

**JOICE PEREIRA TERRA E SOUZA**

**ESTRUTURA ELETRÔNICA E INTERAÇÕES HIPERFINAS DE  
COMPOSTOS DE Sn**

**TESE DE  
DOUTORADO**

**CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS**

**Rio de Janeiro**

**- 1990 -**

ESTRUTURA ELETRONICA E INTERACOES  
HIPERFINAS DE COMPOSTOS DE SN



1990/05  
S729  
\*018019\*

*À minha filha Isadora,*

*Ao meu marido,*

*À memória de meu pai.*

## AGRADECIMENTOS

- A Profa. Diana Guenzburger, por seu apoio, estímulo e dedicação na orientação desta tese.

- Ao Prof. Donald E. Ellis, por sua valiosa colaboração e atenção durante todo este trabalho.

- Ao Prof. Adalberto Fazzio, pelas proveitosas discussões.

- Ao Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC), sem o qual este trabalho não poderia ser realizado, particularmente ao Prof. Jayme Goldstein, Sérgio Ricardo A. de Souza, Luiz Carlos Coelho e a todo o pessoal da operação.

- Ao Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), onde foi executada uma parte de nossos cálculos.

Agradeço ainda a:

- Paulo Mendo, pelos desenhos contidos nesta tese.

- Fatima Dantas, pela digitação de todo o trabalho.

- Minha mãe, meus irmãos e meus sogros, pela ajuda em todas as horas.

- A todos aqueles com quem pude aprender e que, de alguma forma, colaboraram na realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho, calculamos a estrutura eletrônica de diversos aglomerados representando compostos sólidos de Sn(II) e Sn(IV), com a finalidade de investigar as interações hiperfinas Mössbauer do  $^{119}\text{Sn}$ .

Empregamos um método de primeiros princípios, o método Variacional Discreto, o qual utiliza uma base variacional de funções atômicas (LCAO) e define o termo de troca-correlação no contexto da teoria da densidade local.

Nossos estudos foram realizados em duas etapas distintas:

i) derivamos a densidade eletrônica  $\rho(0)$  no núcleo do Sn para os tetrahalogenetos  $\text{SnX}_4$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ ), representados por aglomerados pequenos. Combinamos os valores de  $\rho(0)$  com os correspondentes deslocamentos isoméricos experimentais, a fim de determinar um valor para a constante nuclear  $\Delta R/R$  (ou  $\Delta\langle r^2 \rangle$ ). As diferenças encontradas nos valores de  $\rho(0)$  foram discutidas em termos da ligação Sn-X.

ii) O mesmo tipo de estudo descrito acima foi feito para os compostos  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnF}_4$ , representados, cada um, por vários tipos de aglomerados. Determinamos ainda as densidades de estados, as quais foram analisadas e comparadas, quando possível, com espectros experimentais de fotoemissão existentes na literatura. Além disso, calculamos as componentes do tensor gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  para cada aglomerado representando os compostos de Sn(II) e Sn(IV), a fim de derivar valores para os desdobramentos quadrupolares, os quais foram comparados com aqueles medidos experimentalmente.

## ABSTRACT

We have performed electronic structure calculations for clusters representing several solid compounds of Sn(II) and Sn(IV), in order to investigate the hyperfine interactions at the Sn nucleus.

We have employed the first-principles Discrete Variational method, which expands the cluster orbitals on a basis of atomic functions (LCAO), within the framework of local density theory to define the exchange - correlation potential.

Our calculations were performed in two distinct steps:

i) we have derived the electronic density  $\rho(0)$  at the  $^{119}\text{Sn}$  nucleus for the tetrahalides  $\text{SnX}_4$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  and  $\text{I}$ ), which were represented by small clusters. We combined the calculated values of  $\rho(0)$  with the corresponding experimental values of the isomer shifts, in order to determine the nuclear constants  $\Delta R/R$  (or  $\Delta\langle r^2 \rangle$ ). The differences in the values of  $\rho(0)$  are discussed in terms of the chemical bond Sn-X;

ii) the same study described above was performed for the compounds  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{SnO}_2$  and  $\text{SnF}_4$ , each being represented by clusters of several sizes. We obtained density of states diagrams, which were analysed and compared with the experimental photoemission spectra, whenever possible. The components of the electric field gradient tensor were obtained and the electric field gradient  $V_{zz}$  derived, for the each cluster representing the compounds of Sn(II) and Sn(IV), in order to determine the values of the quadrupole splittings, which were compared to those measured experimentally.

## SUMÁRIO

Agradecimentos - - - - -	1
Resumo - - - - -	ii
Abstract - - - - -	iii
Lista de Figuras - - - - -	iv
Lista de Tabelas - - - - -	v
CAPITULO 1 - Introdução - - - - -	1
Bibliografia - - - - -	5
CAPITULO 2 - Interações Hiperfinas no $^{119}\text{Sn}$ - - - - -	7
2.1- Introdução - - - - -	7
2.2- Interações Hiperfinas Elétricas (EO e E2) - - - - -	8
2.3- Estudos Mössbauer no $^{119}\text{Sn}$ - - - - -	16
Bibliografia - - - - -	22
CAPITULO 3 - Teoria do Funcional da Densidade - - - - -	24
3.1- Introdução - - - - -	24
3.2- Teoremas de Hohenberg e Kohn - - - - -	25
3.3- v-Representabilidade e n-Representabilidade - - - - -	30
3.4- Equações de Kohn e Sham - - - - -	32
3.5- Aproximação da Densidade Local (ADL) - - - - -	36
3.6- Potenciais Aproximados de Troca e de Troca e Correlação - - - - -	38
3.7- Comentários Finais - - - - -	40
Bibliografia - - - - -	42
CAPITULO 4 - Método Variacional Discreto - - - - -	45
4.1- Introdução - - - - -	45
4.2- O Método Gerador de Pontos Diophantine - - - - -	49
4.3- Esquema Especial de Integração - - - - -	52
4.4- Aproximação LCAO - - - - -	54
4.5- Análise Populacional - - - - -	57
4.6- Potenciais - Modelo para os Aglomerados - - - - -	62
4.7- Condição de Contorno para o Aglomerado - - - - -	70
4.8- Densidade de Estados (DOS) - - - - -	72
4.9- Interações Hiperfinas - - - - -	73
4.10- Alguns Detalhes Computacionais - - - - -	75
Bibliografia - - - - -	78

CAPITULO 5 - Estrutura Eletrônica e Deslocamentos	
Isoméricos de Halogenetos de Sn(IV) - -	80
5.1- Introdução - - - - -	80
5.2- Método Teórico - - - - -	83
5.3- Alguns Detalhes dos Cálculos - - - - -	85
5.4- Estrutura Eletrônica - - - - -	88
5.5- Deslocamentos Isoméricos - - - - -	93
Bibliografia - - - - -	99
CAPITULO 6 - Estrutura Eletrônica e Interações	
Hiperfinas dos Compostos SnO, SnF <sub>2</sub> ,	
SnS, SnSe, SnO <sub>2</sub> e SnF <sub>4</sub> - - - - -	101
6.1- Introdução - - - - -	101
6.2- Método Teórico - - - - -	103
6.3- Alguns Detalhes sobre os Cálculos - - - - -	106
6.4- Descrição dos Cristais e dos Aglomerados - -	110
6.5- Estrutura Eletrônica - - - - -	121
6.6- Deslocamentos Isoméricos - - - - -	158
6.7- Gradientes de Campo Elétrico - - - - -	171
Bibliografia - - - - -	187
CAPITULO 7 - Principais Conclusões - - - - -	190
APENDICE A - - - - -	194
Bibliografia - - - - -	207
APENDICE B - - - - -	208
Bibliografia - - - - -	211
Bibliografia Geral - - - - -	212

## LISTA DE FIGURAS

2.2. 1:	15
4.2. 1:	51
4.4. 1:	56
4.6. 1:	68
4.7. 1:	72
5.1. 1:	82
5.2. 1:	85
5.4. 1:	91
5.5. 1:	96
6.4. 1:	116
6.4. 2:	117
6.4. 3:	118
6.4. 4:	119
6.4. 5:	120
6.5. 1:	124
6.5. 2:	136
6.5. 3:	137
6.5. 4:	140
6.5. 5:	141
6.5. 6:	143
6.5. 7:	144
6.5. 8:	146
6.5. 9:	147
6.5.10:	148
6.5.11:	149
6.5.12:	152
6.5.13:	153
6.5.14:	154
6.6. 1:	169



## LISTA DE TABELAS

5.2.1:	84
5.4.1:	89
5.5.1:	95
6.4.1:	111
6.4.2:	112
6.5.1:	126
6.5.2:	130
6.5.3:	133
6.5.4:	157
6.6.1:	159
6.6.2:	160
6.6.3:	161
6.6.4:	163
6.6.5:	165
6.6.6:	166
6.6.7:	168
6.7.1:	173
6.7.2:	176
6.7.3:	177
6.7.4:	178
6.7.5:	180
6.7.6:	183
6.7.7:	185

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

As interações hiperfinas, obtidas da espectroscopia Mössbauer, podem fornecer informações importantes sobre o ambiente químico ao redor do átomo Mössbauer. Através delas, podemos identificar os estados de oxidação de átomos, caracterizar a geometria molecular e estudar a estrutura eletrônica em complexos moleculares. Entretanto, como estas interações são descritas como o produto de um termo nuclear e um termo eletrônico (1), a interpretação quantitativa e qualitativa destas informações, de interesse da química e física do estado sólido requer o conhecimento de um valor confiável para o fator nuclear.

Neste trabalho, calculamos a estrutura eletrônica de diversos compostos sólidos de Sn(II) ( $\text{SnO}$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{SnS}$  e  $\text{SnSe}$ ) e Sn(IV) ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$ ), representados por aglomerados de átomos, com os seguintes objetivos principais:

- 1) determinar o fator nuclear  $\Delta R/R$  associado ao deslocamento

isomérico do  $^{119}\text{Sn}$  e

- ii) estudar o termo eletrônico relacionado à interação quadrupolar em compostos de Sn, ou seja, o tensor gradiente de campo elétrico, considerando para o fator nuclear um valor existente na literatura.

Em nossos cálculos, empregamos o método Variacional Discreto (DVM), originalmente proposto por Ellis e Painter (2) em 1970 para cálculo de bandas e, posteriormente, estendido a moléculas e aglomerados de átomos. O DVM é um método variacional autoconsistente de primeiros princípios, desenvolvido no contexto da teoria do funcional da densidade (3), usando a teoria da densidade local para definir os potenciais de troca e de troca e correlação. As funções de onda monoelétrônicas do aglomerado são aproximadas por combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO). Nos cálculos, o cristal é levado em consideração, introduzindo-se condições de contorno para o aglomerado. Devido à natureza localizada das interações hiperfinas medidas no átomo sonda Mössbauer, a descrição de um sólido cristalino por um aglomerado de átomos é uma aproximação adequada (4).

Atualmente, a quantidade de dados disponíveis sobre a ressonância Mössbauer do  $^{119}\text{Sn}$  é significativa, embora ainda insuficiente para muitos compostos, os quais do ponto de vista tecnológico são importantes. Neste trabalho, estudamos três semicondutores típicos: SnS, SnSe e SnO<sub>2</sub>. Os dois primeiros, pertencentes ao grupo IV-VI, têm sido usados como materiais para lasers e detectores na faixa do infra-vermelho (5) e somente recentemente têm recebido alguma atenção. O SnO<sub>2</sub> é

usado como material de eletrodo transparente e tem um papel singular na espectroscopia Mössbauer: é um dos compostos mais usados como matriz para a fonte radioativa em um experimento Mössbauer do  $^{119}\text{Sn}$  (1).

No capítulo 2 é feito um resumo da teoria das interações hiperfinas elétricas. Apesar de bem conhecidas e descritas detalhadamente na literatura (veja, por exemplo, a referência (1)), achamos importante discutir e mostrar os principais passos envolvidos na dedução das equações que definem o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar, as quais serão citadas inúmeras vezes durante a apresentação de nossos resultados. Além disso, apresentamos alguns trabalhos relacionados ao estudo Mössbauer do  $^{119}\text{Sn}$ .

O capítulo 3 descreve a teoria do funcional da densidade, que é a base formal não apenas do método de cálculo empregado em nosso trabalho, como também da maior parte dos métodos de primeiros princípios utilizados atualmente em matéria condensada. Por esse motivo, achamos que a discussão detalhada de tal formalismo pode, futuramente, servir de referência a outras pessoas.

No capítulo 4, descrevemos o método de cálculo utilizado por nós para obter a estrutura eletrônica dos aglomerados representando os compostos de Sn(II) e Sn(IV), o método Variacional Discreto. Achamos conveniente fazer uma exposição detalhada, apesar de já existirem duas teses feitas no Brasil (6) usando este método, as quais fornecem informações consideráveis sobre o assunto. Entretanto, o método DV evoluiu, incorporando recursos mais avançados do que os descritos nas

teses citadas, o que justifica a descrição pormenorizada apresentada no capítulo 4. Além disso, na discussão dos resultados, fazemos constantes referências a várias equações definidas neste capítulo.

Nos capítulos 5 e 6 estão os resultados e discussões dos dois trabalhos distintos que compõem esta tese. No primeiro deles, determinamos um valor para o fator nuclear  $\Delta R/R$  do  $^{119}\text{Sn}$ , calculando a estrutura eletrônica dos compostos  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$ , representados por aglomerados pequenos (7).

No capítulo 6, o estudo de estrutura eletrônica foi estendido aos compostos  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnSe}$  e  $\text{SnO}_2$ , além do  $\text{SnF}_4$ , a fim de considerarmos a interação quadrupolar do Sn. A maioria destes compostos têm estrutura cristalina bastante complexa e foi possível, nesta etapa do trabalho, escolhermos aglomerados maiores para representá-los (resultados parciais estão na ref. 8). Um novo valor, melhor do que o anteriormente obtido, foi calculado para o fator nuclear  $\Delta R/R$  do  $^{119}\text{Sn}$ .

Finalmente, no capítulo 7 estão resumidas as principais conclusões deste trabalho.

## BIBLIOGRAFIA

- ( 1 ) **N.N. GREENWOOD & T.C. GIBB** - Mössbauer Spectroscopy, (Chapman and Hall Ltd., London, 1971).
- ( 2 ) **D.E. ELLIS & G.S. PAINTER.** Discrete Variational Method for the Energy-Band Problem with General Crystal Potentials, Phys. Rev. B, 2 (1970), 2887.
- ( 3 ) **W. KOHN & P. VASHISHTA.** Theory of the Inhomogeneous Electron Gas. Ed.: S. Lundqvist e N.H. March, (Plenum, New York, 1983).
- ( 4 ) **D. GUENZBURGER & D.E. ELLIS.** Electronic Structure, magnetic properties, and Mössbauer Isomer Shifts of Fe and TiFe alloys, Phys. Rev. B, 31 (1985), 93; M.R. Press e D.E. Ellis. Defect Clusters in Wustite  $Fe_{1-x}O$ , Phys. Rev. B, 35 (1987), 4438.
- ( 5 ) **LANDOLT-BÖRNSTEIN**, Semiconductors vol. 17: Technology of III-V, II-VI and Non-Tetrahedrally Bonded Compounds. Ed.: O. Modelung, M. Schulz e H. Weiss, (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- ( 6 ) **N.C. AMARAL.** Estrutura Eletrônica de Fluoretos de Alcalinos Terrosos pelo Método Variacional Discreto, (Tese de Mestrado - fevereiro 1981 - PUC/RJ).
- H. CHACHAM.** Estados Eletrônicos Localizados em Semicondutores e em Ligas Metálicas, (Tese de Doutorado - novembro 1986 - UFMG).
- ( 7 ) **J. TERRA & D. GUENZBURGER.** Electronic Structure and Isomer Shifts of Sn Halides, Phys. Rev. B, 39 (1989), 50.

- ( 8) J. TERRA & D. GUENZBURGER. First-Principles Calculations of Electric Field Gradients of Sn Compounds, *Hyp. Int.*, 60 (1990), 627.

## CAPÍTULO II

### INTERAÇÕES HIPERFINAS NO $^{119}\text{Sn}$

#### 2.1 - INTRODUÇÃO

Além da interação Coulombiana, as interações eletromagnéticas entre distribuições de cargas eletrônicas e nucleares são conhecidas como interações hiperfinas. A energia associada a elas é da ordem de  $10^{-8}$  eV ou seja, da mesma ordem de grandeza da largura do gama nuclear ressonante envolvido em um experimento Mössbauer. Como resultado, três tipos de interações hiperfinas são detectadas com a ajuda dessa espectroscopia: a interação de monopolo elétrico (E0), a interação de quadrupolo elétrico (E2) e a interação de dipolo magnético (M1).

Para a transição do raio gama de 23.8keV do  $^{119}\text{Sn}$ , o espectro Mössbauer de um absorvedor policristalino de  $^{119}\text{Sn}$  apresenta um dublete simétrico com ambas as linhas de igual intensidade: nenhum desdobramento magnético dos níveis nucleares é verificado. Na fig. 2.2.1 estão ilustrados os



níveis nucleares do  $^{119}\text{Sn}$ . Descreveremos resumidamente a seguir, as interações hiperfinas elétricas.

## 2.2 - INTERAÇÕES HIPERFINAS ELÉTRICAS (E0 e E2)

Consideremos um núcleo de carga  $Ze$  mergulhado numa nuvem eletrônica de densidade  $\rho_e(\vec{r}_e)$ . A energia de interação eletrostática desse sistema é dada por:

$$E_h = \int \rho_N(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.2.1)$$

onde  $\rho_N(\vec{r})$  é a densidade de carga nuclear no ponto  $\vec{r}$  e  $V(\vec{r})$  é o potencial criado em  $\vec{r}$  pelas cargas elétricas externas. Se o potencial  $V(\vec{r})$  varia suavemente na região onde  $\rho_N(\vec{r})$  é diferente de zero, podemos expandí-lo (1) em uma série de Taylor, em relação a uma origem adequada, que escolhemos ser o centro de simetria da carga nuclear,  $\vec{r}=0$ . Assim,

$$V(\vec{r}) = V_0 + \left[ \nabla V(\vec{r}) \right]_0 \cdot \vec{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left[ \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right]_0 x_i x_j + \dots \quad (2.2.2)$$

Substituindo a expressão acima na eq. (2.2.1) e lembrando que  $\int \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} = Ze$ , obtemos

$$E_h = ZeV_0 + \left[ \nabla V(\vec{r}) \right]_0 \cdot \int \vec{r} \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} + \quad (2.2.3)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left[ \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right]_0 \int x_i x_j \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} + \dots$$

O primeiro termo em (2.2.3) representa a energia de interação da carga elétrica com o núcleo, que comporta-se como uma carga pontual  $Ze$ . Como  $ZeV_0$  é o mesmo quer o núcleo esteja no estado excitado quer no estado fundamental, podemos omiti-lo. O segundo termo descreve a interação do campo elétrico das cargas elétricas com o momento de dipolo nuclear, o qual é zero por argumentos de simetria (2). Os termos maiores de ordem ímpar nas derivadas não existem, também por argumentos de simetria. Os termos de ordem maior de 2 na derivada são negligenciáveis, porque suas energias de interação são pequenas demais para serem resolvidas pela espectroscopia Mössbauer. Desse modo, sobrou apenas o terceiro termo na eq. (2.2.3) o qual, considerando o sistema de eixos principais, pode ser escrito como a soma de uma componente isotrópica e uma quadrupolar, isto é:

$$E'_h = \frac{1}{6} \left[ \nabla^2 V(\vec{r}) \right]_0 \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d\vec{r} + \tag{2.2.4}$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \left[ \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i^2} \right]_0 \int \left( x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) \rho_N(\vec{r}) d\vec{r}.$$

Considerando a equação de Poisson

$$\left[ \nabla^2 V(\vec{r}) \right]_0 = -4\pi \rho_e(0) = 4\pi e |\varphi(0)|^2, \tag{2.2.5}$$

onde  $-e|\varphi(0)|^2$  representa a densidade de carga eletrônica no sítio nuclear, no termo isotrópico da expressão (2.2.4), obtemos finalmente,

$$E'_h = \frac{2}{3} \pi e |\varphi(0)|^2 \int \rho_N(\vec{r}) r^2 d\vec{r} + \quad (2.2.6)$$

$$+ \frac{1}{\delta} \sum_{i=1}^3 \left[ \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i^2} \right]_0 \int (3x_i^2 - r^2) \rho_N(\vec{r}) d\vec{r}.$$

a) Deslocamento Isomérico ( $\delta$ )

O termo isotrópico em (2.2.6) é a energia de interação pela qual o nível de energia de um estado nuclear é deslocado, devido a interação Coulombiana da carga nuclear de volume finito com a nuvem eletrônica que o cerca. Podemos reescrevê-lo na forma

$$\Delta E = \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\varphi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (2.2.7)$$

onde

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int \rho_N(\vec{r}) r^2 d\vec{r}}{\int \rho_N(\vec{r}) d\vec{r}} = \frac{\int \rho_N(\vec{r}) r^2 d\vec{r}}{Ze} \quad (2.2.8)$$

é o raio quadrático médio da distribuição de carga nuclear. Como o volume nuclear ou equivalentemente  $\langle r^2 \rangle$  é diferente para cada estado de excitação, o deslocamento  $\Delta E$  também será diferente para cada estado nuclear. Então, em uma transição nuclear entre o estado fundamental (f) e um estado excitado (e), o deslocamento de energia resultante é:

$$\Delta E' = (\Delta E)_e - (\Delta E)_f = \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\varphi(0)|^2 \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right]. \quad (2.2.9)$$

A espectroscopia Mössbauer é caracterizada pela emissão e

absorção ressonante da radiação  $\gamma$ , resultante de uma transição entre os estados nucleares  $\underline{e}$  e  $\underline{f}$ , no nosso caso a transição de 23.8keV do  $^{119}\text{Sn}$ . Como geralmente o átomo Mössbauer na fonte (S) e absorvedor (A) são compostos diferentes, supõe-se que sejam caracterizados por diferentes densidades eletrônicas no núcleo do Sn. Assim, a diferença no deslocamento de energia entre a fonte e o absorvedor, medido no experimento Mössbauer, e chamado de deslocamento isomérico é

$$\begin{aligned} \delta &= (\Delta E')_A - (\Delta E')_S \\ &= \frac{2\pi}{3} Ze^2 S'(z) \left[ \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f \right] \times \left[ |\varphi(0)|_A^2 - |\varphi(0)|_S^2 \right] \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

ou

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Ze^2 S'(z) \Delta \langle r^2 \rangle \Delta \rho(0). \quad (2.2.11)$$

Nesta equação,  $S'(z)$  é um fator de correção, que deve ser incluído se não considerarmos efeitos relativísticos no cálculo da função de onda de  $\varphi$ . Shirley (3a), baseado em um simples modelo hidrogenóide, introduziu a correção linear  $S'(z)$  e calculou-a para vários elementos da tabela periódica; para o Sn obteve  $S'(z)=2.306$ . Cálculos Hartree-Fock relativísticos para diferentes íons de Fe e Ru, feitos por Mallow, Freeman e Desclaux (3b), mostraram valores bem próximos àqueles determinados por Shirley. No entanto, o mais importante nos resultados obtidos por eles é que o valor da correção relativística para  $\Delta \rho(0)$  (eq. 2.2.11), entre diferentes estados

de oxidação, é praticamente invariante.

Podemos considerar o núcleo atômico Mössbauer como uma distribuição de carga esfericamente simétrica de raio R. Nesse caso,  $\langle r^2 \rangle = 3R^2/5$  e podemos escrever (2.2.11) na forma:

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 S'(z) R^2 \frac{\Delta R}{R} \Delta \rho(0). \quad (2.2.12)$$

As eqs. (2.2.11) e (2.2.12) indicam que o deslocamento isomérico  $\delta$  pode ser considerado como o produto de um termo nuclear e um termo químico. Na prática, o primeiro deles é uma constante para uma dada transição e, portanto, para aplicações químicas, a equação fundamental é:

$$\delta = \alpha \Delta \rho(0) \quad (2.2.13)$$

com

$$\alpha = \frac{2}{3} \pi Z e^2 S'(z) \Delta \langle r^2 \rangle \quad (2.2.14)$$

ou equivalentemente

$$\alpha = \frac{4}{5} \pi Z e^2 S'(z) R^2 \frac{\Delta R}{R}. \quad (2.2.15)$$

Em um modelo não relativístico, a densidade eletrônica  $|\rho(0)|^2$  no núcleo Mössbauer é devida aos elétrons  $\underline{s}$ , no entanto, elétrons de outros orbitais influenciam indiretamente por efeitos de blindagem. Podemos considerar a densidade  $\underline{s}$  no núcleo como a soma das contribuições dos orbitais  $\underline{s}$  cheios, pertencentes as camadas eletrônicas mais internas, e dos orbitais de valência parcialmente ocupados. A contribuição

dos elétrons s de valência para a densidade  $\rho(0)$  é sensivelmente afetada por variações na estrutura eletrônica da camada de valência tais como mudança no estado de oxidação, estado de spin, etc. Esses efeitos influenciam a densidade eletrônica no núcleo diretamente, pela alteração da população de elétrons nos orbitais s ou indiretamente via efeitos de blindagem por elétrons de momento angular  $l \neq 0$ . Por tudo isso, o deslocamento isomérico pode dar informações importantes sobre as propriedades da ligação, estado de valência, estado de oxidação assim como a eletronegatividade e o número de ligantes coordenados ao átomo Mössbauer (4).

#### b) Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta E_Q$ )

O gradiente de campo elétrico (EFG) é um tensor simétrico 3x3 cujas componentes  $V_{xx}, V_{xy}$ , etc são definidas na base cartesiana como sendo:

$$V_{ij} = - \left[ \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right]_0 \quad (2.2.16)$$

onde  $V_{ij} = V_{ji}$ . Escolhendo-se entretanto um sistema adequado de eixos, o sistema de eixos principais, os elementos fora da diagonal desaparecem, ou seja:  $\left[ \frac{\partial^2 V(\vec{r})}{\partial x_i \partial x_j} \right]_0 = 0$  para  $x_i \neq x_j$ . Além disso, a equação de Poisson (eq. 2.2.5) requer que o tensor EFG tenha traço nulo, isto é:  $\sum_i V_{ii} = 0$ , onde  $i=x,y,z$ . Como resultado, o tensor gradiente de campo elétrico necessita

somente de dois parâmetros para determinar completamente suas componentes:  $V_{zz}$  e o parâmetro de assimetria  $\eta$ , definido pela relação:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.2.17)$$

Por convenção, denominamos  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  de tal forma que

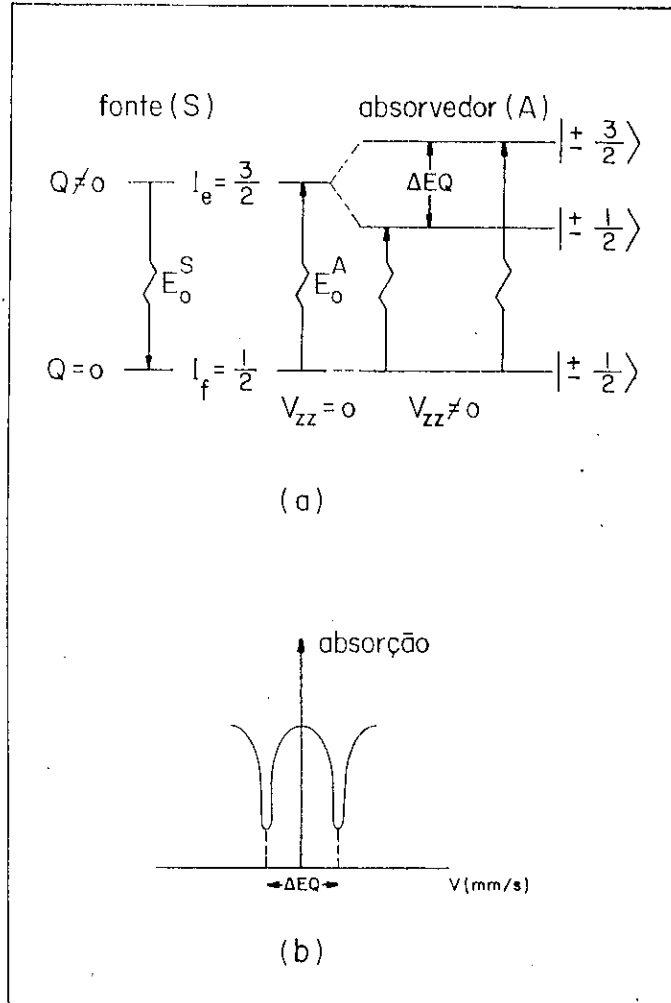
$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|, \quad (2.2.18)$$

tornando desse modo  $0 \leq \eta \leq 1$ .

No  $^{110}\text{Sn}$ , o estado excitado de 23.8keV ( $I_g = 3/2$ ) desdobra-se em dois subestados duplamente degenerados  $|I \pm m_I\rangle$  ( $|3/2, \pm 3/2\rangle$  e  $|3/2, \pm 1/2\rangle$ ), enquanto que o estado fundamental ( $I_f = 1/2$ ) não é desdobrado. Considerando que somente as transições com  $\Delta m_I = 0, \pm 1$  tem probabilidade não nula de ocorrer, o espectro resultante do Sn consistirá de duas linhas correspondendo às transições  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$  e  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ . A diferença de energia  $\Delta EQ$  entre essas duas componentes, chamada de desdobramento quadrupolar e obtida pela teoria de perturbação de primeira ordem (5):

$$\Delta EQ = EQ(\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2) - EQ(\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2) = \frac{eV_{zz} Q}{2} \left[ 1 + \frac{\eta}{3} \right]^{1/2} \quad (2.2.19)$$

é a quantidade medida na espectroscopia Mössbauer (veja fig. 2.2.1).



**Figura 2.2.1:** (a) Níveis nucleares e desdobramento quadrupolar no  $^{119}\text{Sn}$ .  
 (b) Esquema do espectro Mössbauer resultante.

O momento de quadrupolo nuclear  $Q$  para uma distribuição cilíndrica de carga é definido da eq. (2.2.6), considerando  $x_1 = z$ , ou seja

$$Q = \frac{1}{e} \int (3z^2 - r^2) \rho_N(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.2.20)$$



sendo  $z$  o eixo de quantização do núcleo, coincidente com o eixo  $z$  do sistema de eixos principais do tensor gradiente de campo elétrico.  $Q$  é positivo para uma distribuição de carga alongada em relação ao eixo  $z$ , negativo quando achatada e zero para spin nuclear igual a 0 ou  $1/2$ . Como  $Q$  é constante para um dado isótopo, a interpretação do desdobramento quadrupolar requer o conhecimento sobre a origem do gradiente de campo elétrico e de que modo ele é alterado por influências químicas e físicas. A princípio, a contribuição eletrônica para  $V_{zz}$  origina-se essencialmente dos elétrons de valência. No entanto, as camadas cheias internas esfericamente simétricas podem contribuir quando polarizadas: a interação dos elétrons de valência com essas camadas ocasiona por repulsão sua deformação. A intensidade maior ou menor de tais fontes, para a existência de um gradiente de campo elétrico no núcleo Mössbauer, dependerá do tipo de composto considerado.

### 2.3 - ESTUDOS MÖSSBAUER NO $^{119}\text{Sn}$

O estanho é encontrado na natureza quase exclusivamente como óxido de Sn(IV)- $\text{SnO}_2$ , chamado de cassiterita, embora ocasionalmente pequenas quantidades de estanita,  $\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{FeS}\cdot\text{SnS}_2$  e estanho metálico sejam também encontradas. Um átomo neutro de Sn tem configuração  $(4d)^{10} (5s)^2 (5p)^2$ . O Sn sólido apresenta-se sob duas formas cristalinas: acima de  $18^\circ\text{C}$ , a forma estável é o  $\beta$ -Sn ou estanho branco e abaixo dessa temperatura tem-se o  $\alpha$ -Sn ou estanho cinza, considerado um semiconductor. A estrutura

da forma  $\alpha$  é semelhante a do diamante onde cada átomo de Sn tem quatro ligações tetraédricas. Já no  $\beta$ -Sn, em vez da coordenação tetraédrica, cada átomo tem uma vizinhança octaédrica distorcida, onde os quatro primeiros vizinhos, a 3.016Å, situam-se em um tetraedro bastante achatado, enquanto que os outros dois vizinhos estão a 3.175Å (6).

Do ponto de vista da espectroscopia Mössbauer, a quantidade de dados disponíveis sobre a ressonância do  $^{119}\text{Sn}$  é atualmente considerável, embora seu impacto na química não seja o mesmo causado pela ressonância do  $^{57}\text{Fe}$ . Um dos motivos para isso é que o átomo de Sn não possui momento de spin intrínseco em quaisquer de seus compostos, conseqüentemente o desdobramento magnético hiperfino só é encontrado em raras circunstâncias (2) ou aplicando-se um campo magnético externo grande. É evidente que esse fato limita consideravelmente as informações obtidas por meio da espectroscopia Mössbauer: ele impede, por exemplo, a determinação do sinal de  $\Delta E_Q$ . Além disso, na época do grande desenvolvimento Mössbauer (anos 60), havia a teoria do campo cristalino que descrevia satisfatoriamente os compostos dos elementos de transição como Fe. No entanto, não havia uma teoria equivalente para o Sn. Os deslocamentos isoméricos dos compostos e ligas do  $^{119}\text{Sn}$  estão dentro do intervalo de -0.5 a +4.5mm/s em relação ao  $\text{SnO}_2$ . Os compostos do estado de oxidação Sn(II) são facilmente caracterizados no espectro Mössbauer por deslocamentos isoméricos altos e positivos, aproximadamente de +2.3 a +4.1mm/s, enquanto nos compostos de Sn(IV) esses valores estão situados abaixo de +2.0mm/s. Para o Sn, o termo nuclear na eq. (2.2.14) ou

(2.2.15) é determinado como sendo positivo (discutiremos esse fato detalhadamente no capítulo 5). Conseqüentemente o sinal positivo do deslocamento isomérico significa um aumento em  $|\varphi(0)|^2$  no absorvedor em relação a fonte  $\text{SnO}_2$  (veja eq. 2.2.10). Cordey-Hayes (7) obteve espectros Mössbauer em 20 compostos inorgânicos de Sn, caracterizando-os segundo os valores medidos para o deslocamento isomérico em relação ao  $\alpha\text{-Sn}$ . A grande diversidade de valores de  $\delta$  pode ser atribuída, em um modelo atômico simplificado, a existência para o Sn(II) de um par de elétrons não ligantes, em um orbital com grau variável de hibridização s-p. Para o Sn(IV), o par de elétrons não ligantes está ausente e os elétrons restantes de valência apresentam também graus variáveis de hibridização s-p. Como discutimos anteriormente, todas as informações sobre a estrutura molecular e eletrônica de um átomo Mössbauer, obtidas do desdobramento quadrupolar  $\Delta\text{EQ}$  (eq. 2.2.19) origina-se no gradiente de campo elétrico. No Sn, grandes valores para  $\Delta\text{EQ}$  são geralmente observados somente nos compostos covalentes nos quais os três orbitais 5p são populados desigualmente. Nos cristais iônicos, os valores medidos para  $\Delta\text{EQ}$  são consideravelmente menores, quando comparados àqueles dos compostos covalentes, e estão associados a distribuição assimétrica de carga dos íons da rede.

Desdobramentos quadrupolares têm sido observados somente em compostos de Sn(II). Os compostos de Sn(IV) não apresentam nenhum  $\Delta\text{EQ}$ , o que indica a existência de ligações químicas equivalentes e populações balanceadas nos três orbitais 5p. Neste quadro, no entanto, existem dois casos

excepcionais:  $\text{SnF}_4$  e o  $\text{SnO}_2$ . Diferente dos outros halogenetos de Sn(IV) tetraedricamente coordenados ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$ ), no  $\text{SnF}_4$  o átomo de estanho tem número de coordenação 6, apresentando uma vizinhança octaédrica bastante distorcida. Embora o caráter iônico desse composto seja acentuado, o desdobramento quadrupolar observado é atribuído a não equivalência entre os dois átomos de fluor, situados no eixo do octaedro, em relação aos quatro átomos de fluor, localizados no plano equatorial (7). Esta interpretação é consistente com a estrutura polimérica presente neste sólido. No caso do  $\text{SnO}_2$  também existe uma estrutura polimérica, na qual os oxigênios formam um octaedro distorcido ao redor do átomo de Sn. O desdobramento quadrupolar obtido é pequeno e atribuído a esta distorção (2).

Existem vários estudos para interpretar, com modelos atômicos simplificados, o desdobramento quadrupolar nos compostos de Sn(II). Um dos trabalhos mais interessantes é devido a Lees e Flinn (8). Eles mediram o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar para uma série de compostos estanhosos e traçaram um gráfico de  $\delta \times \Delta E_Q$ . Os compostos de Sn(II) determinaram a existência de duas retas, cujas inclinações diferiram de um fator 2. O desdobramento quadrupolar associado aos compostos da reta de maior inclinação foi atribuído a uma ligação covalente linear de caráter essencialmente  $5p_z$ , enquanto que os compostos sobre a outra reta foram interpretados como tendo ligações planares, com contribuições iguais de elétrons  $5p_x$  e  $5p_y$ . Os compostos localizados entre as duas famílias de retas foram considerados

possuir ligações de caráter misturada, ou seja  $5p_x$ ,  $5p_y$  e  $5p_z$ . Outros autores também estudaram a correlação entre o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar proposta por Lees e Flinn. Estes resultados podem ser encontrados resumidamente na referência (9).

Para finalizar, é interessante enfatizar as diferenças entre modelos atômicos simplificados usados para estimar os parâmetros hiperfinos, e os cálculos desenvolvidos por nós e descritos nos capítulos 5 e 6.

Em modelos atômicos, o gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  é a soma de contribuições dos íons da rede e dos elétrons de valência. Formalmente ele é escrito

$$V_{zz} = (1-\gamma_{\infty}) (V_{zz})_{rede} + (1-R) (V_{zz})_{val} \quad (2.3.1)$$

onde  $(1-R)$  descreve a polarização das camadas mais profundas, esfericamente simétricas, pelas camadas de valência e  $(1-\gamma_{\infty})$  considera a influência das cargas externas nas camadas de valência do átomo. Os efeitos de repulsão de Pauli são eventualmente incluídos por meio da ortogonalização ("overlap distortion") dos orbitais de valência do átomo Mössbauer, em relação aos orbitais do caroço dos átomos vizinhos.

Em nossos cálculos de primeiros princípios, em vez de um único átomo, determinamos de maneira auto-consistente a função de onda de um aglomerado, definido para representar o sólido, mergulhado em várias camadas de átomos vizinhos. Do ponto de vista do gradiente de campo elétrico, todos os elétrons relevantes do átomo Mössbauer foram levados em

consideração (4s,4p,4d,5s e 5p); os elétrons do caroço profundo foram congelados, depois de testes que constaram serem estes orbitais absolutamente esféricos. Desse modo, os fatores de Sternheimer  $(1-R)$  e  $(1-\gamma_{\infty})$  não precisam ser calculados pois são levados em conta de modo autoconsistente, ou seja, a função de onda do aglomerado traz esta informação implicitamente.

Também os efeitos de covalência e ortogonalidade ("overlap distortion") são considerados de maneira autoconsistente.

## BIBLIOGRAFIA

- ( 1) **J.D. JACKSON.** Classical Eletrodynamics, (John Wiley & Sons Inc., New York, 1962), cap. 4.
- ( 2) Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Ed.: V.I. Goldanskii e R.H. Herber. (Academic Press, New York, 1968).
- ( 3) a) **D.A. SHIRLEY.** Application and Interpretation of Isomer Shifts, Rev. Mod. Phys., 36 (1964), 339.
- b) **J.V. MALLOW, A.J. FREEMAN & J.P. DESCLAUX.** Relativistic electron densities and Isomer Shifts in transition-metal ions, Phys. Rev.B, 13 (1976), 1884.
- ( 4) **N.N. GREENWOOD & T.C. GIBB -** Mössbauer Spectroscopy, (Chapman and Hall Ltd., London, 1971).
- ( 5) a) **JOICE TERRA.** Efeito Mössbauer da Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Crepitante. (Tese de Mestrado-GBPF-1981).
- b) **P. GÜTLICH, R. LINK & A. TRAUTWEIN.** Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, (Springer-Verlag, Berlin, 1978), vol. 3, cap. 3.
- ( 6) **A.F. WELLS.** Structural Inorganic Chemistry, (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- ( 7) **M. CORDEY-HAYES.** An Interpretation of the Mössbauer spectra of some inorganic tin compounds in terms of the oxidation state of the tin atom, J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964), 915.
- ( 8) **J. LEES & P.A. FLINN.** Mössbauer Effect in  $^{119}\text{Sn}$ : Interpretation of Isomer Shifts and Quadrupole

Splittings of Stannous Compounds, Phys. Let., 19 (1965), 186.

- ( 9 ) T.C. GIBB, B.A. GOODMAN & N.N. GREENWOOD. The sign of the Quadrupole Interaction in some tin (II) Compounds, Chem. Comm. (1970), 774.



## CAPÍTULO III

### TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

#### 3.1 - INTRODUÇÃO

O método usado em nossos cálculos, e discutido detalhadamente no capítulo 4, está baseado na teoria do funcional da densidade na chamada aproximação da densidade local. O objetivo deste capítulo é introduzir esse formalismo, discutindo seus pontos relevantes e a aproximação utilizada por nós.

A teoria do funcional da densidade propõe um método alternativo para determinar-se teoricamente as propriedades do estado fundamental de um sistema de  $N$  muitos elétrons. Como outros métodos, usa um procedimento variacional para minimizar a energia total do sistema. Nesse formalismo, porém, o parâmetro variacional deixa de ser a função de onda  $\Psi$ , cuja dimensionalidade cresce com  $3N$  e passa a ser uma função escalar tridimensional: a densidade de elétrons  $\rho(\vec{r})$ .

Do ponto de vista histórico, o método semi-clássico de Thomas-Fermi (1), cuja aproximação básica é tratar local-

mente cada elemento de volume do sistema como homogêneo, pode ser considerado a versão mais simples e antiga da teoria do funcional da densidade. Ele foi concebido para determinar o potencial do estado fundamental em sistemas com  $Z \gg 1$  e mostrou ser deficiente para descrever a densidade eletrônica: ela é superestimada na origem e seu comportamento assintótico é incorreto. Para  $r \leq 0.5 \times 10^{-8} \text{ cm}/Z$ , a densidade de elétrons diverge segundo  $r^{-3/2}$  em vez de permanecer finita, e no infinito a densidade vai a zero com  $r^{-6}$ , e não exponencialmente como deveria. Além disso, por seu caráter essencialmente clássico, a teoria de Thomas-Fermi não incorpora a estrutura de camadas do átomo. Na realidade, alguns resultados derivados dessa teoria foram melhorados através de correções que introduziram, por exemplo, os efeitos de troca e correlação, embora tenham sido consideradas, na maioria dos casos, de questionável justificativa teórica. Foi somente em 1964, com a publicação do teorema de Hohenberg e Kohn (2a), que a teoria do funcional da densidade ganhou uma fundamentação teórica exata para tratar sistemas eletrônicos no estado fundamental, em termos da densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ .

### 3.2 - TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

(ou a densidade eletrônica como variável fundamental)

Vamos considerar um sistema de  $N$  elétrons movendo-se sob a ação de um potencial externo e da repulsão Coulombiana entre eles. Em unidades atômicas, o Hamiltoniano descrevendo

tal sistema (veja eqs. A34 do Apêndice A) é dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (3.2.1)$$

com

$$\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{U}$$

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \int \text{grad} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \cdot \text{grad} \hat{\psi}(\vec{r}) \, d\vec{r} \quad (3.2.2)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}') \, d\vec{r}' \, d\vec{r}$$

$$\hat{V} = \int V(\vec{r}) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \, d\vec{r}$$

onde  $V(\vec{r})$  é o potencial externo no ponto  $\vec{r}$ , considerado como estático por simplicidade e  $\hat{\psi}^\dagger$  e  $\hat{\psi}$  são os operadores de campo, dados no Apêndice A (eq. A9). Usando-se a definição do operador densidade

$$\hat{n}(\vec{r}) = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) \quad (3.2.3)$$

e lembrando que a função de onda do sistema  $\Phi$  é dada na representação do número de ocupação, podemos escrever a expressão da densidade no ponto  $\vec{r}$ :

$$\rho(\vec{r}) = (\Phi, \hat{n}(\vec{r}) \Phi). \quad (3.2.4)$$

Suponha que a função de onda  $\Phi$ , descrevendo o sistema no estado fundamental na representação do número de ocupação, é única e não degenerada. Se o potencial  $V(\vec{r})$  é conhecido pode-se, a princípio, resolvendo-se a equação de Schrödinger, obter-se a

densidade  $\rho(\vec{r})$  do sistema, ou seja, um potencial  $V(\vec{r})$  conduz a uma única densidade  $\rho(\vec{r})$ . Em outras palavras, diz-se que  $\rho(\vec{r})$  é um funcional único de  $V(\vec{r})$ , assim como também o é a função de onda  $\Phi$ . Coloquemos agora o problema na ordem inversa: uma densidade  $\rho(\vec{r})$  determina um único potencial externo  $V(\vec{r})$ ? Esta questão é a essência do teorema básico de Hohenberg e Kohn (2a), (2b) que diz:

**Teorema 1:** O potencial externo  $V(\vec{r})$ , a função de onda  $\Phi$  do estado fundamental, bem como todas as propriedades do sistema são determinadas univocamente pela densidade  $\rho(\vec{r})$ .

A demonstração do teorema é feita pelo processo de "redução ao absurdo", assumindo-se que dois potenciais  $V(\vec{r})$  e  $V'(\vec{r})$  podem dar origem a uma mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ . Se  $H$ ,  $H'$  e  $E$ ,  $E'$  são respectivamente os Hamiltonianos e energias do estado fundamental associadas a  $V(\vec{r})$  e  $V'(\vec{r})$  e se

$$V(\vec{r}) - V'(\vec{r}) \neq \text{constante},$$

teremos que, no estado fundamental:

$$E = (\Phi, \hat{H}\Phi) < (\Phi', \hat{H}\Phi')$$

devido à propriedade de mínimo da energia do estado fundamental e do fato que  $\Phi$  e  $\Phi'$  são autoestados de diferentes Hamiltonianos. Usando a eq. (3.2.1), podemos escrever ainda

$$E = (\Phi, \hat{H}\Phi) < (\Phi', (\hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}')\Phi')$$

ou

$$E < E' + (\Phi', (\hat{V} - \hat{V}')\Phi')$$

Considerando as definições das eqs. (3.2.2) e lembrando que por

hipótese  $\rho(\vec{r}) = \rho'(\vec{r})$  e  $\Phi$  é uma autofunção na representação do número de ocupação, chegamos finalmente a

$$E < E' + \int \left[ V(\vec{r}) - V'(\vec{r}) \right] \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} . \quad (3.2.5)$$

Repetindo o procedimento acima para  $E'$  obtemos que

$$E' < E + \int \left[ V'(\vec{r}) - V(\vec{r}) \right] \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} . \quad (3.2.6)$$

A soma das desigualdades (3.2.5) e (3.2.6) leva-nos a

$$E + E' < E' + E . \quad (3.2.7)$$

O resultado totalmente inconsistente da eq. (3.2.7) estabelece que, se  $V(\vec{r}) - V'(\vec{r}) \neq$  constante, as correspondentes densidades obtidas das funções de onda do estado fundamental são igualmente diferentes, isto é:  $\rho(\vec{r}) \neq \rho'(\vec{r})$ . Então,  $V(\vec{r})$  é um funcional único de  $\rho(\vec{r})$  e como ele caracteriza o Hamiltoniano  $\hat{H}$  (eq. 3.2.1), concluímos que tanto a função de onda quanto as energias cinética e de interação de um sistema de muitos elétrons também são um funcional único da densidade  $\rho(\vec{r})$ . A partir daí, é possível definir-se para o valor esperado de  $\hat{H}_0$ , dado pela eq. (3.2.2), um funcional da densidade  $\rho(\vec{r})$ , ou seja:

$$F[\rho(\vec{r})] = (\Phi, \hat{H}_0 \Phi) = (\Phi, (\hat{T} + \hat{U})\Phi) , \quad (3.2.8)$$

para os valores esperados dos demais operadores das eqs.(3.2.2) os funcionais

$$\begin{aligned}
 T[\rho(\vec{r})] &= (\Phi, \hat{T}\Phi) = \frac{1}{2} \int \left[ \nabla_r \nabla_{r'} \rho(\vec{r}, \vec{r}') \right]_{r=r'} d\vec{r} \\
 U[\rho(\vec{r})] &= (\Phi, \hat{U}\Phi) = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r} \quad (3.2.9) \\
 V[\rho(\vec{r})] &= (\Phi, \hat{V}\Phi) = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}
 \end{aligned}$$

e para o valor esperado do Hamiltoniano  $\hat{H}$  do estado fundamental a expressão

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (3.2.10)$$

**Teorema 2:** O segundo teorema de Hohenberg e Kohn mostra que o funcional  $E[\rho(\vec{r})]$  assume um valor mais baixo para a densidade correta  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental, do que para qualquer outra densidade  $\rho'(\vec{r})$  com o mesmo número total  $N$  de elétrons, isto é:

$$E_v[\rho(\vec{r})] < E_v[\rho'(\vec{r})] \quad (3.2.11)$$

com

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \int \rho'(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.2.12)$$

Para demonstrar o teorema 2, consideremos duas diferentes densidades  $\rho(\vec{r})$  e  $\rho'(\vec{r})$  com os correspondentes potenciais  $V$  e  $V'$  e funções de onda  $\Phi$  e  $\Phi'$ . Sabemos, do princípio variacional de Rayleigh e Ritz, que o funcional de energia de  $\Phi$

$$\mathcal{E}[\Phi] \equiv (\Phi, \hat{V}\Phi) + (\Phi, \hat{T} + \hat{U}\Phi) \quad (3.2.13)$$

é menor para o valor exato de  $\Phi$  do que para qualquer outro  $\Phi'$  com o mesmo número  $N$  de partículas. Considerando então as eqs. (3.2.9) e (3.2.13) temos

$$\mathcal{E}_V[\Phi'] = \int V(\vec{r})\rho'(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho'] > \mathcal{E}_V[\Phi] = \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad (3.2.14)$$

que estabelece o princípio de mínimo para  $E_V[\rho]$ , eq. (3.2.11), relativo a todas as densidades  $\rho'(\vec{r})$  associadas com algum outro potencial  $V'(\vec{r})$ .

A desigualdade expressa na eq. (3.2.11) diz que, se  $F[\rho(\vec{r})]$  é conhecido, a densidade e a energia do estado fundamental podem ser determinadas da solução do problema variacional

$$\frac{\delta E_V[\rho'(\vec{r})]}{\delta \rho'(\vec{r})} - \mu = 0 \quad (3.2.15)$$

onde  $\mu$  são multiplicadores de Lagrange, os quais introduzem no problema a condição de contorno dada pela eq. (3.2.12).

### 3.3 - v-REPRESENTABILIDADE e n-REPRESENTABILIDADE

Os teoremas de Hohenberg e Kohn apresentados acima, colocam-nos diante de uma questão fundamental dentro da teoria do funcional da densidade, a qual discutiremos resumidamente a seguir.

A existência da relação unívoca  $R: V \rightarrow \rho$  entre um conjunto adequado de potenciais e um conjunto correspondente de densidades (teorema 1) garante, por um lado, que grandezas físicas, tal como a energia do estado fundamental, podem ser consideradas via  $R^{-1}(\rho)$  como um funcional da densidade eletrô-

nica  $\rho(\vec{r})$ . Por outro lado, surge uma importante questão, a de determinar-se quais condições a densidade  $\rho(\vec{r})$  deve obedecer para que o correspondente potencial externo  $V(\vec{r})$ , associado ao Hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$$

gere uma autofunção  $\Phi$  para o estado fundamental, satisfazendo a relação  $\Phi \rightarrow \rho(\vec{r})$ . Em outras palavras, é necessário determinar-se o domínio de definição da função  $\rho(\vec{r})$  para que as variações de densidade do funcional de energia  $\delta E_V(\rho)/\delta\rho$  (eq. 3.2.15), contidas no princípio variacional estabelecido no teorema 2, permaneçam na região de validade de  $\rho(\vec{r})$ . Esse é o chamado problema da  $v$ -representabilidade ou o problema inverso (3), (4) e é análogo àquele da  $n$ -representabilidade na teoria da matriz densidade. Na realidade, o conjunto de densidades  $v$ -representáveis é limitado comparado com a classe das densidades  $n$ -representáveis, isto é, as densidades  $\rho(\vec{r})$  obtidas das funções de onda antissimétricas e que portanto, satisfazem as condições

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

$$\rho(\vec{r}) \geq 0 .$$

Alguns autores (4) mostraram não ser trivial achar a classe de densidades  $v$ -representáveis, para a qual é possível definir-se o funcional universal  $F[\rho(\vec{r})]$  e tornar válida a eq. (3.2.15). Em vista disso, Levy (5) e Lieb (6) demonstraram a existência de um funcional universal  $Q[\rho(\vec{r})]$  que, tal como  $F[\rho(\vec{r})]$ , é a



soma das energias cinética e de repulsão, porém é definido sem requerer explicitamente a v-representabilidade para as densidades, mas somente a n-representabilidade. A existência de  $Q[\rho]$  justifica a teoria do funcional da densidade para todas as densidades  $\rho$  n-representáveis e é mostrado que

$$Q[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})]$$

quando  $\rho$  é v-representável.

### 3.4 - EQUAÇÕES DE KOHN E SHAM

Devido ao longo alcance da interação Coulombiana, é conveniente extrair do funcional  $F[\rho]$  (eq. 3.2.8) a energia de Coulomb. Com isso, é definido um novo funcional universal  $G[\rho]$  dado por:

$$G[\rho(\vec{r})] \equiv F[\rho(\vec{r})] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r}. \quad (3.4.1)$$

Desse modo, o funcional de energia do estado fundamental de um gás de elétrons interagentes não homogêneo em um potencial externo  $V(\vec{r})$  (eq. 3.2.10) passa a ser escrito para uma densidade  $\rho'$  qualquer:

$$E_V[\rho'(\vec{r})] = G[\rho'(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho'(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho'(\vec{r})\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r}$$

$$(3.4.2)$$

que, pelo teorema 2 de Hohenberg e Kohn, tem valor mínimo para a densidade exata  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental.

A proposta de Kohn e Sham (7) foi encontrar uma aproximação para o funcional  $G[\rho(\vec{r})]$ , capaz de conduzir a um esquema análogo ao método de Hartree porém, incluindo os efeitos de troca e correlação. Como primeiro passo assumiram que, para qualquer densidade física interagente  $\rho'(\vec{r})$ , existe algum Hamiltoniano não interagente, cujo estado fundamental reproduz a  $\rho'(\vec{r})$  v-representável. Desse modo, o funcional  $G[\rho'(\vec{r})]$ , dado pela eq. (3.4.1) é dividido em duas partes

$$G[\rho'(\vec{r})] = T[\rho'(\vec{r})] + E_{xc}[\rho'(\vec{r})] \quad (3.4.3)$$

onde  $T[\rho'(\vec{r})]$  é a energia cinética do estado fundamental de um sistema de N elétrons não interagentes, com densidade  $\rho'(\vec{r})$ , enquanto  $E_{xc}[\rho'(\vec{r})]$  é, por definição (7), a energia de troca e correlação de um sistema interagente de N elétrons com densidade  $\rho'(\vec{r})$ . Este último funcional contém todos os efeitos de interação entre os elétrons (exceto a repulsão Coulombiana), inclusive os efeitos de interação na energia cinética. Substituindo agora  $G[\rho'(\vec{r})]$  na eq. (3.4.2), obtemos para o funcional de energia Kohn e Sham a expressão:

$$E_V[\rho'(\vec{r})] = T[\rho'(\vec{r})] + E_{xc}[\rho'(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho'(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho'(\vec{r})\rho'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \quad (3.4.4)$$

Desde que o funcional acima satisfaz o teorema 2, isto é  $E_V[\rho']$  é mínimo para  $\rho'(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$ , onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade verdadeira

do estado fundamental, podemos substituí-lo na eq. (3.2.15) e encontramos, após derivar os funcionais (8), a expressão:

$$\frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) - \mu = 0 \quad (3.4.5)$$

onde

$$V_H \equiv V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (3.4.6)$$

é o potencial clássico total,

$$v_{xc} \equiv \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (3.4.7)$$

e  $\mu$  são os multiplicadores de Lagrange associados à condição  $N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$ .

Se na eq. (3.4.5) o termo  $v_{xc}$  estivesse ausente, teríamos as equações de Hartree. Desse modo, essa equação pode ser identificada com a que se obtém para um sistema de  $N$  elétrons independentes, sujeitos a um potencial efetivo dado pela soma do potencial de Hartree usual e da derivada do funcional de  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Assim, temos

$$\frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{ef}(\vec{r}) - \mu = 0 \quad (3.4.8)$$

com  $V_{ef}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r})$ . O funcional  $T[\rho(\vec{r})]$ , como discutido anteriormente (eq. 3.4.3), é a energia cinética do estado fundamental de um sistema de  $N$  partículas não interagentes e sua dependência com a densidade é desconhecida. Desse modo,

para operacionalizar a eq. (3.4.8), Kohn e Sham assumiram que o estado fundamental do sistema não interagente é descrito por uma função de onda de um único determinante. Nesse caso, a densidade  $\rho_{NI}$  do sistema não interagente é:

$$\rho_{NI} = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \rho(\vec{r})$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade n-representável de um sistema real de N partículas interagentes descritas pela função de onda  $\Phi$ . Consequentemente, a variação de  $E_V[\rho(\vec{r})]$ , que leva à eq. (3.4.8), é equivalente a variações em relação a funções de onda de uma partícula  $\varphi_i$ . Essa variação conduz à equação de Schrödinger de uma partícula

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (3.4.9)$$

onde o potencial efetivo local é

$$v_{ef}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}, \quad (3.4.10)$$

a densidade do sistema no ponto  $\vec{r}$  é escrita

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.4.11)$$

e a soma acima é para ser feita sobre os N mais baixos estados ocupados. As expressões (3.4.9), (3.4.10) e (3.4.11) são as equações autoconsistentes de Kohn e Sham, que são determinís-

ticas para a densidade eletrônica de um sistema de muitos elétrons, se o funcional  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é conhecido. Na prática, esse funcional é dado por uma aproximação, cuja existência e precisão requerida para finalidade desejada, determina a vantagem ou não de adotar-se o formalismo acima. Uma das mais simples, entretanto com respostas bastante razoáveis (2b), (7), (9), é a aproximação da densidade local, apresentada a seguir.

### 3.5 - APROXIMAÇÃO DA DENSIDADE LOCAL (ADL)

A aproximação da densidade local (ADL) descreve, localmente, um sistema real não homogêneo de muitos elétrons de densidade  $\rho(\vec{r})$  como um sistema homogêneo de gás de elétrons de densidade  $\rho_0(\vec{r})$ . Essa aproximação torna-se correta no limite de densidades variando muito lentamente, isto é, quando

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r}) + \tilde{\rho}(\vec{r}) \quad \text{com} \quad \tilde{\rho}/\rho_0 \ll 1. \quad (3.5.1)$$

Dentro da aproximação descrita acima, onde cada elétron vê um sistema essencialmente homogêneo, o funcional  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  é dado por:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (3.5.2)$$

onde  $\epsilon_{xc}$  é a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade  $\rho(\vec{r})$ . Hohenberg e Kohn (2a) chegaram a eq. (3.5.2), supondo que para  $\rho(\vec{r})$  variando lentamente, o funcional  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  pode ser expandido em potências do operador gradiente, cujo termo de ordem zero é a eq.

(3.5.2). No entanto, os resultados obtidos em diversos sistemas (10), (11), (12), adicionando-se alguns termos da série para corrigir a energia de troca e correlação, mostraram que a aproximação da densidade local não pode ser justificada desse modo. Gunnarsson et al (13), (14) adotaram uma maneira alternativa para justificar a aproximação (3.5.2). Sua discussão está baseada numa expressão exata, definindo-se a energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  em função do buraco de troca e correlação  $\rho_{xc}$ , o qual descreve como os elétrons são repelidos pelos efeitos de troca e correlação.

Voltando a eq. (3.4.7), podemos finalmente escrever

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \int \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (3.5.3)$$

ou seja, utilizando a definição de derivada variacional (eq. A4 do Apêndice A)

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} &= \frac{d}{d\rho(\vec{r})} \left[ \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \times \rho(\vec{r}) \right] = \\ &= \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) + \left[ \frac{d}{d\rho} \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) \right] \times \rho(\vec{r}) = v_{xc} \end{aligned} \quad (3.5.4)$$

onde  $v_{xc}$  é um potencial que abrange os efeitos de troca e correlação.

### 3.6 - POTENCIAIS APROXIMADOS de TROCA e de TROCA e CORRELAÇÃO

Em nossos cálculos, consideramos separadamente os potenciais de troca  $v_x$  e o de troca e correlação  $v_{xc}$ . A seguir falaremos resumidamente sobre cada um deles.

O potencial de troca Kohn e Sham é derivado da eq. (3.5.4), considerando para a densidade de energia de troca  $\epsilon_x$  aquela obtida na teoria de Hartree e Fock para um gás de elétrons livres (15), (16), ou seja:

$$\epsilon_x = -3 \left[ \frac{3}{4\pi} \right]^{1/3} \frac{1}{\rho} \left[ \rho_{\uparrow}^{4/3} + \rho_{\downarrow}^{4/3} \right] \text{ Hartrees} \quad (3.6.1)$$

onde  $\rho_{\uparrow}$  e  $\rho_{\downarrow}$  são respectivamente as densidades de spin "up" e "down" e  $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$ . Para sistemas sem polarização de spin  $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow} = \rho/2$ . Nesse caso,  $\epsilon_x$  é descrito pela seguinte igualdade:

$$\epsilon_x = -\frac{3}{2} \left[ \frac{3\rho}{\pi} \right]^{1/3} \text{ Hartrees.} \quad (3.6.2)$$

Substituindo-se a expressão acima na eq. (3.5.4), obtemos para o potencial de troca Kohn e Sham a forma

$$v_x(\vec{r}) = - \left[ \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right]^{1/3} \text{ Hartrees.} \quad (3.6.3)$$

Para o potencial de troca e correlação, utilizamos uma forma parametrizada derivada por von Barth e Hedin (16) para o caso de spin polarizado. Naquele trabalho, eles

obtiveram uma expressão exata para a energia de troca e correlação  $\epsilon_{xc}$ , cuja manipulação foi facilitada escrevendo-se

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$$

ou usando a eq. (3.5.4) (3.6.4)

$$v_{xc} = v_x + v_c$$

O termo  $\epsilon_x$  é a contribuição ordinária de Hartree-Fock (eq. 3.6.1) e  $\epsilon_c$  é a energia de correlação, cuja fórmula é dada em função do raio  $r_s = [3/(4\pi\rho)]^{1/3}$  (em unidades atômicas) e da fração  $x = \rho_{\uparrow}/\rho$  de elétrons com spin "up". No entanto, como essa expressão é de difícil aplicação, calcularam então  $\epsilon_c$  para vários valores de  $r_s$  e  $x$  e esses resultados foram usados para parametrizar uma expressão para a energia de correlação  $\epsilon_c$ . Assim, a energia de correlação  $\epsilon_c$  bem como o potencial  $v_c$  são dados não só em função da densidade  $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ , mas também em termos de dois parâmetros cujos valores foram ajustados para reproduzir a energia de correlação  $\epsilon_c$  calculada para vários valores de  $r_s$  e  $x$ . Considerando a eq. (3.6.3), o potencial de troca e correlação de von Barth e Hedin para um sistema com  $\rho_{\uparrow} = \rho_{\downarrow} = \rho/2$  é dado pela seguinte expressão

$$v_{xc}(\vec{r}) = - \left[ \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} + \left\{ -0.0225 \times \ln \left[ 1 + 21 \times \left( \frac{4\pi}{3} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \right] \right\} \text{ Hartrees.}$$

(3.6.5)



### 3.7 - COMENTÁRIOS FINAIS

A aproximação da densidade local (eq. 3.5.2) é exata somente no limite de densidades variando muito lentamente (9). Logo, não existe a princípio, qualquer justificativa da validade dessa aproximação quando a densidade varia rapidamente. No entanto, numerosos exemplos mostram o sucesso da sua aplicação em cálculos de estrutura eletrônica de sistemas reais, tal como átomos (17), onde a condição (3.5.1) não é satisfeita. Em sistemas mais complexos, a aproximação da densidade local é usada em diversos métodos, por exemplo o de Espalhamento Múltiplo (18) e Variacional Discreto (19), para estudar-se inúmeras propriedades. Em moléculas, quantidades como a energia de ligação, distância de equilíbrio, momento de dipolo e frequência de vibração entre outras (20) são estudadas e os resultados apresentam bom acordo com os dados experimentais. Nos sólidos, a aproximação da densidade local é utilizada para cálculos de estrutura de bandas (21) e propriedades como a energia de coesão e constantes da rede cristalina (22). As interações hiperfinas, objeto deste trabalho, têm sido abordadas principalmente com os métodos de Espalhamento Múltiplo (23), (24) e Variacional Discreto (25), (26), usando-se um aglomerado para representar o sólido considerado.

A grande vantagem da aproximação da densidade local está associada ao fato de conseguir-se introduzir no problema a energia de troca e correlação, sem perder contudo a simplicidade dos métodos a um elétron. Entretanto, como os efeitos de troca e correlação são de natureza essencialmente não local,

alguns esquemas "não locais" têm sido desenvolvidos para melhorar a ADL (27), (28). Neles, a não localidade de  $v_{xc}$  é expressa definindo-se a densidade de energia de troca e correlação  $\epsilon_{xc}$  (eq. 3.5.4) como uma densidade de energia média da vizinhança, em vez de considerá-la local como é feito na ADL.

## BIBLIOGRAFIA

- ( 1) **L.H. THOMAS.** The Calculation of Atomic Fields, Proc. Camb. Phil. Soc., 23 (1927), 542.
- ( 2) **a) P. HOHENBERG & W. KOHN.** Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev.B, 136 (1964), 864.
- b) W. KOHN & P. VASHISHTA.** Theory of the Inhomogeneous Electron Gas. Ed: S. Lundqvist & N.H. March, (Plenum, New York, 1983), p. 79.
- ( 3) **a) W. KOHN.**  $v$ -Representability and Density Functional Theory, Phys. Rev. Lett., 51 (1983), 1596.
- b) E. ZAREMBA.** Density Matrices and Density Functionals. Ed: R. Erdahl e V.H. Smith Jr., (D. Reidel Publ. Company, 1987), p. 339.
- ( 4) **J.T. CHAYES, L. CHAYES & M.B. RUSKAI.** Density Functional Approach to Quantum Lattice Systems, J. Stat. Phys., 38 (1985), 497.
- ( 5) **M. LEVY.** Universal Variational Functionals of Electrons Densities, First-Order Density Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the  $v$ -Representability Problem, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 76 (1975), 6062.
- ( 6) **E.H. Lieb.** Density Functionals for Coulomb Systems, Int. J. Quantum Chem., 24 (1983), 243.
- ( 7) **W. KOHN & L.J. SHAM.** Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev.A, 140 (1965), 1133.
- ( 8) **I.M. GELFAND & S.V. FORMIN.** Calculus of Variations.

(Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1963), p. 27.

- (9) **A.R. WILLIAMS & U. von BARTH.** Theory of the Inhomogeneous Electron Gas. Ed.: S. Lundqvist e N.H. March, (Plenum, New York, 1983), p. 189.
- (10) **K.H. LAU & W. KOHN.** Non-Local Corrections to the Electronic Structure of Metal Surfaces, J. Phys. Chem. Solids, 37 (1976), 99.
- (11) **J.H. ROSE, H.B. SHORE, D.J.W. GELDART & M. RASOLT.** Calculation of Ground State Surface Properties of Simple Metals Including Non-Local Effects of the Exchange and Correlation Energy, Solid State Commun., 19 (1976), 619.
- (12) **D.C. LANGRETH & J.P. PERDEW.** The Gradient Approximation to the Exchange-Correlation Energy Functional: A Generalization that Works, Solid State Commun., 31 (1979), 567.
- (13) **O. GUNNARSSON, M. JONSON & B.I. LUNDQVIST.** Descriptions of Exchange and Correlation Effects in Inhomogeneous Electron Systems, Phys. Rev. B, 20 (1979), 3136.
- (14) **O. GUNNARSSON & B.I. LUNDQVIST.** Exchange and Correlation in Atoms, Molecules, and Solids by the Spin-Density-Functional Formalism, Phys. Rev. B, 13 (1976), 4274.
- (15) **N.W. ASHCROFT & N.D. MERMIN.** Solid State Physics. Ed.: D.G. Crane, (Saunders College, Philadelphia, 1976), p. 334.
- (16) **U. von BARTH & L. HEDIN.** A Local Exchange-Correlation Potential for the Spin Polarized case: I, J.Phys. C, 5 (1972), 1629.
- (17) **A.C. PEDROZA.** Non local density functionals: Comparison with exact results for finite systems, Phys. Rev. A, 33 (1986), 804.
- (18) **K.H. JOHNSON.** Multiple Scattering Model for Polyatomic Molecules, J. Chem. Phys., 45 (1966), 3085.
- (19) **D.E. ELLIS & G.S. PAINTER.** Discrete Variational Method for the Energy-Band Problem with General Crystal Potentials,

Phys. Rev. B, 2 (1970), 2887.

- (20) S. DHAR, A. ZIEGLER, D.G. KANHERE & J. CALLAWAY. Electronic Structure of some heteronuclear diatomic molecules in the local spin density approximation, J. Chem. Phys., 82 (1985) 868.
- (21) V.L. MORUZZI, J.F. JANAK & A.R. WILLIAMS. (Veja por exemplo). Calculated Electronic Properties of Metals, (Pergamon Press Inc., New York, 1978).
- (22) J.F. JANAK, V.L. MORUZZI & A.R. WILLIAMS. Ground-State thermomechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism, Phys. Rev. B, 12 (1975), 1257.
- (23) J.C. SLATER & K.H. JOHNSON. Self-Consistent-Field  $\alpha$  Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids, Phys. Rev. B, 5 (1972), 844.
- (24) D. GUENZBURGER, D.M.S. ESQUIVEL & J. DANON. Electronic Structure and Hyperfine Interactions in  $\text{FeO}_4^{2-}$  ion, Phys. Rev. B, 18 (1978), 4561.
- (25) D. GUENZBURGER & D.E. ELLIS. Electronic structure, magnetic properties, and Mössbauer isomer shifts of Fe and TiFe alloys, Phys. Rev. B, 31 (1985), 93.
- (26) J. TERRA & D. GUENZBURGER. Electronic structure and isomer shifts of Sn halides, Phys. Rev. B, 39 (1989), 50.
- (27) D.C. LANGRETH & J.P. PERDEW. Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis, Phys. Rev. B, 15 (1977), 2884.
- (28) O. GUNNARSSON, M. JONSON & B.I. LUNDQVIST. Exchange and Correlation in atoms, molecules, and solids, Phys. Lett. A, 59 (1976), 177.

## CAPÍTULO IV

### MÉTODO VARIACIONAL DISCRETO

#### 4.1 - INTRODUÇÃO

Como vimos no capítulo 3, a vantagem introduzida com a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  do sistema físico, supostamente a quantidade fundamental da teoria do funcional da densidade, não pode ser totalmente aproveitada desde que a dependência do funcional energia cinética com  $\rho(\vec{r})$  não é conhecida explicitamente. Desse modo, devemos recorrer a função de onda  $\varphi_i$  a uma partícula para construir a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , como definida na eq. (3.4.11). Dentro desse espírito foram derivadas as equações autoconsistentes de Kohn e Sham, cuja manipulação é bastante complicada para um sistema poliatômico de muitos elétrons. Neste capítulo, introduzimos o método proposto por Ellis e Painter (1), o Método Variacional Discreto (DVM), para contornar esse problema e empregado nesse trabalho para calcular a estrutura eletrônica de compostos de Sn(II) e Sn(IV).

Nosso objetivo é resolver as equações autoconsistentes de Kohn e Sham deduzidas na seção 3.4 do capítulo anterior (eq. 3.4.9). Considerando a aproximação da densidade local (veja eq. 3.5.4), podemos escrevê-las em unidades atômicas na forma

$$\hat{h}\varphi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_N(\vec{r}) + V_C(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (4.1.1)$$

onde os termos do potencial efetivo local  $V_{ef}(\vec{r})$  são respectivamente o potencial  $V_N(\vec{r})$  devido aos núcleos atômicos, o potencial Coulombiano  $V_C(\vec{r})$  da densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  e o potencial  $v_{xc}(\vec{r})$  descrevendo os efeitos de troca e correlação. É possível obter soluções aproximadas para a equação de autovalor acima, expandindo-se as autofunções  $\varphi_i(\vec{r})$  em relação a um conjunto  $\{\chi_\mu(\vec{r})\}$  de funções de base ou seja

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}(\vec{r}) c_{\mu i} \quad (4.1.2)$$

onde os coeficientes  $c_{\mu i}$  são parâmetros determinados variacionalmente.

No procedimento variacional de Rayleigh e Ritz, as funções de onda  $\varphi_i(\vec{r})$  bem como as energias  $\varepsilon_i$ , que são limites superiores dos autovalores exatos, são obtidas resolvendo-se as equações seculares resultantes da minimização do valor médio da energia em relação aos coeficientes  $c_{\mu i}$ . No entanto, esse procedimento implica no cálculo e manipulação de integrais de multicentros que, além de complicadas, tem um elevado custo

computacional quando aplicado a sistemas poliatômicos de muitos elétrons. Por essa razão, Ellis e Painter desenvolveram um método variacional alternativo, o Método Variacional Discreto (1).

O Método Variacional Discreto considera as autofunções  $\varphi_i(\vec{r})$  como expansões da forma descrita na eq. (4.1.2) e define um funcional erro (2), ligado as soluções aproximadas da equação de autovalor (4.1.1), que deve ser minimizado pela variação dos coeficientes  $C_{\mu i}$  (eq. 4.1.2) sobre um conjunto discreto de pontos no espaço de configuração. O funcional-erro tem a forma

$$\Delta_{ij} = \langle \varphi_i | \hat{h} - \epsilon | \varphi_j \rangle = \sum_k \omega(\vec{r}_k) \varphi_i^*(\vec{r}_k) (\hat{h} - \epsilon) \varphi_j(\vec{r}_k) \quad (4.1.3)$$

onde o elemento da matriz de erro  $\Delta_{ij}$  é o valor esperado do operador  $(\hat{h} - \epsilon)$ , não sobre um espaço contínuo mas em relação a um conjunto discreto de pontos ponderado por uma função peso positiva  $\omega(\vec{r}_k)$ .

Substituindo a expansão (4.1.2) na eq. (4.1.3), obtemos para  $\Delta_{ij}$  a expressão

$$\Delta_{ij} = \sum_k \sum_{\mu} \sum_{\nu} \omega(\vec{r}_k) \left[ C_{\mu i}^* \chi_{\mu}(\vec{r}_k) (\hat{h} - \epsilon) \chi_{\nu}(\vec{r}_k) C_{\nu j} \right]. \quad (4.1.4)$$

A minimização do funcional  $\Delta_{ij}$  em relação a variação das autofunções  $\varphi$  é feita requerendo-se que

$$\frac{\partial \Delta_{ij}}{\partial C_{\mu i}} = 0. \quad \text{para todos } i, j. \quad (4.1.5)$$



Este procedimento resulta na equação matricial secular

$$\tilde{H}\tilde{C} = \tilde{E}\tilde{S}\tilde{C} \quad (4.1.6)$$

a partir da qual se calcula o espectro de autovalores  $\epsilon_i$  e os coeficientes das autofunções  $C_{\mu i}$  associadas a cada autovalor. A eq. (4.1.3) implica que os elementos das matrizes  $\underline{H}$  e  $\underline{S}$  derivados no Método Variacional Discreto devem ter a forma:

$$H_{\mu\nu} = \sum_k \omega(\vec{r}_k) \chi_{\mu}^*(\vec{r}_k) h \chi_{\nu}(\vec{r}_k) \quad (4.1.7)$$

e

$$S_{\mu\nu} = \sum_k \omega(\vec{r}_k) \chi_{\mu}^*(\vec{r}_k) \chi_{\nu}(\vec{r}_k). \quad (4.1.8)$$

Conceitualmente, as somas introduzidas no método DVM não devem ser vistas como uma aproximação para as integrais  $\langle \varphi_i | \hat{h} - \epsilon | \varphi_j \rangle$  do método de Rayleigh e Ritz, entretanto, é evidente a relação entre o DVM e o esquema de integração numérica. Desse modo, a escolha apropriada da função peso  $\omega(\vec{r}_k)$  implica na convergência do DVM para o método de Rayleigh e Ritz, quando o número de pontos  $\vec{r}_k$  é aumentado. Isso sugere um método para a determinação do conjunto de pontos  $\vec{r}_k$  e das funções peso  $\omega(\vec{r}_k)$ . O DVM adota o Método Diophantine de integração desenvolvido por Haselgrove (3), para o cálculo de integrais multidimensionais, e empregado para a solução da equação de Schrödinger molecular por Ellis (4) e Conroy (5). A seguir, descreveremos o método Diophantine bem como um esquema especial de integração, o qual é necessário quando interações hiperfinas são estudadas.

#### 4.2 - O MÉTODO GERADOR DE PONTOS DIOPHANTINE

No método Diophantine, a integral  $I$  de uma função periódica de  $n$  variáveis e período  $L$  em cada uma das variáveis

$$I = \int F(\vec{r}) dx_1 \dots dx_n \quad (4.2.1)$$

é estimada pela soma

$$S_1 = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N F(\vec{r}_m), \quad (4.2.2)$$

a qual converge com  $M^{-k}$ ,  $k \geq 1$ , para um determinado conjunto de pontos  $\{\vec{r}_m\}$ . No trabalho de Haselgrove (3) estes pontos são dados pela relação

$$\vec{r}_m = mL\vec{\alpha}, \quad (4.2.3)$$

onde  $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$  é um vetor cujas componentes são números irracionais linearmente independentes (6a).

Nosso objetivo é determinar um conjunto de pontos  $\{\vec{r}_m\}$  em torno dos núcleos do aglomerado segundo a eq. (4.2.3), porém, mapeados de tal modo que a distribuição resultante seja satisfatória para avaliar os elementos das matrizes definidos nas eqs. (4.1.7) e (4.1.8). Escolhendo as coordenadas esféricas  $(r, \theta, \phi)$  para coordenadas de integração, o procedimento de Haselgrove é possível fazendo-se transformações de  $r, \theta, \phi$ , definidas respectivamente nos intervalos  $(0, \infty)$ ,  $(0, \pi)$  e  $(0, 2\pi)$ , para coordenadas apropriadas  $\xi, \nu, \omega$ , definidas no intervalo

(0,1). As relações propostas abaixo satisfazem essas condições de contorno periódicas:

$$\xi(r) = \int_0^r r^2 D(r) dr$$

$$v = \frac{1 - \cos\theta}{2} \quad (4.2.4)$$

$$\omega = \frac{\phi}{2\pi}$$

onde  $D(r)$  é uma função de distribuição tal que:

$$I = \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{F(\vec{r})}{D(\vec{r})} D(\vec{r}) r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 G(\xi, v, \omega) d\xi dv d\omega \quad (4.2.5)$$

Os elementos de matrizes que pretendemos estimar (eqs. 4.1.7 e 4.1.8) são definidos em termos dos orbitais atômicos simetrizados  $\chi_\mu$ . Isso sugere um mapeamento de pontos para a coordenada  $\xi$  altamente concentrado na região dos núcleos do aglomerado e caindo rapidamente a grandes distâncias do sistema físico. Uma distribuição que satisfaz tais requisitos é uma soma linear de funções do tipo Fermi centradas nos núcleos  $q$  do aglomerado, ou seja, define-se  $D(\vec{r})$  para ser

$$D(\vec{r}) = \sum_q t_q d_q(r) \quad (4.2.6)$$

com

$$d_q(r) = \frac{A_q}{4\pi r_q^2 \left[ 1 + e^{\alpha_q (r_q - R_q^0)} \right]}, \quad (4.2.7)$$

onde  $t_q$  é a fração de pontos associada a cada núcleo  $q$  (por convenção:  $\sum_q t_q = 1$ ) e  $A_q$  é uma constante de normalização escolhida tal que  $\int d_q(r) d^3r = 1$ . As variáveis  $\alpha_q$  e  $R_0^q$  são arbitrárias e usualmente escolhidas iguais a um e metade da distância entre dois núcleos do sistema físico respectivamente.

Para um grande número de pontos, o mapeamento de  $\xi$  em  $r$  segundo a distribuição  $D(\vec{r})$ , definida nas eqs. (4.2.6) e (4.2.7), comporta-se como ilustrado na fig. 4.2.1 em torno de cada núcleo do aglomerado.

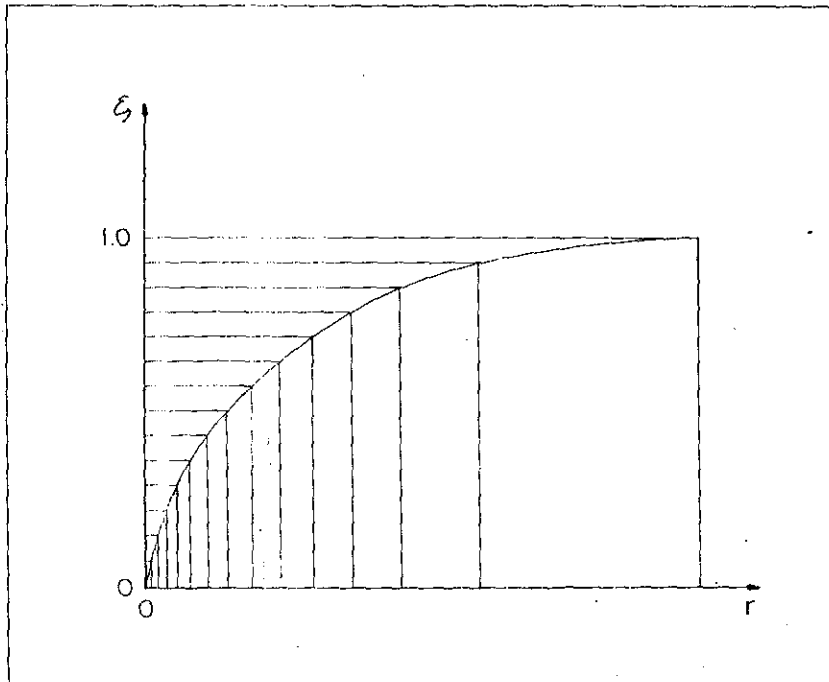


Figura 4.2.1

Os pontos gerados em torno de cada núcleo do aglomerado, conforme descrito acima, finalmente são referidos a um sistema único de coordenadas cartesianas.

O peso para calcular os elementos de matrizes (4.1.7)

e (4.1.8) é definido como o volume médio por ponto dado por:

$$\omega(r_i) = \frac{1}{ND(r_i)} \quad (4.2.8)$$

Tipicamente para os nossos aglomerados usamos 13000 pontos na rede Diophantine.

### 4.3 - ESQUEMA ESPECIAL DE INTEGRAÇÃO

As interações hiperfinas obtidas através da espectroscopia Mössbauer (veja capítulo 2) dependem fortemente da distribuição de carga eletrônica próximo ao núcleo do átomo, definido para ser a sonda Mössbauer. Assim, boas funções de onda na região do caroço são fundamentais para o sucesso dos resultados. No entanto, como as funções de onda dos elétrons do caroço apresentam forte oscilação, os pontos  $\vec{r}$  nessa região não são gerados pelo método Diophantine, mas sim usando-se um esquema especial.

Nesse procedimento, considera-se uma esfera ao redor do núcleo Mössbauer de raio  $R_{MAX}$ , dentro da qual os pontos Diophantine são desprezados e no seu lugar é gerado uma rede de pontos que dá uma integral mais precisa. Esse espaço é mapeado segundo o seguinte critério: as coordenadas radiais dos pontos da rede são definidas segundo o termo geral  $R_l = R_{l-1} e^{-i/H}$  ou  $R_l = R_0 (e^{-i/H})^l$  onde  $R_0 = R_{MAX}$ ,  $H$  é o intervalo logarítmico da rede radial e  $l$  vai de um até  $(N_1-1)$ , sendo  $N_1$  = número total de coordenadas radiais, logo o raio mínimo é  $R_{MIN} = R_0 (e^{-i/H})^{N_1-1}$ .

Este tipo de distribuição garante uma densidade maior de pontos próximo ao núcleo definido para ser a sonda Mössbauer. Para cada uma das coordenadas radiais é obtido um conjunto  $N'$  de pontos, cujas coordenadas angulares são dadas por  $N'$  direções. O programa DVM oferece cinco opções, as quais dividem a esfera limitada por  $R_{MAX}$  e  $R_{MIN}$  respectivamente em 6, 12, 24, 32 e 50 diferentes direções. Todos os parâmetros mostrados aqui são prefixados e sua escolha está associada ao tipo de fenômeno que pretende-se estudar. Em nossos cálculos o raio máximo  $R_{MAX}$  da esfera atômica é 2u.a.,  $H=8.0$  e  $N_1=100$  determinando  $R_{MIN} \cong 8.4 \times 10^{-6}$  u.a. O espaço foi dividido em  $N'=50$  direções, logo o número total de pontos considerado é  $N_1 \times N' = 5000$ . A função peso para estimar-se os elementos de matrizes (4.1.7) e (4.1.8) é definida como o volume contendo somente um ponto.

Definidos os pontos da rede e respectivos volumes, é efetuada uma integração sistemática utilizando-se uma integração polinomial (6).

Para finalizar, é interessante enfatizar as seguintes vantagens oferecidas pelo Método Variacional Discreto:

- a) Pode-se incluir de uma forma simples no Hamiltoniano quaisquer operadores.
- b) Pode-se usar funções de base analíticas ou numéricas.
- c) Pode-se fazer uma avaliação preliminar do sistema físico, sem grande esforço computacional, utilizando-se poucos pontos na rede de integração numérica.
- d) Do ponto de vista do número  $N$  de funções da base, o DVM tem menor custo computacional que o método Hartree-Fock LCAO da Química Quântica tradicional. De fato, neste

último, o número de elementos de matriz aumenta com  $N^4$  enquanto no DVM cresce com  $N^2$ .

e) Existe a possibilidade de um cancelamento de erros ponto a ponto na resolução das eqs. (4.1.6).

#### 4.4 - APROXIMAÇÃO LCAO

No Método Variacional Discreto, os orbitais  $\varphi_i$  (eq. 4.1.2), descrevendo o aglomerado de átomos escolhido para representar o sólido real, são definidos como uma combinação linear do tipo (aproximação LCAO)

$$\varphi_i^\eta(\vec{r}) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}^\eta(\vec{r}) c_{\mu i}^\eta \quad (4.4.1)$$

onde  $\eta = (k\lambda)$  e  $\chi_{\mu}^\eta$  são funções de simetria que se transformam com  $\lambda$ -ésima coluna da representação  $k$  do grupo local de simetria do aglomerado. Essas funções da base são definidas como combinações lineares de orbitais atômicos centrados nos átomos equivalentes por simetria, ou seja,

$$\chi_{\mu}^\eta(\vec{r}) = \sum_{q,m} W_{qm}^{\eta\mu l} R_{nl}(r_q) Y_{lm}(\hat{r}_q) \quad (4.4.2)$$

Na equação acima,  $R_{nl}(r_q)$  é a componente radial da função de onda atômica associada aos números quânticos principal  $n$  e orbital  $l$ , a soma em  $q$  considera apenas os núcleos equivalentes por simetria e os coeficientes de simetrização  $W_{qm}^{\eta\mu l}$  são obtidos

através dos operadores de projeção da teoria de grupos (7).

Como mencionamos anteriormente, uma das maiores virtudes do Método Variacional Discreto é a livre escolha do conjunto da base. Nos cálculos desse trabalho, a função radial  $R_{nl}(r_q)$  é obtida numericamente de um cálculo autoconsistente na aproximação da densidade local. Foram usados 300 pontos na rede radial de integração, os quais obedecem a uma distribuição exponencial que garante maior concentração de pontos próximos ao núcleo atômico. Ao serem lidas no programa molecular, as funções da base são redefinidas por interpolação na rede de integração tridimensional determinada para o aglomerado usando-se o método de Diophantine e o esquema especial de integração, descritos nas seções 4.2 e 4.3. Infelizmente, entretanto, o Hamiltoniano de um átomo livre tem relativamente poucas autofunções ligadas com caráter espacial apropriado para descrever os orbitais  $\phi_i^n$  (eq. 4.1.2) do aglomerado. Para contornar essa dificuldade, podemos acrescentar ao Hamiltoniano do átomo livre um poço de potencial que modifica, por um lado, os orbitais atômicos ocupados mais externos, tornando-os menos difusos e conseqüentemente mais compatíveis com a estrutura do sólido real. Por outro lado, podemos estender o conjunto da base, aumentando a liberdade variacional dos  $\phi_i$ , incluindo orbitais atômicos não ocupados que são obtidos ligados com a ajuda desta condição de contorno. Desse modo, com o poço de potencial, podem ser geradas autofunções atômicas localizadas, sem alterar significativamente o conjunto de base atômica mínima, ou seja, o conjunto de estados ligados ocupados associados à configuração fundamental do átomo livre. Funções



de base obtidas desse modo são chamadas de orbitais de um sítio (SSO-Single Site Orbitals) (8). Para escolher a forma do poço de potencial, devemos considerar fundamentalmente a seguinte questão: o conjunto de funções da base deve ser uma memória do sólido que ele se propõe a descrever. Em nossos cálculos, utilizamos um poço de forma trapezoidal definido pelos seguintes parâmetros: a profundidade do poço  $V_T^q$  e os raios interno  $R_T^q$  e externo  $R_N^q$  (veja Fig.4.4.1).

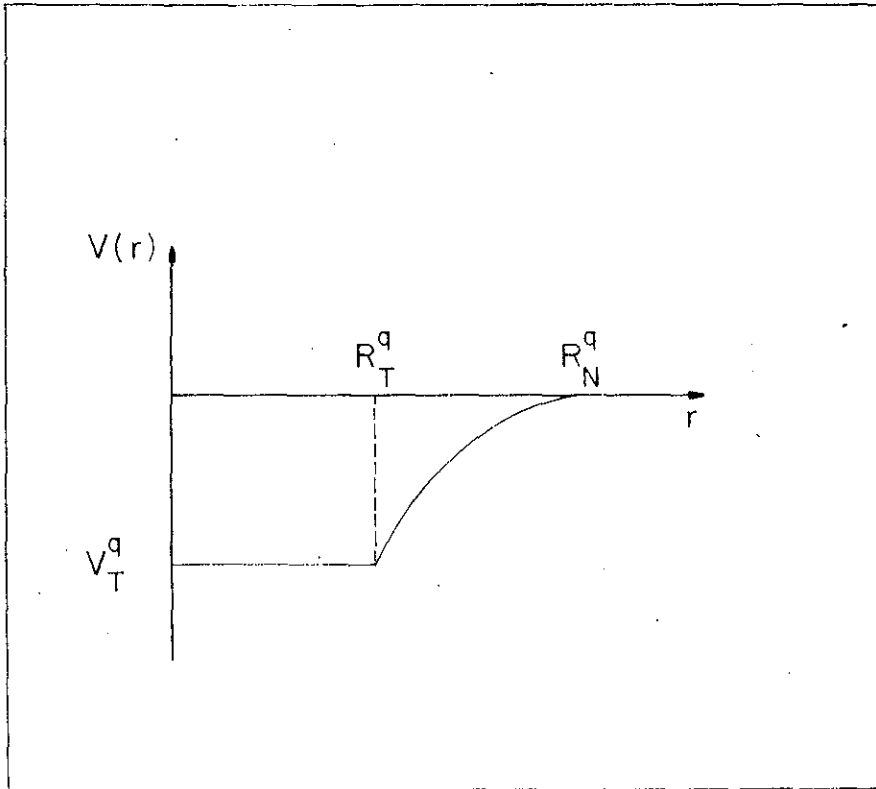


Figura 4.4.1

O potencial atômico do Hamiltoniano, cujos SSO são autoestados, é escrito na forma

$$V_{\text{SSO}}^q \left\{ \begin{array}{l} V_a^q(r) + V_T^q, \text{ para } r \leq R_T^q \\ V_a^q(r) + V_T^q \cdot \frac{(R_N^q - r)^2 \times \left( r - \frac{3R_T^q - R_N^q}{2} \right)}{(R_N^q - R_T^q)^3 / 2}, \text{ para } R_T^q < r < R_N^q \\ V_a^q(r) \text{ para } r \geq R_N^q \end{array} \right. \quad (4.4.3)$$

onde  $V_a^q(r)$  é a soma dos potenciais de Coulomb e de troca e correlação associados ao q-ésimo átomo. Os valores dos parâmetros  $V_T^q$ ,  $R_T^q$  e  $R_N^q$  são fixados, levando-se em consideração as características do sólido estudado. Assim, além de obter autofunções localizadas, usando-se a condição de contorno mostrada na fig. 4.4.1, podemos contrair a extensão radial dos orbitais atômicos mais difusos, modificando-os menos ou mais intensamente dependendo dos valores atribuídos a  $R_T^q$  e  $R_N^q$ .

#### 4.5 - ANÁLISE POPULACIONAL

Considere a eq. (4.4.1):

$$\phi_l^\eta(\vec{r}) = \sum_{\mu} \chi_{\mu}^\eta(\vec{r}) C_{\mu l}^\eta \quad (4.5.1)$$

com

$$\chi_{\mu}^\eta(\vec{r}) = \sum_{q, m} W_{qm}^{\eta\mu l} R_{nl}(r_q) Y_{lm}(\hat{r}_q), \quad (4.5.2)$$

onde as somas sobre  $\mu$  e  $q$  varrem respectivamente os orbitais da base da representação  $\eta$  e os átomos  $q$  equivalentes por simetria

na representação  $\eta$ .

Na aproximação de Kohn e Sham (eq. 3.4.11, capítulo 3), a densidade eletrônica do aglomerado é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\eta, i} n_i^\eta |\phi_i^\eta(\vec{r})|^2, \quad (4.5.3)$$

onde  $n_i^\eta$  é o número de ocupação do  $i$ -ésimo orbital do aglomerado da representação irredutível  $\eta$ . Em geral,  $n_i^\eta = 0, 1$  ou  $2$ , entretanto, se for conveniente para melhor representar a física do problema, a teoria da densidade local admite ocupação fracionária dos orbitais. Substituindo na eq. (4.5.3), a expansão do orbital  $\phi_i^\eta(\vec{r})$  dada acima, obtemos:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= \sum_{\eta i} n_i^\eta \sum_{\mu\nu} \left[ \chi_\mu^{\eta*}(\vec{r}) c_{\mu i}^{\eta*} \chi_\nu^\eta(\vec{r}) c_{\nu i}^\eta \right] = \\ &= \sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} \chi_\mu^{\eta*}(\vec{r}) \chi_\nu^\eta(\vec{r}) \left[ \sum_i n_i^\eta c_{\mu i}^{\eta*} c_{\nu i}^\eta \right] = \\ &= \sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} s_{\mu\nu}^\eta T_{\mu\nu}^\eta \end{aligned} \quad (4.5.4)$$

onde

$$\begin{aligned} s_{\mu\nu}^\eta &= \chi_\mu^{\eta*}(\vec{r}) \chi_\nu^\eta(\vec{r}), \\ T_{\mu\nu}^\eta &= \sum_i n_i^\eta c_{\mu i}^{\eta*} c_{\nu i}^\eta \end{aligned} \quad (4.5.4a)$$

e a soma em  $\eta$  representa a soma sobre todas as representações irredutíveis do grupo de simetria do aglomerado. Adotando-se o procedimento proposto por Mulliken (9), integramos a eq.(4.5.4)

e obtemos:

$$\begin{aligned}
 \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} &= N = \int \sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} s_{\mu\nu}^{\eta} T_{\mu\nu}^{\eta} d\vec{r} \\
 &= \sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} T_{\mu\nu}^{\eta} \int s_{\mu\nu}^{\eta} d\vec{r} \\
 &= \sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} T_{\mu\nu}^{\eta} S_{\mu\nu}^{\eta} \\
 &= \sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} Q_{\mu\nu}^{\eta}
 \end{aligned} \tag{4.5.5}$$

onde

$$Q_{\mu\nu}^{\eta} = T_{\mu\nu}^{\eta} S_{\mu\nu}^{\eta} \tag{4.5.5a}$$

são os elementos da matriz de carga, associada à representação  $\eta$  do grupo de simetria,

$$S_{\mu\nu}^{\eta} = \int s_{\mu\nu}^{\eta} d\vec{r} = \int \chi_{\mu}^{\eta*}(\vec{r}) \chi_{\nu}^{\eta}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{4.5.6}$$

é o elemento de matriz da matriz de recobrimento, definido entre os orbitais de simetria  $\mu$  e  $\nu$  da representação  $\eta$ , e  $N$  é o número total de elétrons existentes no aglomerado.

Podemos repetir o mesmo procedimento seguido acima, a fim de determinar a participação dos orbitais  $\chi_{\mu}^{\eta}$  (eq. 4.5.2) nos orbitais  $\varphi_i^{\eta}$  do aglomerado (eq. 4.5.1). Assim, a densidade eletrônica do  $i$ -ésimo orbital do aglomerado da  $\eta$ -ésima representação irredutível do grupo de simetria do aglomerado

pode ser escrita na forma

$$\rho_i^\eta(\vec{r}) = n_i^\eta |\phi_i^\eta(\vec{r})|^2. \quad (4.5.7)$$

Substituindo a eq. (4.5.1) na relação acima obtemos:

$$\rho_i^\eta(\vec{r}) = n_i^\eta \sum_{\mu\nu} \chi_\mu^{\eta*} \chi_\nu^\eta c_{\mu i}^{\eta*} c_{\nu i}^\eta$$

ou

$$\rho_i^\eta(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \chi_\mu^{\eta*} \chi_\nu^\eta t_{\mu\nu}^{i\eta} \quad (4.5.8)$$

com

$$t_{\mu\nu}^{i\eta} = n_i^\eta c_{\mu i}^{\eta*} c_{\nu i}^\eta. \quad (4.5.9)$$

Finalmente, integrando-se

$$\int \rho_i^\eta(\vec{r}) d\vec{r} = n_i^\eta \int \sum_{\mu\nu} \chi_\mu^{\eta*} \chi_\nu^\eta t_{\mu\nu}^{i\eta} = \sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^\eta t_{\mu\nu}^{i\eta} \quad (4.5.10)$$

com o elemento de matriz  $S_{\mu\nu}^\eta$  definido como na eq. (4.5.6).

Considerando a eq. (4.5.9), obtemos a relação:

$$n_i^\eta = \sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^\eta n_i^\eta c_{\mu i}^{\eta*} c_{\nu i}^\eta$$

ou

$$1 = \sum_{\mu\nu} S_{\mu\nu}^\eta c_{\mu i}^{\eta*} c_{\nu i}^\eta = \sum_{\mu\nu} f_{\mu\nu}^{i\eta}, \quad (4.5.11)$$

a qual define a contribuição percentual dos orbitais da base  $\chi_\mu^\eta$  para o orbital do aglomerado  $\phi_i^\eta$ .

O método Variacional Discreto oferece duas opções para a análise populacional dos orbitais  $\phi_l^\eta$ . A primeira é o esquema usual de Mulliken (9) onde os elementos fora da diagonal da matriz percentual são divididos igualmente entre os dois correspondentes elementos da diagonal, ou seja, somando em  $\nu$  na eq. (4.5.11) obtemos

$$f_\mu^{i\eta} = \sum_\nu f_{\mu\nu}^{i\eta} \quad (4.5.12)$$

que fornece a contribuição do  $\mu$ -ésimo orbital de simetria ao  $i$ -ésimo orbital do aglomerado  $\phi_l^\eta$ . A outra opção é um esquema de Mulliken modificado, onde os elementos fora da diagonal da matriz percentual são divididos proporcionalmente em relação aos elementos da diagonal, isto é:

$$f_\mu^{i\eta} = \sum_\nu \frac{2f_{\mu\mu}^{i\eta}}{f_{\mu\mu}^{i\eta} + f_{\nu\nu}^{i\eta}} f_{\mu\nu}^{i\eta} \quad (4.5.13)$$

Podemos definir ainda a contribuição fracionária do  $\mu$ -ésimo orbital  $\chi_\mu^\eta$  para a  $\eta$ -ésima representação, somando-se sobre todos os orbitais do aglomerado  $\phi_l^\eta$  associados a  $\eta$ , isto é:

$$f_\mu^\eta = \sum_l n_l^\eta f_\mu^{i\eta} \quad (4.5.14)$$

A partir da eq. (4.5.14), podemos finalmente determinar a população total do orbital  $n_l$  do  $q$ -ésimo átomo do aglomerado, somando-se todos os  $f_\mu^\eta$  de mesmo ( $n_l$ ) (veja eq. 4.5.2) e

dividindo-se o resultado pelo número de átomos equivalentes por simetria ao q-ésimo átomo  $\langle \text{NEQ} \rangle_q$ , ou seja:

$$f_{nl}^q = \frac{\sum_{\mu} f_{\mu}^{\eta}}{\langle \text{NEQ} \rangle_q} \quad (4.5.15)$$

A carga do átomo q é definida somando-se a população de todos os orbitais  $(n\bar{l})$  e subtraindo-se o resultado do número atômico  $Z_q$ , isto é:

$$\text{carga do átomo } q = Z_q - \sum_{n,l} f_{nl}^q \quad (4.5.16)$$

Para sabermos a carga do aglomerado, somamos a eq. (4.5.16) sobre todos os átomos do aglomerado:

$$\text{carga do aglomerado} = \sum_q \left[ Z_q - \sum_{n,l} f_{nl}^q \right] \quad (4.5.17)$$

#### 4.6 - POTENCIAIS - MODELO PARA OS AGLOMERADOS

Na estrutura da teoria do funcional da densidade, os potenciais contidos nas equações autoconsistentes de Kohn e Sham (eqs. 3.4.10, 3.6.3 e 3.6.5) são escritos explicitamente em termos da densidade de carga eletrônica  $\rho(\vec{r})$ . Essa seção descreve duas aproximações utilizadas nos cálculos para a densidade eletrônica, a partir das quais são definidos os potenciais Coulombiano, de troca e de troca e correlação.

A densidade  $\rho(\vec{r})$  quando substituída no potencial Coulombiano (eq. 3.4.6), pode gerar as chamadas integrais de três centros. Podemos vê-las claramente, substituindo  $\rho(\vec{r})$ , definido na eq. (4.5.4), na expressão (3.4.6), isto é:

$$\begin{aligned}
 V_c(\vec{r}) &= \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}', \\
 &= \sum_{\eta} \sum_{\mu\nu} T_{\mu\nu}^{\eta} \int \frac{\chi_{\mu}^{\eta*}(\vec{r}')\chi_{\nu}^{\eta}(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (4.6.1)
 \end{aligned}$$

Conforme a expansão (4.5.2), os orbitais  $\chi_{\mu}^{\eta}$  e  $\chi_{\nu}^{\eta}$  podem estar centrados em diferentes centros sem coincidir, além disso, com a origem do sistema de eixos em relação ao qual define-se  $\vec{r}'$ . Como resultado, obtêm-se integrais de três centros no potencial  $V_c(\vec{r})$ , as quais são de difícil manipulação. Para contornar esse problema, o método Variacional Discreto usa uma aproximação (10) que define a densidade de carga molecular (densidade modelo) como uma superposição de distribuições atômicas esfericamente simétricas, ou seja, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  (eq. 4.5.3) é aproximada por  $\rho_M(\vec{r})$  tal que:

$$\rho(\vec{r}) \cong \rho_M(\vec{r}) = \sum_{qnl} A_{nl}^q |R_{nl}^q(r_q)|^2. \quad (4.6.2)$$

Na equação acima,  $\{R_{nl}^q\}$  são as autofunções radiais usadas na construção do conjunto da base LCAO (eq. 4.5.2) e  $A_{nl}^q$  são amplitudes determinadas ou analiticamente, através da definição



de populações tipo Mulliken, ou numericamente, minimizando-se o erro quadrático médio como descreveremos a seguir. A forma da aproximação (4.6.2) requer somente integrais numéricas unidimensionais para o potencial de Coulomb (eq. 3.4.6), como convem. Os dois procedimentos disponíveis no método DV para obter-se as amplitudes  $A_{nl}^q$  são descritos a seguir.

a) Derivação Analítica

No caso de optar-se por este procedimento, o coeficiente  $A_{nl}^q$  é a população do orbital atômico  $nl$ , centrado no  $q$ -ésimo átomo do aglomerado, ou seja:

$$A_{nl}^q = f_{nl}^q. \quad (4.6.2a)$$

Como vimos na seção anterior,  $f_{nl}^q$  é definido pela expressão (4.5.15) com  $f_{\mu}^{\eta}$  determinado pela eq. (4.5.14). Desse modo, o potencial de Coulomb não esférico total (11) é a soma dos potenciais de Coulomb gerados pelas distribuições de cargas esfericamente simétricas centradas em cada átomo  $p$  do problema (átomos do aglomerado  $q$  e íons da rede  $q'$ )

$$V_c(\vec{r}) = 4\pi \left\{ \sum_{p, n, l} f_{nl}^p \left[ \frac{1}{r_p} \int_0^{r_p} |R_{nl}(r'_p)|^2 r_p'^2 dr'_p + \int_{r_p}^{\infty} |R_{nl}(r'_p)|^2 r_p' dr'_p \right] \right\} - \sum_p \frac{Z_p}{r_p}, \quad (4.6.3)$$

onde as integrais são estimadas numa rede unidimensional de pontos. Após determinar-se o valor  $V_c$  em cada ponto da rede radial, é feita uma interpolação linear para obter-se o potencial Coulombiano na rede de pontos tridimensional.

b) Derivação Numérica

Neste segundo procedimento é conveniente escrever a densidade modelo  $\rho_M$  na forma

$$\rho_M = \sum_j d_j \rho_j(\vec{r}) \tag{4.6.4}$$

com

$$\rho_j = \sum_q |R_{nl}^q(r_q)|^2 Y_{\omega}(\hat{r}_q), \tag{4.6.5}$$

onde  $R_{nl}^q$  é a parte radial das funções atômicas centradas no q-ésimo núcleo do aglomerado, a soma q é sobre os átomos do aglomerado equivalentes por simetria ao átomo q e o índice j designa um conjunto de átomos equivalentes por simetria e um particular orbital (nD), ou seja,  $j=(l,n,D)$ . Os coeficientes  $d_j$  são obtidos definindo-se inicialmente o erro quadrático médio da densidade modelo (eq. 4.6.4) em relação a densidade "verdadeira"  $\rho(\vec{r})$  (eq. 4.5.3), isto é:

$$\langle (\rho - \sum_j d_j \rho_j)^2 \rangle = \sum_k (\rho - \sum_j d_j \rho_j)^2 \times u_k, \tag{4.6.6}$$

onde  $u_k$  é a função peso para a integração numérica, definidas

como o volume por ponto (seção 4.2). A seguir, minimizando-se a expressão (4.6.6) em relação as variações dos coeficientes  $d_j$ , obtem-se

$$\frac{\partial}{\partial d_i} \left[ \langle (\rho - \sum_j d_j \rho_j)^2 \rangle + \lambda \sum_j d_j \int \rho_j dv \right] = 0, \quad (4.6.7)$$

onde  $\lambda$  são multiplicadores de Lagrange que introduzem no problema a condição de contorno

$$\sum_j d_j \int \rho_j dv = N, \quad (4.6.8)$$

com  $N$ =número total de elétrons existentes no aglomerado. A integral (4.6.8) é estimada numericamente numa rede unidimensional centrada em cada núcleo do aglomerado com precisão  $<10^{-8}$ . A derivação da eq. (4.6.7) fornece um conjunto de  $j$  equações do tipo

$$\sum_j d_j \langle \rho_j | \rho_i \rangle - \langle \rho | \rho_i \rangle + \lambda \int \rho_i dv = 0, \quad (4.6.9)$$

sujeitas a condição de contorno (4.6.8), a partir das quais determinamos os coeficientes  $d_j$ . O potencial de Coulomb total é dado pela integral unidimensional (11)

$$V_c(\vec{r}) = 4\pi \sum_j d_j \sum_q \left[ \frac{1}{r_q} \int_0^r |R_{nl}(r'_q)|^2 r_q'^2 dr'_q + \int_{r_q}^{\infty} |R_{nl}(r'_q)|^2 r_q' dr'_q \right] - \sum_q \frac{Z_q}{r_q}. \quad (4.6.10)$$

A soma em  $j \equiv (I, n, l)$  varre todos os conjuntos  $I$  de átomos equivalentes por simetria e todos os  $(n, l)$  de cada  $I$ .

O potencial deduzido para os íons  $q'$  exteriores ao aglomerado é obtido por uma equação análoga a eq. (4.6.3), onde a soma é feita somente em relação aos íons exteriores ao aglomerado e  $f_{nl}^{q'}$  é dado pela eq. (4.5.15), usando-se a análise populacional usual de Mulliken, definida na eq. (4.5.12). Esse potencial é somado àquele obtido para os átomos do aglomerado (eq. 4.6.10) e o potencial resultante, por interpolação, é redefinido na rede de integração tridimensional determinada, conforme as seções 4.2 e 4.3, para calcular os elementos de matriz das eqs. (4.1.7) e (4.1.8).

O programa DVM permite calcular o potencial Coulombiano até o grau de precisão que se queira, considerando-se para a densidade modelo, em relação a qual  $\rho_M$  da eq. (4.6.5) é um caso particular, a expansão

$$\rho_M(\vec{r}) = \sum_j d_j \rho_j(\vec{r})$$

com

$$\rho_j(\vec{r}) = \sum_q \sum_m C_{lq}^{\lambda m} R_N(r_q) Y_{lm}(\hat{r}_q),$$

onde  $R_N$  são funções centradas no  $q$ -ésimo núcleo do aglomerado,  $N$  seus graus de liberdade e  $C_{lq}^{\lambda m}$  os coeficientes das funções que se transformam como a representação totalmente simétrica do grupo pontual (12) como convém a uma grandeza física.

Para finalizar, podemos resumir o processo computacional da determinação do potencial auto-consistente do método DV no seguinte esquema (veja fig. 4.6.1):

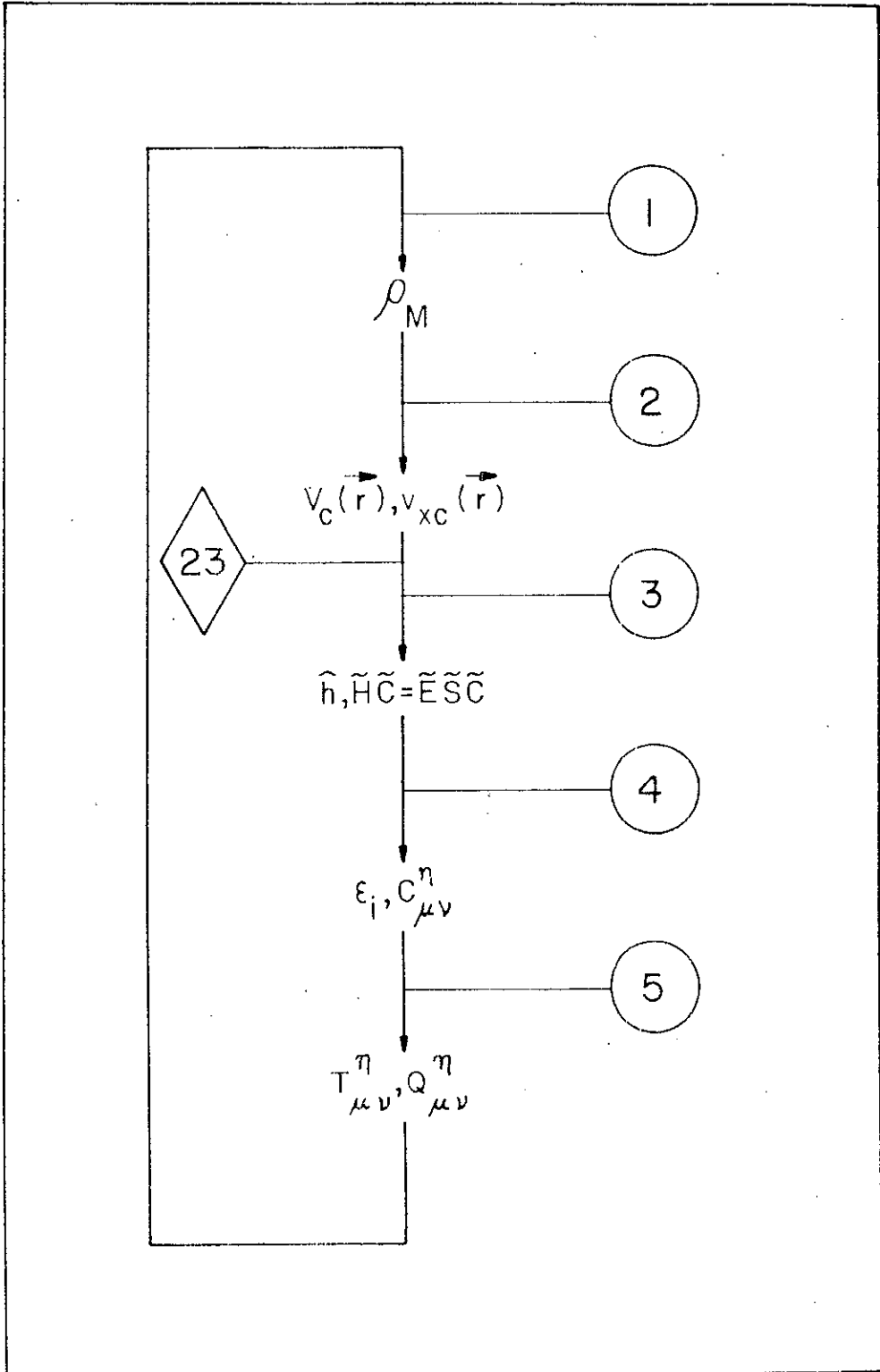


Figura 4.6.1

1 → A densidade  $\rho_M$  definida na eq. (4.6.2) é calculada considerando-se todos os átomos  $p$  envolvidos no problema: os átomos do aglomerado e aqueles selecionados para simular o sólido (veja seção seguinte 4.7). No primeiro ciclo auto-consistente os coeficientes  $A_{nl}^q$  são dados de entrada.

2 → Os potenciais de Coulomb  $V_c(\vec{r})$ , troca  $v_x(\vec{r})$  e troca e correlação  $v_{xc}(\vec{r})$  para todos os átomos são determinados em cada ponto de integração  $\vec{r}_k$  da rede tridimensional definida pelo método Diophantine e esquema especial de integração (seções 4.2 e 4.3).

2-3 → Esse passo é utilizado somente no primeiro ciclo para gerar a matriz de recobrimento  $[S_{\mu\nu}] = \langle \chi_\mu | \chi_\nu \rangle$  e a matriz energia cinética  $\langle \chi_\mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 \chi_\nu \rangle$  que não se alteram em todo o processo autoconsistente, pois dependem apenas das funções da base. Note que o símbolo  $\langle \rangle$  significa a soma dos elementos da matriz sobre um conjunto discreto de pontos  $\{\vec{r}_k\}$  na rede tridimensional.

3 → Obtem-se o operador  $\hat{h}$  (eq. 4.1.1) e resolve-se a equação secular  $\tilde{H}\tilde{C} = \tilde{E}\tilde{S}\tilde{C}$  produzindo-se o espectro monoelétrônico  $\{\epsilon_i\}$  e a matriz dos coeficientes  $C_{\mu\nu}^\eta$  (passo 4).

5 → Conhecidos os coeficientes  $C_{\mu\nu}^\eta$  determinam-se os elementos da matriz  $T_{\mu\nu}^\eta$  (eq. 4.5.4a) e da matriz de carga  $Q_{\mu\nu}^\eta$  (eq. 4.5.5a). Neste ponto, podemos seguir dois caminhos:

a) Se optarmos em usar a derivação analítica do potencial

modelo, os coeficientes  $A_{nl}^q$  são obtidos através da eq. (4.5.15), usando-se as eqs. (4.5.14) e (4.5.13). A análise populacional é feita usando-se também estas mesmas definições.

b) Se escolhermos determinar numericamente os coeficientes  $A_{nl}^q$ , minimizando-se o erro quadrático médio definido na eq. (4.6.6), aplicamos o procedimento indicado pelas eqs. (4.6.4) até (4.6.9). A análise populacional, nesse caso, é feita através da eq. (4.5.15), considerando-se no entanto a análise usual de Mulliken, ou seja, eq. (4.5.12).

O processo descrito acima é repetido até que os coeficientes  $A_{nl}^q$ , determinados em dois ciclos consecutivos, sejam aproximadamente iguais dentro de uma dada precisão.

#### 4.7 - CONDIÇÃO DE CONTORNO PARA O AGLOMERADO

Nesse trabalho, calculamos a estrutura eletrônica de aglomerados de átomos, selecionados para representar os diversos sólidos de Sn(II) e Sn(IV). No caso das interações hiperfinas, esse modelo para o sólido tem-se mostrado bastante satisfatório (13). No entanto, a aproximação do aglomerado impõe geralmente a existência de condições de contorno, a fim de simular um campo cristalino no qual o aglomerado estará mergulhado (10), (14). Com esse objetivo, seleciona-se um conjunto de íons exteriores ao aglomerado ( $q'$ ), os quais são gerados pelo crescimento passo a passo da célula unitária. Estes íons são descritos por um núcleo e uma densidade de carga  $\rho(r_{q'})$  esfericamente simétrica, centrada nesse núcleo. No

primeiro ciclo da autoconsistência, determina-se  $\rho(r_q)$  conforme a eq. (4.6.2), onde os coeficientes  $A_{nl}^{q'}$  são dados de entrada e mantidos fixos durante todo o cálculo. Essa densidade é somada a densidade determinada para todos os átomos pertencentes ao aglomerado (eq. 4.6.2). A densidade resultante é usada para calcular o potencial de troca  $v_x(\vec{r})$  (eq. 3.6.3) ou troca e correlação  $v_{xc}(\vec{r})$  (eq. 3.6.5) em cada ponto da rede de integração, bem como o potencial de Coulomb, o qual é portanto composto pelo potencial de Coulomb gerado pelos átomos do aglomerado e pelos íons exteriores a ele. Assim, geramos o potencial total do aglomerado, definido inicialmente para pontos de uma rede radial mas, por meio de uma interpolação linear, é transposto para a rede de integração tridimensional. Esse potencial é usado para definir o operador  $\hat{h}$  e executar os passos ilustrados na fig. 4.6.1. Na fig. 4.7.1, representamos o esquema discutido acima.

O potencial de Madelung dos cristais é levado em conta, através de um procedimento tipo Ewald (15).

Para evitar a transferência de carga do aglomerado para o cristal, o potencial gerado pelos íons exteriores ao aglomerado é truncado em uma energia  $V_F$ , simulando desse modo o efeito de repulsão de Pauli. O valor de  $V_F$  é da ordem de grandeza da energia de Fermi.



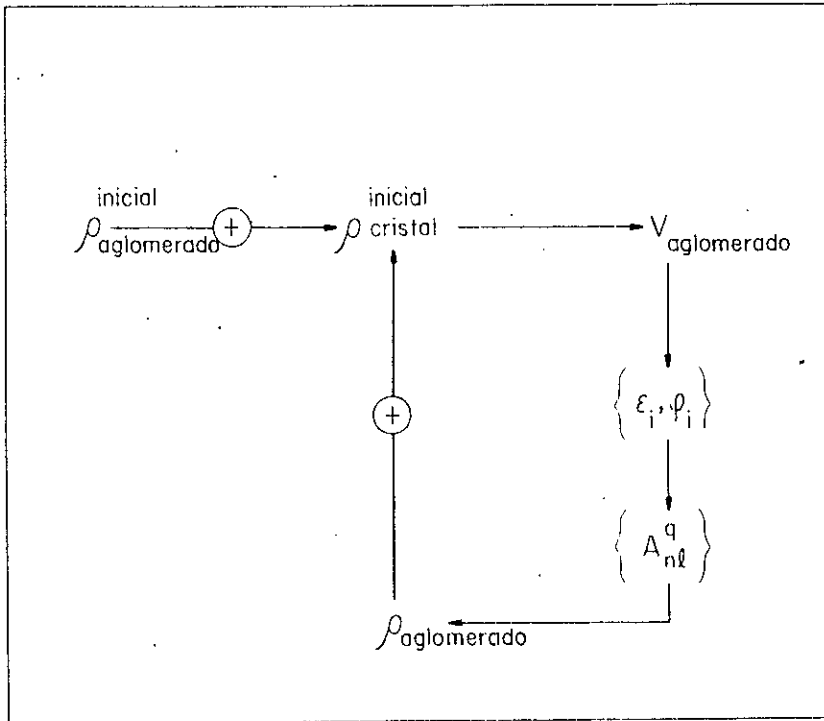


Figura 4.7.1

#### 4.8 - DENSIDADE DE ESTADOS (DOS)

A comparação entre os resultados teóricos obtidos através do método Variacional Discreto e dados espectroscópicos, por exemplo espectroscopia de fotoelétrons, é possível determinando-se a densidade de estados parcial e total. No programa DVM, a densidade de estados parcial é definida pela soma de Lorentzianas centradas nos níveis discretos  $\epsilon_i$ :

$$D_{nl}^q(E) = \sum_{\eta} \sum_i f_{nl,i}^q \frac{\sigma/\pi}{(E - \epsilon_i)^2 + \sigma^2} \quad (4.8.1)$$

onde  $f_{nl,i}^q$  é a contribuição percentual, definida na eq. (4.5.12), do orbital  $(nl)$  do átomo  $q$  para o  $i$ -ésimo orbital  $\varphi_i^\eta$  da representação irredutível  $\eta$  (eq. 4.5.1) de energia  $\varepsilon_i$  do aglomerado. A Lorentziana, de largura  $2\sigma$ , permite que a estrutura discreta de níveis de energia gerada pelo DVM seja transformada numa distribuição contínua e suave, simulando deste modo os diagramas de densidade de estados das bandas do estado sólido.

A densidade total de estados é determinada somando-se  $D_{nl}^q$  em  $q, n$  e  $l$ , ou seja:

$$D(E) = \sum_{qnl} D_{nl}^q \quad (4.8.2)$$

#### 4.9 - INTERAÇÕES HIPERFINAS

Neste trabalho, estudamos as interações hiperfinas no núcleo do  $^{119}\text{Sn}$ , determinando a estrutura eletrônica de vários compostos de  $\text{Sn(II)}$  e  $\text{Sn(IV)}$  para calcular os chamados termos químicos envolvidos nos deslocamento isomérico (eq. 2.2.11) e desdobramento quadrupolar (eq. 2.2.19). No caso do deslocamento isomérico ( $\delta$ ), esse fator é a diferença entre a densidade de carga eletrônica  $\Delta\rho(o)$  associada ao absorvedor  $\rho_A(o)$  e a fonte  $\rho_S(o)$ . Desde que o termo relacionado à fonte é constante para todos os absorvedores  $A$ , calculamos na realidade somente  $\rho_A(o)$  conforme a eq. (4.5.3), ou seja:

$$\rho_A(o) = S'(z) \sum_{\eta, i} n_i^\eta |\varphi_i^\eta(o)|^2, \quad (4.9.1)$$

onde  $n_i^\eta$  é a ocupação do  $i$ -ésimo orbital do aglomerado da representação irredutível totalmente simétrica  $\eta$ , pois somente os orbitais  $\varphi_i^\eta$  dessa representação têm probabilidade finita na origem. Para  $\varphi_i^\eta$  não relativísticos deve-se considerar o fator de correção  $S'(z) \approx 2.306$  para o  $^{119}\text{Sn}$  (16).

O termo químico envolvido no desdobramento quadrupolar (eq. 2.2.19) é definido pelo gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  e o parâmetro de assimetria  $\eta$  (eq. 2.2.17). Devido ao afastamento da simetria axial apresentado pela grande maioria dos compostos estudados, calculamos todas as componentes do tensor gradiente de campo elétrico dadas por:

$$\begin{aligned}
 V_{jl} = & - \sum_{\eta, i} n_i^\eta \langle \varphi_i^\eta | \left| \frac{3x_j x_l - \delta_{jl} r^2}{r^5} \right| \varphi_i^\eta \rangle + \\
 & + \sum_q Z_q^{ef} \frac{3x_{qj} x_{ql} - \delta_{jl} r_q^2}{r_q^5} + \\
 & + \sum_{q'} Q_{q'} \frac{3x_{q'j} x_{q'l} - \delta_{jl} r_{q'}^2}{r_{q'}^5} \quad (4.9.2)
 \end{aligned}$$

O primeiro termo da eq. (4.9.2) está relacionado as contribuições eletrônicas, onde  $n_i^\eta$  é o número de ocupação do  $i$ -ésimo orbital  $\varphi_i^\eta$  do aglomerado da representação  $\eta$  e o símbolo  $\langle | \rangle$  significa uma soma sobre um conjunto discreto de pontos  $\{\vec{r}_k\}$ , obtido pelos esquemas discutidos nas seções 4.2 e 4.3.

As contribuições dos núcleos ao redor do Sn Mössbauer para o gradiente de campo elétrico, bem como dos íons exte-

riores ao aglomerado são dados respectivamente pelos dois últimos termos da equação acima e foram calculados considerando-se um modelo de cargas pontuais. Para a contribuição dos núcleos do aglomerado é definida uma carga efetiva  $Z_q^{ef}$  resultante da blindagem dos núcleos  $q$  pelos elétrons do caroço, ou seja  $Z_q^{ef} = Z_q - Z_q^{caroço}$ . A carga dos íons da rede  $Q_{q'}$  é obtida da análise populacional no cálculo DVM para o aglomerado. Evidentemente a soma em  $q$  e  $q'$  varre respectivamente todos os núcleos do aglomerado e os íons exteriores a ele (veja Apêndice B).

O gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$ , definido pelo critério  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ , é obtido diagonalizando-se o tensor gradiente de campo elétrico, cujas componentes são dadas pela soma das contribuições eletrônica, nuclear e dos íons da rede (eq. 4.9.2). No Apêndice B, mostramos o programa criado para executar essa tarefa.

#### 4.10 - ALGUNS DETALHES COMPUTACIONAIS

O objetivo dessa seção é informar, embora resumidamente, do trabalho computacional envolvido no cálculo DVM de nossos aglomerados. Utilizamos o computador IBM-4381 do Laboratório Nacional de Computação Científica (LNCC), usando o sistema operacional MTS (Michigan Terminal System), e o computador IBM 3081 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), cujo sistema operacional é o VM (Virtual Machine). Analisaremos o problema computacional, enfatizando principalmente dois aspectos que mostraram-se críticos para nós: espaço em

disco e tempo de CPU.

A versão do programa DVM usada em nossos cálculos pode ser operacionalmente dividida em três programas: atômico (determina o conjunto SSO), simetria (necessário para obter-se os orbitais de simetria definidos na eq. (4.5.2)) e o molecular (veja seção 4.5), os quais podem ser executados sequencialmente, num mesmo "job" ou não; além disso, define-se um total de quinze arquivos: cinco permanentes e dez temporários. Nos arquivos permanentes, além dos dados de entrada e saída, são gravadas também as funções de ondas radiais da base (obtidas do cálculo atômico), o resultado do programa de simetria, bem como a matriz de recobrimento e os auto-vetores determinados no último ciclo autoconsistente. A existência desses dois últimos arquivos garante que propriedades, como a densidade de carga eletrônica em um determinado conjunto de pontos e o tensor gradiente de campo elétrico, possam ser deduzidas sem precisar fazer-se um cálculo autoconsistente. Isto realmente constitui uma facilidade.

Nos arquivos temporários estão guardadas informações tal como o conjunto de pontos derivado para a rede de integração tridimensional. O tamanho de 80% destes arquivos está em torno de 20/30Mb para todos os aglomerados estudados. No entanto, os dois arquivos restantes, onde estão gravados os produtos  $\varphi_i^\eta \times \varphi_j^\eta$ , são aumentados enormemente em função da simetria do aglomerado. Assim, para os aglomerados maiores representando o  $\text{SnF}_2 (\text{C}_1)$ ,  $\text{SnS}$  e  $\text{SnSe} (\text{Cs})$  esses arquivos ultrapassaram o limite máximo de espaço permitido no MTS por arquivo temporário: 134.2Mb. Para contornar esse problema, o

programa DVM oferece uma opção, a qual entretanto aumenta tremendamente o tempo de CPU: guarda apenas os valores de cada orbital  $\phi_i^\eta$  e faz o produto  $\phi_i^\eta \times \phi_j^\eta$  sempre que necessário.

Para todos os nossos aglomerados, como poderá ser visto nos capítulos 5 e 6, buscamos sempre a autoconsistência entre o aglomerado, conjunto SSO e os íons da rede. Para um dos aglomerados representando, por exemplo, o  $\text{SnO}_2$ , cujo grupo de simetria é  $D_{2h}$ , necessitamos quatro cálculos DVM com uma média de dez ciclos/cálculo para atingir esse objetivo. O tempo de CPU nesse caso foi aproximadamente 70min/cálculo e o tempo de máquina chegou a 20 horas. No entanto, o quadro descrito acima pode piorar. Para os aglomerados maiores representando o SnS e SnSe, necessitamos de cinco cálculos autoconsistentes e quinze ciclos/cálculo. O tempo de CPU utilizado foi por volta de 200min/cálculo, no caso de usar-se a derivação analítica para os coeficientes  $A_{nl}^q$  (eq. 4.6.2), e aumentou para  $\approx 250\text{min/cálculo}$  quando  $A_{nl}^q$  foi derivado numericamente. O tempo de máquina nesses casos chegou a 36 horas.

## BIBLIOGRAFIA

### CAPITULO 4:

- ( 1) D.E. ELLIS & G.S. PAINTER. Discrete Variational Method for the Energy-Band Problem with General Crystal Potentials, Phys. Rev. B, 2 (1970), 2887.
- ( 2) E.J. BAERENDS, D.E. ELLIS & P. ROS. Self-Consistent Molecular Hartree-Fock-Slater Calculations I. The Computational Procedure, Chem. Phys., 2 (1973), 41.
- ( 3) G.B. HASELGROVE. A method for Numerical Integration, Math. Comp., 15 (1961), 323.
- ( 4) D.E. ELLIS. Application of Diophantine Integration to Hartree-Fock and Configuration Interaction Calculations, Int. J. Quantum Chem., 11s (1968), 35.
- ( 5) H. CONROY. Molecular Schrödinger Equation. VIII. A New Method for the Evaluation of Multidimensional Integrals, J. Chem. Phys., 47 (1967), 5307.
- ( 6) a) P.J. DAVIS & P. RABINOWITZ. Numerical Integration, (Blaisdell Publishing Company, London, 1967), p.150.  
b) A.H. STROUD. Approximate Calculation of Multiple Integrals, (Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1971).
- ( 7) M. TINKHAM. Group Theory and Quantum Mechanics, (McGraw Hill Book Co., 1964).
- ( 8) F.W. AVERILL & D.E. ELLIS. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Application to  $FeCl_4$ , J. Chem. Phys., 59

(1972), 6412.

- (9) R.S. MULLIKEN. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I, J. Chem. Phys. 23 (1955), 1833.
- (10) D.E. ELLIS, G.A. BENESH & E. BYROM. Molecular cluster studies of binary alloys: LiAl, Phys. Rev. B, 16 (1977), 3308.
- (11) J.D. JACKSON. Classical Electrodynamics, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962).
- (12) B. DELLY & D.E. ELLIS. Efficient and accurate expansion methods for molecules in local density models, J. Chem. Phys., 76 (1982), 1949.
- (13) D. GUENZBURGER & D.E. ELLIS. Electronic structure magnetic properties, and Mössbauer isomer shifts of Fe and TiFe alloys, Phys. Rev. B 31 (1985), 93.
- (14) C. UMRIGAR & D.E. ELLIS. Embedded Cluster model of NbO<sub>2</sub>: Compton profile and electronic spectra, Phys. Rev. B 21 (1980), 852.
- (15) M.P. TOSI. Solid State Physics. Ed: F. Seitz e D. Turnbull, (Academic, New York, 1964), vol. 16, p. 1.
- (16) D.A. SHIRLEY. Application and Interpretation of Isomer Shifts., Rev. Mod. Phys., 36 (1964), 339.



## CAPÍTULO V

### ESTRUTURA ELETRÔNICA E DESLOCAMENTOS ISOMÉRICOS DE HALOGENETOS DE Sn (IV)

#### 5.1 - INTRODUÇÃO

O deslocamento isomérico ( $\delta$ ), medido pela espectroscopia Mössbauer (eq. 2.2.11), é o produto do termo nuclear definido na eq. (2.2.14) ou equivalentemente na eq. (2.2.15) e do termo eletrônico  $\Delta\rho(0)$ . Como discutido no capítulo 2, o deslocamento isomérico pode dar informações importantes sobre a estrutura eletrônica e a ligação química em compostos e ligas. No entanto, a interpretação tanto qualitativa quanto quantitativa dessas informações requer o conhecimento do fator nuclear, o qual é fundamentalmente caracterizado pela variação relativa do raio nuclear  $\Delta R/R$  na transição Mössbauer.

No caso do  $^{119}\text{Sn}$ , os valores propostos para  $\Delta R/R$  existentes na literatura (1)-(4) apresentam um significativo desacordo entre si. A maioria deles tem sido derivada seguindo essencialmente dois caminhos:

- a) Combinando-se a variação entre os deslocamentos isoméricos de diferentes estados químicos do  $^{119}\text{Sn}$ , com os valores calculados da densidade de carga no núcleo para cada um desses estados (2), (3) ou
- b) Combinando-se uma variação no deslocamento isomérico com uma estimativa, obtida por alguma outra técnica (como por exemplo conversão interna) da correspondente variação da densidade eletrônica no núcleo e um cálculo da densidade para um estado do Sn (1), (4).

Na maioria das referências dadas acima, a densidade  $\rho(0)$  foi calculada considerando-se o Sn como livre. Entretanto, experimento Mössbauer de isolamento de matriz no Sn (5) estimou da ordem de 5%, o efeito da matriz de gás raro sobre  $\rho(0)$ . Assim, a intensa contradição observada entre os valores propostos para  $\Delta R/R$  pode ser atribuída ao uso impróprio de funções de onda atômicas, as quais não levam em conta os efeitos da vizinhança sobre o átomo sonda Mössbauer.

Nesse capítulo, apresentamos um novo valor para  $\Delta R/R$  ou equivalentemente  $\Delta\langle r^2 \rangle$  (6), calculando a estrutura eletrônica dos tetrahalogenetos  $\text{SnX}_4$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ ) com o método autoconsistente Variacional Discreto (DVM) na aproximação da densidade local, como descrito nos capítulos 3 e 4. Escolhemos estes compostos, nos quais o Sn apresenta número de oxidação formal +4, porque foram estudados pela espectroscopia Mössbauer (7); além disso, os sólidos têm estrutura cristalográfica bem definida (8), (9). Um outro ponto importante é que os halogênios presentes nestes compostos varrem uma gama de eletronegatividades ampla, o que permite antever

diferentes comportamentos na ionicidade ou covalência da ligação química com o Sn; portanto, seu estudo permitirá analisar a influência do grau de ionicidade ou covalência dos halogênios nos deslocamentos isoméricos do Sn.

Outra vantagem da escolha destes compostos consiste no fato de que o  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$  contém, na estrutura do sólido, unidades bem definidas consistindo de um átomo de Sn e seus primeiros vizinhos halogênios (veja, por exemplo, a célula unitária do  $\text{SnI}_4$  ilustrada na fig. 5.4.1 (8)). Este fato justifica a utilização de aglomerados pequenos para representar sua estrutura eletrônica, com vistas a propriedades localizadas no Sn. De fato, medidas nos compostos  $\text{SnX}_4$  (X=Cl, Br e I)

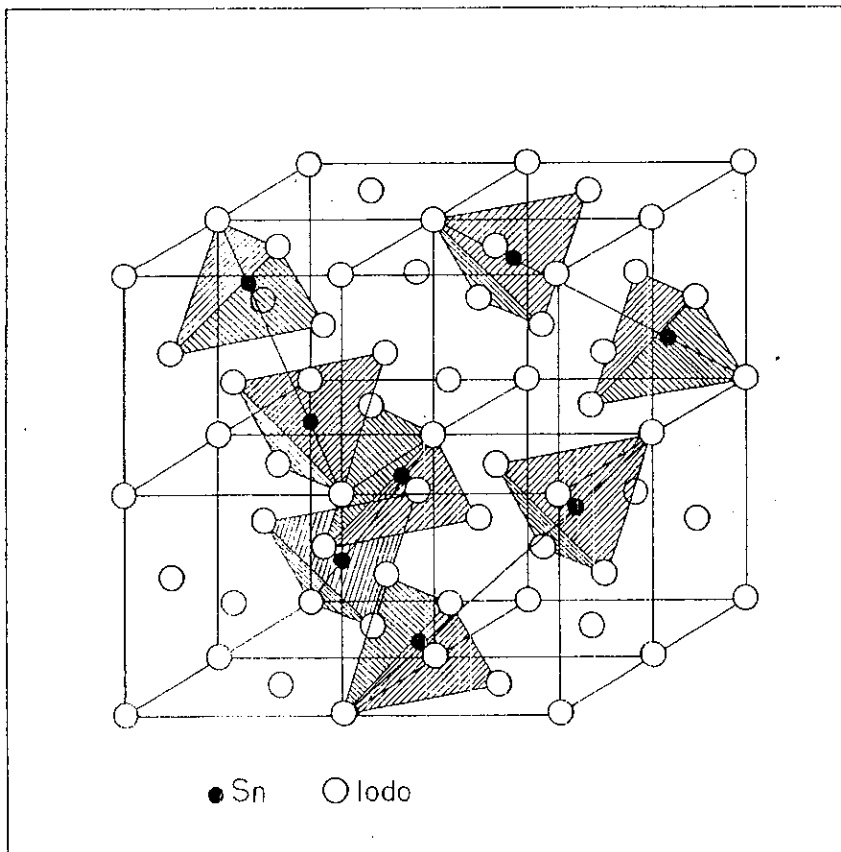


Figura 5.1.1 - Célula unitária do  $\text{SnI}_4$  (8).

isolados em matrizes de gases nobres apresentaram valores de deslocamentos isoméricos do Sn que, são idênticos aos dos respectivos sólidos cristalinos, dentro do erro experimental (10).

## 5.2 - MÉTODO TEÓRICO

O método teórico utilizado está descrito nos capítulos 3 e 4. Em nossos cálculos, usamos somente o potencial de troca local de Kohn e Sham, eq. (3.6.3) do capítulo 3. A densidade modelo utilizada foi para os aglomerados foi aquela definida na eq. (4.6.2), empregando populações do tipo Mulliken (eq. 4.5.13) na sua formulação. A definição dessa população tanto no potencial modelo como para a análise de distribuição de cargas é tal que a população de recobrimento é dividida entre os átomos de modo proporcional aos coeficientes dos mesmos nos orbitais dos aglomerados. O potencial de várias camadas de vizinhos do aglomerado foi determinado conforme descrito na seção 4.7 (capítulo 4).

Os aglomerados considerados estão ilustrados na fig. 5.2.1. Para o  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$  foram incluídos os átomos das unidades tetraédricas que constam dos cristais. As mesmas unidades se formam isoladas em matriz sólida de Ar (10). Nos sólidos, a coordenação tetraédrica em volta do Sn é levemente distorcida (8), (11); no entanto, esta distorção não foi considerada nos nossos cálculos: adotamos para estes três aglomerados a simetria pontual  $T_d$ . Por outro lado, as mesmas

experiências de isolamento em matriz para o  $\text{SnF}_4$  (10) mostraram que o aglomerado formado na matriz de Ar deve ser bem diferente do sólido cristalino, no que se refere à vizinhança local do Sn, o que é evidenciado por parâmetros Mössbauer bem diferentes nos dois casos. De fato, o sólido  $\text{SnF}_4$  tem uma estrutura de camadas (9), a qual resulta numa forte distorção tetragonal da coordenação octaédrica dos seis átomos de F em volta do Sn, sendo que as distâncias interatômicas Sn-F (axial) são menores do que as distâncias Sn-F (equatorial). É esta distorção que dá origem ao desdobramento quadrupolar no cristal de  $\text{SnF}_4$  (7); para os compostos de estrutura local tetraédrica ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$ ) os desdobramentos quadrupolares são nulos, como era de se esperar para esta simetria. No aglomerado  $[\text{SnF}_6]$  escolhido para representar o sólido  $\text{SnF}_4$ , a distorção tetragonal foi levada em conta, e a simetria pontual é  $D_{4h}$ . Na tabela. 5.2.1

	$\text{SnF}_4$	$\text{SnCl}_4$	$\text{SnBr}_4$	$\text{SnI}_4$
Estrutura de rede	Tetragonal	Monoclínico	Monoclínico	Cúbico
Distância Sn-X (em Å)	$\left\{ \begin{array}{l} 2.02(\text{eq.}) \\ 1.88(\text{ax.}) \end{array} \right.$	2.26 <sup>a</sup>	2.46 <sup>a</sup>	2.69 <sup>a</sup>
Ângulo X-Sn-X		102.25°	109.25°	
Parâmetros de rede (em Å)	$\left\{ \begin{array}{l} 4.04 \\ 4.04 \\ 7.93 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9.80 \\ 6.75 \\ 9.98 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10.59 \\ 7.10 \\ 10.66 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 12.26 \\ 12.26 \\ 12.26 \end{array} \right.$

Tabela 5.2.1 - Dados cristalográficos para os halogênitos de Sn<sup>(b)</sup>. a) Distância média.  
b) Veja referências (8), (9) e (11).

são dadas as distâncias interatômicas.

Derivamos o fator nuclear  $\Delta R/R$  (ou  $\Delta\langle r^2 \rangle$ ) (eqs. 2.2.14 ou 2.2.15), combinando-se os valores medidos experimentalmente de  $\delta$  nos quatro cristais estudados, com os correspondentes valores calculados de  $\Delta\rho(0)$  (eq. 2.2.11) através da eq. (2.2.13). Somente os orbitais dos aglomerados que se transformam como as representações totalmente simétricas  $a_1(T_d)$  e  $a_{1g}(D_{4h})$  têm probabilidade diferente de zero no núcleo.

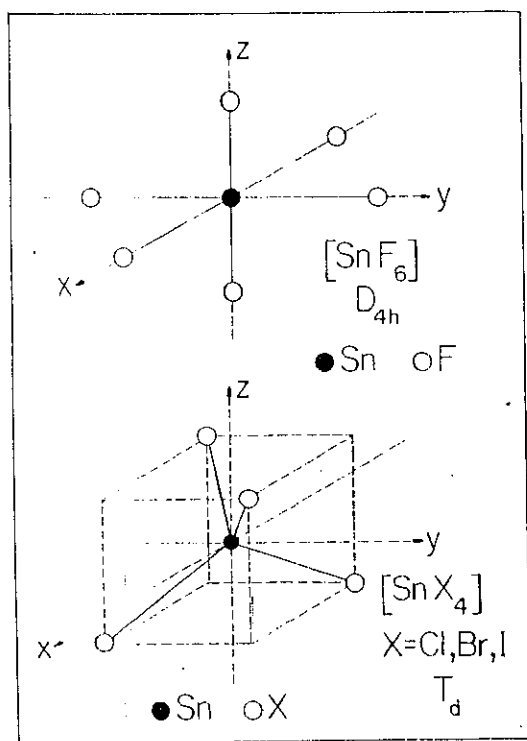


Figura 5.2.1 - Aglomerados representando cristais de halogenetos de Sn.

### 5.3 - ALGUNS DETALHES DOS CÁLCULOS

Como descrito no capítulo 4, nossos cálculos envolvem

uma expansão das funções de onda monoelétrônicas dos aglomerados numa base de orbitais atômicos numéricos autoconsistentes, obtidos pela teoria de densidade local. Como a base é obviamente incompleta, ela deve ser escolhida cuidadosamente. Winkler (3) apontou para o fato que bases truncadas em métodos LCAO constituem uma severa limitação a estimativas realistas de deslocamentos isoméricos, devido a falta de flexibilidade. No entanto, nos presentes cálculos esta limitação foi ultrapassada em grande parte pelo seguinte procedimento: no final de cada convergência do potencial autoconsistente, uma análise de populações tipo Mulliken foi realizada, e as populações obtidas usadas para definir cargas e configurações atômicas para os átomos de Sn e halogênios. Para estas configurações, novos cálculos atômicos autoconsistentes foram feitos, para obter novos orbitais atômicos para a base. Este procedimento foi repetido até a configuração dos orbitais atômicos da base ser aproximadamente a mesma à dos "átomos" no aglomerado. Esta adaptação das funções atômicas à situação real no aglomerado compensa em grande parte a limitação no número de termos da expansão LCAO.

Para o átomo de Sn, os orbitais virtuais  $6s$  e  $6p$  foram adicionados à base, aumentando, desse modo, a liberdade variacional. Para melhorar ainda mais a qualidade das funções de base de valência, um poço de potencial foi incluído no potencial atômico (seção 4.4) para gerar a base, com a finalidade de contrair os orbitais externos difusos, criando funções mais consistentes com a situação real no sólido. Este poço foi definido com as mesmas características para o Sn em

todos os aglomerados (raio interno  $R_T^{Sn} = -7.0$  u.a, profundidade  $V_T^{Sn} = -2.0$  Hartrees e raio externo  $R_N^{Sn} = 60.0$  u.a), para garantir que a comparação entre os diversos compostos fosse feita com as mesmas condições de cálculo. Além disso, o poço foi escolhido de tal maneira a não alterar significativamente a forma dos orbitais de valência do átomo, um dado que verificamos ser importante para uma boa descrição dos deslocamentos isoméricos.

Não foram incluídos orbitais virtuais na base dos átomos de halogênios Cl, Br e I, e, portanto, não achamos necessário o uso de um poço de potencial adicional. De fato, testes feitos usando poços de potencial nos átomos de halogênios mostraram que mesmo pequeníssimas distorções nos orbitais de valência dos átomos maiores (Br e I) podem afetar de maneira crítica o valor de  $\rho(0)$  no sítio do Sn, devido a contribuição a este parâmetro das funções difusas dos vizinhos. Esclareça-se que o poço de potencial atômico, quando produz distorções nos orbitais atômicos, as produz somente na parte mais externa dos orbitais mais difusos; no caso dos halogênios Br e I, estes orbitais dão uma pequena contribuição para  $\rho(0)$  no sítio de Sn. Para o átomo de F, o qual adquire uma carga negativa muito maior durante o processo autoconsistente, comparado com os outros três halogênios, foi necessário um poço de potencial mais rígido ao gerar a base atômica, inclusive para se conseguir obter convergência do íon F com carga negativa bastante alta. Neste caso, o poço teve que ser escolhido com um raio externo bastante menor, para confinar as funções difusas ( $R_T^F = 2.2$  u.a,  $V_T^F = -2.0$  Hartrees e  $R_N^F = 6.0$  u.a). A



necessidade deste tipo de poço para gerar bases de íons negativos de halogênios tinha sido notada anteriormente em cálculos DVM para os compostos iônicos  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  e  $\text{BaF}_2$  (12).

Como descrito no capítulo 4, foi utilizado um esquema para levar em conta várias camadas de átomos externos no cristal. Isto foi feito incluindo-se na densidade do aglomerado as densidades atômicas dos átomos nos sítios da rede, para várias camadas de vizinhos. Assim, pode-se dizer que o aglomerado está dentro do potencial do cristal. As densidades atômicas dos átomos externos foram obtidas também de cálculos atômicos para as mesmas cargas e configurações da base e do aglomerado. É extremamente gratificante observar-se que os três conjuntos de cargas e configurações atômicas (aglomerado, base e cristal) convergem para um mesmo ponto, o que nos assegura que estamos com uma descrição consistente da estrutura eletrônica dos cristais.

Todos os elétrons foram incluídos no cálculo. Apesar de diferenças no valor de  $\rho(0)$  para os orbitais 1s, 2s e 3s do Sn nos diferentes aglomerados serem desprezíveis, a inclusão de todos os orbitais nos cálculos autoconsistentes nos assegura que todos os efeitos de relaxação do caroço, devido ao rearranjo dos elétrons de valência, foram levados em consideração.

#### 5.4 - Estrutura Eletrônica

Na tabela 5.4.1 são dadas as populações do tipo

Mulliken (eq. 4.5.13) e as cargas para os quatro aglomerados estudados. A carga -1.5 no aglomerado de F foi obtida de forma autoconsistente da seguinte maneira: iniciou-se o cálculo com carga zero no Sn e nos F; após a auto-consistência, a carga positiva obtida para o Sn foi utilizada como base para o

	$(\text{SnF}_6)^{1.5-}$	$\text{SnCl}_4$	$\text{SnBr}_4$	$\text{SnI}_4$	
Sn	4s	1.998	1.993	1.994	1.997
	4p	5.997	5.996	5.996	5.997
	4d	9.992	9.994	9.995	9.996
	5s	0.578	1.141	1.300	1.506
	5p	0.470	1.077	1.305	1.568
	6s	0.004	0.015	0.016	0.019
	6p	0.049	0.050	0.070	0.238
		+2.909	+1.730	+1.319	+0.676
Halogênio	2s(eq.)	1.976	2p 5.999	3p 5.999	4s 1.998
	2p(eq.)	5.804	3s 1.970	3d 9.999	4p 5.999
	2s(ax.)	1.975	3p 5.463	4s 1.969	4d 9.999
	2p(ax.)	5.668		4p 5.361	5s 1.959
					5p 5.213
		-0.780(eq.)	-0.432	-0.329	-0.169
		-0.644(ax.)			

Tabela 5.4.1 - Cargas e populações do tipo Mulliken para os aglomerados de Sn.

cálculo da carga do aglomerado, colocando-se uma carga de mesma grandeza e sinal negativo nos F, e respeitando-se a proporção estequiométrica de 1Sn para 4F. A autoconsistência foi repetida com a carga obtida no aglomerado, e assim sucessivamente até que esta não mais variou. Este procedimento é necessário toda a vez que o aglomerado não obedece à estequiometria do sólido, pois nestes casos, a carga do aglomerado deve ser consistente com as cargas obtidas nos átomos pelo cálculo.

A carga positiva no Sn decresce do F para o I, como era de se esperar pelo aumento da covalência da ligação Sn-X. Há uma diferença marcante entre a carga do Sn no  $[\text{SnF}_6]^{1.5-}$  e a carga do Sn nos outros aglomerados. Isto é consistente com a diferença marcante de eletronegatividade entre o F e os outros halogênios. Porém, mesmo para este caso mais iônico, as cargas estão longe da carga formal +4 para o Sn e -1 para o F. O decréscimo da carga positiva no Sn ao longo da série corresponde a um aumento da ocupação dos orbitais de valência 5s e 5p. No caso do  $\text{SnI}_4$ , o orbital  $6p$  foi também populado de maneira significativa. No caso do  $[\text{SnF}_6]^{1.5-}$ , há um grande esvaziamento dos orbitais 5s e 5p, correspondendo a uma transferência de carga do Sn para os F, a qual é mais pronunciada para os F equatoriais.

Na fig. 5.4.1 são mostrados os níveis monoelétrônicos de valência dos aglomerados (autovalores  $\epsilon_i$  da eq. (4.1.1)), onde a linha tracejada significa o primeiro nível desocupado. Para o  $[\text{SnF}_6]^{1.5-}$ , o conjunto de mais baixa energia, constituído dos orbitais  $8a_{1g}$  a  $2b_{2g}$ , forma a banda 4d do Sn. O grupo seguinte, formado pelos orbitais  $9a_{1g}$ ,  $5a_{2u}$  e  $5e_u$  é

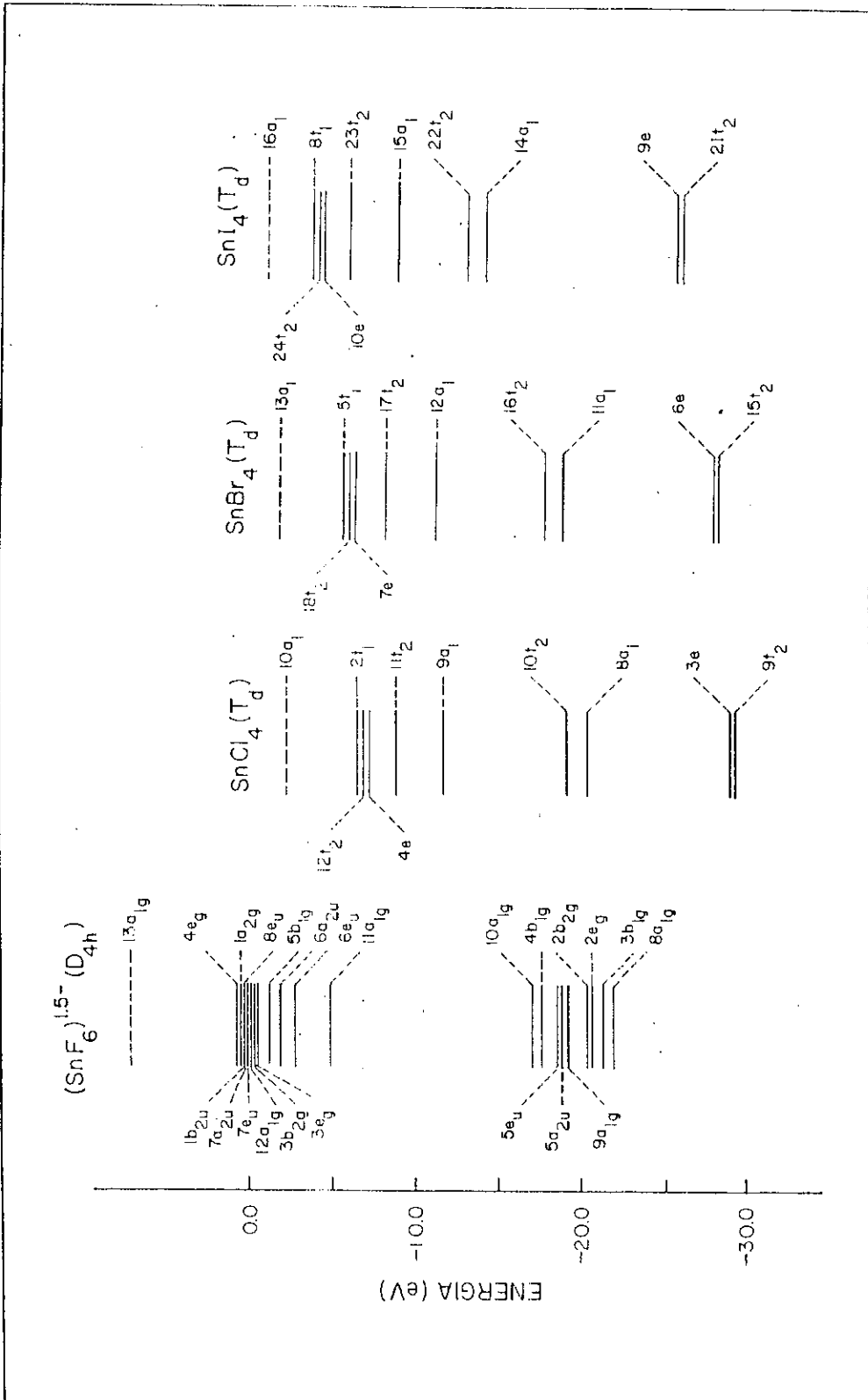


Figura 5.4.1 - Níveis monoelétrônicos de valência para os aglomerados de Sn.

predominantemente de caráter  $F(2s)$ , tanto axial como equatorial. Os orbitais  $4b_{1g}$ ,  $10a_{1g}$  e, particularmente,  $11a_{1g}$  são os que mostram maior mistura entre os orbitais do Sn e do F, com os orbitais 4d do Sn participando nos dois primeiros, formando ligações com o  $F(2s)$ , e o  $Sn(5s)$  participando do último. A ligação entre o orbital 5p do Sn e o F é vista nos próximos orbitais  $6e_u$  e  $6a_{2u}$ . Finalmente, o conjunto do  $5b_{1g}$  até o último orbital ocupado  $4e_g$  forma a banda 2p do F, tendo contribuição desprezível dos orbitais do Sn. A característica geral da estrutura eletrônica do  $SnF_4$  é a de um composto predominantemente iônico, com pouca mistura entre os orbitais do Sn e do F.

A situação é muito diferente para os outros três halogênios, onde a mistura covalente do Sn com os átomos de halogênios é muito mais pronunciada. Esta característica forma a base da interpretação dos deslocamentos isoméricos, como veremos mais adiante.

O conjunto de orbitais de mais baixa energia do  $SnCl_4$ , como visto na fig. 5.4.1 é formado pelos orbitais  $9t_2$  e  $3e$ , que são constituídos basicamente das funções 4d do Sn. Os orbitais  $8a_1$  e  $10t_2$ , que são os seguintes em energia, mostram alguma mistura com os orbitais  $Sn(5s)$  ( $8a_1$ ), 4d e  $5p(10t_2)$ , mas são predominantemente de caráter  $Cl(3s)$ . O orbital  $9a_1$  mostra um alto grau de mistura entre  $Sn(5s)$  e  $Cl(3s)$ , e no  $11t_2$  a mistura entre  $Sn(5p)$ ,  $Cl(3s)$  e  $Cl(3p)$  é também grande. Os últimos três níveis ocupados são essencialmente de caráter  $Cl(3p)$ .

As características da estrutura eletrônica do  $SnCl_4$

são essencialmente repetidas no  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$ . Para estes dois aglomerados, o primeiro conjunto de níveis ( $15t_2$  e  $6e$  para  $\text{SnBr}_4$  e  $21t_2$  e  $9e$  para  $\text{SnI}_4$ ) têm caráter  $\text{Sn}(4d)$ . Os próximos quatro orbitais ( $11a_1$ ,  $16t_2$ ,  $12a_1$  e  $17t_2$  para  $\text{SnBr}_4$  e  $14a_1$ ,  $22t_2$ ,  $15a_1$  e  $23t_2$  para  $\text{SnI}_4$ ) são de natureza covalente, apresentando mistura considerável de  $\text{Sn}(5s)$ ,  $(4d)$  e  $(5p)$  com os orbitais de valência dos átomos de halogênio. Finalmente, os orbitais de mais alta energia ocupados de simetria  $e$ ,  $t_2$  e  $t_1$  são essencialmente constituídos dos orbitais  $p$  de valência dos halogênios.

De modo geral, a mistura covalente entre o  $\text{Sn}$  e os orbitais dos halogênios aumenta ao longo da série. Observa-se também que as energias dos orbitais de valência dos aglomerados de simetria  $T_d$  aumentam com o aumento do número atômico do halogênio.

## 5.5 - Deslocamentos Isoméricos

Analisando as contribuições a  $\rho(0)$  dos orbitais individuais de simetria apropriada, verifica-se que o aumento de  $\rho(0)$  ao longo da série de halogenetos está relacionado a um aumento na participação do orbital  $\text{Sn}(5s)$ , nos orbitais de valência do aglomerado de simetria  $a_1$  (ou  $a_{1g}$ , no caso do  $\text{SnF}_4$ ). Isto é consistente com o aumento do caráter covalente do  $\text{SnF}_4$  ao  $\text{SnI}_4$ . Na tabela 5.5.1, são dadas as contribuições individuais para o  $[\text{SnF}_6]^{1-5-}$ , como um exemplo. Para cada um dos orbitais considerados, são também mostradas as energias e a

distribuição eletrônica em termos de populações tipo Mulliken. A maior parte da contribuição para  $\rho(0)$  vem do orbital  $11a_{1g}$ , com  $\sim 24\%$  Sn(5s). Para os outros halogenetos, o último orbital ocupado de simetria  $a_1$  é o que mais contribui para  $\rho(0)$ , tendo caráter Sn(5s) crescente ao longo da série (40% para  $\text{SnCl}_4$ , 46% para  $\text{SnBr}_4$  e 49% para  $\text{SnI}_4$ ).

Outro fato importante evidenciado na tabela 5.5.1 é a mistura do orbital  $4d_{z^2}$  do Sn nos orbitais de valência que contribuem para  $\rho(0)$ , o que é possível já que o orbital  $\text{Sn}(4d_{z^2})$  se transforma como  $a_{1g}$  na simetria  $D_{4h}$ . Isto mostra que cálculos de  $\rho(0)$  de compostos de Sn que tratam o orbital  $4d_{z^2}$  do Sn como um orbital do "caroço", ficando congelado durante o cálculo, não são apropriados.

Os valores totais de  $\rho(0)$  estão correlacionados aos valores experimentais dos deslocamentos isoméricos na fig. 5.5.1. Como tanto  $\rho(0)$  como os valores medidos de  $\delta$  aumentam ao longo da série, obtemos uma constante de calibração positiva na eqs.(2.2.14) e (2.2.15), com os seguintes valores para as constantes nucleares do  $^{119}\text{Sn}$ :

$$\Delta\langle r^2 \rangle = +9.21 \times 10^{-3} \text{ fm}^2$$

ou

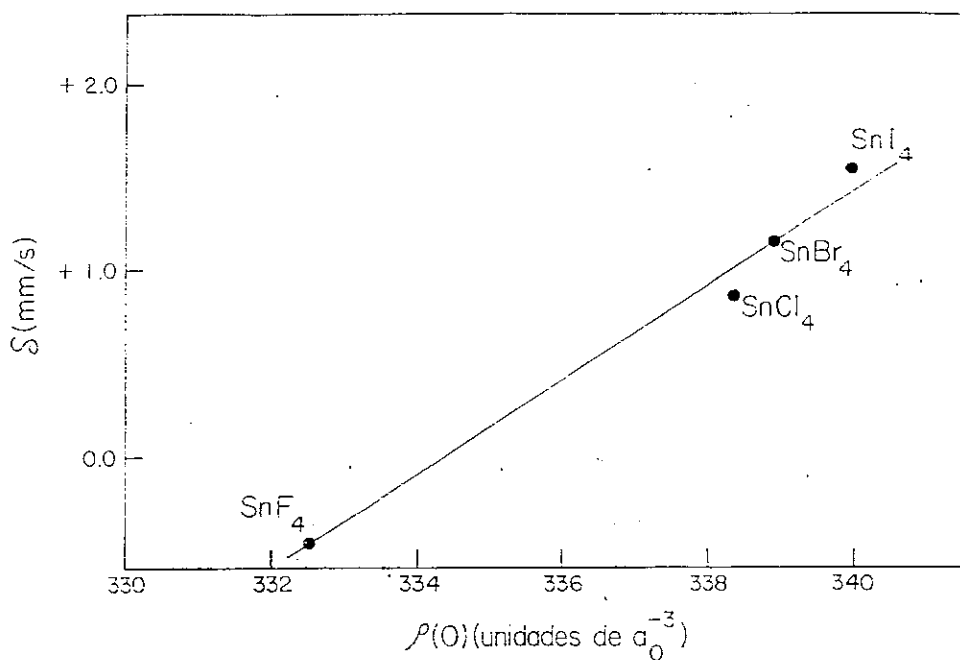
$$\Delta R/R = +2.20 \times 10^{-4} \text{ com } R = 1.2 \times A^{1/3} \text{ fm.}$$

A distância considerável entre o ponto para o  $[\text{SnF}_6]^{4-}$  e os pontos dos outros halogenetos é consistente com o caráter muito mais iônico do fluoreto.

Orbital	Energia (eV)	(em % de um elétron)	$\rho(0)$ (em $a_0^{-3}$ )
$7a_{1g}$	-117.06	~100% Sn(4s)	314.37
$8a_{1g}$	-22.26	74.7 Sn( $4d_{z^2}$ ), 2.0 $F_{eq}(2s)$ , 21.8 $F_{ax}(2s)$ , 1.3 $F_{ax}(2p)$	0.12
$9a_{1g}$	-19.54	2.2 Sn(5s), 1.1 Sn( $4d_{z^2}$ ), 76.9 $F_{eq}(2s)$ , 19.2 $F_{ax}(2s)$	1.89
$10a_{1g}$	-17.44	26.3 Sn( $4d_{z^2}$ ), 20.6 $F_{eq}(2s)$ , 52.6 $F_{ax}(2s)$	0.15
$11a_{1g}$	-5.18	23.9 Sn(5s), 3.9 $F_{eq}(2s)$ , 51.4 $F_{eq}(2p)$ , 5.6 $F_{ax}(2s)$ , 14.4 $F_{ax}(2p)$	15.39
$12a_{1g}$	-0.57	4.4 Sn( $4d_{z^2}$ ), 30.3 $F_{eq}(2p)$ , 64.1 $F_{ax}(2p)$	0.62

Tabela 5.5.1 - Energia, distribuição de carga eletrônica e  $\rho(0)$  para os orbitais do aglomerado de simetria  $a_{1g}$  para o  $[\text{SnF}_6]^{1.5-}$ .





**Figura 5.5.1** - Correlação entre  $\rho(0)$  e os deslocamentos isoméricos para os tetrahalogenetos de Sn. Valores experimentais relacionados ao  $\text{SnO}_2$  (4).

É costumeiro na literatura atribuir-se as diferenças nos valores de  $\rho(0)$  para compostos diferentes como devidas principalmente a dois efeitos, identificados como "distorção de potencial" e "distorção de recobrimento", ambos conceitos derivados de modelos atômicos. O primeiro está associado a mudanças em  $\rho(0)$  devido ao potencial em volta do átomo Mössbauer, e o segundo está relacionado a ortogonalidade entre os orbitais de valência do átomo Mössbauer e os orbitais do caroço dos átomos vizinhos. No nosso cálculo, estes efeitos estão sendo levados em consideração simultaneamente, e de forma autoconsistente. Em particular, a inclusão de todos os elétrons do caroço no cálculo é importante para se incluir os efeitos da

"distorção de recobrimento" de maneira apropriada.

Um grande número de tentativas para se obter  $\Delta R/R$  para o  $^{119}\text{Sn}$  foram feitas, com o emprego de modelos atômicos grosseiros, resultando numa gama de valores de  $\Delta R/R$  (1) variando entre  $-2.5$  até  $+3.6 \times 10^{-4}$ . Os cálculos de primeiros princípios recentemente reportados na literatura por Winkler, Vetter e Hartmann (3) também resultaram numa ótima correlação entre  $\rho(0)$  e  $\delta$  para halogenetos de  $\text{Sn(IV)}$ . No entanto, a expansão LCAO em Gaussianas utilizadas pelos autores tem uma severa limitação imposta pela aproximação de pseudopotencial para o caroço, e pouca flexibilidade da base, a qual os autores tentaram compensar parcialmente, mas de uma maneira "ad hoc". O método do Espalhamento Múltiplo, também empregado pelos autores, não tem estas limitações, apesar de seu uso estar restrito a aglomerados compactos; no entanto, a aproximação "muffin-tin" para o potencial do aglomerado utilizada neste método é bastante pobre, e já foi demonstrado que valores calculados de  $\rho(0)$  com este método são extremamente sensíveis aos raios muffin-tin escolhidos (13). Entretanto, os valores de  $\Delta R/R$  derivados por estes autores não difere muito do nosso ( $2.00 \times 10^{-4}$  e  $1.8 \times 10^{-4}$  com o método LCAO pseudopotencial, e  $1.92 \times 10^{-4}$  com o espalhamento múltiplo). Isto demonstra que, para cálculos de primeiros princípios dos mesmos compostos, como se trata de um estudo comparativo, as diferentes deficiências dos métodos se cancelam, pois, embora os valores individuais de  $\rho(0)$  sejam muito diferentes, a relação entre eles, que dá o coeficiente angular da reta, permanece a mesma.

Outros trabalhos recentes de cálculos de  $\Delta R/R$  através

de cálculos de estrutura eletrônica de compostos de Sn deram valores bem menores. Os cálculos semi-empíricos efetuados por Grodzicki, Manning, Trautwein e Friedt (14), (15), para um grande número de moléculas de Sn(II) e Sn(IV) forneceram  $\Delta R/R=1.61 \times 10^{-4}$ . O cálculo de bandas de Svane e Antoncik (2) com o método LMTO (Linear Muffin Tin Orbitals), para o Sn metálico e alguns compostos, resultou em  $\Delta R/R=1.34 \times 10^{-4}$ . Finalmente, Chow, Deane, Farrell, Magill e Roberts (16) efetuaram cálculos de bandas não-autoconsistentes relativísticos APW para o Sn metálico em diversos valores da constante de rede, relacionando com valores de  $\delta$  em diferentes pressões, obtendo  $\Delta R/R=1.35 \times 10^{-4}$ .

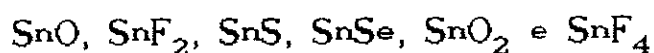
## BIBLIOGRAFIA

- ( 1 ) H. MURAMATSU, T. MIURA, H. NAKAHARA, M. FUJIOKA & E. TANAKA. Determination of the Change of Nuclear Charge Radius of the  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer Transition by Internal Conversion, *Hyp. Int.*, 20 (1984), 305.
- ( 2 ) A. SVANE & E. ANTONCIK. Theoretical Investigation of Mössbauer Isomer Shifts in Compounds of Sn, Sb and Zn, *Phys. Rev. B*, 34 (1986), 1944.
- ( 3 ) W. WINKLER, R. VETTER & E. HARTMANN. Mössbauer Isomer Shift Calibration of  $^{119}\text{Sn}$  using Pseudopotential and X $\alpha$ SW Calculations, *Chem. Phys.*, 114 (1987), 347.
- ( 4 ) J.P. BOCQUET, Y.Y. CHU, O.C. KISTNER, M.L. PERLMAN & G.T. EMERY. *Phys. Rev. Lett.*, 17 (1966), 809.
- ( 5 ) H. MICKLITZ. The Problem of the Mössbauer Isomer Shift Calibration for the  $^{119}\text{Sn}$  Resonance from Rare-Gas Matrix-Isolation Experiments, *Hyp. Int.*, 3 (1977), 135.
- ( 6 ) JOICE TERRA & DIANA GUENZBURGER. Electronic Structure and Isomer Shifts of Sn Halides, *Phys. Rev. B*, 39 (1989), 50.
- ( 7 ) N.N. GREENWOOD & T.C. GIBB. *Mössbauer Spectroscopy*, (Chapman and Hall, London, 1971).
- ( 8 ) VON P. BRAND & H. SACKMANN. Neues zum Raumproblem der Tetrahalogenide der IV. Gruppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 321 (1963), 262.
- ( 9 ) A.F. WELLS. *Structural Inorganic Chemistry*, (Clarendon, Oxford, 1984).

- (10) A. SCHICHL, F.J. LITTERST, H. MICKLITZ, J.P. DEVORT & J.M. FRIEDT. Mössbauer Study of the  $^{119}\text{Sn}$  Resonance in Rare-Gas Matrix-Isolated Sn(IV) and Sn(II) Halide Molecules, Chem. Phys., 20 (1977), 371.
- (11) F. MELLER & I. FANKUCHEN. The Crystal Structure of Tin Tetraiodide, Acta Crystallogr., 8 (1955), 343.
- (12) N.C. AMARAL, B. MAFFEO & D. GUENZBURGER. Self-Consistent Embedded-Cluster Calculation of the Electronic Structure of Alkaline Earth Fluorides in the Hartree-Fock-Slater Approximation, Phys. Status Solid B, 117 (1983), 141.
- (13) M.L. SIQUEIRA, S. LARSSON & J.W.D. CONNOLLY. Mössbauer Isomer Shifts and the Multiple-Scattering Method, J. Phys. Chem. Solids, 36 (1975), 1419.
- (14) M. GRODZICKI, V. MÄNNING, A.X. TRAUTWEIN & J.M. FRIEDT. Calibration of Isomer Shift and Quadrupole coupling for  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  as derived from self-consistent charge X $\alpha$  calculations and Mössbauer measurements, J. Phys. B, 20 (1987), 5595.
- (15) V. MÄNNING & M. GRODZICKI. Theoretical interpretation of Mössbauer spectra of  $^{119}\text{Sn}$  compounds, Theor. Chim. Acta, 70 (1986), 189.
- (16) L. CHOW, P.A. DEANE, J.N. FARRELL, P.A. MAGILL & L.D. ROBERTS. Measurement and calculation of the pressure dependence of the Mössbauer Isomer Shift of metallic  $^{119}\text{Sn}$  for the pressure range  $0 \leq P \leq 310$  kbar, Phys. Rev. B, 33 (1986), 3039.

## CAPÍTULO VI

### ESTRUTURAS ELETRÔNICAS E INTERAÇÕES HIPERFINAS DOS COMPOSTOS



#### 6.1 - INTRODUÇÃO

No capítulo anterior, descrevemos os resultados obtidos do cálculo de estrutura eletrônica para os tetrahalogenetos de Sn:  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$ . Devido a coordenação tetraédrica do Sn, presente nos três últimos desses compostos, tivemos que limitar-nos a estudar somente o deslocamento isomérico.

Neste capítulo, o estudo de estrutura eletrônica foi estendido aos compostos  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{SnO}_2$  além do  $\text{SnF}_4$ , com o objetivo de considerarmos também a interação quadrupolar no Sn(1). Desse modo, incluímos cinco novos compostos, nos quais o Sn tem número de oxidação formal +2 e +4 e os ligantes apresentam ampla gama de valores de eletronegatividades. Além disso, são sólidos com uma estrutura cristalográ-

fica bem definida e tanto os desdobramentos quadrupolares quanto os deslocamentos isoméricos, medidos pela espectroscopia Mössbauer, cobrem um largo espectro de valores. Esse fato, no caso do deslocamento isomérico, permitirá, como foi feito no capítulo 5, determinar com maior precisão o fator nuclear  $\Delta R/R$ .

Do ponto de vista das interações hiperfinas, o conjunto de compostos definido acima apresenta características bem distintas e por essa razão muito interessantes de serem estudadas. Os compostos de Sn(II) têm um orbital não ligante, chamado de "lone pair" (par solitário), cuja existência pode estar relacionada aos grandes valores medidos para o deslocamento isomérico no SnO, SnF<sub>2</sub>, SnS e SnSe, em comparação com aqueles obtidos para os compostos de Sn(IV): SnO<sub>2</sub> e SnF<sub>4</sub>; a presença do orbital do par solitário também pode ser um fator determinante no desdobramento quadrupolar. Entre os compostos binários de Sn(II) estudados existem dois típicos semicondutores, SnS e SnSe, os quais na estrutura "rocksalt" distorcida, somente muito recentemente têm recebido alguma atenção; do ponto de vista tecnológico são usados como materiais para lasers e detectores na região do infravermelho (2). Entre os compostos de Sn(IV), o SnO<sub>2</sub> é também um semicondutor e tem um papel singular na espectroscopia Mössbauer: é um dos compostos mais usados como matriz para a fonte radioativa no experimento Mössbauer do <sup>119</sup>Sn (3); além disso, tecnologicamente é importante pois apresenta propriedades de eletrodo transparente (4).

Devido a estrutura cristalina muito complexa de alguns dos sólidos investigados aqui, cálculos de bandas com

métodos precisos têm custos computacionais elevados e não foram realizados na maioria dos casos.

Neste capítulo, nos propomos a determinar o fator nuclear  $\Delta R/R$  ou equivalentemente  $\Delta\langle r^2 \rangle$  envolvido no deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar, investigando a estrutura eletrônica em aglomerados selecionados para representar os seis compostos de Sn(II) e Sn(IV): SnO, SnF<sub>2</sub>, SnS, SnSe, SnC<sub>2</sub> e SnF<sub>4</sub>.

## 6.2 - MÉTODO TEÓRICO

A estrutura eletrônica de todos os aglomerados foi obtida, considerando a densidade eletrônica definida conforme a eq. (4.6.2a) nos potenciais de Coulomb (eq. 4.6.3) e de troca  $v_x(\vec{r})$  (eq. 3.6.3); a análise populacional utilizada foi do tipo Mulliken (eq. 4.5.13). Como explicaremos na seção seguinte, para os aglomerados maiores fizemos cálculos considerando também a densidade modelo definida segundo a eq. (4.6.4), para determinar os potenciais de Coulomb (eq. 4.6.10) e de troca e correlação  $v_{xc}(\vec{r})$  (eq. 3.6.5); neste caso, utilizamos o procedimento usual de Mulliken (eq. 4.5.12), no qual a população de recobrimento é dividida igualmente entre os átomos envolvidos na sua determinação, para fazer a análise populacional. O efeito do cristal sobre o aglomerado foi simulado, considerando-se o potencial de várias camadas de íons exteriores ao aglomerado, conforme está descrito na seção 4.7.

Como mencionamos no capítulo anterior, estudos



Mössbauer dos tetrahlogenetos de Sn,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$ , isolados em matrizes de gases raros, indicaram-nos que a própria molécula seria uma boa representação para os sólidos. Embora, o mesmo procedimento não fosse adequado para o  $\text{SnF}_4$ , devido a problemas de ordem operacional, o representamos por um aglomerado o qual foi definido levando-se em conta somente a coordenação octaédrica do Sn. A expansão do sistema computacional do LNCC, permitiu-nos proceder mais apropriadamente ao estudarmos os compostos de Sn(II) e Sn(IV). Esses compostos foram representados por vários tipos de aglomerados, cujo tamanho ideal foi determinado, segundo os resultados obtidos em aglomerados menores; além disso, consideramos o grupo real de simetria pontual de cada aglomerado, ou seja, não usamos quaisquer artifícios para remover as distorções e desse modo aumentar a simetria pontual. No entanto, para adotarmos o procedimento descrito acima foi necessário congelar o caroço profundo do  $\text{Sn}_0$  (estanho central), definido para ser o átomo Mössbauer (do orbital 1s até o 3d) e consideramos apenas os orbitais de valência (5s e 5p) para os demais átomos de Sn do aglomerado. A transferência dos elétrons de valência para as camadas do caroço congelado, variacionalmente inertes, foi evitada usando-se o método de Schmidt para ortogonalizar os orbitais do aglomerado (eq. 4.4.1) associados ao caroço com aqueles das camadas de valência. Tal procedimento é feito somente no primeiro ciclo autoconsistente, pois a forma dos orbitais atômicos simetrizados não modifica-se durante o cálculo. Todos os orbitais dos átomos de oxigênio e flúor foram levados em conta,

enquanto que nos átomos de enxofre e selênio, somente os elétrons pertencentes as camadas de valência, isto é, S(3s), S(3p), Se(4s) e Se(4p) são variacionalmente ativos. Entretanto, apesar do congelamento, podemos dizer que todos os elétrons relevantes para estudar-se a interação quadrupolar foram levados em consideração. Isto porque, testes feitos em muitos dos aglomerados, definidos para representar os seis compostos de Sn(II) e Sn(IV), mostraram que as camadas pertencentes ao caroço profundo do Sn Mössbauer são absolutamente esféricas. Do ponto de vista do deslocamento isomérico, as diferenças entre as densidades eletrônicas no sítio nuclear do Sn Mössbauer, calculadas considerando-se os orbitais do caroço do Sn, são praticamente iguais que as mesmas diferenças calculadas com o caroço congelado.

Os fatores nucleares  $\Delta R/R$  ou equivalentemente  $\Delta\langle r^2 \rangle$  foram derivados das eqs. (2.2.15) e (2.2.14), combinando-se os valores experimentais do deslocamento isomérico dos seis cristais estudados, com os correspondentes valores calculados  $\Delta\rho(0)$  na eq. (2.2.13).

Para deduzir o desdobramento quadrupolar em nossos compostos, combinamos, na eq. (2.2.19), os valores calculados para o gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  e o parâmetro de assimetria  $\eta$  em cada aglomerado, com um valor experimental do momento de quadrupolo  $Q$  do Sn. Devido a baixa simetria encontrada na maioria de nossos aglomerados foi necessário determinar-se todas as componentes do tensor gradiente de campo elétrico. Esse tensor foi diagonalizado, usando-se o programa apresentado no Apêndice B, e adotando-se o critério definido na

eq. (2.2.18), identificamos as três componentes  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  o que possibilitou deduzir o parâmetro de assimetria  $\eta$  (eq. 2.2.17).

As densidades de estados total e parcial dos orbitais de valência do aglomerado foram calculadas conforme apresentado na seção 4.8 do capítulo 4.

### 6.3 - ALGUNS DETALHES SOBRE OS CÁLCULOS

Em todos os aglomerados escolhidos para representar os compostos de Sn(II) e Sn(IV), usamos a densidade modelo definida na eq. (4.6.2a) para determinar os potenciais de Coulomb  $V_c$  (eq. 4.6.3) e de troca  $v_x$  (eq. 3.6.3). Desde que esta densidade é derivada utilizando-se as populações do tipo Mulliken, chamaremos o potencial resultante  $(V_c + v_x)$  simplesmente de potencial Mulliken. Entretanto, os aglomerados maiores receberam um tratamento mais elaborado, o qual não pode ser adotado para os demais devido ao tempo computacional muito grande envolvido no cálculo, a seguir passamos a descrever o procedimento usado. Após atingir-se a autoconsistência da base, aglomerado e cristal, considerando-se o potencial Mulliken, usamos a densidade modelo, definida na eq. (4.6.4), nos potenciais de Coulomb (4.6.10) e de troca e correlação (eq. 3.6.5) para convergir unicamente o potencial do aglomerado, ou seja, mantivemos a base e o cristal fixos; para simplificar, chamaremos, ao longo da apresentação de nossos resultados, o potencial gerado pela densidade modelo da

eq. (4.6.4) de potencial numérico. É importante enfatizar que no potencial numérico passamos a usar o potencial de troca e correlação; veremos mais adiante que para o Sn, esta troca não implica em variações significativas nos valores obtidos para a densidade eletrônica  $\rho(0)$  e o gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$ .

Como explicado no capítulo 5, o método DV emprega a aproximação LCAO para expandir os orbitais do aglomerado. Como essa base é necessariamente truncada, a aproximação LCAO gera uma limitação que, entretanto, pode ser minimizada, adotando-se procedimentos adequados, os quais discutiremos a seguir.

Nos cálculos descritos neste capítulo, as funções atômicas da base não incluíram quaisquer orbitais virtuais. As características de cada sistema estudado foram levadas em conta no potencial atômico, somando um poço de potencial, como descrito na seção 4.4, cuja profundidade  $V_T^q = -2.0$  Hartree e o raio externo  $R_N^q = 60$  u.a foram os mesmos para todos os átomos, porém, o raio interno  $R_T^q$  foi escolhido cuidadosamente para cada um deles, a fim de não alterar significativamente a forma dos orbitais de valência. Os valores escolhidos para  $R_T^q$  foram 7.0, 5.0 e 4.0 u.a respectivamente para o Sn, Se, S. Para o oxigênio e flúor,  $R_T^q = 2.2$  u.a. As funções radiais do conjunto da base, definidas desse modo, apresentam orbitais de valência menos difusos, gerando conseqüentemente funções de base mais realísticas para descrever o sólido. Esse procedimento mostrou ser necessário para calcular densidades de carga confiáveis na origem (5).

No cálculo variacional, ao final de cada convergência do potencial, definido pela densidade modelo da eq. (4.6.2a),

uma análise populacional do tipo Mulliken foi feita e as populações obtidas foram usadas para definir as cargas atômicas e configurações para os átomos de Sn, halogênios e calcogênios do conjunto da base bem como para o aglomerado e os íons exteriores ao aglomerado, os quais simulam a vizinhança cristalina. No entanto, como nesse procedimento foi considerado a estequiometria dos compostos, o número de elétrons variacionalmente ativo e conseqüentemente a carga do aglomerado foi obtida autoconsistentemente. O processo descrito neste parágrafo foi continuamente repetido até que a diferença entre a configuração dos orbitais atômicos da base, dos átomos do aglomerado e íons exteriores a ele fossem aproximadamente zero; neste ponto, a convergência foi considerada atingida. A partir daí, mantivemos a configuração da base e dos íons simulando o cristal fixas e consideramos a densidade modelo da eq. (4.6.4), para convergir unicamente os potenciais dos aglomerados maiores representando cada um dos compostos de Sn(II) e Sn(IV).

Como dissemos acima, a carga de cada aglomerado foi determinada autoconsistentemente. Essa carga é zero para aglomerados onde a estequiometria do composto é obedecida e é negativa ou positiva se o desvio da forma estequiométrica é devido respectivamente a um excesso ou falta de elétrons. Se a última suposição é verdadeira, os orbitais do aglomerado mais exteriores, os quais deveriam estar vazios, são preenchidos por um número fracionário de elétrons. Em termos das interações hiperfinas, a ocupação artificial destes orbitais não gerou quaisquer problemas. Isto ficará evidenciado na apresentação de nossos resultados. No entanto, para estimar-se a largura da

banda de valência, por exemplo, essa ocupação artificial deve ser desprezada, considerando-se a estrutura eletrônica e ocupação que teríamos se o aglomerado fosse estequiométrico.

Como um exemplo do que acabamos de descrever, consideremos o aglomerado  $[\text{SnS}_7\text{Sn}_8]$ , definido para representar o SnS. Embora todos os Sn do SnS, como também de todos os compostos investigados, sejam equivalentes, o Sn localizado na origem do sistema de eixos (Sn central), definido para ser o átomo Mössbauer, é muito melhor descrito do que aqueles situados na região periférica do aglomerado: ele está totalmente envolvido pelos seus vizinhos mais próximos. Por este motivo, adotamos dois potenciais para descrever os átomos de Sn: um associado ao átomo central e outro aos estanhos periféricos. Os átomos de enxofre são todos equivalentes no sólido, logo foram descritos por um único potencial. O procedimento descrito acima foi adotado em todos os aglomerados, ou seja: consideramos dois potenciais para descrever os átomos de Sn e o número de potenciais associado aos halogênios e calcogênios foi definido, considerando-se a equivalência destes átomos no sólido. Assim, no caso do  $\text{SnF}_2$  e  $\text{SnF}_4$  os átomos de flúor foram descritos por dois potenciais, porque nestes sólidos existem duas espécies de F como veremos mais adiante. Voltando ao aglomerado  $[\text{SnS}_7\text{Sn}_8]$ , no final de cada convergência do potencial, assumimos para os estanhos periféricos a mesma carga do Sn central, melhor descrito, e obedecendo a estequiometria, adotamos para os enxofres a mesma carga do Sn central, com o sinal negativo. As populações dos orbitais atômicos de valência dos estanhos periféricos e

enxôfres foram evidentemente modificadas, a fim de se tornarem compatíveis com a carga atômica do Sn central. Estas novas configurações para os Sn central e periféricos e enxôfres foram usadas para definir as configurações dos átomos de Sn e S do conjunto da base, do aglomerado e dos íons exteriores ao aglomerado. Finalmente, a carga do aglomerado foi calculada conforme a eq. (4.5.17).

#### 6.4 - DESCRIÇÃO DOS CRISTAIS E DOS AGLOMERADOS

Os compostos binários de Sn(II) e Sn(IV) estudados são bastante distintos uns dos outros em vários aspectos. Por essa razão, é interessante, antes de apresentar os resultados de nossos cálculos, discutir com algum detalhe a estrutura cristalina destes compostos e os aglomerados escolhidos para representá-los. Nas tabelas 6.4.1 e 6.4.2 são dadas algumas informações sobre a estrutura cristalina dos compostos, assim como dos aglomerados selecionados para descrevê-los.

O primeiro composto da tabela 6.4.1 é o SnO. Em nossos cálculos, consideramos a forma mais comum deste cristal: o SnO negro, cuja estrutura é tetragonal com duas moléculas de SnO por célula unitária. Este óxido apresenta uma estrutura de camadas, na qual cada átomo de Sn encontra-se no ápice de uma pirâmide quadrada com a base ocupada pelos quatro átomos de oxigênio mais próximos ( $\bar{6}$ ), veja fig. 6.4.1a. O SnO tem simetria pontual  $C_{4v}$  em volta de um átomo de Sn e escolhemos três aglomerados para representá-lo, como listado na tabela

6.4.2. Na fig. 6.4.1b é mostrado o menor e o maior deles. O

Composto	Estrutura da Rede	Parâmetros de Rede (em Å)	Distância Sn-X (em Å)
SnO	tetragonal	a=3.80 c=4.84	Sn-O { 2.22
SnF <sub>2</sub>	ortorrômbico	a=4.98 b=5.13 c=8.47	Sn-F { 1.89 2.26 2.40 2.41 2.49
SnS	ortorrômbico	a=4.33 b=11.18 c=3.98	Sn-S { 1(S) 2.62 2(S) 2.68 2(S) 3.27 1(S) 3.39
SnSe	ortorrômbico	a=4.46 b=11.57 c=4.19	Sn-Se { 1(S) 2.77 2(S) 2.82 2(S) 3.35 1(S) 3.47
SnO <sub>2</sub>	tetragonal	a=4.74 c=3.19	Sn-O { O <sub>xy</sub> 2.06 O <sub>xyz</sub> 2.05
SnF <sub>4</sub>	tetragonal	a=4.04 c=7.93	Sn-F { F <sub>eq</sub> 2.02 F <sub>ax</sub> 1.88

Tabela 6.4.1 - Características da estrutura cristalográfica dos compostos estudados (6).



Composto	Aglomerados	Carga do Aglomerado	Simetria Local
SnO	[ SnO <sub>4</sub> Sn <sub>8</sub> ]	+4.94	C <sub>4v</sub>
	[ SnO <sub>8</sub> Sn <sub>8</sub> ]	+1.46	
	[ SnO <sub>8</sub> Sn <sub>12</sub> ]	+7.56	
SnF <sub>2</sub>	[ SnF <sub>5</sub> ]	-2.74	C <sub>1</sub>
	[ SnF <sub>11</sub> Sn <sub>4</sub> ]	-0.88	
SnS	[ SnS <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub> ]	-4.59	C <sub>s</sub>
	[ SnS <sub>7</sub> Sn <sub>6</sub> ]	0.0	
	[ SnS <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	+2.72	
SnSe	[ SnSe <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	+2.02	C <sub>s</sub>
SnO <sub>2</sub>	[ SnO <sub>6</sub> ]	-6.54	D <sub>2h</sub>
	[ SnO <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> ]	0.0	
	[ SnO <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> ]	+19.68	
SnF <sub>4</sub>	[ SnF <sub>6</sub> ]	-1.37	D <sub>4h</sub>
	[ SnF <sub>14</sub> Sn <sub>4</sub> ]	+4.83	
	[ SnF <sub>22</sub> Sn <sub>4</sub> ]	-1.64	

**Tabela 6.4.2** - Aglomerados escolhidos para representar os compostos investigados. Cargas dos aglomerados obtidas de cálculos usando o potencial Mulliken.

aglomerado que mais se aproxima da estequiometria do composto  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_8]$  tem a mesma forma do  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_{12}]$ , excluindo-se os quatro átomos de Sn localizados nos eixos X e Y. No  $\text{SnO}$ , todos os átomos de Sn são equivalentes bem como todos os átomos de O.

O fluoreto de Sn(II),  $\text{SnF}_2$ , apresenta três fases cristalinas:  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  respectivamente nas estruturas monoclinica, ortorrômbica e tetragonal (7a). Escolhemos o  $\beta\text{-SnF}_2$  por dois motivos: do ponto de vista da estrutura eletrônica é o mais simples de ser manipulado e seu  $\Delta\text{EQ}$  é maior do que aquele medido na fase  $\alpha$ ; estamos interessadas em compostos cujos  $\Delta\text{EQ}$  e  $\delta$  cubram uma ampla faixa de valores. No  $\beta\text{-SnF}_2$ , existem dois tipos de átomos de flúor não equivalentes, F1 e F2; todos os átomos de Sn são equivalentes e estão envolvidos por cinco átomos de flúor e um par solitário ("lone pair") de elétrons do Sn (7b). O arranjo descrito acima é mostrado na fig. 6.4.2a. Este sistema resulta em uma estrutura fortemente distorcida com simetria local  $C_1$  centrada no Sn. O cristal  $\text{SnF}_2$  foi representado por dois aglomerados:  $[\text{SnF}_5]$  e  $[\text{SnF}_{11}\text{Sn}_4]$ ; na fig. 6.4.2b mostramos o primeiro deles onde discriminamos os dois tipos de átomos de flúor não equivalentes F1 e F2, segundo as distâncias Sn-F dadas na fig. 6.4.2a. Como aconteceu na construção de todos os aglomerados,  $[\text{SnF}_{11}\text{Sn}_4]$  foi obtido incluindo-se os vizinhos mais próximos do  $[\text{SnF}_5]$ , os quais foram gerados pelo crescimento passo a passo da cela unitária, a qual contém quatro moléculas de  $\text{SnF}_2$ , ou seja 12 átomos.

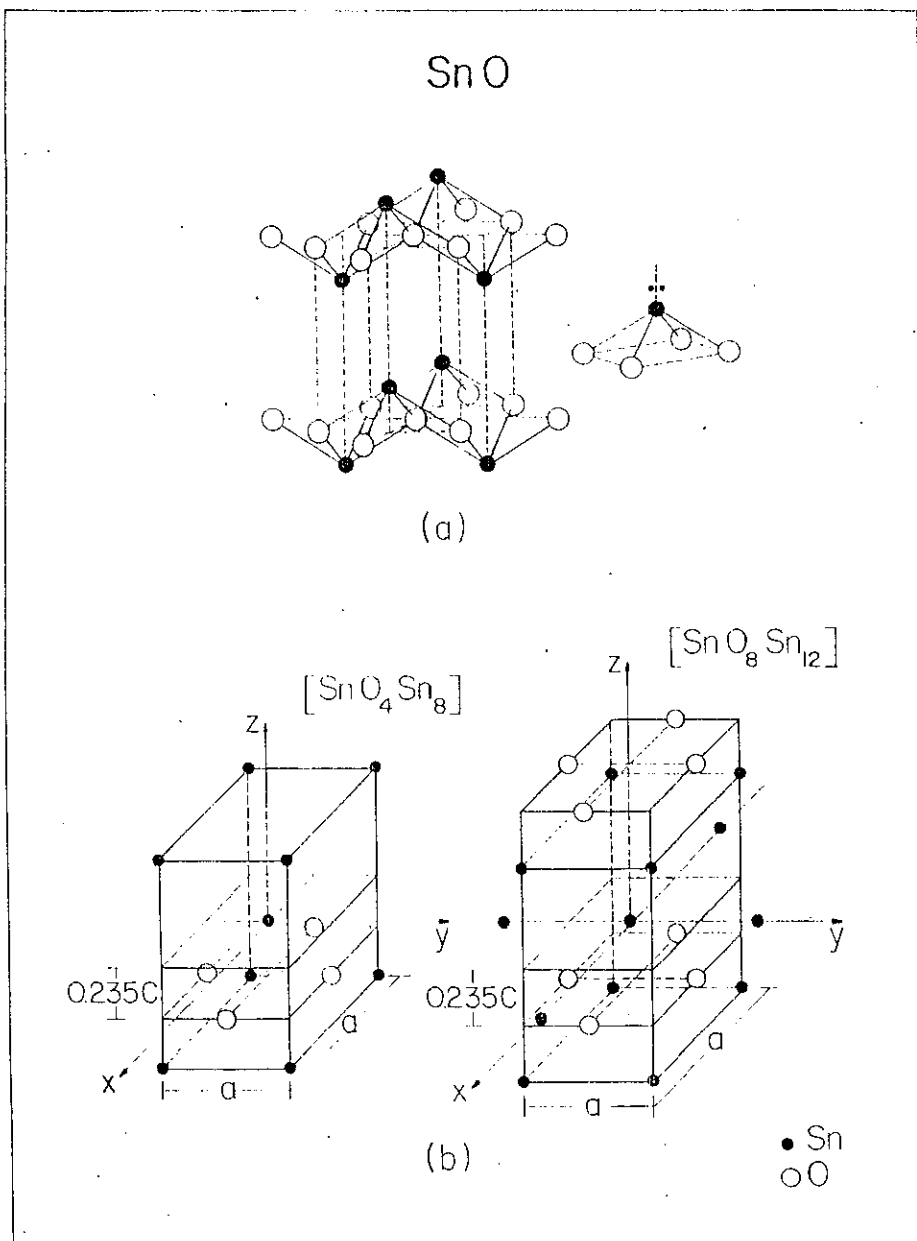
Os dois últimos compostos estanhosos da tabela 6.4.1, SnS e SnSe, têm uma estrutura de camadas similar àquela encontrada na estrutura do fósforo negro (fig. 6.4.3a), a qual

pode ser descrita como uma versão ortorrômbica muito distorcida da estrutura do NaCl (estrutura "rocksalt" muito distorcida). Nestes compostos, a vizinhança mais próxima de cada átomo de Sn é constituída por seis átomos de enxôfre, ou selênio, cujas distâncias Sn-X(X=S,Se) são dadas na tabela 6.4.1, e a célula unitária contem quatro moléculas (6). Tanto o SnS quanto SnSe formam com o par GeS e GeSe um subconjunto de semicondutores isomórficos da família IV-VI, o qual pode ser obtido com estrutura amorfa. Embora estes sólidos apresentem forte distorção, a simetria local é  $C_6$  em volta do Sn, todos os átomos de S e Se são equivalentes nos seus respectivos sólidos. Na fig. 6.4.3b, mostramos o maior aglomerado construído para representar o SnS. Além deste aglomerado, o SnS foi representado por  $[SnS_7Sn_2]$  e  $[SnS_7Sn_6]$ ; neste último foi obedecida a estequiometria do SnS. Repare que a diferença entre estes três aglomerados está no número de Sn vizinhos ao Sn central: no menor aglomerado consideramos somente os Sn com coordenadas  $(-x,-y,\pm z)$  e naquele estequiométrico excluimos os dois estanhos localizados no eixo z. Baseadas nos resultados obtidos para o SnS, o SnSe foi representado pelo mesmo aglomerado da fig. 6.4.2b, ou seja  $[SnSe_7Sn_8]$ .

O primeiro dos compostos estânicos listado na tabela 6.4.1 é o dióxido de estanho  $SnO_2$ , o qual cristaliza com uma estrutura tipo rutilo, onde cada átomo de Sn está rodeado por seis átomos equivalentes de oxigênio em uma coordenação octaédrica distorcida (8). Esta distorção pode ser observada na fig. 6.4.4a: a distância Sn-O no plano XY é um pouco maior do que aquela relacionada aos outros quatro oxigênios, cujos

valores são dados na tabela 6.4.1. A célula unitária deste cristal contem duas moléculas e a simetria pontual em torno do átomo de Sn é  $D_{2h}$ . Escolhemos três tipos de aglomerados para representar o  $SnO_2$ :  $[SnO_6]$ , o aglomerado estequiométrico  $[SnO_6Sn_2]$  e  $[SnO_{10}Sn_{10}]$ , este último ilustrado na fig. 6.4.4b.

O fluoreto de Sn(IV) cristalino,  $SnF_4$ , apresenta uma estrutura de camadas, como ilustrado na fig. 6.4.5a, onde o átomo de Sn tem coordenação 6 com dois diferentes tipos de átomos de flúor: cada átomo de Sn está ligado a quatro F no plano da camada (plano XY), os quais estão identificados na tabela 6.4.1 como  $F_{eq}$ , e também a dois átomos de  $F(F_{ax})$  localizados acima e abaixo do plano da camada (eixo Z). Os  $F_{ax}$  estão situados em planos contendo somente átomos deste tipo. Desse modo, todos os átomos de Sn são equivalentes e têm coordenação octaédrica distorcida, com simetria pontual  $D_{4h}$  em volta do Sn; o  $SnF_4$  cristaliza-se numa estrutura tetragonal com duas moléculas por célula unitária (6). Seleccionamos três aglomerados para representá-lo:  $[SnF_6]$ ,  $[SnF_{14}Sn_4]$  e  $[SnF_{22}Sn_4]$ , onde a expansão dos dois últimos aglomerados está relacionada ao aumento no número de átomos de flúor. Na fig. 6.4.5c, ilustramos somente o maior destes aglomerados, no qual os seis F mais próximos, mostrados no desenho (a) podem facilmente ser identificados.



**Figura 6.4.1** - a) Estrutura cristalina tetragonal do SnO; à direita é mostrada as ligações do Sn, onde os dois círculos pretos menores representam o par solitário de elétrons do Sn (6).  
b) Dois dos aglomerados escolhidos para representar o SnO.

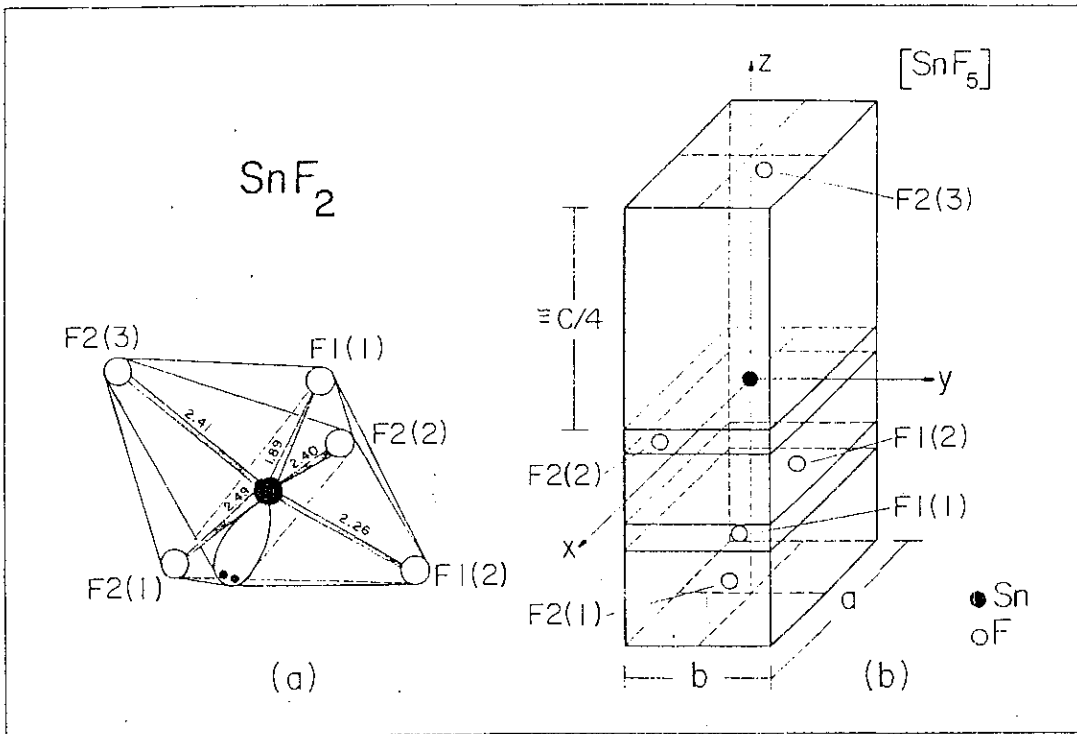


Figura 6.4.2 - a) O octoedro  $\text{SnF}_5$  no  $\beta$ - $\text{SnF}_2$ , com as respectivas distâncias Sn-X (X=F1 e F2) dadas em Å. O par solitário de elétrons (do Sn) é representado por dois círculos pretos.

b) O menor aglomerado escolhido para representar o  $\text{SnF}_2$ .

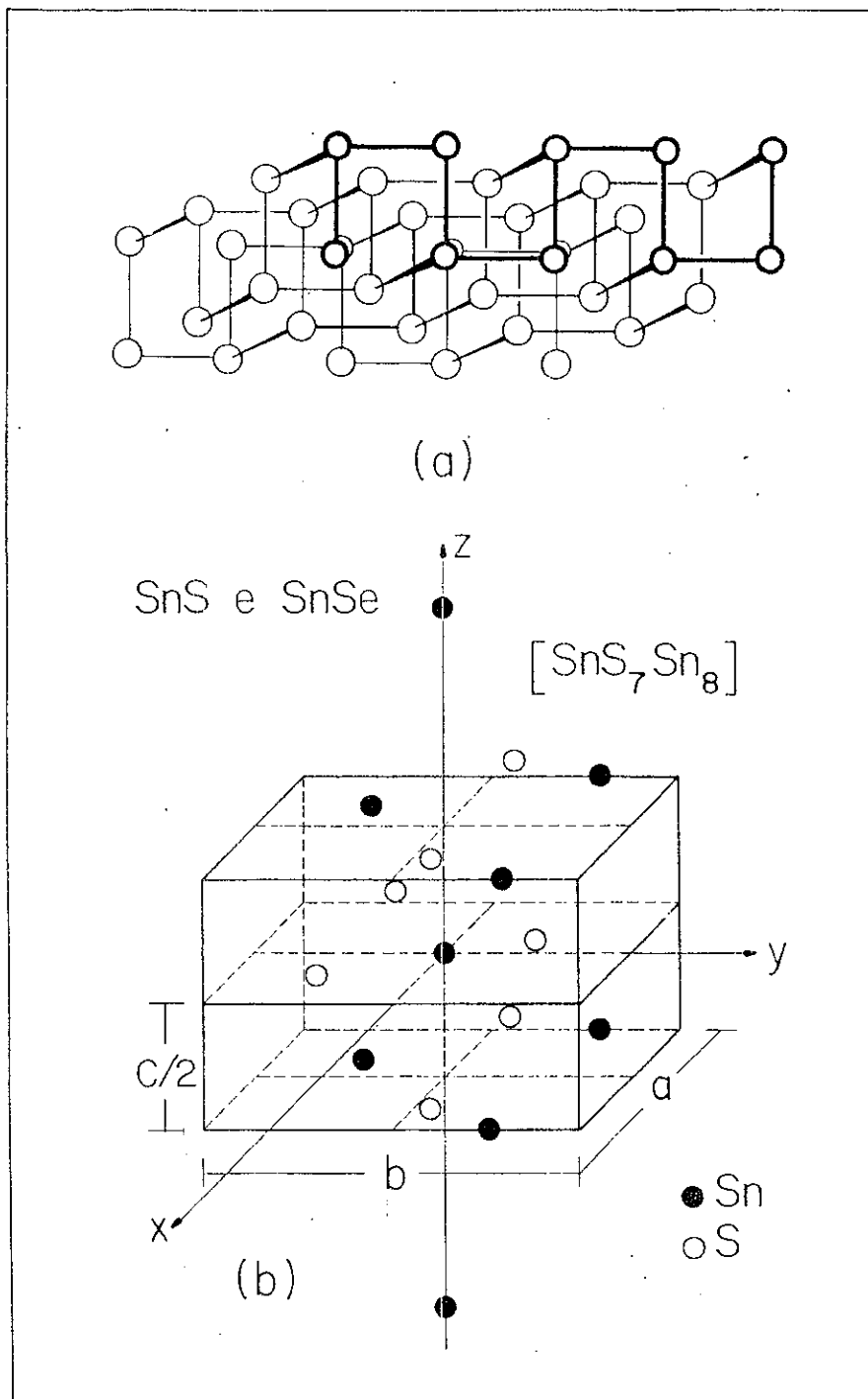


Figura 6.4.3 - a) A estrutura cristalina do fósforo negro (porção idealizada de uma camada), em relação a qual a estrutura em camadas encontrada no SnS e SnSe é similar.

b) O maior aglomerado escolhido para representar o SnS (ou SnSe).

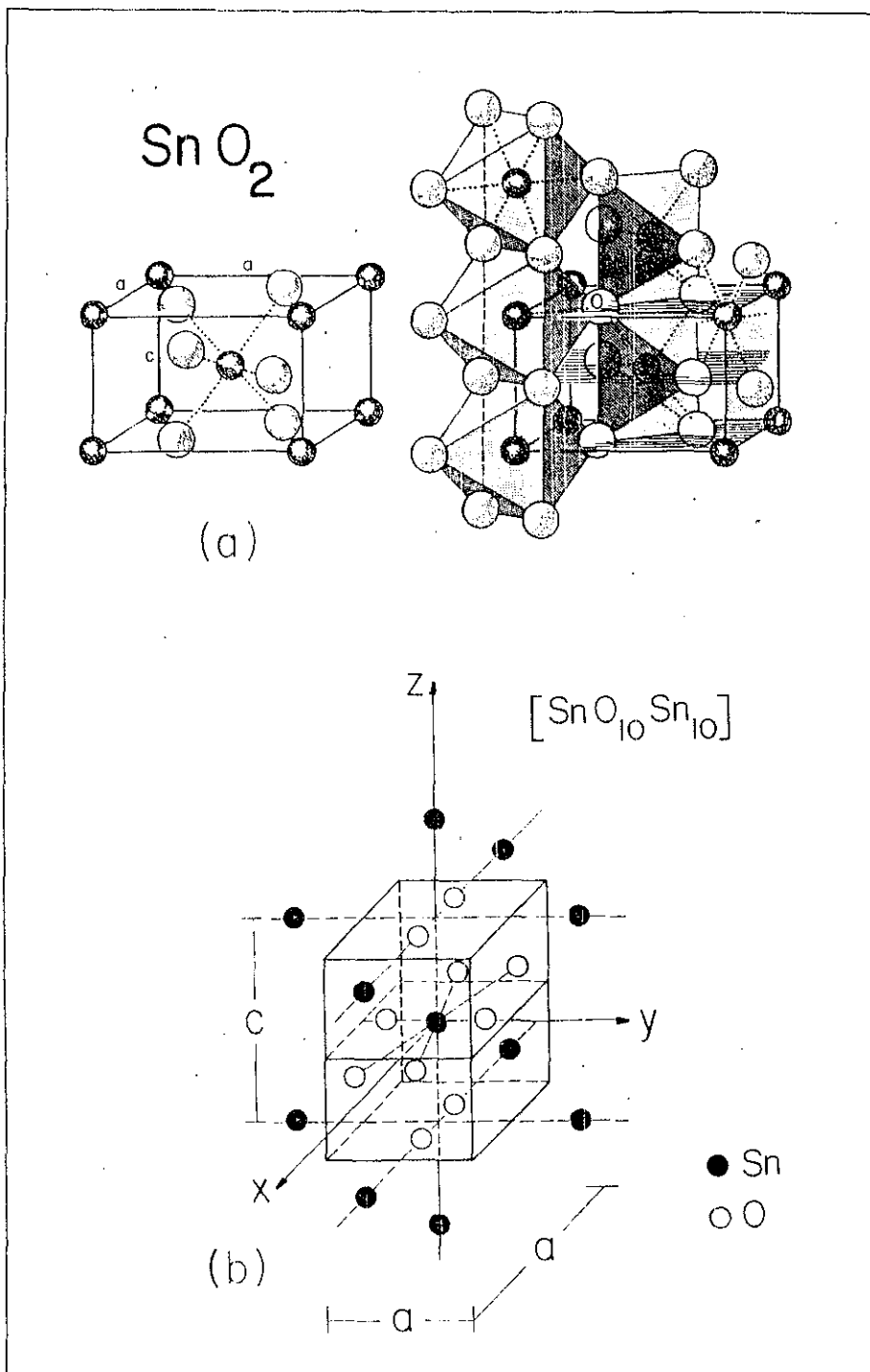


Figura 6.4.4 - a) Estrutura do rutilo encontrada no  $\text{SnO}_2$ .

b) O maior aglomerado escolhido para representar o  $\text{SnO}_2$ .



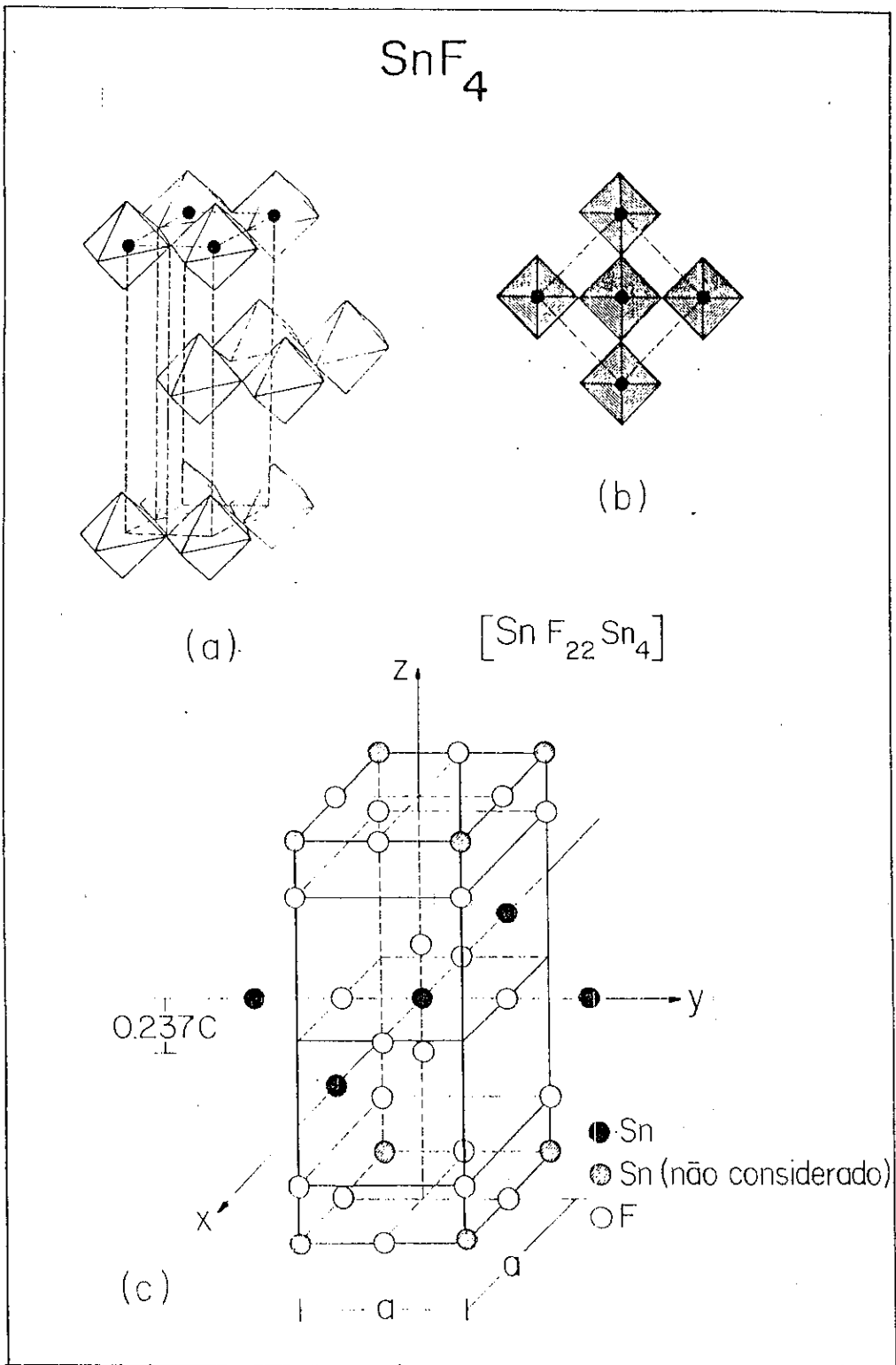


Figura 6.4.5 - a) A camada octaédrica do  $\text{SnF}_4$  (6).  
 b) O plano xy da camada do  $\text{SnF}_4$  (6).  
 c) O maior aglomerado usado para representar o  $\text{SnF}_4$ .

## 6.5 - ESTRUTURA ELETRÔNICA

Para descrever adequadamente o deslocamento isomérico (eq. 2.2.13) e o desdobramento quadrupolar (eq. 2.2.19), os aglomerados selecionados, para representar os compostos de Sn(II) e Sn(IV), foram aumentados sucessivamente até atingir-se aproximadamente a convergência entre os valores calculados para a densidade eletrônica no sítio nuclear do  $^{119}\text{Sn}(\rho(0))$ , bem como para aqueles obtidos para o gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$ . Por essa razão, é interessante avaliar passo a passo, as modificações introduzidas na estrutura eletrônica devido ao crescimento dos aglomerados representando um determinado composto. Fizemos esta análise para os três aglomerados representando o SnO, cujos resultados apresentamos a seguir.

Como descrevemos na seção 6.3, utilizamos para todos os aglomerados (tabela 6.4.2) as populações do tipo Mulliken na densidade modelo (eq. 4.6.2) para determinar os potenciais de Coulomb e de troca  $V_x$  do aglomerado e do cristal. No entanto, para o maior aglomerado de cada composto, adotamos um procedimento adicional: usamos a densidade modelo da eq. (4.6.4), mais satisfatória e mais precisa, para determinar e convergir somente o potencial do aglomerado, mantendo fixas a base e o cristal, já convergidos pelo outro procedimento. Desde que o potencial definido via eq. (4.6.4) (potencial numérico) é independente de conceitos artificiais como o da população de Mulliken, nosso objetivo foi melhorar a descrição dos aglomerados maiores, ou seja, aqueles que julgamos melhor representar os diversos sólidos, através de um procedimento

mais sofisticado. Entretanto, os resultados obtidos para as grandezas envolvidas no deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar, como veremos mais adiante, mostraram-se muito próximos quer utilizemos o potencial numérico quer usemos o potencial de Mulliken, isto é, o potencial derivado da densidade modelo das eqs. (4.6.2 e 4.6.2a). Desse modo, adotaremos o seguinte procedimento: sempre que aglomerados de vários tamanhos forem mostrados, apresentaremos os resultados obtidos utilizando o potencial Mulliken. Caso contrário, ou seja, quando unicamente os maiores aglomerados de cada composto estiverem sendo focalizados, mostraremos somente os resultados relativos ao potencial numérico.

Os autovalores obtidos para os três aglomerados representando o SnO estão ilustrados na fig. 6.5.1, bem como as energias dos orbitais atômicos de valência dos átomos neutros de Sn e O. No menor destes aglomerados, congelamos o caroço profundo (1s,2s,2p,3s,3p e 3d) tanto do estanho central  $\text{Sn}_c$  quanto dos estanhos periféricos  $\text{Sn}_p$ . Nos outros dois sistemas,  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_8]$  e  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_{12}]$ , o mesmo congelamento foi adotado para o  $\text{Sn}_c$ , ao passo que nos  $\text{Sn}_p$  somente os orbitais de valência 5s e 5p tiveram liberdade variacional. O procedimento descrito acima explica o número maior de orbitais de cada representação do grupo de simetria local do SnO, encontrado no  $[\text{SnO}_4\text{Sn}_8]$ , em relação aos outros dois aglomerados. Para o aglomerado  $[\text{SnO}_4\text{Sn}_8]$ , o conjunto de orbitais de mais baixa energia, desde  $17a_1$  até  $9b_1$ , constitui a banda 2s do oxigênio. O próximo grupo definido desde o orbital  $18a_1$  até o  $15b_2$  apresenta mistura não negligenciável entre os orbitais de valência do Sn e O

(principalmente o 2p), predominando o orbital Sn(5s). Esta tendência modifica-se no conjunto seguinte, 25e até 11b<sub>1</sub>, onde a contribuição determinante passa a ser o orbital 2p do oxigênio. Este quadro é alterado no próximo orbital do aglomerado 22a<sub>1</sub>, o qual perde o caráter de O(2p), com o aumento significativo da participação dos orbitais de valência dos átomos de Sn: estanho central (Sn<sub>c</sub>) e estanhos periféricos (Sn<sub>p</sub>). Em % de um elétron, a composição do orbital 22a<sub>1</sub> é: 4.2% Sn<sub>c</sub>(5s), 19.6% Sn<sub>c</sub>(5p), 34.4% O(2p), 10.4% Sn<sub>p</sub>(5s) e 31.4% Sn<sub>p</sub>(5p). As contribuições significativas dos orbitais 5s e 5p vindas do estanho central caracterizam o orbital de valência 22a<sub>1</sub> como um orbital que descreve o par solitário de elétrons do Sn<sub>c</sub>. Um orbital do aglomerado deste tipo significa somente que ele contém uma considerável contribuição dos orbitais 5s e 5p do Sn e não que dois elétrons do Sn estão acomodados neste orbital, como seria a descrição na teoria de ligação de valência. Como todos os estanhos dos aglomerados são equivalentes, isto é, todos os Sn do aglomerado têm exatamente a mesma vizinhança, a mesma descrição é válida para qualquer um dos estanhos periféricos Sn<sub>p</sub>.

O próximo grupo na fig. 6.5.1, formado pelos orbitais 12b<sub>1</sub>, 23a<sub>1</sub> e 28e, tem essencialmente caráter 5p dos estanhos periféricos e estão ocupados artificialmente devido ao afastamento da estequiometria do aglomerado [SnO<sub>4</sub>Sn<sub>8</sub>] (veja seção 6.3). Esta situação é encontrada na grande maioria dos aglomerados escolhidos para representar os compostos de Sn(II) e Sn(IV); nestes casos, a diferença de energia entre o último nível ocupado e o primeiro nível desocupado (representada nos

desenhos por setas) é definida considerando-se vazios aqueles do aglomerado artificialmente ocupados. O mesmo procedimento foi adotado para calcular-se a largura da banda de valência. Levando-se em conta a estequiometria e a análise populacional dada na tabela 6.5.1, calculamos aproximadamente cinco elétrons excedentes para o  $[\text{SnO}_4\text{Sn}_8]$ , os quais ocupam os três últimos orbitais  $12b_1$ ,  $23a_1$  e  $28e$  respectivamente, com 2.0, 2.0 e 1.06 elétrons.

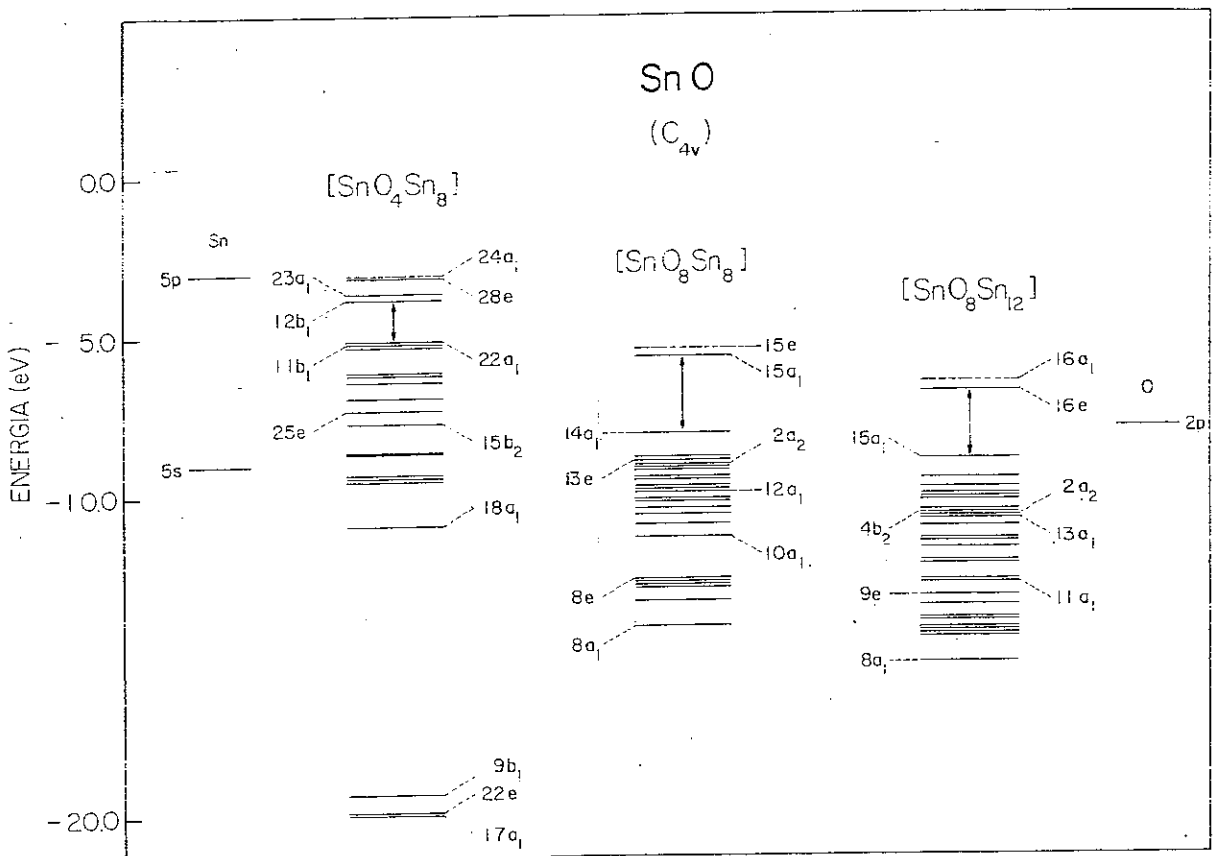


Figura 6.5.1 - Esquema de níveis de energia para os três aglomerados escolhidos para representar o SnO.

O próximo aglomerado da fig. 6.5.1, foi construído adicionando-se ao aglomerado discutido acima mais uma camada de quatro átomos de oxigênio (veja fig. 6.4.1b). Podemos observar que as energias dos orbitais de valência são mais baixas do que aquelas encontradas no primeiro aglomerado. Dentro da escala de energia adotada, a banda 2s do O não é mostrada na fig. 6.5.1. O conjunto de  $8a_1$  até 8e apresenta uma forte mistura, predominantemente entre Sn(5s) e o O(2p); no entanto, diferentemente do aglomerado anterior, onde nesta região predomina o Sn(5s), estas contribuições estão agora balanceadas. O grupo seguinte, de  $10a_1$  a  $2a_2$ , ainda mostra um grau de mistura, porém a contribuição do O(2p) é dominante e aumenta ao longo da série. Neste grupo, o orbital  $12a_1$  é uma exceção pois apresenta características de orbital que descreve o par solitário. O conjunto de 13e até  $14a_1$  mostra um decréscimo da participação do O(2p) e um aumento proporcional das contribuições Sn(5p); o último orbital deste grupo  $14a_1$  pode ser identificado como o orbital do par solitário, pois sua composição em % de um elétron é: 13.8% Sn<sub>c</sub>(5s), 25.4% Sn<sub>c</sub>(5p), 32.3% O(2p), 7.3% Sn<sub>p</sub>(5s) e 21.2% Sn<sub>p</sub>(5p). O orbital  $15a_1$  pertence a banda 5p do Sn é ocupado por um número fracionário de elétrons, devido à não estequiometria.

O último aglomerado selecionado para representar o SnO é o  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_{12}]$ , ilustrado na fig. 6.4.1b. A estrutura de níveis de energia é análoga àquela obtida para o  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_8]$ . O grupo formado pelos orbitais desde  $8a_1$  até 9e apresenta um considerável grau de mistura principalmente entre Sn(5s) e O(2p). No conjunto seguinte, de  $11a_1$  a  $2a_2$ , é estabelecida a

	[ SnO <sub>4</sub> Sn <sub>8</sub> ]	[ SnO <sub>8</sub> Sn <sub>8</sub> ]	[ SnO <sub>8</sub> Sn <sub>12</sub> ]	
Sn <sub>c</sub>	4s	1.999	2.000	2.000
	4p	5.999	5.999	5.999
	4d	9.987	9.989	9.989
	5s	1.533	1.419	1.454
	5p	1.487	1.112	1.068
carga	+0.995	+1.481	+1.490	
O	1s	1.999	1.999	1.998
	2s	1.937	1.968	1.969
	2p	4.913	5.483	5.517
carga	-0.849	-1.450	-1.484	
Sn <sub>p</sub>	5s	1.734	1.586	1.605
	5p	1.354	0.979	0.917
carga	+0.912	+1.435	+1.478	

**Tabela 6.5.1** - População do tipo Mulliken (eq. 4.5.13) para os três aglomerados escolhidos para representar o SnO.

hegemonia das funções 2p do O a qual, de modo análogo ao aglomerado [ SnO<sub>8</sub> Sn<sub>8</sub> ], é quebrada no orbital 13a<sub>1</sub>, onde as participações dos orbitais de valência do Sn são significativas. O grupo de orbitais de 4b<sub>2</sub> a 15a<sub>1</sub> mistura principalmente o O(2p) e os orbitais de valência 5s e 5p do Sn, sendo que a participação dos oxigênios decresce gradualmente ao

longo da série, atingindo seu valor mínimo no orbital do aglomerado que representa o par solitário do  $\text{Sn}_c 15a_1$ , cuja composição é: 15.3%  $\text{Sn}_c(5s)$ , 21.0%  $\text{Sn}_c(5p)$ , 26.5%  $\text{O}(2p)$ , 14.2%  $\text{Sn}_p(5s)$  e 23.0%  $\text{Sn}_p(5p)$ . O último nível artificialmente ocupado,  $16e$ , tem essencialmente caráter  $\text{Sn}(5p)$ . Levando-se em conta a estequiometria do  $\text{SnO}$  e a análise populacional da tabela 6.5.1, obtemos uma ocupação fracionária de 2.54 elétrons no orbital degenerado  $16e$ .

É interessante estabelecer uma comparação sistemática entre os três aglomerados representando o  $\text{SnO}$ . Primeiramente, pode-se observar na fig. 6.5.1 que a energia dos níveis de valência decresce do aglomerado  $[\text{SnO}_4\text{Sn}_8]$ . Esta tendência é mais intensa entre o  $[\text{SnO}_4\text{Sn}_8]$  e o  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_8]$  do que entre os dois últimos aglomerados mostrados na fig. 6.5.1. O fato de que, nos dois últimos aglomerados, encontramos valores próximos tanto para a largura da banda de valência quanto para a posição do nível de Fermi indica que atingimos uma convergência razoável quanto ao tamanho do aglomerado. A análise populacional feita para o  $[\text{SnO}_4\text{Sn}_8]$ , veja tabela 6.5.1, é muito diferente dos resultados obtidos para os outros dois aglomerados: para o  $[\text{SnO}_4\text{Sn}_8]$  as cargas do Sn e O estão muito afastadas das cargas formais +2 e -1, enquanto que as cargas encontradas nos outros dois refletem um caráter mais iônico para a ligação entre o Sn e O. Uma descrição ruim do átomo central, em relação à vizinhança formada pelos átomos de oxigênio, poderia explicar este fato. Observando a fig. 6.4.1b, constatamos que no  $[\text{SnO}_4\text{Sn}_8]$  existe somente uma única camada de átomos de oxigênio, localizada abaixo do plano XY. Tal



construção não é encontrada, como pode ser visto, no  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_{12}]$  bem como no  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_8]$ , igual àquele a menos dos quatro átomos de Sn situados nos eixos X e Y. Desse modo, podemos dizer, observando a tab. 6.5.1, que a inclusão da camada de oxigênio é responsável pela diferença entre os resultados obtidos para o primeiro e segundo aglomerados, porém a adição de mais quatro átomos de Sn (eixos X e Y) não resultou em variações significativas nas cargas dos Sn e O no  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_{12}]$ . Logo, a conclusão é que, do ponto de vista da análise populacional, o aglomerado  $[\text{SnO}_4\text{Sn}_8]$  descreve mal o sólido somente com relação a vizinhança de átomos de oxigênio. A largura  $\Delta_V^P$  da banda de valência, de caráter predominantemente O(2p), calculada para  $[\text{SnO}_4\text{Sn}_8]$  é 7.7eV enquanto que a largura  $\Delta_V$  é aproximadamente a mesma, cerca de 6.4eV, nos outros dois aglomerados.

É possível se fazer principalmente duas observações a respeito destes resultados. Primeiro, notamos outra vez um desvio significativo nos valores calculados de  $\Delta_V^P$  para  $[\text{SnO}_4\text{Sn}_8]$  em relação aos outros dois aglomerados. Segundo, podemos considerar que o aglomerado  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_8]$  é o que apresenta uma proporção entre o número de átomos de Sn e de O mais próximo da proporção estequiométrica, e, portanto, deste ponto de vista é o que melhor representa o sólido; podemos observar que a diferença entre os valores de  $\Delta_V^P$  dos dois aglomerados maiores da tabela 6.5.1, os quais possuem respectivamente 1 e 5 átomos excedentes de Sn, é aproximadamente o mesmo (o desvio entre eles está em torno de 0.7%). Portanto, o afastamento da estequiometria no aglomerado  $[\text{SnO}_8\text{Sn}_{12}]$  não tem grande efeito. Por outro lado, ao aumentar o número de átomos de Sn, incluímos

mais quatro átomos de Sn no plano XY e asseguramos uma boa representação para a ligação Sn — Sn.

Na tabela 6.5.2 são dadas as cargas e as populações de Mulliken (eq. 4.5.12) para os maiores aglomerados representando cada um dos compostos estudados. Como mencionamos na seção 6.3, usamos a densidade modelo da eq. (4.6.4) para construir o potencial do aglomerado, o qual chamamos de potencial numérico. Podemos observar de imediato que a carga do  $\text{Sn}_c$  e  $\text{Sn}_p$ , em todos os casos, não é muito diferente, este fato é uma boa indicação de que os aglomerados escolhidos representam bem os sólidos, pois em nossos compostos todos os átomos de Sn são equivalentes. Podemos observar que a carga positiva no  $\text{Sn}_p$  é sempre um pouco maior que aquela associada ao  $\text{Sn}_c$ , indicando que o  $\text{Sn}_p$  tem mais caráter do íon livre  $\text{Sn}^{+2}$  ou  $\text{Sn}^{+4}$ . Isto é esperado, já que o  $\text{Sn}_p$  tem um número menor de ligações no aglomerado, o que não permite a formação plena das ligações covalentes. Por outro lado, a proporção das populações  $\text{Sn}(5s)$  para  $\text{Sn}(5p)$  é sempre maior para os  $\text{Sn}_p$ , mostrando a tendência destes átomos em ocupar preferencialmente o orbital 5s, como no íon livre. Como o  $\text{Sn}_c$  é evidentemente o mais bem descrito no aglomerado, nos concentraremos neste átomo, ao descrever a estrutura eletrônica do Sn.

Podemos observar nos compostos estanhosos do grupo VI, isto é,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnS}$  e  $\text{SnSe}$ , que a carga positiva sobre o  $\text{Sn}_c$  decresce do O para o Se refletindo o aumento da covalência na ligação Sn-X. Entretanto, o decréscimo na carga do  $\text{Sn}_c$  é notadamente mais intenso quando vamos do O para o S; este fato está consistente com a diferença significativa entre as

	SnO	SnF <sub>2</sub>	SnS	SnSe	SnO <sub>2</sub>	SnF <sub>4</sub>		
Sn <sub>c</sub>	4s	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000		
	4p	6.000	6.000	6.000	6.000	6.000		
	4d	9.993	9.995	9.998	9.999	9.993	9.988	
	5s	1.365	1.660	1.609	1.709	0.493	0.573	
	5p	1.394	0.670	1.363	1.432	0.698	0.644	
		+1.248	+1.675	+1.030	+0.860	+2.816	+2.795	
X	F1 { 2s 1.987				F <sub>eq</sub> { 2s 1.987			
	2p 5.875				2p 5.864			
	-0.862				-0.851			
	2s	1.945	3s	1.951	4s	1.954	2s	1.940
	2p	5.303	3p	5.125	4p	4.895	2p	5.448
		-1.248		-1.076		-0.849		-1.388
	F2 { 2s 1.995				F <sub>ax</sub> { 2s 1.999			
	2p 5.878				2p 5.760			
	-0.873				-0.759			
	Sn <sub>p</sub>	5s	1.568	1.800	1.773	1.818	0.697	0.543
5p		1.094	0.454	1.073	1.293	0.227	0.114	
		+1.338	+1.746	+1.154	+0.889	+3.076	+3.343	

Tabela 6.5.2 - Cargas e populações de Mulliken (eq.4.5.12)

obtidas para os aglomerados maiores, representando cada um dos compostos de Sn(II) e Sn(IV), com o potencial numérico.

eletronegatividades do O(3.5) e dos outros dois calcogêneos, cujos valores são bastante próximos: 2.5 e 2.4 respectivamente para o S e o Se. Porém, mesmo no mais iônico destes compostos, o SnO, a carga sobre o Sn está muito longe do valor formal +2 associado aos compostos de Sn(II). O decréscimo da carga positiva sobre o Sn<sub>c</sub> ao longo da série SnO, SnS e SnSe, corresponde a um aumento na ocupação dos orbitais de valência 5s e 5p.

O outro composto estanhoso da tabela 6.5.2 é o SnF<sub>2</sub>. Do ponto de vista da análise populacional feita, ele apresenta um grau de ionidade mais acentuado do que o SnO; mesmo assim, a carga sobre o Sn é diferente do valor formal +2. Com relação aos calcogenetos, podemos observar ainda que o SnF<sub>2</sub> tem configuração mais próxima do íon livre Sn<sup>+2</sup>(5s<sup>2</sup>5p<sup>0</sup>), isto é, a proporção 5s/5p é maior. Como mencionamos na seção 6.4, o SnF<sub>2</sub> tem duas espécies de átomos de flúor não equivalentes: F1 e F2, cujas as cargas estão discriminadas na tabela 6.5.2 e são ligeiramente menos negativas par os átomos de flúor da espécie 1.

Os dois compostos estânicos da tabela 6.5.2 são o SnO<sub>2</sub> e SnF<sub>4</sub>. A carga positiva sobre o Sn<sub>c</sub> indica aproximadamente o mesmo grau de ionidade entre os dois compostos; este resultado está compatível com as eletronegatividades de 3.5 e 4.0 associadas, respectivamente ao O e F. Para o SnF<sub>4</sub>, onde são encontrados dois tipos de átomos de flúor não equivalentes, F<sub>eq</sub> e F<sub>ax</sub> (veja. fig. 6.4.5), as cargas menos negativas estão associadas aos F<sub>ax</sub>. Encontramos este mesmo comportamento no capítulo 5 (tabela 5.4.1), onde o sólido foi descrito pelo aglomerado [SnF<sub>6</sub>]. A diferença de

cargas sobre os estanhos periféricos e o  $\text{Sn}_c$  é notadamente maior no  $\text{SnF}_4$ ; este resultado será discutido mais adiante.

Na tabela 6.5.3, mostramos os resultados obtidos para a análise populacional tipo Mulliken e Mulliken, feito para os maiores aglomerados representando os sólidos  $\text{SnS}$  e  $\text{SnO}_2$ , isto é,  $[\text{Sn}_7\text{Sn}_8]$  e  $[\text{Sn}_{10}\text{Sn}_{10}]$ , usando-se para o potencial Mulliken (eqs. 4.6.2 e 4.6.2a) para o aglomerado. Nosso objetivo ao apresentar tais resultados é estabelecer as diferenças principais entre as duas definições assumidas para a análise populacional, independente do potencial modelo adotado. Primeiramente, pode-se observar que para os dois compostos, as cargas sobre todos os átomos são maiores na análise tipo Mulliken. Este fato é esperado, pois nesta análise (eq. 4.5.13), os elementos fora da diagonal da matriz de população percentual dos orbitais atômicos são repartidos proporcionalmente em relação aos elementos da diagonal, acentuando desse modo a tendência de perder ou ganhar elétrons de um orbital em relação a outros. Observemos na tabela 6.5.3 os orbitais 5s e 5p do  $\text{Sn}_c$  no  $\text{SnS}$ ; pode-se notar, na análise de Mulliken, que a ocupação do orbital 5p é menor do que a ocupação do 5s. Na análise do tipo Mulliken esta tendência é acentuada e como resultado a diferença entre as ocupações nos dois orbitais é aumentada bem como a carga sobre o  $\text{Sn}_c$ ; o mesmo comportamento é observado no  $\text{SnO}_2$ . O segundo ponto a ser abordado diz respeito ao esvaziamento encontrado no  $\text{Sn}_c(5s)$  do  $\text{SnO}_2$  quando somente a análise usual de Mulliken é feita. Podemos dizer que este efeito está associado a definição da análise populacional, e se torna mais visível com o aumento do

		SnS		SnO <sub>2</sub>		
		tipo Mulliken	Mulliken	tipo Mulliken	Mulliken	
Sn <sub>c</sub>	4s	1.998	2.000	1.997	2.002	
	4p	5.999	5.998	5.999	6.002	
	4d	9.996	9.997	9.990	9.993	
	5s	1.623	1.564	0.252	0.048	
	5p	1.008	1.319	0.240	0.697	
			<u>+1.376</u>	<u>+1.122</u>	<u>+3.522</u>	<u>+3.258</u>
X	3s	1.965	1.945	1s { 1.999	2.000	
		5.352	5.066	2s { 1.976	1.941	
				2p { 5.764	5.457	
			<u>-1.317</u>	<u>-1.011</u>	<u>-1.739</u>	<u>-1.398</u>
	5s	1.755	1.748	0.562	0.691	
		0.924	1.166	0.081	0.231	
		<u>+1.321</u>	<u>+1.086</u>	<u>+3.357</u>	<u>+3.078</u>	

**Tabela 6.5.3** - Análise populacional tipo Mulliken e Mulliken feita nos maiores aglomerados representando os sólidos SnS e SnO<sub>2</sub> usando-se a densidade modelo dadas nas eqs. (4.6.2 e 4.6.2a) para definir o potencial do aglomerado (potencial Mulliken).

grau de ionidade do sistema. Para enfatizar este fato, lembremos que ele foi observado no SnO (veja tabela 6.5.3) e comentado acima. Por outro lado, podemos ainda observar, comparando-se os resultados obtidos pela análise usual de Mulliken nas tabelas 6.5.2 e 6.5.3, que as cargas sobre todos os átomos são maiores na segunda delas, onde usamos o potencial de Mulliken para o potencial modelo do aglomerado. Logo, o desacordo entre os resultados para as populações de Mulliken das duas tabelas é um efeito dos dois tipos diferentes de potenciais usados (Mulliken e numérico).

A seguir, apresentaremos as densidades de estados (DOS) totais e parciais, definidas como descrito na seção 4.8, para os maiores aglomerados de todos os compostos. Nestes diagramas, os orbitais de valência 5s e 5p foram descritos como uma média do  $Sn_c$  e  $Sn_p$ , independente da proporção  $Sn_c/Sn_p$  de cada aglomerado; a largura a meia altura da Lorentziana (eqs. 4.8.1 e 4.8.2) utilizada foi de 0.07eV.

Na fig. 6.5.2 mostramos os diagramas DOS total e parciais para o SnO. A DOS total é formada por um conjunto de distribuições localizadas em três regiões distintas de energia. A estrutura de mais baixa energia, cuja largura  $\Delta_v^a$  é de aproximadamente 2.10eV, é essencialmente a banda 2s do O; existe uma participação muito pequena dos orbitais Sn(4d), os quais formam uma banda estreita localizada em energias cerca de 3eV mais baixas. O conjunto seguinte, onde a contribuição dominante é dada pelos orbitais 2p do oxigênio, mostra um grau significativo de mistura principalmente entre os orbitais O(2p) e Sn(5s), embora a participação do Sn(5p) esteja longe de ser

desprezível. O comportamento descrito acima evidencia o caráter covalente do SnO, resultado também deduzido qualitativamente da análise populacional de Mulliken. A energia do nível de Fermi foi calculado em torno de  $-10.4\text{eV}$  e para a largura da banda de valência de caráter p do anion  $\Delta_V^P=6.4\text{eV}$ . A banda 5p do Sn forma praticamente sozinha a estrutura encontrada na região de mais alta energia de níveis desocupados.

Na fig. 6.5.3, mostramos as densidades de estados parciais dos orbitais 5s e 5p por átomo de Sn central e periférico. Comparando-se estes diagramas com aqueles dos Sn(5s) e Sn(5p) na fig. 6.5.2, podemos identificar facilmente as contribuições devidas ao Sn<sub>c</sub> e Sn<sub>p</sub>. Na verdade, para um mesmo orbital, as DOS parciais obtidas deveriam ser iguais para quaisquer átomos de Sn, pois em todos os compostos estudados os Sn são equivalentes. A discordância entre os diagramas obtidos para um dado orbital ocorre porque, no interior do aglomerado, o Sn<sub>c</sub> é melhor descrito que os estanhos periféricos: enquanto que o Sn<sub>c</sub> está inteiramente envolvido pelos seus vizinhos mais próximos, os Sn<sub>p</sub>, localizados na fronteira do aglomerado, têm a sua vizinhança truncada. Como resultado desta não equivalência entre os Sn, artificialmente introduzida pela própria construção do aglomerado, as densidades de estados parciais do Sn<sub>c</sub>(5s) e Sn<sub>c</sub>(5p) apresentam uma estrutura menos espalhada do que aquela obtida para os Sn<sub>p</sub>.

O efeito do truncamento do aglomerado poderia ser minimizado, deformando-se os orbitais atômicos 5s e 5p da base associada aos Sn<sub>p</sub> o que os tornaria mais parecidos com o Sn<sub>c</sub>, o qual não necessita de artifícios tão drásticos. Como mostramos



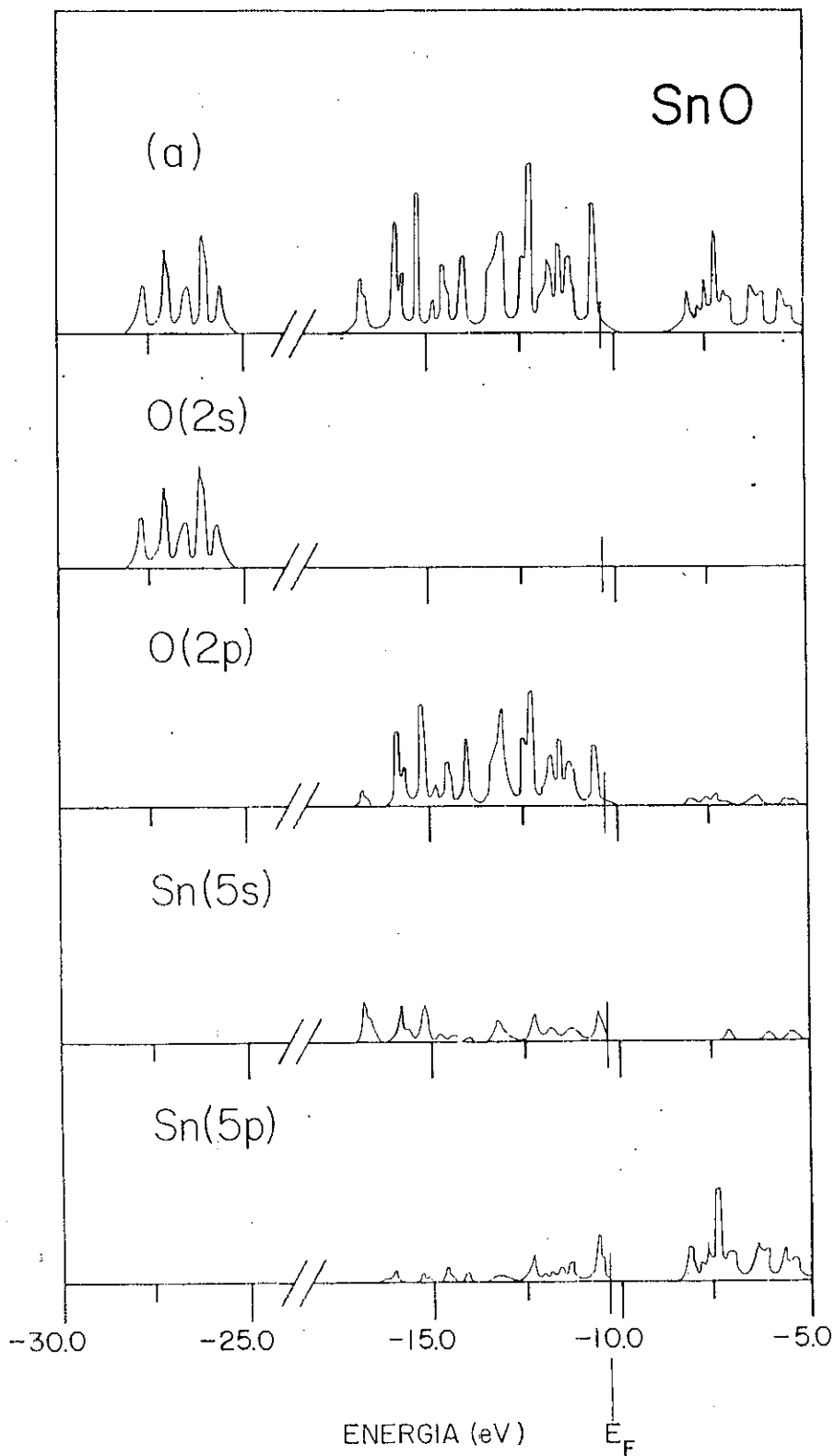
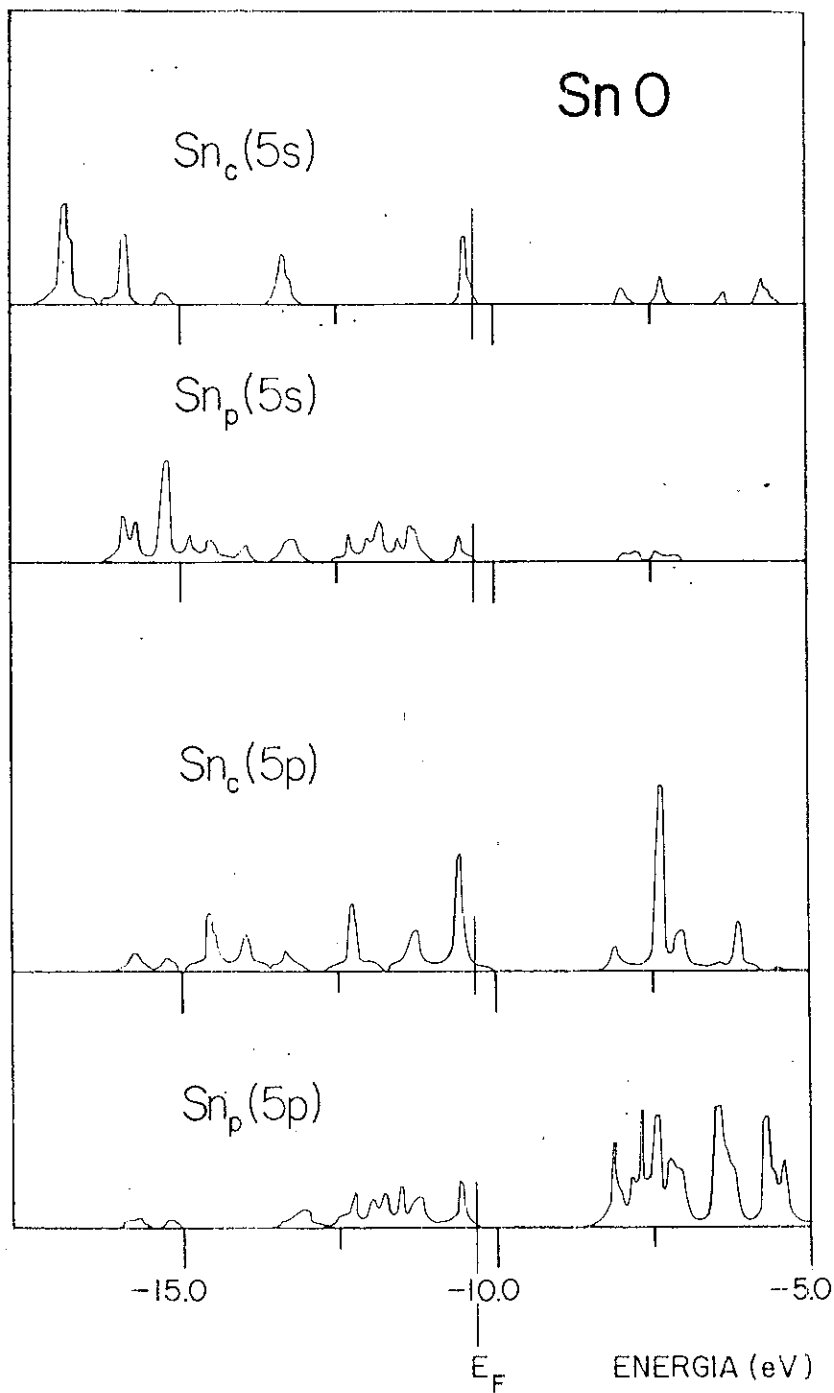


Figura 6.5.2 - Densidades de estados total (a) e parciais por molécula, normalizadas em relação ao pico de altura máxima.



**Figura 6.5.3** - Densidades de estados parciais por átomo de Sn<sub>c</sub> e Sn<sub>p</sub> normalizadas em relação ao pico de altura máxima da DOS total.

na seção 4.4, podemos modificar os orbitais atômicos da base, somando-se ao potencial atômico um poço (fig. 4.4.1), cuja deformação nos orbitais mais externos pode ser regulada pelos valores atribuídos aos parâmetros que definem respectivamente o raio e o alcance do poço de potencial. No caso de estudos de propriedades óticas de cristais iônicos semi-condutores, este artifício pode ser utilizado para uma melhor descrição do sólido (9).

No cálculo de todos os aglomerados, usamos a mesma base para descrever ambos os Sn e, como mencionamos na seção 6.2, utilizamos o poço de potencial descrito na eq. (4.4.3) com o objetivo de tornar os orbitais de valência do Sn menos difusos, porém sem introduzir qualquer deformação nestes orbitais, pois estávamos interessadas nas propriedades hiperfinas locais do átomo do Sn central.

Na fig. 6.5.4, mostramos as densidades de estados total e parciais obtidas para o aglomerado  $[\text{SnF}_{11}\text{Sn}_4]$  representando o  $\text{SnF}_2$ . Como falamos na seção anterior, este composto estanhoso apresenta dois tipos de átomos de flúor não equivalentes F1 e F2, cujas contribuições são mostradas separadamente. A região de mais baixa energia é caracterizada por uma mistura bastante acentuada entre os orbitais Sn(4d) e F(2s), sendo que as contribuições associadas aos F1 e F2 estão definidas em regiões de energias nitidamente distintas, cujas larguras são aproximadamente da mesma ordem de grandeza e calculadas em torno de 2eV, enquanto a largura total obtida para a sub-banda 2s é 3.7eV. A mistura F(2s) com Sn(4d) se reflete no aumento da densidade de estado total nesta região

entre  $\sim -30$ .eV e  $-25$ .eV, alargando esta banda para  $\Delta_V^s = 3.9$ eV; este resultado mostra a importância da inclusão do orbital Sn(4d) na base. A mistura do orbital Sn(4d) com o orbital s do anion é mais acentuada para o F, devido ao fato da energia do orbital F(2s) ser mais baixa, e, portanto, mais próxima da energia do Sn(4d), do que a energia dos orbitais s de valência dos outros anions (O, S e Se).

Os diagramas seguintes mostram que o restante da banda de valência (fig. 6.5.4a) é devido fundamentalmente aos orbitais 2p dos átomos de F1 e F2; além disso, pode-se observar ainda que estas contribuições, inversamente à situação encontrada na banda F(2s), estão bastante misturadas. A participação do Sn(5s) na banda de valência não é desprezível, porém está concentrada predominantemente na região de energias mais altas (próximas ao nível de Fermi), onde as contribuições dos F(2p) são negligenciáveis. Este fato mostra que o grau de mistura entre os orbitais de valência do Sn e F é pequeno, confirmando os resultados obtidos da análise de Mulliken, ou seja, o caráter mais iônico deste composto em relação ao SnO. Uma outra indicação da ionicidade encontrada no SnF<sub>2</sub> é a participação muito pequena do Sn(5p) na banda de valência: a banda do Sn(5p) está concentrada na região de mais alta energia da fig. 6.5.4 (orbitais desocupados). O valor determinado para  $\Delta_V^p$  é 7.4eV, maior do que aquele obtido para o SnO. Na fig. 6.5.5 discriminamos as contribuições associadas aos Sn<sub>c</sub> e Sn<sub>p</sub> nas densidades de estados parciais Sn(5s) e Sn(5p).

Os resultados relativos aos compostos SnS e SnSe serão analisados em conjunto. A estrutura de níveis de energia

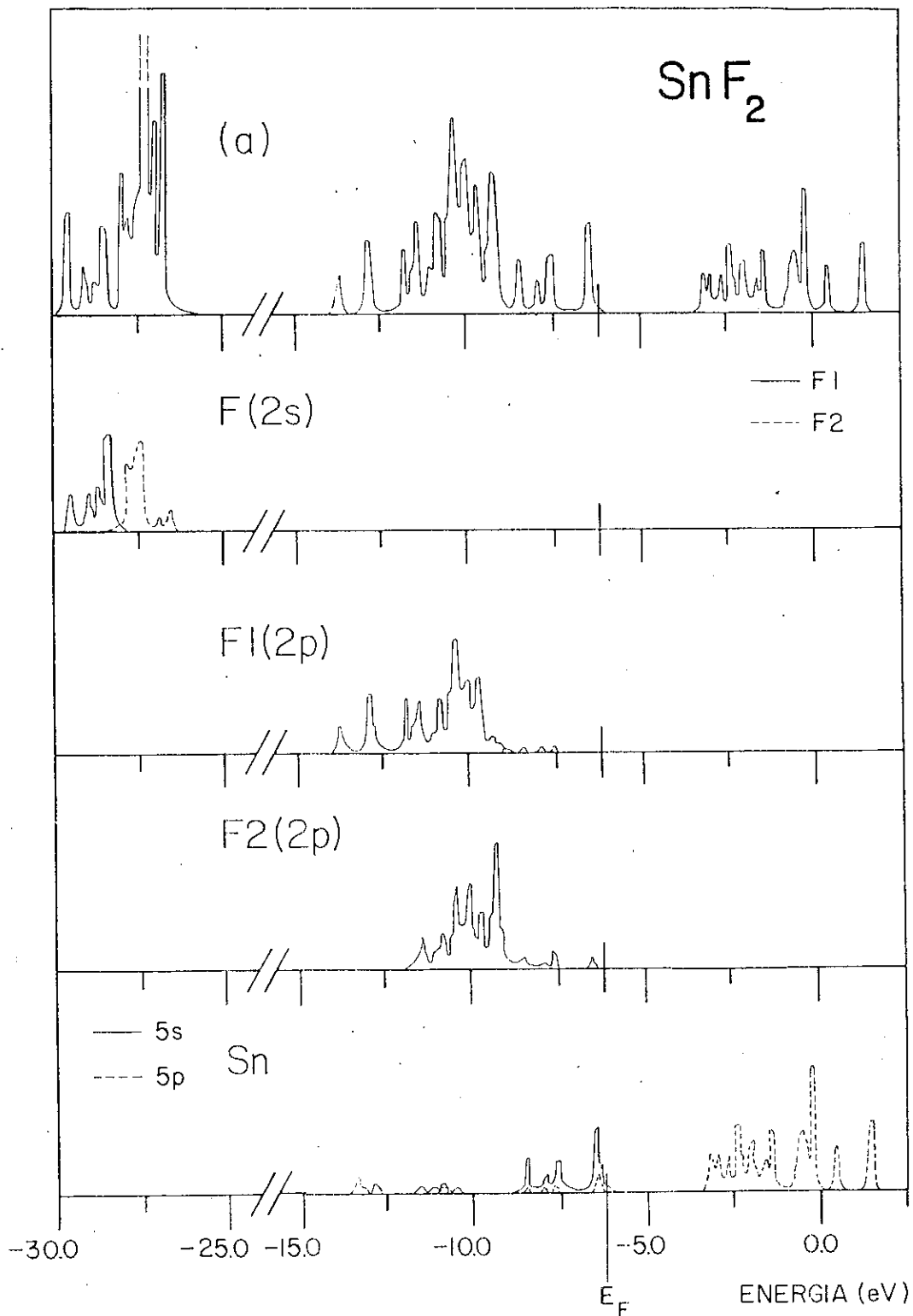


Figura 6.5.4 - Densidades de estados total (a) e parciais por molécula, normalizadas em relação ao pico de altura máxima.

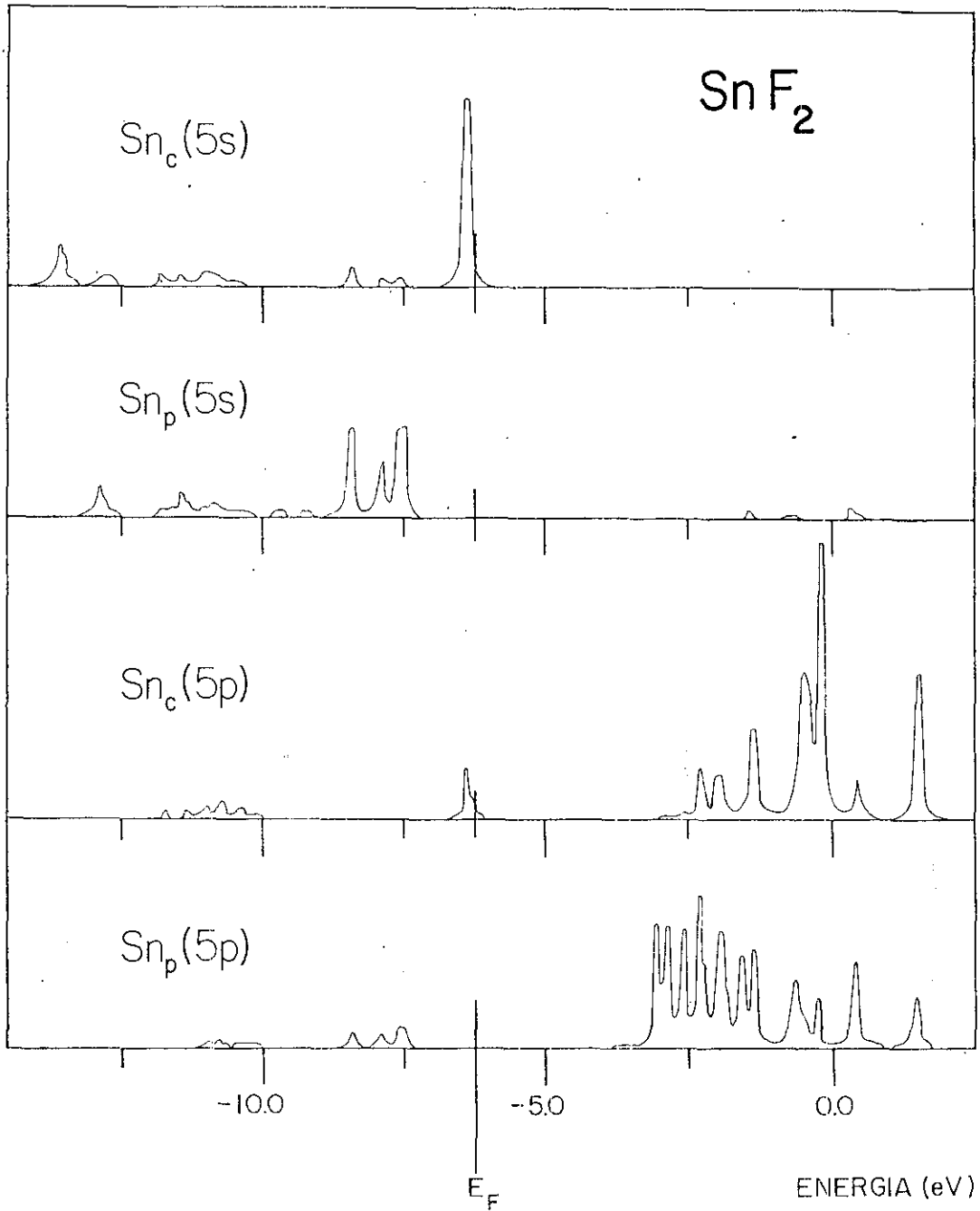


Figura 6.5.5 - Densidades de estados parciais por átomo de  $\text{Sn}_c$  e  $\text{Sn}_p$ , normalizadas em relação ao pico de altura máxima da DOS total.

é similar nestes dois compostos estanhosos. O primeiro grupo de níveis (figs. 6.5.6 e 6.5.7) forma a banda 2s dos átomos calcogénios (na qual a mistura com Sn(4d) é desprezível), enquanto que o segundo descreve a ligação entre os orbitais de valência do Sn e o orbital p do calcogénio. Este último grupo pode ser separado em dois subconjuntos: o primeiro deles é constituído principalmente pelo orbital 5s do Sn, enquanto que no segundo a contribuição dominante está ligada aos orbitais p do anion, embora a participação do Sn(5p) seja significativa. Na realidade, as duas figuras mostram um acentuado grau de mistura entre o Sn e S ou Se, a maior entre todos os compostos estudados, indicando um significativo carácter covalente nestes compostos estanhosos.

Como mencionamos anteriormente, o SnS e o SnSe são dois semicondutores típicos do grupo IV-VI e por esta razão apresentamos nas figs. 6.5.6a e 6.5.7a, os espectros experimentais de fotoemissão (10) da banda de valência, obtidos para estes dois compostos. A escala de energia do espectro experimental e os diagramas DOS é a mesma; a energia de valor zero na escala de energia do fóton foi trasladada para coincidir aproximadamente com a energia do nível de Fermi nos diagramas DOS. Podemos observar que a densidade de estados está consistente com a estrutura, como um todo, do espectro de fotoemissão, em ambos os aglomerados. A análise qualitativa mostra que o pico do espectro experimental de mais baixa energia representa a ionização do orbital do aglomerado contendo basicamente os orbitais S(3s) (fig. 6.5.6) e Se(4s) (fig. 6.5.7), enquanto que o pico intermediário corresponde a

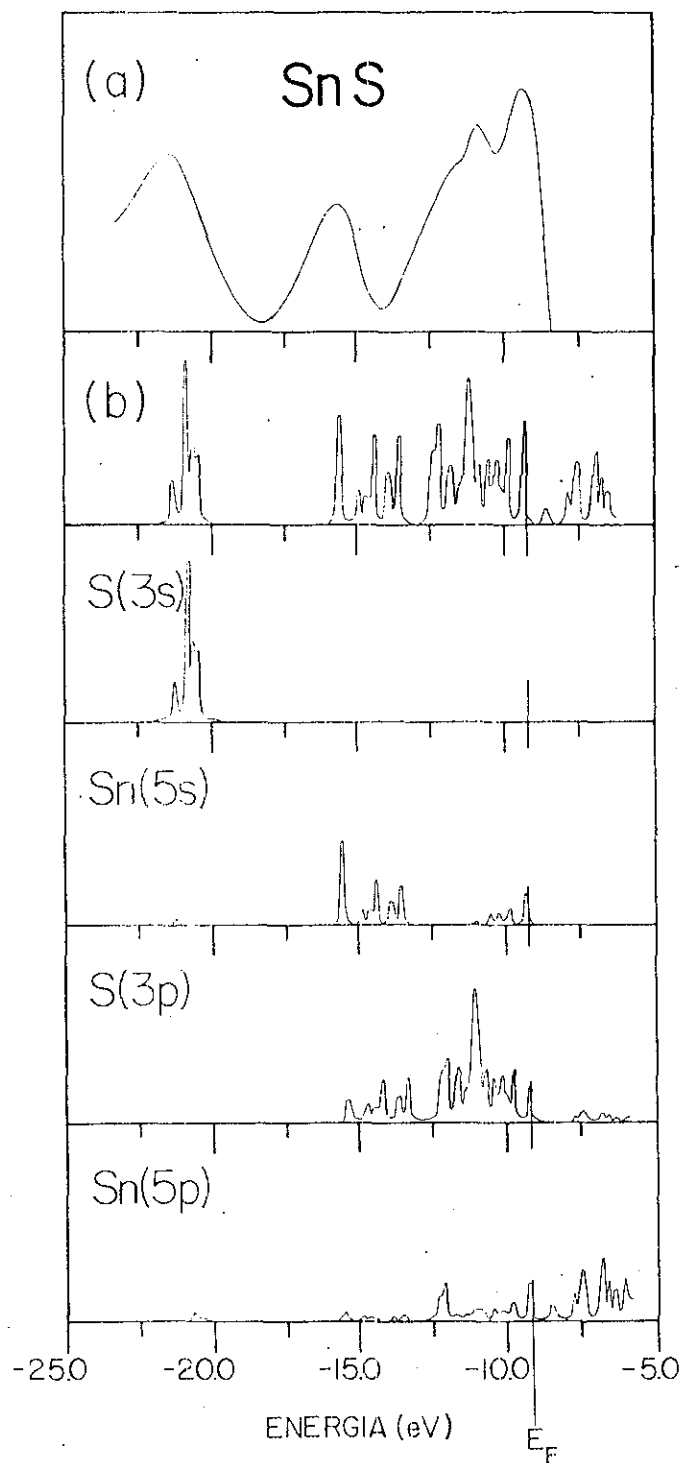


Figura 6.5.6 - Densidades de estados total (b) e parciais por molécula do SnS, normalizadas em relação ao pico de altura máxima; (a) espectro de fotoemissão da banda de valência do SnS (10), obtido com fótons de 1486.6eV.



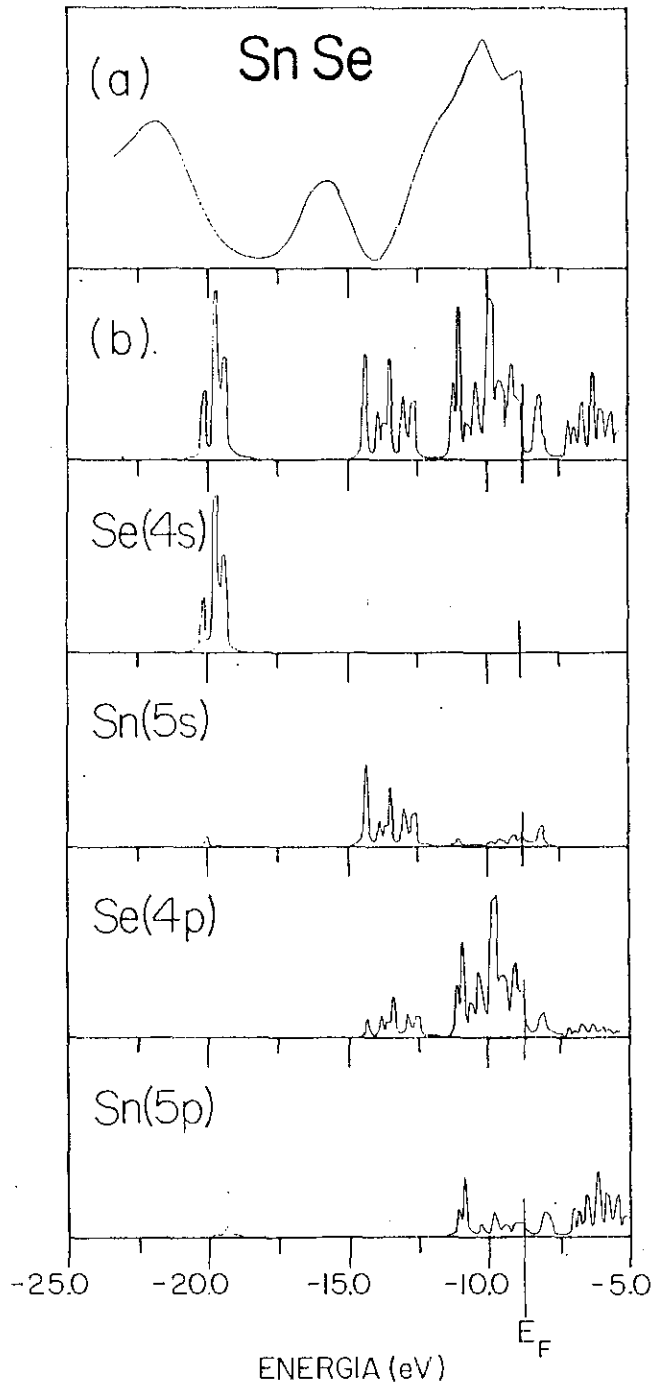


Figura 6.5.7 - Densidades de estados total (b) e parciais por molécula do SnSe, normalizadas em relação ao pico de altura máxima; (a) espectro de fotoemissão da banda de valência do SnSe (10), obtido com fótons de 1486.6eV.

banda com caráter predominante Sn(5s). O último pico dos espectros experimentais apresenta uma considerável estrutura fina, a qual, com a ajuda dos diagramas DOS, pode ser interpretada como uma superposição das contribuições dos elétrons Sn(5p) e principalmente dos elétrons p de valência dos anions, ou seja S(3p) e Se(4p).

A largura total das bandas de valência determinada nos espectros experimentais é cerca de 14eV para ambos os compostos, enquanto que o valor teoricamente obtido em nossos cálculos é 12.6eV e 11.7eV respectivamente para o SnS e SnSe. As larguras das bandas s e p são respectivamente,  $\Delta_V^s \approx 2.0\text{eV}$  e  $\Delta_V^p = 6.3\text{eV}$  para o SnS e  $\Delta_V^s \approx 2.0\text{eV}$  e  $\Delta_V^p = 6.0\text{eV}$  para o SnSe.

Nas figs. 6.5.8 e 6.5.9 apresentamos as densidades de estados parciais calculadas para os orbitais 5s e 5p dos Sn<sub>c</sub> e Sn<sub>p</sub> no SnS e SnSe respectivamente.

Na fig. 6.5.10 são mostradas as densidades de estados total e parciais derivadas para o aglomerado  $[\text{SnO}_{10}\text{Sn}_{10}]$  representando o SnO<sub>2</sub>. A estrutura encontrada na região de mais baixa energia na DOS total é a banda 2s do oxigênio, a qual apresenta uma mistura significativa com Sn(4d); o restante da banda de valência, como pode ser visto observando-se as DOS parciais, contem uma mistura desprezível entre os orbitais de valência Sn(5s) e O(2p) com predominância quase total deste último, caracterizando um grau de ionicidade significativo na ligação Sn-O. A largura do  $\Delta_V^p$  experimental é 9eV (11) enquanto que o valor calculado por nós é  $\Delta_V^p = 6.6\text{eV}$ . A fig. 6.5.11 representa as DOS parciais do Sn<sub>c</sub> e Sn<sub>p</sub>.

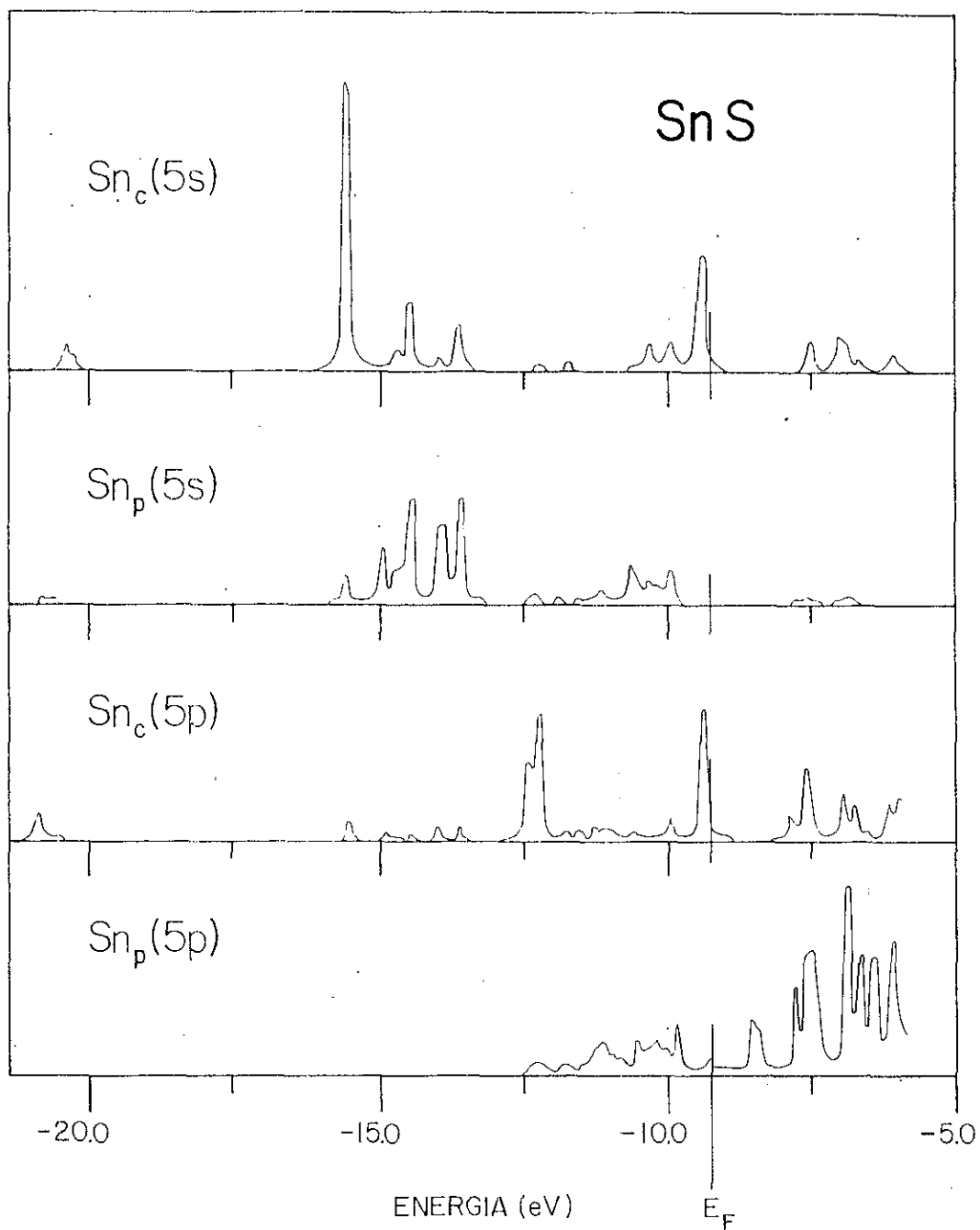


Figura 6.5.8 - Densidades de estados parciais por átomo de  $\text{Sn}_c$  e  $\text{Sn}_p$ , normalizadas em relação ao pico de altura máxima da DOS total.

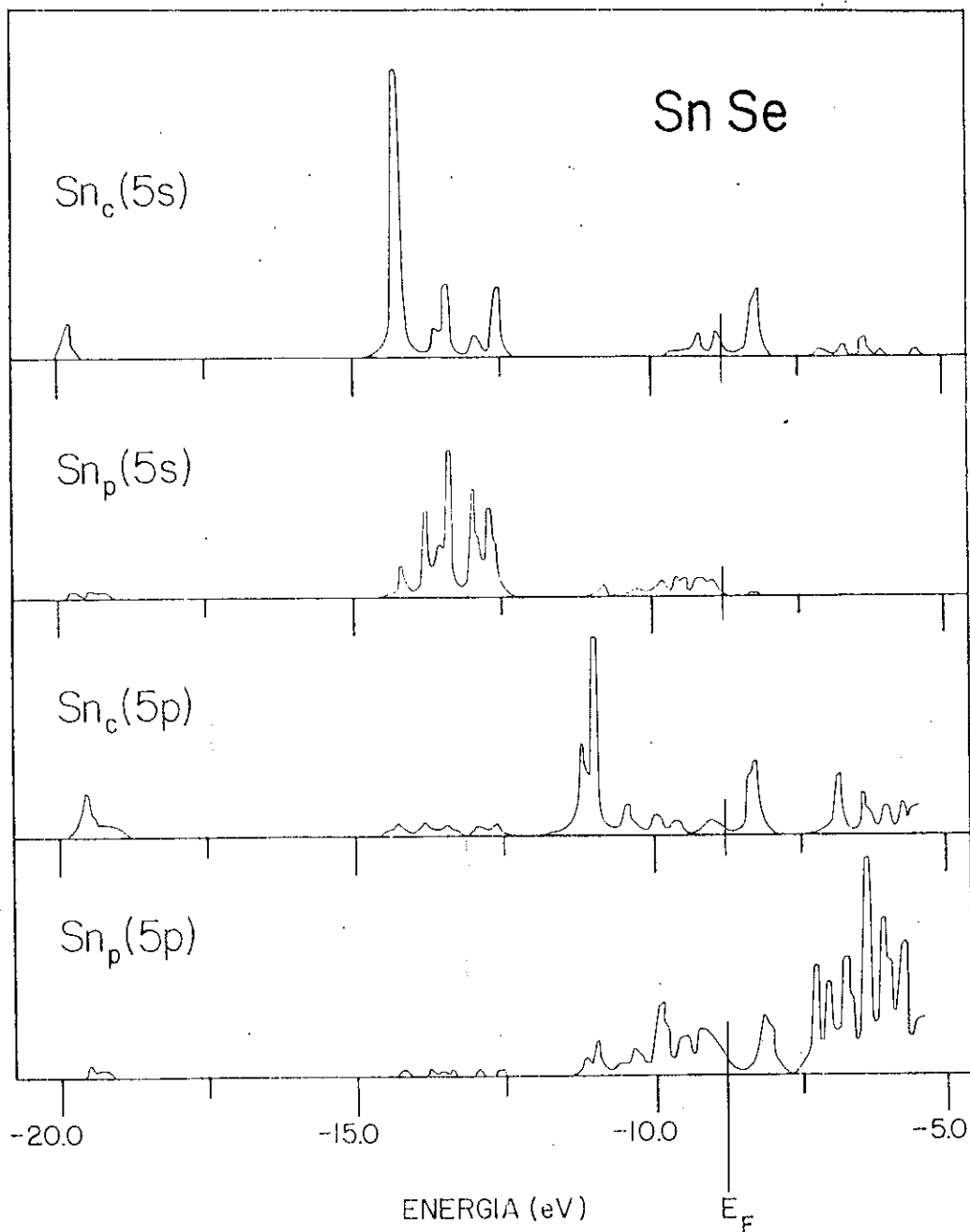


Figura 6.5.9 - Densidades de estados por átomo de  $\text{Sn}_c$  e  $\text{Sn}_p$ , normalizadas em relação ao pico de altura máxima da DOS total.

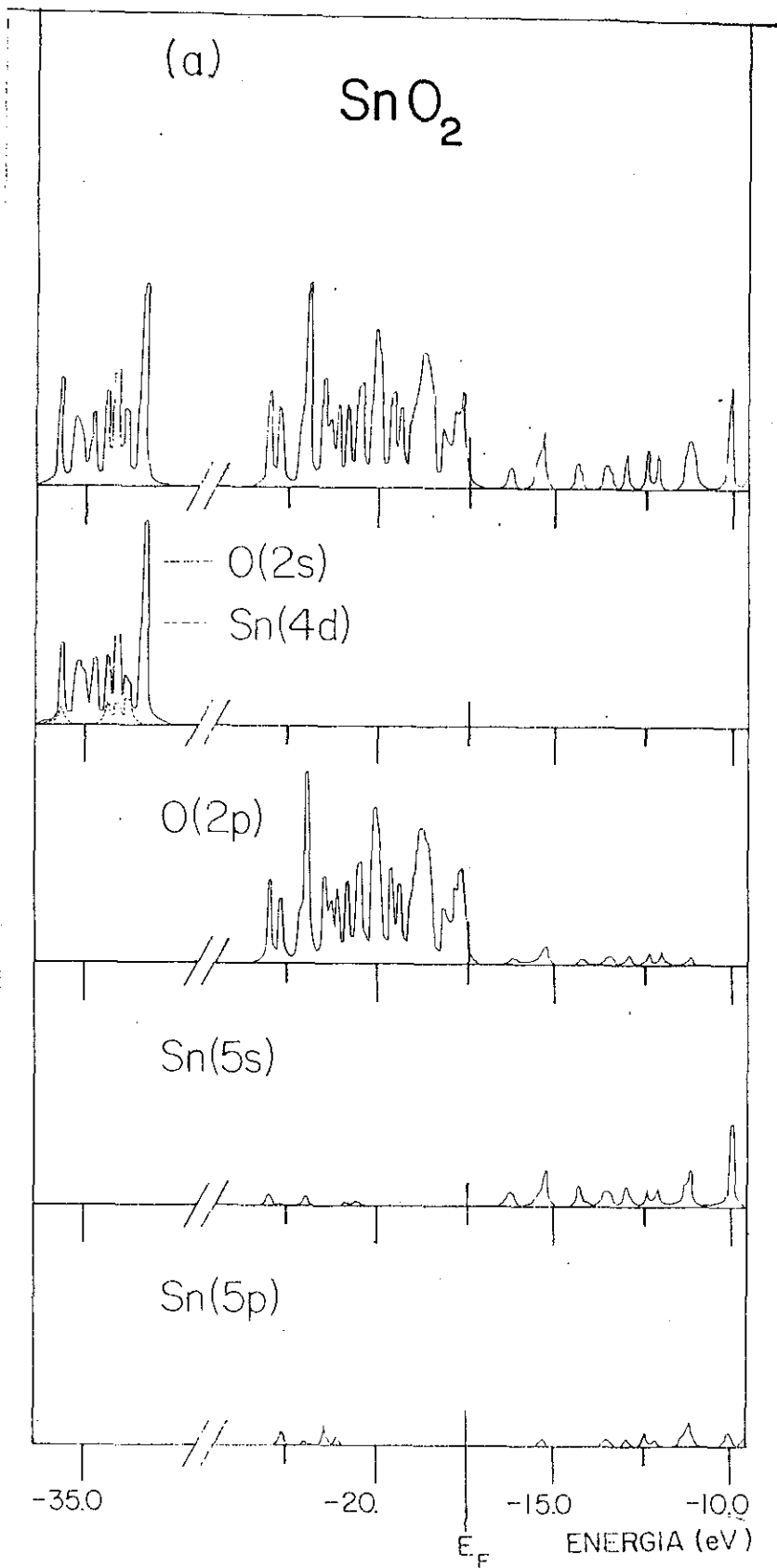


Figura 6.5.10 Densidades de estados total (a) e parciais por molécula do  $\text{SnO}_2$ , normalizadas em relação ao pico de altura máxima.

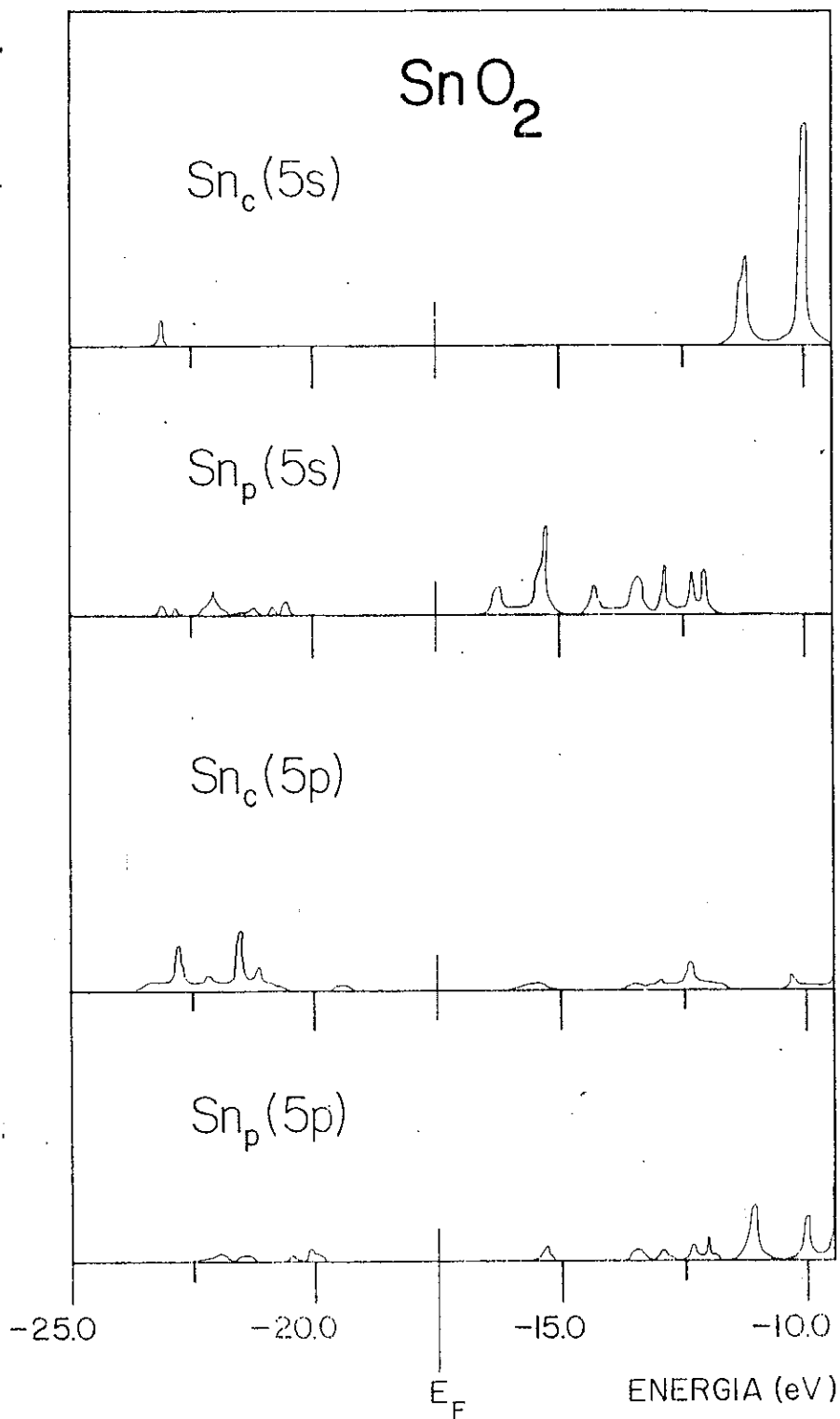


Figura 6.5.11 Densidades de estados parciais por átomo de  $\text{Sn}_c$  e  $\text{Sn}_p$ , normalizadas em relação ao pico de altura máxima da DOS total.

Os diagramas DOS obtidos para o aglomerado  $[\text{SnF}_{22}\text{Sn}_4]$  representando o  $\text{SnF}_4$  são mostrados na fig. 6.5.12. Do mesmo modo que o  $\text{SnF}_2$ , o  $\text{SnF}_4$  apresenta dois tipos de átomos de flúor não equivalentes no sólido:  $F_{\text{eq}}$  e  $F_{\text{ax}}$ . A primeira banda de valência de largura  $\Delta_V^S \approx 3.0\text{eV}$ , em torno de 26.0 — 30.0eV, apresenta forte mistura entre  $F(2s)$  e  $\text{Sn}(4d)$ . Na sub-banda  $F(2s)$ , podemos observar nitidamente a contribuição individual do  $F_{\text{eq}}$  e  $F_{\text{ax}}$ : as larguras das bandas  $F_{\text{eq}}(2s)$  e  $F_{\text{ax}}(2s)$  são respectivamente 1.8 e 2.4eV e a largura total da banda  $F(2s)$  é cerca de 3.0eV. O restante da banda de valência, como no  $\text{SnO}_2$ , apresenta uma mistura desprezível entre os orbitais valência do Sn e F: ela pode praticamente ser definida como a banda do  $F(2p)$ , onde a largura da banda  $F_{\text{eq}}(2p)$  é significativamente maior do que aquela relativa ao  $F_{\text{ax}}(2p)$ . Isto é facilmente explicado se observarmos o desenho do sólido (fig. 6.4.5); neste, vê-se que os Sn e os  $F_{\text{eq}}$  formam ligações planares, enquanto os  $F_{\text{ax}}$  ficam mais isolados. A largura da banda de valência  $\Delta_V^P$  foi calculada em torno de 7.7eV. Na fig. 6.5.13 apresentamos as projeções das densidades de estados nos orbitais  $\text{Sn}(5s)$  e  $\text{Sn}(5p)$  para os Sn central e periféricos.

Observando-se as densidades de estado parciais dos orbitais de valência 5s e 5p dos  $\text{Sn}_c$  e  $\text{Sn}_p$ , determinadas para os maiores aglomerados representando os sólidos estudados, verificamos que as maiores diferenças entre o  $\text{Sn}_c$  e  $\text{Sn}_p$  ocorrem naqueles descrevendo o  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnF}_4$ . Este comportamento é explicado considerando-se que, nestes aglomerados, os estanho periféricos estão mais isolados e, portanto, pior descritos do que os  $\text{Sn}_p$  dos outros aglomerados. Isto pode ser constatado,

observando-se as figs. 6.4.1 a 6.4.5.

Na tabela 6.5.4 estão agrupados os parâmetros relacionados a distribuição das energias monoelétrônicas calculados, bem como alguns dados experimentais e valores obtidos de cálculos de banda que foram encontrados na literatura.

Iniciaremos os comentários sobre esta tabela, analisando a banda de valência  $s$  dos anions. Como mencionamos anteriormente, os compostos  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnF}_4$  apresentam uma mistura significativa entre os orbitais de valência  $s$  dos anions e o orbital  $\text{Sn}(4d)$ , sendo que nos dois compostos de  $\text{F}$  esta característica é muito mais acentuada. O efeito desta mistura deve resultar tanto em um alargamento da banda  $s$ , como também no aumento da DOS nesta região de energia. De fato, os valores obtidos para  $\Delta_v^s$  nestes três compostos são os maiores da tabela e uma comparação entre eles mostra, além disso, que a mistura entre o orbital  $2s$  do anion e o  $\text{Sn}(4d)$  é bem menos intensa para o  $\text{SnO}_2$  como pode ser constatado observando-se as figs. 6.5.4, 6.5.10 e 6.5.12. No caso do  $\text{SnO}$ , esta mistura existe, mas é muito pequena, enquanto é inexistente para o  $\text{SnS}$  e  $\text{SnSe}$ . Este resultado pode ser compreendido considerando-se que no átomo livre a energia do orbital  $\text{Sn}(4d)$  está bem próxima daquelas obtidas para o  $\text{O}(2s)$  e  $\text{F}(2s)$ , o que não ocorre para o  $\text{S}(3s)$  e  $\text{Se}(4s)$ , como mostrado na fig. 6.5.14. Estas energias foram obtidas usando-se para os cálculos atômicos a teoria da densidade local e para o termo de troca, a aproximação de Kohn e Sham (eq. 3.6.3).

Infelizmente, não encontramos na literatura



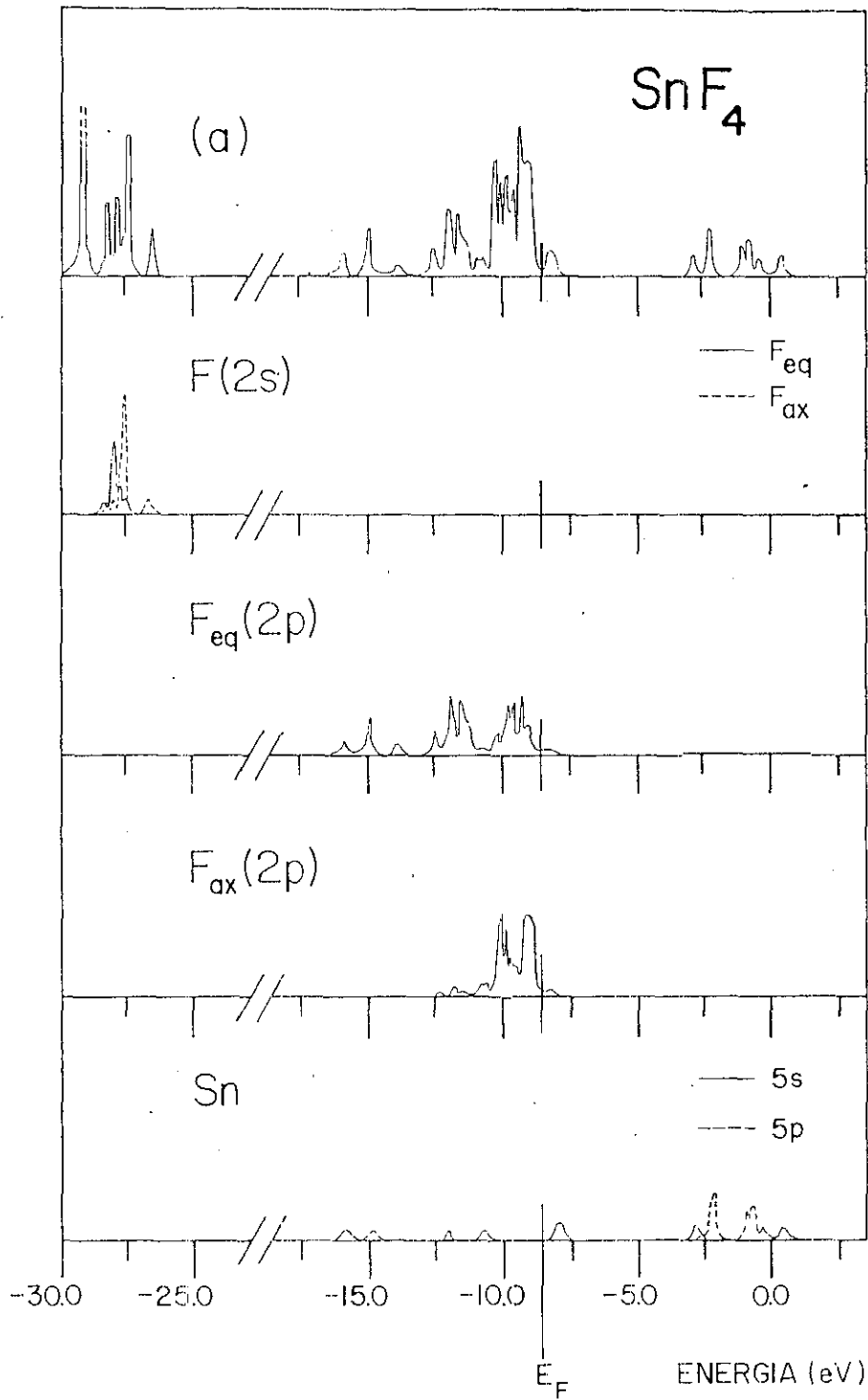


Figura 6.5.12- Densidades de estados total (a) e parciais por molécula do  $\text{SnF}_4$ , normalizadas em relação ao pico de altura máxima.

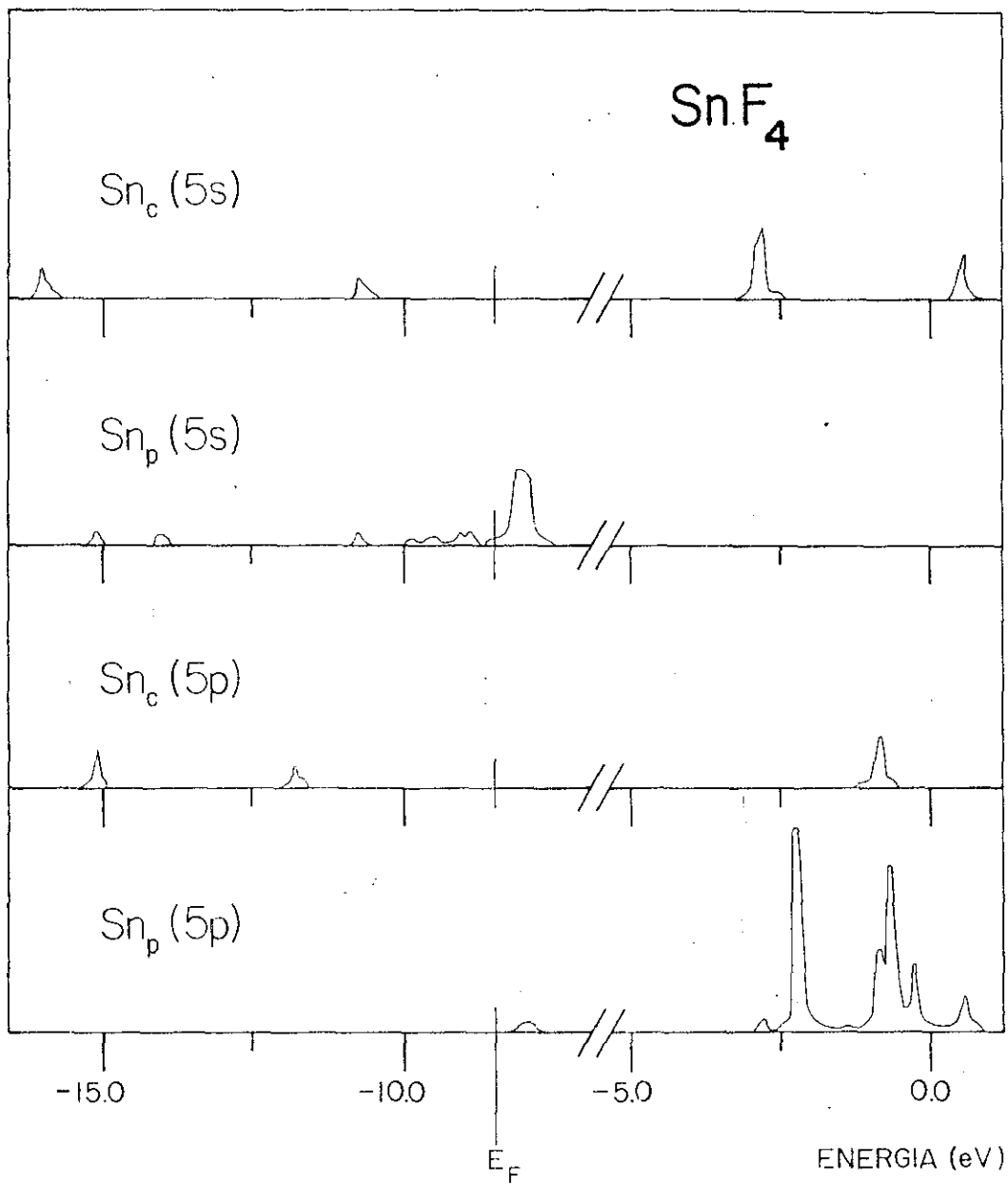


Figura 6.5.13- Densidades de estados parciais por átomo de  $\text{Sn}_c$  e  $\text{Sn}_p$ , normalizadas em relação ao pico de altura máxima da DOS total.

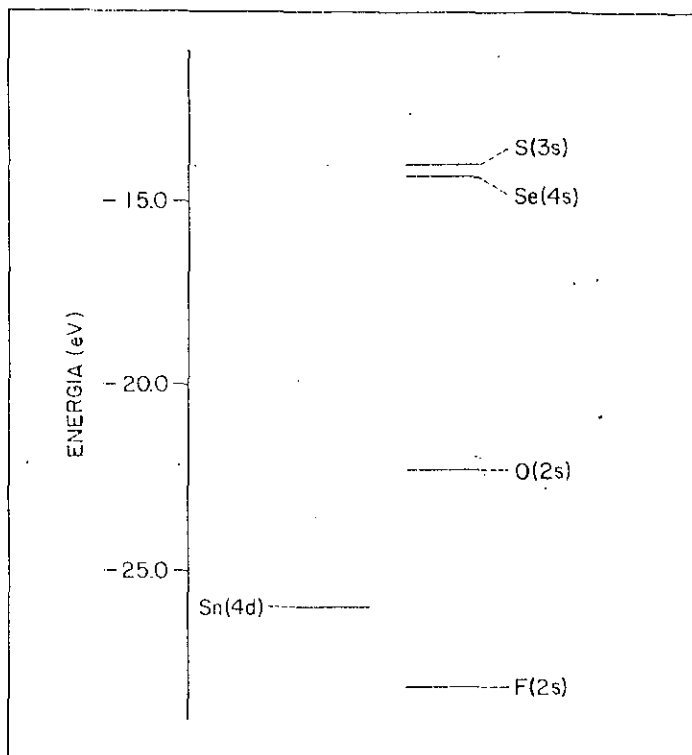


Figura 6.5.14

resultados experimentais de fotoemissão. Será interessante que essas medidas sejam feitas, para que nossa predição de  $\Delta_V^s$  possa ser verificada. Com tais experimentos, poderíamos ainda observar se, de fato, existe um aumento da intensidade de fotoemissão nesta região da energia, associado ao aumento na DOS e à maior seção de choque do Sn(4d).

As larguras obtidas para os semicondutores SnS e SnSe são menores do que aquelas determinadas dos espectros de fotoemissão (10). Parte dessa diferença pode ser atribuída à forte dependência da resolução dos picos experimentais com a energia do fóton.

Podemos observar valores bastante próximos para a largura da banda  $\Delta_V^p$  em todos os sólidos. É interessante notar que as maiores larguras foram obtidas exatamente para os

compostos que apresentam dois grupos de ânions não equivalentes, ou seja,  $\text{SnF}_2$  e  $\text{SnF}_4$ . No caso do  $\text{SnF}_4$ , isto é explicado considerando-se que os flúor equatoriais formam ligações em cadeia  $\dots\text{F}-\text{Sn}-\text{F}\dots$  em planos paralelos (veja fig. 6.4.5). Estas ligações alargam a banda  $F_{\text{eq}}(2p)$  como é mostrado na fig. 6.5.12. Devido a baixa simetria do  $\text{SnF}_2$ , é difícil fazer-se uma análise semelhante; entretanto, observando as DOS parciais dos orbitais 2p associados aos dois tipos de flúor, constatamos que o flúor F1 forma uma banda mais larga do que o flúor tipo F2. A diferença entre as larguras da banda  $\Delta_V^p$  teórico e experimental para o  $\text{SnS}$  (10),  $\text{SnSe}$  (10), e  $\text{SnO}_2$  (11b) está em torno de 30%.

Somente encontramos cálculos de bandas para o  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnSe}$  e  $\text{SnO}_2$  que são semicondutores. Parke e Srivastava (14) usaram um método pseudopotencial semi-empírico para estudar o  $\text{SnS}$ . Car et al (15) estudaram somente o  $\text{SnSe}$  com um método semelhante. Robertson (12) estudou ambos,  $\text{SnS}$  e  $\text{SnSe}$ , com o método tight-binding (ligações fortes) parametrizado e obteve diagramas DOS semelhantes àqueles encontrados em nossos cálculos, embora tenha assumido para estes compostos a simetria FCC.

Para o  $\text{SnO}_2$ , Arlinghaus (13) realizou um cálculo com o método APW (Onda Plana Aumentada), usando a aproximação "Muffin-tin" para o potencial do sólido. É o único cálculo em que o orbital  $\text{Sn}(4d)$  não foi congelado. Jacquemin e Bordure (16) utilizaram o método KKR (funções de Green) também considerando a aproximação "Muffin-tin". Robertson (4) usou o método tight-binding parametrizado; finalmente Svane e Antoncik

(11a) utilizaram o método LMTO (Linear Muffin-tin orbitals) no qual consideraram alguns efeitos relativísticos em média.

Na tabela 6.5.4, mostramos as larguras das bandas de valência  $\Delta_V^s$  e  $\Delta_V^p$  obtidas através destes cálculos. Podemos observar que os valores de  $\Delta_V^s$  são bastante parecidos entre si e também semelhantes aos obtidos por nós.

Verifica-se que o método tight-binding obtem valores maiores de  $\Delta_V^p$  para os três compostos do que aqueles determinados em nossos cálculos. No caso do  $\text{SnO}_2$ , a largura  $\Delta_V^p$  derivada do método TB também é maior do que as  $\Delta_V^p$  obtidas pelos métodos APW e LMTO. O valor de  $\Delta_V^p$  calculado neste último método é aproximadamente igual ao valor calculado por nós.

As larguras da banda de valência  $\Delta_V^p$  para o  $\text{SnO}_2$  calculadas com os diferentes métodos de banda, diferem bastante entre si. Como comentam Svane e Antoncik (11a), devemos ter cautela em considerar a largura experimental como absolutamente correta, dada a dificuldade que existe na determinação da posição do máximo da banda de valência.

Verifica-se na literatura, que para os cálculos de bandas nas quais foi utilizada a aproximação "Muffin-tin" para o potencial do sólido, é feita uma análise de distribuição de cargas integrando-se a carga eletrônica dentro e fora das esferas "Muffin-tin". Desse modo, são derivadas cargas e populações para os átomos. Por considerarmos esta maneira de atribuir cargas bastante artificial, não comparamos estes resultados com nossas cargas e populações.

	SnO	SnF <sub>2</sub>	SnS	SnSe	SnO <sub>2</sub>	SnF <sub>4</sub>
$E_f$	-10.4	-6.2	-9.2	-8.7	-17.5	-8.3
$\Delta_V^s$	2.1	3.9	~2.0	~2.0	2.3	3.0
$\Delta_V^p$	6.4	7.4	6.3	6.0	6.6	7.7
$\Delta_V^s$	—	—	~4.	~5.	—	—
(experimental)						
$\Delta_V^p$	—	—	~10 <sup>a)</sup>	~9 <sup>a)</sup>	~9 <sup>b)</sup>	—
(experimental)						
$\Delta_V^s$	—	—	~2.0(TB) <sup>c)</sup>	~2.0(TB) <sup>c)</sup>	~1.4(APW) <sup>d)</sup> ~2.0(TB) <sup>e)</sup>	—
(cálculo de bandas)			(FCC)	(FCC)		
$\Delta_V^p$	—	—	~8.5(TB) <sup>c)</sup>	~8.5(TB) <sup>c)</sup>	4.8(APW) <sup>d)</sup> ~10(TB) <sup>e)</sup>	—
(cálculo de bandas)			(FCC)	(FCC)	6.6(LMTO) <sup>f)</sup>	

**Tabela 6.5.4** - Energia de Fermi ( $E_f$ ), larguras da banda de valência de caráter 2s do anion ( $\Delta_V^s$ ), larguras da banda de valência de caráter 2p do anion ( $\Delta_V^p$ ); todas as energias em eV.

a) referência 10; b) referência 11b; c) referência 12; d) referência 13; e) referência 14; f) referência 11a.

## 6.6 - DESLOCAMENTOS ISOMÉRICOS

Na tabela 6.6.1, mostramos a densidade eletrônica  $\rho(0)$  derivada para todos os aglomerados representando os sólidos estudados, utilizando-se nos cálculos o potencial Mulliken, enquanto na tabela 6.6.2 são dados os valores de  $\rho(0)$  obtidos somente para os aglomerados maiores, usando-se o potencial numérico. Os dois tipos de potenciais citados acima estão descritos na seção 6.3. A densidade  $\rho(0)$  foi calculada a partir do orbital do aglomerado de simetria apropriada de caráter 100% Sn (4s). Desse modo, consideramos em  $\rho(0)$  somente as contribuições associadas ao caroço superficial do Sn (nível 4s) e a camada de valência; diferenças entre os valores de  $\rho(0)$  para os orbitais do caroço profundo do Sn, ou seja, 1s, 2s e 3s são desprezíveis, como mostraremos mais adiante. Podemos observar (tabela 6.6.1) que os valores calculados para  $\rho(0)$  tendem a estabilizar-se com o aumento do aglomerado.

Na tabela 6.6.3, mostramos os testes realizados para os aglomerados  $[\text{SnS}_7\text{Sn}_8]$  e  $[\text{SnF}_6]$ , os quais representam respectivamente os sólidos SnS e  $\text{SnF}_4$ , com relação à influência da escolha do potencial de troca  $v_x$  de Kohn e Sham (eq. 3.6.3) ou de troca e correlação  $v_{xc}$  de von Barth e Hedin (eq. 3.6.5). Desse modo, selecionamos para este teste um composto covalente (SnS) e outro com grau de ionicidade acentuado na ligação Sn-F; apresentamos resultados obtidos com o potencial do aglomerado Mulliken e numérico. Podemos constatar, nos dois exemplos da tabela 6.6.3, que a diferença entre as densidades  $\rho(0)$  derivadas com os potenciais de troca e de troca e correlação,

Composto	Aglomerado	$\rho(0)$ (em $a_0^{-3}$ )
SnO	[ SnO <sub>4</sub> Sn <sub>8</sub> ]	341.59
	[ SnO <sub>8</sub> Sn <sub>8</sub> ]	340.56
	[ SnO <sub>8</sub> Sn <sub>12</sub> ]	340.71
SnF <sub>2</sub>	[ SnF <sub>5</sub> ]	348.42
	[ SnF <sub>11</sub> Sn <sub>4</sub> ]	349.51
SnS	[ SnS <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub> ]	339.73
	[ SnS <sub>7</sub> Sn <sub>6</sub> ]	345.15
	[ SnS <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	345.77
SnSe	[ SnSe <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	347.38
SnO <sub>2</sub>	[ SnO <sub>6</sub> ]	329.04
	[ SnO <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> ]	329.22
	[ SnO <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> ]	329.15
SnF <sub>4</sub>	[ SnF <sub>6</sub> ]	329.33
	[ SnF <sub>14</sub> Sn <sub>4</sub> ]	331.90
	[ SnF <sub>22</sub> Sn <sub>4</sub> ]	331.32

**Tabela 6.6.1** - Densidades eletrônicas calculadas no núcleo do Sn Mössbauer, localizado na origem do sistema de coordenadas, para todos os aglomerados escolhidos para representar os compostos de Sn(II) e Sn(IV), utilizando-se o potencial Mulliken definido na seção 6.3.



Composto	Aglomerado	$\rho(0)$ (em $a_0^{-3}$ )
SnO	[ SnO <sub>8</sub> Sn <sub>12</sub> ]	342.30
SnF <sub>2</sub>	[ SnF <sub>11</sub> Sn <sub>4</sub> ]	349.77
SnS	[ SnS <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	346.93
SnSe	[ SnSe <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	347.68
SnO <sub>2</sub>	[ SnO <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> ]	329.47
SnF <sub>4</sub>	[ SnF <sub>22</sub> Sn <sub>4</sub> ]	331.10

**Tabela 6.6.2** - Densidades eletrônicas calculadas no núcleo do Sn Mössbauer, localizado na origem do sistema de coordenadas, para os maiores aglomerados descrevendo os compostos de Sn(II) e Sn(IV), usando-se o potencial numérico definido na seção 6.3.

Composto	Aglomerado	Potencial do Aglomerado	Potencial de troca-correlação	$\rho(0)$ (em $\text{a}_0^{-3}$ )
$\text{SnF}_4$	[ $\text{SnF}_6$ ]	Mulliken	$v_x$	329.33
			$v_{xc}$	329.02
		numérico	$v_x$	328.27
			$v_{xc}$	327.98
$\text{SnS}$	[ $\text{SnS}_7$ , $\text{Sn}_8$ ]	numérico	$v_x$	346.31
			$v_{xc}$	346.93

**Tabela 6.6.3** - A influência do potencial de troca-correlação ( $v_x, v_{xc}$ ) na densidade  $\rho(0)$  calculada para o menor e o maior aglomerados, representando respectivamente os compostos  $\text{SnF}_4$  e  $\text{SnS}$ .

ou seja, que a diferença entre as densidades  $\rho(0)$  devidas a diferentes termos de troca-correlação, são menores do que 0.3%. Estes resultados sugerem uma correlação eletrônica desprezível nos nossos compostos; isto é esperado, uma vez que a configuração de valência do Sn neutro é  $5s^25p^2$ . Tal comportamento não seria encontrado, por exemplo, em compostos de Fe ( $3d^64s^2$ ), já que a correlação entre os elétrons da camada 3d deve ser bem maior.

Um outro resultado interessante é dado na tabela 6.6.4, onde podemos estudar a influência da base na densidade eletrônica  $\rho(0)$ . Este teste foi realizado nos menores aglomerados representando respectivamente os sólidos  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnF}_4$ . Nesta tabela, a coluna denominada "tipo de base do Sn" significa a configuração eletrônica de valência assumida para o Sn no conjunto da base: para os aglomerados descrevendo os compostos de Sn(II) e Sn(IV), a configuração de valência considera os orbitais  $5s5p$  (seção 6.2), enquanto que para os aglomerados representando os compostos de Sn(IV), estudados no capítulo 5, a configuração de valência inclui os orbitais virtuais  $6s6p$ ; usamos o potencial Mulliken para o aglomerado com o termo de troca-correlação sendo o potencial de troca Kohn e Sham (eq. 3.6.3). É importante dizer que para os aglomerados da tabela 6.6.4, não foi necessário congelar o caroço profundo do Sn, ou seja, os orbitais atômicos  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p$  e  $3d$ . Podemos observar que, para um mesmo tipo de base do Sn, a densidade eletrônica  $\rho(0)$  decresce quando o raio externo  $R_N^X (X=0 \text{ e } F)$  do poço de potencial, descrito na seção 4.4, vai de 6.0 u.a para 60.0 u.a. Isto acontece porque no primeiro caso, o

Com- posto	Tipo de base do Sn	Poço de potencial adicional <sup>a</sup>		$\rho(0)$ (em $\text{a}_0^{-3}$ )
		Sn	X	
SnO <sub>2</sub>	5s <sup>0.5</sup> 5p <sup>0.4</sup>	(7.0, -2.0, 60.)	(2.2, -2.0, 6.0)	331.92
	5s <sup>0.3</sup> 5p <sup>0.4</sup>	"	(2.2, -2.0, 60.0)	329.04
	5s <sup>0.6</sup> 5p <sup>0.4</sup>	(7.0, -2.0, 60.0)	(2.2, -2.0, 6.0)	331.62
SnF <sub>4</sub>	5s <sup>0.5</sup> 5p <sup>0.4</sup> 6s <sup>0.0</sup> 6p <sup>0.0</sup>	"	"	332.55
	5s <sup>0.3</sup> 5p <sup>0.2</sup>	"	(2.2, -2.0, 60.0)	329.33

**Tabela 6.6.4** - A influência da configuração de valência do Sn da base e do raio externo do poço de potencial sobre o X (X=0 e F) na densidade  $\rho(0)$  para os menores aglomerados representando SnO<sub>2</sub> e SnF<sub>4</sub>.

a)  $(R_T^q, V_T^q, R_N^q)$ :  $R_T^q$  e  $R_N^q$  são respectivamente os raios interno e externo do poço de potencial da fig. 4.4.1 sobre o átomo q, enquanto  $V_T^q$  é a sua profundidade.

valor muito pequeno de  $R_N^x$  confina os orbitais de valência difusos do F e O (2s,2p), modificando-os severamente, o que dificulta a mistura destes orbitais com os orbitais de valência do Sn (5s,5p). Como resultado, os orbitais de valência do aglomerado, pertencentes a representação totalmente simétrica do grupo de simetria local de cada um dos dois compostos, têm maior caráter Sn(5s) para o poço de menor valor  $R_N^x$  e conseqüentemente maior  $\rho(0)$ . No caso do  $\text{SnF}_4$ , verificamos ainda que para o mesmo poço de potencial sobre o F, porém considerando distintas configurações de valência para o Sn na base, as densidades  $\rho(0)$  obtidas diferem entre si em  $\sim 0.3\%$ .

Como mencionamos na seção 6.2, somente para os menores aglomerados descrevendo os compostos  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnF}_2$  e  $\text{SnF}_4$ , ou seja,  $[\text{SnO}_6]$ ,  $[\text{SnF}_5]$  e  $[\text{SnF}_6]$ , não houve necessidade do congelamento do caroço profundo do  $\text{Sn}_c$ , definido pelos orbitais 1s, 2s, 2p, 3s, 3p e 3d. Embora as diferenças em  $\rho(0)$  para os orbitais do Sn (1s), (2s) e (3s) nos diversos aglomerados possam ser consideradas desprezíveis, a inclusão de todos os orbitais nos cálculos autoconsistentes garante que todos os efeitos de relaxação do caroço profundo, devido ao rearranjo dos elétrons de valência, sejam levados em conta apropriadamente. Por este motivo, julgamos necessário em pelo menos um dos grandes aglomerados, testar a influência do congelamento do caroço profundo na densidade  $\rho(0)$  do caroço superficial e de valência. Fizemos isto para o aglomerado  $[\text{SnS}_7\text{Sn}_8]$ , o qual descreve o composto SnS, usando o potencial numérico e de troca-correlação  $v_{xc}$ . Na tabela 6.6.5 podemos comparar os resultados obtidos com e sem o congelamento do

caroço profundo para  $\rho(0)$  (caroço superficial + valência), e constatamos que são aproximadamente iguais.

Composto	Aglomerado	Congelamento	$\rho(0)$ (em $\text{a}_0^{-3}$ )
SnS	$[\text{Sn}_7\text{Sn}_8]$	1s2s2p3s3p3d	346.93
		—	347.06

**Tabela 6.6.5** - Densidades eletrônicas de valência calculadas para o aglomerado  $[\text{Sn}_7\text{Sn}_8]$ , descrevendo o sólido SnS, com e sem o congelamento do caroço profundo do Sn: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p e 3d.

A tabela 6.6.6 mostra as contribuições discriminadas para  $\rho(0)$ , da tabela 6.6.2, associadas aos orbitais do aglomerado, de simetria apropriada, contendo os orbitais Sn(4s) do caroço superficial (CS), o orbital do par solitário de elétrons do Sn(PS), contendo acentuada hibridização Sn(5s) e Sn(5p), e os orbitais de valência restantes, contendo o orbital 5s do Sn(OR). Os compostos de Sn(II), SnO, SnF<sub>2</sub>, SnS e SnSe, representados pelos primeiros quatro aglomerados da tabela, exibem um deslocamento isomérico (medido em relação ao SnO<sub>2</sub>) grande em comparação com aquele medido no composto de Sn(IV), SnF<sub>4</sub>. Este fato tem sido atribuído a existência de um orbital

Com- posto	Aglomerado	$\delta$ (em mm/s) <sup>a</sup>	$\rho(0)$ (em a <sup>-3</sup> )
		experimental	calculado
SnO	[SnO <sub>8</sub> Sn <sub>12</sub> ]	2.71	valência { CS 314.30 PS 5.54 OR 22.46 <u>342.30</u>
SnF <sub>2</sub>	[SnF <sub>11</sub> Sn <sub>4</sub> ]	3.20	valência { CS 314.39 PS 20.30 OR 6.08 <u>349.77</u>
SnS	[SnS <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	3.16	valência { CS 314.40 PS 6.46 OR 26.07 <u>346.93</u>
SnSe	[SnSe <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	3.30	valência { CS 314.46 PS 7.24 OR 25.98 <u>347.68</u>
SnO <sub>2</sub>	[SnO <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> ]	0.0	valência { CS 313.88 PS — OR 15.59 <u>329.47</u>
SnF <sub>4</sub>	[SnF <sub>22</sub> Sn <sub>4</sub> ]	-0.47	valência { CS 313.98 PS — OR 17.12 <u>331.10</u>

**Tabela 6.6.6** - Contribuições para a densidade eletrônica total  $\rho(0)$  devidas aos orbitais do aglomerado do caroço superficial (CS) e de valência, estes últimos divididos entre as contribuições dos orbitais do aglomerado do par solitário de elétrons (PS) e os orbitais de valência restantes (OR).

a) Medidos em relação ao SnO<sub>2</sub>. (3)

do aglomerado representando um par solitário de elétrons nos compostos de Sn(II) (17). A tabela 6.6.7 apresenta a composição, em % de um elétron, do orbital do aglomerado do par solitário de elétrons do  $\text{Sn}_c$ . Podemos observar inicialmente, na tabela 6.6.6, que as contribuições associadas ao caroço superficial são muito parecidas para todos os compostos de Sn(II) e Sn(IV). Estes valores confirmam o fato que o orbital Sn(4s) participa muito pouco da ligação Sn—X, como é constatado na análise populacional do tipo Mulliken mostrada na tabela 6.5.2. A contribuição para  $\rho(0)$  devida ao orbital do aglomerado representando o par solitário de elétrons do  $\text{Sn}_c$  (PS) é muito maior no  $\text{SnF}_2$  do que em quaisquer dos outros compostos de Sn(II); como apresentado na tabela 6.6.7, isto acontece porque a participação do  $\text{Sn}_c$  (5s) neste composto é predominante no orbital do aglomerado do par solitário (PS), enquanto no SnO, SnS e SnSe a contribuição  $\text{Sn}_c$  (5s) neste orbital é muito menor, respectivamente 13.6%, 12.8% e 14.2%. Verifica-se nesta tabela que as diferenças entre  $\rho(0)$  devidas aos orbitais de valência restantes é também considerável.

Os semicondutores SnS e SnSe são isomórficos e os valores apresentados nas tabelas 6.6.6 e 6.6.7 refletem, no caso destes compostos, esta situação. As contribuições dos orbitais OR para a densidade total  $\rho(0)$  são muito próximas, enquanto que as participações dos orbitais PS em  $\rho(0)$  são respectivamente de 1.9% e 2.1% no SnS e SnSe. Conseqüentemente a densidade total  $\rho(0)$  é maior no SnSe e isto está consistente com os valores dos deslocamentos isoméricos medidos nestes dois compostos.



	% Sn <sub>c</sub> (5s)	% Sn <sub>c</sub> (5p)	% Sn <sub>p</sub>	% anion
SnO	13.6	20.1 (5p <sub>z</sub> )	36.3	30.0
SnF <sub>2</sub>	49.9	12.9	11.7	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F1} \ 19.7 \\ \text{F2} \ 5.8 \end{array} \right.$
SnS	12.8	14.9 (5p <sub>x</sub> , 5p <sub>y</sub> )	18.5	53.8
SnSe	14.2	14.3 (5p <sub>x</sub> , 5p <sub>y</sub> )	15.9	55.6

**Tabela 6.6.7** - Composição (em % de um elétron) do orbital do aglomerado descrevendo o par solitário de elétrons do estanho central (Sn<sub>c</sub>).

As densidades eletrônicas total  $\rho(0)$ , listadas na tabela 6.6.2 (as densidades obtidas do potencial numérico) apresentam uma boa correlação com os deslocamentos isoméricos experimentais ( $\delta$ ), (veja fig. 6.6.1), como predito pela eq. (2.2.13). Desde que  $\rho(0)$  aumenta com o crescimento dos valores medidos de  $\delta$ , obtemos um sinal positivo para as constantes nucleares do <sup>119</sup>Sn, as quais por um ajuste de mínimos quadrados são:

$$\Delta R/R = +1.55 \times 10^{-4} \quad \text{com} \quad R = 1.2 \times A^{1/3} \text{ fm}$$

ou, equivalentemente,

$$\Delta \langle r^2 \rangle = +6.49 \times 10^{-3} \text{ fm}^2.$$

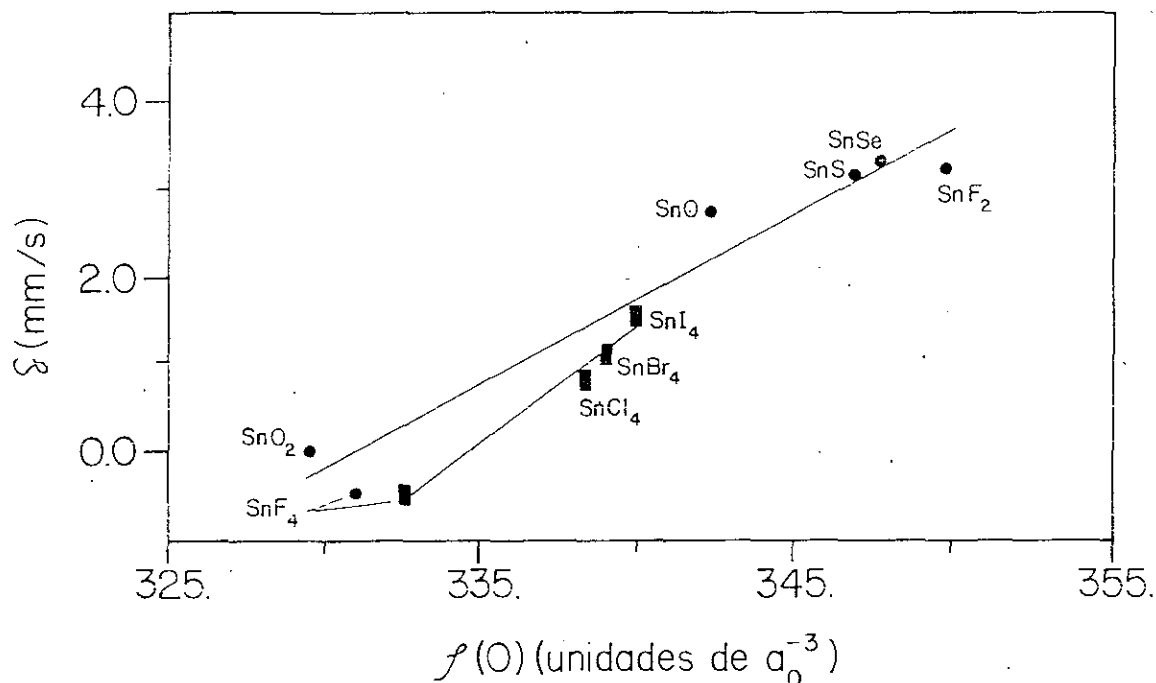


Figura 6.6.1 - Correlação deslocamento isomérico  $\times$   $\rho(0)$ . Os círculos negros representam os compostos estudados neste capítulo, enquanto os retângulos negros estão associados aos compostos do capítulo 5. Valores de  $\delta$ , medidos em relação ao SnO<sub>2</sub>. (3)

O valor de  $\Delta R/R$  não é muito diferente daquele obtido, por exemplo, por Syane e Antoncik (18),  $\Delta R/R=1.34 \times 10^{-4}$ , através de um cálculo de banda LMT0 para os sólidos SnO<sub>2</sub>, SnMg<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Sn,  $\beta$ -Sn, SnSb e SnTe, mantendo congelados os caroços profundo e superficial do Sn. Da mesma maneira, nosso  $\Delta R/R$  está próximo do valor derivado por Grodzicki et al (19),  $\Delta R/R=1.61 \times 10^{-4}$ , usando o método semi-empírico  $\alpha$ -scc (self-consistent charge) para calcular a densidade eletrônica  $\rho(0)$  em trinta e quatro compostos de Sn. Neste conjunto, os valores mínimo e máximo dos

deslocamentos isoméricos levados em conta são  $-0.47$  e  $3.21\text{mm/s}$  (em relação ao  $\text{SnO}_2$ ) que correspondem respectivamente ao  $\text{SnF}_4$  e  $\text{SnTe}$ . Em nossos compostos, os limites inferior e superior para o deslocamento isomérico são  $-0.47$  e  $3.30\text{mm/s}$  (em relação ao  $\text{SnO}_2$ ) medidos respectivamente para o  $\text{SnF}_4$  e  $\text{SnSe}$ . Desse modo, a inclinação da reta da fig. 6.6.1 foi obtida usando-se aproximadamente o mesmo intervalo de valores para  $\delta$  considerado por Grodzicki.

Winkler et al (20) determinaram para  $\Delta R/R$  os valores de  $1.92 \times 10^{-4}$ , calculando a estrutura eletrônica dos compostos  $\text{SnX}_4$  ( $X=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ ) com o método de espalhamento múltiplo, e de  $2.0 \times 10^{-4}$  e  $1.8 \times 10^{-4}$  com o método LCAO de pseudopotencial considerando, além dos tetrahalogenetos citados acima, as moléculas  $\text{SnH}_4$  e  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ . Os dois maiores valores derivados por estes autores diferem significativamente de nosso  $\Delta R/R$ , enquanto que o desvio associado ao menor deles é da mesma ordem de grandeza da diferença entre as  $\Delta R/R$  calculadas por nós e Svane. No trabalho descrito no capítulo 5, derivamos para  $\Delta R/R$  o valor de  $2.2 \times 10^{-4}$ , calculando a estrutura eletrônica dos tetrahalogenetos de Sn (5). Para comparar com o presente trabalho, os dados do capítulo 5 são mostrados também na fig. 6.6.1. A dependência linear de  $\delta$  com  $\rho(0)$  é melhor descrita neste capítulo, desde que os deslocamentos isoméricos dos compostos de Sn(II) e Sn(IV) estudados aqui, cobrem uma gama de valores muito maior do que aqueles medidos para os compostos de Sn(IV) do capítulo 5. Assim, deste trabalho posterior derivamos um valor  $\Delta R/R$  que se afasta do obtido por Winkler et al (20), o qual era bastante próximo do valor de

$\Delta R/R$  obtido no primeiro trabalho (capítulo 5).

Os resultados para  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$  não podem ser comparados exatamente com os do presente trabalho, pois os cálculos foram feitos com uma base um pouco diferente. Além disso, naqueles cálculos usamos o potencial Mulliken para o aglomerado, considerando para o termo troca-correlação  $v_x$ , ao passo que nos cálculos deste trabalho utilizamos o potencial numérico e o potencial de troca-correlação  $v_{xc}$ . É importante manter exatamente o mesmo procedimento ao correlacionarmos  $\rho(0)$  de diferentes compostos, para evitar efeitos espúrios de mudança de base e também para obtermos o máximo possível de cancelamento de erros.

## 6.7 - GRADIENTES DE CAMPO ELÉTRICO

Na tabela 6.7.1 são dadas as três componentes  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  do tensor gradiente de campo elétrico (EFG), bem como as coordenadas dos eixos principais para todos os aglomerados escolhidos para representar os sólidos de Sn(II) e Sn(IV). Estes valores foram obtidos diagonalizando-se o tensor EFG, cujas componentes são calculadas conforme a eq. (4.9.2), ou seja levando-se em conta as contribuições eletrônicas, as contribuições dos núcleos ao redor do Sn Mössbauer no aglomerado e das camadas incluídas dos íons exteriores ao aglomerado, as quais simulam a rede cristalina. Após a diagonalização, feita com o programa descrito no Apêndice B, usamos a convenção  $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$  (eq. 2.2.18) para

identificar cada uma das componentes e as correspondentes direções (X,Y,Z) dos eixos principais, no sistema de coordenadas do aglomerado. Chamaremos "gradiente de campo elétrico" a componente do tensor  $V_{zz}$ , isto é, a que tiver maior módulo. Os resultados mostrados na tabela 6.7.1 foram obtidos usando-se as populações tipo Mulliken (eq. 4.5.13) na densidade modelo da eq. (4.6.2) para calcular os potenciais de Coulomb e de troca (eqs. 4.6.3 e 3.6.3), cuja soma chamamos simplesmente de potencial Mulliken.

Podemos fazer uma série de observações em relação à tabela 6.7.1. No SnO, por exemplo, verificamos que os valores das três componentes do tensor EFG tendem a estabilizar-se com o crescimento do aglomerado; além disso, estes valores confirmam a simetria axial da densidade de carga em relação ao eixo Z, isto é:  $V_{xx} \cong V_{yy} \cong V_{zz}/2$ . A diferença muito pequena encontrada entre  $V_{xx}$  e  $V_{yy}$  é resultado das aproximações numéricas; o fato de serem desprezíveis evidencia a boa qualidade dos métodos numéricos empregados.

Os aglomerados descrevendo o SnF<sub>2</sub> apresentam valores próximos para  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$ , porém com o aumento do aglomerado ocorre uma redistribuição de cargas tal que somente a direção que define a maior componente ( $V_{zz}$ ) permanece a mesma, sendo que a maior alteração é introduzida na direção definindo  $V_{yy}$ .

Os aglomerados representando o SnS mostram resultados bastante distintos entre si. Os valores de  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  para o [SnS<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>] são muito diferentes daqueles obtidos para os aglomerados maiores: são menores em módulo e de sinais opostos. A inclusão de mais dois átomos de Sn, localizados no eixo Z

Com- posto	Aglomerado	$V_{xx}$ ( $a_o^{-3}$ )	$V_{yy}$ ( $a_o^{-3}$ )	$V_{zz}$ ( $a_o^{-3}$ )
	[SnO <sub>4</sub> Sn <sub>8</sub> ]	+1.29 (1.0,0.0,0.0)	+1.30 (0.0,1.0,0.0)	-2.59 (0.0,0.0,1.0)
SnO	[SnO <sub>8</sub> Sn <sub>8</sub> ]	+1.97 (1.0,0.0,0.0)	+1.98 (0.0,1.0,0.0)	-3.95 (0.0,0.0,1.0)
	[SnO <sub>8</sub> Sn <sub>12</sub> ]	+2.01 (0.98,0.16,0.0)	+2.02 (-0.16,0.98,0.0)	-4.03 (0.0,0.0,1.0)
SnF <sub>2</sub>	[SnF <sub>5</sub> ]	+1.88 (0.76,-0.41,0.50)	+2.09 (-0.06,-0.81,-0.59)	-3.97 (0.64,0.42,-0.64)
	[SnF <sub>11</sub> Sn <sub>4</sub> ]	+1.91 (0.70,-0.64,0.30)	+2.17 (-0.29,-0.64,-0.71)	-4.08 (0.65,0.41,-0.64)
	[SnS <sub>7</sub> Sn <sub>2</sub> ]	-0.22 (0.0,0.0,1.0)	-0.53 (0.20,0.98,0.0)	+0.75 (0.98,-0.20,0.0)
SnS	[SnS <sub>7</sub> Sn <sub>6</sub> ]	+0.90 (0.0,0.0,1.0)	+1.54 (0.94,-0.35,0.0)	-2.45 (0.35,0.94,0.0)
	[SnS <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	+1.38 (-0.33,0.14,0.93)	+1.39 (0.86,-0.36,0.36)	-2.77 (0.39,0.92,0.0)
SnSe	[SnSe <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	+1.01 (0.0,0.0,1.0)	+1.15 (0.93,-0.36,0.0)	-2.16 (0.36,0.93,0.0)
	[SnO <sub>6</sub> ]	+0.16 (0.0,0.0,1.0)	+0.46 (0.0,1.0,0.0)	-0.63 (1.0,0.0,0.0)
SnO <sub>2</sub>	[SnO <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> ]	-0.30 (0.0,0.0,1.0)	-0.44 (0.0,1.0,0.0)	+0.74 (1.0,0.0,0.0)
	[SnO <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> ]	-0.26 (0.0,0.0,1.0)	-0.29 (0.0,1.0,0.0)	+0.55 (1.0,0.0,0.0)
	[SnF <sub>6</sub> ]	+0.76 (0.72,-0.69,0.0)	+0.77 (0.69,0.72,0.0)	-1.53 (0.0,0.0,1.0)
SnF <sub>4</sub>	[SnF <sub>14</sub> Sn <sub>4</sub> ]	+1.26 (0.66,-0.75,0.0)	+1.27 (0.75,0.66,0.0)	-2.52 (0.0,0.0,1.0)
	[SnF <sub>22</sub> Sn <sub>4</sub> ]	+1.07 (0.0,1.0,0.0)	+1.08 (1.0,0.0,0.0)	-2.15 (0.0,0.0,1.0)

Tabela 6.7.1 - As três componentes  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$ ,  $V_{zz}$  do tensor gradiente de campo elétrico (EFG) com as correspondentes direções dos eixos principais, para todos os aglomerados, usando-se o potencial Mulliken e troca-correlação  $v_x$ .

(veja fig. 6.4.3b), resulta em um rearranjo tal na densidade de carga, que o aglomerado  $[\text{SnS}_7\text{Sn}_8]$  apresenta uma distribuição de carga com simetria aproximadamente axial em relação à direção (0.39, 0.92, 0.0). Um comportamento semelhante é encontrado no aglomerado  $[\text{SnSe}_7\text{Sn}_8]$ , descrevendo o SnSe. Podemos concluir, a partir da discussão acima, que do ponto de vista do gradiente de campo elétrico, o sólido SnS é mal representado pelo  $[\text{SnS}_7\text{Sn}_2]$ .

Entre todos os compostos de Sn(II) e Sn(IV) da tabela 6.7.1, somente o  $\text{SnO}_2$  apresenta um gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  positivo; entretanto, este resultado não é encontrado no aglomerado  $[\text{SnO}_6]$ , o qual, por esse motivo, não é uma boa representação o  $\text{SnO}_2$ . Com o crescimento do aglomerado de  $[\text{SnO}_6\text{Sn}_2]$  para  $[\text{SnO}_{10}\text{Sn}_{10}]$ , a diferença entre as componentes  $V_{xx}$  e  $V_{yy}$  ou, equivalentemente, o parâmetro de assimetria  $\eta$  (eq. 2.2.17) decrescem; é interessante observar contudo que nos três aglomerados, as direções dos eixos principais são mantidas. A pequena diferença que ainda persiste entre  $V_{xx}$  e  $V_{yy}$  é devida a erros numéricos residuais.

No último dos compostos estânicos,  $\text{SnF}_4$ , a distribuição de carga apresenta simetria axial em relação ao eixo Z; é observado um aumento significativo de  $|V_{xx}|$ ,  $|V_{yy}|$  e  $|V_{zz}|$  ao crescermos o aglomerado de  $[\text{SnF}_6]$  para  $[\text{SnF}_{14}\text{Sn}_4]$  e um decréscimo, em torno de 15%, deste para o  $[\text{SnF}_{22}\text{Sn}_4]$ . Diferente do que ocorreu no  $\text{SnO}_2$ , os sinais das três componentes em todos os aglomerados não são alterados ao longo da série. A mudança de direção de  $V_{xx}$  e  $V_{yy}$  observada eventualmente, ao se passar de um aglomerado para outro, deve-se à degenerescência das

direções X e Y.

Na tabela 6.7.2, mostramos as mesmas componentes do tensor EFG, ou seja determinadas considerando-se as contribuições das distribuições de cargas eletrônicas, nucleares e da rede, bem como as direções dos respectivos eixos principais para os maiores aglomerados. Estes resultados foram obtidos; usando-se o potencial numérico, isto é os potenciais de Coulomb (eq. 4.6.10) e de troca e correlação  $v_{xc}$  (eq. 3.6.5) construídos com a densidade modelo da eq. (4.6.4); como mencionamos em diversas ocasiões, este procedimento foi adotado unicamente para os aglomerados maiores, e significa um aperfeiçoamento do potencial modelo. Comparando-se com os aglomerados de igual tamanho da tabela 6.7.1, observa-se que as variações em  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  não são muito grandes. As direções das componentes do tensor EFG são em geral mais sensíveis do que seu valores.

Como para a densidade eletrônica  $\rho(o)$ , veja tabela 6.7.3, as três componentes do tensor EFG são aproximadamente iguais quer usemos o potencial de troca  $v_x$ , ou de troca e correlação  $v_{xc}$  no potencial do aglomerado.

Na tabela 6.7.4 são dadas separadamente as contribuições devidas as distribuições das cargas eletrônica e nucleares ao redor do Sn Mössbauer ( $Sn_c$ ), chamadas de  $V_{zz}$  do aglomerado, e daquelas associadas aos íons exteriores ao aglomerado, os quais simulam a rede cristalina, para o  $V_{zz}$  total dos aglomerados maiores (tabela 6.7.2). Verificamos que o gradiente de campo elétrico ( $V_{zz}$  total), em todos os aglomerados, é determinado principalmente pela distribuição assimétrica da carga



Com- posto	Agglomerado	$V_{xx}$ ( $a_o^{-3}$ )	$V_{yy}$ ( $a_o^{-3}$ )	$V_{zz}$ ( $a_o^{-3}$ )
SnO	[SnO <sub>8</sub> Sn <sub>12</sub> ]	+1.97 (0.84, 0.54, 0.0)	+1.97 (0.54, -0.84, 0.0)	-3.95 (0.0, 0.0, 1.0)
SnF <sub>2</sub>	[SnF <sub>11</sub> Sn <sub>4</sub> ]	+1.85 (0.70, -0.63, 0.32)	+2.09 (-0.28, -0.66, -0.69)	-3.94 (0.65, 0.40, -0.64)
SnS	[SnS <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	+1.37 (0.92, -0.40, 0.0)	+1.42 (0.0, 0.0, 1.0)	-2.79 (0.40, 0.92, 0.0)
SnSe	[SnSe <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	+1.06 (0.0, 0.0, 1.0)	+1.11 (0.93, -0.37, 0.0)	-2.17 (0.37, 0.93, 0.0)
SnO <sub>2</sub>	[SnO <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> ]	-0.26 (0.0, 0.0, 1.0)	-0.31 (0.0, 1.0, 0.0)	+0.57 (1.0, 0.0, 0.0)
SnF <sub>4</sub>	[SnF <sub>22</sub> Sn <sub>4</sub> ]	+1.17 (0.98, 0.18, 0.0)	+1.19 (-0.18, 0.98, 0.0)	-2.37 (0.0, 0.0, 1.0)

**Tabela 6.7.2** - As três componentes  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  do tensor EFG, com as correspondentes direções dos eixos principais, para os aglomerados maiores, usando-se o potencial numérico e troca-correlação  $v_{xc}$ .

Composto	Tipo de Potencial	$V_{xx} (a_0^{-9})$	$V_{yy} (a_0^{-9})$	$V_{zz} (a_0^{-9})$	
SnF <sub>4</sub>	Mulliken	$v_x$	+0.764 (0.72, -0.69, 0.0)	+0.766 (0.69, 0.72, 0.0)	-1.531 (0.0, 0.0, 1.0)
		$v_{xc}$	+0.756 (0.73, -0.68, 0.0)	+0.759 (0.68, 0.73, 0.0)	-1.509 (0.0, 0.0, 1.0)
	Numérico	$v_x$	+0.706 (0.74, -0.68, 0.0)	+0.708 (0.68, 0.74, 0.0)	-1.414 (0.0, 0.0, 1.0)
		$v_{xc}$	+0.701 (0.74, -0.67, 0.0)	+0.703 (0.67, 0.74, 0.0)	-1.404 (0.0, 0.0, 1.0)
SnS	Numérico	$v_x$	+1.399 (0.92, -0.39, 0.0)	+1.487 (0.0, 0.0, 1.0)	-2.887 (0.39, 0.92, 0.0)
		$v_{xc}$	+1.373 (0.92, -0.40, 0.0)	+1.422 (0.0, 0.0, 1.0)	-2.795 (0.40, 0.92, 0.0)

Tabela 6.7.3 - As três componentes  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  com as correspondentes direções dos eixos principais calculadas para o SnF<sub>4</sub> e SnS, representados respectivamente pelos aglomerados [SnF<sub>6</sub>] e [SnS<sub>7</sub>Sn<sub>8</sub>], usando-se os termos de troca  $v_x$  e de troca e correlação  $v_{xc}$  com os potenciais Mulliken e numérico.

Composto Aglomerado	$V_{zz} (a_o^{-3})$ aglomerado		$V_{zz} (a_o^{-3})$ rede	$V_{zz} (a_o^{-3})$ total
	eletrônico	nuclear		
SnO [SnO <sub>8</sub> Sn <sub>12</sub> ]	-3.92	-0.05	+0.018	-3.95
SnF <sub>2</sub> [SnF <sub>11</sub> Sn <sub>4</sub> ]	-3.99	+0.05	+0.004	-3.94
SnS [SnS <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	-2.89	+0.1	-0.005	-2.79
SnSe [SnSe <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	-2.25	+0.09	-0.003	-2.16
SnO <sub>2</sub> [SnO <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> ]	+0.62	-0.09	+0.04	+0.57
SnF <sub>4</sub> [SnF <sub>22</sub> Sn <sub>4</sub> ]	-2.47	+0.06	+0.04	-2.37

**Tabela 6.7.4** - Contribuições do aglomerado (contribuições das distribuições das cargas eletrônicas e nucleares ao redor do Sn Mössbauer) e dos íons exteriores ao aglomerado (rede) para o  $V_{zz}$  da tabela 6.7.2.

eletrônica ao redor do Sn<sub>c</sub>. Tal comportamento é esperado nos compostos covalentes de Sn(II), porém nos compostos de Sn(IV), os quais apresentam um acentuado grau de ionicidade na ligação Sn-X (veja seção 6.5) e conseqüentemente uma simetria aproximadamente esférica nas camadas mais externas do Sn<sub>c</sub>, poderia-se esperar a princípio que a contribuição predominante para  $V_{zz}$  viesse da rede. No entanto, no caso destes dois compostos, a existência do gradiente de campo elétrico pode ser

atribuída principalmente a distorções na vizinhança octaédrica do  $\text{Sn}_c(3)$ . Desse modo, é principalmente a distribuição de carga eletrônica ao redor do  $\text{Sn}_c$  que produz o gradiente de campo elétrico no núcleo do Sn Mössbauer em todos os compostos estudados.

Com a ajuda da tabela 6.7.5, podemos dizer que o  $V_{zz}$  (eletrônico) está associado a uma ocupação desbalanceada de carga de um dos orbitais  $5p$  do  $\text{Sn}_c$  em relação aos outros dois. No  $\text{SnO}$  existe um desequilíbrio na ocupação do orbital  $\text{Sn}_c(5p_z)$  em relação ao  $5p_x$  e  $5p_y$  na direção do eixo  $Z$ , o qual neste caso, define a direção do gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$ ; este mesmo comportamento é encontrado no  $\text{SnF}_4$ . Nos semicondutores  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnSe}$  e  $\text{SnO}_2$  a situação é diferente. Como dado na tabela 6.7.2, a direção da maior componente do tensor EFG, nos compostos isomórficos  $\text{SnS}$  e  $\text{SnSe}$ , está localizada no plano  $XY$ , sendo de  $\sim 22^\circ$  o ângulo feito com o eixo  $Y$ ; desse modo, o sinal resultante da soma das contribuições  $5p_x$  e  $5p_y$ , as quais não podem ser separadas na simetria local  $C_s$ , é devido ao predomínio da contribuição do orbital  $5p_y$ . No  $\text{SnO}_2$ , o desbalanceamento de carga nos três orbitais  $5p$  resulta no predomínio da contribuição de  $\text{Sn}_c(5p_x)$ , como mostra a direção eixo principal definindo  $V_{zz}$ ; entretanto, as contribuições associadas aos orbitais  $5p_y$  e  $5p_z$ , nestas direções, são significativas, resultando em um sinal positivo para o gradiente de campo elétrico. Devido a simetria pontual baixa, é impossível fazer este tipo de análise para o  $\text{SnF}_2$ .

A tabela 6.7.5 mostra-nos ainda, as contribuições para o  $V_{zz}$  (eletrônico) dos orbitais do aglomerado com caráter

Com- posto	Caroço Superficial (4s+4p+4d)	valência					OR
		5p <sub>x</sub>	5p <sub>y</sub>	5p <sub>z</sub>	total	PS	
SnO	+0.422	+1.61	+1.62	-7.55	-4.32	-4.54	-0.031
SnS	+0.060	-4.15		+1.84	-2.31	-2.43	+0.004
SnSe	+0.041	-3.45		+1.59	-1.86	-2.23	+0.0007
SnO <sub>2</sub>	-0.057	-3.74	+2.21	+2.29	+0.760	—	-0.081
SnF <sub>4</sub>	-0.034	+1.71	+1.71	-5.84	-2.42	—	-0.007

**Tabela 6.7.5 -** Contribuições para o  $V_{zz}$  eletrônico (em  $a_0^{-3}$ ) dos orbitais do aglomerado contendo os orbitais atômicos do caroço superficial e da valência do  $Sn_c$ , as contribuições dos orbitais restantes (OR) do aglomerado, nos quais a participação de qualquer orbital do  $Sn_c$  é desprezível, e do orbital do aglomerado PS que descreve o par solitário de elétrons do  $Sn_c$ . Os compostos estão representados pelos maiores aglomerados.

4s,4p e 4d do  $\text{Sn}_c$ , ou seja, os orbitais do caroço superficial do Sn Mössbauer, bem como das contribuições associadas aos orbitais restantes (OR) do aglomerado, cuja participação de qualquer orbital atômico do  $\text{Sn}_c$  é desprezível. A contribuição de valência foi determinada considerando-se os orbitais do aglomerado, onde a participação dos orbitais atômicos  $\text{Sn}_c(5p)$  fosse diferente de zero. Entre todos eles, a participação decisiva para o sinal e magnitude da contribuição de valência, e conseqüentemente para o  $V_{zz}$  (eletrônico), é dada pelo orbital do aglomerado descrevendo o par solitário de elétrons de  $\text{Sn}_c(\text{PS})$ . Este fato pode ser constatado comparando-se o valor total das contribuições de valência com aquela dada pelo orbital do aglomerado PS. Considerando-se que o orbital do par solitário (PS) determina o sinal e a magnitude da contribuição de valência, a qual por sua vez define o  $V_{zz}$  (eletrônico) e que este último é o termo dominante no  $V_{zz}$  total, como mostrado na tabela 6.7.4, podemos concluir que o orbital PS determina principalmente tanto o sinal como a grandeza do gradiente de campo elétrico nos compostos de Sn(II) estudados aqui. No caso do SnO, o par solitário está na direção Z (veja composição do orbital PS na tabela 6.6.7). Para os semicondutores SnS e SnSe, podemos dizer somente que a direção do par solitário está localizada no plano XY e devido ao sinal da contribuição do orbital PS, sabemos que o orbital  $5p_y$  é dominante (veja tabela 6.7.2). Devido a baixa simetria pontual, não podemos analisar, sob este prisma, o  $\text{SnF}_2$ .

Como dissemos anteriormente, não consideramos os orbitais do aglomerado contendo os orbitais atômicos do caroço

profundo do  $\text{Sn}_c$  (1s,2s,2p,3s,3p,3d) para calcular as componentes do tensor EFG; estes orbitais foram congelados na grande maioria dos compostos estudados. Entretanto, julgamos necessário em pelo menos um dos grandes aglomerados, verificar a esfericidade daqueles orbitais. Fizemos isto para o  $[\text{SnS}_7\text{Sn}_8]$  representando o SnS; neste cálculo, o caroço profundo do  $\text{Sn}_c$  foi descongelado e usamos o potencial numérico. Os resultados deste estudo estão na tabela 6.7.6. Podemos observar que os valores são típicos de distribuição de carga aproximadamente esféricas.

Os valores de  $V_{zz}$  e do parâmetro de assimetria  $\eta$  (eq. 2.2.17), obtidos da tabela 6.7.2, foram usados na eq. 2.2.19 para calcular o desdobramento quadrupolar  $\Delta EQ$  em todos os compostos de Sn(II) e de Sn(IV). O valor considerado para o momento quadrupolo  $Q$  do primeiro estado excitado do  $^{119}\text{Sn}$ , cujo spin nuclear é  $I_e = \frac{3}{2}$ , foi aquele determinado por Haas et al (21):

$$Q = -0.109 \text{ barn.}$$

Para determinar esta grandeza, usaram a espectroscopia Mössbauer para medir o desdobramento quadrupolar em um absorvedor monocristal metálico contendo  $^{119}\text{Sn}$ . A fonte utilizada no experimento foi feita implantando-se  $^{119}\text{Cd}$ , o qual decai sucessivamente para  $^{119}\text{I}$  e  $^{119}\text{Sn}$ , em monocristais de Sn metálico; a fonte foi mantida a 77K. O momento de quadrupolo nuclear para o  $^{119}\text{Sn}$  foi calculado com a ajuda da relação linear

$$\frac{\Delta EQ(^{119}\text{Sn})}{\Delta EQ(^x\text{Sn})} = \frac{Q(^{119}\text{Sn})}{Q(^x\text{Sn})}$$

Orbitais do Aglomerado	Contribuição para o $V_{zz}$ eletrônico ( $a_0^{-3}$ )
caráter 1s	$+1.78 \times 10^{-4}$
caráter 2s	$-1.07 \times 10^{-4}$
caráter 2p	$+1.34 \times 10^{-3}$
caráter 3s	$-2.19 \times 10^{-3}$
caráter 3p	$+4.58 \times 10^{-3}$
caráter 3d	$+8.47 \times 10^{-4}$
caroço superficial + valência	-2.26

**Tabela 6.7.6** - Contribuições dos orbitais do aglomerado  $[SnS_7Sn_8]$ , representando o SnS, contendo o caroço profundo, caroço superficial e valência do  $Sn_c$ , para a maior componente do EFG antes da diagonalização.

onde  $^{x}Sn$  é qualquer um dos isótopos de Sn. Eles resolveram a equação acima usando os momentos Q, determinados de experimentos PAD (Perturbed Angular Distribution) para isótopos de Sn de alto spin nuclear em monocristais de Sn metálico à temperaturas  $>77K$  (22), bem como os resultados da dependência de  $\Delta EQ$  com a temperatura nestes sistemas (23).

A tabela 6.7.7 mostra os valores calculados para  $\Delta EQ$  em todos os nossos compostos. Verificamos uma concordância



muito boa com os  $\Delta EQ$ , medidos experimentalmente (3), (24), (25) para os compostos de Sn(IV). Nos compostos de Sn(II), só obtemos uma boa aproximação para o  $SnF_2$ , cujo desvio do valor experimental está em torno de 19%; nos compostos restantes observamos que os  $\Delta EQ$  calculados são maiores que os dados experimentais com um desvio ~90% em média; isto significa que os valores obtidos para  $V_{zz}$  foram superestimados. Apesar disto, mesmo estes resultados podem ser considerados bons, dada a complexidade e a dificuldade do cálculo desta propriedade. Acreditamos que os comportamentos analisados acima possam estar relacionadas à definição adotada para a densidade modelo usada no potencial (eq. 4.6.2). Como discutimos na seção 4.6, esta densidade tem simetria esférica em torno de cada átomo, apesar de superposta, e conseqüentemente é uma boa descrição para a distribuição eletrônica de carga em compostos com um grau acentuado de ionicidade: este é o caso do  $SnO_2$  e  $SnF_4$ . Já nos compostos estanhosos, a situação é diferente; além da ligação Sn-X ser essencialmente covalente, existe ainda um orbital do aglomerado contendo o par solitário de elétrons do  $Sn_c$ , cujo caráter direcional é muito intenso. Neste caso, a densidade modelo usada no potencial do aglomerado esfericamente simétrica considerada por nós, não descreve adequadamente a distribuição de carga resultante. No entanto, considerando-se o resultado muito bom obtido para o  $SnF_2$ , podemos dizer que a covalência é o fator mais importante no desvio do  $\Delta EQ$  calculado: a partir da análise da estrutura eletrônica feita na seção 6.5, podemos dizer que o  $SnF_2$  é o único, entre os compostos de Sn(II) da tabela 6.7.7, a apresentar um grau de ionicidade não

desprezível na ligação Sn-X. De qualquer forma, o valor de  $Q(^{119}\text{Sn})$  utilizado aqui contém, como sempre, um certo grau de incerteza, o qual afeta nossos valores calculados de  $\Delta\text{EQ}$ .

Com- posto	Aglomerado	$V_{zz}$ (em $\text{a}_o^{-3}$ )	$\eta$	$\Delta\text{EQ}(\text{mm/s})$ calculado	$\Delta\text{EQ}(\text{mm/s})$ experimental
SnO	[SnO <sub>8</sub> Sn <sub>12</sub> ]	-3.95	0.0	+2.62	1.45  <sup>a</sup>
SnF <sub>2</sub>	[SnF <sub>11</sub> Sn <sub>4</sub> ]	-3.94	0.061	+2.62	2.20  <sup>a</sup>
SnS	[SnS <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	-2.78	0.017	+1.85	0.86  <sup>a</sup>
SnSe	[SnSe <sub>7</sub> Sn <sub>8</sub> ]	-2.17	0.002	+1.44	0.75  <sup>b</sup>
SnO <sub>2</sub>	[SnO <sub>10</sub> Sn <sub>10</sub> ]	+0.57	0.088	-0.398	0.45  <sup>c</sup>
SnF <sub>4</sub>	[SnF <sub>22</sub> Sn <sub>4</sub> ]	-2.37	0.0	+1.57	1.66  <sup>a</sup>

**Tabela 6.7.7** - Os valores calculados para  $V_{zz}$ ,  $\eta$  e  $\Delta\text{EQ}$  para os maiores aglomerados representando os compostos de Sn(II) e Sn(IV), bem como os valores obtidos experimentalmente para  $\Delta\text{EQ}$ . a) ref. (3); b) ref. (24); c) ref. (25).

Podemos observar na tabela 6.7.7 que, excetuando-se o SnO<sub>2</sub>, obtivemos um sinal negativo para o desdobramento quadrupolar em todos os outros compostos. Infelizmente, não

existem medidas do sinal de  $\Delta EQ$  e nenhuma comparação pode ser feita. Seria muito interessante se estes sinais fossem medidos, principalmente o do  $SnO_2$ , que difere dos demais.

Não existem cálculos de Manning e gradientes de campo elétrico para estes sólidos na literatura; Grodzicki et al (17) usaram o método semi-empírico X $\alpha$ -SCC (carga auto-consistente) para calcular gradientes de campo elétrico em moléculas pequenas de Sn.

## BIBLIOGRAFIA

- ( 1 ) **JOICE TERRA & DIANA GUENZBURGER.** First-Principles Calculations of Electric Field Gradients of Sn Compounds, *Hyp. Int.*, 60 (1990), 627.
- ( 2 ) **LANDOLT-BÖRNSTEIN**, Semiconductors volume 17: Technology of III-V, II-VI and Non-Tetrahedrally Bonded Compounds. Ed.: O. Madelung, M. Schulz e H. Weiss, (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- ( 3 ) **N.N. GREENWOOD & T.C. GIBB.** Mössbauer Spectroscopy, (Chapman and Hall Ltd., London, 1971).
- ( 4 ) **J. ROBERTSON.** Electronic Structure of  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  e  $\text{MgF}_2$ , *J. Phys. C*, 12 (1979), 4767.
- ( 5 ) **JOICE TERRA & DIANA GUENZBURGER.** Electronic Structure and Isomer Shifts of Sn Halides, *Phys. Rev. B*, 39 (1989), 50.
- ( 6 ) **A.F. WELLS.** Structural Inorganic Chemistry, (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- ( 7 ) a) **G. DENES, J. PANNETIER, J. LUCAS & J.Y. LE MAROUILLE.** About  $\text{SnF}_2$  Stannous Fluoride. I. Crystallochemistry of  $\alpha\text{-SnF}_2$ , *J. Sol. State Chem.*, 30 (1979), 335.
- b) **G. DENES, J. PANNETIER & J. LUCAS.** About  $\text{SnF}_2$  Stannous Fluoride. II. Crystal Structure of  $\beta$  - and  $\gamma$  -  $\text{SnF}_2$ , *J. Sol. State Chem.*, 33 (1980), 1.
- ( 8 ) **F. DONALD BLOSS.** Crystallography and Chrystal Chemistry, (Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1971).
- ( 9 ) **N.G. AMARAL, B. MAFFEO & D. GUENZBURGER.** Self-Consistent

Embedded-Cluster Calculations of the Electronic Structure of Alkaline Earth Fluorides in the Hartree-Fock-Slater Approximation, Phys. Stat. Sol. (b), 117 (1983), 141.

S. XIA & D.E. ELLIS. Embedded-cluster-Energy Calculation of Electronic Structure of Alumina, Ruby and Vacancies in Alumina, J. Lumines, 40-41 (1988), 413.

- (10) P.C. KEMENY, J. AZOULAY, M. CARDONA & L. LEY. Photoelectron Spectra of GeS, GeSe, SnS and SnSe and their Relation to Structural Trends and Phase Transitions within the Average-Valence- $\langle 5 \rangle$  Compounds, Nuovo Cim., 39B (1977), 709.
- (11) a) A. SVANE & E. ANTONCIK. Electronic Structure of Rutile  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ , J. Phys. Chem. Solid, 48 (1987), 171.
- b) P.L. GOBBY & G.J. LAPEYERE, 13th Conf. on Physics of Semiconductors. Ed: F.G. Fumi (Amsterdam: North Holland, 1976).
- (12) J. ROBERTSON. Universal Band Structures for Group-V elements and IV-VI Compound Semiconductors, Phys. Rev.B, 28 (1983), 4671.
- (13) F.J. ARLINGHAUS. Energy Bands in Stannic Oxide ( $\text{SnO}_2$ ), J. Phys. Chem. Solids, 35 (1974) 931.
- (14) A.W. PARKE & G.P. SRIVASTAVA. The Electronic Band Structure of SnS, Phys. Stat. Sol. (b), 101 (1980), K31.
- (15) R. CAR, G. CIUCCI & L. QUARTAPELLE. Electronic Band Structure of SnSe, Phys. Stat. Sol. (b), 86 (1978), 471.
- (16) J.L. JACQUEMIN & G. BORDURE. Band Structure and Optical Properties of Intrinsic Tetragonal Dioxides of Groups - IV Elements, J. Phys. Chem. Sol., 36 (1975), 1081.
- (17) V. MÄNNING & M. GRODZICKI. Theoretical Interpretation of Mössbauer Spectra of  $^{119}\text{Sn}$  Compounds, Theor. Chim. Acta, 70 (1986), 189.
- (18) A. SVANE & E. ANTONCIK. Theoretical Investigation of

Mössbauer Isomer Shifts in Compounds of Sn, Sb and Zn, Phys. Rev. B, 34 (1986), 1944.

- (19) M. GRODZICKI, V. MÄNNING, A.X. TRAUTWEIN & J.M. FRIEDT. Calibration of Isomer Shift and Quadrupole Coupling for  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  as derived from self-consistent Charge X $\alpha$  Calculations and Mössbauer Measurements, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 20 (1987), 5595.
- (20) W. WINKLER, R. VETTER & E. HARTMANN. Mössbauer Isomer Shift Calibration of  $^{119}\text{Sn}$  Using Pseudopotential and X $\alpha$ SW Calculations, Chem. Phys., 114 (1987), 347.
- (21) H. HAAS, M. MENNINGER, H. ANDREASEN, S. DAMGAARD, H. GRANN, F.T. PEDERSEN, J.W. PETERSEN & G. WEYER. EFG Sign for Sn in Zn, Cd, and Sb, Hyp. Int., 15/16 (1983), 215.
- (22) H. BERTSCHAT, O. ECHT, H. HAAS, E. IVANOV, E. RECKNAGEL, E. SCHLODDER, B. SPELLMEYER, M. IONESCU-BUJOR, A. IORDACHESCU, G. PASCOVICI, D. PLOSTENARU & S. VAJDA. Quadrupole Moments of High Spin Isomeric States in Sn Isotopes, Hyp. Int., 2 (1976), 326.
- (23) O. ECHT, H. HAAS, E. IVANOV, E. RECKNAGEL, E. SCHLODDER & B. SPELLMEYER. Temperature Dependence of the Quadrupole Interaction of Tin in Cadmium, Hyp. Int., 2 (1976), 232.
- (24) E.M. BAGGIO & T. SONNINO. Isomer Shift and Electronegativity in Compounds of Tin and Group - VI Elements, J. Chem. Phys., 52 (1970), 3786.
- (25) Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Ed.: V.I. Goldanskii e R.H. Herber (Academic Press, New York, 1968).

## CAPÍTULO VII

### PRINCIPAIS CONCLUSÕES

Neste trabalho, fizemos cálculos de estrutura eletrônica em vários aglomerados representando compostos de Sn(II) e Sn(IV). Estes cálculos foram feitos em duas etapas distintas, cujos resultados discutimos nos capítulos 5 e 6. A seguir, apresentamos as conclusões principais.

Em relação ao capítulo 5, observamos que o modelo de pequenos aglomerados descrevendo os tetrahalogenetos de Sn ( $\text{SnF}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$ ) proporcionou uma descrição adequada quanto ao caráter iônico ou covalente da ligação Sn-X. Obtivemos também uma boa correlação entre as densidades eletrônicas  $\rho(0)$  calculadas para cada um deles e os correspondentes deslocamentos isoméricos medidos experimentalmente. Para as constantes nucleares do  $^{119}\text{Sn}$ , determinamos os seguintes valores

$$\Delta R/R = +2.20 \times 10^{-4} \quad \text{com} \quad R = 1.2 \times A^{1/3} \text{ fm}$$

ou, equivalentemente,

$$\Delta\langle r^2 \rangle = +9.21 \times 10^{-3} \text{fm}^2.$$

No capítulo 6, estudamos os compostos sólidos SnO, SnF<sub>2</sub>, SnS, SnSe, SnO<sub>2</sub> e SnF<sub>4</sub> representados, cada um deles, por vários tipos de aglomerados. As estruturas eletrônicas calculadas para estes compostos permitiram descrever bem a natureza da ligação Sn-X; o par de elétrons solitário do Sn, característico dos compostos de Sn(II), foram descritos pelo orbital do aglomerado de simetria apropriada de mais alta energia.

Em relação ao estudo das densidades de estados totais e parciais dos maiores aglomerados escolhidos para os representar os compostos de Sn considerados no capítulo 6, podemos fazer as seguintes observações:

- i) as DOS derivadas para os semicondutores SnS e SnSe concordam razoavelmente bem com os espectros obtidos em experimentos de fotoemissão; os picos experimentais podem ser bem caracterizados através das nossas DOS,
- ii) a parte da banda de valência de mais baixa energia, formada basicamente pelos orbitais de valência s do anion, apresenta uma mistura acentuada com a banda Sn(4d) para os compostos SnF<sub>2</sub> e SnF<sub>4</sub>. Também para o SnO<sub>2</sub> a mistura entre estes orbitais do Sn e O existe, porém em intensidade muito menor; observa-se, neste caso, que a parte significativa da DOS dos orbitais Sn(4d) está localizada numa região de mais baixa energia;
- iii) o efeito espúrio do número finito de átomos, manifesta-se claramente através de diferenças entre as DOS parciais dos orbitais 5s e 5p do estanho central (Sn<sub>c</sub>) e os estanhos



periféricos ( $\text{Sn}_p$ ). Ele foi detectado com mais intensidade para o  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnF}_4$ ; a explicação para este fato está associada à estrutura cristalina destes compostos. Em geral, é para os níveis desocupados, de alta energia, que este efeito é mais acentuado, refletindo o grau de diferença entre o  $\text{Sn}_c$  e os  $\text{Sn}_p$  dentro do aglomerado. Por esta razão, propriedades óticas derivadas dos nossos cálculos não são em geral boas.

Encontramos boa correlação entre as densidades eletrônicas calculadas  $\rho(0)$  e os correspondentes deslocamentos isoméricos experimentais, para os compostos  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{SnS}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{SnF}_4$ . Estes varrem uma escala muito maior de valores de deslocamentos isoméricos do que para os compostos estudados no capítulo 5, ou seja,  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnBr}_4$  e  $\text{SnI}_4$ . Desse modo, corrigimos os valores anteriormente obtidos para as constantes nucleares, as quais passam a ser:

$$\Delta R/R = +1.55 \times 10^{-4} \quad \text{com} \quad R = 1.2 \times A^{1/3} \text{ fm}$$

ou, equivalentemente,

$$\Delta \langle r^2 \rangle = +6.49 \times 10^{-3} \text{ fm}^2.$$

Foi observado que o par de elétrons solitário do Sn, presente nos compostos de Sn(II), fornece significativa contribuição para  $\rho(0)$ .

Os valores dos desdobramentos quadrupolares ( $\Delta EQ$ ) foram calculados considerando-se para o momento de quadrupolo nuclear do  $^{119}\text{Sn}$  o valor de  $-0.109$  barn (Haas et al, Hyp. Int., 15/16, 1983, 215). Os  $\Delta EQ$  obtidos concordam bem com os valores

medidos experimentalmente em média, sendo que para os compostos apresentando grau de ionicidade acentuado na ligação Sn-X, ou seja,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnF}_4$  e  $\text{SnF}_2$ , este acordo é especialmente muito bom. Do ponto de vista do desdobramento quadrupolar, constatamos que o par solitário de elétrons do Sn representa um papel fundamental. O sinal determinado para o gradiente de campo elétrico  $V_{zz}$  é negativo para cinco dos seis sólidos; somente para o  $\text{SnO}_2$  foi predito um sinal positivo, a ser comprovado através de medida experimental ainda não realizada.

Como última observação é interessante mencionar que obtivemos uma diferença muito pequena entre as densidades eletrônicas  $\rho(0)$  devidas a diferentes termos de troca-correlação; isto indica uma correlação eletrônica desprezível na ligação Sn-X. Também obtivemos diferenças muito pequenas quando calculamos as componentes do tensor gradiente de campo elétrico.

## APÊNDICE A

### SEGUNDA QUANTIZAÇÃO

A segunda quantização é um método alternativo para tratar-se com o problema de muitos corpos. Sua formulação está baseada na analogia que pode ser estabelecida entre sistemas de partículas e fótons, ou seja, a relação existente entre fótons e ondas eletromagnéticas pode também ser pensada existir entre partículas e ondas de matéria. Desse modo, tal como os fótons, as partículas são os quanta de um campo de matéria, e seu comportamento como um todo é descrito pela equação de campo do campo de matéria, cuja quantização fornece as propriedades quânticas do sistema.

A seguir, vamos mostrar os principais passos na formulação desse método (1), (2).

Para começar, assumimos que a equação de Schrödinger

$$\left[ \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (A1)$$

descreve algum tipo de onda de matéria propagando-se no espaço

ordinário e vamos interpretá-la como a equação de campo do campo de matéria. Nosso objetivo é derivá-la a partir de uma integral de ação e usar o formalismo canônico para quantizá-la. Nesse contexto,  $\psi$  deve representar os graus de liberdade do campo, tomados em todos os possíveis pontos  $\vec{r}$ .

A integral de ação procurada deve ter a forma

$$W = \int_{t_1}^{t_2} L(\psi, \text{grad}\psi, \dot{\psi}, t) dt \quad (A2)$$

com a Lagrangiana

$$L(t) = \int L(\psi(\vec{r}, t), \text{grad}(\vec{r}, t), \dot{\psi}(\vec{r}, t), t) d\vec{r} \quad (A3)$$

uma vez que, para  $\vec{r}$  e  $t$  invariantes e  $\delta\psi=0$  para  $t_1$  e  $t_2$ , a condição estacionária  $\delta W/\delta\psi=0$  deve conduzir à eq. (A1). Para um funcional do tipo

$$J[y] = \int_a^b F(x, y, y') dx$$

com  $y(a)=A$  e  $y(b)=B$ , a derivada variacional (8) é

$$\frac{\delta J}{\delta y} \equiv F_y(x, y, y') - \frac{d}{dx} F_{y'}(x, y, y') \quad (A4)$$

onde  $F_y = \frac{\partial F}{\partial y}$  e  $F_{y'} = \frac{\partial F}{\partial y'}$ . Assim, calculando-se a derivada do funcional  $W$  em relação a  $\psi$ , obtem-se que a densidade de Lagrangiana  $L$  satisfaz a condição estacionária, segundo a equação

$$\frac{\partial L}{\partial \psi} - \text{div} \frac{\partial L}{\partial \text{grad} \psi} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}} = 0. \quad (A5)$$

A forma de  $L$  deve ser tal que, inserida na eq. (A5), leva à equação do campo de matéria (eq. A1). Estabelece-se então para  $L$ , a expressão

$$L = i\hbar\psi^*\dot{\psi} - \frac{\hbar^2}{2m} \text{grad}\psi^* \text{grad}\psi - V\psi^*\psi . \quad (\text{A6})$$

O primeiro passo para quantizar a eq. (A1) é definir o par de variáveis canonicamente conjugadas. Aplicando-se o método geral de variação da mecânica clássica (1) ao nosso problema, pode-se estabelecer a correspondência

$$q_i \longrightarrow \psi(\vec{r}, t)$$

$$p_i \longrightarrow \Pi(\vec{r}, t)$$

onde  $\Pi(\vec{r}, t)$ , a variável canonicamente conjugada com  $\psi(\vec{r}, t)$ , é definida por

$$\Pi(\vec{r}, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}(\vec{r}, t)} = i\hbar\psi^*(\vec{r}, t) \quad (\text{A7})$$

enquanto que o Hamiltoniano é dado por:

$$\begin{aligned} H(t) &= \int \Pi(\vec{r}, t) \dot{\psi}(\vec{r}, t) d\vec{r} - L(t) \\ &= \int \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \text{grad}\psi^*(\vec{r}, t) \text{grad}\psi(\vec{r}, t) + V\psi^*(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \right] d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

onde o somatório usual foi substituído por uma integral, já que o argumento  $\vec{r}$  de  $\psi$  varia continuamente em todo o espaço.

A vantagem contida no método de segunda quantização está completamente associada à possibilidade de introduzir-se os operadores de criação e aniquilação de partículas, usados na teoria de campo. Por conseguinte, trabalha-se na representação do número de ocupação a qual, além de trocar a função de onda de muitos corpos por objetos que são formados por funções de onda de uma partícula, permite que interações entre pares de partículas possam ser facilmente avaliadas. Por outro lado, os operadores de criação e aniquilação sofrem a desvantagem de ser relacionados somente ao número de ocupação e não conter informação espacial. Desse modo, é por pura conveniência, ao quantizar-se as eqs. (A7) e (A8), definir-se os operadores  $\hat{\psi}(\vec{r},t)$  e  $\hat{\psi}^\dagger(\vec{r},t)$ , chamados de operadores de campo, através das expansões

$$\begin{aligned}\hat{\psi}(\vec{r},t) &= \sum_k \hat{a}_k(t) u_k(\vec{r}) \\ \hat{\psi}^\dagger(\vec{r},t) &= \sum_k \hat{a}_k^\dagger(t) u_k^*(\vec{r})\end{aligned}\tag{A9}$$

onde os  $u_k$  constituem um conjunto completo de autofunções, satisfazendo a equação de autovalor de uma partícula movendo-se sob a ação do potencial  $V(\vec{r})$ , ou seja:

$$\hat{H} u_k(\vec{r}) = \varepsilon_k u_k(\vec{r})$$

com (A10)

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}).$$

Os coeficientes  $\hat{a}_k$  e seus conjugados hermitianos  $\hat{a}_k^\dagger$  são respectivamente operadores de aniquilação e criação de partículas. Os operadores  $\hat{\psi}$  deverão obedecer a equação de campo de matéria (A1), que é a própria equação de Schrödinger, e comportam-se como uma função de onda quando inseridos na eq. A1 (2).

Para sistemas de férmions, as propriedades quânticas de  $\hat{a}_k$  e  $\hat{a}_k^\dagger$  implicam nas seguintes regras de anticomutação

$$\left\{ \hat{a}_k, \hat{a}_l^\dagger \right\} = \delta_{kl}$$

$$\left\{ \hat{a}_k, \hat{a}_l \right\} = 0 \quad k, l = 1, 2, 3, \dots, \quad (A11)$$

$$\left\{ \hat{a}_k^\dagger, \hat{a}_l^\dagger \right\} = 0$$

as quais são substituídas por regras de comutação no caso de bósons. Esses operadores agem sobre funções de onda, adequadamente escritas:

$$\Phi_{N_1 N_2 \dots N_k \dots} = |N_1, N_2, \dots, N_k, \dots\rangle \quad (A12)$$

onde  $N_1, N_2, \dots, N_k, \dots$  são os números de ocupação correspondentes a cada autovalor  $\epsilon_k$  da eq. (A10). No caso de férmions, onde  $N_k = 0$  ou 1, pode-se mostrar que

$$\hat{a}_k \Phi_{N_1 N_2 \dots N_k \dots} = (-1)^{k-1} N_k \Phi_{N_1 N_2 \dots N_k - 1 \dots}$$

$$\hat{a}_k^\dagger \Phi_{N_1 N_2 \dots N_k \dots} = (-1)^{k-1} (1 - N_k) \Phi_{N_1 N_2 \dots N_k + 1 \dots}$$

e conseqüentemente a existência de um operador hermitiano definido por

$$\hat{N}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \quad (\text{A13})$$

que é diagonal nessa representação, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle M_1, M_2, \dots, M_k, \dots | \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k | N_1, N_2, \dots, N_k, \dots \rangle = \\ = (-1)^{2k-2} N_k (2-N_k) \delta_{N_1 M_1} \delta_{N_2 M_2} \dots \delta_{N_k M_k} \dots = \\ = N_k (2-N_k) \delta_{N_1 M_1} \delta_{N_2 M_2} \dots \delta_{N_k M_k} \dots \end{aligned} \quad (\text{A14})$$

No entanto, as relações de anticomutação definidas nas eqs.

(A11) implicam que o operador  $\hat{N}_k = \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k$  é um projetor, ou seja:

$$\hat{N}_k^2 = \hat{N}_k$$

e conseqüentemente seus autovalores são 0 ou 1 para qualquer valor de k. Desse modo, o autovalor do operador  $\hat{N}_k$ , dado na eq. (A14), pode ser simplifcadamente escrito

$$N_k(2-N_k) = N_k$$

Das eqs. (A11), a relação entre os operadores definidos nas eqs. (A9) e (A7) para um sistema de férmions é

$$\begin{aligned} \left\{ \hat{\psi}(\vec{r}, t), \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t) \right\} &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ \left\{ \hat{\psi}(\vec{r}, t), \hat{\psi}(\vec{r}', t) \right\} &= 0 \\ \left\{ \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t), \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t) \right\} &= 0 \\ \left\{ \hat{\Pi}(\vec{r}, t), \hat{\psi}(\vec{r}', t) \right\} &= -\frac{\hbar}{i} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ \left\{ \hat{\Pi}(\vec{r}, t), \hat{\Pi}(\vec{r}', t) \right\} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A15})$$



lembrando que o conjunto  $u_k$  de autofunções é completo e portanto satisfaz a relação  $\sum u_k(\vec{r})u_k^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r}-\vec{r}')$ .

A seguir, vamos calcular os autoestados de energia do campo, diagonalizando o operador Hamiltoniano  $\hat{H}(t)$ , sem considerar, por simplicidade, o grau de liberdade associado ao spin. Substituindo inicialmente as expansões (A9) na eq. (A8), obtemos que

$$\hat{H}(t) = \sum_{k,l} \hat{a}_k^\dagger(t) \hat{a}_l(t) H_{k,l} \quad (A16)$$

onde os elementos de matriz  $H_{kl}$  são

$$H_{kl} = \int u_k^*(\vec{r}) \hat{H} u_l(\vec{r}) d\vec{r} \quad (A17)$$

com  $\hat{H}$ , o Hamiltoniano de uma partícula, dado pela eq. (A10). O espectro de autovalores é obtido escrevendo-se (veja eq. A10)

$$H_{kl} = \varepsilon_k \delta_{kl} \quad (A18)$$

e substituindo-o na eq. (A16). Considerando a definição (A13), temos finalmente

$$\hat{H} = \sum_k \hat{N}_k \varepsilon_k \quad (A19)$$

Lembrando que todos os operadores  $\hat{N}_k$  são diagonais na representação do número de ocupação (veja eq. A14) e têm autovalores 0 e 1, obtemos

$$E = \sum_k N_k \varepsilon_k \quad (A20)$$

para os autovalores do operador energia do campo de matéria. A partir deste resultado, pode-se interpretar  $N_k$  como o número de partículas associadas ao estado  $\varepsilon_k$ . No caso de férmions, ele dirá simplesmente se o estado  $\varepsilon_k$  está ou não ocupado. Desse modo,

$$\hat{N} \equiv \sum_k \hat{N}_k = \sum_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k \quad (A21)$$

pode ser visto como o operador do número total de partículas e como esperado,  $\hat{N}$  é uma constante de movimento, pois

$$[\hat{H}, \hat{N}] = 0 .$$

Usando-se as expansões (A9) podemos escrever

$$\int \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) \hat{\psi}(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_k \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_k = \sum_k \hat{N}_k = \hat{N}$$

e finalmente definir o operador densidade de matéria  $\hat{n}(\vec{r})$  como o produto  $\hat{\psi}^\dagger \hat{\psi}$ . Estamos prontos agora para introduzir na eq.(A1) o termo relativo à interação entre pares de partículas. Suponhamos que essa interação é central e independente do tempo. Desse modo, o potencial gerado no ponto  $\vec{r}$ , devido a quantidade total de matéria no campo, será

$$\int U(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (A22)$$

e a equação do campo de matéria (eq. A1) passa a ser dado por

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\psi}(\vec{r}, t) - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \hat{\psi}(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \hat{\psi}(\vec{r}, t) +$$

$$+ \left[ \int \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t) U(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}', t) d\vec{r}' \right] \hat{\psi}(\vec{r}, t) = 0. \quad (A23)$$

Seguindo o procedimento desenvolvido a partir da eq. (A1), obtém-se para a densidade de Lagrangiana a expressão

$$L(\vec{r}, t) = i\hbar \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) \dot{\hat{\psi}}(\vec{r}, t) - \frac{\hbar^2}{2m} \text{grad} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) \text{grad} \hat{\psi}(\vec{r}, t) -$$

$$- V \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) \hat{\psi}(\vec{r}, t) - \int \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) U(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}, t) \hat{\psi}(\vec{r}', t) d\vec{r}' \quad (A24)$$

e para o Hamiltoniano

$$\hat{H}(t) = \int \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \text{grad} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) \text{grad} \hat{\psi}(\vec{r}, t) + V \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) \hat{\psi}(\vec{r}, t) \right] d\vec{r} +$$

$$+ \frac{1}{2} \iint \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) U(\vec{r}, \vec{r}') \hat{\psi}(\vec{r}, t) \hat{\psi}(\vec{r}', t) d\vec{r}' d\vec{r} \quad (A25)$$

O fator 1/2 no último termo aparece porque  $\hat{\psi}$  e  $\hat{\psi}^\dagger$  não anticomutam (veja eqs. A15) e a ordem da dupla integração é ambígua. Pode-se, da mesma forma que anteriormente, determinar-se os autoestados do Hamiltoniano acima, substituindo-se as expansões (A9) na eq. (A25). Encontra-se então

$$H = \sum_{k,l} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l H_{kl} + \frac{1}{2} \sum_{k,l,m,n} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_n U_{klmn} \quad (A26)$$

onde  $H_{kl}$  é dado pela eq. (A17), enquanto  $U_{klmn}$  é

$$U_{klmn} \equiv \iint u_k^*(\vec{r}') u_l^*(\vec{r}) U(\vec{r}, \vec{r}') u_m(\vec{r}) u_n(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r} \quad (A27)$$

Os autovalores do operador  $\hat{H}$  (eq. A26) podem ser determinados pela teoria da perturbação. Neste procedimento, os autovalores na aproximação de primeira ordem são dados por:

$$E^{(1)} = E^{(0)} + \langle H_1 \rangle \quad (A28)$$

onde  $E^{(0)}$  são os autovalores (veja eq. A20) do operador  $\hat{H}^{(0)}$  descrito na eq. (A19) e associados aos autovetores  $\Phi_{N_1 N_2 \dots N_k \dots}$ . Os elementos de matriz  $\langle H_1 \rangle$  descrevem a perturbação e são calculados em relação aos autovetores

$\Phi_{N_1 N_2 \dots N_k \dots}$ , isto é:

$$\langle H_1 \rangle = (\Phi_{N_1 N_2 \dots N_k \dots} | \frac{1}{2} \sum_{k,l,m,n} \hat{a}_k^\dagger \hat{a}_l^\dagger \hat{a}_m \hat{a}_n U_{klmn} \Phi_{N_1 N_2 \dots N_k \dots} ). \quad (A29)$$

No caso de férmions, os termos resultantes da aplicação sucessiva de operadores de mesma espécie com o mesmo índice desaparecem (veja eqs. A11). Desse modo, somente contribuem na equação acima as parcelas das somas cujos índices obedecem as condições

$$m = k \text{ e } n = l \text{ ou } m = l \text{ e } n = k$$

com  $k \neq l$ .

Assim, na realidade têm-se dois índices independentes e a eq. (A29) é reduzida a forma

$$\langle H_1 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k,l} N_k N_l (U_{kllk} - U_{klkl}) . \quad (A30)$$

A expressão acima pode ser melhorada, incluindo-se no problema o cálculo da energia de interação entre duas partículas. Na aproximação de primeira ordem, ela é escrita

$$u_{kl} \equiv (\Phi_{kl}^A, U(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_{kl}^A) = \quad (A31)$$

$$\iint \Phi_{kl}^{A*}(\vec{r}, \vec{r}') U(\vec{r}, \vec{r}') \Phi_{kl}^A(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r} = U_{kllk} - U_{klkl}$$

onde a função de onda antissimetrizada  $\Phi_{kl}^A$  de dois férmions interagentes na aproximação de ordem zero é

$$\Phi_{kl}^A = \frac{1}{(2)^{1/2}} \left[ u_k(\vec{r}) u_l(\vec{r}') - u_l(\vec{r}) u_k(\vec{r}') \right] .$$

Substituindo-se (A31) em (A30), obtém-se

$$\langle H_1 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{k,l} N_k N_l u_{kl} . \quad (A32)$$

Então, os autovalores do operador energia do campo de matéria (eq. A26) são:

$$E^{(4)} = \sum_k N_k \varepsilon_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} N_k N_l u_{kl} , \quad (A33)$$

cujo primeiro termo fornece-nos a soma das energias de todas as partículas individualmente, e o segundo é o termo de correção

de primeira ordem, que considera a interação entre todos os possíveis pares de partículas.

Para finalizar, vamos escrever separadamente, a partir da eq. (A25), os operadores associados a energia cinética  $\hat{T}$ , ao potencial externo  $\hat{V}$  e a interação entre pares de partículas  $\hat{U}$  assim como o operador densidade  $\hat{n}(\vec{r})$ . Em unidades atômicas, são dados respectivamente por:

$$\hat{T}(t) = \frac{1}{2} \int \nabla \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) \nabla \hat{\psi}(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

$$\hat{V}(t) = \int v(\vec{r}, t) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) \hat{\psi}(\vec{r}, t) d\vec{r}$$

(A34)

$$\hat{U}(t) = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) \hat{\psi}(\vec{r}, t) \hat{\psi}(\vec{r}', t) d\vec{r}' d\vec{r}$$

$$\hat{n}(\vec{r}, t) = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t) \hat{\psi}(\vec{r}, t)$$

## BIBLIOGRAFIA

- ( 1) P. ROMAN. Advanced Quantum Theory (Addison-Wesley Publ. Company, Inc., 1965), p. 63.
- ( 2) J.G. INCKSON. Many Body Theory of Solids (Plenum Press, New York, 1984), p. 68.
- ( 3) I.M. GELFAND & S.V. FORMIN. Calculus of Variations. (Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1963), p. 27.

## APÊNDICE B

Mostramos neste apêndice o programa criado para diagonalizar o tensor gradiente de campo elétrico de componentes  $V_{kl}$ : obtêm-se os autovalores ou seja as componentes  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  e  $V_{zz}$  da diagonal bem como os autovetores que definem a direção dos eixos principais. Os elementos do tensor  $V_{jl}$ , em unidades atômicas, são dados por:

$$\begin{aligned}
 V_{ij} = & \sum_q Z_q^{ef} \frac{3x_{qj}x_{ql} - \delta_{jl}r_q^2}{r_q^5} + \sum_{q'} Q_{q'} \frac{3x_{q'j}x_{q'l} - \delta_{jl}r_{q'}^2}{r_{q'}^5} - \\
 & - \sum_{\eta,i} n_i^\eta \langle \phi_i^\eta | \frac{3x_j x_l - \delta_{jl} r^2}{r^5} | \phi_i^\eta \rangle .
 \end{aligned}
 \tag{B1}$$

Na eq. (B1), as duas primeiras somas fornecem respectivamente as contribuições dos núcleos de carga  $Z_q^{ef}$  pertencentes ao aglomerado e dos íons de carga  $Q_{q'}$  exteriores aos aglomerados e selecionados para simular a rede cristalina. A carga efetiva  $Z_q^{ef}$  é definida como a carga resultante da blindagem dos núcleos pelos elétrons do caroço, ou seja,  $Z_q^{ef} = Z_q - Z_q^{caroço}$ ; para o Sn e Se,  $Z_q^{ef}$  é derivado definindo-se o caroço formado pelos orbitais desde 1s até 3d, logo  $Z_q^{ef}(\text{Sn}) = 22$



e  $Z_q^{ef}(Se)=6$ . Para o F e O, o caroço é constituído apenas pelo orbital 1s resultando  $Z_q^{ef}(F)=7$  e  $Z_q^{ef}(O)=6$ , enquanto que para o S  $Z_q^{ef}=6$  considerando para o caroço os orbitais 1s, 2s e 2p. As cargas  $Q_q$  associadas aos íons da rede são obtidas da análise populacional no cálculo DVM. A última soma é a contribuição eletrônica, descrita no capítulo 4.

O programa EFG/Tensor calcula as componentes do tensor  $V_{jl}$  somente para as contribuições descritas como cargas pontuais, isto é: as contribuições dos núcleos do aglomerado e íons externos (as duas primeiras somas da eq. (B1)). As componentes do tensor  $V_{jl}$  associadas à contribuição eletrônica são calculadas no programa DVM e entram no EFG/Tensor como dados de entrada.

O programa EFG/Tensor consiste de uma rotina principal e duas subrotinas:

- Jacobi: executa a diagonalização da matriz do gradiente de campo elétrico obedecendo as três opções oferecidas pelo programa e explicadas abaixo.

- ELECT: lê somente as componentes  $V_{jl}$  da contribuição eletrônica; última soma em (B1) calculada no programa DVM.

No programa principal é lido um conjunto de dados de entrada e são oferecidas três opções:

KPRP=1, NPRP=0  $\Rightarrow$  Diagonaliza a matriz do tensor gradiente de campo elétrico do aglomerado ou seja a soma das contribuições eletrônicas e nucleares,

KPRP=1, NPRP=1  $\Rightarrow$  Diagonaliza a matriz resultante das contribuições eletrônicas, nucleares e da rede e

KPRP=-1, NPRP=-1  $\Rightarrow$  Diagonaliza as matrizes associadas às três

contribuições separadamente.

No programa principal, o conjunto de dados classificados pela letra A refere-se aos dados do aglomerado. São lidos os seguintes dados de entrada: número de átomos do aglomerado (NATOM), coordenadas dos átomos (XVI, YVI e ZVI), classificação do átomo segundo o tipo de potencial definido para ele no cálculo DVM (JP1) e a carga efetiva  $Z_q^{ef}$  (CHG1). O segundo conjunto, assinalado por B, gera as posições cristalinas dos íons exteriores ao aglomerado. É necessário especificar:

NXCEL  $\Rightarrow$  número de átomos na célula unitária do aglomerado em estudo,

N1M,N2M,N3M  $\Rightarrow$  número de passos para gerar as posições cristalinas,

RMNP,RMXP  $\Rightarrow$  raios mínimo e máximo do anel que conterá os íons externos,

A1,A2,A3  $\Rightarrow$  parâmetros de rede, e finalmente,

TAUCI,J),I=1,3 e J=1,NXCEL;JPTYP  $\Rightarrow$  são as coordenadas dos átomos da célula unitária e JPTYP a classificação do átomo segundo o tipo de potencial definido para ele no cálculo DVM.

Na parte do programa assinalada por C, geram-se todos os pontos externos do aglomerado, cujas cargas são lidas como CHGZ.

As componentes eletrônicas do tensor gradiente de campo elétrico são calculadas no programa DVM e são lidas como dados de entrada na linha do programa assinalada com a letra D.

## BIBLIOGRAFIA

- ( 1 ) J. GREENSTADT. The Determination of the Characteristic Roots of a Matrix by the Jacobi Method. Mathematical Methods for Digital Computers, (John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1960), p. 84.

```

C...#####EFG/TENSOR#####
C...27JAN.....JOICE TERRA.....
C...PROGRAMA EFG/TENSOR
C.....PROGRAMA PARA CALCULAR AS CONTRIBUICOES DAS
C.....CARGAS PONTUAIS DO EMBEDDING BEM COMO AS
C.....CONTRIBUICOES NUCLEARES DOS ATOMOS PERTENCENTES
C.....AO AGLOMERADO AO EFG DO ATOMO CENTRAL
C.....NPRP=RELATED TO THE CLUSTER AND THE CRYSTAL
C.....KPRP=RELATED TO THE ELECTRONIC CONTRIBUTION
C.....    =+1:CONTRIBUTIONS SUMMED
C.....    =-1:CONTRIBUTIONS SEPARATED.
C.....    = 0 AND KPRP=1:CLUSTER ONLY

```

```
PROGRAM MAIN
```

```
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z),INTEGER(I-N)
```

```
CHARACTER*11 ALAB(8)
```

```
CHARACTER*8 IDENT(9)
```

```
COMMON/TENSOR/ V(9)
```

```
DIMENSION X(300),Y(300),Z(300),MEQP(300),CHG(300)
```

```
DIMENSION XXV1(50),YYV1(50),ZZV1(50),JJPTYP(50)
```

```
DIMENSION CHG2(5)
```

```
DIMENSION FMP(8)
```

```
DIMENSION SUM(8)
```

```
DIMENSION A1(3),A2(3),A3(3)
```

```
DIMENSION TAU(3,150),JPTYP(150)
```

```
DIMENSION RR(3)
```

```
DIMENSION T(9)
```

```
DATA (ALAB(I),I=1,8)/' 3ZZ-RR/R5 ', ' 3YY-RR/R5 ',
X' 3XX-RR/R5 ', ' 3XY/R5 ', ' 3XZ/R5 ', ' 3YZ/R5 ',
X' XX-YY/R5 ', ' XX*YY '/
```

```
DATA D00,D01,D03,D2P5/0.D0,1.D0,3.D0,2.5D0/,MPTY/8/
```

```
LL=0
```

```
READ(5,110) IDENT
```

```
WRITE(6,111) IDENT
```

```
READ(5,1) KPRP
```

```
READ(5,1) NATOM,NPRP
```

```
WRITE(6,2) NATOM,NPRP
```

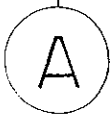
```
10 LL=LL+1
```

```
READ(5,3) XV1,YV1,ZV1,JP1,CHG1
```

```
X(LL)=XV1
```

```
Y(LL)=YV1
```

```
Z(LL)=ZV1
```



MEQP(LL)=JP1

CHG(LL)=CHG1

IF(LL.NE.NATOM) GO TO 10

IF(NPRP) 30, 30, 20

20 READ(5,1) MPRP, NPOT

WRITE(6,4) MPRP, NPOT

READ(5,5) (CHG2(IB), IB=1, NPOT)

WRITE(6,6) (CHG2(IB), IB=1, NPOT)

READ(5,700) NXCEL, N1M, N2M, N3M, RMNP, RMXP

WRITE(6,704) NXCEL, N1M, N2M, N3M, RMNP, RMXP

READ(5,600) A1, A2, A3

WRITE(6,705) A1, A2, A3

WRITE(6,706)

DO 1210 J=1, NXCEL

READ(5,701) (TAU(I,J), I=1, 3), JPTYP(J)

WRITE(6,707) (TAU(I,J), I=1, 3), JPTYP(J)

1210 CONTINUE

LL=NATOM

IXCL=0

I1M=2\*N1M+1

I2M=2\*N2M+1

I3M=2\*N3M+1

IF(MPRP.GT.0) WRITE(6,708)

DO 1220 I=1, I1M

DO 1220 J=1, I2M

DO 1220 K=1, I3M

NN1=I-N1M-1

NN2=J-N2M-1

NN3=K-N3M-1

DO 1215 N=1, 3

1215 RR(N)=NN1\*A1(N)+NN2\*A2(N)+NN3\*A3(N)

DO 1217 M=1, NXCEL

XV1=RR(1)+TAU(1,M)

YV1=RR(2)+TAU(2,M)

ZV1=RR(3)+TAU(3,M)

R=DSQRT(XV1\*XV1+YV1\*YV1+ZV1\*ZV1)

IF(R.GT.RMXP) GO TO 1217

IF(R.GT.RMNP) GO TO 1224

GO TO 1217

1224 DO 1230 IA=1, NATOM

RQ=(XV1-X(IA))\*\*2+(YV1-Y(IA))\*\*2+(ZV1-Z(IA))\*\*2

```

IF(RQ.GT.D01) GO TO 1230
IXCL=IXCL+1
XXV1(IXCL)=XV1
YYV1(IXCL)=YV1
ZZV1(IXCL)=ZV1
JJPTYP(IXCL)=JPTYP(M)
GO TO 1217
1230 CONTINUE
LL=LL+1
IF(LL.GT.400) GO TO 1223
JP1=JPTYP(M)
IF(MPRP.GT.0) WRITE(6,709) LL,NN1,NN2,NN3,M,XV1,YV1,ZV1,R,JP1
X(LL)=XV1
Y(LL)=YV1
Z(LL)=ZV1
MEQP(LL)=JP1
CHARGE=CHG2(1)
CHG(LL)=CHARGE
IF(MEQP(LL)-MEQP(NATOM).NE.1) CHG(LL)=CHG2(2)
1217 CONTINUE
1220 CONTINUE
GO TO 1226
1223 WRITE(6,711) LL
STOP
1226 IF(MPRP.LE.0) GO TO 30
DO 1221 IL=1,NATOM
WRITE(6,710) XXV1(IL),YYV1(IL),ZZV1(IL),JJPTYP(IL)
1221 CONTINUE
30 DO 101 ID=1,MPTY
101 SUM(ID)=D00
IF(LL.NE.NATOM.AND.NPRP.LT.0) LL=LL-NATOM
DO 50 II=1,LL
I=II
IF(LL.NE.NATOM.AND.NPRP.LT.0) I=II+NATOM
K=1
XX=X(I)
YY=Y(I)
ZZ=Z(I)
MEQ=MEQP(I)
CH=CHG(I)
RRSQ=XX*XX+YY*YY+ZZ*ZZ

```

```

RR5=RRSQ**D2P5
FMP(1)=(CH*(D03*ZZ*ZZ-RRSQ)/RR5)
FMP(2)=(CH*(D03*YY*YY-RRSQ)/RR5)
FMP(3)=(CH*(D03*XX*XX-RRSQ)/RR5)
FMP(4)=(CH*D03*XX*YY)/RR5
FMP(5)=(CH*D03*XX*ZZ)/RR5
FMP(6)=(CH*D03*YY*ZZ)/RR5
FMP(7)=(XX*XX-YY*YY)/RR5
FMP(8)=(XX*YY)/RR5
WRITE(6,8) XX,YY,ZZ,MEQ,CH
DO 50 M=1,MPTY
SUM(K)=SUM(K)+FMP(M)
K=K+1
50 CONTINUE
WRITE(6,9)
DO 100 M=1,MPTY
WRITE(6,7) ALAB(M),SUM(M)
100 CONTINUE
TRACO=SUM(1)+SUM(2)+SUM(3)
WRITE(6,12) TRACO
V(1)=SUM(3)
V(2)=SUM(4)
V(3)=SUM(2)
V(4)=SUM(5)
V(5)=SUM(6)
V(6)=SUM(1)
V(7)=SUM(4)
V(8)=SUM(5)
V(9)=SUM(6)
WRITE(6,*) 'KPRP=',KPRP
IF(NPRP.EQ.0.AND.KPRP.GT.0) GO TO 70
IF(NPRP.GT.0.AND.KPRP.GT.0) GO TO 70
GO TO 80
D 70 READ(5,715) T(1),T(2),T(4),T(7),T(3),T(5),T(8),T(9),T(6)
WRITE(6,714)
WRITE(6,713) T(1),T(2),T(4),T(7),T(3),T(5),T(8),T(9),T(6)
V(1)=V(1)+T(1)
V(2)=V(2)+T(2)
V(4)=V(4)+T(4)
V(7)=V(7)+T(7)
V(3)=V(3)+T(3)

```

```

V(5)=V(5)+T(5)
V(8)=V(8)+T(8)
V(9)=V(9)+T(9)
V(6)=V(6)+T(6)
80 WRITE(6,712)
WRITE(6,713) V(1),V(2),V(4),V(7),V(3),V(5),V(8),V(9),V(6)
CALL JACOBI
IF(NPRP.EQ.0) GO TO 60
IF(LL.EQ.NATOM) GO TO 20
IF(KPRP.LT.0) CALL ELECT(KPRP)
C.... FORMAT SECTION
1 FORMAT(5I5)
2 FORMAT(/5X,' NATOM=',I5,3X,' NPRP=',I5)
3 FORMAT(3F12.8,I3,F12.8)
4 FORMAT(/5X,' MPRP=',I5,3X,' NPOT=',I5)
5 FORMAT(4F12.8)
6 FORMAT(/5X,4F12.8)
110 FORMAT(9A8)
111 FORMAT('                                NUCLEAR CONTRIBUTION'/27X,9A8)
600 FORMAT(3F12.8)
700 FORMAT(4I5,2F10.5)
701 FORMAT(3F12.8,I5)
704 FORMAT(//,'NXCEL,N1M,N2M,N3M,RMNP,RMXP ',4I5,2F10.5)
705 FORMAT(/,' LATTICE VECTORS ',(/,3F12.8))
706 FORMAT(' ATOMS IN UNIT CELL ')
707 FORMAT(3F12.6,I5)
708 FORMAT(//,
+ ' LAT.AT.NO., CELL INDICES BASIS VECTOR INDEX, CO-ORDS,DISTANCE
+   POTENTIAL TYPE ')
709 FORMAT(5I5,4F10.5,2I5)
710 FORMAT(' EXCLUDED ATOM ',3F10.5,10X,I5)
711 FORMAT(' NXTAL EXCEEDS ARRAY BOUNDS...ERR.',I5)
712 FORMAT(/9X,' MATRIX V')
713 FORMAT(3F15.8/3F15.8/3F15.8)
714 FORMAT(/9X,' ELECTRONIC MATRIX')
715 FORMAT(3F15.8)
7 FORMAT(/5X,A10,/(5E20.8))
8 FORMAT(3F12.8,I5,F12.8)
9 FORMAT(//,
+ ' ELETRIC FIELD GRADIENT TENSOR FROM NUCLEAR CONTRIBUTION')
12 FORMAT(/5X,' VXX+VYY+VZZ ',/3X,F12.6)

```



60 END

C###JACOBI#####

    SUBROUTINE JACOBI

    IMPLICIT REAL\*8 (A-H,O-Z), INTEGER(I-N)

C ....JACOBI MATRIX DIAGONALIZATION/FROM EIG/DONELLIS

C ....MOD DEC70,EXIT IF DIAGONAL WITHIN /TOL/,AVOID ERROR

C ....FINDS EIGENVALUES AND COLUMN EIGENVECTORS BY 2X2 TRANSFORMS

C ....I.E. BY THE JACOBI METHOD

C ....NORMALLY SET C EQUAL TO THE UNIT MATRIX BEFORE ENTERING

C ....N=ORDER OF THE MATRIX ,PRESENT CASE N=3

C ....INPUT IS IN V WHICH IS TRANSFORMED TO DIAGONAL FORM THUS

C ....DESTROYING THE ORIGINAL MATRIX

C ....EIGENVECTOR MATRIX IS IN C ON EXIT (COLUMNWISE)

C

C

    COMMON /TENSOR/ V(9)

    DIMENSION C(3,3),KP(10)

    DATA D00,D01,DH5,TOL /0.D0,1.D0,0.5D0,1.D-6/

C

    WRITE(6,416)

    WRITE(6,413)

    WRITE(6,414) V(1),V(2),V(4),V(7),V(3),V(5),V(8),V(9),V(6)

    TRACE=V(1)+V(3)+V(6)

    WRITE(6,417) TRACE

    DO 198 J=1,3

    DO 198 I=1,3

    C(I,J)=D01

    IF(I.NE.J) C(I,J)=D00

198 CONTINUE

    KP(1)=D00

    DO 199 I=1,3

199 KP(I+1)=KP(I)+I

C ....IF(N.EQ.1) GO TO 300

C ....LOOK FOR LARGEST OFF-DIAGONAL ELEMENT / M=0

200 P=D00

    DO 210 J=2,3

    JM=J-1

    DO 210 I=1,JM

    IJ=I+KP(J)

    IF(P .GE. DABS(V(IJ)) ) GO TO 210

    P= DABS(V(IJ))

```

I1=I
J1=J
210 CONTINUE
IF(P.LT.TOL) GO TO 290
I1I1=I1+KP(I1)
J1J1=J1+KP(J1)
I1J1=I1+KP(J1)
VI1I1=V(I1I1)
VJ1J1=V(J1J1)
VI1J1=V(I1J1)
C ....DETERMINE TRANSFORMATION
DIFF=DH5*(VJ1J1-VI1I1)
IF(( DABS(DIFF) - DABS(VI1J1)) .LE. D00) GO TO 235
C ....FIRST CASE
P=VI1J1/DIFF
IF( DABS(P) .GT. TOL) GO TO 232
V(I1J1)=D00
GO TO 200
232 RAD=D01/ DSQRT(D01+P*P)
S2=P*RAD
CC=DH5+DH5*RAD
GO TO 240
C ....SECOND CASE
235 P=DIFF/VI1J1
RAD=D01/ DSQRT(D01+P*P)
S2=RAD
CC=DH5+DH5*P*RAD
C ....BOTH CASES
240 X= DSQRT(CC)
S=DH5*S2/X
SS=S*S
C ....TRANSFORM 2X2 BLOCK
P=VI1I1+VJ1J1
V(J1J1)=VJ1J1*CC+VI1J1*S2+VI1I1*SS
V(I1J1)=D00
V(I1I1)=P-V(J1J1)
C ....TRANSFORM REMAINDER OF V - ABOVE I1
IF(I1.LE.1) GO TO 250
JM=I1-1
DO 245 JP=1, JM
I1JP=JP+KP(I1)

```

```

J1JP=JP+KP(J1)
P=V(J1JP)
Q=V(I1JP)
V(J1JP)=P*X+Q*S
245 V(I1JP)=-P*S+Q*X
C ....BETWEEN J1 AND I1
250 IF(J1.LE.(I1+1)) GO TO 260
JM=I1+1
JN=J1-1
DO 255 JP=JM,JN
I1JP=I1+KP(JP)
J1JP=JP+KP(J1)
P=V(J1JP)
Q=V(I1JP)
V(J1JP)=P*X+Q*S
255 V(I1JP)=-P*S+Q*X
C ....BELOW J1
260 IF(J1.EQ.3) GO TO 270 / JM=J1+1
DO 265 JP=JM,3
J1JP=J1+KP(JP)
I1JP=I1+KP(JP)
P=V(J1JP)
Q=V(I1JP)
V(J1JP)=P*X+Q*S
265 V(I1JP)=-P*S+Q*X
C ....TRANSFORM C
270 DO 275 JP=1,3
P=C(JP,J1)
Q=C(JP,I1)
C(JP,J1)=P*X+Q*S
275 C(JP,I1)=-P*S+Q*X
M=M+1
V(7)=V(2)
V(8)=V(4)
V(9)=V(5)
WRITE(6,410) M
DO 395 J=1,3
JI=KP(J+1)
WRITE(6,411) J,V(JI)
395 WRITE(6,412) (C(I,J),I=1,3)
WRITE(6,415)

```

```

WRITE(6,414) V(1),V(2),V(4),V(7),V(3),V(5),V(8),V(9),V(6)
GO TO 200
290 WRITE(6,410) M
DO 295 J=1,3
JI=KP(J+1)
WRITE(6,411) J,V(JI)
295 WRITE(6,412) (C(I,J),I=1,3)
WRITE(6,415)
WRITE(6,414) V(1),V(2),V(4),V(7),V(3),V(5),V(8),V(9),V(6)
TRACE=V(1)+V(3)+V(6)
WRITE(6,417) TRACE
C .....FORMAT SECTION
410 FORMAT(/,' THE NUMBER OF ROTATION = ',I3)
411 FORMAT(/,' EIGENVALUE (' ,I2,' ) =',F15.8)
412 FORMAT(/,' EIGENVECTORS ' / ,3F15.8)
413 FORMAT(/9X,' MATRIX V JACOBI ')
414 FORMAT(3F15.8/3F15.8/3F15.8)
415 FORMAT(/9X,' MATRIX V ')
416 FORMAT(/' SUBROUTINE JACOBI ')
417 FORMAT(/9X,' TRACE = ',F15.8)
RETURN
END
C###ELECT#####
C.....SUBROUTINE ELECT
C .....DIAGONALIZE ELECTRONIC CONTRIBUTIONS ONLY
C .....KPRP.LT.0
SUBROUTINE ELECT(KPRP)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z),INTEGER(I-N)
COMMON/TENSOR/V(9)
READ(5,13) V(1),V(2),V(4),V(7),V(3),V(5),V(8),V(9),V(6)
WRITE(6,*) 'KPRP=',KPRP
WRITE(6,12)
WRITE(6,14) V(1),V(2),V(4),V(7),V(3),V(5),V(8),V(9),V(6)
CALL JACOBI
RETURN
C.....FORMAT SECTION
12 FORMAT(/9X,' ELECTRONIC MATRIX ')
13 FORMAT(3F15.8)
14 FORMAT(3F15.8/3F15.8/3F15.8)
END

```

## BIBLIOGRAFIA

### CAPITULO 1:

- ( 1) N.N. GREENWOOD & T.C. GIBB - Mössbauer Spectroscopy, (Chapman and Hall Ltd, London, 1971).
- ( 2) D.E. ELLIS & G.S. PAINTER. Discrete Variational Method for the Energy-Band Problem with General Crystal Potentials, Phys. Rev. B, 2 (1970), 2887.
- ( 3) W. KOHN & P. VASHISHTA. Theory of the Inhomogeneous Electron Gas. Ed.: S. Lundqvist e N.H. March, (Plenum, New York, 1983).
- ( 4) D. GUENZBURGER & D.E. ELLIS. Electronic Structure, magnetic properties, and Mössbauer Isomer Shifts of Fe and TiFe alloys, Phys. Rev. B, 31 (1985), 93; M.R. Press e D.E. Ellis. Defect Clusters in Wustite  $Fe_{1-x}O$ , Phys. Rev. B, 35 (1987), 4438.
- ( 5) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Semiconductors vol. 17: Technology of III-V, II-VI and Non-Tetrahedrally Bonded Compounds. Ed.: O. Modelung, M. Schulz e H. Weiss, (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- ( 6) N.G. AMARAL. Estrutura Eletrônica de Fluoretos de Alcalinos Terrosos pelo Método Variacional Discreto, (Tese de Mestrado - fevereiro 1981 - PUC/RJ).
- H. CHACHAM. Estados Eletrônicos Localizados em Semicondutores e em Ligas Metálicas, (Tese de Doutorado - novembro 1986 - UFMG).
- ( 7) J. TERRA & D. GUENZBURGER. Electronic Structure and Isomer

Shifts of Sn Halides, Phys. Rev. B, 39 (1989), 50.

- ( 8) J. TERRA & D. GUENZBURGER. First-Principles Calculations of Electric Field Gradients of Sn Compounds, Hyp. Int., 60 (1990), 627.

## CAPITULO 2:

- ( 1) J.D. JACKSON. Classical Eletrodynamics, (John Wiley & Sons Inc., New York, 1962), cap. 4.
- ( 2) Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Ed.: V.I. Goldanskii e R.H. Herber. (Academic Press, New York, 1968).
- ( 3) a) D.A. SHIRLEY. Application and Interpretation of Isomer Shifts, Rev. Mod. Phys., 36 (1964), 339.
- b) J.V. MALLOW, A.J. FREEMAN & J.P. DESCLAUX. Relativistic electron densities and Isomer Shifts in transition-metal ions, Phys. Rev.B, 13 (1976), 1884.
- ( 4) N.N. GREENWOOD & T.C. GIBB - Mössbauer Spectroscopy, (Chapman and Hall Ltd., London, 1971).
- ( 5) a) JOICE TERRA. Efeito Mössbauer da Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) Crepitante. (Tese de Mestrado-GBPF-1981).
- b) P. GÜTLICH, R. LINK & A. TRAUTWEIN. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry, (Springer-Verlag, Berlin, 1978), vol. 3, cap. 3.
- ( 6) A.F. WELLS. Structural Inorganic Chemistry, (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- ( 7) M. CORDEY-HAYES. An Interpretation of the Mössbauer spectra of some inorganic tin compounds in terms of the oxidation state of the tin atom, J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964), 915.
- ( 8) J. LEES & P.A. FLINN. Mössbauer Effect in  $^{119}\text{Sn}$ : Interpretation of Isomer Shifts and Quadrupole Splittings of Stannous Compounds, Phys. Let., 19 (1965),

186.

- ( 9) T.C. GIBB, B.A. GOODMAN & N.N. GREENWOOD. The sign of the Quadrupole Interaction in some tin (II) Compounds, Chem. Comm. (1970), 774.

CAPITULO 3:

- ( 1) L.H. THOMAS. The Calculation of Atomic Fields, Proc. Camb. Phil. Soc., 23 (1927), 542.
- ( 2) a) P. HOHENBERG & W. KOHN. Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev.B, 136 (1964), 864.
- b) W. KOHN & P. VASHISHTA. Theory of the Inhomogeneous Electron Gas. Ed: S. Lundqvist & N.H. March, (Plenum, New York, 1983), p. 79.
- ( 3) a) W. KOHN.  $v$ -Representability and Density Functional Theory, Phys. Rev. Lett., 51 (1983), 1596.
- b) E. ZAREMBA. Density Matrices and Density Functionals. Ed: R. Erdahl e V.H. Smith Jr., (D. Reidel Publ. Company, 1987), p. 339.
- ( 4) J.T. CHAYES, L. CHAYES & M.B. RUSKAI. Density Functional Approach to Quantum Lattice Systems, J. Stat. Phys., 38 (1985), 497.
- ( 5) M. LEVY. Universal Variational Functionals of Electrons Densities, First-Order Density Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the  $v$ -Representability Problem, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 76 (1975), 6062.
- ( 6) E.H. Lieb. Density Functionals for Coulomb Systems, Int. J. Quantum Chem., 24 (1983), 243.
- ( 7) W. KOHN & L.J. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev.A, 140 (1965), 1133.
- ( 8) I.M. GELFAND & S.V. FORMIN. Calculus of Variations. (Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1963), p. 27.

- (9) A.R. WILLIAMS & U. von BARTH. Theory of the Inhomogeneous Electron Gas. Ed.: S. Lundqvist e N.H. March, (Plenum, New York, 1983), p. 189.
- (10) K.H. LAU & W. KOHN. Non-Local Corrections to the Electronic Structure of Metal Surfaces, J. Phys. Chem. Solids, 37 (1976), 99.
- (11) J.H. ROSE, H.B. SHORE, D.J.W. GELDART & M. RASOLT. Calculation of Ground State Surface Properties of Simple Metals Including Non-Local Effects of the Exchange and Correlation Energy, Solid State Commun., 19 (1976), 619.
- (12) D.G. LANGRETH & J.P. PERDEW. The Gradient Approximation to the Exchange-Correlation Energy Functional: A Generalization that Works, Solid State Commun., 31 (1979), 567.
- (13) O. GUNNARSSON, M. JONSON & B.I. LUNDQVIST. Descriptions of Exchange and Correlation Effects in Inhomogeneous Electron Systems, Phys. Rev. B, 20 (1979), 3136.
- (14) O. GUNNARSSON & B.I. LUNDQVIST. Exchange and Correlation in Atoms, Molecules, and Solids by the Spin-Density-Functional Formalism, Phys. Rev. B, 13 (1976), 4274.
- (15) N.W. ASHCROFT & N.D. MERMIN. Solid State Physics. Ed.: D.G. Crane, (Saunders College, Philadelphia 1976), p. 334.
- (16) U. von BARTH & L. HEDIN. A Local Exchange-Correlation Potential for the Spin Polarized case: I, J.Phys. C, 5 (1972), 1629.
- (17) A.C. PEDROZA. Non local density functionals: Comparasion with exact results for finite systems, Phys. Rev. A, 33 (1986), 804.
- (18) K.H. JOHNSON. Multiple Scattering Model for Polyatomic Molecules, J. Chem. Phys., 45 (1966), 3085.
- (19) D.E. ELLIS & G.S. PAINTER. Discrete Variational Method for the Energy-Band Problem with General Crystal Potentials, Phys. Rev. B, 2 (1970), 2887.



- (20) S. DHAR, A. ZIEGLER, D.G. KANHERE & J. CALLAWAY. Electronic Structure of some heteronuclear diatomic molecules in the local spin density approximation, J. Chem. Phys., 82 (1985) 868.
- (21) V.L. MORUZZI, J.F. JANAK & A.R. WILLIAMS. (Veja por exemplo). Calculated Electronic Properties of Metals, (Pergamon Press Inc., New York, 1978).
- (22) J.F. JANAK, V.L. MORUZZI & A.R. WILLIAMS. Ground-State thermomechanical properties of some cubic elements in the local-density formalism, Phys. Rev. B, 12 (1975), 1257.
- (23) J.C. SLATER & K.H. JOHNSON. Self-Consistent-Field  $\alpha$  Cluster Method for Polyatomic Molecules and Solids, Phys. Rev. B, 5 (1972), 844.
- (24) D. GUENZBURGER, D.M.S. ESQUIVEL & J. DANON. Electronic Structure and Hyperfine Interactions in  $\text{FeO}_4^{2-}$  ion, Phys. Rev. B, 18 (1978), 4561.
- (25) D. GUENZBURGER & D.E. ELLIS. Electronic structure, magnetic properties, and Mössbauer isomer shifts of Fe and TiFe alloys, Phys. Rev. B, 31 (1985), 93.
- (26) J. TERRA & D. GUENZBURGER. Electronic structure and isomer shifts of Sn halides, Phys. Rev. B, 39 (1989), 50.
- (27) D.C. LANGRETH & J.P. PERDEW. Exchange-correlation energy of a metallic surface: Wave-vector analysis, Phys. Rev. B, 15 (1977), 2884.
- (28) O. GUNNARSSON, M. JONSON & B.I. LUNDQVIST. Exchange and Correlation in atoms, molecules, and solids, Phys. Lett. A, 59 (1976), 177.

#### CAPITULO 4:

- ( 1) D.E. ELLIS & G.S. PAINTER. Discrete Variational Method for the Energy-Band Problem with General Crystal Potentials,

Phys. Rev. B, 2 (1970), 2887.

- ( 2) E.J. BAERENDS, D.E. ELLIS & P. ROS. Self-Consistent Molecular Hartree-Fock-Slater Calculations I. The Computational Procedure, Chem. Phys., 2 (1973), 41.
- ( 3) C.B. HASELGROVE. A method for Numerical Integration, Math. Comp., 15 (1961), 323.
- ( 4) D.E. ELLIS. Application of Diophantine Integration to Hartree-Fock and Configuration Interaction Calculations, Int. J. Quantum Chem., 11s (1968), 35.
- ( 5) H. CONROY. Molecular Schrödinger Equation. VIII. A New Method for the Evaluation of Multidimensional Integrals, J. Chem. Phys., 47 (1967), 5307.
- ( 6) a) P.J. DAVIS & P. RABINOWITZ. Numerical Integration, (Blaisdell Publishing Company, London, 1967), p.150.
- b) A.H. STROUD. Approximate Calculation of Multiple Integrals, (Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1971).
- ( 7) M. TINKHAM. Group Theory and Quantum Mechanics, (McGraw Hill Book Co., 1964).
- ( 8) F.W. AVERILL & D.E. ELLIS. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Application to  $\text{FeCl}_4$ , J. Chem. Phys., 59 (1972), 6412.
- ( 9) R.S. MULLIKEN. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I, J. Chem. Phys. 23 (1955), 1833.
- (10) D.E. ELLIS, G.A. BENESH & E. BYROM. Molecular cluster studies of binary alloys:  $\text{LiAl}$ , Phys. Rev. B, 16 (1977), 3308.
- (11) J.D. JACKSON. Classical Electrodynamics, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962).
- (12) B. DELLY & D.E. ELLIS. Efficient and accurate expansion methods for molecules in local density models, J. Chem. Phys., 76 (1982), 1949.

- (13) D. GUENZBURGER & D.E. ELLIS. Electronic structure magnetic properties, and Mössbauer isomer shifts of Fe and TiFe alloys, Phys. Rev. B 31 (1985), 93.
- (14) C. UMRIGAR & D.E. ELLIS. Embedded Cluster model of NbO<sub>2</sub>: Compton profile and electronic spectra, Phys. Rev. B 21 (1980), 852.
- (15) M.P. TOSI. Solid State Physics. Ed: F. Seitz e D. Turnbull, (Academic, New York, 1964), vol. 16, p. 1.
- (16) D.A. SHIRLEY. Application and Interpretation of Isomer Shifts., Rev. Mod. Phys., 36 (1964), 339.

CAPITULO 5:

- ( 1 ) H. MURAMATSU, T. MIURA, H. NAKAHARA, M. FUJIOKA & E. TANAKA. Determination of the Change of Nuclear Charge Radius of the <sup>119</sup>Sn Mössbauer Transition by Internal Conversion, Hyp. Int., 20 (1984), 305.
- ( 2 ) A. SVANE & E. ANTONCIK. Theoretical Investigation of Mössbauer Isomer Shifts in Compounds of Sn, Sb and Zn, Phys. Rev. B, 34 (1986), 1944.
- ( 3 ) W. WINKLER, R. VETTER & E. HARTMANN. Mössbauer Isomer Shift Calibration of <sup>119</sup>Sn using Pseudopotential and X $\alpha$ SW Calculations, Chem. Phys., 114 (1987), 347.
- ( 4 ) J.P. BOCQUET, Y.Y. CHU, O.C. KISTNER, M.L. PERLMAN & G.T. EMERY. Phys. Rev. Lett., 17 (1966), 809.
- ( 5 ) H. MICKLITZ. The Problem of the Mössbauer Isomer Shift Calibration for the <sup>119</sup>Sn Resonance from Rare-Gas Matrix-Isolation Experiments, Hyp. Int., 3 (1977), 135.
- ( 6 ) JOICE TERRA & DIANA GUENZBURGER. Electronic Structure and Isomer Shifts of Sn Halides, Phys. Rev. B, 39 (1989), 50.
- ( 7 ) N.N. GREENWOOD & T.C. GIBB. Mössbauer Spectroscopy, (Chapman and Hall, London, 1971).

- ( 8 ) VON P. BRAND & H. SACKMANN. Neues zum Raumproblem der Tetrahalogenide der IV. Gruppe, Z. Anorg. Allg. Chem., 321 (1963), 262.
- ( 9 ) A.F. WELLS. Structural Inorganic Chemistry, (Clarendon, Oxford, 1984).
- (10) A. SCHICHL, F.J. LITTERST, H. MICKLITZ, J.P. DEVORT & J.M. FRIEDT. Mössbauer Study of the  $^{119}\text{Sn}$  Resonance in Rare-Gas Matrix-Isolated Sn(IV) and Sn(II) Halide Molecules, Chem. Phys., 20 (1977), 371.
- (11) F. MELLER & I. FANKUCHEN. The Crystal Structure of Tin Tetraiodide, Acta Crystallogr., 8 (1955), 343.
- (12) N.C. AMARAL, B. MAFFEO & D. GUENZBURGER. Self-Consistent Embedded-Cluster Calculation of the Electronic Structure of Alkaline Earth Fluorides in the Hartree-Fock-Slater Approximation, Phys. Status Solid B, 117 (1983), 141.
- (13) M.L. SIQUEIRA, S. LARSSON & J.W.D. CONNOLLY. Mössbauer Isomer Shifts and the Multiple-Scattering Method, J. Phys. Chem. Solids, 36 (1975), 1419.
- (14) M. GRODZICKI, V. MÄNNING, A.X. TRAUTWEIN & J.M. FRIEDT. Calibration of Isomer Shift and Quadrupole coupling for  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  as derived from self-consistent charge X $\alpha$  calculations and Mössbauer measurements, J. Phys. B, 20 (1987), 5595.
- (15) V. MÄNNING & M. GRODZICKI. Theoretical interpretation of Mössbauer spectra of  $^{119}\text{Sn}$  compounds, Theor. Chim. Acta, 70 (1986), 189.
- (16) L. CHOW, P.A. DEANE, J.N. FARRELL, P.A. MAGILL & L.D. ROBERTS. Measurement and calculation of the pressure dependence of the Mössbauer Isomer Shift of metallic  $^{119}\text{Sn}$  for the pressure range  $0 \leq P \leq 310$  kbar, Phys. Rev. B, 33 (1986), 3039.

CAPITULO 6:

- ( 1 ) JOICE TERRA & DIANA GUENZBURGER. First-Principles Calculations of Electric Field Gradients of Sn Compounds, *Hyp. Int.*, 60 (1990), 627.
- ( 2 ) LANDOLT-BORNSTEIN, Semiconductors volume 17: Technology of III-V, II-VI and Non-Tetrahedrally Bonded Compounds. Ed.: O. Madelung, M. Schulz e H. Weiss, (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- ( 3 ) N.N. GREENWOOD & T.C. GIBB. Mössbauer Spectroscopy, (Chapman and Hall Ltd., London, 1971).
- ( 4 ) J. ROBERTSON. Electronic Structure of  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$  e  $\text{MgF}_2$ , *J. Phys. C*, 12 (1979), 4767.
- ( 5 ) JOICE TERRA & DIANA GUENZBURGER. Electronic Structure and Isomer Shifts of Sn Halides, *Phys. Rev. B*, 39 (1989), 50.
- ( 6 ) A.F. WELLS. Structural Inorganic Chemistry, (Clarendon Press, Oxford, 1984).
- ( 7 ) a) G. DENES, J. PANNETIER, J. LUCAS & J.Y. LE MAROUILLE. About  $\text{SnF}_2$  Stannous Fluoride. I. Crystallochemistry of  $\alpha\text{-SnF}_2$ , *J. Sol. State Chem.*, 30 (1979), 335.
- b) G. DENES, J. PANNETIER & J. LUCAS. About  $\text{SnF}_2$  Stannous Fluoride. II. Crystal Structure of  $\beta$  - and  $\gamma$  -  $\text{SnF}_2$ , *J. Sol. State Chem.*, 33 (1980), 1.
- ( 8 ) F. DONALD BLOSS. Crystallography and Chrystal Chemistry, (Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1971).
- ( 9 ) N.C. AMARAL, B. MAFFEO & D. GUENZBURGER. Self-Consistent Embedded-Cluster Calculations of the Electronic Structure of Alkaline Earth Fluorides in the Hartree-Fock-Slater Approximation, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 117 (1983), 141.
- S. XIA & D.E. ELLIS. Embedded-cluster-Energy Calculation of Electronic Structure of Alumina, Ruby and Vacancies in Alumina, *J. Lumines*, 40-41 (1988), 413.

- (10) P.C. KEMENY, J. AZOULAY, M. CARDONA & L. LEY. Photoelectron Spectra of GeS, GeSe, SnS and SnSe and their Relation to Structural Trends and Phase Transitions within the Average-Valence- $\langle 5 \rangle$  Compounds, *Nuovo Cim.*, 39B (1977), 709.
- (11) a) A. SVANE & E. ANTONCIK. Electronic Structure of Rutile  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TeO}_2$ , *J. Phys. Chem. Solid*, 48 (1987), 171.
- b) P.L. GOBBY & G.J. LAPEYERE, 13th Conf. on Physics of Semiconductors. Ed: F.G. Fund (Amsterdam: North Holland, 1976).
- (12) J. ROBERTSON. Universal Band Structures for Group-V elements and IV-VI Compound Semiconductors, *Phys. Rev.B*, 28 (1983), 4671.
- (13) F.J. ARLINGHAUS. Energy Bands in Stannic Oxide ( $\text{SnO}_2$ ), *J. Phys. Chem. Solids*, 35 (1974) 931.
- (14) A.W. PARKE & G.P. SRIVASTAVA. The Electronic Band Structure of SnS, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 101 (1980), K31.
- (15) R. CAR, G. CIUCCI & L. QUARTAPELLE. Electronic Band Structure of SnSe, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 86 (1978), 471.
- (16) J.L. JACQUEMIN & G. BORDURE. Band Structure and Optical Properties of Intrinsic Tetragonal Dioxides of Groups - IV Elements, *J. Phys. Chem. Sol.*, 36 (1975), 1081.
- (17) V. MÄNNING & M. GRODZICKI. Theoretical Interpretation of Mössbauer Spectra of  $^{119}\text{Sn}$  Compounds, *Theor. Chim. Acta*, 70 (1986), 189.
- (18) A. SVANE & E. ANTONCIK. Theoretical Investigation of Mössbauer Isomer Shifts in Compounds of Sn, Sb and Zn, *Phys. Rev. B*, 34 (1986), 1944.
- (19) M. GRODZICKI, V. MÄNNING, A.X. TRAUTWEIN & J.M. FRIEDT. Calibration of Isomer Shift and Quadrupole Coupling for  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{127}\text{I}$  and  $^{129}\text{I}$  as derived from self-consistent Charge X $\alpha$  Calculations and Mössbauer Measurements, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 20 (1987), 5595.

- (20) W. WINKLER, R. VETTER & E. HARTMANN. Mössbauer Isomer Shift Calibration of  $^{119}\text{Sn}$  Using Pseudopotential and X $\alpha$ SW Calculations, Chem. Phys., 114 (1987), 347.
- (21) H. HAAS, M. MENNINGER, H. ANDREASEN, S. DAMGAARD, H. GRANN, F.T. PEDERSEN, J.W. PETERSEN & G. WEYER. EFG Sign for Sn in Zn, Cd, and Sb, Hyp. Int., 15/16 (1983), 215.
- (22) H. BERTSCHAT, O. ECHT, H. HAAS, E. IVANOV, E. RECKNAGEL, E. SCHLODDER, B. SPELLMEYER, M. IONESCU-BUJOR, A. IORDACHESCU, G. PASCOVICI, D. PLOSTENARU & S. VAJDA. Quadrupole Moments of High Spin Isomeric States in Sn Isotopes, Hyp. Int., 2 (1976), 326.
- (23) O. ECHT, H. HAAS, E. IVANOV, E. RECKNAGEL, E. SCHLODDER & B. SPELLMEYER. Temperature Dependence of the Quadrupole Interaction of Tin in Cadmium, Hyp. Int., 2 (1976), 232.
- (24) E.M. BAGGIO & T. SONNINO. Isomer Shift and Electronegativity in Compounds of Tin and Group - VI Elements, J. Chem. Phys., 52 (1970), 3786.
- (25) Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Ed: V.I. Goldanskii e R.H. Herber (Academic Press, New York, 1968).

APENDICE A:

- ( 1) P. ROMAN. Advanced Quantum Theory (Addison-Wesley Publ. Company, Inc., 1965), p. 63.
- ( 2) J.C. INCKSON. Many Body Theory of Solids (Plenum Press, New York, 1984), p. 68.
- ( 3) I.M. GELFAND & S.V. FORMIN. Calculus of Variations. (Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1963), p. 27.

APENDICE B:


- ( 1) J. GREENSTADT. The Determination of the Characteristic Roots of a Matrix by the Jacobi Method. Mathematical Methods for Digital Computers, (John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1960), p. 84.



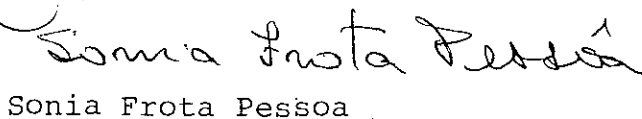
"ESTRUTURA ELETRÔNICA E INTERAÇÕES HIPERFINAS DE  
COMPOSTOS DE Sn"

JOICE PEREIRA TERRA E SOUZA

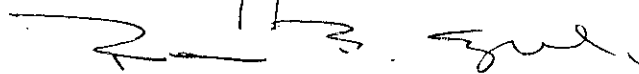
Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:

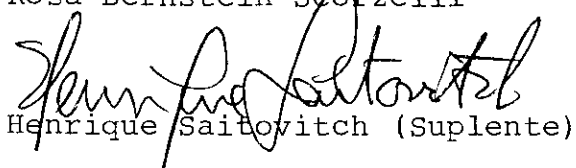
  
Diana Josefina Rosa Guenzburger (Presidente)

  
Marco Antonio Chaer Nascimento

  
Sonia Frota Pessoa

  
Amos Troper

  
Rosa Bernstein Scorzelli

  
Henrique Saitovitch (Suplente)