

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP



305M810T1026

PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS
SEMICONDUCTORES SEMIMAGNÉTICOS
(sob pressão hidrostática)

MAURO ROBERTO SARDELA JUNIOR

Dissertação apresentada
no Instituto de Física da
Universidade de São Paulo,
para obtenção do Título
de Mestre em Ciências.



*Luiz F. de
Souza
D. 305*

Defesa em 5/11/87

SÃO PAULO
1987

537.622

S244 P

M

v. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Sardela Júnior, Mauro Roberto

Propriedades ópticas dos semicondutores semimagnéticos. São Paulo, 1987.

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.Semicondutores semimagnéticos; 2.Propriedades ópticas; 3.Teoria do campo ligante; 4.Multi-pletos; 5.Método de Tanabe-Sugano; 6.Campo médio; 7.Pressão hidrostática.

USP/IF/SBI - 31/87

"* O Todo é mente, o Universo é mental.

* O que está em cima é como o que está embaixo, e o que está embaixo é como o que está em cima.

* Nada está parado; tudo se move; tudo vibra.

* Tudo é amplo; tudo tem pólos; tudo tem o seu oposto; o igual e o desigual são a mesma coisa; os opostos são idênticos em natureza, mas diferentes em grau; os extremos se tocam; todas as verdades são meias-verdades; todos os paradoxos podem ser reconciliados.

* Tudo tem fluxo e refluxo; tudo tem suas marés; tudo sobe e desce; tudo se manifesta por oscilações compensadas; a medida do movimento à direita é a medida do movimento à esquerda; o ritmo é a compensação.

* Toda Causa tem seu Efeito, todo Efeito tem sua Causa; tudo acontece de acordo com a Lei; o Acaso é simplesmente o nome dado a uma Lei não reconhecida; há muitos planos de causalidade, porém nada escapa à Lei.

* O Gênero está em tudo; tudo tem o seu princípio masculino e o seu princípio feminino; o gênero se manifesta em todos os planos".

(*Hermes Trimegisto, 5000 A.C.*
"Os Sete Princípios Herméticos",
respectivamente: Princípio do
Mentalismo, Princípio da Correspondência,
Princípio da Vibração, Princípio da
Polaridade, Princípio do Ritmo,
Princípio de Causa e Efeito,
Princípio do Gênero.)

Meu agradecimento a todas as pessoas que estiveram comigo ou passaram por minha vida nestes dois últimos anos, contribuindo de uma forma ou de outra para minha saúde/caos mental-espiritual. Sem isto tudo, eu não estaria aqui para contar esta história.

Este trabalho contou com a orientação atenta, dedicada e segura do Prof. Adalberto Fazzio. Um físico que pode não ganhar o Prêmio Nobel (como ele mesmo diz), mas a quem dedico grande respeito profissional.

Este trabalho foi financiado pela FAPESP, (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo).

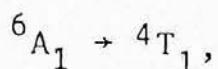
I N D I C E

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
INTRODUÇÃO	iii - iv
I - A TEORIA DO CAMPO LIGANTE	1
Histórico e Idéias Centrais	1
Campo Ligante, Campo Criatalino e Ligação de Valên- cia	13
Métodos de Multipletos	23
II- O MÉTODO DE TANABE-SUGANO-KAMIMURA	26
Átomo com um elétron d em campo cúbico	26
Átomo d^2 em campo cúbico	47
Átomo com N elétrons d em campo cúbico	70
Estados complementares / elétrons e buracos	81
Campo Cristalino Tetraédrico	90
Aplicações a espectros ópitcos	94
III- O MÉTODO DE FAZZIO-CALDAS-ZUNGER	109
Introdução	109
Outros Método de multipletos	
Cálculos de campo médio para impurezas	114
Inclusão dos efeitos de multipletos	123
Separação entre efeitos de campo médio e efei- to de multipletos	130
Aplicações do método de FCZ	138
IV - SEMICONDUCTORES SEMIMAGNÉTICOS	143
Propriedades Gerais	143
Estruturas de faixas dos SCSMs	147
SCSMs do tipo II-VI	150
Interação de "exchange" e efeitos magneto-ópticos em SCSMs	162
V - PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS SCSMs	170
Medidas de absorção	170
Medidas de fotoluminescência	178

Efeitos de temperatura e pressão sobre o limiar de transição	184
Modelos para a transição em 2.1-2.3 eV	194
Transição intra-d em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	207
Ajuste de parâmetros para ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$	208
Coeficiente de pressão para ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$	215
Excitações superiores em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$	226
Transição intra-d em outros SCSMs	238
CONCLUSÃO	243
APÊNDICES	245
BIBLIOGRAFIA	252

RESUMO :

A origem do inusitado limiar de absorção na região de 2.1-2.3 eV em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e outros semicondutores semimagnéticos tipo II-VI tem sido objeto de discussão e controvérsias. Embora o esquema de Tanabe-Sugano-Kamimura apresente dificuldades à sua interpretação em termos de uma transição intra-d



a aplicação de um novo método de multipletos (Fazzio-Caldas-Zunger) - calculando a energia desta transição em função dos parâmetros de deformação orbital λ_e e λ_t , e do "splitting" de campo cristalino Δ_{ef} , além dos parâmetros de Racah iônicos - propicia um estudo da consistência desta hipótese. O cálculo dos coeficientes de pressão (dE/dP) para esta transição e excitações superiores (para 4T_2 , 4E e 4A_1) recai na análise da dependência de λ_e , λ_t e Δ_{ef} com a pressão hidrostática.

ABSTRACT:

The origin of absorption edge about 2.1-2.3 eV in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ and others II-VI semimagnetic semiconductors has been object of discussion. Though the Tanabe-Sugano-Kamimura's theory shows difficulties to its interpretation as an intra-d ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ transition, the application of a new multiplets method (Fazzio-Caldas-Zunger) propitiates a study of consistence of the hypothesis of calculating the energy of this transition in terms of orbital deformation parameters λ_e and λ_t , of crystal field splitting Δ_{ef} and of ionic Racah parameters. The calculus of pressure coefficients (dE/dP) of this transition and of higher excitations (${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{E}$, ${}^4\text{A}_1$) falls in analysis of dependence of λ_e , λ_t and Δ_{ef} with pressure, too.

INTRODUÇÃO

A questão da origem de um inusitado limiar de absorção, observado^(9,32,40,46,53) na região de 2.1-2.3eV em semicondutores semimagnéticos do tipo II-VI com íons Mn^{++} , é o tema central deste trabalho. As diversas interpretações teóricas pertinentes^(9,20,30,60) são aqui analisadas, mas ênfase especial será dada àquela que atribui este processo óptico como oriundo de uma transição entre os dois primeiros estados do íon manganês:



Este modelo, dito "modelo intra-d", requer imediatamente o cálculo das energias dos diversos estados de multipletos do íon no cristal, particularmente para 6A_1 e 4T_1 .

Uma vez que métodos de campo médio^(21,24,25,28) não são suficientes para tratar estados de impurezas de metais de transição, métodos de multipletos^(1-4,21-27) devem ser necessariamente utilizados. Estes últimos basicamente procuram incluir de forma direta a repulsão intereletrônica no átomo, sem a simplificação de tratá-la em termos de um "campo médio". É um problema bastante complexo e alguma outra simplificação não tão drástica precisa ser incluída.

Nosso cálculo utiliza o mais recente e eficiente método de multipletos^(21,24) que se dispõe até o momento, para o tratamento teórico não só da absorção em (1), como de excitações aos demais estados energeticamente superiores. Ênfase inicial é dada ao $Cd_{1-x}Mn_xTe$, sem dúvida o mais estudado destes materiais, mas ao final o cálculo também é estendido aos demais semicondutores II-VI com íons Mn^{++} . O efeito da pressão hidrostática^(20,35,40,60) sobre as transições ópticas ocupa especial relevância, não só por permitir um ajuste na largura da faixa proibida destes semicondutores ou no posicionamento dos níveis de impurezas, mas por igualmente contribuir na avaliação dos diversos modelos teóricos. Nosso cál-

culo favorece amplamente a hipótese de transição intra-d.

Esta dissertação foi dividida em cinco capítulos: os três primeiros dão uma revisão ligeira do método de cálculo utilizado; o quarto capítulo ressalta algumas propriedades genéricas dos materiais semicondutores semimagnéticos, e o último capítulo concentra-se em nosso problema específico.

O Capítulo I faz uma introdução à Teoria do Campo Ligante⁽¹⁻⁸⁾ como oriunda de dois métodos teóricos: a Teoria do Campo Cristalino e a Teoria da Ligação de Valência. Boa oportunidade para se confrontar conceitos como o de covalência e de caráter iônico dos materiais, comportamento diamagnético e paramagnético, etc. O Cap. II apresenta um cálculo específico com a Teoria de Campo Ligante: o método de multipletos de Tanabe-Sugano-Kamimura^(1,2) e sua aplicação aos espectros ópticos de metais de transição em campos de simetria cúbica. O Cap. III resume alguns dos outros métodos de multipletos que se sucederam^(21-27,72-79). Posição destacada ocupa o recente método de Fazzio-Caldas-Zunger^(21,24) que, dentre outras sofisticações, trata separadamente efeitos de campo médio e efeitos de multipletos. Aplicações aos semicondutores II-VI, ZnS e ZnSe, dopados com os diversos metais de transição são dadas. Na elaboração destes três primeiros capítulos, procuramos dar, ao lado de uma revisão rápida e não tediosa dos métodos de cálculo, uma abordagem que visasse especificamente leitores iniciantes no tema. Conceitos elementares - tópicos em teoria de grupos, orbitais moleculares, cálculos de campo médio, multipletos - são rememorados em ritmo acelerado, porém de modo a fornecer subsídios à leitura principiante. Entendemos que leitores familiarizados a tais assuntos podem passar diretamente a tópicos mais avançados. Procuramos, entretanto, nestes capítulos iniciais sempre exemplificar os conceitos elementares com aspectos de nosso problema específico: íons Mn^{++} posicionados substitucionalmente em sítio de simetria cúbica

numa rede cristalina.

O Cap.IV abandona por ora os métodos teóricos para referir algumas propriedades gerais dos semicondutores semimagnéticos^(29-31,80-85). A questão central diz respeito a quê propriedades permitem distinguir estes materiais dos demais semicondutores. Resultados de estruturas de faixas, propriedades magnéticas e diagramas de fases magnéticas são apresentados.

É o Cap.V que, enfim, ataca o problema de nosso trabalho: a origem da transição na região de 2.1-2.3eV em semicondutores semimagnéticos tipo II-VI com Mn^{++} . Resultados de absorção e fotoluminescência, bem como a dependência destes com a pressão hidrostática, temperatura e concentração de manganês, são de início discutidos. O problema é apresentado em detalhes. Os diversos modelos teóricos são discutidos. Nossos cálculos teóricos, utilizando medidas sob compressão encontradas na literatura^(35,60), permitem testar a consistência da hipótese de transição intra-d.

CAPÍTULO I: A TEORIA DO CAMPO LIGANTE

Neste capítulo é apresentada uma introdução histórica e conceitual do método de cálculo utilizado neste trabalho. O método do Campo Ligante é apresentado, e uma comparação com as teorias de Campo Cristalino e de Ligação de Valência é discutida.

1. HISTÓRICO E IDÉIAS CENTRAIS

A teoria do Campo Ligante⁽¹⁻⁴⁾ pode ser vista como uma sofisticação daquilo que se chamou inicialmente Teoria do Campo Cristalino. É essencialmente aplicada no cálculo de estados eletrônicos de certas impurezas num cristal, ou no caso dos chamados íons complexos ou compostos complexos neutros. Em todas estas situações, temos um átomo central rodeado por um certo número de outros átomos ou moléculas, chamados "ligantes" e dispostos estes segundo uma certa simetria espacial. O estudo de uma impureza na rede cristalina pode ser feito nesta concepção, considerando o efeito dos primeiros ou até segundos vizinhos. Os complexos⁽³⁻⁵⁾, por outro lado, possuem propriedades substancialmente diferentes daquelas de seus íons ou moléculas constituintes individualmente. O átomo central e os ligantes são capazes de existência independente como espécies químicas estáveis.

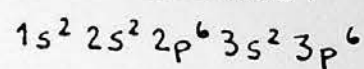
Os metais de transição (Tabela I.1), por sua estrutura eletrônica, formam um grande número de compostos complexos. É comum referir-se ao número de coordenação como o número de átomos ligantes mais próximos ao átomo central. Desta forma, conhecem-se complexos com número de coordenação de 2 a 9, porém a grande maioria exhibe bi-, tetra-, ou hexacoordenação, com as estruturas geométricas ilustradas na Fig. I.1. Bicoordenação ocorre em $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$.

TABELA I.1 - METAIS DE TRANSIÇÃO

	M	T	M ⁺²	M ⁺³	Z
Sc	3d ¹ 4s ²	² D	3d		21
Ti	3d ² 4s ²	³ F	3d ²	3d ¹	22
V	3d ³ 4s ²	⁴ F	3d ³	3d ²	23
Cr	3d ⁵ 4s ¹	⁷ S	3d ⁴	3d ³	24
Mn	3d ⁵ 4s ²	⁶ S	3d ⁵	3d ⁴	25
Fe	3d ⁶ 4s ²	⁵ D	3d ⁶	3d ⁵	26
Co	3d ⁷ 4s ²	⁴ F	3d ⁷	3d ⁶	27
Ni	3d ⁸ 4s ²	³ D	3d ⁸	3d ⁷	28
Cu	3d ¹⁰ 4s ¹	² S	3d ⁹	3d ⁸	29
Zn	3d ¹⁰ 4s ²	¹ S	3d ¹⁰	3d ⁹	30

Primeira Série (3d)

camadas fechadas:

M: configuração externa
(átomo neutro)

T: termo da configuração

Segunda Série (4d)

Z = 39 a 47

Y: 4d¹ 5s², Zr: 4d² 5s², Nb: 4d⁴ 5s, Mo: 4d⁵ 5s, Tc: 4d⁵ 5s², Ru: 4d⁷ 5s,
Rh: 4d⁸ 5s¹, Pd: 4d¹⁰, Ag: 4d¹⁰ 5s¹

Terceira Série (5d)

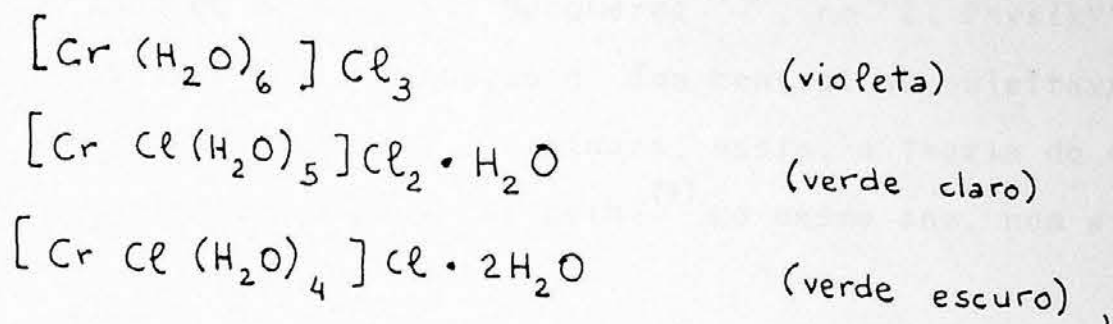
Z = 72 a 79

Hf: 5d² 6s, Ta: 5d³ 6s², W: 5d⁴ 6s², Re: 5d⁵ 6s², Os: 5d⁶ 6s², Ir: 5d⁷ 6s²,
Pt: 5d¹⁰, Au: 5d¹⁰ 6s

$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ e $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{++}$, por exemplo, enquanto que a geometria tetraédrica - mais comum em elementos que não são de transição - é observada nos íons ZnCl_4^{--} , $\text{Cd}(\text{CN})_4^{--}$ e $\text{Hg}(\text{CN})_4^{--}$. Complexos de Pd(II), Pt(II), Ni(II), Cu(II) e Au(II), apresentam tetracoordenação plana quadrada. É a hexacoordenação - que ocorre apenas em simetria octaédrica - sem dúvida, a mais comum.

Os íons dos metais de transição são frequentemente coloridos,⁽⁵⁾ o que é uma consequência do efeito dos ligantes sobre as energias de seus orbitais d. O composto $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3$ apresenta distintas colorações conforme as diversas disposições possíveis dos ligantes. Há 3 compostos distintos com esta mesma fórmula: o pri

meiro deles, de coloração violeta, reage com AgNO_3 precipitando todo o cloro, na forma de AgCl . Um segundo, verde claro, reage também com AgNO_3 mas apenas $2/3$ do cloro são precipitados na forma de AgCl , ao passo que um terceiro composto, verde escuro, libera tão somente $1/3$ de seu cloro na precipitação como AgCl . As fórmulas estruturais são :



sendo os ligantes ligados ao átomo de crômio central indicados por colchetes. Tais compostos são isômeros estruturais, mas suas propriedades diferem visivelmente segundo a composição dos primeiros vizinhos de crômio.

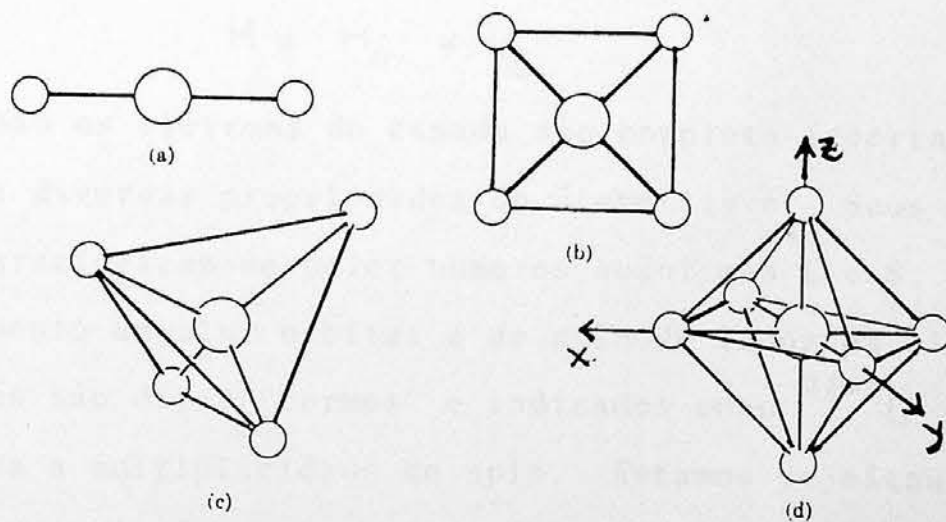


Fig I-1: Simetrias mais comuns de compostos complexos: (a) linear, (b) plana quadrada, (c) tetraédrica e (d) octaédrica.

Foi Werner (1893)⁽³⁾ quem primeiro apontou que, no sal $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$, o íon $\text{Co}(\text{III})$ estava localizado no centro de um octaedro regular tendo nos vértices seis moléculas de amônia. Este conceito de molécula complexa pôde ser estendido a demais compostos constituídos de um íon central cercado por um "cluster" (aglomerado) de íons ou moléculas. Becquerel^(3,6), no "Z. Physik", em 1929, relatava que nesta situação o íon central se sujeitava ao campo elétrico dos ligantes. Germinara, assim, a Teoria do Campo Cristalino, melhor formulada por Bethe⁽⁷⁾ no mesmo ano, num artigo do "Ann. Physik". 3, 133.

Fundamentalmente o problema em questão é o de um átomo (ou íon) imerso no campo elétrico dos ligantes, dito "campo cristalino", sendo este disposto conforme a simetria estrutural do composto. Diz-se às vezes, por isso, tratar-se de um "efeito Stark intramolecular". Quanticamente, significa adicionar à hamiltoniana H_0 do átomo livre (isto é, sem o efeito dos ligantes), o potencial cristalino V_c , e resolver o problema para:

$$H = H_0 + V_c .$$

São os elétrons da camada não completa (aberta) que determinam as diversas propriedades do átomo livre. Seus estados quânticos caracterizam-se pelos números quânticos L e S, respectivamente de momento angular orbital e de spin de todos os elétrons. Tais estados são ditos "termos" e indicados como ^{2S+1}L , onde $2S + 1$ designa a multiplicidade de spin. Estamos rejeitando aqui o acoplamento spin-órbita, referente à interação entre o dipolo magnético do spin eletrônico e o dipolo magnético produzido pelo movimento orbital deste mesmo elétron, um efeito fundamental em cálculos relativísticos. Isto implica podermos usar o acoplamento L - S, ou acoplamento Russel-Saunders. É considerado que os momentos angulares dos elétrons se acoplam entre si, assim como os spins individuais dos elétrons entre si, para dar os valores de L e S do esta

do quântico em questão. O número quântico total desta configuração multieletrônica, designado por J , cujos valores possíveis vão de $L + S$ a $|L - S|$, espaçados de uma unidade, é enfim obtido da adição entre spin \vec{S} e momento angular \vec{L} totais. Estados com mesmo valor de L e S , podem referir-se a distintos valores de J e mesmo a energias diferentes. Neste caso, é importante notar cada termo $^{2S+1}L_J$. Estados com o mesmo valor de L e S , porém distinto J , constituem um multipletto. Um átomo com dois elétrons na camada aberta, individualmente com estado d cada um, terá os possíveis estados para esta configuração multieletrônica:

$$^1S_0, ^3P_0, ^3P_1, ^1D_2, ^3F_2, ^3F_3, ^3F_4, ^1G_4.$$

O acoplamento L-S aqui utilizado é útil na aproximação em que termos de um dado multipletto difiram por uma quantidade de energia bem menor que a diferença entre um multipletto como um todo e outro. Isto é razoável, exemplificando, nas duas primeiras séries dos elementos de transição (3d e 4d), mas não rigorosamente para a terceira série (5d) e para os actnídeos (5f), onde, com o número atômico maior, crescem de importância efeitos relativísticos. O acoplamento spin-órbita destrói o esquema de Russel-Saunders. Na sua ausência, L e S - bem como as respectivas componentes L_z e S_z ao longo de um eixo coordenado z - são bons números quânticos, uma vez que o hamiltoniano do átomo comuta com \vec{L} e \vec{S} . Isto não mais ocorre ao se incluir o efeito de spin-órbita, que acrescenta ao hamiltoniano uma parcela em $\vec{L} \cdot \vec{S}$. Um outro tipo de acoplamento é então utilizado, para obter os estados multieletrônicos, considerando J e J_z como bons números quânticos. O problema de nosso presente trabalho refere-se a íons 3d, e o acoplamento L-S será satisfatório.

O que objetiva, a Teoria do Campo Cristalino, mostrar é qual o efeito do campo eletrostático dos ligantes sobre os estados multieletrônicos ^{2S+1}L , obtidos estes a partir do acoplamento L-S dos níveis degenerados individuais dos elétrons (3d, 4d, 5f...), Nesta situação a simetria esférica que caracteriza (aproximadamente) o átomo livre é alterada, ou seja, reduzida para a simetria espacial do campo cristalino. Quer-se responder a como o nível 3d⁵ do íon Mn⁺⁺, por exemplo, se comporta num campo de simetria octaédrica, como ocorre no MnCl₂. De um modo geral, excetuando o caso $l=0$ (tipos s), todos os níveis $n\ell$ têm sua degenerescência espacial, $2\ell + 1$, pelo menos parcialmente removida sob o efeito do campo dos ligantes para uma certa simetria (a qual matematicamente é dada por grupos: O_h, T_d, D_{4h}, D_3 , etc...). Um nível individual d, por exemplo, sob simetria octaédrica, desdobra-se em dois níveis: um duplo e outro triplamente degenerados espacialmente, respectivamente designados por e e t₂ (ver Fig I.2), sendo Δ_{CF} o valor do "splitting" correspondente, dito "splitting de campo cristalino" em Teoria de Campo Cristalino. A Teoria consegue também detalhar como cada termo ^{2S+1}L , obtido de estados individuais $n\ell$, perde parte de

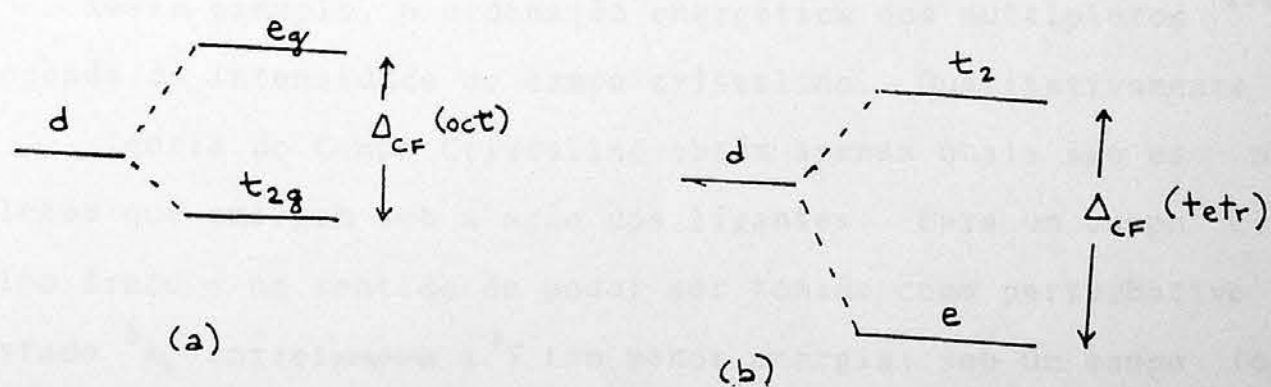


Fig. I.2: "Splitting" de um nível eletrônico d sob um campo cristalino octaédrico (a) e tetraédrico (b).

sua degenerescência perante os ligantes. Os estados que assim emergem, que indicamos $^{2S+1}\Gamma$, referem-se à simetria do campo cristalino

no em questão. Com base no grupo desta simetria, matematicamente falando, podemos caracterizar os estados multieletrônicos do sistema. Quer dizer que estados ^{2S+1}L de configuração multieletrônica, obtidos do esquema L-S ao se considerar a interação dos elétrons entre si, têm sua degenerescência espacial quebrada, parcialmente ao menos, em estados $^{2S+1}\Gamma$ de multipletos sob o efeito do campo cristalino. No exemplo de dois elétrons d em simetria octaédrica:

estados de átomo livre:

estados sob simetria octaédrica:

1S	1A_1
1G	$^1E, ^1T_1, ^1T_2, ^1A_1$
3P	3T_1
1D	$^1E, ^1T_2$
3F	$^3A_2, ^3T_2, ^3T_1$

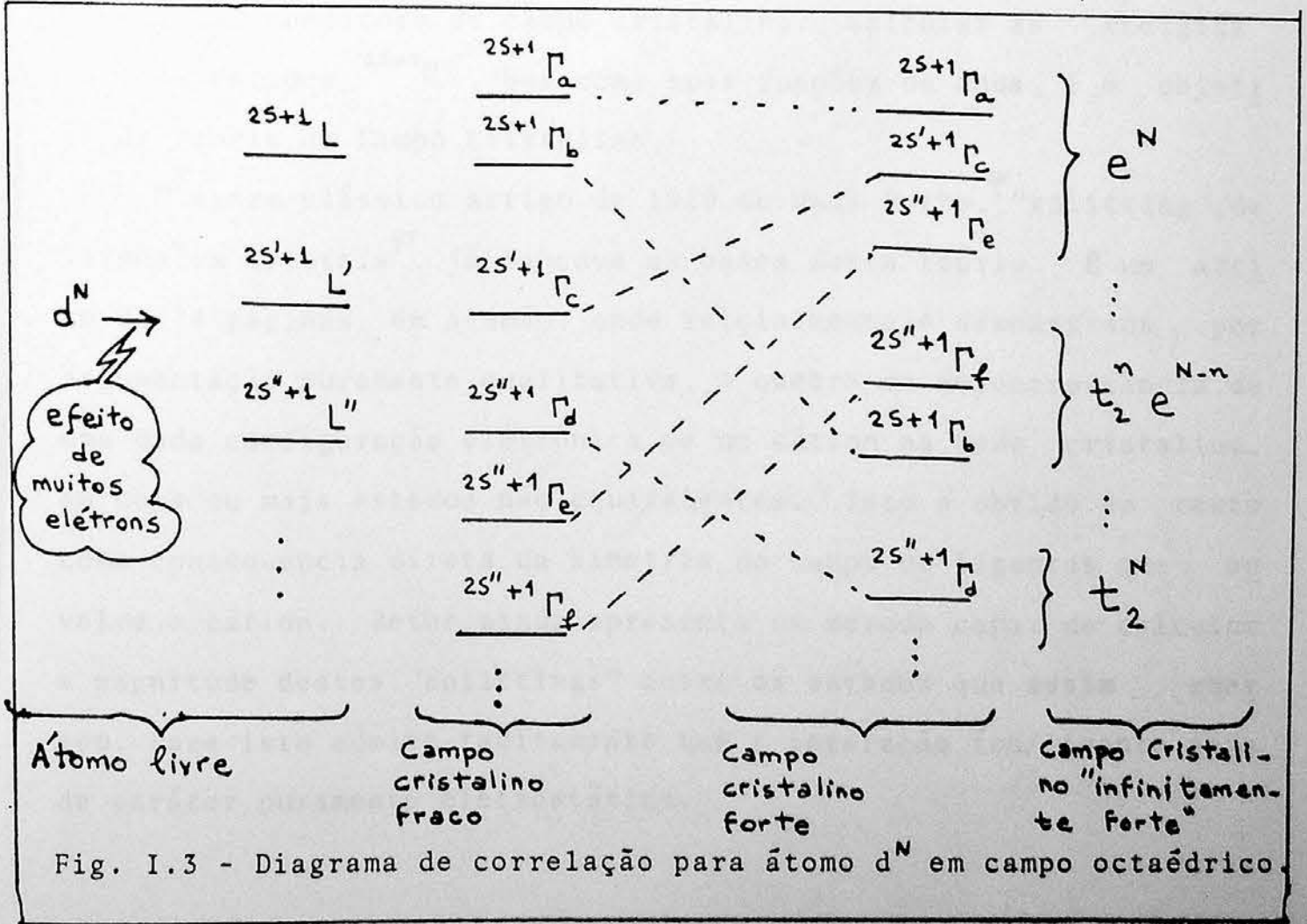
(A_1, A_2, E, T_1, T_2 referem-se à chamada representação irreduzível do grupo O_h).

Neste exemplo, a ordenação energética dos multipletos $^{2S+1}\Gamma$ depende da intensidade do campo cristalino. Qualitativamente a Teoria do Campo Cristalino obtém apenas quais são os multipletos que emergem sob a ação dos ligantes. Para um campo cristalino fraco - no sentido de poder ser tomado como perturbativo - o estado 3A_2 correspondente a 3F tem menor energia; sob um campo forte, torna-se o terceiro estado mais energético. Uma situação extrema seria aquela de um campo cristalino muitíssimo forte frente à interação intereletrônica. Neste caso a repulsão sofrida por um elétron devida aos demais praticamente não seria sentida. O "splitting" produzido não seria mais o dos termos ^{2S+1}L de átomo livre, como $^3F, ^1D, ^3P$, etc., os quais se referem a elétrons interagentes. Nesta

situação extrema, o "splitting" correspondente é tão somente o de um estado eletrônico d individual em campo cristalino, uma vez que a repulsão elétron-elétron está desconsiderada. A quebra de degenerescência, então, produz um estado duplamente degenerado, e , e um com degenerescência tripla, t_2 , o que nada mais é que o resultado para o nível de um elétron já discutido e esboçado na Fig. I.2. A configuração multieletrônica total seria obtida combinando os diversos elétrons, cada um deles num estado t_2 ou e . No exemplo do átomo d^2 , as configurações possíveis são:

- (i) ambos os elétrons no estado t_2 : configuração t_2^2 ;
- (ii) um em cada estado e ou t_2 : configuração $t_2 e$;
- (iii) os dois elétrons no estado e , numa configuração e^2 .

O posicionamento energético e as relações entre os diversos estados ${}^{2S+1}L$ e ${}^{2S+1}\Gamma$, bem como as configurações $t_2^n e^{N-n}$, são dados no esquema genérico da Fig. I.3, para um átomo d^N , isto é, com N elétrons d na camada aberta. É o chamado "diagrama de correlação".⁽⁸⁾ No caso específico de átomo d^2 em campo octaédrico, o diagrama é o da Fig. I.4.



Importante a observar aqui é que os estados multieletrônicos do átomo passam a ser designados, em campo cristalino, por $^{2S+1}\Gamma$, onde Γ se refere de alguma forma à simetria deste campo. Perdeu-se a simetria esférica que caracterizava o átomo livre. A diferença de energia entre dois destes estados pode, fisicamente, ser detetada num processo de absorção ou emissão entre os mesmos, constituindo as transições intra-iônicas. Neste trabalho, ganhará relevância o estudo da transição ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, entre estados $3d^5$ do Mn^{+2} em campo tetraédrico. O cálculo da energia correspondente

$$\Delta E = E({}^4T_1) - E({}^6A_1)$$

será fundamental, pois um limiar de absorção em $2.1eV$ é observado⁽⁹⁾ para Mn^{+2} substitucional em compostos II-VI. Se ΔE valesse $2.1eV$, isto significaria associar tal absorção nestes materiais à transição entre dois estados d do Mn^{+2} - dita transição intra-d. Como um outro exemplo⁽⁸⁾, para íons d em simetria octaédrica de $[V(H_2O)_6]^{+3}$, as absorções medidas em 17000 e 24000 cm^{-1} têm sido associadas às transições intra-d ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ e ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1$, sob certas condições de campo cristalino. Calcular as energias para os estados $^{2S+1}\Gamma$, bem como suas funções de onda, é o objetivo da Teoria do Campo Cristalino.

O agora clássico artigo de 1929 de Hans Bethe, "splitting", de Termos em Cristais⁷, já lançava as bases desta teoria. É um artigo de 74 páginas, em alemão, onde inicialmente é demonstrada, por argumentação puramente qualitativa, a quebra de degenerescência de uma dada configuração eletrônica de um cátion na rede cristalina, em dois ou mais estados não equivalentes. Isto é obtido no texto como consequência direta da simetria do campo de ligantes que envolve o cátion. Bethe ainda apresenta um método capaz de calcular a magnitude destes "splittings" entre os estados que assim emergem. Para isto admite tacitamente que a interação íon/ligante seja de caráter puramente eletrostático.

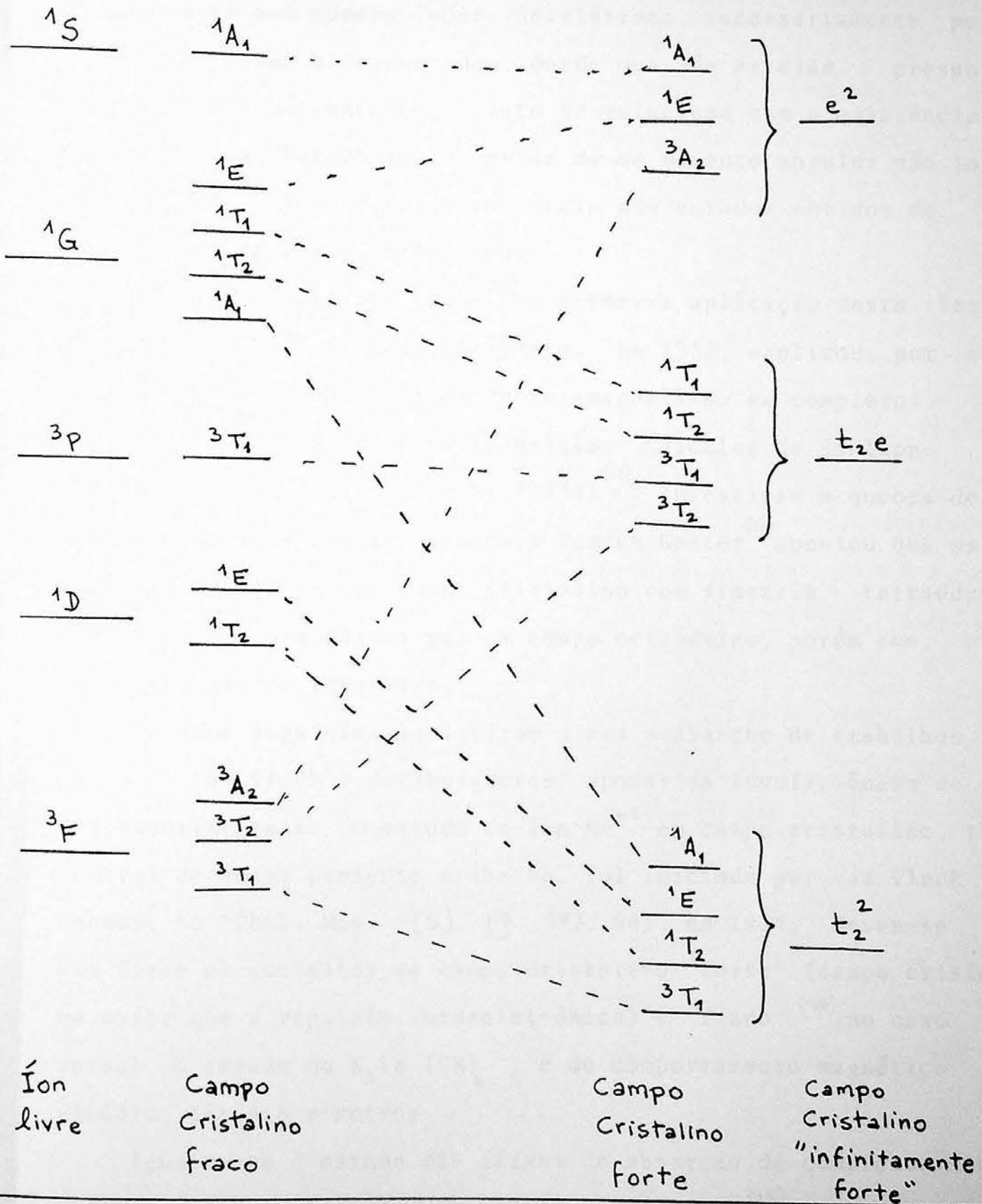


Fig. II. 4 - Diagrama de correlação para um íon d^2 num campo octaédrico.

Da mesma época datam contribuições paralelas, como o artigo de Kramers⁽³⁾ em 1930, que estabeleceu a posteriormente chamada "degenerescência de Kramers". Segundo esta, os níveis eletrônicos para moléculas com número ímpar de elétrons, necessariamente permanecem pelo menos bidegenerados, desde que não estejam presentes campos magnéticos externos. Isto se relaciona com a existência dos grupos duplos (concebidos a partir de um momento angular não inteiro) e a com a própria degenerescência dos estados obtidos de um "splitting" em campo cristalino.

Deve-se a J.H. Van Vleck⁽¹⁰⁾ a primeira aplicação desta Teoria de Campo Cristalino então emergente. Em 1932, explicou, por este modelo, algumas propriedades de paramagnetismo em complexos de metais da primeira série de transição. Cálculos de Schlapp e Penney⁽¹¹⁾ no mesmo ano, e Jordahl (1934)⁽¹²⁾, investigam a quebra de degenerescência em metais gasosos. Também Goster⁽¹³⁾ apontou que os níveis produzidos por um campo cristalino com simetria tetraédrica são os mesmos produzidos por um campo octaédrico, porém com ordenação energética invertida.

Os anos seguintes assistiram a uma avalanche de trabalhos da parte de Van Vleck e colaboradores, apesar da insuficiência de dados experimentais. O estudo do íon Mn^{+2} em campo cristalino, tema central de nosso presente trabalho, foi iniciado por Van Vleck e Penney, no "Phil. Mag." [5], 17, (7): 961, em 1934. Devem-se a Van Vleck os conceitos de campo cristalino "forte" (campo cristalino maior que a repulsão intereletrônica) e "fraco"⁽¹⁴⁾ (no caso inverso), o estudo do $K_3Fe(CN)_6$, e do comportamento magnético do vanádio, titânio e outros.

Igualmente o estudo das faixas de absorção de complexos inorgânicos foi primeiramente lançado por Van Vleck⁽¹⁵⁾ no "J.Phys.Chem" em 1937. Ali, acoplando funções de onda eletrônica com vibrações

Ímpares da molécula, pôde obter intensidades não nulas para transições entre estados de "splitting" das configurações $3d^N$ ou $4f^N$. Um seu artigo do mesmo ano⁽¹⁶⁾ calcula as chamadas distorções Jahn-Teller para moléculas tipo XY_6 , mostrando como sua instabilidade configuracional é afetada pelo momento magnético molecular. O efeito Jahn-Teller houvera sido estabelecido dois anos antes, e dizia respeito ao fato de que não poderia haver molécula não linear estável em estado degenerado (excetuando a degenerescência de Kramers). Numa situação em que a degenerescência eletrônica seja predita para uma dada configuração, tal degenerescência seria removida graças a uma distorção na configuração através de deslocamentos nucleares na molécula.

Um outro artigo de Van Kleck, com R. Finkelstein no "J. Chem. Phys.", 8: 790, em 1940, aplicava pela primeira vez a teoria de campo cristalino ao espectro óptico de cristais paramagnéticos envolvendo elétrons d. As linhas de absorção no rubi (que é a safira branca, Al_2O_3 , com impurezas de Cr^{+3} , passando a ter coloração avermelhada), por exemplo, em 6700 \AA foram apontadas como devidas às componentes de "splitting" do termo 2G do íon de crômio. Ganharam destaque na época ainda várias publicações correlatas, como o referente à anisotropia magnética de sais de Cu^{+2} , feito por Polder em 1942.

No pós-guerra, três artigos⁽¹⁷⁻¹⁹⁾ conjuntos de Hartman, Schlaefler e Ilse discutiam a origem de largas faixas de absorção em complexos metálicos inorgânicos. Usaram a Teoria do Campo Cristalino, apontando que tais processos se deviam a transições intra-iônicas.

Até os dias atuais, várias tentativas têm sido feitas no sentido de explicar as estruturas de absorção em diversos materiais, em termos de estados ${}^{2S+1}\Gamma$ produzidos pela quebra de degenerescência no átomo central sob campo cristalino. Ou seja, tenta-se atribuir-lhes transições intra-iônicas. Um problema de destaque nesta

linha e cuja discussão ainda hoje persiste é o entendimento do pico de emissão que surge a 2.1-2.3eV nos chamados semicondutores semimagnéticos do tipo II-VI com íon Mn^{++} . Um artigo de Khoi e Gaj⁽⁹⁾ de 1977, apontava que um novo tipo de absorção, diferente da absorção direta da faixa de valência para a de condução, se apresentava no CdTe com íon de manganês substitucional, à energia de 2.1 eV para uma concentração deste íon acima de 40%. Uma grande quantidade de trabalhos se alinha sugerindo que este inusitado limiar óptico ocorre por transição entre estados d^5 do Mn^{++} , especificamente do estado fundamental 6A_1 para o primeiro excitado 4T_1 . A Teoria do Campo Cristalino pode ser aplicada, então. Alguma discordância [Grancharova et al⁽²⁰⁾, 1982] tem sido apontada, argumentando que esta nova transição poderia ser explicada com base em estados do cristal hospedeiro, e não do Mn^{++} através do campo cristalino. Este problema é a ocupação central do presente trabalho.

2. CAMPO LIGANTE: CAMPO CRISTALINO E LIGAÇÃO DE VALÊNCIA

Uma questão fundamental que perpassa qualquer método de cálculo em compostos com íons de metais de transição, diz respeito a qual é de fato a interação entre o átomo central e os ligantes^(1,3). Ou seja, qual é a natureza das ligações entre eles? A Teoria do Campo Cristalino, dita clássica ou como concebida originalmente por Bethe, assume o átomo central sujeito a forças eletrostáticas exercidas pelos ligantes. O campo eletrostático é fixo e não há polarização. Em termos de Química elementar⁽⁵⁾, tal ligação é referida como puramente iônica, e descrita como se os ligantes "doassem" elétrons ao átomo central, sendo este um cátion no composto por se tratar de metal de transição. As partículas ligadas são tomadas, neste modelo, como sistemas esféricos possuindo uma carga líquida positiva ou negativa. Uma vez que distribuições esféricas

de carga comportam-se como se a carga líquida estivesse concentra da em seu centro, o modelo de ligação iônica calcula as forças ele trostáticas como se o átomo central e os ligantes fossem cargas puntuais. Estes são, assim, assumidos como entidades sem estru tu ra. Uma densidade eletrônica máxima concentra-se então sobre os ligantes. O que a Teoria do Campo Cristalino investiga a partir daí é o efeito desta interação iônica nos orbitais atômicos do íon central. Segundo a simetria do campo, estes níveis atômicos podem se desdobrar em dois ou mais estados. A energia de sepa ração entre eles, Δ_{cf} , é calculada em função da separação média elé tron-núcleo no átomo central e da carga ou momento dipolar do li gante. Quanto menor a distância metal-ligante, tanto maior a sepa ração média elétron-núcleo e maior a carga do ligante, produzindo um grande valor de Δ_{cf} . Isto é razoável, considerando que, à medi da que os ligantes são aproximados do íon central, maior será o efeito do campo cristalino sobre os orbitais atômicos e, assim, tan to maior a magnitude no "splitting" produzido.

O modelo de ligação iônica representa uma visão extrema da in teração metal/ligante. Uma modificação nesta teoria pode ser in cluída ao assumir que a densidade eletrônica não estaria necessa riamente restrita às proximidades dos ligantes, mas distribuída ao longo da distância entre estes e o íon central. As cargas não são tratadas como puntuais e o modelo de ligação puramente iônica não é mais aplicável. Em linguagem de Química básica⁽⁵⁾, a distribuição eletrônica é dita compartilhada entre os átomos ligados, e a liga ção propriamente denominada ligação covalente. Este termo foi pioneiramente cunhado para explicar a ligação entre dois átomos de mesma valência (como em H_2) que não podia ser entendida em termos da interação iônica entre um cátion e um ânion. Por um lado, na Teoria do Campo Cristalino os estados produzidos no "splitting" dos orbitais atômicos podem ser descritos meramente **como**

componentes destes orbitais atômicos puros. Assim os estados e e t_2 produzidos por uma simetria octaédrica ⁽¹⁾ correspondem aos orbitais d puros, a saber:

$$d_{x^2-y^2} \quad , \quad d_{z^2} \quad \text{(para } e \text{)}$$

$$d_{xy} \quad , \quad d_{yz} \quad , \quad d_{xz} \quad \text{(para } t_2 \text{)} .$$

A demonstração deste fato é dada no próximo Capítulo.

Entretanto, ao se abandonar o modelo de ligação iônica, está-se admitindo algum tipo de superposição ("overlap") entre os orbitais d do metal e orbitais dos átomos ligantes. Este efeito é referido como covalência. Diz-se que o caráter iônico da interação é reduzido. Há evidências de que, mesmo em compostos onde se esperaria marcante caráter iônico, como em CoF_6^{-3} ou $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, um "overlap" entre orbitais do metal e dos ligantes efetivamente ocorre ⁽⁸⁾ numa região pequena, porém significativa. Uma real delocalização dos elétrons nos orbitais ligantes é, de fato, medida. Em compostos ⁽⁸⁾ como MnF_6^{-4} e IrCl_6^{-2} os orbitais eletrônicos podem ser descritos como uma combinação de orbitais d puros e orbitais dos ligantes à proporção de 80% daqueles para 20% destes. Isto implica num efeito de covalência da ordem de 20%. A energia de repulsão intereletrônica em tais complexos é apenas 70% de seu valor correspondente em íon livre.

Os estados produzidos pela quebra de degenerescência no campo dos ligantes são descritos por ^(1,3,4,5)

$$\Psi = C_1 \Psi_r + C_2 \varphi \quad (1)$$

onde Ψ_r é a função de onda do átomo central sujeita à simetria do campo cristalino; diz-se que ela se transforma segundo o grupo de simetria de tal campo, particularmente segundo uma sua representa

ção irreduzível* Γ . No exemplo de um metal de transição em campo octaédrico, Ψ_r seria um dos orbitais d puros referentes aos estados e e t_2 ; por exemplo, um dos orbitais degenerados de t_2 seria:

$$\Psi_{xy} = C_1 d_{xy} + C_2 \varphi$$

Aqui φ designa uma combinação apropriada de orbitais atômicos ligantes que também se transformam segundo a representação irreduzível Γ .

A relação entre os coeficientes C_1 e C_2 , tais que:

$$C_1^2 + C_2^2 = 1,$$

avalia as contribuições respectivas de estados puros do átomo central e de estados dos ligantes. No modelo iônico (Teoria do Campo Cristalino), $C_1=1$ e $C_2=0$, pois os estados são do tipo d puro. A inclusão da covalência faz crescer C_2 e, por extensão, também a contribuição de φ .

Toda esta modificação à Teoria do Campo Cristalino conduz ao que se chamou Teoria do Campo Ligante. Nesta nova concepção o cálculo de Δ_{CF} não pode ser obtido usando a imagem de cargas pontuais. Desta maneira, parâmetros de campo cristalino como Δ_{CF} ou a carga efetiva dos ligantes, a distância metal-ligante ou mesmo a parte radial dos orbitais d , perdem o significado que possuíam no modelo anterior. Devido à complicação em seu cálculo, são deixados como parâmetros de alguma forma a serem ajustados com medidas experimentais.

A Teoria do Campo Ligante engloba as duas teorias básicas de cálculos de multipletos, isto é, teorias de cálculos dos estados de metais sob o efeito do campo dos ligantes. A primeira delas,

* Algumas definições básicas em Teoria de Grupos são rememoradas na próxima Seção.

conforme discutimos, trata-se da Teoria de Campo Cristalino e seu modelo de ligação iônica, cargas puntuais e orbitais do tipo d pu ro. A segunda delas, a chamada Teoria da Ligação de Valências,⁽⁵⁾ descreve a interação metal/ligante em termos da covalência, porém assumindo igual peso⁽³⁾ dos coeficientes na expressão (1) dos esta dos eletrônicos:

$$\Psi = 1/\sqrt{2} (\Psi_r + \varphi) .$$

Isto quer dizer que a distribuição eletrônica é compartilhada de forma exatamente igual entre o átomo central e os ligantes. Esta é a imagem de uma ligação covalente ideal. Também aqui temos uma visão radicalmente extremada da interação metal-ligante. Tanto a Teoria da Ligação de Valência como a Teoria do Campo Cristalino constituem abordagens opostas e simplificadas à compreensão preci sa do verdadeiro caráter desta interação; como modelos ou concei tos estruturais, a precisão é até certo ponto sacrificada em favor de uma considerável simplicidade do fenômeno físico em questão. Es ta discussão perpassa o estudo das ligações químicas de um modo ge ral, para todos os compostos da natureza. Entidades como NaCl ou H₂ podem ter sua estabilidade esclarecida em termos dos modelos de ligação iônica ou covalente. Ao se lidar, porém, com estruturas mais sofisticadas como GaAs: Cr ou [Co(NH₃)₆]⁺³ é preciso uma maior elaboração quanto à aplicação destes modelos. A Teoria do Campo Ligante, neste sentido, é mais abrangente e capaz, portanto, de lidar com compostos com diversos teores de covalência, ao utili zar diretamente a expressão (1). Um exemplo é o já citado MnF₆⁻⁴, cuja contribuição da covalência é avaliada em 20%.

Para entender especificamente a distinção entre os modelos de ligação iônica e de ligação covalente, consideramos a ocupação dos estados e e t₂ de um metal de transição em campo octaédrico, pri meiramente segundo a Teoria do Campo Cristalino. Uma vez que os

três orbitais t_2 possuem a mesma energia, um átomo central com três elétrons de valência d terá um elétron em cada um destes orbitais com o mesmo spin (Fig. I.5a). Isto concorda com a regra de Hund de modo a dar a maior multiplicidade de spin. Nesta configuração os elétrons são ditos desemparelhados. Isto se associa diretamente às propriedades magnéticas do material em questão. Compostos formados de moléculas ou íons com elétrons desemparelhados possuem comportamento paramagnético ou ferromagnético, tendendo a ser atraídos a um campo magnético externo. No primeiro caso, ao se remover o campo, a amostra perde seu magnetismo, enquanto que no segundo caso, sob esta mesma situação, uma magnetização permanente é retida. Compostos sem elétrons desemparelhados possuem spin resultante nulo, tendendo a sair de um campo magnético externo, caracterizando um comportamento diamagnético.

Caso o átomo central possua quatro ou mais elétrons d , a ocupação do quarto elétron pode ocorrer num orbital e energeticamente superior (Fig. I-5a) ou ainda num orbital t_2 (Fig. I-5b). Na primeira situação, o elétron precisa vencer a energia Δ_{CF} de "splitting" de campo cristalino; no segundo caso, é necessário vencer a repulsão intereletrônica exercida por aquele elétron que já se encontra no orbital t_2 que está sendo ocupado. O favorecimento de uma situação ou outra obedece à relação energética entre Δ_{CF} e a repulsão elétron-elétron. Na primeira situação, o "splitting" de campo cristalino é menor que a interação intereletrônica, numa configuração de máxima multiplicidade de spin, denominada configuração de alto spin. No segundo caso, é maior o "splitting" que a repulsão eletrônica, favorecendo uma configuração dita de baixo spin, com menor multiplicidade de spin. A configuração de alto spin está associado um paramagnetismo maior que aquela de baixo spin. O íon Fe^{+3} , configuração d^5 , como aquocomplexo (isto é, com ligantes H_2O)⁽⁵⁾, está no estado de alto spin $t_2^3e^2$. Já o

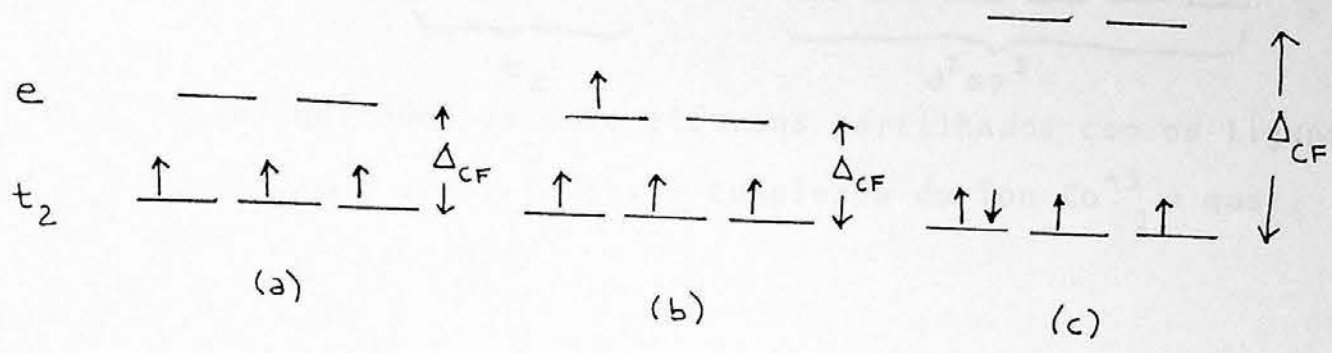
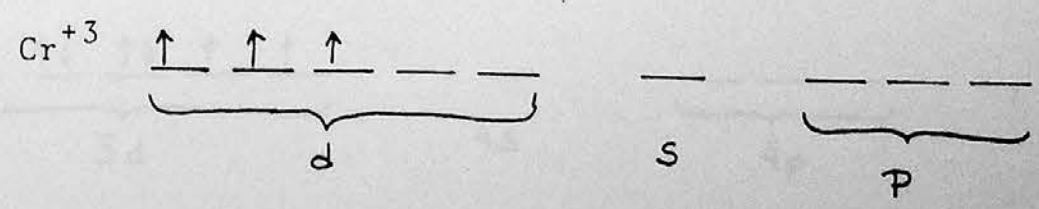


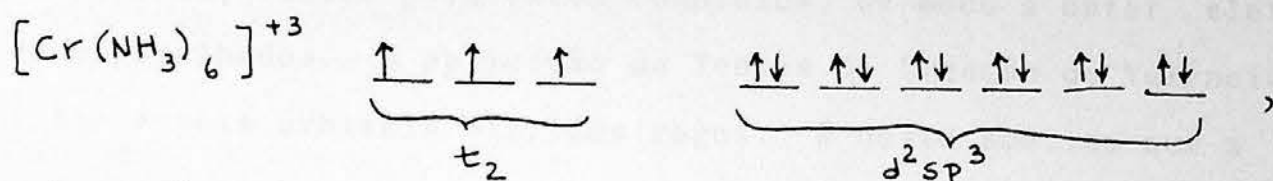
Fig. I.5: Ocupação de orbitais para metal de transição em campo octaédrico para (a) 3 elétrons e 4 elétrons, este último nas configurações de alto (b) e baixo (c) spin.

$[Fe(CN)_6]^{-3}$ está no estado t_2 de baixo spin, uma vez que o valor de Δ_{CF} produzido pelo íon cianeto é maior que o produzido pela molécula de água. A mesma justificativa explica o fato de o cobalto d^6 se encontrar em $t_2^4 e^2$ para $[CoF_6]^{-3}$, e em t_2^6 para $[Co(NH_3)_6]^{-3}$.

Por outro lado, esta ocupação é ligeiramente alterada na Teoria da Ligação de Valência. A ligação em um complexo de transição octaédrico ocorre através do recobrimento de seis orbitais híbridos d^2sp^3 disponíveis do metal, pelos orbitais ligantes. Os seis orbitais híbridos são equivalentes e construídos a partir de dois orbitais 3d tipo e, um orbital 4s e três 4p (considerando metal da primeira série de transição). Os três orbitais 3d tipo t_2 não participariam da ligação. Orbitais atômicos híbridos podem ser entendidos, fundamentalmente, como resultantes da combinação algébrica de dois ou mais orbitais atômicos, sendo equivalentes entre si. Como exemplo,⁽⁵⁾ na formação de $[Cr(NH_3)_6]^{+3}$, partimos da configuração $3d^3 4s^0 4p^0$ do íon Cr^{+3} :

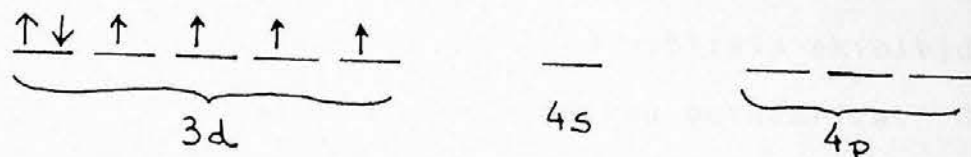


Com a hibridização, a formação do complexo ocorreria por:

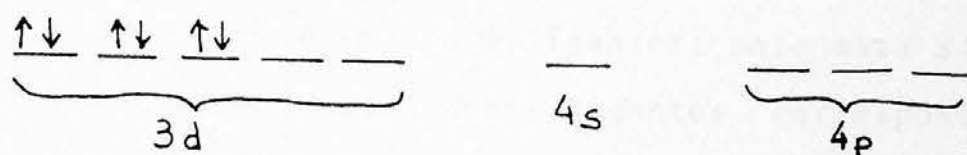


onde estão indicados os doze elétrons partilhados com os ligantes.

A aplicação desta teoria a complexos do íon Co^{+3} , o qual, livre, tem a configuração

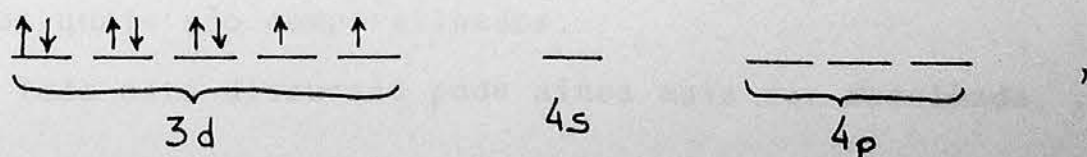


mostra que, para a formação dos orbitais híbridos vagos d^2sp^3 , dois dos elétrons d devem ser relacionados de modo a dar a configuração



Esta configuração permite formar orbitais híbridos d^2sp^3 vagos para receberem doze elétrons dos ligantes. O complexo resultante não deve ser paramagnético, uma vez que não há elétrons desemparelhados. É o que ocorre com $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ e $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{+3}$. Já no caso do $[\text{CoF}_6]^{-3}$, observa-se um paramagnetismo, contrariando estas previsões. A explicação é que neste caso o caráter iônico é preponderante e a configuração de íon livre é a predominante de modo a dar quatro elétrons desemparelhados. Ou seja, aqui a Teoria de Campo Cristalino é conveniente.

Esta diferenciação entre complexos iônicos e covalentes não é completamente satisfatória. No caso de complexos octaédricos de Ni (II), quase todos são paramagnéticos. Considerando que a configuração do íon Ni^{+2} livre é



seríamos tentados a explicar tal comportamento magnético assumindo um caráter iônico para estes complexos, de modo a obter elétrons desemparelhados. A aplicação da Teoria de Ligação de Valência não fornece seis orbitais híbridos vagos. É neste sentido que a Teoria do Campo Ligante, ao misturar ponderadamente efeitos covalentes e iônicos, é capaz de fornecer bons resultados sem considerações forçadas. No exemplo em questão, a ocupação dos orbitais, segundo esta teoria, é a representada na Fig I.6 fornecendo de fato uma configuração de alto spin. Os orbitais envolvidos são sempre os mesmos desta figura, para simetria octaédrica. Os orbitais moleculares formados podem ser do tipo ligante, antiligante ou não ligante. Os orbitais antiligantes assemelham-se aos ligantes à exceção de que possuem nós ou região de baixa densidade eletrônica entre o átomo central e os ligantes, além de se situar energeticamente acima. Os orbitais não ligantes, para esta simetria, nunca possuem contribuição dos átomos ligantes, correspondendo a estados t_2 : d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} . Os seis orbitais de mais baixa energia são do tipo σ (isto é, com simetria cilíndrica ao longo do eixo de ligação) a serem preenchidos por seis pares de elétrons dos ligantes. Estes orbitais podem ter um maior ou menor caráter iônico, em função da maior ou menor localização da densidade eletrônica máxima em torno destes ligantes.

Os orbitais antiligantes $\psi_{z^2}^*$ e $\psi_{x^2-y^2}^*$ são do tipo dado na eq. (1), envolvendo contribuições do íon central e dos ligantes que o circundam. Correspondem eles a estados e . Os orbitais não ligantes (t_2) e antiligantes (e) são sempre preenchidos conforme o número de elétrons do metal, a diferença de energia entre os orbitais e a magnitude da repulsão elétron-elétron no mesmo orbital. Os orbitais ligantes são sempre ocupados por elétrons dos ligantes e com os quais são compartilhados.

Toda esta discussão pode ainda mais ser detalhada, consideran

do de forma específica como os orbitais moleculares na Teoria do Campo Ligante são obtidos a partir de orbitais atômicos do metal central e dos átomos ligantes. A Fig. I.7 se refere a um exemplo genérico de complexo octaédrico. Os níveis de energia dados segundo esta teoria (c, na figura) combinam os níveis do íon metálico (a) e os dos ligantes (b). O asterisco indica níveis com orbitais moleculares antiligantes. Junto à cada nível é dada a representação irreduzível Γ do grupo octaédrico que o caracteriza. A relação entre níveis de energia de um sistema e representações irreduzíveis do grupo de simetria deste sistema é revista de forma mais detalhada no próximo Capítulo. Recordamos aqui que o nível atômico p transforma-se segundo a representação irreduzível t_{1u} (o índice u refere-se à sua paridade ímpar), bem como o nível s, como era de se esperar, transforma-se conforme a representação irreduzível a_{1g} totalmente simétrica (g indica paridade par).

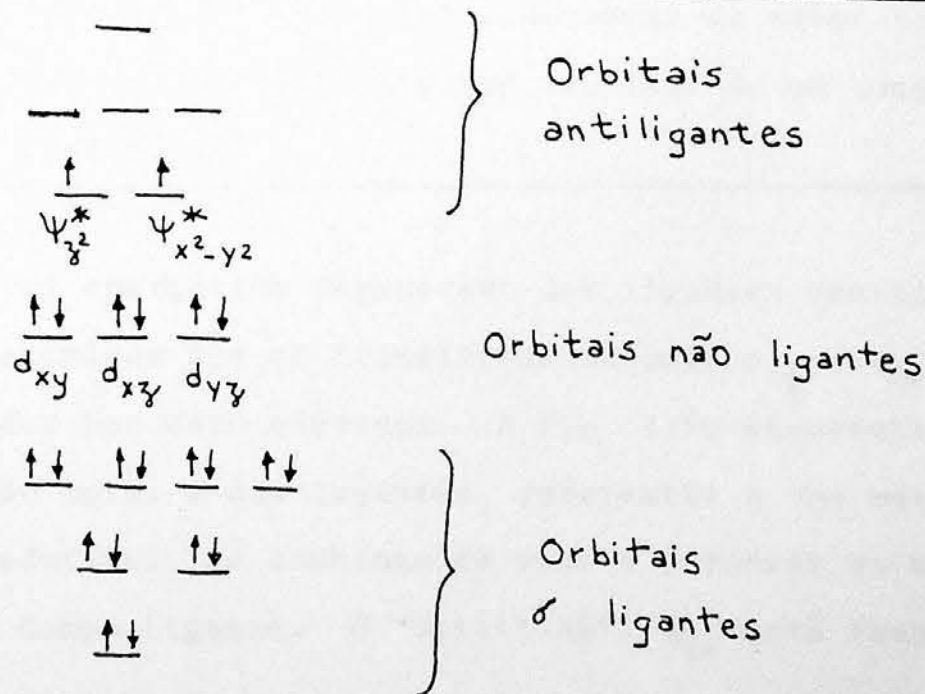


Fig. I.6 - Esquema da ocupação de orbitais numa configuração de alto spin, segundo a Teoria do Campo Ligante, para em complexo tetraédrico de Ni^{+2} (d^8).

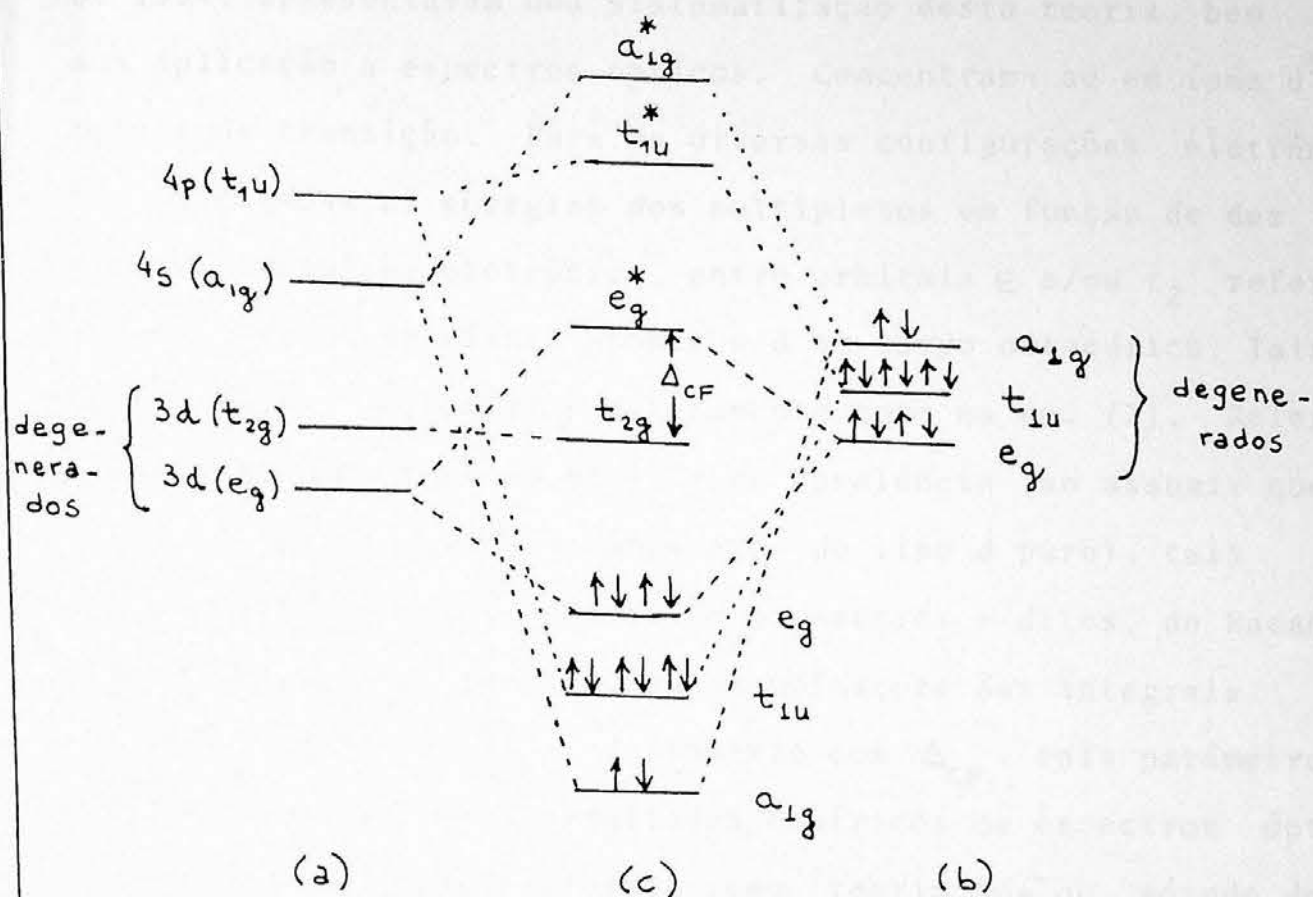


Fig. I.7 - Níveis de energia para: (a) Metal de transição, (b) átomo ligante, e para a combinação de ambos (c) segundo a Teoria do Campo Ligante, no caso de um complexo octaédrico.

O nível energético degenerado dos ligantes constitui-se de orbitais atômicos que se transformam segundo a_{1g} , t_{1u} e e_g , sempre ocupados por doze elétrons. A Fig. I.7c esquematiza como os orbitais do metal e dos ligantes, referentes a uma mesma representação irreduzível, se combinam de modo a fornecer os orbitais na Teoria do Campo Ligante. O "splitting" Δ_{CF} está também representado.

3. MÉTODOS DE MULTIPLÉTOS

Diversas abordagens à Teoria do Campo Ligante são conhecidas, objetivando o cálculo das energias e funções de onda dos estados que se representam pelos múltiplos $2S+1P$.

Y. Tanabe, S. Sugano e H. Kamimura^(1,7) em artigos a partir de 1954, apresentaram uma sistematização desta teoria, bem como sua aplicação a espectros ópticos. Concentram-se em íons d^N de metais de transição. Para as diversas configurações eletrônicas, são calculadas as energias dos multipletos em função de dez integrais de repulsão eletrônica, entre orbitais e e/ou t_2 referentes ao "splitting" de níveis atômicos d em campo octaédrico. Tais orbitais não são calculados diretamente como na eq. (1). Relegando, sob certos aspectos, os efeitos de covalência (ao assumir que tais orbitais têm suas funções angulares do tipo d puro), tais integrais são expressas em termos de parâmetros - ditos, de Racah - B e C , os quais nada mais são que combinações das integrais de Coulomb e de "exchange". Juntamente com Δ_{CF} , tais parâmetros são obtidos por ajuste aos resultados empíricos de espectros ópticos. Este esquema é, pois, referido como "teoria $BC\Delta$ " ou "método de Tanabe-Sugano". Um livro recente destes autores expõe o tema de forma bastante didática. Trata-se do "Multiplets of Transition - Metal Ions in Crystals" (1970)⁽¹⁾, onde o espectro do rubi é um dos exemplos mais interessantes ali analisados. Os livros de Ballhausen⁽³⁾ e Griffith⁽⁴⁾ são abordagens do campo ligante com algum maior detalhamento.

Das tentativas de aperfeiçoamento, talvez a mais bem sucedida seja o novo método de multipletos apresentado em 1984 por Fazzio, Caldas e Zunger⁽²¹⁾. O método evita as diversas aproximações do esquema de Tanabe-Sugano, mas a covalência é incluída sem o cálculo direto das autofunções na forma da eq. (1). Isto se faz pela inclusão apropriada, aos parâmetros de Racah B e C , de parâmetros λ de covalência. Por outro lado, um cálculo via orbitais moleculares, conforme discutido na seção anterior, igualmente incluiria efeitos de covalência, porém requisitaria um número bastante grande destes orbitais. Diversas outras características peculiares

tornam o método em questão bastante vantajoso. Será ele nossa ferramenta de cálculo no estudo dos espectros ópticos de semicondutores semimagnéticos.

Nos próximos capítulos um maior detalhamento acerca dos métodos de multipletos é dado.

CAPÍTULO II - O MÉTODO DE TANABE - SUGANO - KAMIMURA

Apresentamos agora, de maneira mais detalhada, um cálculo específico com a Teoria do Campo Ligante ^(1-4,76). Seguiremos o esquema adotado por Tanabe-Sugano-Kamimura ^(1,2), o qual se concentra no problema de um íon com elétrons *d* na camada aberta (não totalmente preenchida), estando o mesmo submetido a um campo cristalino. É o que ocorre, por exemplo, com o Mn^{+2} (d^5) no composto $Cd_{1-x}Mn_xTe$, onde o íon central se submete ao campo tetraédrico dos átomos de telúrio.

O procedimento adotado, embora dirigido para elétrons *d*, pode em princípio ser aplicado a qualquer estado $\lambda = s, p, f, g, \dots$. Sabemos que bons resultados são colhidos para elétron *f*, também. Iniciamos com o problema do íon com um único elétron externo *d* em campo cúbico. São calculadas funções de ondas e energias para os estados que emergem da quebra de degenerescência do nível *d*, sob tal simetria. O íon com 2 elétrons *d* externos e', a seguir, tratado, usando resultados do caso anterior, compondo estados do problema de um elétron. A extensão para um íon d^N surgirá, imediata. No final do Capítulo, algumas regras simples são apresentadas, que permitem evitar o cálculo para configurações d^N , com $N > 5$, expressando estas em termos das configurações d^N com $N < 5$. Ganha relevância o formalismo de "buracos" e "estados complementares". Algumas aplicações do método a espectros ópticos são também exemplificadas.

1. ÁTOMO COM UM ELÉTRON *d* EM CAMPO CÚBICO

Consideramos agora um íon com camada externa possuindo apenas um elétron (*), cercado por seis ligantes espacialmente distribuídos conforme a Figura I.1d, equidistantes de *a* deste íon, numa simetria

* O T_i^{+3} , por exemplo, possui um único elétron 3d, sendo sua configuração de camadas fechadas segundo a do Argônio.

tria cúbica que corresponde à do grupo O_h . Interessa-nos como se comporta especialmente o estado "d" deste elétron, frente a tal campo. A interação íon/ligante é assumida como essencialmente eletrostática, e cada ligante tem carga $-Ze$. O potencial cristalino,

$$V_c(\vec{r}) = \sum_{i=1}^6 Z e^2 / |\vec{R}_i - \vec{r}|, \quad (1)$$

- onde \vec{r} e \vec{R}_i designam, respectivamente, coordenadas do elétron e do i ésimo ligante ($i = 1, 2, \dots, 6$) - descreve esta interação do elétron com o campo ligante. O problema para este elétron é

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) + V_c(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = \epsilon \psi(\vec{r}) \quad (2)$$

sendo $\psi(r)$ a autofunção para o autovalor ϵ desta equação de Schrödinger. O potencial $U(r)$ pode ser entendido observando que o hamiltoniano do elétron externo no íon livre é

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r); \quad (3)$$

a dependência tipo campo central em $U(r)$ pode ser entendida usando a aproximação de campo médio. Este elétron move-se, no íon livre, sob a ação de um campo nuclear (central) e de um campo repulsivo médio devido aos elétrons das camadas fechadas, no sentido de que este conjunto de interações possa ser descrito por um "campo médio" $U(r)$. O efeito dos elétrons internos sobre o elétron da camada externa é blindar sua interação com o núcleo, reduzindo-a. O efeito global é como se este elétron externo estivesse sujeito a uma carga nuclear "efetiva", menor que a carga real do núcleo. Isto se liga ao fato de que as camadas internas possuem simetria essencialmente esférica. A função de onda do elétron externo tem, então, a mesma dependência angular que a função de onda eletrônica

num átomo hidrogenóide (onde um único elétron se move no campo central do núcleo), sendo referida como função de onda de "um elétron". Ou seja, dada pelos harmônicos esféricos $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$. Toda a influência do campo médio $U(r)$ é carregada na parte radial da função de onda, cuja forma algébrica dependerá da carga nuclear "efetiva" que o elétron externo "sente". Os estados correspondentes são aproximadamente descritos por números quânticos semelhantes àqueles n, l, m, s de estados de um elétron em átomo hidrogenóide.

A eq.(2) mostra que estamos adicionando ao problema de íon livre um campo cristalino V_C . A interação spin-órbita, para elétrons 3d ou 4d pode ser desconsiderada, conforme já discutimos, e a parte spinorial da função de onda pode ser completamente separada.

Duas técnicas são usadas ⁽¹⁾, a seguir, para resolver o problema. Na primeira delas, toma-se o campo elétrico como perturbativo. São calculados, então, os elementos de matriz de V_C entre estados não-perturbados de íon livre. A segunda abordagem consiste em usar elementos de teoria de grupos, com base na simetria espacial do problema. Esta última é mais elegante, não envolve aproximações quanto ao valor de V_C , mas apenas fornece resultados qualitativos. Informações quantitativas são possíveis pelo primeiro método, embora V_C seja restrito a uma perturbação. Começaremos por este último. Os estados não-perturbados do íon livre são:

$$\varphi_{nlm}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi), \quad (4)$$

uma vez que

$$H_0 \varphi_{nlm}(\vec{r}) = \epsilon_{nl}^0 \varphi_{nlm}(\vec{r}) \quad (5)$$

é um problema com solução conhecida na literatura [$R(r)$ é obtido

satisfatoriamente por algum cálculo de campo médio autoconsistente, por exemplo]. Os elementos de matriz $\langle nlm | V_C | n'l'm' \rangle$ são calculados, usando na eq. (1) que:

$$\frac{1}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} Y_{km}(\theta\varphi) Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i)$$

e assim

$$V_C(r) = \sum e^2 \sum_{i=1}^6 \sum_{k=0}^{\infty} (r_{<}^k / r_{>}^{k+1}) P_k(\cos \omega_i),$$

sendo as funções de Legendre

$$P_k(\cos \omega_i) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k Y_{km}(\theta\varphi) Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i),$$

onde (r, θ, φ) e (a, θ_i, φ_i) são coordenadas esféricas de \vec{r} e \vec{R}_i , respectivamente, e ω_i é o ângulo entre estes vetores. Também $r_{<}$ é o menor e $r_{>}$ o maior valor de a e r . Assumimos ser a bem maior que o raio do íon e aproximamos $r_{>} \sim a$ e $r_{<} \sim r$. Isto é satisfatório, por exemplo, se a significar um parâmetro de rede num cristal. Então, V_C se torna

$$V_C(r) = \sum e^2 \sum_{i=1}^6 a^{-1} (r/a)^k P_k(\cos \omega_i)$$

ou ainda

$$V_C(r) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k r^k q_{km}^{(k)} C_m^{(k)}(\theta\varphi), \quad (7)$$

onde

$$q_{km} = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} \frac{\sum e^2}{a^{k+1}} \sum_{i=1}^6 Y_{km}^*(\theta_i, \varphi_i), \quad (8)$$

$$C_m^{(k)}(\theta\varphi) = [4\pi(2k+1)]^{1/2} Y_{km}(\theta\varphi). \quad (9)$$

Obtemos, então, um potencial com dependência angular típica de um campo cúbico:

$$V_c(r) = \frac{6Ze^2}{a} + \frac{7Ze^2}{2a^5} r^4 \left\{ C_0^{(4)}(\theta\varphi) + \left(\frac{5}{14}\right)^{1/2} [C_4^{(4)}(\theta\varphi) + C_{-4}^{(4)}(\theta\varphi)] \right\} + \\ + \frac{3Ze^2}{4a^7} r^6 \left\{ C_0^{(6)}(\theta\varphi) - \left(\frac{7}{2}\right)^{1/2} C_4^{(6)}(\theta\varphi) + C_{-4}^{(6)}(\theta\varphi) \right\} + \dots$$

uma vez que $\theta_1 = \pi/2$, $\varphi_1 = 0$, $\theta_2 = \pi/2$, $\varphi_2 = \pi/2$, ... , que os q_{km} se anulam para m ímpar, e que

$$Y_{lm}(\theta\varphi) = (2\pi)^{-1/2} \Theta_{km}(\theta) e^{im\varphi}$$

O termo $6Ze^2/a$ na última expressão de V_c representa apenas um "shift", correspondendo à energia potencial do elétron na posição do núcleo do íon. Definimos

$$V_c^0 = V_c - 6Ze^2/a$$

e calculamos $\langle nlm | V_c^0 | n'l'm' \rangle$. Isto requer obter

$$\int d\varphi d\theta \sin\theta Y_{l'm'}^*(\theta\varphi) C_m^{(k)}(\theta\varphi) Y_{l''m''}(\theta\varphi) \quad (7)$$

Nestes cálculos, elementos de matriz de V_c^0 entre estados p se anulam, não ocorrendo "splitting" de campo cristalino aí, e, para estados d , só contribuem termos em r^4 de V_c^0 . Neste último caso (d), com $l = l' = 2$, em $|\varphi_{n\ell m}\rangle = |n\ell m\rangle$, os termos não nulos:

$$\begin{aligned} \langle nd \pm 2 | V_c^0 | nd \pm 2 \rangle &= Dq \\ \langle nd \pm 1 | V_c^0 | nd \pm 1 \rangle &= -4Dq \\ \langle nd 0 | V_c^0 | nd 0 \rangle &= 6Dq \\ \langle nd \pm 2 | V_c^0 | nd \mp 2 \rangle &= 5Dq, \end{aligned} \quad (8)$$

onde

$$D = 35Ze^2/4a^5 \quad (9)$$

reflete claramente o modelo de cargas pontuais para este cálculo. Os elementos de matriz em (8) não consideram o efeito de covalência

entre o íon e seus ligantes. Por outro lado,

$$q = \frac{2}{105} \int dr r^{2+m} |R_{nd}(r)|^2 = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle_{nd} \quad (10)$$

se relaciona com as propriedades do elétron do íon central.

A ordem de grandeza dos elementos de matriz em (8) é importante na análise da conveniência ou não do uso do método perturbativo. Este é justificado com

$$Ze^2 \langle r^4 \rangle_{nd} / a^5 \sim 0.027 \text{ eV} , \quad Z = 1 ,$$

$$\langle r^4 \rangle_{nd} = 1 \text{ u.a.} , \quad a = 1 \text{ u.a.} ,$$

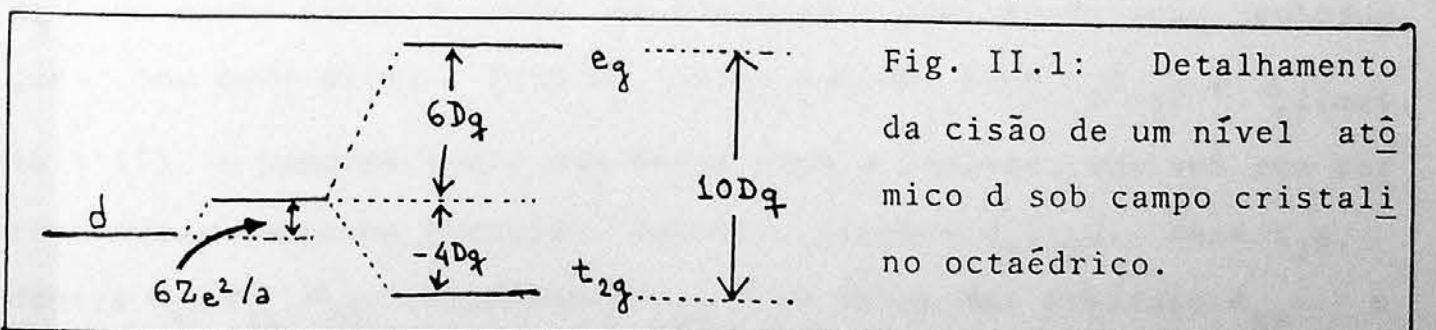
uma vez que, assim, a energia de separação entre estados 3d e 4d, por exemplo ($\sim 0.6 \text{ eV}$), é bem maior que a ordem de grandeza dos elementos de matriz perturbativos.

Diagonalizando a matriz perturbativa, obtemos duas energias para o problema perturbado:

$$E_{nd}^{(1)} = E_{nd}^0 + 6Ze^2/a + 6Dq \quad (11.a)$$

$$E_{nd}^{(2)} = E_{nd}^0 + 6Ze^2/a - 4Dq , \quad (11.b)$$

correspondentes, respectivamente, a uma degenerescência dupla e tripla. Estados d de íon livre, com degenerescência espacial de 5º grau, são, assim, sob efeito do campo cristalino, desdobrados em dois novos estados, um deles bidegenerado (indicamos por e_g , por razões de simetria), com energia $E^{(1)}$ [indicamos $E(e_g)$], e outro, triplamente degenerado (estado t_{2g}), com energia $E^{(2)}$ [$E(t_{2g})$]. Isto é indicado



do na Fig. II.1. O valor do "splitting", dito "'splitting' ou parâmetro de campo cristalino",

$$\Delta_{CF} = E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq , \quad (12)$$

famoso na literatura, está embuído do modelo de cargas puntuais para a interação íon/ligante.

As autofunções correspondentes são:

- para o estado t_{2g} :

$$\begin{aligned}\varphi_{\xi} &= i (\varphi_{nd1} + \varphi_{nd-1}) / \sqrt{2} \\ &= (15/4\pi)^{1/2} \sin\theta \cos\theta R_{nd}(r) \\ &= (15/4\pi)^{1/2} (yz/r^2) R_{nd}(r)\end{aligned}\quad (13)$$

$$\begin{aligned}\varphi_{\eta} &= (\varphi_{nd-1} - \varphi_{nd1}) / \sqrt{2} \\ &= (15/4\pi)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi R_{nd}(r) \\ &= (15/4\pi)^{1/2} (zx/r^2) R_{nd}(r)\end{aligned}\quad (14)$$

$$\begin{aligned}\varphi_{\theta} &= -i (\varphi_{nd2} - \varphi_{nd-2}) / \sqrt{2} \\ &= (15/4\pi)^{1/2} \sin^2\theta \cos\varphi \sin\varphi R_{nd}(r) \\ &= (15/4\pi)^{1/2} (xy/r^2) R_{nd}(r)\end{aligned}\quad (15)$$

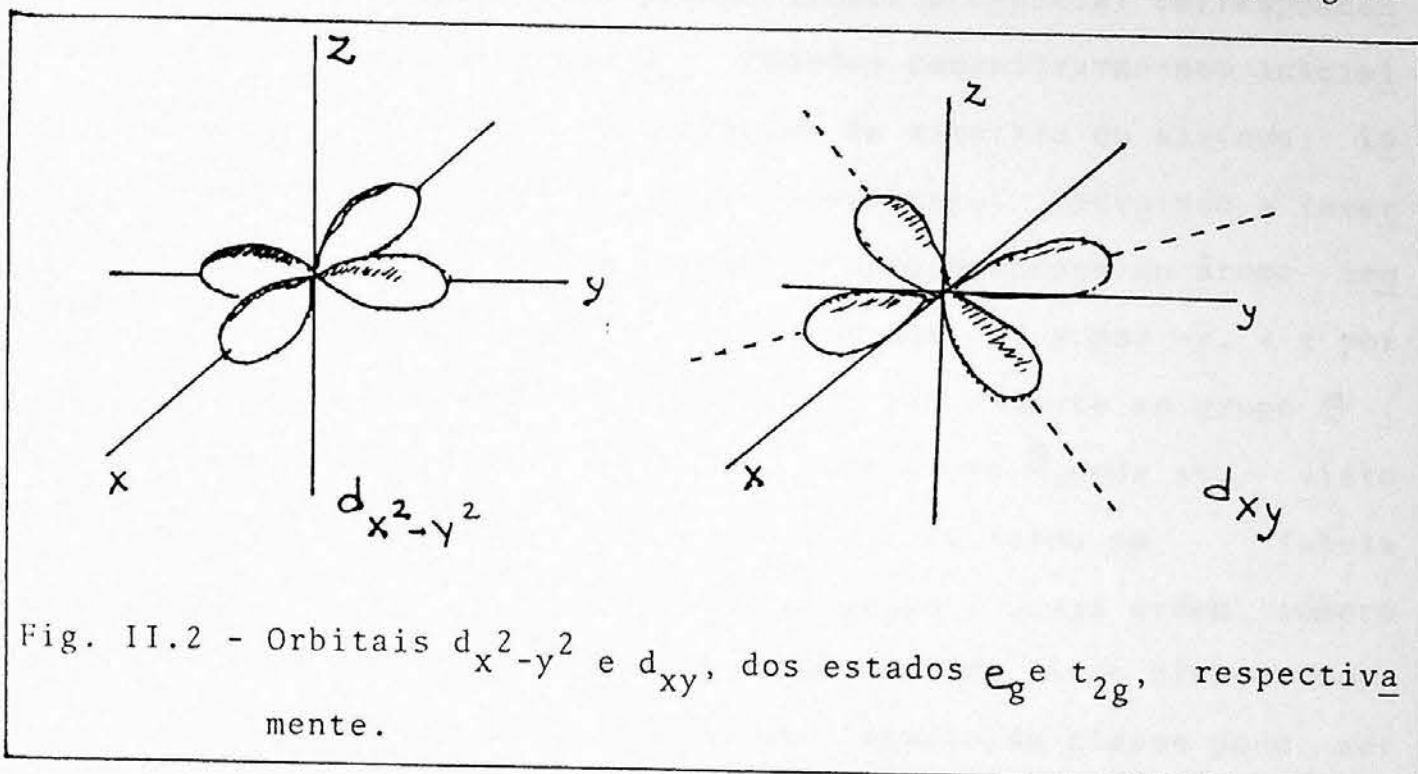
- para o estado e_g :

$$\begin{aligned}\varphi_u = \varphi_{nd0} &= (5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1) R_{nd}(r) \\ &= (5/16\pi)^{1/2} [(3z^2 - r^2)/r^2] R_{nd}(r)\end{aligned}\quad (16)$$

$$\begin{aligned}\varphi_v &= (\varphi_{nd2} + \varphi_{nd-2}) / \sqrt{2} \\ &= (15/16\pi)^{1/2} \sin^2\theta \cos 2\varphi R_{nd}(r) \\ &= (15/16\pi)^{1/2} [(x^2 - y^2)/r^2] R_{nd}(r)\end{aligned}\quad (17)$$

onde combinamos adequadamente as funções φ_{ndm} , com $m=0, \pm 1, \pm 2$, para obter autofunções reais. Que o estado t_{2g} é mais estável que e_g , com menor energia, pode ser visto pela análise de suas autofunções como dado acima. Para e_g , temos funções tipo $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (eqs. 16 e 17), e podemos tomar uma delas para a análise, uma vez que correspondem a uma mesma energia. Tomemos, digamos, $d_{x^2-y^2}$. Para t_{2g} , dentre d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} , escolhamos d_{xy} . A forma dos orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ é dada na Fig. II.2, correspondente à região de maior concentração eletrônica. Para uma simetria octaédrica, como na Fig. I.1d, se a carga dos ligantes for negativa, devido à repulsão eletrostática

ca o elétron externo do íon central será mais estável no orbital d_{xy} que no $d_{x^2-y^2}$. Ao longo do eixo z , é a mesma a interação da carga eletrônica com as cargas dos ligantes, para ambos os orbitais, mas a carga eletrônica está muito mais concentrada na região



do outro ligante negativo no orbital $d_{x^2-y^2}$ que no caso de d_{xy} . O nível t_{2g} é, pois, mais estável que e_g , pela quantidade Δ_{CF} , a qual vale $10Dq$ dentro do modelo de cargas pontuais.

Para o caso de ligantes dipolares, sem valor para Δ_{CF} pode ser analogamente obtido, tratando-os como dipolos pontuais. O valor de D para o mesmo problema anterior, mas com seis dipolos pontuais com momento de dipolo d (os pólos positivos mais próximos do átomo central), é

$$D = 175 de / 4a^6 .$$

Obter o valor de Δ_{CF} apenas por um modelo de cargas pontuais, significa olvidar todas as outras interações que não a puramente eletrostática. Veremos mais tarde (Capítulo III) que, ao se levar em conta a covalência, este "splitting" de campo cristalino ganha um significado mais amplo, não valendo necessariamente $10Dq$. Em várias situações será melhor tratá-lo como um parâmetro fenomenológico.

Ao problema inicial de um átomo com único elétron d na camada externa em campo octaédrico, voltamos agora, mas sem a restrição de

que o potencial cristalino V_C seja apenas perturbativo. Por meio da teoria de grupos aplicada à simetria espacial do problema, obteremos qualitativamente os mesmos resultados que no caso perturbativo.

O sistema da figura I.1d possui simetria espacial correspondente, matematicamente, ao grupo O_h . Podemos concentrarmo-nos inicialmente apenas às rotações como operações de simetria do sistema, isto é, operações que deixam o sistema invariante. Excluindo a inversão com respeito ao centro do sistema (correspondente ao átomo central na Fig. I-1d), ou seja, a troca de x por $-x$, y por $-y$, e z por $-z$, e vice-versa, estaremos nos referindo tão somente ao grupo O . Que a simetria do sistema refere-se a este grupo O , pode ser visto observando-se a lista de operações de simetria, como na Tabela II.1. Nesta tabela, os 24 elementos do grupo (cuja ordem, número de elementos, é então 24) se acham separados nas cinco classes correspondentes, em cada uma das quais um elemento da classe pode ser obtido de outro a partir de uma relação

$$R_3 R_1 R_3^{-1} = R_2; \quad (18)$$

ou seja, os elementos R_1 e R_2 pertencem à mesma classe e podem ser obtidos um de outro mediante a aplicação, segundo os moldes da eq. (18), de uma específica operação R_3 do mesmo grupo (aqui, R_3^{-1} é a operação inversa a R_3 , tal que $R_3 R_3^{-1} = E$). Para rotações, isto quer dizer que cada classe agrupa rotações de mesmo ângulo em torno de eixos equivalente, isto é, eixos que se transformam um no outro por uma operação de simetria do grupo. O eixo X , por exemplo, é transformado no eixo y pela aplicação de $C_4(z)$, com $C_4(z)C_4(x)C_4^{-1}(z) = C_4(y)$, e, neste exemplo, $C_4(y)$ e $C_4(x)$ pertencem à mesma classe. Agrupar os elementos de simetria do grupo em classes é importante porque os elementos de uma mesma classe têm propriedades comuns do ponto de vista matemático e do ponto de vista das propriedades físicas do sistema com a simetria do grupo em questão.

Isto é aclarado ao se observar, em primeiro lugar, que as operações de simetria podem ter uma representação concreta na forma de matrizes. Cada operação R tem, neste sentido, uma representação matricial $D(R)$, e o conjunto destas matrizes $D(R)$ para todos os elementos do grupo constitui a representação D do grupo. As linhas e colunas de $D(R)$ designam o efeito de R sobre um conjunto apropriado de funções, ditas bases da representação. Observando, como um exemplo, que o efeito de $C_4(z)$ sobre funções de x, y, z é trocar

TABELA II.1 - GRUPO O : Classes e Operações de Simetria

Operações de Simetria:	Classes:
E	\hat{E}
$C_4(x), C_4(y), C_4(z), C_4^3(x), C_4^3(y), C_4^3(z)$	\hat{C}_4
$C_4^2(x), C_4^2(y), C_4^2(z)$	\hat{C}_4^2
$C_3(xyz), C_3(\bar{x}yz), C_3(x\bar{y}z), C_3(xy\bar{z}), C_3^2(xyz),$ $C_3^2(\bar{x}yz), C_3^2(x\bar{y}z), C_3^2(xy\bar{z})$	\hat{C}_3
$C_2(xy), C_2(yz), C_2(zx), C_2(\bar{x}y), C_2(\bar{y}z), C_2(\bar{z}x)$	\hat{C}_2

$C_n(\xi)$: rotação de $2\pi/n$ em torno do eixo $\xi = x, y$ ou z .

$C_n^p(\xi)$: a operação $C_n(\xi)$ é "p" vezes aplicada.

$C_n(xyz)$, por exemplo: rotação de $2\pi/n$ em torno do eixo $[111]$.

$C_n(xy\bar{z})$, por exemplo: rotação de $\frac{2\pi}{n}$ em torno do eixo $[11\bar{1}]$.

$C_2(\bar{y}z)$, por exemplo: rotação de π em torno do eixo $[0\bar{1}1]$.

E : operação identidade.

Grupo O_h : além das operações e classes do grupo O , igual número de classes e operações é obtido, compondo a inversão I com cada rotação R : IR , ou seja, submeter o sistema à inversão após a rotação. Da classe \hat{C}_4^2 , por exemplo, obteremos a classe $\hat{I}\hat{C}_4^2$, com os elementos $IC_4^2(x), IC_4^2(y), IC_4^2(z)$. E assim analogamente para as demais classes e elementos. No caso da classe \hat{E} , obtemos $\hat{I}\hat{E} = \hat{I}$, com o elemento $I\hat{E} = I$.

$x \rightarrow y, y \rightarrow -x, z \rightarrow z$, e escolhendo como um conjunto de bases as funções $\varphi_\xi, \varphi_\eta, \varphi_\theta, \varphi_u$ e φ_v , das eqs. (13-17), vemos que

$$\begin{aligned} C_4(z)\varphi_\xi &= -\varphi_\eta \\ C_4(z)\varphi_\eta &= \varphi_\xi \\ C_4(z)\varphi_\theta &= -\varphi_\theta \\ C_4(z)\varphi_u &= \varphi_u \\ C_4(z)\varphi_v &= -\varphi_v \quad ; \end{aligned} \quad (19)$$

então, escrevendo as bases na forma do vetor $(\varphi_\xi, \varphi_\eta, \varphi_\theta, \varphi_u, \varphi_v)$, $C_4(z)$ pode ser escrita, por sua vez, como a matriz.

$$D[C_4(z)] = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & & \\ -1 & 0 & 0 & & \\ 0 & 0 & -1 & & \\ \hline & & & 1 & 0 \\ & 0 & & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (20)$$

Qualquer conjunto de funções algébricas pode ser tomado como base para uma representação de um grupo. A escolha das funções $\varphi_\xi, \varphi_\eta, \varphi_\theta, \varphi_u, \varphi_v$, neste caso, foi engenhosa no sentido de obter $D[C_4(z)]$ na forma matricial bloco-diagonalizada vista em (20). O bloco superior esquerdo de $D[C_4(z)]$ corresponde às funções $(\varphi_\xi, \varphi_\theta, \varphi_\eta)$, e o inferior direito a (φ_u, φ_v) , sendo que tais funções, sob aplicação de $C_4(z)$, só se misturam com as funções de seu bloco correspondente, como se vê no conjunto de equações (19). Com esta escolha de funções bases, todas as operações do grupo O terão a forma bloco diagonalizada de (20), diferindo obviamente nos elementos dentro de cada bloco. Cada matriz como $D[C_4(z)]$ pode ser escrita como a soma direta da matriz correspondente ao bloco superior esquerdo (representemos esta por $D^{T_2}[C_4(z)]$, devido a se referir às funções $(\varphi_\xi, \varphi_\eta, \varphi_\theta)$ com a matriz correspondente ao bloco inferior direito ($D^E[C_4(z)]$, relativo a φ_u e φ_v). Como isto pode ser feito para todas as matrizes da apresentação D , escrevemos

$$D = D^{T_2} \oplus D^E \quad (21)$$

onde a representação D é dita redutível nas representações D^{T_2} e D^E .

estas, irredutíveis. As principais propriedades dos grupos de simetria podem ser extraídas a partir destes conceitos. Assim é que uma escolha menos feliz das funções bases poderia ter levado a uma representação de $C_4(z)$ que não na forma bloco-diagonalizada da eq. (20). Tal representação D' poderia ser levada à forma bloco-diagonalizada D mediante uma relação de similaridade $[D'(R) = TD(R)T^{-1}$, $\det T \neq 0$, e T arbitrária com a mesma dimensão de D], sendo tais representações ditas equivalentes.

Particularmente as autofunções de um estado de um sistema físico são as bases de uma representação irredutível do grupo cujas operações de simetria deixam o sistema invariante. Isto deriva do fato de que, se ψ_k é autofunção do hamiltoniano do sistema com energia E_k , também o será, para a mesma energia, a função $R\psi_k$, onde R é uma operação de simetria do sistema:

$$HR\psi_k = RH\psi_k = E_k R\psi_k .$$

Sendo o estado k degenerado, $R\psi_k$, sua i ésima autofunção degenerada, pode ser escrita como

$$R\psi_{ki} = \sum_j \psi_{kj} D_{ji}^{(k)}(R), \quad (22)$$

e os coeficientes $D_{ji}^{(k)}(R)$ da combinação linear são elementos de matriz da representação $D^{(k)}$ irredutível do grupo de simetria do sistema.

Em nosso problema específico do átomo em campo octaédrico, abordamos primeiramente uma situação com o átomo livre (campo cristalino ausente). Neste caso, o sistema é invariante por quaisquer rotações de ângulos arbitrários em torno do núcleo. Trata-se de um grupo de rotações contínuo, com infinitos elementos e classes. As autofunções de um dado estado $|n\ell\rangle$ do íon livre são $\psi_{n\ell m}^{(\ell)}$, dadas na eq. (4), com degenerescência $2\ell + 1$. Elas são funções bases de uma representação irredutível $D^{(\ell)}$, de dimensão $2\ell + 1$, para o grupo de rotação contínuo.

Obtemos a representação matricial de uma certa rotação R_α deste grupo considerando tal rotação ao longo do eixo z do sistema de eixos no qual foram definidas as funções $\psi_{nlm}(\vec{r})$. Então a aplicação de R_α em $\psi_{nlm}(\vec{r})$ só afetará a parte angular da função, especialmente o ângulo azimutal esférico ϕ . Isto significa adicionar uma quantidade α ao ângulo ϕ da parte $e^{-im\phi}$ do harmônico esférico. Então

$$R_\alpha \psi_{nlm} = e^{-im\alpha} \psi_{nlm} \quad (23)$$

Mas como, da eq. (21),

$$R_\alpha \psi_{nlm} = \sum_{m'=-l}^l \psi_{nlm'} D_{mm'}^{(l)}$$

obtemos os elementos $D_{mm'}^{(l)}$ e a matriz $D^{(l)}$ para o ângulo α de rotação:

$$D^{(l)}(\alpha) = \begin{bmatrix} e^{-il\alpha} & & & & 0 \\ & e^{-i(l-1)\alpha} & & & \\ & & \ddots & & \\ 0 & & & \ddots & \\ & & & & e^{il\alpha} \end{bmatrix} \quad (24)$$

Num campo cristalino este átomo, não mais livre, perde sua invariância por rotações de ângulos arbitrários e passa a ter invariância para apenas certas rotações conforme a simetria dos ligantes. Ou seja, ao ser submetido a tal campo, o sistema passa de um grupo de rotação infinito para um grupo menor que contém apenas algumas de suas rotações, isto é, um seu subgrupo. A simetria do sistema, total inicialmente, é reduzida, assumimos que a representação $D^{(l)}$ do grupo contínuo seja reduzida a representações irreduzíveis $D^{(k)}$ do grupo de simetria do campo cristalino:

$$D^{(l)} = \sum_k c(kl) D^{(k)} \quad (25)$$

(válido para cada operação de O_h)

onde o somatório desta última equação deve ser entendido como soma direta, e $c(kl)$ é o número de vezes que a representação $D^{(l)}$ contém $D^{(k)}$.

A eq. (25) é válida para uma matriz especificamente e para cada elemento de matriz correspondente. Vale particularmente para a soma de seus elementos diagonais - o caráter da representação - χ :

$$\chi^{(\ell)}(\hat{R}) = \sum_k c(k\ell) \chi^{(k)}(\hat{R}), \quad (26)$$

referentes a um mesmo elemento R ou a todos os demais de sua classe \hat{R} .

O conhecimento do caráter de uma representação é importante, porque é este caráter comum a todas as representações equivalentes. Isto decorre diretamente da relação de similaridade entre duas representações

$$D'(R) = T D(R) T^{-1} \quad (27)$$

e tomando a soma dos elementos de matriz correspondentes:

$$\sum_m D'_{mm}(R) = \sum_{mnl} T_{ml} D_{ln}(R) (T^{-1})_{nm} = \sum_{ln} D_{ln}(R) \sum_m (T^{-1})_{nm} T_{ml} = \sum_n D_{nn}(R).$$

Fisicamente a questão é pertinente pelo fato de que o estado de um sistema físico (autoestado do hamiltoniano) é determinado pela representação irreduzível de seu grupo de simetria, tendo como funções bases as autofunções deste estado. Como há várias representações irreduzíveis equivalentes que podem corresponder a este estado, pode ser usado que o caráter é o mesmo para todas elas e designá-las de maneira genérica, por este caráter comum. O número de representações irreduzíveis que um grupo pode ter é igual ao número de classes, m , deste grupo, e a dimensão n_k de cada representação irreduzível $D^{(k)}$ se relaciona com a ordem h do grupo, por:

$$\sum_{k=1}^m n_k^2 = h. \quad (28)$$

Isto advém das duas relações de ortogonalidade para os caracteres, uma dita de "primeiro grau",

$$\sum_R \chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)*}(R) = h \delta_{\alpha\beta} \quad (29)$$

e as de "segundo grau"

$$\sum_{\kappa} \chi^{(\kappa)}(\hat{R}_1) \chi^{(\kappa)}(\hat{R}_2^{-1}) = \frac{h}{h_{\hat{R}_1}} \delta(\hat{R}_1, \hat{R}_2) \quad (30)$$

as quais por sua vez decorrem do Lema de Schur⁽⁸⁾ para representações equivalentes de um grupo. $\chi^{(\alpha)}(R)$ e $\chi^{(\beta)}(R)$ são os respectivos caracteres das representações irreduzíveis $D^{(\alpha)}$ e $D^{(\beta)}$, para cada operação de simetria R do grupo. Notamos agora que como os elementos de uma classe se relacionam pela eq.(18) - uma relação de similaridade análoga à eq.(27) - o caráter $\chi^{(\alpha)}(R)$ é o mesmo para todos os elementos R de uma classe \hat{R} . Em vista disso, sendo $\chi^{(\alpha)}(\hat{R})$ o valor comum de $\chi^{(\alpha)}(R)$ para os elementos da classe, a soma em (29) pode ser feita apenas sobre as classes trocando $\chi^{(\alpha)}(R) \chi^{(\beta)}(R)$ por $h_{\hat{R}} \chi^{(\alpha)}(\hat{R}) \chi^{(\beta)}(\hat{R})$:

$$\sum_{\hat{R}} h_{\hat{R}} \chi^{(\alpha)}(\hat{R}) \chi^{(\beta)}(\hat{R})^* = h \delta_{\alpha\beta} \quad (31)$$

($h_{\hat{R}}$ = número de elementos na classe \hat{R})

Com esta notação é possível entender a eq.(30) para duas classes \hat{R}_1 e \hat{R}_2 .

Antes de retornar ao nosso problema, estacionado na eq.(26), vemos que esta exige o caráter $\chi^{(\kappa)}(\hat{R})$ para cada representação irreduzível $D^{(\kappa)}$ do grupo de simetria do campo cristalino. No nosso caso, simetria octaédrica, grupo O . Assim, a ordem do grupo é $h=24$, e o número de classes, 5, é o número de representações irreduzíveis do grupo. Com κ de 1 a 5, a eq.(28) só é possível para

$$1^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 + 3^2 = 24,$$

ou seja, o grupo O possui duas representações irreduzíveis unidimensionais, uma bidimensional e outras duas tridimensionais.

A representação bidimensional, designada por E na notação de Bethe, corresponde obviamente às funções bases ψ_u, ψ_v . Das tridimensionais, símbolo T nesta notação, a correspondente às funções bases $(\psi_\xi, \psi_\eta, \psi_\theta)$ é T_2 , e a outra, T_1 , correspondente às funções

bases de estados $\ell=1$. Uma das representações irreduzíveis unidimensionais é a representação identidade, consistindo da matriz identidade. É designada A_1 , relativa a uma simetria total de sistema, enquanto a outra representação unidimensional obtém-se das eqs. (29 e 30), sendo notada A_2 , o subscripto indicando uma antissimetria com respeito a uma operação C_2 perpendicular ao eixo principal. A tábua de caracteres na Tabela II.2, mostra o carácter de cada representação irreduzível do grupo O para cada uma de suas classes.

A tábua de caracteres do grupo O_h é obtida diretamente daquela do grupo O , ao se incluir o grupo de inversão I , por meio do produto direto $O \otimes I = O_h$. O número de elementos e classes de O_h é o dobro dos de O , conforme explicado na Tabela II.1. Quanto às representações irreduzíveis, são essencialmente as mesmas, sendo que parte delas corresponde a funções bases com paridade par, e as outras com paridade ímpar. Àquelas é atribuído o índice g (do alemão "gerade" par), e a estas últimas, o índice u ("ungerade"). Na tabela II.3, a tábua de caracteres do grupo O_h é mostrada finalmente. Estados A_{1g} , A_{2g} , E_g , T_{1g} , e T_{2g} possuem funções bases com paridade par, como o caso de funções de onda "d" como (ψ_u, ψ_v) e (ψ_x, ψ_y, ψ_z) . Têm paridade ímpar, por outro lado, as bases de A_{1u} , A_{2u} , E_u , T_{1u} e T_{2u} .

Podemos agora retornar à eq. (26), uma vez que a tábua de caracteres do grupo O_h dá o carácter $\chi^{(\kappa)}(\hat{R})$ de cada representação irreduzível $D^{(\kappa)}$ para cada classe \hat{R} . O carácter $\chi^{(\ell)}(\hat{R})$ da representação $D^{(\ell)}$ do grupo de rotações contínuo é obtido diretamente de sua forma matricial (24):

$$\chi^{(\ell)}(\alpha) = \sum_{m=-\ell}^{\ell} e^{-im\alpha} = \frac{\sin[(\ell + 1/2)\alpha]}{\sin(\alpha/2)}. \quad (32)$$

Esta equação não é aplicável a $\alpha = 0$, mas é óbvio, neste caso, que isto corresponde à operação identidade E , e cada elemento da diagonal é igual a 1. O carácter, assim, é a própria dimensão da representação, isto é, $2\ell + 1$. Para estados d, $\chi(0) = 5$.

TABELA II.2 - Tábua de Caracteres do Grupo O :

Representação Irredutível		Caracteres				
		\hat{E}	$6\hat{C}_4$	$3\hat{C}_4^2$	$8\hat{C}_3$	$6\hat{C}_2$
A_1	(Γ_1)	1	1	1	1	1
A_2	(Γ_2)	1	-1	1	1	-1
E	(Γ_{12})	2	0	2	-1	0
T_1	(Γ_{15})	3	1	-1	0	-1
T_2	(Γ_{25})	3	-1	-1	0	1

TABELA II.3 - Tábua de Caracteres do Grupo O_h :

Rep. Irred.	\hat{E}	$6\hat{C}_4$	$3\hat{C}_4^2$	$8\hat{C}_3$	$6\hat{C}_2$	I	$6\hat{S}_4$ ($6iC_4$)	$3\sigma_h$ ($3iC_2$)	$8\hat{S}_6$ ($8iC_3$)	$6\sigma_d$ ($6iC_2$)
A_{1g}										
A_{2g}										
E_g		T							T	
T_{1g}										
T_{2g}										
A_{1u}										
A_{2u}										
E_u		T							$-T$	
T_{1u}										
T_{2u}										

Aqui, T é a tábua de caracteres dada na Tabela II.2, e $-T$ indica que todos os sinais nesta Tabela II.2 devem ser invertidos.

A eq. (31) dá, para cada classe do grupo O :

$$\begin{aligned} \chi^{(\ell)}(\hat{E}) &= \chi^{(\ell)}(\alpha=0) = 2\ell + 1 \\ \chi^{(\ell)}(\hat{C}_4) &= \chi^{(\ell)}(\alpha=\pi/2) = (-1)^{\ell/2}, \ell \text{ par}; \text{ ou } (-1)^{(\ell-1)/2}, \ell \text{ ímpar} \\ \chi^{(\ell)}(\hat{C}_4^2) &= \chi^{(\ell)}(\alpha=\pi) = (-1)^\ell \end{aligned} \quad (33)$$

$$\chi^{(\ell)}(\hat{C}_3) = \chi^{(\ell)}(\alpha=\frac{2}{3}\pi) = \begin{cases} -1, & \text{p/ } \ell=3m \\ 0, & \text{p/ } \ell=3m+1 \\ 1, & \text{p/ } \ell=3m+2, \text{ m inteiro.} \end{cases}$$

O número $c(k\ell)$ da eq.(21) pode ser obtido, aplicando a esta equação, a eq.(27):

$$c(k\ell) = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} h_{\hat{R}} \chi^{(\ell)}(\hat{R}) \chi^{(k)}(\hat{R})^* \quad (34)$$

Usando as equações (33) e a tabela II.2, vem para estados $\ell=d$:

$$c(k=A_1, \ell=2) = c(k=A_2, \ell=2) = c(k=T_1, \ell=2) = 0$$

$$c(k=E, \ell=2) = c(k=T_2, \ell=2) = 1.$$

Isto significa que

$$D^{(d)} = D^{(E_g)} \oplus D^{(T_{2g})}, \quad (35)$$

usando já o subscrito "g" de estados com bases ímpares (no caso de estados d) do grupo O_h . Uma vez que os estados do sistema caracterizam-se pelas representações irredutíveis do grupo de simetria a que este sistema pertence, a eq.(35) quer dizer ^{que} um nível d do íon livre sofre quebra de degenerescência espacial, sob efeito do campo octaédrico, em um nível duplamente degenerado e outro com degenerescência tripla. Isto é o que fora obtido pelo método perturbativo, nas equações (11), e esquematizado na Figura II.3. Apenas por argumentos de simetria, o valor do "splitting" correspondente (a diferença energética entre estados e_g e t_{2g} , Δ_{CF} , dito "parâmetro de campo cristalino") não pode ser obtido. O modelo de cargas pontuais dá, como vimos, $\Delta_{CF} = 10Dq$.

O procedimento descrito, baseado nas eqs. (33-34), pode ser usado para outras orbitais que não apenas o d. O orbital s, por exemplo, é totalmente simétrico em qualquer campo cristalino. Orbi

tais p não podem ser desdobrados, transformando como T_{1u} . Isto pode ser visto diretamente do fato de que (x, y, z) formam uma base para a representação T_{1u} do grupo O_h . Todos os demais orbitais com maior valor de l sofrem "splitting" em dois ou mais estados.

Também para campos cristalinos com outra simetria, que não a do grupo O_h , o método pode ser usado. Basta usar, na eq.(34), as representações irreduzíveis $D^{(\kappa)}$ do grupo de simetria correspondente. Podemos trabalhar igualmente com quaisquer estados $l = s, p, d, f \dots$. Obviamente estados s são sempre simétricos em qualquer campo cristalino e transformam-se como A_1 . A Tabela II.4 mostra os "splittings" de níveis de um elétron sob várias simetrias.

O campo tetragonal, D_{4h} , pode ser obtido do arranjo espacial para o grupo O_h , bastando alterar a distância de dois dos ligantes da Fig. I-1d. Estes dois átomos, situados num mesmo eixo coordenado, devem ter suas distâncias ao íon central diferentes do valor a dos demais ligantes (Fig. II.3). Um exemplo disto é o $\text{trans}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]^+$

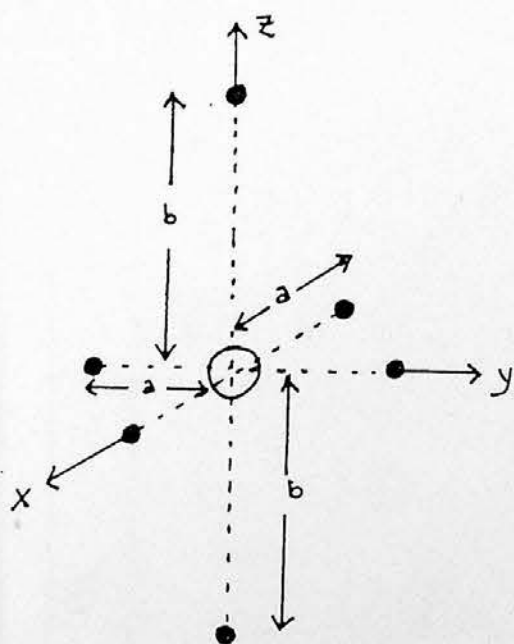


Figura II.3: Átomo em campo tetragonal (D_{4h})

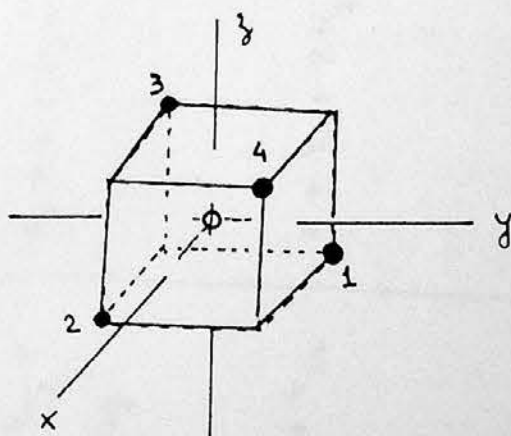


Figura II.4: Átomo em campo tetraédrico (T_d).

TABELA 11.4 - "Splitting" dos níveis de um elétron sob várias simetrias

Tipo de nível (l)	Simetria do campo externo				
	O_h	T_d	D_{4h}	D_3	D_{2d}
s	a_{1g}	a_1	a_{1g}	a_1	a_1
p	t_{1u}	t_1	$a_{2u} + e_u$	$a_2 + e$	$b_2 + e$
d	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$	$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$	$a_1 + 2e$	$a_1 + b_1 + b_2 + e$
f	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$	$a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 2e_u$	$a_1 + 2a_2 + 2e$	$a_1 + a_2 + b_2 + 2e$
g	$a_{2g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$	$2a_1 + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + 2e_g$	$2a_1 + a_2 + 3e$	$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + 2e$
h	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + t_1 + 2t_2$	$a_{1u} + 2a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 3e_u$	$a_1 + 2a_2 + 4e$	$a_1 + a_2 + b_1 + 2b_2 + 3e$

Neste caso, segundo a eq. (34) para estados d , por exemplo, só não se anulam os coeficientes $c(KQ)$ para as representações irredutíveis A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , e E_g . O nível d se desdobra nos estados a_{1g} , b_{1g} , b_{2g} e e_g , apenas o último destes com degenerescência (dupla). O campo com simetria D_{4h} é, neste sentido, mais eficaz que o de simetria O_h , pois consegue quase integralmente quebrar a degenerescência do nível d . A e B designam representações irredutíveis unidimensionais, diferenciando, respectivamente, quanto à simetria ou anti-simetria com respeito a rotação de $2\pi/n$ em torno do eixo principal C_n . Quer dizer no primeiro caso, $\chi(C_n)=1$ e no segundo, $\chi(C_n)=-1$.

Um cálculo, também supondo o campo cristalino perturbativo, dá os "splittings" de um nível de um elétron d ordenados segundo a Fig. I-2b.

Outro exemplo que a nós particularmente interessa é o de um campo cristalino tetraédrico, correspondendo ao grupo de simetria T_d , estando os ligantes situados apropriadamente nos vértices de um cubo imaginário, cujo centro repousa sobre o íon central. É o que ocorre, por exemplo, em compostos com estrutura zinblendas, como o nosso material de estudo no presente trabalho, o $CdTe$ com Mn^{+2} substitucional. O "splitting" provocado por tal campo em estados de um elétron d é qualitativamente o mesmo provocado por um campo octaédrico*, como na Fig. II-1, à exceção de que os estados e e t_2 têm sua ordenação energética invertida (Fig. I-2b). É agora o nível e mais estável que o t_2 . Pode-se argumentar pela mesma linha como fizêramos no campo O_h , ao estudar a forma dos orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$, funções bases das representações irredutíveis T_2 e E , respectivamente. Ocorre que, são os orbitais d que se estendem mais próximos dos ligantes de um campo tetraédrico (observar as Figs. II-2 e I-1d). Assim, estados t_2 terão energia maior que a dos estados e .

* Isto pode ser entendido usando o método eq. (34) aplicado ao grupo O_h , considerando que todas as classes do grupo T_d estão também neste grupo O_h , com iguais caracteres.

Os resultados aqui obtidos para estados d de um elétron sob campo cristalino, serão o ponto de partida para as próprias seções, onde é atacado o caso de um átomo d^2 neste campo e sua generalização para estados d^N , $N > 2$.

2. ÁTOMO d^2 EM CAMPO CÚBICO

A situação de um átomo com único elétron em sua camada externa como tratado na seção anterior, é a mais simples possível no estudo de átomos submetidos a um campo cristalino. Átomos de vários elétrons (genericamente falando, átomos que não são do elementar tipo hidrogenóide) têm suas propriedades de estrutura eletrônica ditadas mormente pelos elétrons da camada externa. As camadas internas, totalmente preenchidas, são esfericamente simétricas e seu efeito sobre os elétrons externos pode ser descrito resumidamente como "blindando" parcialmente a interação destes com o núcleo. Desta forma, se a camada externa possui um único elétron, a descrição do átomo pode ser feita como se este fosse o único elétron presente no átomo todo, tomando o cuidado de considerar sua interação com o núcleo em termos de uma "carga efetiva" para levar em conta a "blindagem". As funções de onda e os números quânticos (n, l, m, s) são muito próximos, por isso, daqueles do elétron num átomo hidrogenóide.

Os estados deste átomo são meramente representados por n_l , e o efeito de um campo cristalino é quebrar a degenerescência espacial deste nível de um elétron, em estados que serão designados conforme a representação irredutível do grupo de simetria do campo a que estão relacionados. O nível d de um elétron, sob campo octaédrico, se quebra em dois estados cujas autofunções são funções bases das representações irredutíveis E_g e T_{2g} do grupo O_h . Representamos tais estados, então, por e_g e t_{2g} . Se o campo for tetraédrico, o "splitting" será análogo, emergindo estados e e t_2 , por se referirem respectivamente às representações irredutíveis do grupo T_d .

Já se o átomo possuir dois ou mais elétrons em sua camada externa, estes interagem entre si e o tratamento se torna um pouco mais complexo. Cada elétron externo individualmente pode ser descrito por números quânticos n, l, m, s e funções de onda de um elétron. Obviamente isto não permite descrever o átomo com dois ou mais elétrons externos, uma vez que, no sistema como um todo, tais elétrons não estão isolados, mas se repelem. O acoplamento L-S é utilizado na descrição desta nova situação, se a interação spin-órbita puder ser desconsiderada. Os estados para dois ou mais elétrons em camada externa são indicados pelos termos ^{2S+1}L , uma vez que L e S são, respectivamente, momento angular orbital e spin totais destes elétrons externos. Costuma-se usar letras maiúsculas ao designar os números quânticos da configuração do sistema como um todo, para contrastar explicitamente com as letras minúsculas que representam números quânticos de elétrons individuais. Assim, S, P, D, F, ..., indicam $L = 0, 1, 2, 3, \dots$

Conforme discutimos no Capítulo I, os estados possíveis para dois elétrons equivalentes (isto é, na mesma camada) externos com estados individuais d são $^1S_0, ^3P_0, ^3P_1, ^3P_2, ^1D_2, ^3F_2, ^3F_3, ^3F_4$, e 1G_4 , o subscrito designando o momento angular total J (momento orbital adicionado ao spin). O problema central desta seção é o de um átomo deste tipo num campo octaédrico. Os "splittings" correspondentes devem ocorrer especificamente sobre estes termos $^{2S+1}L_J$ e não exatamente sobre estados d, pois estes são níveis dos elétrons individuais e não do problema concreto em questão.

Os termos $^{2S+1}L_J$ poderão sofrer quebra de degenerescência segundo este esquema. Emergirão estados cujas funções de onda serão bases de pelo menos algumas das representações irredutíveis $\Gamma = A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}$, e T_{2g} (considerando apenas aqueles pares "g", pois lidamos com nível d, agora). Estes novos estados são descritos por $^{2S+1}\Gamma$. Não faz sentido descrever tais estados, por exemplo, por ^{2S+1}L , uma vez que o átomo em campo cristalino perde sua simetria

por rotações arbitrárias em torno de um eixo z , isto é, não possui mais a simetria do grupo de rotações contínuo. Um estado descrito por $^{2S+1}\Gamma$ faz referência à representação irredutível Γ que o caracteriza. No nosso problema específico de átomo d^2 em campo octaédrico, podem emergir estados $^1A_{1g}$, 1E_g , $^1T_{1g}$, $^3T_{1g}$, $^3A_{2g}$, etc... Descrevemos agora tais estados por letras maiúsculas a fim de tornar explícito o fato de estarmos diante de uma configuração de vários elétrons externos, contrastando com os estados e_g e t_{2g} , em letra minúscula, obtidos na seção anterior para nível d de um elétron.

Partindo dos termos 1S , 1G , 3P , 1D , 3F do átomo d^2 livre, queremos obter mais exatamente quais os novos estados de multipletos $^{2S+1}\Gamma$ que, sob campo cristalino, lhes correspondam. O potencial cristalino, como operador atuante sobre coordenadas espaciais, não pode alterar a multiplicidade de spin do termo ^{2S+1}L de átomo livre. Assim de cada termo ^{2S+1}L emergem estados $^{2S+1}\Gamma$ com a mesma multiplicidade de spin. O termo 1S , por exemplo, deve dar um estado $^1A_{1g}$, com a mesma multiplicidade de spin, paridade "g", par (nível d), em vista de ser totalmente simétrico frente a qualquer campo cristalino. No caso dos demais termos, podemos igualmente usar o mesmo procedimento da seção anterior, valendo aqui as eqs. (25), (26), (32) e (34), bastando trocar l por L :

$$D^{(L)} = \sum_K c(KL) D^{(K)} \quad (36)$$

$$\chi^{(L)}(\alpha) = \frac{\text{sen}[(L + 1/2)\alpha]}{\text{sen}(\alpha/2)} \quad (37)$$

$$c(KL) = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} h_{\hat{R}} \chi^{(L)}(\hat{R}) \chi^{(K)}(\hat{R})^* \quad (38)$$

E os cálculos para $L = S, P, D, F, G$, podem ser feitos de maneira completamente análoga ao de níveis $l = s, p, d, f, g$, de um elétron como na seção anterior. Os resultados são os mesmos da Tabela II.4, inclusive para outros tipos de simetria, à diferença que aqui os

estados emergentes do "splitting" são notados por letras maiúsculas conforme a representação irredutível, e incluindo a multiplicidade de spin $2S+1$. O "splitting" dos termos que nos interessam, no caso específico do átomo d^2 , é dado na Tabela II.5, para algumas simetrias.

TABELA II.5 - Estados de "Splitting" para diversas simetrias

Termos do Átomo livre	Estados para o átomo nas diversas simetrias:		
	Simetria O_h	Simetria T_d	Simetria D_{4h}
1S	$^1A_{1g}$	1A_1	$^1A_{1g}$
1G	$^1A_{1g}, ^1T_{2g}, ^1E_g, ^1T_{1g}$	$^1A_1, ^1T_2, ^1E, ^1T_1$	$2^1A_{1g}, ^1B_{2g}, ^1A_{2g}, 2^1E_g, ^1B_{1g}$
3P	$^3T_{1g}$	3T_1	$^3A_{2g}, ^3E_g$
1D	$^1E_g, ^1T_{2g}$	$^1E, ^1T_2$	$^1A_{1g}, ^1E_g, ^1B_{1g}, ^1B_{2g}$
3F	$^3A_{2g}, ^3T_{1g}, ^3T_{2g}$	$^3A_2, ^3T_1, ^3T_2$	$^3A_{2g}, 2^3E_g, ^3B_{1g}, ^3B_{2g}$

Os resultados da Tabela II.5 estão esquematizados no lado esquerdo do diagrama de correlação para este exemplo, na Fig. I.4. Os estados $^{2S+1}\Gamma$ de campo cristalino seguem inicialmente a ordenação energética dos termos ^{2S+1}L de átomo livre que lhes são correspondentes. Para um campo cristalino mais intenso, esta ordenação poderá ser alterada. Se o campo cristalino for bem mais intenso que a repulsão entre os elétrons externos, cada um dos elétrons não senti

rã o efeito do outro, podendo ser tratado em termos de estados de um único livre sob campo cristalino. Neste limite, cada elétron pode ser descrito meramente por seu estado d de um elétron, o qual, sob campo octaédrico, como visto na seção anterior, se desdobra em dois estados e_g e t_{2g} de um elétron. Como há 2 elétrons externos nesta situação extrema, ambos poderão ocupar estes estados e_g e t_{2g} das diversas maneiras possíveis. Os dois poderiam ocupar apenas esta dos t_{2g}^2 (numa configuração representada por t_2^2), apenas esta dos e_g (configuração e^2), ou um em cada estado (configuração $t_2 e$). Tais configurações estão representadas no extremo direito do diagrama de correlação da Fig. I-4. Sua ordenação energética baseia-se no fato de que aqui estados e_g têm sempre energia superior à dos estados t_{2g} . Assim, energeticamente, $e^2 < t_2 e < t_2^2$.

Um campo cristalino ligeiramente menor que o desta situação extrema obrigará a inclusão da repulsão entre os elétrons externos. Isto pode ser feito tomando-a como perturbativa sobre os estados das configurações e^2 , $t_2 e$ e t_2^2 de campo cristalino extremamente intenso. Sob esta perturbação, tais estados sofrem "splitting" produzindo os multipletos $^{2S+1}\Gamma$; estes são, obviamente, os mesmos que aqueles obtidos há pouco dos termos ^{2S+1}L do átomo livre. Sua ordenação energética é agora distinta (Fig. I-4).

Quer dizer, num esquema de campo cristalino fraco (lado esquerdo do diagrama de correlação na Fig. I.4), este pode ser tratado como uma perturbação sobre estados multieletrônicos do átomo livre. Ou seja, estados ^{2S+1}L , sob um campo cristalino perturbativo (e portanto menor que a repulsão entre os elétrons externos), sofrem os "splittings", produzindo os multipletos $^{2S+1}\Gamma$.

Por outro lado, um esquema de campo cristalino forte admite que a interação entre os elétrons externos seja pequena, quer dizer, que os estados destes elétrons poderiam ser descritos pelas configurações e^2 , $t_2 e$ e t_2^2 , as quais são construídas a partir de estados e_g e t_{2g} de um elétron individual d em campo octaédrico. Considerando a repulsão entre elétrons externos, as configurações e^2 ,

$t_2 e$ e t_2^2 , sob tal perturbação, sofrem "splitting" gerando os estados $2S+1 \Gamma$ (lado direito da Fig. II.4). A ordenação energética correspondente é assim obtida.

No problema de átomo d^2 em campo cúbico, da presente seção, seguiremos o esquema de campo cristalino forte. O hamiltoniano dos dois elétrons externos nesta situação extrema é

$$H_0 = f_1 + f_2, \quad (39)$$

onde f_i é operador de um elétron sob potencial $V(r_i)$ (campo cristalino e campo médio):

$$f_i = -\frac{\nabla_i^2}{2} + V(r_i), \quad i = 1, 2 \quad (40)$$

(unidades atômicas).

A repulsão entre estes elétrons externos, $g_{12} = 1/r_{12}$, é adicionada como perturbação a H_0 :

$$H = H_0 + g_{12}. \quad (41)$$

Queremos os elementos de matriz de g_{12} entre os estados das configurações t_2^2 , $t_2 e$, e e^2 . Elementos entre estados de uma mesma configuração, do tipo, por exemplo, $\langle t_2^2 | g_{12} | t_2^2 \rangle$, são diagonais na matriz, e aqueles entre duas configurações, digamos $\langle t_2^2 | g_{12} | e^2 \rangle$, são não diagonais e levam em conta a chamada interação de configurações.

Sendo $\phi_k(\vec{r}\sigma)$ a autofunção de f para o autovalor ϵ_k , dados pelo produto da função orbital $\psi_k(\vec{r})$ e uma função de spin $\alpha(\sigma)$ ou $\beta(\sigma)$, com

$$\alpha(\sigma = 1/2) = \beta(\sigma = -1/2) = 1 \quad (42)$$

$$\alpha(\sigma = -1/2) = \beta(\sigma = 1/2) = 0,$$

a autofunção de H_0 para dois elétrons, um em cada estado arbitrário k e l , é dada pelo determinante de Slater, sujeita à antissimetria na troca destes elétrons:

$$\Psi_{\text{OKL}}(\vec{r}_1 \sigma_1, \vec{r}_2 \sigma_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_k(\vec{r}_1 \sigma_1) & \phi_l(\vec{r}_1 \sigma_1) \\ \phi_k(\vec{r}_2 \sigma_2) & \phi_l(\vec{r}_2 \sigma_2) \end{vmatrix} \equiv |\phi_k \phi_l|. \quad (43)$$

As funções ϕ , ditas spin-orbitais, devem corresponder às configurações t_2^2 , e^2 e $t_2 e$. No caso de se acomodar dois elétrons num nível t_{2g} , elas devem ser obtidas das funções $\varphi_\xi(\vec{r})$, $\varphi_\eta(\vec{r})$ e $\varphi_\theta(\vec{r})$ associadas a este nível. Levando em conta as funções de spin, há 15 determinantes de Slater possíveis para esta configuração:

$$\begin{aligned} &|\xi\eta|, |\xi\bar{\eta}|, |\bar{\xi}\eta|, |\xi\theta|, |\xi\bar{\theta}|, |\bar{\xi}\theta|, |\eta\theta|, |\eta\bar{\theta}|, \\ &|\bar{\eta}\theta|, |\bar{\xi}\bar{\eta}|, |\bar{\xi}\bar{\theta}|, |\bar{\eta}\bar{\theta}|, |\xi\xi|, |\theta\bar{\theta}|, |\eta\bar{\eta}|. \end{aligned} \quad (44)$$

Aqui $\xi \equiv \varphi_\xi(\vec{r}) \alpha(\sigma)$, $\bar{\xi} \equiv \varphi_\xi(\vec{r}) \beta(\sigma)$, etc. Estas são as 15 maneiras possíveis de se acomodar os dois elétrons num nível t_{2g} . Numa configuração e^2 , por outro lado, haveria 6 possibilidades, sendo as autofunções obtidas, na sua parte orbital, das funções $\varphi_u(\vec{r})$ e $\varphi_v(\vec{r})$ do nível e_g :

$$|uv|, |u\bar{v}|, |\bar{u}v|, |\bar{u}\bar{v}|, |u\bar{u}|, |v\bar{v}|, \quad (45)$$

usando a notação idêntica àquela da configuração t_2^2 .

Já a configuração $t_2 e$, admite um número maior (24) de estados, pois a restrição do Princípio da Exclusão aqui não se faz necessária.

Atendo-nos de volta à configuração t_2^2 , observamos agora que os estados em (44) correspondem ao problema não-perturbado para t_2^2 e são todos degenerados:

$$\langle \xi | f | \xi \rangle = \langle \eta | f | \eta \rangle = \langle \theta | f | \theta \rangle. \quad (46)$$

O nível de energia t_{2g} tem, para a acomodação de dois elétrons, degenerescência de 15º graus. As 15 autofunções correspondentes, em (44), são usados para o cálculo dos elementos de matriz de g_{12} . Isto quer dizer que estaremos nos deparando com um determinante 15 x 15, cuja solução dá os níveis de energia perturbados, isto é, os níveis para os estados de multipletos $2S+1P$, como "splitting" da con

figuração t_2^2 . O problema é maior para uma configuração como t_2e (determinante 24×24) e se torna colossal à medida que lidamos com mais e mais elétrons na camada externa do íon central. É uma tarefa teoricamente factível, mas uma escolha mais adequada das funções Ψ_0 pode evitar estas dificuldades, escrevendo a matriz de g_{12} numa forma bloco-diagonalizada.

A razão disto está no fato de que, uma vez que o hamiltoniano do sistema, $H_0 + g_{12}$, é invariante sob operações de simetria do grupo O_h , as autofunções de um dado nível de energia deste sistema devem ser bases de uma representação irreduzível, digamos Γ , deste grupo O_h . O nível de energia fica caracterizado por Γ , rotulando-o assim, como sabemos. Ocorre que elementos de matriz do hamiltoniano entre estados de diferentes representações irreduzíveis (diferentes Γ 's) são nulos*, ou seja, esta matriz é bloco-diagonalizada, restando apenas diagonalizar cada bloco em si, onde temos elementos de matriz entre estados de uma mesma representação irreduzível (mesmo Γ). O problema está grandemente simplificado, uma vez que, ao invés de lidar com uma matriz 24×24 ou algo maior, lidamos com blocos até 3×3 ou muitas vezes unidimensionais. O ideal é aproveitar o fato de que, em (44), cada função ξ , η ou θ é, individualmente, base de uma representação irreduzível (T_{2g} , no caso). Nossas funções de onda do problema imperturbado não são estas funções individualmente, mas produtos delas e ainda na forma de determinantes de Slater como em (44), pois o sistema aqui é mais complexo que aquele da seção anterior: há dois elétrons a serem acomodados.

A primeira questão é como obter funções base de uma representação irreduzível Γ a partir do produto de funções (ξ , η ou θ), as quais são individualmente bases de uma representação irreduzível. Dadas duas funções $\psi(\Gamma_1 \chi_1)$ e $\psi(\Gamma_2 \chi_2)$, bases das representações irreduzíveis Γ_1 e Γ_2 (χ_1 e χ_2 designam, respectivamente as funções bases destas, genericamente), o produto delas pode se tomar base de uma representação irreduzível Γ , mediante a aplicação de uma trans

* A verificação exata deste fato é dada no estudo de regras de seleção feito na Seção 6, deste Capítulo.

formação unitária U . Seja o produto:

$$\Psi(\nu) = \varphi(\Gamma_1 \gamma_1) \varphi(\Gamma_2 \gamma_2), \quad (47)$$

ν representando as diversas combinações de γ_1 e γ_2 ; aplicando-lhe U , obtemos a função base $\Psi(\Gamma \gamma)$ de Γ :

$$\Psi(\Gamma \gamma) = \sum_{\nu} \Psi(\nu) U_{\nu, \Gamma \gamma}. \quad (48)$$

Os coeficientes

$$U_{\nu, \Gamma \gamma} \equiv \langle \Gamma_1 \gamma_1 \Gamma_2 \gamma_2 | \Gamma \gamma \rangle \quad (49)$$

são os "coeficientes de Clebsh-Gordan" que relacionam funções bases de Γ em termos dos produtos de funções às quais são individualmente bases de Γ_1 e Γ_2 , respectivamente constitui o produto de Kronecker de Γ_1 e Γ_2 , notado $\Gamma_1 \times \Gamma_2$. Sua dimensão é o produto da dimensão de Γ_1 pela dimensão de Γ_2 .

Os elementos de matriz de Γ são obtidos da atuação de cada operação R do grupo O_h sobre o produto $\varphi(\Gamma_1 \gamma_1) \varphi(\Gamma_2 \gamma_2)$:

$$R[\varphi(\Gamma_1 \gamma_1') \varphi(\Gamma_2 \gamma_2')] = \sum_{\gamma_1 \gamma_2} \varphi(\Gamma_1 \gamma_1) \varphi(\Gamma_2 \gamma_2) D_{\gamma_1 \gamma_1'}^{(\Gamma_1)} D_{\gamma_2 \gamma_2'}^{(\Gamma_2)}, \quad (50)$$

sendo $D_{\gamma_1 \gamma_1'}^{(\Gamma_1)}$ e $D_{\gamma_2 \gamma_2'}^{(\Gamma_2)}$ elementos de matriz das representações Γ_1 e Γ_2 , respectivamente. Daí,

$$D_{\nu \nu'}(R) = D_{\gamma_1 \gamma_1'}^{(\Gamma_1)} D_{\gamma_2 \gamma_2'}^{(\Gamma_2)} \quad (51)$$

é o elemento de matriz da representação que, após transformação unitária, se torna irreduzível. A eq. (51) faz sentido, na medida em que

$$R \Psi(\nu') = \sum_{\nu} \Psi(\nu) D_{\nu \nu'}(R). \quad (52)$$

É preciso frisar que $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$ não é necessariamente irreduzível, embora Γ_1 e Γ_2 o sejam. Somente a aplicação de U , segundo a eq. (48), a torna irreduzível ou mesmo permite escrevê-la como a soma direta de transformações irreduzíveis, isto é, bloco-diagonalizadas. Por exemplo, se $\Gamma_1 = \Gamma_2 = T_{2g}$, a representação $\Gamma = T_{2g} \times T_{2g}$,

após a transformação unitária, surge como

$$U^{-1} D(R) U = \begin{pmatrix} D^{(A_{1g})} & & & & \\ & D^{(E_g)} & & & \\ & & D^{(T_{1g})} & & \\ & & & D^{(T_{2g})} & \\ & & & & 0 \end{pmatrix} \quad (53)$$

isto é,

$$T_{2g} \times T_{2g} = A_{1g} \oplus E_g \oplus T_{1g} \oplus T_{2g} \quad (54)$$

O resultado da eq. (54) pode ser obtido usando a eq. (34), onde trocamos $\chi^{(L)}(R)$ pelo caracter de $\Gamma_1 \times \Gamma_2$, $\chi(\hat{R})$. Este último é obtido pelo simples produto dos caracteres de Γ_1 e Γ_2 , respectivamente $\chi^{(\Gamma_1)}(\hat{R})$ e $\chi^{(\Gamma_2)}(\hat{R})$, para cada classe \hat{R} do grupo:

$$\chi(\hat{R}) = \chi^{(\Gamma_1)}(\hat{R}) \chi^{(\Gamma_2)}(\hat{R}), \quad (55)$$

o que deriva da eq. (51), tomando o traço dos elementos de matriz que nela aparecem. Da Tabela II.3, $\chi(\hat{R})$ para $T_{2g} \times T_{2g}$ será:

\hat{I}	$6 \hat{I}C_4$	$3 \hat{I}C_4$	$8 \hat{I}C_3$	$6 \hat{I}C_2$	
\hat{E}	$6 \hat{C}_4$	$3 \hat{C}_4$	$8 \hat{C}_3$	$6 \hat{C}_2$	
$\chi(\hat{R})$	9	1	1	0	1

(56)

O uso da eq. (34) fornece a eq. (54). Outro caminho é, observando o caracter de A_{1g} , E_g , T_{1g} e T_{2g} na Tabela II.3, verificar que

$$\chi(\hat{R}) = \chi^{(A_{1g})}(\hat{R}) + \chi^{(E_g)}(\hat{R}) + \chi^{(T_{1g})}(\hat{R}) + \chi^{(T_{2g})}(\hat{R}), \quad (57)$$

o que implica na igualdade (54).

Os diversos resultados de $\Gamma_1 \times \Gamma_2$ para as diversas representações irreduzíveis do grupo O_h são dadas na Tabela II.6.

Toda a discussão precedente responde à questão que nos colocamos: como combinar as funções ξ , η e θ - individualmente bases

da representação irreduzível T_{2g} (do nível t_{2g} de um elétron) - em seus produtos (duas a duas), de modo a obter finalmente uma função também base de representação irreduzível do grupo O_h . Quer dizer, produtos $\xi\eta$, $\xi\theta$ e $\eta\theta$ são funções bases da representação $T_{2g} \times T_{2g}$, e serão bases de representações irreduzíveis mediante aplicação de transformação unitária como na eq.(47). Isto é, devemos construir uma combinação linear de tais produtos onde os coeficientes são os de Clebsh-Gordan definidos em (49). Mais especificamente

$$\Psi(\Gamma\Upsilon) = \sum \Psi(\nu) \langle T_{2g} \chi_1 T_{2g} \chi_2 | \Gamma\Upsilon \rangle \quad (58)$$

onde $\Psi(\nu) = \{\eta, \xi\theta, \eta\theta\}$. Mas estivemos considerando apenas a par

TABELA II.6 $\Gamma_1 \times \Gamma_2 = \sum_i \Gamma_i$ para o grupo O :

$\Gamma_2 \backslash \Gamma_1$	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_2		A_1	E	T_2	T_1
E			$A_1 \oplus A_2 \oplus E$	$T_1 \oplus T_2$	$T_1 \oplus T_2$
T_1				$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$	$A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$
T_2					$A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$

Para o grupo O_h , observar que

$$g \times g = g, \quad g \times u = u, \quad u \times u = g.$$

te orbital (coordenadas espaciais) deste acoplamento de funções. É preciso levar em conta também o acoplamento da parte spinorial dos spin-orbitais. Ao fazer o produto $\xi\eta$, estamos acoplando não apenas sua parte espacial $\varphi_\xi(\vec{r})\varphi_\eta(\vec{r})$ de modo a obter bases de representação irreduzível de $T_{2g} \times T_{2g}$, mas também sua parte spinorial, $\alpha(\sigma)\alpha'(\sigma)$. Noutro exemplo, $\eta\bar{\theta}$ significa $[\varphi_\eta(\vec{r})\varphi_{\bar{\theta}}(\vec{r})]\alpha(\sigma)\beta(\sigma)$ onde $\varphi_\eta(\vec{r})$ e $\varphi_{\bar{\theta}}(\vec{r})$ se acoplam, segundo a eq. (58), para que $\Psi(\Gamma\gamma)$ em sua parte espacial, seja base de representação irreduzível. O que precisa ser feito é escrever a parte spinorial de $\Psi(\Gamma\gamma)$ em termos das funções de spin $\alpha(\sigma)$ e $\beta(\sigma)$ dos elétrons individuais. Isto recai no problema de, partindo das autofunções de \vec{s}_1^2 , s_{2z} , e \vec{s}_2^2 e s_{2z} , de spin dos elétrons individuais 1 e 2, respectivamente, escrever as autofunções de \vec{S}^2 e S_z do spin total, com $\vec{S} = \vec{s}_1 + \vec{s}_2$.

Neste caso, com $\lambda(s_1 m_1)$ como autofunção de \vec{s}_1^2 (para autovalor $s_1(s_1+1)$) e de s_{1z} (para autovalor m_1), e o mesmo equivalentemente com $\lambda(s_2 m_2)$ para \vec{s}_2^2 e s_{2z} , a autofunção $\Lambda(SM)$ de \vec{S}^2 e S_z é tal que $S = s_1 + s_2, s_1 + s_2 - 1, \dots, |s_1 - s_2|$, e $M = m_1 + m_2$.

O acoplamento das funções de spin é

$$\Lambda(SM) = \sum_{m_1 m_2} \lambda(s_1 m_1) \lambda(s_2 m_2) \langle s_1 m_1 s_2 m_2 | SM \rangle, \quad (59)$$

sendo $\langle s_1 m_1 s_2 m_2 | SM \rangle$ os coeficientes de Wigner.

No caso de dois elétrons, $s_1 = s_2 = 1/2$, e assim ⁽¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \Lambda(S=1, M=1) &= \alpha(\sigma_1) \alpha(\sigma_2) \\ \Lambda(S=1, M=0) &= [\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) + \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2)] / \sqrt{2} \\ \Lambda(S=1, M=-1) &= \beta(\sigma_1) \beta(\sigma_2) \\ \Lambda(S=0, M=0) &= [\alpha(\sigma_1) \beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1) \alpha(\sigma_2)] / \sqrt{2} \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

Tudo isto significa que é preciso juntar à eq. (58) um outro coeficiente, além do de Clebsch-Gordan, desta feita para acoplar as funções individuais de spin; ou seja, acrescentar o coeficiente de Wigner. Reescrevemos a eq. (58):

$$\Psi(\Gamma\gamma SM) = \sum_{m_1 m_2 \gamma_1 \gamma_2} \phi(t_2 m_1 \gamma_1) \phi(t_2 m_2 \gamma_2) \langle \frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} m_2 | SM \rangle \times \langle T_2 \gamma_1 T_2 \gamma_2 | \Gamma\gamma \rangle \quad (61)$$

onde $\Psi(\Gamma\chi SM)$ é $\Psi(\Gamma\chi)$ explicitando sua parte spinorial, e

$$\phi(t_2 m \chi) \equiv \varphi(t_2 \chi) \lambda(sm), \quad (62)$$

onde $\varphi(t_2 \chi)$ é, neste caso, ξ, η ou θ , e $\lambda(sm)$ é $\alpha(\sigma)$ ou $\beta(\sigma)$; ou seja, os produtos das funções dentro do somatório em (61) são $\xi\eta, \xi\bar{\eta}, \bar{\xi}\eta, \xi\theta, \xi\bar{\theta}, \bar{\xi}\theta, \eta\theta, \eta\bar{\theta}, \bar{\eta}\theta, \xi\xi, \theta\bar{\theta}$ e $\eta\bar{\eta}$, as mesmas de (44), mas não na forma dos determinantes de Slater.

Queremos que a combinação linear em (61) seja de determinantes de Slater,

$$|\phi(t_2 m_1 \chi_1) \phi(t_2 m_2 \chi_2)|, \quad (63)$$

e não o mero produto dos spin-orbitais. Podemos, de fato, escrever a eq. (61) também para os determinantes de Slater de (63):

$$\Psi(\alpha^{2S+1} \Gamma M \chi) = \sum_{m_1, m_2, \chi_1, \chi_2} |\phi(t_2 m_1 \chi_1) \phi(t_2 m_2 \chi_2)| \langle \frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} m_2 | SM \rangle \times \langle T_{2g} \chi_1, T_{2g} \chi_2 | S \Gamma \rangle. \quad (64)$$

Isto ocorre porque os determinantes de Slater comportam-se ⁽¹⁾ como simples produto de spin-orbitais de um elétron sob ação das operações do grupo de simetria e sob ação dos operadores de spin:

$$R |\phi(t_2 m_1 \chi_1) \phi(t_2 m_2 \chi_2)| = \sum_{\chi_1, \chi_2} |\phi(t_2 m_1 \chi_1) \phi(t_2 m_2 \chi_2)| \mathcal{D}_{\chi_1 \chi_1'}^{(T_2)}(R) \mathcal{D}_{\chi_2 \chi_2'}^{(T_2)}(R),$$

análoga à eq. (50);

$$\vec{S} |\phi(t_2 m_1' \chi_1) \phi(t_2 m_2' \chi_2)| = \sum_{m_1} |\phi(t_2 m_1 \chi_1) \phi(t_2 m_2' \chi_2)| \langle m_1 | \vec{S} | m_1' \rangle + \sum_{m_2} |\phi(t_2 m_1' \chi_1) \phi(t_2 m_2 \chi_2)| \langle m_2 | \vec{S} | m_2' \rangle,$$

do mesmo tipo que

$$\vec{S} \phi(t_2 m' \chi) = \sum_m \phi(t_2 m \chi) \langle m | \vec{S} | m' \rangle.$$

A eq. (64) dá a combinação linear dos determinantes de Slater de (44) que tornam $\Psi(\alpha^{2S+1} \Gamma M \chi)$ função base da representação irreduzível $T_{2g} \times T_{2g}$. Isto é, são funções que tornam a matriz do hamiltoniano do sistema na forma bloco-diagonalizada que simplifica o problema. Cada bloco na matriz diz respeito a uma representação irreduzível Γ , que designa também cada nível de energia. Uma vez

que o hamiltoniano não inclui spin, \mathfrak{S}^2 tem um autovalor $S(S+1)$ definido, sendo constante de movimento.

Cada nível de energia está caracterizado por $S\Gamma$, sendo notado $^{2S+1}\Gamma$ o estado correspondente, dito multiplete. O nível é independente de M , e como há $(2S+1)$ possíveis valores deste para cada S , a degenerescência total de $^{2S+1}\Gamma$ é $(2S+1) \cdot \dim(\Gamma)$, sendo $\dim(\Gamma)$ a dimensão da representação irredutível. Por exemplo, na matriz do hamiltoniano, o bloco correspondente a $\Gamma = E_g$, com $S = 0, 1$ (sistema de dois elétrons), pode corresponder ao estado 1E_g ou 3E_g , com dimensão 2 e 6, respectivamente. No segundo caso, há 6 autofunções degeneradas para o estado 3E_g . Os argumentos em $\Psi(\alpha^{2S+1}\Gamma M \gamma)$ diferenciam uma função destas de outra. Além da indicação do estado correspondente, indica a que degenerescência de spin referente à função; γ indica uma das bases da representação irredutível Γ . Para 3E_g , por exemplo $\gamma = \varphi_u$ ou φ_v . Todos estes "rótulos" podem ser idênticos para duas ou mais funções, uma vez que as mesmas podem advir de uma configuração t_2^2 , e^2 ou t_2e . O índice α diferencia uma da outra. Assim, $\Psi(t_2e \ ^3T_2 M=1 \Theta)$ corresponde ao estado 3T_2 , representação irredutível T_2 , de cuja base escolhemos φ_Θ , valor $M = 1$ de $S = 1$, obtida da configuração t_2e . Quando $S = 0$, M não precisa ser indicado, assim como γ no caso de $\Gamma = A_1$ ou A_2 (unidimensionais). Exemplos:

$$\Psi(e^2 \ ^1E_u) \quad e \quad \Psi(t_2^2 \ ^1A_1).$$

O fato de (64) ser uma combinação linear de determinantes de Slater e não de meras funções, traz algumas consequências importantes. Uma vez que

$$|\phi_k \phi_l| = -|\phi_l \phi_k|,$$

a eq. (64) pode se anular para certos $^{2S+1}\Gamma$, o que não ocorreria no caso de termos simples produtos de funções de um elétron. No caso da configuração t_2^2 , por exemplo, com $S = 0$ ou 1, e com $\Gamma = A_{1g}, E_g$,

T_{1g} ou T_{2g} , há 8 possíveis estados $^{2S+1}\Gamma = {}^1\Gamma$ ou ${}^3\Gamma$. Destes, segundo (64), só são permitidos ${}^1A_{1g}$, 1E_g , ${}^3T_{1g}$ e ${}^1T_{2g}$, correspondendo à degenerescência de 15º grau nesta configuração. Quer dizer, da eq. (34), obtemos todos os estados $^{2S+1}\Gamma$ advindos de $\Gamma_1 \times \Gamma_2$, mas a seleção dos permitidos é feita pela eq. (64). Bethe propõe um método ⁽⁸⁾ qualitativo simples que permitia esta seleção sem usar a eq. (64), mas que exigia colossal trabalho para íon d^N , com $N > 2$.

Para a configuração e^2 , as autofunções são:

$$\Psi(\alpha^{2S+1}\Gamma M \chi) = \sum_{m_1 m_2 \chi_1 \chi_2} |\phi(e_{m_1} \chi_1) \phi(e_{m_2} \chi_2)| \langle \frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} m_2 | SM \rangle \times \langle E \chi_1 E \chi_2 | S \Gamma \rangle, \quad (65)$$

onde os determinantes de Slater contêm produtos de u, \bar{u}, v e \bar{v} , dois a dois. Dos estados possíveis de $e_g \times e_g$, a saber A_{1g}, A_{2g} e E_g , com multiplicidade de spin 0 ou 1, só são permitidos ${}^1A_{1g}, {}^3A_{2g}$ e 1E_g , dando os 6 estados correspondentes à degenerescência de e_g^2 .

Finalmente, na configuração t_2e ,

$$\Psi(\alpha^{2S+1}\Gamma M \chi) = \sum_{m_1 m_2 \chi_1 \chi_2} |\phi(t_{2m_1} \chi_1) \phi(e_{m_2} \chi_2)| \langle \frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} m_2 | SM \rangle \times \langle T_2 \chi_1 E \chi_2 | S \Gamma \rangle, \quad (66)$$

sendo os determinantes de Slater escritos por produtos de cada uma das funções $\xi, \eta, \theta, \bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\theta}$, de t_{2g} , com cada uma de e_g : u, v, \bar{u}, \bar{v} . Dos estados possíveis de $t_{2g} \times e_g$ (tabela II.6), a saber ${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$, todos são permitidos, uma vez que agora todos os determinantes de Slater em (66) são linearmente independentes. Isto corresponde à degenerescência de 24º grau em t_2e .

A lista completa das autofunções (64), (65) e (66) para as diversas configurações está na Tabela II.6.

As autofunções (64), (65) e (66) correspondem ao problema im perturbado de dois elétrons externos d em campo octaédrico, no esquema de campo forte. A matriz perturbativa, correspondente a g_{12} é calculada entre tais autofunções, fornecendo os níveis $^{2S+1}\Gamma$ de "splitting" das configurações t_2^2, e^2 e t_2e . Assim, os elementos de matriz de g_{12} são do tipo:

TABELA II.7

Autofunções para configuração t_2^2 :

$$\Psi(t_2^2 \ ^1A_1) = (|\xi\bar{\xi}| + |\eta\bar{\eta}| + |\theta\bar{\theta}|) / \sqrt{3}$$

$$\Psi(t_2^2 \ ^1E_u) = (-|\xi\bar{\xi}| - |\eta\bar{\eta}| + 2|\theta\bar{\theta}|) / \sqrt{6}$$

$$\Psi(t_2^2 \ ^1E_v) = (|\xi\bar{\xi}| - |\eta\bar{\eta}|) / \sqrt{2}$$

$$\Psi(t_2^2 \ ^3T_1 \ M=1 \ \chi) = |\xi\eta|$$

$$\Psi(t_2^2 \ ^3T_1 \ M=0 \ \chi) = (|\xi\bar{\eta}| - |\eta\bar{\xi}|) / \sqrt{2}$$

$$\Psi(t_2^2 \ ^3T_1 \ M=-1 \ \chi) = |\xi\bar{\eta}|$$

$$\Psi(t_2^2 \ ^1T_2 \ \theta) = (|\xi\bar{\eta}| + |\eta\bar{\xi}|) / \sqrt{2}$$

Obs: componentes não listadas das autofunções de 3T_1 e 1T_2 , obtidas das listadas acima por permutação cíclica de ξ, η e θ .

Autofunções para configuração e^2 :

$$\Psi(e^2 \ ^1A_1) = (|u\bar{u}| + |v\bar{v}|) / \sqrt{2}$$

$$\Psi(e^2 \ ^3A_2 \ M=1) = |uv|$$

$$\Psi(e^2 \ ^3A_2 \ M=0) = (|u\bar{v}| - |v\bar{u}|) / \sqrt{2}$$

$$\Psi(e^2 \ ^3A_2 \ M=-1) = |\bar{u}\bar{v}|$$

$$\Psi(e^2 \ ^1E_u) = (-|u\bar{u}| + |v\bar{v}|) / \sqrt{2}$$

$$\Psi(e^2 \ ^1E_v) = (|u\bar{v}| + |v\bar{u}|) / \sqrt{2}$$

Autofunções para configuração $t_2 e$:

$$\Psi(t_2 e \ ^3T_1 \ M=1 \ \chi) = |\theta v|$$

$$\Psi(t_2 e \ ^3T_1 \ M=0 \ \chi) = (|\theta\bar{v}| + |\bar{\theta}v|) / \sqrt{2}$$

$$\Psi(t_2 e \ ^3T_1 \ M=-1 \ \chi) = |\bar{\theta}\bar{v}|$$

$$\Psi(t_2 e \ ^3T_2 \ M=1 \ \theta) = |\theta u|$$

$$\Psi(t_2 e \ ^3T_2 \ M=0 \ \theta) = (|\theta\bar{u}| + |\bar{\theta}u|) / \sqrt{2}$$

$$\Psi(t_2 e \ ^3T_2 \ M=-1 \ \theta) = |\bar{\theta}\bar{u}|$$

$$\Psi(t_2 e \ ^1T_1 \ \chi) = (|\theta\bar{v}| - |\bar{\theta}v|) / \sqrt{2}$$

$$\Psi(t_2 e \ ^1T_2 \ \theta) = (|\theta\bar{u}| - |\bar{\theta}u|) / \sqrt{2}$$

Obs: componentes não listadas das autofunções podem ser obtidas das listadas acima por apropriada combinação cíclica de (ξ, η, θ) , (u_x, u_y, u) e (v_x, v_y, v)

, sendo

$$v_x = -\sqrt{3} u / 2 - v / 2, \quad v_y = \sqrt{3} u / 2 - v / 2$$

$$u_x = -u / 2 + \sqrt{3} v / 2, \quad u_y = -u / 2 - \sqrt{3} v / 2$$

$$\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\tau_1 d\tau_2 |\phi(\lambda_1 m_1 \gamma_1) \phi(\lambda_2 m_2 \gamma_2)|^* g_{12} |\phi(\lambda'_1 m'_1 \gamma'_1) \phi(\lambda'_2 m'_2 \gamma'_2)| \quad (67)$$

(onde λ significa t_2 e/ou e), ou ainda:

$$\langle \lambda_1 m_1 \gamma_1, \lambda_2 m_2 \gamma_2 | g | \lambda'_1 m'_1 \gamma'_1, \lambda'_2 m'_2 \gamma'_2 \rangle - \langle \lambda_1 m_1 \gamma_1, \lambda_2 m_2 \gamma_2 | g | \lambda'_2 m'_2 \gamma'_2, \lambda'_1 m'_1 \gamma'_1 \rangle \quad (68)$$

com

$$\langle \lambda_1 m_1 \gamma_1, \lambda_2 m_2 \gamma_2 | g | \lambda'_1 m'_1 \gamma'_1, \lambda'_2 m'_2 \gamma'_2 \rangle \equiv \sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_{\lambda_1 m_1 \gamma_1}^*(\vec{r}_1 \sigma_1) \phi_{\lambda_2 m_2 \gamma_2}^*(\vec{r}_2 \sigma_2) \times \\ \times g_{12} \phi_{\lambda'_1 m'_1 \gamma'_1}(\vec{r}_1 \sigma_1) \phi_{\lambda'_2 m'_2 \gamma'_2}(\vec{r}_2 \sigma_2).$$

A primeira parcela em (68) pode ser reescrita assim, usando apenas a parte espacial $\varphi_{\lambda \gamma}(\vec{r})$ dos spin-orbitais, uma vez que g não opera em spins:

$$\delta(m_1 m'_1) \delta(m_2 m'_2) \int d\tau_1 d\tau_2 \varphi_{\lambda_1 \gamma_1}^*(\vec{r}_1) \varphi_{\lambda_2 \gamma_2}^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_{\lambda'_1 \gamma'_1}(\vec{r}_1) \varphi_{\lambda'_2 \gamma'_2}(\vec{r}_2) \equiv \\ \equiv \delta(m_1 m'_1) \delta(m_2 m'_2) \langle \lambda_1 \gamma_1 \lambda_2 \gamma_2 || \lambda'_1 \gamma'_1 \lambda'_2 \gamma'_2 \rangle,$$

onde

$$J : (\lambda_1 \gamma_1 \lambda_2 \gamma_2) \equiv \langle \lambda_1 \gamma_1 \lambda_2 \gamma_2 || \lambda_1 \gamma_1 \lambda_2 \gamma_2 \rangle \quad (69)$$

define a integral de Coulomb, e no procedimento análogo para a segunda parcela em (68), obteremos

$$K (\lambda_1 \gamma_1 \lambda_2 \gamma_2) \equiv \langle \lambda_1 \gamma_1 \lambda_2 \gamma_2 || \lambda_2 \gamma_2 \lambda_1 \gamma_1 \rangle, \quad (70)$$

a integral de "exchange". Os elementos de matriz de g_{12} , operando a dois elétrons, podem ser escritos em termos das integrais de Coulomb (um termo local, correspondente à repulsão intereletrônica) e de "exchange" (um termo não local, associado a uma "interação de exchange", no cumprimento da exigência de antissimetização desta função de onda). Os elementos de matriz de g_{12} entre autofunções apenas da configuração t_2^2 , que não se anulam são ⁽¹⁾:

$$\langle t_2^2 \ ^1A_1 | g | t_2^2 \ ^1A_1 \rangle = J(\theta\theta) + 2K(\xi\eta) \quad (71a)$$

$$\langle t_2^2 \ ^1E_u | g | t_2^2 \ ^1E_u \rangle = \langle t_2^2 \ ^1E_v | g | t_2^2 \ ^1E_v \rangle = J(\theta\theta) - K(\xi\eta) \quad (71-b)$$

$$\langle t_2^2 \ ^3T_1 M=0 \ \gamma | g | t_2^2 \ ^3T_1 M=0 \ \gamma \rangle = J(\xi\eta) - K(\xi\eta) \quad (71-c)$$

$$\langle t_2^2 \ ^1T_2 \ \theta | g | t_2^2 \ ^1T_2 \ \theta \rangle = J(\xi\eta) + K(\xi\eta), \quad (71-d)$$

onde

$$\langle \xi \xi | \eta \eta \rangle \equiv K(\xi \eta), \text{ etc...},$$

e ainda

$$J(\xi \xi) = J(\eta \eta) = J(\theta \theta), \quad K(\xi \eta) = K(\eta \theta) = K(\theta \xi).$$

Correspondentemente, entre estados apenas da configuração e^2 , só não se anulam:

$$\langle e^2 \ ^1A_1 | g | e^2 \ ^1A_1 \rangle = J(uv) + 3K(uv) \quad (72-a)$$

$$\langle e^2 \ ^3A_2 M=0 | g | e^2 \ ^3A_2 M=0 \rangle = J(uv) - K(uv) \quad (72-b)$$

$$\langle e^2 \ ^1E_u | g | e^2 \ ^1E_u \rangle = \langle e^2 \ ^1E_v | g | e^2 \ ^1E_v \rangle = J(uv) + K(uv), \quad (72-c)$$

sendo

$$J(uu) + J(vv) = 2 [J(uv) + 2K(uv)], \quad J(uu) = J(vv).$$

Também, entre estados apenas de t_2e :

$$\langle t_2e \ ^3T_1 M=0 \gamma | g | t_2e \ ^3T_1 M=0 \gamma \rangle = J(\theta v) - K(\theta v) \quad (73-a)$$

$$\langle t_2e \ ^1T_1 \gamma | g | t_2e \ ^1T_1 \gamma \rangle = J(\theta v) + K(\theta v) \quad (73-a)$$

$$\langle t_2e \ ^3T_2 M=0 \theta | g | t_2e \ ^3T_2 M=0 \theta \rangle = J(\theta u) - K(\theta u) \quad (73-a)$$

$$\langle t_2e \ ^1T_2 \theta | g | t_2e \ ^1T_2 \theta \rangle = J(\theta u) + K(\theta u). \quad (73-a)$$

Obviamente todos estes são apenas elementos diagonais de g_{12} , uma vez que não calculamos os elementos de matriz entre estados de duas configurações distintas. Desprezando inicialmente estes termos não-diagonais, referentes a misturas de configurações* podemos, com base nos elementos diagonais, prever os multipletos $2S+1\Gamma$ em que se desdobrou o nível de cada configuração.

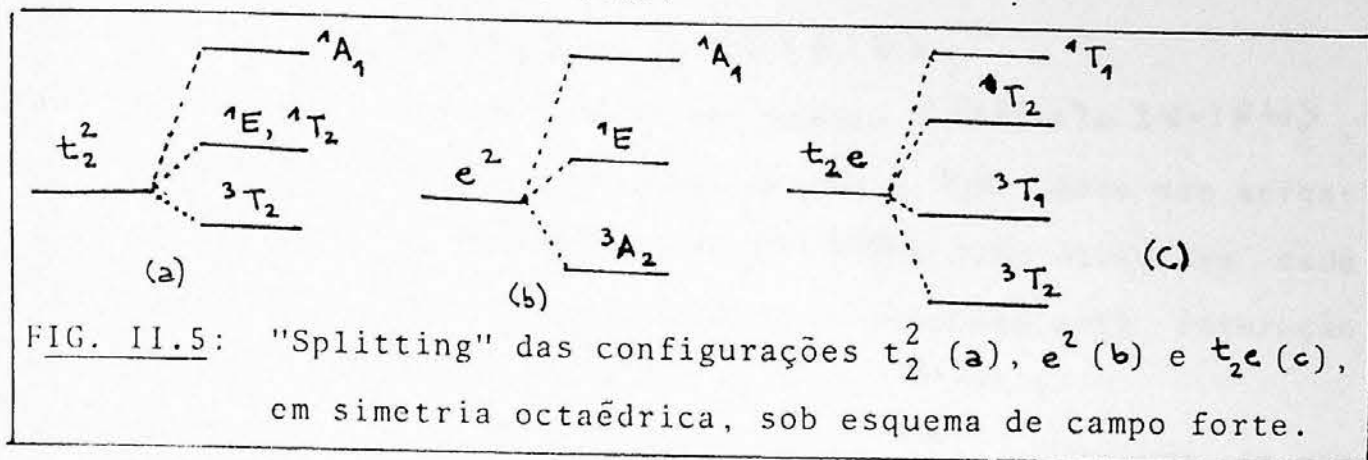
Com base nas eqs.(71), vemos que o nível t_2^2 , com degenerescência de 15º grau, sofre quebra de degenerescência conforme a Fig.II.5a, sendo os estados 1E_g e $^1T_{2g}$ acidentalmente degenerados (a ordenação destes dois estados só pode ser prevista qualitativamente assumindo t_2 como funções d). Usamos que $J(\xi \xi) > J(\xi \eta)$ e que

$$J(\lambda_1 \gamma_1, \lambda_2 \gamma_2) \geq K(\lambda_1 \gamma_1, \lambda_2 \gamma_2) \geq 0.$$

3T_1 como estado mais estável concorda com a regra de Hund, pois ele

* Esta aproximação é factível quando o "splitting" de campo cristalino é muito maior que a repulsão coulombiana intereletrônica, como na maioria dos casos de um esquema de campo forte.

trons com spins paralelos não podem se aproximar, reduzindo a repulsão coulombiana entre eles.



As eqs. (72) dão a quebra quase total de degenerescência do nível e^2 , mostrada na Fig. II.5b. O "splitting" entre os termos, aqui, é constante e vale $2K(uv)$. Igualmente, a Fig. II.5c, do desdobramento do nível t_2e em quatro estados, cada um com degenerescência tripla, é obtida das eqs. (73), onde a ordem dos níveis 3T_1 e 3T_2 não pode ser prevista apenas de forma qualitativa.

Obtemos, assim os multipletos no esquema de campo forte (ver diagrama de correlação). Em todas as configurações, os estados de multipletos de menor energia correspondem à maior multiplicidade, verificando a Regra de Hund.

A mistura de configurações em muitos casos é importante, na situação em que os elementos não-diagonais tenham um peso apreciável na energia do estado total $2S+1\Gamma$. Ela representa a interação entre uma configuração, digamos t_2^2 , e outra, e^2 .

Por exemplo, da Tabela II.7, vem que há dois estados ${}^1T_{2g}$ oriundos de configuração t_2^2 e t_2e . Então, o elemento não diagonal é:

$$\langle t_2^2 \ ^1T_{2g} \theta | g | t_2e \ ^1T_{2g} \theta \rangle = 2 \langle \xi \eta || \theta u \rangle.$$

De um modo geral, todos os termos permitidos 3T_1 , 1T_2 , 1A_1 , e 1E correspondem aos blocos a serem diagonalizados na matriz de $H_0 + g$. Em cada bloco, os elementos diagonais são aqueles obtidos a par-

tir de autofunções de uma mesma configuração. A isto é adicionada a energia correspondente a H_0 : para diagonais correspondentes a t_2^2 , adicione

$$2 \langle t_2 | f | t_2 \rangle = 2 \langle \theta | f | \theta \rangle ;$$

aos correspondentes a e^2 , deve ser somado $2 \langle e | f | e \rangle = 2 \langle v | f | v \rangle$, e aos elementos diagonais correspondentes a $t_2 e$ deve ser acrescentado $\langle t | f | t \rangle + \langle e | f | e \rangle = \langle \theta | f | \theta \rangle + \langle v | f | v \rangle$. Além disso, em cada bloco há os elementos não-diagonais que respondem pela interação (mistura) de configurações para um mesmo $2S+1 \Gamma$.

Num exemplo específico, para o estado ${}^3T_{1g}$, a interação de configurações é dada por

$$\begin{aligned} \langle t_2^2 \quad {}^3T_1 \quad M=0 \quad \chi | H_1 | t_2 e \quad {}^3T_1 \quad M=0 \quad \chi \rangle &= 2 \langle \xi \eta | \theta v \rangle \\ &= 2\sqrt{3} \langle \xi \eta | \theta u \rangle, \end{aligned}$$

e a matriz de energia, também com o auxílio de (71-c) e (73-a), é

$$\begin{pmatrix} (t_2^2) & \left[\begin{array}{cc} 2 \langle t | f | t \rangle + J(\xi \eta) - K(\xi \eta) & 2\sqrt{3} \langle \xi \eta | \theta u \rangle \\ 2\sqrt{3} \langle \xi \eta | \theta u \rangle & \langle t | f | t \rangle + \langle e | f | e \rangle + J(\theta v) - K(\theta v) \end{array} \right] \\ (t_2 e) & \end{pmatrix}, \quad (74)$$

o que mostra que as energias são dadas em função de integrais do tipo

$$\langle ij | 1/r_{12} | kl \rangle, \quad (75-a)$$

correspondentes à repulsão eletrônica, e em função de integrais

$$\langle t | f | t \rangle, \quad \langle e | f | e \rangle, \quad \langle t | f | e \rangle, \quad (75-b)$$

correspondentes à parte de H_0 . Estas últimas poderão ser dadas em termos do parâmetro de campo cristalino

$$\Delta_{CF} = \epsilon(e) - \epsilon(t_2) = \langle e | f | e \rangle - \langle t | f | t \rangle,$$

que vale $10Dq$ no modelo de cargas pontuais.

De um modo geral, para qualquer configuração $t_2^n e^m$, os elementos de matriz de $2S+1\Gamma$ referentes à repulsão eletrônica, são sempre dados em termos de 10 integrais do tipo (75-a), envolvendo as funções bases - chamadas "parceiros" - $\{\xi, \eta, \theta\}$ e $\{u, v\}$ de t_2 e e . Tais integrais envolvem, muitas vezes, razoável dificuldade, uma vez que as autofunções de t_2 e e não são conhecidas precisamente. O caráter d puro assumido em (13-17) é meramente aproximado, uma vez que pode haver contribuições, a estas funções de onda, oriundas dos átomos ligantes, conforme conceito de covalência. Levando em conta este efeito, tais funções deveriam ser dadas, mais apropriadamente, pela eq.(1) do Cap. I.

Tal dificuldade é contornada deixando tais integrais - além de 10Dq - como parâmetros a serem ajustados ("fitting") aos resultados experimentais. O esquema de Tanabe-Sugano-Kamimura⁽⁴⁾ reduz o número de parâmetros a três, uma vez que a quantidade de 10 parâmetros é freqüentemente maior que o número de dados disponíveis experimentalmente.

Para isto, estes autores não consideram totalmente o efeito de covalência entre o íon central e os ligantes, supondo que as autofunções de t_2 e e tenham puro caráter d. Isto é válido com a condição que os orbitais d atômicos do íon central não sofram alteração drástica sob o efeito dos ligantes. Esta aproximação é assumida apenas para a parte angular das autofunções de t_2 e e , liberando a parte radial da função $[R_{nd}(r)$ na eq.(10)], a qual não tem necessariamente a forma daquela de um íon livre. Considera-se porém que tal função radial seja a mesma para estados e e t_2 . Desta forma, as integrais de repulsão eletrônica são todas expressas em termos das integrais de Slater-Condon⁽¹⁻⁴⁾

$$F^{(k)} = \int_0^{\infty} r_1^2 dr_1 \int_0^{\infty} r_2^2 dr_2 R_{nd}^2(r_1) R_{nd}^2(r_2) r_{<}^k / r_{>}^{k+1}$$

e destas, para os parâmetros de Racah

$$\begin{aligned} A &= F^{(0)} - F^{(4)}/9 \\ B &= F^{(2)}/49 - 5F^{(4)}/441 \\ C &= 5F^{(4)}/63 \end{aligned}$$

os quais são todos positivos ⁽⁴⁾. O parâmetro A corresponde à parte totalmente simétrica a_1 da repulsão eletrônica, enquanto B e C correspondem a interações anisotrópicas ^(4,21).

Então, no exemplo de 3T_1 , a matriz em (74) é reescrita

$$\begin{array}{l} (t_2^2) \\ (t_2e) \end{array} \left[\begin{array}{cc} A - 5B + 2\langle t|f|t \rangle & 6B \\ 6B & A + 4B + \langle t|f|t \rangle + \langle e|f|e \rangle \end{array} \right] \quad (74-a)$$

O parâmetro A é sempre comum a todas as diagonais de todos os estados ${}^{2S+1}\Gamma$, e pode ser eliminado. Então:

$$\begin{array}{l} (t_2^2) \\ (t_2e) \end{array} \left[\begin{array}{cc} -5B + 2\Delta_{CF} & 6B \\ 6B & 4B + \Delta_{CF} \end{array} \right], \quad (74-c)$$

após subtrair a todas as diagonais a quantidade

$$2\langle e|f|e \rangle,$$

para obter Δ_{CF} . Isto significa tomar como referência a energia im perturbada da configuração e^2 . Os termos em Δ_{CF} referem-se tão somente a H_0 . Uma vez que a configuração e^2 é tomada como referência, $2\Delta_{CF}$ em (74-c) significa o valor da energia da configuração t_2^2 acima desta referência. Similarmente t_2e estaria energeticamente acima de e^2 pela quantidade Δ_{CF} . Esta ordenação energética corresponde à do diagrama de correlação da Fig. I.4.

Para obter (74-a,b) de (74), são úteis as relações ⁽¹⁾

$$J(\xi\eta) = A - 2B + C$$

$$K(\xi\eta) = 3B + C$$

$$J(\theta\nu) = A + 4B + C$$

$$K(\theta\nu) = C$$

$$\langle \xi\eta || \theta\nu \rangle = \sqrt{3} B ;$$

(76)

também :

$$J(\theta\theta) = A + 4B + C$$

$$J(\theta u) = A - 4B + C$$

$$K(\theta u) = 4B + C$$

$$J(uv) = A - 4B + C$$

$$K(uv) = 4B + C,$$

bem como

$$\langle \xi n | | \theta v \rangle = - \langle \xi n | | v \theta \rangle$$

$$\langle \xi n | | \theta u \rangle = \langle \xi n | | u \theta \rangle$$

$$\langle \xi n | | \theta v \rangle = \sqrt{3} \langle \xi n | | \theta u \rangle$$

$$K(\xi e) = K(\eta e) = [K(\theta e) + 3K(\theta e)] / 4, \quad e = u \text{ ou } v.$$

Partindo desta técnica de construção dos estados $2S+1\Gamma$ para um átomo central d^2 , o caso genérico d^N é abordado na próxima seção.

3. ÁTOMO COM N ELÉTRONS d EM CAMPO CÚBICO

A técnica usada na obtenção dos resultados para o átomo com 2 elétrons externos tipo d, pode ser imediatamente aplicada a situação genérica de N destes elétrons ($N \leq 10$, obviamente). Mesmo para problemas referentes a estados p, f, g, ..., o procedimento é completamente análogo.

Aqui $t_2^n e^m$, com $n + m = N$, designa a configuração mais geral possível para nosso problema, onde n dos N elétrons são acomodados em estados t_{2g} , e os m restantes em estados e_g um elétron. É preciso encontrar as autofunções e matriz de energia para o sistema, segundo o esquema de campo forte. Isto é, partir dos estados t_{2g} e e_g de um elétron e incluir a repulsão intereletrônica como perturbativa, obtendo os novos estados $^{2S+1}\Gamma$. O hamiltoniano total é

$$H = H_0 + H_1 \quad (77)$$

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f_i \quad (78)$$

$$f_i = -\nabla_i^2 / 2 + v(r_i) \quad (79)$$

$$H_1 = \sum_{i>j} g_{ij} = \sum_{i>j} 1/r_{ij}, \quad (80)$$

tendo a notação o significado dado na seção anterior (g_{ij} descreve a interação entre os elétrons externos "i" e "j").

Os resultados da configuração $t_2^n e^m$ podem ser obtidos daqueles das configurações t_2^n e e^m , separadamente. A obtenção para uma das configurações t_2^n ou e^m implica na obtenção da outra, no sentido de que são procedimentos análogos. Concentrando-nos agora em t_2^n , esta configuração, por sua vez, pode ser vista como extensão do caso t_2^3 para $n > 3$. Quer dizer, podemos iniciar com um exemplo como t_2^3 , a partir da qual todas as generalizações para $t_2^n e^m$ de

correm imediatamente. Esta sistemática é bastante simples em suas linhas gerais.

Autofunções de t_2^3 são análogas às da eq. (64), acoplando as autofunções conhecidas para a configuração t_2^2 [exatamente aquelas da eq. (64)], com as de um estado t_2' (que são também conhecidas: $\xi, \bar{\xi}, \eta, \bar{\eta}, \theta$ e $\bar{\theta}$). A indicação t_2' diferencia-se de t_2 na medida em que possam se referir a orbitais n1 distintos, embora pertencentes à mesma representação irredutível T_{2g} do grupo O_h . A autofunção seria

$$\Psi'(t_2^2 ({}^{2S_0+1}\Gamma_0) t_2' ({}^{2S+1}\Gamma)) = \sum_{M_0 m_3 \gamma_0 \gamma_3} \Psi(t_2^2 ({}^{2S_0+1}\Gamma_0 M_0 \gamma_0)) \times \\ \times \phi(t_2' m_3 \gamma_3) \langle S_0 M_0 \frac{1}{2} m_3 | SM \rangle \langle \Gamma_0 \gamma_0 T_2 \gamma_3 | \Gamma \gamma \rangle ,$$

(81)

onde acoplamos autofunções de t_2^2 , $\Psi(t_2^2 ({}^{2S_0+1}\Gamma_0 M_0 \gamma_0))$, da eq. (64), ou seja, partindo do estado ${}^{2S_0+1}\Gamma_0$, com o spin-orbital de um elétron

$$\phi(t_2' m_3 \gamma_3) = \varphi(t_2' \gamma_3) \lambda(\frac{1}{2} m_3)$$

em t_2' , sendo \vec{s}_3 o spin deste elétron. O acoplamento é feito mediante os coeficientes de Clebsch-Gordan, $\langle \Gamma_0 \gamma_0 T_2 \gamma_3 | \Gamma \gamma \rangle$, e de Wigner, $\langle S_0 M_0 \frac{1}{2} m_3 | SM \rangle$. O primeiro deles torna as funções do tipo

$$\Psi(t_2^2 ({}^{2S_0+1}\Gamma_0 M_0 \gamma_0)) \phi(t_2' m_3 \gamma_3)$$

funções bases das representações irredutíveis que ocorrem em $\Gamma_0 \times \Gamma_1$ ou seja do produto de Kronecker das representações Γ_0 [irredutível com bases dadas pelas autofunções de t_2^2 da eq. (64)] e $\Gamma_1 = T_{2g}$ (irredutível com bases dadas pelas autofunções de t_2'). O outro coeficiente escreve as autofunções de S^2 , sendo $\vec{S} = \vec{S}_0 + \vec{s}_3$, spin total, em termos das autofunções de \vec{S}_0^2 e \vec{s}_3^2 . Claro que

$$S = S_0 \pm 1/2 \quad (82)$$

A dificuldade é que a autofunção em (81) não é antissimétrica para trocas entre o terceiro elétron (referente a t_2') e os outros dois (de t_2^2). Para isto, reescrevemo-la

$$\Psi = \sum_{k_1, k_2, k_3} C_{k_1, k_2, k_3} |\phi_{k_1}, \phi_{k_2}, \phi_{k_3}^{(3)}| ;$$

antissimetrizando-a:

$$\frac{1}{\sqrt{3}} \sum_{k_1, k_2, k_3} C_{k_1, k_2, k_3} \left\{ |\phi_{k_1}, \phi_{k_2}, \phi_{k_3}^{(3)}|_{(1,2)} - |\phi_{k_1}, \phi_{k_2}, \phi_{k_3}^{(2)}|_{(1,3)} + |\phi_{k_1}, \phi_{k_2}, \phi_{k_3}^{(1)}|_{(2,3)} \right\},$$

ou seja, como combinação linear de determinante de Slater para três elétrons:

$$\Psi(t_2^2 ({}^{2S_0+1}\Gamma_0) t_2' {}^{2S+1}\Gamma_M \chi) = \sum_{k_1, k_2, k_3} C_{k_1, k_2, k_3} |\phi_{k_1}, \phi_{k_2}, \phi_{k_3}| \quad (83)$$

[aqui K_1 e K_2 indicam os conjuntos de números quânticos ($t_2 m_1 \chi_1$) e ($t_2 m_2 \chi_2$), bem como k_3 representa ($t_2' m_3 \chi_3$); C_{k_1, k_2, k_3} abrange os coeficientes numéricos de (81), sendo (1, 2) referentes as coordenadas $\vec{r}_1 \sigma_1$ e $\vec{r}_2 \sigma_2$ dos elétrons 1 e 2, por exemplo.]

Em (83) substituímos finalmente t_2' por t_2 . Assim, t_2^3 é obtido a partir de $t_2^2 t_2'$. Procedimento análogo dá e^3 a partir de $e^2 e'$. A extensão para t_2^n e e^m ($n, m > 3$) é imediata.

Importante é que a autofunção na forma (83) é antissimétrica com relação aos três elétrons, continuando ainda como base da representação irreduzível de $\Gamma_0 \times \Gamma_1$, além de autoestado de S^2 e S_z com autovalores $S(S+1)$, segundo (82), e $M = M_0 + m_3$, respectivamente.

Para o cálculo das autofunções em (83), partimos de um certo Γ_0 e fazemos $\Gamma_0 \times T_{2g}$, obtendo as representações irreduzíveis Γ . A multiplicidade de spin desta, $2|S|+1$, decorre de (82). São obtidos os 15 estados ${}^{2S+1}\Gamma$ dados na Tabela II. 8. O uso da eq. (83) mostra quais destes são realmente permitidos. Obviamente, deste total, seis deles devem anular a eq. (83), para que tenhamos os nove estados possíveis à configuração t_2^3 .

Para o estado 4A_2 , por exemplo, obtido partindo-se de 3T_1 , segundo a Tabela II.8, vem que ⁽¹⁾:

$$\Psi(t_2^2 ({}^3T_1) t_2^1 {}^4A_2 M=3/2) = -\frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ |\eta\theta|_{(1,2)} \xi'(3)\alpha(3) + |\theta\xi|_{(1,2)} \eta'(3)\alpha(3) + |\xi\eta|_{(1,2)} \theta'(3)\alpha(3) \right\} = -\frac{1}{\sqrt{3}} (|\eta\theta\xi'| + |\theta\xi\eta'| + |\xi\eta\theta'|) \quad (84)$$

onde usamos, da Tabela II.7, que

$$\Psi(t_2^2 {}^3T_1 M=1 \chi) = \begin{cases} |\eta\theta|, & \chi = \tilde{\alpha} \\ |\theta\xi|, & \chi = \tilde{\beta} \\ |\xi\eta|, & \chi = \tilde{\gamma} \end{cases} \quad (85)$$

Trocando ξ' por ξ , θ' por θ , etc..., em (84), resulta

$$\Psi(t_2^3 {}^4A_2 M=\frac{3}{2}) = -|\xi\eta\theta|, \quad (86)$$

uma vez que $|\xi\eta\theta| = |\theta\xi\eta| = |\eta\theta\xi|$.

O estado 4E de t_2^3 , é um dos não-permitidos, pois sua função de onda com $M = 3/2$ e $\chi = u$, partindo de 3T_1 ,

$$\Psi(t_2^2 ({}^3T_1) t_2^1 {}^4E M=\frac{3}{2} u) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\eta\theta\xi'| - |\theta\xi\eta'|),$$

se anula com $\xi' = \xi$ e $\eta' = \eta$.

Também um mesmo estado pode ser obtido partindo-se de dois estados ${}^{2S_0+1}\Gamma_0$ distintos. 2E , com $M = 1/2$, $\chi = u$, é um exemplo disto, partindo-se de 3T_1 ou 1T_2 , sendo a autofunção final idêntica para ambos os casos:

$$\Psi(t_2^3 {}^2E M=\frac{1}{2} u) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\xi\bar{\eta}\theta| - |\bar{\xi}\eta\theta|).$$

Dentre os estados possíveis de t_2^3 listados na Tabela II.8, só são permitidos 4A_2 , 2E , 2T_1 e 2T_2 , correspondendo à degenerescência de nono grau da configuração (Tabela II.9).

Como já dissemos, a obtenção de $t_2^n e^m$ segue do procedimento para t_2^n ou e^m . Um exemplo é a configuração $t_2^2 e$, sendo que aqui basta trocar, no raciocínio desenvolvido para t_2^3 , funções de t_2^1 por e , e k_3 por $(em_3 \chi_3)$. Os estados possíveis são:

$$\begin{array}{ll} {}^2E & (\text{partindo de } {}^1A_1) \\ {}^2A_1, {}^2A_2, {}^2E & (\text{partindo de } {}^1E) \\ {}^2T_1, {}^2T_2 & (\text{partindo de } {}^1T_2) \\ {}^2T_1, {}^2T_2, {}^4T_1, {}^4T_2 & (\text{partindo de } {}^3T_1), \end{array}$$

correspondentes à degenerescência de 24º grau da configuração. Interessante aqui é que as autofunções de um mesmo estado, obtidas a partir de ${}^{2S_0+1}\Gamma_0$ distintos, podem ser distintas. É o que ocorre

TABELA II.8

$2S_0+1\Gamma_0 :$	$2S+1\Gamma = 2S_0+1\Gamma_0 \times 1T_{2g} :$
$1A_{1g}$	$2T_{2g}$
$1E_g$	$2T_{1g}, 2T_{2g}$
$1T_{2g}$	$2A_{1g}, 2E_g, 2T_{1g}, 2T_{2g}$
$3T_{1g}$	$2A_{2g}, 2E_g, 2T_{1g}, 4A_{2g}, 4E_g, 4T_{1g}, 4T_{2g}$

com 2E , $M = 1/2$, $\chi = u$, partindo-se de 1E ou 1A_1 . No primeiro caso, obtemos:

$$\frac{1}{2} \left\{ -\frac{1}{\sqrt{3}} [2|\theta\bar{\theta}u| - |\xi\bar{\xi}u| - |\eta\bar{\eta}u|] + |\xi\bar{\xi}v| - |\eta\bar{\eta}v| \right\},$$

e no segundo:

$$\frac{1}{\sqrt{3}} (|\xi\bar{\xi}u| + |\eta\bar{\eta}u| + |\theta\bar{\theta}u|).$$

Como último exemplo, a configuração $t_2^2 e^2$, obtida a partir de t_2^2 com os termos ${}^1A_1, {}^1E, {}^1T_2$ e 3T_1 , e de e^2 (com ${}^1A_1, {}^1E$ e 3A_2), tem seus estados possíveis dados na Tabela II.10, e as autofunções são obtidas daquelas de t_2^2 e e^2 , respectivamente

$\Psi(t_2^2 2S_1+1\Gamma_1 M_1 \chi_1)$ e $\Psi(e^2 2S_2+1\Gamma_2 M_2 \chi_2)$. Ou seja,

$$\Psi(t_2^2 (2S_1+1\Gamma_1) e^2 (2S_2+1\Gamma_2) 2S+1\Gamma M \chi) = \sum_{M_1, M_2, \chi_1, \chi_2} \Psi(t_2^2 2S_1+1\Gamma_1 M_1 \chi_1) \times \Psi(e^2 2S_2+1\Gamma_2 M_2 \chi_2) \langle S_1 M_1 S_2 M_2 | SM \rangle \langle \Gamma_1 \chi_1 \Gamma_2 \chi_2 | \Gamma \chi \rangle,$$

a qual pode ser escrita na forma de combinação linear dos determinantes de Slater para 4 elétrons, após simetrizada:

$$\Psi(t_2^2 (2S_1+1\Gamma_1) e^2 (2S_2+1\Gamma_2) 2S+1\Gamma M \chi) = \sum_{k_1, k_2, k_3} C_{k_1, k_2, k_3} |\phi_{k_1} \phi_{k_2} \phi_{k_3} \phi_{k_4}| \quad (87)$$

(usando a expressão de Laplace⁽¹⁾ dos determinantes de 4.^a dimensão em termos daqueles bidimensionais).

Como exemplo, a autofunção de 1E com $\chi = u$ pode ser obtida de $t_2^2 ({}^1A_1)$ e $e^2 ({}^1E)$, dando

TABELA II.9

$2S+1\Gamma$	M	γ	$\Psi(t_2^3 \ 2S+1\Gamma M \gamma)$
$4A_2$	3/2	e_2	$- \xi\eta\theta $
$2E$	1/2	u	$(\xi\bar{\eta}\theta - \bar{\xi}\eta\theta)/\sqrt{2}$
		v	$(2 \xi\eta\bar{\theta} - \xi\bar{\eta}\theta - \bar{\xi}\eta\theta)/\sqrt{6}$
$2T_1$	1/2	$\tilde{\alpha}$	$(\xi\eta\bar{\eta} - \xi\theta\bar{\theta})/\sqrt{2}$
		$\tilde{\beta}$	$(\eta\theta\bar{\theta} - \eta\xi\bar{\xi})/\sqrt{2}$
		$\tilde{\gamma}$	$(\theta\xi\bar{\xi} - \theta\eta\bar{\eta})/\sqrt{2}$
$3T_2$	1/2	ξ	$(\xi\eta\bar{\eta} + \xi\theta\bar{\theta})/\sqrt{2}$
		η	$(\eta\theta\bar{\theta} + \eta\xi\bar{\xi})/\sqrt{2}$
		θ	$(\theta\xi\bar{\xi} + \theta\eta\bar{\eta})/\sqrt{2}$

$$-\frac{1}{\sqrt{6}} \{ -|\xi\bar{\xi}u\bar{u}| + |\xi\bar{\xi}v\bar{v}| - |\eta\bar{\eta}u\bar{u}| + |\eta\bar{\eta}v\bar{v}| - |\theta\bar{\theta}u\bar{u}| + |\theta\bar{\theta}v\bar{v}| \}$$

ou de $t_2^2(^1E)$ e $e^2(^1E)$:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ -\frac{1}{\sqrt{3}} [|\xi\bar{\xi}u\bar{u}| - |\xi\bar{\xi}v\bar{v}| + |\eta\bar{\eta}u\bar{u}| - |\eta\bar{\eta}v\bar{v}| - 2|\theta\bar{\theta}u\bar{u}| + 2|\theta\bar{\theta}v\bar{v}|] + |\xi\bar{\xi}u\bar{v}| - |\xi\bar{\xi}v\bar{u}| - |\eta\bar{\eta}u\bar{v}| + |\eta\bar{\eta}v\bar{u}| \right\}.$$

A idéia geral é escrever as autofunções das configurações $t_2^n e^m$ como combinações dos determinantes de Slater para $n+m$ elétrons. Os coeficientes numéricos sempre remetem-se aos conhecidos coeficientes de Clebsh-Gordan e Wigner:

$$\Psi(t_2^n (2S_1+1\Gamma_1) e^m (2S_2+1\Gamma_2) 2S+1\Gamma M \gamma) = \sum_{k_1 k_2 \dots k_N} C_{k_1 k_2 \dots k_N} |\phi_{k_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_N}|. \quad (88)$$

Após a obtenção das funções de onda (que correspondem às configurações $t_2^n e^m$ não perturbadas), resta o cálculo dos elementos de matriz da perturbação H_1 entre tais funções. Antes disso, é necessário obter a matriz de H_0 (correspondente ao problema imperturbado) com estas funções. Neste caso enfrentaremos integrais

TABELA II.10

$2S_1+1 \Gamma_1$	$2S_2+1 \Gamma_2$	$2S+1 \Gamma$	$2S+1 \Gamma_1$	$2S_2+1 \Gamma_2$	$2S+1 \Gamma$	$2S_1+1 \Gamma_1$	$2S_2+1 \Gamma_2$	$2S+1 \Gamma$
1A_1		1A_1	1A_1		1E	1A_1		3A_2
1E		1E	1E		$^1A_1, ^1A_2, ^1E$	1E		3E
1T_2	1A_1	1T_2	1T_2	1E	$^1T_1, ^1T_2$	1T_2	3A_2	3T_1
3T_1		3T_1	3T_1		$^3T_1, ^3T_2$	3T_1		$^1T_2, ^3T_2, ^5T_2$

do tipo (usando eq. (78)):

$$I_1 = \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma} \int dZ |\phi_{k_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_N}|^* f_i |\phi_{k'_1} \phi_{k'_2} \dots \phi_{k'_N}|$$

$$= N \sum_{\sigma} \int dZ |\phi_{k_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_N}|^* f_1 |\phi_{k'_1} \phi_{k'_2} \dots \phi_{k'_N}|, \quad (89)$$

pois f_i é inalterado renumerando i e l por 1 e i . Todos os spins-orbitais ϕ_{k_i} e $\phi_{k'_i}$, iguais em (89) são sempre colocados no extremo direito do determinante de Slater. Usando que⁽¹⁾

$$|\phi_{k_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_N}| = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N (-1)^{1+i} \phi_{\alpha_i}^{(1)} |\phi_{\alpha_1} \phi_{\alpha_2} \dots \phi_{\alpha_{i-1}} \phi_{\alpha_{i+1}} \dots \phi_{\alpha_N}|_{(2,3,\dots,N)},$$

$i = k_i \text{ e } k'_i,$

vem

$$I_1 = \sum_{i,j} (-1)^{i+j} \langle \phi_{k_i} | f | \phi_{k_j} \rangle S_{ij},$$

$$S_{ij} = \sum_{\sigma} \int dZ |\phi_{k_1} \dots \phi_{k_{i-1}} \phi_{k_{i+1}} \dots \phi_{k_N}|^* |\phi_{k'_1} \dots \phi_{k'_{j-1}} \phi_{k'_{j+1}} \dots \phi_{k'_N}|$$

(soma integral em S_{ij} apenas sobre elétrons 2, 3, ... N),

com:

$$I_1 = \begin{cases} \sum_{i=1}^N \langle \phi_{k_i} | f | \phi_{k_i} \rangle, & k_i = k'_i \text{ p/ todo } i & (90-a) \\ \langle \phi_{k_1} | f | \phi_{k'_1} \rangle, & k_i \neq k'_i, k_i = k'_i (i \neq 1) & (90-b) \\ \text{zero} & , k_1 \neq k'_1, k_2 \neq k'_2 & (90-c) \end{cases}$$

Para as integrais de repulsão eletrônica:

$$I_2 = \sum_{i>j} \sum_{\sigma} \int dZ |\phi_{k_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_N}|^* g_{ij} |\phi_{k'_1} \phi_{k'_2} \dots \phi_{k'_N}|$$

$$= \frac{N(N-1)}{2} \sum_{\sigma} \int dZ |\phi_{k_1} \phi_{k_2} \dots \phi_{k_N}|^* g_{12} |\phi_{k'_1} \phi_{k'_2} \dots \phi_{k'_N}|, \quad (91)$$

e, por procedimento similar ao de I_1 , vem:

$$I_2 = \sum_{q>p=1} \sum_{s>r=1} (-1)^{p+q+r+s} \left\{ \langle \phi_{k_p} \phi_{k_q} | g_{12} | \phi_{k'_r} \phi_{k'_s} \rangle - \langle \phi_{k_p} \phi_{k_q} | g_{12} | \phi_{k'_s} \phi_{k'_r} \rangle \right\} S_{pq,rs}$$

sendo

$$S_{pq,rs} = \int d\tau \int d\tau' |\phi_{k_1} \dots \phi_{k_{p-1}} \phi_{k_{p+1}} \dots \phi_{k_{q-1}} \phi_{k_{q+1}} \dots \phi_{k_N}|^* \times |\phi_{k'_1} \dots \phi_{k'_{p-1}} \phi_{k'_{p+1}} \dots \phi_{k'_{q-1}} \phi_{k'_{q+1}} \dots \phi_{k'_N}|$$

(soma e integral em $S_{pq,rs}$ calculados sobre elétrons 3, 4, ...N).

Quer dizer:

$$I_2 = \begin{cases} \sum_{j>i=1}^N \left\{ \langle \phi_{k_i} \phi_{k_j} | g_{12} | \phi_{k_i} \phi_{k_j} \rangle - \langle \phi_{k_i} \phi_{k_j} | g_{12} | \phi_{k_j} \phi_{k_i} \rangle \right\}, & k_i = k'_i, \text{ p/ todo } i & (92-a) \\ \sum_{j=2, \dots, N} \left\{ \langle \phi_{k_1} \phi_{k_j} | g_{12} | \phi_{k'_1} \phi_{k_j} \rangle - \langle \phi_{k_1} \phi_{k_j} | g_{12} | \phi_{k_j} \phi_{k'_1} \rangle \right\}, & k_1 \neq k'_1, k_i = k'_i (i \neq 1) & (92-b) \\ \langle \phi_{k_1} \phi_{k_2} | g_{12} | \phi_{k'_1} \phi_{k'_2} \rangle - \langle \phi_{k_1} \phi_{k_2} | g_{12} | \phi_{k'_2} \phi_{k'_1} \rangle, & k'_1 \neq k_1, k_2 \neq k'_2, k_i = k'_i (i \neq 1, 2) & (92-c) \\ \text{zero,} & k_1 \neq k'_1, k_2 \neq k'_2, k_3 \neq k'_3 & (92-d) \end{cases}$$

As eqs. (92) mostram que I_2 pode ser escrita em função de integrais de Coulomb e "exchange" como no caso de átomo d^2 . Isto é possível para um número genérico de elétrons. A partir daí, seguindo o esquema de Tanabe-Sugano-Kamimura, podemos expressá-las em termos dos parâmetros de Racah A, B e C. Já os resultados das eqs. (90), para H_0 , são todos escritos em termos de

$$\langle t | f | t \rangle \quad e \quad \langle e | f | e \rangle$$

e como

$$\Delta_{CF} = \langle e | f | e \rangle - \langle t | f | t \rangle,$$

I_1 aparece em termos de Δ_{CF} , apenas. Para tal, basta tomar uma certa configuração como referência (digamos, t_2^N , no caso de átomo d^N , em campo octaédrico, que possui a menor energia no diagrama de correlação). Desta maneira, a matriz de energia total de cada multipletto $2S+1 \Gamma$ é dada por elementos que, segundo o esquema de Tanabe-Sugano-Kamimura, são escritos em função de B, C e Δ_{CF} ape

nas. A é comum às diagonais, e os Δ_{CF} só aparecem nestas diagonais.

Num exemplo específico, para uma configuração t_2^3 , usamos as autofunções da Tabela II.9, correspondentes aos termos permitidos para calcular os elementos da matriz perturbativa. Como as energias independem de M e χ , para o cálculo tomamos valores específicos destes. Assim:

$$\begin{aligned} \langle t_2^3 \ ^4A_2 M=\frac{3}{2} | H_1 | t_2^3 \ ^4A_2 M=\frac{3}{2} \rangle &= \sum_{\sigma} \int d\tau |\xi\eta\theta|^* H_1 |\xi\eta\theta| \\ &= \langle \xi\eta | g | \xi\eta \rangle - \langle \xi\eta | g | \eta\xi \rangle + \langle \xi\theta | g | \xi\theta \rangle - \langle \xi\theta | g | \theta\xi \rangle + \\ &\quad + \langle \eta\theta | g | \eta\theta \rangle - \langle \eta\theta | g | \theta\eta \rangle \\ &= 3 [J(\xi\eta) - K(\xi\eta)] , \end{aligned} \tag{92}$$

onde usamos (92.a).

Similarmente

$$\langle t_2^3 \ ^2E M=\frac{3}{2} u | H_1 | t_2^3 \ ^2E M=\frac{3}{2} u \rangle = 3J(\xi\eta) \tag{94}$$

$$\langle t_2^3 \ ^2T_1 | H_1 | t_2^3 \ ^2T_1 \rangle = 2J(\xi\eta) + J(\theta\theta) - 2K(\xi\eta) \tag{95}$$

$$\langle t_2^3 \ ^2T_2 | H_1 | t_2^3 \ ^2T_2 \rangle = 2J(\xi\eta) + J(\theta\theta) . \tag{96}$$

Não considerando a mistura de configurações com os elementos de matriz (93-96), que são diagonais, pode-se prever a ordem energética dos estados 4A_2 , 2E , 3T_1 e 2T_2 permitidos na configuração t_2^3 . Usando que $K > 0$ e $J(\theta\theta) > J(\xi\eta)$, só não é possível prever a ordem entre 2T_1 e 2E . Os mesmos são acidentalmente degenerados, se resumidos os orbitais t_2 , como d puros. Em termos dos parâmetros de Racah, energeticamente :

$$E(^4A_2, t_2^3) = 3A - 15B$$

$$E(^2E, t_2^3) = 3A - 6B + 3C$$

$$E(^2T_1, t_2^3) = 3A - 6B + 3C$$

$$E(^2T_2, t_2^3) = 3A + 5C$$

e o "splitting" de t_2^3 está na Fig.II.6.

Cálculo semelhante pode ser feito para $t_2^2 e$, $t_2 e^2$ e e^3 , a fim de observarmos em quais destas configurações um multipletto $^{2S+1}\Gamma$ é

permitido. Coletamos todos os elementos de matriz de um dado $2S+1\Gamma$ para todas as configurações possíveis com 3 elétrons, de modo a obter a matriz deste estado $2S+1\Gamma$.

Por exemplo, consideramos a matriz de energia do estado para 3 elétrons d em campo octaédrico. Este estado é permitido nas configurações t_2^3 , e^3 e t_2^2e (advindo neste último caso tanto de 1A_1 , como de 1E , isto é, $t_2^2({}^1A_1)e$ e $t_2^2({}^1E)e$). Então, além da eq.(94), temos:

$$\langle t_2^2({}^1A_1)e^2E | H_1 | t_2^2({}^1A_1)e^2E \rangle = J(\theta\theta) + J(\theta u) - J(\theta v) + 2K(\xi\eta) + \\ - [K(\theta u) + K(\theta v)]/2 \quad (= 3A + 8B + 6C)$$

$$\langle t_2^2({}^1E)e^2E | H_1 | t_2^2({}^1E)e^2E \rangle = J(\theta\theta) + J(\theta u) - J(\theta v) - K(\xi\eta) + \\ - [K(\theta u) + K(\theta v)]/2 \quad (= 3A - B + 3C)$$

$$\langle e^3^2E | H_1 | e^3^2E \rangle = 3J(uv) + K(uv) \quad (= 3A - 8B + 4C),$$

onde usamos que ⁽¹⁾
 $\Psi(e^3^2E M = 1/2 \chi) = \begin{cases} |uv\bar{v}|, & \chi = u \\ |vu\bar{u}|, & \chi = v \end{cases}$

$$\Psi(t_2^2({}^1A_1)e^2E M = 1/2 \chi) = \begin{cases} (|\xi\bar{\xi}u| + |\eta\bar{\eta}u| + |\theta\bar{\theta}u|)/\sqrt{3}, & \chi = u \\ (|\xi\bar{\xi}v| + |\eta\bar{\eta}v| + |\theta\bar{\theta}v|)/\sqrt{3}, & \chi = v \end{cases}$$

$$\Psi(t_2^2({}^1E)e^2E M = 1/2 \chi) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left\{ -\frac{1}{\sqrt{3}} [2|\theta\bar{\theta}u| - |\xi\bar{\xi}u| - |\eta\bar{\eta}u|] + |\xi\bar{\xi}v| + \right. \\ \left. - |\eta\bar{\eta}v| \right\}, & \chi = u \\ \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{3}} [2|\theta\bar{\theta}v| - |\xi\bar{\xi}v| - |\eta\bar{\eta}v|] + |\xi\bar{\xi}u| + \right. \\ \left. - |\eta\bar{\eta}u| \right\}, & \chi = v \end{cases}$$

Os elementos não diagonais de H_1 são aqueles que levam em conta a mistura de configurações. Entre t_2^3 e e^3 , são nulos devido a (92-d), e os demais são:

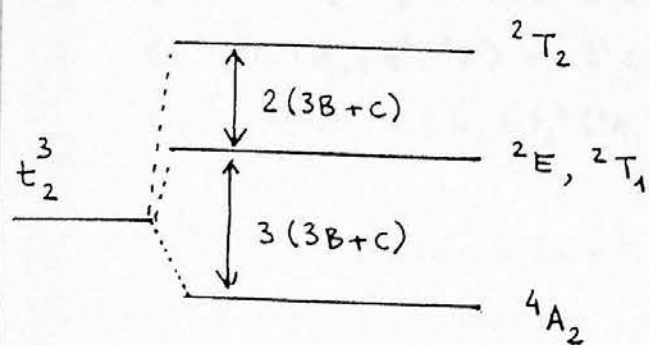


Fig. II-6: "Splitting" da configuração eletrônica t_2^3 , no esquema de campo forte.

$$\langle t_2^3 \ ^2E \ M=\frac{1}{2} \ u | H_1 | t_2^2 \ (^1A_1) e \ ^2E \ M=\frac{1}{2} \ u \rangle = -2\sqrt{6} \langle \xi \eta || \theta u \rangle$$

$$(\quad = -6\sqrt{2} \ B)$$

$$\langle t_2^3 \ ^2E \ M=\frac{1}{2} \ u | H_1 | t_2^2 \ (^1E) e \ ^2E \ M=\frac{1}{2} \ u \rangle = -\sqrt{6} \langle \xi \eta || \theta u \rangle$$

$$(\quad = -3\sqrt{2} \ B)$$

$$\langle t_2^2 \ (^1A_1) e \ ^2E \ M=\frac{1}{2} \ u | H_1 | t_2^2 \ (^1E) e \ ^2E \ M=\frac{1}{2} \ u \rangle = -J(\theta u) + J(\theta v) +$$

$$+ [k(\theta u) - k(\theta v)] / 2 \quad (\quad = 10B)$$

$$\langle t_2^2 \ (^1E) e \ ^2E \ M=\frac{1}{2} \ u | H_1 | e^3 \ ^2E \ M=\frac{1}{2} \ u \rangle = \sqrt{3} [k(\theta u) +$$

$$- k(\theta v)] / 2 \quad (\quad = 2\sqrt{3} \ B)$$

$$\langle t_2^2 \ (^1A_1) e \ ^2E \ M=\frac{1}{2} \ u | H_1 | e^3 \ ^2E \ M=\frac{1}{2} \ u \rangle = \sqrt{3} [k(\theta u) +$$

$$- k(\theta v)] / 2 \quad (\quad = \sqrt{3} (2B+c)) .$$

Para H_0 , só há elementos diagonais:

$$\langle t_2^3 \ ^2E | H_0 | t_2^3 \ ^2E \rangle = 3 \langle t | f | t \rangle$$

$$\langle e^3 \ ^2E | H_0 | e^3 \ ^2E \rangle = 3 \langle e | f | e \rangle$$

$$\begin{aligned} \langle t_2^2 (^1A_1) e \ ^2E | H_0 | t_2^2 (^1A_1) e \ ^2E \rangle &= \langle t_2^2 (^1E) e \ ^2E | H_0 | t_2^2 (^1E) e \ ^2E \rangle = \\ &= 2 \langle t | f | t \rangle + \langle e | f | e \rangle \end{aligned}$$

Tomamos a configuração e^3 (de menor energia, no caso de campo tetraédrico) como referência e subtraímos $3 \langle e | f | e \rangle$ dos elementos diagonais de H_0 . Então a matriz de energia total de 2E é:

$$\begin{array}{l} (t_2^3) \\ (t_2^2 (^1E) e) \\ (t_2 (^1A_1) e) \\ (e^3) \end{array} \left[\begin{array}{ccc} -6B+3C+3\Delta_{CF} & -3\sqrt{2}B & -6\sqrt{2}B & 0 \\ & -B+3C+2\Delta_{CF} & 10B & 2\sqrt{3}B \\ & & 8B+6C+2\Delta_{CF} & \sqrt{3}(2B+C) \\ & & & -8B+4C \end{array} \right]. \quad (97)$$

À medida que o número de elétrons considerados aumenta, o esforço de cálculo como o método descrito nesta seção, cresce substancialmente. Na próxima seção é apontado como obter as matrizes para d^N com $N > 5$ por simples inspeção das matrizes com $N < 5$.

4. ESTADOS COMPLEMENTARES/ELETRONS E BURACOS

É possível reduzir a dificuldade do cálculo das funções de onda e matrizes de energia correspondente a configurações $t_2^n e^m$. Pelo método descrito na seção anterior, o esforço se torna maior medida em que o número de elétrons $N = n+m$ da camada externa do íon central, cresce. Existem sempre relações entre os elementos de matriz de energia nos estados de $t_2^n e^m$ e aqueles de $t_2^{6-n} e^{4-m}$. Isto quer dizer que os resultados para um íon d^N , com $N = 6, 7, 8, 9$ podem ser obtidos quase que por simples inspeção dos resultados com $N = 4, 3, 2, 1$.

Isto é possível com base na estreita similaridade entre elétrons e buracos, dentro do que se convencionou definir o "formalismo dos buracos". O problema de um íon central d^8 , digamos, em campo cristalino, é exatamente o mesmo se, ao invés de lidar com estes 8 elétrons externos, considerarmos o número de buracos (dois, no caso) - ou o número de elétrons que faltam, neste caso, para preencher completamente este nível d. Evitamos assim as configurações de d^8 para recairmos no caso de d^2 , situação já abordada na seção 2, com funções de onda e matrizes de energia facilmente construídas. A diferença aqui é que teremos partículas de carga positiva, os "buracos", mas de propriedades, à exceção do sinal da carga, idênticas às do elétron. Uma configuração de d^{10-N} se comportará, em todos os pontos ao longo da abscissa do diagrama de níveis de energia, exatamente como uma configuração de d^N , exceto pelo fato de que todas as energias de interação com o campo cristalino (e com o núcleo atômico) terão sinal oposto. Assim, forças de repulsão do campo cristalino sobre elétrons serão substituídas, formalmente, por forças de atração sobre os buracos, mas com mesma magnitude (e vice-versa). Isto quer dizer que a ordem de energia de um diagrama de correlação é invertida quando temos d^{10-N} ao in

vés de d^N , para um mesmo campo cristalino; ou seja, a posição relativa das configurações $t_2^n e^m$ é agora invertida.

Num exemplo, o diagrama de correlação para um átomo d^8 em campo octaédrico, é obtido para o caso do mesmo átomo no mesmo campo ligante, porém com camada externa d^2 . A única alteração é trocar a ordem energética das configurações t_2^2 , $t_2 e$ e e^2 dadas na Fig. I.4. O nível t_2^2 , que no caso de d^2 era o menos energético, passa a ser o de maior energia em d^8 . Assim, esperamos que

$$\langle \Psi_i^{10-N} | H_0 | \Psi_j^{10-N} \rangle = - \langle \Psi_i^N | H_0 | \Psi_j^N \rangle . \quad (98)$$

Entretanto a ordem dos multipletos $2S+1 \Gamma$ obtidos do "splitting" de uma determinação $t_2^n e^m$ deve ser a mesma que o caso da configuração $t_2^{6-n} e^{4-m}$. Isto ocorre porque o potencial perturbativo (H_1), que produz tais estados, é indiferente ao fato de estarmos considerando elétrons ou buracos, uma vez que ele sempre se refere à repulsão de cargas de mesmo sinal. O nível e^2 do caso de d^2 , sob o potencial H_1 , produz os estados 1A_1 , 1E e 3A_2 , nesta ordem energética. Considerando agora d^8 , o nível e^{4-2} , sob H_1 , produz os mesmos estados nesta mesma ordem, verificando a Regra de Hund por manter 3A_2 com menor energia. Os elementos de matriz de H_1 são os mesmos em d^N ou d^{10-N} :

$$\langle \Psi_i^{10-N} | H_1 | \Psi_j^{10-N} \rangle = \langle \Psi_i^N | H_1 | \Psi_j^N \rangle . \quad (99)$$

Os estados obtidos de $t_2^n e^m$ e $t_2^{6-n} e^{4-m}$, mais exatamente

$$t_2^n (2S_1+1 \Gamma_1) e^m (2S_2+1 \Gamma_2) 2S+1 \Gamma M \gamma \quad (100)$$

$$t_2^{6-n} (2S_1+1 \Gamma_1) e^{4-m} (2S_2+1 \Gamma_2) 2S+1 \Gamma M \gamma$$

respectivamente, são ditos "estados complementares", no sentido de que podem ser acoplados para produzir estados de camadas fechadas $t_2^6 e^4$.

É a partir desta idéia que a relação entre as funções de onda de estados complementares pode ser encontrada. Considerando ini

cialmente estados apenas de níveis t_2^n (os de e^m têm tratamento análogo), usamos a expansão de Laplace do determinante de Slater que é a função de onda do estado $t_2^6 {}^1A_1$ (de configuração de camada fechada). Tal expansão é feita⁽¹⁾ em termos de determinantes D_i^n de dimensão n menor que 6, e de seus adjuntos \hat{D}_i^{6-n} com dimensão $6-n$:

$$\Psi(t_2^6 {}^1A_1) = \frac{1}{(C_{n,6})^{1/2}} \sum_{i=1}^{C_{n,6}} D_i^n \hat{D}_i^{6-n}, \quad (101)$$

onde $C_{n,6} = 6!/n!(6-n)!$ é o número de estados permitidos em t_2^n . Os determinantes menores e seus adjuntos devem incluir o fator de normalização $[(6-n)!]^{-1/2}$. Se queremos, por exemplo, relacionar os estados complementares de d^2 e d^8_m tomamos $n = 2$ e assim:

$$\begin{array}{cccccc} i = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \dots \\ D_i^2 = & |\xi \bar{\xi}| & |\eta \bar{\eta}| & |\theta \bar{\theta}| & |\xi \eta| & |\eta \theta| & \dots \\ \hat{D}_i^4 = & |\eta \bar{\eta} \theta \bar{\theta}| & |\xi \bar{\xi} \theta \bar{\theta}| & |\xi \bar{\xi} \eta \bar{\eta}| & -|\xi \bar{\xi} \theta \bar{\theta}| & -|\xi \bar{\xi} \eta \bar{\theta}|, & \dots \end{array}$$

onde i corre até 15, e D_i^2 corresponde aos determinantes de (44), sendo os \hat{D}_i^4 correspondentes construídos com as funções $\xi, \bar{\xi}, \eta, \bar{\eta}, \theta, \bar{\theta}$, que não aparecem no D_i^2 respectivo.

Reescreveremos a função de onda em (101) em termos dos produtos das autofunções dos estados complementares, acoplando-as segundo os coeficientes de Wigner e Clebsh-Gordan, de modo que a autofunção como um todo

$$\Psi(t_2^6 {}^1A_1) = (C_{n,6})^{-1/2} \sum_{S \Gamma} \alpha_{S \Gamma} \sum_{M \gamma} \langle S M S - M | 0 0 \rangle \times \langle \Gamma \gamma \Gamma \gamma | A_1 e_1 \rangle \Psi(t_2^n {}^{2S+1} \Gamma M \gamma) \hat{\Psi}(t_2^{6-n} {}^{2S+1} \Gamma - M \gamma) \quad (102)$$

seja a base A_1 do grupo O_h com $S = 0$, desde que⁽¹⁾ $\alpha_{S \Gamma}$ tenha apenas propriedades de 1A_1 . A própria $\hat{\Psi}(t_2^{6-n} {}^{2S+1} \Gamma - M \gamma)$ é base da representação Γ de O_h , autofunção de S^2 e S_z com autovalores $S(S+1)$ e M , e ainda antissimétrica para troca dos elétrons $n+1, n+2, \dots, 6$. Sua normalização implica que

$$\alpha_{S \Gamma} = \epsilon_{\Gamma} [(2S+1) \cdot \dim(\Gamma)]^{1/2},$$

usando em

$$|\alpha_{S\Gamma} \langle SMS-M|00 \rangle \langle \Gamma\gamma \Gamma\gamma | A_1 e_1 \rangle|^2 = 1$$

que

$$\langle SMS-M|00 \rangle = (-1)^{S-M} (2S+1)^{-1/2}$$

$$\langle \Gamma\gamma \Gamma\gamma | A_1 e_1 \rangle = \epsilon_\Gamma / [\dim(\Gamma)]^{1/2}, \quad \epsilon_\Gamma^2 = 1.$$

Finalmente

$$\Psi(t_2^{6-n} A_1) = (C_{n,6})^{-1/2} \sum_{S\Gamma M\gamma} (-1)^{S-M} \Psi(t_2^n {}^{2S+1}\Gamma M\gamma) \hat{\Psi}(t_2^{6-n} {}^{2S+1}\Gamma_{-M}\gamma) \quad (103)$$

é uma função antissimétrica para troca dos 6 elétrons, enquanto a autofunção de t_2^n é apenas para seus n elétrons, e a autofunção de t_2^{6-n} é antissimétrica tão-somente para os elétrons $n+1, n+2, \dots, 6$.

Comparando (103) com (101), e uma vez que $\Psi(t_2^n {}^{2S+1}\Gamma M\gamma)$ é conhecida na forma de apropriada combinação dos D_i^n , um algoritmo simples pode ser derivado para determinar $\hat{\Psi}(t_2^{6-n} {}^{2S+1}\Gamma_{-M}\gamma)$:

- (i) trocar o coeficiente de D_i^n em $\Psi(t_2^n {}^{2S+1}\Gamma M\gamma)$ por seu complexo conjugado,
- (ii) trocar cada D_i^n (determinante de Slater) em $\Psi(t_2^n {}^{2S+1}\Gamma M\gamma)$ pelo adjunto \hat{D}_i^{6-n} ,
- (iii) multiplicar por $(-1)^{S-M}$.

Num exemplo para t_2^4 com ${}^{2S+1}\Gamma = {}^1A_1$ e 1E , partimos das autofunções destes autoestados para t_2^2 dadas na Tabela II.7. Sendo os coeficientes reais e $S = 0 = M$, os passos (i) e (iii) são desnecessários. Resta trocar cada determinante bidimensional em t_2^2 por seu adjunto quadridimensional. Então ^(1,4):

$$\Psi(t_2^4 {}^1A_1 e_1) = (|\eta\bar{\eta}\theta\bar{\theta}| + |\theta\bar{\theta}\xi\bar{\xi}| + |\xi\bar{\xi}\eta\bar{\eta}|) / \sqrt{3}$$

$$\Psi(t_2^4 {}^1E u) = (-|\eta\bar{\eta}\theta\bar{\theta}| - |\theta\bar{\theta}\xi\bar{\xi}| + 2|\xi\bar{\xi}\eta\bar{\eta}|) / \sqrt{6}.$$

As autofunções $\Psi(t_2^n {}^{2S+1}\Gamma M\gamma)$, obtidas por cálculo direto conforme a seção anterior, são ditas autofunções Ψ_L do estado L. São autofunções Ψ_R do estado R, por outro lado, as autofunções $\hat{\Psi}(t_2^{6-n} {}^{2S+1}\Gamma_{-M}\gamma)$ conectadas com $\Psi(t_2^n {}^{2S+1}\Gamma M\gamma)$ pela eq.(103). Esta notação será im

portante no caso de configurações $t_2 e$.

Para obter os estados complementares de $t_2^n e^m$, o procedimento é análogo ao descrito há pouco, fazendo a expansão de Laplace do estado $t_2^6 e^4 A_1$, de camada fechada. Isto finalmente dá

$$\Psi(t_2^6 e^4 A_1) = (C_{A_1, 10})^{-1/2} \sum_{\substack{S_1 \Gamma_1 S_2 \Gamma_2 \\ S \Gamma M \Gamma \\ n, m (n+m=N)}} (-1)^{S-M} \quad (104)$$

$$\times \Psi_L(t_2^n (2S_1+1 \Gamma_1) e^m (2S_2+1 \Gamma_2) 2S+1 \Gamma M \gamma) \Psi_R(t_2^{6-n} (2S_1+1 \Gamma_1) e^{4-m} (2S_2+1 \Gamma_2) 2S+1 \Gamma -M \gamma),$$

onde usamos a autofunção do estado $t_2^{6-n} (2S_1+1 \Gamma_1) e^{4-m} (2S_2+1 \Gamma_2) 2S+1 \Gamma -M \gamma$ como combinação linear das Ψ_R , uma vez que não é possível determinar exatamente qual delas corresponde aos vários estados $2S+1 \Gamma -M \gamma$ de $t_2^{6-n} e^{4-m}$. O algoritmo de obtenção de Ψ_R a partir de Ψ_L é:

- (i) trocar o coeficiente do determinante de Slater em Ψ_L por seu complexo conjugado,
- (ii) trocar estes determinantes de Slater por seu adjunto,
- (iii) multiplicar por $(-1)^{S-M}$.

Contudo, o ponto de maior interesse nesta seção talvez seja a relação entre os elementos da matriz de energia de $2S+1 \Gamma$ calculados entre estados complementares. Os elementos de matriz de $H_0 + H_1$ entre estados $t_2^{6-n} (2S_1+1 \Gamma_1) e^{4-m} (2S_2+1 \Gamma_2) 2S+1 \Gamma -M \gamma$ relacionam-se de maneira bem simples com aqueles entre estados $t_2^n (2S_1+1 \Gamma_1) e^m (2S_2+1 \Gamma_2) 2S+1 \Gamma M \gamma$, sem ser necessário conhecer as autofunções daqueles estados.

Para obter esta correspondência, é necessário inicialmente conhecer a relação entre as autofunções de estados complementares. É ela:

$$\Psi(\alpha^{2S+1} \Gamma M \gamma) = (-1)^{S+M} K \Psi(\alpha^{2S+1} \Gamma -M \gamma), \quad (105)$$

onde $K = K_S K_O$, sendo que K_O só age na parte orbital, trocando-a por seu complexo conjugado, e K_S opera sobre spin:

$$K_S \lambda\left(\frac{1}{2}, m\right) = (-1)^{1/2-m} \lambda\left(\frac{1}{2}, -m\right).$$

Eq. (105) deriva de

$$\Psi(\alpha^{2S+1} \Gamma M = -S \gamma) = K \Psi(\alpha^{2S+1} \Gamma M = S \gamma),$$

por aplicação do operador de abaixamento

$$S_- \Psi(\alpha^{2S+1} \Gamma M \gamma) = [S(S+1) - M(M+1)]^{1/2} \Psi(\alpha^{2S+1} \Gamma M-1 \gamma),$$

com

$$K |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_{n_1} \bar{\phi}_{n_1+1} \bar{\phi}_{n_1+2} \dots \bar{\phi}_{n_1+n_2}| = (-1)^{n_2} |\bar{\phi}_1 \dots \bar{\phi}_{n_1} \phi_{n_1+1} \dots \phi_{n_1+n_2}| \quad (\phi_i \text{ reais})$$

A eq. (105) permite derivar uma autofunção com $S_z = M$ de sua correspondente com $S_z = -M$.

Lembrando que $\Psi(t_2^n (2S_1+1 \Gamma_1) e^m (2S_2+1 \Gamma_2) 2S+1 \Gamma M \gamma)$ é combinação linear dos determinantes de Slater D_k^N , e que $\Psi(t_2^{6-n} (2S_1+1 \Gamma_1) e^{4-m} (2S_2+1 \Gamma_2) 2S+1 \Gamma M \gamma)$ é combinação linear de $(-1)^{S-M} (-1)^{S+M} K \hat{D}_k^{10-N} = (-1)^N K \hat{D}_k^{10-N}$ onde \hat{D}_k^{10-N} é o adjunto de D_k^N , os elementos de matriz de H_0 e H_1 entre estados

$$t_2^n (2S_1+1 \Gamma_1) e^m (2S_2+1 \Gamma_2) 2S+1 \Gamma M \gamma \quad \text{e} \quad t_2^{6-n} (2S_1+1 \Gamma_1) e^{4-m} (2S_2+1 \Gamma_2) 2S+1 \Gamma M \gamma,$$

são calculados entre D_k^N e entre $(-1)^N K \hat{D}_k^{10-N}$, sendo D_k^N do tipo

$$D_k^N = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_N|,$$

os elementos diagonais de H_0 entre D_k^N são dados a partir de:

$$(H_0)_{kk}^N = \int d\tau D_k^{N*} H_0 D_k^N = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | f | \phi_i \rangle,$$

pela eq. (90.a). Entre $(-1)^N K \hat{D}_k^{10-N}$, com

$$D_k^{10-N} = |\phi_{N+1} \phi_{N+2} \dots \phi_{10}|,$$

vem

$$\begin{aligned} (H_0)_{kk}^{10-N} &= \int d\tau [(-1)^N K \hat{D}_k^{10-N}]^* H_0 (-1)^N K \hat{D}_k^{10-N} \\ &= \int d\tau [K |\phi_{N+1} \dots \phi_{10}|^*] H_0 K |\phi_{N+1} \dots \phi_{10}| \\ &= \sum_{i=N+1}^{10} \langle \phi_i | f | \phi_i \rangle = h_0 - (H_0)_{kk}^N \end{aligned} \quad (106)$$

onde

$$h_0 \equiv \sum_{i=1}^{10} \langle \phi_i | f | \phi_i \rangle$$

e f é independente de spin.

Elementos não-diagonais de H_0 entre D_{κ}^N e $D_{\kappa'}^N$, com

$$D_{\kappa'}^N = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi'_p \dots \phi_N|, \quad \phi'_p = \phi_{N+q}$$

são, com o auxílio da eq.(90.b):

$$(H_0)_{\kappa\kappa'}^N = \sum_{\delta} \int d\zeta D_{\kappa}^N * H_0 D_{\kappa'}^N = \langle \phi_p | f | \phi'_p \rangle = \langle \phi_p | f | \phi_{N+q} \rangle.$$

Já os elementos não diagonais entre $(-1)^N K D_{\kappa}^{\hat{10-N}}$ e $(-1)^N K D_{\kappa'}^{\hat{10-N}}$,

com

$$D_{\kappa'}^{\hat{10-N}} = -|\phi_{N+1} \phi_{N+2} \dots \phi'_{N+q} \dots \phi_{10}|, \quad \phi'_{N+q} = \phi_p,$$

vêm de

$$\begin{aligned} (H_0)_{\kappa\kappa'}^{\hat{10-N}} &= - \sum_{\delta} \int d\zeta [K |\phi_{N+1} \dots \phi_{N+q} \dots \phi_{10}|^*] H_0 K |\phi_{N+1} \dots \phi'_{N+q} \dots \phi_{10}| \\ &= - \langle K \phi_{N+q} | f | K \phi_p \rangle = - \langle \phi_{N+q} | f | \phi_p \rangle = \\ &= - (H_0)_{\kappa\kappa'}^N. \end{aligned}$$

(107)

Das eqs.(106) e (107), escrevemos

$$\langle \Psi_i^{\hat{10-N}} | H_0 | \Psi_j^{\hat{10-N}} \rangle = h_0 \delta_{ij} - \langle \Psi_i^N | H_0 | \Psi_j^N \rangle, \quad (108)$$

o que verifica a relação entre os elementos de matriz de H_0 entre configurações de d^N e $d^{\hat{10-N}}$, prevista na eq.(98), mostrando a equivalência entre elétrons e buracos neste "formalismo dos buracos". Observar que h_0 é comum a todos os elementos diagonais em (108), significando meramente um "shift" nas energias como um todo.

Resta obter os elementos de matriz de H_1 , correspondentes à interação entre elétrons (ou buracos) da camada externa. Esta é a matriz perturbativa cujo conhecimento é fundamental no esquema de campo forte, a fim de se obter os estados $2S+1M$. Os elementos diagonais de H_1 entre D_{κ}^N e entre $(-1)^N K D_{\kappa}^N$ são respectivamente:

$$(H_1)_{\kappa\kappa}^N = \sum_{j>i=1}^N [\langle \phi_i \phi_j | g | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_j \phi_i \rangle]$$

(usando eq.90.b)

$$\begin{aligned}
 (H_1)_{kk}^{10-N} &= \sum_{j>i=N+1}^{10} [\langle \phi_i \phi_j | g | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_j \phi_i \rangle] \\
 &= \left(\sum_{j>i=1}^{10} - \sum_{j=1}^{10} \sum_{i=1}^N + \sum_{j>i=1}^N \right) [\langle \phi_i \phi_j | g | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_j \phi_i \rangle] \\
 &= h - h_i + (H_1)_{kk}^N,
 \end{aligned}$$

(108)

onde

$$\begin{aligned}
 h &\equiv \sum_{j>i=1}^{10} [\langle \phi_i \phi_j | g | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_j \phi_i \rangle] \\
 &= \sum_{\sigma} \int d\tau |\phi_1 \dots \phi_{10}|^* g |\phi_1 \dots \phi_{10}| \\
 &\quad \text{(independe do estado K)} \\
 h_i &\equiv \sum_{j=1}^{10} \sum_{i=1}^N [\langle \phi_i \phi_j | g | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_j \phi_i \rangle] \\
 &= n h(t_2) + m h(e),
 \end{aligned}$$

uma vez que a primeira somatória em h_i independe de i se ϕ_i for spin-orbital envolvendo ξ , η ou θ , e é denotada $h(t_2)$. Definição análoga para $h(e)$. Obviamente $h(t_2) = h(e) \equiv h_1$ para o caso de as funções t_2 e e serem puramente tipo d , e então $h_i = N h_1$.

Os elementos não-diagonais de H_1 entre D_K^N e $D_{K'}^N$:

$$(H_1)_{kk'}^{10-N} = - \sum_{j=N+1}^{10} [\langle \phi_p \phi_j | g | \phi_{N+r} \phi_j \rangle - \langle \phi_p \phi_j | g | \phi_j \phi_{N+r} \rangle] \quad (109)$$

(pela eq.90.b).

É preciso ainda considerar elementos não-diagonais entre D_K^N e $D_{K''}^N$.

com

$$D_{kk''}^N = |\phi_1 \phi_2 \dots \phi_p' \dots \phi_q' \dots \phi_N|, \quad \phi_p' = \phi_{N+r}, \quad \phi_q' = \phi_{N+s},$$

o que dá, pela eq.(90.c):

$$(H_1)_{kk''} = \langle \phi_p \phi_q | g | \phi_{N+r} \phi_{N+s} \rangle - \langle \phi_p \phi_q | g | \phi_{N+s} \phi_{N+r} \rangle.$$

Correspondentemente, entre $(-1)^N K \hat{D}_K^{10-N}$, $(-1)^N K \hat{D}_{K'}^{10-N}$ e

$$(-1)^N K \hat{D}_{K''}^{10-N}, \quad \text{com}$$

$$\hat{D}_{K''}^{10-N} = |\phi_{N+1} \dots \phi_{N+r}' \dots \phi_{N+s}' \dots \phi_{10}|,$$

temos:

$$(H_1)_{kk'}^{10-N} = - \sum_{j=N+1}^{10} \langle \phi_p \phi_j | g | \phi_{N+1} \phi_j \rangle - \langle \phi_p \phi_j | g | \phi_j \phi_{N+1} \rangle$$

$$(H_1)_{kk''}^{10-N} = \langle \phi_p \phi_q | g | \phi_{N+r} \phi_{N+s} \rangle - \langle \phi_p \phi_q | g | \phi_{N+s} \phi_{N+r} \rangle,$$

equações estas que, reescritas, fornecem:

$$(H_1)_{kk''}^{10-N} = (H_1)_{kk'}^N \quad (110-a)$$

$$(H_1)_{kk''}^{10-N} = (H_1)_{kk''}^N \quad (110-b)$$

e todos os demais elementos não diagonais em D_k^N e \hat{D}_k^{10-N} são nulos devido à eq.(92-d). Das eqs.(108) e (110-a,b), finalmente:

$$\langle \Psi_i^{10-N} | H_1 | \Psi_j^{10-N} \rangle = \{ h - nh(t_2) + mh(e) \} \delta_{ij} + \langle \Psi_i^N | H_1 | \Psi_j^N \rangle \quad (111)$$

o que verifica a relação (99) para H_1 , a menos de um "shift" de energia em todas as diagonais.

5. CAMPO CRISTALINO TETRAÉDRICO

O diagrama de correlação de um íon d^N em campo tetraédrico é idêntico, do ponto de vista qualitativo, àquele do mesmo íon em campo octaédrico. Isto decorre de que todas as classes do grupo estarão incluídas também no grupo O_h , com os mesmos caracteres. Uma importante diferença, contudo, é o fato de um nível t_2 , no caso tetraédrico, ser mais energético que um nível e (Fig.I-2b). Exatamente o inverso do que ocorre num campo octaédrico, o que pode ser entendido comparando a posição dos orbitais t_2 ou e , relativa à sua maior ou menor proximidade dos ligantes, conforme discutimos na seção 1. O valor do "splitting" de campo cristalino Δ_{CF} deve ser algo distinto de um caso para o outro, visto que depende da localização dos ligantes relativamente ao íon central. O diagrama de correlação para um íon d em campo tetraédrico está na Fig.II.7, a qual deve ser confrontada com a Fig.I-4).

Tais fatos se ligam fortemente ao método apresentado na seção anterior para estados complementares. Obter o diagrama de correlação de uma configuração d^8 em campo octaédrico a partir de uma configuração d^2 sob o mesmo campo, do ponto de vista qualitativo é exatamente o mesmo que obter o diagrama de um íon d^2 em campo tetraédrico, partindo do correspondente d^8 em campo octaédrico. A troca da simetria do campo de octaédrica para tetraédrica inverte as energias de e e t_2 , o mesmo ocorrendo se trocarmos N elétrons por $10-N$ buracos, mantendo a simetria do campo. Com relação à ordenação dos níveis de energia

$$d^N(\text{tetraédrico}) \equiv d^{10-N}(\text{octaédrico}) \text{ são inversos a } d^N(\text{oct}) \equiv d^{10-N}(\text{tetr.})$$

Isto significa que os diagramas de correlação para todos os casos de d^N ($N = 1, 2, \dots, 9$), em campo tetraédrico ou octaédrico, podem ser obtidos por mera inspeção dos diagramas de cinco configurações simples:

$d^1(\text{oct}), d^2(\text{oct}), d^3(\text{oct}), d^4(\text{oct})$ e $d^5(\text{oct})$.

Obviamente, no caso de d^5 , $d^5(\text{oct}) \equiv d^5(\text{tetr})$ pois d^N e d^{10-N} são idênticos.

Comparando o valor de Δ_{CF} para estes dois tipos de simetria (para mesmos átomo central e ligantes, é claro), pode-se mostrar que ^(1,3,4)

$$\Delta_{CF}(\text{tetr}) = \frac{4}{9} \Delta_{CF}(\text{oct})$$

ou seja, $\Delta_{CF}(\text{tetr}) = 40Dq/9$ dentro de um modelo de cargas pontuais.

Os níveis t_2 e e continuam, por outro lado, a acumular, em valor absoluto, 40% e 60% de Δ_{CF} , respectivamente. Este fato pode ser visto de maneira elementar, considerando o seguinte. "experimento mental" ⁽⁸⁾. Admitamos inicialmente que um átomo ou íon seja envolvido por uma distribuição de carga negativa esfericamente simétrica que lhe seja concêntrica, distante de a do núcleo do átomo. Seja a carga da distribuição igual a $6q$ unidades. Um conjunto de 10 elétrons d neste íon terá agora energia E_S , maior que a sua correspondente E_0 , de íon livre, a qual é aumentada pela repulsão entre tais elétrons e a distribuição esférica. Todos os elétrons d têm, entretanto, a mesma energia, pois a distribuição de cargas é esfericamente simétrica. Supomos agora que tal distribuição seja redistribuída, mas movendo-se apenas ao longo da superfície da esfera, de modo que 6 cargas pontuais - cada uma com valor q - estejam posicionadas segundo uma simetria octaédrica, digamos. Tal redistribuição não altera a energia da configuração d^{10} como um todo, mas 6 dos elétrons passarão a ocupar estados de energia algo menor (digamos E_{t_2} abaixo de E_S) correspondente ao nível t_{2g} , bem como 4 elétrons aumentarão sua energia de E_e , correspondendo ao nível e_g . (Fig.II.8). Vale então que

$$4(E_S + E_e) + 6(E_S - E_{t_2}) = 10E_S,$$

$$E_S + E_{t_2} = \Delta_{CF},$$

o que dá $E_{t_2}/E_e = 2/3$, ou seja

$$E_{t_2} = \frac{2}{5} \Delta_{CF}, \quad E_e = \frac{3}{5} \Delta_{CF}.$$

FIG. II.7: Diagrama de correlação para átomo d^2 em campo cristalino tetraédrico

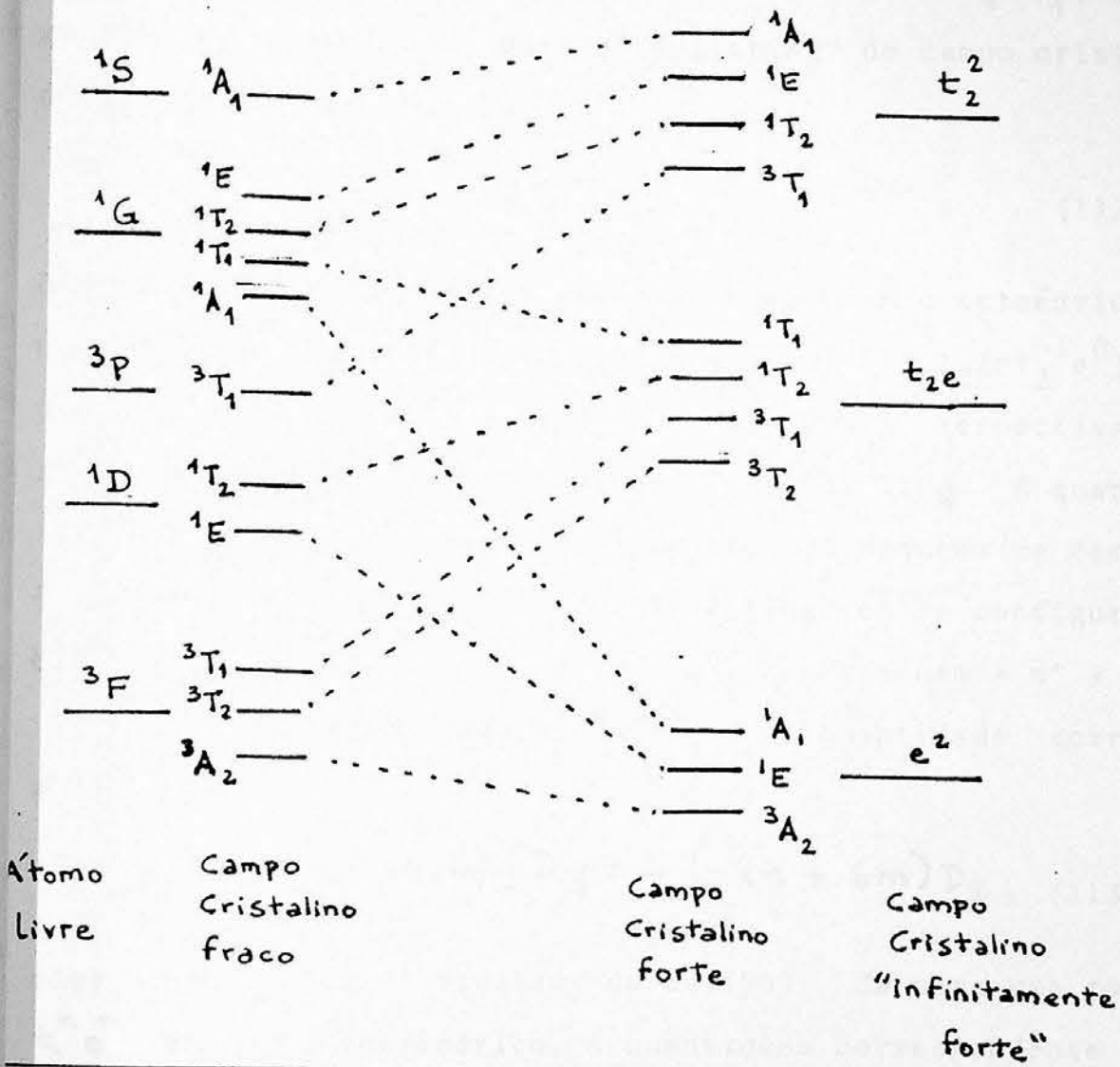
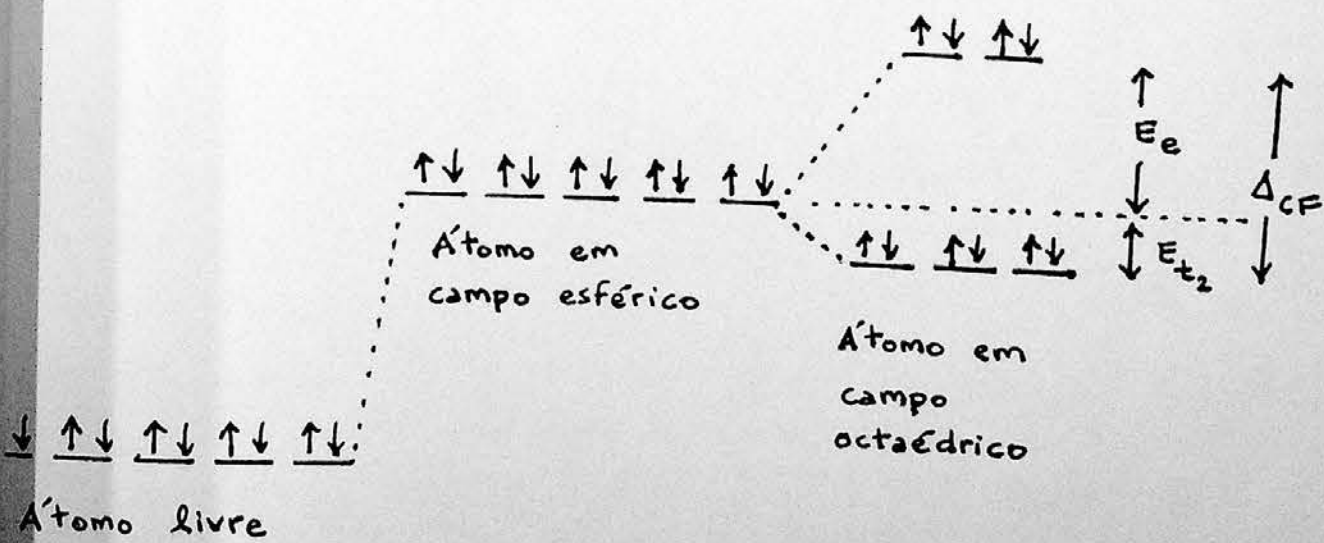


FIG. II.8



Estes resultados condizem com o exposto na Fig. II.3, uma vez tais idéias podem ser usadas para o caso de um elétron d ou mesmo para um campo tetraédrico.

De um modo geral, ao construir a matriz de $H_0 + H_1$, cada configuração $t_2^n e^m$ contribui para o "splitting" de campo cristalino Δ_{CF} de uma quantidade

$$(-4n + 6m) Dq, \quad (112)$$

dentro do modelo de cargas puntuais e sob campo octaédrico. Assim, no conhecido problema de um elétron, os níveis $t_2 (= t_2^1 e^0)$ e $e (= t_2^0 e^1)$ possuem energia (relativa a H_0) de $-4Dq$ e $6Dq$, respectivamente. Para a configuração $t_2^6 e^2$ de um íon d^8 , temos $12Dq$. A quantidade em (112) advém exclusivamente de H_0 dentro do esquema de campo forte. É possível assim o cálculo de "splitting" entre configurações $t_2^n e^m$ e $t_2^{n'} e^{m'}$, para um certo íon d^N , com $N = n+m = n' + m'$.

Para a configuração $t_2^{6-n} e^{4-m}$, a quantidade correspondente a (112) será:

$$[-4(6-n) + 6(4-m)] Dq = -(-4n + 6m) Dq, \quad (113)$$

coerentemente com o resultado da eq.(98). Já para uma configuração $t_2^n e^m$ em campo tetraédrico, a quantidade correspondente seria a dada em (113), trocando porém Dq por $4Dq/9$.

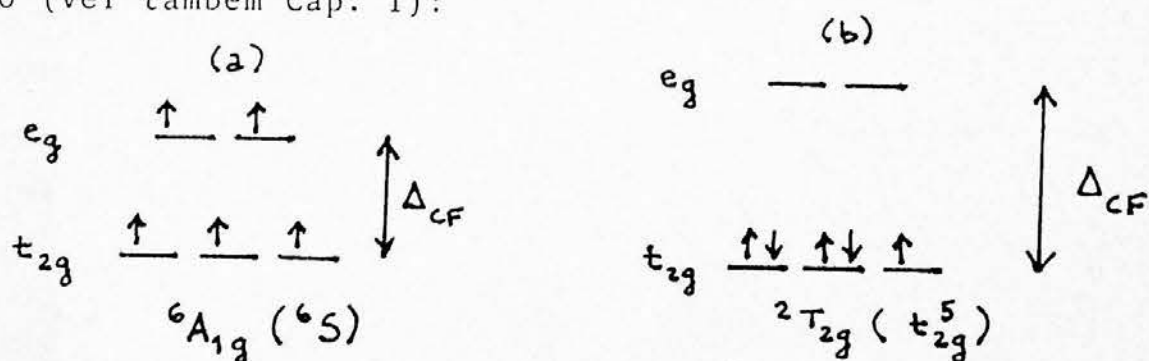
6. APLICAÇÕES A ESPECTROS ÓPTICOS

É possível aplicar a Teoria do Campo Ligante no entendimento dos espectros ópticos de certos materiais, desde que as absorções e emissões envolvem transições entre estados $^{2S+1}\Gamma$ do íon central. Segundo o método de Tanabe-Sugano-Kamimura, cujas matrizes de energias destes estados, correspondentemente a configurações $t_2^n e^m$, são dadas em termos dos parâmetros de Racah B e C e do "splitting" de campo cristalino Δ_{CF} , tem sido utilizado com sucesso em diversos casos e requer que valores apropriados destes B, C e Δ_{CF} reconstituam os valores de energias dos correspondentes resultados ópticos. Estes três parâmetros podem ser tomados de um ajuste ("fitting") sobre os espectros ópticos. É útil, na análise dos experimentos, graficar as energias dos estados em função dos referidos parâmetros. É tão somente necessário dar a energia contra a relação Δ_{CF}/B , uma vez que C/B é praticamente constante ⁽¹⁻⁴⁾ (~4-5) a todos os elementos de transição da primeira série, independente de seu número atômico e o número de elétrons. Este último fato é razoável na medida em que as funções radiais nos cristais e íons complexos não difiram substancialmente daquelas de orbitais atômicos 3d. Desta maneira, a razão C/B assim calculada ⁽⁴⁾ independe dos fatores citados.

Desta maneira, diagramas são construídos para os elementos de matriz dos estados $^{2S+1}\Gamma$ apenas em função de Δ_{CF}/B , isto é, em unidades de B. Isto evita particularizar sua aplicação a um único caso, para um específico valor de B. Alguns destes diagramas ^(1,8) são dados nas Figs. II.9, onde $d e^n d \gamma^m$ indica $t_{2g}^n e^m$, sendo t_{2g} e e_g assumidos como orbitais tipo-d, e CrIV, por exemplo, indica Cr^{+3} . São paralelas as curvas de energia de termos de uma mesma configuração $t_2^n e^m$, para maiores valores de $Dq/B (= \Delta_{CF}/10B)$. Isto implica num pequeno efeito da mistura de configurações, razoável quando Δ_{CF} é bem maior que a interação coulombiana. Para $Dq/B=0$, os níveis de energia não coincidem com as linhas horizontais, correspondentes

ao íon livre em questão (valores de íon livre indicados, nas figuras, por linhas à esquerda do eixo vertical correspondente), e a razão disto está no caráter aproximado da teoria de íons livres.

Abruptas quebras na declividade das curvas dos diagramas para íons com 4, 5, 6 e 7 elétrons (indicadas por linhas verticais para um certo valor de abscissa, $(Dq/B)_0$) significam uma alteração de estado fundamental ⁽¹⁻⁵⁾ (indicado nas figuras à energia zero). É o que ocorre, por exemplo, com Mn^{+2} cujo estado fundamental é 2T_2 , ao invés de 6A_1 , a partir de $(Dq/B)_0 \approx 2,8$. A mudança de estado fundamental que ocorre nestes casos, quebra a regra de Hund. Isto se verifica com $N=4$ a 7 elétrons, uma vez que nestes íons, um estado de menor energia com máxima multiplicidade de spin só seria mantido às custas de uma energia de excitação devida ao "splitting" de campo cristalino. No exemplo de $N=5$ (Mn^{+2}), isto pode ser esquematizado como (ver também Cap. I):



onde 6A_1 em (a) possui configuração $t_2^3 e^2$ que segue a regra de Hund, (dita "configuração de alto-spin"), em (b) está a configuração t_2^5 de 2T_2 que passa a vigorar para grandes valores (maiores que $(Dq/B)_0$) do "splitting" de campo cúbico entre t_2 e e (configuração dita de baixo "spin"). Todos estes casos referem-se a campo cristalino octaédrico, onde o nível t_2 está abaixo de e , energeticamente, e é óbvio então que sistema de 2,3 e 8 elétrons sempre seguem a regra de Hund, tendo no estado fundamental uma configuração de alto-spin.

Com base nos diagramas das Figs. II.9, é possível associar transições ópticas experimentais com transições entre tais níveis energéticos teóricos. Imprescindível nesta análise é o conhecimento das regras de seleção - que proíbem ou permitem determinadas tran

sições - e dos tipos de largura de linha destas transições.

A diferença de energia entre estados inicial e final de uma destas transições, se permitida, deve ser $h\nu$, onde ν é a frequência de radiação absorvida ou emitida, cuja intensidade é proporcional ao módulo complexo de

$$\langle \Psi_i | \mu | \Psi_f \rangle, \quad (114)$$

onde μ é um operador de momento de transição entre estados inicial e final, correspondendo a alterações em dipolos elétricos ou magnéticos, ou ainda multipolos de ordem superior e tensores de polarizabilidade. A anulação ou não da integração em (114) mostra que transições são permitidas ou não. Por meras argumentações teóricas, podem ser estabelecidas quais transições são proibidas.

Considerando transições entre termos de mesma multiplicidade de spin, ditas combinações intra-sistemas, tomamos a chamada regra de seleção de paridade. Uma vez que estamos lidando com estados de paridade par (estados d), transições de dipolo elétrico - sendo

$$\vec{P} = -e \sum_{i: \text{elétrons}} \vec{r}_i$$

momento de dipolo elétrico, um operador de paridade ímpar - são proibidas, pois a integração correspondente a (114) zera. Esta proibição pode ser de certa forma removida se a simetria cúbica do sistema for ao menos debilmente distorcida pela presença de um fraco campo de simetria baixa de paridade ímpar, ou mesmo distorcida instantaneamente pela presença de vibrações da rede em certos modos, quando distorções instantâneas também levam a um campo fraco de simetria baixa e paridade ímpar. Um tal campo de paridade ímpar tem como efeito misturar estados de paridade par com outros de paridade ímpar, tornando não nula a integração em (114).

Campos de baixa simetria devem ser considerados ao se levar em conta que anisotropias ópticas e magnéticas ^(1,3,4,8) em um complexo podem destruir sua simetria octaédrica perfeita. Um exame mais detalhado do sítio do íon metálico releva que a simetria deste sítio

é mais baixa que uma simetria cúbica. Íons Cr^{+3} no rubi ⁽¹⁾, por exemplo, ocupam sítio de simetria trigonal (C_3), assim como íons Mn^{+2} estão em sítio ortorrâmico (D_{2h}) no MnF_2 . Nestes casos, os elétrons externos do íon estão sujeitos não só ao campo cúbico, como também ao campo correspondente de baixa simetria. Tais campos de simetria baixa produzem "splittings" e "shifts" dos termos de campo cúbico, dando, juntamente com a interação spin-órbita, a chamada estrutura fina de multipletos. Num exemplo já discutido, a simetria D_{4h} pode ser vista como uma distorção de um campo octaédrico O_h . Níveis d de um elétron, que produziam estados e_g e t_{2g} nesta última simetria, dão estados a_{1g} , b_{1g} , b_{2g} e e_g em campo tetragonal. Dentro da estrutura fina, estados b_{1g} e a_{1g} podem ser produzidos a partir de e_g de campo octaédrico, bem como de t_{2g} decorrem b_{2g} e e_g do campo tetragonal. Distorções do campo octaédrico são geralmente tratados como perturbações à simetria maior. Os estados assim obtidos são entendidos a partir daqueles do grupo O_h . Nesta linha, um campo tetragonal, digamos, pode ser expresso como a soma de um campo cúbico com um campo V_2 invariante sob rotações em torno do eixo z por um certo ângulo φ .

Se $V_{\text{ímpar}}$ o campo ímpar de baixa simetria, que mistura estados pares com ímpares, o termo $\langle V_{\text{ímpar}} \rangle / \Delta E_{i,p}$ avalia o grau desta mistura, sendo $\langle V_{\text{ímpar}} \rangle$ elemento de matriz deste campo entre tais estados, e $\Delta E_{i,p}$ correspondendo à sua separação de energia. A força de oscilação, proporcional à intensidade correspondente ⁽⁴⁾ desta transição proibida é

$$f_1^{\text{proibida}} \sim f_1^{\text{permitida}} \times \left(\langle V_{\text{ímpar}} \rangle / \Delta E_{i,p} \right)^2,$$

sendo

$$f_1^{\text{permitida}} = \frac{8\pi^2 m}{3he^2} \nu \left| \langle \psi_i | \vec{P} | \psi_f \rangle \right|^2,$$

para transição permitida, da ordem da unidade. Sendo $\Delta E_{i,p} \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (região ultravioleta) e $V_{\text{ímpar}} \sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (assumido como devido à uma

vibração nuclear $Q \sim 10^{-9}$ cm, na forma $V_{\text{ímpar}} = V_C Q/R$, onde V_C = campo cúbico $\sim 10^4$ cm $^{-1}$ e R = distância íon/ligante $\sim 10^{-8}$ cm), vem que:

$$f_1^{\text{proibida}} \sim 10^{-4}.$$

Por outro lado, transições de dipolo magnético são permitidas, uma vez que o momento de dipolo magnético

$$\vec{M} = -\frac{he}{2mc} \sum_i (\vec{l}_i + 2\vec{s}_i)$$

é par, e a força de oscilação correspondente é

$$f_2 \sim 10^{-6},$$

desde que em

$$f_2 = \frac{8\pi^2 m}{3he^2} \nu |\langle \psi_i | \vec{M} | \psi_f \rangle|^2$$

os elementos de matriz são da ordem do magneton de Bohr e $\nu \sim 6 \times 10^{14}$ s $^{-1}$ na região visível.

Finalmente também transições de quadrupolo elétrico são permitidas entre estados de mesma paridade, já que o momento associado neste caso

$$Q_{ij} = -e \sum_{n: \text{elétrons}} (r_{i,n} r_{j,n} - r_n^2 \delta_{ij}/3); \quad i, j = x, y, z.$$

é par, e a força de oscilação

$$f_3 = \frac{4\pi^2 m}{5hc^2 e^2} \nu^3 \sum_{i,j} |\langle \psi_{\text{inicial}} | Q_{ij} | \psi_{\text{final}} \rangle|^2,$$

é da ordem de 10^{-7} , sendo cada elemento de matriz avaliado como $e \langle r \rangle^2$, com $\langle r \rangle \sim 10^{-8}$ cm.

Os resultados de f_1 , f_2 e f_3 , embora avaliados com algum erro de uma ordem de grandeza, mostram que, para as combinações intra-sistema, transições de dipolo elétrico (com proibição removida segundo o explicado) são predominantes sobre as demais.

Um segundo tipo de transição trata daquelas entre estados de diferentes multiplicidades de spin. ditas combinações inter-sistema. Transições de dipolo ou quadripolo elétrico e dipolo magnético, des

ta natureza, são imediatamente proibidas, uma vez que o operador de momento correspondente não atua sobre funções de spin, e os elementos de matriz como em (114) envolvem o fator $\langle S|S' \rangle$, entre estados com diferente spin e portanto, ortogonais. Isto corresponde à "regra de seleção de spin". Tal proibição é removida ao se incluir a interação spin-órbita, uma vez que esta conecta estados de spin total S com $S' = S \pm 1$. Então transições de spin proibidas podem ocorrer entre estados

$$S \rightleftharpoons S \pm 1$$

e o fator $\langle V_{so} \rangle / \Delta E$ avalia quão misturados são tais estados de spin, sendo $\langle V_{so} \rangle$ o elemento de matriz da interação spin-órbita entre termos S e $S \pm 1$, e ΔE sua energia de separação. As forças de oscilação para transições inter-sistema de dipolo e quadripolo elétrico e dipolo magnético são respectivamente ⁽¹⁾

$$f'_1 = 10^{-7}$$

$$f'_2 = 10^{-9}$$

$$f'_3 = 10^{-10},$$

o que mostra que combinações intra-sistema predominam sobre estas últimas.

As transições permitidas pelas regras de seleção até aqui descritas (de spin e paridade) são possíveis na medida em que não transgridam outras regras de seleção ligadas às rotações e simetrias associadas aos estados inicial e final bem como ao operador de momento da transição. Tais regras oriundas do fato de que uma integração

$$\int F_A F_B d\tau \quad (115)$$

envolvendo o produto de duas funções apropriadas de um sistema físico, será nula a não ser que o integrando seja invariante sob todas

as operações do grupo de simetria a que se refere este sistema físico ^(1,8). Isto quer dizer que $F_A F_B$ forma uma base para a representação totalmente simétrica do grupo. Também no caso em que $F_A F_B$ possa ser expresso como soma de termos, algum termo nesta expansão deve formar uma base para a representação totalmente simétrica. De modo mais claro, a representação irreduzível que ocorre na representação $\Gamma_{AB} = \Gamma_A \times \Gamma_B$, para a qual $F_A F_B$ forma uma base, pode ser obtida partindo-se das representações irreduzíveis Γ_A e Γ_B para as quais F_A e F_B formam, respectiva e separadamente, bases. Desta maneira, Γ_{AB} é uma soma de representações irreduzíveis, e se alguma destas for totalmente simétrica, a integração em (115) não se anula. Há, por outro lado, um teorema garantindo que Γ_{AB} conterá a representação totalmente simétrica apenas se $\Gamma_A = \Gamma_B$.

Isto segue da eq.(34) para as representações Γ_{AB} e Γ_1 , esta última totalmente simétrica:

$$C_1 = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} h_{\hat{R}} \chi^{(AB)}(\hat{R}) \chi^{(1)}(\hat{R}).$$

Para apresentação totalmente simétrica, $\chi(\hat{R}) = 1$. Daí

$$C_1 = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} h_{\hat{R}} \chi^{(AB)}(\hat{R}),$$

e como $\chi^{(AB)} = \chi^{(A)} \chi^{(B)}$ (eq.(55)),

$$C_1 = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} h_{\hat{R}} \chi^{(A)}(\hat{R}) \chi^{(B)}(\hat{R}).$$

Mas, da relação de ortogonalidade (29) para Γ_A e Γ_B :

$$\delta_{AB} = \frac{1}{h} \sum_{\hat{R}} h_{\hat{R}} \chi^{(A)}(\hat{R}) \chi^{(B)}(\hat{R}),$$

o que implica que $C_1 = \delta_{AB}$, conforme requer o teorema.

Correspondentemente,

$$\int F_A F_B F_C d\tau \quad (116)$$

não será nula a menos que o produto de Kroenecker das representações Γ_A , Γ_B e Γ_C , respectivamente irreduzíveis individualmente para

F_A , F_B e F_C , seja (ou contenha) a representação totalmente simétrica. Isto é equivalente ao fato de o produto de Kroenecker de duas representações dever ser ou conter a terceira representação, conforme o teorema demonstrado.

Uma aplicação disto é o cálculo de

$$\int \Psi_A H \Psi_B d\tau,$$

elemento de matriz da energia entre estados A e B, o qual só não se anula se tais estados referirem-se à mesma representação irreduzível. Isto ocorre porque o hamiltoniano já pertence à representação totalmente simétrica, e é preciso que o produto direto das representações Γ_A e Γ_B contenha a representação totalmente simétrica. Para tal, Ψ_A e Ψ_B devem pertencer à mesma representação irreduzível. Este fato foi largamente aplicado na Seção 2.

A exigência que recai em (116) constitui uma regra de seleção sobre o elemento de matriz dado em (114). A representação irreduzível de que é base a função Ψ_i , estado inicial, deve ser ou estar contida na representação da base $\mu \Psi_f$. No caso de transição de dipolo elétrico, a integração pode ser não nula para apenas uma ou duas componentes do momento \vec{P} . Neste caso, a transição será permitida com polarização x, y ou z, se o produto das representações dos dois estados (inicial e final) for ou conter a representação irreduzível a que x, y ou z pertence. Argumentações na mesma linha podem ser aplicadas às demais transições.

Apliquemos esta regra de seleção às transições

$${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1, \quad {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2, \quad {}^6A_1 \rightarrow {}^4E \quad (117)$$

entre estados d^5 do Mn^{+2} . Conforme a Fig.11.g, tais transições partem do estado fundamental 6A_1 (no caso de $Dq/B < 2.8$) para os estados excitados 4T_1 , 4T_2 e 4E . Observar que 4E e 4A_1 são sempre degenerados, fato este decorrente da aplicação do método de Tanabe-Sugano (o método mais refinado apresentado no Capítulo III, consegue remover esta degenerescência). As referidas transições são,

antes de qualquer análise, combinações inter-sistemas, sendo a proibição removida por alguma contribuição de spin-órbita, tornando possível a transição entre um estado fundamental de multiplicidade de spin seis ($S = 5/2$) e um estado excitado quarteto ($S = 5/2 - 1 = 3/2$). Uma vez tendo considerado os spins, verifiquemos as proibições referentes às representações irredutíveis dos estados iniciais e finais e do momento de transições. Consideremos quais das referidas transições podem ocorrer por absorção de luz, e neste caso o operador de momento corresponde é o momento de dipolo elétrico, e o elemento de matriz a ser considerado é

$$\langle \Psi_i = {}^6A_1 | \vec{r} | \Psi_f = {}^4T_1, {}^4T_2 \text{ ou } {}^4E \rangle. \quad (118)$$

Isto é imediatamente compreendido considerando que, pela Teoria Semiclássica da Radiação, a interação entre o elétron (da camada externa do Mn^{+2}) e a onda eletromagnética incidente é descrita pela hamiltoniana de perturbação ⁽⁴⁾:

$$\Delta H = \frac{\hbar}{i} \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \nabla$$

cujo elemento de matriz

$$\langle \Psi_i | \Delta H | \Psi_f \rangle$$

dá a probabilidade de transição

$$P(\nu) = \frac{1}{h} \left| \langle \Psi_i | \frac{\hbar e}{2mc} \vec{A}_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla | \Psi_f \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (119)$$

para o fóton incidente de energia $h\nu$. O elemento de matriz (118) é então obtido do elemento de matriz em (119), considerando o termo $\vec{k} \cdot \vec{r} \ll 1$ no potencial vetor

$$\vec{A} = \vec{A}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t),$$

fato razoável na medida em que o comprimento de onda $2\pi/k$ da radiação seja bem maior que a extensão da função de onda (e isto é quase sempre válido para Ψ_i). Usamos também

$$[H, \vec{r}] = -(\hbar^2/2m) \nabla$$

em $\langle \Psi_i | \nabla | \Psi_f \rangle$.

Para a análise de (118), consideramos o Mn^{+2} em semicondutores tipo II-VI com simetria tetraédrica (ZnS ou CdTe), dentro do interesse específico de nosso trabalho. Uma vez de (x, y, z) transformam-se segundo a representação T_2 do grupo T_d , devemos considerar os produtos $A_1 \times T_2 \times (T_1 \text{ ou } T_2 \text{ ou } E)$ para o estudo das transições em (117). São proibidas ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$, uma vez que

$$T_2 \times T_1 = T_1 \oplus T_2 \oplus E \oplus A_2$$

e

$$T_2 \times E = T_1 \oplus T_2$$

respectivamente, não contém A_1 . Já

$$T_2 \times T_2 = T_1 \oplus T_2 \oplus E \oplus A_1$$

contém A_1 , permitindo a transição ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$.

A proibição às transições para 4T_1 e para 4E é removida ao se considerar uma mistura entre estados d do Mn^{+2} e estados do hospedeiro. Trata-se da chamada hibridização p - d como apontada (30,61) para o CdTe:Mn, entre estados do manganês e estados p do Te. Isto altera as funções de onda (e as correspondentes representações irreduzíveis) dos estados inicial e final de transição como calculados nos elementos de matriz em (118).

Uma última regra de seleção a ser aqui considerada é a regra de seleção de configuração, que proíbe transições ópticas entre estados de configurações $t_{2g}^n e_g^m$ e $t_{2g}^{n-k} e_g^{m+k}$, vem $|k| \geq 2$, dizendo-se que os "saltos de k elétrons" são proibidos. Uma vez que todos os momentos de transição são operadores de um elétron, seus elementos de matriz entre termos de tais configurações são calculados como na eq.(90.c) e se anulam. Esta regra só não se aplica aos casos em que é apreciável o efeito da mistura de configurações.

Para aplicar o método de Tanabe-Sugano-Kamimura às transições ópticas, além do uso das regras de seleção, é preciso distinguir os casos em que se pode ter linhas espectrais com largura estreita ou não. A raiz disto está no fato de haver ou não flutuação do campo cúbico devida à vibração nuclear. Como níveis de energia de uma

mesma configuração são praticamente independentes do parâmetro Δ_{CF} para amplo intervalo de Δ_{CF} , transições entre estados de mesma configuração independem destas flutuações de campo cúbico. As linhas espectrais correspondentes são esperadas⁽¹⁾ como estreitas com picos agudos. Já para transições entre estados de distintas configurações, a flutuação do campo cúbico torna-se importante, o que faz alargar as linhas espectrais. Esta distinção é possível considerando-se apenas um único modo de vibração nuclear, pois, levando em conta outros modos, mesmo as linhas agudas como previstas, sofrem alargamento.

Uma das mais bem sucedidas aplicações do método de Tanabe-Sugano-Kamimura refere-se ao espectro óptico do rubi - que é o Al_2O_3 com impurezas Cr^{+3} - sendo seu espectro de absorção dado na Fig. II.10. Três linhas agudas (R, R' e B) e duas largas (U e Y) são observadas além de uma outra faixa larga (Y') na região ultravioleta. Da Fig. II.9, as transições entre estados de Cr^{+3} , para E/B até 30, são:

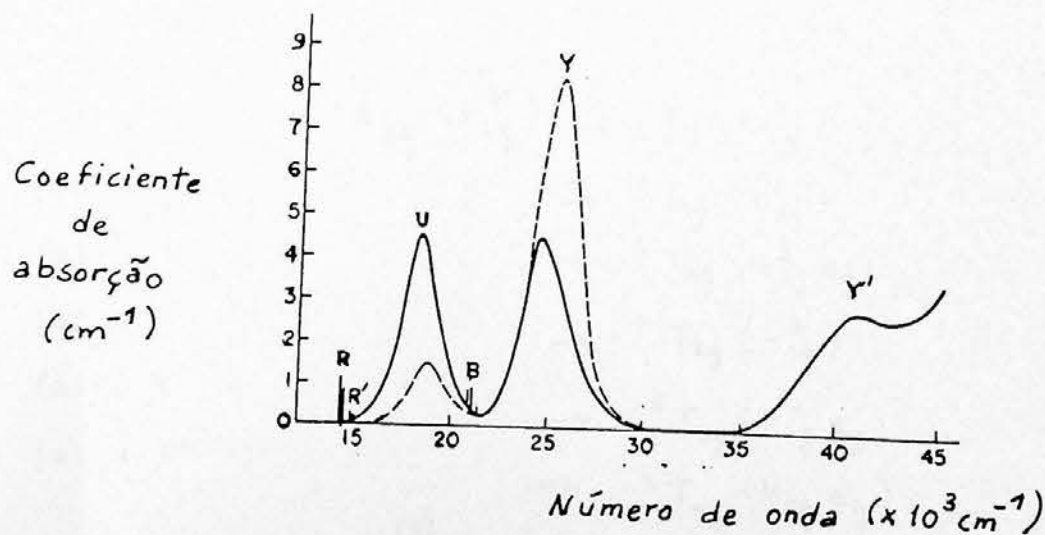


Fig. II.10: Espectro de absorção do rubi à temperatura ambiente.⁽¹⁾

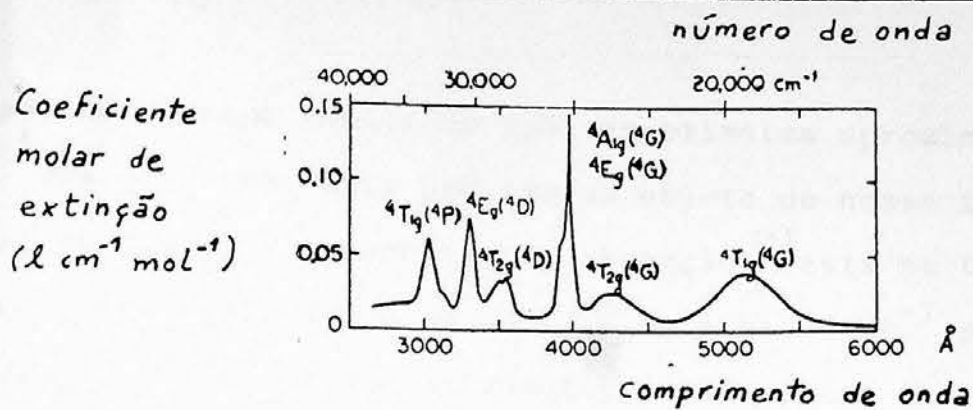
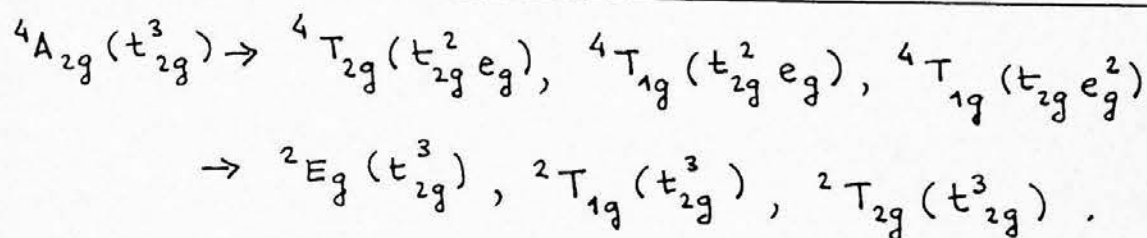
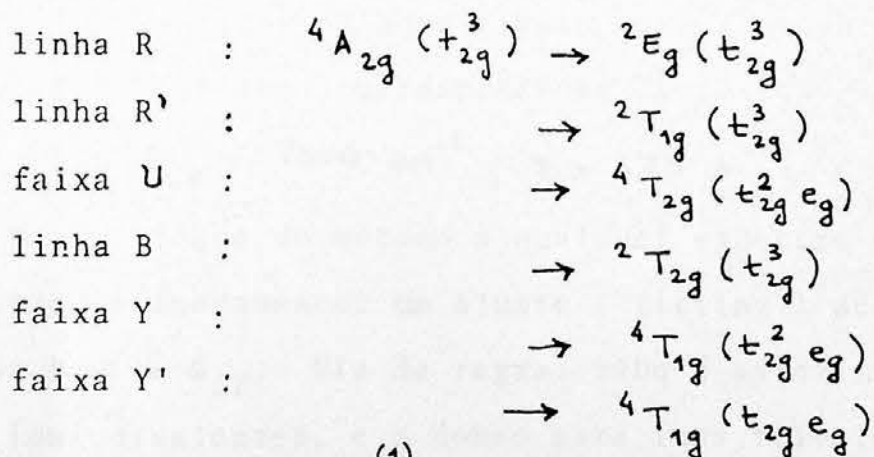


Fig. 11.11: Espectro de absorção de MnF_2 a temperatura ambiente (ref. 1)



As três últimas sendo combinações intersistema, e as demais, combinações intra-sistema. Uma vez que transições entre estados de uma mesma configuração deve corresponder a linhas espectrais estreitas, a correspondência deve ser:



e um "fitting" adequado ⁽¹⁾ dá

$$\Delta_{CF} = 17000 \text{ cm}^{-1}, \quad B = 700 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 4B = 28000 \text{ cm}^{-1}.$$

A faixa Y' refere-se a um "salto eletrônico" com $K = 2$, e sua intensidade, embora débil, deve-se à mistura das configurações $t_{2g}^2 e_g$ e $t_{2g} e_g^2$ do termo ${}^4T_{1g}$. A independência das intensidades ⁽¹⁾ destas linhas e faixas de absorção indicam que todas as transições são de dipolo elétrico com proibição removida por um campo ímpar de baixa simetria. Tal campo refere-se ao sítio trigonal do Cr^{+3} , que foi

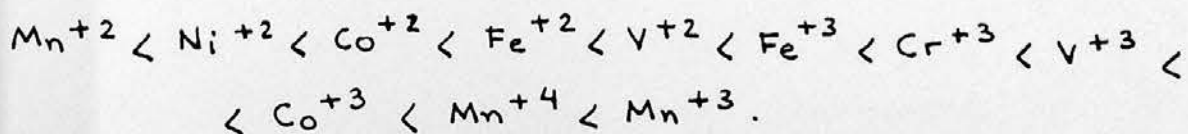
tomado como campo cúbico no rubi em primeira aproximação.

Uma aplicação mais próxima ao objeto de nosso trabalho, refere-se ao MnF_2 , cujo espectro de absorção ⁽¹⁾ está na Fig. II.13. Neste caso, diferentemente ao do Cr^{+3} no rubi, o Mn^{+2} posiciona-se periodicamente no MnF_2 , e as autofunções deveriam ser funções de uma representação irredutível de um grupo espacial envolvendo simetria translacional, sendo que os níveis de energia teriam disposição com relação ao vetor de onda, formando faixas de energia. Pode-se, contudo, aplicar a teoria de campo ligante sem levar em conta a periodicidade do cristal, desde que a largura das faixas de energia sejam bem menores que a separação dos termos.

Da Fig. II.9 para Mn^{+2} , vemos que transições a partir do estado fundamental ${}^6A_{1g}$ (com $S = 5/2$) são proibidos por spin, o que explica as baixas intensidades do espectro óptico. Esta proibição é levemente removida pelo efeito spin-órbita, tornando possíveis transições para estados quartetos (com $S = 5/2 - 1 = 3/2$). A própria Fig. II.11 mostra os estados finais correspondentes a cada linha ou faixa, e o "fitting" correspondente dá:

$$\Delta_{CF} = 7000 \text{ cm}^{-1}, \quad B = 675 \text{ cm}^{-1}, \quad C = 3750 \text{ cm}^{-1}.$$

Na aplicação do método a qualquer espectro óptico de um íon complexo, é fundamental um ajuste ("fitting") adequado destes parâmetros B, C e Δ_{CF} . Via de regra, $10Dq$ é aproximadamente 10000 cm^{-1} para íons divalentes, e o dobro para íons trivalentes, independente do íon e dos ligantes em si, de forma aproximada. Para um mesmo ligante, e diferentes íons centrais, $10Dq$ cresce segundo a ordem ^(1,5)



Um menor valor de B relativamente ao seu valor de íon livre, como observado em diversos ajustes, se relaciona com a expansão das funções radiais deste íon na presença dos ligantes, devido à covalên

cia. O próximo capítulo descreve um novo método de multipletos que considera de maneira mais precisa o efeito da covalência sobre os parâmetros de Racah e mesmo em Δ_{CF} . O ajuste a espectros ópticos será feito, então, com parâmetros que levam em conta explicitamente essa covalência.

CAPÍTULO III: O MÉTODO DE FAZZIO - CALDAS - ZUNGER

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo trata de outros métodos de multipletos, que não somente a abordagem de Tanabe-Sugano-Kamimura (TSK) da Teoria do Campo Ligante, aplicados ao estudo de impurezas em semicondutores. O íon central submetido ao campo ligante como tratado no Capítulo II, trata-se aqui de uma impureza, substitucional ou intersticial, sob o campo do cristal hospedeiro, como uma certa simetria espacial estabelecida em função da estrutura cristalina deste. Também, uma comparação com cálculos de campo médio (CM) é feita. Os métodos de CM, de maneira resumida, assumem o fato de o elétron externo mover-se não apenas sob o campo médio do caroço atômico (núcleo e elétrons das camadas fechadas internas), H_0 , mas sob campo médio também dos demais elétrons da camada externa, $\langle H_1 \rangle$. Dizemos tratar-se de um modelo de partículas não interagentes no sentido de que a interação coulombiana entre elétrons, H_1 , é tomada de uma forma apropriada apenas em termos de sua média $\langle H_1 \rangle$. A questão de como escolher essa média $\langle H_1 \rangle$, sem necessitar considerar efetivamente H_1 , é que torna um método de CM mais ou menos eficaz que outro.

Ao aplicar um cálculo de CM a um íon em campo cristalino, cada elétron externo, tratado como "independente" (no sentido de "campo médio" descrito acima) dos demais elétrons externos, tem seu estado individual n_l submetido a um "splitting" devido à simetria do cristal hospedeiro. No exemplo de um elemento de transição (3d, 4d ou 5d) em campo tetraédrico, vimos que a degenerescência do nível d individual deste elétron é parcialmente quebrada em níveis e e t_2 (seção 2, Cap. II). A configuração total para todos os elétrons da camada externa é obtida combinando-se estes estados e e t_2 de elétron individual em campo cristalino. Assim, temos as configurações e^N , $e^{N-1}t_2$, $e^{N-2}t_2^2$, ..., $e^m t_2^n$, ..., t_2^N , para um átomo com N elétrons externos. Isto é análogo, em linhas gerais, ao esquema

de campo cristalino forte discutido no Capítulo II (extremo direito do diagrama de correlação, Fig. II.7), uma vez que a interação entre elétrons não é efetivamente considerada na abordagem de CM. No esquema de campo forte, tal interação era nula frente ao altíssimo campo cristalino; para o CM, evita-se tal interação ao tomar apenas sua média $\langle H_1 \rangle$. A interação elétron-carço engloba, neste sentido, a interação do elétron também com o campo cristalino do hospedeiro.

O que os métodos de multipletos pretendem é tratar $H_0 + H_1$, enfrentando a interação H_1 não apenas como média, mas em sua forma efetiva. A repulsão intereletrônica é tratada como perturbativa ao campo H_0 (interação elétron/carço, elétron/campo cristalino). Os estudos dos elétrons de camada externa não são meramente descritos por configurações $t_2^n e^m$, as quais não consideravam a interação intereletrônica. Cada estado agora é descrito pelo multipletto $^{2S+1}\Gamma$ ("estado total"), que inclui as diversas configurações $t_2^n e^m$ e a interação entre elas, como resultado de se incluir a interação H_1 . É como se, ao incluir a repulsão elétron-elétron, as configurações $t_2^n e^m$ (elétrons não interagentes) se misturassem e interagissem, dando origem aos estados totais $^{2S+1}\Gamma$. Recorde-se no exemplo de 2 elétrons com estados individuais d, que o estado $^3T_{1g}$ é obtido das configurações de um elétron t_{2g}^2 e $t_{2g}e$ (matriz (74), Cap. II).

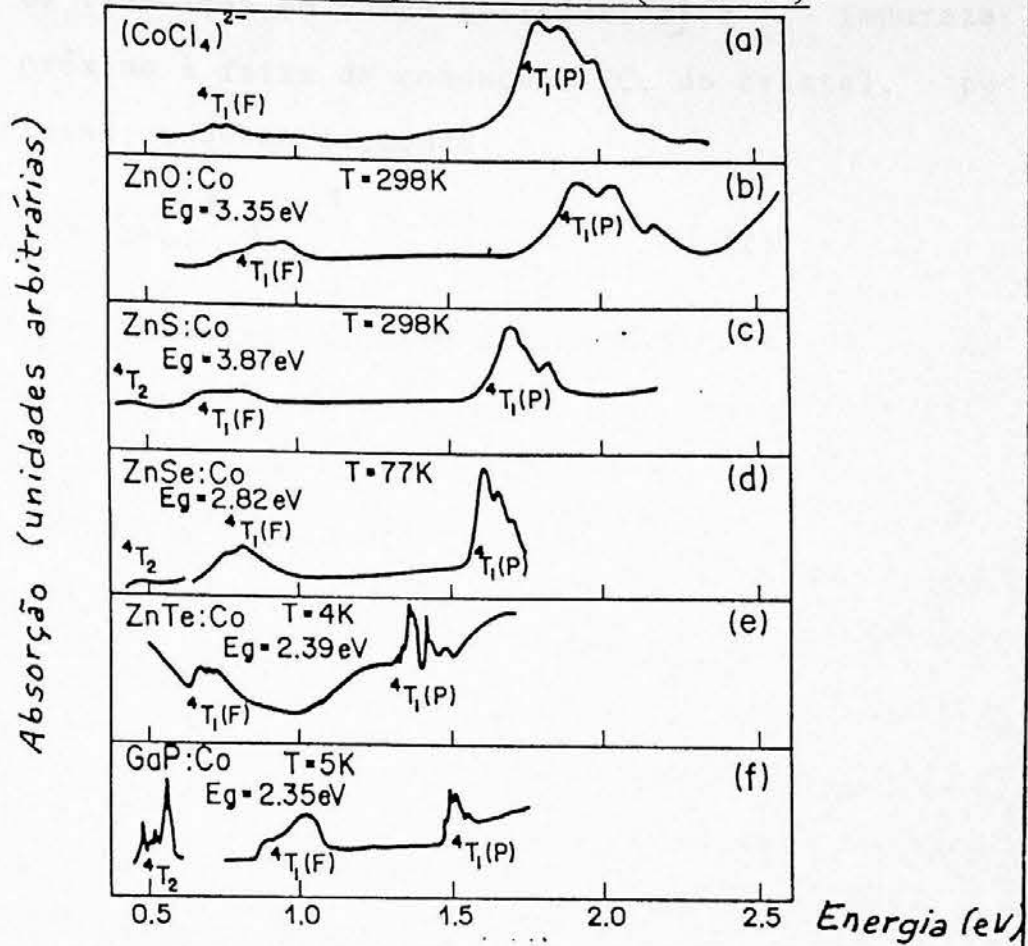
Como aplicação aos espectros ópticos de impurezas em semicondutores, transições $\Gamma \rightarrow \Gamma'$ são descritas em CM pobremente (21, 24) em termos de $t_2^n e^m \rightarrow t_2^{n'} e^{m'}$. Transições eletrônicas para Co^{+2} em semicondutores com coordenação tetraédrica (21) (Fig. III.1), estabelecidas como:

$${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2, {}^4T_1(F) \text{ e } {}^4T_1(P),$$

em termos de multipletos, são descritas como

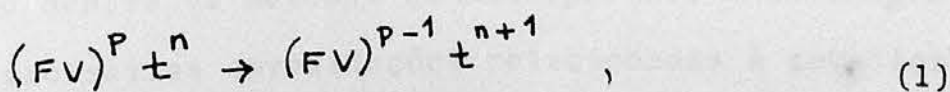
$$t^3 e^4 \rightarrow t^4 e^3, t^5 e^2.$$

Fig. III.1: Espectros ópticos de absorção para alguns semicondutores tetraédricos com impureza Co^{+2} (Ref. 21).

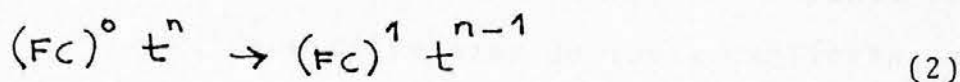


Através de cálculos de estrutura eletrônica via CM, os orbitais e e t_2 , são posicionados na metade inferior da faixa proibida ("gap") ou mesmo dentro da faixa de valência. Ocorre que esta aproximação de CM não consegue diferenciar a transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ daquela ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ uma vez que os estados finais envolvem a mesma configuração predominante t^4e^3 . Há discrepância análoga ao comparar resultados bem definidos de transições intra- d de impurezas d em ZnS , ZnO , ZnSe , GaP ou mesmo Co ou NiO (os chamados "isolantes de Mott")⁽²⁶⁾, com as diferenças entre níveis de energia de um elétron (CM) ou mesmo entre suas energias totais.

Discordâncias igualmente surgem para as energias de ionização de impureza aceitadora [que introduz um nível de impureza próximo à faixa de valência, FV, do cristal, capaz de receber elétrons desta; esquematicamente,



para aceitação de um elétron (primeiro aceitador) por um nível de impureza t_2 de metal de transição em campo tetraédrico] e impureza doadora [com nível próximo à faixa de condução, FC, do cristal, podendo ceder-lhe elétrons; esquematicamente:



para primeiro doador]. Enquanto cálculos autoconsistentes de CM apontam um comportamento monotônico para o posicionamento energético dos orbitais e e t_2 com o número atômico Z da impureza, observase uma tendência não monotônica⁽²¹⁾, ocorrendo um mínimo para Mn ($Z=25$) e valores de Z menores ou maiores em metais de transição, tanto para estados aceitadores em semicondutores III-V como para estados doadores em II-VI. Também estado fundamental de baixo spin é predito, segundo CM, para impurezas de Cr, Mn e Fe (ainda que com polarização de spin), contrariando resultados de EPR (ressonância paramagnética eletrônica) que apontam alto spin (observar discussão a propósito na seção 6 do Cap. II).

Pode-se verificar que todas estas contradições são removíveis, em linhas gerais, por um cálculo de multipletos, que incluem os chamados efeitos de multipletos, descritos por

$$H_1 - \langle H_1 \rangle$$

à hamiltoniana de campo médio $H_0 + \langle H_1 \rangle$, restabelecendo a interação efetivamente. Observa-se que efeitos de multipletos crescem de importância^(21,24) ao se passar de impurezas s e p (GaP, GaAs:Se) para impurezas d (metais de transição) envolvendo estados localizados. De um modo geral, excitações localizadas requerem um tratamento de multipletos, enquanto que as chamadas excitações itinerantes (envolvendo estados delocalizados), são razoavelmente bem descritas por teoria de faixas de metais simples e semicondutores covalentes, bem como teorias de impurezas s e p .

Mesmo dentre os métodos de multipletos, a abordagem de TSK apresenta grosseiras aproximações relacionadas à covalência entre o

ion central e os ligantes (Cap. II). Técnicas de aperfeiçoamento a esta técnica foram propostas, como a de Hermstreet e Dimmeck,⁽⁷⁷⁾ em 1979. O novo método de multipletos por Fazzio, Caldas e Zunger^(21,24), em 1984, evita diversas destas aproximações. O ponto central deste método é sua capacidade de separar de forma explícita, nos valores das energias correspondentes, resultados de campo médio, dos efeitos de multipletos. Isto é, as energias de excitação e ionização são da das genericamente por

$$\Delta E = \Delta E_{CM} + \Delta E_{EM} \quad (3)$$

onde ΔE_{CM} é a parte obtida de uma abordagem de campo médio (CM), e ΔE_{EM} corresponde à porção de multipletos. As discrepâncias entre teoria de CM e experimentos enraizam-se na inadequação de se comparar os resultados observados ΔE com os de campo médio ΔE_{CM} . Existe uma diferença de ΔE_{EM} entre ambos. Por este método de multipletos, podem-se, partindo dos resultados experimentais, obter informações relativas ao CM, através de $\Delta E_{CM} = \Delta E - \Delta E_{EM}$.

O método de Fazzio-Caldas-Zunger (FCZ) permite tais considerações pois resolve o problema de $H_0 + H_1$ atacando apenas a porção $H_1 - \langle H_1 \rangle$, extraíndo a parte de CM, $H_0 + \langle H_1 \rangle$, de resultados experimentais (ou mesmo de cálculos via CM). Já os demais métodos de multipletos, como o de TSK, não permitem separar efeitos de multipletos^(1-4,22,23,77) daqueles de campo médio, pois resolvem diretamente o problema $H_0 + H_1$. Em ambos os tratamentos, contudo a repulsão eletrônica é vista como perturbativa.

A seguir, apresentamos uma comparação mais detalhada dos métodos de CM e de multipletos (TSK e FCZ), aplicados a impurezas em semicondutores. O restante do capítulo se concentra na abordagem de FCZ, com aplicações a espectros ópticos e o comportamento físico de seus diversos parâmetros.

2. OUTROS MÉTODOS DE MULTIPLETOS

Antes de lidar com os métodos de multipletos propriamente ditos, alguns aspectos da teoria de campo médio devem ser ressaltados, para posterior comparação.

2.1. Cálculos de Campo Médio para impurezas

O que há de comum em todas as abordagens de campo médio (CM) para estrutura eletrônica de impurezas em semicondutores, é a simetria da densidade de carga. ^(21,78) Em sistemas com níveis de um elétron semipreenchidos, a densidade de carga é obtida a partir das funções de onda de um elétron, assumindo-se que todos os spin-orbitais (isto é, função orbital e spinorial) parcialmente preenchidos tenham igual população. Assim é que num nível t_2 de impureza no sólido (ou mesmo, digamos, um nível atômico p ou uma faixa Γ_{25} em um cristal) ocupado por dois elétrons, a densidade de carga tipo "um elétron" é obtida assumindo uma população comum de $2/6$ de elétron para cada um dos seis níveis degenerados, ditos parceiros. Usando a notação do Cap. II, cada um dos estados $\xi, \eta, \theta, \bar{\xi}, \bar{\eta}$ e $\bar{\theta}$ parceiros de t_2 teriam igual população. Esta homogeneidade na densidade de carga resultante implica em que a mesma se transforme segundo a representação a_1 do grupo de simetria do sistema cristalino. O mesmo se aplica ao potencial tipo "um corpo". Isto significa considerar a hamiltoniana de interação entre elétrons da camada externa apenas em termos de sua média, $\langle H_1 \rangle$, ou seja, considera-se tão somente a porção simétrica de H_1 , desprezando as contribuições anisotrópicas, $H_1 - \langle H_1 \rangle$, dadas pelos efeitos de multipletos.

As energias neste cálculo de CM têm em comum um termo constante que é o parâmetro de Racah A. Este parâmetro é comum para todos os parceiros degenerados, mas varia de uma configuração ($t_2^n e^m$) para outra. Então diferentes orbitais podem ter distinto comportamento em

sua extensão espacial e angular.

As idéias expostas acima constituem a chamada aproximação de CM com restrição de espaço e spin. Ela simplifica enormemente o esforço de cálculo requerido, ao admitir que mesmo diferentes arranjos de elétrons como nos estados excitados, experimentam potenciais com a mesma simetria a_1 . Por outro lado, esta aproximação oculta as diferenças intrínsecas entre cada um dos parceiros de um dado orbital degenerado, como, por exemplo, distintos orbitais para distintos spins, ou ainda, a diferença entre p_x e p_y numa configuração atômica p^2 .

Cálculos de CM são aplicados na obtenção de estrutura eletrônica de impurezas em semicondutores. São os estados introduzidos pela impureza na faixa proibida do semiconductor que alteram a condutividade do material. As impurezas rasas - isto é, cujos estados de impureza localizam-se a alguns poucos meV da FV ou da FC - são razoavelmente descritas pela Teoria da Massa Efetiva.⁽²⁸⁾ Nesta, a função de onda de um estado doador ou aceitador, é construída pela combinação linear de produtos de função de Bloch com a função de Wannier. Esta última, $F(\vec{r})$, obedece a uma equação de Schrödinger tipo átomo hidrogenóide

$$\left[\sum_{i=x,y,z} -\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} - \frac{e^2}{\epsilon r} - \tilde{E} \right] F(\vec{r}) = 0$$

onde a massa real é substituída pela massa efetiva

$$m_i^* = \hbar^2 \left\{ \frac{d^2 E(\vec{k})}{dx_i^2} \right\}^{-1},$$

esta definida em termos da relação de dispersão $E(\vec{k})$ do cristal. O potencial $-e^2/\epsilon r$ (sendo ϵ a constante dielétrica do material) aplicado sobre um elétron da impureza em órbita larga, oriundo da polarização do cristal pela referida impureza. É um problema razoavelmente bem resolvido.⁽²⁴⁾ Impurezas rasas ocorrem com elementos dos grupos III e V (P, B, etc...) em Si e Ge, e deram origem à revolução tecnológica dos transistores.

Já as impurezas profundas, que perturbam fortemente⁽²⁴⁾ as liga

ções covalentes do cristal hospedeiro, introduzindo estados localizados na faixa proibida, não mais podem ser descritas por poucas funções de Bloch como na Teoria de Massa Efetiva. Esta classe de impurezas, com estados que se posicionam energeticamente distantes do fundo da FC ou do topo da FV, pode também provocar distorções na rede cristalina. Sua aplicação tecnológica reside na construção de semicondutores semiisolantes (InP:Fe , GaAs:Cr), diodos de emissão de luz (GaP:Zn-G) ou detectores de infravermelho (elementos de transição em compostos II-VI; caso este de interesse central em nosso presente trabalho).

O cálculo de estrutura eletrônica de níveis profundos é feito partindo-se dos estados do cristal ideal puro (isto é, sem a impureza). Tais estados, ditos monoelétrônicos do cristal^(2B) se aplicamos a aproximação de campo médio, são designados por $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ correspondentemente à j -ésima faixa e ao ponto \vec{k} da primeira zona de Brillouin (ZB). A equação é

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + V^H[\rho_H(\vec{r})] - E_j^0(\vec{k}) \right\} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = 0 \quad (4)$$

e o campo V^H (interação elétron-carço, carço-carço, et..., dentro da aproximação de um elétron) carrega a simetria translacional do cristal puro, sendo calculado a partir da densidade de carga eletrônica $\rho_H(\vec{r})$. A forma de $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ é restringida pelo Teorema de Bloch. As faixas formam um conjunto ortonormal

$$\int \phi_j^*(\vec{k}, \vec{r}) \phi_{j'}(\vec{k}', \vec{r}) = \delta_{jj'} \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \quad (5-a)$$

e completo

$$\sum_j \int_{ZB} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \phi_j^*(\vec{k}, \vec{r}') d\vec{k} = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (5-b)$$

e com as porções ocupadas, sendo $N_j(\vec{k})$ a ocupação da faixa j no ponto \vec{k} , a densidade de carga $\rho_H(\vec{r})$ do cristal é construída:

$$\rho_H = \sum_j \sum_{\vec{k}} N_j(\vec{k}) |\phi_j(\vec{k}, \vec{r})|^2 \quad (6)$$

(ocupadas)

O potencial periódico V^H do cristal é ^(21,24)

$$V^H = V_{\text{ext}}^H + V_{\text{scr}}^H, \quad (7)$$

compreendendo o potencial "externo" V_{ext}^H - no sentido de que engloba interações elétron-caroço, caroço-caroço, ..., sendo, por exemplo, razoavelmente bem descrito pelo chamado "pseudopotencial" - e também o potencial de blindagem V_{scr}^H , referente à interação intereletrônica, composta esta do termo coulombiano

$$V_{\text{coul}}^H [\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (8)$$

e do termo de "exchange"

$$V_{\text{exc}}^H [\rho(\vec{r})] = \frac{\partial}{\partial \rho} [\rho \varepsilon_{\text{exc}}(\rho)] \sim \rho^{1/3} \quad (9)$$

($\rho \varepsilon_{\text{exc}}$ refere-se à carga de exchange definida da aproximação local do termo de "exchange", a partir das equações de Hartree-Fock ^(21,28); também o resultado aproximado em $\rho^{1/3}$ é o proposto por Slater, baseando-se no fato de que o potencial de "exchange" médio pode ser dado a partir do calor de um gás de elétrons livres de mesma densidade).

A introdução da impureza ao cristal exige trocar os potenciais

V_{ext}^H e V_{scr}^H por

$$V_{\text{ext}}^D [\rho_D(\vec{r})] = V_{\text{ext}}^H [\rho_H(\vec{r})] + \Delta V_{\text{ext}} [\rho_H(\vec{r}), \Delta \rho(\vec{r})] \quad (10-a)$$

$$V_{\text{scr}}^D [\rho_D(\vec{r})] = V_{\text{scr}}^H [\rho_H(\vec{r})] + \Delta V_{\text{scr}} [\rho_H(\vec{r}), \Delta \rho(\vec{r})] \quad (10-b)$$

usando as correspondentes perturbações $-\Delta V_{\text{ext}}$ ao potencial "externo" e ΔV_{scr} ao potencial de blindagem - introduzidas pelo defeito. O potencial total V_H de cristal puro é alterado para

$$V^D = V^H + \Delta V$$

sendo

$$\Delta V(\vec{r}) = \Delta V_{\text{ext}} + \Delta V_{\text{scr}},$$

devido à flutuação correspondente na densidade de carga ρ_H , a qual é alterada para

$$\rho_D(\vec{r}) = \rho_H(\vec{r}) + \Delta \rho(\vec{r}).$$

Impurezas profundas introduzem estados localizados, e esperamos que o termo

$$V_{\text{ext}}^D - V_{\text{ext}}^H$$

decaia assintoticamente com o afastamento do sítio desta impureza..

O problema a ser resolvido agora é

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V^H(\vec{r}) + \Delta V(\vec{r}) - E_i \right] \Psi_i(\vec{r}) = 0, \quad (11)$$

ou, explicitando em termos da notação da introdução deste Capítulo:

$$H_0 = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{ext}}^H(\vec{r}) + \Delta V_{\text{ext}}(\vec{r}) \quad (12)$$

$$\langle H_1 \rangle = V_{\text{sc}}^H(\vec{r}) + \Delta V_{\text{sc}}(\vec{r}) \quad (13)$$

$$\left[H_0 + \langle H_1 \rangle - E_i \right] \Psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (11.a)$$

sendo $\langle H_1 \rangle$ já escrita em termos de CM.

Do ponto de vista teórico ⁽⁸⁾, dois enfoques foram desenvolvidos para a solução da eq.(11) de CM, com respeito à função de ordem do defeito

- (i) expansão em termos das autofunções de Bloch do cristal puro $\{ \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \}$,
- (ii) expansão em termos de estados localizados $\{ g_2(\vec{r}) \}$, apropriadamente escolhidos.

No primeiro destes enfoques, a expansão para Ψ_i é:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_j \sum_{\vec{k}}^{1^{\text{st}} \text{ZB}} A_{ij}(\vec{k}) \phi_{j\vec{k}}(\vec{r}), \quad (14)$$

a qual, substituída na eq.(11.a) e tendo em vista as relações de ortogonalidade (5.a), permite obter

$$\left[E_j^0(\vec{k}') - E_i \right] A_{ij}(\vec{k}') + \sum_j \sum_{\vec{k}}^{1^{\text{st}} \text{ZB}} A_{ij}(\vec{k}) \langle \phi_{j\vec{k}'}(\vec{r}) | \Delta V | \phi_{j\vec{k}}(\vec{r}) \rangle = 0,$$

equações algébricas para os coeficientes $A_{ij}(\vec{k})$ da referida expansão. Daí obtemos as energias E_i .

No segundo enfoque, Ψ_i é descrita em termos de orbitais localizados, conforme o modelo de "cluster" molecular, cujos fundamentos

foram propostos por Coulson e Kearsley^(25,79) em 1957. As propriedades eletrônicas do defeito localizado determinam-se da estrutura eletrônica de um aglomerado ("cluster") de átomos convenientemente escolhido e que circunda o defeito. A interação da impureza é assumida ocorrer apenas com este conjunto de átomos. Este "cluster" com defeito descreverá adequadamente o cristal todo com impureza, desde que condições de contorno adequadas sejam impostas à superfície do "cluster" a fim de simular o restante do sólido. Uma das técnicas mais usadas é preencher⁽²⁵⁾, com átomos de hidrogênio, as ligações dos átomos da superfície do "cluster" com átomos deixados fora deste "cluster".

A expansão para Ψ_i , no enfoque (ii), é

$$\Psi_i = \sum_a^N C_{ia} g_a(\vec{r}) \quad (15)$$

sendo os coeficientes C_{ia} dados pela equação secular

$$\sum_a^N C_{ia} \{ \langle g_a(\vec{r}) | (H_0 + \langle H_1 \rangle) | g_a(\vec{r}) \rangle - \epsilon_i \langle g_a(\vec{r}) | g_a(\vec{r}) \rangle \} = 0.$$

Há vantagens e desvantagens em ambos os enfoques. Enquanto o primeiro necessita de um número bastante grande de funções $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ no tratamento de defeitos localizados (intratável para impurezas de metais de transição), o mesmo não ocorre com o segundo enfoque, pois as funções g_a têm as características do defeito. Por outro lado, o enfoque (i) aclara a evolução da função de onda do defeito desde o momento em que a perturbação é ligada, bem como a localização do nível de impureza relativa às faixas do cristal puro. Tais fatos são pobremente descritos no enfoque (ii).

Ambas as descrições podem ser consideradas dentro do método chamado "Quasi-Band Crystal-Field" proposto Zunger e Lindefelt⁽²⁷⁾ em 1982, onde as equações para determinar os coeficientes da expansão de Ψ_i envolvem funções de Green. As expansões (14) e (15) são conectadas numa expansão em número reduzido (M) de "quasi-band"

$\phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r})$:

$$\Psi_i = \sum_j^M \sum_{\vec{k}}^{QB} A_{ij}(\vec{k}) \phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}),$$

sendo $\phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r})$ obtida de $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ do cristal puro, e de funções χ_j construídas dos orbitais atômicos da impureza:

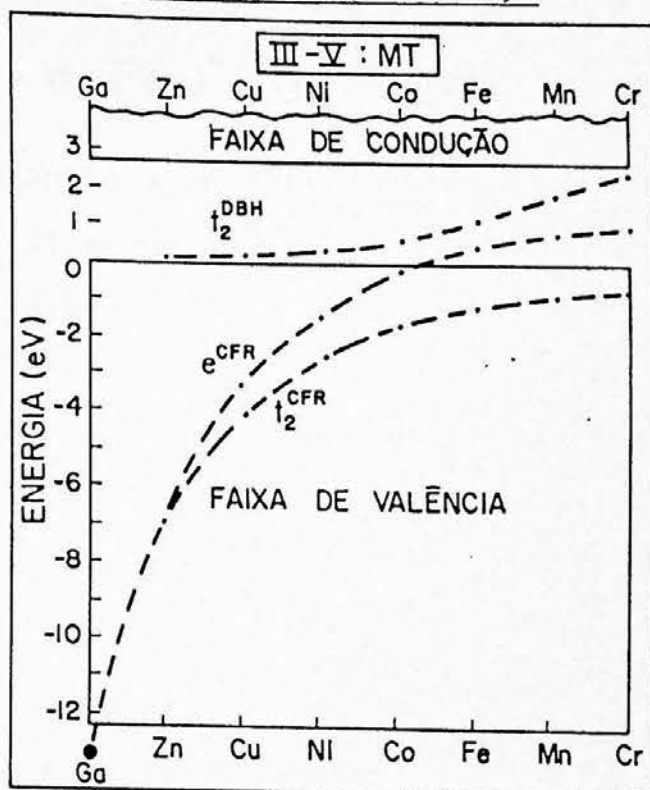
$$\phi_j^{QB}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'} b_{jj'}(\vec{k}) \phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}) + \sum_{j''} a_{jj''}(\vec{k}) \chi_{j''}(\vec{k}, \vec{r}).$$

As diversas técnicas de CM, quando aplicadas a metais de transição como impurezas em semicondutores tetraédricos, consideram configurações eletrônicas $t_2^n e^m$, em termos das quais são definidas as diversas excitações e ionizações. A razão é que tais métodos sempre obtêm estados t_2 e e de impureza na faixa proibida ou ressonantes à FV, os quais oriundam, como sabemos, do desdobramento em campo cristalino dos orbitais d de um elétron. De fato, 3 orbitais são introduzidos^(24,78) pelas impurezas de elementos de transição, decrescendo em energia monotonicamente com o número atômico Z ao se percorrer do Cu ($Z=28$) ao V ($Z=23$), Fig. III.2. A saber, termos um orbital t_2 ressonante com a FV (notado t_2^{CFR}), de caráter 3d predominantemente, um orbital e , ressonante na FV ou já imerso na faixa proibida, dependendo da impureza, e ainda outro orbital t_2 (notado t_2^{DBH} ; parceiro antiligante de t_2^{CFR}) que contém contribuição dos orbitais p do ânion hospedeiro. O primeiro t_2^{CFR} sempre ocorre abaixo de e , e totalmente ocupado por 6 elétrons. Daí, as configurações $t_2^n e^m$, são construídas dos orbitais t_2^{DBH} e e , este último de menor energia em campo tetraédrico. Para impurezas leves (menor Z), o orbital t_2^{CFR} aproxima-se dos estados p do ânion, aumentando a interação entre eles, acarretando um orbital t_2^{DBH} de alto caráter 3d, bastante localizado na faixa proibida. Inversamente, no extremo oposto (Z maior), estados t_2^{DBH} contêm quase exclusivamente contribuição das autofunções do topo da FV.

Desta forma, as energias de excitação e ionização em CM podem ser definidas⁽²¹⁾ como diferenças de energias totais E_T de cada configuração. Desta maneira:

$$\Delta_{ef}(n', m'; n, m) = E_T(n', m') - E_T(n, m) \quad (16)$$

Fig. III.2: Esquemática dos níveis orbitais característicos de metais de transição (MT) como impurezas substitucionais em semicondutores tetraédricos (Ref. 24).



define a energia de excitação entre as configurações $t_2^n e^m$ e $t_2^{n'} e^{m'}$. Ela corresponderia, dentro do CM, à energia envolvida na transição eletrônica $t_2^n e^m \rightarrow t_2^{n'} e^{m'}$, à qual deveria se referir às linhas de absorção no espectro óptico do material em questão. A identificação do estado fundamental é conseguida ordenando as várias configurações segundo o valor de $\Delta_{\phi}(n', m'; n, m)$.

(21, 28)

Também as energias de ionização de primeiro aceitador,

$H_{CM}(-/0)$ - a impureza neutra é tornada negativamente carregada, por emissão de buraco -, e de primeiro doador, $E_{CM}(0/+)$ - emissão de elétron da impureza neutra, tornando-se com carga positiva - podem ser calculados, usando as relações (1) e (2):

$$H_{CM}^{(t)}(-/0) = E_T [(FV)^{p-1} t^{n+1}] - E_T [(FV)^p t^n] \quad (17)$$

$$E_{CM}^{(t)}(0/+) = E_T [(FC)^1 t^{n-1}] - E_T [(FC)^0 t^n], \quad (18)$$

considerando nível t_2 de impureza; correspondentemente, se o nível for e :

$$H_{CM}^{(e)}(-/0) = E_T [(FV)^{P-1} e^{n+1}] - E_T [(FV)^P t^n] \quad (19)$$

$$E_{CM}^{(e)}(0/+) = E_T [(FC)^1 e^{n-1}] - E_T [(FC)^0 e^n] \quad (20)$$

Ainda, a energia de repulsão coulombiana de Mott Hubbard, U_{CM} , energia necessária para ionizar um elétron de um orbital e ou t_2 e colocá-lo no mesmo nível de um sítio distante, calculada como diferença entre doadores e aceitadores, fica:

$$U_{CM}^{(\mu\mu)} = E_{CM}^{(\mu)}(0/+) + H_{CM}^{(\mu)}(-/0) - E_g, \quad (21)$$

sendo E_g a energia da faixa proibida ("gap"), e $\mu = e$ ou t_2 .

Nas eqs. (17-21) as energias totais podem ser reescritas pela energia ϵ correspondente ao orbital de um único elétron. Sabemos, pelo teorema de Koopmans,^(28,30) que ϵ corresponde à diferença de energias totais com N e $N-1$ elétrons, desde que o sistema não sofre relaxação, isto é, desde que a energia total do sistema não dependa fortemente da configuração e ocupação eletrônica. Para estados localizados, os efeitos de relaxação importam significativamente, e então

$$E_T(N-1) - E_T(N) = - [\epsilon_i(N) + \Delta_i(N, N-1)], \quad (16-a)$$

onde $\Delta_i(N, N-1)$ é uma correção devida à relaxação e polarização ao $i^{\text{ésimo}}$ orbital. Modelos de estrutura de faixas de campo médio relegam esta correção, pois tratam de estados extensos (não-localizados). A própria noção de estrutura de faixas rígidas - ou seja, a associação com energias de excitações para diversos estados finais, mas com uma única estrutura de faixa para o estado inicial - está assentada na hipótese de que as relações sejam desprezíveis ou, pelo menos, idênticas para todos os estados finais. Isto seria possível através de uma blindagem efetiva nos estados finais em sólidos, mas falha decisivamente em diversos casos, especialmente os de impureza

profundas em hospedeiro covalente. Uma aproximação corrente em cálculos de densidade local (ou seja, que envolvem a aproximação local à densidade de carga de "exchange", como discutido junto à eq. (9)) utiliza um número de ocupação intermediário entre estados com N e $N-1$ elétrons. Trata-se da "aproximação de estado de transição"^(3o):

$$\epsilon_i(N) + \Delta_i(N, N-1) \sim \epsilon_i(N-0.5).$$

Desta forma, as energias de ionização e de Mott-Hubbard (eqs.17-21) podem ser obtidas utilizando simplesmente as energias dos orbitais e e t_2 , mas com ocupação de meio elétron, e já levando em conta - pela aproximação de estado de transição - os efeitos de relaxação importante nas excitações ópticas. Assim:

$$H_{CM}^{(\mu)}(-/0) \simeq (\epsilon_{\mu} - \epsilon_{FV}) (FV)^{p-0.5} \mu^{n+0.5}$$

$$E_{CM}^{(\mu)}(+/0) \simeq (\epsilon_{FC} - \epsilon_{\mu}) (FC)^{0.5} \mu^{n-0.5}$$

$$U_{CM}^{(\mu\mu)} \simeq \epsilon(\mu^{n+0.5}) - \epsilon(\mu^{n-0.5}) \quad \mu = e \text{ ou } t_2,$$

e tais equações reproduzem com sucesso resultados experimentais de impurezas s e p , onde os efeitos de multipletos pouco contribuem.

2.2. Inclusão dos Efeitos de Multipletos

Os resultados de CM, expressos em termos das configurações $t_2^n e^m$ desconsideram as ricas combinações entre estas diversas configurações que dão os estados totais $^{2S+1}\Gamma$. A inclusão dos efeitos de multipletos permite mostrar que os níveis de energia multieletrônicos da impureza não são dados por uma única configuração $t_2^n e^m$, mas, outrossim, por multipletos $^{2S+1}\Gamma$, estes formados a partir das diversas configurações possíveis para um dado número $N=n+m$ elétrons. As excitações e ionizações de CM das eqs.(16-21), são obtidas a partir da energia total $E_T(m, n)$, a qual se refere a uma única configura

ração $t_2^{n,m}$. Mas as excitações e ionizações que verdadeiramente ocorrem são entre estados Γ e Γ' de multipletos, e cada um destes é formado a partir de diversas configurações. Ou seja, ao se calcular uma excitação usando a eq. (16) de CM, estamos na verdade tomando a diferença de energia entre apenas uma das diversas configurações que compõem o estado total final Γ' e o estado inicial Γ da excitação.

Excitações e ionizações devem ser agora calculadas a partir da energia de estado total E^Γ , a qual podemos admitir como sendo aquela mesma $E_T(m, n)$ de CM - para uma única configuração - acrescida da correção de multipletos $\delta E^\Gamma(m, n)$ a esta configuração. Tal correção leva em conta a contribuição das demais configurações que compõem o estado $2S+1 \Gamma$. Assim:

$$E^{\Gamma S} = E_T^{CM}(n, m) + \delta E^\Gamma(n, m). \quad (22)$$

Particularmente, a configuração $t_2^{n^* m^*}$, de energia $E_T^{CM}(n^*, m^*)$, que correspondia ao estado fundamental em (CM), será agora trocada por

$$E^{\Gamma S} = E_T^{CM}(n^*, m^*) + \delta E_{GS}^{\Gamma S}(n^*, m^*), \quad (23)$$

podendo esta soma não mais corresponder ao estado fundamental, segundo um cálculo de multipletos. Usando (22), a energia de excitação entre $2S+1 \Gamma \rightarrow 2S'+1 \Gamma'$ é:

$$\Delta E(\Gamma S \rightarrow \Gamma' S') = \Delta_{\varphi}(n', m'; n, m) + \left[\delta E^{\Gamma' S'}(n', m') + \delta E^{\Gamma S}(n, m) \right] \quad (24)$$

uma equação da forma (3), contendo uma parte oriunda de cálculo de CM - isto é, $\Delta_{\varphi}(n', m'; n, m)$ - e outra porção devida aos efeitos de multipletos (EM).

Também as ionizações (17-21) de CM são agora corrigidas

$$\begin{aligned} H^{(\mu)}(-/0) &= H_{CM}^{(\mu)}(-/0) + \left[\delta E_{GS}^{\Gamma' S'}(A^-) - \delta E_{GS}^{\Gamma S}(A^0) \right] \\ &\equiv H_{CM}^{(\mu)}(-/0) + \Delta H(-/0) \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} E^{(\mu)}(0/+) &= E_{CM}^{(\mu)}(0/+) + \left[\delta E_{GS}^{\Gamma' S'}(A^+) - \delta E_{GS}^{\Gamma S}(A^0) \right] \\ &\equiv E_{CM}^{(\mu)}(0/+) + \Delta E(0/+) \end{aligned} \quad (26)$$

$$U^{(\mu\mu)} = U_{CM}^{(\mu\mu)} + [\Delta E(0/+)+\Delta H(-/0)]$$

$$\equiv U_{CM}^{(\mu\mu)} + \Delta U^{(\mu\mu)}, \quad \mu = e \text{ ou } t_2. \quad (27)$$

onde $\delta E_{GS}^{\Gamma S}(A^0)$, $\delta E_{GS}^{\Gamma' S'}(A^-)$ e $\delta E_{GS}^{\Gamma'' S''}(A^+)$ são as correções de multipletos ao estado fundamental de impureza neutra (A^0), negativa (A^-) e positivamente (A^+) carregada, respectivamente. As eqs. (25-27) expressam as ionizações na forma (3) que separa efeitos de CM de efeitos de multipletos. Dentro desta idéia, resta obter uma técnica que calcule as correções ΔE_{EM} de multipletos corresponder de forma separada da porção de CM.

Para conseguir a separação entre efeitos de campo médio (CM) e efeitos de multipletos, é preciso ressaltar alguns aspectos das técnicas de cálculos de multipletos tradicionais. Nenhum destes métodos conseguem a separação de efeitos, uma vez que parametrizam diretamente $H_0 + H_1$, sem considerar a parte de campo médio $\langle H_1 \rangle$ entre os elétrons da camada semipreenchida da impureza.

Os diversos métodos de multipletos sempre assumem existir um número restrito ⁽²¹⁾ de orbitais de um elétron, de cujas interações resultam os efeitos de multipletos. Assim é que, para impurezas de metais de transição em semicondutores tetraédricos, são admitidos os orbitais e e t_2 (na verdade, e e t_2^{DBH} , conforme a seção anterior) de um elétron d . Seria intratável trabalhar com todos os orbitais da faixa de valência do cristal e ainda os orbitais ressonantes. Os estados $2^5+1\Gamma$ são obtidos do acoplamento, através de interações intereletrônicas, dos determinantes de Slater referentes à ocupação deste conjunto restrito de orbitais de um elétron. Tais determinantes representam densidades de carga com simetria igual ou menor que a representação totalmente simétrica a_1 admitida em CM. Estes determinantes, embora pertencentes ao mesmo autovalor, têm suas energias totais diferenciadas devido à dependência das intera

ções coulombiana e de "exchange" com a orientação dos orbitais ocupados.

O método de Tanabe-Sugano-Kamimura (TSK) fornece, para cada estado $2S+1\Gamma$, a matriz de energia H_0+H_1 , com os elementos diagonais:

$${}^{\Gamma}D_{\alpha\alpha}(n,m) = E_{SC}^{\alpha}(n,m) + k_{\alpha\alpha} \Delta_{CF}, \quad (28)$$

obtidos entre estados de uma configuração $t_2^n e^m$ de um elétron. Os elementos não diagonais, entre estados de duas configurações, correspondentes à mistura ou interação de configurações, são

$${}^{\Gamma}D_{\alpha\beta}(n,m, n', m') = E_{IC}^{\alpha\beta}(n,m, n', m'). \quad (29)$$

O termo diagonal $k_{\alpha\alpha} \Delta_{CF}$ provém da hamiltoniana imperturbada H_0 (interação do elétron com o caroço atômico da impureza e com o campo cristalino), sendo Δ_{CF} a separação de elementos diagonais de H_0 entre parceiros de t_2 e e (veja Cap. II):

$$\Delta_{CF} = \langle t_2 | H_0 | t_2 \rangle - \langle e | H_0 | e \rangle, \quad (30)$$

equivalente ao 10Dq num modelo de cargas pontuais. $k_{\alpha\alpha}$ é um coeficiente numérico que indica quantas unidades de Δ_{CF} a configuração $t_2^n e^m$ situa-se acima de uma configuração de referência apropriadamente escolhida.

Os termos $E_{SC}^{\alpha}(m,n)$ e $E_{IC}^{\alpha\beta}(n,m, m', m')$, respectivamente ditos termos de simples configuração e de interação de configurações, referem-se exclusivamente à repulsão eletrônica H_1 . São expressos em termos de 10 integrais intereletrônicas (as integrais de Slater - Condon)

$$\langle \phi_i \phi_j | 1/r_{12} | \phi_k \phi_l \rangle \quad (31)$$

entre orbitais $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{10}$, parceiros de e e t_2 . Isto recai em combinações de integrais de Coulomb e "exchange". A resolução destas integrais, mormente de difícil tarefa, é evitada usando-as como parâmetro a serem ajustados a resultados experimentais. Este



número excessivo de 10 parâmetros é reduzido, no esquema de TSK, ao admitir que as funções φ_e e φ_{t_2} (parceiras de e e t_2) têm a mesma parte radial, bem como que sua parte angular tenha puro caráter d . A covalência é relegada, e o método, como vimos, expressa os elementos de matriz em função dos parâmetros de Racah B e C , e de Δ_{CF} , uma vez que o parâmetro A , correspondente à parte isotrópica da repulsão eletrônica, só aparece nas diagonais e ainda assim como termo comum que pode ser eliminado. As matrizes (74) e (75) do Cap. II, ilustram todos estes procedimentos para o estado 3T_1 de 2 elétrons d em campo octaédrico, sendo escolhida a configuração e^2 como referência. Também no mesmo Capítulo há um exemplo para 2E no caso de 3 elétrons [ver matriz (97)].

Embora leve em conta de fato os efeitos de multipletos e utilize um número reduzido de parâmetros para "fitting" de espectros ópticos, o esquema de TSK apresenta algumas sérias dificuldades à sua aplicação a impurezas de metais de transição, às quais têm sua origem nas diversas aproximações assumidas pelo método. Mesmo cálculos de CM recentes mostram que a hibridização entre orbitais d do metal e os orbitais s e p do hospedeiro dos ligantes, bem como a blindagem exercida pelo hospedeiro, levam a funções radiais diferentes para orbitais t_2 e e . Este fato é conhecido como "hibridização diferencial" de e relativa a t_2 . Foi apontada ⁽²⁵⁾, por exemplo, no Fe substitucional em sítio tetraédrico de GaAs, onde os orbitais d (3d do Fe) se superpõem ("overlap") aos orbitais s (4s do As), de modo a que o ferro restabeleça (embora não completamente) as ligações químicas do arsênio.

Também o parâmetro A , que é comum a todas as diagonais nas matrizes de energia da teoria $BC\Delta$, sendo assim negligenciada, depende efetivamente da configuração considerada. Ou seja, para cada uma das configurações $t_2^n e^m$ que compõem o estado ${}^{2S+1}\Gamma$ (isto é, para cada linha da matriz de ${}^{2S+1}\Gamma$), deveremos ter um valor de A distinto. Isto significa que, embora apareça em todas as diagonais da

matriz de energia, o valor de A não é efetivamente o mesmo de um elemento diagonal para outro, dentro da mesma matriz. Levando em conta que $C \sim 4B$ e A é cerca de 10 a 100 vezes o valor de B, mesmo uma débil dependência de A com a configuração pode afetar os resultados. Finalmente, algumas inconvenientes degenerescências acidentais nos níveis de energia são encontradas no método de TSK [ex.: os níveis 4A_1 e 4E em Mn^{+2} em sítio cúbico, (Fig.II.9g)].

Os demais métodos de multipletos procuram incluir devidamente a hibridização diferencial ^(21, 72, 77). Isto é feito definindo um "parâmetro de deformação orbital" λ , para orbitais e e t_2 , como a relação entre integrais intereletrônicas entre estados e ou t_2 - do íon em campo cristalino (sol) - e estados d do íon livre (íon):

$$\lambda_e^4 = \frac{\langle ee || ee \rangle_{sol}}{\langle dd || dd \rangle_{ion}} \quad (32)$$

$$\lambda_t^4 = \frac{\langle tt || tt \rangle_{sol}}{\langle dd || dd \rangle_{ion}} \quad (33)$$

Tais parâmetros, considerando ainda a parte angular dos orbitais e e t_2 , igual à do íon livre, podem ser expressos em termos das respectivas funções radiais ϕ_e , ϕ_t e ϕ_d :

$$\lambda_\mu^4 = \frac{\int_0^\infty \int_0^\infty \phi_\mu(r_1) \phi_\mu^*(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \phi_\mu(r_1) \phi_\mu^*(r_2) dr_1 dr_2}{\int_0^\infty \int_0^\infty \phi_d(r_1) \phi_d^*(r_2) \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \phi_d(r_1) \phi_d^*(r_2) dr_1 dr_2} \quad (34)$$

$\mu = e \text{ ou } t_2.$

Definições análogas ocorrem para parâmetros "mistos" $\lambda_{et}^4 = \lambda_e^2 \lambda_t^2$. Estes parâmetros devem multiplicar apropriadamente os parâmetros B e C, conforme os orbitais e/ou t_2 envolvidos nas integrais de repulsão eletrônica. Assim, para um elemento de matriz de $2S+1\Gamma$, formado a partir de duas configurações, digamos t_2e e t_2^2 , teremos integrais do tipo $\langle te || tt \rangle$, e então os parâmetros B e C de íon li

vre surgirão multiplicados por $\lambda_e \lambda_t^3$.

Considerando as eqs. (32-33), observamos que no limite em que a covalência possa ser totalmente ignorada, os orbitais e e t_2 caem nos orbitais atômicos d . Daí $\lambda_t = \lambda_e = 1$, e isto designa o caso totalmente iônico (íon livre). O crescimento do efeito de covalência reduz o valor de λ deste máximo. Isto é entendido, considerando que tais parâmetros de deformação orbital são incluídos multiplicando os parâmetros B e C de íon livre (notados como B_0 e C_0). Servem como escala, reduzindo o valor de B_0 e C_0 devido à inclusão da covalência. No caso totalmente iônico, obviamente, com $\lambda = 1$, o valor iônico destes parâmetros de Racah é restabelecido. Isto implica em que nas matrizes de energia de TSK, os parâmetros B_0 e C_0 sejam multiplicados pelo fator de escala $\lambda_e^{2N} \lambda_t^{2N-n}$, tendo seus valores assim reduzidos conforme o crescimento de importância da covalência.

Um outro método de multipletos, devido a Hemmstreet e Dimmock,⁽⁷⁷⁾ utiliza basicamente a teoria BCA, porém acrescentando a hibridização diferencial. Estes autores consideram os parâmetros apenas de forma aproximada à eq. (34), ou seja:

$$\tilde{\lambda}_\mu^4 = \left[\int_0^{R_{MT}} \phi_\mu(r) \phi_\mu^*(r) r^2 dr / \int_0^\infty \phi_d(r) \phi_d^*(r) r^2 dr \right]^2 \quad (35)$$

($\mu = e$ ou t_2),

em termos da fração de carga $q = 2$ encerrada numa "muffin-tin" do metal, cujo raio R_{MT} é geralmente tomado como a metade da distância de ligação no cristal hospedeiro. Esta aproximação é um tanto drástica, no sentido de que, ao se passar de (34) para (35), o operador de interação eletrônica é tomado como a unidade, o que significa atribuir pesos iguais a todo o espaço. Ademais, $\tilde{\lambda}_e$ e $\tilde{\lambda}_t$ designam efetivamente uma redução na distribuição de carga radial, e não propriamente uma redução na interação coulombiana.

Este método ainda utiliza um único valor de A , designado por \bar{A} , o qual é calculado assumindo que, em CM, para uma configuração fixa $t_2^n e^m$ incorpora efeitos médios de multipletos de todas as configurações.

ções t_2^{n+m} , $t_2^{n+m-1}e$, $t_2^{n+m-2}e^2$, ..., e^{n+m} . No limite $\lambda = 1$, $\bar{A} = 7(2B_0 - C_0)/9$. Também Δ_{CF} é tomado como diferença entre energias de e e t_2 obtidas de CM. Como se vê, a dependência de A com cada configuração não é considerada, e a forma proposta para Δ_{CF} inclui parte da interação média elétron-elétron, contrariando o fato de que este "splitting" de campo cristalino inclui apenas efeitos de H_0 .

De qualquer forma, o método de Memmstreet-Dimmock fornece as matrizes de energia, à semelhança de TSK, em termos de Δ_{CF} , $\tilde{\lambda}_t$ e $\tilde{\lambda}_e$, além dos parâmetros iônicos B_0 e C_0 . O exemplo do estado 3T_1 em íon d^2 , eq. (75), Cap. II, fica reescrito como ⁽²¹⁾:

$$\begin{bmatrix} \tilde{\lambda}_t^4 (31B_0 - 7C_0)/9 + 2\Delta_{CF} & -6\tilde{\lambda}_e \tilde{\lambda}_t^3 B_0 \\ -6\tilde{\lambda}_e \tilde{\lambda}_t^3 B_0 & \tilde{\lambda}_e^2 \tilde{\lambda}_t^2 (50B_0 - 7C_0)/9 + \Delta_{CF} \end{bmatrix} \quad (36)$$

Tentativas de aperfeiçoar o esquema de TSK têm sido feitas em outra direção, como a de Sharma e outros ^(22,23), considerando diretamente as 10 integrais de Slater-Condon do tipo (31), entre os parceiros de e e t_2 , evitando aproximá-los como orbitais d puros. Desta maneira, tabulam todas as matrizes para d^N , com $N = 2, 3, 4$ e 5 elétrons, em termos destas integrais. Tais integrais são obtidas a partir de um ajuste a espectros ópticos. O problema é que, nesta abordagem, é exigido um número excessivo de linhas ópticas experimentais, o que é possível apenas em alguns casos de espectros bastante ricos. O parâmetro Δ_{CF} , por sua vez, é aqui tratado como no esquema de TSK.

2.3. Separação entre efeitos de Campo Médio e de Multipletos

A separabilidade, nas energias de excitação e ionização, dos efeitos de campo médio (CM) dos efeitos de multipletos (EM) é finalmente conseguida no método de multipletos proposto em 1984 por Fazzio, Caldas e Zunger (FCZ) ^(21,24), o qual ainda evita várias das

restritivas aproximações dos métodos anteriores, especialmente as do esquema de Tanabe-Sugano-Kamimura (TSK). É apresentada uma técnica que permite obter as correções de multipletos $\delta E^{rs}(n, m)$ - eq. (22) - de forma independente dos resultados de CM. O ponto de partida para isto está na seguinte argumentação.

Os cálculos de CM no formalismo de densidade local sempre se concentram numa dada configuração $t_2^n e^m$ - no caso de metais de transição em sítio tetraédrico - fixa de cada vez. Não são consideradas as interações de configurações. É a interação eletrônica H_1 - especificamente a parte de multipletos, $H_1 - \langle H_1 \rangle$ - que provoca o "splitting" das configurações de CM, bem como as interações entre estas, produzindo os estados $2S+1\Gamma$. A energia deste estado $2S+1\Gamma$ é obtida considerando todas as configurações que contribuíram na sua "formação". No exemplo já referido do estado 3T_1 de uma impureza d^2 , tal estado é obtido a partir das configurações $t_2 e$ e t_2^2 . A energia de 3T_1 é calculada a partir destas duas configurações. Por outro lado, podemos nos concentrar tão somente numa destas configurações e procurar obter sua energia média em CM, $E(n, m)$, a partir das energias $E^{rs}(n, m)$ dos estados de multipletos $2S+1\Gamma$ nos quais esta configuração sofre "splitting". No exemplo em questão, a configuração t_2^2 dá origem - ao se considerar a interação eletrônica - aos estados 1A_1 , 1E , 1T_2 e 3T_1 (ver Fig. II 7). Queremos obter a energia média de t_2^2 , isto é, $\hat{E}(2, 0)$, a partir das energias destes estados: $E^{1A_1}(2, 0)$, $E^{1E}(2, 0)$, $E^{1T_2}(2, 0)$ e $E^{3T_1}(2, 0)$.

Para isto, notamos que já num cálculo de CM, a componente totalmente simétrica (a_1) da densidade de carga está incluída ao se tomar a porção $\langle H_1 \rangle$ da interação elétron-elétron. Isto quer dizer que tais cálculos já incluem, pelo menos através de algum tipo de média, os efeitos de multipletos à energia de cada configuração. Obviamente, efeitos de multipletos somente surgem com a inclusão de $H_1 - \langle H_1 \rangle$, mas como cálculos de CM incluem a repulsão intereletrônica pelo menos na média, a energia de cada configuração em CM deve

conter em média as energias dos multipletos $2S+1\Gamma$ aos quais dará origem. Assim, como assumido por Slater⁽²¹⁾, em um cálculo de CM a energia total de uma dada configuração, $E_T(n,m)$, é uma média das energias $E_{SC}(n,m)$ de todos os estados $2S+1\Gamma$ que tenham contribuição desta configuração. Observar que tomamos como energias dos estados $2S+1\Gamma$ apenas os termos diagonais $E_{SC}^{rs}(n,m)$ referentes à interação intereletrônica. Os termos não diagonais, $E_{IC}^{rs}(n,m)$, não são considerados na contribuição a $E_T(n,m)$, uma vez que em cálculos de CM não são admitidas interações de configurações.

Desta maneira, é definida^(21,24) a energia média para uma configuração $t_2^n e^m$:

$$\hat{E}(n,m) = \sum_{\Gamma S} \omega_{\Gamma S} E_{SC}^{rs}(n,m). \quad (37)$$

Os pesos

$$\omega_{\Gamma S} = (2S+1) \dim(\Gamma) / \sum_{\Gamma' S'} (2S'+1) \dim(\Gamma') \quad (39)$$

envolvem a degenerescência $(2S+1) \cdot \dim(\Gamma)$ do estado $2S+1\Gamma$, sendo as somas em (37) e (39) feitas sobre todos os estados para os quais a configuração $t_2^n e^m$ contribui. Então, ainda no exemplo da impureza d^2 , para a configuração t_2^2 , que contribui em 1A_1 , 1E , 1T_2 e 3T_1 , temos

$$\sum_{\Gamma S} (2S+1) \dim(\Gamma) = 1 \times 1 + 1 \times 2 + 1 \times 3 + 3 \times 3 = 15 \quad (40)$$

e, portanto

$$\hat{E}(2,0) = \frac{1}{15} \left(E_{SC}^{^1A_1} + 2 E_{SC}^{^1E} + 3 E_{SC}^{^1T_2} + 9 E_{SC}^{^3T_1} \right). \quad (41)$$

O objetivo deste método é separar efeitos de multipletos e de CM nos elementos de matriz $D_{\alpha\alpha}^{\Gamma}(n,m)$ e $D_{\alpha\beta}^{\Gamma}(n,m,n',m')$ de $2S+1\Gamma$ dados nas eqs. (28-29) do método de Tanabe-Sugano-Kamimura. A utilidade da definição em (37) está no fato de que a energia $E_{SC}^{rs}(n,m)$ [ou $E_{SC}^{\alpha}(n,m)$ na notação da eq. (28)] pode ser expressa em termos da energia média $\hat{E}(n,m)$ em CM, acrescentada de um efeito de multipletos $\Delta E_{SC}^{\alpha}(n,m)$:

$$E_{sc}^{\alpha}(n,m) = \hat{E}(n,m) + \Delta E_{sc}^{\alpha}(n,m). \quad (42)$$

Então:

$$\Gamma_{\alpha\alpha}(n,m) = \hat{E}(n,m) + \Delta E_{sc}^{\alpha}(n,m) + k_{\alpha\alpha} \Delta_{CF}. \quad (43)$$

É conveniente tomar este resultado relativo a uma configuração $t_2^{n^0} e^{m^0}$, de energia média $\hat{E}(n^0, m^0)$, e definindo a diferença

$$\Delta(n,m; n^0, m^0) \equiv \hat{E}(n,m) - \hat{E}(n^0, m^0), \quad (44)$$

a eq. (43) se torna,

$$\Gamma_{\alpha\alpha}(n,m) = \Delta E_{sc}^{\alpha}(n,m) + \left[\Delta(n,m; n^0, m^0) + k_{\alpha\alpha} \Delta_{CF} \right], \quad (45)$$

uma vez que $\hat{E}(n^0, m^0)$ é comum a todas as configurações e não afeta o "splitting" de multipletos. O termo entre colchetes na eq. (45), nada mais é que a diferença entre energias totais $E_T(n,m) - E_T(n^0, m^0)$ entre duas configurações, em cálculo de CM, ou seja, considerando o hamiltoniano $H_0 + \langle H_1 \rangle$. Isto pode ser visto considerando que $k_{\alpha\alpha} \Delta_{CF}$ vem de uma diferença de energia envolvendo somente o hamiltoniano H_0 calculado entre funções e e t_2 da configuração $t_2^n e^m$ e uma configuração de referência $t_2^{n^0} e^{m^0}$. Já o termo $\Delta(n,m; n^0, m^0)$ advém, conforme a definição (43), de uma diferença de energia da interação coulombiana média $\langle H_1 \rangle$, calculada também entre funções da configuração $t_2^n e^m$ e de referência $t_2^{n^0} e^{m^0}$. A conclusão é que todo o termo entre colchetes na eq. (45) refere-se a uma diferença de energia $H_0 + \langle H_1 \rangle$ entre funções de uma configuração $t_2^n e^m$ e uma configuração $t_2^{n^0} e^{m^0}$ de referência. Isto então diz respeito a um cálculo de CM, correspondendo à diferença de energia total $E_T(n,m) - E_T(n^0, m^0)$. Pela eq. (16), tal diferença é a energia de excitação em CM, entre $t_2^{n^0} e^{m^0}$ e $t_2^n e^m$. Assim

$$\Delta_{ef}(n,m; n^0, m^0) = \Delta(n,m; n^0, m^0) + k_{\alpha\alpha} \Delta_{CF} \quad (46)$$

é chamado "splitting" efetivo de campo cristalino, todo ele calcula

do em termos de CM, representando a separação média entre as configurações $t_2^n e^m$ e $t_2^{n^0} e^{m^0}$, incluindo tanto efeitos do caroço (Δ_{CF}), quanto contribuições médias de multipletos (Δ).

Desta maneira, o elemento diagonal em (44) fica:

$$\Gamma_{\alpha\alpha}^D(n,m) = \Delta E_{SC}^{\alpha}(n,m) + \Delta_{ef}(n,m;n^0,m^0), \quad (44)$$

finalmente com a desejada separação entre efeitos de CM (Δ_{ef}) e de multipletos (ΔE_{SC}^{α}). O elemento diagonal está, portanto, determinado. Δ_{ef} vem de um cálculo de CM e ΔE_{SC}^{α} é obtido da eq. (42), onde $\hat{E}(n,m)$ sai diretamente da eq. (37) e $E_{SC}^{\alpha}(n,m)$ sai das matrizes obtidas num cálculo de multipletos como o de Tanabe-Sugano-Kamimura, (desde que levando em conta a hibridização diferencial, como explicaremos abaixo).

Nos elementos não diagonais

$$\Gamma_{\alpha\beta}^D(n,m) = E_{IC}^{\alpha\beta}(n,m;n',m') \quad (48)$$

não há a separação de efeitos de CM e de multipletos, uma vez que as interações de configurações só são incluídas nestes cálculos de multipletos. São assim obtidos diretamente, por exemplo, das matrizes de repulsão eletrônica dadas em TSK - desde que incluída a hibridização diferenciada.

As energias dos estados $2S+1\Gamma$ são obtidas das diagonalização das matrizes de H_0+H_1 , e desta maneira as energias de excitação [eq. (24)] e de ionização [eqs. (25-27)] podem ser calculadas com a separabilidade desejada.

É preciso acrescentar ainda a hibridização diferencial dada pelos parâmetros λ_e e λ_t definidos nas eqs. (32-33), sem as aproximações (34) e (35). Conforme já discutido, isto é feito considerando que as 10 integrais, em termos das quais são dadas E_{SC}^{α} e $E_{IC}^{\alpha\beta}$, envolvem os parceiros de e e t_2 , sendo as contribuições coulombianas dos tipos $t_2 t_2, ee$ ou $t_2 e$ separadas e escritas em termos dos parâmetros de Racah A, B e C. Estes são então pesados apropriadamente pelos produtos dos parâmetros λ .

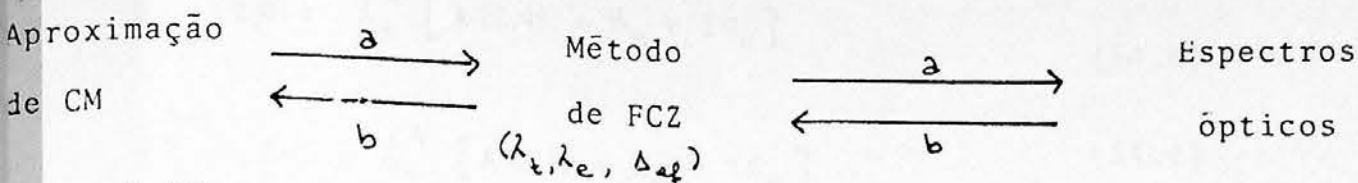
Desta forma, os elementos $E_{sc}^{\alpha}(n,m)$ e $E_{tc}^{\alpha\beta}(n,m;n',m')$ expressam-se em termos de λ_t e λ_e , dos parâmetros de Racah iônicos B_0 e C_0 , além de A , aqui dependente da configuração [sendo notado $A(n,m)$]. Desta maneira, também expressam-se $\hat{E}(n,m)$ - ver eq. (37) -, $\Delta E_{sc}^{\alpha}(n,m)$ - eq. (42) - e portanto todos os elementos de matriz em (47-48).

A propósito, a eq. (37) tem sempre a forma ⁽²¹⁾

$$\hat{E}(n,m) = f_{n,m}(\lambda_t, \lambda_e) A(n,m) + g_{n,m}(\lambda_t, \lambda_e) (2B_0 - C_0) \quad (49)$$

para todos os casos d^N , sendo $f_{n,m}(\lambda_t, \lambda_e)$ e $g_{n,m}(\lambda_t, \lambda_e)$ coeficientes numéricos (ver Apêndice 1). Isto é verdadeiramente afortunado, uma vez que com a separação em (42) aplicada a (43), toda a contribuição de $A(n,m)$ é absorvida em $\hat{E}(n,m)$. O termo ΔE_{sc}^{α} depende apenas de λ_e , λ_t , B_0 e C_0 . Uma vez que $\hat{E}(n,m)$ é incluído em $\Delta_{ef}(n,m,n^0,m^0)$, e este último pode ser obtido de um cálculo de CM, o presente método não requer o cálculo explícito de $A(n,m)$. Não é portanto necessário tomar quaisquer aproximações com relação a este parâmetro, como desprezã-lo ou torná-lo constante.

O método dá então os elementos de matriz de energia em função de λ_e , λ_t e Δ_{ef} , além dos parâmetros B_0 e C_0 iônicos. Estas quantidades centrais - λ_t , λ_e , Δ_{ef} - podem ser obtidas diretamente de cálculos de estrutura eletrônica; a partir deles, todo o espectro de multipletos pode ser construído. Por outro lado, eles podem ser obtidos de modo a que as energias dos multipletos - calculadas após resolver as equações seculares - se ajustem aos espectros ópticos. Nesse sentido é preciso ressaltar que continuamos lidando com um número reduzido de parâmetros e esta, que era uma das grandes vantagens do esquema de TSK, é mantida no método de FCZ. Aqui, a inclusão da covalência nos estados e e t_2 , não implica necessariamente um número intratável de parâmetros, como ocorria no método de Sharma. O diagrama abaixo, conecta os dois caminhos possíveis para obtenção de λ_e , λ_t e Δ_{ef} : por cálculo direto (a) ou "fitting" (b).



Aplicamos este método ao exemplo do estado 3T_1 em íon d^2 , para comparação com os resultados de (74.c-Cap. II) e (36), de TSK e Lemstreet-Dimmock, respectivamente.

Partimos da matriz de 3T_1 dada em (74.a) do Cap. II, segundo o esquema de TSK. A matriz correspondente no método de FCZ é obtido trocando B e C por B_0 e C_0 , e A por $A(n,m)$ para explicitar sua dependência com a configuração. São incluídos os parâmetros λ_t^4 , $\lambda_t^2 \lambda_e^2$ e $\lambda_t^3 \lambda_e$, conforme o elemento de matriz envolva $\langle t_2^2 || t_2^2 \rangle$, $\langle t_2e || t_2e \rangle$ ou $\langle t_2^2 || t_2e \rangle$, respectivamente. Assim

$$\begin{pmatrix} \langle t_2^2 \rangle \\ \langle t_2e \rangle \end{pmatrix} \begin{bmatrix} \lambda_t^4 [A(2,0) - 5B_0] + 2\langle t_1f|t \rangle & 6B\lambda_t^2 \lambda_e^2 \\ 6B\lambda_t^2 \lambda_e^2 & \lambda_t^2 \lambda_e^2 [A(1,1) + 4B_0] + \langle e|f|e \rangle + \langle t_1f|t \rangle \end{bmatrix} \quad (50)$$

os elementos $E_{SC}^\alpha(n,m)$ e $E_{IC}^{\alpha\beta}(n,m;n',m')$ serão

$$E_{SC}^1(2,0) = \lambda_t^4 [A(2,0) - 5B_0] \quad (51.a)$$

$$E_{SC}^2(1,1) = \lambda_t^2 \lambda_e^2 [A(1,1) + 4B_0] \quad (52.b)$$

$$E_{IC}^{12}(2,0;1,1) = E_{IC}^{21}(2,0;1,1) = 6B\lambda_t^2 \lambda_e^2. \quad (53)$$

Para obter $\Delta E_{SC}^\alpha(n,m)$ segundo (42), precisamos de $\hat{E}(n,m)$. E_S é dado pela eq. (37). Nesta, a soma é feita sobre os estados 1A_1 , 1E , 1T_2 e 3T_1 , tomando os elementos diagonais $E_{SC}^\Gamma(n,m)$ de cada uma destas matrizes. Para obter as matrizes de 1A_1 , 1E e 1T_2 , devemos prosseguir como para 3T_1 : tomá-las a partir de um cálculo SK - há tabelas prontas destas ${}^{(1,4)}$, acrescentar $A(n,m)$ dependente da configuração às diagonais, e pesar devidamente todos os parâmetros de Racah com λ . Em seguida tomamos os elementos diagonais, referentes à repulsão eletrônica. Após isto:

$$E_{SC}^{1A_1}(2,0) = \lambda_t^4 [A(2,0) + 10B_0 + 5C_0] \quad (54.a)$$

$$E_{sc}^1(2,0) = \lambda_t^4 [A(2,0) + B_0 + 2C_0] \quad (54.b)$$

$$E_{sc}^{1T_2}(2,0) = \lambda_t^4 [A(2,0) + B_0 + 2C_0], \quad (54.c)$$

o que, usando as eqs. (41) e (51.a), dá

$$\hat{E}(2,0) = \lambda_t^4 A(2,0) - \lambda_t^4 (2B_0 - C_0). \quad (55)$$

Este resultado confere com a forma universal (49). Aliás, todo este esforço na obtenção de $\hat{E}(n,m)$ pode, na prática, ser evitado, usando-se diretamente a eq. (49), com os coeficientes numéricos extraídos do Apêndice 1. Da mesma maneira podemos proceder para obter

$$\hat{E}(1,1) = \lambda_t^2 \lambda_e^2 A(1,1) - \lambda_t^2 \lambda_e^2 (2B_0 - C_0)/2, \quad (56)$$

ou refazer o cálculo detalhado considerando que t_2e contribui para T_1 , $1T_2$, $3T_1$ e $3T_2$.

Então, a eq. (42) dá

$$\begin{aligned} \Delta E_{sc}^1(2,0) &= E_{sc}^1(2,0) - \hat{E}(2,0) \\ &= -\lambda_t^4 (3B_0 + C_0), \end{aligned} \quad (57)$$

sendo em vista (51.a) e (56); também

$$\Delta E_{sc}^2(1,1) = \lambda_t^2 \lambda_e^2 (5B_0 - C_0)/2. \quad (58)$$

Para determinar parte devida a H_0 nos elementos de matriz $D_{\alpha}(n,m)$ - entre colchetes na (45) ou separadamente em (46) - preciso tomar uma configuração como referência. Escolhemos e^2 , à semelhança do que fora feito na eq. (74.c), Cap. II, para o esquema TSK. Assim, subtraímos $2\langle e|e \rangle$ às diagonais em (50) para obtermos em Δ_{CF} . Também o "splitting" efetivo de campo cristalino, $(n,m; n^0, m^0)$, pode ser calculado com as eqs. (44), (55), (56) e com

$$\hat{E}(0,2) = \lambda_e^4 A(0,2) - 4\lambda_e^4 (2B_0 - C_0)/3. \quad (59)$$

A matriz de $3T_1$ é finalmente obtida, sendo os elementos não-

diagonais dados em (53), e os diagonais vindos de (57, 58):

$$\begin{pmatrix} t_2^2 \\ t_2 e \end{pmatrix} \begin{bmatrix} -\lambda_t^4 (3B_0 + C_0) + [\Delta(2,0;0,2) + 2\Delta_{CF}] & 6\lambda_t^3 \lambda_e B_0 \\ 6\lambda_t^3 \lambda_e B_0 & \lambda_t^2 \lambda_e^2 (5B_0 - \frac{C_0}{2}) + [\Delta(1,1;0,2) + \Delta_{CF}] \end{bmatrix} \quad (60)$$

A diagonalização desta matriz dá as energias de 3T_1 em termos de λ_t , λ_e e Δ_{CF} , conhecidos B_0 e C_0 , separando efeitos de múltiplos dos efeitos de CM. Observar que $A(n, m)$, considerado dependente da configuração, realmente não aparece no cálculo final.

Uma última observação deve ser feita com relação aos estados complementares. Também neste método uma configuração complementar $t_2^{6-n} e^{4-m}$ pode ser obtida diretamente de $t_2^n e^m$. Assim: ^(21,24)

$$\hat{E}(6-n, 4-m) = \hat{E}(n, m) + [5(3-n)\lambda_t^4 + 2(12-2n-3m)\lambda_t^2 \lambda_e^2 + 3(2-m)\lambda_e^4] A(n, m) + [5(n-3)\lambda_t^2 + (2n+3m-12)\lambda_t^2 \lambda_e^2 + 4(m-2)\lambda_e^4] (2B_0 - C_0), \quad (61)$$

análoga à forma (49). Os elementos de matriz correspondentes permanecem inalteradas na configuração complementar, senão pela parte de campo médio nos elementos diagonais, os quais são:

$$\Gamma_{\alpha\alpha}^D(6-n, 4-m) = \Delta E_{sc}^{\alpha}(n, m) + \Delta_{CF}(6-n, 4-m; n^0, m^0), \quad (62)$$

onde

$$\Delta_{CF}(6-n, 4-m; n^0, m^0) = \hat{E}(6-n, 4-m) + k_{\alpha\alpha}^{(6-n, 4-m)} \Delta_{CF}. \quad (63)$$

2.4. Aplicações do Método de FCZ

As primeiras aplicações ^(21,26) do método de FCZ ocorreram para impurezas substitucionais de metais de transição (V^{+2} , Cr^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} e Ni^{+2}) em semicondutores II-VI (ZnS , ZnO e $ZnSe$) e III-V (GaP , InP e $GaAs$), além de NiO , CoO e MnO . Os valores dos parâmetros λ_t , λ_e e Δ_{CF} foram obtidos por ajuste às energias de algumas transições observadas nestes materiais (tabela III.1), resultando num com

portamento não-monotônico destas grandezas com o número atômico do material. Enquanto a teoria $BC\Delta$ previa uma curva tipo - S para seu parâmetro Δ_{CF} - de difícil conexão com valores empíricos - o "splitting" efetivo de campo cristalino no esquema FCZ tem um mínimo para Mn, crescendo ligeiramente com a covalência, o que era esperado, ao se passar de ZnO para um composto mais iônico GaP. Já λ_e e λ_t apresentam um máximo no Mn; para compostos mais covalentes (como os do grupo III-V), seus valores diminuem de seu valor máximo (que seria 1, no caso totalmente iônico). Também $\lambda_e > \lambda_t$, uma vez que o orbital t_2 interage mais fortemente com os primeiros para este caso de impureza substitucional em sítio tetraédrico (ver Cap. II), e conseqüentemente sua delocalização é maior que o orbital e . As energias de multipletos mostraram-se bastante sensíveis a estes parâmetros de deformação orbital. Para pequenos valores de Δ_{CF} ($\sim 0.3 - 0.5$ eV), mesmo uma pequena variação de λ_e ($\sim 5\%$), por exemplo, é capaz de alterar o estado fundamental [neste caso, de $T_2(t^2e^2)$ para ${}^5E(t^3e)$].

Com relação às correções de multipletos propriamente ditas, em ora em valor bastante reduzido frente à escala de energia total, elas são ⁽²¹⁾insuficientes para estabelecer estados de alto spin no estado fundamental, coerentemente à regra de Hund. Para os diversos estados, as correções decrescem com a covalência, e parecem estar de alguma forma confinadas à região que inclui os ligantes primeiros vizinhos, fato este decorrente da extrema similaridade entre os resultados de ZnO:Co e CoO.

É-nos interessante aqui ressaltar as propriedades ópticas determinadas nos semicondutores II-VI com impurezas de transição, especialmente aquelas com Mn^{+2} que constituem os semicondutores semimagnéticos (Tabela III.1). Assim ^(21, 24, 26):

a) N^{+2} em ZnS e ZnSe: as três principais linhas espectrais determinadas em cerca de 0.5, 1.1 e 1.5 eV são associadas às transições $T_1(F) \rightarrow {}^3T_2, {}^3T_1(P)$ e 3A_2 , spin-permitidas, assumindo o estado fundamental ${}^3T_1(F)$ originário predominantemente da configuração t^4e^4 .

Tabela III-1: Alguns dos parâmetros λ_t , λ_e e Δ_{ef} (ev) para ZnS e ZnSe, obtidos na ref. (21) e os valores dos estados $2S+1\Gamma$ usados no ajuste.

Impureza (est. fundam.)	V ($4T_1$)	Cr ($5T_2$)	Mn ($6A_1$)	Fe ($5E$)	Co ($4A_2$)	Ni ($3T_1$)
ZnS	0.533 ($4T_2$)	0.645 ($5E$)	2.338 ($4T_1$)	0.442 ($5T_2$)	0.459 ($4T_2$)	0.543 ($3T_2$)
	1.141 ($4A_2$)	1.364 ($3T_2$)	2.529 ($4T_2$)	2.073 ($3A_2$)	0.769 ($4T_1$)	1.130 ($3A_2$)
	1.389 ($4T_1$)	1.748 ($3T_1$)	2.666 ($4E$)	2.138 ($3A_1$)	1.761 ($4T_1$)	1.536 ($3T_1$)
λ_f	0.897	0.923	0.938	0.913	0.852	0.870
λ_e	0.876	0.950	0.967	0.930	0.882	0.806
Δ_{ef}	0.670	0.540	0.402	0.430	0.453	0.520
ZnSe	0.500 ($4T_2$)	0.685 ($5E$)	2.309 ($4T_1$)	0.365 ($5T_2$)	0.434 ($4T_2$)	0.502 ($3T_2$)
	1.085 ($4A_2$)	1.606 ($3T_2$)	2.467 ($4T_2$)	1.26 ($3T_1$)	0.781 ($4T_1$)	1.109 ($3A_2$)
	1.240 ($4T_1$)	1.853 ($3T_1$)	2.666 ($4E$)		1.674 ($4T_1$)	1.464 ($3T_1$)
λ_f	0.870	0.940	0.926	0.91 \pm .04	0.849	0.854
λ_e	0.830	0.975	0.970	0.93 \pm .04	0.890	0.800
Δ_{ef}	0.666	0.540	0.4	0.41 \pm .03	0.459	0.510

O estado excitado 3A_2 é obtido abaixo de T_2 , contrariamente ao esquema de TSK.

b) Co^{+2} em ZnS e ZnSe: às linhas de absorção medidas em aproximadamente em 0.4, 0.7 e 1.7 eV, são associadas, supondo estado fundamental ${}^4A_2(t^3e^4)$, transições para estados 4T_2 , ${}^4T_1(F)$ e ${}^4T_1(P)$. Outras três linhas em 2.3 - 2.6 eV podem ser atribuídas aos dupletos 2T_1 , 2E e 2T_2 , no caso do ZnSe:Co⁺², embora haja alguma controvérsia quanto à sua origem intra-d. As duas linhas em 2.545 e 2.72 eV para ZnS:Co⁺² também apresentam concordância com os estados calculados, embora estes se apresentem demasiadamente próximos.

c) Fe^{+2} em ZnS e ZnSe: o estado fundamental é tomado como 5E (conhecido de medidas ópticas em ZnS), sendo o primeiro excitado 0.36 eV para ZnSe, e 0.44 eV em ZnS) correspondente a 5T_2 . Algumas linhas detetadas são atribuídas a 3T_1 , 3T_2 e 3E , e 3T_1 , 3T_2 e 1E .

d) Mn^{+2} em ZnS e ZnSe: O estado fundamental é 6A_1 e este caso d⁵) é o único em que todas as transições são spin-proibidas. Contrariamente ao obtido no esquema de TSK (Fig. II.11g, Cap. II), os estados 4A_1 e 4E não são degenerados, o que decorre da inclusão dos efeitos de covalência através dos parâmetros λ . Destes, o primeiro nível sempre é obtido energeticamente acima. Absorções em 2.3, 2.5 e 2.6 eV são atribuídas a transições para 4T_1 , 4T_2 e 4E , respectivamente. A primeira destas transições é um dos objetos centrais de nosso trabalho, a ser discutida no Cap. IV.

e) Cr^{+2} em ZnS e ZnSe: o estado fundamental é 5T_2 , com a configuração $t_2^2e^2$ de alto spin que sempre ocorre com Cr^{+2} em II-VI. O ítio de impureza tem sua simetria abaixada por um efeito Jahn-Teller estático, e a transição spin-permitida em 0.6 eV é atribuída a ${}^5B_2({}^5T_2) \rightarrow {}^5A_1({}^5E)$. Linhas a 2.033, 1.854, 1.606, 1.426 e 1.110 eV são associadas a 3E , 3T_1 , 3T_2 , 3T_1 e A_1 , respectivamente. Esta última tem sua localização energética significativamente distinta daquela encontrada em TSK, sendo isto atribuído à diferente separação entre t_2^2 e e^2 ; isto estaria relacionado com o tratamento dado em um e ou

tro modelo à dependência do parâmetro A com a configuração.

f) V⁺² em ZnS e ZnSe: o próprio estado de oxidação do vanádio (+3, +2 ou +1) nestes materiais tem sido alvo de controvérsias; assumindo V⁺² e como estado fundamental $4T_1$, o estado $2E$ (com e^3 predominante) - contrariamente ao obtido na teoria $BC\Delta$ - sempre se apresenta extremamente próximo (0.1 - 0.2 eV) ao estado fundamental. Isto significa que uma configuração de baixo spin, neste caso (ver início da Seção 3, Cap. II), parece próxima. Então, em semicondutores III-V, que são mais covalentes e com menor valor dos parâmetros λ_t , λ_e e Δ_{ef} , podem efetivamente apresentar estado fundamental ($5E$) de baixo spin.

Além dessas transições intra-d, são também importantes as correções de multipletos à energias de ionização de primeiro aceitador e primeiro doador, sendo maiores nos materiais II-VI que nos III-VI. De qualquer modo a correção é sempre substancial, aproximadamente da largura da faixa proibida. Estados aceitadores de Cr e V sofrem correção negativa, sendo os níveis de CM deslocados em direção à faixa de valência. Situação oposta ocorre com Ni, Co e Fe. O Mn tem correção positiva para estado aceitador (em II-VI, $d^5 \rightarrow d^6$) e negativa para estado doador (no caso de III-V, sendo $d^4 \rightarrow d^5$). O comportamento monotônico destes estados com a impureza, previsto em CM, aqui apresenta-se não monotônico. A quebra da monotonicidade, verificada em Mn e Fe, explica-se porque nestes casos a posição prevista em CM está trocada em relação ao resultado experimental (e ao resultado do método FCZ); isto se deve a que o Mn ganha energia no estado final (alto spin : $d^4 \rightarrow d^5$), ao passo que o Fe perde ($d^5 \rightarrow d^6$).

Outras aplicações do método de FCZ continuam sendo feitas ^(24,80) e a limitação desta abordagem reside na maior ou menor habilidade de ajustar os parâmetros λ_t , λ_e e Δ_{ef} aos dados empíricos. Sua utilidade cresce no caso de impurezas em metais de transição, onde os efeitos de multipletos dominam. A inclusão da covalência é um dos trunfos do método, podendo ser usado em materiais bem pouco iônicos, como o tão estudado GaAs. Diversas controvérsias nos espectros de lu

minescência em III-V e II-VI podem ser atacadas. O comportamento dos parâmetros λ e Δ_{ef} sob pressão e temperatura pode ser útil neste sentido; expressões semi-empíricas de $d\lambda/dP$, $d\lambda/dT$, $d\Delta_{ef}/dP$, $d\Delta_{ef}/dT$ que possam vir a ser desenvolvidas também seriam bem vindas. O método talvez possa ser usado no cálculo explícito das intensidades ópticas correspondentes.

CAPÍTULO IV - SEMICONDUTORES SEMIMAGNÉTICOS

1. PROPRIEDADES GERAIS

Os "semicondutores semimagnéticos" (SCSMs) ou "semicondutores magnéticos diluídos" constituem uma classe à parte de semicondutores, tendo seu estudo^(29,31) se acentuado após o pioneiro trabalho de Komarov et al,⁽²⁹⁾ em 1977, apontando a ampliação dos chamados efeitos magnético-ópticos em CdTe:Mn. Tratam-se de soluções sólidas do tipo $A_{1-x}M_xB$ onde M é um elemento químico com camadas 3d ou 4f incompletas, e portanto com caráter magnético, no sentido de que dá ao material uma magnetização ordenada (isto é, com momentos magnéticos ordenados) mesmo na ausência de um campo magnético externo. Tais elementos químicos "magnéticos" podem, como sabemos, constituir cristais ferromagnéticos (em linhas gerais, com magnetização espontânea, isto é, na ausência do campo magnético, dá-se graças à disposição paralela dos momentos magnéticos de cada átomo, como para o Fe, Co, Ni), antiferromagnéticos (os momentos magnéticos individuais se alinham mas antiparalelamente, dando uma magnetização global nula, como no Mn em certas situações) ou mesmo ferrimagnéticos (na mesma situação anterior, porém com magnetização total não nula, devido à maior intensidade dos momentos magnéticos em um dos sentidos antiparalelos).

O composto $A_{1-x}Mn_xB$ pode ser descrito como uma liga formada pela substituição do elemento A (não magnético, no sentido acima exposto) por M à uma concentração x, a partir do semicondutor AB. De outra forma, pode-se partir do semicondutor magnético MB e "diluir" esse caráter magnético pela substituição de M por A à uma concentração 1-x. Em qualquer uma destas concepções, fica patente que o semicondutor semimagnético ou magnético diluído ocupa alguma posição intermediária entre um semicondutor "normal" e outro magnético.

Diversas características destes materiais têm despertado interesse ao longo dos últimos anos. Em primeiro lugar, propriedades típicas de semicondutores - como energia do "gap", massa efetiva, etc.

- podem ser variadas de forma controlada com a sua composição (concentração x do elemento magnético M). Neste sentido, o comportamento de um semicondutor semimagnético como $Hg_{1-x}Mn_xTe$ ou $Hg_{1-x}Fe_xSe$ não se distingue de seu "similar normal" (isto é, sem características magnéticas) $Hg_{1-x}Cd_xTe$ ou $Hg_{1-x}Zn_xSe$. Em segundo lugar, têm sido bastante estudadas suas propriedades magnéticas: por exemplo, a transição para uma fase de "spin-glass", formação de "clusters" antiferromagnéticos, e outras típicas de ligas magnéticas desordenadas. É, finalmente, sob campo magnético externo (\vec{H}) que propriedades específicas dos SCSMs podem ser identificadas. Tais propriedades justificam a inclusão destes materiais numa classe particular de semicondutores. Sob este aspecto, um SCSM (como $Hg_{1-x}Mn_xTe$) se diferencia de forma inequívoca de seu "similar normal" (não magnético, como $Hg_{1-x}Cd_xTe$, ou mesmo magnético como $MnTe$), e isto se deve essencialmente à inclusão de Mn ou Fe à rede. Uma interação entre tais elementos magnéticos e os elétrons das faixas do cristal hospedeiro tem sido apontada como responsável por tais propriedades. (Tal interação seria do tipo "exchange" entre os momentos magnéticos localizados de Mn^{+2} e os elétrons das faixas, descrita pelo acoplamento "spin-spin", como detalhado abaixo). Esta interação afeta as faixas de energia e parâmetros de níveis de impureza em semicondutores (um exemplo que será discutido: o fator - g eletrônico). O resultado é que propriedades magneto-ópticas do material têm sua magnitude agigantada de forma excepcional. Todo este comportamento descrito ocorre na presença de campo magnético externo. Na ausência deste, como discutimos, os SCSMs são completamente análogos aos seus similares normais. Os efeitos magneto-ópticos em questão não se apresentam de forma tão intensa mesmo nos semicondutores magnéticos correspondentes, como $MnTe$, MnS ... Também propriedades de magneto - transporte apresentam-se bastante alteradas nos SCSMs.

Os metais de transição têm, como é sabido, suas diversas propriedades determinadas por sua configuração eletrônica externa, basi

camente do tipo $(n-1)d^N ns^2$ (ver Tabela I.1), onde camadas internas são apenas parcialmente preenchidas. Metais de transição como Mn ou Fe, dissolvidos em materiais não magnéticos, formam ligas que podem apresentar momentos magnéticos localizados, no sentido de que as funções de onda eletrônicas correspondentes tenham uma superposição ("overlap") reduzido⁽²⁸⁾. O ordenamento dos momentos magnéticos ocorre, mesmo sem campo magnético externo em compostos com magnetização espontânea, graças à interação eletrônica entre os íons magnéticos, particularmente devido à porção de "exchange" desta interação. Esta última decorre da condição de antissimetria embutida no Princípio de Pauli, fazendo surgir, nos elementos de matriz da repulsão intereletrônica, termos calculados entre dois estados que diferem somente pela troca das coordenadas de dois elétrons.

$$\langle \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| \phi_1(\vec{r}_2) \phi_2(\vec{r}_1) \rangle . \quad (1)$$

A chamada interação de "exchange" direta corresponde a uma interação de "exchange" entre distribuições de carga de íons vizinhos com pequeno "overlap". No caso do problema do metal de transição dissolvido no semicondutor "normal", o papel dos íons não magnéticos é intermediar tal interação. O "overlap" correspondente ocorre entre íons magnéticos sucessivamente, caracterizando a interação dita "superexchange", a qual domina o "exchange direto".

Esta descrição é bastante simplificada para a interação nos materiais SCSMs especificamente. Os momentos magnéticos nem sempre são verdadeiramente localizados. De qualquer forma, o ponto central aqui é que uma interação entre os momentos magnéticos localizados (MMLs) dos íons magnéticos e os elétrons das faixas do hospedeiro afeta decisivamente as propriedades do material. Esta interação pode acarretar⁽²⁸⁾ uma movimentação de elétrons entre o íon e a faixa do cristal, reduzindo ou mesmo cancelando o momento magnético do íon.

O íon magnético em SCSMs age como um "amplificador" das propriedades magneto-ópticas, uma vez que um campo magnético externo \vec{H} intervenha. A razão disto⁽²⁹⁾ é que os semicondutores magnéticos já se

encontram num estado altamente magnético - caracterizado pela magnetização total resultante -, de tal forma que os efeitos da aplicação de \vec{H} não interferem sensivelmente nas propriedades destes materiais, comparativamente ao que ocorre em um SCSM. No caso de SCSMs, uma magnetização apenas "diluída" é presente, e a resposta à aplicação de \vec{H} é bem mais significativa, por parte dos íons magnéticos. Diversas propriedades têm sua magnitude, nestes materiais, aumentada por um fator de até 300 ou mesmo 1000 vezes ⁽²⁹⁾ maior que os resultados em semicondutores "normais". Um largo "splitting" das faixas de valência e de condução, devido a \vec{H} ("splitting" Zeeman), rotação de Faraday extremamente grande, dependência incomum da energia de aceitador com a largura da faixa proibida, e exótica dependência com a temperatura, da amplitude das oscilações de Shubnikov - de Hass, têm sido relatadas ⁽²⁹⁻³¹⁾ e são alguns exemplos a serem comentados neste Capítulo.

Nas próximas seções, além dessas propriedades, algumas estruturas de faixas dos diversos SCSMs são citadas. É preciso ressaltar ainda que o intervalo de composição das ligas é limitado a um valor $x = x_{\max} < 1$ da concentração do íon magnético. Isto parece referir-se ao fato de que a estrutura cristalina de MB (correspondente a $x=1$ na liga; ex.: MnTe, MnS) é diferente ⁽³¹⁾ daquela imposta nos SCSMs pela porção não magnética. Sabe-se que ⁽²⁹⁾ x_{\max} pode ser tão pequeno como 0,0013 para $Pb_{1-x}Fe_xTe$, com um extremo ⁽⁴⁰⁾ em 0,8 para $Zn_{1-x}Mn_xTe$. O importante $Cd_{1-x}Mn_xTe$, objeto central deste trabalho, apresenta $x_{\max} \sim 0,71$ [Refs. (31,53)], acima do qual a estrutura tipo zinblenda - característica de CdTe - sofre transição de fase para uma estrutura multifásica - onde o conceito de monocristal não mais pode ser usado - contendo precipitações ^(30,31) de $MnTe_2$, MnTe, etc.

Alguns exemplos de SCSMs:

(i) ternários

- tipo $A_{1-x}^{II}M_xB^{VI}$ (os mais comuns): $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Mn_xTe$,
 $Hg_{1-x}Mn_xTe$, $Hg_{1-x}Fe_xTe$,
- tipo $A_{1-x}^{IV}M_xB^{VI}$: $Pb_{1-x}Mn_xTe$, $Pb_{1-x}Fe_xTe$,

- tipo $(A_{1-x}^{II}M_x)_{3B_2}^V$: $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$,

- com elementos terras raras: $Hg_{1-x}Eu_xTe$, $Cd_{1-x}Eu_xTe$;

(ii) quaternários

$Cd_xZn_yMn_zTe$, $Hg_{1-x-y}Cd_xMn_yTe$.

Do ponto de vista tecnológico, a amplificação dos efeitos magneto-ópticos permite a construção⁽²⁹⁾ de detetores de radiação e lasers, com os SCSMs. Também super-redes têm sido obtidas a partir da disposição alternada e sucessiva de um SCSM e seu similar "normal".

2. ESTRUTURA DE FAIXAS DOS SCSMs

A estrutura de faixas $E(\vec{k})$ dos SCSMs tem sido levantada (nas proximidades do centro da Zona de Brillouin) para um amplo intervalo da concentração do íon magnético. Basicamente, na ausência de um campo magnético externo, o comportamento observado é o mesmo⁽²⁹⁾ do caso dos semicondutores "normais" correspondentes. A substituição do elemento A por M, na rede de AB, provoca na maioria dos casos o alargamento⁽²⁹⁻³¹⁾ da faixa proibida, o que pode ser observado pela alteração do valor de energia em que o material originalmente opaco se torna transparente ao visível. Propriedades elétricas e ópticas são afetadas.

Particularmente, compostos como $Hg_{1-x}Mn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Hg_{1-x}Mn_xSe$, $Cd_{1-x}Mn_xSe$ ou $Zn_{1-x}Mn_xTe$ têm seus espectros de energias conhecidos^(29, 31, 40, 50, 62) numa extensa região de x. Com efeito, os SCSMs do tipo $A_{1-x}^{II}M_xB^{VI}$ são os mais estudados, sob este aspecto. Já em $A_{1-x}^{IV}M_xB^{VI}$, embora conhecida a dependência das faixas com x, as variações de diversos parâmetros ligados a $E(\vec{k})$ permanecem indeterminados⁽²⁹⁾. Situação mais obscura envolve $(A_{1-x}^{II}M_x)_3B_2^V$, onde nem mesmo $E(\vec{k})$ é conhecida de forma definitiva.

O comportamento da energia de "gap" é particularmente curioso no caso de $Hg_{1-x}Mn_xTe$ (ou $Hg_{1-x}Cd_xSe$, $Hg_{1-x}Fe_xSe$), que também ocor

re para seu similar "normal". $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. Este material tem estrutura zincblenda e $x_{\text{max}} = 0.30$ [ref. (31)]. O composto é referido como de "gap" - zero devido à inusitada ordenação energética das faixas Γ_6 e Γ_8 até $x = 0.075$. Nesta região, uma inversão na posição destas, relativamente ao que ocorre nos diversos materiais, é observada, conforme a Fig. IV-1. Uma coincidência do topo da faixa de valência (FV) com o mínimo da faixa de condução (FC) ocorre nesta região. A partir de $x = 0.075$, a faixa proibida apresenta uma largura não nula, $E(\Gamma_6) - E(\Gamma_8) = E_g$, entre os níveis Γ_6 e Γ_8 , agora com sua ordenação energética tradicional. A substituição de Hg por Mn tem, neste sentido, o efeito de "abrir" o "gap" do material, transformando-o de um tipo "zero-gap" como HgTe para uma estrutura de "gap" aberto como CdTe. O aumento de x provoca, de um modo geral, drásticas alterações nas propriedades da estrutura de faixas: a massa efetiva se torna excessivamente reduzida⁽³¹⁾, próxima a $x = 0.07$, incorrendo numa altíssima mobilidade ($10^6 \text{ cm}^2/\text{v.s}$, a temperaturas do hélio líquido). Detetores de infra-vermelho têm sido construídos utilizando esta alta capacidade de variações de "gap" nestes semicondutores.

O posicionamento inferior, energeticamente, de Γ_6 relativo a Γ_8 tem sido atribuído⁽²⁹⁾ a efeitos relativísticos, os quais crescem em importância com o número atômico Z do elemento químico. Assim, partindo-se de HgTe ($x=0$), a paulatina substituição de Hg ($Z=80$) por um elemento mais leve (Mn, $Z=25$; ou Cd, $Z=40$) diminui continuamente a relevância de tais efeitos, aproximando pouco a pouco Γ_6 de Γ_8 , com a posterior inversão. Isto também esclarece por que o CdTe, com a mesma estrutura zincblenda do HgTe, apresenta normalmente Γ_6 acima de Γ_8 . No exemplo da Fig. IV-1, o parâmetro E_g vai de -300 meV ($x=0$), até 340 meV ($x=0.15$), sempre com "gap" direto (extremos de FC e FV em $\vec{k} = 0$); neste intervalo, $dE_g/dx \sim 45 \text{ meV}/\% \text{ Mn}$. A descrição de $E(\vec{k})$ para compostos de "gap" estreito é dada na ref. (31) em termos de parâmetros E_g e Δ ("splitting" spin-órbita), e de correções à

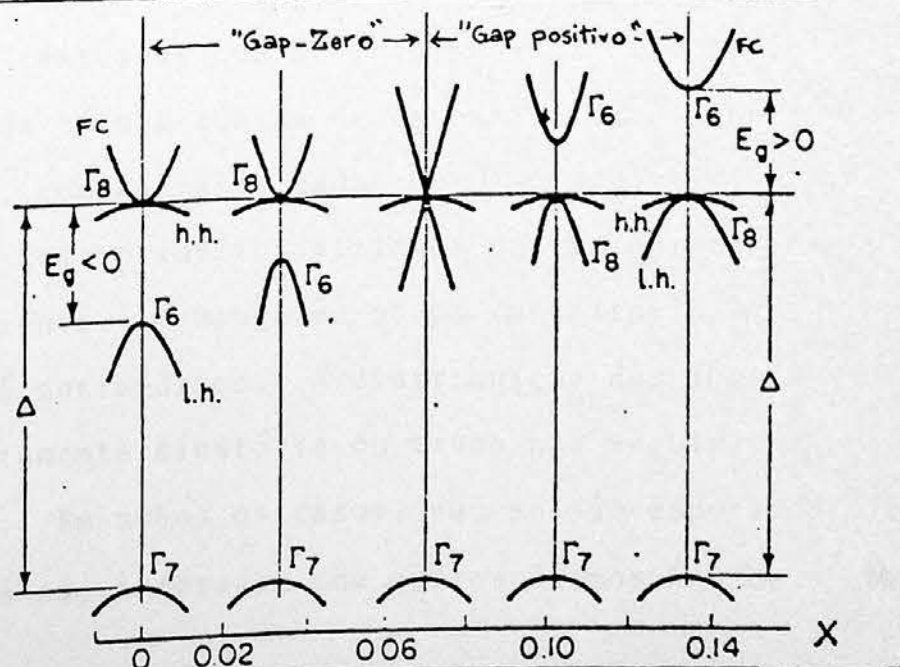
aproximação parabólica que levem em conta contribuições das faixas distantes.

O mesmo modelo, porém levando em conta a anisotropia, é aplicado na descrição ⁽³¹⁾ de $E(\vec{k})$ para $(\text{Cd}_3\text{As}_2)_{1-x}(\text{Mn}_3\text{As}_2)_x$. As superfícies de Fermi correspondem então a elipsóides de revolução. Este material é uma solução sólida de Cd_3As_2 e Mn_3As_2 , sendo monocristalino até $x_{\text{max}} = 0.1$. O Cd_3As_2 é um semicondutor de "gap" estreito, com simetria tetragonal e estrutura de faixas invertida como em HgTe .

O $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ é o mais estudado dos SCSMs $A_{1-x}^{\text{IV}}M_x^{\text{VI}}$. Sua estrutura de faixas é dada ⁽³¹⁾ pelo modelo análogo ao de $(\text{Cd}_3\text{As}_2)_{1-x}(\text{Mn}_3\text{As}_2)_x$. A estrutura monocristalina sobrevive até $x_{\text{max}} = 0.065$. Aqui, $dE_g/dx = 48\text{meV}/\% \text{Mn}$.

Já os SCSMs de "gap" largo, como $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ou $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (E_g maior que 1.5 e V; ver Tabela IV-1) podem ser descritos, em primeira análise, dentro da aproximação parabólica para $E(\vec{k})$. A próxima seção detalha o caso de materiais II-VI como estes. Ênfase é dada no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, que mais nos interessa.

Fig. IV.1: Estrutura de faixas de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ no centro da Zona de Brillouin, para diversas composições da liga; indicadas as faixas de condução (FC) e as faixas de "buracos leves" (l.h.: "light holes") e "pesados" (h.h.: "heavy holes"), e o "splitting" devido ao efeito de spin-órbita (Δ). ^(29,31)



3. SCSMs DO TIPO II-VI

São os SCSMs do tipo II-VI dopados com manganês os de maior interesse no presente trabalho, no que toca às suas propriedades ópticas (Cap. V e última seção do Cap. III). A presença do íon Mn^{+2} , mesmo na ausência de um campo magnético externo \vec{H} , parece alterar decisivamente^(38,58) o espectro óptico do material, a uma energia de 2.1 - 2.3 eV. Tais sistemas apresentam especial interesse por mostrarem curiosas combinações de magnetismo e semicondutividade, fenômenos característicos de impurezas localizadas e também itinerantes: fases de antiferromagnetismo e "spin-glass" estão presentes. A considerável solubilidade sólida de $M.B^{VI}$ em $A''B$, a despeito de suas diferentes estruturas cristalinas, sugere que o composto $1-x M_x B$ difere em alguns aspectos de sistemas II-VI ou III-V com impurezas 3d. Também a presença do Mn dá-lhe algumas características distintas de seus "similares normais" (ligas $A''_{1-x} L_x B^{VI}$, ditas semicondutores octetos isovalentes) como referido na seção 1. Os sistemas $A''_{1-x} Mn_x B^{VI}$ parecem constituir-se num elo entre estas duas categorias de materiais, e seu tratamento teórico é feito lançando mão da física de semicondutores para impurezas e ligas.

$Cd_{1-x}Mn_xTe$ é o mais estudado destes materiais, conforme avulsa a literatura que dele trata. Como ressaltamos na seção 1, uma estrutura monocristalina de zinblenda só é possível até $x=x_{max}=71\%$ de manganês. A estrutura zinblenda consiste de duas redes de Bravais cúbicas de faces centradas que se interpenetram, deslocadas ao longo da diagonal da célula cúbica de um quarto da distância desta diagonal [Fig. IV.2, com as bases dadas por 0 e $(a/4) \cdot (\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$], sendo que cada átomo tem como primeiros vizinhos quatro outros de um elemento químico diferente. O manganês ocupa substitucionalmente o sítio do cádmio, que é tetraédrico. A distribuição dos íons Mn na rede pode ser⁽³¹⁾ completamente aleatória ou mesmo não seguir uma distribuição estatística. Em ambos os casos, não só são esperados átomos isolados, os quais não interagem com outros átomos de Mn

Fig. IV.2: Estrutura cristalina de zinblena (bolas brancas e escuras designam diferentes elementos químicos)

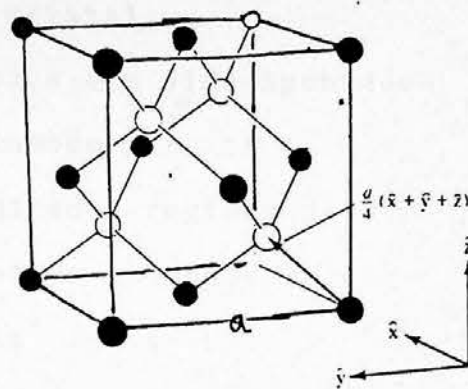
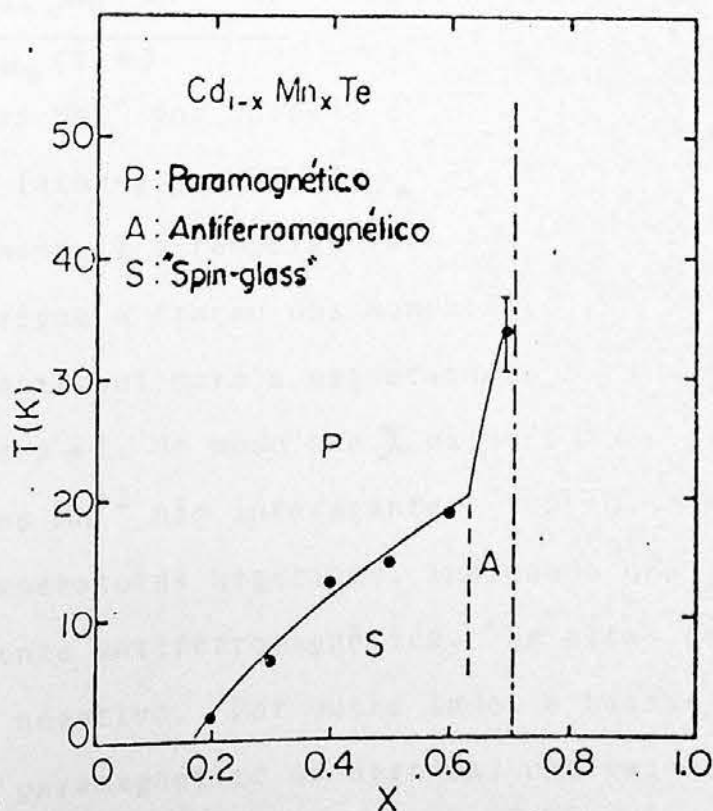


Fig IV.3: Diagrama de fases magnéticas para $Cd_{1-x}Mn_xTe$, mostrando regiões de paramagnetismo (P), "spin-glass" (S) e anti-ferromagnetismo (A) para cada temperatura T e concentração x de manganês



(singletos), mas também um certo número de pares, tripletos ou mesmo "clusters" maiores. O número de diferentes tipos de "clusters" depende da concentração x de manganês no cristal.

Três intervalos de ordenação magnética têm sido apontados não só neste material especificamente, mas também para os diversos SCsMs do tipo II-VI com Mn. Para determinadas regiões de temperatura, uma fase paramagnética (correspondente a pequenos valores de x) é seguida de uma fase de "spin-glass" (para amplo intervalo de x) e de uma posterior fase antiferromagnética (para x próximo a x_{\max}). No caso de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, medidas de susceptibilidade magnética e calor específico [Galaska et al.⁽³¹⁾, 1980; Nagata et al.⁽⁹⁾, 1980], sob \vec{H} não nulo, têm permitido mapear o diagrama de fases magnéticas mostrado na Fig. IV.3.

Na região paramagnética algumas características são observadas. A altas temperaturas (acima de 50 K) a susceptibilidade magnética segue a lei de Curie-Weiss⁽²⁸⁾:

$$\chi = \frac{a N_s g_{\text{Mn}}^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3 k_B (T - \theta)}$$

sendo N_s o número de íons Mn^{+2} por unidade de volume, $S = 5/2$ (spin total para d^5), g_{Mn} é o fator-g para Mn^{+2} , μ_B é o magneton de Bohr, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura e θ a constante de Weiss. Finalmente a designa a fração dos momentos magnéticos de Mn^{+2} que efetivamente contribui para a magnetização total. Com x próximo de zero, $\theta \rightarrow 0$ e $a \rightarrow 1$, de modo que χ exibe a forma simples⁽²⁸⁾ da lei de Curie para íons Mn^{+2} não interagentes. Para $x > 0.05$, θ intercepta o eixo de temperaturas negativas, indicando uma interação Mn-Mn predominantemente antiferromagnética. Em altas concentrações x , θ se torna mais negativo. Por outro lado, a baixas temperaturas, um comportamento paramagnético se destaca, uma vez que χ desvia consideravelmente da forma de Curie-Weiss.

Um comportamento característico de uma fase de "spin-glass" (região S da Fig. IV.3) é exibido: um abrupto pico na susceptibilidade

de magnética (à baixa intensidade \vec{H}) a uma temperatura $T=T_g$; a ausência de um comportamento anômalo no calor específico a esta temperatura, e uma dependência linear desta mesma grandeza para T abaixo de T_g . A transição de "spin-glass" nestes materiais seria devida a um mecanismo de frustração^(31,82) inerente à rede fcc, quando os íons Mn^{+2} interagem antiferromagneticamente.

O aumento de x leva finalmente a uma fase antiferromagnética, tipicamente para $x \geq 0.6$. Picos na susceptibilidade magnética e calor específico são observados⁽³¹⁾. Esta fase provavelmente reflete a ocorrência de "clusters" antiferromagneticamente ordenados, e não uma ordenação de longo alcance.

Uma série de outras propriedades no $Cd_{1-x}Mn_xTe$ têm sugerido algumas questões que ainda permanecem em aberto:

Tabela IV.1: Propriedades Gerais dos Semicondutores II-VI ref.(44)

	Energia do "gap" (eV) (E_g)		Parâmetro de rede (em Å a temperatura ambiente)	dE_g/dP ($\times 10^4$ eV/cm ² /kg)	dE_g/dT ($\times 10^4$ eV/°C)	Estrutura cristalina
	Temperat. ambiente	Zero Kelvin				
ZnS	3.54		5.4093	5.7	-5.3	ZB
ZnSe	2.58	2.80	5.6676	6	-7.2	ZB
ZnTe	2.26		6.101	6		ZB
CdS	2.48		5.5818	3.3	-5	WZ
CdSe	1.74	1.85	6.05		-4.6	WZ
CdTe	1.44	1.56	6.477	8	-4.1	ZB
HgS	0		5.8517			ZB
HgSe			6.084			ZB
HgTe			6.429		-1	ZB

Obs.: ZB = zincblenda; WZ: wurtzite.

(i) a aleatoriedade da distribuição de Mn na rede;

(ii) a localização dos níveis de energia do Mn (cuja camada 3d produz os estados $2S+1\Gamma$ no campo ligante tetraédrico da rede, conforme o discutido nos Caps. I a III), particularmente do estado fundamental 6A_1 relativo ao topo da faixa de valência (FV). Resultados díspares tem sido dados: Webb et al ⁽⁵⁹⁾ e Orłowski ⁽⁵⁰⁾, localizam-no, respectivamente, 3.5 e 6eV abaixo deste topo, por medidas de fotoemissão; resultados de fotoluminescência, por Vechi et al ⁽³³⁾ situam 6A_1 a apenas 0.8 eV abaixo do máximo da FV (dando origem ao que se chamou "modelo de Vechi" para as luminescências deste material, a ser discutido no Cap. V). Um cálculo teórico de Wei e Zunger ⁽³⁰⁾ recentemente dá 2.5eV, também abaixo desse máximo;

(iii) a magnitude da hibridização p-d (ver também seção 3, Cap. II), isto é, o "overlap" entre estados 3d do Mn e 5p do Te, mostrando que, embora sejam assumidos como altamente localizados para Mn^{+2} , estes estados 3d são de fatos estendidos. Medidas de fotoemissão com dependência angular ⁽⁶¹⁾ mostram uma forte hibridização;

(iv) a controversa origem de um novo pico de absorção ⁽⁹⁾ em cerca de 2.1 - 2.3eV independente da concentração x de manganês. Uma interpretação corrente é atribuí-la à transição ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ intra-d de estados Mn, cuja proibição por regras de seleção é removida considerando a hibridização p-d. Outra possibilidade seria descrevê-la como uma transição entre estados 5p do Te, ocupados, e 3d, vazios, do Mn^{+2} , à semelhança do que ocorre no hexagonal puro MnTe. O Cap. V ataca frontalmente este problema.

Com relação à estrutura de faixas dos SCSMs tipo II-VI, contrariamente aos casos de "gap" estreito da seção 2, materiais como $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ou $Cd_{1-x}Mn_xSe$ de "gap" largo, podem ter suas faixas, numa primeira aproximação, tomadas na forma parabólica, para o ponto Γ da Zona de Brillouin. A ordenação dos níveis Γ_6 e Γ_8 é, aqui, normal. (A Tabela IV.1 resume alguns dados de II-VI).

O mais recente cálculo neste sentido talvez seja de Wei e Zunger⁽³⁰⁾, de 1987, utilizando uma sofisticação do método de ondas planas com formalismo de densidade local de spin, e efeitos relativísticos para todos os estados da faixa de valência. Polarização de spin é considerada. A propósito desta última, um breve comentário: em sistemas de configuração d^N de camada aberta, a polarização de spin é causada pela componente de exchange da interação intereletrônica entre elétrons de mesmo spin. Elétrons com "spin-up" e "spin-down", submetem-se a diferentes potenciais e esta correlação de spin induzida provoca um abaixamento na energia do autovalor de "spin-up" (ϵ_{\uparrow}) relativamente ao de "spin-down" (ϵ_{\downarrow}). Tais orbitais correspondem a elétrons com as respectivas orientações de spin, e podem ser calculados por um método de campo médio. Do ponto de vista da Teoria do Campo Ligante, os estados de multipletos podem ser obtidos, digamos no esquema de campo forte, construindo as funções de onda a partir de estados d , especificamente com níveis de energia ϵ_{\uparrow} e ϵ_{\downarrow} . Estes últimos por sua vez, referem-se ao "splitting" em campo cúbico, dos níveis e e t_2 do modelo de um elétron, mas considerando cada orientação. Assim, um "splitting" de campo cristalino Δ_{CF}^{\uparrow} é definido a partir da diferença energética entre e e t_2 , mas considerando apenas ocupação de "spin-up". Correspondentemente, é definido Δ_{CF}^{\downarrow} .

Com relação ao artigo em questão⁽³⁰⁾, o mesmo objetiva o cálculo de estrutura de faixas, densidade de estados e energias de ionização e excitações eletrônicas, visando o $Cd_{1-x}Mn_xTe$ e seus binários $CdTe$, $MnTe$, bem como $CdMnTe_2$, uma sua liga ordenada 50%-50%. Algumas anomalias no material em questão são explicadas, considerando que o $MnTe$ (caso $x=1$ em $Cd_{1-x}Mn_xTe$), se estabilize numa estrutura tipo zinblenda, até aqui não detetada em seu diagrama de fases - e não na estrutura hexagonal tipo - $NiAs$ (grupo D_{6h}^4) em que se cristaliza o $MnTe$ puro (pelo menos até $1040^\circ C$). Em primeiro lugar, em quanto seus "similares normais" $A_{1-x}^{II}L_x^{VI}B^{VI}$ (octetos covalentes) re

têm, na solução, a estrutura cristalina de seus compostos AB e LB "extremos" (isto é, correspondentes, respectivamente a $x=0$ e 1), os SCSMs $A_{1-x}^{II}M_x^{VI}B^{VI}$ exibem uma estrutura típica de $A^{II}B^{VI}$ (tipo diamante, como é o caso da zincblenda) preponderantemente sobre a estrutura de MnB^{VI} . Assim é que ao $Cd_{1-x}Mn_xTe$ atribuímos a estrutura zincblenda do CdTe, em detrimento da estrutura tipo - NiAs do MnTe puro.

O segundo ponto é que, enquanto a energia do "gap" de ligas de octetos isolantes é dada por uma média

$$\bar{E}(x) = (1-x)E_{AB} + xE_{LB} \quad (2)$$

envolvendo as energias de "gap" de seus extremos (AB e LB, respectivamente), tal energia no $Cd_{1-x}Mn_xTe$ está no intervalo

$$1.6 \text{ eV} \leq E_g \leq 2.2 \text{ eV}, \quad (3)$$

maior que os valores correspondentes de CdTe (1,6eV) e MnTe(1.3eV).

Mais especificamente, são dados os resultados da energia do "gap", $E_g(x)$, e o comprimento das ligações em $Cd_{1-x}Mn_xTe$, Fig. IV.4a, b. comparando-se com os valores dos compostos "extremos": para MnTe (estrutura tipo - NiAs) com

$$E_g = 1.30\text{eV} \quad (\text{"gap" direto})$$

$$R(\text{Mn-Te}) = 2.92\text{\AA} \quad (\text{comprimento de ligação Mn-Te}),$$

e para CdTe (zincblenda) com

$$E_g = 1.59\text{eV} \quad (\text{"gap" direto})$$

$$R(\text{Cd-Te}) = 2.80\text{\AA}.$$

O comportamento esperado, com base nos octetos isovalentes ("normais"), seria um decréscimo de E_g com x , com a introdução de Mn no CdTe, aproximando-se de 1.59eV de MnTe puro (Fig. IV.4a), e um débil aumento no comprimento de ligação com a concentração de manganês ("normal", na Fig. IV.4b). Dados empíricos apontam no sentido oposto: E_g aumenta e $R(\text{Mn-Te})$ diminui com o acréscimo de Mn

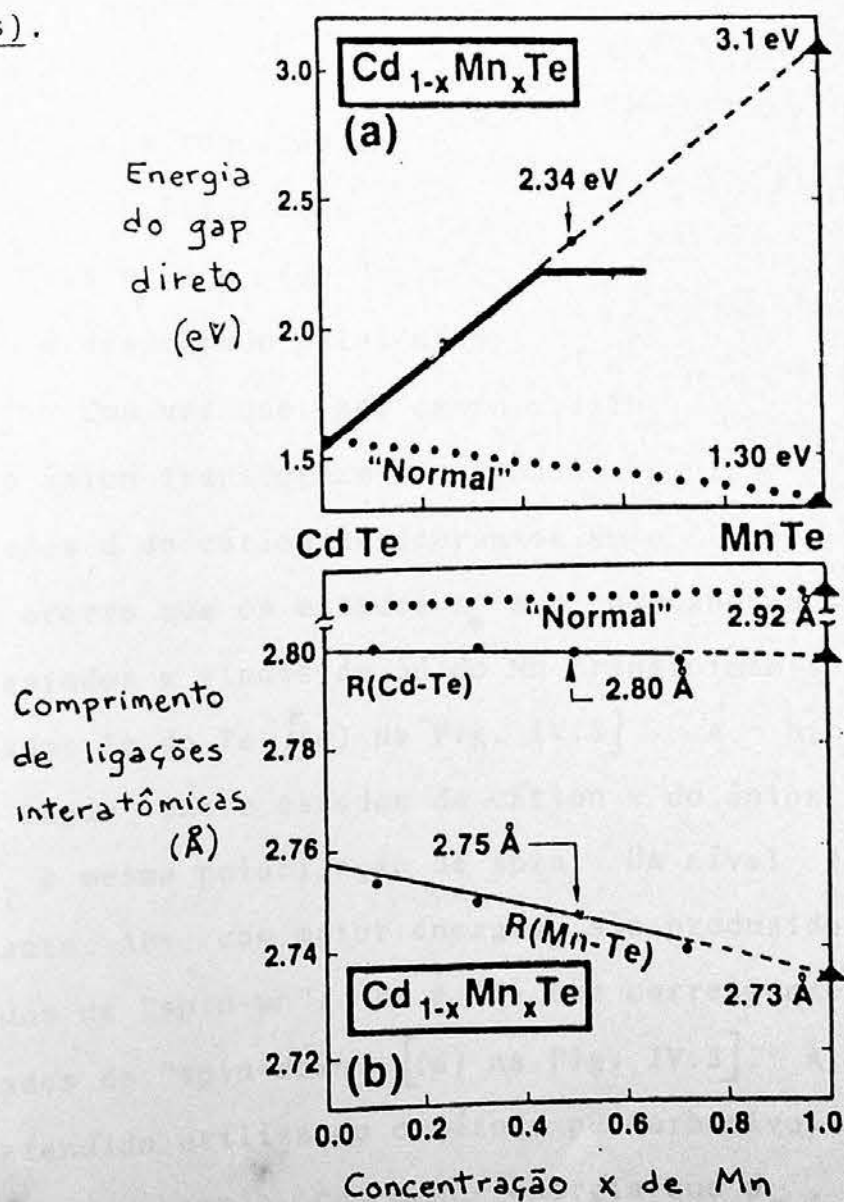
a CdTe, e uma extrapolação para $x > 0.42$, no primeiro caso, e para $x > 0.7$, no caso da ligação, sugere uma fase "limite" para MnTe, com

$$E_g = 3.1 \text{ eV}$$

$$R(\text{Mn-Te}) = 2.73 \text{ \AA}$$

Devido às gritantes diferenças entre estes resultados para a fase "limite" de MnTe, e para o MnTe puro hexagonal tipo Ni-As, Wei e Zinger assumem que, no caso "limite", uma nova estrutura cristalina para MnTe ocorre, do tipo zinblenda ainda não observada.

Fig. IV.4 - Variações da energia de "gap" (a) e comprimento de ligações atômicas (b) com a concentração x de manganês em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, incluindo as extrapolações (tracejadas) e resultados para as ligas isovalentes "normais" (pontilhados).



A estrutura de faixas e densidades de estados (segundo o cálculo referido⁽³⁰⁾ de primeiros princípios, auto-consistente e com polarização de spin) do CdMnTe_2 ferromagnético (F), mostra a mais baixa faixa de valência (FV) constituída essencialmente de orbitais s do Te, enquanto que o predomínio d do Cd apresenta-se na faixa seguinte, mais acima energeticamente. Esta última tem seu pico localizado diferentemente conforme se trate de "spin-up" ou "spin-down": em $E_{\text{V}}^{\uparrow} = 9.2\text{eV}$ e $E_{\text{V}}^{\downarrow} = 7.5\text{eV}$, onde E_{V}^{\uparrow} e $E_{\text{V}}^{\downarrow}$ são o máximo da FV para as duas orientações de spin, respectivamente. A parte superior da FV tem caráter d do Mn e p do Te, sendo que a faixa d Mn de "spin-up" é ocupada (em $E_{\text{V}}^{\uparrow} = 3.7\text{eV}$), enquanto a faixa d de "spin-down" está vazia (em $E_{\text{V}}^{\downarrow} = 2.9\text{eV}$). Desta maneira, há um "splitting" nas faixas d $[\Delta(d)]$ e também um correspondente à localização do topo da FV $[\Delta(pd) = E_{\text{V}}^{\downarrow} - E_{\text{V}}^{\uparrow}]$, ambos ligados à diferente polarização de spin, valendo $4.9\text{eV} - 1.7\text{eV}$. Alguns destes fenômenos podem ser esclarecidos*, considerando a repulsão entre os orbitais p do Te e d do Mn, correspondente à hibridização $p-d$. O nível de energia calculado para os orbitais p_{\uparrow} e p_{\downarrow} (de "spin-up" e "spin-down", respectivamente) do ânion é desdobrado pelos níveis d_{\uparrow} e d_{\downarrow} do cátion [(a) e (b) na Fig. IV.6]. Uma vez que, sob campo cristalino tetraédrico, os estados p do ânion transformam-se segundo a representação t_2 (ou Γ_{15}), e os estados d do cátion desdobram-se em e (representação Γ_{12}), e t_2 (Γ_{15}). ocorre que os estados e_{+} e e_{-} permanecem impermutados, pois os estados e vindos de $3d$ do Mn transformam-se diferentemente dos estados $5p$ do Te [(c) na Fig. IV.5]. A hibridização $p-d$ tem, então lugar, entre estados do cátion e do ânion, com a mesma simetria t_2 e mesma polarização de spin. Um nível ligante B_{+} e outro antiligante, AB_{+} , com maior energia, são produzidos a partir destes estados de "spin-up". B_{-} e AB_{-} são correspondentemente obtidos dos estados de "spin-down" [(d) na Fig. IV.5]. A ordenação energética é entendida utilizando o método perturbativo sobre os níveis atômicos d_{\uparrow} , por exemplo, com menor energia que p_{\uparrow} , ao pas

* Ver também, acerca destas considerações, a ref. (62).

so que d_{\downarrow} está acima de p_{\downarrow} . O "splitting" $\Delta(pd)$ é de fato negativo. No caso do CdTe (Fig. IV.7), a FV constitui-se de três partes: a faixa centrada em $E_V - 11.3\text{eV}$, originária de orbitais 5s do Te; faixas estreitas em $E_V - 8.5\text{eV}$, característica de 4d do Cd; uma faixa superior, finalmente, com caráter $5p_{\text{Te}} + 5s_{\text{Cd}}$.

Similarmente ao que ocorre com CdMnTe_2 ferromagnético (F), no F MnTe em sua hipotética estrutura zinblenda, também ocorrem um "splitting" $\Delta(pd)$ negativo (-2.56eV , causado pela repulsão p-d), e uma redução na faixa proibida de "spin-up" (0.71eV) relativa à de "spin-down" (2.57eV). Este efeito aqui é tão pronunciado, que um caráter geral metálico é produzido, enquanto que o caráter individual das direções de spin é de semicondutor. Igualmente, apenas estados $3d_{\uparrow}$ do Mn estão ocupados, contrariando outros estados não-autoconsistentes que ocupam estados "up" e "down". Respectivamente, estas faixas d estão centradas em $E_V^{\uparrow} - 4.2\text{eV}$ e $E_V^{\downarrow} - 3.8\text{eV}$ (Fig. IV.8).

Destes resultados para CdTe, F MnTe e F CdMnTe_2 , a conclusão é que, em primeiro lugar, a introdução do Mn em CdTe tem pouco efeito sobre os estados localizados 5s Te e 4d Cd. Em segundo lugar, podem-se prever os níveis de energia do CdMnTe_2 , através de uma média entre os correspondentes níveis de seus compostos "extremos", CdTe e F MnTe, desde que uma estrutura zinblenda, e não tipo - NiAs, seja a fase correta deste último. Num exemplo, usando as transições banda-à-banda p-s ($\Gamma_{15V} \rightarrow \Gamma_{1C}$) destes compostos:

$$E^{P-S} (\text{CdTe}) = 0.44\text{eV}$$

$$E^{P-S} (\text{F MnTe}) = 2.53\text{eV},$$

a transição correspondente $[(\Gamma_{4V}, \Gamma_{5V}) \rightarrow \Gamma_{1C}]$ no CdMnTe_2 tem energia (1.43eV) bastante próxima à média (1.485 eV) dos valores para compostos extremos.

Cálculos de energia total aplicados às excitações e ionizações serão tratados no Cap. V. Com relação às propriedades magnéticas, uma redução ao momento magnético local de Mn, devido à hibridização p-d, é prevista da ordem de $0.7 \mu_B$ (μ_B : magneton de Bohr) re

Fig. IV.5: Estrutura de faixas de F CdMnTe_2 . correspondente a (a) "spin-up" e (b) "spin-down", segundo ref. (30). A região do "gap" está hachurada, os símbolos correspondem a pontos da Zona de Brillouin uma rede fcc, e o zero de energia corresponde ao topo da FV de "spin-up"

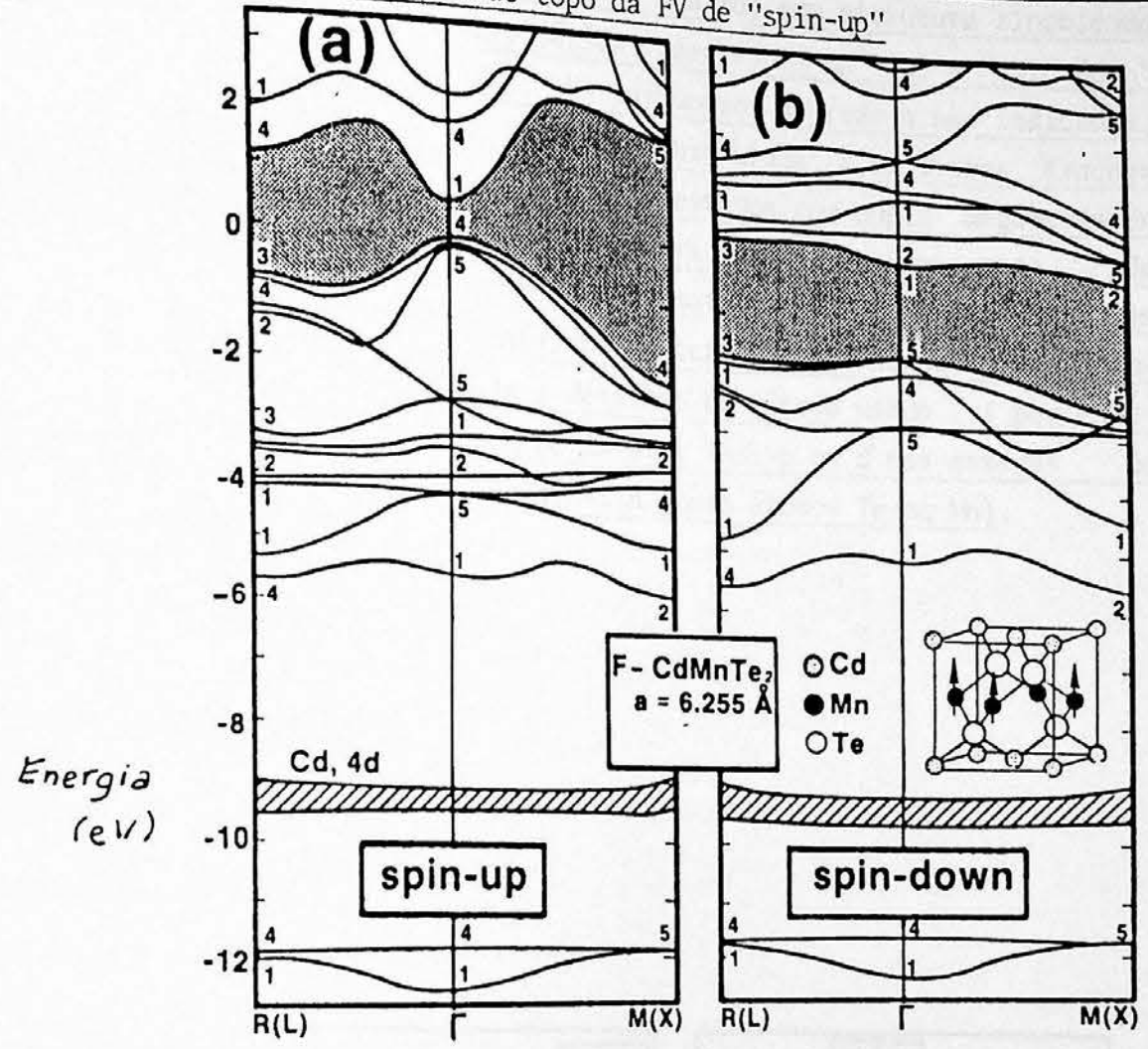
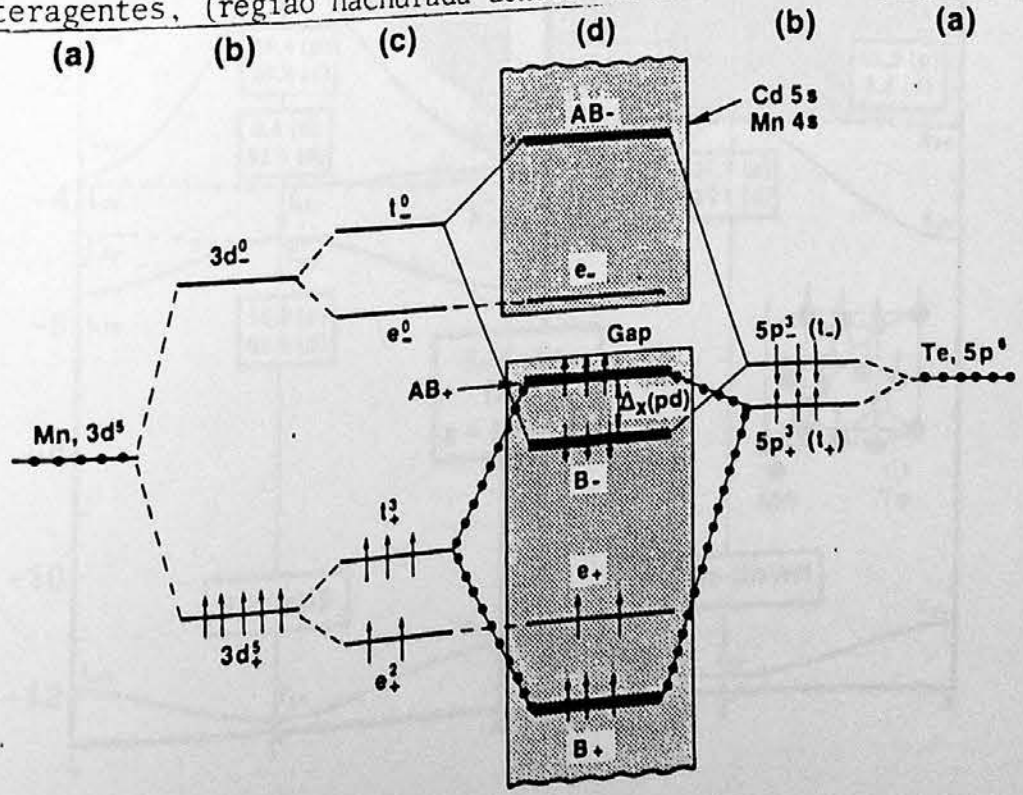
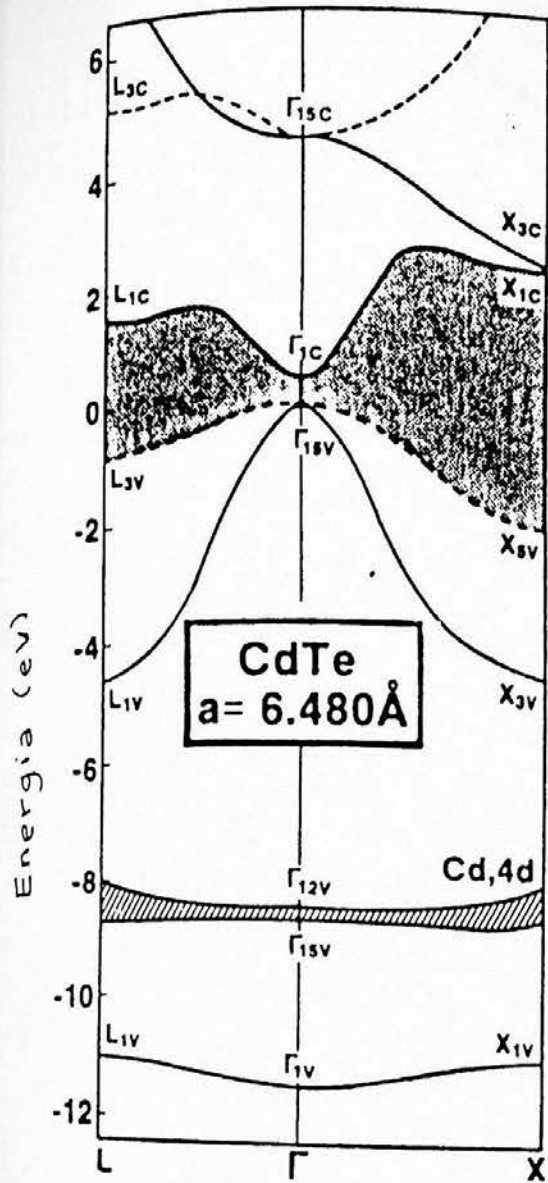
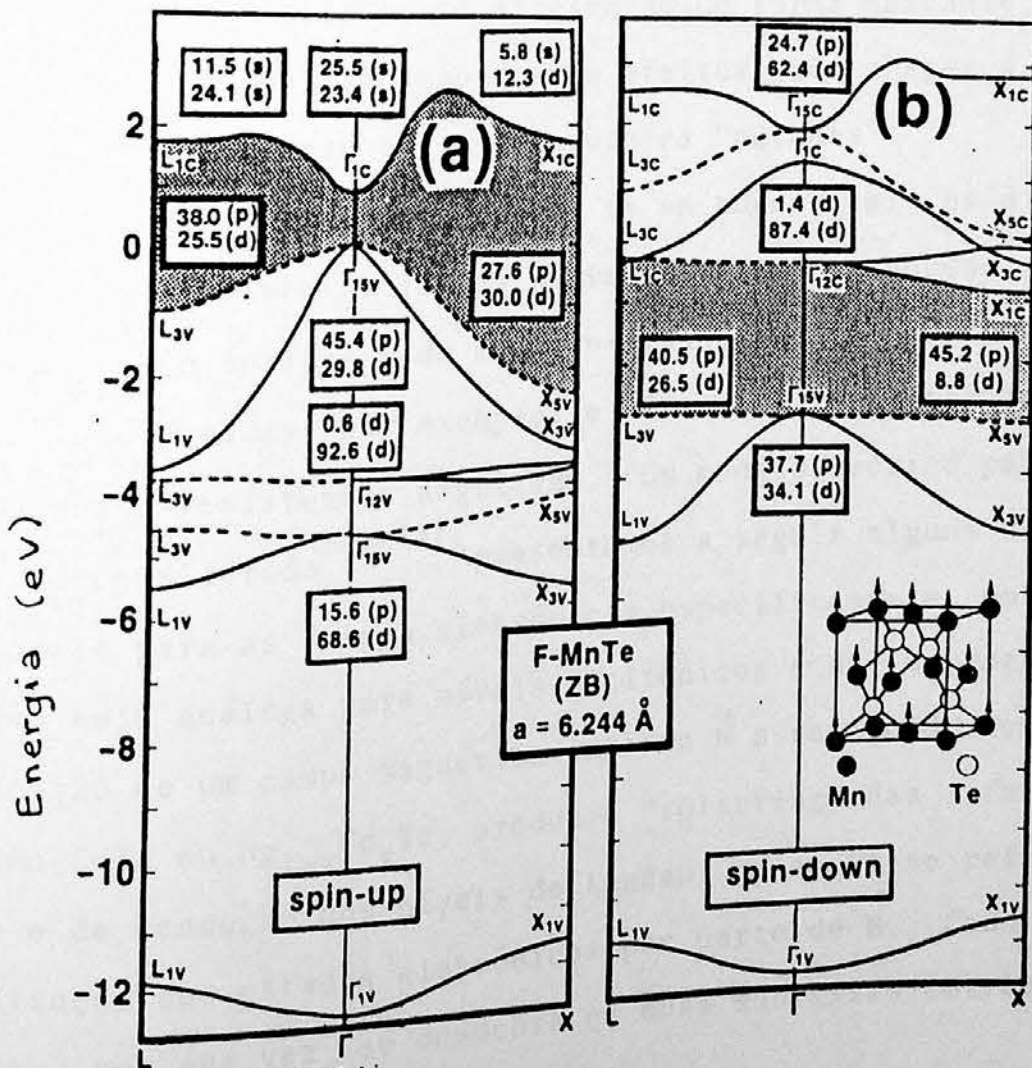


Fig. IV.6: Esquema da repulsão p-d, para sistemas ferromagnéticos: (a) níveis atômicos não polarizados; (b) o "splitting" de "exchange" de cada um deles; (c) o "splitting" devido ao campo cristalino; (d) os estados finais interagentes. (região hachurada denota as faixas do cristal hospedeiro).





Figs. IV.7 e IV.8: Estruturas de faixas de CdTe (Fig. IV.7, à esquerda), e de F MnTe (Fig. IV.8, abaixo) com estrutura zinblenda hipotética, para "spin-up" (a) e "spin-down" (b). Os parâmetros de rede a são indicados, o "gap" está hachurada, e as linhas traceja das designam estados com dupla degenerescência. Na figura abaixo, o ordenamento de spin é esquematizado na rede; os valores numéricos indicados nos quadrados referem-se a detalhes do método usado (porcentagem do caráter l=s, p ou d nas esferas de "muffin-tin" para átomos Te ou Mn).



lativa ao seu valor $5\mu_B$ de espaço livre. As constantes de "exchange" (N_S^α e N_S^β) - que descrevem a interação de "superexchange", entre os spins dos íons magnéticos Mn^{+2} , mediada por Te, constituindo as fases de "spin-glass" e antiferromagnético no $Cd_{1-x}Mn_xTe$ - são previstas satisfatoriamente. A limitação do método de densidade local de spin é que o mesmo superestima estes resultados de interação de "exchange".

4. INTERAÇÃO DE "EXCHANGE" E EFEITOS MAGNETO-ÓPTICOS EM SCSMs

Conforme discutimos na seção 1, uma forte interação de "exchange" entre os íons magnéticos e os elétrons das faixas predomi na sobre os efeitos de um campo magnético externo \vec{H} controlado. Valores bastante altos de \vec{H} são necessários para controlar os efeitos magneto-ópticos, de modo a exceder o campo magnético "interno" devido ao elemento 3d ou 4f. Por outro lado, a interação entre os íons magnéticos é, nos SCSMs, moderada pelos cátions não magnéticos: assim, os efeitos magneto-ópticos se apresentam de forma marcante, mesmo sob \vec{H} moderado. A amplificação destes efeitos pode chegar a mil vezes o valor correspondente em semicondutores "normais".

Esta interação de "exchange" afeta, de um modo geral, os diversos fenômenos que envolvem as faixas de valência e de condução (ex: propriedades magneto-ópticas e de magneto-transporte), níveis excitônicos (rotação de Faraday, por exemplo) e níveis de impurezas (ex.: gigantesca magneto-resistência negativa). Um modelo teórico para a mesma tem sido considerado ^(29,31,83). Apresentamos a seguir alguns aspectos deste modelo para as faixas eletrônicas especificamente, embora sua aplicação seja análoga para níveis excitônicos e de impurezas.

A aplicação de um campo magnético externo \vec{H} a semicondutores magnéticos, como $CdTe$ ou $Hg_{1-x}Cd_xTe$, produz o "splitting" das faixas de valência e de condução nos níveis de Landau, os quais se referem a uma quantização dos estados eletrônicos por parte de \vec{H} . Cada nível de Landau, por sua vez, se desdobra em duas subfaixas correspon

dentos às duas orientações de spin (o chamado "splitting" de spin). Vários modelos têm sido propostos para a descrição da dependência destes níveis com a magnetização, como por exemplo o modelo ⁽²⁹⁻³¹⁾ de Pidgeon-Brown para materiais de "gap" estreito.

Sem nos prendermos especificamente a qualquer um destes modelos, assumimos inicialmente que a estrutura dos níveis de Landau de um elétron em um semicondutor não-magnético seja descrita por uma hamiltoniana H_0 . No caso de o semicondutor conter momentos magnéticos localizados (MMLs), como os SCSMs, uma interação de "exchange" destes nos MMLs com os elétrons das faixas precisa ser incluída de modo a afetar estes níveis de Landau. Matematicamente, isto requer somar a H_0 a hamiltoniana de "exchange" ⁽²⁸⁾:

$$H_{exc} = \sum_{\vec{R}_i} J(\vec{r} - \vec{R}_i) \vec{S}_i \cdot \vec{\sigma}, \quad (4)$$

sendo \vec{S}_i e $\vec{\sigma}$ os operadores de spin respectivos de Mn^{+2} (situado em \vec{R}_i) e do elétron da faixa (em \vec{r}). A soma se estende a todos os sítios da rede, em \vec{R}_i , ocupados por íons Mn^{+2} . Cada parcela na soma refere-se à interação de "exchange" entre o i ésimo íon magnético e o elétron da faixa, segundo a hamiltoniana de Heisenberg. J é a constante de acoplamento de "exchange" elétron/íon.

A forma de H_{exc} em (4) pode ser aproximada ^(29,31), considerando que:

(i) a função de onda eletrônica seja bastante estendida, tal que um elétron "veja" um grande número de íons Mn^{+2} num certo instante, de modo que \vec{S}_i possa ser tomada pela média térmica $\langle S_z \rangle$ - assumindo que \vec{H} esteja na direção z ;

(ii) pelas mesmas considerações anteriores, $J(\vec{r} - \vec{R}_i)$ é tomada como $\sigma_z J(\vec{r} - \vec{R})$, onde \vec{R} designa a coordenada de todo o sítio da sub-rede fcc na estrutura zinblenda parcialmente ocupado por Mn, sendo a soma sobre todo \vec{R} . Desta maneira,

$$H_{exc} = \sigma_z \langle S_z \rangle \times \sum_{\vec{R}} J(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5)$$

tem agora a periodicidade da rede, permitindo expressar a solução de

$H_0 + H_{exc}$ em termos de autofunções de Bloch como soluções de H_0 .

A contribuição de "exchange" é dada em termos de S_z . Com $H = 0$, tal contribuição se anula. O efeito de H_{exc} pode ser considerado sobre as faixas de valência (Γ_8) e de condução (Γ_6).

No caso de faixa de condução Γ_6 , a solução de $H_0 + H_{exc}$ entre as funções bases tipo-s, numa aproximação parabólica para a faixa, fornece ⁽³¹⁻⁸³⁾ para o n ésimo nível de Landau, as duas sub-faixas:

$$E_{\pm}(n) = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_c \pm \frac{1}{2} (g^* \mu_B H + N_s \alpha \langle S_z \rangle), \quad (6)$$

(+ para "spin-up", - para "spin-down")

onde $\omega_c = eH/mc$ é a frequência ciclotrônica, g^* é o fator-g eletrônico para faixas (obtido da solução para H_0) e α é a integral de "exchange" para funções tipo-s:

$$\alpha = \langle s | J | s \rangle / \Omega_0 \quad (7)$$

(Ω_0 : volume da célula unitária).

A inclusão dos efeitos de "exchange" altera os níveis de Landau, conforme (6), pela quantidade $N_s \alpha \langle S_z \rangle$. Esta contribuição, pode ser entendida reescrevendo (6) como:

$$E_{\pm} = (n + \frac{1}{2}) \hbar \omega_c \pm \frac{1}{2} g_{ef} \mu_B H \quad (8)$$

onde

$$g_{ef} = g^* + \frac{N_s \alpha \langle S_z \rangle}{\mu_B H} \quad (9)$$

é uma modificação ao fator - g^* introduzida pela interação de "exchange". Considerando que a magnetização pode ser expressa como ⁽²⁸⁾

$$M = - N_s g_{Mn} \langle S_z \rangle, \quad (10)$$

a eq. (9) fica:

$$g_{ef} = g^* - \frac{\alpha M}{g_{Mn} \mu_B^2 H} \quad (11)$$

A Fig. IV.9 a,b, mostra o "splitting" de spin dos dois primeiros níveis de Landau para Γ_6 , no limite parabólico, com $\langle S_z \rangle \neq 0$ e sem $\langle S_z \rangle = 0$ contribuição de "exchange". No caso de $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, α é negativo⁽²⁹⁾ e a ordenação dos níveis está indicada: na ausência da interação de "exchange", o "splitting" é determinado por $g^* \mu_B H$; o efeito de "exchange" é reduzir o valor de g^* (aproximando os níveis: parte a da Fig. IV.9) ou mesmo inverter seu sinal (Fig. IV.9b). A situação neste último caso é análoga à de um material não-magnético, mas com um fator-g modificado (g_{ef}). Através de M, eq.(11), este fator depende da temperatura, do campo \vec{H} e da concentração x.

Enquanto no cálculo para Γ_6 são envolvidas funções tipo-S e aproximação parabólica para a faixa, no caso de Γ_8 o efeito de "exchange" sobre os estados energéticos é consideravelmente mais complicado. O método mais utilizado é o de Kohn-Luttinger, detalhado nas refs. (29, 83), onde, no cálculo da matriz $H_0 + H_{\text{exc}}$, as funções bases.

$$\Psi_{3/2, -3/2}, \quad \Psi_{3/2, -1/2}, \quad \Psi_{3/2, 1/2}, \quad \Psi_{3/2, 3/2} \quad (12)$$

combinam apropriadamente estados $|X\rangle, |Y\rangle$ e $|Z\rangle$ com simetria, respectivamente, P_x, P_y e P_z . A contribuição da interação de "exchange" é dada, nas energias, em termos de

$$\beta = \langle Z | J | Z \rangle / \mathcal{N}_0, \quad (13)$$

e seu efeito é, como no caso da Fig. IV.9c para $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, aumentar⁽³⁴⁾ o valor do fator-g, podendo mesmo, no caso de uma contribuição de "exchange" extremamente forte, misturar o ordenamento normal dos níveis de Landau.

Em resumo, as integrais α e β respondem pela contribuição de "exchange" aos níveis das faixas de SCSMs. Seus valores, determinados experimentalmente⁽³⁴⁾, são da ordem de -0.5eV e 1.0eV respectivamente (em SCSMs de HgTe). Neste caso, a contribuição de "exchange" a g_{ef} pode superar um fator de 100, a $x \sim 0.1$ e baixas temperaturas.

Fig. IV.9: Desdobramento dos dois primeiros níveis de Landau ($n=0,1$) das faixas Γ_6 e Γ_8 , para SCSMs de "gap" estreito ($\alpha \ll 0$). O comportamento do fator-g é mostrado com ($\langle S_z \rangle \neq 0$) e sem ($\langle S_z \rangle = 0$) a contribuição de "exchange": pode ser reduzido (a), ter seu sinal invertido (b), ter seu valor aumentado (c) ou provocar a mistura dos níveis (d). refs. (29 e 31).

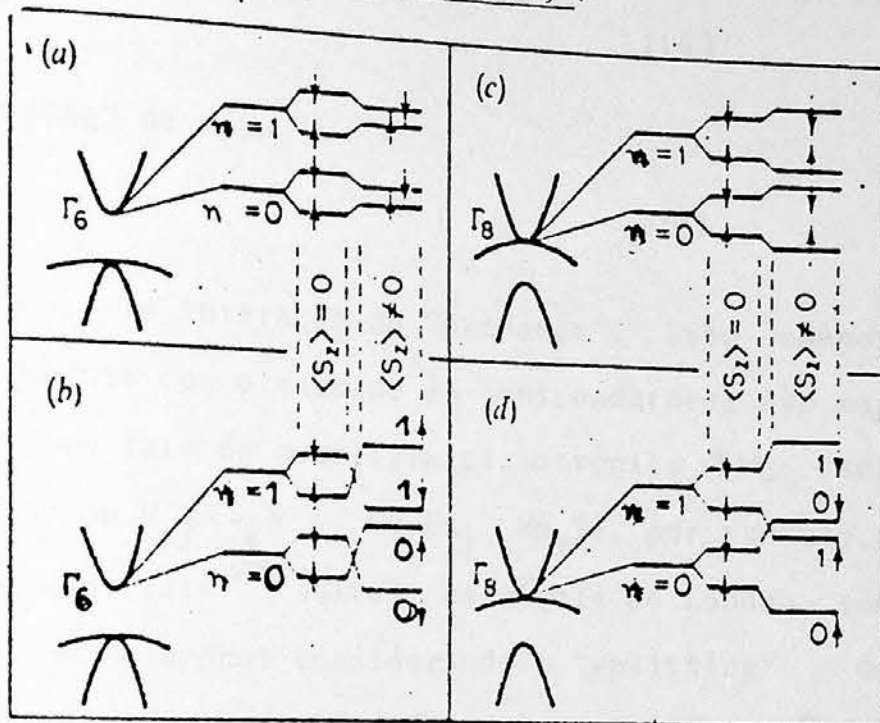
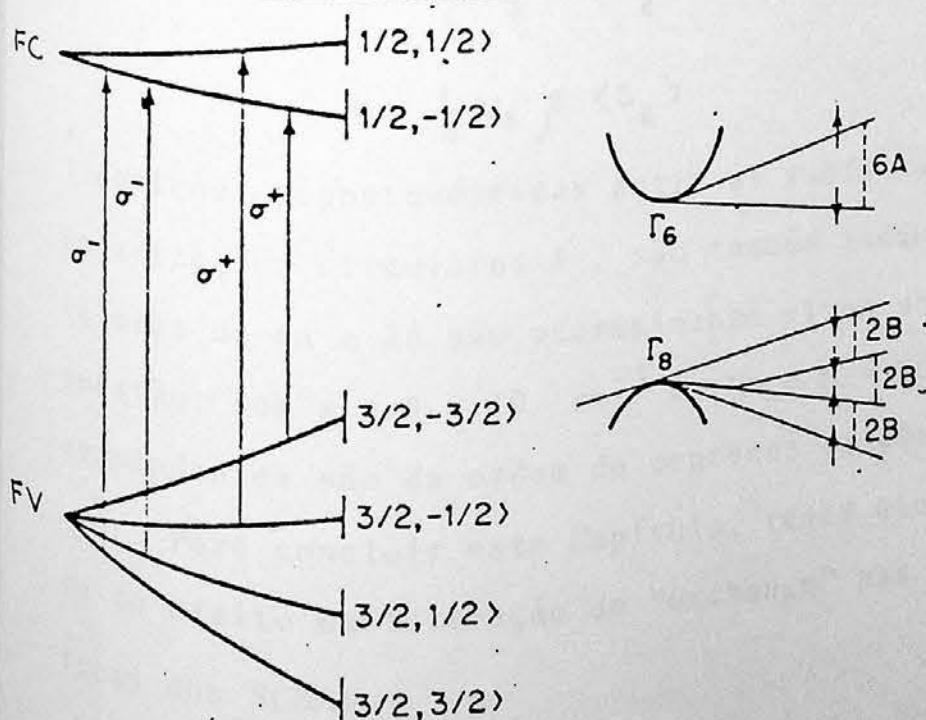


Fig. IV.10: Esquema do "splitting" de spin num SCSM de gap largo ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$) indicando as transições magneto-ópticas ⁽²⁹⁾ permitidas.



No caso de semicondutores de "gap" largo, com massa efetiva maior, contrariamente ao discutido no exemplo anterior, a diferença de energia entre dois sucessivos níveis de Landau:

$$E_+(n+1) - E_+(n) \quad (14)$$

é menor que o "splitting" de spin

$$E_+(n) - E_-(n) \quad (15)$$

de um dado nível causado pela interação de "exchange". Este comportamento contrasta claramente com o exibido em semicondutores não magnéticos, e é referido pelo fato de a energia ciclotrônica, $\hbar\omega_c$, ser muito menor que $N_S \alpha \langle S_z \rangle$ ou $N_S \beta \langle S_z \rangle$. No $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, por exemplo, a campos magnéticos moderados (até ⁽²⁹⁾ 30kOe), os níveis de Landau são determinados aproximadamente apenas considerando o "splitting" de "exchange" ($N_S \alpha \langle S_z \rangle$), desprezando o "splitting" ciclotrônico $\hbar\omega_c$. A Fig. V.10 representa o desdobramento das faixas Γ_6 (funções $\Psi_{1/2, 1/2}$ e $\Psi_{1/2, -1/2}$) e Γ_8 [funções dadas em (12)] em subfaixas, para este material. Para a faixa de condução, o "splitting" correspondente é $6A$, e para a faixa de condução a degenerescência de 4º grau produz subfaixas equidistantes de $2B$. A e B são, conforme a definição da ref. (84):

$$A = \frac{1}{6} N_S \alpha \langle S_z \rangle \quad (15)$$

$$B = \frac{1}{6} N_S \beta \langle S_z \rangle .$$

Transições magneto-ópticas entre as subfaixas, com as correspondentes polarizações circulares σ , são também indicadas na Fig. IV.10. Os valores de $6A$ e $2B$ são anormalmente altos nos SCSMs. No material em questão, com $x = 8 \times 10^{-3}$ de Mn e $H = 30\text{kOe}$, os "splittings" correspondentes são da ordem de centenas de kOes.

Para concluir este Capítulo, resta ainda algum comentário acerca do efeito da interação de "exchange" nas propriedades magneto-ópticas dos SCSMs.

Em primeiro lugar, a dependência dos níveis de Landau, nestes materiais, com a magnetização M , conduz a uma marcante dependência com a temperatura. Espectros de magneto-transmissão mostram, especificamente, uma tal dependência bastante forte ⁽³¹⁾, especialmente em transições envolvendo inversões de spin ("spin-flip"). Já os espectros dos semicondutores similares não magnéticos são independentes da temperatura.

Em SCSMs de "zero-gap", o alto valor do "splitting" de spin pode, ao invés de abrir o "gap", induzir a um "overlap" entre as faixas de condução e de valência (posicionando o topo do nível de Landau da FV acima da FC). Este fato, que cresce com a contribuição de M ao fator-g, pode ser removido a altos campos magnéticos, onde M satura ⁽²⁹⁾, conduzindo a uma transição semimetal semiconductor magneticamente induzida ⁽⁸⁴⁾.

Em semicondutores de "gap" estreito, o fator-g é sempre negativo. Em SCSMs deste tipo, entretanto, o mesmo pode crescer e mesmo se tornar positivo.

Também uma gigantesca rotação de Faraday é detetada em SCSMs. O crescimento do fator-g das FV e FC conduz, em presença de \vec{H} , a um alto "splitting" Zeeman para o limiar de absorção ⁽³¹⁾: a energia de "gap" para uma dada polarização circular da luz é deslocada relativamente ao valor da polarização oposta. A rotação de Faraday avalia a diferença na absorção e dispersão para polarizações circulares opostas (σ^+ e σ^-) da luz. Nestes materiais, seu valor pode atingir ⁽⁸⁵⁾ $1000^\circ/\text{cm-KG}$ a temperaturas do Hélio líquido.

Ocorre mesmo uma peculiar dependência, com a temperatura, das amplitudes das oscilações das diversas grandezas físicas do material com o campo externo \vec{H} . Estas oscilações são características ⁽²⁸⁾, como a da magnetização (efeito de Hass e van Alphen), da condutividade (efeito Shubnikov-de Hass), da magnetostrição (relativa à dimensão da amostra), etc... A medida destas oscilações auxilia, de modo genérico, na obtenção das superfícies de Fermi e estruturas de faixas. Em

semicondutores normais, o crescimento da temperatura T provoca o de crescimento monotônico ⁽²⁹⁾ das amplitudes de oscilações, $A(T, H)$. Nos SCSMs uma função não-monotônica destas últimas com T , através do fator-g ^(29,31) :

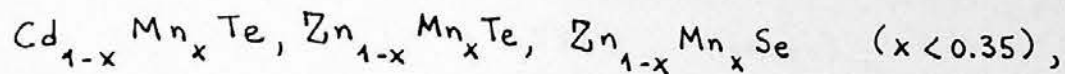
$$A(T, H) \sim \cos \{ \text{constante} \cdot g_{\text{ef}}(T, H) \}.$$

O fator-g alto é rapidamente alterado pela temperatura - através de M - podendo, para certos valores de T , dar um argumento ímpar múltiplo de $\pi/2$ no cosseno, anulando $A(T, H)$.

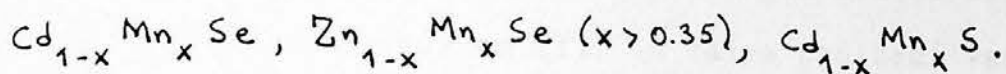
Outras propriedades são tratadas nas refs. (29, 31, 83). No próximo Capítulo, um aspecto específico dos materiais II-VI será detalhado. De um modo geral, o tratamento de outros SCSMs permanece em aberto, como campo de pesquisa, bem como o de materiais envolvendo íons de Fe. Novas técnicas de crescimento devem ser desenvolvidas para permitir o alargamento do intervalo da concentração x conhecido nas diversas ligas.

CAPÍTULO V - PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS SCSMs

Conforme discutido no capítulo anterior, são os semicondutores semimagnéticos do tipo II-VI com íons Mn^{+2} os SCSMs mais extensivamente estudados no atual momento. Destes, aqueles formados a partir de teluretos ou seluretos ganham maior destaque. Medidas ópticas de absorção e refletividade têm sido dadas, como descreveremos mais adiante, para compostos de estrutura zinblenda:



ou de estrutura wurtzite



Interesse concentrado recai na determinação de suas energias de "gap", níveis excitônicos e os níveis associados ao íon Mn^{+2} propriamente dito.

Dentre as propriedades ópticas destes materiais, aquela de maior interesse e que mais polêmica tem criado na literatura, refere-se à origem da inusitada transição medida na região de 2.1-2.3eV. Ao longo deste capítulo, descreveremos tais propriedades dando destaque a esta controvertida questão, que constitui o objeto central de estudo do presente trabalho. Apresentaremos alguns cálculos correlatos, confrontando com os modelos teóricos em voga, e com diversas observações experimentais.

1. MEDIDAS DE ABSORÇÃO

Diversas medidas de absorção no material $Cd_{1-x}Mn_xTe$ indicam, para uma concentração x de manganês acima de 40%, um pronunciado pico para uma energia fotônica de aproximadamente 2.1eV. Este é, sem dúvida, o semicondutor semimagnético mais estudado na literatura, principalmente após o artigo pioneiro de Khoi e Gaj⁽⁹⁾ em 1977, que levantava a questão deste novo limiar de transição óptica. O fato

marcante neste material especificamente, é que o processo de absorção encontra-se dominado pela absorção direta $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$ - desde o topo da faixa de valência (FV) ao mínimo da faixa de condução (FC). uma vez que o "gap" é direto - até um valor de $x = 0.4$.

A energia desta absorção fundamental, que nada mais é que a largura da faixa proibida, E_g , cresce linearmente^(9,32,33) com o aumento da concentração e de manganês neste composto, conforme a equação empírica⁽³²⁾ :

$$E_g(x) = 1.595 + 1.592x \quad (\text{em eV}) . \quad (1)$$

Isto quer dizer que o limiar de absorção medido cresce com x segundo a dependência dada em (1). A faixa proibida vai sendo alargada, sob o efeito da maior inclusão de manganês, e uma energia da vez maior é requerida para a absorção. Um processo faixa-a-faixa é inequivocamente dominante. Para a região de $x \geq 0.5$, segundo apontam Khoi e Gaj, a energia correspondente ao limiar de absorção permanece praticamente constante em torno de 2.1eV, independentemente do valor de x , à temperatura ambiente. Algo semelhante foi observado à temperatura de 77K, permanecendo a energia fixa em 2.2eV. Os resultados destes autores acham-se reproduzidos na Fig. V-1, e já houveram sido referidos na Fig. IV.2. Medidas posteriores [Abreu et al⁽³⁴⁾, 1981; Diouri e Lascaray⁽³⁵⁾, 1982; El Amrani et al⁽³⁶⁾, 1983; Lee et al⁽³²⁾, 1986; etc...] reafirmam que esta inusitada absorção é de fato um fenômeno novo a ser considerado. Particularmente, reproduzimos na Fig. V.2, os resultados da ref. (34) para quatro valores distintos de temperatura, de 20 a 300K, mostrando a constância do limiar de absorção em 2.1 - 2.3eV, para $x \geq 0.5$ aproximadamente.

Tais resultados parecem indicar que, a partir deste valor de x , passa a predominar um processo de absorção de natureza física distinta da transição direta. Este processo caracteriza-se basicamente pelo valor de 2.1 - 2.3 eV de energia, e só não podia ser detectada para uma concentração de manganês inferior a 0.5, porque neste caso a largura do "gap" era menor e a absorção direta predominava.

va. Com $x > 0.5$, a energia do gap passa a ser maior que 2.1eV, conforme a eq. (1) e a parte (a) da Fig. V.1, e o novo processo óptico pode manifestar-se. Do ponto de vista experimental, o que ocorre é um pico de absorção à energia menor que aquela necessária para a ocorrência da transição faixa-a-faixa $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_6$. Diz-se que a absorção fundamental é mascarada⁽³⁵⁾ por esta inusitada transição, para $x > 0.5$ aproximadamente, e uma fixação do limiar de absorção é dita ocorrer, a partir daí.

Mesmo a curva de absorção tem sua forma sensivelmente alterada a partir deste limite, indicando, com efeito, a presença de um novo processo óptico. A presença de uma saliência, no gráfico, para um valor de cerca de 10^3 cm^{-1} para o coeficiente de absorção (α) indica^(9,34,36) o limiar de energia de um processo óptico marcante. Acima deste valor de α , uma maior inclinação da curva tem sido indicada^(9,34). Resultados para $x = 0.40, 0.55, 0.63$ e 0.73 (Fig. V.3) mostram que, no caso de $x > 0.55$, as curvas de absorção praticamente coincidem até 2000 cm^{-1} ; a saliência em 1000 cm^{-1} corresponde o limiar de absorção em 2.2eV.

Diversos trabalhos^(9,34,38) encontram um comportamento aproximadamente exponencial para a região da curva de absorção dominada pela nova transição, descrito por

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left[\frac{\sigma}{k_B T} (E - E_0)\right] \quad (2)$$

conhecida como regra de Urbach⁽³⁷⁾ [E é a energia fotônica; k_B a constante de Boltzmann; T a temperatura; ainda

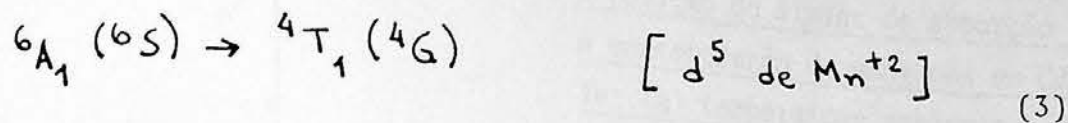
$$\sigma = \sigma_0 (2k_B T / \hbar \omega_p) \tanh(\hbar \omega_p / k_B T)$$

sendo α_0 , E_0 , σ_0 e ω_p parâmetros dependentes do material]. Khoi e Gaj⁽⁹⁾ ajustam σ , que avalia a inclinação da curva, como

$$\sigma = \begin{cases} 2.7 \pm 0.2 & , \quad a \quad T = 300 \text{ K} \\ 1.2 \pm 0.2 & , \quad a \quad T = 77 \text{ K} \end{cases}$$

A origem desta nova transição óptica, um tema bastante discutido ainda hoje, foi sugerida no próprio artigo⁽⁹⁾ destes pesquisadores,

de 1977, associando tal processo à absorção



envolvendo estados de multipletos do íon manganês. Assim o fizeram baseados no fato de que, a esta mesma energia de cerca de 2eV, vários semicondutores II-VI dopados com Mn^{+2} possuem uma série de faixas de absorção devidas à excitação de estados 3d desta impureza. O ZnS, de estrutura zinblenda, é um exemplo, e a primeira transição corresponde exatamente à representada em (3), conforme aponta do por Langer e Ibuki.⁽³⁹⁾

Antes de nos aprofundarmos na discussão deste modelo, é preciso ressaltar o caráter absolutamente geral das propriedades até agora descritas para o $Cd_{1-x}Mn_xTe$, relativamente aos demais semicondutores semimagnéticos II-VI com Mn^{+2} . A estrutura de absorção detectada neste composto especificamente parece ser uma característica de todo este grupo de materiais. Espectros de foto-refletividade com $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Mn_xSe$ e $Cd_{1-x}Mn_xSe$ [Lee et al.⁽³²⁾ 1986], medidas de absorção óptica sob pressão hidrostática com $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [Ves et al.⁽⁴⁰⁾ 1986], e espectros de absorção de $Cd_{1-x}Mn_xSe$ [Abreu et al.⁽⁴¹⁾ 1983], $Cd_{1-x}Mn_xS$ [W. Giriat⁽⁴²⁾ 1986] e $Zn_{1-x}Mn_xSe$ [W. Giriat⁽⁴³⁾ 1985], são apenas os exemplos mais recentes da bibliografia correlata, todos apontando a presença de um processo de transição, à energia da ordem de 2.2eV, de natureza distinta da absorção fundamental. Nos compostos com energia de "gap" menor que 2.1 - 2.3eV, a transição fundamental predomina, ocultando o outro processo. Este último só será manifestado com o aumento da concentração de manganês, que alarga a faixa proibida. Tais considerações são exatamente as mesmas que as aplicadas ao caso do $Cd_{1-x}Mn_xTe$, já discutido.

Desta maneira, a transição em cerca de 2.2eV só é manifestada, no caso do $Cd_{1-x}Mn_xSe$, na região de $x > 0.45$. Isto ocorre porque a energia de "gap" deste material, com $x = 0$ (CdSe), é de ⁽⁴⁴⁾ 1.50eV à temperatura ambiente. Já no $Cd_{1-x}Mn_xS$, com gap de ⁽⁴⁴⁾ 2.42eV para $x=0$, a esta mesma temperatura, o valor é bastante próximo à energia da no

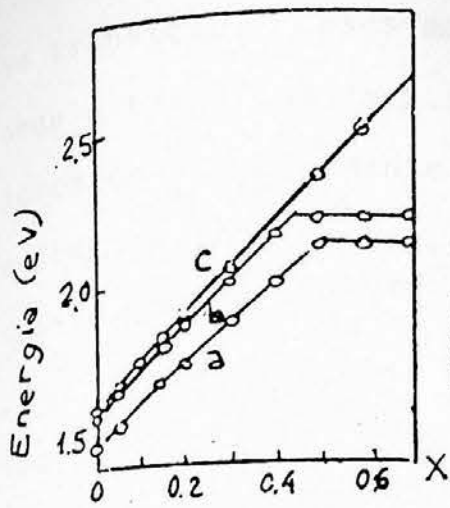


Fig.V-1: Resultados de Khoi e Gaj [ref. (9)] para a posição do limiar de absorção contra a concentração de manganês em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: (a) temperatura ambiente, (b) temperatura do nitrogênio líquido, (c) energia excitônica a esta última temperatura.

Fig. V-2: Resultados análogos aos da Fig. V-1, para a limiar de absorção em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, obtidos por ref.(34), a diversas temperaturas.

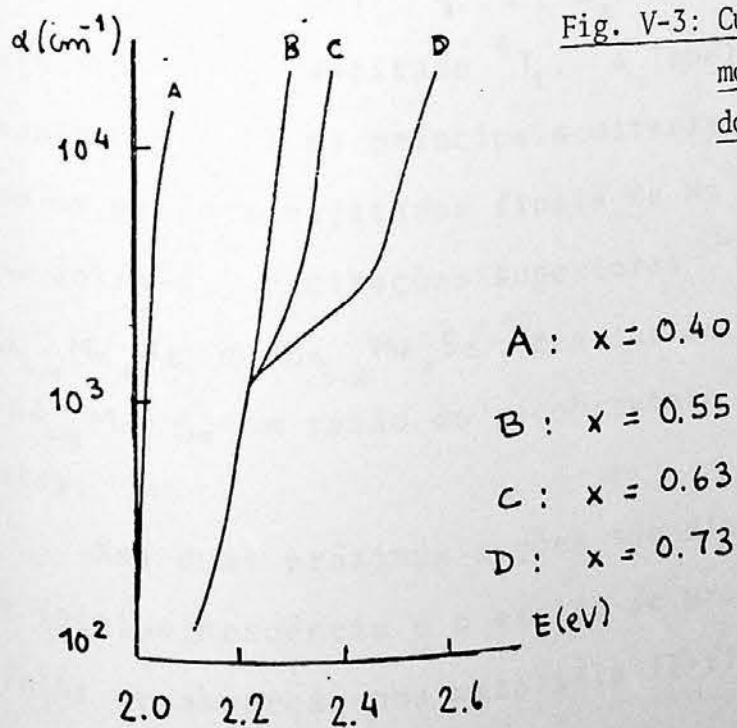
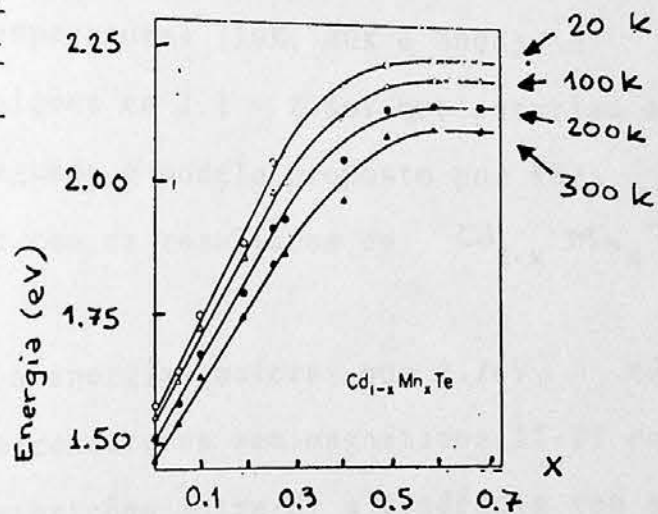


Fig. V-3: Curvas de absorção para $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, mostrando o comportamento diferenciado para $x \geq 0.55$ [ref. (36)]

A : $x = 0.40$
 B : $x = 0.55$
 C : $x = 0.63$
 D : $x = 0.73$

va transição. Casos mais simples são os de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ e $Zn_{1-x}Mn_xSe$, onde a transição em 2.1 - 2.3 eV pode ser detetada para todos os valores de x (obviamente na região de x até a transição de fase de estrutura cristalina), uma vez que a largura da faixa proibida situa-se bem acima ^(32,40).

Particularmente o exemplo de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ tem sido bastante estudado ^(32,40,45) e uma equação empírica para a dependência da largura de faixa proibida com a concentração de manganês, é:

$$E_g(x) = 2.376 + 0.820x \quad (\text{em eV}). \quad (4)$$

A Fig. V.4 é bastante informativa, mostrando esta dependência para o referido material para três temperaturas (10K, 80K e 300K) e a respectiva localização das transições em 2.1 - 2.3eV que estariam associadas aos estados de Mn^{+2} (segundo o modelo proposto por Khoi e Gaj). Um interessante confronto com os resultados de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ também é esquematizado.

Demais picos de absorção, a energias maiores que 2.2eV, têm sido observados nos diversos semicondutores semimagnéticos II-VI com Mn^{+2} . Admitindo o modelo de transições intra-d, a tendência tem sido relacioná-los com excitações superiores, desde o estado fundamental 6A_1 até estados 4T_2 , 4E , 4A_1 , situados energeticamente acima do primeiro estado excitado 4T_1 . A Tabela V-1 faz um resumo de alguns resultados para os principais materiais II-VI e sua correspondência com os estados excitados finais de Mn^{+2} , dentro do modelo de transição intra-d. Excitações superiores ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2, {}^4E, {}^4A_1$, observadas em $Zn_{1-x}Mn_xTe$ e $Zn_{1-x}Mn_xSe$, têm sua detecção dificultada em $Cd_{1-x}Mn_xTe$ e $Cd_{1-x}Mn_xSe$ em razão do recobrimento exercido pelas transições diretas.

Nas duas próximas seções são discutidos resultados experimentais de fotoluminescência e o efeito de pressão e temperatura sobre o limiar de absorção nos materiais II-VI com Mn^{+2} .

Fig. V-4: Dependência, com a concentração de manganês em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, a diversas temperaturas, do limiar de absorção "A" indica a absorção direta e " Mn^{2+} " simboliza o inusitado processo em cerca de 2.2eV para estes materiais.

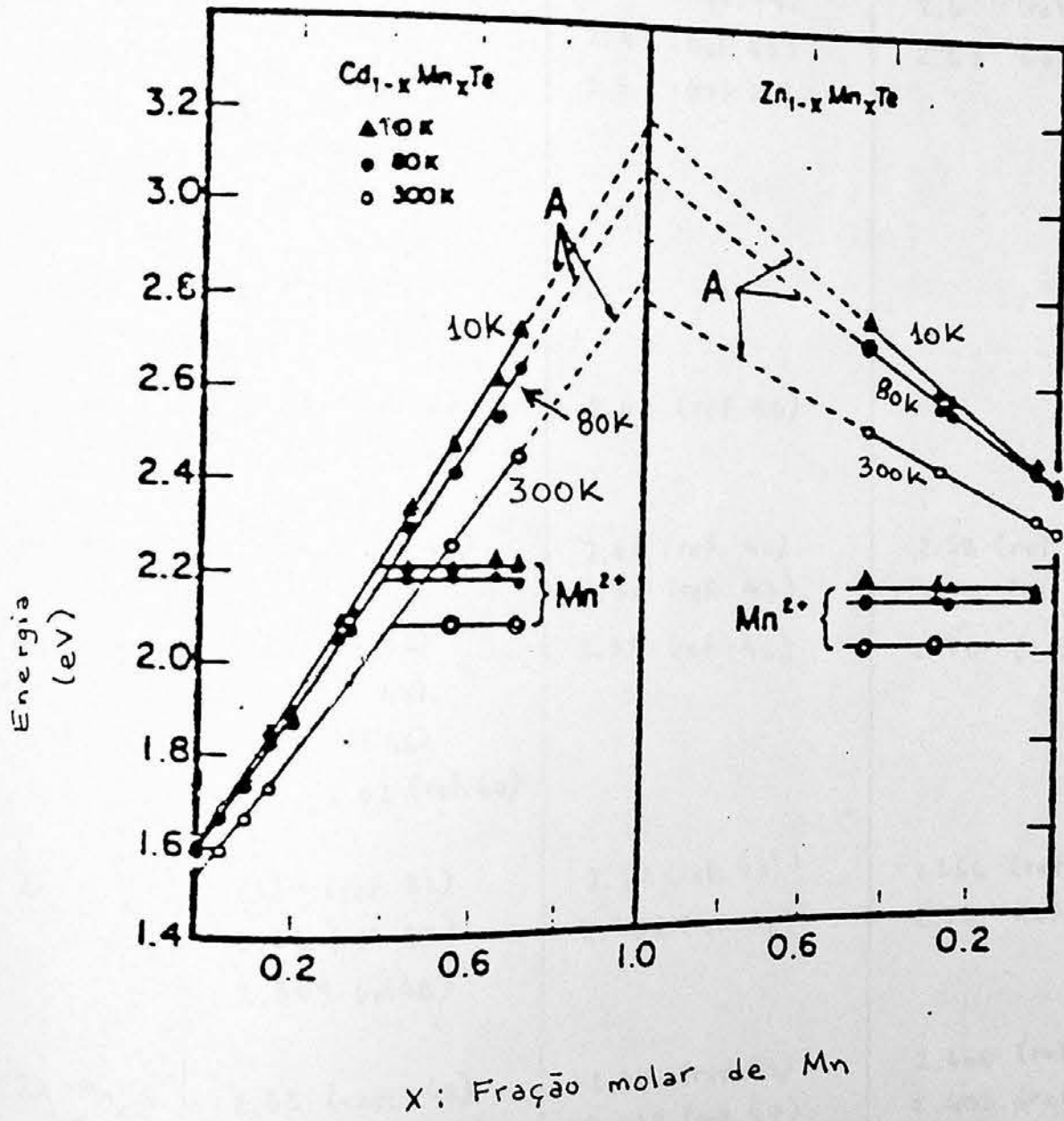


TABELA V.1: Comparação das faixas de absorção em alguns semicondutores semimagnéticos, e sua respectiva correspondência com estados finais de Mn^{+2} , dentro dos modelo de transição intra-d. (Os valores estão em eV).

	$4T_1$	$4T_2$	$4E$
$Cd_{1-x}Mn_xTe$	2.0 (ref. 33) 2.0 (ref. 54) 2.0 (ref. 55) 2.01 (ref. 60) 2.1 (ref. 49) 2.1 (ref. 9) 2.2 (ref. 32) 2.2 (ref. 38)	2.4 (ref. 54) 2.43 (ref. 42) 2.5 (ref. 38)	2.6 (ref. 38) 2.63 (ref. 42)
$Cd_{1-x}Mn_xSe$	2.2 (ref. 32) 2.13 (ref. 54)	2.43 (ref. 46)	
$Cd_{1-x}Mn_xS$	2.37 (ref. 43)	2.44 (ref. 42) 2.54 (ref. 43)	2.58 (ref. 42) 2.70 (ref. 43)
$Zn_{1-x}Mn_xTe$	2.2 (ref. 32) 2.3 (ref. 40) 2.37 (ref. 46) 1.90 - 2.02 (ref. 60)	2.54 (ref. 46)	2.70 (ref. 46)
$Zn_{1-x}Mn_xSe$	2.2 (ref. 32) 2.38 (ref. 43) 2.309 (ref. 48)	2.52 (ref. 43) 2.467 (ref. 48)	2.666 (ref. 48) 2.68 (ref. 43)
$Zn_{1-x}Mn_xS$	2.33 (ref. 42) 2.338 (ref. 47)	2.40 (ref. 42) 2.529 (ref. 47)	2.666 (ref. 47) 2.605 (ref. 42)

2. MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA

Os resultados de absorção nos materiais II-VI com Mn^{+2} , discutidos na última seção, que evidenciavam a ocorrência de um inusitado processo de transição óptica a 2.1 - 2.3eV, são neste sentido corroborados por outra classe de experimentos. Grande quantidade de trabalhos em fotoluminescência ^(33,38,50) têm sido apresentados, assim como o estudo dos efeitos de temperatura ^(34,51) e pressão hidrostática ^(40,49,52,53) sobre o limiar de energia. A interpretação que admite a transição intra-d, eq. (3). para este processo, tem sido considerada em diversas ocasiões. Fundamentalmente, isto significa atribuir importância à presença do manganês nestes semicondutores semimagnéticos, mesmo na ausência de um campo magnético externo ^(38,58). Sabemos do Cap. IV que a presença de íons Mn^{+2} nestes materiais conduz a anômalos efeitos magneto-ópticos que se manifestam sob campo magnético exterior. Na ausência deste, as propriedades gerais de semicondutores semimagnéticos $Cd_{1-x}Mn_xTe$ e seus similares "normais" $Cd_{1-x}Zn_xTe$ pouco diferem. Se for válida a hipótese de transição intra-d introduzida por Khoi e Gaj, conforme a seção anterior, isto implica que a presença do manganês nestes compostos afeta sensivelmente as propriedades ópticas do material, mesmo sem campo magnético externo, introduzindo transições entre seus estados d^5 , notadamente à energia de 2.1-2.3eV.

É famoso o estudo de fotoluminescência de Vecchi et al ⁽³³⁾, de 1981, acerca de cristais $Cd_{1-x}Mn_xTe$, à temperatura de 76K, num intervalo de composições até $x=0.7$. Três picos de emissão são identificados e associados a recombinações faixa-a-faixa e a transições envolvendo estados d^5 do Mn^{+2} . Ao pico indicado por A corresponderia uma recombinação excitônica através do "gap" direto, correspondendo a uma transição do fundo da FC ao topo da FV. A energia correspondente, E_A , depende de x na forma de uma linha reta (ver Fig.V-5):

$$E_A = 1.586 + 1.393 x \quad (\text{em eV}). \quad (5)$$

Isto dá um valor bastante próximo ao resultado atual [Lee et al. ⁽⁸²⁾ 1986] indicado na eq. (1), também para uma transição direta.

Um segundo pico, B, ocorrendo a uma energia

$$E_B = (1.97 \pm 0.01) \text{ eV}, \quad (6)$$

essencialmente constante, para amostras de $x \geq 0.30$, é de maior importância para o nosso presente estudo. Vecchi et al atribuem-no à transição intra-d.

$${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1, \quad (7)$$

do primeiro estado excitado ao fundamental do manganês. Isto corresponderia ao processo inverso da absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ em 2.1eV, e o menor valor da energia de emissão ($E_B \sim 2.0\text{eV}$) seria explicado considerando um efeito de "Stokes-Shifted" ⁽³⁹⁾. Este fato de certa forma reforçaria a hipótese de transição intra-d, mas algumas objeções têm sido levantadas, as quais discutiremos posteriormente ^(20,30).

O terceiro pico, C, a uma energia menor

$$E_C = (1.18 \pm 0.02) \text{ eV}, \quad (8)$$

essencialmente constante para $x > 0.20$, foi atribuído a transições do primeiro estado 4T_1 do Mn^{+2} para o topo da faixa de valência. Este processo se deveria à recombinação de um elétron no estado excitado 4T_1 com um "buraco" livre na FV, com a concomitante transferência de um elétron da FV para o estado fundamental do Mn^{+2} , 6A_1 . Nas Figs. V-5, V-6, e V-7 são mostrados, respectivamente, o espectro de fotoluminescência para várias amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, a posição dos picos correspondentes como função da concentração x , e finalmente uma representação esquemática dos modelos destas transições no exemplo específico de $\text{Cd}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Te}$. Ainda com relação ao pico C, a origem do mesmo foi apontada como suporte, em certo sentido, à interpretação de uma transição intra-d para o pico B. Devido à interpretação que lhe foi dada, a transição C ocorre após uma excitação de elétrons de estado 6A_1 para 4T_1 , dependendo da população destes elétrons aí envolvidos. Assim, o espectro de excitação do pico de luminescência C deve estar estreitamente relacionado com o espectro de absorção entre os dois primeiros estados do Mn^{+2} . Os autores, de

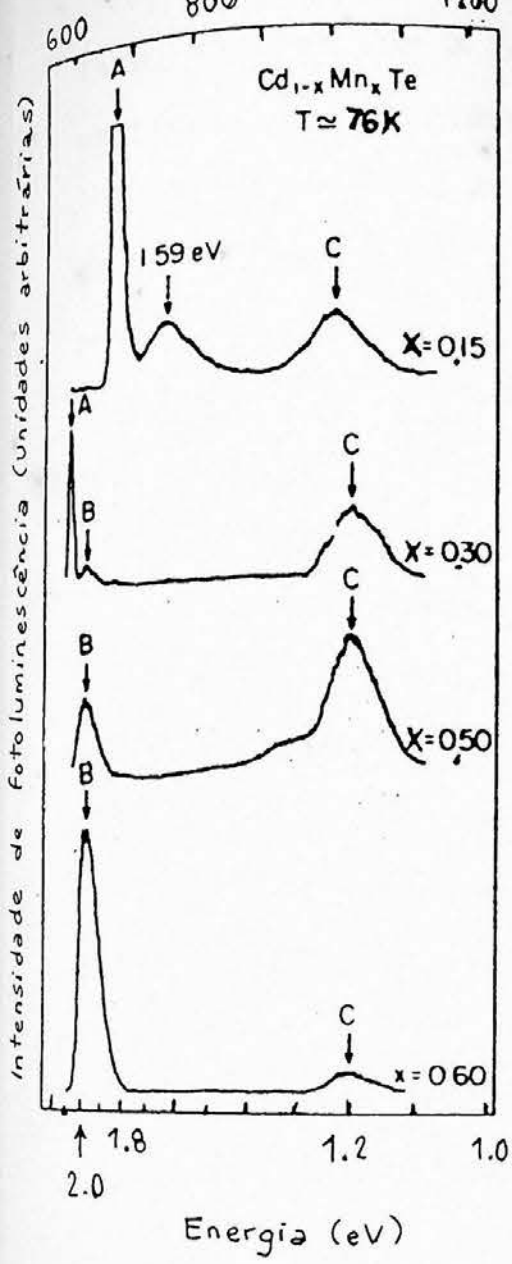
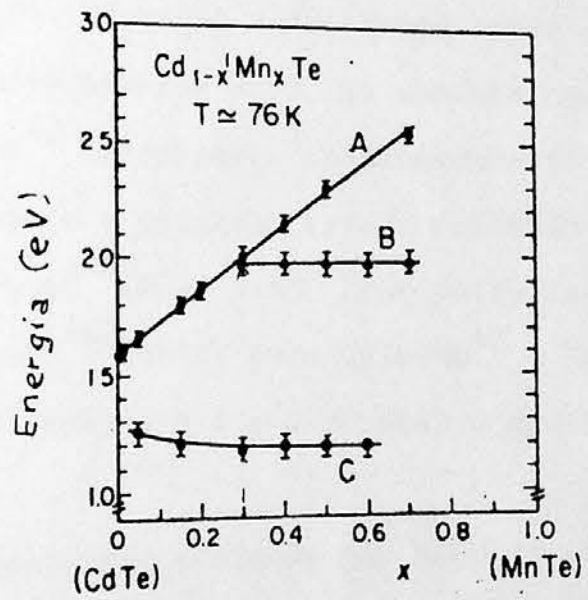


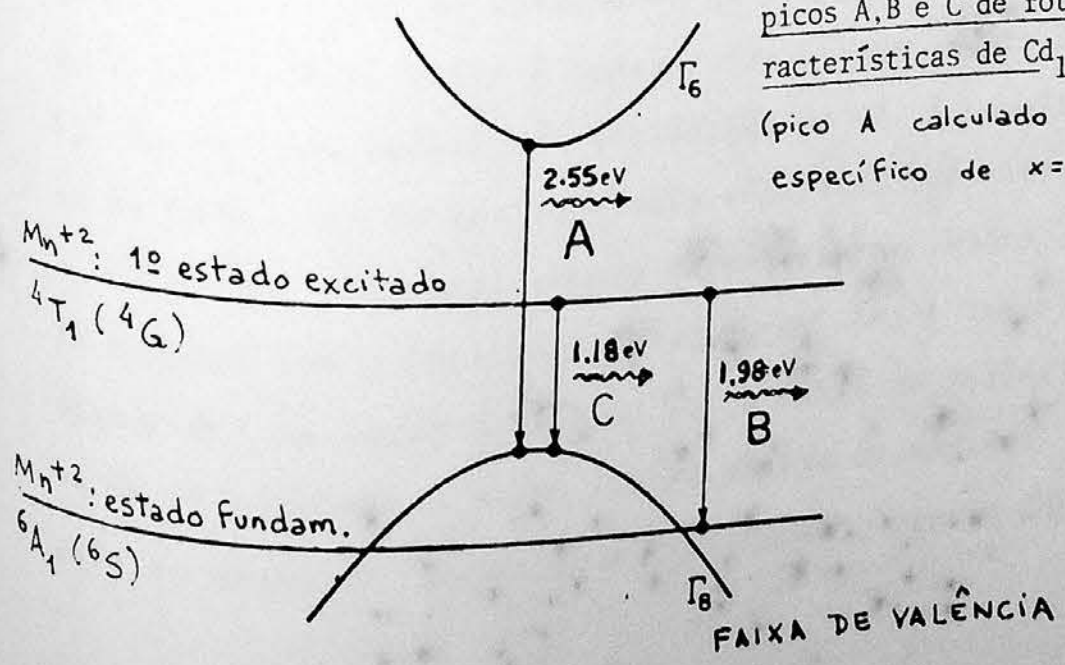
Fig. V-5: Espectro de fotoluminescência para diversas ligas de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ref. (34), indicando os três picos A, B e C do modelo de Vecchi et al.

Fig. V-6: Dependência, com a conceituação de mangês, da energia dos três picos indicados na figura anterior [ref. (34)].



FAIXA DE CONDUÇÃO

Fig. V-7: Modelo de Vecchi et al para os três picos A, B e C de fotoluminescência características de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (pico A calculado para o caso específico de $x=0.7$).



fato, mostram que o formato de suas linhas e a posição dos máximos praticamente coincidem.

Recentemente, as faixas de fotoluminescência em 1.2 e 2.0 eV de Vecchi et al têm sido reproduzidas em diversas de outras medidas para o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$: Moriwaki et al ⁽⁵⁷⁾, 1981; Tao et al ⁽³⁸⁾, 1982; Moriwaki et al ⁽⁵⁴⁾, 1983; Müller et al ⁽⁵⁵⁾, 1982. Particularmente, na ref. (54), duas faixas em 1.35 e 2.13 eV são obtidas para $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ de forma completamente análoga àquelas do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Um outro resultado importante contido ainda na ref. (33), diz respeito à controvertida localização do estado 6A_1 relativamente à faixa de condução do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Tomando a diferença entre as energias E_B e E_C , praticamente independentes de x , os autores concluem que o estado fundamental do Mn^{+2} localiza-se aproximadamente 0.8 eV abaixo do extremo da FV, enquanto o primeiro estado excitado 4T_1 estaria posicionado dentro do "gap" (Fig. V-7). Por outro lado, os picos de fotoemissão de Orłowski ⁽⁵⁰⁾ (1979) para $\text{CdTe}:\text{Mn}^{+2}$ e $\text{CdMn}:\text{Ti}^{+2}$ localizam o nível 6A_1 respectivamente a 7 e 1 eV abaixo do topo da FV.

Um processo de medida semelhante efetuado por Webb et al ⁽⁵⁹⁾ (1981) posiciona o referido nível a 3.5 eV abaixo do máximo da FV. Ambos os trabalhos dedicam-se à estrutura da faixa de valência do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. De um modo geral, o aumento de x acarreta a substituição dos elétrons $5s^2$ do Cd por elétrons $4s^2$ do Mn, participando da ligação, bem como a introdução de estados $3d^5$ devidos a este último. A faixa de valência mais baixa é constituída primariamente de elétrons s e $5p^4$ do Te, com reduzida contribuição de Cd, à semelhança do que ocorre no CdTe. As faixas seguintes são dadas por elétrons $4d^{10}$ de Cd e $3d^5$ de Mn. São basicamente os mesmos resultados obtidos no cálculo teórico com polarização de spin, de Wei e Zunger ⁽³⁰⁾ (1987), e discutidos na seção 3 do Cap. IV: a faixa de valência característica de Cd situa-se a 9.2 e 7.5 eV abaixo do máximo, respectivamente para os casos de "spin-up" e "spin-down", para o CdMnTe_2 . ferromag

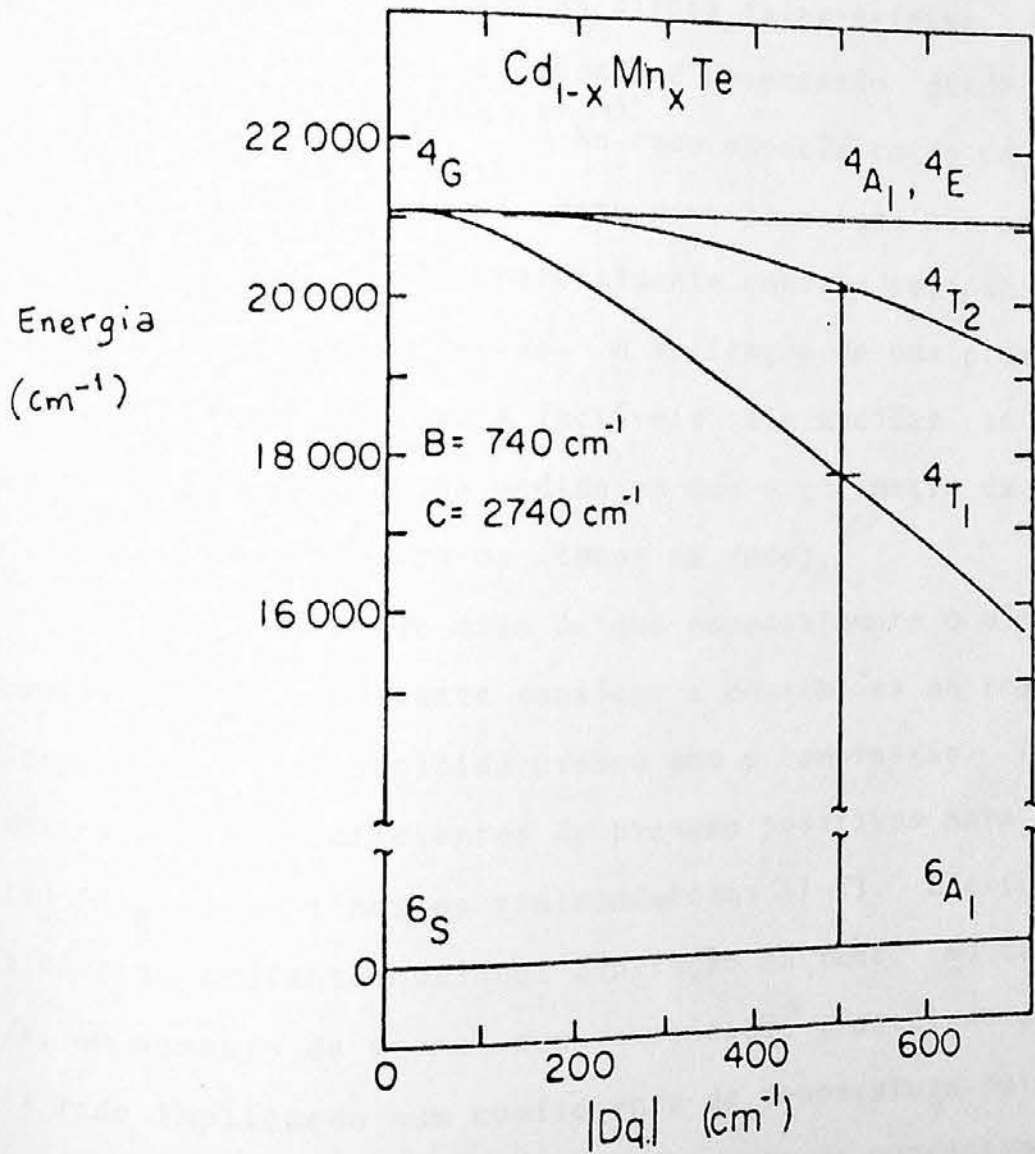
nético.

As referidas medidas de fotoemissão em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ mostram dois primeiros picos (cerca de 1.9 e 5.1eV) referentes aos elétrons $4s^2\text{Mn}$, $5s^2\text{Cd}$ e $5p^4\text{Te}$, enquanto um terceiro pico a 10.5eV refere-se a um nível de $4d^{10}\text{Cd}$. A posição de $3d^5\text{Mn}$ é, num caso (ref.50) descrito por um pico a 6.8eV, e no outro (ref. 59) por 3.5 eV.

O recente cálculo teórico da ref. (30) posiciona 6A_1 a 2.5eV, do máximo da FV, um resultado mais próximo do obtido por Webb et al. Para isto, conforme apresentado no Cap. IV, são utilizados os valores obtidos neste caso para o CdMnTe_2 ferromagnético com polarização de spin. É usado que os resultados de compostos antiferromagnéticos (como é o caso de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ sem polarização de spin) podem ser obtidos por uma média apropriada dos resultados de "spin-up" e "spin-down" referentes a um composto ferromagnético. Este é um dos problemas fundamentais envolvendo o material em questão, que ainda permanecem sem solução definitiva. A inclusão da hibridização p-d (já discutida no Cap. IV) levaria, segundo Oechafen et al ⁽⁶¹⁾ (1982), a uma completa delocalização dos níveis 3d do Mn. Estudos da radiação sincrotônica de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [Taniguchi et al ⁽⁶²⁾, 1986] e cálculos teóricos [Wei-Zunger ⁽³⁰⁾, 1987] indicam que o efeito é de uma delocalização apenas de parte dos níveis 3d.

Retornando à questão das faixas de luminescência a 1.2 e 2.0eV no material em estudo, a aplicação do método de Tanabe-Sugano- Kamimura foi feita por Tao et al ⁽³⁸⁾, a partir de picos de emissão emitidos no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com $x=0.475$, 0.59 e 0.7 a diversas temperaturas. A partir daí são inferidas faixas de absorção em 2.2 e 2.5eV, atribuídas a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ e ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$. O diagrama de níveis de energia está na Fig. V.8. e o ajuste dos valores experimentais (2.2 e 2.5 eV, indicados por barras horizontais) requer que os parâmetros de Racah valham $B=740\text{cm}^{-1}$ e $C=2740\text{cm}^{-1}$, ao passo que o parâmetro de campo cristalino, $10Dq$, é 5000cm^{-1} .

Fig. V.8: Diagrama de energias para transição intra-d em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com cálculo via Tanabe-Sugano-Kamimura. Barras horizontais indicam os picos a 2.2 e 2.5eV do espectro de excitação para $Dq = 500 \text{ cm}^{-1}$ e os valores de B e C indicados na figura [ref. (38)].



3. EFEITOS DE TEMPERATURA E PRESSÃO SOBRE O LIMIAR DE TRANSIÇÃO

A consideração dos efeitos da temperatura e pressão hidrostática sobre o limiar de energia de transições ópticas tem se mostrado decisiva na avaliação de modelos teóricos destes processos. No problema específico, um comportamento anômalo desta energia, E , frente a estas grandezas, parece confirmar decisivamente que a natureza da absorção a 2.1 - 2.3eV em materiais semimagnéticos II-VI com Mn^{+2} , é distinta da transição direta faixa-a-faixa. Medidas dos coeficientes de temperatura, dE/dT , e de pressão, dE/dP , ganham relevo neste sentido^(34,36,40,49,51,53,57,59). No caso específico do $Cd_{1-x}Mn_xTe$, sabemos que, pelo menos até $x=0.4$, esta nova transição não pode ser detectada, uma vez que se acha parcialmente coberta pela absorção fundamental dominante nesta região. A aplicação de uma pressão hidrostática, por exemplo, tornaria factíveis tais medidas ao alterar a largura da faixa proibida na medida em que o parâmetro da rede é reduzido (a compressão aproxima os átomos na rede).

Isto oriunda do fato de que especialmente o mínimo da faixa de condução (Γ_6) é bastante sensível a contrações na rede⁽²⁰⁾. Assim a largura da faixa proibida cresce com a compressão. A tabela IV-1 mostra sempre coeficientes de pressão positivos para a energia de gap ($dE_g/dP > 0$) nestes semicondutores II-VI. Efeito semelhante é produzido mediante qualquer contração na rede. No caso da temperatura, um aumento da mesma, numa explicação grosseira, afasta os átomos na rede implicando num coeficiente de temperatura para energia de gap, dE_g/dT , negativo. Também o aumento da concentração de manganes, x , cresce o valor da energia de "gap", aliás de forma linear, como exhaustivamente ilustrado nas Figs. IV.2 e, V.1 e V.5, bem como nas eqs. (1) e (4). Isto ocorre porque a troca do Cd por um átomo menor, Mn, como no caso de $Cd_{1-x}Mn_xTe$, reduz o parâmetro de rede; especificamente⁽²⁰⁾ de 6.487 a 6.383 Å no intervalo $0 < x < 0.7$ (ver também Fig. IV.2b).

Todas essas alterações* na largura da faixa proibida apre-
sentam-se essencialmente pela variação da posição energética do mínimo da
 faixa de condução, em função de um menor ou maior distanciamento dos
 átomos na rede. Mesmo os primeiros trabalhos em semicondutores sob
 pressão ^(64,65) apontavam que faixas de energias determinadas por poten-
 ciais periódicos e estados discretos produzidos de potenciais iso-
 lados dependem sensivelmente das alterações, induzidas por pressão, na
 distância interatômica.

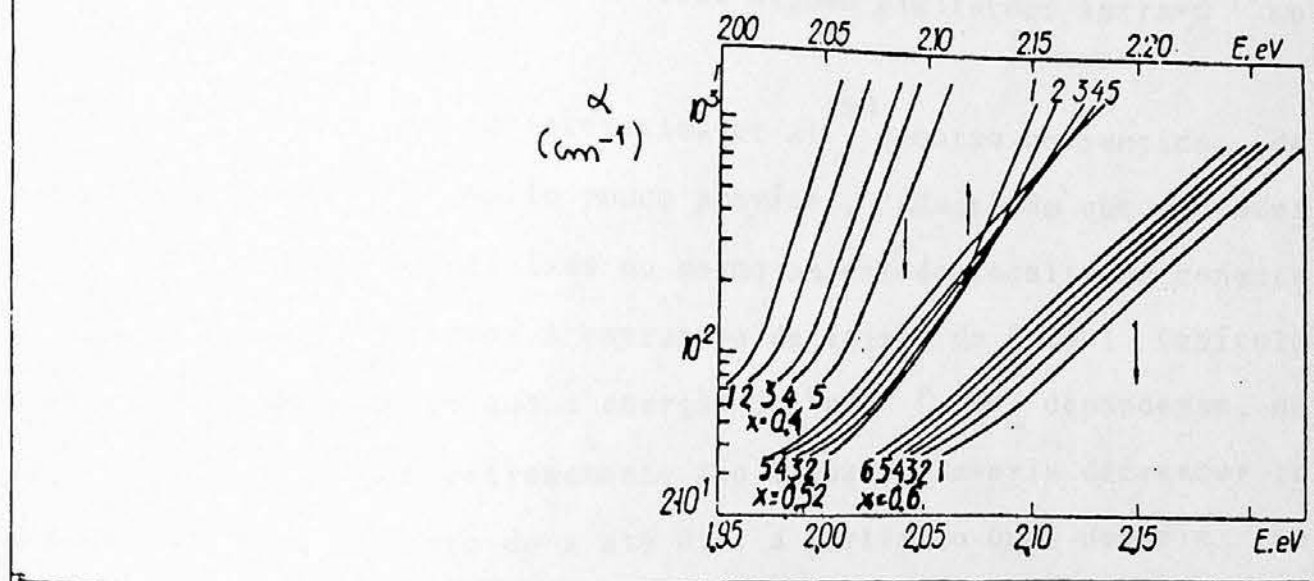
No caso específico da pressão hidrostática, seus efeitos pre-
servam, contudo, a simetria cristalina e ordenação atômica, ao menos
 numa região bastante extensa de valores ⁽⁶⁶⁾. Sua grande aplicabilida-
 de tecnológica está exatamente nesta sua capacidade de ajustar a po-
 sição energética dos estados eletrônicos em semicondutores. Tais
 aplicações estiveram limitadas por vários anos devido a restritivas
 condições em experimentos de alta pressão. Medidas acima de 30Kbar
 eram quase impossíveis. O recente advento da célula d.a.c. ("diamond
 arvil cells") possibilitou a obtenção de resultados à intensa com-
pressão ^(45,53) e baixas temperaturas. Basicamente, nesta aparelhagem, a
 amostra é cercada por placas de metal e de diamante; a pressão é
 transmitida por um meio líquido (em alguns casos, mercúrio ⁽⁴⁶⁾), e seus
 valores são monitorados por uma luminescência calibrada de rubi, po-
 dendo atingir ⁽⁶⁶⁾ 100Kbar. A pressão exercida pode ser considerada hi-
 drostática com um erro menor que uma parte em 600.

O efeito da compressão no material pode inclusive alterar o
 "gap" do material de maneira mais radical, tornando-o do tipo direto
 para indireto, onde o mínimo da faixa de condução, além de ocupar um
 maior valor energético, não mais se localize no centro da Zona de
 Brillouin. Diversas propriedades ópticas são afetadas, por conse-
quência. Um exemplo famoso é o GaAs ⁽⁶⁶⁾. Em semicondutores II-VI,
 especialmente os semimagnéticos, apesar da precariedade de informa-

* Obviamente o comportamento descrito não é válido para todos os cristais, e a
 ref. (67) constitui um excelente "review" a propósito dos efeitos da pressão
 hidrostática.

buída ao efeito da hibridização p-d. Especificamente, podemos afirmar que as diversas aproximações adotadas pelos autores, além das aproximações intrínsecas ao método de Tanabe-Sugano, devem ter afetado o valor teórico.

Fig. V.9: Espectro de absorção de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ a diversas pressões: (1) 58, (2) 226, (3) 400, (4) 510 e (5) 698 MPa para $x=0.4$; (1) 55, (2) 255, (3) 473, (4) 584 e (5) 736 MPa para $x=0.52$ (escala superior); (1) 63, (2) 273, (3) 273, (4) 564, (5) 645 e (6) 717 MPa para $x=0.6$ [Ref. (52)].



A dependência de Dq com R^{-5} vale essencialmente dentro da concepção de carga puntual. Ela é restrita⁽⁵²⁾ também a pressões moderadas e de boa aplicação a compostos dopados com metais de transição. Desta maneira, a dependência do parâmetro de campo cristalino com a pressão seria⁽⁴⁰⁾:

$$\frac{d\Delta_{CF}}{dP} = 10 \frac{dDq}{dP} = \frac{50}{3} K (Dq)_0 \quad (9)$$

onde

$$K = (-1/V) dV/dP \quad (10)$$

é a compressibilidade (o inverso do módulo volumétrico) e $(Dq)_0$ o valor de Dq à pressão hidrostática nula. No cálculo da ref. (52) foi usado que $K=0.0236 \text{ GPa}^{-1}$.

Um ponto de grande importância nestes trabalhos que consideram a pressão hidrostática, diz respeito à hipótese do surgimento de um "gap" indireto no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ a partir de certos valores desta pressão, à semelhança do que foi citado no GaAs. Esta concepção tem sido usada inclusive para explicar a origem do novo processo de absorção em 2.1-2.3eV para $x > 0.4$. A hipótese seria de que até este valor de x , a predominância é de uma absorção $\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$ no "gap" direto, mas que a partir desta concentração de manganês, um "gap" indireto ocorreria, possibilitando uma nova transição $\Gamma_V \rightarrow X_C$. Assim, a explicação não envolveria de forma alguma excitações intra-d no Mn^{+2} .

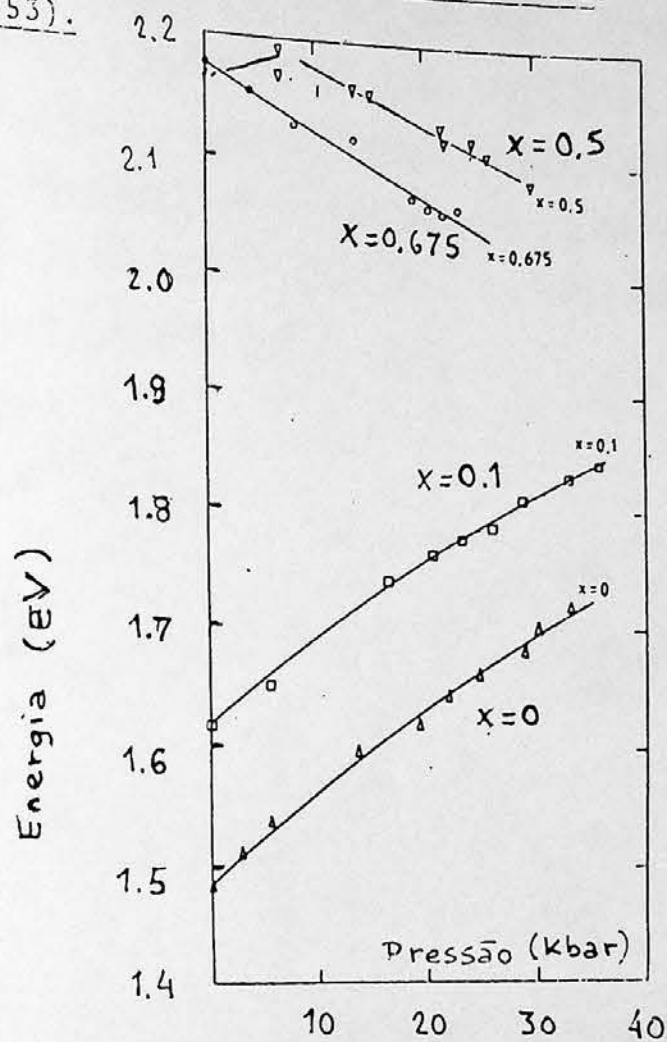
Os resultados de Ambrasevicius et al ⁽⁵²⁾ apontam no sentido de que este modelo seria muito pouco provável. Admitindo que o processo $\Gamma_V \rightarrow X_C$ fosse interfaixas ou mesmo com estado localizado conectado a X_C , se considerarmos a estrutura de faixas do CdTe (Capítulo III), seria necessário que a energia do "gap" $\Gamma_V \rightarrow X_C$ dependesse, no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, de forma extremamente não linear: deveria decrescer rapidamente com o aumento de x até 0.5, a partir do qual deveria se posicionar aproximadamente constante. Isto conflita com o caráter linear discutido na primeira seção. Uma outra argumentação é que o coeficiente de pressão medido com $x=0.6$, por exemplo, difere substancialmente ⁽⁵²⁾ do valor -2×10^{-5} eV/MPa determinado para o gap indireto $\Gamma_V \rightarrow X_C$ em semicondutores IV, II-VI ou III-VI com a mesma estrutura zinblenda do nosso material em questão. O coeficiente de pressão correspondente a estados de faixa de mesma simetria é esperado praticamente o mesmo para compostos com uma dada estrutura cristalina ["regra de Paul", refs. (52), (64) e (65)].

Resultados de absorção sob pressão hidrostática similares e um tanto mais detalhados são os medidos por Shan et al ⁽⁵³⁾, 1985, para amostra de $x=0$ (CdTe puro), 0.1, 0.5 e 0.675. Novamente aqui, as curvas de absorção se apresentam mais suaves e com menor inclinação nos casos de $x \geq 0.5$ que para valores menores que isto. A amostra

com $x=0.1$ apresenta coeficiente de pressão positivo, aproximadamente linear, e bastante próximo ao medido no CdTe. Para $x=0.5$ e 0.675 , um valor negativo é bruscamente apresentado (-4.9 e -5.1×10^{-3} eV / Kbar respectivamente) - fato atribuído ao predomínio da transição intra-d ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$. Interessantemente, em $x=0.5$, um coeficiente de pressão positivo (dito frequentemente "blue shift") é detectado até pressões de 10Kbar: a partir deste valor, conforme a Fig. V.10 reproduz o comportamento do coeficiente é invertido ("red shift": negativo) de forma ríspida. A interpretação referente à transição intra-d é dada incluindo a hibridização p-d: a absorção envolveria o estado inicial d 6A_1 hibridizado com estados p da faixa de valência (Te), e o estado final 4T_1 . São medidas ainda as pressões de transição de estrutura cristalina: no $\text{Cd}_{0.325}\text{Mn}_{0.675}\text{Te}$, por exemplo, a estrutura monocristalina é perdida sob pressões de 25-28Kbar, a 300K.

Apenas para encerrar a discussão referente a medidas ópticas sob pressão hidrostática, consideramos o $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e os recentes (1986, 1987) resultados das refs. (40) e (45). Aqui, a largura da faixa proibida é sempre maior que 2.1-2.3 eV, de modo que a transição associada ao Mn^{+2} não é recoberta pela transição direta interfaixas. A hipótese de uma absorção via "gap" indireto é rechaçada considerando a estrutura de faixas do ZnTe. A largura da faixa proibida (E_0), cresce monotonicamente com a pressão (Fig. V.11b) e a absorção fundamental tem seu limiar indicado na parte íngreme das curvas de absorção da Fig. V.11a. Sempre as energias menores, e correspondendo a porções suaves das curvas de absorção, estão indicadas as transições intra-d: um "red shift" com pressão é detetado (nas figuras V.11, a energia correspondente é E_d). Embora para $x=0.3$ não possam ter boa resolução, para concentrações maiores são indicadas excitações superiores, correspondendo a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ e a ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E + {}^4A_1$, (este último degenerado, dentro do esquema de Tanabe-Sugano-Kamimura) sempre com "red shift" sob pressão. Tentativa de consistência da hipótese intra-d é feita pelos autores da ref. (40), utilizando o método

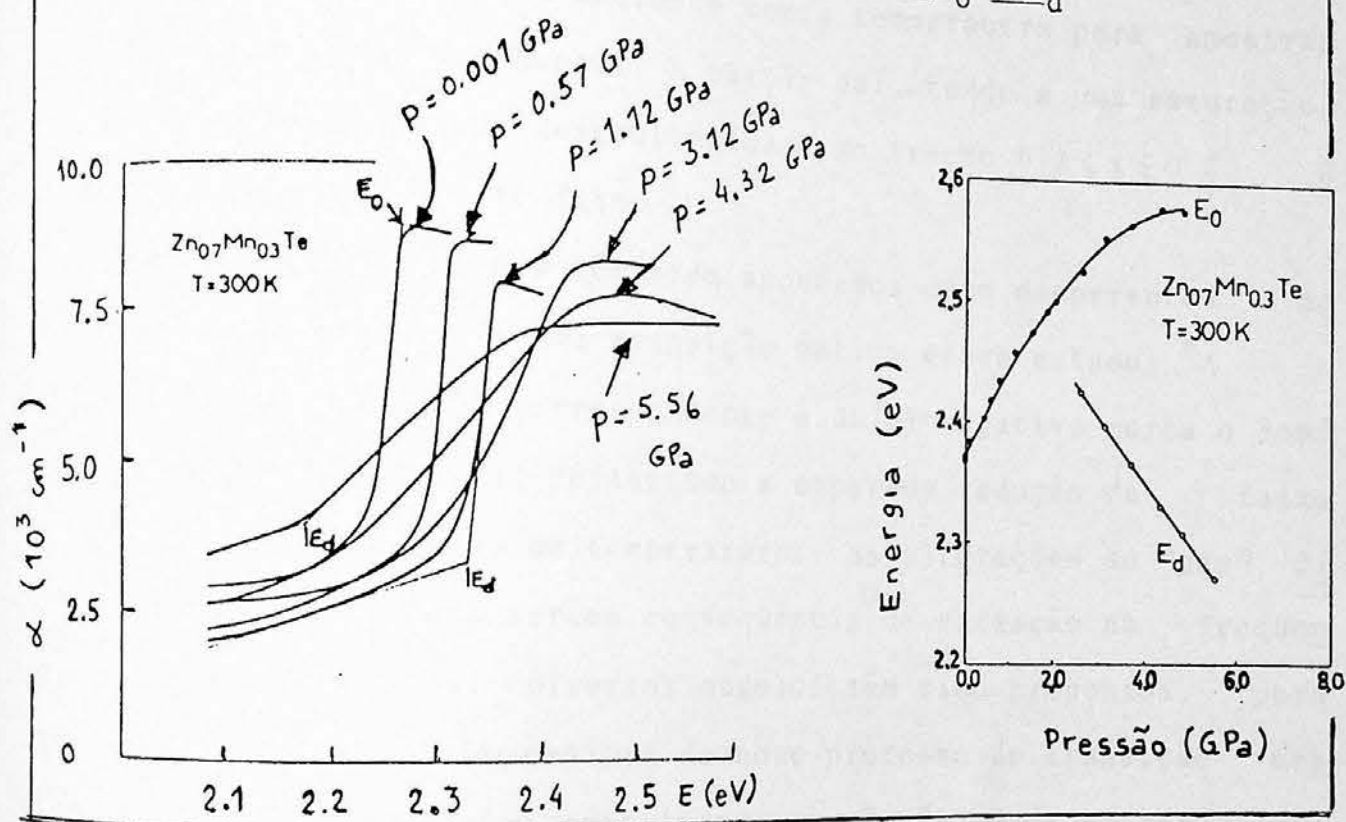
Fig. V.10: Dependência do limiar de absorção com pressão para $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com $x=0, 0.1, 0.5$ e 0.675 , segundo as medidas da ref. (53).



do BCA com a aproximação (ver Cap. II) de C/B constante. Especificamente a ref. (45) também trata do material $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$.

Para finalizar esta seção, observamos que também o efeito da temperatura sobre medidas ópticas nos semicondutores II-VI com íons Mn^{2+} , tem sido usado para indicar um comportamento inusitado nos processos de absorção e luminescência. De um modo geral, uma brusca alteração no coeficiente de temperatura, dE/dT , referente à energia de limiar de transição, mostra que a transição direta não é mais predominante sob certas condições. Os recentes resultados de Müller e Gebhardt⁽⁶⁰⁾ (1986) comparam a posição dos picos de luminescência e o tempo de vida média desta, para amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, para diversos valores de temperatura. Neste último com posto a luminescência na região de 2eV ocorre nos valo possível de x ($0 < x < 0.75$).

Fig. V.11: Medidas da ref. (40) para a absorção em $\text{Zn}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$: E_0 indica a energia de "gap", e E_d a transição atribuída a Mn^{+2} . Em (a) a curva de absorção apresenta, até pressões de 1.12 GPa, o comportamento íngreme característico da transição direta, após o que ocorre um alargamento atribuído a Mn^{+2} . Em (b), a dependência com a pressão destas energias E_0 e E_d .



compostos de Cd, onde, até $x=0.45$, um recobrimento é exercido pelas transições faixa-a-faixa.

A análise de diversas concentrações de manganês mostra que o pico de luminescência, para ambos os compostos, move-se para altas energias com o crescimento de x . Nos sistemas de Zn, tal efeito é bem mais marcante (Fig. V.12). Quanto à variação com a temperatura um comportamento similar ocorre para os dois tipos de sistemas: um "red shift" a baixas temperaturas, e um comportamento inverso ("blue shift") na região de temperaturas, tendendo a uma saturação. Aproximadamente 60K ocorre a inversão de sinal do coeficiente de temperatura. A variação com a temperatura, no caso do $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, acompanha a dependência com a concentração de manganês de forma marcante.

te. Uma alteração análoga à da posição do pico, ocorre no valor do tempo de vida média da luminescência (calculado como uma média temporal do decaimento da intensidade total): uma forte diminuição com o crescimento da temperatura, abaixo de 60K, e, acima disto, apenas uma débil dependência.

As medidas de absorção em Abreu et al.⁽³⁴⁾, 1981, implicam geralmente numa alteração brusca do coeficiente de temperatura. A posição do limiar de absorção decresce com a temperatura para amostras de até $x=0.3$ aproximadamente. A partir daí, tende a uma saturação, tendo sido apontada uma descontinuidade no trecho $0.3 \leq x \leq 0.5$. A Fig. V.13 evidencia este fato.

Todos estes fenômenos têm sido apontados como decorrentes do predomínio emergente de uma transição óptica entre estados 6A_1 e 4T_1 do Mn^{+2} . A região correspondente a dE/dT negativo marca o domínio da transição direta, refletindo a esperada redução da faixa proibida com a elevação da temperatura: as alterações do "gap" direto com a temperatura seriam consequência⁽³⁴⁾ de variação na frequência de fônons da rede. Diversos modelos têm sido propostos, para a dependência com a temperatura do novo processo de transição nestes materiais. A mais recente interpretação é a dada na ref. (60) considerando uma interação de "exchange" entre estados com hibridização p-d do campo cristalino e estados da faixa de valência. Alterações na posição energética dos picos de luminescência seriam decorrentes de flutuações de spin induzidas por esta interação de exchange. A dependência com a temperatura pode então ser obtida.

Como um último exemplo, a dependência com a temperatura para $Cd_{1-x}Mn_xSe$, do limiar de absorção foi medida⁽⁴¹⁾. Comportamento análogo ao do $Cd_{1-x}Mn_xTe$ é detetado para o coeficiente de temperatura (ver Fig. V.14). Neste caso o predomínio da absorção fundamental só é removido para $x > 0.35$.

Fig. V.12: Posição da luminescência, segundo ref. (60), contra a temperatura. Em $Zn_{1-x}Mn_xTe$: \square $x=0.10$, \times 0.30 , \bullet 0.70 ; em $Cd_{1-x}Mn_xTe$: \bullet $x=0.45$; \times 0.55 ; \square 0.65 .

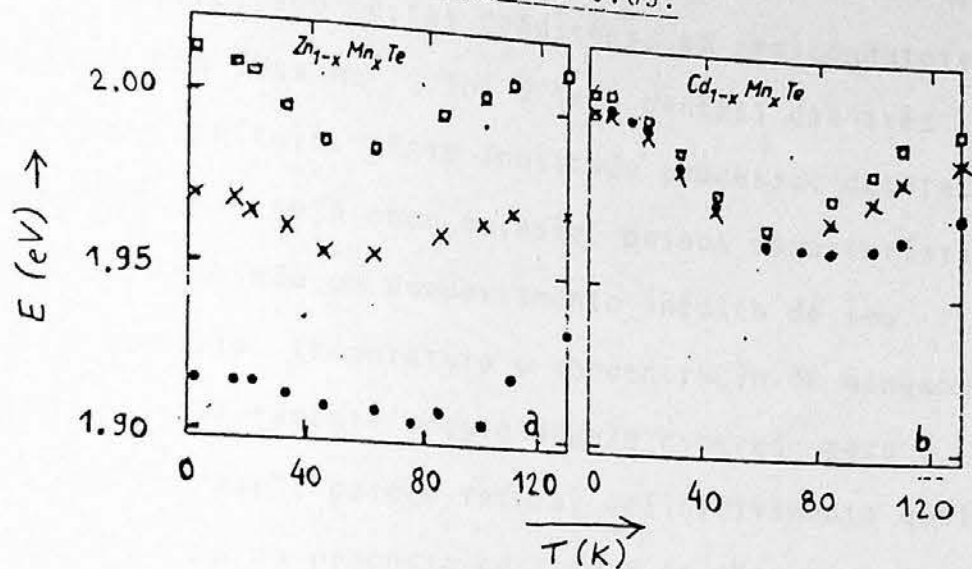


Fig. V.13: Coeficiente de temperatura em função da concentração de manganês em $Cd_{1-x}Mn_xTe$. A curva A ajusta dados da ref. (34) para $T > 180K$, e a curva B para $T < 80K$.

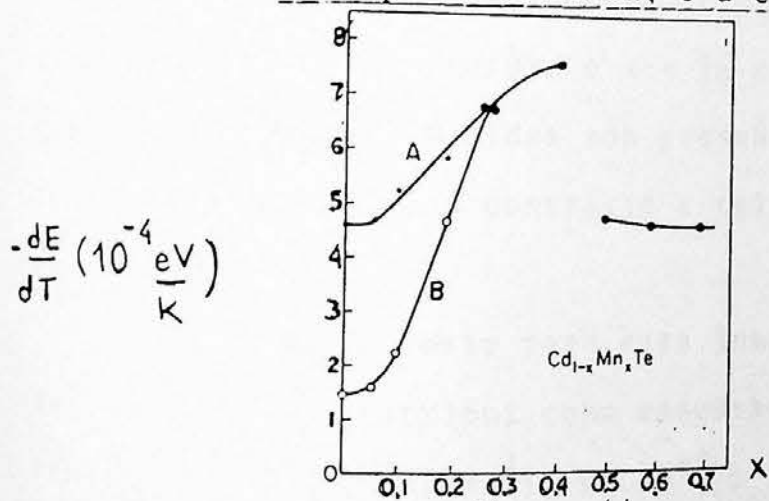
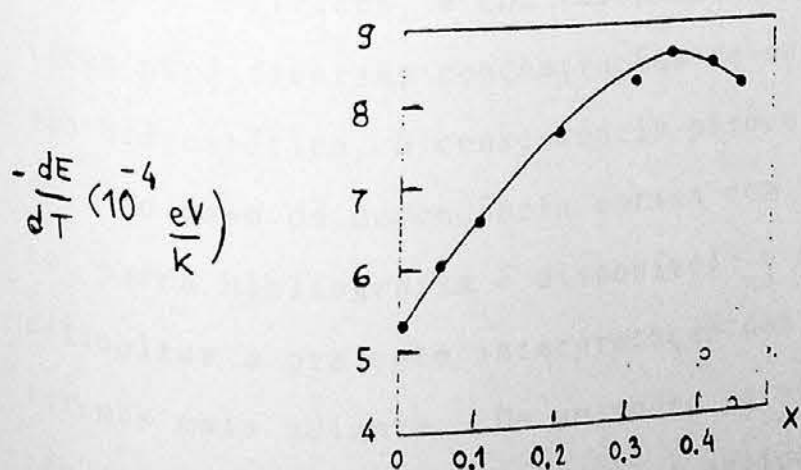


Fig. V.14: Coeficiente de temperatura em função da concentração de manganês em $Cd_{1-x}Mn_xSe$, segundo medidas da ref. (41).



4. MODELOS PARA TRANSIÇÃO EM 2.1 - 2.3 eV

A constatação de que um processo óptico distinto da transição direta interfaixas ocorre, sob certas condições, em semicondutores semimagnéticos II-VI com íons Mn^{+2} , foi o tema central das três primeiras seções deste Capítulo. Este inusitado processo, detectado seja na forma de absorção, seja como emissão, possui características bastante próprias, exibindo um comportamento inédito de seu pico de energia com a pressão, temperatura e concentração de manganês. Este comportamento, completamente oposto àquele esperado para a energia excitônica ou de "gap", parece refutar definitivamente qualquer tentativa de explicação do processo em termos de absorção fundamental ou emissão $\Gamma_c \rightarrow \Gamma_v$.

A possibilidade de aparecimento, nestes composto de "gap" direto, de um "gap" indireto, mediante a variação das referidas grandezas - pressão, temperatura e x - já nem mais é considerada em discussões recentes. Medidas sob pressão hidrostática têm fornecido razoável argumentação contrária a tal hipótese conforme exemplificado na seção anterior.

O modelo mais forte para esta inusitada transição é, sem dúvida, aquele que a atribui como resultado de processo intra-d, envolvendo os estados 6A_1 e 4T_1 do Mn^{+2} , incluindo os efeitos da hibridização entre estes estados d do manganês e estados p do Te. A aplicação deste modelo tem sido feita numa quantidade bastante volumosa de casos empíricos, e com razoável sucesso. No caso de medidas ópticas para diversas concentrações de manganês ou sob efeito de pressões hidrostática, a consistência parece ocorrer com rara felicidade. No caso da dependência óptica com a temperatura especificamente, parca bibliografia é disponível, e diversas questões parecem dificultar a presente interpretação dos fenômenos, conforme discutiremos mais adiante. De um modo geral, algumas questões permanecem ainda em aberto, mesmo para a aplicação do modelo intra-d às medidas considerando efeitos de x e pressão. Mais recentemente, co

mo também teremos oportunidade de comentar, o modelo tem sido testado em resultados sob campo magnético externo.

As mais sérias objeções à aplicação do modelo de transição intra-d ao novo problema em questão foram lançadas por Grancharova et al⁽²⁰⁾, 1982. Afirmavam estes não poder tratar-se a linha de absorção em 2.1-2.3eV de uma transição ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, pelo fato de esta última não poder ocorrer no $Cd_{1-x}Mn_xTe$ a uma energia menor que 2.4eV. Os autores tecem sua argumentação comparando resultados de impurezas 3d em CdTe com aqueles de iguais impurezas em outros compostos de cádmio, particularmente o CdSe. Ênfase nesta análise é dada ao parâmetro de campo cristalino, Dq, mediante a aplicação do método de Tanabe-Sugano-Kamimura à referida transição. Conforme discutimos na seção 2, é fato conhecido o decréscimo de Dq com a distância interatômica. Este comportamento é tanto mais pronunciado, quanto maior o caráter iônico do composto. Aliás, no modelo de cargas pontuais, Dq varia com R^{-5} , sendo R a separação entre o íon central e o átomo ligante. Em compostos covalentes este decréscimo em Dq é parcialmente compensado pela maior mistura de orbitais ligantes nos estados d dos metais de transição. A dependência em R^{-5} para Dq deve ser de alguma forma (ver próxima seção) atenuada.

Voltando à argumentação de Grancharova et al, o valor de Dq no $CdS:Mn^{+2}$ está em torno de $300-400cm^{-1}$, em que pese a dificuldade de sua determinação, pela presença de uma única ZPL (linha de zero fônon). Em $CdTe:Mn^{+2}$ e $CdS:Mn^{+2}$ a transição intra-d é recoberta pela absorção fundamental através do "gap" menor, mas um menor valor de Dq seria esperado para tais compostos, ambos de maior distância interatômica (2.81 e 2.62 Å, respectivamente) que o $CdS:Mn^{+2}$ (2.52 Å). Desta forma, embora sem o valor exato para Dq nestes dois casos, tenta-se estimar um limite superior para este parâmetro e, a partir daí, inferir um limite inferior para a energia da excitação ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$. Um maior valor de Dq implica na redução da energia desta transição.

Isto pode ser entendido observando que, segundo o método BCA, na energia de transição

$$\begin{aligned} E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1) &= E({}^4T_1) - E({}^6A_1) \\ &= 10B + 6C - 10Dq, \end{aligned} \quad (11)$$

o parâmetro Dq comparece subtraindo os parâmetros de Racah B e C, sempre positivos, e portanto reduzindo energeticamente o estado 4T_1 . O resultado em (11) é obtido de forma aproximada subtraindo o elemento da matriz unidimensional 6A_1 :

$$10A - 35B, \quad (12)$$

do elemento diagonal da matriz bidimensional 4T_1 :

$$10A - 25B + 6C + 10Dq, \quad (13)$$

referente à configuração $t_2^2 e^3$ (mais detalhes na próxima seção). Tais matrizes, neste método de multipletos, são referentes a d^5 e estão listadas no Apêndice 2.

O menor limite de energia desta transição em CdS:Mn^{+2} é 2.4 eV: o processo óptico não poderia ser observado a energias menores que este valor. Uma vez que CdTe e CdSe (com Mn^{+2}) têm maior Dq que CdS , o menor limite para a energia da transição (11) estaria necessariamente acima de 2.4eV. O $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ tem o valor da constante de rede entre a do CdSe e a do CdS . Logo, deve possuir Dq com menor valor que o CdS e, portanto, um limite inferior para a energia de ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ acima de 2.4eV. Por este raciocínio, a absorção em 2.1 eV no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ não poderia originar-se de um processo intra-d. As estruturas de absorção e emissão, a esta energia, poderiam ser melhor entendidas considerando-se, outrossim, estados do cristal hospedeiro ao invés de estados do Mn^{+2} .

Outras objeções são apontadas na mesma linha, levando em conta a dependência com a temperatura e a concentração x de manganês. Em uma linha de absorção relacionada à transição intra-d, é esperada ^(20,34)

uma fraca dependência com a temperatura. Abreu et al (34) reportam que, mesmo para $x > 0.45$ no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ - a partir do qual é apontada a saturação do coeficiente de temperatura - o valor de dE/dT , apesar de se reduzir (-4.6×10^{-4} eV/K), ainda assim se revela significativo. Esta sua dependência acentuada com a temperatura, torna difícil a descrição desta nova transição dominante a partir de $x=0.45$, em termos de estados d do Mn^{+2} . Algo semelhante ocorre em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, com $x > 0.35$ (ref. 41). Seu coeficiente de temperatura (fig. V.14) cresce de um máximo (-8.6×10^{-4} eV/K) para um valor de -4×10^{-4} eV/k, ainda uma alta dependência com a temperatura.

Também Grancharova et al⁽²⁰⁾ voltam a objetar por este caminho. Se para o CdTe:Mn , Dq decrescer levemente com a temperatura, como ocorre na região de 77 a 300K, isto conduziria a um aumento da energia de ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, da ordem de 5×10^{-5} eV/K. A dependência medida é diferente disto e de sinal oposto. Também a posição dos picos de emissão em termos da concentração de manganês é analisada. No intervalo de $x=0.4$ a 0.73 , o pico de luminescência (a 4K) desloca de aproximadamente 10meV em direção a energias menores. O efeito do aumento de x se refletiria puramente na redução do parâmetro da rede. Isto cresceria o valor de Dq , reduzindo a energia de emissão ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$, e postando o nível 4T_1 mais abaixo energeticamente. Por estes argumentos, contrações no parâmetro de rede (seja por crescimento de x ou mesmo compressão) conduziriam a um deslocamento do pico de emissão para energias menores (um "red shift" com x ou pressão). A conclusão é que, por este modelo intra-d, o "blue shift" medido não pode ser explicado.

As objeções destes autores concentram-se basicamente na relação entre Dq e a energia de transição ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$. Comparando o valor de Dq para diversos compostos, limites inferiores para $E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1)$ são imediatamente inferidos. Da mesma forma, o comportamento de Dq frente à pressão, temperatura ou x conduz de forma imediata (e em dependência inversa) ao comportamento da energia de transição intra-d.

Contradições são obtidas e o modelo intra-d é refutado. Ocorre, porém - e isto está claro na eq. (11) - que Dq não é o único termo presente na expressão de $E(^6A_1 \rightarrow ^4T_1)$. O seu valor pode não ser o dominante no resultado final, considerando os efeitos da repulsão coulombiana embutidos nos parâmetros B e C de Racah. No caso específico da compressão, o coeficiente de pressão é:

$$\frac{dE}{dP} = 10 \frac{dB}{dP} + 6 \frac{dC}{dP} - 10 \frac{d}{dP} Dq. \quad (14)$$

Segundo Müller et al⁽⁴⁹⁾ (1983), um "red shift" é medido, sob pressão, para absorção e fotoluminescência a 87 e 300K:

$$\frac{dE}{dP} = \begin{cases} -700 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} & (\text{absorção, 300 K}), & (15.a) \\ -520 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} & (\text{absorção, 87 K}), & (15.b) \\ -650 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} & (\text{emissão, 87 K}), & (15.c) \end{cases}$$

O coeficiente de pressão para a absorção fundamental é que possui um "blue shift" ($645 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$). Parece-nos que o resultado citado por Grancharova et al à temperatura de 4K deva se referir, isto sim, a um "blue shift" na emissão faixa-a-faixa (como o que predomina a esta temperatura, segundo a Fig. V.12), e não pode de forma alguma ser comparado a uma transição intra-d. O novo processo óptico em 2.1-2.3 é característico de um "red shift" sob compressão, consistentemente com o exposto na seção anterior.

É mostrado na ref. (49) que embora Dq cresça com a pressão:

$$\frac{d}{dP}(10Dq) \sim 200 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}, \quad (16)$$

este comportamento pode ser dominado por uma dependência dos integrais de repulsão da ordem de

$$10 \frac{dB}{dP} + 6 \frac{dC}{dP} \sim -350 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}, \quad (17)$$

dando conta, segundo a eq. (14), dos resultados experimentais (15).

Na próxima seção checamos de forma mais detalhada a consistência destes fatos, utilizando, dentro da hipótese intra-d, o método de multipletos de Fazzio-Caldas-Zunger⁽²⁴⁾ (FCZ), consideravelmente

mais sofisticado que o de Tanabe-Sugano-Kaminura. Adiantamos que a eq. (11) é reescrita por

$$E(^6A_1 \rightarrow ^4T_1) = 2(3B_0 + C_0)\lambda_t^4 + 2C_0\lambda_t^2\lambda_e^2 + \frac{4}{3}(4B_0 + C_0)\lambda_e^4 - \Delta_{ef} \quad (18)$$

onde λ_t e λ_e são os parâmetros de covalência, B_0 e C_0 são os parâmetros de Racah de Mn^{+2} no caso do íon livre, e Δ_{ef} é o "splitting" efetivo de campo cristalino, sem a aproximação de cargas pontuais que envolve Dq. A eq. (14) toma a forma

$$\frac{dE}{dP} = 4\lambda_t \left[2(3B_0 + C_0)\lambda_t^2 + C_0\lambda_e^2 \right] \frac{d\lambda_t}{dP} + 4\lambda_e \left[\frac{2}{3}(B_0 + C_0)\lambda_e^2 + C_0\lambda_t^2 \right] \frac{d\lambda_e}{dP} - \frac{d}{dP}\Delta_{ef}, \quad (19)$$

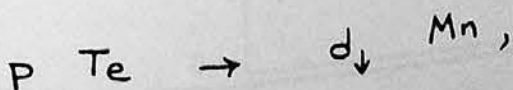
e o comportamento de Dq (apenas uma parcela dentro de Δ_{ef} , segundo este formalismo) pode ser combinado com os dos termos em $\frac{d\lambda_t}{dP}$ e $\frac{d\lambda_e}{dP}$, de modo a obter resultados experimentais como os dados em (15).

As demais objeções da ref. (42), quanto ao comportamento do limiar de absorção frente à temperatura e à concentração de Mn^{+2} , possam talvez ser removidas seguindo este esquema. A variação de Dq com a temperatura pode não implicar diretamente no resultado apontado, para $E(^6A_1 \rightarrow ^4T_1)$, por Grancharova et al. Basta que variações apropriadas em λ_t e λ_e com a temperatura se combinem de modo a dar o resultado experimental de dE/dT negativo.

Argumento semelhante pode ser aplicado à dependência da energia com a concentração x, de modo apropriado. Ressalta de toda esta argumentação que uma atenção muito grande será dada ao comportamento da covalência - embutida nos parâmetros λ e de certa forma no próprio Δ_{ef} - perante tais grandezas (pressão, temperatura e x). Particularmente concentraremos nossos estudos aos efeitos da pressão hidrostática. (bastante similar ao estudo de x), a propósito dos quais boa bibliografia é disponível. A questão da temperatura não será aprofundada por ora, em vista de estar cercada por inúmeras conjeturas.

Antes de passarmos a estes cálculos - dados na próxima seção - convém determo-nos na apresentação de um outro modelo à transição em 2.1-2.3 eV. para estes semicondutores semimagnéticos II-VI com Mn^{+2} . Uma outra explicação à origem desta transição, proposta na própria ref. (42). considera estados do cristal hospedeiro ao invés de estados d do manganês. A similaridade dos níveis de diferentes impurezas de metais de transição num mesmo cristal, e as significativas diferenças entre os níveis de energia de uma mesma impureza em diferentes cristais, parecem indicar que os correspondentes estados possam ser descritos primordialmente pelo hospedeiro em detrimento do metal de transição. Segundo Grancharova et al. a absorção em 2.1-2.3eV, ocorreria pela transferência de um elétron da faixa de valência a um nível de defeito. Este último nível se encontraria ressonante, inicialmente no CdTe, à faixa de condução. O aumento da concentração de manganês. deslocaria esta faixa de condução para cima energeticamente. emergindo o nível de defeito. Este se comportaria como um nível doador no caso da luminescência.

É basicamente este o modelo, alternativo à hipótese intra-d, apresentado mais recentemente para elucidar o processo óptico em 2.1-2.3eV. Os elétrons $3d^5$ do Mn^{+2} são interpretados^(30,32,68) como formando uma faixa 3.5eV de energia abaixo do topo Γ_8 da faixa de valência para semicondutores II-VI (esta localização é devida às refs. 59. 62. 69 e 70 e o cálculo teórico da ref. (30) aproxima-se deste valor). Um elétron da FV é adicionado ao estado não ocupado do Mn^{+2} , criando uma faixa $3d^6$ ou seja, criando o estado fundamental do íon Mn^+ . A localização deste nível seria de aproximadamente 2.2eV acima do extremo da FV. É um processo não conservativo de carga para a impureza (contrariamente à excitação intra-d). correspondendo a um processo de ionização com simples aceitador; um buraco é criado na FV. Tal transição é indicada como $\Gamma_8 \rightarrow 3d^6$; considerando que o topo da FV tem um caráter p Te (ref. 30 ou Cap. IV), corresponderia a

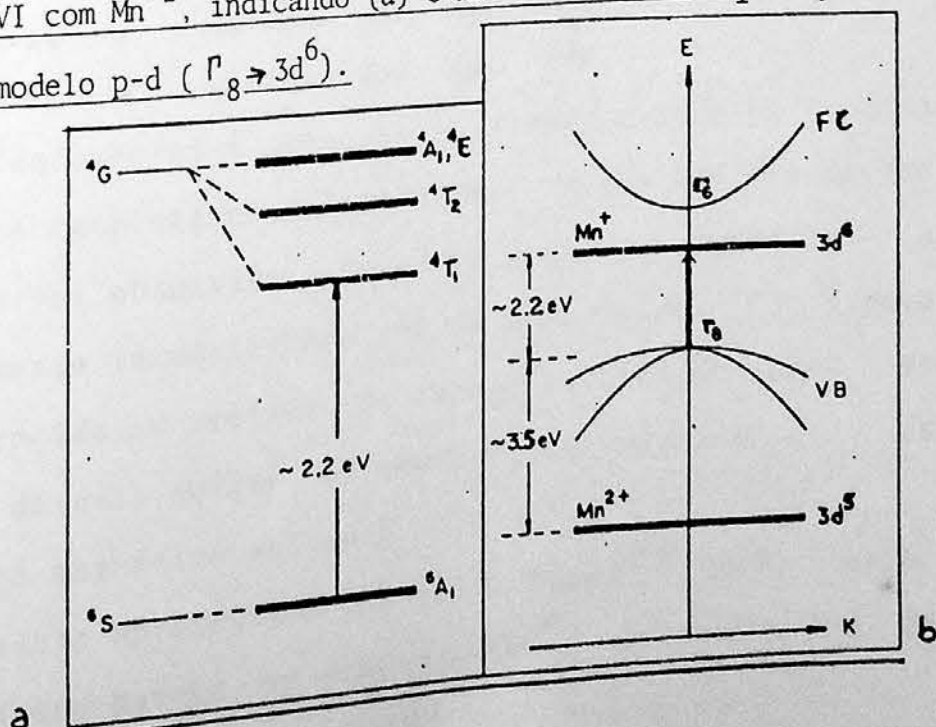


levando em conta que a faixa de "spin-down" está vazia inicialmente, e a de "spin-up" ocupada. Por causa da mistura, no cume da FV, em tre estados p Te e d Mn com a mesma simetria T_2 (hibridização p-d), esta transição não deixa de ter um certo caráter intra-d. O modelo é abreviadamente referido como "transição p-d".

A Fig. V.15 compara, em forma de diagrama, os dois modelos teóricos. Na parte (a), 4T_1 é o primeiro estado excitado a ser ocupado (com spin antiparalelo) por um dos elétrons $3d^5$; níveis de excitação superior (4T_2 , 4A_1 e 4E) também estão representados. Os níveis 4A_1 e 4E são sempre degenerados pelo método de Tanabe-Sugano-Kamimura (observar Fig. II.11), mas o método de Fazzio-Caldas-Zunger consegue remover esta degenerescência (próximas seções e seção 2.4. Cap. III). A parte (b) da figura esquematiza o outro modelo.

Um confronto direto entre estas duas concepções tem sido testado nos trabalhos de Lee et al.^(32,68,71) (1987, 1986, 1984), medindo o efeito de campos magnéticos sobre espectros de reflectividade especialmente em $Cd_{1-x}Mn_xTe$, $Cd_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Mn_xTe$ e $Zn_{1-x}Mn_xSe$. Atenção especial é dada aos compostos em zinco, onde o processo excitônico (faixa-a-faixa) não recobre a nova transição em 2.2eV.

Fig. V.15: Representação esquemática dos estados inicial e final para a absorção em aproximadamente 2.2eV nos semicondutores semimagnéticos II-VI com Mn^{2+} , indicando (a) o modelo intra-d (${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$), e (b) o modelo p-d ($\Gamma_8 \rightarrow 3d^6$).



As medidas sob campo magnético testam os modelos propostos no sentido de que, admitindo a transição p-d (Fig. V.15,b), o pico correspondente deve mostrar os intensos efeitos magnéticos sofridos pela FV, nestes materiais semicondutores semimagnéticos. Conforme o Cap. IV, o topo da FV, Γ_8 , nestes campos, sofre um gigantesco "splitting" Zeeman, uma vez aplicado o campo magnético (Fig. IV-10). Subfaixas correspondentes a spins $+3/2$, $+1/2$, $-1/2$ e $-3/2$ são produzidas.

A Fig. V.16 mostra, para $Zn_{0.72}Mn_{0.28}Te$, a 1.3K, e com campo magnético $B=0$, dois picos a 2.592 e 2.156 eV, indicados por A e Mn^{+2} , respectivamente, correspondentemente ao processo direto de exciton e à nova transição. Não há praticamente recobrimento entre dois processos e a distinção entre eles é perfeita. A aplicação de um campo de 15.58 T produz o "splitting" Zeeman no pico A segundo o descrito para Γ_8 , uma vez que a transição é direta. As polarizações correspondem a

$$\hat{\delta}_{\pm} = (\hat{x} + i\hat{y}) / \sqrt{2},$$

definindo $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ um sistema coordenado tradicional, admitindo $\vec{B} // \hat{z}$. As quatro componentes de "splitting" de exciton (Figs. V.16 V.17) são tais que

$$\hat{\delta}_{+} \begin{cases} a: \text{refere-se a subfaixa com spin } -3/2 \\ b: \text{refere-se a subfaixa com spin } -1/2 \end{cases}$$

$$\hat{\delta}_{-} \begin{cases} c: \text{refere-se a subfaixa com spin } 3/2 \\ d: \text{refere-se a subfaixa com spin } 1/2 \end{cases}.$$

O resultado fundamental é que o pico correspondente à nova transição permanece completamente inalterado. Mesmo com $B \neq 0$, nenhum "splitting" Zeeman foi observado. O modelo p-d, que considera a faixa Γ_8 , é claramente inconsistente com os resultados. A hipótese intra-d é favorecida no sentido de que uma excitação entre estados do Mn^{+2} não deveria sofrer, de maneira significativa, os efeitos de um campo magnético aplicado.

Um recente modelo apresentado por Wei e Zunger⁽³⁰⁾ (1987) alia, por mais paradoxal que pareça, as duas hipóteses: intra-d e p-d. Se

Fig. V.16: Espectros de magneto-refletividade (ref. 68) para $\text{Zn}_{0.72}\text{Mn}_{0.28}\text{Te}$. na ausência de campo magnético externo ($B=0$) e na presença do mesmo. "A" refere-se ao pico excitônico e " Mn^{2+} " indica a transição em cerca de 2.2eV.

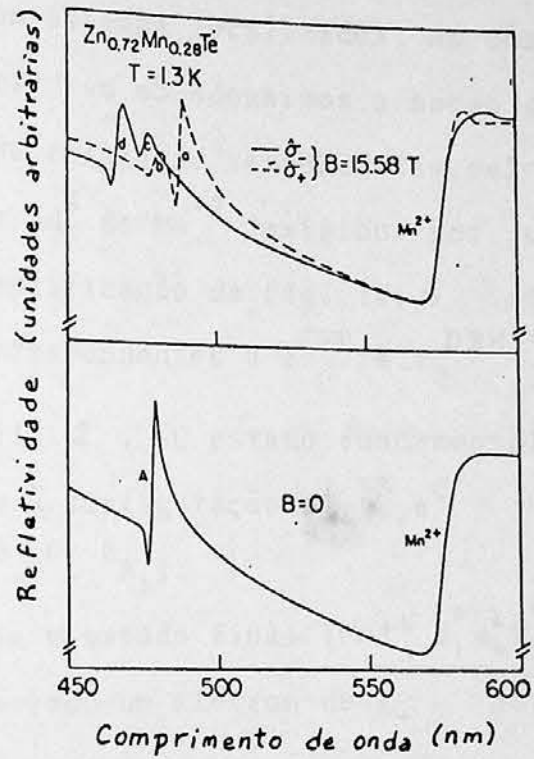
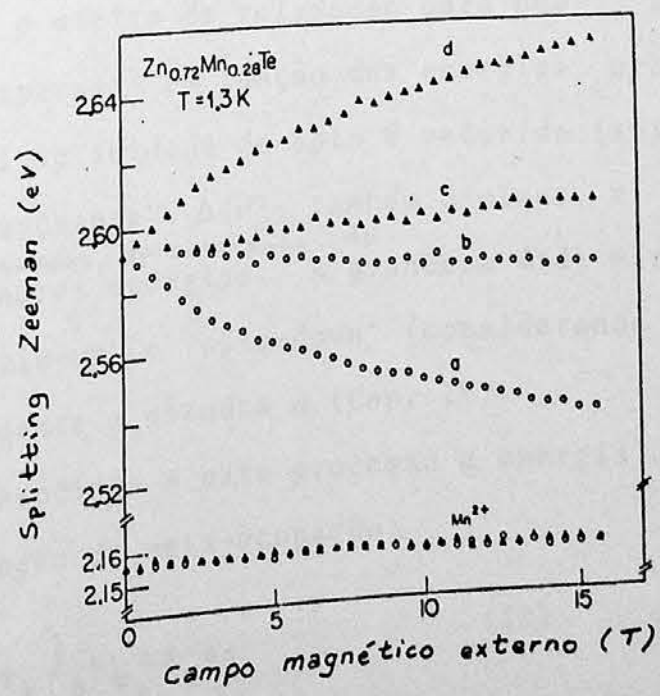


Fig. V.17: Dependência com o campo magnético externo das componentes Zeeman para as transições indicadas na Fig. V.16.



gundo eles, a confusão que cerca este problema teria sua raiz no fato de que as diversas abordagens releguem a significativa dependência da energia total do sistema com sua configuração e ocupação eletrônica (efeitos de correlação, seção 2.1-Cap. III), de crucial importância no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e compostos com estados localizados. As duas hipóteses para transição podem coexistir, se abandonarmos a noção de estruturas de faixas rígidas: efeitos de relaxação responderiam pelos diferentes posicionamentos dos estados $3d^5$ do Mn^{+2} exigidos por um e outro modelo. A Fig. V.18 é uma simplificação da Fig. IV.6, sendo os níveis de um elétron e_+ e t_+ correspondentes a e^{CFR} e t_2^{DBH} de sistemas de impurezas, dados na Fig. III.2. O estado fundamental do sistema neutro $\text{Mn}^{+2}(d^5)$ corresponde à configuração $e_+^2 t_+^3 e_0^0$ de 6A_1 . Simbolicamente: $(\text{Mn}^{+2}, d^5, e_+^2 t_+^3 e_0^0, {}^6A_1)$.

À excitação intra-d corresponderia o estado final $(\text{Mn}^{+2}, d^5, e_+^2 t_+^2 e_-^1, {}^4T_1)$, conservativa na carga, transferindo um elétron de t_+ para e_- (parte c da Fig. V.18). A energia correspondente é, usando a eq. (16-a) do Cap. III:

$$E_j(N) - E_i(N) = [E_j(N) - E_i(N)] + \Delta_{ij}(N), \quad (21)$$

sendo o elétron transferido do orbital i para o orbital j , no sistema com N elétrons. $\Delta_{ij}(N)$ mede o efeito de relaxação para que as energias totais E possam ser expressas em função das energias orbitais ϵ . Nesta excitação, a multiplicidade de spin é reduzida (spin $5/2 \rightarrow 3/2$). O "splitting" de "exchange", $\Delta(d)$, também diminui, e o orbital e_- , inicialmente desocupado, aproxima-se do orbital e_+ , movendo-se para menores energias. A grandeza $\Delta(d)$ mede a separação entre níveis de "spin-up" e "spin-down" (considerando a polarização de spin) correspondente a estados d (Cap. IV).

Desta maneira, pode ser associada a este processo a energia de 2.2eV: formalmente, na aproximação de meia-ocupação:

$$E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1) = (\epsilon_{e_-} - \epsilon_{t_+}) e_+^2 t_+^{2.5} e_-^{0.5}. \quad (22)$$

A hibridização p-d dá, ao processo, algum caráter p Te.

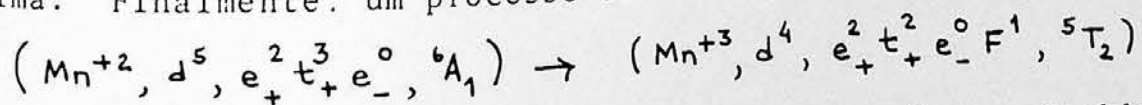
Por outro lado, a transição p-d, correspondente à eq. (20), cria o estado fundamental de Mn^{+2} , simbolicamente: $(Mn^{+2}, d^6, e_+^2 t_+^3 e_-^1, {}^5E)$, juntamente com um buraco na FV (parte d, Fig. V.18). Neste caso, o aumento da repulsão coulombiana desloca correspondentemente a orbital e_- de Mn^{+2} . Concomitantemente, o "splitting" de "exchange" tende a abaixá-lo energeticamente, devido à redução do spin total ($5/2 \rightarrow 4/2$), mas não tanto como no caso de 4T_1 referente à excitação intra-d.

A esta transição p-d é atribuído o pico de luminescência e fotocondutividade em 2.0eV, contrariamente ao processo "Stokes-shifted" ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ descrito na seção 2. Tal transição do tipo aceitador teria energia

$$\begin{aligned} \Delta E (0/-) &= \Delta E (Mn^{+2} / Mn^+) = \\ &= (\epsilon_{e_-} - \epsilon_v) e_+^2 t_+^3 e_-^{0.5} v^{M-0.5} \end{aligned} \quad (23)$$

admitindo M elétrons na faixa de valência.

O fato de as medidas sob campo magnético não terem detectado a transição p-d (cerca de 2 eV) foi atribuído a um mascaramento excedido pela excitação intra-d, que ocorre a uma energia bastante próxima. Finalmente, um processo de ionização

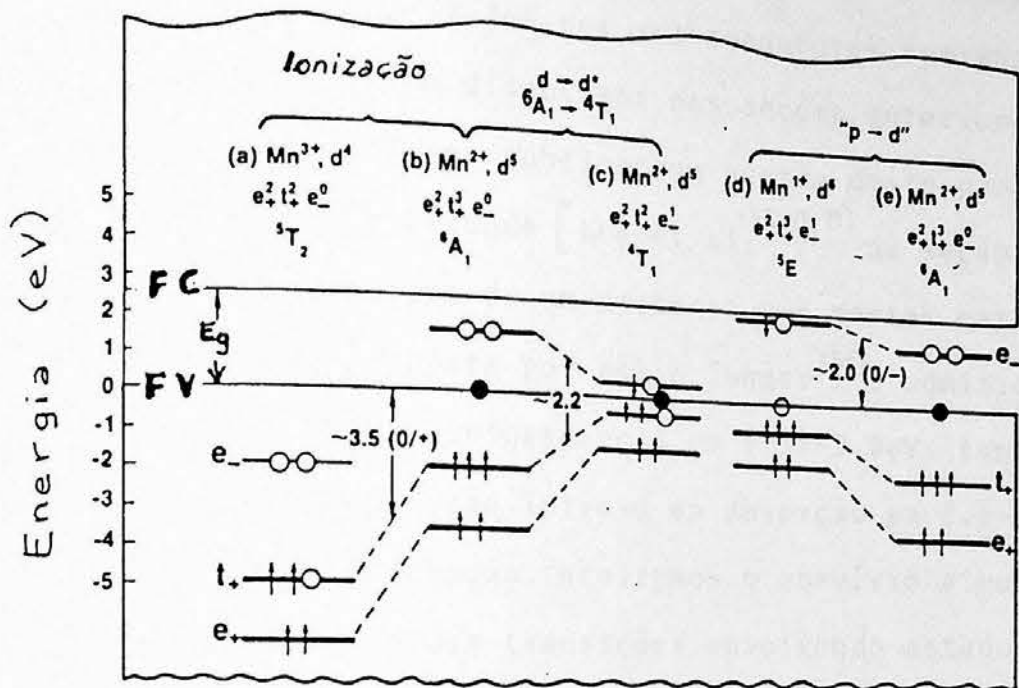


é considerado (Fig. V.18.a), onde um elétron t_+ é transferido para FV ou nível de vácuo (F). A alteração nas energias dos orbitais segue a redução da repulsão coulombiana, contrariando o "splitting" de "exchange" ($5/2 \rightarrow 4/2$). Relativamente ao topo da FV, esta transição tipo doador tem energia

$$\begin{aligned} \Delta E_t (0/+) &= E(Mn^{+3}) - E(Mn^{+2}) \\ &= (\epsilon_v - \epsilon_{t_+}) e_+^2 t_+^{2.5} F^{0.5} \end{aligned} \quad (24)$$

e a posição do nível Mn calculada é $\epsilon_{t_+}^{(N)} \sim \epsilon_v - 2.5eV$ (Cap. IV) sendo a diferença entre este e o valor medido [$\epsilon_v - 3.5eV$; seção 2 ou refs. (33, 62)] atribuída a um efeito de relação $\Delta_t^{(N, N-1)}$ da ordem de -1eV.

Fig. V.18: Esquema de níveis de energias para as diversas transições em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, segundo o modelo de Wei e Zunger. ⁽³⁰⁾



Na próxima seção tratamos de forma mais aprofundada os efeitos da pressão hidrostática sobre o limiar de observação em 2.2eV. O modelo intra-d tem sido favorecido para este processo.

5. TRANSIÇÃO INTRA-d EM $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

O modelo intra-d aplicado à interpretação do inusitado limiar de absorção em cerca de 2.2eV nos semicondutores semimagnéticos II-VI com Mn^{+2} , tem sido, como discutimos nas seções anteriores, amplamente favorecido nas diversas publicações acerca deste problema. As medidas de magneto-refletividade [Lee et al^(32,68,71), na seção anterior] não detetam qualquer vestígio de um processo p-d nestes materiais. Mesmo a interpretação proposta por Wei e Zunger⁽³⁰⁾, admitindo este último processo para a fotoluminescência em 1.98-2.0eV, também corrobora a presença de uma excitação intra-d na absorção em 2.1-2.3eV. Ainda que, conforme esta concepção, aceitemos o convívio simultâneo dos dois modelos, o estudo das transições envolvendo estados d^5 do manganês tem sido de grande importância.

As primeiras abordagens envolvendo este processo intra-d utilizavam o esquema de multipletos de Tanabe-Sugano-Kamimura, ajustando os parâmetros B, C e $10Dq$ aos espectros ópticos. Dois exemplos particularmente tratados neste Capítulo devem-se a Tao et al⁽³⁸⁾ (seção 2) e Ves et al⁽⁴⁰⁾ (seção 3). O esquema $BC\Delta$ envolve, como sabemos, diversas aproximações, principalmente no que toca à inclusão dos efeitos de covalência. Nesta seção, utilizamos o novo método de multipletos devido a Fazzio-Caldas-Zunger⁽²¹⁾ (FCZ), seguramente bem mais sofisticado e com manuseio razoavelmente simples. Conforme discutimos no Cap. III, a inclusão da covalência via Teoria de Orbitais Moleculares exigiria, nestes casos de impurezas de metais de transição, um número excessivamente elevado de orbitais na construção das funções de onda e estados eletrônicos de Mn^{+2} .

Aplicamos tal método aos resultados de absorção sob pressão hidrostática, os quais já se acham razoavelmente bem estabelecidos na literatura. Ao invés de considerarmos o efeito desta pressão sobre os parâmetros B, C e $10Dq$ - os quais envolvem significativa dose de aproximação no sentido de assumir um caráter fortemente iônico dos materiais - passaremos a considerar por tal procedimento, seus efeitos sobre

os parâmetros de covalência λ_t e λ_e e sobre o "splitting" efetivo de campo cristalino Δ_{ef} . este último também incluindo contribuições de muitos elétrons e de covalência. Parece-nos que, num certo sentido físico, a consideração destes últimos parâmetros - λ e Δ_{ef} - é bem menos artificial que a utilização de B, C e 10Dq, que postulam a priori certas restrições às propriedades do material com que se lida (ex.: fraca covalência). Como sabemos, a grande maioria dos compostos na natureza nunca possui caráter totalmente iônico ou totalmente covalente, mas alguma mistura apropriada destas características extremas. Ao escrevermos que uma certa amostra é descrita com, digamos, $\lambda = 0.83$ (seu caráter iônico é de 83% aproximadamente) estaremos dando margem a que o modelo em questão abarque um número bem maior de casos do que se estivéssemos utilizando um modelo mais exigente. A utilização do esquema FCZ na análise da energia da transição ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, recai na análise de λ_t , λ_e e Δ_{ef} . Um cálculo sob pressão hidrostática (P) remete diretamente à consideração do comportamento de

$$\frac{d\lambda_e}{dP}, \quad \frac{d\lambda_t}{dP} \quad e \quad \frac{d\Delta_{ef}}{dP} \quad . \quad (25)$$

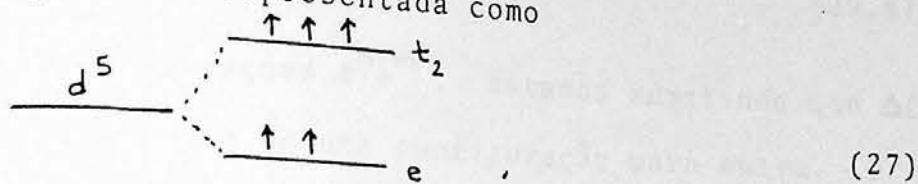
Ao recuar a discussão para o comportamento da covalência e dos efeitos de muitos elétrons sob compressão, estaremos de fato - ao que nos parece - tocando nos aspectos realmente centrais que envolvem um cálculo de estados eletrônicos em semicondutores, como o que ora discutimos.

5.1.: Ajuste de parâmetros para ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$

Consideramos inicialmente a absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, tomando $Cd_{1-x}Mn_x$ Te como o protótipo dos materiais semicondutores semimagnéticos que nos interessam. No método FCZ, a energia do estado inicial desta transição é

$$E({}^6A_1) = - (9\lambda_t^4 + 6\lambda_t^2\lambda_e^2 + \frac{16}{3}\lambda_e^4) B_0 - (3\lambda_t^4 + 3\lambda_t^2\lambda_e^2 + \frac{4}{3}\lambda_e^4) C_0 + 2\Delta_{ef}, \quad (26)$$

obtida a partir da matriz 6A_1 unidimensional (Apêndice 3) para o caso d^5 , e correspondentemente à configuração t^3e^2 . Tal configuração, em termos dos estados t_2 e e de um elétron para um nível d em simetria tetraédrica, pode ser representada como



Esta configuração de alto spin é obtida com uma alta interação de "exchange" entre os elétrons, capaz de vencer o "splitting" entre os níveis t_2 e e , não permitindo, por exemplo, um estado fundamental t^4e^1 (Cap. II). A simetria tetraédrica, que situa um orbital e energeticamente abaixo de t_2 , corresponde à estrutura zinblenda do CdTe com introdução substitucional de Mn. O orbital e , como discutimos no Cap. II, interage essencialmente com os segundos vizinhos, ao passo que t_2 interage já com a primeira camada de vizinhos: isto dá o ordenamento energético dos orbitais para esta simetria. Situação inversa ocorreria, como sabemos, numa ordenação octaédrica ou mesmo com o manganês introduzido intersticialmente neste mesmo material: em ambos os casos um centro de inversão se faria presente.

A eq. (26) foi obtida do Apêndice 3 - o qual não dá explicitamente o termo em Δ_{ef} - assumindo como referência a configuração t^4e^1 . Esta corresponderia à configuração de menor energia possível dentro de um diagrama de correlação como o da Fig. II.7, mas com d^5 e de um diagrama de correlação como o da Fig. II.7, mas com d^5 e que efetivamente não ocorre de modo que o estado fundamental corresponda a t^3e^2 para dar uma máxima multiplicidade de spin. No caso específico de 6A_1 , referente a t^3e^2 , acrescentamos, para obter (26):

$$\Delta_{ef}(3, 2; 1, 4) = \Delta(3, 2; 1, 4) + 2\Delta_{CF} \quad (28)$$

Termos em $\Delta_{ef}(n, m; n^{\circ}, m^{\circ})$ são acrescentados aos elementos de matriz correspondentes a cada configuração $t^n e^m$ ($n^{\circ} e m^{\circ}$ indicam a configuração de referência). Neste cálculo, são obtidos através de ajuste a resultados experimentais e, para facilitar tal procedimento, aproximamos cada termo

$$\Delta_{ef}(n,m;n^{\circ},m^{\circ}) = \Delta(n,m;n^{\circ},m^{\circ}) + K\Delta_{CF} \quad (29)$$

como

$$\Delta_{ef}(n,m;n^{\circ},m^{\circ}) \equiv K\Delta_{ef} \quad (29.a)$$

para todas as configurações $t^n e^m$. Estamos admitindo que $\Delta(n,m;n^{\circ},m^{\circ})$ não se altere muito de uma configuração para outra. O inteiro K deriva da parcela em Δ_{CF} , sendo determinado com base na configuração de referência escolhida.

Assim, voltando ao caso de 6A_1 , com $t^3 e^2$ e referência t^4 , é preciso acrescentar $2\Delta_{ef}$ ao elemento de matriz no Apêndice 3, de modo a dar a eq. (26).

O primeiro estado excitado pode ser obtido da matriz de 4T_1 também com $t_2 e^4$ como referência, e usando (29.a):

4T_1	$t^4 e$	$t^3 e^2$	
$t^4 e$	$-(3\lambda_t^4 + 6\lambda_t^2 \lambda_e^2)B_0 +$ $-(\lambda_t^4 + \lambda_t^2 \lambda_e^2)C_0 +$ $+ 3\Delta_{ef}$	$-3\sqrt{2}B_0 \lambda_t^3 \lambda_e$	$C_0 \lambda_t^2 \lambda_e^2$
$t^3 e^2$	$(6\lambda_t^4 - 2\lambda_t^2 \lambda_e^2 - \frac{16}{3}\lambda_e^4)B_0 +$ $+ (2\lambda_t^4 - \lambda_t^2 \lambda_e^2 - \frac{4}{3}\lambda_e^4)C_0 +$ $+ 2\Delta_{ef}$	$-3\sqrt{2}B_0 \lambda_t^3 \lambda_e$	
$t^2 e^3$			$-(3\lambda_t^4 + 6\lambda_t^2 \lambda_e^2)B_0 +$ $-(\lambda_t^4 + \lambda_t^2 \lambda_e^2)C_0 +$ $+ \Delta_{ef}$

(30)

A diagonalização desta matriz dá a energia do estado 4T_1 (especificamente, o menor valor). Na obtenção dos coeficientes de pressão, será útil obter uma expressão analítica para a energia $E({}^4T_1)$ como função da pressão hidrostática P . Isto não parece factível, para um caso de valores genéricos dos parâmetros λ e Δ_{ef} como o que temos, pois requer atacar o problema de autovalores de uma matriz tridimensional. Um cálculo teórico aproximado pode ser feito, considerando o estado excitado 4T_1 dominado por uma das configurações t^2e^3 , t^3e^2 ou t^4e . A simplificação consiste em tomar, na matriz apenas o termo diagonal referente a esta configuração escolhida. Especificamente para t^2e^3 , a energia de 4T_1 seria

$$E({}^4T_1) = - (3\lambda_t^4 + 6\lambda_t^2\lambda_e^2)B_0 - (\lambda_t^4 + \lambda_t^2\lambda_e^2)C + \Delta_{ef}, \quad (31)$$

desconsiderando a contribuição das demais configurações t^3e^2 e t^4e . Isto pode dar um resultado razoável se tal contribuição não exceder, digamos, 10% do valor total da energia deste estado. É preciso ter em mente, contudo, conforme sabemos dos primeiros capítulos, que um estado total de multiplete (como 4T_1) sempre é construído a partir da contribuição das diversas configurações $t^n e^{N-n}$ (neste caso, t^2e^3 , t^3e^2 e t^4e) obtidas a partir da ocupação dos orbitais t_2 e e de um elétron.

Um cálculo melhorado e igualmente factível poderia considerar, além da configuração t^2e^3 , o efeito de uma das duas outras configurações, dentro da matriz de 4T_1 . Poderíamos escolher t^3e^2 , de modo a incluir alguma contribuição do estado fundamental. A matriz de 4T_1 é tomada como bidimensional, desta forma e os termos referentes a t^4e são relegados. Tal procedimento deve conduzir a um resultado mais preciso do que o da eq. (29), este dentro de uma aproximação unidimensional para 4T_1 . O resultado que diremos "exato", admitindo a validade do método FCZ, seria obviamente a solução para 4T_1 tomada como matriz de ordem 3.

Levando adiante a aproximação bidimensional para 4T_1 , com as configurações t^2e^3 e t^3e^2 , matriz a ser diagonalizada seria:

$$\left[\begin{aligned}
 & (6\lambda_t^4 - 2\lambda_t^2\lambda_e^2 - \frac{16}{3}\lambda_e^4)B_0 + \\
 & + (2\lambda_t^4 - \lambda_t^2\lambda_e^2 - \frac{4}{3}\lambda_e^4)C_0 + \\
 & + 2\Delta_{ef} \\
 & - 3\sqrt{2}B_0\lambda_t^3\lambda_e \\
 & - (3\lambda_t^4 + 6\lambda_t^2\lambda_e^2)B_0 + \\
 & - (\lambda_t^4 + \lambda_t^2\lambda_e^2)C_0 + \\
 & + \Delta_{ef}
 \end{aligned} \right] \quad (32)$$

Daí:

$$E(^4T_1) = \frac{1}{2}(3B_0 + C_0)\lambda_t^4 - (4B_0 + C_0)\lambda_t^2\lambda_e^2 - \frac{2}{3}(4B_0 + C_0)\lambda_e^4 + \frac{3}{2}\Delta_{ef} \pm \frac{1}{2}\sqrt{R}, \quad (33)$$

com

$$\begin{aligned}
 R = & 9(9B_0^2 + C_0^2 + 6B_0C_0)\lambda_t^8 + 24B_0(6B_0 + C_0)\lambda_t^6\lambda_e^2 - 8(10B_0^2 + C_0^2 + \\
 & + 7B_0C_0)\lambda_t^4\lambda_e^4 - \frac{32}{3}B_0(4B_0 + C_0)\lambda_t^2\lambda_e^6 + \frac{16}{9}(16B_0^2 + C_0^2 + 8B_0C_0)\lambda_e^8 + \\
 & + \Delta_{ef}^2 + \Delta_{ef}[6(3B_0 + C_0)\lambda_t^4 + 8B_0\lambda_t^2\lambda_e^2 - \frac{8}{3}(4B_0 + C_0)\lambda_e^4]. \quad (34)
 \end{aligned}$$

A energia da absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, é obtida subtraindo $E({}^6A_1)$, eq. (26), de $E({}^4T_1)$, eq. (29) ou (33). Assim

$$\begin{aligned}
 E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1) = & 2(3B_0 + C_0)\lambda_t^4 + 2C_0\lambda_t^2\lambda_e^2 + \\
 & + \frac{4}{3}(4B_0 + C_0)\lambda_e^4 - \Delta_{ef} \quad (35)
 \end{aligned}$$

na aproximação unidimensional, e

$$\begin{aligned}
 E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1) = & \frac{7}{2}(3B_0 + C_0)\lambda_t^4 + 2(B_0 + C_0)\lambda_t^2\lambda_e^2 + \\
 & + \frac{2}{3}(4B_0 + C_0)\lambda_e^4 - \frac{\Delta_{ef}}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{R} \quad (36)
 \end{aligned}$$

na aproximação bidimensional.

No cálculo destas energias é preciso dispor de λ_t , λ_e e Δ_{ef} , além dos parâmetros de Racah B_0 e C_0 de íon livre.

$$\begin{aligned}
 B_0 = & 0.119\text{eV} \quad (= 959.790 \text{ cm}^{-1}) \\
 C_0 = & 0.412\text{eV} \quad (= 3322.972 \text{ cm}^{-1})
 \end{aligned} \quad (37)$$

[ref. (4, 21)] .

Os valores de λ_t , λ_e e Δ_{ef} que ajustam a transição ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, num cálculo computacional, ao limiar de absorção em 2.1eV [ref. (49)] , são

$$\begin{aligned}\lambda_t &= 0.8852 \\ \lambda_e &= 0.9670\end{aligned}\quad (38)$$

$$\Delta_{ef} = 0.3300 \text{ eV } (= 2661.60 \text{ cm}^{-1}).$$

Em tais cálculos é diagonalizada a matriz de 4T_1 na sua forma tridimensional, sem as aproximações discutidas anteriormente, uma vez que neste ponto não é preciso uma expressão analítica da energia em função da pressão. O ajuste foi obtido por variações dos parâmetros, partindo-se dos resultados⁽²¹⁾ para ZnS e ZnSe com impurezas de Mn^{+2} . Foi um bom ponto de partida, levando-se em conta a profunda similaridade das propriedades ópticas entre estes sistemas e o nosso material em questão.^(9, 39, 71, 72)

Os resultados (36) mostram que orbitais e têm maior caráter d puro (iônico), que os orbitais t_2 , pois seu parâmetro λ_e é mais próximo da unidade. Isto era esperado de certa forma, uma vez que os orbitais e interagem diretamente apenas com os segundos vizinhos, num efeito de covalência menor. Este comportamento acompanha aqueles valores ajustados em ZnS e ZnSe com Mn^{+2} [$\lambda_t = 0.926$ e 0.938 , respectivamente, $\lambda_e = 0.970$ e 0.967 - tabela III.1 ou ref. (21)] . Já Δ_{ef} difere um pouco mais dos valores ($\sim 0.40\text{eV}$) destes últimos sistemas.

Nosso valor de Δ_{ef} difere consideravelmente do valor de $10Dq = 5000\text{cm}^{-1}$ ajustado por Tao et al⁽³⁸⁾, utilizando o esquema de Tanabe-Sugano, conforme a seção 2. Não poderíamos esperar algo diferente, uma vez se tratarem de parâmetros que descrevem o "splitting" do campo ligante de forma bastante diversa.

Os valores ajustados em (38) permitem calcular $E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1)$ com as expressões teóricas em (35) e (36), de modo a poder avaliar as aproximações "unidimensional" e "bidimensional" utilizadas. Pela eq. (33).

$$E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1) = 2.253 \text{ eV}, \quad (39)$$

um resultado cerca de 7% acima dos 2.1 eV medidos, onde houvemos a contribuição das demais configurações, t^3e^2 e t^4e , a este estado remontam a 7%. Isto implica em que a interação de configurações para esta transições não é significativa, ao menos por um erro de até 10%. A eq. (35) descreve razoavelmente o processo de absorção em questão, dentro da hipótese intra-d e utilizando o método de multipletos de FCZ.

Com a aproximação de 4T_1 bidimensional, a eq. (36) dá, como menor raiz:

$$E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1) = 2.154 \text{ eV}, \quad (40)$$

cerca de 2.585% diferente do limiar em 2.1 eV. Este resultado é muitíssimo melhor que o da aproximação anterior. Quer dizer que as configurações t^2e^3 e t^3e^2 preponderam efetivamente no estado 4T_1 , remontando em cerca de 2.6% a contribuição da configuração t^4e que não foi incluída para a obtenção de (36).

Na Tabela V-1 apresentamos uma comparação entre os resultados obtidos para ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, utilizando diversas aproximações unidimensionais e bidimensionais para a matriz de 4T_1 . As aproximações unidimensionais referem-se separadamente às diagonais correspondentes a cada configuração t^2e^3 , t^3e^2 e t^4e . As aproximações bidimensionais utilizam estas últimas, combinadas duas a duas. O desvio correspondente é relativo aos 2.1 eV medidos. Tal comparação é importante no sentido de estabelecer que a eq. (36) é, com efeito, a aproximação mais razoável para a absorção em 2.1 eV no modelo intra-d. A ta bela mostra que as configurações t^4e e t^3e^2 dão a menor contribução ao resultado final (erro de 20.4%).

O cálculo do coeficiente de pressão para esta absorção será feito a seguir, a partir da eq. (36).

Tabela V.1: Cálculo da energia de ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ com as aproximações unidimensionais (unid.) e bidimensionais (bidim.) para a matriz de 4T_1 , no método FCZ.

	Configurações dominantes	Energia (eV)	Desvio *
bidimensionais	t^3e^2, t^2e^3	2.154	2.584 %
	t^4e, t^2e^3	1.935	7.857 %
	t^4e, t^3e^2	1.167	20.388 %
unidimensionais	t^2e^3	2.253	7.296 %
	t^4e	2.913	38.731 %
	t^3e^2	3.313	57.778 %

(*) referente a 2.1 eV.

5.2: Coeficiente de Pressão para ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$

O estudo da absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ sob pressão hidrostática foi destacado na seção 3, e tem sido decisivo na crítica aos modelos teóricos para esta estrutura óptica em semicondutores II-VI com Mn^{+2} . Associar uma excitação intra-d a este processo remete a discussão para os parâmetros λ_t , λ_e e Δ_{ef} . Neste sentido, o cálculo do coeficiente de pressão correspondente, a partir da eq. (36), envolve a derivação de λ_t , λ_e e Δ_{ef} . O ajuste das derivadas destes três parâmetros simultaneamente, aos resultados experimentais de dE/dP , torna-se difícil. Teremos as três derivadas em (25) a determinar a partir de uma única equação. Uma tentativa para a eliminação das derivadas talvez fosse assumir, digamos, que os parâmetros λ_e e λ_t variem de forma idêntica com a pressão, de modo a podermos igualar $d\lambda_e/dP$ com $d\lambda_t/dP$. Esta aproximação mostra-se em verdade bastante grosseira, uma vez que os orbitais e e t_2 posicionam-se de forma distinta, relativamente aos ligantes. A contração da rede,

mediante compressão, iria aproximar os ligantes do átomo central, alterando diferentemente tais orbitais. O que se pode fazer é, com forme apontado há longo tempo (1958) por Koide e Pryce [in ref. (72)], assumir que apenas orbitais t_2 sejam apreciavelmente afetados por uma compressão. Estes orbitais posicionam-se na direção dos ligantes, para uma simetria tetraédrica, de modo a que apenas as ligações σ com os primeiros vizinhos sejam afetadas. As ligações π envolvem interações dos orbitais e com os segundos vizinhos, e seriam menos sensíveis à compressão. Tais considerações encontram-se aplicadas com razoável êxito em diversas situações: efeitos de pressão em complexos octaédricos de Ni^{+2} , Co^{+2} e Mn^{+2} [Zahner et al (72)], espectros de absorção em $MnCl_2$ e $MnBr_2$ [Pappalardo (73)], e em MnF_2 [Stout (74)], etc.

Desta forma, com a eq. (36), temos:

$$\frac{dE}{dP} = \left[14(3B_0 + C_0) \lambda_t^3 + 4(B_0 + C_0) \lambda_t \lambda_e^2 \right] \frac{d\lambda_t}{dP} - \frac{1}{2} \frac{d}{dP} \Delta_{ef} - \frac{1}{4\sqrt{R}} \frac{dR}{dP}, \quad (41)$$

considerando nula $d\lambda_e/dP$, e sendo

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dP} = & 72(9B_0^2 + C_0^2 + 6B_0C_0) \lambda_t^7 + 144B_0(6B_0 + C_0) \lambda_t^5 \lambda_e^2 - 32(10B_0^2 + \\ & + C_0^2 + 7B_0C_0) \lambda_t^3 \lambda_e^4 - \frac{64}{3} B_0(4B_0 + C_0) \lambda_t \lambda_e^6 + \Delta_{ef} \left[24(3B_0 + C_0) \lambda_t^3 + 16B_0 \lambda_t \lambda_e^2 \right] \times \\ & \times \frac{d\lambda_t}{dP} + \left[2\Delta_{ef} + 6(3B_0 + C_0) \lambda_t^4 + 8B_0 \lambda_t^2 \lambda_e^2 - \frac{8}{3}(4B_0 + C_0) \lambda_e^4 \right] \frac{d}{dP} \Delta_{ef}. \quad (42) \end{aligned}$$

O cálculo de $d\lambda_t/dP$ está comprometido, assim com o de $d\Delta_{ef}/dP$. O parâmetro Δ_{ef} , definido na eq. (29), refere-se a resultados de campo médio (ver Cap. III), sendo a parcela Δ_{CF} remanescente do método tradicional de Tanabe-Sugano-Kamimura. O termo $\Delta(n, m; n^0, m^0)$ refere-se à diferença de energia média total entre as configurações $t^n e^m$ e $t^{n^0} e^{m^0}$ (esta última, como referência) de um elétron. Uma expressão analítica de $d\Delta_{ef}/dP$ pode ser proposta, considerando o seguinte. Numa situação extrema em que o material apresente caráter puramente iônico, o parâmetro Δ_{ef} terá sua dependência com a pressão dada meramente pela própria dependência do parâmetro $10Dq$, este último referente a um cálculo via Teoria de Campo Cristalino. Conforme é abor

dados na seção 3, Dq varia inversamente com a distância íon/ligante (especificamente, na forma R^{-5}), e sua dependência com a pressão é dada na eq. (9). A inclusão da covalência faz misturar estados dos ligantes com estados do átomo central, atenuando esta dependência do "splitting" de campo cristalino com R . De modo a incluir um fator que atenua a dependência em R^{-5} e inclua a covalência, assumimos que Δ_{ef} seja proporcional a λ_t^2/R^5 . No modelo de cargas pontuais, teríamos $\lambda_t=1$ e a dependência em R^{-5} seria restituída.

Tais considerações permitem obter

$$\frac{d\Delta_{ef}}{dP} = \left(\frac{2}{\lambda_t} \frac{d\lambda_t}{dP} + \frac{5}{3} K \right) (\Delta_{ef})_{P=0} \quad (43)$$

onde $(\Delta_{ef})_{P=0}$ é o valor de Δ_{ef} na ausência de pressão hidrostática. Com isto é possível expressar dE/dP em termos unicamente de $d\lambda_t/dP$. Utilizamos os resultados experimentais da ref. (49) para absorção no $Cd_{0.45}Mn_{0.55}Te$, a duas temperaturas:

$$\frac{dE}{dP} = \begin{cases} -520 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} (= -0.0645 \text{ eV/GPa}), \text{ a } 87\text{K}; \\ -700 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} (= -0.0868 \text{ eV/GPa}), \text{ a } 300\text{K}. \end{cases} \quad (44)$$

Valores da mesma ordem são dados para $x=0.675$, para $x=0.6, 0.7$, e para $Zn_{0.9}Mn_{0.1}Te$, todos a 300K; respectivamente, -0.051 eV/GPa [ref. (53)], -0.045 eV/GPa [ref. (52)] e -0.062 eV/GPa [ref. (40)]. Nos resultados não deverão variar de forma significativa dentre os semicondutores semimagnéticos II-VI ou mesmo com a concentração x (desde que x maior que 0.4 e maior que 0.35, obviamente, nos respectivos casos de $Cd_{1-x}Mn_xTe$ e $Cd_{1-x}Mn_xSe$).

A utilização de (44) nas eqs. (41, 43), dá

$$\frac{d\lambda_t}{dP} = \begin{cases} -0.01065 \text{ GPa}^{-1}, \text{ a } 87\text{K}; \\ -0.01521 \text{ GPa}^{-1}, \text{ a } 300\text{K}; \end{cases} \quad (45)$$

e também

$$\frac{d\Delta_{ef}}{dP} = \begin{cases} 71.77 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} (= 0.008899 \text{ eV/GPa}), \text{ a } 87\text{K}, \\ 56.01 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa} (= 0.006944 \text{ eV/GPa}), \text{ a } 300\text{K}. \end{cases} \quad (46)$$

Estes resultados podem ser avaliados do ponto de vista qualitativo, de modo a checar a consistência do modelo intra-d. Sinais ne

gativos para $d\lambda_t/dP$ e positivos para $d\Delta_{ef}/dP$ eram esperados. O efeito de covalência deve aumentar com a pressão hidrostática, uma vez que a contração da rede aproxima os ligantes em direção ao átomo central. Um aumento na covalência deve, obviamente, reduzir os valores dos parâmetros de Racah B e C relativamente a seus valores B_0 e C_0 iônicos. Isto se expressa pela redução do parâmetro λ_t desde a unidade. Valores negativos de $d\lambda_t/dP$ são, neste contexto, claramente consistentes.

Quanto a $d\Delta_{ef}/dP$ positivo, um crescimento de Δ_{ef} com a redução do parâmetro de rede era esperado na forma λ_t^2/R^5 . De um modo geral, tais variações são de uma ordem de grandeza mais baixa que a correspondente à energia total da transição, e no sentido oposto. O comportamento deste "splitting" efetivo de campo cristalino não pode dar conta, isoladamente, do efeito da pressão sobre o limiar de absorção ou de sua magnitude. As críticas de Grancharova et al (seção 2) perdem seu fundamento, e nossos resultados apóiam, de forma mais sofisticada, a argumentação de Müller et al⁽⁴⁹⁾. A compressão faz, pois, crescer o valor de Δ_{ef} . Uma vez que este último sempre comparece, na expressão de $E(^6A_1 \rightarrow ^4T_1)$, eq. (36), subtraindo e, portanto, reduzindo o seu valor, isto está consistente com o "red shift" detetado no limiar de absorção com a pressão.

As variações de λ_t sob compressão significam, à semelhança do verificado com Δ_{ef} , uma pequena fração do valor total do próprio parâmetro. No presente caso, remonta a cerca de 1%.

Comparando os resultados (45, 46) para as duas temperaturas, 87 e 300K, ao que parece uma temperatura maior favorece as alterações que a pressão procede em λ_t . A 300 K a redução do parâmetro de covalência, sob compressão, é maior que em 87K. A covalência, propriamente dita, é aumentada. Isto parece razoável de certa forma, considerando que o efeito da covalência é "espalhar" a nuvem eletrônica, misturando os orbitais do metal e seus ligantes, o que seria favorecido pela elevação da temperatura e da pressão.

Tais considerações vão se refletir de modo inverso em $d\Delta_{ef}/dP$, uma vez que um maior valor de $d\lambda_t/dP$ entra na eq. (43) subtraindo da quantidade $(5/3)K$. Ocorre, assim, menor $d\Delta_{ef}/dP$ para um maior $d\lambda_t/dP$ e uma maior temperatura. Isto se refletiria num maior valor para a energia de absorção segundo a eq. (36), obedientemente às medidas que apontam um crescimento do limiar de absorção com a elevação de temperatura (seção 3).

O cálculo menos preciso para $E(^6A_1 \rightarrow ^4T_1)$ na aproximação unidimensional de 4T_1 (com configuração t^2e^3 dominante), dá um comportamento para $d\lambda_t/dP$, análogo ao anteriormente descrito. Partindo da eq. (35), advém

$$\frac{d\lambda_t}{dP} = \begin{cases} -0.01045 \text{ GPa}^{-1}, & \text{a } 87\text{K}, \\ -0.01502 \text{ GPa}^{-1}, & \text{a } 300\text{K}, \end{cases} \quad (47)$$

com

$$\frac{dE}{dP} = \left[8(3B_0 + C_0)\lambda_t^3 + 4C_0\lambda_t^2\lambda_e^2 - \frac{2}{3}\Delta_{ef} \right] \frac{d\lambda_t}{dP} - \frac{5}{3}K\Delta_{ef}. \quad (48)$$

Os resultados em (47) na aproximação unidimensional têm contudo maior valor absoluto que os correspondentemente obtidos com 4T_1 bidimensional.

Uma outra análise consistiria em obter $d\lambda_t/dP$ de forma completamente independente da expressão de $d\Delta_{ef}/dP$. Isto é possível na transição $^6A_1 \rightarrow ^4E$, cuja energia num cálculo via método de FCZ independe totalmente de Δ_{ef} . O problema é que tal transição não é facilmente detetada no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, mascarada que está pela absorção fundamental. Não há dados experimentais de dE/dP que permitam obter $d\lambda_t/dP$ para este caso. Em outra subseção faremos algumas previsões teóricas acerca da mesma. Esta transição ganha importância, toda via, em compostos mais iônicos como MnCl_2 e MnBr_2 . Sendo nestes casos o sítio octaédrico, a situação se inverte em relação ao caso tetraédrico, e são os orbitais e que agora interagem com os primeiros vizinhos, por ligações σ , enquanto que os orbitais t_2 irão constituir a ligação π com os segundos vizinhos. Tomando o elemento da matriz de 4E , no Apêndice 3, correspondente apenas à configuração

$t_2^3({}^2E)e^2({}^3A_2)$. desconsiderando a outra configuração, vem que

$$E({}^4E) = - \left(2\lambda_t^2 \lambda_e^2 + \frac{16}{3} \lambda_e^4 \right) B_0 - \left(\lambda_t^2 \lambda_e^2 + \frac{4}{3} \lambda_e^4 \right) C_0 + 2\Delta_{ef}, \quad (49)$$

e daí

$$E({}^6A_1 \rightarrow {}^4E) = 3(3B_0 + C_0)\lambda_t^4 + 2(2B_0 + C_0)\lambda_t^2 \lambda_e^2, \quad (50)$$

que independe de Δ_{ef} . Assim

$$\frac{dE({}^6A_1 \rightarrow {}^4E)}{dP} = 4(2B_0 + C_0)\lambda_t^2 \lambda_e \frac{d\lambda_e}{dP}, \quad (51)$$

admitindo $d\lambda_t/dP$ pouco apreciável por referir-se o orbital t_2 a uma interação com segundos vizinhos.

Resultados experimentais⁽⁷²⁾, com coeficiente de pressão -0.0113 eV/GPa, dão $d\lambda_e/dP = -0.00572$ GPa⁻¹, usando por simplicidade os mesmos valores dos parâmetros B_0 , C_0 , λ_t e λ_e dados em (37, 38). Cálculo semelhante para o $MnCl_2$, com $dE/dP = -0.00834$ eV/GPa, fornece $d\lambda_e/dP = -0.00421$ GPa. O método de multipletos FCZ aqui usado, mostrou-se bastante razoável. O valor mais negativo de $d\lambda_e/dP$ para $MnBr_2$, do que para $MnCl_2$, deriva obviamente do maior "red shift" da energia de seu limiar de absorção com a pressão. Isto condiz com os cálculos tipo Tanabe-Sugano da ref. (72), onde a energia do pico da transição ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ é

$$10B + 5C.$$

e tal efeito explica-se pela maior variação, com a pressão, dos parâmetros B e C para o caso do $MnBr$.

Mesmo tratando-se de orbitais distintos, os valores de $d\lambda/dP$ para $Cd_{1-x}Mn_xTe$ são maiores (em módulo) que em materiais mais iônicos como $MnCl_2$ ou $MnBr_2$. Isto parece significar que o aumento, por compressão, da covalência é maior em compostos que já são mais fortemente covalentes, do que no caso de compostos cônicos. Isto apresenta corroborar o estreito efeito cooperativo que parece haver entre o aumento da covalência e o da pressão. Finalmente a igual ordem de grandeza dos resultados de $d\lambda_e/dP$ e $d\lambda_t/dP$ dados em (45), in-

dica ser pelo menos razoável a forma assumida para a expressão de Δ_{ef}/dP , eq. (43). no caso do $Cd_{1-x}Mn_xTe$, uma vez que seu valor não provoca abruptas alterações nos cálculos para compostos em Mn^{+2} .

Retornando à questão específica da transição ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ em $Cd_{1-x}Mn_xTe$, com $x \geq 0.4$ (no nosso caso específico, $x = 55\%$), calculamos as energias correspondentes a diversos valores da pressão hidrostática. Para isto diagonalizamos a matriz tridimensional de 4T_1 , tomando a diferença com o resultado de 6A_1 . Os valores de λ_t usados, entretanto, são obtidos a partir das eqs. (45), com 4T_1 bidimensional, e também a partir das eqs. (47), com 4T_1 unidimensional, para efeito de comparação. Os resultados são plotados nas Figs. V.19.a. para 87K. e Fig. V.19.b para 300K. Em cada figura, são dados os resultados experimentais correspondentes, segundo a ref. (49), bem como os valores calculados na aproximação bidimensional; os resultados do cálculo unidimensional (\blacktriangleright nas figuras). Também estão presentes para comparação. A energia é dada como o "shift" relativo a 2.1 eV.

De um modo geral nosso cálculo teórico está bastante próximo dos resultados experimentais para as diversas pressões (0.2, 0.3, 0.4 e 0.5 GPa). O cálculo bidimensional é pouco melhor que o unidimensional em todos os casos. À temperatura de 87K, a concordância com os valores medidos é excelente, num desvio máximo de 5%. Para 300K, um desvio maior é obtido, porém não excedendo 15%. Este desvio parece crescer com a pressão e com a temperatura. Isto se relaciona talvez com a aproximação assumida de que o limiar de absorção se localize exatamente em 2.1eV, tanto para 87K e 300K, o que rigorosamente não é verdadeiro, conforme discutido na seção 3. As considerações de que os orbitais e não variem significativamente com a pressão, feitas no cálculo teórico, podem igualmente ter afetado; a temperaturas maiores, as variações de λ_e com a pressão podem se tornar um pouco mais significativas. Isto realmente é possível, uma vez que tal parâmetro, no caso de λ_t , foi mostrado variar mais, sob compressão, a temperaturas maiores. Os resultados teóricos são, contudo, claramente aceitáveis, mesmo a 300K. As ta

belas V.2 e V.3 fornecem maiores detalhes.

Tabela V.2: Energias de ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, a 87K, relativas a 2.1eV:

pressão (GPa)	Resultados experimentais [ref. (49)]	Cálculos com 4T_1 unidimensional	Cálculos com 4T_1 bidimensional
0.2	-100.0 cm^{-1} (= -0.01239 eV)	-93.96 cm^{-1} (= -0.01165 eV)	-95.41 cm^{-1} (= -0.01183 eV)
0.3	-148.0 cm^{-1} (= -0.01835 eV)	-141.6 cm^{-1} (= -0.01755 eV)	-143.8 cm^{-1} (= -0.01783 eV)
0.4	-200.0 cm^{-1} (= -0.02478 eV)	-189.1 cm^{-1} (= -0.02344 eV)	-192.8 cm^{-1} (= -0.02390 eV)
0.5	-244.0 cm^{-1} (= -0.03025 eV)	-236.5 cm^{-1} (= -0.02932 eV)	-240.2 cm^{-1} (= -0.02978 eV)

Tabela V.3: Energias de ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, a 300K, relativas a 2.1eV:

Pressão (GPa)	Resultados experimentais [Ref. (49)]	Cálculos com 4T_1 unidimensional	Cálculos com 4T_1 bidimensional
0.2	-152.0 cm^{-1} (= -0.01885 eV)	-131.8 cm^{-1} (= -0.01634 eV)	-134.2 cm^{-1} (= -0.01664 eV)
0.3	-224.0 cm^{-1} (= -0.02777 eV)	-192.2 cm^{-1} (= -0.02383 eV)	-194.4 cm^{-1} (= -0.02410 eV)
0.4	-300.0 cm^{-1} (= -0.03719 eV)	-256.7 cm^{-1} (= -0.03183 eV)	-259.2 cm^{-1} (= -0.03214 eV)
0.5	-372.0 cm^{-1} (= -0.04612 eV)	-320.2 cm^{-1} (= -0.03970 eV)	-323.8 cm^{-1} (= -0.04015 eV)

Fig. V.19.a: Energia do limiar de absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, a 87K, relativamente a 2.1eV: "exp" indica resultados experimentais ref. (49), e "teo" são os valores teóricos ("aproximação bidimensional" para 4T_1); "▴" indicam os valores teóricos na aproximação unidimensional para 4T_1 .

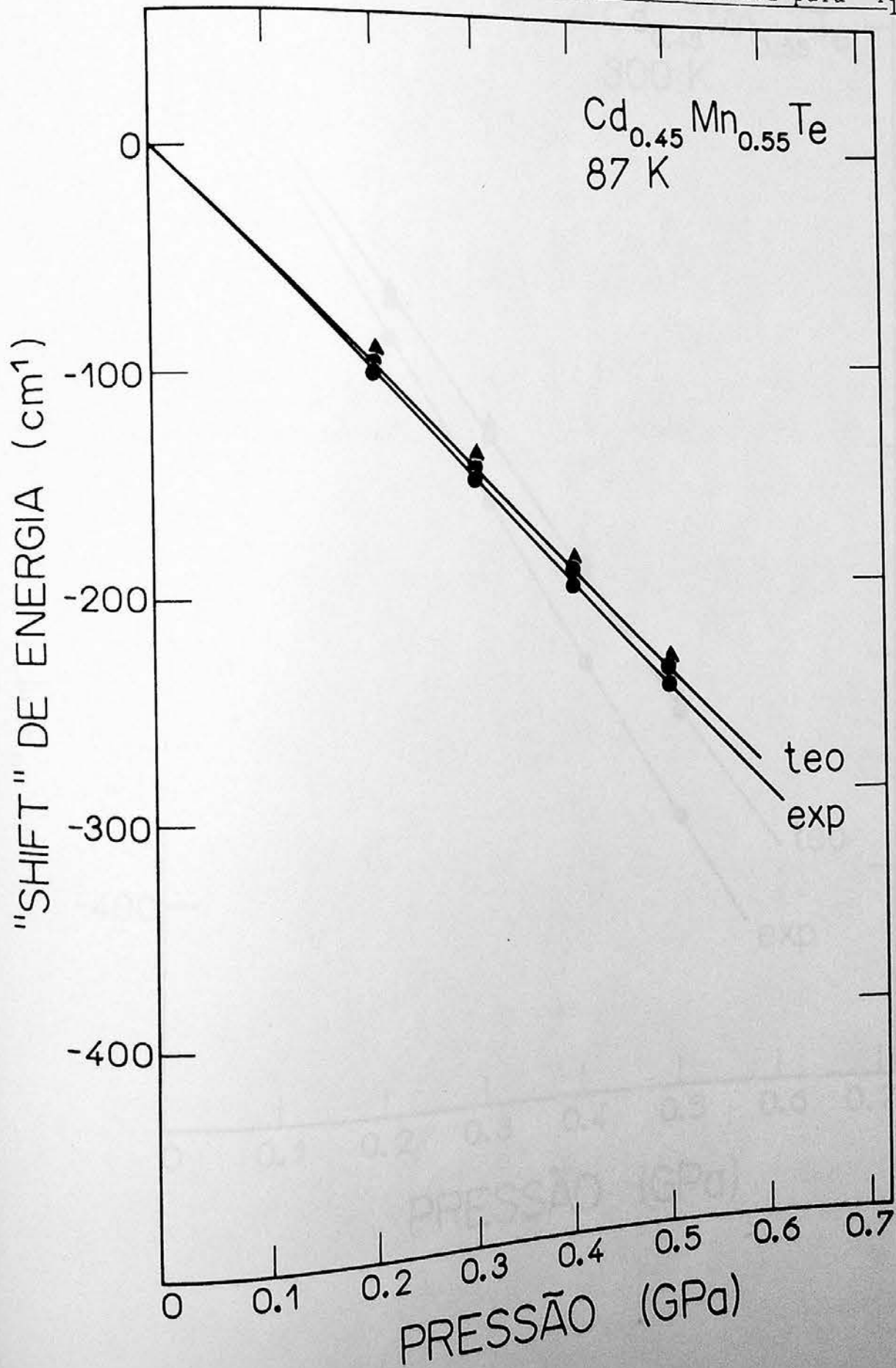
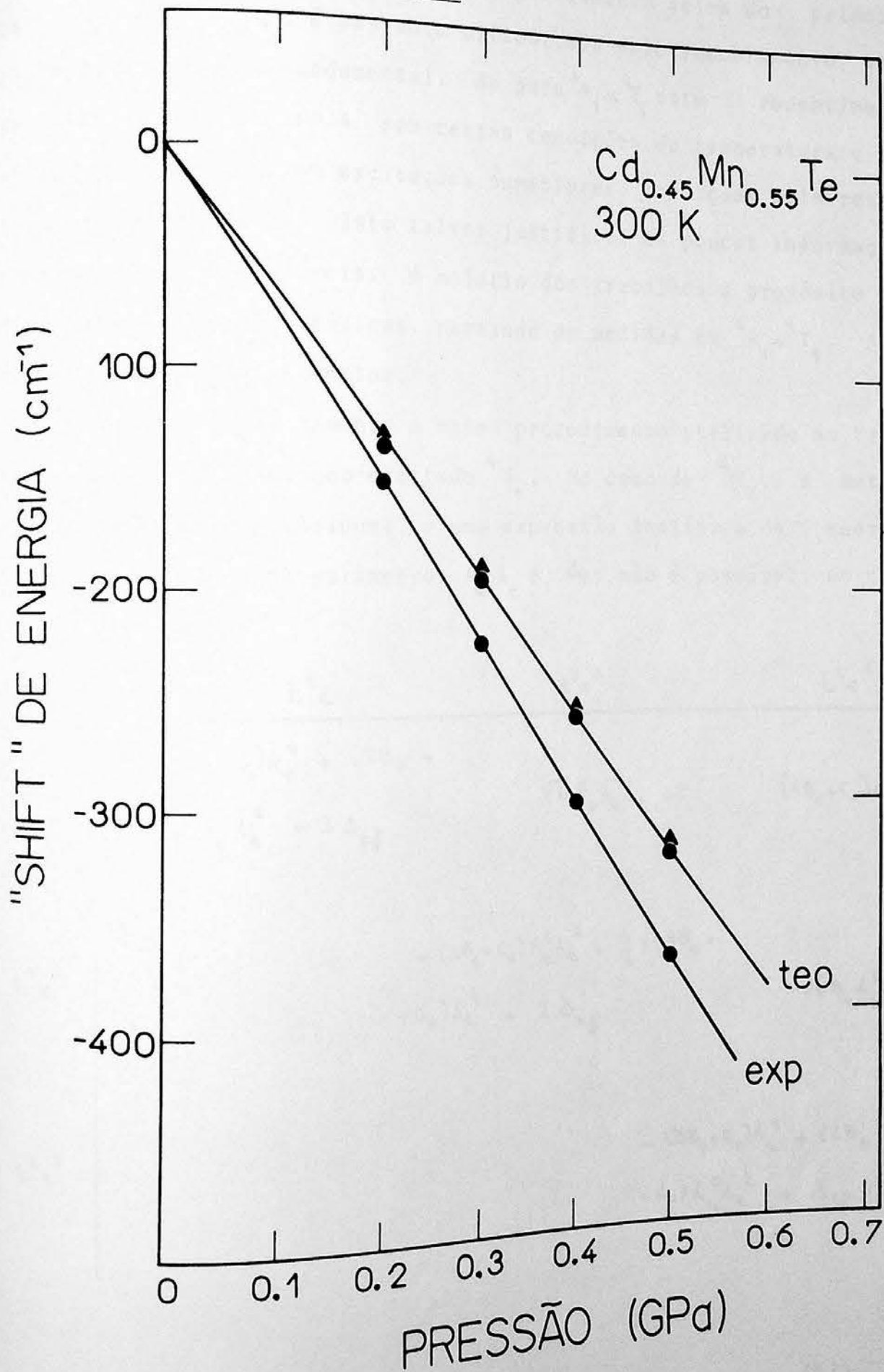


Fig. V.19.b: Energia do limiar de absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, a 300 K, relativamente a 2.1eV: "exp", "teo" e "►" seguem a legenda da Fig. V.19.a.



5.3: Excitações Superiores em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

A observação, no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, de excitações para estados excitados situados energeticamente acima do primeiro estado excitado 4T_1 , é bastante dificultada pelo recobrimento exercido pela absorção fundamental. Se para ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ este recobrimento só é removido para $x > 0.4$ sob certas condições de temperatura e pressão, espera-se que com excitações superiores, condições mais restritivas sejam exigidas. Isto talvez justifique as poucas informações experimentais disponíveis. A maioria dos trabalhos a propósito faz meramente previsões teóricas, partindo de medidas em ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$. A tabela V.1 dá alguns exemplos.

Seguiremos basicamente o mesmo procedimento utilizado no tratamento do primeiro estado excitado 4T_1 . No caso de 4T_2 , a matriz é igualmente tridimensional, e uma expressão analítica da energia $E({}^4T_2)$ em função dos parâmetros k_t , k_e e Δ_{ef} não é possível, no caso geral:

4T_2	t^4_e	$t^3_e{}^2$	$t^2_e{}^3$
t^4_e	$-(3B_0 + C_0)k_t^4 + (2B_0 + C_0)k_t^2k_e^2 + 3\Delta_{ef}$	$\sqrt{6}B_0k_t^3k_e$	$(4B_0 + C_0)k_t^2k_e^2$
$t^3_e{}^2$		$-(2B_0 + C_0)k_t^2k_e^2 + \frac{4}{3}(-4B_0 + C_0)k_e^4 + 2\Delta_{ef}$	$-\sqrt{6}B_0k_t^3k_e$
$t^2_e{}^3$			$-(3B_0 + C_0)k_t^4 + (2B_0 + C_0)k_t^2k_e^2 + \Delta_{ef}$

Utilizamos os mesmos valores de λ_t , λ_e e Δ_{ef} em (38), obtidos no ajuste para ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ em 2.1eV e a diagonalização de 4T_2 dá, desta forma, a energia

$$E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2) = 2.176 \text{ eV.} \quad (53)$$

para obter uma expressão analítica desta energia, consideramos as diversas aproximações unidimensionais e bidimensionais possíveis para 4T_2 . A tabela V.4 compara os resultados obtidos. No caso específico das aproximações bidimensionais, os cálculos são bastante tediosos, e os resultados se mostram bastante distantes do valor dado em (53), que assumiremos como exato. Os cálculos unidimensionais representam uma aproximação péssima: na melhor das hipóteses, tomando apenas a configuração t^2e^3 , o desvio é de quase 36%! Dos cálculos bidimensionais, aquele que considera as configurações t^2e^3 e t^4e é o mais razoável, ainda assim com 17% de desvio. Isto quer dizer que, num cálculo pelo método de FCZ, não é possível obter uma expressão da energia de absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ na forma analítica para os parâmetros λ_t , λ_e e Δ_{ef} . A interação entre as configurações neste caso é fundamental. O máximo que o formalismo poderia obter seria uma expressão tomando t^4e e t^2e^3 , de sofrível precisão, cuja utilidade se prestaria apenas para avaliar a ordem de grandeza dos resultados. Assim:

$$E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2) \sim 2(3B_0 + C_0)\lambda_t^4 + 2(4B_0 + C_0)\lambda_t^2\lambda_e^2 + \frac{4}{3}(4B_0 + C_0)\lambda_e^4 - \frac{\sqrt{R}}{2}, \quad (54)$$

o que dá

$$\frac{d}{dP} E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2) = \left[8(3B_0 + C_0)\lambda_t^3 + 4(4B_0 + C_0)\lambda_t\lambda_e^2 \right] \frac{d\lambda_t}{dP} + \frac{1}{4\sqrt{R}} \frac{dR}{dP} \quad (55)$$

assumindo novamente $d\lambda_e/dP = 0$. Nas eqs. anteriores,

$$R = 4(16B_0^2 + C_0^2 + 8B_0C_0)\lambda_t^4\lambda_e^4 + 4\Delta_{ef}^2,$$

$$\frac{dR}{dP} = 16(16B_0^2 + C_0^2 + 8B_0C_0)\lambda_t^3\lambda_e^4 \frac{d\lambda_t}{dP} + 8\Delta_{ef} \frac{d\Delta_{ef}}{dP},$$

sendo $d\Delta_{ef}/dP$ na forma da eq. (43).

Para obter alguma informação deste cálculo, obtemos o coeficiente de pressão através da eq. (55), admitindo que a variação dos parâmetros λ_e e Δ_{ef} sob compressão não difira muito relativamente àquela de ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$. Introduzindo os resultados (45, 46) na eq. (55):

$$\frac{d}{dP} E({}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2) = \begin{cases} -0.07925 \text{ eV/GPa} (= -639.19 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}) \text{ a } 87\text{K}, \\ -0.11059 \text{ eV/GPa} (= -891.96 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}) \text{ a } 300\text{K}. \end{cases} \quad (56)$$

Com estes resultados, avaliamos o comportamento da energia de absorção para 4T_2 com a pressão desde seu valor 2.176eV correspondente a $P = 0$. A Fig. V.20 mostra este comportamento para 87 e 300K. (Dados na Tabela V.3).

Antes de passarmos à análise destes resultados, consideramos dois outros estados excitados, 4E e 4A_1 . O esquema de Tanabe-Sugano sempre obtém uma degenerescência acidental para estes estados. Com o método de FCZ, demonstramos que existe um espaçamento energético (0.1eV em nosso caso), entre eles, que não é rompido num amplo intervalo de pressão estudada.

A transição ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ foi discutida anteriormente como relevante em compostos MnBr_2 e MnCl_2 , de simetria octaédrica, onde ênfase é dada à variação do parâmetro λ_e sob pressão, em detrimento de λ_t . No caso do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, continuamos assumindo uma variação irrelevante em λ_e . A matriz de 4E é:

4E	$t^3({}^2E)_e^2({}^3A_2)$	$t^3({}^4A_2)_e^2({}^1E)$
$t^3({}^2E)_e^2({}^3A_2)$	$-(2B_0 + C_0)\lambda_t^2\lambda_e^2 +$ $-\frac{4}{3}(4B_0 + C_0) +$ $+ 2\Delta_{ef}$	$-2\sqrt{3}B_0\lambda_e^2\lambda_t^2$
$t^3({}^4A_2)_e^2({}^1E)$		$-3(3B_0 + C_0)\lambda_t^4 +$ $+\frac{2}{3}(4B_0 + C_0)\lambda_e^4 + 2\Delta_{ef}$

e a energia da transição independe de Δ_{ef} :

$$E({}^6A_1 \rightarrow {}^4E) = \frac{3}{2}(3B_0 + C_0)\lambda_t^4 + 5(B_0 + \frac{C_0}{2})\lambda_t^2\lambda_e^2 + (4B_0 + C_0)\lambda_e^4 - \sqrt{R}/2, \quad (58)$$

Fig. V.20: Energia do limiar de absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ versus pressão, a 87K e 300K, para $\text{Cd}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}\text{Te}$

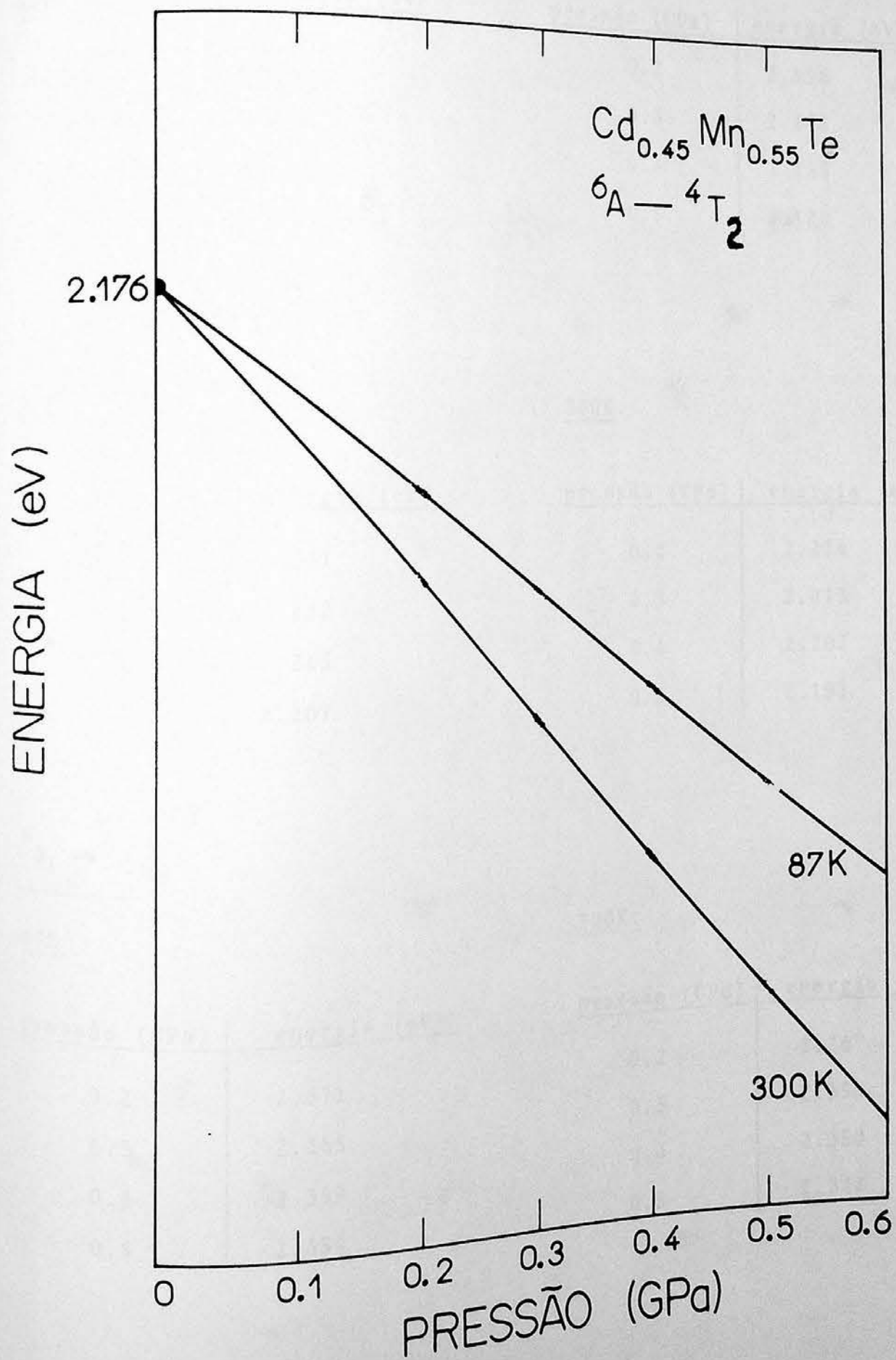
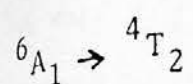


Tabela V.3

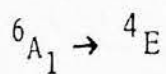


87K:

pressão (GPa)	energia (eV)
0.2	2.161
0.3	2.154
0.4	2.147
0.5	2.139

300K:

pressão (GPa)	energia (eV)
0.2	2.156
0.3	2.145
0.4	2.135
0.5	2.124

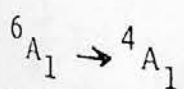


87K:

pressão (GPa)	energia (eV)
0.2	2.231
0.3	2.222
0.4	2.215
0.5	2.207

300K:

pressão (GPa)	energia (eV)
0.2	2.224
0.3	2.213
0.4	2.202
0.5	2.191



87K:

pressão (GPa)	energia (eV)
0.2	2.371
0.3	2.365
0.4	2.359
0.5	2.354

300K:

pressão (GPa)	energia (eV)
0.2	2.367
0.3	2.358
0.4	2.350
0.5	2.342

$$R = 9(9B_0^2 + C_0^2 + 6B_0C_0)\lambda_t^8 - 6(6B_0^2 + C_0^2 + 5B_0C_0)\lambda_t^6\lambda_e^2 - (92B_0^2 + 11C_0^2 + 80B_0C_0)\lambda_t^4\lambda_e^4 + 4(8B_0^2 + C_0^2 + 6B_0C_0)\lambda_t^2\lambda_e^6 + 4(16B_0^2 + C_0^2 + 8B_0C_0)\lambda_e^8.$$

A eq. (58), admitindo válidos os resultados (38) também para esta transição, fornece

$$E({}^6A_1 \rightarrow {}^4E) = 2.245 \text{ eV}. \quad (59)$$

Comparando este resultado com o dado por cada elemento diagonal de 4E , constatamos que a configuração $t^3({}^2E) e^2({}^3A_2)$ é predominante, fornecendo um valor de 2.369 eV. Isto difere cerca de 5.517% do resultado exato da eq. (59). A outra configuração, $t^3({}^4A_2) e^2({}^1E)$, isoladamente permite obter 2.982 eV para a transição, um resultado 32.8% distante. Esta última configuração, entretanto, seria preponderante no caso de um outro estado 4E numa excitação energeticamente bem mais superior [3.106 eV, a segunda raiz correspondente à eq. (57)].

O coeficiente de pressão, segundo (58), é:

$$\frac{d}{dP} E({}^6A_1 \rightarrow {}^4E) = \left[6(3B_0 + C_0)\lambda_t^3 + 10(B_0 + \frac{C_0}{2})\lambda_e^2\lambda_t \right] \frac{d\lambda_t}{dP} - \frac{1}{4VR} \frac{dR}{dP}, \quad (60)$$

$$\frac{dR}{dP} = 72(9B_0^2 + C_0^2 + 6B_0C_0)\lambda_t^7 - 36(6B_0^2 + C_0^2 + 5B_0C_0)\lambda_e^2\lambda_t^5 - 4(92B_0^2 + 11C_0^2 + 80B_0C_0)\lambda_e^4\lambda_t^3 + 8(8B_0^2 + C_0^2 + 6B_0C_0)\lambda_e^6\lambda_t \frac{d\lambda_t}{dP}.$$

Admitindo válidos (45, 46):

$$\frac{d}{dP} E({}^6A_1 \rightarrow {}^4E) = \begin{cases} -0.07784 \frac{\text{eV}}{\text{GPa}} (= -627.82 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}), \text{ a } 87\text{K}, \\ -0.1112 \text{ eV/GPa} (= -896.88 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}), \text{ a } 300\text{K}. \end{cases} \quad (61)$$

Estes valores permitem obter o comportamento dado na Fig. V.21, para o limiar de absorção, desde seu valor 2.245 eV, correspondente à pressão hidrostática nula (dados na tabela V.3).

Para finalizar, o cálculo com excitações superiores, o caso de ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ é bastante elementar, pois envolve dois estados representados por matrizes unidimensionais. Do Apêndice 3:

$$E({}^4A_1) = -3(3B_0 + C_0)\lambda_t^4 + 2(2B_0 + C_0)\lambda_t^2\lambda_e^2 + \frac{-4}{3}(4B_0 + C_0)\lambda_e^4 + 2\Delta_{ef}. \quad (62)$$

A energia de transição tem uma forma simples:

$$E({}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1) = 5(2B_0 + C_0) \lambda_t^2 \lambda_e^2, \quad (63)$$

independente de Δ_{ef} . Neste cálculo, ainda usando os valores de (38) obtidos para o primeiro estado excitado, vem que:

$$E({}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1) = 2.381 \text{ eV}, \quad (64)$$

e este valor difere cerca em mais de 0.1eV do obtido na eq. (59) para ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$. A degenerescência accidental entre 4A_1 e 4E do esquema de Tanabe-Sugano é aqui removida sob aplicação deste novo método de multipletos. O coeficiente de pressão correspondente é

$$\frac{d}{dP} E({}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1) = 10(2B_0 + C_0) \lambda_t \lambda_e^2 \frac{d\lambda_t}{dP}, \quad (65)$$

e, com os valores de (44):

$$\frac{dE({}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1)}{dP} = \begin{cases} -0.05731 \text{ eV/GPa} (= -462.23 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}), \text{ a } 87\text{K}, \\ -0.08186 \text{ eV/GPa} (= -660.24 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}), \text{ a } 300\text{K}. \end{cases} \quad (66)$$

O comportamento da energia para essa absorção com a pressão está na Fig. V.22. sendo os dados os da tabela V.3.

De um modo geral, a análise dos resultados para estas transições mostra o posicionamento dos níveis 4T_1 , 4T_2 , 4E e 4A_1 , relativamente ao estado fundamental 6A_1 , como mostrado na Fig. V.23. O nível 4T_1 obtido por cálculo de matriz unidimensional admitindo preponderante a configuração t^2e^3 , é também indicado. Possivelmente a grande proximidade destes níveis, sobretudo dos três primeiros excitados, deriva de havermos admitido os mesmos valores de λ_t , λ_e e Δ_{ef} para todas as transições, assim como de $d\lambda_t/dP$ e $d\Delta_{ef}/dP$. Os valores correspondentes a estas transições não correspondem pois, exatamente aos da Tabela V.1, apontados na literatura. Os resultados da ref. (38) foram obtidos a partir de um cálculo via Tanabe-Sugano. A ref. (42) refere-se a medidas magneto-ópticas. É importante notar que, para a primeira absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, é dado nestas referências o valor de 2.2 eV. Em nossos cálculos o ajuste dos parâmetros λ_t , λ_e e Δ_{ef} é feito assumindo o valor de 2.1 eV, seguindo a ref. (49). O

Fig. V.21: Energia do limiar de absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ versus pressão a 87 e 300K, para $\text{Cd}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}\text{Te}$.

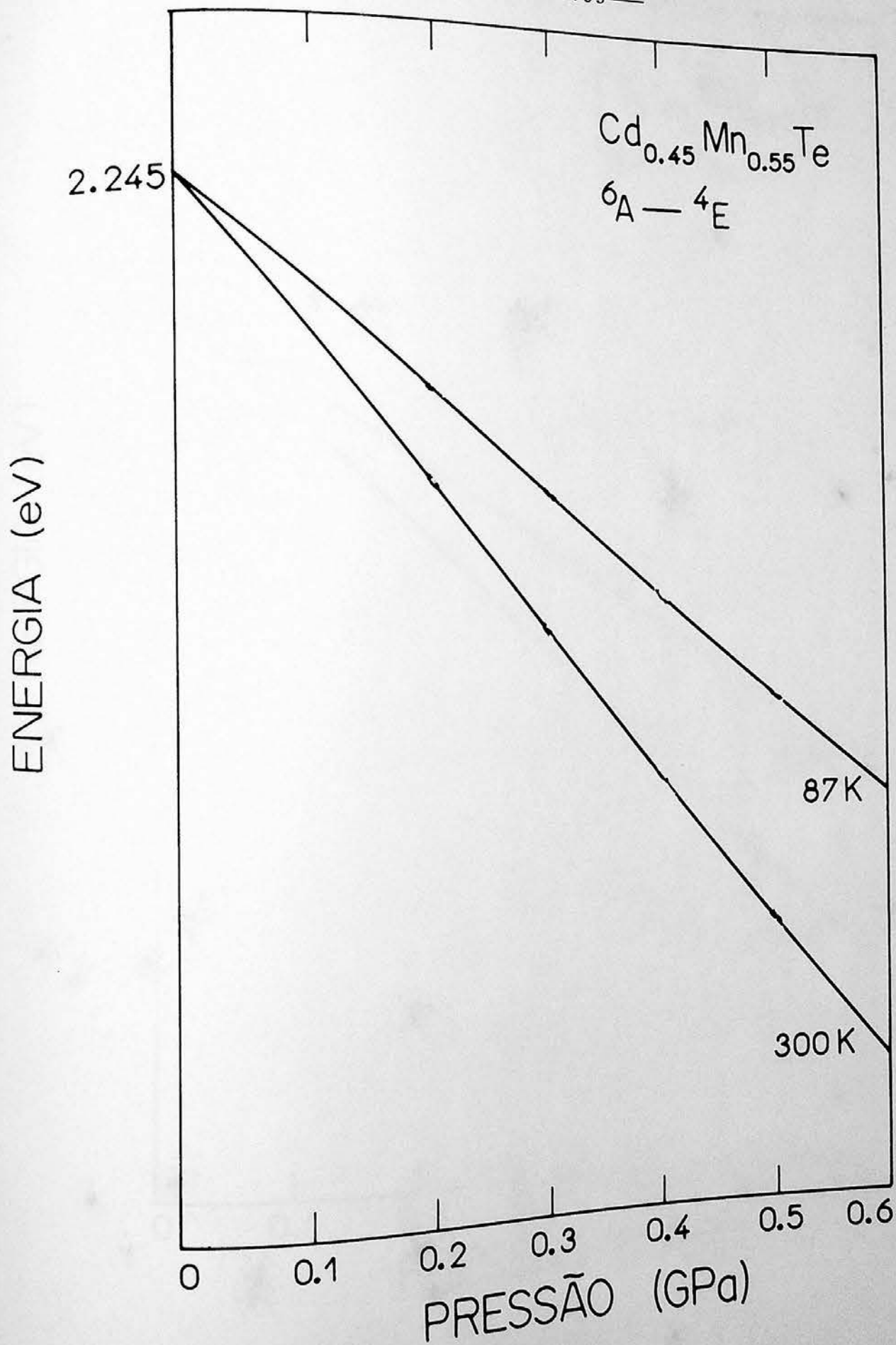


Fig. V.22: Energia do limiar de absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ versus pressão a 87 e 300K, para $\text{Cd}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}\text{Te}$.

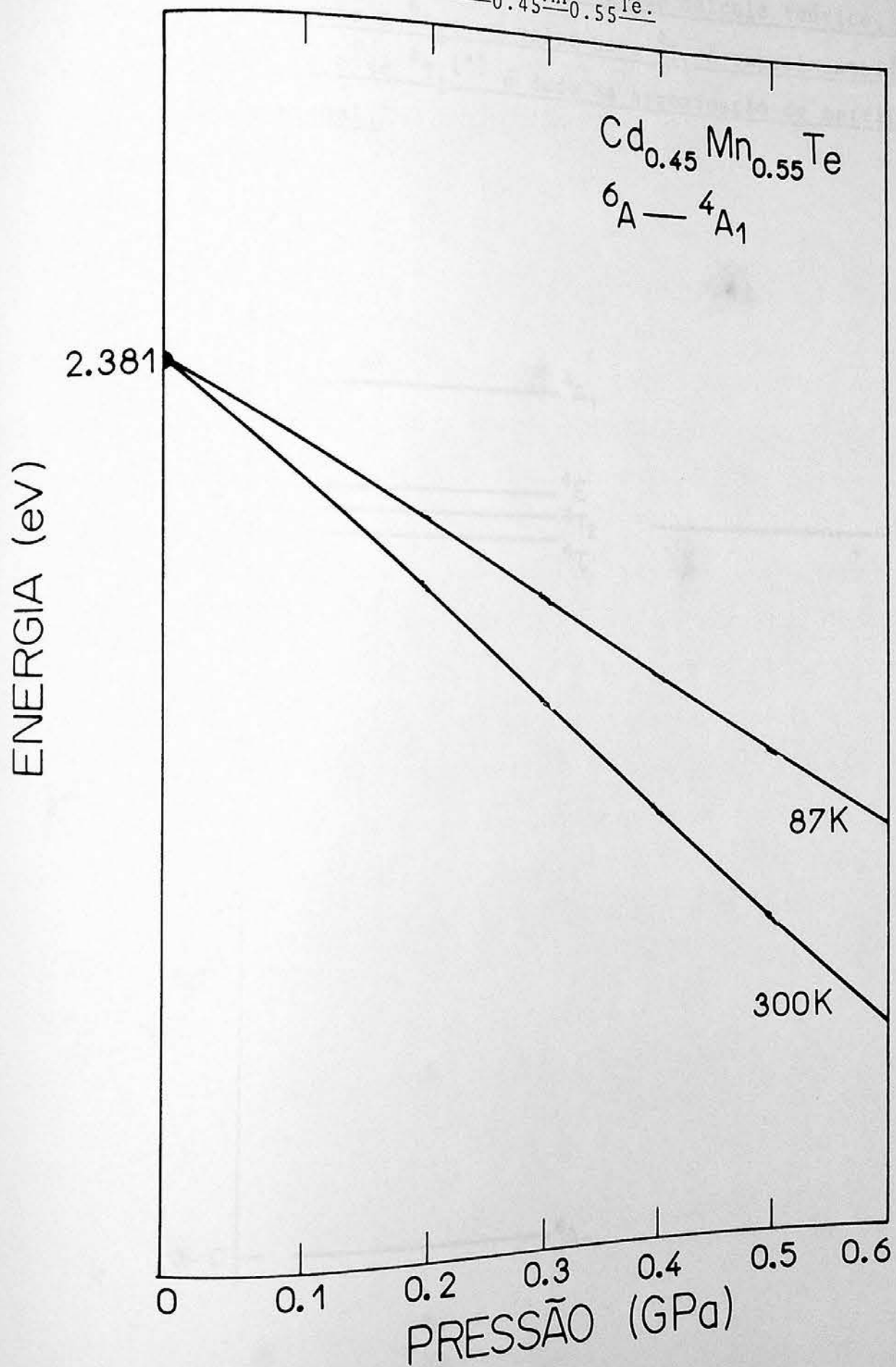
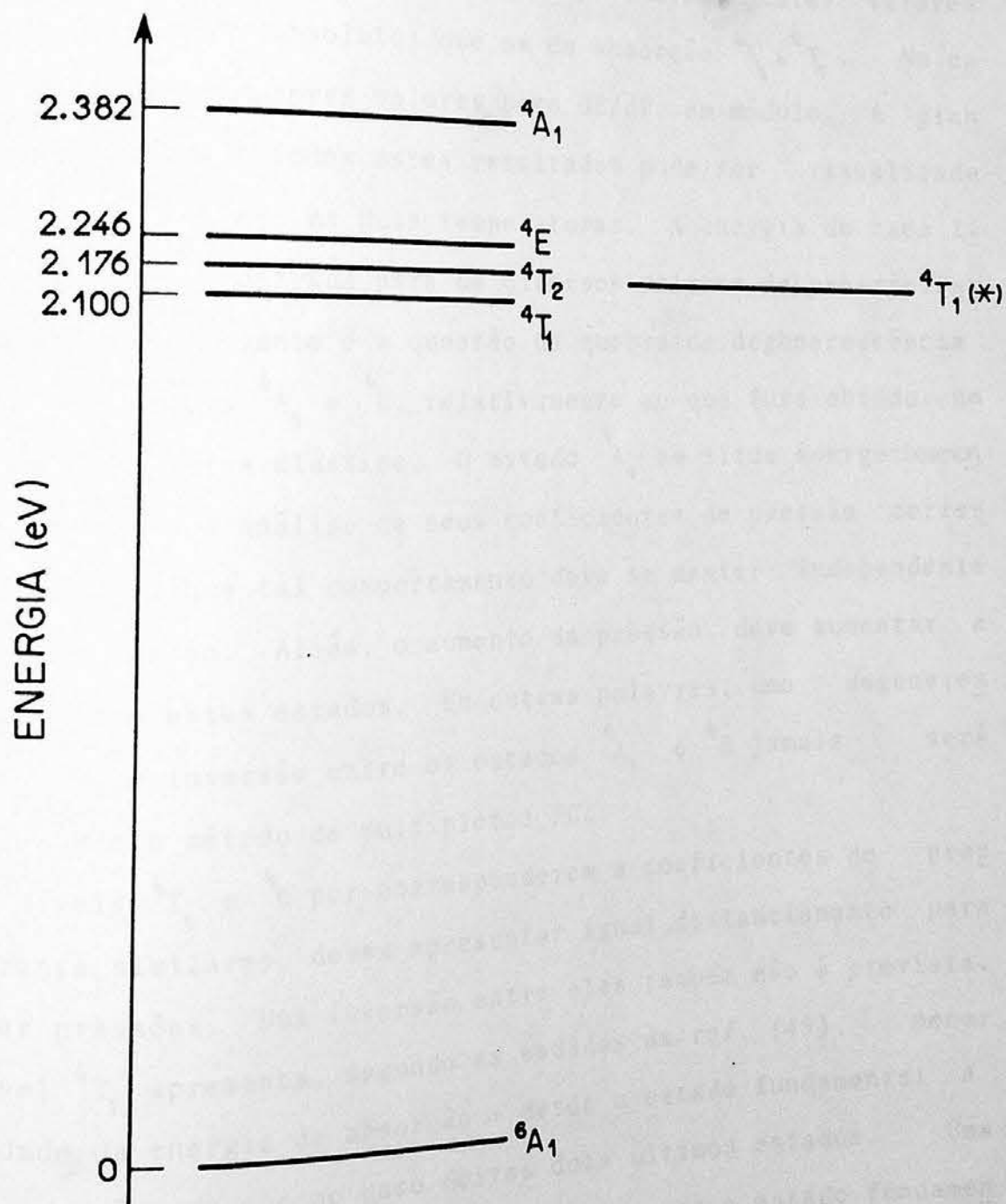


Fig. V.23: Níveis de energia de Mn^{+2} , segundo cálculo teórico, relativamente a 6A_1 ; o valor para 4T_1 é experimental [ref. (49)], e o de ${}^4T_1(*)$ é dado na aproximação de matriz unidimensional.



posicionamento do estado fundamental 6A_1 relativamente ao extremo da faixa de condução, não é indicado, por se tratar de uma questão bastante controversa. O ordenamento energético aqui calculado para os diversos níveis 4T_1 , 4T_2 , 4E e 4A_1 segue, contudo estritamente os resultados da Tabela V.1 obtidos por outros autores.

Com relação aos coeficientes de pressão para as diversas excitações, seus valores são bastante próximos entre si, notadamente nas transições para 4T_2 e 4E , em ambas as temperaturas. Estes valores são maiores (em valor absoluto) que os da absorção ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$. No caso de 4A_1 , temos os menores valores para dE/dP , em módulo. A grande similaridade entre todos estes resultados pode ser visualizada nas Fig. V.24.a, b para as duas temperaturas. A energia de cada limiar de absorção é mostrada para os diversos valores de pressão. Particularmente interessante é a questão da quebra de degenerescência accidental dos níveis 4A_1 e 4E , relativamente ao que fora obtido no método de multipletos clássico. O estado 4A_1 se situa energeticamente acima de 4E , e a análise de seus coeficientes de pressão correspondentes mostra que tal comportamento deve se manter independente do valor de pressão. Aliás, o aumento da pressão, deve aumentar a separação entre estes estados. Em outras palavras, uma degenerescência ou mesmo inversão entre os estados 4A_1 e 4E jamais será obtida segundo o método de multipletos FCZ.

Os níveis 4T_2 e 4E por corresponderem a coeficientes de pressão são bastante similares, devem apresentar igual distanciamento para quaisquer pressões. Uma inversão entre eles também não é prevista. Já o nível 4T_1 apresenta, segundo as medidas da ref. (49), menor declividade da energia de absorção - desde o estado fundamental A - com a pressão, do que no caso destes dois últimos estados. Uma inversão com o estado 6A_1 pode ocorrer, alterando o estado fundamental tal para 4T_1 . Uma configuração de menor energia (tal como a 4T_1) tal ($S=3/2$) é prevista, o que deve ocorrer devido ao "splitting" de campo cristalino (que pode ser muito maior em alta pressão) seja bem maior que a repulsão de troca.

Fig. V.24-a: Variação dos estados excitados de Mn^{+2} com a pressão a 87 K, no $Cd_{0.45}Mn_{0.55}Te$.

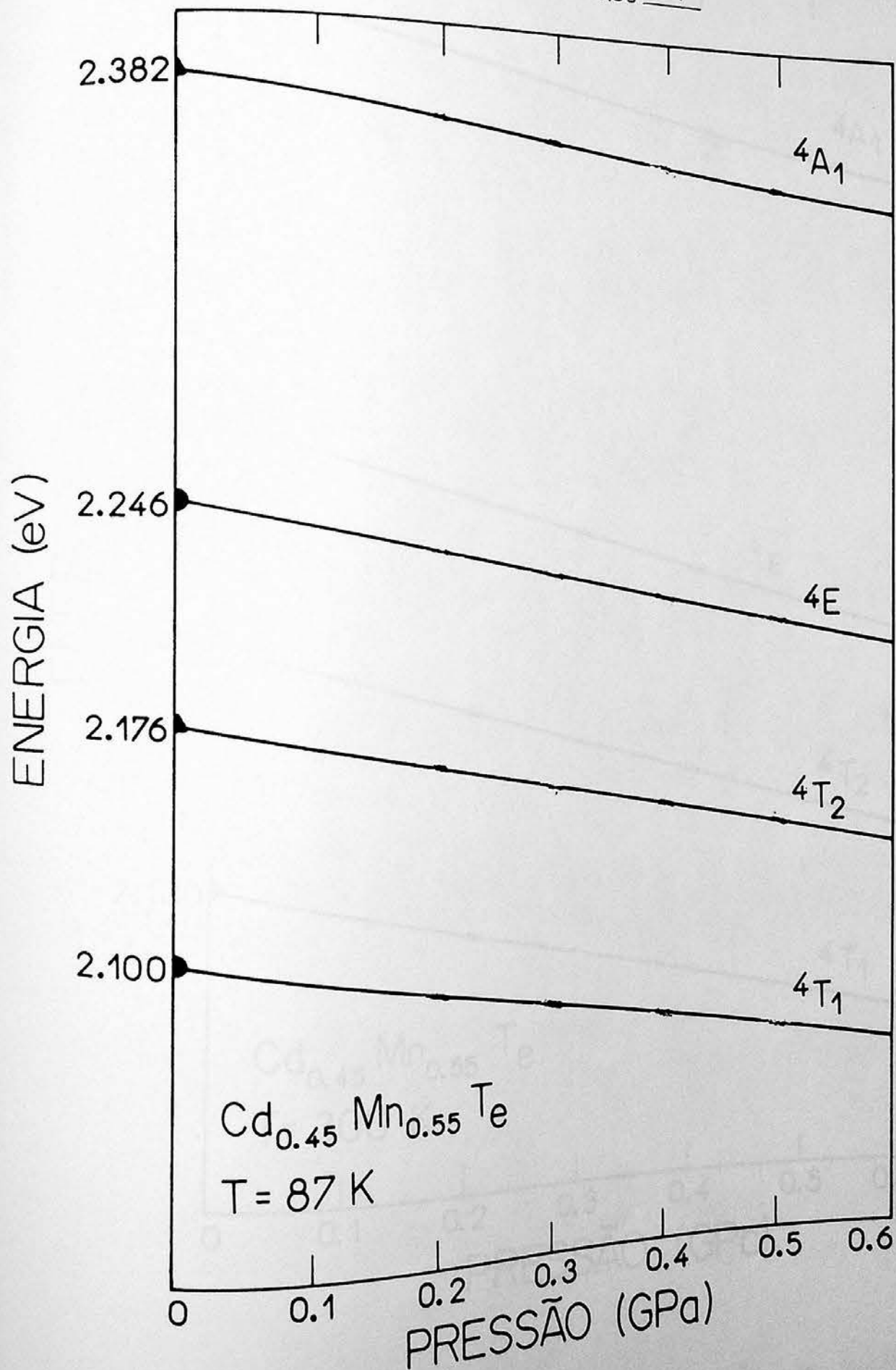
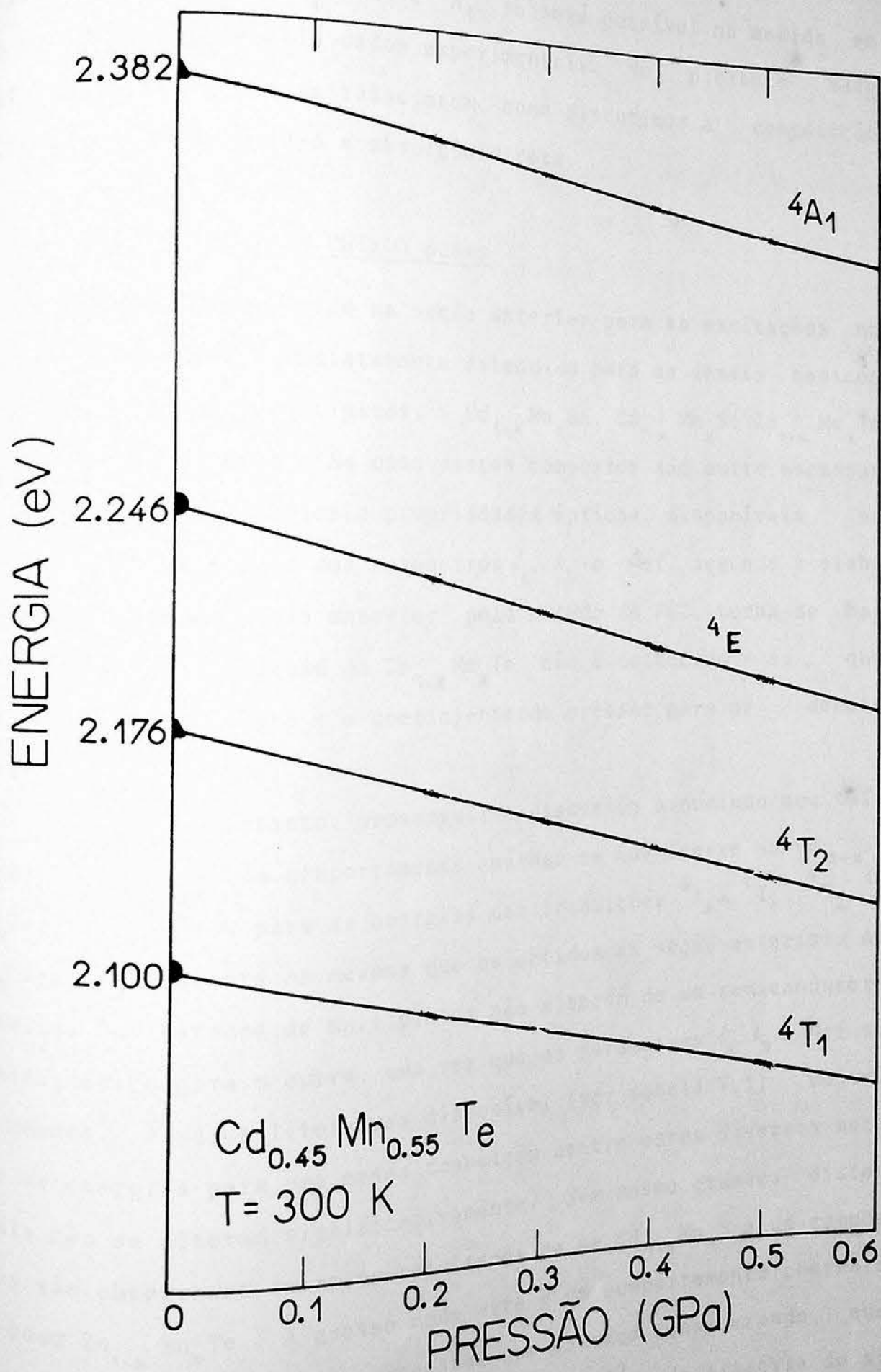


Fig. V.24.b: Variação dos estados excitados de Mn^{+2} com a pressão a 300K, no $Cd_{0.45}Mn_{0.55}Te$.



orbital espacial. Tais resultados condizem com o que exibem os diagramas de energia de Tanabe-Sugano.

A aplicabilidade de todas as previsões aqui apresentadas para excitações a estados 4T_2 , 4E e 4A_1 , só será possível na medida em que se disponham de mais dados experimentais. No presente material, as dificuldades se relacionam, como discutimos à competição entre transições intra-d e absorção direta.

6. TRANSIÇÃO INTRA-d EM OUTROS SCSMs

O estudo desenvolvido na seção anterior para as excitações no $Cd_{1-x}Mn_xTe$ pode ser imediatamente estendido para os demais semicondutores semimagnéticos típicos.: $Cd_{1-x}Mn_xSe$, $Cd_{1-x}Mn_xS$, $Zn_{1-x}Mn_xTe$, $Zn_{1-x}Mn_xSe$, $Zn_{1-x}Mn_xS$. No caso destes compostos são muito escassas as informações referentes a propriedades ópticas, disponíveis na literatura. Um ajuste dos parâmetros λ_t , λ_e e Δ_{ef} , segundo a elaboração descrita na seção anterior, pelo método de FCZ, torna-se bastante difícil. À exceção do $Zn_{1-x}Mn_xTe$, não é conhecido - ao que nos toca até o momento - o coeficiente de pressão para os demais materiais em questão.

Podemos, entretanto, prosseguir a discussão assumindo que tais parâmetros tenham um comportamento análogo ao que ocorre no $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Os valores para as energias das transições ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, 4T_2 , 4E , 4A_1 serão obviamente os mesmos que os obtidos na seção anterior. As matrizes dos estados de multipletos não alteram de um semicondutor semimagnético para o outro, uma vez que os parâmetros λ_t , λ_e e Δ_{ef} são os mesmos. A parca literatura disponível (ver tabela V.1) mostra que as energias para uma mesma transição dentre estes diversos materiais não se alteram significativamente. Nem mesmo grandes distorções são observadas entre os resultados de um $Cd_{1-x}Mn_xS$ e um composto como $Zn_{1-x}Mn_xTe$. A grosso modo este é um comportamento coerente com as características dos processos que estamos considerando, que dependem essencialmente dos estados do íon Mn^{+2} e da simetria do sí

ção correspondente. É claro que alterações podem ser introduzidas em função das propriedades peculiares de um material: maior constante de rede, largura da faixa proibida, etc...

Consubstanciando todas estas considerações, a ref. (21) reporta que os valores de λ_t , λ_e e Δ_{ef} são aproximadamente os mesmos para uma mesma impureza de metais de transição em uma dada classe de semicondutores (seja II-VI, seja III-V). Desta forma, as características ressaltadas na última seção quanto à ordenação energética dos estados 4T_1 , 4T_2 , 4E e 4A_1 , permanecem válidas para os demais semicondutores semimagnéticos II-VI, em vista do procedimento de cálculo que estamos adotando.

O que deve alterar, embora não de forma significativa, de um material para o outro é o coeficiente de pressão para as diversas transições. Seu cálculo envolve a compressibilidade K do material, através da eq. (43), e esta grandeza é disponível nos diversos manuais pelo menos para CdSe, CdS, ZnTe, ...

Ainda as transições ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ e ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, cujos coeficientes de pressão independem de Δ_{ef} e, portanto, de K, os resultados são os mesmos que os da seção anterior para $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. A transição ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ não será tratada aqui, uma vez que ficou demonstrado não ser possível obter uma expressão analítica de sua energia em função dos diversos parâmetros, que dê resultados satisfatórios. Dedicamo-nos por ora, ao processo ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de excitação que é o mais facilmente mensurável e do que se ocupa mais a literatura específica.

Para o estado 4T_1 assumimos novamente a aproximação bidimensional onde preponderem as configurações t^2e^3 e t^3e^2 . A energia de excitação é dada na eq. (33), e seu coeficiente de pressão, eq. (41), depende da compressibilidade através da expressão de $d\Delta_{ef}/dP$. Esta última,

(43)

$$\frac{d\Delta_{ef}}{dP} = \left(\frac{2}{\lambda_t} \frac{d\lambda_t}{dP} + \frac{5}{3} K \right) (\Delta_{ef})_{P=0}$$

comparece com sinal negativo na expressão de dE/dP , reduzindo-o. Por sua dependência com $d\Delta_{ef}/dP$, vemos que um maior valor na compressibilidade acarretará um menor coeficiente de pressão.

A tabela V.4 mostra os valores obtidos para esta transição, a duas temperaturas, com os valores de K correspondentes assumidos. É dada ainda uma porcentagem comparativa em relação ao valor do mesmo coeficiente de pressão obtido no $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [medida pela ref. (49); ver eq. (44)].

Algumas constatações conclusivas podem ser extraídas. Em primeiro lugar, os coeficientes de pressão previstos são bem próximos aos medidos em $Cd_{1-x}Mn_xTe$. Mesmo para $Cd_{1-x}Mn_xS$ e $Cd_{1-x}Mn_xSe$, com compressibilidade cerca de 10 vezes maior, os resultados se alteram de forma pouco significativa (no máximo em 9%).

Em segundo lugar, conforme esperado, um valor menor de K conduz a um maior coeficiente de pressão (isto é, mais negativo). Para os diversos materiais, um valor menor de $d\Delta_{ef}/dP$ (pequena compressibilidade) conduz a um grande valor, em módulo, de dE/dP . Isto se liga, conforme ressaltamos na última seção, a considerações via Teoria de Campo Cristalino, as quais previam que: num mesmo intervalo de pressão, um maior "splitting" de campo cristalino, necessariamente implica numa maior energia de ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$, abaixando energeticamente o estado 4T_1 . Tais conclusões apareceram no cerne das críticas da ref. (20) ao modelo intra-d e exigem, conforme apontamos, uma avaliação quantitativa cuidadosa das grandezas envolvidas.

Particularmente, um caso interessante é o de $Cd_{1-x}Mn_xS$ e $Cd_{1-x}Mn_xSe$, onde seus valores próximos de compressibilidade conduzem, de fato, a coeficientes de pressão quase idênticos.

Outra característica que parece genérica a estes materiais é que, a temperaturas maiores, os coeficientes de pressão são sempre mais negativos. Altas temperaturas parecem sempre propiciar uma maior redução na energia de ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ mediante a compressão. Tais conclusões possivelmente se prendam ao nosso resultado de que, a es

tas temperaturas, o aumento dos efeitos de covalência (e por definição, a mistura entre estados do metal e seus ligantes) é favorecido com a compressão e reduções no parâmetro de rede.

A similaridade entre os diversos coeficientes de pressão para esta classe de materiais era esperada por uma série de considerações físicas. Conforme discutimos na seção 3, seus valores não devem diferir significativamente para cálculos entre estados referentes a um sítio com uma simetria específica [refs. (52), (64), (65)]. O método de multipletos usado nestes cálculos reforça o modelo de transição intra-d como interpretação à absorção em 2.2 eV nos referidos materiais.

Os resultados aqui discutidos poderiam obviamente ser melhorados - sobretudo em compostos de zinco - através de um ajuste de seus parâmetros a seus espectros ópticos correspondentes. Sem dúvida alguma, as energias das excitações, obtidas via cálculo teórico, iriam diferir, embora não significativamente, das correspondentes em $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. A dificuldade é que nestes outros materiais, os respectivos coeficientes de pressão não se encontram medidos na literatura. O valor de $d\lambda_e/dP$ não poderia ser determinado, a não ser que o assumíssemos idêntico ao do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Tal foi este o processo por nós adotado. Não houve grandes prejuízos. Mesmo no caso do $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, as únicas medidas disponíveis do coeficiente de pressão são [-0.062 eV/GPa, ref. (40)] recaem próximos ao valor por nós previsto (-0.06310 eV/GPa).

Conforme se viu na revisão bibliográfica apresentada no início do Cap.V, a origem do limiar de absorção a 2.1-2.3 eV em semicondutores semimagnéticos do tipo II-VI com íons magnéticos Mn^{+2} , tem sido objeto de muita pesquisa e igual polêmica nas diversas publicações. Esta é a questão central de nosso trabalho. A interpretação que lhe é dada - como decorrente de uma transição entre estados de multipletos d^5 do manganês (acrescida da hibridização entre estados d do Mn e p do ânion, referentes à mesma simetria T_2), isto é, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ - tem obtido especial destaque, sobretudo levando em conta recentes medidas (como as de magneto-refletividade⁽³²⁾) nestes materiais.

A consideração desta hipótese desemboca imediatamente num cálculo teórico via método de multipletos. Neste sentido, o novo método de Fazzio-Caldas-Zunger^(21,24) (que separa efeitos de campo médio dos efeitos de multipletos) tem sido até o momento a última palavra em refinamento, com igual facilidade de manuseio que a dos métodos clássicos de multipletos. Sua aplicação ao nosso problema específico ainda não havia sido levada a cabo na literatura. Cálculos neste sentido^(38,55) meramente houveram utilizado o esquema de Tanabe-Sugano-Kamimura^(1,2), esbarrando em inconsistências cuja origem, parece-nos, deve-se às drásticas aproximações assumidas por este método.

A aplicação do novo método de multipletos ao nosso cálculo do limiar de absorção em $Cd_{1-x}Mn_xTe$ sob pressão hidrostática permitiu evitar diversas destas aproximações. Essencialmente, a covalência é incluída de modo explícito, sem a necessidade, contudo, de um gigantesco cálculo tipo Teoria de Orbitais Moleculares^(3,4). Também o "splitting" de campo cristalino (Δ_{ef}) é considerado sem ser necessário recorrer a uma imagem puntual para as cargas. Diversas outras sofisticações encontram-se igualmente ressaltadas nos Caps. III e V.

Nossos resultados mostraram, fundamentalmente, que as diversas objeções levantadas à hipótese de transição intra- d podem ser removidas, ao se considerar o efeito da pressão hidrostática sobre os parâmetros de covalência λ e Δ_{ef} do método. A inclusão dos efeitos da compressão sobre a covalência foi mostrada tratar-se de um dos pontos essenciais que não podem ser esquecidos. Cálculos anteriores ao presente evitaram esta questão ou mesmo a incluíram de

forma bastante rústica e oblíqua.

O aumento da covalência com a pressão ($d\lambda/dP$ negativo), bem como o favorecimento deste efeito a temperaturas maiores, são alguns dos resultados que possibilitaram testar a consistência de nossos cálculos teóricos. A interpretação intra-d à transição em $2.1-2.3\text{eV}$ no material $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ é, neste contexto, amplamente favorecida.

Todas estas conclusões parecem ser extensivas aos demais semicondutores semimagnéticos II-VI com Mn^{++} . Nossos cálculos abrangem ainda demais exemplos importantes de materiais desta classe: $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, etc. Os valores e o comportamento dos coeficientes de pressão, de um modo geral, mostraram-se nestes materiais, bastante similares, não só quanto à absorção ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$, como ainda em excitações superiores para ${}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{E}$, ${}^4\text{A}_1$. O ordenamento energético calculado para estes diversos estados de multipletos segue estritamente os resultados apontados em outras referências. Particularmente os estados ${}^4\text{E}$ e ${}^4\text{A}_1$ são obtidos com distanciamento de aproximadamente 0.1eV . A degenerescência accidental proposta pelo esquema de Tanabe-Sugano-Kamimura pode aqui ser quebrada como aplicação imediata do novo método de multipletos.

Diversos progressos nos temas aqui tratados podem ser conseguidos. Dependem, contudo, essencialmente da comunicação de novos resultados experimentais acerca dos coeficientes de pressão, não apenas para a absorção ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ em diversos materiais II-VI com Mn^{+2} , como também de excitações superiores. À exceção de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e talvez $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, os demais materiais desta classe têm merecido pouca atenção neste aspecto. A consideração dos demais compostos permitiria evidenciar que as alterações introduzidas pelo íon Mn^{++} nos espectros ópticos talvez constitua efetivamente uma propriedade genérica aos materiais desta classe.

Permanecem ainda em aberto questões como o comportamento de ligas com um outro íon magnético como Fe, ou mesmo a aplicação do método a determinados problemas envolvendo materiais III-V com impurezas de metais de transição. Do ponto de vista formal, grandes avanços teóricos venham talvez ser obtidos com a aplicação deste método de multipletos ao cálculo explícito das intensidades das transições ópticas.

APÊNDICE 1

Funções $f_{n,m}$ e $g_{n,m}$ para o cálculo de $\hat{E}(n,m)$, segundo:

$$\hat{E}(n,m) = f_{n,m}(\lambda_t, \lambda_e) A(n,m) + g_{n,m}(\lambda_t, \lambda_e) (2B_0 - C_0),$$

para configurações $t^n e^m$, com $2 \leq N \leq 5$, $N = n+m$.

[Refs. (21, 24)].

Os valores para $N > 5$ são obtidos utilizando eq. (61) do Cap. III.

d^2	f	g
e^2	λ_e^4	$-4\lambda_e^4/3$
te	$\lambda_t^2 \lambda_e^2$	$-\lambda_t^2 \lambda_e^2 / 2$
t^2	λ_t^4	$-\lambda_t^4$

d^3	f	g
e^3	$3\lambda_e^4$	$-4\lambda_e^4$
te^2	$2\lambda_t^2 \lambda_e^2 + \lambda_e^4$	$-(\lambda_t^2 \lambda_e^2 + 4\lambda_e^4/3)$
t^2e	$\lambda_t^4 + 2\lambda_t^2 \lambda_e^2$	$-(\lambda_t^4 + \lambda_t^2 \lambda_e^2)$
t^3	$3\lambda_t^4$	$-3\lambda_t^4$

d^4	f	g
e^4	$6\lambda_e^4$	$-8\lambda_e^4$
te^3	$3\lambda_t^2 \lambda_e^2 + 3\lambda_e^4$	$-(3\lambda_t^2 \lambda_e^2/2 + 4\lambda_e^4)$
t^2e^2	$\lambda_t^4 + 4\lambda_t^2 \lambda_e^2 + \lambda_e^4$	$-(\lambda_t^4 + 2\lambda_t^2 \lambda_e^2 + 4\lambda_e^4/3)$
t^3e	$3\lambda_t^4 + 3\lambda_t^2 \lambda_e^2$	$-(3\lambda_t^4 + 3\lambda_t^2 \lambda_e^2/2)$
t^4	$6\lambda_t^4$	$-6\lambda_t^4$

d^5	f	g
te^4	$4\lambda_t^2 \lambda_e^2 + 6\lambda_e^4$	$-(2\lambda_t^2 \lambda_e^2 + 8\lambda_e^4)$
t^2e^3	$\lambda_t^4 + 6\lambda_t^2 \lambda_e^2 + 3\lambda_e^4$	$-(\lambda_t^4 + 3\lambda_t^2 \lambda_e^2 + \lambda_e^4)$
t^3e^2	$3\lambda_t^4 + 6\lambda_t^2 \lambda_e^2 + \lambda_e^4$	$-(3\lambda_t^4 + 3\lambda_t^2 \lambda_e^2 + 4\lambda_e^4/3)$
t^4e	$6\lambda_t^4 + 4\lambda_t^2 \lambda_e^2$	$-(6\lambda_t^4 + 2\lambda_t^2 \lambda_e^2)$
t^5	$10\lambda_t^4$	$-10\lambda_t^4$

APÊNDICE 2

Algumas das matrizes eletrostáticas para sistemas d^N , segundo o método de Tanabe-Sugano-Kamimura.

Os resultados se encontram ainda nas refs. (1,4). Utilizamos os valores e a convenção dos coeficientes de Clebsh-Gordan e de Wigner dados na ref. (4).

1. Algumas das matrizes eletrostáticas para sistemas d^5 :

$4T_1$	$t^4({}^3T_1)e$	$t^3({}^2T_2)e^2({}^3A_2)$	$t^2({}^3T_1)e^3$
$t^4({}^3T_1)e$	$-25B + 6C$	$3\sqrt{2}B$	$-C$
$t^3({}^2T_2)e^2({}^3A_2)$		$-16B + 7C$	$-3\sqrt{2}B$
$t^2({}^3T_1)e^3$			$-25B + 6C$

$4T_2$	$t^4({}^3T_1)e$	$t^3({}^2T_1)e^2({}^3A_2)$	$t^2({}^3T_1)e^3$
$t^4({}^3T_1)e$	$-17B + 6C$	$-\sqrt{6}B$	$-(4B + C)$
$t^3({}^2T_1)e^2({}^3A_2)$		$-22B + 5C$	$-\sqrt{6}B$
$t^2({}^3T_1)e^3$			$-17B + 6C$

$4E$	$t^3({}^2E)e^2({}^3A_2)$	$t^3({}^4A_2)e^2({}^1E)$
$t^3({}^2E)e^2({}^3A_2)$	$-22B + 5C$	
$t^3({}^4A_2)e^2({}^1E)$		$-21B + 5C$

$$\frac{4A_1}{t^3({}^4A_2)e^2({}^3A_2)} : -25B + 5C$$

$$\frac{6A_1}{t^3({}^4A_2)e^2({}^3A_2)} : -35B$$

2. Matrizes eletrostáticas para sistemas d^2 e d^8 :

${}^1A_1(d^2)$	e^2	t^2
e^2	$8B + 4C$	$(2B + C)\sqrt{6}$
t^2		$10B + 5C$

${}^1E(d^2)$	e^2	t^2
e^2	$2C$	$2\sqrt{3}B$
t^2		$B + 2C$

${}^1T_2(d^2)$	t^2	te
t^2	$B + 2C$	$-2\sqrt{3}B$
te		$2C$

${}^3T_1(d^2)$	t^2	te
t^2	$-5B$	$-6B$
te		$4B$

$${}^1T_1(d^2) = 4B + 2C$$

$${}^3T_2(d^2) = -8B$$

$${}^3A_2(d^2) = -8B$$

${}^1A_1(d^8)$	t^6e^2	t^4e^4
t^6e^2	$-34B + 25C$	$(2B + C)\sqrt{6}$
t^4e^4		$-32B + 26C$

${}^1E(d^8)$	t^6e^2	t^4e^4
t^6e^2	$-42B + 23C$	$-2\sqrt{3}B$
t^4e^4		$-41B + 23C$

${}^1T_2(d^8)$	t^4e^4	t^5e^3
t^4e^4	$-41B + 23C$	$2\sqrt{3}B$
t^5e^3		$-42B + 23C$

${}^3T_1(d^8)$	t^4e^4	t^5e^3
t^4e^4	$-47B + 21C$	$6B$
t^5e^3		$-38B + 21C$

$${}^1T_1(d^8) = -38B + 23C$$

$${}^3T_2(d^8) = -50B + 21C$$

$${}^3A_2(d^8) = -50B + 21C$$

APÊNDICE 3

Algumas das matrizes eletrostáticas para sistemas d^5 , segundo o método de Fazzio - Caldas - Zunger.

$4T_1$	t^4_e	$t^3_e^2$	$t^2_e^3$
t^4_e	$-3(\lambda_t^4 + 2\lambda_t^2\lambda_e^2)B_0 +$ $-(\lambda_t^4 + \lambda_t^2\lambda_e^2)C_0$	$-3\sqrt{2}B_0\lambda_t^3\lambda_e$	$C_0\lambda_t^2\lambda_e^2$
$t^3_e^2$	$2(3\lambda_t^4 - \lambda_t^2\lambda_e^2 - \frac{8}{3}\lambda_e^4)B_0 +$ $+(2\lambda_t^4 - \lambda_t^2\lambda_e^2 - \frac{4}{3}\lambda_e^4)C_0$	$-3\sqrt{2}B_0\lambda_t^3\lambda_e$	
$t^2_e^3$			$-3(\lambda_t^4 + 2\lambda_t^2\lambda_e^2)B_0 +$ $-(\lambda_t^4 + \lambda_t^2\lambda_e^2)C_0$

$4T_2$	t^4_e		
t^4_e	$-(3\lambda_t^4 + 2\lambda_t^2\lambda_e^2)B_0 +$ $-(\lambda_t^4 + \lambda_t^2\lambda_e^2)C_0$	$\sqrt{6}B_0\lambda_t^3\lambda_e$	$(4B_0 + C_0)\lambda_t^2\lambda_e^2$
	$-2(\lambda_t^2\lambda_e^2 + \frac{8}{3}\lambda_e^4)B_0 +$ $-(\lambda_t^2\lambda_e^2 - \frac{4}{3}\lambda_e^4)C_0$		$-\sqrt{6}B_0\lambda_t^3\lambda_e$
			$(-3\lambda_t^4 + 2\lambda_t^2\lambda_e^2)B_0$ $-(\lambda_t^4 + \lambda_t^2\lambda_e^2)C_0$

4E	$t^3({}^2E)e^2({}^3A_2)$	$t^3({}^4A_2)e^2({}^1E)$
$t^3({}^2E)e^2({}^3A_2)$	$-2\left(\lambda_t^2\lambda_e^2 + \frac{8}{3}\lambda_e^4\right)B_0 +$ $-\left(\lambda_t^2\lambda_e^2 + \frac{4}{3}\lambda_e^4\right)C_0$	$-2\sqrt{3}B_0\lambda_t^2\lambda_e^2$
$t^3({}^4A_2)e^2({}^1E)$		$-(9\lambda_t^4 - \frac{8}{3}\lambda_e^4)B_0 +$ $(-3\lambda_t^4 + \frac{2}{3}\lambda_e^4)C_0$

$${}^4A_1 (t^3 e^2) : \left(-9\lambda_t^4 + 4\lambda_t^2\lambda_e^2 - \frac{16}{3}\lambda_e^4\right)B_0 +$$

$$\left(-3\lambda_t^4 + 2\lambda_t^2\lambda_e^2 - \frac{4}{3}\lambda_e^4\right)C_0$$

$${}^6A_1 (t^3 e^2) : -\left(9\lambda_t^4 + 6\lambda_t^2\lambda_e^2 + \frac{16}{3}\lambda_e^4\right)B_0 +$$

$$-\left(3\lambda_t^4 + 3\lambda_t^2\lambda_e^2 + \frac{4}{3}\lambda_e^4\right)C_0$$

BIBLIOGRAFIA

- (1) Y. Tanabe, S. Sugano e H. Kamimura, "Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals" (Academic, New York, 1970).
- (2) Y. Tanabe e S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 9, 753 (1954).
- (3) C. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory" (McGraw-Hill, N. York, 1962).
- (4) J. S. Griffith, "The Theory of Transition-Metal Ions" (Cambridge University, Cambridge, 1971).
- (5) B. Mahan, "University Chemistry" (Addison-Wesley, N. York, 1971).
- (6) J. Becquerel, Z. Physik, 58, 205, (1929).
- (7) H. Bethe, Ann. Physik, (5), 3, 133 (1929).
- (8) F. Cotton, "Chemical Applications of Group Theory" (John Wiley & Sons, N. York, 1971).
- (9) N. Khoi e J. Gaj, Phys. Stat. Sol.b, 83, k133 (1977).
- (10) J. van Vleck, "Theory of Magnetic and Electric Susceptibilities" (Oxford University, Oxford, 1932).
- (11) R. Schlapp e W. Penney, Phys. Rev., 42, 666 (1932).
- (12) O. Jordah, Phys. Rev., 45, 87 (1934).
- (13) C. J. Gorter, Phys. Rev., 42, 437 (1932).
- (14) J. van Vleck, J. Chem. Phys., 3, 807 (1935).
- (15) J. van Vleck, J. Chem. Phys., 41, 67 (1937).
- (16) J. van Vleck, J. Chem. Phys., 7, 72 (1939).
- (17) H. Hartmann e H. Schlaefer, Z. Phys., 197, 115 (1951).
- (18) F. Ilse e H. Hartmann, Z. Phys., 197, 239 (1951).
- (19) H. Hartmann e H. Schaefer, Z. Naturforsch, 6a, 751, (1951).
- (20) E. Grancharova, J. Lascaray, J. Diouri e J. Allègre, Phys. Stat. Sol.b, 113, 503 (1982).
- (21) A. Fazzio, M. Caldas e A. Zunger, Phys. Rev.b, 30, 3430 (1984).
- (22) R. Sharma e S. Sundaran, Sol. Stat. Comm., 33, 381 (1980).

- (23) R. Sharma, M. Viccaro e S. Sundaran, Phys. Rev. b, 23, 738 (1981).
- (24) A. Fazzio, "Excitações e Ionizações de Metais de Transição em Semicondutores" (tese de livre-docência, Universidade de São Paulo, S. Paulo, 1985).
- (25) A. Fazzio e J.R. Leite, Phys. Rev. b, 21, 4710 (1980).
- (26) A. Fazzio e A. Zunger, Sol. Stat. Comm., 52, 265 (1984).
- (27) U. Lindefelt e A. Zunger, Phys. Rev. b, 24, 5913 (1981);
ibid. 26, 846, (1982).
- (28) N. Ashcroft e N. David, "Solid State Physics" (N. York, Holt, Rinehart & Winston, 1976).
- (29) N. Brandt e V. Moshchalkov, Adv. in Physics, 33, 193 (1984).
- (30) S. H. Wei e A. Zunger, Phys. Rev. b, 35, 2340 (1987).
- (31) J. Gaj, J. Ginter e R. Galaska, Phys. Stat. Sol. b, 89, 655 (1978);
J. Furdyna, J. Appl. Phys., 53, 7637 (1982).
- (32) Y. R. Lee, A. K. Ramdas e R. L. Agarwal, 18th International Conference on The Physics of Semiconductors" Stockholm (Singapore, World Scientific Publishing Co, 1987, vol.2).
- (33) M. Vecchi, W. Giriat e L. Videla, Appl. Phys. Lett., 38, 99 (1981).
- (34) R. Abreu, W. Giriat e M.P. Cecchi, Phys. Lett., 85A, 399 (1981).
- (35) J. Diouri e J. P. Lascaray, Sol. Stat. Comm., 42, 231 (1982).
- (36) M. El Amrani, J. P. Lascaray e J. Diouri, Sol. Stat. comm., 45, 351 (1983).
- (37) D. L. Dexter e R. S. Knox, "Excitons" (Wiley, N. York, 1965).
- (38) R. Y. Tao, M. M. Moriwaki, W. M. Becker e R. Galaska, J. Appl. Phys., 53, 3772 (1982).
- (39) D. Langer e S. Ibuki, Phys. Rev., 138, A809 (1965).
- (40) S. Ves, K. Strömsner, W. Gebhardt e M. Cardona, Phys. Rev. b, 33, 4077 (1986).
- (41) R. Abreu, J. Stankiewicz e W. Giriat, Phys. Stat. Sol.:a, 75, k153 (1983).
- (42) W. Giriat, Phys. Stat. Sol. b, 136, k139 (1986).

- (43) W. Giriat, Phys. Stat. Sol. b, 132, k131 (1985).
- (44) "Handbook of Chemistry and Physics" (The Chemical Rubber Co., Ohio, 1971-1972).
- (45) K. Strössner, S. Ves, W. Hönle, W. Gebhardt e M. Cardona, 18th International Conference on The Physics of Semiconductors" Stockholm (Singapura, World Scientific Publishing Co, 1987, vol. 2).
- (46) J. E. Morales, W. Becker e U. Debska, Phys. Rev.b, 32, (1985); J: Rebmann, Physica, 117/118b, 452 (1983).
- (47) H. Gumlich, R. Pfrogner, J. Schafer e F. Williams, J.Chem. Phys., 44, 3929 (1966).
- (48) D. Langer e H. Richter, Phys. Rev., 146, 554 (1966).
- (49) E. Müller, W. Gebhardt e W. Rehwald, J. Phys.c 16, L1141(1983).
- (50) B. Orlowski, Phys. Stat. Sol.b, 95, k31 (1979).
- (51) R. Abreu, J. Stankiewicz e W. Giriat, Phys. Stat. Sol.a, 75, k153 (1983).
- (52) G. Ambrazevicius, G. Babonas, S. Marcikevicius, V. Prochukhan e Yu. V. Rud, Sol. Stat. Comm., 49, 651 (1984).
- (53) W. Shan, S.C. Shen e H. R. Zhu, Sol. Stat. Comm., 55, 475(1985).
- (54) M. Moriwaki, R. Tao, R. Galaska, W. Becker e J. Richardson, Physica, 117/118b, 467 (1983).
- (55) E. Müller, W. Gebhardt e V. Gerhardt, Phys. Stat. sol.b, 113, 209, (1982).
- (56) G. Ambrazevicius, G. Babonas e Yu.V. Rud, Phys. Stat. Sol.b, 125. 759 (1984).
- (57) M. Moriwaki, W. Becker, W. Gebhardt e R. Galaska, Sol. Stat. Comm., 39, 367 (1981).
- (58) W. Becker, R. Bylsma, M. Moriwaki e R. tal, Sol. Stat. Comm., 49, 245 (1984).
- (59) C. Webb, M. Kaminka, M. Lichtensteiger e J. Lagowski, Sol. Stat. Comm., 40, 609 (1981).
- (60) E. Müller e W. Gebhardt, Phys. Stat. Sol.b, 137, 259(1986).
- (61) P. Oelhafen, M. Vecchi, J. Freeouf e V. Moruzzi, Sol. Stat. Comm., 44, 1547 (1982).
- (62) M. Taniguchi, L. Ley, R. Johbson, J. Ghijsen e M. Cardona, Phys. Rev.b, 33, 1206 (1986).

- (63) S. Biernadki, Phys. Stat. Sol.b, 132, 557 (1985).
- (64) W. Paul e D. Warschauer, "Solids Under Pressure" (McGraw-Hill, N. York, 1963).
- (65) R. Zallen e W. Paul, Phys. Rev. 155, 703 (1967).
- (66) D. J. Wolford, "18th International Conference on The Physics of Semiconductors - Stockholm" (Singapura, World Scientific Publishing Co, 1987, vol.2)
- (67) H. G. Driechamer, "Solid State Physics" (ed. por F. Seitz e D. Turnbull), vol.17 (Academic, N. York, 1965).
- (68) Y. R. Lee, A. K. Ramdas e R. L. Aggarwal, Phys. Rev.b, 33, 7383, (1986).
- (69) A. Franciosi, S. Chang, R. Reifenberger, U. Debska e R. Riedel, Phys. Rev.b, 32, 6682 (1985).
- (70) A. Franciosi, A. Wall, S. Chang, P. Phillip, R. Reifenberger, F. Pool e J. Furdyna, "18th International Conference on The Physics of Semiconductors - Stockholm" (World Scientific Publishing Co, 1987, vol.2).
- (71) Y. R. Lee e A. Ramdas, Sol. Stat. Comm. 51, 861 (1984).
- (72) J. C. Zahner e H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., 35, 1483 (1961).
- (73) R. Pappalarde, J. Chem. Phys., 31, 1050 (1959).
- (74) J. W. Stout, J. Chem. Phys. , 31, 709 (1959).
- (75) "Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology", ed. por O. Madelung (Springer, Berlin, 1982).
- (76) D. McClure, "Solid State Physics" (.ed.pot F. Seitz e D. Turnbull) vol.9 (Academic, N. York, 1959).
- (77) L. Hemstreet, Phys. Rev.b, 15, 834 (1977); L. Hemstreet e J.P. Dimmock, Phys. Rev.b, 20, 1527 (1979).
- (78) V.A. Singh e A. Zunger, Phys. Rev. b, 31, 3729 (1985).
- (79) C.A. Coulson e M. J. Kearsley, Proc. R. Soc. London Ser. A 241, 433 (1957).
- (80) H. Kamimura e Sat. Watanabe, "18th. International Conference on The Physics of Semiconductors - Stockholm" (Singapura, World Scientific Publishing Co, 1987, vol. 2)

- (81) S. Nagata, R. Galaska, D. Mullin, H. Akbarzadeh, G. Khattak, J. Furdyna e P. Keesom, Phys. Rev.b, 22, 3331 (1980).
- (82) L. de Seze, J. Phys., 10, L353 (1970).
- (83) R. Galaska, S. Nagata e P. Keesom, Phys. Rev.b, 22, 3344, (1980).
- (84) G. Bastard, C. Rigaux e A. Mycielsk, Phys. Stat. Sol.b, 79, 585 (1977).
- (85) J. Gaj, R. Galaska, e M. Nawrocki, Sol. Stat. comm., 25, 193 (1987).