UNIVERSIDADE DE SAO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

PARES DE IMPUREZAS CALCOGÊNICAS EM SILÍCIO

SBI-IFUSP
305M81011296

HÉLIO FERREIRA DE PAULA JÚNIOR

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador:

Profº Dr. Adalberto Fazzio

Trabalho financiado pelo CNPq

Defesa em 30/3/88

São Paulo

1988

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1296
ex.2.
INSTITUTO DE FÍSICA

537.5
P324p
M
ex.2

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

Paula Júnior, Helio Ferreira de
Pares de impurezas calcogênicas em silício. São Paulo, 1988.

Dissertação (Mestrado) - 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.LCAO-MO; 2.Métodos semi-empíricos; 3.Interação de configurações; 4.Silício cristalino; 5.Aglomerados moleculares; 6.Impurezas calcogênicas.

USP/IF/SBI - 08/88

Figuras - Sr. Carlos Roberto Marques

Revisão de Texto - Sra. Enza E. Matteis Toscano

Serviço de Datilografia - Srta. Olga Lorena Montecinso Gatica

"Tal ciência é para mim maravilhosíssima; tão alta que não a posso atingir."

Salmo 139:6

"Bem-aventurado o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento."

Proverbios 3:13

"Em tudo dai graças; porque esta é a vontade de Deus em Cristo Jesus para convosco."

I aos Tessalonicenses 5:18

"Celebrai com júbilo ao Senhor, todos os moradores da terra.

Servi ao Senhor com alegria, e apresentai-vos a ele com canto.

Sabei que o Senhor é Deus: foi ele, e não nós, que nos fez povo seu e ovelhas do seu pasto.

Entrai pelas portas dele com louvor, e em seus atrios com hinos; louvai-o, e bendizei o seu nome.

Porque o Senhor é bom e eterna na sua misericordia; e a sua verdade estende-se de geração a geração."

Salmo 100

Dedico este singelo Trabalho
a minha mãe e aos meus avós
maternos.

Agradeço,

ao Profº Dr. Adalberto Fazzio pela orientação segura e amiga;

ao Profº Dr. Alex Antonelli pela sua indispensável contribuição na elaboração deste trabalho;

ao Profº Dr. Sylvio Canuto pelas valiosas sugestões e discussões;

a minha mãe, Loide, e aos meus avós maternos, Gumercindo e Rosa, pelos constantes, incentivo e apoio;

ao CNPq pelo suporte financeiro;

e a toda as pessoas, que de alguma maneira me apoiaram e me incentivaram na execução deste trabalho.

Í N D I C E

página

RESUMO..... i

ABSTRACT..... ii

INTRODUÇÃO..... iii

CAPÍTULO I - TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

I.1 - Método de Hartree-Fock..... 1

I.2 - Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO-MO)... 6

I.3 - LCAO-MO para Camadas Abertas..... 9

I.4 - Energias de Ionização e de Excitação..... 17

CAPÍTULO II - METODOS SEMI-EMPÍRICOS E INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

II.1 - Métodos Semi-empíricos..... 22

II.1.a - Propriedades de Transformação..... 22

II.1.b - Aproximação ZDO..... 25

II.1.c - Método CNDO..... 25

II.1.d - Método INDO..... 32

II.2 - Parametrizações dos Métodos..... 33

II.2.a - Parametrização do CNDO/1..... 34

II.2.b - Parametrização do CNDO/2..... 35

II.2.c - Parametrização do INDO/S..... 36

II.3 - Interação de Configurações..... 40

página

CAPÍTULO III - ESTUDO DOS AGLOMERADOS MOLECULARES PARA O SILÍCIO

III.1 - Descrição dos Aglomerados..... 44

III.2 - Estudo da Largura da Faixa de Valência e da Largura da Faixa de Energias Proibidas..... 51

CAPÍTULO IV - IMPUREZAS CALCOGÊNICAS EM SILÍCIO

IV.1 - Introdução..... 64

IV.2 - Complexos Substitucional-Intersticial: (O-O), (O-S) e (S-S)..... 71

IV.3 - Complexos Substitucional-Substitucional: (O-O), (O-S) e (S-S)..... 83

CONCLUSÃO..... 95

REFERÊNCIAS..... 96

R E S U M O

Neste trabalho, estudamos a estrutura eletrônica de defeitos complexos em silício, envolvendo o oxigênio e enxofre (O-O, S-O, e S-S), ocupando diferentes posições no cristal hospedeiro. A correta descrição do estado fundamental e dos estados excitados é feita incluindo efeitos de muitos elétrons via interação de configurações (CI). A base orbital utilizada é obtida pela aplicação do método LCAO-INDO/S através do modelo de aglomerados moleculares.

A B S T R A C T

In this work we study the electronic structure of complex defects in silicon involving oxygen and sulfur (O-O, S-O and S-S), occupying different positions in the host crystal. We show that the many-electron effects (via configuration interaction) are important to describe the correct ground state. The orbital base set is obtained through the LCAO-MO-INDO/S method.

INTRODUÇÃO

O estudo de impurezas, que introduzem níveis profundos na região do "gap" de energia de semicondutores, vem merecendo grande atenção dos físicos durante a última década, particularmente, devido ao grande interesse tecnológico e aos intrincados fenômenos físicos em que estão envolvidas. Grandes progressos foram obtidos no entendimento de defeitos simples, ou através de métodos de aglomeados moleculares ou através de métodos mais sofisticados, como, técnicas defunções de Green (FG) que tratam o problema de um defeito isolado num cristal infinito. Recentemente, métodos de FG foram aplicados com sucesso para a investigação da estrutura eletrônica de defeitos complexos, como, os pares S_2,Se_2 e Te_2 em silício, através de cálculo de energia total, usando a aproximação de densidade local (LDA). Uma importante aproximação inerente a todos os procedimentos LDA é que a energia total está comprometida com soluções da equação de Schroedinger para uma partícula, isto é, a interação elétron-elétron é resolvida numa aproximação de campo médio.

O objetivo deste trabalho é mostrar que os efeitos de muitos corpos podem ser extremamente relevantes para a correta descrição de uma família de defeitos complexos (ou mesmo simples), particularmente, se o oxigênio estiver presente. Em outras palavras, nós devemos ir além de uma simples teoria de Hartree-Fock.

Neste trabalho, nós nos restringimos a impurezas complexas envolvendo átomos calcogênicos, tais como S_2, O_2 e S-O . Embora essas impurezas sejam isoeletrônicas ($s^2p^3 + s^2p^3$) elas exibem comportamentos distintos quando mergulhadas no cristal hospe

deiro. Devido a dificuldade de introduzir explicitamente efeitos de muitos corpos nos cálculos LDA, nós optamos por utilizar o método de Hartree-Fock-Roothaan na aproximação semi-empírica INDO (Intermedidate Neglect of Differential Overlap) para gerar as funções base para um cálculo de Interação de Configurações (CI).

No capítulo I, desenvolvemos a teoria do Orbital Molecular, o método LCAO para camadas fechadas e abertas. No capítulo II, descrevemos os métodos semi-empíricos CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) e INDO, na parametrização de Zerner. No capítulo III, apresentamos nosso estudo para os diversos aglomeados, para a análise dos diferentes tipos de defeitos. No capítulo IV, apresentamos nossos resultados para as impurezas complexas.

C A P I T U L O I

TEORIA DO ORBILTAL MOLECULAR

I.1 - Método de Hartree-Fock[1]

O objetivo desta teoria é descrever o comportamento dos elétrons numa molécula. Para tanto, é utilizado o modelo de uma partícula, no qual cada elétron da molécula se move no campo médio produzido pelos demais. Deste modelo é obtida uma função de onda aproximada das coordenadas especiais, cujo domínio é a região do espaço ocupada pela molécula. Tal função é chamada de orbital molecular (M.O.), e a indicaremos por

$$\varphi_i^{\mu} = \varphi_i(x^{\mu}, y^{\mu}, z^{\mu}) \qquad (I.1)$$

onde os índices i e μ servem para diferenciar os M.O.'s e os elétrons, respectivamente.

Além das coordenadas espaciais, devemos considerar também a coordenada de "spin". As duas possibilidades para o spin do elétron, spin para cima (α) e spin para baixo (β), são descritas pela função η_k^{μ}

$$\eta_k = \begin{cases} \alpha^{\mu} \\ \beta^{\mu} \end{cases} \qquad (I.2)$$

Quando desprezamos os efeitos magnéticos, e já que o hamiltoniano do elétron independe da variável de spin, uma nova função mais abrangente $\psi_k(x^{\mu}, y^{\mu}, z^{\mu}, s^{\mu})$, que chamaremos de

spin-orbital molecular (S.M.O.), poderá ser escrita como

$$\psi_k^{\mu}(r^{\mu}, s^{\mu}) = \varphi_{i(k)}(r^{\mu})\eta_k(s^{\mu}) \qquad (I.3)$$

onde o subscrito k é usado para rotular os diferentes S.M.O.'s .

Para cada M.O. existem dois S.M.O.'s diferentes, pois pelo princípio de exclusão de Pauli cada M.O. pode conter no máximo dois elétrons, ao passo que cada S.M.O. pode conter apenas um.

A função de onda total para um sistema de N férmions deve ser antissimétrica e é descrita pelo determinante de Slater

$$\Phi = (N!)^{1/2}\,\Lambda\left[\psi_1^1\ \psi_2^2\ \ldots\ \psi_N^N\right] = (N!)^{-1/2}\begin{vmatrix} \psi_1^1 & \psi_2^1 & \ldots & \psi_N^1 \\ \psi_1^2 & \psi_2^2 & \ldots & \psi_N^2 \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \psi_1^N & \psi_2^N & \ldots & \psi_N^N \end{vmatrix} \qquad (I.4)$$

onde Λ é o operador antissimetrizador. Como os S.M.O.'s são linearmente independentes, é sempre possível efetuar uma transformação linear, de tal forma que os novos S.M.O.'s obtidos desta transformação sejam ortonormais. Por simplicidade, o conjunto de S.M.O.'s inicial pode ser considerado ortonormal, assim

$$\int \psi_k^{*} \psi_{\lambda} d\tau = \delta_{k\lambda} \qquad (I.5)$$

onde $d\tau$ é o elemento de volume de um elétron incluindo o spin. Da condição de ortogonalidade (I.5) é fácil verificar que

$$\int \Phi^* \Phi \, d\tau = 1 \qquad (I.6)$$

A energia média do sistema de N elétrons é dada por

$$E = \int \Phi^* H \Phi d\tau \qquad (I.7)$$

onde H é o operador hamiltoniano total, o qual, utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer, é dado por

$$H = \sum_{\mu} h^{\mu} + 1/2 \; e^2 \sum_{\substack{\mu\nu \\ \mu \neq \nu}} 1/r^{\mu\nu} \qquad (I.8)$$

em unidades atômicas, onde h^{μ} é o operador hamiltoniano do μ-ésimo elétron movendo-se somente no campo dos núcleos, este operador é linear e hermiteano; $r^{\mu\nu}$ é a distância entre o μ-ésimo elétron e o ν-ésimo elétron.

Quando cada M.O. ocorre para as duas possibilidades do spin do elétron, o conjunto S.M.O. correspondente é chamado de camada eletrônica. Um determinante de Slater formado por camadas completas é chamado de estrutura de camada fechada, neste caso, os S.M.O.'s são dados por

$$\psi_{2i-1} = \phi_i \alpha \quad , \quad \psi_{2i} = \phi_i \beta \qquad (I.9)$$

Substituímos (I.9) em (I.5) e integramos sobre os fatores de spin, obtemos que os M.O.'s de camada fechada também formam um conjunto ortonormal, ou seja,

$$\int \varphi_i^* \varphi_j d\nu = \delta_{ij} \qquad \text{(I.10)}$$

O produto antissimétrico (P.A.) para camada fechada é dado por

$$\Phi = [(2n)!]^{1/2} \mathcal{A}\{(\varphi_1\alpha)^1(\varphi_1\beta)^2 \ldots (\varphi_n\alpha)^{2n-1}(\varphi_n\beta)^{2n}\} \qquad \text{(I.11)}$$

Levando (I.11) a (I.7), obtemos a energia de um P.A. de camada fechada

$$E = 2\sum_i h_i + \sum_{ij} (2J_{ij} - K_{ij}) \qquad \text{(I.12)}$$

onde h_i é a energia orbital no campo nuclear,

$$h_i = \int \varphi_i^* h^\mu \varphi_i d\nu \qquad \text{(I.13)}$$

J_{ij} é a integral de Coulomb,

$$J_{ij} = e^2 \int \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_i^\mu \varphi_j^\nu \, d\nu^{\mu\nu} \qquad \text{(I.14)}$$

que pode ser escrita em termos do operador de Coulomb (J_i) na forma

$$J_{ij} = \int \varphi_i^* J_j \varphi_i d\nu = \int \varphi_j^* J_i \varphi_j d\nu \qquad \text{(I.15)}$$

onde $$J_i^\mu \varphi^\mu = e^2 \left(\int \varphi_i^{*\nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_i^\nu dv^\nu \right) \varphi^\mu \qquad (I.16)$$

e, finalmente, K_{ij} é a integral de troca, que é dada por

$$K_{ij} = e^2 \int \varphi_i^{*\mu} \varphi_j^{*\nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi_j^\mu \varphi_i^\nu dv^{\mu\nu} \qquad (I.17)$$

que pode ser escrita em termos do operador de troca (K_j)

$$K_{ij} = \int \varphi_i^* K_j \varphi_i dv = \int \varphi_j^* K_i \varphi_j dv \qquad (I.18)$$

onde

$$K_i^\mu \varphi^\mu = e^2 \left(\int \varphi_i^{*\nu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} \varphi^\nu dv \right) \varphi_i^\mu \qquad (I.19)$$

Vamos, agora, tratar um sistema de camada fechada. Sabemos que a energia de um sistema eletrônico no estado fundamental (E.F.) deve ser um mínimo absoluto, assim, minizamos (I.12), variando os M.O.'s sob a restrição de ortonormalidade, para encontrarmos o melhor P.A. correspondente ao E.F. Pela aplicação deste método variacional chegamos às equações (I.20), que dão as condições para que a variação de energia seja nula

$$\left[h + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \varphi_i = \sum_j \varphi_j \varepsilon_{ji} \qquad (I.20)$$

$$\left[h^+ + \sum_j (2J_j^+ - K_j^+) \right] \varphi_i^* = \sum_j \varphi_j^* \varepsilon_{ij}$$

onde os coeficientes ε_{ji} são multiplicadores de Lagrange e são elementos de uma matriz hermiteana ε.

A equação (I.20) pode ser reescrita da seguinte forma

$$F \varphi_i = \sum_j \varphi_j \varepsilon_{ji} \qquad (I.21)$$

quando definimos os seguintes operadores: operador de interação eletrônica total G,

$$G = \sum_i (2J_i - K_i) \qquad (I.22)$$

e o operador de Hartree-Fock

$$F = H + G \qquad (I.23)$$

Como ε é uma matriz real e hermiteana, podendo sempre ser diagonalizada, então, assumimos que o conjunto dos melhores M.O.'s satisfaz a seguinte equação

$$F\psi_i = \varepsilon\psi_i \qquad (I.24)$$

que é chamada de equação de Hartree-Fock, onde ε é a "energia orbital" de Hartree-Fock (isso será mostrado mais adiante).

Para resolvermos a equação (I.24), admitimos um conjunto inicial de M.O.'s, calculamos os operadores G e F, já que G e F dependem dos ψ_i's. Resolvemos a equação (I.24) para os n autovalores mais baixos e, comparamos os M.O.'s obtidos com os iniciais. A partir do novo conjunto de M.O.'s, o procedimento é repetido até que os conjuntos inicial e final sejam concordantes dentro de uma precisão pré-estabelecida. Este procedimento é chamado de campo autoconsistente (SCF).

I.2 - Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO-MO)

Em moléculas, a solução da equação de Hartree-Fock é bastante dificultada pela ausência de simetria central, que é ve

rificada nos átomos. Para contornar esta dificuldade, escrevemos os M.O.'s dos elétrons de valência como uma combinação linear de orbitais atômicos. Porém, os elétrons mais internos continuam sendo representados por funções atômicas do átomo livre. A aproximação LCAO é, então, dada por

$$\psi_i = \sum_p \chi_p C_{pi} \qquad (I.25)$$

onde os χ_p são orbitais atômicos (A.O.'s) normalizados.

Os operadores H, J_i, K_i, G e F são definidos em termos dos melhores LCAO-MO's, e também a matriz de overlap S, com os seguintes elementos

$$S_{pq} = \int \chi_p^* \chi_q \, dv \qquad (I.26)$$

Assumimos que os LCAO-MO's formam um conjunto ortonormal

$$\int \psi_i^* \psi_j dv = c_i^* S c_j = \delta_{ij} \qquad (I.27)$$

onde os

$$c_i = \begin{bmatrix} c_{1i} \\ \vdots \\ c_{mi} \end{bmatrix}$$

são vetores que compõem a matriz C

$$C = \begin{bmatrix} c_{11} & \cdots & c_{1n} \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot \\ c_{m1} & \cdots & c_{mn} \end{bmatrix}$$

Os melhores LCAO-MO's para o estado fundamental são obtidos quando variamos os c_i infinitesimalmente sob a restrição (I.27). Impondo a condição que a energia seja um extremo, teremos um conjunto de equações do tipo:

$$Fc_i = \sum_j Sc_j \varepsilon_{ji} \qquad F^+c^+ = \sum_j S^+c^+_j \varepsilon_{ij} \tag{I.28}$$

onde os ε_{ij}'s são multiplicadores de Lagrange e compõem uma matriz hermiteana ε. Podemos escrever as equações (I.28) em forma matricial

$$FC = SC\varepsilon \tag{I.29}$$

Como antes assumimos que ε seja real e diagonal, dai

$$Fc_i = \varepsilon_i Sc_i \tag{I.30}$$

A equação (I.30) é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan. De (I.29) vem

$$(F - \varepsilon S)C = 0 \tag{I.31}$$

Se S fosse igual à matriz identidade, teríamos uma equação de autovalores para uma matriz hermiteana, mas como, em geral, essa igualdade não se verifica, dizemos que (I.31) é uma generalização da equação de autovalores. Os autovalores da equação (I.31) são as raízes da equação secular (I.32)

$$\det|F - S| = 0 \tag{I.32}$$

Reescrevendo a equação (I.31) como um conjunto de equações linea

res, vem

$$\sum_{\mu}(F_{\nu\mu} - \varepsilon_i S_{\nu\mu})c_{\mu i} = 0 \qquad (I.33)$$

e a equação secular fica

$$\det|(F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu})| = 0 \qquad (I.34)$$

com

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma}|(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2(\mu\lambda|\nu\sigma)| \qquad (I.35)$$

onde

$$P_{\lambda\sigma} = 2\sum_{i}^{oc} c^{*}_{\lambda i} c_{\sigma i} \qquad (I.36)$$

e

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = e^2 \int \chi^{*}_{\mu}(1)\, \chi^{*}_{\lambda}(2) \frac{1}{r} \chi_{\nu}(1)\, \chi_{\sigma}(2)\, dv^{1,2} \qquad (I.37)$$

é a integral de coulomb e

$$(\mu\lambda|\nu\sigma) = e^2 \int \chi^{*}_{\mu}(1)\, \chi^{*}_{\nu}(2) \frac{1}{r}\, \chi_{\lambda}(1)\, \chi_{\sigma}(2)\, dv^{1,2} \qquad (I.38)$$

é a integral de troca. A solução é obtida autoconsistentemente a partir de um $F_{\mu\nu}$ inicial, como descrito anteriormente.

I.3 - LCAO-MO para camadas abertas[2,3]

Para sistemas com camadas fechadas no estado fundamental, cada M.O. é duplamente ocupado. Para cada M.O. temos um

S.M.O.$^{\alpha}$ para spin α e um S.M.O.$^{\beta}$ para spin β com partes espaciais idênticas e, a função de onda molecular é chamada LCAO restrito.

Para sistemas com camadas abertas, ou seja, sistemas com p elétrons α e q elétrons β, com p>q arbitrariamente, havendo, então, um ou mais orbitais moleculares com apenas um elétron, o melhor procedimento é aquele em que atribuímos diferentes funções espaciais aos elétrons α e β ocupando um mesmo orbital molecular. Esse procedimento é conhecido como polarização de spin e a função de onda molecular obtida através dele é representada por ϕ^{u}.

Os orbitais moleculares de camada aberta na aproximação LCAO passam a ser escritos da seguinte forma

$$\psi_i^{\alpha} = \sum_{\mu} c_{\mu i}^{\alpha} \chi_{\mu}, \quad \psi_i^{\beta} = \sum_{\mu} c_{\mu i}^{\beta} \chi_{\mu} \qquad (I.39)$$

Os coeficientes ($c_{\mu i}^{\alpha,\beta}$) das expansões lineares (I.39) formam as matrizes C^{α} e C^{β}. Essas matrizes satisfazem as seguintes equações

$$F^{\alpha}C^{\alpha} = SC^{\alpha}\varepsilon^{\alpha}, \quad F^{\beta}C^{\beta} = SC^{\beta}\varepsilon^{\beta} \qquad (I.40)$$

onde ε^{α} e ε^{β} são matrizes de energias orbitais. Os elementos da matriz F^{x} ($x = \alpha, \beta$) são do tipo .

$$F_{\mu\nu}^{x} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} \left| P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) - P_{\lambda\sigma}^{x} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right| \qquad (I.41)$$

onde $h_{\mu\nu}$ e $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ são escritos da mesma forma como em I.35, e

$$P_{\lambda\sigma}^{\alpha} = \sum_{i}^{p} c_{\lambda i}^{\alpha} c_{\sigma i}^{\alpha}, \quad P_{\lambda\sigma}^{\beta} = \sum_{i}^{q} c_{\lambda i}^{\beta} c_{\sigma i}^{\beta} \qquad (I.42)$$

com

$$P_{\lambda\sigma} = P^{\alpha}_{\lambda\sigma} + P^{\beta}_{\lambda\sigma} \qquad (I.43)$$

Os $P^{\alpha}_{\lambda\sigma}$ e $P^{\beta}_{\lambda\sigma}$ são elementos das matrizes de densidade de carga P^{α} e P^{β}, respectivamente, e $P_{\lambda\sigma}$ são os elementos da matriz densidade de carga total, que é dada pela soma de contribuições de $P^{\alpha}_{\lambda\sigma}$ e $P^{\beta}_{\lambda\sigma}$. A diferença entre $P^{\alpha}_{\lambda\sigma}$ e $P^{\beta}_{\lambda\sigma}$ fornece os elementos de uma outra matriz, que é conhecida como matriz de densidade de spin ρ, ou seja,

$$\rho_{\lambda\sigma} = P^{\alpha}_{\lambda\sigma} - P^{\beta}_{\lambda\sigma} \qquad (I.44)$$

Para descrevermos um sistema com camadas abertas, podemos ainda usar a mesma parte espacial para os elétrons α e β. Este tipo de função é autofunção de S_z e S^2, mas como usamos o mesmo M.O. para os elétrons α e β, não obtemos uma descrição realista da distribuição de spins desemparelhados do sistema.

Quando empregamos o procedimento de polarização de spin, a função de onda molecular continua sendo autofunção de S_z, porém deixa de ser autofunção de S^2, pois passa a conter componentes de vários estados de spin, como mostramos a seguir.

A componente do spin total ao longo do eixo z é dada por

$$S_z = \sum_{\mu} S_{z\mu} \qquad (I.45)$$

onde $S_{z\mu}$ é o operador que corresponde à componente z do spin do μ-ésimo elétron com os seguintes autovalores

$$S_{z\mu}\alpha_\mu = \frac{1}{2}\hbar\alpha_\mu, \quad S_{z\mu}\beta_\mu = -\frac{1}{2}\hbar\beta_\mu \tag{I.46}$$

vale a seguinte relação de comutação entre os operadores $S_{z\mu}$ e $S_{z\nu}$,

$$[S_{z\mu}, S_{z\nu}] = 0 \tag{I.47}$$

pois desprezamos a interação magnética entre os elétrons.

Consideremos uma função de onda Φ escrita como um produto de spin-orbitais $\psi = \psi^\mu \eta^\mu$. É fácil verificar que Φ é uma autofunção de S_z, pois

$$S_z\Phi = \sum_\mu S_{z\mu}\Phi = \left[\frac{1}{2}(p-q)\hbar\right]\Phi \tag{I.48}$$

Daí vemos que qualquer combinação linear dos produtos Φ será autofunção de S_z, com tanto que todos os produtos tenham o mesmo número de spins α e β. Assim, um determinante de Slater será autofunção de S_z, pois cada um dos produtos que ele contém possui o mesmo número de spins α e β.

O operador S^2 é dado por

$$S^2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 \tag{I.49}$$

onde

$$S_x = \sum_\mu S_{x\mu}, \quad S_y = \sum_\mu S_{y\mu}, \quad S_z = \sum_\mu S_{z\mu} \tag{I.50}$$

Através dos operadores de levantamento e de abaixamento dados, respectivamente, por

$$\sigma_\mu^+ = S_{x\mu} + iS_{y\mu} \quad e \quad \sigma_\mu^- = S_{x\mu} - iS_{y\mu} \tag{I.51}$$

e também da relação de comutação

$$[S_{x\mu}, S_{y\nu}] = i\hbar S_{z\mu}\delta_{\mu\nu} \tag{I.52}$$

podemos escrever o operador S^2 da seguinte forma

$$S^2 = \frac{1}{2}\sum_{\mu\nu}(\sigma_\mu^+\sigma_\nu^- + \sigma_\mu^-\sigma_\nu^+) + S_z^2 \tag{I.53}$$

Verifiquemos o efeito da aplicação dos operadores $\sigma_\mu^+\sigma_\nu^-$ e $\sigma_\mu^-\sigma_\nu^+$ na função de onda ϕ, que escrevemos da seguinte forma

$$\phi = R(r).\eta_1.\eta_2 \ldots \beta_\mu \ldots \alpha_\nu \ldots \eta_n \tag{I.54}$$

onde R(r) é o produto das partes espaciais dos S.M.O.'s. Ao aplicarmos $\sigma_\mu^+\sigma_\nu^-$ à função de onda ϕ, obtemos

$$(\sigma_\mu^+\sigma_\nu^-)\,\phi = \hbar^2\, R(r).\eta_1.\eta_2 \ldots \alpha_\mu \ldots \beta_\nu \ldots \eta_n \tag{I.55}$$

A comparação entre I.54 e I.55 mostra que o efeito da operação de $\sigma_\mu^+\sigma_\nu^-$ em ϕ é equivalente à permutação das funções de spin dos elétrons μ e ν. O mesmo acontece ao aplicarmos $\sigma_\mu^-\sigma_\nu^+$ em ϕ. Assim, temos

$$\frac{1}{2}(\sigma_\mu^+\sigma_\nu^- + \sigma_\mu^-\sigma_\nu^+)\,\phi = \frac{1}{2}\hbar^2\,\phi_{\mu\nu} \tag{I.56}$$

onde $\phi_{\mu\nu}$ é um produto de S.M.O.'s que difere de ϕ na troca dos spins dos elétrons μ e ν. Para o caso em que $\mu = \nu$, temos

$$\frac{1}{2}\,(\sigma_\mu^+\sigma_\nu^- + \sigma_\mu^-\sigma_\nu^+)\,\Phi = \frac{1}{2}\,\hbar^2\,\Phi \qquad (I.57)$$

Utilizando I.48, I.56 e I.57, vem

$$S^2\Phi = \frac{1}{2}n\hbar^2\Phi + \hbar^2 \sum_{\mu\neq\nu}\Phi_{\mu\nu} + \frac{1}{4}\,(p-q)\,\hbar^2\,\Phi \qquad (I.58)$$

Assim, Φ não é, em geral, uma autofunção de S^2, não podendo ser usada para uma descrição satisfatória de moléculas.

Vamos considerar o tratamento de um sistema de três elétrons em três orbitais através do método LCAO-MO. No caso de um tratamento utilizando camadas fechadas, teríamos 18 configurações possíveis, que são mostradas na figura I.1.

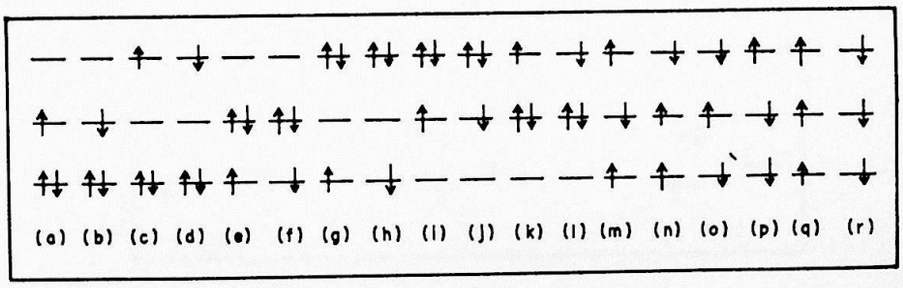


Figura I.1 - Configurações eletrônicas para um sistema de três eletrons no tratamento de camada fechada.

As funções correspondentes a estas configurações serão autofunções de S_z e de S^2. As configurações (q) e (r) formam um quarteto de spin, spin total igual a 3/2, que fornece os seguintes valores para S_z: 3h/2, h/2, -h/2, -3h/2. O primeiro e o último

autovalores correspondem às configurações (q) e (r) da figura I.1, entretanto, não há maneira de representar os outros dois em tratamento de camada fechada. Somente quando o vetor de spin total for paralelo a S_z, poderemos empregar a representação de camada fechada a sistemas de camada aberta. Esta dificuldade pode ser contornada utilizando o tratamento de camada aberta para este sistema, no qual as configurações individuais não são autofunções de S^2. Assim, uma configuração com $S_z = \pm h/2$ não precisará necessariamente vir de um estado dubleto, poderá vir de um estado de multiplicidade mais elevada.

Já vimos que a operação de S^2 em Φ acarreta a permutação das funções de spin dos elétrons μ e ν, resultando em $\Phi_{\mu\nu}$. Se aplicarmos S^2 a $\Phi_{\mu\nu}$, obteremos um outro determinante diferindo de $\Phi_{\mu\nu}$ por uma troca de spins. Seguindo este procedimento, a figura I.2 mostra uma representação esquemática para um sistema de três elétrons em três orbitais.

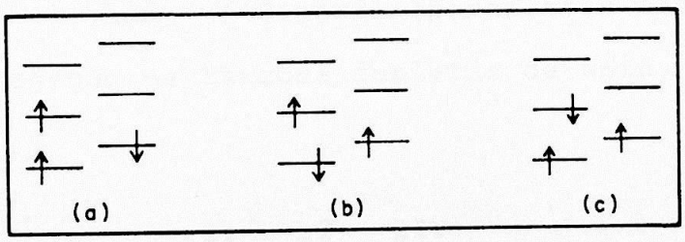


Figura I.2 - Configurações eletrônicas para um sistema de três elétrons no tratamento de camada aberta

A figura I.2.a representa a camada aberta normal do estado fundamental e as figuras I.2.b e c, as configurações obtidas por permutação de spins. Como nenhuma das funções correspondentes às configurações da figura I.2 são autofunções de S^2, assim, também, não representarão possíveis estados do sistema de três elétrons

Para tratar este problema, definimos o seguinte operador de aniquilação

$$P_i = \prod_{j \neq i} \frac{A_j}{A_i - A_j} \tag{I.59}$$

A operação de A_j no ket i fornece

$$A_j \, |i> = (A_i - A_j)|i> \tag{I.60}$$

Cada termo do produto é um aniquilador, que aniquilará contribuições de um dos autokets de A_j, o operador todo, portanto, aniquilará contribuições de cada autoket de A_j diferentes de $|i>$.

Para ilustrar esta técnica, consideremos, como exemplo, o sistema de três elétrons. Nosso proposito é aniquilar os possíveis contaminantes, que no nosso caso, é somente uma função quarteta de spin, pois é impossível construir sistemas com multiplicidade mais elevada utilizando apenas três elétrons, assim o operador de projeção de funções dubletas de spin, P^{II}, toma a forma

$$P^{II} = \frac{S^2 - S^{IV}}{S^{II} - S^{IV}} \tag{I.61}$$

onde S^{II} e S^{IV} são os autovalores de S^2 para estados dubleto e quarteto, e são dados por

$$S^{II} = \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \qquad S^{IV} = \frac{3}{2}(\frac{3}{2} + 1)\hbar^2 = \frac{15}{4}\hbar^2 \tag{I.62}$$

Daí P^{II} passa a ser escrito como

$$P^{II} = \frac{S^2 - \frac{15}{4}\hbar^2}{-3\hbar^2} \qquad (I.63)$$

Aplicando P^{II} à função correspondente à configuração de camada aberta esquematizada na figura I.2.a, temos

$$P^{II} = -\frac{1}{3\hbar^2}\left[S^2(a) - \frac{15}{4}\hbar^2(a) \right] = -\frac{1}{3\hbar^2}\left[\frac{7}{4}\hbar^2(a) + \hbar^2(b) + \hbar^2(c) - \frac{15}{4}\hbar^2(a)\right]$$

$$P^{II} = \frac{2}{3}(a) - \frac{1}{3}(b) - \frac{1}{3}(c) \qquad (I.64)$$

A função de onda normalizada é dada por

$$\phi = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[2(a) - (b) - (c)\right] \qquad (I.65)$$

I.4 - Energias de Ionização e Excitação[1]

A descrição dos estados ionizados e excitados é mais complexa do que a do estado fundamental. Entretanto, para simplificá-la, faremos uso dos M.O.'s, que foram encontrados para o estado fundamental através do método variacional.

Consideremos, primeiramente, a ionização de um sistema cuja função de onda do estado fundamental, em notação simplificada, é

$$^1\phi_o = (\psi_{1^\alpha})(\psi_{1^\beta})\ldots(\psi_{n^\alpha})(\psi_{n^\beta}) \qquad (I.66)$$

onde o superscrito indica a multiplicidade, isto é, a degenerescência de spin, que, neste caso, é singleto, e o subscrito indica que se trata do estado fundamental. A energia correspondente a $^1\phi_o$ é dada por

$$E\,(^{1}\Phi_{o}) = 2\sum_{i} H_i + \sum_{ij}\,(2J_{ij} - K_{ij}) \qquad (I.67)$$

Pela omissão de um ou mais S.O.M's em (I.66), obtemos a função de onda de qualquer estado ionizado, que para o estado de carga +1 é

$$^{2}\Phi_i = (\psi_1\alpha)(\psi_1\beta)\ldots(\psi_{i-1}\alpha)(\psi_{i-1}\beta)\begin{bmatrix}(\psi_i\alpha)\\(\psi_i\beta)\end{bmatrix}(\psi_{i+1}\alpha)(\psi_{i+1}\beta)\ldots(\psi_n\alpha)(\psi_n\beta) \qquad (I.68)$$

Estas duas funções de onda são obtidas pela retirada de um dos elétrons de um orbital ψ_i não degenerado e, correspondem a um dubleto de spin. Por estarmos desprezando o acoplamento spin-órbita, as duas funções possuem a mesma energia, que é dada por

$$\begin{aligned} E\,(^{2}\Phi_i) &= 2\sum_{j\neq i} H_j + H_i + \sum_{j,k\neq i}(2J_{jk} - K_{jk}) + \sum_{j\neq i}(2J_{ij} - K_{ij}) = \\ &= 2\sum_{j} H_j + \sum_{j,k}(2J_{jk} - K_{jk}) - H_i - \sum_{j}(2J_{ij} - K_{ij}) = \\ &= E(^{1}\Phi_0) - H_i - \sum_{j}(2J_{ij} - K_{ij}) \end{aligned} \qquad (I.69)$$

De (I.67) e (I.69), obtemos a energia do estado de carga +1

$$E\,(^{2}\Phi_i) - E(^{1}\Phi_0) = -H_i - \sum_{j}(2J_{ij} - K_{ij}) \qquad (I\text{-}70)$$

Utilizando (I.13), (I.15) e (I.18), podemos reescrever a equação (I.70) como

$$H_i + \sum_{j}\,(2J_{ji} - K_{ji}) = \int\psi_i^{*}\,[H + \sum_{j}(2J_j - K_j)]\;\psi_i\,dv$$

onde o termo entre colchetes é o operador de Fock, isto é,

$$E(^2\Phi_i) - E(^1\Phi_o) = \int \varphi_i^* F \varphi_i dv = \varepsilon_i \int \varphi_i^* \varphi_i dv = \varepsilon_i \qquad (I.71)$$

O mesmo resultado é obtido pela aplicação do método LCAO, daí (I.70) se reduz a

$$E(^2\Phi_i) - E(^1\Phi_o) = -\varepsilon_i \qquad (I.72)$$

Assim, a energia de ionização é igual à energia orbital com sinal trocado (teorema de Koopmans) .

Se φ_i pertencer a um conjunto p vezes degenerado, na ionização simples obteremos p pares de funções de onda de dubleto com a mesma energia, e o estado ionizado também será p vezes degenerado.

Passamos agora a tratar as excitações. A função de onda de um estado excitado não é mais dada por um único P.A., mas pela combinação linear de diferentes P.A.'s. Na transferência de um elétron do orbital φ_i do P.A. do estado fundamental a um orbital φ_a desocupado que deve ser ortogonal a todos os orbitais do E.F., é necessário considerar as diferentes possibilidades para as funções de spin

$$(\varphi_1\alpha)(\varphi_1\beta)\ldots(\varphi_{i-1}\alpha)(\varphi_{i-1}\beta)\begin{bmatrix}(\varphi_i\alpha)(\varphi_a\alpha)\\(\varphi_i\alpha)(\varphi_a\beta)\\(\varphi_i\beta)(\varphi_a\alpha)\\(\varphi_i\beta)(\varphi_a\beta)\end{bmatrix}(\varphi_{i+1}\alpha)(\varphi_{i+1}\beta)\ldots(\varphi_n\alpha)(\varphi_n\beta) \qquad (I.73)$$

onde φ_i e φ_a não são degeneradas.

A combinação linear correta destas quatro funções dá origem a uma função de onda, que descreve um estado singleto e , a outras três, que correspondem a um estado tripleto de spin. Es

tas funções são dadas por

$$^1\Phi_{ia} = (\varphi_1\alpha)\ldots(\varphi_{i-1}\beta)\ \frac{1}{\sqrt{2}}\ (\varphi_i\alpha)(\varphi_a\beta) - (\varphi_i\beta)(\varphi_a\alpha)\ (\varphi_{i+1}\alpha)\ldots(\varphi_n\beta) \qquad (I.74)$$

$$^3\Phi_{ia} = (\varphi_1\alpha)\ldots(\varphi_{i-1}\beta)\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}\ \begin{vmatrix}(\varphi_i\alpha)(\varphi_a\alpha)\\(\varphi_i\beta)(\varphi_a\beta)\end{vmatrix} + \begin{vmatrix}(\varphi_i\beta)(\varphi_a\alpha)\\(\varphi_i\beta)(\varphi_a\beta)\end{vmatrix}\right\}(\varphi_{i+1}\alpha)\ldots(\varphi_n\beta) \qquad (I.75)$$

As energias correspondentes a estas funções são dadas por

$$E\ (^{1,3}\Phi_{ia}) = 2\sum_{j\neq i} H_j + H_i + H_a + \sum_{j,k\neq i}(2J_{jk} - K_{jk}) + \sum_{j\neq i}(2J_{ij} - K_{ij}) +$$

$$+ \sum_{j\neq i}(2J_{ja} - K_{ja}) + J_{ia} \pm K_{ia} \qquad (I.76)$$

onde o sinal positivo é atribuído à energia do estado singleto e, o negativo à energia do estado tripleto, cujas funções são degeneradas, já que desprezamos o acoplamento spin-órbita. Estendendo a soma sobre todos os M.O.'s, a última expressão se reduz a

$$E(^{1,3}\Phi_{ia}) = 2\sum_j H_j + \sum_{j,k}(2J_{jk} - K_{jK}) - H_i - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) + H_a +$$

$$+ \sum_j (2J_{ja} - K_{ja}) - (J_{ia} - K_{ia}) \pm K_{ia} \qquad (I.77)$$

De (I.67) e (I.77) encontramos a energia de excitação

$$E(^{1,3}\Phi_{ia}) - E(^1\Phi_a) = H_a + \sum_j (2J_{ja} - K_{ja}) - H_i - \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) -$$

$$- (J_{ia} - K_{ia}) \pm K_{ia} \qquad (I.78)$$

que com o emprego do método LCAO passa a ser dada por

$$E(^{1,3}\Phi_{ia}) - E(^{1}\Phi_{o}) = \varepsilon_a - \varepsilon_i - (J_{ia} - K_{ia}) \pm K_{ia} \quad (I.79)$$

Como a energia de excitação média dos estados singleto e tripleto é diferente de $\varepsilon_a - \varepsilon_i$, para um estado excitado, ε_a não tem o mesmo significado que a energia orbital ε_i do estado fundamental.

C A P I T U L O I I

MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS E INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

II.1 - Métodos semi-empíricos

O grande número de integrais e a complexidade matemática envolvida na sua solução, quando efetuamos um cálculo LCAO-MO autoconsistente para moléculas grandes, e também as dificuldades computacionais, mostram a necessidade de usarmos métodos mais simples que retenham as principais características físicas do método LCAO-MO.

Em nosso tratamento simplificado, todos os elétrons na camada de valência serão considerados explicitamente, enquanto as camadas mais internas serão consideradas como um caroço congelado.

II.1.a - Propriedades de Transformação[4]

Um cálculo LCAO-MO envolvendo o carbono fornece a mesma energia, quer usemos como conjunto base as funções atômicas, 2s, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, quer um conjunto base formado por quatro funções híbridas sp^3. Isto mostra que a energia e a função de onda molecular gozam da propriedade de serem invariantes com respeito a uma transformação entre os orbitais atômicos de base.

Para que as aproximações não invalidem essa propriedade, passamos a estudá-la em maior detalhe. Consideremos uma transformação ortogonal que leve o conjunto original ϕ_μ de fun-

ções de base ao conjunto t_m. Em notação matricial, utilizando a matriz O de transformação ortogonal, temos

$$T = O\,\phi \tag{II.1}$$

onde T e ϕ são vetores colunas.

A equação (II.1) pode ser representada por equações lineares, nas quais cada t_m, elemento de T, é escrito como uma combinação linear dos ϕ_μ's, ou seja,

$$t_m = \sum_\mu O_{\ell\mu}\,\phi_\mu \tag{II.2}$$

onde os $O_{\ell\mu}$'s são elementos de O .

A equação (II.2) mostra como um certo orbital se transforma. Vejamos agora como as matrizes se modificam sob esta transformação . A matriz original M é levada a M' da seguinte forma

$$M' = OMO^{-1} \tag{II.3}$$

Usando (II.3), a equação de Hartree-Fock-Roothaan pode ser reescrita da seguinte maneira

$$(O^{-1}\,H'O + O^{-1}G'O)c_i = O^{-1}S'O\,c_i\varepsilon_i \tag{II.4}$$

onde H', G' e S' se referem à nova base t.

Multiplicando (II.4) à esquerda por O, obtemos

$$(H' + G')Oc_i = S'(Oc_i)\varepsilon_i \tag{II.5}$$

Na nova base, a equação de Hartree-Fock-Roothaan deve ser escrita da seguinte forma

$$(H' + G')\, c_i' = S' c_i' \varepsilon_i \qquad \text{(II.6)}$$

Comparando (II.6) com (II.5), vemos que os c_i's se transformam da seguinte maneira

$$c_i' = O c_i \qquad \text{(II.7)}$$

Na nova base, $P_{\ell s}$, que é a ordem de ligação molecular quando ℓ e s estão centrados em átomos vizinhos, fica

$$P_{\ell s} = \sum_{\sigma} O_{\ell\lambda} O_{s\sigma} P_{\lambda\sigma} \qquad \text{(II.8)}$$

pois

$$c_{\ell i} = \sum_{\lambda} O_{\ell\lambda} c_{\lambda i}\,, \quad c_{si} = \sum_{\sigma} O_{s\sigma} c_{\sigma i} \quad P_{\ell s} = 2\sum_{i} c_{\ell i}\, c_{si}$$

$$P_{\ell s} = 2\sum_{i} \left(\sum_{\lambda} O_{\ell\lambda} c_{\lambda i}\right)\left(\sum_{\sigma} O_{s\sigma} c_{\sigma i}\right) = \sum_{\lambda,\sigma} O_{\ell\lambda} O_{s\sigma} \left(2\sum_{i} c_{\lambda i} c_{\sigma i}\right) = \sum_{\lambda,\sigma} O_{\ell\lambda} O_{s\sigma} P_{\lambda\sigma}$$

As integrais de um e dois elétrons também se transformam de maneira invariante

$$H_{mn} = \int t_m^{*}\, H t_n\, dv = \int \left(\sum_{\mu} O_{m_\mu} \phi_\mu\right) H \left(\sum_{\nu} O_{n\nu} \phi_\nu\right) dv, \quad H_{mn} = \sum_{\mu\nu} O_{m\mu} O_{n\nu} H_{\mu\nu} \qquad \text{(II.9)}$$

$$(mn \mid \ell s) = \int \frac{1}{r_{12}}\, t_m^{*}(1)\; t_\ell^{*}(2)\; t_n(1)\; t_s(2)\, dv_{12}$$

$$(ms \mid \ell s) = \int \frac{1}{r_{12}} \left(\sum_{\mu} O_{m\mu} \phi_\mu\right)^{*} \left(\sum_{\lambda} O_{\ell\lambda} \phi_\lambda\right)^{*} \left(\sum_{\nu} O_{n\nu} \phi_\nu\right) \left(\sum_{\sigma} O_{s\sigma} \phi_\sigma\right) dv$$

$$(mn \mid \ell s) = \int \frac{1}{r_{12}} \sum_{\mu,\nu}^{\lambda,\sigma} O_{m\mu}\, O_{n\nu}\, O_{\ell\lambda}\, O_{s\sigma}\, (\mu\nu \mid \lambda\sigma) \qquad \text{(II.10)}$$

Assim, os cálculos LCAO-MO autoconsistentes serão invariantes se as equações (II.9) e (II.10) forem satisfeitas.

As transformações podem ser classificadas das seguinte forma:

a) transformações que misturam orbitais de mesmo número quântico angular, ℓ, e mesmo número quântico principal, n, de um mesmo átomo;

b) transformações que misturam orbitais de diferentes ℓ's e mesmo n de um mesmo átomo (hibridização);

c) transformações que misturam orbitais de diferentes átomos.

Em nosso caso, somente as transformações (a) e (b) são importantes.

II.1.b - Aproximação ZDO

Consideremos os orbitais atômicos, χ_μ e χ_ν, centrados ou não no mesmo átomo, cujo produto descreve a densidade de carga do elétron 1. A aproximação ZDO ("Zero Differential Overlap") consiste em fazer

$$\chi_\mu(1)\ \chi_\nu(1)\, dv_1 \equiv 0 \qquad \text{(II.11)}$$

onde dv_1 é o elemento de volume ocupado pelo elétron 1.

II.1.c - Método CNDO[4]

No método CNDO ("Complete Neglect of Differential Overlap")

nos valemos das seguintes aproximações:

Aproximação 1: Supomos que os A.O.'s centrados num mesmo átomo formem uma base ortonormal

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \qquad \text{(II.12)}$$

Como consequência desta aproximação, as populações dos orbitais atômicos, χ_μ, são dadas pelos elementos diagonais, $P_{\mu\mu}$,

$$2N = \sum_\lambda P_{\lambda\lambda} \qquad \text{(II.13)}$$

pois

$$\int \varphi_i^* \varphi_j \, dv = \delta_{ij}$$

$$\int \varphi_i^* \varphi_j \, dv = \int (\sum_\lambda c_{i\lambda} \chi_\lambda)^* (\sum_\sigma c_{j\sigma} \chi_\sigma) dv = \sum_{\lambda,\sigma} c_{i\lambda} c_{j\sigma} \int \chi_\lambda^* \chi_\sigma \, dv$$

$$\int \varphi_i^* \varphi_j \, dv = \sum_{\lambda,\sigma} c_{i\lambda} c_{j\sigma} \delta_{\lambda\sigma} = \sum_{\lambda,\sigma} c_{i\lambda} c_{j\lambda}$$

$$\sum_{\lambda,\sigma} c_{i\lambda} \, c_{j\lambda} = \delta_{ij} \Rightarrow \sum_\lambda c_{i\lambda} c_{i\lambda} = 1$$

$$2 \sum_i \int |\varphi_i|^2 \, dv = \sum_\lambda 2 \sum_i c_{i\lambda} c_{i\lambda} \Rightarrow 2N = \sum_\lambda P_{\lambda\lambda}$$

onde 2N é o número total de elétrons e os c's são reais.

Aproximação 2 : Anulamos todos as integrais de dois elétrons, nas quais haja superposição de densidade de carga de orbitais diferentes

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda)\,\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}$$

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{\mu\lambda} \qquad \text{(II.14)}$$

Podemos examinar o efeito desta aproximação nas transformações, tomando uma rotação de 45^{o} em torno do eixo z como exemplo,

$$2(2p'_{xA}\ 2p'_{yA}\ |\ 2s_B\ 2s_B) = (2p_{yA}\ 2p_{yA}|2s_B\ 2s_B) - (2p_{xA}\ 2p_{xA}|\ 2s_B\ 2s_B)$$

pelas aproximações 1 e 2, o primeiro membro é zero, enquanto o segundo membro é diferente de zero. Isto significa que perdemos a invariância.

Aproximação 3 : $\gamma_{\mu\lambda}$ depende somente dos átomos, nos quais os orbitais μ e λ estão centrados.

$$\gamma_{\mu\lambda} = \gamma_{AB} \quad (\mu\varepsilon A,\ \lambda\varepsilon B) \qquad \text{(II.15)}$$

γ_{AB} mede a repulsão média entre um életron num orbital de valência do átomo A e outro num orbital de valência do átomo B.

Com a aproximação 3, recuperamos a invariância, como mostramos na transformação, que leva os orbitais ϕ_μ aos orbitais t_m , através de uma matriz O ortogonal.

$$t_m = \sum_\mu O_{m\mu}\phi_\mu \qquad \text{(II.16)}$$

Na base original, a integral de repulsão eletrônica é dada por

$$(\phi_\mu \phi_\nu \mid \phi_\lambda \phi_\sigma) \quad (\lambda,\sigma \in B \text{ e } \mu,\nu \in A) \tag{II.17}$$

na nova base, temos

$$(t_m t_n \mid \phi_\lambda \phi_\sigma) = \sum_{\mu,\nu} O_{m\mu} O_{n\nu} (\phi_\mu \phi_\nu \mid \phi_\lambda \phi_\sigma) \tag{II.18}$$

empregando a aproximação 2, vem

$$(t_m t_n \mid \phi_\lambda \phi_\lambda) = \sum_{\mu} O_{m\mu} O_{n\mu} (\phi_\mu \phi_\mu \mid \phi_\lambda \phi_\lambda) \tag{II.19}$$

Esta última expressão não se anula mesmo quando m é diferente de n, entretanto, usando a aproximação 3, vem

$$(t_m t_n \mid \phi_\lambda \phi_\lambda) = \gamma_{AB} \sum_{\mu} O_{m\mu} O_{n\mu} = \gamma_{AB} \delta_{mn} \tag{II.20}$$

<u>Aproximação 4</u> : Os elementos diagonais da matriz de caroço são dados por

$$H_{\mu\mu} = (\mu \mid -1/2 \nabla^2 - V_A \mid \mu) - \sum_{B \neq A} (\mu \mid V_B \mid \mu) \quad (\mu \in A) \tag{II.21}$$

Chamamos o primeiro termo do segundo membro da última equação de $U_{\mu\mu}$. $U_{\mu\mu}$ é uma hamiltoniana que contém somente o caroço de seu próprio átomo. Ela mede a energia do A.O., enquanto os termos da somatória descrevem a interação com os caroços de outros átomos.

Esta aproximação consiste em fazer

$$(\mu \mid V_B \mid \mu) = V_{AB} \quad B \neq A \tag{II.22}$$

De (II.21) e (II.22) resulta

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \quad (\mu \in A) \qquad \text{(II.23)}$$

e a expressão (II.23) é invariante com relação a transformacões .

No caso dos elementos não diagonais

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B \neq A} (\mu | V_B | \nu) \quad (\mu, \nu \in A) \qquad \text{(II.24)}$$

os termos da somatória são anulados pela aproximação ZDO e , $U_{\mu\nu}$ será zero se ϕ_μ e ϕ_ν forem funções puras s, p ou d e, diferentes de zero se os orbitais forem híbridos.

Aproximação 5 : Os elementos não diagonais da matriz de caroço entre orbitais centrados em átomos diferentes são

$$H_{\mu\nu} = (\mu | -1/2\nabla^2 - V_A - V_B | \nu) - \sum_{C \neq A,B} (\mu | V_C | \nu) \quad (\mu \in A, \nu \in B) \qquad \text{(II.25)}$$

Como o CNDO despreza integrais de três centros de dois elétrons, os termos da somatória são anulados. O termo restante, no segundo membro, é conhecido como integral de ressonância, $\beta_{\mu\nu}$, que é feita proporcional a $S_{\mu\nu}$.

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = - \beta_{AB} S_{\mu\nu} \qquad \text{(II.26)}$$

O fator, β_{AB}, depende somente da natureza dos átomos, nos quais os orbitais μ e ν estão centrados. Assim, quanto maior for o valor de $S_{\mu\nu}$, maior será a energia de ligação. Esta aproximação preserva a invariância.

As equações de Hartree-Fock-Roothaan,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2\ (\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \qquad (II.27)$$

$$F_{\nu\nu} = H_{\nu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\nu\nu|\lambda\sigma) - 1/2\ (\nu\lambda|\nu\sigma) \right] \qquad (II.28)$$

podem, agora, ser reescritas, utilizando as cinco aproximações efetuadas, da seguinte forma

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^{A} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \sum_{\lambda}^{B,C,\ldots} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) \qquad (II.29)$$

ou ainda,

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - 1/2\ P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B\neq A} (P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB}) \quad (\mu \in A) \qquad (II.30)$$

onde

$$P_{AA} = \sum_{\lambda}^{A} P_{\lambda\lambda} \qquad (II.31)$$

e

$$F_{\mu\nu} = -\beta_{AB} S_{\mu\nu} - 1/2\ P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \quad (\mu \in A,\ \mu \in B) \qquad (II.32)$$

A carga resultante no átomo B é dada pela diferença entre o número de elétrons de valência do átomo B, Z_B, e a população dos elétrons de valência do átomo B, P_{BB},

$$Q_B = Z_A - P_{AA} \qquad (II.33)$$

A carga será nula se o átomo for neutro. Além disso, definimos o

termo de penetração como a diferença entre o potencial dos elétrons de valência e o potencial do caroço do átomo B.

$$Z_B \gamma_{AB} - V_{AB} \qquad (II.34)$$

Levando (II.33) e (II.34) a (II.30) $F_{\mu\mu}$ fica

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - 1/2\ P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B\neq A} [-Q_B V_{AB} + (Z_B \gamma_{AB} - V_{AB})] \qquad (II.35)$$

A energia total, equação (I.12), é escrita da seguinte forma

$$E = 2\sum_{\mu,\nu} H_{\mu\nu} \sum_i C_{\mu i} C_{\nu i} + \sum_{\substack{\mu,\nu \\ \lambda,\sigma}} [\,2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\nu\lambda)\,] \sum_i c_{\mu i} c_{\lambda j} c_{\nu j} c_{\sigma i} +$$

$$+ \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \qquad (II.36)$$

Os termos da última somatória da equação (II.36) representam a interação internuclear, e R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B. A expressão (II.36) pode ser escrita como a soma de uma contribuição atômica, E_A, e outra contribuição interatômica E_{AB}

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A<B} E_{AB} \qquad (II.37)$$

que através das aproximações do CNDO, ficam

$$E_A = \sum_\mu P_{\mu\mu}\ U_{\mu\mu} + 1/2 \sum_{\mu,\nu}^{A} (P_{\mu\mu}\ P_{\nu\nu} - 1/2\ P_{\mu\nu}^2)\gamma_{AA} \qquad (II.38)$$

$$E_{AB} = \sum_\mu^A \sum_\nu^B (2P_{\mu\nu}\ \beta_{\mu\nu} - 1/2\ P_{\mu\nu}^2\ \gamma_{AB}) + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - P_{AA} V_{AB} +$$

$$- P_{BB}\ V_{BA} + P_{AA}\ P_{BB}\ \gamma_{AB} \qquad (II.39)$$

II.1.d - Método INDO[2]

A diferença básica entre o CNDO e o INDO ("Intermediate Neglect of Differential Overlap") é que o primeiro despreza completamente as integrais de "exchange" de um centro, enquanto o segundo método mantém os produtos de um centro, envolvendo órbitais μ e ν diferentes, ou seja, retém a superposição diferencial para orbitais μ e ν diferentes, mas, somente, em integrais de um centro.

Aproximação 1 : As integrais de superposição são dadas por

$$S^{\alpha}_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad e \quad S^{\beta}_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \tag{II.40}$$

Com esta aproximação, as equações de Hartree-Fock-Roothaan, em sua forma matricial, ficam

$$F^{\alpha}C^{\alpha} = C^{\alpha}E^{\alpha} \qquad F^{\beta}C^{\beta} = C^{\beta}E^{\beta} \tag{II.41}$$

Aproximação 2 : As integrais de 2, 3 e 4 centros $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ ficam

$$(\mu\lambda|\nu\sigma) = \gamma_{AB}\delta_{\mu\lambda}\delta_{\nu\sigma} \quad (\mu \in A, \nu \in B)$$

ou

$$(\mu\mu|\nu\nu) = \gamma_{AB} \qquad (\mu \in A, \nu \in B) \tag{II.42}$$

γ_{AB} só depende da natureza dos átomos envolvidos.

Como já dissemos, as integrais de um centro de dois elétrons são retidas. As demais aproximações são idênticas às do CNDO. Assim, sob estas aproximações $F_{\mu\mu}$ e $F_{\mu\nu}$ ficam

$$F^{\alpha}_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma}^{A} \left[P_{\lambda\sigma}(\mu\mu|\lambda\sigma) - P^{\alpha}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\mu\sigma)\right] + \sum_{B\neq A}(P_{BB}-Z_B)\gamma_{AB} \quad (\mu\in A) \quad (II.43)$$

Em (II.43), usamos a aproximação

$$Z_B\gamma_{AB} = V_{AB}$$

que é mencionada mais adiante.

$$F^{\alpha}_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma}^{A} \left|P_{\lambda\sigma}(\mu\nu|\lambda\sigma) - P^{\alpha}_{\lambda\sigma}(\mu\lambda|\nu\sigma)\right| \quad (\mu\neq\nu\in A) \quad (II.44)$$

ou

$$F^{\alpha}_{\mu\nu} = \frac{1}{2}\left(\beta^{o}_{A} + \beta^{o}_{B}\right)S_{\mu\nu} - P^{\alpha}_{\mu\nu}\,\gamma_{AB} \quad (II.45)$$

F^{β} tem forma semelhante.

II.2 - Parametrizações dos métodos

Para que passamos utilizar estes métodos, precisamos ainda especificar os valores das integrais de overlap, $S_{\mu\nu}$; dos elementos do hamiltoniano de caroço $U_{\mu\mu}$ e V_{AB}; das integrais de repulsão eletrônicas, γ_{AB}, e dos parâmetros de ligação β_{AB}.

Utilizamos, em nosso cálculo, o método INDO com parametrização espectroscópica, INDO-S. Para descrevermos a sua parametrização, é necessário que também mostremos como os métodos CNDO/1 e CNDO/2 são parametrizados, pois a parametrização do INDO-S foi proposta, tendo por base a parametrização destes dois.

II.2.a - Parametrização do CNDO/1[5]

Como mencionamos anteriormente, somente os elétrons da camada de valência são tratados explicitamente, para os quais utilizamos um conjunto base composto por funções atômicas de Slater. Os expoentes são escolhidos segundo as regras de Slater, com excessão do hidrogênio, para o qual é usado o valor de 1,2.

As integrais de sobreposição, $S_{\mu\nu}$, são calculadas explicitamente, usando fórmulas encontradas na literatura.

Para o cálculo de γ_{AB} e V_{AB} são utilizadas funções atômocas do tipo s, assim, temos

$$\gamma_{AB} = \int\int s_A^2(1)\ r_{12}^{-1}\ s_B^2(2)\ d\tau_1 d\tau_2 \qquad \text{(II.46)}$$

$$V_{AB} = Z'_B \int s_A^2(1)\ (r_{1B})^{-1}\ d\tau_1 \qquad \text{(II.47)}$$

as letras A e B representam átomos diferentes, e os algarismos 1 e 2 representam elétrons diferentes, r_{12} é a distância entre os elétrons, 1 e 2 r_{1B} é a distância entre o elétron 1 e o núcleo B e, Z'_B é a carga do caroço do átomo B, que consideramos pontual e centrada no núcleo. Estas integrais podem ser tratadas da mesma forma que $S_{\mu\nu}$.

Os parâmetros $U_{\mu\mu}$ são calculados através de níveis de energia observados experimentalmente. Como as integrais de "exchange" são desprezadas no CNDO, todos os estados originários da configurações $2s^m 2p^n$ têm a mesma energia, a qual para átomos ou íons X (de Li a F) é dada por

$$E(X,\ 2s^m, 2p^n) = m\ U_{2s2s} + n\ U_{2p2p} + 1/2\ (m+n)(m+n-1)\ \gamma_{AA} \qquad \text{(II.48)}$$

Consideramos, então, uma média das energias experimentais de todos os estados originários da mesma configuração.

Um cátion X^+ pode ser formado tanto pela retirada de um elétron do orbital s como de um elétron do orbital p, com as seguintes energias de ionização

$$I_s(X,2s^m,2p^n) = E(X^+,2s^{m-1},2p^n) - E(X,2s^m,2p^n) = - U_{2s2s} - (m + n - 1)\,\gamma_{xx} \qquad (II.49)$$

$$I_p(X,2s^m,2p^n) = E(X^+,2s^m,2p^{n-1}) - E(X,2s^m,2p^n) = - U_{2p2p} - (m + n - 1)\,\gamma_{xx} \qquad (II.50)$$

Como já especificamos o cálculo de γ_{xx}, os valores de U podem ser obtidos de dados experimentais de I_s e I_p. A única exceção é feita para o hidrogênio, para o qual U assume o valor - 13,06 eV.

O parâmetro da ligação, β_{AB}, é tomado como uma média aritmética de parâmetros, que dependem somente da natureza dos átomos envolvidos, β_A e β_B, assim, somente, um parâmetro semi-empírico é escolhido para cada elemento.

$$\beta_{AB} = \frac{1}{2}\,(\beta_A + \beta_B) \qquad (II.51)$$

II.2.b - Parametrização do CNDO/2 [6]

A parametrização do CNDO/2 é basicamente a mesma do CNDO/1, havendo apenas duas modificações.

Devido ao termo de penetração

$$Z_B\,\gamma_{AB} - V_{AB} \qquad (II.52)$$

elétrons em um orbital do átomo A penetram nas camadas do átomo B e Vice-versa, causando uma atração mútua. Por isso, cálculos CNDO/1 para moléculas diatômicas fornecem distâncias de equilíbrio muito pequenas e energias de dissociação muito elevadas. Assim, fazemos a primeira modificação

$$Z_B \gamma_{AB} = V_{AB} \qquad \text{(II.53)}$$

A segunda modificação está na obtenção de U. Fazemos uma média entre a afinidade eletrônica, equação (II.54), e a energia de ionização, equação (II.55). Tal média é a eletroafinidade, e é expressa pela equação (II.56).

$$- A_\mu = U_{\mu\mu} + Z_A \gamma_{AA} \qquad \text{(II.54)}$$

$$- I_\mu = U_{\mu\mu} + (Z_A - 1) \gamma_{AA} \qquad \text{(II.55)}$$

$$-1/2 \ (I_\mu + A_\mu) = U_{\mu\mu} + (Z_A - 1/2) \gamma_{AA} \qquad \text{(II.56)}$$

As outras quantidades são parametrizadas como no CNDO/1.

II.2.c - Parametrização do INDO/S[7]

Esta parametrização se vale de dados espectroscópicos, através dos parâmetros de Slater-Condon[8] (F^0, F^2 e G^1), para tratar as integrais de interação intereletrônica de um centro. Para os átomos da primeira fila da tabela periódica, temos os cinco tipos seguintes de integrais:

$$
\begin{aligned}
(ss|ss) &= (ss|pp) = F^{o} = \gamma_{AA} \\
(sp|sp) &= \frac{1}{3} G^{1}(sp) \\
(xx|xx) &= F^{o}(pp) + \frac{4}{25} F^{2}(pp) \\
(xx|yy) &= F^{o}(pp) - \frac{2}{25} F^{o}(pp) \\
(xy|xy) &= \frac{3}{25} F^{2}(pp)
\end{aligned}
\qquad \text{(II.57)}
$$

onde x,y e z indicam p_x, p_y e p_z, respectivamente. Estas expansões para as integrais de interação intereletrônica são encontrados na literatura , bem como, os valores tabelados para os fatores de Slater-Condon.

A avaliação das integrais de interação nuclear, V_{AB}, é feita como no CNDO/2, equação (II.53). Esta aproximação compensa o erro introduzido por consideramos as funções atômicas de Slater ortogonais. Já as integrais de caroço de um centro são obtidas como no CNDO/1. Usando as equações (II.49) e (II.50), obtemos

$$U_{ss} = I_s - (Z_A - 1) F^{o}(ss) + \frac{1}{6} n G^{1}(sp) \qquad \text{(II.58)}$$

$$U_{pp} = I_p - (Z_A - 1) F^{o}(ss) + \frac{1}{6} m G^{1}(sp) + \frac{2}{25} (n-1) F^{2}(pp) \qquad \text{(II.59)}$$

As integrais coulombianas de dois centros (A e B) são obtidas através da fórmula de Mataga-Nishimoto modificada

$$\gamma_{AB} = \frac{f_\gamma}{2 f_\gamma / (\gamma_{AA} + \gamma_{BB}) + R_{AB}} \qquad \text{(II.60)}$$

onde R_{AB} é a distância entre os dois centros em raios de Bohr e γ_{AA} é avaliada através da fórmula de Pariser

$$\gamma_{AA} = F^{o}(AA) = I_A - A_A \qquad \text{(II.61)}$$

O parâmetro $f_\gamma = 1{,}2$ foi introduzido na formula de Mataga-Nishimoto para reproduzir o espectro do benzeno.

Vejamos, agora, como ficam, no CNDO e no INDO, as integrais moleculares de interação intereletrônica.

$$(ij|k\ell) = \int \varphi_i^*(1)\,\varphi_k^*(2)\,\varphi_j(1)\,\varphi_\ell(2)\,\frac{1}{r_{12}}\,dv_1 dv_2 = \sum_{\substack{\alpha\ \beta \\ \gamma\ \delta}} c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}c_{\ell\delta}\,(\alpha\beta|\gamma\delta) \tag{II.62}$$

onde r_{12} é a distância entre os elétrons 1 e 2; os índices i,j, k,l e $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ referem-se a orbitais moleculares e orbitais atômicos, respectivamente. No método CNDO, temos

$$(ij|k\ell)_{CNDO} = \sum_{\alpha\ \gamma} c_{i\alpha}c_{j\alpha}c_{k\gamma}c_{\ell\gamma}\gamma_{\alpha\gamma} \tag{II.63}$$

No INDO, esta integral fica

$$(ij|k\ell)_{INDO} = \sum_{\substack{\alpha\neq\beta \\ \gamma\neq\delta}} c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}c_{\ell\delta}\,(\alpha\beta|\gamma\delta)\ \delta^{AB}\delta^{CD}\delta^{AC} + \sum_{\alpha\gamma} c_{i\alpha}c_{j\alpha}c_{k\gamma}\delta^{AC}\,\Delta_{\alpha\gamma} +$$

$$+ (ij|k\ell)_{CNDO}\quad \alpha\in A, \beta\in B, \gamma\in C, \delta\in D,\quad \Delta_{\alpha\gamma} \equiv (\alpha\alpha|\gamma\gamma) - F^o(\alpha\gamma) \tag{II.64}$$

Explicitamos, a seguir, a correção que deve ser adicionada à integral $(ij|k\ell)_{CNDO}$ para obtermos $(ij|k\ell)_{INDO}$

$$\text{Correção} = \Sigma c_{i\alpha}c_{j\beta}c_{k\gamma}c_{\ell\delta}\,(\alpha\beta|\gamma\delta) =$$

$$= (C_{ix}C_{js} + C_{is}C_{jx})\,(C_{kx}C_{is} + C_{ks}\,C_{ix})$$
$$+(C_{iy}C_{js} + C_{is}C_{jy})\,(C_{ky}C_{is} + C_{ks}\,C_{iy})$$
$$+(C_{iz}C_{js} + C_{is}C_{jz})\,(C_{kz}C_{is} + C_{ks}\,C_{iz})\ \frac{G^1}{3}$$
$$+(C_{ix}C_{jy} + C_{iy}C_{jx})\,(C_{kx}C_{iy} + C_{ky}\,C_{ix})$$
$$+(C_{ix}C_{jz} + C_{iz}C_{jx})\,(C_{kx}C_{iz} + C_{kz}\,C_{ix})$$

$$+ (C_{iy}C_{jz} + C_{iz}C_{jy})(C_{ky}C_{iz} + C_{kz}C_{iz})\frac{3}{25}F^2$$
$$+ (C_{ix}C_{jx}C_{kx}C_{\ell x} + C_{iy}C_{jy}C_{ky}C_{\ell y} + C_{iz}C_{jz}C_{kz}C_{\ell z})\frac{4}{25}F^2$$
$$- C_{ix}C_{jx}C_{ky}C_{\ell y} + C_{iy}C_{jy}C_{kx}C_{\ell x}$$
$$+ C_{ix}C_{jx}C_{kz}C_{iz} + C_{iz}C_{jz}C_{kx}C_{ix}$$
$$+ C_{iy}C_{jy}C_{kz}C_{\ell z} + C_{iz}C_{jz}C_{ky}C_{\ell y}\frac{2}{25}F^2 \qquad \text{(II.65)}$$

$$(\alpha,\beta,\gamma,\delta \in A,\ \alpha\neq\beta,\ \alpha\neq\gamma)$$

Os elementos de dois centros da matriz de Fock são dados por

$$F_{\mu\nu} = \bar{S}_{\mu\nu}(\beta_A + \beta_B)/2 - P_{\mu\nu}\gamma_{\mu\nu}/2 \qquad \text{(II.66)}$$

β_A é o parâmetro de ligação característico do átomoA. $\bar{S}$ é uma matriz de overlap especial relacionada à matriz ordinária de overlap de orbitais $S_{\mu\nu}$ pelas seguintes relações

$$\bar{S}_{msns} = S_{msns} \qquad \text{(II.67)}$$

$$\bar{S}_{msnp} = S_{msnp} \qquad \text{(II.68)}$$

$$\bar{S}_{mpnp} = f_\sigma G_\sigma S_{mp\sigma np} + f_\Pi G_\Pi S_{mp\Pi np\Pi} \qquad \text{(II.69)}$$

onde G_σ e G_Π são fatores geométricos apropriados, necessários para rodar o overlap do sistema diatômico local para o sistema molecular, e f_σ (1.266) e f_Π (0.585) são fatores empíricos ajustados para fornecerem o melhor acordo com a experiência.

II.3 - Interação de Configurações (CI)[9]

Na teoria desenvolvida até o momento, consideramos apenas o movimento de um elétron influênciado pelo campo médio gerado pelos demais, Teoria do Campo Médio. Obtemos uma melhor descrição do sistema, quando levamos em conta o efeito de muitos elétrons, que fornece, em princípio, na solução da equação de Schroedinger, a energia exata. A diferença entre a energia total do sistema fornecida pelo método de Hartree-Fock (E_{HF}) e a energia exata (E_{ex}) é chamada de energia de correlação (E_{corr}) . A correlação é manifestada, quando escrevemos a função de onda total do sistema, Ψ , como uma combinação linear de determinantes de Slater, Φ_k, de um sistema não interagente, sendo que cada um deles corresponde a uma configuração eletrônica diferente.

$$\Psi = \sum_k A_k \Phi_k \qquad \text{(II.70)}$$

A aplicação do operador hamiltoniano à função de onda, Ψ , produz o autovalor de energia E_{ex}.

$$H\Psi = E_{ex}\Psi \qquad \text{(II.71)}$$

A figura II.1 ilustra a obtenção das novas configurações a partir do estado de referência obtido autoconsistentemente (Φ_o). Cada excitação (simples, dupla, tripla, etc.) efetuada entre os orbitais ocupados e os orbitais desocupados do estado de referência, Φ_o, fornece uma configuração diferente. Quando todas as excitações possíveis são efetuadas, obtemos um conjunto completo de determinantes de Slater e o procedimento é chamado de CI completo. Porém, o elevado número de novas configurações, que podem

ser geradas, dificulta o tratamento do problema computacional. por isso, para aplicações práticas, utilizamos um número finito de configurações. Com as configurações escolhidas, construímos a

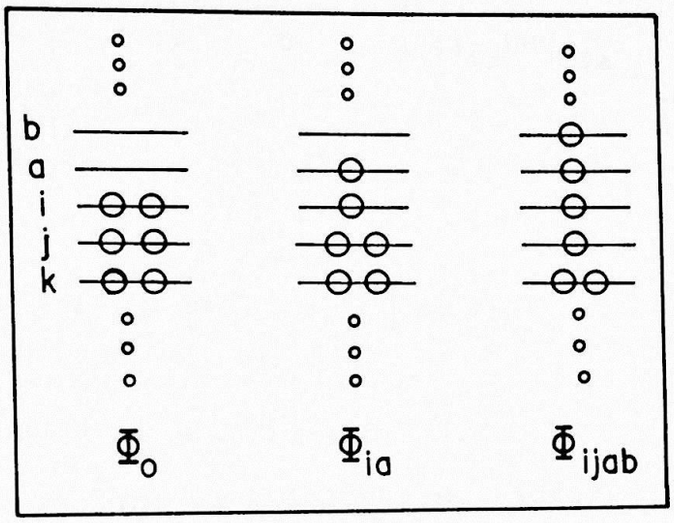


Figura II.1 - Obtenção de novas configurações a partir de Φ_o

a matriz do hamiltoniano, cujos autovalores são dados pela equação secular

$$\det |H - El| = 0 \qquad \text{(II.72)}$$

Cada autovalor E_μ possui um conjunto de autovetores $\tilde{c}_\mu$ que são obtidos da equação matricial

$$(H - El)\, C_\mu = 0 \qquad \text{(II.73)}$$

O Teorema de Hyleraas-Undheim-McDonald garante que cada raíz obtida pela diagonalização da matriz do hamiltoniano, é um limite para um nível do seu espectro exato.

É importante observar, que se as novas configurações forem formadas, somente, a partir de excitações simples, a ma-

triz do hamiltoniano terá a seguinte forma

$$\begin{bmatrix} (\Phi_o \mid H \mid \Phi_o) & 0 \\ 0 & (\Phi_{ia} \mid H \mid \Phi_{ia}) \end{bmatrix} \qquad \text{(II.74)}$$

pois

$$(\Phi_{ia} \mid H \mid \Phi_o) = (i|h|a) + \sum_j \left[(ij|aj) - (ia|jj)\right] = 0 \qquad \text{(II.75)}$$

onde i, j e a rotulam os diferentes S.M.O.'s. Este resultado é conhecido como Teorema de Brillouin e, significa que não haverá interação entre Φ_o e Φ_{ia}, e a energia do estado fundamental (estado de referência) continuará sendo a de Hartree-Fock.

O hamiltoniano contém, somente, operadores de uma e de duas partículas. Em consequência, as configurações que descrevem excitações triplas, quádruplas, etc., também não interagirão com o estado de referência. Entretanto, qualquer configuração pode interagir indiretamente com o estado de referência via configurações obtidas por excitações duplas. Assim, é importante que incluamos as configurações obtidas por excitações simples.

Para obtermos a energia de correlação, escrevemos a equação (II.67) de forma explicita.

$$\Psi = \Phi_o + \sum_{i,a} C_i^a \Phi_{ia} + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab} \Phi_{ijab} + \ldots \qquad \text{(II.76)}$$

onde Φ_{ijab} representa as configurações obtidas por excitações duplas. Multiplicando a última equação à esquerda por Φ_o e integrando, resulta

$$(\Phi_o|H|\Psi) = (\Phi_o|H\ \{|\Phi_o) + \sum_{i,a} C_i^a\ |\Phi_{ia}) + \ldots\} \qquad \text{(II.77)}$$

daí

$$(\Phi_o|H|\Psi) = E_{HF} + \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab}\ [(ai|jb) - (aj|ib)] \qquad \text{(II.78)}$$

mas

$$(\Phi_o|H|\Psi) = E_{ex}(\Phi_o|\Psi) = E_{ex} \qquad \text{(II.79)}$$

e

$$E_{ex} = E_{HF} + E_{corr} \qquad \text{(II.80)}$$

Comparando (II.75) e (II.76), encontramos a energia de correlação

$$E_{corr} = \sum_{\substack{i<j \\ a<b}} C_{ij}^{ab}\ [(ai|jb) - (aj|ib)] \qquad \text{(II.81)}$$

Como veremos em nosso trabalho, tal tratamento será de fundamental importância para a correta descrição do estado fundamental.

CAPITULO III

ESTUDO DOS AGLOMERADOS MOLECULARES PARA O SILÍCIO

III.1 - Descrição dos Aglomerados

No estudo de defeitos em semicondutores, dois enfoques são comumente utilizados: (i) Método da Função de Green, que utiliza informações de cálculos de faixas, com a simetria de Bloch, e (ii) Método de Aglomerados Moleculares, onde uma pequena parte do cristal é selecionada, e o estudo é baseado no fato que o defeito e/ou impureza a serem estudados, introduzem estados bem localizados (níveis profundos). Particularmente, no estudo de impurezas profundas em semicondutores através de aglomerados moleculares, deve-se tomar especial cuidado com o tratamento da superfície do mesmo, de maneira que os orbitais flutuantes, oriundos de ligações sp^3, não sejam distorcidos.

Neste trabalho, como utilizamos a técnica LCAO, através do modelo de aglomerados moleculares, a maneira mais apropriada, e que vem sendo utilizada com sucesso, é a saturação dos orbitais da superfície por átomos de hidrogênio colocados nas posições dos átomos do cristal.

Para representarmos um cristal puro de silício através de aglomerados moleculares, podemos utilizar uma infinidade de configurações geométricas com as mais variadas simetrias. Particularmente em nosso estudo, para representarmos o cristal puro, utilizamos dois aglomerados em simetria tetraédrica (T_d). Um deles centrado num átomo de silício e o outro centrado no inters

ticio cristalino, e também um aglomerado em simetria D_{3d}, centrado no meio da ligação entre dois átomos de silício, que são apropriados para nossos estudos, e passamos agora a descreve-los.

a) Aglomerado Si_5H_{12}

Arranjo tetraédrico formado por um átomo central de silício (I) ligado aos quatro átomos de silício da primeira camada (II), cujas ligações flutuantes são saturadas pelos doze átomos de hidrogênio da segunda camada (III), figura III.1.a.

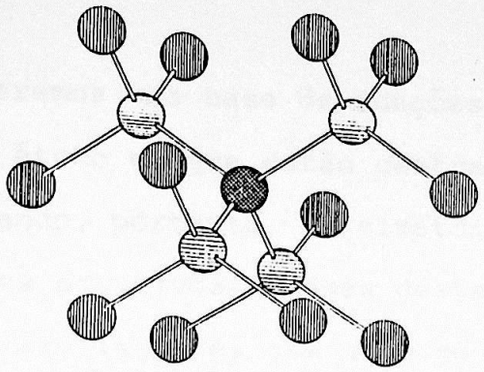
b) Aglomerado $Si_{10}H_{16}$

Aglomerado em simetria tetraédrica. Quatro átomos de silício formam a primeira camada do aglomerado (I). Cada um deles possui uma ligação química saturada por um dos quatro átomos de hidrogênio que compõem a quarta camada (IV). Denotaremos estes átomos de hidrogênio por H_{IV}. Os átomos da primeira camada encontram-se também ligados aos seis átomos de silício da segunda camada (II), sendo que cada um deles possui duas ligações saturadas por dois dos doze átomos de hidrogênio, que formam a terceira camada (III), e serão indicados por H_{III}. Este aglomerado é mostrado pela figura III.1.b.

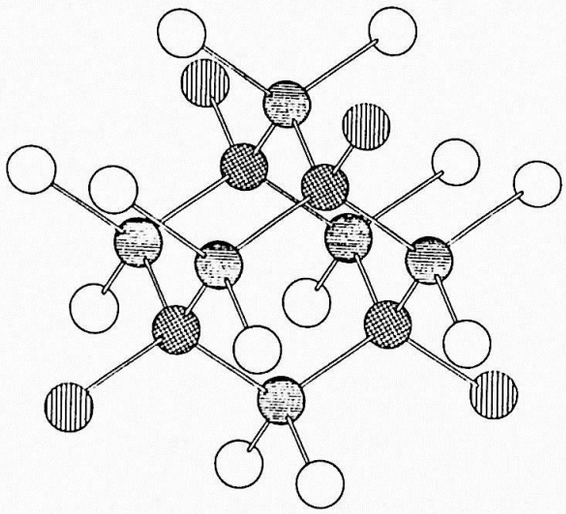
c) Aglomerado Si_8H_{18}

Os átomos deste aglomerado estão dispostos em simetria D_{3d}. Dois átomos mais internos de silício formam a primeira camada (I), eles estão ligados entre si e aos seis átomos de silício da segunda camada (II). Duas das ligações de cada átomo da segunda camada são saturadas por dois dos doze átomos de hidrogênio da terceira camada (III). A outra ligação é saturada por cada um dos seis átomos de hidrogênio da quarta camada (IV), figura III.1.c.

(a)



(b)



(c)

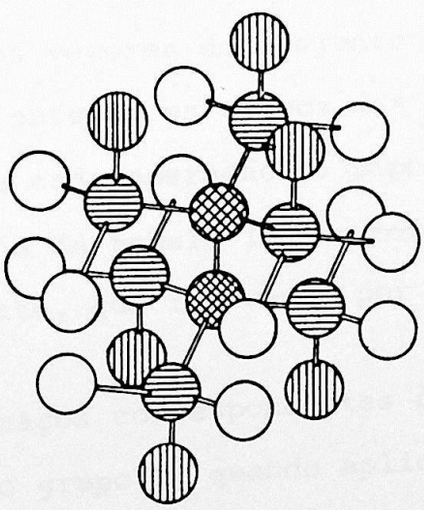


Figura III.1 - Aglomerados moleculares: a) Si_5H_{12}; b) $Si_{10}H_{16}$; c) Si_8H_{18}.

Consideremos uma base de funções híbridas sp^3. Estas funções apontam do átomo em que estão centradas para os vizinhos mais próximos, gozando, portanto, de simetria tetraédrica. A sobreposição dos lobos positivos de duas destas funções (ligação) dá origem aos orbitais ligantes que compoẽm a faixa de valência . Podemos obter uma previsão da composição da faixa de valência pela aplicação das operações de simetria do grupo do aglomerado aos diferentes conjuntos de ligações equivalentes, representadas na figura III.1 por traços entre os círculos.

Tomemos como exemplo prático o aglomerado Si_5H_{12}. Representaremos as ligações moleculares do aglomerado por vetores. Seja $\{\vec{v}_1\}$o conjunto dos vetores que apontam do átomo central de silício aos átomos de silício da segunda camada e, $\{\vec{v}_2\}$ o conjunto dos vetores que apontam dos átomos de silício da segunda camada para os átomos de hidrogênio da segunda camada, aos quais estejam ligados. Aplicando as operações de simetria do grupo pontual T_d a um dos vetores do conjunto $\{\vec{v}_1\}$ e a um dos vetores do conjunto $\{\vec{v}_2\}$ obtemos os traços das matrizes de transformação correspondentes a cada operação do grupo, que são apresentados na tabela III.1. Cada linha da tabela III.1 corresponde a uma representação redutível diferente, que indicamos por Γ e Γ'.

TABELA III.1 - Traços correspondentes às operações de simetria do grupo T_d quando aplicadas aos vetores $\vec{v}_1$ e $\vec{v}_2$.

	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$\vec{v}_1$	4	0	1	0	2	Γ
$\vec{v}_2$	12	0	0	0	2	Γ'

As representações Γ e Γ' podem ser reduzidas às representações iredutíveis do grupo pontual T_d. O número de vezes que cada representaçõa irredutível aparece em Γ e Γ' é dado por

$$a_\nu = \frac{1}{g} \sum_R \chi_\nu^*(R)\ \chi_\Gamma(R) \qquad \text{(III.1)}$$

onde g é a ordem do grupo, $\chi_\nu(R)$ é o caractere da representação irredutível ν correspondente à operação R (a tabela III.2 mostra a tábua de caracteres do grupo pontual T_d) e, $\chi_\Gamma(R)$ é o traço da operação R na representação redutível Γ . Assim, Γ e Γ' se decompõem em

$$\Gamma = a_1 + t_2$$

$$\Gamma' = a_1 + e + t_1 + 2t_2$$

A previsão para a composição da faixa de valência é, então, dada por

$$2a_1 + e + t_1 + 2t_2$$

TABELA III.2 - Tábua de Caracteres do grupo pontual T_d

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	1	-1
T_2	3	0	-1	-1	1

Adotando o mesmo procedimento para os outros dois aglomerados, obtemos:

- Aglomerado $Si_{10}H_{16}$

Ligações entre os átomos (I) e (II) - $a_1 \oplus e \oplus t_1 \oplus 2t_2$

Ligações entre os átomos (I) e (IV) - $a_1 \oplus t_2$

Ligações entre os átomos (II) e (III) - $a_1 \oplus e \oplus t_1 \oplus 2t_2$

ou

$$3a_1 \oplus 2e \oplus 2t_1 \oplus 5t_2$$

- Aglomerado Si_8H_{18}

Ligação entre os átomos (I) - a_{1g}

Ligações entre os átomos (I) e (II) - $a_{1g} \oplus e_g \oplus a_{2u} \oplus e_u$

Ligações entre os átomos (II) e (III) - $a_{1g} \oplus a_{2g} \oplus 2e_g \oplus a_{1u} \oplus a_{2u} \oplus 2e_u$

Ligações entre os átomos (II) e (IV) - $a_{1g} \oplus e_g \oplus a_{2u} \oplus e_u$

ou

$$4a_{1g} \oplus a_{2g} \oplus 3a_{2u} \oplus a_{1u} \oplus 4e_g \oplus 4e_u$$

O topo da faixa de valência é definido pelo orbital ocupado de mais alta energia, e o fundo da faixa de valência e o fundo da faixa de condução são formados pelos orbitais ocupado e desocupado de mais baixa energia, respectivamente.

Na figura III.2, mostramos o espectro de energia para os vários aglomerados, que são comparados com os resultados

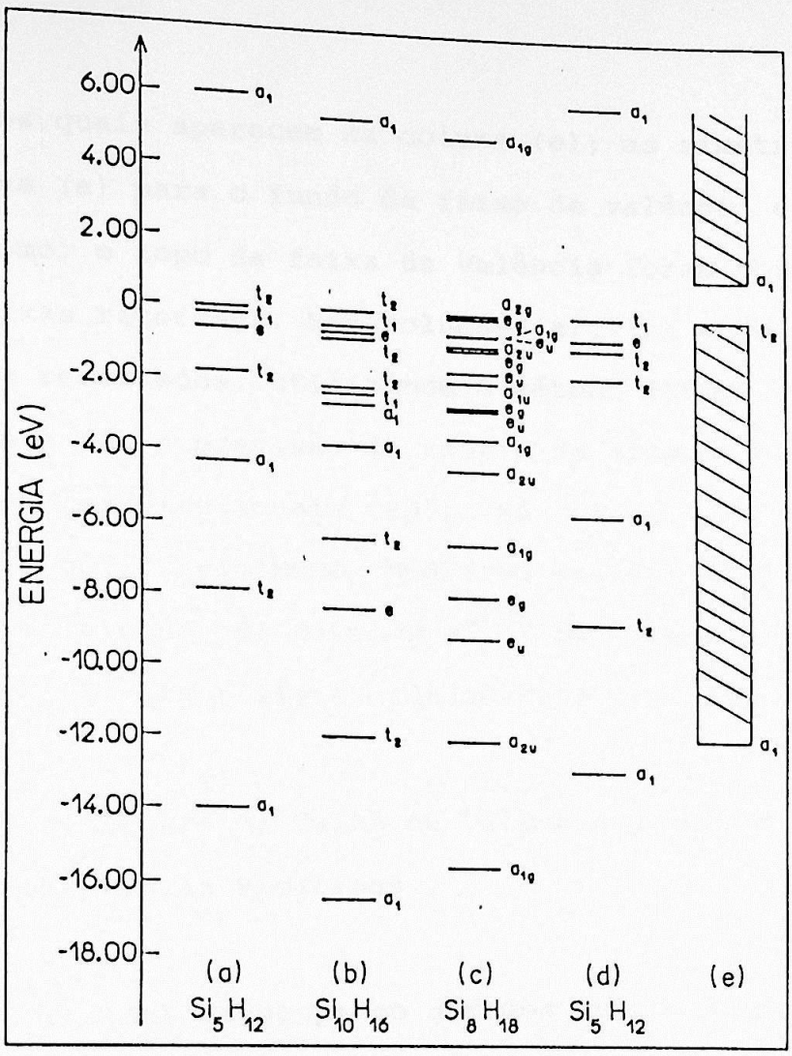


Figura III.2 - Os espectros de energia obtidos pelo nosso cálculo para os aglomerados puros Si_5H_{12}, $Si_{10}H_{16}$ e Si_8H_{18} são mostrados nas colunas (a), (b) e (c), respectivamente; na coluna (d) é mostrado o espectro de energia obtido por DeLeo et al[10] para o aglomerado Si_5H_{12} com d(Si-H) = 2,12 Å; e na coluna (e) são mostradas as simetrias do topo da faixa de valência e do fundo das faixas de valência e de condução obtidas por cálculos em primeiros princípios, e também as larguras das faixas de valência e de energia proibidas, obtidas experimentalmente.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1296
INSTITUTO DE FÍSICA

experimentais os quais aparecem na coluna (e); as simetrias orbitais da coluna (e) para o fundo da faixa de valência e de condução, assim como, o topo da faixa de valência foram obtidas por cálculos de faixas rigorosos. Nas colunas (a), (b) e (c) apresentamos nossos resultados, utilizando o método INDO/S, que concordam plenamente com a previsão da teoria de grupos, no que diz respeito às ligações direcionais (sp^3). Na coluna (d), apresentamos o espectro obtido via MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap"), efetuado por DeLeo et al[10], para o aglomerado Si_5H_{12}, no qual a distância silício-hidrogênio é de 2,12Å.

III.2 - Estudo da Largura da Faixa de Valência e da Largura da Faixa de Energias Proibidas.

Os orbitais desocupados gerados autoconsistentemente pela aplicação do método LCAO-MO possuem autovalores de energia muito altos, assim, os valores obtidos para a Largura da Faixa de Energias Proibidas (LFP) para o silício cristalino são muito maiores do que o valor encontrado experimentalmente, que é de ~ 1,1 eV. Já os valores obtidos para a Largura da Faixa de Valência (LFV) estão bem próximos do valor medido experimentalmente, que é de ~ 12,0 eV, pois os estados que compoẽm a faixa de valência são mais localizados que os da faixa de condução.

Obtemos a LFV pela diferença entre os autovalores do primeiro e último níveis eletrônicos ocupados e a LFP de três maneiras diferentes, quais sejam:

a) LFP1 - Pela diferença entre os autovalores do primeiro orbital eletrônico desocupado e do último orbital eletrônico ocupado.

b) LFP2 - Através da diferença entre os autovalores das energias correspondentes aos determinantes de Slater, que correspondem ao estado fundamental do sistema e ao estado resultante de uma excitação eletrônica, sendo esta a excitação que produza a menor energia total entre todas as demais.

c) LFP3 - Pela diferença entre as energias correspondentes ao estado fundamental e primeiro estado excitado obtidos através de interação de configurações

Nosso propósito é avaliar o comportamento dessas grandezas, mediante variações da distância hidrogênio-silício ao longo das direções dessas ligações em cada aglomerado. Representamos a variação em porcentagem desta distância pela letra grega δ. Embora os aglomerados Si_8H_{18} e $Si_{10}H_{16}$ possuam duas camadas distintas de átomos de hidrogênio, camadas III e IV, somente no aglomerado $Si_{10}H_{16}$ efetuamos variações da distância I-IV (δ_1) independentemente das variações efetuadas na distância II-III (δ_2), no aglomerado Si_8H_{18} as distâncias II-III e II-IV são variadas uniformemente.

As tabelas III.3 e III.4, mostram os resultados de nosso cálculo para os aglomerados Si_5H_{12} e Si_8H_{18}, respectivamente. Os melhores valores de LFV, em prejuízo dos valores de LFP, foram obtidos para δ's menores do que zero e vice-versa. LFP2 e LFP3 assumem valores bem próximos um do outro, sendo sempre bem menores do que LFP1, e para a maioria dos δ's o determinante majoritário na expansão do primeiro estado excitado é aquele que descreve a excitação de mais baixa energia. Notamos, através dos valores das cargas sobre os átomos, que o caráter covalente é do

minante em todas as ligações químicas.

TABALA III.3 - LFV, LFP's e as cargas sobre os átomos de cada camada do aglomerado Si_5H_{12} para os diferentes valores de δ.

	δ = -5	δ = 0	δ = +5%	δ = +10%
LFV(eV)	13,51	13,64	13,81	14,05
LFP1(eV)	6,33	5,96	5,59	5,20
LFP2(eV)	3,74	3,50	3,13	2,77
LFP3(eV)	3,64	3,37	3,05	2,67
Q_I *	3,922	3,912	3,907	3,908
Q_{II}	3,732	3,722	3,712	3,701
Q_{III}	1,096	1,100	1,104	1,107

* As cargas são dadas em número de elétrons.

TABELA III.4 - LFV, LFP's e as cargas sobre os átomos de cada camada do aglomerado $Si_{10}H_{16}$ para diferentes valores δ.

	δ = -20%	δ = -15%	δ = -10%	δ = -5%	δ = 0	δ = +5%	δ = +10%	δ = +20%
LFV(eV)	14,94	14,90	14,98	15,19	15,65	16,21	16,82	18,28
LFP1(eV)	7,51	7,16	6,75	6,03	5,04	3,96	2,85	0,94
LFP2(eV)	4,69	4,41	3,92	3,24	2,43	1,40	0,34	0,63
LFP3(eV)	4,68	4,40	3,91	3,24	2,43	1,38	0,33	-1,47
Q_I*	3,933	3,926	3,921	3,920	3,925	3,937	3,958	4,005
Q_{II}	3,762	3,754	3,746	3,738	3,728	3,717	3,703	3,653
Q_{III}	1,089	1,093	1,098	1,104	1,110	1,119	1,132	1,179
Q_{IV}	1,086	1,089	1,091	1,093	1,093	1,092	1,092	1,083

* as cargas são dadas em número de elétrons.

Da tabela III.5 à tabela III.11, apresentamos os resultados obtidos para o aglomerado $Si_{10}H_{16}$. Para $\delta_1=\delta_2= -20\%$, encontramos o menor valor de LFV e os maiores valores de LFP. Qualquer $\delta = +20\%$ produz valores de LFV acima de 17,0 eV, e valores negativos de δ produzem apenas uma pequena melhoria no valor de LFV para $\delta_1 = \delta_2 = 0$. Os melhores valores de LFP são obtidos com $\delta_2 = +20\%$ e qualquer δ_1, os seus maiores valores são obtidos para δ_1 negativo e δ_2 menor ou igual a zero. Dos valores das cargas sobre os átomos do aglomerado $Si_{10}H_{16}$, vemos que todas as ligações químicas são predominantemente covalentes.

Utilizamos estes aglomerados no estudo de impurezas, que podem ser incorporadas ao cristal de silício de maneira substitucional, ocupando um sítio da rede cristalina, ou de maneira intersticial, quando a posição ocupada pela impureza não corresponde a um sítio da rede. Estas impurezas formam defeitos simples ou complexos. Os defeitos simples são formados pos apenas um átomo diferente do átomo de silício e, os defeitos complexos são formados por dois átomos estranhos aos átomos da rede, que podem ser diferentes entre si. As impurezas no cristal de silício surgem durante os processos de crescimento; irradiação com raios γ, raios X e partículas energeticas ; implantação de ions; etc.

Apesar de serem uma poderosa ferramenta no estudo de impurezas, os aglomerados só podem ser utilizados para o estudo de defeitos, cuja amplitude da função de onda de um nível eletrônico não se estenda além da região ocupada pelos vizinhos mais próximos. Este é o caso das impurezas calcogênicas (oxigênio e enxofre) em silício, nas quais estamos interessados. Para o estudo teórico de pares de impurezas calcogênicas (O-O), (S-S) e (S-O) em diferentes configurações geométricas da rede, utilizamos os

TABELA III.5 - LFV, LFP's e as cargas sobre os átomos de cada camada do aglomerado $Si_{10}H_{16}$ para $\delta_2 = 0$ e diferente valores de δ_1.

	$\delta_2 = 0$				
	$\delta_1 = -20\%$	$\delta_1 = -10\%$	$\delta_1 = 0$	$\delta_1 = +10\%$	$\delta_1 = +20\%$
LFV(eV)	16,30	16,31	16,46	16,81	17,36
LFP1(eV)	5,79	5,65	5,38	4,82	4,09
LFP2(eV)	3,51	3,36	3,10	2,81	2,57
LFP3(eV)	3,44	3,30	3,07	2,80	2,41
Q_I *	3,875	3,871	3,867	3,863	3,859
Q_{II}	3,802	3,800	3,800	3,800	3,801
Q_{III}	1,112	1,109	1,106	1,104	1,101
Q_{IV}	1,086	1,101	1,115	1,127	1,136

* as cargas são dadas em número de elétrons.

TABELA III.6 - LFV, LFP's e as cargas sobre os átomos de cada camada do aglomerado $Si_{10}H_{16}$ para $\delta_1 = 0$ e diferentes valores de δ_2.

	$\delta_1 = 0$				
	$\delta_2 = -20\%$	$\delta_2 = -10\%$	$\delta_2 = 0$	$\delta_2 = +10\%$	$\delta_2 = +20\%$
LFV(eV)	16,57	16,38	16,46	16,84	17,49
LFP1(eV)	6,03	5,84	5,38	4,63	3,66
LFP2(eV)	3,88	3,57	3,10	2,41	1,68
LFP3(eV)	3,86	3,57	3,07	2,38	1,57
Q_I*	3,873	3,867	3,867	3,875	3,890
Q_{II}	3,819	3,809	3,800	3,790	3,782
Q_{III}	1,088	1,098	1,106	1,110	1,111
Q_{IV}	1,134	1,124	1,115	1,109	1,111

* As cargas são dadas em número de elétrons.

TABELA III.7 - LFV, LFP's e as cargas sobre os átomos de cada camada do aglomerado $Si_{10}H_{16}$ para $\delta_1 = -20\%$ e diferentes valores de δ_2.

	$\delta_1 = -20\%$			
	$\delta_2 = -20\%$	$\delta_2 = -10\%$	$\delta_2 = 0$	$\delta_2 = +10\%$
LFV(eV)	15,95	15,97	16,30	16,93
LFP1(eV)	7,29	6,67	5,79	4,69
LFP2(eV)	4,66	4,15	3,51	2,50
LFP3(eV)	4,66	4,15	4,33	2,46
Q_I^*	3,885	3,877	3,875	3,881
Q_{II}	3,826	3,813	3,802	3,792
Q_{III}	1,093	1,104	1,112	1,117
Q_{IV}	1,099	1,092	1,086	1,081

* As cargas são dadas em número de elétrons.

TABELA III.8 - LFV, LFP's e as cargas sobre os átomos de cada camada do algomerado $Si_{10}H_{16}$ para $\delta_1 = -10\%$ e diferentes valores de δ_2.

$\delta_1 = -10\%$				
	$\delta_2 = -20\%$	$\delta_2 = -10\%$	$\delta_2 = 0$	$\delta_2 = +10\%$
LFV(eV)	16,31	16,03	16,31	16,86
LFP1(eV)	6,82	6,42	5,65	4,67
LFP2(eV)	4,33	3,93	3,36	2,47
LFP3(eV)	4,33	3,93	3,30	2,43
Q_I *	3,894	3,872	3,871	3,878
Q_{II}	3,782	3,811	3,800	3,790
Q_{III}	1,114	1,101	1,109	1,114
Q_{IV}	1,114	1,109	1,101	1,096

* As cargas são dadas em número de elétrons.

TABELA III.9 - LFV, LFP's e as cargas sobre os átomos de cada camada do aglomerado $Si_{10}H_{16}$ para δ_2 = + 20% e diferentes valores para δ_1.

	δ_2 = +20%				
	δ_1 = -20%	δ_1 = -10%	δ_1 = 0	δ_1 = +10%	δ_1 = +20%
LFV(eV)	17,58	17,51	17,49	17,49	17,50
LFP1(eV)	3,69	3,68	3,66	3,65	3,61
LFP2(eV)	1,72	1,70	1,68	1,63	1,57
LFP3(eV)	1,60	1,59	1,57	1,55	1,51
Q_I*	3,896	3,894	3,890	3,887	3,785
Q_{II}	3,783	3,782	3,782	3,783	3,884
Q_{III}	1,117	1,114	1,111	1,108	1,105
Q_{IV}	1,079	1,114	1,111	1,115	1,123

* as cargas são dadas em número de elétrons.

TABELA III.10 - LFV, LFP's e as cargas sobre os átomos de cada camada do aglomerado $Si_{10}H_{16}$ para $\delta_1 = +20\%$ e diferentes valores de δ_2.

	$\delta_1 = +20\%$			
	$\delta_2 = -20\%$	$\delta_2 = -10\%$	$\delta_2 = 0$	$\delta_2 = +10\%$
LFV(eV)	17,69	17,47	17,36	17,38
LFP1(eV)	4,18	4,15	4,09	3,92
LFP2(eV)	2,90	2,80	2,57	2,16
LFP3(eV)	2,56	2,51	2,41	2,14
Q_I *	3,862	3,857	3,859	3,867
Q_{II}	3,818	3,810	3,801	3,793
Q_{III}	1,084	1,094	1,101	1,105
Q_{IV}	1,160	1,147	1,136	1,128

* as cargas são dadas em número de elétrons.

TABELA III.11 - LFV, LFP's e as cargas sobre os átomos de cada camada do aglomerado $Si_{10}H_{16}$ para δ_1 = +10% e δ_2 = -20%, -10%

	δ_1 = +10%	
	δ_2 = -20%	δ_2 = -10%
LFV(eV)	17,14	16,92
LFP1(eV)	5,09	5,01
LFP2(eV)	3,63	3,17
LFP3(eV)	3,22	3,10
Q_I *	3,867	3,862
Q_{II}	3,818	3,809
Q_{III}	1,086	1,096
Q_{IV}	1,148	1,137

* as cargas são dadas em número de elétrons.

aglomerados $Si_{10}H_{16}$ e Si_8H_{18}. Mantivemos a distância silício-hidrogênio inalterada, ou seja, d(Si-H) igual a 2,35Å, pois quando conseguimos melhorar o valor de LFV com uma certa variação δ na distância silício-hidrogênio, o valor de LFP piora e vice-versa.

CAPITULO IV

IMPUREZAS CALCOGÊNICAS EM SILÍCIO

IV.I - Introdução

As impurezas calcogênicas em silício cristalino podem aparecer isoladamente ou em pares. Um centro já bastante estudado é o Si-A, também chamado de Si-Bl, que através das análises das medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e de absorção infravermelho (IR) foi indentificado como sendo formado por um átomo de oxigênio, ocupando uma vacância de silício deslocado na direção (100)[11a]. Vários trabalhos teóricos já foram realizados, buscando uma melhor compreensão deste centro. Aqui relacionamos alguns destes trabalhos que julgamos importantes.

Empregando o Método do Espalhamento Múltiplo-Xα (MS-Xα), Caldas et al[11b] estudaram este centro uma vez ionizado negativamente. Os autores encontraram na faixa de energias proibidas um nível a_1 duplamente ocupado (a_1^2) abaixo de um nível t_2 uma vez ocupado (t_2^1), resultando em um estado fundamental " $^2T_2$ " instável quando a uma distorcão Jahn-Teller (JT). Aproximando dois átomos de silício vizinhos mais próximos à impureza e afastando os outros dois, os autores reduziram a simetria local do sistema de T_d para C_{2v}. Tal distorção acarreta o desdobramento do nível t_2 (T_d) em a_1, b_1 e b_2, que se encotram a ~0,10 eV abaixo do fundo da faixa de condução. A análise de dados experimentais mostra que o nível aceitador encontra-se a 0,17 eV abaixo do fundo da faixa de condução. O valor calculado para o campo hiperfino de contato en

tre os dois átomos de silício, que foram aproximados, é consistente com o valor determinado experimentalmente, tal concordância reforça a análise dos dados experimentais.

O mesmo comportamento foi observado por DeLeo et al[12] no centro Si-A neutro, nesse caso, o estado fundamental é $^1A_1$ e, portanto, o sistema seria estável na posição tetraédrica, em desacordo com resultados experimentais. A hipótese sugerida para explicar a aparente discordância entre teoria e experiência é que existe um acoplamento entre o estado fundamental e o estado excitado, provocando uma distorção, conhecida como efeito Pseudo Jahn-Teller (PJT). DeLeo et al[10] analisaram tal comportamento baseado no método MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap) via aglomerados, mostrando que há um acoplamento entre os orbitais a_1 e b_1, quando a distorção é efetuada.

Uma análise mais rigorosa deste centro Si-A no estado de carga neutro foi feita por Canuto e Fazzio[13]. Os autores utilizaram o método autoconsistente LCAO-MO-INDO e incluíram efeitos de muitos corpos através de Interação de Configurações. Mostraram que o oxigênio na posição substitucional possui um estado fundamental $^1A_1$, que interage com o estado excitado $^1T_2$, possibilitando uma distorção do tipo PJT. Tal efeito é confirmado através da distorção do oxigênio ao longo da direção (100), na qual o acoplamento $^1A_1 \times {}^1T_2$ é visivelmente diminuído e, o estado fundamental apresenta um mínimo de energia para um deslocamento de 1,1 Å nessa direção. Análise de campo hiperfino de contato foi feita, apresentando uma excelente concordância com dados experimentais para o estado excitado tripleto $^3B_1$.

Dentro da aproximação de campo médio Beeler et al[14] utilizaram o método da função de Green para o estudo das impurezas de enxofre, selênio e telúrio em silício cristalino. Calcula

ram a energia de dissolução; energia total do processo de difusão de calcogêneos, a partir da fase gasosa até a ocupação de uma posição substitucional ou interstical no cristal de silício. Eles observaram que o sítio substitucional é o mais provável e, que a estabilidade da impureza num sítio substitucional crece com o número atômico, quando comparada à do sítio intersticial. Outros resultados teóricos sugerem que o enxofre se difunde mais rapidamente que o selênio e o telúrio, o que confirma as medidas experimentais que o coeficiente de difusão decresce significativamente do enxofre para o telúrio. No caso de incorporação intersticial destas impurezas, o último orbital ocupado é o t_2^4, sendo, portanto, instável quanto a uma distorção Jahn-Teller. Entretanto, através das análises de medidas de EPR, ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) e de absorção IR, sabemos que os defeitos isolados de calcogêneos têm simetria T_d. A análise desses resultados experimentais indica que os calcogêneos devem ocupar os sítios substitucionais, o que concorda com resultados teóricos para estes centros.

No estudo téorico de complexos de impurezas em silício cristalino, Sankey e Dow[15] procuraram mostrar por que motivo os níveis eletrônicos dos pares substitucionais de enxofre possuem energia mais alta que os níveis de enxofre substitucional isolado. A análise de dados experimentais mostra que os defeitos de enxofre produzem os seguintes níveis na faixa de energias proibidas: S^+ E_c - 0,61 eV; $(S\text{-}S)^+$ E_c - 0,37 eV; S^o E_c -0,31 eV; $(S\text{-}S)^o$ E_c -0,19 eV. Vemos, que o enxofre isolado substitucional produz um nível profundo no gap com energia mais baixa do que o nível produzido pelo par (S-S) substitucional, e o mesmo acontece com S^+ isolado substitucional e o par $(S\text{-}S)^+$ substitucional. À primeira vista, tal fato pode parecer intrigante,

porém o orbital correspondente ao nível do par (S-S) substitucional tem um caráter totalmente diferente do orbital correspondente ao nível produzido pelo enxofre substitucional isolado. Os autores concluíram que o potencial introduzido na incorporação do segundo átomo substitucional de enxofre puxa os níveis da faixa de condução para o gap e empurra os níveis do gap para a faixa de valência, o que explica a aparente inconsistência.

Através do método da Função de Green via LMTO (Linear Muffin-Tin-Orbital), Weinert e Scheffler[16] mostraram que os níveis eletrônicos introduzidos pelo par $(S-S)^{o}$ substitucional resultam da interação dos níveis do gap da divacância, e_u e e_g, e ressonâncias próximas ao topo da faixa de valência, a_{1g} e a_{2u}, com os estados σ e π da "molécula" de S_2. O par possui também dois níveis hiperprofundos que correspondem aos níveis moleculares, $\sigma_g(s)$ e $\sigma_u(s)$, e o último orbital ocupado é a_{1g}^2. Utilizando o MS-Xα, Leite et al[17] encontraram um orbital e_g^2 último ocupado. Os dois elétrons, que ocupam o orbital e_g, podem dar origem a um spin total igual a zero ou a um spin total igual a um. Mas nenhuma das hipóteses é aceitável, pois se o spin total fosse igual a zero, o sistema estaria sujeito a uma distorção JT e sua simetria seria reduzida, em desacordo com a análise dos resultados experimentais, que apontam a simetria D_{3d} para este complexo, e se o spin total fosse igual a um, poderia se detectar um sinal de EPR para o par neutro, o que não acontece. Já o par $(S-S)^{+}$ substitucional é detectado por EPR e apresenta spin total igual a meio. Assim, vemos que o resultado de Weinert e Scheffler está de acordo com a análise dos dados experimentais. Weinert e Scheffler[16] obtiveram a mesma ordenação de níveis e mesma estrutura eletrônica para todos os pares de calcogêneos substitucionais. Entretanto, o nível a_{2u} lo-

calizado próximo ao topo da faixa de valência do par $(S\text{-}S)^{o}$, devido à crescente interação entre os orbitais p e s de $(S\text{-}S)^{o}$ para $(Te\text{-}Te)^{o}$, surge no "gap" para o telúrio.

A energia de ligação do par, ΔE, foi calculada subtraindo-se a energia total calculada para as duas impurezas isoladas da energia total calculada para o par. Com o nível de Fermi na metade superior do "gap", a formação do par é exotérmica ; a energia de ligação é igual a -0,3 eV; a energia de ligação de divacância é -1,6 eV[16]. A análise de dados experimentais mostra que há uma redução na tendência de formação de complexos do enxofre para o telúrio. Tal fato é confirmado pelos resultados destes autores, pois $\Delta E(Se_2)$ = -0,1 eV e $\Delta E(Te_2)$ = +4,0 eV, [18] embora os resultados para o par $(Te\text{-}Te)^{o}$ não sejam tão confiáveis como para os outros pares, pois não foram consideradas relaxações da rede e a interação spin-órbita, que para o telúrio deve ser significativa. O par $(Te\text{-}Te)^{+}$ ainda não foi identificado por medidas de EPR.

Foi também estudada a formação do par substitucional - intersticial de enxofre. A interação entre os átomos substitucionais e intersticiais na formação do par $(S_s\text{-}S_i)^{o}$ ocorre através dos níveis a_1 e t_2 dos centros isolados substitucional e intersticial, respectivamente. O nível t_2 se desdobra em a_1 e e, que penetram na faixa de valência, como mostraram Weinert e Scheffer[18]. Este par é caracterizado por uma ligação iônica[16], pois os dois elétrons, que populam o orbital a_1, são transferidos para o nível t_2 de energia mais baixa, consequentemente, na formação do par neutro, o átomo substitucional do enxofre adquire carga +2 e o átomo intersticial de enxofre adquire carga -2, assim, um calcogêneo intersticial, que é comumente apontado como doador, passa a ser aceitador[16]. O par $(S_i\text{-}S_s)^{o}$ tem energia de ligação igual a -1,1 eV, valor que independe da posição do nível de Fermi. Estes

pares devem ter baixa concentração, pois o enxofre intersticial tem concentração muito menor do que o enxofre substitucional.

A formação dos pares de impurezas calcogênicas intersticiais é descrita pela interação entre os níveis t_2^4 da faixa de energias proibidas, produzindo os níveis a_{1g} e e_g, que penetram na faixa de valência, proporcionando, no caso do enxofre, um ganho de -0,55 eV com relação às impurezas isoladas. A formação do par $(S_i\text{-}S_i)$ é exotérmica quando o nível de Fermi se situa na metade inferior do "gap". Os complexos $(S_i\text{-}S_i)^o$ são blindados pelos silícios circundantes, podendo formar ligações S-S[16]. Esses pares não devem existir em grandes concentrações, pois o custo energético para fazer com que dois átomos substitucionais de enxofre ocupem posições intersticiais, supera o ganho de energia na formação do par[18].

Cálculos de energia total, para o par enxofre-vacancia, mostram que em materiais intrínsecos, estes pares se formam com uma reação exotérmica de 2,0 eV. Entretanto, estes pares também terão baixa concentração devido à alta energia de formação da vacância[18].

Cálculos teóricos para complexos de impurezas envolvendo oxigênio foram feitos no enfoque de aglomerados moleculares por Gomes et al[19,20], que através do MS-Xα, estudaram o par (0-0) substitucional. Os autores encontraram um nível e_g ocupado com dois elétrons na região do "gap" com spin igual a um, característico de divacância. Embora tal sistema não admita uma distorção Jahn-Teller, os autores reduziam a simetria D_{3d} do sistema para C_{2h}, procurando ver como se distribuiria a carga para o cálculo do campo hiperfino de contato. Resultados experimentais para este centro, conhecido como Si:P2, foram analisados por Lee

e Corbett[21], os quais concluíram que tais centros estão dispostos na rede em simetria C_{2h} com spin total igual a um.

Outros defeitos complexos relacionados ao oxigênio são os doadores térmicos. É dado o nome de doadores térmicos aos defeitos que induzem novas linhas de absorção infravermelho, juntamente com uma série de níveis rasos de doadores duplos, quando silício cristalino dopado com oxigênio sofre um tratamento de aquecimento prolongado a 450°C[22]. Suspeita-se que eles sejam formados por um par de átomos de oxigênio ocupando um único sítio substitucional, porém, ainda não há alguma evidência conclusiva dessa hipótese. Este complexo foi estudado por DeLeo et al[22], utilizando os métodos MS-Xα e MNDO através do modelo de aglomerados. O átomo central do aglomerado, Si_5H_{12}, é substituído por um par de átomos de oxigênio, orientado ao longo da direção (100). A energia total em função da distância (O-O) foi calculada através do método MNDO, sendo mínima quando cada oxigênio dista 1,2 Å do centro substitucional. Para a distância (O-O) de 2,04 Å não há nenhum nível no "gap"; resultado obtido com a aplicação do método MS-Xα. À distância (O-O) de 1,84 Å, surge um nível b_2^2 antiligante no "gap", próximo à faixa de condução, que sugere a presença da atividade de doadores rasos, e á distância de 1,64 Å, esse nível penetra na faixa de condução. À distância de equilíbrio, os átomos de oxigênio interagem fracamente e não têm comportamento de doador. Corbett sugeriu que um campo de tensão, gerado pela presença de átomos intersticiais de oxigênio nas cercanias do par, poderia causar uma maior interação entre o par de átomos de oxigênio. O par interagente, estabilizado pela presença de intersticios, poderia ter as características de doador duplo raso dos doadores térmicos observados. Assim, os autores mantém o par (O-O) substitucional como candidato para o defeito de doadores térmi-

cos.

Anteriormente, os doadores térmicos haviam sido associados a um suposto agregado formado por quatro átomos intersticiais de oxigênio em torno de um mesmo sítio da rede do silício. Este modelo, proposto por Kaiser, Frish e Reiss, era capaz de explicar a maior parte dos dados experimentais até então obtidos. Porém, este modelo submergiu frente a novas evidências experimentais que não podia explicar. Num estudo teórico do complexo 40_i, Gomes e Leite[23], utilizando o MS-Xα, encontraram dois níveis hiperprofundos, cuja formação era quase que exclusivamente devida aos orbitais S dos átomos de oxigênio. Os autores interpretaram este fato, como sendo, indício de uma fraca interação entre cada um desses átomos de oxigênio e os átomos de silício vizinhos mais próximos. A introdução das impurezas causa o aparecimento dos níveis t_2^6, t_1^2 e e^o no "gap" para o aglomerado 40_i+17Si, os quais penetram na faixa de valência, quando a simetria T_d do complexo é reduzida para D_{2d}, que é a simetria obtida da análise dos dados experimentais. Assim, os autores concluíram que esse modelo não é adequado para a descrição teórica dos doadores térmicos.

Citamos, aqui, alguns trabalhos, os quais achamos relevantes e que de alguma forma estão ligados ao nosso trabalho. Nós estudamos a estrutura eletrônica dos defeitos complexos em silício envolvendo oxigênio e enxofre (O_2, S_2 e S-O), cuja disposição dá origem a diferentes configurações geométricas na rede, com intuito de obter o correto estado fundamental.

IV.2 - Complexos Substitucional-Intersticial: (O-O), (O-S) e (S-S)

Para o estudo dos complexos, envolvendo oxigênio-oxigênio, oxigênio-enxofre e enxofre-enxofre, onde um dos átomos subs

titui um silício da rede e o outro localiza-se no interstício vizinho, utilizamos o aglomerado tetraédrico centrado no interstício, já descrito no capítulo III (figura III.1.b), que com a introdução desses átomos estranhos ao cristal hospedeiro passa a ter simetria C_{3v}. Denotaremos esses complexos da seguinte forma: $(A_s\text{-}B_i)$, onde os subscritos s e i indicam que o átomo A é substitucional e o átomo B é intersticial, respectivamente, sendo que os átomos A e B de impurezas podem ser tanto oxigênio como enxofre.

Esses aglomerados, notando que oxigênio e enxofre são isoeletrônicos, têm 64 elétrons de valência, os quais são tratados autoconsistentemente através do método semi-empírico INDO/S, descrito no capítulo II. Na figura IV.1, apresentamos o espectro de energia orbital para os quatro aglomerados complexos $(A_s\text{-}B_i)$. Nesta figura, apresentamos somente os três últimos orbitais ocupados $(e^4 a_1^2 e^4)$ e os quatro primeiros orbitais desocupados $(a_1^* e^* a_1^* e^*)$ relativo à energia do orbital e^4 do par de impurezas $(S_s\text{-}S_i)$. Esses orbitais listados são os mais importantes na descrição do correto estado fundamental, quando consideramos várias configurações para o sistema. Vale lembrar, que esses resultados estão em concordância com os resultados obtidos por Weinert e Scheffler[16]. Na figura IV-2, apresentamos a distribuição de carga sobre os átomos substitucional (s) e intersticial (i), envolvendo os orbitais da figura IV-1. Vemos que o último orbital ocupado (e) tem uma grande concentração de carga sobre o átomo intersticial, apresentando um valor da ordem de 20% para os quatro aglomerados. Já o orbital ocupado a_1, que está abaixo do orbital e, localiza-se em ambos os átomos, mas o átomo substitucional ainda apresenta uma contribuição de carga menor do que o átomo intersticial. A contribuição de carga do átomo intersticial na formação dos últimos

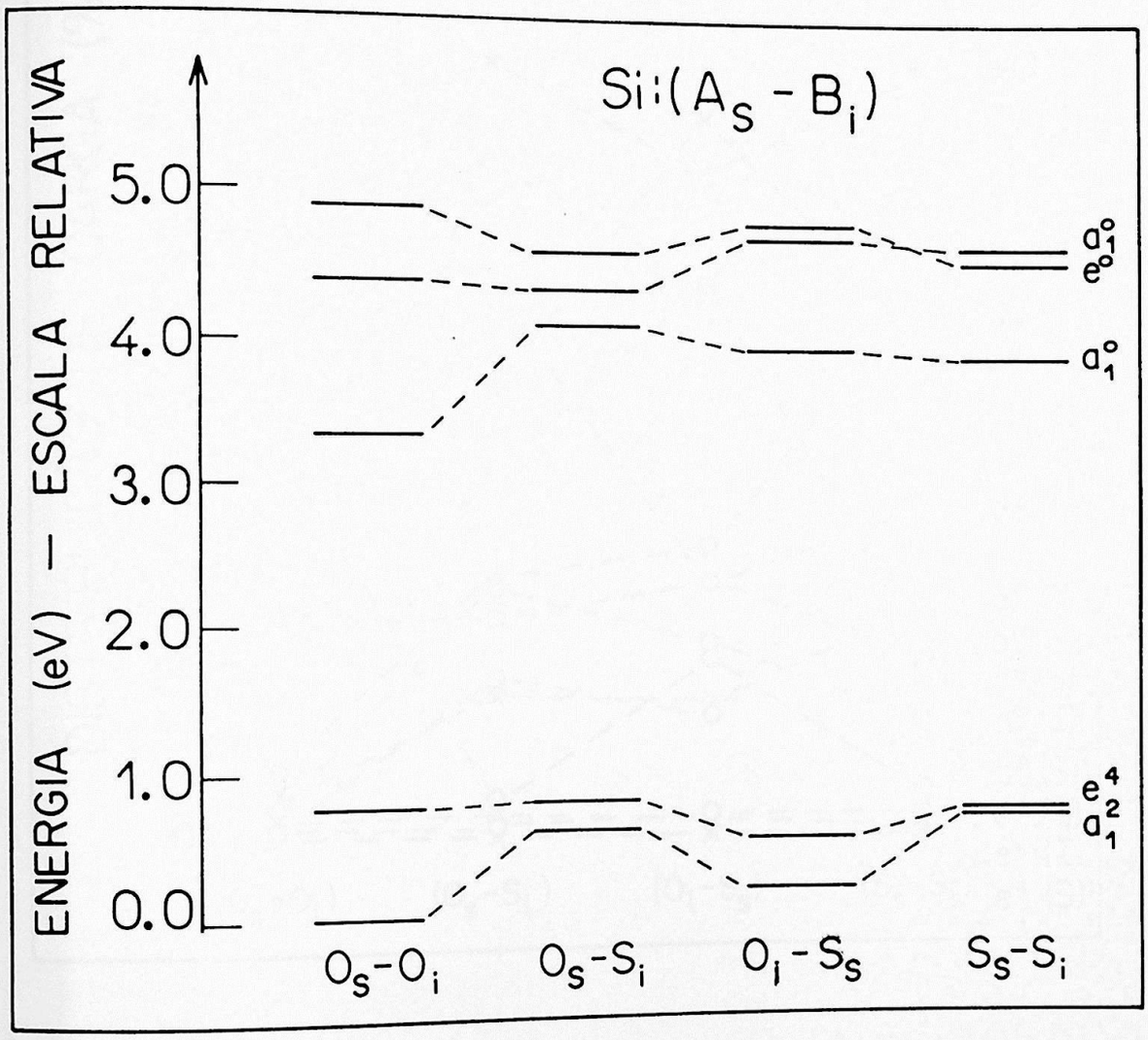


Figura IV.1 - Níveis de energia dos três últimos orbitais ocupados e três primeiros orbitais desocupados para os quatro pares de impurezas (A_s-B_i).

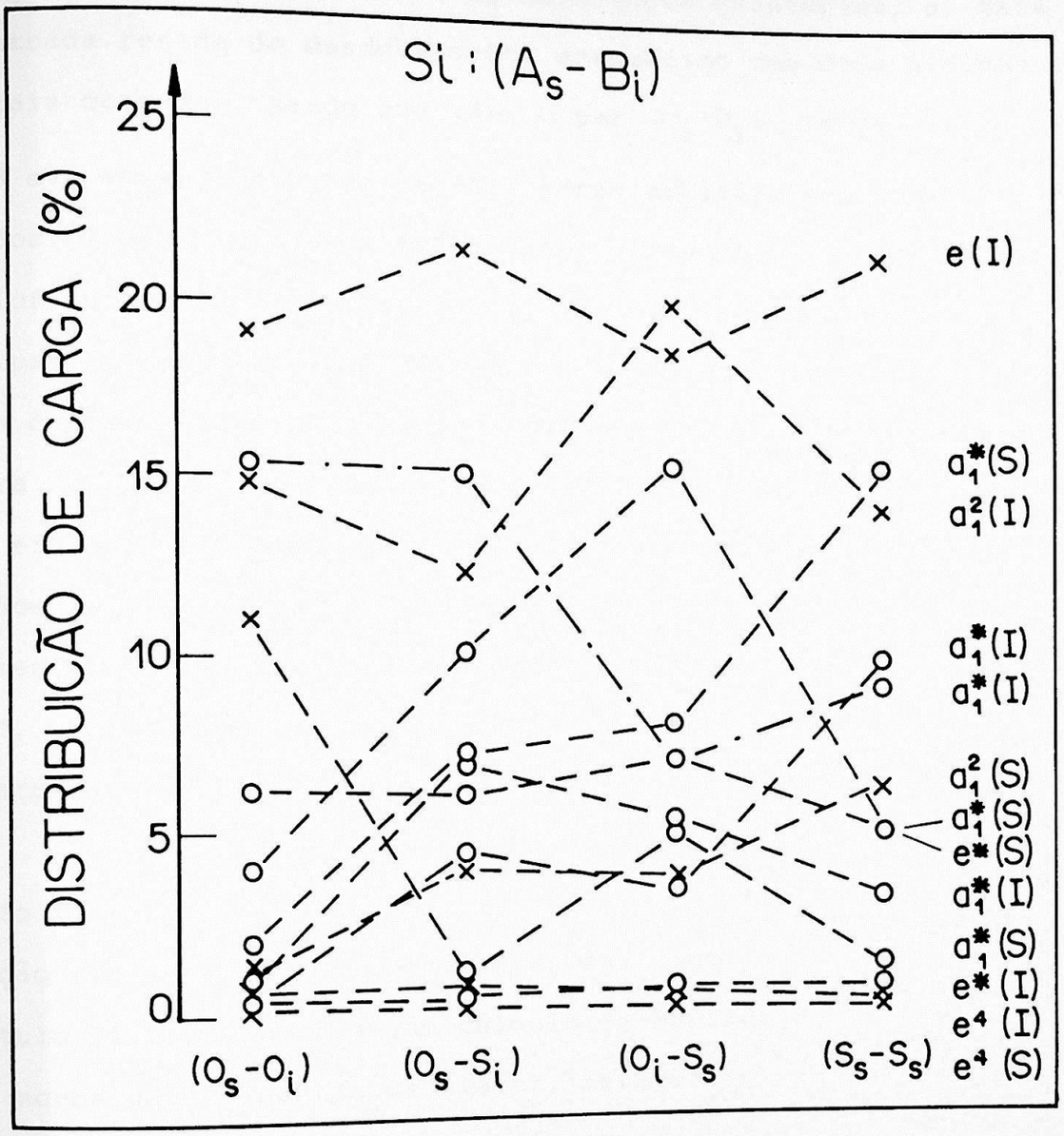


Figura IV.2 - Distribuição de carga sobre os átomos de impurezas, substitucional (S) e intersticial (I), para os orbitais mostrados na figura IV.5, para os quatro pares $(A_s - B_i)$.

orbitais ocupados do aglomerado $(O_i\text{-}S_s)$, é grande, e quase toda localizada sobre ele. Entre as diferenças existêntes, a mais acentuada reside do desdobramento energético dos dois últimos orbitais ocupados, sendo que para o par $(O_s\text{-}O_i)$, temos, $\varepsilon(a_1) - \varepsilon(e) \sim$ 0,8 eV, enquanto no par $(S_s\text{-}S_i)$ esses orbitáis são quase degenerados. Também os níveis desocupados apresentam um desdobramento maior no par $(O_s\text{-}O_i)$, fornecendo uma separação entre os orbitais ocupados e orbitais desocupados menor do que nos outros três pares de impurezas. Essas diferenças energéticas serão importantes para descrever o correto estado fundamental desses defeitos, quando efeitos de muitos elétrons forem incluídos. Observamos que em todos os pares $(A_s\text{-}B_i)$, na análise de campo médio, o estado fundamental é $^1A_1$, sistemas de camadas fechadas com spin zero. Então, dentro dessa análise, podemos afirmar que esses sistemas não distorcem segundo o Teorema de Jahn-Teller.

O objetivo principal do nosso trabalho é obter o estado fundamental e estados excitados, incluindo efeitos de correlação via interação de configurações. Como já descrevemos no capítulo III, a partir de um cálculo de Hartree-Fock, vamos criando novos determinantes de Slater, através de excitações simples e duplas, isto é, promovendo elétrons a orbitais virtuais.

Consideramos inicialmente a interação entre configurações singletas formadas apenas por excitações simples. Os estados assim formados não interagem com o estado de referência SCF, de acordo com o teorema de Brillouin, mas muitas vezes são importantes para se definir corretamente o estado fundamental. Para produzirmos tais configurações, utilizamos os seguintes orbitais SCF ocupados, $e_x\ e_y\ a_1\ e_x\ e_y$, e os primeiros orbitais virtuais

$a_1^* a_1^* e_x^* e_y^* a_1^*$. Representaremos este conjunto de orbitais ocupados e virtuais por $(e_x\ e_y\ a_1\ e_x\ e_y | a_1\ a_1\ e_x\ e_y\ a_1)$. As excitações simples, envolvendo estes orbitais, geram 25 configurações diferentes, além do estado SCF de referência.

A figura IV.3, mostra o estado fundamental e os primeiros estados excitados para cada um dos pares de impurezas já citados. O estado fundamental dos pares $(O_s\text{-}S_i)$, $(O_i\text{-}S_s)$ e $(S_s\text{-}S_i)$ coincide com o estado de referência SCF, que é $^1A_1$, assim, também nesta análise, não estarão sujeitos a uma distorção Jahn-Teller. Já no complexo $(O_i\text{-}O_s)$, o estado fundamental é bidigenerado (^1E), o que acarreta a instabilidade do complexo quanto a uma distorção Jahn-Teller. Abaixo, escrevemos as espansões das funções de onda total correspondentes ao estado fundamental do par $(O_i - O_s)$ e, também para o estado excitado ^1E dos outros três pares:

a) $(O_s - O_i)$

$$\psi_{^1E_{x,y}} = -0,98|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| - 0,17|\ldots e_x^2 e_y^1 a_1^1| + \ldots$$

b) $(O_s - S_i)$

$$\psi_{^1E_{x,y}} = -0,61|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| - 0,49|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| + 0,11|\ldots e_x^1 e_y^2 e_x^1| + 0,11|\ldots e_x^2 e_y^1 e_y^1| + 0,46|\ldots e_x^2 e_y^1 a_1^1| + 0,37|\ldots e_x^2 e_y^1 a_1^1| + \ldots$$

c) $(O_i - S_s)$

$$\psi_{^1E_{x,y}} = +0,74|\ldots e_x^2 e_y^1 a_1^1| + 0,58|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| + 0,22|\ldots e_x^2 e_y^1 a_1^1| + 0,17|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| + \ldots$$

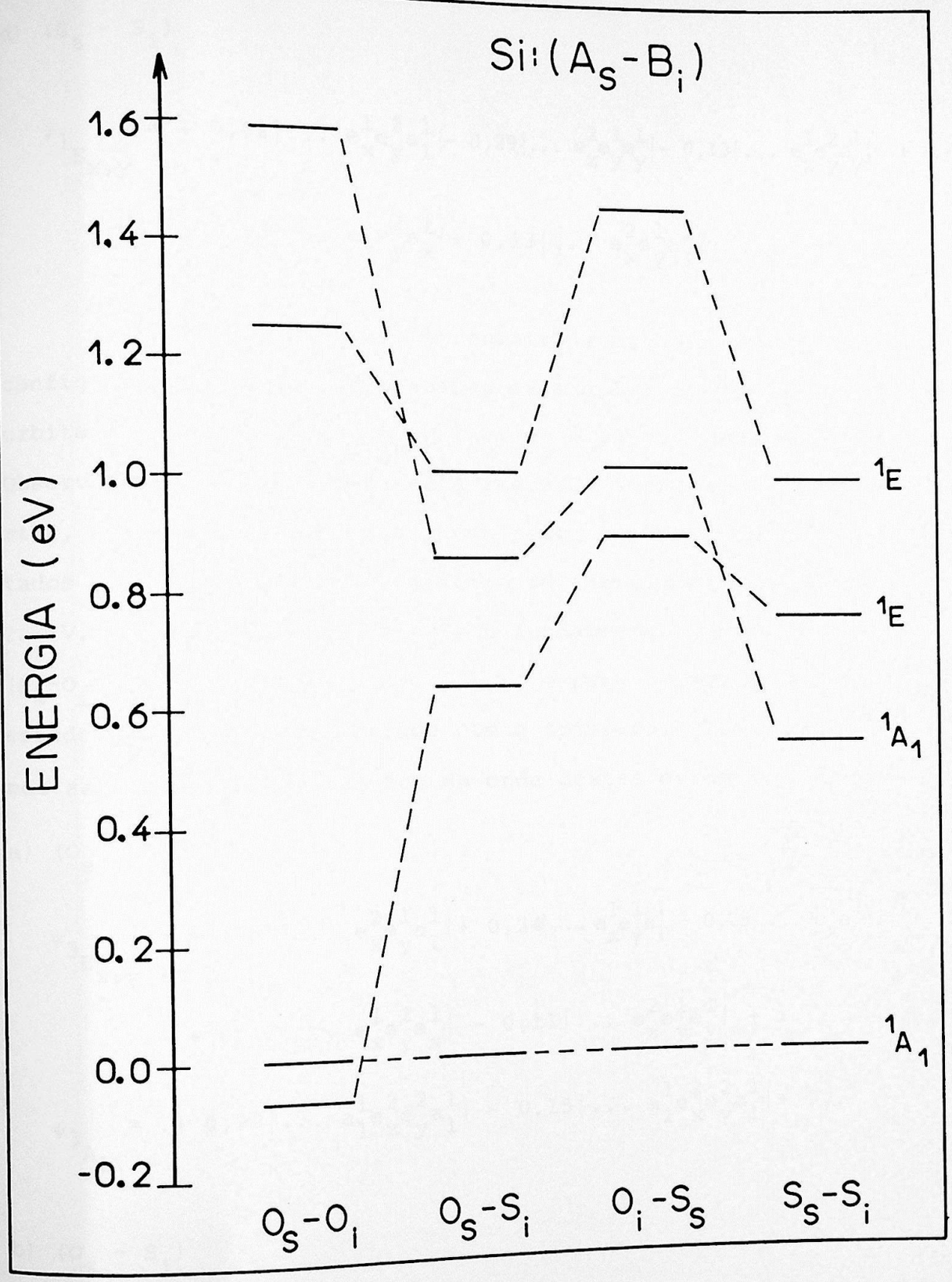


Figura IV.3 - Estado fundamental e primeiros estados excitados obtidos somente por interação entre configurações envolvendo excitações simples, para os quatro pares de impurezas (A_s-B_i).

d) $(S_s - S_i)$

$$\psi_{1_{E_{x,y}}} = + 0,92|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| - 0,29|\ldots e_x^2 e_y^1 e_y^1| - 0,13|\ldots e_x^1 e_y^2 e_y^1| +$$

$$+ 0,13|\ldots e_x^1 e_y^2 e_x^1| + 0,13|\ldots e_x^2 e_y^1 a_1^1| + \ldots$$

Agora, passemos a incluir os estados tripletos, com configurações geradas por excitações simples e duplas entre os orbitais $(a_1\ e_x\ e_y | a_1\ a_1\ e_x\ e_y)$ e $(e_x\ e_y | a_1)$, respectivamente. Observamos que a base C.I. está reduzida em relação ao caso anterior, pois os orbitais envolvidos pouco contribuíram para os estados mais baixos. O novo espectro de energia é mostrado na figura IV.4. Verificamos que o estado fundamental para os pares $(O_s - S_i)$, $(S_s - O_i)$ e $(O_i - O_s)$ é tripleto $(^3A_1)$, e para o complexo $(S_s - O_i)$ o estado $^1A_1$ é quase degenerado com o tripleto, ^3E. Abaixo mostramos as expansões das funções de onda destes estados:

a) $(O_s - O_i)$

$$\psi_{3_{E_{x,y}}} = - 0,87|\ldots e_x^2 e_y^1 a_1^1| + 0,34|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| - 0,25|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| +$$

$$+ 0,11|\ldots e_x^1 e_y^2 e_x^1| - 0,11|\ldots e_x^2 e_y^1 e_y^1| + \ldots$$

$$\psi_{3_{A_1}} = + 0,99|\ldots a_1^1 e_x^2 e_y^2 a_1^1| - 0,15|\ldots a_1^1 e_x^2 e_y^2 a_1^1| + \ldots$$

b) $(O_s - S_i)$

$$\psi_{3_{E_{x,y}}} = - 0,86|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| - 0,30|\ldots e_x^2 e_y^1 a_1^1| - 0,28|\ldots e_x^1 e_y^2 e_x^1| +$$

$$+ 0,28|\ldots e_x^1 e_y^2 e_x^1| + 0,28|\ldots e_x^2 e_y^1 e_y^1| + \ldots$$

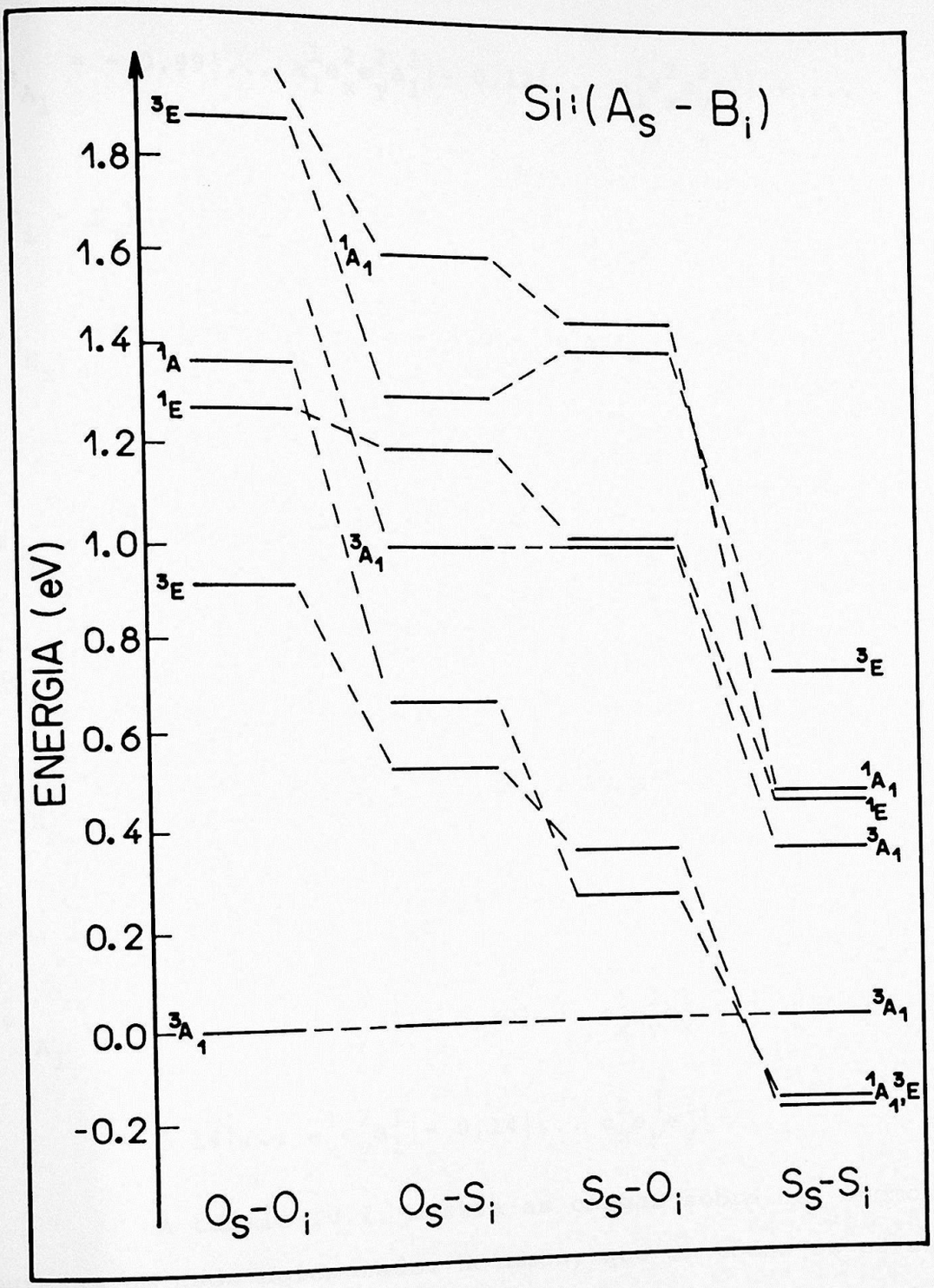


Figura IV.4 - Estado fundamental e primeiros estados excitados obtidos pela interação entre configurações envolvendo excitações simples e duplas com o estado SCF de referência, para os quatro pares de impurezas (A_s-B_i).

$$\psi_{3_{A_1}} = -\,0{,}99\,|\ldots a_1^1 e_x^2 e_y^2 a_1^1| - 0{,}12\,|\ldots a_1^1 e_x^2 e_y^2 a_1^1| + \ldots$$

c) $(O_i - S_s)$

$$\psi_{3_{E_{x,y}}} = 0{,}86\,|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| - 0{,}30\,|\ldots e_x^2 e_y^1 a_1^1| - 0{,}25\,|\ldots e_x^1 e_y^2 e_y^1| +$$

$$+ 0{,}25\,|\ldots e_x^2 e_y^1 e_y^1| + 0{,}12\,|\ldots a_1^1 e_x^2 e_y^2 e_x^1| + \ldots$$

$$\psi_{3_{A_1}} = 0{,}73\,|\ldots a_1^1 e_x^2 e_y^2 a_1^1| + 0{,}68\,|\ldots a_1^1 e_x^2 e_y^2 a_1^1| + \ldots$$

d) $(S_s - S_i)$

$$\psi_{3_{E_{x,y}}} = -\,0{,}89\,|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| - 0{,}30\,|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| - 0{,}30\,|\ldots e_x^1 e_x^2 e_x^1| -$$

$$- 0{,}13\,|\ldots a_1^1 e_x^2 e_y^2 e_x^1| + \ldots$$

$$\psi_{3_{A_1}} = 0{,}89\,|\ldots a_1^1 e_x^2 e_y^2 a_1^1| + 0{,}30\,|\ldots e_x^1 e_y^2 e_x^1| + 0{,}30\,|\ldots e_x^2 e_y^1 a_1^1| +$$

$$+ 0{,}14\,|\ldots e_x^1 e_y^2 a_1^1| - 0{,}14\,|\ldots e_x^2 e_y^1 e_y^1| + \ldots$$

A tabela IV.1, mostra as cargas sobre os átomos de impurezas em cada aglomerado. Notamos, que em todos os pares as cargas ficam quase que igualmente distribuídas sobre os átomos de impurezas, em discordância com os resultados de Weinert e Scheffler[16], que previram a existência de ligações iônicas no par $(S_i - S_s)$.

TABELA IV.1 - Carga sobre os átomos de impurezas em cada aglomerado.

	$(O_i - O_s)$	$(O_i - S_i)$	$(O_i - S_s)$	$(S_i - S_s)$
B_i	6,641	6,117	6,682	6,184
A_s	6,489	6,481	5,947	5,995

Passemos, agora, a examinar as transições de dipolo entre o estado fundamental e os estados excitados. Para que uma transição deste tipo ocorra, é necessário que um agente pertubador atue sobre o sistema. Tal agente pode ser luz polarizada numa certa direção; que ao incidir no sistema, não muda sua simetria. Suponhamos que o estado fundamental, a luz polarizada e um estado excitado qualquer se transformem com as representações irredutíveis, Γ_1, Γ_2 e Γ_3, repectivamente, de um mesmo grupo pontual de simetria. Uma transição de dipolo só será permitida se o produto direto

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 \otimes \Gamma_3$$

contiver a representação irredutível totalmente simétrica do grupo considerado.

Vejamos quais são as transições de dipolo permitidas e proibidas para os pares de impurezas $(O_s\text{-}O_i)$, $(O_s\text{-}S_i)$ e $(S_s\text{-}O_i)$, cujo estado fundamental é $^3A_1$ e os estados excitados, mostrados na figura IV.4, possuem simetria descrita pelas representações irredutíveis, A_1 e E, dependendo do caso, do grupo pontual C_{3v}.

consideramos, em primeiro lugar, polarização de luz ao longo da direção z. Da tábua de caracteres para o grupo C_{3v}, vemos que a luz polarizada nessa direção deve se transformar com a representação irredutível, A_1. Assim, para um estado excitado de simetria X, singleto ou tripleto, temos:

1- Para $X = A_1$, o produto direto $A_1 \otimes A_1 \otimes A_1$ é igual a A_1, portanto, esta transição de dipolo é PERMITIDA.

2- Para $X = E$, o produto direto $A_1 \otimes A_1 \otimes E = E$ não contém A_1, portanto, esta transição de dipolo é PROIBIDA.

Em segundo lugar, consideremos uma polarização de luz nas direções (x,y), que se transforma com a representação irredutível, E. Assim temos:

1- Para $X = A_1$, o produto direto $A_1 \otimes E \otimes A_1 = E$ não contém A_1, portanto, esta transição de dipolo é PROIBIDA.

2- Para $X = E$, o produto direto $A_1 \otimes E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ contém A_1, portanto, esta transição de dipolo é PERMITIDA.

Falta ainda estudar as transições de dipolo para o par de impurezas $(S_s\text{-}S_i)$, cujo estado fundamental é ^3E e seus estados excitados são A_1 e E. Para luz polarizada ao longo da direção z temos:

1- Para $X = A_1$, o produto direto $E \otimes A_1 \otimes A_1 = E$ não contém A_1, portanto, esta transição de dipolo é PROIBIDA.

2- Para $X = E$, o produto direto $E \otimes A_1 \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ contém A_1, portanto, esta transição de dipolo é PERMITIDA.

Quando a polarização de luz é ao longo das direções x, y, temos:

1- Para $X = A_1$, o produto direto $E \otimes E \otimes A_1 = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ contém A_1, portanto, esta transição de dipolo é PERMITIDA.

2- Para $X = E$, o produto direto $E \otimes E \otimes E = 3E \oplus A_1 \oplus A_2$ contém A_1,

portanto, esta transição de dipolo é PERMITIDA.

Concluindo, para os pares (A_s-B_i) de impurezas calcogênicas, obtemos, para os pares de impurezas envolvendo oxigênio, um estado simétrico tripleto, $^3A_1$, e para o par (S_i-S_s), um estado ^3E operativo para uma distorção JT.

IV.3 - Complexos Substitucional-Substitucional : (O - O), (S - S) e (S - O)

Para o estudo dos complexos de oxigênio-oxigênio, enxofre-enxofre, enxofre-oxigênio, ocupando sítios vizinhos da rede, ou seja, substituindo dois átomos de silício vizinhos mais próximos, empregamos o aglomerado em simetria D_{3d}, cuja descrição consta do capítulo III (figura III.1.c). Representaremos estes pares por (A_s-B_s). A introdução dos pares (O_s-O_s) e (S_s-S_s) não altera a simetria do aglomerado, porém a introdução do par (S_s-O_s) causa a redução da simetria do aglomerado de D_{3d} para C_{3v}.

Os níveis de energia dos cinco últimos orbitais ocupados e três primeiros orbitais desocupados, obtidos pelo tratamento autoconsistente dos 54 elétrons de valência de cada aglomerado, são mostrados na figura IV.5. Desta figura, vemos que o último nível ocupado dos pares (S_s-S_s) e (O_s-O_s) é a_{1g}^2, em concordância com os resultados teóricos de Weinert e Scheffler[16]. Ainda na mesma figura, observamos um grande desdobramento energético entre o último orbital desocupado e o último orbital ocupado.

A distribuição de carga, em porcentagem de participação dos átomos de impurezas na formação dos orbitais moleculares, mostrada na figura IV.6, é a mesma para cada átomo de oxigênio

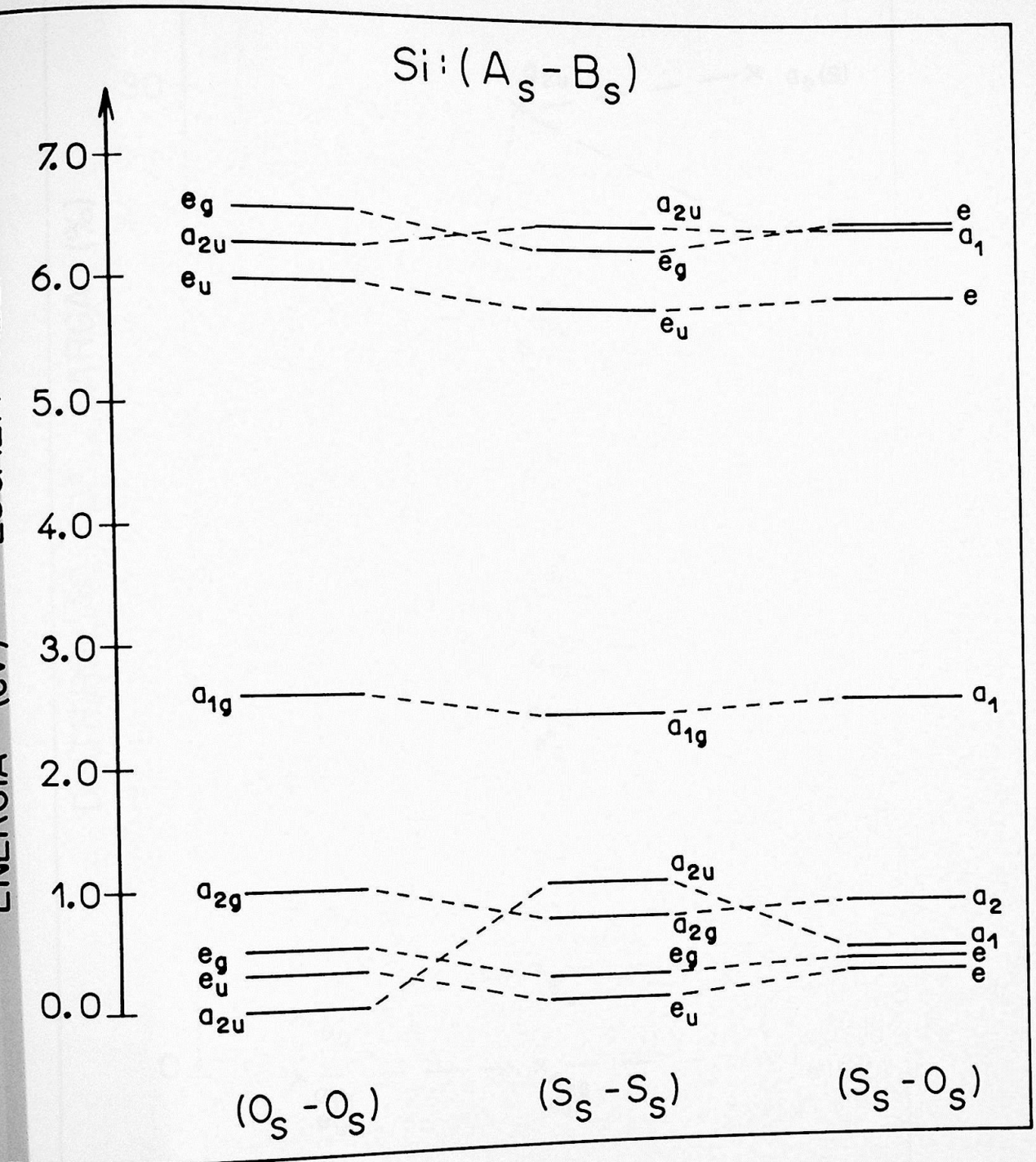


Figura IV.5 - Níveis de energia dos cinco últimos orbitais ocupados e dos quatro primeiros orbitais desocupados para os quatro pares de impurezas (A_s-B_s).

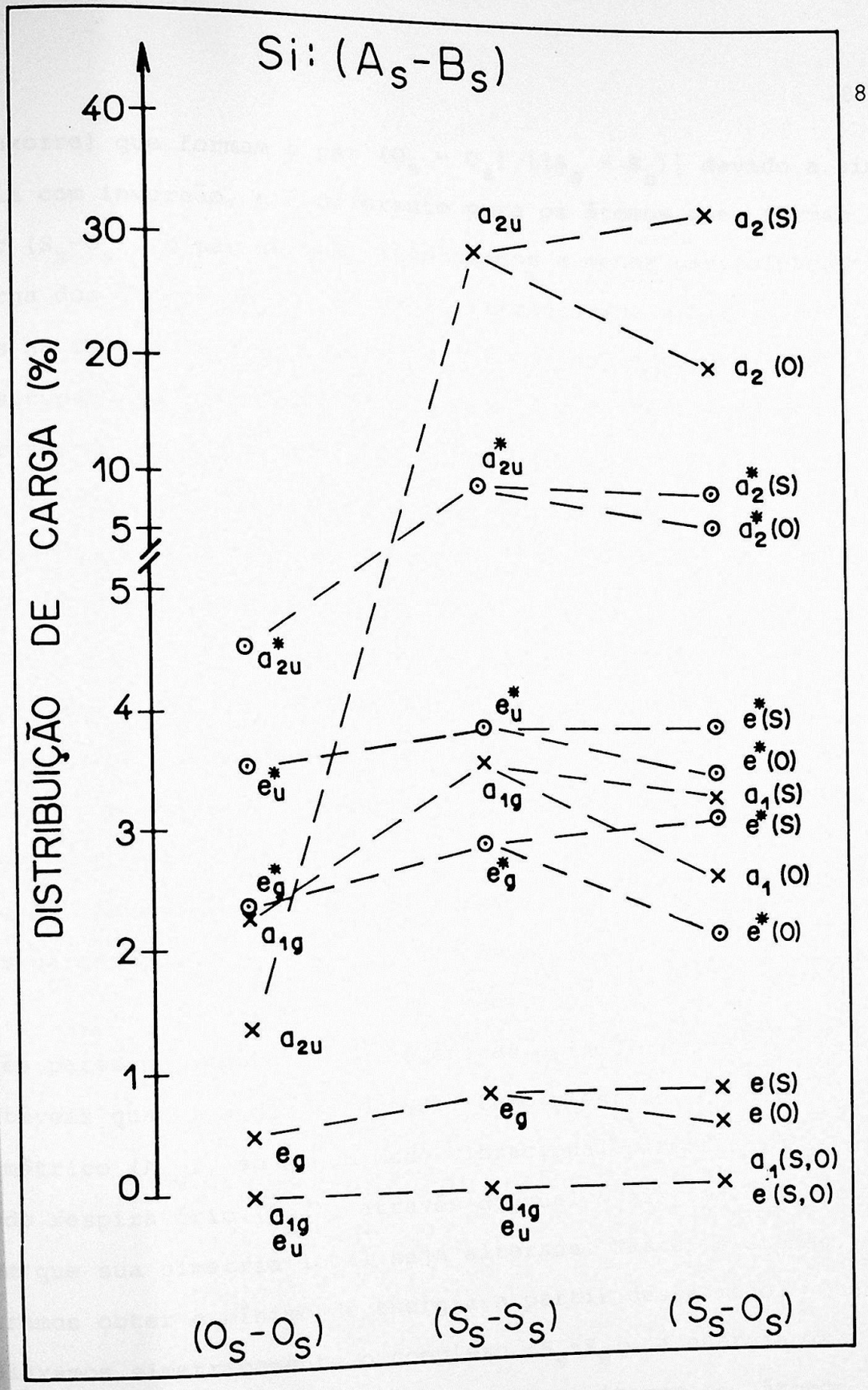


Figura IV.6 - Distribuição de carga sobre os átomos de impurezas para os orbitais mostrados na figura IV.5, para os quatro pares (A_s-B_s).

(enxofre) que formam o par $(O_s - O_s)$ $|(S_s - S_s)|$ devido a simetria com inversão, e é diferente para os átomos que formam o par (S_s-O_s). O par no qual encontramos a menor participação em carga dos átomos de impurezas na formação dos orbitais mostrados na figura IV.6 é o (O_s-O_s). Além disso, todos os orbitais desocupados destes pares encerram mais carga dos átomos de impurezas do que os orbitais ocupados. Nos pares (S_s-S_s) e (S_s-O_s) os orbitais a_{2u} e a_1, respectivamente, possuem contribuição de carga dos átomos de impurezas de ~ 30%, e nos demais orbitais essa contribuição é apenas pouco maior do que a dos átomos de oxigênio na formação dos orbitais correspondêntes do par (O_s-O_s). Na formação dos orbitais do par (S_s-O_s), a contribuição de carga do átomo de enxofre é maior do que a do átomo de oxigênio. A contribuição em carga dos átomos de enxofre e oxigênio na formação dos orbitais e do par (S_s-O_s) é semelhante à contribuição de carga destes átomos na formação dos orbitais e $(e_u$ e $e_g)$ dos pares (S_s-S_s) e (O_s-O_s), respectivamente.

Na análise de campo médio, o estado fundamental dos três pares de impurezas calcogênicas é $^1A_{1g}$, sendo, portanto, estáveis quanto a distorções JT. Como o estado fundamental é simétrico (A_{1g}), só há um modo vibracional permitido, que é o modo respiratório (A_{1g}), através do qual o sistema pode relaxar sem que sua simetria local seja alterada. Nestes sistemas, procuramos obter o mínimo de energia a partir desse modo. Quando relaxamos simetricamente o complexo (S_s-S_s), a energia total do sistema aumenta quando afastamos ou aproximamos os átomos de impurezas, indicando que o par (S_s-S_s) deve aparecer em simetria D_{3d} com spin total igual a zero, o que está de acordo com a análise de resultados experimentais e, também, com os resultados teóricos de Weinert e Scheffler[16] já descritos.

No caso do par $(O_s\text{-}O_s)$, a energia é mínima para a distância oxigênio-oxigênio igual a 1,70 Å, para a qual o estado fundamental continua a ser $^1A_{1g}$ e, o último orbital ocupado é a_{2u} com dois elétrons, dando origem a um spin total igual a zero. Corbett e Lee[21], através da análise de seus resultados esperimentais, concluíram que a simetria local deste sistema é C_{2h} e, que o complexo apresenta um sinal paramagnético com spin total igual a um. Na figura IV.7, mostramos esquematicamente a evolução das energias dos mesmos orbitais mostrados na figura IV.5, com a diminuição da distância oxigênio-oxigênio. Vemos que a diferença de energia entre o último orbital ocupado e o primeiro orbital desocupado varia pouco e, que há um aumento na energia dos orbitais, a_{2u} e a^*_{2u}.

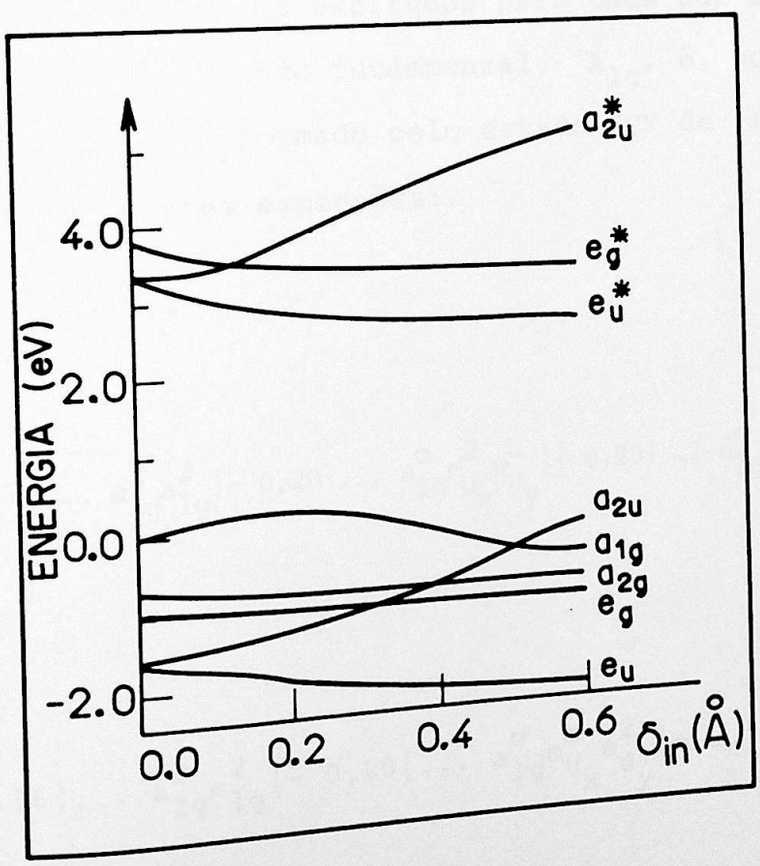


Figura IV.7 - Evolução da energia dos orbitais mostrados na figura IV.5 para o par $(O_s\text{-}O_s)$ com a diminuição da distância oxigênio-oxigênio.

Consideramos, agora, a interação entre congifurações singletas e tripletas obtidas a partir de excitações simples entre os orbitais $(a_{2u}\ e_{u_x}\ e_{u_y}\ e_{g_x}\ e_{g_y}\ a_{2g}\ a_{1g}|e_{u_x}\ e_{u_y}\ a_{2u}\ e_{g_x}\ e_{g_y})$ e excitações duplas entre os orbitais $(a_{1g}|e_{u_x}\ e_{u_y})$ do estado SCF de referência para os sistemas não relaxados. Os orbitais acima relacionados correspondem aos pares em simetria D_{3d}, no par $(S_s\text{-}O_s)$, consideramos a mesma quantidade de orbitais ocupados e desocupados, mas como as representações irredutíveis do grupo C_{3v} não gozam da propriedade de inversão, fazemos a seguinte correspondência entre as representações irredutíveis dos grupos pontuais D_{3d} e C_{3v}: a_{1g}, $a_{2_u} - a_1$; e_u, e_g - e; a_{2g} - a_2; respectivamente. Estas excitações dão origem a 38 configurações diferentes, além do estado SCF de referência. Na figura IV.8 mostramos o estado fundamental e primeiros estados excitados para cada par de impurezas substitucionais. O estado fundamental, $^1A_{1g}$, é, nos três pares $(A_s\text{-}B_s)$, basicamente formado pelo estado SCF de referência, como mostram as seguintes expansões:

a) $(O_s\text{-}O_s)$

$$\psi_{^1A_{1g}} = 0{,}96|\ldots a_{2g}^2 a_{1g}^2| - 0{,}20|\ldots a_{1g}^o e_{u_x}^2 e_{u_y}^o| - 0{,}20|\ldots a_{1g}^o e_{u_x}^o e_{u_y}^2| + \ldots$$

b) $(S_s\text{-}S_s)$

$$\psi_{^1A_{1g}} = 0{,}96|\ldots a_{2g}^2 a_{1g}^2| - 0{,}20|\ldots a_{1g}^o e_{u_x}^o e_{u_y}^2| + \ldots$$

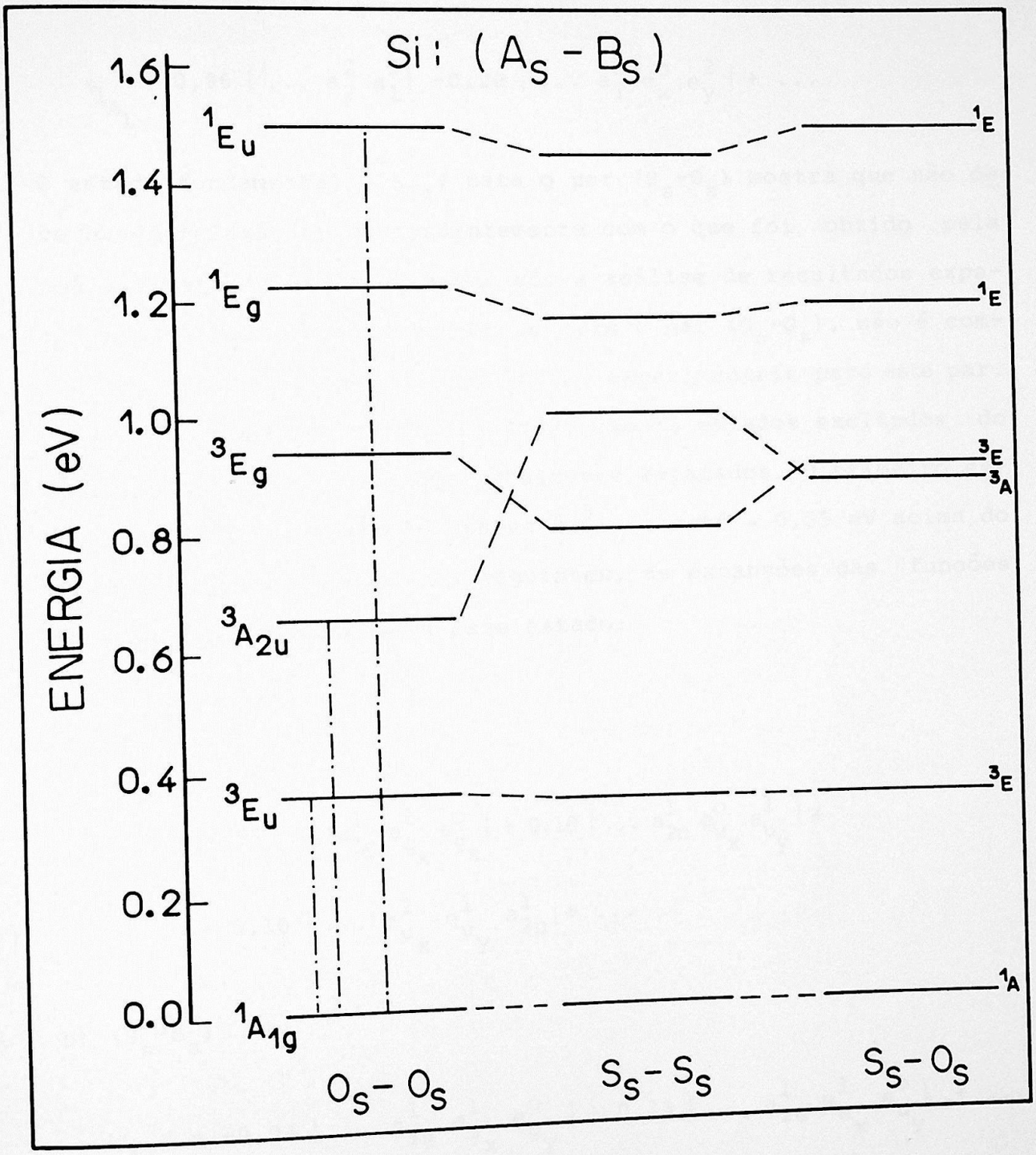


Figura IV.8 - Estado fundamental e primeiros estados excitados obtidos por interação de configurações para os três pares de impurezas (A_s-B_s).

c) $(S_s\text{-}O_s)$

$$\psi_{^1A_1} = 0{,}96\,|\ldots a_2^2\, a_1^2| - 0{,}20\,|\ldots a_1^o\, e_x^o\, e_y^2| + \ldots$$

O estado fundamental, $^1A_{1g}$, para o par $(S_s\text{-}S_s)$ mostra que não deve haver relaxação, concordantemente com o que foi obtido pela análise de um elétron e também com a análise de resultados experimentais. Mas o resultado obtido para o par $(O_s\text{-}O_s)$, não é compatível com a análise dos resultados experimentais para este par.

Notamos na figura IV.8, que os estados excitados do par $(O_s\text{-}O_s)$ estão quase que igualmente espaçados. O primeiro estado excitado para os três pares é ^3E_u e está ~ 0,55 eV acima do estado fundamental. São, as seguintes, as expansões das funções de onda correspondentes a esse estado:

a) $(O_s\text{-}O_s)$

$$\psi_{^3E_{u_{x,y}}} = -0{,}97\,|\ldots a_{1g}^1\, e_{g_x}^1\, e_{g_x}^o| + 0{,}16\,|\ldots a_{2u}^1\, e_{u_x}^o\, e_{u_y}^1| + 0{,}10\,|\ldots e_{u_x}^2\, e_{u_y}^1\, a_{2u}^1| + \ldots$$

b) $(S_s\text{-}S_s)$

$$\psi_{^3E_{u_{x,y}}} = -0{,}94\,|\ldots a_{1g}^1\, e_{g_x}^1\, e_{g_y}^o| + 0{,}33\,|\ldots a_{2u}^1\, e_{u_x}^1\, e_{u_y}^o| + \ldots$$

c) $(S_s\text{-}O_s)$

$$\psi_{^3E_{u_{x,y}}} = -0{,}71\,|\ldots a_1^1\, e_x^1\, e_y^o| - 0{,}65\,|\ldots a_1^1\, e_x^o\, e_y^1| - 0{,}15\,|\ldots a_1^1\, e_x^o\, e_y^1| - 0{,}14\,|\ldots a_1^1\, e_x^0\, e_y^1| + \ldots$$

Voltamos a analisar o estado fundamental do par $(O_s\text{-}O_s)$. Na figura IV.9, mostramos os resultados para a estrutura eletrônica ao longo do caminho de relaxação para três distâncias diferentes entre os átomos de oxigênio. Observamos que com a redução da distância oxigênio-oxigênio, todos os estados excitados, com exceção do estado $^3A_{2u}$ têm sua energia diminuída. A energia do estado excitado ^3E_g, é de tal forma diminída, que para a distância oxigênio-oxigênio igual a 1,70 Å (posição de equilíbrio) este estado passa a ser o estado fundamental do par $(O_s\text{-}O_s)$, 0,1 eV abaixo do estado $^1A_{1g}$. É importante enfatizar que esta situação é fundamentalmente diferente daquela obtida através da análise de um elétron. O estado degenerado ^3E_g está agora sujeito a uma distorção segundo o modo vibracional E_g, podendo resultar numa simetria final C_{2h}, como observado experimentalmente.

Quando dois átomos equivalentes de silício em torno do defeito, equivalentes pela operação de inversão $|Si(M)|$, são deslocados de maneira a manter a inversão, a simetria do sistema é reduzida de D_{3d} para C_{2h}. Na posição de equilíbrio, obtida neste caminho, o estado fundamental é ^3B_g, o qual é formado predominantemente por duas configurações. Essas duas configurações são mostradas na expansão abaixo:

$$\psi_{^3B_g} = -0,87\,|\ldots a_{1g}^2 a_{1u}^1 b_{1u}^1| + 0,49\,|\ldots a_{1g}^1 a_{1u}^1 b_{1g}^1| + \ldots$$

Assim, a análise de nossos resultados revela que o par $(O_s\text{-}O_s)$ é estável na simetria C_{2h}, o que está de acordo com a análise dos resultados experimentais.

Vamos, agora, determinar quais são as transições de dipolo permitidas entre o estado fundamental e os estados excita

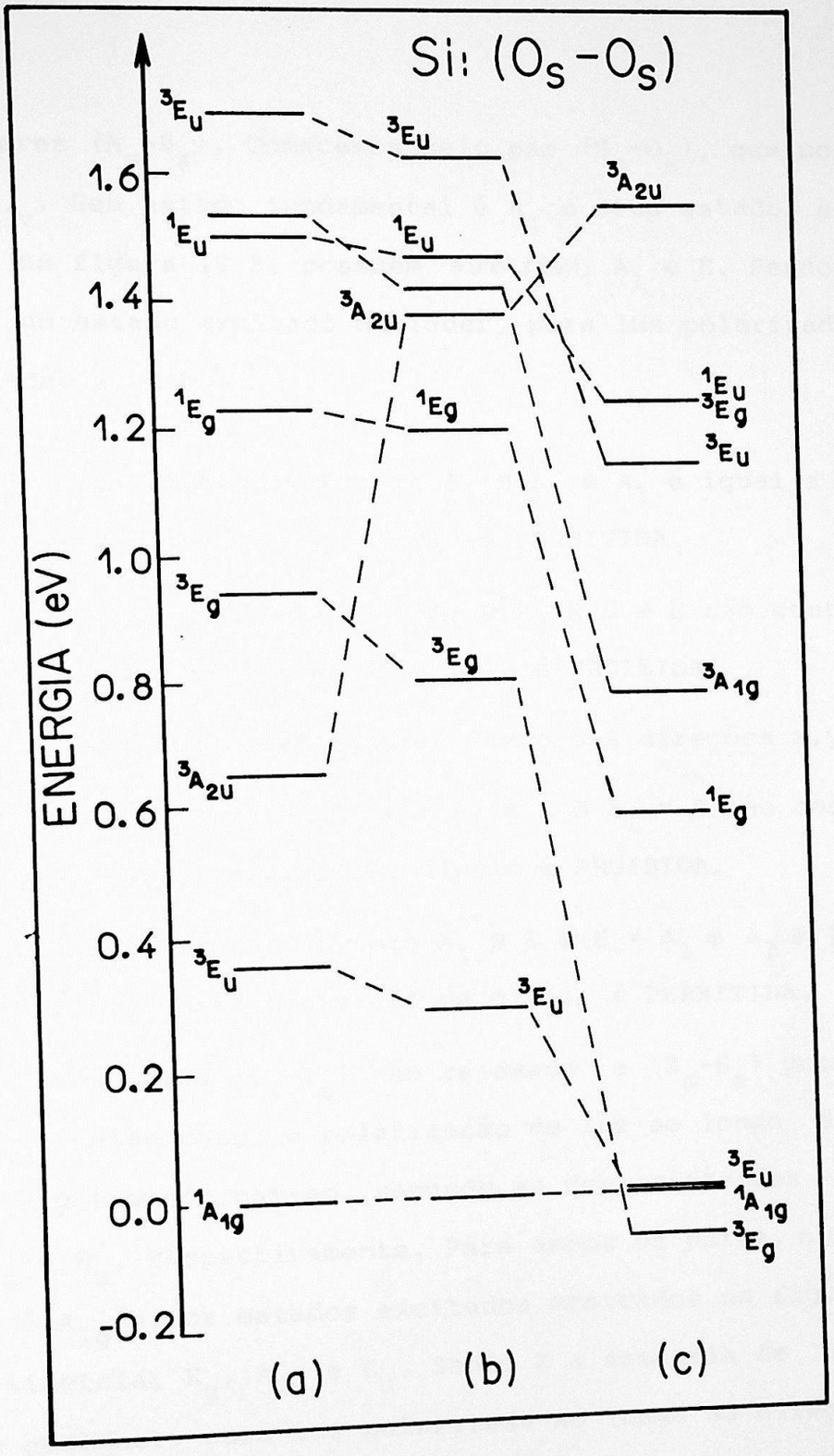


Figura IV.9 - Estado fundamental e estados excitados para três distâncias diferentes entre os átomos de oxigênio do par (O_s-O_s) a) d(O-O) = 2,35 Å; b) d(O-O) = 1,90 Å; c) d(O-O) = 1,70 Å.

dos dos pares (A_s-B_s). Comecemos pelo par (S_s-O_s), que possui simetria C_{3v}. Seu estado fundamental é A_1 e seus estados excitados mostrados na figura IV.8, possuem simetrias, A_1 e E. Sendo X a simetria de um estado excitado qualquer, para luz polarizada ao longo da direção z, temos:

1 - Para X = A_1, o produto direto $A_1 \otimes A_1 \otimes A_1$ é igual a A_1, portanto, esta transição de dipolo é PERMITIDA.

2 - Para X = E, o produto direto $A_1 \otimes A_1 \otimes E = E$ não contém A_1, portanto, esta transição de dipolo é PROIBIDA.

Para luz polarizada ao longo das direções x,y, temos:

1 - Para X = A_1, o produto direto $A_1 \otimes E \otimes A_1 = E$ não contém A_1, portanto, esta transição de dipolo é PROIBIDA.

2 - Para X = E, o produto direto $A_1 \otimes E \otimes E = A_1 \oplus A_2 \oplus E$ contém A_1, portanto, esta transição de dipolo é PERMITIDA.

Os pares (O_s-O_s) não relaxado e (S_s-S_s) possuem simetria D_{3d}, neste caso, a polarização de luz ao longo das direções z e x,y transformam-se segundo as representações irredutíveis A_{2u} e E_u, respectivamente. Para ambos os pares, o estado fundamental é A_{1g} e, os estados excitados mostrados na figura IV.8, possuem simetria, E_g, A_{2u} e E_u. Sendo X a simetria de um estado excitado qualquer, para luz polarizada ao longo da direção z, temos:

1 - Para X = E_u, o produto direto $A_{1g} \otimes A_{2u} \otimes E_u = E_g$ não contém A_{1g}, portanto, esta transição de dipolo é PROIBIDA.

2 - Para X = A_{2u}, o produto direto $A_{1g} \otimes A_{2u} \otimes A_{2u}$ é igual a A_{1g}, portanto, esta transição de dipolo é PERMITIDA.

3 - Para X = E_g, o produto direto $A_{1g} \otimes A_{2u} \otimes E_g = E_u$ não contém

A_{1g}, portanto, esta transição de dipolo é PROIBIDA.

Para luz polarizada ao longo da direção x,y, temos:

1 - Para X = E_u, o produto simétrico $A_{1g} \otimes E_u \otimes E_u = A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus E_g$ contém A_{1g}, portanto, esta transição de dipolo é PERMITIDA.

2 - Para X = A_{2u}, o produto simétrico $A_{1g} \otimes E_u \otimes A_{2u} = E_g$ não contém A_{1g}, portanto, esta transição de dipolo é PROIBIDA.

3 - Para X = E_g, o produto simétrico $A_{1g} \otimes E_u \otimes E_g = A_{1u} \oplus A_{2u} \oplus E_u$ não contém, A_{1g}, portanto, esta transição de dipolo é PROIBIDA.

Assim, encerramos nossa análise dos resultados para os pares de impurezas (A_s-B_s).

CONCLUSÃO

Neste trabalho estudamos as impurezas complexas de O_2, SO e S_2 em silício, utilizando o método semi-empírico INDO/S. Mostramos, que a inclusão de efeitos de muitos eletrons, via Interação de Configurações, é importante para a correta descrição do estado fundamental do sistema.

Os sistemas nas configurações substitucional-intersticial apresentam um estado fundamental $^3A_1$, exceto o par $(S_s\text{-}S_i)$, para o qual o estado fundamental é ^3E, sendo, portanto, instável quanto a uma distorção Jahn-Teller (JT). Os pares substitucional-substitucional apresentam estado fundamental $^1A_1$. Procurando obter o mínimo na energia total através do único modo permitido (A_1 - relaxação simétrica), obtivemos um estado fundamental ^3E_g, sendo, portanto, operativo para uma distorção Jahn-Teller. Por outro lado, o par $(S_s\text{-}S_s)$ continua apresentando estado fundamental $^1A_{1g}$, após terem sido efetuadas as distorções simétricas. Estes resultados estão em concordância com os resultados das medidas de EPR.

REFERÊNCIAS

1) C.C.J. Roothaan - Reviews of Modern Physics 23, N2, 69 (1951).

2) J.A. Pople, D.L. Beveridge and P.A. Dobosh - The Journal of Chemical Physics 47, N6, 2026 (1967).

3) M.J.S. Dewar - The Molecular Orbital Theory of organic Chemistry, McGraw Hill Book Co.

4) J.A. Pople, D.P. Santry. and G.A. Segal - The Journal of Chemical Physics 43, N10, S129 (1965).

5) J.A. Pople, G.A. Segal - The Journal of Chemical Physics 43 , N10, S136 (1965).

6) J.A. Pople, and D.L. Beveridge - Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw Hill Book Co.

7) J.E. Ridley and M. Zerner - Theoretica Chimica Acta, 32, 111, (1973).

8) J.C. Slater - Quantum Theory of Atomic Structure Vol. 1, McGraw Hill Book Co.

9) S. Canuto, 1º Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, Ed. por A. Fazzio, S. Canuto, J.M. Viana e L.M. Brescansin - UnB/ 1988, a ser pûblicado.

10) G.G. Deleo, W.B. Fowler and G.D. Watkins - Physical Review B, 29, N6, 3193 (1984).

11)a) G.D. Watkains and G.W. Corbett - Physical Review, 121, 1001 (1986).

11)b) M.J. Caldas, J.R. Leite e A. Fazzio - Phycica 116, 106 (1983)

12) G.G. DeLeo, W.B. Fowler, R.W. Barry and M. Benson - Materials Science Forum, 10,12, 31 (1986).

13) S. Canuto and A. Fazzio - Phys. Rev B, 33,N6, 4432 (1986).

14) F. Beeler, M. Scheffler, O. Jepsen and O. Gunnarsson - Phys. Rev. Letters, 54, N23, 2525 (1985).

15) O.F. Sankey and J.D. Dow - Solid State Comm., 51, 705 (1984).

16) C.M. Weinert and M. Scheffler - Materials Science Forum, 10-12, 25 (1986).

17) J.R. Leite, V.M.S. Gomes, L.V.C. Assali and L.M.R. Scolfaro-J. Electr. Materials 14a, 885 (1985).

18) C.M. Weinert and M. Scheffler - Phys. Rev. Letters, 58, 1456 (1987).

19) V.M.S. Gomes, L.V.C. Assali, J.R. Leite, M.J. Caldas and A. Fazzio - Solid State Comm., 49, 537 (1984).

20) V.M.S. Gomes, L.V.C. Assali and J.R. Leite - Int. J. Quantum Chem. S20, 749 (1986).

21) Y.H. Lee and J.W. Corbett - Phys. Rev. B, 13, 2653 (1976).

22) G.G. DeLeo, Carl S. Milsted Jr., J.C. Kralik-Phys. Rev. B, 31, 3588 (1985).

23) V.M.S. Gomes and J.R. Leite - Appl. Phys. Letters, 47, 824 (1985).