

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Aspectos Estruturais e Eletrônicos de *Clusters* de Silício e Germânio Dopados com Nitrogênio.

Hermes Fernandes de Souza
Orientador: Prof. Dr. Rogério Custodio

Tese submetida ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Agosto 2001

No dia 28 de agosto de 2001 às 13:00 horas ocorreu a defesa deste trabalho cuja banca contou com a presença dos seguintes membros examinadores:

Prof. Dr. Aguinaldo Robinson de Souza,
da Universidade Estadual Paulista;

Prof. Dr. Elson Longo,
da Universidade Federal de São Carlos;

Profa. Dra. Márcia Miguel de Castro Ferreira,
da Universidade Estadual de Campinas;

Prof. Dr. Roy Edward Bruns,
da Universidade Estadual de Campinas.

Aos meus pais,
Sebastião e Nenzinha
(*In memoriam*).

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Rogério Custodio pela orientação, amizade e paciência;

À minha família que me transmitiu muita força;

Ao companheiro Oyrton pela presença e apoio constante;

Aos colegas e amigos da teórica Aline, André, Anselmo, Apof, Beto, Ednalva, Fabiane, Hans, Júlio, Luís, Max, Marcelo, Marlon, Muftah, Roberto, Sayuri e o Sérgio, pela convivência, companheirismo e colaboração;

Aos amigos Aduino, Adriano, Ana Drumont, Ana Seixas, Antonio, Ava, Bosco, Celina, Cidinha, Cristina, Duda, Edmundo, Estela, Everaldo, Fernando, Gilberta, Kusel, Liliane, Lí, Marisa, Nai, Neusa, Paiva, Peu, Rogéria, Samísia e Teresa pelo incentivo e estímulo com que sempre me brindaram;

Ao Prof. Dr. Pedro Vasquez pelas dicas no ambiente computacional;

Ao Klaus pela ajuda no uso do \LaTeX ;

Ao Prof. Dr. Ivan Chambouleyron pelas frutíferas discussões sobre semicondutores;

Ao Centro Nacional de Alto Processamento de Dados em São Paulo (CENAPAD-SP) pela disponibilização dos recursos computacionais;

Ao Departamento de Química pelas ótimas condições de trabalho oferecidas;

Ao CNPq pela bolsa concedida;

À FAEP pelo apoio financeiro;

E por fim, a todas as demais pessoas que não são citadas, mas que sabem o quanto lhes sou grato.

Resumo

Aspectos Estruturais e Eletrônicos de *Clusters* de Silício e Germânio Dopados com Nitrogênio

Hermes Fernandes de Souza e Rogério Custodio

A importância dos semicondutores no campo tecnológico tem sido contrastado pela ausência significativa de informações teóricas sobre sua natureza, bem como da ação de possíveis impurezas. Neste trabalho nos concentramos em alguns aspectos relacionados às propriedades de semicondutores de Si e Ge. Especial ênfase foi dada ao N em função da sua possível presença nos processos de preparação de diversos materiais semicondutores.

Inicialmente, investigamos a saturação das ligações químicas na superfície de semicondutores usando átomos de hidrogênio. Diferentes tamanhos do orbital atômico do hidrogênio foram testados no sentido de evitar a transferência de carga entre Si ou Ge e H. Dois tipos de expoentes foram estudados. Em ambos os casos observa-se que o modelo apresenta comportamento inadequado. Efeitos estruturais e eletrônicos causados pelo N foram iniciados nesta seção e estudados com maior profundidade nos capítulos subseqüentes.

Posteriormente, métodos *ab initio* foram aplicados para estudar propriedades estruturais e eletrônicas de alguns agentes dopantes em *clusters* representados por X_4YH_{12} e $X_{29}YH_{31}$, $X = \text{Si}$ ou Ge e $Y = \text{B}$, Al , Ga , In , N , P , As e Sb . Foram analisadas a geometria molecular, efeitos de função de polarização, correlações entre cargas atômicas e eletronegatividade, raio covalente e raio covalente não polar e *gaps* de energia. Os resultados mostram que particularmente N e B apresentam algumas similaridades que podem ser associadas ao comportamento anômalo do N.

Na tentativa de investigar propriedades de materiais amorfos dopados, mais especificamente Si ou Ge dopado com N, diferentes modelos foram desenvolvidos para estudar as propriedades eletrônicas de sistemas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais. De maneira geral, verificou-se que semicondutores cristalinos ou amorfos a base de Si ou Ge, em qualquer dos modelos estudados, tendem a concentrar carga negativa sobre o átomo de N, utilizado como dopante nestes sistemas. Processos de ionização ou excitação estudados em sistemas unidimensionais ou bidimensionais sugerem que o processo de transferência de carga nesses materiais é produzido pelo caráter radicalar introduzido nos átomos de Si ou Ge pela presença da impureza.

Comparando-se os três modelos pode-se verificar que o aumento do número de átomos tende a diminuir o *gap* de energia tanto em sistemas cristalinos quanto amorfos. Os modelos bi- e tridimensionais

diferiram do unidimensional na representação das densidades de estados dos sistemas amorfos. Os fios moleculares preservaram as características gerais da distribuição dos orbitais moleculares, enquanto que nos sistemas bi- e tridimensionais os materiais amorfos adquiriram características metálicas. Apenas utilizando-se o modelo baseado em microcristais semi-desorganizados para compostos tridimensionais foi possível resgatar a estrutura dos diagramas de densidade de estados previstos experimentalmente. A desorganização dos átomos (distorções da geometria) ou dos microcristais pode ser associada a efeitos térmicos. A presença da impureza é capaz de produzir estados na região do *gap* de energia do material puro. A localização específica destes estados depende essencialmente da posição do átomo de N no sólido. Alterações na posição do átomo de N permitem alterar o *gap* calculado para qualquer resultado desejado. Entretanto, todos os modelos estudados sugerem que o arranjo do nitrogênio em relação a sua vizinhança forma três ligações equivalentes com características de um grupo pontual C_{3v} .

Finalmente, a presença constante do hidrogênio nos diferentes semicondutores sugeriu um estudo sobre afinidade por próton de alguns hidretos contendo elementos do segundo ao quinto período da tabela periódica e dos grupos 14 ao 17. Três níveis de teoria foram usados: Hartree-Fock, teoria de perturbação Møller Plesset (MP2) e a teoria do funcional de densidade (B3LYP) usando o conjunto de base 3-21++G** e pseudopotenciais CEP-31++G** e HW-21++G**. Os resultados obtidos com o pseudopotencial apresentam melhor desempenho quando comparado com valores experimentais do que os resultados obtidos com a base 3-21++G**.

Uma correlação aproximadamente linear entre afinidade por próton e cargas atômicas nos átomos de hidrogênio foi obtida pelo método GAPT. Cálculos de eletronegatividade de grupos usando a equação de Iczkowski e Margrave mostram que esta correlação pode ser associada com o conceito de eletronegatividade.

Abstract

Structural and Electronic Aspects of Nitrogen Doped Silicon and Germanium Clusters

Hermes Fernandes de Souza and Rogério Custodio

The importance of the semiconductors in the technological field has been contrasted by the absence of theoretical information on its nature as well as of the action of possible doping agents. In this work some aspects of the properties of Si and Ge semiconductors were studied. Special emphasis was given to N in function of its possible presence in the processes of preparation of several material semiconductors.

Our first study was associated with the saturation of the chemical bonds on the surfaces of the semiconductors using hydrogen atoms. Different sizes of hydrogen atomic orbitals were tested in order to prevent charge transfer among the Si or Ge and H. Two types of exponents were studied and the conventional hydrogen atoms, although also inadequate for this purpose, was the more acceptable to saturate the connections in the surface of the semiconductors. The structural and electronic effects caused by N were initiated in this section and were studied with larger depth in the subsequent chapters.

Later on, the application of ab initio methods were used to study the structural and electronic properties of some doping agents in clusters represented by X_4YH_{12} and $X_{29}YH_{31}$, $X=Si$ or Ge and $Y = B, Al, Ga, In, N, P, As$ and Sb . Calculations of molecular geometry, polarization function effect, correlation among atomic charges, electronegativities, covalent radii and non-polar covalent radii and gaps of energy were analyzed and the general tendencies showed particularly that N and B present some similarity suggesting why the former produces semiconductors of the *p* type.

In the attempt to investigate the properties of doped amorphous materials, more specifically Si and/or Ge doped with N, different models were developed to study electronic properties of molecular string, bi-dimensional and three-dimensional systems. In a general way, it was verified that crystalline or amorphous Si or Ge semiconductors tend to concentrate negative charge on the N atom using any of the studied models. Ionization or excitation processes studied in uni-dimensional or bi-dimensional systems suggest that the charge transfer process be produced by the radicalar characteristic introduced in the atoms of Si or Ge for the presence of the impurity.

The three models showed that the enlargement of the number of atoms tends to decrease the gap of energy in crystalline and amorphous systems. The bi- and three-dimensional models presented different density of states for the amorphous systems when compared with the uni-dimensional molecule. The linear systems preserved the general characteristics of the distribution of the molecular orbital energies, while in the bi- and three-dimensional systems the amorphous materials acquired metallic characteristics.

The use of semi-disorganized micro-crystal was the only mechanism to recover the structure of the diagrams of density of states foreseen experimentally. The atomic disorder (geometry distortion) can be associated to thermal effects. The presence of the impurity is also capable to produce states in the area of the gap of the pure material producing the same effect. The specific location of these states depends essentially on the position of the atom of nitrogen in the solid. Alterations in its coordinates allow modifying the calculated gap for any expected result. However, all the studied models suggest that the nitrogen site with respect to its neighborhood tend to form three equivalent bonds in a C_{3v} symmetry.

Finally, the constant presence of hydrogen in different semiconductors suggested a study of the proton affinities of some hydrides containing elements of the second to the fifth period of the periodic table and of the groups 14 at the 17. Three levels theory were used: Hartree-Fock, Møller-Plesset perturbation theory (MP2) and the density functional theory(B3LYP) using the 3-21++G** basis sets, CEP-31++G** and HW-21++G** pseudopotentials. The results suggested that pseudopotentials provides better results when compared with experimental values than the results obtained with the base 3-21++G**.

An almost linear correlation was observed between proton affinities and hydrogen atomic charges obtained by the GAPT method. Calculations of group electronegativities using the Iczkowski and Margrave equation showed that this correlation could be associated with the electronegativity concept.

Curriculum vitae

Dados pessoais

- Hermes Fernandes de Souza

Formação acadêmica

- 1993-1995 Mestre em Química; *Estudo do Alucinógeno Harmana (β -Carbolina) através de provas fluorescentes direta em soluções micelares*, Departamento de química, Universidade Federal da Paraíba (UFPB).
- 1986-1992 Licenciatura em Química - UFPB.

Experiência Profissional

- Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP). Grupo de suporte aos usuários desde maio de 2000.

Cursos Ministrados

- Introdução à Química Computacional.
Períodos: 19 a 23 de março/2001;
16 a 20 de abril de 2001;
14 a 18 de maio de 2001 ;
25 a 29 de setembro de 2000;
16 a 20 de outubro de 2000;
13 a 17 de novembro de 2000;
Local: CENAPAD-SP,
Carga horária total: 75 horas.
- Introdução ao UNIX.
Períodos: 12 a 14 de março/2001;
02 a 04 de abril de 2001;
07 a 09 de maio de 2001.
Local: CENAPAD-SP,
Carga horária total: 18 horas.

Palestras realizadas

- β - Carbolinas os Alcalóides Alucinógenos. II Semana All Química - IQ-Unicamp, outubro 1997.

Experiência acadêmica

- Auxiliar didático Físico-Química - Segundo semestre de 1997 - Unicamp
Química Orgânica - Segundo semestre de 1997 - Unicamp
Físico-Química - Primeiro semestre de 1997 - Unicamp

Trabalhos publicados

- Souza H. F., A. D. S. Marques, I. C. Costa e W. M. Azevedo; Spectroscopy study of harmene in micelles at 77K using fluorescent probes. *J. Molec. Structure*, Vol 520, 179-190 (2000).
- Hermes F. de Souza, Paulo H. Guadagnini, Rogério Custodio e John D. Goddard; The correlation of proton affinities with atomic charges and electronegativities for group 14 to 17 hydrides. *J. Comp. Chem.*, Vol 21, No. 13, 1119-1131 (2000).

Trabalhos apresentados em congressos nacionais e internacionais

- H. F. Souza e R. Custodio; Efeitos de impurezas dos grupos 13 e 15 da tabela periódica em *clusters* de germânio. 23.^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, maio 2000.
- H. F. Souza e R. Custodio; Estudo teórico sobre a distribuição de cargas de *clusters* de germânio cristalino e amorfo. X Simpósio Brasileiro de química teórica, novembro 1999.
- H. F. Souza, R. Custodio; Correlação entre próton afinidade, cargas atômicas e eletronegatividade para hidretos dos grupos 14 ao 17 da tabela periódica. XXIV Congresso internacional de químicos teóricos de expresion latina, México 1998.
- H. F. Souza e R. Custodio; Aspectos estruturais de *clusters* de silício. IX Simpósio Brasileiro de química teórica - Novembro 1997.

Outros Cursos

- Relações entre Estrutura Química e Atividade Biológica. 6 horas, IQ-Unicamp, outubro 2000.
- Introdução ao MPI. 15 horas, CENAPAD-SP, maio 2000.
- Biologia Molecular Estrutural. 40 horas, Laboratório Nacional de Luz de Síncrotron, julho 1998.
- Aplicações da Luz Síncrotron em Átomos, Moléculas e Superfícies. Laboratório Nacional de Luz de Síncrotron, 40 horas, junho 1998.
- C++ . CENAPAD-SP, 15 horas, abril 1998.
- Simulação Computacional em Química. 19.^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 6 horas, maio 1996.

Sumário

Sumário	xv
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxiii
1 Introdução	1
2 Métodos de Estrutura Eletrônica	3
2.1 O Hamiltoniano	3
2.1.1 A aproximação Born-Oppenheimer	4
2.2 A teoria Hartree-Fock	4
2.3 Métodos <i>Ab initio</i>	8
2.3.1 Conjuntos de base de Pople	10
2.3.2 Conjunto de base de Dunning-Huzinaga	11
2.3.3 Conjuntos de base para potencial efetivo do caroço	12
2.4 Teoria de perturbação de muitos corpos	13
2.4.1 Teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP)	15
2.5 Teoria do funcional de densidade	16
2.5.1 O teorema de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham	17
2.5.2 Aproximação de densidade local	18
2.6 O método Hückel estendido	19
2.7 Modelos de cargas atômicas	20
2.7.1 Cargas de Mulliken	20
2.7.2 O método CHELP	21
2.7.3 O método CHELPG	22
2.7.4 Generalized Atomic Polar Tensor (GAPT)	23
3 Estrutura Eletrônica dos Sólidos	24
3.1 Teoria de bandas	25
3.1.1 Algumas propriedades dos sólidos a partir do quadro de bandas	28

3.1.2	Os sólidos semicondutores	29
3.2	Densidade de estados	31
4	O Controle de Átomos da Superfície em <i>Clusters</i> de Si e Ge Dopados com N	33
4.1	Introdução	33
4.2	Detalhes computacionais	35
4.2.1	Os <i>clusters</i> de Si e Ge	35
4.2.2	As ligações terminais num sólido	36
4.3	Resultados e discussão	38
4.3.1	O parâmetro de escalamento e as cargas atômicas	38
4.3.2	O efeito de ξ nos comprimentos de ligação Si-Si, Si-H, Ge-Ge e Ge-H	41
4.4	O efeito do N nos <i>clusters</i> de Si e Ge	42
4.4.1	As cargas atômicas	46
4.4.2	A população de recobrimento	46
4.5	ξ e o custo computacional	47
4.6	Conclusões	49
5	Aspectos Estruturais e Eletrônicos de B, Al, Ga, In, N, P, As e Sb em <i>Clusters</i> de Si e Ge	50
5.1	Introdução	50
5.2	Modelos e métodos	51
5.3	Resultados e discussão	53
5.3.1	O efeito das impurezas nos comprimentos de ligação	53
5.3.2	Os <i>clusters</i> $X_{29}YH_{30}$	56
5.3.3	As cargas de Mulliken e CHELPG	56
5.3.4	Algumas correlações entre eletronegatividade, carga atômica, raio covalente não polar e energia do <i>gap</i>	59
5.4	Conclusões	68
6	Modelos Estruturais para Sólidos Amorfos	69
6.1	Introdução	69
6.2	Detalhes computacionais	70
6.2.1	Os sistemas cristalinos	70
6.2.2	Os sistemas amorfos	70
6.2.3	Os cálculos estruturais e eletrônicos	72
6.3	Os <i>clusters</i> lineares	74
6.3.1	As cargas atômicas em sistemas cristalinos	79
6.3.2	O <i>gap</i> de energia em sistemas cristalinos	80
6.3.3	Cargas atômicas nos <i>clusters</i> lineares amorfos	83
6.3.4	Diagrama de orbitais moleculares	86

6.4	Os <i>clusters</i> planares	88
6.5	Os <i>clusters</i> tridimensionais	95
6.5.1	Os <i>clusters</i> amorfos baseados nos sistemas cristalinos	105
6.5.2	Os <i>clusters</i> amorfos baseados no CRN	110
6.5.3	<i>Clusters</i> amorfos gerados a partir de monocristais	115
6.6	Conclusões	120
7	Algumas Correlações entre Afinidade por Próton, Cargas Atômicas e Eletronegati- vidades	121
7.1	Introdução	121
7.2	Conjuntos de base e funções difusas	123
7.3	Afinidade por próton	124
7.4	Afinidade por próton, cargas efetivas e eletronegatividade	129
7.5	Uma correlação entre afinidade por próton e cargas atômicas	135
7.6	Conclusões	139
	Referências Bibliográficas	140

Lista de Figuras

3.1	Diagrama dos orbitais moleculares para H_2 (a) sem inclusão da sobreposição e (b) com inclusão.	26
3.2	Energia dos orbitais para uma cadeia de N átomos de hidrogênio.	27
3.3	Representação esquemática para a formação de bandas de energia a partir de átomos isolados.	27
3.4	Diagrama esquemático para ocupação de elétrons em bandas de energias permitidas para: (a) um isolante, (b) um metal, (c) semimetal e (d) e (e) semicondutores extrínsecos. As caixas indicam regiões de energia permitidas; as áreas sombreadas indicam regiões preenchidas com elétrons.	28
3.5	Ilustração para os sistemas cristalino e amorfo.	30
3.6	Diagrama esquemático mostrando curvas de densidade de estados obtidas a partir de uma coleção de níveis de energia.	32
4.1	Modelos de <i>clusters</i> utilizados neste trabalho; (a) XH_4 e (b) X_4NH_{12} ($X = Si$ ou Ge). . .	37
4.2	Relação entre cargas atômicas dos átomos centrais e o parâmetro de escalamento da função STO-3G do átomo de H. (a) SiH_4 e (b) GeH_4	39
4.3	Relação entre cargas atômicas sobre os átomos de Si e Ge e o parâmetro de escalamento da função STO-3G do átomo de H. (a) Si_5H_{12} e (b) Ge_5H_{12}	40
4.4	O efeito da variação de ξ nos comprimentos de ligações (a) Si-Si, (b) Si-H, (c) Ge-Ge e (d) Ge-H nos <i>clusters</i> X_5H_{12} ($X = Si$ ou Ge).	41
4.5	Parâmetro de escalamento ξ e o tempo computacional para os <i>clusters</i> Si_5H_{12} e Ge_5H_{12}	48
5.1	Modelos de <i>clusters</i> empregados neste trabalho.	52
5.2	Relação entre carga líquida e as diferentes impurezas para os <i>clusters</i> (a) silício e (b) germânio.	58
5.3	Relação entre escalas de eletronegatividade e cargas líquidas para <i>clusters</i> de silício. . .	61
5.4	Relação entre raio covalente e cargas atômicas para os <i>clusters</i> (a) silício e (b) germânio.	63
5.5	Relação entre raio covalente não polar e cargas atômicas para os <i>clusters</i> (a) silício e (b) germânio.	64

5.6	Relação entre escalas de eletronegatividade e energia da banda proibida (gap) para os <i>clusters</i> X_4YH_{12} de (a) silício e (b) germânio.	66
5.7	Relação entre escalas de eletronegatividade e energia da banda proibida (gap) para os <i>clusters</i> $X_{29}YH_{30}$ (a) silício e (b) germânio.	67
6.1	Ilustração dos <i>clusters</i> de silício e germânio cristalinos.	71
6.2	Ilustração dos <i>clusters</i> de silício e germânio amorfos, (a) usando o modelo baseado no CRN, (b) modelo obtido a partir de variações das coordenadas do sistema cristalino e (c) microcristais, neste caso, para uma melhor visualização do modelo a célula foi expandida em 2 direções.	73
6.3	Ilustração dos <i>clusters</i> lineares de silício e germânio.	76
6.4	Distribuição de cargas sobre o átomo de N para os sistemas lineares: (a) de silício e (b) de germânio.	79
6.5	Densidade eletrônica dos orbitais do sistema unidimensional $NSi_{16}H_{36}$	81
6.6	Comportamento dos orbitais HOMO, SOMO e LUMO com o aumento da cadeia de átomos de silício.	83
6.7	Distribuição de cargas sobre o átomo de N para os <i>clusters</i> lineares amorfos: (a) de silício e (b) de germânio.	85
6.8	Densidade eletrônica dos orbitais de fronteira do sistema unidimensional distorcido para o <i>cluster</i> $NSi_{16}H_{36}$	86
6.9	Ilustração dos níveis de energia para alguns sistemas de silício.	87
6.10	Comportamento dos orbitais HOMO, SOMO e LUMO com o aumento da cadeia de átomos de silício distorcido.	89
6.11	Ilustração dos <i>clusters</i> planares.	90
6.12	Ilustração dos níveis de energias para os sistemas unidimensional e bidimensional.	91
6.13	Densidade eletrônica dos orbitais de fronteira do sistema bidimensional $Si_{53}H_{71}$	93
6.14	Densidade eletrônica dos orbitais de fronteira do sistema bidimensional $NSi_{53}H_{71}$	94
6.15	Diagrama de níveis de energia para o sistema bidimensional cristalino.	96
6.16	Diagrama de níveis de energia para o sistema bidimensional amorfo.	97
6.17	Diagrama de níveis de energia para os sistemas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais.	99
6.18	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de silício cristalino; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.	101
6.19	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de silício cristalino com a inclusão do N; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.	102
6.20	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de germânio cristalino; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.	103

6.21	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de germânio cristalino com a inclusão do N; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.	104
6.22	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de silício amorfo, gerados a partir dos respectivos sistemas cristalinos; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.	106
6.23	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de silício amorfo, gerados a partir dos respectivos sistemas cristalinos com N; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.	107
6.24	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de germânio amorfo, gerados a partir dos respectivos sistemas cristalinos; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.	108
6.25	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de germânio amorfo, gerados a partir dos respectivos sistemas cristalinos com N; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.	109
6.26	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de silício amorfo, gerados pelo programa amorfo; (a) com 123 átomos, (b) 303, (c) 543, (d) 689, (e) 805 e (f) 941 átomos.	111
6.27	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de silício amorfo, gerados pelo programa amorfo, com a inclusão do N; (a) com 123 átomos, (b) 303, (c) 54, (d) 689, (e) 805 e (f) 941 átomos.	112
6.28	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de germânio amorfo, gerados pelo programa amorfo; (a) com 130 átomos, (b) 312, (c) 524, (d) 706, (e) 834 e (f) 980 átomos.	113
6.29	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> tridimensionais de germânio amorfo, gerados pelo do programa amorfo, com a inclusão do N; (a) com 130 átomos, (b) 312, (c) 524, (d) 706, (e) 834 e (f) 980 átomos.	114
6.30	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> de microcristais de silício, (a) e (b) sem a impureza e (c) e (d) com a inclusão do N; (a) e (c) 448 átomos e (c) e (d) para 864 átomos.	116
6.31	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> de microcristais de germânio, (a) e (b) sem a impureza e (c) e (d) com a inclusão do N; (a) e (c) 448 átomos e (c) e (d) para 864 átomos.	117
6.32	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> de microcristais modificados de silício amorfo, (a) e (b) sem a impureza e (c) e (d) com a inclusão do N; (a) e (c) 448 átomos e (c) e (d) para 864 átomos.	118
6.33	Densidade de estados eletrônicos (DOS) para <i>clusters</i> de microcristais modificados de germânio amorfo, (a) e (b) sem a impureza e (c) e (d) com a inclusão do N; (a) e (c) 448 átomos e (c) e (d) para 864 átomos.	119

7.1	Correlação entre afinidade por próton MP2 e cargas atômicas (a) GAPT e (b) Mulliken, obtidas com o conjunto de base CEP-31++G**	134
7.2	Correlação entre cargas atômicas GAPT (MP2/CEP-31++G**), e eletronegatividades: (a) Pauling e (b) Mulliken	136

Lista de Tabelas

4.1	Comprimentos de ligações para Si-Si, N-Si e Si-H nos <i>clusters</i> de silício. Os valores entre parênteses representam a ligação com maior estiramento no sistema.	44
4.2	Comprimentos de ligações para Ge-Ge, Ge-N e Ge-H nos <i>clusters</i> de germânio. Os valores entre parênteses representam a ligação com maior estiramento no sistema.	45
4.3	População de Mulliken em nível HF sobre os átomos Si, N e H nos <i>clusters</i> Si ₄ NH ₁₂ e seus íons.	46
4.4	População de Mulliken em nível HF sobre os átomos de Ge, N e H nos <i>clusters</i> Ge ₄ NH ₁₂ e seus íons	47
4.5	População de recobrimento em HF sobre as ligações Si-N e Ge-N nos <i>clusters</i> Si ₄ NH ₁₂ e Ge ₄ NH ₁₂ e seus íons.	47
5.1	Comprimentos de ligações Si-Y (Y = Si, B, Al, Ga, N, P e As) em Å, calculados em nível HF e DFT para os <i>clusters</i> Si ₄ YH ₁₂	53
5.2	Comprimentos de ligações Ge-Y (Y = Ge, B, Al, Ga, N, P e As) em Å, calculados em nível HF e DFT para os <i>clusters</i> Ge ₄ YH ₁₂	54
5.3	Comprimentos de ligações Si-Y (Y = Si, B, Al, Ga, In, P, As e Sb) em Å, calculados em nível HF e DFT para os <i>clusters</i> Si ₂₉ YH ₃₁ . Os valores entre parênteses correspondem aos valores obtidos em DFT.	56
5.4	Comprimentos de ligações Ge-Y (Y = Ge, B, Al, Ga, In, P, As e Sb) em Å, calculados em nível HF e DFT para os <i>clusters</i> Ge ₂₉ YH ₃₁ . Os valores entre parênteses correspondem aos valores obtidos em DFT.	57
5.5	Cargas de Mulliken e CHELPG sobre as impurezas nos <i>clusters</i> Si ₄ YH ₁₂	59
5.6	Cargas de Mulliken e CHELPG sobre as impurezas nos <i>clusters</i> Ge ₄ YH ₁₂	59
6.1	Parâmetros para o programa Hückel estendido. N indica o número de elétrons de valência, n_s e n_p número quântico principal dos orbitais s e p , respectivamente, ζ_s e ζ_p são expoentes de Slater e H_{pp} e H_{ss} são integrais de Coulomb.	74
6.2	Comprimentos de ligações Si-Si obtidos em nível HF\LANL2DZ para os <i>clusters</i> lineares. Veja a figura 6.3 para definição da numeração nos átomos.	77

6.3	Comprimentos de ligações Ge-Ge obtidos em nível HF\LANL2DZ para os <i>clusters</i> lineares. Veja a figura 6.3 para definição da numeração nos átomos.	78
7.1	Expoentes de funções difusas para diferentes conjuntos de base	125
7.2	Melhoramento na energia total Hartree-Fock (kcal/mol) com a inclusão de funções difusas obtidas através da Eq.(7.8) e resultados obtidos da literatura. ¹	126
7.3	Comparação entre valores teóricos e experimentais, de afinidade por próton, para ânions AH_n^- a 298,15K.	126
7.4	Distância euclidiana entre valores de afinidade por próton experimental em relação ao teórico.	129
7.5	Cargas GAPT e Mulliken (entre parênteses) sobre os átomos de hidrogênios para as espécies AH_n/AH_{n-1}^- . Calculadas com diferentes conjuntos de base e em diferentes níveis de aproximação.	130
7.6	Eletronegatividades de grupos na escala de Pauling	137

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos 20 anos o impacto das técnicas computacionais no estudo de sistemas moleculares, no estado sólido, líquido e gasoso tem sido extraordinário. Esse impacto deve-se em grande parte ao desenvolvimento e barateamento dos computadores. Atualmente os computadores apresentam um desempenho muito melhor em relação aos computadores produzidos há 20 anos atrás. Além disso, o avanço tecnológico das redes de alta velocidade permitiram construir sistemas de computação compostos por um grande número de máquinas. Estes sistemas permitem a distribuição de tarefas entre diferentes máquinas reduzindo o tempo computacional dos processos envolvidos. Estes avanços tornaram os métodos teóricos uma ferramenta poderosa e rápida no estudo de sistemas moleculares. Aliado a isso, temos ainda o desenvolvimento das técnicas computacionais (*software*) implementadas em programas computacionais de domínio público como o Gamess, NWChem, Dirac, etc., ou em pacotes restritos ao uso com licenças como Gaussian, Spartan, entre outros. Estes pacotes computacionais facilitaram a difusão de diversos métodos teóricos atualmente aplicados a uma variedade de sistemas físicos.

Nesta tese, modelos teóricos foram aplicados no estudo de sólidos de silício e germânio, nas formas cristalina e amorfa, quando dopados com impurezas químicas como o nitrogênio, investigando-se as propriedades estruturais e eletrônicas dos mesmos. Considerando a característica específica dos elementos representativos, alguns estudos extrapolaram o ambiente dos sólidos de Si e Ge e concentraram-se na análise de propriedades de compostos envolvendo os elementos das famílias 14 a 17 e do segundo ao quinto período da tabela periódica.

Dentre os vários métodos teóricos disponíveis para o estudo das propriedades eletrônicas e estruturais, os mais empregados são os métodos baseado na aproximação semi-empírico Hückel estendido e os métodos *ab initio* Hartree-Fock (HF), teoria do funcional de densidade com a aproximação da densidade local (LDA, *local density approximation*) e aproximações do gradiente generalizado (GGA, *generalized gradient approximations*), métodos de perturbação MP_n e Interação de Configuração (CI). Cada um destes métodos tem suas vantagens e desvantagens. Geralmente são usados em conjunto na investigação de determinados problemas, permitindo uma visão mais detalhada da estrutura eletrônica e deficiências de uma aproximação particular.

Desta forma, este trabalho é iniciado com uma revisão dos métodos de mecânica quântica que foram

usados ao longo do trabalho e são apresentados no capítulo 2. No capítulo 3 apresentamos alguns conceitos associado aos sistemas sólidos a partir da resolução da equação de Schrödinger. No capítulo 4 mostramos alguns experimentos computacionais em que orbitais atômicos de átomos de hidrogênio foram modificados a fim de representar adequadamente a estrutura eletrônica do sólido de Si e Ge dopado com nitrogênio.

Efeitos de impurezas químicas do grupo 13 e 15 da tabela periódica foram investigados nos *clusters* X_4YH_{12} e $X_{29}YH_{31}$ ($X = \text{Si, Ge}$ e $Y = \text{B, Al, Ga, In, N, P, As e Sb}$) e são apresentados no capítulo 5. No capítulo 6 tratamos dos sólidos cristalinos e amorfos, com estruturas de até 935 átomos, observando o efeito do nitrogênio como impureza nestes sistemas. Por último apresentamos os cálculos para afinidade por próton para os hidretos das famílias 14 a 17 da tabela periódica e algumas correlações com as cargas atômicas e a eletronegatividade.

Os capítulos foram escritos de tal forma que pudessem ser lidos independentemente e, portanto, informações específicas e relevância dos diferentes aspectos abordados foram apresentados juntamente com seu respectivo conteúdo.

Capítulo 2

Métodos de Estrutura Eletrônica

2.1 O Hamiltoniano

Na mecânica quântica a descrição dos estados eletrônicos e outras propriedades relacionadas à átomos, moléculas e sólidos pode ser obtida a partir da resolução da equação de Schrödinger independente do tempo. A equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de N partículas que interagem através de forças de Coulomb pode ser expressa por:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

em que \hat{H} é o operador¹ Hamiltoniano para um sistema de núcleos e elétrons descritos por vetores posições \mathbf{R}_A e \mathbf{r}_i , respectivamente. A distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo é dada por $r_{iA} = |\mathbf{r}_{iA}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$; a distância entre o i -ésimo e j -ésimo elétron é $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$; e a distância entre o A -ésimo e o B -ésimo núcleo é $R_{AB} = |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|$. Em unidades atômicas, o Hamiltoniano para um sistema com M núcleos e N elétrons é dado por:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.2)$$

Na Eq. (2.2) M_A é a razão da massa do núcleo A com a massa do elétron e Z_A é o número atômico do núcleo A . Os operadores Laplaciano ∇_i^2 e ∇_A^2 , envolvem diferenciações com respeito às coordenadas do i -ésimo elétron e do A -ésimo núcleo. O primeiro termo à direita da igualdade na Eq. (2.2) é o operador de energia cinética dos elétrons; o segundo termo é o operador de energia cinética dos núcleos; o terceiro termo representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleos; o quarto e o quinto termo representam a repulsão entre elétrons e entre núcleos, respectivamente.

¹Um operador é um símbolo que representa uma certa operação matemática. Assim, $\frac{d}{dx}$ é um operador diferencial que nos diz para derivar uma função qualquer em relação a x .

2.1.1 A aproximação Born-Oppenheimer

A solução da equação de Schrödinger completa para moléculas é muito difícil de ser obtida mesmo nos casos mais simples, não podendo ser resolvida da sem a utilização de várias aproximações. Uma aproximação usada na resolução da Eq. (2.1) para sistemas com mais de um núcleo é a aproximação de Born-Oppenheimer. Esta aproximação admite que é possível separar os movimentos eletrônicos dos movimentos nucleares. Desta forma, pode-se considerar que os elétrons numa molécula movem-se num campo de núcleos fixos. Com esta aproximação, o segundo termo da Eq.(2.2), a energia cinética dos núcleos, pode ser desprezada e o último termo da Eq.(2.2), a repulsão entre os núcleos, pode ser considerada como sendo constante. Os termos remanescentes na Eq. (2.2) são chamados de Hamiltoniano eletrônico e descrevem o movimento de N elétrons num campo de M pontos de cargas nucleares,

$$\hat{H}_{elet} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

A equação de Schrödinger envolvendo o Hamiltoniano eletrônico pode ser escrita como:

$$\hat{H}_{elet} \Psi_{elet} = E_{elet} \Psi_{elet} \quad (2.4)$$

e a função de onda eletrônica que descreve o comportamento dos elétrons,

$$\Psi_{elet} = \Psi_{elet}(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_A). \quad (2.5)$$

Na Eq. (2.5) a função de onda depende explicitamente das coordenadas eletrônicas e dos parâmetros das coordenadas nucleares. Desta forma, a energia eletrônica, como um valor esperado, dependerá das coordenadas nucleares,

$$E_{elet} = E_{elet}(\mathbf{R}_A). \quad (2.6)$$

Para obter-se a energia total para núcleos fixos é necessário incluir a constante de repulsão nuclear,

$$E_{tot} = E_{elet} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.7)$$

Resolvendo-se o problema eletrônico, é possível também resolver a equação de Schrödinger para os núcleos, para descrever movimentos de rotação, translação e vibração de moléculas.

2.2 A teoria Hartree-Fock

A equação de Schrödinger não possui solução analítica para sistemas com dois ou mais elétrons devido ao termo de repulsão elétron-elétron. Se as interações elétron-elétron fossem eliminadas, o problema de N elétrons se reduziria a N problemas de apenas um elétron interagindo com vários núcleos, um problema bem mais simples de ser resolvido. A idéia por trás do método Hartree-Fock é justamente reduzir o

problema de N elétrons, para um problema de um elétron, o qual interage com os núcleos e com o campo médio produzido pelos demais elétrons. Em termos operacionais, a cada elétron é atribuído um spin-orbital χ expresso como um produto de uma função orbital espacial ϕ e uma função de spin, $\alpha(m_s = \frac{1}{2})$ ou $\beta(m_s = -\frac{1}{2})$. Na aproximação Hartree-Fock a função de onda eletrônica é escrita como um único determinante de Slater de N spin-orbitais.

$$\Psi_{elet} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(X_1) & \chi_1(X_2) & \cdots & \chi_1(X_N) \\ \chi_2(X_1) & \chi_2(X_2) & \cdots & \chi_2(X_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_N(X_1) & \chi_N(X_2) & \cdots & \chi_N(X_N) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

sendo que as variáveis X incluem as coordenadas espaciais e de spin. Esta aproximação para a função de onda Ψ_i obedece aos requisitos físicos para soluções da Eq. (2.1). O mais importante é que os elétrons são indistinguíveis e a função de onda é anti-simétrica com respeito à permutação nas posições de quaisquer dois elétrons. Pode-se dizer que:

$$\Psi(X_1, \dots, X_i, \dots, X_j, \dots, X_N) = -\Psi(X_1, \dots, X_j, \dots, X_i, \dots, X_N). \quad (2.9)$$

Uma expressão para a energia eletrônica molecular Hartree-Fock é obtida ajustando-se de forma variacional as funções spin-orbitais. Desta forma, a energia Hartree-Fock para moléculas de camada fechada pode ser escrita em termos de funções orbitais ϕ_i como,

$$E_{HF} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (2.10)$$

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN} \quad (2.11)$$

sendo,

$$H_{ii}^{core} = \langle \phi_i(1) | \hat{H}_{(1)}^{core} | \phi_i(1) \rangle \equiv \langle \phi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha}} | \phi_i(1) \rangle \quad (2.12)$$

$$J_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle \quad (2.13)$$

$$K_{ij} \equiv \langle \phi_i(1) \phi_j(2) | \frac{1}{r_{12}} | \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle. \quad (2.14)$$

O termo $H_{(i)}^{core}$ corresponde a integrais de energia cinética e atração nuclear do i -ésimo elétron. As integrais J_{ij} e K_{ij} são denominadas de integrais de Coulomb e troca, respectivamente. Os somatórios em i e j são sobre todos os orbitais ocupados ϕ_i pelos N elétrons da molécula.

As funções ortogonais ϕ_i 's que minimizam E_{HF} são definidas utilizando-se a técnica de multiplicadores de Lagrange, cujos valores indeterminados tornam-se conhecidos no transcórre da solução do problema. Desta forma, os orbitais Hartree-Fock que satisfazem à condição de ortogonalidade para

camada fechada satisfazem:

$$\hat{F}(1)\phi_i(1) = \varepsilon_i \phi_i(1), \quad (2.15)$$

sendo ε_i a energia do i -ésimo orbital e \hat{F} o operador de Fock definido como,

$$\hat{F}(1)\phi(1) = \hat{H}_{(1)}^{core} + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)], \quad (2.16)$$

em que,

$$\hat{H}_{(1)}^{core} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.17)$$

e os operadores de Coulomb \hat{J}_j e troca \hat{K}_j são definidos como:

$$\hat{J}_j(1)\phi_i(1) = \phi_i(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2, \quad (2.18)$$

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)\phi_i(2)}{r_{12}} dv_2. \quad (2.19)$$

O operador hamiltoniano total e a função de onda envolvem as coordenadas de todos N elétrons. O operador Hartree-Fock, \hat{F} , é um operador de um elétron e a Eq. (2.15) é uma equação íntegro-diferencial de um elétron. O operador \hat{F} é peculiar uma vez que depende de suas auto-funções [Eqs. 2.16 a 2.19], que não são conhecidas inicialmente. Portanto, as equações Hartree-Fock necessitam ser resolvidas por processos iterativos.

Uma expressão para as energias orbitais ε_i é obtida multiplicando-se a Eq. (2.15) por $\phi_i^*(1)$ e integrando-se sobre todo o espaço de coordenadas:

$$\varepsilon_i = \int \phi_i^*(1)\hat{F}(1)\phi_i(1)dv_1, \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_i = \langle \phi_i(1) | \hat{H}_{(1)}^{core} | \phi_i(1) \rangle + \sum_j [2\langle \phi_i(1) | \hat{J}_j(1) | \phi_i(1) \rangle - \langle \phi_i(1) | \hat{K}_j(1) | \phi_i(1) \rangle] \quad (2.21)$$

e

$$\varepsilon_i = H_{ii}^{core} + \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}), \quad (2.22)$$

em que H_{ii}^{core} , J_{ij} e K_{ij} são definidas pelas Eqs. (2.12), (2.13) e (2.14).

O somatório na Eq. (2.22) sobre todos os $N/2$ orbitais ocupados gera:

$$\sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}). \quad (2.23)$$

Substituindo-se a Eq. (2.23) na Eq. (2.11), obtemos a energia total Hartree-Fock como:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \varepsilon_i - \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}. \quad (2.24)$$

Uma maneira de resolver a equação de Hartree-Fock é através do método proposto por Roothaan.² Neste método os orbitais ϕ_i são escritos como uma combinação linear de um conjunto de funções de base μ_s ; ele é conhecido como o método da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbital*),

$$\phi_i = \sum_{s=1}^b c_{si} \mu_s \quad (2.25)$$

em que c_{si} é a contribuição da função de base μ_s para o orbital molecular i e b é o número total de funções de base utilizados na expansão.

Substituindo-se a Eq. (2.25) na Eq. (2.15), multiplicando-se por μ_r^* e integrando-se sobre toda a coordenadas tem-se a equação de Hartree-Fock-Roothaan

$$\sum_{s=1}^b c_{si} (F_{rs} - \varepsilon_i S_{rs}) = 0 \quad (2.26)$$

em que F_{rs} são os elementos da matriz de Fock e S_{rs} são as integrais de sobreposição das funções de base μ_r e μ_s , ou de forma explícita:

$$F_{rs} = \int \mu_r \hat{F} \mu_s = H_{rs}^{core} + \sum_{t=1}^b \sum_{u=1}^b P_{tu} [(rs|tu) - \frac{1}{2}(ru|ts)], \quad (2.27)$$

$$H_{rs}^{core} = \int \mu_r^*(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \mu_s d\tau_1 + \int \mu_r^*(1) \left(\sum_{\alpha}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \mu_r(1) d\tau_1$$

e

$$S_{rs} = \int \mu_r(1) \mu_s(1) d\tau_1. \quad (2.28)$$

As quantidades $(rs|tu)$ na Eq. (2.27) são as integrais de repulsão de dois elétrons, definidas como,

$$(rs|tu) = \int \int \frac{\mu_r^*(1) \mu_s(1) \mu_t^*(2) \mu_u(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.29)$$

e P_{tu} na Eq. (2.27) é a matriz densidade ou matriz ordem de ligação e seus elementos são expressos como,

$$P_{tu} = 2 \sum_{j=1}^{N/2} c_{tj}^* c_{uj}. \quad (2.30)$$

As equações de Roothaan, Eq. (2.26), são resolvidas de forma mais eficiente através de métodos

matriciais e podem ser escritas como:

$$\sum_{s=1}^b F_{rs} c_{si} = \sum_{s=1}^b S_{rs} c_{si} \varepsilon_i, \quad r = 1, 2, \dots, b \quad (2.31)$$

e de forma matricial como

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}. \quad (2.32)$$

Os coeficientes c_{si} relacionam os OMs ϕ_i com as funções de base μ_s de acordo com a Eq. (2.25) $c_{si}\mu_s$. Logo, \mathbf{C} é uma matriz quadrada de ordem b cujos elementos são os coeficientes c_{si} , \mathbf{F} é uma matriz quadrada de ordem b cujos elementos são $F_{rs} = \langle \mu_r | \hat{F} | \mu_s \rangle$, e \mathbf{S} é uma matriz quadrada cujos elementos são $S_{rs} = \langle \mu_r | \mu_s \rangle$ e $\boldsymbol{\varepsilon}$ é uma matriz quadrada cujos elementos da diagonal são as energias orbitais $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_b$.

Os elementos da matriz de Fock dependem dos orbitais moleculares que, por sua vez, dependem dos coeficientes c . Assim, a equação de Roothaan deve ser resolvida por um processo iterativo que consiste em, definir um conjunto de bases e utilizá-lo para calcular os elementos da matriz de Fock (Eq. 2.27), onde uma suposição inicial para a matriz densidade (P_{tu}) é gerada. Com esses elementos resolve-se a equação secular Eq. (2.32), obtendo-se um conjunto de energias ε_i , que são utilizadas para determinar os coeficientes na equação de Roothaan Eq. (2.25). Com esses coeficientes constrói-se uma nova matriz de Fock e repete-se todo o processo até que a convergência seja alcançada, ou seja, até que não se verifique alterações nos valores obtidos para as energia ε_1 e os coeficientes c . Esse procedimento é conhecido como auto-consistente (SCF, *Self Consistent Field*). O método SCF, apesar das aproximações, é um método de cálculo rigoroso na medida em que o Hamiltoniano é escrito explicitamente e todas as integrais são resolvidas.

Para finalizar esta seção, deve-se notar que a energia obtida pelo método Hartree-Fock possui um erro inerente, e este erro foi definido por Löwdin como sendo a inadequada representação dos efeitos de correlação eletrônica. Assim, a energia de correlação é definida como sendo a diferença entre a energia obtida pelo método Hartree-Fock e a energia exata não relativística do sistema. A energia Hartree-Fock pode fornecer cerca de 99% da energia do sistema, no entanto, o resíduo de 1% é de fundamental importância no cálculo de determinadas propriedades. Existem vários métodos que permitem incluir os efeitos de correlação eletrônica, dentre eles pode-se citar: interação de configurações (CI), métodos *coupled cluster*, métodos de multi-configuração (MCSCF), teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT) entre outros.

2.3 Métodos *Ab initio*

O termo *ab initio* vem do latim “a partir do início”. Este nome é dado aos métodos computacionais derivados a partir de princípios mecânico-quânticos, sem a inclusão de dados experimentais. A essência dos métodos *ab initio* é o procedimento Hartree-Fock descrito na seção (2.2). Cálculos *ab initio* podem ser realizados expandindo-se os orbitais moleculares a partir de conjuntos de funções de base,

como mostrado na Eq. (2.25). Quanto mais próximo do conjunto completo, melhor serão representados os orbitais moleculares, e mais precisos serão os cálculos, tanto em nível Hartree-Fock quanto em nível correlacionado. Por outro lado, o custo computacional cresce de forma considerável com o aumento do conjunto de base. Em nível Hartree-Fock, para um conjunto de M funções de base, teremos que calcular em torno de $\frac{M^4}{8}$ integrais de dois elétrons. É portanto necessário que as funções de base sejam as mais adequadas, de modo que uma base compacta produza resultados precisos.

Geralmente as funções de base são localizadas sobre os núcleos atômicos. A representação matemática das funções é um fator importante para se ter uma boa convergência. Dois tipos de funções de base são usados em cálculos de estrutura eletrônica: orbitais do tipo Slater (STO) e orbitais do tipo gaussiano (GTO). Os orbitais do tipo Slater³ são escritos como:

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.33)$$

em que N é a constante de normalização, $Y_{l,m}$ são funções harmônicas esféricas, n o número quântico principal, l o número quântico de momento angular e m o número quântico da componente do momento angular sobre o eixo Z .

Apesar das funções de Slater apresentarem características assintóticas desejáveis para representar orbitais moleculares, elas não são adequadas para cálculos envolvendo muitos centros. A resolução da equação Hartree-Fock requer a avaliação de integrais de até quatro centros, o que não pode ser feito de forma eficiente quando se usa funções do tipo Slater. Desta forma, foi sugerido por Boys que as funções de Slater fossem substituídas por funções gaussianas. Na forma cartesianas estas gaussianas são representadas por:

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x, y, z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\zeta r^2} \quad (2.34)$$

em que o somatório de l_x , l_y e l_z determina a simetria da função (por exemplo $l_x + l_y + l_z = 1$ representa um orbital do tipo p). As funções gaussianas não possuem o comportamento assintótico correto, que caracteriza as funções de Slater. Isto sugere que um número superior de gaussianas sejam usadas para produzir o mesmo nível de precisão. No entanto, este esforço é compensado pela maior facilidade na determinação computacional das integrais de dois elétrons.

Uma única função gaussiana é muito pobre para representar adequadamente os orbitais atômicos sendo necessárias várias destas funções para uma boa apresentação. Por exemplo, verificou-se que para cálculos HF para o átomo de oxigênio, um conjunto de nove funções s e cinco p são necessárias para se obter um erro menor do que 10 mH(mili-Hartrees) em relação a energia Hartree-Fock exata.⁴ Estas funções formam um conjunto (9s5p) de gaussianas primitivas.

A utilização direta de gaussianas primitivas em cálculos moleculares é pouco prático devido ao tamanho do conjunto de base resultante e o número de integrais de um e dois elétrons a serem utilizadas ou armazenados. Para o conjunto (9s5p), teríamos 24 funções para cada átomo da segunda linha da tabela periódica. Uma solução encontrada foi combinar as gaussianas primitivas (PGTOs) para formar

conjuntos contraídos (CGTOs):

$$\chi_{CGTOs} = \sum_i^k a_i \chi_i(PGTO) \quad (2.35)$$

O grau de contração é o número de gaussianas primitivas que entram numa CGTOs e tipicamente variam de 1 a 10. A especificação de um conjunto de base em termos de primitivas e funções contraídas pode ser dada pela notação $(10s4p1d/4s1p) \longrightarrow [3s2p1d/2s1p]$. A base entre parênteses corresponde ao número de primitivas para átomos pesados, antes da barra (/) e para o hidrogênio depois da barra. A base entre chaves corresponde ao número de funções contraídas.

Os conjuntos de base são nomeados conforme o número de funções de base para cada orbital atômico. Uma base com apenas uma função para cada orbital atômico é denominada base mínima. Uma base com duas funções ou dois conjuntos contraídos para cada orbital é denominada de duplo-zeta (DZ, *double-zeta*). Uma base com três funções ou três conjuntos contraídos é denominada triplo-zeta (TZ, *triple-zeta*), e assim por diante. Em geral, as camadas internas dos átomos não sofrem alteração significativa com a mudança do ambiente molecular, de modo que é comum manter as camadas internas com apenas um conjunto contraído, e as de valência, que devem ter maior flexibilidade, com duas, três, ou mais conjuntos. Neste caso, as funções são denominadas duplo-zeta de valência (*DZV, double-zeta-valence* ou também *split-valence*), triplo-zeta de valência (*TZV, triple-zeta-valence*), etc.

Em um ambiente molecular, a distribuição eletrônica dos átomos sofre deformações. Para que esta deformação seja bem descrita, são introduzidas funções com um momento angular mais alto do que as já existentes. Por exemplo, para átomos da segunda e terceira linha da tabela periódica, em que somente os orbitais *s* e *p* estão ocupados no estado fundamental, nós podemos introduzir funções *d*. Estas funções são denominadas funções de polarização.

Quando os átomos estão carregados negativamente, eles aumentam de volume. Para descrever adequadamente estes sistemas, introduz-se primitivas *s* para o hidrogênio e *sp* para os demais átomos com expoentes menores do que os já existentes nas funções de mesma simetria. Estas funções são denominadas de difusas. A seguir serão descritos alguns dos conjuntos de base utilizados neste trabalho.

2.3.1 Conjuntos de base de Pople

STO-nG

O conjunto de base STO-*n*G é um conjunto de *n* gaussianas primitivas que procuram representar orbitais do tipo Slater.⁵ Ela é uma base mínima onde os expoentes das gaussianas primitivas são determinados pelo ajuste de mínimos quadrados em relação aos orbitais de Slater ao invés de serem otimizadas diretamente pelo procedimento variacional. Conjuntos de base com $n = 2 - 6$ tem sido obtido, no entanto, tem-se observado que usar mais do que três gaussianas primitivas para representar uma STO produz pouca melhora na propriedade calculada. A base STO-3G foi desenvolvida para os elementos da primeira até a quinta linha da tabela periódica, incluindo os elementos de transição. A designação da base STO-*n*G para Carbono/Hidrogênio, por exemplo, pode ser também caracterizada como: $(6s3p/3s) \longrightarrow [2s1p/1s]$.

3-21G

Esta é uma base DZ onde os orbitais do caroço são uma contração de três gaussianas primitivas e a parte interna dos orbitais de valência é uma contração de duas gaussianas primitivas, enquanto que a parte externa de valência é representado por uma gaussiana primitiva.⁶ A designação da base 3-21G para Carbono/Hidrogênio pode ser definida alternativamente por: $(6s3p/3s) \rightarrow [3s2p/2s]$. A base 3-21G contém o mesmo número de primitivas GTOs que a STO-3G, contudo, ela é bem mais flexível devido ao caráter DZ.

6-31G

Esta também é uma base DZV, em que os orbitais do caroço são uma contração de seis gaussianas primitivas, a parte interna dos orbitais de valência é uma contração de três gaussianas primitivas e a parte externa de valência representada por uma gaussiana primitiva.⁷ A designação da base 6-31G para Carbono/Hidrogênio pode ser representado como: $(10s4p/4s) \rightarrow [3s2p/2s]$. Em termos de base contraída ela contém o mesmo número de funções contraídas da 3-21G, mas a representação de cada função é superior visto que mais gaussianas são utilizadas.

6-311G

Esta é uma base do tipo TZV, onde os orbitais do caroço são uma contração de seis gaussianas primitivas e a parte de valência com três funções representadas por três conjuntos independentes de gaussianas.⁸

Para cada um destes conjuntos de base podem ser adicionadas funções difusas e/ou funções de polarização. Funções difusas são normalmente funções s e p , e a designação antecede o símbolo G. Elas são denotadas por + ou ++, com o primeiro + indicando um conjunto de funções s e p para átomos diferentes do hidrogênio, e o segundo +, indicando que a função difusa s é adicionada também aos hidrogênios. Funções de polarização são indicadas depois do símbolo G, com uma designação separada para átomos pesados e hidrogênios. O conjunto de base 6-31+G(d) é uma base de valência DZ com um conjunto de funções difusa sp e uma única função d de polarização nos átomos pesados. A base 6-311++G(2df,2pd) é similar. Ela apresenta um conjunto de funções difusas sp nos átomos pesados e uma função s no hidrogênio, duas funções de polarização do tipo d e uma f para os átomos pesados e duas p e uma d para os hidrogênios. Uma notação alternativa é em termos do uso do símbolo *. A base 6-31G* é idêntica a 6-31G(d), e 6-31G** é idêntica a 6-31G(d,p).

2.3.2 Conjunto de base de Dunning-Huzinaga

Huzinaga utilizando um conjunto de base não contraído (10s6p) determinou a energia otimizada para os elementos do primeiro período da tabela periódica.⁹ Posteriormente estes conjuntos foram expandidos para (14s9p) por van Duijneveldt¹⁰ e depois para (18s,13p) por Partridge.¹¹ Dunning usou as GTOs primitivas de Huzinaga para derivar diferentes conjuntos contraídos¹² (denominado por conjunto de base

DH). Tipos de base DZ podem ser feitos por um esquema de contração de (9s5p/4s) para [4s2p/2s]. O esquema de contração é 6,1,1,1 para funções s e 4,1 para funções p , e 3,1 para hidrogênio.

McLean e Chandler desenvolveram um conjunto similar de bases contraídas a partir do conjunto de primitivas de Huzinaga otimizadas para os elementos do segundo período da tabela periódica. Uma base do tipo DZ é derivada da contração (12s8p) \longrightarrow [5s3p], e a tipo TZ é derivada pela contração (13s9p) \longrightarrow [6s4p].

2.3.3 Conjuntos de base para potencial efetivo do caroço

Para sistemas contendo elementos químicos do terceiro período da tabela periódica ou mais pesados existe um grande número de elétrons internos que não são, de uma maneira geral, importantes na descrição de propriedades, tais como: distâncias interatômicas e energias de excitação. Cálculos considerando todos os elétrons envolvendo estes elementos apresentam um custo computacional muito grande que cresce com o aumento de Z . Fora isso, ainda temos a necessidade de uma boa descrição da região de valência e da inclusão de efeitos relativísticos.

Desta forma, a aproximação de pseudopotencial serve para reduzir o valor de Z através de expressões analíticas que substituem os elétrons internos. A idéia por trás dos pseudopotenciais talvez seja melhor explicada dentro do contexto do método Hartree-Fock. Nesta teoria a função de onda para o estado fundamental consiste de um determinante de orbitais, que podem ser divididos em orbitais de valência e internos (caroço). Por exemplo, a configuração do estado fundamental do átomo de silício é [1s²2s²2p⁶3s²3p²]. Os orbitais 3s e 3p são chamados de orbitais de valência, enquanto os orbitais 1s, 2s e 2p retêm sua identidade atômica e são designados como orbitais internos. A idéia é criar um potencial efetivo (o pseudopotencial) que reproduza os efeitos dos núcleos e dos elétrons internos sobre os elétrons de valência.

É comum dividir o pseudopotencial $V_l^{ps}(r)$ para um determinado átomo em duas partes: uma local $V_{loc}^{ps}(r)$ comum a todos os momentos angulares e uma parte de correção, $V_{nl,l}^{ps}(r)$, para um momento angular l . O resultado final é um potencial interativo entre o elétron de valência a uma distância \mathbf{r} e o (pseudo) íon na origem. O termo de energia potencial elétron-íon é descrito por um Hamiltoniano com:

$$V_{loc}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{nl} = \sum_i V_{loc}^{ps}(r_i) + \sum_i \hat{V}_{nl,l}^{ps} \quad (2.36)$$

sendo $\hat{V}_{nl,l}^{ps}$ um operador não local que atua numa função arbitrária de \mathbf{r}_i como:

$$\hat{V}_{nl,i}^{ps}(\mathbf{r}_i) = \sum_{l,m} V_{nl,l}^{ps}(r_i) Y_{lm}(\omega_i) \int_{4\pi} Y_{lm}^*(\omega'_i) f(\mathbf{r}'_i) d\omega'_i. \quad (2.37)$$

A integração do momento angular seleciona diferentes componentes de momento angular (s,p,d,...) da função $f(\mathbf{r}_i)$ e garante que cada momento angular tenha seu próprio potencial $V_{nl,l}^{ps}(r)$.

A teoria de pseudopotenciais efetivos do caroço (ECP, *effective core potential*) tem sido amplamente utilizados e revisados, mais recentemente por Foulkes.¹³ Existem várias famílias de ECP disponíveis

para uma boa parte dos elementos da tabela periódica, entre elas temos: LANL (*Los Alamos National laboratory*) de Hay e Wadt¹⁴ e o CEP (*Consistent Effective Potential*) de Stevens, Bash e Krauss.¹⁵

O uso de pseudopotencial em compostos contendo elementos representativos tem apresentado bons resultados quando comparados com cálculos *ab initio* envolvendo todos os elétrons. A aplicação de ECPs reduz de forma considerável o número de funções de base necessárias para o cálculo, requerendo somente funções para os elétrons de valência. Em muitos casos é quase impossível realizar cálculos para sistemas envolvendo elementos pesados sem usar o ECP.

2.4 Teoria de perturbação de muitos corpos

O princípio fundamental dos métodos perturbativos está na consideração de que o problema a ser resolvido difere muito pouco de um problema que já tenha sido solucionado (exata ou aproximadamente). Pode-se definir um operador Hamiltoniano em duas partes: uma de referência (\hat{H}_0) e uma perturbada (\hat{H}'). A premissa dos métodos perturbativos é que o valor esperado do operador \hat{H}' seja menor quando comparado com o valor esperado de \hat{H}_0 .

Considerando que o operador Hamiltoniano de referência pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}' \quad 0 \leq \lambda \leq 1 \quad (2.38)$$

em que λ é um fator que descreve a extensão da perturbação e varia continuamente entre 0 e 1, sendo o 0 (zero) a ausência de perturbação e 1 quando a perturbação estiver completamente introduzida. Como a perturbação aumenta continuamente de zero para valores finitos, a energia e a função de onda também mudam continuamente. Logo, a equação de Schrödinger para o sistema perturbado é escrita como

$$\hat{H}\Psi = W\Psi. \quad (2.39)$$

A energia e a função de onda podem então ser escritas como expansões em séries de Taylor em função do parâmetro λ .

$$W = \lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \lambda^3 W_3 + \dots \quad (2.40)$$

$$\Psi = \lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \lambda^3 \Psi_3 + \dots$$

Para $\lambda = 0$, $\Psi_0 = \Phi_0$ e $W_0 = E_0$, o que corresponde a função de onda e a energia não perturbada, ou função de onda e energia de ordem zero, $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N$ e W_1, W_2, \dots, W_N são correções de primeira, segunda, n -ésima ordem, respectivamente.

É conveniente escolher a função de onda perturbada como sendo uma função normalizada em relação a função de onda não perturbada. Isto corresponde a assumir que todos os termos de correções são

ortogonais com relação a função de onda de referência.

$$\begin{aligned}
\langle \Psi | \Phi_0 \rangle &= 1 \\
\langle \Psi_0 + \lambda \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots | \Phi_0 \rangle &= 1 \\
\langle \Psi_0 | \Phi_0 \rangle + \lambda \langle \Psi_1 | \Phi_0 \rangle + \lambda^2 \langle \Psi_2 | \Phi_0 \rangle + \dots &= 1 \\
\langle \Phi_{i \neq 0} | \Phi_0 \rangle &= 0
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Com a expansão da Eq. (2.40) a equação de Schrödinger perturbada Eq. (2.39) torna-se:

$$\begin{aligned}
(\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}')(\lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \Psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots) &= (\lambda^0 W_0 + \lambda^1 W_1 + \lambda^2 W_2 + \dots) \\
(\lambda^0 \Psi_0 + \lambda^1 \psi_1 + \lambda^2 \Psi_2 + \dots). &
\end{aligned} \tag{2.42}$$

Pode-se agrupar os termos com os mesmos expoentes de λ e observa-se que, independentemente do valor deste parâmetro, uma solução para a Eq.(2.42) torna-se

$$\begin{aligned}
\lambda^0 : \hat{H}_0 \Psi_0 &= W_0 \Psi_0 \\
\lambda^1 : \hat{H}_0 \Psi_1 + \hat{H}' \Psi_0 &= W_0 \Psi_1 + W_1 \Psi_0 \\
\lambda^2 : \hat{H}_0 \Psi_2 + \hat{H}' \Psi_1 &= W_0 \Psi_2 + W_1 \Psi_1 + W_2 \Psi_0 \\
&\vdots \\
\lambda^n : \hat{H}_0 \Psi_n + \hat{H}'_{n-1} &= \sum_{i=0}^n \Psi_{n-1}.
\end{aligned} \tag{2.43}$$

Estas são as equações de zero, primeira, segunda e n -ésima ordens. A equação de ordem zero corresponde a equação de Schrödinger para um sistema não perturbado. A equação de primeira ordem contém dois termos desconhecidos, a correção de energia de primeira ordem, W_1 , e a correção da função de onda de primeira ordem, Ψ_1 . Desde que as soluções para a equação de Schrödinger para o sistema não perturbado gerem um conjunto completo de funções, as correções de primeira ordem desconhecidas para a função de onda podem ser expandidas nestas funções. Isto é conhecido como o teorema de perturbação de Rayleigh-Schrödinger,¹⁶ e a equação λ^1 , Eq.(2.43), torna-se,

$$\begin{aligned}
\Psi_i &= \sum_i c_i \Phi_i \\
(\hat{H}_0 - W_0)(\sum_i c_i \Phi_i) + (\hat{H}' - W_1)\Phi_0 &= 0.
\end{aligned} \tag{2.44}$$

Multiplicando-se o lado esquerdo por Φ_0^* e integrando-se sobre o espaço das coordenadas obtém-se expressões para a n -ésima energia. Para energia de primeira ordem teremos,

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle. \tag{2.45}$$

Correções para a função de onda de primeira ordem podem ser obtidas multiplicando-se o lado esquerdo da Eq. (2.43) por uma outra função Φ_j . Integrando-se sobre todo o espaço obtém-se:

$$c_j = \frac{\langle \Phi_j | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_j}. \quad (2.46)$$

A expansão dos coeficientes determina a correção de primeira ordem para a função de onda perturbada, Eq. (2.44), e podem ser calculados a partir da função de onda e da energia não perturbada.

A partir das Eqs. (2.43) outras expressões podem ser geradas para correções de n -ésima ordem. Para segunda ordem temos

$$\Psi_2 = \sum_i d_i \Phi_i, \quad (2.47)$$

$$W_2 = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_i \rangle \langle \Phi_i | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_i}. \quad (2.48)$$

As fórmulas para correções de ordem superior apresentam uma complexidade maior do que a Eq. (2.47). O principal ponto, contudo, é que todas as correções podem ser expressas em termos de elementos de matriz de operadores perturbados sobre funções de onda não perturbadas e energias não perturbadas.

2.4.1 Teoria de perturbação de Møller-Plesset (MP)

A aplicação da teoria de perturbação ao formalismo Hartree-Fock foi introduzida em 1934 por Møller e Plesset.¹⁷ Neste caso, o hamiltoniano eletrônico \hat{H} é dividido em um termo não perturbado \hat{H}_0 e um termo perturbado $\lambda \hat{H}'$,

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= \sum_{i=1}^N \hat{F}_i = \sum_{i=1}^N \left(\hat{h}_i + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \right) = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + 2\langle \hat{V}_{ee} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \hat{g}_{ij} \rangle \\ \hat{H}' &= \hat{H} - \hat{H}_0 = V_{ee} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) = \hat{V}_{ee} - 2\langle \hat{V}_{ee} \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}_{ij} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \hat{g}_{ij} \rangle. \end{aligned} \quad (2.49)$$

A função de onda de ordem zero é o determinante Hartree-Fock e a energia de ordem zero é o somatório das energias dos OM. A correção de energia de primeira ordem é a média do operador perturbado sobre a função de ordem zero,

$$W_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle = \langle \hat{V}_{ee} \rangle - 2\langle \hat{V}_{ee} \rangle = -\langle \hat{V}_{ee} \rangle. \quad (2.50)$$

Isto produz uma correção que superestima a repulsão elétron-elétron para a ordem zero. Visto que a energia de correção de primeira ordem é exatamente a energia Hartree-Fock. Usando a notação $E(MPn)$ para indicar a correção de ordem n , MPn para indicar a energia total para ordem n e $E(HF)$ para a energia Hartree-Fock, temos

$$MP0 = E(MP0) = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (2.51)$$

$$MP1 = MP0 + E(MP1) = E(HF). \quad (2.52)$$

Assim, a energia de correlação começa a partir da segunda ordem envolve somente um somatório sobre determinantes duplamente excitados. Estes podem ser gerados pela promoção de dois elétrons de orbitais ocupados i e j para orbitais virtuais a e b . O somatório precisa ser realizado de tal forma que cada estado excitado seja contado uma única vez.

$$W_2 = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{\langle \Phi_0 | \hat{H}' | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle}{E_0 - E_{ij}^{ab}}. \quad (2.53)$$

Os elementos de matriz entre o HF e os estados duplamente excitados são dados pela integrais de dois elétrons sobre os OMs. A diferença da energia total entre os dois determinantes de Slater torna-se a diferença entre a energia dos OMs (essencialmente o teorema de Koopmans) e a expressão para a correção de segunda ordem de Møller Plesset é

$$E(MP2) = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{vir} \frac{[\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle]^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}. \quad (2.54)$$

Uma vez que as integrais de dois elétrons sobre os OMs são calculadas, a correção de energia de segunda ordem pode ser calculada como um somatório de tais integrais, na ordem de M^5 integrais, sendo M o número de funções de base.

2.5 Teoria do funcional de densidade

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) é um método *ab initio* criado em 1964. A base da DFT encontra-se no trabalho de Hohenberg e Kohn¹⁸ que afirma que a energia eletrônica do estado fundamental e outras propriedades moleculares eletrônicas são determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica ρ . Desta forma, a energia do estado fundamental E_0 é um funcional de ρ . Esta teoria é uma alternativa aos métodos de correlação eletrônica que dependem do método Hartree-Fock-Roothaan (HFR). Sua principal vantagem é o custo computacional inferior em relação aos métodos de correlação baseados no modelo HFR.

2.5.1 O teorema de Hohenberg-Kohn e as equações de Kohn-Sham

O teorema de Hohenberg-Kohn¹⁸ estabelece que se N elétrons movem-se num potencial externo $V_{ext}(r)$, a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(r)$ que minimiza o funcional de energia pode ser expresso por

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr, \quad (2.55)$$

em que F é um funcional universal de ρ e o valor mínimo do funcional E é E_0 , a energia eletrônica do estado fundamental. Kohn e Sham separaram¹⁹ $F[\rho(r)]$ em três partes distintas

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho(r)]. \quad (2.56)$$

Substituindo-se a Eq. (2.56) na Eq. (2.55) temos,

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{XC}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \quad (2.57)$$

em que $T_s[\rho(r)]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não-interagentes, dada por:

$$T_s[\rho(r)] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \nabla^2 \psi_i(r) dr \quad (2.58)$$

e $E_{XC}[\rho]$ é a energia de troca e correlação de um sistema de elétrons interagentes com a mesma densidade. Na representação Kohn-Sham, o potencial de troca é definido como a derivada do funcional da energia total de troca-correlação:

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[n(r)]}{\partial n(r)} \quad (2.59)$$

e as ψ 's satisfazem as equações de Kohn-Sham;

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r) \right\} \psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad (2.60)$$

proporcionando a função de densidade de primeira ordem através da equação:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2. \quad (2.61)$$

As soluções das Eq. (2.60) geram a energia e a densidade eletrônica para o estado fundamental e todas as quantidades podem ser derivadas a partir dela. A qualidade dos resultados obtidos é função principalmente do potencial $V_{XC}(r)$ empregado. Uma grande variedade de técnicas e métodos dentro da DFT têm surgido na literatura para a representação deste termo.²⁰

2.5.2 Aproximação de densidade local

Uma aproximação empregada na DFT é a aproximação de densidade local (LDA, *Local Density Approximation*). Esta aproximação assume que a energia de correlação e troca por elétron num ponto r , é igual a energia de correlação e troca por elétron do gás eletrônico homogêneo que tem a mesma densidade $\rho(r)$, dada por:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC} dr, \quad (2.62)$$

em que $\varepsilon_{XC}(\rho)$ é a energia de correlação e troca para um gás de elétrons uniforme de densidade ρ .

Existem várias parametrizações para LDA que apresentam resultados similares para energia total. Estes são todos baseados em cálculos de energia de correlação e troca para um gás homogêneo de elétrons, que usualmente é dividido em partes separadas para a energia de troca e energia de correlação. A fórmula para energia de troca para um gás de elétrons de densidade ρ é:

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr. \quad (2.63)$$

A energia de correlação de um gás de elétrons uniforme tem sido geralmente determinada por métodos Monte Carlo Quântico²¹ para várias densidades.

Apesar do grande sucesso da LDA, suas limitações sugerem muito cuidado quanto à sua aplicação. Para sistemas onde a densidade varia muito lentamente, a LDA tende a reproduzir bem o comportamento químico do sistema. No entanto, em sistemas fortemente correlacionado em que o modelo da partícula independente deixa de ser válido, a LDA é muito imprecisa.

Uma aproximação utilizada para melhorar o modelo LDA é considerar um gás de elétrons não-uniforme. Um passo nesta direção é fazer a energia de correlação e troca dependente não somente da densidade eletrônica, mas também da derivada da densidade. Tais métodos são conhecidos como *Gradient Corrected* ou *Generalized Gradient Approximation* (GGA) Existem várias aproximações baseadas nas GGAs propostas por diferentes autores (Perdew 1985; Perdew e Yue 1986, Lee, Yang e Parr 1988; Perdew e Wang 1991), que usam formas empíricas para incluir o gradiente no gás de elétrons. Em tais cálculos, uma expressão simples e precisa para o gradiente é a do trabalho de Perdew e Yue²² em que

$$E_x^{CGA}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right) \int \rho(r)^{(4/3)} F(s) dr, \quad (2.64)$$

$$s = \frac{|\nabla \rho(r)|}{(2k_F \rho(r))}, \quad (2.65)$$

$$k_F = (3\pi^2 \rho(r))^{1/3}, \quad (2.66)$$

$$F(s) = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15}, \quad (2.67)$$

sendo F_{XC} uma correção escolhida para satisfazer um ou vários limites conhecidos para E_{XC} . Não existe uma receita única para F_{XC} , e vários outros funcionais tem sido propostos na literatura.

2.6 O método Hückel estendido

O método Hückel estendido (EH, *Extended Hückel*) foi desenvolvido primeiramente por Hoffmann.²³ O método EH é um tratamento de um elétron e envolve cálculos do tipo combinação linear de orbitais atômicos - orbitais moleculares (LCAO-MO, *Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbital*). Desta forma, diz-se que os elétrons não são inseridos nos OMs até que o cálculo de energia esteja completo. Assim, a configuração eletrônica de ocupação dos vários orbitais moleculares não tem efeito para quaisquer que sejam suas energias. É bem conhecido que o método EH em sua forma original não inclui corretamente interações eletrostáticas e, desta forma, não apresenta boas curvas de energia para modos de estiramento. As bases do método podem ser entendidas da seguinte forma:

- A. Todos os átomos no sistema molecular podem ser considerados;
- B. O conjunto de base é formado por orbitais atômicos do tipo Slater,³ que são definidos explicitamente no tratamento;
- C. Todos os orbitais de cada átomo que fazem parte da sua esfera de valência são incluídos, quer estes estejam ocupados ou não. Assim, para o hidrogênio é usado o orbital $1s$; para o carbono $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$; para oxigênio $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ e assim sucessivamente;
- D. As integrais de sobreposição S_{ij} são calculadas entre todos os pares de orbitais ϕ_i e ϕ_j de todos os átomos e não somente na primeira vizinhança;
- E. As integrais de Coulomb não são calculadas explicitamente, mas normalmente para todos orbitais atômicos (ou subcamadas) eles são obtidos como sendo iguais ao potencial de ionização de valência (VSPI), que em muitos casos encontra-se disponível na literatura. Para conjuntos de bases de orbitais atômicos que normalmente estão vazios, as integrais de Coulomb geralmente são obtidas com valores de afinidade eletrônica;
- F. As integrais de ligação não são calculadas explicitamente, mas são assinalados valores numéricos baseados na aproximação de Wolfsberg-Helmholz,²⁴ em que

$$H_{ij} = K \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} S_{ij}. \quad (2.68)$$

Esta é uma aproximação razoável, desde que a integral de Coulomb para uma interação entre dois orbitais i e j possam ser relacionados com a energia dos elétrons nos AOs individuais, como também o nível de sobreposição entre eles. A constante K usualmente é tida como 1,75; este valor reproduz a barreira rotacional do etano.

Com base nestas aproximações nota-se que o modelo EH parametriza os elementos da matriz de Fock, o que o torna um método não-iterativo bastante simples, necessitando somente de uma diagonalização de matriz de Fock (Hückel). O determinante secular é então resolvido e obtêm-se os autovalores (energias) e os autovetores (coeficientes).

2.7 Modelos de cargas atômicas

Carga atômica é uma ferramenta extremamente importante na linguagem química. A distribuição de cargas indica a localização dos elétrons na molécula e pode ser utilizada na interpretação da tendência de algumas propriedades químicas de uma molécula, além de ser geralmente usada para discutir e racionalizar diferenças estruturais e de reatividade dessas espécies. Apesar de sua grande utilidade, atualmente, não existe meios de medir diretamente cargas atômicas ou calculá-las de uma maneira única. A razão é simples de entender. Do ponto de vista da mecânica quântica, uma molécula é constituída de núcleos, cada um com carga positiva igual ao seu número atômico, e de elétrons com cargas -1. Enquanto os núcleos podem ser tratados como cargas pontuais, os elétrons necessitam ser vistos em termos de uma distribuição negativa de cargas. Esta distribuição concentra-se em regiões ao redor dos núcleos individuais e também entre núcleos que estão próximos uns dos outros e são considerados como ligados. Para assinalar uma carga a um átomo, é necessário fragmentar a distribuição eletrônica total por átomos. Não existe uma única maneira de realizar isso. Existe uma variedade de procedimentos diferentes que servem para este propósito, entre elas: a análise populacional de Mulliken, métodos baseados no ajuste do potencial eletrostático, como os métodos CHELP e CHELPG, e o método GAPT que emprega o uso do tensor polar atômico.

2.7.1 Cargas de Mulliken

A análise populacional de Mulliken é sem dúvida o método mais utilizado e mais criticado entre os químicos. O método foi desenvolvido por Mulliken e baseia-se na teoria dos orbitais moleculares, em que conjuntos de orbitais moleculares ϕ_i são definidos por combinações lineares de k orbitais atômicos, μ_i ,

$$\phi_i = \sum_{j=1}^k c_{ij} \mu_j, \quad (2.69)$$

cujos coeficientes são obtidos pelo método Hartree-Fock-Roothaan. Desta forma, a densidade de probabilidade associada a um elétron em ϕ_i é expressa como;

$$|\phi_i|^2 = c_{ji}^2 \mu_j^2 + c_{ki}^2 \mu_k^2 + \dots + 2c_{ji}c_{ki} \mu_j \mu_k + 2c_{ji}c_{li} \mu_j \mu_l + 2c_{ki}c_{li} \mu_k \mu_l + \dots \quad (2.70)$$

Integrando-se a Eq. (2.70) sobre o espaço das coordenadas eletrônicas, assumindo que ϕ e μ são normalizados, temos

$$1 = c_{ji}^2 + c_{ki}^2 + \dots + 2c_{ji}c_{ki}S_{jk} + 2c_{jk}c_{li}S_{kl} + \dots \quad (2.71)$$

em que S_{jk} é a integral de recobrimento entre μ_j e μ_k . Mulliken sugeriu que os termos da Eq. (2.70) poderiam ter a seguinte interpretação: um elétron no orbital molecular ϕ_i contribui em c_{ji}^2 para a população líquida em μ_j e c_{ki}^2 para μ_k e $2c_{ji}c_{ki}S_{jk}$ para a população de recobrimento entre $\mu_j \mu_k$, que

podem ser representadas pelas seguintes expressões:

$$q_j^i = c_{ij}^2, \quad (2.72)$$

$$p_{jk}^i = 2c_{ji}c_{kj}S_{jk} \quad (2.73)$$

somando-se as contribuições de todos os elétrons presentes em um sistema obtemos a população atômica líquida q_j para cada orbital atômico μ_j , e uma população de recobrimento de Mulliken p_{jk} para cada par de orbitais atômicos distintos, μ_j e μ_k

$$q_j = \sum_i^{MOs} n_i c_{ji}^2 \equiv \sum_i^{MOs} n_i q_i^j, \quad (2.74)$$

$$p_{jk} = 2 \sum_i^{MOs} n_i c_{ji} c_{ki} S_{jk} \equiv \sum_i^{MOs} n_i p_{jk}^i. \quad (2.75)$$

O esquema de população de Mulliken descrito acima assinala cargas eletrônicas para regiões atômicas e de ligação em nível de orbitais atômicos. Um esquema alternativo, que assinala cargas para os átomos também foi proposto por Mulliken. Denominando $N(X)$ como sendo a população total sobre o átomo X , tem-se que:

$$N(X) = q_x + \frac{1}{2} \sum_{j \neq x} p_{xj}. \quad (2.76)$$

Apesar de ser um método bastante utilizado, ele é considerado arbitrário por sugerir a divisão das populações de recobrimento em contribuições atômicas idênticas, não distinguindo o caráter eletronegativo dos átomos. Observa-se também uma forte dependência das cargas de Mulliken com os conjuntos de base utilizados.

2.7.2 O método CHELP

No método CHELP (Charge from Eletrostatic Potencial), proposto por Chirlian e Francl,²⁵ o potencial eletrostático é determinado selecionando um certo número de pontos ao redor da molécula. Tipicamente é selecionado 1 ponto por \AA^2 em quatro camadas situadas a distâncias de 1,4; 1,6; 1,8 e 2,0 vezes o raio de van der Waals da molécula. Os pontos que caem dentro do raio de van der Waals da molécula são desprezados devido as grandes distorções da proximidade dos núcleos. Desta forma, são considerados no final um número total de pontos, entre 100 e 300 pontos, para moléculas pequenas, como ácido acético, metanol, acetonitrila, etc.

O melhor ajuste para as cargas obtidas pelo potencial eletrostático é obtido pelo método dos mínimos quadrados encontrando o mínimo para a função:

$$y(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_{i=1}^m [\mathbf{V}_i - \mathbf{E}_i(q_1, q_2, \dots, q_n)]^2 \quad m = \text{número total de pontos para o ajuste} \quad (2.77)$$

em que \mathbf{E}_i é o potencial eletrostático definido como:

$$\mathbf{E}_i = \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{r_{ij}} \quad n = \text{número de átomos na molécula} \quad (2.78)$$

e \mathbf{V}_i , considerando o método LCAO, é dado por:

$$\mathbf{V}_i = \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A|} - \sum_{r,s} \mathbf{P}_{r,s} \int \frac{\mu_r \mu_s}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|} dr' \quad (2.79)$$

e Z_A é a carga nuclear do átomo A centrado em \mathbf{R}_A e $\mathbf{P}_{r,s}$ é a matriz densidade determinada através do procedimento Hartree-Fock.

O mínimo de y é usualmente obtido encontrando-se os pontos estacionários da função z :

$$z(q_1, q_2, \dots, q_n) = y(q_1, q_2, \dots, q_n) + \lambda g(q_1, \dots, q_n) \quad (2.80)$$

sendo g uma condição imposta sobre o sistema e λ um multiplicador lagrangiano associado a ele. Este ajuste é necessário para evitar distorções relacionadas com a carga molecular total. A correspondente função é:

$$g(q_1, q_2, \dots, q_n) = \left(\sum q_i \right) - q_{tot} = 0 \quad (2.81)$$

A solução de z é encontrada fazendo $\partial z / \partial \lambda = 0$ e $\partial z / \partial q_k = 0$. A solução deste conjunto de equações gera um conjunto de $n + 1$ equações para $n + 1$ átomos, produzindo uma matriz de cargas.

2.7.3 O método CHELPG

O método CHELPG (Charge from Electrostatic Potential Grid based), foi proposto por Breneman e Wiberg,²⁶ também é baseado no ajuste do potencial eletrostático, tal como mostrado para o método CHELP.

A principal diferença entre os métodos CHELP e CHELPG, é que o último emprega um algoritmo para selecionar os pontos baseado na regularidade do espaçamento dos mesmos. O algoritmo utilizado para selecionar os pontos ao redor do núcleo reduz a dependência da orientação da molécula, ao contrário do método CHELP, no qual observa-se mudanças significativas nas cargas calculadas quando a molécula é simplesmente reordenada no sistema de coordenadas. O algoritmo envolve a definição de um cubo de pontos espaçados de 0,3 a 0,8 Å contendo a molécula e estendido até a distância de 2,8 Å em todos os lados do cubo. De forma semelhante ao CHELP, no CHELPG todos os pontos encontrados dentro do raio de van der Waals e aqueles que caem fora do raio máximo 2,8 Å são eliminados do procedimento de ajuste. Após o procedimento de seleção de pontos, o potencial eletrostático é calculado analiticamente a partir da função de onda e dos dados da geometria. Estes dados são então usados no multiplicador de Lagrange na rotina de mínimos quadrados, que força o ajuste na carga da molécula.

2.7.4 Generalized Atomic Polar Tensor (GAPT)

Um dos modelos de cargas mais promissores é o Generalized Atomic Polar Tensor (GAPT).²⁷ Esta análise populacional está diretamente relacionada com o formalismo dos tensores polares atômicos utilizado no estudo e interpretação de intensidades vibracionais. Sob este aspecto este método é bastante atraente, pois as cargas atômicas de uma molécula podem ser determinadas a partir das intensidades das suas bandas, medidas experimentalmente no espectro de infravermelho.

O tensor polar atômico para um determinado átomo é definido em termos da derivada do momento de dipolo com respeito às coordenadas cartesianas nucleares, definidas como:

$$\mathbf{V}(TPA) = \begin{bmatrix} \frac{\partial \mu_x}{\partial x} & \frac{\partial \mu_x}{\partial y} & \frac{\partial \mu_x}{\partial z} \\ \frac{\partial \mu_y}{\partial x} & \frac{\partial \mu_y}{\partial y} & \frac{\partial \mu_y}{\partial z} \\ \frac{\partial \mu_z}{\partial x} & \frac{\partial \mu_z}{\partial y} & \frac{\partial \mu_z}{\partial z} \end{bmatrix}. \quad (2.82)$$

Cioslowski definiu a carga atômica como sendo um terço do traço da matriz TPA, chamada de Generalized Atomic Polar Tensor (GAPT). Assim, a carga no átomo A é definida como:

$$Q_A(GAPT) = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \mu_x}{\partial x_A} + \frac{\partial \mu_y}{\partial y_A} + \frac{\partial \mu_z}{\partial z_A} \right) \quad (2.83)$$

Um procedimento utilizado para obtenção das cargas GAPT é a realização de cálculos de frequência vibracionais para obtenção do TPA. No entanto, este procedimento torna o método GAPT um método computacionalmente caro para obtenção de cargas atômicas. Contudo, se cálculos de frequência forem realizados, as cargas GAPT podem ser determinadas diretamente.

Capítulo 3

Estrutura Eletrônica dos Sólidos

As leis físicas aplicadas ao entendimento das propriedades dos sólidos são as mesmas aplicadas para o entendimento de átomos e moléculas: Equações de Maxwell para campos eletromagnéticos e a equação de Schrödinger para funções de onda da partícula. A esta última podemos ainda acrescentar as leis da Termodinâmica e da Mecânica Estatística.

Elétrons e núcleos são partículas carregadas e suas interações são predominantemente de natureza eletrostática. De uma maneira geral, um sólido é uma coleção de núcleos e elétrons que interagem entre si, via lei de Coulomb.

Basicamente o estudo dos sólidos metálicos está dividido em três períodos:²⁸ o *clássico*, que vai de 1900 a 1926, no qual predominam os modelos de Drude e de Lorentz; o *semiclássico*, no intervalo de 1926 a 1928, caracterizado pela aplicação da estatística de Fermi-Dirac ao modelo de Drude-Lorentz; e o *quântico*, a partir de 1928, quando Bloch usou a mecânica quântica de Heisenberg-Born-Jordan-Schrödinger para explicar a natureza dos metais. O conhecimento adquirido por Bloch no estudo dos metais foi estendido por ele próprio e por outros físicos aos sólidos de um modo geral, no sentido de compreender suas propriedades condutoras, semicondutoras e não condutoras.

Hoje em dia cálculos de energia total para sólidos tem sido obtidos através de diferentes aproximações aplicadas na resolução da equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{3.1}$$

em que Ψ é a função de onda total que contém informações sobre as propriedades associadas às partículas. Resolver exatamente esta equação para um sólido é impossível, uma vez que só são conhecidas soluções exatas para alguns poucos sistemas.

Neste trabalho, os sólidos são representados como uma grande molécula, na qual as forças entre os átomos provém das interações eletrônicas, e sua estrutura é ditada pelo arranjo nuclear e eletrônico. Esta aproximação permite obter uma função de onda para o sistema de interesse através da aproximação da combinação linear de orbitais atômicas (LCAO).

3.1 Teoria de bandas

Quando muitos átomos juntam-se para formar um sólido, o número de estados eletrônicos é conservado, assim como na formação de moléculas diatômicas. Da mesma forma, como em moléculas diatômicas, estados de um-elétron para sólidos podem ser descritos pela aproximação LCAO. Contudo, nos sólidos o número de conjuntos de bases é bem maior.

Uma idéia qualitativa da teoria de bandas pode ser facilmente assimilada se empregarmos a teoria para uma molécula pequena como H_2 e depois expandirmos para sistemas maiores como aglomerado de silício ou germânio. Considerando por exemplo, uma molécula de H_2 e assumindo que a aproximação LCAO possa ser aplicada para descrever os orbitais moleculares da molécula de H_2 , temos:

$$\phi = a\mu_1 + b\mu_2 \quad (3.2)$$

em que μ_1 e μ_2 são os dois orbitais atômicos $1s$ de cada hidrogênio. A função de densidade eletrônica associada com tais orbitais é então,

$$\phi^2 = a^2\mu_1^2 + b^2\mu_2^2 + 2ab\mu_1\mu_2 \quad (3.3)$$

Por simetria a densidade eletrônica deve ser igual para ambos os hidrogênios, como resultado temos $a = \pm b$. Se S é a integral de recobrimento entre os dois orbitais de cada hidrogênio, então os orbitais podem se combinar em fase para formar um orbital ligante ϕ_b (σ_g^+) ou fora de fase para formar um orbital antiligante ϕ_a (σ_u^+) que podem ser escritos como:

$$\left. \begin{aligned} \phi_b &= (1/\sqrt{2(1+S)})(\mu_1 + \mu_2) \\ \phi_a &= (1/\sqrt{2(1-S)})(\mu_1 - \mu_2) \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

No método Hückel, a integral de Coulomb é definida como sendo $\alpha = \langle \mu_1 | H^{eff} | \mu_1 \rangle = \langle \mu_2 | H^{eff} | \mu_2 \rangle$ e β a integral de troca $\langle \mu_1 | H^{eff} | \mu_2 \rangle$, em que H^{eff} é o hamiltoniano efetivo para o problema. Desta forma, a energia E_a e E_b podem ser definidas como:

$$E_i = \frac{\langle \phi_i | H^{eff} | \phi_i \rangle}{\langle \phi_i | \phi_i \rangle} \quad (3.5)$$

sendo $i = a, b$, obtendo-se

$$\left. \begin{aligned} E_a &= (\alpha - \beta)/(1 - S) \\ E_b &= (\alpha + \beta)/(1 + S) \end{aligned} \right\} \quad (3.6)$$

e ignorando S temos:

$$\left. \begin{aligned} E_a &= (\alpha - \beta) \\ E_b &= (\alpha + \beta) \end{aligned} \right\} \quad (3.7)$$

este resultado é conhecido e é mostrado na figura 3.1, na forma de um diagrama de energia.

Na figura 3.1(a) observa-se que o orbital ligante tem energia menor do que o orbital antiligante 3.1(b). A diferença de energia entre os orbitais depende da magnitude de sobreposição entre os orbitais 1s dos hidrogênios. Por exemplo, se os núcleos dos hidrogênios estão afastados um do outro a sobreposição entre eles diminui e a diferença de energia é menor. Por outro lado, se os núcleos estão muito próximos um do outro, a sobreposição irá aumentar mas a repulsão eletrostática dos núcleos torna-se importante e neutraliza os efeitos da sobreposição.

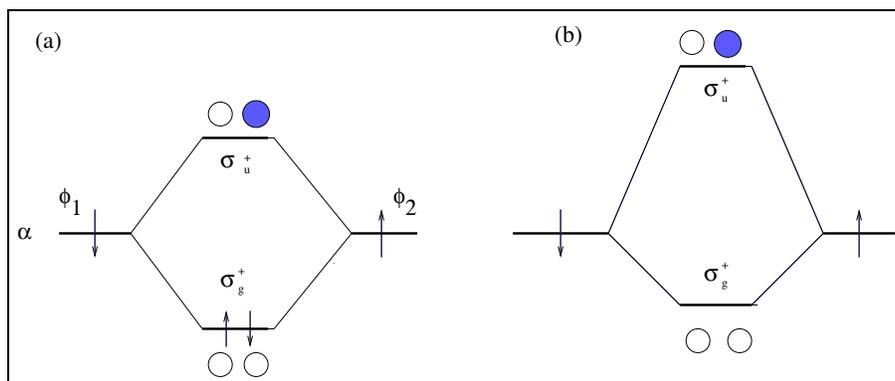


Figura 3.1: Diagrama dos orbitais moleculares para H_2 (a) sem inclusão da sobreposição e (b) com inclusão.

Supondo que tenhamos uma cadeia de átomos de hidrogênios, para N átomos de hidrogênio teremos N orbitais moleculares. Os orbitais de menor energia serão aqueles que todos os orbitais 1s combinam-se em fase, e os orbitais de maior energia aqueles que os orbitais combinam fora de fase. Entre eles $N/2$ orbitais moleculares combinam-se em fase e outros $N/2$ fora de fase. A figura 3.2 mostra um diagrama dos níveis de energia com o aumento da cadeia de átomos. Nota-se que com o aumento do número de átomos, aumenta o número de níveis de energia que tendem a estabilizar-se com o aumento da cadeia. Extrapolando para um sólido, teríamos um grande número de níveis espaçados dentro uma determinada faixa de energia. Um cristal pode conter 10^{20} átomos numa faixa de energia de 10^{-19} J, a separação entre os níveis de energia é da ordem de 10^{-39} J. Os menores níveis de energia do átomo de hidrogênio estão separados por energias na faixa de 10^{-18} J, mostrando que a separação de energias no cristal é mínima comparada com a diferença de energia de uma molécula gasosa. A separação de fato é tão pequena que podemos pensar no conjunto de níveis de energia como uma faixa contínua. Estas faixas contínuas de energias permitidas são chamadas de bandas.

Em lugar de níveis discretos de energia, então, temos bandas de energia. Para a cadeia de hidrogênios os orbitais foram construídos considerando somente os orbitais 1s formando uma banda de energia. No entanto, para a maioria dos outros átomos da tabela periódica é necessário considerar outros orbitais atômicos. Por exemplo, a configuração eletrônica do átomo de silício é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ e poderíamos esperar a formação da banda 1s, uma banda 2s, uma banda 2p, uma banda 3s e uma banda 3p. No entanto, as bandas de menor energia 1s, 2s e 2p apresentam uma proximidade com o núcleo e pouca sobreposição com outros orbitais, assim, podemos considerar que somente as bandas de valência, 3s e

$3p$ são importantes para a descrição dos níveis de energia.

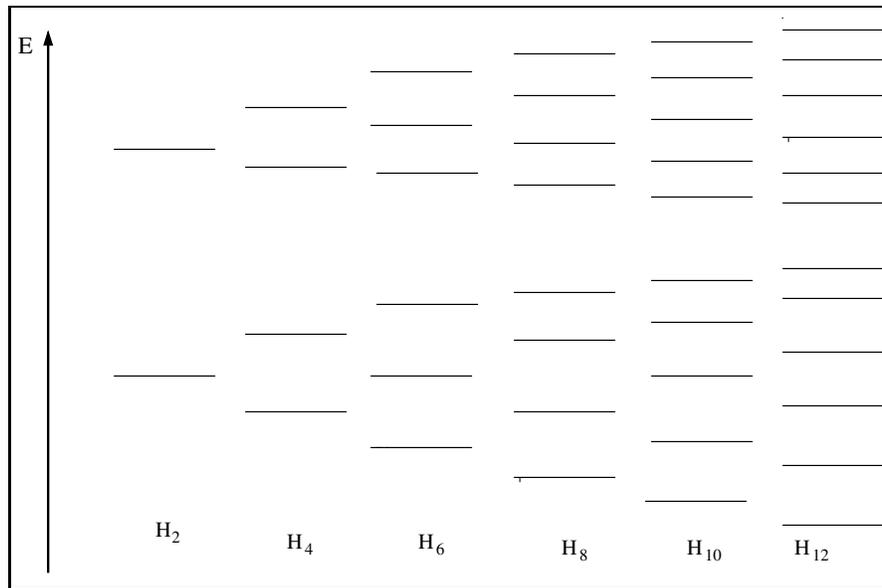


Figura 3.2: Energia dos orbitais para uma cadeia de N átomos de hidrogênio.

Na figura 3.3 temos um diagrama esquemático da formação de bandas para um sólido de silício a partir do átomo isolado.

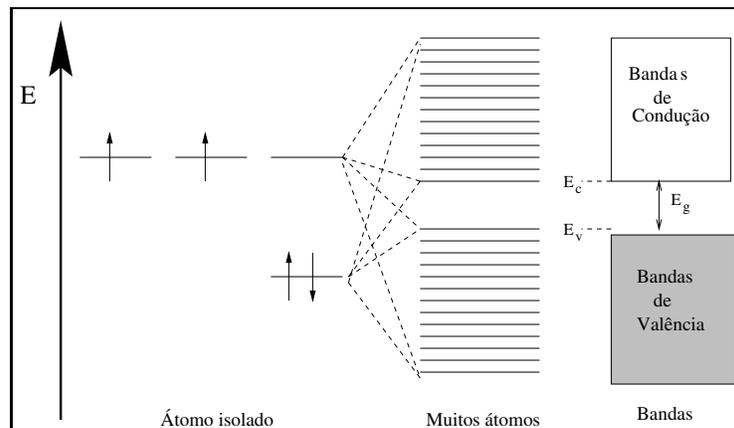


Figura 3.3: Representação esquemática para a formação de bandas de energia a partir de átomos isolados.

A característica marcante deste espectro é o agrupamento dos níveis de energia em bandas exibindo faixas de energias permitidas, separadas por faixas de energia proibidas, chamadas *gap*, ou seja, regiões de energias que o elétron não pode assumir. A faixa de energia na qual os elétrons estão firmemente presos às ligações covalentes são chamadas de bandas de valência ou faixa de valência com energia máxima E_v , e a faixa de energia na qual os elétrons de valência se tornaram livres, é chamada de banda de condução ou faixa de condução, com energia mínima E_c . A diferença $E_g \cong E_c - E_v$ define a banda de energia 0. O maior nível ocupado a 0 K é chamado de nível de Fermi.

3.1.1 Algumas propriedades dos sólidos a partir do quadro de bandas

O modelo do elétron livre empregado aos metais apresenta bons resultados para capacidade calorífica, condutividade elétrica, susceptibilidade magnética e elétrica. No entanto, o modelo falha para explicar outras questões importantes, tais como: a distinção entre metais, semimetais, semicondutores e isolantes; a ocorrência de valores positivos para o coeficiente Hall; a relação da condução de elétrons em metais com os elétrons de valência do átomo isolado, e outros fenômenos.

Com o surgimento da teoria de bandas alguns resultados interessantes trouxeram alguma luz sobre a condutividade elétrica dos sólidos. Uma questão importante sobre a condutividade elétrica é como os elétrons respondem ao campo elétrico aplicado? Foi mostrado que num sólido os elétrons são arranjados em bandas de energia, separadas por regiões na qual a função de onda do elétron não existe. Desta forma, a presença de bandas vazias próximas a bandas ocupadas estabelece um caminho para a condução elétrica na presença de um campo aplicado. Uma ilustração para alguns destes processos pode ser vista na figura 3.4. No caso da figura 3.4(a) o material é um isolante e apresenta valores de *gap* acima de 4 eV; no caso da figura 3.4(b) é um metal, desde que não haja elétrons suficientes para preencher a banda de energia; no caso da figura 3.4(c) corresponde a um comportamento de um semimetal, como o Bismuto. A banda de valência esta quase totalmente preenchida e a banda de condução quase vazia no zero absoluto, mas para um semicomndutor puro torna-se um isolante no zero absoluto; nas figuras 3.4(d) e 3.4(e) temos exemplos de semicondutores. Para a figura 3.4(d) a condução ocorre através de processos térmicos à temperaturas finitas e para o caso 3.4(e) através de deficiência de elétrons provocada por efeitos de impurezas.

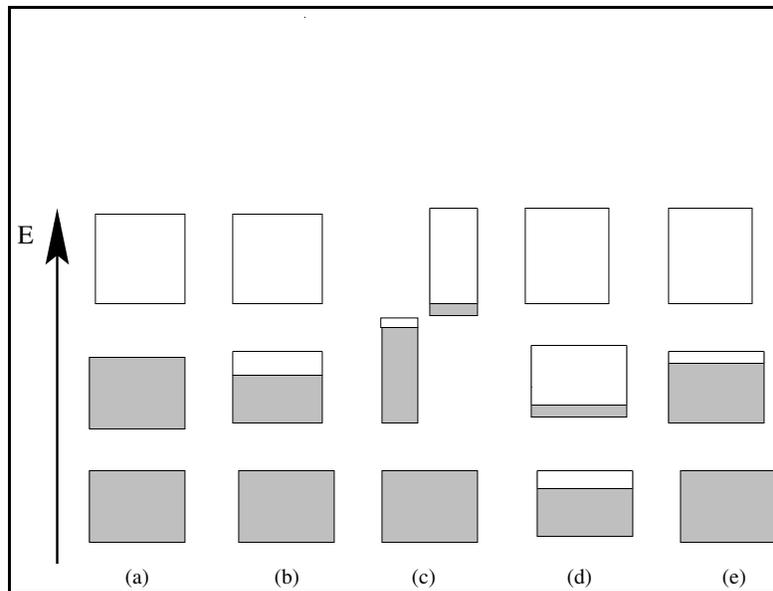


Figura 3.4: Diagrama esquemático para ocupação de elétrons em bandas de energias permitidas para: (a) um isolante, (b) um metal, (c) semimetal e (d) e (e) semicondutores extrínsecos. As caixas indicam regiões de energia permitidas; as áreas sombreadas indicam regiões preenchidas com elétrons.

3.1.2 Os sólidos semicondutores

Materiais semicondutores geralmente são classificados por sua resistividade elétrica a temperatura ambiente, com valores entre 10^{-2} a 10^9 ohm.cm e sua forte dependência com a temperatura. No zero absoluto, um cristal perfeito da maioria dos semicondutores comporta-se como isolante, como visto na figura 3.4

Semicondutores constituídos por elementos do grupo 14 da tabela periódica, tais como silício e germânio encontram grande aplicação na indústria eletrônica. Estes elementos formam estruturas nas quais os átomos estão coordenados de forma tetraédrica. No estado sólido materiais de Si ou Ge podem apresentar-se sob a forma cristalina ou amorfa. No primeiro caso, a estrutura apresenta um arranjo geométrico na qual todos os átomos ou íons se agrupam de forma ordenada no espaço, obedecendo um padrão repetitivo e sistemático nas três dimensões, dando lugar a formação de um ou mais cristais. A forma amorfa, em contraposição aos sólidos cristalinos, apresenta ausência da periodicidade, indicando que a estrutura não pode ser reduzida a uma menor repetição elementar. Assim, só é possível estimar a probabilidade de distribuição dos átomos ao redor de uma vizinhança de referência. Uma ilustração destas estruturas pode ser vista na figura 3.5.

Semicondutores Intrínsecos e Extrínsecos

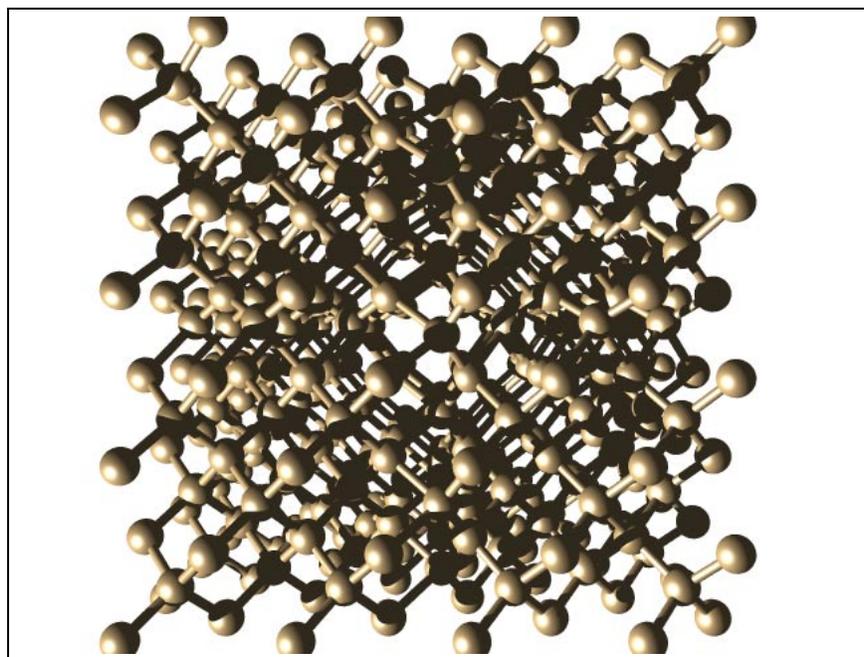
Em materiais semicondutores, os elétrons da banda de valência podem ser transferidos para a banda de condução. Este processo pode ocorrer por absorção de luz, aumento na temperatura ou um defeito na rede cristalina. A ausência de elétrons na banda de valência produz um buraco eletricamente positivo que pode se deslocar da mesma forma que elétrons e contribui para a produção da corrente elétrica. O termo semicondutor designa materiais que podem conduzir corrente elétrica pela introdução de transportadores de cargas, sejam buracos ou elétrons, e são classificados como semicondutores intrínsecos e extrínsecos.

Diz-se que um semicondutor é intrínseco quando não há impurezas intencionalmente adicionadas ao material semicondutor. Desta forma, ele apresenta números iguais de elétrons e buracos, cuja concentração dependerá da temperatura. O aumento na temperatura fornece energia para ionização do átomo com liberação de elétrons. A probabilidade para que isto ocorra é dada pela distribuição de Fermi-Dirac.

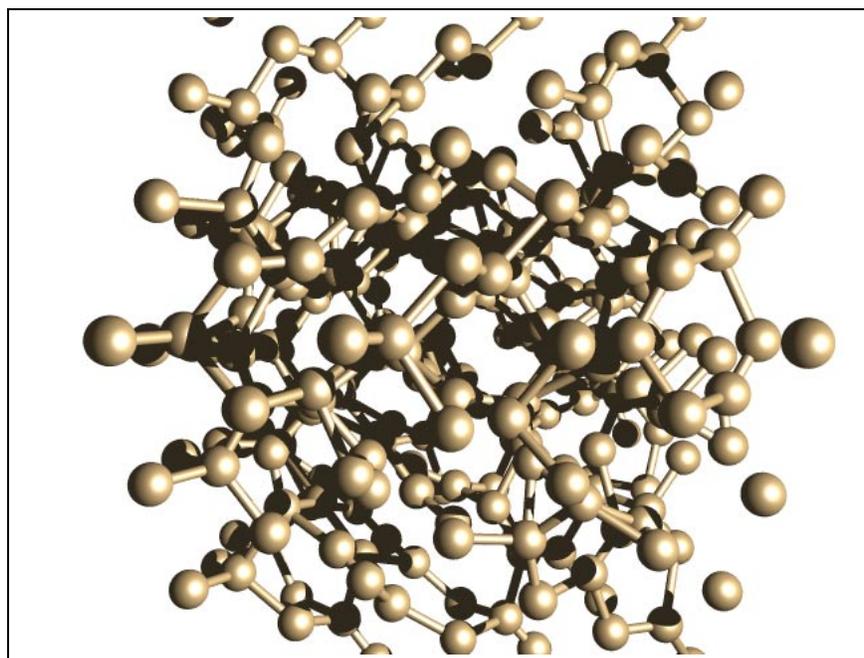
No entanto, os cristais de silício, quando extremamente puros, comportam-se como isolantes elétricos. Desta forma, o efeito da impureza é um fator importante para que ocorra a condução da corrente elétrica. Os tipos de impureza desejadas e suas concentrações são parâmetros fixados em função da tecnologia a ser empregada na fabricação do dispositivo eletrônico.

Quando uma impureza é adicionada a um semicondutor, ou seja, quando átomos de outras espécies são incorporadas à estrutura do semicondutor puro, diz-se que este é um semicondutor extrínseco.

Mais uma vez, nota-se que enquanto as interações entre os átomos do material cristalino com a impureza são bem caracterizados, no caso dos amorfos, estas interações entre as duas espécies são dificultadas pela ausência de informação sobre como o dopante encontra-se ligado a estrutura amorfa, e conseqüentemente, como esta interação produz alterações nas propriedades físicas. Estes são alguns dos motivos que tornam estes materiais uma fonte constante de investigação teórica e experimental.



(a) Sistema cristalino



(b) Sistema amorfo

Figura 3.5: Ilustração para os sistemas cristalino e amorfo.

No caso de impurezas tais como: boro, alumínio, gálio e índio que apresentam um elétron a menos na camada de valência em relação ao silício. Nota-se que para cada átomo de silício trocado por uma impureza deste tipo, ocorre a perda de um elétron na banda de valência com a formação de um buraco positivo formado pela saída do elétron. Isto significa que cada impureza é uma armadilha capaz de prender elétrons. Mas, como a energia de ionização da impureza é pequena (décimos ou centésimo de eV) ela poderá perder esse elétron que poderá ser capturado por outra impureza. Materiais desse tipo são conhecidos como semicondutores do tipo p e as impurezas são chamadas de aceptoras.

No caso de elementos cujos átomos têm um elétron de valência a mais que o átomo de silício, por exemplo, elementos do grupo 15, o elétron excedente forma níveis de energia ocupados entre as bandas de valência e condução, próximo ao *gap*. Materiais deste tipo são conhecidos como semicondutores do tipo n e as impurezas são denominadas doadoras.

Muitos dos dispositivos eletrônicos são constituídos por combinações de semicondutores do tipo p e n . O que torna o semicondutor aplicável é o fato de que a concentração de impurezas doadoras e receptoras podem ser produzidas e controladas de várias formas. Por exemplo, a junção de um semicondutor do tipo- p com um do tipo- n pode produzir uma corrente elétrica em uma direção perpendicular a interface e os dispositivos agem como retificadores de corrente alternada, sob outras condições a junção $p - n$ pode agir como emissor de radiação, seja como um laser ou como um diodo emissor de luz (LED). Um transistor têm três regiões consecutivas $p - n - p$ ou $n - p - n$, e agem como um amplificador de sinais. Outros dispositivos, tais como detectores, moduladores, fotocélulas, consistem estruturas similares formadas por junções do tipo p e n .

3.2 Densidade de estados

Num sólido temos que tratar com um número muito grande de estados eletrônicos. Foi mostrado que bandas de energia prevalecem ao invés de níveis discretos como nos átomos ou moléculas. No entanto, para átomos e moléculas podemos falar de um orbital de fronteira ou orbitais de valência que são responsáveis pela geometria e reatividade da molécula. E para um sólido? Existe alguma maneira de atribuir a um único nível a característica responsável pela reatividade ou geometria do sistema?

Neste caso, para recuperar a linguagem de orbitais de fronteira no estado sólido, temos que deixar de pensar em um único nível de energia como sendo o responsável pela reatividade e pensar em faixas de níveis, agrupando esses níveis dentro de certos intervalos de energia. Uma maneira simples de produzir um agrupamento contínuo é através do que definimos como densidade de estados (*DOS*). Formalmente $DOS(E)$ corresponde ao número de níveis de energia dentro do intervalo E e $E + dE$ ou simplesmente um histograma dos diversos orbitais moleculares.

Uma representação gráfica para a densidade de estados pode ser obtida através de soluções da Eq.(3.1) aplicada aos sistemas de interesse. Soluções desta equação gera um grande número de níveis de energia, que podem ser arranjados em ordem crescente de energia. O número de níveis contido dentro de um intervalo de energia pode ser então avaliado e usado para produzir um histograma para $DOS(E)$, como mostra a figura 3.6.

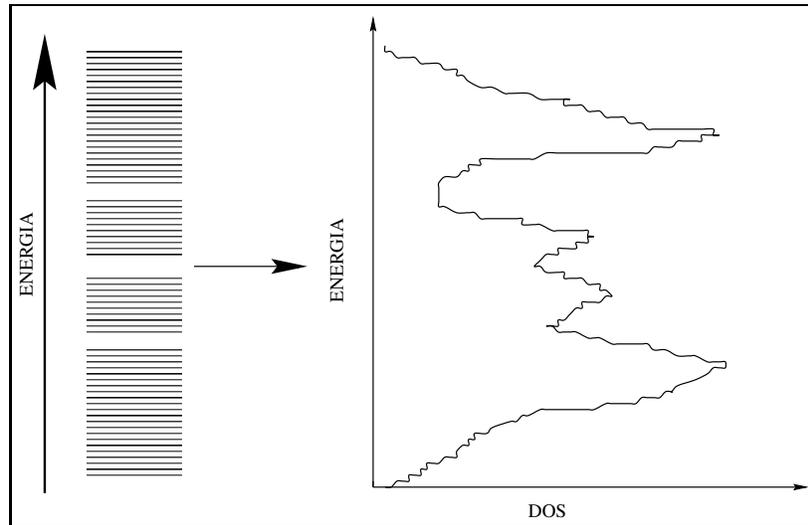


Figura 3.6: Diagrama esquemático mostrando curvas de densidade de estados obtidas a partir de uma coleção de níveis de energia.

Neste trabalho, as curvas de densidade foram construídas aplicando-se ao conjunto de níveis de energia discretos funções gaussianas $\exp(-(E-E_i)^2/\sigma^2)$ centradas em cada ponto equidistante de energia E_i . A área abaixo da curva gaussiana corresponde a amplitude do ponto E_i . Ele corresponde ao número de níveis de energia calculados na faixa entre $E_i - x\sigma$ e $E_i + x\sigma$. σ é a largura da gaussiana e pode ser estimada pela dispersão das bandas de energia.

Capítulo 4

O Controle de Átomos da Superfície em *Clusters* de Si e Ge Dopados com N

4.1 Introdução

As propriedades ópticas e elétricas de materiais semicondutores são fortemente dependentes da inclusão de impurezas químicas. Enquanto os metais apresentam uma condutividade típica da ordem de 10^5 (ohm.cm) $^{-1}$, os semicondutores apresentam uma faixa de condutividade que varia de 10^{-8} até 10^3 (ohm.cm) $^{-1}$, bastando para isso variar a composição do semicondutor, bem como o tipo e a concentração da impureza. Desta forma, uma descrição dos estados eletrônicos e estruturais ocasionados pela presença de impurezas em semicondutores parece ser fundamental para o entendimento de muitas outras propriedades ópticas, elétricas, térmicas e elásticas, como também para o desenvolvimento de novos dispositivos semicondutores.^{29,30} Isto explica os esforços tanto teórico³¹ quanto experimental³² dispendidos nos últimos anos no estudo destes materiais.

O nitrogênio é sem dúvida uma das impurezas mais estudadas em semicondutores de silício e germânio. Este fato deve-se à várias razões, entre elas podemos citar que ele está presente em grande quantidade durante vários passos no processo de fabricação de materiais semicondutores. Desta forma, o nitrogênio pode estar presente de forma não intencional na estrutura dos semicondutores. Ele também apresenta um comportamento distinto em relação aos demais elementos do grupo 15 da tabela periódica, tais como: fósforo (P), arsênio (As), antimônio (Sb) e bismuto (Bi) que ocupam sítios substitucionais em Si e Ge com simetria tetraédrica. Com exceção do N, sabe-se que estas impurezas produzem níveis eletrônicos na banda proibida, níveis doadores para elementos do grupo 15 e níveis receptores para elementos do grupo 13. Um modelo que procura interpretar estes casos assume que somente quatro elétrons são necessários para preencher os orbitais ligantes dos primeiros vizinhos, o elétron extra (no caso um doador) está ligado a impureza por um potencial atrativo do tipo coulombico produzido pelo excesso de carga oposta da impureza. A força atrativa é modificada pela constante dielétrica do cristal e o potencial reticular pode ser descrito através da teoria de massa efetiva.³³ Um argumento similar pode ser empregado para obter uma descrição dos níveis eletrônicos dos estados receptores. Estudos

anteriores tem mostrado que o N apresenta um comportamento químico e elétrico bastante complexo e ainda não compreendido.^{34–36}

Dentro deste contexto, a atividade elétrica do N em materiais cristalinos e amorfos de Si^{37,38} e Ge^{39,40} tem sido investigada e as dificuldades experimentais atribuídas à: (i) durante o processo de difusão ou crescimento do material semiconductor, o nitrogênio pode penetrar tanto no silício quanto no germânio, como uma molécula de N₂ que tem alta energia de dissociação (9,8 eV) impedindo o mecanismo de difusão atômica e (ii) a molécula de N₂ poder estar livremente localizada em sítios intersticiais de Si e Ge. Além disso, o resfriamento de Si e Ge em atmosfera de N ou NH₃ reage com a fase líquida formando os nitretos Si₃N₄ e Ge₃N₄, com o N ligado de forma planar e os átomos de Si e Ge ligados de forma tetraédrica.

Métodos teóricos também tem sido aplicados ao problema do N como uma impureza substitucional em elementos semicondutores. Estes métodos estão divididos em duas grandes categorias: métodos perturbativos e não perturbativos.⁴¹ O método perturbativo parte da solução do cristal perfeito e introduz uma perturbação (defeito ou potencial da impureza); através do uso da teoria de perturbação. No método não perturbativo, parte-se do ambiente local do defeito, sem se preocupar com o resto do cristal, tratando o problema de forma reduzida e localizada. Esta última tem sido adotada ao longo do tempo por um grande número de autores conforme veremos a seguir.

Um dos primeiros trabalhos teóricos reportando o efeito do nitrogênio em sítios substitucionais de materiais semicondutores de diamante foi o trabalho de Messmer e Watkins.⁴² Usaram o método Hückel estendido para estimar a energia total dos *clusters* e o deslocamento do átomo do N do centro do tetraedro. Os *clusters* continham 5, 17, 29, 35, 41, 47 e 71 átomos e verificou-se que o *cluster* com 35 átomos era suficientemente grande para representar as propriedades do cristal. O deslocamento do N produz uma redução da energia e uma estabilização da impureza em sítios tetragonais.

DeLeo *et al*⁴³ estudaram deslocamentos atômicos do nitrogênio e oxigênio em *clusters* de silício através dos métodos de estrutura eletrônica ondas planas $X\alpha$ (SW- $X\alpha$) e o *Modified Neglect of Diatomic Overlap* (MNDO). Os métodos foram aplicados a *clusters* do tipo XSi₄H₁₂ e XSi₁₆H₃₆ (X = N, O). Com a energia total calculada para os deslocamentos da impureza observaram direções de deslocamento espontâneas para o nitrogênio na direção $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ e para o oxigênio ($\langle 100 \rangle$). No entanto estes deslocamentos não foram observados para os *clusters* XSi₁₆H₃₆.

Posteriormente Schultz e Messmer⁴⁴ realizaram cálculos *ab initio* empregando o método generalizado de ligação de valência (GVB) para descrever os defeitos estruturais provocados pelo N em *clusters* de Si, NSi₄H₁₂. Foi utilizado o conceito de ligação local para discutir e prever o comportamento de impurezas em semicondutores. Uma descrição qualitativa para o deslocamento do N em Si assumiu que o átomo de N prefere formar somente três ligações covalentes ficando com um par de elétrons isolado como no caso da amônia. Ele também observou que as ligações terminais dos *clusters* poderiam ser modificadas de forma a reproduzir as propriedades do sólido.

Fazio *et al*⁴⁵ estudaram a presença de N e N₂ em *clusters* do tipo NX₄H₁₂ e N₂X₆H₁₈ (X = C, Si ou Ge) empregando métodos *ab initio* Hartree-Fock restrito e irrestrito. Analisaram a superfície de potencial para as ligações X-N e observaram posições estáveis para o átomo de N (N e N₂) fora do centro

do tetraedro com deslocamentos na direção $\langle 111 \rangle$ para todos os semicondutores estudados. Para todos os sistemas a energia mínima é encontrada numa simetria trigonal C_{3v} .

Jones *et al.*⁴⁶ estudaram a formação de pares de N em cristais de silício usando uma combinação de técnicas: espectroscopia de *channeling*, espectroscopia IV e métodos *ab initio* aplicados a *clusters* do tipo $N_2Si_{44}H_{42}$. Foram sugeridas duas possibilidades na formação de complexos de N com silício, uma contendo a ligação N-N e a outra com os átomos de N ligados diretamente aos átomos de Si. De acordo com as técnicas empregadas e os resultados empregando-se método *ab initio* foi proposto como modelo mais estável o modelo para o nitrogênio complexado com silício que consiste de dois pares de ligação N-Si arranjados em configuração anti-paralela e com quatro ligações N-Si.

Venezuela e Fazzio⁴⁷ estudaram as propriedades estruturais e eletrônicas de *clusters* amorfos de Ge dopados com N. As estruturas iniciais foram geradas usando o método Monte Carlo, utilizando o potencial de Tersoff para descrever as interações interatômicas. As estruturas finais ficaram com 216 e 64 átomos de germânio. As configurações eletrônicas e estruturais foram estudadas com a teoria do funcional de densidade usando aproximação de densidade local. Observou-se que os efeitos elétricos do N dopando germânio amorfo não estão relacionados exclusivamente ao equilíbrio do centros coordenados trigonal e tetragonal.

O número reduzido de trabalhos teóricos envolvendo estes importantes compostos nos dá uma idéia do grau de dificuldade encontrado na simulação de estruturas dos semicondutores amorfos ou mesmo de sistemas cristalinos dopados com elementos mais pesados da tabela periódica. Em todos os modelos em que se representou sólidos por sistemas finitos deparou-se com o problema de superfície. Quanto menor a representação do sistema, maior o efeito de superfície. Uma das dificuldades associadas com átomos nessa região está associada ao número de ligações químicas que cada elemento tem que realizar. Átomos de Si ou Ge são tetravalentes. Caso não sejam coordenados adequadamente apresentarão efeitos eletrônicos espúrios devido aos elétrons desemparelhados. Desta forma, em geral é necessário utilizar-se artifícios para saturar a estrutura de valência de sólidos. Frequentemente utiliza-se o hidrogênio como agente de saturação das ligações nos cristais.

O objetivo deste trabalho é verificar o efeito do tamanho dos orbitais atômicos do hidrogênio nas propriedades estruturais e eletrônicas de *clusters* de Si e Ge. A alteração do tamanho destes orbitais atômicos visa analisar os efeitos causados no ambiente eletrônico e estrutural de compostos contendo N a fim de minimizar distorções na representação artificial dos elementos da superfície.

4.2 Detalhes computacionais

4.2.1 Os *clusters* de Si e Ge

A aproximação de *clusters* como mencionado anteriormente tem sido bastante usada e aplicada para simular as propriedades físicas de sólidos semicondutores dopados. Neste trabalho, os *clusters* XH_4 e X_2H_6 (X=Si ou Ge) foram usados como modelos para simular um pequeno pedaço do sólido finito. O primeiro *cluster* representa uma unidade elementar do sistema tetraédrico, com um átomo central

cercado por quatro vizinhos; o segundo consiste de um átomo central, X , cercado por quatro vizinhos colocados nos vértices de um tetraedro. As ligações terminais foram saturadas com átomos de H. Uma ilustração destes modelos pode ser vista na figura 4.1. O efeito da impureza foi simulado substituindo o átomo central de Si ou Ge por um átomo de nitrogênio. Este modelo tem como característica básica a representação da vizinhança da impureza como se ela realmente estivesse num sólido real.

Neste trabalho, em todos os cálculos foram empregados métodos *ab initio* Hartree-Fock e efeitos de correlação eletrônica através das técnicas de teoria de perturbação de muitos corpos de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e da teoria do funcional de densidade (DFT). Os cálculos DFT foram realizados dentro da aproximação de densidade de spin local (LSDA) usando o funcional misto de troca-correlação de Becke-Lee-Yang-Parr (B3LYP). Os cálculos foram realizados com os pacotes Gamess⁴⁸ e Gaussian-98.⁴⁹

Uma das primeiras considerações que envolvem cálculos *ab initio* é a determinação do conjunto de base a ser utilizado. Neste trabalho nos átomos de hidrogênio usou-se um conjunto de base mínima STO-3G,⁵ no átomo de nitrogênio o conjunto de base 3-21G, e nos átomos de silício um conjunto de Dunning e Hay⁴ e nos átomos de germânio um conjunto de base de Binning e Curtiss.⁵⁰ A geometria estrutural de todos os *clusters* neutro, catiônico e aniônico foram otimizadas nos três níveis de teoria HF, MP2 e DFT com os respectivos conjuntos de base. As cargas de Mulliken⁵¹ e GAPT²⁷ foram aplicadas para estudar a relação entre o tamanho do orbital $1s$ do hidrogênio representado pela função STO-3G e as cargas atômicas sobre os átomos, assim como, o efeito da impureza nos *cluster* de Si e Ge.

4.2.2 As ligações terminais num sólido

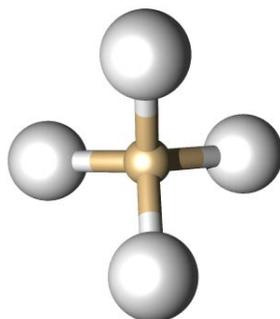
Uma aproximação empregada para representar as ligações terminais em um modelo finito de sólido é saturá-las com átomos de hidrogênio com uma distância de equilíbrio entre os átomos Si-H de 1,48 Å ou numa distância de 2,35 Å como num sólido de silício, ou numa posição entre elas.^{44,52} Neste trabalho, as ligações terminais da rede de Si ou Ge foram saturadas com átomos de hidrogênios, especialmente modificados para compensar a diferença de eletronegatividade entre os átomos de Si ou Ge e o átomo de H. Os orbitais atômicos $1s$ dos hidrogênios representados por funções STO-3G tiveram o parâmetro de escalamento (ξ) variado entre 0,1 a 2,0.

Como foi descrito na seção 2.3.1, o conjunto de base STO-3G é definido por uma combinação linear de três funções gaussianas para representar uma única função de Slater com expoente $\xi = 1.0$.

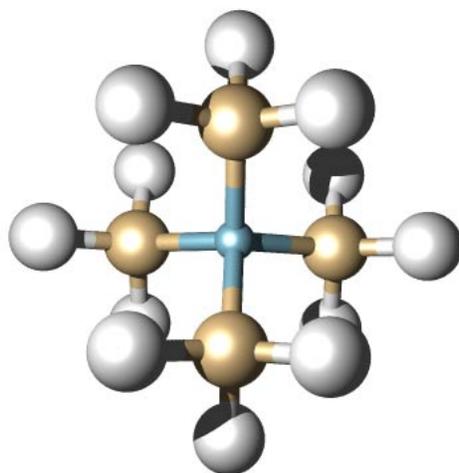
$$\phi_{1s}^{CGF}(\xi = 1.0, \mathbf{r}) = c_1 \phi_{1s}^{FG}(\alpha_1, r) + c_2 \phi_{1s}^{FG}(\alpha_2, r) + c_3 \phi_{1s}^{FG}(\alpha_3, r) \quad (4.1)$$

em que ϕ_{1s}^{CGF} é a função de base que melhor se aproxima da função do tipo Slater com expoente $\xi = 1.0$, c_i são os coeficientes e α_i os expoentes das funções gaussianas obtidas pelo melhor ajuste de mínimos quadrados. Os expoentes dos orbitais são parâmetros de escalamento que modificam o comprimento do vetor \mathbf{r} , expandindo ou contraindo a função, sem alterar a sua forma funcional. Logo, o parâmetro de escalamento multiplica r como sendo:

$$e^{-[\xi r]} \longleftrightarrow e^{-[\sqrt{\alpha} r]^2} \quad (4.2)$$



(a)



(b)

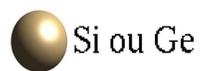


Figura 4.1: Modelos de *clusters* utilizados neste trabalho; (a) XH_4 e b) X_4NH_{12} ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge).

o que permite estabelecer a seguinte relação:

$$\frac{\xi'}{\xi} = \left[\frac{\alpha'}{\alpha} \right]^{1/2}. \quad (4.3)$$

O expoente de contração apropriado, α , para ajustar a função de Slater com expoente orbital ξ é:

$$\alpha = \alpha(\xi = 1.0)\xi^2. \quad (4.4)$$

A modificação deste parâmetro altera o tamanho da função de base, de forma que, quanto maior este parâmetro, mais compacto é o orbital atômico e quanto menor este parâmetro mais difuso será o orbital.^{16,53} Esta modificação foi feita acompanhando a densidade de carga de Mulliken e GAPT sobre os átomos de Si ou Ge. Desta forma, as propriedades dos átomos de hidrogênio foram modificados de forma a produzir carga nula sobre o átomo central. Este procedimento foi empregado nos *clusters* XH_4 e X_5H_{12} ($X = \text{Si}$ ou Ge).

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 O parâmetro de escalamento e as cargas atômicas

Como mencionado anteriormente a modelagem da superfície dos sólidos semicondutores é bastante complexa e requer cuidados. Nos últimos anos, um procedimento bastante comum empregado para simular à superfície de semicondutores tem sido à substituição das ligações terminais Si-Si ou Ge-Ge por ligações com o átomo de hidrogênio^{43-45,52,54} formando Si-H e Ge-H. Um dos problemas com esta aproximação é a diferença de eletronegatividade entre o átomo de hidrogênio e o átomo principal. Para compensar esta diferença, Redondo *et al.*⁵² estudando a oxidação da superfície de silício analisou o parâmetro de escalamento (ξ) e a neutralização da carga do átomo central no *cluster* Si_5H_{12} , propondo como ξ ótimo o valor de 0,2944. Os resultados foram obtidos empregando-se métodos *ab initio* HF e GVB, com os orbitais do caroço do Si substituídos por pseudopotenciais. Schultz *et al.*⁴⁴ adotou uma estratégia similar para analisar o mesmo modelo de *cluster* aplicando cálculos Hartree-Fock e GVB com $\xi = 0,5154$.

Neste trabalho, utilizou-se um procedimento similar para neutralizar a carga do átomo central nos *clusters* XH_4 e X_5H_{12} ($X = \text{Si}$ e Ge). Os *clusters* foram otimizados em nível Hartree-Fock e as cargas atômicas de Mulliken e GAPT sobre os átomos centrais foram avaliadas com relação a variação do expoente da função de base STO-3G, utilizada nos átomos de hidrogênio.

Na figura 4.2 temos o diagrama da carga líquida sobre os átomos de Si e Ge na geometria de equilíbrio de SiH_4 e GeH_4 . Em termos qualitativos e quantitativos as cargas atômicas de Mulliken e GAPT para ambos os átomos apresentam tendência semelhantes e demonstram ser sensíveis ao parâmetro de escalamento. As curvas obtidas mostram que a carga do átomo central tende a zero em dois pontos distintos e a definição deste ponto depende do modelo de carga. Esta dupla possibilidade na escolha

do expoente para representar as ligações terminais deixa uma dúvida sobre qual expoente representa melhor as propriedades do material desejado. Desta forma, serão avaliadas as modificações estruturais e eletrônicas ocorridas nestes sistemas devido à alteração de ξ .

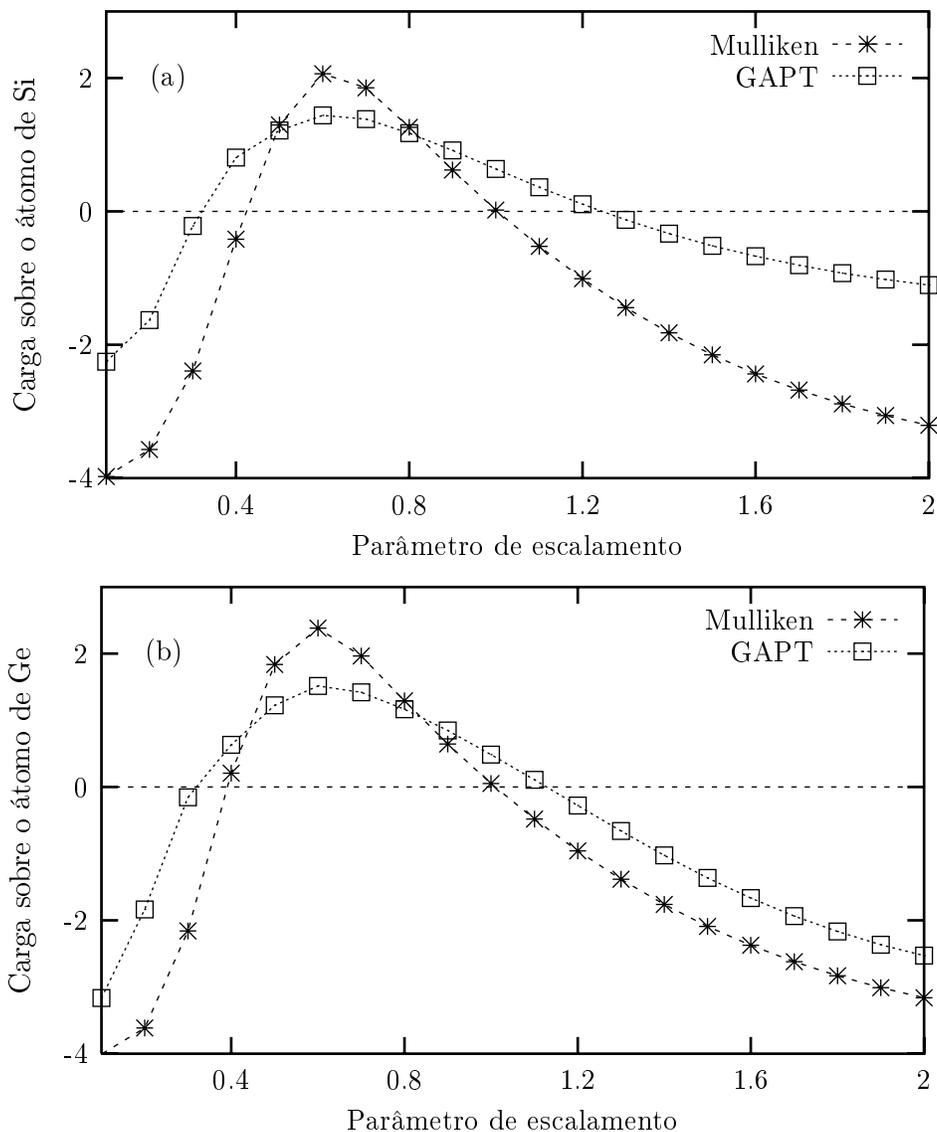


Figura 4.2: Relação entre cargas atômicas dos átomos centrais e o parâmetro de escalamento da função STO-3G do átomo de H. (a) SiH₄ e (b) GeH₄.

Na figura 4.3 temos o comportamento das cargas atômicas de Mulliken e GAPT sobre os átomos centrais de Si e Ge para *clusters* Si₅H₁₂ e Ge₅H₁₂. Neste caso, as cargas de Mulliken e GAPT apresentam comportamentos distintos. Enquanto as cargas de Mulliken variam com o parâmetro ξ , as cargas GAPT tendem a valores praticamente constantes em uma ampla região de valores de ξ . Apesar das curvas apresentarem comportamento diferente em relação aos resultados obtidos para os clusters XH₄, figura

4.2, observa-se também uma dupla possibilidade na escolha de ξ , onde neste caso, os métodos de carga são concordantes com o expoente mais difuso ($\xi = 0,4$) tanto para o silício quanto para o germânio. Já para o expoente menos difuso as cargas de Mulliken apontam para $\xi = 2,0$ para o silício e $\xi = 1,4$ para o germânio, enquanto o método GAPT mostra $\xi \approx 0,5$ para ambos os átomos. Estes resultados reforçam a necessidade de avaliar as modificações ocorridas no sistema ocasionada pela escolha de ξ .

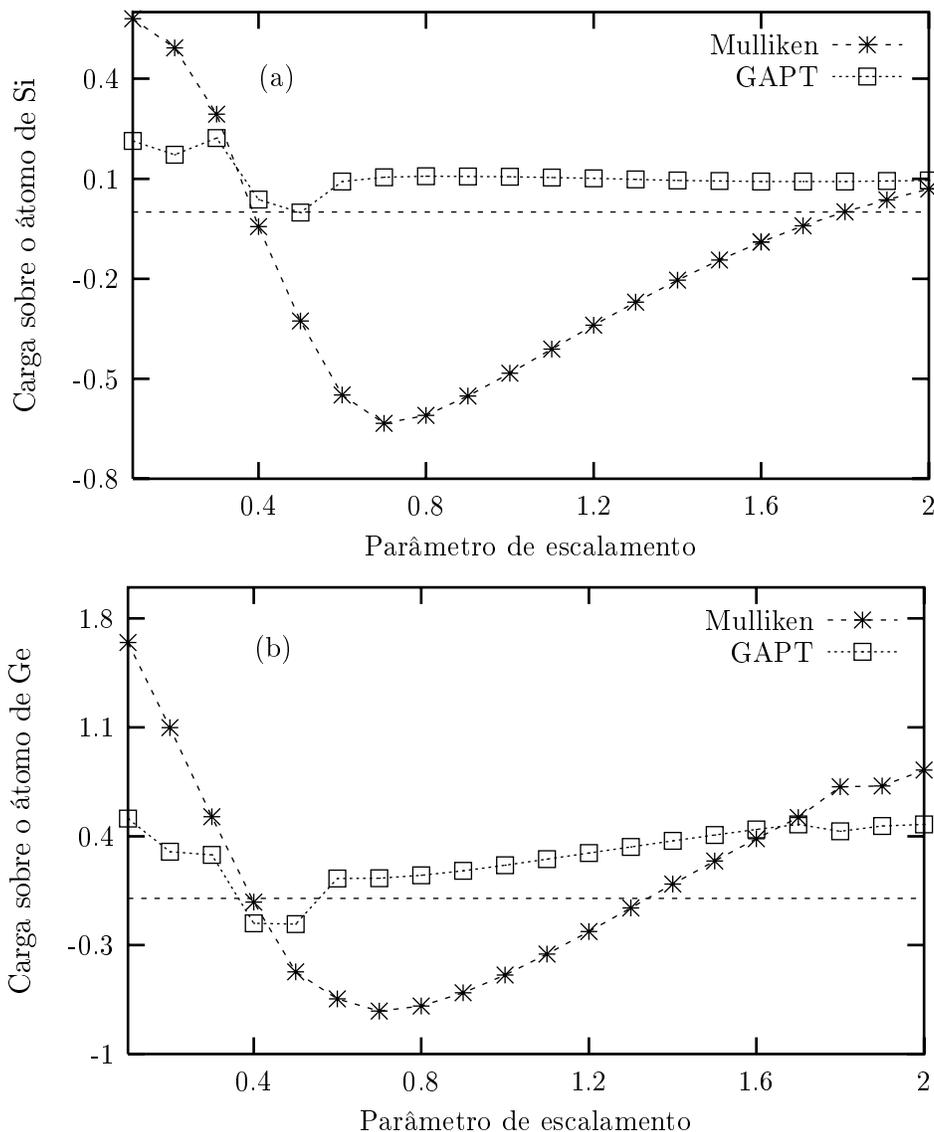


Figura 4.3: Relação entre cargas atômicas sobre os átomos de Si e Ge e o parâmetro de escalamento da função STO-3G do átomo de H. (a) Si₅H₁₂ e (b) Ge₅H₁₂.

4.3.2 O efeito de ξ nos comprimentos de ligação Si-Si, Si-H, Ge-Ge e Ge-H

Espera-se que pequenas modificações em ξ acarrete modificações nos comprimentos de ligações. A tendência nos comprimentos das ligações Si-Si, Ge-Ge, Si-H e Ge-H nos *clusters* Si_5H_{12} e Ge_5H_{12} é mostrado na figura 4.4. Estes resultados podem ser comparados com as distâncias interatômicas em um sólido cristalino de silício ou germânio, cuja distância Si-Si é de 2,35 Å e para Ge-Ge é de 2,44 Å. Para Si-H e Ge-H a distância de equilíbrio é de 1,48 Å e 1,85 Å, respectivamente. De acordo com estes resultados, figura 4.4, com excessão dos comprimentos para Ge-H e Si-H, todos os outros comprimentos podem ser igualado aos valores experimentais através da escolha de dois expoentes distintos. Curiosamente, os diagramas para Si-H e Ge-H mostram que mesmo aumentando-se indefinidamente o tamanho do orbital 1s do H, não é possível encontrar-se um parâmetro que faça com que $R_e(\text{X-H})$ seja igual aos valores de $R_e(\text{X-X})$. Esta situação demonstra que o equilíbrio entre as energias repulsivas e atrativas não pode ser modificado de forma aleatória, restringindo o campo de aplicabilidade de determinadas alterações ao bom senso em função de comparação com resultados experimentais.

Antecipadamente pode-se considerar que a utilização de hidrogênios para saturar as ligações terminais não pode ser considerada como a melhor alternativa, mesmo alterando-se as características do átomo de hidrogênio. De alguma maneira, a utilização deste artifício deve imprimir nos resultados calculados o efeito do átomo predominante para contornar dificuldades teóricas.

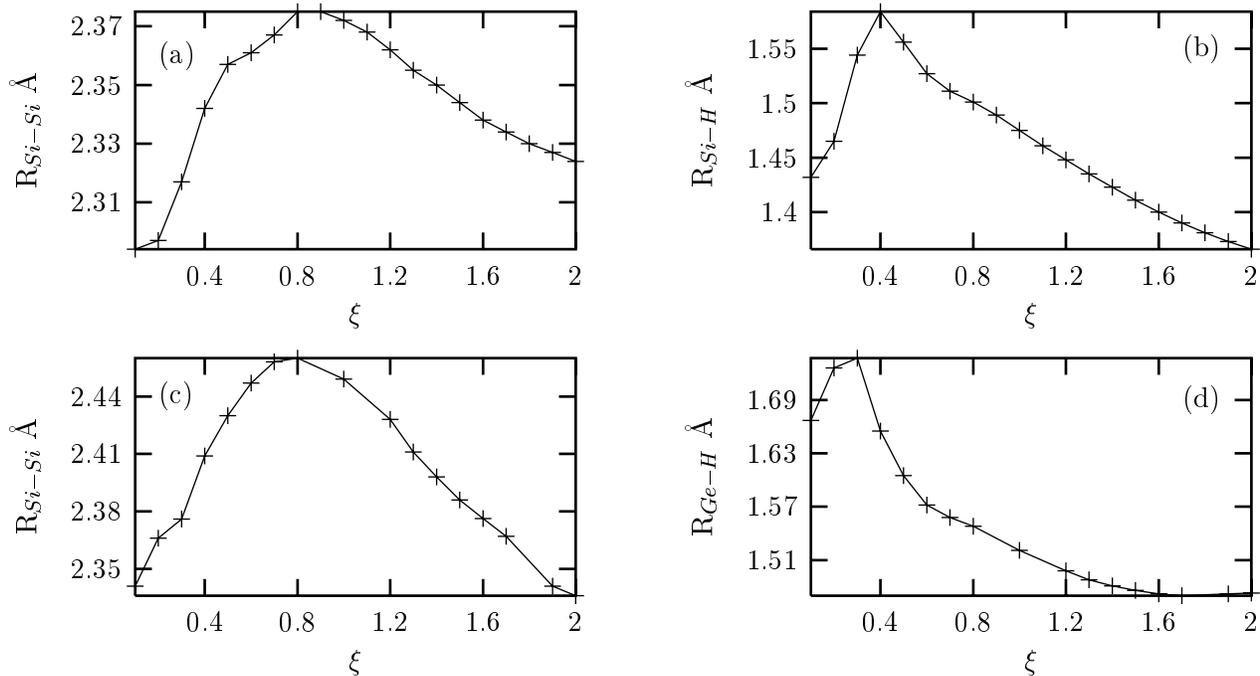


Figura 4.4: O efeito da variação de ξ nos comprimentos de ligações (a) Si-Si, (b) Si-H, (c) Ge-Ge e (d) Ge-H nos *clusters* X_5H_{12} ($\text{X} = \text{Si}$ ou Ge).

4.4 O efeito do N nos *clusters* de Si e Ge

Apesar da conclusão frustrante do item anterior, procurou-se avaliar o efeito do hidrogênio modificado em outras propriedades eletrônicas. Diferentes processos podem ocorrer num sólido de silício ou germânio quando dopados com quantidades mínimas de impureza. Considerando que para um sistema semicondutor os elétrons da banda de valência podem ser excitados à banda de condução através da absorção de fótons ou processos térmicos e que, durante este processo, podem existir estados ionizados, representados aqui, como estruturas neutras, sem a impureza, X_5H_{12} denominado de (X^0) e seus íons, $X_5H_{12}^+$ denominado como (X^+) e $X_5H_{12}^-$ denominado como (X^-); e os sistemas dopados representados como X_4NH_{12} (N_X^0) e seus íons $X_4NH_{12}^+$ (N_X^+) e $X_4NH_{12}^-$ (N_X^-).

As estruturas de X^0 , X^+ , X^- , N_X^0 , N_X^+ e N_X^- foram otimizadas em três níveis de teoria HF, DFT e MP2. O efeito da impureza foi simulado substituindo-se o átomo central por um átomo de N como no próprio material dopado. O efeito de ξ foi observado nos comprimentos de ligação entre os átomos Si-Si, Si-N, Si-H e Ge-Ge, Ge-N e Ge-H, assim como a distribuição das cargas eletrônicas de Mulliken e GAPT. Nas tabelas 4.1 e 4.2 apresentamos os resultados sobre o efeito do expoente nos comprimentos de ligação para os *clusters* de silício e germânio. Observa-se que a mudança do expoente, além de afetar as ligações Si-H e Ge-H, também afetam significativamente as ligações mais internas destes *clusters*.

Os valores calculados para as distâncias de equilíbrio de Si-Si são comparadas diretamente com os valores experimentais de 2,35 Å encontrada para Si-Si num sólido cristalino. Neste caso, os resultados obtidos empregando-se o expoente 1,1 apresentam uma maior coerência entre si do que os resultados obtidos com o expoente 0,4. Enquanto a maior diferença entre os comprimentos de ligação não ultrapassam 0,025 Å para $\xi = 1, 1$, para $\xi = 0, 4$, têm-se diferenças de até $\simeq 0,065$ Å. Comparando-se estes resultados com o valor experimental, verifica-se também que a flutuação dos resultados é menor quando utiliza-se expoentes da ordem de 1,1. Comparando-se as ligações Ge-Ge, verifica-se a mesma tendência nos dados calculados. Os comprimentos de ligação com $\xi = 1, 1$ apresentam menores desvios entre si e em relação ao valor experimental, quando comparados com os resultados obtidos com $\xi = 0, 4$. Para os sistemas iônicos observa-se que a média dos comprimentos de ligações são mais distendidas em relação aos respectivos sistemas neutros, em todos os níveis de teoria.

A substituição do átomo central por um átomo de nitrogênio provoca, como esperado, uma redução nos comprimentos de ligação X-N em relação a X-X, cujos valores para Si-N e Ge-N podem ser comparados com os valores de 1,73 Å para a distância Si-N encontrada em $N(SiH_3)_3$ ⁵⁵ e para Ge-N 1,85 Å encontrada em $N(GeH_3)_3$.⁵⁶ Pode-se verificar que a presença de um quarto grupo ligado ao N aumenta consideravelmente os comprimentos de ligação em relação aos sistemas com três substituintes. Esta alteração nas geometrias é certamente um reflexo do maior caráter repulsivo entre átomos de Si e N em *clusters* em que este último átomo encontra-se confinado. Pode-se desta forma prever que dificilmente o N em condições normais formará compostos com quatro ligações equivalentes. Esta análise será confirmada a seguir e necessita de algum detalhamento.

Os resultados obtidos para os sistemas iônicos sem a impureza, tanto para o silício, quanto para o germânio, demonstram que a presença de elétrons desemparelhados no sistema provoca uma instabili-

dade estrutural, ocasionando o surgimento de uma ligação de maior comprimento em relação as demais ligações. Esta ligação de maior comprimento é mostrada nas tabelas 4.1 e 4.2 entre parênteses, o que ocasiona a perda da simetria tetraédrica. Com excessão dos resultados obtidos com DFT com o expoente mais difuso, este comportamento é observado nos diferentes níveis de teoria aplicados.

Já para o sistema dopado, a retirada do elétron excedente ocasiona uma distribuição simétrica das ligações, em todos os níveis de teoria estudados e com ambos expoentes de ξ . Os resultados obtidos mostram que o sistema sai de uma simetria tetraédrica, em relação ao sistema catiônico, e vai para uma simetria trigonal. Experimentalmente Brower³⁴ estudando cristais de silício dopado com nitrogênio através de ressonância paramagnética eletrônica reportou que o centro de simetria do cristal sofre distorção saindo de uma simetria T_d indo para uma simetria C_{3v} .

De uma maneira geral, observa-se que os comprimentos de ligação Si-H e Ge-H são relativamente bem comportados e semelhantes em quase todo os cálculos e que os cálculos correlacionados apresentam mesma tendência qualitativa e quantitativa para os sistemas dopados de Si e Ge, para os dois tipos de expoentes. Para os sistemas com Ge os cálculos correlacionados são semelhantes. Porém, problemas de convergência foram verificados para alguns dos sistemas estudados em nível MP2. Entretanto, deve-se lembrar que o átomo de H não está sendo considerado como um dopante específico, mas sim, como um artifício para saturar a distribuição eletrônica dos átomos de Si e Ge.

Tabela 4.1: Comprimentos de ligações para Si-Si, N-Si e Si-H nos *clusters* de silício. Os valores entre parênteses representam a ligação com maior estiramento no sistema.

Sistemas	ξ					
	HF		DFT		MP2	
	0.4	1.1	0.4	1.1	0.4	1.1
$\text{Si}_5\text{H}_{12}^+$						
Si-Si	2,402 (3,719)	2,395 (2,714)	2,398 (3,454)	2,378 (2,636)	2,358 (2,531)	2,372 (2,623)
Si-H	1,547	1,453	1,542	1,467	1,73	1,466
Si_5H_{12}						
Si-Si	2,356	2,368	2,350	2,357	2,293	2,344
Si-H	1,571	1,462	1,570	1,472	1,588	1,471
$\text{Si}_5\text{H}_{12}^-$						
Si-Si	2,333 (2,316)	2,387 (3,507)	2,707	2,379 (3,118)	2,323 (2,613)	2,502 (2,373)
Si-H	1,591	1,460	1,641	1,478	1,634	1,477
$\text{Si}_4\text{NH}_{12}^+$						
Si-N	1,835	1,874	1,839	1,883	1,842	1,882
Si-H	1,557	1,455	1,545	1,468	1,572	1,468
$\text{Si}_4\text{NH}_{12}$						
N-Si	1,851	1,752 (3,855)	1,860	1,910	1,866	1,908
Si-H	1,577	1,459	1,562	1,468	1,584	1,468
$\text{Si}_4\text{NH}_{12}^-$						
N-Si	1,756 (3,280)	1,742 (3,810)	1,948 (1,796)	1,910 (3,584)	1,780 (1,965)	1,765 (3,460)
Si-H	1,585	1,462	1,564	1,474	1,586	1,491

Tabela 4.2: Comprimentos de ligações para Ge-Ge, Ge-N e Ge-H nos *clusters* de germânio. Os valores entre parênteses representam a ligação com maior estiramento no sistema.

Sistemas	ξ					
	HF		DFT		MP2	
	0.4	1.1	0.4	1.1	0.4	1.1
$\text{Ge}_5\text{H}_{12}^+$						
Ge-Ge	2,536 (4,394)	2,342 (3,215)	2,566 (4,348)	2,455 (2,616)	2,537 (4,393)	2,468 (2,853)
Ge-H	1,707		1,691	1,516	1,706	1,521
$\text{Ge}_5\text{H}_{12}^0$						
Ge-Ge	2,478	2,438	2,450	2,445	2,488	2,438
Ge-H	1,655	1,508	1,671	1,520	1,696	1,509
$\text{Ge}_5\text{H}_{12}^-$						
Ge-Ge	2,443 (2,492)	2,483 (2,691)	2,898	2,540 (2,941)	2,942	2,484 (2,691)
Ge-H	1,975	1,520	1,772	1,531	1,806	1,516
$\text{Ge}_4\text{NH}_{12}^+$						
Ge-N	1,936	1,945	1,954	1,961	1,945	1,953
Ge-H	1,655	1,506	1,626	1,517	1,676	1,520
$\text{Ge}_4\text{NH}_{12}^0$						
Ge-N	1,854 (4,090)	1,961	1,985 (2,007)	1,988	1,979	1,974
Ge-H	1,626	1,509	1,643	1,521	1,691	1,524
$\text{Ge}_4\text{NH}_{12}^-$						
Ge-N	1,852 (3,913)	1,998	2,032	1,839 (3,913)	2,012	2,012
Ge-H	1,729	1,518	1,679	1,583	1,794	1,533

4.4.1 As cargas atômicas

As cargas atômicas de Mulliken sobre os átomos de Si, Ge, N e H foram avaliadas e são mostradas nas tabelas 4.3 e 4.4. Neste caso, estamos mostrando unicamente os resultados em nível Hartree-Fock, uma vez que os resultados em nível DFT e MP2 apresentam mesma tendência qualitativa. Para diferenciarmos os efeitos na vizinhança da impureza, os átomos de Si ou Ge foram designados como Si* e Ge* para indicar o átomo que sofre distorção no sistema e o H* como o átomo de hidrogênio ligado diretamente ao átomo que sofre a distorção. Os outros átomos de Si, Ge e H foram representados por seus próprios símbolos químicos indicando a presença de cargas equivalentes. Para o sistema catiônico observa-se que a retirada de um elétron do sistema favorece uma distribuição simétrica da densidade eletrônica com valores de cargas equivalentes para os átomos de Si, Ge e H. Para os sistemas neutro e aniônico temos a presença de um elétron desemparelhado e um par de elétrons não ligados, respectivamente, que contribuem para uma maior distorção da distribuição eletrônica. Neste caso, a quebra da simetria tetraédrica é evidenciada pelo aumento do caráter retirador de elétrons de um dos átomos de Si* e Ge*. Com excessão do sistema aniônico de Si com o expoente menos difuso, observa-se uma maior concentração eletrônica ao redor da impureza, sendo maior para os sistemas catiônicos do que para os aniônicos. Curiosamente, pode-se verificar que o aumento de carga sobre o N ocorre quando passamos da espécie N⁻ para N⁺, acompanhada de uma diminuição na densidade eletrônica dos átomos de Si ou Ge da vizinhança. Este comportamento sugere que a localização dos elétrons no sistema aniônico ao redor do N tende a aumentar as repulsões intereletrônicas proporcionando uma transferência de elétrons para a vizinhança de Si ou Ge. Pode-se verificar ainda que embora ocorram flutuações de carga nos átomos de hidrogênio as mudanças mais significativas ocorrem nos átomos mais pesados. Este resultado sugere que, caso haja ionização deste material provavelmente o processo de transferência de carga deve ocorrer pela mobilidade de buracos ao invés de elétrons.

Tabela 4.3: População de Mulliken em nível HF sobre os átomos Si, N e H nos *clusters* Si₄NH₁₂ e seus íons.

ξ	0,4			1,1		
	N ⁺	N ⁰	N ⁻	N ⁺	N ⁰	N ⁻
Si*	-0,047	0,085	-0,512	-0,025	-0,556	-1,424
N	-1,038	-0,935	-0,879	-1,312	-1,160	-1,107
Si	-0,047	0,085	0,012	-0,025	-0,132	-0,156
H*	0,185	0,049	-0,024	0,201	0,184	0,163
H	0,185	0,049	0,044	0,201	0,174	0,174

4.4.2 A população de recobrimento

A tabela 4.5 permite ainda especular sobre a natureza das ligações Si-N e Ge-N. Novamente vamos mostrar apenas os resultados obtidas em nível HF para os três sistemas estudados, uma vez que os resultados em DFT e MP2 apresentam a mesma tendência. Os valores para Si*-N e Ge*-N indicam a

Tabela 4.4: População de Mulliken em nível HF sobre os átomos de Ge, N e H nos *clusters* $\text{Ge}_4\text{NH}_{12}$ e seus íons .

ξ	0,4			1,1		
	N^+	N^0	N^-	N^+	N^0	N^-
Ge^*	0,781	0,908	0,940	0,173	-0,121	-0,419
N	-1,472	-1,357	-1,371	-1,723	-1,451	-1,109
Ge	0,7891	0,947	0,852	0,173	-0,121	-0,419
H^*	-0,054	-0,643	-0,686	0,169	0,161	0,148
H	-0,054	-0,286	-0,130	0,169	0,161	0,148

ligação que sofre a distorção tetraédrica enquanto Si-N e Ge-N representam as três ligações equivalentes. Os resultados obtidos, tanto para o silício, quanto para o germânio, mostram que o caráter da ligação aumenta da espécie aniônica para a espécie catiônica. Para o sistema catiônico a população eletrônica sobre as ligações Si-N e Ge-N são equivalentes de natureza ligante para o Si-Si e antiligante para Ge-Ge. Neste caso, observa-se um aumento do caráter antiligante das ligações $\text{X}^*\text{-N}$. Estes resultados indicam que a presença da impureza provoca uma mudança no caráter das ligações entre os átomos pesados e a impureza que deixam de apresentar um caráter covalente e passa para iônico. Esta mudança pode ser diretamente correlacionada com os valores de comprimentos de ligação mostrados anteriormente.

Tabela 4.5: População de recobrimento em HF sobre as ligações Si-N e Ge-N nos *clusters* $\text{Si}_4\text{NH}_{12}$ e $\text{Ge}_4\text{NH}_{12}$ e seus íons.

ξ	0,4			1,1		
	N^+	N^0	N^-	N^+	N^0	N^-
$\text{Si}^*\text{-N}$	0,30	-0,61	-0,078	0,155	0,002	-0,023
Si-N	0,30	-0,61	0,239	0,155	0,221	0,232
$\text{Ge}^*\text{-N}$	-0,274	-0,004	0,005	-0,051	-0,366	-0,631
Ge-N	-0,274	-0,002	-0,022	-0,051	-0,366	-0,631

4.5 ξ e o custo computacional

Sabe-se que o custo computacional é diretamente dependente do conjunto de base empregado em cada átomo. Para cálculos HF é da ordem de M^4 e para MP2 é da ordem de M^5 , onde M é o número de funções de base. O tempo computacional pode ser facilmente observado para cada sistema estudado. A variação de ξ nos clusters de silício e germânio demonstra que o tempo computacional de um cálculo pode aumentar em até dez vezes em relação ao tempo normal. Neste trabalho, a versão A-7 do programa Gaussian-98 compilado para máquinas IBM-RS6000, convenientemente instalado no CENAPAD-SP foi avaliada. Observa-se que a maior variação ocorre para os menores valores de ξ . Os resultados obtidos para os *clusters* Si_5H_{12} e Ge_5H_{12} podem ser vista na figura 4.5. Observa-se que tanto para o silício quanto para o germânio o maior custo computacional é obtido com expoentes mais difusos entre 0,1 e

0,6.

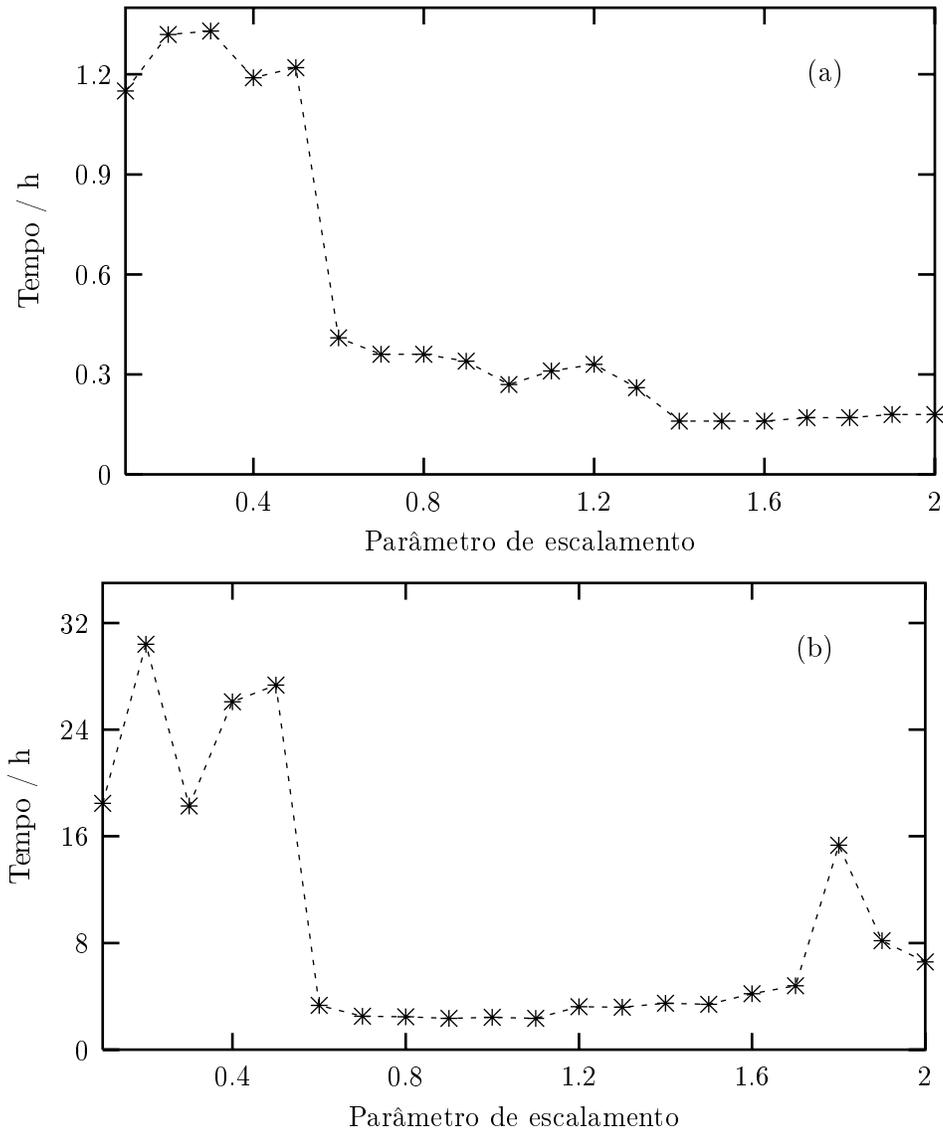


Figura 4.5: Parâmetro de escalamento ξ e o tempo computacional para os *clusters* Si_5H_{12} e Ge_5H_{12} .

De acordo com os nossos resultados o parâmetro de escalamento da função STO-3G é responsável por mudanças significativas nas propriedades estruturais e eletrônicas dos *clusters* estudados. Esta variação pode ser usada para obter uma melhor descrição de materiais semicondutores. No entanto, a escolha inadequado do expoente pode também representar um custo computacional elevado.

4.6 Conclusões

Os resultados encontrados demonstram que o expoente da função de base STO-3G para orbitais $1s$ dos átomos de hidrogênio pode servir como parâmetro a ser modificado de modo a representar de maneira mais apropriada um sistema sólido. No entanto, a escolha do expoente deve levar em consideração as distorções nas propriedades estruturais e elétricas ocasionadas pela sua variação. Assim, não achamos que seja relevante a mudança do expoente no estudo dos sólidos em relação aos parâmetros usualmente empregados para este átomo em cálculos convencionais.

Em termos qualitativos os modelos de cargas de Mulliken e GAPT apresentaram mesma tendência em relação a variação de ξ .

Nos *clusters* de silício e germânio observou-se que o efeito do nitrogênio, como impureza, provoca mudanças significativas nas propriedades estruturais e eletrônicas destes sistemas. A retirada de um elétron do sistema X_4NH_{12} ($X = Si, Ge$) favorece a uma estabilização tetraédrica, enquanto que para o sistema neutro e aniônico, a presença de elétrons desemparelhados favorece uma simetria C_{3v} . Estes resultados reforçam as observações experimentais da perda de simetria tetraédrica quando materiais cristalinos de Si e Ge são dopados com o N. Também observou-se que nos sistemas iônicos ocorre uma maior concentração de carga ao redor da impureza quando passamos do sistema N^- para N^+ . Este comportamento pode indicar que o processo de transferência de carga ocorre pela mobilidade de buracos ao invés de elétrons, como ocorre em semicondutores do tipo- p .

Capítulo 5

Aspectos Estruturais e Eletrônicos de B, Al, Ga, In, N, P, As e Sb em *Clusters* de Si e Ge

5.1 Introdução

O estudo de materiais semicondutores dopados com impurezas específicas desperta grande interesse científico e tecnológico. O entendimento das propriedades eletrônicas de impurezas em semicondutores requer uma informação precisa sobre a localização da impureza e sua vizinhança. Um conhecimento maior nesta área permite um melhor controle sobre os processos de incorporação de impurezas e o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos.

Propriedades eletrônicas de materiais semicondutores de silício e germânio tem sido estudadas usando-se diferentes métodos computacionais. Os mais empregados são os métodos baseados na teoria do funcional de densidade, com aproximação de densidade local (LDA) e os métodos de campo auto consistente (SCF).

Sansores⁵⁷⁻⁵⁹ *et al.*, numa série de artigos, estudaram o efeito de impurezas como B, Al, N, P e As em *clusters* amorfos de Si e Ge. Os *clusters* foram representados por estruturas do tipo $YX_{20}H_{28}$ com $X = \text{Si}$ ou Ge e Y corresponde as impurezas. Estes *clusters* tinham como característica principal a presença de ângulos diedrais eclipsado e estrelado, simulando a estrutura amorfa. Os cálculos foram realizados empregando-se o método Hartree-Fock e pseudopotenciais de Barthelat para representar os elétrons do caroço. Foi observado que a dopagem provocava um caráter iônico sobre as impurezas e o átomo principal e que impurezas como P e As formavam arranjos estáveis tetraédricos com Si e Ge, enquanto B e Al formavam arranjos estáveis trigonais.

Jenkins e Srivastava⁶⁰ aplicando a teoria do funcional de densidade com a aproximação de gradiente generalizado usando o funcional de Ceperley-Alder e pseudopotencial de Bachelet, Hammann e Schlüter estudaram efeitos de Sb na superfície de Si e Ge. A superfície foi simulada usando oito camadas atômicas de Si ou Ge na direção $\langle 001 \rangle$. Os resultados mostraram que os dímeros de Sb são simétricos tanto para

o silício quanto para o germânio. Entretanto, estes dados contrariam observações de difração de raios-X de Lohmeier⁶¹ que suportam um modelo assimétrico.

Boča⁶² *et al.* empregando o método INDO/1 estudaram *clusters* de germânio dopado com As e Ga. Verificou-se que existe um número mínimo de átomos que poderiam ser usados para representar as propriedades de um material semiconductor. Os *clusters* empregados tinham 24, 56 e 92 átomos e os melhores resultados para curvas de densidade de estados foram obtidos com os *clusters* Ge₅₆ e Ge₉₂.

Ushio⁶³ *et al.* aplicaram a teoria do funcional de densidade empregando o funcional de troca e correlação de Vosko, Wilk e Nusair para estudar efeitos de segregação do B, Ga e Sb na superfície de silício, simulada por *clusters* do tipo Si₉H₁₂ e Si₁₂H₁₆. As impurezas foram substituídas em diferentes posições destes *clusters* e cálculos de energia total foram usados para localizar os mínimos de energia.

Thiagarajan⁶⁴ *et al.* estudaram efeitos de impurezas como Al, P, S e Cl em *clusters* de silício, Si₁₇, investigando as propriedades eletrônicas e a relação entre transferência de carga e eletronegatividade das impurezas. Observou-se que a transferência de carga ocorre do átomo central para a impureza e que a ligação entre os átomos de Si e a impureza era de natureza iônica.

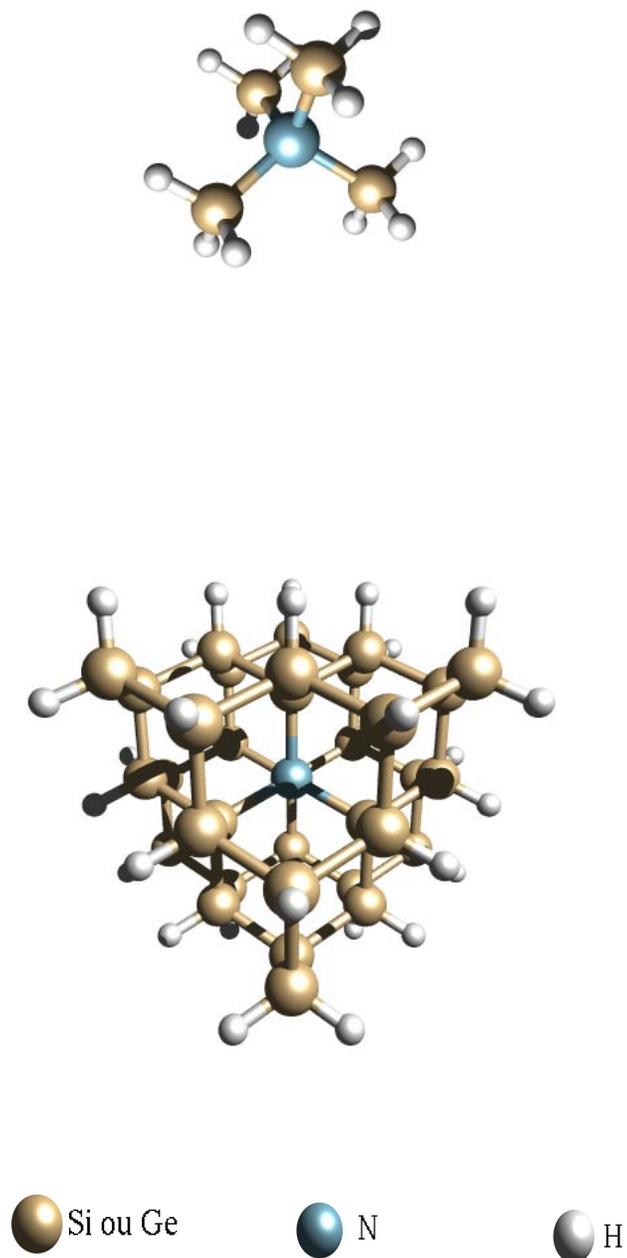
Trabalhos experimentais abordando o efeito de dopantes em materiais semicondutores de Si e Ge tem crescido ao longo dos últimos anos. Entre eles, podemos citar os trabalhos de Chambouleyron⁶⁵⁻⁶⁷ *et al.* que tem conduzindo um extenso trabalho experimental com destaque para filmes de *a*-Ge:H dopados com Ga. Nestes filmes tem-se observado que a coordenação do Ga é modificada com o aumento da concentração do dopante. Neste caso, ocorre uma mudança na coordenação da Ga que, em princípio, sai de uma simetria tetraédrica indo para uma trigonal.

No entanto, pouca atenção tem sido dada a identificação da especificidade do dopante no processo de dopagem. Esta é uma questão importante visto que muitas propriedades destes materiais são determinadas pela minimização da energia local envolvida na relaxação ao redor da impureza e depende muitas vezes da característica do dopante empregado. Desta forma, embora os elementos e compostos formados pelos mesmos sejam tecnologicamente importantes, observa-se uma profunda escassez em informações mínimas sobre a estrutura associada com métodos teóricos. Este foi o principal agente motivador para a realização desta etapa do projeto e procuramos avaliar neste trabalho aspectos elementares sobre possíveis efeito de dopagem em semicondutores de Si e Ge dopados com B, Al, Ga, In, N, P, As e Sb.

5.2 Modelos e métodos

Neste trabalho foram utilizados dois modelos de *clusters* X₄YH₁₂ e X₂₉YH₃₁ (X = Si ou Ge e Y = B, Al, Ga, In, N, P, As e Sb). O primeiro tipo de composto consiste de um átomo central cercado por quatro átomos vizinhos de Si ou Ge em posições tetraédricas com as ligações terminais saturadas com átomos de hidrogênio. No segundo tipo de composto a segunda e a terceira esferas de coordenação são compostas por átomos do elemento principal, silício ou germânio, e a quarta esfera de coordenação também foi saturada com átomos de hidrogênio. Todos os *clusters* foram aranjados inicialmente em posições tetraédricas conforme mostrado na figura 5.1.

Os cálculos foram realizados em nível Hartree-Fock (HF) restrito e empregando-se a teoria do fun-

Figura 5.1: Modelos de *clusters* empregados neste trabalho.

cional de densidade com o funcional B3LYP. Nos clusters X_4YH_{12} usou-se o conjunto de base 6-311G e 6-311G* para todos os átomos e nos clusters $X_{29}YH_{31}$ os elétrons internos foram substituídos por pseudopotenciais de Hay e Wadt com o conjunto de base LANL2DZ. As cargas atômicas foram avaliadas através dos métodos de Mulliken e CHELPG. As geometrias destes sistemas foram otimizadas em ambos os níveis de teoria utilizando o programa Gaussian-98.⁴⁹

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 O efeito das impurezas nos comprimentos de ligação

O efeito das impurezas nos *clusters* de silício e germânio foram avaliados observando as características estruturais entre a impureza e o átomo principal. Os sistemas foram tratados como isoeletrônicos, de forma que os *clusters* dopados com elementos do grupo 13 foram considerados como aniônicos e os *clusters* contendo elementos do grupo 15 foram tratados como sistemas catiônicos. Desta forma, independente da impureza, os sistemas foram tratados como de camada fechada.

Nas tabelas 5.1 e 5.2 apresentamos os valores para os comprimentos de ligação entre as diferentes impurezas e os átomos de Si ou Ge obtido para os *clusters* X_4YH_{12} . Os resultados foram comparados com observações experimentais disponíveis e com outros valores teóricos. A ausência de informações experimentais corresponde a um dos aspectos relevantes do trabalho e permite fazer uma especulação sobre a tendência observada para as diversas ligações entre a impureza e o elemento principal.

Tabela 5.1: Comprimentos de ligações Si-Y (Y = Si, B, Al, Ga, N, P e As) em Å, calculados em nível HF e DFT para os *clusters* Si_4YH_{12} .

Ligação	HF		DFT-B3LYP		Outros		
	6-311G	6-311G*	6-311G	6-311G*	$\sum r_{cov}^a$	$\sum r_{cnp}^b$	Ref.
Si-Si	2,398	2,368	2,395	2,359	2,360	2,340	2,35
Si-B	2,042	2,025	2,032	2,006	2,080	1,990	2,01 ^c
Si-Al	2,536	2,519	2,515	2,496	2,480	2,430	
Si-Ga	2,497	2,488	2,467	2,452	2,380	2,430	2,32 ^c
Si-N	1,887	1,871	1,906	1,882	1,930	1,910	1,705 ^d
Si-P	2,351	2,309	2,360	2,311	2,270	2,270	2,250 ^e
Si-As	2,434	2,411	2,443	2,411	2,390	2,360	2,41 ^f

Os resultados obtidos mostram que dentro do mesmo grupo da impureza, os *clusters* de silício e germânio apresentam uma tendência quase linear, entre o comprimento de ligação e o número atômico (Z), com exceção para as ligações entre os átomos de Si e Ge com as impurezas Al e Ga. Neste caso, as ligações entre Si-Al e Ge-Al são maiores do que as ligações Si-Ga e Ge-Ga. No entanto, estes resultados acompanham a mesma tendência observada para os raios covalentes destas impurezas; para o Al é 1,30 Å e para o Ga 1,20 Å.⁷⁰ Esta contração do átomo de Ga em relação ao átomo de Al está

Tabela 5.2: Comprimentos de ligações Ge-Y ($Y = \text{Ge, B, Al, Ga, N, P e As}$) em Å, calculados em nível HF e DFT para os *clusters* $\text{Ge}_4\text{YH}_{12}$.

Ligação	HF		DFT-B3LYP		Outros		
	6-311G	6-311G*	6-311G	6-311G*	$\sum r_{cov}$ ^a	$\sum r_{cnp}$ ^b	Ref.
Ge-Ge	2,455	2,468	2,449	2,458	2,440	2,440	2,44
Ge-B	2,086	2,096	2,073	2,082	2,120	2,040	2,556 ^c
Ge-Al	2,555	2,553	2,537	2,523	2,520	2,480	2,405 ^c
Ge-Ga	2,512	2,529	2,478	2,496	2,420	2,480	
Ge-N	1,959	1,962	1,975	1,979	1,970	1,924	1,84 ^d
Ge-P	2,391	2,379	2,397	2,379	2,320	2,320	2,517 ^e
Ge-As	2,469	2,474	2,474	2,475	2,440	2,410	2,594 ^e

a Ref.⁶⁸

b Ref.⁶⁹

c Ref.⁵⁷

d Ref.⁵⁶

e Ref.⁵⁹

associado com o maior poder de atração nuclear do primeiro elemento. Este não é um comportamento que possa ser explicado a partir de algum modelo simplificado. Porém, tendências em propriedades como a eletronegatividade sugerem o mesmo comportamento anômalo. O átomo de Ga corresponde ao primeiro elemento representativo da tabela periódica em que os orbitais d estão completamente preenchidos e eventualmente problemas associados com a penetração da distribuição eletrônica sejam sentidos pelos átomos causando a anomalia.

Sabe-se que a inclusão de funções de polarização é extremamente importante na caracterização de várias propriedades. Assim, funções de polarização de Pople foram incluídas em todos os átomos. Nos *clusters* de silício observa-se que estas funções tendem a diminuir o comprimento de ligação entre a impureza e os átomos de silício em relação aos mesmos sistemas tratados sem a inclusão destas funções. Já para os *clusters* de germânio a tendência é contrária aos *clusters* de silício. Neste caso, a inclusão das funções d aumenta os comprimentos das ligações entre os átomos de germânio e a impureza. Este comportamento diferente para os sistemas de silício e germânio pode ser atribuído ao fato de que nos átomos de silício os orbitais d são virtuais enquanto nos átomos de germânio os orbitais d são preenchidos através dos orbitais atômicos $3d$. Para os átomos do mesmo período que o Ge e abaixo dele, funções de polarização em cálculos de todos os elétrons são funções de base com momento angular superior ao das funções já existentes. Programas computacionais usualmente não incluem funções de polarização sobre estes átomos. Na melhor das hipóteses são incluídas funções d adicionais. Desta forma, testes incluindo funções de polarização f sobre o Ge foram realizados e os resultados indicam a tendência do Hartree-Fock em privilegiar os estados ligados, diminuindo os comprimentos de ligação.

Comparando os resultados da tabela 5.1 com a ligação Si-Si num sólido observa-se que o conjunto de base 6-311G apresenta um comprimento de ligação superior em 0,05 Å, enquanto, com a inclusão das

funções de polarização reduz a diferença para 0,02 Å. Para as ligações Si-B e Si-Ga os resultados são comparados com valores teóricos obtidos por Ushio *et. al.*⁶³ que calculou os comprimentos de ligações Si-B e Si-Ga como sendo uma média de três ligações equivalentes obtidas para sistemas do tipo H₂BSiH₃ e H₂GaSiH₃. Nestas moléculas foi observado que a presença da impureza provoca uma distorção no retículo deixando uma ligação com maior comprimento e três equivalentes. Apesar de estarmos considerando modelos bem diferentes, os resultados obtidos são praticamente idênticos. No entanto, ao compararmos nossos resultados com a distância Si-Si num sólido, as ligações Si-B e Si-Ga apresentam um desvio de aproximadamente 0,3 Å e 0,15 Å, respectivamente, compatíveis em parte com as alterações relacionadas à diferença de raios atômicos.

Stohr *et al.*⁵⁵ realizou medidas de EXAFS para compostos de Si dopado com N reportando comprimento de ligação Si-N como sendo de 1,705 Å. Nossos resultados apresentam um desvio aproximado de 0,2 Å maior do que a observação experimental. Neste caso, além de nosso sistema ser isoeletrônico, o modelo empregado para representar a vizinhança da impureza é diferente dos modelos propostos por Stohr. No presente modelo, o nitrogênio encontra-se coordenado de forma tetraédrica com quatro átomos de silício na primeira vizinhança, enquanto que os resultados de Stohr foram obtidos para β-Si₃N₄ cristalino, cuja ligação Si-N é planar. Sistemas planares tem, além de uma hibridização significativamente diferente, a possibilidade de ligações do tipo π, que são dois fatores que usualmente tendem a diminuir os comprimentos de ligação, o que é compatível com a informação observada acima. Deve-se também levar em conta que o modelo adotado está muito distante da realidade esperada para um sistema sólido.

Para a ligação Si-P nossos resultados são comparados com valores de outro trabalho teórico de Talwar *et al.*⁷¹ com boa concordância entre eles, principalmente para os resultados com funções de polarização, tanto em nível HF como DFT. Já para a ligação Si-As os resultados podem ser comparados com observações experimentais obtidas por EXAFS por Erbil.⁷² Neste caso, os resultados obtidos tanto em nível HF quanto DFT com o conjunto de base polarizado apresentam excelente concordância com as medidas experimentais.

Na tabela 5.2 observa-se que as distâncias calculadas para a ligação Ge-Ge são muito próximas das observadas num sólido de germânio. Os desvios entre os valores teóricos e o experimental são de aproximadamente 0,01 Å com o conjunto de base 6-311G em nível HF e 0,02 Å em nível DFT com a base 6-311G*. As ligações Ge-B, Ge-Al, Ge-P e Ge-As são comparadas com valores teóricos obtidas por Sansores⁵⁹ para os *clusters* XGe₂₀H₂₈ (X = impureza). Nossos resultados apresentam boa concordância com exceção da ligação Ge-B cuja diferença é aproximadamente de 0,46 Å. As ligações Ge-N são comparadas com valores experimentais obtidos para Ge-N em c-Ge₃N₄. A discordância é de aproximadamente de 0,16 Å, que é um caso similar ao Si-N em β-Si₃N₄ descrito anteriormente.

De maneira geral, nossos resultados apresentam boa concordância com os valores experimentais e são consistentes com o somatório dos raios covalentes,⁷⁰ r_{cov} , e do raio covalente não polar,⁶⁹ r_{cnp} , que será descrito posteriormente ver tabelas 5.1 e 5.2. Este procedimento foi descrito por Van Vechten e Phillips⁷³ como uma maneira adequada de estimar as distorções no retículo produzidas pela presença da impureza. Neste caso, a distância interatômica $d(AB)$ foi obtida como o somatório dos raios atômicos r_A e r_B , $d(AB) = r_A + r_B$.

5.3.2 Os *clusters* $X_{29}YH_{30}$

Com a intenção de representar de forma mais adequada um sólido, os *clusters* $X_{29}YH_{30}$ foram construídos e os efeitos das impurezas nas propriedades estruturais foram observados. Nas tabelas 5.3 e 5.4 apresentamos os comprimentos de ligações entre a impureza e os átomos de Si ou Ge. Observa-se que a impureza provoca um efeito localizado que é efetivamente sentido pelos primeiros vizinhos ligados a ela, tanto para os sistemas de silício quanto para os de germânio, em ambos os níveis de teoria. Também observa-se que os comprimentos de ligação Si-Si e Ge-Ge tendem ao comprimento de ligação encontrado num sólido de Si ou Ge à medida que se afastam da impureza. Em relação aos comprimentos de ligação reportados nas tabelas 5.1 e 5.2 observa-se que os *clusters* de silício apresentam comprimentos de ligação menores com impurezas do grupo 13, enquanto que, impurezas do grupo 15 tendem a apresentar ligações maiores. Para os *clusters* de germânio, com exceção da ligação Ge-Al todas as outras são maiores. Em todos os *clusters* observa-se que os comprimentos de ligação obtidos com o método DFT para as impurezas do grupo 13 são menores do que as respectivas ligações em nível HF. Para as impurezas do grupo 15 o efeito é contrário, tanto para o silício quanto para o germânio. De uma maneira geral, estes resultados apresentam boa concordância com os respectivos comprimentos de ligação obtidos usando cálculos envolvendo todos os elétrons.

Tabela 5.3: Comprimentos de ligações Si-Y ($Y = Si, B, Al, Ga, In, P, As$ e Sb) em Å, calculados em nível HF e DFT para os *clusters* $Si_{29}YH_{31}$. Os valores entre parênteses correspondem aos valores obtidos em DFT.

Ligação	1 ^{os} vizinhos	2 ^{os} vizinhos	3 ^{os} vizinhos
Si-Si	2,364 (2,480)	2,356 (2,480)	2,347 (2,480)
Si-B	2,019 (2,078)	2,369 (2,382)	2,344 (2,355)
Si-Al	2,468 (2,465)	2,353 (2,363)	2,355 (2,353)
Si-Ga	2,452 (2,449)	2,353 (2,362)	2,354 (2,353)
Si-In	2,586 (2,587)	2,351 (2,361)	2,358 (2,353)
Si-N	1,947 (1,975)	2,384 (2,392)	2,334 (2,345)
Si-P	2,368 (2,387)	2,361 (2,370)	2,342 (2,354)
Si-As	2,442 (2,462)	2,360 (2,369)	2,346 (2,351)
Si-Sb	2,587 (2,607)	2,361 (2,370)	2,342 (2,352)

5.3.3 As cargas de Mulliken e CHELPG

A distribuição das cargas atômicas de Mulliken e CHELPG sobre os átomos centrais foram calculadas para os *clusters* X_4YH_{12} e $X_{29}YH_{30}$. Os resultados são mostrados nas tabelas 5.5 e 5.6 para os *clusters* menores de silício e germânio, respectivamente. Observa-se que os métodos empregados apresentam tendências quantitativas diferentes. Porém, uma maneira mais apropriada de avaliar-se os dados de carga é através da figura 5.2. Nesta figura a linha tracejada corresponde ao zero da carga líquida, normalmente associada a situação de igualdade de eletronegatividade. As distribuições de carga compatíveis com esta definição são usualmente distintas das obtidas por métodos como o de Mulliken, CHELPG, e

Tabela 5.4: Comprimentos de ligações Ge-Y (Y = Ge, B, Al, Ga, In, P, As e Sb) em Å, calculados em nível HF e DFT para os *clusters* Ge₂₉YH₃₁. Os valores entre parênteses correspondem aos valores obtidos em DFT.

Ligação	1 ^{os} vizinhos	2 ^{os} vizinhos	3 ^{os} vizinhos
Ge-Ge	2,495 (2,471)	2,486	2,471
Ge-B	2,154 (2,145)	2,501 (2,521)	2,472 (2,489)
Ge-Al	2,531 (2,529)	2,485 (2,504)	2,473 (2,491)
Ge-Ga	2,514 (2,514)	2,485 (2,504)	2,473 (2,490)
Ge-In	2,648 (2,651)	2,483 (2,504)	2,473 (2,491)
Ge-N	2,029 (2,061)	2,517 (2,535)	2,467 (2,481)
Ge-P	2,454 (2,479)	2,494 (2,512)	2,469 (2,487)
Ge-As	2,529 (2,553)	2,492 (2,510)	2,472 (2,487)
Ge-Sb	2,675 (2,700)	2,491 (2,509)	2,468 (2,487)

outros. Todavia, espera-se que a tendência qualitativa de maior ou menor eletronegatividade associada a maior ou menor concentração de carga seja satisfeita. Neste sentido, a figura 5.2 sugere que, embora quantitativamente todos os átomos apresentem tendência de receber elétrons do restante da molécula, qualitativamente verifica-se diferentes tendências de cada elemento. Antes de uma análise mais detalhada deste aspecto, a figura 5.2 apresenta algumas informações que devem ser comentadas. Em primeiro lugar, verifica-se que a diferença entre as cargas líquidas calculadas através dos métodos HF e DFT são qualitativamente semelhantes. Quando compara-se as cargas de Mulliken com CHELPG verifica-se que as diferenças entre os dois modelos é significativa. Qualitativamente observa-se alterações menos pronunciadas para as cargas CHELPG. Nos *clusters* maiores verifica-se a mesma tendência.

Segundo a tendência oscilante dos dados da figura 5.2 verifica-se que toda vez que atingimos um mínimo, estamos diante de um elemento do grupo 15 e nos máximos estamos observando a presença de elementos do grupo 13. Estas diferenças são mais pronunciadas nas cargas de Mulliken. Usualmente a diferença de eletronegatividade entre essa família de elementos é de 0,5 unidades na escala de Pauling em favor dos elementos do grupo 15, o que justifica a tendência observada destes elementos de acomodarem mais carga negativa. Os elementos Ga e As, comportam-se de maneira muito semelhante em relação ao modelo CHELPG, enquanto que o modelo de Mulliken apresenta concordância com a diferença de eletronegatividade apontada por outros modelos.

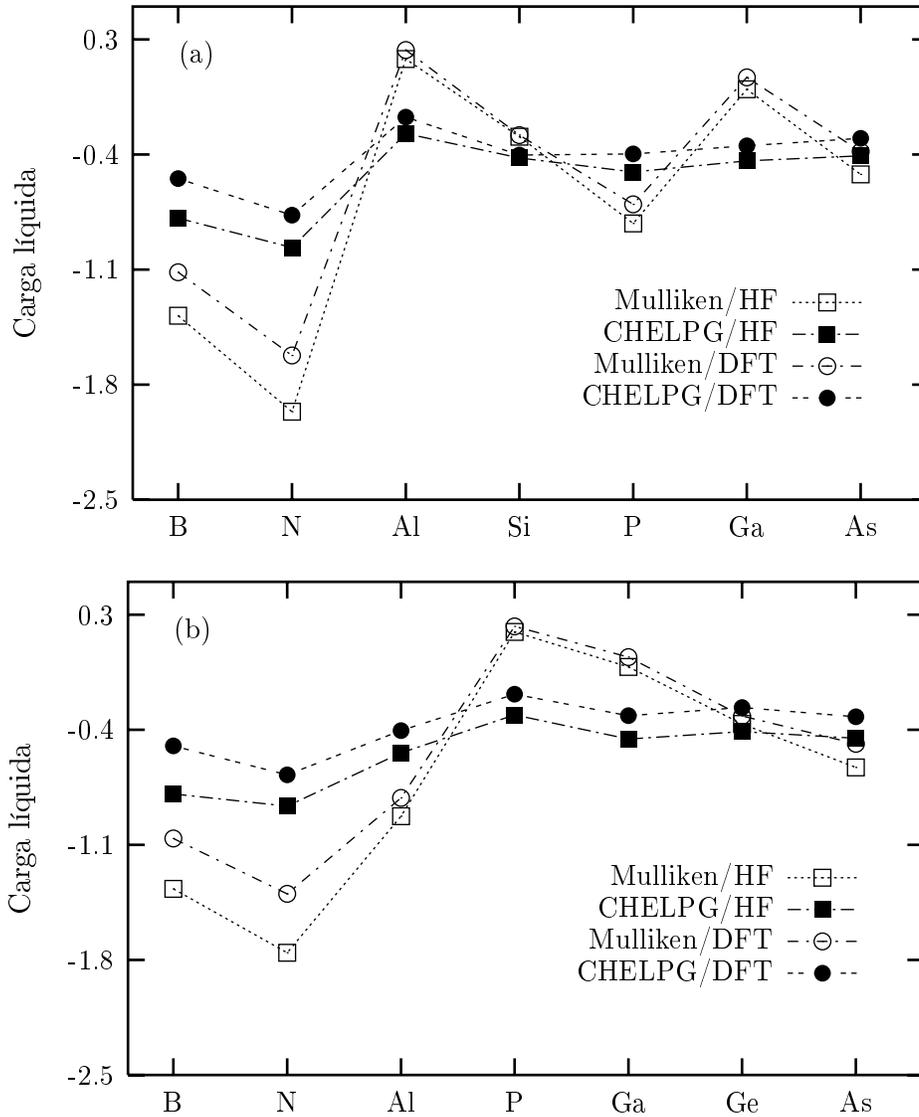


Figura 5.2: Relação entre carga líquida e as diferentes impurezas para os *clusters* (a) silício e (b) germânio.

Independente das diferenças específicas entre os modelos CHELPG e Mulliken, como no caso do Ge e As, deve-se levar em consideração que os compostos estudados com os elementos do grupo 15 apresentam características catiônicas e os compostos com elementos do grupo 13, aniônica. Os elementos do grupo 15 são usualmente associados com elementos ricos em elétrons e eventualmente podem ceder ou compartilhar os elétrons com outros elementos. Os resultados apresentados na figura 5.2 mostram que, apesar do caráter catiônico, a carga positiva não se localiza sobre os elementos do grupo 15, mas sim, nos átomos de Si ou Ge, o que sugere que o processo de transferência de carga pode ocorrer por migração de buracos e não de elétrons, e que semicondutores dopados com elementos do grupo 15, principalmente dopados com N, podem em determinadas circunstâncias comportar-se como semicondutor do tipo *p*.

Uma análise mais detalhada desta possibilidade será estudada no próximo capítulo, especificamente para o N.

Tabela 5.5: Cargas de Mulliken e CHELPG sobre as impurezas nos *clusters* Si₄YH₁₂.

Impureza	HF		DFT	
	Mulliken	CHELPG	Mulliken	CHELPG
Si	-0,292	-0,421	-0,283	-0,404
B	-1,381	-0,787	-1,116	-0,547
Al	0,180	-0,273	0,236	-0,173
Ga	-0,003	-0,438	0,070	-0,346
N	-1,964	-0,966	-1,622	-0,770
P	-0,819	-0,506	-0,703	-0,396
As	-0,521	-0,408	-0,382	-0,301

Tabela 5.6: Cargas de Mulliken e CHELPG sobre as impurezas nos *clusters* Ge₄YH₁₂.

Impureza	HF		DFT	
	Mulliken	CHELPG	Mulliken	CHELPG
Ge	-0,365	-0,411	-0,316	-0,264
B	-1,368	-0,790	-1,061	-0,499
Al	0,195	-0,309	0,229	-0,184
Ga	-0,017	-0,456	0,042	-0,315
N	-1,756	-0,865	-1,399	-0,675
P	-0,926	-0,541	-0,815	-0,405
As	-0,629	-0,451	-0,485	-0,321

5.3.4 Algumas correlações entre eletronegatividade, carga atômica, raio covalente não polar e energia do *gap*

A eletronegatividade é uma medida empírica da tendência dos átomos de atraírem elétrons no ambiente molecular. Este conceito foi proposto inicialmente por Pauling,⁷⁴ sugerindo que a energia de dissociação de ligações heteronucleares, D_{AB} , entre os átomos A e B poderiam ser expressas como uma média aritmética das energias homonucleares D_{AA} e D_{BB} mais uma energia de ressonância δ_{AB} , esta energia de ressonância seria proporcional ao quadrado da diferença de duas quantidades atômicas, que foi associada com a eletronegatividade χ_A e χ_B dos átomos A e B:

$$D_{AB} = \left[\frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \right] + \delta_{AB} = \left[\frac{D_{AA} + D_{BB}}{2} \right] + 23(\chi_A - \chi_B)^2. \quad (5.1)$$

Outras definições para eletronegatividade foram sugeridas na literatura. Mulliken propôs uma escala que utiliza a média aritmética entre a afinidade eletrônica (AE) e o potencial de ionização (PI):

$$\chi = \frac{(IP + EA)}{2}. \quad (5.2)$$

A definição de eletronegatividade de Mulliken baseia-se na ligação entre as espécies A e B levando em consideração a teoria de ligação de valência como um híbrido ressonante de estruturas covalentes e iônicas. Outra escala que tem sido aplicada no estudo de materiais semicondutores de Si e Ge é a de Sanderson,⁶⁹ que propôs uma escala baseada na densidade eletrônica dos átomos. Ela é simplesmente o raio da densidade eletrônica média do átomo (ED) pela densidade eletrônica de um átomo isoeletrônico inerte (ED^0). ED é dado por:

$$ED = \frac{Z}{4.19r^3}, \quad (5.3)$$

em que Z é o número de elétrons no átomo e r o raio covalente. No caso do átomo isoeletrônico inerte, r é um valor interpolado. Outras escalas tem sido sugeridas, tais como: Gordy,⁷⁵ Allred e Rochow,⁷⁶ entre outras. A eletronegatividade é uma tendência específica de cada átomo e tem sido correlacionada com muitas outras propriedades, como cargas atômicas, afinidade por próton, energias de ionização entre outras.

Nosso próximo passo será realizar uma comparação entre os valores de carga e algumas escalas de eletronegatividade. Dentre as diferentes escalas de eletronegatividade disponíveis na literatura, apresentamos na figura 5.3 diagramas correlacionando as cargas líquidas obtidas para os compostos de Si com as escalas de eletronegatividade de Sanderson e Pauling. Observa-se que a tendência genérica dos pontos caracteriza um aumento de carga para os elementos mais eletronegativos. Em outras palavras, uma regressão linear para qualquer dos conjuntos de dados indica uma inclinação negativa.

A seqüência dos elementos não é exatamente a mesma para os dois diagramas, conseqüência da maneira como são definidas as escalas de eletronegatividade. Porém, se eliminarmos o Si, que corresponde ao elemento predominante, verifica-se que os compostos contendo elementos do grupo 15 estão localizados do lado direito da figura, enquanto que os elementos do grupo 13 encontra-se à esquerda. Da mesma maneira como visto no ítem anterior, pela tendência dos pontos, os átomos mais negativos encontram-se a direita da figura 5.3. Os resultados para os compostos de germânio apresentam a mesma tendência observada na figura 5.3 para os compostos de silício.

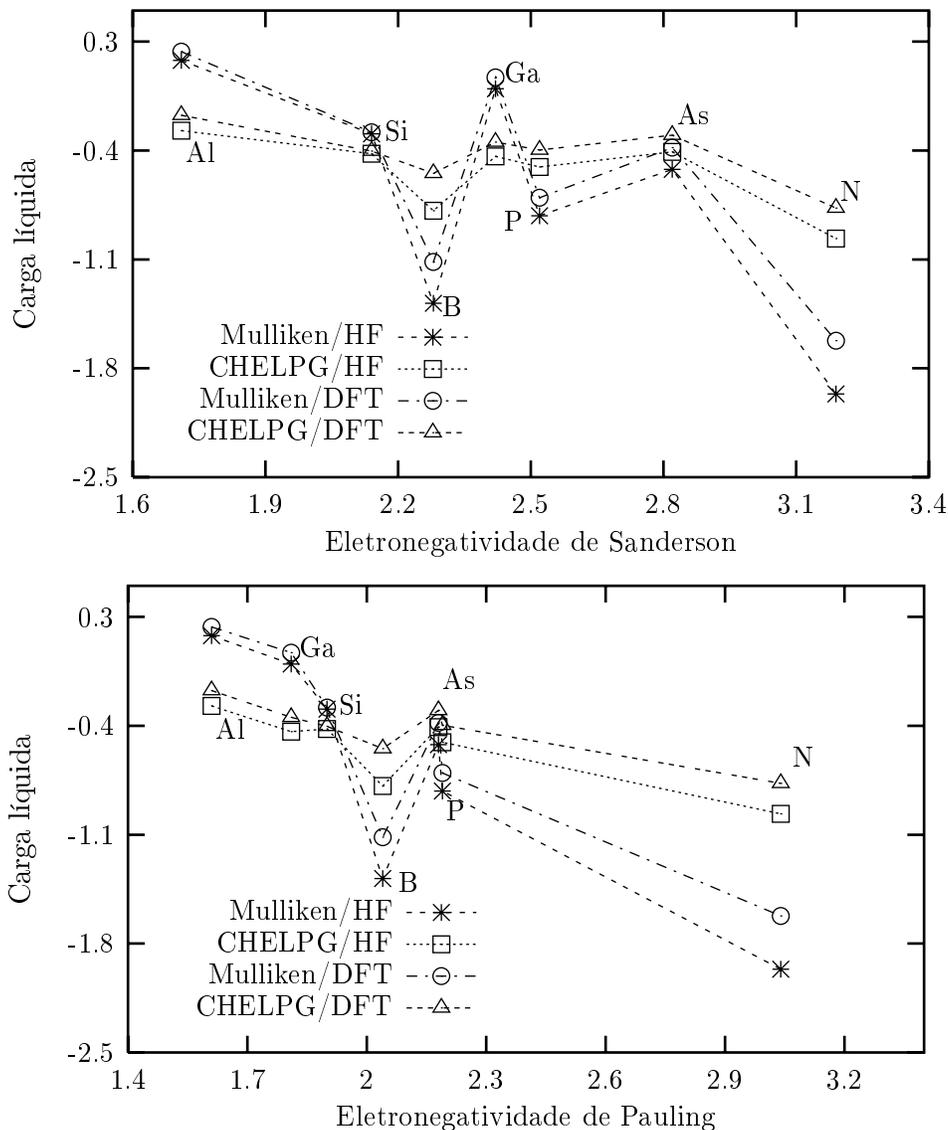


Figura 5.3: Relação entre escalas de eletronegatividade e cargas líquidas para *clusters* de silício.

As diferenças para os casos particulares podem ser atribuídas à especificidade do ambiente eletrônico não considerado na definição das respectivas escalas de eletronegatividade. O boro que se apresenta como extremamente negativo em qualquer dos compostos deve sua carga a vacâncias na sua camada de valência. Porém, grande parte dos compostos contendo boro são trivalentes e algumas escalas de eletronegatividade são definidas para este elemento neste estado específico. Nos compostos estudados o boro encontra-se tetracoordenado e com possibilidade de interagir de maneira efetiva com quatro átomos de Si ou Ge, uma situação diferente em que este elemento é usualmente encontrado.

Assim como enfatizamos o comportamento do nitrogênio anteriormente como dopante em semicondutores do tipo *p*, verifica-se que o boro, que apresenta vacância em sua valência, apresenta-se sempre próximo do nitrogênio, o que sugere uma similaridade de comportamento eletrônico para estes dois

elementos.

Um parâmetro freqüentemente associado às características físicas e químicas dos dopantes é o tamanho dos átomos. Da mesma forma que a eletronegatividade e a carga apresentam definições arbitrárias, o conceito de tamanho depende do ambiente em que o elemento está sendo analisado. Desta forma, vamos avaliar o comportamento das cargas em relação ao raio covalente, definido como a distância internuclear entre dois átomos e o raio covalente não polar, definido como sendo a metade da distância internuclear entre dois átomos iguais com carga elétrica nula. O raio covalente não polar apresenta valores constantes para um dado tipo de ligação entre átomos neutros, ao contrário do raio covalente que tende a mudar com a carga. O raio covalente não polar é uma medida relativa do tamanho de um átomo. Muitos dos raios covalentes não polares podem ser medidos experimentalmente. Alguns com um bom nível de precisão, como os raios covalentes dos halogêneos e metais alcalinos terrosos. Para elementos que formam ligação metálica o raio covalente não polar é uma estimativa feita dos raios covalentes para vários compostos, preferencialmente com baixa polaridade. Para os não metais cujos compostos formam ligações covalentes simples, o raio covalente não polar é estimado como metade da distância internuclear nos cristais sólidos.

Nas figuras 5.4 e 5.5 mostramos os diagramas correlacionando o raio covalente e o raio covalente não polar com as cargas líquidas sobre o átomo central. Ao contrário das outras propriedades verifica-se um conjunto de dados que, independente do modelo de carga ou do nível de teoria, apresenta um comportamento bem definido. Para o cálculo de carga usando o método CHELPG a tendência dos valores é praticamente linear usando ambos os raios. De maneira geral, quanto maior o raio covalente, mais positivo é o sistema e vice-versa. Esta tendência sugere que átomos pequenos devem apresentar um maior efeito de atração nuclear efetiva sobre os elétrons de valência, do que os átomos grandes. Esta hipótese concorda com a sugestão de Sanderson⁶⁹ sobre a baixa afinidade de átomos grandes.

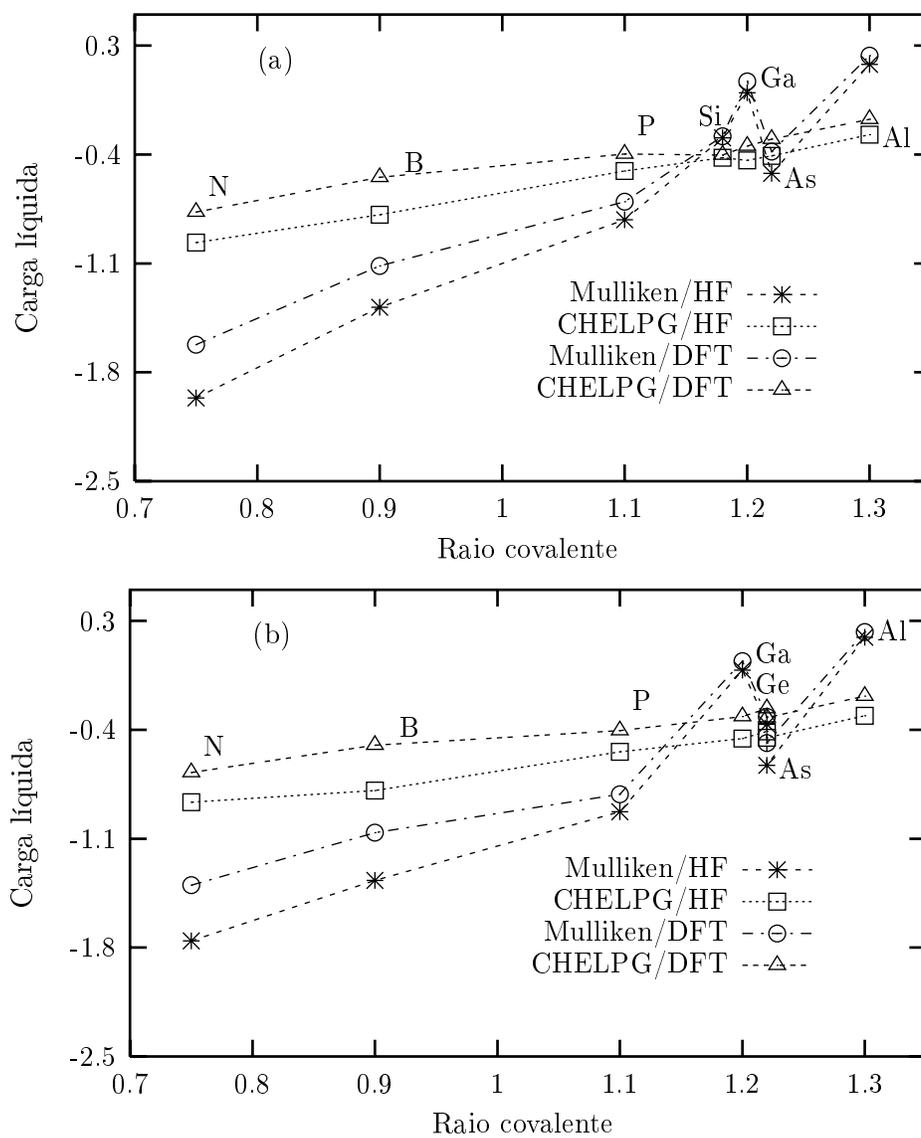


Figura 5.4: Relação entre raio covalente e cargas atômicas para os *clusters* (a) silício e (b) germânio.

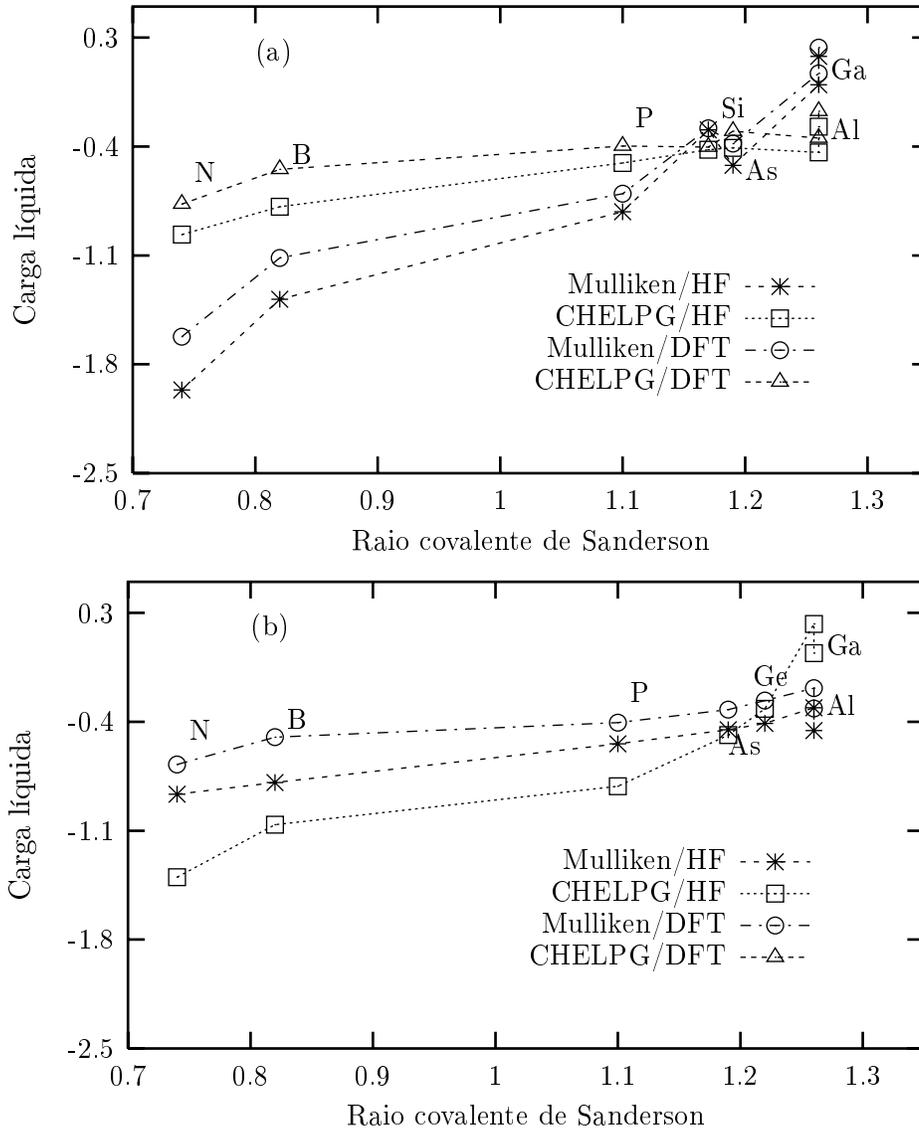


Figura 5.5: Relação entre raio covalente não polar e cargas atômicas para os *clusters* (a) silício e (b) germânio.

Nas figuras 5.4 e 5.5 da mesma maneira como discutido anteriormente, sugere que N e B correspondem a um extremo do conjunto de dados e conseqüentemente podem apresentar propriedades semelhantes, como sugerido pela análise anterior.

Uma outra propriedade importante nos sólidos semicondutores é a energia da banda proibida, *gap* (E_g). Ela é essencial na formação do par elétron-buraco destes materiais e pode ser uma boa medida para testar o modelo e o método de cálculo empregado, podendo ser facilmente calculada como:

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (5.4)$$

em que E_{LUMO} é a energia do orbital molecular de menor energia desocupado e E_{HOMO} é a energia do orbital molecular de maior energia ocupado. Desta forma, nosso propósito é investigar uma possível correlação entre a eletronegatividade das diferentes impurezas e a energia do *gap* de cada sistema.

Nas figuras 5.6 e 5.7 mostramos os resultados para os *clusters* X_4YH_{12} e $X_{29}YH_{31}$, respectivamente. As curvas obtidas para os sistemas menores mostram que existe uma correlação quase que direta entre a eletronegatividade das impurezas e energia do *gap*. No entanto, para os sistemas $X_{29}YH_{30}$ observa-se uma tendência praticamente constante. Esta diferença no comportamento das curvas pode ser atribuída a relação entre o número de átomos da impureza e dos átomos de Si e Ge. Estes resultados mostram que a eletronegatividade não é o único fator decisivo no deslocamento da banda proibida e que fatores como a relação entre o número de átomos da impureza e do hospedeiro, Si ou Ge, devem interferir na descrição da sua banda. Os resultados apresentados nas figuras 5.6 e 5.7 referem-se aos valores da banda proibida calculadas com o conjunto de base 6-311G e LANL2DZ, respectivamente. No entanto, a mesma tendência é observada com o conjunto de base 6-311G* tanto em nível HF quanto DFT. Também observa-se que a tendência para os *clusters* de Si e Ge são qualitativamente idênticos, independente da escala de eletronegatividade, a impureza apresenta mesmo comportamento.

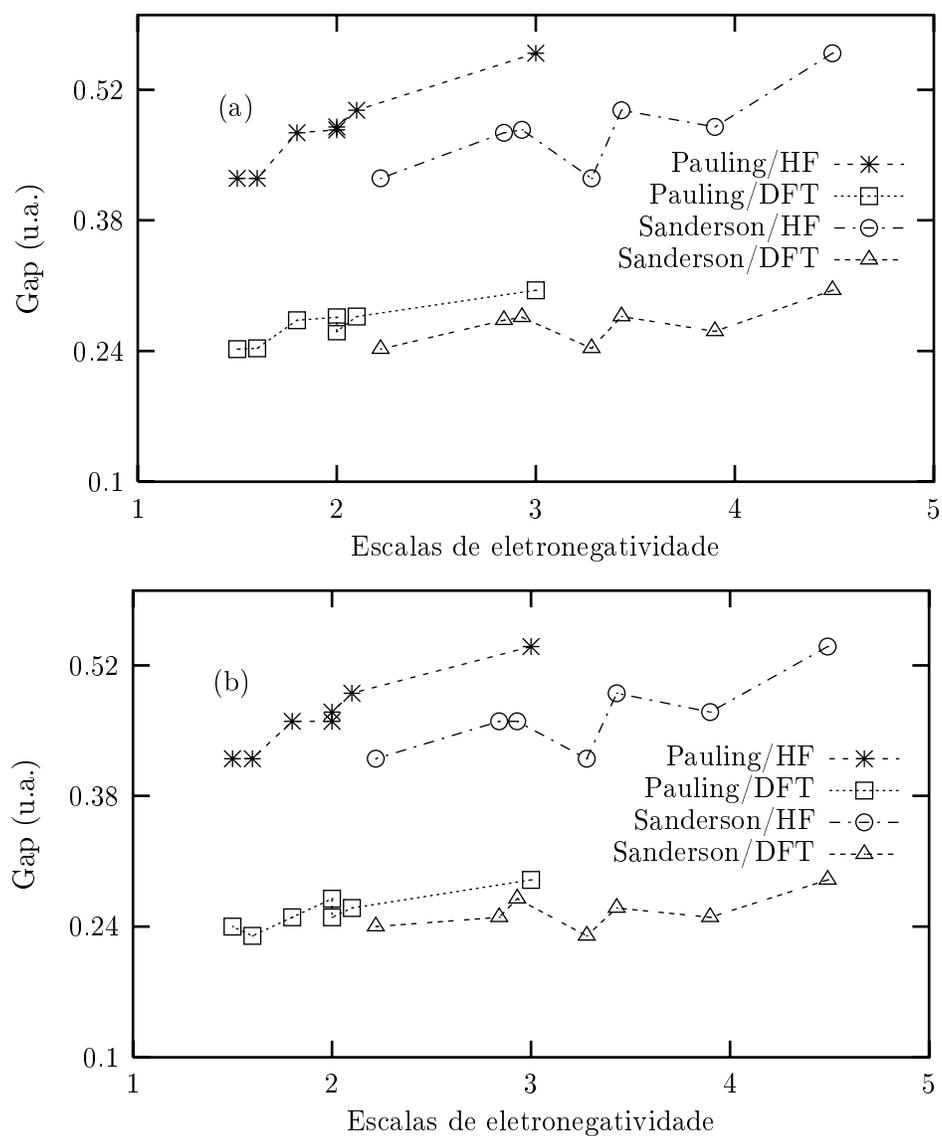


Figura 5.6: Relação entre escalas de eletronegatividade e energia da banda proibida (gap) para os *clusters* X_4YH_{12} de (a) silício e (b) germânio.

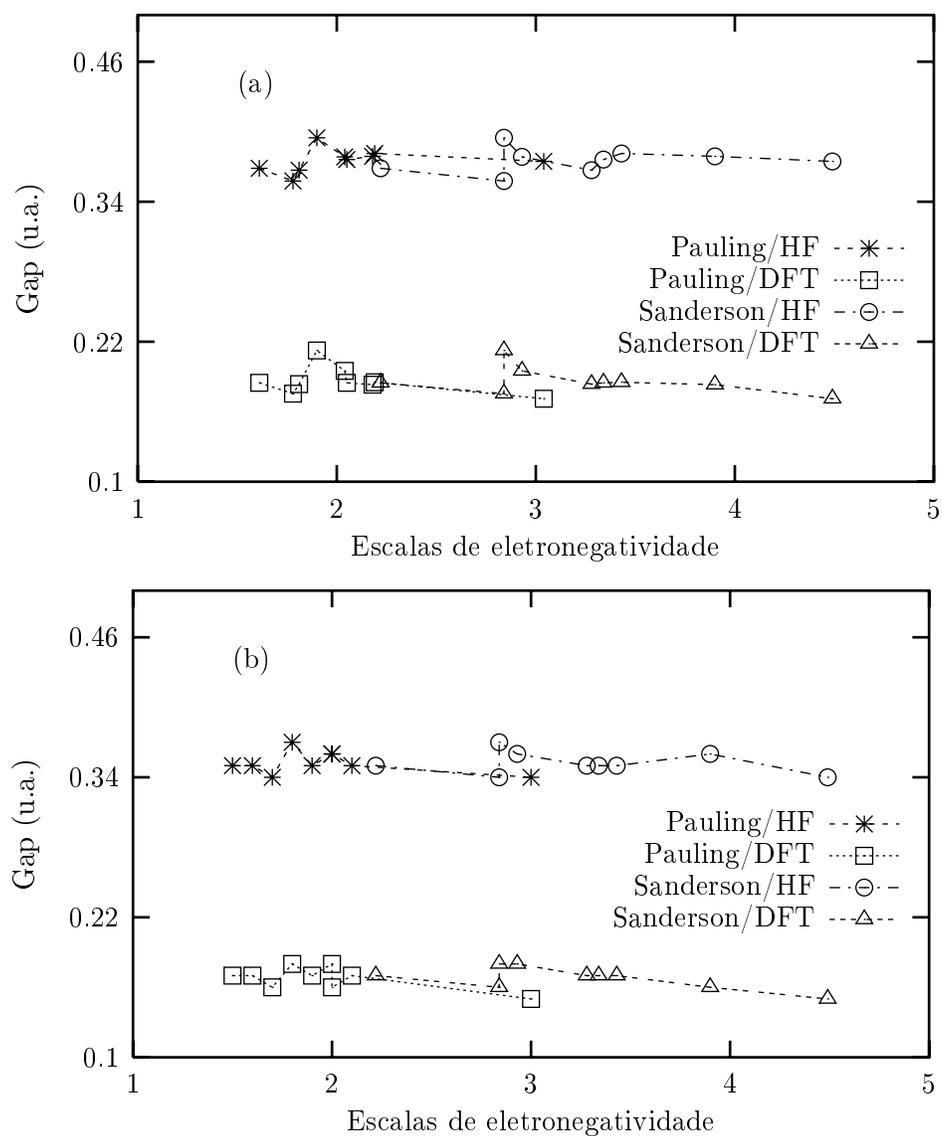


Figura 5.7: Relação entre escalas de eletronegatividade e energia da banda proibida (gap) para os clusters $X_{29}YH_{30}$ (a) silício e (b) germânio.

5.4 Conclusões

O efeito dos dopantes B, Al, Ga, In, N, P, As e Sb foram estudados nos *clusters* de X_4YH_{12} e $X_{29}YH_{31}$, $X = \text{Si}$ ou Ge e Y corresponde a impureza. Com excessão dos comprimentos de ligação para X-Al e X-Ga, os resultados obtidos para as demais impurezas apresentaram comportamento periódico, ou seja, dentro de um mesmo período da impureza, os comprimentos de ligação crescem com o aumento do número atômico. Em todos os casos os valores calculados apresentaram boa concordância com os valores experimentais ou com outros resultados teóricos reportados na literatura. Nos sistemas onde foram empregados pseudopotenciais para representar os elétrons do caroço observou-se que os comprimentos de ligação apresentam boa concordância com os cálculos envolvendo todos os elétrons. Em todos os casos observa-se um efeito localizado da impureza que tende a se dispersar ao longo do sistema. Os modelos de cargas de Mulliken e CHELPG apresentaram um comportamento qualitativo semelhantes. Observou-se que apesar do caráter catiônico das impurezas do grupo 15 a carga positiva não se localizava sobre a impureza, mas sim, nos átomos de Si ou Ge. Este comportamento sugere que o processo de transferência de carga pode ocorrer por migração de buracos e não de elétrons e semicondutores dopados com elementos do grupo 15, principalmente dopado com N, podem em determinadas circunstâncias comportar-se como semicondutor do tipo *p*.

Capítulo 6

Modelos Estruturais para Sólidos Amorfos

6.1 Introdução

Simular estruturas amorfas é significativamente muito mais difícil do que estruturas cristalinas. Na ausência da periodicidade dos materiais amorfos, estudos de difração só permitem obter informações sobre a vizinhança média de um determinado átomo de referência, a partir do qual, outros átomos estão distribuídos. Esta informação é obtida através de funções de distribuição radial (RDF, *radial distribution function*). Entretanto a natureza estatística da RDF e das dificuldades experimentais em sua determinação não permite, com esta única informação, especificar uma estrutura. Porém, combinada com o conhecimento da natureza dos seus elementos constituintes e com outras propriedades físicas é uma ferramenta importante, para uma boa descrição estrutural de materiais amorfos.

Modelos estruturais para representar estruturas cristalinas e compostos químicos são encontrados em salas de aula e em laboratórios de pesquisa. Um dos primeiros modelos físicos que se tem conhecimento, construído para representar um cristal cúbico de diamante, foi produzido por Nernst.⁷⁷ Posteriormente, esta idéia foi expandida para sistemas amorfos no estudo de óxidos vítreos por Zachariasen⁷⁸ que empregou a teoria *continuous random networks* (CRN) na elaboração do modelo. Na CRN cada elemento retém seu número de coordenação atômico, podendo apresentar certos desvios nos comprimentos e ângulos de ligação em relação aos mesmos sistemas cristalinos. Na CRN não se produz nenhuma ordem de longo alcance.

Um modelo físico para descrever semicondutores amorfos coordenados de forma tetraédrica foi proposto inicialmente por Polk.⁷⁹ O modelo foi construído manualmente utilizando pequenas esferas metálicas e varetas plásticas que se encaixavam formando um arranjo tridimensional. O modelo final continha aproximadamente 440 esferas e um comprimento de 91 *cm*. Com este modelo Polk obteve boa concordância com algumas medidas experimentais, tais como: a densidade do material e a função de distribuição radial do silício e germânio amorfos. Outros modelos⁸⁰⁻⁸² foram desenvolvidos para representar os sólidos amorfos de Si e Ge. Estes modelos diferem nas distorções dos comprimentos e ângulos de ligação usados na construção do modelo e têm em comum a aproximação de coordenação tetraédrica local.

Para facilitar a obtenção de modelos com uma grande quantidade de átomos, programas computa-

cionais foram desenvolvidos permitindo uma obtenção sistemática para modelos com algumas centenas de átomos. Henderson^{83,84} construiu manualmente um modelo para Si e Ge amorfos e refinou as coordenadas obtidas com o uso de um programa computacional. O primeiro modelo gerado completamente por um algoritmo foi desenvolvido por Guttman.^{85,86} No entanto, os modelos gerados manualmente apresentavam melhor concordância com as observações experimentais, ao contrário dos modelos gerados pelo algoritmo de Gutmann. Logo depois, Wooten, Winer e Weire⁸⁷ desenvolveram um programa computacional para gerar estruturas de silício amorfo. O algoritmo ficou conhecido como W3. Neste modelo anéis de cinco e sete membros são introduzidos no retículo mediante permutações de ligações entre átomos adjacentes. Foi observado que os modelos obtidos por este algoritmo apresentavam boa concordância com a RDF experimental. Atualmente, configurações estruturais para silício e germânio amorfo são obtidas mediante métodos de dinâmica molecular^{88,89} e de Monte Carlo.^{13,90} Nestes métodos é possível simular um resfriamento rápido de estruturas organizadas a partir das quais se obtém estruturas desorganizadas.

O objetivo deste trabalho é obter um modelo estrutural que represente de forma adequada os sistemas amorfos. Os modelos estruturais foram obtidos de diferentes maneiras: no caso mais simples, cujo modelo é representado por um sistema linear, o modelo foi construído utilizando-se a matriz- Z para descrever as coordenadas dos átomos; nos outros casos, que envolvem um maior número de átomos, utilizou-se programas computacionais desenvolvidos durante a execução deste trabalho. Com a obtenção da geometria molecular dos sistemas a -Si e a -Ge realizou-se cálculos de estrutura eletrônica onde foram empregados métodos semi-empíricos e *ab initio* dependendo do tamanho do sistema estudado .

6.2 Detalhes computacionais

6.2.1 Os sistemas cristalinos

Num tratamento químico quântico é possível considerar formas intermediárias de sólidos podendo-se representá-los por geometrias arbitrárias. Neste trabalho, diferentes modelos para sistemas de Si e Ge nas formas cristalinas e amorfas foram gerados. O primeiro modelo representa uma cadeia linear, como um fio de átomos e representa o crescimento em uma única dimensão, isto é, a partir do *cluster* X_4NH_{12} aumenta-se o número de átomos de Si ou Ge em uma direção preferencial até formar o $X_{23}NH_{50}$. O segundo modelo foi elaborado de tal forma que a estrutura fosse expandida em duas dimensões em torno do nitrogênio. No terceiro modelo os átomos seguem o mesmo padrão apresentado para uma e duas dimensões e apresentam um crescimento tridimensional no espaço. Todos estes modelos levaram em consideração o arranjo tetraédrico dos átomos de Si e Ge. Representações destes modelos são apresentadas na figura 6.1.

6.2.2 Os sistemas amorfos

Neste trabalho foram empregadas três metodologias para a obtenção de modelos distintos para os sistemas amorfos:

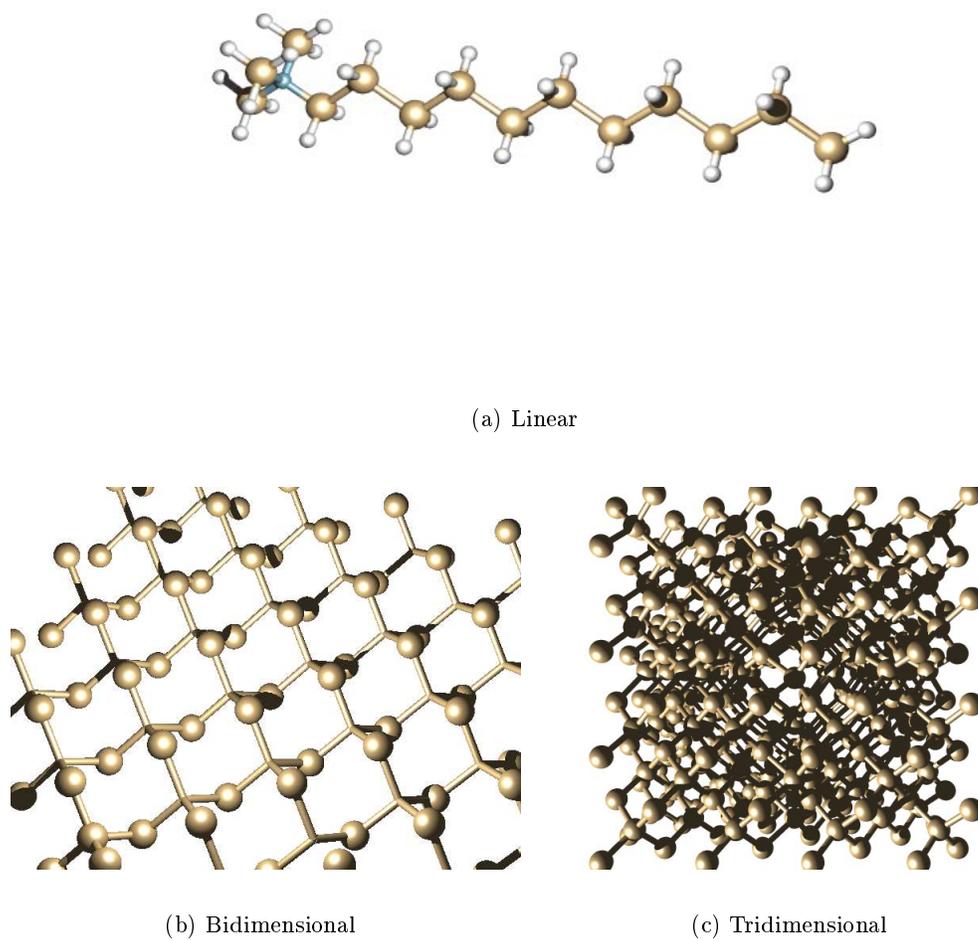


Figura 6.1: Ilustração dos *clusters* de silício e germânio cristalinos.

- a) As estruturas foram geradas por meio de um programa computacional. Este programa foi desenvolvido em nosso grupo com o objetivo de gerar estruturas amorfas controlando certos parâmetros estruturais, tais como: (i) arranjo tetraédrico para os átomos de Si ou Ge com desvios nos comprimentos e ângulos de ligação previamente definidos. Neste caso, os desvios para os ângulos de ligação foram de no máximo 5° e para os comprimentos de ligação de até $0,15 \text{ \AA}$. Estes desvios correspondem à observações experimentais encontradas para estes materiais. (ii) o modelo final deve apresentar densidade próxima do material cristalino, neste caso $2,33 \text{ g/cm}^3$ para o silício e $5,32 \text{ g/cm}^3$ para o germânio.
- b) No segundo modelo as estruturas amorfas foram obtidas mediante desvios nas coordenadas do respectivo sistema cristalino, neste caso, primeiro obtém-se o sistema cristalino e em seguida as coordenadas cartesianas deste sistema são alteradas através de pequenos desvios, o que ocasiona a produção de uma estrutura semi-organizada. Os melhores resultados foram obtidos com desvios de $0,3 \text{ \AA}$.
- c) As estruturas amorfas foram representadas por microcristais, cuja célula unitária foi expandida nas três direções do espaço. Neste caso, partindo-se de uma célula com 18 átomos obteve-se um cristal com 486 átomos e partindo-se de uma célula com 32 átomos obtivemos um cristal com 864 átomos. Alguns destes modelos são mostrados na figura 6.2.

Refinamentos no primeiro modelo foram tentados em que um potencial analítico incluindo termos coulombicos e de Leonard-Jones foram utilizados. Neste caso, pequenos conjuntos de átomos vizinhos, de 5 a 20 átomos, foram submetidos a um processo de relaxação estrutural por meio de otimização de geometria empregando-se o método simplex de Nelder e Mead.⁹¹ As estruturas resultantes ao serem submetidas ao cálculo de propriedades não produziam resultados que indicassem alterações significativas em relação as estruturas originais. Considerando-se o tempo computacional e a qualidade dos resultados obtidos, optou-se por explorar os resultados obtidos pelo modelo mais simples.

6.2.3 Os cálculos estruturais e eletrônicos

Existe um compromisso entre a qualidade do método empregado e o tamanho do *cluster* estudado. Desta forma, para *clusters* com mais de 100 átomos uma aproximação *ab initio* torna-se bastante dispendiosa, especialmente quando envolve átomos pesados como Si e Ge. A utilização de métodos semi-empíricos é bastante convidativa para estes sistemas, principalmente pelo seu custo computacional, embora modificações na estrutura ou parametrização seja consideravelmente mais difícil do que para os métodos *ab initio*.

Assim, devido a simplicidade e ao tamanho do modelo, cálculos *ab initio* em nível Hartree-Fock foram exclusivamente aplicados aos sistemas unidimensionais. Nos átomos de Si e Ge foram empregados pseudopotenciais de Wadt e Hay^{14,92} para representar os elétrons do caroço e reduzir o custo computacional; nos átomos de nitrogênio e hidrogênio usou-se o conjunto de bases 3-21G.⁹³ Os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian-98.⁴⁹

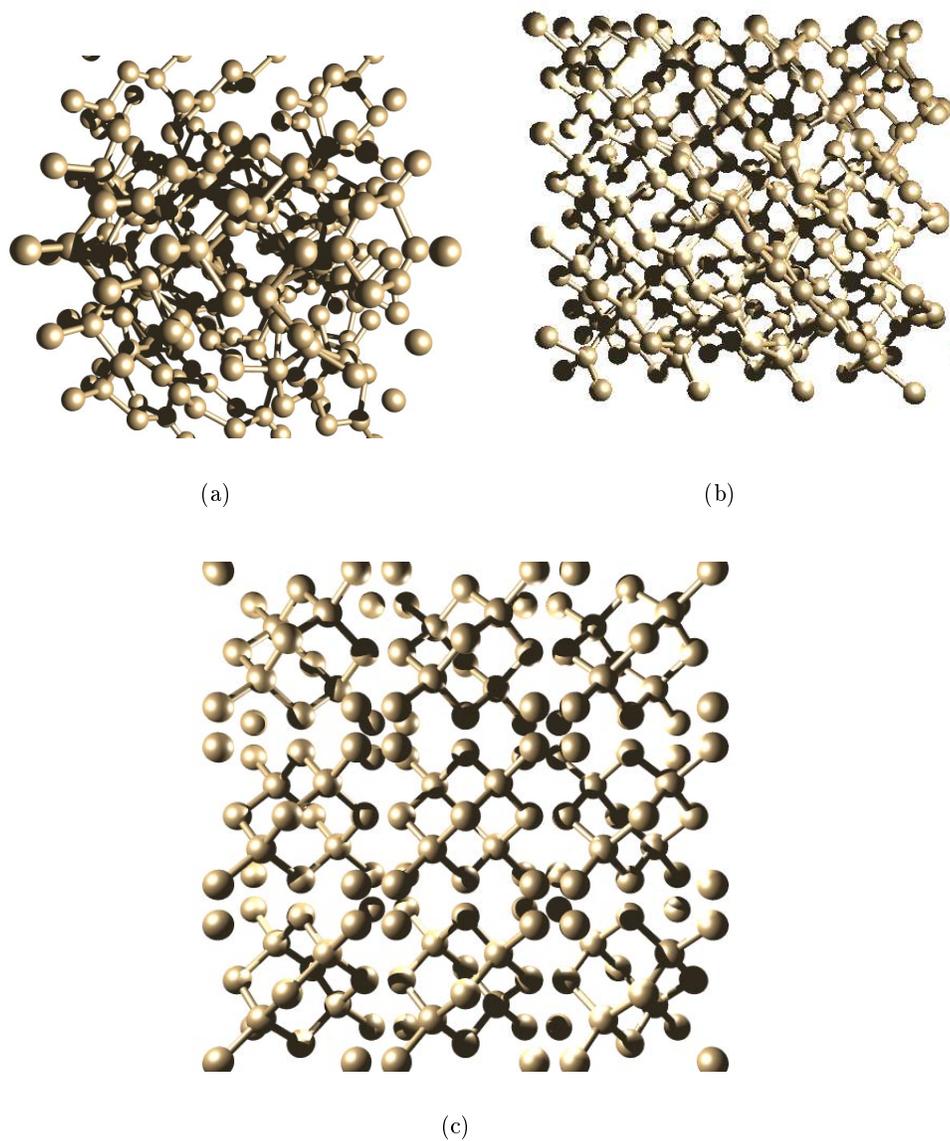


Figura 6.2: Ilustração dos *clusters* de silício e germânio amorfos, (a) usando o modelo baseado no CRN, (b) modelo obtido a partir de variações das coordenadas do sistema cristalino e (c) microcristais, neste caso, para uma melhor visualização do modelo a célula foi expandida em 2 direções.

Para os sistemas bidimensionais e tridimensionais, que envolvem um maior número de átomos, foram realizados exclusivamente cálculos semi-empíricos Hückel estendido²³ utilizando o programa ICONC-EDIT. Os parâmetros necessários para execução deste programa são mostrados na tabela 6.1. Nesta tabela N indica o número de elétrons de valência, n_s e n_p o número quântico principal dos orbitais s e p , respectivamente, ζ_s e ζ_p são expoentes de Slater e H_{pp} e H_{ss} são integrais de Coulomb, que são obtidas através de dados espectroscópicos e valores termodinâmicos. O valor de 1,75 foi usado na aproximação de Wolfsberg-Helmholtz para as integrais de recobrimento.

Tabela 6.1: Parâmetros para o programa Hückel estendido. N indica o número de elétrons de valência, n_s e n_p número quântico principal dos orbitais s e p , respectivamente, ζ_s e ζ_p são expoentes de Slater e H_{pp} e H_{ss} são integrais de Coulomb.

Átomo	N	n_s	ζ_s	$H_{ss}(eV)$	n_p	ζ_p	$H_{pp}(eV)$
H ^(a)	1	1	1,300	-13,6			
Si ^(a)	4	3	1,383	-17,3	3	1,383	-9,2
Ge ^(b)	4	4	2,160	-16,0	4	1,850	-9,0
N ^(a)	5	2	1,950	-26,0	2	1,950	-13,4

(a) Ref.⁹⁴

(b) Ref.⁹⁵

6.3 Os *clusters* lineares

Uma cadeia de átomos de silício ou germânio linear é um maneira simples de tentar-se especular propriedades eletrônicas de um sólido real e de avaliar as deficiências do mesmo em relação a um sólido tridimensional real. Esta simplificação estrutural permitiu que estes *clusters* tivessem a geometria estrutural otimizada utilizando-se métodos *ab initio*. Os clusters lineares foram construídos inicialmente partindo-se de uma simetria tetraédrica com um átomo de nitrogênio ligado diretamente a quatro átomos de silício ou germânio, as ligações terminais dos átomos de Si ou Ge foram saturadas com átomos de hidrogênio, formando o *cluster* X_4NH_{12} , $X=Si,Ge$. Em seguida um átomo de H foi substituído por um grupo de SiH_3 ou GeH_3 , sendo este procedimento repetido até obter-se o *cluster* linear $X_{23}NH_{50}$. Alguns destes *clusters* são mostrados na figura 6.3.

Os resultados obtidos empregando-se cálculos Hartree-Fock demonstram que este modelo apresenta uma instabilidade estrutural que é refletida na possível quebra da ligação entre o átomo de Si ou Ge ligado diretamente ao átomo de N. Os valores obtidos para os comprimentos de ligação entre Si-N, Si-Si, Ge-N e Ge-Ge são mostrados nas tabelas 6.2 e 6.3. De acordo com estes resultados verifica-se dois comportamentos estruturais distintos: (i) um em que o átomo de nitrogênio permanece ligado a três átomos de silício ou germânio, e (ii) um outro constituído pela cadeia linear dos átomos restante.

No fragmento da molécula contendo o nitrogênio observa-se que este átomo forma três ligações equivalentes para Si-N que variam entre 1,762, 1,764 e 1,765 Å e para Ge-N variam entre 1,838, 1,840 e

1,841 Å. Estes valores podem ser comparados diretamente com observações experimentais para sólidos de Si e Ge dopados com N, cujo os valores reportados na literatura são 1,705 Å para Si-N⁵⁵ e 1.840 Å para Ge-N.⁵⁶

No segundo fragmento, constituído por ligações Si-Si ou Ge-Ge observa-se que a medida que os átomos pesados se afastam do átomo de nitrogênio os comprimentos de ligação Si-Si e Ge-Ge tendem a valores próximos aos descritos na literatura para a ligação no sólido, 2,35 Å para Si-Si e 2,44 Å para Ge-Ge.

Em todos os *clusters* o aumento da cadeia linear tende a produzir um estado não ligado entre o átomo de nitrogênio e o primeiro átomo pesado cuja cadeia é expandida. Este estado não ligado é caracterizado por um comprimento de ligação que varia de 4,364 à 5,678 Å para os *clusters* de silício e de 4,764 à 6,499 Å para os *clusters* de germânio. Estes resultados reforçam a tendência do átomo de nitrogênio em formar três ligações.

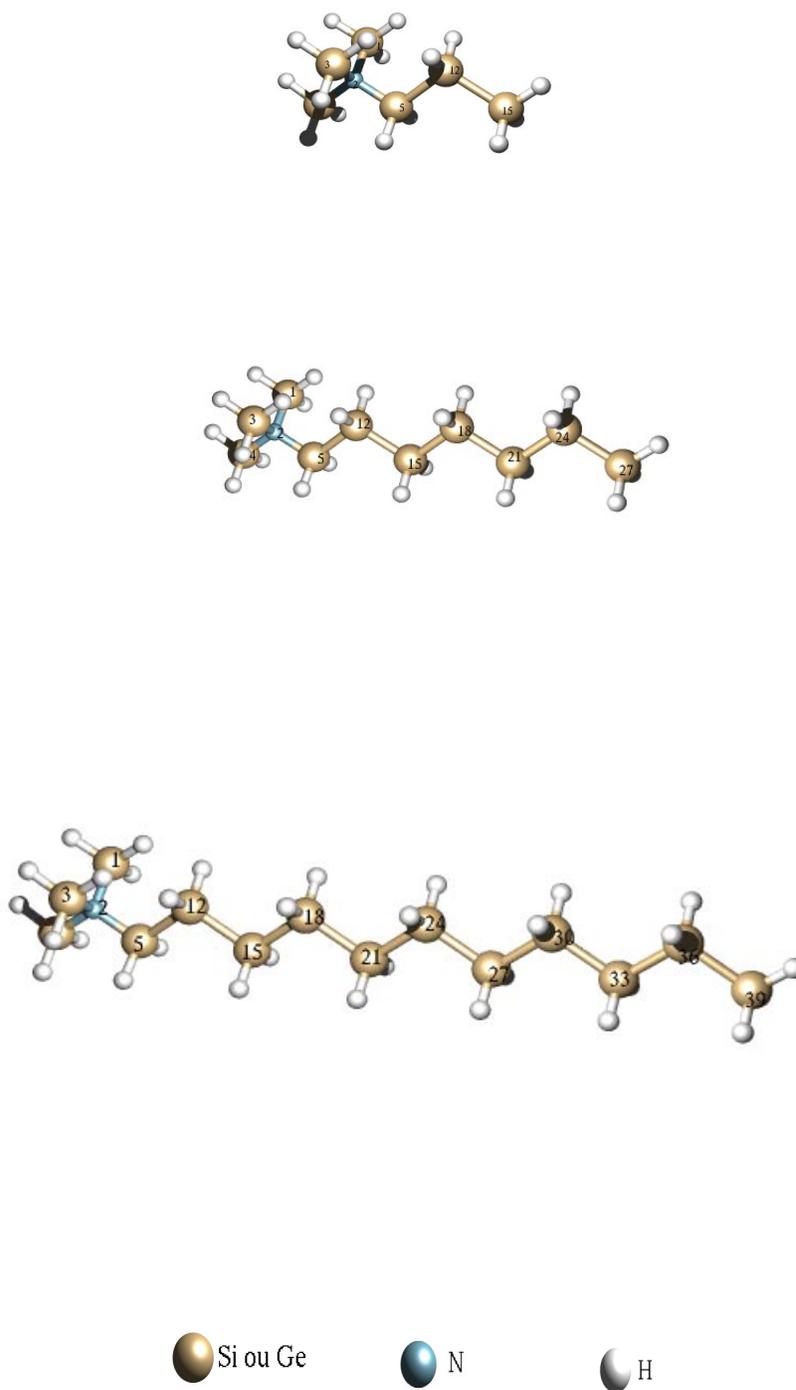


Figura 6.3: Ilustração dos *clusters* lineares de silício e germânio.

Tabela 6.2: Comprimentos de ligações Si-Si obtidos em nível HF\LANL2DZ para os *clusters* lineares. Veja a figura 6.3 para definição da numeração nos átomos.

R_{Si-Si}	Si ₄ NH ₁₂	Si ₅ NH ₁₄	Si ₆ NH ₁₆	Si ₇ NH ₁₈	Si ₈ NH ₂₀	Si ₉ NH ₂₂	Si ₁₀ NH ₂₄	Si ₁₁ NH ₂₆	Si ₁₂ NH ₂₈	Si ₁₃ NH ₃₀	Si ₁₄ NH ₃₂
R _{2,1}	1,917	1,829	1,765	1,765	1,765	1,762	1,762	1,765	1,765	1,764	1,765
R _{2,3}	1,917	1,829	1,765	1,765	1,765	1,762	1,762	1,765	1,765	1,764	1,765
R _{2,4}	1,917	1,829	1,765	1,765	1,765	1,762	1,762	1,765	1,765	1,764	1,765
R _{2,5}	1,917	2,076	4,605	4,940	4,942	5,291	5,678	4,364	5,439	5,329	5,429
R _{5,12}		5,392	2,332	2,332	2,332	2,332	2,332	2,333	2,332	2,333	2,333
R _{12,18}			2,346	2,346	2,347	2,347	2,347	2,347	2,347	2,347	2,347
R _{18,21}				2,342	2,343	2,344	2,344	2,344	2,343	2,343	2,344
R _{21,24}					2,342	2,343	2,343	2,343	2,343	2,343	2,343
R _{24,27}						2,342	2,343	2,343	2,343	2,343	2,343
R _{27,30}							2,342	2,342	2,343	2,342	2,343
R _{30,33}								2,341	2,342	2,343	2,343
R _{33,36}									2,341	2,342	2,343
R _{36,39}										2,341	2,343
R _{36,39}											2,343

Tabela 6.3: Comprimentos de ligações Ge-Ge obtidos em nível HF\LANL2DZ para os *clusters* lineares. Veja a figura 6.3 para definição da numeração nos átomos.

R_{Ge-Ge}	Ge ₄ NH ₁₂	Ge ₅ NH ₁₄	Ge ₆ NH ₁₆	Ge ₇ NH ₁₈	Ge ₈ NH ₂₀	Ge ₉ NH ₂₂	Ge ₁₀ NH ₂₄	Ge ₁₁ NH ₂₆	Ge ₁₂ NH ₂₈	Ge ₁₃ NH ₃₀	Ge ₁₄ NH ₃₂
R _{2,1}	1,958	1,840	1,841	1,838	1,841	1,841	1,841	1,841	1,841	1,841	1,841
R _{2,3}	1,958	1,840	1,841	1,838	1,841	1,841	1,841	1,841	1,841	1,841	1,841
R _{2,4}	1,958	1,840	1,841	1,838	1,841	1,841	1,841	1,841	1,841	1,841	1,841
R _{2,5}	2,055	4,933	5,089	5,433	5,947	5,542	6,279	6,499	6,245	4,764	5,851
R _{5,12}		2,462	2,463	2,463	2,464	2,464	2,464	2,464	2,464	2,461	2,463
R _{12,18}			2,470	2,472	2,473	2,473	2,474	2,473	2,473	2,470	2,473
R _{18,21}				2,466	2,469	2,470	2,470	2,470	2,470	2,470	2,470
R _{21,24}					2,466	2,468	2,469	2,469	2,469	2,469	2,469
R _{24,27}						2,465	2,468	2,469	2,468	2,469	2,469
R _{27,30}							2,465	2,468	2,469	2,469	2,468
R _{30,33}								2,465	2,468	2,469	2,469
R _{33,36}									2,465	2,469	2,468
R _{36,39}										2,466	2,468
R _{36,39}											2,465

6.3.1 As cargas atômicas em sistemas cristalinos

Processos de transferência de carga podem ser observados através de uma análise populacional empregando-se os métodos Hückel estendido e *ab initio*. Neste último, além da distribuição das cargas de Mulliken calculou-se as cargas CHELPG. Uma comparação dos resultados das distribuições de cargas atômicas de Mulliken e CHELPG sobre o átomo de nitrogênio nos compostos de Si e Ge pode ser vista na figura 6.4. Os resultados mostram que as cargas apresentam tendências qualitativas e quantitativas semelhantes. Nos dois tipos de *clusters* observa-se que o átomo de N apresenta um maior caráter eletronegativo e que as cargas de Mulliken são praticamente invariantes com o aumento da cadeia, ao contrário das cargas CHELPG que apresentam pequenas oscilações ao longo da cadeia.

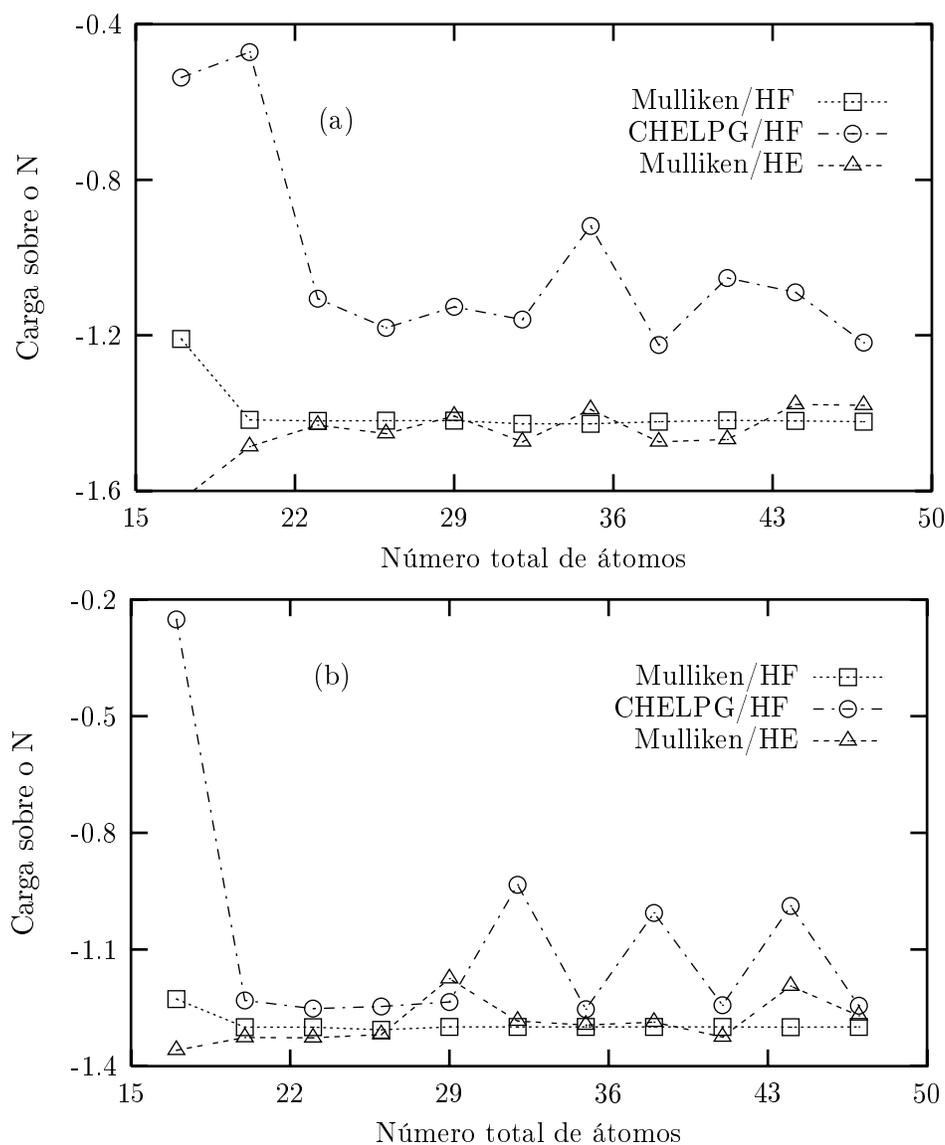


Figura 6.4: Distribuição de cargas sobre o átomo de N para os sistemas lineares: (a) de silício e (b) de germânio.

A distribuição de carga ao longo da cadeia de silício apresenta valores positivos sobre esses átomos e ligeiramente negativos sobre os hidrogênios. A maior carga positiva encontra-se localizada no átomo de Si vizinho ao átomo de N e na extremidade oposta da cadeia linear. Valores da ordem de 0,8 e 0,6 unidades de carga são observadas para o Si e Ge, enquanto que no centro das maiores cadeias lineares os valores de carga são da ordem de 0,3 a 0,4 unidades.

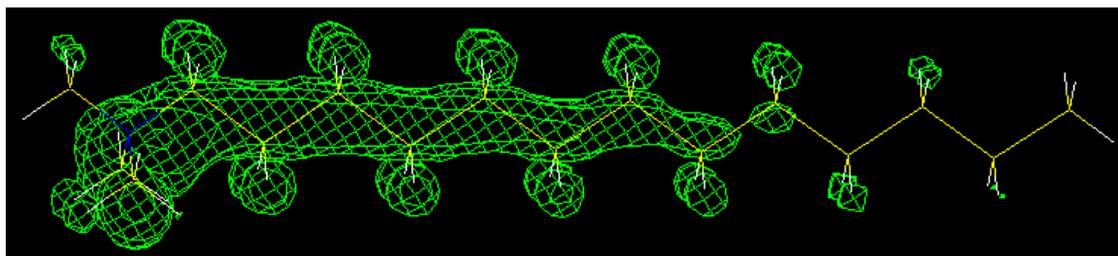
A retirada de um elétron deste sistema tende a produzir uma maior retirada de elétrons da cadeia de Si ou Ge do que do átomo de N. A figura 6.5 ilustra a densidade eletrônica dos orbitais de fronteira da espécie estudada. Os orbitais na figura 6.5 correspondem ao último orbital duplamente ocupado, figura 6.5(c), que chamamos de HOMO, e o primeiro orbital molecular desocupado, figura 6.5(a), que denominamos de LUMO. O orbital intermediário, figura 6.5(b) corresponde a um orbital com ocupação de um único elétron e será denominado de SOMO. Na espécie molecular não substituída por nitrogênio, ou seja, $\text{Si}_{17}\text{H}_{36}$, este último orbital não existe e o HOMO e LUMO correspondem a distribuição eletrônica equivalente aos orbitais da figura 6.5(c) e figura 6.5(a), respectivamente. O SOMO existe única e exclusivamente em função da presença do nitrogênio. Embora verifique-se uma concentração eletrônica considerável no N, a maior contribuição está associada ao Si, que deve apresentar caráter radicalar. Numericamente a remoção de um elétron diminui em torno de 2 a 3 vezes a densidade eletrônica sobre os Si em torno do N em relação ao próprio N. Em outras palavras, se um elétron for removido do sistema, esta ionização se processará em relação ao Si e não ao N.

Uma maneira distinta de analisarmos os dados de densidade eletrônica será considerar um processo de excitação. A excitação de menor energia corresponde a transferência de elétrons do SOMO para o LUMO. A diferença de energia do HOMO para o SOMO ou HOMO para LUMO é consideravelmente elevada e será analisada na próxima seção. As características de densidade eletrônica do SOMO e LUMO deixam claro a tendência do sistema de propagar a densidade eletrônica através de uma situação localizada, figura 6.5(b), para uma deslocalizada 6.5(c) durante o processo de excitação. Esta alternativa sugere que o tradicional mecanismo de transferência de elétrons durante o processo de condução seja aceitável.

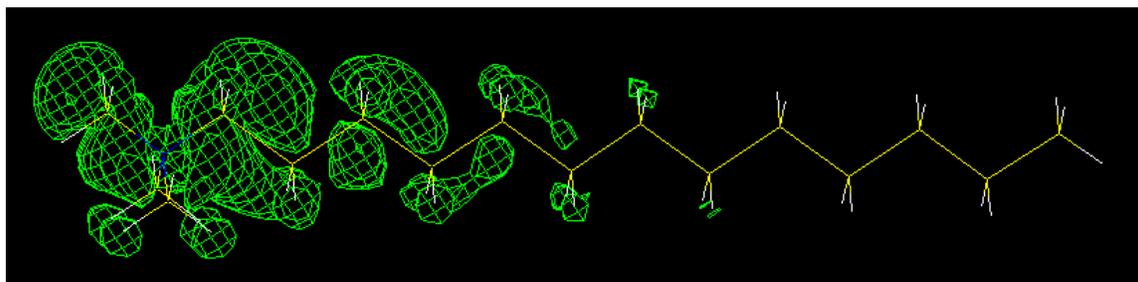
Analisando-se o conjunto de informações referentes as alterações na densidade eletrônica, verifica-se que a presença do N nos *clusters* de Si ou Ge (não apresentado, porém semelhante), afetam significativamente a distribuição eletrônica do sólido. Entretanto, as alterações provocadas nos efeitos eletrônicos estão associadas, não ao caráter doador de elétrons do N, mas a impossibilidade de emparelhamento de elétrons provenientes do Si ou Ge. Independente do mecanismo de transferência eletrônica, nossos cálculos sugerem que todo o processo depende dos defeitos na estrutura eletrônica do Si ou Ge e não da deslocalização de carga proveniente de elétrons do N.

6.3.2 O *gap* de energia em sistemas cristalinos

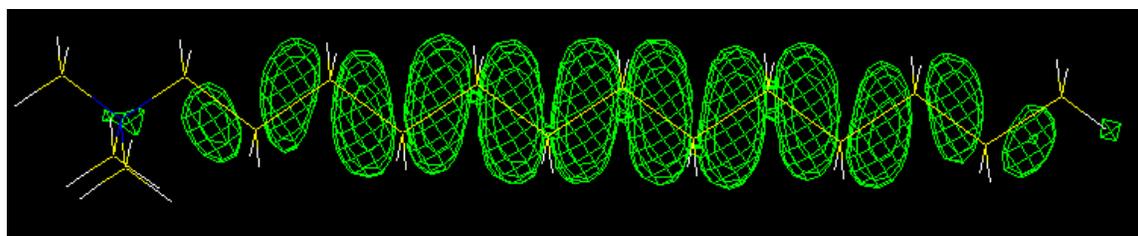
O *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução de um sólido pode ser relacionada com a menor energia de excitação permitida. Em princípio, a energia de excitação pode ser calculada de três maneiras. A mais óbvia é calcular a energia do estado fundamental e do estado excitado explicitamente



(a) LUMO



(b) SOMO



(c) HOMO

Figura 6.5: Densidade eletrônica dos orbitais do sistema unidimensional $\text{NSi}_{16}\text{H}_{36}$.

e fazer a diferença das energias dos estados. Para se obter uma descrição dos estados excitados é necessário a utilização de métodos que incluam efeitos de correlação eletrônica com funções de onda descritas por mais de um determinante. Para sistemas muito grandes contendo algumas dezenas de átomos pesados como o germânio esta metodologia torna-se inviável. Um método alternativo é calcular a energia de excitação como a diferença entre o potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (EA).⁹⁶ Para sistemas finitos, valores precisos de PIs e EAs são obtidos como a diferença entre as energias do cátion ou ânion e do sistema neutro. Considerando-se que os ânions são mais difíceis de se calcular, este método não é facilmente aplicado aos sistemas maiores. No terceiro método a energia de excitação é estimada como diferença de energia HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*):

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}. \quad (6.1)$$

Isto corresponde a aproximação de orbitais congelados, desde que os orbitais do estado fundamental sejam usados para estimar a energia do estado excitado. Sabe-se que a energia do HOMO na teoria Hartree-Fock se correlaciona muito bem com o potencial de ionização vertical (teorema de Koopmans). Entretanto, esta mesma aproximação de orbitais congelados superestima a energia do *gap* de sistemas em função da energia do LUMO. Apesar desta deficiência a aproximação dos orbitais congelados é um método prático, freqüentemente aplicado aos sistemas com muitos átomos para se obter uma estimativa do *gap*.

O *gap* medido experimentalmente para microcristais de silício cristalino e amorfo reportado por Takashi⁹⁷ corresponde a valores da ordem de 1,4 a 2,3 eV. Estes valores são dependentes da concentração da impureza, sendo normalmente aumentados à medida que a concentração de dopantes, no caso N, aumenta. O *gap* para um sólido de germânio puro a 300K é de 0,66 eV.⁹⁸ Makler⁹⁹ reportou variações de 1 a 4,5 eV com a inclusão de diferentes concentrações de dopante. Considerando a natureza dos métodos de cálculo empregadas neste estudo, não é nossa intenção reproduzir os valores experimentais, mas procurar avaliar a tendência geral dos resultados calculados e eventualmente analisar efeitos de estrutura eletrônica que possam sugerir explicações na natureza do comportamento desses materiais. Neste sentido a figura 6.6 ilustra a tendência das energias dos orbitais de fronteira calculada com o método Hückel estendido dos fios de Si na presença do N em função do aumento do tamanho da cadeia. Os fios de Ge apresentam exatamente a mesma tendência. Como mencionado anteriormente, os dados referentes aos quadrados nessa figura correspondem ao SOMO (*single occupied molecular orbital*), que aparece nestas estruturas em função da inclusão do N na cadeia de Si ou Ge. A figura 6.6 mostra claramente que as energias do HOMO e LUMO tendem a diminuir o *gap* de energia à medida que a estrutura molecular é aumentada. Nota-se que a aproximação destes dois orbitais converge para um valor constante, que quantitativamente encontra-se muito distante do valor experimental ($\cong 10$ eV). Por outro lado, a diferença entre o SOMO e o LUMO é significativamente menor. Embora a figura não permita uma avaliação precisa da tendência, a diferença de energia neste caso, também converge para um valor praticamente constante da ordem de 0,1 eV. e muito distante do experimental. Os métodos *ab initio* mostram a mesma tendência. Nos compostos de Ge observa-se a mesma tendência e a diferença

entre a convergência do *gap* entre SOMO-LUMO ocorrem na mesma região do Si. Alterações na posição do N em relação ao Si da cadeia linear podem alterar de forma drástica este valor. Na apresentação dos resultados para sólidos bidimensionais detalharemos este aspecto.

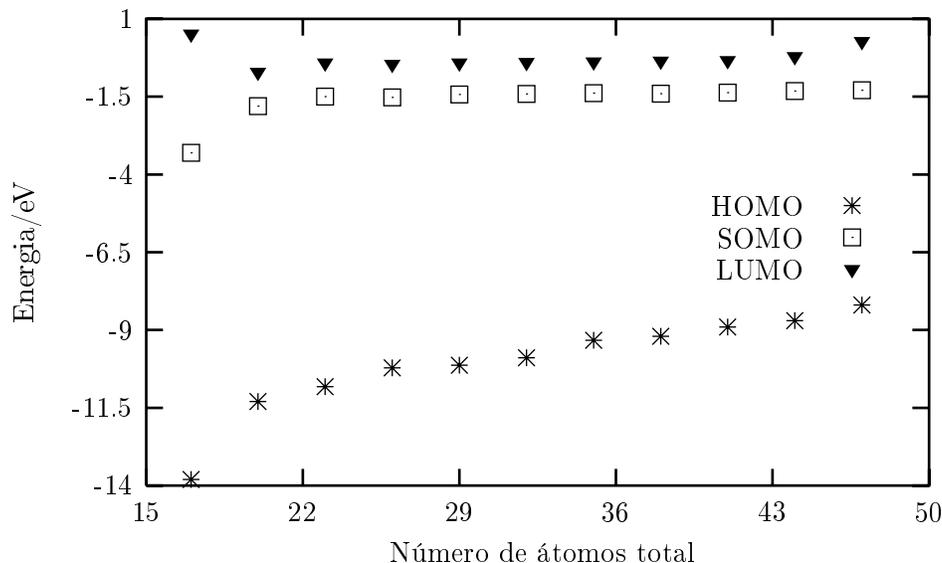


Figura 6.6: Comportamento dos orbitais HOMO, SOMO e LUMO com o aumento da cadeia de átomos de silício.

6.3.3 Cargas atômicas nos *clusters* lineares amorfos

Uma maneira de simular estruturas amorfas para os sistemas lineares se deu por meio do desenvolvimento de um programa computacional que permitia deformar as respectivas estruturas cristalinas. Este programa tinha como dado de entrada as coordenadas cartesianas dos sistemas lineares cristalinos e através de desvios previamente fornecidos produzia pequenas variações nas estruturas cristalinas. Assim, as coordenadas cartesianas dos *clusters* $\text{Si}_4\text{NH}_{12}$ ao $\text{Si}_{23}\text{NH}_{50}$ foram levemente distorcidas produzindo as respectivas estruturas amorfas. Neste caso, foram usados desvios de $0,3 \text{ \AA}$.

Cálculos Hartree-Fock e Hückel estendido foram aplicados nestes sistemas sem otimização da geometria. As cargas de Mulliken e CHELPG também foram observadas e os resultados são mostrados na figura 6.7. Nota-se que as cargas de Mulliken apresentam uma tendência praticamente constante com o aumento da cadeia, enquanto que as cargas CHELPG apresentam variações significativas, tanto para os *clusters* de silício quanto para os de germânio.

Considerando-se a consistência e regularidade dos valores das cargas de Mulliken daremos continuidade nesta análise observando-se os seus valores. Da mesma forma como observado nos sistemas cristalinos, os sistemas amorfos preservam grande parte da carga do sistema sobre o átomo de nitrogênio. Os valores absolutos são semelhantes, embora, verifique-se uma maior concentração de carga sobre o N em algumas estruturas amorfas (compare as figuras 6.4 e 6.7). Os cálculos *ab initio* tendem a apresentar maiores diferenças de carga entre os sistemas cristalinos e amorfos. Os processos de ionização ou excitação se-

guem os mesmos padrões apresentados pelo sistema cristalino apresentado anteriormente. A diferença mais significativa está nas alterações apresentadas pelos orbitais SOMO e LUMO. A figura 6.8 mostra os orbitais de fronteira para o sistema amorfo constituído por átomos de Si. Observações semelhantes são obtidas para o Ge. Comparando-se as figuras 6.8 e 6.5 verifica-se que o HOMO da estrutura amorfa apresenta a mesma característica do sistema cristalino, ou seja, localização da densidade eletrônica sobre os átomos de Si ou Ge. A densidade eletrônica do SOMO no sistema amorfo apresenta-se menos localizada do que no sistema cristalino e o contrário é observado para o LUMO. Em princípio, transferências de elétrons do SOMO para LUMO não propiciam uma maior deslocalização eletrônica, como no sistema cristalino em função do maior caráter localizado deste último orbital. Embora esta seja uma consideração especulativa em função das diferenças pouco significativas de energia entre os outros orbitais virtuais, é um argumento coerente com o fato dos semicondutores amorfos apresentarem condutividade reduzida em relação ao semicondutor dopado cristalino.

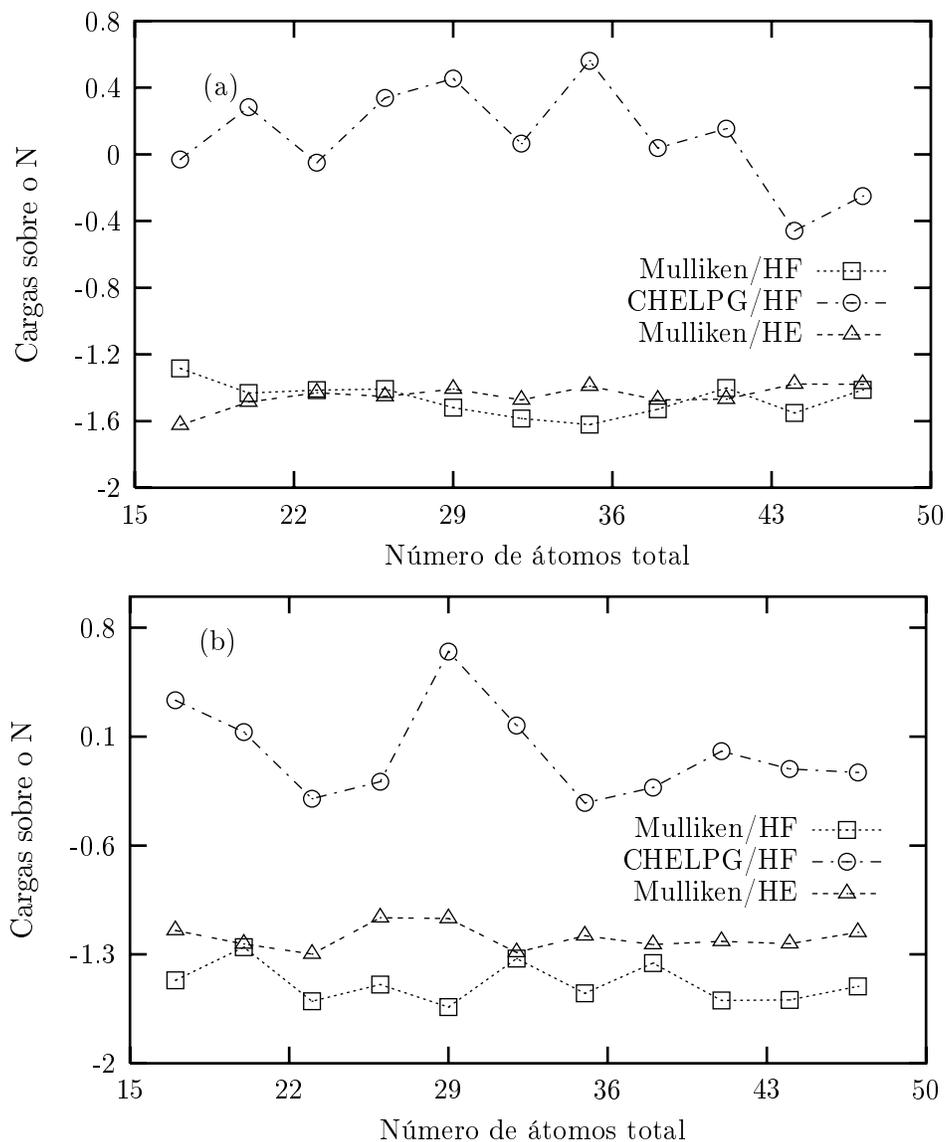
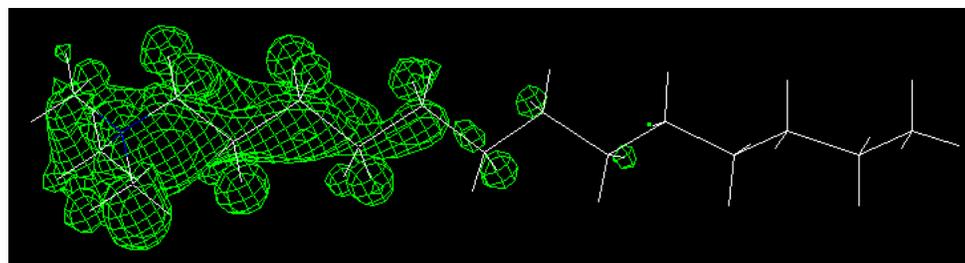
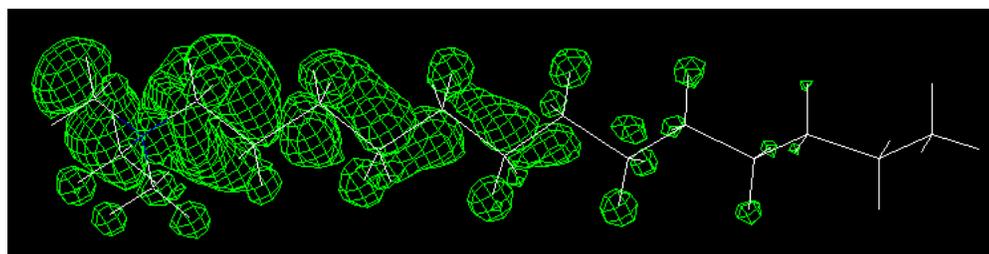


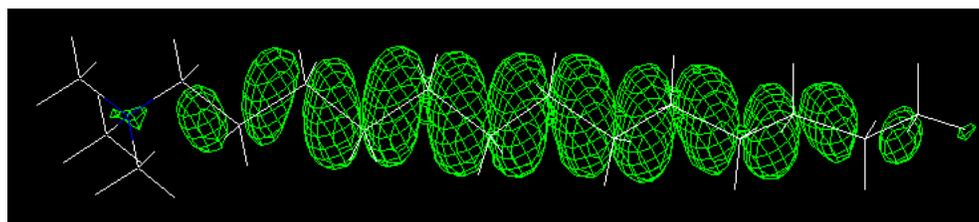
Figura 6.7: Distribuição de cargas sobre o átomo de N para os *clusters* lineares amorfos: (a) de silício e (b) de germânio.



(a) LUMO



(b) SOMO



(c) HOMO

Figura 6.8: Densidade eletrônica dos orbitais de fronteira do sistema unidimensional distorcido para o *cluster* $\text{NSi}_{16}\text{H}_{36}$

6.3.4 Diagrama de orbitais moleculares

Embora tenhamos discutido a tendência dos orbitais de fronteira, seria interessante verificar o comportamento do conjunto de orbitais moleculares nos diferentes compostos estudados, uma vez que em sólidos maiores deveremos analisar, não os orbitais isolados, mas densidades de estados. A figura 6.9 ilustra três aspectos distintos da tendência das energias dos orbitais moleculares. Os primeiros dois conjuntos a esquerda da figura 6.9 ilustram os níveis de energia em dois *clusters* com número de átomos de Si diferentes, $\text{NSi}_{16}\text{H}_{36}$ e $\text{NSi}_{23}\text{H}_{50}$. Qualitativamente nota-se que a tendência dos dois conjuntos de dados é bastante semelhante, sendo maior a densidade de estados no composto com maior número de

átomos. As regiões de *gap* são muito bem definidas e as diferenças de energia entre os dois sistemas é visualmente indistinguível, embora quantitativamente verifiquemos que os *clusters* maiores apresentam um menor *gap* do que os *clusters* menores (figura 6.6).

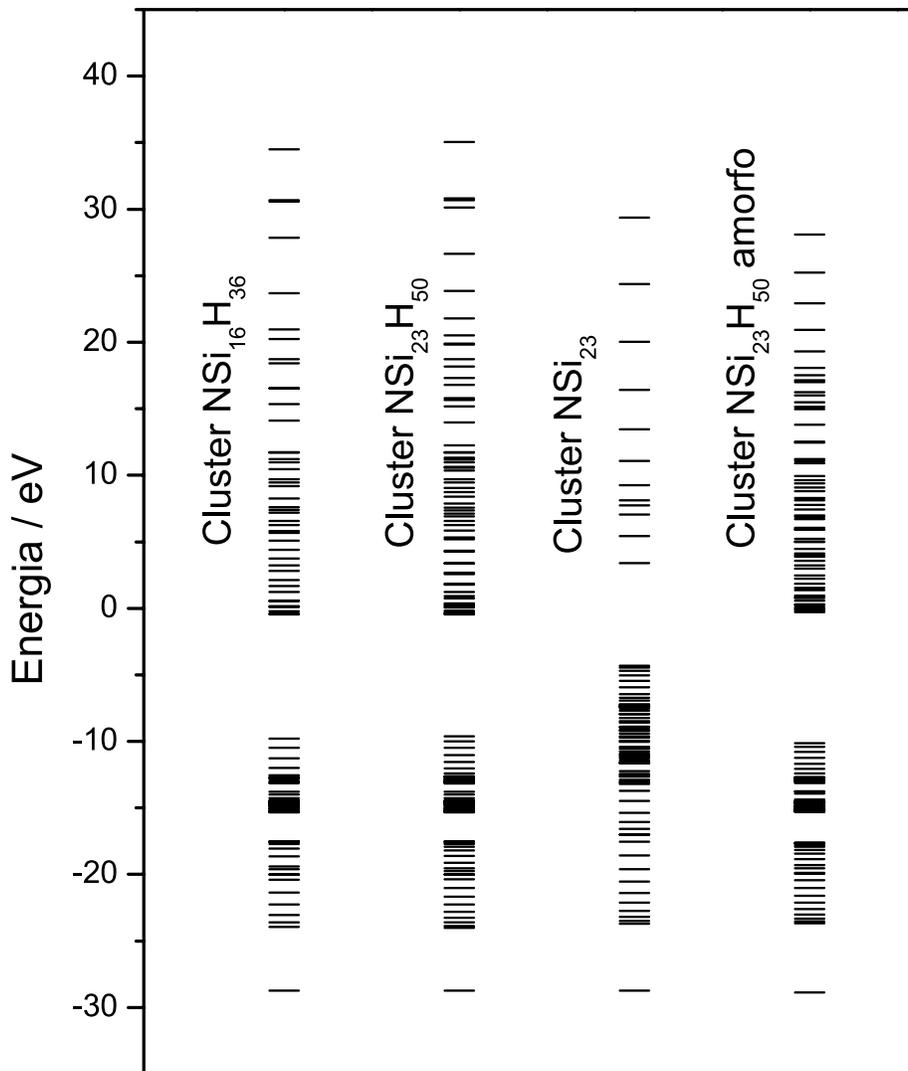


Figura 6.9: Ilustração dos níveis de energia para alguns sistemas de silício.

No terceiro conjunto de dados da figura 6.9, denominada de NSi₂₃, foram repetidos os cálculos para o mesmo sistema apresentados na segunda coluna, NSi₂₃H₅₀, eliminando-se os hidrogênios. Nota-se neste caso o efeito da presença dos *dangling bonds*. A impossibilidade de insaturar os elétrons de valência dos átomos de Si produzem o aparecimento de um *gap* de energia em uma região distinta da usualmente apresentada em sistemas cristalinos. O nível de Fermi ocorre em uma região muito abaixo do *gap* e próximo do HOMO dos cálculos das outras duas estruturas, sendo as diferenças de energia entre os

orbitais HOMO e LUMO consideravelmente pequenas. A substituição do N por um átomo de Si ou Ge nos respectivos modelos, neste caso particular, não permite caracterizar uma diferença entre as energia HOMO e LUMO como observou-se nos casos anteriores ou mesmo em sólidos maiores (bidimensionais e tridimensionais). Desta forma, embora a presença de hidrogênios seja um artifício indesejável para saturar as ligações terminais nos compostos estudados, as informações obtidas são compatíveis com as esperadas para os semicondutores de Si e Ge.

Finalmente, na primeira coluna a direita da figura 6.9 verifica-se o efeito da deformação da estrutura cristalina, ou seja, $\text{NSi}_{23}\text{H}_{50}$ amorfo ou distorcido. Comparando-se estes conjunto de dados com o apresentado na segunda coluna (da esquerda para a direita) da mesma figura, nota-se que as características eletrônicas gerais do sólido amorfo são semelhantes àquelas apresentadas pelo sólido cristalino. Embora os efeitos sobre a distribuição eletrônica nos orbitais de fronteira sejam observados, as energias orbitais sofrem variações pequenas. Os níveis de energia apresenta algumas diferenças de distribuição, mas preservam as regiões de *gap* aproximadamente constantes.

Na figura 6.10 mostramos a tendência das energias dos orbitais de fronteira, HOMO, SOMO e LUMO, calculada com o método Hückel estendido para os sistemas lineares distorcidos, em função do aumento do tamanho da cadeia linear. Observa-se que as energias HOMO e LUMO tendem a diminuir o *gap* com o aumento da cadeia à medida que a estrutura molecular é aumentada, enquanto a diferença de energia SOMO e LUMO oscila ao longo da cadeia. Quantitativamente os valores do *gap* calculado com o Hückel estendido e *ab initio* convergem para valores em torno de 10 eV, muito distante do resultados experimental, como mencionado anteriormente. No entanto, o *gap* entre o SOMO e LUMO variou de 2 eV a alguns décimos de eV, demonstrando a alta sensibilidade desta medida em relação a estrutura molecular.

De maneira geral, a utilização de modelos unidimensionais proporcionou informações qualitativas coerentes com o comportamento observado para semicondutores cristalino e amorfos. Quantitativamente a natureza dos modelos não permite estabelecer conclusões precisas da natureza desses materiais, embora tenha verificado coerência e tendências corretas para as energia calculadas tanto através de métodos *ab initio* quanto empregando o método Hückel estendido.

6.4 Os *clusters* planares

Assim como para os sistemas unidimensionais, os sistemas bidimensionais foram testados como modelos para representar pequenos aglomerados de silício ou germânio. Estes modelos representam sólidos de Si e Ge por planos de átomos ligados covalentemente e arranjados de forma tetraédrica. Os modelos foram construídos utilizando um programa computacional onde foram geradas estruturas planares cristalinas com 141, 205, 323, 469, 581 e 705 átomos. Estas estruturas apresentam o átomo de Si ou Ge ligados de forma tetraédrica aos seus vizinhos com os comprimentos de ligação fixados em valores de 2,35 Å ou 2,20 Å. Durante o processo de dopagem, testou-se a otimização da geometria de estruturas relativamente pequenas a fim de verificar alterações na estrutura do cristal pela presença do N. Estes testes foram realizados com o método AM1 em sistemas contendo até 150 átomos. Qualitativamente os

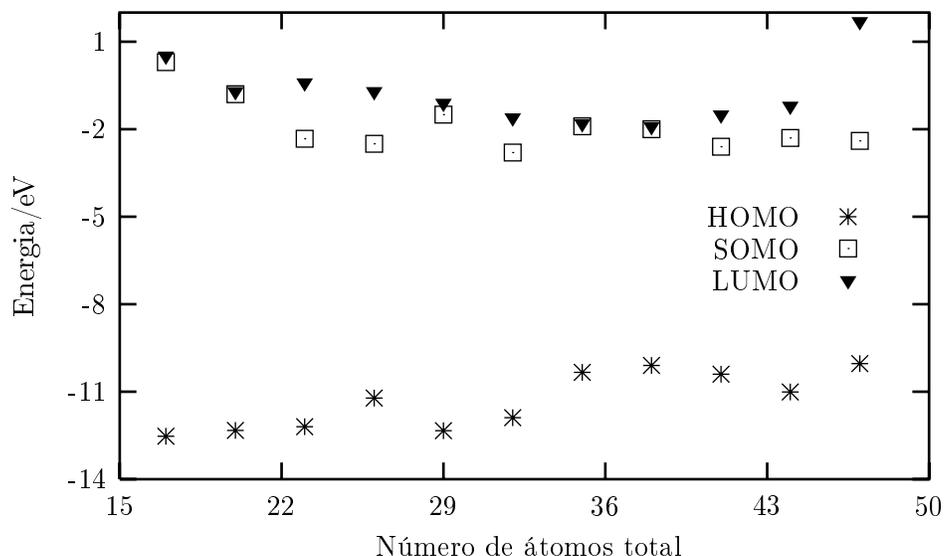


Figura 6.10: Comportamento dos orbitais HOMO, SOMO e LUMO com o aumento da cadeia de átomos de silício distorcido.

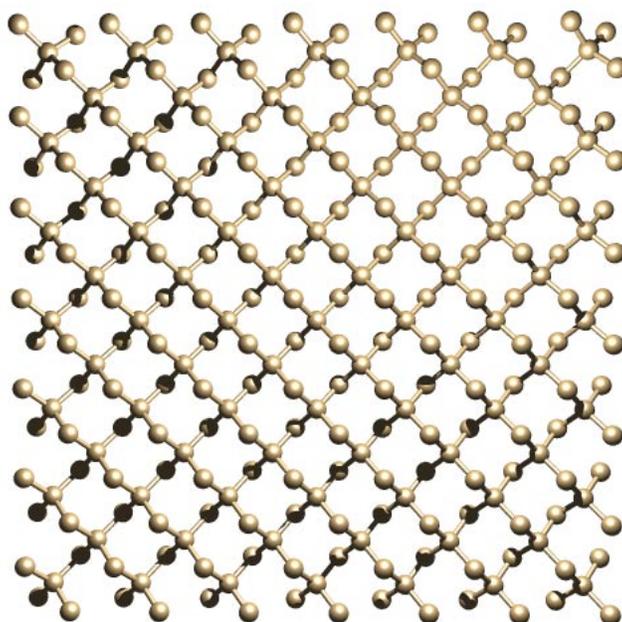
resultados de distribuição de energias orbitais e densidade de carga foram consideravelmente semelhantes em relação aos cálculos Hückel estendido obtidos em condições semelhantes.

As estruturas amorfas foram obtidas a partir das respectivas estruturas cristalinas através de pequenas distorções em suas coordenadas cartesianas, como descrito anteriormente. Uma ilustração para estes *clusters* é mostrada na figura 6.11. O efeito da impureza foi observado substituindo o átomo central por um átomo de nitrogênio. No caso dos sistemas bidimensionais os cálculos foram realizados somente empregando-se o método Hückel estendido.

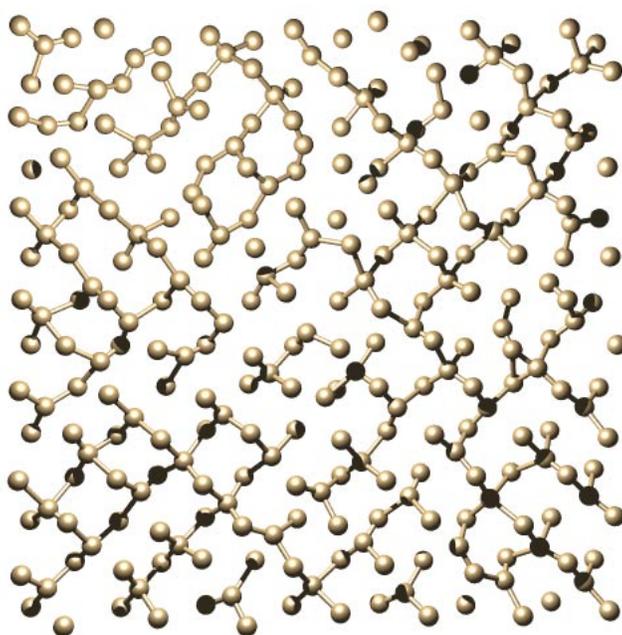
A restrição de expandir-se o sistema em duas dimensões produz uma distribuição eletrônica incompatível com a esperada em sistemas sólidos. Em um sólido cristalino um dos átomos de Si ou Ge é substituído por um átomo da impureza e, conseqüentemente, sendo um elemento do grupo V, deverá apresentar uma distribuição eletrônica de camada aberta. O crescimento bidimensional tende a ligar o N a três átomos de Si ou Ge e preservar as características de camada fechada.

Foram construídos dois tipos de estrutura para que fossem avaliadas as implicações de empregar-se uma estrutura molecular que apresentasse uma distribuição eletrônica de camada fechada em relação a mesma estrutura complementada com um grupo SiH_3 ou GeH_3 , e apresentado uma distribuição eletrônica de camada aberta. As conclusões para ambas as estruturas eletrônicas, nestes sistemas, são semelhantes e as diferenças mais significativas serão comentadas durante a discussão dos resultados.

Independente da estrutura empregada ou da distribuição eletrônica ser de camada aberta ou fechada, verifica-se que o aumento do número de átomos tende a alterar significativamente a densidade de carga sobre a impureza. Enquanto no átomo de N presente nos sistemas lineares encontramos cargas no intervalo de -1,4 a 1,5, para cálculos Hückel estendido ou mesmo *ab initio* empregando o modelo de Mulliken, nos sistemas bidimensionais as cargas apresentam um aumento significativo com valores



(a) Planar - cristalino



(b) Planar - amorfo

Figura 6.11: Ilustração dos *clusters* planares.

no intervalo de -1,6 a -1,8, para estruturas de camada aberta e chegando a atingir valores em torno de -2,2 para sistemas de camada fechada. Da mesma forma como observado para os sistemas lineares, os bidimensionais apresentam cargas positivas mais elevadas nos átomos de Si ou Ge próximos ao átomo de N e nas extremidades da estrutura. Esta localização de carga sobre e ao redor do N, quando estruturas maiores são observadas, reforçam a sugestão de que o nitrogênio tende a se comportar como um semiconductor do tipo *p* e que o processo de condução eletrônica ocorre em função da deslocalização de buracos na estrutura do Si ou Ge e não de elétrons doados pelo N. As tendências das energias dos

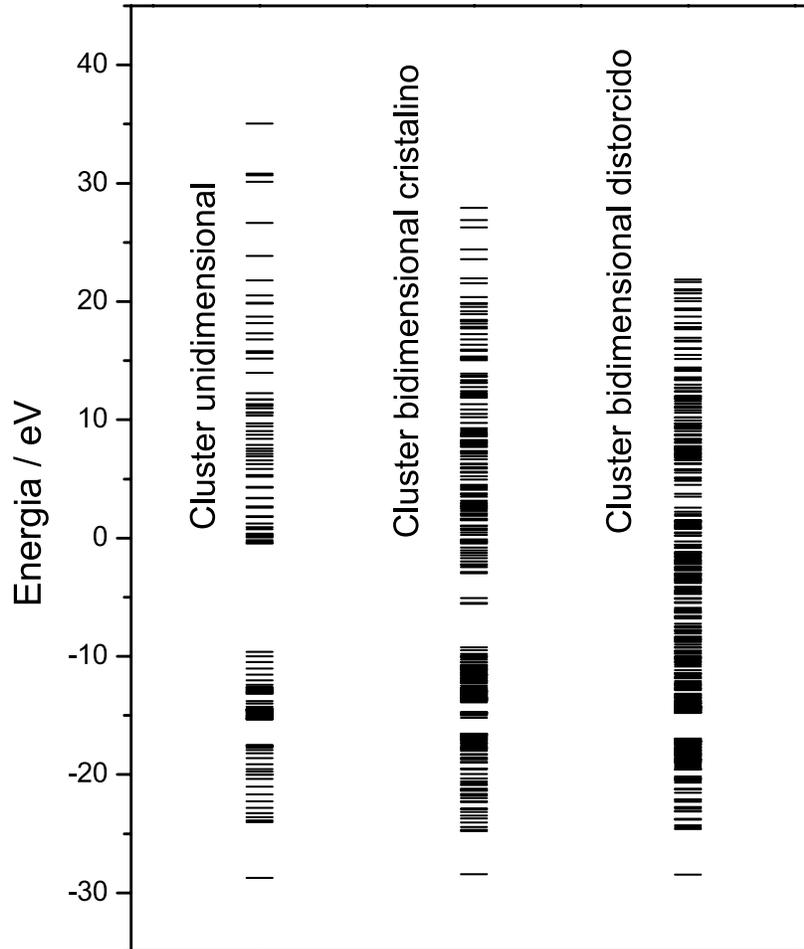
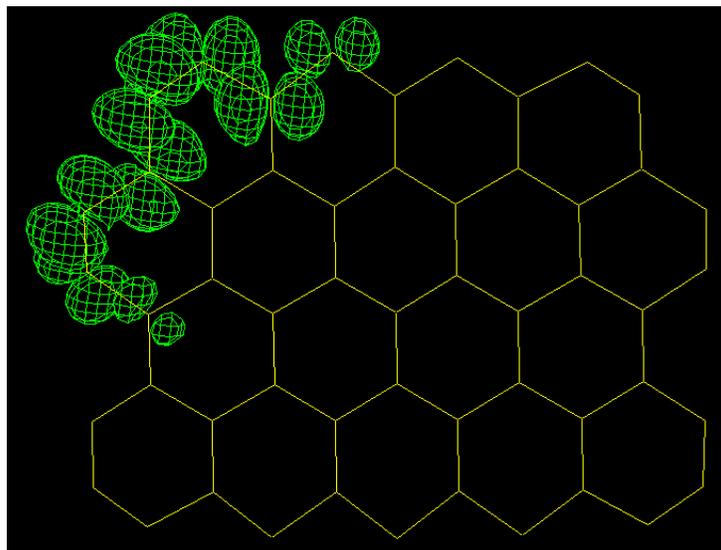


Figura 6.12: Ilustração dos níveis de energias para os sistemas unidimensional e bidimensional.

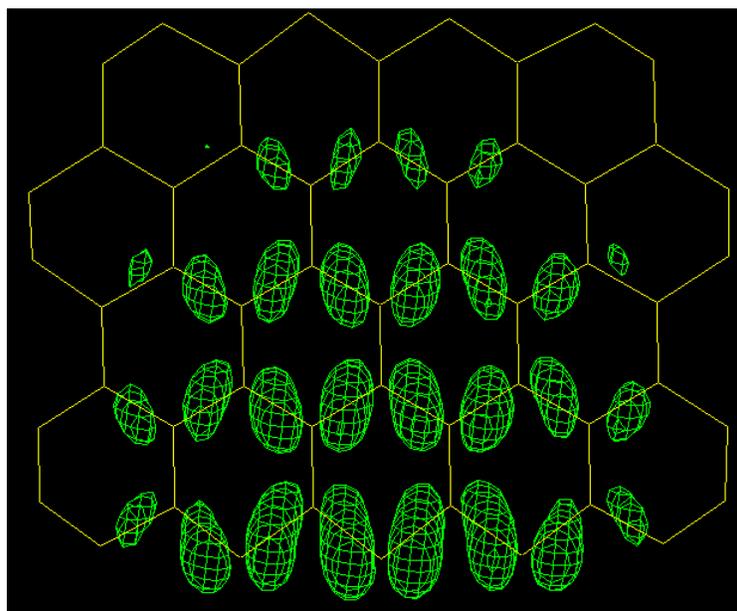
orbitais moleculares podem ser observados na figura 6.12. A primeira coluna a esquerda apresenta as energias orbitais de um sistema unidimensional, a segunda corresponde a um *cluster* bidimensional de Si dopado obtido com comprimentos de ligação de 2,33 Å. Comparando-se estas duas colunas verifica-se algumas diferenças significativas. A região do *gap* (entre -2 eV e -10 eV) apresenta uma menor diferença de energia para o sistema bidimensional do que para o sistema unidimensional. Nesta mesma região

observa-se o aparecimento de um pequeno conjunto de orbitais na região do *gap*. Orbitais com a mesmas características aparecem no sistema unidimensional muito próximos da região de 2 eV. Alterações na posição do nitrogênio nos cristais bidimensionais de Si ou Ge modificam a posição destes orbitais intermediários. Por exemplo, cálculos utilizando a mesma estrutura bidimensional mas com o nitrogênio em uma geometria planar produzem um deslocamento dessas bandas para as proximidades da região de valência. Em cálculos *ab initio* ou semi-empíricos, realizados como teste para sistemas pequenos, verifica-se normalmente uma disposição das energias orbitais semelhante a apresentada na segunda coluna da figura 6.12. Neste pequeno conjunto de orbitais encontra-se o SOMO e formalmente o LUMO com diferenças de energia muito pequenas. Nos sólidos puros bidimensionais tais bandas desaparecem e são devidas exclusivamente a presença do N no sólido. As figuras 6.13 e 6.14 mostram as densidades eletrônicas dos orbitais de fronteira de dois sistemas bidimensionais cristalinos, $\text{Si}_{53}\text{H}_{71}$ e $\text{NSi}_{53}\text{H}_{73}$. Para os sólidos sem a presença do dopante, o HOMO (figura 6.13(b)) encontra-se deslocalizado por grande parte da estrutura cristalina e o LUMO está concentrado na região externa do composto (fig 6.13(a)). A substituição de um grupo SiH por NSiH_3 produz um caráter mais localizado no HOMO para o sólido dopado do que no puro. A modelagem do sistema bidimensional pela inclusão de um grupo SiH_3 sobre o N exerce um efeito de localização no HOMO. Entretanto, o efeito mais interessante encontra-se no SOMO. Por uma questão de representação gráfica, a figura 6.14(b) passa a falsa impressão de que toda a densidade eletrônica do SOMO está concentrada no N. Entretanto, embora a densidade eletrônica seja concentrada ao redor do N e o mesmo apresente alguma participação neste orbital, boa parte da densidade eletrônica está associada aos átomos de Si. Nesta figura, a densidade eletrônica apresenta a maior componente de participação no Si fora do plano da estrutura. Dois outros orbitais apresentam energias muito próximas deste e podem ser considerados como estados quase degenerados com distribuição eletrônicas que deixam clara a possibilidade do elétron desemparelhado concentrar-se em qualquer um dos três átomos de Si vizinhos ao N no plano da estrutura. Acima destes três orbitais (SOMO e dois outros orbitais quase degenerados) encontra-se um orbital que apresenta exatamente as mesmas características do LUMO do sistema cristalino.

A dependência das bandas dentro da região do *gap* em relação a posição do N no sistema é sentida tanto no composto bidimensional quanto no unidimensional, demonstrando que modificações da estrutura da vizinhança da impureza afetam significativamente o comportamento eletrônico do sistema, embora a constituição dos orbitais de fronteira preservam as características gerais mostradas na figura 6.13. Considerando-se este comportamento, pode-se prever que o sistema amorfo deverá apresentar diferentes conjuntos de bandas na região do *gap* em função das diferentes geometrias associadas a impureza. A primeira coluna a direita da figura 6.12 mostra que a situação é mais crítica do que podemos imaginar. A distorção da estrutura do cristal, além da alteração na posição do N produz uma mudança drástica no diagrama de orbitais moleculares. Os intervalos de energia apresentados anteriormente para o sistema unidimensional e bidimensional desaparecem quando distorcemos toda a estrutura produzindo um material amorfo. O *gap* de energia (diferença entre SOMO e LUMO) continua a aparecer no mesmo intervalo de energia com valores próximos de zero. Porém as características do diagrama de orbitais moleculares são fortemente afetados. Para tornar mais visível estas diferenças eletrônicas entre os sistemas cristalinos

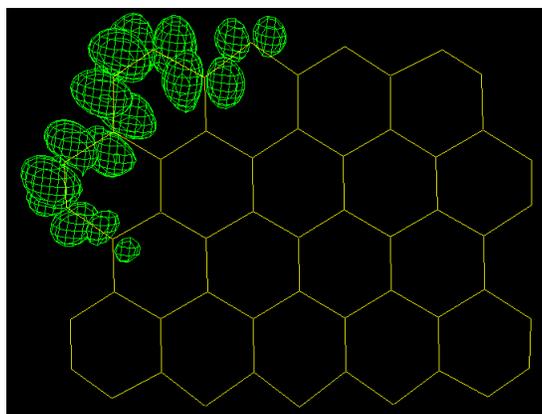


(a) LUMO

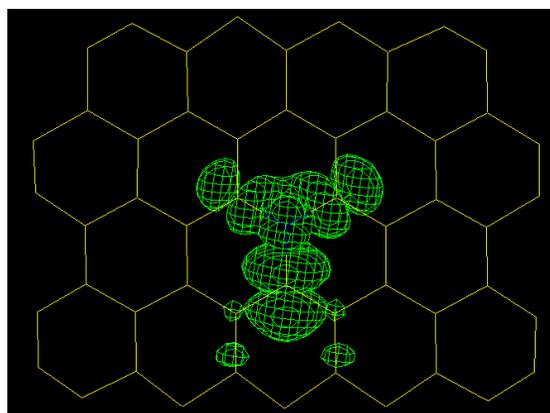


(b) HOMO

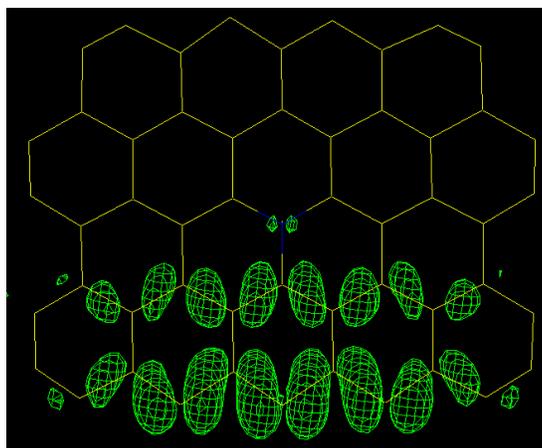
Figura 6.13: Densidade eletrônica dos orbitais de fronteira do sistema bidimensional $\text{Si}_{53}\text{H}_{71}$.



(a) LUMO



(b) SOMO



(c) HOMO

Figura 6.14: Densidade eletrônica dos orbitais de fronteira do sistema bidimensional $\text{NSi}_{53}\text{H}_{71}$.

e amorfos, apresentamos nas figuras 6.15 e 6.16 diagramas de densidade de estados para um sistema bidimensional cristalino e amorfo, respectivamente. A linha tracejada no diagrama da figura 6.16, mostra a região onde se encontra o último orbital ocupado ou nível de Fermi do cristal. Como mencionado, as distorções realizadas nos sistemas cristalinos produz alterações que criam estados espúrios na região do *gap* de energia do sistema cristalino. Estes estados espúrios aparecem independente da presença ou não da impureza, deixando claro que tal efeito está associado também às alterações na distribuição eletrônica do Si e Ge. Segundo o diagrama apresentado na figura 6.16, Si ou mesmo Ge no estado amorfo deveriam apresentar comportamento metálico. Entretanto, experimentalmente o que se verifica são alterações no *gap* de energia no sentido de aumentar sua magnitude. Este aumento dependerá, entre outras coisas, da natureza e da concentração do agente dopante utilizado.

Em resumo, a simulação de sistemas amorfos através do uso de modelos bidimensionais apresenta um comportamento inadequado em relação as informações experimentais disponíveis. Entretanto pode-se verificar algumas características específicas e semelhantes ao modelo unidimensional :

- (i) Independente da estrutura ou da distribuição eletrônica ser de camada aberta ou fechada, verifica-se que o aumento do número de átomos tende a alterar a densidade de carga sobre a impureza e a fechar o *gap* de energia.
- (ii) O aparecimento de bandas na região do *gap* como conseqüência da posição do N no sistema é sentida tanto no composto bidimensional quanto no unidimensional, demonstrando que modificações da estrutura da vizinhança da impureza afetam significativamente o comportamento eletrônico do sistema.
- (iii) Sistemas bidimensionais amorfos apresentam comportamento eletrônico incompatível em relação as informações experimentais disponíveis.

6.5 Os *clusters* tridimensionais

Com o intuito de representar de maneira mais realista os sólidos cristalinos e amorfos, *clusters* de Si e Ge tridimensionais foram gerados e cálculos de estrutura eletrônica foram realizados aplicando-se o método Hückel estendido. Os modelos cristalinos foram construídos utilizando-se um programa computacional desenvolvido em nosso grupo que gera coordenadas cartesianas para um sistemas cúbico de face centrada, mantendo-se os comprimentos de ligação Si-Si iguais a 2.35 Å e para Ge-Ge em 2,44 Å. Os sistemas amorfos foram gerados de três maneiras diferentes conforme descrição dada na seção (6.2.2). O efeito da impureza também foi simulado nestas estruturas através da substituição do átomo central por um átomo de N.

Algumas das características dos sistemas tridimensionais são distintas dos modelos anteriores por apresentarem todos os requisitos necessários para representar de forma adequada a distribuição de átomos no espaço. Algumas das análises realizadas anteriormente são dificultadas aqui pela presença de diversos átomos em todas as direções do espaço e também do número consideravelmente elevado de termos para

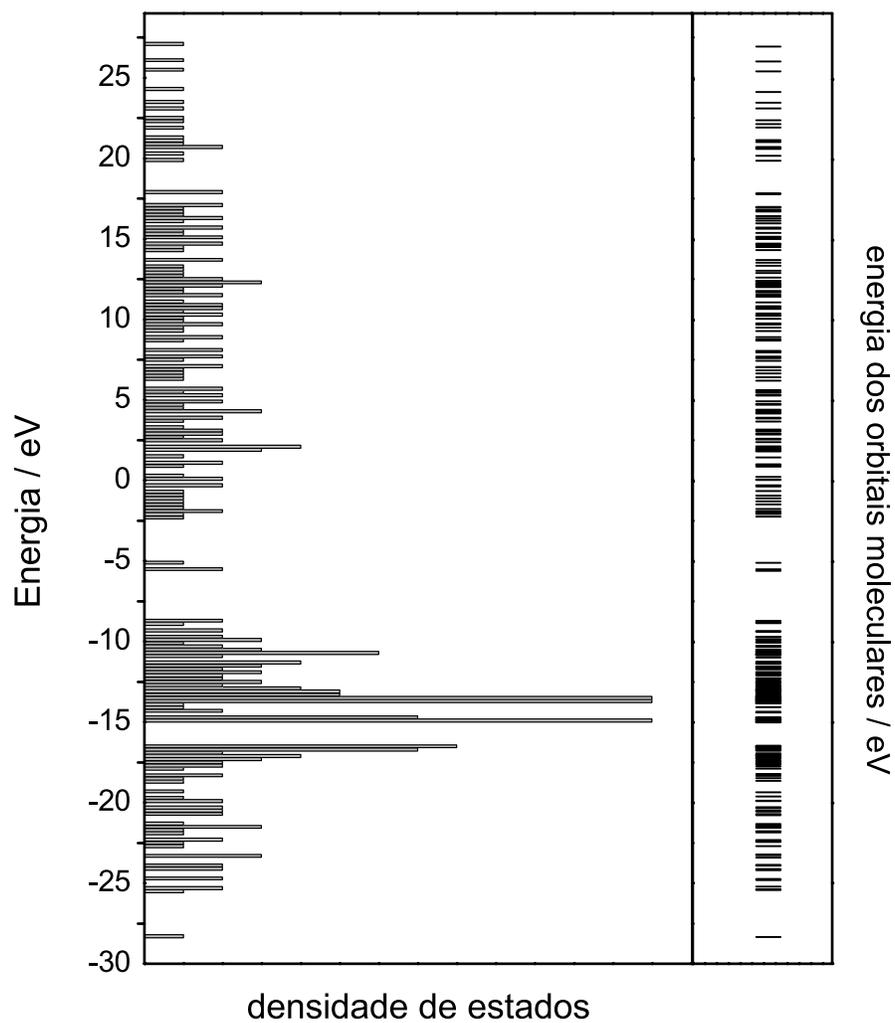


Figura 6.15: Diagrama de níveis de energia para o sistema bidimensional cristalino.

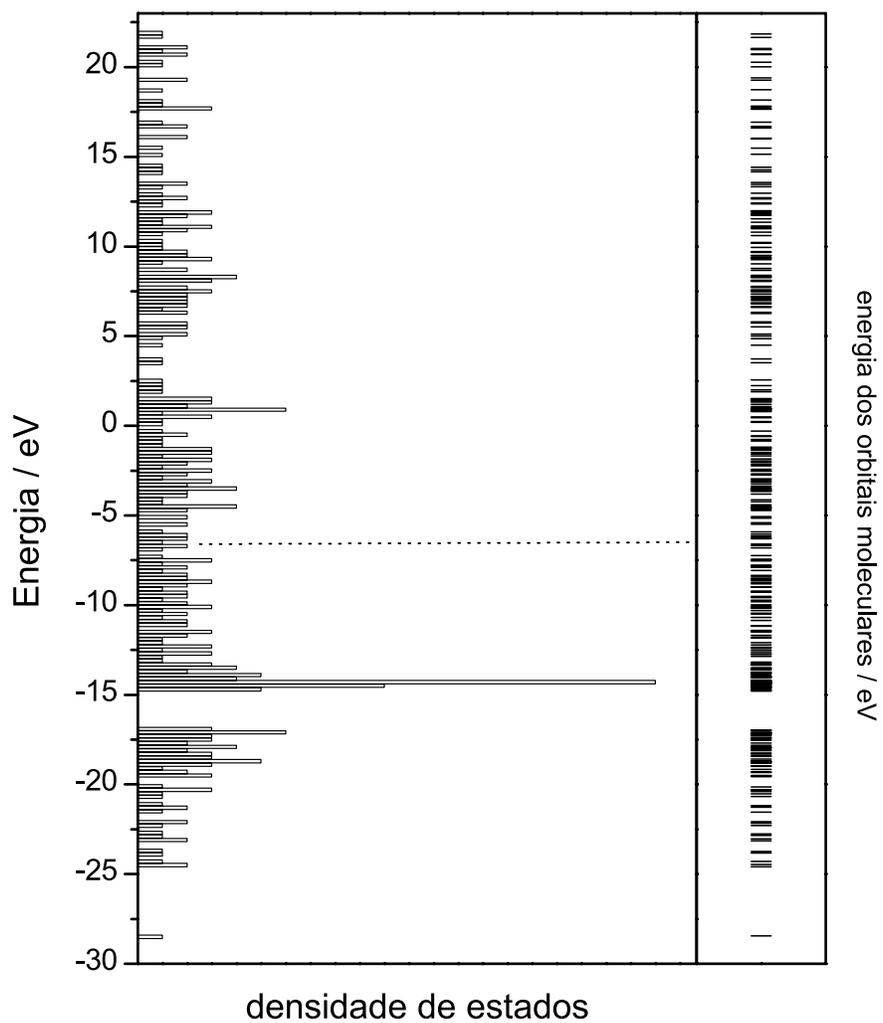


Figura 6.16: Diagrama de níveis de energia para o sistema bidimensional amorfo.

se analisar. A figura 6.17 corresponde a um exemplo em que são comparadas as energias orbitais para os *clusters* de Si obtidos através dos três modelos: unidimensional, bidimensional e tridimensional. Pode-se verificar que os três diagramas apresentam um grau de complexidade que sugere que métodos apropriados sejam utilizados para análise da estrutura tridimensional. A única informação visível observável nos três modelos é o *gap* do sistema cristalino que tende a diminuir quando passamos do sistema unidimensional para o tridimensional. As distribuições de cargas observadas nos sistemas dopados ou não tendem a se assemelhar aos sistemas bidimensionais. Em outras palavras, observa-se uma grande concentração de carga ao redor do átomo do N e dos átomos de Si ao seu redor, sugerindo que os aspectos de transferência de carga nos sistemas tridimensionais possam ser explicados de maneira semelhante ao observado nos sistemas unidimensionais e bidimensionais.

Entretanto, detalhes da estrutura dos orbitais moleculares no sistema tridimensional estão profundamente comprometidos pela grande complexidade de diversos estados eletrônicos possíveis em uma mesma região. A única maneira de obter-se informações mais detalhadas da estrutura eletrônica destes sistemas é através das densidades de estados, da mesma maneira como foi realizado para os sistemas bidimensionais.

Nas figuras 6.18, 6.19, 6.20 e 6.21 são mostradas as curvas de DOS para todos os sistemas de silício e germânio cristalino, sem a inclusão da impureza e com a inclusão da impureza. A forma destas curvas são semelhantes as curvas de DOS reportadas na literatura.¹⁰⁰⁻¹⁰² Para os *clusters* de silício observa-se que o aumento do tamanho do sistema provoca um deslocamento das bandas de valência e condução para valores de menor energia. No entanto, a forma da banda é conservada. Este efeito pode ser atribuído a uma quantidade mínima de átomos necessária para representar as propriedades de um *bulk*, uma vez que, a partir de um determinado número de átomos não se observa mais esta variação. Ao contrário dos sistemas de silício, os sistemas de germânio não apresentam deslocamento das bandas com o aumento do tamanho dos sistemas. De uma maneira geral, o aumento do tamanho dos sistemas não provoca mudanças significativas nas estruturas das bandas. Por outro lado a inclusão da impureza provoca uma redução no *gap* de energia com uma ligeira mudança na estrutura das bandas.

Observando-se a forma geral das figuras 6.18 a 6.21 nota-se que acima de 600 átomos os diagramas de densidade de estados passam a apresentar contornos aproximadamente constantes. A observação dos efeitos da presença da impureza é muito dificultada em função da sua baixa concentração (1 átomo em 600 ou 1 átomo em 860), embora, em função de nosso conhecimento prévio dos sistemas unidimensionais e bidimensionais, possamos esperar na região do *gap* bandas relacionadas com a presença da impureza. Nas figuras 6.19(e) e 6.19(f) para silício dopado nota-se a presença de um pequeno sinal característico da presença do N. Pode-se dizer também que a localização deste sinal é independente da posição do N no cristal, podendo ser deslocado para qualquer direção dentro da região do *gap*. Nas figuras 6.21(e) e 6.21(f) para Ge dopado não verificamos a presença das mesmas bandas na região do *gap*, embora possamos identificar alterações no início da região das bandas de condução. Uma análise dos valores de energia dos últimos orbitais ocupados confirmam a presença deste sinal nesta região.

Mesmo com um número considerável de átomos os dados das figuras 6.18(e) a 6.21 poderiam ser melhor representados pela inclusão de periodicidade nos cálculos de propriedades eletrônicas. Porém

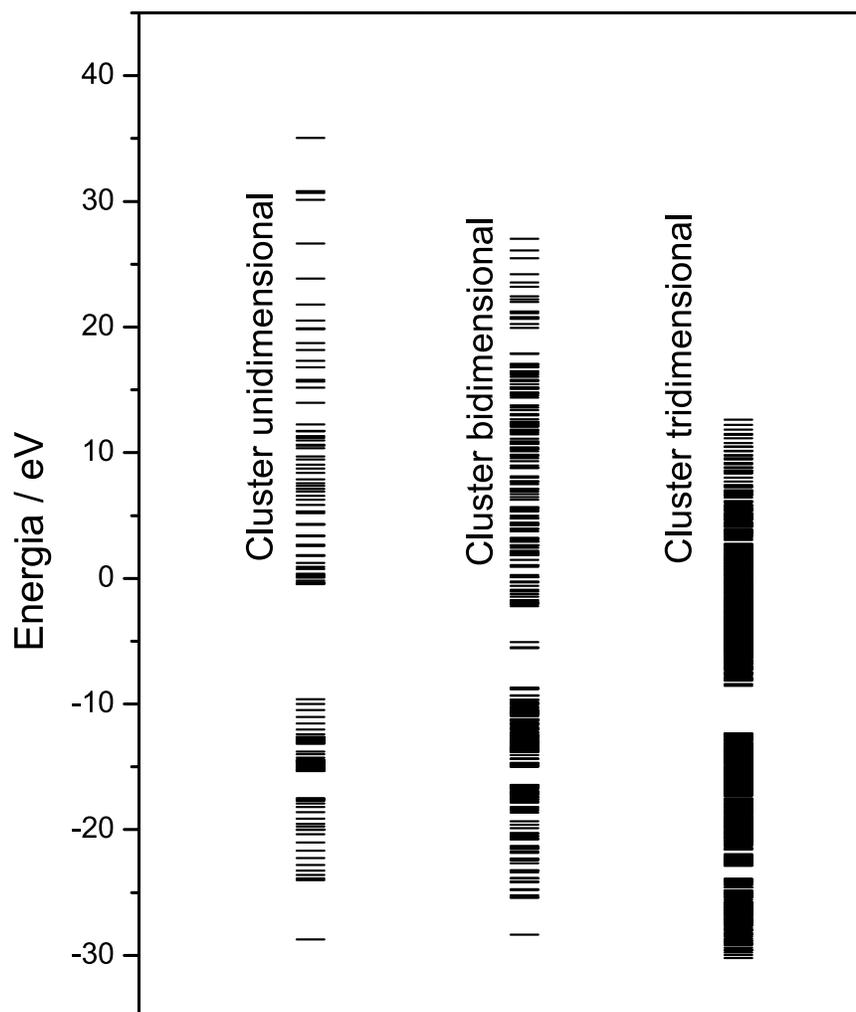


Figura 6.17: Diagrama de níveis de energia para os sistemas unidimensionais, bidimensionais e tridimensionais.

o objetivo principal deste trabalho não era o de caracterizar estruturas cristalinas, mas sim sistemas amorfos e, nesse sentido, a aparente falta de organização dos sistemas amorfos não permitiria a utilização dos programas disponíveis. Considerando a reprodução das características gerais dos diagramas de densidade de estados para cristais com mais de 600 átomos acreditamos que este número de átomos poderia apresentar corretamente informações para sólidos amorfos.

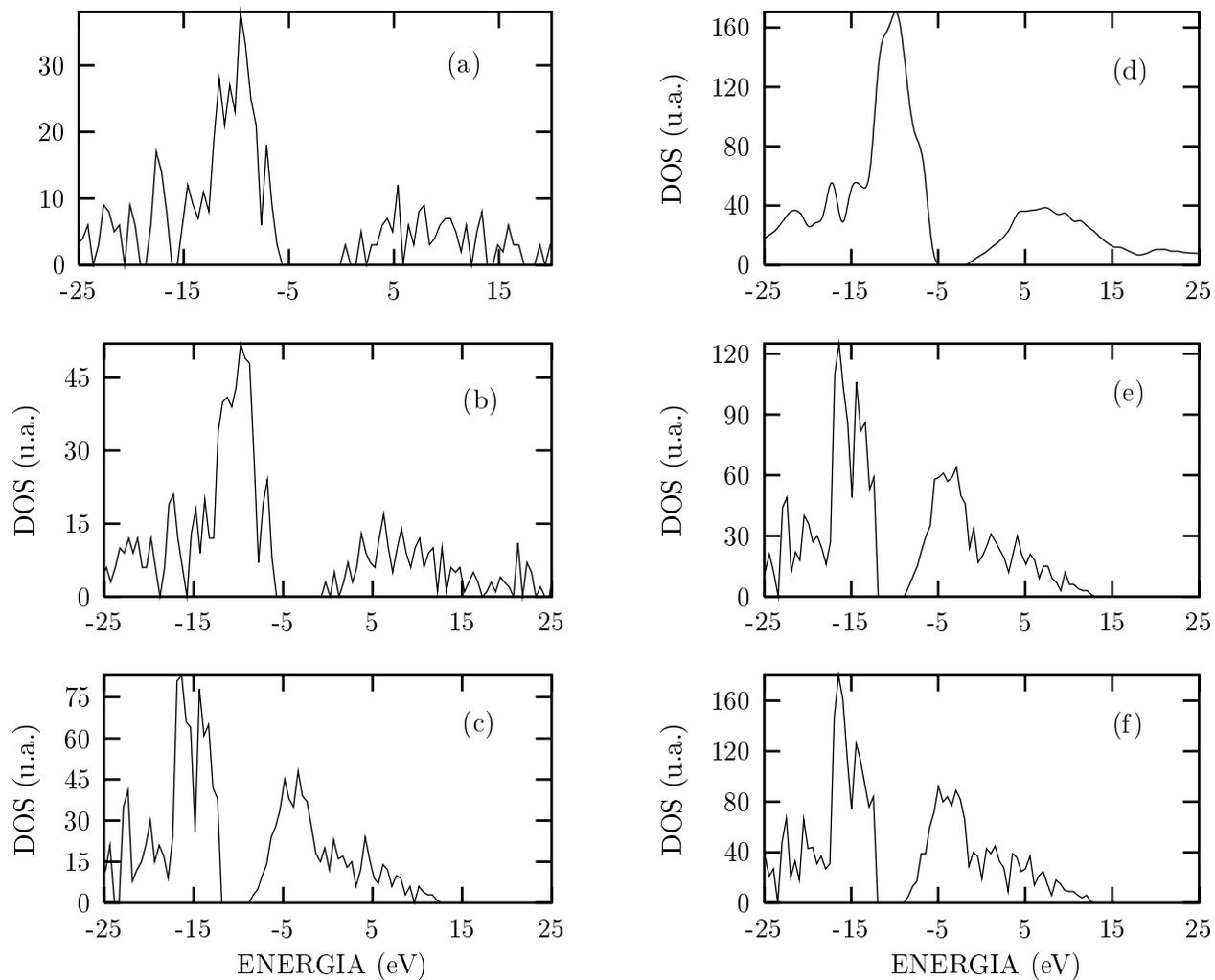


Figura 6.18: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de silício cristalino; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.

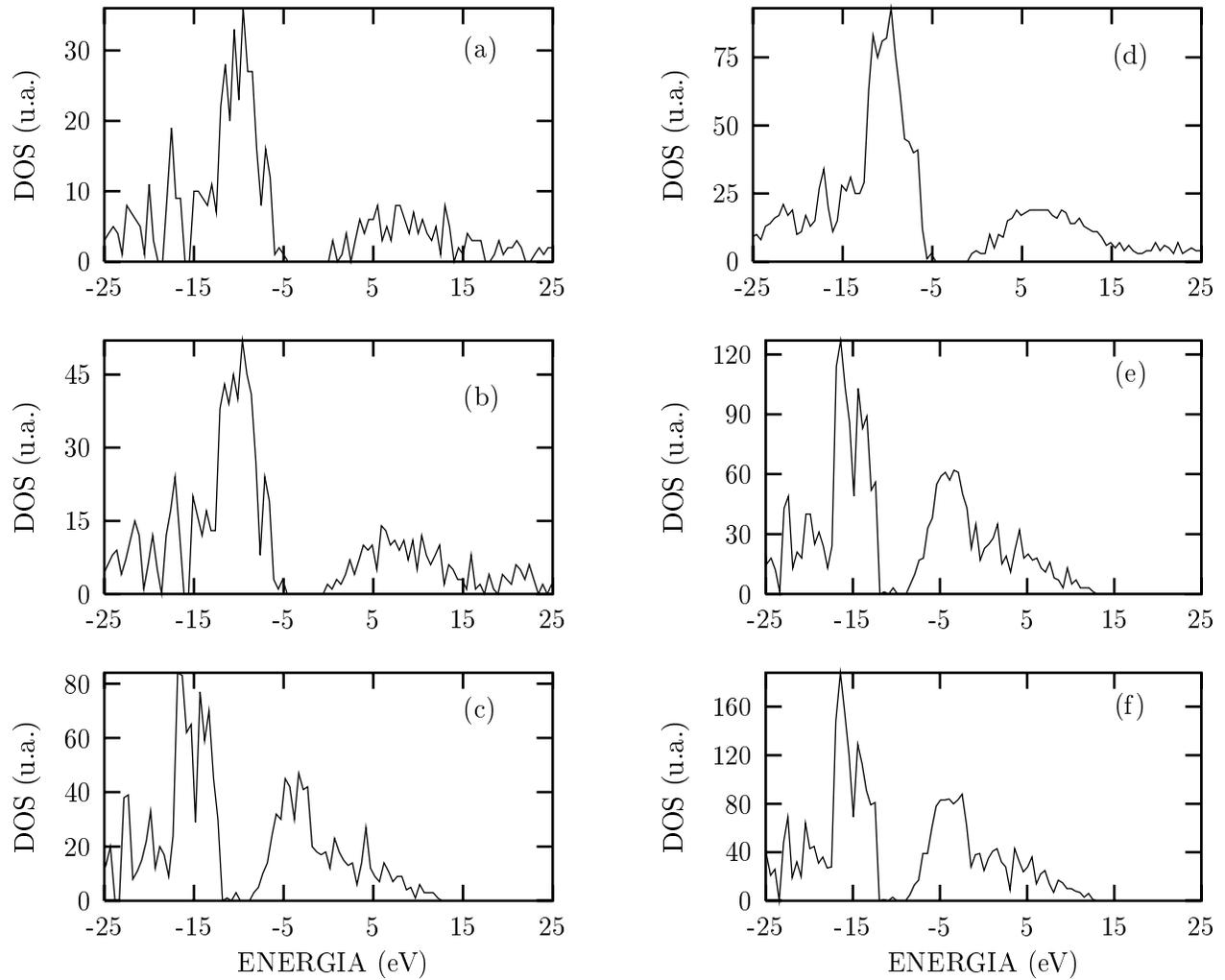


Figura 6.19: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de silício cristalino com a inclusão do N; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.

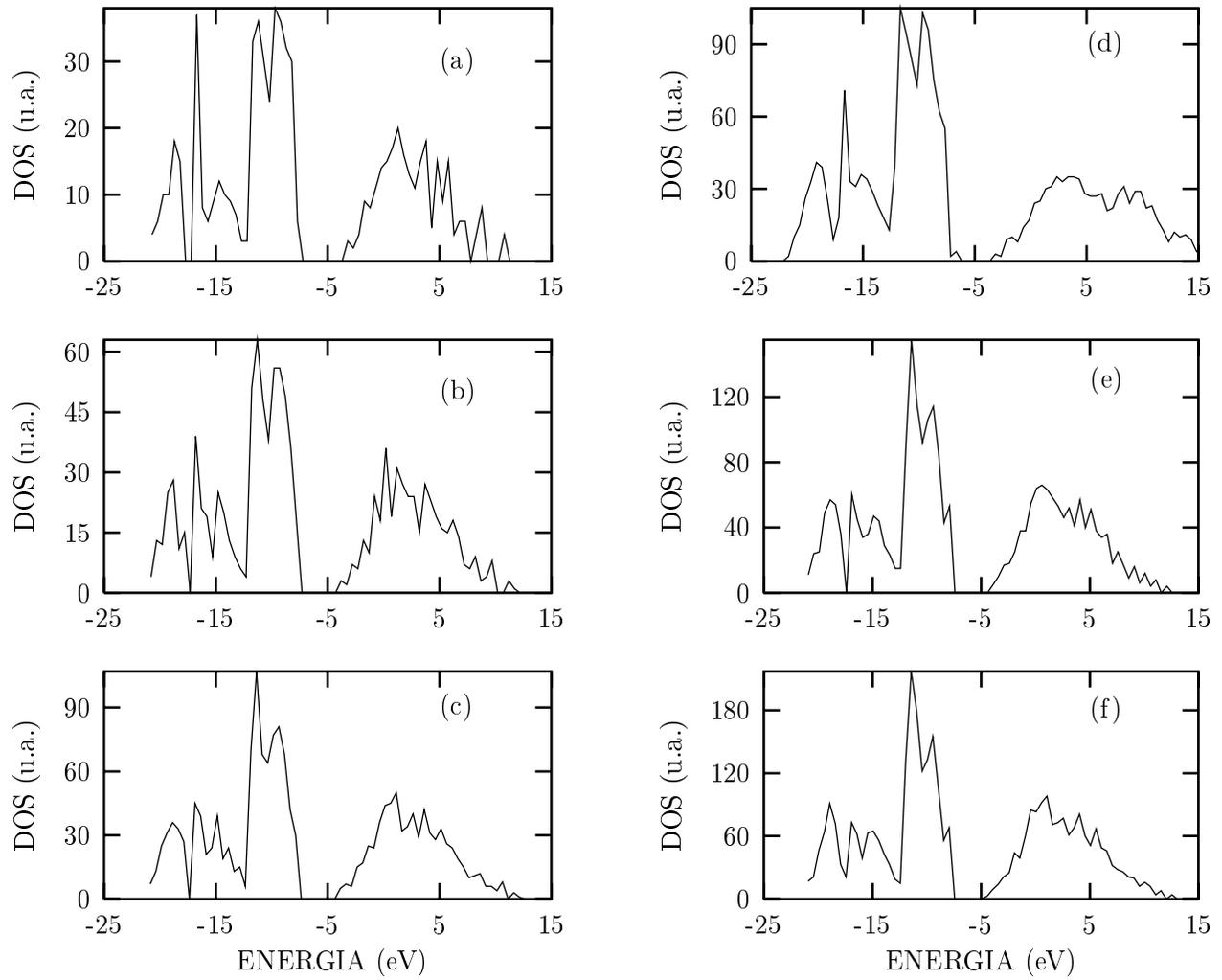


Figura 6.20: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de germânio cristalino; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.

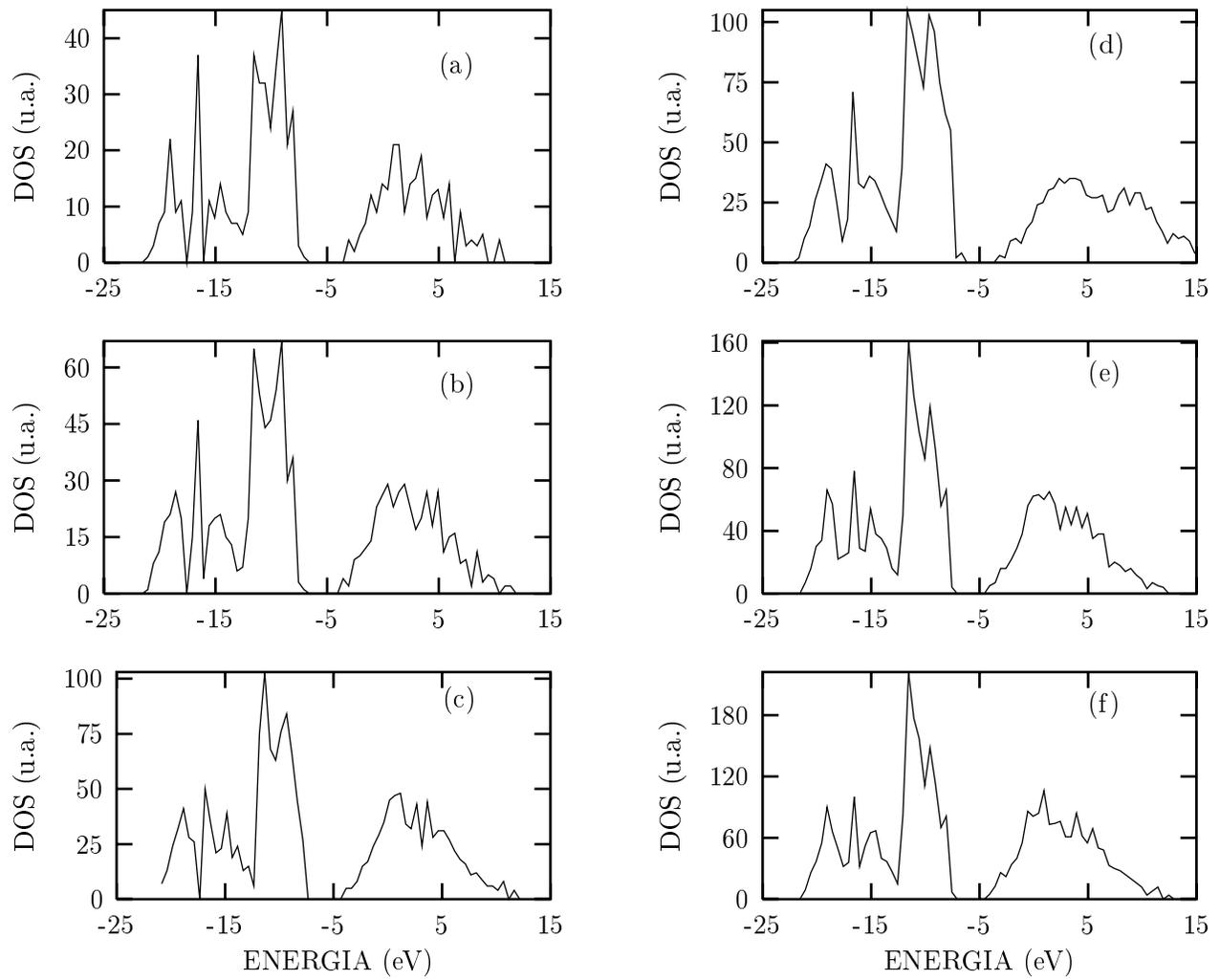


Figura 6.21: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de germânio cristalino com a inclusão do N; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.

6.5.1 Os *clusters* amorfos baseados nos sistemas cristalinos

O primeiro modelo amorfo foi produzido através de distorções nas coordenadas cartesianas do sistema cristalino. Desta forma, os sistemas tratados apresentam a mesma quantidade de átomos do respectivo sistema cristalino sendo que as coordenadas cartesianas foram alteradas de forma a simular uma estrutura amorfa. Os deslocamentos foram da ordem de $0,3 \text{ \AA}$ para cada coordenada cartesiana e alguns testes foram realizados no sentido de produzir deslocamentos sucessivos em algumas estruturas.

As curvas de DOS para os sistemas de silício e germânio são mostrados nas figuras 6.22, 6.23, 6.24 e 6.25. Nestes casos, também observa-se que o efeito do aumento do tamanho do sistema não afeta de forma drástica a estrutura das bandas e nem a presença da impureza. Em relação aos respectivos sistemas cristalinos observa-se grandes mudanças na estrutura das bandas. Da mesma forma observada para os sistema bidimensionais, as curvas obtidas não representam adequadamente as curvas de DOS para os sistemas amorfos de silício e germânio. Espera-se que os sistemas amorfos apresentem a mesma estruturas de bandas dos respectivos sistemas cristalinos e que as mudanças ocorram dentro da região proibida entre a banda de valência e a banda de condução. Este modelo apresenta uma estrutura de bandas que assemelha-se muito mais aos sistemas líquidos do que ao sólido.

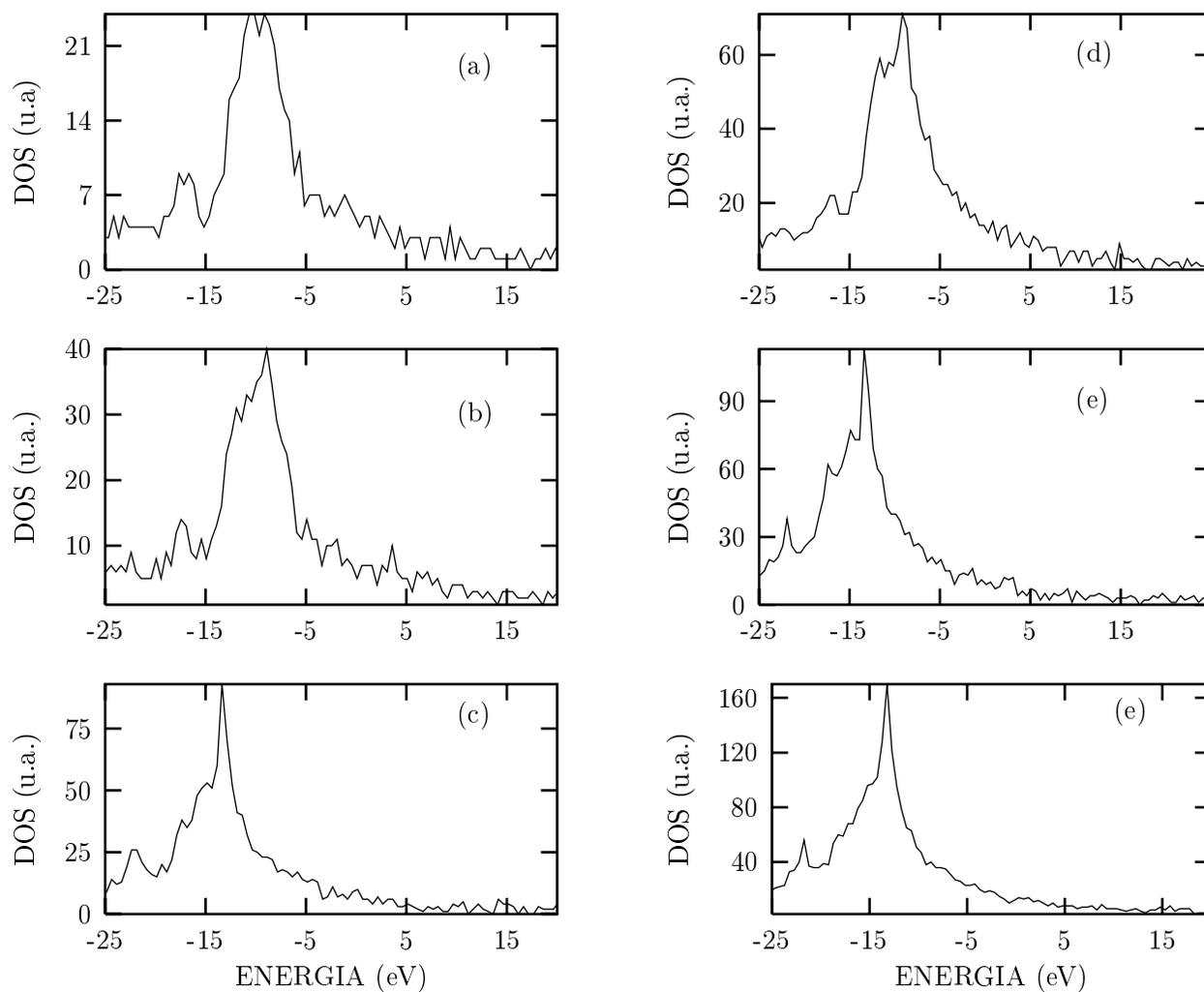


Figura 6.22: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de silício amorfo, gerados a partir dos respectivos sistemas cristalinos; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.

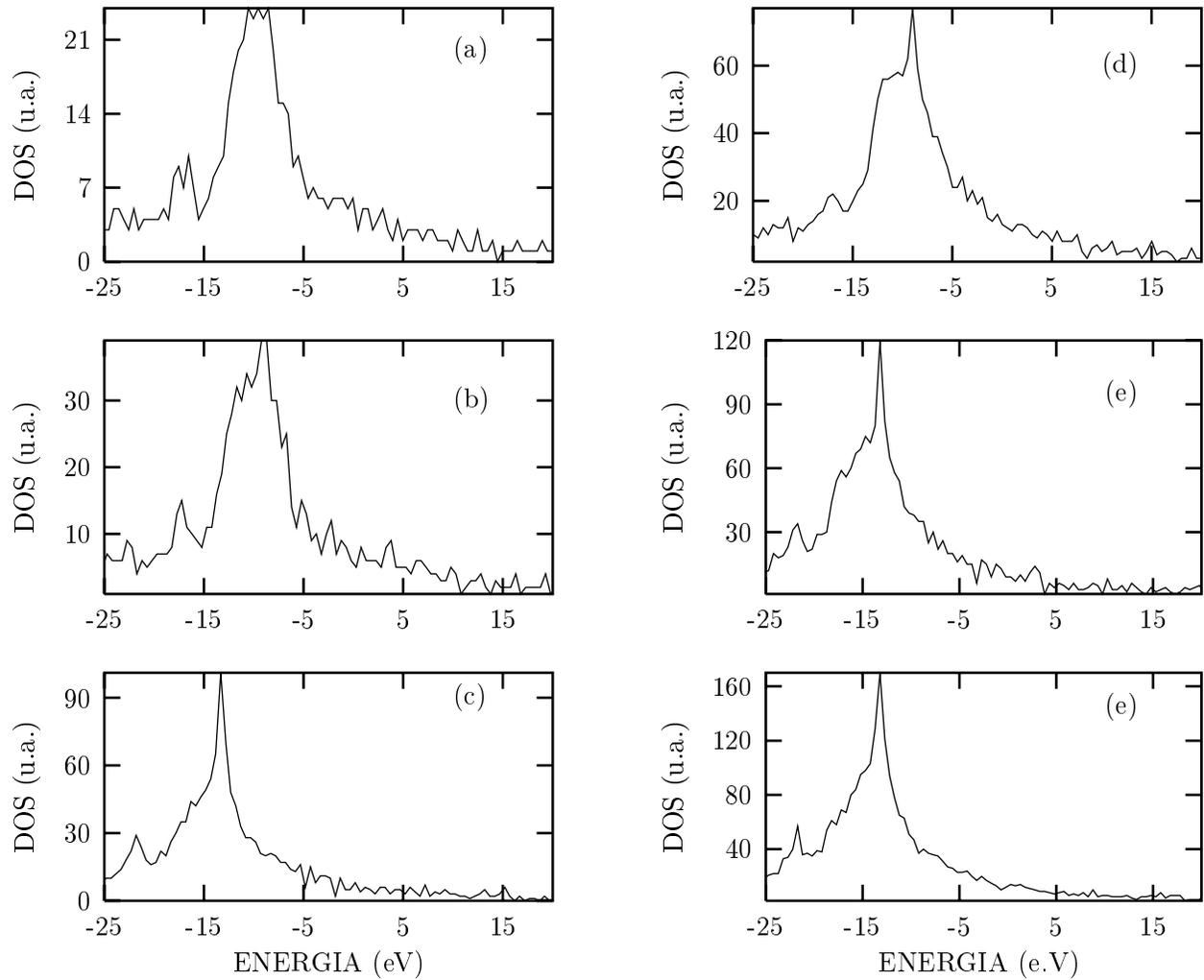


Figura 6.23: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de silício amorfo, gerados a partir dos respectivos sistemas cristalinos com N ; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.

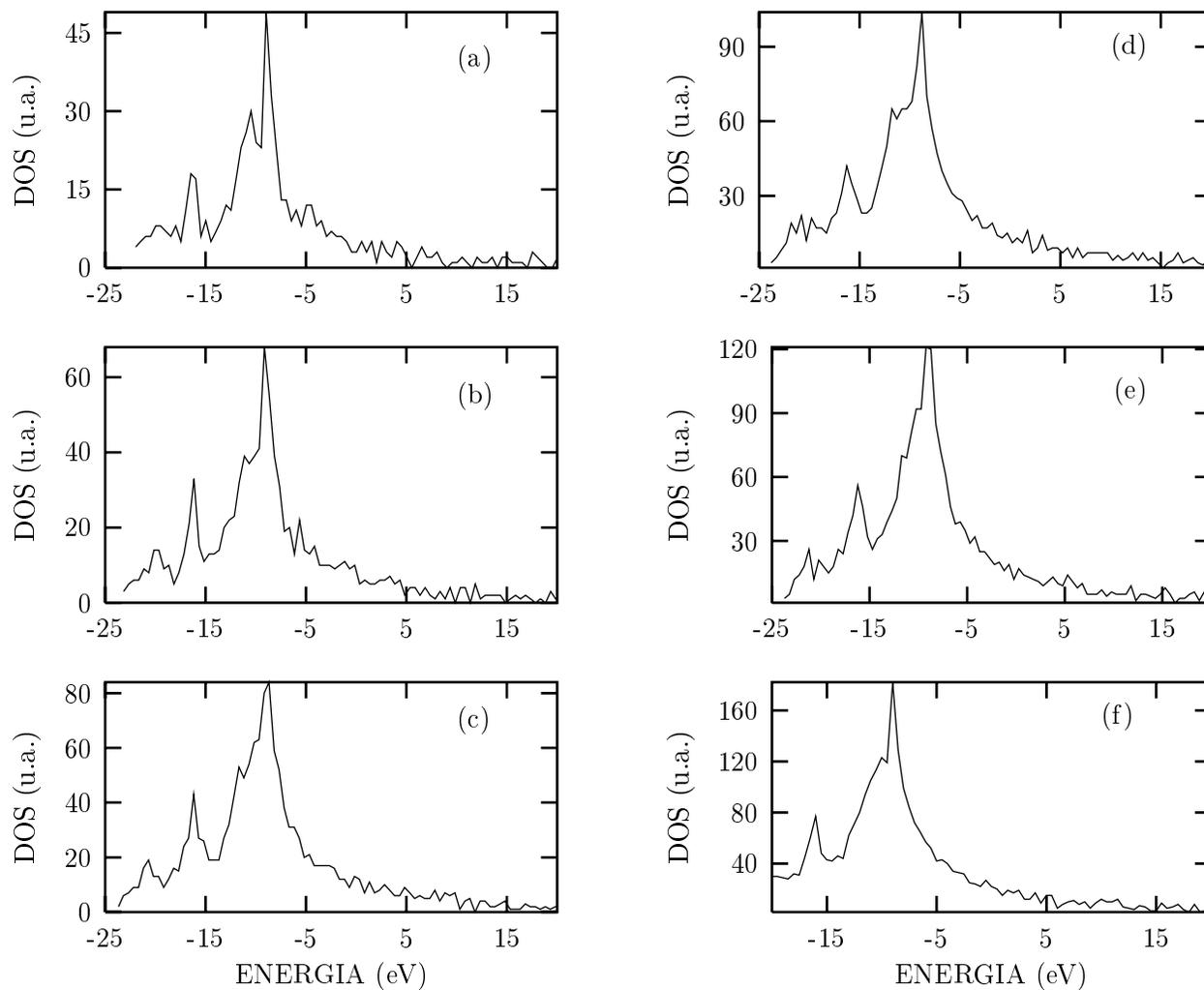


Figura 6.24: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de germânio amorfo, gerados a partir dos respectivos sistemas cristalinos; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.

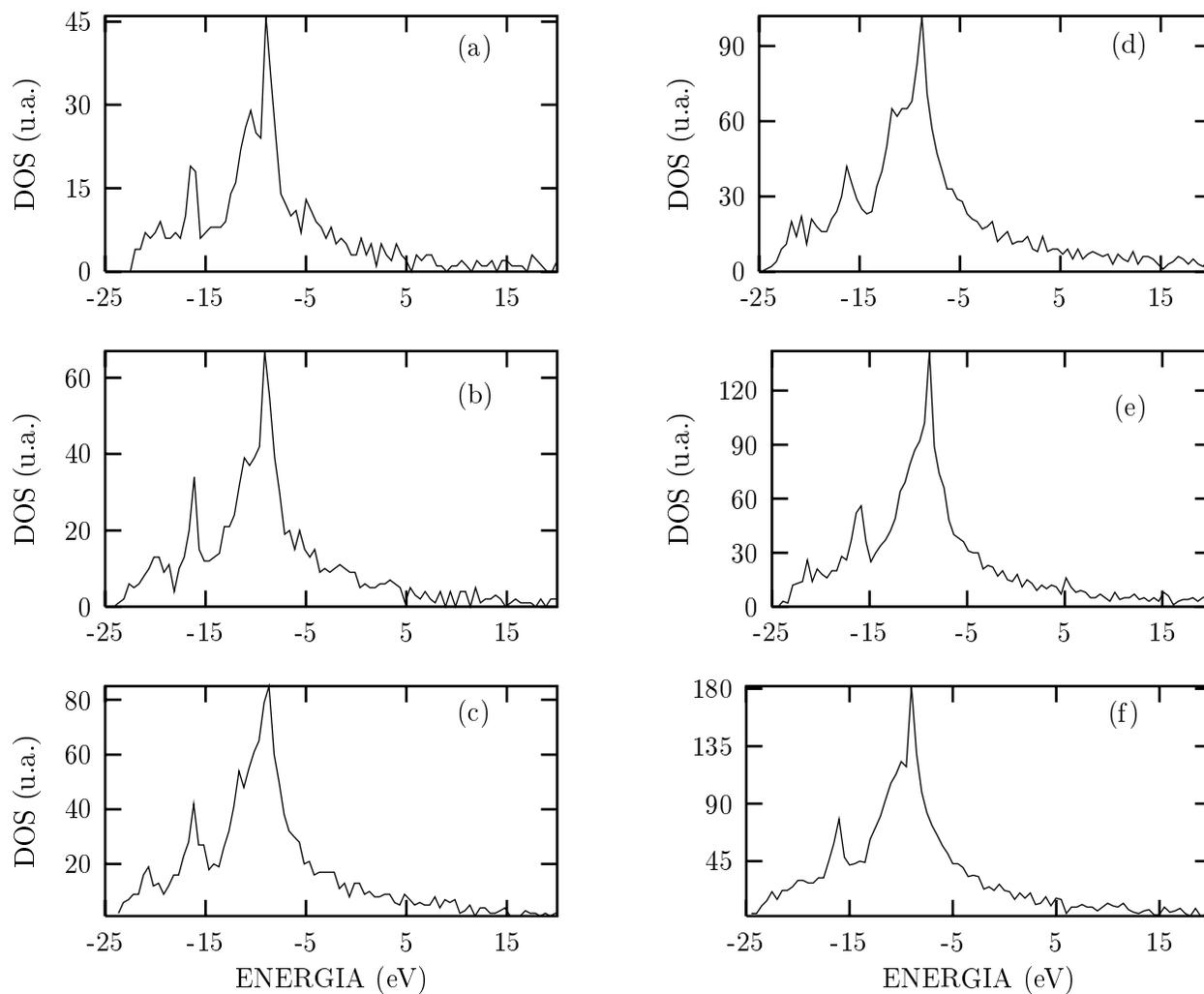


Figura 6.25: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de germânio amorfo, gerados a partir dos respectivos sistemas cristalinos com N ; (a) com 171 átomos, (b) 280, (c) 428, (d) 524, (e) 621 e (f) 865 átomos.

6.5.2 Os *clusters* amorfos baseados no CRN

Os modelos gerados baseados no CRN levam em consideração a densidade do material, gerando estruturas com mesma densidade. Desta forma, os *clusters* de silício e germânio diferem quanto ao número de átomos presentes em cada sistema. Para o silício foram gerados *clusters* com 123, 303, 543, 689, 805 e 941 átomos e para o germânio 130,312, 524, 706, 834 e 980 átomos. As curvas de DOS para estes sistemas são mostrados nas figuras 6.26, 6.27, 6.28 e 6.29. Para os sistemas de silício observa-se a presença de uma única banda bem definida enquanto para os sistemas de germânio temos a presença de três bandas. Estas bandas não apresentam mudanças significativas quando a impureza é incorporada ao sistema. Também observa-se que ocorre uma sobreposição das bandas de valência e condução em relação aos sistemas cristalinos, o que torna este modelo inadequado para a representação dos sólidos amorfos.

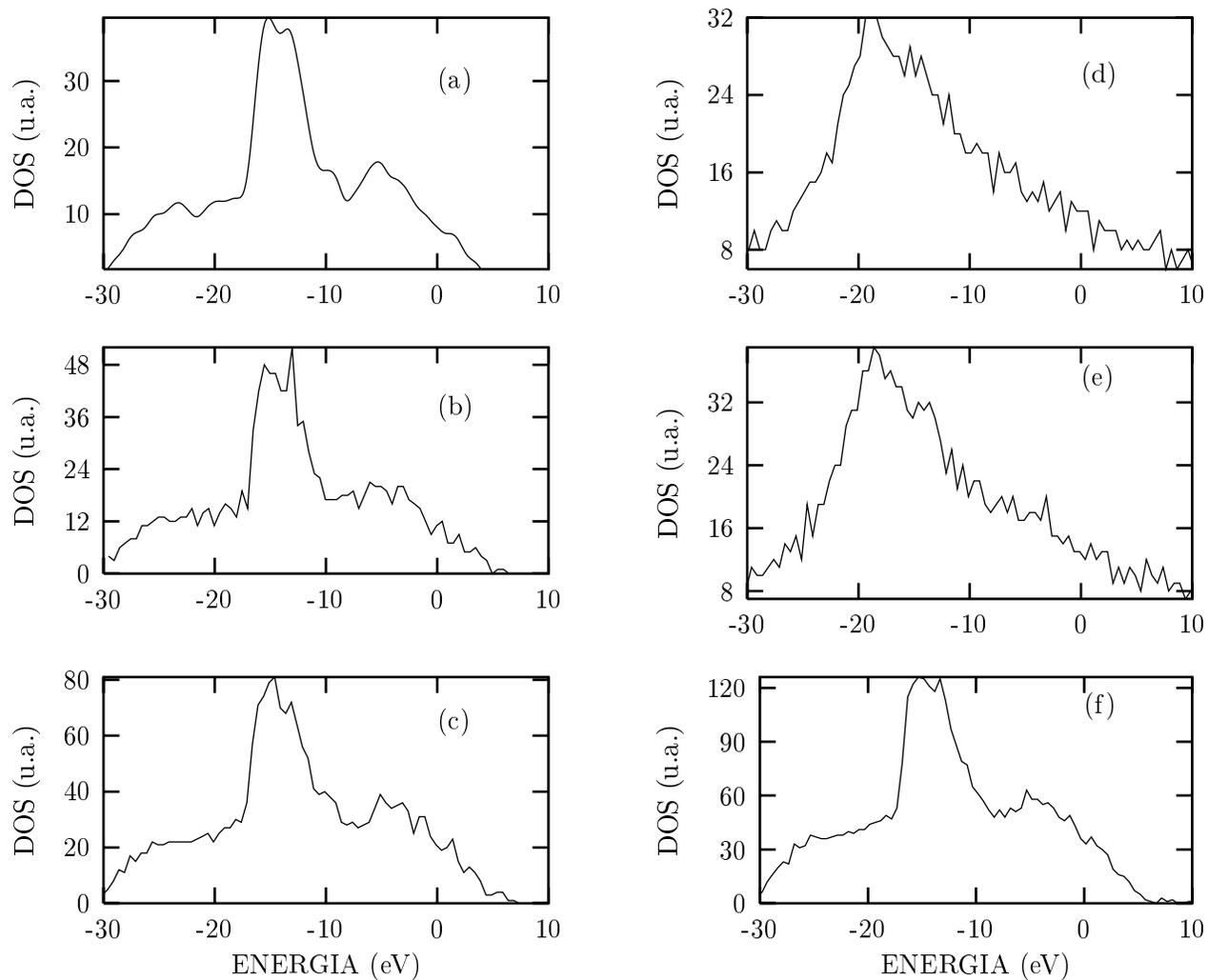


Figura 6.26: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de silício amorfo, gerados pelo programa amorfo; (a) com 123 átomos, (b) 303, (c) 543, (d) 689, (e) 805 e (f) 941 átomos.

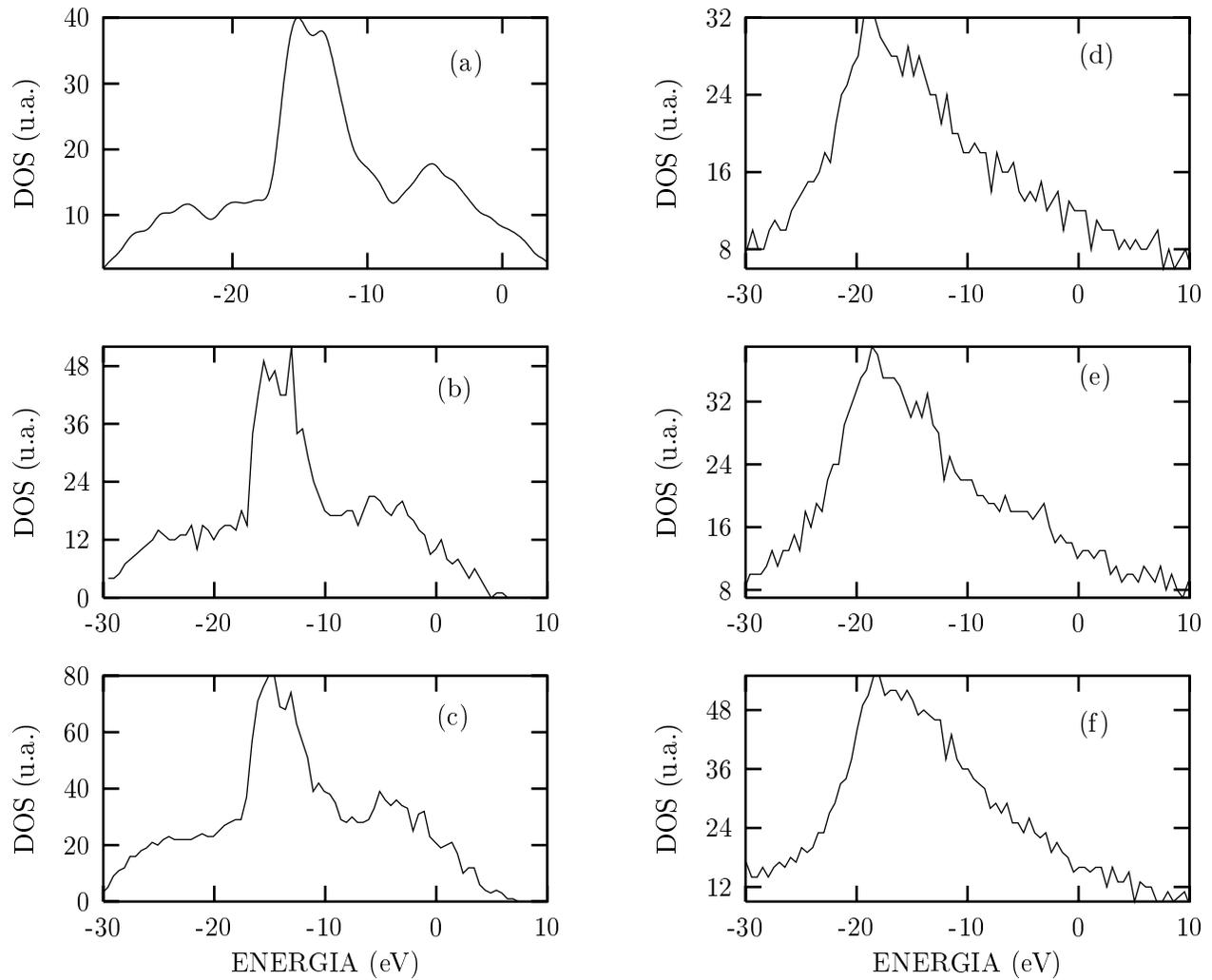


Figura 6.27: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de silício amorfo, gerados pelo programa amorfo, com a inclusão do N; (a) com 123 átomos, (b) 303, (c) 54, (d) 689, (e) 805 e (f) 941 átomos.

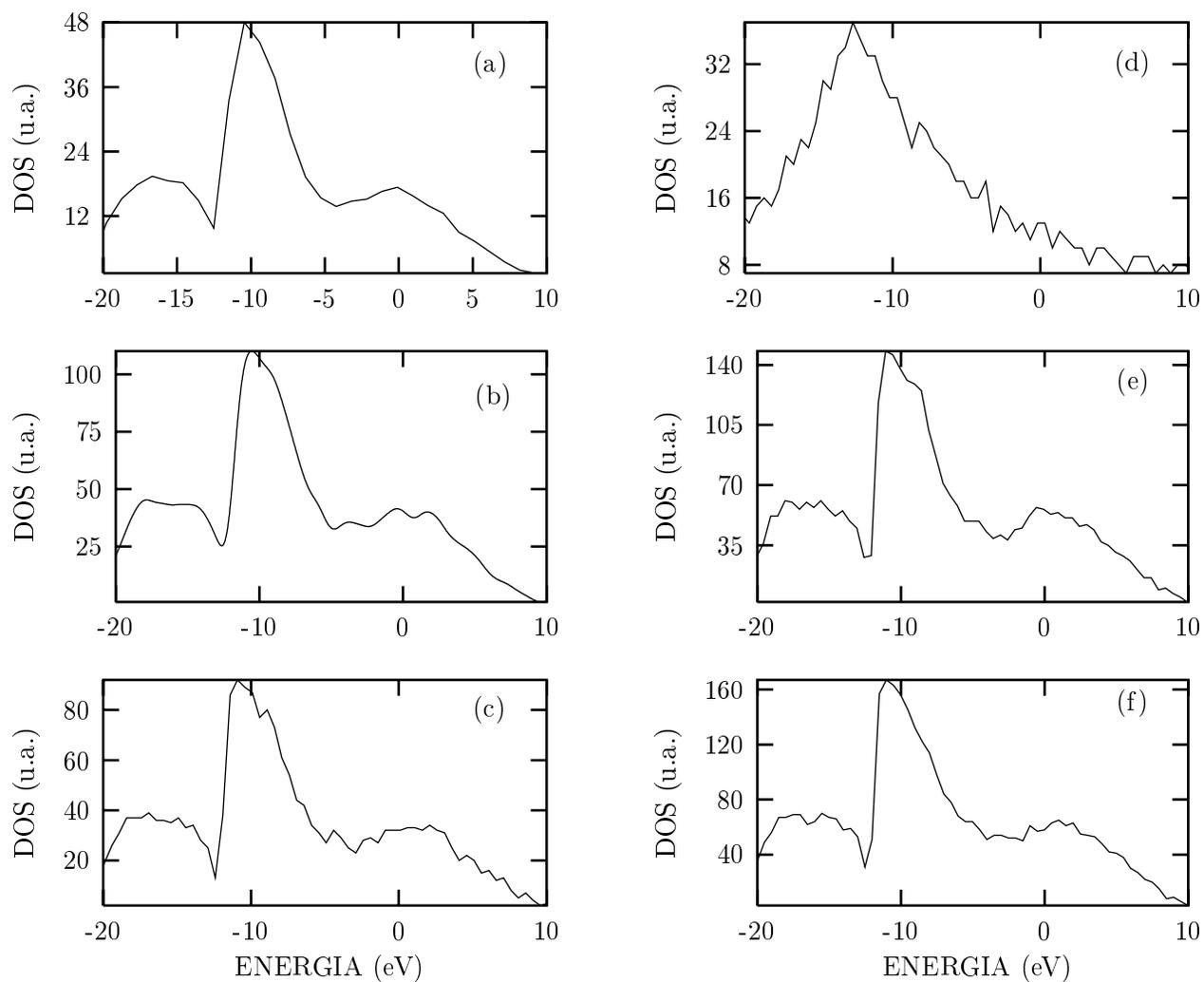


Figura 6.28: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de germânio amorfo, gerados pelo programa amorfo; (a) com 130 átomos, (b) 312, (c) 524, (d) 706, (e) 834 e (f) 980 átomos.

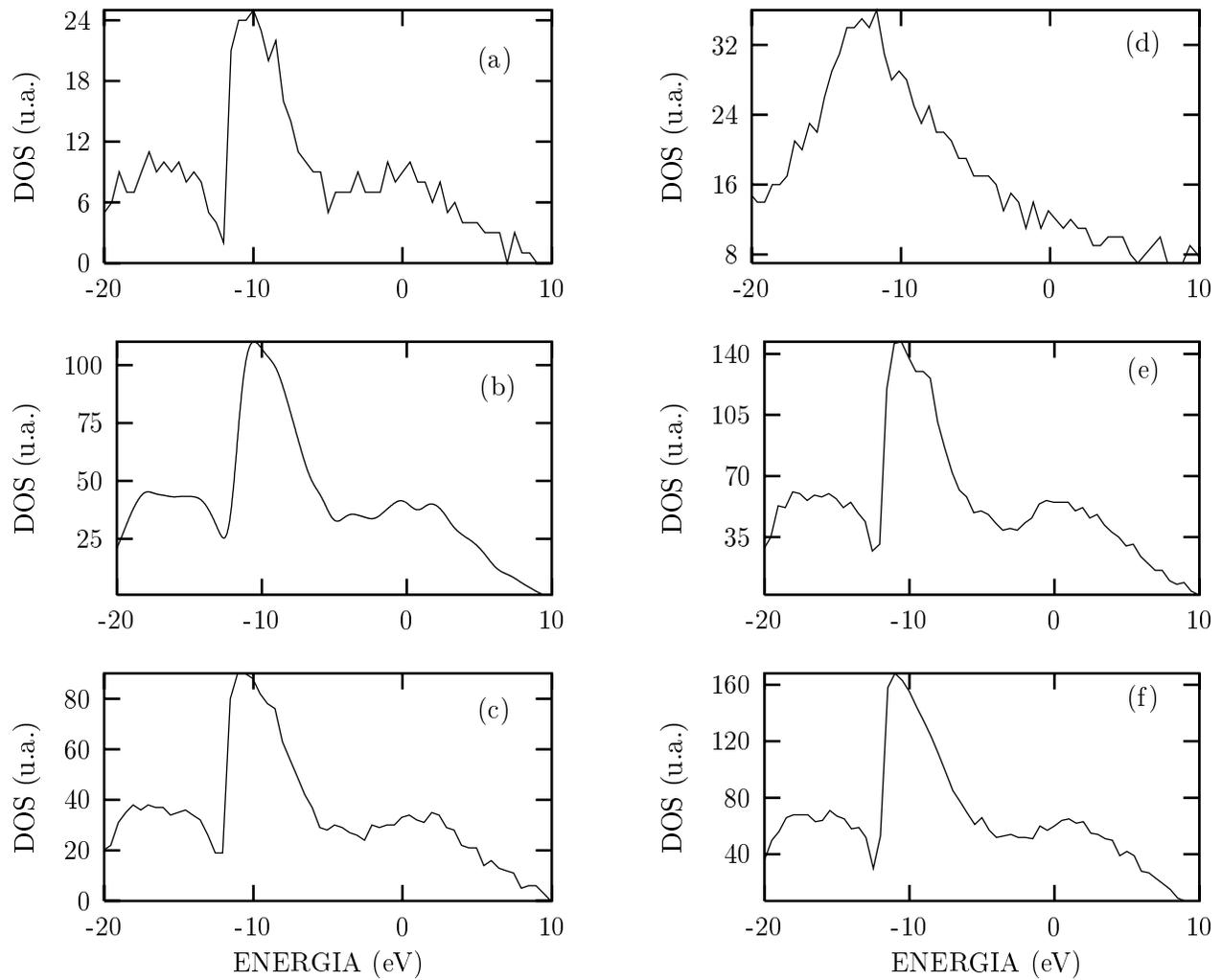


Figura 6.29: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* tridimensionais de germânio amorfo, gerados pelo do programa amorfo, com a inclusão do N; (a) com 130 átomos, (b) 312, (c) 524, (d) 706, (e) 834 e (f) 980 átomos.

6.5.3 *Clusters* amorfos gerados a partir de monocristais

Uma alternativa encontrada para gerar estruturas amorfas se deu com a utilização de uma mono-estrutura de referência cuja unidade monomérica era expandida no espaço nas direções X , Y e Z , separadas uma da outra por uma distância arbitrária. Inicialmente partimos de uma estrutura com 18 átomos que foi expandida gerando uma estrutura final com 448 átomos, que chamamos microcristais. Uma outra unidade monomérica com 32 átomos foi usada para gerar um microcristal com 864 átomos.

Nas Fig. 6.30 e 6.31 mostramos as curvas de DOS para os *clusters* de silício e germânio, com e sem a inclusão da impureza. No silício observa-se que o efeito da impureza provoca mudanças na estrutura das bandas principalmente para os sistemas com 448 átomos, figuras 6.30(a) e 6.30(c), enquanto para o sistema com 864 não observa-se grandes alterações, figuras 6.31(b) figura e 6.31(d). O mesmo ocorre para os sistemas de germânio. Neste modelo observa-se a presença das bandas de valência e condução com valores de energia próximos aos mostrados inicialmente para os cristais (compare figuras 6.30 com 6.18 ou 6.31 com 6.20). Aparentemente a presença de microcristais semi-desorganizados permite obter densidades de estados compatíveis com a observada experimentalmente. Nota-se, que as características gerais das bandas são preservadas, embora um grande número de estados seja encontrado na região do *gap* de energia.

As coordenadas dos átomos nestes sólidos foram alteradas para que verificássemos a estabilidade dos resultados obtidos. As figuras 6.32 e 6.33 mostram que pequenas distorções no sistema provocam o desaparecimento das bandas de energia, da mesma forma que ocorreu nos dois modelos anteriores (item 6.5.1 e 6.5.2).

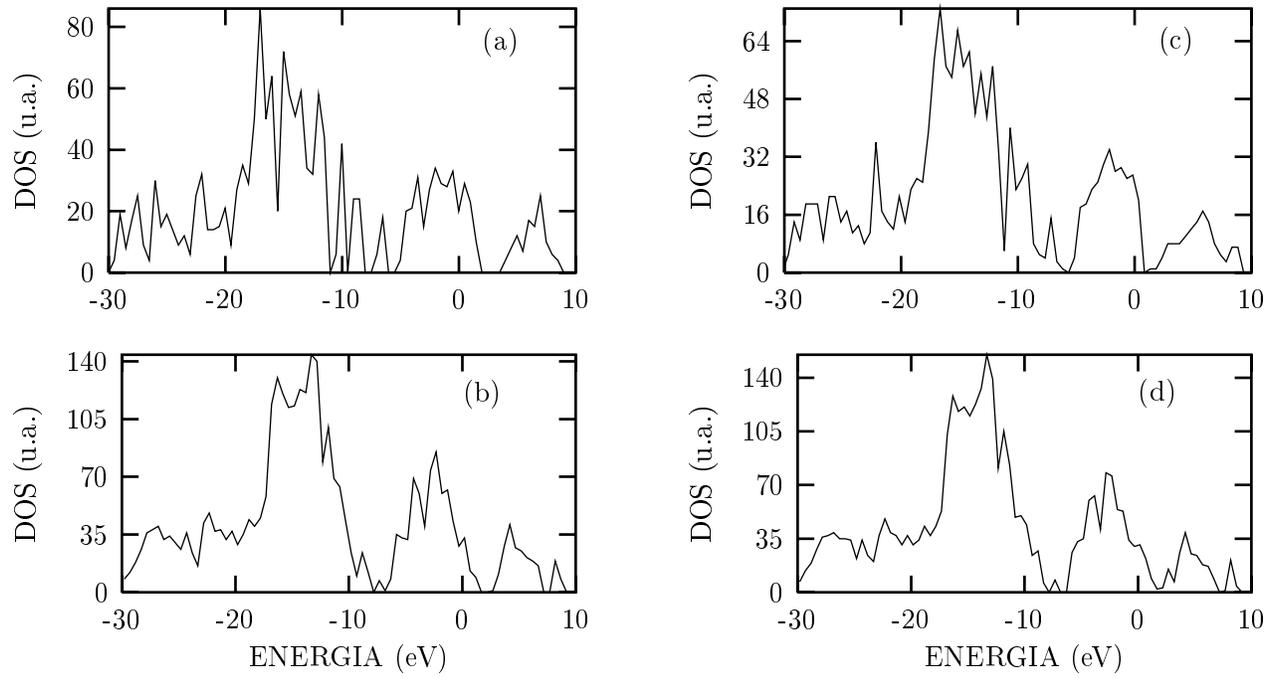


Figura 6.30: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* de microcristais de silício, (a) e (b) sem a impureza e (c) e (d) com a inclusão do N; (a) e (c) 448 átomos e (c) e (d) para 864 átomos.

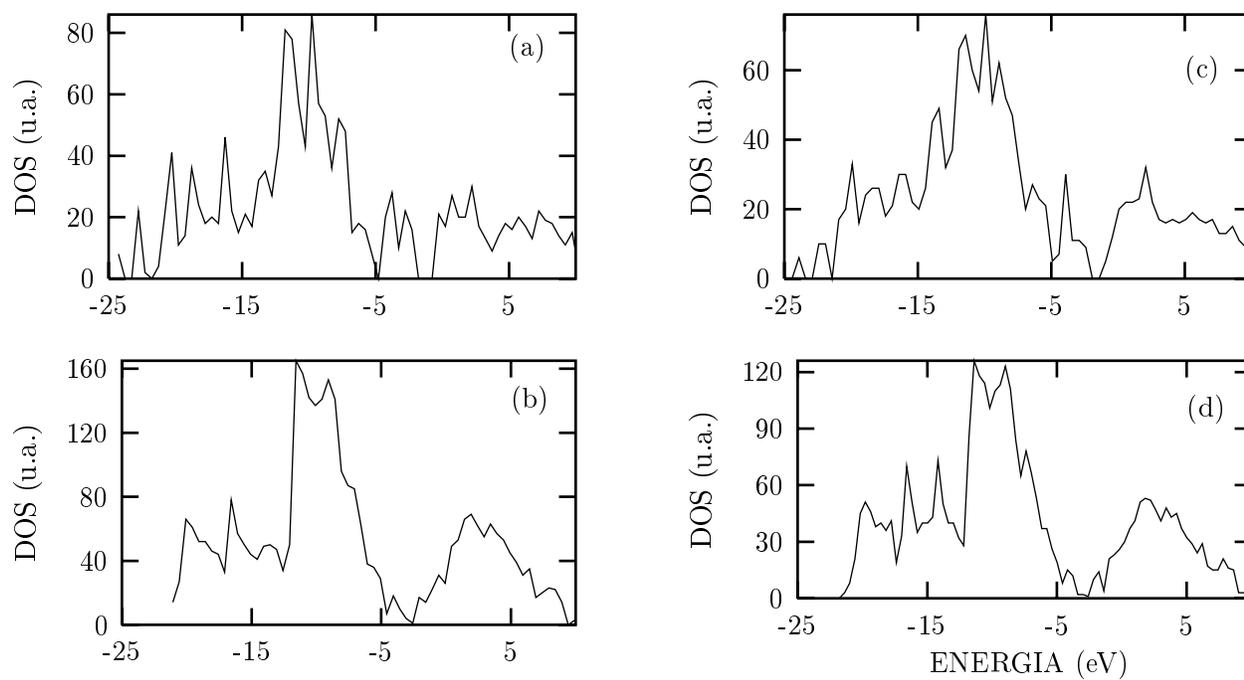


Figura 6.31: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* de microcristais de germânio, (a) e (b) sem a impureza e (c) e (d) com a inclusão do N; (a) e (c) 448 átomos e (c) e (d) para 864 átomos.

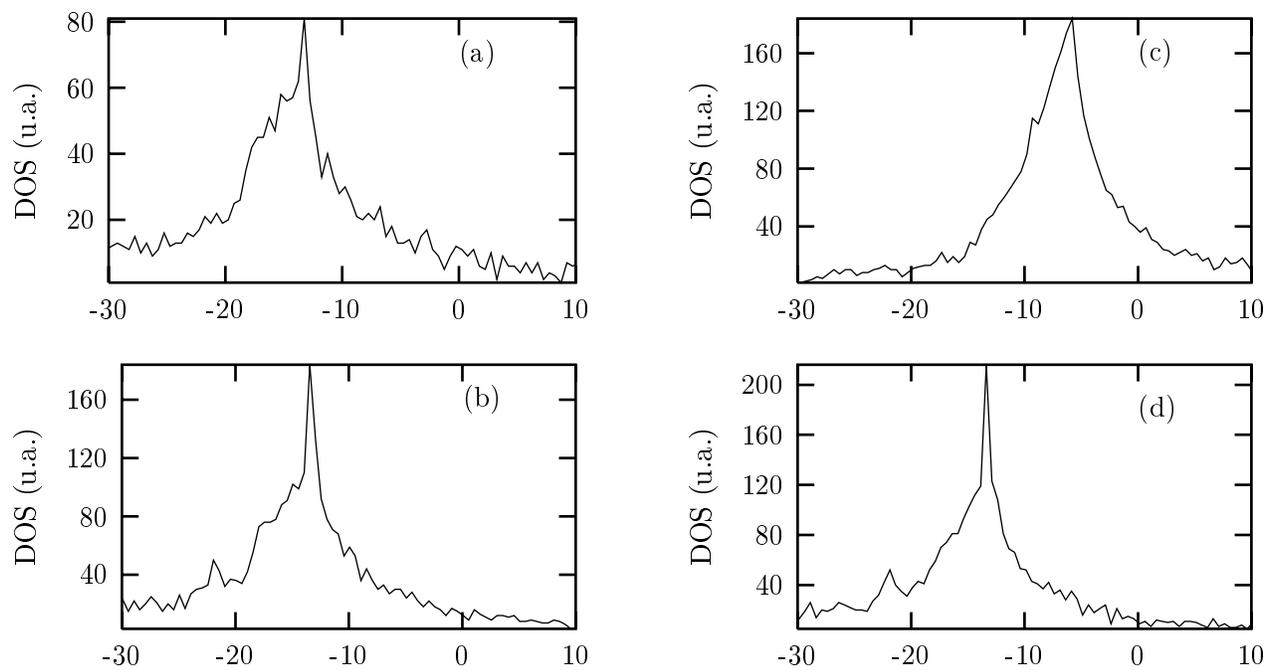


Figura 6.32: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* de microcristais modificados de silício amorfo, (a) e (b) sem a impureza e (c) e (d) com a inclusão do N; (a) e (c) 448 átomos e (c) e (d) para 864 átomos.

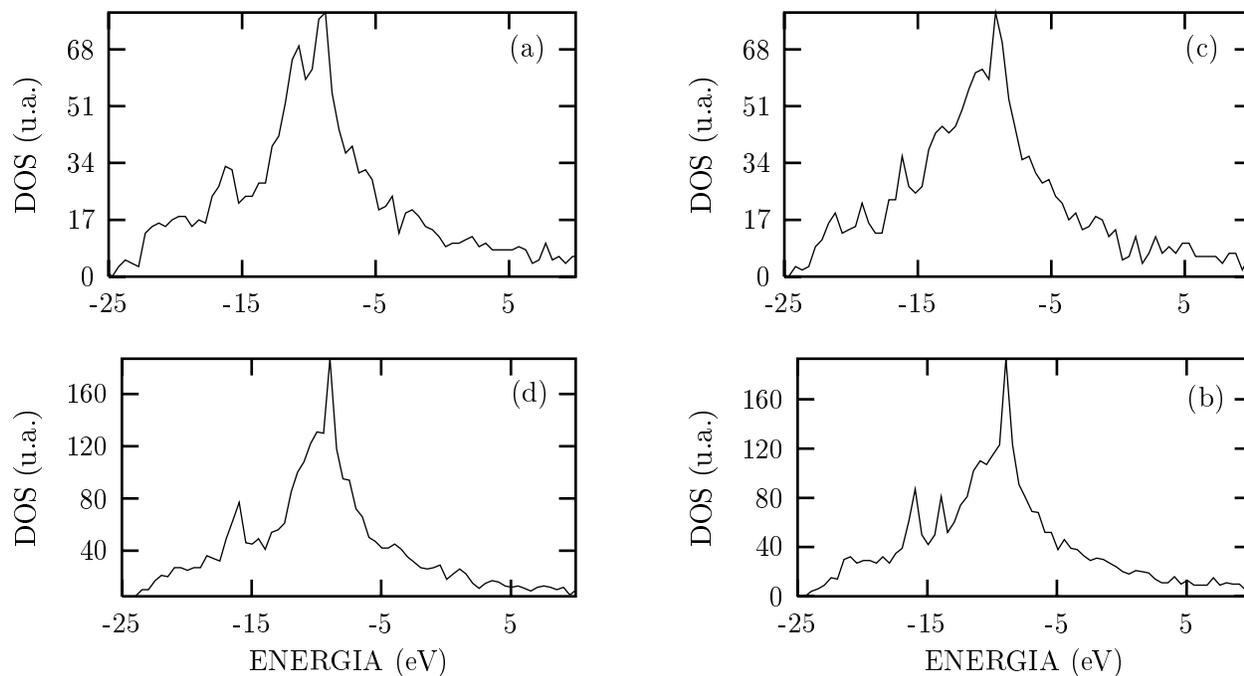


Figura 6.33: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para *clusters* de microcristais modificados de germânio amorfo, (a) e (b) sem a impureza e (c) e (d) com a inclusão do N; (a) e (c) 448 átomos e (c) e (d) para 864 átomos.

6.6 Conclusões

Num tratamento químico quântico é possível considerar formas intermediárias de sólidos podendo-se representá-los por geometrias arbitrárias. Neste trabalho utilizamos três modelos distintos: o primeiro que consiste de um fio de átomos com crescimento unidimensional; no segundo modelo os átomos apresentam arranjos bidimensionais e no terceiro modelo os átomos apresentam um arranjo tridimensional. Os sistemas amorfos também foram gerados de três maneiras diferentes: no primeiro modelo utiliza-se as coordenadas do respectivo sistema cristalino e a partir de desvios previamente definidos produz alterações em sua estrutura, gerando uma estrutura semi-desorganizada; o segundo modelo é baseado na idéia do *continuous random network* levando em consideração a densidade do material e desvios pré-definidos em comprimentos e ângulos de ligação e no terceiro modelo é usado uma unidade monomérica do sistema que é expandida nas três direções do espaço. Cálculos Hartree-Fock foram aplicados unicamente aos sistemas unidimensionais, enquanto que cálculos Hückel estendido foram aplicados em todos os sistemas.

De maneira geral, verificou-se que semicondutores cristalinos ou amorfos a base de Si ou Ge em qualquer dos modelos estudados tendem a concentrar carga negativa sobre o átomo de N, utilizado como dopante nestes sistemas. Processos de ionização ou excitação estudados em sistemas unidimensionais ou bidimensionais sugerem que o processo de transferência de carga nesses materiais é produzido pelo caráter radicalar introduzido nos átomos de Si ou Ge pela presença da impureza.

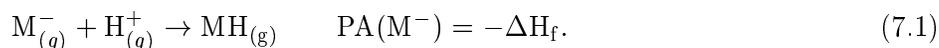
Comparando-se os três modelos pode-se verificar que o aumento do número de átomos tende a diminuir o *gap* de energia tanto em sistemas cristalinos quanto amorfos. Os modelos bi- e tridimensionais diferiram do unidimensional na representação das densidades de estados dos sistemas amorfos. Os fios moleculares preservaram as características gerais da distribuição dos orbitais moleculares, enquanto que nos sistemas bi- e tridimensionais os materiais amorfos adquiriram características metálicas. Apenas utilizando-se o modelo baseado em microcristais semi-desorganizados para compostos tridimensionais foi possível resgatar a estrutura dos diagramas de densidade de estados previstos experimentalmente. A desorganização dos átomos (distorções da geometria) ou dos microcristais pode ser associada a efeitos térmicos, que aumentam a condutividade dos semicondutores. Por outro lado, a presença da impureza também é capaz de produzir estados na região do *gap* de energia do material puro afetando a condutividade elétrica no mesmo sentido. A localização específica desses estados depende essencialmente da posição do átomo de nitrogênio no sólido. Alterações na posição do átomo de N permite alterar o *gap* calculado para qualquer resultado desejado. Entretanto, todos os modelos estudados sugerem que o arranjo do nitrogênio em relação a sua vizinhança forma três ligações equivalentes com características de um grupo pontual C_{3v} .

Capítulo 7

Algumas Correlações entre Afinidade por Próton, Cargas Atômicas e Eletronegatividades

7.1 Introdução

A habilidade de uma molécula neutra ou íon em interagir com um próton é de fundamental importância na elucidação das reações ácido-base que ocorrem em fase gasosa ou em solução, por exemplo, em espectrômetros de massa e em regiões acima da superfície terrestre. Uma das mais importantes medidas de basicidade intrínseca de uma espécie é a afinidade por próton (PA). Ela é definida, usualmente à temperatura de 298 K, como sendo o negativo da variação da entalpia para a seguinte reação hipotética de protonação:



No entanto, a simplicidade conceitual desta aproximação é contrastada com as dificuldades experimentais na obtenção de valores absolutos de energia para as espécies envolvidas na Eq. (7.1).^{103,104}

Em princípio, existem três métodos por meio dos quais valores absolutos de PA em fase gasosa podem ser obtidos. O mais antigo e fundamental, envolve a determinação da energia associada à formação de íons a partir da molécula neutra. Neste caso, o uso de técnicas de impacto de elétrons ou processos de foto-ionização possibilita a determinação da energia associada à formação de íons a partir da molécula neutra, Eq. (7.2)



Experimentos que determinam o calor de formação de MH^{+} conduzem diretamente a valores de PA quando combinado com o calor de formação da molécula neutra. Desde que, MH seja uma espécie estável e possa ser introduzida num espectrômetro de massa ou gerada *in situ*, ou se MH^{+} existe como um produto da fragmentação a partir de espécies moleculares. Desta forma, valores absolutos para o calor de formação de MH^{+} pode ser obtido utilizando o potencial de ionização da Eq.(7.2)

O segundo método consiste em obter valores absolutos de PA através da determinação da constante de equilíbrio para reações reversíveis,



A energia livre de Gibbs, ΔG^0 , pode ser obtida através de Eq. (7.4),

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (7.4)$$

em que K é dado pela equação:

$$K = \frac{[B_1][B_2H^+]}{[B_2][B_1H^+]}. \quad (7.5)$$

Se a constante de equilíbrio é avaliada sobre uma faixa de temperatura, então ΔH^0 e ΔS^0 da reação podem ser determinadas pela Eq. (7.6)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0. \quad (7.6)$$

Nos casos em que valores absolutos de B_1H^+ ou B_2H^+ estão disponíveis na literatura, valores para a outra espécie pode ser estimada. Esta técnica tem sido usada para construir várias escalas de ΔG^0 para transferência de próton.²⁴

O terceiro método emprega cálculos *ab initio* para determinar PA através da variação de entalpia da Eq. (7.1). Desta forma, valores teóricos de PA podem ser calculados como:

$$PA = \Delta H_f(M^-) + \Delta H_f(H^+) - \Delta H_f(MH) \quad (7.7)$$

Nos últimos anos, o uso de métodos mais sofisticados como *coupled cluster* com inclusão de excitações simples e duplas,¹⁰⁵ técnicas de extrapolação, tais como os métodos G1¹⁰⁶ e G2^{107,108} e métodos da coordenada geradora¹⁰⁹ têm previsto valores para PA próximos dos melhores resultados experimentais. No entanto, a aplicação destes métodos está restrita à moléculas contendo elementos do primeiro ao terceiro período da tabela periódica e predominam cálculos utilizando os conjuntos de base de Pople. Os métodos G1 e G2 foram desenvolvidos somente para elementos até o terceiro período da tabela periódica. O método da coordenada geradora é um procedimento geral para ajustar conjuntos de base, mas tem sido aplicado somente à moléculas contendo elementos do segundo ao terceiro período.

A falta de informações computacionais para afinidade por próton de sistemas contendo elementos pesados deve-se principalmente à necessidade de conjuntos de bases mais realista. Em alguns casos, a falta de funções difusas e de polarização para os conjuntos de base é um fator limitante nos experimentos computacionais. Sabe-se que cálculos de afinidade por próton de ânions requer uma especial atenção. Particularmente, este tipo de cálculo requer a inclusão de funções difusas. Geralmente, quando um conjunto de base está disponível na literatura para elementos mais pesados, os expoentes das funções difusas e de polarização não estão. A transferência de expoentes otimizados de funções difusas ou de

polarização para conjuntos de base requer a adequação de tais funções nas diferentes vizinhanças.

Se a afinidade por próton de moléculas contendo elementos pesados pode ser avaliada precisamente, então a tendência periódica desta propriedade pode ser examinada. Usualmente a periodicidade de uma propriedade pode ser correlacionado com outras propriedades atômicas ou moleculares, obtendo-se uma melhor compreensão físico-química das alterações eletrônicas que governam processos específicos. A afinidade por próton está associada com alterações no arranjo eletrônico quando um átomo ou molécula ganha um próton. Correlações qualitativas e quantitativas entre afinidade por próton e propriedades associadas com distribuição de cargas podem ser encontradas na literatura. Por exemplo, Voets *et al.*¹¹⁰ observaram uma correlação linear entre afinidade por próton e cargas de Mulliken para algumas piridinas mono-substituídas nas posições 2, 3 e 4. Howard e Platts¹¹¹ estudaram a relação entre afinidade por próton de fosfinas e propriedades de pares de elétrons isolados, usando a teoria de *Atoms-In-Molecules* de Bader. Reed¹¹² determinou uma correlação rigorosa entre afinidade por próton e cargas atômicas obtidas em nível Hartree-Fock usando o modelo da LCAO e o conceito de equalização de eletronegatividade. Estas relações são interessantes, mas são restritas a compostos contendo elementos dos três primeiros períodos.

O objetivo deste trabalho é avaliar a precisão e a tendência da afinidade por próton de hidretos do tipo AH_{n-1}^- contendo elementos do segundo ao quinto período e dos grupos 14 ao 17 da tabela periódica. A comparação será realizada em três diferentes níveis de teoria: Hartree Fock (HF), teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2) e teoria do funcional de densidade (TFD) utilizando o funcional B3LYP e três diferentes conjuntos de base, disponíveis na literatura. Uma relação entre afinidade por próton calculada, cargas efetivas e eletronegatividade será apresentada.

7.2 Conjuntos de base e funções difusas

Nos cálculos envolvendo todos os elétrons foi adotado o conjunto de base 3-21++G**, tanto pelo seu caráter duplo- ζ , (DZ), como pela sua disponibilidade para todos os elementos investigados. Por outro lado, erros intrínsecos em seu desenvolvimento correspondente ao mínimo absoluto do funcional de energia Hartree-Fock^{113,114} impossibilitam ótimos resultados para cálculos de afinidade por próton. No entanto, a afinidade por próton é uma medida de energia relativa, e é esperado que o uso desta base nos cálculos envolvendo todos os elétrons seja compensada por cancelamento de erros.

A afinidade por próton depende de uma descrição razoável da região de valência. Em cálculos de estrutura molecular que envolvem elementos pesados deve-se levar em conta a inclusão de efeitos relativísticos. Para se avaliar a importância destes efeitos, empregou-se o método de pseudopotenciais para descrever os elétrons do caroço, (veja seção 2.3.3). Dois conjuntos de pseudopotencias foram usados neste trabalho. Um conjunto corresponde ao *Compact Effective Potencial* (CEP) desenvolvido por Stevens, Basch e Krauss¹⁵ e o outro é de Hay e Wadt (HW).^{14,92} O pseudopotencial de HW inclui efeitos relativísticos que foram incorporados aos elementos com ($Z > 36$). A versão mais nova do CEP também inclui efeitos relativísticos. Contudo, foi selecionada a versão original, na qual efeitos relativísticos não estão incluídos, com a intenção de avaliar a importância destes efeitos.

Nos cálculos empregando pseudopotenciais utilizou-se conjuntos de base CEP-31++G** e HW-21++G**. A base 3-21G foi utilizada para representar a distribuição eletrônica do hidrogênio nos cálculos envolvendo todos os elétrons e nos esquemas com pseudopotenciais.

Os expoentes das funções difusas para a base 3-21G estão disponíveis para quase todos os elementos, mas não para os conjuntos de base CEP-31G e HW-21G. Desta forma, para os três conjuntos de base, os expoentes das funções difusas de todos os elementos investigados foram gerados através da seguinte equação:²⁰

$$\alpha_{i+1}(k) = \frac{\alpha_i^2(k)}{\alpha_{i-1}(k)} \quad (7.8)$$

na qual $\alpha_i(k)$ é o menor expoente de simetria k , $\alpha_{i-1}(k)$ é o próximo expoente menor e $\alpha_{i+1}(k)$ é o expoente da função difusa que será adicionada ao conjunto de base. Esta aproximação geométrica garante que o espaçamento logarítmico das funções difusas seja o mesmo da base original. Em geral, têm-se uma excelente concordância entre os expoentes obtidos pela Eq.(7.8) e valores da literatura.^{1,115}

A tabela 7.1 apresenta os expoentes das funções difusas para alguns conjuntos de base, de elementos do segundo e terceiro período obtidos pela Eq. (7.8) e compara com valores de expoente da literatura. Funções difusas para elementos do quarto período também estão relativamente próximas daquelas obtidas por Pietro *et al.*¹¹⁶ Os expoentes p da tabela (7.1) para bases de DZ também são similares aos propostos por Dunning.⁴

Na tabela 7.2 temos o melhoramento da energia total com a inclusão das funções difusas, para ânions e moléculas neutras do segundo período, comparado com valores da literatura.¹

7.3 Afinidade por próton

Os valores de afinidade por próton calculados neste trabalho foram obtidos de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta H_{298K} = \Delta E^{elec} + \Delta E_{298K}^{vib} + \Delta E_{298K}^{rot} + \Delta E_{298K}^{trans} + \Delta(pV)_{298K} \quad (7.9)$$

em que ΔE^{elec} foi calculado usando a energia total da molécula neutra e do ânion, para cada conjunto de base, nos três níveis de teoria: HF, MP2 e DFT. Os cálculos empregando a DFT foram realizados com o funcional de troca de Becke¹¹⁸ (B3) e com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr (LYP).¹¹⁹ As geometrias moleculares de todas as espécies foram otimizadas nos três níveis de teoria, para cada conjunto de base. ΔE^{vib} foi calculado usando o procedimento padrão da mecânica estatística e através de informações dos respectivos cálculos *ab initio*. ΔE^{rot} e ΔE^{trans} foram calculados classicamente e $\Delta(pV)$ foi substituído por ΔnRT usando a leis dos gases ideais. Todos os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 94.⁴⁹

A tabela 7.3 mostra a tendência dos valores de afinidade por próton à temperatura de 298,15K. Para estes conjuntos de bases, a introdução da energia de correlação melhora significativamente os valores da afinidade por próton com relação aos mesmos resultados em HF. Também observa-se que o desvio médio na energia, em relação aos valores experimentais é reduzido tanto nos métodos MP2 como no DFT.

Tabela 7.1: Expoentes de funções difusas para diferentes conjuntos de base^(a)

<i>Átomo</i>	<i>3-21G^b</i>	<i>4-31G^b</i>	<i>6-31G^b</i>	<i>6-311G^b</i>	<i>CEP-31G^b</i>
H	0,0407	0,0406	0,0406	0,0324	0,0483
Li	0,0080	0,0188	0,0163	0,0094	0,0073
Be	0,0223	0,0337	0,0307	0,0197	0,0159
B	0,0332	0,0485	0,0447	0,0310	0,0256
C	0,0498	0,0557	0,0523	0,0438	0,0369
N	0,0698	0,0613	0,0582	0,0590	0,0517
O	0,0886	0,0752	0,0719	0,0721	0,0618
F	0,1115	0,0991	0,0954	0,0889	0,0746
Na	0,0098		0,0101	0,0057	0,0060
Mg	0,0152		0,0151	0,0113	0,0108
Al	0,0202		0,0194	0,0150	0,0169
Si	0,0288		0,0272	0,0230	0,0232
P	0,0381		0,0352	0,0185	0,0292
S	0,0443		0,0402	0,0214	0,0346
Cl	0,0527		0,0484	0,0314	0,0440
	Ref. ^{4(c)}		Ref. ^{117(d)}		Ref ¹
	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>p</i>	
H	0,0335	0,0406	0,0320		0,0360
Li	0,0107		0,0183	0,0407	0,0074
Be	0,0189	0,0078	0,0307		0,0207
B	0,0321	0,0173		0,0218	0,0315
C	0,0474	0,0230	0,0456	0,0334	0,0438
N	0,0650	0,0365	0,0638	0,0486	0,0639
O	0,0862	0,0515	0,0846	0,0565	0,0845
F	0,1093	0,0637	0,0874	0,0691	0,1076
Na		0,0796	0,0101	0,0057	0,0076
Mg			0,0149	0,0130	0,0146
Al	0,0302	0,0192	0,0241	0,0150	0,0318
Si	0,0365	0,0281	0,0347	0,0230	0,0331
P	0,0450	0,0370	0,0453	0,0306	0,0348
S	0,0543	0,0435	0,0567	0,0363	0,0405
Cl	0,0673	0,0527	0,0696	0,0436	0,0483

(a) Expoentes sp para funções difusas.

(b) Expoentes obtidos através da Eq.(7.8)

(c) Conjunto de base duplo- ζ .(d) Conjunto de base triplo- ζ .

Tabela 7.2: Melhoramento na energia total Hartree-Fock (kcal/mol) com a inclusão de funções difusas obtidas através da Eq.(7.8) e resultados obtidos da literatura.¹

Espécies	3-21G → 3-21++G		CEP-31G → CEP-31++G	
	Este Trabalho	Ref ¹	Este Trabalho	Ref ¹
BeH	0,7	0,7	1,2	1,4
Be⁻	24,5	25,1	11,8	10,1
OH	17,5	17,2	0,6	0,5
O⁻	80,1	80,1	14,7	13,6
BH₂	1,1	1,1	1,7	1,2
BH₂⁻	23,5	23,5	10,6	9,8
NH₂	10,6	10,3	0,7	0,6
NH₂⁻	59,9	59,9	4,5	6,1
CH₃	3,0	2,6	0,6	0,6
CH₂⁻	31,2	31,0	11,0	10,8
C₂H	5,2	4,8	1,7	2,2
C₂⁻	25,9	25,5	5,8	6,3
CN⁻	36,9	36,4	63,8	64,4
O₂⁻	64,5	64,3	7,7	7,0
N₃⁻	47,4	46,6	6,5	6,5
BF₂	32,4	31,8	0,7	1,1
BF₂⁻	65,6	65,2	3,4	3,5

A tabela 7.3 mostra que o efeito da correlação eletrônica introduz quase a mesma redução na energia para qualquer um dos três conjuntos de base. Considerando os resultados em MP2, a tabela 7.3 mostra que a melhor concordância com o experimental é obtida para ânions contendo elementos dos grupos 15 e 16 da tabela periódica. A principal diferença entre estes ânions e aqueles contendo elementos dos grupos 17 e 14 é que tanto os ânions como a espécie protonada do grupos 14 e 17 apresentam exclusivamente pares de elétrons ligados e pares isolados.

Tabela 7.3: Comparação entre valores teóricos e experimentais, de afinidade por próton, para ânions AH_n^- a 298,15K.

Ânion	Exp. ¹²⁰	Método	3-21++G**	CEP-31++G**	HW-21++G**
F⁻	371,5	HF	371,0	372,2	373,4
		MP2	363,2	364,9	364,9
		B3LYP	362,8	364,1	364,1
Cl⁻	333,3	HF	327,0	327,0	326,2
		MP2	332,8	333,5	333,1
		B3LYP	327,7	327,3	326,9
		HF	321,3	317,0	315,3

continua na próxima página

Tabela 7.3: Comparação entre valores teóricos e experimentais, de afinidade por próton, para ânions AH_n^- a 298,15K. (continuação)

Ânion	Exper. ¹²⁰	Método	3-21++G**	CEP-31++G**	HW-21++G**
Br⁻	323,6	MP2	325,2	320,4	319,3
		B3LYP	324,5	319,4	318,4
I⁻	314,3	HF	307,0	308,4	306,0
		MP2	310,5	311,4	309,6
		B3LYP	312,2	312,8	311,3
OH⁻	390,8	HF	395,3	395,8	396,7
		MP2	385,8	385,9	386,4
		B3LYP	385,4	385,3	385,6
HS⁻	353,4	HF	348,6	349,0	347,8
		MP2	362,8	353,3	352,6
		B3LYP	348,0	347,5	346,9
HSe⁻	339,0	HF	341,7	339,1	337,8
		MP2	343,8	340,7	339,9
		B3LYP	343,1	339,6	339,0
HTe⁻		HF	332,7	327,5	327,8
		MP2	329,9	329,4	329,8
		B3LYP	331,1	330,5	331,1
NH₂⁻	403,6	HF	411,2	410,9	411,8
		MP2	403,7	403,1	403,4
		B3LYP	401,7	400,8	401,6
PH₂⁻	370,4	HF	367,8	367,9	367,3
		MP2	370,0	370,2	369,9
		B3LYP	365,8	364,0	365,1
AsH₂⁻	359,0	HF	362,2	359,0	365,3
		MP2	362,9	359,5	358,8
		B3LYP	362,1	358,0	358,0
SbH₂⁻		HF	348,2	348,0	347,3
		MP2	348,5	348,7	348,1
		B3LYP	349,2	349,4	348,9
CH₃⁻	416,6	HF	424,5	423,5	423,5
		MP2	419,5	419,1	418,8
		B3LYP	415,7	415,2	415,7
		HF	376,6	376,6	379,7

continua na próxima página

Tabela 7.3: Comparação entre valores teóricos e experimentais, de afinidade por próton, para ânions AH_n^- a 298,15K. (continuação)

Ânion	Exper. ¹²⁰	Método	3-21++G**	CEP-31++G**	HW-21++G**
SiH₃⁻	371,5	MP2	376,1	376,0	379,2
		B3LYP	370,5	370,1	373,4
GeH₃⁻	366,4	HF	366,4	363,6	365,6
		MP2	365,2	361,8	363,8
		B3LYP	359,4	358,2	360,4
SnH₃⁻		HF	351,1	340,7	349,8
		MP2	350,4	348,5	348,7
		B3LYP	345,7	346,6	346,8

Os ânions de hidretos do grupo 14 apresentam um par de elétrons isolado e quando protonado este par forma um par ligante. Para ânions de halogênios a situação é oposta. Neste caso, os ânions apresentam os elétrons de valência emparelhados e após a protonação, um único par é convertido em um par ligante. Assim é observado que a compensação de erros é mais eficiente se ambos os pares de elétrons isolados e ligantes estão presentes no átomo que será protonado, antes ou depois da protonação.

Os resultados obtidos para afinidade por próton, usando MP2 ou B3LYP e um pseudopotencial apresentam melhor concordância com os resultados experimentais do que os cálculos envolvendo todos os elétrons, principalmente para ânions contendo elementos dos grupos 15 e 16. A diferença entre os valores experimentais e os resultados obtidos nos níveis MP2 e B3LYP é reduzido usando pseudopotenciais. Um maior nível de correlação eletrônica, tal como o método QCISD, foi aplicado para alguns desses sistemas. Para a base 3-21++G** a implementação com QCISD não foi significativa. Para o conjunto de base com pseudopotencial os resultados obtidos para os halogênios e para ânions contendo elementos do grupo 14 foram melhorados em aproximadamente 4 kcal.mol⁻¹, obtendo uma precisão razoável quando comparada com valores experimentais. Desta forma, um conjunto de base de valência maior parece ser mais adequado para obter uma maior exatidão utilizando métodos envolvendo todos os elétrons e pseudopotencial.

Uma descrição quantitativa dos desvios nos valores entre afinidade por próton teórico e experimental foi obtido através de uma análise estatística, utilizando a distância euclidiana¹²¹ definida como:

$$D_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^N (X_{ik} - X_{jk})^2} \quad (7.10)$$

na qual N é o número de variáveis e X_{jk} são as k -ésimas propriedades de referência. A propriedade de referência foi escolhida como sendo os valores da afinidade por próton experimental.

A tabela 7.3 mostra que a melhor concordância com os resultados experimentais é obtida em nível

MP2 para qualquer um dos conjuntos de base. Contudo, o conjunto de base CEP-31++G** destaca-se por apresentar uma melhor concordância com os resultados experimentais em relação as outras duas bases. Os dados obtidos com o método B3LYP são melhores do que os resultados obtidos usando Hartree-Fock. Também não se observa diferenças significativas entre cálculos envolvendo todos os elétrons e cálculos com pseudopotenciais.

A magnitude dos desvios obtidos com a distância euclidiana e o custo computacional relativamente baixo para cálculos com pseudopotencial, com respeito a cálculos envolvendo todos os elétrons, faz com que o uso de pseudopotencias seja recomendado para cálculos envolvendo elementos pesados.

Tabela 7.4: Distância euclidiana entre valores de afinidade por próton experimental em relação ao teórico.

Método	3-21++G**	LAN-31++G**	CEP-31++G**
HF	17,70	22,22	17,50
MP2	13,45	13,24	11,63
B3LYP	16,48	16,48	16,81

7.4 Afinidade por próton, cargas efetivas e eletronegatividade

Para examinar as possíveis correlações entre afinidade por próton e cargas atômicas, dois métodos diferentes de análise populacional foram usados: (a) análise populacional de Mulliken, descrita na seção 2.7.1 e (b) o método do tensor polar atômico generalizado (GAPT, *Generalized Atomic Polar Tensor*), descrito na seção 2.7.4. O método GAPT tem sido bastante usado na literatura e observa-se que o mesmo apresenta pouca dependência em relação a mudanças no conjunto de base ou efeitos de correlação, conforme mostraremos mais adiante.

A tabela 7.5 mostra as cargas obtidas para os átomos de hidrogênio, calculadas para ânions e hidretos protonados, em nível HF, MP2 e DFT, com os três conjuntos de base. Nos cálculos envolvendo todos os elétrons, os resultados mostram que as cargas obtidas pelo método GAPT são pouco afetadas por efeitos de correlação eletrônica, em níveis MP2 e B3LYP. A maior diferença nas cargas GAPT ocorre entre os métodos Hartree-Fock e métodos correlacionado, que apresentam uma diferença de $\simeq 0,04$ para a espécie protonada e $\simeq 0,08$ para ânions. Comparando as cargas GAPT com cargas de Mulliken em nível Hartree-Fock, a diferença é significativamente maior: $\simeq 0,27$ para o hidreto neutro e $\simeq 0,25$ para o ânion. Estas diferenças são maiores quando o número de átomos de hidrogênios ligados ao átomo central aumenta.

Tabela 7.5: Cargas GAPT e Mulliken (entre parênteses) sobre os átomos de hidrogênios para as espécies AH_n/AH_{n-1}^- . Calculadas com diferentes conjuntos de base e em diferentes níveis de aproximação.

AH_n/AH_{n-1}^-	Método	3-21G++G**	CEP-31++G**	HW-21++G**
HF/F ⁻	HF	0.452	0.450	0.454
		(0.392)	(0.432)	(+0.429)
	MP2	0.418	0.413	0.418
		(0.391)	(0.425)	(0.423)
	B3LYP	0.412	0.403	0.410
		(0.380)	(0.422)	(0.419)
HCl/Cl ⁻	HF	0.233	0.230	0.249
		(0.154)	(0.181)	(0.171)
	MP2	0.216	0.213	0.231
		(0.152)	(0.183)	(0.170)
	B3LYP	0.211	0.205	0.221
		(0.159)	(0.180)	(0.165)
HBr/Br ⁻	HF	0.145	0.130	0.144
		(0.153)	(0.183)	(0.153)
	MP2	0.144	0.130	0.143
		(0.156)	(0.184)	(0.154)
	B3LYP	0.127	0.114	0.125
		(0.140)	(0.173)	(0.133)
HI/I ⁻	HF	0.043	-0.004	0.050
		(0.096)	(0.026)	(0.091)
	MP2	0.055	0.015	0.060
		(0.106)	(0.044)	(0.099)
	B3LYP	0.036	-0.002	0.041
		(0.095)	(0.035)	(0.078)
H ₂ O/HO ⁻	HF	0.321/-1.085	0.309/ 0.063	0.317/ 0.072
		(0.331/0.191)	(0.343/0.219)	(0.354/0.218)
	MP2	0.293/0.086	0.278/0.075	0.287/0.084
		(0.326/0.197)	(0.337/0.228)	(0.349/0.225)
	B3LYP	0.285/0.054	0.269/0.031	0.279/0.046
		(0.320/0.178)	(0.336/0.214)	(0.349/0.212)
H ₂ S/HS ⁻	HF	0.049/-0.920	0.038/-0.092	0.051/-0.078
		(0.032/-0.058)	(0.090/-0.005)	(0.065/-0.002)

continua na próxima página

Tabela 7.5: Cargas GAPT e Mulliken (entre parênteses) sobre os átomos de hidrogênio para espécies AH_n/AH_{n-1}^- . Calculadas com diferentes conjuntos de base e em diferentes níveis de aproximação. (continuação)

AH_n/AH_{n-1}^-	Método	3-21G++G**	CEP-31++G**	HW-21++G**
	MP2	0.048/-0.072 (0.038/-0.044)	-0.037/-0.082 (0.095/ 0.008)	0.050/-0.069 (0.072/0.016)
	B3LYP	0.046/0.082 (0.049/-0.047)	0.032/-0.095 (0.095/-0.003)	0.043/-0.086 (0.065/-0.014)
H_2Se/HS^-	HF	-0.012/-0.857 (0.063/-0.034)	-0.032/-0.172 (0.056/-0.056)	-0.012/-0.143 (0.072/-0.010)
	MP2	0.003/-0.119 (0.074/-0.017)	-0.017/-0.144 (0.069/-0.036)	0.002/-0.121 (0.080/0.003)
	B3LYP	-0.012/-0.143 (0.058/-0.048)	-0.029/-0.163 (0.064/-0.051)	-0.013/-0.142 (0.056/-0.035)
H_2Te/HTe^-	HF	-0.102/-0.790 (0.031/-0.075)	-0.126/-0.249 (-0.031/-0.143)	-0.102/-0.217 (0.024/-0.088)
	MP2	-0.076/-0.175 (0.045/-0.745)	-0.098/-0.209 (-0.009/-0.112)	-0.029/-0.170 (0.039/-0.064)
	B3LYP	-0.088/-0.199 (0.323/-0.076)	-0.109/-0.227 (-0.013/-0.128)	-0.090/-0.203 (0.025/-0.089)
NH_3/NH_2^-	HF	0.185/-0.911 (0.255/0.131)	0.174/-0.061 (0.243/0.138)	0.195/-0.047 (0.258/ 0.136)
	MP2	0.181/-0.039 (0.254/0.134)	0.165/-0.051 (0.243/0.148)	0.173/-0.038 (0.261/0.143)
	B3LYP	0.173/-0.067 (0.259/0.127)	0.161/-0.085 (0.252/0.141)	0.171/-0.066 (0.271/0.140)
PH_3/PH_2^-	HF	-0.129/-0.483 (-0.136/-0.158)	-0.148/-0.274 (-0.133/-0.195)	-0.084/-0.260 (-0.075/-0.108)
	MP2	-0.111/-0.238 (-0.118/-0.143)	-0.133/-0.258 (-0.123/-0.183)	-0.111/-0.239 (-0.056/-0.091)
	B3LYP	-0.106/-0.242 (-0.097/-0.153)	-0.133/-0.258 (-0.093/-0.178)	-0.111/-0.249 (-0.049/-0.117)
AsH_3/AsH_2^-	HF	-0.171/-0.392 (-0.089/-0.122)	-0.197/-0.310 (-0.129/-0.189)	-0.168/-0.304 (0.012/-0.093)
	MP2	-0.139/-0.266 (-0.070/-0.100)	-0.168/-0.288 (-0.098/-0.162)	-0.142/-0.270 (0.029/-0.076)

continua na próxima página

Tabela 7.5: Cargas GAPT e Mulliken (entre parênteses) sobre os átomos de hidrogênio para espécies AH_n/AH_{n-1}^- . Calculadas com diferentes conjuntos de base e em diferentes níveis de aproximação. (continuação)

AH_n/AH_{n-1}^-	Método	3-21G++G**	CEP-31++G**	HW-21++G**
	B3LYP	-0.147/-0.283 (-0.096/-0.139)	-0.177/-0.300 (-0.075/-0.168)	-0.150/-0.284 (0.010/-0.109)
SbH_3/SbH_2^-	HF	-0.254/-0.288 (-0.058/-0.162)	-0.254/-0.358 (-0.162/-0.244)	-0.252/-0.366 (-0.034/-0.174)
	MP2	-0.215/-0.312 (-0.036/-0.136)	-0.218/-0.316 (-0.132/-0.212)	-0.214/-0.323 (-0.009/-0.146)
	B3LYP	-0.220/-0.327 (-0.043/-0.159)	-0.222/-0.324 (-0.117/-0.217)	-0.219/0.996 (0.003/-0.158)
CH_4/CH_3^-	HF	-0.014/-0.644 (0.118/0.015)	-0.037/-0.129 (0.263/0.112)	-0.023/-0.105 (0.080/0.047)
	MP2	0.004/-0.083 (0.132/0.028)	-0.017/-0.080 (0.296/0.126)	-0.003/-0.055 (0.099/0.059)
	B3LYP	0.007/-0.110 (0.160/0.038)	-0.013/-0.106 (0.312/0.115)	0.003/-0.07 (0.114/0.039)
SiH_4/SiH_3^-	HF	-0.303/ 0.360 (0.071/-0.225)	-0.304/-0.469 (-0.244/-0.450)	-0.287/-0.422 (-0.116/-0.288)
	MP2	-0.271/-0.413 (-0.050/-0.206)	-0.273/-0.432 (-0.216/-0.426)	-0.255/-0.383 (-0.093/-0.268)
	B3LYP	-0.248/-0.401 (-0.004/-0.173)	-0.255/-0.419 (-0.169/-0.382)	-0.238/-0.372 (-0.055/-0.232)
GeH_4/GeH_3^-	HF	-0.287/0.469 (-0.013/-0.219)	-0.299/-0.519 (-0.195/-0.455)	-0.301/-0.472 (-0.035/-0.222)
	MP2	-0.248/-0.435 (0.015/-0.181)	-0.265/-0.467 (-0.163/-0.414)	-0.263/-0.422 (-0.014/-0.189)
	B3LYP	-0.236/-0.448 (0.068/-0.161)	-0.256/-0.467 (-0.128/-0.385)	-0.255/-0.422 (0.005/-0.168)
SnH_4/SnH_3^-	HF	-0.358/ 0.604 (-0.135/-0.338)	-0.350/-0.545 (-0.227/-0.474)	-0.360/-0.531 (-0.120/-0.312)
	MP2	-0.318/-0.480 (-0.111/-0.301)	-0.315/-0.494 (-0.197/-0.432)	-0.325/-0.478 (-0.098/-0.274)
	B3LYP	-0.319/-0.486 (-0.110/-0.301)	-0.303/-0.491 (-0.163/-0.401)	-0.313/-0.458 (-0.077/-0.252)

Assumindo que o conjunto de base 3-21++G** produz uma descrição razoável da estrutura eletrônica, a partição arbitrária da população de recobrimento por um fator $f = 1/2$ para as cargas de Mulliken é provavelmente a responsável pela divergência nas cargas com este método. Avaliou-se qual seria o fator necessário para dividir a população de recobrimento para se obter uma maior similaridade entre as cargas Mulliken e GAPT, a equação: $f = (q_h - n_h)/n_{ah}$ foi usada, em que q_h é a carga GAPT no átomo de hidrogênio, n_h é a população total não considerando a população de recobrimento no átomo de hidrogênio e n_{ah} é a população total de recobrimento. A média de f para hidretos neutros contendo elementos da mesma coluna da tabela periódica foi obtida e uma correlação linear entre f e o número de átomos de hidrogênio(n_h), $f \cong n_h/8 + 1/3$, foi obtida. Para ânions a caracterização da população de recobrimento como antiligante sugere que o conjunto de base é inadequado para estas espécies, deficiência mencionada anteriormente na análise populacional de Mulliken.

Os potenciais efetivos do caroço não são ortogonais com respeito aos orbitais internos. A ortogonalidade requerida para separar elétrons de valência dos elétrons do caroço é incluída no operador pseudopotencial.^{14,15,92} Por outro lado, as cargas GAPT dependem da derivada do momento de dipolo e não são afetadas por esta aproximação. Cargas de Mulliken são afetadas pela ortogonalidade envolvidas nas regiões caroço-valência. Contudo, comparando as cargas de Mulliken obtidas por cálculos envolvendo todos os elétrons e pseudopotencial, verifica-se que a ortogonalidade não apresenta uma alteração significativa nos hidretos neutros ou nos ânions. Uma consideração similar é observada com os conjuntos de base 3-21++G** e HW-21++G** nos três níveis de teoria.

A figura 7.1 ilustra a correlação entre afinidade por próton e as cargas no átomo de hidrogênio, (a) GAPT, (b) Mulliken, obtidas usando MP2 com o conjunto de base CEP-321++G**. Uma correlação aproximadamente linear é observada entre cargas do próton GAPT e afinidade por próton para hidretos dos grupos 15, 16 e 17, seja para hidretos do mesmo período ou do mesmo grupo. A mesma correlação pode ser obtida usando valores de afinidade por próton determinada por outros métodos. No entanto, as cargas de Mulliken apresentam um maior desvio da linearidade como observado com as cargas GAPT figura 7.1(a).

Esta correlação é útil se quisermos considerar a possibilidade de estimar propriedades para outras espécies. Por exemplo, cargas atômicas podem ser correlacionadas com a eletronegatividade. A correlação entre afinidade por próton, afinidade eletrônica e cargas atômicas pode ser expandida através do conceito de eletronegatividade de grupo. Estudos desenvolvidos por Parr *et al* correlacionaram eletronegatividade com o negativo do potencial químico utilizando a teoria do funcional de densidade.¹²² Parr identificou o potencial químico de acordo com a formulação de Iczkowski-Margrave¹²³ dado pela equação:

$$\chi_B = a_B + b_B \sigma_B \quad (7.11)$$

O princípio da equalização proposto por Sanderson,¹²⁴ sugere que elétrons tendem a se deslocar de uma região de maior potencial químico para outra região de menor potencial, até que ambas as regiões apresentem o mesmo potencial químico. Usando estes conceitos Hinze *et al.*¹²⁵ e Huheey¹²⁶ desenvolveram uma metodologia para determinar a eletronegatividade de grupos através da Eq. (7.11),

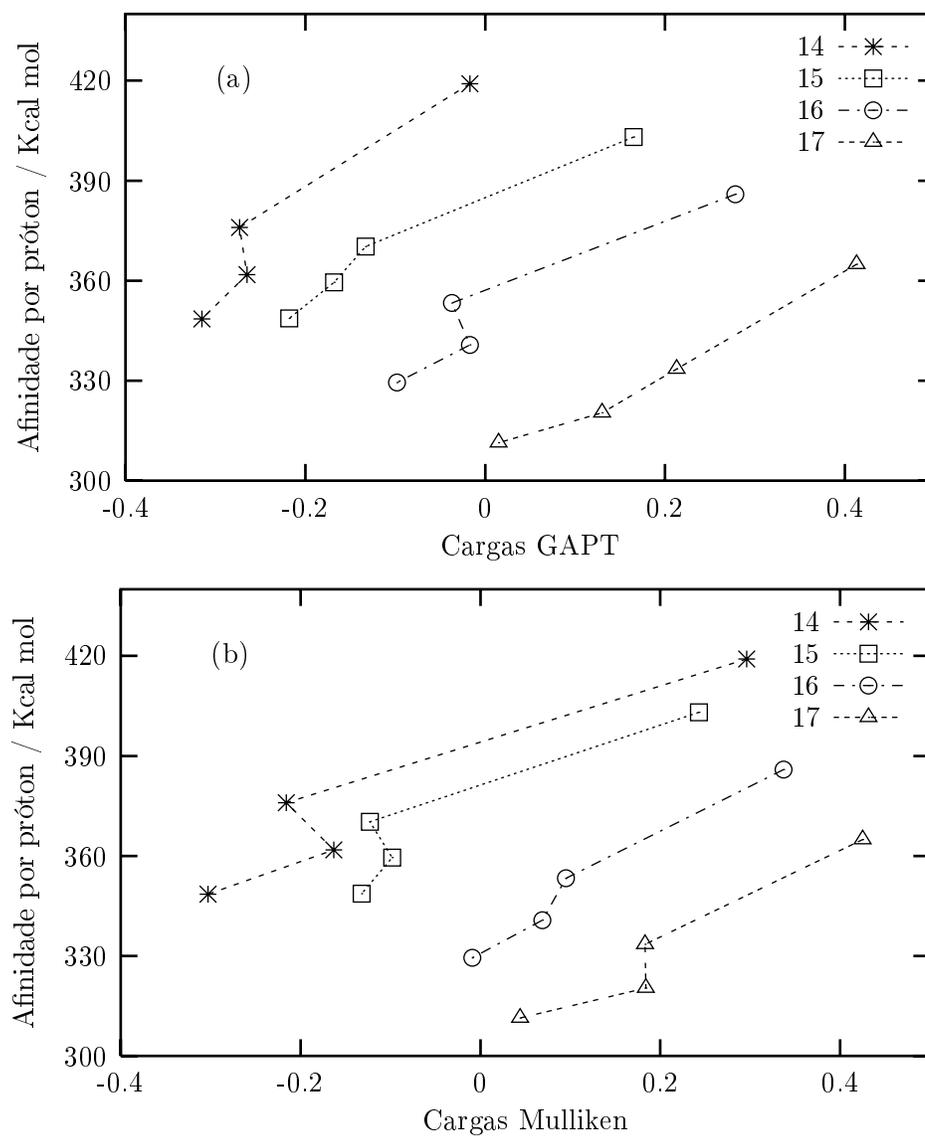


Figura 7.1: Correlação entre afinidade por próton MP2 e cargas atômicas (a) GAPT e (b) Mulliken, obtidas com o conjunto de base CEP-31++G**

cujos parâmetros a_B e b_B podem ser obtidos na literatura, para um estado de valência apropriado e para diferentes átomos. As cargas atômicas são então calculadas usando a Eq. (7.11) e através da equalização da eletronegatividade para cada elemento obtém-se um somatório de cargas atômicas que será igual a carga total da molécula. A carga resultante é então usada para definir a eletronegatividade do grupo. Outros procedimentos para determinar a eletronegatividade de grupos tem sido obtidos aplicando-se o conceito de cargas atômicas efetivas.¹²⁷⁻¹²⁹ Apesar do grande número de métodos computacionais disponíveis, pouca atenção tem sido dada a correlação entre cargas atômicas e eletronegatividade.^{130,131} Além disso, observa-se uma restrição do uso destes modelos à moléculas contendo elementos do segundo e terceiro período da tabela periódica.

Neste trabalho foi observado uma relação entre cargas atômicas e as escalas de eletronegatividade de Pauling e Mulliken. O átomo de hidrogênio foi escolhido como átomo de referência e sua carga calculada nos três níveis de teoria com os três conjuntos de bases para os quatro hidretos de halogêneos em seu estado eletrônico fundamental. A figura 7.2 mostra a correlação entre as cargas atômicas GAPT para os átomos de hidrogênio com as escalas de eletronegatividade de Pauling, figura 7.2(a) e Mulliken, figura 7.2(b). Existe uma considerável correlação linear entre as cargas atômicas calculadas na molécula e a escalas de eletronegatividade de Mulliken ou Pauling. A figura 7.2 mostra que a eletronegatividade de Pauling apresenta uma melhor correlação para a maioria dos elementos.

Excepcionalmente, os halogêneos apresentam uma linha reta independente. A escala de Pauling é mais uniforme para todos os elementos próximos da linearidade. O desvio da linearidade pode ser proveniente do efeito do tamanho da base, efeitos de correlação nas cargas ou a partir dos resultados experimentais usados para gerar a escala de Pauling. As duas curvas foram ajustadas através do método dos mínimos quadrados, obtendo-se:

$$\chi_K(Mulliken) = 2,76 + 3,95X\sigma_K, \quad (7.12)$$

$$\chi_K(Pauling) = 2,55 + 3,34X\sigma_K. \quad (7.13)$$

Com estas equações e as cargas do próton da tabela 7.5, a eletronegatividade dos grupos foram estimadas. A mesma correlação apresentada na figura 7.1 entre afinidade por próton e cargas do próton GAPT pode ser obtida para eletronegatividade de grupos. A tabela 7.6 mostra a eletronegatividade de grupos calculadas e comparadas com escalas obtidas por outros métodos. Uma boa correlação entre os valores obtidos neste trabalho com outras escalas sugerem que a tendência linear observada entre afinidade por próton e cargas atômicas dos hidrogênios resultam na validade da propriedade da eletronegatividade do grupo.

7.5 Uma correlação entre afinidade por próton e cargas atômicas

A lei de Hess pode ser usada para justificar uma possível correlação entre afinidade por próton (PA) Eq. (7.14), energia de dissociação (D_e) Eq. (7.15), potencial de ionização do átomo de hidrogênio (IP)

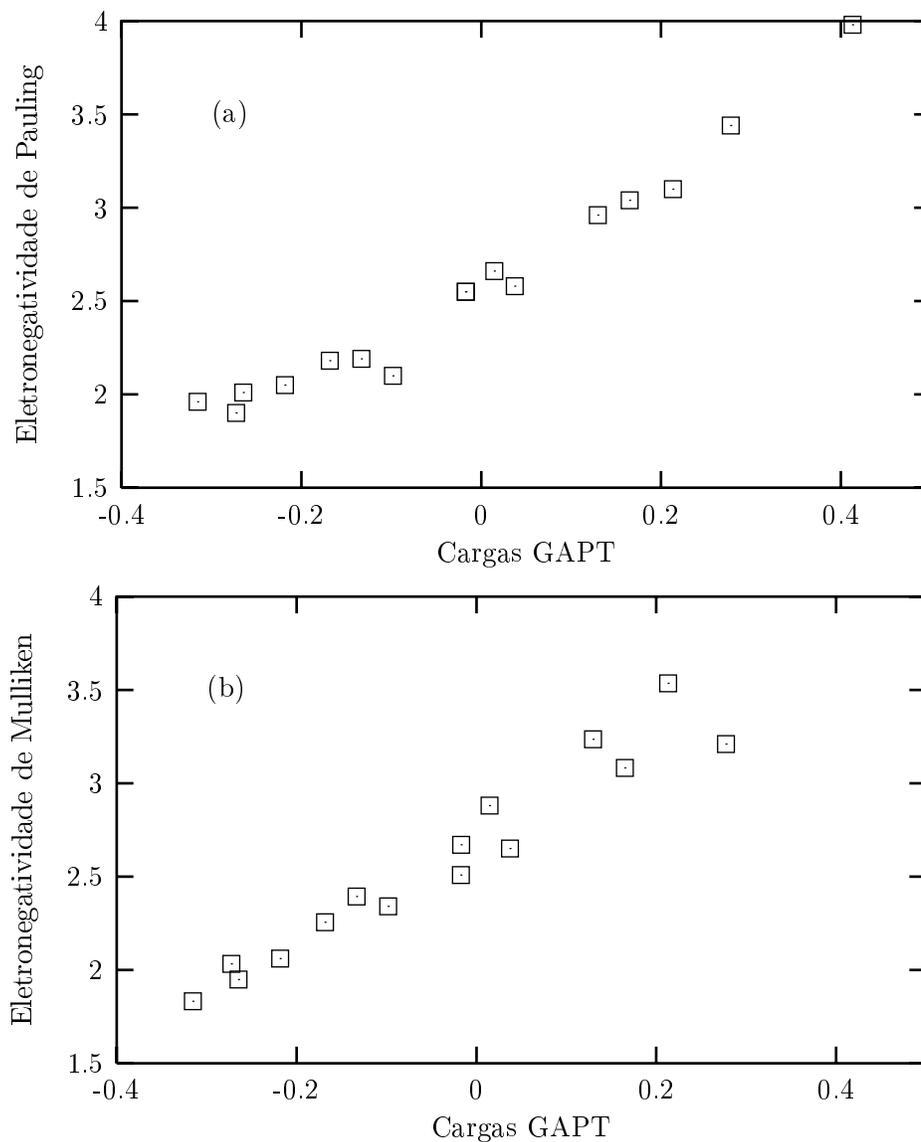


Figura 7.2: Correlação entre cargas atômicas GAPT (MP2/CEP-31++G**), e eletronegatividades: (a) Pauling e (b) Mulliken

Tabela 7.6: Eletronegatividades de grupos na escala de Pauling

Grupo	$\chi^{(a)}$	$\chi^{(b)}$	$\chi^{(c)}$	$\chi^{(d)}$	$\chi^{(e)}$	$\chi^{(f)}$
-OH	3,47	3,86	3,64	3,46	2,86	3,53
-SH	2,42	2,61	2,63	2,65	2,33	2,35
-SeH	2,49	2,56	2,47			
-TeH	2,22	2,37				
-NH ₂	3,10	3,41	3,10	3,10	2,50	2,82
-PH ₂	2,11	2,18	2,17		2,16	2,06
-AsH ₂	1,98	2,08	2,26			
-SbH ₂	1,82	1,83				
-CH ₃	2,49	2,60	2,56	2,68	2,28	2,30
-SiH ₃	1,64	1,69	1,91	1,76	2,22	
-GeH ₃	1,66	1,67	2,05		2,28	
-SnH ₃	1,49	1,69				

(a) Calculado usando a Eq.(7.12)

(b) Calculado usando a Eq.(7.13)

(c) Ref.¹³²(d) Ref.¹³³(e) Ref.¹²⁶(f) Ref.¹²⁵Eq. (7.16) e afinidade eletrônica (EA) da espécie A⁻, Eq. (7.17).¹²⁰

Combinando estas equações, obtém-se:

$$PA(A^-) = EA(A) - IP(H) - D_e(HA). \quad (7.18)$$

A eletronegatividade de Mulliken é definida como sendo a média do potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (EA) da espécie A,

$$\chi_B = \frac{1}{2}(IP(A) + EA(A)). \quad (7.19)$$

Substituindo-se a Eq.(7.19) e Eq.(7.11) na Eq.(7.18) e reordenando obtemos,

$$PA(A^-) = 2(a_B + b_B\sigma_B) - [IP(A) + IP(H) + D_e(HA)]. \quad (7.20)$$

Considerando a equalização da eletronegatividade, os parâmetros relacionados ao grupo B podem ser

substituídos por parâmetros correspondentes ao átomo de hidrogênio. Neste caso, um único conjunto de parâmetros a_H e b_H pode ser capaz de representar a tendência da afinidade por próton, com as cargas atômicas para diferentes espécies. A Eq.(7.20) sugere que uma linha reta pode representar a correlação entre todas as quantidades se os termos à direita da Eq.(7.20) forem constantes. Com exceção do potencial de ionização, os outros dois termos, o potencial de ionização da espécie A e a energia de dissociação homolítica de HA , diferem de grupo para grupo.

A Eq.(7.20) demonstra uma simples correlação entre afinidade por próton e cargas atômicas. Contudo, a Eq.(7.11) é válida somente para átomos isolados e possivelmente somente para um número limitado de configurações eletrônicas. Moléculas provavelmente exibem uma maior complexidade na correlação entre eletronegatividade e cargas atômicas. Conseqüentemente desvios da linearidade obtidas usando a Eq.(7.20) podem ser atribuídas à necessidade de um desenvolvimento na correlação das propriedades moleculares.

7.6 Conclusões

Afinidade por próton de hidretos AH_{n-1}^- contendo elementos do segundo ao quinto período da tabela periódica e dos grupos 14 ao 17 foram calculadas usando três níveis de teoria: Hartree-Fock, teoria de perturbação Møller-Plesset (MP2) e teoria do funcional de densidade (B3LYP), usando o conjunto de base 3-21**G++ e métodos empregando pseudopotenciais, CEP-31++G** e HW-21++G**. Os expoentes das funções difusas foram gerados de acordo com a Eq. (7.8). Os resultados obtidos sugerem que os métodos de pseudopotenciais aplicados ao elétron do caroço apresentaram um melhor desempenho quando comparados com valores experimentais do que os resultados obtidos com a base 3-21++G**. A afinidade por próton de hidretos contendo elementos do grupo 15 e 16 da tabela periódica foram obtidos com um desvio médio absoluto de $4,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ em relação ao experimental. Para hidretos contendo elementos dos grupos 14 e 17 os desvios em relação aos dados experimentais foi de quase duas vezes os valores observados para outros grupos.

Foi observada uma correlação quase linear entre afinidade por próton e cargas atômicas nos átomos de hidrogênio obtidas pelo método GAPT. Cálculos de eletronegatividade de grupos usando a equação de Iczkowski e Margrave mostram que esta correlação pode ser associada com o conceito de eletronegatividade.

Referências Bibliográficas

1. Clark, T.; Jayaraman, J.; Spitznagel, G. W.; von R. Schleyer, P. *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294.
2. Roothaann, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
3. Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57.
4. Hay, P. J.; Dunning, T. H. *Methods of Electronic Structure Theory*; Plenum Press: New York, 1977.
5. Hehre, W.; Stewart, R. F.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys* **1969**, *51*, 2657.
6. Binkley, J. S.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.
7. Hehre, W.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys* **1972**, *56*, 2257.
8. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys* **1980**, *72*, 650.
9. Huzinaga, S. *J. Chem. Phys* **1965**, *42*, 1293.
10. van Duijneveldt, F. B. *IBM Tech. Res. Rep.* **1971**, RJ945.
11. Partridge, H. *J. Chem. Phys* **1989**, *90*, 1043.
12. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys* **1971**, *55*, 716.
13. Foulkes, W. M. C.; Mitas, L.; Needs, R. J.; Rajagopal, G. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 33.
14. Hay, P. J.; Wad, W. R. *J. Chem. Phys* **1985**, *82*, 299.
15. Stevens, W. J.; Basch, H.; Krauss, M. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026.
16. Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry*; Dover publications, Inc.: Waterloo-Ontario, 2 ed.; 1996.
17. Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
18. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
19. Sham, L. J.; Kohn, W. *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.

20. Custodio, R.; Morgon, N. H. *Química Nova* **1995**, *18*(1), 44.
21. Ceperley, D. M.; Alder, B. J. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*(7), 566.
22. Perdew, J. P.; Yue, W. *Phys Rev. B.* **1986**, *3*, 8800.
23. Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397.
24. Wolfsberg, M.; Helmoltz, L. *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 837.
25. Chirlian, L. E.; Francl, M. M. *J. Comp. Chem.* **1987**, *5*, 894.
26. Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 361.
27. Cioslowski, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8333.
28. Hoddeson, H. L.; G.Baym, *Proc. Royal Soc.* **1980**, *371*, 8.
29. Pödör, B. *Semicond. Sci. Technol.* **1996**, *11*, 827.
30. Andersson, B. A.; Azar, C.; Holmberg, J.; Karlsson, S. *Energy* **1998**, *23*, 407.
31. O'Leary, S. K. *Solid State Commun* **1999**, *91*, 589.
32. Lüth, H. *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *130-132*, 855.
33. Pantelides, S. T. *Rev. Mod. Phys.* **1978**, *50*, 798.
34. Brower, K. L. *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 6040.
35. Campomanes, R. R.; Comeddi, D.; Chambouleyron, I. *J Appl. Phys* **1999**, *85*, 3108.
36. Ramussen, F. B.; Jones, R.; Öberg, S. *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 4378.
37. Newman, R. C. *Rep. Prog. Phys.* **1982**, *45*, 1163.
38. Pavlov, P. V.; Zorin, E. I.; Tetelbaum, D. I.; Khokhlov, A. F. *Phys. Stat. Sol. A* **1976**, *35*, 11.
39. Campbell, A. B.; Mitchell, J. B.; Shewchum, R. J.; Thompson, D. A.; Davies, J. A. *Can. J. Phys.* **1975**, *53*, 304.
40. Zanatta, A. R.; Chambouleyron, I. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 2119.
41. Pantelides, S. T. *Solid State Commun.* **1974**, *14*, 1255.
42. Messmer, R. P.; Watkins, G. D. *Phys. Rev. B* **1973**, *7*, 2568.
43. DeLeo, G. G.; Fowler, W. B.; Watkins, G. D. *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 3193.
44. Schultz, P. A.; Messmer, R. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 2532.

45. Fazzio, A.; Cunha, C. R. M.; Canuto, S. *Int. J. Quant. Chem.* **1992**, *26*, 667.
46. Jones, R.; Öberg, S.; Rasmussen, F. B.; Nielsen, B. B. *Phys. Rev. Lett* **1994**, *72*, 1882.
47. Venezuela, P. P. M.; Fazzio, A. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 546.
48. Schimidt, M. W.; Baldrige, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; J. A, M. *J. Compt. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
49. *Gaussian 98* (Revision A.7), “M. J. Frisch and G. W. Trucks and H. B. Schlegel, P. M. W. Gill and B. G. Johnson and M. A. Robb and J. R. Cheeseman and T. A. Keith and G. A. Peterson and J. A. Montgomery and K. Raghavachari and M. A. Al-Laham and V. G. Zakrzewski and J. V. Ortiz and J. B. Foresman and J. Cioslowski and B. B. Stefanov and A. Nanayakkara and M. Challacombe and C. Y. Peng and P. Y. Ayala and M. W. Wong and J. L. Andres and E. S. Replogle and R. Gomperts and R. L. Martin and D. J. Defrees and J. Baker and J. P. Stewart and M. head-Gordon and C. Gonzalez and J. A. Pople”, Gaussian Inc, Pittsburgh PA, 1998.
50. Binning, R. C. J.; Curtiss, L. A. *J. Compt. Chem.* **1990**, *11*, 1206.
51. Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1955**, *36*, 1833,1841,2338,2343.
52. Redondo, A.; III, W. A. G.; Swarts, C. A.; McGill, T. C. *J. Vac. Sci. Technol.* **1981**, *19*, 498.
53. O-ohata, K.; Taketa, H.; Huzinaga, S. *J. Phys. Soc. Japan* **1966**, *21*, 2306.
54. Valladares, A. A.; Valladares, A.; Valladares, R. M.; McNelis, M. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *231*, 209.
55. Söhr, J.; Johansson, L.; Lindau, I.; Pianetta, P. *Phy. Rev. B* **1979**, *20*, 664.
56. Boscherini, F.; Filipponi, A.; Pascarelli, S.; Evangelisti, F.; Mobilio, S.; Marques, F. C.; Chambouleyron, I. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 8364.
57. Sansores, L. E.; Valladares, A. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *191*, 227.
58. Sansores, L. E.; Valladares, R. M.; Cogordan, J. A.; Valladares, A. A. *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *143*, 232.
59. Sansores, L. E.; Valladares, R. M.; Valladares, A. A. *J Non-Cryst. Solids* **1992**, *144*, 115.
60. Jenkins, S. J.; Srivastava, G. P. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 9221.
61. Lohmeier, M.; van der Vegt, H. A.; van Silfhout, R. G.; Vlieg, E.; Thornton, J. M. C.; Macdonald, J. E.; Scholte, P. M. L. O. *Surf. Science* **1992**, *275*, 190.
62. Boča, R.; Hajko, P.; Benco, L. *J. Phys. Czechoslovak* **1992**, *42*, 685.

63. Ushio, J.; Nakagawa, K.; Myao, M.; Maruizumi, T. *Jpn. J. Appl Phys.* **1998**, *37*, 1320.
64. Thiagarajan, M.; Iyakutti, K.; Palaniyandi, E.; Mahendran, M. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *58*, 383.
65. Chambouleyron, I.; Comedi, D.; Dalba, G.; Fornasini, P.; Grisenti, R.; Rocca, F. *Solid State Commun.* **2000**, *115*, 89.
66. Dalba, G.; Fornasini, P.; Grisenti, R.; Rocca, F.; Comedi, D.; Chambouleyron, I. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *74*, 281.
67. Zanatta, A. R.; Mulato, M.; Chambouleyron, I. *J Appl. Phys.* **1998**, *84*, 5184.
68. Huheey, J. E.; Keiter, E. L.; Keiter, R. L. *Inorganic Chemistry Principles os Structures and Reactivity*; HerperCollins College Publishers: México, 4 ed.; 1993.
69. Sanderson, R. T. *Chemical Bonds and Bond Energy*; volume 21 Academic Press, Inc: London, 2 ed.; 1976.
70. Cruz-Garriz, D.; Chamizo, J. A.; Garriz, A. *Estructura Atomica un Enfoque Quimico*; Addison-Wesley Iberoamericana: México, 1991.
71. Talwar, D. N.; Suh, K. S.; Ting, C. S. *Phil. Mag. B* **1987**, *56*, 593.
72. Erbil, A.; Weber, W.; III, G. S. C.; Boehme, R. F. *Phys. Rev B* **1986**, *34*, 1392.
73. Vechten, J. A. V.; Phillips, J. C. *Phys. Rev. B* **1970**, *2*, 2160.
74. Pauling, L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystal*; Cornell University Press: Ithaca, New York, 3 ed.; 1972.
75. Gordy, W. *J. Chem Phys* **1946**, *14*, 305.
76. Allred, A. L.; Rochow, E. G. *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1958**, *5*, 264.
77. Nernst, W. *The theory of the Solids State*; Univ. of London Press: London, 1914.
78. Zachariasen, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1932.
79. Polk, D. E. *J. Non-Crystalline Solids.* **1971**, *5*, 365.
80. Evans, D. L.; Teter, M. P.; Borrelli, N. F. *AIP Conf. Proc.* **1974**, *20*, 1974.
81. Connell, G. A.; Temkim, R. J. *Phys. Rev. B* **1974**, *9*, 5323.
82. Steinhardt, P.; Alben, R.; Duffy, M. G.; Polk, D. E. *Phys. Rev. B* **1973**, *8*, 6021.
83. Henderson, D.; Herman, F. *J. Non-Cryst. Solids* **1972**, *8-10*, 359.

84. Henderson, D. *J. Non-Cryst. Solids* **1974**, *16*, 317.
85. Guttman, L. *AIP Conf. Proc.* **1974**, *20*, 224.
86. Guttman, L. *AIP Conf. Proc.* **1976**, *31*, 268.
87. Wooten, F.; Winer, K.; Weaire, D. *Phys. Rev. Letters* **1985**, *54*, 1392.
88. Štich, I.; Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 11092.
89. Fedders, P. A. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*(7), 3841.
90. Fazzio, A.; Venezuela, P. *J. Non-Cryst. Solids* **1988**, *227-230*, 372.
91. Nelder, J. A.; Mead, R. *Computer J.* **1965**, *7*, 308.
92. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem Phys.* **1985**, *82*, 284.
93. Binkley, J. S.; Pople, J. A.; Hehre, W. J. *J. Am Chem Soc.* **1979**, *102*, 939.
94. Vela, A.; Gázquez, J. L. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 5688.
95. Thorn, D. L.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 126.
96. Salzner, U.; Lagowski, J. B.; Pickup, P. G.; Porier, A. *J. Compt. Chem.* **1997**, *18*, 1943.
97. Ehara, T. *Thin Solid Films* **2000**, *379*, 292.
98. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*; John Wiley & Sons: New York, 7 ed.; 1996.
99. Makler, S.; Rocha, G. M. *Phys Rev. B* **1990**, *41*, 5857.
100. Tong, B. Y. *AIP Conf. Proc* **1974**, *20*, 145.
101. Ching, W. Y.; Lin, C. C.; Huber, D. L. *Phys. Rev. B* **1976**, *14*, 620.
102. Gritsenko, V. A.; Morokov, Y. N.; Novikov, Y. N. *Appl. Surf. Sci.* **1997**, *113*, 417.
103. Lias, S. G.; Liebman, J. F.; Levin, R. D. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 695.
104. M.Mautner; Sieck, L. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4448.
105. Peterson, K. A.; Xantheas, S. S.; Dixon, D. A.; Jr., T. H. D. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 2449.
106. Pople, J. A.; Head-Gordon, M.; Fox, D. J.; Raghavachari, K.; Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*(10), 5622.
107. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 7221.
108. Curtiss, L. A.; Raghavachari, K.; Pople., J. A. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1293.

109. Morgon, N. H. *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 2050.
110. Voets, R.; François, J. P.; Martin, J. M. L.; Mullens, J.; Yperman, J.; van Poucke, L. C. *J. Comp. Chem* **1989**, *10*, 449.
111. Howard, S. T.; Platts, J. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9027.
112. Reed, J. L. *J. Phys. Chem* **1994**, *98*, 10477.
113. Mitin, A. V.; Hirsch, G.; Buenker, R. J. *Chem. Phys. Letter* **1996**, *259*, 151.
114. Mitin, A. V.; Hirsch, G.; Buenker, R. J. *J. Comp. Chem.* **1997**, *18*, 1200.
115. Jr., R. C. B.; Curtiss, L. A. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 206.
116. Pietro, W. J.; Francl, M. M.; Hehre, W. J.; DeFres, D. J.; Pople, J. A.; Binkley, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5039.
117. McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639.
118. Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
119. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1987**, *37*, 785.
120. Bartmess, J. E.; Jr, R. T. M. Academic Press: New York, 1 ed.; 1978.
121. Sharaf, M. A.; Illman, D. L.; Kowalski, B. R. *Chemometrics*; John Wiley & Sons: New York, 1986.
122. Parr, R. G.; Donnelly, R. A.; Levy, M.; Palke, W. E. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3547.
123. Iczkowski, R. P.; Margrave, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3547.
124. Sanderson, R. T. *Science* **1955**, *121*, 207.
125. Hinze, J.; Whitehead, M. A.; Jaffe, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 148.
126. Huheey, J. E. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 3284.
127. Mullay, J. *J. Am. Chem Soc.* **1985**, *107*, 221.
128. Bratsch, S. G. *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 101.
129. Jardine, W. K.; Langler, R. F.; MacGregor, J. A. *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2069.
130. Reynolds, W. F.; Marriot, S.; Taft, R. W.; Topson, R. D. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1055.
131. Marriot, S.; Reynolds, W. F.; Taft, R. W.; Topson, R. D. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 959.
132. Boyd, R. J.; Edgecombe, K. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4182.
133. Datta, D.; Singh, S. N. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10214.