

**VIVIANE STOEBERL**

**ESTRUTURA ELETRÔNICA DO MoO<sub>2</sub>**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre, pelo Programa de Pós-Graduação em Física, do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossanek.

**CURITIBA**

**2016**

---

S871e

Stoeberl, Viviane

Estrutura eletrônica do MoO<sub>2</sub> / Viviane Stoeberl. – Curitiba, 2016.  
70 f. : il. color. ; 30 cm.

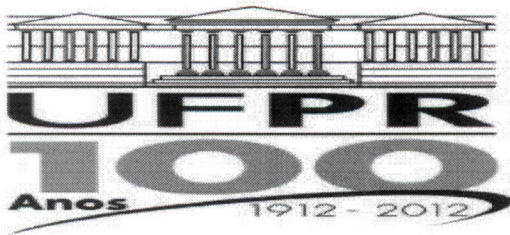
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

Orientador: Rodrigo José Ochekoski Mossanek .  
Bibliografia: p. 56-61.

1. Molibdênio. 2. Dióxido de Molibdênio – Estrutura eletrônica. I.  
Universidade Federal do Paraná. II. Mossanek, Rodrigo José Ochekoski. III.  
Título.

CDD: 546.534

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

## PARECER

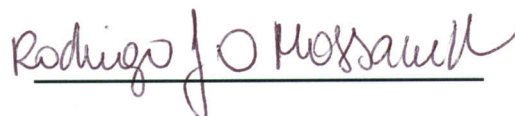
Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **VIVIANE STOEBERL**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: "*Estrutura Eletrônica do MoO<sub>2</sub>*".

Curitiba, 28 de julho de 2016.

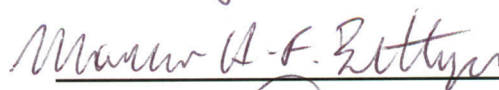
**Banca Examinadora**

**Assinatura**

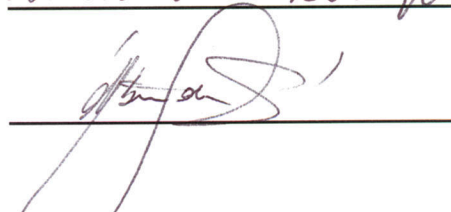
Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossaneck (UFPR)

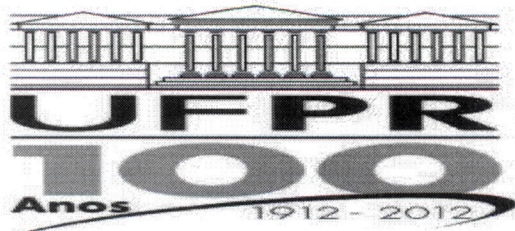


Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega (UFPR)



Prof. Dr. Abner de Siervo (UNICAMP)





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418  
E-mail: [posgrad@fisica.ufpr.br](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

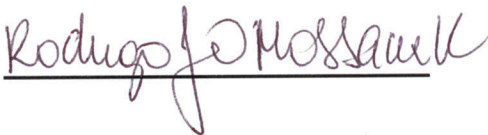
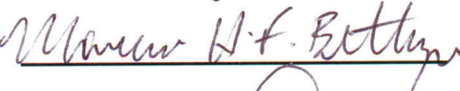

## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*“Estrutura Eletrônica do MoO<sub>2</sub>”.*

**ALUNA**

**VIVIANE STOEBERL**

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 28 de julho de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR a candidata com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossanek (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Abner de Siervo (UNICAMP)		<u>A</u>

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Rodrigo Mossanek, pela orientação e pelo tempo e paciência dedicados desde a iniciação científica.

À minha família, pelo apoio e confiança.

À minha amiga Giseli, por todas as horas de estudo e por aguentar meus surtos em todos os anos de amizade.

Ao meu colega de grupo Eduardo, pela ajuda com o WIEN2k.

À Letícia e à Maiara, que também compartilharam comigo muitas horas resolvendo listas de exercícios desde a graduação.

Aos professores Kleber D. Machado, Ismael L. Graff, Márcio H. F. Bettega e Abner de Siervo pelas participações nas bancas de pré-defesa e defesa, assim como pelas críticas e modificações sugeridas para este trabalho.

Aos demais colegas que contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho: Ana Carolina, Fernanda, Jeniffer, Jonas, Nicholas e Rafael.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>X</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>XI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>XII</b>
<b>1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>01</b>
1.1 – ESTRUTURA ELETRÔNICA .....	01
1.2 - ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO .....	03
1.3 – SÉRIE 4 <i>d</i> DOS ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.....	07
1.4 – OBJETIVOS.....	08
<b>2 - DIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO .....</b>	<b>10</b>
2.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS .....	10
2.2 - ESPECTROSCOPIA E ESTRUTURA ELETRÔNICA .....	13
<b>3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>17</b>
3.1 - PES.....	17
3.2 - RPES .....	21
<b>4 - MODELO DE CLUSTER.....</b>	<b>23</b>
4.1 - MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES .....	26
4.2 - FLUTUAÇÕES DE CARGA NÃO-LOCAIS .....	29
<b>5 - RESULTADOS.....</b>	<b>33</b>
5.1 - PARÂMETROS E ESTADO FUNDAMENTAL .....	34
5.2 - PESO ESPECTRAL.....	36
5.3 - NÍVEL INTERNO .....	40
5.4 - BANDA DE VALÊNCIA.....	44
5.5 - MONOCRISTAL.....	46
5.6 - ABSORÇÃO DE RAIOS-X .....	48
5.7 - FOTOEMIÇÃO RESSONANTE.....	50
<b>6 - CONCLUSÕES .....</b>	<b>54</b>

<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>56</b>
<b>APÊNDICE A – EXPANSÕES DAS BASES.....</b>	<b>62</b>
A1 - ESTADO FUNDAMENTAL.....	62
A2 - ESTADOS DE REMOÇÃO E ADIÇÃO.....	65
<b>APÊNDICE B – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>67</b>
B1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	67
B2 - MEDIDAS.....	68
<b>APÊNDICE C – CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDAS .....</b>	<b>69</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Densidades de estados para os sistemas metálico (última banda ocupada parcialmente preenchida), semicondutor e isolante (*gaps* separam as bandas de condução (vazia) e valência (totalmente preenchida)). A linha pontilhada representa o nível de Fermi ( $E_F$ ) ..... 02
- Figura 1.2: A região destacada na tabela periódica apresenta as três séries de metais de transição:  $3d$  ( $Ti - Cu$ ),  $4d$  ( $Zr - Ag$ ) e  $5d$  ( $Hf - Au$ ). A figura também mostra o elemento  $Mo$ , cuja configuração eletrônica é  $[Kr]5s^14d^5$  ..... 03
- Figura 1.3: Diagrama Zaanen-Sawatzky-Allen em função de  $U$  e  $\Delta$  (em unidades da hibridização  $T$ ) apresentando os diferentes regimes possíveis para os compostos OMT. Retirado de J. Zaanen *et al.*, 1985 ..... 04
- Figura 1.4: Densidade de estados e flutuações de carga de mais baixa energia para os regimes: Mott-Hubbard ( $\Delta > U$ , transições  $d - d$ ), *Charge Transfer* ( $\Delta < U$ ,  $p - d$ ) e *Negative Charge Transfer* ( $\Delta$  negativo,  $p - p$ ). As linhas pontilhadas representam o nível de Fermi em cada caso ..... 06
- Figura 1.5: Relação entre extensão espacial, *overlap* e correlação eletrônica nas séries  $d$  dos OMT. As setas indicam o sentido de aumento de cada característica ..... 07
- Figura 2.1: a) Estrutura cristalina monoclínica do  $MoO_2$ . b) Estrutura do rutilo. Cada octaedro de oxigênios (em azul) possui um íon de  $Mo$  (em vermelho) em seu centro. Os octaedros ligam-se pelas bordas através do eixo  $a$  do cristal. As linhas em preto destacam células unitárias para cada estrutura (o Apêndice C apresenta detalhes a respeito da construção das figuras) ..... 10
- Figura 2.2: Variação da resistividade específica (retirado de L. Bem-Dor e Y. Shimony, 1974) com a temperatura para o  $MoO_2$  sem (representado pelos quadrados pretos no gráfico) e com dopagem de  $NiO$  ..... 11
- Figura 2.3: Separações dos níveis  $d$  do metal (à esquerda) devido ao campo octaédrico dos oxigênios na simetria  $O_h$  (no centro) e devido à distorção da estrutura cristalina ( $D_{2h}$ , à direita) do  $MoO_2$ . Após a separação dos cinco níveis  $d$  degenerados nas simetrias  $T_{2g}$  e  $E_g$  (triplamente e duplamente degenerados, respectivamente), a interação com um octaedro vizinho implica numa distorção da estrutura, causando assim a dimerização, o *overlap* direto

das funções de onda dos íons $Mo^{4+}$ vizinhos (dez níveis à direita). Os círculos em vermelho e azul representam os íons $Mo$ e $O$ , respectivamente. Os asteriscos indicam os orbitais antiligantes, que estão desocupados, acima de $E_F - E_g$ (ligação $\sigma$ ) e parte do $T_{2g}$ (ligação $\pi$ ) – ver capítulo 4. ....	14
Figura 2.4: Densidades de estados parciais dos orbitais $Mo\ 4d\ T_{2g}$ (gráfico superior) e $E_g$ (gráfico inferior) do $MoO_2$ . A banda $d_{x^2-y^2}$ sofre uma forte separação ligante-antiligante devido ao emparelhamento $Mo^{4+} - Mo^{4+}$ ao longo do eixo $a$ monoclinico. Retirado de V. Eyert <i>et al.</i> , 2000 .....	15
Figura 2.5: Espectro de fotoemissão ARUPS ( <i>Angle-Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy</i> ) para energia de He II (40.85 eV). Retirado de R. Tokarz-Sobieraj <i>et al.</i> , 2011 .....	16
Figura 3.1: Processos de fotoemissão de nível interno e de banda de valência .....	18
Figura 3.2: Absorção, fluorescência e decaimento Auger.....	21
Figura 4.1: Orbitais moleculares formados pela interação $O\ 2p - Mo\ 4d$ na simetria $O_h$ . Apenas os orbitais das simetrias $T_{2g}$ e $E_g$ possuem contribuições simultâneas de $O$ e MT ....	23
Figura 4.2: Diagrama da interação entre os orbitais atômicos que geram os orbitais moleculares nas simetrias $T_{2g}$ ( $d_{xy}$ , $d_{xz}$ e $d_{yz}$ ) e $E_g$ ( $d_{z^2}$ e $d_{x^2-y^2}$ ).....	24
Figura 4.3: Efeito do campo cristalino octaédrico nos níveis $d$ do MT.....	25
Figura 4.4: Flutuações de carga local ( $O\ 2p - Mo\ 4d$ ) e não-locais ( $Mo - Mo$ e $Mo\ 4d$ - banda coerente) consideradas no modelo de cluster para o $MoO_2$ . Os íons de molibdênio, de oxigênio e os elétrons do meio efetivo são representados pelas cores vermelho, azul e verde, respectivamente .....	30
Figura 4.5: As flutuações de carga do meio efetivo ocorrem nos orbitais que atravessam o nível de Fermi. O orbital relacionado a dimerização recebe os elétrons vindos do íon metálico do cluster vizinho. As linhas representam os cinco orbitais $d$ e as duas colunas indicam a possibilidade de preenchimento com elétrons com spins up ou down. Os ‘X’ em preto, azul, vermelho e verde representam, respectivamente, o preenchimento inicial do estado fundamental e elétrons vindos do oxigênio, do íon $Mo^{4+}$ do cluster vizinho e do meio efetivo .....	31

Figura 5.1: Comparação entre o espectro total, calculado via modelo de cluster (painel superior), e a densidade de estados/ $eV$ , obtida através de cálculos de estrutura de bandas (painel inferior).....	37
Figura 5.2: Principais contribuições para cada estrutura da região próxima ao nível de Fermi da Figura 5.1, calculadas via modelo de cluster (painel superior). As flutuações de mais baixa energia são do tipo metálicas. A curva em preto representa a soma de todas as contribuições $d$ ( $Mo\ 4d$ total). As contribuições parciais dos orbitais $d$ obtidas através de cálculos de estrutura de bandas são apresentadas no painel inferior.....	38
Figura 5.3: Comparação entre o espectro de XPS do nível interno $Mo\ 3p$ (painel superior) e o calculado através do modelo de cluster (painel inferior). As contribuições $Mo\ 3p_{1/2}$ e $Mo\ 3p_{3/2}$ são separadas pelo efeito spin-órbita. O <i>inset</i> mostra a fotoemissão do nível $O\ 1s$	40
Figura 5.4: Variação da intensidade o satélite do Nível Interno. A região azul da curva representa o regime Mott-Hubbard e a parte mais elevada do gráfico (vermelho) ilustra o regime <i>Charge Transfer</i> . O plano na imagem representa a região $U = \Delta$ , uma região de transição entre os dois regimes. A barra de cores indica a intensidade de cada região.....	43
Figura 5.5: Diagrama apresentando os níveis de energia iniciais e suas configurações para o estado fundamental e o nível interno do $MoO_2$ .....	43
Figura 5.6: Comparação entre o espectro de XPS de banda de valência (painel superior) e os estados de remoção (ocupados) calculados via modelo de cluster (painel inferior) para o $MoO_2$ policristalino .....	44
Figura 5.7: Painel superior: estados de remoção calculados via modelo de cluster comparados aos espectros experimentais do monocristal e do policristal do $MoO_2$ . Painel inferior: estrutura mais próxima ao nível de Fermi no painel superior, indicada pelo retângulo verde, comparada com a mesma região no espectro do monocristal. O espectro experimental do monocristal ( $He\ II = 40,85\ eV$ ) foi retirado de R. Tokarz-Sobieraj <i>et al.</i> , 2011.....	46
Figura 5.8: Comparação entre o espectro de absorção de raios-X (painel superior) e o estado de adição calculado (estados desocupados) via modelo de cluster (painel inferior) para o $MoO_2$ .....	48
Figura 5.9: Espectro de Fotoemissão Ressonante do $MoO_2$ na borda $Mo\ L_3$ (painel superior). A diferença entre os espectros na região da ressonância (“ <i>on</i> ”) e fora dela (“ <i>off</i> ”) é comparada ao espectro de remoção de $Mo\ 4d$ calculado via modelo de cluster (painel inferior). O <i>inset</i>	

mostra o espectro de absorção na mesma borda e as setas indicam as energias utilizadas para medir os espectros .....	50
Figura 5.10: Contribuições de cada processo para os estados de remoção do $MoO_2$ . As duas curvas de Interferência estão sobrepostas e são iguais, pois suas expressões são os complexos conjugados uma da outra. Os processos direto e indireto são descritos no texto.....	52
Figura A1.1: Expansão da base do estado fundamental até a configuração $d^3\bar{L}$ . Os “X” em preto e azul representam, respectivamente, a ocupação inicial e as flutuações intra-cluster (oxigênio) .....	61
Figura A1.2: Expansão da base do estado fundamental incluindo as flutuações de carga não-locais a partir das configurações 1 e 2 da Figura A1.1. Os “X” em preto, azul, vermelho e verde representam, respectivamente, a ocupação inicial e as flutuações intra-cluster (oxigênio), do meio efetivo e do íon de molibdênio vizinho.....	62
Figura A1.3: Elementos de matriz do hamiltoniano correspondente à equação (A1.1).....	63
Figura A2.1: Expansões das bases dos estados de remoção até a configuração $d^2\bar{L}$ .....	64
Figura A2.2: Preenchimento inicial para as expansões das bases dos oito possíveis estados de adição.....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Principais características de três importantes regimes de transferência de carga: Mott-Hubbard (M-H), Charge Transfer (CT) e Negative Charge Transfer (NCT) .....	05
Tabela 5.1: Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos com o modelo de cluster para o $MoO_2$ .....	34
Tabela 5.2: Principais contribuições para o estado fundamental do $MoO_2$ .....	35
Tabela 5.3: Principais contribuições para o pico principal do nível interno $Mo\ 3p$ do $MoO_2$ , localizado em $\sim 396\ eV$ na Figura 5.3.....	41
Tabela C.1: Parâmetros utilizados para reproduzir a estrutura monoclínica do $MoO_2$ da Figura 2.1(a).....	68
Tabela C.2: Parâmetros utilizados para reproduzir a estrutura rutilo do $MoO_2$ da Figura 2.1(b) .....	69

## RESUMO

A estrutura eletrônica do  $MoO_2$  foi estudada através de um modelo de cluster estendido que foi utilizado para reproduzir e interpretar estruturas de espectros experimentais - fotoemissão de nível interno e de banda de valência (XPS), fotoabsorção de raios-X (XAS) e fotoemissão ressonante (RPES) - com um mesmo conjunto de parâmetros. Um cálculo de estrutura de bandas (*Density Functional Theory* - DFT) presente na literatura foi reproduzido a fim de comparar qualitativamente seu resultado para densidade de estados do composto com o peso espectral gerado pelo modelo de cluster. Os resultados confirmam que o composto se encontra em um regime de transferência de carga do tipo Mott-Hubbard (M-H) altamente hibridizado. O forte caráter covalente da ligação  $Mo\ 4d - O\ 2p$  é confirmado pelos cálculos da fotoemissão ressonante cujas posições das estruturas  $Mo\ 4d$  estão em bom acordo com as estruturas de mesmo caráter do peso espectral total. É energeticamente mais vantajoso para o sistema manter o buraco de nível interno do que blindá-lo transferindo elétrons através dos canais de blindagem local (elétrons vindos da banda  $O\ 2p$ ) e não-locais (blindagem de Hubbard e Coerente). Como esperado para um condutor, as flutuações de carga de menor energia são do tipo metálicas, os picos próximos ao nível de Fermi ( $E_F$ ) na banda de valência possuem blindagem coerente (elétrons vindos do meio efetivo). A formação de dímeros ao longo do eixo  $a$  do cristal separa o estado  $Mo\ 4d_{x^2-y^2}$  (banda  $d_{||}$ ) em ligante e antiligante, mantendo  $Mo\ 4d_{xz}$  e  $Mo\ 4d_{yz}$  (bandas  $\pi^*$ ) parcialmente preenchidos na região de  $E_F$ , entre os picos  $d_{||}$ , facilitando a condução eletrônica. Os resultados para a banda de valência mostram ainda que a blindagem local dos oxigênios domina os estados que aparecem a energias mais altas (distantes de  $E_F$ ), o que está de acordo com o alto valor da energia de transferência de carga  $p - d$  no regime M-H. A banda de condução é composta por duas estruturas ( $T_{2g}$  e  $E_g$ ) que são separadas por efeitos de campo cristalino que ditam o comportamento deste espectro e justificam o alto valor do parâmetro relacionado ao efeito do campo octaédrico para este composto.

**Palavras-chave:**  $MoO_2$ , estrutura eletrônica, modelo de cluster, blindagem não-local, dimerização, estrutura de bandas.

## ABSTRACT

The electronic structure of  $MoO_2$  was studied via extended cluster model calculations. The model was used to reproduce and interpret experimental spectra structures (core level, valence band and resonant photoemission and X-ray absorption) using a single set of parameters. A band structure calculation (*Density Functional Theory* - DFT) was reproduced from literature in order to qualitatively compare its density of states with the total spectral weight from cluster model. The results confirm that the compound is in a highly hybridized Mott-Hubbard (M-H) regime. The strong covalent character of the  $Mo\ 4d - O\ 2p$  bond is confirmed by the resonant photoemission calculations where the  $Mo\ 4d$  structures positions are in good agreement with the ones in the total spectral weight. It's energetically more advantageous for the system to keep the core hole without screening it than to transfer electrons using the local (electrons coming from  $O\ 2p$  band) and non-local (Coherent and Hubbard screening) channels. As expected for a conductor, the lowest energy charge fluctuations are of metallic type, the peaks next to Fermi level ( $E_F$ ) in the valence band have coherent screening (electrons coming from effective media). The  $Mo\ 4d_{x^2-y^2}$  states ( $d_{||}$  band) are splitted into bonding and antibonding because of the dimer formation along  $a$ -axis, while  $Mo\ 4d_{xz}$  and  $Mo\ 4d_{yz}$  states ( $\pi^*$  bands) remain partially filled between  $d_{||}$  peaks, making easily the conduction through  $E_F$ . The valence band results show also the predominance of oxygen local screening for high energy structures (far from  $E_F$ ), which agrees with the big value of the  $p - d$  charge transfer energy for M-H regime. The conduction band is composed by two structures ( $T_{2g}$  and  $E_g$ ) that are splitted by crystal field effects which dictate the behavior of this spectrum and justifies the big value of the parameter related to the octahedral field effect for this compound.

**Keywords:**  $MoO_2$ , electronic structure, cluster model, non-local screening, dimerization, band structure.



# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 – ESTRUTURA ELETRÔNICA

Os estudos sobre a estrutura eletrônica de materiais tiveram início em 1900 quando Drude apresentou a teoria clássica da condutividade metálica. Assumindo que existiam portadores de carga movendo-se entre os íons (imóveis, com cargas positivas), com uma dada velocidade, e que colidiam um com o outro da mesma forma que ocorria com as moléculas de um gás, Drude utilizou a teoria cinética dos gases, aplicando-a a estes elétrons (P. Drude, 1900). Mais tarde, em 1928, Sommerfeld (A. Sommerfeld, 1928; A. Sommerfeld e H. Bethe, 1967) aplicou um tratamento quântico ao gás de elétrons livres, cujo conceito, originalmente proposto por Drude e Lorentz (que, em 1905, aplicou a estatística de Maxwell-Boltzmann para descrever as velocidades dos elétrons), foi mantido. Sommerfeld utilizou, então, a mecânica quântica acoplada a estatística de Fermi-Dirac. O modelo de elétron livre de Sommerfeld conseguia remover a dificuldade associada com o calor específico eletrônico derivado da lei de equipartição, porém, faz previsões quantitativas inadequadas – sobre magnetorresistência, coeficientes de transporte, entre outros - que são refutadas pela observação. Neste mesmo ano, Bloch (F. Bloch, 1928) mostrou que a função de onda de um elétron de condução no potencial periódico podia ser descrita na forma de uma onda plana modulada por uma função periódica (com o período da rede), não importando quão forte o potencial iônico fosse. Baseado no teorema de Bloch, Wilson (A. H. Wilson, 1931) desenvolveu uma teoria de bandas para sólidos, que abrange metais (banda parcialmente preenchida), semicondutores e isolantes (*gap* de energia entre a última banda completamente preenchida e as bandas vazias) (Figura 1.1). A estrutura principal da teoria eletrônica dos metais tem sido aperfeiçoada desde a metade da década de 1930 tanto para aplicá-los em tecnologia quanto para entendê-los pelo ponto de vista fundamental.

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um dos métodos mais usados no estudo da estrutura eletrônica de sólidos devido a sua capacidade de calcular com exatidão a energia cinética dos elétrons, o potencial dos caroços atômicos e o potencial de repulsão eletrônica (R. O. Jones e O. Gunnarsson, 1989). Porém, para que seja aplicada de forma prática, a DFT necessita de algumas aproximações no potencial de troca e correlação cuja precisão é inversamente proporcional ao grau de correlação do sistema estudado. O cálculo do

potencial de troca e correlação é difícil porque corresponde a contribuições não-locais de correlação eletrônica. Para sistemas fortemente correlacionados, podem ser utilizados os Hamiltonianos modelo (P. Anderson, 1961; J. Hubbard, 1963) que, com a inclusão de parâmetros\*, descrevem corretamente a estrutura eletrônica dos materiais, incluindo efeitos como a correlação eletrônica e os multipletos atômicos. Estes avanços na teoria possibilitaram a compreensão de fenômenos como os isolantes de Mott, as transições metal-isolante (N. F. Mott, 1990), a supercondutividade de alta temperatura (J. G. Bednorz e K. A. Müller, 1986) e a magnetorresistência colossal (G. Jonker e J. van Santen, 1950; S. Jin *et al.*, 1994). Um dos tipos de sólidos que mais tem chamado atenção nos últimos anos por apresentarem uma grande quantidade de propriedades interessantes (estruturais, elétricas, ópticas e magnéticas, etc.) são os óxidos de metais de transição que serão discutidos na próxima seção.

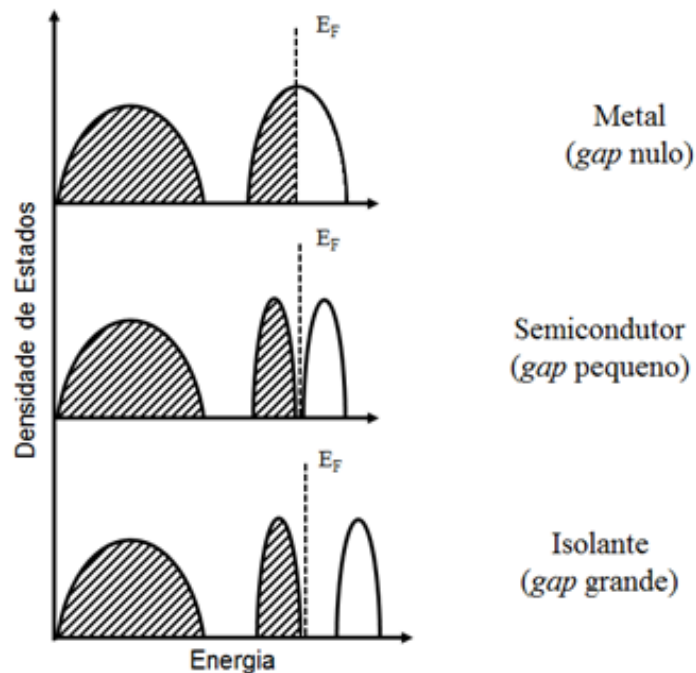


Figura 1.1: Densidades de estados para os sistemas metálico (última banda ocupada parcialmente preenchida), semicondutor e isolante (*gaps* separam as bandas de condução (vazia) e valência (totalmente preenchida)). A linha pontilhada representa o nível de Fermi ( $E_F$ )<sup>†</sup>.

\* Como a energia de transferência de carga  $MT d - O 2p$ , a repulsão Coulombiana  $d - d$ , a hibridização  $T$  entre orbitais  $MT d$  e  $O 2p$ , a troca intra-atômica  $J$  para pares de spins paralelos, o parâmetro do campo cristalino  $10Dq$ , etc.

<sup>†</sup> Descreve o topo dos níveis de energia ocupados, em  $T = 0 K$  (zero absoluto).

## 1.2 - ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Os metais de transição são elementos que possuem uma camada *d* incompleta e estão localizados na região central da tabela periódica, em três séries:  $3d$  (*Ti – Cu*),  $4d$  (*Zr – Ag*) e  $5d$  (*Hf – Au*), como mostra a Figura 1.2.

1 H	2 He																	18 Ar	19 Kr	20 Xe	21 Rn																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	19 Kr	20 Xe	21 Rn																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
11 Na	12 Mg	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
19 K	20 Ca	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	55 Cs	56 Ba	57-70 * Lu	71 Hf	72 Ta	73 W	74 Re	75 Os	76 Ir	77 Pt	78 Au	79 Hg	80 Tl	81 Pb	82 Bi	83 Po	84 At	85 Rn																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
87 Fr	88 Ra	89-102 ** Lr	103 Rf	104 Db	105 Sg	106 Bh	107 Hs	108 Mt	109 Uun	110 Uuu	111 Uub	112 Uuq	113 Uuq	114 Uuq	115 Uuq	116 Uuq	117 Uuq	118 Uuq	119 Uuq	120 Uuq	121 Uuq	122 Uuq	123 Uuq	124 Uuq	125 Uuq	126 Uuq	127 Uuq	128 Uuq	129 Uuq	130 Uuq	131 Uuq	132 Uuq	133 Uuq	134 Uuq	135 Uuq	136 Uuq	137 Uuq	138 Uuq	139 Uuq	140 Uuq	141 Uuq	142 Uuq	143 Uuq	144 Uuq	145 Uuq	146 Uuq	147 Uuq	148 Uuq	149 Uuq	150 Uuq	151 Uuq	152 Uuq	153 Uuq	154 Uuq	155 Uuq	156 Uuq	157 Uuq	158 Uuq	159 Uuq	160 Uuq	161 Uuq	162 Uuq	163 Uuq	164 Uuq	165 Uuq	166 Uuq	167 Uuq	168 Uuq	169 Uuq	170 Uuq	171 Uuq	172 Uuq	173 Uuq	174 Uuq	175 Uuq	176 Uuq	177 Uuq	178 Uuq	179 Uuq	180 Uuq	181 Uuq	182 Uuq	183 Uuq	184 Uuq	185 Uuq	186 Uuq	187 Uuq	188 Uuq	189 Uuq	190 Uuq	191 Uuq	192 Uuq	193 Uuq	194 Uuq	195 Uuq	196 Uuq	197 Uuq	198 Uuq	199 Uuq	200 Uuq	201 Uuq	202 Uuq	203 Uuq	204 Uuq	205 Uuq	206 Uuq	207 Uuq	208 Uuq	209 Uuq	210 Uuq	211 Uuq	212 Uuq	213 Uuq	214 Uuq	215 Uuq	216 Uuq	217 Uuq	218 Uuq	219 Uuq	220 Uuq	221 Uuq	222 Uuq	223 Uuq	224 Uuq	225 Uuq	226 Uuq	227 Uuq	228 Uuq	229 Uuq	230 Uuq	231 Uuq	232 Uuq	233 Uuq	234 Uuq	235 Uuq	236 Uuq	237 Uuq	238 Uuq	239 Uuq	240 Uuq	241 Uuq	242 Uuq	243 Uuq	244 Uuq	245 Uuq	246 Uuq	247 Uuq	248 Uuq	249 Uuq	250 Uuq	251 Uuq	252 Uuq	253 Uuq	254 Uuq	255 Uuq	256 Uuq	257 Uuq	258 Uuq	259 Uuq	260 Uuq	261 Uuq	262 Uuq	263 Uuq	264 Uuq	265 Uuq	266 Uuq	267 Uuq	268 Uuq	269 Uuq	270 Uuq	271 Uuq	272 Uuq	273 Uuq	274 Uuq	275 Uuq	276 Uuq	277 Uuq	278 Uuq	279 Uuq	280 Uuq	281 Uuq	282 Uuq	283 Uuq	284 Uuq	285 Uuq	286 Uuq	287 Uuq	288 Uuq	289 Uuq	290 Uuq	291 Uuq	292 Uuq	293 Uuq	294 Uuq	295 Uuq	296 Uuq	297 Uuq	298 Uuq	299 Uuq	300 Uuq	301 Uuq	302 Uuq	303 Uuq	304 Uuq	305 Uuq	306 Uuq	307 Uuq	308 Uuq	309 Uuq	310 Uuq	311 Uuq	312 Uuq	313 Uuq	314 Uuq	315 Uuq	316 Uuq	317 Uuq	318 Uuq	319 Uuq	320 Uuq	321 Uuq	322 Uuq	323 Uuq	324 Uuq	325 Uuq	326 Uuq	327 Uuq	328 Uuq	329 Uuq	330 Uuq	331 Uuq	332 Uuq	333 Uuq	334 Uuq	335 Uuq	336 Uuq	337 Uuq	338 Uuq	339 Uuq	340 Uuq	341 Uuq	342 Uuq	343 Uuq	344 Uuq	345 Uuq	346 Uuq	347 Uuq	348 Uuq	349 Uuq	350 Uuq	351 Uuq	352 Uuq	353 Uuq	354 Uuq	355 Uuq	356 Uuq	357 Uuq	358 Uuq	359 Uuq	360 Uuq	361 Uuq	362 Uuq	363 Uuq	364 Uuq	365 Uuq	366 Uuq	367 Uuq	368 Uuq	369 Uuq	370 Uuq	371 Uuq	372 Uuq	373 Uuq	374 Uuq	375 Uuq	376 Uuq	377 Uuq	378 Uuq	379 Uuq	380 Uuq	381 Uuq	382 Uuq	383 Uuq	384 Uuq	385 Uuq	386 Uuq	387 Uuq	388 Uuq	389 Uuq	390 Uuq	391 Uuq	392 Uuq	393 Uuq	394 Uuq	395 Uuq	396 Uuq	397 Uuq	398 Uuq	399 Uuq	400 Uuq	401 Uuq	402 Uuq	403 Uuq	404 Uuq	405 Uuq	406 Uuq	407 Uuq	408 Uuq	409 Uuq	410 Uuq	411 Uuq	412 Uuq	413 Uuq	414 Uuq	415 Uuq	416 Uuq	417 Uuq	418 Uuq	419 Uuq	420 Uuq	421 Uuq	422 Uuq	423 Uuq	424 Uuq	425 Uuq	426 Uuq	427 Uuq	428 Uuq	429 Uuq	430 Uuq	431 Uuq	432 Uuq	433 Uuq	434 Uuq	435 Uuq	436 Uuq	437 Uuq	438 Uuq	439 Uuq	440 Uuq	441 Uuq	442 Uuq	443 Uuq	444 Uuq	445 Uuq	446 Uuq	447 Uuq	448 Uuq	449 Uuq	450 Uuq	451 Uuq	452 Uuq	453 Uuq	454 Uuq	455 Uuq	456 Uuq	457 Uuq	458 Uuq	459 Uuq	460 Uuq	461 Uuq	462 Uuq	463 Uuq	464 Uuq	465 Uuq	466 Uuq	467 Uuq	468 Uuq	469 Uuq	470 Uuq	471 Uuq	472 Uuq	473 Uuq	474 Uuq	475 Uuq	476 Uuq	477 Uuq	478 Uuq	479 Uuq	480 Uuq	481 Uuq	482 Uuq	483 Uuq	484 Uuq	485 Uuq	486 Uuq	487 Uuq	488 Uuq	489 Uuq	490 Uuq	491 Uuq	492 Uuq	493 Uuq	494 Uuq	495 Uuq	496 Uuq	497 Uuq	498 Uuq	499 Uuq	500 Uuq

\* Lanthanide series

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

\*\* Actinide series

Figura 1.2: A região destacada na tabela periódica apresenta as três séries de metais de transição:  $3d$  (*Ti – Cu*),  $4d$  (*Zr – Ag*) e  $5d$  (*Hf – Au*). A figura também mostra o elemento *Mo*, cuja configuração eletrônica é  $[Kr]5s^1 4d^5$ .

A densidade e a distribuição espacial dos orbitais *d* são um caso intermediário entre os orbitais do tipo *f* e os do tipo *s* e *p*: não são tão delocalizados quanto *s* e *p* e nem tão localizados quanto os orbitais do tipo *f*. Essa característica intermediária é responsável pela grande variedade de propriedades físicas (estruturais, elétricas, magnéticas, ópticas, etc.) apresentadas por compostos de metais de transição e também faz com que os efeitos de correlação eletrônica nesses compostos sejam responsáveis tanto pelo caráter itinerante quanto localizado dos elétrons. Isto torna difícil, até o momento, uma descrição teórica precisa para estes compostos. Os óxidos de metais de transição (OMT) podem ser isolantes ( $SrTiO_3$ ) (L. F. Mattheiss, 1972), semicondutores ( $VO_2$ , abaixo de  $68^\circ C$ ) (F. J. Morin, 1959) ou metais ( $ReO_3$ ) (L. F. Mattheis, 1969). Com relação ao ordenamento magnético, os OMT's

podem apresentar paramagnetismo ( $CaVO_3$ ) (A. Fukushima *et al.*, 1994), ferromagnetismo ( $SrFeO_3$ ) (A. E. Bocquet *et al.*, 1992) e antiferromagnetismo ( $NiO$ ) (F. J. Morin, 1954) e, em alguns casos, podem ainda exibir supercondutividade de alta temperatura ( $La_{2-x}Ca_xCuO_4$ ) (J. G. Bednorz e K. A. Müller, 1986) e magnetorresistência colossal ( $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ) (S. Jin *et al.*, 1994). A transição de fase metal-isolante (M. Imada, A. Fujimori e Y. Tokura, 1998) também pode estar presente em alguns compostos e sua indução pode ocorrer por pressão ( $V_2O_3$ ) (D. B. McWhan *et al.*, 1969; 1973), temperatura ( $VO_2$ ) (F. J. Morin, 1959), composição química ( $Y_{1-x}Ca_xVO_3$ ) (H. F. Pen *et al.*, 1999), dimensionalidade ( $SrRuO_3 - Sr_2RuO_4$ ) (Y. Maeno *et al.*, 1994), entre outros. Como o grau de covalência no caso dos OMT's é, em geral, grande, as contribuições dos orbitais  $p$  do oxigênio podem se tornar importantes e podem interferir na estrutura eletrônica dos compostos.

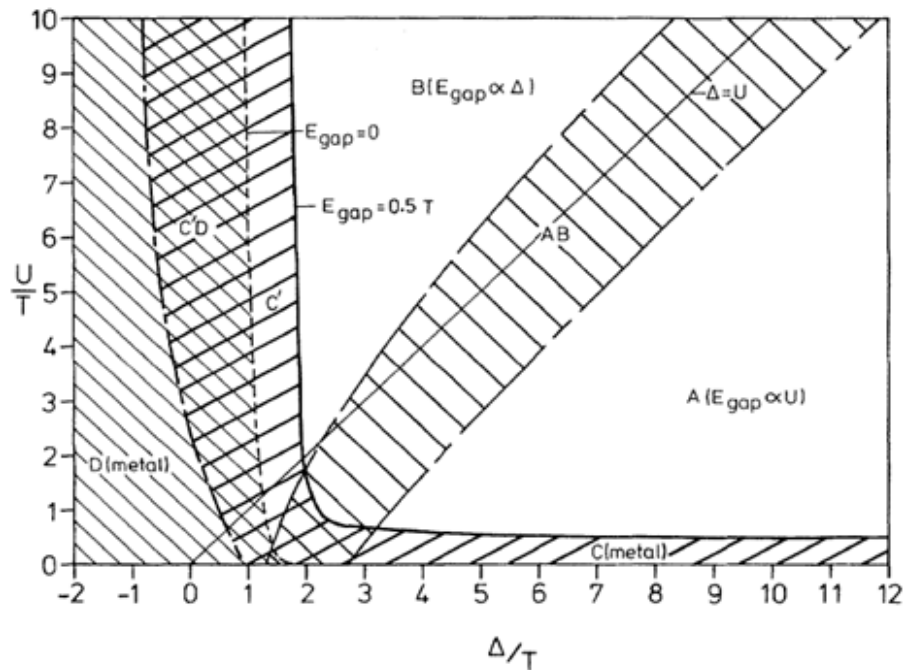


Figura 1.3: Diagrama Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA) em função de  $U$  e  $\Delta$  (em unidades da hibridização  $T^*$ ) apresentando os diferentes regimes possíveis para os compostos OMT. Retirado de J. Zaanen *et al.*, 1985.

É possível classificar os regimes em que os óxidos se encontram através da relação entre os parâmetros  $U$  (repulsão Coulombiana nos orbitais  $d$ ) e  $\Delta^\dagger$  (energia de transferência de

\* Definida por uma integral de transferência de carga entre orbitais  $p$  e  $d$  (ver seção 4.1).

† Custo energético para transferir um elétron da banda  $O 2p$  para a banda  $MT d$ .

carga  $O 2p - MT d$ ) (ver Seção 4.1). O diagrama ZSA da Figura 1.3 (retirado de J. Zaanen *et al.*, 1985) apresenta os regimes obtidos em função da variação desses parâmetros. A Tabela 1.1 apresenta um resumo das principais características de três importantes regimes contidos no diagrama ZSA: Mott-Hubbard (M-H), *Charge Transfer* (CT) e *Negative Charge Transfer* (NCT).

Tabela 1.1: Principais características de três importantes regimes de transferência de carga: Mott-Hubbard (M-H), Charge Transfer (CT) e Negative Charge Transfer (NCT).

	<b>Região A (MH)</b>	<b>Região B (CT)</b>	<b>Regiões D+C'D (NCT)</b>
Valor de $\Delta$	$\Delta > U$	$\Delta < U$	$\Delta < 0$
$E_{gap}$	$\propto U$	$\propto \Delta$	Depende da hibridização entre $p$ e $d$
Elétrons	Pesados* ( $d$ )	$d$	$p$
Buracos	$d$	Leves† ( $p$ )	$p$
Flutuações de carga de mais baixa energia	$d \rightarrow d$	$p \rightarrow d$	$p \rightarrow p$

Para facilitar a compreensão, além de estarem descritas na Tabela 1.1, as flutuações de carga de menor energia para cada um dos três regimes citados (e seus respectivos parâmetros associados) estão também ilustradas na Figura 1.4 que apresenta as densidades de estados em função da energia para esses três regimes.

\* A massa efetiva ( $m^*$ ) de um elétron em uma banda depende de  $(d^2E/dk^2)^{-1}$ . As bandas  $d$  possuem baixa dispersão de  $E(k)$  e por essa razão são chamadas “pesadas”.

† As bandas  $p$  possuem alta dispersão de  $E(k)$ : são “leves”.

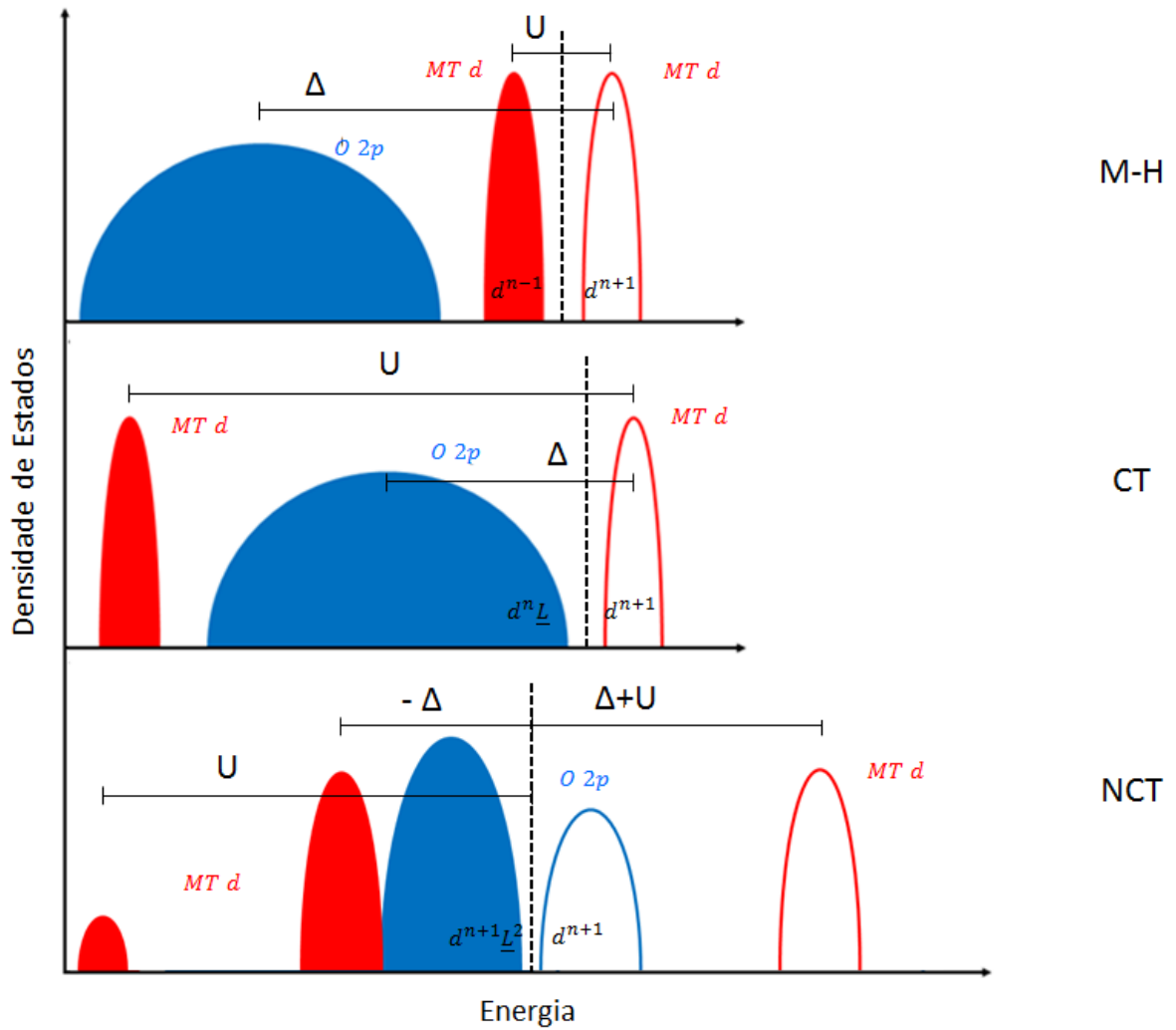


Figura 1.4: Densidade de estados e flutuações de carga de mais baixa energia para os regimes: Mott-Hubbard ( $\Delta > U$ , transições  $d - d$ ), *Charge Transfer* ( $\Delta < U$ ,  $p - d$ ) e *Negative Charge Transfer* ( $\Delta$  negativo,  $p - p$ ). As linhas pontilhadas representam o nível de Fermi em cada caso.

### 1.3 – SÉRIE $4d$ DOS ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

A extensão espacial dos orbitais é inversamente proporcional à correlação eletrônica efetiva no interior dos mesmos (Figura 1.5). O grau de *overlap* (sobreposição) com os orbitais do oxigênio, na formação dos OMT's, respeita a ordem crescente da extensão espacial já que é proporcional a esta.

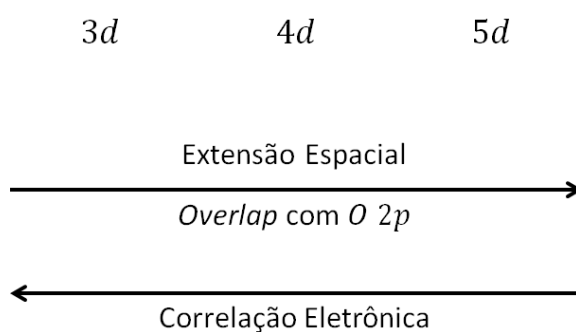


Figura 1.5: Relação entre extensão espacial, *overlap* e correlação eletrônica nas séries  $d$  dos OMT. As setas indicam o sentido de aumento de cada característica.

Como citado na seção 1.2, a série  $4d$  compreende os elementos entre o zircônio e a prata ( $Zr - Ag$ ). O molibdênio (destacado na Figura 1.2) possui valências entre  $2+$  e  $6+$  (P. Villar e K. Cenxual, 2007). O  $MoO_2$  (condutor) é um dos membros mais simples da família dos molibdatos juntamente com o  $MoO_3$  (isolante) (D. B. Rogers *et al.*, 1969; L. Bendor e Y. Shimony, 1974; J. Mercier *et al.*, 1982; D. O. Scanlon *et al.*, 2010).

Alguns estudos recentes com relação a condutividade em compostos  $4d$  tais como  $Li_{0,9}Mo_6O_{17}$  e  $K_xMoO_{2-d}$  ( $x = 5\%$ ,  $d$  indica deficiência de oxigênio) mostraram que estes compostos apresentam supercondutividade abaixo de  $1,9 K$  (C. A. M. dos Santos *et al.*, 2007; 2008) e em torno de  $6,5 K$  (L. M. S. Alves *et al.*, 2010), respectivamente. O trabalho a respeito do composto dopado com potássio ( $K_xMoO_{2-d}$ ) é descrito com maiores detalhes na seção 2.1.

## 1.4 – OBJETIVOS

Esta dissertação tem como objetivo estudar a estrutura eletrônica do Dióxido de Molibdênio ( $MoO_2$ ) na região próxima ao nível de Fermi e mostrar quais ingredientes mínimos devem ser incluídos nos cálculos para obter-se uma descrição correta dessa estrutura. Para isso, utilizamos um modelo de cluster estendido onde consideramos também flutuações de carga não-locais (interações inter-clusters e com um meio efetivo). Os resultados dos cálculos foram comparados a espectros experimentais de fotoemissão (banda de valência, nível interno e ressonante) e fotoabsorção de raios-X. Um cálculo de estrutura de bandas (DFT) foi reproduzido utilizando dados da literatura (V. Eyert *et al.*, 2000) para comparação com alguns resultados do modelo. Os estudos experimentais publicados até o momento não apenas possuem baixa resolução como também, em geral, foram publicados há um tempo bastante razoável (com outra escala de energia de fóton). Suas interpretações dos espectros experimentais não são capazes de descrever alguns aspectos importantes da estrutura do  $MoO_2$ .

Este trabalho está dividido da seguinte forma: o Capítulo 2 apresenta a estrutura cristalina do composto, suas propriedades físicas e faz uma breve revisão bibliográfica sobre estudos experimentais e teóricos anteriores a respeito do  $MoO_2$ . No Capítulo 3, há uma descrição dos processos físicos envolvidos nas técnicas experimentais utilizadas neste trabalho (Fotoemissão, Fotoemissão Ressonante e Absorção de raios-X). O Capítulo 4 trata do modelo teórico utilizado, assim como as modificações inseridas para descrever detalhes da estrutura eletrônica do  $MoO_2$  (como as flutuações de carga não-locais). Também neste capítulo apresentamos o método utilizado para resolver o cluster (método de interação de configurações) e alguns detalhes a respeito do desenvolvimento do programa utilizado nos cálculos. No Capítulo 5 são apresentadas comparações entre os resultados experimentais e teóricos obtidos a respeito do peso espectral, nível interno, banda de valência, banda de condução e fotoemissão ressonante do composto. Também é discutida a composição do estado fundamental do sistema. As conclusões obtidas neste trabalho são apresentadas no Capítulo 6. Há também três apêndices. O primeiro (A) fornece detalhes sobre a expansão das bases utilizadas tanto para o estado fundamental quanto para todos os possíveis estados excitados do sistema. O segundo (B) apresenta informações a respeito da preparação das amostras e das medidas experimentais realizadas. Por fim, no apêndice C podem ser

encontrados os parâmetros de rede a partir dos quais foi construída a estrutura monoclinica utilizada no cálculo de estrutura de bandas, assim como maiores informações a respeito deste cálculo.

## 2 - DIÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

### 2.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS

O  $MoO_2$  cristaliza em uma estrutura do tipo rutilo distorcido (monoclínica). Na Figura 2.1 é possível ver a relação entre a estrutura do rutilo e a monoclínica. Os octaedros de oxigênio ( $O^{2-}$ ,  $[He]2s^22p^6$ ) estão ligados pelas bordas através do eixo  $a$  monoclínico e possuem, cada um, um íon de molibdênio ( $Mo^{4+}$ ,  $[Kr]4d^2$ ) em seu centro. As linhas em preto destacam células unitárias para cada estrutura e podemos notar que a célula monoclínica distorcida (Figura 2.1(a)) possui o dobro do volume da célula tetragonal (Figura 2.1(b)). As células monoclínica e tetragonal estão deslocadas por  $a/2$  e a estrutura monoclínica foi utilizada nos cálculos porque possui a distorção cristalográfica presente no composto. Os detalhes a respeito da construção das figuras estão presentes no Apêndice C.

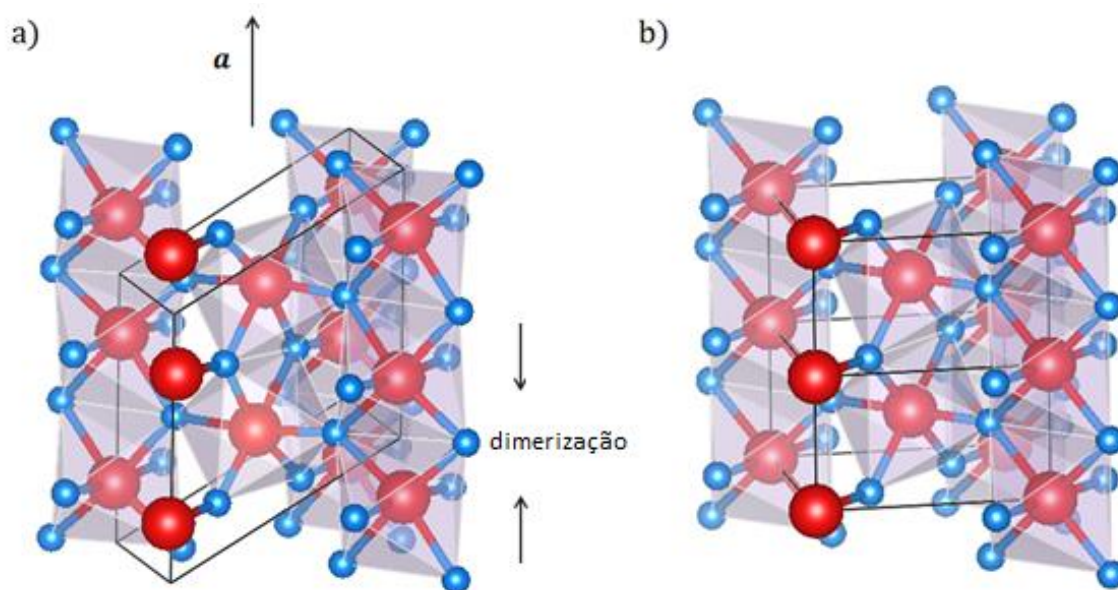


Figura 2.1: a) Estrutura cristalina monoclínica do  $MoO_2$ . b) Estrutura do rutilo. Cada octaedro de oxigênios (em azul) possui um íon de  $Mo$  (em vermelho) em seu centro. Os octaedros ligam-se pelas bordas através do eixo  $a$  do cristal. As linhas em preto destacam células unitárias para cada estrutura (o Apêndice C apresenta detalhes a respeito da construção das figuras).

Diferentemente do que ocorre em outros compostos de metais de transição, o  $MoO_2$  não apresenta transições de fase estruturais e nem metal-isolante (D. B. Rogers *et al.*, 1969).

A análise da resistividade em função da temperatura,  $\rho(T)$ , mostra que o composto é um condutor metálico, uma vez que à temperatura ambiente sua resistividade específica (Figura 2.2) está entre  $\sim 1,0 \times 10^{-4}$  e  $\sim 3,0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  (D. B. Rogers *et al.*, 1969; L. Bem-Dor e Y. Shimony, 1974). Os valores encontrados experimentalmente para a susceptibilidade magnética do  $\text{MoO}_2$  o classificam como fracamente paramagnético:  $\chi_M < 100 \times 10^{-6} \text{ e.m.u.}^*$  (L. Bem-Dor e Y. Shimony, 1974). O  $\text{MoO}_2$  possui uma condutividade anisotrópica devido à sua estrutura assimétrica com ligações  $\text{Mo} - \text{Mo}$  (dimerização) ao longo do eixo  $a$  do cristal (B. G. Brandt e A. C. Skapski, 1967; V. Eyert *et al.*, 2000).

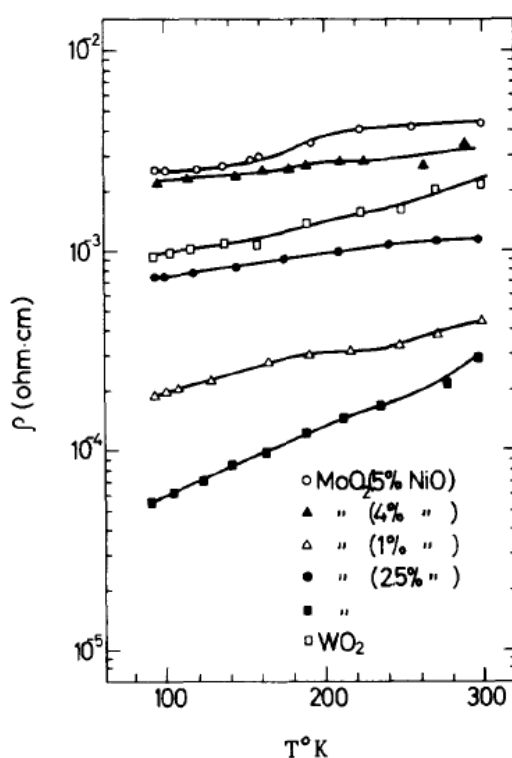


Figura 2.2: Variação da resistividade específica (retirado de L. Bem-Dor e Y. Shimony, 1974) com a temperatura para o  $\text{MoO}_2$  sem (representado pelos quadrados pretos no gráfico) e com dopagem de  $\text{NiO}$ .

Há outros óxidos de molibdênio que possuem ligações metal-metal em sua estrutura, facilitando a condução ao longo de uma direção específica. O  $K_x\text{MoO}_{2-d}$  apresenta supercondutividade em temperaturas críticas ( $T_C$ ) que variam entre 4 e 10 K, dependendo da composição da amostra (L. M. S. Alves *et al.*, 2010; L. M. S. Alves *et al.*, 2012). Os

\* Sistema eletromagnético de unidades.

resultados sugerem que a dopagem com potássio não é necessária para observação do comportamento elétrico anômalo que é induzido pela presença de íons  $Mo^{3+}$  na amostra (L. M. S. Alves *et al.*, 2015). A supercondutividade também foi observada ( $T_C = 12$  K) no  $MoO_2$  com deficiência de oxigênios ( $MoO_y$ ) e sugere-se que esta seja causada por flutuações na superfície de Fermi, embora não tenham sido encontradas evidências de ferromagnetismo na amostra (D. Parker *et al.*, 2014). A presença de íons  $Mo^{3+}$  é aumentada pela redução na estequiometria dos oxigênios, o que induz uma dopagem de elétrons que afeta os estados de valência e condução. Há um aumento na intensidade das bandas  $Mo\ 4d$  que pode ser interpretado como um aumento na contagem de elétrons nestes estados. Portanto, há uma correlação direta entre a dopagem anisotrópica de elétrons na amostra e os comportamentos anômalos observados no  $MoO_y$  e no  $K_xMoO_{2-d}$ .

## 2.2 - ESPECTROSCOPIA E ESTRUTURA ELETRÔNICA

A estrutura eletrônica do  $MoO_2$  foi investigada teoricamente durante as últimas décadas através de modelos de cluster (T. A. Sasaki e K. Kiuchi, 1981; H. Yoshino, K. Shimikoshi e E. Miyazaki, 1985; T. A. Sasaki, T. Soga e H. Adachi, 1982), esquemas de orbitais moleculares (D. B. Rogers *et al.*, 1969, J. B. Goodenough, 1971; N. Beatham e A. F. Orchard, 1979) e cálculos de estruturas de bandas (*Density Functional Theory* - DFT) (V. Eyert *et al.*, 2000; D. O. Scanlon *et al.*, 2010; R. Tokarz-Sobieraj *et al.*, 2011). A condutividade metálica do composto surge do *overlap* direto das funções de onda  $d$  que ocorre devido à sua estrutura distorcida. As separações dos níveis  $d$  devido ao campo octaédrico dos oxigênios na simetria  $O_h$  (ver capítulo 4) e a distorção na estrutura (dimerização,  $D_{2h}$ ) são mostradas na Figura 2.3.

Um cálculo de estrutura de bandas (*Density Functional Theory* - DFT) que mostra a densidade dos estados  $Mo\ 4d$  indicando o efeito da distorção que ocorre na estrutura monoclinica do  $MoO_2$  é apresentado na Figura 2.4 (retirado de V. Eyert *et al.*, 2000). Os gráficos superior e inferior referem-se aos estados que pertencem, respectivamente, às simetrias  $T_{2g}$  e  $E_g$  (que serão discutidas com mais detalhes no capítulo 4 que trata do modelo teórico utilizado para descrever a estrutura eletrônica do composto). A banda  $d_{x^2-y^2}$ , chamada de banda  $d_{||}$ , sofre uma forte separação (*splitting*) ligante-antiligante que se deve ao emparelhamento ao longo do eixo  $a$  monoclinico dos íons do metal,  $Mo^{4+} - Mo^{4+}$ . As bandas  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  (chamadas de  $\pi^*$ ) permanecem pouco alteradas e localizam-se principalmente entre os dois picos  $d_{||}$ . Estes resultados estão em bom acordo com outros obtidos anteriormente utilizando esquemas de orbitais moleculares (D. B. Rogers *et al.*, 1969; J. B. Goodenough, 1971) e cálculos de cluster e *tight-binding* (T. A. Sasaki, T. Soga e H. Adachi, 1982; J. K. Burdett, 1985).

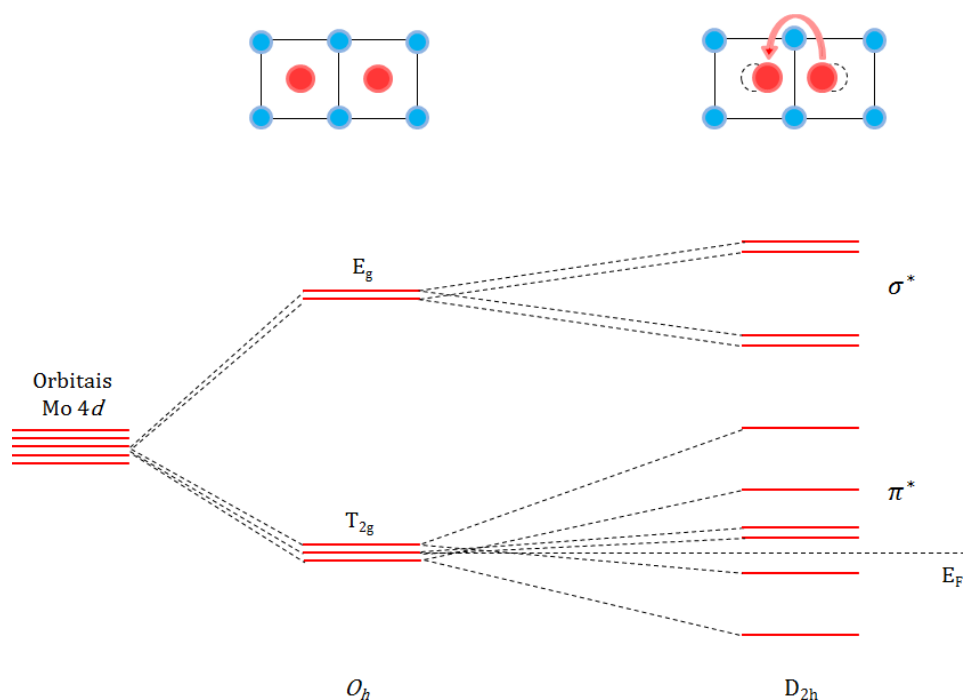


Figura 2.3: Separações dos níveis  $d$  do metal (à esquerda) devido ao campo octaédrico dos oxigênios na simetria  $O_h$  (no centro) e devido à distorção da estrutura cristalina ( $D_{2h}$ , à direita) do  $MoO_2$ . Após a separação dos cinco níveis  $d$  degenerados nas simetrias  $T_{2g}$  e  $E_g$  (triplemente e duplamente degenerados, respectivamente), a interação com um octaedro vizinho implica numa distorção da estrutura, causando assim a dimerização, o *overlap* direto das funções de onda dos íons  $Mo^{4+}$  vizinhos (dez níveis à direita). Os círculos em vermelho e azul representam os íons  $Mo$  e  $O$ , respectivamente. Os asteriscos indicam os orbitais antiligantes, que estão desocupados, acima de  $E_F - E_g$  (ligação  $\sigma$ ) e parte do  $T_{2g}$  (ligação  $\pi$ ) – ver capítulo 4.

Experimentos de espectroscopia de fotoemissão de banda de valência (UPS - *Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*) e nível interno (XPS - *X-ray Photoemission Spectroscopy*) e de absorção (XAS - *X-ray Absorption Spectroscopy*) também foram realizados para este composto. Os níveis  $Mo\ 4d$  desocupados, com mais baixa energia, estão aproximadamente  $2,5\ eV$  acima das bandas  $O\ 2p$ , segundo medidas de refletividade ótica (L. L. Chase, 1974; M. A. K. L. Dissanayake e L. L. Chase, 1978). Já os estados desocupados  $O\ 2p$ , medidos por XAS, separam-se em três picos acima do nível de Fermi (V. Eyert *et al.*, 2000). Com relação aos estados ocupados, experimentos de UPS e XPS mostram que a banda ocupada tem cerca de  $9,0\ eV$  de largura sendo  $\sim 2,0\ eV$  para as bandas  $Mo\ 4d$  que se separam em dois picos posicionados em  $\sim 1,5\ eV$  e  $\sim 0,5\ eV$  abaixo de  $E_F$  (N. Beatham e A. F. Orchard, 1979; F. Werfel e E. Minni, 1983). A Figura 2.5 apresenta o espectro de fotoemissão

de banda de valência (que acessa os estados ocupados da amostra) do monocristal de  $MoO_2$  para a energia de He II (40,85 eV), retirado de R. Tokarz-Sobieraj *et al.*, 2011. A banda localizada entre  $\sim -9,0$  e  $\sim -2,0$  eV possui caráter  $O 2p$ . A estrutura com dois picos localizada logo abaixo de  $E_F$ , entre  $\sim -2,0$  e  $0,0$  eV, é composta pelos estados do metal  $Mo 4d$  (N. Beatham e A. F. Orchard, 1979; F. Werfel e E. Minni, 1983). A intensidade do espectro na região de  $E_F$  é diferente de zero, como esperado para um condutor.

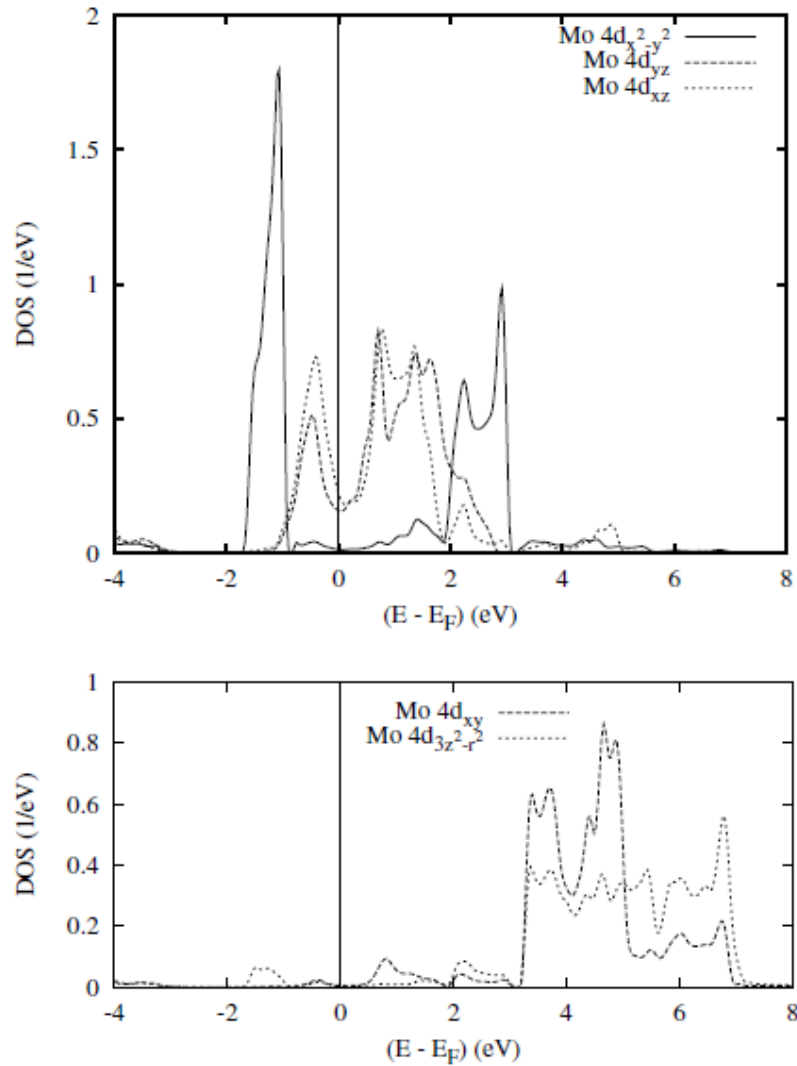


Figura 2.4: Densidades de estados parciais dos orbitais  $Mo 4d T_{2g}$  (gráfico superior) e  $E_g$  (gráfico inferior) do  $MoO_2$ . A banda  $d_{x^2-y^2}$  sofre uma forte separação ligante-antiligante devido ao emparelhamento  $Mo^{4+} - Mo^{4+}$  ao longo do eixo  $a$  monoclinico. Retirado de V. Eyert *et al.*, 2000.

Diferentes aspectos da estrutura eletrônica do  $MoO_2$  são investigados em cada estudo citado acima. Novamente, queremos demonstrar que há um conjunto mínimo de ingredientes necessários para descrever toda a estrutura do composto, de uma forma geral, e não apenas partes dela.

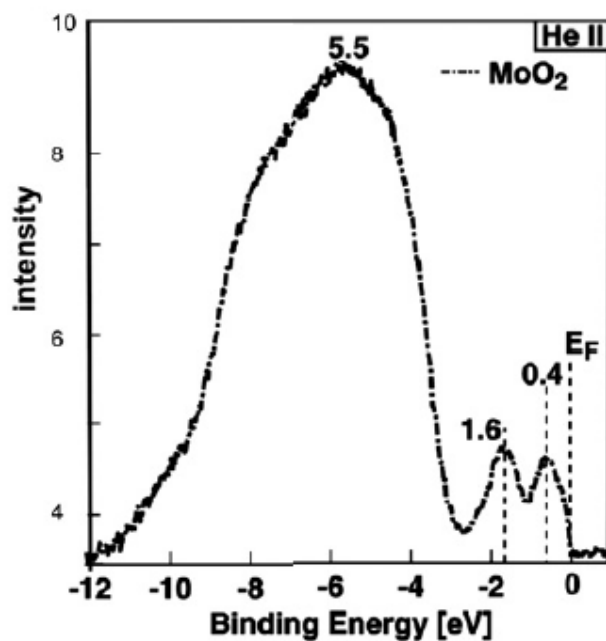


Figura 2.5: Espectro de fotoemissão ARUPS (*Angle-Resolved Ultraviolet Photoemission Spectroscopy*) para energia de He II (40,85 eV). Retirado de R. Tokarz-Sobieraj *et al.*, 2011.

### 3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

As técnicas de espectroscopia são bastante úteis para nosso estudo porque acessam diretamente a estrutura eletrônica dos sistemas. Utilizamos a espectroscopia de fotoemissão (PES) e fotoemissão ressonante (RPES), que acessam estados ocupados das amostras, e também a espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), que mapeiam os estados desocupados das mesmas. Este capítulo descreve, de forma breve, as técnicas citadas, com o objetivo de facilitar a compreensão a respeito das comparações de seus espectros experimentais com os resultados do modelo de cluster.

#### 3.1 - PES

A Espectroscopia de Fotoemissão (Figura 3.1) é uma técnica baseada no efeito fotoelétrico onde os elétrons presentes na amostra se desprendem ao absorver fótons que incidem sobre a mesma. A equação (3.1) descreve o processo de fotoemissão (em que usamos como exemplo um orbital  $d$ ) onde um sistema que está num estado inicial (fundamental) com  $N$  elétrons absorve um fóton e emite um elétron ficando, assim, num estado final com  $N - 1$  elétrons (Hüfner, 2003),



O espectro é obtido medindo-se o número de elétrons ejetados da amostra em função de sua energia cinética e calculando-se, a partir desta, sua energia de ligação ( $E_B$ ),

$$E_B = h\nu - E_K - \varphi \quad (3.2)$$

onde  $h\nu$  é a energia dos fótons incidentes,  $E_K$  é a energia cinética medida dos elétrons e  $\varphi$  é a soma das funções trabalho da amostra e do analisador.

A técnica recebe nomes diferentes dependendo da energia do fóton que se utiliza: *UPS* (ultravioleta) ou *XPS* (raios-X). A fotoemissão pode acessar estados do nível interno ou da banda de valência, desde que haja energia suficiente para desprender tais elétrons da amostra. A probabilidade de transição entre os estados inicial e final pode ser calculada via Regra de ouro de Fermi e a intensidade do espectro é proporcional à esta probabilidade:

$$P_{i \rightarrow f} \propto |\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (3.3)$$

onde  $\vec{r}$  é parte do operador de transição dipolar,  $|\psi_i\rangle$  ( $|\psi_f\rangle$ ) representa o estado inicial (final) e  $E_i$  ( $E_f$ ), sua respectiva energia.

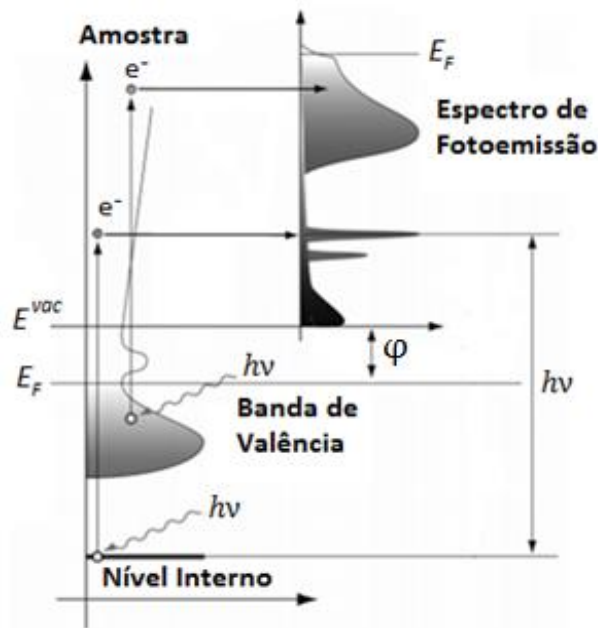


Figura 3.1: Processos de fotoemissão de nível interno e de banda de valência.

Na aproximação de uma partícula (um elétron), a mais simples a ser feita nesse caso, os estados inicial e final são escritos como produtos de funções. Considerando um sistema com  $N$  elétrons,  $|\psi_i\rangle$  é escrito como um produto entre a função de onda do orbital do qual o elétron será ejetado ( $|\phi_k\rangle$ ) e a dos  $N-1$  elétrons restantes ( $|\psi_R^i(N-1)\rangle$ ) (3.4a). O produto entre a função de onda (plana) do elétron emitido ( $|E_K\rangle$ ) e  $|\psi_R^f(N-1)\rangle$  descreve  $|\psi_f\rangle$  (3.4b).

$$|\psi_i\rangle = |\phi_k\rangle |\psi_R^i(N-1)\rangle \quad (3.4a)$$

$$|\psi_f\rangle = |E_K\rangle |\psi_R^f(N-1)\rangle \quad (3.4b)$$

O elemento de matriz na equação (3.3) é o produto entre o elemento de matriz de um elétron e uma integral de *overlap* de  $N - 1$  elétrons,

$$\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle = \langle E_K | \vec{r} | \phi_k \rangle \langle \psi_R^f(N-1) | \psi_R^i(N-1) \rangle \quad (3.5)$$

Usando a aproximação de orbitais congelados onde os orbitais restantes do estado inicial são iguais aos do estado final ( $|\psi_R^f(N-1)\rangle = |\psi_R^i(N-1)\rangle$ ), a criação do buraco durante o processo de fotoemissão não afeta esses orbitais restantes o que torna a integral igual um. Sob essa hipótese, que não considera a relaxação dos orbitais após a ionização, o experimento de PES mede a energia negativa de Hartree-Fock do orbital  $k$ ,  $E_{B,k} \simeq -\epsilon_k$  (Teorema de Koopmans - T. Koopmans, 1934).

A hipótese descrita acima não é uma boa aproximação na maioria das vezes, pois após a emissão do elétron, o sistema tentará minimizar sua energia reajustando os  $N - 1$  elétrons restantes (relaxação). Para considerar essas possibilidades de relaxação, assumimos que o estado final ( $N - 1$  elétrons) com  $s$  estados excitados tem energia  $E_s(N - 1)$ . Para escrever o elemento de matriz de transição devemos somar sobre todos os estados finais excitados possíveis ( $|\psi_R^f(N-1)\rangle = \sum_s a_s |\psi_s^f\rangle$ ), dessa forma:

$$\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle = \langle E_K | \vec{r} | \phi_k \rangle \sum_s c_s \quad (3.6)$$

onde  $c_s = a_s^* \langle \psi_s^f | \psi_R^i(N-1) \rangle$  e seu módulo ao quadrado é a probabilidade de que um elétron removido do orbital  $\phi_k$  de um estado fundamental com  $N$  elétrons deixe o sistema no estado final excitado,  $s$ . O experimento detecta uma fotocorrente proporcional à

$$I \propto \sum_{f,i,k} |\langle E_k | \vec{r} | \phi_k \rangle|^2 \sum_s |c_s|^2 \delta(E_K + E_s(N-1) - E_0(N) - h\nu) \quad (3.7)$$

onde  $|\langle E_k | \vec{r} | \phi_k \rangle|^2$  é proporcional à seção de choque de fotoionização e  $E_0(N)$  é a energia do estado fundamental do sistema de  $N$  elétrons. A fotoionização dos vários orbitais  $k$  cria linhas que são acompanhadas por satélites que dependem do número de estados  $s$  criados na excitação de cada um dos orbitais  $k$  (Hüfner, 2003). O cálculo de fotoemissão feito com o modelo de cluster utiliza uma expressão semelhante a (3.7).

### 3.2 - RPES

A Fotoemissão Ressonante ocorre quando há interferência de dois canais de fotoemissão: direto e indireto. Esta técnica permite identificar em quais regiões do espectro há contribuição do metal, já que tal interferência ocorre apenas em regiões que apresentam emissão de elétrons  $d$ . O canal direto de fotoemissão foi descrito na seção 3.1. Quando um elétron de um nível interno absorve um fóton, há possibilidade de que, ao invés de ser ejetado, este elétron seja promovido para um estado desocupado da banda de condução do material. Nesse caso, após a absorção, o decaimento do elétron pode ocorrer por fluorescência – emissão de fótons – ou por decaimento Auger (Figura 3.2) – emissão de elétrons – que também é chamado de canal indireto de fotoemissão, pois a energia liberada pelo elétron que retorna ao nível interno é utilizada por outro elétron para se desprender do material.

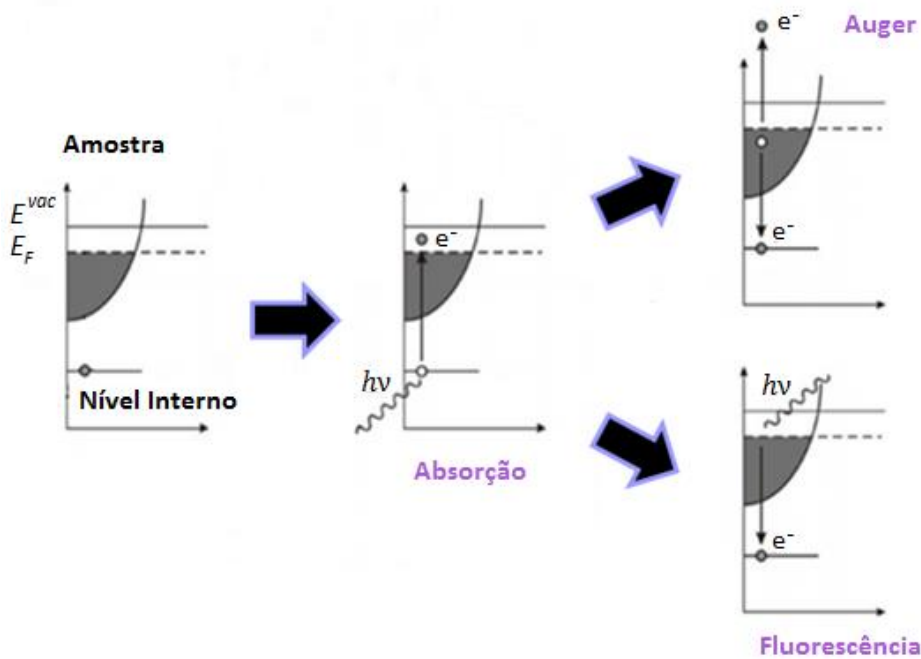


Figura 3.2: Absorção, fluorescência e decaimento Auger.

As equações (3.8a) e (3.8b) descrevem o processo de absorção e as duas possibilidades de decaimento, onde  $\underline{c}$  representa um buraco em um nível interno do sistema.

$$d^N + hv \rightarrow d^{N+1}\underline{c} \rightarrow d^N + hv \quad (3.8a)$$

$$d^N + h\nu \rightarrow d^{N+1}\underline{c} \rightarrow d^{N-1} + e^- \quad (3.8b)$$

A probabilidade de transição entre os estados inicial e final do processo indireto é semelhante à apresentada para o processo direto na equação (3.3) da seção 3.1. Precisamos incluir o estado intermediário de absorção,  $|\phi_l^a\rangle$ , na expressão para o canal indireto:

$$\sum_k \sum_l \langle E_K | \hat{O}_{a \rightarrow f} | \phi_l^a \rangle \langle \phi_l^a | \hat{O}_{i \rightarrow a} | \phi_k \rangle \quad (3.9)$$

onde  $\hat{O}_{i \rightarrow a}$  e  $\hat{O}_{a \rightarrow f}$  representam os operadores de transição entre o estado fundamental e o estado de adição e entre o estado de adição e o estado de remoção (o operador de transição Auger), respectivamente.

Assim, a expressão para a intensidade do espectro de fotoemissão ressonante é proporcional à,

$$I \propto \sum_k |\langle E_K | \vec{r} | \phi_k \rangle|^2 \sum_s |c_s|^2 \delta(E_K + E_s(N-1) - E_0(N) - h\nu)$$

onde,

$$c_s = a_s^* (\langle \psi_s^f | \psi_R^i(N-1) \rangle + \sum_l \langle \psi_s^f | O_{a \rightarrow f} | \phi_l^a \rangle \langle \phi_l^a | O_{i \rightarrow a} | \psi_R^i(N-1) \rangle) \quad (3.10)$$

Dessa forma, a interferência entre os processos direto e indireto ocorre porque os estados finais dos processos Auger e PES são os mesmos.

## 4 - MODELO DE CLUSTER

O Modelo de Cluster para o  $MoO_2$  é baseado num octaedro  $(MoO_6)^{-8}$  com um íon central  $Mo^{4+}$  do metal de transição (MT) rodeado por seis íons do oxigênio  $O^{2-}$  (simetria octaédrica,  $O_h$ ). Há seis combinações lineares possíveis de orbitais atômicos  $p$  na simetria  $O_h$  ( $A_{1g}$ ,  $T_{1g}$ ,  $T_{1u}$ ,  $T_{2u}$ ,  $T_{2g}$  e  $E_g$ )\*, porém, apenas duas destas ( $T_{2g}$  e  $E_g$ ) interagem com os orbitais  $Mo\ 4d$  do metal (Figura 4.1), dando origem a quatro orbitais moleculares nas simetrias:  $T_{2g}$ ,  $E_g$  (ligantes),  $T_{2g}^*$  e  $E_g^*$  (antiligantes) (J. van Elp *et al.*, 1992).

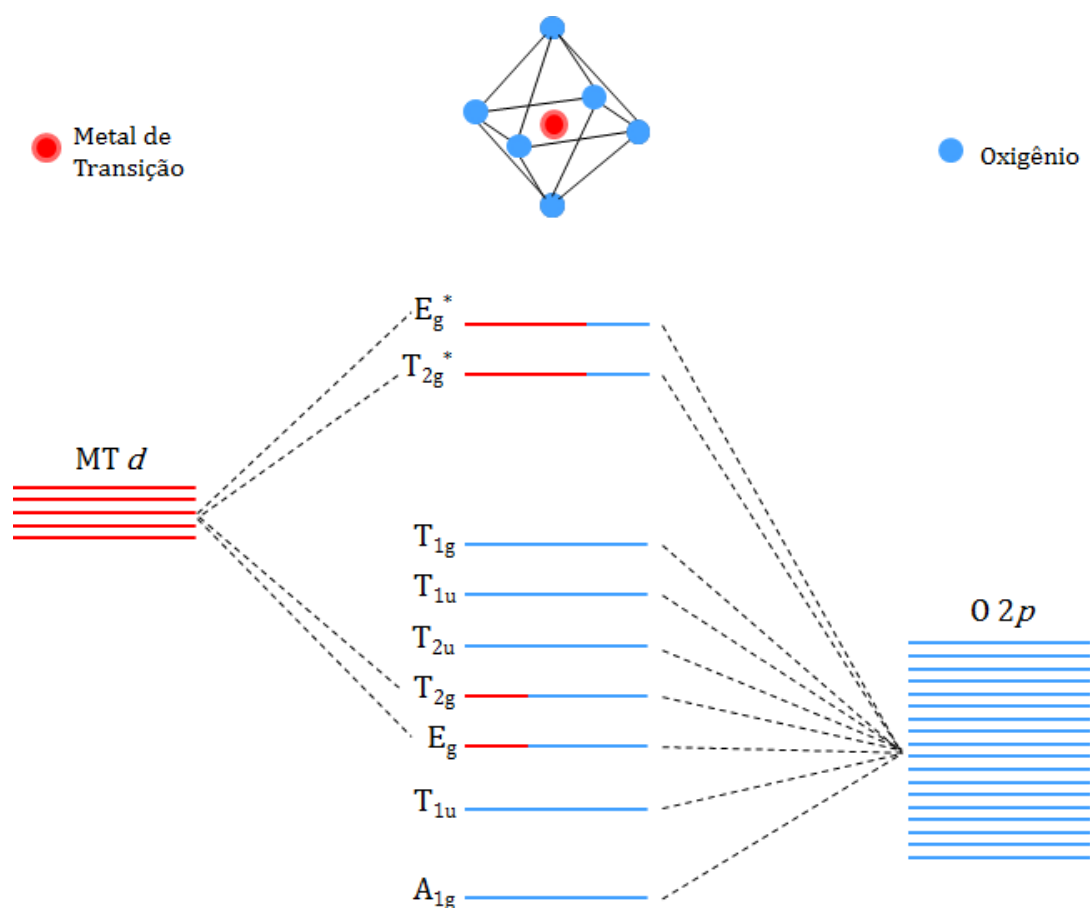


Figura 4.1: Orbitais moleculares formados pela interação  $O\ 2p - Mo\ 4d$  na simetria  $O_h$ . Apenas os orbitais das simetrias  $T_{2g}$  e  $E_g$  possuem contribuições simultâneas de  $O$  e  $MT$ .

\* Notação de teoria de grupos para as simetrias, onde  $A_{1g}$  é não degenerado,  $T_{1g}$ ,  $T_{1u}$ ,  $T_{2u}$  e  $T_{2g}$  são triplamente degenerados e  $E_g$  é duplamente degenerado.

A Figura 4.2 ilustra um exemplo de como as ligações ocorrem nessas duas simetrias.

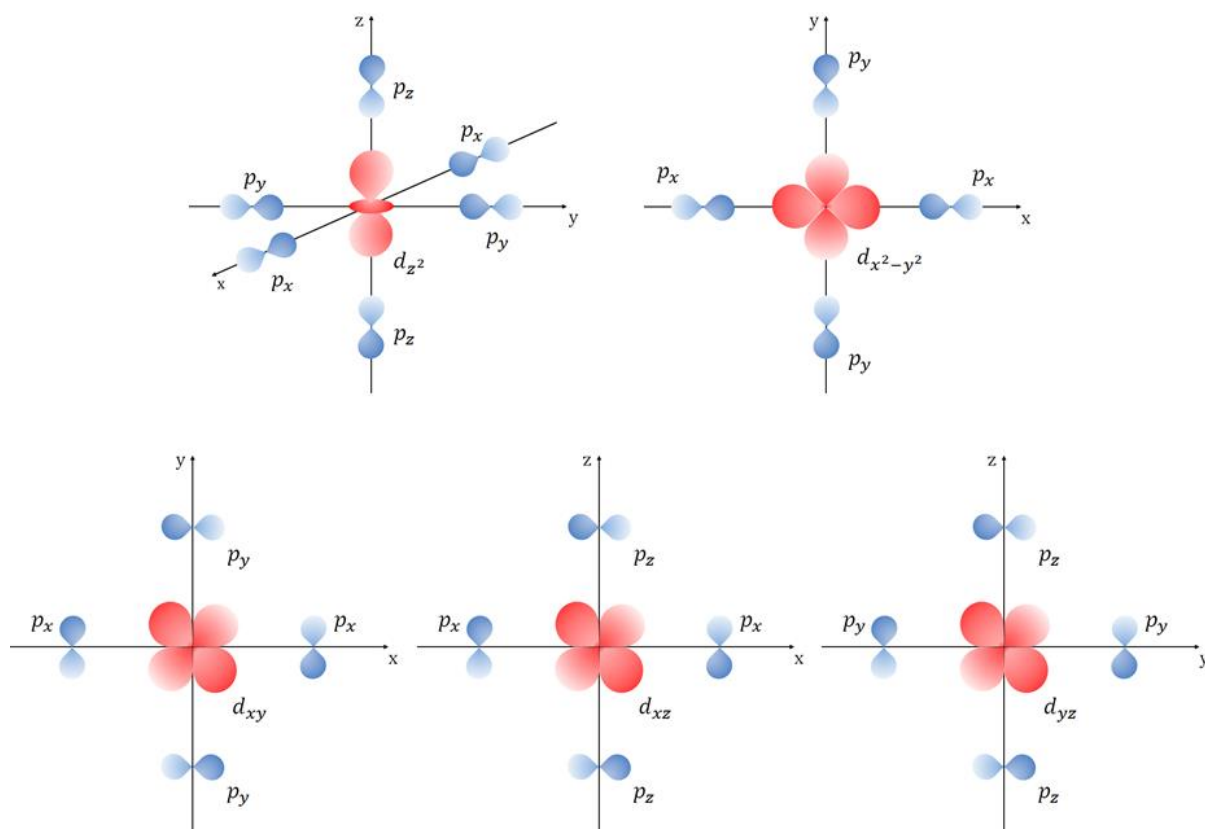


Figura 4.2: Diagrama da interação entre os orbitais atômicos que geram os orbitais moleculares nas simetrias  $T_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) e  $E_g$  ( $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ ).

A diferença de energia entre os orbitais das simetrias  $T_{2g}$  (decréscimo de  $4 Dq$ ) e  $E_g$  (acrécimo de  $6 Dq$ ) é dada pelo parâmetro  $10 Dq^*$  (Figura 4.3). Essa separação em energia, também chamada de desdobramento de campo cristalino, ocorre devido a simetria do problema, pois os orbitais  $d$  que apontam na direção dos (entre os) átomos de oxigênio, formam ligações do tipo  $\sigma$  ( $\pi$ ) com os mesmos, na simetria  $E_g$  ( $T_{2g}$ ).

\*  $D$  e  $q$  representam integrais da contribuição dos ligantes (oxigênios) para o potencial de um elétron.  $D$  está relacionado aos íons ligantes e  $q$ , às propriedades dos elétrons do metal de transição (H. P. Martins, 2014).

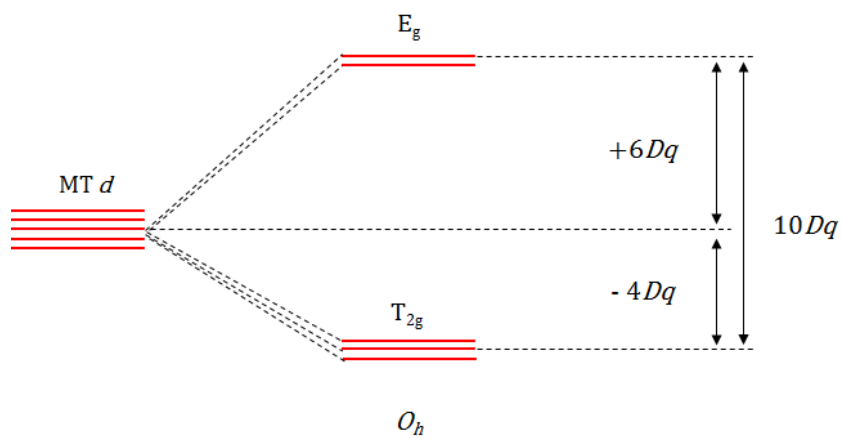


Figura 4.3: Efeito do campo cristalino octaédrico nos níveis  $d$  do MT.

## 4.1 - MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

Em segunda quantização, o hamiltoniano que descreve um único cluster pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i,\sigma} (\epsilon_d - 4Dq\delta_{i,t_{2g}} + 6Dq\delta_{i,e_g}) \hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{d}_{i,\sigma} + \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} (U - J\delta_{\sigma,\sigma'}) \hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{d}_{i,\sigma} \hat{d}_{j,\sigma'}^\dagger \hat{d}_{j,\sigma'} \\ & + \sum_{i,\sigma} [\epsilon_p - (pp\sigma - pp\pi)(\delta_{i,t_{2g}} - \delta_{i,e_g})] \hat{p}_{i,\sigma}^\dagger \hat{p}_{i,\sigma} + \sum_{i,\sigma} T_i (\hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{p}_{i,\sigma} + \hat{d}_{i,\sigma} \hat{p}_{i,\sigma}^\dagger) \end{aligned} \quad (4.1)$$

onde  $\hat{d}_{i,\sigma}^\dagger$  ( $\hat{d}_{i,\sigma}$ ) cria (destrói) um elétron  $d$  e  $\hat{p}_{i,\sigma}^\dagger$  ( $\hat{p}_{i,\sigma}$ ) cria (destrói) um elétron  $p$  num orbital  $i$  (que pode ser apenas  $T_{2g}$  ou  $E_g$ ) com spin  $\sigma$ . O primeiro e o terceiro termo do hamiltoniano atribuem energias  $\epsilon_d$  e  $\epsilon_p$  aos orbitais  $d$  e  $p$ , respectivamente, que dependem de sua simetria. O segundo termo representa a repulsão Coulombiana  $U$  nos orbitais  $d$  (os efeitos de correlação no oxigênio não são levados em conta, pois são pequenos quando comparados com os mesmos efeitos nos orbitais do metal) e a troca interatômica  $J$  para pares de *spins* paralelos (separação entre spins majoritário e minoritário). A hibridização entre os orbitais  $p$  e  $d$  é representada por  $T_i$  no último termo de (4.1).

O cluster é resolvido utilizando o método de interação de configurações (G. van der Laan *et al.*, 1981; A. Fujimori e F. Minami, 1984). Este método consiste em expandir a função de onda do estado fundamental (*Ground State* - *GS*) além da configuração iônica tornando-a uma combinação linear de diferentes estados de muitas partículas:

$$|\psi_{GS}\rangle = \alpha|d^2\rangle + \beta|d^3\underline{L}\rangle + \gamma|d^4\underline{L}^2\rangle + \dots \quad (4.2)$$

onde  $\underline{L}$  denota um buraco na banda do oxigênio. Essa expansão pode continuar até o preenchimento máximo dos orbitais  $d$  ( $d^{10}$ ). Os principais parâmetros do modelo são:

- $U$ : energia de repulsão Coulombiana;
- $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p + 2U$ : energia de transferência de carga, necessária para se transferir um elétron do orbital de *O*  $2p$  para um orbital de *Mo*  $4d$ ;

- $T_i$  são as integrais de transferência intra-cluster entre  $p$  e  $d$  ( $T_\sigma$  para orbitais  $E_g$  e  $T_\pi$  para orbitais  $T_{2g}$ )

$$\begin{aligned} T_\sigma &= \sqrt{3}pd\sigma \\ T_\pi &= 2pd\pi \\ T_\sigma &\cong 2T_\pi \end{aligned} \tag{4.3}$$

onde  $pd\sigma$  e  $pd\pi$  são as integrais de Slater-Koster que representam o *overlap* entre dois orbitais  $p$  e  $d$ . (J. C. Slater e G. F. Koster, 1954).

Conhecer apenas o estado fundamental ( $N$  elétrons) do sistema não é o suficiente, pois para calcularmos os espectros de fotoemissão e absorção precisamos utilizar informações sobre os estados excitados do sistema. Há três possibilidades: estado de Remoção (*Removal State*,  $N - 1$  elétrons), de Adição (*Addition State*,  $N + 1$  elétrons) e de Nível Interno (*Core State*,  $N$  elétrons). As funções de onda para *RS*, *AS* e *CS* foram expandidas na forma (com  $N = 2$ ):

$$|\psi_{RS}\rangle = \alpha|d^1\rangle + \beta|d^2\underline{L}\rangle + \gamma|d^3\underline{L}^2\rangle + \dots \tag{4.4}$$

$$|\psi_{AS}\rangle = \alpha|d^3\rangle + \beta|d^4\underline{L}\rangle + \gamma|d^5\underline{L}^2\rangle + \dots \tag{4.5}$$

$$|\psi_{CS}\rangle = \alpha|\underline{c}d^2\rangle + \beta|\underline{c}d^3\underline{L}\rangle + \gamma|\underline{c}d^4\underline{L}^2\rangle + \dots \tag{4.6}$$

onde  $\underline{c}$  representa um buraco no nível interno do sistema. Os parâmetros  $10Dq$  (campo cristalino),  $J$  (interação de troca intra-atômica) e  $Tp = pp\pi - pp\sigma$  (largura da banda  $O 2p$  do oxigênio) definem os efeitos de multipletto que separam cada configuração das expansões mostradas em (4.2), (4.4) - (4.6) em mais estados.

Para calcular o espectro de fotoemissão do nível interno utiliza-se, adicionalmente, um potencial de atração,  $Q$ , entre o buraco de fotoionização do nível interno e os elétrons do nível  $4d$  do metal (A. E. Bocquet *et al.*, 1996):

$$Q = \frac{U}{0.83}$$

Diagonalizando os Hamiltonianos de GS, RS, AS e CS obtemos os autovalores e autovetores de cada um desses estados. O estado de menor energia (verdadeiro estado fundamental do sistema) é dado pelo autovetor associado ao autovalor de menor valor de GS. Conhecendo o estado fundamental,  $|\psi_{GS}\rangle$ , e todos os  $j$  possíveis estados excitados,  $|\psi_{exc.}^j\rangle$ , assim como suas energias ( $E_{GS}$  e  $E_{exc.}^j$ ), podemos calcular o peso espectral via regra de ouro de Fermi dentro da aproximação súbita:

$$A(\omega) = \sum_j |\langle \psi_{exc.}^j | \hat{O} | \psi_{GS} \rangle|^2 \delta(\omega \pm (E_{exc.}^j - E_{GS})) \quad (4.7)$$

onde  $\hat{O}$  é o operador do processo experimental que está sendo simulado (Remoção, Adição e Nível Interno). Para citar um exemplo, as transições entre GS e Nível Interno não alteram as configurações  $d$ , portanto, para este caso,  $\hat{O}$  é igual a matriz identidade e o resultado deste cálculo pode ser comparado com espectros experimentais de fotoemissão de nível interno do composto.

## 4.2 - FLUTUAÇÕES DE CARGA NÃO-LOCAIS

Há várias décadas o modelo de cluster para um único octaedro é utilizado para reproduzir de forma satisfatória os espectros experimentais de alguns compostos (L. C. Davis, 1982; A. Fujimori, F. Minami e S. Sugano, 1984) e para compreender a origem de fenômenos como, por exemplo, as transições metal-isolante (R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2008). Porém, as flutuações de carga locais do modelo de cluster simples não são suficientes para explicar a estrutura eletrônica de sistemas metálicos (A. E. Bocquet *et al.*, 1995). Para o  $MoO_2$ , é necessário incluir dois canais de blindagem não-locais. Além de incluirmos a interação com um cluster vizinho (M. A. Van Veenendaal e G. A. Sawatzky, 1993; K. Okada e A. Kotani, 1995) para simular a dimerização (ver Figura 2.4) entre os íons  $Mo$  (também chamada de blindagem de Hubbard), também é necessário considerar flutuações de carga delocalizadas, com origem em um meio efetivo (M. Taguchi, *et al.*, 2005; R. J. O. Mossaneck *et al.*, 2009), que são responsáveis pelo caráter metálico do sistema. Esse meio efetivo atua como um banho de elétrons. A Figura 4.4 apresenta um esquema dos três tipos de flutuações de carga consideradas para o  $MoO_2$ , assim como os parâmetros relacionados a cada uma delas.

O Hamiltoniano deve ser reescrito com dois termos adicionais:

$$\hat{H}' = \hat{H} + \hat{H}_{HUB} + \hat{H}_{COH} \quad (4.9)$$

onde  $\hat{H}$  é dado por (4.1) e  $\hat{H}_{HUB} + \hat{H}_{COH}$  são definidos por:

$$\hat{H}_{HUB} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_D \hat{D}_{i,\sigma}^\dagger \hat{D}_{i,\sigma} + \sum_{i,\sigma} T'_i (\hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{D}_{i,\sigma} + \hat{d}_{i,\sigma} \hat{D}_{i,\sigma}^\dagger) \quad (4.10)$$

$$\hat{H}_{COH} = \sum_{i,\sigma} \epsilon_C \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma} + \sum_{i,\sigma} T_i^* (\hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{C}_{i,\sigma} + \hat{d}_{i,\sigma} \hat{C}_{i,\sigma}^\dagger) \quad (4.11)$$

onde  $\hat{D}_{i,\sigma}^\dagger$  ( $\hat{D}_{i,\sigma}$ ) cria (destrói) um elétron não-local com energia  $\epsilon_D$  em um orbital  $i$  com *spin*  $\sigma$  e  $\hat{C}_{i,\sigma}^\dagger$  ( $\hat{C}_{i,\sigma}$ ) cria (destrói) um elétron no meio efetivo com energia  $\epsilon_C$  em um orbital  $i$  com *spin*  $\sigma$ . Os parâmetros extras introduzidos pelas flutuações de carga não-locais são:

- $T'$ : integral de transferência intercluster, entre orbitais  $d$  de íons  $Mo^{4+}$  de clusters vizinhos;
- $T^*$ : integral de transferência efetiva, entre os orbitais  $d$  do metal e o meio coerente (efetivo);
- $\Delta^* = \epsilon_d - \epsilon_C + 2U$ : energia de transferência de carga efetiva;
- $\Delta' = \epsilon_d - \epsilon_D + U = U$ : energia de transferência de carga  $Mo^{4+} - Mo^{4+}$ .

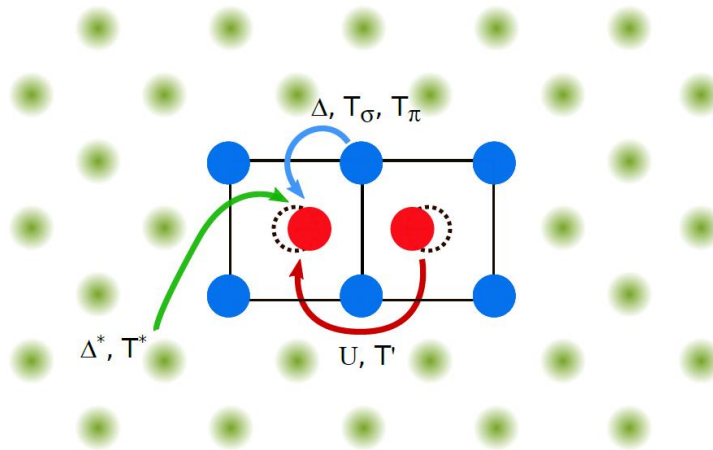


Figura 4.4: Flutuações de carga local ( $O\ 2p - Mo\ 4d$ ) e não-locais ( $Mo - Mo$  e  $Mo\ 4d$  - banda coerente) consideradas no modelo de cluster para o  $MoO_2$ . Os íons de molibdênio, de oxigênio e os elétrons do meio efetivo são representados pelas cores vermelho, azul e verde, respectivamente.

A forma como os elétrons correspondentes a cada tipo de flutuação são adicionados aos estados  $Mo\ 4d$  é apresentada na Figura 4.5, onde usamos como exemplo o estado  $d^5 \underline{LDC}$  que pertence a base do estado fundamental do sistema ( $\underline{L}$ ,  $\underline{D}$ , e  $\underline{C}$  representam buracos no oxigênio,  $Mo^{4+}$  vizinho e banda coerente, respectivamente). Os elétrons provenientes do meio efetivo são adicionados apenas aos orbitais que atravessam o nível de Fermi do sistema (V. Eyert *et al.*, 2000):  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , no caso do  $MoO_2$ . Como a dimerização ocorre em  $d_{x^2-y^2}$ , apenas este orbital recebe elétrons provenientes do íon de  $Mo$  do cluster vizinho. Flutuações de carga não-locais para orbitais  $E_g$  tem um alto custo de energia e, por esta razão, não são levadas em conta no cálculo.

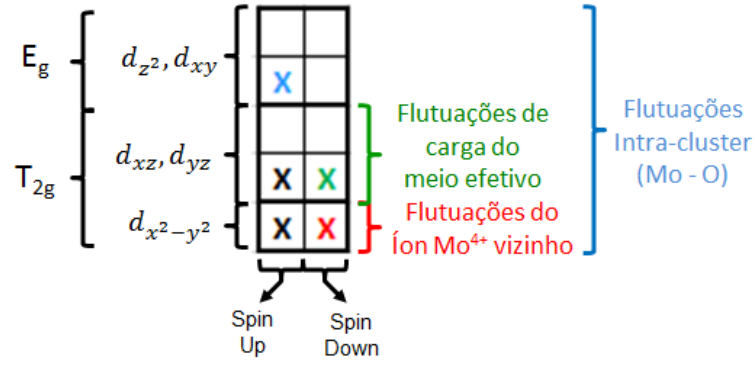


Figura 4.5: As flutuações de carga do meio efetivo ocorrem nos orbitais que atravessam o nível de Fermi. O orbital relacionado a dimerização recebe os elétrons vindos do íon metálico do cluster vizinho. As linhas representam os cinco orbitais  $d$  e as duas colunas indicam a possibilidade de preenchimento com elétrons com *spins up* ou *down*. Os 'X' em preto, azul, vermelho e verde representam, respectivamente, o preenchimento inicial do estado fundamental e elétrons vindos do oxigênio, do íon  $Mo^{4+}$  do cluster vizinho e do meio efetivo.

A função de onda (4.2) do estado fundamental é agora expandida na forma:

$$|\psi_{GS}\rangle = \alpha|d^2\rangle + \beta_1|d^3\underline{D}\rangle + \beta_2|d^3\underline{C}\rangle + \gamma_1|d^4\underline{C}^2\rangle + \gamma_2|d^4\underline{DC}\rangle + \\ + \eta|d^3\underline{L}\rangle + \nu_1|d^4\underline{LD}\rangle + \dots + \delta_k|d^5\underline{LDC}\rangle + \dots \quad (4.12)$$

Para os estados excitados, as funções de onda (4.4), (4.5) e (4.6) se tornam:

$$|\psi_{RS}\rangle = \alpha|d^1\rangle + \beta_1|d^2\underline{D}\rangle + \beta_2|d^2\underline{C}\rangle + \gamma_1|d^3\underline{C}^2\rangle + \gamma_2|d^3\underline{DC}\rangle + \\ + \eta|d^2\underline{L}\rangle + \nu_1|d^3\underline{LD}\rangle + \dots + \delta_k|d^4\underline{LDC}\rangle + \dots \quad (4.13)$$

$$|\psi_{AS}\rangle = \alpha|d^3\rangle + \beta_1|d^4\underline{D}\rangle + \beta_2|d^4\underline{C}\rangle + \gamma_1|d^5\underline{C}^2\rangle + \gamma_2|d^5\underline{DC}\rangle + \\ + \eta|d^4\underline{L}\rangle + \nu_1|d^5\underline{LD}\rangle + \dots + \delta_k|d^6\underline{LDC}\rangle + \dots \quad (4.14)$$

$$|\psi_{CS}\rangle = \alpha|\underline{c}d^2\rangle + \beta_1|\underline{c}d^3\underline{D}\rangle + \beta_2|\underline{c}d^3\underline{C}\rangle + \gamma_1|\underline{c}d^4\underline{C}^2\rangle + \gamma_2|\underline{c}d^4\underline{DC}\rangle + \\ + \eta|\underline{c}d^3\underline{L}\rangle + \nu_1|\underline{c}d^4\underline{LD}\rangle + \dots + \delta_k|\underline{c}d^5\underline{LDC}\rangle + \dots \quad (4.15)$$

As expansões (4.12)-(4.15) podem continuar até  $d^{10}$ .

O apêndice A apresenta mais detalhes sobre as expansões das bases para o estado fundamental e estados excitados.

O programa utilizado nos cálculos foi desenvolvido utilizando o software MATLAB (MATrix LABoratory). A partir dos arquivos das bases e dos parâmetros inseridos, o programa constrói as matrizes dos hamiltonianos para cada estado solicitado (fundamental e excitados) e os diagonaliza de forma exata gerando assim os autovalores (autoenergias) e autovetores (autoestados) correspondentes. É possível indicar um corte em energia, acima da configuração de menor energia, que não altera significativamente o estado fundamental do sistema e torna os cálculos mais rápidos. Foi assim que definimos o tamanho das bases utilizadas. As ordens das matrizes dos hamiltonianos gerados são 227 (GS e CS), 405 (RS 1), 492 (RS 2), 213 (AS 1, 4, 6 e 8) e 143 (AS 2, 3, 5 e 7) (Apêndice A). As intensidades referentes as transições entre o estado fundamental e os vários estados finais possíveis são geradas utilizando uma regra de ouro de Fermi (4.7). Para simular a resolução experimental, as intensidades são convolucionadas utilizando funções Lorentzianas e Gaussianas. No caso do peso espectral, por exemplo,

$$A(\omega) = \sum_i |\langle \psi_{RS}^i | \hat{O}_{rem.} | \psi_{GS} \rangle|^2 \delta(\omega - (E_{RS}^j - E_{GS})) + \sum_j |\langle \psi_{AS}^j | \hat{O}_{ad.} | \psi_{GS} \rangle|^2 \delta(\omega + (E_{AS}^j - E_{GS})) \quad (4.16)$$

onde as matrizes dos operadores de adição ( $\hat{O}_{ad.}$ ) e remoção ( $\hat{O}_{rem.}$ ) são também construídas a partir das bases e cujos elementos são não nulos apenas quando há possibilidade de transferência de elétrons entre o estado excitado em questão e o estado fundamental.

## 5 - RESULTADOS

Os detalhes a respeito da preparação das amostras e das medidas dos espectros experimentais apresentados neste capítulo são descritos no Apêndice B.

Mais informações sobre o cálculo de estrutura de bandas (DFT) utilizado na comparação com o peso espectral na seção 5.2 podem ser encontradas no Apêndice C.

Em todos os espectros calculados via modelo de cluster apresentados neste capítulo, a dispersão das bandas foi simulada convolucionando-se os estados discretos (barras verticais) com o auxílio de funções lorentzianas e gaussianas, como citado anteriormente.

Os resultados deste trabalho estão presentes no artigo “*X-ray spectroscopy and electronic structure of MoO<sub>2</sub>*” (autores: V. Stoeberl, M. Abbate, L. M. S. Alves, C. A. M. dos Santos e R. J. O. Mossaneck) submetido à revista “*Journal of Alloys and Compounds*” em 06 de maio de 2016.

## 5.1 - PARÂMETROS E ESTADO FUNDAMENTAL

A Tabela 5.1 mostra os valores dos parâmetros utilizados nos cálculos com o modelo de cluster para o  $MoO_2$ , sendo estes ajustados utilizando os parâmetros do  $Cr^{4+}$  que serviram como guia de limites superiores ou inferiores para os do  $Mo^{4+}$ . O  $Cr^{4+}$  é um metal de transição da série  $3d$  cujo átomo possui o mesmo número de elétrons que o  $Mo^{4+}$  na banda de valência e, por esse motivo, a partir da tendência para este íon podemos estimar  $U$ ,  $\Delta$  e  $T_\sigma$  para o molibdênio. Os valores estimados desses parâmetros para o cromo são:  $U = 6,0$ ,  $\Delta = 3,0$  e  $T_\sigma = 1,8 \text{ eV}$ . Devido à maior extensão espacial dos orbitais  $4d$  em relação aos orbitais  $3d$ , espera-se que o valor da repulsão Coulombiana,  $U$ , seja menor para o molibdênio. O valor da integral de Slater-Koster  $pd\sigma$  ( $T_\sigma = \sqrt{3}pd\sigma$ ) é  $\sim 1,8 \text{ eV}$  para o  $Cr^{4+}$  e  $\sim 1,7 \text{ eV}$  para o  $Mo^{4+}$ . No caso do óxido de cromo, os octaedros apresentam um maior grau de distorção, porém, a grande extensão espacial dos orbitais  $4d$  implica numa maior interação  $Mo - O$ , no caso do  $MoO_2$ . Esses dois fatos justificam a proximidade dos valores do parâmetro.

Tabela 5.1: Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos com o modelo de cluster para o  $MoO_2$ .

Parâmetro	Valor (eV)
$U$	2,0
$\Delta$	6,9
$T_\sigma$	3,0
$10 Dq$	3,6
$J$	0,37
$pp\sigma - pp\pi$	0,90
$T'$	2,6
$\Delta^*$	0,43
$T^*$	0,10

A relação entre  $U$  e  $\Delta$  para este composto sugere um regime de transferência de carga do tipo Mott-Hubbard (Seção 1.2) altamente misturado (*highly mixed*), pois  $U$  é menor que  $\Delta$  e  $T_\sigma$  tem um valor alto, o que indica alta covalência  $Mo\ 4d - O\ 2p$ . O valor elevado do parâmetro do campo cristalino,  $10\ Dq$ , é uma característica da série  $4d$ . A blindagem coerente tem origem em um estado com grande comprimento de onda (delocalizado) e isto implica em uma energia de transferência de carga  $\Delta^*$  pequena (indicando o caráter metálico do sistema). Como  $T_\sigma \sim 2T_\pi$ , temos  $T' > T_\pi$ , que ocorre devido à dimerização entre os íons  $Mo^{4+}$  de clusters vizinhos. A distorção cristalográfica forma pares  $Mo - Mo$  (dímero) com forte interação entre os elétrons no interior desse dímero.

As principais contribuições para a composição do estado fundamental são apresentadas na Tabela 5.2 onde podemos observar que a configuração que mais contribui é  $d^2$  (33,1%), o que está ligado ao fato do sistema estar no regime Mott-Hubbard ( $\Delta > U$ ). Porém, há outras contribuições relevantes:  $d^3\underline{D}$  (24,2%),  $d^3\underline{L}$  (13,4%) e  $d^4\underline{LD}$  (9,2%), o que confirma o regime *highly mixed*, demonstrando a alta contribuição da dimerização ( $\underline{D}$ ) e da covalência  $Mo\ 4d - O\ 2p$  ( $\underline{L}$ ), pois  $T'$  é pouco menor que  $T_\sigma$ . A pequena contribuição da configuração  $d^3\underline{C}$  (2,0%) se deve ao baixo valor do parâmetro  $T^*$  quando comparado com  $T_\sigma$ .

Tabela 5.2: Principais contribuições para o estado fundamental do  $MoO_2$ .

Configuração	Contribuição (%)
$d^2$	33,1
$d^3\underline{D}$	24,2
$d^3\underline{L}$	13,4
$d^4\underline{LD}$	9,2
$d^3\underline{C}$	2,0

A ocupação de elétrons nas bandas  $d$  (calculada através de  $\langle \psi_{GS} | \hat{n} | \psi_{GS} \rangle$ , onde  $\hat{n}$  é o operador número) é de 3,0 elétrons, um valor alto que está relacionado ao forte caráter covalente da ligação  $Mo\ 4d - O\ 2p$ , uma vez que o valor nominal esperado para o caso iônico é de 2,0 elétrons.

## 5.2 - PESO ESPECTRAL

A Figura 5.1 apresenta uma comparação entre o espectro total calculado via modelo de cluster e a densidade de estados/ $eV$  obtida através de cálculos de estrutura de bandas (DFT). Os resultados fornecidos por cada método são interpretados de maneiras diferentes, portanto, o acordo obtido entre os cálculos é qualitativo. As discrepâncias entre os resultados são atribuídas às aproximações feitas no potencial de troca e correlação e também ao fato de que o cálculo de estrutura de bandas fornece resultados referentes ao Estado Fundamental do sistema enquanto que o peso espectral do modelo de cluster é a combinação dos estados de Remoção e Adição (estados excitados). A interpretação de cada método é diferente, porém, o bom acordo na forma geral dos espectros e nas contribuições parciais para a estrutura eletrônica é usada para justificar parcialmente os resultados do nosso modelo.

Na região de adição (energias positivas), as posições das bandas  $T_{2g}$  ( $\pi^*$ ) e  $E_g$  ( $\sigma^*$ ) em ambos os cálculos estão em bom acordo. No cálculo de estrutura de bandas, os estados  $T_{2g}$  desocupados situam-se entre  $\sim 0$  e  $3,0 eV$  e os estados  $E_g$ , entre  $3,0$  e  $\sim 6,5 eV$ . Para o cálculo com modelo de cluster, as posições são: entre  $0$  e  $\sim 3,5 eV$  ( $T_{2g}$  desocupado) e entre  $\sim 3,5$  e  $\sim 5,5 eV$  ( $E_g$ ). Na região de remoção (energias negativas), os picos com caráter  $Mo\ 4d$  próximos ao nível de Fermi ( $E_F$ ) posicionam-se, respectivamente, em  $\sim -1,6 eV$  e  $\sim -0,4 eV$  no cálculo de cluster e em  $\sim -1,4 eV$  e  $\sim -0,4 eV$  no cálculo utilizando DFT. Abaixo de aproximadamente  $-3,0 eV$ , a banda  $O\ 2p$  domina o espectro em ambos os cálculos.

A separação entre  $T_{2g}$  e  $E_g$  deve ser da ordem de  $10 Dq$  ( $\sim 3,6 eV$ ), já que é o efeito de campo cristalino o responsável por esta separação. No cálculo de cluster, essas bandas (posicionadas, respectivamente, entre  $-2,0$  e  $\sim 3,5 eV$  e entre  $3,5$  e  $\sim 5,5 eV$ ) estão separadas por  $\sim 3,5 eV$ . Esta separação está em bom acordo com o obtido pelo segundo método,  $\sim 3,6 eV$  (bandas localizadas entre  $-1,5$  e  $\sim 3,0 eV$  e entre  $3,0$  e  $\sim 6,5 eV$ ).

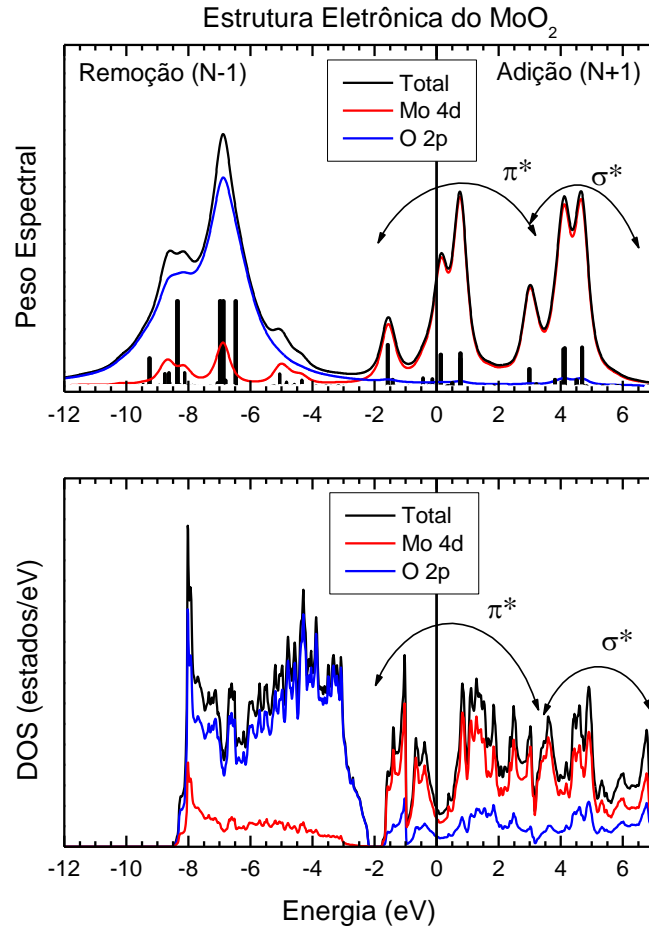


Figura 5.1: Comparação entre o espectro total, calculado via modelo de cluster (painel superior), e a densidade de estados/ $eV$ , obtida através de cálculos de estrutura de bandas (painel inferior).

As principais contribuições para composição de cada estrutura próxima ao nível de Fermi são indicadas na Figura 5.2 (painel superior) que apresenta os estados de remoção e adição  $Mo\ 4d$  calculados para essa região. O primeiro pico do estado de remoção (em  $\sim -0,1\ eV$ ) e o primeiro pico do estado de adição (em  $\sim 0,1\ eV$ ) são formados principalmente por  $d^2\underline{C}$  (blindagem coerente) e por  $d^3$  (não-blindado), respectivamente. Dessa forma, podemos concluir que as flutuações de carga de mais baixa energia são do tipo metálicas,  $d^2 : d^2 \rightarrow d^2\underline{C} : d^3$ . A contribuição majoritária de estados  $d^3$  na região de adição é uma característica do regime Mott-Hubbard e o “*highly mixing*” é indicado pelas porcentagens dessas contribuições (39% – 72%, relativamente baixas). A densidade de estados parciais dos orbitais  $Mo\ 4d$  também são apresentadas na Figura 5.2 (painel inferior).

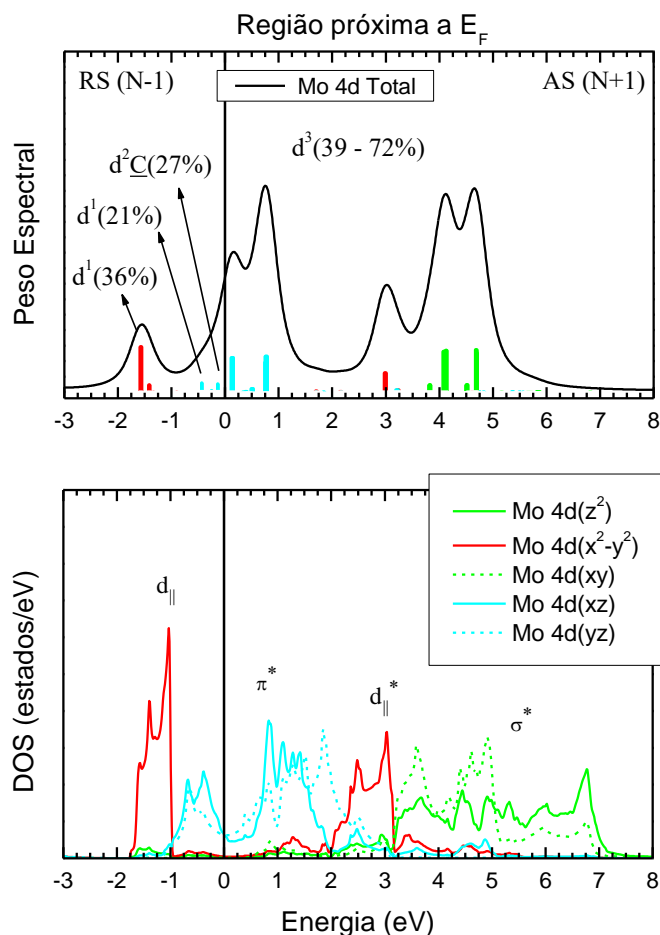


Figura 5.2: Principais contribuições para cada estrutura da região próxima ao nível de Fermi da Figura 5.1, calculadas via modelo de cluster (painel superior). As flutuações de mais baixa energia são do tipo metálicas. A curva em preto representa a soma de todas as contribuições  $d$  ( $Mo\ 4d$  total). As contribuições parciais dos orbitais  $d$  obtidas através de cálculos de estrutura de bandas são apresentadas no painel inferior.

A dimerização, que ocorre ao longo do eixo  $a$  da estrutura monoclinica, separa o estado  $d_{x^2-y^2}$  em ligante a antiligante em aproximadamente  $4,4\ eV$  no cálculo de estrutura de bandas. A estrutura ligante (antiligante) está ocupada (desocupada), posicionada em  $\sim -1,4\ eV$  ( $\sim 3,0\ eV$ ) e é chamada de banda  $d_{||}$  ( $d_{||}^*$ ). Os picos correspondentes no cálculo de cluster são aqueles posicionados em  $\sim -1,6\ eV$  e em  $\sim 3,0\ eV$ , logo, a separação obtida é de  $\sim 4,6\ eV$ . O bom acordo entre os resultados obtidos em ambos os métodos confirma a necessidade de incluir o canal de blindagem de Hubbard (representada por  $T'$ ) na descrição da estrutura eletrônica do  $MoO_2$ . Outro óxido de MT que apresenta a dimerização é o dióxido de vanádio, em sua fase isolante. No caso do  $VO_2$  (R. J. O. Mossaneck e M. Abbate, 2006), a distorção cristalográfica gerada pela dimerização dos íons de vanádio aumenta a interação

entre os orbitais  $z^2$  adjacentes, o que causa a abertura de um *gap* no nível de Fermi (transição metal-isolante). O *gap* em  $E_F$  não ocorre para o  $MoO_2$  por causa da diferença no número de elétrons entre os dois compostos. Para o  $VO_2$  (cuja valência nominal do íon  $V^{4+}$  é  $3d^1$ ), há um único orbital  $T_{2g}$  que se encontra parcialmente preenchido na fase metálica e que aponta na direção do íon  $V^{4+}$  mais próximo ( $z^2$ ), formando a banda  $d_{||}$ . Como mencionado acima, no caso do  $MoO_2$  ( $Mo^{4+}$  ( $4d^2$ )), o orbital  $d_{x^2-y^2}$  é quem forma a banda  $d_{||}$  e que sofre uma forte separação (*splitting*) ligante-antiligante devido à formação dos dímeros  $Mo^{4+} - Mo^{4+}$ . As bandas  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  não apresentam *splitting* e localizam-se principalmente entre os dois picos  $d_{||}$ , permanecendo parcialmente preenchidas na região de  $E_F$  e confirmando o comportamento metálico do sistema.

Além do bom acordo qualitativo entre o resultado do modelo de cluster e um cálculo de estrutura de bandas (reproduzido da literatura, V. Eyert *et al.*, 2000) nos permitir entender quantos e quais orbitais participam de cada flutuação de carga GS  $\rightarrow$  Estado Final, também sugere que o conjunto de parâmetros escolhido está correto e, portanto, apresentamos nas seções seguintes comparações entre espectros experimentais (de fotoemissão de nível interno, banda de valência e fotoemissão ressonante e absorção de raios-X) e nossos resultados obtidos com o mesmo modelo para cada caso.

### 5.3 - NÍVEL INTERNO

A Figura 5.3 apresenta o espectro de XPS ( $h\nu = 1840 \text{ eV}$ ) do nível  $Mo\ 3p$  do  $MoO_2$  que é separado pela interação spin-órbita nas contribuições  $Mo\ 3p_{1/2}$  e  $Mo\ 3p_{3/2}$ . As posições das duas estruturas são bem reproduzidas pelo cálculo:  $\sim 412$  e  $\sim 396 \text{ eV}$  em ambos os espectros. A separação entre as duas estruturas é reproduzida introduzindo-se um termo da forma  $-\xi\vec{L} \cdot \vec{S}$ . O *inset* apresenta a fotoemissão do nível  $O\ 1s$ , mostrando que este possui apenas uma estrutura, o que indica a boa qualidade da amostra. O perfil assimétrico dessa estrutura é uma característica de compostos metálicos.

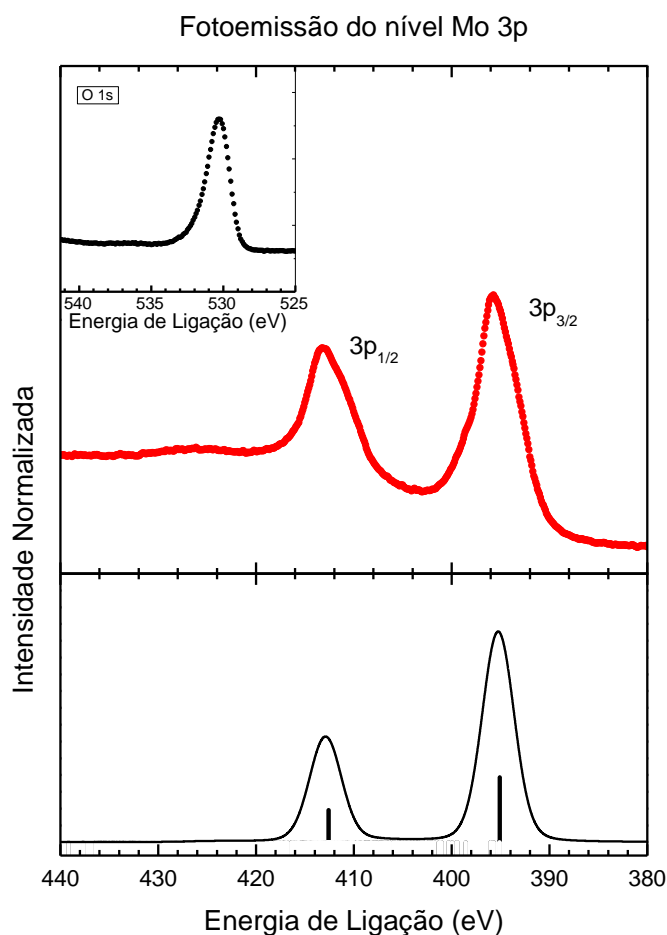


Figura 5.3: Comparação entre o espectro de XPS do nível interno  $Mo\ 3p$  (painel superior) e o calculado através do modelo de cluster (painel inferior). As contribuições  $Mo\ 3p_{1/2}$  e  $Mo\ 3p_{3/2}$  são separadas pelo efeito spin-órbita. O *inset* mostra a fotoemissão do nível  $O\ 1s$ .

Como é possível ver na Tabela 5.3, o pico principal na Figura 5.3 (em  $\sim 396$  eV) é formado principalmente pelas configurações  $\underline{c}d^2$ ,  $\underline{c}d^3\underline{D}$  e  $\underline{c}d^3\underline{L}$  (onde  $\underline{c}$  representa um buraco no nível interno) e, como vimos na seção 5.1, o estado fundamental é composto principalmente por  $d^2$ ,  $d^3\underline{D}$  e  $d^3\underline{L}$ . Isso indica que manter o buraco no nível interno, sem blindá-lo, é energeticamente mais favorável do que transferir elétrons do oxigênio, do íon *Mo* do cluster vizinho ou da banda coerente para o metal.

Tabela 5.3: Principais contribuições para o pico principal do nível interno  $Mo\ 3p_{3/2}$  do  $MoO_2$ , localizado em  $\sim 396$  eV na Figura 5.3.

Configuração	Contribuição (%)
$\underline{c}d^2$	31,6
$\underline{c}d^3\underline{D}$	22,5
$\underline{c}d^3\underline{L}$	19,3
$\underline{c}d^4\underline{LD}$	12,8

A ausência de satélites de transferência de carga no espectro  $Mo\ 3p$  é uma característica do regime de Mott-Hubbard. Para ilustrar o fato de que nesse regime a intensidade dos satélites no nível interno é pequena ou quase nula, vamos supor um caso mais simples: um modelo de dois níveis ( $d^n$  e  $d^{n+1}\underline{L}$ ). Para este caso, as formas matriciais dos hamiltonianos do estado fundamental e do nível interno são dadas por:

$$H_{GS} = \begin{pmatrix} 0 & -T \\ -T & \Delta \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

$$H_{CS} = \begin{pmatrix} 0 & -T \\ -T & \Delta - Q \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Os autovetores (autoestados) do estado fundamental ( $|\psi_{GS}\rangle$ ) e dos picos do nível interno - principal ( $|\psi_{CS}^p\rangle$ ) e satélite ( $|\psi_{CS}^s\rangle$ ) - são obtidos diagonalizando-se os hamiltonianos (5.1) e (5.2),

$$|\psi_{GS}\rangle = g_1|d^n\rangle + g_2|d^{n+1}\underline{L}\rangle \quad (5.3)$$

$$\begin{cases} |\psi_{CS}^p\rangle = p_1|\underline{c}d^n\rangle + p_2|\underline{c}d^{n+1}\underline{L}\rangle \\ |\psi_{CS}^s\rangle = s_1|\underline{c}d^n\rangle + s_2|\underline{c}d^{n+1}\underline{L}\rangle \end{cases} \quad (5.4)$$

A intensidade do satélite é calculada através de (onde  $\hat{1}$  é o operador identidade):

$$I_{sat}^{CS} = |\langle \psi_{CS}^s | \hat{1} | \psi_{GS} \rangle|^2 \quad (5.5)$$

A Figura 5.4 apresenta um gráfico mostrando a variação da intensidade do satélite do nível interno à medida que  $U$  e  $\Delta$  variam entre 0 e 10 eV. Podemos observar que quando a repulsão Coulombiana tem um valor  $\leq 3,0$  eV, a intensidade do satélite é aproximadamente nula, pois o sistema permanece no regime Mott-Hubbard, independentemente do valor que  $\Delta$  assuma. Porém, à medida que aumentamos  $U$  (mantendo qualquer valor fixo para a energia de transferência de carga), o sistema passa para o regime *Charge Transfer* (Seção 1.2) e  $I_{sat}^{CS}$  aumenta. O plano na imagem representa a região intermediária  $U = \Delta$ , onde ocorre a transição entre os dois regimes. Dessa forma, o resultado desse caso simples confirma que nosso sistema está no regime M-H e justifica a ausência de estruturas de satélites relevantes na Figura 5.3.

Na Figura 5.5 apresentamos os níveis de energia iniciais e suas respectivas configurações para o estado fundamental e o nível interno do  $MoO_2$  (por simplicidade, a separação por multipletos não foi representada). Lembrando que a configuração de menor energia para o CS é um estado não blindado devido aos valores de  $U$  e  $\Delta$  para o regime M-H (J. Zaanen *et al.*, 1985).

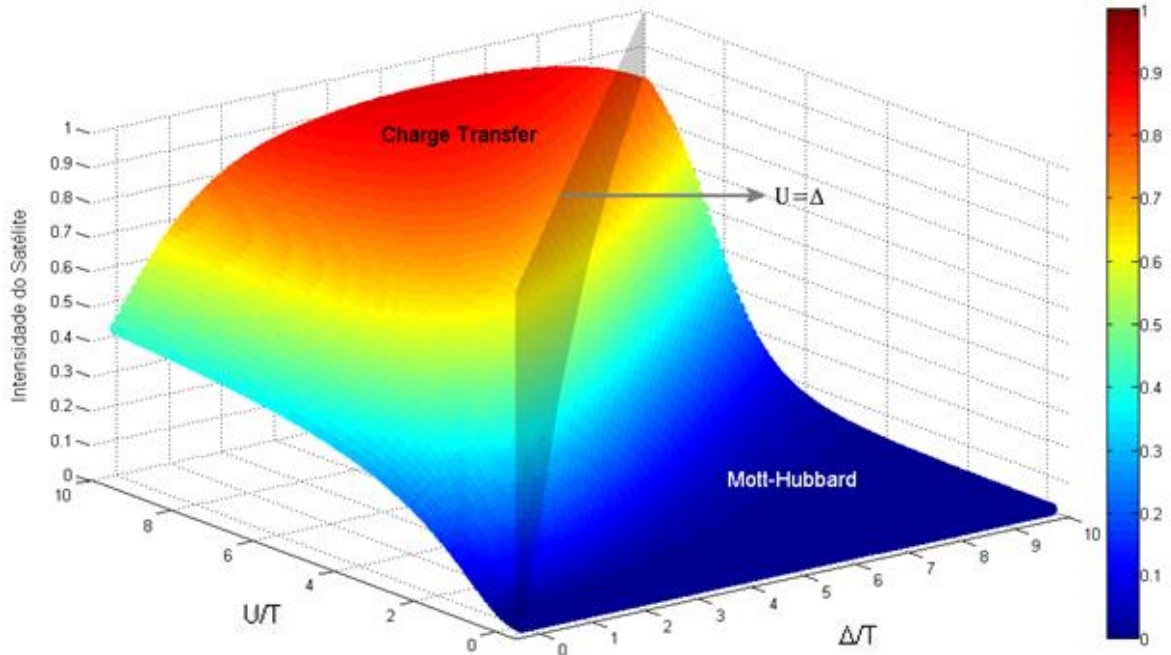


Figura 5.4: Variação da intensidade o satélite do Nível Interno. A região azul da curva representa o regime Mott-Hubbard e a parte mais elevada do gráfico (vermelho) ilustra o regime *Charge Transfer*. O plano na imagem representa a região  $U = \Delta$ , uma região de transição entre os dois regimes. A barra de cores indica a intensidade de cada região.

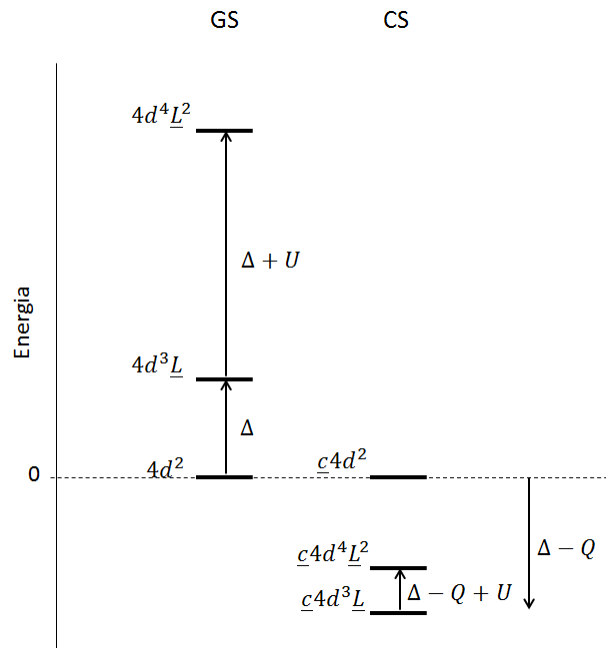


Figura 5.5: Diagrama apresentando os níveis de energia iniciais e suas configurações para o estado fundamental e o nível interno do  $MoO_2$ .

## 5.4 - BANDA DE VALÊNCIA

A Figura 5.6 mostra uma comparação entre os estados de remoção (estados ocupados), calculados via modelo de cluster, e o espectro experimental de XPS da banda de valência do  $MoO_2$  (policristalino), com  $h\nu = 1840\text{ eV}$ . O caráter metálico do sistema é confirmado pela presença de estados ocupados no nível de Fermi, indicado pelo zero de energia. Os espectros são formados por duas estruturas principais. A banda de oxigênio  $O\ 2p$  localiza-se aproximadamente entre  $-10,0$  e  $-2,5\text{ eV}$  e os estados do metal  $Mo\ 4d$  posicionam-se entre  $\sim -2,5$  e  $\sim 0,0\text{ eV}$ . As posições em energia e a intensidade relativa de todas as estruturas estão bem reproduzidas pelo cálculo e podemos considerar que estes resultados estão em excelente acordo com o espectro experimental.

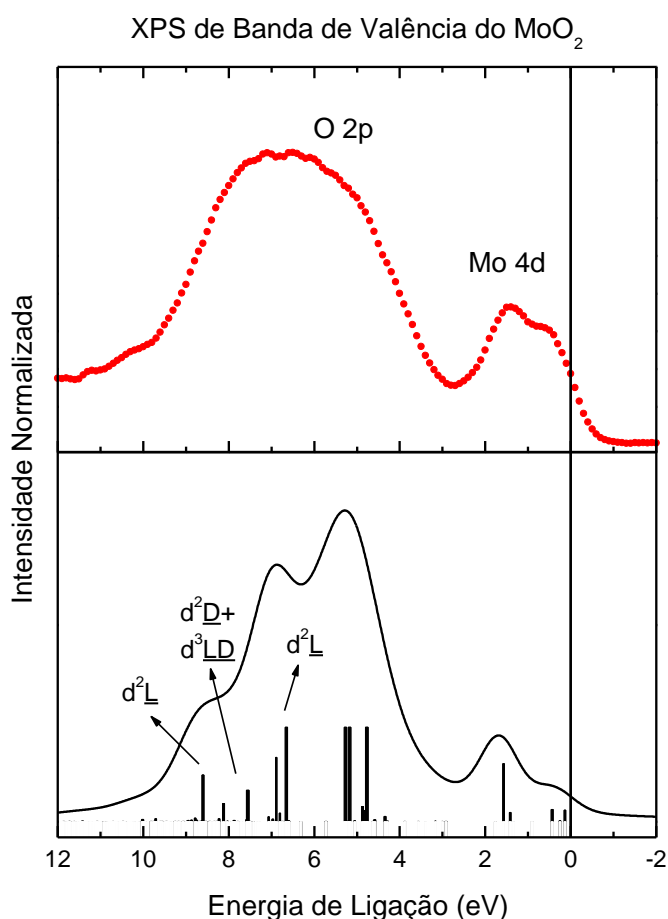


Figura 5.6: Comparação entre o espectro de XPS de banda de valência (painel superior) e os estados de remoção (ocupados) calculados via modelo de cluster (painel inferior) para o  $MoO_2$  policristalino.

Os estados que aparecem na região da banda  $O\ 2p$ , indicados pelas setas na imagem, possuem caráter  $Mo\ 4d$  e tem contribuições principais de estados com blindagem local ( $\underline{L}$ ) e de Hubbard ( $\underline{D}$ ) e aparecem nessa região devido a seu alto custo em energia ( $\Delta$  e  $U$ ). A mistura  $Mo\ 4d - O\ 2p$  nos picos próximos à  $E_F$  é pequena porque estes não apresentam configurações relevantes com blindagem  $\underline{L}$ . A estrutura  $Mo\ 4d$  localizada em  $\sim 1,6\ eV$  abaixo de  $E_F$  corresponde ao orbital responsável pela dimerização ( $d_{x^2-y^2}$ ) e esta é composta principalmente por  $d^1$  (36%) e  $d^2\underline{D}$  (26%), onde  $\underline{D}$  representa a blindagem feita por um elétron vindo do molibdênio do cluster vizinho (blindagem de Hubbard). O pico de mais baixa energia é, na verdade, composto por mais de uma estrutura, entre  $\sim -0,4$  e  $0\ eV$ , sendo a mais próxima à  $E_F$  formada majoritariamente por contribuições dos estados coerentes, que são assim chamados porque sua intensidade aumenta com a diminuição da temperatura. Essas estruturas são mostradas com mais detalhes na próxima seção.

## 5.5 - MONOCRISTAL

O painel superior da Figura 5.7 apresenta os espectros de XPS de amostras policristalina ( $h\nu = 1840\text{eV}$ ) e monocristalina de  $\text{MoO}_2$  comparados com o cálculo dos estados de remoção do modelo de cluster. O espectro experimental do monocristal (He II =  $40,85\text{ eV}$ ) foi retirado de R. Tokarz-Sobieraj *et al.*, 2011. No painel inferior desta mesma figura, há uma ampliação da região próxima à  $E_F$ , indicada pelo retângulo verde no painel superior.

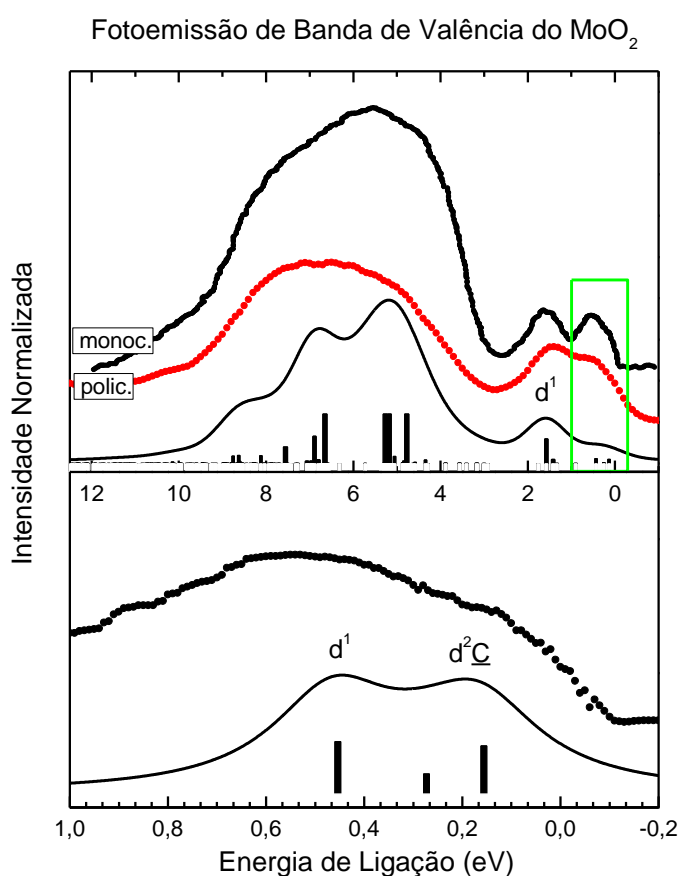


Figura 5.7: Painel superior: estados de remoção calculados via modelo de cluster comparados aos espectros experimentais do monocristal e do policristal do  $\text{MoO}_2$ . Painel inferior: estrutura mais próxima ao nível de Fermi no painel superior, indicada pelo retângulo verde, comparada com a mesma região no espectro do monocristal. O espectro experimental do monocristal (He II =  $40,85\text{ eV}$ ) foi retirado de R. Tokarz-Sobieraj *et al.*, 2011.

O espectro do monocristal também apresenta duas estruturas principais com caráter dominante  $O\ 2p$  e  $Mo\ 4d$  cujas posições e intensidades relativas estão em bom acordo com as

do espectro experimental do policristal do  $MoO_2$  e com os resultados do modelo de cluster. As estruturas do painel inferior, posicionadas em  $-0,45$  e  $-0,16$  eV, são compostas principalmente e respectivamente por  $d^1$  ( $\sim 21\%$ ),  $d^2\underline{C}$  ( $\sim 32\%$ ) e  $d^2\underline{C}$  ( $\sim 27\%$ ). Isto indica que os estados mais próximos ao nível de Fermi são blindados por elétrons vindos do meio efetivo ( $\underline{C}$ ). Esta blindagem coerente na região próxima à  $E_F$  está de acordo com a descrição do caráter metálico do composto e com os baixos valores de  $\Delta^*$  e  $U$  utilizados. Até a presente data, não há nenhum cálculo presente na literatura indicando a composição das estruturas nesta parte do espectro. Para que o modelo de cluster fosse capaz de reproduzir a estrutura dupla, foi necessário adicionar o canal de blindagem não-local Coerente.

## 5.6 - ABSORÇÃO DE RAIOS-X

A Figura 5.8 apresenta a comparação do espectro experimental de absorção de raios-X do nível  $O 1s$  com o cálculo do estado de adição (estados desocupados) obtido através do modelo de cluster. A absorção nessa borda corresponde à transferência de elétrons do nível  $O 1s$  para estados desocupados de  $O 2p$ . Dessa forma, o espectro representa os estados desocupados de  $O 2p$  que estão covalentemente misturados com estados de  $Mo 4d$ .

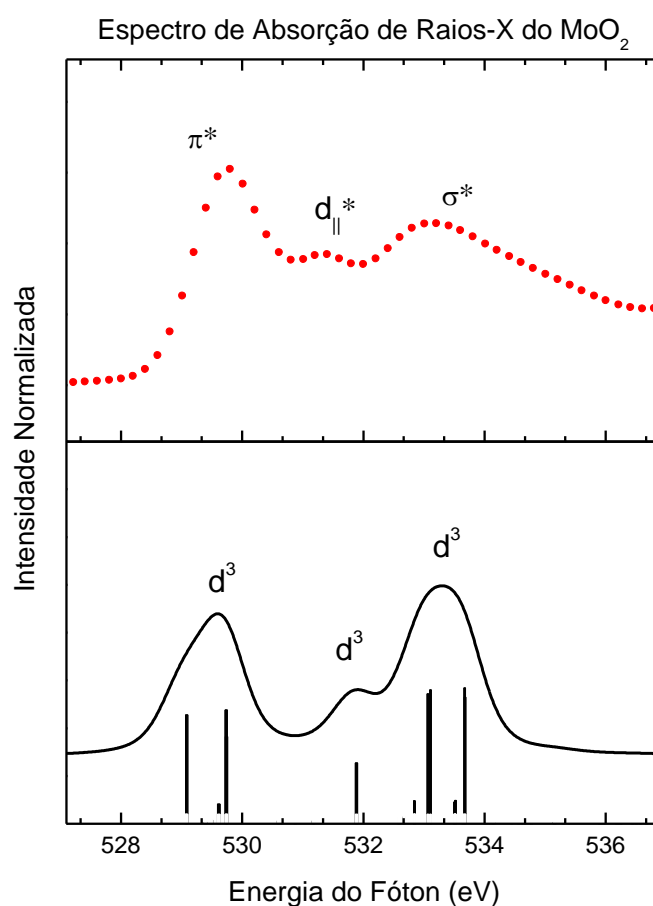


Figura 5.8: Comparação entre o espectro de absorção de raios-X (painel superior) e o estado de adição calculado (estados desocupados) via modelo de cluster (painel inferior) para o  $MoO_2$ .

Ambas as estruturas são compostas majoritariamente pelas configurações  $d^3$  e  $d^4\bar{D}$ . A separação entre as bandas  $T_{2g}$  e  $E_g$  é de  $\sim 3,4 eV$  no espectro experimental (estruturas posicionadas em  $\sim 529,8$  e  $\sim 533,2 eV$ ) e igual a  $3,6 eV$  no espectro calculado (estruturas localizadas em  $\sim 529,7$  e  $\sim 533,3 eV$ ). Os valores estão em excelente acordo com o valor do

parâmetro do campo cristalino  $10 Dq$ : 3,6 eV. O espectro de absorção na borda de O 1s é ditado por efeitos de campo cristalino e isto é confirmado pelo alto valor desse parâmetro.

Observando a Figura 5.1 novamente e comparando seu espectro de adição à Figura 5.7, constatamos que há uma inversão na intensidade relativa entre as duas estruturas ( $T_{2g}$  e  $E_g$ ). Essa inversão ocorre porque a hibridização  $E_g - O 2p$  é mais forte. As posições e larguras das bandas em ambos os espectros concordam bem com os valores apresentados anteriormente (V. Eyert *et al.*, 2000) para a borda K do oxigênio (XAS com vetor de polarização posicionado perpendicularmente ao eixo  $a$  monoclinico. A contribuição do estado  $x^2 - y^2$  desocupado desaparece devido ao seu caráter ( $Mo$ , majoritariamente) e à pouca hibridização O 2p. No entanto, ela aparece em resultados de XAS com dicroísmo linear (V. Eyert *et al.*, 2000).

## 5.7 - FOTOEMIÇÃO RESSONANTE

A Figura 5.9 apresenta os espectros de fotoemissão para o  $MoO_2$  na borda  $Mo L_3$  dentro e fora da ressonância e também a diferença entre estes (*on* - *off*). O *inset* (no canto direito superior) apresenta a absorção no nível  $Mo L_3$  e as setas indicam as energias utilizadas.

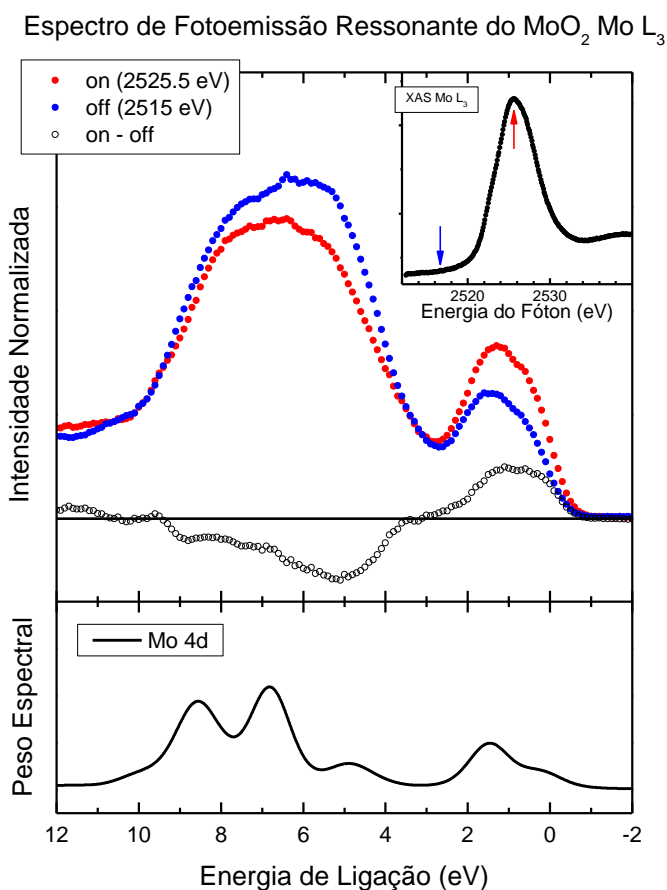
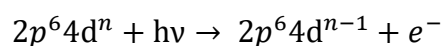
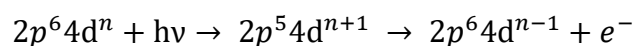


Figura 5.9: Espectro de Fotoemissão Ressonante do  $MoO_2$  na borda  $Mo L_3$  (painel superior). A diferença entre os espectros na região da ressonância (“*on*”) e fora dela (“*off*”) é comparada ao espectro de remoção de  $Mo 4d$  calculado via modelo de cluster (painel inferior). O *inset* mostra o espectro de absorção na mesma borda e as setas indicam as energias utilizadas para medir os espectros.

O espectro fora da ressonância (2515 eV) possui contribuições apenas do processo de fotoemissão direto, descrito com detalhes na seção 3.1,



Quando a energia de ressonância (2525,5 eV) é atingida, há interferência dos dois canais de fotoemissão (direto e indireto), cuja ocorrência é mediada pelo decaimento *Auger* (seção 3.2),



A curva *on - off* mostra a diferença entre os dois espectros. Sua intensidade aumenta (diminui) quando a interferência é construtiva (destrutiva). Como a ressonância ocorre apenas nos estados do metal, *on - off* está relacionada de forma direta aos estados de *Mo 4d*, cujo cálculo também é apresentado na Figura 5.9 (no painel inferior). Dessa forma, podemos ver que as regiões que possuem caráter *Mo 4d* estão entre 0,0 e 2,0 eV e acima de ~ 6,0 eV. O que está de acordo com as interpretações da Figura 5.1: a contribuição acima de ~ 6,0 eV é atribuída aos estados de *Mo 4d* misturados com a banda *O 2p*, indicando, novamente, um forte caráter covalente nessa ligação (*Mo 4d - O 2p*).

O acordo nas posições das estruturas é bastante satisfatório, apesar das intensidades relativas possuírem divergências. Na Figura 5.10, apresentamos novamente uma comparação entre a curva experimental *on-off* e os estados de remoção *Mo 4d* calculados via modelo de cluster, dessa vez, mostrando as contribuições de cada processo para estes estados. As curvas de interferência são iguais porque suas expressões são o complexo conjugado uma da outra. Podemos observar que o processo indireto domina o espectro, pois as contribuições das interferências e do processo direto são aproximadamente nulas. A mudança de sinal observada no espectro experimental na região da banda *O 2p* só pode estar relacionada a presença de estados *Mo 4d*, uma vez que o livre caminho médio (S. Tanuma *et al.*, 2011) e a seção de choque (J. J. Yeh *et al.*, 1985) do elétron não variam de forma considerável para as diferentes energias de fótons. Estes resultados confirmam uma forte covalência *Mo 4d - O 2p*, corroborando a importância da inclusão da interação local *Mo - O* na descrição da estrutura eletrônica do *MoO<sub>2</sub>*, pois apesar do padrão de interferência estar ligado a efeitos que vão além de nosso modelo de cluster estendido, o espectro possui contribuições consideráveis em toda a região de energia analisada.

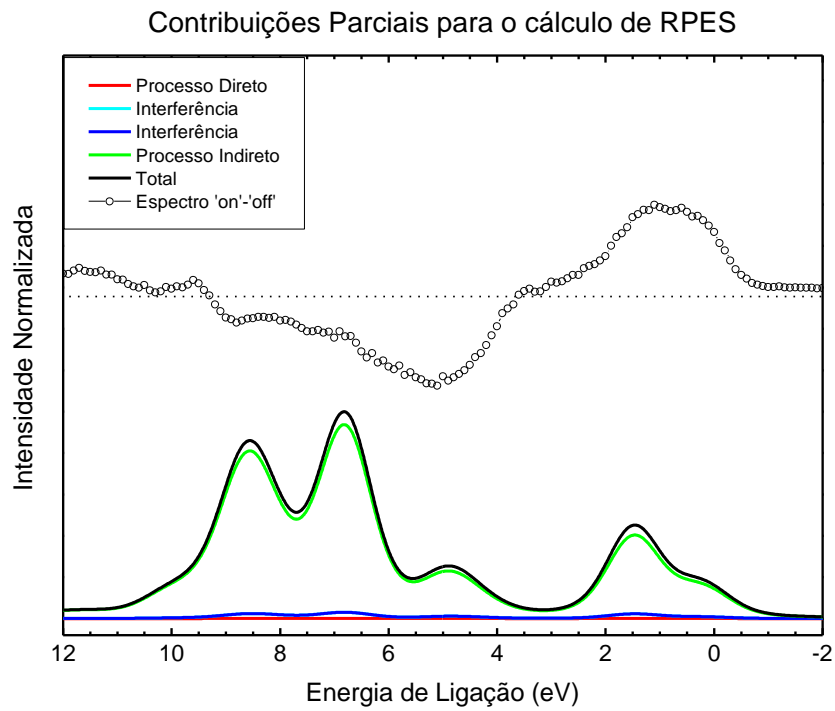


Figura 5.10: Contribuições de cada processo para os estados de remoção do  $MoO_2$ . As duas curvas de Interferência estão sobrepostas e são iguais, pois suas expressões são os complexos conjugados uma da outra. Os processos direto e indireto são descritos no texto.

As posições em energia e as intensidades relativas das principais estruturas dos espectros experimentais do  $MoO_2$  apresentados neste capítulo (nível interno, banda de valência, absorção e fotoemissão ressonante) foram reproduzidas com sucesso pelo modelo de cluster utilizando um mesmo conjunto de parâmetros. Os estados blindados por elétrons vindos da banda  $O\ 2p$  estão localizados a altas energias e isto deve-se ao alto valor da energia de transferência de carga ( $\Delta$ ) para o regime Mott-Hubbard. As estruturas localizadas próximo à  $E_F$  apresentam os dois tipos de blindagem não-locais que custam  $U$  (blindagem de Hubbard) e  $\Delta^*$  (blindagem coerente), cujos valores estão relacionados ao caráter metálico do composto. Isto demonstra que tanto o programa desenvolvido para os cálculos quanto o conjunto de parâmetros e a base (expandida até  $\underline{L}^2$ ), que foi escolhida de forma a tornar os cálculos mais rápidos sem prejudicar a reprodução dos espectros experimentais ou a correta interpretação das estruturas e descrever de forma satisfatória a estrutura eletrônica do composto, estão corretos.

## 6 - CONCLUSÕES

A estrutura eletrônica do  $MoO_2$  foi estudada através do modelo de cluster, comparando seus resultados com espectros experimentais do composto e com um cálculo de estrutura de bandas presente na literatura. Todos os espectros foram calculados com um mesmo conjunto de parâmetros. Os resultados do modelo de cluster indicam que o sistema está em um regime de transferência de carga do tipo Mott-Hubbard altamente hibridizado, já que as contribuições das configurações com flutuações de carga vindas do oxigênio e do molibdênio do cluster adjacente são bastante relevantes para o estado fundamental. A alta covalência  $Mo\ 4d - O\ 2p$  é confirmada por vários fatores: o alto valor do parâmetro  $T_\sigma$ , a contribuição relevante de  $d^3\underline{L}$  ( $\sim 13\%$ ) para o estado fundamental e a ocupação de elétrons nas bandas  $d\ (3,0)$ .

A densidade de estados total (e parciais dos orbitais  $Mo\ 4d$ ) obtida via cálculo de estrutura de bandas (e presente na literatura) confirma o caráter metálico do composto e ilustra a forte hibridização MT – oxigênio. Este resultado está em bom acordo qualitativo com o peso espectral calculado através do modelo de cluster, já que as flutuações de carga de menor energia neste modelo são do tipo metálicas. Outro fator que comprova o comportamento condutor do óxido é a formação de dímeros  $Mo^{4+} - Mo^{4+}$  ao longo do eixo  $a$  (dimerização) que separa o estado  $Mo\ 4d_{x^2-y^2}$  em ligante ( $d_{||}$ ) e antiligante ( $d_{||}^*$ ) e a presença das bandas  $Mo\ 4d_{xz}$  e  $Mo\ 4d_{yz}$  entre os dois picos  $d_{||}$ , permanecendo parcialmente preenchidas na região de  $E_F$ .

Os resultados para a fotoemissão de nível interno mostraram que é energeticamente mais favorável para o sistema manter o buraco nesse estado, sem blindá-lo, do que transferir elétrons do oxigênio, do íon  $Mo$  do cluster vizinho ou do meio efetivo para o metal.

Os cálculos dos estados de remoção estão em bom acordo com os espectros experimentais da banda de valência (policristal e monocristal) e indicam que os valores dos parâmetros usados estão corretos, pois os estados blindados por elétrons vindos do oxigênio localizam-se a energias altas, na região  $O\ 2p$  ( $\Delta$  deve ser alto no regime M-H), e a região próxima à  $E_F$  é dominada por configurações blindadas por elétrons oriundos do meio efetivo e do íon  $Mo$  vizinho ( $\Delta^*$  e  $U$  são pequenos).

O espectro de absorção na borda de  $O\ 1s$  é ditado por efeitos de campo cristalino e isto é confirmado pelo alto valor desse parâmetro. Esse espectro representa os estados

desocupados de  $O\ 2p$  que estão covalentemente misturados com estados de  $Mo\ 4d$ . A separação entre as estruturas  $T_{2g}$  e  $E_g$  (no espectro medido e no calculado) estão em excelente acordo com  $10\ Dq$ . A inversão na intensidade relativa entre as duas estruturas ( $T_{2g}$  e  $E_g$ ) em relação ao espectro experimental ocorre porque a hibridização  $E_g - O\ 2p$  é mais forte.

O espectro ressonante confirma o forte caráter covalente nessa ligação  $Mo\ 4d - O\ 2p$ , pois as regiões que possuem caráter  $Mo\ 4d$  estão entre 0 e 2,5 eV e acima de  $\sim 6,0\ eV$ , o que está de acordo com as interpretações do cálculo do peso espectral.

Possíveis trabalhos futuros para o  $MoO_2$  incluem medir o espectro de XPS de alta resolução para o monocristal e investigar a fotoemissão ressonante do composto.

## REFERÊNCIAS

A. E. Bocquet, A. Fujimori, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, S. Suga, N. Kimizuka, Y. Takeda e M. Takano, *Physical Review B* **45**, 1561 (1992).

A. E. Bocquet, T. Mizokawa e A. Fujimori, *Physical Review B* **52**, 13838 (1995).

A. E. Bocquet, T. Mizokawa, K. Morikawa e A. Fujimori, *Physical Review B* **53**, 1161 (1996).

A. Fujimori e F. Minami, *Physical Review B* **29**, 5225 (1984).

A. Fujimori, F. Minami e S. Sugano, *Physical Review B* **30**, 957 (1984).

A. Fukushima, F. Iga, I. H. Inoue, K. Murata e Y. Nishihara, *Journal of the Physics Society Japan* **63**, 409 (1994).

A. H. Wilson, *Proc. Royal Society* **A133**, 458 (1931).

A. Sommerfeld, *Zeitschrift für Physik* **47**, 1 (1928).

A. Sommerfeld, H. Bethe, *Elektronentheorie der Metalle* (Springer-Verlag, 1967).

B. G. Brandt e A. C. Skapski, *Acta Chemica Scandinavica* **21**, 661 (1967).

C. A. M. dos Santos, B. D. White, Y.-K. Yu, J. J. Neumeier e J. A. Souza, *Physics Review Letters* **98**, 266405 (2007).

C. A. M. dos Santos, M. S. da Luz, Yi.-Kuo Yu, J. J. Neumeier, J. Moreno e B. D. White, *Physical Review B* **77**, 193106 (2008).

D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight e J. L. Gillson, *Inorganic Chemistry* **8**, 841 (1969).

D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman e T. M. Rice, *Physical Review B* **7**, 1920 (1973).

D. B. McWhan, T. M. Rice, e J. P. Remeika, *Physical Review Letters* **23**, 1384 (1969).

D. O. Scanlon, G. W. Watson, D. J. Payne, G. R. Atkinson, R. G. Egdell e D. S. L. Law, *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 4636 (2010).

D. Parker, J.C. Idrobo, C. Cantoni e A. S. Sefat, *Physical Review B* **90**, 054505 (2014).

E. Sjöstedt, L. Nordström e D. Singh, *Solid State Communications* **114**, 15 (2000).

F. Bloch, *Zeitschrift für Physik* **52**, 555 (1928).

F. J. Morin, *Physical Review Letters* **93**, 1199 (1954).

F. J. Morin, *Physical Review Letters* **3**, 2 (1959).

F. Werfel e E. Minni, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **16**, 6091 (1983).

G. van der Laan, C. Westra, C. Haas e G. A. Sawatzky, *Physical Review B* **23**, 4369 (1981).

G. Jonker e J. Van Santen, *Physica* **16**, 337 (1950).

H. F. Pen, M. Abbate, A. Fujimori, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida e G. A. Sawatzky, *Physical Review B* **59**, 7422 (1999).

H. P. Martins. Estrutura Eletrônica da Perovskita Dupla  $Sr_2FeMoO_6$ . 104f. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2014

H. Yoshino, K. Shimikoshi e E. Miyazaki, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **36**, 269 (1985).

J. B. Goodenough, *Journal of Solid State Chemistry* **3**, 490 (1971).

J. C. Slater e G. F. Koster, *Physical Review Letters* **94**, 1498 (1954).

J. G. Bednorz e K. A. Müller, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189 (1986).

J. Hubbard, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **276**, 238 (1963).

J. J. Yeh e I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1 (1985).

J. K. Burdett, *Inorganic Chemistry* **24**, 2244 (1985).

J. Mercier, G. Fourcaudot, Y. Monteil, C. Bec e R. Hillel, *Journal of Crystal Growth* **59**, 599 (1982).

J. van Elp, H. Eskes, P. Kuiper e G. A. Sawatzky, *Physical Review B* **45**, 1612 (1992).

J. Zaanen, G.A. Sawatzky e J.W. Allen, *Physical Review Letters* **55**, 418 (1985).

K. Momma e F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272 (2011).

K. Okada e A. Kotani, *Physical Review B* **52**, 4794 (1995).

L. Ben-Dor e Y. Shimony, *Materials Research Bulletin* **9**, 837 (1974).

L. C. Davis, *Physical Review B* **25**, 2912 (1982).

L. F. Mattheiss, *Physical Review Letters* **181**, 987 (1969).

L. F. Mattheiss, *Physical Review B* **6**, 4718 (1972).

L. L. Chase, *Physical Review B* **10**, 2226 (1974).

L. M. S. Alves, C. A. M. dos Santos, S. S. Benaion, A. J. S. Machado, B. S. de Lima, J. J. Neumeier, M. D. R. Marques, J. Albino Aguiar, R. J. O. Mossaneck e M. Abbate, *Journal of Applied Physics* **112**, 073923 (2012).

L. M. S. Alves, S. S. Benaion, C. M. Romanelli, C. A. M. dos Santos, M. S. da Luz, B. S. de Lima, F. S. Oliveira, A. J. S. Machado, E. B. Guedes, M. Abbate e R. J. O. Mossaneck, *Brazilian Journal of Physics* **45**, 234 (2015).

L. M. S. Alves, V. I. Damasceno, C. A. M. dos Santos, A. D. Bortolozo, P. A. Suzuki, H. J. Izario Filho, A. J. S. Machado, e Z. Fisk, *Physical Review B* **81**, 174532 (2010).

M. A. K. L. Dissanayake e L. L. Chase, *Physical Review B* **18**, 6872 (1978).

M. A. van Veenendaal e G. A. Sawatzky, *Physical Review Letters* **70**, 2459 (1993).

M. Imada, A. Fujimori e Y. Tokura, *Reviews of Modern Physics* **70**, 1039 (1998).

M. Taguchi, A. Chainani, N. Kamakura, K. Horiba, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, D. Miwa, T. Ishikawa, S. Shin, E. Ikenaga, T. Yokoya, K. Kobayashi, T. Mochiku, K. Hirata, e K. Motoya, *Physical Review B* **71**, 155102 (2005).

N. Beatham e A. F. Orchard, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **16**, 77 (1979).

N. F. Mott, *Metal–Insulator Transitions* (Taylor & Francis Ltd, London, 1990).

O. K. Andersen, *Physical Review B* **12**, 3060 (1975).

P. Anderson, *Physical Review Letters* **124**, 41 (1961).

P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka e J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001).

P. Drude, *Annalen der Physik.* **1** 566 (1900).

R. J. O. Mossaneck and M. Abbate, *Physical Review B* **74**, 125112 (2006).

R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno e F. C. Vicentin, *Physical Review B* **78**, 075103 (2008).

R. J. O. Mossaneck, M. Abbate, T. Yoshida, A. Fujimori, Y. Yoshida, N. Shirakawa, H. Eisaki, S. Kohno, P. T. Fonseca e F. C. Vicentin, *Physical Review B* **79**, 033104 (2009).

R. O. Jones e O. Gunnarsson, *Review of Modern Physics* **61**,689 (1989).

R. Tokarz-Sobieraj, K. Hermann, M. Witko, A. Blume, G. Mestl e R. Schlögl, *Surface Science* **489**, 107 (2001).

R. Tokarz-Sobieraj, R. Grybo's, M. Witko, *Applied Catalysis A: General* **391**, 137 (2011).

S. Hüfner, em *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1996).

S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh e L. H. Chen, *Science (New York, N.Y.)* **264**, 413 (1994).

S. Tanuma, C. J. Powell e D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.* **43**, 689 (2011).

T. A. Sasaki e K. Kiuchi, *Chemical Physics Letters* **84**, 356 (1981).

T. A. Sasaki, T. Soga e H. Adachi, *Physica Status Solidi* **118**, 647 (1982).

T. Koopmans, *Physica* **1**, 104 (1934).

V. Eyert, R. Horny, K.-H. Höck e S. Horn, *Journal of Physics: Condensed Matter* **12**, 4923 (2000).

W. Kohn e L. J. Sham, *Physical Review* **140**, A1133 (1965).

Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, G. Bednorz e F. Lichtenberg, *Nature* **372**, 532 (1994).

## APÊNDICE A – EXPANSÕES DAS BASES

### A1 - ESTADO FUNDAMENTAL

Neste exemplo, apresentamos a expansão da base do estado fundamental (GS) incluindo os efeitos de multipletto e as flutuações de carga não-locais. Na Figura A1.1 são mostrados todos os estados possíveis do sistema até a configuração  $d^3\bar{L}$ , com um buraco na banda do oxigênio ( $\bar{L}$ ). A função de onda correspondente a esta parte (intra-cluster) da expansão é

$$|\psi_{GS}^{Intra}\rangle = \alpha|d^2\rangle + \beta_1|d^3\bar{L}\rangle + \beta_2|d^3\bar{L}\rangle + \beta_3|d^3\bar{L}\rangle + \beta_4|d^3\bar{L}\rangle + \\ + \beta_5|d^3\bar{L}\rangle + \beta_6|d^3\bar{L}\rangle + \beta_7|d^3\bar{L}\rangle + \beta_8|d^3\bar{L}\rangle + \dots \quad (A1.1)$$

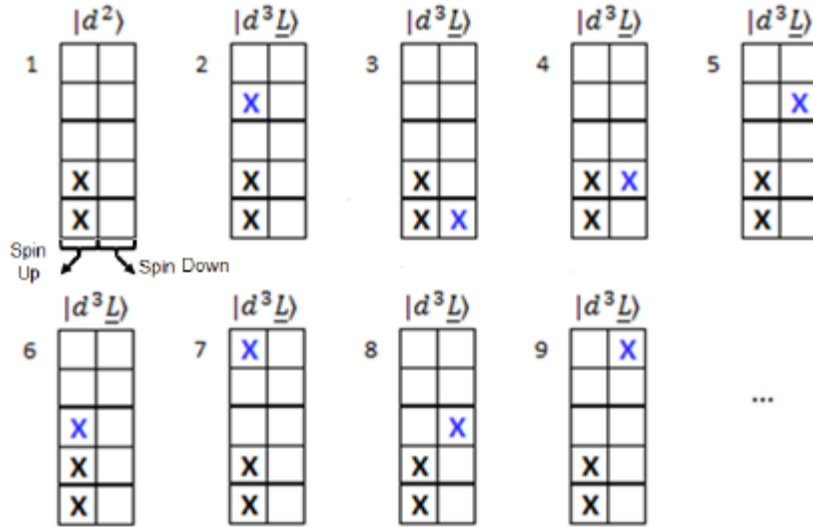


Figura A1.1: Expansão da base do estado fundamental até a configuração  $d^3\bar{L}$ . Os “X” em preto e azul representam, respectivamente, a ocupação inicial e as flutuações intra-cluster (oxigênio).

As flutuações não-locais provenientes do meio efetivo ( $\bar{C}$ ) e do íon de molibdênio do cluster vizinho ( $\bar{D}$ ) são incluídas a partir desses estados, como ilustrado na Figura A1.2. A equação (A1.2) apresenta a função de onda correspondente às flutuações de carga não-locais (NL).

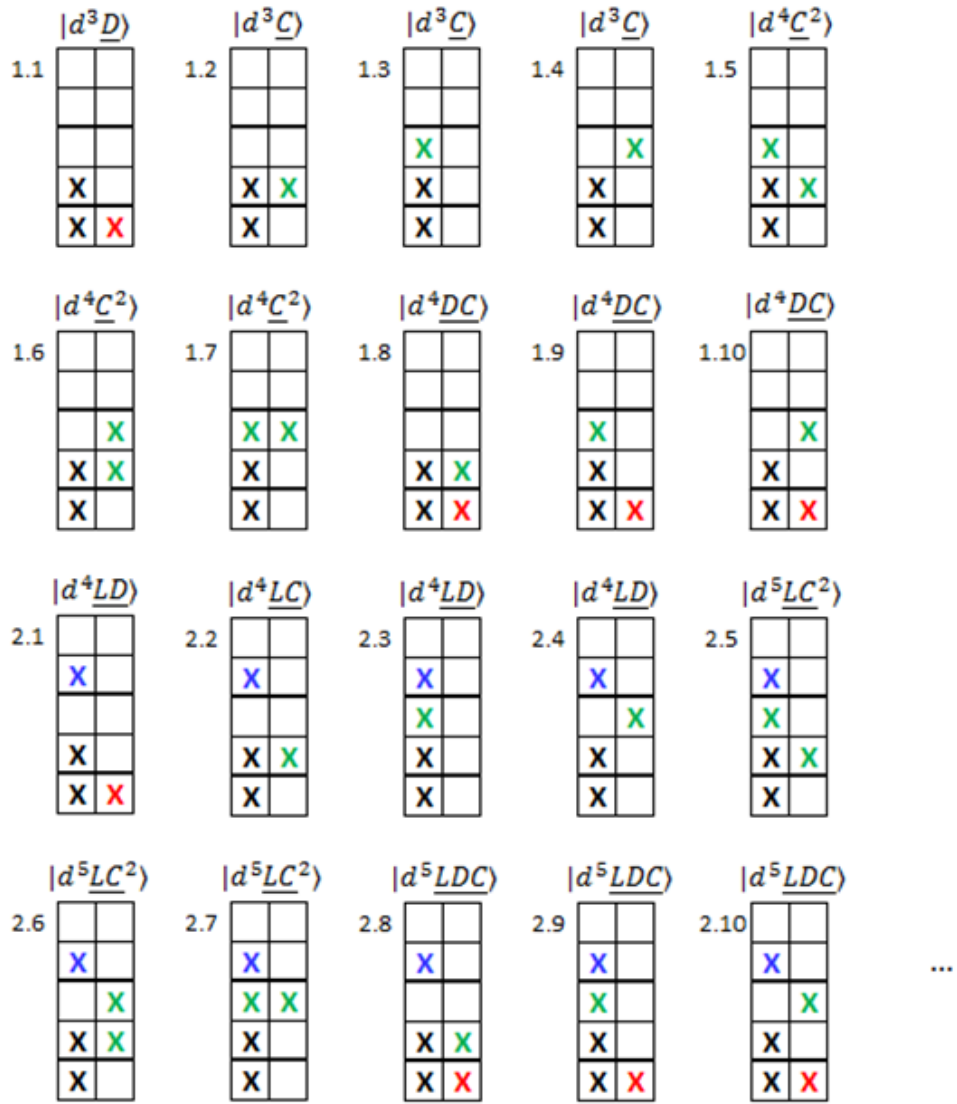


Figura A1.2: Expansão da base do estado fundamental incluindo as flutuações de carga não-locais a partir das configurações 1 e 2 da Figura A1.1. Os “X” em preto, azul, vermelho e verde representam, respectivamente, a ocupação inicial e as flutuações intra-cluster (oxigênio), do meio efetivo e do íon de molibdênio vizinho.

$$\begin{aligned}
|\psi_{GS}^{NL}\rangle = & \alpha_1 |d^3 \underline{D}\rangle + \alpha_2 |d^3 \underline{C}\rangle + \alpha_3 |d^3 \underline{C}\rangle + \alpha_4 |d^3 \underline{C}\rangle + \alpha_5 |d^4 \underline{C}^2\rangle + \alpha_6 |d^4 \underline{C}^2\rangle + \\
& + \alpha_7 |d^4 \underline{C}^2\rangle + \alpha_8 |d^4 \underline{DC}\rangle + \alpha_9 |d^4 \underline{DC}\rangle + \alpha_{10} |d^4 \underline{DC}\rangle + \beta_{1,1} |d^4 \underline{D}\rangle + \\
& + \beta_{1,2} |d^4 \underline{C}\rangle + \beta_{1,3} |d^4 \underline{C}\rangle + \beta_{1,4} |d^4 \underline{C}\rangle + \beta_{1,5} |d^5 \underline{C}^2\rangle + \beta_{1,6} |d^5 \underline{C}^2\rangle + \\
& + \beta_{1,7} |d^5 \underline{C}^2\rangle + \beta_{1,8} |d^5 \underline{DC}\rangle + \beta_{1,9} |d^5 \underline{DC}\rangle + \beta_{1,10} |d^5 \underline{DC}\rangle + \dots \quad (\text{A1.2})
\end{aligned}$$

A função de onda completa para o estado fundamental é igual a soma dos termos Intra-cluster e Não-local:  $|\psi_{GS}\rangle = |\psi_{GS}^{Intra}\rangle + |\psi_{GS}^{NL}\rangle$ . Por simplicidade, apenas os elementos de matriz do hamiltoniano correspondentes aos estados apresentados na equação (A1.1) (e na Figura (A1.1)) são mostrados na Figura A1.3.

	$ d^2\rangle$	$ d^3\underline{L}\rangle$	$ d^3\underline{L}\rangle$	$ d^3\underline{L}\rangle$	$ d^3\underline{L}\rangle$	$ d^3\underline{L}\rangle$	$ d^3\underline{L}\rangle$	$ d^3\underline{L}\rangle$	$ d^3\underline{L}\rangle$	
$ d^2\rangle$	$0 - 8Dq$ $-J$	$\sqrt{1}T_\sigma$	$\sqrt{1}T_\pi$	$\sqrt{1}T_\pi$	$\sqrt{1}T_\sigma$	$\sqrt{1}T_\pi$	$\sqrt{1}T_\sigma$	$\sqrt{1}T_\pi$	$\sqrt{1}T_\sigma$	...
$ d^3\underline{L}\rangle$		$\Delta - 2Dq$ $-3J - Tp$	0	0	0	0	0	0	0	...
$ d^3\underline{L}\rangle$			$\Delta - 12Dq$ $-J + Tp$	0	0	0	0	0	0	...
$ d^3\underline{L}\rangle$				$\Delta - 12Dq$ $-J + Tp$	0	0	0	0	0	...
$ d^3\underline{L}\rangle$					$\Delta - 2Dq$ $-J - Tp$	0	0	0	0	...
$ d^3\underline{L}\rangle$						$\Delta - 12Dq$ $-3J + Tp$	0	0	0	...
$ d^3\underline{L}\rangle$							$\Delta - 2Dq$ $-3J - Tp$	0	0	...
$ d^3\underline{L}\rangle$								$\Delta - 12Dq$ $-J + Tp$	0	...
$ d^3\underline{L}\rangle$									$\Delta - 2Dq$ $-J - Tp$	...
	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$

Figura A1.3: Elementos de matriz do hamiltoniano correspondente à equação (A1.1).

## A2 - ESTADOS DE REMOÇÃO E ADIÇÃO

As expansões das bases para os estados de Adição (AS) e Remoção (RS) são feitas seguindo a mesma sequência de preenchimento tanto para as flutuações de carga intra-cluster quanto para as flutuações não-locais. O que difere cada estado é seu preenchimento inicial. Nesta seção vamos omitir as flutuações não-locais por simplicidade. Como o preenchimento inicial do GS é igual a dois elétrons, há duas possibilidades (estados) de remoção e oito possibilidades de adição.

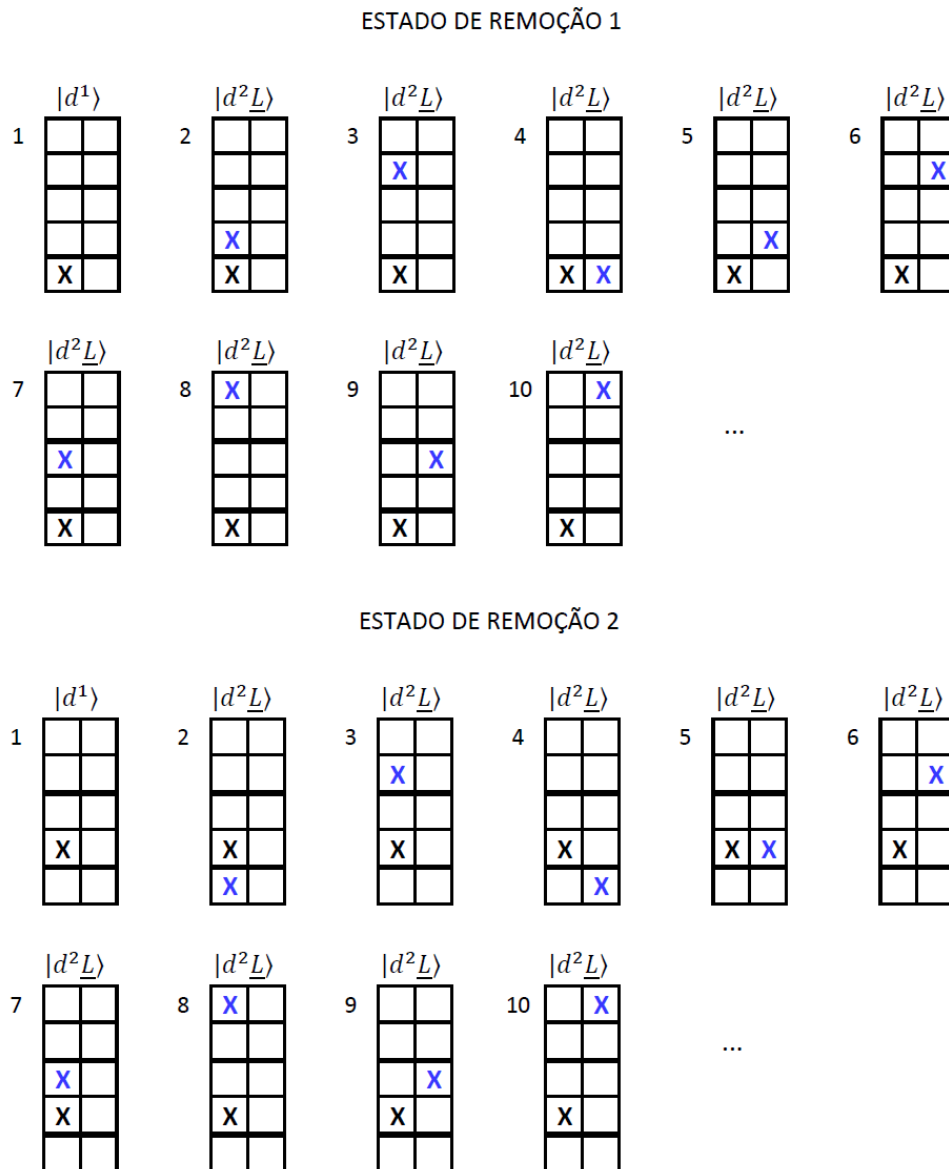


Figura A2.1: Expansões das bases dos estados de remoção até a configuração  $d^2\bar{L}$ .

A Figura A2.1 ilustra a expansão até a configuração  $d^2L$  para os dois estados de remoção ( $RS_1$  e  $RS_2$ ). O preenchimento inicial para cada um dos oito estados de adição ( $AS_1$ ,  $AS_2$ ,  $AS_3$ ,  $AS_4$ ,  $AS_5$ ,  $AS_6$ ,  $AS_7$  e  $AS_8$ ) é apresentado na Figura A2.2.

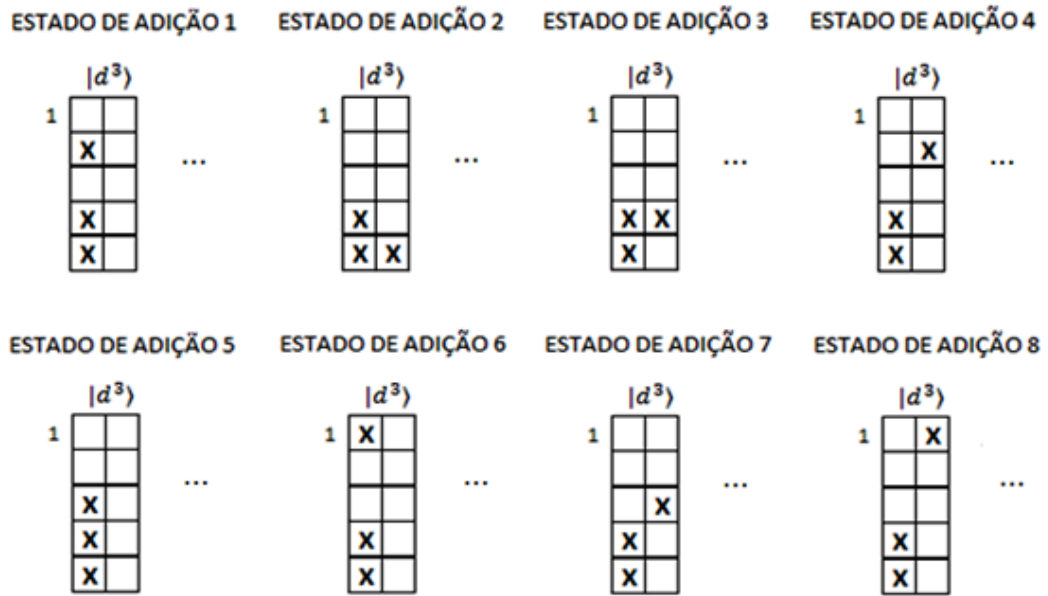


Figura A2.2: Preenchimento inicial para as expansões das bases dos oito possíveis estados de adição.

## APÊNDICE B – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### B1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O processo de preparação das amostras policristalinas de  $MoO_2$  foi realizado na Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP), no departamento de Engenharia de materiais, pelo doutorando Leandro M. S. Alves e colaboradores. O método utilizado foi a reação de difusão no estado sólido. Os reagentes (pós de alta pureza de  $Mo$ ,  $MoO_3$  e  $K_2MoO_4$ ) foram misturados em um almofariz e, em seguida, prensados em matrizes de aço inox com pressões entre 300 e 400 *Mpa* aplicadas na horizontal em uma prensa hidráulica. As pastilhas obtidas após a prensagem foram encapsuladas a vácuo em tubos de quartzo e tratadas – utilizando uma taxa de aquecimento e resfriamento de 100°C/h – a 400°C (por 24h) e, em seguida, a 700°C (por 72h).

## B2 - MEDIDAS

As medidas de espectroscopia foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas/SP.

A linha SXS (*Soft X-rays*), utilizada para fazer as medidas de fotoemissão, é equipada com um monocromador com duplo cristal InSb(111). Todas as medidas foram feitas a temperatura ambiente e com pressão na faixa de  $10^{-9}$  mbar. A energia dos fótons incidentes utilizados foi de 1840 eV no caso da PES (e da ordem de 2000 eV para RPES), fornecendo uma resolução experimental de 0,4 eV. Nesta energia, a técnica consegue obter informações com uma profundidade de até 25 Å. O nível de Fermi foi determinado usando-se uma folha de ouro. As amostras foram polidas antes de cada medida para remover qualquer tipo de contaminação da superfície.

As medidas de absorção de raios-X foram feitas na linha PGM (*Plane Grating Monochromator*) que possui um ondulator do tipo Apple II capaz de proporcionar a polarização linear em qualquer ângulo, e uma polarização circular com diferentes helicidades. A energia máxima, que é específica para cada experimento, tem intensidade limitada pela baixa eficiência da grade e o baixo fluxo do ondulator a medida que o *gap* é aberto para alcançar energias mais altas.

## APÊNDICE C – CÁLCULO DE ESTRUTURA DE BANDAS

O cálculo de estrutura de bandas utilizado na comparação com o peso espectral do modelo de cluster na seção 5.2 foi reproduzido utilizando os parâmetros de rede retirados de V. Eyert *et al.*, 2010. As tabelas C.1 e C.2 apresentam os valores desses parâmetros para as estruturas monoclinica (utilizada no cálculo da densidade de estados) e rutilo (utilizada para comparação com a estrutura monoclinica), respectivamente. As Figuras 2.1(a) e (b) foram construídas utilizando o software VESTA (K. Momma e F. Izumi, 2011).

Tabela C.2: Parâmetros utilizados para reproduzir a estrutura monoclinica do  $MoO_2$  da Figura 2.1(a).

<b>Grupo Espacial</b>	$P2_1/c (C_{2h}^5)$	
<b>Parâmetros de rede</b>	$a = 5,6109 \text{ \AA}$	
	$b = 4,8562 \text{ \AA}$	
	$c = 5,6285 \text{ \AA}$	
	$\alpha = \gamma = 90^\circ$	
	$\beta = 120,95^\circ$	
<b>Posições de Wyckoff</b>	$Mo (4e)$	$x = 0,2316$ $y = -0,0084$ $z = 0,0164$
	$O_1 (4e)$	$x = 0,1123$ $y = 0,2171$ $z = 0,2335$
	$O_2 (4e)$	$x = 0,3908$ $y = -0,3031$ $z = 0,2987$

Para realizar o cálculo foi utilizado o pacote *WIEN2k* (P. Blaha *et al.*, 2001), que usa DFT e o método de bases híbridas de orbitais localizados e ondas planas - *full potential*

(*L*)*APW+lo* (O. K. Andersen, 1975; E. Sjöstedt *et al.*, 2000) - para resolver as equações de Kohn-Sham (W. Kohn e L. J. Sham, 1965).

Tabela C.2: Parâmetros utilizados para reproduzir a estrutura rutilo do  $MoO_2$  da Figura 2.1(b).

<b>Grupo Espacial</b>	$P4_2/mnm (D_{4h}^{14})$	
<b>Parâmetros de rede</b>	$a = 4,8562 \text{ \AA}$	
	$b = 4,8562 \text{ \AA}$	
	$c = 2,8455 \text{ \AA}$	
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
<b>Posições de Wyckoff</b>	$Mo (2a)$	$(0, 0, 0)$
		$(1/2, 1/2, 1/2)$
	$O_1 (4f)$	$\pm(u, u, 0)$
	$O_2 (4f)$	$\pm(1/2 + u, 1/2 - u, 1/2)$
		$u = 0,2847$