostos indicam que os poliedros de MnO são rígidos. Já na borda do íon R há comportamentos distintos. Enquanto no composto com bismuto observamos uma possível vibração rígida dos poliedros de MnO, para os outros compostos estudados identificamos uma distorção rígida desses poliedros. O comportamento distinto do composto com Bi, em relação aos demais membros da família, parece estar relacionado ao *lone pair* do bismuto.

Abstract

Multiferroic materials present, at the same temperature, at least two of the so-called ferroic properties: (anti) ferroelectricity, (anti) ferromagnetism and ferroelasticity. They have attracted great attention in the last few years due to their potential applications as well as from the basic science point of view, given the intricate coupling between their physical properties, which remains poorly understood.

In this work, we have focused on the study of the RMn_2O_5 family multiferroic materials. Their crystalline structure belongs to the Pbam orthorhombic space group, with an antiferromagnetic and ferroelectric phase transition temperatures below 40 K and 39K, respectively. Such ferroelectric phase is incompatible with the inversion center of symmetry in the Pbam space group. Recently published EXAFS results for TbMn_2O_5 revealed a first coordination shell with a bimodal Tb-O bond length distribution. Such bond length splitting is temperature-independent and may be related to a change of the Pbam space group. Such results were our main motivation to undertake a systematic study of the local structure of the RMn_2O_5 multiferroic family, aiming at a better understanding the correlation between the ion R and the local structure.

Mn K-Edge and R-ion L3 Edge (R=Bi, Gd, Pr, Tb) temperature-dependent XAFS measurements were performed at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory XAFS2 beam line.

Results for the Mn K-edge in all studied compounds reveal the Mn-O coordination polyhedral are rigid. The R-ion results reveal distinct behaviours. For the R=Bi compound, we identified that low energy Mn-O rigid unit vibrational modes are likely to be operative. For the other compounds, we have identified a rigid distortion of the Mn-O polyhedra. The distinct behavior of the BiMn_2O_5 seems to be related to the Bi 6s² lone pair.

Índice

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Índice.....	xi
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas	xix
Abreviações.....	xxi
1 - Introdução	1
2 - Multiferróicos	3
2.1 - Família RMn_2O_5 – R = Terras Raras, Y e Bi	4
2.1.1 - Preparação das amostras da família RMn_2O_5	10
2.2 - Família $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ – x = 0, 0.1, 0.2 e 0.3.....	10
2.2.1 - Preparação de amostras da família $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$	11
3 - A técnica XAFS	13
3.1 - XAFS: Um ponto de vista qualitativo.....	13
3.2 - Instrumentação	20
3.2.1 - Fonte de Radiação	20
3.2.2 - Linha de Luz XAFS2.....	22
3.2.3 - Métodos de detecção do espectro de absorção	27
3.2.4 - Setup experimental utilizado	29
3.3 - A teoria de XAFS	29
3.3.1 - A teoria de EXAFS	32
3.3.2 - Teoria de XANES	34

3.4 -	Programas utilizados na análise de dados.....	35
3.4.1 -	Programa FEFF.....	36
3.4.2 -	IFEFFIT/HORAE	39
3.4.3 -	Programa Athena	40
3.4.4 -	Artemis	42
4 -	Resultados e Discussão	45
4.1 -	Família RMn_2O_5	45
4.1.1 -	Borda K do Manganês.....	45
4.1.2 -	Borda L3 dos íons R.....	56
4.1.2.1 -	R = Bismuto	58
4.1.2.2 -	R = Térbio	71
4.1.2.3 -	R = Gadolínio e Praseodímio	85
4.1.3 -	Comparação entre os compostos estudados	93
4.2 -	Família $\text{BiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ (BFO)	96
5 -	Conclusões e Perspectivas	101
6 -	Referências	105
Apêndice A -	Teoria de XAFS.....	107
A.1 -	O modelo de Muffin-Tin.....	107
A.2 -	Espalhamento de um elétron por um potencial esférico.	108
A.3 -	A Teoria de XAFS	111
A.3.1 -	XANES	117
A.3.2 -	EXAFS.....	118
A.4 -	Referência.....	128

Lista de Figuras

Figura 2-1: Estrutura da Família RMn_2O_5	5
Figura 2-2: Medidas da polarização e da constante dielétrica em função do campo magnético aplicado. Retirada da literatura [8].	7
Figura 2-3: Representação da estrutura magnética proposta por difração de nêutrons.	7
Figura 2-4: Comportamento do volume do BiMn_2O_5 com a variação da temperatura medido por XRD [10].	9
Figura 3-1: Esquema ilustrativo dos parâmetros da equação de Beer.....	14
Figura 3-2: Gráfico da seção de choque total do cobre com todas suas contribuições.	15
Figura 3-3: Comportamento do coeficiente de absorção do manganês como função da energia.....	16
Figura 3-4: Absorbância da borda K do manganês no composto BiMn_2O_5	17
Figura 3-5: Explicação qualitativa das oscilações de XAFS. A direita uma representação do estado inicial do sistema onde o fóton está se aproximando do átomo central que está em equilíbrio; à direita o elétron ejetado é descrito pela onda saindo do átomo central (em preto), após ser retroespalhado pelos vizinhos ele volta (vermelho), essas ondas geram um padrão de interferência que dá origem as oscilações de XAFS.....	18
Figura 3-6: Descrição dos caminhos de espalhamento.....	18
Figura 3-7: Espectro de XAFS dividido em duas regiões. Em azul a região chamada de XANES e em verde a região de EXAFS.	19
Figura 3-8: Esquema de um acelerador síncrotron.	21
Figura 3-9: Fluxo calculado do acelerador síncrotron situado no LNLS em função da energia.	22
Figura 3-10: Esquema da linha de luz XAFS2 do LNLS.....	23
Figura 3-11: Monocromador instalado na linha XAFS2.....	24
Figura 3-12: Influência da divergência do feixe na monocromatização do feixe. ...	25
Figura 3-13: Fluxo como função da energia na linha XAFS2.	26
Figura 3-14: Esquema ilustrativo das câmaras de ionização.	28

Figura 3-15: Representação esquemática do potencial Muffin-Tin.	31
Figura 3-16: Exemplo de Transformada de Fourier do sinal de EXAFS.....	36
Figura 3-17: Modelo de Mattheiss para o potencial Muffin-Tin.....	37
Figura 3-18: Processo utilizado no método de campo auto-consistente.	38
Figura 3-19: Representação da forma da matriz G_0	39
Figura 3-20: Exemplo de normalização da borda L3 do bismuto no BiMn_2O_5	40
Figura 3-21: Exemplo de remoção de background da borda L3 do bismuto no BiMn_2O_5	41
Figura 4-1: Espectro de XANES da borda K do manganês no composto BiMn_2O_5 em função da temperatura.	46
Figura 4-2: Espectro de XANES da borda K do manganês no composto TbMn_2O_5 em função da temperatura.	46
Figura 4-3: Espectro de XANES da borda K do manganês no composto GdMn_2O_5 em função da temperatura.	47
Figura 4-4: Espectro de EXAFS na borda K do manganês a 20K dos três materiais medidos.....	48
Figura 4-5: TF do espectro de EXAFS na borda K do Mn no BiMn_2O_5	48
Figura 4-6: TF do espectro de EXAFS na borda K do Mn no GdMn_2O_5	49
Figura 4-7: TF do espectro de EXAFS na borda K do Mn no TbMn_2O_5	49
Figura 4-8: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS na borda K do manganês no composto BiMn_2O_5 a 100K e seu ajuste.....	51
Figura 4-9: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS na borda K do manganês no composto GdMn_2O_5 a 100K e seu ajuste.	51
Figura 4-10: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS na borda K do manganês no composto TbMn_2O_5 a 100K e seu ajuste.....	52
Figura 4-11: Dependência da variação das distâncias em função da temperatura para a ligação Mn-O no BiMn_2O_5 . A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).	53
Figura 4-12: Dependência da variação das distâncias em função da temperatura para a ligação Mn-O no GdMn_2O_5 . A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).	53

Figura 4-13: Dependência da variação das distâncias em função da temperatura para a ligação Mn-O no TbMn_2O_5 . A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).	54
Figura 4-14: Dependência do fator de Debye Waller da ligação Mn-O do BiMn_2O_5 com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).	55
Figura 4-15: Dependência do fator de Debye Waller da ligação Mn-O do GdMn_2O_5 com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).	55
Figura 4-16: Dependência do fator de Debye Waller da ligação Mn-O do TbMn_2O_5 com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).	56
Figura 4-17: Ilustração da célula unitária dos compostos da família RMn_2O_5	57
Figura 4-18: Espectro de XANES da borda L3 do bismuto em função da temperatura.	58
Figura 4-19: Espectros de EXAFS da borda L3 do bismuto em função da temperatura.	59
Figura 4-20: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS da borda L3 do bismuto em função da temperatura	59
Figura 4-21: Comparação do sinal experimental a 20K com o calculado pelo FEFF com um fator de Debye Waller de 0.0025.	61
Figura 4-22: Estrutura do BiMn_2O_5 obtida por difração de raios X [10].	62
Figura 4-23: Variação dos parâmetros δR em função temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).	64
Figura 4-24: Variação da distância total medida em função da temperatura A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).	64
Figura 4-25: Comportamento do fator de Debye Waller das distâncias Bi-O com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).	66
Figura 4-26: Comportamento das distâncias Bi-Mn com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).	66
Figura 4-27: Comportamento do fator de Debye Waller dos caminhos Bi-Mn com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).	67
Figura 4-28: Comportamento da distância dos caminhos Bi-Bi com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).	68

Figura 4-29: Comportamento do fator de Debye Waller das distâncias Bi-Bi com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).	68
Figura 4-30: Estrutura do BiMn ₂ O ₅ vista com o eixo “a” saindo da folha.	70
Figura 4-31: Espectro de XANES da borda L3 do térbio em função da temperatura.	71
Figura 4-32: Espectro de EXAFS da borda L3 do térbio a 100K.	72
Figura 4-33: TF do espectro de EXAFS em função da temperatura.	73
Figura 4-34: Comparação entre a TF do espectro de EXAFS da borda L3 do térbio com a TF obtida a partir do espectro de EXAFS calculado pelo programa FEFF.	73
Figura 4-35: TF do sinal de EXAFS a 20K com os caminhos de espalhamento Tb-O na primeira camada de coordenação.	74
Figura 4-36: Estrutura do TbMn ₂ O ₅ conforme descrita na literatura [9].	75
Figura 4-37: Ajuste do sinal de EXAFS da borda do Tb a 20K com o modelo 1. ...	76
Figura 4-38: Ajuste do sinal de EXAFS da borda do Tb a 20K com o modelo 2. ...	77
Figura 4-39: Comportamento da variação das distâncias dos caminhos Tb-O em função da temperatura para os dois modelos utilizados. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).	78
Figura 4-40: Comportamento da distância total dos caminhos Tb-O em função da temperatura para o modelo 1. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).	78
Figura 4-41: Comportamento da distância total dos caminhos Tb-O em função da temperatura para o modelo 2.	79
Figura 4-42: Variação da distância relacionada aos caminhos Tb-Mn e Tb-Tb em função da temperatura para os dois modelos utilizados. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).	80
Figura 4-43: Comportamento do fator de Debye Waller dos caminhos Tb-O, Tb-Mn e Tb-Tb com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).	81
Figura 4-44: Estrutura do TbMn ₂ O ₅ com o eixo “c” saindo da folha.	82
Figura 4-45: Estrutura do TbMn ₂ O ₅ com o eixo “a” saindo da folha.	82

Figura 4-46: Estrutura do TbMn ₂ O ₅ com o eixo "a" saindo da folha. As setas indicam o deslocamento dos átomos proposto pelo modelo 1.....	83
Figura 4-47: Estrutura do TbMn ₂ O ₅ com o eixo "c" saindo da folha. As setas indicam o deslocamento dos átomos proposto pelo modelo 2.....	84
Figura 4-48: Dependência do espectro de XANES da borda L3 do gadolínio com a temperatura.....	85
Figura 4-49: Dependência do espectro de XANES da borda L3 do praseodímio com a temperatura.	86
Figura 4-50: Transformada de Fourier inversa do sinal da primeira camada de coordenação da borda do Tb.	87
Figura 4-51: Espectro de EXAFS da borda L3 do praseodímio a 100K.	88
Figura 4-52: Dependência da TF do sinal de EXAFS da borda do praseodímio com a temperatura.	88
Figura 4-53: Espectro de EXAFS da borda L3 do gadolínio a 100K.	89
Figura 4-54: Dependência da TF do espectro de EXAFS da borda do gadolínio com a temperatura.	90
Figura 4-55: Três medidas consecutivas da borda L3 do gadolínio a 20K.....	90
Figura 4-56: Comparação entre a transformada de Fourier do sinal experimental a 20K e do espectro de EXAFS pelo programa FEFF.....	91
Figura 4-57: Transformada de Fourier inversa da primeira camada do espectro de EXAFS da borda do gadolínio a 20K.....	92
Figura 4-58: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS da borda L3 do gadolínio, térbio e praseodímio a 20K.....	93
Figura 4-59: Fator de Debye Waller da ligação Mn-O nos compostos RMn ₂ O ₅ (R=Bi, Gd, Tb).	94
Figura 4-60: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS da borda L3 do bismuto, gadolínio, térbio e praseodímio a 20K.....	95
Figura 4-61: Dependência do espectro de XANES da borda K do ferro com a temperatura.....	97
Figura 4-62: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS como função da temperatura.....	98

Figura 4-63: Comparação entre o espectro de XANES da borda K do ferro medido ao esfriar a amostra com o de diferentes óxidos de ferro.	98
Figura 4-64: Comparação entre a TF do espectro de EXAFS ao resfriar a amostra com o de diferentes óxidos de ferro.	99
Figura 4-65: Dependência do espectro de XANES da borda L3 do bismuto como função da temperatura.	100
Figura 4-66: Comparação entre o XANES da borda L3 do bismuto a 850K com o μ_0 calculado pelo FEFF.	100
Figura A-1: Ilustração do potencial “Muffin-Tin”	108
Figura A-2: Interpretação física dos termos de G.....	116
Figura A-3: Formato da matriz G_0	117
Figura A-4: Onda plana.	124

Lista de Tabelas

Tabela 2-1: Informações cristalográficas extraídas da literatura [9,10,12]. Os átomos R e O2 estão na posição 4g (x, y, 0), o Mn1 na 4f (0, 1/2, z), O1 na 4e (0, 0, z), Mn2 e O3 na 4h (x, y, 1/2) e O4 na 8i (x, y, z).....	5
Tabela 4-1: Distâncias medidas por EXAFS comparadas a resultados de difração retirados da literatura.	54
Tabela 4-2: Parâmetros utilizados nos caminhos Bi-O da primeira camada de coordenação.....	62
Tabela 4-3: Distâncias Bi-O medidas por EXAFS comparadas a resultados de difração da literatura [10].....	65
Tabela 4-4: Parâmetros utilizados para as ligações Tb-O nos dois modelos que melhor ajustaram o espectro do TbMn ₂ O ₅	76
Tabela 4-5: Distâncias Tb-O medidas por EXAFS comparadas a resultados de difração da literatura [9].....	79
Tabela 5-1: Íons R com suas bordas de absorção e raios covalentes [34]. Os íons com a fonte verde são os que nós acreditamos que a medida no LNLS pode levar a resultados interessantes.....	104

Abreviações

EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FDW	Fator de Debye Waller
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
TF	Transformada de Fourier
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure

1 - Introdução

Materiais multiferróicos são alvo de diversos estudos atuais devido às suas potenciais aplicações numa variedade de dispositivos, como também do ponto de vista fundamental, devido às suas propriedades físicas que resultam de um complexo acoplamento entre graus de liberdade de spin, e vibracionais. Apesar da grande atividade neste campo na última década, a origem microscópica da multiferroicidade ainda não é bem compreendida. Sugere-se na literatura que pequenas distorções locais possibilitam esse efeito. Para tanto, é fundamental identificar a correlação entre as propriedades físicas e pequenas distorções locais. Com esta motivação, utilizamos a técnica XAFS para estudar a estrutura local de duas famílias de materiais multiferroicos: $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ e RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{Pr, Gd, Tb, Bi}$).

Desse modo, no primeiro capítulo discutiremos as propriedades gerais dos materiais multiferróicos. Mostraremos os resultados da literatura mais relevantes relacionados ao comportamento estrutural da família RMn_2O_5 , e o modo de preparação das amostras utilizadas nessa dissertação. Pretendemos desse modo mostrar, em maior detalhe, a motivação para estudar a estrutura local desses compostos.

No capítulo 2 apresentaremos a técnica de Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (XAFS – do inglês *X-Ray Absorption Fine Structure*), que foi a principal ferramenta utilizada para estudar a estrutura local da família RMn_2O_5 . Iniciaremos descrevendo os aspectos gerais da técnica sob um ponto de vista qualitativo. Em seguida a instrumentação necessária para a realização de um experimento de XAFS será abordada. Passaremos então para a introdução da teoria relacionada ao fenômeno de absorção de raios-x, cuja descrição completa foi incluída no apêndice A. Por fim, discutiremos os métodos implementados nos programas de análise de dados que utilizamos.

No capítulo seguinte apresentaremos os resultados e as análises dos dados coletados. Trataremos primeiro da família RMn_2O_5 , discutindo inicialmente os resultados da borda K do manganês, e em seguida da borda L3 dos íons R estudados. Posteriormente, mostraremos os resultados para a família $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$, enfatizando as dificuldades encontradas no estudo desses materiais.

Por fim, discutiremos os resultados obtidos propondo possíveis perspectivas no estudo dos compostos multiferroicos da família RMn_2O_5 .

2 - Multiferróicos

Um material é denominado multiferróico quando apresenta na mesma fase, pelo menos duas das propriedades ferróicas: (anti) ferroeletricidade, (anti) ferromagnetismo, ferroelasticidade.

Esse fenômeno foi inicialmente observado na década de 50, mas somente a partir do final da década de 90 a comunidade científica voltou a estudá-lo ativamente, principalmente após o artigo de Nicola Hill de 2000 [1] no qual ela discute o porquê de existirem poucos magnetos ferroelétricos. A compreensão dos mecanismos responsáveis por esse fenômeno é alvo de diversos estudos recentes na literatura [1-17], sendo inclusive o tema exclusivo do volume 20, edição 43 da revista *“Journal of Physics: Condensed Matter”*.

A grande discussão em torno desses materiais ocorre também devido às potenciais aplicações tecnológicas. Caso o magnetismo e a ferroeletricidade estejam acoplados, podemos pensar em memórias onde se pode gravar uma informação num campo e lê-la com outro. Essa possibilidade utilizaria o melhor de cada processo, já que é mais fácil gravar “ferroeletricamente” e ler a informação “ferromagneticamente” [2]. Já se as propriedades estiverem desacopladas, poderemos dobrar a capacidade de armazenamento ao utilizar os dois campos para gravar diferentes informações.

De modo geral podemos dividir a origem da multiferroicidade nos materiais magnetoelétricos em dois grupos como proposto na literatura [3]. Nos compostos do tipo I, as propriedades ferroelétricas e magnéticas são fracamente acopladas indicando que existem mecanismos físicos distintos atuando no material. Os multiferróicos desse tipo têm o magnetismo associado a um átomo tipicamente magnético, que em geral é manganês ou ferro. Já o caráter ferroelétrico é explicado por diferentes mecanismos microscópicos, como a presença de bismuto ou chumbo que distorcem as nuvens eletrônicas graças a presença de um par de elétrons na última camada que não participam da ligação os chamados *“lone pairs”* (como no BiFeO_3 [4]), bem como a presença de uma distorção estrutural que leve à ferroeletricidade (como no YMnO_3 [5]). Já nos multiferróicos do tipo II, a

ferroeletricidade só existe quando há (anti) ferromagnetismo, indicando que essas propriedades estão correlacionadas. As duas principais origens da ferroeletricidade nesses compostos são estruturas espirais de spins e o fenômeno de magneto-estrição. Entre os principais grupos pertencentes a este tipo estão compostos como TbMnO_3 [6], $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [7] e a família RMn_2O_5 [8] ($\text{R} = \text{Terra Rara, Y ou Bi}$).

Em nosso trabalho estudamos duas classes de multiferróicos ferroelétricos antiferromagnéticos: RMn_2O_5 , e $\text{BiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$.

2.1 - Família RMn_2O_5 – $\text{R} = \text{Terras Raras, Y e Bi}$

Os materiais pertencentes a essa família apresentam estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pbam [9-11]. A estrutura destes materiais pode ser vista na figura 2-1. Sua célula unitária é muito complexa. Os íons R ocupam o centro de octaedros de oxigênios (R^{3+}O_8); já o manganês ocupa dois sítios diferentes, e apresentam valências diferentes em cada um: a base de uma pirâmide (Mn^{3+}O_5) e o centro de um octaedro (Mn^{4+}O_6). Se considerarmos a estrutura no plano ab , como visto na figura 2-1, na direção b temos seqüências de duas pirâmides, ligadas pela base, que estão conectadas ao topo de dois octaedros. Já na direção c , temos a repetições das mesmas estruturas, porem não há ligação entre as pirâmides consecutivas, já os octaedros estão conectados pelos oxigênios centrais. Os parâmetros de rede e as posições atômicas na célula unitária obtidas na literatura [9,10,12] estão resumidos na tabela 2-1.

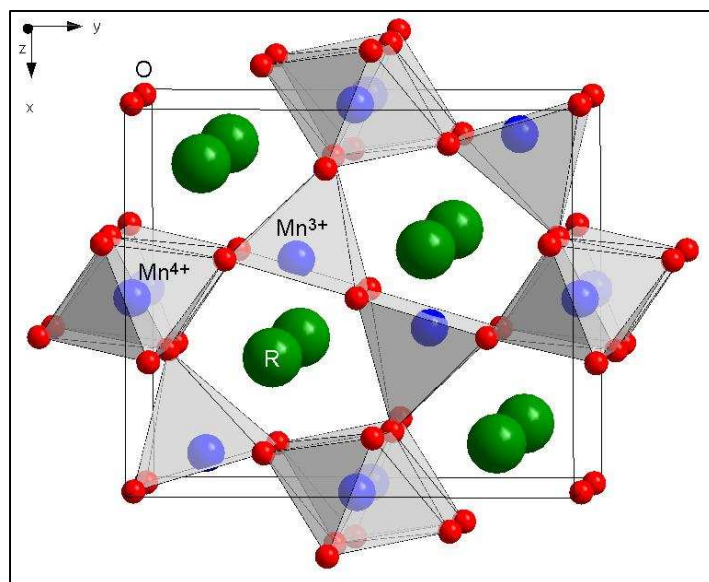


Figura 2-1: Estrutura da Família RMn_2O_5 .

Tabela 2-1: Informações cristalográficas extraídas da literatura [9,10,12]. Os átomos R e O2 estão na posição 4g (x, y, 0), o Mn1 na 4f (0, 1/2, z), O1 na 4e (0, 0, z), Mn2 e O3 na 4h (x, y, 1/2) e O4 na 8i (x, y, z).

		$PrMn_2O_5$ [9]	$GdMn_2O_5$ [12]	$TbMn_2O_5$ [9]	$BiMn_2O_5$ [10]
a (Å)		7.5531 (2)	7.3531 (3)	7.3251 (2)	7.54116 (1)
b (Å)		8.6400 (2)	8.5371 (4)	8.5168 (2)	8.52994 (1)
c (Å)		5.7075 (1)	5.6807 (3)	5.6750 (2)	5.75437 (1)
Bi	x	0.1421 (6)	0.1395 (1)	0.1399 (5)	0.15896 (4)
	y	0.1736 (3)	0.1716 (2)	0.1726 (4)	0.16556 (4)
Mn1	z	0.2610 (8)	0.2551 (7)	0.2618 (13)	0.2596 (2)
Mn2	x	0.4114 (7)	0.4118 (3)	0.4120 (8)	0.40755 (15)
	y	0.3533 (5)	0.3518 (4)	0.3510 (7)	0.35091 (14)
O1	z	0.2781 (6)	0.2697 (25)	0.2710 (9)	0.2876 (10)
O2	x	0.1566 (5)	0.1526 (14)	0.1617 (6)	0.1567 (8)
	y	0.4491 (4)	0.4486 (13)	0.4463 (5)	0.4453 (6)
O3	x	0.1511 (6)	0.1454 (17)	0.1528 (7)	0.1437 (7)
	y	0.4353 (4)	0.4396 (11)	0.4324 (5)	0.4243 (6)
O4	x	0.4030 (3)	0.4022 (7)	0.3973 (3)	0.3866 (5)
	y	0.2067 (2)	0.2089 (10)	0.2062 (3)	0.2018 (4)
	z	0.2508 (6)	0.2425 (12)	0.2483 (7)	0.2525 (7)

Todos os compostos dessa família são antiferromagnetos com temperatura de Néel na faixa de 40-45 K. Logo abaixo da temperatura de transição magnética ocorre a transição ferroelétrica com o surgimento da polarização no eixo “b”. Nos compostos com $R = \text{La, Ce, Pr, Nd}$ não há o surgimento da ferroeletricidade [11]. A temperatura de Curie está no intervalo entre 39-44 K [12]. Nos casos em que o íon R é uma terra rara, existe ainda um ordenamento magnético desses íons abaixo de 10K. Estes materiais apresentam uma estrutura magnética muito complexa, que foi caracterizada por difração de nêutrons e que encontra-se descrita na literatura [9,11]

A multiferroicidade desses materiais deve estar relacionada a uma modificação estrutural com diminuição de simetria em relação ao grupo espacial $P6_{3mm}$, já que este possui centro de simetria de inversão espacial em torno da origem. Esse centro de simetria implica que para um átomo na posição (x, y, z) sempre haverá um em $(-x, -y, -z)$. A ferroeletricidade é incompatível com esta propriedade já que se há acúmulo de cargas no primeiro átomo, haverá também no segundo, e a polarização total será nula. Foi sugerido num trabalho teórico [13] que o grupo espacial desse material é na verdade o $P6_3/m$, muito semelhante ao $P6_{3mm}$ e que não apresenta centro de simetria. Porém não existem trabalhos experimentais na literatura que confirmem essa hipótese.

Como visto acima, esses materiais apresentam temperaturas de transição, ferroelétrica e antiferromagnética, muito próximas, indicando um possível acoplamento entre o magnetismo e a ferroeletricidade. Baseados nesta observação, Hur *et al.* [8] mediram a polarização e a constante dielétrica de um membro dessa família ($R=\text{Tb}$) e obtiveram os resultados apresentados na figura 2-2, que demonstram claramente a existência de um acoplamento entre as propriedades ferróicas desses compostos.

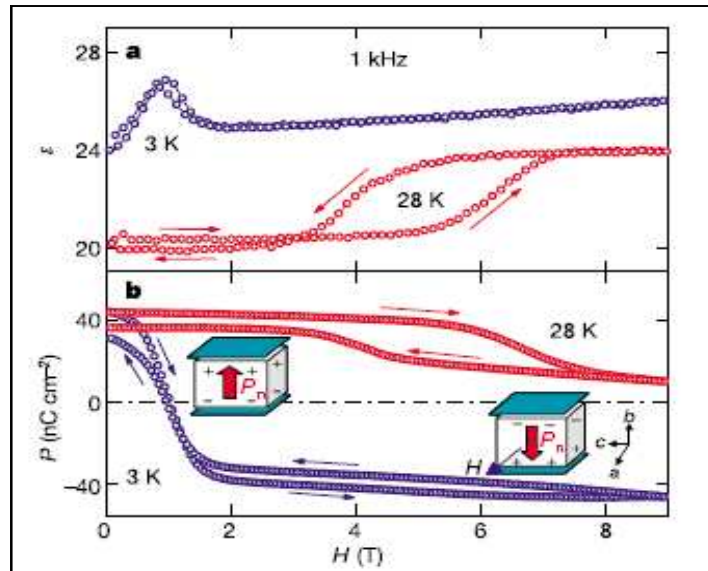


Figura 2-2: Medidas da polarização e da constante dielétrica em função do campo magnético aplicado. Retirada da literatura [8].

Em torno de 40K o manganês ordena-se antiferromagneticamente. Graças à sua complicada estrutura geométrica, a estrutura magnética dessa família é muito complexa. Experimentos de difração de nêutrons indicam um ordenamento helicoidal dos spins do Mn, com períodos que podem ou não ser comensuráveis à rede cristalina [9,11]. Na figura 2-3, temos uma representação ilustrativa dos momentos magnéticos de cada átomo na célula unitária.

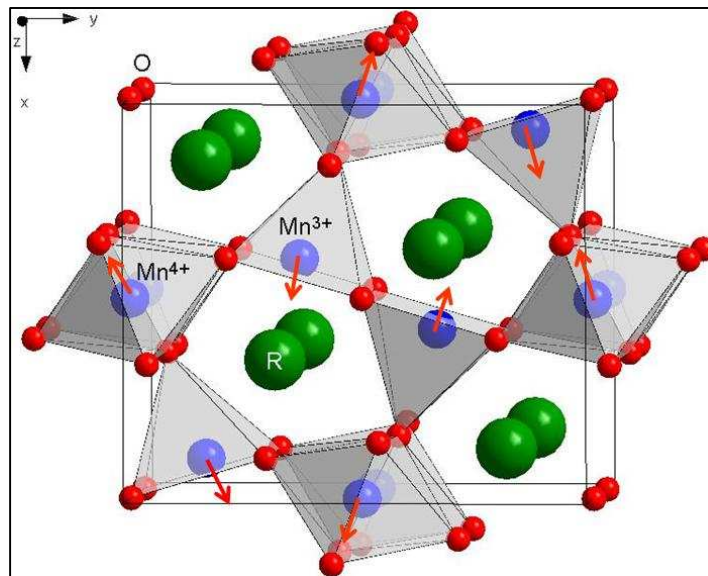


Figura 2-3: Representação da estrutura magnética proposta por difração de nêutrons.

Baseado nessa complicada estrutura magnética, existem dois possíveis modelos para explicar a multiferroicidade na família RMn_2O_5 . No modelo de “*exchange-striction*” íons de valências diferentes aproximam-se ou afastam-se devido ao acoplamento magnético gerando uma polarização [14-16]. Esse modelo leva em conta o termo $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ da energia do sistema. Como pode se visto na figura 2-3 em torno do eixo “c” há anéis de átomos de manganês com número impar de átomos, isto impede que o pareamento antiferromagnético dos spins seja completamente satisfeito. Assim, para minimizar a energia total ocorrem pequenos deslocamentos do átomo de manganês levando a polarização. Já o segundo modelo, leva em conta o arranjo helicoidal dos spins através do termo de Dzyaloshinskii-Moriya ($\vec{S}_i \times \vec{S}_j$) [14,17-19]. Esse modelo propõe que uma distorção na posição dos átomos de oxigênio leva a ferroeletricidade. Não entraremos nos detalhes dos modelos acima já que essa dissertação baseia-se no estudo estrutural dessa família, mas observa-se que ambos os modelos prevêem deslocamentos atômicos que levariam à ferroeletricidade.

Estudos de difração de raios-x de alta resolução realizados por Granado *et al.* [10] no composto BiMn_2O_5 mostram que os parâmetros de rede e o volume da célula unitária apresentam comportamentos anômalos ao passar por $T=40\text{K}$ e $T=60\text{K}$. O autor utilizou o método de Rietveld para refinar a estrutura a 100K e, em temperaturas mais baixas, e foi observada a existência de dois parâmetros de rede distintos que impossibilitaram a extração das posições atômicas. Na região entre $60\text{-}100\text{ K}$ é observado um comportamento constante do coeficiente de expansão térmica como pode ser visto na figura 2-4. Tal resultado é anômalo já que é esperado para temperaturas abaixo da temperatura de Debye do composto ($\theta_D=235\text{K}$ [10]) esse parâmetro varie como um polinômio em T : $\beta = b_3T^3 + b_5T^5 + b_7T^7 + \dots$. Assim, os autores sugerem que o resultado observado está relacionado a possíveis estados excitados a baixas temperaturas. Eles propõem que a excitação pode estar relacionado a vibrações estruturais que devem estar ligadas a rotações dos poliedros de MnO_x , ou com a um rattling mode do Bi, processo no qual este átomo estaria vibrando dentro da gaiola de oxigênios.

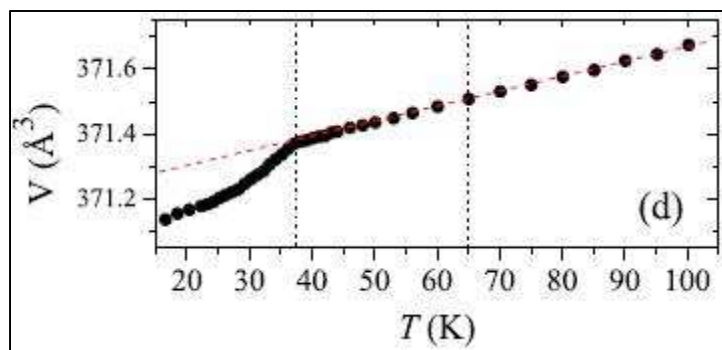


Figura 2-4: Comportamento do volume do BiMn_2O_5 com a variação da temperatura medido por XRD [10].

Um estudo de XAFS foi realizado por Tyson *et al.* [20] no composto TbMn_2O_5 . Neste trabalho o autor estudou as bordas de absorção do manganês e do térbio em função da temperatura utilizando um método de análise diferente daquele que utilizaremos neste trabalho. Para a borda do manganês, um estudo do fator de Debye-Waller modelado pela função de Einstein mostrou que as ligações Mn-O são rígidas, com uma temperatura de Einstein de 747 ± 17 K. Já para a borda do térbio, os resultados mostram um comportamento anômalo da distribuição Tb-O na primeira camada de coordenação. O autor extraiu a função de distribuição radial da ligação Tb-O, que apresenta um desdobramento dessas distâncias abaixo de 180K. Ele conclui então que as ligações Tb-O estão distorcidas com relação ao resultado cristalográfico existente na literatura. Além disso, ele afirma que esta distorção não varia com a temperatura e que não é possível observar o desdobramento em altas temperaturas devido ao efeito do fator de Debye Waller. O autor ainda afirmou que a distorção observada é consistente com rotações dos poliedros MnO_x em torno do eixo c, o que explicaria a multiferroicidade neste composto.

Com isso, nossa proposta de trabalho é investigar o comportamento de alguns compostos da família RMn_2O_5 ($R = \text{Bi}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{e Tb}$) em função da temperatura utilizando a técnica de XAFS. Através de um método de análise diferente do utilizando por Tyson *et al.* [20] estudamos o comportamento vibracional desses compostos e buscamos possíveis anomalias estruturais e vibracionais que caracterizem a transição multiferróica.

2.1.1 - Preparação das amostras da família RMn_2O_5

Conforme já comentado anteriormente, nessa família de compostos multiferróicos o átomo R pode ser uma Terra Rara, Ítrio ou Bismuto. Nesse trabalho, foram estudados os compostos com $\text{R} = \text{Bi}, \text{Pr}, \text{Gd}$ e Tb .

O material BiMn_2O_5 foi produzido pelo Professor José Antonio Souza da Universidade Federal do ABC, já os compostos com Gd, Pr e Tb foram produzidos por Jose Antonio Alonso e Maria Jesus Martinez-Lope do Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, C. S. I. C..

Todos os materiais foram produzidos via técnica de citrato, na qual quantidades estequiométricas de R_2O_3 e $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em ácido cítrico. A mistura foi evaporada lentamente a 600°C e os resíduos orgânicos foram eliminados num tratamento a 800°C em ar. A amostra foi então tratada a 1000°C por 12 horas em atmosfera pressurizada com O_2 , sendo esfriada numa taxa de 300K/h até a temperatura ambiente. As caracterizações de amostras preparadas por esse método encontram-se nas referências [9,10].

2.2 - Família $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ – $x = 0, 0.1, 0.2$ e 0.3

O BiFeO_3 é um dos mais interessantes multiferróicos por ser o único conhecido que apresenta essa propriedade a temperatura ambiente, sendo alvo de diversos estudos na literatura [4,21-23]. Entretanto, suas propriedades ainda não são bem compreendidas. Sabe-se que a estrutura dessa família muda com a dopagem [4]. Era objetivo deste trabalho estudar a influencia dessa mudança na estrutura local.

Os materiais dessa família são ferroelétricos e antiferromagnéticos, com temperatura de Curie $\sim 370^\circ\text{C}$ e de Néel $\sim 830^\circ\text{C}$. A grande diferença entre as temperaturas de transição indica que há um acoplamento fraco entre as características magnéticas e elétricas. Sua estrutura é romboédrica com grupo espacial $\text{R}3\text{c}$ (do tipo perovskita) à temperatura ambiente para $x=0$ [4], porém essa estrutura pode mudar dependendo da dopagem e da temperatura [4].

Na maior parte das perovskitas ferroelétricas (ABO_3) o cátion B tem estrutura eletrônica com o nível d desocupado. Verifica-se uma tendência de o cátion B apresentar centro simetria quando o orbital d está preenchido. Assim, a quebra do centro de simetria, necessária para a ferroeletricidade, parece incompatível à ocupação do nível d, essencial ao magnetismo [1].

Uma possível solução para esse impasse é a formação de um potencial assimétrico de poço duplo que descreva a quebra do centro de simetria a despeito da ocupação do nível d [1]. No entanto, as distorções locais que levam à estabilização dessas fases ainda não são bem compreendidas.

Como mostrado através dos resultados obtidos, as amostras utilizadas nesse estudo não eram termicamente estáveis, o que impediu uma análise da correlação entre estrutura local e caráter multiferróico.

2.2.1 - Preparação de amostras da família $BiFe_{1-x}Mn_xO_3$

Esses compostos foram também produzidos por Jose Antonio Alonso e Maria Jesus Martinez-Lope do Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, C. S. I. C. via técnica de citrato.

Quantidades estequiométricas de Bi_2O_3 , $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ e $MnCO_3$ foram dissolvidos em ácido cítrico, adicionando algumas gotas de HNO_3 para facilitar a diluição do Bi_2O_3 . A solução foi lentamente evaporada a $120^\circ C$ e tratada a $500^\circ C$ em ar para eliminar resíduos orgânicos. Por fim, a amostra foi tratada a $800^\circ C$ por 12 horas.

3 - A técnica XAFS

A técnica utilizada para o estudo da estrutura local dos materiais multiferróicos foi a estrutura fina de absorção de raios-x (XAFS).

Para explicar todos os aspectos da técnica, iremos descrevê-la qualitativamente na primeira seção. Posteriormente, mostraremos a instrumentação utilizada nos experimentos de XAFS, tratando em especial da linha XAFS2 situada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Em seguida discutiremos rapidamente a teoria formal na qual essa técnica está baseada, cujo desenvolvimento mais detalhado encontra-se no apêndice A desta dissertação. Por fim, discutiremos alguns aspectos da análise de dados de XAFS, enfatizando os métodos usados nos programas utilizados neste trabalho.

3.1 - XAFS: Um ponto de vista qualitativo

Num experimento de XAFS estamos interessados em estudar o comportamento do coeficiente de absorção de uma amostra como função da energia incidente. Para isso, podemos utilizar a lei de Beer:

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (1)$$

onde I_0 e I são o número de fótons antes e após a amostra, μ é o coeficiente de absorção e x é a espessura da amostra. Podemos reescrever a equação 1 na forma:

$$\mu x = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2)$$

deste modo, medindo I_0 e I para uma dada energia, obtem-se μx que é chamado de absorbância. Esse processo de medida está esquematizado na figura 3-1.

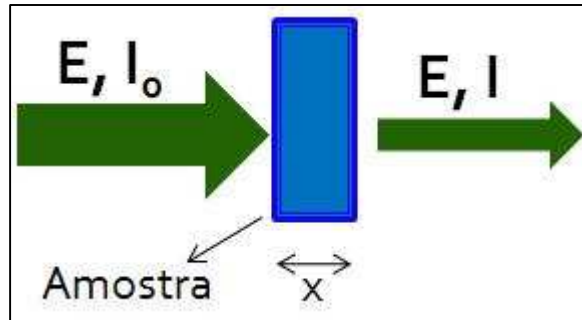


Figura 3-1: Esquema ilustrativo dos parâmetros da equação de Beer.

Na faixa de raios-x, a radiação interagirá essencialmente com elétrons. O coeficiente de absorção é a medida macroscópica da seção de choque de interação da radiação com o material. Nesse sentido, podemos escrever μ como:

$$\mu = n_e \sigma \quad (3)$$

onde n_e é a densidade de elétrons participando da interação, e σ é a seção de choque da interação do fóton com o átomo. Assim, uma medida do coeficiente de absorção do composto é equivalente a medir a seção de choque de interação do fóton com o elétron.

Na figura 3-2 mostra a seção de choque de absorção de raios-x do cobre para uma larga região de energia. Estamos interessados na região de raios-x, mais especificamente, na faixa delimitada pelo retângulo azul na figura. Repare que nessa região a absorção fotoelétrica domina a seção de choque total. O espalhamento elástico (Thomson) e inelástico (Compton) são ordens de grandeza menores que a absorção fotoelétrica. Com isso, podemos considerar a aproximação de que numa medida de absorção de raios-x estamos essencialmente quantificando um processo de absorção fotoelétrica.

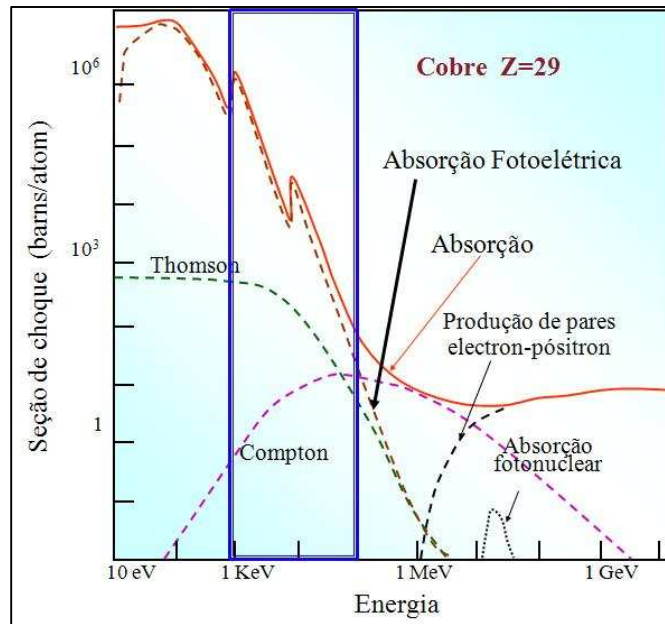


Figura 3-2: Gráfico da seção de choque total do cobre com todas as contribuições.

Portanto, nos limitaremos ao estudo da absorção fotoelétrica de raios-x. A idéia é estudar o comportamento do coeficiente de absorção de uma amostra como função da energia. Na prática, não medimos o coeficiente de absorção, mas a absorbância, como definido na equação 2. Perceba que, se fizermos uma amostra com a espessura constante, o termo “x” dessa equação será constante e a absorbância passa a ser proporcional ao coeficiente de absorção.

Na figura 3-3 podemos observar o comportamento do coeficiente de absorção como função da energia para o átomo de manganês. À medida que aumentamos a energia do feixe incidente, a amostra vai ficando cada vez mais transparente aos fótons, isso resulta na diminuição monotônica de μ . Porém, ao atingir certas energias, o coeficiente de absorção salta para um novo patamar. Isso ocorre porque o fóton incidente possui energia suficiente para arrancar o elétron de uma camada do átomo, ou seja, o processo fotoelétrico começa a ocorrer.

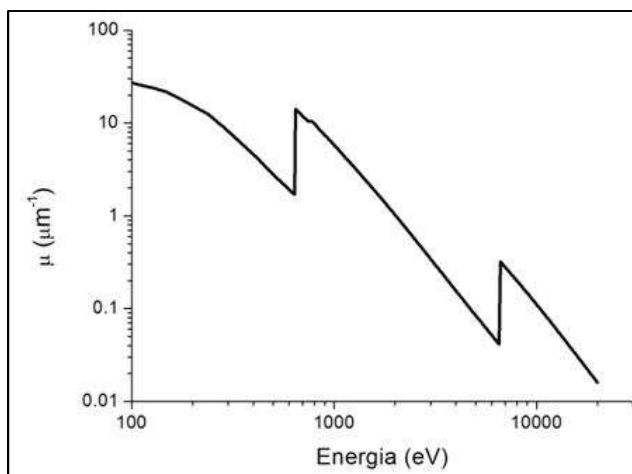


Figura 3-3: Comportamento do coeficiente de absorção do manganês como função da energia.

Os saltos no coeficiente de absorção são chamados bordas de absorção. Classificamos a borda com relação à origem do elétron que foi arrancado. Assim, a borda K está relacionada com a ejeção de elétron do nível quântico principal 1, as L's estão relacionadas ao nível quântico principal 2, e assim sucessivamente. Além disso, colocamos um índice na nomenclatura de bordas de níveis que contem elétrons com diferentes momentos angulares, assim chamamos L1 a borda do estado 2s, L2 a do estado $2p_{1/2}$ e L3 a do estado $2p_{3/2}$.

A figura 3-4 mostra em detalhe a absorbância na borda K do manganês. Pode-se observar claramente que não ocorre comportamento monotônico da absorbância (μx) após a borda. Ao invés disso existem oscilações em torno de um coeficiente de absorção médio. Essas oscilações ocorrem até cerca de 2 keV depois da borda, e são chamadas de estrutura fina de absorção de raios-x (XAFS – do inglês “*X-ray Absorption Fine Structure*”).

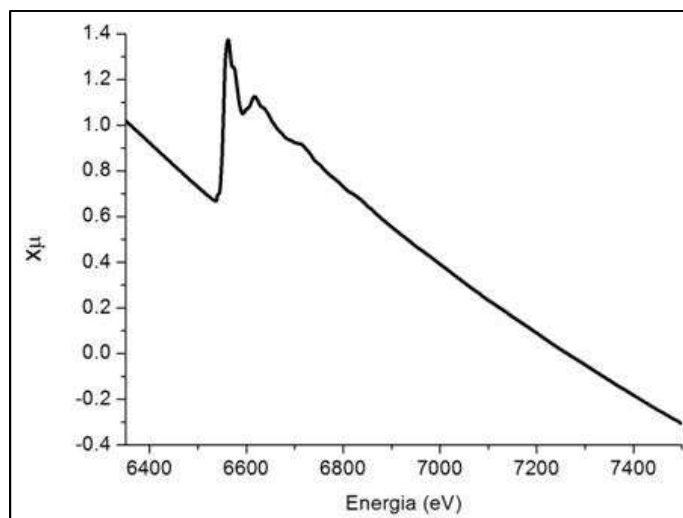


Figura 3-4: Absorvância da borda K do manganês no composto BiMn_2O_5 .

Estas oscilações podem ser explicadas qualitativamente. O elétron arrancado propaga-se pelo material como uma onda esférica, ao encontrar um átomo vizinho, a nuvem eletrônica deste irá repelir o elétron fazendo com que ele seja retroespalhado. Com isso, o estado final do elétron é uma onda estacionária constituída da soma da onda que sai do átomo central, com a onda que volta gerando assim um padrão de interferência que dá origem ao sinal de XAFS. Observando a figura 3-5 podemos ter uma imagem mais clara desse processo.

A fim de tornarmos o texto mais claro, precisamos definir algumas nomenclaturas usuais em XAFS. Sempre que tratamos do átomo cujo elétron foi arrancado, iremos designá-lo “átomo central”. Como visto na figura 3-6, quando um elétron é arrancado do átomo central ele pode percorrer diversos caminhos até retornar ao mesmo, esses possíveis trajetos são denominados “*caminhos de espalhamento*”. Além disso, podemos classificar os caminhos de acordo com o número de vizinhos com o qual o elétron interage. Caminhos simples são aqueles em que o elétron é retroespalhado por somente um vizinho, nos caminhos duplos já ocorrem dois processos de espalhamento, e assim por diante. Os caminhos que o elétron interage mais de uma vez são chamados de caminhos de espalhamento múltiplo.

Trataremos agora da teoria por envolvida nesse processo físico a fim de descrevermos o estado final do fotoelétron.

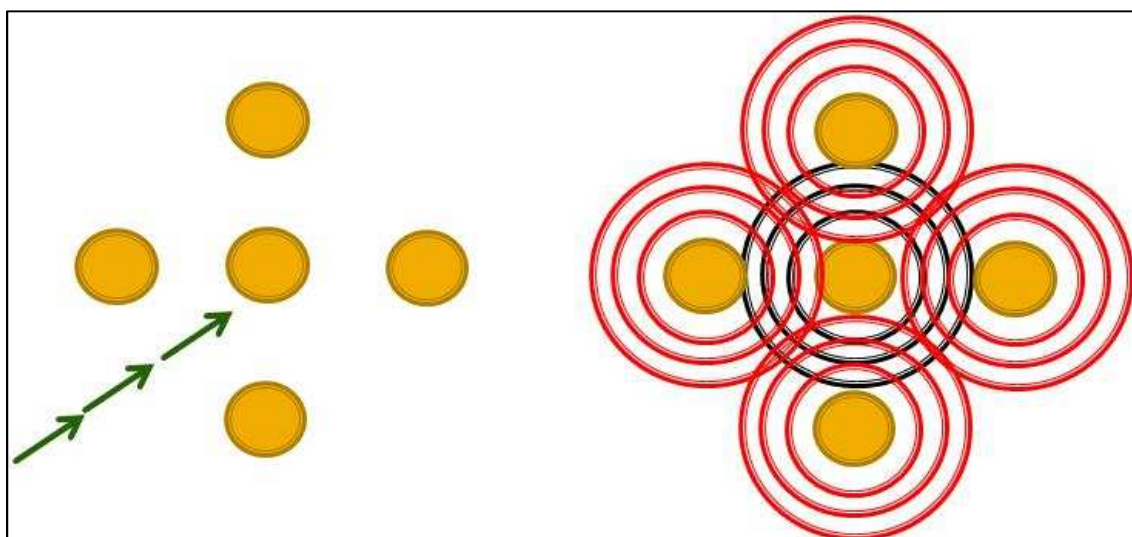


Figura 3-5: Explicação qualitativa das oscilações de XAFS. A direita uma representação do estado inicial do sistema onde o fóton está se aproximando do átomo central que está em equilíbrio; à direita o elétron ejetado é descrito pela onda saindo do átomo central (em preto), após ser retroespalhado pelos vizinhos ele volta (vermelho), essas ondas geram um padrão de interferência que dá origem as oscilações de XAFS.

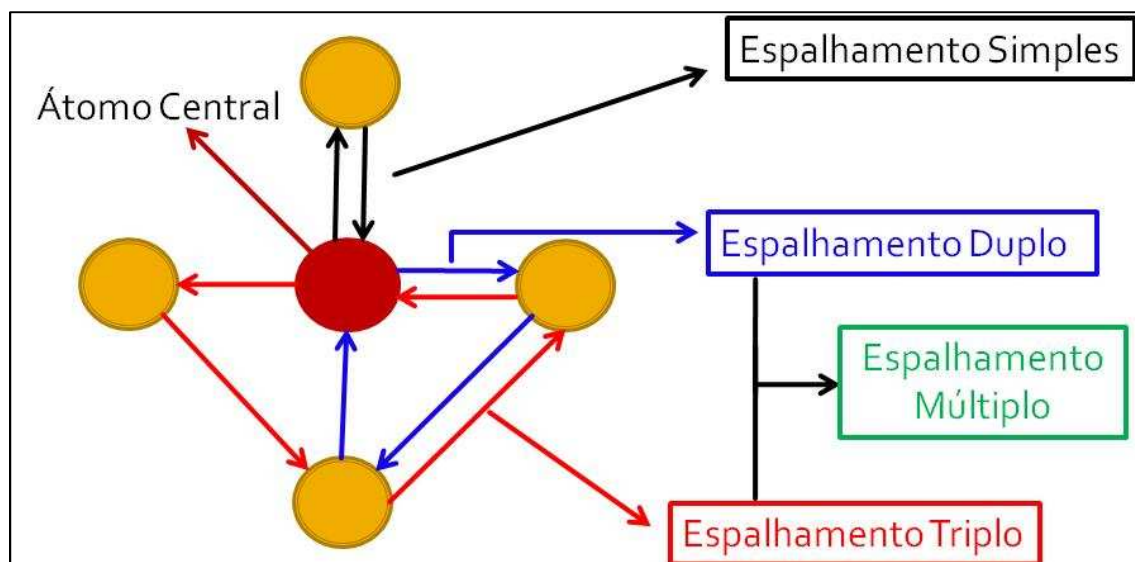


Figura 3-6: Descrição dos caminhos de espalhamento.

Voltando a análise do sinal de XAFS, a figura 3-7 mostra que o sinal de XAFS pode ser dividido em duas regiões, chamadas espectroscopia de absorção de raios-X próxima a borda (XANES – do inglês “X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy”) e estrutura fina de absorção de raios-x estendida (EXAFS – do

inglês “Extended X-ray Absorption Fine Structure). A física que descreve cada região é a mesma, mas as aproximações utilizadas na análise de dados são diferentes e cada região fornece informações sobre diferentes aspectos estruturais.

Na região de XANES, o fotoelétron é ejetado com baixa energia cinética, sendo mais sensível a detalhes do potencial coulombiano local resultante da interação com o átomo central e seus vizinhos, fazendo com que essa região possua essencialmente informações sobre a estrutura eletrônica do composto. A baixa energia do fotoelétron faz também com que essa região contenha uma importante contribuição de espalhamentos múltiplos. Como veremos na seção 3.3, essa é a principal razão para essa divisão do sinal de XAFS.

Já na região de EXAFS, o elétron sai do átomo central com alta energia cinética comparado ao XANES, passando assim a ser menos sensível a detalhes do potencial. Desse modo, as oscilações passam a ter informações sobre a estrutura geométrica do material, fazendo com que o EXAFS seja uma excelente técnica para o estudo da estrutura local ao redor do átomo absorvedor. Os parâmetros estruturais podem ser extraídos do ajuste do espectro de EXAFS através da equação 21.

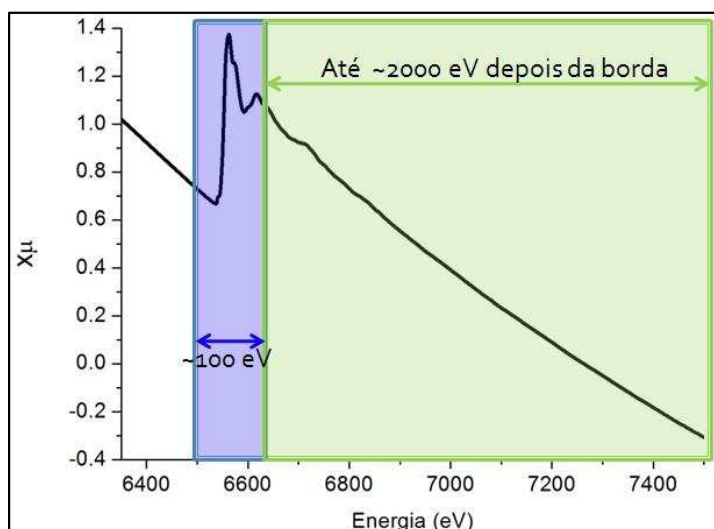


Figura 3-7: Espectro de XAFS dividido em duas regiões. Em azul a região chamada de XANES e em verde a região de EXAFS.

3.2 - Instrumentação

Conforme citado na seção anterior, em um experimento de absorção de raios-x mede-se, essencialmente, a absorção fotoelétrica que dá origem ao sinal de XAFS. Para obter o espectro de absorção, precisamos medir o número de fótons que chega à amostra e o número que atravessa a mesma como função da energia incidente, como sugerido na figura 3-1.

Assim, podemos dividir esta seção em quatro partes. Primeiro trataremos da fonte da radiação, a seguir descreveremos a linha de luz XAFS2 localizada no dipolo D08B do LNLS. Em seguida discutiremos os métodos de detecção da radiação, e por fim descreveremos o setup utilizado nas medidas realizadas neste trabalho.

3.2.1 - Fonte de Radiação

Para determinarmos a fonte da radiação a ser utilizada, temos que primeiro determinar as características que precisamos que esta fonte possua para realizarmos um experimento de XAFS.

Para uma boa análise da estrutura fina de absorção, precisamos que o erro estatístico em cada ponto do espectro seja de pelo menos 0.1%. Sabemos que o erro na distribuição de fótons absorvidos segue a estatística de Poisson, portanto o erro estatístico (S) deve ser:

$$S = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (4)$$

onde N é o número de fótons absorvidos.

Desse modo, temos:

$$10^{-3} = \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow N = \sim 10^6 \text{ fótons} \quad (5)$$

Assim, precisamos de pelo menos 10^6 fótons em cada ponto do espectro para realizar um experimento de XAFS.

Necessitamos medir a absorbância do material como função da energia incidente. Observando a figura 3-7 observa-se que na região próxima à borda de absorção o espectro possui oscilações bruscas, que só serão detectadas se formos capazes de variar a energia do feixe em passos da ordem de 1 eV.

Desse modo, a fonte de radiação a ser utilizada num experimento de XAFS deve possuir um fluxo de pelo menos 10^6 fótons por ponto em energia e regulável com uma resolução da ordem de 0.5 eV. Essas características são obtidas somente com o uso da radiação de aceleradores síncrotron.

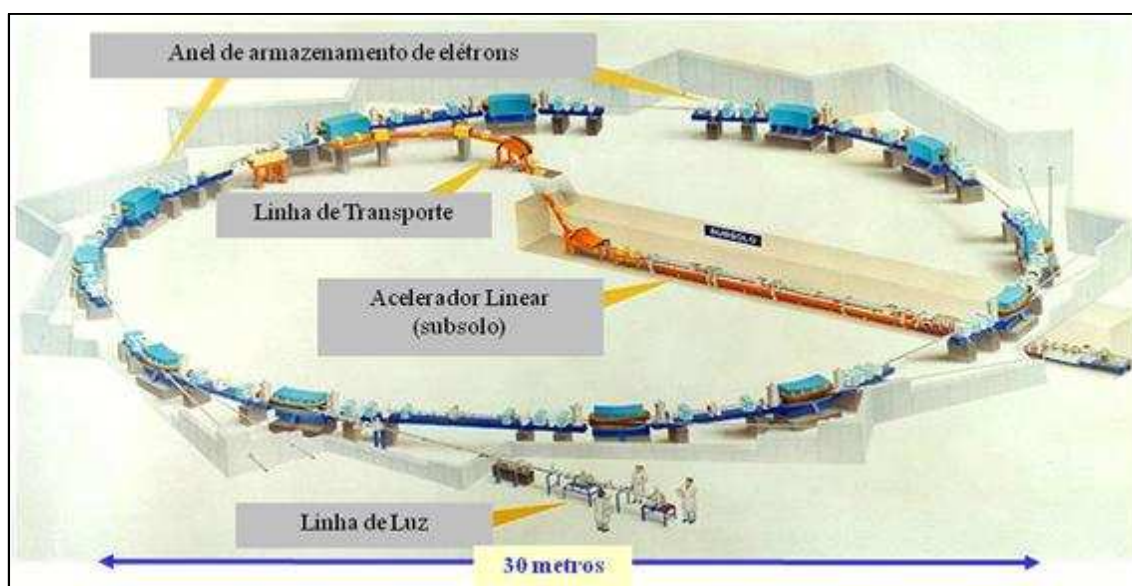


Figura 3-8: Esquema de um acelerador síncrotron.

A figura 3-8 mostra um esquema de um acelerador síncrotron. Elétrons são obtidos de um filamento de tungstênio e passam por um acelerador linear. Ao final do acelerador, eles são transferidos para um pequeno anel ("Booster") onde a energia dos mesmos é elevada. Quando o feixe de elétrons possuir energia suficiente, ele é transferido para o anel de armazenamento, que é composto de trechos retos, com dipolos magnéticos ligando uns aos outros, nessa seção os elétrons ainda recebem mais energia. Ao passar por um dipolo o elétron desvia sua trajetória sofrendo assim aceleração. Uma partícula relativística carregada, ao ser acelerada centripetamente, emite radiação na direção de sua propagação.

Assim, haverá radiação sendo emitida em cada dipolo. Para utilizar essa radiação, utiliza-se instrumentos nos dipolos que capturam parte da radiação emitida e a condicionam (seleção de comprimento de onda, focalização, colimação, etc) para uso na estação experimental. A este conjunto de instrumentos denominamos “linha de luz”. Para maiores detalhes sobre a produção e propriedades da luz síncrotron, ver referências []

Nossos experimentos foram todos realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, SP. O anel situado no LNLS possui ~92 m de comprimento com 14 linhas de luz. Os elétrons são acelerados a uma energia de 1.37 GeV, o que nos leva a um espectro de fluxo de fótons que pode ser observado na figura 3-9. Utilizamos a linha de luz XAFS2 situada no dipolo D08B do LNLS, que é específica para a realização de experimentos de XAFS.

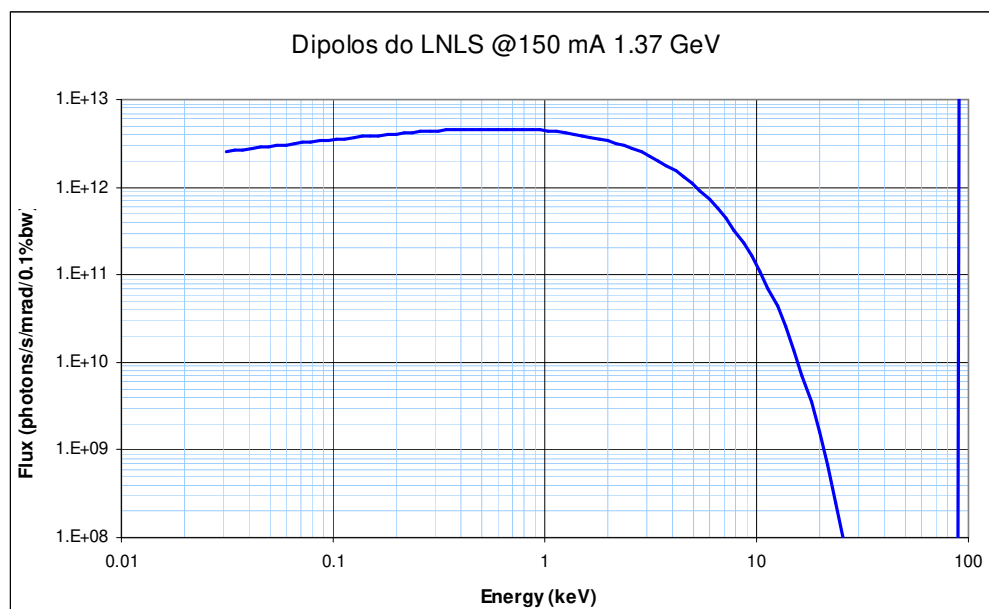


Figura 3-9: Fluxo calculado do acelerador síncrotron situado no LNLS em função da energia.

3.2.2 - Linha de Luz XAFS2

A linha de luz XAFS2 foi utilizada para a realização de todas as medidas dessa dissertação. Um esquema geral desta linha pode ser visto na figura 3-10. Esta linha foi recentemente aberta a usuários (maio/2007) e dediquei parte dos

dois anos do mestrado ajudando a finalizar o comissionamento da mesma junto a outros pesquisadores do LNLS.

Começaremos a descrição da XAFS2 pelo “coração” de uma linha de XAFS, o monocromador. Como já foi descrito, a radiação do dipolo possui todos os comprimentos de onda, mas queremos medir a absorbância em função da energia. Para isso, o monocromador utiliza-se da lei de Bragg, escrita aqui em termos da energia:

$$E = \frac{hc}{2d\sin(\theta)} \quad (6)$$

Com esse intuito, o monocromador da XAFS2 é composto de dois cristais de silício como pode ser visto na figura 3-11. O primeiro cristal seleciona a energia desejada, e o segundo, além de melhorar a resolução em energia, redireciona o feixe para a cabana experimental.

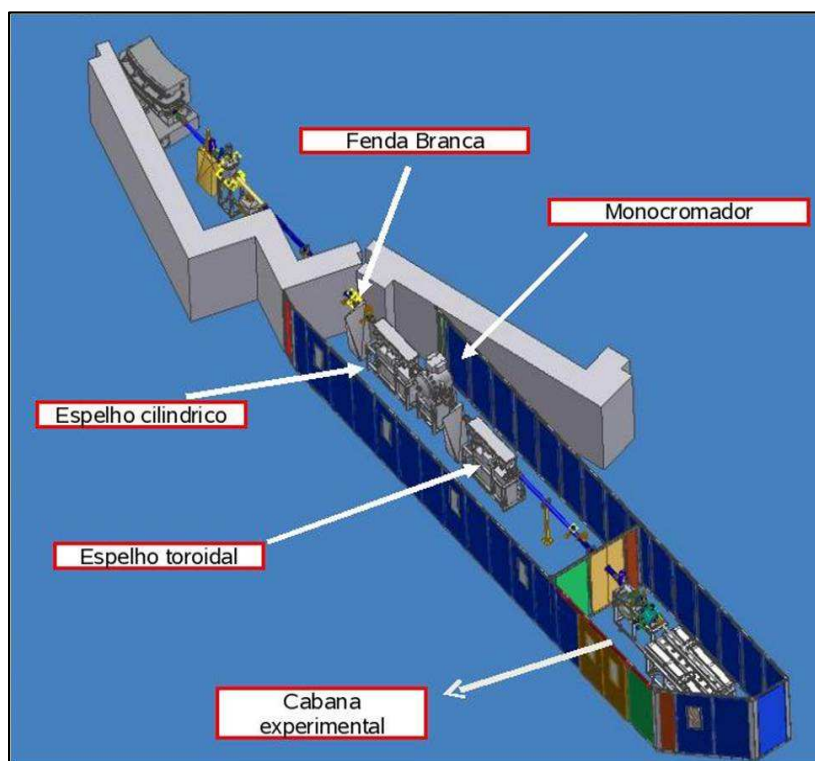


Figura 3-10: Esquema da linha de luz XAFS2 do LNLS.

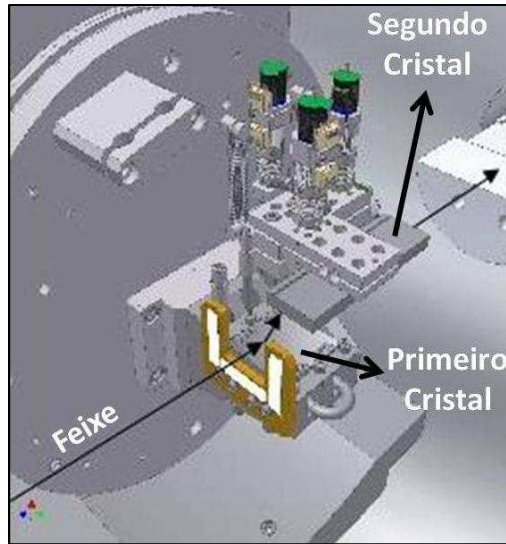


Figura 3-11: Monocromador instalado na linha XAFS2.

A resolução em energia da linha de luz é um ponto crucial numa medida de XAFS. Como o nome da técnica sugere, estamos interessados em estudar pequenas variações no espectro de absorção, portanto uma resolução ruim pode fazer com que estruturas no espectro não sejam observadas. Esse parâmetro é determinado essencialmente no monocromador. Observando a formula 6, percebemos que existem duas possíveis fontes de erro na determinação da energia: o ângulo θ e a distância entre os planos de difração d .

Pode-se entender o erro em θ através da divergência do vertical do feixe. Como já foi mencionado, a radiação emitida do dipolo é divergente, com isso o feixe irá incidir no monocromador em uma faixa de ângulos ($\Delta\theta$), esse efeito está melhor visualizado na figura 3-12. Utilizando a fórmula 6, podemos mostrar que:

$$\Delta E = \frac{\hbar c}{2d^2} \frac{\cos(\theta)}{\sin^2(\theta)} \Delta\theta \quad (7)$$

Dessa forma, quanto mais divergente o feixe, maior o $\Delta\theta$ e pior a resolução em energia.

Considerando a dependência da energia com d , podemos derivar a equação e obter:

$$\Delta E = \frac{\hbar c}{2d^2 \sin(\theta)} \Delta d \quad (8)$$

Assim, quanto maior o valor de d melhor é a resolução. O monocromador da linha XAFS2 é feito com silício cortado na direção 111. Deve-se tomar cuidado ao escolher o plano de difração já que há distâncias interplanares menores mas com intensidade de difração menor, o que diminui o fluxo. A resolução em energia também é afetada pelo erro na distância interplanar, por isso utiliza-se como monocromadores materiais que são “cristais perfeitos”, para minimizar essa fonte de erro.

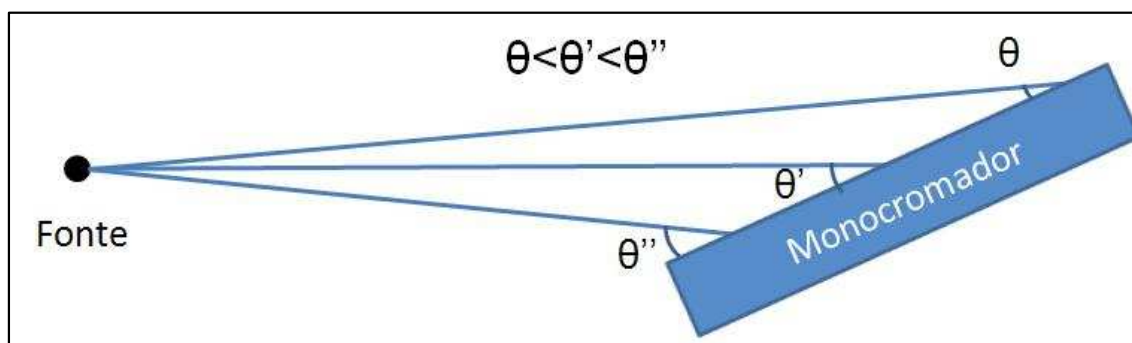


Figura 3-12: Influência da divergência do feixe na monocromatização do feixe.

Queremos coletar a maior quantidade possível de fótons. Para isso, procuramos abrir o máximo possível a fenda do feixe branco (mostrada na figura 3-10), porém ao fazer isso aumentamos a divergência. Para podermos abrir mais essa fenda, existe um espelho cilíndrico antes do monocromador que colima o feixe na vertical.

Após o monocromador, há um espelho toroidal curvável que focaliza o feixe na posição onde ficará a amostra. Desse modo o feixe na amostra é uma elipse de baixa excentricidade com cerca de 1.0 mm de diâmetro.

Outro aspecto importante é a existência de harmônicos. No monocromador, os planos paralelos ao (111) entram em condição de difração para o mesmo ângulo que este mas difratam em energias diferentes. Desse modo, no mesmo ângulo onde o feixe está monocromatizado em 6 keV, por exemplo, existe feixe de 18keV passando devido ao plano (333). Esse fenômeno pode atrapalhar a medida já que as câmaras de ionização contam todo o feixe que passa por elas. Para

resolver isso, utilizamos duas estratégias: o *dettuning*, e a remoção de harmônicos pelos espelhos.

No primeiro caso, como a largura de Darwin da reflexão (111) é maior do que da (333), e como essas reflexões se encontram levemente deslocadas angularmente, devido à refração do feixe, se desalinhamos um pouco os dois cristais do monocromador, iremos reduzir mais a intensidade da reflexão (333) do que da (111) diminuindo então a influência do harmônico. Já no segundo, utiliza-se a dependência da reflexão total com a energia. Assim, ao aumentarmos o ângulo de ataque do feixe no espelho, iremos diminuir a energia máxima em que ocorre reflexão total, podendo assim remover o harmônico. Os espelhos instalados na XAFS2 são cobertos com Ródio, na condição de alinhamento que fornece o máximo de fluxo, o corte dos espelhos é da ordem de 19 keV. Assim, podemos aumentar o ângulo dos espelhos e diminuir a energia de corte até chegar ao harmônico. Note que devido à baixa energia crítica do anel do LNLS (~2.1keV) e como pode ser visto na figura 3-9, existem muito menos fótons a 18keV do que a 6keV por exemplo, logo esses métodos de remoção de harmônicos só são necessários em baixas energias no nosso caso, tipicamente abaixo de 7 keV.

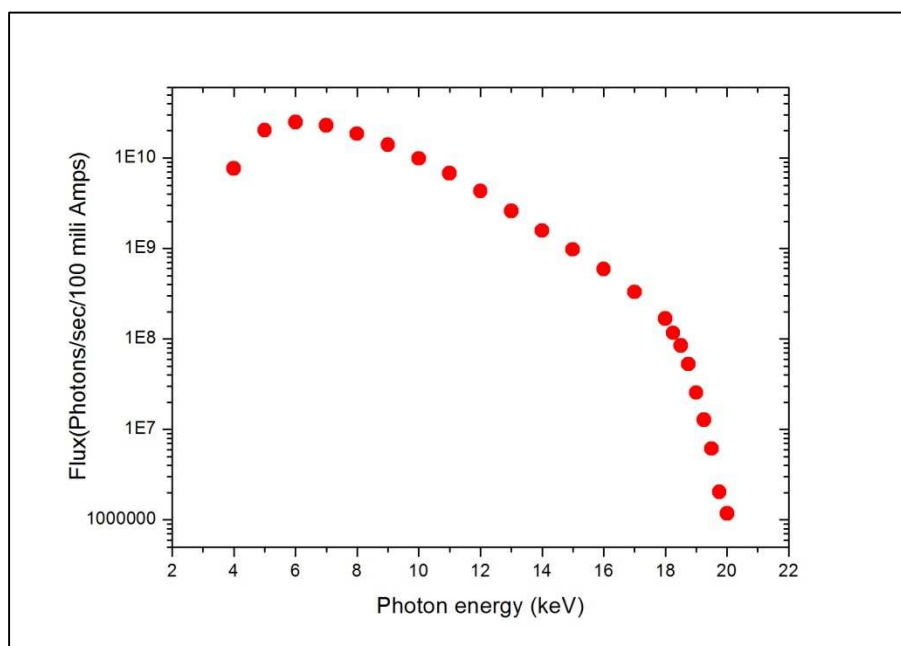


Figura 3-13: Fluxo como função da energia na linha XAFS2.

3.2.3 - Métodos de detecção do espectro de absorção

Já discutimos como um feixe monocromático chega até a cabana experimental. Portanto, ainda falta falarmos sobre como a medida do número de fótons antes (I_0) e depois da amostra (I_1) é feita.

O valor de I_0 é medido utilizando uma câmara de ionização. Esse equipamento consiste de dois capacitores com um gás como meio dielétrico, como visto na figura 3-14. Ao passar pela câmara, o feixe ioniza parte dos átomos do gás. Os elétrons produzidos (foto-elétrons e elétrons secundários) são capturados pelo terminal positivo e a corrente resultante é lida e digitalizada em pulsos cuja frequência é proporcional à intensidade do feixe. Desse modo, fazemos uma contagem proporcional do número de fótons do feixe absorvendo somente parte dele.

Para a medida do valor de I_1 podemos utilizar duas abordagens. Medimos esse feixe novamente com uma câmara de ionização depois da amostra, ou detectamos efeitos secundários da absorção (fluorescência e emissão de elétrons).

A medida no método de transmissão é feita com a câmara de ionização. Essa abordagem é utilizada de forma mais corriqueira já que com ela obtêm-se a melhor relação sinal/ruído [26]. Neste tipo de medida estamos contando todos os processos de interação da radiação com o material, o que se traduz num “background” da amostra que pode ser removido utilizando os programas de análise como será descrito nas próximas seções. O problema é que se o átomo de cuja borda estamos estudando estiver diluído no material o background passa a dominar a medida, dificultando a análise e tornando necessária a detecção no modo de fluorescência.

Na absorção fotoelétrica, o átomo fica num estado excitado quando um elétron é arrancado do mesmo, no processo de relaxamento, um elétron externo ocupa o buraco deixado e a diferença de energia pode ser liberada via fluorescência ou elétrons Auger.

O decaimento pela emissão de fluorescência é o mais provável na região de raios-x duros que estamos interessados. Neste processo, a energia excedente é liberada pela emissão de um fóton, que na XAFS2 é coletado utilizando um detector de estado sólido de germânio. Já o no caso de elétrons secundários, a energia é liberada através da emissão de elétrons de camadas externas do átomo, esses elétrons são coletados e contados utilizando um amperímetro sensível a baixas correntes.

Nesses métodos medimos a variação da intensidade do efeito secundário como função da energia. Temos, desse modo, uma medida direta do processo de absorção fotoelétrica. Portanto efeitos “*background*” são suprimidos, melhorando assim qualidade do espectro em casos onde o átomo que deseja-se estudar está diluído na amostra.

O último ponto que é importante ressaltar é o uso de uma amostra de referência para a correção da escala em energia. Depois de ajustado, o monocromador pode descalibrar depois de várias varreduras seguidas. Para corrigir isso, e isolar efeitos instrumentais de variações nas amostras, um material com borda de absorção bem conhecida é colocado depois da I_1 e outra câmara de ionização (I_2) é colocada após a referência para medir seu espectro ao mesmo tempo em que a medida da amostra é realizada, para tal a borda de absorção da referência deve estar no intervalo em energia utilizado na medida.

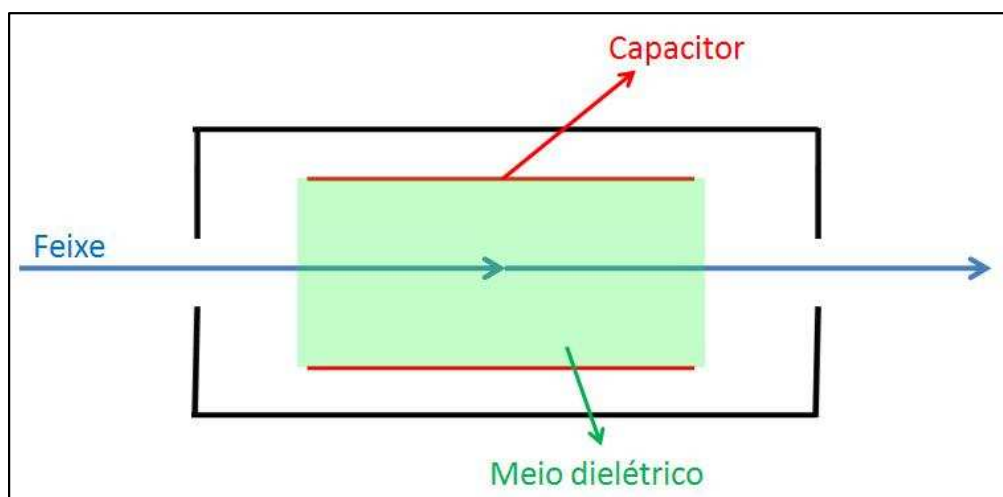


Figura 3-14: Esquema ilustrativo das câmaras de ionização.

3.2.4 - Setup experimental utilizado

As amostras analisadas neste trabalho foram preparadas na forma de pastilhas. Para isso, os materiais estudados foram moídos na forma de pó. Esse pó foi misturado com nitreto de boro (BN) a fim de obtermos uma distribuição homogênea na pastilha na proporção adequada para obter-se o salto o mais próximo de 1 com absorção total menor que 2,5, e pressionado numa prensa com uma pressão de 2.5 ton/cm², para obtermos uma pastilha.

As medidas foram realizadas na borda K do manganês (6539 eV) e nas bordas L3 das Terras Raras (Pr: 5964 eV, Gd: 7243 eV e Tb: 7514 eV) e do Bi (13419 eV). Todas as medidas foram feitas por transmissão utilizando um criostato de ciclo fechado de hélio. Para a remoção de harmônicos, “*Detunning*” de 50% foi utilizado nas medidas das bordas abaixo de 7 keV.

3.3 - A teoria de XAFS

Antes de iniciar a descrição teórica, é importante ressaltar que não iremos entrar em detalhes das equações nessa seção. A demonstração da teoria de XAFS está feita em detalhes no Apêndice A desta dissertação.

Como mostrado na figura 3-5, o estado inicial em um processo de absorção é o fóton incidindo num átomo. Desse modo, podemos tratar a interação do fóton com um elétron utilizando a hamiltoniana de interação no gauge de Coulomb:

$$H_{int} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - e\phi + v_c \quad (9)$$

onde m é a massa do elétron, $\vec{p}$ o seu momento linear, e sua carga, c é a velocidade da luz, $\vec{A}$ e ϕ são os potenciais vetor e escalar da radiação, e v_c é o potencial do átomo central.

O potencial escalar será zero já que não estamos tratando da fonte da radiação. Além disso, fazemos a aproximação que $\vec{A}^2 \approx 0$ já que a magnitude do

campo magnético é pequena em comparação com o campo elétrico. Assim podemos reescrever a equação acima como:

$$H_{int} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + v_c + \frac{e}{cm} \vec{p} \cdot \vec{A} \quad (10)$$

Definindo $H_c = \frac{\vec{p}^2}{2m} + v_c$, onde H_c é a hamiltoniana do átomo central, temos:

$$H_{int} = H_c + \frac{e}{cm} \vec{p} \cdot \vec{A} \quad (11)$$

Nesta equação, o termo de interação do fóton com o elétron é muito menor que a hamiltoniana do átomo central, dessa forma podemos tratar esse problema de forma perturbativa. O potencial vetor pode ser escrito como:

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}) e^{i\omega t} \quad (12)$$

Assim, podemos aplicar a regra de ouro de Fermi obtendo:

$$\sigma = 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \sum_f |\langle f | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (13)$$

onde $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$, $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial e final do elétron, e $\hat{e}$ é a polarização da radiação eletromagnética.

Agora, nosso problema passa a ser descrever o estado final do elétron que aparece na equação acima. Para isso, precisamos de um modelo para o potencial do sistema. Existem duas abordagens possíveis para resolver esse problema.

No método chamado de “Full Potential” o potencial é calculado com o máximo de precisão. Isso gera uma demanda computacional muito grande mas os resultados são mais precisos [27]. Outra possibilidade é usar uma aproximação para o potencial conhecida como “Muffin-Tin”. Uma representação esquemática desse modelo é apresentada na figura 3-15. Descreveremos em mais detalhes a teoria de XAFS baseado no potencial Muffin-Tin já que esse modelo é o utilizado pelo programa de cálculo de XAFS que utilizamos chamado FEFF [28].

Nessa aproximação, cada átomo da rede é tratado como um potencial esférico e nos interstícios é colocado um potencial constante que é deslocado para o zero. Como veremos, o programa por nós utilizado no cálculo usa a técnica de campo auto consistente (SCF – do inglês “Self Consistent Field”) [28] e o

modelo de Mattheiss [29] de sobreposição dos potenciais esféricos para melhorar esse modelo.

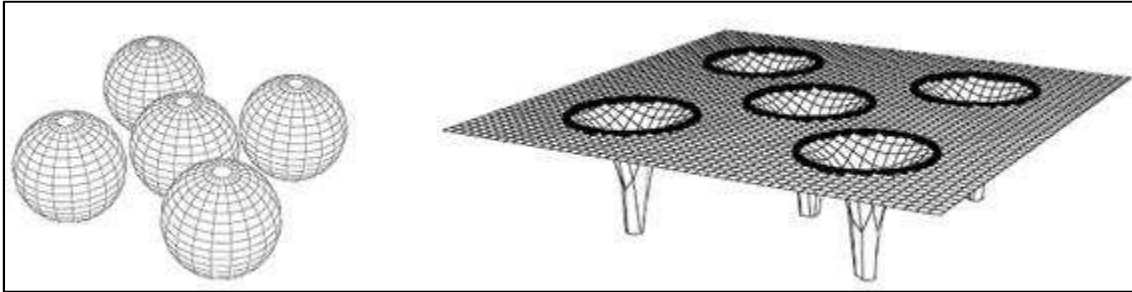


Figura 3-15: Representação esquemática do potencial Muffin-Tin.

Para resolver a equação 13 existem dois métodos usuais. No primeiro, o potencial do sistema é precisamente determinado, deste modo obtêm-se todos os possíveis estados finais e utiliza-se a equação 13 para determinar a seção de choque. O outro modo é utilizar a função de Green do sistema, dada pela equação 14 para reescrever a equação 13.

$$G = \frac{1}{E - H + i\eta} \quad (14)$$

Então:

$$\sigma = -4\pi\hbar\alpha\omega \text{Im}(\langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} G \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle) \quad (15)$$

Podemos mostrar ainda que G pode ser escrito na forma (vide o apêndice A desta dissertação):

$$G = G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m G_0 + \dots \quad (16)$$

onde t_n é a matriz de espalhamento de cada átomo da rede.

O primeiro termo dessa soma é somente G_0 , que é o propagador do elétron livre, portanto ele descreve o fotoelétron somente sendo propagado para fora do átomo central. Já o segundo termo, possui uma matriz de transição entre dois G_0 , ele representa então o elétron sendo propagado até um vizinho, espalhando no mesmo e voltando para o átomo central. Nota-se que essa interpretação pode ser transferida para o terceiro termo, mas agora há o espalhamento em dois vizinhos.

Portanto, escrevemos a seção de choque de absorção em termos de uma expansão em caminhos de espalhamento.

Neste ponto precisamos diferenciar os dois regimes existentes no espectro de XAFS.

Na região de EXAFS, a energia cinética do fotoelétron é grande em comparação com a energia potencial, fazendo com que os espalhamentos simples sejam mais relevantes ao espectro do que os múltiplos. Além disso, à medida que a ordem do espalhamento aumenta, menos provável ele se torna. Assim, podemos truncar a série descrita na equação 16 no termo que nos for conveniente, que tipicamente é em espalhamentos triplos.

Entretanto, quando a energia do fotoelétron for pequena, a probabilidade de ocorrer espalhamentos múltiplos é comparável à de ocorrer espalhamentos simples. Com isso, na região de XANES não é possível truncar a série em um termo e precisamos calcular a seção de choque considerando todas as ordens de espalhamento.

3.3.1 - A teoria de EXAFS

Conforme pode ser observado no apêndice A, a sistemática da dedução da equação de EXAFS consiste em inserir conjuntos completos de autofunções de cada átomo na seção de choque. Inserindo então um conjunto completo de autoestados do átomo central na equação 15, temos que:

$$\sigma = -4\pi\hbar\alpha\omega \text{Im} \left(\sum_{L,L'} \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} | \phi_L^c \rangle \langle \phi_L^c | G | \phi_{L'}^c \rangle \langle \phi_{L'}^c | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \right)$$

$$\sigma = -\text{Im}(\sum_{L,L'} M_{L,L'} \langle \phi_L^c | G | \phi_{L'}^c \rangle) \quad (17)$$

onde:

$$M_{L,L'} = 4\pi\hbar\alpha\omega \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} | \phi_L^c \rangle \langle \phi_{L'}^c | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \quad (18)$$

Como já mencionado, na região de EXAFS há essencialmente, informações sobre a estrutura geométrica do material. Assim, reescrevemos a equação 15 considerando somente os termos responsáveis pela parte oscilatória do sinal:

$$\chi \equiv \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \frac{n_e \sigma - n_e \sigma_0}{n_e \sigma_0} = \frac{\text{Im}(\sum_{L,L'} M_{L,L'} \langle \phi_L^c | G_0 T G_0 | \phi_{L'}^c \rangle)}{\text{Im}(\sum_{L,L'} M_{L,L'} \langle \phi_L^c | G_0 | \phi_{L'}^c \rangle)} \quad (19)$$

Fazendo uma aproximação de que estamos considerando a ejeção de um elétron da camada K e que a amostra não possui orientação preferencial em relação à polarização do feixe, podemos reescrever a equação acima como:

$$\chi = \frac{1}{3} \text{Im}(\sum_m e^{2i\delta_1^c} \langle \phi_{1m}^c | G_0 T G_0 | \phi_{1m}^c \rangle) \quad (20)$$

onde δ_1^c é o desvio de fase que a função de onda do elétron sofre ao interagir com o potencial do átomo central.

Desde modo, podemos escrever a equação de EXAFS em termos do vetor de onda k , como:

$$\chi = \sum_{\text{Caminhos}} (\hat{R}_{cn} \cdot \hat{R}_{jc}) \frac{N S_0^2 |f_{eff}|}{k R_{cam}^2} e^{-2k^2 \sigma^2} e^{-\frac{2R_{cam}}{\lambda}} \sin(2k R_{cam} + 2\delta_1^c + \psi) \quad (21)$$

Nesta equação, o primeiro termo $(\hat{R}_{cn} \cdot \hat{R}_{jc})$ é o produto escalar entre os vetores da direção do primeiro e último átomo em que o elétron espalhou no caminho. Por exemplo, no caso de um espalhamento simples, teremos $\hat{R}_{cn} = -\hat{R}_{jc}$ e $\hat{R}_{cn} \cdot \hat{R}_{jc} = -1$.

O vetor de onda é determinado como:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_{fóton} - E_0)} \quad (22)$$

onde $E_{fóton}$ é a energia do fóton incidente, e E_0 é a energia da borda de absorção que é determinada como o ponto de inflexão na borda.

Voltando à equação 21, N é a degenerescência de cada caminho. Este termo surge devido à simetria do material, pode existir mais de um caminho equivalente.

Na dedução feita, foi considerado que somente um elétron participa do processo de absorção. Isso não é necessariamente verdade. O fóton pode interagir não somente com o elétron da camada que queremos excitar mas também com outros elétrons. Além disso, ao ser ejetado, o elétron pode perturbar

os outros elétrons do átomo central. Esses dois efeitos geram reduções na amplitude do sinal, e isso é levado em conta através de um termo constante, o S_0^2 .

O termo R_{cam} é definido como o semi-perímetro do caminho percorrido pelo fotoelétron. Para compreendermos melhor esse termo, vamos supor um caminho de espalhamento duplo onde o elétron sai do átomo central (C) e interage com os átomos N e M antes de retornar. Nesse caminho, teremos: $R_{cam} = (R_{cn} + R_{nm} + R_{mc})/2$, onde R_{ij} é a distância entre o átomo i e j.

A interação do fotoelétron com cada átomo altera a amplitude de probabilidade da função de onda e aparece na equação de EXAFS como um termo f_{eff} dado por:

$$f_{eff} = \frac{R_{cam} F_n F_m \dots F_j}{R_{cn} R_{nm} \dots R_{jc}} \quad (23)$$

onde escrevemos:

$$f_{eff} = |f_{eff}| e^{i\psi} \quad (24)$$

e os termos $|f_{eff}|$ e ψ aparecem na amplitude e fase da equação 21.

O termo $e^{-2k^2\sigma^2}$ surge devido à desordem térmica e estrutural. Nesse sentido, o parâmetro σ é o fator de Debye-Waller do caminho, que denotaremos FDW no resto do texto. É importante ressaltar que o FDW medido por EXAFS e difração são correlacionados, mas diferentes. Enquanto na difração ele mede a desordem na posição do átomo, em EXAFS ele mede a desordem das distâncias na direção da ligação.

O termo $e^{-\frac{2R_{cam}}{\lambda}}$ aparece graças ao tempo de vida finito do buraco deixado pelo fotoelétron e ao livre caminho médio do elétron no material.

Dessa forma, como mostraremos na seção 3.4 ajustaremos a equação 21 ao sinal experimental a fim de extrairmos os parâmetros estruturais.

3.3.2 - Teoria de XANES

Na região de XANES a abordagem utilizada acima não é adequada já que a série em caminhos de espalhamento não modela bem o sinal experimental se

truncada como feito na região de EXAFS [30]. Deste modo, partindo da equação 16 e temos que:

$$G_{0_{LL'}}^{jj'} = \langle \phi_L^j | G_0 | \phi_{L'}^{j'} \rangle (1 - \delta_{jj'}) \quad (25)$$

$$t_{n_{LL'}}^{jj'} = \langle \phi_L^j | t_n | \phi_{L'}^{j'} \rangle \delta_{nj} \delta_{nj'} \quad (26)$$

onde os estados $|\phi_L^j\rangle$ são os autoestados com momento angular L do átomo j. Assim, podemos reescrever a equação 16 como:

$$G = (1 + G_0 \sum_n t_n + G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_m t_m + \dots) G_0$$

$$G = (1 - G_0 \sum_n t_n)^{-1} G_0 \quad (27)$$

Desse modo, escrevemos a função de Green com todas as ordens de espalhamento múltiplo, com isso podemos utilizar a equação 17 e calcular a seção de choque de absorção para o problema. Porém, como veremos na próxima seção, essas matrizes podem ser muito grandes, o que implica num grande tempo computacional.

3.4 - Programas utilizados na análise de dados

Existem diversos programas disponíveis na internet para fazer a análise do sinal de XAFS. Utilizamos os programas do pacote Iffit/Horae para análise dos dados, e o programa FEFF para obter os parâmetros atômicos e de espalhamento utilizada na equação de EXAFS. Antes de explicar o que cada programa faz, mostraremos como são analisados os dados de XANES e EXAFS, e a importância da transformada de Fourier no estudo da região de EXAFS.

Na região de XANES, utilizamos a expressão para G apresentada na equação 27 para calcular a seção de choque. Portanto, na análise do espectro de XANES, estaremos interessados em simular diretamente o coeficiente de absorção e compará-lo com o sinal experimental. Outra abordagem para a análise dessa região é a comparação do espectro com amostras padrão a fim de identificar possíveis variações. Desse modo é possível obter informações qualitativas sobre estados de oxidação, simetrias locais, etc..

Na região de EXAFS, temos uma equação que descreve as oscilações observadas. Com o programa lfeffit, como será mostrado a seguir, extraímos as oscilações do sinal e ajustamos a equação teórica ao sinal experimental. Para isso, precisamos calcular os parâmetros atômicos e de espalhamento mostrados na seção 3.3.1. Com isso é possível extrair somente os parâmetros estruturais que estamos interessados.

Podemos reescrever a equação 21 como:

$$\chi = \sum_{\text{Caminhos}} A \sin(2kR_{\text{cam}} + \Psi) \quad (28)$$

Dessa forma, a equação de EXAFS pode ser descrita como uma soma de funções seno, cada qual com certa amplitude e fase. Com isso fica evidente o uso da transformada de Fourier (TF) para o estudo do sinal de EXAFS. Essa ferramenta transforma o $\chi(k)$ num sinal que depende da frequência, ou seja, num $\tilde{\chi}(R)$.

Na figura 3-16 podemos ver um exemplo de aplicação da TF no sinal de EXAFS. Os picos observados na TF estão relacionados a cada distância R dos diferentes caminhos de espalhamento. Assim, utilizando essa ferramenta, conseguimos escolher os caminhos que iremos ajustar através do uso de janelas de apodização.

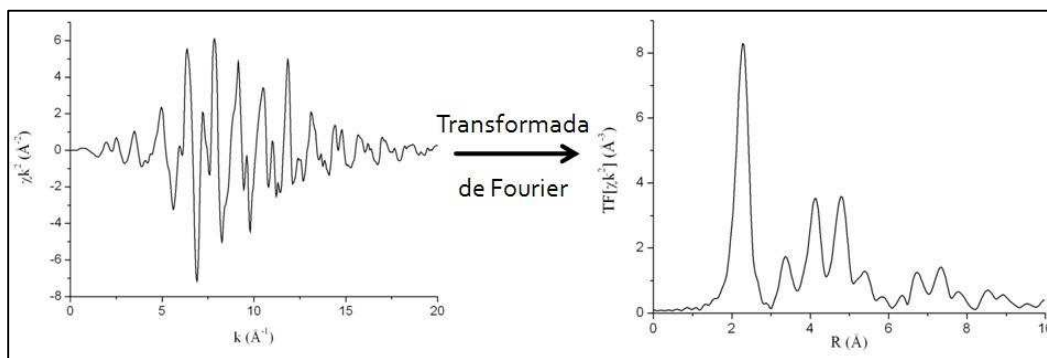


Figura 3-16: Exemplo de Transformada de Fourier do sinal de EXAFS.

3.4.1 - Programa FEFF

O programa FEFF é utilizado para fazer cálculos de XANES e EXAFS. Antes de explicar a metodologia utilizada nos cálculos, iremos explicar melhor como o potencial Muffin-Tin é construído.

Inicialmente, o potencial esférico de cada átomo é obtido utilizando a metodologia apresentada na primeira seção do apêndice 1. O maior problema da aproximação de Muffin-tin é a região entre os átomos onde o potencial é constante. Para minimizar o efeito dessa região, o programa FEFF utiliza o modelo de Mattheiss [29] para gerar uma sobreposição dos potenciais dos átomos. Para manter a simetria esférica do potencial, é realizada uma expansão do efeito do potencial vizinho na região de interesse em termos de harmônicos esféricos centrados no átomo de interesse, e retendo somente com o termo de $l=0$ que será o mais relevante e possui simetria esférica. Na figura abaixo é apresentado um exemplo de como os potenciais são sobrepostos.



Figura 3-17: Modelo de Mattheiss para o potencial Muffin-Tin.

Dada então uma condição inicial para o sistema, o loop auto-consistente se inicia. Esse mecanismo baseia-se no fato de que a densidade de estados do sistema pode ser escrita em termos de G como:

$$\rho = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G) \quad (29)$$

Portanto, calculando a densidade de estados desse modo, podemos comparar com a anterior. Se forem iguais, a densidade convergiu e o *loop* termina. Caso contrário, esse novo ρ é utilizado como *input* para um novo *loop*. Esse processo pode ser visualizado na figura 3-18.

Como mostrado anteriormente, no cálculo para a região de XANES, a saída do FEFF é a dependência da absorvância como função da energia. Para isso ele

calcula as matrizes descritas pelas equações 25 e 26. Na figura 3-19 o formato da matriz de G_0 pode ser visto. Podemos ver que o tamanho dessa matriz está relacionado ao número de átomos incluídos no cálculo e ao momento angular máximo utilizado.

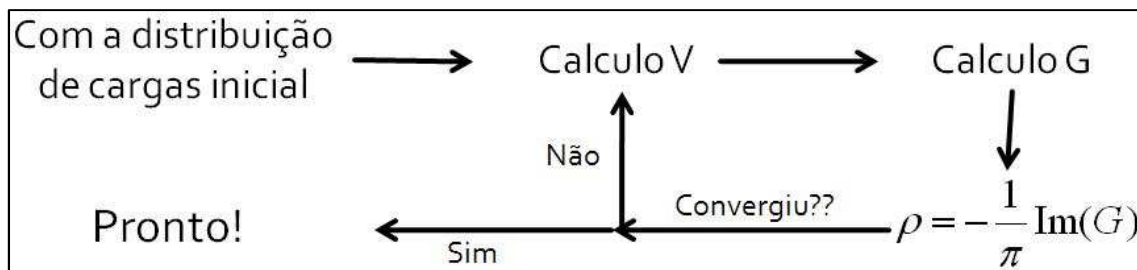


Figura 3-18: Processo utilizado no método de campo auto-consistente.

O número de átomos utilizados no *cluster* é determinado empiricamente. Calcula-se o sinal para diferentes raios e procura-se a convergência. Tipicamente, as tentativas são feitas com um raio de cerca de 10Å, já que esse é o típico livre caminho médio do elétron.

Já para o momento angular, utiliza-se a aproximação semi-clássica da barreira centrífuga. Desse modo:

$$L_{MAX} \approx kR_{MT} \quad (30)$$

onde R_{MT} é o raio do potencial esférico utilizado. Por exemplo, num cálculo convencional, a energia máxima do elétron é 40 eV, assim obtemos $k \approx 3\text{\AA}^{-1}$, como R_{MT} é tipicamente 1Å, obtemos $L_{MAX} = 3$.

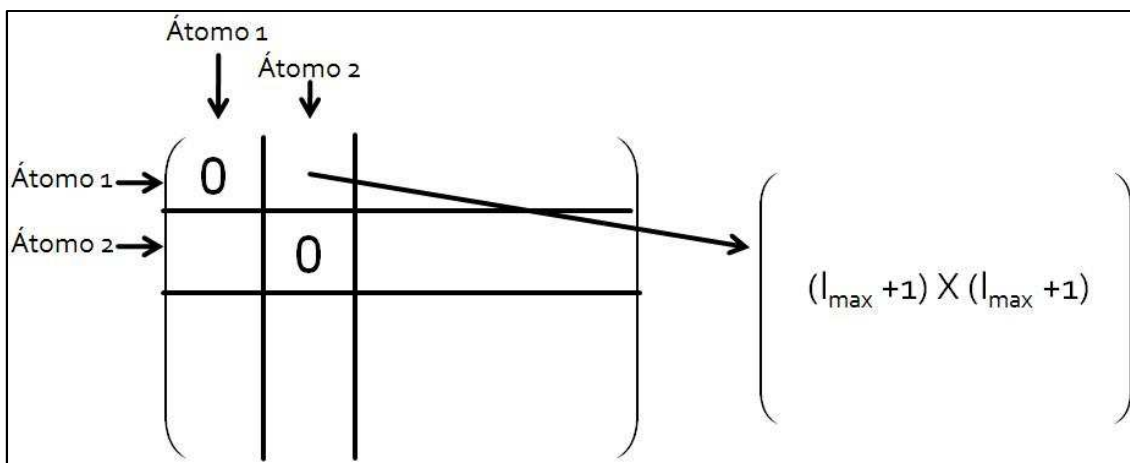


Figura 3-19: Representação da forma da matriz G_0 .

Na região de EXAFS, estamos interessados em obter os parâmetros f_{eff} , δ_1^c e λ que independem de variações pequenas da estrutura geométrica. Esses parâmetros são calculados pelo FEFF para cada caminho de espalhamento de acordo com a teoria apresentada nesse capítulo.

3.4.2 - IFEFFIT/HORAE

O nome IFEFFIT vem do inglês “*Iterative FEFF Fit*”, ou seja, esse programa foi desenvolvido com o intuito de utilizar os cálculos do FEFF para extrair parâmetros estruturais da região de EXAFS. Utiliza-se também esse programa para estudos comparativos da região de XANES.

Porém, o IFEFFIT é um programa que é acionado a partir da linha de comando. A fim de tornar o programa mais amigável ao usuário, foi criada uma interface gráfica para este programa chamada HORAE.

Esse pacote é composto essencialmente de quatro programas. O Athena que é utilizado na manipulação do espectro de XAFS medido para extrair as oscilações de EXAFS, o Artemis que realiza o ajuste do sinal teórico ao experimental, o Hephaestus que contém informações úteis sobre absorvância de materiais e suas características, e por fim o Atoms, o qual, a partir dos parâmetros cristalográficos, monta o arquivo de entrada para o FEFF. Vamos explicar melhor

aqui os procedimentos utilizados pelo Athena e Artemis para obtenção dos parâmetros estruturais.

3.4.3 - Programa Athena

O primeiro passo na utilização desse programa é carregar o espectro experimental bruto e normalizá-lo de modo a fazer com que o espectro de absorção independa dos parâmetros do fluxo de fótons antes e depois da amostra. Para tal, ajusta-se uma reta na região antes da borda e um polinômio de terceira ordem na região após a borda. Assim, subtraem-se do sinal essas duas funções e determina-se que o salto, i.e. a diferença entre os dois patamares como 1. Esse processo pode ser visualizado na figura 3-20.

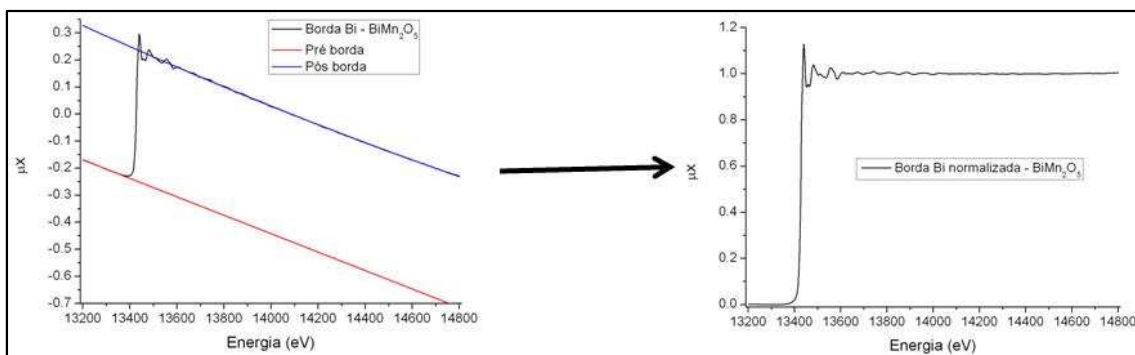


Figura 3-20: Exemplo de normalização da borda L3 do bismuto no BiMn_2O_5 .

Para o estudo da região de XANES, a análise é feita até esse ponto. Com os sinais normalizados é possível compará-los e determinar eventuais mudanças. Já na região de EXAFS, estamos interessados em obter o valor χ , definido como:

$$\chi \equiv \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (31)$$

onde μ_0 está relacionado à parte da seção de choque de absorção que corresponde à ejeção do fotoelétron, sem retroespalhamento pelos vizinhos.

Na determinação de μ_0 existem duas possíveis abordagens para isso. Podemos utilizar um μ_0 calculado teoricamente, o que não é muito conveniente, porque demandaria cálculos pesados, ou utilizar o próprio sinal experimental para calculá-lo, através de um algoritmo chamado Autobk implementado no Athena

[31]. Isso é feito considerando que o todo sinal abaixo de uma distancia chamada de R_{bkg} não possui informação estrutural. Como desejamos ficar somente com o sinal estrutural, queremos que essa parte seja a mais próxima possível de zero. Para isso, uma primeira tentativa para a equação do background é feita, então se extrai o χ e aplica-se a transformada de Fourier. Todo sinal abaixo de R_{bkg} é considerado background, assim, ajusta-se um polinômio interpolador tipo *spline*, que simula o comportamento de μ_0 nessa região. Os parâmetros desta spline são otimizados de forma a minimizar a magnitude da transformada de Fourier no espaço R, na região de frequências menores que R_{bkg} .

Esse método, apesar de ser eficiente, não é totalmente preciso para a determinação de valores absolutos de χ , pois se utiliza de uma fórmula um pouco diferente da 31:

$$\chi \approx \frac{\mu - \mu_0}{\Delta\mu_0(E_0)} \quad (32)$$

onde $\Delta\mu_0(E_0)$ é o tamanho do salto de absorção medido na borda. Em geral, essa aproximação leva a um pequeno aumento no fator de Debye-Waller, mas esse erro é usualmente menor que outros erros associados à medida. Na figura 3-21 pode-se ver um exemplo do sinal normalizado e o background, e o sinal χ extraído.

Assim, com o espectro χ obtido, queremos agora fazer o ajuste desse sinal. Isso é feito através do programa Artemis.

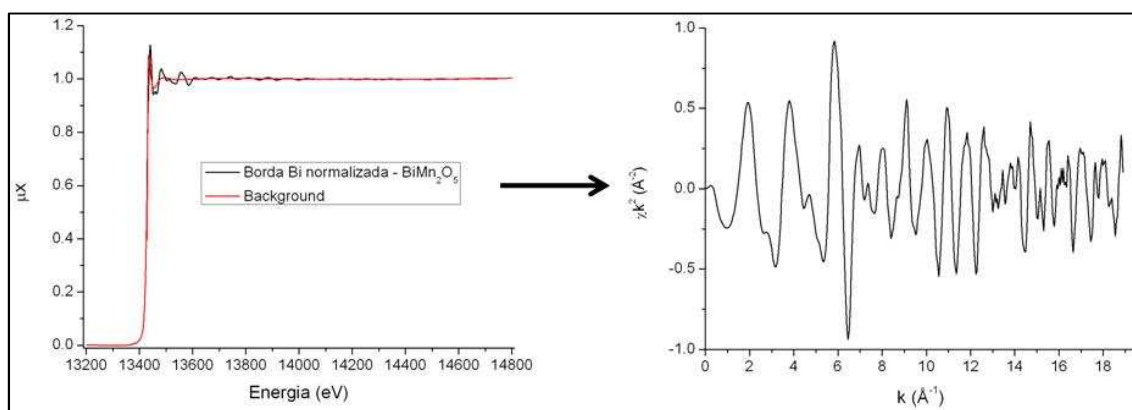


Figura 3-21: Exemplo de remoção de background da borda L3 do bismuto no BiMn₂O₅.

3.4.4 - Artemis

Nesse programa utilizamos duas entradas: o χ extraído, e os parâmetros atômicos e de espalhamento calculados com o programa FEFF.

O primeiro passo na análise é a determinação do intervalo nos espaços k e R que se deseja realizar o ajuste. Feito isso, determina-se os parâmetros estruturais a serem ajustados e realiza-se o ajuste.

O processo de *ajuste* utiliza o método de Levenberg-Marquardt [32] para minimizar a diferença entre o espectro calculado e o medido. Esse método é uma variação do método de Mínimos Quadrados não linear para o ajuste de curvas experimentais.

Se considerarmos uma curva experimental y_i e uma teórica $y(x_i, a)$ com N pontos, onde 'a' são os valores iniciais dos parâmetros a serem ajustados, calculamos primeiro o χ^2 de acordo com a tentativa inicial, reparem que este χ^2 não é o sinal de EXAFS.

$$\chi^2(a) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - y(x_i; a)}{\sigma_i} \right]^2 \quad (33)$$

A idéia é minimizar o χ^2 , ou seja, a diferença entre o espectro experimental e o modelo teórico. Para isso, basta resolvermos o seguinte sistema linear:

$$\sum_{l=1}^M \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (34)$$

onde:

$$\alpha_{kl} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left[\frac{\partial y(x_i; a)}{\partial a_k} \frac{\partial y(x_i; a)}{\partial a_l} - [y_i - y(x_i; a)] \frac{\partial^2 y(x_i; a)}{\partial a_l \partial a_k} \right] \quad (35)$$

$$\beta_k = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left[[y_i - y(x_i; a)] \frac{\partial y(x_i; a)}{\partial a_k} \right] \quad (36)$$

δa_l é o passo que cada parâmetro vai dar, e M é o número total de parâmetros. Até agora a temos a descrição do método de mínimos quadrados, a modificação para a técnica de Levenberg-Marquardt é a adição de um parâmetro que irá controlar a velocidade com que o método atinge o mínimo. Esta modificação é mostrada na equação abaixo. Quanto maior λ , maior será o passo dado pelos

parâmetros. Assim, se estamos longe do mínimo, procuramos dar um passo maior.

$$\alpha_{jj} = \alpha_{jj}(1 + \lambda) \quad (37)$$

Assim, após resolver o sistema dado por 37, fazemos a verificação:

- Se $\chi^2(a + \delta a) \geq \chi^2(a)$ então aumentamos λ num fator 10 e voltamos ao início da rotina;
- Se $\chi^2(a + \delta a) < \chi^2(a)$, então diminuirmos λ num fator 10, atualizamos os valores dos parâmetros ($a = a + \delta a$) e voltamos ao início da rotina.

A rotina termina quando ou $\chi^2(a + \delta a)$ ou δa não variam mais de uma interação para outra.

. Deste modo, os parâmetros estruturais que foram escolhidos no começo do processo são ajustados.

4 - Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentaremos os resultados do estudo da estrutura local de duas famílias de materiais multiferróicos utilizando a técnica XAFS.

Para facilitar a discussão dos resultados, apresentaremos separadamente os resultados para cada uma das famílias. Primeiramente, discutiremos a família RMn_2O_5 e, posteriormente, a família $\text{BiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. A primeira seção foi ainda dividida em duas partes. Na primeira, mostraremos os resultados da borda K do manganês para todos os compostos, e na segunda será apresentada a borda L3 do íon R de cada composto estudado.

4.1 - Família RMn_2O_5

4.1.1 - Borda K do Manganês

Antes de apresentar os resultados dessa seção, gostaríamos de ressaltar que no composto PrMn_2O_5 não foi possível medir a borda K do manganês (6539 eV) já que esta é muito próxima a borda L2 do praseodímio (6440 eV). Para separar os sinais seria necessário utilizar variações do *setup* experimental tradicional de XAFS, que não estão implementadas nas linhas XAFS do LNLS.

Nas figuras 4-1 a 4-3 são apresentados os espectros de XANES da borda K do manganês em função da temperatura dos compostos estudados.

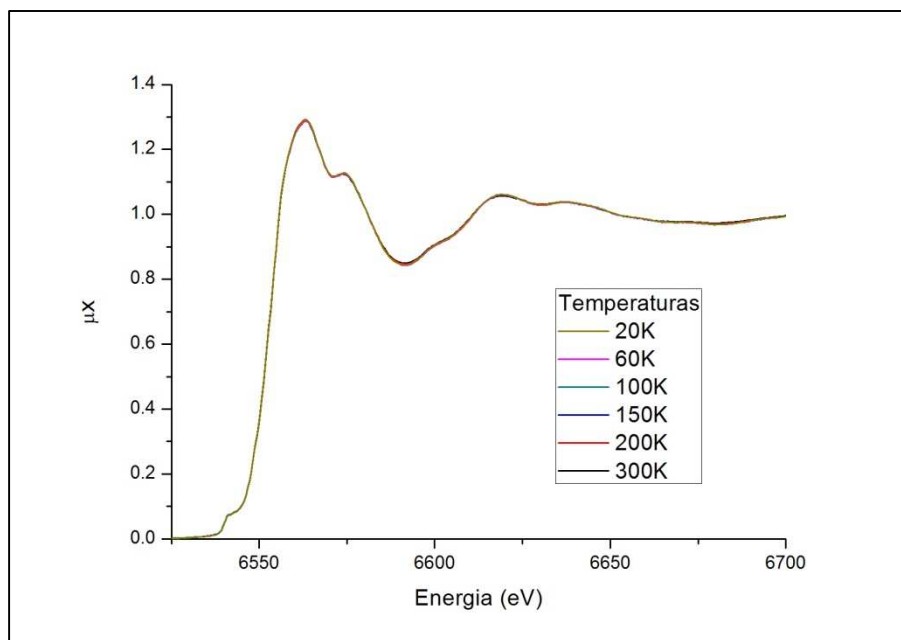


Figura 4-1: Espectro de XANES da borda K do manganês no composto BiMn₂O₅ em função da temperatura.

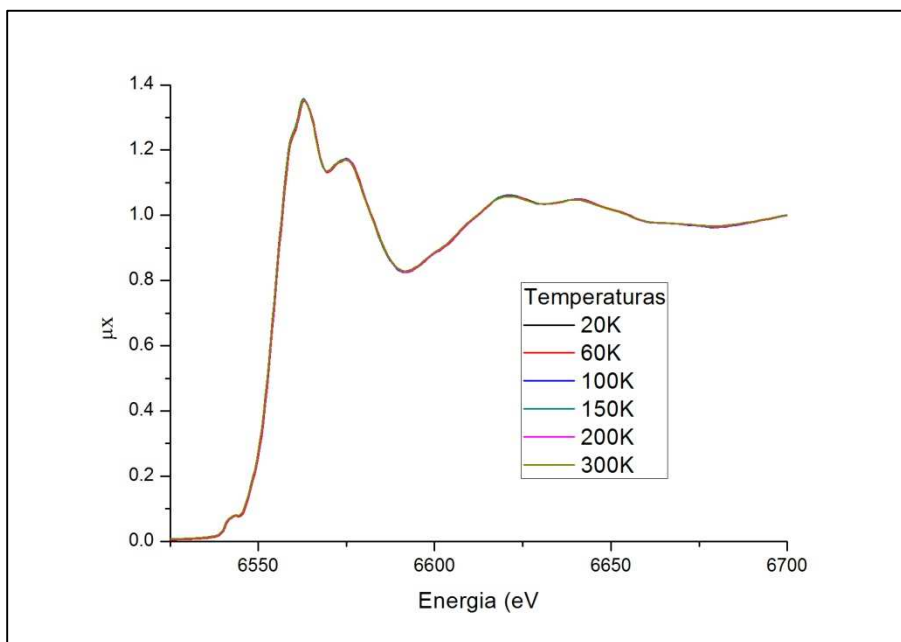


Figura 4-2: Espectro de XANES da borda K do manganês no composto TbMn₂O₅ em função da temperatura.

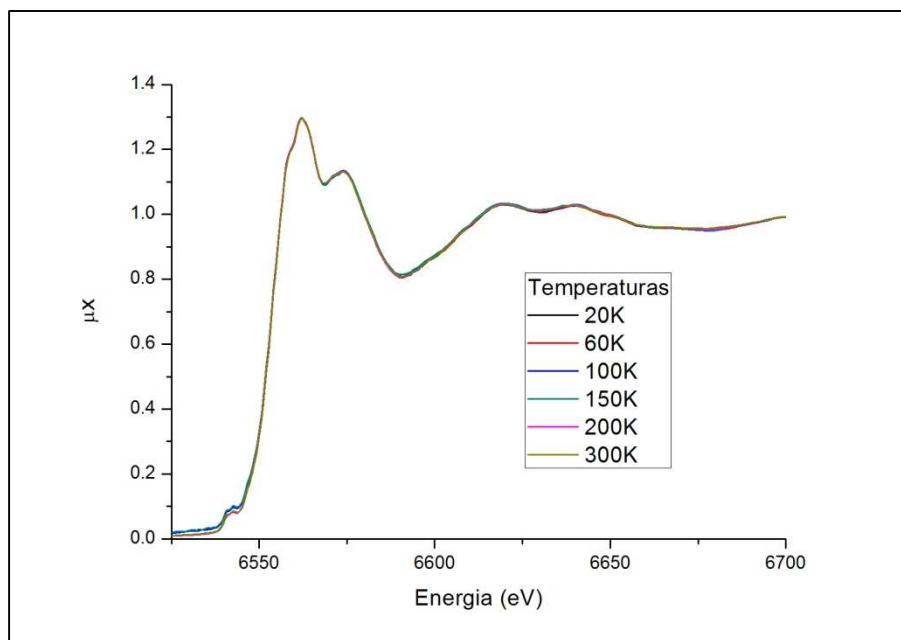


Figura 4-3: Espectro de XANES da borda K do manganês no composto GdMn_2O_5 em função da temperatura.

Como pode ser observado não há variações significativas na borda de absorção com a temperatura. De acordo com a regra de seleção dipolar, o estado final do elétron ejetado no processo de absorção na borda K deve possuir simetria p (vide Apêndice A desta dissertação). Deste modo, o resultado obtido por XANES indica que possíveis distorções na estrutura eletrônica nesse material devem ser muito pequenas ou silenciosas aos estados de simetria p.

Na figura 4-4 é apresentado o espectro de EXAFS dos três compostos. Todos são visivelmente semelhantes, especialmente nos compostos de Gd e Tb, refletindo a similaridade da estrutura local em torno do manganês nestes compostos.

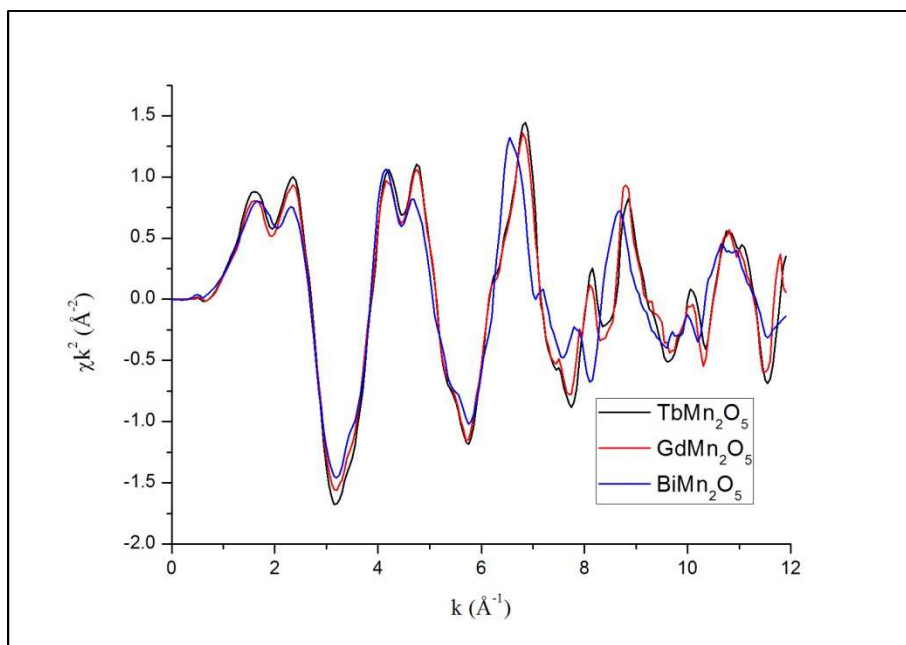


Figura 4-4: Espectro de EXAFS na borda K do manganês a 20K dos três materiais medidos.

Nas figuras 4-5 a 4-7, apresentamos o comportamento da TF do espectro de EXAFS em função da temperatura para os três compostos estudados. A intensidade do sinal da primeira camada apresenta uma pequena variação, indicando uma pequena dependência da desordem térmica com a temperatura.

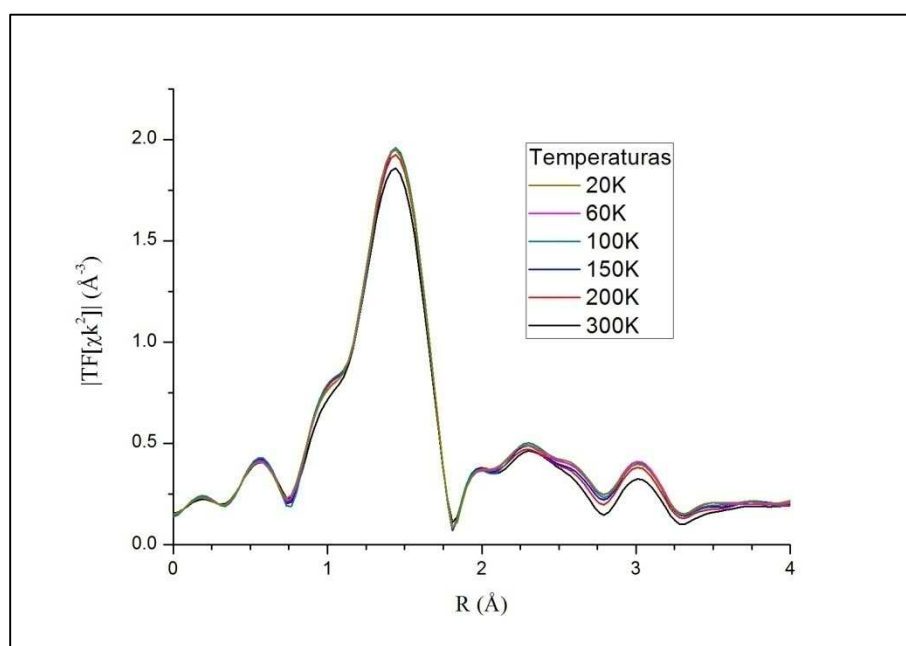


Figura 4-5: TF do espectro de EXAFS na borda K do Mn no BiMn₂O₅.

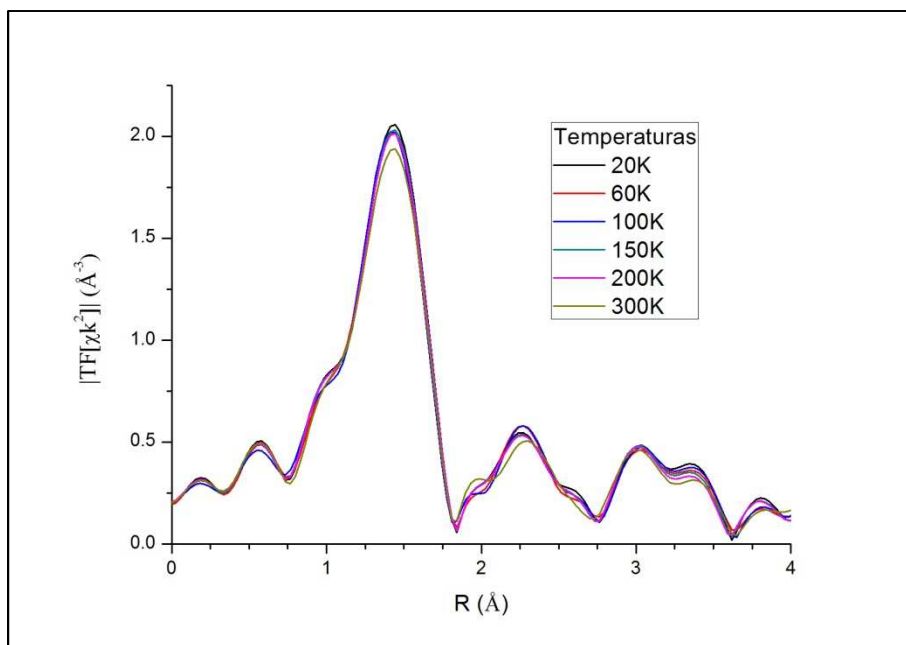


Figura 4-6: TF do espectro de EXAFS na borda K do Mn no GdMn_2O_5 .

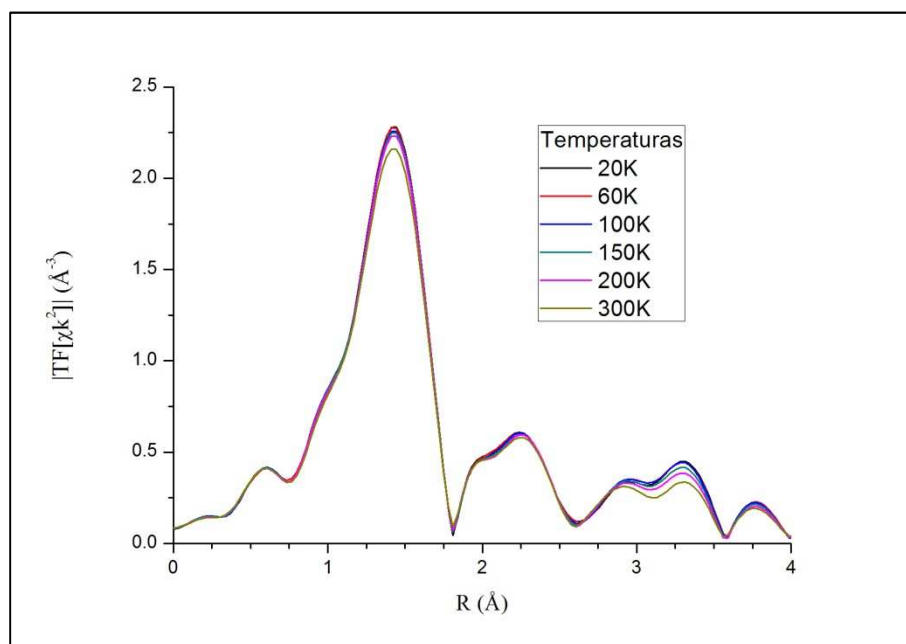


Figura 4-7: TF do espectro de EXAFS na borda K do Mn no TbMn_2O_5 .

Para a análise destes dados, partimos das informações cristalográficas das referências [9,10,12] para realizar o ajuste da primeira camada de coordenação do sinal de EXAFS, seguindo o procedimento discutido no capítulo anterior. O

manganês situa-se em dois sítios diferentes na estrutura RMn_2O_5 . Desse modo, ao medirmos a borda do Mn estamos sondando as duas vizinhanças ao mesmo tempo. Esse fato, acrescido à baixa simetria estrutural desses compostos nos impossibilitou de realizar o ajuste de camadas superiores a primeira devido ao grande número de caminhos de espalhamento múltiplo que contribuem para o sinal de EXAFS acima de $R=1.8 \text{ \AA}$ nestes compostos. Assim, limitamos o intervalo de ajuste a região $1-2 \text{ \AA}$, devido ao baixo número de pontos independentes. O critério de Nyquist [33] limita o número de parâmetros do ajuste a um valor máximo de 4 parâmetros.

Dessa forma, para minimizar o número de parâmetros do ajuste, utilizamos um vínculo geométrico onde a variação de todas as distâncias Mn-O em relação à cristalografia foi a mesma (δR). Além disso, também impusemos que o fator de Debye Waller seria igual para todos os caminhos. Tais vínculos são razoáveis e necessários devido à grande sobreposição dos caminhos de espalhamento que contribuem para a primeira camada de coordenação do Mn. Esta sobreposição não nos permite extrair parâmetros estruturais independentes para todos os caminhos. Apesar da simplicidade desta abordagem, foi possível extrair informações relevantes sobre a estrutura local em torno do Mn. As figuras 4-8 a 4-10 mostram exemplos da qualidade dos ajustes.

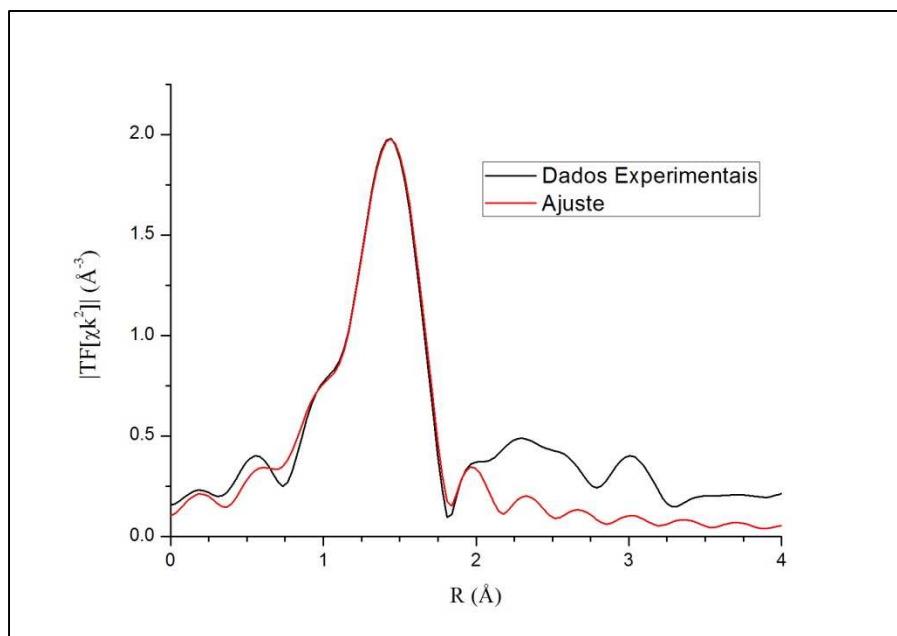


Figura 4-8: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS na borda K do manganês no composto BiMn_2O_5 a 100K e seu ajuste.

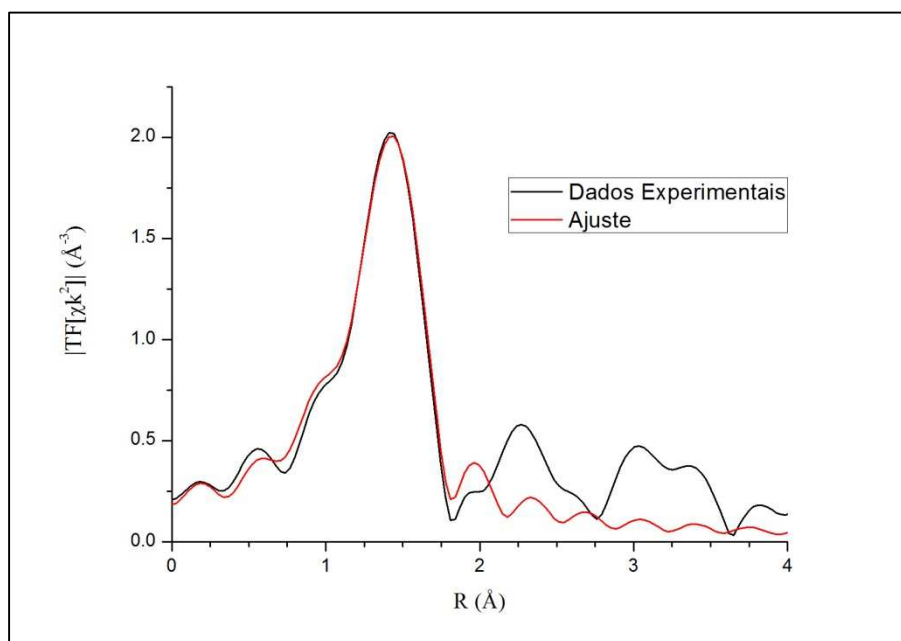


Figura 4-9: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS na borda K do manganês no composto GdMn_2O_5 a 100K e seu ajuste.

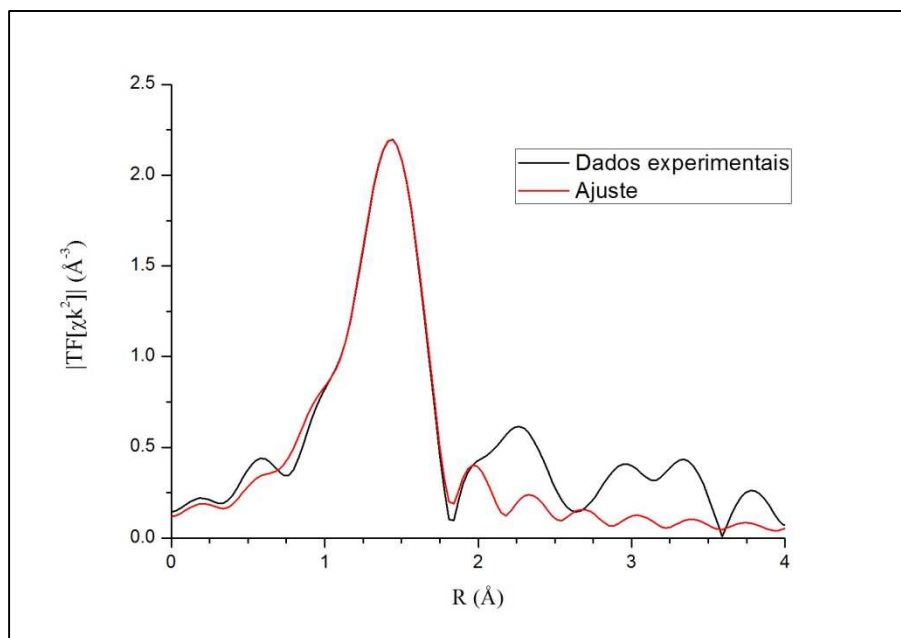


Figura 4-10: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS na borda K do manganês no composto TbMn_2O_5 a 100K e seu ajuste.

As figuras 4-11 a 4-13 apresentam a dependência da variação das distâncias interatômicas Mn-O (δR) com a temperatura. Como pode ser observado, a dependência de δR com a temperatura é muito pequena, dentro da barra de erro.

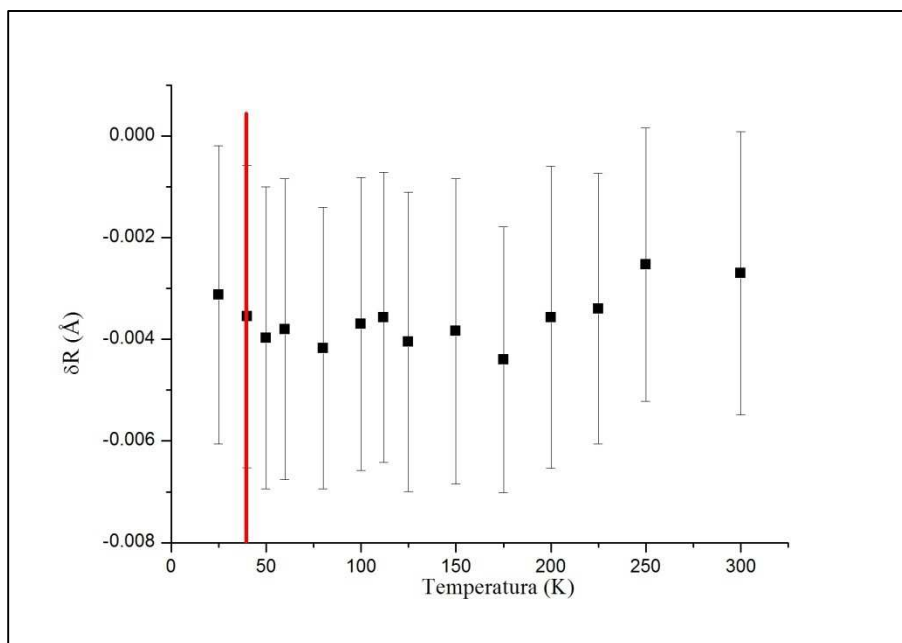


Figura 4-11: Dependência da variação das distâncias em função da temperatura para a ligação Mn-O no BiMn_2O_5 . A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

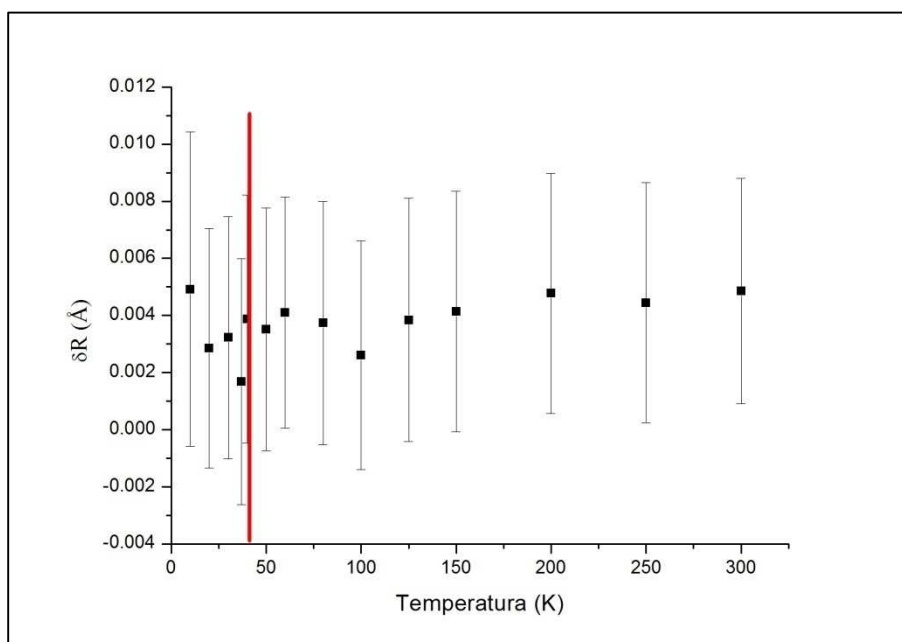


Figura 4-12: Dependência da variação das distâncias em função da temperatura para a ligação Mn-O no GdMn_2O_5 . A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

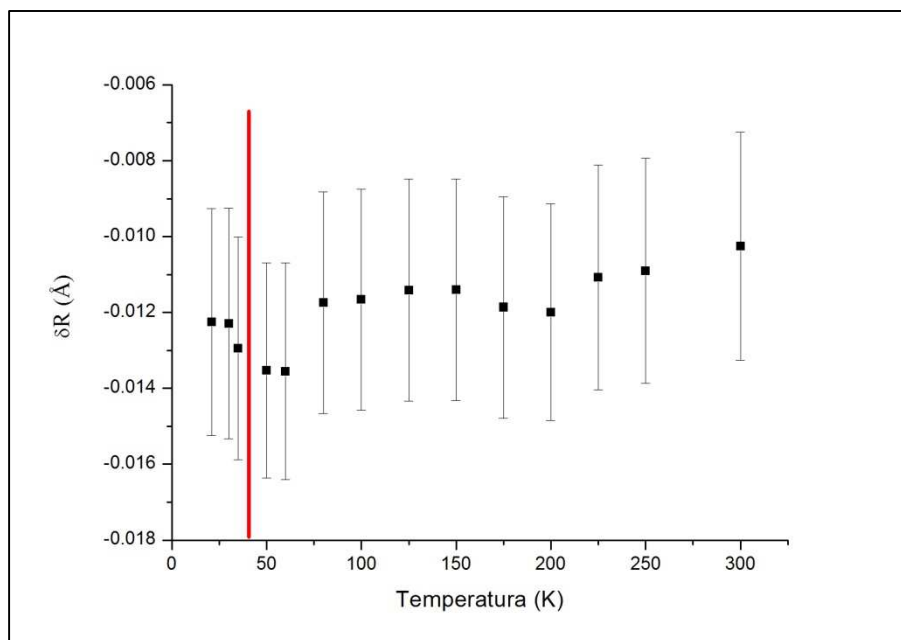


Figura 4-13: Dependência da variação das distâncias em função da temperatura para a ligação Mn-O no TbMn_2O_5 . A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).

Na tabela 4-1 mostramos a comparação entre as distâncias cristalográficas e as medidas por EXAFS, a nomenclatura utilizada equivale à cristalográfica utilizada na literatura. Em todos os casos as variações das distâncias estão dentro da barra de erro das medidas.

Tabela 4-1: Distâncias medidas por EXAFS comparadas a resultados de difração retirados da literatura.

	GdMn_2O_5 (Å) (300K)		TbMn_2O_5 (Å) (300K)		BiMn_2O_5 (Å) (100K)	
	EXAFS	Literatura [11]	EXAFS	Literatura [9]	EXAFS	Literatura [10]
Mn1-O3	1.844 (4)	1.839 (8)	1.837 (6)	1.847 (6)	1.875 (5)	1.872 (4)
Mn1-O4	1.890 (4)	1.885 (7)	1.902 (6)	1.912 (3)	1.926 (5)	1.923 (4)
Mn1-O2	1.926 (4)	1.921 (8)	1.944 (6)	1.954 (6)	1.964 (5)	1.961 (4)
Mn2-O4	1.909 (4)	1.904 (8)	1.881 (6)	1.891 (5)	1.919 (5)	1.916 (4)
Mn2-O1	1.937 (4)	1.932 (8)	1.917 (6)	1.927 (5)	1.900 (5)	1.897 (4)
Mn2-O3	2.090 (4)	2.085 (12)	2.011 (6)	2.021 (5)	2.089 (5)	2.086 (6)

A dependência do fator de Debye Waller da ligação Mn-O com a temperatura para cada um dos compostos pode ser observado nas figuras 4-14 a 4-16.

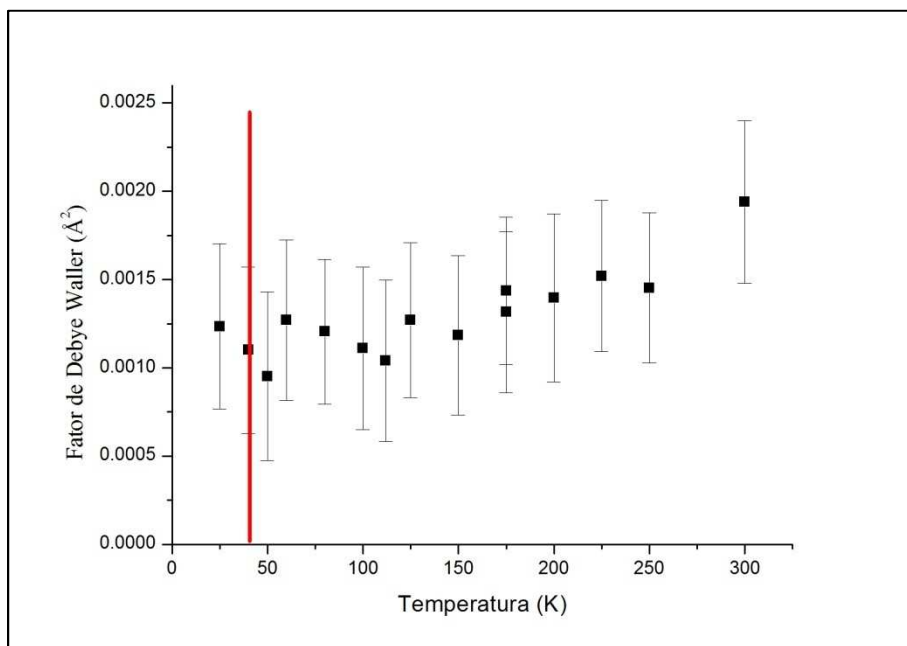


Figura 4-14: Dependência do fator de Debye Waller da ligação Mn-O do BiMn_2O_5 com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

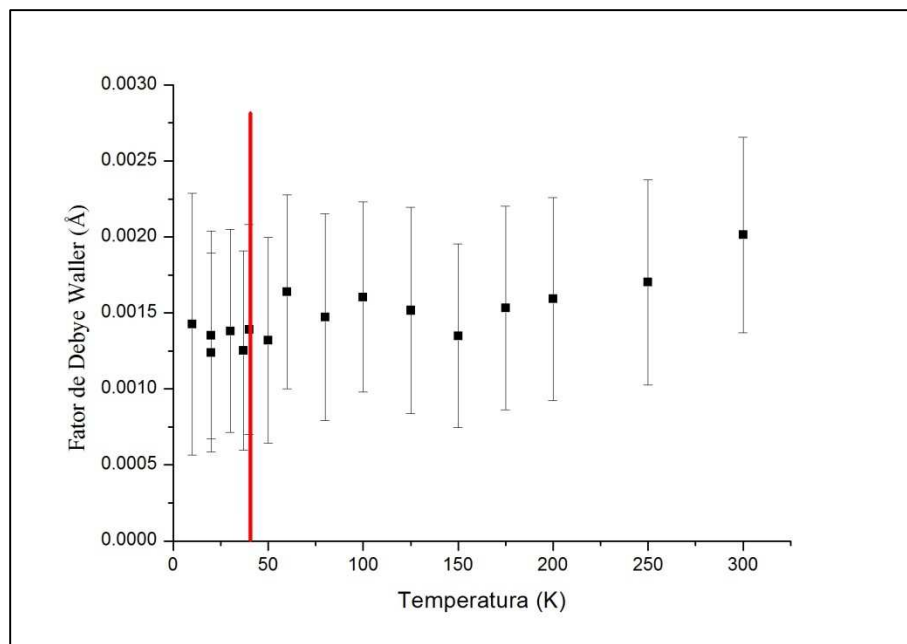


Figura 4-15: Dependência do fator de Debye Waller da ligação Mn-O do GdMn_2O_5 com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

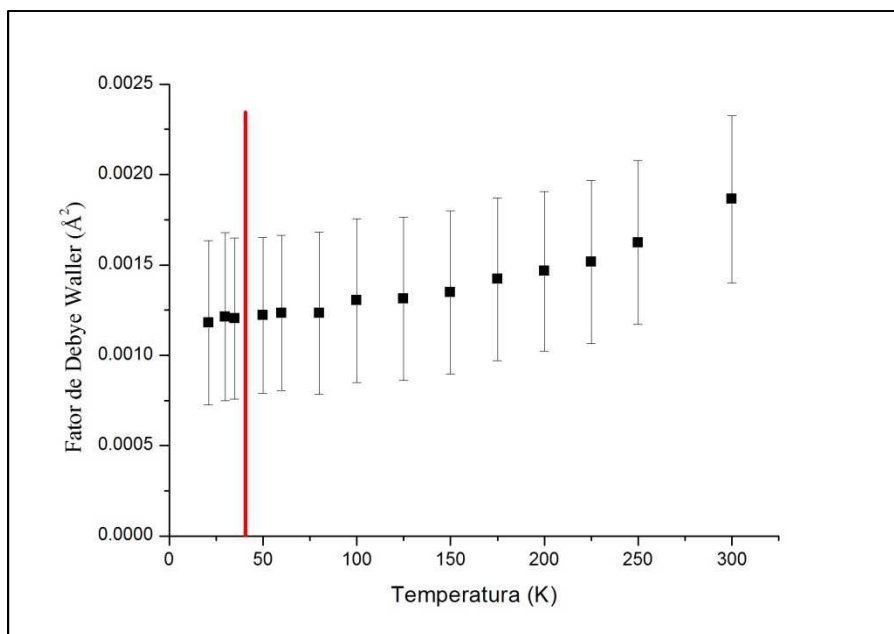


Figura 4-16: Dependência do fator de Debye Waller da ligação Mn-O do TbMn_2O_5 com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40\text{K}$).

Como esperado, a desordem da ligação Mn-O é muito pequena, da ordem de $0.001 \text{ \AA}^2$ para as temperaturas mais baixas. Além disso, assim como verificado em relação nos δR 's, a dependência do fator de Debye Waller com a temperatura é muito pequena.

Em resumo, com a análise da borda do Mn nos compostos da família RMn_2O_5 foi possível acompanhar o comportamento da ligação Mn-O com a temperatura. Como foi apresentado, essa ligação possui uma desordem muito pequena que varia pouco com a temperatura. Esses resultados nos levam a crer que os poliedros de Mn-O são rígidos. Resultados e conclusões análogas foram obtidos para o composto TbMn_2O_5 obtido por outro método de preparação e utilizando uma abordagem de análise de dados diferente da que utilizamos [20].

4.1.2 - Borda L3 dos íons R

Antes de apresentarmos os dados da borda L3 dos íons R iremos descrever a nomenclatura dada aos átomos vizinhos.

Na figura 4-17 podemos ver uma célula unitária típica da família em questão. Destacamos em preto os átomos de oxigênio que pertence à primeira camada de coordenação e os identificamos com a nomenclatura que será utilizada. Para os átomos de oxigênio, a nomenclatura será: OXY, onde X corresponde ao sítio cristalográfico do átomo e Y é utilizado caso existam dois caminhos Bi-O diferentes cujos oxigênios pertencem ao mesmo sítio, o menor valor de Y é atribuído a menor distância. Dessa forma, na primeira camada de coordenação do bismuto existem dois O41, dois O42, um O21, um O22 e dois O1, reparem que por não existir dois caminhos Bi-O1 diferentes não utilizamos o termo Y da nomenclatura adotada.

Existem somente dois caminhos Bi-Mn relevantes para a análise. Os átomos de manganês relacionados a estes estão marcados em amarelo na figura 4-17. Esses átomos estão em sítios diferentes, logo utilizaremos Mn1 quando nos referirmos ao manganês no octaedro e Mn2 quando tratarmos do manganês na pirâmide.

Finalmente, para as distâncias Bi-Bi, utilizaremos a nomenclatura BiY, onde o Y é adotado como feito para os oxigênios.

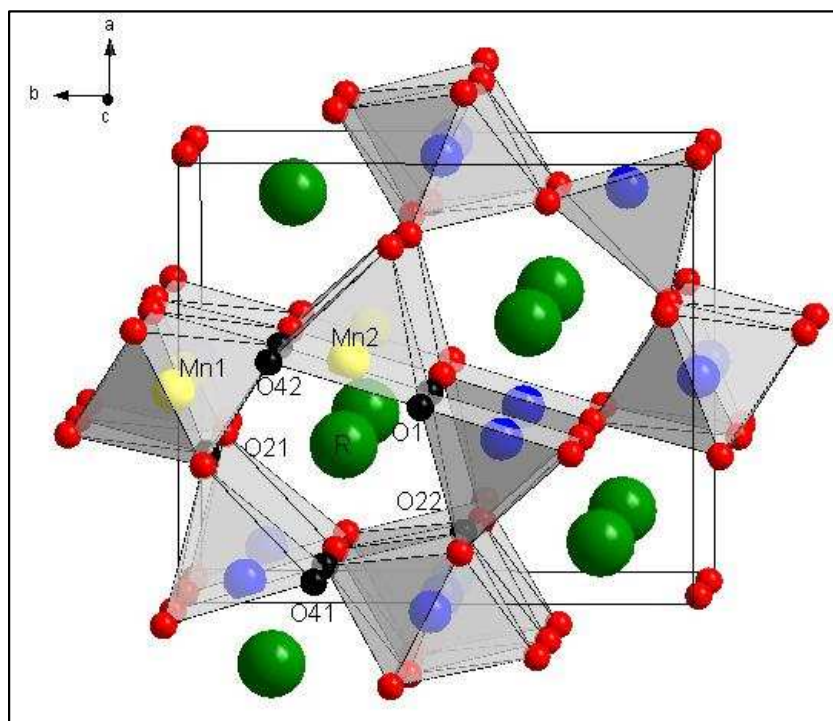


Figura 4-17: Ilustração da célula unitária dos compostos da família RMn_2O_5 .

4.1.2.1 - R = Bismuto

A dependência com a temperatura do espectro XANES da borda do bismuto é apresentada na figura 4-18.

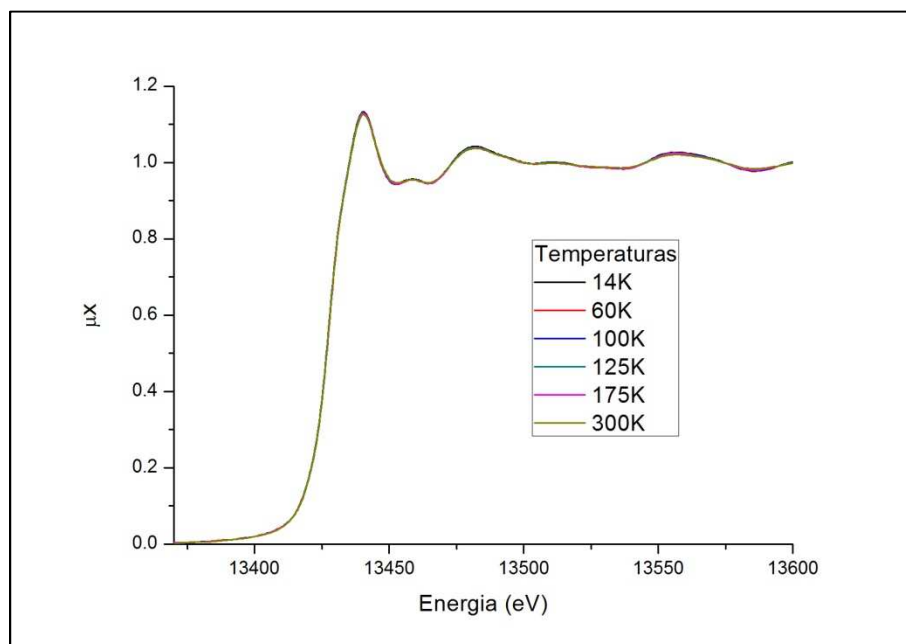


Figura 4-18: Espectro de XANES da borda L3 do bismuto em função da temperatura.

Como pode ser observado, não foram verificadas modificações significativas em toda a região de temperaturas medidas. Isso novamente indica que não há alterações significativas na estrutura eletrônica do bismuto.

O espectro de EXAFS obtido a 100K pode ser observado na figura 4-19. Utilizamos uma janela de Hanning no intervalo 3.4-13.03 $\text{\AA}^{-1}$ para realizar a transformada de Fourier.

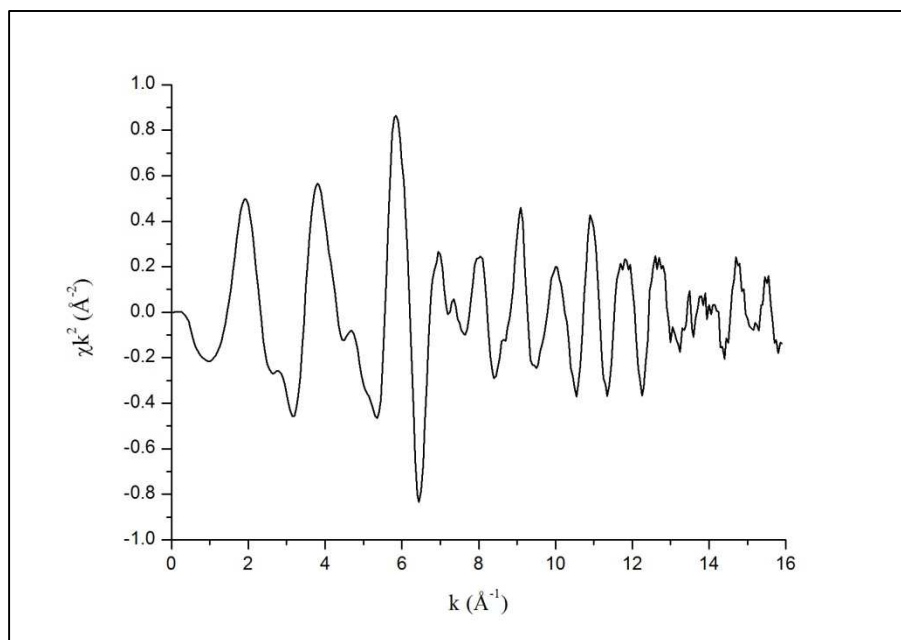


Figura 4-19: Espectros de EXAFS da borda L3 do bismuto em função da temperatura.

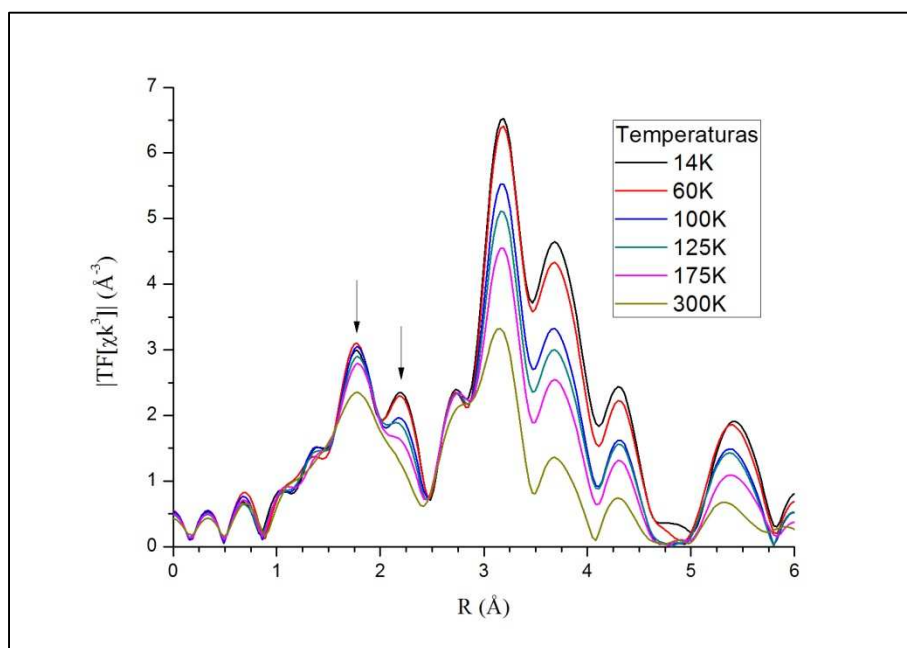


Figura 4-20: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS da borda L3 do bismuto em função da temperatura

Na figura 4-20 apresentamos a dependência da TF do espectro de EXAFS com a temperatura. Os dois primeiros picos da TF (marcados com setas) são

relacionados a ligações Bi-O que chamaremos de primeira camada de coordenação. Não há nenhuma descontinuidade no sinal em torno da temperatura de transição multiferrórica (~40K) que possa ser atribuída à mesma. Além disso, da segunda camada em diante, observamos um comportamento normal da TF com a temperatura: à medida que a temperatura aumenta, o fator de Debye Waller aumenta e a amplitude do sinal diminui. Já na primeira camada algo um pouco diferente acontece. Apesar de serem todas ligações Bi-O, o primeiro pico diminui de modo muito mais lento do que o segundo, indicando alguma anomalia na distribuição Bi-O.

Outra comparação qualitativa importante a ser feita é do sinal experimental com uma simulação realizada utilizando o FEFF, baseada na estrutura cristalográfica obtida por difração de raios-X [10]. Ao finalizar a simulação, o FEFF cria um arquivo “chi.dat” onde há o sinal de EXAFS calculado sem o acréscimo de nenhum fator de Debye Waller. Tal comparação pode ser observada na figura 4-21. Multiplicamos o sinal por um termo $e^{-2\sigma^2 k^2}$ com $\sigma^2 = 0.0025 \text{ \AA}^2$ para simular o efeito do FDW no espectro teórico de modo a fazer com que a segunda camada de coordenação de ambos os espectros ficassem semelhantes. O que pode ser observado é que a segunda e terceiras camadas são bem semelhantes mas a primeira não. Aparentemente, o FDW na primeira camada é maior já que o sinal calculado ainda é mais intenso que o medido.

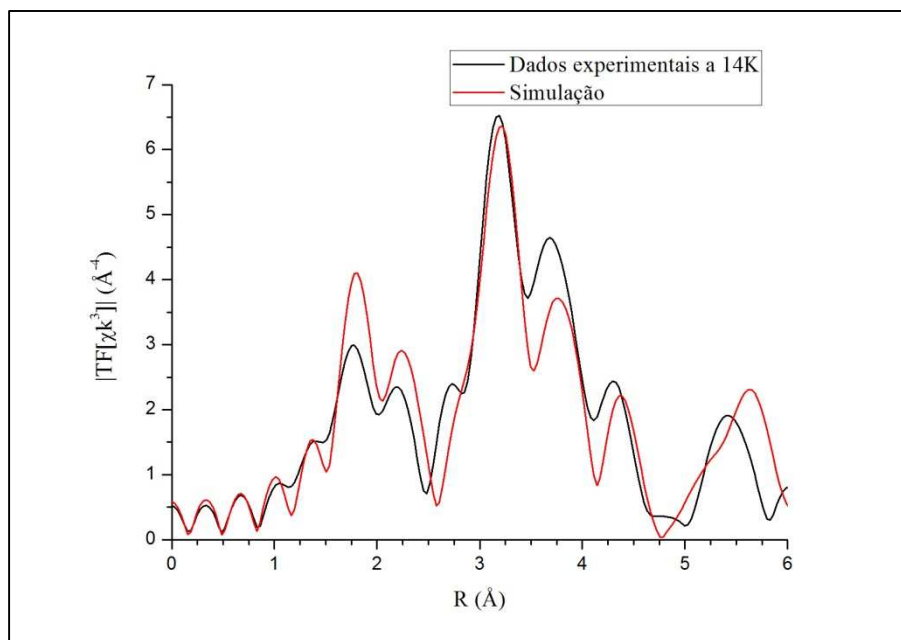


Figura 4-21: Comparação do sinal experimental a 20K com o calculado pelo FEFF com um fator de Debye Waller de 0.0025.

Utilizamos então uma janela de Hanning de 1.4 - 4.7 Å para ajustar o sinal de EXAFS da borda do bismuto. Os caminhos de espalhamento Bi-Mn não estão confinados a segunda camada de coordenação, eles também contribuem para o sinal visto na primeira camada. Com isso, não foi possível ajustar somente a primeira camada de coordenação. Devido à baixa simetria da estrutura desse composto, neste intervalo foi necessário incluir 43 caminhos de espalhamento no ajuste. Como ficamos com 20 parâmetros independentes, foi necessário vincular os parâmetros de diversos caminhos com distâncias semelhantes a fim de extrair os parâmetros estruturais. Tais vínculos foram feitos de modo a isolar o comportamento dos caminhos de espalhamento simples que mais nos interessam. Porém devemos ter em mente que, com exceção dos parâmetros dos caminhos Bi-O, devido à complexidade da estrutura, a partir da 2.5 Å existem diversos caminhos de espalhamento múltiplo sobrepostos aos de espalhamento simples. Portanto os parâmetros utilizados possuem contribuições desses que podem influenciar no valor medido.

Na primeira camada de coordenação existem cinco caminhos diferentes de Bi-O. Um bom ajuste só foi obtido utilizando três parâmetros de variação de distâncias diferentes e dois FDW., o que foi implementado de acordo com a tabela 4-2 abaixo.

Tabela 4-2: Parâmetros utilizados nos caminhos Bi-O da primeira camada de coordenação.

	Distância	Fator de Debye Waller
Bi-O41	$R_{\text{crist}} - \text{drO4}$	ss_O1
Bi-O21	$R_{\text{crist}} + \text{drO2}$	ss_O1
Bi-O22	$R_{\text{crist}} - \text{drO2}$	ss_O1
Bi-O1	$R_{\text{crist}} + \text{drO1}$	ss_O2
Bi-O42	$R_{\text{crist}} + \text{drO4}$	ss_O2

A fim de facilitar a compreensão dos vínculos impostos, na figura 4-22 mostramos novamente a estrutura do BiMn_2O_5 .

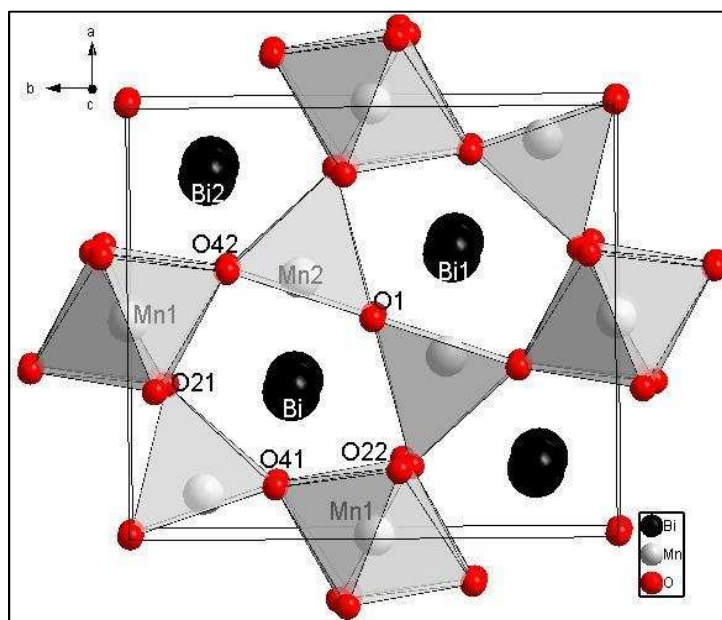


Figura 4-22: Estrutura do BiMn_2O_5 obtida por difração de raios X [10].

É importante destacar que utilizamos uma mesma variação, drO4 , para os caminhos Bi-O41 e Bi-O42. Esses dois oxigênios estão no mesmo sítio

cristalográfico, mas representam dois caminhos de espalhamento diferentes. Porém, a informação cristalográfica indica que distância Bi2-O42 é a mesma que Bi-O41. Desse modo, no plano ab o ângulo da junção Bi-O42-Bi2 é de 161.4° (próximo de 180°). Assim, assumimos que qualquer variação na distância da ligação Bi-O41 será aproximadamente a mesma variação no sentido contrário da ligação Bi-O42.

Esse mesmo argumento foi utilizado ao fixar os caminhos Bi-O21 e Bi-O22 com a mesma variação Δr_{O2} . Podemos ver que a distância Bi-O22 é a mesma que Bi3-O21, e o ângulo Bi-O22-Bi3 é 143.09° , com isso impusemos também variações iguais mas com sentidos contrários para esses dois caminhos.

Já no caso do FDW o vínculo foi feito empiricamente. A única combinação testada que gerou um bom ajuste em todas as temperaturas foi deixar as ligações Bi-O41, Bi-O21 e Bi-O22 com um FDW, e as ligações Bi-O1 e Bi-O42 com outro. Essa associação é razoável já que, como vimos qualitativamente, o segundo pico da primeira camada, onde as ligações Bi-O1 e Bi-O42 são mais relevantes, diminui de intensidade de modo mais rápido do que o primeiro pico.

As variações de distância e a distância total medidas por EXAFS em função da temperatura podem ser observadas nas figuras 4-22 e 4-23.

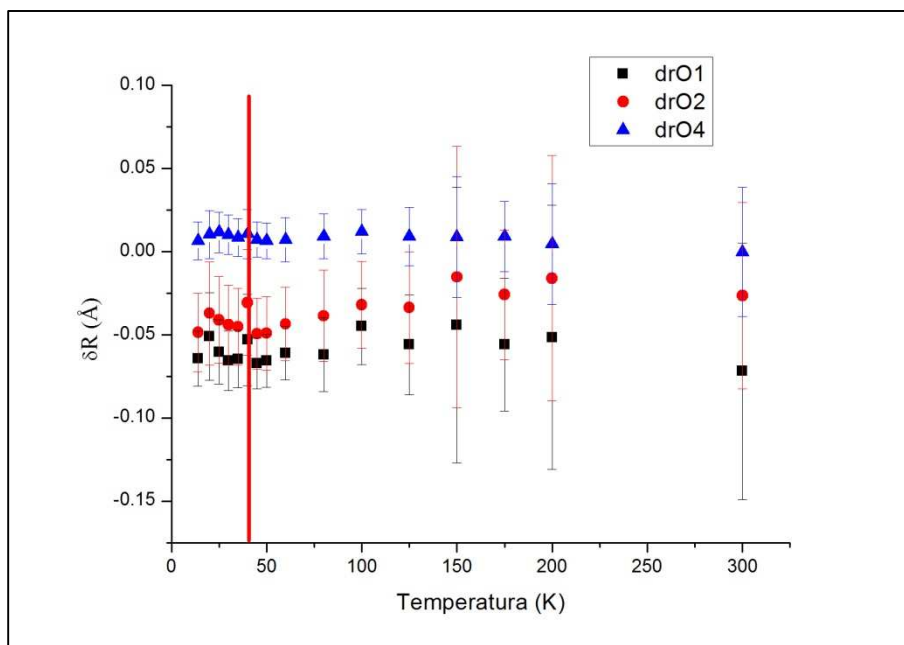


Figura 4-23: Variação dos parâmetros δR em função temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40K$).

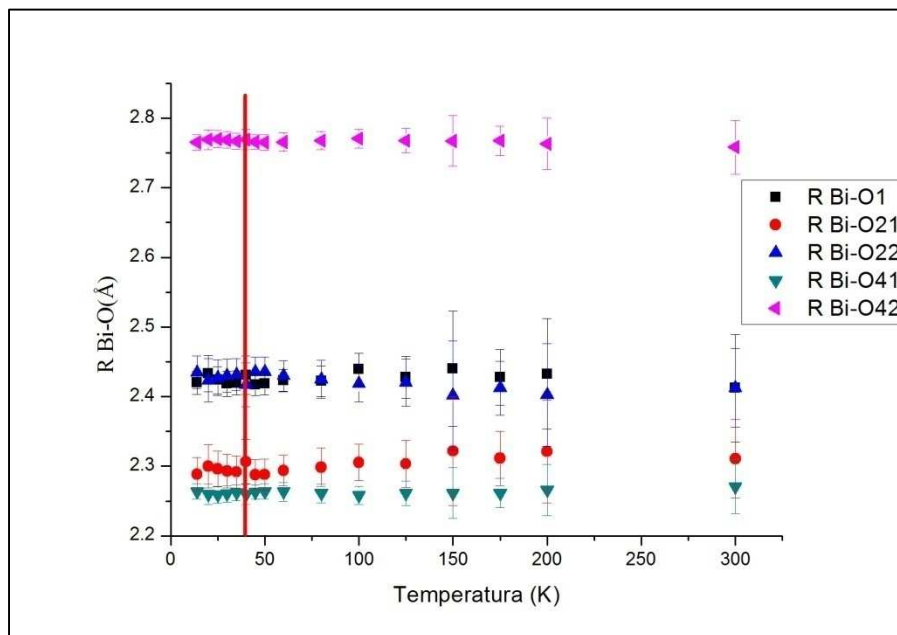


Figura 4-24: Variação da distância total medida em função da temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica ($\sim 40K$).

Como pode ser visto, o uso de muitos parâmetros na primeira camada de coordenação fez com que as barras de erro sejam relativamente grandes devido à correlação entre os parâmetros.

Na tabela 4-3 comparamos os resultados de EXAFS com o obtido da literatura [10]. Devido à dificuldade e complexidade do ajuste, acreditamos que essa variação seja muito pequena e não represente uma distorção na estrutura medida por difração [10].

Tabela 4-3: Distâncias Bi-O medidas por EXAFS comparadas a resultados de difração da literatura [10].

	EXAFS (100K) (Å)	Literatura (100K) (Å)
Bi-O41	2.261 (10)	2.270 (4)
Bi-O21	2.298 (26)	2.337 (5)
Bi-O22	2.425 (26)	2.386 (5)
Bi-O1	2.424 (23)	2.484 (4)
Bi-O42	2.768 (10)	2.759 (4)

O comportamento do fator de Debye Waller medido para as ligações Bi-O pode ser observado na figura 4-25. Conforme esperado, existem dois comportamentos distintos. Comparando esses resultados com a estrutura vista na figura 4-22 percebemos que há uma maior desordem relacionada aos oxigênios da base da pirâmide do que aos demais.

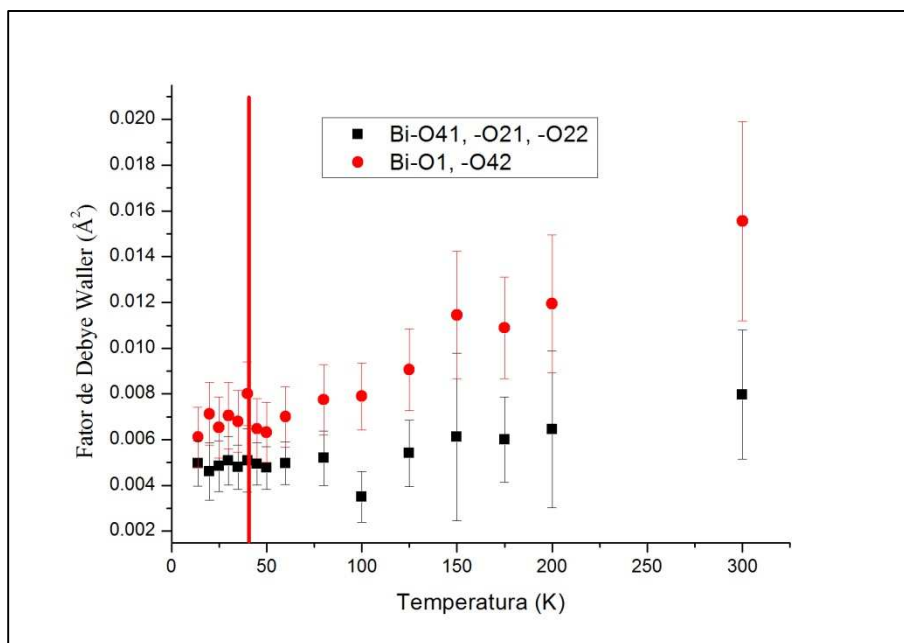


Figura 4-25: Comportamento do fator de Debye Waller das distâncias Bi-O com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

Nas figuras 4-25 e 4-26, observamos o comportamento distância total medida e do fator de Debye Waller para os caminhos Bi-Mn em função da temperatura.

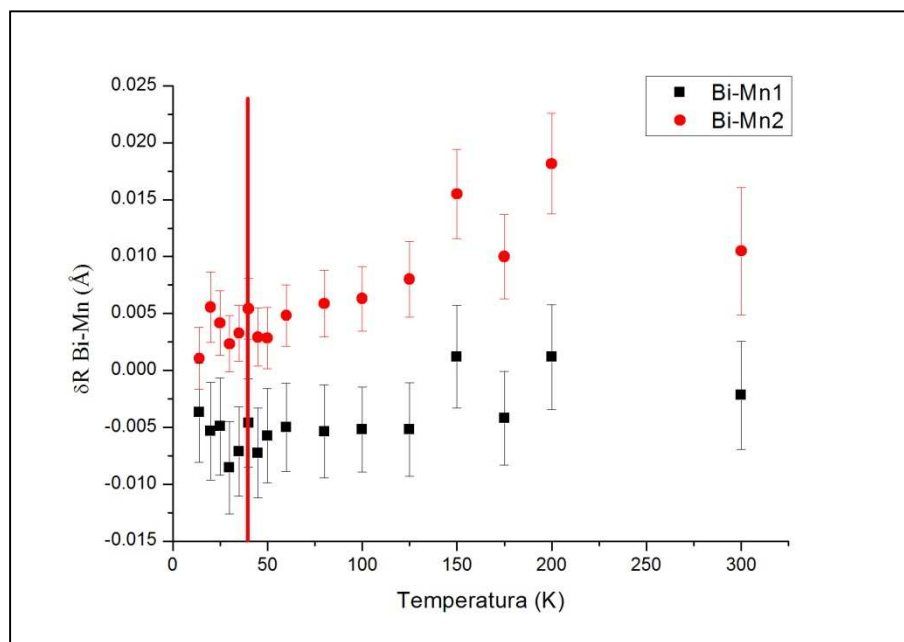


Figura 4-26: Comportamento das distâncias Bi-Mn com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

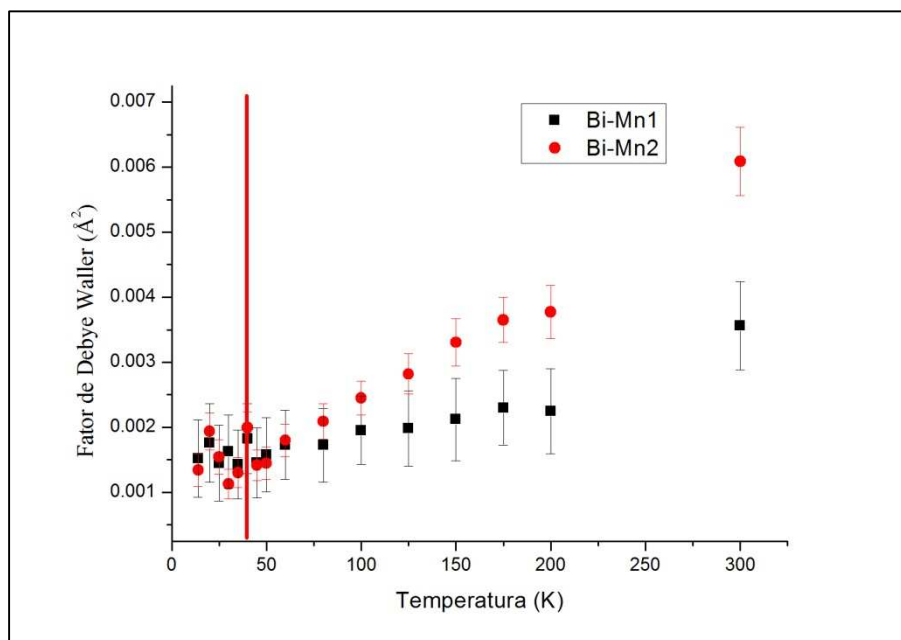


Figura 4-27: Comportamento do fator de Debye Waller dos caminhos Bi-Mn com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

Assim como na ligação Bi-O, não há variações significativas na distância Bi-Mn. O comportamento do fator de Debye Waller é consistente com o que foi visto nos caminhos Bi-O: a desordem no caminho com o manganês dentro da pirâmide (Mn2) aumenta de modo mais rápido com a temperatura.

Finalmente, nas figuras 4-27 e 4-28 podem ser observados o comportamento da distância e do FDW dos caminhos de Bi-Bi medidos como função da temperatura.

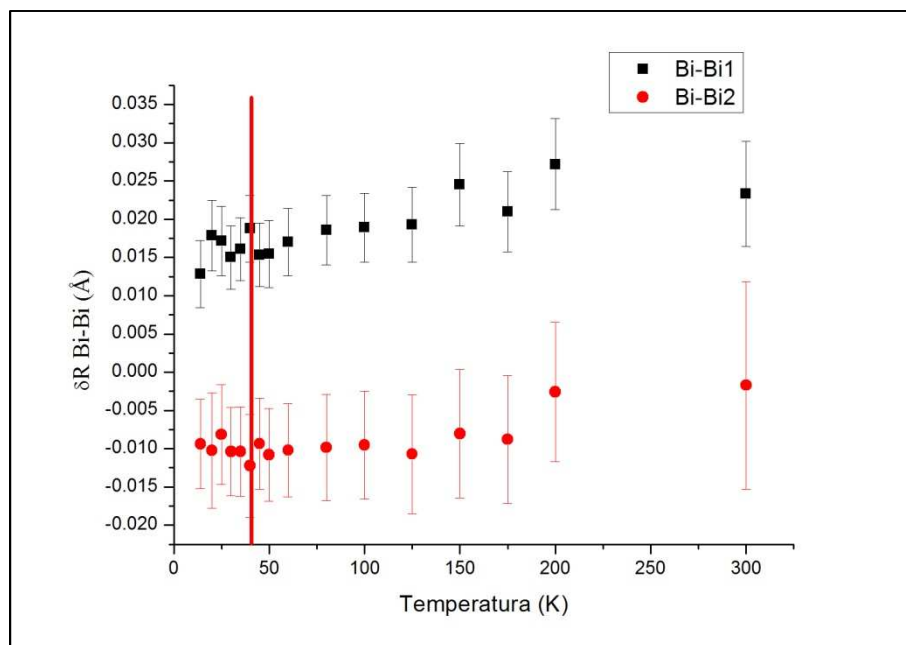


Figura 4-28: Comportamento da distância dos caminhos Bi-Bi com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

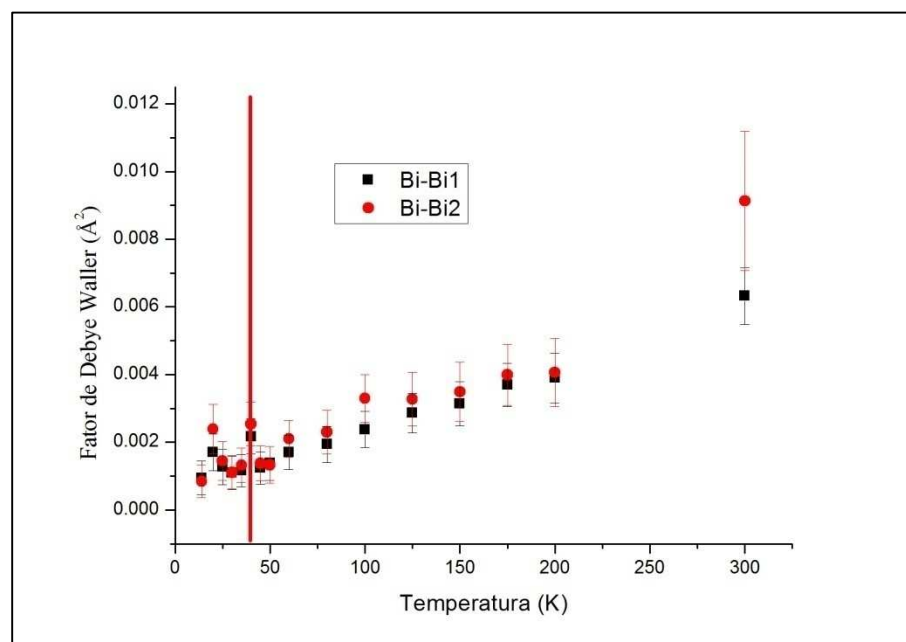


Figura 4-29: Comportamento do fator de Debye Waller das distâncias Bi-Bi com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

Os resultados para os caminhos Bi-Bi não apresentam nenhuma anomalia significativa em nenhum dos parâmetros estruturais determinados por EXAFS.

Antes de discutir o comportamento do fator de Debye Waller obtido, vamos apresentar em mais detalhes o significado físico dessa grandeza. O FDW obtido por EXAFS é a largura da distribuição das distâncias. Dessa forma ele é dado em termos das desordens na posição de cada átomo, pela seguinte fórmula:

$$\sigma^2 = \langle u_X^2 \rangle + \langle u_Y^2 \rangle - 2\langle u_X u_Y \rangle \quad (38)$$

onde $\langle u_X^2 \rangle$ e $\langle u_Y^2 \rangle$ são as larguras das posições dos átomos X e Y, e $\langle u_X u_Y \rangle$ é o termo de correlação entre o movimento dos dois átomos. X e Y podem ser um átomo central (absorvedor) e um vizinho. Desse modo, espera-se que, quanto menor a distância entre um vizinho e o átomo central, maior será a correlação entre os átomos fazendo com que a desordem seja menor.

Observando os comportamentos do fator de Debye Waller para todos os caminhos medidos percebemos que a desordem dos caminhos Bi-O é maior do que a medida para qualquer outro caminho neste material, em quase todas as temperaturas. Esse fato é muito peculiar já que, como mostramos, espera-se que para distâncias menores a desordem da ligação seja menor devido à maior correlação estrutural.

Como já foi discutido na seção 2.1, entre 60K-100K foi observado um comportamento linear da expansão térmica linear por difração [10]. Isso é inesperado já que a temperatura de Debye desse material é 235K [10], portanto em temperaturas menores, espera-se que a expansão térmica comporte-se como potências de ordem maior com a temperatura. O autor atribuiu esse resultado a uma possível excitação de baixa energia existente no material.

Os comportamentos dos fatores de Debye Waller medidos na bordas do manganês e bismuto possivelmente estão relacionados a esta excitação. Nossos resultados indicam que as ligações Mn-O são rígidas e que há uma desordem muito alta nas ligações Bi-O. Esses comportamentos indicam dois possíveis efeitos da estrutura: vibrações rígidas ou rotações aleatórias dos poliedros de MnO_x . Porém, os resultados de XRD sugerem haver um modo de vibração nesse material onde os poliedros permanecem rígidos mas vibram em torno de si

gerando a alta desordem medida na ligação Bi-O, que explicaria o comportamento linear da expansão térmica.

Observamos também um comportamento diferente do fator de Debye Waller relacionado aos átomos de oxigênio na base das pirâmides. Para entendermos a possível causa desse fenômeno devemos examinar a estrutura de um ponto de vista diferente do mostrado na figura 4-22. Na figura 4-30 podemos ver que há dois átomos de oxigênio relacionados à distância Bi-O42 e dois outros relacionados à distância Bi-O1. Ao contrário do que a figura anterior pode fazer parecer, cada um desses pares de átomos pertence a uma pirâmide diferente. Se supusermos que todos os poliedros vibram de modo semelhante, os distintos comportamentos dos caminhos Bi-O podem ser explicados por uma vibração fora de fase, ou seja, no caso específico das pirâmides, se cada uma vibrar de modo distinto, um FDW adicional será observado, já que além da vibração do poliedro os dois átomos que possuíam distâncias iguais passaram a apresentar distorções. Esse mesmo efeito não apareceria nas distâncias Bi-O21 e Bi-O22 pois não há degenerescência nesses caminhos.

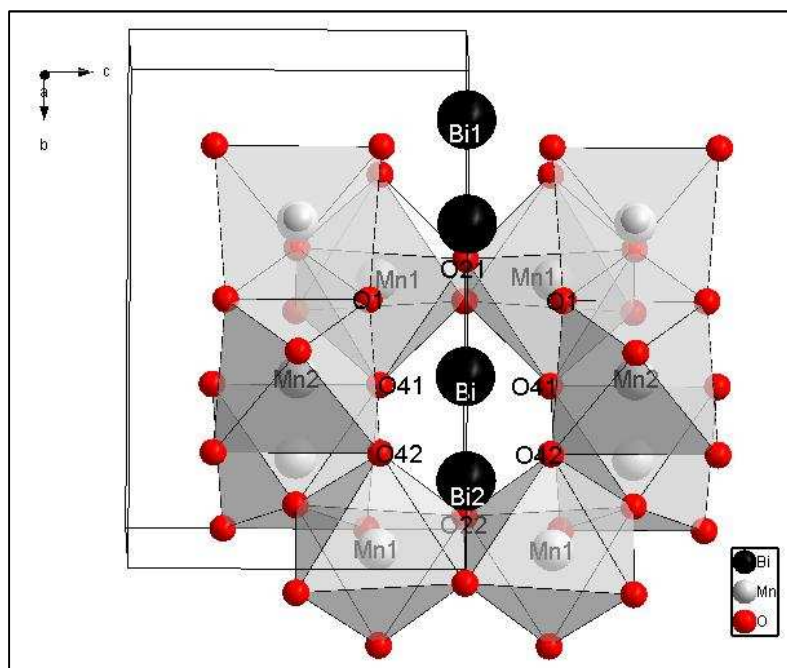


Figura 4-30: Estrutura do BiMn₂O₅ vista com o eixo “a” saindo da folha.

4.1.2.2 - R = Térbio

O comportamento na região de XANES da borda L3 do térbio em função da temperatura pode ser observado na figura 4-31. Como em todas as bordas até então estudadas, não foram observadas alterações significativas, indicando que não há grandes distorções na estrutura eletrônica no intervalo de temperaturas medido.

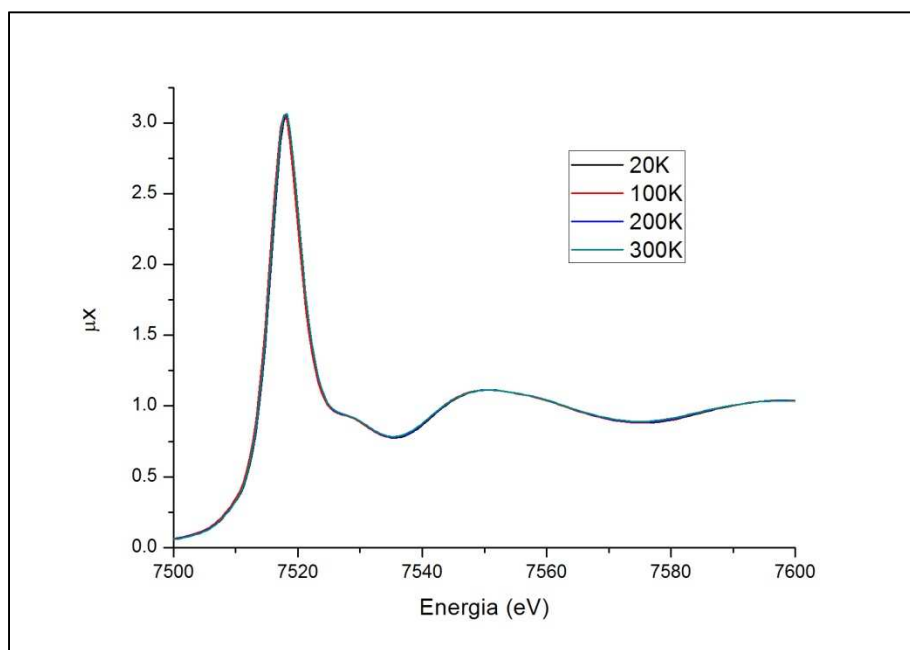


Figura 4-31: Espectro de XANES da borda L3 do térbio em função da temperatura.

A figura 4-32 mostra o espectro de EXAFS extraído a 100K. O sinal termina em torno de $14 \text{ \AA}^{-1}$ pois há a borda L2 a 738 eV da L3, impossibilitando a realização de uma varredura em um maior intervalo em energia.

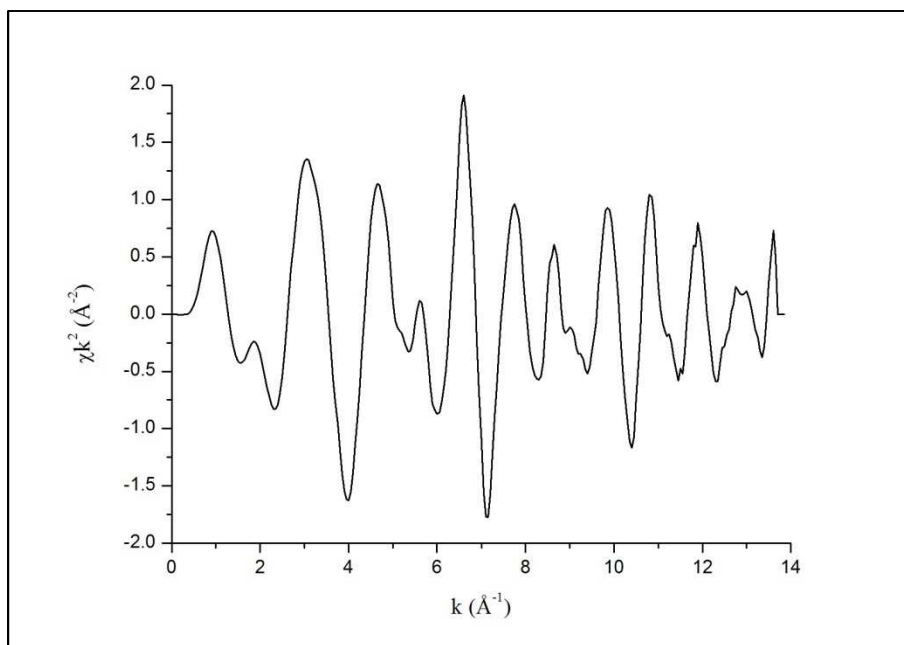


Figura 4-32: Espectro de EXAFS da borda L3 do térbio a 100K.

A dependência da TF do espectro de EXAFS em função da temperatura é apresentada na figura 4-33. Utilizamos a janela de Hanning entre 2.6 e 12.2 $\text{\AA}^{-1}$ para realizar a TF. Como foi visto no caso do bismuto, também observamos neste caso que o comportamento da segunda e terceira camadas de coordenação é normal, enquanto o da primeira camada não é. Entretanto, neste caso a anomalia parece ser um desdobramento da distribuição distâncias Tb-O ao invés de um comportamento anômalo do fator de Debye Waller. Essa distorção fica mais evidente se observarmos a figura 4-34, onde são apresentados a TF do sinal experimental a 20K e do calculado com o FEFF utilizando resultados obtidos na literatura [9].

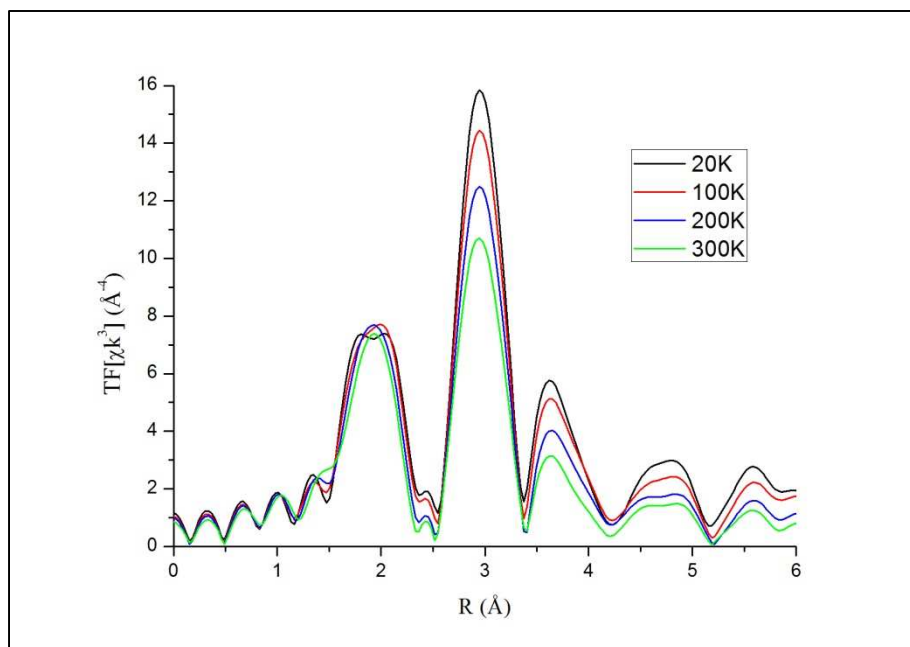


Figura 4-33: TF do espectro de EXAFS em função da temperatura.

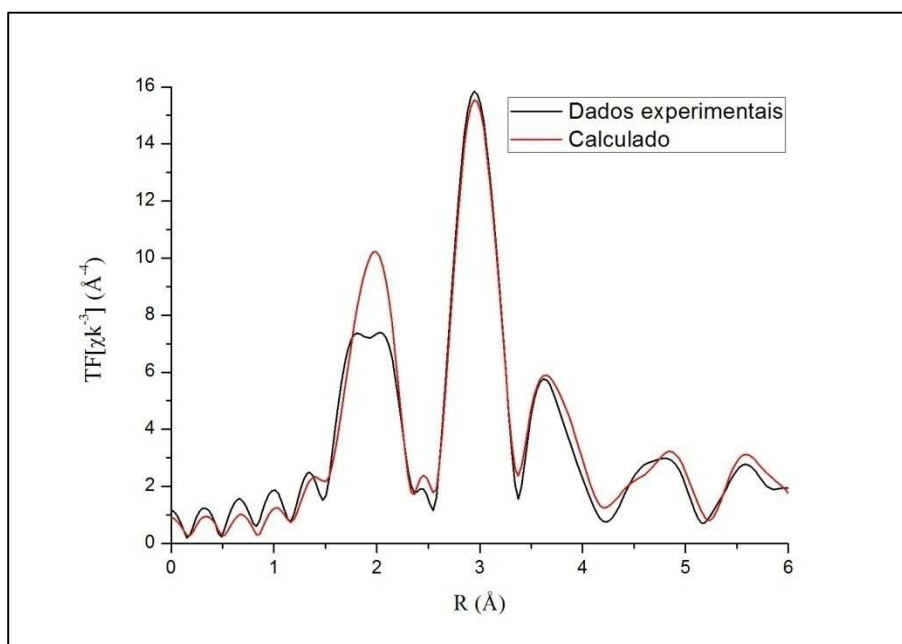


Figura 4-34: Comparação entre a TF do espectro de EXAFS da borda L3 do térbio com a TF obtida a partir do espectro de EXAFS calculado pelo programa FEFF.

Para realizar o ajuste desse sinal utilizamos uma janela de Hanning no intervalo 1.4-4.0 Å na TF do sinal. Devido à maior simetria em torno do íon R no

material com térbio, os picos da TF são mais estreitos, impossibilitando a distinção entre diversos parâmetros, como realizado no caso do bismuto.

A distorção observada qualitativamente na TF foi detectada também no ajuste. Para realizá-lo tivemos que impor duas variações de distancias diferentes para a distribuição Tb-O. Na figura 4-35, mostramos a TF do sinal a 20K com os caminhos Tb-O da primeira camada de coordenação.

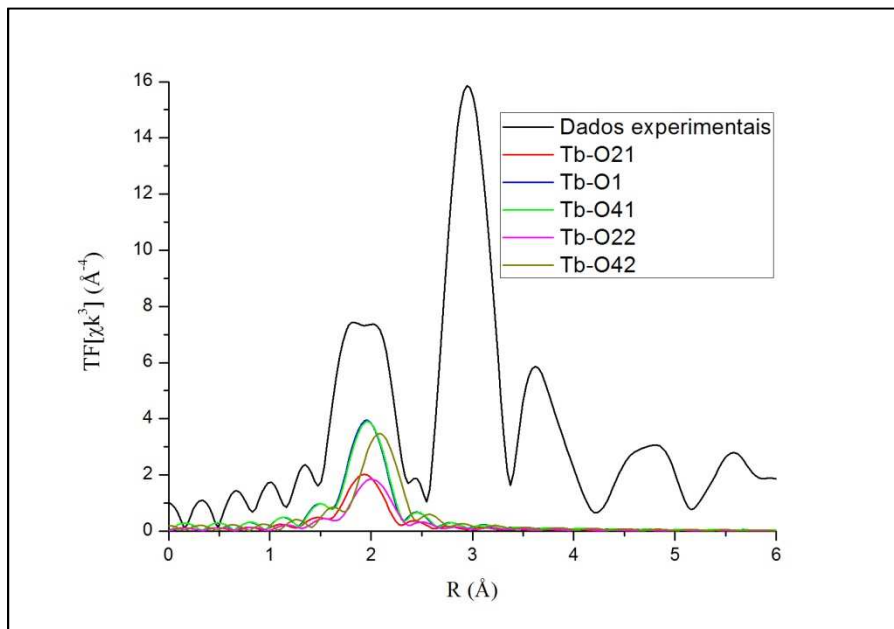


Figura 4-35: TF do sinal de EXAFS a 20K com os caminhos de espalhamento Tb-O na primeira camada de coordenação.

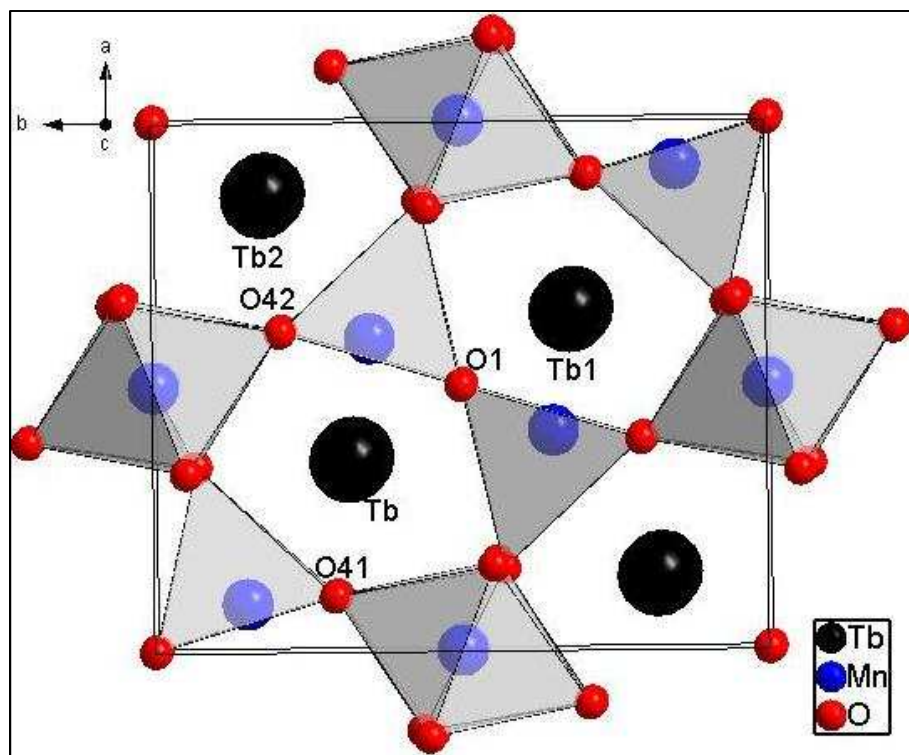


Figura 4-36: Estrutura do TbMn_2O_5 conforme descrita na literatura [9].

Como pode ser visto na figura 4-35, os caminhos Tb-O1 e Tb-O41 são muito parecidos. Porém, se examinarmos a figura 4-36, percebemos que essa semelhança é fortuita, já que eles correspondem a sítios diferentes com distâncias Tb-O semelhantes.

O ajuste desse composto só foi satisfatório quando fizemos com que uma dessas distâncias possuísse um parâmetro de variação diferente do resto das ligações Tb-O. Porém, devido à grande semelhança da contribuição desses caminhos na TF, não é possível afirmar qual ligação deve estar distorcida em relação ao modelo cristalográfico. Na tabela 4-4, descrevemos os vínculos impostos aos parâmetros de cada ajuste.

Tabela 4-4: Parâmetros utilizados para as ligações Tb-O nos dois modelos que melhor ajustaram o espectro do TbMn₂O₅.

	Distância		Fator de Debye Waller
	Modelo 1	Modelo 2	
Tb-O21	$R_{\text{crist}} + \text{drO}$	$R_{\text{crist}} + \text{drO}$	ss_O
Tb-O1	$R_{\text{crist}} + \text{drO1}$	$R_{\text{crist}} + \text{drO}$	ss_O
Tb-O41	$R_{\text{crist}} + \text{drO}$	$R_{\text{crist}} + \text{drO4}$	ss_O
Tb-O22	$R_{\text{crist}} + \text{drO}$	$R_{\text{crist}} + \text{drO}$	ss_O
Tb-O42	$R_{\text{crist}} + \text{drO}$	$R_{\text{crist}} + \text{drO}$	ss_O

Nas figuras 4-36 e 4-37, apresentamos a qualidade do ajuste para cada modelo acima descrito. Como pode ser observado, os dois ajustes são excelentes, e estatisticamente indistinguíveis. Portanto, não é possível determinar qual caminho está relacionado à distorção estrutural.

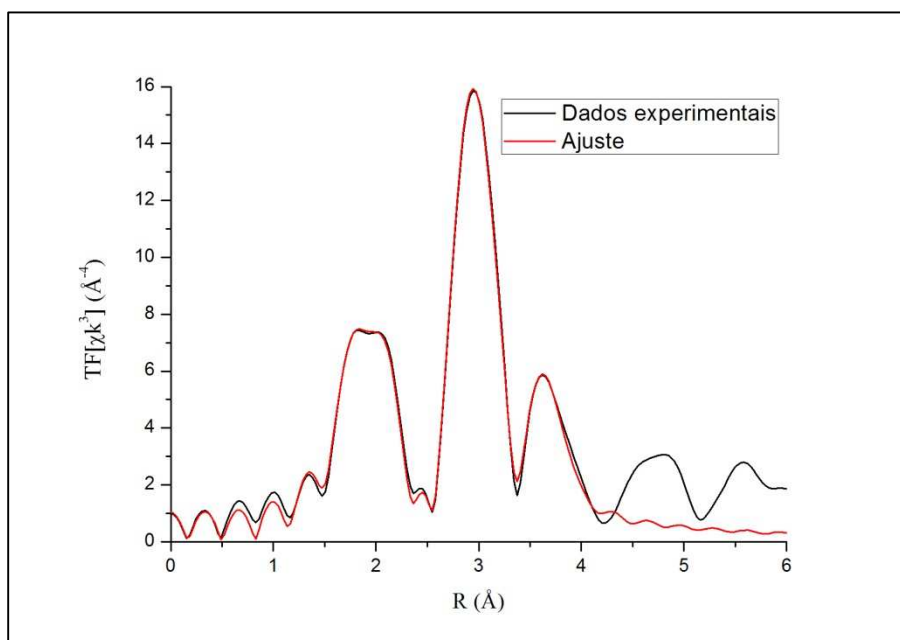


Figura 4-37: Ajuste do sinal de EXAFS da borda do Tb a 20K com o modelo 1.

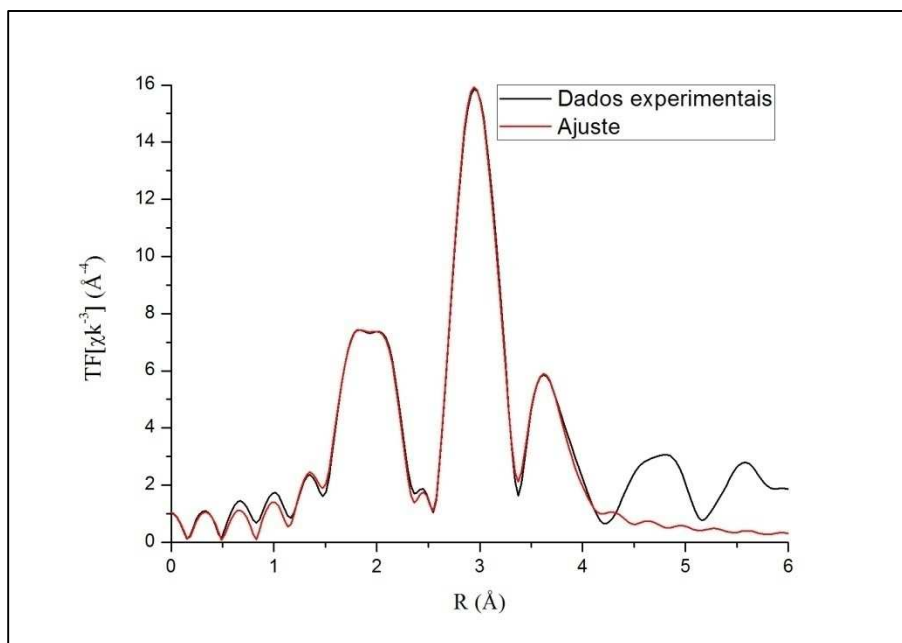


Figura 4-38: Ajuste do sinal de EXAFS da borda do Tb a 20K com o modelo 2.

Os resultados da variação das distâncias e da distância total medida para os caminhos Tb-O em função da temperatura podem ser vistos nas figuras 4-38 e 4-39. A variação da distância dos caminhos é a mesma para os dois modelos utilizados, isso novamente evidencia a dificuldade em determinar a origem da distorção.

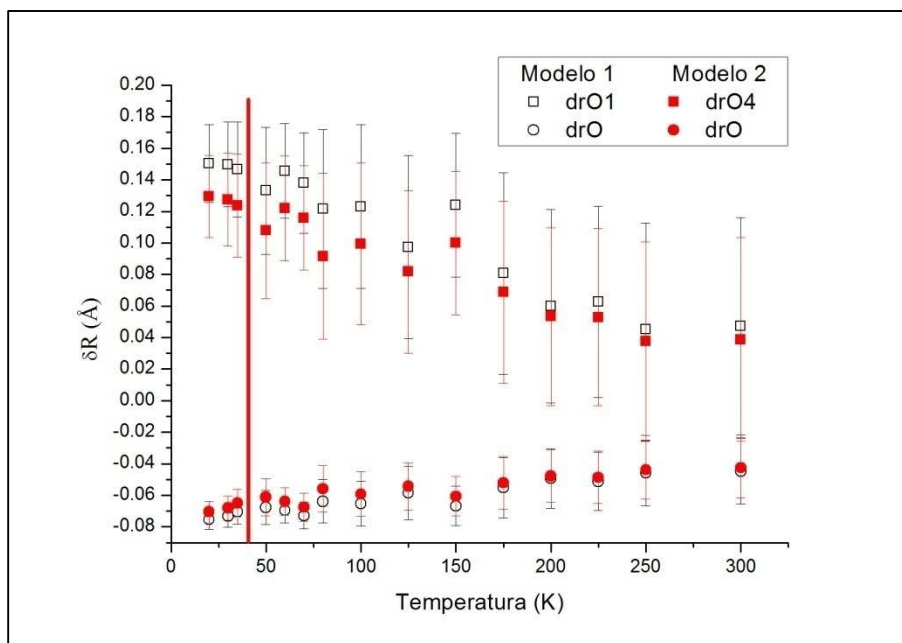


Figura 4-39: Comportamento da variação das distâncias dos caminhos Tb-O em função da temperatura para os dois modelos utilizados. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

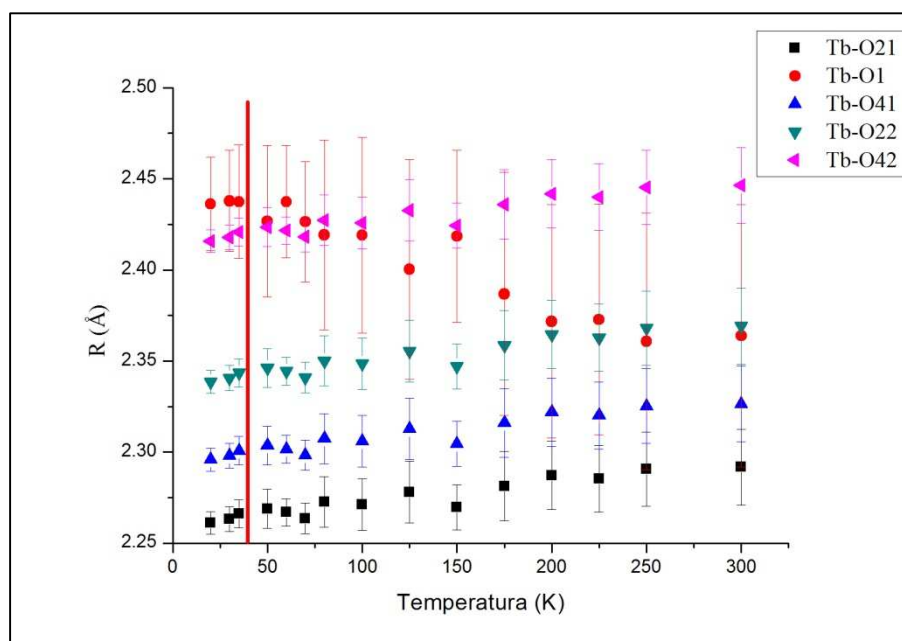


Figura 4-40: Comportamento da distância total dos caminhos Tb-O em função da temperatura para o modelo 1. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

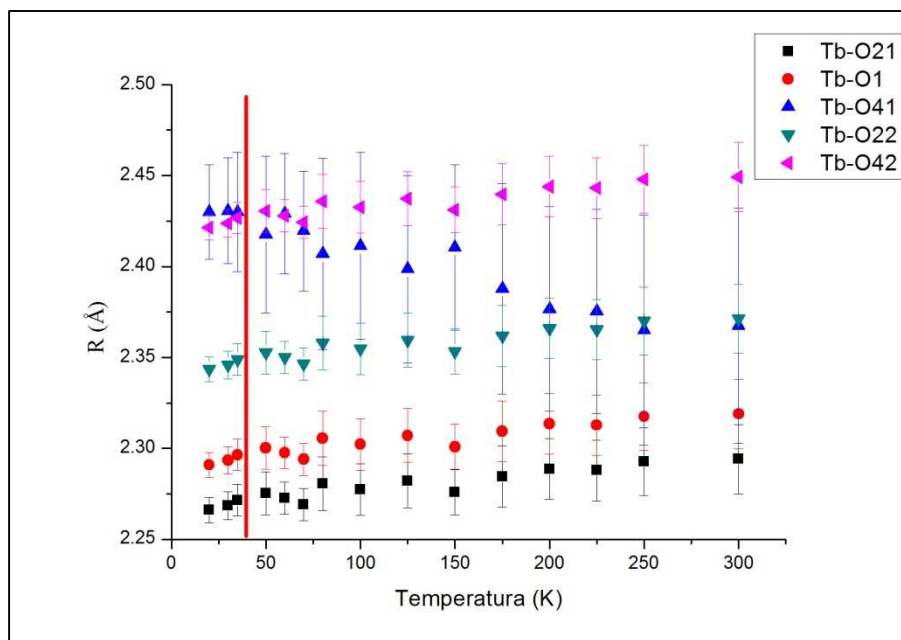


Figura 4-41: Comportamento da distância total dos caminhos Tb-O em função da temperatura para o modelo 2.

Na tabela 4-5, comparamos as distâncias obtidas com resultados da literatura [9]. Ressaltamos que não encontramos medidas de difração com o refinamento das posições atômicas como função da temperatura. Como podemos ver, fica claro que para os dois modelos utilizados há uma distorção significativa com relação à distância cristalográfica obtida a temperatura ambiente.

Tabela 4-5: Distâncias Tb-O medidas por EXAFS comparadas a resultados de difração da literatura [9]

	EXAFS - Modelo 1 (Å)		EXAFS - Modelo 2 (Å)		Literatura (300K) (Å)
	20K	300K	20K	300K	
Tb-O21	2.262 (5)	2.292 (21)	2.267 (7)	2.294 (20)	2.337(5)
Tb-O1	2.511 (26)	2.408 (69)	2.291 (7)	2.318 (20)	2.361 (4)
Tb-O41	2.296 (5)	2.326 (21)	2.500 (25)	2.410 (62)	2.371 (4)
Tb-O22	2.339 (5)	2.369 (21)	2.344 (7)	2.371 (20)	2.414 (5)
Tb-O42	2.417 (5)	2.447 (21)	2.422 (7)	2.449 (20)	2.492 (4)

As duas variações de distância medidas para os caminhos Tb-Mn e Tb-Tb podem ser observadas na figura 4-42. Novamente os diferentes modelos levam a

resultados muito semelhantes. Nenhuma anomalia é observada nesses resultados.

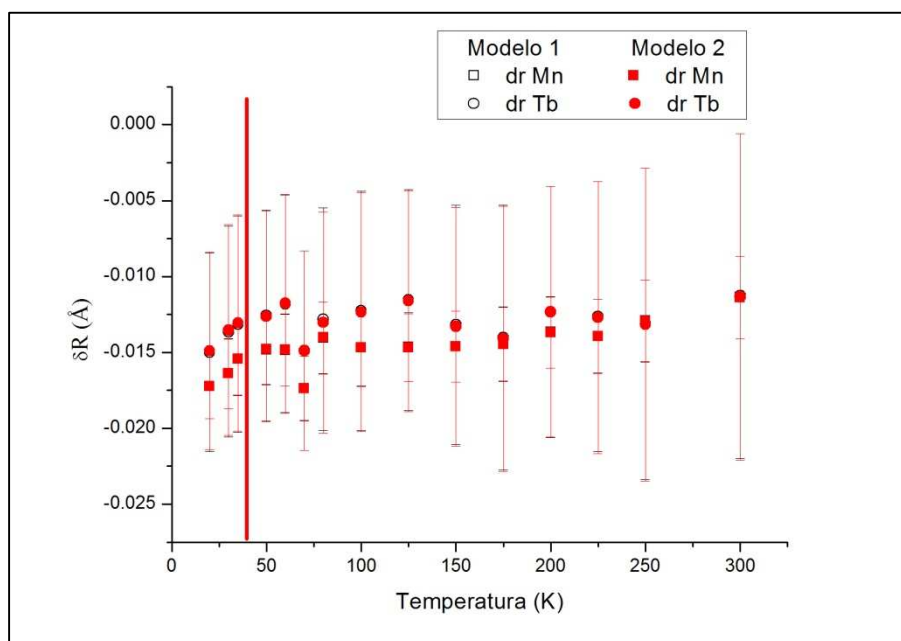


Figura 4-42: Variação da distância relacionada aos caminhos Tb-Mn e Tb-Tb em função da temperatura para os dois modelos utilizados. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

O comportamento do fator de Debye Waller obtido está apresentado na figura 4-43. Ao contrário do que foi observado no caso do BiMn_2O_5 , a desordem da ligação Tb-O é pequena, da mesma ordem que as demais. Isso indica que nesse composto não deve haver vibrações significativas dos poliedros de Mn-O.

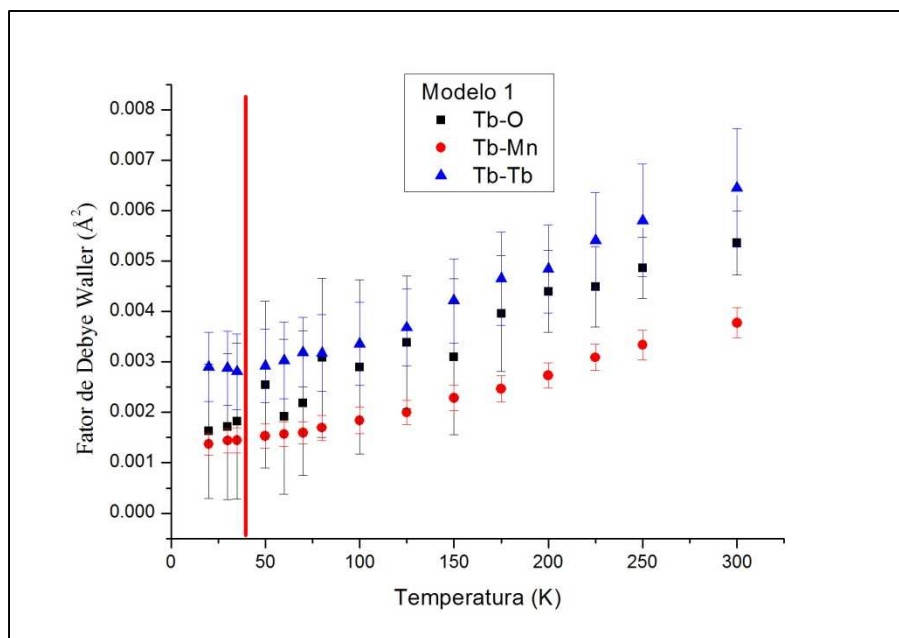


Figura 4-43: Comportamento do fator de Debye Waller dos caminhos Tb-O, Tb-Mn e Tb-Tb com a temperatura. A linha vermelha indica a temperatura crítica (~40K).

Desse modo, a anomalia observada na primeira camada de coordenação Tb-O não possui a mesma origem da vista no caso do bismuto. Há uma distorção nas ligações Tb-O se comparado com os dados da literatura, porém não conseguimos determinar a origem da mesma.

O modelo 1 sugere que a distorção acontece pois o caminho Tb-O1 distorce-se para distâncias maiores enquanto o resto dos caminhos Tb-O tem suas distâncias reduzidas. Já no segundo modelo o caminho, Tb-O41 tem um aumento de distância enquanto o resto da rede se contrai. Para tentarmos entender a distorção que deve ocorrer em cada modelo, examinemos novamente a estrutura do TbMn_2O_5 mostrada nas figuras 4-43 e 4-44 em diferentes perspectivas.

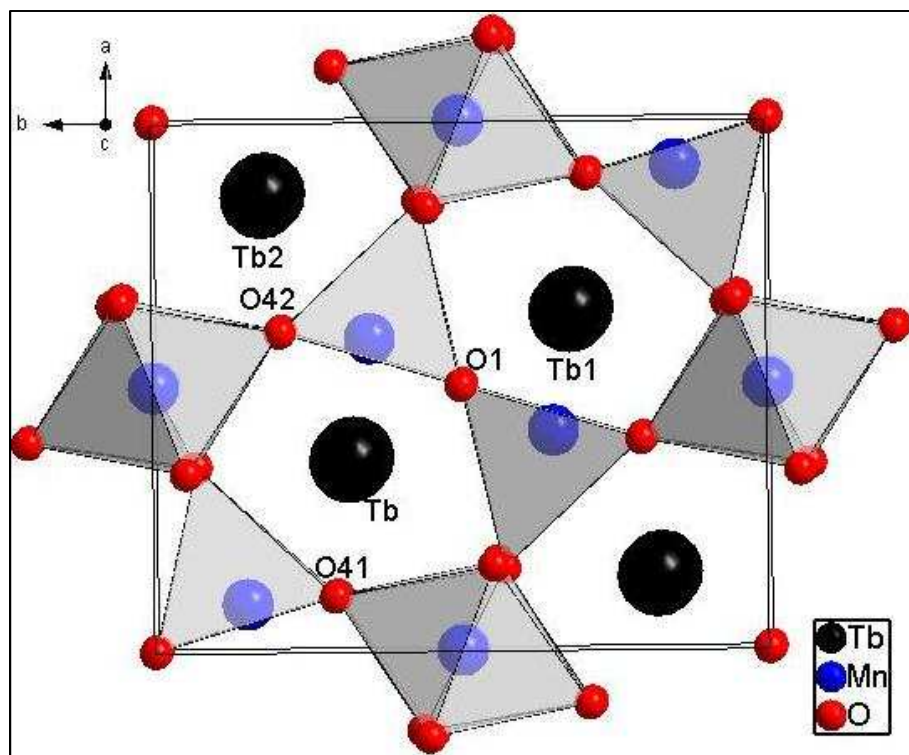


Figura 4-44: Estrutura do TbMn_2O_5 com o eixo " c " saindo da folha.

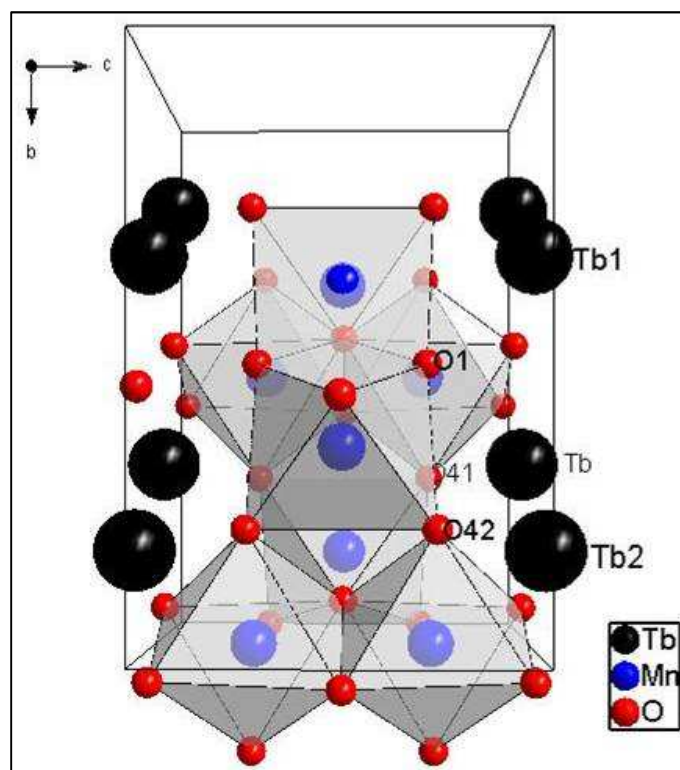


Figura 4-45: Estrutura do TbMn_2O_5 com o eixo " a " saindo da folha.

Antes de discutirmos as implicações dos vínculos utilizados é conveniente destacar as relações entre algumas das ligações Tb-O. Assim como no caso do bismuto, percebe-se que a distância Tb-O41 é a mesma que a Tb2-O42. Assim, há uma relação entre o O42 e o O41. Além disso, os caminhos Tb-O1 e Tb1-O1 são idênticos. O espectro de EXAFS fornece a média da configuração local ao redor do Tb. Portanto as possibilidades de distorção da rede para haver uma variação mensurável por EXAFS na posição do O1 são muito limitadas.

No modelo 1, a distância Tb-O1 aumenta enquanto o resto da rede se contrai. Porém, como os caminhos Tb-O1 e Tb1-O1 são idênticos, isso só é possível se o deslocamento do O1 acontecer na direção do eixo “c”. Além disso, o único modo dos caminhos Tb-O41 e Tb-O42 possuírem o mesmo sinal de variação de distância é se o oxigênio no sitio O4 deslocar-se no também no eixo “c”. Esta proposta de deslocamento pode ser vista na figura 4-46. Desse modo, o modelo 1 sugere rotações das pirâmides em torno do eixo “a”.

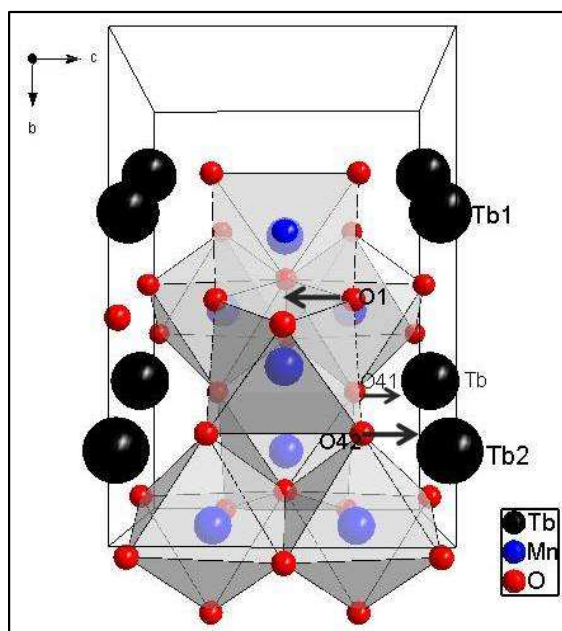


Figura 4-46: Estrutura do TbMn₂O₅ com o eixo "a" saindo da folha. As setas indicam o deslocamento dos átomos proposto pelo modelo 1.

Já no modelo 2, existe um aumento da distância da ligação Tb-O41 enquanto a rede se contrai. Nesse caso, a distâncias Tb-O41 e Tb-O42 deslocam-

se para valores opostos, esse movimento só é possível caso as pirâmides estiverem sendo rotacionadas em torno do eixo “c”. Esse deslocamento pode ser observado na figura 4-47.

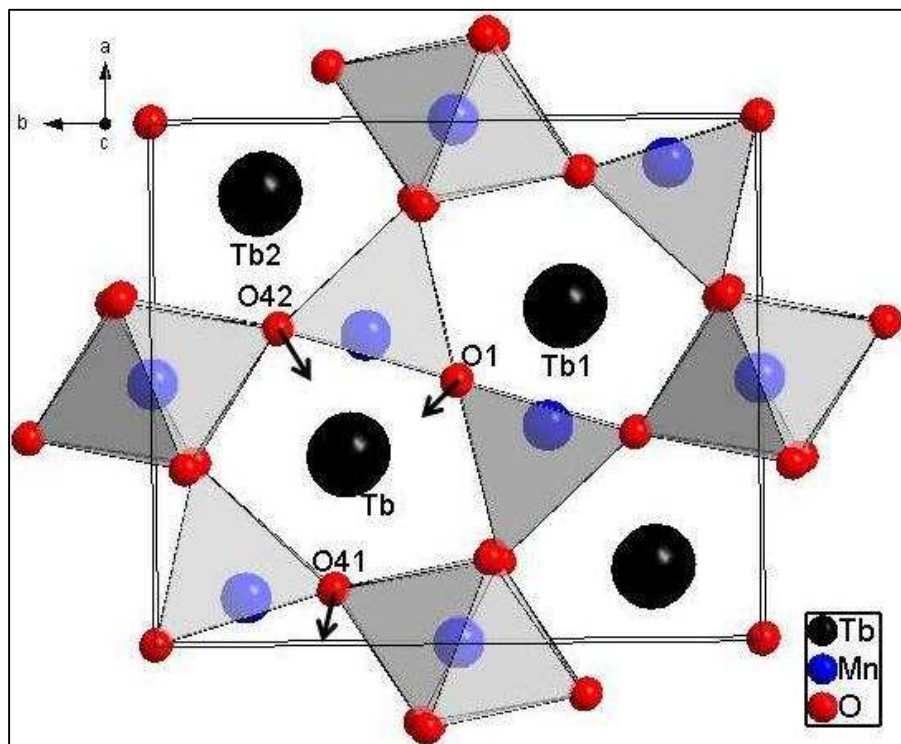


Figura 4-47: Estrutura do TbMn_2O_5 com o eixo “c” saindo da folha. As setas indicam o deslocamento dos átomos proposto pelo modelo 2.

Como mostram os resultados, não é possível determinar qual distorção ocorre nesse composto através do ajuste do sinal de EXAFS. Mostramos também que os dois resultados nos levam a rotações da pirâmide de Mn-O , no modelo 1 ela acontece em torno do eixo “a” e no 2 em torno do eixo “c”. Acreditamos que a rotação em torno de “c” é mais razoável já que para rodar em torno de “a” deve haver alguma distorção na base da pirâmide e os resultados da borda do manganês deixam claro que a desordem da ligação Mn-O é muito pequena. Entretanto, a distorção real na rede deve ser mais complicada do que as rotações discutidas aqui, provavelmente envolvendo os dois processos ao mesmo tempo.

4.1.2.3 - R = Gadolínio e Praseodímio

Os dois sistemas restantes dessa família serão discutidos juntamente pois, como discutiremos no decorrer dessa seção, a análise quantitativa desses compostos não pôde ser bem feita devido a problemas distintos.

Nas figuras 4.47 e 4.48 mostramos a dependência do espectro de XANES da borda L3 do gadolínio e praseodímio com a temperatura. Como já foi visto para outros compostos dessa família, nenhuma anomalia foi observada no intervalo de temperaturas medida indicando novamente que qualquer distorção da estrutura eletrônica nesses compostos não é perceptível através da técnica de XAFS.

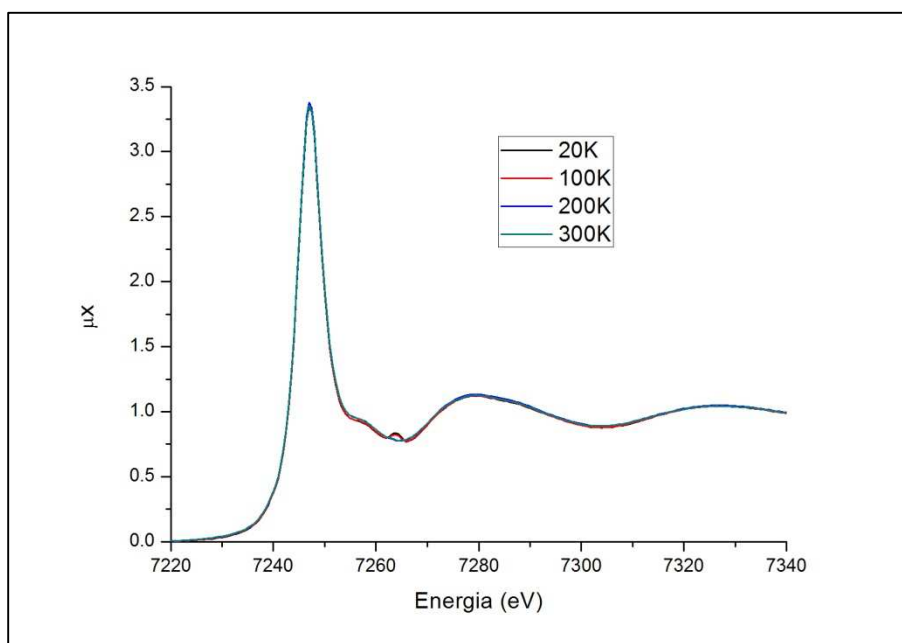


Figura 4-48: Dependência do espectro de XANES da borda L3 do gadolínio com a temperatura.

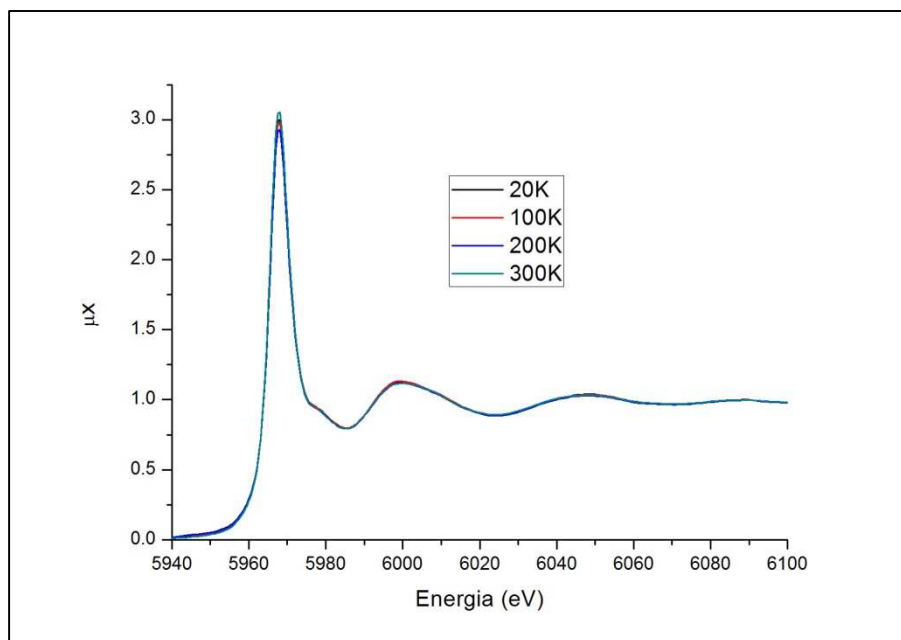


Figura 4-49: Dependência do espectro de XANES da borda L3 do praseodímio com a temperatura.

Antes de tratarmos dos problemas encontrados nesses compostos, observemos melhor o que acontece na borda do térbio no TbMn_2O_5 . Como já mostrado na seção anterior, há uma distorção das distâncias Tb-O, que é claramente observada na TF do sinal. Quando duas distâncias são muito próximas, acontece o fenômeno de batimento no sinal de EXAFS. A posição do batimento depende do ΔR , que é a diferença entre as distâncias:

$$k_{\text{Batimento}} = \frac{\pi}{2\Delta R} \quad (39)$$

Se selecionarmos a primeira camada de coordenação no sinal do térbio e fizermos a transformada inversa obtemos um espectro como mostrado na figura 4-50 abaixo. É possível observar que há um batimento em torno de $k \sim 11 \text{ \AA}^{-1}$. Utilizando a equação acima, obtemos um $\Delta R \sim 0.14 \text{ \AA}$, ao passo que no ajuste observamos um desdobramento de cerca de $0.12 \text{ \AA}$. Portanto, fica claro que o batimento observado no sinal acontece devido ao desdobramento das distâncias.

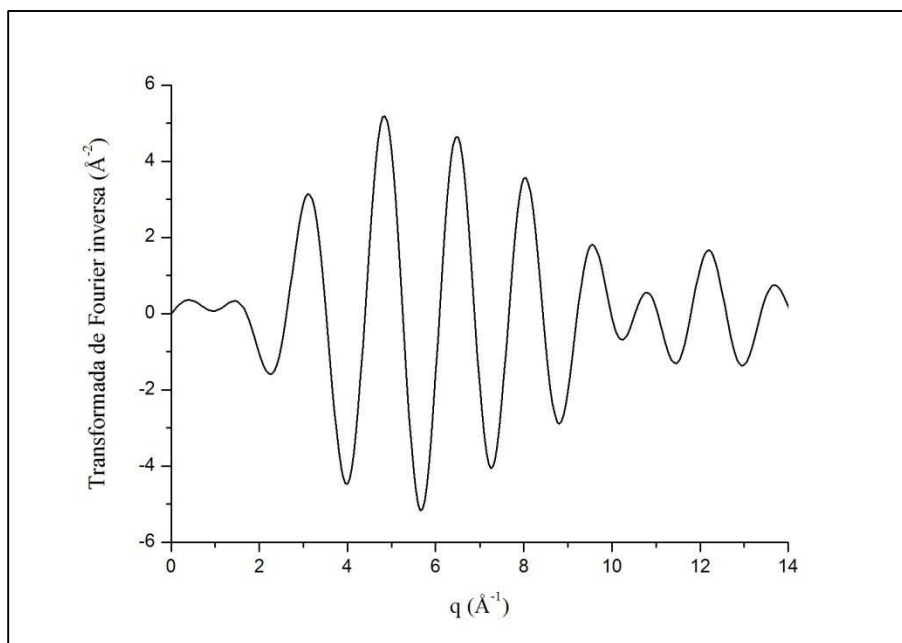


Figura 4-50: Transformada de Fourier inversa do sinal da primeira camada de coordenação da borda do Tb.

Como pode ser visto na figura 4-49 a energia da borda L3 do praseodímio é 5964 eV, já a borda L2 situa-se em 6440 eV, limitando assim o intervalo que podemos medir na L3 até $\sim 11 \text{ Å}^{-1}$. Assim, não passamos pelo batimento observado na borda do térbio e não conseguimos observar um eventual desdobramento da primeira camada. As figuras 4-50 e 4-51 mostram o sinal de EXAFS e suas transformadas de Fourier. Como pode ser observado, a primeira camada de coordenação não apresenta nenhuma distorção.

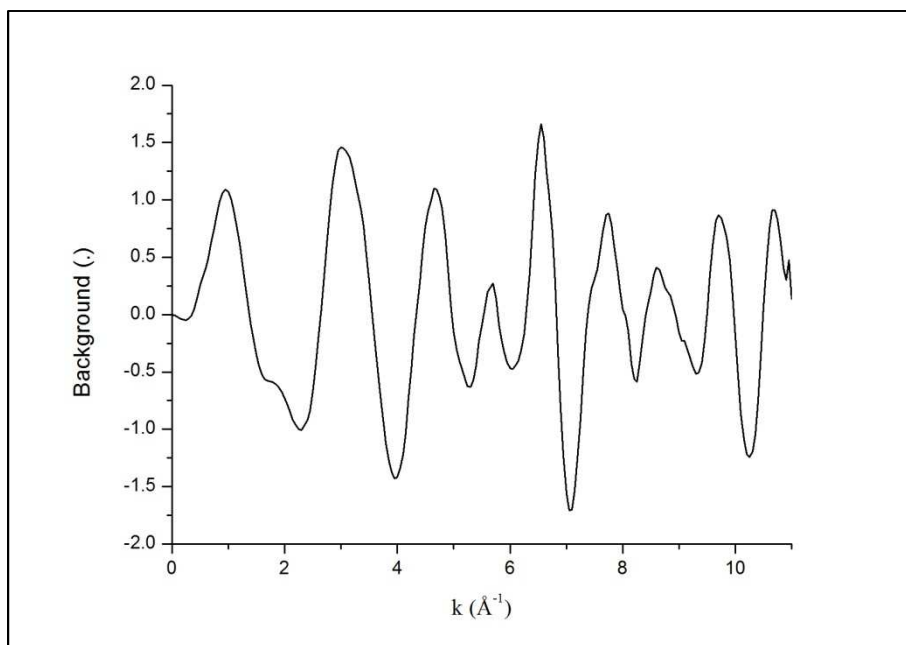


Figura 4-51: Espectro de EXAFS da borda L3 do praseodímio a 100K.

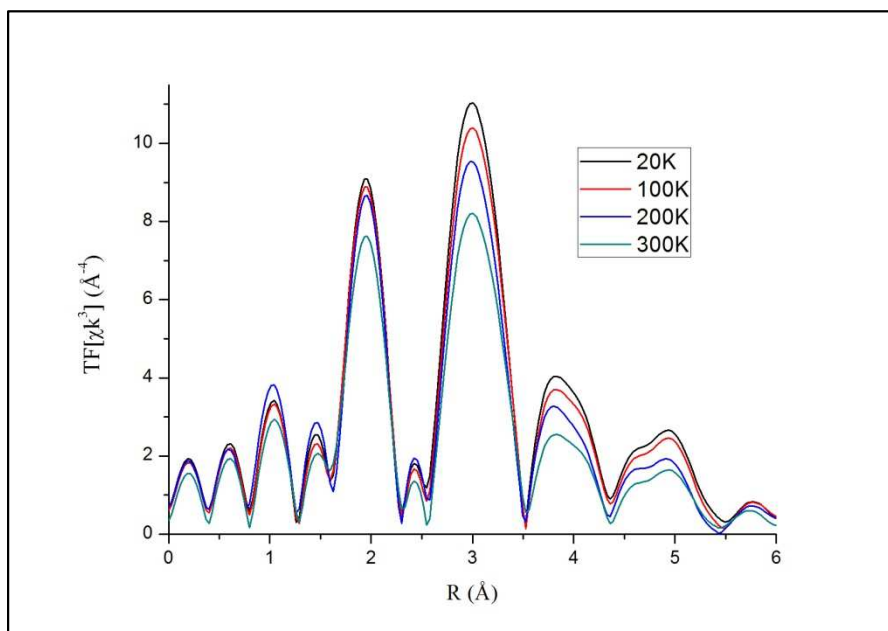


Figura 4-52: Dependência da TF do sinal de EXAFS da borda do praseodímio com a temperatura.

No caso da borda L3 do gadolínio o problema é que nossos dados não são de qualidade suficiente para uma análise quantitativa a partir de $11.5 \text{ \AA}^{-1}$. O espectro de EXAFS medido a 100K pode ser visto na figura 4-53. Percebe-se a existência de ruído na região do batimento, o que não necessariamente implica

em dados ruins. Porém, ao observarmos a dependência da TF do espectro de EXAFS com a temperatura (figura 4-54) percebemos que os dados não são de boa qualidade já que não há uma tendência clara no comportamento da primeira camada de coordenação. Como mostrado na figura 4-55 três varreduras consecutivas a 20K não são reproduzíveis, indicando claramente problemas com a aquisição de dados. Acreditamos que a falta de qualidade dos dados pode estar associada a duas fontes. A primeira está relacionada à preparação da pastilha para a medida. Como nós possuíamos pouco material para prepará-la, optamos por gastar mais tempo no processo de moagem e não passar a amostra por uma peneira, com isso, a amostra pode ter apresentado inomogeneidades, afetando assim as medidas. A outra possibilidade é que a medida da câmara de ionização I_0 esteja comprometida nesses dados.

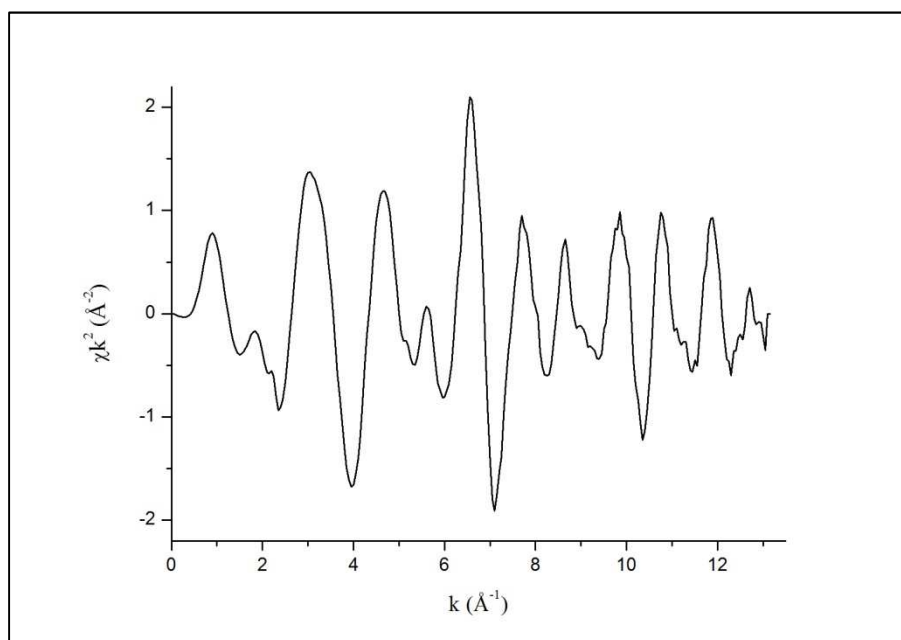


Figura 4-53: Espectro de EXAFS da borda L3 do gadolínio a 100K.

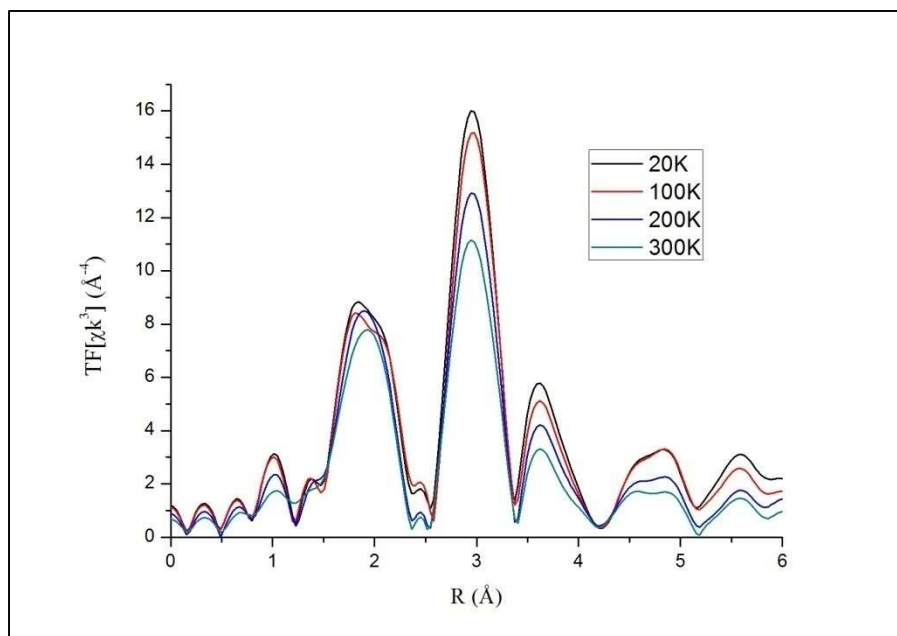


Figura 4-54: Dependência da TF do espectro de EXAFS da borda do gadolínio com a temperatura.

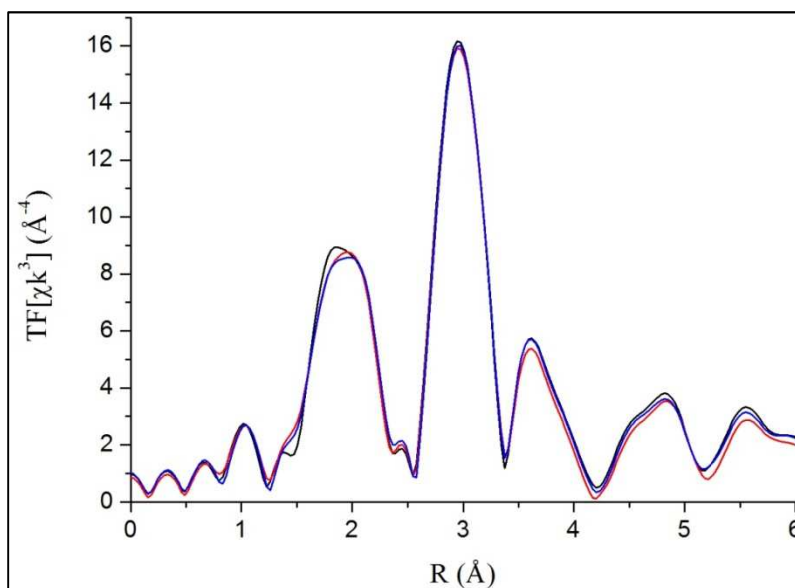


Figura 4-55: Três medidas consecutivas da borda L3 do gadolínio a 20K.

Devido às razões acima descritas, não conseguimos realizar o mesmo tipo de análise quantitativa feita até agora. Iremos então estudar o comportamento qualitativo dos compostos com Pr e Gd para procurar determinar se devemos esperar um comportamento semelhante a um dos casos estudados anteriormente.

Vamos iniciar pela borda do gadolínio. Na figura 4-56 temos a comparação entre o sinal experimental a 20K e a TF obtida a partir do espectro de EXAFS gerado pelo programa FEFF. Como realizado anteriormente na interpretação dos dados da borda do Tb (figura 4-34), nós multiplicamos o sinal por um termo que simula o efeito do fator de Debye Waller de modo a fazer com que a segunda camada de coordenação seja a mais semelhante o possível nos dois sinais.

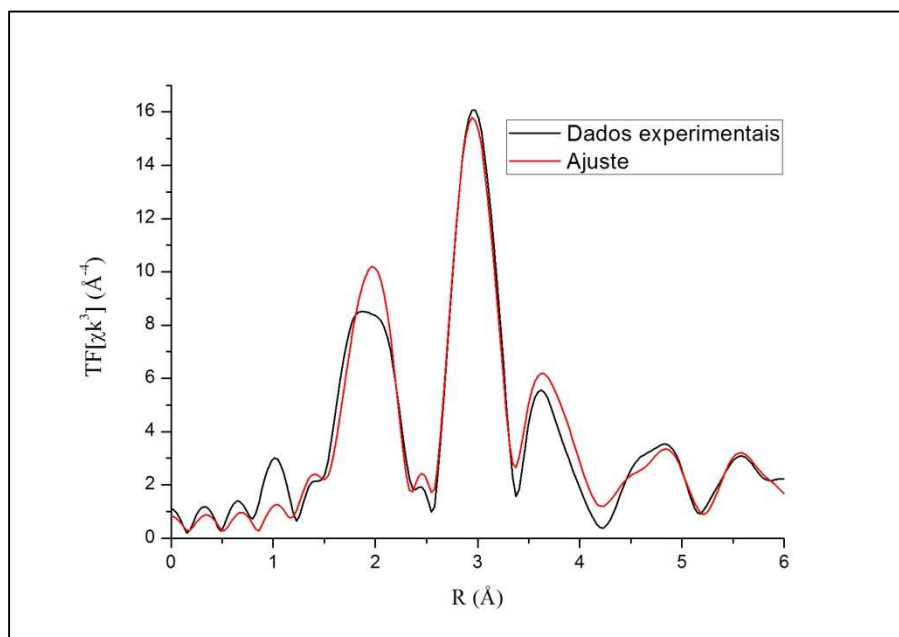


Figura 4-56: Comparação entre a transformada de Fourier do sinal experimental a 20K e do espectro de EXAFS pelo programa FEFF.

Podemos observar um comportamento muito semelhante ao verificado no caso do térbio. Se analisarmos a transformada de Fourier inversa na primeira camada de coordenação (figura 4-57) notamos o batimento em torno de $11 \text{ \AA}^{-1}$. Além disso, se compararmos o comportamento geral para os dois casos (figuras 4-32 e 4-53) podemos ver que ambos são muito semelhantes, com a clara existência de uma distribuições bimodal a baixas temperaturas, convergindo para uma distribuição monomodal à temperatura ambiente. Esse comportamento leva a crer que o GdMn_2O_5 se comporte com a temperatura de modo muito semelhante ao TbMn_2O_5 . Essa conclusão é corroborada pela semelhança entre o térbio e gadolínio, que além da proximidade na tabela periódica possuem raios covalentes

muito semelhantes. Na valência +3 os raios covalentes medidos são de 1.04 Å e 1.053 Å para o Tb e Gd respectivamente [34].

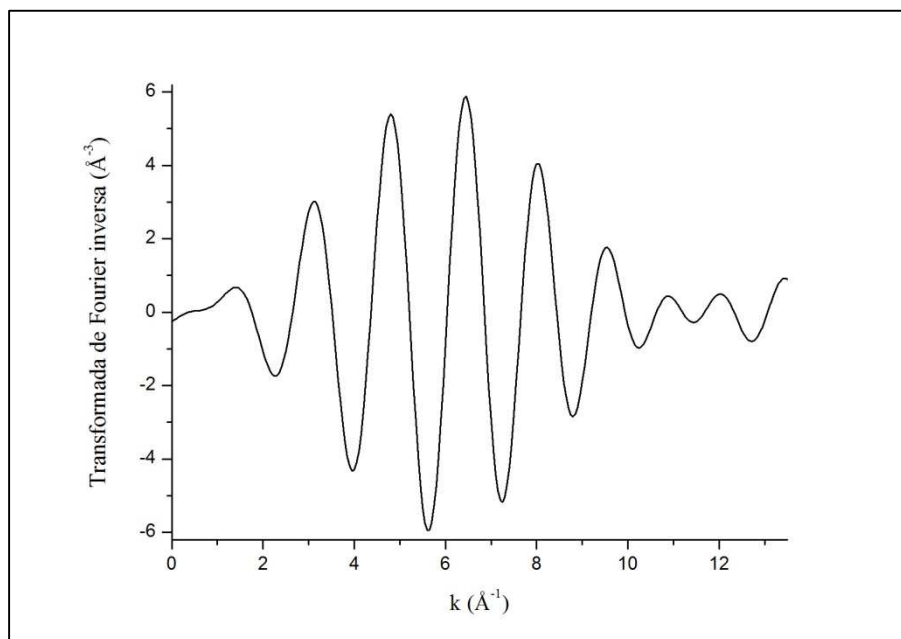


Figura 4-57: Transformada de Fourier inversa da primeira camada do espectro de EXAFS da borda do gadolínio a 20K.

No caso do praseodímio o problema é mais complexo. Conforme já foi mencionamos, devido à presença da borda L2 só é possível medir até $k = 11 \text{ Å}^{-1}$. Na figura 4-52 observamos que a dependência com a temperatura nesse material não apresenta nenhuma anomalia significativa. Para melhor compararmos o sinal do praseodímio com o das outras terras raras medidas, os sinais dos três compostos a medidos 20K no intervalo entre 2.6 e 10.5 Å podem ser observados na figura 4-58.

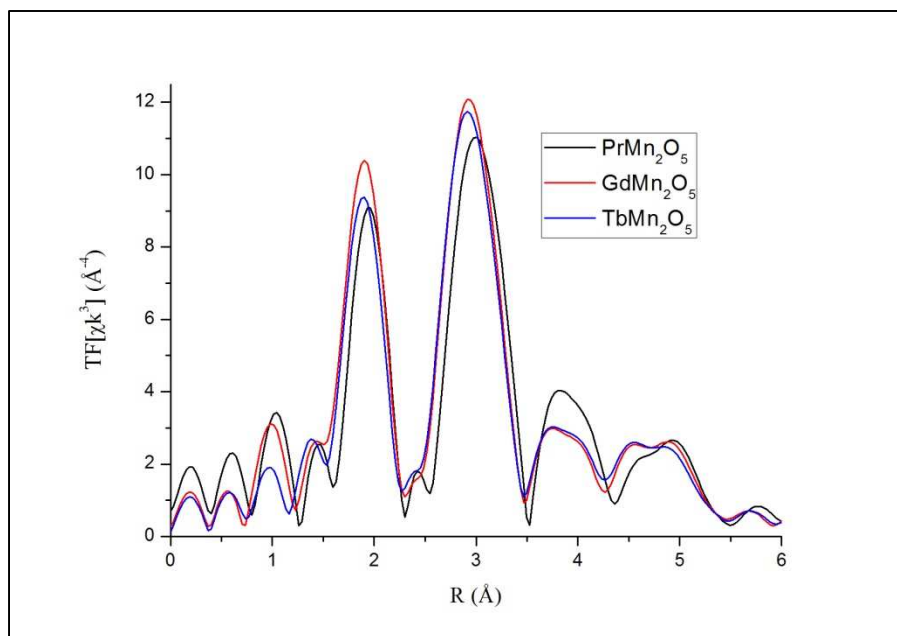


Figura 4-58: Transformada de Fourier do espectro de EXAFS da borda L3 do gadolínio, térbio e praseodímio a 20K.

A posição da primeira camada de coordenação ocorre em valores de R um pouco maiores para o praseodímio do que as outras terras raras. Essa característica está de acordo com os resultados de difração [9] e acontece graças ao maior raio covalente do praseodímio (1.126 Å) [34].

4.1.3 - Comparação entre os compostos estudados

Para concluir nosso estudo da estrutura local da família RMn_2O_5 , realizaremos uma análise comparativa dos resultados apresentados até aqui.

Em todas as bordas e amostras medidas, nenhum comportamento anômalo do espectro de XANES foi observado. Esse resultado é interessante pois indica que se existe uma distorção da estrutura eletrônica com a temperatura, ela deve ser pouco significativa.

Na figura 4-59 apresentamos o comportamento do FDW da ligação Mn-O nos três materiais estudados. Como podemos observar, a desordem dessa ligação é muito parecida nos três compostos estudados. Todos os resultados indicam uma ligação Mn-O rígida, já que o fator de Debye Waller dessa ligação é muito

pequeno e varia pouco com a temperatura. Isso nos leva a acreditar que os poliedros de Mn-O são estruturas rígidas que independem do íon R. Isto é consistente com a alta ionicidade da ligação Mn-O.

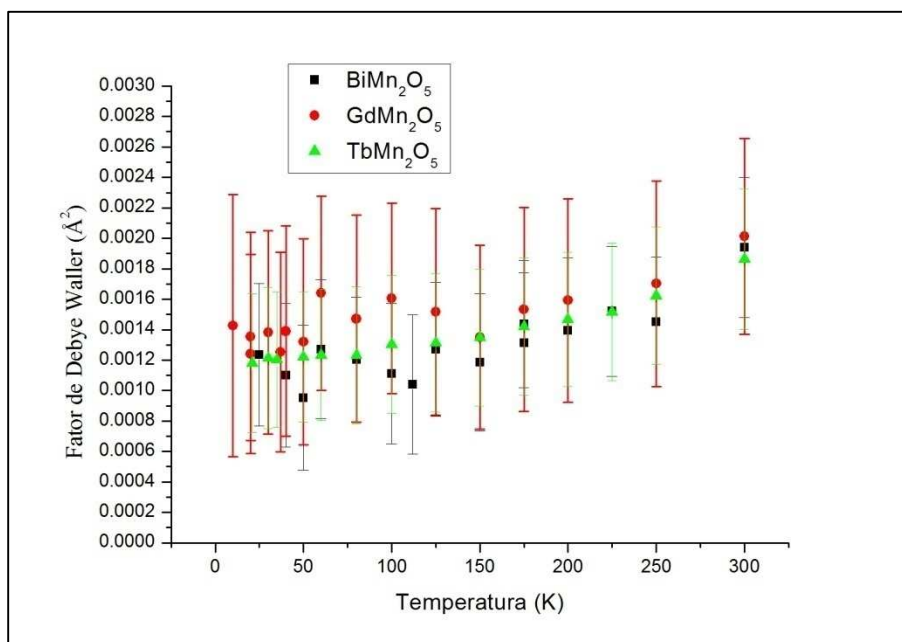


Figura 4-59: Fator de Debye Waller da ligação Mn-O nos compostos RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{Bi}, \text{Gd}, \text{Tb}$).

No caso do íon R, observamos um comportamento anômalo na distribuição de distâncias R-O. No material com bismuto essa característica se manifesta pelo fato de que há dois comportamentos distintos do FDW das ligações Bi-O. Já no caso do térbio, temos claramente um efeito de distorção de uma ligação Tb-O se comparado com a estrutura cristalográfica. Não é possível identificar se a distorção acontece na ligação Tb-O1 ou Tb-O41 mas acreditamos ser na última já que desse modo a desordem Mn-O continuaria baixa. Na medida do gadolínio, não foi possível extrair os parâmetros estruturais devido à baixa qualidade da medida na região em que encontramos um batimento no sinal do térbio. Porém, uma análise qualitativa indica que ele comporta-se de modo muito semelhante a este, o que nos leva a crer que o mesmo efeito acontece nesse caso. Por fim, não conseguimos analisar a borda do praseodímio quantitativamente devido a presença da borda L2, não sendo possível medir além de $11 \text{ \AA}^{-1}$.

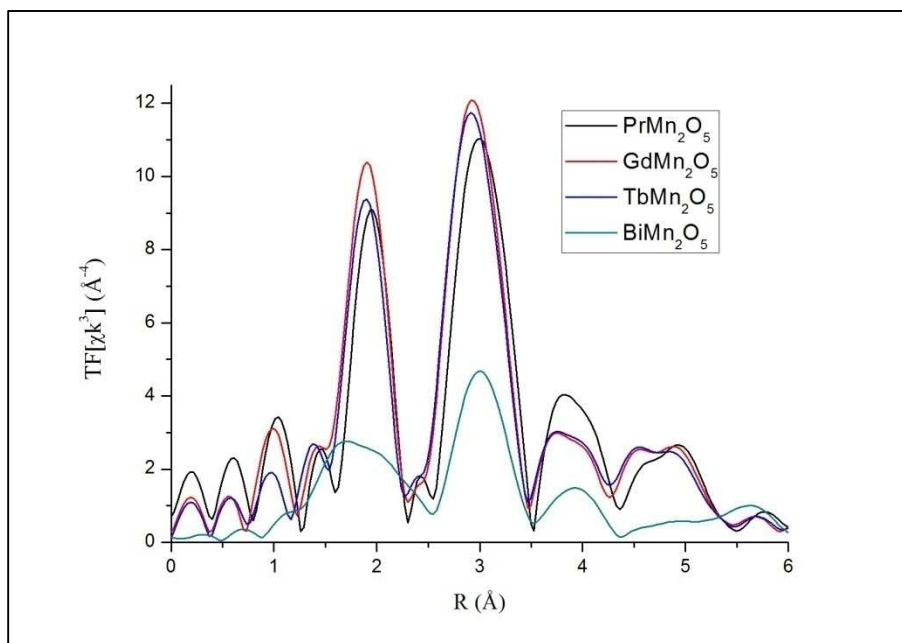


Figura 4-60: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS da borda L3 do bismuto, gadolínio, térbio e praseodímio a 20K.

Na figura 4-60 apresentamos a TF do sinal de EXAFS na borda L3 utilizando a mesma janela no espaço k (2.6 a $10.5 \text{ \AA}^{-1}$). Fica evidente nessa figura que o material com bismuto possui uma estrutura local muito mais desordenada do que nos outros materiais. Os raios covalentes desses materiais são $1.17 \text{ \AA}$, $1.126 \text{ \AA}$, $1.053 \text{ \AA}$ e $1.04 \text{ \AA}$ para o bismuto, praseodímio, gadolínio e térbio, respectivamente. Notem que os dois primeiros são semelhantes, assim como os dois últimos. Porém, como visto acima, o praseodímio comporta-se de modo mais semelhante ao gadolínio e térbio do que ao bismuto. Acreditamos que isso aconteça pois no caso do bismuto há um fator extra que gera desordem na rede: a existência de um “lone pair”, um par de elétrons na última camada que não participam de ligações e distorcem o potencial da rede.

Por fim, nossos resultados parecem indicar a existência de dois processos diferentes que acontecem nessa família. No material com bismuto, temos uma estrutura muito desordenada e que possui um modo de vibração de poliedros de coordenação rígidos de Mn-O. Esse comportamento pode estar relacionado à variação linear da expansão térmica em baixas temperaturas observado por difração [10]. Já nos materiais com terras raras, foi detectada uma distorção da

estrutura se comparado com os resultados de difração. Além disso, distorção diminui com o aumento da temperatura. Essa grande distorção indica que a estrutura pode não possuir a centro simetria exigida no grupo espacial $P6_{3mm}$ e que não é compatível com a ferroeletricidade medida nesses compostos. Porém, vale ressaltar que em nenhuma medida realizada nós conseguimos observar alguma assinatura da transição multiferróica ($\sim 40K$).

4.2 - Família $\text{BiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ (BFO)

A transição ferroelétrica (643 K) e antiferromagnética (1103 K) na família BFO acontecem a altas temperaturas e um forno foi utilizado para realizar as medidas de XAFS.

Como mostraremos a seguir, a amostra degradou-se com o aumento da temperatura. Isso nos levou a questionar a qualidade da amostra e, com isso, não fomos capazes de realizar uma análise detalhada da estrutura local dessa família. Assim, nos restringiremos a mostrar os resultados do composto BiFeO_3 nas bordas do ferro e bismuto.

A dependência da borda K do ferro com a temperatura pode ser observada na figura 4-61. É possível observar que com o aumento de temperatura, o espectro de XANES muda drasticamente, mas ao reduzirmos a temperatura nós não recuperamos a forma original do espectro, indicando que novos compostos foram formados às custas da decomposição da amostra inicial.

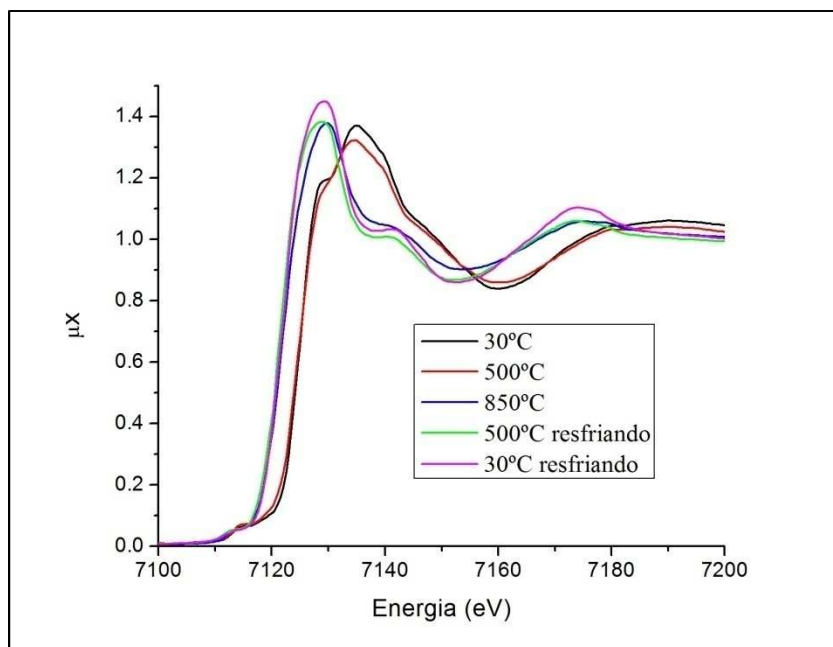


Figura 4-61: Dependência do espectro de XANES da borda K do ferro com a temperatura.

Utilizamos uma janela de Hanning no intervalo 3 a 12 $\text{\AA}^{-1}$ para aplicar a TF no sinal de EXAFS obtido. Na figura 4-62 apresenta-se a dependência da TF com a temperatura. Assim como no espectro de XANES, este gráfico mostra que a estrutura muda ao aumentarmos a temperatura, mas ao esfriarmos não voltamos à estrutura inicial. É possível observar também que a estrutura após o resfriamento para a temperatura ambiente é muito mais desordenada que a original, o que sugere que o material degradou-se.

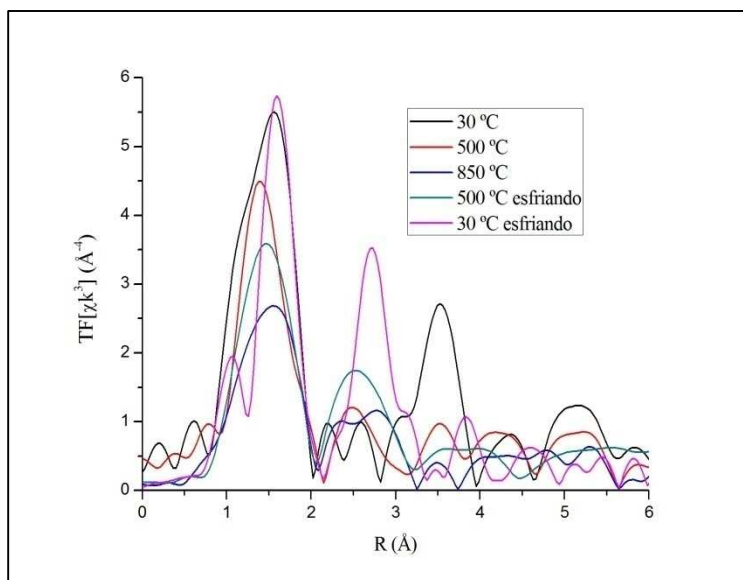


Figura 4-62: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS como função da temperatura.

Nas figuras 4.62 e 4.63, comparamos o espectro de XANES e a TF do espectro de EXAFS obtidos após o resfriamento, com espectros de diferentes óxidos de ferro. Como podemos ver a estrutura obtida é semelhante em ambos os gráficos ao FeO, indicando que o ferro ocupa agora um sítio com estrutura local similar a desse óxido.

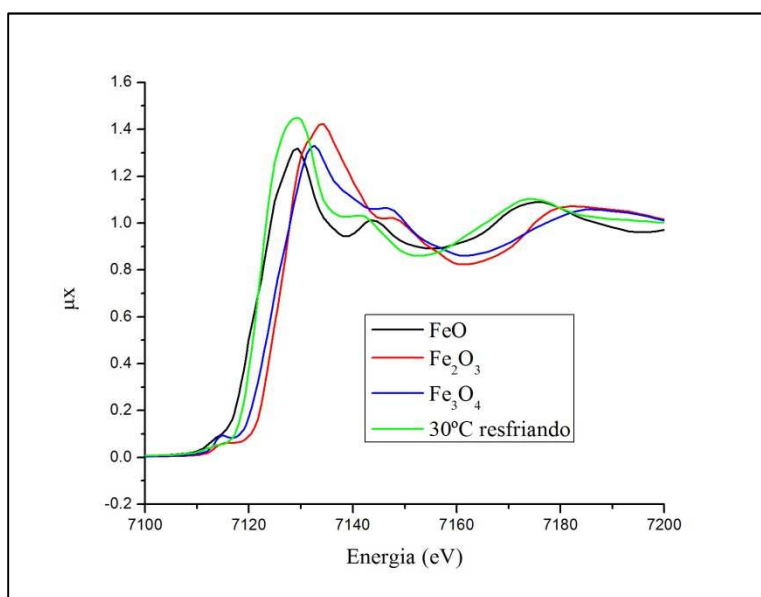


Figura 4-63: Comparação entre o espectro de XANES da borda K do ferro medido ao esfriar a amostra com o de diferentes óxidos de ferro.

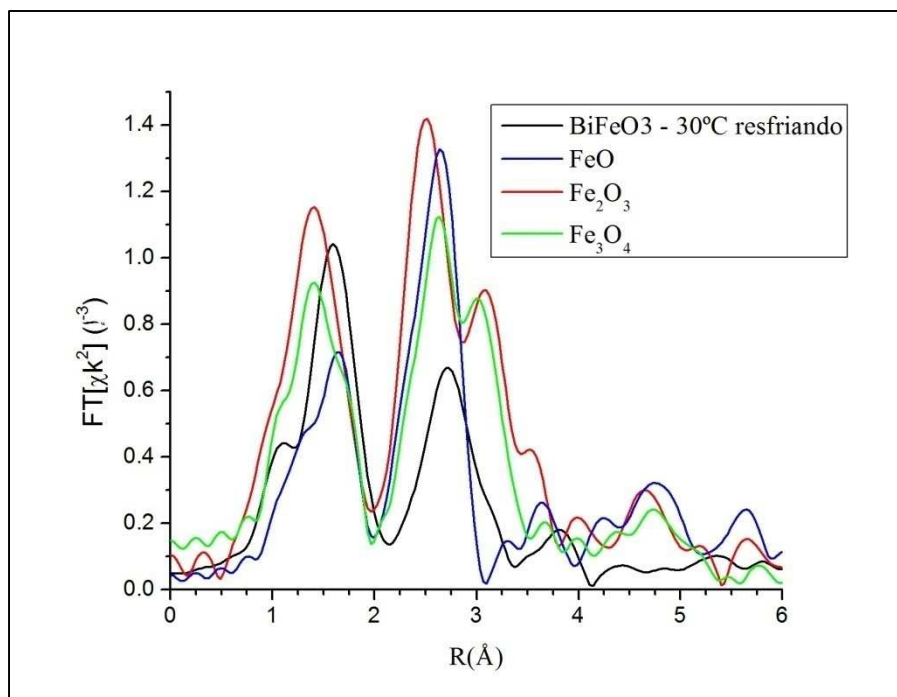


Figura 4-64: Comparação entre a TF do espectro de EXAFS ao resfriar a amostra com o de diferentes óxidos de ferro.

Na figura 4-65, podemos ver que o espectro de XANES da borda L3 do bismuto como função da temperatura apresenta uma estrutura local altamente desordenada. Essa observação é corroborada na figura 4-66 onde mostramos o espectro de XANES a 850K com o μ_0 calculado pelo FEFF. É importante notar que o μ_0 é a medida de absorção supondo que não há vizinhos ao redor do absorvedor. Portanto, vemos que o ambiente do bismuto é tão desordenado que é semelhante a uma situação em que não há retroespalhamento dos fotoelétrons ejetados. No tempo de feixe que nos foi disponibilizado para fazer essas medidas, não foi possível medir a borda do bismuto descendo a temperatura, mas acreditamos que os dados são suficientes para concluir que o material degradou-se. Portanto não medimos o espectro de XANES descendo a temperatura.

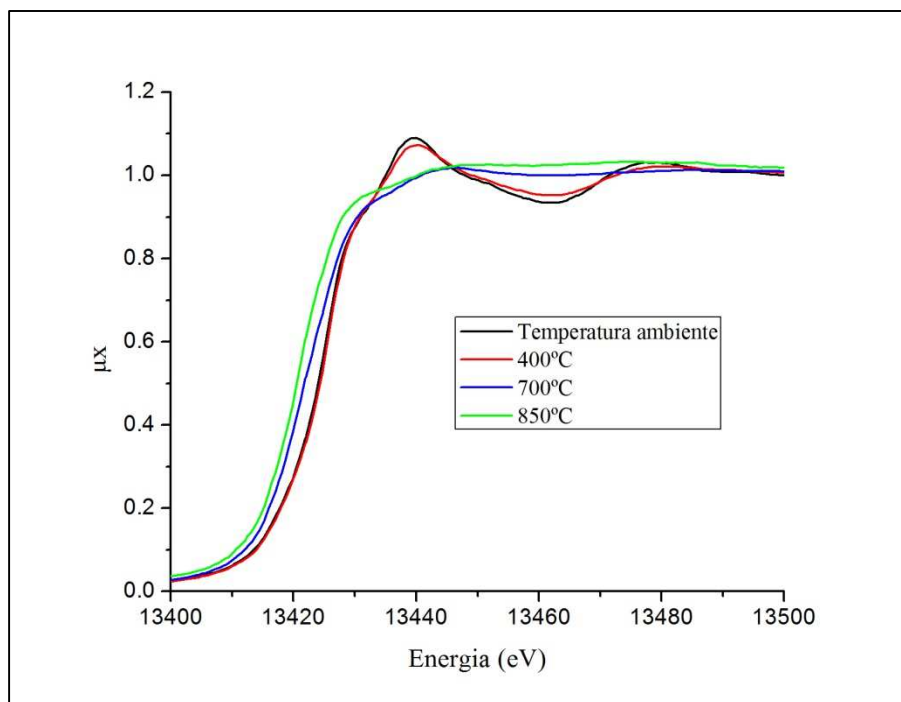


Figura 4-65: Dependência do espectro de XANES da borda L3 do bismuto como função da temperatura.

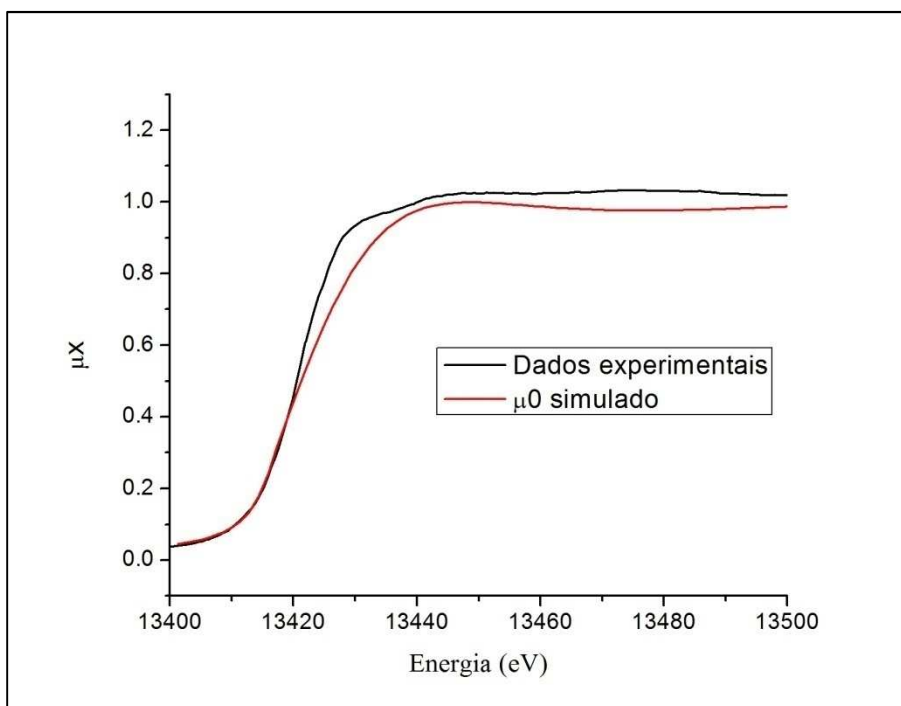


Figura 4-66: Comparação entre o XANES da borda L3 do bismuto a 850K com o μ_0 calculado pelo FEFF.

5 - Conclusões e Perspectivas

A família RMn_2O_5 é alvo de diversos estudos na literatura [1,3,7-14,19] graças ao acoplamento observado entre as propriedades magnéticas e ferroelétricas. Desse modo, estudamos o comportamento da estrutura local de alguns membros dessa família ($\text{R}=\text{Bi}$, Gd , Tb , Pr) como função da temperatura.

O átomo de manganês ocupa dois sítios diferentes na estrutura com valências diferentes, dentro das pirâmides temos Mn^{3+} e nos octaedros Mn^{4+} . As medidas foram realizadas utilizando o método de transmissão, com isso sondamos os dois sítios ao mesmo tempo o que faz com que a primeira camada de coordenação vista na transformada de Fourier do sinal de EXAFS seja composta por seis caminhos Mn-O distintos. Assim, não conseguimos investigar detalhadamente a vizinhança do átomo de manganês em cada sítio.

Apesar desta dificuldade foi possível obter resultados quantitativos que revelam uma baixa dependência da distância Mn-O com a temperatura. Além disso, o valor do fator de Debye-Waller para essa ligação é baixo ($\sim 0.001 \text{\AA}^2$) e varia pouco com a temperatura. Esses resultados são observados em todos os compostos medidos e indicam uma ligação Mn-O rígida, nos levando a crer que os poliedros de coordenação de MnO_x são rígidos.

Seria útil investigar a estrutura em torno de cada sítio de Mn separadamente. Com esse propósito nós tentamos utilizar a técnica de Estrutura Fina Anômala de Difração (DAFS – do inglês *Diffraction Anomalous Fine Structure*) [35] na linha de luz XPD do LNLS. Devido a limitações do monocromador da linha, o experimento não foi bem sucedido.

Já na borda L3 dos íons R, os resultados apontam para dois comportamentos distintos para a primeira camada de coordenação do íon R.

No material com bismuto identificamos duas anomalias nos resultados obtidos. Primeiramente, a distribuição de distâncias Bi-O é altamente desordenada, com fatores de Debye-Waller maiores que os verificados para as camadas de coordenação mais distantes. Além disso, existem dois comportamentos distintos para o fator de Debye-Waller para as distâncias Bi-O.

Uma alta desordem nas ligações Bi-O e a rigidez dos poliedros de MnO nos faz acreditar que um dos dois fenômenos estão acontecendo nesse material: ou os poliedros de MnO estão vibrando rigidamente, ou eles estão distorcidos aleatoriamente na rede. Porém, os resultados de XRD existentes na literatura [10] indicam que deve haver um modo de vibração de baixa energia nesse composto. Desse modo, associando os resultados de EXAFS e XRD, acreditamos que exista um modo de vibração dos poliedros de MnO entorno do seu centro de massa.

Já para o composto TbMn_2O_5 , o estudo da borda L3 do térbio indica a existência de uma distorção das distâncias Tb-O, se comparadas com as distâncias previstas por difração [9]. Conseguimos identificar duas possíveis ligações que podem ser responsáveis por esse efeito, e mostramos que as distorções que devem ocorrer na rede em cada possibilidade. Esse resultado é análogo ao reportado na literatura, porém nossos resultados divergem desse trabalho pois mostram que a distorção varia significativamente com a temperatura ao contrário do proposto por Tyson et al. [20].

No material com gadolínio, não foi possível realizar uma análise quantitativa devido à qualidade dos dados. Porém, mostramos que o comportamento qualitativo do sinal desse composto é muito semelhante ao observado na borda do térbio, nos levando a crer que há uma distorção nas distâncias Gd-O assim como visto nas distâncias Tb-O. Entretanto, acreditamos ser necessária a realização de novas medidas na borda do gadolínio para confirmar esses resultados e para que seja determinada a magnitude desta distorção.

Já no caso do praseodímio, graças à presença da borda L2 476 eV após a L3, a resolução no espaço r do sinal ficou comprometida. Com isso, não conseguimos determinar se há distorção nesse composto. A comparação da TF do sinal da borda do praseodímio com o térbio e gadolínio nos faz supor que todos comportam-se do mesmo modo. Para melhorarmos a medida da borda do praseodímio, deve-se medir esse composto utilizando a modo de fluorescência em alta resolução. Assim não haverá o sinal não precisará ser truncado devido a L2 e será possível determinar o comportamento da estrutura local com maior precisão.

Nosso trabalho mostrou que a estrutura local do material com bismuto parece se comportar de modo diferente do resto dos membros dessa família. Acreditamos que essa propriedade esteja relacionada à existência de um *lone pair* no bismuto que distorce a rede. Outro indício da diferença desse composto com o resto da família é a recente verificação de ferroeletricidade em temperaturas acima da transição antiferromagnética [36]. A grande desordem das distâncias Bi-O associada ao comportamento da expansão térmica visto por difração [10] nos levam a crer que há um modo de vibração da rede onde os poliedros de MnO_x são estruturas rígidas que rotacionam em torno do seu centro de massa.

Já para os compostos com terras raras, nossos resultados indicam a existência de uma distorção estrutural, que a baixas temperaturas chega a 0.15 Å, indicando que a o grupo espacial P_{6mm} medida por difração à temperatura ambiente pode não corresponder à estrutura a baixas temperaturas. Dessa forma é possível que esse composto pertença a um grupo espacial sem centro simetria o que permitiria o surgimento da ferroeletricidade. Não encontramos nenhum estudo de difração das posições atômicas dentro da célula unitária como função da temperatura em compostos da família RMn_2O_5 . Acreditamos que tal estudo seja relevante para esclarecer a possível quebra do centro de simetria que nossos resultados indicam.

Observamos comportamentos distintos para o comportamento da estrutura local dos compostos com $R=\text{Bi}$ e Tb , que possuem raios covalentes bem distintos como pode ser visto na tabela 5-1. Além disso, analisando a mesma tabela, vamos que os compostos dessa família que não são ferroelétricos ($R=\text{La}$, Ce , Pr , Nd) são as terras raras com maior raio covalente. Acreditamos que a determinação do comportamento da estrutura local dessa família deverá ser feita considerando os raios covalentes dos íons R . Com esse propósito, a tabela abaixo mostra a energia da borda de absorção (mensurável no LNLS), o k máximo possível no método de transmissão, e o raio covalente [34] dos íons R que fazem parte dessa família. Os íons com fonte verde são os que possíveis de serem medidos no LNLS atualmente, já os com fonte vermelho não são apropriados devido à sobreposição com as bordas L2 do íon R ou K do manganês, ou devido a limitações das linhas

de luz existentes. Infelizmente, os compostos que não são ferroelétricos só podem ser medidos até $k \sim 11 \text{ \AA}^{-1}$ o que limita a resolução espacial da técnica.

Tabela 5-1: Íons R com suas bordas de absorção e raios covalentes [34]. Os íons com a fonte verde são os que nós acreditamos que a medida no LNLS pode levar a resultados interessantes.

Íon	Borda (eV)	$k_{\text{máx}} (\text{\AA}^{-1})$	Raio (Å)
Ítrio (Y)	L3 – 2080/K - 17038	4.47/-	1.02
Lantânio (La)	L3 – 5483	10.36	1.16
Cério (Ce)	L3 – 5723	10.77	1.14
Praseodímio (Pr)	L3 – 5964	11.20	1.13
Neodímio (Nd)	L3 – 6208	9.33	1.11
Promécio (Pm)	L3 – 6459	4.58	1.09
Samário (Sm)	L3 – 6716	12.52	1.08
Európio (Eu)	L3 – 6977	12.98	1.07
Gadolínio (Gd)	L3 – 7243	13.45	1.05
Térbio (Tb)	L3 – 7514	13.94	1.04
Disprósio (Dy)	L3 – 7790	14.42	1.02
Hólmio (Ho)	L3 – 8071	14.92	1.01
Érbio (Er)	L3 – 8358	15.44	1.00
Túlio (Tm)	L3 – 8648	15.96	0.99
Itérbio (Yb)	L3 – 8944	16.49	0.98
Lutécio (Lu)	L3 – 9244	17.05	0.97
Bismuto (Bi)	L3 – 13419	24.55	1.17

Não foi possível estudar a estrutura local da família $\text{BiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ pois as amostras degradaram ao serem aquecidas. Essa família é a única conhecida que é multiferróica a temperatura ambiente e não existe um estudo detalhado da estrutura local desses compostos na literatura.

6 - Referências

1. N. A. Hill. *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), pags. 6694.
2. M. Fiebig. *Journal of Physics D* **38** (2005), pags. R123.
3. D. K. J. Brink. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (2008), 434217.
4. M. Azuma *et al.*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007), 1177.
5. B. B. V. Aken. *Nature Materials* **3** (2004), pags. 164.
6. T. Kimura. *Nature* **426** (2003), pag. 55.
7. G. Lawes. *Physical Review Letters* **93** (2004), 247201.
8. N. Hur *et al.*. *Nature* **27** (2007), vol 429, pags. 392.
9. J. A. Alonso *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9** (1997), pags. 8515.
10. E. Granado *et al.*, *Physical Review B* **77** (2008), 134101.
11. P. G. Radaelli e L. C. Chapon, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (2008), 434213.
12. I. Kagomiya *et al.*, *Ferroelectrics* **280** (2002), pags. 131.
13. C. Wang *et al.*, *Physical Review Letters* **99** (2007), 177202.
14. Y. Noda *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20** (2008), 434206.
15. I. Dzyaloshinskii, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **4** (1958), pag. 241.
16. T. Moriya, *Physical Review* **120** (1960), pag. 91.
17. J. B. Goodenough, *Physical Review* **100** (1955), 564.
18. J. Kanamori, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **10** (1959), pag. 87
19. L. C. Chapon *et al.*, *Physical Review Letters* **96** (2006), 097601.

20. T. A. Tyson *et al.*, *Physical Review B* **75** (2007), 174413.
21. J. Wang *et al.*, *Science* **299** (2003), pags. 1719.
22. S. Kothari *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007), 136202.
23. I. Sosnowska *et al.*, *Physica B* **276** (2000), pags. 575.
24. G. Margaritondo, *Introduction to Synchrotron Radiation*, Editora Oxford University Press.
25. D. McMorrow e J. Als-Nielsen, *Elements of Modern X-Ray Physics*, Editora Wiley, John & Sons.
26. P. A. Lee *et al.*, *Reviews of Modern Physics* **53** (1981), número 4, pags. 769.
27. Y. Joly. *Physical Review B* **63** (2001), 125120.
28. A. L. Ankudinov *et al.*, *Physical Review B* **67** (2003), 115120.
29. L. F. Mattheiss. *Physical Review* **113** (1964), pags. A1399.
30. A. L. Ankudinov *et al.*, *Physical Review B* **58** (1998), pags. 7565.
31. M. Newville. *Physical Review B* **47** (1993), 14126.
32. W. H. Press. *Numerical Recipes in C*. Editora Cambridge University Press, v. 1, 1988.
33. B. Ravel and M. Newville. *Journal of Synchrotron Radiation* **12** (2005), pag. 537.
34. R. D. Shannon. *Acta Crystallographica* **A32** (1976), pag. 751.
35. J. O. Cross. *Analysis of diffraction anomalous fine structure*. Tese de doutorado, University of Washington (1996).
36. Comunicações privadas – Lygia Walmsley.

Apêndice A - Teoria de XAFS

Neste apêndice discutiremos os principais aspectos da teoria formal de XAFS. Isso será feito seguindo, essencialmente, o modelo descrito por Ashley e Doniach em um artigo de 1975 [1]. A solução para a seção de choque de espalhamento será resolvida em termos de funções de Green e da teoria de espalhamento múltiplo utilizada por Lloyd e Smith [2]. Com isso, as diferentes abordagens utilizadas nos cálculos para a região de XANES e de EXAFS serão enfatizadas. Posteriormente, mostraremos as modificações implementadas por Rehr e Albers [3] no cálculo dos propagadores do elétron livre.

Com esse propósito, na primeira seção desse apêndice será discutido o modelo de Muffin-Tin para descrição do potencial atômico. Em seguida, o problema de espalhamento de um elétron num potencial esférico será resolvido. Apresentaremos primeiramente o conceito de “*phase shifts*” e, a seguir, um breve desenvolvimento da equação de Lippmann-Schwinger será feito. A terceira seção é dedicada ao desenvolvimento da equação de XAFS a partir da Hamiltoniana de interação do fóton incidente e o elétron no átomo central, com duas subseções que discutirão a solução do problema de XAFS nos regimes de XANES e EXAFS.

A.1 - O modelo de Muffin-Tin.

A aproximação de muffin-tin descreve o potencial coulombiano do material em termos de potenciais esféricos. Isso é feito, atribuindo um potencial esférico a cada átomo da rede e um potencial constante para a região entre os átomos, como visto na figura A-1.

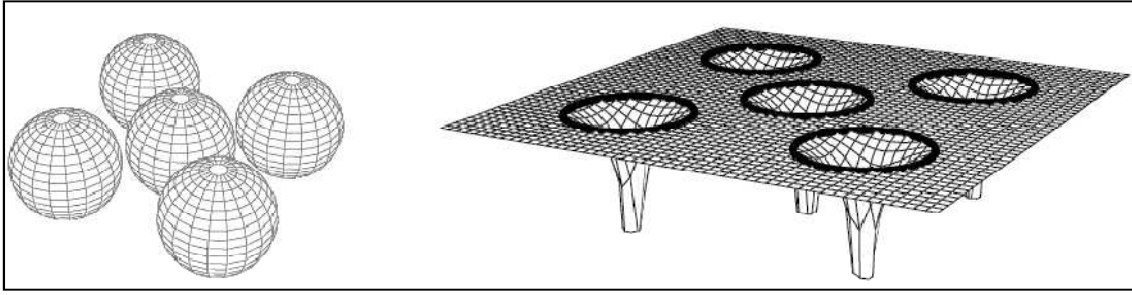


Figura A-1: Ilustração do potencial “Muffin-Tin”.

Para tornar o potencial coulombiano de cada átomo esférico, primeiro escreve-se a densidade de cargas radial em termos da dependência radial da função de onda do átomo:

$$\rho(r) = 2 \sum_{nl} (2l + 1) r^2 |R_{nl}|^2 \quad (1)$$

Com isso, podemos escrever a contribuição dos elétrons para o potencial do átomo como:

$$\vec{\nabla}^2 V_e = -4\pi\rho(r) \quad (2)$$

Deste modo, o potencial atômico esfericamente simétrico é escrito em termos da soma da contribuição nuclear com a contribuição eletrônica:

$$V = -\frac{Z}{r} - V_e \quad (3)$$

A.2 - Espalhamento de um elétron por um potencial esférico.

Como mostrado na seção anterior, o potencial do sistema será tratado em termos de potenciais esféricos. O espalhamento de elétrons num potencial pode ser descrito a partir de uma hamiltoniana do tipo:

$$H = H_0 + V \quad (4)$$

onde H_0 é a hamiltoniana do elétron livre:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} \quad (5)$$

Com isso, definindo que $|\psi\rangle$ e E são o auto-estado e a auto-energia de H , e $|\varphi\rangle$ e E_0 são o auto-estado e a auto-energia de H_0 que conhecemos, temos:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \rightarrow (H_0 + V)|\psi\rangle = E|\psi\rangle \rightarrow (E - H_0)|\psi\rangle = V|\psi\rangle \quad (6)$$

$$H_0|\varphi\rangle = E_0|\varphi\rangle \quad (7)$$

Pode se mostrar [4] que a equação 6 pode ser resolvida escrevendo o auto-estado em termos da solução da equação homogênea, que é a solução da equação 7, mais uma solução particular do tipo:

$$|\psi\rangle_{\text{particular}} = \frac{1}{E - H_0} V|\psi\rangle \quad (8)$$

Para evitar a descontinuidade em $E=H_0$, impomos que a energia seja complexa, do tipo $E = E + i\eta$. Como discutiremos adiante, η está relacionado, no nosso caso, a perdas inelásticas como excitação de modos de plasma [5] e tempo de vida do buraco deixado pelo fotoelétron. Com isso, a solução do problema de espalhamento pode ser escrita formalmente em termos da equação de Lippmann-Schwinger:

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + \frac{1}{E - H_0 + i\eta} V|\psi\rangle \quad (9)$$

Além disso, pode se mostrar que essa equação pode ser escrita em termos de funções de Green:

$$G_0 = \frac{1}{E - H_0 + i\eta} \rightarrow |\psi\rangle = |\varphi\rangle + G_0 V|\psi\rangle \quad (10)$$

onde G_0 é solução da equação:

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - E_0\right) G_0(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (11)$$

onde $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ é a função delta de Dirac.

Como pode ser visto na equação acima, $G_0(\vec{r}, \vec{r}')$ é um propagador que leva o elétron de $\vec{r}'$ para $\vec{r}$. Isso ficará mais claro quando estivermos desenvolvendo a equação de XAFS.

Definiremos agora algumas relações que serão importantes para o desenvolvimento da teoria de XAFS. Em primeiro lugar, vamos reescrever a equação de Lippmann-Schwinger, portanto, a partir da equação 9, temos:

$$\begin{aligned}
|\psi\rangle &= |\varphi\rangle + \frac{1}{E-H_0+i\eta} V|\psi\rangle \rightarrow (E-H_0+i\eta)|\psi\rangle = (E-H_0+i\eta)|\varphi\rangle + V|\psi\rangle \\
(E-H_0-V+i\eta)|\psi\rangle &= (E-H_0+i\eta)|\varphi\rangle \rightarrow (E-H+i\eta)|\psi\rangle = (E-H_0+i\eta)|\varphi\rangle \\
(E-H+i\eta)|\psi\rangle &= (E-H_0+i\eta)|\varphi\rangle + (V-V)|\varphi\rangle \\
|\psi\rangle &= |\varphi\rangle + \frac{1}{E-H+i\eta} V|\varphi\rangle
\end{aligned} \tag{12}$$

assim, podemos definir:

$$G = \frac{1}{E-H+i\eta} \rightarrow |\psi\rangle = |\varphi\rangle + GV|\varphi\rangle \tag{13}$$

Como mostrado no desenvolvimento realizado por Merzbacher [4], é conveniente definir a matriz de transição T do espalhamento, tal que:

$$V|\psi\rangle = T|\varphi\rangle \tag{14}$$

assim, utilizando a equação 10:

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + G_0 V|\psi\rangle \rightarrow |\psi\rangle = |\varphi\rangle + G_0 T|\varphi\rangle \tag{15}$$

comparando as equações 13 e 15, chegamos a relação:

$$GV = G_0 T \tag{16}$$

Utilizando a equação acima, e a definição de G (equação 13):

$$\begin{aligned}
G &= \frac{1}{E-H+i\eta} = (E-H+i\eta)^{-1} = (E-H_0-V+i\eta)^{-1} = (E-H_0+i\eta-V)^{-1} = \\
G &= (G_0^{-1} - V)^{-1} \rightarrow (G_0^{-1} - V)G = 1 \rightarrow G_0^{-1}G - VG = 1 \rightarrow G_0^{-1}G = 1 + VG \\
G &= G_0 + G_0VG \rightarrow G = G_0 + G_0VG_0 + G_0VG_0VG_0 + \dots
\end{aligned} \tag{17}$$

Com a equação acima, mostramos que a função de Green para o sistema inteiro (depende de H) pode ser escrita em termos da função de Green do elétron livre e de V.

Considerando agora a aproximação de Muffin-Tin para o potencial, podemos escrever:

$$V = \sum_n v_n \tag{18}$$

onde v_n é o potencial esférico de cada átomo na rede. Escrevendo a equação 16 em termos de parâmetros do potencial v_n :

$$G_n v_n = G_0 t_n \quad (19)$$

no qual G_n e t_n são a matriz de transição e a função de Green do átomo n . Podemos então mostrar de modo análogo ao realizado anteriormente que:

$$G_n = \frac{1}{E - H_n + i\eta} \quad (20)$$

$$G_n = \frac{1}{E - H_n + i\eta} = (E - H_n + i\eta)^{-1} = (E - H_0 - v_n + i\eta)^{-1}$$

$$G_n = (G_0^{-1} - v_n)^{-1} \rightarrow (G_0^{-1} - v_n)G_n = 1 \rightarrow (G_0^{-1} - v_n)G_0 t_n v_n^{-1} = 1$$

$$(t_n v_n^{-1} - v_n G_0 t_n v_n^{-1}) = 1 \rightarrow t_n = v_n + v_n G_0 t_n$$

$$v_n = t_n - v_n G_0 t_n \rightarrow v_n = t_n - t_n G_0 t_n + t_n G_0 t_n G_0 t_n + \dots \quad (21)$$

Reescrevendo a equação 17 em termos de v_n :

$$G = G_0 + G_0 \sum_n v_n G_0 + G_0 \sum_n v_n G_0 \sum_m v_m G_0 + \dots \quad (22)$$

Inserindo a equação 21 na equação acima, com um pouco de álgebra pode-se mostrar que:

$$G = G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m G_0 + \dots \quad (23)$$

Portanto, o propagador G do sistema está escrito em termos de propagadores do elétron livre e matrizes de transição de cada átomo da rede. Podemos utilizar as equações 16 e 17, e escrever:

$$G = G_0 + G_0 V G \rightarrow G = G_0 + G_0 T G_0 \quad (24)$$

comparando essa equação com a 23, podemos escrever a matriz de transição do sistema como:

$$T = \sum_n t_n + \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m + \dots \quad (25)$$

A.3 - A Teoria de XAFS

Nesta seção desenvolveremos a teoria de XAFS seguindo a idéia de Ashley e Doniach [1], porém, gostaríamos de ressaltar que existem diversos modos de abordar este problema, como se pode se verificado nas referencias [6-8]

O primeiro processo que devemos levar em conta é a interação do fóton incidente com o elétron situado no átomo. Isso é feito, considerando a hamiltoniana de interação:

$$H_{int} = \frac{1}{2m} \left(\vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - e\phi + v_c \quad (26)$$

onde m e e são a massa e a carga do elétron, $\vec{p}$ o seu momento linear, c é a velocidade da luz, $\vec{A}$ e ϕ são o potencial vetor e o potencial escalar do campo eletromagnético, e v_c é o potencial coulombiano do átomo absorvedor. Abrindo o termo quadrático, temos:

$$H_{int} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 - e\phi + v_c \quad (27)$$

Como não estamos preocupados com a fonte da onda eletromagnética, o potencial escalar será zero. Além disso, fazendo a aproximação de que o potencial vetor é pequeno, logo $\vec{A}^2 \approx 0$ já que a intensidade do campo magnético é pequena, ficamos com:

$$H_{int} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + v_c + \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} = H_c + \frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} \quad (28)$$

onde $H_c = \frac{\vec{p}^2}{2m} + v_c$.

Como o potencial vetor é pequeno, o operador $\vec{p} \cdot \vec{A}$ pode ser tratado como uma perturbação de H_c . Assim, escrevendo o potencial vetor no formalismo de Fock [9], e considerando que no processo em questão teremos a destruição de um fóton, temos:

$$\vec{A} \propto a \hat{e} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (29)$$

onde a é o operador de destruição de fótons, $\hat{e}$ é a polarização do campo elétrico, $\vec{k}$ é o vetor de onda, e ω é a frequência da onda eletromagnética. Deste modo, podemos escrever o potencial perturbativo como:

$$V(\vec{r}, t) = V(\vec{r}) e^{-i\omega t} \quad (30)$$

Assim, temos um potencial perturbativo cuja dependência temporal resume-se a $e^{-i\omega t}$, podemos então aplicar a Regra de Ouro de Fermi que descreve a seção de choque como [10]:

$$\sigma = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{e^2}{m^2 c^2} \sum_f |\langle f | \vec{p} \cdot \vec{A} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (31)$$

onde o estado inicial $|i\rangle$ é dado pelo estado inicial do elétron e um estado de um fóton $|i_e\rangle \otimes |1_{f\acute{o}ton}\rangle$, e o estado final $|f\rangle$ é dado pelo estado final do elétron e um estado de zero fótons $|f_e\rangle \otimes |0_{f\acute{o}tons}\rangle$. Substituindo então as expressões de $\vec{A}$, $|i\rangle$ e $|f\rangle$ na equação, fazendo a aproximação de dipolo (i.e., considerando apenas o termo constante na expansão da onda plana):

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = 1 + \frac{i\vec{k}\cdot\vec{r}}{1!} + \frac{(i\vec{k}\cdot\vec{r})^2}{2!} + \dots \approx 1 \quad (32)$$

escrevendo:

$$\vec{p} = \frac{m}{i\hbar} [\vec{r}, H_c] \quad (33)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \quad (34)$$

ficamos com:

$$\sigma = 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \sum_f |\langle f | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (35)$$

onde $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial e final do elétron.

O coeficiente de absorção (μ) é a grandeza macroscópica acessível experimentalmente, e pode ser escrita convenientemente em termos da seção de choque:

$$\mu = n_e \sigma \quad (36)$$

onde n_e é o número de estados disponíveis. Portanto, desenvolveremos a teoria de absorção em termos da seção de choque dada pela equação 35.

Com isso, passamos para a segunda parte do problema, que é resolver o estado final na equação 35. Para isso, vamos utilizar funções de Green. Escrevendo G em termos da equação 13, temos que:

$$G = \frac{1}{E-H+i\eta} \rightarrow \lim_{\eta \rightarrow 0} G = P \left\{ \frac{1}{E-H} - i\pi\delta(E-H) \right\} \rightarrow \delta(E-H) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G) \quad (37)$$

Voltando a equação 35, podemos reescrevê-la como:

$$\begin{aligned} \sigma &= 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \sum_f \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} | f \rangle \langle f | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \delta(E_f - E_i) \\ \sigma &= 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} \delta(E-H) \sum_f (|f\rangle \langle f|) \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \end{aligned} \quad (38)$$

onde,

$$E = E_f - E_{lig} \quad (39)$$

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V \rightarrow H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} \rightarrow H = H_0 + V \quad (40)$$

nas quais E_f e E_{lig} são as energias do fóton incidente e de ligação do elétron no átomo, respectivamente, portanto E é a energia cinética do elétron arrancado. Além disso, H_0 é a energia cinética do elétron arrancado e V é o potencial coulombiano da rede de átomos.

O estado final está relacionado ao elétron ejetado do átomo central. Deste modo, o somatório na equação 38 não pode ser visto como um conjunto completo já que não estão sendo considerado os estados ligados. Porém, a delta de Dirac impede que existam estados ligados já que $E - H$ só é zero se a energia do fóton incidente for maior que a energia de ligação do elétron. Com isso, podemos dizer que:

$$\delta(E-H) \sum_f (|f\rangle \langle f|) = \delta(E-H) \quad (41)$$

ficamos então com a seção de choque:

$$\sigma = 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} \delta(E-H) \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \quad (42)$$

Inserindo a equação 37 na expressão acima:

$$\begin{aligned} \sigma &= 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} \left(-\frac{1}{\pi} \text{Im}(G) \right) \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \\ &= 4\pi^2 \hbar \alpha \omega \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} \left(-\frac{1}{2\pi} (G - G^*) \right) \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \\ &= -\frac{1}{2\pi} 4\pi^2 \hbar \alpha \omega (\langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} G \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle - \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} G^* \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle) \end{aligned}$$

$$= -\frac{1}{2\pi} 4\pi^2 \hbar \alpha \omega (\langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} G \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle - \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} G \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle^*)$$

$$\sigma = -4\pi \hbar \alpha \omega \text{Im}(\langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} G \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle) \quad (43)$$

A equação acima será resolvida inserindo conjuntos completos de autofunções de cada átomo da estrutura. Assim:

$$\langle \vec{r} | \phi_L^i \rangle = R_L^i(r) Y_L^i(\hat{r}) \quad (44)$$

Com isso, inserindo conjuntos completos relacionados ao átomo central na equação 45:

$$\sigma = -4\pi \hbar \alpha \omega \text{Im}(\langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} (\sum_L |\phi_L^c\rangle \langle \phi_L^c|) G (\sum_{L'} |\phi_{L'}^c\rangle \langle \phi_{L'}^c|) \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle)$$

$$\sigma = -4\pi \hbar \alpha \omega \text{Im}(\sum_{L,L'} \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} | \phi_L^c \rangle \langle \phi_L^c | G | \phi_{L'}^c \rangle \langle \phi_{L'}^c | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle) \quad (45)$$

podemos simplificar essa equação:

$$M_{L,L'} = 4\pi \hbar \alpha \omega \langle i | \hat{e} \cdot \vec{r} | \phi_L^c \rangle \langle \phi_{L'}^c | \hat{e} \cdot \vec{r} | i \rangle \quad (46)$$

$$\sigma = -\text{Im}(\sum_{L,L'} M_{L,L'} \langle \phi_L^c | G | \phi_{L'}^c \rangle) \quad (47)$$

Portanto, escrevendo a seção de choque deste modo separamos a contribuição do processo fotoelétrico $M_{L,L'}$, do processo de interação entre o elétron arrancado com os vizinhos $\langle \phi_L^c | G | \phi_{L'}^c \rangle$.

Vale perceber que o termo $M_{L,L'}$ é de matriz de transições dipolares. Assim, aplicando as regras de seleção, e chamando de l_i e m_i o momento angular total e o momento orbital, temos:

$$l, l' = l_i \pm 1 \text{ e } m, m' = m_i, m_i \pm 1 \quad (48)$$

Além disso, conforme mostramos na seção anterior, podemos relacionar G com G_0 e t_n utilizando a equação 23. Logo:

$$\sigma = -\text{Im}(\sum_{L,L'} M_{L,L'} \langle \phi_L^c | G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m G_0 + \dots | \phi_{L'}^c \rangle) \quad (49)$$

Portanto a matriz de G pode ser escrita como o somatório mostrado anteriormente. O primeiro termo do somatório é do tipo $\langle \phi_L^c | G_0 | \phi_{L'}^c \rangle$ que contém somente um propagador do elétron livre, com isso podemos interpretar este termo como o elétron sendo arrancado do átomo central sem interagir com nenhum

vizinho. Já no segundo termo ($\langle \phi_L^c | G_0 \sum_n t_n G_0 | \phi_L^c \rangle$), o elétron é propagado, interage com um vizinho (t_n), e é propagado de volta para o átomo central. Este, portanto, é o termo de espalhamento simples do fotoelétron. No termo seguinte, $\langle \phi_L^c | G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m G_0 | \phi_L^c \rangle$, além dos termos G_0 que aparecem no início e fim, há dois termos t_n mediados por um propagador de elétron livre, assim essa expressão representa o espalhamento duplo do fotoelétron. Esta interpretação está representada na ilustração da figura A-2.

Percebe-se então, que conseguimos escrever a seção de choque como um somatório termos que correspondem a ordens de espalhamento múltiplo. Neste ponto, faremos a distinção entre a teoria utilizada na análise da região de XANES e EXAFS. A diferença entre as abordagens reside no fato de que na região de EXAFS, podemos truncar a expansão em caminhos de espalhamento na ordem que desejarmos. Nesta região, a diferença entre a energia do fóton incidente e a energia de ligação do elétron no átomo já é grande o suficiente para que, graças a alta energia cinética do fotoelétron, possamos desprezar os termos de altas ordens de espalhamento múltiplo. Por outro lado, na região de XANES, a baixa energia cinética do elétron faz com que caminhos de espalhamento múltiplos sejam relevantes e a série na equação 49 não converge. Deste modo, nas duas próximas seções discutiremos o método de solução do problema de absorção para cada região.

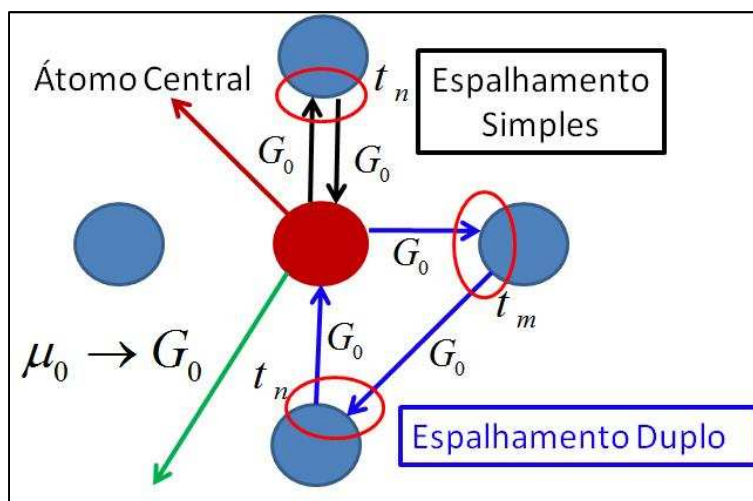


Figura A-2: Interpretação física dos termos de G.

A.3.1 - XANES

Vamos escrever as matrizes G_0 e t_n utilizando expansão em autofunções dos átomos da rede:

$$G_{0_{LL'}}^{jj'} = \langle \phi_L^j | G_0 | \phi_{L'}^{j'} \rangle (1 - \delta_{jj'}) \quad (50)$$

$$t_{n_{LL'}}^{jj'} = \langle \phi_L^j | t_n | \phi_{L'}^{j'} \rangle \delta_{nj} \delta_{nj'} \quad (51)$$

O formato dessas matrizes está representado na figura A-3. Deste modo, o propagador do sistema (equação 23) pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} G &= G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_m t_m G_0 + \dots \\ &= (1 + G_0 \sum_n t_n + G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_m t_m + \dots) G_0 \\ &= (1 + G_0 \sum_n t_n + (G_0 \sum_n t_n)^2 + (G_0 \sum_n t_n)^3 + \dots) G_0 \end{aligned}$$

o primeiro termo é uma série de potências, logo ficamos com:

$$G = (1 - G_0 \sum_n t_n)^{-1} G_0 \quad (52)$$

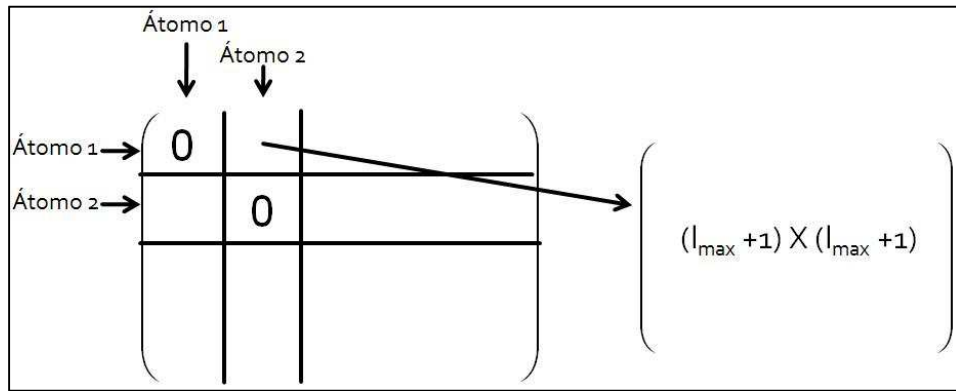


Figura A-3: Formato da matriz G_0 .

Portanto, escrevemos G de modo a incluir todas as ordens de espalhamento. Como mostrado na seção 3.4.1, essa abordagem não é apropriada para a região de EXAFS já que o tamanho das matrizes depende do momento angular máximo utilizado, que por sua vez depende da energia. Como nessa

região o fotoelétron possui alta energia cinética, as matrizes de G_0 e t_n ficam enormes, impossibilitando a análise.

A.3.2 - EXAFS

Na região de EXAFS estamos interessados em obter uma equação que parametrize as oscilações do coeficiente de absorção em termos de parâmetros estruturais do material. Com isso, a seção de choque de absorção contém alguns termos que não nos interessam como o $M_{L,L'}$ e o primeiro termo da expansão de G que está relacionado à ejeção do fotoelétron sem interação com os vizinhos. Deste modo, definimos:

$$\chi \equiv \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} \quad (53)$$

onde μ_0 está relacionado com o primeiro termo da expansão de G , assim:

$$\chi = \frac{n_e \sigma - n_e \sigma_0}{n_e \sigma_0} = \frac{\text{Im}(\sum_{L,L'} M_{L,L'} \langle \phi_L^c | G_0 T G_0 | \phi_{L'}^c \rangle)}{\text{Im}(\sum_{L,L'} M_{L,L'} \langle \phi_L^c | G_0 | \phi_{L'}^c \rangle)} \quad (54)$$

Para simplificar essa equação, iremos agora restringir a nossa demonstração ao caso da ejeção de elétrons de estado inicial $1s$. Com isso, teremos que o estado inicial tem $L_i = (0,0)$, assim, utilizando as regras de seleção (equação $l, l' = l_i \pm 1$ e $m, m' = m_i, m_i \pm 1$ (48) ficamos com:

$$\chi = \frac{\text{Im}(\sum_{m,m'} M_{1m,1m'} \langle \phi_{1m}^c | G_0 T G_0 | \phi_{1m'}^c \rangle)}{\text{Im}(\sum_{m,m'} M_{1m,1m'} \langle \phi_{1m}^c | G_0 | \phi_{1m'}^c \rangle)} \quad (55)$$

A próxima simplificação que faremos será fazer a média na polarização do feixe incidente. A radiação síncrotron é linearmente polarizada, mas a polarização aparece no termo $\hat{e} \cdot \vec{r}$ em $M_{L,L'}$, ou seja, se experimento for realizado numa amostra em pó o termo $\vec{r}$ estará randomicamente distribuído, e considerar este fato é o equivalente a tomar a média na polarização. É importante ressaltar que essa dependência entre a polarização e a direção da ligação na estrutura pode ser explorada em experimentos com monocristais como visto na literatura [11]. A fim de fazermos a média na polarização, escrevemos $\hat{e} \cdot \vec{r}$ da forma:

$$\hat{e} \cdot \vec{r} |i\rangle = \frac{r}{3} \sum_{m_1} Y_{1m_1}^*(\Omega_e) Y_{1m_1}(\Omega_r) |i\rangle \quad (56)$$

onde Ω_e e Ω_r são a direção da polarização e da ligação. Com isso, o numerador da equação 55, escrevendo $M_{1m,1m'}$ explicitamente, fica:

$$4\pi\hbar\alpha\omega\text{Im}(\sum_{m,m'}\langle\phi_{00}^c|\hat{e}\cdot\vec{r}|\phi_{1m}^c\rangle\langle\phi_{1m'}^c|\hat{e}\cdot\vec{r}|\phi_{00}^c\rangle\langle\phi_{1m}^c|G_0TG_0|\phi_{1m'}^c\rangle)$$

com as equações 44 e 56, definindo $C \equiv 4\pi\hbar\alpha\omega$ e $Z_{L,L'} \equiv \langle\phi_L^c|G_0TG_0|\phi_{L'}^c\rangle$, e tomando a média na polarização, temos:

$$\begin{aligned} & C\text{Im}(\sum_{m,m'}\langle\phi_{00}^c|\hat{e}\cdot\vec{r}|\phi_{1m}^c\rangle\langle\phi_{1m'}^c|\hat{e}\cdot\vec{r}|\phi_{00}^c\rangle Z_{L,L'}) \\ & \frac{C}{9}\text{Im}(\sum_{m,m',m_1,m_2}\int d\Omega_e Y_{1m_1}(\Omega_e)Y_{1m_2}^*(\Omega_e)\langle\phi_{00}^c|rY_{1m_1}^*(\Omega_r)|\phi_{1m}^c\rangle\langle\phi_{1m'}^c|rY_{1m_2}(\Omega_r)|\phi_{00}^c\rangle Z_{L,L'}) \\ & = \frac{C}{9}\text{Im}(\sum_{m,m',m_1,m_2}\delta_{m_1,m_2}\langle\phi_{00}^c|rY_{1m_1}^*(\Omega_r)|\phi_{1m}^c\rangle\langle\phi_{1m'}^c|rY_{1m_2}(\Omega_r)|\phi_{00}^c\rangle Z_{L,L'}) \\ & = \frac{C}{9}\text{Im}(\sum_{m,m',m_1}\langle\phi_{00}^c|rY_{1m_1}^*(\Omega_r)|\phi_{1m}^c\rangle\langle\phi_{1m'}^c|rY_{1m_2}(\Omega_r)|\phi_{00}^c\rangle Z_{L,L'}) \\ & = \frac{C}{9}\text{Im}(\sum_{m,m',m_1}|\int dr r^3 R_1^c R_0^{c*}|^2 (\int d\Omega_r Y_{1m_1}^* Y_{00} Y_{1m}) (\int d\Omega_r Y_{1m'}^* Y_{00} Y_{1m_1}) Z_{1m,1m'}) \end{aligned}$$

como $Y_{00} = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$, temos:

$$\begin{aligned} & = \frac{C}{36\pi}\text{Im}(\sum_{m,m',m_1}|\int dr r^3 R_1^c R_0^{c*}|^2 (\int d\Omega_r Y_{1m_1}^* Y_{1m}) (\int d\Omega_r Y_{1m'}^* Y_{1m_1}) Z_{1m,1m'}) \\ & = \frac{C}{36\pi}\text{Im}(\sum_{m,m',m_1}|\int dr r^3 R_1^c R_0^{c*}|^2 \delta_{m_1,m} \delta_{m_1,m'} Z_{1m,1m'}) \\ & = \frac{C}{36\pi}|\int dr r^3 R_1^c R_0^{c*}|^2 \text{Im}(\sum_m Z_{1m,1m}) \end{aligned} \tag{57}$$

Para o denominador da equação 55 podemos fazer exatamente o mesmo desenvolvimento, mas agora não temos $Z_{1m,1m}$, mas:

$$\frac{C}{36\pi}|\int dr r^3 R_1^c R_0^{c*}|^2 \text{Im}(\sum_m \langle\phi_{1m}^c|G_0|\phi_{1m}^c\rangle)$$

G_0 é um propagador de um estado para outro, na equação acima ele está propagando um estado para ele mesmo, logo G_0 será a identidade, e como $l = 1$, ficamos com:

$$\begin{aligned} & \frac{C}{36\pi}|\int dr r^3 R_1^c R_0^{c*}|^2 \text{Im}(\sum_m \langle\phi_{1m}^c|G_0|\phi_{1m}^c\rangle) = \frac{C}{36\pi}|\int dr r^3 R_1^c R_0^{c*}|^2 \text{Im}(\sum_m \mathbb{I}) \\ & = \frac{3C}{36\pi}|\int dr r^3 R_1^c R_0^{c*}|^2 \end{aligned} \tag{58}$$

Portanto, colocando as expressões 57 e 58 na equação 55, temos:

$$\chi = \frac{\frac{C}{36\pi} \left| \int dr r^3 R_1^c R_0^{c*} \right|^2 \text{Im}(\sum_m Z_{1m,1m})}{I_{\frac{3C}{36\pi}} \left| \int dr r^3 R_1^c R_0^{c*} \right|^2} = \frac{1}{3} \text{Im}(\sum_m Z_{1m,1m})$$

$$\chi = \frac{1}{3} \text{Im}(\sum_m \langle \phi_{1m}^c | G_0 T G_0 | \phi_{1m}^c \rangle) \quad (59)$$

Deste modo, preocuparemos agora em diante somente com os termos que contêm o espalhamento do fotoelêtron com os vizinhos. Como foi mostrado na seção 2 desse apêndice, a função de onda fora do potencial esférico difere da função no interior por uma fase (*Phase Shift*). Portanto, como o fotoelêtron interage duas vezes com o potencial do átomo central, vamos reescrever a equação 59, onde já consideramos as funções $|\phi_{1m}^c\rangle$ como sendo uma autofunção dentro do potencial à qual adicionamos o desvio de fase:

$$\chi = \frac{1}{3} \text{Im}(\sum_m e^{2i\delta_1^c} \langle \phi_{1m}^c | G_0 T G_0 | \phi_{1m}^c \rangle) \quad (60)$$

onde δ_1^c indica que o desvio de fase ocorre no átomo central e que $l=1$. Adicionando a expressão de T à equação acima:

$$\chi = \frac{1}{3} \text{Im}(\sum_m e^{2i\delta_1^c} \langle \phi_{1m}^c | G_0 \sum_n t_n G_0 + G_0 \sum_n t_n G_0 \sum_{m \neq n} t_m G_0 + \dots | \phi_{1m}^c \rangle) \quad (61)$$

Os somatórios ocorrem sobre os átomos da rede, mas note que teremos o mesmo resultado se escrevermos o somatório sobre todos os possíveis caminhos de espalhamento, assim:

$$\chi = \frac{1}{3} \text{Im}(\sum_{m, \text{Caminhos}} e^{2i\delta_1^c} \langle \phi_{1m}^c | G_0 t_n G_0 t_m \dots G_0 t_j G_0 | \phi_{1m}^c \rangle) \quad (62)$$

onde o número de G_0 e t_n inseridos depende da ordem do espalhamento.

Para resolver esse problema vamos ver como G_0 e t_n aparecem na equação depois de colocarmos os conjuntos completos de auto-funções de cada átomo.

Como podemos ver na equação 62, o propagador de elétron livre sempre aparecerá entre matrizes de transição na forma:

$$t_n G_0 t_m \quad (63)$$

Assim, inserindo conjuntos completos de autofunções do átomo n e m:

$$\sum_{L,L'} t_n |\phi_L^n\rangle \langle \phi_L^n | G_0 | \phi_{L'}^m \rangle \langle \phi_{L'}^m | t_m \quad (64)$$

Estamos interessados em observar somente o comportamento do termo $\langle \phi_L^n | G_0 | \phi_{L'}^m \rangle$ por enquanto. Para isso, vamos adicionar operadores de posição:

$$\langle \phi_L^n | G_0 | \phi_{L'}^m \rangle = \int d^3 r_n \int d^3 r_m \langle \phi_L^n | \vec{r}_n \rangle \langle \vec{r}_n | G_0 | \vec{r}_m \rangle \langle \vec{r}_m | \phi_{L'}^m \rangle \quad (65)$$

Escrevendo a expansão de G_0 em funções de Bessel, como na referencia [12]:

$$G_0(\vec{R}_n + \vec{r}_n, \vec{R}_m + \vec{r}_m) = \sum_{L'',L'''} G_0^{L'',L'''}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) J_{L''}(\vec{r}_n) J_{L'''}^*(\vec{r}_m) \quad (66)$$

onde $J_{L''}(\vec{r}_n) = i^{L''} j_{L''}(kr_n) Y_{L''}(\hat{r}_n)$, e $j_{L''}$ é a função de Bessel esférica. Além disso:

$$G_0^{L'',L'''}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) = 4\pi \sum_{L_1} i^{L_1+1} h_{L_1}(kR_{nm}) Y_{L_1}(\hat{R}_{nm}) C_{L'',L_1,L'''} \quad (67)$$

onde $h_{L_1}(\vec{R}_{nm})$ é a função de Hankel e $C_{L'',L_1,L'''}$ é o coeficiente de Gaunt. Além disso, lembrando que a solução radial da equação de Schrödinger é dada em termos de funções de Bessel esféricas, a partir da equação 65, temos:

$$|\phi_L^n\rangle = i^L j_L(kr_n) Y_L(\hat{r}_n) \quad (68)$$

$$\begin{aligned} & \int d^3 r_n \int d^3 r_m \langle \phi_L^n | \vec{r}_n \rangle \langle \vec{r}_n | G_0 | \vec{r}_m \rangle \langle \vec{r}_m | \phi_{L'}^m \rangle \\ &= G_0^{L'',L'''}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) I_1 I_2 I_3 I_4 \end{aligned}$$

onde:

$$\begin{aligned} I_1 &= \int dr_n r_n^2 j_L^*(kr_n) j_{L''}(kr_n) \\ I_2 &= \int dr_m r_m^2 j_{L'''}^*(kr_m) j_{L'}(kr_m) \\ I_3 &= \int d\Omega_{r_n} Y_L^*(\hat{r}_n) Y_{L''}(\hat{r}_n) \\ I_4 &= \int d\Omega_{r_m} Y_{L'''}^*(\hat{r}_m) Y_{L'}(\hat{r}_m) \end{aligned}$$

usando as relações de fecho para harmônicos esféricos e funções de Bessel esféricas (nesta ordem!):

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{\pi}{2} \\ I_2 &= \frac{\pi}{2} \\ I_3 &= \delta_{L,L''} \end{aligned}$$

$$I_3 = \delta_{L',L''}$$

Assim, ficamos com:

$$\langle \phi_L^n | G_0 | \phi_{L'}^m \rangle = \frac{\pi^2}{4} G_0^{L,L'}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) \quad (69)$$

Este formato é muito interessante já que agora estamos interessados somente com as posições do centro dos átomos n e m.

Já para as matrizes de transição, elas sempre estarão colocadas entre dois propagadores do elétron livre, assim utilizando a mesma idéia de inserir conjuntos completos de cada átomo, temos que

$$G_0 t_n G_0 \rightarrow \sum_{L,L'} G_0 | \phi_L^n \rangle \langle \phi_L^n | t_n | \phi_{L'}^n \rangle \langle \phi_{L'}^n | G_0$$

No artigo de Beeby [13] há a demonstração para o formato de $\langle \phi_L^n | t_n | \phi_{L'}^n \rangle$, como sendo:

$$\langle \phi_L^n | t_n | \phi_{L'}^n \rangle = \sin(\delta_L^n) e^{i\delta_L^n} \delta_{L,L'} \quad (70)$$

onde as duas primeiras deltas correspondem à *phase shifts*, e a última é uma delta de Kronecker.

Portanto, numa sequência do tipo:

$$t_j G_0 t_n G_0 t_m$$

teremos:

$$\begin{aligned} & \sum_{L_1, L_2, L_3, L_4} t_j | \phi_{L_1}^j \rangle \langle \phi_{L_1}^j | G_0 | \phi_{L_2}^n \rangle \langle \phi_{L_2}^n | t_n | \phi_{L_3}^n \rangle \langle \phi_{L_3}^n | G_0 | \phi_{L_4}^m \rangle \langle \phi_{L_4}^m | t_m \\ & \sum_{L_1, L_2, L_3, L_4} t_j | \phi_{L_1}^j \rangle G_0^{L_1, L_2}(\vec{R}_j, \vec{R}_n) \sin(\delta_{L_2}^n) e^{i\delta_{L_2}^n} \delta_{L_2, L_3} G_0^{L_3, L_4}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) \langle \phi_{L_4}^n | t_m \\ & \sum_{L_1, L_2, L_4} t_j | \phi_{L_1}^j \rangle G_0^{L_1, L_2}(\vec{R}_j, \vec{R}_n) \sin(\delta_{L_2}^n) e^{i\delta_{L_2}^n} G_0^{L_2, L_4}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) \langle \phi_{L_4}^n | t_m \end{aligned} \quad (71)$$

$G_0^{L_1, L_3}$ é uma função complicada que mistura L_1 , L_3 e um somatório em L' através de um coeficiente de Gaunt, e que possui uma função de Hankel esférica.

Iremos supor que os átomos são pequenos o suficiente para que possamos fazer duas aproximações: o elétron, na região de interação com o potencial, pode ser tratado como uma onda plana ao invés de esférica; e que as distâncias

interatômicas são grandes se comparadas com o raio do potencial muffin tin. A base dessas suposições está mostrada na figura A-4. Recomendamos a referência [12] para uma discussão mais detalhada sobre as aproximações utilizadas.

Vamos então utilizar o limite assintótico da função de Hankel:

$$h_{l_1}(kR_{nm}) = (-i)^{l+1} \frac{e^{ikR_{nm}}}{kR_{nm}} \sum_{m=0}^l \frac{i^m}{m!(2kR_{nm})^m} \frac{(l+m)!}{(l-m)!}$$

$$\lim_{kR_{nm} \rightarrow \infty} h_{l_1}(kR_{nm}) = (-i)^{l+1} \frac{e^{ikR_{nm}}}{kR_{nm}} \quad (72)$$

Assim, a equação 67 fica escrita:

$$G_0^{L,L'}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) = 4\pi \sum_{L_1} i^{l_1+1} (-i)^{l+1} \frac{e^{ikR_{nm}}}{kR_{nm}} Y_{L_1}(\hat{R}_{nm}) C_{L',L_1,L}$$

$$G_0^{L'',L'''}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) = 4\pi \sum_{L_1} \frac{e^{ikR_{nm}}}{kR_{nm}} Y_{L_1}(\hat{R}_{nm}) C_{L'',L_1,L''} \quad (73)$$

inserindo o coeficiente de Gaunt explicitamente:

$$G_0^{L,L'}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) = 4\pi \sum_{L_1} \frac{e^{ikR_{nm}}}{kR_{nm}} Y_{L_1}(\hat{R}_{nm}) \int d\hat{s} Y_{L_1}(\hat{s}) Y_L(\hat{s}) Y_{L'}^*(\hat{s})$$

$$= 4\pi \frac{e^{ikR_{nm}}}{kR_{nm}} \int d\hat{s} Y_L(\hat{s}) Y_{L'}^*(\hat{s}) \sum_{L_1} Y_{L_1}(\hat{R}_{nm}) Y_{L_1}(\hat{s})$$

$$= 4\pi \frac{e^{ikR_{nm}}}{kR_{nm}} \int d\hat{s} Y_L(\hat{s}) Y_{L'}^*(\hat{s}) \delta^3(\hat{R}_{nm} - \hat{s})$$

$$G_0^{L,L'}(\vec{R}_n, \vec{R}_m) = 4\pi \frac{e^{ikR_{nm}}}{kR_{nm}} Y_L(\hat{R}_{nm}) Y_{L'}^*(\hat{R}_{nm}) \quad (74)$$

onde essa é a mesma expressão de $G_0^{L,L'}(\vec{R}_n, \vec{R}_m)$ para uma onda plana.

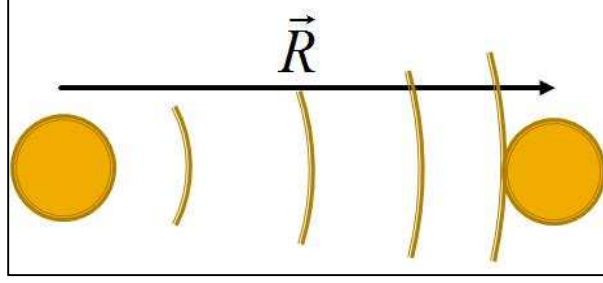


Figura A-4: Onda plana.

Essa equação para o propagador do elétron livre é muito adequada já que não há mistura dos momentos angulares. Assim, a equação 71 fica:

$$\sum_{L_1, L_2, L_4} t_j |\phi_{L_1}^j\rangle 4\pi \frac{e^{ikR_{jn}}}{kR_{jn}} Y_{L_1}(\hat{R}_{jn}) Y_{L_2}^*(\hat{R}_{jn}) \sin(\delta_{l_2}^n) e^{i\delta_{l_2}^n} 4\pi \frac{e^{ikR_{nm}}}{kR_{nm}} Y_{L_2}(\hat{R}_{nm}) Y_{L_4}^*(\hat{R}_{nm}) \langle \phi_{L_4}^n | t_m$$

se nos preocuparmos somente com os termos de L_2 , ficamos com:

$$\begin{aligned} & \sum_{L_2} 4\pi \frac{e^{ikR_{jn}}}{kR_{jn}} Y_{L_2}^*(\hat{R}_{jn}) \sin(\delta_{l_2}^n) e^{i\delta_{l_2}^n} 4\pi \frac{e^{ikR_{nm}}}{kR_{nm}} Y_{L_2}(\hat{R}_{nm}) \\ & 16\pi^2 \frac{e^{ik(R_{jn}+R_{nm})}}{k^2 R_{jn} R_{nm}} \sum_{L_2} Y_{L_2}^*(\hat{R}_{jn}) \sin(\delta_{l_2}^n) e^{i\delta_{l_2}^n} Y_{L_2}(\hat{R}_{nm}) \\ & 16\pi^2 \frac{e^{ik(R_{jn}+R_{nm})}}{k^2 R_{jn} R_{nm}} \sum_{l_2} \sin(\delta_{l_2}^n) e^{i\delta_{l_2}^n} \sum_{m_2} Y_{L_2}^*(\hat{R}_{jn}) Y_{L_2}(\hat{R}_{nm}) \end{aligned} \quad (75)$$

utilizando a relação de soma dos harmônicos esféricos:

$$P_{l_2}(\hat{R}_{jn} \cdot \hat{R}_{nm}) = \frac{4\pi}{(2l_2+1)} \sum_{m_2} Y_{L_2}^*(\hat{R}_{jn}) Y_{L_2}(\hat{R}_{nm}) \quad (76)$$

ficamos com:

$$4\pi \frac{e^{ik(R_{jn}+R_{nm})}}{kR_{jn}R_{nm}} \left(\frac{1}{k} \sum_{l_2} (2l_2+1) \sin(\delta_{l_2}^n) e^{i\delta_{l_2}^n} P_{l_2}(\hat{R}_{jn} \cdot \hat{R}_{nm}) \right)$$

definindo:

$$f_n \equiv \frac{1}{k} \sum_{l_2} (2l_2+1) \sin(\delta_{l_2}^n) e^{i\delta_{l_2}^n} P_{l_2}(\hat{R}_{jn} \cdot \hat{R}_{nm}) \quad (77)$$

temos:

$$4\pi \frac{e^{ik(R_{jn}+R_{nm})}}{kR_{jn}R_{nm}} f_n \quad (78)$$

Portanto, podemos dizer que os termos de G_0 e t_n contribuem para a equação de EXAFS de modo:

$$G_0 \rightarrow \frac{e^{ikR_{jn}}}{kR_{jn}} \text{ e } t_n \rightarrow f_n \quad (79)$$

Vamos encontrar então a equação de EXAFS para o espalhamento simples. Partindo da equação 62:

$$\chi_{simples} = \frac{1}{3} \text{Im}(\sum_{m,n} e^{2i\delta_1^c} \langle \phi_{1m}^c | G_0 t_n G_0 | \phi_{1m}^c \rangle) \quad (80)$$

$$\chi_{simples} = \frac{1}{3} \text{Im}(\sum_{m,n,L,L'} e^{2i\delta_1^c} \langle \phi_{1m}^c | G_0 | \phi_L^n \rangle \langle \phi_L^n | t_n | \phi_{L'}^n \rangle \langle \phi_{L'}^n | G_0 | \phi_{1m}^c \rangle)$$

utilizando as relações mostradas acima:

$$\chi_{simples} = \frac{1}{3} \text{Im} \left(\sum_{m,n} e^{2i\delta_1^c} 4\pi \frac{e^{ik(R_{cn}+R_{nc})}}{kR_{cn}R_{nc}} f_n Y_{1m}(\hat{R}_{cn}) Y_{1m}^*(\hat{R}_{nc}) \right) \quad (81)$$

onde os harmônicos esféricos estão relacionados aos termos que ignoramos na equação 75. Como:

$$R_{cn} = R_{nc} \text{ e } Y_{1m}(\hat{R}_{nc}) = Y_{1m}(-\hat{R}_{cn}) = (-1)^1 Y_{1m}(\hat{R}_{cn})$$

ficamos com:

$$\chi_{simples} = -\frac{4\pi}{3} \text{Im} \left(\sum_n e^{2i\delta_1^c} \frac{e^{ik(R_{cn}+R_{cn})}}{kR_{cn}R_{cn}} f_n \sum_m Y_{1m}(\hat{R}_{cn}) Y_{1m}^*(\hat{R}_{nc}) \right)$$

$$\chi_{simples} = -\frac{4\pi}{3} \text{Im} \left(\sum_n e^{2i\delta_1^c} \frac{e^{i2kR_{cn}}}{kR_{cn}^2} f_n \frac{3}{4\pi} \right)$$

inserindo a forma complexa da energia na fase:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E + i\eta)} \approx k + i \frac{\eta m}{\hbar^2 k} \rightarrow \lambda \equiv \frac{\hbar^2 k}{\eta m}$$

onde λ é interpretado como o livre caminho médio. Além disso, escrevendo $f_n = |f_n| e^{i\psi}$, ficamos com:

$$\chi_{simples} = -\text{Im} \left(\sum_n e^{2i\delta_1^c} \frac{e^{i2kR_{cn}} e^{-\frac{2R_{cn}}{\lambda}}}{kR_{cn}^2} |f_n| e^{i\psi} \right)$$

$$\chi_{simples} = -\sum_n \frac{e^{-\frac{2R_{cn}}{\lambda}} |f_n|}{kR_{cn}^2} \text{sen}(2kR_{cn} + 2\delta_1^c + \psi) \quad (82)$$

Esta ainda não é a equação de EXAFS como ela é conhecida. Temos que primeiro adicionar o parâmetro N que conta a degenerescência dos caminhos. A idéia é que não precisamos calcular dois caminhos de espalhamento se eles são idênticos (degenerados).

Além disso, na dedução apresentada, consideramos que a rede está estática, ou seja, cada átomo está em uma posição $\vec{R}_{cn}$. Isso não é verdade já que desordens térmicas e estruturais existem na rede. Existem diversos modos de aproximar essa distribuição de distâncias [14], usualmente aproxima-se a distribuição por uma gaussiana, com isso devemos acrescentar um termo $e^{-2k^2\sigma^2}$, onde σ é o fator de Debye-Waller da ligação.

Por fim, no início da dedução, fizemos a aproximação de que existia somente um elétron ativo no sistema. Com isso, ignoramos processos de shake up e shake down [15] que contribuem reduzindo a amplitude do sinal. Iremos então adicionar um termo S_0^2 que leva em conta estes efeitos.

Deste modo, a equação de EXAFS para o espalhamento simples fica:

$$\chi_{simples} = -\sum_n \frac{S_0^2 N |f_n|}{k R_{cn}^2} e^{-2k^2\sigma^2} e^{-\frac{2R_{cn}}{\lambda}} \sin(2kR_{cn} + 2\delta_1^c + \psi) \quad (83)$$

Este é o formato das primeiras deduções da equação de EXAFS [1,6]. Agora, mostraremos que é possível obter uma equação muito semelhante se considerarmos qualquer ordem de espalhamentos múltiplos. Utilizando a equação 62, e a relação 79:

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{4\pi}{3} \text{Im} \left(\sum_{\text{Caminhos}} e^{2i\delta_1^c} \frac{e^{ik(R_{cn}+R_{nm}+\dots+R_{jc})}}{kR_{cn}R_{nm}\dots R_{jc}} f_n f_m \dots f_j \sum_m Y_{1m}(\hat{R}_{cn}) Y_{1m}^*(\hat{R}_{jc}) \right) \\ \chi &= \frac{4\pi}{3} \text{Im} \left(\sum_{\text{Caminhos}} e^{2i\delta_1^c} \frac{e^{ik(R_{cn}+R_{nm}+\dots+R_{jc})}}{kR_{cn}R_{nm}\dots R_{jc}} f_n f_m \dots f_j \frac{3}{4\pi} (\hat{R}_{cn} \cdot \hat{R}_{jc}) \right) \\ \chi &= \text{Im} \left(\sum_{\text{Caminhos}} e^{2i\delta_1^c} \frac{e^{ik(R_{cn}+R_{nm}+\dots+R_{jc})}}{kR_{cn}R_{nm}\dots R_{jc}} f_n f_m \dots f_j (\hat{R}_{cn} \cdot \hat{R}_{jc}) \right) \end{aligned}$$

definindo:

$$R_{cam} = \frac{R_{cn}+R_{nm}+\dots+R_{jc}}{2} \quad e \quad f = \frac{R_{cam} f_n f_m \dots f_j}{R_{cn} R_{nm} \dots R_{jc}} \quad (84)$$

ficamos com:

$$\chi = \text{Im} \left(\sum_{\text{Caminhos}} e^{2i\delta_1^c} \frac{e^{i2kR_{\text{cam}}}}{kR_{\text{cam}}} f(\hat{R}_{\text{cn}} \cdot \hat{R}_{\text{jc}}) \right)$$

assim, com $f = |f|e^{i\psi}$, inserindo a energia complexa, e os termos a posteriori que discutimos para o espalhamento simples, ficamos com:

$$\chi = \sum_{\text{Caminhos}} (\hat{R}_{\text{cn}} \cdot \hat{R}_{\text{jc}}) \frac{NS_0^2 |f|}{kR_{\text{cam}}^2} e^{-2k^2 \sigma^2} e^{-\frac{2R_{\text{cam}}}{\lambda}} \text{sen}(2kR_{\text{cam}} + 2\delta_1^c + \psi) \quad (85)$$

Assim, obtivemos uma equação para a equação de EXAFS para a borda K de um composto em pó.

Porém, na década de 80, experimentos cada vez mais precisos mostraram que a aproximação de onda plana levava a discrepâncias grandes entre os cálculos e os dados experimentais, principalmente se tratando de em caminhos de espalhamento múltiplo. Com isso, vários autores propuseram equações de EXAFS com correções de ondas esféricas [17] mas as equações ficavam muito complicadas devido ao coeficiente de Gaunt existente no G_0 (equação 67).

Em 1990, Rehr e Albers, propuseram um método em que o propagador do elétron livre é escrito na forma:

$$G_0^{L,L'}(kR) = \frac{e^{ikR}}{kR} \sum_{\lambda} \tilde{\Gamma}_{\lambda}^L(kR) \Gamma_{\lambda}^{L'}(kR) \quad (86)$$

Assim, eles mostram que é possível separar L e L' como na aproximação de onda plana, e agora os termos Γ possuem correções esféricas. Desde modo a equação de EXAFS para a borda K de uma amostra em pó fica:

$$\chi = \sum_{\text{Caminhos}} (\hat{R}_{\text{cn}} \cdot \hat{R}_{\text{jc}}) \frac{NS_0^2 |f_{\text{eff}}|}{kR_{\text{cam}}^2} e^{-2k^2 \sigma^2} e^{-\frac{2R_{\text{cam}}}{\lambda}} \text{sen}(2kR_{\text{cam}} + 2\delta_1^c + \psi) \quad (87)$$

onde a única diferença com relação à dedução anterior é que:

$$f_n \rightarrow F_n$$

$$f_{\text{eff}} = \frac{R_{\text{cam}} F_n F_m \dots F_j}{R_{\text{cn}} R_{\text{nm}} \dots R_{\text{jc}}}$$

onde F_n é a amplitude de espalhamento com correções esféricas.

A.4 - Referências

1. C. A. Ashley, S. Doniach. *Physical Review B* **11**, número 4 (1975), pags. 1279-1288.
2. P. Lloyd e P. V. Smith. *Advances in Physics* **21** (1972), pags. 69-142.
3. J. J. Rehr, R. C. Albers. *Physical Review B* **41**, número 12 (1990), pags. 8139-8149.
4. Eugen Merzbacher. *Quantum Mechanics*. 2ª Edição. editora: John Wiley & Sons, Inc., pags. 488-496.
5. W. L. Schaich. *Physical Review B* **8**, número 8 (1973), pags. 4028-4032.
6. P. A. Lee, J. B. Pendry. *Physical Review B* **11**, número 8 (1975), pags. 2795-2811.
7. P. A. Lee *et al.*. *Reviews of Modern Physics* **53**, número 4 (1981), pags. 769-806.
8. L. Fonda. *Journal of Physics: Condensed Matter* **4** (1992), pags. 8269-8302.
9. Eugen Merzbacher. *Quantum Mechanics*. 2ª Edição. Editora : John Wiley & Sons, Inc., capítulo 22.
10. Eugen Merzbacher. *Quantum Mechanics*. 2ª Edição. Editora : John Wiley & Sons, Inc., capítulo 18.
11. G. Beni e P. M. Platzman. *Physical Review B* **14**, número 4 (1976), pags. 1514-1528.
12. J. J. Barton, D. A. Shirley. *Physical Review B* **32**, número 4 (1985), pags. 1906-1920.
13. J. L. Beeby. *Proceedings of the Royal Society A* **279** (1964), pags. 1279-1288.

14. G. Dalba e P Fornasini. *Journal of Synchrotron Radiation* **4** (1997), pags. 243-255.
15. J. J. Rehr e R. C. Albers. *Reviews of Modern Physics* **72**, número 3 (2000), pags. 621-654.
16. S. J. Gurman et al.. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **19** (1986), pags. 1845-1861.