UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1638
ex. 1
INSTITUTO DE FÍSICA

CORRELAÇÃO ELETRONICA EM SEMICONDUTORES III-V DOPADOS COM METAIS DE TRANSIÇÃO

Nilo Makiuchi

SBI-IFUSP
305M810T1638

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, para a obtenção do Título de Doutor em Ciências.

SÃO PAULO

1990

Defesa: 28/03/90

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Makiuchi, Nilo
Correlação eletrônica em semicondutores III-V dopados com metais de transição. São Paulo, 1989.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Adalberto Fazzio

Unitermos: 1.Defeitos em semicondutores; 2.Correlação eletrônica; 3.Interação de configurações; 4.Correção de multipletos; 5.Metais de transição; 6.Transições intra-d; 7.Modelo de aglomerados.

USP/IF/SBI - 64/89

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

Título da Tese: " Correlação Eletrônica em Semicondutores III-V Dopados com Metais de Transição "

Examinado: Nilo Makiuchi

Comissão Examinadora:

Membros Titulares:

. Prof. Adalberto Fazzio (Orientador)
Depto. de Física dos Materiais e Mecânica - IFUSP

. Prof. Armando Corbani Ferraz
Depto. de Física dos Materiais e Mecânica - IFUSP

. Prof. Sadao Isotani
Depto. de Física Experimental - IFUSP

. Prof. Paulo Motisuke
Universidade Estadual de Campinas

. Prof. José David Mangueira Vianna
Universidade de Brasília

Membros Suplentes:

. Prof. Paulo Sergio Soares Guimarães
Universidade Federal de Minas Gerais

. Prof. José Rezende Pereira Neto
Depto. de Física dos Materiais e Mecânica - IFUSP

. Profa. Lucy Vitória Credidio Assali
Depto. de Física dos Materiais e Mecânica - IFUSP

SÃO PAULO

1990

ERRATA E OBSERVAÇÕES COMPLEMENTARES

Na página i
1º § , 5ª linha,
onde se lê
Efeito de muitos elétrons (...)
leia-se
Efeitos de muitos elétrons (...)

3º § , 3ª linha,
onde se lê
mostra uma boa concordância, (...)
leia-se
mostram uma boa concordância, (...)

Na página 7, 2º §, 2ª linha,
onde se lê
(equação I.1)
leia-se
(equação I.10)

Na página 9, equações (I.12) e (I.13)
onde se lê
$R_{n\ell}$
leia-se
$R_{i\ell}$

Na página 10, equação (I.17), o índice q assume valores de zero até o número total de esferas atômicas e ℓ e m dependem do orbital em consideração.

Na página 12, equação (I.22d)
onde se lê
$i^{-\ell}$
leia-se
$i^{-\ell''}$

Na página 14,

onde se lê

$$H_{pq} = \int \chi_p^*(r_\mu)\, \hat{h}_\mu\, \chi_q(r_\mu)\, d^3r_\mu \qquad (I.32)$$

e

$$\langle pq \mid g \mid rs \rangle = \iint \chi_p^*(r_\nu)\, \chi_q^*(r_\mu)\, g_{\mu\nu}\, \chi_r(r_\mu)\, \chi_s(r_\nu)\, d^3r_\mu\, d^3r_\nu \qquad (I.33)$$

leia-se

$$H_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r}_\mu)\, \hat{h}_\mu\, \chi_q(\vec{r}_\mu)\, d^3r_\mu \qquad (I.32)$$

e

$$\langle pq \mid g \mid rs \rangle = \iint \chi_p^*(\vec{r}_\nu)\, \chi_q^*(\vec{r}_\mu)\, \hat{g}_{\mu\nu}\, \chi_r(\vec{r}_\mu)\, \chi_s(\vec{r}_\nu)\, d^3r_\mu\, d^3r_\nu \qquad (I.33)$$

no 2º §

onde se lê

Realizando a variação sobre a equação (I.34) e igualando a zero, (...)

leia-se

Realizando a variação sobre a equação (I.34), sujeita às condições de vínculo, e igualando a zero, (...)

na equação (I.36)

onde se lê

C_{iq}

leia-se

C_{qi}

Na página 16, 2º §

onde se lê

Realizando variações independentes para os orbitais α e β, obtemos dois conjuntos de equações acopladas:

leia-se

Realizando variações independentes para os orbitais α e β, considerando-os ortonormais, obtemos dois conjuntos de equações acopladas:

Na página 18
onde se lê

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) \end{vmatrix} \qquad (I.43)$$

ou, explicitamente,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\varphi_1(r_1)\ \varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\ \varphi_2(r_1) \right] \qquad (I.44)$$

leia-se

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_1) \\ \varphi_1(\vec{r}_2) & \varphi_2(\vec{r}_2) \end{vmatrix} \qquad (I.43)$$

ou, explicitamente,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\varphi_1(\vec{r}_1)\ \varphi_2(\vec{r}_2) - \varphi_1(\vec{r}_2)\ \varphi_2(\vec{r}_1) \right] \qquad (I.44)$$

e onde se lê

$$\int \psi^* \hat{g}_{\mu\nu}\ \psi\ d^3r_\mu\ d^3r_\nu =$$

$$= \frac{1}{2} \Big[\langle \varphi_1(r_\mu)\varphi_2(r_\nu)|\hat{g}_{\mu\nu}|\varphi_2(r_\nu)\varphi_1(r_\mu) \rangle - \langle \varphi_1(r_\mu)\varphi_2(r_\nu)|\hat{g}_{\mu\nu}|\varphi_1(r_\nu)\varphi_2(r_\mu) \rangle +$$

$$+ \langle \varphi_2(r_\mu)\varphi_1(r_\nu)|\hat{g}_{\mu\nu}|\varphi_1(r_\nu)\varphi_2(r_\mu) \rangle - \langle \varphi_2(r_\mu)\varphi_1(r_\nu)|\hat{g}_{\mu\nu}|\varphi_2(r_\nu)\varphi_1(r_\mu) \rangle \Big]$$

leia-se (I.45)

$$\int \psi^* \hat{g}_{\mu\nu}\ \psi\ d^3r_\mu\ d^3r_\nu =$$

$$= \frac{1}{2} \Big[\langle \varphi_1(\vec{r}_\mu)\varphi_2(\vec{r}_\nu)|\hat{g}_{\mu\nu}|\varphi_2(\vec{r}_\nu)\varphi_1(\vec{r}_\mu) \rangle - \langle \varphi_1(\vec{r}_\mu)\varphi_2(\vec{r}_\nu)|\hat{g}_{\mu\nu}|\varphi_1(\vec{r}_\nu)\varphi_2(\vec{r}_\mu) \rangle +$$

$$+ \langle \varphi_2(\vec{r}_\mu)\varphi_1(\vec{r}_\nu)|\hat{g}_{\mu\nu}|\varphi_1(\vec{r}_\nu)\varphi_2(\vec{r}_\mu) \rangle - \langle \varphi_2(\vec{r}_\mu)\varphi_1(\vec{r}_\nu)|\hat{g}_{\mu\nu}|\varphi_2(\vec{r}_\nu)\varphi_1(\vec{r}_\mu) \rangle \Big]$$

(I.45)

Na página 19 último §

onde se lê

Realizando a variação no funcional de energia e (...)

leia-se

Realizando a variação no funcional de energia, considerando os orbitais moleculares ortonormais, e (...)

Na página 28

onde se lê

$$F^k(n_i\ell_i;n_j\ell_j) =$$

$$\int_0^\infty r_1^2\, d^3r_1 \int_0^\infty r_2^2\, d^3r_2\; R^*_{n_i\ell_i}(r_1)R^*_{n_j\ell_j}(r_2)R_{n_i\ell_i}(r_1)R_{n_j\ell_j}(r_2)\;\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \tag{I.74a}$$

$$G^k(n_i\ell_i;n_j\ell_j) =$$

$$\int_0^\infty r_1^2\, d^3r_1 \int_0^\infty r_2^2\, d^3r_2\; R^*_{n_i\ell_i}(r_1)R^*_{n_j\ell_j}(r_2)R_{n_i\ell_i}(r_2)R_{n_j\ell_j}(r_1)\;\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \tag{I.74b}$$

leia-se

$$F^k(n_i\ell_i;n_j\ell_j) =$$

$$\int_0^\infty r_1^2\, d\, r_1 \int_0^\infty r_2^2\, d\, r_2\; R^*_{n_i\ell_i}(r_1)R^*_{n_j\ell_j}(r_2)R_{n_i\ell_i}(r_1)R_{n_j\ell_j}(r_2)\;\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \tag{I.74a}$$

$$G^k(n_i\ell_i;n_j\ell_j) =$$

$$\int_0^\infty r_1^2\, d\, r_1 \int_0^\infty r_2^2\, d\, r_2\; R^*_{n_i\ell_i}(r_1)R^*_{n_j\ell_j}(r_2)R_{n_i\ell_i}(r_2)R_{n_j\ell_j}(r_1)\;\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \tag{I.74b}$$

Na página 29
onde se lê

$$V_{AB} = \int \varphi_s^2(r_\mu) \frac{Z_B}{r_{B\mu}} d^3r_\mu \qquad (I.75)$$

leia-se

$$V_{AB} = \int \varphi_s^2(\vec{r}_\mu) \frac{Z_B}{r_{B\mu}} d^3r_\mu \qquad (I.75)$$

Na página 59
onde se lê

$$\begin{array}{c|cc} {}^4T_1 & t_2^2\,({}^3T_1)\,e & t_2e^2({}^3A_2) \\ \hline t_2^2\,({}^3T_1)\,e & 3A - 3B & 6B \\ t_2e^2({}^3A_2) & 6B & 3A - 12B \end{array} \qquad (II.36)$$

leia-se

$$\begin{array}{c|cc} {}^4T_1 & t_2^2\,({}^3T_1)\,e & t_2e^2({}^3A_2) \\ \hline t_2^2\,({}^3T_1)\,e & 3A - 3B + 2\Delta & 6B \\ t_2e^2({}^3A_2) & 6B & 3A - 12B + \Delta \end{array} \qquad (II.36)$$

Na página 61
onde se lê

$$\Delta_{ef}(mn,m_o n_o) = \bar{E}(e^m t^n) - \bar{E}(e^{m_o} t^{n_o}) \qquad (II.41)$$

leia-se

$$\Delta_{ef}(mn,m_o n_o) = \bar{E}(e^m t^n) - \bar{E}(e^{m_o} t^{n_o}) + k\Delta \qquad (II.41)$$

onde k, assume valores 1,2,..., de acordo com a linha ocupada na matriz.

Na página 121, 1º §, 5ª linha,
onde se lê

$$\Delta_{ef} = (e^3, e^1 t_2^2) = 0,5544 \text{ eV}$$

leia-se

$$\Delta_{ef} (e^3, e^1 t_2^2) = 0,5544 \text{ eV}$$

Na página 124, 1º §, 2ª linha,
onde se lê
corcondância
leia-se
concordância

Na página 129, figura IV-22
onde se lê
(E(eV)
leia-se
E(eV)

Na página 153, 2ª linha,
onde se lê
Diatêmicas
leia-se
Diatômicas

AGRADECIMENTOS

Ao longo deste trabalho, diversas pessoas contribuiram de forma significativa para a sua realização. Dentre elas, sou particularmente grato ao Professor **S. Canuto** da Universidade Federal de Pernambuco que nos cedeu o programa de cálculos semi-empíricos e de interação de configurações; ao Professor **W.D. Edwards** da Universidade da Florida que realizou alguns cálculos que nos permitiu checar nossos primeiros resultados; ao Professor **M.C. Zerner**, da Universidade da Florida, cujas discussões em diversas ocasiões, permitiram uma compreensão mais detalhada do programa computacional por ele desenvolvido; à Professora **M.J. Caldas** que muito enriqueceu este trabalho com suas sugestões; à Dayse D. Calió que realizou o imprescindível trabalho de datilografia; aos colegas do Instituto de Física da Universidade de São Paulo e aos colegas do grupo de Física Atômica e Molecular da Universidade de Brasília que muito contribuiram em várias fases deste trabalho e de minha formação acadêmica na convivência diária; a todos aqueles que me acolheram em diversas ocasiões, em minhas estadas em São Paulo, e por último, mas não o último, ao Professor **A. Fazzio**, que me orientou de forma, sobretudo, humana.

ÍNDICE

RESUMO i

ABSTRACT ii

APRESENTAÇÃO 1

I. MODELO DE PARTÍCULAS QUASE INDEPENDENTES

I-1. Introdução 3

I-2. Método de Hartree-Fock 4

I-2.1 - Equação de Hartree-Fock: Camada Fechada ... 5

I-2.2 - Aproximação Local - Xα 7

I-2.3 - Método de Espalhamento Múltiplo 8

I-2.4 - Combinação Linear de Orbitais Atômicos 12

I-2.5 - Equação de Hartree-Fock: Camada Aberta 15

1. Caso Irrestrito 15

2. Caso Restrito 17

I-2.6 - Aproximações Semi-Empíricas 21

1. Aproximação ZDO 21

2. Aproximação CNDO 22

3. Aproximação INDO 26

I-2.7 - Parametrizações 28

1. Parametrização 1 29

2. Parametrização 2 30

3. Parametrização Espectroscópica 31

4. Parametrização para Metais de Transição. 34

II. EFEITO DE MUITOS ELÉTRONS

II-1. Introdução 37

II-2. Atomos Polieletrônicos 38

II-3. Técnica de Abaixamento de Simetria 41

II-4. Autofunções 44

II-5. Interação de Configurações 53

II-5.1 - Interações Indiretas 54

II-6. Correção de Multipletos 55

II-6.1 - Método de Tanabe-Sugano 55

II-6.2 - Efeitos de Covalência 58

II-6.3 - Aproximação Δ_{ef} 59

III. METAIS DE TRANSIÇÃO EM ARSENETO DE GÁLIO

III-1. Introdução 65

III-2. Titânio 68

III-3. Vanádio 71

III-4. Cromo 75

III-5. Manganês 78

III-6. Ferro 79

III-7. Cobalto 80

III-8. Níquel 82

III-9. Metais de Transição das Séries 4d e 5d 83

IV. DISCUSSÕES E RESULTADOS

IV-1. Introdução 86

IV-2. Modelo de Aglomerados 86

IV-3. Espalhamento Múltiplo 88

IV-4. Cálculo LCAO 95

IV-5. Interação de Configurações 101

IV-5.1 - Titânio 101

IV-5.2 - Vanádio 104
IV-5.3 - Cromo 109
IV-5.4 - Manganês 111
IV-5.5 - Ferro 112
IV-5.6 - Cobalto 114
IV-5.7 - Níquel 115
IV-6. Correção de Multipletos 118
IV-6.1 - Titânio 118
IV-6.2 - Vanádio 121
IV-6.3 - Cromo 123
IV-6.4 - Manganês 126
IV-6.5 - Ferro 126
IV-6.6 - Cobalto 128
IV-6.7 - Níquel 129
IV-7. Relaxações e Distorções em GaAs:V^{2+} 130

CONCLUSÕES 136
REFERENCIAS 139
TABELA DE CONVERSÃO DE UNIDADES DE ENERGIA 151
ABREVIATURAS, SIGLAS USUAIS E ANGLICISMOS 152

RESUMO

Realizamos um estudo sistemático de impurezas de metal de transição das séries 3d, 4d e 5d em semicondutores III-V através do modelo de aglomerados moleculares utilizando duas técnicas de campo médio diferentes: Espalhamento Múltiplo-Xα e a aproximação semiempírica INDO. Efeito de muitos-elétrons foram introduzidos para a descrição do espectro de excitação através de correções de multipletos e interação de configurações.

Apresentamos um estudo comparativo entre os espectros obtidos a partir do cálculo de interação de configurações e o espectro experimental, onde observamos uma melhor concordância entre o espectro experimental e os resultados obtidos a partir de bases mais completas. Observamos também, uma melhor concordância entre o espectro experimental e os nossos resultados quando os orbitais com maior caráter d apresentam-se fortemente localizados.

Nossos resultados para a correção de multipletos comparados com nossos resultados do cálculo de interação de configuração nos mostra uma boa concordância, quando o cálculo de interação de configurações é realizado apenas com os orbitais e e t_2 com forte caráter d.

No estudo envolvendo relaxações e distorções no sistema $GaAs:V^{2+}$, observamos um favorecimento ao estado fundamental de alto-spin, $^4T_1$.

ABSTRACT

A sistematical study about 3d, 4d and 5d transition metal impurities in III-V semiconductors were realized through the molecular approach using two differents mean-field techniques: Multiple Scattering-Xα and the semiempirical approximation INDO. Many electron effects was introduced through the multiplets corrections and the configuration interaction calculation to the excitation spectrum description.

A comparative study between configuration interaction and experimental spectra is presented, where we observed a good agreement between the experimental spectrum and the results achieved from more complete basis. We also discuss the agreement of our results and the experimental study, when the orbitals with higher d-character are strongly localized.

Our multiplets correction results compared with our configuration interaction results show us a good concordance when the configuration interaction calculation is realized with only e and t_2 strong d-character orbitals.

In the study involving relaxations and distortions in GaAs:V^{2+} system, we observe a favouring to the high-spin $^4T_1$ ground-state.

APRESENTAÇÃO

Desde o desenvolvimento do modelo de aglomerados moleculares para sólidos covalentes (Messmer e Watkins 1970 1973, Cartling 1975, Hemstreet 1975, Fazzio *et al* 1979, Fazzio e Leite 1980), no sentido de descrever estados localizados de defeitos, diversos trabalhos têm sido publicados (DeLeo *et al* 1981 1982 1984, Khowash *et al* 1985, Khowash e Khan 1986, Bunin *et al* 1983, Bunin e Matveev 1985, Chacham *et al* 1987, Dal Pino Jr. *et al* 1982, Caldas *et al* 1982 1983, Makiuchi *et al* 1984, Assali e Leite 1985 1986 1987, Gomes e Leite 1985, Alves *et al* 1988, Scolfaro *et al* 1986).

Apesar do grande desenvolvimento alcançado nesta área, grande parte dos trabalhos não levam em consideração os efeitos de muitos elétrons. A partir de 1979 (Hemstreet e Dimmock) esta situação começou a se reverter com a utilização do método de Tanabe-Sugano (Tanabe e Sugano 1954 1956). Mesmo assim, o desenvolvimento é limitado, visto que este método restringe-se aos defeitos de metais de transição além de ter um enfoque tipicamente perturbativo, e não necessariamente aplicável em todos os casos.

Neste trabalho utilizamos o cálculo de interação de configurações a fim de levar em consideração os efeitos de muitos elétrons e obter o espectro de energia para os metais de transição em arseneto de gálio e comparamos esses resultados com o cálculo de multipletos, desenvolvido por Fazzio *et al* (1984), no sentido de verificar a que nível esses dois métodos podem ser considerados equivalentes. Este estudo dá continuidade ao nosso trabalho

publicado anteriormente (Makiuchi et al 1988).

Ao nível teórico, consideramos importante realizar uma explanação geral a respeito dos métodos utilizados neste trabalho. Iniciamos com uma descrição dos métodos Hartree-Fock, apresentando os principais aspectos e as diferenças entre eles. Em seguida, discutimos de uma forma geral, o problema dos sistemas de muitos elétrons, em relação às configurações, estados permitidos e formação da função de onda global, onde discutimos com um pouco mais de detalhe, a formação da função de onda de spins.

Em seguida, apresentamos os principais resultados experimentais envolvendo transições intra-d em defeitos substitucionais de metais de transição em arseneto de gálio. Procuramos nos concentrar nos artigos mais recentes e em experiências realizadas com grande controle, eliminando resultados não confirmados.

Na parte final, apresentamos nossos resultados e comparamos os espectros de energia obtidos a partir do cálculo de interação de configurações e o espectro experimental, onde analisamos as diferenças observadas segundo a escolha de base. Realizamos também, a comparação entre os resultados do cálculo de interação de configurações e o cálculo de multipletos. Dentre os sistemas estudados, dedicamos atenção especial ao sistema $GaAs:V^{2+}$ por apresentar situação pouco definida quanto ao estado fundamental do sistema.

- CAPÍTULO I -

MODELO DE PARTÍCULAS QUASE INDEPENDENTES

I-1. Introdução

Neste capítulo, apresentamos as principais características dos métodos baseados no modelo de partículas quase independentes. Iniciamos o estudo com uma breve descrição do procedimento de Hartree-Fock e em seguida descrevemos os métodos de cálculo específicos: o Método de Espalhamento Múltiplo (MS-Xα — "Multiple Scattering-Xα") e os métodos baseados na combinação linear de orbitais atômicos (LCAO — "Linear Combination of Atomic Orbitals").

Em relação aos cálculos LCAO apresentamos, ainda, as principais diferenças entre os cálculos de camada fechada, camada aberta: caso restrito e camada aberta: caso irrestrito. Ainda em relação aos cálculos de camada aberta, discutimos as principais diferenças entre as duas opções de cálculo, suas vantagens e desvantagens.

Na última parte do capítulo, apresentamos as aproximações semi-empíricas usadas dentro do método LCAO, onde dedicamos maior atenção às aproximações CNDO ("Complete Neglect of Differential Overlap") e INDO ("Intermediate Neglect of Differential Overlap"). Dentre as parametrizações possíveis, destacamos as parametrizações 1 e 2 de Pople e Segal (1965, 1966), a parametrização espectroscópica de Dal Bene e Jaffé (1968) e parametrização para metais de transição (Clack et al 1972, Clack 1974 e Bacon e Zerner 1979).

I-2. Método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock consiste em obter a solução da equação de Schrödinger independente do tempo (equação I.1) a partir do princípio variacional.

$$\hat{H}\,\psi = E\,\psi \tag{I.1}$$

onde $\hat{H}$ é a hamiltoniana do sistema,

E é o autovalor de energia, e

ψ é a autofunção a muitos elétrons.

Sendo assim, o problema consiste em encontrar um mínimo para o funcional de energia, E' (equação I.2), através da variação da função a muitos elétrons,

$$E' = \langle \Phi \mid \hat{H} \mid \Phi \rangle \tag{I.2}$$

onde E' é o funcional de energia,

$\hat{H}$ é a hamiltoniana do sistema, e

Φ é a função tentativa normalizada.

A hamiltoniana do sistema é tomada dentro da aproximação adiabática, e é apresentada na forma:

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \left(-\frac{1}{2}\nabla_{\mu}^{2} - \sum_{A} \frac{Z_A}{r_{A\mu}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \tag{I.3}$$

onde as distâncias são dadas em raios de Bohr e a energia em hartrees.

Na equação (I.3), o primeiro termo no segundo membro é o operador energia cinética dos elétrons, o segundo termo é o operador

de interação elétron-núcleo, onde Z_A é o núcleo atômico do átomo A (ou carga efetiva do caroço do átomo A) e $r_{A\mu}$ é a distância do elétron μ ao átomo A, e o terceiro termo é o operador de interação elétron-elétron, onde $r_{\mu\nu}$ é a distância entre o elétron μ e o elétron ν.

Uma outra maneira de escrever a hamiltoniana do sistema é através dos operadores a uma e a duas partículas, como apresentada na equação (I.4)

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \hat{h}_{\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \hat{g}_{\mu\nu} \tag{I.4}$$

onde $\hat{h}_{\mu}$ é o operador a uma partícula:

$$\hat{h}_{\mu} = -\frac{1}{2} \nabla_{\mu}^{2} - \sum_{A} \frac{Z_A}{r_{A\mu}} \tag{I.4a}$$

e $\hat{g}_{\mu\nu}$ é o operador a duas partículas:

$$\hat{g}_{\mu\nu} = \frac{1}{r_{\mu\nu}} \tag{I.4b}$$

I-2.1 — Equação de Hartree-Fock: Camada Fechada

A função a muitos elétrons Φ é construída através de uma combinação linear de determinantes de Slater. No caso específico de camada fechada podemos escrever a função tentativa a muitos elétrons na forma de um único determinante de Slater, de modo que o funcional de energia E' (vide equação I.2), assume a forma apresentada na equação (I.5)

$$E' = 2\sum_i H_i + \sum_{i,j} (2\, J_{ij} - K_{ij}) \tag{I.5}$$

onde:

$$H_i = \int \varphi_i^*(\vec{r}_\mu)\, \hat{h}_\mu\, \varphi_i(\vec{r}_\mu)\, d^3r_\mu \tag{I.5a}$$

$$J_{ij} = \iint \varphi_i^*(\vec{r}_\nu)\, \varphi_j^*(\vec{r}_\mu)\, \hat{g}_{\mu\nu}\, \varphi_j(\vec{r}_\mu)\, \varphi_i(\vec{r}_\nu)\, d^3r_\mu\, d^3r_\nu \tag{I.5b}$$

$$K_{ij} = \iint \varphi_i^*(\vec{r}_\nu)\, \varphi_j^*(\vec{r}_\mu)\, \hat{g}_{\mu\nu}\, \varphi_i(\vec{r}_\mu)\, \varphi_j(\vec{r}_\nu)\, d^3r_\mu\, d^3r_\nu \tag{I.5c}$$

Realizando a variação, obtemos a equação de Hartree-Fock,

$$\hat{F}\, \varphi_i = \sum_i \varphi_j\, \varepsilon_{ji} \tag{I.6}$$

onde $\hat{F}$ é o operador de Fock,

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_i (2\, \hat{J}_i - \hat{K}_i) \tag{I.7}$$

com

$$\hat{J}_i^{\mu}\, \varphi_j(\vec{r}_\mu) = \left[\int \varphi_i^*(\vec{r}_\nu)\, \hat{g}_{\mu\nu}\, \varphi_i(\vec{r}_\nu)\, d^3r_\nu \right] \varphi_j(\vec{r}_\mu) \tag{I.7a}$$

e

$$K_i^{\mu}\, \varphi_j(\vec{r}_\nu) = \left[\int \varphi_i^*(\vec{r}_\nu)\, \hat{g}_{\mu\nu}\, \varphi_j(\vec{r}_\nu)\, d^3r_\nu \right] \varphi_j(\vec{r}_\mu) \tag{I.7b}$$

Podemos escrever ainda, a equação de Hartree-Fock em sua forma diagonal:

$$\hat{F}\, \varphi_i = \varepsilon_i\, \varphi_i \tag{I.8}$$

I-2.2 — Aproximação Local Xα

Ao explicitar os termos da equação (I.8) como apresentado baixo,

$$\hat{h}_\mu \, \varphi_i(\vec{r}_\mu) + 2 \sum_j \hat{J}_j^\mu \, \varphi_i(\vec{r}_\mu) - \sum_j \hat{K}_j^\mu \, \varphi_i(\vec{r}_\mu) = \epsilon_i \, \varphi_i(\vec{r}_\mu) \qquad (I.8')$$

podemos notar que o termo de troca,

$$\sum_j \hat{K}_j^\mu \, \varphi_i(\vec{r}_\mu) = \sum_j \left[\int \varphi_j^*(\vec{r}_\nu) \, \hat{g}_{\mu\nu} \, \varphi_i(\vec{r}_\nu) \, d^3r_\nu \right] \varphi_j(\vec{r}_\mu) \qquad (I.9)$$

é um termo não-local.

Para simplificar o cálculo desse termo, Slater, em 1951, propôs uma aproximação local (equação I.1), realizado a partir de uma média estatística sobre a energia eletrônica.

$$V_X \, \varphi_i(\vec{r}_\mu) = - 6 \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3} \varphi_i(\vec{r}_\mu) \qquad (I.10)$$

Por outro lado, Gaspar em 1954, e depois, Kohn e Sham em 1965, mostraram que o valor para o termo de troca é 2/3 do valor obtido por Slater se o cálculo variacional for realizado sobre a média estatística no lugar de calcular a média estatística sobre o resultado do cálculo variacional. Posteriormente, em 1972, Slater e Johnson assumiram para o termo de troca um valor entre o obtido por Gaspar e por Kohn e Sham, e o valor obtido por Slater, de modo que a equação para o termo de troca assume a forma:

$$V_{X\alpha} = - 6 \, \alpha \left(\frac{3}{8\pi} \rho \right)^{1/3} \qquad (I.11)$$

com α assumindo um valor entre 2/3 e 1.

O valor comumente usado para α são os calculados por Schwarz (1972), onde o parâmetro α é ajustado para obter a melhor energia total Hartree-Fock a partir de cálculos atômicos.

I-2.3 — Método de Espalhamento Múltiplo

O Método de Espalhamento Múltiplo, proposto por Slater em 1965 e desenvolvido por Johnson (1966) utiliza, além da aproximação local para o termo de troca, um potencial idealizado tipo "muffin-tin" onde o espaço é dividido em três regiões distintas como mostrado na Figura I-1.

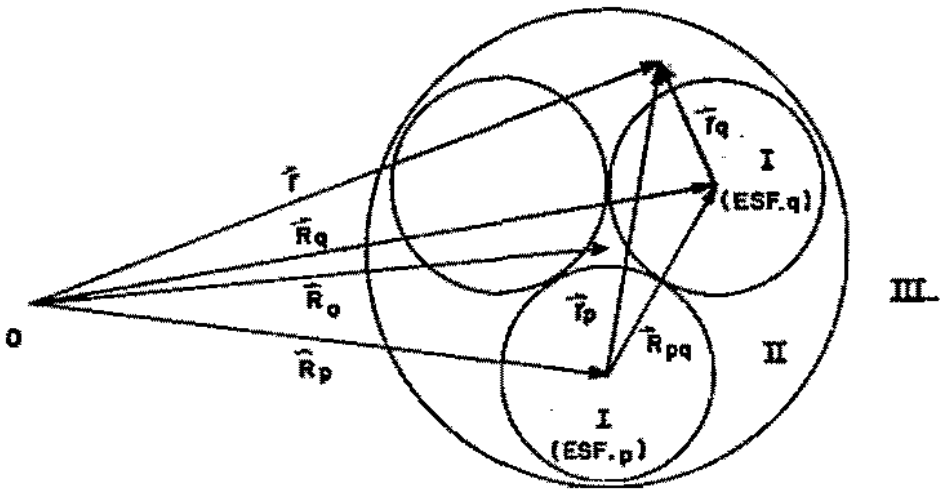


Figura I-1. Representação esquemática bidimensional do potencial "muffin-tin" usado no método de espalhamento múltiplo.

A região tipo I, atômica, é formada por esferas centradas na origem de cada átomo com potencial esfericamente simétrico. A região II, interatômica, é formada pelos interstícios das esferas atômicas, e tem potencial constante. Finalmente, a região III, ex

tramolecular, é a região externa ao aglomerado, definida a partir de uma esfera (chamada de esfera exterior), que engloba todas as esferas atômicas. Nesta última região o potencial é esfericamente simétrico.

Com o potencial descrito acima, o orbital molecular a uma partícula pode ser escrito em cada esfera atômica na forma:

$$\varphi_i(\vec{r}_q) = \sum_{\ell m} C^q_{\ell m} R_{n\ell}(r_q) Y_{\ell m}(\hat{r}_q) \qquad (I.12)$$

onde $R_{n\ell}$ é a função radial determinada por integração numérica,

$Y_{\ell m}$ é a função angular, harmônica esférica,

r_q é o módulo do vetor posição com origem na q-ésima esfera, e

$\hat{r}_q$ é o versor com origem na q-ésima esfera.

Similarmente, para a região extramolecular, o orbital molecular pode ser escrito na forma:

$$\varphi_i(\vec{r}_o) = \sum_{\ell m} C^o_{\ell m} R_{n\ell}(r_o) Y_{\ell m}(\hat{r}_o) \qquad (I.13)$$

Já na região interatômica, o orbital molecular admite solução exata, na medida que a equação a ser satisfeita é da forma:

$$(\nabla^2 + \varepsilon - V_{II}) \varphi_i = 0 \qquad (I.14)$$

onde V_{II} é a média do potencial na região interatômica.

A solução da equação (I.14) pode ser expressa sob a forma de uma expansão multicêntrica. Para o caso $\varepsilon < V_{II}$ temos:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\ell m} i^{-\ell} A^{o}_{\ell m} \varkappa j_\ell(i \varkappa r_o) Y_{\ell m}(\hat{r}_o) +$$

$$+ \sum_q \sum_{\ell m} i^{-\ell} A^{q}_{\ell m} h^{(1)}(i \varkappa r_q) Y_{\ell m}(\hat{r}_q) \qquad (I.15)$$

onde $\varkappa = (V_{II} - \varepsilon)^{1/2}$ (I.15a)

j_ℓ é a função esférica de Bessel e $h^{(1)}_\ell$ é a função esferica de Hankel de primeira espécie.

Para o caso $\varepsilon > V_{II}$, temos:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\ell m} A^{o}_{\ell m} k j_\ell(kr_o) Y_{\ell m}(\hat{r}_o) + \sum_q \sum_{\ell m} A^{q}_{\ell m} k \eta(kr_q) Y_{\ell m}(\hat{r}_q) \qquad (I.16)$$

onde

$$k = (\varepsilon - V_{II})^{1/2} \qquad (I.16a)$$

e η_ℓ é a função esférica de Neumann.

O primeiro termo nas equações (I.15) e (I.16) pode ser interpretado como superposição de ondas incidentes (espalhadas na região extramolecular) que se dirigem ao centro do aglomerado e o segundo termo pode ser interpretado como superposição de ondas emergentes, espalhadas nas regiões atômicas.

Naturalmente a função φ_i e sua derivada normal nas interfaces das três regiões devem ser contínuas. A imposição dessas duas condições nos leva à equação secular que pode ser escrita na forma:

$$\sum_p \sum_{\ell' m'} \left[t^{-1}_{q\ell} \delta_{pq} \delta_{\ell m, \ell' m'} + (1 + \delta_{pq}) G^{qp}_{\ell m, \ell' m'} \right] A^{p}_{\ell' m'} = 0 \qquad (I.17)$$

onde $t_{q\ell}^{-1}$ é conhecido como fator de espalhamento e $G_{\ell m,\ell' m'}^{qp}$ é conhecido como fator de estrutura.

O fator de espalhamento é dado pela expressão:

$$t_{q\ell}^{-1} = \frac{W\left(R_{n\ell}^{q}(r_q)\,,\, f_{\ell}^{q}(r_q)\right)\Big|_{r^q=b^q}}{W\left(R_{n\ell}^{q}(r_q)\,,\, g_{\ell}^{q}(r_q)\right)\Big|_{r^q=b^q}} \qquad (I.18)$$

onde $W(u(x)\,,\,v(x))$ é o wronskiano, definido como:

$$W(u(x)\,,\,v(x)) = u(x)\,\frac{d}{dx}\,v(x) - v(x)\,\frac{d}{dx}\,u(x) \qquad (I.19)$$

As funções f e g, explicitadas na equação (I.18), dependem de cada caso em particular como apresentado abaixo. Para $\varepsilon > V_{II}$, temos:

$$f_{\ell}^{q}(r_q) = k\,\eta_{\ell}(kr_q)\,, \qquad q \neq 0 \qquad (I.20a)$$

$$g_{\ell}^{q}(r_q) = j_{\ell}(kr_q)\,, \qquad q \neq 0 \qquad (I.20b)$$

$$f_{\ell}^{o}(r_o) = k\,j_{\ell}(kr_o) \qquad (I.20c)$$

$$g_{\ell}^{o}(r_o) = \eta_{\ell}(kr_o) \qquad (I.20d)$$

E para $\varepsilon < V_{II}$ temos:

$$f_{\ell}^{q}(r_q) = (-1)^{\ell+1}\,i^{-\ell}\,\varkappa\,h_{\ell}^{(1)}(i\varkappa r_q)\,, \qquad q \neq 0 \qquad (I.20e)$$

$$g_{\ell}^{q}(r_q) = i^{-\ell}\,j_{\ell}(i\varkappa r_q)\,, \qquad q \neq 0 \qquad (I.20f)$$

$$f_{\ell}^{o}(r_o) = (-1)^{\ell+1}\,i^{-\ell}\,\varkappa\,j_{\ell}(i\varkappa r_o) \qquad (I.20g)$$

$$g_{\ell}^{o}(r_o) = i^{-\ell}\,h_{\ell}^{(1)}(i\varkappa r_o) \qquad (I.20h)$$

O fator de estrutura é dado pela expressão:

$$G^{qp}_{\ell m,\ell' m'} = 4\pi k \sum_{\ell'' m''} i^{\ell'+\ell''-\ell} I_{\ell'' m''}(\ell' m'|\ell m)\, Y_{\ell'' m''}(\hat{R}_{qp})\, m_{\ell''}(kR_{qp}) \tag{I.21a}$$

para $\varepsilon > V_{II}$ e

$$G^{qp}_{\ell m,\ell' m'} = 4\pi\varkappa\, (-1)^{\ell'+1} \sum_{\ell'' m''} I_{\ell'' m''}(\ell' m'|\ell m)\, Y_{\ell'' m''}(\hat{R}_{qp})\, n_{\ell''}(i\varkappa R_{qp}) \tag{I.21b}$$

para $\varepsilon < V_{II}$, onde

$$m_{\ell''}(kR_{qp}) = \begin{cases} \eta_{\ell''}(kR_{qp}) & \text{se} \quad p \text{ e } q \neq 0 \qquad (I.22a) \\ j_{\ell''}(kR_{qp}) & \text{se} \quad p \text{ ou } q = 0 \qquad (I.22b) \end{cases}$$

$$n_{\ell''}(i\varkappa R_{qp}) = \begin{cases} i^{-\ell''}\, h_{\ell''}(i\varkappa R_{qp}) & \text{se} \quad p \text{ e } q \neq 0 \qquad (I.22c) \\ i^{-\ell}\, j_{\ell''}(i\varkappa R_{qp}) & \text{se} \quad p \text{ ou } q = 0 \qquad (I.22d) \end{cases}$$

e $I_{\ell'' m''}(\ell' m'|\ell m)$ são as integrais de Gaunt, definidas como:

$$I_{\ell'' m''}(\ell' m'|\ell m) = \int_{4\pi} Y_{\ell'' m''}(\Omega)\, Y_{\ell' m'}(\Omega)\, Y_{\ell m}(\Omega)\, d\Omega \tag{I.23}$$

I-2.4 — Combinação Linear de Orbitais Atômicos

Nos métodos LCAO, os orbitais moleculares são escritos como uma combinação linear de orbitais atômicos, na forma:

$$\varphi_i = \sum_p \chi_p\, C_{pi} \tag{I.24}$$

onde φ_i representa o i-ésimo orbital molecular,

χ_p representa o p-ésimo orbital atômico, e

C_{pi} são os parâmetros a serem determinados variacionalmente.

Sem perda de generalidade, podemos considerar os orbitais moleculares ortonormais, de modo que:

$$\int \varphi_i^*(\vec{r})\ \varphi_j(\vec{r})\ d^3r = \sum_p \sum_q C_{ip}^*\ S_{pq}\ C_{qj} = \delta_{ij} \qquad (I.25)$$

onde S_{pq} é a integral de sobreposição, definida como:

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r})\ \chi_q(\vec{r})\ d^3r \qquad (I.26)$$

Definindo M_{pq}, o elemento de matriz de um operador M, qualquer,

$$M_{pq} = \int \chi_p^*(\vec{r})\ M\ \chi_q(\vec{r})\ d^3r \qquad (I.27)$$

podemos escrever:

$$\int \varphi_i^*(\vec{r})\ M\ \varphi_j(\vec{r})\ d^3r = \sum_p \sum_q C_{ip}^*\ M_{pq}\ C_{qj} \qquad (I.28)$$

Desse modo, os operadores H_i, J_{ij} e K_{ij} dados pelas equações (I.5a,b e c) podem ser escritos na forma:

$$H_i = \sum_p \sum_q C_{ip}^*\ H_{pq}\ C_{qi} \qquad (I.29)$$

$$J_{ij} = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{ip}^*\ C_{jq}^*\ C_{rj}\ C_{si}\ \langle pq \mid g \mid rs \rangle \qquad (I.30)$$

$$K_{ij} = \sum_p \sum_q \sum_r \sum_s C_{ip}^*\ C_{jq}^*\ C_{sj}\ C_{ri}\ \langle pq \mid g \mid sr \rangle \qquad (I.31)$$

onde

$$H_{pq} = \int \chi_p^*(r_\mu)\ \hat{h}_\mu\ \chi_q(r_\mu)\ d^3r_\mu \tag{I.32}$$

e

$$\langle pq \mid g \mid rs \rangle = \iint \chi_p^*(r_\nu)\ \chi_q^*(r_\mu)\ g_{\mu\nu}\ \chi_r(r_\mu)\ \chi_s(r_\nu)\ d^3r_\mu\ d^3r_\nu \tag{I.33}$$

E a equação (I.5) pode ser escrita na forma:

$$E' = \sum_{pq} P_{pq}\ H_{pq} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} P_{ps}\ P_{qr} \left[\langle pq \mid g \mid rs \rangle - \frac{1}{2} \langle pq \mid g \mid sr \rangle \right] \tag{I.34}$$

onde

$$P_{rs} = 2 \sum_i C_{ir}^*\ C_{si} \tag{I.35}$$

Realizando a variação sobre a equação (I.34) e igualando a zero, obtemos a equação de Hartree-Fock:

$$\sum_q (F_{pq} - \varepsilon_i\ S_{pq})\ C_{iq} = 0 \tag{I.36}$$

onde o operador de Fock, F_{pq} é dado por:

$$F_{pq} = H_{pq} + \sum_{rs} P_{rs} \left[\langle pr \mid g \mid sq \rangle - \frac{1}{2} \langle pr \mid g \mid qs \rangle \right] \tag{I.37}$$

I-2.5 — Equação de Hartree-Fock: Camada Aberta

Em sistemas com camadas abertas, existem duas possibilidades de escolha para a função de onda. Uma é considerar os orbitais de mais baixa energia duplamente ocupados e apenas os orbitais de camadas abertas parcialmente ocupados. A equação obtida a partir desse tipo de função gera a equação conhecida como equação restrita, devido à restrição imposta à parte espacial da função de onda. A outra possibilidade é considerar dois conjuntos independentes de orbitais moleculares a uma partícula: um para spin α e outro para spin β. Em contraposição ao caso anterior, a equação gerada a partir desses conjuntos de orbitais é chamada de equação irrestrita, já que não há restrições à parte espacial da função de onda.

I-2.5.1 - Caso Irrestrito

A equação de Hartree-Fock para o caso irrestrito proposto por Pople e Nesbet (1954) é basicamente uma extensão da equação de Hartree-Fock para camada fechada. O funcional de energia é dado pela equação (I.38),

$$E' = \sum_i H_i + \frac{1}{2}\left[\sum_{ij} J_{ij} - \sum_{ij} K^{\alpha}_{ij} - \sum_{k\ell} K^{\beta}_{k\ell}\right] \qquad (I.38)$$

onde as somatórias sobre o operador a uma partícula e sobre o operador de Coulomb são realizadas sobre os elétrons e as somatórias sobre os operadores de troca K^{α}_{ij} e K^{β}_{ij} devem ser realizadas exclusivamente sobre os elétrons com spin α e sobre elétrons com

spin β, respectivamente.

Usando o método LCAO, podemos escrever o funcional de energia na forma:

$$E' = \sum_{pq} P_{pq} H_{pq} + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} \left(P_{pq}P_{rs} - P^{\alpha}_{pr}P^{\alpha}_{qs} - P^{\beta}_{pr}P^{\beta}_{qs} \right) \langle pr \mid g \mid sq \rangle \tag{I.39}$$

Realizando variações independentes para orbitais α e β, obtemos dois conjuntos de equações acopladas:

$$\sum_{q} (F^{\alpha}_{pq} - \epsilon^{\alpha}_{i} S_{pq}) C^{\alpha}_{qi} = 0 \tag{I.40a}$$

$$\sum_{q} (F^{\beta}_{pq} - \epsilon^{\beta}_{i} S_{pq}) C^{\beta}_{qi} = 0 \tag{I.40b}$$

onde os elementos de matriz do operador de Fock são dados por:

$$F^{\alpha}_{pq} = H_{pq} + \sum_{rs} \left[P_{rs} \langle pr \mid g \mid sq \rangle - P^{\alpha}_{rs} \langle pr \mid g \mid qs \rangle \right] \tag{I.41a}$$

$$F^{\beta}_{pq} = H_{pq} + \sum_{rs} \left[P_{rs} \langle pr \mid g \mid sq \rangle - P^{\beta}_{rs} \langle pr \mid g \mid qs \rangle \right] \tag{I.41b}$$

As soluções das equações (I.40) apresentam o inconveniente de não serem, necessariamente, autofunções de spin, S^2 (Löwdin, 1959), mas existem diversos casos em que a contaminação de spin é muito pequena (Bacon e Zerner, 1979); nessas situações pode-se definir um operador de aniquilação de spins no sentido de eliminar as componentes indesejáveis (Amos e Snyder, 1964; Bacon e Zerner, 1979).

I-2.5.2 - Caso Restrito

No caso restrito, a função de onda é trabalhada em duas partes distintas: uma relativa aos orbitais de camadas fechadas e a outra relativa aos orbitais de camadas abertas. Isso resulta em um funcional de energia escrito em termos que envolvem interações entre elétrons em camadas abertas, termos que envolvem interações entre elétrons em camadas fechadas e termos que envolvem interações entre elétrons em camadas abertas e em camadas fechadas, como apresentado na equação (I.42)

$$E' = 2\sum_{k} H_k + \sum_{k\ell} (2\, J_{k\ell} - K_{k\ell}) + 2\sum_{m} \frac{N_\mu}{2} H_m + \sum_{mn} \frac{N_\mu N_\nu}{4} (2\, a_{\mu\nu}\, J_{mn} - b_{\mu\nu}\, K_{mn}) + \sum_{km} \frac{N_\mu}{2} (2\, J_{km} - K_{km}) \quad (I.42)$$

os índices k e ℓ são reservados aos orbitais de camadas fechadas, μ e ν são índices usados para designar as camadas abertas, m e n são índices reservados aos orbitais de camadas abertas μ e ν, respectivamente, N_μ é a razão entre o número de elétrons e o número de orbitais na camada μ e $a_{\mu\nu}$ e $b_{\mu\nu}$ são coeficientes de acoplamento entre as camadas abertas que dependem de cada caso em particular.

Os valores para os coeficientes de acoplamento podem ser determinados por comparação entre a equação (I.42) e a expressão para a energia do estado de referência que pode ser obtido a partir da função de onda. Como exemplo, considere uma única camada aberta constituída de dois orbitais moleculares com dos elétrons spin α. Nesta situação, a parte da função de onda relativa à camada

aberta pode ser descrita através de um único determinante de Slater (equação I.43)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_2(r_1) \\ \varphi_1(r_2) & \varphi_2(r_2) \end{vmatrix} \tag{I.43}$$

ou, explicitamente,

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \left[\varphi_1(r_1)\, \varphi_2(r_2) - \varphi_1(r_2)\, \varphi_2(r_1) \right] \tag{I.44}$$

Note que para determinar os coeficientes $a_{\mu\nu}$ e $b_{\mu\nu}$ precisamos considerar apenas os termos coulombiano e de troca, relativos à interação entre os elétrons em camadas abertas e comparar com a equação (I.42). Calculando estes termos obtemos:

$$\begin{aligned} &\int \psi^* \hat{g}_{\mu\nu}\, \psi\, d^3r_\mu\, d^3r_\nu = \\ &= \frac{1}{2} \Big[\langle \varphi_1(r_\mu)\varphi_2(r_\nu) | \hat{g}_{\mu\nu} | \varphi_2(r_\nu)\varphi_1(r_\mu) \rangle - \langle \varphi_1(r_\mu)\varphi_2(r_\nu) | \hat{g}_{\mu\nu} | \varphi_1(r_\nu)\varphi_2(r_\mu) \rangle + \\ &+ \langle \varphi_2(r_\mu)\varphi_1(r_\nu) | \hat{g}_{\mu\nu} | \varphi_1(r_\nu)\varphi_2(r_\mu) \rangle - \langle \varphi_2(r_\mu)\varphi_1(r_\nu) | \hat{g}_{\mu\nu} | \varphi_2(r_\nu)\varphi_1(r_\mu) \rangle \Big] \end{aligned} \tag{I.45}$$

ou em notação abreviada:

$$\int \psi^* g_{\mu\nu}\, \psi\, d^3r_\mu\, d^3r_\nu = \frac{1}{2} \left[J_{12} - K_{12} + J_{21} - K_{21} \right] \tag{I.46}$$

Comparando as equações (I.42) e (I.46), temos que

$$\frac{N^2}{4} \left[2\, a(J_{12} + J_{21}) - b(K_{12} + K_{21}) \right] = \frac{1}{2} \left[J_{12} + J_{21} - K_{12} - K_{21} \right] \tag{I.47}$$

onde $N = 1$.

Assim, os coeficientes de acoplamento são, para esse caso:

$$a = 1 \tag{I.48a}$$

$$b = 2 \tag{I.48b}$$

Usando a combinação linear de orbitais atômicos, podemos escrever a equação (I.42) na forma:

$$\begin{aligned} E' = & \sum_{pq} P_{pq} H_{pq} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{pqrs} P_{ps} P_{qr} \left[\langle pq \mid g \mid rs \rangle - \frac{1}{2} \langle pq \mid g \mid sr \rangle \right] + \\ & + \sum_{tu} \frac{N_\mu}{2} P_{tu} H_{tu} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{tuvx} \frac{N_\mu N_\nu}{4} P_{tx} P_{uv} \left[a_{\mu\nu} \langle tu \mid g \mid vx \rangle - \frac{1}{2} b_{\mu\nu} \langle tu \mid g \mid xv \rangle \right] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ptuq} \frac{N_\mu}{2} P_{pq} P_{tu} \left[\langle pt \mid g \mid uq \rangle - \frac{1}{2} \langle pt \mid g \mid qu \rangle \right] \end{aligned} \tag{I.49}$$

onde reservamos os índices p,q,r e s para os orbitais atômicos associados aos orbitais moleculares duplamente ocupados e os índices t,u,v e x para os orbitais atômicos associados aos orbitais moleculares parcialmente ocupados.

Realizando a variação no funcional de energia e igualando a zero, obtemos duas equações distintas; uma para camadas abertas e outra para camadas fechadas:

$$\sum_q F^F_{pq} C_{qk} = \sum_q \sum_\ell \epsilon_{k\ell} S_{pq} C_{q\ell} + \sum_r \sum_m \epsilon_{km} S_{pr} C_{rm} \tag{I.50a}$$

$$\frac{N_\mu}{2} \sum_\mu F^{A_\mu}_{tu} C_{um} = \sum_\mu \sum_n \varepsilon^\mu_{mn} S_{tu} C_{um} + \sum_q \sum_\ell \varepsilon^\mu_{n\ell} S_{sq} C_{qm} \qquad (I.50b)$$

onde

$$F^F_{pq} = H_{pq} + \sum_{rs} P_{rs} \left[\langle pr \mid g \mid sq \rangle - \frac{1}{2} \langle pr \mid g \mid qs \rangle \right] +$$

$$+ \sum_\mu \sum_{tu} \frac{N_\mu}{2} P^\mu_{tu} \left[\langle pt \mid g \mid uq \rangle - \frac{1}{2} \langle pt \mid g \mid qu \rangle \right] \qquad (I.51a)$$

$$F^{A_\mu}_{tu} = H_{tu} + \sum_{pq} P_{pq} \left[\langle tp \mid g \mid qu \rangle - \frac{1}{2} \langle tp \mid g \mid uq \rangle \right] +$$

$$+ \sum_\nu \frac{N_\nu}{2} \sum_{vx} P^\nu_{vx} \left[a_{\mu\nu} \langle tv \mid g \mid xu \rangle - \frac{1}{2} b_{\mu\nu} \langle tv \mid g \mid ux \rangle \right]$$

$$\text{com } t, u \in \mu \qquad (I.51b)$$

As equações (I.50) assumem a forma de equação de pseudo-autovalores sempre que a representação irredutível associada ao conjunto de orbitais de camada fechada seja diferente da representação irredutível associada ao conjunto de orbitais de camada aberta. Nessas condições, temos:

$$\sum_q F^F_{pq} C_{qk} = \sum_q \varepsilon_k S_{pq} C_{qk} \qquad (I.52a)$$

$$\frac{N_\mu}{2} \sum_u F^{A_\mu}_{tu} C_{um} = \sum_u \varepsilon^\mu_m S_{tu} C_{um} \qquad (I.52b)$$

I-2.6 — Aproximações Semi-Empíricas

No caso de sistemas envolvendo muitos centros, como é o caso do nosso trabalho, os cálculos das integrais de interação entre os elétrons toma um tempo computacional muito elevado, de modo que se torna necessário realizar aproximações a fim de viabilizar os cálculos. Nesta seção apresentamos três dessas aproximações e as principais diferenças entre elas.

I-2.6.1 - Aproximação ZDO

Na aproximação ZDO ("Zero Differential Overlap"), o produto $\chi_p^*(r_\mu)\ \chi_q(r_\mu)$ é igual a zero sempre que $p \neq q$ de modo que a integral de sobreposição seja dada por:

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(r_\mu)\ \chi_q(r_\mu)\ d^3r_\mu = \delta_{pq} \tag{I.53}$$

e a equação de Hartree-Fock é escrita na forma:

$$\sum_q F_{pq}\ C_{qi} = \epsilon_i\ C_{pi} \tag{I.54}$$

As integrais de interação entre dois elétrons são dadas através da expressão:

$$\langle pq \mid g \mid rs \rangle = \langle pq \mid g \mid qp \rangle\ \delta_{ps}\ \delta_{qr} \tag{I.55}$$

de modo que os elementos de matriz do operador de Fock são dados por:

$$F_{pp} = H_{pp} - \frac{1}{2} P_{pp}\ \langle pp \mid g \mid pp \rangle + \sum_q P_{pq}\ \langle pq \mid g \mid qp \rangle \tag{I.56a}$$

$$F_{pq} = H_{pq} - \frac{1}{2} P_{pq} \langle pq | g | qp \rangle \quad , \quad p \neq q \qquad (I.56b)$$

A aproximação ZDO apresenta o inconveniente de não manter os resultados invariantes por uma rotação do sistema de coordenadas (Pople et al, 1965), assim sendo, a aproximação ZDO é pouco conveniente para cálculos em geral. Para contornar essa dificuldade, Pople et al (1965) apresentam proposta de duas novas aproximações; a aproximação NDDO ("Neglect of Diatomic Differential Overlap") e a aproximação CNDO ("Complete Neglect of Differential Overlap"). Posteriormente, Pople et al (1967) apresentam uma nova aproximação; a aproximação INDO ("Intermediate Neglect of Differential Overlap") que é uma aproximação intermediária entre a aproximação CNDO e a aproximação NDDO. Nas próximas seções discutimos as principais características das aproximações CNDO e INDO que são as duas aproximações mais utilizadas nos cálculos de estrutura eletrônica de moléculas. A aproximação NDDO, apesar de ser menos restritiva que as duas anteriormente citadas, é menos utilizada, na medida que sua implantação computacional é consideravelmente trabalhosa.

I-2.6.2 - Aproximação CNDO

Na aproximação CNDO as integrais de dois elétrons dependem apenas dos átomos onde os orbitais estão centrados e não do tipo de orbital. Sendo assim, essas integrais podem ser escritas na forma:

$$\langle pq | g | qp \rangle = \gamma_{AB} \qquad (I.57)$$

já que U_{pq} é automaticamente nulo e,

$$\langle p \mid \frac{Z_B}{r_{B\mu}} \mid q \rangle = 0 \qquad (I.62)$$

visto que o produto $\chi_p^* \chi_q = 0$, para $p \neq q$.

Para os elementos diagonais satisfazerem as condições de invariância rotacional devemos impor que:

$$\langle p \mid \frac{Z_B}{r_{B\mu}} \mid p \rangle = V_{AB} \qquad (I.63)$$

para qualquer orbital χ_p centrado no átomo A.

Assim, resumidamente podemos escrever:

$$\begin{cases} H_{pp} = U_{pp} - \sum\limits_{B \neq A} V_{AB} & (I.64a) \\ H_{pq} = 0 & (I.64b) \end{cases}$$

para χ_p e χ_q centrados no átomo A.

No caso de χ_p centrado no átomo A e χ_q centrado no átomo B, podemos escrever o elemento de matriz H_{pq} na forma:

$$H_{pq} = \langle p \mid -\frac{1}{2}\nabla_\mu^2 - \frac{Z_A}{r_{A\mu}} - \frac{Z_B}{r_{B\mu}} \mid q \rangle - \sum_{c \neq A,B} \langle p \mid -\frac{Z_c}{r_{c\mu}} \mid q \rangle \qquad (I.65)$$

O primeiro termo da equação (I.65) é comumente chamado de integral de ressonância e é expressa pelo símbolo β_{pq}. Esta integral nos dá o abaixamento de energia devido ao compartilhamento de elétrons no campo eletrostático de dois átomos.

Dentro da aproximação CNDO, β_{pq} é proporcional à integral de sobreposição e depende dos átomos A e B:

$$\beta_{pq} = \beta^{o}_{AB} S_{pq} \tag{I.66}$$

onde β^{o}_{AB} é um parâmetro determinado semi-empiricamente.

O segundo termo da equação (I.65) é desprezado já que envolve integrais de dois elétrons em três centros. Sendo assim, podemos escrever:

$$H_{pq} = \beta^{o}_{AB} S_{pq} \tag{I.67}$$

com χ_p centrado no átomo A e χ_q centrado no átomo B.

Assim, os elementos de matriz do operador de Fock podem ser escritos na forma:

$$F_{pp} = U_{pp} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{pp}\right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} \left(P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}\right) \tag{I.68a}$$

$$F_{pq} = \beta^{o}_{AB} S_{pq} - \frac{1}{2} P_{pq} \gamma_{AB} , \quad p \neq q \tag{i.68b}$$

O elemento diagonal F_{pp} pode ser escrito também na forma:

$$F_{pp} = U_{pp} + \left(P_{AA} - \frac{1}{2} P_{pp}\right) \gamma_{AA} + \sum_{B \neq A} \left[- Q_B \gamma_{AB} + (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})\right] \tag{I.68a'}$$

onde Q_B é a carga efetiva no átomo B, dada por:

$$Q_B = Z_B - P_{BB} \tag{I.69}$$

$Q_B \gamma_{AB}$ representa o efeito do potencial devido à carga total no átomo B e $Z_B \gamma_{AB} - V_{AB}$ representa a diferença entre os potenciais devido aos elétrons de valência e de caroço do átomo B, conhecida pelo nome de integral de penetração.

A energia total é dada pela expressão:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{pq} P_{pq} (H_{pq} + F_{pq}) + \sum_{B<A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \qquad (I.70)$$

I-2.6.3 - Aproximação INDO

Uma das maiores limitações da aproximação CNDO é a exclusão das integrais de troca de um centro, que a torna inadequada para descrever estados eletrônicos provenientes de uma mesma configuração. Por outro lado, a aproximação NDDO que não apresenta esta limitação, envolve um trabalho computacional muito maior, devido ao grande número de integrais de dois centros que devem ser calculadas. Para contornar essas duas dificuldades, Pople et al, propuseram, em 1967, uma aproximação intermediária, INDO, na qual os produtos $\chi_p^* \chi_q$ envolvendo os orbitais atômicos χ_p e χ_q são considerados apenas para as integrais de um centro. Nesta aproximação, assegura-se também, a invariância dos resultados por uma rotação do sistema de coordenadas.

Os elementos de matriz do operador de Fock são dados pelas equações (I.71):

$$F_{pp} = U_{pp} + \sum_{qr}^{A} \left[P_{qr} \langle pq \mid g \mid rp \rangle - \frac{1}{2} P_{qr} \langle pp \mid g \mid rq \rangle \right] +$$

$$+ \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \qquad (I.71a)$$

para χ_p centrado no átomo A,

$$F_{pq} = U_{pq} + \sum_{rs}^{A} \left[P_{rs} \langle pr \mid g \mid sq \rangle - \frac{1}{2} P_{rs} \langle pq \mid g \mid sr \rangle \right] \qquad (I.71b)$$

para $\chi_p \neq \chi_q$ e χ_p e χ_q centrados no átomo A , e

$$F_{pq} = \beta^{o}_{AB} S_{pq} - \frac{1}{2} P_{pq} \gamma_{AB} \qquad (I.71c)$$

para $\chi_p \neq \chi_q$, χ_p centrado no átomo A e χ_q centrado no átomo B .

Se os orbitais χ's são orbitais atômicos, somente as integrais $\langle pp | g | pp \rangle$, $\langle pq | g | qp \rangle$ e $\langle pp | g | qq \rangle$ com $p \neq q$, são diferentes de zero. Então, temos:

$$F_{pp} = U_{pp} + \sum_{q}^{A} \left[P_{qq} \langle pq | g | qp \rangle - \frac{1}{2} P_{qq} \langle pp | g | qq \rangle \right] +$$

$$+ \sum_{B \neq A} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \qquad (I.72a)$$

para χ_p centrado no átomo A ,

$$F_{pq} = \left(2 P_{pq} - \frac{1}{2} P_{pq} \right) \langle pp | g | qq \rangle - \frac{1}{2} P_{pq} \langle pq | g | qp \rangle \qquad (I.72b)$$

para $\chi_p \neq \chi_q$ e χ_p e χ_q centrados no átomo A ,

$$F_{pq} = \beta^{o}_{AB} S_{pq} - \frac{1}{2} P_{pq} \gamma_{AB} \qquad (I.72c)$$

para $\chi_p \neq \chi_q$, χ_p centrado no átomo A e χ_q centrado no átomo B .

As integrais diferentes de zero podem ser expressas na forma:

$$\langle ss | g | ss \rangle = \langle sx | g | xs \rangle = F^{o} = \gamma_{AA} \qquad (I.73a)$$

$$\langle ss | g | xx \rangle = \frac{1}{3} G^{1} \qquad (I.73b)$$

$$\langle xx | g | yy \rangle = \frac{3}{25} F^{2} \qquad (I.73c)$$

$$\langle xx \mid g \mid xx \rangle = F^0 + \frac{4}{25} F^2 \tag{I.73d}$$

$$\langle xy \mid g \mid yx \rangle = F^0 - \frac{2}{25} F^2 \tag{I.73e}$$

onde x designa o orbital p_x e y designa o orbital p_y. Expressões envolvendo o orbital p_z são similares às expressões acima.

Os parâmetros F^k e G^k são conhecidos como parâmetros de Slater-Condon e dados por:

$$F^k(n_i\ell_i;n_j\ell_j) = \int_0^\infty r_1^2\, d^3r_1 \int_0^\infty r_2^2\, d^3r_2\; R^*_{n_i\ell_i}(r_1)R^*_{n_j\ell_j}(r_2)R_{n_i\ell_i}(r_1)R_{n_j\ell_j}(r_2)\; \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \tag{I.74a}$$

$$G^k(n_i\ell_i;n_j\ell_j) = \int_0^\infty r_1^2\, d^3r_1 \int_0^\infty r_2^2\, d^3r_2\; R^*_{n_i\ell_i}(r_1)R^*_{n_j\ell_j}(r_2)R_{n_i\ell_i}(r_2)R_{n_j\ell_j}(r_1)\; \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} \tag{I.74b}$$

I-2.7 — Parametrizações

Nesta seção apresentamos algumas parametrizações comumente utilizadas nas aproximações CNDO e INDO: a parametrização 1 (Pople e Segal, 1965), a parametrização 2 (Pople e Segal, 1966), a parametrização espectroscópica (Del Bene e Jaffé, 1968) e a parametrização para metais de transição (Clack *et al*, 1972).

I-2.7.1 - Parametrização 1

Nesta parametrização, as integrais de sobreposição S_{pq} são calculadas explicitamente a partir de fórmulas desenvolvidas por Mulliken et al (1949) e as integrais de dois centros γ_{AB} são calculadas a partir de funções tipo s, com fórmulas desenvolvidas por Roothaan (1951).

Os parâmetros V_{AB} também são calculados a partir de fórmula desenvolvida por Roothaan (1951), onde se usa função tipo s do átomo A e se considera o caroço do átomo B como uma carga pontual centrada no núcleo do átomo B, de modo que:

$$V_{AB} = \int \varphi_s^2(r_\mu) \frac{Z_B}{r_{B\mu}} d^3r_\mu \qquad (I.75)$$

onde Z_B é a carga de caroço do átomo B, e

$r_{B\mu}$ é a distância do elétron ao átomo B.

Os elementos de matriz, U_{qq}, são ajustados com base nos valores experimentais dos potenciais de ionização:

$$-I_p = E(s^m, p^n) - E(s^m, p^{n-1}) \qquad (I.76a)$$

$$-I_s = E(s^m, p^n) - E(s^{m-1}, p^n) \qquad (I.76b)$$

onde $E(s^m, p^n)$ é a energia total dos elétrons de valência para uma configuração $s^m p^n$.

Dentro da aproximação CNDO, $E(s^m, p^n)$ é dada por:

$$E(s^m, p^n) = m\,U_{ss} + n\,U_{pp} + \frac{1}{2}(m+n)(m+n-1)\,\gamma_{AA} \qquad (I.77)$$

combinando as equações (I.76) e (I.77) obtemos:

$$U_{pp} = - I_p - (m + n - 1)\ \gamma_{AA} \qquad (I.78a)$$

$$U_{ss} = - I_s - (m + n - 1)\ \gamma_{AA} \qquad (I.78b)$$

Para os parâmetros β^o_{AB} é introduzido uma fórmula adicional que permite uma redução substancial dos parâmetros a serem calculados:

$$\beta^o_{AB} = \frac{1}{2}\ (\beta^o_A + \beta^o_B) \qquad (I.79)$$

onde β^o_A e β^o_B são determinados empiricamente, de modo a obter o melhor ajuste para as diferenças entre as energias orbitais e para as autofunções em relação aos cálculos "ab-initio" de moléculas diatômicas realizadas a partir de um conjunto de funções de base similar ao cálculo semi-empírico.

I-2.7.2 - Parametrização 2

A parametrização 2, introduzida ainda durante a implantação da aproximação CNDO (Pople e Segal, 1966), tem a finalidade de reduzir algumas deficiências observadas nos cálculos realizados com o auxílio da parametrização 1, que basicamente são:

a) posições de equilíbrio para moléculas diatômicas muito pequenas,

b) energia de dissociação muito elevadas, e

c) valores pouco acurados para a afinidade eletrônica.

As duas primeiras deficiências são consideradas por Pople e Segal (1966) como sendo devidas à integral de penetração (v. equação I.68a') que provoca uma atração adicional entre os núcleos. A

forma de eliminar essa deficiência é simplesmente desprezar a integral de penetração, de modo que o potencial elétron-caroço seja dado por:

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB} \qquad (I.80)$$

De fato não há uma justificativa satisfatória para a aproximação apresentada acima (Pople e Beveridge, 1970, p. 76) mas, provavelmente, essa aproximação reduz o erro introduzido com a omissão de integrais de sobreposição (inerentes às aproximações semi-empíricas), de tal modo que as distâncias de equilíbrio entre os átomos são dadas de maneira satisfatória.

A última deficiência é minimizada através do elemento de matriz de caroço, U_{pp}, que passa a ser ajustado pelo valor médio entre o potencial de ionização, I_p, e a afinidade eletrônica, A_p:

$$U_{pp} = -\frac{1}{2}(I_p + A_p) + \left(Z_A - \frac{1}{2}\right)\gamma_{AA} \qquad (I.81)$$

I-2.7.3 - Parametrização Espectroscópica

A parametrização espectroscópica, geralmente representada pela letra S, proposta por Del Bene e Jaffé (1968), tem a finalidade de obter bons resultados para as transições eletrônicas. Nesta parametrização, leva-se em consideração que as ligações σ são mais fortes do que as ligações π, de modo que as integrais de ressonância assumem valores diferentes de acordo com o tipo de ligação. As integrais de repulsão eletrônica também são calculadas de formas diferentes para ligações σ e para ligações π.

As integrais de ressonância, β_{pq}, são dadas pela expressão:

$$\beta_{pq} = K\,\beta^{o}_{AB}\,S_{pq} \qquad (I.82)$$

onde K assume valores distintos, dependendo do tipo de ligação. Na proposta original de Del Bene e Jaffé (1968), temos K = 1 para ligações σ e K = 0,585 para ligações π.

Mais recentemente, Ridley e Zerner (1973) propõem que β_{pq} seja escrita na forma:

$$\beta_{pq} = \beta^{o}_{AB}\,\overline{S}_{pq} \qquad (I.83)$$

com χ_p centrado no átomo A e χ_q centrado no átomo B. $\overline{S}_{pq}$ é o valor efetivo para as integrais de sobreposição:

$$\overline{S}_{ss'} = S_{ss'} \qquad (I.84a)$$

$$\overline{S}_{sp'} = G_{s\sigma'}\,S_{sp'} \qquad (I.84b)$$

$$\overline{S}_{pp'} = G_{\sigma\sigma'}\,K_{\sigma\sigma'}\,S_{p\sigma,p\sigma'} + G_{\pi\pi'}\,K_{\pi\pi'}\,S_{p\pi,p\pi'} \qquad (I.84c)$$

onde G designa constantes geométricas necessárias para girar os eixos do sistema diatômico entre os átomos A e B para o sistema molecular, e K designa os fatores necessários para distinguir as interações $\sigma\sigma'$ e $\pi\pi'$, com:

$$K_{\sigma\sigma'} = 1{,}267 \qquad (I.85a)$$

$$K_{\pi\pi'} = 0{,}585 \text{ para espectroscopia singleto e} \qquad (I.85b)$$

$$K_{\pi\pi'} = 0{,}680 \text{ para espectroscopia tripleto.} \qquad (I.85c)$$

As integrais de repulsão eletrônica de um centro são dadas

pela expressão (I.86) (Pariser e Parr, 1953)

$$\gamma_{pp} = I_p - A_p \qquad (I.86)$$

e as integrais de dois centros para ligações π são calculadas a partir de modelo de esferas uniformemente carregadas, na qual o orbital atômico p é substituído por duas esferas uniformemente carregadas que se tangenciam no ponto correspondente ao núcleo do átomo (v. Figura I-2).

Os raios das esferas são dados pela expressão abaixo (Parr, 1952)

$$R_A = \frac{8,687}{Z_A^*} \qquad (I.87)$$

onde R_A é dado em raios de Bohr e Z_A^* é a carga nuclear efetiva, dada pela regra de Slater (1930).

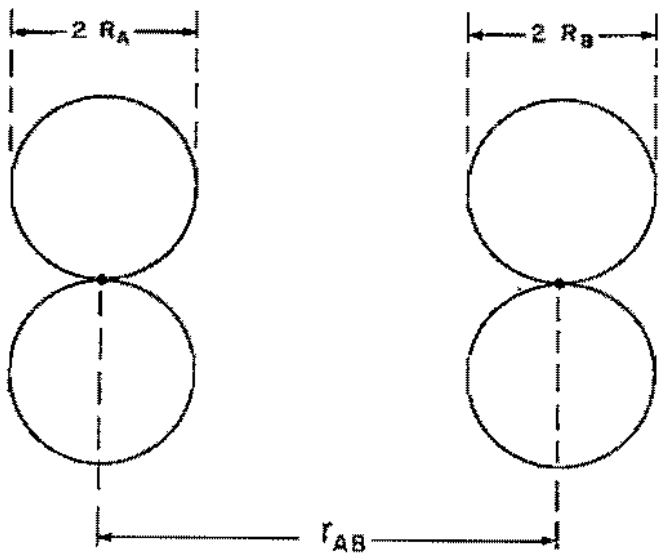


Figura I-2. Representação dos orbitais p's dos átomos A e B.

A expressão para γ_{pq}, com χ_p centrado no átomo A e χ_q centrado no átomo B é dada por Pariser e Parr (1953)

$$\gamma_{pq} = \frac{1}{2\,r_{AB}} \left[\left(1 + \left(\frac{R_A + R_B}{r_{AB}}\right)^2\right)^{-1/2} + \left(1 + \left(\frac{R_A - R_B}{r_{AB}}\right)^2\right)^{-1/2} \right]$$

$$\text{para} \quad r_{AB} > 2{,}8\ \text{Å} \qquad \text{(I.88a)}$$

$$\gamma_{pq} = \frac{1}{2}\,(\gamma_{pp} + \gamma_{qq}) - a\,r_{AB} - b\,r_{AB}^2$$

$$\text{para} \quad r_{AB} < 2{,}8\ \text{Å} \qquad \text{(I.88b)}$$

onde as constantes a e b são determinadas por ajuste de curva, a partir da equação (I.88a).

Além da expressão de Pariser e Parr, podemos usar também, a expressão de Mataga e Nishimoto (1957)

$$\gamma_{pq} = \frac{1}{r_{AB} + 2(\gamma_{pp} + \gamma_{qq})^{-1}} \qquad \text{(I.89)}$$

ou a expressão de Ohno-Klopman (Ohno, 1964; Klopman, 1964)

$$\gamma_{pq} = \left[r_{AB}^2 + \frac{1}{4}\,(\gamma_{pp}^{-1} + \gamma_{qq}^{-1}) \right]^{-1/2} \qquad \text{(I.90)}$$

I-2.7.4 - Parametrização de Metais de Transição

Na parametrização envolvendo metais de transição, os orbitais **3d** devem ser tratados de modo diferente que os orbitais **4s** e **4p**, já que são orbitais com número quântico principal diferentes. Na prática, isso implica considerar que as integrais de ressonância assumem valores diferentes quando envolvem orbitais **d**.

$$\beta_{pq} = \frac{1}{2} (\beta^{o}_{A,p} + \beta^{o}_{B,q}) \overline{S}_{pq} \qquad (I.91)$$

onde $\overline{S}_{pq}$ é o valor para as integrais de sobreposição (no caso de parametrização espectroscópica) e $\beta^{o}_{A,p}$ são parâmetros semi-empíricos.

O elemento diagonal da matriz do operador a um elétron, também deve ser calculado levando-se em consideração a diferença entre o número quântico principal dos orbitais s e p, e do orbital d. Por exemplo, dentro da aproximação INDO temos que:

$$H_{qq} = U_{qq} - \sum_{B \neq A} Z_B \gamma_{AB} \qquad (I.92)$$

com

$$\gamma_{AB} = \langle qr \mid g \mid rq \rangle \qquad (I.93)$$

A integral de dois elétrons, γ_{AB}, é calculada considerando os orbitais χ_q e χ_r como sendo orbitais atômicos do tipo s, de modo a assegurar a invariância do cálculo por uma rotação do sistema de coordenadas. Assim, as integrais s e p são iguais entre si:

$$\gamma_{ss} = \gamma_{sp} = \gamma_{pp} = \gamma_{AB} \qquad (I.94)$$

mas as integrais que envolvem os orbitais d são diferentes já que o coeficiente orbital é diferente.

As integrais de caroço U_{qq} são obtidas empiricamente a partir de dados de ionizações atômicas. Para os metais de transição existem dois processos de ionização, dependendo da configuração atômica:

Processo 1

$$I_s: \quad 3d^{n-1}\ 4s^1 \longrightarrow 3d^{n-1}$$

$$I_p: \quad 3d^{n-1}\ 4p^1 \longrightarrow 3d^{n-1}$$

$$I_d: \quad 3d^{n-1}\ 4s^1 \longrightarrow 3d^{n-2}\ 4s^1$$

Processo 2

$$I_s: \quad 3d^{n-2}\ 4s^2 \longrightarrow 3d^{n-2}\ 4s^1$$

$$I_p: \quad 3d^{n-2}\ 4s^1\ 4p^1 \longrightarrow 3d^{n-2}\ 4s^1$$

$$I_d: \quad 3d^{n-2}\ 4s^2 \longrightarrow 3d^{n-3}\ 4s^2$$

Alguns autores (Clack *et al*, 1972; Clack, 1974) usam o processo 2 em seus cálculos. Este é o processo que, na maioria das vezes, corresponde à configuração de energia mais baixa, mas existem situações em que isso não é verdade (Bacon e Zerner, 1979). Uma outra possibilidade é a escolha de uma configuração mista, envolvendo os dois processos, como sugerido por Zerner *et al* (1980).

- CAPÍTULO II -

EFEITO DE MUITOS ELÉTRONS

II-1. Introdução

Neste capítulo realizamos um estudo de algumas técnicas utilizadas no sentido de recuperar parte da correlação eletrônica perdida nos cálculos baseados no modelo de partículas quase independentes. Para uma maior clareza, iniciamos com uma breve discussão dos estados totais polieletrônicos e o desdobramento desses estados na presença de um campo cristalino. Dando prosseguimento ao estudo, analisamos as principais condições que devem ser satisfeitas pelas autofunções a muitos elétrons, principalmente quanto às condições de simetria de spin e simetria espacial. Dedicamos atenção especial ao estudo das condições de simetria de spin por ser parte de grande importância para a realização do cálculo de interação de configurações, e detemos nossas discussões em relação à simetria espacial, ao caso de desdobramento de orbital **d** em campo tetraédrico, por ser o caso que nos interessa diretamente neste trabalho. Procuramos descrever de forma mais clara e sucinta possível, algumas formas de gerar funções de onda a muitos elétrons, no intuito de facilitar a compreensão das técnicas empregadas neste trabalho. Nas duas últimas seções descrevemos os métodos de interação de configurações e de multipletos.

II-2. Átomos Polieletrônicos

Para determinar os estados totais permitidos a partir de uma dada configuração, todas as possibilidades de distribuição eletrônica nos diversos orbitais devem ser considerados. Por exemplo, a configuração $3d^1 4p^1$ admite estados desde $L = |2-1|$ até $L = 2+1$, com spin zero e um, de modo que os estados possíveis são ^1P, ^3P, ^1D, ^3D, ^1F e ^3F. De fato, todas as vezes que a configuração envolve orbitais não equivalentes, como no caso anterior, todo o espectro de estados obtidos pela regra de soma do momento angular são estados permitidos. Porém, no caso de configurações em que elétrons compartilham os mesmos orbitais espaciais, alguns estados são excluídos pelo princípio de Pauli.

Uma técnica muito utilizada para identificar os estados possíveis para uma dada configuração consiste em analisar o número de estados segundo as componentes de momento angular e de spin como descrevemos a seguir: primeiro, devemos construir uma tabela que identifique o número de estados segundo suas componentes M_S e M_L; como exemplo, considere o número de situações possíveis para a configuração d^2 como apresentada na Tabela II-1.

Em segundo lugar, devemos identificar o estado de maior número quântico, L, com o maior número quântico, S, possível, a partir de suas componentes máximas. No caso da configuração d^2, podemos ver que não são permitidos estados com $L = 4$ e $S = 1$ e que é permitido um estado com $L = 4$ e $S = 0$, ou seja, é permitido um estado ^1G. Uma vez identificado o estado com maior número quântico angular e de spin, deve-se subtrair da tabela original, as

Tabela II-1. Número de estados por componente M_S e M_L para a configuração d^2. (Note que é necessário listar apenas as componentes maiores ou iguais a zero.)

M_L \ M_S	1	0
4	0	1
3	1	2
2	1	3
1	2	4
0	2	5

componentes correspondentes ao estado identificado, e a partir da tabela resultante, repetir o processo de identificação até que seja identificado o último estado permitido. Assim, no nosso exemplo, subtraindo as componentes correspondentes ao estado ^1G na Tabela II-1, obtemos a Tabela II-2, onde podemos identificar o estado ^3F. Seguindo o mesmo procedimento, podemos identificar os demais estados possíveis que são: ^1D, ^3P e ^1S.

Tabela II-2. Número de estados por componente M_S e M_L para a configuração d^2, excluídas as componentes correspondentes ao estado ^1G.

M_L \ M_S	1	0
3	1	1
2	1	2
1	2	3
0	2	4

Usando o procedimento descrito acima, podemos obter os estados possíveis para as configurações p^N e d^N, como apresentamos na Tabela II-3.

Tabela II-3. Estados possíveis para as configurações p^N e d^N. Os estados possíveis para as configurações p^4 e p^5 são os mesmos que para p^2 e p^1, respectivamente, e para d^N com $10 \geq N > 5$, os estados possíveis são os mesmos que para $d^{(10-N+1)}$.

Configuração	Estados
p^1	^2P
p^2	^1D , ^3P , ^1S
p^3	^2D , ^2P , ^4S
d^1	^2D
d^2	^1G , ^3F , ^1D , ^3P , ^1S
d^3	^2H , ^2G , ^4F , ^2F , 2^2D , ^4P , ^2P
d^4	^1I , ^3G , 2^1G , 2^3F , ^1F , ^5D , ^3D , 2^1D , 2^3P , 2^1S
d^5	^2I , ^2H , ^4G , 2^2G , ^4F , 2^2F , ^4D , 3^2D , ^4P , ^2P , ^6S , ^1S

II-3. Técnica de Abaixamento de Simetria

Quando estamos tratando de átomos imersos em um campo cristalino, a determinação dos estados permitidos a partir de uma dada configuração em geral não é tão simples quanto o caso visto anteriormente, já que nem sempre é fácil identificar as situações proibidas pelo princípio de Pauli quando se tem representações irredutíveis que não são unidimensionais. Nesses casos podemos fazer uso da técnica de abaixamento de simetria. A técnica consiste em analisar os resultados obtidos a partir de um subgrupo do grupo de simetria original, escolhido de forma a ter unicamente representações irredutíveis unidimensionais, e baseia-se no fato de que no abaixamento de simetria não há mudança de multiplicidade de spin do estado original para os estados desdobrados.

Para exemplificar, considere o caso da configuração e^2 de simetria T_d. Realizando o produto direto $e \otimes e$, temos que os estados possíveis são A_1, A_2, e E, porém não determinamos as multiplicidades de spin possíveis para cada estado. Para isso, necessitamos usar a técnica do abaixamento de simetria.

Realizando o abaixamento de simetria de T_d para C_{2v}, obtemos o desdobramento de orbitais moleculares como apresentado na Tabela II-4.

Assim, por abaixamento de simetria, os dois elétrons no orbital e em simetria T_d, passam a compartilhar um orbital a_1 e um orbital a_2 em simetria C_{2v}. Isso nos dá as seguintes possibilidades de preenchimento orbital: os dois elétrons no orbital a_1, gerando um estado $^1A_1$; os dois elétrons no orbital a_2, gerando

Tabela II-4. Desdobramento dos orbitais do grupo T_d em orbitais do grupo C_{2v}.

T_d	C_{2v}
a_1	a_1
a_2	a_2
e	$a_1 + a_2$
t_1	$a_2 + b_1 + b_2$
t_2	$a_1 + b_1 + b_2$

um outro estado $^1A_1$; ou ainda um elétron em cada orbital, sem restrição de spin, gerando os estados $^1A_2$ e $^3A_2$. Por comparação entre os resultados obtidos para as duas simetrias, é fácil perceber que o estado $^1A_1$ em simetria C_{2v} é resultante do desdobramento de um estado $^1A_1$ em simetria T_d, o estado $^3A_2$ em simetria C_{2v} é resultante do desdobramento de um estado $^3A_2$ em simetria T_d e os estados $^1A_1 + {}^1A_2$ em simetria C_{2v} são resultantes do desdobramento do estado ^1E em simetria T_d. Com isso, ficam determinados todos os estados permitidos para a configuração e^2 de simetria T_d, como apresentados na Tabela II-5.

Tabela II-5. Desdobramento dos estados resultantes da configuração e^2 de simetria T_d por abaixamento de simetria para C_{2v}.

T_d	C_{2v}
$^1A_1$	$^1A_1$
$^3A_2$	$^3A_2$
^1E	$^1A_1 + {}^1A_2$

Na Tabela II-6 são apresentados os estados possíveis para as configurações $e^m t^n$.

Tabela II-6. Estados possíveis para as configurações $e^m t^n$ resultantes do desdobramento da configuração atômica d^j devido à presença de um campo cristalino de simetria T_d.

d^j	e^m	t^n	Estados
1	1	0	^2E
	0	1	$^2T_2$
2	2	0	$^1A_1 + {}^3A_2 + {}^1E$
	1	1	$^1T_1 + {}^3T_1 + {}^1T_2 + {}^3T_2$
	0	2	$^1A_1 + {}^1E + {}^3T_1 + {}^1T_2$
3	3	0	^2E
	2	1	$^4T_1 + 2\,{}^2T_1 + 2\,{}^2T_2$
	1	2	$^2A_1 + {}^2A_2 + 2\,{}^2E + {}^4T_1 + 2\,{}^2T_1 + {}^4T_2 + 2\,{}^2T_2$
	0	3	$^4A_2 + {}^2E + {}^2T_1 + {}^2T_2$
4	4	0	$^1A_1$
	3	1	$^1T_1 + {}^3T_1 + {}^1T_2 + {}^3T_2$
	2	2	$2\,{}^1A_1 + {}^1A_2 + {}^3A_2 + {}^3E + 3\,{}^1E + 3\,{}^3T_1 + {}^1T_1 + {}^5T_2 + 2\,{}^3T_2 + 3\,{}^1T_2$
	1	3	$^3A_1 + {}^1A_1 + {}^3A_2 + {}^1A_2 + {}^5E + 2\,{}^3E + {}^1E + 2\,{}^3T_1 + 2\,{}^1T_1 + 2\,{}^3T_2 + 2\,{}^1T_2$
	0	4	$^1A_1 + {}^1E + {}^3T_1 + {}^1T_2$
5	4	1	$^2T_2$
	3	2	$^2A_1 + {}^2A_2 + 2\,{}^2E + {}^4T_1 + 2\,{}^2T_1 + {}^4T_2 + 2\,{}^2T_2$
	2	3	$^6A_1 + {}^4A_1 + 2\,{}^2A_1 + {}^4A_2 + {}^2A_2 + 2\,{}^4E + 3\,{}^2E + {}^4T_1 + 4\,{}^2T_1 + {}^4T_2 + 4\,{}^2T_2$
	1	4	$^2A_1 + {}^2A_2 + 2\,{}^2E + {}^4T_1 + 2\,{}^2T_1 + {}^4T_2 + 2\,{}^2T_2$
	0	5	$^2T_2$

II-4. Autofunções

Quando realizamos estudos de estrutura eletrônica, geralmente procuramos construir as autofunções a muitas partículas de modo que estas se transformem de acordo com as funções associadas às representações irredutíveis do grupo de simetria do sistema e que também sejam autofunções simultâneas de S^2 e de S_z.

Em relação à parte angular, a função de onda deve satisfazer à equação (II.1):

$$\hat{R}\,\psi(\alpha\, S\, \Gamma\, M\;\; \gamma) = \sum_{\gamma'} \psi(\alpha\, S\, \Gamma\, M\;\; \gamma')\, D^{(\Gamma)}_{\gamma'\gamma}(R) \qquad \text{(II.1)}$$

onde $\hat{R}$ é um operador do grupo de simetria do sistema,

ψ é a autofunção a muitas partículas,

S é o spin total do estado do sistema,

Γ é uma representação irredutível do grupo de simetria,

M é a componente de spin paralela a um virtual campo magnético externo,

γ denota uma das funções associadas à representação irredutível Γ,

α denota os demais números quânticos necessários para caracterizar completamente o estado do sistema,

e $D^{(\Gamma)}_{\gamma'\gamma}(R)$ é o elemento de matriz $\gamma'\gamma$ do operador R, associado à representação irredutível Γ.

Podemos construir a parte angular da função de onda como uma combinação linear do produto de duas outras funções conhecidas, como apresentamos abaixo:

$$\Phi(\Gamma_\gamma) = \sum_{\gamma_1\gamma_2} \Phi(\Gamma_1\gamma_1)\ \Phi(\Gamma_2\gamma_2)\ \langle\, \Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2 \mid \Gamma\gamma \,\rangle \qquad \text{(II.2)}$$

onde $\langle\, \Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2 \mid \Gamma\gamma \,\rangle$ são os coeficientes de Clebsch-Gordan, cujos valores podem ser calculados a partir da equação:

$$\sum_{\gamma_1'\gamma_2'} D^{(\Gamma)}_{\gamma_1\gamma_1'}(R)\ D^{(\Gamma)}_{\gamma_2\gamma_2'}(R)\ \langle\, \Gamma_1\gamma_1'\Gamma_2\gamma_2' \mid \Gamma\gamma \,\rangle =$$

$$= \sum_{\gamma} \langle\, \Gamma_1\gamma_1\Gamma_2\gamma_2 \mid \Gamma\gamma \,\rangle\ D^{(\Gamma)}_{\gamma\gamma'}(R) \qquad \text{(II.3)}$$

Grande parte dos coeficientes de Clebsch-Gordan também podem ser encontrados em tabelas (v. p.ex., Griffith, 1971, pp. 396-403).

Quanto à parte de spins, as autofunções devem obedecer as equações:

$$S^2\ \psi(\alpha\, S\, \Gamma\, M\, \gamma) = S(S+1)\ \psi(\alpha\, S\, \Gamma\, M\, \gamma) \qquad \text{(II.4a)}$$

$$S_z\ \psi(\alpha\, S\, \Gamma\, M\, \gamma) = M\ \psi(\alpha\, S\, \Gamma\, M\, \gamma) \qquad \text{(II.4b)}$$

De forma semelhante à parte angular, podemos escrever a parte de spins da função de onda, como uma combinação linear do produto de funções conhecidas.

$$\Theta(N\, S\, M\, ;\, k) = \sum_{m_1 m_2} \Theta_1(N_1 S_1 m_1\, ;\, k_1)\ \Theta_2(N_2 S_2 m_2\, ;\, k_2) \times$$

$$\times\ \langle\, S_1 m_1 S_2 m_2 \mid SM \,\rangle \qquad \text{(II.5)}$$

onde N é o número de elétrons do sistema,

S é o spin total do sistema,

M é a componente de spin,

k indica um estado específico dentre todos os estados pos

síveis,

Θ representa o autoestado de spin, e

$\langle S_1 m_1 S_2 m_2 | Sm \rangle$ são os coeficientes de acoplamento entre vetores, ou coeficientes de Wigner, também conhecidos como coeficientes de Clebsch-Gordan.

Os coeficientes de Wigner podem ser calculados a partir da equação (Pauncz, 1979, p. 7):

$$\langle S_1 m_1 S_2 m_2 | SM \rangle = \delta(m_1+m_2, M) \times$$

$$\times \left[\frac{(2S+1)(S_1+S_2-S)!(S_1-m_1)!(S_2-m_2)!(S+M)!(S-M)!}{(S_1+S_2+S+1)!(S_1-S_2+S)!(-S_1+S_2+S)!(S_1+m_1)!(S_2+m_2)!} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \sum_q (-1)^{q+S_1-m_1} \frac{(S_1+m_1+q)!(S_2+S-m_1-q)!}{q!(S_1-m_1-q)!(S-M-q)!(S_2-S+m_1+q)!} \qquad \text{(II.6)}$$

onde q assume todos os valores inteiros que não torna negativo os argumentos dos fatoriais.

Assim, é possível obter as autofunções para um sistema com N elétrons e spin total S, a partir das autofunções de um sistema com $N-1$ elétrons e spin total $S+1/2$ ou $S-1/2$, usando as expressões:

$$\Theta(N\,S\,M\,;k) = (2S)^{-1/2} \Big[(S+M)^{1/2}\, \Theta(N-1\;S-1/2\;M-1/2\,;k')\,\alpha(N) +$$

$$+ (S-M)^{1/2}\, \Theta(N-1\;S-1/2\;M+1/2\,;k')\,\beta(N) \Big] \qquad \text{(II.7a)}$$

$$\Theta(N\,S\,M\,;k) = (2S-2)^{-1/2} \Big[-(S-M+1)^{1/2}\, \Theta(N-1\;S+1/2\;M-1/2\,;k')\,\alpha(N)$$

$$+ (S+M+1)^{1/2}\, (N-1\;S+1/2\;M+1/2\,;k')\,\beta(B) \Big] \qquad \text{(II.7b)}$$

Para exemplificar: podemos obter os autoestados correspondentes ao sistema de três elétrons a partir dos estados singleto e tripleto do sistema de dois elétrons (equações II.8)

$$\Theta(2,0,0;1) = 2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha) \qquad \text{(II.8a)}$$

$$\Theta(2,1,1;1) = \alpha\alpha \qquad \text{(II.8b)}$$

$$\Theta(2,1,0;1) = 2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha) \qquad \text{(II.8c)}$$

$$\Theta(2,1,-1;1) = \beta\beta \qquad \text{(II.8d)}$$

No caso específico de autoestados de spin total $S = 1/2$, existem duas formas distintas e linearmente independentes; uma é gerada a partir do estado tripleto, que resulta nas autofunções (II.9)

$$\Theta(3,1/2,1/2;1) = 3^{-1/2}\left[-2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha)\,2 + 2^{-1/2}\alpha\alpha\beta\right] \qquad \text{(II.9a)}$$

$$\Theta(3,1/2,-1/2;1) = 3^{-1/2}\left[-2^{-1/2}\beta\beta\alpha + 2^{-1/2}(\alpha\beta + \beta\alpha)\,\beta\right] \qquad \text{(II.9b)}$$

e a outra é gerada a partir do estado singleto, que resulta nas autofunções (II.10)

$$\Theta(3,1/2,1/2;2) = 2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)\,\alpha \qquad \text{(II.10a)}$$

$$\Theta(3,1/2,-1/2;2) = 2^{-1/2}(\alpha\beta - \beta\alpha)\,\beta \qquad \text{(II.10b)}$$

Uma forma de distinguir cada conjunto de funções linearmente independentes pode ser realizada através da representação diagramática, como apresentado na Figura II-1.

Para saber o número de estados possíveis em cada situação, podemos fazer uso do diagrama de ramificações, apresentado na Fi-

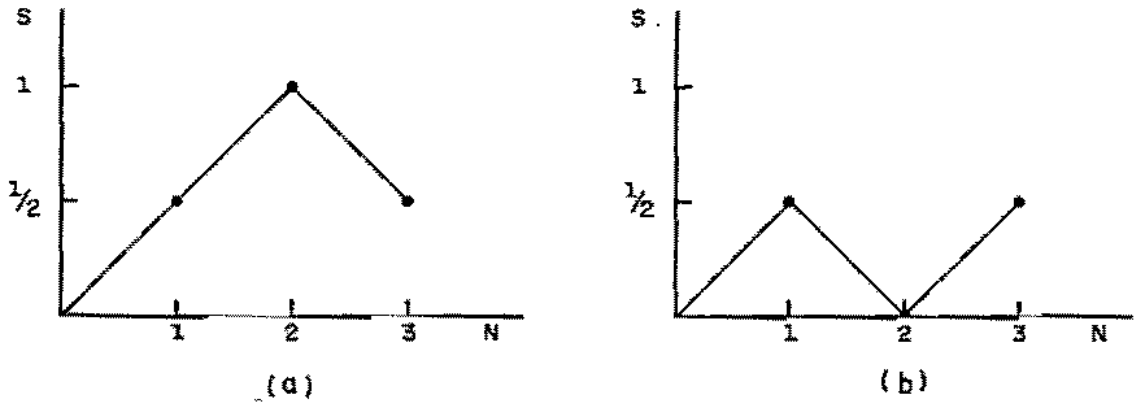


Figura II-1. Representação diagramática dos estados associados às funções $\Theta(3,1/2,1/2;1)$ e $\Theta(3,1/2,-1/2;1)$ no diagrama (a) e $\Theta(3,1/2,1/2;2)$ e $\Theta(3,1/2,-1/2;2)$ no diagrama (b).

gura II-2.

Uma outra maneira de gerar as autofunções de spin é através do agrupamento de pares de elétrons, que é a forma mais adequada ao modelo de camadas. Cada par de elétrons (i,j) contribui com uma função $\sigma(i,j)$ e cada elétron desemparelhado contribui com uma função α para a função de onda de spin:

$$\Theta = \sigma(1,2) \ldots . \sigma(i,j)\ \alpha(p) \ldots . \alpha(s) \qquad \text{(II.11)}$$

onde

$$\sigma(i,j) = 2^{-1/2}\left[\ \alpha(i)\ \beta(j) - \beta(i)\ \alpha(j)\ \right] \qquad \text{(II.12)}$$

Na construção de autofunções por emparelhamento de elétrons é necessário impor regras adicionais no sentido de gerar apenas os autoestados linearmente independentes, já que o número de fun-

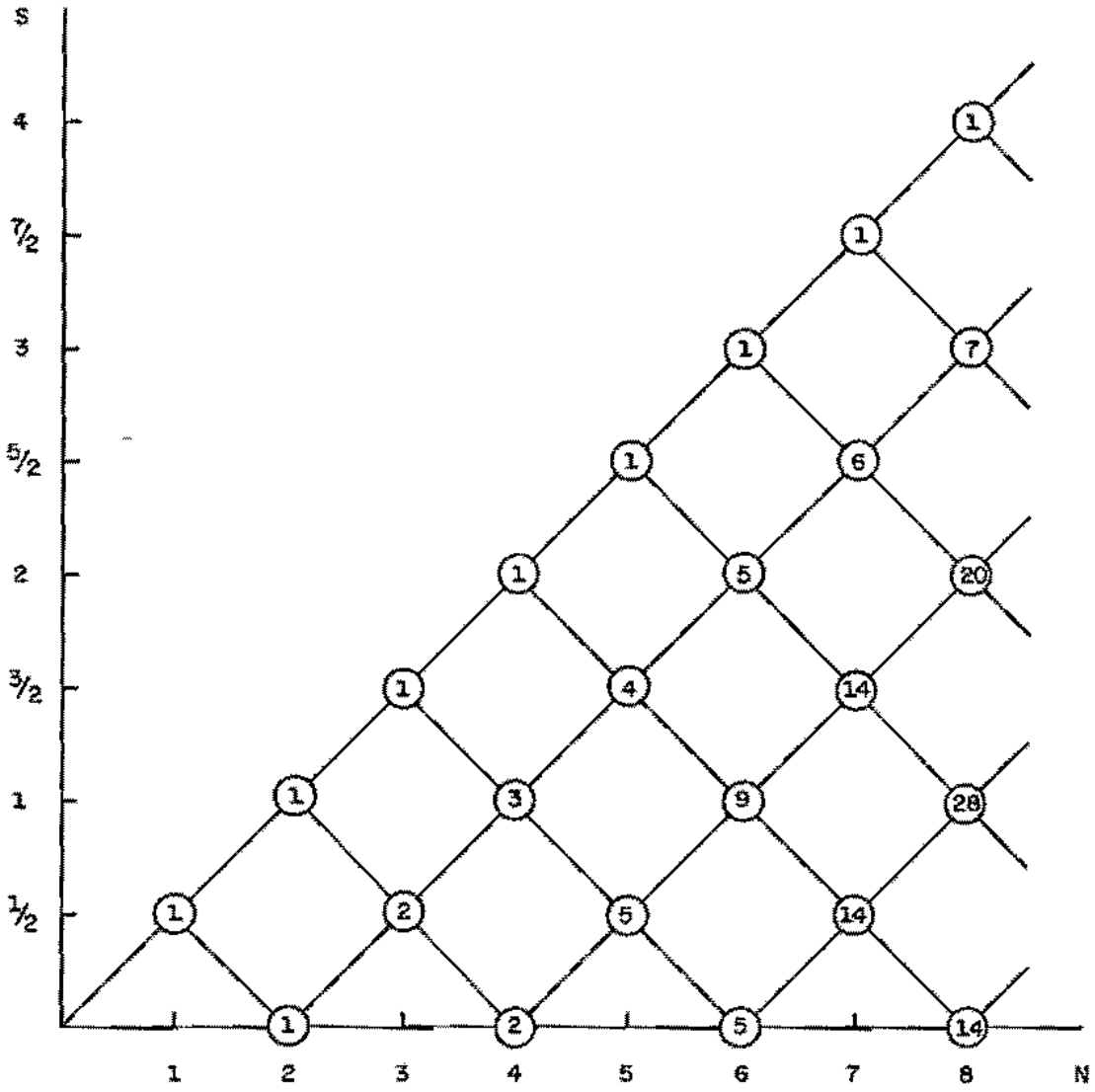


Figura II-2. Diagrama de ramificações. Os números dentro das circunferências indicam o número de estados possíveis para cada situação. Note que o número de estados possíveis é sempre igual à soma dos estados possíveis das duas configurações anteriores.

ções que podem ser geradas por permutação de elétrons é muito grande. Tais regras podem ser obtidas de forma diagramática, através do diagrama de Rumer ou através do diagrama de ramificações, dentre outros (Pauncz, 1979, Caps. 2 a 5).

No diagrama de Rumer, cada elétron é representado por um ponto sobre a circunferência. O emparelhamento de elétrons é indicado por uma seta ligando os elétrons e os elétrons desemparelhados são unidos por um segmento de reta a um ponto adicional sobre a circunferência, que chamamos de polo. No caso específico de sistemas com spin zero, o polo pode ser omitido do diagrama.

Para determinar os estados linearmente independentes, basta considerar apenas os diagramas que não apresentam linhas cruzadas (por "linhas" entenda-se setas e segmentos de reta). Como exemplo, considere um sistema com quatro elétrons e spin zero. Por permutação de elétrons podemos gerar três funções que podem ser representadas diagramaticamente como mostrado na Figura II-3.

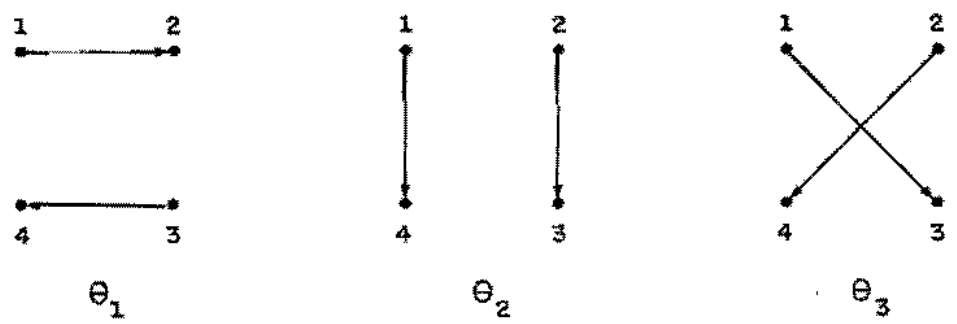


Figura II-3. Representação diagramática das funções geradas por permutação de elétrons, para um sistema com quatro elétrons e spin zero. As funções Θ_1, Θ_2 e Θ_3 são dadas no texto (equações II.13).

$$\theta_1 = 2^{-1/2}\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right] 2^{-1/2}\left[\alpha(3)\beta(4) - \beta(3)\alpha(4)\right] \tag{II.13a}$$

$$\theta_2 = 2^{-1/2}\left[\alpha(1)\beta(4) - \beta(1)\alpha(4)\right] 2^{-1/2}\left[\alpha(2)\beta(3) - \beta(2)\alpha(3)\right] \tag{II.13b}$$

$$\theta_3 = 2^{-1/2}\left[\alpha(1)\beta(3) - \beta(1)\alpha(3)\right] 2^{-1/2}\left[\alpha(2)\beta(4) - \beta(2)\alpha(4)\right] \tag{II.13c}$$

De acordo com a regra de Rumer, apenas duas das funções acima, são linearmente independentes (pela regra escolhe-se θ_1 e θ_2). Neste caso específico, é fácil notar que:

$$\theta_3 = \theta_1 + \theta_2 \tag{II.14}$$

Outra forma de obter as autofunções linearmente independentes é através do diagrama de ramificações. Para isso, é necessário introduzir uma regra adicional, de modo que esses diagramas representem as funções geradas por emparelhamento de elétrons. A regra consiste em emparelhar cada elétron β com o elétron α imediatamente anterior, ainda não emparelhado. O emparelhamento de elétrons pode ser melhor visualizado na seqüência de elétrons α e β gerados a partir do diagrama de ramificações, introduzindo-se "níveis de parênteses" onde cada elétron α é precedido do símbolo "abre-parênteses" e cada elétron β é seguido de um símbolo "fecha-parênteses". Na Figura II-4 apresentamos as representações diagramáticas para os estados de spin 1/2 de um sistema com 5 elétrons.

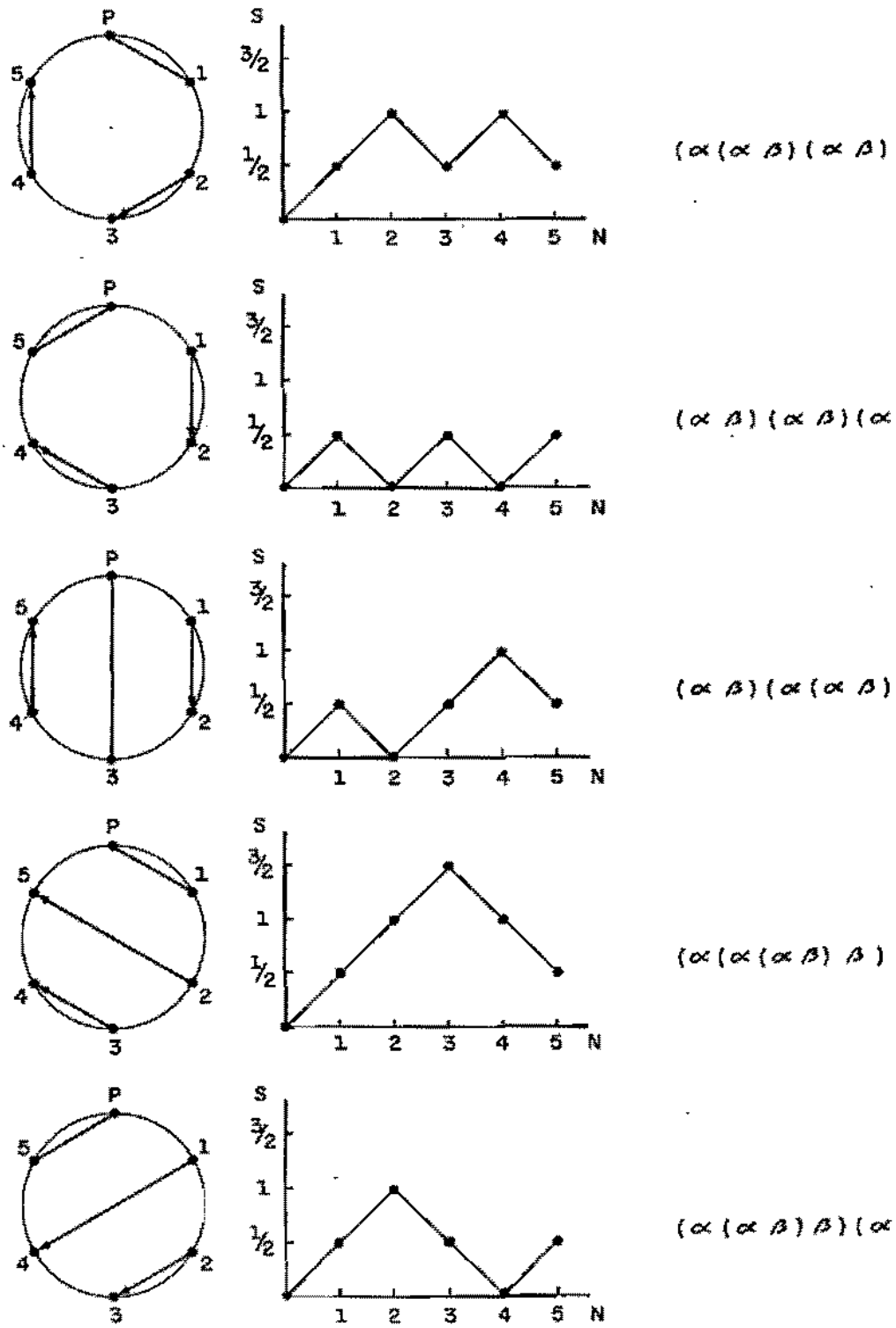


Figura II-4. Representações diagramáticas para os estados de spin 1/2 de um sistema com 5 elétrons. À esquerda apresentamos os diagramas de Rumer, ao centro os diagramas de ramificações, e à direita a indicação do emparelhamento de elétrons.

II-5. Interação de Configurações

O cálculo de interação de configurações realiza-se a partir de uma função de onda global tomada como uma combinação linear de configurações obtidas a partir de um estado de referência do cálculo Hartree-Fock. Em princípio, as configurações assim obtidas formam um conjunto completo, na medida que o cálculo Hartree-Fock gera um conjunto completo de orbitais moleculares.

Cada configuração pode ser construída por substituição de orbitais ocupados (no estado de referência) por orbitais desocupados. Esquematicamente podemos representar essas configurações na forma apresentada na Figura II-5.

A função de onda global gerada por combinação linear dessas

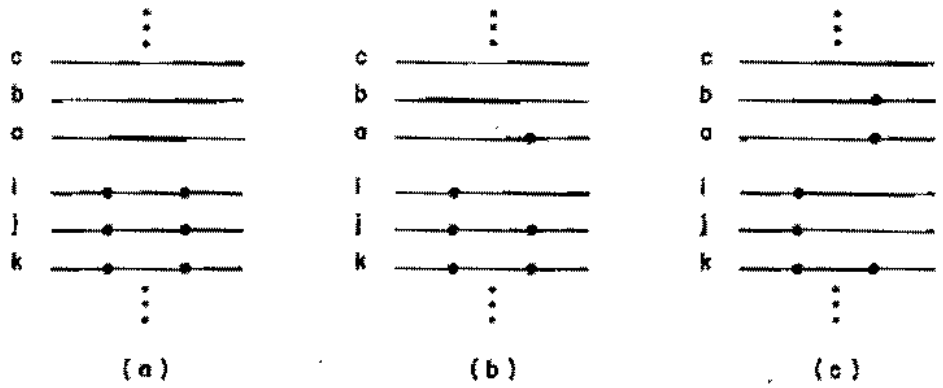


Figura II-5. Representação esquemática de configurações geradas por meio de substituição de orbitais ocupados (na configuração de referência) por orbitais desocupados. Os índices a, b, c, ... denotam os orbitais inicialmente desocupados. Em (a) apresentamos um estado de referência de camada fechada. Em (b) apresentamos a configuração gerada pela substituição de um orbital φ_i por um orbital φ_a. E em (c) apresentamos a configuração gerada pela substituição de um orbital φ_i e de um orbital φ_j, por um orbital φ_a e um orbital φ_b.

configurações pode ser escrita na forma:

$$\psi = c_o\psi_o + \sum_{i,a} c_i^a \psi_i^a + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} c_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} + \ldots \qquad (II.15)$$

onde ψ_o é o determinante do estado de referência,

c_o é o coeficiente associado ao determinante ψ_o,

ψ_i^a é o determinante gerado pela substituição de um orbital ocupado, φ_i, por um orbital desocupado, φ_a,

c_i^a é o coeficiente associado ao determinante ψ_i^a,

ψ_{ij}^{ab} é o determinante gerado pela substituição dos orbitais ocupados φ_i e φ_j pelos orbitais desocupados φ_a e φ_b, e

c_{ij}^{ab} é o coeficiente associado ao determinante ψ_{ij}^{ab}.

Os autovalores e autofunções são dados com a resolução da equação secular:

$$(\mathbf{H} - E_i \mathbf{1})\, \mathbf{C}_i = 0 \qquad (II.16)$$

II-5.1 — Interações Indiretas

De todas as configurações possíveis, apenas as configurações associadas aos determinantes apresentados na forma ψ_{ij}^{ab}, interagem diretamente com o estado de referência, ψ_o. Isto porque, a Hamiltoniana do sistema envolve apenas operadores a uma e a duas partículas, de modo que:

$$\langle \psi_o \mid \mathbf{H} \mid \psi_{ijk}^{abc} \rangle = 0 \qquad (II.17a)$$

$$\langle \psi_o \mid \mathbf{H} \mid \psi_{ijk\ell}^{abcd} \rangle = 0 \qquad (II.17b)$$

e, pelo teorema de Brillouin, temos que:

$$\langle \psi_o \mid H \mid \psi_i^a \rangle = 0 \qquad (II.18)$$

Mas a não existência de interação direta entre essas configurações e o estado de referência não significa que elas podem ser desprezadas, já que elas podem interagir com as configurações associadas aos determinantes do tipo ψ_{ij}^{ab}, causando, indiretamente, modificações no estado de referência ψ_o.

II-6. Correções de Multipletos

Nesta seção apresentamos algumas formas de introduzir correções de multipletos em cálculo de campo médio. Iniciamos com uma breve descrição do modelo de campo ligante usado por Tanabe e Sugano (1954, 1956); em seguida, discutimos as modificações introduzidas por Koide e Pryce (1958) e por Lohr (1966) no sentido de incluir efeitos de covalência e, finalizando, apresentamos a técnica de separação dos efeitos de campo médio dos efeitos de multipletos desenvolvida por Fazzio *et al* (1984).

II-6.1 — Método de Tanabe-Sugano

No método de Tanabe-Sugano assume-se que os orbitais **e** e t_2 resultantes do desdobramento do orbital **d**, permanecem essencialmente atômicos. Assim, o campo cristalino em torno do átomo pode ser considerado como uma perturbação, de modo que as integrais de

interação elétron-elétron podem ser escritas em termos dos parâmetros de Racah, A , B e C .

$$A = F_0 - 49\ F_4 \qquad \text{(II.19a)}$$

$$B = F_2 - 5\ F_4 \qquad \text{(II.19b)}$$

$$C = 35\ F_4 \qquad \text{(II.19c)}$$

onde

$$F_0 = F^0 \qquad \text{(II.20a)}$$

$$F_2 = \frac{1}{49} F^2 \qquad \text{(II.20b)}$$

$$F_4 = \frac{1}{441} F^4 \qquad \text{(II.20c)}$$

são conhecidos como integrais de Slater ou parâmetros de Slater-Condon (cf. equações I.74).

Neste método, considera-se ainda, o parâmetro de campo cristalino $\Delta = 10\ Dq$, dado por:

$$\Delta = \langle t_2 | h | t_2 \rangle - \langle e | h | e \rangle \qquad \text{(II.21)}$$

Para exemplificar, considere o cálculo da energia dos dois estados $^3T_1$ resultantes da mistura das configurações moleculares t_2^2 e $t_2^1 e^1$ (v. Tabela II-6). O espectro de energia é dado com a resolução da equação (II.22)

$$\begin{vmatrix} \langle t_2^2 | H | t_2^2 \rangle - E & \langle t_2^2 | H | t_2 e \rangle \\ \langle t_2 e | H | t_2^2 \rangle & \langle t_2 e | H | t_2 e \rangle - E \end{vmatrix} = 0 \qquad \text{(II.22)}$$

onde os elementos de matriz

$$\langle t_2^2 | H | t_2^2 \rangle = 2\langle t_2 | h | t_2 \rangle + J(t_2 t_2') - K(t_2 t_2') \qquad (II.23)$$

$$\langle t_2 e | H | t_2 e \rangle = \langle t_2 | h | t_2 \rangle + \langle e | h | e \rangle + J(t_2 e) - K(t_2 e) \qquad (II.24)$$

$$\langle t_2^2 | H | t_2 e \rangle = 2\langle t_2 t_2' | g | t_2'' e \rangle \qquad (II.25)$$

podem ser escritos em termos dos parâmetros de Racah, a partir das relações:

$$J(t_2 t_2') = A - 2B + C \qquad (II.26)$$

$$K(t_2 t_2') = 3B + C \qquad (II.27)$$

$$J(t_2 e) = A + 4B + C \qquad (II.28)$$

$$K(t_2 e) = C \qquad (II.29)$$

$$\langle t_2 t_2' | g | t_2'' e \rangle = 3B \qquad (II.30)$$

Assim, reescrevendo a equação (II.22), obtemos:

$$\begin{vmatrix} A - 5B + 2\Delta - E & 6B \\ 6B & A + 4B + \Delta - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (II.31)$$

onde o espectro de energia está transladado de modo a fazer com que a configuração e^2 seja a configuração de referência.

II-6.2 — Efeitos de Covalência

Os efeitos de covalência podem ser introduzidos como correção ao modelo de Tanabe-Sugano, substituindo a função atômica d por uma combinação linear entre o orbital d e os orbitais ligantes dos átomos vizinhos (Koide e Pryce, 1958 e Lohr, 1966)

$$\Phi = c_d \chi_d + c_\ell \chi_\ell \quad , \qquad c_d >> c_\ell \tag{II.32}$$

onde χ_d é a função atômica d,

χ_ℓ representa o orbital ligante, e

c_d e c_ℓ são os coeficientes associados aos orbitais χ_d e χ_ℓ respectivamente.

Considerando que a contribuição devida ao orbital ligante é muito menor do que a contribuição devida ao orbital atômico, Lohr (1966) propõe que as integrais de interação entre dois elétrons sejam expressos em termos das integrais envolvendo os orbitais atômicos, multiplicados por um parâmetro de deformação.

$$\langle \Phi\Phi \,|\, g \,|\, \Phi\Phi \rangle = \langle dd \,|\, g \,|\, dd \rangle \, \lambda_d^4 \tag{II.33}$$

onde

$$\lambda_d^2 = c_d^2 + c_d \, c_\ell \, S_{d\ell} \tag{II.34}$$

De uma forma geral, podemos escrever:

$$\langle ij \,|\, g \,|\, k\ell \rangle = (aA + bB + cC) \, \lambda_i \lambda_j \lambda_k \lambda_\ell \tag{II.35}$$

onde a, b e c são constantes numéricas que dependem de cada caso em particular.

Devido ao desdobramento do orbital d em um orbital e e um

orbital t_2 é necessário um certo cuidado ao calcular essas integrais, já que temos orbitais não equivalentes. Para exemplificar, considere os estados $^4T_1$ resultantes da configuração d^3. Pela teoria do campo ligante temos a matriz (Sugano et al, 1970, p. 296)

$$\begin{array}{c} {}^4T_1 \\ t_2^2\,(^3T_1)\,e \\ t_2e^2(^3A_2) \end{array} \quad \begin{array}{c} t_2^2\,(^3T_1)\,e \qquad t_2e^2(^3A_2) \\ \begin{bmatrix} 3A - 3B & 6B \\ 6B & 3A - 12B \end{bmatrix} \end{array} \qquad (II.36)$$

Mas levando em consideração os efeitos de covalência, a matriz deve ser escrita na forma apresentada na equação (II.37) (Hemstreet e Dimmock, 1979)

$$\begin{bmatrix} (A - 5B)\,\lambda_t^4 + (2A + 2B)\,\lambda_\ell^2\lambda_t^2 + 2\Delta & 6\,\lambda_\ell\,\lambda_t^3\,B \\ 6\,\lambda_\ell\,\lambda_t^3\,B & (A - 8B)\,\lambda_\ell^2 + (2A - 4B)\,\lambda_\ell^2\lambda_t^2 + \Delta \end{bmatrix} \qquad (II.37)$$

II-6.3 — Aproximação Δ_{ef}

Dentro do modelo de multipletos, considera-se que os termos isotrópicos associados ao parâmetro de Racah, A, já estão incluídos nos cálculos de campo médio. No modelo de Tanabe-Sugano, por exemplo, os termos isotrópicos não participam do desdobramento de estados devido ao efeito de multipletos já que o parâmetro de Racah, A, aparece igualmente em todos os termos da diagonal da matriz ou seja, na aproximação de Tanabe-Sugano, os efeitos de mul

tipletos são automaticamente separados dos efeitos de campo médio. Porém, com a inclusão dos efeitos de covalência, já não é mais possível isolar o parâmetro de Racah, A, como podemos notar através da equação (II.37). Para contornar a dificuldade em estabelecer valores para os termos envolvendo o parâmetro de Racah, A, Hemstreet e Dimmock (1979) consideram que a energia de campo médio é igual à média das energias dos estados de multipletos:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} N(N-1) \left[A - \frac{14B}{9} + \frac{7C}{9} \right] \qquad (II.38)$$

Na medida que essa energia já está incluída no cálculo de campo médio, Hemstreet e Dimmock propõem que a expressão (II.38) seja simplesmente zerada, o que equivale fazer:

$$A = \frac{14B}{9} - \frac{7C}{9} \qquad (II.39)$$

Porém, Fazzio et al (1984) observam que a energia de campo médio assume valores diferentes para configurações diferentes. Isso equivale dizer que no modelo de campo ligante o termo associado ao parâmetro de Racah, A, não contribui de forma igual para configurações diferentes (Jørgensen, 1962, pp. 79, 134-145; Lohr, 1966; Fazzio et al, 1984; Zunger, 1986). Considerando ainda, que o parâmetro de Racah, A, é uma a duas ordens de grandeza maior do que os parâmetros B, e C, podemos concluir que as variações de energia devido às variações de configurações devem ser consideradas.

Fazzio et al (1984) propõem que as diferenças de energia, devido às configurações diferentes, sejam incorporadas ao parâmetro de campo cristalino, Δ, formando um parâmetro efetivo Δ_{ef}. Esse

parâmetro pode ser obtido a partir do cálculo de campo médio, levando-se em consideração que a energia média de uma configuração é a média das energias dos estados que sofrem contribuição da configuração considerada, ou seja,

$$\bar{E}(e^m t^n) = \frac{\sum_i E(\alpha_i \Gamma_i S_i) \times (2S_i + 1) \times g_{\Gamma_i}}{\sum_i (2S_i + 1) \times g_{\Gamma_i}} \qquad (II.40)$$

onde $E(\alpha_i \Gamma_i S_i)$ é a energia do i-ésimo estado da representação Γ com spin S,

$2S_i + 1$ é a degenerescência de spin do i-ésimo estado,

g_{Γ_i} é a degenerescência espacial do i-ésimo estado, e

i denota todos os estados com configuração $e^m t^n$.

O valor de Δ_{ef} é dado pela expressão:

$$\Delta_{ef}(mn, m_o n_o) = \bar{E}(e^m t^n) - \bar{E}(e^{m_o} t^{n_o}) \qquad (II.41)$$

Em geral, $e^{m_o} t^{n_o}$ é a mesma configuração de referência adotada no cálculo de campo médio.

De modo semelhante à proposta de Hemstreet e Dimmock (1979), devemos eliminar a contribuição de campo médio das expressões do cálculo de multipletos. Para isso, consideramos a energia média da configuração $e^m t^n$:

$$\bar{E}(e^m t^n) = f_{m,n}(\lambda_\ell, \lambda_t)\, A(m,n) + g_{m,n}(\lambda_\ell, \lambda_t)\, (2B - C) \qquad (II.42)$$

onde f e g são dadas na Tabela II-7.

Tabela II-7. Expressões para $f_{m,n}(\lambda_\ell,\lambda_t)$ e $g_{m,n}(\lambda_\ell,\lambda_t)$ usadas no cálculo da energia média da configuração $e^m t^n$.

d^j	e^m	t^n	f_{mn}	g_{mn}
	2	0	λ_ℓ^4	$-\frac{4}{3}\lambda_\ell^4$
2	1	1	$\lambda_\ell^2\lambda_t^2$	$-\frac{1}{2}\lambda_\ell^2\lambda_t^2$
	0	2	λ_t^4	$-\lambda_t^4$
	3	0	$3\lambda_\ell^4$	$-4\lambda_\ell^4$
3	2	1	$2\lambda_\ell^2\lambda_t^2+\lambda_\ell^4$	$-\lambda_\ell^2\lambda_t^2-\frac{4}{3}\lambda_\ell^4$
	1	2	$\lambda_t^4+2\lambda_\ell^2\lambda_t^2$	$-\lambda_t^4-\lambda_\ell^2\lambda_t^2$
	0	3	$3\lambda_t^4$	$-3\lambda_t^4$
	4	0	$6\lambda_\ell^4$	$-8\lambda_\ell^4$
	3	1	$3\lambda_\ell^2\lambda_t^2+3\lambda_\ell^4$	$-\frac{3}{2}\lambda_\ell^2\lambda_t^2-4\lambda_\ell^4$
4	2	2	$\lambda_t^4+4\lambda_\ell^2\lambda_t^2+\lambda_\ell^4$	$-\lambda_t^4-2\lambda_\ell^2\lambda_t^2-\frac{4}{3}\lambda_\ell^4$
	1	3	$3\lambda_t^4+3\lambda_\ell^2\lambda_t^2$	$-3\lambda_t^4-\frac{3}{2}\lambda_\ell^2\lambda_t^2$
	0	4	$6\lambda_t^4$	$-6\lambda_t^4$
	4	1	$4\lambda_\ell^2\lambda_t^2-6\lambda_\ell^4$	$-2\lambda_\ell^2\lambda_t^2-8\lambda_\ell^4$
	3	2	$\lambda_t^4+6\lambda_\ell^2\lambda_t^2+3\lambda_\ell^4$	$-\lambda_t^4-3\lambda_\ell^2\lambda_t^2-4\lambda_\ell^4$
5	2	3	$3\lambda_t^4+6\lambda_\ell^2\lambda_t^2+\lambda_\ell^4$	$-3\lambda_t^4-3\lambda_\ell^2\lambda_t^2-\frac{4}{3}\lambda_\ell^4$
	1	4	$6\lambda_t^4+4\lambda_\ell^2\lambda_t^2$	$-6\lambda_t^2-2\lambda_\ell^2\lambda_t^2$
	0	5	$10\lambda_t^4$	$-10\lambda_t^4$

Como essa energia média é considerada no cálculo de campo médio (diretamente, ou através de Δ_{ef}) devemos fazer:

$$\overline{E}(e^m t^n) = 0 \qquad (II.43)$$

de modo que

$$f_{m,n}(\lambda_\ell,\lambda_t)\ A(m,n) = g_{m,n}(\lambda_\ell,\lambda_t)\ (2B - C) \qquad (II.44)$$

Podemos agora, comparar o procedimento de Hemstreet e Dimmock (1979) com o procedimento de Fazzio et al (1984). Por Hemstreet e Dimmock (1979), a matriz (II.37) pode ser expressa na forma:

$$\begin{bmatrix} \left(-\frac{31B}{9} - \frac{7C}{9}\right)\lambda_t^4 + \left(-\frac{8B}{9} - \frac{14C}{9}\right)\lambda_\ell^2\lambda_t^2 + 2\Delta & 6\ \lambda_\ell\lambda_t^3\ B \\ 6\ \lambda_\ell\lambda_t^3\ B & \left(-\frac{58B}{9} - \frac{7C}{9}\right)\lambda_\ell^4 + \left(-\frac{8B}{9} - \frac{14C}{9}\right)\lambda_\ell^2\lambda_t^2 + \Delta \end{bmatrix}$$

(II.45)

E por Fazzio et al (1984) temos:

$$\begin{bmatrix} (-3B - C)\lambda_t^4 + (4B - 1C)\ \lambda_\ell^2\lambda_t^2 + \Delta_{ef}(1,2;3,0) & 6\ \lambda_\ell\lambda_t^3\ B \\ 6\ \lambda_\ell\lambda_t^3\ B & \left(-\frac{16}{3}B - \frac{4}{3}C\right)\lambda_\ell^4 + (-2B - C)\ \lambda_\ell^2\lambda_t^2 + \Delta_{ef}(2,1;3,0) \end{bmatrix}$$

(II.46)

Uma forma alternativa de se realizar o cálculo de correção de multipletos foi apresentada por Watanabe e Kamimura (1989). Neste procedimento, os termos de interação elétron-elétron são desenvolvidos explicitamente, de modo a separar as contribuições devidas aos elétrons associados ao metal de transição dos demais elé-

trons. A partir deste desenvolvimento é possível realizar o cálculo de multipletos usando métodos com aproximação local para o termo de troca dentro de um procedimento de primeiros princípios.

- CAPÍTULO III -

METAIS DE TRANSIÇÃO EM ARSENETO DE GÁLIO

III-1. Introdução

Defeitos isolados de metais de transição em semicondutores III-V têm sido objeto de diversos estudos nos últimos anos devido ao grande interesse tecnológico, especialmente na área de microeletrônica, onde os materiais semi-isolantes, tais como o GaAs:Cr e o InP:Fe, desempenham papel de fundamental importância, e onde a baixa solubilidade dos metais de transição são condições necessárias para o desenvolvimento de dispositivos termicamente estáveis. O arseneto de gálio, por sua vez, tem recebido grande destaque devido à sua utilização em circuitos lógicos de alta velocidade e dispositivos de alta freqüência.

Do ponto de vista de ciência básica, o interesse por esses sistemas deve-se, em parte, ao grande número de resultados contraditórios (Clerjaud, 1985) e conseqüentemente a algumas situações indefinidas quanto ao estado fundamental do sistema, transições eletrônicas, etc, que faz com que o estudo desses sistemas se apresentem como um grande desafio ou "quebra-cabeças" (Zunger, 1986).

A baixa solubilidade dos metais de transição representa um ponto de dificuldade para as observações experimentais devido à baixa intensidade dos sinais. Por outro lado, a presença de defeitos nativos gerados no processo de crescimento e inerentes a esses processos (Milnes, 1983), dificultam ainda mais a caracterização dos defeitos envolvendo metais de transição. Entretanto, é im

portante salientar o grande avanço alcançado pela física experimental nos últimos anos no sentido de controlar os efeitos provocados pelos defeitos nativos; através da identificação direta dos efeitos provocados pelos defeitos nativos, através da identificação dos efeitos provocados por esses defeitos com a comparação de resultados obtidos por amostras crescidas a partir de técnicas diferentes, e através do desenvolvimento de novas técnicas de crescimento capazes de eliminar certos defeitos nativos.

Em relação aos resultados teóricos, além da limitação natural dos métodos de cálculo utilizados, devemos destacar também as dificuldades na interpretação dos resultados experimentais com base em modelos idealizados. Existem pelo menos três efeitos que devem ser levados em consideração na análise do resultado de um cálculo teórico; o efeito de campo médio, o efeito de muitos elétrons e o efeito de relaxação da rede. Neste trabalho de tese, procuramos realizar um estudo sistemático dos efeitos de muitos elétrons a partir de cálculos de campo médio, mas sem incluir, na maioria dos casos, o efeito de relaxação da rede, devido às limitações dos métodos de cálculo utilizados.

Devido à forte localização espacial dos orbitais com caráter d, dos átomos de metal de transição, qualitativamente podemos analisar com bastante segurança, os estados do sistema a partir de um enfoque perturbativo, considerando apenas as configurações envolvendo os orbitais com caráter d. Os principais estados possíveis a cada sistema são apresentados na Tabela III-1. Note que esta tabela só apresenta a configuração dominante. Em cálculos mais acurados, têm-se que os estados globais são combinações lineares

de diferentes configurações.

Tabela III-1. Estados de multiplicidade máxima para metais de transição em campo de simetria tetraédrica. Esta tabela indica a situação mais provável: existem casos em que o estado fundamental obtido através de cálculos teóricos são estados de baixo spin (Katayama-Yoshida e Zunger, 1986).

Sistemas	Conf. Atômica	Configuração Molecular
Fe^{3+}, Cr^{+}, Mn^{2+}	$^6S(d^5)$	$^6A_1(t^3e^2)$
Sc^{2+}	$^2D(d^1)$	$^2T_2(t^1e^0) + {}^2E(t^0e^1)$
Mn^{3+}, Cr^{2+}	$^5D(d^4)$	$^5T_2(t^2e^2) + {}^5E(t^3e^1)$
Co^{3+}, Fe^{2+}	$^5D(d^6)$	$^5T_2(t^4e^2) + {}^5E(t^3e^3)$
Ni^{+}, Cu^{2+}	$^2D(d^9)$	$^2T_2(t^5e^4) + {}^2E(t^6e^3)$
V^{3+}, Ti^{2+}	$^3F(d^2)$	$^3T_1(t^2e^0) + {}^3T_2(t^1e^1) + {}^3A_2(t^0e^2)$
Cr^{3+}, V^{2+}	$^4F(d^3)$	$^4T_1(t^1e^2) + {}^4T_2(t^2e^1) + {}^4A_2(t^3e^0)$
Ni^{3+}, Fe^{+}, Co^{2+}	$^4F(d^7)$	$^4T_1(t^5e^2) + {}^4T_2(t^4e^3) + {}^4A_2(t^3e^4)$
Cu^{3+}, Ni^{2+}	$^3F(d^8)$	$^3T_1(t^4e^4) + {}^4T_2(t^5e^3) + {}^4A_2(t^6e^2)$

III-2. Titânio

O titânio, como impureza em GaAs, até 1985 foi objeto de poucos estudos, e grande parte dos resultados publicados até então, apresentavam diversas controvérsias (Clerjaud, 1985). Por exemplo, no trabalho mais antigo que temos conhecimento, Berkmuratov e Murygin (1973) em experiência de efeito Hall, usando amostra de alta resistividade (maior que 10^6 cm^{-1} à temperatura ambiente), observaram condução n e um nível aceitador a $E_c - 0,45$ eV ; porém, Steveson et al (1980) usando amostras crescidas por LPE ("Liquid Phase Epitaxy") observaram que uma amostra submetida a um pré-recozimento de até 750 °C apresenta condutividade n , ao passo que uma amostra submetida a um recozimento mais intenso, a 800 °C , apresenta condutividade p . Na amostra de condutividade p , identifica-se um nível profundo a $E_v + 0,64$ eV , o que leva Steveson et al (1980) a concluir que o titânio em GaAs não age como aceitador, mas deve remover impurezas doadoras através de reações químicas, realizadas durante o processo de crescimento do cristal. Um outro ponto de controvérsia que merece comentários, refere-se às experiências de Ushakov e Gippius (1982) e de Vavilov et al (1983), onde foram observadas luminescências em GaAs com titânio implantado ionicamente, com picos a 665,2 e 665,5 meV , que foram interpretados inicialmente (Ushakov e Gippius, 1982) como sendo devidos à transição entre os estados $^3T_2$ e $^3A_2$ do GaAs:Ti^{2+}. Por outro lado, Clerjaud (1985) comenta a possível contradição entre a interpretação de Ushakov e Gippius (1982) e o resultado de Berkmuratov e Murygin (1973). Clerjaud (1985) assume que o nível

observado por Berkmuratov e Murygin (1973) a $E_c - 0,45$ eV corresponde ao estado fundamental $^3A_2$ do Ti^{2+}; sendo assim, a transição $^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ proposta por Ushakov e Gippius (1982) a 0,665 eV é impossível, pois o estado $^3T_2$ encontra-se acima do fundo da faixa de condução. Apesar da interpretação de Clerjaud (1985) não ser completamente correta, na medida que o nível a $E_c - 0,45$ eV observado por Berkmuratov e Murygin (1973) não ter sido observado em trabalhos mais recentes (Hennel et al, 1986), a luminescência observada a 0,665 eV não deve ser mesmo devida à transição $^3T_2 \rightarrow {}^3A_2$ pois o nível correspondente ao estado $^3A_2$ foi identificado a $E_c - 0,23$ eV (Hennel et al, 1986). Uma outra possibilidade para explicar a luminescência a 0,665 eV é associá-la a algum defeito complexo (Hennel et al, 1986).

Devido às situações contraditórias, como apresentadas acima, e outras tantas apresentadas em artigos de revisão (Milnes, 1983; Clerjaud, 1985), torna-se necessário um controle mais rigoroso de amostras e dos procedimentos experimentais. Assim, a partir de 1986 começa a surgir um número cada vez maior de artigos onde se evidencia uma grande preocupação com o controle das técnicas experimentais. Grande parte desses trabalhos são realizados usando amostras crescidas a partir de diferentes técnicas; dentre elas podemos citar: LPE, HB ("Horizontal Bridgman") e LPEE ("Liquid Phase Electroepitaxy").

No trabalho de Hennel et al (1986), têm-se que o nível Ti^{3+}/Ti^{2+} a $E_c - 0,23$ eV e o nível Ti^{4+}/Ti^{3+} a $E_c - 1,0$ eV, determinados a partir da técnica experimental DLTS ("Deep Level Transient Spectroscopy"). Hennel et al (1986) obtiveram também,

o espectro de absorção com os picos ZPL ("Zero Phonon Line") a 566 e 569 meV que são interpretados como resultantes da transição $^2E \rightarrow {}^2T_2$ do centro $Ti^{3+}(3d^1)$ e a diferença de energia de 3 meV é creditada ao desdobramento spin-órbita do estado $^2T_2$.

Para amostras tipo n, Hennel et al (1986) obtiveram o espectro de absorção correspondente ao centro $Ti^{2+}(3d^2)$ com absorção a 0,66 eV, devido à transição $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(F)$ e a outra absorção a 1,04 eV devido à transição $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1(P)$. Na Figura III-1 apresentamos a situação mais provável para as transições internas e a localização dos níveis para o sistema GaAs:Ti.

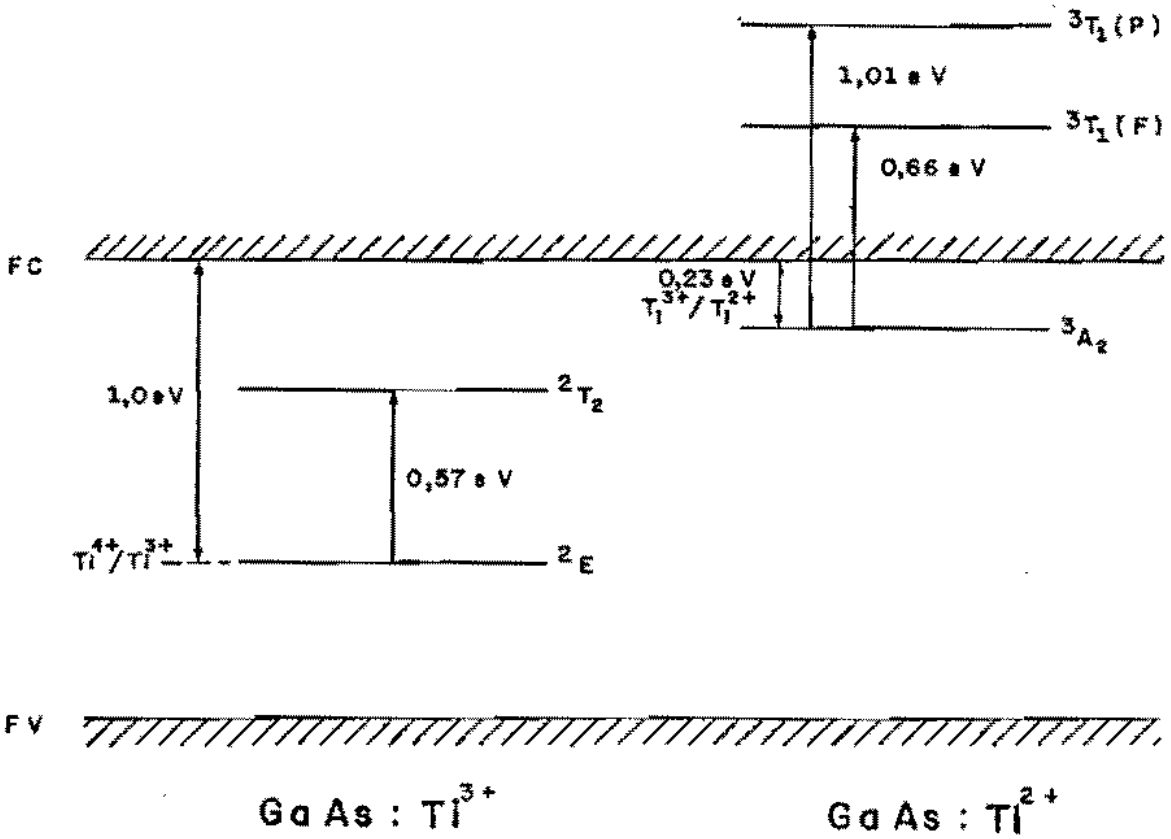


Figura III-1. Posições dos níveis de energia dos sistemas GaAs:Ti^{2+} e GaAs:Ti^{3+} em relação à faixa de energia proibida e as transições observadas em cada caso.

Para finalizar esta seção, cabe salientar que o trabalho desenvolvido por Hennel et al (1986b) não se limita ao GaAs ; envolve também o InP , onde os resultados obtidos se mostram mais promissores no sentido de obter materiais semi-isolantes, na medida que o nível associado ao titânio em InP encontra-se praticamente no meio da faixa de energia proibida (v. também, Brandt et al, 1989).

III-3. Vanádio

Uma das principais motivações pelo estudo do GaAs:V era a possibilidade de criar materiais semi-isolantes com estabilidade térmica maior do que a do GaAs:Cr , já que a solubilidade do vanádio em arseneto de gálio é cerca de uma ordem de grandeza menor do que a solubilidade do cromo (Kütt et al, 1984, 1985). Atualmente começa a se delinear que a propriedade semi-isolante do arseneto de gálio dopado com vanádio, dificilmente pode ser explicado através de um modelo simples de defeito isolado de vanádio substitucional, já que este defeito não introduz níveis próximos ao meio da faixa de energia proibida (Litty et al, 1983; Mircea-Roussel et al, 1980; Brandt et al, 1985) mas mesmo assim, o vanádio deve desempenhar um papel importante na formação do material semi-isolante, removendo defeitos rasos no processo de crescimento através de reações químicas, da mesma forma que o titânio em arseneto de gálio (Steveson et al, 1980).

A caracterização experimental dos estados do vanádio substitucional em GaAs não são completos, embora já sejam conhecidas diversas transições eletrônicas e posição de nível na faixa de e-

nergia proibida. Podemos afirmar, com base em trabalhos recentes (Hennel et al, 1987; Brandt et al, 1985; Ulrici et al, 1985; Clerjaud et al, 1985), que o GaAs:V gera um nível aceitador V^{3+}/V^{2+} na faixa de energia proibida a $E_c - 0,15 \pm 0,01$ eV. De acordo com o trabalho de Hennel et al (1987), este é o único nível na faixa de energia proibida. Nas experiências de DLTS realizadas por Brandt et al (1985) e por Ulrici et al (1985), este também foi o único nível observado. Com base nessas experiências, podemos afirmar com uma boa margem de segurança que este é o único nível introduzido pelo vanádio na faixa de energia proibida, embora as experiências de DLTS realizadas por Clerjaud et al (1985) e de DLTS e DLOS realizadas por Litty et al (1983) indiquem a presença de um outro nível na faixa de energia proibida a $E_c - 0,23$ eV.

Em relação às transições eletrônicas, temos de forma bem definida, o espectro de absorção para o centro V^{3+}, muito discutido na literatura (Clerjaud et al, 1984; Clerjaud, 1985; Clerjaud et al, 1985; Ulrici et al, 1985 e Hennel et al, 1987) com linhas ZPL a 0,909 eV, 1,008 eV e 1,335 eV, além de uma longa faixa de absorção entre 1,0 e 1,2 eV. Por fotoluminescência observa-se ainda (Kaufmann et al, 1982; Ulrici et al, 1985) uma linha ZPL a 0,738 eV. Ulrici et al (1985) observaram também, uma fraca absorção a 0,79 eV interpretado por eles como sendo devida à transição $^3A_2 \rightarrow {}^3T_2(F)$. Segundo Caldas et al (1986), em trabalho teórico, a linha ZPL a 0,738 eV deve-se à transição $^3T_2(F) \rightarrow {}^3A_2$ enquanto que a linha ZPL a 0,909 eV deve-se à transição $^3A_2 \rightarrow {}^1E$ e a linha ZPL a 1,008 eV, juntamente com a faixa de absorção entre 1,0 e 1,2 eV devem-se à transição $^3A_2 \rightarrow {}^3T_1$. Caldas et al

(1986) sugerem também que a linha ZPL a 1,335 eV deve-se à transição $^3A_2 \rightarrow {}^1A_1$.

As transições envolvendo o centro V^{2+} não acusam a presença de linhas ZPL; envolvem apenas faixas de absorção a 1,03 eV (Clerjaud et al, 1985 e Hennel et al, 1987) e a 0,68 eV (Hennel et al, 1987). O estado fundamental para este sistema não é bem definido experimentalmente. Kaufmann et al (1982) apontam o estado ^2E como sendo o estado fundamental ao passo que Clerjaud et al (1985) apontam o estado $^4T_1$. Cálculos teóricos e interpretações de resultados experimentais também não indicam o estado fundamental de forma única. No artigo de revisão de Zunger (1986) temos o estado $^4T_1$ como sendo o estado fundamental; enquanto que os trabalhos teóricos de Katayama-Yoshida e Zunger (1986) e Caldas et al (1986) apontam para o estado fundamental, o estado ^2E; e o trabalho de Watanabe e Kamimura (1987) apresenta como resultado, um estado $^4T_1$ como o estado fundamental, quase degenerado com o estado ^2E.

Na Figura III-2 apresentamos todas as transições descritas no texto e os estados mais prováveis. Incluímos também a faixa de absorção a 1,35 eV observada por Hennel et al (1987), associada à transição $V^{3+}(3d^2) + e^-(FV) \rightarrow V^{2+}(3d^3)$.

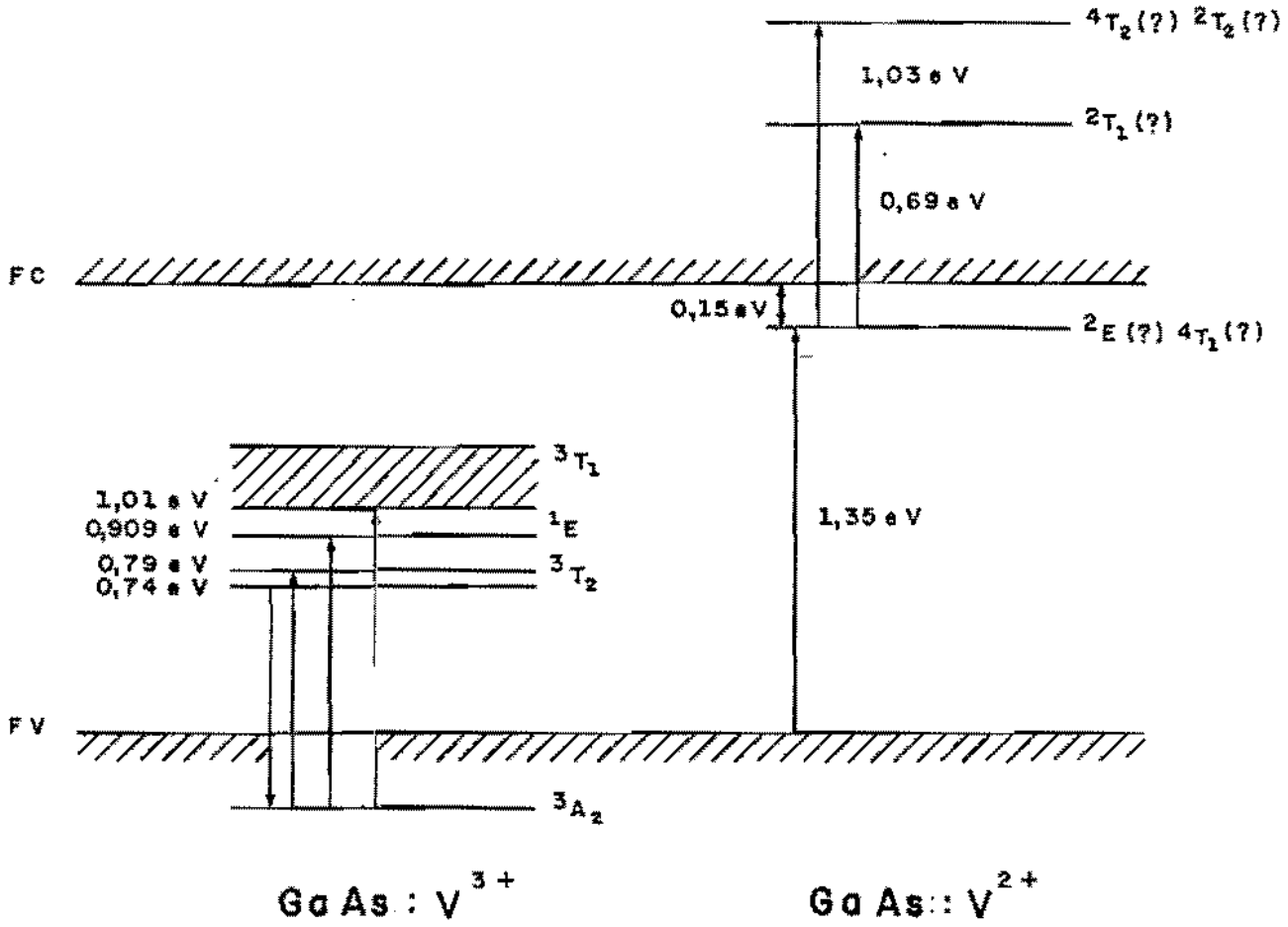


Figura III-2. Representação esquemática das principais transições observadas no sistema GaAs:V .

III-4. Cromo

O cromo em arseneto de gálio tem sido um dos metais de transição mais utilizados na produção de material semi-isolante através da técnica de crescimento LEC ("Liquid Encapsulated Czochralski"). Este material, como é bem conhecido, desempenha papel fundamental na fabricação de transistores de efeito de campo ou FET's ("Field Effect Transistors") que é o elemento básico de circuitos integrados. Estudos a respeito do GaAs semi-isolante iniciaram-se no início dos anos 60 (Anslie et al, 1962; Gooch et al, 1961) e o desenvolvimento da técnica que permite a obtenção de GaAs semi-isolante de uma forma reprodutível foi realizada por Cronin e Haisty (1964).

O sistema GaAs:Cr possui três níveis de energia, sendo que o nível aceitador Cr^{3+}/Cr^{2+} próximo ao meio da faixa de energia proibida é responsável pelas propriedades semi-isolantes. Este nível, freqüentemente designado como HL1 ou EL1, encontra-se a $E_v + 0,736$ eV $\pm$ 0,006 eV (Martinez et al, 1981). Os outros dois níveis são o Cr^{2+}/Cr^{+} a 60 meV acima do mínimo da faixa de condução (Hennel e Martinez, 1982) e o Cr^{4+}/Cr^{3+} a cerca de 300 meV acima do topo da faixa de valência (Stauss et al, 1980; Look et al, 1982). O nível Cr^{4+}/Cr^{3+} foi detetado por EPR, inicialmente a $E_v + 0,45$ eV (Stauss et al, 1980; Kaufmann e Schneider, 1980), enquanto que Ulrici (1982) deteta esse mesmo nível a $E_v + 0,37$ eV por absorção óptica e Blakemore et al (1982) obtiveram um valor a $E_v + 0,45$ eV por fotocondutividade. Ridley et al (1982) em experiência de fotocondutividade e efeito Hall, obtive-

ram um limiar óptico para a fotoionização do Cr^{4+} a 0,42 eV e sugerem para a energia térmica de ativação a baixas temperaturas o valor de 0,25 eV. E finalmente, Look et al (1982) em experiências de efeito Hall em função da temperatura obtiveram o nível de energia a 0,324 eV acima do topo da faixa de valência. Em relação ao nível Cr^{2+}/Cr^{+}, atualmente se tem estabelecido sua localização acima do fundo da faixa de condução, como verificado em experiências de absorção óptica e resistividade, com amostras sob pressão hidrostática (Hennel et al, 1981). Hennel e Martinez (1982) realizaram experiências de efeito Hall com amostras sob pressão hidrostática e deduziram que o nível Cr^{2+}/Cr^{+} encontra-se a $E_c + 0,055$ eV a 77 K e a $E_c + 0,115$ eV à temperatura ambiente. Experiências de absorção óptica e de Haas-Shubnikov (Guimarães et al, 1985) confirmam as expectativas de Hennel et al (1981) e nos dá a posição do nível a $E_c + 0,045$ eV a 4 K.

O estado Cr^{2+}, com quatro elétrons nos orbitais moleculares derivados do orbital atômico d no campo de simetria tetraédrica apresenta um estado fundamental $^5T_2$ e um estado excitado ^5E. A transição $^5T_2 \rightarrow {}^5E$ ocorre a 0,82 eV e é observada por absorção óptica (Clerjaud et al, 1980; Martinez et al, 1981; Hennel et al, 1981; Deveaud et al, 1984b). Na medida que o estado fundamental $^5T_2$ encontra-se a 0,775 eV abaixo do fundo da faixa de condução (Martinez et al, 1981), o estado excitado ^5E, 0,82 eV acima do estado fundamental, deve ser ressonante com a faixa de condução, localizando-se a $E_c + 0,045$ eV (Eaves et al, 1981); sendo assim, a luminescência não pode ser observada em condições normais. A luminescência só se torna possível para amostras sob pressão hidros

tática (Deveaud et al, 1983, 1984b) ou em experiências utilizando liga de GaAℓAs (Deveaud et al, 1982, 1984b).

Para o estado Cr^{3+}, existem propostas de transição interna associada à luminescência a 0,57 eV (Koshel et al, 1976). Esta luminescência apresenta uma ZPL a 0,666 eV e é associada por Deveaud et al (1984b) à transição $^2E(^2G) \rightarrow {}^4T_1(^4F)$.

Na Figura III-3 apresentamos as posições dos níveis detetados experimentalmente e as transições internas para cada estado de carga.

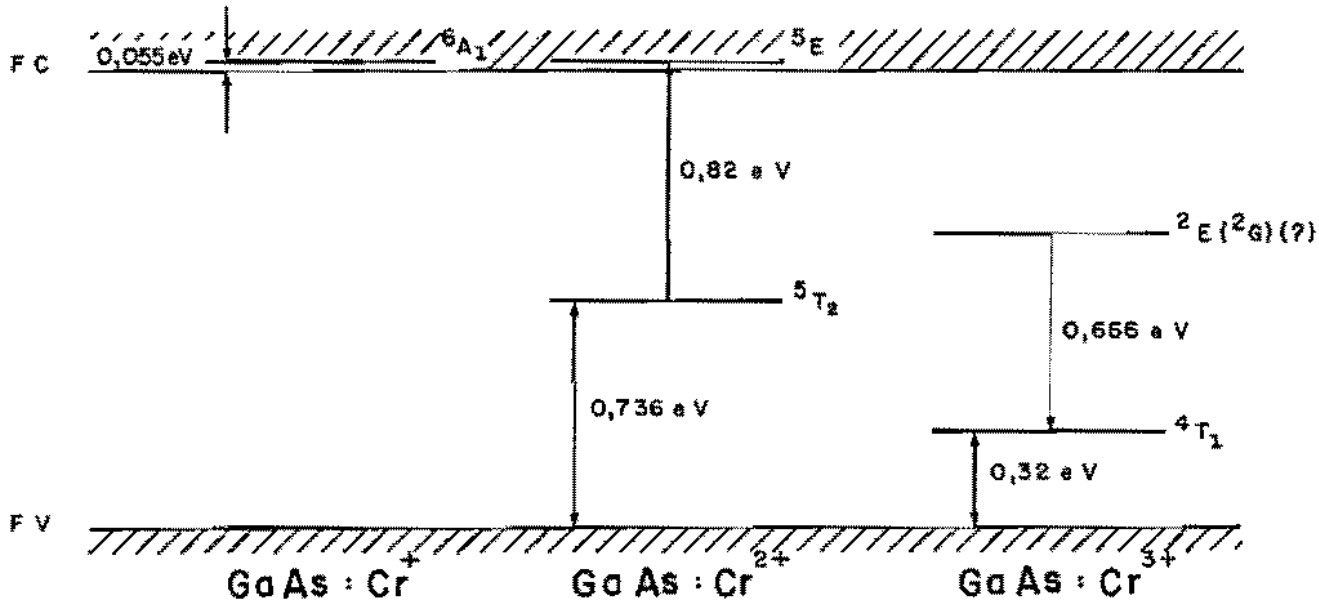


Figura III-3. Representação dos níveis de energia para o GaAs:Cr e as transições observadas experimentalmente.

O cromo em arseneto de gálio também pode formar diversos defeitos complexos, tais como o associado à linha 0,839 eV (Picoli et al, 1981; Skolnick et al, 1982), o associado à luminescência a 0,844 eV (Deveaud et al, 1984a; Thomas et al, 1986) e o associado à linha ZPL a 0,837 eV (Fujiwara et al, 1986). Em todos esses ca

sos o defeito adjacente atua como uma fraca perturbação ao centro Cr^{2+}.

III-5. Manganês

O manganês substitucional em arseneto de gálio é um dos defeitos que apresenta menor energia de ionização dentre os metais de transição em semicondutores III-V. Associado a esse fato, temos para esse metal, uma alta solubilidade, de acordo com uma regra empírica (Queisser, 1971; Milnes, 1973).

O nível aceitador Mn^{3+}/Mn^{2+} localiza-se a $E_v + 0,113$ eV (Vieland, 1962; Haisty e Cronin, 1964; Schairer e Schmidt, 1974) e o estado Mn^{2+} é prontamente identificado por fotoluminescência (Lee e Anderson, 1964; Schairer e Schmidt, 1974; Klein et al, 1980). A baixas temperaturas a emissão apresenta um pico próximo de 1,405 eV. Ao contrário do caso $GaP:Mn^{2+}$ onde a ZPL a 1,534 eV (Vink e van Gorkom, 1972) está associada à transição intra-d $^4T_1(^4G) \rightarrow {}^6A_1$, no caso do GaAs a transição a 1,405 eV é obtida através de luminescência de pares doador-aceitador (Schairer e Schmidt, 1974). Isso indica que o estado $^4T_1$ deve ser ressonante com a faixa de condução.

III-6. Ferro

O ferro em arseneto de gálio é um dos sistemas que vem sendo estudado desde a década de 60 (Cunnel et al, 1960; Haisty e Cronin, 1964b), porém suas características em relação à posição de níveis na faixa de energia proibida e transições internas só tornou melhor conhecidas na década de 80 (Shanabrook et al, 1983; Litty et al, 1983; Clerjaud, 1985; Omel'yanovskii e Fistul', 1986 p. 173).

Um dos interesses no estudo do ferro em semicondutores III-V deve-se à sua utilização em InP para obtenção de material semi-isolante. Outra propriedade importante do ferro em fosfeto de índio é a oscilação LASER a 3,53 μm, devido à transição interna do Fe^{2+} (Klein et al, 1983). Embora o ferro não apresente propriedades tão marcantes em GaAs (Clerjaud, 1985) o estudo do sistema GaAs:Fe desperta interesse, na medida que é um sistema semelhante ao InP:Fe.

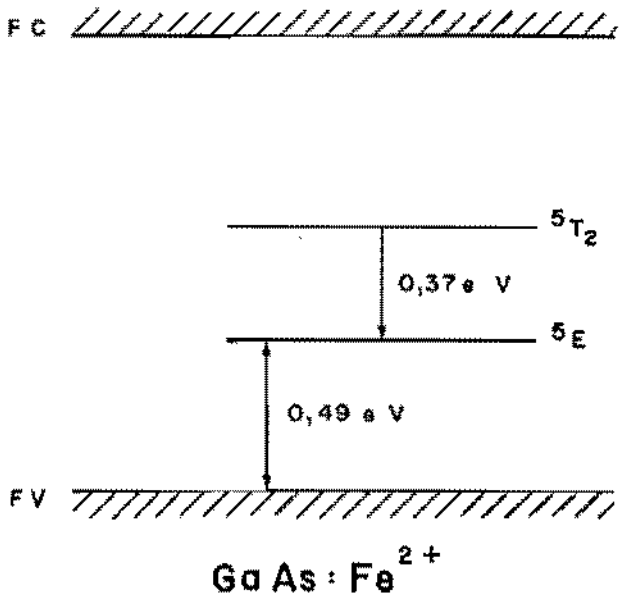


Figura III-4. Posição do nível Fe^{3+}/Fe^{2+} na faixa de energia proibida e a transição interna $^5T_2 \rightarrow {}^5E$.

O nível Fe^{3+}/Fe^{2+} em GaAs localiza-se a $E_v + 0,49$ eV a 4,2 K (Shanabrook et al, 1983). A transição $^5T_2 \rightarrow {}^5E$ do Fe^{2+} se dá a 0,37 eV (Baranowiski et al, 1967; Litty et al, 1983). Na Figura III-4 apresentamos a posição do nível Fe^{3+}/Fe^{2+} e a transição observada experimentalmente.

III-7. Cobalto

O cobalto é um dos metais de transição que apresenta um dos mais rico espectro de absorção no estado de carga 2+. A posição do nível Co^{3+}/Co^{2+} é razoavelmente bem estabelecida desde 1964 com experiências de efeito Hall realizadas por Haisty e Cronin, com o nível a 0,16 eV acima do fundo da faixa de valência. Baranowski et al (1972) obtiveram através de experiências de fotoionização, $E_v + 0,14$ eV a baixas temperaturas, enquanto que Brown e Blakemore (1972) obtiveram através de experiências de efeito Hall, absorção e fotocondutividade, energia de ionização igual a 0,156 eV. Por último, luminescências de pares doador-aceitador, envolvendo Co^{3+}/Co^{2+} indicam uma faixa com máximo a 1,3 eV (Kornilov et al, 1974; Ennen et al, 1980).

A mais baixa energia de absorção para o Co^{2+} é devida à transição $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^4T_2(^4F)$ com ZPL a 4039 cm^{-1} (0,5 eV) (Ennen et al, 1980). A transição $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^4T_1(^4F)$ apresenta uma faixa de absorção entre 7000 e 8500 cm^{-1} (0,87 a 1,05 eV) (Baranowski et al, 1967; Hennel e Uba, 1978) sem que se tenha observado linhas ZPL. Existe também, a possibilidade de transições proibidas

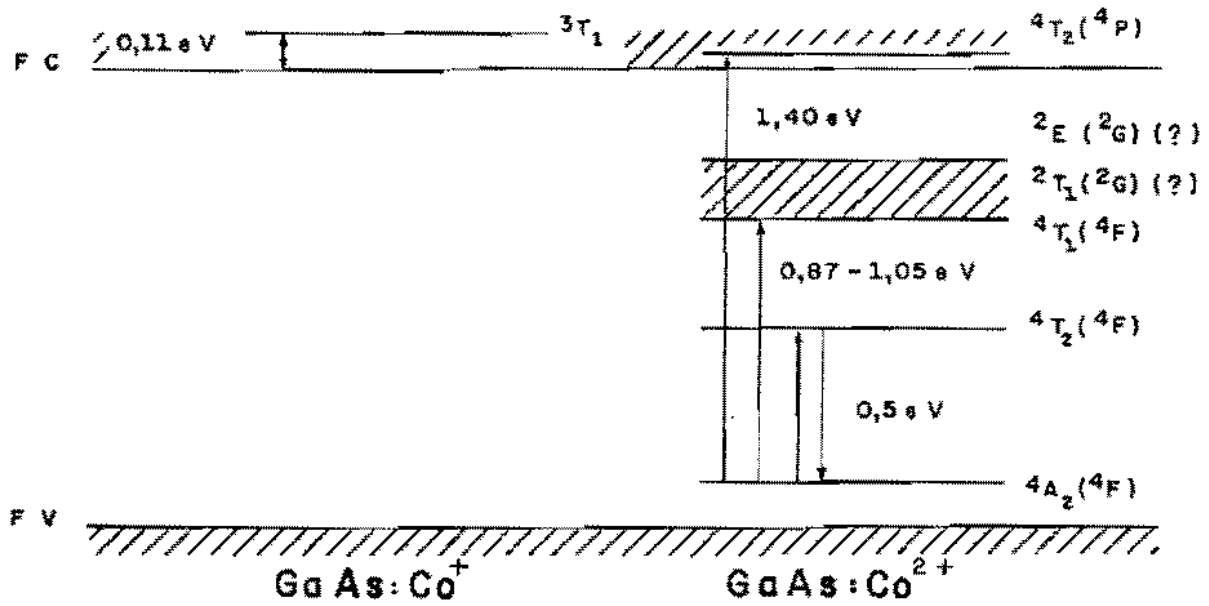


Figura III-5. Posições dos níveis na faixa de energia proibida e as possíveis transições para o GaAs:Co .

por spin ($^4A_2(^4F) \rightarrow {}^2E(^2G)$ e $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^4T_1(^2G)$) na faixa de absorção entre 7000 e 8500 cm^{-1} (Ennen et al, 1980). A mais alta energia de absorção observada deve-se à transição $^4A_2(^4F) \rightarrow {}^4T_2(^4P)$, com ZPL a 11 317 cm^{-1} (1,40 eV) (Baranowskii et al, 1967; Hennel e Uba, 1978) que indica o estado $^4T_2(^4P)$ acima do fundo da faixa de condução.

Outro estado de carga observado é o Co^{1+}, com o nível Co^{2+}/Co^{1+} a cerca de $E_c + 0,11$ eV (Wasik e Baj, 1986; Wasik et al, 1986), obtido a partir de experiências com amostras sob pressão hidrostática superior a 1 GPa .

Na Figura III-5 apresentamos as posições dos níveis identificados experimentalmente e as transições observadas.

III-8. Níquel

O níquel, elemento utilizado em contatos ôhmicos de Au Ge Ni em GaAs tipo n (Heiblum et al, 1982) muitas vezes surge como contaminação em GaAs devido à sua rápida difusão (Partin et al, 1977 1979), de modo que torna-se importante a identificação dos níveis introduzidos pelo níquel a fim de permitir um melhor controle deste defeito.

A posição do nível Ni^{3+}/Ni^{2+} foi observada por Haisty e Cronin (1964) através de experiências de efeito Hall e resistividade a $E_v + 0,22$ eV. Brown e Blakemore (1972) em experiências de fotocondutividade, Gutkin et al (1974) em experiência de eletroabsorção e Ulrici et al (1986) em experiência de absorção óptica, EPR e efeito Hall obtiveram para esse nível, $E_v + 0,2$ eV. A presença do nível Ni^{2+}/Ni^{+} foi observada experimentalmente a $E_c - 0,4$ eV por Ulrici et al (1986) após sugestão de Drozdzewicz et al (1984) e observação anterior de Partin et al (1979).

O espectro de absorção do $Ni^{+}(3d^{9})$ apresenta ZPL a 0,57 eV (Ulrici et al, 1986) e está associada à transição $^{2}T_{2} \rightarrow {}^{2}E$. O espectro de absorção para o Ni^{2+} apresenta linhas fracas a 0,55, 1,10 e 1,22 eV e estão associadas às transições $^{3}T_{1}(^{3}F) \rightarrow {}^{3}T_{2}$, $^{3}T_{1}(^{3}F) \rightarrow {}^{3}T_{1}(P)$ e $^{3}T_{1}(^{3}F) \rightarrow {}^{3}A_{2}$ (Ulrici et al, 1986).

Na Figura III-6 apresentamos o espectro de absorção observado para o GaAs:Ni e a posição dos níveis na faixa de energia proibida.

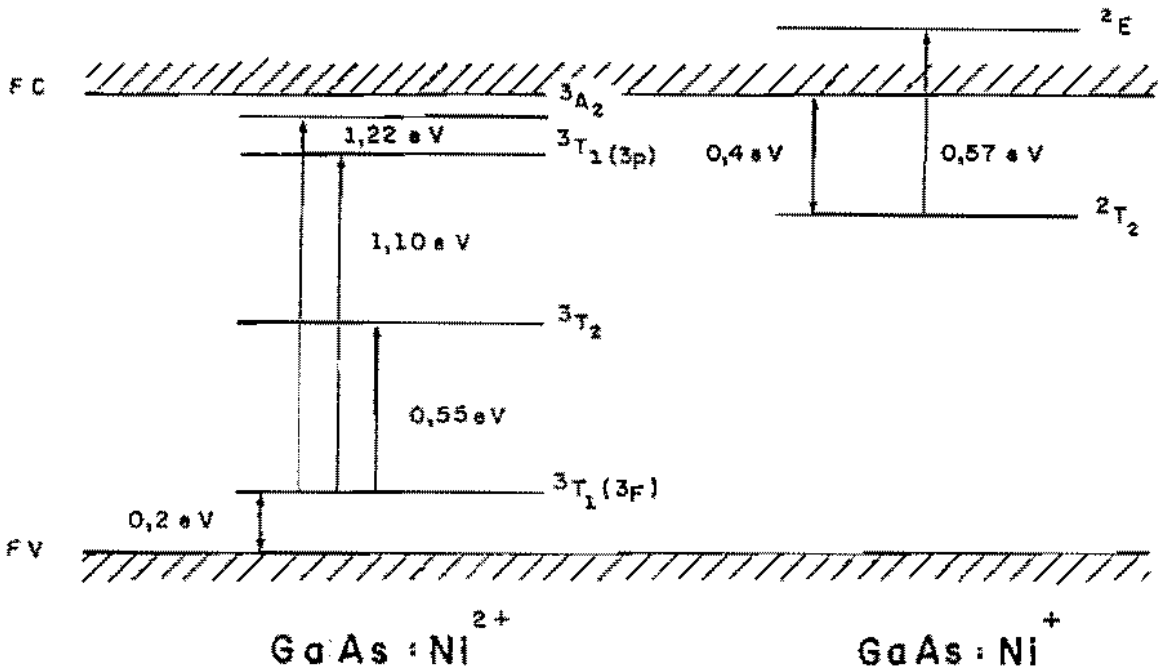


Figura III-6. Posições dos níveis para o GaAs:Ni em relação à faixa de energia proibida e as transições observadas experimentalmente.

III-9. Metais de Transição das Séries 4d e 5d

Os metais de transição das séries 4d e 5d têm sido pouco estudados até o presente momento. Dentre os resultados disponíveis, temos evidências de transições internas para alguns sistemas, mas em geral, sem uma identificação precisa dos estados envolvidos. Quanto à posição dos níveis na faixa de energia proibida, os resultados são ainda mais escassos. Uma das poucas exceções em relação a esse quadro são os trabalhos a respeito do GaAs:W ; mas mesmo neste caso, os resultados são preliminares e sujeitos a verificações posteriores (Gippius et al, 1989).

No caso do zircônio, Steveson et al (1980) observaram um comportamento semelhante ao do titânio, de modo que o Zr também deve remover impurezas doadoras no processo de crescimento de cristais. Vavilov et al (1980), em experiência de fotoluminescência, observaram uma faixa entre 0,74 a 0,75 eV e interpretaram, com base na teoria de Tanabe-Sugano, como sendo devida a uma transição com mudança de spin ($^1T_2 \rightarrow {}^3T_1$ ou $^1E \rightarrow {}^3A_2$).

Para o nióbio temos resultados de luminescência (Vavilov et al, 1980; Ushakov et al, 1981) com ZPL a 0,79 eV que provavelmente é resultante da transição $^2T_1 \rightarrow {}^4T_1$.

Em relação ao tântalo, os dados disponíveis apresentam uma contradição: Ushakov et al (1983) observam no espectro de fotoluminescência, ZPL a 0,64 eV que foi interpretada como sendo devida à transição $^2T_1 \rightarrow {}^4T_1$ do centro GaAs:Ta^{2+}, ao passo que Gippius et al (1989) observam o nível Ta^{3+}/Ta^{2+} a $E_c - 0,27$ eV, de modo que o estado excitado deve se localizar acima do fundo da faixa de condução, o que impede sua detecção por fotoluminescência.

No caso do molibdênio e do tungstênio, uma das primeiras motivações para o estudo era a possibilidade de utilizar esses materiais como barreira de difusão em contatos ôhmicos, no sentido de impedir a migração de átomos do semicondutor para a liga metálica e vice-versa. Dentre os metais de transição das séries **4d** e **5d**, o tungstênio tem despertado um maior interesse devido à possibilidade de fabricação de material semi-isolante (Gippius et al, 1989). Em experiências de DLTS, Gippius et al observaram os níveis W^{4+}/W^{3+} a $E_v + 0,2$ eV e W^{3+}/W^{2+} a $E_v + 0,65$ eV. Vavilov et al (1980) e Ushakov e Gippius (1983), identificaram através de experiências

de fotoluminescência, a transição $^2T_1 \rightarrow {}^4T_1$ com ZPL a 0,678 eV para o centro GaAs:W^{3+} e a faixa de luminescência a 0,7 eV como sendo uma transição com mudança de spin ($^1T_1 \rightarrow {}^5T_2$ ou $^3T_2 \rightarrow {}^5T_2$) para o centro GaAs:$W^{2+}$. Além dessas luminescências, Kornilov et al (1974) apresentam resultados de fotoluminescência a 1,13 e a 0,83 eV, sem identificar as possíveis transições. Em relação ao molibdênio, Vavilov et al (1980) observam fotoluminescência a 0,84 eV e associam à transição $^5E \rightarrow {}^5T_2$ do centro GaAs:Mo^{2+}. Além dessa luminescência, Kornilov et al (1974) apresentam resultados de luminescência a 1,34 e a 1,43 eV mas sem identificar as possíveis transições. No caso do GaAs:Mo, não temos conhecimento de resultados com as posições dos níveis na faixa de energia proibida.

Outro sistema em que se tem conhecimento de resultados de luminescência é o GaAs:Pd. Vavilov et al (1980) observaram uma faixa de luminescência em torno de 0,75 eV mas sem identificar a possível transição.

- CAPÍTULO IV -

DISCUSSÕES E RESULTADOS

IV-1. Introdução

Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos em nossos cálculos para os metais de transição em GaAs . Iniciamos com a apresentação das principais características dos aglomerados e os resultados relativos ao aglomerado do cristal perfeito. Em seguida apresentamos o comportamento geral para as séries **3d**, **4d** e **5d** obtidos a partir do método de espalhamento múltiplo Xα. Discutimos também, o problema de escolha de base para um cálculo de interação de configurações realizado a partir de um cálculo LCAO. Usamos nesta discussão, os cálculos realizados a partir da aproximação INDO. Finalizando o capítulo, apresentamos um estudo comparativo entre os resultados obtidos a partir do cálculo de interação de configurações e os resultados obtidos usando a correção de multipletos.

IV-2. Modelo de Aglomerados

Realizamos nossos cálculos usando o modelo de aglomerados para sólidos covalentes (Messmer e Watkins, 1970, 1973; Cartling, 1975; Hemstreet, 1975) com a saturação de orbitais proposta por Fazzio *et al* (1979) para cálculos realizados através do método de espalhamento múltiplo e com saturação com átomos de hidrogênio para cálculos realizados através do método LCAO.

Tabela IV-1. Centros espalhadores do aglomerado de 17 átomos (GaAs) para o cálculo de espalhamento múltiplo. As posições e os raios das esferas são dados em raios de Bohr.

Centro Espalhador	Coordenadas x	y	z	Raio da Esfera
Esfera Exterior	0,0000	0,0000	0,0000	10,0200
Átomo Central	0,0000	0,0000	0,0000	2,4335
Primeiros Vizinhos (As)	2,6716	2,6716	2,6716	2,1739
	2,6716	-2,6716	-2,6716	2,1739
	-2,6716	2,6716	-2,6716	2,1739
	-2,6716	-2,6716	2,6716	2,1739
Segundos Vizinhos (Ga)	5,3432	5,3432	0,0000	2,4335
	5,3432	-5,3432	0,0000	2,4335
	-5,3432	5,3432	0,0000	2,4335
	-5,3432	-5,3432	0,0000	2,4335
	5,3432	0,0000	5,3432	2,4335
	5,3432	0,0000	-5,3432	2,4335
	-5,3432	0,0000	5,3432	2,4335
	-5,3432	0,0000	-5,3432	2,4335
	0,0000	5,3432	5,3432	2,4335
	0,0000	5,3432	-5,3432	2,4335
	0,0000	-5,3432	5,3432	2,4335
	0,0000	-5,3432	-5,3432	2,4335

Todos os cálculos foram realizados com aglomerados de 17 átomos, com um átomo central, 4 primeiros vizinhos e 12 segundos vizinhos, em simetria tetraédrica. Na Tabela IV-1 apresentamos as posições dos centros espalhadores e os respectivos raios para o cálculo de espalhamento múltiplo.

Os valores para o parâmetro α do termo de troca são os calculados por Schwarz (1972) para os átomos até o nióbio (v. Tabela IV-2). Para os demais átomos, assumimos $\alpha = 2/3$. Nas regiões interatômica e extramolecular, adotamos para α, a média dos valores de α dos átomos do aglomerado.

Tabela IV-2. Parâmetros α para os átomos que formam os aglomerados utilizados neste trabalho. Para os átomos com $Z > Z$ (Nb), assumimos $\alpha = 2/3$.

Átomo	α	Átomo	α
Ti	0,71695	Ni	0,70986
V	0,71556	Ga	0,70690
Cr	0,71352	As	0,70665
Mn	0,71279	Zr	0,70424
Fe	0,71151	Nb	0,70383
Co	0,71018		

IV-3. Espalhamento Múltiplo

Realizamos os cálculos para o aglomerado do cristal perfeito e obtivemos os resultados apresentados na Tabela IV-3, onde podemos observar a largura da faixa de valência em cerca de 11 eV e uma largura da faixa de energia proibida em cerca de 2 eV. O espectro de energia orbital é transladado de modo que a energia do último orbital ocupado coincida com o nível zero. O orbital de referência para a comparação entre os diferentes aglomerados é o orbital $1t_1$.

Tabela IV-3. Tabela de cargas para o aglomerado do cristal perfeito com gálio no centro. As cargas são dadas em porcentagem e as energias orbitais são dadas em eV.

Orbital	Ocup.	Energia	CARGA				
			Esfera Central	1ª Camada	2ª Camada	Região II	Região III
$1a_1$	2,0	-10,866	16,09	62,58	2,10	19,23	0,00
$1t_2$	6,0	-10,083	2,59	76,81	3,09	17,51	0,00
$2a_1$	2,0	-5,973	53,77	26,23	2,57	17,43	0,00
$2t_2$	6,0	-0,789	18,91	39,79	13,36	27,87	0,06
1e	4,0	-0,109	0,27	36,48	36,30	26,86	0,09
$3t_2$	6,0	-0,026	4,13	36,18	33,50	26,03	0,15
$1t_1$	6,0	0,000	0,00	37,73	39,48	25,79	0,00
$3a_1$	0,0	1,920	2,39	7,57	64,98	23,36	0,70

Na Figura IV-1 apresentamos os níveis de impureza para os metais de transição da série 3d, do titânio ao níquel. As concentrações de carga na esfera central são dadas entre parênteses. Podemos observar a mesma tendência geral observada por Fazzio e Leite (1980) e uma concordância muito boa com os resultados obtidos por Hemstreet (1980).

A partir desses resultados de campo médio, é possível obter uma estimativa para as correções de multipletos. Infelizmente os resultados obtidos a partir do método de espalhamento múltiplo, na maioria das vezes é pouco sensível à variação da população orbital, de modo que as variações de energia para diferentes configurações é mínima. Uma outra maneira de introduzir a correção de multiple-

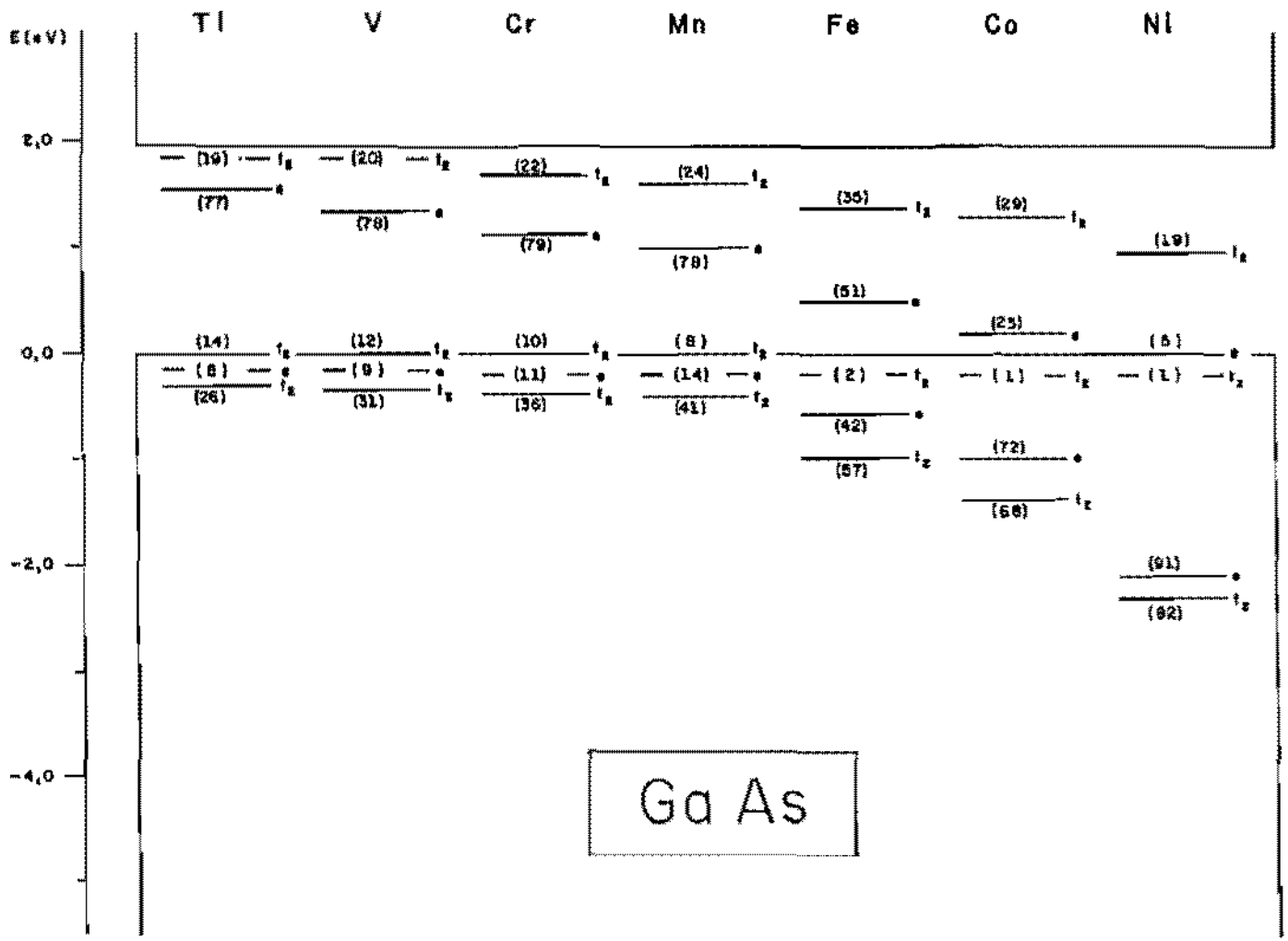


Figura IV-1. Energia orbital para as representações e e t_2 com maior distribuição do orbital atômico d para os metais de transição da série 3d. Os números entre parênteses são as concentrações de carga na esfera central, dadas em porcentagem.

tos no cálculo de campo médio é através do ajuste do espectro a partir dos resultados experimentais (Fazzio et al, 1984). Em trabalhos anteriores (Makiuchi et al, 1988, 1989), usamos este procedimento para obter uma estimativa das correções de multipletos para os metais de transição das séries 4d e 5d em GaAs e em GaP.

Nas Figuras IV-2 e IV-3, apresentamos os resultados de campo médio para as séries 4d e 5d em GaAs, onde podemos observar uma semelhança muito grande no comportamento geral em relação à série 3d, tanto na distribuição de cargas nos diversos orbitais, quanto em relação às energias orbitais.

Para o orbital t_2 ressonante, temos os seguintes comportamentos: Em cada série, temos um forte caráter d para os elementos de maior número atômico, decaindo gradativamente para os elementos de menor número atômico. Seguindo os elementos de uma mesma coluna na tabela periódica, podemos perceber que os elementos com maior número quântico apresentam-se com menores energias orbitais.

Para o orbital e ressonante, temos o mesmo comportamento que para o orbital t_2 ressonante no caso dos elementos de maior número atômico de cada série, mas para os elementos de menor número atômico temos um outro comportamento: o orbital localiza-se na faixa de energia proibida e parcialmente ocupado. Nesta situação, o orbital apresenta-se mais delocalizado para as séries de maior número atômico, tanto em relação à energia orbital quanto em relação à distribuição espacial de carga. Este também é o comportamento do orbital t_2 híbrido, resultante da quebra da ligação sp^3.

A estimativa para a correção de multipletos das séries 4d e 5d foi realizada a partir dos parâmetros Δ_{ef}, λ_e e λ_t para a

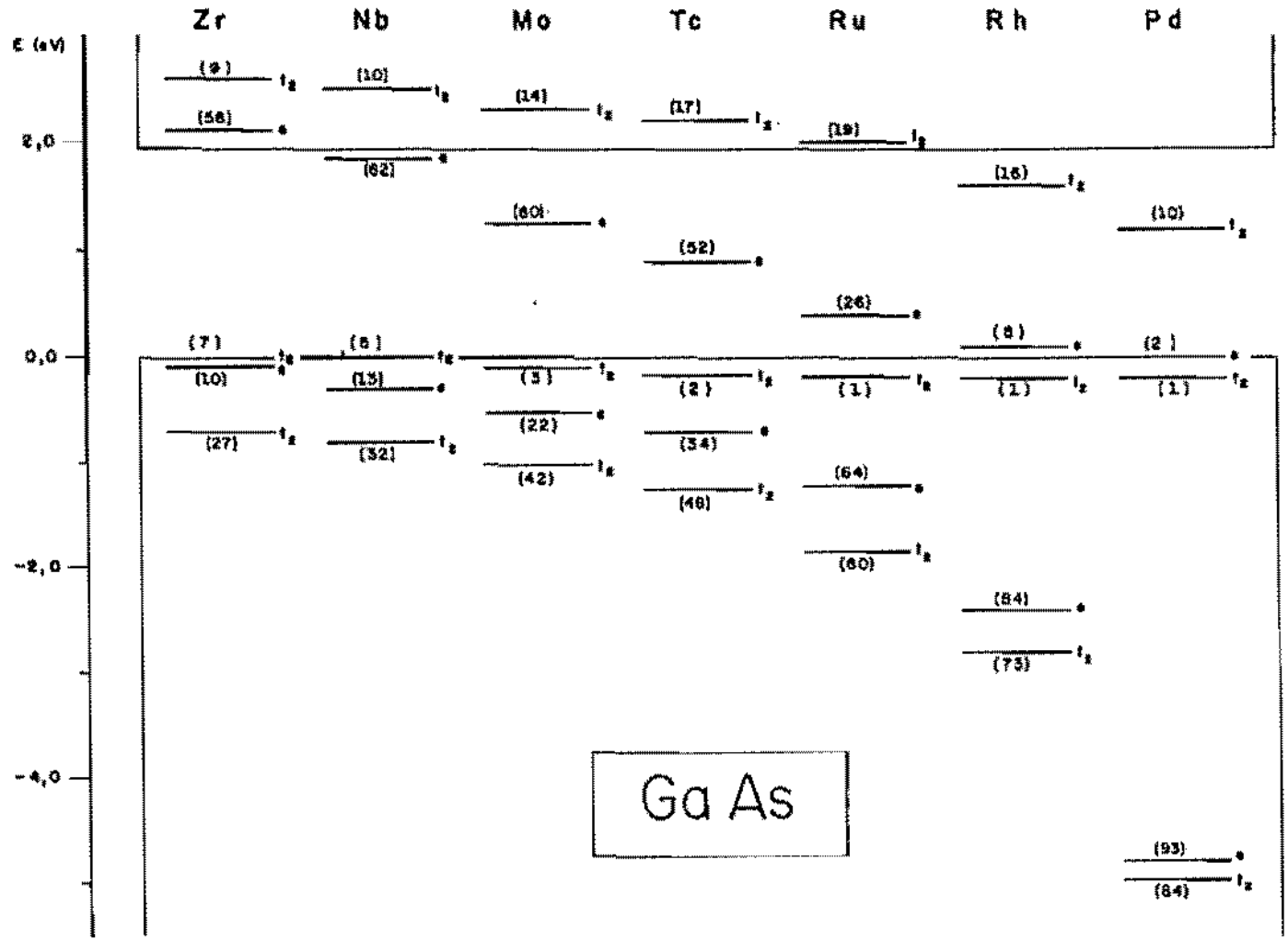


Figura IV-2. Níveis de energia para as representações e e t_2 com maior participação do orbital atômico d, para os metais de transição da série 4d. Os números entre parênteses são as concentrações de carga na esfera central, dadas em porcentagem.

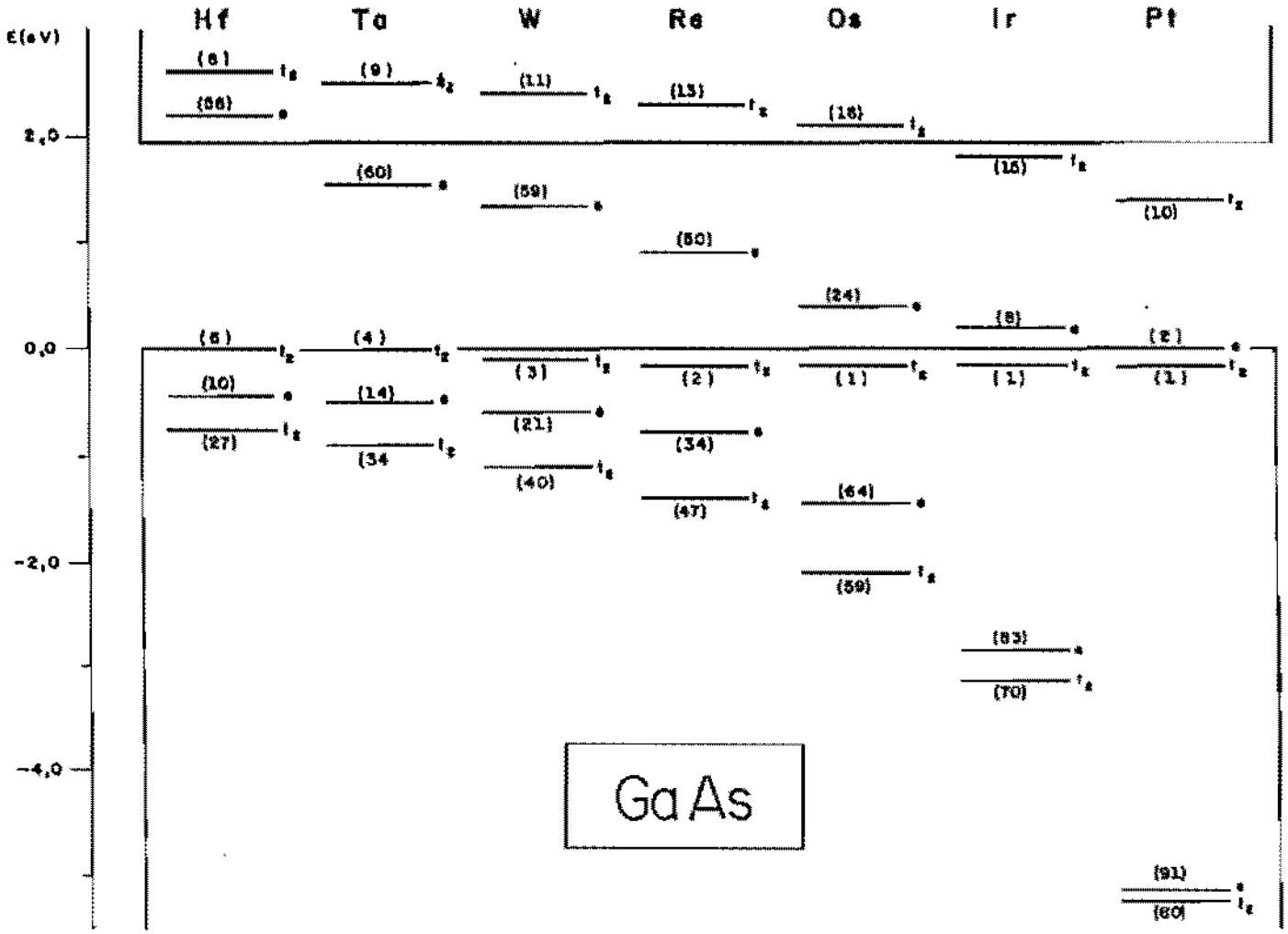


Figura IV-3. Energia orbital para as representações e e t_2 com maior contribuição do orbital atômico d, para os metais de transição da série 5d. Os números entre parênteses são as concentrações de carga na esfera central, dadas em porcentagem.

Tabela IV-4. Parâmetros λ_e, λ_t e Δ_{ef} para a correção de multipletos estimada a partir dos espectros experimentais (Zunger, 1986). Os parâmetros para o Ti foram estimados por Makiuchi et al (1989). Os valores de Δ_{ef} são dados em eV.

Átomo	λ_e	λ_t	Δ_{ef}
Ti	0,757	0,705	0,56
V	0,872	0,818	0,60
Cr	0,872	0,778	0,65
Mn	0,860	0,858	0,52
Fe	0,847	0,823	0,44
Co	0,825	0,748	0,59
Ni	0,815	0,589	0,91

série 3d no estado de oxidação 2+ (Zunger, 1986), devido à grande semelhança entre as três séries. Na Tabela IV-4 apresentamos os valores para λ_e, λ_t e Δ_{ef} usados nesta estimativa.

Os resultados para o vanádio (Caldas et al, 1986), nióbio e tântalo (Makiuchi et al, 1988, 1989) indicam um estado fundamental de baixo spin, ^2E. Para o molibdênio e para o tungstênio, nossa estimativa também aponta para um estado fundamental de baixo spin, $^1A_1$ (Makiuchi et al, 1986, 1989). Nestes casos, para se ter um estado fundamental de alto spin é necessário que λ_e e λ_t assumam valores maiores e Δ_{ef} deve assumir valores muito menores (Makiuchi et al, 1986). Nossas estimativas para os demais elementos apontam para um estado fundamental de alto spin.

IV-4. Cálculo LCAO

Realizamos os cálculos LCAO a partir do método de Hartree-Fock para camadas abertas com restrição na parte espacial dos orbitais moleculares usando a parametrização 1 e espectroscópica. Iniciamos esta parte do trabalho realizando a parametrização para o gálio e para o arsênio, tomando como base os orbitais de Slater (Slater, 1930).

Utilizamos os valores para os potenciais de ionização para o gálio, $I_s = -12,60$ eV e $I_p = -5,39$ eV e para o arsênio, $I_s = -18,19$ eV e $I_p = -9,19$ eV, como mostrado na Figura IV-4.

Escolhemos os valores para os parâmetros de ligação, β, de modo a obter o melhor ajuste para a largura da faixa de valência e da faixa de energia proibida obtida a partir do cálculo de interação de configurações. Como critério adicional, consideramos ainda, a tendência geral para os valores do parâmetro de ligação segundo a disposição dos elementos na tabela periódica (v. Figura IV-4), de modo que o parâmetro de ligação para o gálio deve ser maior do que o parâmetro de ligação para o alumínio e o parâmetro de ligação para o arsênio deve ser maior do que o parâmetro de ligação para o fósforo. Por outro lado, o parâmetro de ligação para o gálio deve ser maior do que o parâmetro de ligação para o arsênio.

Assim, para o gálio, ajustamos o valor de β a partir do cálculo para o GaP, onde obtivemos $\beta = -4,5$ eV, com a largura da faixa de valência aproximadamente igual a 14 eV e uma largura da faixa de energia proibida igual a 3,8 eV, obtida através do cálculo de interação de configurações, envolvendo o último orbital ocu-

III A	IV A	V A	VI A	VII A
5 B -17,0 -14,0 - 8,24	6 C -21,0 -19,42 -10,70	7 N -25,0 -25,58 -13,25	8 O -31,0 -32,49 -15,88	9 F -39,0 -40,14 -18,61
13 Al -7,0 -11,42 - 6,23	14 Si -9,0 -14,79 - 8,10	15 P -10,0 -18,23 - 9,98	16 S -11,5 -21,73 -11,92	17 Cl -12,2 -25,29 -13,93
31 Ga -4,5 -12,60 - 5,93	32 Ge	33 As -6,0 -18,19 - 9,19		

Z = nº atômico

Símbolo

β

I_s

I_p

Figura IV-4. Parâmetro de ligação β, e potenciais de ionização I_s e I_p para os elementos das colunas III A, IV A, V A, VI A e VII A da tabela periódica. Os espaços em branco e os elementos não representados correspondem aos elementos ainda não parametrizados.

pado e o primeiro orbital desocupado. A diferença de energia entre o primeiro orbital desocupado e o último orbital ocupado, obtido através do cálculo Hartree-Fock, é igual a 6,5 eV. Possivelmente os resultados seriam ainda melhores se realizássemos o cálculo de interação de configurações usando uma base mais completa.

O ajuste de β para o arsênio foi realizado a partir dos cálculos para o GaAs, onde obtivemos $\beta = -6{,}0$ eV, com largura da faixa de valência da ordem de 14 eV e a largura da faixa de energia proibida igual a 1,4 eV. A diferença de energia entre o primeiro orbital desocupado e o último orbital ocupado obtido a partir do cálculo Hartree-Fock é igual a 3,8 eV.

Os coeficientes de acoplamento entre os orbitais das diferentes camadas utilizados neste trabalho são apresentados a seguir. Outros valores para os coeficientes de acoplamento envolvendo uma única camada aberta podem ser obtidos no trabalho de Roothaan (1960).

No caso de uma camada aberta com dois orbitais e três elétrons, consideramos a função de onda como uma combinação linear de dois determinantes de Slater:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|1\bar{1}2| + |12\bar{2}| \right) \qquad \text{(IV.1)}$$

Neste caso, ao calcular os termos de energia coulombiana e de troca (para detalhes do procedimento de cálculo ver seção I-2.5.2), obtemos por comparação com a equação (I.42), $a = 8/9$ e $b = 8/9$.

No caso de duas camadas abertas, devemos calcular os coeficientes de acoplamento entre os orbitais da mesma camada e entre orbitais de camadas diferentes. Em nossos cálculos, deparamos com uma camada e semi-preenchida e uma camada t_2 semi-preenchida, de modo que temos que calcular os coeficientes de acoplamento a_{ee}, a_{et}, a_{tt}, b_{ee}, b_{et} e b_{tt}.

Denotando os orbitais associados à camada e por ε e θ e os orbitais associados à camada t_2 por x, y e z, podemos escrever

a função de onda para o caso de dois elétrons na camada e e um elétron na camada t_2 na forma:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(|\varepsilon\,\Theta\,x| + |\varepsilon\,\Theta\,y| + |\varepsilon\,\Theta\,z| \right) \qquad \text{(IV.2)}$$

Calculando os termos de interação entre os elétrons e comparando com a equação (I.42), temos os coeficientes de acoplamento entre as camadas dadas por:

$$a_{ee} = 1 \quad , \quad b_{ee} = 2 \qquad \text{(IV.3a)}$$

$$a_{et} = 1 \quad , \quad b_{et} = 2 \qquad \text{(IV.3b)}$$

$$a_{tt} = 0 \quad , \quad b_{tt} = 0 \qquad \text{(IV.3c)}$$

É fácil notar que os coeficientes de acoplamento entre elétrons na mesma camada assumem os valores obtidos por Roothaan (1960). Assim, em nossos cálculos para configurações de máximo spin, temos os resultados para os elementos diagonais como apresentado na Tabela IV-5.

Os coeficientes de acoplamento para elétrons em camadas distintas são apresentados na Tabela IV-6.

Note que só apresentamos os coeficientes utilizados em nossos cálculos.

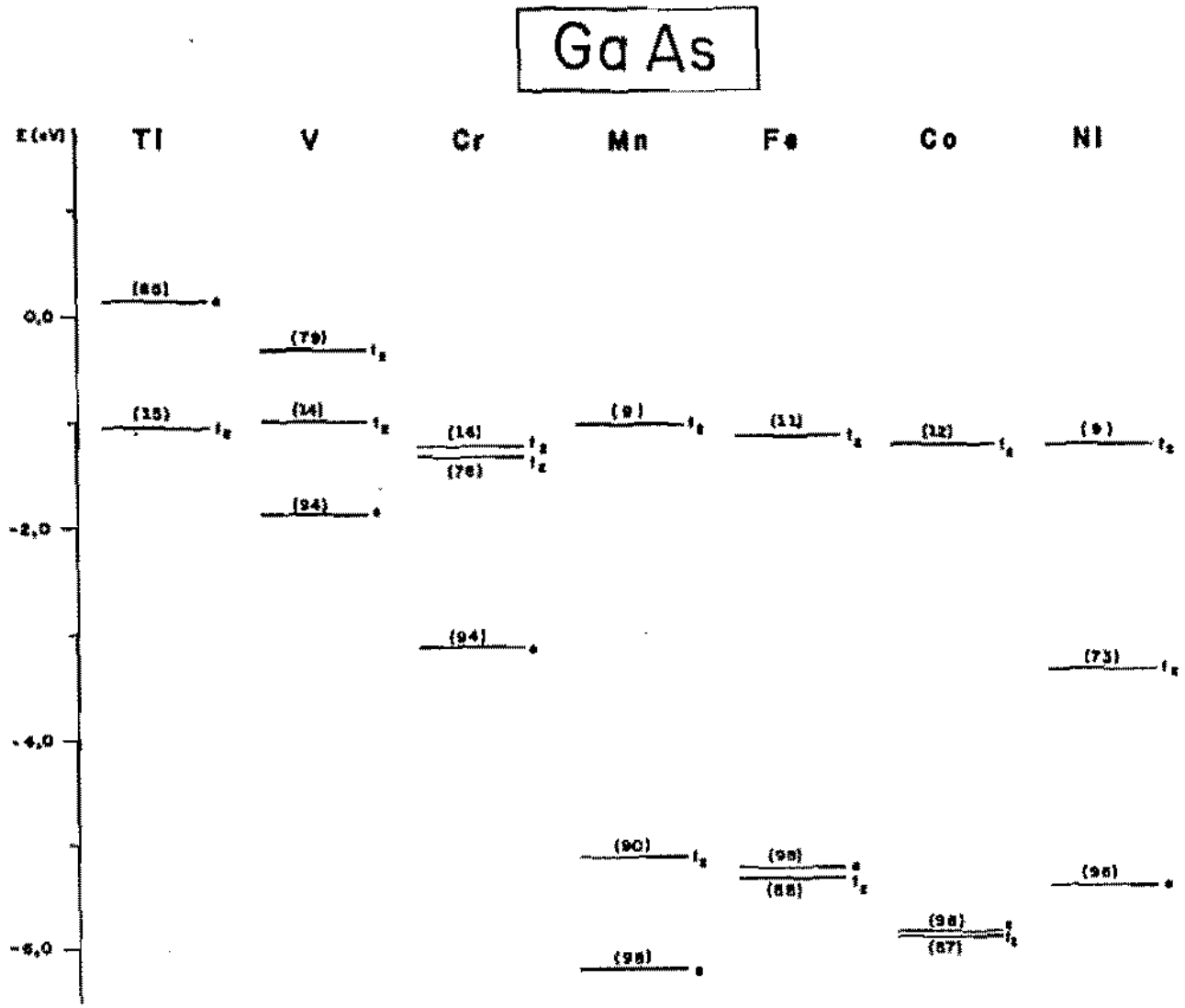
Na Figura IV-5 apresentamos os resultados do cálculo Hartree-Fock para estados de referência de máximo spin, onde podemos notar a presença de orbitais com forte caráter d.

Tabela IV-5. Coeficientes de acoplamento para elétrons na mesma camada. N_e é o número de elétrons na camada e e N_{t_2} é o número de elétrons na camada t_2.

N_e	a_{ee}	b_{ee}	N_{t_2}	a_{tt}	b_{tt}
1	0	0	1	0	0
			2	3/4	3/2
2	1	2	3	1	1/2
			4	15/16	9/8
3	8/9	8/9	5	24/25	24/25

Tabela IV-6. Coeficientes de acoplamento entre elétrons em camadas e e t_2. N_e é o número de elétrons na camada e e N_{t_2} é o número de elétrons na camada t_2.

N_e	N_{t_2}	a_{et}	b_{et}
2	1	1	2
2	2	1	2
2	3	1	2
3	3	1	4/3



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1638

Figura IV-5. Energia orbital para as representações e e t_2 com maior distribuição d para os metais de transição da série 3d, obtidas a partir do cálculo Hartree-Fock para estados de referência de máximo spin. Os números entre parênteses são as contribuições do orbital atômico d, dado em porcentagem.

IV-5. Interação de Configurações

Nesta seção apresentamos os resultados do cálculo de interação de configurações para os metais de transição da série 3d em arseneto de gálio. Realizamos um estudo sistemático sobre a escolha de base para cada elemento da série e comparamos nossos resultados com os dados experimentais de espectroscopia.

IV-5.1 — Titânio

Para o sistema $GaAs:Ti^{2+}$ usamos a configuração de alto spin com dois elétrons com spin 2 na camada e obtida do cálculo Hartree-Fock. Como podemos observar na Tabela IV-7, o orbital d aparece de forma bastante difusa em diversos orbitais moleculares da representação t_2, de modo que para obter o espectro das transições intra-d de forma totalmente confiável é necessário realizar o cálculo de interação de configurações envolvendo um número considerável de orbitais, o que é computacionalmente inviável. Mas mesmo utilizando uma base limitada, obtemos bons resultados para os estados de mais baixa energia. A utilização de bases cada vez mais completas melhora os resultados para os estados com energias mais elevadas, como podemos observar na Figura IV-6. Porém, note que não há concordância entre os estados quanto à simetria.

Para o sistema $GaAs:Ti^{3+}$ realizamos o cálculo de interação de configurações envolvendo os orbitais 2e com contribuição de 84% do orbital d do titânio e o orbital $4t_2$ com contribuição de 64% do orbital d do titânio. O resultado obtido é apresentado na Figura IV-7.

Tabela IV-7. Energia para os orbitais das representações e e t_2 e a contribuição relativa do orbital atômico d do titânio. As energias orbitais são dadas em eV e as contribuições relativas do orbital d são dadas em porcentagem.

Orbital	Energia	Ocupação	Contribuição d
$1t_2$	-10,476	6,0	1,04
1e	-2,107	4,0	4,51
$2t_2$	-2,084	6,0	0,35
$3t_2$	-1,051	6,0	14,50
2e	0,154	2,0	84,60
$4t_2$	5,365	0,0	8,93
$5t_2$	6,640	0,0	27,52
3e	7,988	0,0	10,89
$6t_2$	8,769	0,0	35,20
$7t_2$	10,183	0,0	12,47

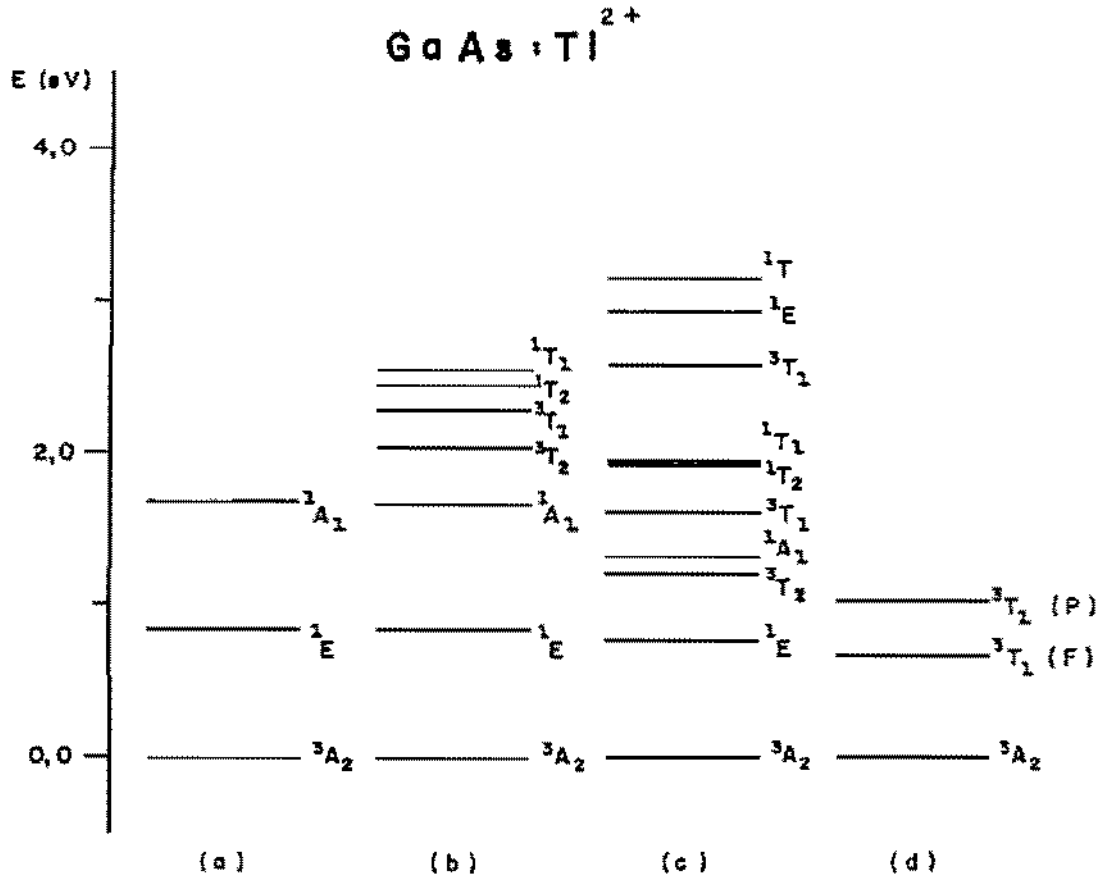


Figura IV-6. Espectro de energia para o sistema $GaAs:Ti^{2+}$. Em (a) temos o resultado para o cálculo de interação de configurações envolvendo os orbitais $3t_2$ e $2e$. Em (b) temos o resultado para o cálculo de interações de configurações envolvendo os orbitais $2e$ e $5t_2$. Em (c) temos o resultado para o cálculo de interação de configurações envolvendo os orbitais $2e$, $3e$, $5t_2$, $6t_2$ e $7t_2$. E em (d) apresentamos o resultado experimental (Hennel et al, 1986) para comparação.

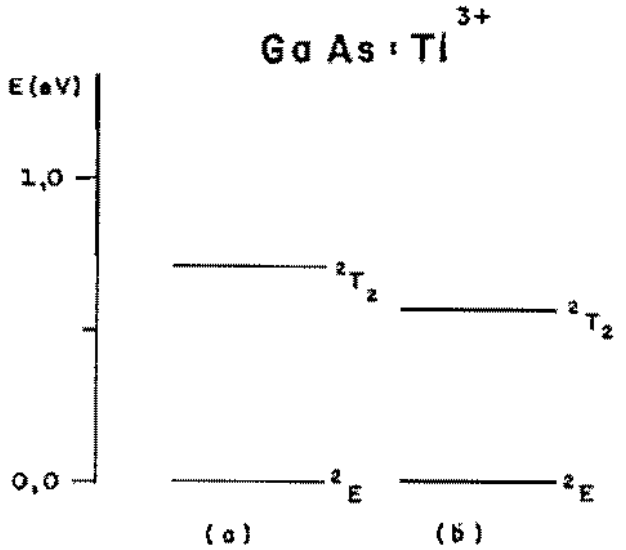


Figura IV-7. Espectro de energia para o sistema $GaAs:Ti^{3+}$. Em (a) apresentamos o resultado do cálculo de interação de configurações e em (b) apresentamos o resultado experimental (Hennel et al, 1986) para comparação.

IV-5.2 — Vanádio

No cálculo do sistema $GaAs:V^{3+}$ temos uma situação semelhante ao do $GaAs:Ti^{2+}$ quanto à localização do orbital atômico d, como mostrado na Tabela IV-8. Nesta situação a escolha de uma base muito restrita para o cálculo de interação de configurações não fornece bons resultados. Na medida que se escolhe uma base mais completa, os resultados aproximam-se dos valores experimentais.

Na Figura IV-8 apresentamos os resultados para o $GaAs:V^{3+}$ onde podemos observar o espectro obtido em função da escolha de base.

No caso do sistema $GaAs:V^{2+}$ realizamos os cálculos de interação de configurações a partir de duas configurações de referências

Tabela IV-8. Energias orbitais para as representações e e t_2 e a participação do orbital atômico d do vanádio. As energias orbitais são dadas em eV e as contribuições relativas do orbital d são dadas em porcentagem.

Orbital	Energia	Ocupação	Contribuição d
$1t_2$	-10,504	6,0	0,83
$2t_2$	-2,092	6,0	0,22
1e	-2,023	4,0	3,50
$3t_2$	-1,060	6,0	24,26
2e	-2,218	2,0	93,88
$4t_2$	5,093	0,0	31,78
$5t_2$	6,134	0,0	26,40
3e	7,612	0,0	2,62
$6t_2$	8,053	0,0	14,51
$7t_2$	9,797	0,0	2,01

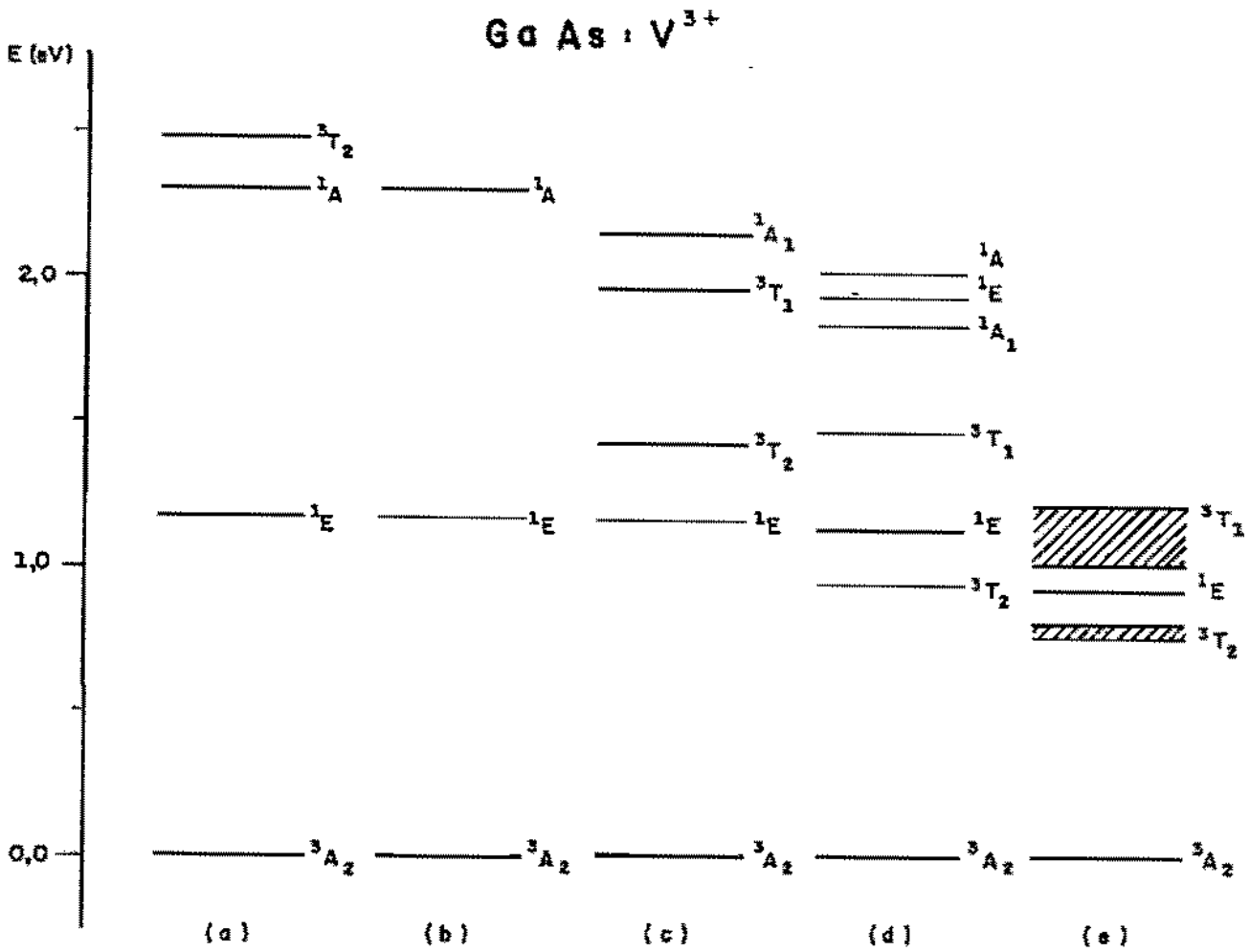


Figura IV-8. Espectro de energia para o $GaAs:V^{3+}$. Em (a) temos o cálculo de interação de configurações envolvendo os orbitais 2e e $4t_2$. Em (b) temos o cálculo de interação de configurações envolvendo os orbitais 2e e $5t_2$. Em (c) temos o cálculo de interação de configurações envolvendo os orbitais 2e, $4t_2$ e $5t_2$. Em (d) temos o cálculo de interação de configurações envolvendo os orbitais 2e, $4t_2$, $5t_2$ e $6t_2$. E em (e) temos o resultado experimental (Clerjaud *et al*, 1984) para comparação.

Tabela IV-9. Energias orbitais para as representações e e t_2 e a participação do orbital atômico d do vanádio. As energias orbitais são dadas em eV e as contribuições relativas do orbital d são dadas em porcentagem.

Orbital	Energia	Ocupação	Contribuição d
$1t_2$	-10,471	6,0	0,68
$2t_2$	-2,085	6,0	0,04
1e	-2,024	4,0	3,97
$3t_2$	-0,863	6,0	13,50
2e	-0,382	3,0	90,87
$4t_2$	4,072	0,0	35,35
$5t_2$	4,975	0,0	32,52
3e	6,592	0,0	5,15
$6t_2$	6,907	0,0	14,53
$7t_2$	8,346	0,0	3,38

diferentes: a configuração $e^2t_2^1$ e a configuração e^3. Para $e^2t_2^1$ temos o orbital d bem localizado (v. Figura IV-5) e para e^3 temos a presença do orbital d de forma bastante difusa, como podemos observar na Tabela IV-9.

Com base nesses dados, podemos realizar o cálculo de interação de configurações a partir da configuração de referência $e^2t_2^1$ usando apenas os dois orbitais (um orbital e e um orbital t_2) com forte caráter d, ao passo que quando usamos a configuração de referência e^3 devemos levar em consideração um número muito maior de orbitais para obter um resultado confiável. Na Figura IV-9 apre

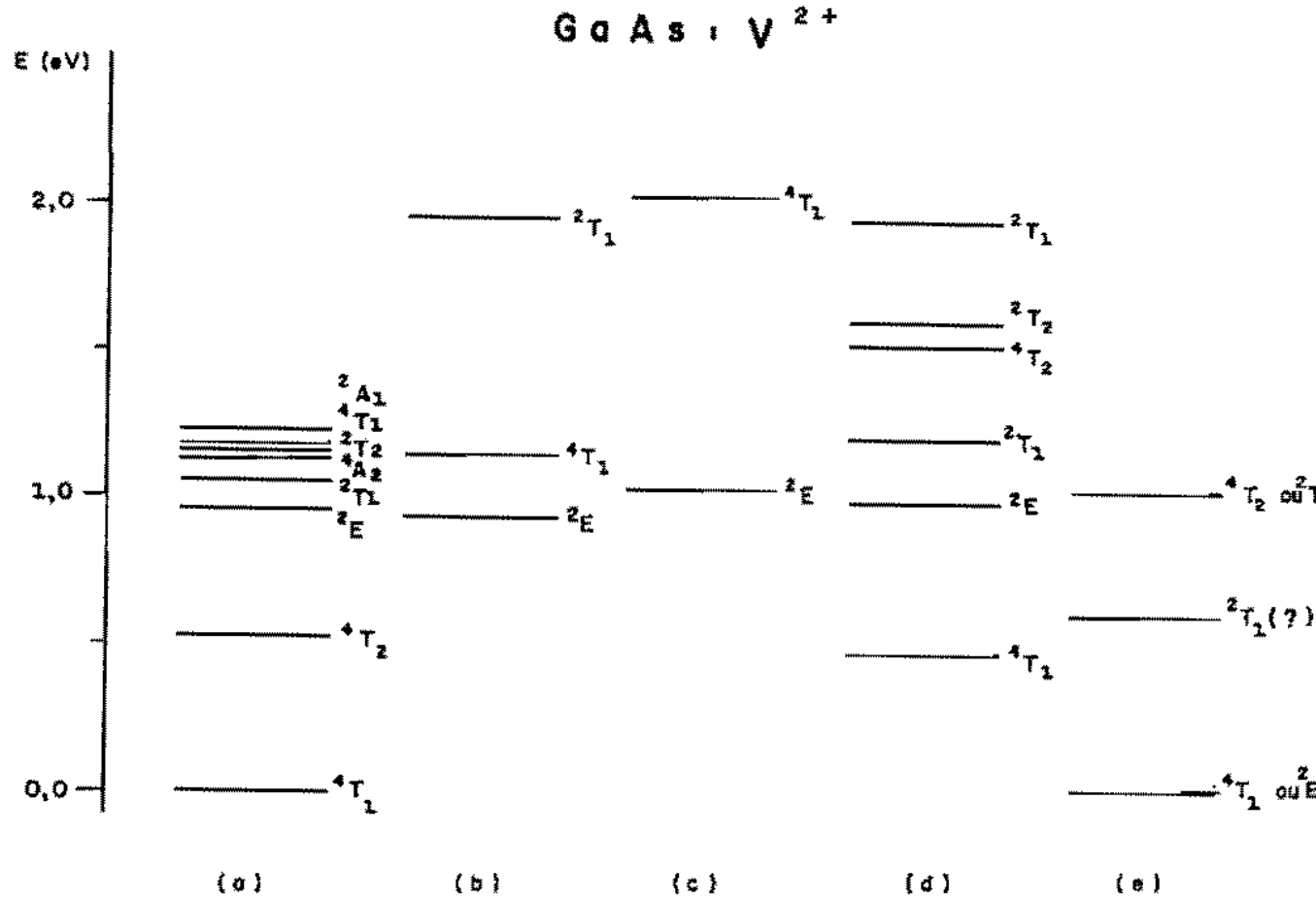


Figura IV-9. Espectro de energia para o GaAs:V^{2+}. Em (a) apresentamos o resultado obtido a partir da configuração de referência $e^2t_2^1$. Em (b), (c) e (d) os cálculos foram realizados a partir da configuração de referência e^3, sendo que em (b) usamos a base envolvendo os orbitais 2e e $4t_2$, em (c) usamos a base envolvendo os orbitais 2e e $5t_2$, e em (d) usamos a base envolvendo os orbitais 2e, $4t_2$ e $5t_2$. Em (e) apresentamos os resultados experimentais (Clerjaud et al, 1985; Hennel et al, 1987; Kaufmann et al, 1982) para comparação.

sentamos os resultados para o cálculo de interação de configurações, onde podemos observar uma concordância cada vez melhor entre os resultados obtidos a partir das duas configurações de referência com o aumento da base. Também podemos observar que quanto mais completa a base, menor é a energia para o estado fundamental.

Finalmente, podemos observar uma concordância muito boa entre os resultados obtidos a partir da configuração de referência $e^2t_2^1$ e os dados experimentais de espectroscopia, no que se refere às diferenças de energia; porém, como no caso do $GaAs:Ti^{2+}$, com estados diferentes das expectativas experimentais.

IV-5.3 — Cromo

Realizamos para o $GaAs:Cr^{3+}$ o cálculo de interação de configurações envolvendo o orbital e com 92,58% de participação do orbital d e o orbital t_2 com 63,24% de participação do orbital d. O espectro obtido é apresentado na Figura IV-10.

Para o sistema $GaAs:Cr^{2+}$ realizamos o cálculo de interação de configurações envolvendo os dois orbitais (um orbital e e um orbital t_2) com forte caráter d (v. Figura IV-5) e obtivemos o espectro apresentado na Figura IV-11.

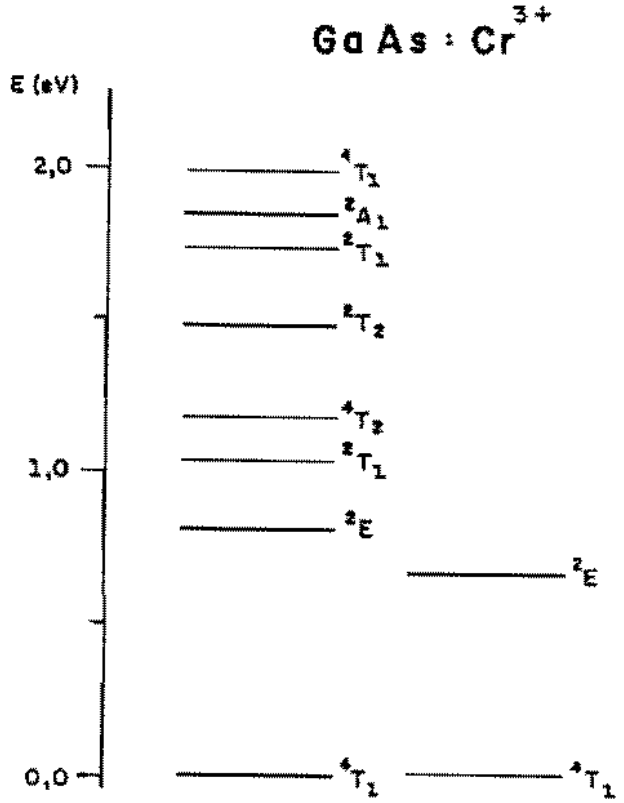


Figura IV-10. Espectro de energia para o sistema GaAs:Cr^{3+}. Em (a) apresentamos os resultados do cálculo de interação de configuração e em (b) apresentamos o resultado experimental (Deveaud et al, 1984b; Koschel et al, 1976).

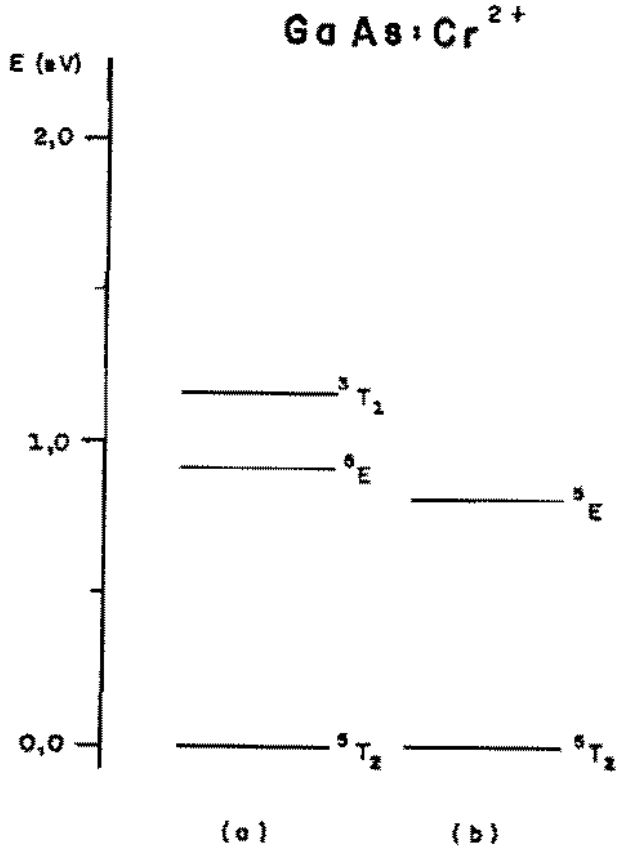


Figura IV-11. Espectro de energia para o sistema $GaAs:Cr^{2+}$. Em (a) apresentamos o resultado obtido através do cálculo de interação de configurações e em (b) temos o espectro obtido experimentalmente (Clerjaud *et al*, 1980; Martinez *et al*, 1981; Hennel *et al*, 1981; Deveaud *et al*, 1984b; Eaves *et al*, 1981).

IV-5.4 — Manganês

Para o sistema $GaAs:Mn^{2+}$ realizamos o cálculo de interação de configurações envolvendo os dois orbitais (um orbital e e um orbital t_2) com forte caráter d (v. Figura IV-5) e obtivemos uma diferença de energia entre o primeiro estado excitado $^4T_1$ e o estado fundamental $^6A_1$, o valor de 2,40 eV, bem maior do que a largura da faixa de energia proibida, que está de acordo com os resul

tados experimentais (Schairer e Schmidt, 1974).

IV-5.5 — Ferro

Realizamos o cálculo de interação de configurações para o $GaAs:Fe^{2+}$ a partir de duas configurações de referências distintas: a configuração $e^4t_2^2$ e a configuração $e^3t_2^3$. Os orbitais envolvidos no cálculo de interação de configuração, tendo como referência a configuração $e^3t_2^3$ são os dois orbitais com forte caráter d, apresentados na Figura IV-5. Para os cálculos de interação de configurações realizados a partir da configuração de referência $e^4t_2^2$, usamos duas bases distintas; uma envolvendo os orbitais 1e e $4t_2$ e a outra envolvendo os orbitais 1e, 2e, $3t_2$ e $4t_2$ (v. Tabela IV-10).

Tabela IV-10. Energias orbitais para as representações e e t_2, e a participação do orbital atômico d do ferro, no cálculo para a configuração de referência $e^4t_2^2$. As energias orbitais são dadas em eV e as contribuições relativas do orbital d são dadas em porcentagem.

Orbital	Energia	Ocupação	Contribuição d
$1t_2$	-10,485	6,0	0,41
1e	-4,313	4,0	92,93
$2t_2$	-2,107	6,0	0,05
2e	-1,506	4,0	6,37
$3t_2$	-1,029	6,0	13,71
$4t_2$	-3,563	2,0	84,80

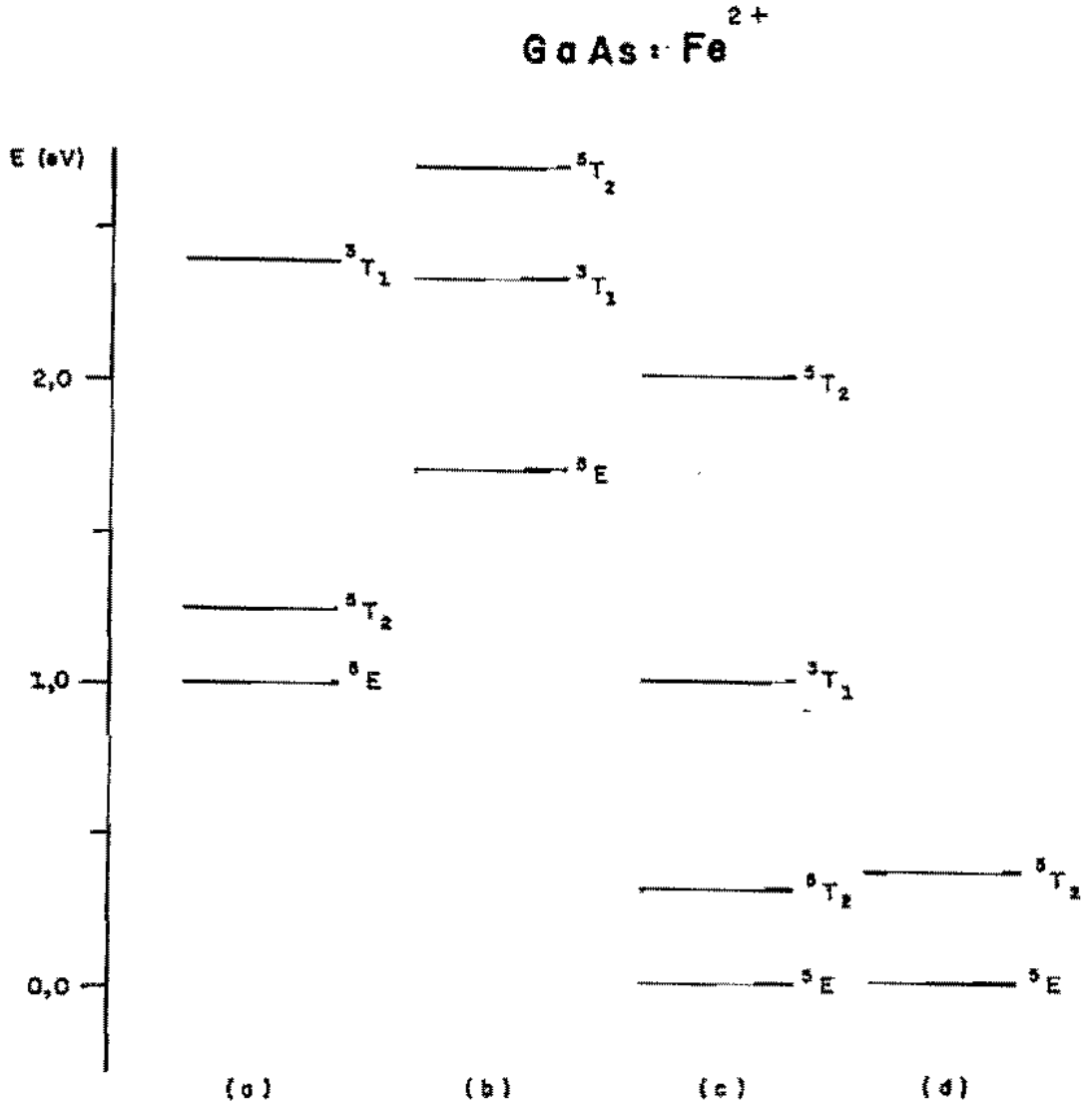


Figura IV-12. Espectro de energia para o $GaAs:Fe^{2+}$. Em (a) apresentamos os resultados obtidos a partir da configuração de referência $e^3t_2^3$. Em (b) e (c) apresentamos os resultados obtidos a partir da configuração de referência $e^4t_2^2$; em (b) o cálculo de interação de configurações envolve apenas os orbitais 1e e $4t_2$ e em (c) o cálculo envolve os orbitais 1e, 2e, $3t_2$ e $4t_2$. Em (d) apresentamos o resultado experimental (Baranowiski et al, 1967; Litty et al, 1983).

IV-5.6 — Cobalto

Para o sistema $GaAs:Co^{2+}$ realizamos o cálculo de interação de configurações usando os orbitais e e t_2 com forte caráter d (v. Figura IV-5) e obtivemos o espectro apresentado na Figura IV-13.

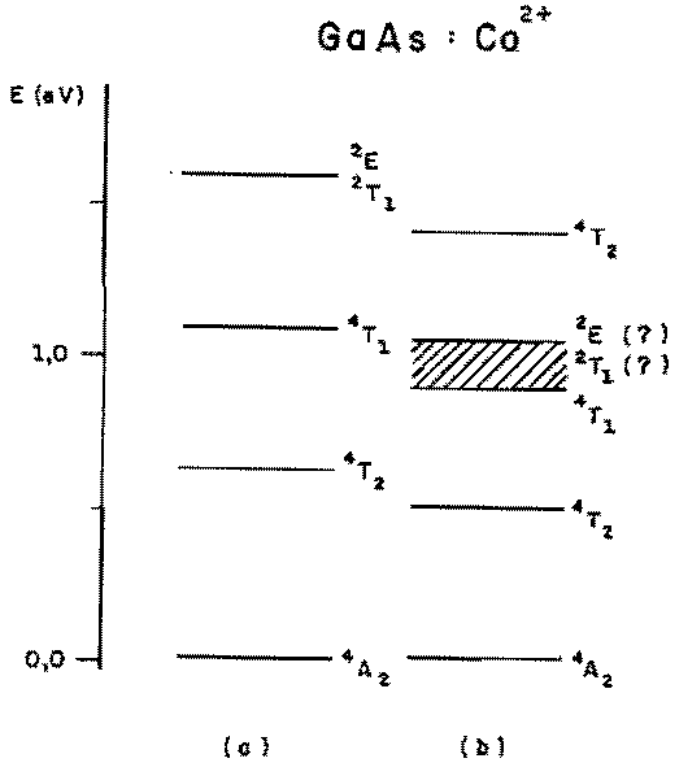


Figura IV-13. Espectro de energia para o sistema $GaAs:Co^{2+}$. Em (a) apresentamos o resultado do cálculo de interação de configurações e em (b) apresentamos os resultados experimentais (Ennen et al, 1980; Baranowskii et al, 1967; Hennel e Uba, 1978).

IV-5.7 — Níquel

Realizamos o cálculo de interação de configurações para o sistema $GaAs:Ni^{1+}$ envolvendo o orbital e com 91,39% de caráter d e o orbital t_2 com 93,35% de caráter d, e obtivemos o resultado apresentado na Figura IV-14.

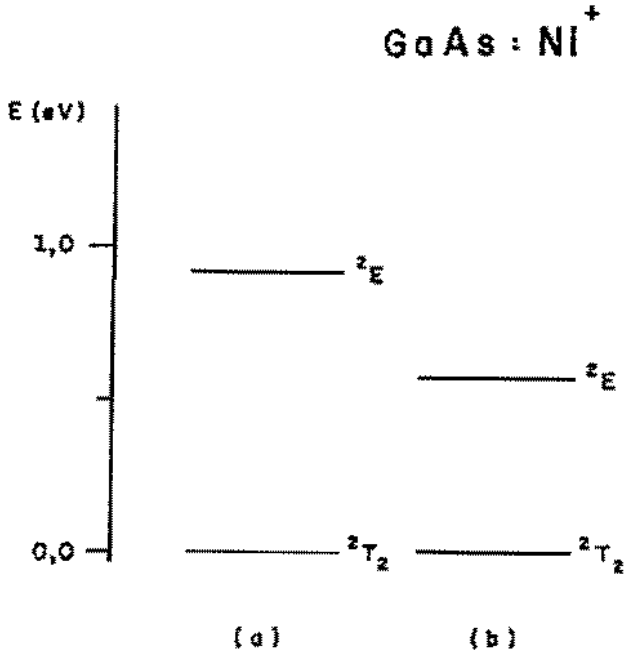


Figura IV-14. Espectro de energia para o $GaAs:Ni^{1+}$. Em (a) temos os resultados do cálculo de interação de configurações e em (b) temos os resultados experimentais (Ulrici et al, 1986).

Para o sistema $GaAs:Ni^{2+}$ realizamos o cálculo de interação de configurações a partir de duas bases distintas: uma envolvendo os orbitais 1e e $4t_2$, e a outra envolvendo os orbitais 1e, $2t_2$ e $4t_2$ (v. Tabela IV-11).

Tabela IV-11. Energias orbitais para as representações e e t_2 e a respectiva contribuição do orbital d, calculada para o $GaAs:Ni^{2+}$. As energias são dadas em eV e as contribuições do orbital d em porcentagem.

Orbital	Energia	Ocupação	Contribuição d
$1t_2$	-9,685	6,0	0,48
1e	-5,386	4,0	98,29
$2t_2$	-1,389	6,0	16,60
$3t_2$	-1,202	6,0	9,89
2e	-0,842	4,0	1,43
$4t_2$	-3,331	1,0	72,53

Na Figura IV-15 apresentamos os nossos resultados, onde podemos observar uma melhor concordância com os resultados experimentais para a base mais completa.

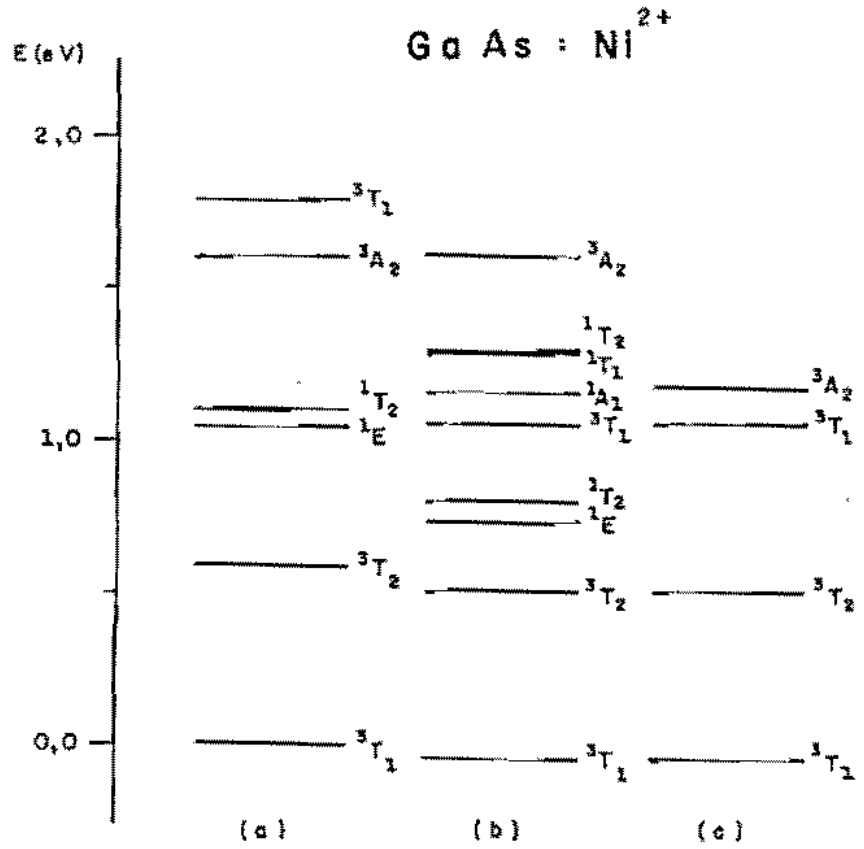


Figura IV-15. Espectro de energia para o sistema $GaAs:Ni^{2+}$. Em (a) temos os resultados do cálculo de interação de configurações realizado a partir da base que envolve os orbitais 1e e $4t_2$, em (b) temos os resultados do cálculo de interação de configurações realizado a partir da base que envolve os orbitais 1e, $2t_2$ e $4t_2$, e em (c) apresentamos os resultados experimentais (Ulrici *et al*, 1986).

IV-6. Correção de Multipletos

A partir de um cálculo Hartree-Fock LCAO, é possível realizar correção de multipletos usando o procedimento de Fazzio et al (1984) com relativo sucesso quando comparado com o cálculo de interação de configurações (Makiuchi et al, 1988). Nesta parte do trabalho estamos interessados em aprofundar esta questão e verificar o comportamento em cálculos realizados a partir de diferentes estados de referência. Em cada caso usamos, para comparação, os resultados de interação de configurações realizadas a partir de bases envolvendo apenas um orbital e e um orbital t_2, onde podemos observar uma coincidência muito boa entre os resultados obtidos através dos dois métodos. Comparamos também os valores obtidos para os parâmetros de deformação e de campo cristalino obtidos a partir do cálculo LCAO e os parâmetros estimados a partir do espectro experimental, e apresentados na seção IV-3.

IV-6.1 — Titânio

No cálculo de multipletos para o $GaAs:Ti^{2+}$, basicamente usamos os parâmetros de Racah, atômicos B = 0,08456 eV e C = 0,30763 eV e os parâmetros de deformação e de desdobramento do campo cristalino, calculados a partir do resultado do cálculo de Hartree-Fock $\lambda_e = 0,846$, $\lambda_t = 0,2752$, $\Delta_{ef}(e^2, e^1 t_2^1) = 0,16427$ eV e $\Delta_{ef}(e^2, t_2^2) = 4,6227$ eV.

Comparando os valores estimados (seção IV-3) com os valores calculados, temos no cálculo LCAO um valor para λ_e maior que o va

lor estimado, enquanto que os valores para λ_t e para Δ_{ef} são consideravelmente menores. Grande parte da discrepância entre os valores calculados e os valores estimados pode ser justificada pela impossibilidade de se determinar unívocamente os valores para os parâmetros a partir do espectro experimental, devido ao pequeno número de dados experimentais conhecidos com segurança. Tal situação se repete para os demais elementos da série.

Na Figura IV-16 apresentamos o espectro de energia obtido a partir do cálculo de multipletos, tomando como referência, a energia média da configuração e^2. Comparando com o espectro experimental podemos observar uma concordância muito boa em relação às diferenças de energia entre estados, mas não em relação à sua identificação. Pelos nossos cálculos temos como primeiro estado excitado, o estado ^1E enquanto que Hennel et al (1986) consideram o primeiro estado excitado como sendo um estado $^3T_1$. Tal estado, em nosso cálculo de multipletos, encontra-se a mais de 2 eV acima do estado fundamental. Devido ao grande número de estados e às variações das energias de cada estado segundo a escolha de base, existe a possibilidade de estarmos tratando com uma simples coincidência entre os dois espectros, mas pelo que se observa nos demais elementos da série, esta possibilidade é consideravelmente minimizada, tendo em vista a sistemática concordância dos espectros calculados e experimental, tanto nos casos polêmicos quanto nos casos bem estabelecidos.

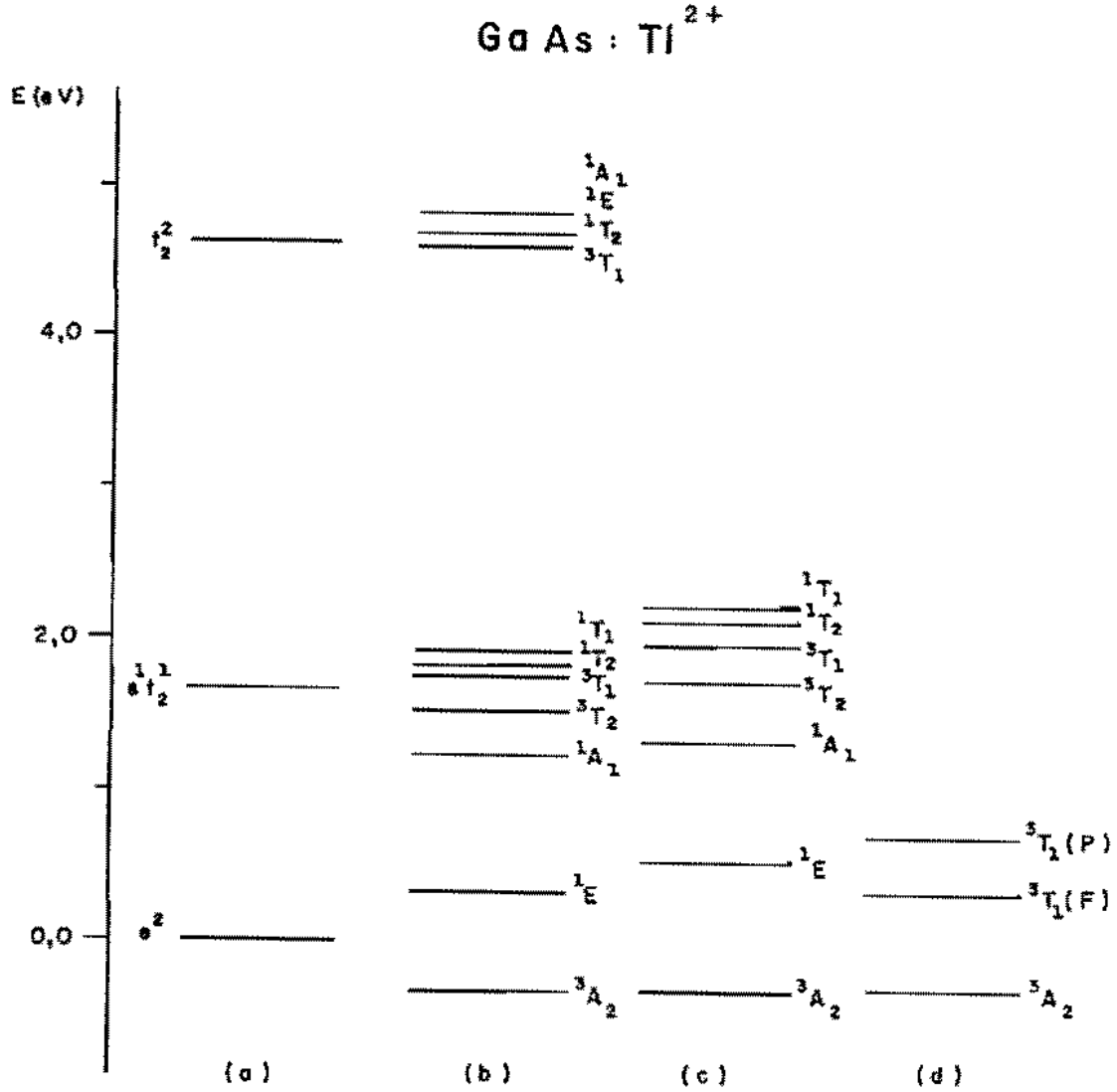


Figura IV-16. Espectro de energia para o GaAs:Ti^{2+} . Em (a) apresentamos a energia média de cada configuração, em (b) apresentamos os resultados obtidos através do cálculo de multipletos, em (c) apresentamos o cálculo de interação de configuração, e em (d) apresentamos os resultados experimentais (Hennel et al, 1986).

IV-6.2 — Vanádio

Para o sistema $GaAs:V^{2+}$ realizamos o cálculo de correção de multipletos a partir de duas configurações de referências diferentes: a configuração e^3 e a configuração $e^2t_2^1$. No caso da configuração $e^2t_2^1$, usamos os seguintes parâmetros: $\lambda_e = 0,9418$, $\lambda_t = 0,7921$, $\Delta_{ef}(e^3,e^2t_2^1) = 0,1429$ eV, $\Delta_{ef} = (e^3,e^1t_2^2) = 0,5544$ eV e $\Delta_{ef}(e^3,t_2^3) = 1,2876$ eV, e no caso da configuração de referência e^3 temos $\lambda_e = 0,9087$, $\lambda_t = 0,3535$, $\Delta_{ef}(e^3,e^2t_2^1) = 1,18829$ eV, $\Delta_{ef}(e^3,e^1t_1^2) = 3,83035$ eV e $\Delta_{ef}(e^3,t_2^3) = 8,42166$ eV. Nos dois casos usamos os parâmetros de Racah $B = 0,081705$ eV e $C = 0,29967$ eV.

Comparando nossos dados com as estimativas experimentais podemos notar a grande diferença nos valores para Δ_{ef}. No caso da configuração de referência $e^2t_2^1$ temos Δ_{ef} muito menor do que a estimativa experimental o que garante ao cálculo de multipletos um estado fundamental de alto spin, enquanto que no caso da configuração de referência e^3 temos Δ_{ef} muito maior do que a estimativa experimental que garante ao cálculo de multipletos um estado fundamental de baixo spin. Para verificar qual estado é mais favorável, procuramos observar o abaixamento de energia dos estados em relação à energia média da configuração e^3.

Na Figura IV-17 apresentamos os resultados para as correções de multipletos, onde podemos notar um favorecimento maior para o estado de alto spin, $^4T_1$, com um abaixamento de energia de quase 1,0 eV, enquanto que o abaixamento de energia para o estado ^2E é praticamente nulo.

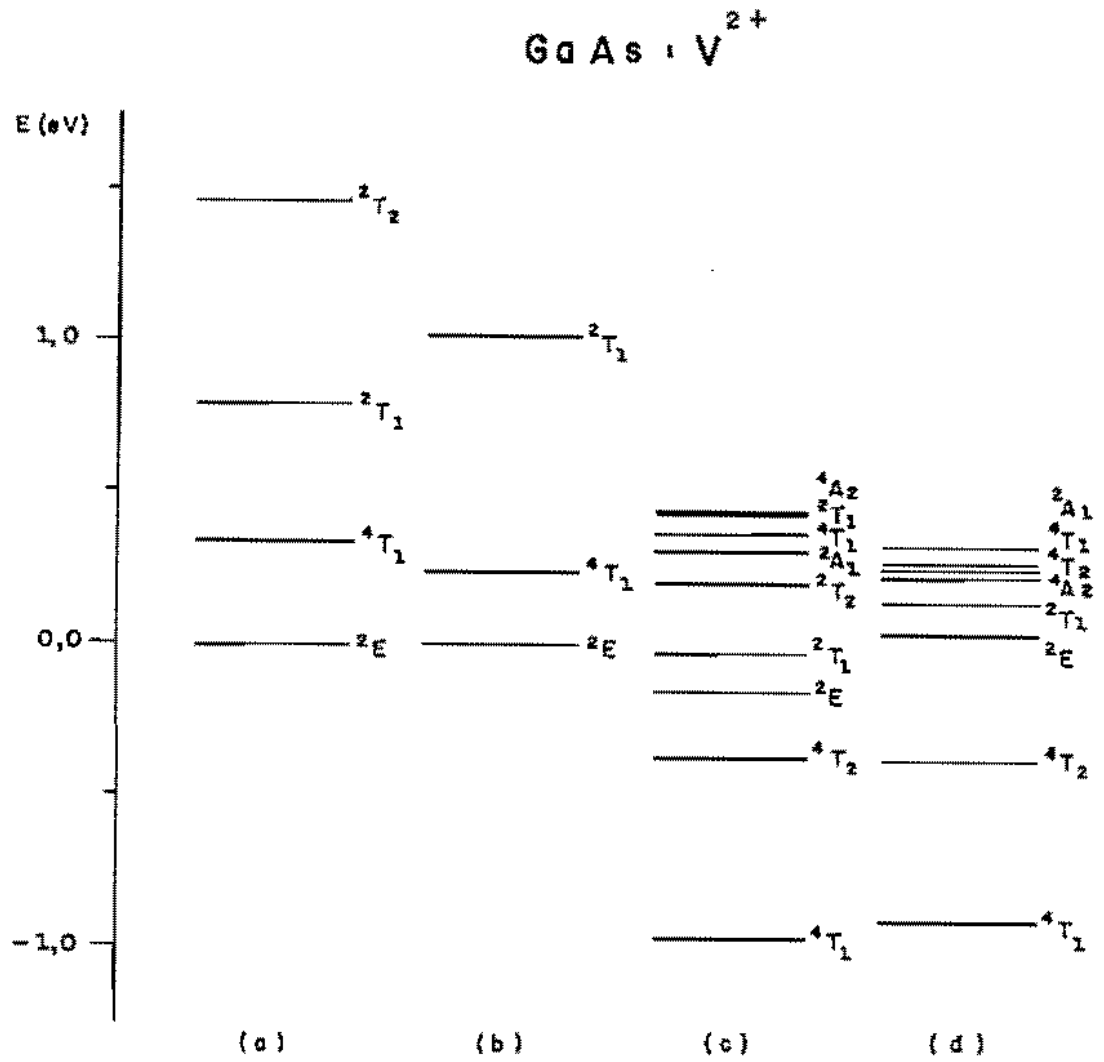


Figura IV-17. Comparação entre a correção de multipletos e o cálculo de interação de configurações para o sistema GaAs: V^{2+}. Em (a) temos o espectro obtido através da correção de multipletos realizada a partir da configuração de referência e^3, e em (b) apresentamos o cálculo de interação de configurações correpondente. Em (c) temos o espectro obtido a partir da configuração de referência $e^2t_2^1$, e em (d) temos o cálculo de interação de configurações correspondente.

Comparando os espectros obtidos através do cálculo de multipletos com o cálculo de interação de configurações realizadas a partir da mesma base, podemos perceber uma boa concordância entre os dois cálculos, tanto para o caso do estado de referência de alto spin quanto para o estado de referência de baixo spin. É importante notar a concordância não só em relação ao espectro, mas também quanto às energias dos estados, na medida que o único ajuste realizado entre os resultados dos dois cálculos foi o posicionamento do estado ^2E do cálculo de interação de configurações realizado a partir do estado de referência de baixo spin no mesmo nível de energia que o estado ^2E obtido a partir do cálculo de multipletos realizado a partir do estado de referência ^2E. Os demais valores são tomados em relação às diferenças de energia absolutas, independente do estado de referência adotado.

IV-6.3 — Cromo

Para o sistema $GaAs:Cr^{3+}$ usamos os seguintes parâmetros: $B = 0,10291$ eV, $C = 0,42526$ eV, $\lambda_e = 0,9258$, $\lambda_t = 0,6324$, $\Delta_{ef}(e^3,e^2t_2^1) = 0,3893$ eV, $\Delta_{ef}(e^3,e^1t_2^2) = 1,2743$ eV, $\Delta_{ef}(e^3,t_2^2) = 2,7521$ eV, e obtivemos o espectro apresentado na Figura IV-18.

Para o $GaAs:Cr^{2+}$ usamos $B = 0,08803$ eV, $C = 0,3459$ eV, $\lambda_e = 0,9390$, $\lambda_t = 0,7816$, $\Delta_{ef}(e^4,e^3t_2^1) = 0,10033$ eV, $\Delta_{ef}(e^4,e^2t_2^2) = 0,486955$ eV, $\Delta_{ef}(e^4,e^1t_2^3) = 0,92096$ eV e $\Delta_{ef}(e^4,t_2^4) = 2,02097$ eV.

O resultado obtido é apresentado na Figura IV-19.

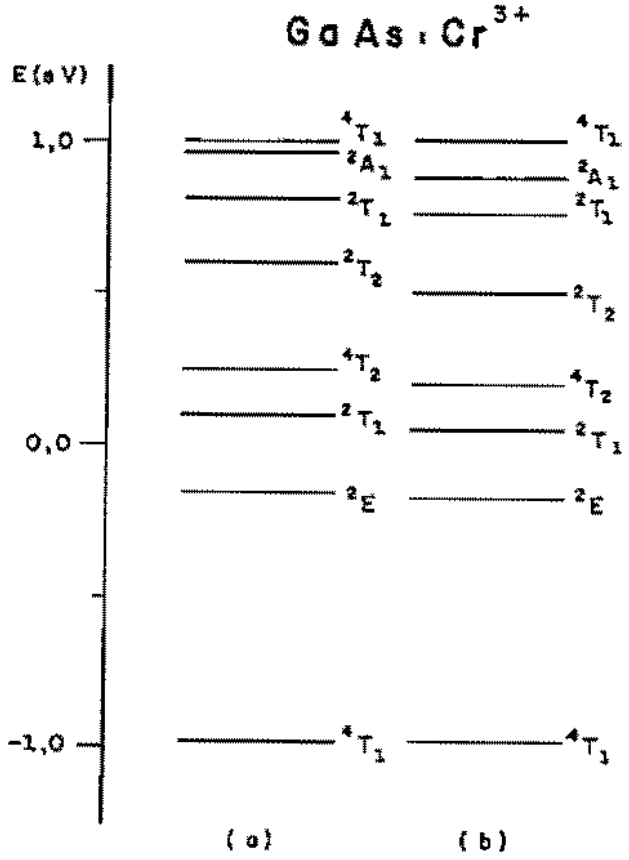


Figura IV-18. Espectro de energia para o sistema $GaAs:Cr^{3+}$. Em (a) apresentamos o resultado obtido através da correção de multipletos, e em (b) apresentamos o resultado obtido através do cálculo de interação de configurações.

Como podemos notar, tanto no caso do $GaAs:Cr^{2+}$ quanto no caso do $GaAs:Cr^{3+}$, temos uma corcondância muito boa entre os resultados do cálculo de multipletos com do cálculo de interação de configurações. Mais uma vez, como nos demais casos de cálculos realizados a partir do estado de referência de alto spin, o Δ_{ef} calculado é menor do que o valor estimado a partir do espectro experimental.

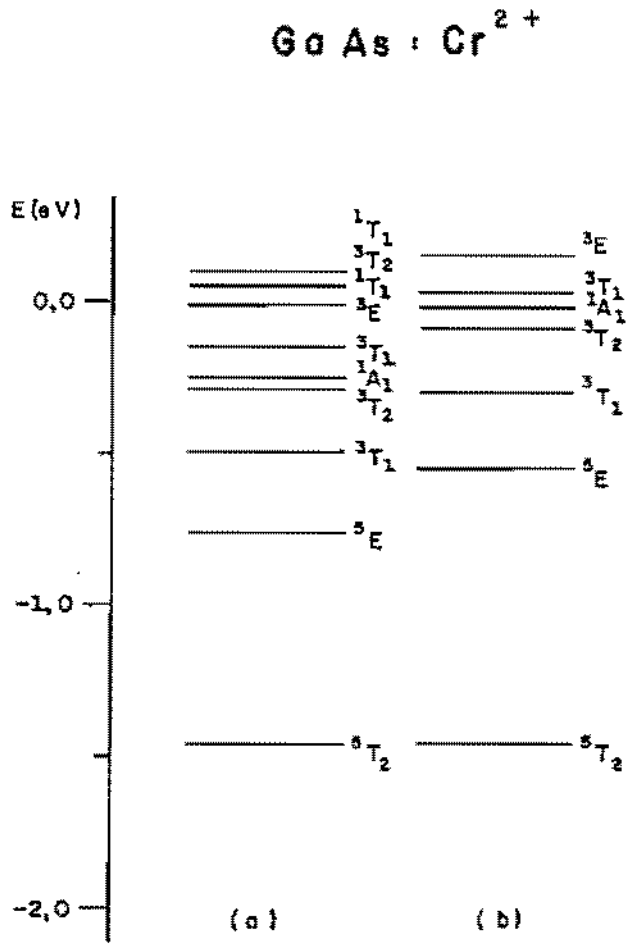


Figura IV-19. Espectro de energia para o sistema GaAs:Cr^{2+}. Em (a) temos o resultado obtido a partir do cálculo de correção de multipletos, e em (b) temos o resultado obtido a partir do cálculo de interação de configurações.

IV-6.4 — Manganês

No caso do $GaAs:Mn^{2+}$ usamos $B = 0,10824$ eV, $C = 0,38807$ eV, $\lambda_e = 0,9787$, $\lambda_t = 0,8959$, $\Delta_{ef}(e^4t_2^1,e^3t_2^2) = 0,9823$ eV, $\Delta_{ef}(e^4t_2^1,e^2t_2^3) = 0,25806$ eV, $\Delta_{ef}(e^4t_2^1,e^1t_2^4) = 0,51326$ eV e $\Delta_{ef}(e^4t_2^1,t_2^5) = 1,638015$ eV. Obtivemos a diferença de energia entre os estados $^4T_1$ e $^6A_1$, o valor de 2,5 eV e um abaixamento de energia para o estado fundamental $^6A_1$ igual a 4,1 eV, em relação à energia média da configuração $e^4t_2^1$. Novamente temos uma excelente concordância com os resultados do cálculo de interação de configurações onde obtivemos uma diferença de energia de 2,4 eV entre os estados $^4T_1$ e $^6A_1$.

IV-6.5 — Ferro

Para o sistema $GaAs:Fe^{2+}$, realizamos os cálculos a partir de duas configurações de referência: a configuração $e^3t_2^3$ e a configuração $e^4t_2^2$. Usamos para a configuração $e^3t_2^3$ os seguintes parâmetros: $\lambda_e = 0,9792$, $\lambda_t = 0,8786$, $\Delta_{ef}(e^4t_2^2,e^3t_2^3) = 0,0765$ eV, $\Delta_{ef}(e^4t_2^2,e^2t_2^4) = 0,4407$ eV, $\Delta_{ef}(e^4t_2^2,e^1t_2^5) = 1,23077$ eV, $\Delta_{ef}(e^4t_2^2,t_2^6) = 2,17868$ eV, e para a configuração de referência $e^4t_2^2$ usamos os parâmetros $\lambda_e = 0,9293$, $\lambda_t = 0,8480$, $\Delta_{ef}(e^4t_2^2,e^3t_2^3) = 0,82681$ eV, $\Delta_{ef}(e^4t_2^2,e^2t_2^4) = 1,84965$ eV, $\Delta_{ef}(e^4t_2^2,e^1t_2^5) = 3,15642$ eV, $\Delta_{ef}(e^4t_2^2,t_2^6) = 4,6657$ eV. Os parâmetros de Racah são os mesmos para os dois casos: $B = 0,108237$ eV e $C = 0,38807$ eV.

Apresentamos os nossos resultados na Figura IV-20, onde obser

vamos a semelhança entre os espectros obtidos a partir do cálculo de multipletos com os obtidos a partir do cálculo de interação de configurações.

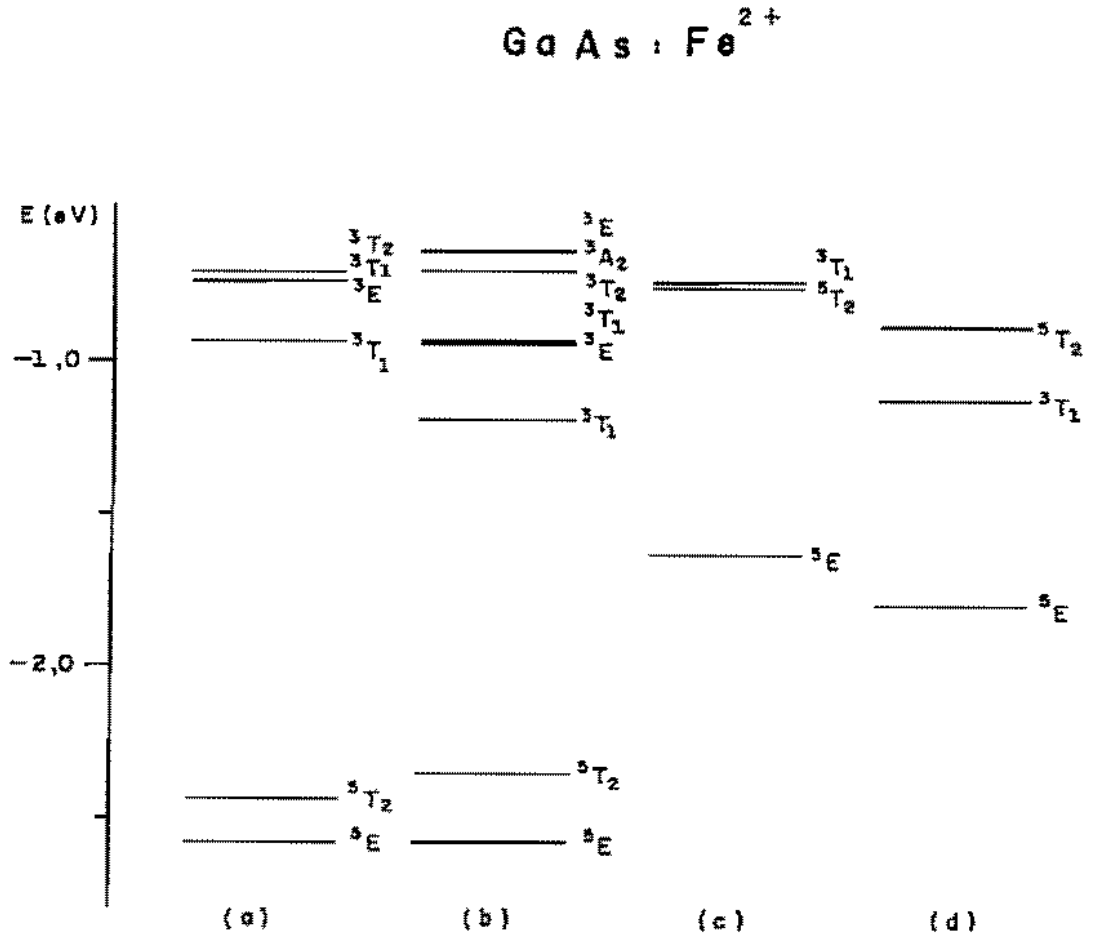


Figura IV-20. Espectro de energia para o $GaAs:Fe^{2+}$. Em (a) apresentamos os resultados obtidos a partir da correção de multipletos tomando como base a configuração de referência $e^3t_2^3$, e em (b) apresentamos os resultados obtidos a partir do cálculo de interação de configurações correspondente. Em (c) temos os resultados obtidos a partir da correção de multipletos tomando como base a configuração de referência $e^4t_2^2$ e em (d) apresentamos os resultados obtidos a partir do cálculo de interação de configurações correspondente.

IV-6.6 — Cobalto

No caso do $GaAs:Co^{2+}$ a situação se repete, com o espectro obtido através do cálculo de multipletos muito próximo ao cálculo de interação de configurações, como mostrado na Figura IV-21. Usamos para este sistema, os parâmetros: B = 0,10886 eV , C = 0,47461 eV, λ_e = 0,9756 , λ_t = 0,8676 , $\Delta_{ef}(e^4t_2^3,e^3t_2^4)$ = 0,4288 eV , $\Delta_{ef}(e^4t_2^3,e^2t_2^5)$ = 1,40433 eV , $\Delta_{ef}(e^4t_2^3,e^1t_2^6)$ = 2,74428 eV .

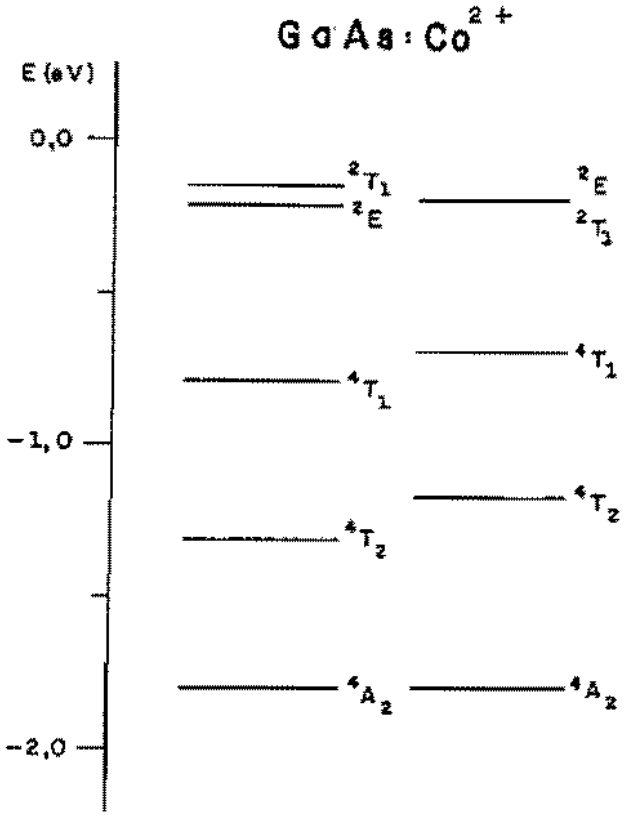


Figura IV-21. Espectro de energia para o sistema $GaAs:Co^{2+}$. Em (a) temos os resultados do cálculo de multipletos, e em (b) temos os resultados do cálculo de interação de configurações.

IV-6.7 — Níquel

Para o $GaAs:Ni^{2+}$ usamos os parâmetros $B = 0,12857$ eV, $C = 0,53486$ eV, $\lambda_e = 0,9829$, $\lambda_t = 0,7253$, $\Delta_{ef}(e^4t_2^4, e^3t_2^5) = 0,76421$ eV, $\Delta_{ef}(e^4t_2^4, e^2t_2^6) = 2,3001$ eV e obtivemos como resultado o espectro apresentado na Figura IV-22.

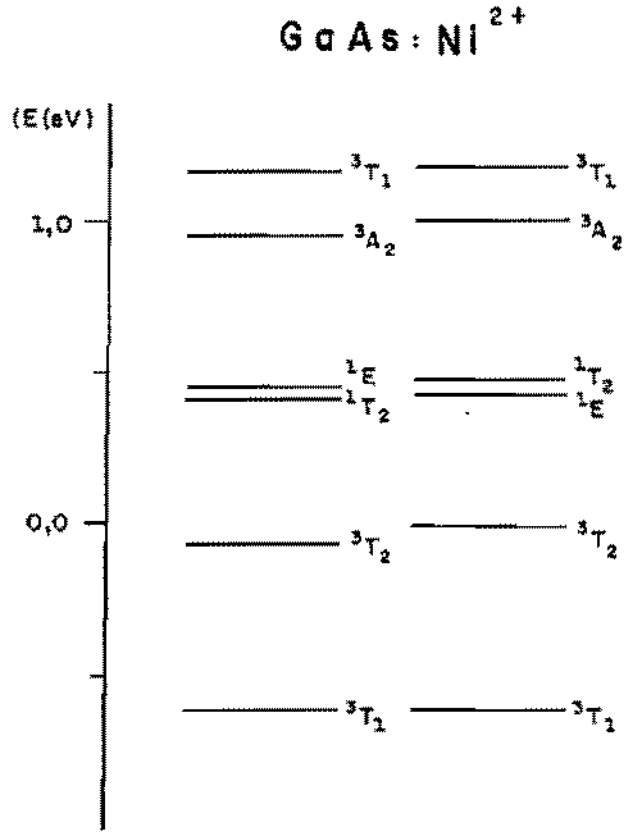


Figura IV-22. Espectro de energia para o $GaAs:Ni^{2+}$. Em (a) temos os resultados obtidos através do cálculo de multipletos, e em (b) temos os resultados obtidos a partir do cálculo de interação de configurações.

IV-7. Relaxações e Distorções em GaAs:V

Um problema bastante polêmico atualmente é a discussão a respeito do estado fundamental do V^{2+} em GaAs e em GaP. Como vimos na seção III-3, ainda não há uma definição muito clara a respeito desta questão. Nossos resultados obtidos a partir do cálculo de interação de configurações apresentados na seção IV-5.2 e os nossos resultados obtidos a partir da correção de multipletos, apresentados na seção IV-6.2, indicam uma tendência maior para o estado de alto spin, $^4T_1$; mas, devido à grande controvérsia observada na literatura, torna-se necessária a realização de novas ponderações no sentido de aprofundar nossas discussões.

Até este ponto desta apresentação, todos os nossos resultados foram obtidos a partir de sistemas idealizados, não levando em consideração relaxações e distorções. Como comentamos anteriormente, tais cálculos só podem ser realizados de forma muito limitada devido às aproximações impostas no cálculo LCAO, de modo que podemos obter o comportamento geral dos níveis de energia dos estados em relação às relaxações e distorções, mas não o valor exato para as energias e geometria de equilíbrio. No caso específico do GaAs:V^{2+} o estudo de relaxações e distorções assume papel importante devido às controvérsias existentes.

Como ponto de partida, realizamos relaxações simétricas para o V^{3+} e consideramos a melhor geometria, aquela que corresponde ao espectro óptico com melhor concordância com o espectro experimental. A partir da Figura IV-23 podemos notar que a melhor concordância se dá para uma relaxação para dentro ("inward") em cer-

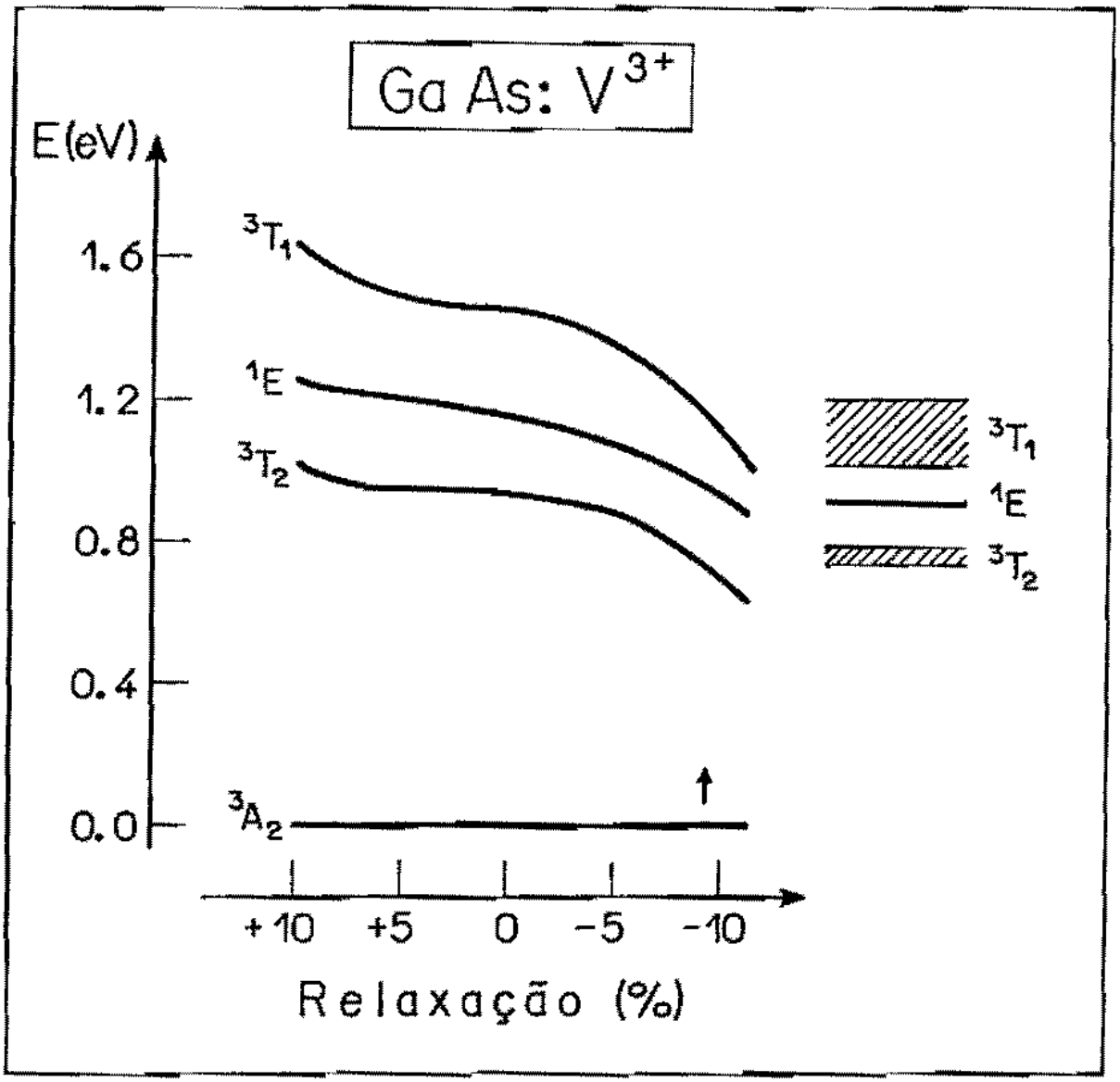


Figura IV-23. Diferenças de energia em relação ao estado $^3A_2$ em função das relaxações simétricas para o $GaAs:V^{3+}$. As faixas de energia apresentadas ao lado correspondem ao espectro experimental.

ca de 10%. Considerando que a relaxação dependa muito mais do átomo estranho (vanádio) do que de seu estado de oxidação, esperamos que no caso do V^{2+} a relaxação da rede também seja de cerca de 10%. Adotando tal procedimento no caso do $GaAs:V^{2+}$, observamos

Tabela IV-12. Contribuição d para os orbitais e e t_2 do GaAs:V^{2+} com a distância vanádio-arsênio reduzida em 10%. As energias são dadas em eV e a contribuição d em porcentagem.

Orbital	Energia	Ocupação	Contribuição d
$1t_2$	-10,903	6,0	0,77
1e	-2,787	4,0	9,68
$2t_2$	-2,627	6,0	0,40
$3t_2$	-1,202	6,0	18,56
2e	-0,306	3,0	74,61
$4t_2$	3,468	0,0	41,26
$5t_2$	4,183	0,0	8,85
3e	5,884	0,0	15,71
$6t_2$	6,645	0,0	24,21
$7t_2$	7,980	0,0	5,94

consideráveis alterações na contribuição do orbital atômico d nos diversos orbitais moleculares, como mostramos na Tabela IV-12. Comparando esta tabela com a Tabela IV-9, podemos notar que o orbital d tende a se delocalizar no caso do sistema relaxado. Isto introduz substanciais alterações nos resultados do cálculo de interação de configurações, como veremos no próximo parágrafo.

Realizando o cálculo de interação de configurações a partir da base (2e $4t_2$ $6t_2$) observamos uma redução na diferença de energia entre os estados ^2E e $^4T_1$ em relação ao cálculo realizado sem relaxação. No sistema sem relaxar a diferença de energia é de 0,5

eV e no sistema relaxado a diferença de energia é de 0,3 eV. Como o orbital atômico d participa de forma mais difusa nos orbitais moleculares no caso relaxado, torna-se necessário realizar o cálculo de interação de configurações com uma base mais completa para determinar se a redução na diferença de energia entre os estados ^2E e $^4T_1$ é devida à relaxação ou a uma escolha de base. Infelizmente tal cálculo não é possível de ser realizado atualmente, devido às nossas limitações computacionais. Nosso programa computacional está limitado ao cálculo de matrizes da ordem de até 210, ao passo que a ampliação da base, com a inclusão de mais um orbital t_2, a matriz CI atinge dimensão superior a 300.

É interessante notar que o cálculo de interação de configurações realizado com base mínima (2e $4t_2$) apresenta o estado $^4T_1$ como fundamental, contrário do caso sem relaxar, onde o estado ^2E é o fundamental, embora com uma diferença de energia muito pequena. A diferença observada entre os casos relaxado e sem relaxação deve-se basicamente à variação observada no orbital $4t_2$. No caso relaxado, o orbital $4t_2$ apresenta um maior caráter d e é energeticamente mais próximo do orbital e.

Por último, estudamos o comportamento dos níveis de energia entre os estados de alto spin e de baixo spin em relação ao deslocamento do vanádio ao longo dos eixos de simetria ⟨1 1 0⟩ e ⟨1 0 0⟩, simulando as distorções ortorrombica e tetragonal.

Nas Figuras IV-24 e IV-25 apresentamos as curvas de energia total para os estados de baixo spin e alto spin nas direções ⟨110⟩ e ⟨1 0 0⟩, respectivamente. Vemos que nas duas direções de distorção o estado de alto spin abaixa sua energia em cerca de 0,2 eV pa

ra um deslocamento entre 0,2 e 0,3 Å, enquanto que o estado de baixo spin sempre tem sua energia crescente, distanciando do estado de alto spin, indicando um favorecimento ao estado de alto spin.

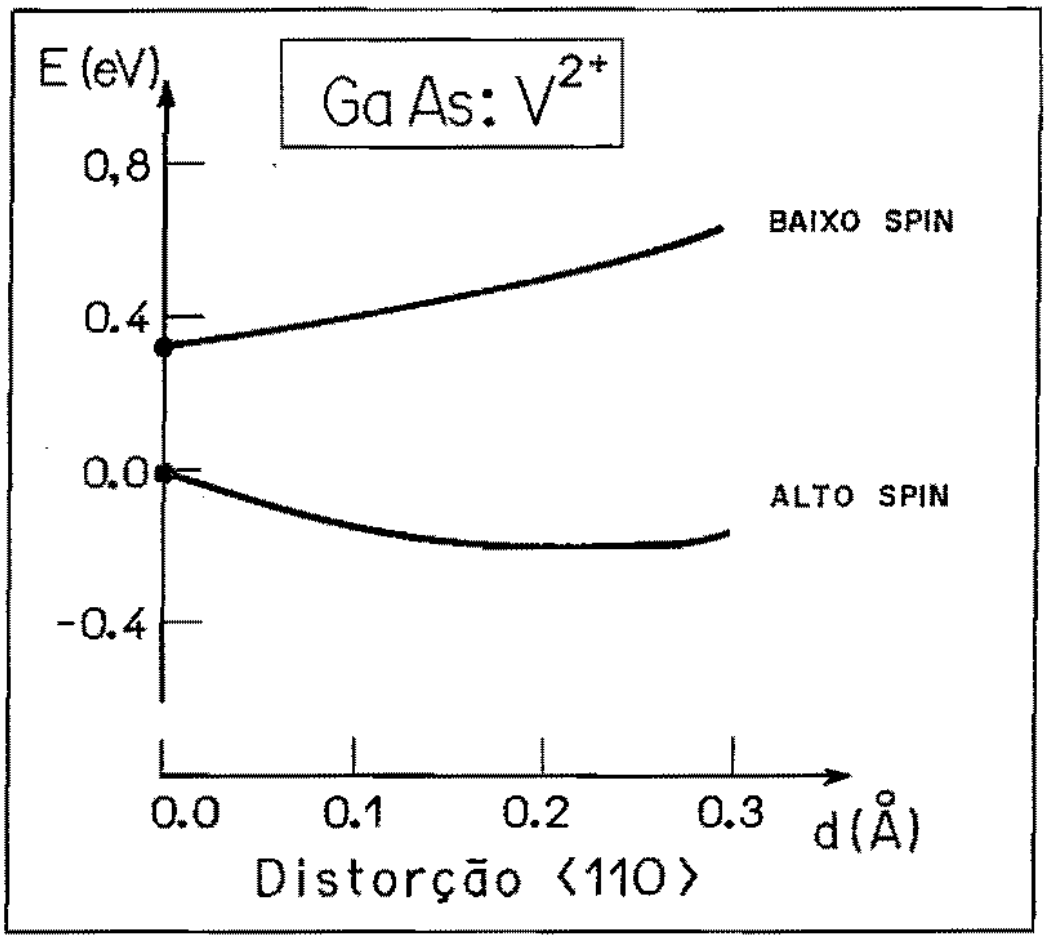


Figura IV-24. Variação de energia dos estados de alto spin e de baixo spin do sistema GaAs:V^{2+} em função da distorção ortorrombica.

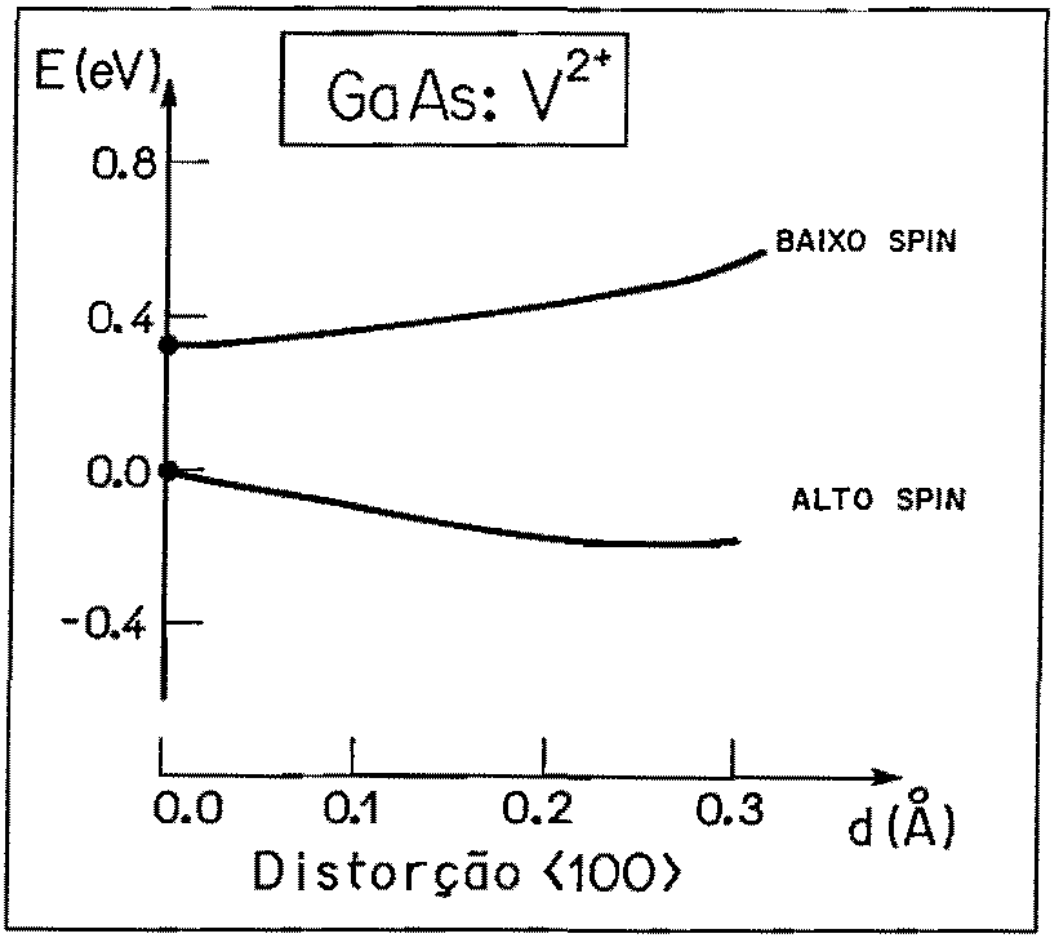


Figura IV-25. Variação de energia dos estados de alto spin e de baixo spin do sistema GaAs:V^{2+} segundo a distorção tetragonal.

CONCLUSÕES

Neste trabalho verificamos a importância de se realizar cálculos envolvendo os efeitos de muitos elétrons, no sentido de se obter bons resultados para o espectro de energia. Verificamos que o cálculo de interação de configurações fornece bons resultados nos casos em que o estado de referência apresenta-se com orbitais com forte caráter d. Nos casos em que esse caráter se manifesta de forma difusa, é possível conseguir resultados satisfatórios extendendo-se a base para o cálculo de interação de configurações, como mostrado para os sistemas $GaAs:V^{3+}$ e $GaAs:Ti^{2+}$. Verificamos também, que é possível obter resultados satisfatórios em cálculos de interação de configurações realizadas a partir de um estado de referência pouco adequado, desde que se use uma base extendida, como no caso do $GaAs:Fe^{2+}$.

Comparando nossos resultados obtidos a partir de cálculos realizados com a correção de multipletos, com nossos resultados obtidos através dos cálculos de interação de configurações realizadas a partir de uma base limitada, envolvendo apenas o orbital e e o orbital t_2 com maior contribuição do orbital atômico d, podemos observar uma boa concordância entre os espectros de energia obtidos a partir dos dois métodos. Podemos perceber ainda, que uma escolha pouco adequada para o estado de referência, resulta em resultados pouco satisfatórios, na medida que a correção de multipletos não é suficiente para recuperar parte significativa da correção eletrônica, já que alguns orbitais que não são diretamente envolvi-

dos nos cálculos apresentam contribuições significativas do orbital atômico **d**. Mas mesmo neste caso, podemos observar uma boa concordância entre os resultados obtidos a partir do cálculo de correção de multipletos para o cálculo de interação de configurações realizada com base limitada. Sendo assim, podemos concluir que o cálculo de correção de multipletos fornece bons resultados nos casos em que o estado de referência se apresente com orbitais com forte caráter **d**.

No caso do sistema $GaAs:V^{2+}$, verificamos a importância de uma boa escolha de base para definir o estado fundamental. Nossos resultados apontam para o estado de alto spin, $^4T_1$, onde podemos notar uma boa concordância entre o espectro obtido a partir do estado de referência de alto spin e o espectro experimental. Mesmo realizando os cálculos de interação de configurações a partir do estado de referência ^2E, observamos a tendência de se ter o estado fundamental de alto spin, $^4T_1$. É importante salientar que o estado fundamental para esse sistema ainda não é bem definido, na medida que se tem previsões teóricas tanto para baixo spin (Katayama-Yoshida e Zunger, 1986; Caldas *et al*, 1986) quanto de alto spin (Watanabe e Kamimura, 1987), da mesma forma que se tem expectativas experimentais favoráveis ao estado de alto spin (Clerjaud *et al*, 1985) quanto expectativas experimentais favoráveis ao estado de baixo spin (Kaufmann *et al*, 1982). Em relação aos cálculos realizados a partir da correção de multipletos (Caldas *et al*, 1986; Watanabe e Kamimura, 1987), é importante notar que o resultado pode indicar tanto um estado de alto spin quanto um estado de baixo spin, na medida que os dois estados são praticamente degenerados, ainda

mais se levarmos em consideração que uma pequena variação no parâmetro de campo cristalino é suficiente para reverter o estado fundamental (Caldas et al, 1986). Podemos considerar que os três cálculos de multipletos apresentados neste trabalho, isto é, o de Caldas et al (1986), o de Watanabe e Kamimura (1987) e o cálculo realizado neste trabalho, apresentam resultados similares e inconclusivos em relação ao estado fundamental do sistema $GaAs:V^{2+}$. A definição do estado fundamental só se torna possível a partir de um cálculo com uma base mais completa como é o caso de um cálculo de interação de configurações. Ainda em relação ao sistema $GaAs:V^{2+}$, verificamos a utilidade dos cálculos envolvendo relaxações e distorções no sentido de se ter evidências quanto ao estado fundamental do sistema. Novamente nossos resultados apontam para o estado de alto spin $^4T_1$.

Como perspectivas futuras de continuidade desta linha de pesquisa, podemos citar a utilização de um cálculo de primeiros princípios na geração do estado de referência a ser utilizado no cálculo de interação de configurações e o estudo de defeitos complexos envolvendo metais de transição, assim como sua extensão para as séries **4d** e **5d**.

REFERÊNCIAS

AINSLIE, N.G., BLUM, S.E. & WOODS, J.F.
(1962) J. Appl. Phys. 33, 2391

ALVES, H.W.L., CHACHAM, H., ALVES J.L.A. & LEITE, J.R.,
(1988) Solid State Commun. 67, 495

AMOS, T. & SNYDER, L.C.
(1964) J. Chem. Phys. 41, 1773

ASSALI, L.V.C. & LEITE, J.R.
(1985) Phys. Rev. Lett. 55, 980
(1986) Solid State Commun. 58, 577
(1987) Phys. Rev. B 36, 1296
(1987) Int. J. Quantum Chem. S21, 89

BACON, A.D. & ZERNER, M.C.
(1979) Theoret. Chim. Acta (Berl.) 53, 21

BARANOWSKI, J.M., ALLEN, J.W. & PEARSON, G.L.
(1967) Phys. Rev. 160, 627

BARANOWSKI, J.M., GRYNBERG, M. & MAGERRAMOV, E.M.
(1972) Phys. Stat. Sol. (b) 50, 433

BERKMURATOV, M.F. & MURYGIN, V.I.
(1973) Sov. Phys. Semicond. 7, 55

BLAKEMORE, J.S., JOHNSON, S.G. & RAHIMI, S.
(1982) Semi-Insulating III-V Materials, p. 172
(Makram-Ebeid, S. & Tuck, B., eds. - Shiva - Nantwich,
Cheshire, Inglaterra)

BRANDT, C.D., HENNEL, A.M., PAWLOWICZ, L.M., DABKOWISKI, F.P.,
LAGOWISKI, J. & GATOS, H.C.
(1985) Appl. Phys. Lett. 47, 607

BRANDT, C.D., HENNEL, A.M., BRYSKIEWICZ, T., KO, Y.K.,
PAWLOWICZ, L.M. & GATOS, H.C.
(1989) J. Appl. Phys. 65, 3459

BROWN, W.J. & BLAKEMORE, J.S.
(1972) J. Appl. Phys. 43, 2242

BUNIN, M.A. & MATVEEV, Yu.A.
(1985) Sov. Phys. Semicond. 19, 1241

BUNIN, M.A., MATVEEV, Yu.A., PETROV, N.A. & SUKHETSKII, Yu.V.
(1983) Sov. Phys. Semicond. 17, 1291

CALDAS, M.J., LEITE, J.R. & FAZZIO, A.
(1982) Phys. Rev. B 25, 2603
(1983) Physica 116B, 106

CALDAS, M.J., FIGUEIREDO, S.K. & FAZZIO, A.
(1986) Phys. Rev. B 33, 7102

CARTLING, B.G.
(1975) J. Phys. C 8, 3171

CHACHAM, H., ALVES, J.L.A. & DE SIQUEIRA, M.L.
(1987) Solid State Commun. 64, 863

CLACK, D.W.
(1974) Molecular Physics 27, 1513

CLACK, D.W., HUSH, N.S. & YANDLE, J.R.
(1972) J. Chem. Phys. 57, 3503

CLERJAUD, B.
(1985) J. Phys. C 18, 3615

CLERJAUD, B., HENNEL, A.M. & MARTINEZ, G.
(1980) Solid State Commun. 33, 983

CLERJAUD, B., NAUD, C., BENJEDDOU, C., GUILLOT, G., LEYRAL, P., DEVEAUD, B. & LAMBERT, B.
(1984) Semi-Insulating III-V Materials, p. 484
(Look, D.C. & Blakemore, J.S., eds. - Shiva - Nantwich, Cheshire, Inglaterra)

CLERJAUD, B., NAUD, C., DEVEAUD, B., LAMBERT, B., PLOT, B., BREMOND, G., BENJEDDOU, C., GUILLOT, G. & NOUAILHAT, A.
(1985) J. Appl. Phys. 58, 4207

CRONIN, G.R. & HAISTY, R.W.
(1964) J. Electrochem. Soc. 111, 874

CUNNEL, F.A., EDMOND, J.T. & HARDING, W.R.
(1960) Solid State Electron. 1, 97

DAL PINO JR., A., FAZZIO, A. & LEITE, J.R.
(1982) Solid State Commun. 44, 369

DEL BENE, J. & JAFFÉ, H.H.
(1968) J. Chem. Phys. 48, 1807

DeLEO, G.G., WATKINS, G.D. & FOWLER, W.B.
(1981) Phys. Rev. B 23, 1851
(1982) Phys. Rev. B 25, 4962
(1982) Phys. Rev. B 25, 4972

DeLEO, G.G., FOWLER, W.B. & WATKINS, G.D.
(1984) Phys. Rev. B 29, 1819
(1984) Phys. Rev. B 29, 3193

DEVEAUD, B., LAMBERT, B., L'HARIDON, H. & PICOLI, G.
(1982) J. Lumin. 24/25, 273

DEVEAUD, B., PICOLI, G., ZHOU, Y. & MARTINEZ, G.
(1983) Solid State Commun. 46, 359

DEVEAUD, B., LAMBERT, B., PICOLI, G. & MARTINEZ, G.
(1984a) J. Appl. Phys. 55, 4356

DEVEAUD, B., PICOLI, G., LAMBERT, B. & MARTINEZ, G.
(1984b) Phys. Rev. B 29, 5749

DROZDZEWICZ, W., HENNEL, A.M., WASILEWSKI, Z., CLERJAUD, B., GENDRON, F., PORTE, C. & GERMER, R.
(1984) Phys. Rev. B 29, 2438

EAVES, L., WILLIAMS, P.J. & UIHLEIN, Ch.
(1981) J. Phys. C 14, L693

ENNEN, H., KAUFMANN, U. & SCHNEIDER, J.
(1980) Solid State Commun. 34, 603

FAZZIO, A. & LEITE, J.R.
(1980) Phys. Rev. B 21, 4710

FAZZIO, A., LEITE, J.R. & DE SIQUEIRA, M.L.
(1979) J. Phys. C 12, 513
(1979) J. Phys. C 12, 3469

FAZZIO, A., CALDAS, M.J. & ZUNGER, A.
(1984) Phys. Rev. B 29, 5999
(1984) Phys. Rev. B 30, 3430

FUJIWARA, Y., KITA, Y., TONAMI, Y., NISHINO, T. & HAMAKAWA, Y.
(1986) J. Phys. Soc. Jap. 55, 3741

GASPAR, R.
(1954) Acta Phys. Hung. 3, 263

GIPPIUS, A.A., CHERNYAEV, V.V., USHAKOV, V.V. & PONOMAREV, N.Yu.
(1989) Proc. 15th Int. Conf. on Defects in Semicond. Materials Science Forum 38-41, 779 (Ferenncz1, G., ed, Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, Suiça)

GOOCH, C.H., HILSUM, C. & HOLEMAN, B.R.
(1961) J. Appl. Phys. 32, 2069

GOMES, V.M.S. & LEITE, J.R.
(1985) Appl. Phys. Lett. 47, 824

GRIFFITH, J.S.
(1971) "The Theory of Transition-Metal Ions"
(Cambridge University Press, Londres, Inglaterra)

GUIMARÃES, P.S.S., DUNKAN, K.R., EAVES, L. STEVENS, K.W.H., BOWLEY, R.M., PORTAL, J.C., CISOWSKI, J., SKOLNICK, M.S. & STIRLAND, D.J.
(1985) J. Phys. C 18, 1431

GUTKIN, A.A., NASLEDOV, D.N. & FARADZHEV, F.E.
(1974) Sov. Phys. Semicond. 8, 298

HAISTY, R.W. & CRONIN, G.R.
(1964) Proc. 7th Int. Conf. Phys. Semicond. p. 1161
Physics of Semiconductors (Hulin, M., ed. - Dunod - Paris, França)

HEIBLUM, M., NATAN, M.I. & CHANG, C.A.
(1982) Solid State Electron. 25, 185

HEMSTREET, L.A.
(1975) Phys. Rev. B 11, 2260
(1980) Phys. Rev. B 22, 4590

HEMSTREET, L.A. & DIMMOCK, J.P.
(1979) Phys. Rev. B 20, 1527

HENNEL, A.M. & MARTINEZ, G.
(1982) Phys. Rev. B 25, 1039

HENNEL, A.M. & UBA, S.M.
(1978) J. Phys. C 11, 4565

HENNEL, A.M., BRANDT, C.D., WU, Y.T., BRYSKIEWICZ, T., KO, Y.K., LAGOWSKI, J. & GATOS, H.C.
(1986a) Phys. Rev. B 33, 7353

HENNEL, A.M., BRANDT, C.D., KO, Y.K. & PAWLOWICZ, L.M.
(1986b) Proc. 14th Int. Conf. on Defects in Semicond. Material Science Forum 10-12, p. 645 (von Bardeleben, H.J., ed., Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, Suiça)

HENNEL, A.M., BRANDT, C.D., KO, Y.K., LAGOWSKI, J. & GATOS, H.C.
(1987) J. Appl. Phys. 62, 163

HENNEL, A.M., SZUSZKIEWICZ, W., BALKANSKI, M., MARTINEZ, G. & CLERJAUD, B.
(1981) Phys. Rev. B 23, 3933

JOHNSON, K.H.
(1966) J. Chem. Phys. 45, 3085

JØRGENSEN, C.K.
(1962) "Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes" (Pergamon Press, Oxford, Inglaterra)

KATAYAMA-YOSHIDA, H. & ZUNGER, A.
(1986) Phys. Rev. B 33, 2961

KAUFMANN, U. & SCHNEIDER, J.
(1980) Appl. Phys. Lett. 36, 747

KAUFMANN, U., ENNEN, H., SCHNEIDER, J. & WÖRMER, R.
(1982) Phys. Rev. B 25, 5598

KHOWASH, P.K. & KAHN, D.C.
(1986) Solid State Commun. 58, 185

KHOWASH, P.K., KAHN, D.C. & SINGH, V.A.
(1985) J. Phys. C 18, 6177

KLEIN, P.B., NORDQUIST, P.E.R. & SIEBENMANN, P.G.
(1980) J. Appl. Phys. 51, 4861

KLEIN, P.B., FURNEAUX, J.E. & HENRY, R.L.
(1983) Appl. Phys. Lett. 42, 638

KLOPMAN, G.
(1964) J. Am. Chem. Soc. 86, 4550

KOHN, W. & SHAM, L.J.
(1965) Phys. Rev. 140, A1133

KOIDE, S. & PRYCE, M.H.L.
(1958) Phyl. Mag. 3, 607

KORNILOV, B.V., MARCHUKOV, L.V. & ERGAKOV, V.K.
(1974) Sov. Phys. Semicond. 8, 141

KOSCHEL, W.H., BISHOP, S.G. & McCOMBE, B.D.
(1976) Solid State Commun. 19, 521

KÜTT, W., BIMBERG, D., MAIER, M., KRAÜTLE, H., KÖHL, F. & BAUSER, E.
(1984) Appl. Phys. Lett. 44, 1078

KÜTT, W., BIMBERG, D., MAIER, M., KRAÜTLE, H., KÖHL, F. & TONZIG, E.
(1985) Appl. Phys. Lett. 46, 489

LEE, T.C. & ANDERSON, W.W.
(1964) Solid State Commun. 2, 265

LITTY, E., LEYRAL, P., LOUALICHE, S., NOUAILHAT, A., GUILLOT, G. & LANNOO, M.
(1983) Physica B 117/118, 182

LOHR JR., L.L.
(1966) J. Chem. Phys. 45, 3611

LOOK, D.C., CHAUDHURI, S. & EAVES, L.
(1982) Phys. Rev. Lett. 49, 1728

LÖWDIN, P.O.
(1959) Advan. Chem. Phys. 2, 207

MAKIUCHI, N., LEITE, J.R. & FAZZIO, A.
(1984) J. Phys. C 17, 3423

MAKIUCHI, N., FAZZIO, A. & CALDAS, M.J.
(1986) Phys. Rev. B 34, 2690

MAKIUCHI, N., FAZZIO, A. & CANUTO, S.
(1988) Phys. Rev. B 37, 4770

MAKIUCHI, N., MACEDO, T.C., CALDAS, M.J. & FAZZIO, A.
(1988) Proc. 3rd Brazilian School of Semicond. Phys. p. 144 (Hipólito, O., Fazzio, A. & Marques, G.E., eds., World Scientific, Farrer Road, Cingapura)
(1989) Defect and Diffusion Forum 62/63, 145

MARTINEZ, G., HENNEL, A.M., SZUSZKIEWICZ, W., BALKANSKI, M. & CLERJAUD, B.
(1981) Phys. Rev. B 23, 3920

MATAGA, N. & NISHIMOTO, K.
(1957) Z. Phys. Chem. 13, 140

MESSMER, R.P. & WATKINS, G.D.
(1970) Phys. Rev. Lett. 25, 656
(1973) Phys. Rev. B 7, 2568

MILNES, A.G.
(1983) Advances in Electronics and Electron Physics 61, 63
(1983) "Deep Impurities in Semiconductors" (Wiley, Nova Iorque, EUA)

MIRCEA-ROUSSEL, A., MARTIN, G.M. & LOWTHER, J.E.
(1980) Solid State Commun. 36, 171

MULLIKEN, R.S., RIEKE, C.A., ORLOFF, D. & ORLOFF, H.
(1949) J. Chem. Phys. 17, 1248

OHNO, K.
(1964) Theoret. Chim. Acta (Berl.) 2, 219

OMEL'YANOVSKII, E.M. & FISTUL, V.I.
(1986) "Transition Metal Impurities in Semiconductors"
(Adam Hilger, Bristol, Inglaterra)

PARISER, R. & PARR, R.G.
(1953) J. Chem. Phys. 21, 466
(1953) J. Chem. Phys. 21, 767

PARR, R.G.
(1952) J. Chem. Phys. 20, 1499

PARTIN, D.L., MILNES, A.G. & VASSAMILLET, L.F.
(1977) J. Electr. Mat. 7, 279
(1979) J. Electrochem. Soc. 126, 1584

PAUNCZ, R.
(1979) "Spin-Eigenfunctions - Constructions and Use"
(Plenum-Press, Nova Iorque, EUA)

PICOLI, G., DEVEAUD, B. & GALLAND,
(1981) J. Physique 42, 133

POPLE, J.A. & BEREVIDGE, D.L.
(1970) "Approximate Molecular Orbital Theory"
(McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA)

POPLE, J.A. & NESBET, R.K.
(1954) J. Chem. Phys. 22, 571

POPLE, J.A. & SEGAL, G.A.
(1965) J. Chem. Phys. 43, S136
(1966) J. Chem. Phys. 44, 3289

POPLE, J.A., BEREVIDGE, D.L. & DOBOSH, P.A.
(1967) J. Chem. Phys. 47, 2026

POPLE, J.A., SANTRY, D.P. & SEGAL, G.A.
(1965) J. Chem. Phys. 43, S129

QUEISSER, H.J.
(1971) Festkörperprobleme - Advances in Solid State Physics 11, 45

RIDLEY, B.K., ARIKAN, M.C., BISHOP, P.J., HASSAN, M.F.M. & MACHADO, M.V.
(1982) J. Phys. C 15, 6865

RIDLEY, J.E. & ZERNER, M.C.
(1973) Theoret. Chim. Acta (Berl.) 32, 111

ROOTHAAN, C.C.J.
(1951) J. Chem. Phys. 19, 1445
(1960) Rev. Mod. Phys. 32, 179

SCHAIRER, W. & SCHMIDT, M.
(1974) Phys. Rev. B 10, 2501

SCHWARZ, K.
(1972) Phys. Rev. B 5, 2466

SCOLFARO, L.M.R., PINTANEL, R., GOMES, V.M.S., LEITE, J.R. & CHAVES, A.S.
(1986) Phys. Rev. B 34, 7135

SHANABROOK, B.V., KLEIN, P.B. & BISHOP, S.G.
(1983) Physica B 116, 444

SKOLNICK, M.S., BROZEL, M.R. & TUCK, B.
(1982) Solid State Commun. 43, 379

SLATER, J.C.
(1930) Phys. Rev. 36, 57
(1951) Phys. Rev. 81, 385
(1965) J. Chem. Phys. 43, S228

SLATER, J.C. & JOHNSON, K.H.
(1972) Phys. Rev. B 5, 844

STAUSS, G.H., KREBS, J.J., LEE, S.H. & SWIGGARD, E.M.
(1980) Phys. Rev. B 22, 3141

STEVESON, D.A., KETRUSH, P.I., CHANG, S.C. & BORSHCHEVSKY, A.
(1980) Appl. Phys. Lett. 37, 832

SUGANO, S., TANABE, Y. & KAMIMURA, H.
(1970) "Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals" (Academic Press, Nova Iorque, EUA)

TANABE, Y. & SUGANO, S.
(1954) J. Phys. Soc. Jap. 9, 753
(1956) J. Phys. Soc. Jap. 11, 864

THOMAS, V., BARRAU, J., ARMELLES, G., DEVEAUD, B. & LAMBERT, B.
(1986) Defects in Semicond. - Material Science Forum 10/12, p. 675 (von Bardeleben, H.J., ed., Trans. Tech. Publ., Suiça)

ULRICI, W.
(1982) Phys. Stat. Sol. (b) 114, K87

ULRICI, W., FRIEDLAND, K., EAVES, L. & HALLIDAY, D.P,
(1985) Phys. Stat. Sol. (b) 131, 719

ULRICI, W., EAVES, L., FRIEDLAND, K., HALLIDAY, D.P., KREIßL, J. & ULRICI, B.
(1986) Proc. of the 14th Int. Conf. on Defects in Semicond. - Materials Science Forum 10/12, p. 669 (von Bardeleben, H.J., ed., Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, Suiça)

USHAKOV, V.V. & GIPPIUS, A.A.
(1982) Sov. Phys. Semicond. 16, 1042
(1983) Sov. Phys. Semicond. 17, 881

USHAKOV, V.V., GIPPIUS, A.A. & DRAVIN, V.A.
(1983) Sov. Phys. Semicond. 17, 743

USHAKOV, V.V., GIPPIUS, A.A., DRAVIN, V.A. & KANTSER, S.F.
(1981) Sov. Phys. Semicond. 15, 890

VAVILOV, V.S., USHAKOV, V.V. & GIPPIUS, A.A.
(1980) Proc. 15th Int. Conf. Phys. Semicond. - J. Phys. Soc. Jap. 49, Suppl. A, 267
(1983) Physica B 117/118, 191

VIELAND, L.J.
(1962) J. Appl. Phys. 33, 2007

VINK, A.T. & VAN GORKOM, G.G.P.
(1972) J. Lumin. 5, 379

WASIK, D. & BAJ, M.
(1986) Proc. of the 14th Int. Conf. on Defects in Semicond. - Materials Science Forum 10/12, p. 627 (van Bardeleben, H.J., ed., Trans. Tech. Publ., Aedermannsdorf, Suiça)

WASIK, D., BAJ, M. & HENNEL, A.M.
(1986) Phys. Rev. B 34, 4099

WATANABE, S. & KAMIMURA, H.
(1987) J. Phys. C 20, 4145
(1989) Materials Science and Engineering B3, 313

ZERNER, M.C., LOEW, G.H., KIRCHNER, R.F. & MUELLER-WESTERHOFF, U.T.
(1980) J. Am. Chem. Soc. 102, 589

ZUNGER, A.
(1986) Solid State Physics 39, 275 (Ehrenreich, H. & Turnbull, eds., Academic Press, Nova Iorque, EUA)

TABELA DE CONVERSÃO DE UNIDADES DE ENERGIA

	Kelvin	Joule	Caloria	eV	Hartree	cm^{-1}
1 K =	1	1,381 (-23)	3,298 (-24)	8,617 (-5)	3,168 (-6)	6,950 (-1)
1 J =	7,244 (22)	1	0,2389	6,242 (18)	2,294 (17)	5,035 (22)
1 cal =	3,023 (23)	4,186	1	2,613 (19)	9,603 (17)	2,107 (23)
1 eV =	1,161 (4)	1,602 (-19)	3,827 (-20)	1	3,675 (-2)	8,066 (3)
1 Hartree =	3,158 (5)	4,359 (-18)	1,041 (-18)	2,721 (1)	1	2,195 (5)
1 cm^{-1} =	1,439	1,986 (-23)	4,745 (-24)	1,2397 (-4)	4,556 (-6)	1

Outras unidades:

1 Rydberg = 0,5 Hartrees

1 erg = 10^{-7} Joules

Os números entre parênteses são os índices correspondentes às potências de 10 associadas aos valores em questão.

ABREVIATURAS, SIGLAS USUAIS E ANGLICISMOS

CI — "Configuration Interaction" - Interação de Configurações.

CNDO — "Complete Neglect of Differential Overlap" - Omissão Completa das Diferenciais de Sobreposição.

DLOS — "Deep Level Optical Spectroscopy" - Espectroscopia de Níveis Profundos em Transientes de Capacitância Gerados por Excitações Ópticas.

DLTS — "Deep Level Transient Spectroscopy" - Espectroscopia de Níveis Profundos em Transientes de Capacitância.

FET — "Field Effect Transistor" - Transístor de Efeito de Campo.

HB — "Horizontal Bridgman" - Técnica de Crescimento de Cristais, Bridgman Horizontal.

INDO — "Intermediate Neglect of Differential Overlap" - Omissão Intermediária das Diferenciais de Sobreposição.

LCAO — "Linear Combination of Atomic Orbitals" - Combinação Linear de Orbitais Atômicos.

LEC — "Liquid Encapsulated Czochralski" - Técnica de Crescimento de Cristais, Czochralski, por Líquido Encapsulado.

LEP — "Liquid Phase Epitaxy" - Técnica de Crescimento de Cristais por Epitaxia de Fase Líquida.

LPEE — "Liquid Phase Electroepitaxy" - Técnica de Crescimento de Cristais por Eletroepitaxia de Fase Líquida.

MS-Xα — "Multiple Scattering Xα" - Espalhamento Múltiplo Xα.

Muffin-Tin Potential — Potencial com perfil semelhante à forma de pudim.

NDDO — "Neglect of Diatomic Differential Overlap" - Omissão das Diferenciais de Sobreposição Diatâmicas.

Spin — Momento angular intrínseco.

ZDO — "Zero Differential Overlap" - Omissão das Diferenciais de Sobreposição.

ZPL — "Zero Phonon Line" - Linha de Zero Fonon.