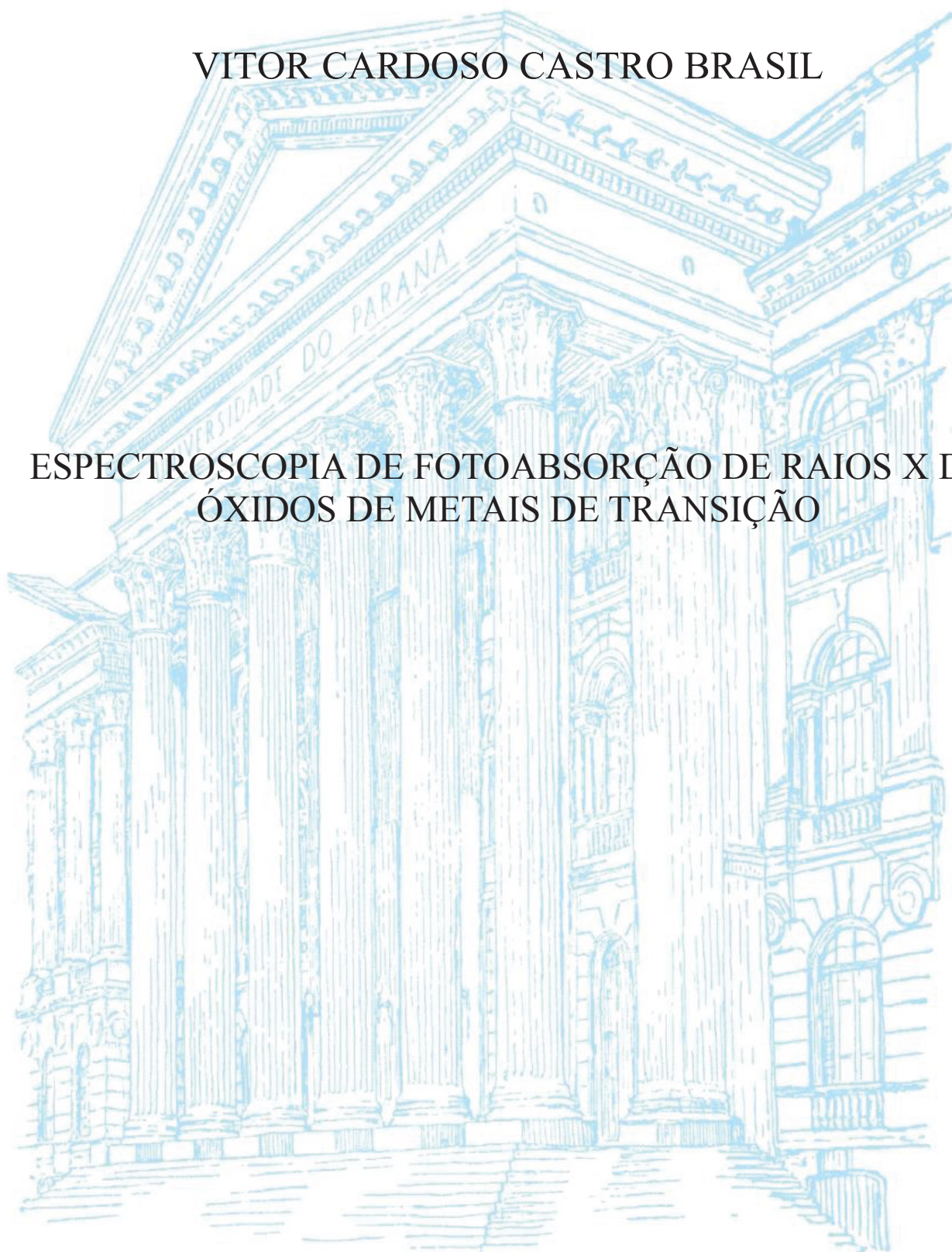


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VITOR CARDOSO CASTRO BRASIL

ESPECTROSCOPIA DE FOTOABSORÇÃO DE RAIOS X DE
ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO



CURITIBA
2019

VITOR CARDOSO CASTRO BRASIL

ESPECTROSCOPIA DE FOTOABSORÇÃO DE RAIOS X DE
ÓXIDOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

CURITIBA
2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

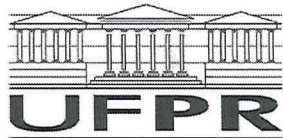
B823e Brasil ,Vitor Cardoso Castro

Espectroscopia de fotoabsorção de raios-x de óxidos de metais de transição [recurso eletrônico] / Vitor Cardoso Castro, 2019.

Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná
Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

1. Espectroscopia de raio X.. 2. Física. 2. Veículos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Abbate, Miguel. III. Título.
CDD 537.5352

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **VITOR CARDOSO CASTRO BRASIL** intitulada: "**Espectroscopia de fotoabsorção de raio-x de óxidos de metais de transição**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Fevereiro de 2019.

MIGUEL ABBATE

MIGUEL ABBATE

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

ABNER DE SIERVO

Avaliador Externo (UNICAMP)

MILTON/MASSUMI FUJIMOTO

Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos meus familiares e amigos pelo apoio e por acreditarem em meu potencial. Porém, dedico um agradecimento especial a Dona Wanda e Dona Vivi (mãe e vó), duas grandes mulheres que **sempre** estiveram presente em minha vida, nos momentos bons e principalmente nos ruins. Dedico este curto espaço para parabenizar-lhes, conheço suas histórias de perto e sei quão grande vocês são. Um agradecimento também especial para Ytaiara, uma grande amiga que me inspirou a fazer o que eu realmente queria. Obrigado por estar comigo ao longo destes 7 anos, aprendemos muito um com outro. Agradeço também aos novos amigos feitos durante esta etapa da vida, também aprendi muito com cada um de vocês. Agradeço também aos poucos antigos amigos que restam.

Agradeço de coração a banca por disponibilizarem seu tempo para corrigir este trabalho.

Agradeço ao meu orientador professor Dr. Miguel Abbate pela oportunidade de trabalhar junto ao seu grupo de pesquisa.

Agradeço ao programa de pós graduação em física (àqueles envolvidos direto ou indiretamente).

E claro, a CAPES / CNPQ pelo importante suporte financeiro.

RESUMO

Os metais de transição destacam-se dos demais elementos devido a forte correlação eletrônica que apresentam. Neste trabalho investigamos a estrutura eletrônica de uma importante classe de compostos formados a partir dos metais de transição, são estes, os óxidos de metais de transição. Os mesmos apresentam notáveis propriedades físicas e grande potencial para aplicações tecnológicas, como por exemplo, supercondutividade a alta temperatura, magnetorresistência colossal, transição de fase metal-isolante e entre outros. Neste trabalho foram calculados os espectros de absorção de raio-x $2p \rightarrow 3d$ de todos os elementos da primeira linha do grupo de metais de transição (exceto para o Escândio (Sc)). A espectroscopia de absorção de raio-x (XAS) promove a transição de um elétron localizado na camada $2p$ para $3d$. Desta forma, além das fortes interações naturalmente presentes em $3d$, há também a atração coulombiana entre o buraco $2p$ e os elétrons $3d$. Todas estas interações são levadas em conta utilizando um modelo de cluster do tipo p-d, o que significa que todas as outras camadas presentes no metal não são consideradas no cálculo. Em todos os resultados apresentados nesta dissertação verificou-se a importância do desdobramento cristalino, do acoplamento spin-órbita na camada $2p$, e, principalmente, dos efeitos de multipletos causados pelas interações coulombianas $3d-3d$ e $2p-3d$. Os espectros calculados foram agrupados em três capítulos com objetivos distintos. No primeiro capítulo constatamos que há transferência de peso espectral nos metais de transição leves, pois, a interação entre o buraco $2p$ e os elétrons $3d$ dominam o espectro, enquanto que nos metais de transição pesados a interação dominante corresponde ao acoplamento spin-órbita em $2p$ o que evita a transferência de peso espectral nestes elementos. No capítulo seguinte analisamos o espectro do Fe nos estados de oxidação $2+$, $3+$ e $4+$ e constatamos que este torna-se cada vez mais covalente a medida que diminui o número de elétrons em sua camada de valência. Por último exploramos as mudanças na simetria na fase metálica e isolante do composto VO_2 a partir de resultados experimentais e cálculos computacionais.

Palavras-Chaves: Espectroscopia de fotoabsorção de raios-x, Metais de Transição, Óxidos de Metais de Transição.

ABSTRACT

The transition metals stand out from the other elements due to their strong electronic correlation. In this work we investigate the electronic structure of an important class of compounds formed from the transition metals, these are transition metal oxides. These have remarkable physical properties and great potential for technological applications such as high temperature superconductivity, colossal magnetoresistance, metal-insulating phase transition, and others. In this work, the x-ray absorption spectra of $2p \rightarrow 3d$ of all elements of the first line of the transition metal group (except for Scandium (Sc)) were calculated. The x-ray absorption spectroscopy promotes the transition of an electron located at shell 2p to 3d. Thus, in addition to the strong interactions naturally present in 3d, there is also the coulombian attraction between hole 2p and 3d electrons. All these interactions are taken into account using a p-d type cluster model, which means that all other shells present in the metal are not considered in the calculation. In all the results presented in this dissertation we verified the importance of the crystalline unfolding, the spin-orbit coupling in the 2p shell, and, mainly, the multiplet effects caused by the coulombian interactions $3d - 3d$ and $2p - 3d$. The calculated spectra were grouped in three chapters with different objectives. In the first chapter we find that there is spectral weight transfer of light transition metals because the interaction between the 2p hole and the 3d electrons dominate the spectrum, whereas in the heavy transition metals the dominant interaction corresponds to the spin-orbit coupling in 2p which avoids spectral weight transfer in these elements. In the following chapter we analyze the Fe spectrum in the oxidation states 2+, 3+ and 4+ and we find that it becomes more and more covalent as it decreases the number of electrons in its valence shell. Finally, we explore the changes in symmetry in the metal phase and insulation of the compound VO_2 from the experimental results and computational calculations.

Keywords: X-ray photoabsorption spectroscopy, Transition Metals, Transition Metal Oxides.

Lista de Figuras

1.1	Tabela periódica com bloco - d em destaque. Adaptada de < https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:SVG_periodic_table >	17
2.1	Representação das interações ente dois elétrons através do diagrama de Feynman	19
2.2	Representação pictórica das equações 2.7 e 2.8.	21
2.3	Ilustração das integrais de Slater referente aos termos de interação direta e de troca.	22
3.1	Representação pictórica da interação entre os orbitais do metal e o ligante	23
3.2	Desdobramento Cristalino	24
3.3	Diagrama de interação entre os orbitais do metal com o ligante	24
3.4	Distorção Tetragonal.	25
4.1	Representação pictórica dos orbitais no método de interações de configurações. Os círculos preenchidos representam os elétrons já presentes no sistema, enquanto que os círculos vazios os elétrons oriundos dos oxigênios. Figura modificada de [22].	27
6.1	Representação pictórica dos estados iniciais e finais de uma medição espectroscópica XAS 2p-3d. Δ é a energia necessária para que um elétron saia da banda do oxigênio para a camada 3d do metal de transição. U é a repulsão coulombiana ente dois elétrons na camada 3d (U_{3d3d}) ou entre um elétron 3d e outro 2p (U_{3d2p}). L representa o ligante e \underline{L}^n significa n buracos no ligante, e por último, <u>representaoburaconacamada2p.1001</u> [11]	34
6.2	Cr3+ 2P - XAS. Retirado de [11]	35
6.3	Espectros de metais de transição em ordem crescente de número atômico. Retirado de [11]	36
6.4	Simulações do espectro XAS 2p para o Ni^{2+} . Cada simulação contém um "ingrediente" físico a mais a fim de esclarecer o efeito e importância de cada.	37
6.5	A figura apresenta as alterações que espectro sofre a medida que a intensidade das interações coulombianas aumentam.	38

6.6	A figura apresenta a sobreposição de duas curvas, onde na de cor azul considera-se a transferência de carga entre o metal e o ligante e a curva vermelha não a considera.	39
7.1	Comparação entre resultado experimental (curva preta) e teórico (curva em azul) do espectro de XAS 2p do Ti^{4+} no composto $SrTiO_3$. Curva experimental obtida por Okada et. al (1993) [15].	42
7.2	Comparação entre resultado experimental (curva preta) e teórico (curva em azul) do espectro de XAS 2p do V^{3+} no composto V_2O_3 . Curva experimental obtida por M. Abbate et. al (1993) [1]	43
7.3	Comparação entre resultado experimental (curva preta) e teórico (curva em azul) do espectro de XAS 2p do Co^{2+} no composto CoO. Curva experimental obtida por Hochepped et al. (2001) [13]	44
7.4	Comparação entre resultado experimental (curva preta) e curva teórica (azul). [11]	45
7.5	Espectros de absorção dos metais de transição leves e pesados apresentados anteriormente.	46
7.6	Comparação entre o V^{3+} e Co^{2+} em três diferentes estágios.	47
7.7	Comparação entre o espectros de absorção dos MT leves e pesados calculados.	48
8.1	Comparação entre cálculo teórico (curva sólida) e resultado experimental (curva tracejada). [35].	51
8.2	Comparação entre o resultado teórico e experimental (curva sólida e pontilhada respectivamente).	52
8.3	Comparação entre resultado teórico e experimental. O espectro foi obtido da referência [20].	53
8.4	Comparação entre os espectro de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{4+}	54
8.5	A curva sólida apresenta a hibridização entre o metal e os ligantes enquanto a pontilhada não. A sobreposição destas mostra o impacto desta consideração sobre o espectro.	56
9.1	Comparação entre resultado experimental (curva pontilhada) e teórico (curva sólida) do espectro de XAS 2p do V^{4+} no caso metálico. Curva experimental obtida por M. Abbate et. al (1993) [1].	58
9.2	Comparação entre resultado experimental (curva pontilhada) e teórico (curva sólido) do espectro de XAS 2p do V^{4+} no caso isolante. Curva experimental obtida por M. Abbate et. al (1993) [1]	59
9.3	Explicação espectro VO_2 caso metálico.	60
9.4	Explicação espectro VO_2 caso isolante.	61

9.5	Sobreposição das curvas teóricas no caso metálico (curva vermelha) e isolante (curva azul). A região ampliada destaca os efeitos na mudança da simetria.	61
-----	--	----

Lista de Tabelas

1.1	Nesta tabela apresentamos a primeira linha dos metais de transição, suas respectivas configurações eletrônicas e estados de oxidação. O estados de oxidação mais comuns estão destacados em negritos. Tabela adaptada de < https://chem.libretexts.org/ >	14
7.1	Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.	42
7.2	Tabela com os parâmetros que melhor reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater e ao acoplamento spin-órbita representam a porcentagem do valor total utilizado.	43
7.3	Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.	44
7.4	Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.	45
7.5	48
7.6	49
8.1	Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.	51
8.2	Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o espectro de Fe^{3+} . Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.	52
8.3	Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.	53
8.4	55

9.1	Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.	58
9.2	Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.	59
A.1	States of system	69
B.1	Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.	72
B.2	Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.	72
B.3	Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.	73

SUMÁRIO

1	Introdução	14
I	Recursos Teóricos	18
2	Interação Coulombiana	19
3	Campo Cristalino	23
4	Método de interações entre configurações	26
4.1	Notação para estados multipartidos	26
4.2	Método de interações entre configurações	27
5	Hamiltoniano e parâmetros	29
II	Espectroscopia de Absorção de Raio-x - XAS	32
6	Espectroscopia de Absorção de Raio-x - XAS	33
6.1	Interpretando o espectro de XAS	34
III	Resultados	40
7	Metais de transição leves versus metais de transição pesados	41
7.1	Espectros de absorção: metais de transição leves	41
7.1.1	XAS - 2p Ti^{4+}	41
7.1.2	XAS - 2p V_2O_3	42
7.2	Espectros de absorção: metais de transição pesados	43
7.2.1	XAS 2p Co^{2+}	43
7.2.2	XAS 2p Ni^{2+}	44
7.3	Metais de transição leves versus pesados	45
7.4	Conclusões Parciais	49
8	Estudo do Ferro em função de suas valências	50

8.1	XAS 2p Fe^{2+}	50
8.2	XAS 2p Fe^{3+}	51
8.3	XAS 2p Fe^{4+}	53
8.4	Comparação entre os espectros de Fe 2+, 3+ e 4+	54
8.5	Conclusões parciais	56
9	Análise do espectro de absorção 2p \rightarrow 3d para VO_2 metálico e isolante	57
9.1	XAS - 2p VO_2 : Fase metálica	57
9.2	XAS - 2p VO_2 : Isolante	58
9.3	Comparação entre os espectros de VO_2 na fase metálica e isolante	59
9.4	Conclusões parciais	62
10	Conclusão	63
	Referências	65
A	Modelo cluster: sistema p-d	68
A.1	Método de Diagonalização Exata	68
B	Parâmetros dos demais metais apresentados no capítulo 1 dos resultados	72
B.1	Cr^{3+}	72
B.2	Mn^{4+}	72
B.3	Cu^{2+}	73

Capítulo 1

Introdução

Os metais de transição são elementos encontrados nos grupos 3 a 12 na tabela periódica (figura 1.1), estes também são comumente chamados de elementos do bloco d. Uma vez que a maioria dos elementos que compõe este bloco possui a camada d incompleta (ou podem dar origem a um cátion de camada d incompleta), os elétrons presentes neste orbitais tornam-se difusos e deslocalizados devido a forte correlação eletrônica presente.

Um estado de oxidação de um determinado elemento está relacionado com o número de elétrons que um determinado átomo pode ganhar, perder ou usá-los para ligar-se com outros átomos em um composto, os metais de transição entretanto, destacam-se por apresentarem vários estados de oxidação. Na tabela 1.1 apresentamos alguns destes elementos em ordem crescente de número atômico, suas respectivas configurações eletrônicas das últimas camadas que os compõem e os estados de oxidações possíveis (aqueles destacados em negrito correspondem aos estados mais comuns).

Elemento	Configuração Eletrônica	Estados de Oxidação
Escândio (Sc)	$4s^23d^1$	+3
Titânio (Ti)	$4s^23d^2$	2+, 3+ , 4+
Vanádio (V)	$4s^23d^3$	2+ , 3+ , 4+, 5+
Cromo (Cr)	$4s^13d^5$	1+, 2+ , 3+ , 4+, 5+, 6+
Manganês (Mn)	$4s^23d^5$	2+ , 3+ , 4+, 5+, 6+, 7+
Ferro (Fe)	$4s^23d^6$	2+ , 3+ , 4+, 5+, 6+
Cobalto (Co)	$4s^23d^7$	2+ , 3+ , 4+, 5+
Níquel (Ni)	$4s^23d^8$	2+ , 3+, 4+
Cobre (Cu)	$4s^13d^{10}$	1+ , 2+ , 3+

Tabela 1.1: Nesta tabela apresentamos a primeira linha dos metais de transição, suas respectivas configurações eletrônicas e estados de oxidação. O estados de oxidação mais comuns estão destacados em negritos. Tabela adaptada de <<https://chem.libretexts.org/>>

Estas características tornam estes elementos essenciais tanto para a pesquisa básica e

aplicações tecnológicas (como por exemplo os óxidos de metais de transição, estes podem ser bons condutores [17], semicondutores [10], isolantes [16], essenciais nos compostos que apresentam supercondutividade de alta temperatura [4] e magnetorresistência colossal [14]), quanto para sistemas biológicos (o Ferro por exemplo, funciona como centros ativadores nas enzimas [8] ou Manganês essencial em proteínas onde as reações dependem da luz [27]). Porém, neste trabalho estudamos o espectro de absorção de raios-x do nível 2p de uma classe de compostos de grande destaque, os óxidos de metais de transição [22] [5] [6].

Tendo em vista a importância destes compostos faz-se necessário uma técnica experimental que nos permita estudar a estrutura eletrônica dos mesmos. Esta técnica é a espectroscopia de absorção de raios x (*X-ray absorption spectroscopy* - XAS). Nesta é possível alinhar a energia do raios x a energia do elemento a ser estudado e promover excitações de um elétron de uma camada interna para a banda de valência sem alterar outros elementos presentes na amostra. Temos então, um recurso extremamente útil para verificar os estados desocupados na camada de valência e o quanto estes estados são alterados, seja pela hibridização com os oxigênios ou outros fatores externos (como campo magnético externo ou até mesmo elementos presentes no composto) [38]. O foco deste trabalho está nas excitações produzidas em 2p para 3d.

A transição de um elétron 2p-3d é descrito a partir de um operador de dipolo que segue restritas regras de seleção. Portanto, para que possamos reproduzir o espectro experimental da melhor maneira possível é necessário que o estado fundamental seja calculado corretamente, pois as intensidades finais dependem fortemente das configurações iniciais [11] [5].

Os cálculos foram realizados utilizando o modelo de cluster do tipo p-d, o que significa que todas as outras camadas presente no metal não são consideradas no cálculo. Segundo Haverkort (2005) [11], embora este não seja *ab-initio* e não leve em consideração a simetria translacional em sólidos, esta técnica é considerado um dos melhores métodos para descrever o estado fundamental e o espectro dos compostos de metais de transição. Ainda segundo Haverkort (2005) há dois principais motivos para o cálculo de cluster fornecer resultados tão precisos. Primeiro, tanto o estado inicial quando o estado final são tratados com a mesma importância. Este fato não ocorre com os métodos mais tradicionais como, teoria do funcional da densidade (*density functional theory* - DFT), ou método Hartree-Fock que produzem densidade de estados e não espectro [11]. A segunda razão é que dentro do cálculo de cluster todas as interações elétron-elétron podem ser inclusas no Hamiltoniano, e estas interações dominam os composto de óxidos de metais de transição. No apêndice **A** desta dissertação utilizamos um toy-model a fim de ilustrar de maneira didática como funciona o modelo de cluster.

O método considera o metal localizado no centro de uma estrutura octaédrica formada por oxigênios. Este arranjo permite levar em conta o desdobramento cristalino e a

hibridização entre as bandas t_{2g} e e_g do metal de transição e oxigênios.

Antes dos resultados serem apresentados discutiremos a respeito dos suportes teóricos utilizados nesta pesquisa. Na primeira parte descrevemos a respeito das interações coulombianas entre os elétrons $3d - 3d$ e $2p - 3d$ via integrais de Slater (capítulo 2), afinal estas interações são essenciais nos sistemas estudados. Também nesta primeira parte apresentaremos sobre os efeitos da simetria octaédrica utilizada no modelo para fazer as considerações físicas (capítulo 3). No capítulo 4 descrevemos o método de interações entre as configurações (ferramenta que o modelo de cluster utiliza para expandir o estado fundamental além da aproximação iônica). Por último, o Hamiltoniano e os parâmetros utilizados serão apresentados (capítulo 5).

Na segunda parte discorreremos sobre a técnica experimental simulada nesta dissertação (XAS) explorando algumas características comuns a este tipo de espectroscopia. Para isso utilizamos um de nossos resultados, o espectro de Cr^{3+} no composto Cr_2O_3 obtido por David *et al* (2018) [36].

Finalmente os resultados serão discutidos na terceira parte. No capítulo 7 apresentaremos as diferenças entre os espectros de absorção de raio-x do nível 2p dos metais de transição (MT) leves (elementos presentes entre os grupos 3-7 da tabela periódica) e pesados (elementos dos grupos 8-12). Devido a grande quantidade de elementos, apenas quatro foram selecionados para a discussão central, são estes: Ti^{4+} e V^{3+} os metais leves, Co^{2+} e Ni^{2+} metais pesados. Estes resultados serão utilizados para identificar as principais diferenças entre os espectros, e principalmente, as causas da transferência de peso espectral da borda $L_3 - 2p_{3/2}$ para $L_2 - 2p_{1/2}$ nos MT leves e ausência deste nos MT pesados.

No capítulo 8 analisaremos o espectro do Ferro em seus estados de oxidação 2+, 3+ e 4+. Discutiremos o porque de cada espectro apresentar um resultado diferente, e por último, uma discussão a respeito da covalência do Ferro a medida que aumenta seu estado de oxidação.

No último capítulo referente aos resultados discutiremos as mudanças na estrutura eletrônica na fase metálica e isolante do composto VO_2 . Estas alterações podem ser observadas através do espectro de XAS.

Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	Bloco - d										13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	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
5	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
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
	Lantanídeos		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	71 Lu	
	Actínidos		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	103 Lr	

Figura 1.1: Tabela periódica com bloco - d em destaque. Adaptada de <https://commons.wikimedia.org/wiki/Category:SVG_periodic_table>.

Parte I

Recursos Teóricos

Capítulo 2

Interação Coulombiana

As interações coulombianas 3d-3d e 2p-3d são indispensáveis para reproduzir corretamente os espectros de absorção. Os elétrons 3d dos metais de transição possuem a camada 3d incompleta, isto faz com que os orbitais presentes possuam bandas de energias estreitas fornecendo um caráter itinerante para os elétrons, resultando em uma forte interação entre as partículas. Ao considerar o processo espectroscópico o problema torna-se ainda mais complicado, pois agora deve-se considerar a forte atração entre o buraco 2p e o elétron adicional em 3d. Estas interações são descritas via integrais de Slater: $F_{3d3d}^{(0)}$, $F_{3d3d}^{(2)}$, $F_{3d3d}^{(4)}$ (termos de interação direta em 3d) e $F_{2p3d}^{(2)}$, $G_{2p3d}^{(1)}$, $G_{2p3d}^{(3)}$ (termos referente a interação direta e de troca entre 2p e 3d).

Usando o diagrama de Feynman (figura 2.1) as interações podem ser vista como dois elétrons entrando com números quânticos τ_3 e τ_4 , interagindo e então saindo com os números quânticos τ_1 e τ_2 respectivamente.

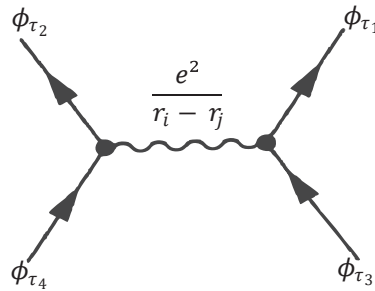


Figura 2.1: Representação das interações ente dois elétrons através do diagrama de Feynman

O operador de interação coulombiana referente ao diagrama de Feynman é apresentado na equação 2.1.

$$H = \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (2.1)$$

O resultado deste é calculado a partir do valor esperado deste operador apresentado na equação 2.2

$$\langle H \rangle = \langle \Phi_{\tau_1}(r_1)\Phi_{\tau_2}(r_2) | \frac{1}{|r_i - r_j|} | \Phi_{\tau_3}(r_1)\Phi_{\tau_4}(r_2) \rangle \quad (2.2)$$

onde τ rotula os números quânticos: n, l, m_l, σ .

Resolver este problema não é trivial. Por exemplo, se $r_i = r_j$ a equação 2.1 diverge, além disso, faz-se necessário resolvê-lo no espaço tridimensional. Uma forma de tornar este caminho menos árduo consiste em expandir $\frac{1}{|r_i - r_j|}$ em harmônicos esféricos e separá-la em duas partes: radial e angular. A expansão é dada por [32]:

$$\frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \sum_{i \neq j} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{m=k} \frac{Min[r_i, r_j]^k}{Max[r_i, r_j]^{k+1}} C_m^{(k)}(\theta_i, \phi_i) C_m^{(k)}(\theta_j, \phi_j)^* \quad (2.3)$$

onde $C_m^{(k)}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_m^{(k)}(\theta, \phi)$. Além disso, outra importante consideração é fato das funções de base para os elétrons serem as funções hidrogenoides $\Phi_{\tau}(r) = R_{n_{\tau}}^{(l_{\tau})}(r) Y_{m_{\tau}}^{(l_{\tau})}(\theta, \phi)$, portanto, podemos reescrever a equação 2.2 como

$$\begin{aligned} \langle H \rangle = & \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{m=k} e^2 \langle R_{n_{\tau_1}}^{(l_{\tau_1})}(r_1) R_{n_{\tau_2}}^{(l_{\tau_2})}(r_2) | \frac{Min[r_1, r_2]^k}{Max[r_1, r_2]^{k+1}} | R_{n_{\tau_3}}^{(l_{\tau_3})}(r_1) R_{n_{\tau_4}}^{(l_{\tau_4})}(r_2) \rangle \times \\ & \langle Y_{m_{\tau_1}}^{(l_{\tau_1})}(\theta_1, \phi_1) | C_m^{(k)}(\theta_1, \phi_1) | Y_{m_{\tau_3}}^{(l_{\tau_3})}(\theta_1, \phi_1) \rangle \times \\ & \langle Y_{m_{\tau_2}}^{(l_{\tau_2})}(\theta_2, \phi_2) | C_m^{*(k)}(\theta_2, \phi_2) | Y_{m_{\tau_4}}^{(l_{\tau_4})}(\theta_2, \phi_2) \rangle \times \end{aligned} \quad (2.4)$$

Adaptando a notação da equação 2.4 o valor esperado torna-se:

$$\langle H \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c^{(k)}[l_1 m_1; l_3 m_3] c^{(k)}[l_2 m_2; l_4 m_4] R_{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4}^{(k)} \quad ; \quad (2.5)$$

Onde,

$$\begin{aligned} R_{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4}^{(k)} &= \langle R_{n_{\tau_1}}^{(l_{\tau_1})}(r_1) R_{n_{\tau_2}}^{(l_{\tau_2})}(r_2) | \frac{Min[r_1, r_2]^k}{Max[r_1, r_2]^{k+1}} | R_{n_{\tau_3}}^{(l_{\tau_3})}(r_1) R_{n_{\tau_4}}^{(l_{\tau_4})}(r_2) \rangle \quad ; \\ c^{(k)}[l_1 m_1; l_3 m_3] &= \langle Y_{m_{\tau_1}}^{(l_{\tau_1})}(\theta_1, \phi_1) | C_m^{*(k)}(\theta_1, \phi_1) | Y_{m_{\tau_3}}^{(l_{\tau_3})}(\theta_1, \phi_1) \rangle \quad ; \\ c^{(k)}[l_2 m_2; l_4 m_4] &= \langle Y_{m_{\tau_2}}^{(l_{\tau_2})}(\theta_2, \phi_2) | C_m^{*(k)}(\theta_2, \phi_2) | Y_{m_{\tau_4}}^{(l_{\tau_4})}(\theta_2, \phi_2) \rangle ; \end{aligned} \quad (2.6)$$

Na verdade, por trás da notação de Dirac há complicadas integrais [32]. A parte angular referente a $c^{(k)}[l_1 m_1; l_3 m_3]$ é escrita como apresentado na equação 2.7 (para $c^{(k)}[l_2 m_2; l_4 m_4]$ a equação é a mesma mudando apenas os índices). Estas integrais são adimensionais e podem ser resolvidas analiticamente [32] [11].

$$\begin{aligned}
c^{(k)}[l_1 m_1; l_3 m_3] = & \\
& \int_0^{2\pi} d\phi_1 \int_{-1}^1 d\cos(\theta_1) Y_{m_{\tau_1}}^{*(l_{\tau_1})}(\theta_1, \phi_1) C_m^{(k)}(\theta_1, \phi_1) Y_{m_{\tau_3}}^{(l_{\tau_3})}(\theta_1, \phi_1) \times \\
& \int_0^{2\pi} d\phi_3 \int_{-1}^1 d\cos(\theta_3) Y_{m_{\tau_3}}^{*(l_{\tau_3})}(\theta_3, \phi_3) C_m^{*(k)}(\theta_3, \phi_3) Y_{m_{\tau_3}}^{(l_{\tau_3})}
\end{aligned} \tag{2.7}$$

As integrais referente a parte radial são apresentadas na equação 2.8. Estas possuem dimensão de energia, são rotuladas pelo índice de multipolos k , não podem ser separadas e não possuem solução analítica. Todas estas características dão origem as *integrais de Slater* [32] [11].

$$R_{\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4}^{(k)} = e^2 \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\text{Min}[r_1, r_2]^k}{\text{Max}[r_1, r_2]^{k+1}} R_{n_{\tau_1}}^{(l_{\tau_1})}(r_1) R_{n_{\tau_2}}^{(l_{\tau_2})}(r_2) R_{n_{\tau_3}}^{(l_{\tau_3})}(r_1) R_{n_{\tau_4}}^{(l_{\tau_4})}(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \tag{2.8}$$

A fim de reduzir a abstração das equações 2.7 e 2.8, na figura 2.2 apresentamos de maneira pictórica os ângulos e as distâncias radiais presentes nas equações mencionadas.

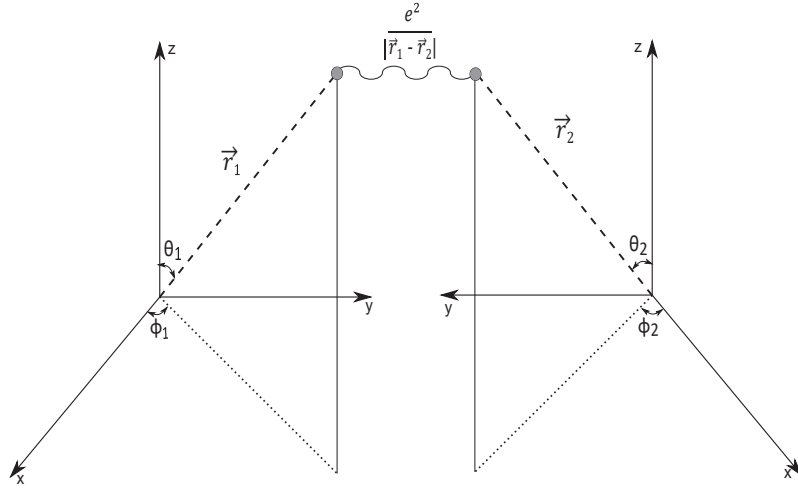


Figura 2.2: Representação pictórica das equações 2.7 e 2.8.

Devido a conservação de momento angular ($m_4 - m_2 = m$ e $m_1 - m_3 = m$), o índice k presente no somatório $\sum_{m=-k}^{m=k}$ da expressão 2.3 não pode assumir qualquer valor uma vez que m é fixo. Além disso, o número quântico m depende de l (por exemplo, $l = 2, m = -2, -1, 0, 1, 2$). Estes fatos podem ser usados para entendermos a *condição triangular*: $|l_1 - l_3| \leq k \leq |l_1 + l_3|$ e $|l_2 - l_4| \leq k \leq |l_2 + l_4|$. Esta condição ajuda a restringir o número de integrais radiais necessárias.

Para descrever a repulsão coulombiana de elétrons localizados na camada 3d temos que: $l_1 = l_3 = l_2 = l_4 = 2$, onde os únicos valores de k para que não tenhamos integrais nulas são: $k = 0, 2, 4$, portanto, $R_{2,2,2,2}^0 = F_{3d3d}^0$, $R_{2,2,2,2}^2 = F_{3d3d}^2$, $R_{2,2,2,2}^4 = F_{3d3d}^4$. Estas integrais são também descritas como os *termos de interações direta* entre os elétrons [32] [11].

Para a interação entre o buraco 2p e os elétrons 3d devemos tomar: $l_1 = l_3 = 2$,

$l_2 = l_4 = 1$, com $k = 0, 2$ (únicos valores para que não hajam integrais nulas), portanto, $R_{2,1,2,1}^0 = F_{2p3d}^0$, $R_{2,1,2,1}^2 = F_{2p3d}^2$, estas integrais representam os *termos de interação de direta* entre 2p e 3d. Há também os *termos de interação de troca*. Estes são obtidos tomando: $l_1 = l_4 = 2$, $l_2 = l_3 = 1$, com $k = 1, 3$, portanto, $R_{2,1,1,2}^1 = G_{2p3d}^1$, $R_{2,1,1,2}^3 = G_{2p3d}^3$.

Na figura 2.3 apresentamos de maneira ilustrativa qual a função dos termos de interação direta e de troca mencionados anteriormente.

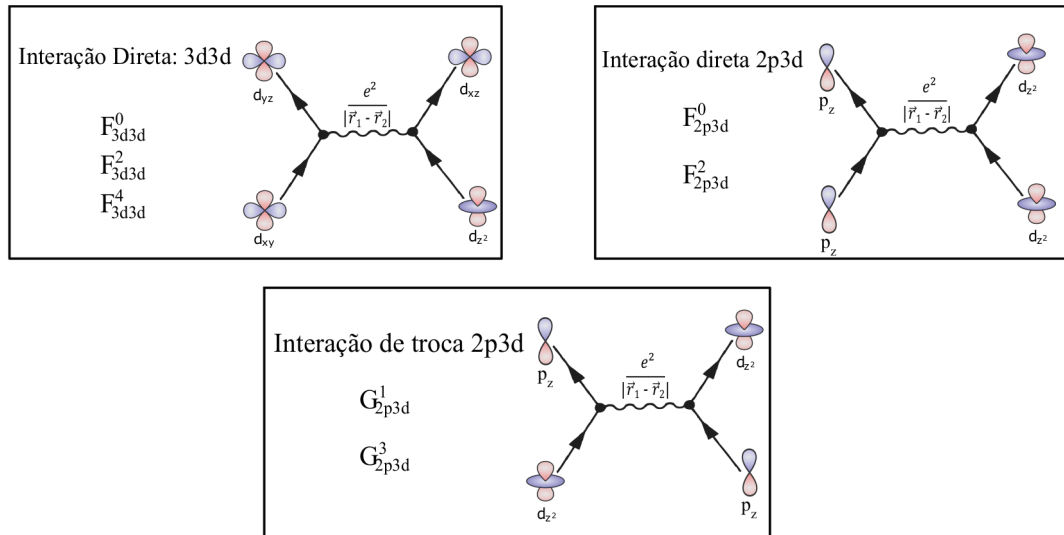


Figura 2.3: Ilustração das integrais de Slater referente aos termos de interação direta e de troca.

Os valores das integrais citadas encontram-se tabuladas em anexo na tese de Haverkort (2005) [11], para todos os metais de transição estudados nesta dissertação. Além disso, uma explicação detalhada sobre estas integrais pode ser encontrada no capítulo 13 no livro de John C. Slater [32].

Capítulo 3

Campo Cristalino

Nesta seção será apresentado como a simetria dos compostos é fundamental para explicar a estrutura eletrônica dos mesmos. Os compostos investigados neste trabalho são descritos pelo modelo de cluster como sendo formados por um metal de transição no centro de um octaedro de oxigênios. Na figura 3.1 apresentamos os cinco orbitais d do átomo de metal de transição ($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) envolvido pela combinação linear dos orbitais do oxigênio.

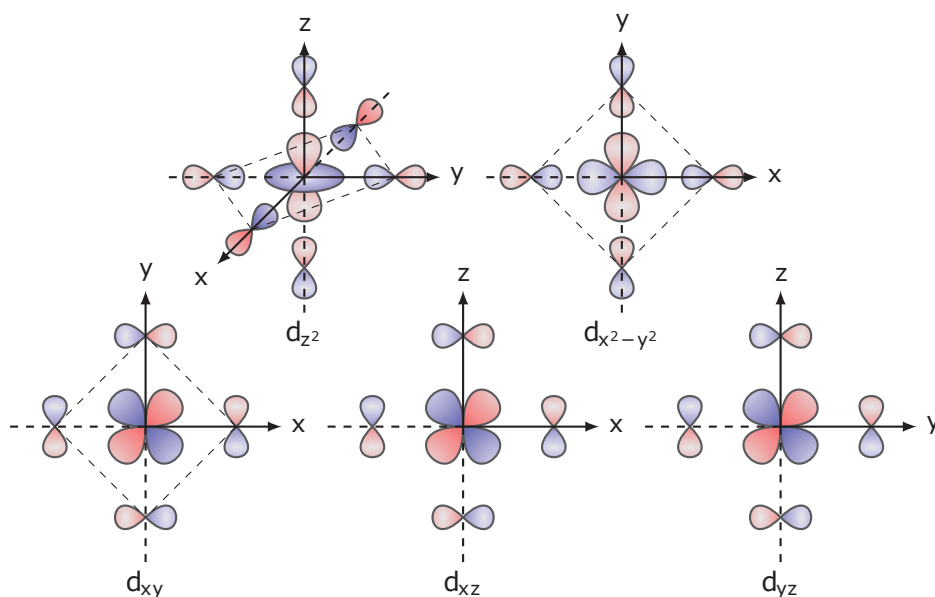


Figura 3.1: Representação pictórica da interação entre os orbitais do metal e o ligante

A repulsão coulombiana entre elétrons é maior nas configurações onde a aproximação entre os orbitais do metal com o ligante é frontal ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$). Já os orbitais que apontam entre os oxigênios, (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}), apresentam uma repulsão menor. Esta diferença de energia entre os orbitais devido a repulsão coulombiana quebra a degenerescência dos orbitais d em t_{2g} : (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) e e_g : $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$. O esquema na figura 3.2 representa esta quebra de degenerescência. Este desdobramento de energia é também conhecido com *desdobramento do campo cristalino* [22].

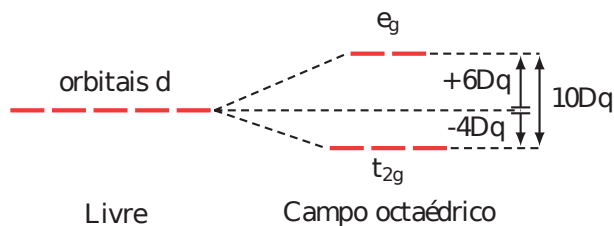


Figura 3.2: Desdobramento Cristalino

A diferença de energia entre estas bandas é determinada pelo parâmetro $10Dq$, uma vez que t_{2g} sofre um decréscimo de $4Dq$ e e_g um acréscimo de $6Dq$, ("D" é um parâmetro que diz respeito aos íons ligantes e "q" corresponde às propriedades dos elétrons do metal de transição [22]). Além disso, a combinação linear dos orbitais do oxigênio mais a simetria octaédrica, resulta em seis bandas distintas de energia $a_{1g}, t_{1g}, t_{2u}, t_{1u}, t_{2g}$ e e_g , porém, apenas duas destas bandas interagem com o metal (t_{2g} e e_g). Os orbitais da banda t_{2g} formam uma ligação do tipo π enquanto que os orbitais e_g formam ligações do tipo σ . A superposição destes orbitais semi-preenchidos formam os orbitais ligantes (T_{2g} e E_g) e anti-ligantes (T_{2g}^* e E_g^*) [3]. Um diagrama destes orbitais moleculares encontra-se esquematizado na figura 3.3

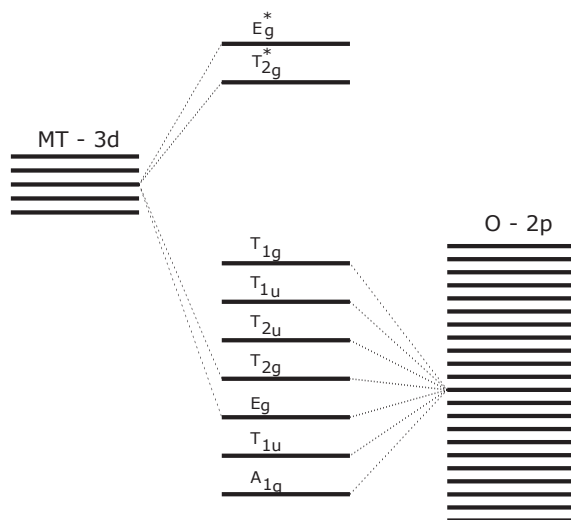


Figura 3.3: Diagrama de interação entre os orbitais do metal com o ligante

Na verdade, o octaedro de oxigênios que rodeia o metal está sujeito a vários tipos de distorções, mas, para praticamente todos os casos calculados este fato pôde ser desprezado [6] [5]. Entretanto, um caso presente neste trabalho é a distorção tetragonal. Neste caso o octaedro poderá ser alongado ou comprimido. Quando alongado as ligações axiais são mais longas que as equatoriais, o inverso acontece quando comprimido. A figura 3.4 expõe os diagramas das distorções mencionadas [7]. Veremos em capítulos seguintes que para obtermos o espectro de absorção do composto VO_2 na fase isolante faz-se necessário considerar esta distorção.

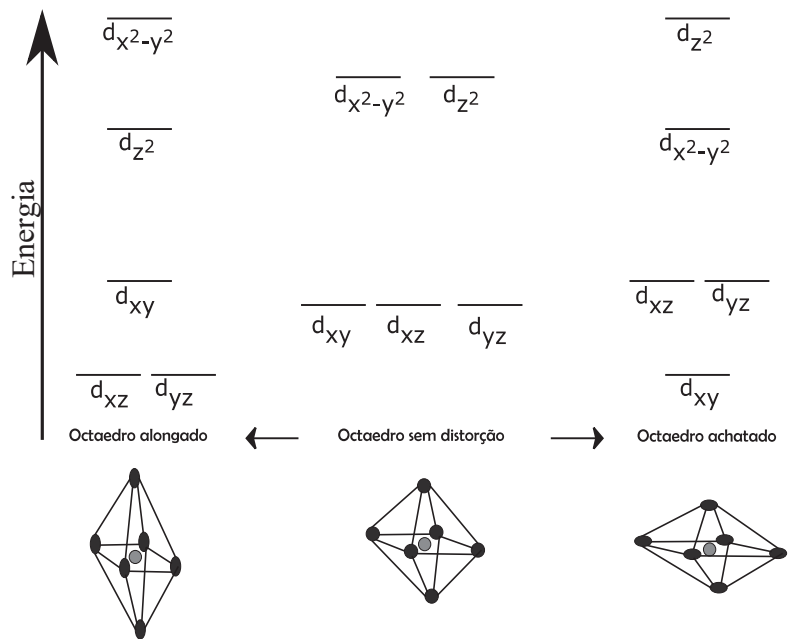


Figura 3.4: Distorção Tetragonal.

Capítulo 4

Método de interações entre configurações

Neste método, a função de onda do Hamiltoniano que descreve o estado fundamental (GS) do metal é expandida além da aproximação iônica a fim de considerar a transferência de elétrons do ligante para o metal [6] [5] [28] [23]. Sendo assim, o ket do GS passa a ser descrito como uma combinação linear das várias configurações permitidas. Porém, antes de apresentarmos o método segue uma breve seção a respeito da notação utilizada neste capítulo.

4.1 Notação para estados multipartidos

Nesta seção padronizaremos a notação a ser utilizada para estados com muitas partículas. Em geral, na literatura um estado com N-partículas é escrito como [30] [19]

$$|\Psi\rangle = |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle \dots \otimes |\psi_N\rangle, \quad (4.1)$$

mas, reduziremos a notação para,

$$|\Psi\rangle = |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle \dots |\psi_N\rangle = |\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N\rangle \quad (4.2)$$

No caso de estados que representem as simetrias E_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) e T_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) do metal de transição, há um total de 10 orbitais. Portanto, o ket será escrito agrupando-os em 5 orbitais (spin up e down) [22],

$$|d\rangle = |d_{x^2-y^2\uparrow}\rangle |d_{z^2\uparrow}\rangle |d_{xy\uparrow}\rangle |d_{xz\uparrow}\rangle |d_{yz\uparrow}\rangle |d_{x^2-y^2\downarrow}\rangle |d_{z^2\downarrow}\rangle |d_{xy\downarrow}\rangle |d_{xz\downarrow}\rangle |d_{yz\downarrow}\rangle, \quad (4.3)$$

ou agrupando por simetria,

$$|d\rangle = |eg \uparrow t_{2g} \uparrow; eg \downarrow t_{2g} \downarrow\rangle \quad (4.4)$$

Como exemplo tomemos o estado $|d^5\rangle$, este pode ser denotado por,

$$|d^5\rangle = |1, 1, 1, 1, 1; 0, 0, 0, 0, 0\rangle = |eg^2 \uparrow t_{2g}^3 \uparrow\rangle \quad (4.5)$$

Quando houver transferência de elétrons, por exemplo, da banda O-2p para um dos orbitais d do metal, este buraco será denotado por \underline{L} , porém, se a transição for de um elétron de uma camada interna do metal (2p por exemplo), este buraco será representado por \underline{C} . Ainda usando o estado $|d^5\rangle$, suponha os dois casos a seguir:

$$\begin{aligned} |d^7 \underline{L}^2\rangle &= |1, 1, 1, 1, 1; 0, 0, 0, 1, 1; \underline{L}^2\rangle = |eg^2 \uparrow t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^2; \underline{L}^2\rangle; \\ |d^8 \underline{L}^2, \underline{C}\rangle &= |1, 1, 1, 1, 1; 0, 0, 1, 1, 1; \underline{L}^2, \underline{C}\rangle = |eg^2 \uparrow t_{2g}^3 \uparrow t_{2g}^3; \underline{L}^2, \underline{C}\rangle \end{aligned} \quad (4.6)$$

ambos os casos representam apenas umas das configurações possíveis.

4.2 Método de interações entre configurações

Seguindo a notação convencionada, podemos escrever o estado fundamental como:

$$|\Psi_{GS}\rangle = \alpha |d^n\rangle + \beta |d^{n+1} \underline{L}\rangle + \gamma |d^{n+2} \underline{L}^2\rangle + \dots \quad (4.7)$$

O estado $|d^{n+1} \underline{L}\rangle$, por exemplo, representa um estado com muitas configurações possíveis, onde estes foram omitidos por simplicidade. Considere novamente $|d^5\rangle$, a próxima configuração possível é $|d^{5+1} \underline{L}\rangle$, alguns dos arranjos possíveis estão contidos na figura 4.1.

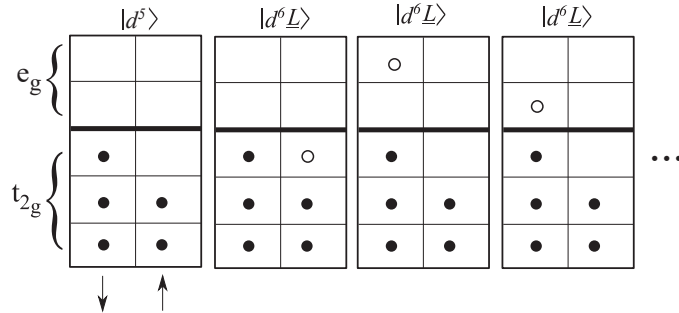


Figura 4.1: Representação pictórica dos orbitais no método de interações de configurações. Os círculos preenchidos representam os elétrons já presentes no sistema, enquanto que os círculos vazios os elétrons oriundos dos oxigênios. Figura modificada de [22].

Os círculos vazios representam os elétrons oriundo do oxigênio e os pretos os elétrons presentes no metal. No processo de transferência estes podem ir tanto para os orbitais da simetria e_g ou t_{2g} .

O mesmo acontece para a função de onda do Hamiltoniano que descreve o processo de excitação de um elétron da camada $2p$ para $3d$ do metal ($|\Psi_{exc}\rangle$). Além de permitir a transferência de elétrons do oxigênio para o metal, o estado é expandido levando em consideração o buraco no nível interno do metal. A equação (4.8) descreve um estado quaisquer.

$$|\Psi_{exc}\rangle = \alpha |C d^n\rangle + \beta |C d^{n+1} \underline{L}\rangle + \gamma |C d^{n+2} \underline{L}^2\rangle + \dots \quad (4.8)$$

Novamente cada um dos kets contidos no estado $|\Psi_{exc}\rangle$ contém todas os arranjos possíveis que representa a respectiva configuração.

Capítulo 5

Hamiltoniano e parâmetros

O modelo utiliza dois Hamiltonianos, um corresponde ao estado fundamental do sistema (*ground state* - GS) e outro ao estado excitado (*final state* - FS). Em segunda quantização o Hamiltoniano do GS é escrito como:

$$H_{GS} = \sum_{v,\sigma} \epsilon^d_{v,\sigma} d^\dagger_{v,\sigma} d_{v,\sigma} + \sum_{v,\sigma} \epsilon^p_{v,\sigma} p^\dagger_{v,\sigma} p_{v,\sigma} + \sum_{v,\sigma} T_i (d^\dagger_{v,\sigma} p_{v,\sigma} + p^\dagger_{v,\sigma} d_{v,\sigma}) + \sum_{v,v',\sigma\sigma'} U d^\dagger_{v,\sigma} d_{v,\sigma} d^\dagger_{v',\sigma'} d_{v',\sigma'} + H_{GS}^{Mult.} + H^{CF} \quad (5.1)$$

onde $d^\dagger_{v,\sigma}(p_{v,\sigma})$ cria (aniquila) um elétron $d(p)$ com energia $\epsilon^d_{v,\sigma}(\epsilon^p_{v,\sigma})$ em um orbital v com spin σ . Os parâmetros $\epsilon^d_{v,\sigma}$ e $\epsilon^p_{v,\sigma}$ são definidos tomando como ponto de partida as seguintes proposições:

- A configuração $L^{10}d^n$ tem energia 0;
- A configuração L^9d^{n+1} tem energia Δ , onde Δ é a energia de transferência de um elétron O-2p para M-3d;
- A configuração L^8d^{n+2} tem energia $2\Delta + U_{3d3d}$.

Podemos então relacionar equações aos itens acima:

$$\langle d^n | H_{GS} | d^n \rangle = 10\epsilon_L + n\epsilon_d + n(n-1) \frac{U_{3d3d}}{2} = 0$$

$$\langle d^{n+1} \underline{L} | H_{GS} | d^{n+1} \underline{L} \rangle = 9\epsilon_L + (n+1)\epsilon_d + n(n+1) \frac{U_{3d3d}}{2} = \Delta \quad (5.2)$$

$$\langle d^{n+2} \underline{L}^2 | H_{GS} | d^{n+2} \underline{L}^2 \rangle = 8\epsilon_L + (n+2)\epsilon_d + (n+2)(n+1) \frac{U_{3d3d}}{2} = 2 \times \Delta + U_{3d3d}$$

Manipulando as equações (5.2) encontraremos:

$$\begin{aligned}\epsilon_d &= \frac{10\Delta - n_d(19 + n_d)\frac{U_{3d3d}}{2}}{10 + n_d} \\ \epsilon_p &= \frac{n((1 + n_d)\frac{U_{3d3d}}{2} - \Delta)}{10 + n_d}\end{aligned}\tag{5.3}$$

Note que $e_d - e_L = \Delta - nU$ e não $e_d - e_L \neq \Delta$. As definições dos parâmetros apresentados foram introduzidas por Zaanen (1985) [39] [5] [6].

O termo T_i são as integrais de transferência responsáveis por descrever a hibridização entre as simetrias e_g e t_{2g} do metal e oxigênio, sendo T_σ para a simetria e_g e T_π para a simetria T_{2g} , estes também são conhecido como parâmetros de Slater-Koster, e são definidos como [31] [6] [5]:

$$\begin{aligned}T_\pi &= 2pd\pi \\ T_\sigma &= \sqrt{3}pd\sigma \\ T_\pi &\cong -0.53T_\sigma\end{aligned}\tag{5.4}$$

O parâmetro U_{3d3d} corresponde a repulsão eletrostática de dois elétrons que ocupem o mesmo d-orbital do metal. O termo $H_{GS}^{Multi.}$ refere-se somente a repulsão coulombiana de todos os elétrons presentes nos d-orbitais no GS através das integrais de Slater: $F_{3d3d}^0, F_{3d3d}^2, F_{3d3d}^4$, afinal, ainda não houve a excitação do elétron 2p. Por fim o termo H^{CF} inclui a o desdobramento cristalino do metal ($10Dq_M$) e do ligante ($10Dq_L$).

O Hamiltoniano do estado excitado (FS) está descrito na equação (5.5)

$$\begin{aligned}H_{FS} &= \sum_{v,\sigma} \xi_{v,\sigma}^d d_{v,\sigma}^\dagger d_{v,\sigma} + \sum_{v,\sigma} \xi_{v,\sigma}^p p_{v,\sigma}^\dagger p_{v,\sigma} + \sum_{v,\sigma} T_i (d_{v,\sigma}^\dagger p_{v,\sigma} + p_{v,\sigma}^\dagger d_{v,\sigma}) + \\ &\sum_{v,v',\sigma\sigma'} U_{dd} d_{v,\sigma}^\dagger d_{v,\sigma} d_{v',\sigma'}^\dagger d_{v',\sigma'} + H_{FS}^{Multi.} + H^{CF} + H^{l.s}\end{aligned}\tag{5.5}$$

O procedimento para definir as energias dos orbitais p (ξ^p) e d (ξ^d) do estado final é análogo a tática utilizada no estado fundamental [5] [6]:

- A configuração $2p^5 L^{10} d^{n+1}$ tem energia 0;
- A configuração $2p^5 L^9 d^{n+2}$ tem energia $\Delta + U_{3d3d} - U_{2p3d}$, onde U_{2p3d} é o termo de interação entre o buraco do nível interno $2p$ e os elétrons da camada de valência $3d$ do metal definido por $U_{2p3d} \cong 1.25U_{3d3d}$ conforme Bocquet (1996) [5] ;
- A configuração $2p^5 L^8 d^{n+3}$ tem energia $2\Delta + 3U_{3d3d} - 2U_{2p3d}$;

Análogo ao que foi feito anteriormente, as equações para estes itens são respectiva-

$$\langle 2p^5 d^{n+1} \underline{L} | H_{FS} | 2p^5 d^{n+1} \underline{L} \rangle =$$

$$5\xi^p + 10\epsilon_L + (n+1)\xi_d + n(n+1)\frac{U_{3d3d}}{2} + 5(n+1)U_{2p3d} = 0$$

mente:

$$\langle 2p^5 d^{n+2} \underline{L}^2 | H_{FS} | 2p^5 d^{n+2} \underline{L}^2 \rangle =$$

$$5\xi^p + 9\epsilon_L + (n+2)\xi_d + (n+2)(n+1)\frac{U_{3d3d}}{2} + 5(n+2)U_{2p3d} = \Delta + U_{3d3d} - U_{2p3d}$$

$$\langle 2p^5 d^{n+3} \underline{L}^3 | H_{FS} | 2p^5 d^{n+3} \underline{L}^3 \rangle =$$

$$5\xi^p + 8\epsilon_L + (n+3)\xi_d + (n+3)(n+2)\frac{U_{3d3d}}{2} + 5(n+3)U_{2p3d} = 2\Delta + 3U_{3d3d} - 2U_{2p3d}$$

Manipulando as equações 5 encontraremos:

$$\begin{aligned} \xi_d &= \frac{10\Delta - n(31+n)\frac{U_{3d3d}}{2} - 90U_{2p3d}}{16n} \\ \xi_p &= (10\Delta + n\frac{U_{3d3d}}{2}(1+n)) - (10+n)\frac{U_{2p3d}}{16+n} \\ \epsilon_L &= \frac{(1+n)(n\frac{U_{3d3d}}{2} + 6U_{2p3d}) - \Delta(6+n)}{16+n} \end{aligned} \quad (5.6)$$

Além disso, H_{FS} conta com a inclusão do efeito spin-órbita na camada 2p-metal devido a presença do buraco nesta, e, o termo H_{FS}^{Multi} . possuirá não somente as integrais de Slater relacionadas a repulsão coulombiana na camada 3d do metal (F_{3d3d}^0, F_{3d3d}^2 e F_{3d3d}^4), mas também os termos relacionados a repulsão entre os elétrons presentes na camada p e d do metal (F_{2p3d}^0 e F_{2p3d}^2), assim como a troca de elétrons entre essas camadas (G_{2p3d}^1 e G_{2p3d}^3)

Com os Hamiltonianos construídos, basta diagonaliza-los a fim de obter os autovalores do estado fundamental e excitado, e utiliza-los na regra de ouro (equação 5.7) para obtermos os espectros de absorção.

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{FS} | T | \psi_{GS} \rangle|^2 \delta(E_f - (E_i + \omega\nu)) \quad (5.7)$$

Parte II

Espectroscopia de Absorção de Raio-x - XAS

Capítulo 6

Espectroscopia de Absorção de Raio-x - XAS

A espectroscopia por absorção de raio-x (*x-ray absorption spectroscopy* - XAS) consiste em produzir a excitação de um elétron da banda interna para a banda de condução de um elemento específico contido em um determinado material, uma vez que cada elemento possui uma energia de ligação específica entre o núcleo e as camadas que o compõe, este método espectroscópico representa um recurso indispensável para obter informações a respeito da estrutura eletrônica do mesmo. Este trabalho tem como foco os metais de transição e transições da camada $2p$ para $3d$.

A regra central da interação entre raio-x e a matéria é apresentada na equação 6.1. Esta é comumente conhecida como a *regra de ouro de Fermi* [9]. O termo $\langle \psi_f | T | \psi_i \rangle$ fornece a intensidade de um espectro de XAS, onde T é um operador transição dipolar, $|\psi_i\rangle$ e $|\psi_f\rangle$ correspondem respectivamente aos estados iniciais e finais, e ambas as funções consideram diversas configurações possíveis, ou seja, são funções de onda para muitos elétrons, e, a função delta corresponde a conservação de energia verificando se a energia de transição para o estado final é igual a energia inicial mais o fóton de raio-x incidente) [9] [11].

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | T | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - (E_i + \omega\nu)) \quad (6.1)$$

Pode-se dizer que a ideia básica por de trás de XAS- $2p$ é tal que: há um estado fundamental que pertence a configuração $3d^n$, e há muitos estados finais que pertencem a configuração $2p^5 3d^{n+1}$, destes estados finais somente alguns podem ser alcançados devidos à restritas regras de seleção na qual o operador T obedece [11] [9].

Neste trabalho, no entanto, nossos cálculos consideram não somente um único átomo, mas também a transferência de elétrons do octaedro de oxigênio para o metal. A Figura 6.1 ilustra algumas das configurações iniciais (antes do fóton incidir) e finais (após a transição $2p - 3d$ do elétron). O esquema apresenta alguns parâmetros importantes para o problema estudado, porém, uma discussão mais detalhada sobre estes e outros será

apresentado na seção adequada.

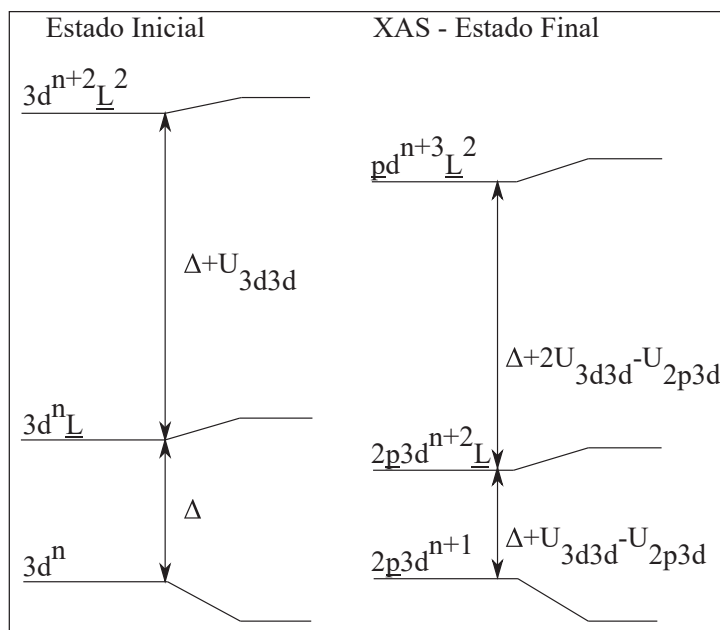


Figura 6.1: Representação pictórica dos estados iniciais e finais de uma medição espectroscópica XAS 2p-3d. Δ é a energia necessária para que um elétron saia da banda do oxigênio para a camada 3d do metal de transição. U é a repulsão coulombiana ente dois elétrons na camada 3d (U_{3d3d}) ou entre um elétron 3d e outro 2p (U_{3d3d}). L representa o ligante e L^n significa n buracos no ligante, e por último, p representa o buraco na camada 2p. [11]

6.1 Interpretando o espectro de XAS

Há algumas características que são comuns aos espectros XAS 2p. A fim de apresentar estas características, calculamos o espectro XAS 2p para Cr^{3+} no composto Cr_2O_3 obtida por Vásquez et al. (2018). Na Figura 6.2 a comparação entre o resultado teórico e experimental são apresentados.

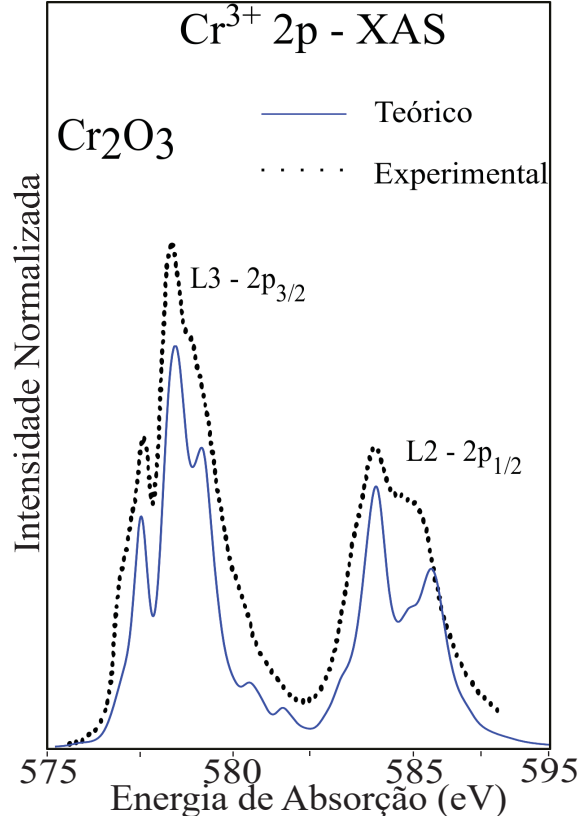


Figura 6.2: Cr³⁺ 2P - XAS. Retirado de [11]

O espectro XAS de qualquer material, seja de natureza atômica ou molecular, é caracterizado por acentuados aumentos na absorção de fótons de raio X, que são características do elemento absorvente [37]. Na Figura 6.2 há dois conjuntos de picos: um em torno de 575 – 580eV e outro em torno de 582 – 595eV. Historicamente, os dois conjuntos de picos são chamados de borda de absorção L_3 e borda de absorção L_2 . O espectro é dividido nestas duas bordas devido ao acoplamento spin-órbita na camada $2p$ ($\vec{S} \cdot \vec{L}$) descrito na equação 6.2 [2].

$$\vec{S} \cdot \vec{L} = \hbar^2 / 2 \{ j(j+1) - l(l+1) - 3/4 \} \quad (6.2)$$

Uma vez que $j = |l \pm 1/2|$, e $l = 2$ para a camada $2p$, logo, $j = 1/2$ e $j = 3/2$. Sendo assim a equação 6.2 torna-se:

$$\begin{cases} \vec{S} \cdot \vec{L} = 1/2 l \hbar^2, & \text{spin up, } j=l+1/2 \\ \vec{S} \cdot \vec{L} = -1/2 (l+1) \hbar^2, & \text{spin down, } j=l-1/2 \end{cases} \quad (6.3)$$

A separação entre os dois níveis de energia é dada pela equação 6.4. A configuração de menor energia é tal que: dois orbitais ficarão com $j = 3/2$ e apenas um com $j = 1/2$. A energia relativa a este acoplamento não é pequena pois os elétrons $2p$ estão muito próximos ao núcleo [2].

$$\Delta E_{\vec{s},\vec{L}} \approx 5,532 \times 10^{-5} \frac{|E_n|Z^2}{nl(l+1)} \quad (6.4)$$

A Figura 6.3 apresenta espectros de XAS $2p$ de diferentes metais de transição. É perceptível que a energia entre as bordas de absorção L_3 e L_2 aumenta a medida que o número atômico do elemento cresce, pois quanto mais pesado for o átomo, maior será a energia de separação entre os níveis de energia com $j = 3/2$ e $j = 1/2$ como apresentado na equação 6.4. Também por isto a energia de absorção de cada elemento varia.

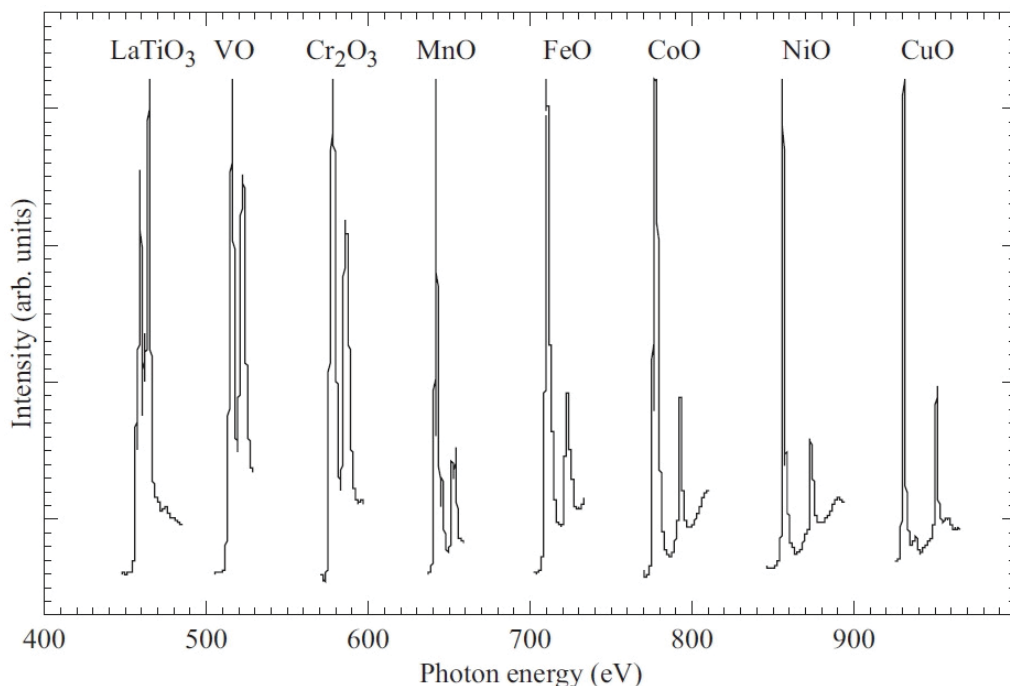


Figura 6.3: Espectros de metais de transição em ordem crescente de número atômico. Retirado de [11]

Note na Figura 6.2 que as bordas L_3 e L_2 são diferentes tanto em amplitude quanto em formato. Isto acontece devido ao acoplamento spin-órbita e a forte interação entre os elétrons $3d$, e principalmente entre o buraco $2p$ e os elétrons presentes na banda $3d$, tanto o adicional quanto os que já estavam na banda de valência antes do processo espectroscópico.

Com o intuito de mostrar a influência destes fatores vamos explorar qualitativamente o que deveríamos esperar se estas correlações e o acoplamento spin-órbita não estivessem presentes.

A Figura 6.4 apresenta três espectros de XAS $2p$ para Cr^{3+} . Na primeira curva (de cima para baixo) consideramos apenas o campo cristalino do metal, logo estes picos correspondem ao estados desocupados presentes na banda t_{2g} e e_g , pois uma vez que Cr^{3+} é $3d^3$, há três orbitais t_{2g} preenchidos, e quatro orbitais disponíveis em e_g . Na próxima simulação consideramos o acoplamento spin-órbita em $2p$. Se a excitação for promovida de $2p_{j=3/2}$ ($2p_{j=1/2}$) para o nível $3d$, esta equivale a borda L_3 (L_2). Por este motivo as

intensidades dos picos são diferentes, pois há duas vezes mais orbitais com $j = 3/2$ do que $j = 1/2$, (levando em conta os spins, há 4 orbitais em $2p_{3/2}$ e 2 orbitais em $2p_{1/2}$).

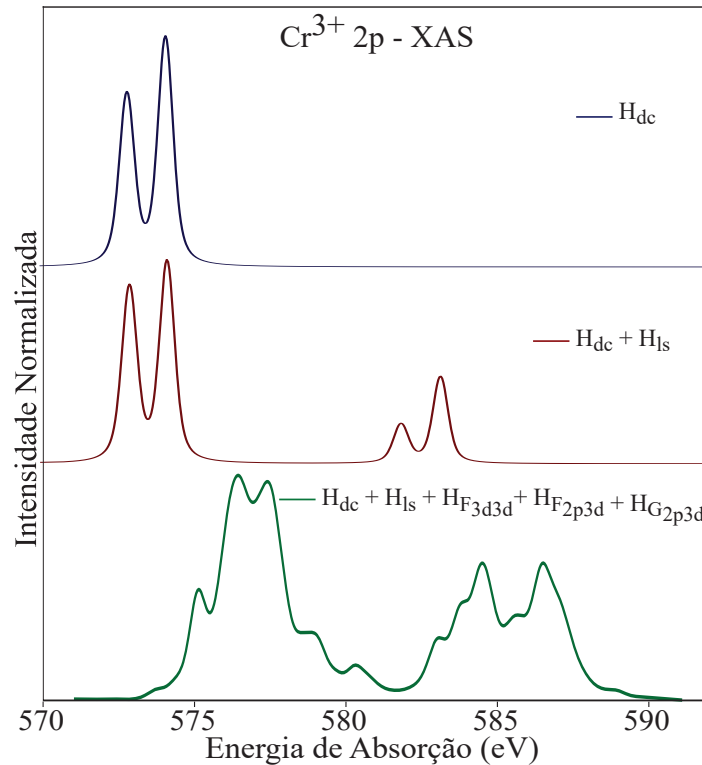


Figura 6.4: Simulações do espectro XAS 2p para o Ni^{2+} . Cada simulação contém um "ingrediente" físico a mais a fim de esclarecer o efeito e importância de cada.

A próxima simulação apresenta uma mudança brusca quando comparado com as anteriores. Nestas, as interações $3d - 3d$ e $2p - 3d$ são acrescentadas via integrais de Slater (F_{3d-3d}^4 , F_{2p-3d}^2 , G_{2p-3d}^1 e G_{2p-3d}^3). As alterações no espectro são perceptíveis, o formato das bordas L_3 e L_2 são totalmente alteradas e todo o gráfico é transladado para direita em relação ao eixo de energia.

A fim de melhor compreendermos as fortes alterações causadas pelas interações coulombianas, na figura 6.5 apresentamos como o espectro comporta-se a medida que a intensidade destas interações aumentam. Na primeira curva, por exemplo, a intensidade são nulas (esta corresponde a segunda curva apresentada na figura 6.4), enquanto que a próxima curva apresenta apenas 2% e assim sucessivamente.

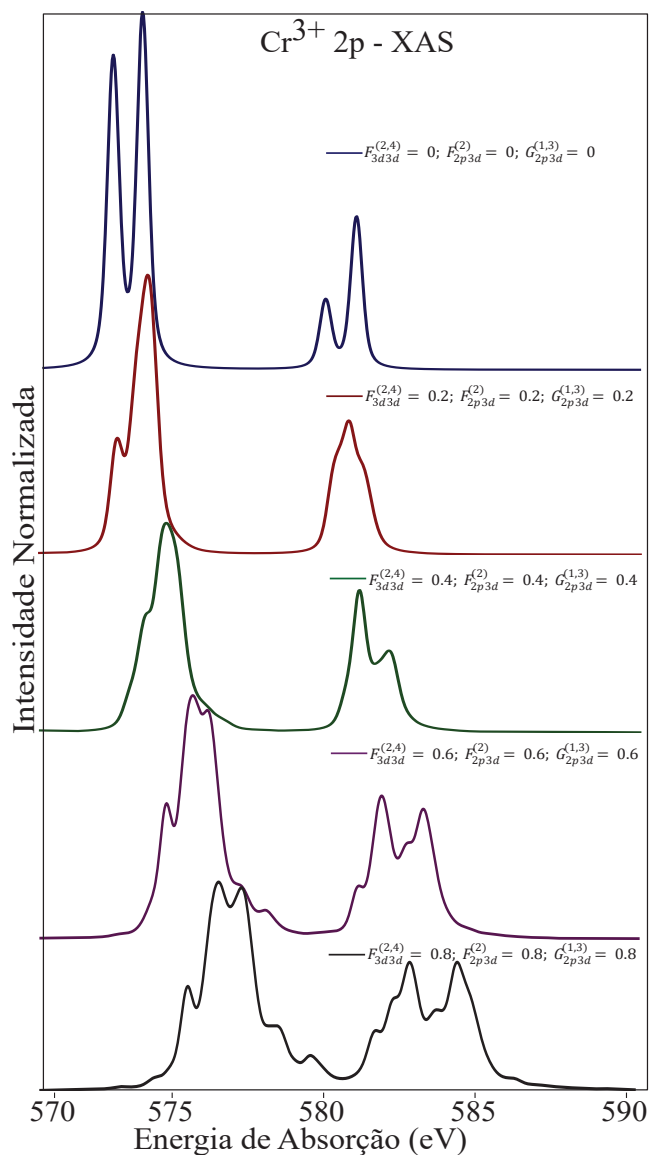


Figura 6.5: A figura apresenta as alterações que o espectro sofre à medida que a intensidade das interações coulombianas aumenta.

As últimas curvas apresentadas nas figuras 6.4 e 6.5 não correspondem à curva teórica comparada ao resultado experimental (figura 6.2), isto acontece pois, nas simulações apresentadas não consideramos a hibridização entre os átomos de oxigênio e Cr^{3+} , que por sua vez ocorre através das bandas t_{2g} e e_g como discutido em seções anteriores. Na figura 6.6 apresentamos a diferença que o espectro apresenta ao levar em conta a transferência de carga no sistema.

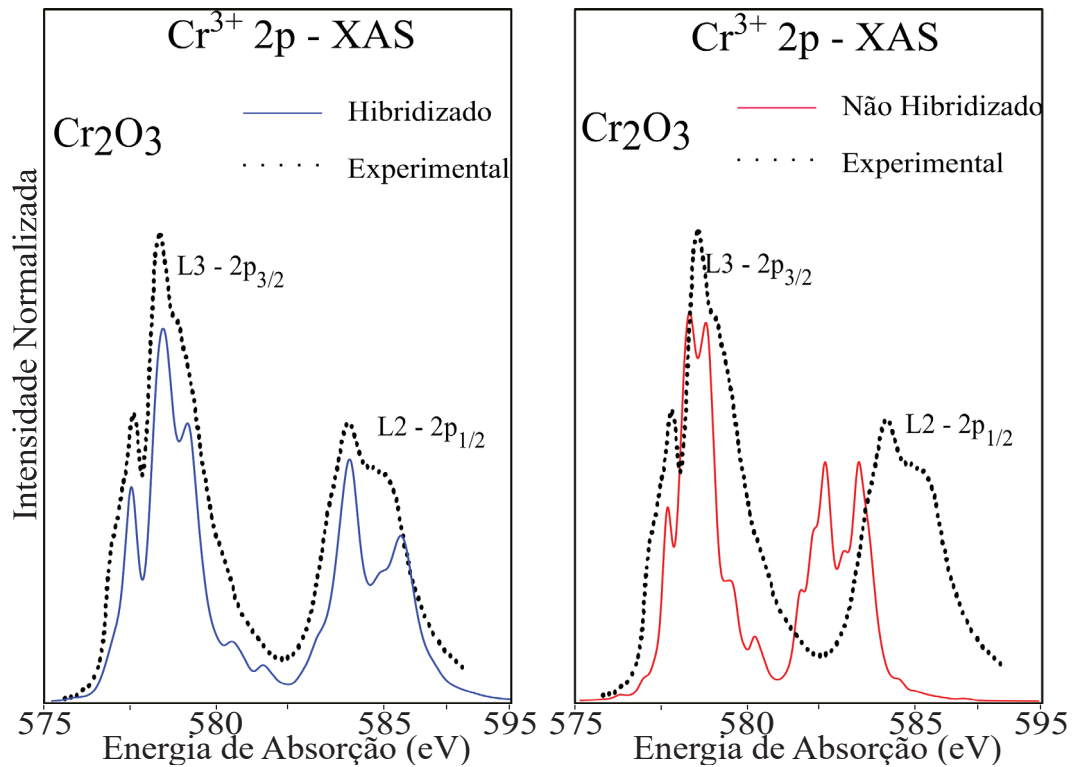


Figura 6.6: A figura apresenta a sobreposição de duas curvas, onde na de cor azul considera-se a transferência de carga entre o metal e o ligante e a curva vermelha não a considera.

Portanto, para obtermos resultados mais precisos, fez-se necessário considerar a transferência de elétrons dos átomos do oxigênio para o metal, na verdade, já é conhecido a bastante tempo a importância desta consideração para melhor compreender a física de óxidos de metais de transição [6] [5]. Para obtermos um espectro correto é preciso que os estados iniciais e finais sejam calculados corretamente, por este motivo, todos os cálculos nesta dissertação foram realizados utilizando um cluster único composto por um metal de transição rodeado por um octaedro de oxigênio, onde todas as interações entre os elétrons são incluídas, permitindo assim todos multipletos possíveis [22] [11].

Parte III

Resultados

Capítulo 7

Metais de transição leves versus metais de transição pesados

Neste capítulo discutiremos as diferenças entre os espectros de absorção de raio-x do nível 2p dos metais de transição (MT) leves (elementos presentes entre os grupos 3-7 da tabela periódica) e pesados (elementos dos grupos 8-12). Devido a grande quantidade de elementos, apenas quatro foram selecionado para a discussão central, são estes: Ti^{4+} e V^{3+} os metais leves, Co^{2+} e Ni^{2+} metais pesados.

Primeiro serão apresentadas as concordâncias entre os cálculos teóricos e os resultados experimentais, além dos parâmetros utilizados em cada simulação. Isto será feito apenas para os elementos mencionados no parágrafo anterior, os detalhes dos cálculos dos demais MT leves e pesados estão contidos no apêndice B desta dissertação. Na sequência estes resultados serão utilizados para identificar as principais diferenças entre os espectros, e principalmente, as causas da transferência de peso espectral da borda $L_3 - 2p_{3/2}$ para $L_2 - 2p_{1/2}$ nos MT leves e ausência deste nos MT pesados.

7.1 Espectros de absorção: metais de transição leves

7.1.1 XAS - 2p Ti^{4+}

Na figura 7.1 apresentamos a comparação entre o resultado teórico e a curva experimental para o Ti^{4+} no composto $SrTiO_3$ obtido por Okada et al. (1993) [15]. O cálculo teórico descreve bem as regiões L_3 e L_2 (entre 448–457eV e 459–463eV respectivamente).

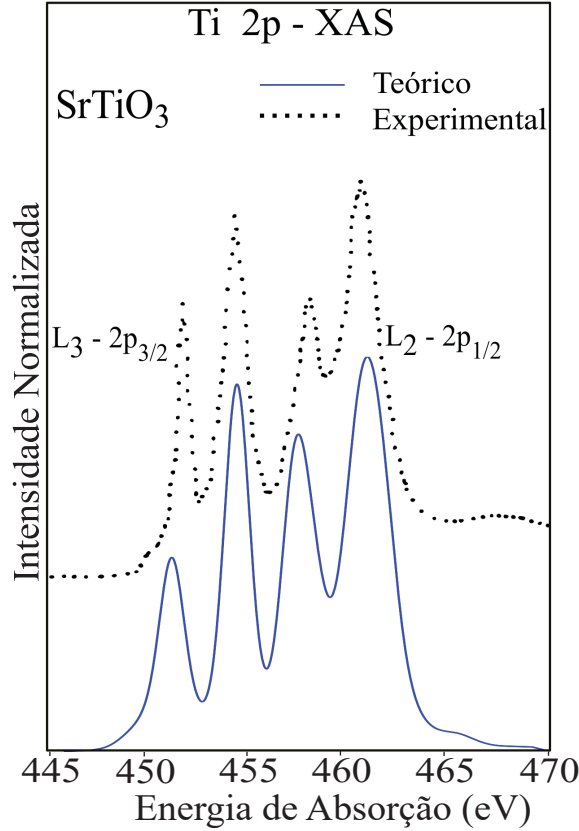


Figura 7.1: Comparação entre resultado experimental (curva preta) e teórico (curva em azul) do espectro de XAS 2p do Ti^{4+} no composto $SrTiO_3$. Curva experimental obtida por Okada et. al (1993) [15].

Os parâmetros utilizados para os cálculos apresentados nesta seção foram retirados da referência [15] e são apresentados na tabela 7.1. Os valores correspondentes as integrais de Slater e ao acoplamento spin-órbita apresentados na tabela equivalem apenas a porcentagem do seu valor total. Os valores destes para o Ti e os demais elementos podem ser encontrados em anexo na tese de Haverkort 2005 [11].

	F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	$\vec{L} \cdot \vec{S}$	$10Dq(\text{eV})$	$\Delta(\text{eV})$	$U_{3d3d}(\text{eV})$	$V_{eg}(\text{eV})$
Ti^{4+}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.9	4.0	4.5	3.63

Tabela 7.1: Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.

7.1.2 XAS - 2p V_2O_3

O espectro de absorção 2p para V^{3+} no composto V_2O_3 medido por Abbate et al. (1993) é apresentado e comparado com nossos cálculos teóricos na Figura 7.2. Como indicado, os picos e as bordas de absorção L_2 e L_3 calculados concordam com o resultado experimental.

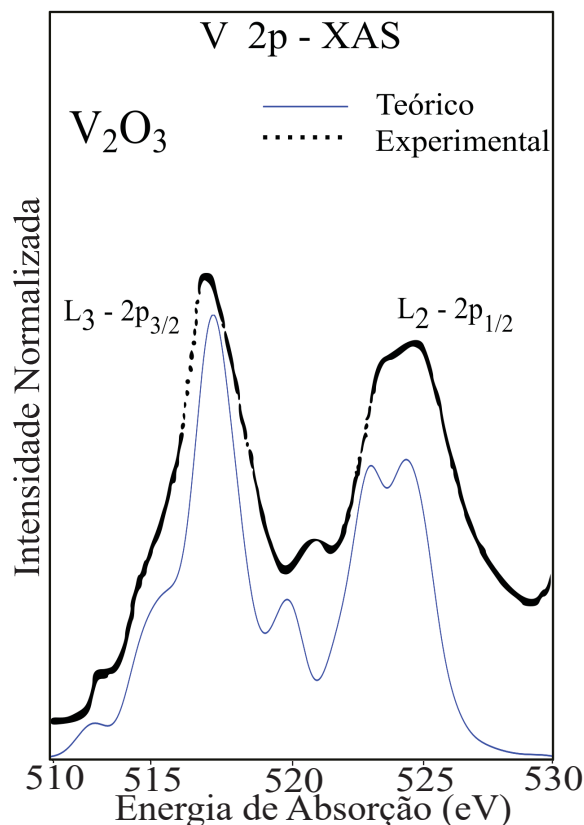


Figura 7.2: Comparação entre resultado experimental (curva preta) e teórico (curva em azul) do espectro de XAS 2p do V^{3+} no composto V_2O_3 . Curva experimental obtida por M. Abbate et. al (1993) [1]

Os parâmetros utilizados para o cálculo deste espectro encontram-se na Tabela 7.2. Os valores referente aos dados $10Dq$, Δ , $U_{3d,3d}$ e V_{e_g} foram retirados do trabalho de Mossaneq e Abbate (2007) [26].

	F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	$\vec{L} \cdot \vec{S}$	$10Dq(\text{eV})$	$\Delta(\text{eV})$	$U_{3d3d}(\text{eV})$	$V_{e_g}(\text{eV})$
V_2O_3	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.8	5	3.5	3.0

Tabela 7.2: Tabela com os parâmetros que melhor reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater e ao acoplamento spin-órbita representam a porcentagem do valor total utilizado.

7.2 Espectros de absorção: metais de transição pesados

7.2.1 XAS 2p Co^{2+}

Na figura 7.3 apresentamos os resultados para Co^{2+} no composto CoO medido por Hochepped et al. (2001) [13]. As bordas L_2 e L_3 estão claramente bem reproduzidas na curva teórica.

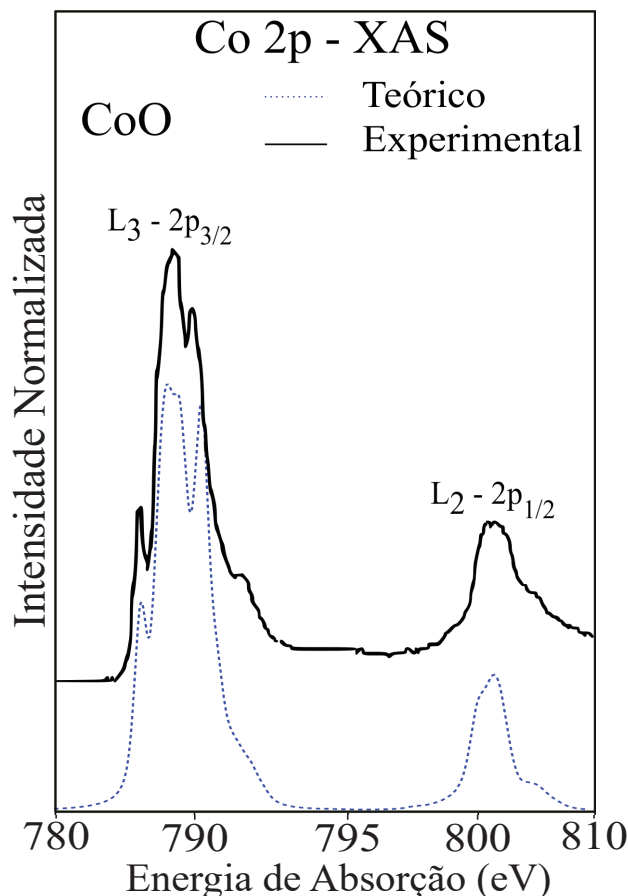


Figura 7.3: Comparação entre resultado experimental (curva preta) e teórico (curva em azul) do espectro de XAS 2p do Co^{2+} no composto CoO. Curva experimental obtida por Hochepped et al. (2001) [13]

Os parâmetros utilizados são apresentados na tabela 7.3 e foram obtidos do trabalho de van Elp et al. (1991) [34].

	F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	$\vec{L} \cdot \vec{S}$	$10Dq(\text{eV})$	$\Delta(\text{eV})$	$U_{3d3d}(\text{eV})$	$V_{e_g}(\text{eV})$
Co^{2+}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	5.5	5.4	1.1

Tabela 7.3: Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.

7.2.2 XAS 2p Ni^{2+}

A comparação entre nossos cálculos e o espectro experimental de Ni^{2+} no composto NiO obtido do trabalho de Haverkort (2005) [11], é apresentado na figura 7.4. A concordância entre os espectros é nítida.

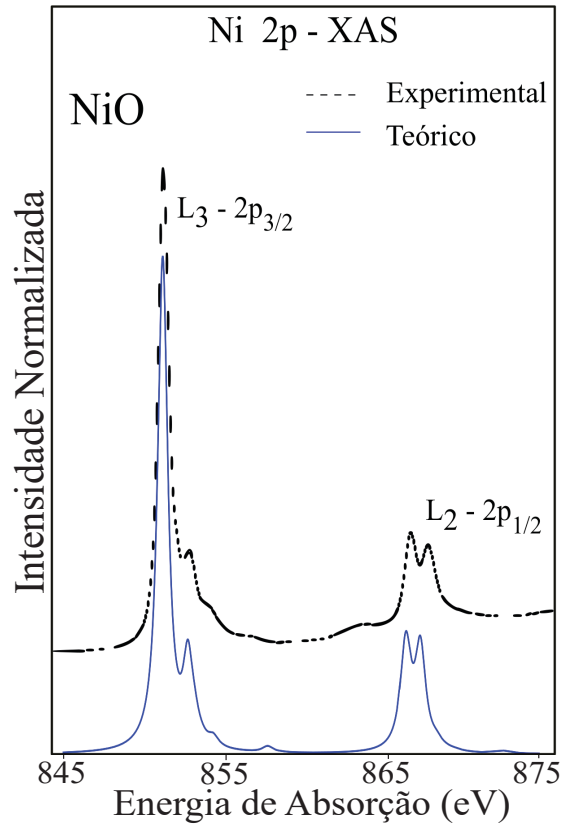


Figura 7.4: Comparação entre resultado experimental (curva preta) e curva teórica (azul). [11]

Os parâmetros utilizados são apresentado na tabela 7.4 e foram obtidos do trabalho de van Elp et al. (1991) [12].

	F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	$\vec{L} \cdot \vec{S}$	$10Dq(\text{eV})$	$\Delta(\text{eV})$	$U_{3d3d}(\text{eV})$	$V_{eg}(\text{eV})$
Ni^{2+}	0.8	0.8	0.8	0.55	0.55	1.0	0.8	6.5	7.4	2.06

Tabela 7.4: Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.

7.3 Metais de transição leves versus pesados

A figura 7.5 reúne os espectros discutidos anteriormente separados em metais de transição leves e pesados, a fim de fazermos uma comparação visual.

Metais de Transição Leves Metais de Transição Pesados

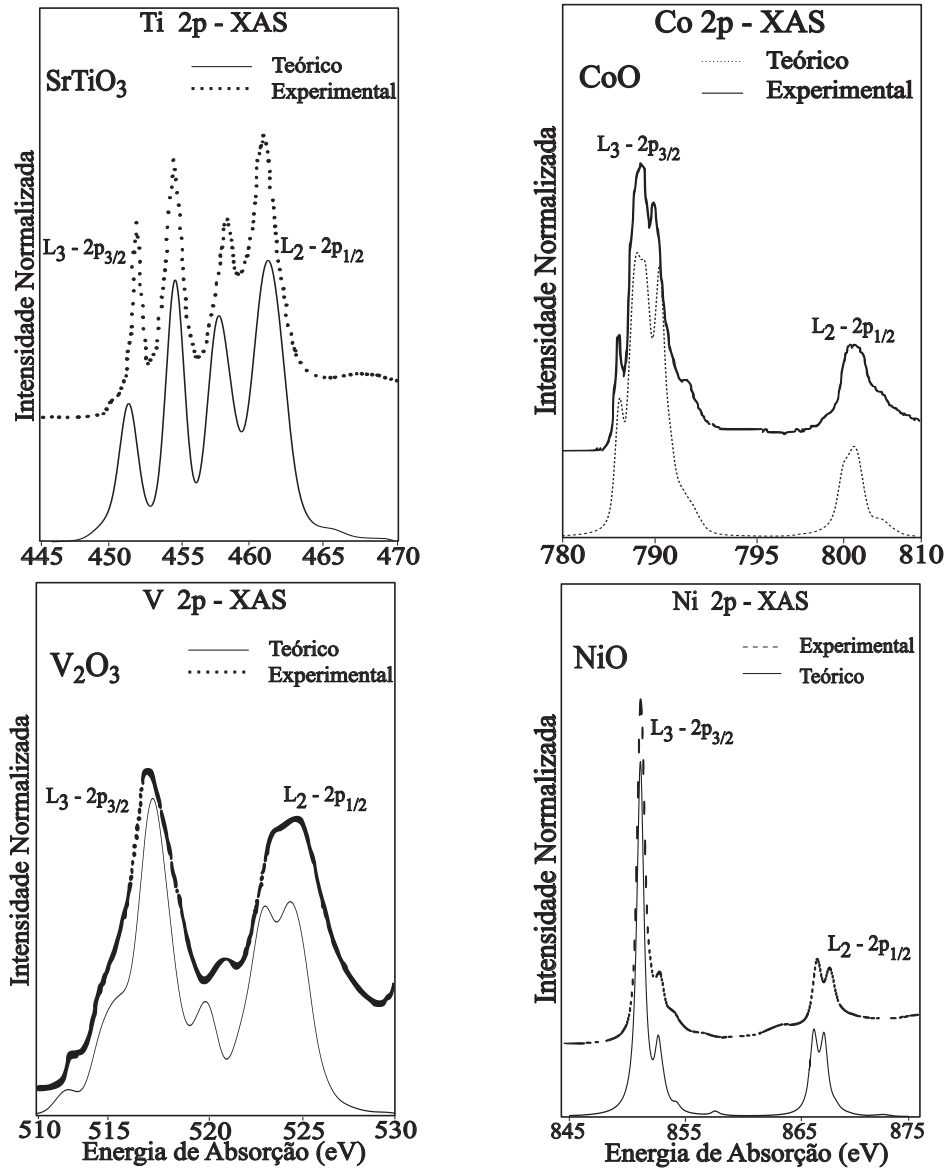


Figura 7.5: Espectros de absorção dos metais de transição leves e pesados apresentados anteriormente.

A primeira observação a ser feita é quanto ao valor da energia de absorção de cada espectro. Note que a energia aumenta a medida que o elemento torna-se mais pesado, por exemplo, para o Titânio ($Z=22$), o espectro está entre 450-480 eV, enquanto que para o Níquel ($Z=28$) o espectro está entre 845-880 eV. Este fato reflete na distância entre as bordas de absorção L_3 e L_2 , pois a intensidade do acoplamento spin-órbita aumenta a medida que cresce o número atômico.

Um aspecto comum aos MT leves é a transferência de peso espectral. Como discutido anteriormente, as bordas de absorção surgem devido ao acoplamento spin-órbita na camada 2p do metal. Este efeito desdobra os seis orbitais presentes em 2p em quatro com momento angular $j = 3/2$ ($L_{32p_{3/2}}$) e dois com momento angular $j = 1/2$ ($L_{22p_{1/2}}$).

Portanto, esperava-se que a borda L_3 acomodasse a maioria dos estados possíveis, entretanto, não é isso que acontece. Há uma grande quantidade de estados alocados em L_2 como indicam os gráficos de Ti^{4+} e V^{3+} (figura 7.5). É neste sentido que há uma transferência de peso espectral nos MT leves.

O que torna este efeito ainda mais intrigante é fato do mesmo não acontecer com os MT pesados. A fim de compreendermos as causas deste fenômeno, observe a figura 7.6. Os espectros do Vanádio e Cobalto são colocados lado a lado, e três diferentes simulações são realizadas: na primeira considera-se somente o acoplamento spin-órbita ($\vec{L}\cdot\vec{S}$), na segunda acrescenta-se ao hamiltoniano do sistema o campo cristalino (cc) e as interações coulombianas na camada 3d ($3d3d$), por último são adicionadas as interações coulombianas entre o buraco 2p e os elétrons 3d ($2p3d$), esta última etapa resulta no resultado teórico apresentado nas figuras 7.2 e 7.3.

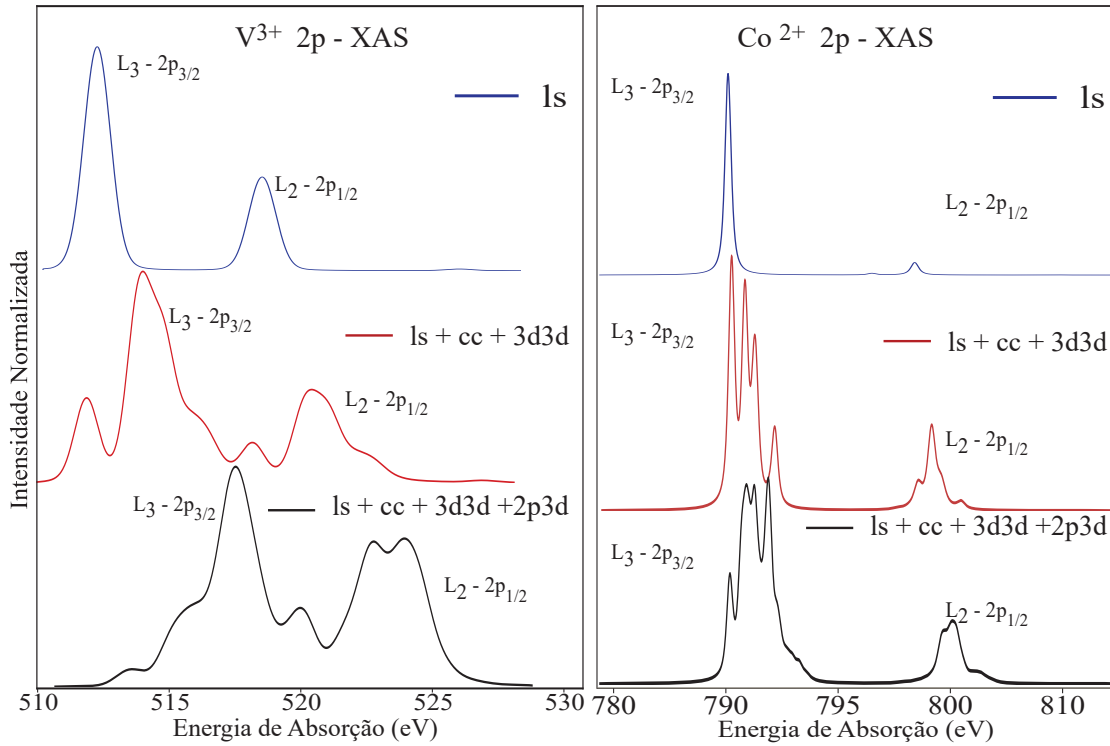


Figura 7.6: Comparação entre o V^{3+} e Co^{2+} em três diferentes estágios.

Na primeira simulação o resultado sai como esperado. Os estados acomodam-se nas bordas de acordo como previsto. Na segunda simulação, as bordas L_3 e L_2 de ambos os elementos sofrem algumas distorções e desdobramentos, entretanto, não há transferência de peso espectral. Porém, na última simulação, as bordas do Vanádio são visivelmente modificadas, enquanto que o espectro do Cobalto sofre ligeiras alterações. É notável que a amplitude e a largura da borda L_2 é totalmente diferente quando comparado com as duas últimas simulações para o mesmo elemento. Houve então a transferência de estados da borda L_3 para L_2 e o responsável por este efeito foram as interações entre o buraco 2p e a camada 3d.

Porém, ainda não foi respondido o que impede este efeito acontecer no Cobalto. Observe a tabela 7.5. Nela são expostas as intensidade das interações 2p-3d e o acoplamento spin-órbita de ambos os elementos.

	$F_{2p3d}^2(eV)$	$\vec{L} \cdot \vec{S} (kgJ^2s^2)$
V^{3+}	6,00	4,65
Co^{2+}	7,26	9,74

Tabela 7.5

Note que para o Cobalto (MT pesado) a intensidade do acoplamento spin-órbita é maior que interação entre o buraco 2p e os elétrons 3d. Este é o motivo pelo qual não há transferência de peso espectral. Para o Vanádio, porém, as interações coulombianas entre a camada 2p e 3d são dominantes, por isso os estados presentes na borda de menor energia são transferidos para a de maior energia (L_3 para L_2).

Para ficar claro que não trata-se de um caso específico observe a figura 7.7. Nela apresentamos todos os metais de transição leves e pesados calculados (os parâmetros utilizados para estes cálculos encontram-se no apêndice deste trabalho). É visível que há transferência de peso espectral em todos os MT leves apresentados e ausência deste efeito nos pesados.

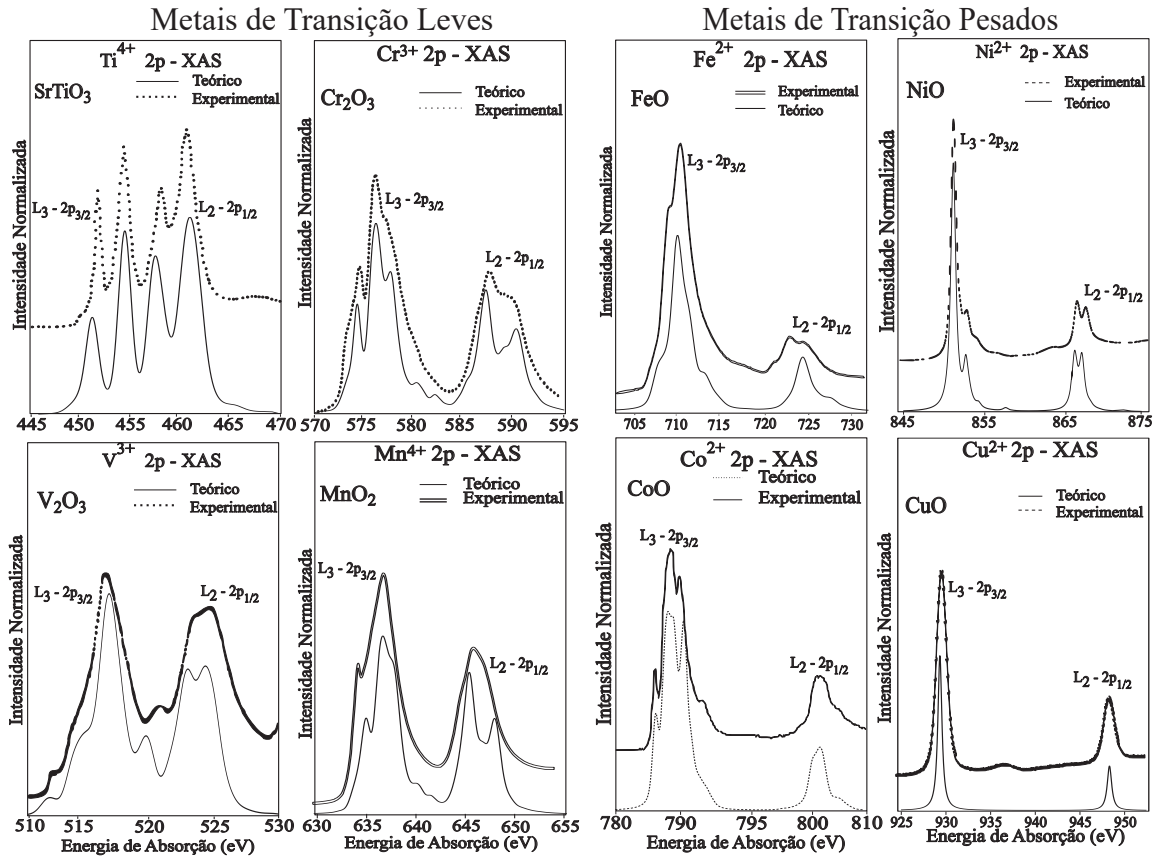


Figura 7.7: Comparação entre o espectros de absorção dos MT leves e pesados calculados.

A tabela 7.6 apresenta as intensidades do acoplamento spin-órbita, e a interação coulombiana entre o buraco 2p e os elétrons 3d de todos os metais apresentados na figura 7.7. Os Valores apresentados comprovam os argumentos discutidos em parágrafos anteriores.

METAIS DE TRANSIÇÃO LEVES		
	F_{2p3d}^2 (eV)	l.s (kgJ^2s^2)
Ti^{4+}	6,30	3,77
V^{3+}	6,00	4,65
Cr^{3+}	6,65	5,66
Mn^{4+}	7,65	6,84
METAIS DE TRANSIÇÃO PESADOS		
	F_{2p3d}^2 (eV)	l.s (kgJ^2s^2)
Fe^{2+}	6,79	8,20
Co^{2+}	7,26	9,74
Ni^{2+}	7,72	11,50
Cu^{2+}	8,178	13,49

Tabela 7.6

7.4 Conclusões Parciais

Portanto, a energia das bordas de absorção (L_3 e L_2) e a intensidade do desdobramento spin-órbita aumentam a medida que cresce o número atômico. Nos metais de transição leves, a intensidade do parâmetro F_{2p3d}^2 é sempre maior do que $\vec{L} \cdot \vec{S}$, enquanto que nos metais pesados a situação é oposta, e, como apresentado na figura 7.6, estes termos são os responsáveis para que haja ou não a transferência de peso espectral da borda $L_3 - 2p_{3/2}$ para $L_2 - 2p_{1/2}$.

Capítulo 8

Estudo do Ferro em função de suas valências

Neste capítulo analisaremos o espectro de um mesmo elemento, porém, com valências diferentes. Esta análise será feita utilizando o Ferro em seus estados de oxidação 2+, 3+ e 4+ a partir do espectro de absorção de raio-x.

Iniciaremos apresentando a comparação entre os resultados teóricos e experimentais, na sequência discutiremos o porque de cada espectro apresentar um resultado diferente, e por último, uma discussão a respeito da covalência do Ferro a medida que aumenta seu estado de oxidação.

8.1 XAS 2p Fe^{2+}

Na figura 8.1 apresentamos a comparação entre o resultado teórico e experimental. O espectro para o Fe^{2+} no composto FeO foi obtida por Vinogradov et al. (2002) [35].

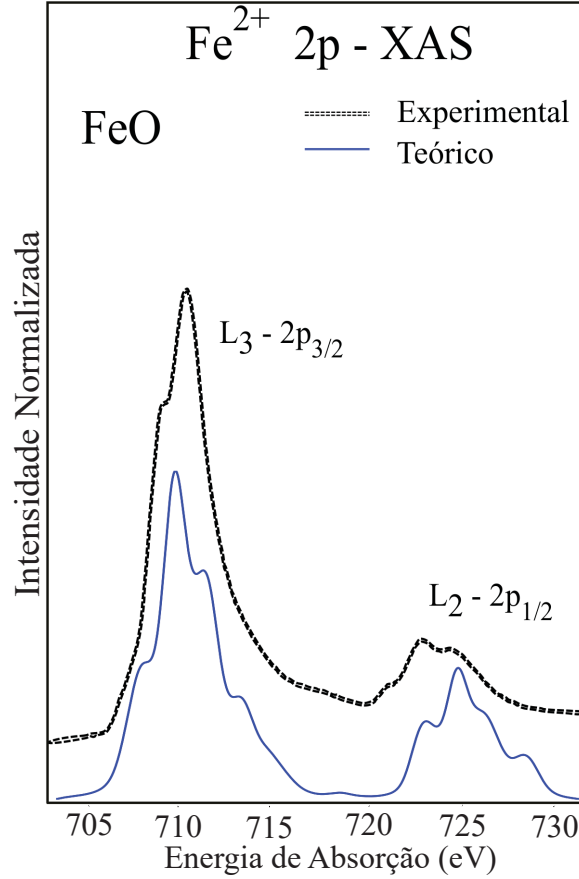


Figura 8.1: Comparação entre cálculo teórico (curva sólida) e resultado experimental (curva tracejada). [35]. .

Nosso cálculo apresenta boa conformidade com o espectro experimental. As bordas L_3 e L_2 e os picos nelas presentes são bem reproduzido. Os valores referente aos parâmetros utilizados são apresentados na tabela 8.1. O parâmetro $10Dq$ foi retirado do trabalho de Groot (1994) [9], enquanto que Δ , U_{3d3d} e V_{e_g} foram obtidos de Saitoh T. (1995) [29].

	F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	$\vec{L} \cdot \vec{S}$	$10Dq$ (eV)	Δ (eV)	U_{3d3d} (eV)	V_{e_g} (eV)
Fe^{2+}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.5	6.0	7.0	0.58

Tabela 8.1: Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.

8.2 XAS 2p Fe^{3+}

O próximo espectro a ser apresentado pertence ao Fe^{3+} . A curva experimental foi obtida por Abbate M. et al. (1992) [20] e a comparação com o cálculo teórico é apresentado na figura 8.2.

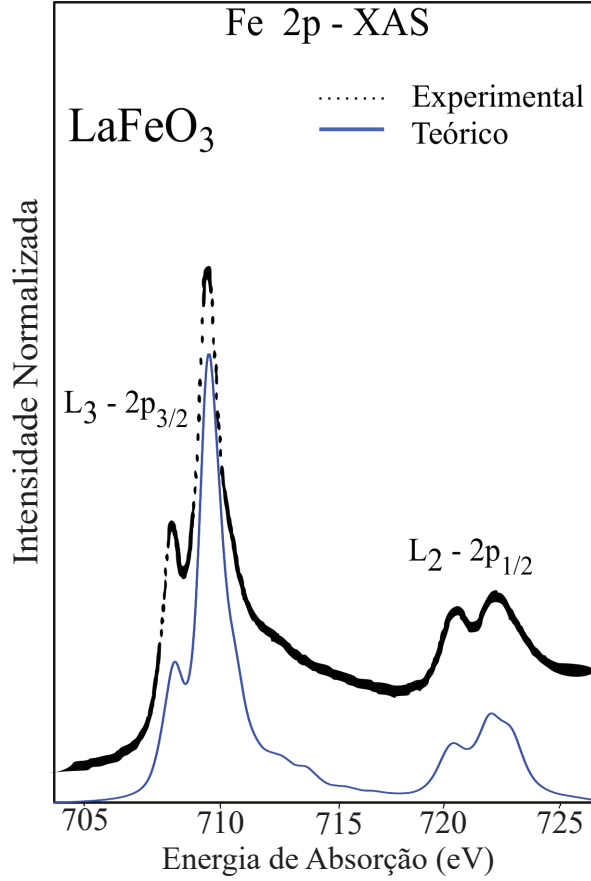


Figura 8.2: Comparação entre o resultado teórico e experimental (curva sólida e pontilhada respectivamente).

Mais um vez o resultado teórico encaixa-se muito bem ao espectro experimental. As bordas L_3 e L_2 e os picos nelas presentes são muito bem reproduzidos. O resultado foi alcançado considerando além do campo cristalino, acoplamento spin-órbita e as interações coulombianas $3d - 3d$ e $2p - 3d$ a transferência de elétrons entre o Fe e o octaedros de oxigênios que o circunda.

Os valores referente aos parâmetros utilizados são apresentados na tabela 8.2. O parâmetro $10Dq$ foi retirado do trabalho de Groot (1994) [9], enquanto que Δ , U_{3d3d} e V_{eg} foram obtidos de Saitoh T. (1995) [29].

	F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	$\vec{L} \cdot \vec{S}$	$10Dq$ (eV)	Δ (eV)	U_{3d3d} (eV)	V_{eg} (eV)
Fe^{3+}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	0.0	7.5	2.4

Tabela 8.2: Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o espectro de Fe^{3+} . Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.

8.3 XAS 2p Fe^{4+}

Por fim apresentamos o resultado para o espectro de absorção para o Fe^{4+} no composto $SrFeO_3$. A curva experimental foi retirada do trabalho de Abbate M. (2002) [20] e a comparação com o cálculo teórico é apresentado na figura 8.3.

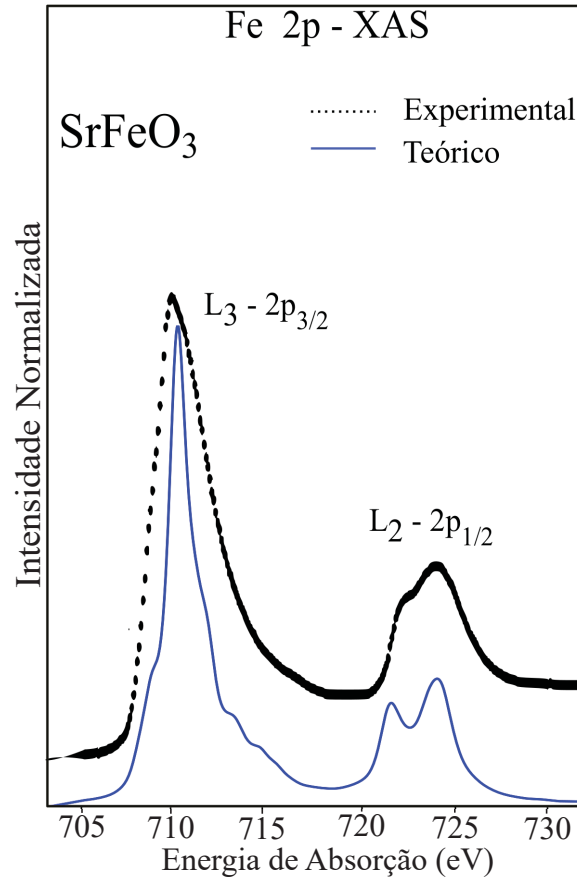


Figura 8.3: Comparação entre resultado teórico e experimental. O espectro foi obtido da referência [20].

Há uma boa concordância entre ambas as curvas apresentadas, o intervalo de energia em que estão contidas as bordas L_2 e L_3 presentes no espectro experimental são bem reproduzidas nos cálculos teóricos. Para alcançar este resultado fez-se necessário considerar a hibridização entre o metal e os oxigênios.

Os parâmetros utilizados são apresentados na tabela 8.3 e foram retirados de Saitoh T. (1995) [29].

	F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	$\vec{L} \cdot \vec{S}$	$10Dq(\text{eV})$	$\Delta(\text{eV})$	$U_{3d3d}(\text{eV})$	$V_{e_g}(\text{eV})$
Fe^{4+}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	0.0	7.5	2.2

Tabela 8.3: Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.

8.4 Comparação entre os espectros de Fe 2+, 3+ e 4+

Na figura 8.4 apresentamos as curvas calculadas para o Ferro 2+, 3+ e 4+. Como pode ser observado, embora as três medidas correspondam ao mesmo elemento cada espectro apresenta uma resposta diferente ao processo espectroscópico.

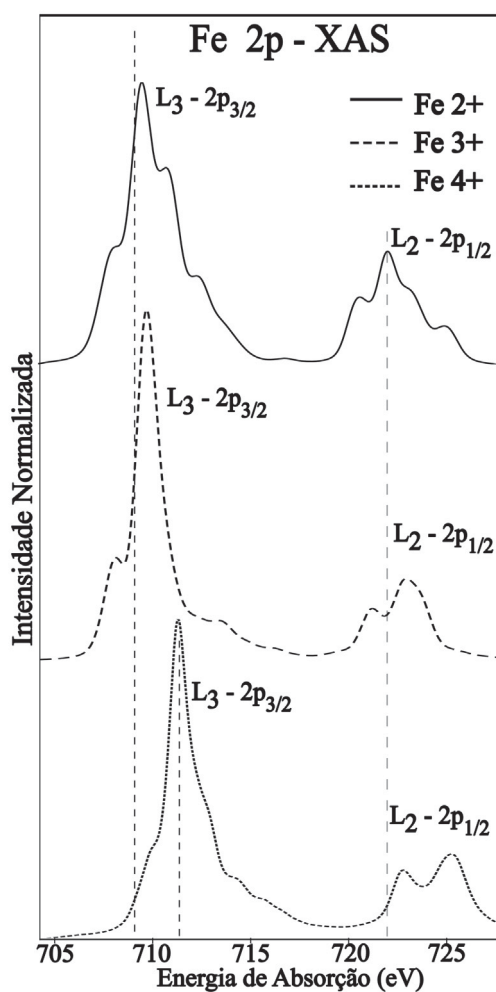


Figura 8.4: Comparação entre os espectros de Fe^{2+} , Fe^{3+} e Fe^{4+} .

A distância entre as bordas L_2 e L_3 são aproximadamente iguais para todos os estados de oxidação do Fe. Afinal, sendo o elemento em questão um metal de transição pesado, o efeito do acoplamento spin-órbita em 2p domina o espectro como discutido no capítulo anterior. Porém, note que os espectros do Ferro estão localizados em posições distintas em relação ao eixo de energia. Isto deve-se ao fato de que cada composto possui um entorno molecular diferente (principalmente no que diz respeito às interações eletrostáticas) o que reflete em respostas distintas ao processo espectroscópico, a este efeito dá-se o nome de deslocamento químico, ou em inglês, *chemical shift*.

O sucesso obtido entre os resultados teóricos e experimentais ocorreram devido a utilização correta dos efeitos do campo cristalino, acoplamento spin-órbita $2p$ e as interações coulombianas $3d - 3d$ e $2p - 3d$ (comuns a todos os espectros calculados neste trabalho), porém, para o Ferro fez-se essencial considerar a hibridização entre o metal e os oxigênios. Para considerar a transferência de carga basta expandir o estado fundamental além da configuração iônica, ou seja, ao invés de escrevermos somente $|\Psi_{GS}\rangle = \alpha |3d^n\rangle$, escreve-se $|\Psi_{GS}\rangle = \alpha |3d^n\rangle + \beta |3d^{n+1}L\rangle + \gamma |3d^{n+2}L^2\rangle$. O peso de cada contribuição ($3d^n$, $3d^{n+1}L$ e $3d^{n+2}L^2$) calculado a partir do valor médio do operador número para o estado fundamental ($(\langle\Psi_{GS}|n_{3d}|\Psi_{GS}\rangle)^2$) é apresentado na tabela 8.4.

	$3d^n$	$3d^{n+1}L$	$3d^{n+2}L^2$
Fe^{2+}	86%	12%	2%
Fe^{3+}	65%	23%	12%
Fe^{4+}	26%	52%	22%

Tabela 8.4

Observe que a medida que cresce a oxidação do Fe, mais covalente este torna-se. Para o Fe^{2+} e Fe^{3+} por exemplo, a contribuição do estado $3d^{n+1}L$ são respectivamente 12% e 23%, enquanto que no Fe^{4+} esta contribuição é dominante com um percentual de 52%.

Na figura 8.5 apresentamos a diferença entre considerar ou não a hibridização entre o metal e o octaedro de oxigênios que o circunda. O quadro a esquerda corresponde ao resultado teórico que corresponde ao experimental (já exposto na figura 8.3), enquanto que no quadro a direita não acrescentamos à simulação o processo de transferência de carga entre os oxigênios e o metal.

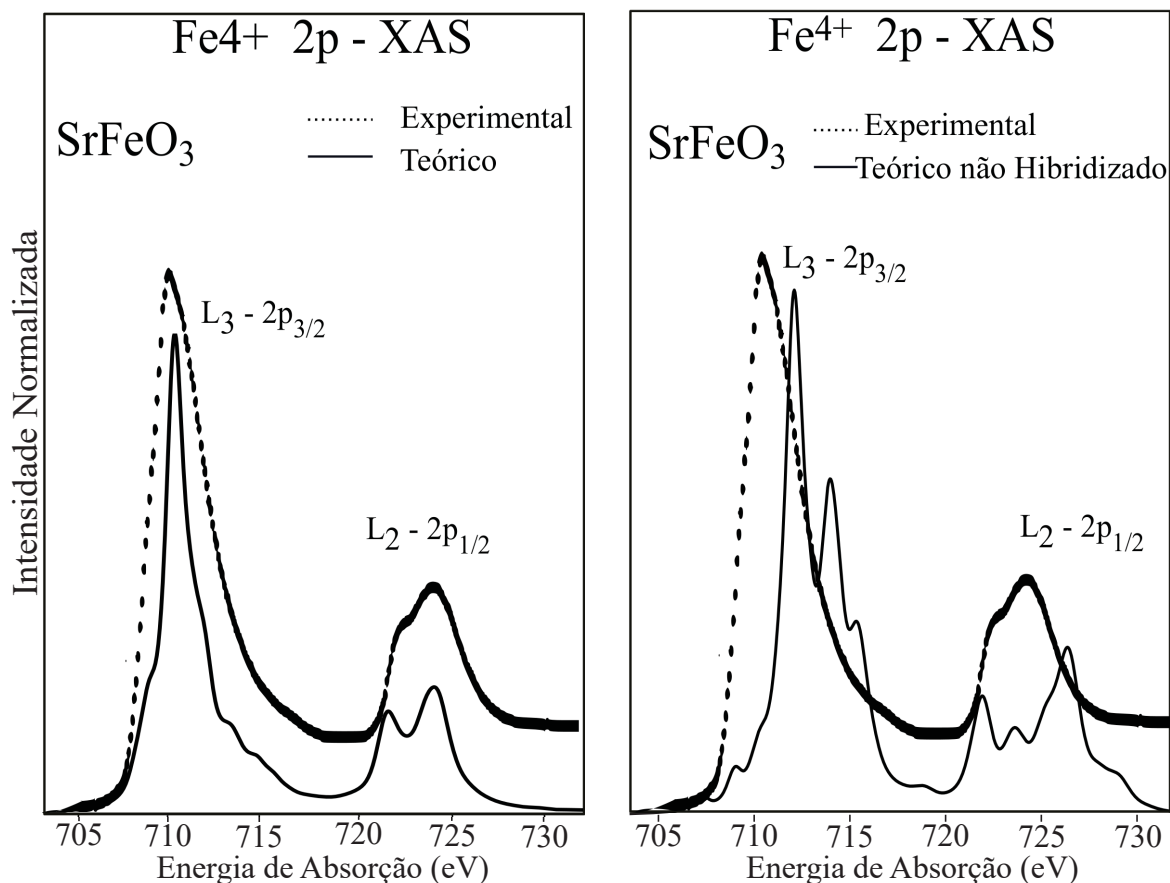


Figura 8.5: A curva sólida apresenta a hibridização entre o metal e os ligantes enquanto a pontilhada não. A sobreposição destas mostra o impacto desta consideração sobre o espectro.

Ao desconsiderarmos os efeitos da hibridização o resultado teórico apresenta total desacordo com o espectro experimental (quadro direito figura 8.5).

8.5 Conclusões parciais

Embora os três espectros apresentados pertençam ao Fe, cada um fornece uma resposta diferente ao processo espectroscópico. Como discutido anteriormente, isto acontece pois cada medida apresentada fora feita em compostos diferentes, por isso cada uma apresenta reação distinta diante do XAS. A este efeito dar-se o nome de descolamento químico. Além disso, outra importante consideração demonstrada diz respeito a importância dos efeitos de transferência de carga. Este mostraram-se essenciais, pois para o Fe, quanto maior a oxidação, mais covalente este torna-se.

Capítulo 9

Análise do espectro de absorção $2p \longrightarrow 3d$ para VO_2 metálico e isolante

Neste capítulo discutiremos as mudanças na estrutura eletrônica na fase metálica e isolante do composto VO_2 . Este apresenta uma transição de fase metal-isolante à temperatura crítica de 340K [24] [25]. Abaixo desta temperatura a simetria octaédrica sofre grandes distorções devido a formação de pares de Vanádio-Vanádio (efeito também chamado de dimerização) [21]. Estas alterações podem ser observadas através do espectro de XAS. Porém, antes da discussão central será apresentado a concordância entre os resultados experimentais e teóricos.

9.1 XAS - $2p$ VO_2 : Fase metálica

A Figura 9.1 apresenta a comparação entre o resultado teórico e experimental obtido por M. Abbate et.al (1993) [1] para o caso metálico. As bordas de absorção L_3 e L_2 são bem reproduzidas no cálculo teórico, fornecendo uma boa concordância entre ambas as curvas.

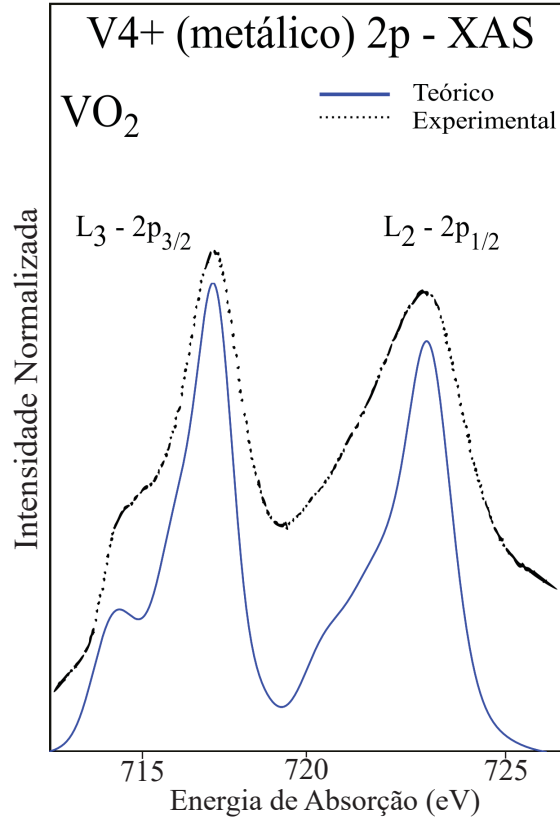


Figura 9.1: Comparação entre resultado experimental (curva pontilhada) e teórico (curva sólida) do espectro de XAS 2p do V^{4+} no caso metálico. Curva experimental obtida por M. Abbate et. al (1993) [1].

Os parâmetros utilizados para os cálculos realizados encontram-se na tabela 9.1. O valor referente ao parâmetro $10Dq$ foi obtido do trabalho de Mossaneck e Abbate (2006) [25].

	F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	$\vec{L} \cdot \vec{S}_{2p}$	$10Dq$ (eV)
VO_2 (METÁLICO)	0.4	0.4	0.8	0.65	1.0	1.0	1.9

Tabela 9.1: Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.

9.2 XAS - 2p VO_2 : Isolante

Abbate et al. (1991) realizaram a medida de XAS $2p \rightarrow 3d$ de VO_2 também na fase isolante confirmando as alterações na estrutura do composto [21]. A figura 9.2 apresenta a comparação entre nosso cálculo teórico e resultado experimental. É possível identificar facilmente no resultado teórico as bordas de absorção L_3 e L_2 e os picos nestas presentes.

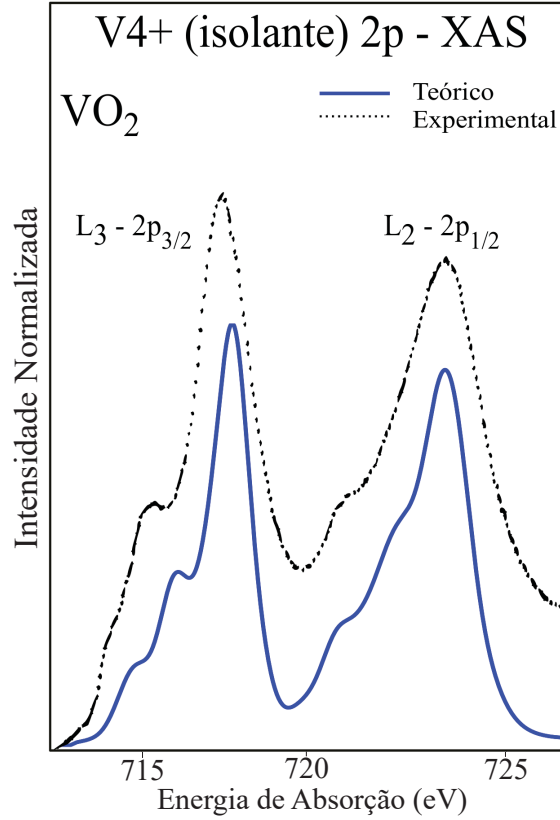


Figura 9.2: Comparação entre resultado experimental (curva pontilhada) e teórico (curva sólida) do espectro de XAS 2p do V^{4+} no caso isolante. Curva experimental obtida por M. Abbate et. al (1993) [1]

Os parâmetros utilizados para os cálculos realizados nesta seção encontram-se na Tabela 9.2. Os valores referente aos dados $10Dq$, Ds , Dt , Δ , $U_{3d,3d}$, $V_{a_{1g}}$, $V_{b_{1g}}$, $V_{b_{2g}}$ e V_{e_g} foram retirados dos trabalho de Mossanek e Abbate (2006) [25].

VO_2 (ISOLANTE)							
F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	$\vec{L} \cdot \vec{S}_{2p}$		
0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1.0		
Δ (eV)	U_{3d3d} (eV)	$V_{a_{1g}}$ (eV); $V_{b_{1g}}$ (eV)	$V_{b_{2g}}$ (eV) ; V_{e_g} (eV)	$10Dq$ (eV)	Ds (eV)	Dt (eV)	
2.0	4.0	3.2	-1.7	0.21	-0.1	0.15	

Tabela 9.2: Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.

9.3 Comparação entre os espectros de VO_2 na fase metálica e isolante

As mudanças na simetria do composto são explicadas utilizando a teoria dos orbitais moleculares [21] [25]. Na figura 9.5 apresentamos um esquema adaptado de Mossanek

(2004) [25] para explicar o composto VO_2 na fase metálica.

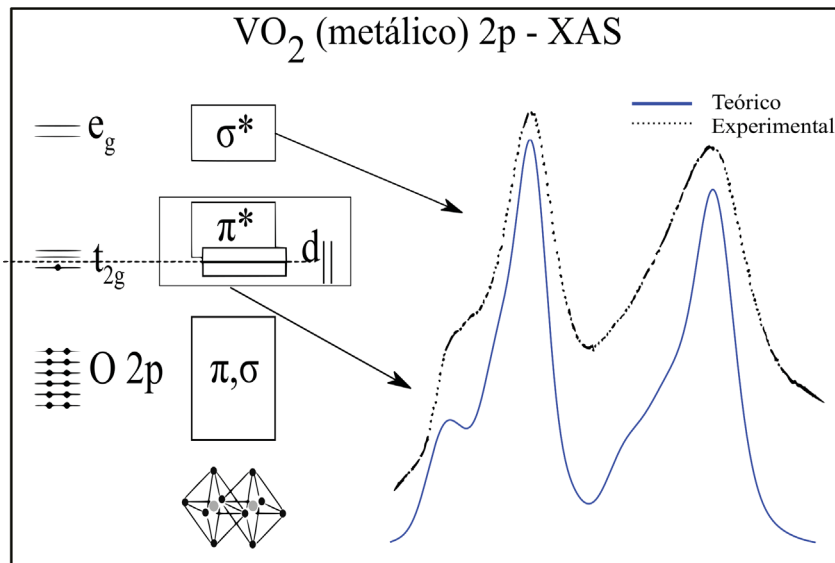


Figura 9.3: Explicação espectro VO_2 caso metálico.

Os orbitais presentes em t_{2g} serão descritos agora pelas bandas $d_{||}$ (lê-se d paralelo) e π^* , enquanto que os orbitais da banda e_g representados por σ^* . O Vanádio neste composto encontra-se no estado de oxidação V^{4+} , logo há apenas um orbital em t_{2g} que encontra-se semi-preenchido, este forma a banda $d_{||}$, os demais orbitais (vazios) formam π^* , que no caso metálico encontram-se sobrepostos como indica a figura 9.3. As flechas apontam onde estas bandas estão presentes no espectro.

A figura 9.4 apresenta o mesmo esquema utilizado anteriormente, porém, para o VO_2 na fase isolante. Nesta fase o átomo de Vanádio tende a aproximar-se dos metais vizinhos, formando pares de Vanádio-Vanádio, o que resulta em uma maior repulsão coulombiana, que por sua vez faz com que a banda $d_{||}$ desdobre-se em $d_{||}$ ocupada e $d_{||}^*$ desocupada como indicado na figura 9.4. As flechas novamente indicam as bandas mencionadas no espectro.

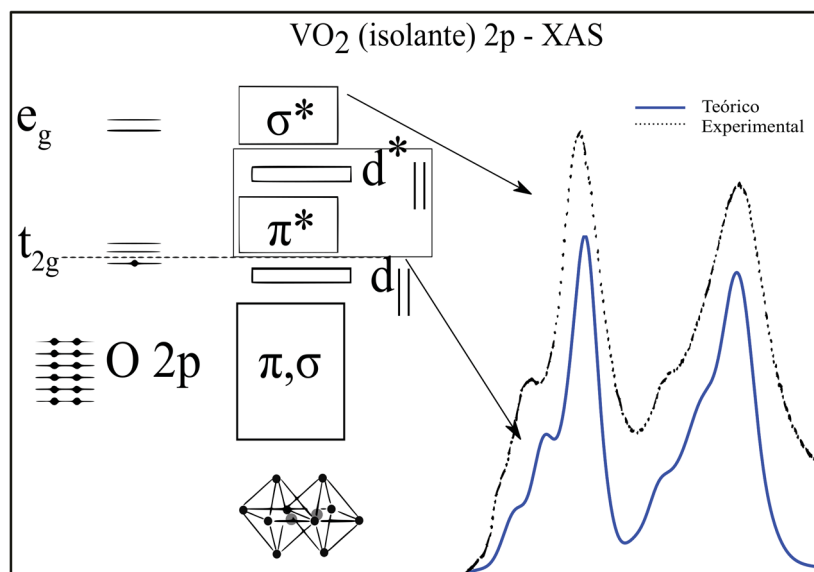


Figura 9.4: Explicação espectro VO_2 caso isolante.

Na figura 9.5 sobrepomos as curvas dos espectros de VO_2 na fase metálica e isolante. A principal diferença entre os espectros é destacada na região ampliada na figura.

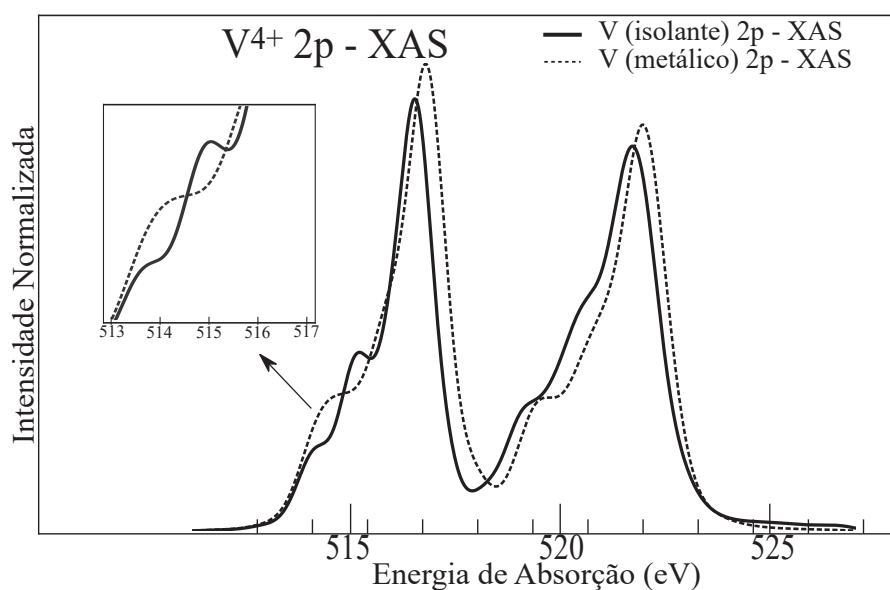


Figura 9.5: Sobreposição das curvas teóricas no caso metálico (curva vermelha) e isolante (curva azul). A região ampliada destaca os efeitos na mudança da simetria.

É possível verificar facilmente a distorção que ocorre no espectro da fase isolante, fruto esta das alterações que o octaedro sofre quando o material é exposto abaixo da temperatura crítica para a transição metal-isolante [21] [25].

9.4 Conclusões parciais

Os resultados apresentados neste capítulo demonstram que o método XAS também é útil para explorar as mudanças na estrutura de compostos que apresentam transição de fase metal-isolante. No caso do composto em questão, as modificações que o sistema sofre ocorre pois, na fase isolante, os átomos de Vanádio tendem a aproximar-se formando pares Vanádio-Vanádio, como consequência a banda $d_{||}$ desdobra-se em $d_{||}$ ocupada e $d_{||}^*$ desocupada. Estas alterações podem ser melhores observadas através da figura 9.5, onde as curvas de ambas as fases são sobrepostas e as principais alterações do espectros são destacadas.

Capítulo 10

Conclusão

Neste trabalho foram calculados os espectros de absorção de raio-x $2p \rightarrow 3d$ de todos os elementos da primeira linha do grupo de metais de transição (exceto para o Escândio (Sc)). Em todos os resultados apresentados nesta dissertação verificou-se a importância do desdobramento cristalino, do acoplamento spin-órbita na camada 2p, e, principalmente, dos efeitos de multipletos causados pelas interações coulombianas $3d - 3d$ e $2p - 3d$. Além disso, todos os espectros apresentam boa concordância com resultados experimentais demonstrando o quão robusto é o modelo de cluster para reproduzir os resultados de espectro de absorção de raio-x.

Nos primeiros resultados apresentados (capítulo 9) investigamos as diferenças entre os MT leves e pesados a partir dos seus espectros e parâmetros. Constatou-se que a energia de absorção e a distância entre as bordas $L_3 - 2p_{3/2}$ e $L_2 - 2p_{1/2}$ aumentam a medida que cresce o número atômico. Além disso, apuramos os responsáveis pela presença de transferência de peso espectral nos MT leves e ausência nos MT pesados, e concluímos que nos MT leves a atração coulombiana entre o buraco 2p e os elétrons 3d dominam os espectros, e, esta maior interação faz com os estados migrem da borda L_3 (menor energia) para a borda L_2 (maior energia), nos MT pesados entretanto, a intensidade do acoplamento spin-órbita na camada 2p é forte o suficiente para evitar a transferência de peso espectral. Estes fatos podem ser facilmente constatados observando a tabela 7.6, pois, para todos os MT leves o parâmetro F_{2p3d}^2 (interação coulombiana) é sempre maior que $\vec{L} \cdot \vec{S}$ (acoplamento spin-órbita), enquanto que nos MT pesados a situação é oposta.

Os próximos resultados apresentados tiveram como objetivo averiguar as diferenças nos espectros de um mesmo elemento (Fe), porém, com diferentes estados de oxidação. Constatamos a presença do deslocamento químico nos espectros, isto acontece pois, cada composto apresenta um entorno eletrostático diferente o explica os comportamentos desiguais diante do XAS. Verificou-se também que o Fe torna-se cada vez mais covalente a medida que diminui o número de elétrons em sua camada de valência. É possível verificar este fato através das porcentagem das configurações $3d^n$, $3d^{n+1}L$ e $3d^{n+2}L^2$ apresentadas na tabela 8.4. Para o Fe^{2+} e Fe^{3+} por exemplo, a contribuição do estado $3d^{n+1}L$ são

respectivamente 12% e 23%, enquanto que no Fe^{4+} esta contribuição é dominante com um percentual de 52%. Por este motivo considerar a transferência de carga entre o metal o octaedro de oxigênios mostrou-se essencial.

Por fim, exploramos as mudanças na simetria na fase metálica e isolante do composto VO_2 a partir dos resultados experimentais e cálculos computacionais. Para a fase metálica, os orbitais t_{2g} são descritos pelas bandas $d_{||}$ e π^* que encontram-se sobrepostas como indica a figura 9.3, porém, quando este composto é submetido a temperatura crítica de transição fase metal-isolante, os átomos de Vanádio presentes na amostra tendem a aproximar-se formando pares de Vanádio-Vanádio, como resposta a este comportamento o octaedro que circunda o metal é distorcido, resultando em um desdobramento da banda $d_{||}$ em $d_{||}^*$ desocupada e $d_{||}$ ocupada como apresentado na figura 9.4. Estas alterações podem ser melhor comparadas através da figura 9.5, onde as curvas de ambas as fases são sobrepostas e as modificações que a estrutura sofre destacadas.

Referências Bibliográficas

- [1] Czyżyk MT. De Groot F. M. F. Fuggle J. C. Ma Y. J. Chen C. T. Sette F. Fujimori A. Ueda Y. Abbate M., Pen H. Soft x-ray absorption spectroscopy of vanadium oxides. *Journal of electron spectroscopy e related phenomena*, 62(1-2):185–195, 1993.
- [2] Finn Edward J Alonso Marcelo. Fundamental university physics. vol. 3: Quantum and statistical physics. *Reading, Ma.: Addison-Wesley, 1968*, 1968.
- [3] Peter Atkins and Tina Overton. *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA, 2010.
- [4] Müller K. Alex Bednorz J. George. Possible high t_c superconductivity in the ba- la- cu- o system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2):189–193, 1986.
- [5] AE Bocquet. Ae bocquet, t. mizokawa, k. morikawa, a. fujimori, sr barman, k. maiti, dd sarma, y. tokura, e m. onoda, phys. rev. b 53, 1161 (1996). *Phys. Rev. B*, 53:1161, 1996.
- [6] Saitoz T Namatame H Fujimori A Bocquet AE, Mizokawa T. Electronic structure of 3d-transition-metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra. *Physical Review B*, 46(7):3771, 1992.
- [7] George Roger BURNS. *textbfMineralogical applications of crystal field theory*, volume 5. Cambridge University Press.
- [8] RR Crichton. Chapter 13. iron: Essential for almost all life. *Biological Inorganic Chemistry*, pages 211–240, 2008.
- [9] FMF De Groot. X-ray absorption e dichroism of transition metals e their compounds. *Journal of Electron Spectroscopy e Related Phenomena*, 67(4):529–622, 1994.
- [10] Morin F.J. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Physical review letters*, 3(1):34, 1959.
- [11] Maurits W Haverkort. Spin e orbital degrees of freedom in transition metal oxides e oxide thin films studied by soft x-ray absorption spectroscopy. *arXiv preprint cond-mat/0505214*, 2005.

- [12] Zwierzycki M. Haverkort MW. Multiplet ligo-field theory using wannier orbitals. *Physical Review B*, 85(16):165113, 2012.
- [13] M.P Pileni J.F Hocheplid, Ph. Sainctavit. X-ray absorption spectra e x-ray magnetic circular dichroism studies at fe e co l2, 3 edges of mixed cobalt-zinc ferrite nanoparticles: cationic repartition, magnetic structure e hysteresis cycles. *Journal of magnetism e magnetic materials*, 231(2-3):315–322, 2001.
- [14] Van Santen JH Jonker GH. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *physical*, 16(3):337–349, 1950.
- [15] Akio Kotani Kozo Okada, Takayuki Uozumi. Charge-transfer satellites in ti 2p xas e xps of ti compounds. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(S2):113, 1993.
- [16] Mattheiss LF. Be structure e fermi surface of re o 3. *Physical Review*, 181(3):987, 1969.
- [17] Mattheiss LF. Energy bes for kni f 3, srti o 3, kmo o 3, e kta o 3. *Physical Review B*, 6(12):4718, 1972.
- [18] J. E. LIN, H. Q.; GUBERNATIS. Exact diagonalization methods for quantum systems. *Computers in Physics*, Vol. 7, NO.4, JUL/AUG 1993.
- [19] William H. LOUISELL. *Quantum Statistical Properties of Radiation*. New York: Wiley, 1924.
- [20] J. C. Fuggle A. Fujimori O. Strebel F. Lopez M. Domke G. Kaindl G. A. Sawatzky M. Takano Y. Takeda H. Eisaki S. Uchida M. Abbate, F. M. F. de Groot. Controlled-valence properties of la 1- x sr x feo 3 e la 1- x sr x mno 3 studied by soft-x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, 46(8):4511, 1992.
- [21] J. C. Fuggle Y. J. Ma C. T. Chen F. Sette A. Fujimori Y. Ueda K. Kosuge M. Abbate, F. M. F. de Groot. Soft-x-ray-absorption studies of the electronic-structure changes through the vo 2 phase transition. *Physical Review B*, 43(9):7263, 1991.
- [22] Henrique Perin Martins. Estrutura eletrônica da perovskita dupla sr2femoo6. 2014.
- [23] Fujimori A Mizokawa T. Configuration-interaction description of transition-metal impurities in ii-vi semiconductors. *Physical Review B*, 48(19):14150, 1993.
- [24] FJ Morin. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel temperature. *Physical review letters*, 3(1):34, 1959.
- [25] Abbate M Mossaneck RJO. Cluster model calculations with nonlocal screening channels of metallic e insulating v o 2. *Physical Review B*, 74(12):125112, 2006.

- [26] Abbate M Mossaneck RJO. Importance of the $v\ 3\ d\text{-}o\ 2\ p$ hybridization in the mott-hubbard material $v\ 2\ o\ 3$. *Physical Review B*, 75(11):115110, 2007.
- [27] Petrie Simon Pace Ron J, Stranger Rob. Why nature chose mn for the water oxidase in photosystem ii. *Dalton Transactions*, 41(24):7179–7189, 2012.
- [28] Mizokawa T Fujimori A Saitoh T, Bocquet AE. Systematic variation of the electronic structure of 3d transition-metal compounds. *Physical Review B*, 52(11):7934, 1995.
- [29] Mizokawa T Fujimori A. Saitoh T, Bocquet AE. Systematic variation of the electronic structure of 3d transition-metal compounds. *Physical Review B*, 52(11):7934, 1995.
- [30] Jun John Jim Sakurai Napolitano. *Modern quantum mechanics*.
- [31] George F Slater, John C e Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6):1498, 1954.
- [32] John Clarke SLATER. *Quantum theory of atomic structure*, volume 2. McGraw-Hill Interamericana.
- [33] Yamamoto Y. Sakurai H. Tsujii N. Sawada M. Daimon H. Shimada K. Mizuki J. Taguchi M., Yamaoka H. Unusual coexistence of negative e positive charge transfer in mixed-valence $na\ x\ ca\ 1\text{-}\ x\ cr\ 2\ o\ 4$. *Physical Review B*, 96(24):245113, 2017.
- [34] Eskes H. Kuiper P. Sawatzky GA De Groot FMF Turner TS Van Elp J., Wiele JL. Electronic structure of coo , li -doped coo , e $licoo\ 2$. *Physical Review B*, 44(12):6090, 1991.
- [35] Krasnikov Sergeij A Chassé Thomas Szargan Rüdiger Knop-Gericke Axel Schlögl Robert Bressler Patrik Vinogradov Alexeer S, Preobrajenski Alexej B. X-ray absorption evidence for the back-donation in iron cyanide complexes. *Surface Review e Letters*, 9(01):359–364, 2002.
- [36] Cremades A. Ramírez-Castellanos J. Magnano E. Nappini S. Karazhanov SZ Vásquez GC., Maestre D. Understeing the effects of cr doping in rutile $tio\ 2$ by dft calculations e x-ray spectroscopy. *Scientific reports*, 8(1):8740, 2018.
- [37] Vittal K Yano, Junko e Yachera. X-ray absorption spectroscopy. *Photosynthesis research*, 102(2-3):241, 2009.
- [38] Yachera Vittal K Yano, Junko. X-ray absorption spectroscopy. *Photosynthesis research*, 102(2-3):241, 2009.
- [39] Fink J Speier W Fuggle JC Zaanen J, Sawatzky GA. $L\ 2, 3$ absorption spectra of the lighter 3d transition metals. *Physical Review B*, 32(8):4905, 1985.

Apêndice A

Modelo cluster: sistema p-d

O modelo de cluster consiste em um método extremamente robusto para descrever propriedades do estado fundamental e o espectro de transição para os compostos de metais de transição. [5] [6]. De certa forma isto é uma surpresa, pois o modelo não é *ab-initio* e a simetria translacional dos sólidos não é levada em conta [11].

Nesta seção será explorado um toy-model (modelo p-d) com objetivo de entender como funciona o modelo de cluster. O modelo inclui a energia dos elétrons localizados no sítio p e d , a repulsão coulombiana dos $d - elétrons$, assim como a hibridização entre os sítios.

A.1 Método de Diagonalização Exata

O método da diagonalização exata, é muito útil para o estudo das propriedades físicas de sistemas quânticos de muitos corpos em uma rede finita. A ideia central é determinar os autovalores e autovetores para então obtermos informações como: estados fundamentais, valores esperados e efeitos de correlações eletrônicas [18].

A base ortonormal para o modelo é descrito pelos estados de ocupações possíveis onde o princípio de exclusão de Pauli é obedecido, desta forma, cada sítio pode ser ocupado de quatro maneiras: desocupado, individualmente ocupado com spin up ou down e duplamente ocupado. Isso significa que para um sistema com 16 sítios, por exemplo, o número de estados da base é $4^{16} = 4.294.967.296$, logo a matriz Hamiltoniana possuirá $(4.294.967.296)^2$ elementos. Desta forma, afim de ilustrar o funcionamento do método consideraremos apenas 2 sítios ($p - d$) [18].

A tabela 1 ilustra o processo de construção dos estados usando as combinações permitidas (segunda coluna) e os operadores criação e aniquilação (terceira coluna).

Number of Particles	$ p, d\rangle$	Operators	S_z (Total)
0	$ 1\rangle = 0, 0\rangle$	-	0
1	$ 2\rangle = 0, \uparrow\rangle$	$d_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	1/2
1	$ 3\rangle = \uparrow, 0\rangle$	$p_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	1/2
1	$ 4\rangle = 0, \downarrow\rangle$	$d_{\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	-1/2
1	$ 5\rangle = \downarrow, 0\rangle$	$p_{\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	-1/2
2	$ 6\rangle = \uparrow, \uparrow\rangle$	$p_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	1
2	$ 7\rangle = 0, \downarrow\uparrow\rangle$	$d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	0
2	$ 8\rangle = \downarrow, \uparrow\rangle$	$p_{\downarrow}^{\dagger} d_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	0
2	$ 9\rangle = \uparrow, \downarrow\rangle$	$d_{\downarrow}^{\dagger} p_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	0
2	$ 10\rangle = \downarrow\uparrow, 0\rangle$	$p_{\downarrow}^{\dagger} p_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	0
2	$ 11\rangle = \downarrow, \downarrow\rangle$	$p_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow}^{\dagger} 0\rangle$	-1
3	$ 12\rangle = \downarrow, \downarrow\uparrow\rangle$	$p_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow}^{\dagger} d_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	-1/2
3	$ 13\rangle = \downarrow\uparrow, \uparrow\rangle$	$p_{\downarrow}^{\dagger} p_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	1/2
3	$ 14\rangle = \uparrow, \downarrow\uparrow\rangle$	$d_{\downarrow}^{\dagger} p_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	1/2
3	$ 15\rangle = \downarrow\uparrow, \downarrow\rangle$	$p_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow}^{\dagger} p_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	-1/2
4	$ 16\rangle = \downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\rangle$	$p_{\downarrow}^{\dagger} d_{\downarrow}^{\dagger} p_{\uparrow}^{\dagger} d_{\uparrow}^{\dagger} 0\rangle$	0

Tabela A.1: States of system

O próximo passo é construir as matrizes dos operadores $p_{\downarrow\uparrow}^{\dagger}$, $p_{\downarrow\uparrow}$, $d_{\downarrow\uparrow}^{\dagger}$ e $d_{\downarrow\uparrow}$. Para isto é necessário utilizar as regras de comutação para os férmions (ou o postulado de Jordan e Wigner) [19] [30].

$$\{b, b\} = 0; \quad \{b^{\dagger}, b^{\dagger}\} = 0; \quad \{b, b^{\dagger}\} = 1 \quad (\text{A.1})$$

A equação (2) ilustra o processo de construção para p_{\downarrow} and p_{\downarrow}^{\dagger} , entretanto, a procedimento é o mesmo para os outros operadores.

$$p_{\downarrow} \doteq \begin{bmatrix} \langle 1|p_{\downarrow}|1\rangle & \cdots & \langle 1|p_{\downarrow}|16\rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle 16|p_{\downarrow}|1\rangle & \cdots & \langle 16|p_{\downarrow}|16\rangle \end{bmatrix}, \quad p_{\downarrow}^{\dagger} = p_{\downarrow}^T \quad (\text{A.2})$$

Com os operadores escritos basta construirmos a Hamiltoniano do modelo dada pela equação (3).

$$\text{Hamiltonian} = H_p + H_d + \text{Repul} + \text{Hibrid} \quad (\text{A.3})$$

Onde,

Apêndice B

Parâmetros dos demais metais apresentados no capítulo 1 dos resultados

Encontram-se disponíveis neste apêndice os parâmetros e suas respectivas referências dos espectros do Cr^{3+} , Mn^{4+} , Co^{2+} e Cu^{2+} apresentados primeiro capítulo de resultados.

B.1 Cr^{3+}

Os valores utilizados foram retirados do trabalho de Taguchi (2017) [33].

	F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	$\vec{L} \cdot \vec{S}$	$10Dq(\text{eV})$	$\Delta(\text{eV})$	$U_{3d3d}(\text{eV})$	$V_{e_g}(\text{eV})$
Cr3+	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.2	5.8	5.5	3.4

Tabela B.1: Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.

B.2 Mn^{4+}

A tabela B.2 apresenta os valores utilizados O parâmetro $10Dq$ foi obtido da referência [9].

	F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	$\vec{L} \cdot \vec{S}$	$10Dq(\text{eV})$
Mn4+	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	2.4

Tabela B.2: Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.

B.3 Cu^{2+}

Os parâmetros utilizados são apresentados na tabela B.3.

	F_{3d3d}^2	F_{3d3d}^4	F_{2p3d}^2	G_{2p3d}^1	G_{2p3d}^3	ζ_{2p}	$10Dq$
Cu2+	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0

Tabela B.3: Tabela com os parâmetros que melhores reproduziram o resultado experimental. Os números referente as integrais de Slater representam a porcentagem do valor total utilizado.