"PROPRIEDADES ÓTICAS DOS MONOCRIS-
TAIS DE MoO_3 DOPADOS COM HÍDROGÊ-
NIO".

Hidembergue Ordozgoith da Frota

Dissertação apresentada ao Ins-
tituto de Física e Química de
São Carlos-USP, para obtenção
do título de Mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. Horacio Carlos Panepucci

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
São Carlos - 1981

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____
HIDEMBERGUE ORDOZGOITH DA FROTA

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNI
VERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 24 DE abril DE 1981.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Horácio Carlos Panepucci - Orientador

Dr. Luis Nunes de Oliveira

Dr. Anibal O. Caride

DEDICO

Aos meus queridos pais, LAERTE e OLINDA, que nunca pouparam sacrifícios para que eu pudesse estudar;

À minha querida esposa, SUZINHA, pelo amor e compreensão nestes anos de trabalho;

Aos meus irmãos, JERONIMO, LAERTE, ANTONIO, GERALDO e PAULO, pela amizade sempre confortante.

Ao Prof. Dr. HORACIO CARLOS PANE-
PUCCI, meu agradecimento muito
sincero, pela oportunidade, orien
tação, ensinamentos e confiança
depositada em minha pessoa.

AGRADECIMENTOS

- Aos Profs. Drs. JORGE SILVIO HELMAN e FELICIANO SANCHEZ SINENCIO, do "Centro de Estudos Avançados do Instituto Politécnico Nacional do México" pelas discussões e sugestões apresentadas.
- Aos técnicos VALDECI MASSARO e VALDIR DE CAMARGO MELCHIOR pela forma prestativa com que sempre me atenderam quando solicitados.
- Ao Sr. ALFREDO ALVES pela maneira de tratar dos meus interesses como se fossem os seus próprios interesses.
- Aos professores do Departamento de Física, do Instituto de Física e Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, pelas condições agradáveis e propícias que me ofereceram para trabalhar.
- À Srta. MARTA REGINA BASTOS PEREIRA, pela datilografia do presente trabalho.
- À minha esposa, pela dedicação e apoio na realização desta dissertação.
- À Universidade do Amazonas, Universidade de São Paulo, PICD-CAPES, CNPq e FINEP, pelo auxílio financeiro.

INDICE

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	I
LISTA DE TABELAS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	IV
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
I.1 - Propriedades óticas dos bronzes de tungstênio (M_xWO_3)	2
I.2 - Bronzes de molibdênio (M_xMoO_3)	11
Referências bibliográficas	14
CAPÍTULO II - DIAGRAMA DE ENERGIA PARA O ReO_3 , WO_3 e MoO_3	15
II.1 - Introdução	15
II.2 - Teoria do Campo Ligante	17
II.3 - Teoria do Orbital Molecular	20
II.3.1 - Ligações σ	20
II.3.2 - Ligações π	22
II.4 - Diagrama de energia do ReO_3	22
II.5 - Diagrama de energia do WO_3 e MoO_3	28
Referências bibliográficas	29
CAPÍTULO III - DIAGRAMA DE ENERGIA DOS BRONZES COM ALTA CONCENTRAÇÃO	30
III.1 - Introdução	30
III.2 - Modelo de Goodnough para bronzes com alta concentração	30
Referências bibliográficas	42
CAPÍTULO IV - DIAGRAMA DE ENERGIA DOS BRONZES COM BAIXA CONCENTRAÇÃO	43
IV.1 - Introdução	43
IV.2 - Localização dos átomos de hidrogênio na estrutura dos bronzes de W e Mo	45
IV.3 - Diagrama de bandas de energia do H_xMoO_3 com baixa concentração	46
Referências bibliográficas	50

CAPÍTULO V	- PROPRIEDADES ÓTICAS DOS BRONZES DE MO-	
	LIBDÊNIO H_xMoO_3	51
V.1	- Introdução	51
V.2	- Propriedades óticas do H_xMoO_3 com alta concentração	53
V.3	- Propriedades óticas do H_xMoO_3 a baixa concentração	57
V.4	- Propriedades óticas do MoO_3	58
V.5	- Cálculo teórico e comparação com os re- sultados experimentais.....	60
	a) Amostra com grande quantidade de hi- drogênio	60
	b) Amostra com pequena quantidade de hidrogênio	62
	Referências bibliográficas	68
CONCLUSÃO		69
APÊNDICE A	- REFLEXÃO E TRANSMISSÃO POR UM FILME DE MÚLTIPLAS CAMADAS EM INCIDÊNCIA NORMAL	70
A.1	- Introdução	70
A.2	- Onda plana em um meio transparente	70
A.3	- Método matricial para o cálculo da re- fletância e densidade ótica usando os coeficientes de Fresnel	74
A.4	- Programa para o computador PDP-11 que calcula a densidade ótica e a refleti- vidade em um filme de 3 camadas	84
	Referências bibliográficas	87
APÊNDICE B	- SUBROTINA PARA O COMPUTADOR PDP-11 QUE CALCULA OS VALORES DE "N" E "K" PARA ALTAS E BAIXAS CONCENTRAÇÕES	88

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA I.1	-	a) Célula unitária para o composto ABC ₃ tipo perovskite	3
		b) Zona de Brillouin para a rede de Bravais cúbica simples	3
FIGURA I.2	-	Espectro de absorção dos bronzes de tungstênio de sódio (Na _x WO ₃)	4
FIGURA I.3	-	Refletividade de uma amostra de Na _x WO ₃	7
FIGURA I.4	-	Absorção de duas amostras de bronzes cúbicos de tungstênio de sódio a 4,2 k	8
FIGURA I.5	-	Absorção de K _{0,63} WO ₃ tetragonal a 4,2 k	9
FIGURA I.6	-	Respostas óticas à temperatura ambiente do Na _{0,52} WO ₃	10
FIGURA I.7	-	Estrutura dos bronzes de molibdênio de potássio	12
FIGURA II.1	-	a) função de onda angular para o estado s	16
		b) funções de ondas angulares para os estados p	16
		c) funções de ondas angulares para os estados d	16
FIGURA II.2	-	Arranjo octaédrico dos ligantes	19
FIGURA II.3	-	Distribuição da densidade eletrônica	19
FIGURA II.4	-	Esquema dos níveis de energia para uma coordenação octaédrica	21

FIGURA II.5	-	Combinação dos orbitais σ dos ligantes com os orbitais σ do metal (composto octaédrico).....	21
FIGURA II.6	-	Modelo de orbital molecular para um composto octaédrico de um metal de transição	23
FIGURA II.7	-	Combinação dos orbitais t_{2g} do metal com os orbitais π do ligante ,.....	23
FIGURA II.8	-	O efeito da ligação π em Δ	25
FIGURA II.9	-	Diagrama de energia esquemático para o ReO_3	27
FIGURA III.1	-	Recobrimento dos orbitais t_{2g} indiretamente através dos orbitais p_π do O	33
FIGURA III.2	-	Diagrama de energia esquemático para o A_xBO_3 com estrutura "perovskite" cúbica	33
FIGURA III.3	-	Estrutura cúbica do A_xBO_3	35
FIGURA III.4	-	Disposição possível para o A_xBO_3 com $x = 0,75$	35
FIGURA III.5	-	Variação do número de orbitais com x	37
FIGURA III.6	-	Variação do número de portadores n com x	40
FIGURA IV.1	-	a) Variação da condutividade com x b) Variação da condutividade com a temperatura	44 44
FIGURA IV.2	-	Diagrama de bandas de energia para o H_xMoO_3 com baixa concentração	47
FIGURA V.1	-	Espectro experimental da densidade óptica	54
FIGURA V.2	-	Espectro da densidade ótica do $\text{MoO}_3 + \text{H}$ no infravermelho	59

FIGURA V.3	-	a) amostra com grande quantidade de H 61	
		b) amostra com pequena quantidade de H 61	
FIGURA V.4	-	Comparação do resultado teórico da <u>den</u> sidade ótica com o resultado experimen <u>en</u> tal para alta concentração 64	
FIGURA V.5	-	Comparação do resultado teórico da <u>den</u> sidade ótica com o resultado experimen <u>en</u> tal para média concentração 65	
FIGURA V.6	-	Comparação do resultado teórico da <u>den</u> sidade ótica com o experimental, para baixa concentração 66	
FIGURA A.1	-	Filme de n camadas 75	
FIGURA A.2	-	Filme de 3 camadas 83	

LISTA DE TABELAS

TABELA I.1	-	Dimensões das células unitárias do $M_x MoO_3$ e $M_x WO_3$ 13
TABELA V.1	-	Parâmetros de ajustamento 67

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um modelo para bandas de energia do $H_x MoO_3$ tanto para baixos como para altos valores de x .

A densidade ótica do MoO_3 hidrogenado é descrita em termos deste modelo, considerando-se as transições intra-bandas e inter-bandas. Verificamos que a densidade ótica calculada está de acordo com os resultados experimentais.

ABSTRACT

In this work we give a model for the energy bands of $H_x MoO_3$ for low and high values of x .

The optical density of hydrogenated MoO_3 is described in terms of this model including both intraband and interband transitions. The calculated optical density is shown to agree with the experimental results.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

No presente trabalho apresentamos um estudo das propriedades óticas do $H_x MoO_3$ que tem mostrado resultados muito parecidos com os dos bronzes. Estes formam uma classe de compostos não estequiométricos que têm a fórmula química $M_x T O_n$, onde M é um metal monovalente e T um metal de transição. A fase cúbica dos bronzes apresenta uma estrutura igual ao do trióxido de rênio com os íons do metal alcalino distribuídos aleatoriamente em torno dos centros dos cubos, formando uma estrutura "perovskite" um pouco distorcida. Na fig. (I.1a) mostramos uma célula primitiva para uma estrutura "perovskite" ideal ABC_3 . Ela contém um átomo B em cada vértice da célula cúbica simples. O grupo espacial é O_h^1 e a rede de bravais é cúbica simples. A zona de Brillouin correspondente está mostrada na fig. (I.1b), onde se usa uma simbologia padrão para representar os pontos e as linhas de simetria. Ambos os átomos A e B estão situados em lugares com simetria pontual cúbica (O_h), enquanto que os lugares dos átomos C têm simetria tetragonal (D_{4h}).

Nosso interesse no estudo das propriedades óticas do MoO_3 dopado com H^0 reside não apenas na variedade de suas estruturas cristalinas, que dependem da concentração x , mas também na facilidade com que podemos variar esta concentração de íons de H e ainda pelo fato de acreditarmos que os bronzes serão motivos de novos projetos na futura tecnologia. Aliás, um fato que nos chamou a atenção e nos motivou inicialmente para este trabalho foi a mudança de cor que o cristal de MoO_3 imerso em ácido clorídrico sofre quando o tocamos com a ponta de um metal. As propriedades óticas e as de transporte eletrônico do MoO_3 amorfo ou cristalino podem ser mudadas drasticamente por dopagem com hidrogênio atômico.

co. Isto pode ser realizado por diferentes métodos, todos os quais têm em comum a produção de H^0 atômico na superfície do MoO_3 . Apesar deste fenômeno ser conhecido a bastante tempo, uma explicação detalhada a seu respeito ainda não havia sido encontrada.

Os bronzes de tungstênio e de molibdênio possuem suas propriedades óticas bastante similares às do MoO_3 dopado com hidrogênio atômico. Em vista disto apresentamos no presente capítulo os trabalhos mais importantes sobre aqueles bronzes, relacionados com as propriedades acima. No segundo capítulo fazemos um estudo dos diagramas de energia do ReO_3 , WO_3 e MoO_3 . A partir destes diagramas descrevemos no terceiro capítulo o modelo do diagrama de energia de Goodnough para os bronzes com alta concentração. No quarto capítulo apresentamos o nosso modelo para o MoO_3 dopado com hidrogênio atômico, com baixa concentração. No capítulo seguinte aplicamos estes modelos para descrevermos as propriedades óticas do $H_x MoO_3$, tanto para alta como para baixa concentração e ajustamos os nossos parâmetros aos dados experimentais. No apêndice A temos o cálculo da densidade ótica e da refletividade para um filme de n camadas, inclusive com um programa para o computador PDP11, que nos é útil no capítulo anterior. Finalmente no apêndice B temos um programa, para o mesmo computador, que nos permite calcular o índice de refração e o coeficiente de extinção a partir do estudo das transições inter-bandas e intra-bandas dos modelos propostos.

I.1 - PROPRIEDADES ÓTICAS DOS BRONZES DE TUNGSTÊNIO ($M_x WO_3$)

B.W. Brown e E. Banks¹ foram os primeiros a publicarem medidas óticas com respeito aos bronzes. Eles fizeram um estudo de absorção entre 3350 Å e 12500 Å pelo método da refletividade difusa em amostras de bronzes de tungstênio de sódio ($Na_x WO_3$) pulve-

Fig. I.1 - (a) Célula unitária para o composto ABC_3 tipo perovskite, onde os átomos A são sombreados, o átomo B é preto e os átomos C são brancos.

(b) Zona de Brillouin para a rede de Bravais cúbica simples.

rizados e comprimidos. Estes bronzes foram formados pela mistura de tungstato de sódio, óxido de tungstênio (VI) e tungstênio em um intervalo de temperatura entre 500 e 750°C. Verificaram que a energia do pico da absorção, que corresponde para o WO_3 a 2,5 eV, cresce linearmente com a concentração de íons Na^+ . Esta dependência do pico da absorção com respeito a x não pode ser interpretada com muita confiança uma vez que a refletividade medida representa uma média sobre vários ângulos de incidência. Os autores fizeram estas medidas com a intenção de usarem este espectro da refletância para complementar o uso das constantes de rede como meio de se caracterizar os bronzes e com o propósito de obterem informações básicas sobre as propriedades metálicas destes compostos. Na fig. (I.2) mostramos as medidas acima mencionadas.

Fig. I.2 - Espectro de absorção dos bronzes de tungstênio de sódio (Na_xWO_3): 1, $x = 0,75$; 2, $x = 0,75$; 3, $x = 0,60$; 4, $x = 0,50$; 5, $x = 0,40$; 6, $x = 0,30$; 7, $x = 0,20$; 8, $x = 0,15$; 9, $x = 0,10$.

O trabalho pioneiro de B.W. Brown e E. Banks¹ foi seguido pelas investigações feitas em bronzes de Na por R.G. Dorothy e D.W. Lynch (não publicado) assim como J. Feinleib e W.J. Scouler (também não publicado).

Dorothy e Lynch usaram uma amostra de cristal polida e lavada. Obtiveram o índice de refração complexo $\tilde{N}$ usando o método de Avery². Neste método determina-se o índice de refração n e o coeficiente de extinção k medindo-se a razão R_p/R_s para vários ângulos de incidência, onde R_p e R_s são respectivamente a refletância com o vetor campo elétrico polarizado na direção paralela e perpendicular ao plano de incidência. Em seguida para cada ângulo de incidência plota-se várias curvas de R_p/R_s contra n , tendo k/n como parâmetro a ser ajustado.

Feinleib e Scouler mediram a refletividade com o raio de incidência normal à superfície da amostra de um cristal polido, porém não lavado. Com estes dados usaram a análise de Kramers-Kroning e encontraram o valor de $\tilde{N}$. Ao contrário daqueles, Dorothy e Lynch determinaram o espectro da refletividade a partir de $\tilde{N}$. Aqui vale fazer a seguinte observação. Os valores da refletividade obtidos por Dorothy e Lynch na região do infravermelho foram considerados maiores que aqueles apresentados por B.W. Brown e menores que os apresentados por Feinleib e Scouler. Segundo D.W. Lynch e outros⁹, esta discrepância provavelmente é consequência de um erro sistemático nas medidas de Dorothy e Lynch devido a uma possível camada de WO_3 na superfície do cristal. Sabe-se que na região do infravermelho um filme dielétrico, como o caso em questão, produz erros menores nas medidas de refletividade em incidência quase normal do que em medidas feitas pelo método de Avery.

Dickens, Quilliam e Whittingham³ fizeram medidas de refletividade difusa de amostras pulverizadas comprimidas. Em suas experiências usaram bronzes puros e bronzes misturados com MgO e KCl pulverizados antes da compactação. Seus resultados para pulverizados não diluídos estão de acordo com os resultados de Brown e Banks. Eles apresentaram uma considerável diferença entre os espectros de refletividade de amostras diluídas e amostras de bronzes puros e concluíram, ao contrário de Taylor (que usou uma técnica similar)⁴, que o espectro de absorção difusa era mais confiável nas medidas de refletância em amostras diluídas.

Fujieda⁵ utilizou pulverizados comprimidos de bronzes de Na e K. Também determinou o índice de refração complexo $\tilde{N}$ usando o método de Avery. Sua técnica foi testada realizando medidas similares em corantes orgânicos de propriedades óticas conhecidas. O espectro da refletividade calculado a partir do espectro de $\tilde{N}$ de Fujieda está bem abaixo daqueles medidos em cristais simples.

Consadori e Stella⁶ mediram a refletividade em incidência quase normal do Na_xWO_3 cúbico, polido e lavado com $x = 0,517$ e $0,72$ em um intervalo de energia de $1,76$ a $6,0$ eV à temperatura ambiente. Os espectros de refletividade de um modo geral estão de acordo com os de Feinleib e Scouler, com exceção de um mergulho em R por volta de 5 eV, como mostra a fig. (I.3), que não aparece nos resultados destes. Estes espectros também são semelhantes aos do ReO_3 analisados por Feinleib e outros⁷ para determinarem a função dielétrica complexa. Isto já se esperava porque as estruturas de bandas de ReO_3 e do Na_xWO_3 são muito parecidas. A banda de condução do WO_3 é composta de uma mistura de orbitais $5d t_{2g}$ do W e $2p_\pi$ do O⁸. Os elétrons provenientes dos átomos de Na enchem parcialmente esta banda, não tendo, porém, grandes efeitos quanto à sua forma. A banda de condução do ReO_3 é constituída de orbitais $5d t_{2g}$ do Re e $2p_\pi$ do O. Consadori e Stella interpretaram o comportamento ótico do Na_xWO_3 na região do infravermelho como um gás de elétrons livres embebidos em um meio dielétrico. Segundo estes autores a transição de interbanda inicia na região visível⁶, mas a dispersão associada com a absorção de interbanda contribui com uma parte real ϵ_1^b para a constante dielétrica no infravermelho. À baixa energia ϵ_1^b é constante, mas varia com esta à medida que o início da transição de interbanda é alcançado. A absorção de interbanda inicia em uma energia acima daquela do mínimo da refletividade. O crescimento inicial que aparece depois do mínimo é devido ao aumento do ϵ_1^b antes de ϵ_2^b (parte imaginária da constante dielétrica devido à transição de interbanda) começar a crescer a partir de zero. Os autores sugeriram que a estrutura que aparece em torno de $3,1$ eV pode ser o início da absorção de interbandas. Medidas de eletrorefletância confirmam o ponto de vista dos autores que a absorção ótica da interbanda no Na_xWO_3 é similar à absorção ótica de interbanda no BaTiO_3 e SrTiO_3 .

Fig. I.3 - Refletividade de uma amostra de Na_xWO_3 com $x = 0,72$, a temperatura ambiente.

D.W. Lynch; R. Rosei; J.H. Weaver e C.G. Olson⁹ usaram análise de Kramers-Kronig e obtiveram as constantes óticas partindo de medidas de absorção e refletividade óticas em monocristais de Na_xWO_3 ($x = 0,65$ e $0,735$) cúbicos e K_xWO_3 ($x = 0,63$) tetragonal no intervalo de energia de $0,1$ a 38 eV . Estes autores foram os primeiros a realizarem medidas óticas em bronzes não cúbicos. Mediram tanto a refletividade como a absorção em um ângulo de incidência de 10° . Como o bronze de Na tem estrutura cúbica, não foi necessário polarizar a radiação. No caso do bronze de K foram obtidos dados com o vetor campo elétrico paralelo ao eixo $\hat{a}$ e ao eixo $\hat{c}$ do cristal tetragonal. As amostras foram crescidas por eletrólise¹⁰, sendo a do K_xWO_3 crescida com o plano $\hat{a}$ - $\hat{c}$ paralelo à superfície de incidência e a do Na_xWO_3 crescida com a face (110). No intervalo de $0,1$ a $6,0 \text{ eV}$ os autores apresentaram os seguintes resultados.

Na_xWO_3 - Observamos na fig. (I.4) que as curvas de absorção A para as duas concentrações coincidem para energia abaixo de aproximadamente $1,2 \text{ eV}$ e não aparece nenhuma estrutura na região do

infravermelho. Um fator comum às curvas é um rápido crescimento em A . Para $x=0,65$ o pico ocorre em $2,30\text{ eV}$ enquanto que para $x=0,735$ ocorre em $2,47\text{ eV}$. Para o primeiro a absorção é $0,986$ e para o segundo $0,994$. Como já mencionamos a absorção é praticamente independente de x abaixo de $1,2\text{ eV}$. Um outro fator comum às amostras é uma estrutura que ocorre em $3,5\text{ eV}$ ($x=0,65$) e $3,6\text{ eV}$ ($x=0,735$). A única diferença notada nas duas curvas é a posição do pico máximo da absorção. Um aumento na concentração do Na muda a posição do pico para energia mais alta.

Fig. I.4 - Absorção de duas amostras de bonzes cúbicos de tungstênio de sódio a $4,2\text{ K}$.

$\text{K}_x\text{WO}_3 - \text{Na}$ fig. (I.5) apresentamos a absorção para o vetor campo elétrico polarizado na direção de $\hat{a}$ e de $\hat{c}$ que representamos simbolicamente por $\vec{E}_{\parallel\hat{a}}$ e $\vec{E}_{\parallel\hat{c}}$. Como no caso do Na_xWO_3 , aparece um grande pico na absorção mas não existe coincidência das curvas no infravermelho. Os resultados para $\vec{E}_{\parallel\hat{c}}$ são muito semelhantes aos resultados do Na_xWO_3 . Mas no espectro de $\vec{E}_{\parallel\hat{a}}$ vemos uma estrutura que surge no infravermelho em torno de $0,9\text{ eV}$, o que não acontece com o bronze de Na. Isto sugere que existe uma transição

de interbanda a baixa energia que é permitida para $\vec{E}_{||}\hat{a}$ e proibida para $\vec{E}_{||}\hat{c}$ e para o Na_xWO_3 . Notemos que ambas as curvas apresentam uma estrutura em 3,5 eV que, segundo Consadori e Stella⁶, é identificada como o início dos efeitos de interbanda. Considerando que as estruturas de bandas do ReO_3 , do Na_xWO_3 e K_xWO_3 são similares, os autores interpretaram as constantes óticas baseados na estrutura de bandas do primeiro, sugerindo algumas modificações.

Fig. I.5 - Absorção do $\text{K}_{0,63}\text{WO}_3$ tetragonal a 4,2 K para $\vec{E}_{||}\hat{a}$ e $\vec{E}_{||}\hat{c}$

G. Campagnoli; A. Gustinetti e A. Stella¹¹ fizeram um estudo sistemático das respostas óticas na região de 0,3 eV até o início da primeira transição de interbanda em várias amostras do bonze Na_xWO_3 com diferentes concentrações. Usaram duas técnicas de reflexão distintas, mas complementares. A elipsometria e a eletrorefletância. Com a elipsometria obtiveram o espectro absoluto da função dielétrica complexa e com a eletrorefletância estudaram a estrutura mais fina na região de refletividade mínima. Determinado o espectro da função dielétrica complexa, fig. (I.6), os autores apresentaram um modelo matemático baseados na separação ní-

tida que existe entre as contribuições devido aos elétrons livres e elétrons ligados. Para pontos abaixo da energia de plasma usaram o modelo de Drude para um gás de elétrons livres no que diz respeito à parte imaginária da função dielétrica complexa:

$$\varepsilon_2(\omega) = 4\pi e^2 \frac{N}{m} \left[\frac{\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \right] \quad (\text{I.1})$$

onde N/m (densidade de elétrons de condução por massa eletrônica) e a taxa de relaxação γ foram os parâmetros de ajustamento.

Fig. I.6 - Respostas Óticas a temperatura ambiente do $\text{Na}_{0,52}\text{WO}_3$. (a) Espectro do ε_1 ; (b) espectro do ε_2 . Os circulos representam pontos dos dados usados no ajustamento. As linhas sólidas são as curvas ajustadas. As linhas tracejadas são interpolações gráficas. $\hbar\omega^* = 1,95 \text{ eV}$; $\hbar\omega_0 = 4,40 \text{ eV}$

Para a parte real o modelo levou em conta tanto a polarizabilidade dos elétrons livres como a dos elétrons ligados, que

descrevem o efeito da primeira transição de interbanda. Este efeito foi representado por um oscilador harmônico amortecido, cuja frequência ω_0 foi escolhida de maneira que coincidisse com a posição do pico observado no espectro de $\epsilon_2(\omega)$. Assim escreveram a parte real como sendo

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - 4\pi e^2 \frac{N}{m} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} + \frac{A(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (\text{I.2})$$

onde A (força do oscilador), Γ (constante de amortecimento) e ϵ_∞ (correspondente às possíveis resíduos devidos a transições em regiões de maior energia) são os parâmetros de ajustamento, considerando já conhecidos os da parte imaginária.

I.2 - BRONZES DE MOLIBDÊNIO ($M_x\text{MoO}_3$)

N.C. Stephenson¹² fez uma análise estrutural tri-dimensional do bronze de sódio preparado por Wold e outros¹³, usando o método da redução eletrolítica, numa composição que varia de $\text{Na}_{0,93}\text{Mo}_{5,9}\text{O}_{17}$ a $\text{Na}_{0,87}\text{Mo}_{5,95}\text{O}_{17}$, aproximando-se da fórmula química do $\text{NaMo}_6\text{O}_{17}$. Este estudo revelou uma estrutura monoclinica com grupo espacial C2/m, C2 ou Cm e dimensões celulares $a = 9,57$, $b = 5,50$, $c = 12,95$ e $\beta = 90^\circ$, o que corresponde a uma distorção da rede perovskite, ABO_3 , na qual um sexto dos lugares A são ocupados por sódio de uma forma ordenada. Esta distorção resulta do ordenamento das lacunas de oxigênio, pois apenas 17 dos 18 lugares de oxigênio são ocupados.

A. Wold; W. Kunmann; R.J. Arnot e A. Ferretti¹³ obtiveram duas fases para os bronzes de potássio, também usando redução eletrolítica. Uma fase tem cor azul, tendo composição $\text{K}_{0,28}\text{MoO}_3$, e a outra tem cor vermelha com composição $\text{K}_{0,26}\text{MoO}_3$. As propriedades elétricas destas duas fases são muito diferentes. Enquanto a

primeira comporta-se como um semicondutor, a segunda tem propriedades metálicas acima de -100°C , temperatura em que parece ocorrer a transição semicondutor - metal e metal - semicondutor. A estrutura do $\text{K}_{0,28}\text{MoO}_3$, fig. (I.6a), consiste em grupos de seis octaedros de MoO_6 com arestas comuns e o K ocupando os vazios deixados entre estes octaedros. A estrutura do $\text{K}_{0,26}\text{MoO}_3$, fig. (I.7b), é formada por grupos de cinco octaedros de MoO_6 com arestas comuns com o potássio ocupando o espaço entre eles.

Fig. I.7 - Estruturas dos bronzes de molibdênio de potássio.

Bither, Gillson e Young¹⁴ obtiveram por síntese a alta pressão bronzes nas seguintes composições: $\text{Na}_{0,90-0,97}\text{MoO}_3$ e $\text{K}_{0,80-0,93}\text{MoO}_3$ cúbicos (vermelhos) e $\text{K}_{0,5}\text{MoO}_3$ tetragonal (azul). A tabela (I.1) mostra que quando se troca tungstênio por molibdênio provoca-se uma contração na célula unitária elementar na fase cúbica e uma expansão na fase tetragonal.

TABELA I.1

DIMENSÕES DAS CÉLULAS UNITÁRIAS DO $M_x MoO_3$ e $M_x WO_3$

SIMETRIA	$M_x MoO_3$	$M_x WO_3$
Cúbica	Na $x = 0,90-0,97$ $a = 3,847-3,853 \text{ \AA}$	$x = 0,30-0,85$ $a = 3,854-3,910 \text{ \AA}$
	K $x = 0,89-0,93$ $a = 3,917-3,920 \text{ \AA}$	$x = 0,9$ $a = 3,926 \text{ \AA}$
Tetragonal	K $x = 0,5$ $a = 12,32 \text{ \AA}$ $c = 3,859 \text{ \AA}$	$x = 0,40-0,57$ $a = 12,25-12,317 \text{ \AA}$ $c = 3,81-3,841 \text{ \AA}$

Obtiveram também uma fase de simetria monoclínica de $Na_x MoO_3$ com $a = 7,76 \text{ \AA}$, $b = 15,03 \text{ \AA}$, $c = 5,05 \text{ \AA}$ e $\beta = 130,9^\circ$ sem contudo terem determinado o valor exato da composição. Estes bronzes todos apresentam condutividade metálica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BROWN, B.W. and BANKS, E., J. Amer. Chem. Soc. 76, 963 (1954).
2. AVERY, D.G., Proc. Phys. Soc. London, Sect. B 65, 425 (1952).
3. DICKENS, P.G.; QUILLIAM, R.M.P. e WHITTINGHAM, M.S., Mater. Res. Bull. 3, 941 (1968).
4. TAYLOR, G.H., J. Solid State Chem. 1, 359 (1969).
5. FUJIEDA, S., Sci. Light (Tokyo) 18, 1 (1969).
6. CONSADORI, F. e STELLA, A., Lett. Nuovo Cimento 3, 600 (1970).
7. FEINLEIB, J.; COULER, W.J. and FERRETTI, A., Phy. Rev. 165, 765 (1968).
8. GOODENOUGH, J.B., Bull. Soc. Chim. Fr. 1200 (1965).
9. LYNCH, D.W.; ROSEI, R.; WEAVER, J.H. and OLSON, C.G., J. Solid State Chem. 8, 242 (1973).
10. SHANKS, H., J. Cryst. Growth 13/14, 433 (1972).
11. CAMPAGNOLI, G., GUSTENETTI, A. and STELLA, A., Phy. Rev. B15, 4623 (1977).
12. STEPHENSON, N.C., Acta Cryst. (1966), 20, 59.
13. WOLD, A.; KUNNMANN, W.; ARNOTT, R.J. and FERRETTI, A., Inorg. Chem. 3 (1964), 545.
14. BITHER, T.A.; GILLSON, J.L. and YOUNG, H.S., Inorg. Chem. 5 (1966) 1559.
15. MATTHEISS, L.F., Phys. Rev. B6, 4718 (1973).
16. GOODNOUGH, J.B., Bull. Soc. Chim. Fr. 4, 1200 (1965).

CAPÍTULO II

DIAGRAMAS DE ENERGIA PARA O ReO_3 , WO_3 e MoO_3

II.1 - INTRODUÇÃO

No presente capítulo apresentamos um diagrama esquemático de energia para o trióxido de rênio, trióxido de tungstênio e trióxido de molibdênio, com o propósito de tornar possível o entendimento das propriedades óticas dos bronzes de molibdênio (H_xMoO_3), que é matéria dos capítulos seguintes. Começamos dando um tratamento básico das propriedades de simetria dos orbitais atômicos, necessário para levarmos a efeito o estudo das teorias do campo cristalino e orbital molecular em compostos octaédricos, como é o caso dos acima mencionados.

A parte espacial da função de onda de um elétron em um átomo pode ser escrita como o produto de uma função que depende apenas da distância radial do elétron ao núcleo e uma função que só depende das coordenadas angulares do elétron. A primeira está relacionada com o potencial ao qual está submetido o elétron, enquanto que a última não depende do átomo particular em questão, sendo de importância relevante para o estudo que ora fazemos. Os orbitais atômicos que temos interesse são os que a espectroscopia atômica denomina de s, p e d, os quais passamos a descrever.

Para os estados s a única função de onda que existe é independente dos ângulos, isto é, estes estados são esfericamente simétricos, como mostra a fig. (II.1a).

Para os estados p existem três funções angulares com a mesma energia, representando as três possíveis orientações do momento angular. Entretanto, para uma distribuição octaédrica dos ligantes é mais conveniente expressar estas funções em coordenadas cartesianas, dados pela combinação linear daquelas, que chamamos de p_x , p_y e p_z , como ilustra a fig. (II.1b).

FIG (II.1) - (a) Função de onda angular para o estado S;
 (b) Funções de ondas angulares para os estados p;
 (c) Funções de ondas angulares para os estados d.

Quanto aos estados d existem cinco funções angulares diferentes, correspondendo a uma mesma energia. Procedendo como no caso anterior podemos representá-los em coordenadas cartesianas como d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , como mostra a fig. (II.1c).

II.2 - TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

Em um cristal a degenerescência dos orbitais acima referidos pode ser levantada. Como isto acontece depende da simetria do campo eletrostático externo. O efeito de envolvermos um íon metálico com um arranjo ordenado de íons é similar ao efeito produzido em um íon metálico em uma rede cristalina. Levando-se em conta esta consideração, a teoria do campo cristalino trata do efeito dos ligantes sobre os orbitais do metal como devido a uma perturbação de cargas puntiformes. Não leva em conta as interações dos elétrons do metal com os elétrons dos ligantes. Portanto o deslocamento dos níveis de energia em relação aos níveis do átomo livre está baseado essencialmente em um ponto de vista eletrostático das ligações.

Vamos considerar os compostos contendo um íon de metal de transição rodeado por um octaédro regular de íons negativos. Em uma configuração deste tipo o metal de transição está situado no centro do cubo, enquanto que os ligantes estão situados nos centros das faces, como mostra a fig. (II.2).

Vejamos agora como se comporta cada orbital d do átomo de metal de transição sob a influência desta vizinhança octaédrica de íons negativos.

Pelas Figs. (II.3a e II.3b) podemos observar que, devido à simetria, os ligantes ao longo do eixo Z influem exatamente nas mesmas proporções nos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} . Entretanto a si-

tuação em relação aos ligantes situados no plano xy é bastante diferente. A densidade de cargas do orbital $d_{x^2-y^2}$ distribui-se ao longo dos eixos X e Y, enquanto que a densidade de cargas do orbital d_{xy} situa-se ao longo das bissetrizes formadas por estes dois eixos. Então as direções de máxima densidade de cargas nos orbitais $d_{x^2-y^2}$ coincidem com os ligantes ao passo que nos orbitais d_{xy} estão afastadas o máximo possível. Ora, como os ligantes estão carregados negativamente, os elétrons do orbital $d_{x^2-y^2}$ sofrerão uma maior repulsão pelos ligantes do que os elétrons do orbital d_{xy} . O efeito dos ligantes é desestabilizar os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{xy} . Contudo, pelas considerações eletrostáticas acima, eles desestabilizarão em maior proporção o primeiro do que o último.

Quanto aos orbitais d_{xy} e d_{yz} basta observarmos que, por razões de simetria, eles são degenerados com o orbital d_{xz} , pois são equivalentes à este.

O orbital d_{z^2} possui uma densidade de carga concentrada ao longo do eixo Z, como mostra a fig. (II.3c), interagindo, portanto, fortemente com os ligantes mais próximos sobre este eixo. Não podemos usar o mesmo raciocínio de simetria, como feito acima, para compararmos os orbitais d_{z^2} e os orbitais $d_{x^2-y^2}$. Entretanto, cálculos teóricos mostraram que os orbitais d_{z^2} estão degenerados com os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e a exemplo dos últimos, os primeiros são relativamente menos estáveis do que os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} .

Em resumo teremos como resultado os novos níveis de energia esquematizados na fig. (II.4). Um conjunto de orbitais duplamente degenerados com energia mais alta, que chamaremos de

$$e_g(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$$

e um outro conjunto triplamente degenerados com energia mais baixa que simbolizaremos por $t_{2g}(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$.

FIG (II.2) - Arranjo octaédrico dos ligantes

FIG (II.3) - Distribuição da densidade eletrônica
 (a) orbitais d_{xy} ; (b) orbitais $d_{x^2-y^2}$
 (c) orbitais d_{z^2}

II.3 - TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

Na teoria do orbital molecular consideraremos que ocorrerá um recobrimento entre os orbitais do metal e dos ligantes. Para tanto os orbitais devem ter simetria apropriada e possuir energias similares. Uma grande simplificação de determinação destes orbitais acontece quando a molécula em questão possui alta simetria, como é o caso dos compostos octaédricos. Para estudarmos este caso vamos tratar inicialmente das ligações σ e posteriormente das ligações π .

II.3.1 - Ligações σ

Consideremos que o íon metálico do composto octaédrico possua disponível para formação das ligações os orbitais ns , np e $(n-1)d$. Todos os orbitais do íon metálico, com exceção dos orbitais t_{2g} , podem se combinar com os ligantes para formarem ligações do tipo σ . Estes resultados estão ilustrados na fig. (II.5). Em relação às ligações σ dizemos que os orbitais t_{2g} do íon metálico são "não ligantes". Isto porque, em uma estrutura octaédrica, estes orbitais não possuem simetria necessária para realizarem ligações σ com os orbitais dos ligantes.

Da teoria do orbital molecular sabemos que, sempre que dois orbitais combinam-se para formarem orbitais moleculares, temos como resultado dois novos orbitais, sendo um menos estável e o outro mais estável que qualquer dos orbitais que se combinam. Aos primeiros chamamos de "ligantes" e aos últimos de "anti-ligantes". Baseados nestas considerações, apresentamos na fig. (II.6) o diagrama dos níveis de energia de um composto octaédrico de um metal de transição à luz da teoria do orbital molecular, onde consideramos apenas as ligações σ .

FIG (II.4) - Esquema dos níveis de energia para uma coordenação octaédrica.

FIG (II.5) - Combinação dos orbitais σ do metal com os orbitais σ do ligante (composto octaédrico).

II.3.2 - Ligação π

Vimos no item anterior que os orbitais t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) não possuem simetria necessária para formarem ligações tipo σ em um complexo octaédrico, sendo desta forma designados de não ligantes. Entretanto estes orbitais possuem simetria adequada para formação de recobrimento com os orbitais π dos ligantes, como por exemplo com os orbitais p e d que estejam dispostos transversalmente à linha de ligação. Se considerarmos apenas os orbitais p dos ligantes (que é o caso que nos interessa) para formação de ligações π , temos dois orbitais de simetria adequada para cada ligante. Na fig. (II.7) apresentamos o orbital t_{2g} (d_{xy}) do metal combinando-se com os orbitais p_{π} dos ligantes. Representações similares teríamos para os orbitais t_{2g} (d_{xz}) e t_{2g} (d_{yz}) do metal.

Existem duas situações importantes quanto à interação dos orbitais dt_{2g} , que passamos a analisar.

- a) A situação em que os orbitais dos ligantes são menos estáveis que os orbitais d do metal e estão desocupados. Neste caso os orbitais d do metal são estabilizados pela interação e desta forma a separação Δ entre os orbitais t_{2g} e e_g é aumentada, como mostra a fig. (II.8a).
- b) A outra situação seria em que os orbitais π dos ligantes estão ocupados e são estáveis. Então os orbitais dt_{2g} são anti-ligantes e suas energias crescem devido à interação, diminuindo o valor de Δ (fig. (II.8b)).

II.4 - DIAGRAMA DE ENERGIA DO ReO_3

O trióxido de rênio é um óxido metálico que nos interessa em particular porque suas propriedades óticas são bastante conhecidas³ e apresentam características similares às aquelas apresen-

FIG (II.6) - Modelo de orbital molecular para um composto octaédrico de um metal de transição.

FIG (II.7) - Combinação dos orbitais t_{2g} do metal com os orbitais π do ligante.

tadas pelas propriedades óticas dos bronzes⁴. A sua estrutura é cúbica simples, com os cátions (Re^{+6}) no centro do cubo e os anions (O^{-2}) nos centros das faces destes cubos, como mostra a fig. (II.2), onde o Re é o metal de transição e o O o ligante.

O rênio possui nas suas camadas mais externas, e que nos interessam para o estudo do diagrama de energia, a configuração $5d^5 6s^2 6p^0$ e por sua vez o oxigênio apresenta a configuração $2s^2 2p^4$ nestas camadas. Como o ReO_3 é um composto octaédrico, já vimos que todos os orbitais das camadas mais externas, com exceção dos orbitais t_{2g} , têm simetria adequada para formarem ligações tipo σ . Ou seja, cada cátion contribui com seis orbitais para estas ligações. Os orbitais t_{2g} do cátion que não contribuem para as ligações σ têm simetria para formarem ligações π . Quanto aos anions, cada um contribui com dois orbitais (sp_σ) para as ligações σ e dois orbitais p_π para as ligações π .

Quando temos recobrimento de orbitais t_{2g} do cátion com os orbitais p_π do anion suficientemente grande, existem condições para formação de bandas de energia "ligante" e "anti-ligante". Na fig. (II.9) apresentamos o diagrama de energia do ReO_3 ⁵, considerando-se que seja possível a formação de bandas π . No lado esquerdo do diagrama temos os orbitais mais externos de Re, no lado direito os do oxigênio e no centro as bandas de energia do ReO_3 . Estamos designando por um asterisco as bandas formadas pelos orbitais moleculares "anti-ligantes".

Como cada célula unitária do ReO_3 possui um cátion de Re e três anions de oxigênio e cada cation contribui com seis orbitais σ e cada anion com dois orbitais σ , então para cada célula unitária temos seis orbitais σ do Re que se combinam com seis orbitais σ do oxigênio para formarem a banda σ "ligante" (σ) e "anti-ligante" (σ^*).

Quanto à formação das bandas π observemos que cada ca-

(a)

(b)

FIG (II.8) - O efeito da ligação π em Δ :

(a) para orbitais ligantes receptores;

(b) para orbitais ligantes doadores.

tion contribui com três orbitais π e cada anion com dois destes orbitais. Assim, temos que em cada célula unitária existem três orbitais π do metal e seis orbitais π do ligante. Estes orbitais π do metal combinam-se com três orbitais π correspondentes do oxigênio dando origem a uma banda π "ligante" e uma banda π^* "anti-ligante" do ReO_3 . Restam três orbitais π do oxigênio que não se combinam com nenhum orbital π do rênio, sendo portanto "não-ligantes" e os representaremos por p_{π}^+ .

Neste esquema estamos desprezando as ligações π entre os orbitais anionicos p_{π} e os orbitais cationicos p perpendiculares ao eixo cation-anion. Porcedemos assim porque estas ligações podem ser muito pequenas comparadas com as ligações σ formadas com a participação destes orbitais atômicos. A banda "anti-ligante" aparece desdobrada devido à diferença entre as energias de ionização entre os orbitais p e s e os orbitais e_g do rênio.

No diagrama da fig. (II.9) mostramos o número máximo possível de elétrons que podemos ter em cada banda e em cada nível. Em cada orbital podem existir, segundo o princípio de exclusão de Pauli, no máximo dois elétrons. Representando as degenerescências de spin e de orbital por $[2] \times [n]$ respectivamente, então em cada banda σ podemos ter até doze elétrons, em cada banda π seis elétrons e nos três orbitais "não-ligantes" p_{π}^+ um total de seis elétrons.

O nível de Fermi depende do número de elétrons mais externos por molécula. Como o rênio apresenta a configuração $5d^5 6s^2$ relativamente a estes elétrons e o oxigênio $2s^2 2p^4$, cada rênio possui sete elétrons e cada oxigênio seis elétrons nas camadas mais externas. Então a molécula do ReO_3 possui vinte e cinco elétrons nestas camadas. Preenchendo os níveis de energia no diagrama da fig. (II.9), a partir dos de menor energia para os de maior energia, colocamos doze elétrons na banda σ , seis na banda π e

FIG (II.9) - Diagrama de energia esquemático para o ReO_3

seis nos níveis p_{π}^+ , totalizando vinte e quatro elétrons. O elétron que sobra vai ocupar a banda π^* . Como nesta banda podemos colocar até seis elétrons, então apenas um sexto do número total de estados desta banda será ocupado, dando-nos o nível de Fermi. Como a banda π^* é semi-cheia, Goodnough⁵ pode explicar a condutividade metálica apresentada pelo ReO_3 , qualitativamente compatível com os resultados experimentais alcançados por Feinleib e outros³.

II.5 - DIAGRAMAS DE ENERGIA DO WO_3 e MoO_3

É importante observarmos que tanto o MoO_3 quanto o WO_3 possuem o diagrama de bandas de energia similar ao do ReO_3 . Isto se justifica pelo fato de o MoO_3 e o WO_3 possuírem respectivamente os orbitais $4d^5 5s^1$ e $5s_{\frac{1}{2}}^4 6s^2$ em suas últimas camadas. A única diferença está no número de ocupação. O WO_3 e o MoO_3 apresentam vinte e quatro elétrons nas suas camadas mais externas por molécula, um a menos que no ReO_3 . Então não temos nenhum elétron ocupando a banda π^* , existindo uma região proibida de 2,5eV para o WO_3 e 3,3eV para o MoO_3 , o que nos leva a considerá-los isolantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BALLHANSEN, C.J., Introduction to Ligand Field Theory, MacGraw Hill Book Company, 1a. Ed., 1962.
2. Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 4, Pergamon Press, 1a. Ed., 1975.
3. FEINLEIB, J.; SCOULER, W.J. and FERRETTI, A., Phys. Rev. 165, 765 (1968).
4. LYNCH, D.W.; ROSEI, R.; WEAVER, J.H. and OLSON, C.G., Journal of solid Chemistry 8, 242 (1973).
5. GOODNOUGH, J.B., Bull. Soc. Chim. Fr. 4, 1200 (1965).

CAPÍTULO III

DIAGRAMA DE ENERGIA DOS BRONZES COM

ALTA CONCENTRAÇÃO

III.1 - INTRODUÇÃO

Vários modelos foram idealizados para explicarem a condutividade elétrica nos bronzes com alta concentração. Neste capítulo descrevemos em detalhes o modelo proposto por Goodnough, que consiste em um esquema de ligação para os óxidos dos metais de transição, mostrando a origem da banda de condução composta dos orbitais t_{2g} do metal e p_{π} do oxigênio. Como vimos no capítulo anterior, esta banda é vazia para o WO_3 e MoO_3 que, em vista disto, devem ser isolantes. A condutividade apresentada pelos bronzes de tungstênio com valores de x altos pode ser o resultado do enchimento parcial da banda de condução pelos elétrons extras.

III.2 - MODELO DE GOODNOUGH PARA BRONZES COM ALTA CONCENTRAÇÃO

Vejamos inicialmente como os átomos do metal alcalino contribuem com os elétrons de condução, segundo um ponto de vista experimental. Huibregtse e outros¹ mediram o coeficiente de Hall em uma amostra de $Na_{0,66}WO_3$ à temperatura de $20^{\circ}C$, tendo encontrado o valor de $R_H = (-5,1) \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{coulomb}$. De acordo com a teoria dos metais de elétrons livres, o coeficiente de Hall R_H pode ser escrito em relação aos portadores de cargas n pela expressão:

$$R_H = \pm \frac{1}{n|e|} \quad (\text{III.1})$$

onde $|e|$ é o valor da carga eletrônica. O sinal positivo é escolhido para a condução por buracos e o sinal negativo para a condução por elétrons. Substituindo o valor experimental de R_H na eq.

(III.1) chegamos ao seguinte resultado:

$$n = - \frac{1}{R_H |e|} = 1,23 \times 10^{22} \text{ elétrons/cm}^3 \quad (\text{III.2})$$

Usando um peso molecular de 247,2 e uma densidade de 7,169 g/cm³ para o Na_{0,66}WO₃, encontramos que a concentração de sódio neste composto é $1,16 \times 10^{22}$ átomos de sódio por cm³, que é aproximadamente igual à concentração n de portadores de carga calculada experimentalmente. Este resultado levou Huibregtse¹ a sugerir que cada átomo de sódio contribui com seu elétron de valência para a banda de condução, que é, como já vimos, vazia no isolante WO₃.

À temperatura ambiente o Na_xWO₃ apresenta baixa condutividade, à qual corresponde uma pequena mobilidade de Hall, característica de uma banda de condução estreita². Estudos recentes² têm mostrado que à temperatura ambiente a condutividade atinge um máximo para $x = 0,75$, entretanto, estudos posteriores afirmam que a condutividade cresce até $x = 0,75$ e a partir daí aumenta muito lentamente, tornando-se quase constante em relação a x .

Antes do trabalho de Goodnough foram feitas duas propostas para explicar a banda de condução responsável pela condutividade metálica apresentada pelo Na_xWO₃. São elas:

1. A.R. Mackintosh³ sugeriu que a banda de condução era causada pela ligação Na-Na através da sobreposição direta dos orbitais 3p do sódio.
2. M.J. Sienko⁴, propôs a ligação W-W através da sobreposição direta dos orbitais t_{2g} do tungstênio diagonalmente opostos numa face da célula cúbica.

Goodnough criticou as sugestões acima com base nos seguintes argumentos. A primeira não é possível porque no espectro de NMR não aparecem indícios de deslocamento Knight, o que impli-

ca em ionização total do nível 3s do elemento alcalino e, além disso, A. Ferretti e outros⁵ têm mostrado que o ReO_3 , que não tem elemento de inserção, é também um condutor metálico. A segunda parece igualmente improvável dado que a separação $R_{\text{W-W}}$ tungstênio - tungstênio é da ordem de $5,4 \text{ \AA}$, que é muito maior do que a distância crítica R_c para que o recobrimento dos orbitais seja bastante forte para criar orbitais de elétrons coletivos.

Por outro lado, Goodnough² justificou uma terceira alternativa, que passaremos a estudar com mais detalhes. O autor atribuiu como causa da condutividade no Na_xWO_3 um recobrimento indireto dos orbitais t_{2g} do tungstênio através dos orbitais p_π do oxigênio intermediário, como mostra a fig. (III.1), dando origem a uma banda π^* parcialmente cheia, devidos às ligações π que se conectam continuamente através do cristal.

Na fig. (III.2) apresentamos um diagrama esquemático das bandas de energia proposto por Goodnough para o A_xBO_3 de estrutura "perovskite" cúbica, onde B é um íon de metal de transição ($B = \text{W}, \text{Mo}, \text{etc.}$), A um íon do metal alcalino ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{etc.}$) e consideramos que x assume valores grandes. Neste diagrama observamos como se processa a formação da banda π . A fase cúbica destes compostos possui a estrutura do ReO_3 com os íons do metal alcalino distribuídos ao acaso nas proximidades do centro do cubo (fig. (III.3)).

Este diagrama permitiu a Goodnough explicar o mecanismo da condução no bronze cúbico A_xWO_3 , que no caso do Na_xWO_3 é válido para $0,43 \leq x \leq 0,95$, intervalo no qual a fase cúbica permanece estável. Anteriormente mostramos que o esquema de bandas de energia do WO_3 é similar ao do ReO_3 , mudando apenas no número de ocupação (no WO_3 a banda π^* é vazia). Inicialmente para $x = 0$ (WO_3) os níveis p_π^+ são "não ligantes". O átomo do metal alcalino A possui nas suas últimas camadas os orbitais $(n-1)p^6 ns^1 np^0$. Quando dopamos o WO_3 com A, os orbitais p_π^+ que eram não ligantes combinam-se com os orbitais $\sigma(ns^1 np^0)$ do A para formarem ligações σ , dando origem à banda

FIG (III.1) - Recobrimento dos orbitais t_{2g} indiretamente através dos orbitais p_{π} do O.

FIG (III.2) - Diagrama de energia esquemático para $A_xB_3O_6$ com estrutura "perosvkite" cúbica.

$\sigma(A - O^{2-})$. À proporção que aumentamos o valor de x , diminui o número de orbitais não ligantes p_{π}^{+} e aumenta o número de estados da banda $(A - O^{2-})$, como podemos observar na fig. (III.2). Como cada átomo de A contribui com quatro orbitais para as ligações σ (s, p_x, p_y, p_z) e cada célula unitária possui x átomos de A, então cada célula unitária pode ter $[4] \times [x]$ ligações σ . Os três orbitais do oxigênio que antes eram não ligantes, estarão totalmente ligados, por ligações σ , com os orbitais dos x átomos de A quando o número de orbitais de A disponíveis por célula unitária for igual a três, isto é,

$$\begin{aligned} 4x &= 3 \\ x &= \frac{3}{4} = 0,75 \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

Esta situação é possível de acontecer quando o cristal apresentar a distribuição mostrada na fig. (III.4).

Como inicialmente o número de orbitais não ligantes por célula unitária é igual a três, para $x \leq 0,75$ o número de orbitais p_{π}^{+} que continuarão não ligantes é:

$$[3] - [4] \times [x] = [3] \times [1 - \frac{4}{3} x] = [3] \times [1 - \alpha] \quad (\text{III.4})$$

onde definimos

$$\alpha = \begin{cases} \frac{4}{3} x & \text{para } x \leq 0,75 \\ 1 & \text{para } x > 0,75 \end{cases} \quad (\text{III.5})$$

A última igualdade justifica-se porque para $x > 0,75$ o número de orbitais p_{π}^{+} que continuarão não ligantes é zero.

Para valores de $x > 0,75$ os orbitais dos átomos de A em excesso $(x - 0,75)$ competirão com os orbitais πt_{2g} do B para formar ligações σ com os átomos de Oxigênio, ficando $(x - 0,75)$ orbitais πt_{2g} do B não ligantes.

FIG (III.3) - Estrutura cúbica do A_xBO_3

FIG (III.4) - Disposição possível para A_xBO_3 com $x = 0,75$

Vamos escrever

$$\begin{aligned}
 (x - 0,75) &= (x - \frac{3}{4}) \\
 &= \frac{3}{4} (\frac{4}{3}x - 1) \\
 &= \frac{3}{4} \beta
 \end{aligned} \tag{III.6}$$

onde definimos

$$\beta = \begin{cases} 0 & \text{para } x \leq 0,75 \\ \frac{4}{3}x - 1 & \text{para } x > 0,75 \end{cases} \tag{III.7}$$

A primeira igualdade justifica-se porque para $x \leq 0,75$ não temos ligações com os orbitais t_{2g} .

O número de orbitais πt_{2g} que passaram a ser "não ligantes" é igual ao número dos novos orbitais σ formados devido à competição que por sua vez é igual ao número de orbitais disponíveis do A. Isto é,

$$[4] \times [x - 0,75] = [4] \times \left[\frac{3}{4}\right] \times [\beta] = [3] \times [\beta] \tag{III.8}$$

Logicamente, à medida que aumentamos o número de orbitais t_{2g} não ligantes, diminui o número de orbitais que formam a banda π . Como em princípio para cada célula unitária tínhamos três orbitais t_{2g} , os orbitais restantes serão de número igual a

$$[3] - [3] \times [\beta] = [3] \times [1 - \beta] \tag{III.9}$$

Na fig. (III.5) resumimos a maneira como varia o número de orbitais com x das bandas $\sigma(A - O^{2-})$ (a) e π (b) e nos níveis localizados p_{π}^{+} (c) e t_{2g} (d) para cada célula unitária.

Agora vamos ao ponto crucial da teoria de Goodnough, o entendimento da condutividade metálica dos bronzes tendo como base o diagrama da fig. (III.2). Vejamos como a banda π^{*} será popu-

FIG (III.5) - Variação do número de orbitais com x.

lada. Para tanto consideremos o átomo A como sendo o Na e o átomo B como sendo o W.

Consideremos em primeiro lugar quando $x \leq 0,75$. Nesta situação não temos os níveis localizados t_{2g} . O WO_3 tem nas suas últimas camadas eletrônicas vinte e quatro elétrons e o Na um elétron. Isto significa que x átomos de sódio contribuem com x elétrons. Então totalizando temos $(24 + x)$ elétrons nas últimas camadas do Na_xWO_3 . Cada banda e cada nível pode alojar a seguinte quantidade de elétrons:

banda larga σ		12 elétrons
banda $\sigma(A-O^{2-})$		$8x$ elétrons
banda π		6 elétrons
nível localizado p_{π}^+		$6(1-4x/3)$ elétrons
TOTAL		24 elétrons

Então sobraram

$$(24 + x) - 24 = x \text{ elétrons} \quad (\text{III.10})$$

que irão ocupar a banda π^* . Assim, para $x \leq 0,75$ a concentração n de portadores é

$$n = x \quad (\text{III.11})$$

e como a condutividade é dada por

$$\sigma = ne\mu \quad (\text{III.12})$$

onde "e" é a carga do elétron e μ a mobilidade, então podemos dizer que nesta região ($x \leq 0,75$) a condutividade cresce linearmente com x.

Para $x > 0,75$ temos uma situação diferente. Ao contrário do caso anterior, temos os níveis localizados t_{2g} e não temos os

níveis localizados p_{π}^{+} . A quantidade de elétrons em cada nível localizado e em cada banda é:

banda larga σ	12 elétrons
banda $\sigma(A-O^{2-})$	$8x$ elétrons
banda π	$12-8x$ elétrons
nível localizado t_{2g}	$8x-6$ elétrons
TOTAL	$18 + 8x$ elétrons

Portanto, no caso em que $x > 0,75$ a banda π^{*} será populada por

$$(24 + x) - (18 + x) = 6 - 7x \text{ elétrons} \quad (\text{III.13})$$

Agora é interessante lembrar que o presente modelo não leva em consideração a interação elétron-elétron. Considerando este tipo de interação é possível que elétrons dos níveis t_{2g} passem para a banda π^{*} . Então para alta concentração podemos pensar que existe a formação de uma banda estreita semi-cheia formada pelos níveis t_{2g} . Nesta situação ($x > 0,75$) temos presentes dois tipos de portadores, elétrons de alta mobilidade ocupando a banda π^{*} , que decrescem com $(6 - 7x)$ (sem considerarmos a interação elétron-elétron) e elétrons de baixa mobilidade ocupando a banda estreita semi-cheia formada pelos níveis t_{2g} , que crescem com $(8x - 6)$ (também sem levarmos em conta a interação elétron-elétron).

Apesar de o número total de elétrons responsáveis pela condutividade ser ainda x podemos esperar que a condutividade cresça menos em relação a x para $x > 0,75$ do que para $x \leq 0,75$, porque os elétrons de baixa mobilidade apresentam uma contribuição pequena. Este resultado qualitativo está de acordo com os dados experimentais de Ellerbeek e outros⁶ que observaram que a condutividade torna-se quase independente de x quando $x > 0,75$.

Para ficar mais claro apresentamos na fig. (III.6) o

(a)

(b)

FIG (III.6) - Variação do número de portadores n com x .a) banda π^* b) nível t_{2g}

gráfico da variação do número de portadores n da banda π^* (a) e do nível localizado t_{2g} (b) com x (sem considerar interações elétron-elétron).

O brilho metálico e a variação da cor com x que os bronzes apresentam são propriedades típicas de um metal com uma frequência de plasma, $\omega_p(x)$ no visível. A transição da banda π^* para a banda estreita σ^* pode representar o pico da cor dos bronzes e a transição de inter-bandas da banda π^* para a banda larga σ^* o ombro que aparece no espectro de absorção do Na_xWO_3 ($x = 0,65$ e $0,735$) cúbico que mostramos no capítulo I.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HUIBREGTSE, E.J.; BARKER, D.B. and DANIELSON, G.C., Phys. Rev. 84, 142 (1951).
2. GOODNOUGH, J.B., Bull. Soc. Chim. Fr. 4, 1200 (1965).
3. MACKINTOSH, A.R., J. Chem. Phys., 38, 1991 (1963).
4. SHANKS, H.R.; SIDLES, P.H. and DANIELSON, G.C., NM - Stoichio - metric Coumpounds, Advances in Chemistry, 39, 237 (1963).
5. FERRETTI, A., ROGERS, D.B. and GOODNOUGH, J.B., J. Phys. Chem. Solids, 26, 2007 (1965).
6. ELLERBECK, L.D.; SHANKS, H.R.; SIDLES, P.H. and DANIELSON, G.C., J. Chem. Phys., 35, 298 (1961).
7. LYNCH, D.W.; ROSEI, R.; WEAVER, J.M. and OLSON, C.G., Journal of Solid State Chemistry 8, 242 (1973).

CAPÍTULO IV

DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA DOS BRONZES

COM BAIXA CONCENTRAÇÃO

IV.1 - INTRODUÇÃO

O modelo que apresentamos no capítulo precedente não se aplica aos casos em que a concentração de impurezas é pequena. Isto se justifica pelo fato do mesmo não explicar convincentemente a condutividade dos bronzes neste intervalo. Crandall e outros¹ mediram a condutividade σ contra a concentração x , bem como contra a temperatura nos bronzes de tungstênio de hidrogênio (H_xWO_3), cujos resultados mostramos na fig. (IV.1). Neste trabalho observamos que a condutividade a 4,2K é quase zero para valores de x pequenos e a partir de $x \approx 0,3$ ela aumenta para um valor de $38 (\Omega cm)^{-1}$ (*) em $x = 0,44$. Um comportamento análogo acontece para a temperatura de 300K. Entretanto para esta temperatura verificamos que para um dado valor de x a condutividade é maior que no caso da temperatura anterior (fig. (IV.1a)). Crandall ainda especula que este aumento da condutividade com a temperatura para valores de x abaixo de aproximadamente 0,3 pode ser causada por uma excitação térmica de estados localizados para uma banda de condução. Na fig. (IV.1b) verificamos que a condutividade cresce com a temperatura para x pequeno. Quando x assume o valor de mais ou menos 0,32 a condutividade torna-se independente da temperatura, se esta assume valo-

(*) Para efeito de comparação apresentamos os seguintes valores para a condutividade. Alumínio (metal): $3,5 \cdot 10^4 (\Omega cm)^{-1}$; Silício (semi-condutor): $1,5 \cdot 10^{-5} (\Omega cm)^{-1}$; vidro (isolante): $10^{-12} - 10^{-16} (\Omega cm)^{-1}$.

res abaixo de aproximadamente 20°C .

O modelo de Goodnough é aplicado para bronzes cujas concentrações estão entre aproximadamente 0,3 e 1,0. Acima deste último valor não conhecemos resultados experimentais que comprovem a sua validade. Neste capítulo apresentamos um novo esquema de bandas de energia para valores de x abaixo de mais ou menos 0,3, que é compatível com as propriedades óticas e eletrônicas dos bronzes com concentração dentro deste intervalo. Para x em torno de 0,3 temos a transição de semi-condutor para condutor. Acima deste valor passa a valer o modelo de Goodnough por considerações de simetria da célula unitária do cristal.

FIG. IV.1 - a) Variação da condutividade com x : $x-4,2\text{K}$, $o-300\text{K}$
b) Variação da condutividade com a temperatura.

IV.2 - LOCALIZAÇÃO DOS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO NA ESTRUTURA DOS BRONZES DE W e Mo

Existem algumas informações importantes a respeito das posições dos átomos de hidrogênio nos bronzes de molibdênio e tungstênio que passamos a apresentar, visto que nos serão úteis na formulação de nosso modelo.

Wisman e Outros² determinaram a estrutura do $H_{0,53}WO_3$ por estudos de difração de neutrons à temperatura ambiente. Eles sugeriram que estes compostos são representados de uma forma mais adequada por $WO_{3-x}(OH)_x$, onde cada átomo de hidrogênio participa em uma ligação da hidroxila OH e os octaédros $WO_{6-x}(OH)_{2x}$ são ligados através dos oxigênios dos vértices, para formarem uma estrutura de ReO_3 distorcida, tal que o átomo de hidrogênio está dirigido para o átomo de oxigênio mais próximo do octaedro vizinho. Este resultado foi constatado pelo trabalho de Wrihgt³ sobre espectro de espalhamento de neutrons inelásticos em $H_{0,40}WO_3$ metálico. Dickens e outros⁴ investigaram os bronzes de molibdênio H_xMoO_3 ($x = 0,34; 0,93; 1,68; 2,0$) com espalhamento de neutrons elásticos e inelásticos. Confirmaram que para o $H_{0,34}MoO_3$ existem ligações OH, entretanto para as concentrações maiores existem indícios de haver apenas grupos de OH_2 . Slade e outros⁵ realizaram estudos de NMR dos bronzes de molibdênio $H_{0,36}MoO_3$ e $H_{1,71}MoO_3$. Neste trabalho mostraram que o primeiro possui os grupos OH e o segundo os grupos OH_2 em suas estruturas. Assim, dos resultados acima notamos que para as concentrações menores existe predominância de formação de grupos OH. Entretanto o menor valor da concentração x para o qual conhecemos como se ligam os hidrogênios nos bronzes é de $x = 0,34$. Para valores abaixo deste último, voltemos a analisar o diagrama de energia do MoO_3 , que é similar ao do WO_3 . Como já vimos nos capítulos anteriores, em cada célula unitária existem

três orbitais p_{π} não ligantes, então acreditamos que, pela disponibilidade destes orbitais de formarem ligações σ com os orbitais de hidrogênio, continuarão a existir apenas grupos OH para valores de x menores que 0,34.

IV.3 - DIAGRAMA DE BANDAS DE ENERGIA DO $H_x MoO_3$ COM BAIXA CONCENTRAÇÃO

A baixa concentração o hidrogênio que se liga ao oxigênio para formar a hidroxila OH faz com que o último sofra um deslocamento em relação à sua posição original no octaédro. Em consequência disto diminui a simetria da célula e uma ligação π , que é mais fraca que a σ , quebra-se, dando origem a um orbital t_{2g} do molibdênio e outro orbital p_{π} do oxigênio não ligantes. Então o número total deste tipo de orbitais para o oxigênio permanece constante. O diagrama da fig. (IV.2) mostra as bandas de energia para esta situação. A posição que colocamos o nível S do hidrogênio atômico está de acordo com a sua energia de ionização. Assim para cada célula unitária este orbital combina-se com o orbital p_{π} do oxigênio, criando um nível σ -OH ligante e um nível σ^* -OH anti-ligante.

Quando aumentamos a concentração, a estrutura cristalina do $H_x MoO_3$ tende a adquirir uma maior simetria. Dickens e outros⁴ determinaram que a estrutura do $H_{0,36} MoO_3$ possui simetria quase octaédrica. Estudos posteriores têm revelado que o $H_{0,31} MoO_3$ assume o mesmo comportamento verificado nos estudos de Dickens. Podemos supor que existe um valor para a concentração x a partir do qual o cristal passa a readquirir simetria suficiente para restaurar as ligações π .

Do diagrama de energia da fig. (IV.2) observamos que para x pequeno o $H_x MoO_3$ comporta-se como um semi-condutor extrín-

FIG (IV.2) - Diagrama de bandas de energia para o H_xMoO_3 com baixa concentração.

co. Isto pode ser verificado da seguinte maneira. Consideremos que em uma determinada célula unitária do MoO_3 exista um átomo de hidrogênio. Como o MoO_3 possui vinte e quatro elétrons nas suas últimas camadas, então nesta célula unitária teremos vinte e cinco elétrons nos seus níveis mais externos. A ocupação máxima até o nível p_{π}^+ (inclusive) é dada pelo esquema a seguir:

banda larga σ	12 elétrons
nível $\sigma\text{-OH}$	2 elétrons
banda π	4 elétrons
níveis p_{π}^+	6 elétrons
TOTAL	24 elétrons

O elétron que restou vai ocupar o nível t_{2g} que ficará parcialmente cheio. Qualitativamente este modelo está de acordo com os resultados experimentais de Crandall¹, para o caso do H_xWO_3 . Segundo o autor medidas de condutividade acima da temperatura ambiente indicam que existe excitação térmica de um estado localizado para uma banda de condução. A condutividade é bem descrita por um processo ativado termicamente com uma energia de ativação E_A , que é função de x . E_A decresce de 0,61 eV em $x \approx 0$ para 0,01 eV em $x \approx 0,3$. Para x pequeno a condutividade é muito pequena¹. Quando mais ou menos 30% ($x = 0,3$) das células do cristal possuem um átomo de hidrogênio a estrutura do H_xMoO_3 recupera sua forma octaédrica, fazendo com que desapareçam os níveis t_{2g} não ligantes, que se combinam com os orbitais p_{π} do oxigênio, dando origem a banda π^* do WO_3 . Assim, os x elétrons em excesso ocuparão esta banda, dando um caráter metálico ao bronze H_xMoO_3 , pois a condutividade crescerá linearmente com x .

Um fato experimental que podemos adiantar devido às medidas preliminares que já realizamos é que a condutividade do H_xMoO_3 a baixa concentração aumenta com o aumento da temperatura. Pelo nos

so modelo aumentando a temperatura o elétron do nível t_{2g} -Mo salta para a banda π^* , fazendo crescer de forma mensurável a condutividade.

Por outro lado o trabalho experimental de Dickens⁴ mostra que o H_xMoO_3 possui estrutura octaédrica para $x = 0,36$ e menciona que existem resultados experimentais afirmando que estes bronzes ainda possuem este tipo de estrutura para $x = 0,31$. Então podemos afirmar, dentro desta teoria, que para x maior que $0,31$ o H_xMoO_3 deve se comportar como um condutor.

A exemplo da condutividade, as propriedades óticas também são satisfeitas por este modelo, cuja discussão faremos no capítulo a seguir.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CRANDALL, R.S. and FAUGHNAM, B.W., Phys. Rev. Lett. 39, 232 (1977).
2. WISEMAN, P.J. and DICKENS, P.G., Journal of Solid State Chem. 6, 374 (1973).
3. WRIGHT, C.J., Journal of Solid State Chemistry 20, 89 (1977).
4. DICKENS, P.G.; BIRTILL, J.J. and WRIGHT, C.J., Journal of Solid State Chemistry 28, 185 (1979)
5. SLADE, R.C.T.; HALSTEAD, T.K. and DICKENS, P.G., Journal of Solid State Chemistry 34, 183 (1980).

CAPÍTULO V

PROPRIEDADES ÓTICAS DOS BRONZES DE MOLIBDÊNIO $H_x MoO_3$

V.1 - INTRODUÇÃO

A teoria clássica da absorção e dispersão é atribuída principalmente a Lorentz e a Drude. O modelo de Lorentz é aplicado aos isolantes, tendo como análogo quantum-mecânico as transições inter-bandas diretas, isto é, todas as transições nas quais o estado final do elétron pertence a uma banda diferente, mas possuindo o mesmo vetor de onda K no esquema de zona reduzida. O modelo de Drude é aplicado aos metais e seu análogo quantum-mecânico constitui-se nas transições intra-bandas, ou seja, aquelas que acontecem dentro de uma mesma banda^{1,2,3}.

No modelo de Lorentz consideramos um átomo em que os elétrons estão ligados ao núcleo da mesma maneira que uma massa pequena está ligada a uma massa grande por uma mola. Considerando um elétron por átomo e N átomos por unidade de volume, a função dielétrica complexa é dada por¹

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad . \quad (V.1)$$

Fazendo

$$\epsilon = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \quad (V.2)$$

temos

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (V.3)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad . \quad (V.4)$$

Se considerarmos átomos clássicos com mais de um elé-

tron por átomo, sendo N_j a densidade de elétrons ligados com frequência de ressonância ω_j , vem

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega} \quad (V.5)$$

onde

$$\sum_j N_j = N \quad . \quad (V.6)$$

O correspondente quantum-mecânico da função dielétrica complexa é dada por (1):

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega} \quad . \quad (V.7)$$

Existe uma similaridade formal entre as eqs. (V.5) e (V.7), entretanto o significado de cada termo é bastante diferente. Na eq. (V.5) ω_j é a frequência de ressonância de um elétron ligado enquanto que na eq. (V.7) é a frequência de transição de um elétron entre estados atômicos separados por uma energia $\hbar\omega_j$. O parâmetro f_j , chamado força do oscilador, mede a probabilidade de uma transição quantum-mecânica.

O modelo de Drude é obtido a partir do anterior fazendo a força de restauração ser igual a zero, pois os elétrons da banda de condução de um metal não são ligados. Isto corresponde a fazer $\omega_0 = 0$ nas eqs. (V.3) e (V.4), que resultam

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (V.8)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad . \quad (V.9)$$

No presente capítulo vamos tratar a absorção pelo cris-

tal de H_xMoO_3 de acordo com os modelos de Lorentz e de Drude, tanto para pequenas como para grandes concentrações, e ajustaremos nossos parâmetros com as medidas experimentais da densidade ótica.

V.2 - PROPRIEDADES ÓTICAS DO H_xMoO_3 COM ALTA CONCENTRAÇÃO

A fig. (V.1) representa os resultados experimentais da densidade ótica do bronze de molibdênio H_xMoO_3 para altas e baixas concentrações. Nossas medidas foram realizadas entre 0,6 eV e 3,2 eV. Neste espectro podemos observar um grande pico em torno de 1,0 eV que caracteriza a cor do bronze, um ombro em aproximadamente 2,0 eV e uma ascensão rápida da curva em volta de 3,0 eV. Vamos analisar estes resultados à luz do modelo dos diagramas de energia estudados nos capítulos anteriores.

Voltando à fig. (III.2), que representa o diagrama de energia para os bronzes a alta concentração, vamos fazer as seguintes considerações quanto às transições inter-bandas e intra-bandas dentro do intervalo de energias em que foram feitas as medidas experimentais. A ascensão rápida que observamos na curva experimental em torno de 3,0 eV ("gap do monocristal de MoO_3) vamos atribuir às transições inter-bandas do nível p_{π}^+ cheio para a banda π^* semi-cheia. O pico em torno de 1,0 eV, que caracteriza a cor do bronze, atribuiremos às transições da banda π^* para a banda estreita σ^* vazia. O ombro que aparece no espectro da densidade ótica em torno de 2,0 eV vamos atribuir às transições da banda π^* para a banda larga σ^* vazia. Além destas transições inter-bandas vamos considerar as transições intra-bandas, dentro da banda π^* , que são responsáveis pelo caráter metálico da refletividade a grande concentração⁴.

A absorção pelos elétrons da banda de condução (banda π^*) pode ser representado com o auxílio do modelo de Drude⁴. Assim a parte imaginária da função dielétrica complexa é dada por

FIG (V.1) - Espectro experimental da densidade ótica para alta, média e baixa concentrações.

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (V.10)$$

onde a frequência de plasma ω_p e a razão de relaxamento γ são parâmetros ajustáveis. A parte real da função dielétrica é escrita como

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (V.11)$$

Os efeitos das transições inter-bandas serão representados por osciladores harmônicos amortecidos (modelo de Lorentz) , cujas frequências de ressonância são escolhidas de acordo com as posições do pico, do ombro e da ascensão rápida no espectro da densidade ótica. Assim, para cada transição inter-bandas, dentro do intervalo de energias de nossas experiências, temos:

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{f(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \Gamma^2} \quad (V.12)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{f\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (V.13)$$

onde f é a força do oscilador e Γ é a constante de amortecimento.

Além destas transições é necessário que levemos em conta aquelas que acontecem para valores mais altos de energia, como por exemplo, a transição da banda larga σ para a banda estreita π^* . A parte imaginária da função dielétrica devido à transição entre duas bandas é (1):

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2} \frac{1}{\omega^2} |\hat{e} \cdot \vec{p}_{if}|^2 \int \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}}(E_f - E_i)|} \quad (V.14)$$

onde

$$\vec{p}_{if} = \int \psi_f^* \vec{p} \psi_i d^3r \quad (V.15)$$

$\psi_i(\vec{k})$ é o estado inicial ocupado com energia E_i

$\psi_f(\vec{k})$ é o estado final vazio com energia E_f

$\hat{e}$ é o vetor de polarização unitário

e a integral é sobre a superfície no espaço K em que $E_f - E_i = \hbar\omega$.

Como $\epsilon_2 = 0$ para $E < E_g$ (diferença de energia entre a base da banda de condução e o topo da banda de valência), esta transição não contribui para a parte imaginária da função dielétrica no nosso intervalo de medidas. Entretanto, da relação de Kramers-Kronig^{1,3} sabemos que esta transição contribui para ϵ_1 neste intervalo. Estes valores de ϵ_1 para energia de transição são aproximadamente constantes. Então toda a contribuição das outras bandas para o valor de ϵ_1 , no nosso intervalo de medidas, chamaremos de ϵ_∞ .

Enfim, a função dielétrica total será dada pela contribuição de todas as transições possíveis. Para equacionar o que escrevemos acima vamos representar a transição do nível p_π^+ para a banda π^* pelo índice "1", da banda π^* para a banda larga σ^* pelo índice "2", da banda π^* para a banda estreita σ^* pelo índice "3" e a transição devido ao modelo de Drude pelo índice "4". Feitas estas considerações temos que

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + & \frac{f_1(\omega_1^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_1^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} + \frac{f_2(\omega_2^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_2^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} + \\ & + \frac{f_3(\omega_3^2 - \omega^2)}{(\omega^2 - \omega_3^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} - \frac{f_4}{\omega^2 + \Gamma^2_4} \end{aligned} \quad (V.16)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{f_1 \Gamma_1 \omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_1^2 \omega^2} + \frac{f_2 \Gamma_2 \omega}{(\omega_2^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_2^2 \omega^2} +$$

$$+ \frac{f_3 \Gamma_3 \omega}{(\omega_3^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_3^2 \omega^2} + \frac{f_4 \Gamma_4}{\omega(\omega^2 + \Gamma_4^2)} \quad (V.17)$$

onde

$$f_4 = \omega_p^2$$

$$\Gamma_4 = \gamma \quad (V.18)$$

e ϵ_∞ inclui todos os termos constantes da função dielétrica.

V.3 - PROPRIEDADES ÓTICAS DO $H_x MoO_3$ A BAIXA CONCENTRAÇÃO

A baixa concentração o diagrama de energia de uma célula unitária do $H_x MoO_3$, como vimos na fig. (IV.2), apresenta um nível localizado t_{2g} parcialmente cheio. A esta concentração as células unitárias que possuem um átomo de hidrogênio em seu interior estão bastante afastadas entre si, existindo entre elas células que não estão dopadas, de maneira que não existe formação de bandas a partir destes níveis localizados t_{2g} . Os elétrons deste nível não podem se movimentar pelo cristal até um outro nível t_{2g} produzido por uma outra célula unitária dopada. Por outro lado como a banda π^* é vazia, podemos dizer que, a baixa concentração, não temos contribuição do termo de Drude.

As únicas contribuições que temos, dentro do intervalo das medidas experimentais, são as devidas às seguintes transições inter-bandas. As transições do nível p_π^+ para a banda π^* , que corresponde à absorção rápida em torno de 3,0 eV no espectro experimental da densidade ótica ("gap" do monocristal de MoO_3). As transições que correspondem ao pico da cor, do nível t_{2g} - Mo para o nível π^* - OH, que representa o ombro no espectro experimental. E ainda as transições do nível p_π^+ para o nível t_{2g} - Mo (que repre -

sentaremos pelo índice "5"). Além das transições acima, agora vamos considerar também as transições do nível localizado t_{2g} -Mo para a banda π^* , quando assumimos valores de baixa energia, dando o caráter de semi-condutor extrínscico aos bronzes nesta concentração que ora estudamos. Esta transição pode justificar o pico que observamos na densidade ótica em torno de 0,09 eV em medidas experimentais que realizamos com amostra do bronze $H_x MoO_3$ a baixa concentração, como mostra a fig. (V.2), na região do infra-vermelho. Representando esta última transição pelo índice "6", a função dielétrica total é:

$$\begin{aligned} \epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + & \frac{f_1(\omega_1^2 - \omega^2)}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_1^2 \omega^2} + \frac{f_2(\omega_2^2 - \omega^2)}{(\omega_2^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_2^2 \omega^2} + \\ & + \frac{f_3(\omega_3^2 - \omega^2)}{(\omega_3^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_3^2 \omega^2} + \frac{f_5(\omega_5^2 - \omega^2)}{(\omega_5^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_5^2 \omega^2} + \\ & + \frac{f_6(\omega_6^2 - \omega^2)}{(\omega_6^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_6^2 \omega^2} \end{aligned} \quad (V.19)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_2(\omega) = & \frac{f_1 \Gamma_1 \omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_1^2 \omega^2} + \frac{f_2 \Gamma_2 \omega}{(\omega_2^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_2^2 \omega^2} + \\ & + \frac{f_3 \Gamma_3 \omega}{(\omega_3^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_3^2 \omega^2} + \frac{f_5 \Gamma_5 \omega}{(\omega_5^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_5^2 \omega^2} + \\ & + \frac{f_6 \Gamma_6 \omega}{(\omega_6^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_6^2 \omega^2} \end{aligned} \quad (V.20)$$

V.4 = PROPRIEDADES ÓTICAS DO MoO_3

Como neste caso o diagrama esquemático das bandas de energia é similar ao da fig. (II.9), com a única diferença que a

FIG (V.2) - Curva superior: espectro da densidade ótica do $\text{MoO}_3 + \text{H}$ (pulverizado) no infravermelho, disperso em Nujol num substrato de KBr; curva inferior: espectro do Nujol + KBr.

banda π^* é vazia, pois temos apenas vinte e quatro elétrons nas últimas camadas, então, dentro dos valores das medidas experimentais, temos somente as transições do nível p_{π}^+ para a banda π^* . A função dielétrica é dada por:

$$\epsilon_1 = \epsilon_{\infty} + \frac{f_1 (\omega_1^2 - \omega^2)}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (V.21)$$

$$\epsilon_2 = \frac{f_1 \Gamma_1 \omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_1^2 \omega^2} \quad (V.22)$$

V.5 - CÁLCULO TEÓRICO E COMPARAÇÃO COM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

O nosso bronze de molibdênio $H_x MoO_3$ foi obtido pela difusão de hidrogênio por uma das superfícies do cristal. Vamos considerar que a concentração de hidrogênio diminua à proporção que penetramos no interior da amostra. A forma como vamos tratar o problema dependerá da quantidade de hidrogênio difundido. Assim estudaremos separadamente dois casos: a) amostra com grande quantidade de hidrogênio; b) amostra com pequena quantidade de hidrogênio.

a) AMOSTRA COM GRANDE QUANTIDADE DE HIDROGÊNIO

A hipótese que fizemos da variação da concentração no interior do cristal leva-nos a dividir a amostra com grande quantidade de hidrogênio em três camadas. Idealizaremos que cada destas camadas possua uma concentração uniforme e sua superfície seja plana e infinita. A primeira camada, adjacente à superfície de difusão, possui alta concentração, a segunda camada, intermediária, baixa concentração e a terceira consideraremos constituída do isolante MoO_3 puro, como mostra a fig. (V.3a). Nesta figura n_i

FIG (V.3) - (a) Amostra com grande quantidade de hidrogênio;
(b) Amostra com baixa quantidade de hidrogênio.

e k_i ($i=1,\dots,5$) representam respectivamente o índice de refração e o coeficiente de extinção de cada camada, sendo $n_1=n_5=1$ e $k_1=k_5=0$, pois na execução das medidas experimentais a amostra estava imersa no ar. As espessuras das camadas são dadas por d_i ($i=1,2,3$).

Das considerações acima a função dielétrica da camada nº 1 é dada pelas equações (V.16) e (V.17), da camada nº 2 pelas equações (V.19) e (V.20) e da camada nº 3 pelas equações (V.21) e (V.22). O índice de refração e o coeficiente de extinção de cada camada serão dados por (1):

$$n = \frac{1}{2} \left[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1 \right]^{1/2} \quad (V.14)$$

$$K = \frac{1}{2} \left[(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1 \right]^{1/2} \quad (V.15)$$

Com o programa para o computador PDP-11 do anexo B calculamos n e K para cada camada. Com o programa do anexo A, tendo o do anexo B como subrotina, ajustamos o espectro teórico da densidade ótica ao espectro experimental, como mostra a fig. (V.4), onde a linha contínua representa o resultado teórico e os círculos o experimental. A fig. (V.5) mostra a densidade ótica de uma amostra com alta concentração, porém com valor inferior ao caso anterior. Os parâmetros que usamos para ajustarmos as curvas estão indicados na tabela (V.1).

b) AMOSTRA COM PEQUENA QUANTIDADE DE HIDROGÊNIO

Neste caso dividimos a amostra em apenas duas camadas, de acordo com a fig. (V.3b). A primeira com baixa concentração e a segunda constituída de isolante MoO_3 puro. Para aquela usamos as eqs. (V.19) e (V.20) e para esta as eqs. (V.21) e (V.22). Pro-

cedemos para o cálculo de n e K bem como da densidade ótica como no caso do item anterior. Os parâmetros de ajustamentos também estão indicados na tabela (V.1). Na fig. (V.6) a linha contínua representa o resultado teórico e os círculos o resultado experimental da densidade ótica para baixa concentração. Para ajustarmos a curva na região de energia menor que aproximadamente 1,2eV foi muito importante considerarmos as transições do nível t_{2g} -Mo para a banda vazia π^* . Em todos os espectros, tanto para altas como para baixas concentrações, surgiram pequenas oscilações devido às diversas camadas em que dividimos o filme. Os espectros teóricos que apresentamos representam curvas que passam pelos pontos médios destas pequenas oscilações.

Alguns parâmetros da tabela (V.1) podem ser interpretados com certa clareza enquanto outros apresentam dificuldades devidas às simplificações feitas pelo método de cálculo. O parâmetro $\hbar\omega_1$ que é igual a 3,3eV para todas as amostras está realmente de acordo com o que poderíamos esperar, pois é o "gap" do isolante MoO_3 , presente nas três amostras. Como um outro exemplo podemos apresentar o parâmetro $\hbar f_4$, que é proporcional à frequência de plasma. Para concentração intermediária este parâmetro vale $4,2(\text{eV})^2$ e para alta concentração $6,3(\text{eV})^2$, o que está de acordo com o fato que se aumentarmos a concentração, a frequência de plasma também aumenta.

FIG (V.4) - Comparação do resultado teórico da densidade ótica com o resultado experimental para alta concentração.

FIG (V.5) - Comparação do resultado teórico de densidade ótica com o resultado experimental para média concentração

FIG (V.6) - Comparação do resultado teórico da densidade ótica com o experimental, para baixa concentração.

TABELA V.1
PARÂMETROS DE AJUSTAMENTO

PARAM. \ X	BAIXA CONCENTRAÇÃO	MÉDIA CONCENTRAÇÃO	ALTA CONCENTRAÇÃO
$\hbar\omega_1$ (eV)	3,300	3,300	3,300
$\hbar\omega_2$ (eV)	2,750	2,300	1,920
$\hbar\omega_3$ (eV)	1,320	1,080	1,080
$\hbar\omega_4$ (eV)	-	0,000	0,000
$\hbar\omega_5$ (eV)	-	-	-
$\hbar\omega_6$ (eV)	0,09	-	-
$\hbar\Gamma_1$ (eV)	0,014	0,012	0,011
$\hbar\Gamma_2$ (eV)	1,900	1,800	0,570
$\hbar\Gamma_3$ (eV)	1,500	1,150	0,870
$\hbar\Gamma_4$ (eV)	-	0,040	0,040
$\hbar\Gamma_5$ (eV)	-	-	-
$\hbar\Gamma_6$ (eV)	1,600	-	-
$\hbar^2 f_1$ [(eV) ²]	0,360	0,360	0,360
$\hbar^2 f_2$ [(eV) ²]	0,045	0,048	0,020
$\hbar^2 f_3$ [(eV) ²]	0,110	0,021	0,220
$\hbar^2 f_4$ [(eV) ²]	-	4,200	6,300
$\hbar^2 f_5$ [(eV) ²]	-	-	-
$\hbar^2 f_6$ [(eV) ²]	0,070	-	-
d_1 (cm)	0,000	$2,8 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-6}$
d_2 (cm)	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WOOTEN, F., Optical Properties of Solids, Academic Press, (1972).
2. BUSH, G. and SCHADE, H., Lectures on Solid State Physics , Pergamon Press (1976).
3. ZIMAN, J.M., Principles of the Theory of Solids, 2a. Ed. , Cambridge University Press (1972).
4. CAMAGNI, P.; MANARA, A.; CAMPAGNOLI, G.; GUSTINETTI, A. and STELLA, A., Phys. Rev. B15, 4623 (1977).

CONCLUSÃO

Neste trabalho apresentamos um modelo de bandas de energia para o H_xMoO_3 para pequenos valores de x , baseados no modelo de Goodnough para grandes valores de x . Para altas concentrações o H_xMoO_3 comporta-se como metal, pois tem a banda π^* semi-cheia. Para baixas concentrações comporta-se como semi-condutor extrínsico, tendo um nível t_{2g} ocupado logo abaixo da banda π^* vazia.

Analisando o espectro experimental da densidade ótica do H_xMoO_3 atribuímos o ombro, o pico e a ascensão rápida (que corresponde ao "gap" do MoO_3) deste espectro às transições inter-bandas e intra-bandas, de acordo com os modelos acima.

Para o cálculo das funções dielétricas complexas usamos o modelo de absorção de Drude para as transições intra-bandas e o modelo de Lorentz para as transições inter-bandas. Calculamos a densidade ótica e verificamos que está de acordo com os resultados experimentais que obtivemos.

APÊNDICE A

REFLEXÃO E TRANSMISSÃO POR UM FILME DE MÚLTIPLAS
CAMADAS EM INCIDÊNCIA NORMAL

A.1 - INTRODUÇÃO

Neste apêndice fazemos uma apresentação da teoria da reflexão e transmissão por um filme de múltiplas camadas que nos auxilia no cálculo destas grandezas em um meio não homogêneo, como foi feito no capítulo III. Para tanto faremos a aproximação que cada uma destas camadas seja isotrópica, tendo suas superfícies perfeitamente planas e infinitas. Na realidade no nosso trabalho estas camadas são meios absorventes. Porém as equações de propagação da luz em um meio transparente podem ser usadas para descrever a propagação em um meio absorvente, desde que o índice de refração seja substituído por uma quantidade complexa em que a parte imaginária está relacionada com a absorção de energia por este meio. Assim vamos definir o índice de refração complexo como

$$\eta = n - ik \quad (A.1)$$

onde k é o coeficiente de extinção e n o coeficiente de refração.

A.2 - ONDAS PLANAS EM UM MEIO TRANSPARENTE

As equações de Maxwell em um meio infinito na ausência de fontes são

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (A.2a)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (A.2b)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (A.2c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} - \frac{\mu\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad (A.2d)$$

Da eq. (A.2c) temos

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) + \frac{\mu\epsilon}{c} \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad .$$

Como

$$\frac{1}{c} \vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{\nabla} \times \vec{B}}{\partial t} \quad ,$$

vem

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) + \frac{\mu\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{\nabla} \times \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad .$$

Lembrando que

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \vec{\nabla}^2 \vec{E}$$

segue

$$\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \vec{\nabla}^2 \vec{E} + \frac{\mu\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{\nabla} \times \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad .$$

Substituindo a eq. (A.2d) na equação acima escrevemos

$$\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \vec{\nabla}^2 \vec{E} + \frac{\mu\epsilon}{c} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) = 0$$

Da eq. (A.2a) sabemos que $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$. Então

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E} - \frac{\mu}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (A.3a)$$

Fazendo o mesmo procedimento para B, temos

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} - \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = 0 \quad (A.3b)$$

Considerando uma onda monocromática e a dependência temporal dos campos sendo $e^{i\omega t}$, podemos fazer

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_r(\vec{r}) e^{i\omega t} \quad (A.4a)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}_r(\vec{r}) e^{i\omega t} \quad (\text{A.4b})$$

Substituindo as eqs. (A.4a e A.4b) nas eqs. (A.3a e A.3b), encontramos

$$e^{i\omega t} (\vec{\nabla}^2 \vec{E}_r(\vec{r}) + \frac{\omega^2 \mu \epsilon}{c^2} \vec{E}_r(\vec{r})) = 0$$

$$e^{i\omega t} (\vec{\nabla}^2 \vec{B}_r(\vec{r}) + \frac{\omega^2 \mu \epsilon}{c^2} \vec{B}_r(\vec{r})) = 0$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{E}_r(\vec{r}) + \frac{\omega^2 \mu \epsilon}{c^2} \vec{E}_r(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.5a})$$

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B}_r(\vec{r}) + \frac{\omega^2 \mu \epsilon}{c^2} \vec{B}_r(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.5b})$$

As soluções que vamos tomar são as de ondas planas. Uma onda plana é definida como aquela cuja amplitude é a mesma em qualquer ponto de um plano perpendicular a uma direção específica. Por exemplo, se considerarmos a direção específica a do eixo z , então E_r deve ser o mesmo para todos os pontos que tenham o mesmo valor de z . Isto é, $\vec{E}_r = \vec{E}_r(z)$. Analogamente $\vec{B}_r = \vec{B}_r(z)$.

Então da eq. (A.5a) temos

$$\frac{d^2 \vec{E}_r(z)}{dz^2} + \frac{\omega^2 \mu \epsilon}{c^2} \vec{E}_r(z) = 0 \quad (\text{A.6})$$

A solução da equação acima é:

$$\vec{E}_r(z) = \vec{E}_0 e^{\pm i\omega \frac{\sqrt{\mu \epsilon}}{c} z} \quad (\text{A.7})$$

onde E_0 é um vetor constante e o sinal $-$ e $+$ significam respectivamente que a propagação é no sentido positivo e negativo do eixo z . Na solução acima a frente de onda é perpendicular ao eixo z . Substituindo a eq. (A.7) na eq. (A.1a), temos

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}_r = 0$$

$$\frac{dE_{rz}(z)}{dz} = \pm i\omega \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{c} E_{rz}(z) = 0$$

$$E_{rz}(z) = 0 \quad (\text{A.8})$$

Portanto o vetor campo elétrico de uma onda plana não tem componente na direção z , isto é, ele é paralelo à frente de onda. De uma forma geral podemos escrever:

$$\vec{E}_r(z) = (\hat{x} E_{ox} + \hat{y} E_{oy}) e^{\pm i\omega \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{c} z} \quad (\text{A.9})$$

Tomando o curl da eq. (A.9) temos

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_r(z) = \pm (-\hat{x} E_{oy} + \hat{y} E_{ox}) i\omega \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{c} e^{\pm i\omega \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{c} z}$$

Como da eq. (A.4a)

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_r(z) e^{i\omega t}$$

então

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}(z, t) = \pm (-\hat{x} E_{oy} + \hat{y} E_{ox}) i\omega \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{c} e^{\pm i\omega \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{c} z} e^{i\omega t} \quad (\text{A.10})$$

Lembrando a eq. (A.4b) vem

$$\frac{\partial \vec{B}(z, t)}{\partial t} = i\omega \vec{B}_r(z) e^{i\omega t} \quad (\text{A.11})$$

Substituindo as eqs. (A.10 e A.11) na eq. (A.2c) encontramos

$$\vec{B}_r(z) = \mp (-\hat{x} E_{oy} + \hat{y} E_{ox}) \sqrt{\mu\epsilon} e^{\pm i\omega \frac{\sqrt{\mu\epsilon}}{c} z}$$

Comparando a equação acima com a equação (A.9), fica

$$\vec{B}_r(z) = \mp \sqrt{\mu\epsilon} \hat{z} \times \vec{E}_r(z) \quad (\text{A.12})$$

Portanto $B_r(z)$ é perpendicular a $E_r(z)$ e ao eixo z . Tomando $\mu = 1$ e recordando que

$$\frac{\omega\sqrt{\epsilon}}{c} = \frac{\omega n}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad (\text{A.13})$$

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (\text{A.14})$$

podemos escrever

$$\begin{aligned} \vec{H}(z,t) &= \frac{\vec{B}(z,t)}{\mu} = \vec{B}(z,t) \\ \vec{E}(z,t) &= \vec{E}_0 e^{-i(\mp \frac{2\pi n}{\lambda} z - \omega t)} \\ H(z,t) &= \mp n \hat{z} \times \vec{E}_0 e^{-i(\mp \frac{2\pi n}{\lambda} z - \omega t)} \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

As duas últimas equações são as que nos interessam para o cálculo que faremos na seção a seguir.

A.3 - MÉTODO MATRICIAL PARA O CÁLCULO DA REFLETÂNCIA E DENSIDADE ÓTICA USANDO OS COEFICIENTES DE FRESNEL

Usaremos o método matricial para calcularmos a refletância e a densidade ótica com incidência normal em um filme de múltiplas camadas. Em seguida faremos uma aplicação para o nosso caso particular, que é um filme de três camadas. Para tanto faremos as seguintes considerações. Vamos considerar o vetor campo elétrico polarizado na direção paralela ao plano de incidência. Especificaremos a amplitude do vetor campo elétrico de uma onda propagando-se na direção positiva do eixo z na m -ésima camada por E_m^+ e

na direção negativa por E_m^- . E_{mx} e E_{my} identificarão, respectivamente, as componentes tangenciais dos vetores campo elétrico e campo magnético na m -ésima camada. A forma de cálculo apresentada aqui é a mais conveniente para uso computacional.

Usando as eqs.(A.5) para m -ésima camada da fig. (A.3) , escrevemos

$$E_{mx} = E_m^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} M_m z} + E_m^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} M_m z} \quad (A.16)$$

$$H_{my} = (E_m^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} M_m z} - E_m^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} M_m z}) M_m$$

FIG. A.1-Filme de n camadas

Fazendo a origem na primeira superfície de separação entre dois meios, a m -ésima superfície, que separa as camadas $m-1$ e m está situada em relação ao eixo z no ponto

$$z_m = \sum_{i=1}^{m-1} d_i \quad (\text{A.17})$$

Lembrando que as componentes tangenciais dos vetores campo elétrico e campo magnético são contínuas nas superfícies de separação entre dois meios, podemos fazer

$$\begin{aligned} E_{m-1x} &= E_{mx} \\ H_{m-1y} &= H_{my} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Usando a eq. (A.16) nas equações acima, temos

$$\begin{aligned} E_{m-1}^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} z_m} + E_{m-1}^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} z_m} &= \\ &= E_m^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} + E_m^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} \\ n_{m-1} \left(E_{m-1}^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} z_m} - E_{m-1}^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} z_m} \right) &= \\ &= n_m \left(E_m^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} - E_m^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} \right) \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Multiplicando a primeira das eqs. (A.19) por n_{m-1} e somando e subtraindo estas equações, encontramos

$$\begin{aligned} E_{m-1}^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} z_m} &= \left(E_m^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} + \frac{n_{m-1} - n_m}{n_{m-1} + n_m} E_m^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} \right) \frac{n_{m-1} + n_m}{2n_{m-1}} \\ E_{m-1}^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} z_m} &= \left(\frac{n_{m-1} - n_m}{n_{m-1} + n_m} E_m^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} + E_m^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} \right) \frac{n_{m-1} + n_m}{2n_{m-1}} \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Define-se os coeficientes de Fresnel como sendo

$$r_m = \frac{n_{m-1} - n_m}{n_{m-1} + n_m} \quad (\text{A.21})$$

$$t_m = \frac{2n_{m-1}}{n_{m-1} + n_m}$$

Agora substituindo as eqs. (A.20) nas eqs. (A.21) vem

$$E_{m-1}^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} z_m} = \left(E_m^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} + r_m E_m^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} \right) / t_m \quad (\text{A.22})$$

$$E_{m-1}^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} z_m} = \left(r_m e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} + E_m^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} \right) / t_m$$

Como $z_m = z_{m-1} + d_{m-1}$, podemos ainda escrever

$$\begin{aligned} E_{m-1}^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} z_{m-1}} e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} d_{m-1}} &= \\ &= \left(E_m^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} + r_m E_m^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} \right) / t_m \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

$$\begin{aligned} E_{m-1}^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} z_{m-1}} e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} d_{m-1}} &= \\ &= \left(r_m E_m^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} + E_m^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} \right) / t_m \end{aligned}$$

Definindo

$$E_m^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} = \epsilon_m^+ \quad (\text{A.24})$$

$$E_m^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_m z_m} = \epsilon_m^-$$

temos

$$\epsilon_{m-1}^+ e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} d_{m-1}} = (\epsilon_m^+ + r_m \epsilon_m^-) / t_m$$

$$\epsilon_{m-1}^- e^{i \frac{2\pi}{\lambda} n_{m-1} d_{m-1}} = (r_m \epsilon_m^+ + \epsilon_m^-) / t_m$$

Chamando

$$\delta_m = \frac{2\pi}{\lambda} n_m d_m \quad (\text{A.25})$$

resulta que

$$\epsilon_{m-1}^+ = (\epsilon_m^+ e^{i\delta_{m-1}} + r_m \epsilon_m^- e^{i\delta_{m-1}}) / t_m \quad (\text{A.26})$$

$$\epsilon_{m-1}^- = (r_m \epsilon_m^+ e^{-i\delta_{m-1}} + \epsilon_m^- e^{-i\delta_{m-1}}) / t_m$$

Escrevendo em forma matricial as eqs. (A.26) vem

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{m-1}^+ \\ \epsilon_{m-1}^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_m} \begin{pmatrix} e^{i\delta_{m-1}} & r_m e^{i\delta_{m-1}} \\ r_m e^{-i\delta_{m-1}} & e^{-i\delta_{m-1}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_m^+ \\ \epsilon_m^- \end{pmatrix} \quad (\text{A.27})$$

Para um sistema de s camadas (Fig. (A.3)) queremos conhecer a relação entre ϵ_{s+1}^+ e ϵ_0^+ assim como entre ϵ_0^- e ϵ_s^+ de maneira que possamos obter a transmitância e a refletância.

Fazendo

$$C_m = \begin{pmatrix} e^{i\delta_{m-1}} & r_m e^{i\delta_{m-1}} \\ r_m e^{-i\delta_{m-1}} & e^{-i\delta_{m-1}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.28})$$

então podemos escrever

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{m-1}^+ \\ \epsilon_{m-1}^- \end{pmatrix} = \frac{C_m}{t_m} \begin{pmatrix} \epsilon_m^+ \\ \epsilon_m^- \end{pmatrix} \quad (\text{A.29})$$

Usando o método indutivo pode-se concluir a partir das equações (A.29) que

$$\begin{pmatrix} \epsilon_0^+ \\ \epsilon_0^- \end{pmatrix} = \frac{(C_1)(C_2)\dots(C_{s+1})}{t_1 t_2 \dots t_{s+1}} \begin{pmatrix} \epsilon_{s+1}^+ \\ \epsilon_{s+1}^- \end{pmatrix}$$

Observemos que no meio $s+1$ não existe ondas propagando-se para a esquerda. Então $\epsilon_{s+1}^- = 0$ e as relações que queremos encontrar podem ser tiradas das equações abaixo

$$\begin{pmatrix} \epsilon_0^+ \\ \epsilon_0^- \end{pmatrix} = \frac{(C_1)(C_2)\dots(C_{s+1})}{t_1 t_2 \dots t_{s+1}} \begin{pmatrix} \epsilon_{s+1}^+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.30})$$

As nossas amostras são constituídas por camadas absorventes. Para encontrarmos os resultados que desejamos devemos substituir o índice de refração n pelo índice de refração complexo $\tilde{n}$ dado pela equação (A.1). Então para as camadas m e $m-1$ podemos escrever

$$\tilde{n}_m = n_m - i k_m \quad (\text{A.31})$$

$$\tilde{n}_{m-1} = n_{m-1} - i k_{m-1}$$

Agora os coeficientes de Fresnel serão também complexos. Os coeficientes da luz propagando-se da camada $m-1$ para a camada m são dados por

$$\hat{r}_m = g_m + i h_m \quad (A.32)$$

$$\hat{t}_m = 1 + g_m + i h_m$$

Das eqs. (A.21) e (A.31) temos

$$\hat{r}_m = \frac{n_{m-1} - n_m + i(k_m - k_{m-1})}{n_{m-1} + n_m - i(k_m + k_{m-1})} \quad (A.33)$$

$$\hat{t}_m = \frac{2(n_{m-1} - i k_{m-1})}{n_{m-1} + n_m - i(k_m + k_{m-1})}$$

Comparando as eqs. (A.32) com as eqs. (A.33) encontra -
mos

$$g_m = \frac{n_{m-1}^2 + k_{m-1}^2 - n_m^2 - k_m^2}{(n_{m-1} + n_m)^2 + (k_{m-1} + k_m)^2} \quad (A.34)$$

$$h_m = \frac{2(n_{m-1} k_m - n_m k_{m-1})}{(n_{m-1} + n_m)^2 + (k_{m-1} + k_m)^2}$$

Para uma camada absorvente a eq. (A.25) fica

$$\delta_m = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_m d_m$$

$$\delta_m = \frac{2\pi}{\lambda} (n_m - i k_m) d_m \quad (A.35)$$

$$\delta_m = \gamma_m - i \alpha_m$$

onde

$$\gamma_m = \frac{2\pi}{\lambda} n_m d_m$$

$$\alpha_m = \frac{2\pi}{\lambda} k_m d_m \quad (A.36)$$

Assim

$$e^{i\delta_{m-1}} = e^{\alpha_{m-1}} e^{i\gamma_{m-1}} \quad (\text{A.37})$$

e a matriz de ordem m será escrita como

$$(\hat{C}_m) = \begin{pmatrix} e^{\alpha_{m-1}} e^{i\gamma_{m-1}} & \hat{r}_m e^{\alpha_{m-1}} e^{i\gamma_{m-1}} \\ \hat{r}_m e^{-\alpha_{m-1}} e^{-i\gamma_{m-1}} & e^{-\alpha_{m-1}} e^{-i\gamma_{m-1}} \end{pmatrix} \quad (\text{A.38})$$

Das eqs. (A.32) e (A.38) podemos escrever

$$(\hat{C}_m) = \begin{pmatrix} P_m + i Q_m & R_m + i S_m \\ T_m + i U_m & V_m + i W_m \end{pmatrix} \quad (\text{A.39})$$

onde

$$\begin{aligned} P_m &= e^{\alpha_{m-1}} \cos \gamma_{m-1} \\ Q_m &= e^{\alpha_{m-1}} \sen \gamma_{m-1} \\ R_m &= e^{\alpha_{m-1}} (g_m \cos \gamma_{m-1} - h_m \sen \gamma_{m-1}) \\ S_m &= e^{\alpha_{m-1}} (h_m \cos \gamma_{m-1} + g_m \sen \gamma_{m-1}) \\ T_m &= e^{-\alpha_{m-1}} (g_m \cos \delta_{m-1} + h_m \sen \delta_{m-1}) \\ U &= e^{-\alpha_{m-1}} (h_m \cos \gamma_{m-1} - g_m \sen \gamma_{m-1}) \\ V_m &= e^{-\alpha_{m-1}} \cos \gamma_{m-1} \\ W_m &= -e^{-\alpha_{m-1}} \sen \gamma_{m-1} \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

Vamos escrever os elementos da matriz produto $(C_1)(C_2) \dots$

$\dots (C_{s+1})$ como

$$(C_1)(C_2)\dots(C_{s+1}) = \begin{pmatrix} P_{1,s+1} + iQ_{1,s+1} & R_{1,s+1} + iS_{1,s+1} \\ T_{1,s+1} + iU_{1,s+1} & V_{1,s+1} + iW_{1,s+1} \end{pmatrix} \quad (A.41)$$

Esta forma pode ser escrita sem ambiguidade para $(C_1)(C_2)\dots(C_{s+1})$ uma vez que o produto $(C_1)(C_{s+1})$, com o qual poderia haver problemas, não ocorre na teoria de múltiplas camadas. Usando as regras de multiplicação de matrizes chegamos às seguintes relações de recorrência para obter os elementos da matriz produto $(C_1)(C_2)\dots(C_{s+1})$.

$$\begin{aligned} P_{1,s+1} &= P_{1s} P_{s+1} - Q_{1s} Q_{s+1} + R_{1s} T_{s+1} - S_{1s} U_{s+1} \\ Q_{1,s+1} &= Q_{1s} P_{s+1} + P_{1s} Q_{s+1} + S_{1s} T_{s+1} + R_{1s} U_{s+1} \\ R_{1,s+1} &= P_{1s} R_{s+1} - Q_{1s} S_{s+1} + R_{1s} V_{s+1} - S_{1s} W_{s+1} \\ S_{1,s+1} &= Q_{1s} R_{s+1} + P_{1s} S_{s+1} + S_{1s} V_{s+1} + R_{1s} W_{s+1} \\ T_{1,s+1} &= T_{1s} P_{s+1} - U_{1s} Q_{s+1} + V_{1s} T_{s+1} - W_{1s} U_{s+1} \\ U_{1,s+1} &= U_{1s} P_{s+1} + T_{1s} Q_{s+1} + W_{1s} T_{s+1} + V_{1s} U_{s+1} \\ V_{1,s+1} &= T_{1s} R_{s+1} - U_{1s} S_{s+1} + V_{1s} V_{s+1} - W_{1s} W_{s+1} \\ W_{1,s+1} &= U_{1s} R_{s+1} + T_{1s} S_{s+1} + W_{1s} V_{s+1} + V_{1s} W_{s+1} \end{aligned} \quad (A.42)$$

Para encontrarmos a refletância e a densidade ótica substituímos as eqs. (A.41) nas eqs. (A.30). Então temos

$$R = \frac{(\epsilon_O^-)(\epsilon_O^-)^*}{(\epsilon_O^+)(\epsilon_O^+)^*} = \frac{(T_{1,s+1})^2 + (U_{1,s+1})^2}{(P_{1,s+1})^2 + (Q_{1,s+1})^2} \quad (A.43)$$

$$\tau = \frac{(\epsilon_{s+1}^+)(\epsilon_{s+1}^+)^*}{(\epsilon_O^+)(\epsilon_O^+)^*} = \frac{(t_1 \cdot t_2 \dots t_{s+1})(t_1^* \cdot t_2^* \dots t_{s+1}^*)}{(P_{1,s+1})^2 + (Q_{1,s+1})^2} \quad (A.44)$$

$$DO = - \text{Log}_{10} \tau \quad (\text{A.45})$$

onde

R = refletância

τ = transmitância

DO = densidade ótica

As relações de recorrência (A.42) tornam bastante simples o uso de um método computacional para calcularmos a refletância e a densidade ótica de um filme de múltiplas camadas.

FIG. A.2 - Filme de 3 camadas

Tomando como referência a fig. (A.4) calculamos a refletância e a densidade ótica para um filme de três camadas usando um programa para o computador PDP11 que apresentamos a seguir. Como o filme está imerso no ar tomamos $n_1 = n_2 = 1$ e $k_1 = k_2 = 0$

A.4) PROGRAMA PARA O COMPUTADOR PDP-11 QUE CALCULA A DENSIDADE
ÓTICA E A REFLETIVIDADE EM UM FILME DE 3 CAMADAS

FORTAN IV-PLUS V02-51
FROTA.FTN /CK/TR:ALL/WR

08:33:43 17-MAR-81

PAGE 1

```

      C
      C      CALCULO DA DENSIDADE OTICA E DA REFLETIVIDADE
      C
0001      COMMON AN(5),AK(5),D(5),A(5),B(5),E(5),T(5),U(5),V(5),W(5),AJ(5)
0002      1,C(5),AL(5),AM(5),O(5),X(5),Y(5),Z(5),W1(647),R3(647),E3(647)
0003      DATA PI/3.1415926/
0004      CALL NEWDEV(3,'XY:')
0005      CALL PLOTST(0.005,'IN')
0006      TYPE 6
0007      ACCEPT 7,NP
0008      6      FORMAT('% FORNECA O VALOR DE NP :')
0009      7      FORMAT(I5)
0010      NQ = NP
0011      NM = 1
0012      DOISPI = 2.0*PI
0013      DO 590 J=1,645
0014      CALL SANAK(J,B1,E1,RL1,A2,B2,E2,W2,F3,E4)
0015      DO 372 I=1,4
0016      E4=(AN(I)+AN(I+1))**2+(AK(I)+AK(I+1))**2
0017      G1=(AN(I)**2+AK(I)**2-AN(I+1)**2-AK(I+1)**2)/E4
0018      B(I)=1.+G1
0019      AH1=2*(AN(I)*AK(I+1)-AN(I+1)*AK(I))/E4
0020      E(I)=AH1
0021      IF(I.GT.1) GO TO 320
0022      316      F3=0.0
0023      A1=1.0
0024      F2=1.0
0025      GO TO 335
0026      320      A4=DOISPI/RL1*AK(I)*D(I-1)
0027      A1=EXP(A4)
0028      F1=DOISPI*AN(I)*D(I-1)/RL1
0029      F2=COS(F1)
0030      F3=SIN(F1)
0031      335      AJ(I)=A1*F2
0032      C(I)=A1*F3
0033      AL(I)=A1*(G1*F2-AH1*F3)
0034      AM(I)=A1*(AH1*F2+G1*F3)
0035      O(I)=(G1*F2+AH1*F3)/A1
0036      X(I)=(AH1*F2-G1*F3)/A1
0037      Y(I)=F2/A1
0038      Z(I)=-F3/A1
0039      372      CONTINUE
0040      AN(1)=AJ(1)
0041      AK(1)=C(1)
0042      D(1)=AL(1)
0043      A(1)=AM(1)
0044      T(1)=O(1)
0045      U(1)=X(1)
0046      V(1)=Y(1)
0047      W(1)=Z(1)
0048      BB 475 I=2,4
0049      E1=AN(I-1)
0050      E2=AK(I-1)
0051      E3(J)=B(I-1)
0052      E4=A(I-1)
0053      F1=T(I-1)

```

FORTAN IV-PLUS V02-51 08:33:43 17-MAR-81 PAGE 2
 FROTA.FTN /CK/TR:ALL/WR

```

0053      F2=U(I-1)
0054      F3=V(I-1)
0055      F4=W(I-1)
0056      A1=AJ(I)
0057      A2=C(I)
0058      A3=AL(I)
0059      A4=AM(I)
0060      B1=D(I)
0061      B2=X(I)
0062      B3=Y(I)
0063      B4=Z(I)
0064      AN(I)=E1*A1-E2*A2+E3(J)*B1-E4*B2
0065      AK(I)=E2*A1+E1*A2+E4*B1+E3(J)*B2
0066      D(I)=E1*A3-E2*A4+E3(J)*B3-E4*B4
0067      A(I)=E2*A3+E1*A4+E4*B3+E3(J)*B4
0068      T(I)=F1*A1-F2*A2+F3*B1-F4*B2
0069      U(I)=F2*A1+F1*A2+F4*B1+F3*B2
0070      V(I) = F1*A3-F2*A4+F3*B3-F4*B4
0071      W(I) = F2*A3+F1*A4+F4*B3+F3*B4
0072      475      CONTINUE
0073      E1 = T(4)**2+U(4)**2
0074      E2 = AN(4)**2+AK(4)**2
0075      R3(J) = E1/E2
0076      F1 = B(1)
0077      F2 = B(2)
0078      F3 = B(3)
0079      F4 = B(4)
0080      B1 = E(1)
0081      B2 = E(2)
0082      B3 = E(3)
0083      B4 = E(4)
0084      A1 = F1*F2*F3*F4-B1*B2*F3*F4-B1*B3*F2*F4-B1*B4*F2*F3
0085      A2 = -B2*B3*F1*F4-B2*B4*F1*F3-B3*B4*F1*F2+B1*B2*B3*B4
0086      A3 = B1*F2*F3*F4+B2*F1*F3*F4+B3*F1*F2*F4+B4*F1*F2*F3
0087      A4 = -B1*B2*B3*F4-B1*B2*B4*F3-B1*B3*B4*F2-B2*B3*B4*F1
0088      E3(J) = -ALOG10(((A1+A2)**2+(A3+A4)**2)/E2)
                                C      WRITE(6,1)W1(J),R3(J)
                                C1     FORMAT(40X,F5.3,10X,F19.9)
0089      590      CONTINUE
0090      K = J-1
0091      IF(NM.EQ.1) GO TO 600
0092      594      DO 597 J = 1,645
0093      IF(J.LE.NQ) GO TO 595
0094      REWIND 4
0095      NM = NM+1
0096      NQ = NM*NP
0097      595      READ(4,596) W1(J),E3(J)
0098      596      FORMAT(2F14.7)
0099      597      CONTINUE
0100      IF(NM.NE.1) GO TO 610
0101      600      CALL SCALE(E3,6.,K,1)
0102      CALL SCALE(W1,8.,K,1)
0103      CALL PLOT(0.0,0.0,-3)
0104      CALL AXIS(0.0,0.0,'E',1,6.0,90.,E3(K+1),E3(K+2))
0105      CALL AXIS(0.0,0.0,'W',-1,8.0,0.0,W1(K+1),W1(K+2))
0106      CALL PLOT(0.0,0.0,-3)

```


FORTAN IV-PLUS V02-51 08:33:43 17-MAR-81 PAGE 3
 FROTA.FTN /CK/TR:ALL/WR

```

0107      CALL LINE(W1,E3,K,1,0)
0108      CALL PLOT(0.0,0.0,-3)
0109      GO TO 594
0110      610      PAUSE '777'
0111      CALL CLOSE(1)
0112      CALL CLOSE(2)
0113      CALL CLOSE(4)
0114      CALL LINE(W1,E3,K,1,-1,11)
0115      CALL PLOTND
0116      STOP
0117      END
  
```

PROGRAM SECTIONS

NAME	SIZE	ATTRIBUTES
\$CODE1	006434 1678	RW,I,CON,LCL
\$PDATA	000104 34	RW,D,CON,LCL
\$IDATA	000530 172	RW,D,CON,LCL
\$VARS	000140 48	RW,D,CON,LCL
\$TEMPS	000010 4	RW,D,CON,LCL
.\$\$\$\$.	017674 4062	RW,D,OVR,GBL

TOTAL SPACE ALLOCATED = 027334 5998

FROTA,FROTA=FROTA/TR:ALL/CK/-SP

>

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. JACKSON, J.D., Classical Electrodynamics, 2a. Ed., John Wiley & Sons, Inc., (1975).
2. Physics of thin films, vol. 1 (1963), Academic Press, edited by Georg Hass.

APÊNDICE B

SUBROTINA PARA O COMPUTADOR PDP-11 QUE CALCULA OS VALORES DE "N" e "K" PARA ALTAS E BAIXAS CONCENTRAÇÕES

```

FORTRAN IV-PLUS V02-51      08:33:19      17-MAR-81      PAGE 1
SANAK.FTN      /CK/TR:ALL/WR

      C
      C      SUBROUTINE SANAK
      C      CALCULO DE N E DE K
      C
0001      SUBROUTINE SANAK(J,B1,E1,RL1,A2,B2,E2,W2,F3,E4)
0002      COMMON AN(5),AK(5),D(5),A(5),B(5),E(5),T(5),U(5),V(5),W(5),AJ(5)
      1,C(5),AL(5),AM(5),O(5),X(5),Y(5),Z(5),W1(647),R3(647),E3(647)
      C
0003      CALL CLOSE(1)
      C
0004      READ(1,400) (A(I),I=1,5)
0005      READ(1,400) (B(I),I=1,5)
0006      READ(1,400) (D(I),I=1,5)
0007      READ(1,400) (E(I),I=1,5)
0008      D(3) = 6.0E-04-D(2)-D(1)
      C
0009      CALL CLOSE(2)
      C
0010      READ(2,400) (AK(I),I=1,5)
0011      READ(2,400) (AN(I),I=1,5)
0012      E3(J) = 1.2
0013      E4 = 0.0
0014      W1(J) = 0.005*J
0015      W2 = W1(J)*W1(J)
0016      RL1 = 1.24E-04/W1(J)
0017      F3 = 5.0
0018      DO 300 I = 1,4
0019      A2 = A(I)*A(I)
0020      B1 = B(I)
0021      B2 = (A2-W2)*(A2-W2)+(W1(J)*B1)*(W1(J)*B1)
0022      E1 = (A2-W2)*E(I)/B2+E3(J)
0023      E2 = W1(J)*B1*E(I)/B2+E4
0024      IF(I.EQ.2) GO TO 200
0025      AN(F3-I) = SQRT((E1+SQRT(E1*E1+E2*E2))/2.0)
0026      AK(F3-I) = E2/(2.0*AN(F3-I))
0027      200      E3(J) = E1
0028      E4 = E2
0029      F3 = 6.0
0030      300      CONTINUE
0031      400      FORMAT(5E12.6)
0032      RETURN
0033      END

```

PROGRAM SECTIONS

NAME	SIZE	ATTRIBUTES
\$CODE1	002184 570	RW,I,CON,LCL
\$PDATA	000030 12	RW,D,CON,LCL
\$IDATA	000286 91	RW,D,CON,LCL
*UARB	000002 1	RW,D,CON,LCL
.\$\$\$\$.	017674 4062	RW,D,OVR,GBL

TOTAL SPACE ALLOCATED = 022400 4736