

ESTUDO DE "CLUSTERS" DE GaAs PELO MÉTODO
DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO (SCF - SW - $X\alpha$)

Caio Mário Castro de Castilho

Tese apresentada ao Instituto
de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Cam-
pinas, como parte dos requisi-
tos à obtenção do Título de
Mestre em Ciências

Este trabalho é resultado também da colaboração de diversas pessoas, em diversos momentos, de diferentes formas, com distintos objetivos. Assim participaram o Prof. Nelson de Jesus Parada com a orientação, os Professores Luis Guimarães Ferreira, Manuel Lopes Siqueira e José Roberto Leite em extensas discussões. Os Professores Luis Marco Brescansin e José Antônio Moraes Moreira, constituíram uma companhia constante, tendo deles, este trabalho muito.

Estudo de "Clusters" de GaAs pelo método de Espalhamento Múltiplo
(SCF - SW - $X\alpha$)*

Caio Mário Castro de Castilho

RESUMO

No presente trabalho estudamos diversos "clusters" de GaAs com os átomos constituintes dispostos segundo a configuração do cristal, utilizando o método de espalhamento múltiplo auto-consistente com parâmetro α para o termo de troca variável (SCF - SW - $X\alpha$).

Os diversos "clusters" diferenciam-se pelo número de átomos escolhidos, pela natureza do átomo no centro do sistema e pelo potencial em cada uma das regiões. Com as modificações procedidas de um "cluster" para outro, e com a auto-consistência, analisamos a evolução dos níveis de energia obtidos bem como a carga em cada uma das regiões do sistema.

Considerando a natureza covalente das ligações neste semicondutor e devido ao fato de se tomar como vazio o exterior da esfera que circunscreve o "cluster", é proposto um novo critério para a localização do "gap", distinto de considerar a transição entre o último nível "cheio" e o primeiro nível "vazio". Dentro desta ótica obtém-se um valor para o "gap" da mesma ordem de grandeza do valor experimental, cujo valor evolui no sentido de aproximar-se deste, quando são efetuadas as modificações com o intuito de reproduzir melhor as condições do cristal real.

* Trabalho realizado com auxílio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO	I : Introdução	1
CAPÍTULO	II : (omitido)	
CAPÍTULO	III : O Método de Onda Espalhada	3
	III.1 : Introdução	3
	III.2 : O Potencial do "Cluster"	4
	III.3 : A Solução da Equação de Onda	9
	III.4 : A Simetria do "Cluster"	21
	III.5 : A Auto-consistência	22
CAPÍTULO	IV : O Cálculo Numérico	23
	IV.1 : Preliminares	23
	IV.2 : Os Diversos "Clusters"	24
	IV.2.1 : A População dos Orbitais e o Termo α	28
	IV.2.2 : Os "Clusters" 1 e 2	29
	IV.2.3 : Os "Clusters" 3 e 4	31
	IV.2.4 : Os "Clusters" 5 e 6	45
	IV.2.5 : Os "Clusters" 7 e 8	53
CAPÍTULO	V : Discussões e Conclusões	59
	V.1 : As Ligações Inter-Atômicas e os Níveis de Energia	59
	V.2 : Concentração Eletrônica	62
	V.3 : Conclusões e Perspectivas	63
BIBLIOGRAFIA	:	65

INDICE DE TABELAS

TABELA	IV.1 : Distribuição dos Átomos nas Diversas Camadas numa Estrutura tipo ZnS	26.
TABELA	IV.2 : Características dos "Clusters" 1 e 2	30
TABELA	IV.3 : Níveis de Energia Auto-consistentes nos "Clusters" 1 e 2	36
TABELA	IV.4 : Carga Eletrônica Total nas Diversas Regiões dos "Clusters" 1, 2, 3 e 4	39
TABELA	IV.5 : Características do "Cluster" 3	40
TABELA	IV.6 : Características do "Cluster" 4	41
TABELA	IV.7 : Características Geométricas dos "Clusters" 3 e 4	42
TABELA	IV.8 : Evolução do Potencial Inter-esférico e de EPS nos "Clusters" 3 e 4	46
Tabela	IV.9 : Níveis de Energia Auto-consistentes no "Cluster" 3	49
TABELA	IV.10 : Níveis de Energia Auto-consistentes no "Cluster" 4	50
TABELA	IV.11 : Concentração dos Orbitais nas Regiões do "Cluster" 3	51
TABELA	IV.12 : Concentração dos Orbitais nas Regiões do "Cluster" 4	52
TABELA	IV.13 : Níveis de Energia - "Cluster" 5	54
TABELA	IV.14 : Níveis de Energia - "Cluster" 6	55
TABELA	IV.15 : Níveis de Energia - "Cluster" 7	57

TABELA IV.16 : Níveis de Energia - "Cluster" 8

58

TABELA V.1 : Tabela de Caracteres de "Td"

61

INDICE DE FIGURAS

FIGURA III.1 :	Divisão do "Cluster" Segundo o Critério de Média para o Potencial	5
FIGURA III.2 :	Coordenadas de um Ponto Qualquer do "Cluster" em Função dos Centros dos Átomos	12
FIGURA IV.1 :	Coordenadas dos Centros das Esferas do "Cluster"	16
FIGURA IV.1a :	Disposição Espacial dos Átomos no "Cluster" com 18 Centros	27
FIGURA IV.2 :	Máxima Variação do Potencial e Potencial Inter-esférico em Função das Iterações - "Cluster" 1	32
FIGURA IV.3 :	Máxima Variação do Potencial e Potencial Inter-esférico em Função das Iterações - "Cluster" 2	33
FIGURA IV.4 :	Diferença entre os Potenciais Inicial e Auto-consistente - "Cluster" 1 - Gálio	34
FIGURA IV.5 :	Diferença entre os Potenciais Inicial e Auto-consistente - "Cluster" 2 - Arsênio	35
FIGURA IV.6 :	Níveis de Energia para os "Clusters" que Apresentam o Gálio como Átomo Central	37
FIGURA IV.7 :	Níveis de Energia para os "Clusters" que Apresentam o Arsênio como Átomo Central	38
FIGURA IV.8 :	Variação do Potencial Inter-esférico em Função das Iterações - "Clusters" 3 e 4	43
FIGURA IV.9 :	Máxima Variação do Potencial em Função das Iterações - "Cluster" 4	44

FIGURA IV.10 : Diferença entre os Potenciais Inicial e Auto-consistente - "Cluster" 3 - Gálio 47

FIGURA IV.11 : Diferença entre os Potenciais Inicial e Auto-consistente - "Cluster" 4 - Arsênio 48

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O cálculo de propriedades eletrônicas em cristais tem sido objeto de interesse científico nos últimos anos, incrementado bastante com o surgimento dos modernos computadores eletrônicos, que possibilitaram uma maior exequibilidade para os cálculos nessa área do conhecimento.

O presente trabalho consiste no estudo de propriedades eletrônicas de "clusters" de Arseneto de Gálio, segundo a configuração do cristal real, através do método de espalhamento múltiplo (S.W.), auto-consistente (S.C.F.), com parâmetro α variável para o termo de troca ($X\alpha$)^{29,32-40}.

Temos aqui um primeiro passo no sentido de, verificando em que grau se consegue mediante um "cluster" identificar propriedades do sólido, estabelecer um processo adequado ao estudo teórico de cristais com vários átomos por célula unitária, em especial, cristais moleculares. A escolha do Ga As para esta primeira abordagem deveu-se ao fato de que vários semicondutores, tipos III-V e II-VI, vêm sendo estudados pelo Grupo de Faixas de Energia do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas, mediante o uso do método APW - K.P., inclusive o Ga As⁸³. Estes compostos apresentam uma estrutura com pequeno fator de empilhamento tornando assim o volume da célula unitária, em que o potencial é tomado como constante no método APW tradicional, bastante grande. Um outro aspecto foi o desejo de estabelecer bases para um estudo de impurezas (vacâncias e impurezas substitucionais) em sólidos, mediante a consideração de "clusters" centrados na impureza.

O Ga As é um composto com fortes ligações covalentes cuja estrutura é constituída por duas sub-redes do tipo f.c.c. deslocadas, uma da outra, ao longo da direção $[111]$ de uma distância igual a $\frac{1}{4}$ da diagonal.

O método de espalhamento múltiplo, formulado a partir de uma sugestão feita por Slater²⁹, foi desenvolvido por Johnson^{32-35,40}, tendo sido, até o momento, utilizado extensamente em moléculas e íons, enquanto já surgem propostas para o seu uso em "clusters" com envólú

cros cristalinos^{56,57,64,84,91}. A descrição do método de espalhamento múltiplo é apresentada no Capítulo III. Aqui é utilizada a aproximação esférica ("muffin tin")⁶⁸ para o potencial dentro de esferas internas ao "cluster" e que circundam os seus átomos constituintes, bem como na região exterior. Na região inter-esférica é utilizada uma média volumétrica para o potencial. O método permite a inserção de regiões esféricas, sem núcleo, com potencial esfericamente simétrico, na região inter-esférica⁴⁰, mas este procedimento não foi aqui utilizado.

Como mostrado no Capítulo III, a obtenção dos níveis de energia é feita mediante uma expansão da função de onda em termos de "harmônicas cúbicas", ou seja, num conjunto de funções, cada uma delas constituída de uma combinação linear de harmônicas esféricas, que se transformam segundo a simetria do grupo de ponto do "cluster", no caso Td.

Os resultados obtidos para oito "clusters" são apresentados no Capítulo IV, sendo os "clusters" ímpares centrados em um átomo de Gálio enquanto os pares num átomo de Arsênio.

Os vários "clusters" utilizados diferem uns dos outros, além da natureza do átomo central, pelo número de camadas consideradas em torno do centro, bem como pelo potencial tomado em cada uma das regiões; alterações estas efetuadas na busca de melhores critérios para reproduzir no "cluster" a situação do cristal real. As diferenças entre os diversos "clusters" refletem-se em observáveis físicos e, desta forma, são mostradas tais influências bem como aquelas decorrentes da auto-consistência do processo.

As discussões e conclusões sobre os resultados obtidos e a respeito da conveniência do método utilizado a um problema dessa natureza são apresentadas no Capítulo V. Delineamos também as perspectivas visualizadas com respeito a cristais complexos e impurezas em vista da experiência adquirida neste trabalho.

CAPÍTULO III

O MÉTODO DE ONDA ESPALHADA

A partir de uma sugestão, feita por Slater²⁹, de usar os métodos mais comuns de cálculo de bandas de energia em cristais, e considerando também os trabalhos de Korringa, Kohn e Rostoker^{30,31}, Johnson^{32,35} e, em seguida, Johnson e Smith^{36,38}, desenvolveram um método destinado ao cálculo de propriedades eletrônicas para moléculas poli-atômicas e cristais. Existe no momento uma farta bibliografia concernente à exposição do método referido com uma boa abordagem didática^{39-41,12}.

III.1 - Introdução

O método se baseia, primordialmente, na divisão do cristal ou da molécula em unidades menores, denominadas "clusters", usualmente constituído de um agregado de átomos. Assim, tal "cluster" pode ser uma molécula completa, parte de uma molécula ou de um sólido.

Distinguimos no "cluster" três partes: região atômica, região inter-atômica e região exterior. A equação de um elétron é obtida, em cada uma das regiões numericamente para potenciais que, a depender da região, será constante ou esfericamente simétrico. A equação de onda é representada na forma de ondas parciais e, nas fronteiras de cada uma das regiões é imposta a sua continuidade bem como das suas primeiras derivadas. Desta forma, as características próprias de um determinado "cluster" aparecem nas condições de contorno.

O procedimento sumariado conduz a equações seculares solúveis numericamente, onde a energia é um parâmetro variável na pesquisa de zeros, que converge rapidamente quando comparamos com métodos tipo L C A O, que não sejam semi-empíricos. Com a obtenção das funções de onda é gerada uma nova densidade de carga, e, por conseguinte, um novo potencial, para o qual então procuramos uma nova função de onda solução, sendo pois assim o processo repetido iterativamente até que se obtenha a convergência desejada.

Esta técnica tem mostrado melhores resultados que os obtidos por métodos L C A O semi-empíricos e exigindo um tempo de computação significativamente menor que o necessário a métodos do tipo L C A O não semi-empíricos.

O uso do método presente tem se expandido muito ultimamente. Com o uso da teoria de estados de transição^{21,42,43} o método tem

possibilitado o estudo de propriedades óticas de moléculas e cristais, inclusive fenômenos de relaxação⁴⁴⁻⁴⁶. Na análise de propriedades eletrônicas de moléculas, radicais e cristais, onde os métodos LCAO não semi-empíricos tem se mostrado custosos, o método SCF-SW vem sendo usado com real sucesso⁴⁷⁻⁵⁴, bem como no cálculo da energia total como função da geometria estereo-química. No caso de cristais com mais de um átomo por célula unitária o "cluster" pode ser tomado com a unidade de que se repete, com então o teorema de Bloch sendo condição de contorno para o "cluster"^{12,55}. O método, pela sua própria natureza, sugere a conveniência para o estudo de impurezas e defeitos em cristais, desde que não se considere interações de longo alcance^{34,56,57,84,85}. Um outro campo que tem se mostrado adequado a esta abordagem é o de ligações de metais em cadeias de proteínas e enzimas⁵⁸. O método de onda espalhado apresenta, pois, um vasto espectro de aplicações com perspectivas amplas de uso^{59,60}, o que é evidenciado pelo seu uso sistemático e atual^{56,57;61-65}.

Nos métodos de campo auto-consistente percebemos duas etapas distintas. A primeira que concerne ao potencial, sua construção e aproximações e, além desta, a solução de equação de onda para o referido potencial, incluso aqui a escolha do conjunto base de funções de onda em função do qual são expandidas as auto-funções.

III.2 - O Potencial do "cluster"

Na exposição do método usaremos um "cluster" bastante simples, como o esquematizado bi-dimensionalmente na figura III-1. O "cluster" é dividido em três regiões distintas:

I - Atômica - região interior a esferas que não se superpõem, centradas usualmente nos átomos constituintes do "cluster". A depender da simetria do "cluster", é possível inserir esferas "vazias", ou seja, centradas em pontos que não correspondem a posições atômicas.

II - Interatômica - é a região exterior às esferas ditas atômicas e interior à esfera externa que circunda todo o "cluster", a qual denominamos de esfera externa.

III - Extra molecular - corresponde a porção exterior à esfera externa.

O critério para a escolha dos raios para as esferas atômicas é objeto ainda de discussão⁴⁰, embora a minimização do volume inter-atômico leve a uma convergência mais rápida na auto-consistência. Desta forma, é usual as esferas atômicas vizinhas se tangenciarem, enquanto a esfera externa tangencia as esferas atômicas mais externas.

DIVISÃO DO "CLUSTER" SEGUNDO O CRITÉRIO DE
MÉDIA PARA O POTENCIAL

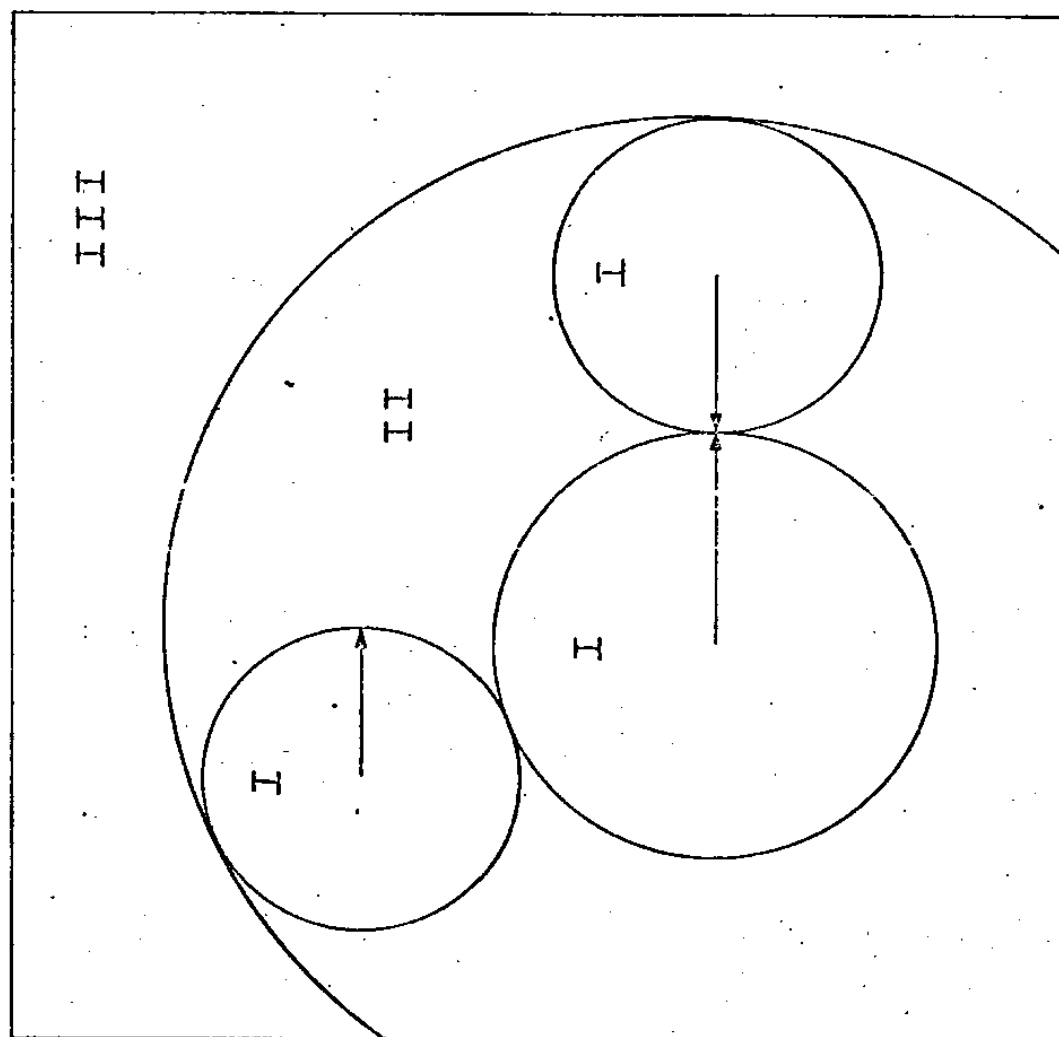


Figura III-1

O uso de esferas atômicas que se superpõem já tem sido feito para o estudo de variações nos níveis de energia como função deste parâmetro^{49,64}. Além do aspecto da geometria do "cluster", são levadas em conta considerações físicas tais como raio iônico, ou atômico, como primeira aproximação para a escolha dos raios das esferas atômicas. Como nos referiremos mais tarde, a auto-consistência poderá mascarar este critério inicial para os raios.

Desejamos resolver a equação de Schrödinger de um elétron, em cada uma das regiões I, II e III, que, escrita em unidades atômicas, tem o aspecto:

$$[-\nabla^2 + V(\vec{r})] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (\text{III.1})$$

Nesta expressão $V(\vec{r})$ corresponde ao potencial "visto" por um elétron devido aos "cárcos" do "cluster" e aos outros elétrons, podendo ser separado em uma parte coulombiana e em uma parte de troca, ou seja:

$$V(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_{x\alpha}(\vec{r}) \quad (\text{III.2})$$

O potencial de troca $V_{x\alpha}(\vec{r})$ aqui usado tem a forma da equação II-32, ou seja:

$$V_{x\alpha}(\vec{r}) = -6\alpha \left[(3/8\pi) \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (\text{III.3})$$

O potencial de troca, dentro da aproximação estatística X_α , depende apenas da densidade eletrônica de carga no local e do parâmetro α , aqui usado o calculado por Schwarz²⁴ pela correspondência entre a energia estatística total e os valores calculados segundo o método Hartree-Fock.

Usualmente são os orbitais para os elétrons tratados como indistinguíveis, sem diferenciação de "spin". Desta forma, o número de ocupação para um orbital sem degenerescência é tomado como dois. A consideração dos "spins" ("down" ou "up") pode ser introduzida sem uma dificuldade maior, com ocupação um para um tal orbital e considerando o potencial de troca na forma:

$$V_{x\alpha\uparrow} = -6\alpha \left[(3/4\pi) \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (\text{III.3.a})$$

$$V_{\text{ext}} = - 6\alpha \left[(3/4\pi) \rho_{\uparrow}(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (\text{III.3.b})$$

onde $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ e $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ representam as densidades de carga correspondentes aos elétrons com "spin" para cima ou para baixo, respectivamente.

Para a construção do potencial inicial do "cluster", efetuamos uma superposição das contribuições de cada um dos átomos ou íons constituintes segundo:

$$V(\vec{r}) = \sum_j V^j(|\vec{r} - \vec{R}_j|) \quad (\text{III.4})$$

onde j é o índice do átomo de posição $\vec{R}_j$ e $\vec{r}$ é um ponto qualquer, conforme figura III-2. Cada um dos potenciais V^j , correspondente a cada um dos átomos ou íons do "cluster", são gerados, independentemente e auto-consistentemente, por um programa análogo ao desenvolvido por Herman e Skillman⁶⁷, que gera também as densidades de carga correspondentes, com ligeira modificação de modo a usar o parâmetro α de troca já referido.

Construída então a superposição III.4 para o potencial em cada uma das regiões I, II e III, com o intuito de simplificar e tornar exequível a solução da função de onda, aproximamos o potencial nas regiões I e III por uma média esfericamente simétrica e na região II por um potencial constante.

Nas regiões do tipo I, então, o potencial superposto, devido a III.4, é representado por uma série, de acordo com os teoremas de expansão em harmônicas esféricas, ou seja:

$$V_{I_j}(\vec{r}) = V_0(r_j) + \sum_{\ell, m; \ell \neq 0} V_{\ell m}(r_j) Y_{\ell m}(\vec{r}_\alpha) \quad (\text{III.5})$$

que é uma expansão em torno do j -ésimo centro.

A aproximação seguinte é considerar, da expansão III.5, apenas o primeiro termo, caso pois da simetria esférica, podendo os outros termos virem a ser considerados como perturbação. Este recurso corresponde à denominada aproximação "muffin-tin"⁶⁸, usada em diversos métodos de cálculo de faixas de energia (e.g. Apw, K K R). Convém salientar o fato de que esta média esfericamente simétrica é efetuada, dentro de cada região do tipo I para o potencial definido em III.4, com respeito ao centro da respectiva região. Quando se faz uso de esferas internas vazias, o potencial é também expresso de modo esfericamente simétrico com respeito ao centro da esfera vazia. Em cada uma das regiões do tipo I, o fator α de proporcionalidade para o termo de troca é o

correspondente ao átomo envolvido pela esfera correspondente segundo o critério de Schwarz. No eventual uso de esferas vazias, o fator α para esta região será determinado mediante uma média ponderada entre os diversos fatores α correspondentes aos átomos constituintes dos "clusters", sendo que se pode usar como peso a parcela do volume total ocupado por átomos de um mesmo tipo ou o número de átomos de um certo tipo.

Para a região II, região inter-atômica, o que se faz é, de pois de construído o potencial superposto definido por III.4, uma média volumétrica, resultando pois um potencial constante para esta região, determinado por:

$$\bar{V}_{II} = \frac{1}{\Omega_{II}} \int_{\Omega_{II}} V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (III.6)$$

o fator α do termo de troca é estabelecido segundo o critério exposto para o caso de possíveis esferas vazias do tipo I.

Para a região extramolecular, região III, tomamos o potencial, semelhantemente ao caso da região I, como uma média esfericamente simétrica. Enquanto naquela ocasião tomávamos a simetria em torno do centro de cada uma das esferas atômicas, aqui a média esférica é tomada com respeito ao centro do "cluster".

Em cada uma das regiões I, II ou III, o potencial que se toma na determinação das médias, inclui, desde início a contribuição dos vizinhos. Desta forma com a construção do potencial inicial do "cluster" temos, em cada uma das esferas atômicas, uma manifesta diferença com o potencial que sai do Herman-Skillman para átomos ou íons isolados.

Quando o "cluster" em questão é um íon, positivo ou negativo, usamos adicionar uma esfera carregada uniformemente com carga oposta à do íon que constitui o "cluster". Com isto o potencial, dentro da esfera em questão, só é alterado por uma constante, enquanto, na região exterior, faz com que o potencial decresça mais acentuadamente com a distância ao centro do "cluster". Este processo é idêntico ao usado por Watson⁷² no cálculo de íons de oxigênio. O raio da esfera de Watson usualmente se faz coincidir com o raio da esfera externa, não sendo no entanto este um procedimento necessário.

O uso da esfera externa, o que delimita a região III, não é obrigatório^{29,12,40}, sendo mesmo inconveniente no caso de um "cluster" onde a distribuição atômica geometricamente evidencie a inconveniência de uma aproximação por uma média esférica para a região exterior.

III.3 - A solução da equação de onda

As funções de onda dos orbitais do "cluster", dentro da aproximação vista para o potencial são propostos de acordo com a região. Introduzimos então para a função de onda dos orbitais do "cluster" uma representação em ondas-parciais, em cada uma das regiões.

Dentro de cada região do tipo I, representada pelo índice j , a função de onda é expandida com respeito ao centro da esfera de raio b_j na forma:

$$\psi_I^j(\vec{r}) = \sum_L C_L^j R_L^j(E; r) Y_L^j(\vec{r}) \quad (\text{III.7})$$

com $0 < r \leq b_j$

onde:

$L \equiv (\ell, m)$, índices de momento angular;

C_L^j $\equiv$ coeficiente de onda-parcial, a serem determinados e que dependem da esfera j e do par ℓ, m ;

$Y_L^j(\vec{r})$ $\equiv$ esférica harmônica real, de acordo com o par ℓ, m ;

R_L^j $\equiv$ solução da parte radial da equação de Schrodinger, obtida por separação de variáveis para uma região de potencial esfericamente simétrico.

Vale observar que a energia E entra como parâmetro na função de onda. Partindo-se da equação de Schrodinger na forma

$$[-\vec{\nabla}^2 + V(\vec{r})] \phi(\vec{r}) = E \phi(\vec{r}) \quad (\text{III.8})$$

e considerando que na região I

$$V(\vec{r}) = V(r) \quad (\text{III.9})$$

é possível propor uma solução $\phi(\vec{r})$ que seja produto de uma função que dependa de r e uma outra função angular. Daí resultar a solução na forma III.7, o que leva, pelo desdobramento de III.8 com III.9, a equação radial

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V^j(r) - E \right] R_L^j(E; r) = 0 \quad (\text{III.10})$$

onde $V^j(r)$ é o potencial esfericamente simétrico da esfera j , que tanto pode ser uma esfera que envolve um átomo, como pode ser uma região vazia onde se assumiu um potencial com esta simetria. As soluções de III.10, que são finitas para $r = 0$ em cada uma das esferas atômicas, são geradas por um processo de integração de dentro para fora, como por exemplo o método Noumerov⁶⁹, com l e E sendo parâmetros.

Para a região extramolecular, onde o potencial também é esfericamente simétrico, embora com respeito ao centro do "cluster", a solução para as funções de onda são formalmente análogas, e assim:

$$\psi_{III}(\vec{r}) = \sum_L C_L^O R_L^O(E, r) Y_L(\vec{r}) \quad (III.11)$$

com $b_0 \leq r < \infty$ e onde:

$b_0 \equiv$ raio da esfera externa;

$C_L^O \equiv$ coeficientes de onda parcial que aqui constitui um conjunto dependente de l e m ;

$R_L^O \equiv$ solução da equação radial análoga a III.10.

As soluções para a equação radial são geradas agora por uma integração de fora para dentro, sendo que estas soluções, no caso de estados localizados, decaem exponencialmente com a distância ao "cluster". Como antes, a energia E e o momento angular l entrou aqui como parâmetro da equação.

Para a região inter-esférica, região II, o potencial é uma média volumétrica e portanto constante. Desta maneira a equação de Schrödinger se reduz à equação de onda ordinária, a saber:

$$(\nabla^2 + E - \bar{V}_{II}) \psi_{II}(\vec{r}) = 0 \quad (III.12)$$

Temos pois então dois casos a considerar:

1. quando $E < \bar{V}_{II}$ temos uma equação do tipo

$$(\nabla^2 - k^2) \psi(\vec{r}) = 0 \quad (III.13)$$

cujas soluções⁷⁰ podem ser expressas numa expansão de multi-centros como:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_j \sum_L A_{jL}^j k^{(1)}(\kappa r_j) Y_L(\vec{r}_j) + \sum_L \Lambda_L^O i_L(\kappa r_O) Y_L(\vec{r}_O) \quad (III.14)$$

onde:

$$i_{\ell}(x) = i^{-\ell} j_{\ell}(ix) \quad \equiv \text{função esférica modificada de Bessel (III.15)}$$

$$k_{\ell}^{(1)}(x) = -i^{-\ell} h_{\ell}^{(1)}(ix) \quad \equiv \text{função esférica modificada de Hankel, de primeira espécie (III.16)}$$

$$\kappa = (\bar{V}_{II} - E)^{1/2} \quad \equiv \text{constante de propagação de onda (III.17)}$$

$$\vec{r}_j = \vec{r} - \vec{R}_j \quad \equiv \text{conforme figura III-2 (III.18)}$$

2. quando $E > \bar{V}_{II}$ temos uma equação do tipo

$$(\nabla^2 + \kappa^2) \psi = 0 \quad (III.19)$$

cujas soluções ⁷⁰ podem ser expressas, analogamente, na forma:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \sum_j \sum_L A_L^j n_{\ell}(\kappa r_j) Y_L(\vec{r}_j) + \sum_L A_L^0 j_{\ell}(\kappa r_0) Y_L(\vec{r}_0) \quad (III.20)$$

onde:

$n_{\ell}(x) \equiv$ função esférica ordinária de Neumann

$j_{\ell}(x) \equiv$ função esférica ordinária de Bessel

$$\kappa = (E - \bar{V}_{II})^{1/2} \quad (III.21)$$

Os primeiros termos das expressões III.14 e III.20, correspondentes à função de onda para a região II, podem ser interpretados como ondas divergentes a partir de cada uma das j -ésimas esferas atômicas de centros nos diversos R_j , enquanto os segundos termos das mesmas expressões podem ser encarados como ondas convergentes, a partir da esfera externa na sua parte interna. Desta consideração o nome para o método como de onda espalhada, auto-consistente, com parâmetro α variável (SW-SCF- X_{α}). Considerando a natureza das soluções para a função de onda na região II, no caso de $E < \bar{V}_{II}$, para as ondas divergentes a partir das esferas atômicas, o argumento da função de Hankel na expressão III.16 é imaginário, e, assim sendo, estas "ondas" têm um comportamento de decaimento aproximadamente exponencial com o afastamento das esferas atômicas. No que se refere a $E > \bar{V}_{II}$ temos, no primeiro termo de III.20, a função esférica de Neumann com argumento real, correspondendo a ondas estacionárias na região inter-esférica.

PONTO QUALQUER $\vec{r}$ DO CLUSTER EM RELAÇÃO A ORIGEM E EM RELAÇÃO AO CENTRO DO j -ÉSIMO ÁTOMO

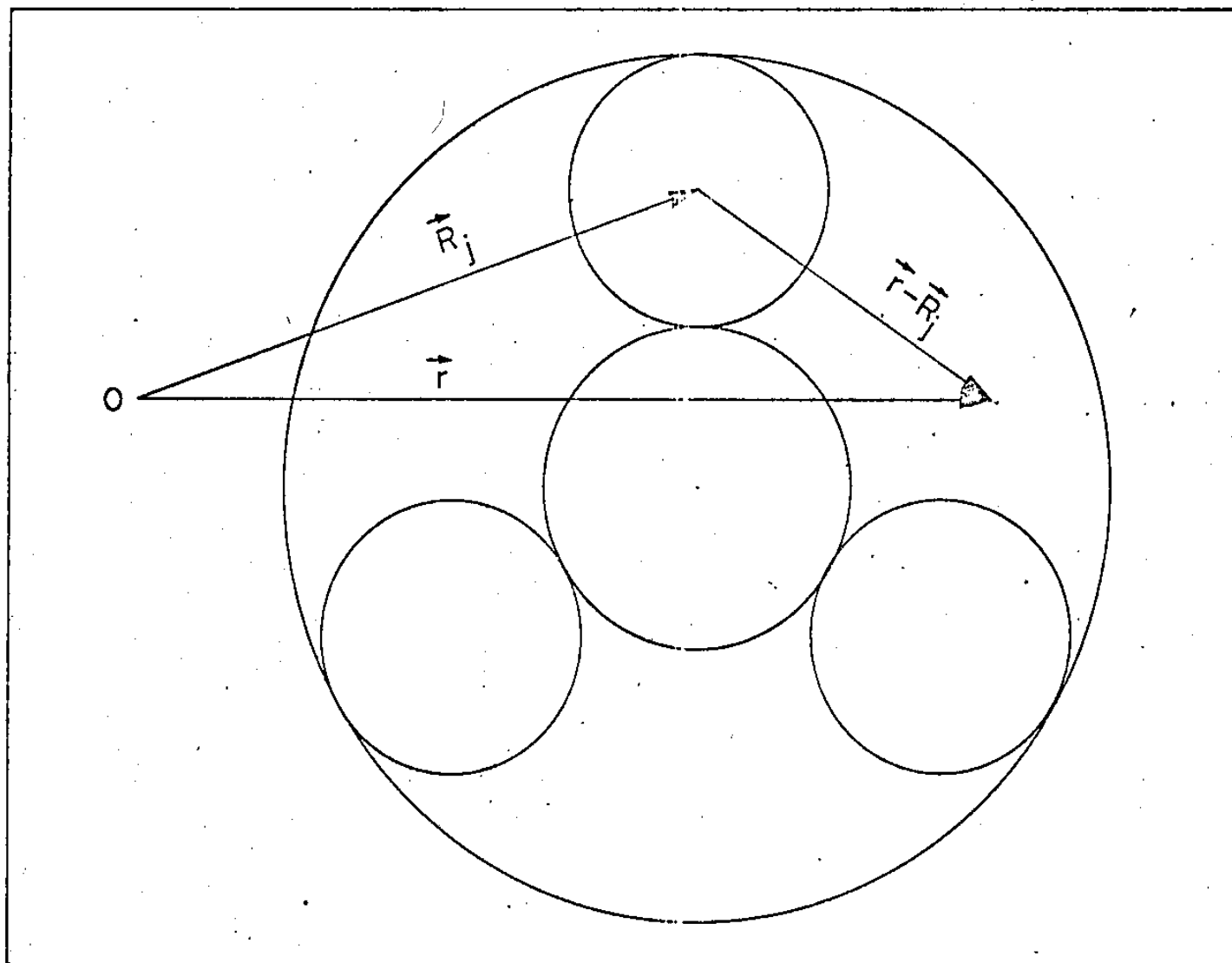


Figura III-2

As expressões III.14 e III.20 exprimem a função de onda para a região inter-esférica na forma de uma expansão em torno de muitos centros, que são os centros das esferas atômicas, "cheias" ou "vazias", e do centro da esfera externa. É possível também expressar a referida função de onda do "ponto de vista" de uma das esferas em particular, tomando então a função de onda para a região II com uma parte correspondendo a uma onda incidente, evidentemente relacionável com as ondas espalhadas nas outras esferas, e uma onda espalhada nesta "esfera de referência". Assim:

$$\psi_{II}(\vec{r}) = \psi_{II}^I(\vec{r}) + \psi_{II}^S(\vec{r}) \quad (\text{III.22})$$

Para o caso de $E < \bar{V}_{II}$:

$$\psi_{II}^I(\vec{r}) = \sum_L B_L^j i_\ell(\kappa r_j) Y_L(\vec{r}_j) \quad (\text{III.23})$$

$$\psi_{II}^S(\vec{r}) = \sum_L A_L^j k_\ell^{(1)}(\kappa r_j) Y_L(\vec{r}_j) \quad (\text{III.24})$$

Para o caso de $E > \bar{V}_{II}$:

$$\psi_{II}^I(\vec{r}) = \sum_L B_L^j j_\ell(\kappa r_j) Y_L(\vec{r}_j) \quad (\text{III.25})$$

$$\psi_{II}^S(\vec{r}) = \sum_L A_L^j n_\ell(\kappa r_j) Y_L(\vec{r}_j) \quad (\text{III.26})$$

Assim podemos relacionar as ondas incidentes em um determinado j -ésimo átomo, através dos coeficientes B_L^j das expressões III.23 e III.25, com as ondas espalhadas pelas outras esferas atômicas $j' \neq j$ e pela região extramolecular, através dos coeficientes A_L^j e A_L^0 das expressões III.14 e III.20. Para o estabelecimento destas relações é necessário o uso de teoremas de expansão que relacionam os produtos das esféricas harmônicas com as funções de Bessel, Hankel ou Neumann em torno de diferentes pontos, ou sejam:

$$k_\ell^{(1)}(\kappa |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|) Y_L(\vec{r}_2 - \vec{r}_1) = 4\pi \sum_{L'} (-1)^{\ell+\ell'} \sum_{L''} I_{L''}^{(L;L')} k_{\ell''}^{(1)}(\kappa r_1) Y_{L''}(\vec{r}_1) \times i_{\ell'}(\kappa \vec{r}_2) Y_{L'}(\vec{r}_2); r_1 > r_2 \quad (\text{III.27})$$

$$k_{\ell}^{(1)}(\kappa|\vec{r}_2-\vec{r}_1|) Y_L(\vec{r}_2-\vec{r}_1) = 4\pi \sum_{L'} (-1)^{\ell+\ell'} \sum_{L''} I_{L''}^{L, L'} i_{\ell''}(\kappa r_1) \times \\ Y_{L''}(\vec{r}_1) k_{\ell'}^{(1)}(\kappa r_2) Y_{L'}(\vec{r}_2); \quad r_1 < r_2 \quad (\text{III.28})$$

$$i_{\ell}(\kappa|\vec{r}_2-\vec{r}_1|) Y_L(\vec{r}_2-\vec{r}_1) = 4\pi \sum_{L'} (-1)^{\ell+\ell'} \sum_{L''} I_{L''}^{L, L'} i_{\ell''}(\kappa r_1) \times \\ Y_{L''}(\vec{r}_1) i_{\ell'}(\kappa r_2) Y_{L'}(\vec{r}_2) \quad (\text{III.29})$$

$$n_{\ell}(\kappa|\vec{r}_2-\vec{r}_1|) Y_L(\vec{r}_2-\vec{r}_1) = 4\pi \sum_{L'} i^{\ell'-\ell} \sum_{L''} i^{-\ell''} I_{L''}^{L, L'} n_{\ell''}(\kappa r_1) \times \\ Y_{L''}(\vec{r}_1) j_{\ell'}(\kappa r_2) Y_{L'}(\vec{r}_2); \quad r_1 > r_2 \quad (\text{III.30})$$

$$n_{\ell}(\kappa|\vec{r}_2-\vec{r}_1|) Y_L(\vec{r}_2-\vec{r}_1) = 4\pi \sum_{L'} i^{\ell'-\ell} \sum_{L''} i^{-\ell''} I_{L''}^{L, L'} j_{\ell''}(\kappa r_1) \times \\ Y_{L''}(\vec{r}_1) n_{\ell'}(\kappa r_2) Y_{L'}(\vec{r}_2); \quad r_1 < r_2 \quad (\text{III.31})$$

$$j_{\ell}(\kappa|\vec{r}_2-\vec{r}_1|) Y_L(\vec{r}_2-\vec{r}_1) = 4\pi \sum_{L'} i^{\ell'-\ell} \sum_{L''} i^{-\ell''} I_{L''}^{L, L'} j_{\ell''}(\kappa r_1) \times \\ Y_{L''}(\vec{r}_1) j_{\ell'}(\kappa r_2) Y_{L'}(\vec{r}_2) \quad (\text{III.32})$$

Nas expressões III.27 a III.32, aparece o termo $I_{L''}^{L, L'}$ que corresponde a uma integral dupla de um triplo produto de harmônicas esféricas, ou seja:

$$I_{L''}^{L, L'} = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \sin\theta d\theta Y_{L''}(\theta, \phi) Y_L(\theta, \phi) Y_{L'}(\theta, \phi) \quad (\text{III.33})$$

As condições para que $I_{L''}^{L, L'}$ não seja nula⁷¹ são:

$$|\ell - \ell'| \leq \ell'' \leq \ell + \ell' \quad (\text{III.34})$$

$$\ell'' + \ell + \ell' = \text{inteiro par} \quad (\text{III.35})$$

A demonstração dos teoremas de expansão referidos encontra-se, por exemplo, na referência⁴⁰.

As equações III.14 e III.20 expressam a função de onda para a região II como uma expansão em torno dos diversos centros das esferas do "cluster", enquanto III.22 a III.26 expressam-na em função do centro j mantido fixo. Desta forma, com o auxílio dos teoremas de expansão III.27 a III.32 faz-se uma "translação" nas equações III.14 e III.20 dos diversos $j' \neq j$ centros para um único centro j , sendo portanto possível correlacionar os coeficientes $A_L^{j'}$ e A_L^o de III.14 e III.20 com os B_L^j e A_L^j de III.22 a III.26. Procedendo desta forma obtem-se:

$$B_L^j = \sum_{j'} \sum_{L'} G_{LL'}^{jj'}(E) A_{L'}^{j'} + \sum_{L'} S_{LL'}^{jo}(E) A_{L'}^o \quad (\text{III.36})$$

onde:

$$G_{LL'}^{jj'}(E) = (1 - \delta_{jj'}) 4\pi (-1)^{\ell+\ell'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') k_{\ell''}^{(1)}(\kappa R_{jj'}) Y_{L''}(\vec{R}_{jj'})$$

$$E < \bar{V}_{II} \quad (\text{III.37})$$

$$G_{LL'}^{jj'}(E) = (1 - \delta_{jj'}) 4\pi i^{\ell-\ell'} \sum_{L''} i^{-\ell''} I_{L''}(L, L') n_{\ell''}(\kappa R_{jj'}) Y_{L''}(\vec{R}_{jj'})$$

$$E > \bar{V}_{II} \quad (\text{III.38})$$

$$S_{LL'}^{jo}(E) = 4\pi (-1)^{\ell+\ell'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') i_{\ell''}(\kappa R_{jo}) Y_{L''}(\vec{R}_{jo})$$

$$E < \bar{V}_{II} \quad (\text{III.39})$$

$$S_{LL'}^{jo}(E) = 4\pi i^{\ell-\ell'} \sum_{L''} i^{-\ell''} I_{L''}(L, L') j_{\ell''}(\kappa R_{jo}) Y_{L''}(\vec{R}_{jo})$$

$$E > \bar{V}_{II} \quad (\text{III.40})$$

onde

$$\vec{R}_{jj'} = \vec{R}_{j'} - \vec{R}_j \quad (\text{III.41})$$

corresponde à distância entre dois centros de esferas com potencial esfericamente simétrico, enquanto

$$\vec{R}_{jo} = \vec{R}_o - \vec{R}_j \quad (\text{III.42})$$

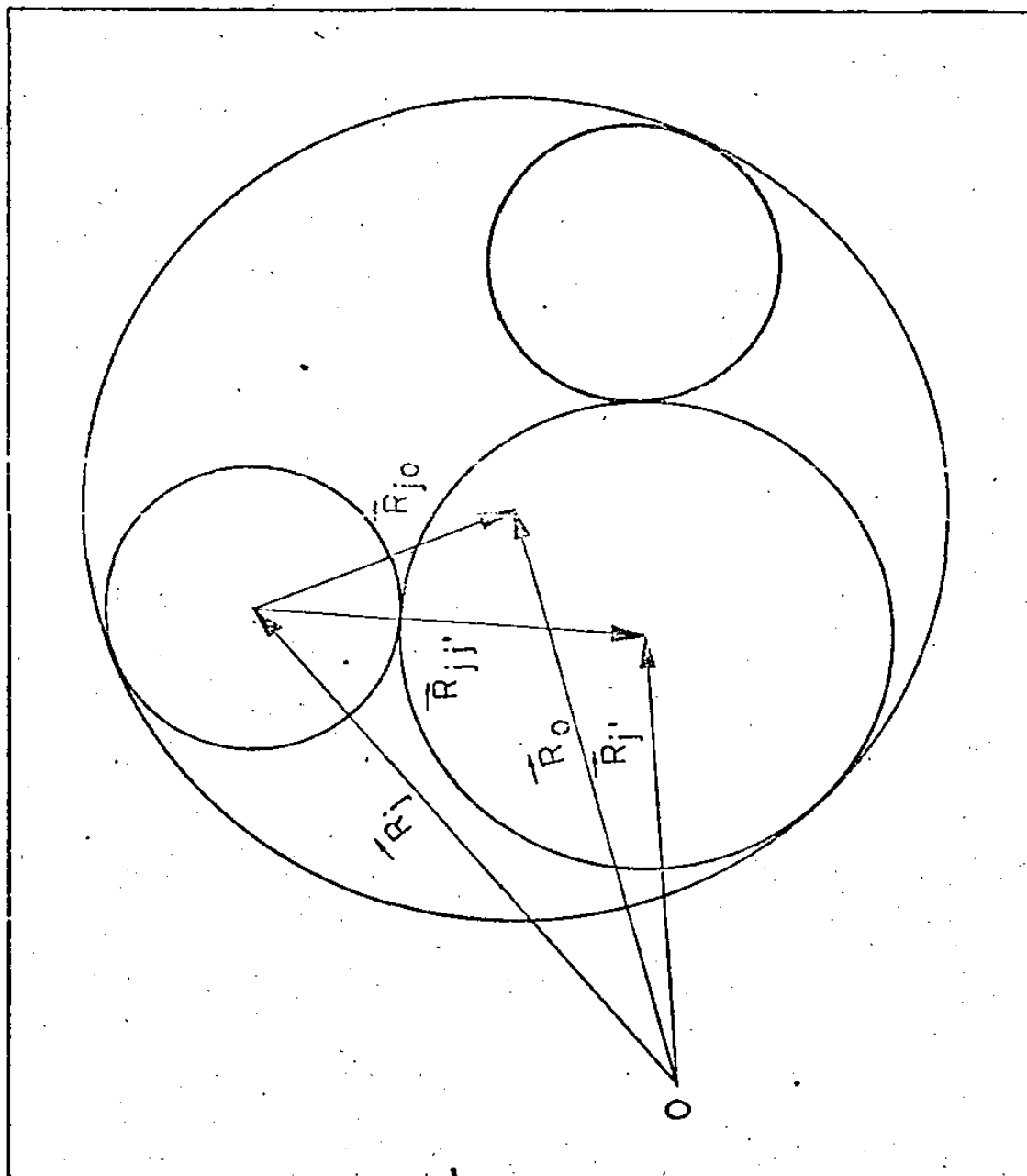


Figura III-3

indica a posição da j -ésima esfera atômica com relação ao centro do cluster - que é o centro da esfera externa, como indica a figura III.3.

Quando se estabelece as equações III.22 a III.26 propõe-se uma "descrição" da função de onda para a região inter-esférica do "ponto de vista" de uma das esferas do tipo I. É possível, também, tornar como centro de referência a esfera externa para expressar tal função. Desta forma, analogamente ao realizado naquela ocasião:

$$\psi_{II}^I(\vec{r}) = \psi_{II}^I(\vec{r}) + \psi_{II}^S(\vec{r}) \quad (\text{III.43})$$

com, para $E < \bar{V}_{II}$

$$\psi_{II}^I(\vec{r}) = \sum_L B_L^O k_L^{(1)}(\kappa r_O) Y_L(\vec{r}_O) \quad (\text{III.44})$$

$$\psi_{II}^I(\vec{r}) = \sum_L A_L^O i_L(\kappa r_O) Y_L(\vec{r}_O) \quad (\text{III.45})$$

e para $E > \bar{V}_{II}$

$$\psi_{II}^I(\vec{r}) = \sum_L B_L^O n_L(\kappa r_O) Y_L(\vec{r}_O) \quad (\text{III.46})$$

$$\psi_{II}^S(\vec{r}) = \sum_L A_L^O j_L(\kappa r_O) Y_L(\vec{r}_O) \quad (\text{III.47})$$

sendo

$$\vec{r}_O = \vec{r} - \vec{R}_O \quad (\text{III.48})$$

Dando então uma interpretação análoga àquela, quando tratávamos a função de onda para a região II do "ponto de vista" de um átomo j qualquer, as equações III.44 e III.46 representariam ondas divergentes a partir do centro do "cluster", sendo III.45 e III.47 ondas convergentes com respeito ao mesmo centro.

Adotando ainda um comportamento como o anterior, é possível relacionar as "ondas" incidentes na face interna da esfera externa com as "ondas" espalhadas pelas diversas esferas do tipo I que constituem o "cluster". Para realizar isto fazemos uso dos teoremas de expansão, III.27 a III.32, substituindo-os nas equações III.14 e

III.20, que expressam a função de onda na região II, segundo uma expansão de multi-centros. Comparando então com as equações III.43 a III.47, que expressam a referida função em uma expansão com relação ao centro da esfera externa, obtemos:

$$B_L^O = \sum_{j'} \sum_{L'} S_{LL'}^{Oj'} (E) A_{L'}^{j'} \quad (\text{III.49})$$

com $S_{LL'}^{Oj'}$ dado por III.39 e III.40.

Adota-se normalmente para a função de onda na região II, região inter-esférica, a forma III.22 ou, o que é o mesmo, III.43 que é o caso de tomar um centro fixo, seja uma esfera atômica, seja a esfera externa como centro da expansão.

Com as expressões para as funções de ondas nas diversas regiões, imprimimos sua continuidade nas fronteiras entre cada uma das regiões, tanto para as funções como para as suas primeiras derivadas. Assim igualamos as derivadas logarítmicas da função na região inter-esférica, expressa na forma III.22, com as derivadas logarítmicas das funções de onda nas regiões atômicas, equação III.7, e na região extramolecular, equação III.11, em cada uma das fronteiras com raios b_j e b_o . Com essas operações se obtêm:

$$A_L^j = t_L^j (E) B_L^j \quad (\text{III.50})$$

$$A_L^O = t_L^O (E) B_L^O \quad (\text{III.51})$$

onde, atacando a notação do Wronskiano

$$|A(x), B(x)| = A(x) \frac{d B(x)}{dx} - B(x) \frac{d A(x)}{dx} \quad (\text{III.52})$$

temos que:

$$t_L^j(E) = - \frac{\left[j_L(\kappa b_j), R_L^j(E; b_j) \right]}{\left[k_L^{(1)}(\kappa b_j), R_L^j(E; b_j) \right]} \quad \text{para } E < \bar{V}_{II} \quad (\text{III.53})$$

$$t_L^j(E) = - \frac{\left[j_L(\kappa b_j), R_L^j(E, b_j) \right]}{\left[n_L(\kappa b_j), R_L^j(E; b_j) \right]} \quad \text{para } E > \bar{V}_{II} \quad (\text{III.54})$$

$$t_{\ell}^0(E) = - \frac{\left[k_{\ell}^{(1)}(\kappa b_o), R_{\ell}^0(E; b_o) \right]}{\left[i_{\ell}(\kappa b_o), R_{\ell}^0(E; b_o) \right]} \quad \text{para } E < \bar{V}_{II} \quad (\text{III.55})$$

$$t_{\ell}^0(E) = - \frac{\left[n_{\ell}(\kappa b_o), R_{\ell}^0(E; b_o) \right]}{\left[j_{\ell}(\kappa b_o), R_{\ell}^0(E; b_o) \right]} \quad \text{para } E > \bar{V}_{II} \quad (\text{III.56})$$

Com as relações III.50 e III.51, que resultam da igualdade entre os derivadas logarítmicas das funções de onda na fronteira de regiões distintas, e impondo também a igualdade entre as próprias funções nestas mesmas fronteiras obtemos uma relação entre os diversos coeficientes A_L^j e A_L^0 , para a região de potencial constante, com C_L^j e C_L^0 , para as regiões de potencial esfericamente simétrico. Com o uso das identidades

$$\left[i_{\ell}(\kappa b), k_{\ell}^{(1)}(\kappa b) \right] = (-1)^{\ell+1} / \kappa b^2, \quad (\text{III.57})$$

$$\left[j_{\ell}(\kappa b), n_{\ell}(\kappa b) \right] = 1 / \kappa b^2 \quad (\text{III.58})$$

obtemos para relação entre os A_L e os C_L :

$$A_L^j = (-1)^{\ell+1} \kappa b_j^2 \left[i_{\ell}(\kappa b_j), R_{\ell}^j(E; b_j) \right] C_L^j \quad \text{para } E < \bar{V}_{II} \quad (\text{III.59})$$

$$A_L^0 = (-1)^{\ell+1} \kappa b_o^2 \left[R_{\ell}^0(E; b_o), k_{\ell}^{(1)}(\kappa b_o) \right] C_L^0 \quad \text{para } E < \bar{V}_{II} \quad (\text{III.60})$$

$$A_L^j = \kappa b_j^2 \left[j_{\ell}(\kappa b_j), R_{\ell}^j(E; b_j) \right] C_L^j \quad \text{para } E > \bar{V}_{II} \quad (\text{III.61})$$

$$A_L^0 = \kappa b_o^2 \left[R_{\ell}^0(E; b_o), n_{\ell}(\kappa b_o) \right] C_L^0 \quad \text{para } E > \bar{V}_{II} \quad (\text{III.62})$$

Das expressões III.50 e III.51, que foram obtidas a partir das derivadas logarítmicas nas fronteiras do "cluster", e das expressões III.36 e III.49, que correlacionam os coeficientes das "ondas" incidentes numa certa fronteira com as "ondas" espalhadas por esta fronteira, concluímos um conjunto de relações de compatibilidade entre os coeficientes A_L^0 e A_L^j . Isto corresponde à relação que existe entre o "espalhamento" ocorrido em uma certa fronteira do "cluster" com o espalhamento nas outras fronteiras. Escrevendo o resultado na forma de um conjunto de equações lineares homogêneas obtemos as equa

ções que constituem a matriz secular do método SCF- α , a saber:

$$\sum_{j'} \sum_{L'} [T^{-1}(E)]_{LL'}^{jj'} A_L^{j'} - \sum_{L'} S_{LL'}^{jo}(E) A_L^o = 0 \quad (\text{III.63})$$

$$\sum_{j'} \sum_{L'} S_{LL'}^{oj'}(E) A_L^{j'} - \sum_{L'} \delta_{LL'} [t_\ell^o(E)]^{-1} A_L^o = 0 \quad (\text{III.64})$$

onde:

$$[T^{-1}(E)]_{LL'}^{jj'} = \delta_{jj'} \delta_{LL'} [t_\ell^j(E)]^{-1} - G_{LL'}^{jj'}(E) \quad (\text{III.65})$$

Temos então nas equações III.63 e III.64 a energia E como um parâmetro, enquanto os coeficientes A_L^j e A_L^o como incógnitas. Pesquisamos então as soluções da equação em tentativas para os valores da energia, para o determinante:

$$\begin{vmatrix} | T^{-1}(E) |_{LL'}^{jj'} & - S_{LL'}^{jo} \\ S_{LL'}^{oj'}(E) & \delta_{LL'} [t_\ell^o(E)]^{-1} \end{vmatrix} \quad (\text{III.66})$$

Considerando as condições III.34 e III.35, que indicam as situações onde a integral $I_{L''}(L;L')$ não se anula, e devido ao uso de harmônicas esféricas reais, os elementos de matriz, para $E > \bar{V}_{II'}$, apresentam as simétrias:

$$[T^{-1}(E)]_{L'L}^{j'j} = [T^{-1}(E)]_{LL'}^{jj'} = [T^{-1}(E)]_{LL'}^{jj'}^* \quad (\text{III.67})$$

$$G_{L'L}^{j'j}(E) = G_{LL'}^{jj'}(E) = G_{LL'}^{jj'}^*(E) \quad (\text{III.68})$$

$$S_{L'L}^{oj'}(E) = S_{LL'}^{jo}(E) = S_{LL'}^{jo}^*(E) \quad (\text{III.69})$$

Um outro fator de simplificação é quando a simetria do "cluster" possibilita tomar um dos seus átomos constituintes com centro coincidente com o centro da esfera externa. Nesta situação o termo $\bar{R}_{jo}$, sendo já este átomo central, definido em III.42, se anula e, como consequência demonstra-se a partir das equações III.39 e III.40 que:

$$S_{LL'}^{jo}(E) = \delta_{LL'} \quad (\text{III.70})$$

para o caso de j ser o átomo central.

A determinação dos zeros para o determinante da equação secular, expressão III.66, envolve o cálculo das expressões III.37 a III.40 (Gaut coefficients) e III.53 a III.56, expressões de t_{ℓ}^j e t_{ℓ}^0 . Estas expressões dependem das funções radiais, determinadas por processo numérico tipo Noumerov⁶⁹, e de harmônicas esféricas e funções esféricas de Bessel. Estas funções são determinadas por sub-rotinas padronizadas para uso em computadores. Com respeito às integrais $I_L(L;L')$, elas podem ser determinadas através dos coeficientes de Clebsch-Gordon.

É usual iniciar o processo de expansão da função de onda considerando um número pequeno de "ondas espalhadas" imprimindo um gradativo aumento no $\ell_{\max}$ até o ponto em que a inserção de novos ℓ não implique numa substancial mudança nos auto-valores de energia. Comumente duas ou três ondas parciais por átomo são suficientes, possibilitando convergência nos auto-valores da energia da ordem de $\pm 0,001$ Ry. Com isto, a dimensão da matriz secular é acentuadamente menor que no caso de métodos LCAO.

III.4 - A simetria do cluster

As expressões III.60 e III.61 podem ser contraídas⁷³ de modo que a matriz III.60 fique reduzida. Por outro lado, é conveniente, ainda com vistas a uma simplificação da matriz III.60, explorar a simetria do "cluster". As equações III.7, III.11 e III.14 que representam a função de onda nas regiões I, III e II, respectivamente, em vez de serem expandidas em função de harmônicas esféricas simples, o são em combinações lineares delas. Estas combinações lineares

$$K_{\ell n}^{\alpha j}(\vec{r}) = \sum_m C_{\ell n m}^{\alpha j} Y_{\ell m}(\vec{r}) \quad (\text{III.71})$$

constituem uma base para as diversas representações irredutíveis Γ_{α} do grupo de ponto do "cluster". Na expressão acima:

n - é um "contador" que indica a possibilidade de um mesmo ℓ ocorrer mais de uma vez numa dada representação irredutível,

j - é o índice de centro (esfera atômicas e externa)

$C_{\ell n m}^{\alpha j}$ - coeficiente da expansão, gerado por operadores de projeção.

III.5 - A auto-consistência

O potencial de partida, que possibilita a geração dos orbitais moleculares, é o potencial superposto da forma III.4, esfericamente simétrico nas regiões I e III e constante na região II. Com as funções de onda daí obtidos determina-se a densidade de carga eletrônica, ponto a ponto, que é usada para gerar um novo potencial. Para este potencial então gerado é calculada a média esférica nas regiões atômica e extramolecular e a média volumétrica na região inter-esférica. O uso deste novo potencial, simplesmente, na determinação de novas funções de onda poderia ocasionar flutuações muito intensas, perdendo-se então a possibilidade prática de uma convergência para o método. O que se faz então é usar uma média entre o potencial anterior e o obtido dando-se então início a uma nova determinação das funções de onda, efetuando-se então este ciclo tantas vezes sejam necessárias, até que se obtenha a convergência desejada, no potencial e na densidade de carga.

CAPÍTULO III

O CÁLCULO NUMÉRICO

Neste capítulo apresentamos, sem discussão, os resultados obtidos pela aplicação do método SCF-SW-X α a diversos "cluster" de GaAs. Embora estejamos aqui analisando agrupamentos de uns poucos átomos, consideraremos os mesmos dispostos tal qual num cristal ideal, sem, portanto, deformações.

IV.1 - Preliminares

O GaAs é um semicondutor com estrutura análoga à da blenda de zinco, sendo pois constituído por duas redes cúbicas de face centrada, cada uma delas correspondendo a átomos de um tipo, as quais se encontram deslocadas, uma em relação à outra, ao longo da diagonal por um vetor

$$\vec{d} = \frac{1}{4} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3) \quad (\text{IV.1})$$

onde $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ constituem o terço de vetores primitivos de translação da estrutura, em coordenadas cartesianas, expressos como:

$$\vec{a}_1 = a/2 (\hat{y} + \hat{z}) \quad (\text{IV.2.a})$$

$$\vec{a}_2 = a/2 (\hat{x} + \hat{z}) \quad (\text{IV.2.b})$$

$$\vec{a}_3 = a/2 (\hat{x} + \hat{y}) \quad (\text{IV.2.c})$$

onde a é o parâmetro de rede e $\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$ são versores ao longo dos eixos cartesianos x , y e z . O parâmetro de rede a tem o seu valor variável na literatura, sendo, em angstroms, 5,6419 segundo Cooper⁷⁴; 5,6534 segundo Pearson⁷⁵, que cita Black e Lublin⁷⁶; 5,646 segundo Willardson e Beer⁷⁷; 5,6537 segundo Wyckoff⁷⁸; 5,675 segundo Wang e Spinar⁷⁹, enquanto Gieseck e Pister⁸⁰ e Madelung⁸¹ citam 5,6535 que é o valor adotado neste trabalho.

O grupo espacial para esta estrutura, formado pelas operações $\{\alpha | \vec{R}_n\}$, é simórfico; com o grupo das translações o mesmo da estrutura f.c.c., ou seja, $\{e | \vec{R}_n\}$ onde:

$$\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (\text{IV.3})$$

sendo n_1 , n_2 e n_3 inteiros. O grupo de ponto $\{\alpha | 0\}$ é constituído pelas 24 operações do grupo Td (tetraédrico).

Como no nosso trabalho lidamos apenas com grupamentos de átomos, as operações de simetria que nos interessam são aquelas pertinentes às rotações.

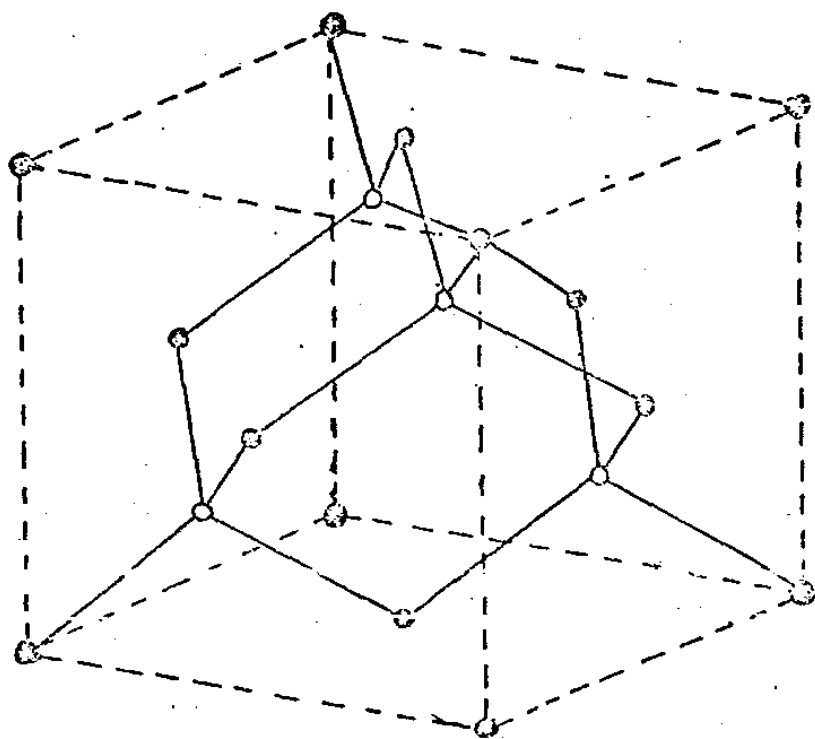
A estrutura da blenda de zinco vem esboçada na figura IV-1.

Os "clusters" que analisamos são centrados tanto no Gálio ("clusters" enumerados com números ímpares) como no Arsênio (numeração par). Os "clusters" 1 e 2 possuem um átomo central envolvidos por uma camada de 4 átomos, enquanto os de 3 a 8 apresentam, além do caso anterior, mais uma camada de 12 átomos. A ordenação e composição das diversas camadas, bem como a distância dos seus componentes ao centro do "cluster" são indicados na tabela IV-1.

IV.2 - Os Diversos "clusters"

Como salientado no capítulo III, o conjunto de átomos em estudo num determinado "cluster" é, habitualmente, embora não necessariamente, envolvido por uma esfera. Assim o número de centros de um "cluster" é $N + 1$, com N representando o número de átomos em questão. Nos casos aqui apresentados o centro da esfera externa coincide com o centro do átomo central. Na figura IV-1a apresentamos a distribuição espacial dos 17 átomos constituintes de um "cluster" como o recorteiro ou quarto, não estando representada a esfera que circunscreve os átomos.

Existem vários critérios para o estabelecimento dos raios das esferas que envolvem os átomos⁶⁶, tais como o raio iônico, o raio atômico em ligações tetragonais⁸², etc. Adotamos aqui o critério de igualdade para o potencial ao longo da distância inter-atômica. Desta maneira, após o programa MOLPOT, que constrói o potencial inicial do "cluster" e calcula a média esférica em torno de cada centro, a partir das contribuições individuais de cada um dos átomos constituintes, procuramos o ponto ao longo da distância $\overline{GaAs}$ no qual os potenciais se igualam. Desta forma as esferas se tangenciam. Isto não apresenta nenhuma dificuldade nos "clusters" 1 e 2 que possuem apenas dois grupos de átomos. No caso dos "clusters" maiores a dificuldade se manifesta com o fato de a igualdade no potencial não ocorrer no mesmo ponto da separação entre um par qualquer de átomos vizinhos. Como a porção central do "cluster" deve refletir melhor o que ocorre no cristal que a parte mais externa, tomamos os raios sob este critério de igualdade do potencial ao longo da separação do átomo central do "cluster" e um seu primeiro vizinho.



Estrutura tipo ZnS

FIGURA IV-1

TABELA IV-1

Número de átomos N , situados na camada C , de raio R_p , constituída de átomos do tipo t , sendo a o parâmetro de rede de uma estrutura tipo ZnS . A última coluna se refere ao GaAs.

C	t	N	R_p	R_p (u.a)
1	1	1	0	0
2	2	4	$\frac{\sqrt{3}}{4} a$	4,626
3	1	12	$\frac{\sqrt{2}}{2} a$	7,555
4	2	12	$\frac{\sqrt{11}}{4} a$	8,858
5	1	6	a	10,684
6	2	12	$\frac{\sqrt{19}}{4} a$	11,642
7	1	24	$\frac{\sqrt{6}}{2} a$	13,085
8	2	16	$\frac{\sqrt{27}}{4} a$	13,379
9	1	12	$\sqrt{2} a$	15,109
10	2	24	$\frac{\sqrt{35}}{4} a$	15,801
11	1	24	$\frac{\sqrt{10}}{2} a$	16,893
12	2	12	$\frac{\sqrt{43}}{4} a$	17,514
13	1	8	$\sqrt{3} a$	18,505
14	2	24	$\frac{\sqrt{51}}{4} a$	19,074
15	1	48	$\frac{\sqrt{14}}{2} a$	19,987
16	2	36	$\frac{\sqrt{59}}{4} a$	20,516
17	1	6	$2 a$	21,367
18	2	12	$\frac{\sqrt{67}}{4} a$	21,863
19	1	36	$(3\sqrt{2}/2) a$	22,664
20	2	28	$\frac{\sqrt{75}}{4} a$	23,131
21	1	24	$\frac{\sqrt{20}}{2} a$	23,890

DISPOSIÇÃO ESPACIAL DOS ÁTOMOS NO "CLUSTER"
COM 18 CENTROS

27.

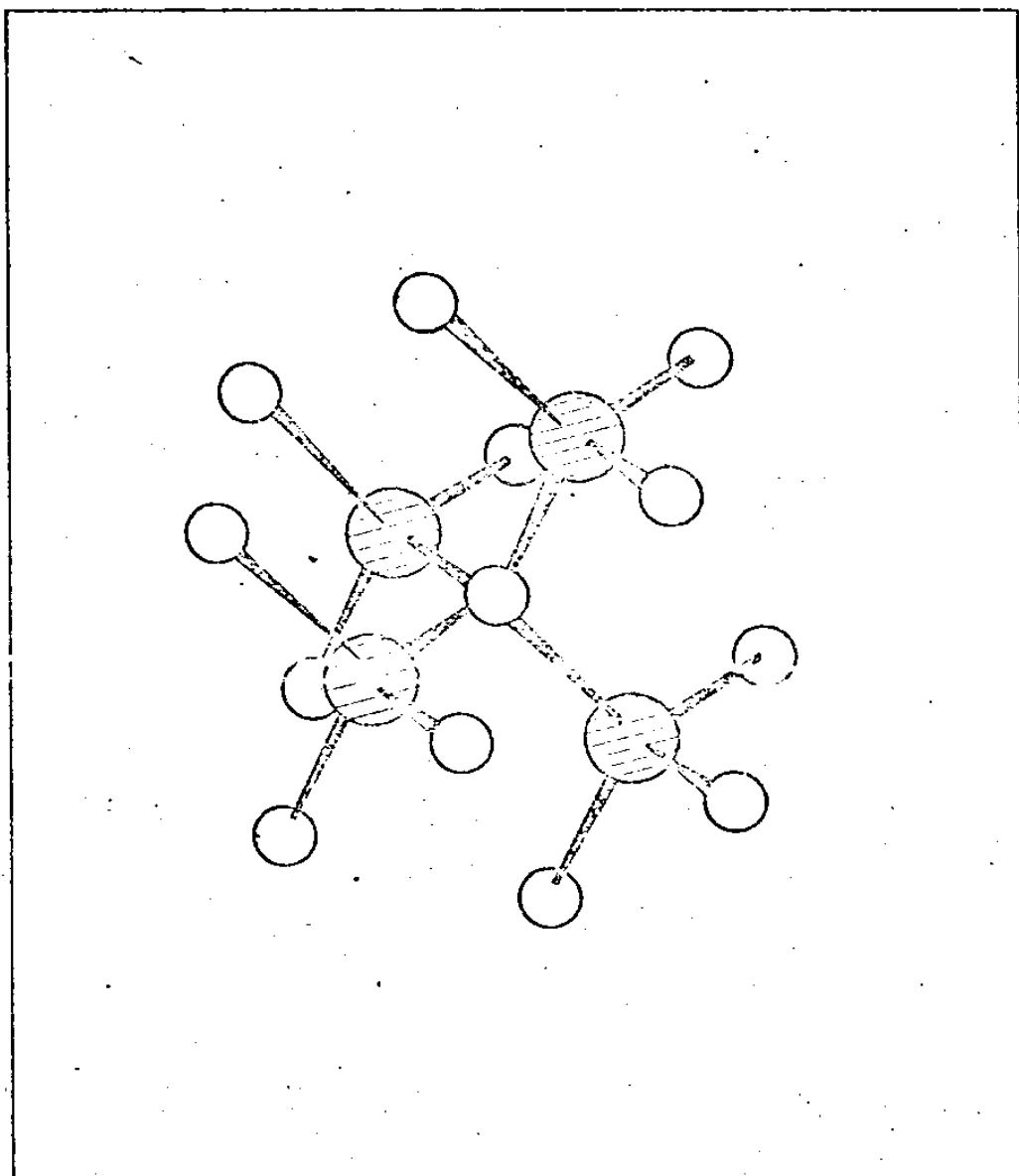


Figura IV-1a

Com o fato do método ser auto-consistente, no final do cálculo temos uma descontinuidade para o potencial no local onde as "esferas atômicas" se tangenciam.

O raio da esfera externa é escolhido de modo que esta esfera circunscreva o "cluster", tangenciando pois as esferas atômicas mais externas. Deste modo, o valor do raio da esfera exterior é uma consequência direta do estabelecimento dos raios das diversas esferas atômicas constituintes do "cluster".

IV.2.1 - A população dos orbitais e o termo α

O Arsênio ($Z = 33$) e o Gálio ($Z = 31$) apresentam uma distribuição eletrônica, quando no "ground state", como:

Gálio - $1s^2 \ 2s^2 2p^6 \ 3s^2 3p^6 3d^{10} \ 4s^2 4p^1$

Arsênio - $1s^2 \ 2s^2 2p^6 \ 3s^2 3p^6 3d^{10} \ 4s^2 4p^3$

Consideramos aqui os elétrons até a camada d, inclusive, como ligados formando então um caroço de carga ($Z - 28$) c.e., tratando então os elétrons 4s e 4p como "elétrons de valência", podendo então apenas estes "relaxarem" durante o processo auto-consistente. Assim, para os diversos "clusters", a contribuição dos átomos para os orbitais, cujos auto-valores de energia serão calculados iterativamente, é a seguinte:

$$\begin{aligned} \text{Número total de elétrons} &= 3 \times (\text{número de átomos de Gálio no "cluster"}) + 5 \times (\text{número de átomos de Arsênio no "cluster"}) \\ \text{"de valência" do "cluster"} & \qquad \qquad \qquad \text{ter} \qquad \qquad \qquad \text{ter} \end{aligned}$$

No nosso trabalho não consideramos a polarização de "spin", desta forma assumimos para cada nível um número de ocupação múltiplo de 2; no caso teremos então números de ocupação 2 para Γ_1 , 4 para Γ_{12} , 6 para Γ_{15} e Γ_{25} .

Para que seja feita a identificação dos níveis de valência pesquisamos desde valores profundos para a energia e populamos os níveis até ser completada a população dos caroços. A partir daí então teremos os níveis de valência.

Na ligação entre o Gálio e o Arsênio temos um compartilhamento dos elétrons (3 do Gálio e 5 do Arsênio) sendo portanto uma ligação essencialmente covalente. Ocorre, no entanto, que os "clusters" analisados não apresentam um mesmo número de átomos de cada tipo. Na medida em que pudéssemos aumentar bastante o número de átomos do "cluster", esta diferença seria, cada vez mais, proporcionalmente insignificante, no que teríamos então uma reprodução mais perfeita do caso

cristalino. Não obstante, este aumento se torna proibitivo por razões de exequibilidade no tempo de computação exigível. Isto então compromete, para "clusters" das dimensões utilizadas, a caracterização do material como um semi-condutor, o que imporia a "banda" de valência estar completa e a "banda" de condução vazia; isto considerando a hipótese de identificar o "gap" como a transição a partir do último nível ocupado para o primeiro nível vazio. Como veremos, será dado um enfoque diferente a este respeito.

Como nos referimos, um dos objetivos deste trabalho é avaliar o modo pelo qual evoluem os níveis de energia de "clusters", no sentido dos níveis do cristal. Desta maneira efetuamos os cálculos para vários "clusters", diferenciados um dos outros pelo número de átomos componentes, pela natureza destes átomos ou pelo critério no estabelecimento do potencial em cada uma das regiões.

Os "clusters" centrados num átomo de Gálio são enumerados com números ímpares, enquanto centrados no Arsênio, pares.

O critério adotado para a determinação do parâmetro α do termo de troca foi o de uma média ponderada onde os pesos correspondem ao número de átomos de um determinado tipo. Um outro critério possível seria o de tomar os volumes ocupados pelos átomos, de um e outro tipo, como pesos na média. No caso temos átomos muito semelhantes ($Z = 31$ para o Ga e $Z = 33$ para o As) de sorte que, como os raios são aproximadamente iguais, os dois critérios se confundem.

IV.2.2 - Os "clusters" 1 e 2.

Os "clusters" 1 e 2 possuem 5 átomos cada um, portanto, com a esfera externa, apresentam 6 centros. O "cluster" 1 corresponde então a um átomo de Gálio, circundado por 4 átomos de Arsênio, que são os seus primeiros vizinhos; correspondendo o "cluster" 2 ao caso contrário no que se refere à natureza dos átomos, conforme mostra a tubulação IV-2.

No "cluster" 1 temos 23 elétrons tratados auto-consistentemente, sendo 3 devido ao átomo de Gálio e 20 devido ao Arsênio. Já no "cluster" 2 temos 17 elétrons, 5 devido ao Arsênio e 12 aos átomos de Gálio. Assim, devido a proporção de 1 para 4 na constituição do "cluster" (1 átomo de um tipo e 4 do outro) temos que esperar muito pouco dos resultados aqui obtidos, em comparação com o cristal real onde a proporção é de 1 para 1.

Como número de átomos destes "clusters" é pequeno temos uma convergência muito rápida na auto-consistência, com 22 iterações

T A B E L A IV-2

Características dos "clusters" 1 e 2

"Cluster" 1

Região	Nº de ordem no "cluster"	Nº da região equivalente	Raio	Coordenadas do centro			Parâmetro α
				x	y	z	
OUT	1	1	6,9020	0,0000	0,0000	0,0000	0,7066
Ga	2	2	2,3500	0,0000	0,0000	0,0000	0,7069
As	3	3	2,2760	2,6709	2,6709	-2,6709	0,7066
As	4	3	2,2760	-2,6709	2,6709	2,6709	0,7066
As	5	3	2,2760	2,6709	-2,6709	2,6709	0,7066
As	6	3	2,2760	-2,6709	-2,6709	-2,6709	0,7066

"Cluster" 2

Região	Nº de ordem no "cluster"	Nº da região equivalente	Raio (u.a.)	Coordenadas do centro (u.a.)			Parâmetro α
				x	y	z	
OUT	1	1	6,8060	0,0000	0,0000	0,0000	0,7068
As	2	2	2,4460	0,0000	0,0000	0,0000	0,7066
Ga	3	3	2,1800	2,6709	2,6709	-2,6709	0,7069
Ga	4	3	2,1800	-2,6709	2,6709	2,6709	0,7069
Ga	5	3	2,1800	2,6709	-2,6709	2,6709	0,7069
Ga	6	3	2,1800	-2,6709	-2,6709	-2,6709	0,7069

e uma porcentagem de 10% no novo potencial adicionado ao antigo. Se depois de algumas iterações aumentamos esta participação para 15% chegamos a uma convergência com apenas 16 iterações. A rapidez da convergência é evidenciada pela evolução do potencial inter-esférico ao longo das iterações, ou pelo valor de EPS, que é a máxima variação do potencial ponto a ponto entre uma iteração e a seguinte, como mostram as figuras IV-2 e IV-3.

Com a auto-consistência temos uma variação no potencial em cada uma das regiões que é sempre no sentido de crescimento, em valor absoluto, ponto a ponto. A evolução no átomo central do "cluster" 1 (átomo de Gálio) é mostrado na figura IV-4 enquanto o átomo de Arsênio (átomo central do "cluster" 2) aparece na figura IV-5. Observamos assim uma variação percentual bastante pequena nos valores do potencial das esferas atômicas.

Os auto-valores da energia para os níveis tratados auto-consistentemente e ocupados estão relacionados na tabela IV-3, e dispostos em escala, conjuntamente com outros "clusters", nas figuras IV-6 e IV-7.

Pela integração da densidade de carga, de core e de valência, obtém-se a carga eletrônica total em cada uma das regiões dos "clusters" como mostra a tabela IV-4.

IV.2.3 - Os "clusters" 3 e 4

Estes "clusters", 3 e 4, correspondem à ampliação dos "clusters" 1 e 2 respectivamente, realizada mediante a inclusão da camada seguinte de átomos. As principais características geométricas destes "clusters" são mostrados nas tabelas IV-5, IV-6 e IV-7.

A proporção entre o número de átomos de um tipo e do outro nestes "clusters" é de 1 para 3,25, portanto um pouco mais baixa que no caso dos "clusters" 1 e 2. Temos, assim, no "cluster" 3 um total de 59 elétrons tratados auto-consistentemente, correspondendo a 13 átomos de Gálio (39 elétrons de "valência") e 4 átomos de Arsênio (20 elétrons de "valência"). No "cluster" número 4 temos 77 elétrons tratados auto-consistentemente devido aos 4 átomos de Gálio (12 elétrons de "valência") e aos 13 átomos de Arsênio (65 elétrons de "valência"). Com este expressivo aumento no número de elétrons de "valência", e consequentemente de orbitais que são permitidos "relaxar", a auto-consistência é mais demorada envolvendo 28 a 29 iterações, tomando, no início do processo, 10% do potencial calculado para a média na iteração seguinte e, depois das 10 primeiras iterações aumentando-se para

MÁXIMA VARIACÃO DO POTENCIAL E POTENCIAL
INTER-ESFÉRICO EM FUNÇÃO DAS ITERAÇÕES

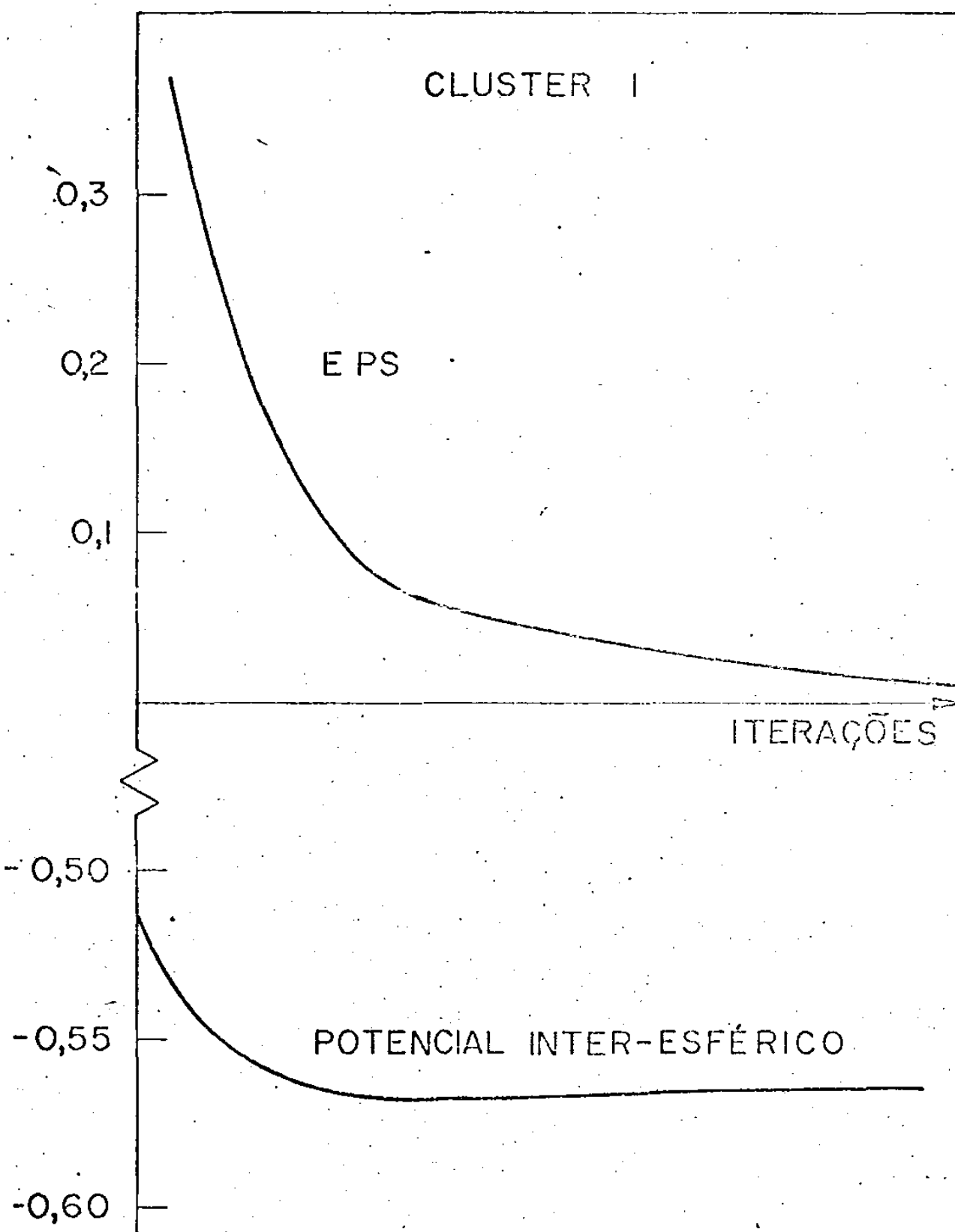


Figura IV-2

MÁXIMA VARIAÇÃO DO POTENCIAL E POTENCIAL INTER-ESFÉRICO EM FUNÇÃO DAS ITERAÇÕES

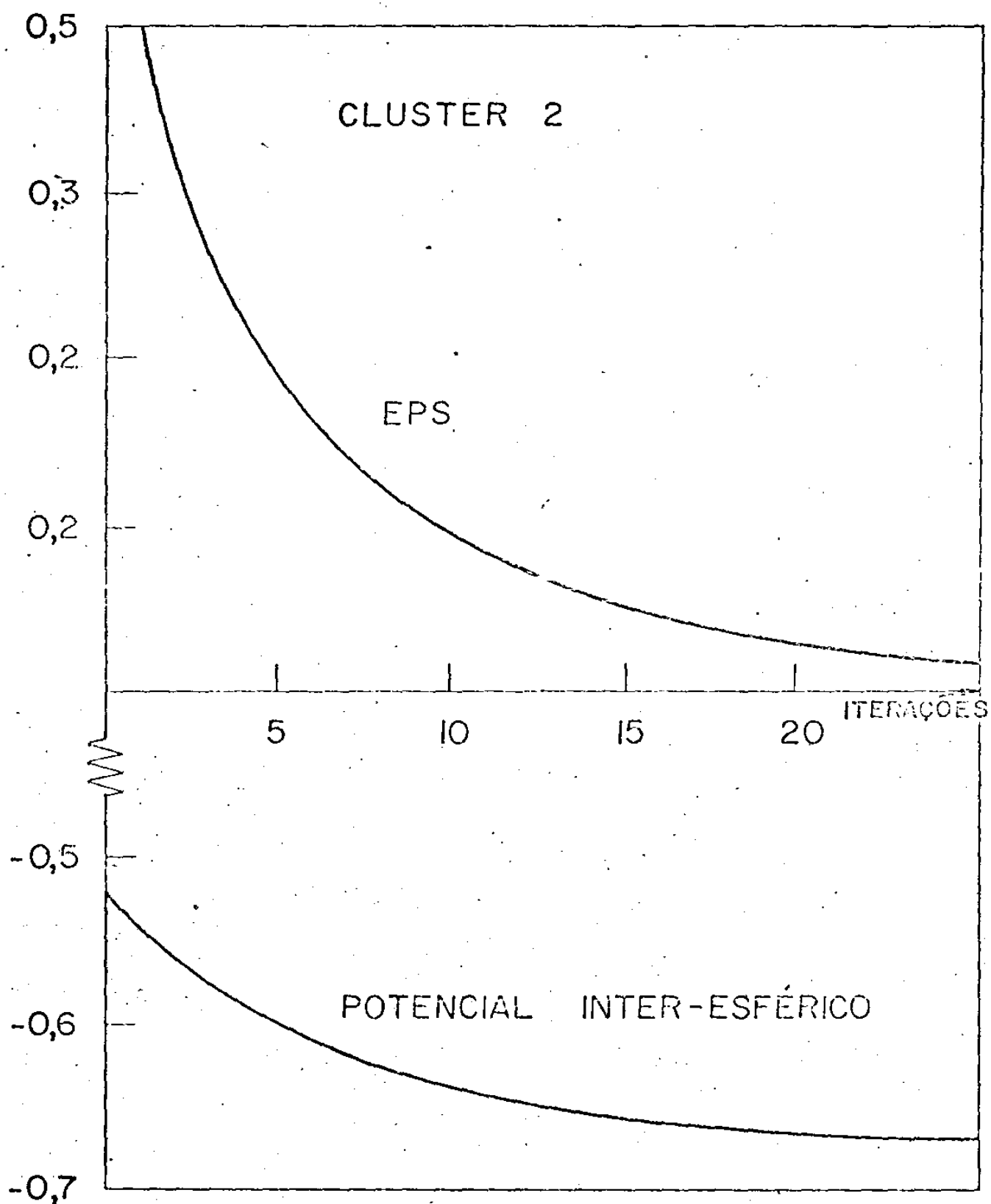


Figura IV-3

DIFERENÇA ENTRE OS POTENCIAIS INICIAL E
AUTO-CONSISTENTE

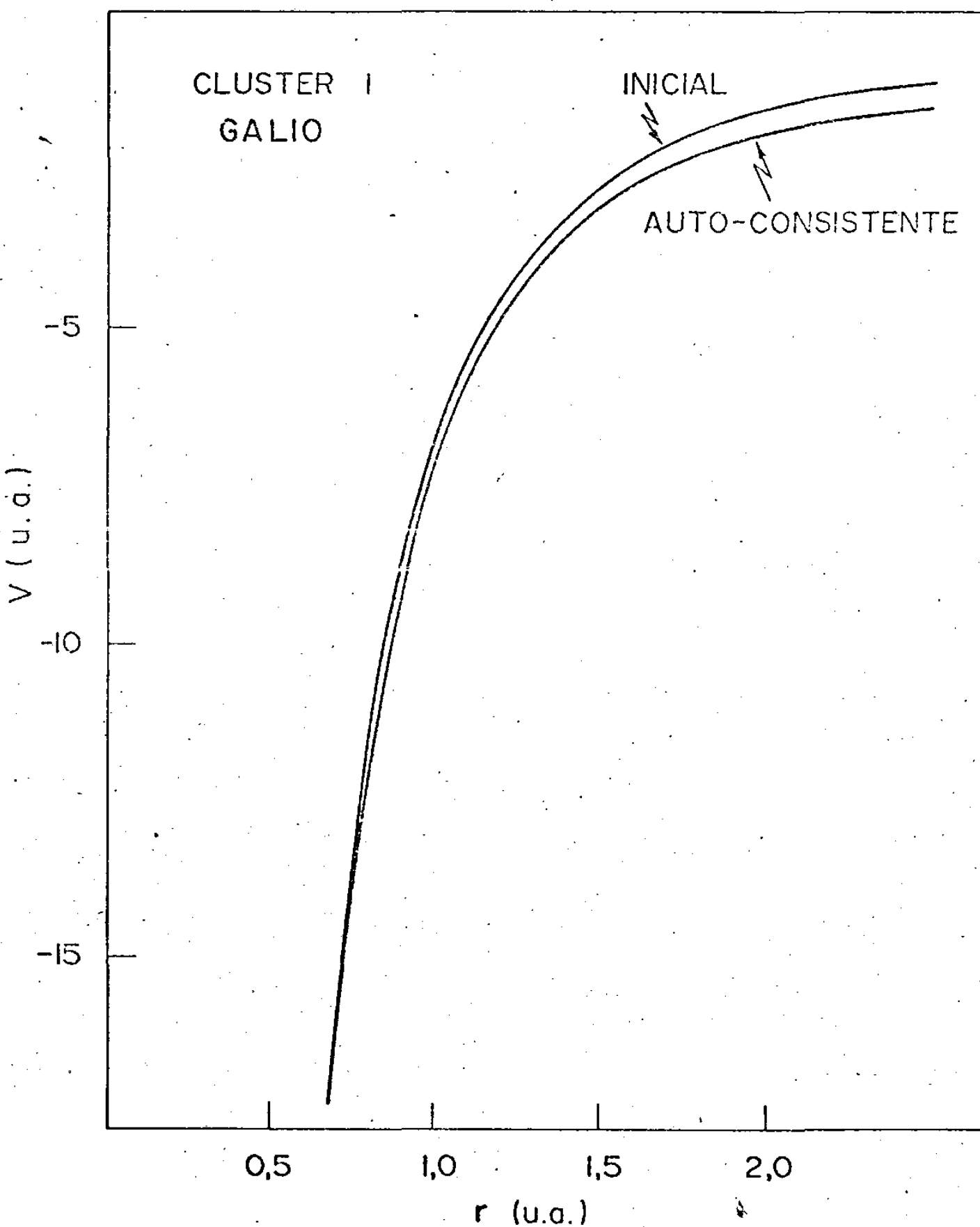


Figura IV-4

DIFERENÇA ENTRE OS POTEN-
CIAIS INICIAL E AUTO-CONSISTENTE.

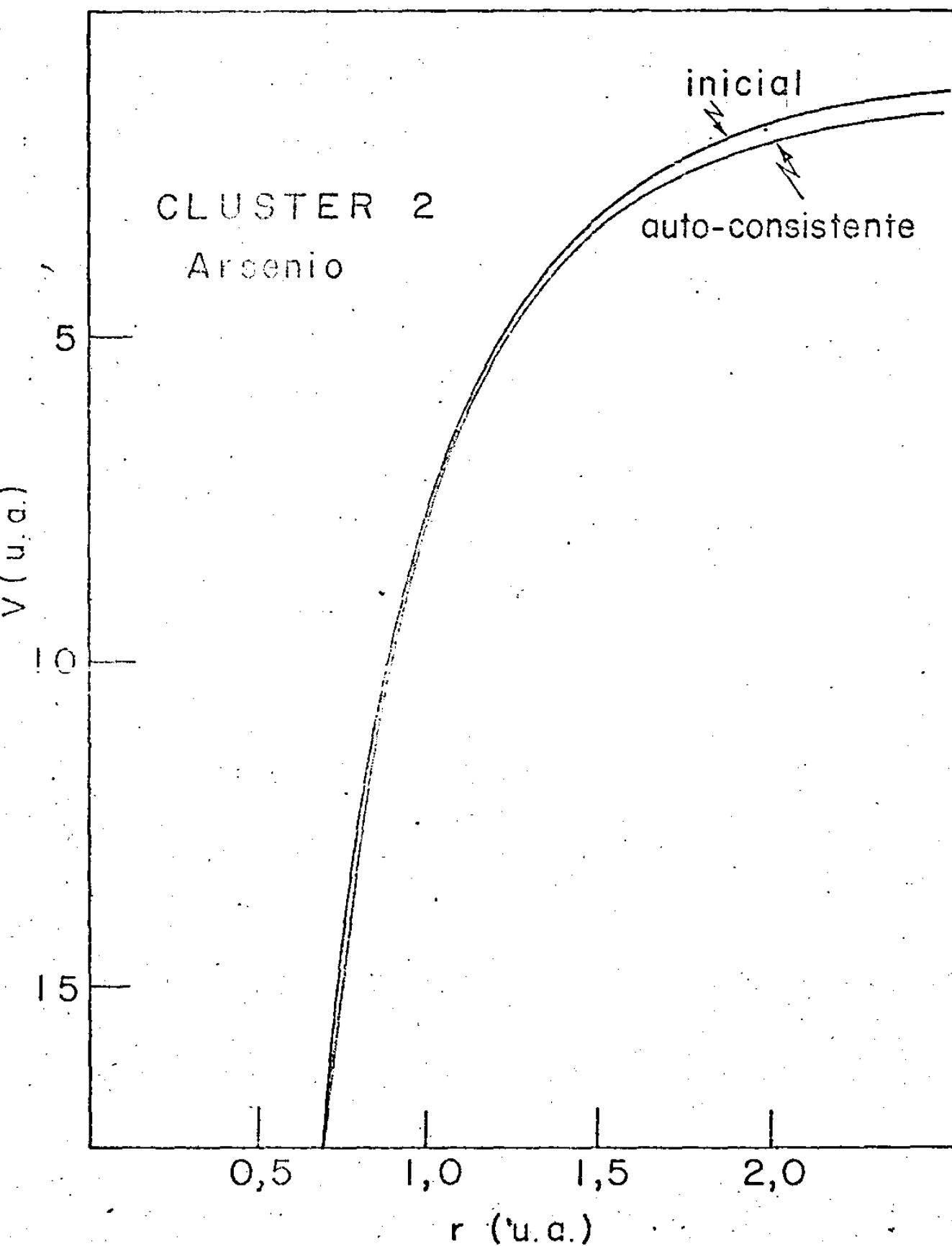


Figura IV-5

T A B E L A IV-3

Níveis de energia calculados auto-consistentemente

CLUSTER 1 - 1Ga 4As

Representação	Energia (R_y)	Ocupação
Γ_{25}^1	-0,419	3
Γ_{12}^1	-0,473	4
Γ_{15}^2	-0,547	6
Γ_1^2	-0,821	2
Γ_{15}^1	-1,154	6
Γ_1^1	-1,224	2

Potencial constante inter-esférico = -0,565

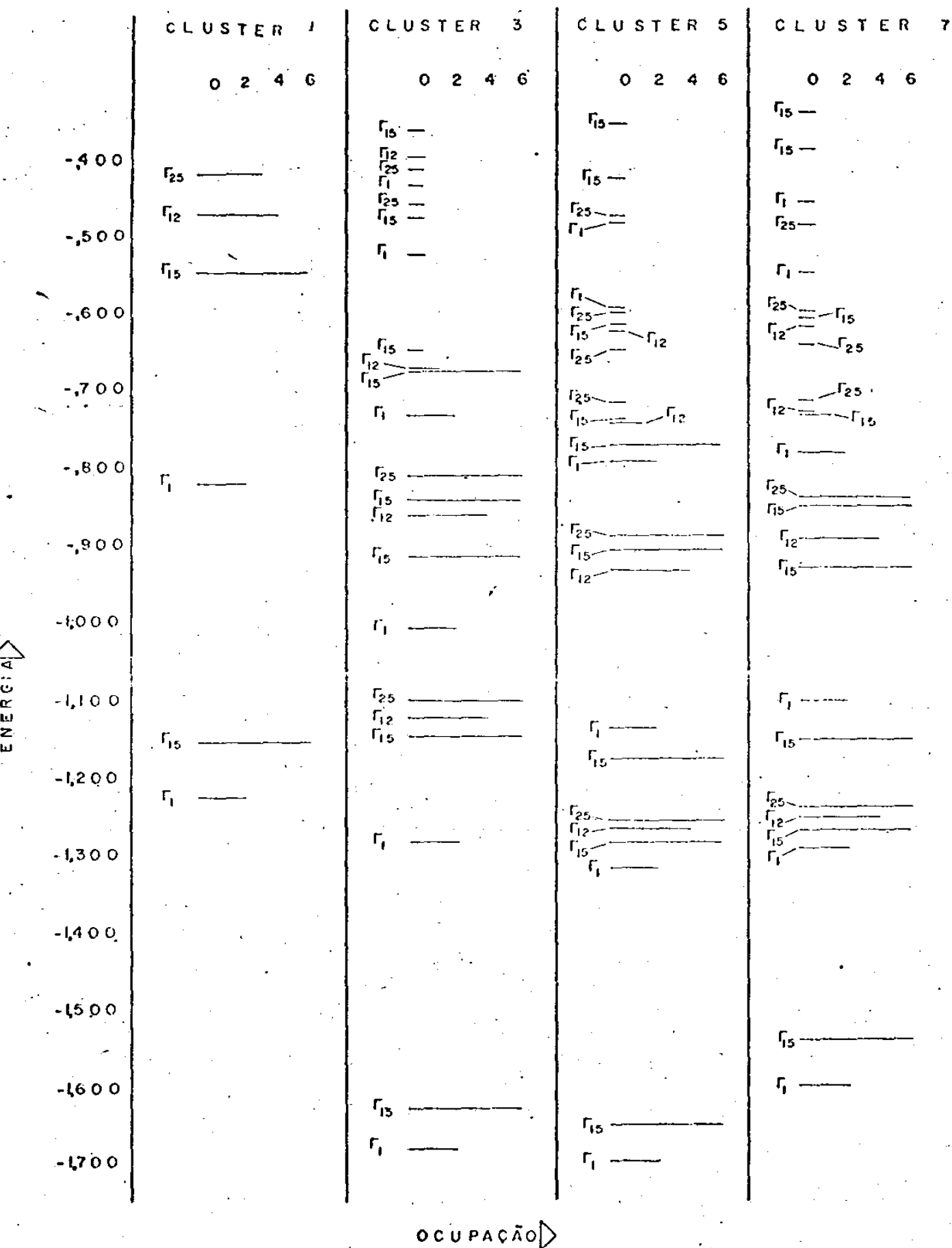
Número de elétrons tratados auto-consistentemente = 23

CLUSTER 2 - 1As 4Ga

Representação	Energia (R_y)	Ocupação
Γ_{12}^1	-0,377	1
Γ_{15}^2	-0,539	6
Γ_1^2	-0,710	2
Γ_{15}^1	-0,848	6
Γ_1^1	-1,310	2

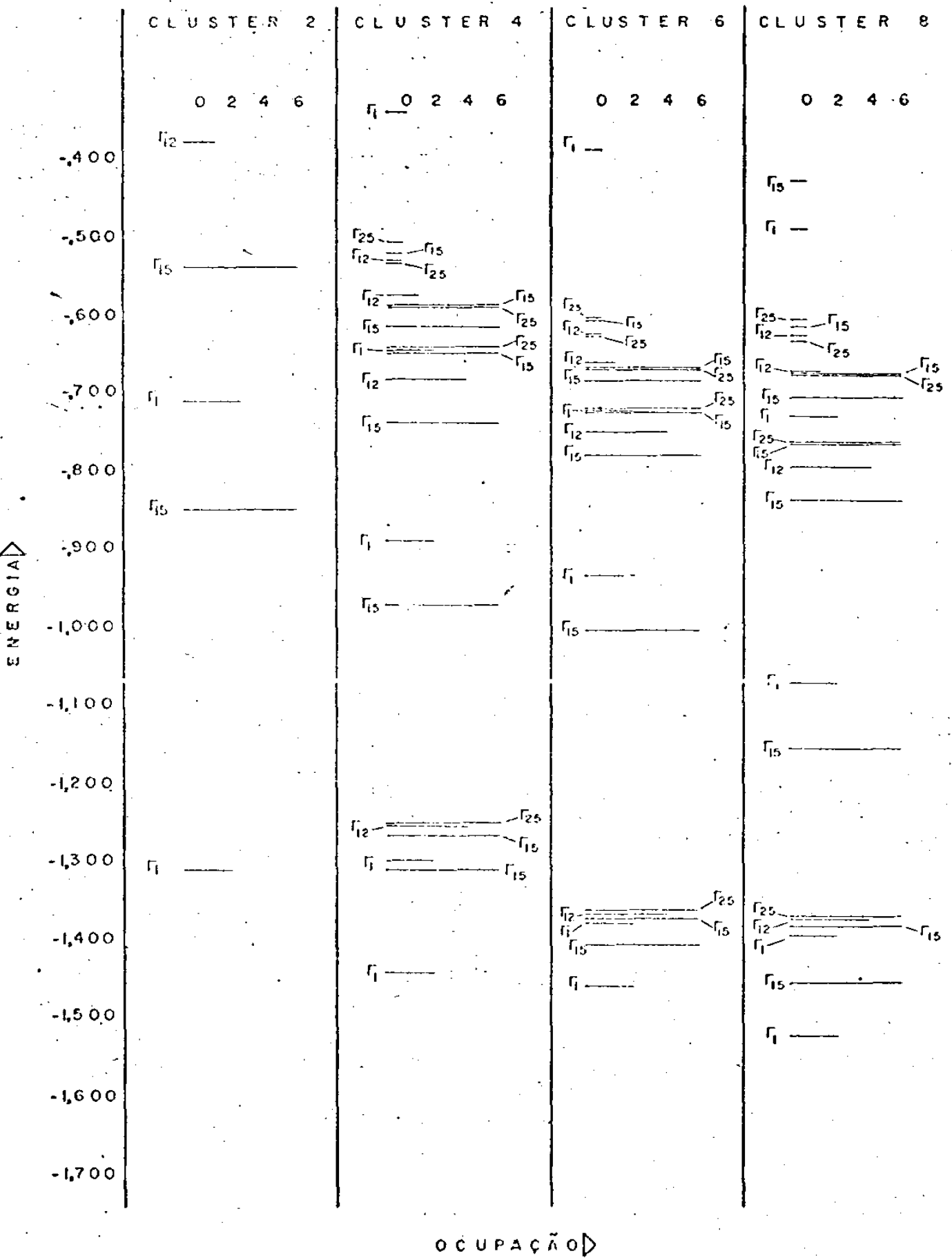
Potencial constante inter-esférico = -0,674

Número de elétrons tratados auto-consistentemente = 17



NÍVEIS DE ENERGIA PARA OS DIVERSOS "CLUSTERS" DO
GaAs OBTIDOS PELO MÉTODO SCF- X_α - GALIO COMO
ÁTOMO CENTRAL.

FIGURA IV-6



NÍVEIS DE ENERGIA PARA OS DIVERSOS "CLUSTERS" DO GaAs OBTIDOS PELO MÉTODO SCF- $\text{X}\alpha$ - ARSÊNIO COMO ÁTOMO CENTRAL.

FIGURA IV-7

TABELA

IV-4

Carga eletrônica total (em unidade de e) nas diversas regiões dos "clusters".

Região	Cluster 1		Cluster 2		Cluster 3		Cluster 4	
	Inicial	Auto-con sistente	Inicial	Auto-con sistente	Inicial	Auto-con sistente	Inicial	Auto-con sistente
OOT	- 1,358	- 0,818	- 1,535	- 1,064	- 2,573	- 1,672	- 1,824	- 0,925
INTER	- 8,933	- 7,807	- 6,577	- 6,243	-24,561	-24,771	-33,930	-28,852
GAC*	-29,506	-29,966	—	—	-29,300	-29,581	—	—
ASC*	—	—	-32,266	-32,336	—	—	-31,272	-31,822
GAL ⁺	—	—	-29,011	-29,194	—	—	-29,450	-29,798
ASL ⁺	-30,758	-31,060	—	—	-32,098	-32,064	—	—
GA2**	—	—	—	—	-29,035	-29,080	—	—
AS2**	—	—	—	—	—	—	-30,972	-30,965

* C aqui significa a posição central do átomo no "cluster"

+ 1 corresponde à primeira camada do "cluster"

** 2 corresponde à segunda camada do "cluster".

T A B E L A IV-5

Características do "cluster" 3

Região	Nº de ordem no "cluster"	Nº da região Equivalente	Raio	Coordenadas do centro			Parâmetro α
				x	y	z	
OUT	1	1	9,7646	0,0000	0,0000	0,0000	0,7068
GAI	2	2	2,2100	0,0000	0,0000	0,0000	0,7069
AS	3	3	2,4160	2,6709	2,6709	-2,6709	0,7066
GAE	4	4	2,2100	-5,3419	5,3419	0,0000	0,7069
AS	5	3	2,4160	-2,6709	2,6709	2,6709	0,7066
AS	6	3	2,4160	2,6709	-2,6709	2,6709	0,7066
AS	7	3	2,4160	-2,6709	-2,6709	-2,6709	0,7066
GAE	8	4	2,2100	-5,3419	5,3419	0,0000	0,7069
GAE	9	4	2,2100	-5,3419	-5,3419	0,0000	0,7069
GAE	10	4	2,2100	5,3419	-5,3419	0,0000	0,7069
GAE	11	4	2,2100	5,3419	0,0000	5,3419	0,7069
GAE	12	4	2,2100	-5,3419	0,0000	5,3419	0,7069
GAE	13	4	2,2100	-5,3419	0,0000	-5,3419	0,7069
GAE	14	4	2,2100	5,3419	0,0000	-5,3419	0,7069
GAE	15	4	2,2100	0,0000	5,3419	5,3419	0,7069
GAE	16	4	2,2100	0,0000	-5,3419	5,3419	0,7069
GAE	17	4	2,2100	0,0000	-5,3419	-5,3419	0,7069
GAE	18	4	2,2100	0,0000	5,3419	-5,3419	0,7069

T A B E L A IV-6

Características do "cluster" 4

Região	Nº de ordem no "cluster"	Nº da região equivalente	Raio (u.a.)	Coordenadas do centro (u.a.)			Parâmetro α
				x	y	z	
OUT	1	1	9,8796	0,0000	0,0000	0,0000	0,7067
ASI	2	2	2,3250	0,0000	0,0000	0,0000	0,7066
GA	3	3	2,3010	2,6709	2,6709	-2,6709	0,7069
ASE	4	4	2,3250	5,3419	5,3419	0,0000	0,7066
GA	5	3	2,3010	-2,6709	2,6709	2,6709	0,7069
GA	6	3	2,3010	2,6709	-2,6709	2,6709	0,7069
GA	7	3	2,3010	-2,6709	-2,6709	-2,6709	0,7069
ASE	8	4	2,3250	-5,3419	5,3419	0,0000	0,7066
ASE	9	4	2,3250	-5,3419	-5,3419	0,0000	0,7066
ASE	10	4	2,3250	5,3419	-5,3419	0,0000	0,7066
ASE	11	4	2,3250	5,3419	0,0000	5,3419	0,7066
ASE	12	4	2,3250	-5,3419	0,0000	5,3419	0,7066
ASE	13	4	2,3250	-5,3419	0,0000	-5,3419	0,7066
ASE	14	4	2,3250	5,3419	0,0000	-5,3419	0,7066
ASE	15	4	2,3250	0,0000	5,3419	5,3419	0,7066
ASE	16	4	2,3250	0,0000	-5,3419	5,3419	0,7066
ASE	17	4	2,3250	0,0000	-5,3419	-5,3419	0,7066
ASE	18	4	2,3250	0,0000	5,3419	-5,3419	0,7066

T A B E L A IV-7

Características geométricas dos "clusters" 3 e 4

Cluster 3

Região	Raios	Nº de esferas	Volume unitário (u.a) ³	Volume total (u.a) ³	% com relação ao volume da esfera externa
OUT	9,7646	1	3899,88	3899,88	100
INTER	—	—	3075,82	3075,82	78,9
GAI	2,2100	1	45,2131	45,2131	1,2
AS	2,4160	4	59,0715	226,286	6
GAE	2,2100	12	45,2131	542,557	13,9

Cluster 4

Região	Raios (u.a)	Nº de esferas	Volume unitário (u.a) ³	Volume total (u.a) ³	% com relação ao volume da esfera externa
OUT	9,8796	1	4039,30	4039,30	100
INTER	—	—	3150,79	3150,79	78
ASI	2,3250	1	52,6449	52,6449	1,3
GA	2,3010	4	51,0314	204,126	5,1
ASE	2,3250	12	52,6449	631,939	15,6

VARIAÇÃO DO POTENCIAL INTER-ESFÉRICO EM FUNÇÃO DAS ITERAÇÕES

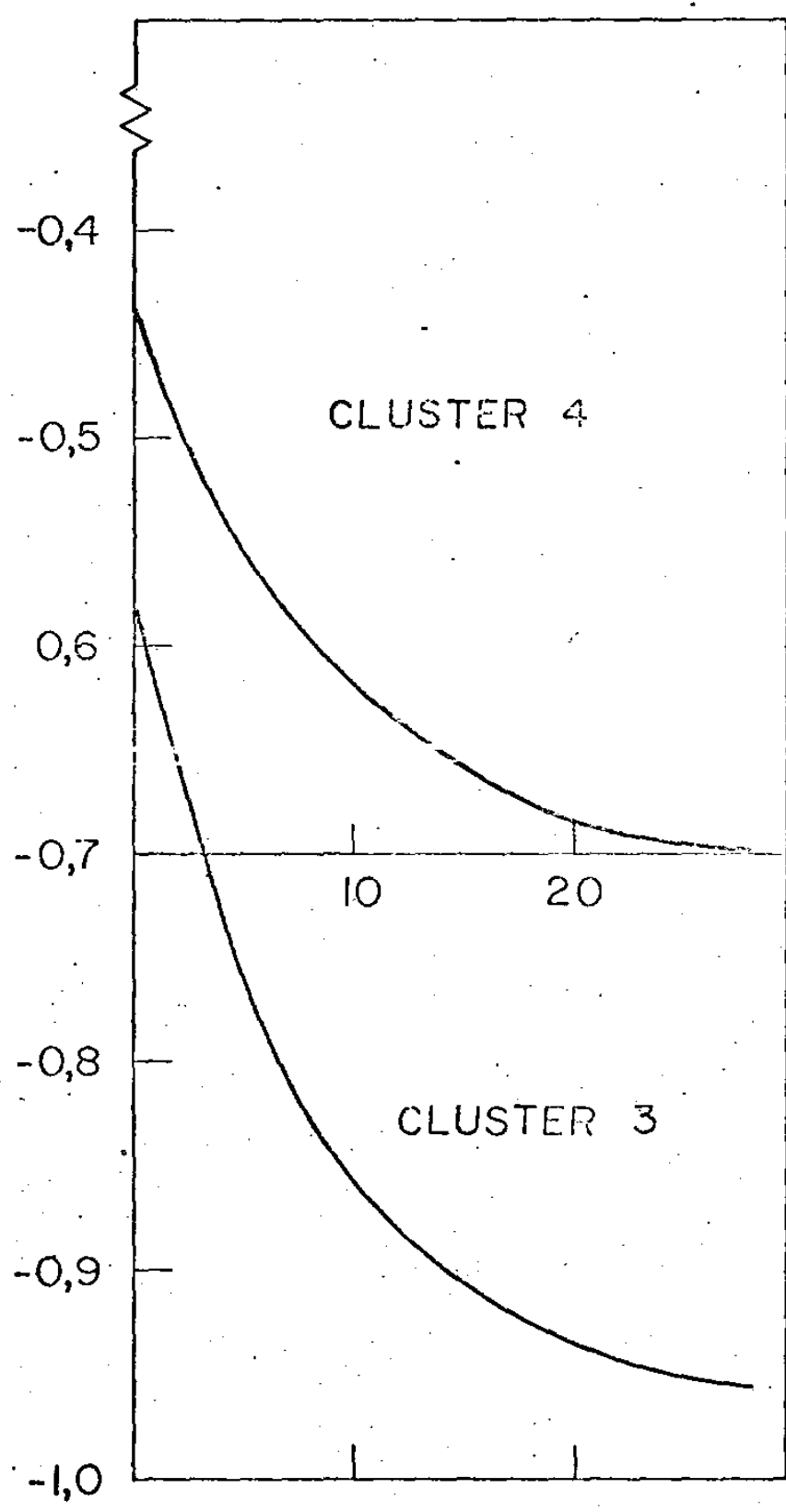


Figura IV-8

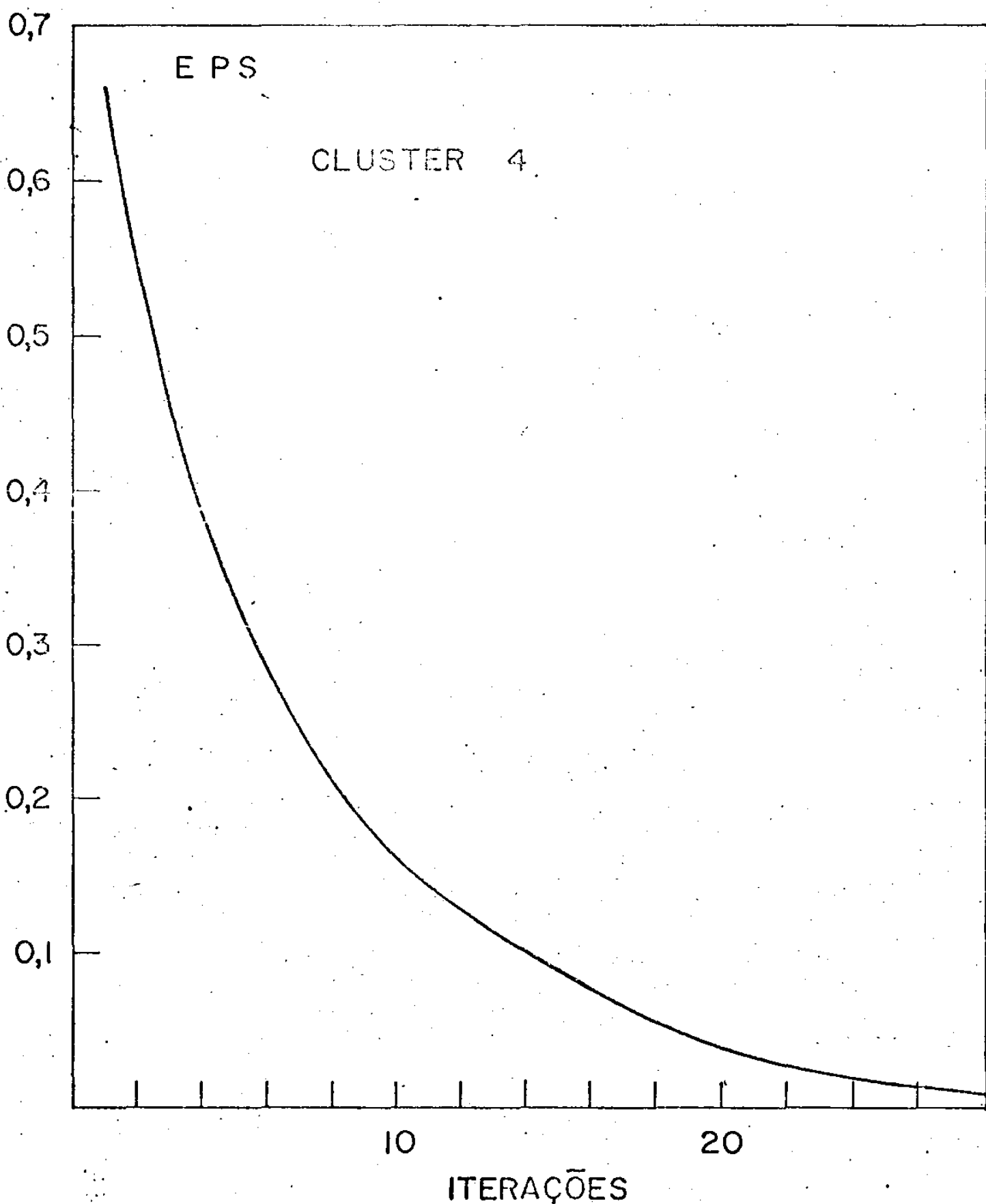
MÁXIMA VARIAÇÃO DO POTENCIAL EM FUNÇÃO DAS
ITERAÇÕES

Figura IV-9

15%. A rapidez da convergência pode ser avaliada pela evolução ao longo das iterações do potencial inter-esférico e do termo EPS (máxima diferença no potencial, ponto a ponto, entre duas iterações sucessivas), como mostram as figuras IV-8 e IV-9 bem como a tabela IV-8.

O potencial atômico para os átomos central e da camada mais externa (Gálio no "cluster" 3 e Arsênio no "cluster" 4) é o mesmo. Com a superposição de potências atômicos (programa MOLPOT) e a auto-consistência aqueles potenciais vão se diferenciando devido ao vazio da esfera externa; o que não retrata a situação do cristal ideal, sendo o potencial do átomo central uma aproximação, pelo motivo visto, muito melhor que o do átomo da camada mais externa. Nas figuras IV-10 e IV-11 vemos o potencial auto-consistente no átomo central dos "clusters" 3 (Gálio) e 4 (Arsênio) em comparação com o potencial inicial.

As cargas eletrônicas nas diversas regiões dos "clusters" estão mostrados na tabela IV-4.

Os auto-valores da energia, e os respectivos números de ocupação, estão mostrados nas tabelas IV-9 e IV-10, e dispostos em escala nas figuras IV-6 e IV-7, juntamente com outros "clusters".

Nas tabelas IV-11 e IV-12 apresentamos, para os "clusters" 3 e 4, a concentração da função de onda em cada uma das regiões do "cluster", para cada um dos orbitais. A coluna indicada por OUT corresponde à parte exterior da esfera que circunscreve os átomos, enquanto a coluna correspondente a INTER se refere a região inter-esférica do "cluster". Os valores tabelados se referem a uma região de cada tipo. Assim num determinado orbital teremos:

$$\text{INTER} + \text{OUT} + \text{Átomo Central} + 4 \times \text{Átomo 1}^{\text{a}} \text{ camada} + \\ + 12 \times \text{Átomo Exterior} = 1,0$$

Desta forma é possível relacionar determinados níveis a certos átomos, ou regiões, considerando uma maior ou menor concentração.

IV.2.4 - Os "clusters" 5 e 6

Como foi salientado anteriormente, na auto-consistência a evolução do potencial para o átomo central e para o seu segundo vizinho, que é da mesma natureza, não ocorre do mesmo modo devido ao fato da parte exterior à esfera externa ser tomada como vazia. Assim, no "cluster" 3 o potencial auto-consistente do átomo de Gálio, que é o mais interno do "cluster", deve ser uma melhor aproximação com respei

Potencial inter-esférico e máxima diferença no potencial (EPS), ponto a ponto, entre duas iterações sucessivas.

Cluster 3		I T E R A Ç Õ E S					
	Início	5 ^a	10 ^a	15 ^a	20 ^a	25 ^a	Final
Potencial Inter-esférico	-0,585	-0,766	-0,859	-0,908	-0,934	-0,953	-0,956
EPS	-	0,381	0,164	0,083	0,043	0,017	0,009

Cluster 4		I T E R A Ç Õ E S					
	Início	5 ^a	10 ^a	15 ^a	20 ^a	25 ^a	Final
Potencial Inter-esférico	-0,568	-0,557	-0,620	-0,659	-0,684	-0,695	-0,698
EPS	-	0,330	0,163	0,092	0,039	0,016	0,009

DIFERENÇA ENTRE OS POTENCIAIS INICIAL E
AUTO-CONSISTENTE

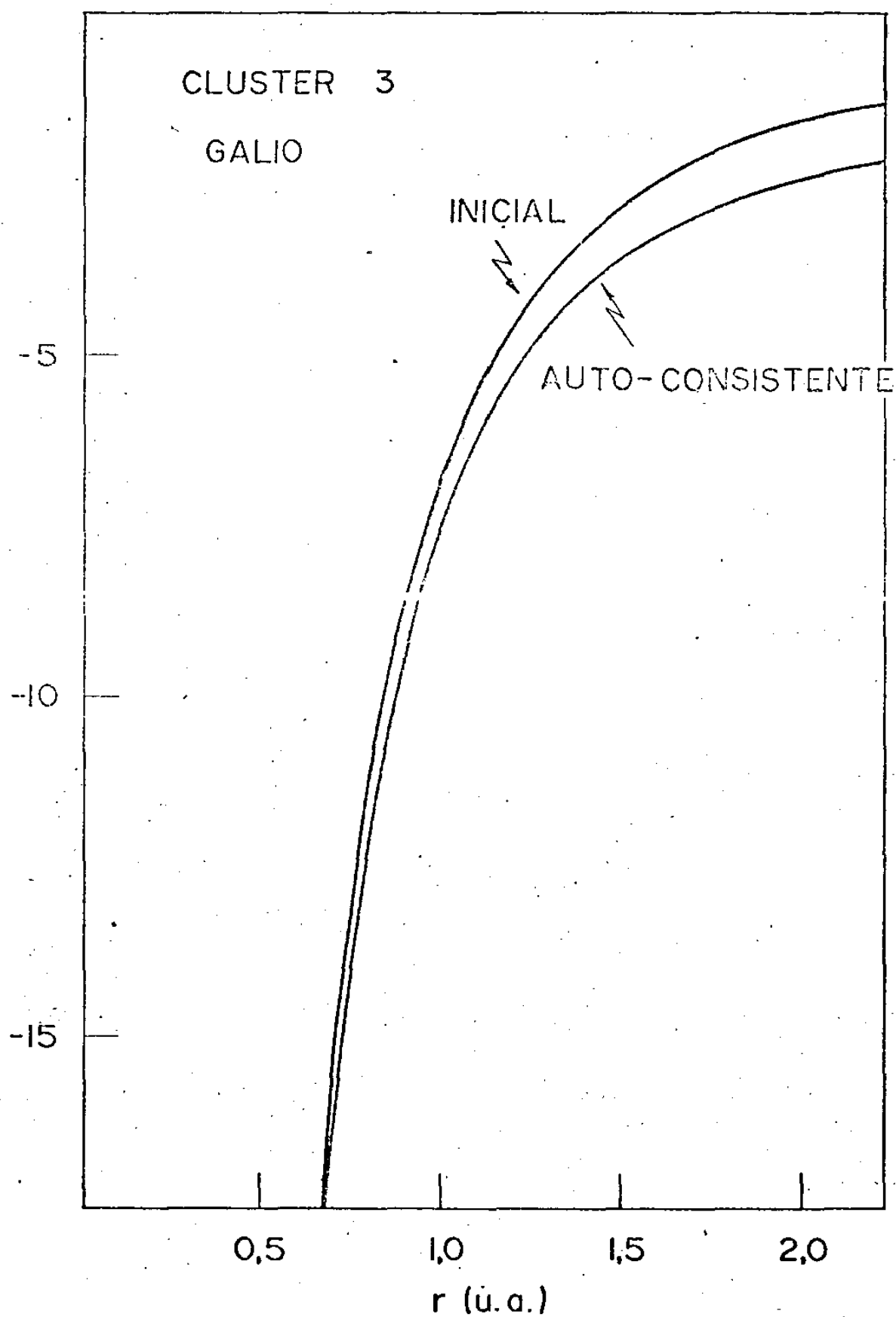


Figura IV-10

DIFERENÇA ENTRE OS POTENCIAIS INICIAL E
AUTO-CONSISTENTE

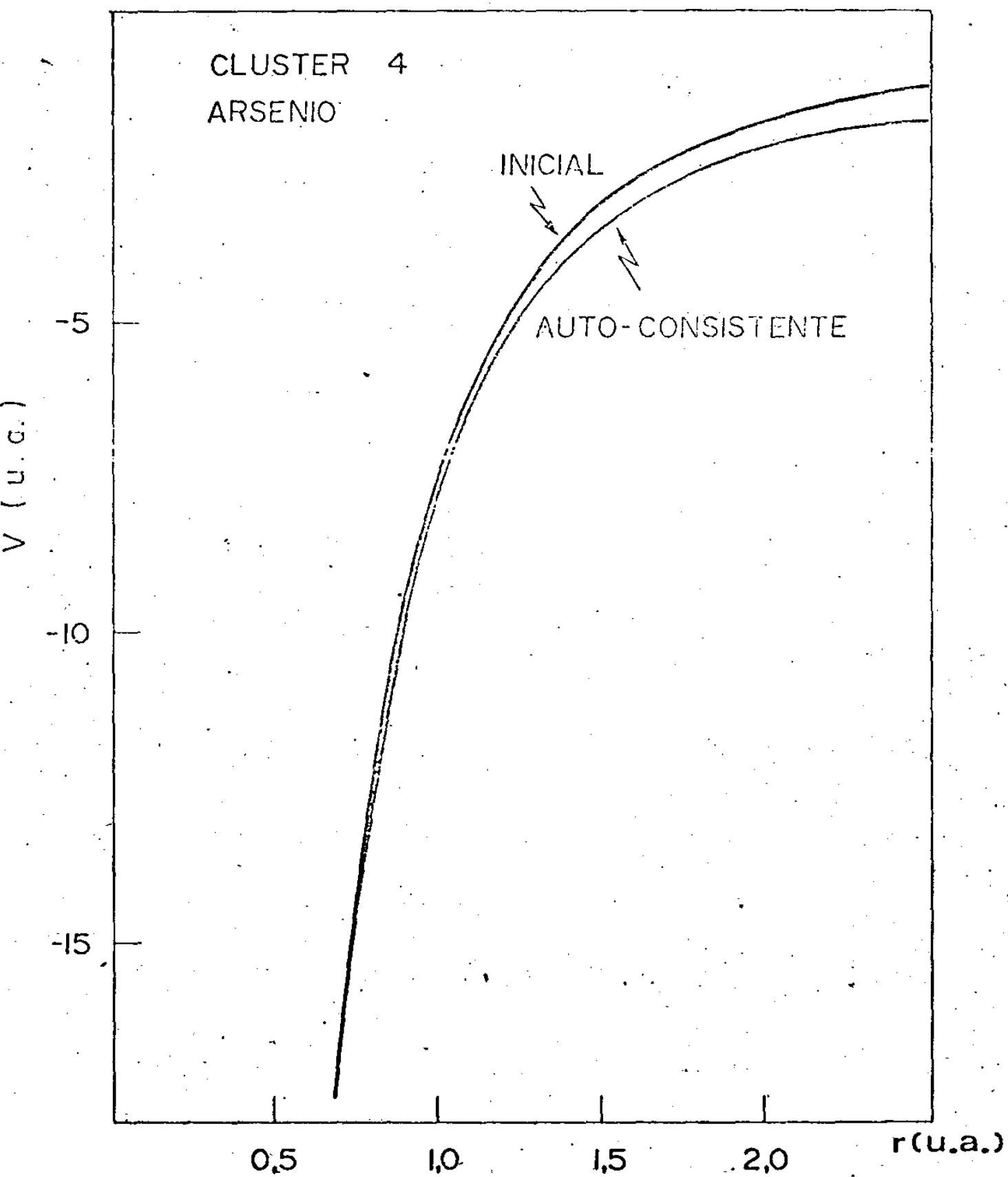


Figura IV-11

TABELA IV-9

Níveis de energia calculados auto-consistentemente

Cluster 3 - 1Ga 4As 12Ga

Representação	Energia (R_y)	Ocupação
Γ_{15}^8	-0,364	0
Γ_{12}^4	-0,397	0
Γ_{25}^4	-0,415	0
Γ_1^6	-0,436	0
Γ_{25}^3	-0,460	0
Γ_{15}^7	-0,477	0
Γ_1^5	-0,525	0
Γ_{15}^6	-0,648	0
Γ_{12}^3	-0,673	1
Γ_{15}^5	-0,675	6
Γ_1^4	-0,733	2
Γ_{25}^2	-0,810	6
Γ_{15}^4	-0,842	6
Γ_{12}^2	-0,862	4
Γ_{15}^3	-0,917	6
Γ_1^3	-1,007	2
Γ_{25}^1	-1,100	6
Γ_{12}^1	-1,121	4
Γ_{15}^2	-1,146	6
Γ_1^2	-1,282	2
Γ_{15}^1	-1,626	6
Γ_1^1	-1,679	2

Potencial constante inter-esférico = -0,956

TABELA IV-10

Níveis de energia calculados auto-consistentemente

Cluster 4 - 1As 4Ga 12As

Representação	Energia (R_y)	Ocupação
Γ_1^5	-0,330	0
Γ_{25}^5	-0,507	0
Γ_{15}^8	-0,521	0
Γ_{12}^4	-0,533	0
Γ_{25}^4	-0,534	0
Γ_{12}^3	-0,575	1
Γ_{15}^7	-0,587	6
Γ_{25}^3	-0,590	6
Γ_{15}^6	-0,614	6
Γ_{25}^2	-0,641	6
Γ_1^4	-0,646	2
Γ_{15}^5	-0,649	6
Γ_{12}^2	-0,683	4
Γ_{15}^4	-0,738	6
Γ_1^3	-0,888	2
Γ_{15}^3	-0,970	6
Γ_{25}^1	-1,251	6
Γ_{12}^1	-1,256	4
Γ_{15}^2	-1,266	6
Γ_1^2	-1,298	2
Γ_{15}^1	-1,310	6
Γ_1^1	-1,441	2

Potencial constante inter-esférico = -0,698

Número de elétrons tratados auto-consistentemente = 77

TABELA IV-11.

Cluster 3 - Concentração dos orbitais em cada uma das regiões do cluster

Ordem crescente da energia	Nível e representação	Energia (R_y)	Concentração por região				
			OUT	GAI	AS	GAE	INTER
1	Γ_1^1	-1,679	0,00025	0,08214	0,16147	0,00301	0,23557
3	Γ_1^2	-1,282	0,00267	0,35407	0,06742	0,00560	0,30641
7	Γ_1^3	-1,007	0,04564	0,01948	0,02301	0,03350	0,44080
12	Γ_1^4	-0,733	0,05181	0,14780	0,03836	0,01129	0,51124
5	Γ_{12}^1	-1,121	0,00988	0,00113	0,05533	0,03123	0,39289
9	Γ_{12}^2	-0,862	0,00427	0,00235	0,05299	0,01948	0,54765
14	Γ_{12}^3	-0,673	0,09752	0,00018	0,01988	0,01460	0,64752
2	Γ_{15}^1	-1,626	0,00044	0,01518	0,18362	0,00414	0,20002
4	Γ_{15}^2	-1,146	0,01403	0,00720	0,05104	0,02956	0,41982
8	Γ_{15}^3	-0,917	0,01793	0,04101	0,05078	0,02351	0,45581
10	Γ_{15}^4	-0,842	0,04563	0,00363	0,08220	0,01658	0,42292
13	Γ_{15}^5	-0,675	0,08459	0,01428	0,01197	0,01791	0,63830
15	Γ_{15}^6	-0,648	0,01278	0,00273	0,01381	0,03449	0,51537
6	Γ_{25}^1	-1,100	0,01884	0,00022	0,05524	0,03440	0,34715
11	Γ_{25}^2	-0,810	0,03801	0,00043	0,07217	0,02179	0,41135

Cluster 4 - Concentração dos orbitais em cada uma das regiões do cluster

Ordem crescente da energia	Nível e representação	Energia (R_y)	Concentração por região				
			OUT	ASI	GA	ASE	INTER
1	Γ_1^1	-1,441	0,00037	0,58270	0,03261	0,00438	0,23396
3	Γ_1^2	-1,298	0,00854	0,09893	0,01354	0,05075	0,22932
8	Γ_1^3	-0,888	0,01295	0,05390	0,09459	0,02255	0,28415
12	Γ_1^4	-0,646	0,03143	0,01882	0,00655	0,03410	0,51433
5	Γ_{12}^1	-1,256	0,00552	0,00005	0,00539	0,06345	0,21149
10	Γ_{12}^2	-0,683	0,00065	0,00163	0,02261	0,02953	0,55295
17	Γ_{12}^3	-0,575	0,03023	0,00028	0,01284	0,04055	0,43158
19	Γ_{12}^4	-0,533	0,02038	0,00026	0,00153	0,04632	0,41733
2	Γ_{15}^1	-1,310	0,00807	0,00401	0,02806	0,05267	0,24365
4	Γ_{15}^2	-1,266	0,01033	0,00017	0,00577	0,06216	0,22051
7	Γ_{15}^3	-0,970	0,00670	0,10354	0,09694	0,01832	0,28208
9	Γ_{15}^4	-0,738	0,00282	0,19580	0,03799	0,01759	0,43830
11	Γ_{15}^5	-0,649	0,02626	0,01576	0,02032	0,03331	0,47704
14	Γ_{15}^6	-0,614	0,00333	0,05712	0,01064	0,03240	0,50817
16	Γ_{15}^7	-0,587	0,04136	0,01037	0,01222	0,03878	0,43403
6	Γ_{25}^1	-1,251	0,01351	0,00002	0,00545	0,06411	0,19538
13	Γ_{25}^2	-0,641	0,00744	0,00017	0,02286	0,03391	0,49398
15	Γ_{25}^3	-0,590	0,00746	0,00013	0,00699	0,03758	0,51343
18	Γ_{25}^4	-0,534	0,02297	0,00006	0,00715	0,04529	0,40488

to ao cristal real do que o átomo de Gálio mais externo; acontecendo o mesmo com o átomo de Arsênio no "cluster" 4.

A idéia de "construir" estes "clusters", 5 e 6, foi então devido à argumentação precedente.

O "cluster" 5 é, assim, uma modificação do "cluster" 3. Enquanto lá tínhamos um átomo interno de Gálio (GAI) com potencial auto-consistente distinto do átomo de Gálio da segunda camada (GAE), substituímos aqui o potencial referente aos átomos mais externos pelo potencial do átomo central. Em seguida, pesquisamos os níveis de energia referentes a esta "montagem" de potenciais (programa ENERGY). É óbvio que não é efetuada aqui a auto-consistência, pois, tal procedimento, implicaria numa evolução para a mesma situação do "cluster" 3, já que a esfera externa, tanto aqui como lá, é vazia na sua parte exterior. As coordenadas dos centros das esferas, os seus raios, bem como as outras características geométricas pertinentes ao "cluster" 3 são mantidas aqui no "cluster" 5. Os níveis de energia obtidos são mostrados na tabela IV-13 e na figura IV-6.

A situação com o "cluster" 6, que é o "cluster" 4 modificada pelo potencial dos átomos da camada mais externa, é análoga ao caso anterior, sendo o átomo central, e da segunda camada, Arsênio. Os níveis de energia são mostrados na tabela IV-14 e na figura IV-7.

Nem no "cluster" 5 nem no 6 foi feita alteração no potencial inter-esférico comparativamente com os "clusters" 3 e 4 respectivamente.

IV.2.5 - Os "clusters" 7 e 8

Como os "clusters" 5 e 6, estes constituem modificações nos "clusters" 3 e 4. O "cluster" 7 corresponde geometricamente ao "cluster" 3 portanto com as mesmas coordenadas para os centros das esferas, raios, etc. Na posição central, átomo de Gálio (GAI), tomamos o potencial do átomo central do "cluster" 3 enquanto para os átomos mais exteriores (GAE) tomamos o mesmo potencial da posição central, isto sendo, pois, o mesmo que fizemos no "cluster" 5. A diferença aqui se refere aos átomos de Arsênio situados na primeira camada. Considerando então que quanto mais interno seja o átomo no "cluster", maior semelhança ele apresentará com respeito ao cristal real, substituímos o potencial dos átomos de Arsênio, situados na primeira camada do "cluster" 3, pelo do átomo central (ASI) do "cluster" 4. Nesta substituição, devido à diferença nos raios das diversas esferas nos dois tipos de "cluster", foi necessária a efetivação de interpolação e extrapolação para o potencial na superfície das esferas. Efetuamos então um

Níveis de Energia

Cluster 5

Representação	Energia (R_y)	Ocupação
Γ_{15}^9	-0,354	0
Γ_{15}^8	-0,424	0
Γ_{25}^6	-0,473	0
Γ_1^6	-0,483	0
Γ_1^5	-0,593	0
Γ_{25}^5	-0,598	0
Γ_{15}^7	-0,612	0
Γ_{12}^4	-0,622	0
Γ_{25}^4	-0,646	0
Γ_{25}^3	-0,715	0
Γ_{15}^6	-0,737	0
Γ_{12}^3	-0,741	1
Γ_{15}^5	-0,770	6
Γ_1^4	-0,790	2
Γ_{25}^2	-0,887	6
Γ_{15}^4	-0,904	6
Γ_{12}^2	-0,931	4
Γ_1^3	-1,134	2
Γ_{15}^3	-1,173	6
Γ_{25}^1	-1,252	6
Γ_{12}^1	-1,264	4
Γ_{15}^2	-1,283	6
Γ_1^2	-1,316	2
Γ_{15}^1	-1,646	6

TABELA IV-14

Níveis de Energia

Cluster 6

Representação	Energia (R_y)	Ocupação
Γ_1^5	-0,389	0
Γ_{25}^5	-0,606	0
Γ_{15}^8	-0,608	0
Γ_{12}^4	-0,626	0
Γ_{25}^4	-0,628	0
Γ_{12}^3	-0,661	1
Γ_{15}^7	-0,669	6
Γ_{25}^3	-0,670	6
Γ_{15}^6	-0,684	6
Γ_{25}^2	-0,720	6
Γ_1^4	-0,721	2
Γ_{15}^5	-0,723	6
Γ_{12}^2	-0,751	4
Γ_{15}^4	-0,780	6
Γ_1^3	-0,933	2
Γ_{15}^3	-1,003	6
Γ_{25}^1	-1,361	6
Γ_{12}^1	-1,365	4
Γ_{15}^2	-1,374	6
Γ_1^2	-1,379	2
Γ_{15}^1	-1,406	6
Γ_1^1	-1,459	2

Potencial constante inter-esférico = -0.698

cálculo, não auto-consistente (programa ENERGY), para esta montagem. A efetivação da auto-consistência levaria os potenciais nas diversas esferas a evoluírem para os potenciais do "clusters" 3. Os resultados dos níveis de energia obtidos são mostrados na tabela IV-15 e na figura IV-6.

Procedemos análogamente com respeito ao "cluster" 8. Desta forma ele corresponde a um potencial na esfera central igual ao potencial auto-consistente do átomo central do "cluster" 4 (ASI), bem como nos átomos da segunda camada. Com relação aos átomos de Gálio, situados na primeira camada, utilizamos o potencial do átomo central do "cluster" 3 (CAI). Os níveis de energia obtidos são mostrados na tabela IV-16 e na figura IV-7.

Tanto no "cluster" 7 quanto no 8 não foi efetuado nenhuma alteração no potencial inter-esférico ou no potencial da esfera externa com respeito aos "clusters" 3 e 4 respectivamente.

Níveis de Energia

Cluster 7

Representação	Energia (R_y)	Ocupação
Γ_{15}^9	-0,332	0
Γ_{15}^8	-0,387	0
Γ_1^6	-0,454	0
Γ_{25}^6	-0,484	0
Γ_1^5	-0,546	0
Γ_{25}^5	-0,596	0
Γ_{15}^7	-0,605	0
Γ_{12}^4	-0,616	0
Γ_{25}^4	-0,639	0
Γ_{25}^3	-0,711	0
Γ_{12}^3	-0,727	0
Γ_{15}^6	-0,730	1
Γ_1^4	-0,780	2
Γ_{25}^2	-0,838	6
Γ_{15}^5	-0,848	6
Γ_{12}^2	-0,890	4
Γ_{15}^4	-0,929	6
Γ_1^3	-1,099	2
Γ_{15}^3	-1,148	6
Γ_{25}^1	-1,237	6
Γ_{12}^1	-1,249	4
Γ_{15}^2	-1,268	6
Γ_1^2	-1,289	2
Γ_{15}^1	-1,536	6
Γ_1^1	-1,595	2

TABELA IV-16

Níveis de Energia

Cluster 8

Representação	Energia (R_y)	Ocupação
Γ_{15}^9	-0,429	0
Γ_1^5	-0,490	0
Γ_{25}^5	-0,607	0
Γ_{15}^8	-0,615	0
Γ_{12}^4	-0,628	0
Γ_{25}^4	-0,634	0
Γ_{12}^3	-0,675	1
Γ_{15}^7	-0,675	6
Γ_{25}^3	-0,676	6
Γ_{15}^6	-0,705	6
Γ_1^4	-0,730	2
Γ_{25}^2	-0,765	6
Γ_{15}^5	-0,766	6
Γ_{12}^2	-0,795	4
Γ_{15}^4	-0,838	6
Γ_1^3	-1,071	2
Γ_{15}^3	-1,155	6
Γ_{25}^1	-1,369	6
Γ_{12}^1	-1,373	4
Γ_{15}^2	-1,382	6
Γ_1^2	-1,394	2
Γ_{15}^1	-1,453	6
Γ_1^1	-1,522	2

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

O composto em estudo, que se cristaliza como o ZnS, apresenta um número de átomos em cada uma das camadas como mostrado na tabela IV-1. Assim, nos "clusters" estudados, temos um átomo de um tipo e quatro de outro no 1º e 2º caso, enquanto uma relação 13 a 4 nos "clusters" 3 a 8. Este fato, como veremos, desempenha um papel importante na identificação do "gap".

Os átomos em questão, Gálio e Arsênio, possuem, para os elétrons tratados auto-consistentemente, exclusivamente orbitais s e p, sendo $4s^2 4p$ para o Gálio e $4s^2 4p^3$ para o Arsênio, sendo esta a configuração do "ground-state" para os átomos livres.

V.1 - As ligações inter-atômicas e os níveis de energia.

Na estrutura do ZnS cada átomo se liga a quatro outros, que são os seus primeiros vizinhos. Na ligação existente entre um par de átomos no GaAs temos o compartilhamento de elétrons de dois átomos. Desta forma, e como o "cluster" é finito, existirão átomos cujas ligações não estão completas, pois tais átomos ligar-se-iam a outros, que não pertencem ao "cluster". Os elétrons destes átomos, que têm suas ligações incompletas, terão suas funções de onda "mascaradas", quando comparado com o caso cristalino, por uma interação com o vazio da esfera exterior.

Temos um total de 23 elétrons no "cluster" 1 e 17 no "cluster" 2 tratados auto-consistentemente, casos em que temos 4 ligações completas (átomo central e seus quatro primeiros vizinhos) correspondendo a um total de 8 elétrons. Assim, "sobrariam" 15 elétrons no "cluster" 1 e 9 no 2. Consideramos então os orbitais ocupados como aqueles correspondentes às ligações entre dois átomos e, deste modo, interpretaremos o "gap" como sendo a transição a partir do último nível ocupado pelos elétrons das ligações completas que, no caso dos "clusters" 1 e 2 perfazem um total de 8 elétrons. Pelas figuras IV-6 e IV-7 e pela tabela IV-3 interpretamos o "gap" como sendo a transição $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$, sendo portanto os elétrons responsáveis pelas 4 ligações completas, aqueles que ocupam Γ_1 e Γ_{15} .

Como as ligações são distribuídas tetraedricamente a partir de um átomo qualquer, temos que estas ligações apresentam a mesma simetria do grupo de ponto do cristal, constituindo-se então numa

representação que pode ser reduzida nas representações irredutíveis de Td, como indicado na tabela V-1. Notamos então o fato das componentes serem justamente Γ_1 e Γ_{15} , de acordo com os níveis inferiores que são completos com os 8 elétrons das quatro ligações.

Para os "clusters" 3 a 8 temos que as ligações completas são todas aquelas de que participam os quatro átomos da primeira camada. Assim teremos 16 ligações (4 átomos x 4 ligações/átomo) correspondendo a 32 elétrons. Nos "clusters" 3, 5 e 7 temos 59 elétrons tratando-se auto-consistentemente enquanto nos pares (4, 6 e 8) temos 77 elétrons. Semelhantemente ao caso anterior, interpretaremos o "gap" como sendo a transição a partir do último nível populado com os 32 elétrons que participam das ligações completas. Assim, de acordo com as tabelas IV-9, IV-10, IV-13, IV-14, IV-15 e IV-16 e pelas figuras IV-6 e IV-7, entendemos o "gap" como sendo a transição $\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$, o qual se apresentou invertido no "cluster" 3. Este caso, no que se refere às ligações completas, contém o anterior ("cluster" 1 e 2) e inclui 12 outras ligações (entre os átomos da primeira e da segunda camadas), que também constituem uma representação que se reduz nas representações irredutíveis de Td como indicado na tabela V-1. Observamos então que temos agora $2 \Gamma_1 + \Gamma_{12} + 3 \Gamma_{15} + \Gamma_{25}$ que justamente corresponde aos níveis ocupados pelos 32 elétrons das ligações completas destes "clusters".

As "transposições" efetuadas dos "clusters" 3 e 4 para os 5, 7 e 6, 8, respectivamente, mostraram um deslocamento sistemático dos níveis de energia no mesmo sentido que o observado quando passamos dos "clusters" 1 e 2 para o 3 e 4 respectivamente. Com relação ao "gap" temos uma evolução na sequência dos "clusters" 3, 5 e 7 que corrige em 5 a inversão do "gap" que aparece em 3 enquanto em 7 melhora o valor de 5 (comparação com o valor experimental). Nos "clusters" 4, 6 e 8 não surge inversão no "gap" conquanto em 8 tenhamos o melhor valor. Obtivemos, no "cluster" 8, em Ry, 0,084 (1,143 eV) que foi o que mais se aproximou do valor experimental (1,42 a 300°K e 1,52 a 0°K)^{89,90}. Esse valor obtido corresponde ao caso de potencial inter-esférico de -0,698 Ry enquanto no "cluster" 7 temos -0,956 Ry. O fato do "gap" crescer com o decréscimo do potencial inter-esférico foi observado por Ferreira da Silva⁸³ num cálculo de faixas de energia para o GaAs via APW- $\vec{k} \cdot \vec{p}$.

No decorrer da auto-consistência os níveis de energia sistematicamente evoluíram no sentido decrescente, portanto, no mesmo sentido da variação ocorrida pelo aumento do número de átomos do "cluster". (1 para 3 e 2 para 4), bem como quando efetuávamos uma transposição no potencial de esferas atômicas, sempre no sentido de aproximar melhor a situação do cristal real.

T A B E L A V-1

Tabela de caracteres de Td e redução da representação dos orbitais

	E	$8C_3$	$3C_4^2$	$6JC_2$	$6JC_4$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	-1	2	0	0
Γ_{15}	3	0	-1	1	-1
Γ_{25}	3	0	-1	-1	1

Redução da representação das quatro primeiras ligações

$$\xi \rightarrow \begin{matrix} 4 & 1 & 0 & 2 & 0 \end{matrix}$$

$$\xi \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_{15}$$

Redução da representação das doze ligações entre átomos de 1ª e 2ª camada

$$\chi \rightarrow \begin{matrix} 12 & 0 & 0 & 2 & 0 \end{matrix}$$

$$\chi \rightarrow \Gamma_1 + \Gamma_{12} + 2\Gamma_{15} + \Gamma_{25}$$

$$\xi + \chi \rightarrow 2\Gamma_1 + \Gamma_{12} + 3\Gamma_{15} + \Gamma_{25}$$

V-2. Concentração eletrônica

As tabelas IV-11 e IV-12 mostram, para os "clusters" 3 e 4, a concentração, por região do "cluster", para os elétrons correspondentes a cada nível, enquanto a tabela IV-4 mostra a soma das concentrações de cada nível em cada uma das regiões para os "clusters" 1 a 4. Desse modo temos condição de proceder uma análise sobre a concentração da função de onda correspondente a um certo nível, bem como verificar a concentração eletrônica total numa dada região do sistema.

Do mesmo modo que o potencial auto-consistente; que não é o mesmo para o átomo central e o da segunda camada, embora quimicamente idênticos; a carga eletrônica total no átomo central é sempre maior que no de mesma natureza, porém mais externo ("cluster" 3 e 4). A auto-consistência promove um aumento nesta carga. Com respeito à esfera externatemos que a carga eletrônica no seu exterior tende a diminuir com a auto-consistência em todos os casos estudados, sendo o mesmo comportamento observado com respeito à carga na região inter-esférica, exceção esta feita no "cluster" 3 onde observamos um ligeiro crescimento. Comparando a carga eletrônica interior às esferas atômicas com a do sistema verificamos uma concentração nessas esferas de 94,7% no "cluster" 3 e de 94,5% no "cluster" 4. Quanto à carga eletrônica de valência temos uma concentração nas regiões exterior e inter-esférica de 44,8% para o "cluster" 3 e 38,7% para o "cluster" 4, o que é compreensível, pois temos uma situação onde o volume inter-esférico é de, aproximadamente, 78% (tabela IV-7) do volume da esfera externa e com ligações covalentes.

No que se refere à localização da função de onda eletrônica (tabelas IV-11 e IV-12), podemos associar níveis de energia a regiões do "cluster". Assim observamos que os níveis que mais contribuem para a carga na esfera exterior estão entre os situados acima do "gap", sendo pois os elétrons que não participam das ligações completas inter-atômicas. O nível Γ_1 , no "cluster" 4, pode ser facilmente associado ao átomo central deste "cluster" (Arsênio), enquanto no "cluster" 3 ele possui uma forte localização no átomo de Arsênio. Assim entendemos ser ele um orbital s para o Arsênio. O nível Γ_1 apresenta-se, no "cluster" 3, fortemente concentrado no átomo central (Gálio), possuindo também uma concentração expressiva na esfera de Gálio do "cluster" 4. Assim associamos o nível Γ_1 a um orbital s do Gálio. Com respeito ao nível Γ_{15} , que é o último nível ocupado com os elétrons das ligações completas, apresenta uma concentração expressiva, tanto no "cluster" 3 como no 4, nas esferas do Arsênio e Gálio, além de na região inter-esférica.

V.3 - Conclusões e Perspectivas

O método de espalhamento múltiplo auto-consistente mostrou-se rapidamente convergente embora chegássemos a calcular "clusters" com 77 elétrons tratados auto-consistentemente. As funções de onda utilizadas possibilitavam equações seculares de, no máximo, dimensão 20×20 com o valor para ℓ de 0 a 4 para a esfera externa e o átomo central. Para a primeira camada que envolve o átomo central tomamos $\ell = 0, 1, 2$ e 3 chegando, na segunda camada, a tomar $\ell = 0, 1$ e 2. Nesta última, a redução para $\ell = 0, 1$ promoveu uma diminuição expressiva no tempo computacional sem apresentar diferença sensível nas energias.

Apesar do material em estudo ser semicondutor, com faixa de energia "larga", temos como possível a comparação do valor do "gap" com os valores experimentais, mesmo com o número não muito elevado de átomos e com o exterior da esfera externa tomado como vazio.

A natureza covalente das ligações para o GaAs nos conduziu a uma interpretação não usual para o "gap" dentro da abordagem de "modelos moleculares" para sólidos. Hemstreet^{56,57}, para casos de estrutura $0h$, com o intuito de deixar "completa" a "banda" de valência e vazia a de condução, utilizou inserir (ou subtrair) elétrons de modo a completar as ligações, com a consideração de carga simétrica na esfera exterior (esfera de Watson⁷²) para assegurar a "neutralidade" do "cluster". Nos casos por nós analisados, esta inclusão (ou subtração) seria de um número bem maior de elétrons, como foi mostrado. Com o intuito de "preencher" as ligações dos átomos, da última camada do "cluster", Cartling propôs circunscrever o sistema com átomos de hidrogênio, tendo aplicado para o caso do cristal perfeito⁹¹ e para impureza substitucionais⁸⁴. No caso de cristal iônico este problema não surgiria pela inexistência de ligações preferenciais.

A auto-consistência, o aumento do número de átomos constituintes do "cluster" e as transposições efetuadas nos potenciais de algumas regiões, promoveram uma variação sistemática nos níveis de energia, no sentido de energias menores. Assim concluímos serem os processos concordantes promovendo uma aproximação para o caso do cristal real.

Os resultados obtidos, inclusive a possibilidade de identificação do "gap" apesar de um cristal onde esta transição é pequena e possuidor de "banda larga", nos leva a esperar pela conveniência do método no estudo de cristais moleculares, onde o elevado número de átomos na cela unitária torna proibitivo o uso de métodos tradicionais

de cálculo de faixas. Assim, poderíamos utilizar o potencial auto-consistente para um "cluster", que seria constituído da base do cristal molecular, como entrada para um cálculo APW, como vem sendo testado por Brescansin, L.M., na Unicamp, não ainda para um cristal molecular, mas para o NaCl. De outra forma, poder-se-ia superpor resultados de "clusters" distintos, como efetuado por Herman e outros⁶⁴, para o TTF-TCNQ; pelo menos numa aproximação primeira.

Uma outra possibilidade de utilização do método de espalhamento múltiplo, no cálculo de propriedades eletrônicas de sólidos cristalinos, seria tomar "clusters", assim calculados, como base para o modelo de célula unitária grande^{92,85}, onde o agregado de átomos poderia ser constituído por mais de uma base do cristal. O método de célula unitária grande tem sido utilizado tanto para cristais perfeitos⁹³ como para impurezas^{94,95}, sem no entanto, partir do método de espalhamento múltiplo.

Para o cálculo de níveis de impurezas, parece-nos adequada a abordagem do espalhamento múltiplo, desde que, situando o defeito no centro do "cluster", as interações de curto alcance serão "percebidas" pela impureza de modo próximo ao do cristal real.

Uma dificuldade a ser estudada se refere ao modo pelo qual tratar os elétrons correspondentes às ligações dos átomos da última camada do "cluster" com os de camadas seguintes que não são consideradas. A existência destes elétrons que "sobram" pode modificar a situação das ligações completas. Um critério para o "tratamento" destes elétrons é o proposto por Cartling^{84,91}, de inserir átomos de hidrogênio no exterior. De outro modo, poder-se-ia estudar a remoção dos elétrons "que sobram" do "cluster", adicionando uma carga na esfera exterior de modo a assegurar a neutralidade da região.

BIBLIOGRAFIA

1. HARTREE, D.R. - Proc. Camb. Phil. Soc., 24: 89, 111, 426, 1928
2. ZIMAN, J.M. - Dynamics of Electrons In: Principles of the Theory of Solids, Cambridge, Cambridge University Press, 2nd. ed, 1972, cap. 6, pg. 171-210
3. PATTERSON, J.D. - Lattice Vibrations and Some Thermal Properties of Matter In: Introduction to the Theory of Solid State Physics. Reading, Addison-Wesley Publishing Company, 1971
4. BRESCANSIN, L.M. - Cálculo de Faixas de Energia do Antimoniato de Alumínio, Tese de Mestrado (UNICAMP), 1971
5. SLATER, J.C. - Phys. Rev.; 32: 339, 1928
6. SLATER, J.C. - Phys. Rev., 35: 210, 1930
7. SLATER, J.C. - Phys. Rev., 34: 1293, 1929
8. FOCK, V. - Z. Phys., 61: 126, 1930
9. SLATER, J.C. - Quantum Theory of Atomic Structure, vol. 1, New York, Mc Graw-Hill, 1960
10. SLATER, J.C. - Quantum Theory of Atomic Structure, vol. 2, New York, Mc Graw-Hill, 1960
11. SLATER, J.C. - Quantum Theory of Matter, 2nd. ed. , New York, Mc Graw-Hill, 1968
12. SLATER, J.C. - Quantum Theory of Molecules and Solids, vol IV, New York, Mc Graw-Hill, 1974
13. KOOPMANS, T.C. - Physica, 1: 104, 1933
14. SLATER, J.C. - Phys Rev., 81: 385, 1951
15. SLATER, J.C. - Phys Rev., 82: 538, 1951
16. GASPARD, R. - Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 3: 263, 1954
17. KOHN, W. e SHAM, L.J. - Phys. Rev., 140: A1133, 1965
18. SLATER, J.C., WILSON, T.M. e WOOD, J.H. - Phys. Rev., 179: 28, 1969.
19. MANN, J.B., WILSON, T.M. e WOOD, J.H. - Phys. Rev., 184: 672, 1969.

20. WILSON, T.M., WOOD, J.H. e SLATER, J.C. - Phys. Rev., A2: 620, 1970
21. SLATER, J.C. - Statistical Exchange - Correlation in the Self-Consistent Field. In: Advances in Quantum Chemistry, vol. 6, New York, ed. por P.O. Lowdin, Academic Press, 1971, cap 1, pg. 1, 92
22. FERREIRA, L.G. - J. Phys. Chem. Solids, 30: 1113, 1969
23. SLATER, J.C. e WOOD, J.H. - Int. J. Quantum Chem., 45: 3, 1971
24. SCHWARZ, K. - Phys. Rev., B5: 2466, 1972
25. LINDGREN, I. e SCHWARZ, K. - Phys. Rev., A5: 542, 1972.
26. SCHWARZ, K. e CONNOLLY, J.W.D. - J. Chem. Phys., 55: 4710, 1971
27. MANN, J.B. - Los Alamos Sci. Lab. Rep. LA - 3690, 1967 (não publicado)
28. CLEMENTI, E. - Tables of Atomic Functions, IBM J. Res. Rev., 95: 2, 1965
29. SLATER, J.C. - J. Chem. Phys., 43S: 228, 1965
30. KORRINGA, J. - Physica, 13: 392, 1947
31. KOHN, W e ROSTOKER, N. - Phys. Rev., 94: 1111, 1954
32. JOHNSON, K.H. - J. Chem. Phys., 45: 3085, 1966
33. JOHNSON, K.H. - Int. J. Quantum Chem., 1S: 361, 1967
34. JOHNSON, K.H. - Int. J. Quantum Chem., 2S: 233, 1968
35. JOHNSON, K.H. - Phys. Lett., 27A: 138, 1968
36. JOHNSON, K.H. e SMITH Jr., F.C. - Phys. Rev. Letters, 24: 139, 1970
37. JOHNSON, K.H. e SMITH Jr., F.C. - Chem. Phys. Letters, 7: 541, 1970
38. JOHNSON, K.H. e SMITH Jr., F.C. - Bands, Bonds and Boundaries. In: Computational Methods in Band Theory. New York, ed. por P.M.Marcus, J.F.Janak e A.R.Williams, Plenum Press, 1971, pg. 377-399

39. JOHNSON, K.H., NORMAN Jr, J.C. e CONNOLLY, J.W. - The SCF-X α Scattered-wave method. In: Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids. New York, editado por F.Herman, A.D.Mc Lean e R.K.Nesbet, Plenum Publishing Corporation, 1971, pg. 161-201
40. JOHNSON, K.H. - Scattered-Wave Theory of the Chemical Bond. In: Advances in Quantum Chemistry, vol. 7, New York, editado por P.O.Lowdin, Academic Press, 1973, pg. 143 e seg.
41. SLATER, J.C. e JOHNSON, K.H. - Phys. Rev., B5: 844, 1972
42. JOHNSON, K.H. - Int. J. Quant. Chem., 4S: 153, 1971
43. SLATER, J.C. - The Self-Consistent Field Method for Crystals. In: Computational Methods in Band Theory. New York, editado por P.M.Marcus, J.P.Janak e A.R.Williams, Plenum Press, 1971, pg. 447-457
44. CONNOLLY, J.W.D. - Int. J. Quant. Chem., 6: 201, 1972
45. LARSSON, Sven, VIINIKKA, Eeva-Kaarina, SIQUEIRA, M.L. de e CONNOLLY, J.W.D. - Int. J. Quant. Chem., 8S: 145, 1974
46. WEINBERGER, P. e KONOWALOW, D.D. - Int. J. Quant. Chem., 7S: 353, 1973.
47. JOHNSON, K.H. e SMITH Jr. F.C. - Phys Rev., 5B: 831, 1972
48. JOHNSON, K.H., MESMER, R.P. e CONNOLLY, J.W.D. - Solid State Communications, 12: 313, 1973
49. HERMAN, F. e BATRA, I.P. - Il Nuovo Cimento, 23B: 282, 1974
50. DANESE, J.B. - Int. J. Quant. Chem., 6: 209, 1972
51. MESMER, R.P., WAHLGREN, V. E JOHNSON, K.H. - Chem.Phys. Letters, 18: 7, 1973
52. WAHLGREN, V. e JOHNSON, K.H. - J. Chem. Phys., 56: 3715, 1972
53. MORTOLA, Albert P., MOSKOWITZ, Jules W. e RUSH, N. - Int. J. Quant. Chem., 8S: 161, 1974
54. CONNOLLY, J.W.D. e JOHNSON, K.H. - Chem. Phys. Letters, 10: 616, 1971

55. JOHNSON, K.H. e WAHLGREN, V. - Int. J. Quant. Chem., 6: 243, 1972
56. HEMSTREET, Jr. Louis A. - Phys. Rev., 11B: 2260, 1975
57. HEMSTREET, Jr. Louis A. - Phys. Rev., 12B: 1212, 1975
58. JOHNSON, K.H. - In: Biomedical Physics and Biomaterials Science, Cambridge, Mass, MIT Press, 1971
59. JOHNSON, K.H. - Int. J. Quant. Chem., 7S: 347, 1973
60. SLATER, J.C. - Int. J. Quant. Chem., 7S: 533, 1973
61. BRUNN, W. et al., Int. J. Quant. Chem., 8S: 483, 1974
62. BOGUS, P.S. e BENNETT, B.I. - Int. J. Quant. Chem., 9: 143, 1975
63. TOSSELL, John A. - J. Phys. Chem. Solids, 36: 1273, 1975
64. BATRA, I.P., BENNETT, B.I. e HERMAN, F. - Phys Rev., 11E: 4927, 1975
65. QUINN, C.M. e RICHARDSON, N.V. - J. Phys. C: Solid State Phys., 8: 1236, 1975
66. KAUFMAN, Joyce J. - Int. J. Quant. Chem., 7S: 369, 1973
67. HERMAN, F. e SKILLMAN, S. - Atomic Structure Calculations. Englewood Cliffs, Prentice Hall, Inc., 1963
68. LIBERMAN, David A. - Phys. Rev., 153: 704, 1967
69. PRATT Jr, George W. - Phys. Rev., 88: 1217, 1952
70. BUTKOV, Eugene - Special Functions. In: Mathematical Physics. Reading, Mass., Addison-Wesley Publishing Company, 1973, cap. 9, pg. 332-404
71. ROSE, M.E. - Elementary Theory of Angular Momentum. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1957
72. WATSON, Richard E. - Phys. Rev., 111: 1108, 1958
73. LOWDIN, P.O. - J. Mol. Spect., 14: 112, 1964
74. COOPER, A.S. - Acta Cryst., 15: 578, 1962

75. PEARSON, W.P. - Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, vol. 2. Oxford, Pergamon Press, 1967
76. BLACK, J. e LUDLIN, P. - J. Appl. Phys., 35: 2462, 1964
77. WILLARDSON, R.R. e BEER, A.C. - Semiconductor and Semimetals Physics of III-V Compounds, vol. 2. New York, Academic Press, 1966
78. WYCKOFF, R.W.G. - In: Crystal Structure, vol. 1. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1965, cap. 3
79. WANG, C.C. e SCHER, L.H. - J. Phys. Chem. Solids, 24: 953, 1963
80. GIESECK, G. e PISTER, H. - Acta Cryst., 11: 369, 1958
81. MADELUNG, O. - Physics of III-V Compounds. New York, John Wiley & Sons Inc., 1964.
82. PAULING, L. - The Nature of The Chemical Bond. New York, Cornell University Press, 1960
83. FERREIRA DA SILVA - Estudo da Influência da Ionicidade no Cálculo de Faixas de Energia do GaAs pelo Método APW- $\vec{k}$, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1975
84. CARTLING, B. G. - J. Phys. C: Solid State Physics, 8: 3183, 1975
85. EVARESTOV, R.A., PETRASHEN, M.I. e LEDOVSKAYA, E.M. - Phys. Stat. Sol., 66b: 453, 1975
86. HAM, F.S. e SEGALL, B. - Phys. Rev., 124: 1786, 1961
87. SLATER, J.C. - Int. J. Quant. Chem., 8S: 81, 1974
88. PAINTER, G.S. - Int. J. Quant. Chem., 7S: 545, 1973
89. SZE, S.M. - Physics of Semiconductor Devices, New Jersey, Wiley International Edition, 1960
90. PANKOVE, J.I. - Optical Process in Semiconductors, New Jersey, Prentice-Hall, Inc., 1971
91. CARTLING, B. G. - J. Phys. C: Solid. State Phys., 8: 3171, 1975
92. DOBROTVORSKII, A.M. e EVARESTOV, R.A. - Phys. Stat. Sol., 66b: 83, 1974

93. ERMOSHKIN, A.N., KOTOMIN, E.A. e EVARESTOV, R.A. - Phys. Stat. Solidi, 72b: 787, 1975
94. ERMOSHKIN, A.N., EVARESTOV, R.A. e KOTOMIN, E.A. - Phys. Stat. Solidi, 73b: 81, 1976
95. EVARESTOV, R.A., ERMOSHKIN, A.N. e KOTOMIN, E.A. - Phys. Stat. Solidi, 74b: 483, 1976
96. DANESE, J.B. e CONNOLLY, J.W.D. - Int. Journal Quant. Chem., 7S: 279, 1974
97. PAINTER, G.S. - Int. Journal Quant. Chem., 7S: 545, 1973.