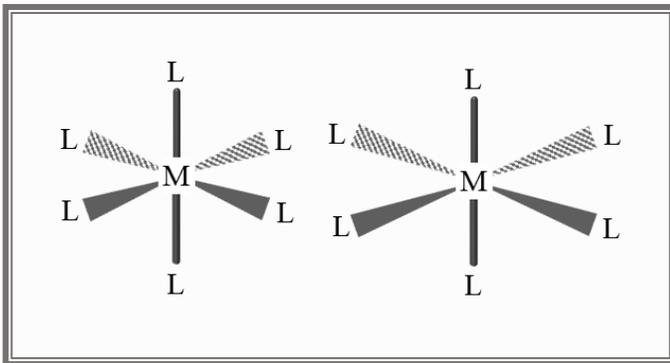




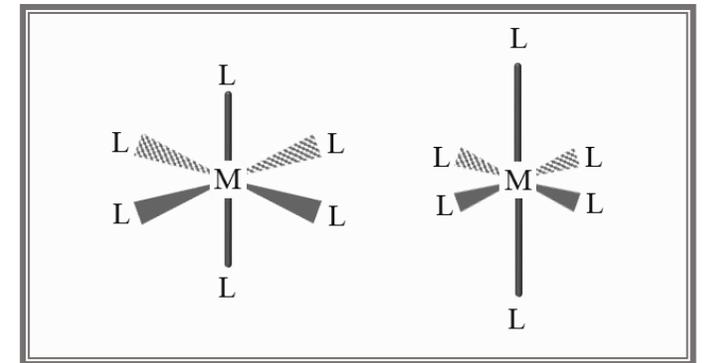
Teoria de grupos aplicada a moléculas e sólidos - PGF5261

Grupos e tensores aplicados à ciência dos materiais - 4300409



Lucy V. C. Assafí

Instituto de Física
Universidade de São Paulo





Efeito Jahn-Teller



Movimento nuclear e o teorema de Hellmann-Feymann

Consideremos o hamiltoniano eletrônico total do sistema

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$$

coordenadas eletrônicas

Aproximação de BO \Rightarrow coordenadas nucleares agem como parâmetro para descrever a dinâmica dos elétrons.

Na hipótese essencial do teorema de Hellman-Feymann, supõe-se que é possível escrever a energia potencial V de um sistema de elétrons e núcleos como uma função explícita das coordenadas eletrônicas e nucleares e que existe a primeira derivada em relação a cada uma das coordenadas nucleares. Este teorema propõe que a força generalizada, na aproximação de Born-Oppenheimer, associada a uma coordenada fixa dos núcleos é dada

$$\mathbf{F}_k = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{Q}_k} = \left\langle \frac{\partial V}{\partial \mathbf{Q}_k} \right\rangle = -\int \psi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{Q}_k} \psi(\mathbf{r}) d\tau$$





Aproximação adiabática: movimento nuclear e o teorema de Hellmann-Feynman

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer (BO), as propriedades dinâmicas da rede de um sistema são determinadas pela seguinte equação de Schrödinger

$$\left[-\sum \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^2} + \mathcal{E}_{BO}(\mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R})$$

energia do sistema eletrônico que se comporta como um operador energia potencial agindo sobre os núcleos \Rightarrow vínculo entre os sistemas eletrônico e nuclear e determina a superfície de energia potencial adiabática na geometria do sistema

sendo que \mathbf{R} indica o conjunto de todas as coordenadas nucleares, $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta, \mathbf{R}_\gamma, \dots, \mathbf{R}_p)$, e \mathbf{R}_α é a coordenada do α -ésimo núcleo de massa M_α e $\mathcal{E}_{BO}(\mathbf{R})$ é a energia do estado de um sistema de elétrons interagentes que se movem no campo dos núcleos fixos na configuração \mathbf{R} , cuja hamiltoniana depende, parametricamente, das coordenadas nucleares \mathbf{R}_α . O sistema eletrônico é regido pelo hamiltoniano:

$$H_{BO}(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \mathcal{E}_{BO}(\mathbf{R})\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$$

interação elétron-elétron
interação elétron-núcleo:
interação núcleo-núcleo:

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i, \beta} -\frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}$$

$V_{i\alpha}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha)$
 $E_N(\mathbf{R})$



Aproximação adiabática: movimento nuclear e o teorema de Hellmann-Feynman

Dentro da aproximação de Born-Oppenheimer (BO), as propriedades dinâmicas da rede de um sistema são determinadas pela seguinte equação de Schrödinger

$$\left[-\sum \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha^2} + \mathcal{E}_{BO}(\mathbf{R}) \right] \phi(\mathbf{R}) = E\phi(\mathbf{R})$$

energia do sistema eletrônico que se comporta como um operador energia potencial agindo sobre os núcleos \Rightarrow vínculo entre os sistemas eletrônico e nuclear e determina a superfície de energia potencial adiabática na geometria do sistema

A dinâmica dos valores médios dos operadores posição e momento dos núcleos pode ser obtida utilizando-se o teorema de Ehrenfest (1927 – correspondência entre a mecânica clássica e a mecânica quântica):

$$i\hbar \frac{d\langle \mathbf{R} \rangle}{dt} = \langle [\hat{\mathcal{H}}, \mathbf{R}] \rangle = i\hbar \frac{\langle \mathbf{P} \rangle}{M} \Rightarrow M \frac{d\langle \mathbf{R} \rangle}{dt} = \langle \mathbf{P} \rangle$$

$$i\hbar \frac{d\langle \mathbf{P} \rangle}{dt} = \langle [\hat{\mathcal{H}}, \mathbf{P}] \rangle = -i\hbar \langle \nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}) \rangle \Rightarrow \frac{d\langle \mathbf{P} \rangle}{dt} = -\langle \nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}) \rangle$$

$$M \frac{d^2\langle \mathbf{R} \rangle}{dt^2} = -\langle \nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}) \rangle$$

A aproximação de núcleo clássico consiste em identificar $\langle \mathbf{R} \rangle = \mathbf{R}_{cl}$ e $\langle \nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}) \rangle = \nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}_{cl})$. Isso pode ser entendido se a função de onda nuclear for representada como um produto de funções delta de Dirac cujos centros estão localizados nas posições clássicas. Então, dentro da aproximação clássica, as equações de movimento são

como calcular? força $\leftarrow M \frac{d^2 \mathbf{R}_{cl}}{dt^2} = -\nabla \mathcal{E}_n(\mathbf{R}_{cl})$ \rightarrow $n^{\text{ésima}}$ superfície de energia potencial adiabática



Movimento nuclear e o teorema de Hellmann-Feymann



Aproximação de BO \Rightarrow coordenadas nucleares agem como parâmetro para descrever a dinâmica dos elétrons.

Teorema de Hellmann-Feynman \Rightarrow investiga como a energia de um sistema varia quando o seu hamiltoniano é modificado.

Movimento nuclear \Rightarrow Teorema de HF pode ser utilizado para determinar as forças interatômicas em moléculas e sólidos e, portanto, o movimento nuclear

Teorema de Hellmann-Feynman (HF): “A derivada da energia total E com relação a um parâmetro λ , do qual depende o hamiltoniano H de um sistema, é igual ao valor esperado da derivada de H com relação à λ ”:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle$$



Teorema de Hellmann-Feynman

Teorema: Sejam ψ uma autofunção normalizada do operador hamiltoniano H de um sistema e λ um parâmetro do qual H depende. Neste caso, a variação da energia total do sistema com relação a λ é dada por

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle$$

Prova:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \psi^* H \psi \, d\tau = \left[\int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} (H\psi) \, d\tau + \int (\psi^* H) \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \, d\tau \right] + \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi \, d\tau = \\ &= \left[E \int \frac{\partial \psi^*}{\partial \lambda} \psi \, d\tau + E \int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} \, d\tau \right] + \int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi \, d\tau = \\ &= \left[E \underbrace{\frac{d}{d\lambda} \int \psi^* \psi \, d\tau}_{= \text{const.}} \right] + \underbrace{\int \psi^* \frac{\partial H}{\partial \lambda} \psi \, d\tau}_{\text{Valor esperado de } \frac{\partial H}{\partial \lambda}} \longrightarrow \boxed{\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle} \end{aligned}$$



Teorema de Hellmann-Feynman



A determinação das forças interatômicas em moléculas e sólidos é a aplicação mais comum do teorema de HF. Por meio dele é possível determinar as geometrias de equilíbrio do sistema, ou seja, obter as coordenadas nucleares para as quais sejam nulas as forças que agem nos núcleos, devidas aos elétrons e aos demais núcleos, dentro da aproximação adiabática.

Vamos tomar como parâmetro λ as coordenadas dos núcleos, para um sistema de N elétrons com coordenadas $\{\mathbf{r}_i\}$ e p núcleos localizados, cada um deles, em um ponto específico $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ e com carga nuclear Z_α . \mathbf{R} indica o conjunto de todas as coordenadas nucleares, $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{R}_\alpha, \mathbf{R}_\beta, \mathbf{R}_\gamma, \dots, \mathbf{R}_p)$, e \mathbf{R}_α é a coordenada do α -ésimo núcleo de massa M_α

O hamiltoniano dos elétrons (aproximação de BO) é dado por $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$, onde

- $\hat{T} \Rightarrow$ operador energia cinética dos elétrons (depende dos \mathbf{r}_i)
- $\mathbf{R}_\alpha \Rightarrow$ posição dos núcleos α ($X_\alpha, Y_\alpha, Z_\alpha$)
- $\mathbf{r}_i \Rightarrow$ posição dos elétrons i (x_i, y_i, z_i)
- $\hat{V} \Rightarrow$ operador energia potencial = $\sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} + \sum_{i\alpha} V_{i\alpha} + \sum_{ij} V_{ij}$



A componente X_α da força que age no α -ésimo núcleo localizado em \mathbf{R}_α é

$$F_{X_\alpha} = -\frac{\partial E}{\partial X_\alpha} = -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\alpha} \psi d\tau = -\left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial X_\alpha} \right| \psi \right\rangle$$

$\Rightarrow \psi = \psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, \mathbf{R})$ é a função multieletrônica (solução da equação que descreve o movimento eletrônico)

$\Rightarrow d\tau = d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N, d\tau_i = d\mathbf{r}_i$



Teorema de Hellmann-Feynman



$\hat{V} = \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} + \sum_{i\alpha} V_{i\alpha} + \sum_{ij} V_{ij} \Rightarrow$ destas três componentes do hamiltoniano, somente duas delas contribuem com o processo de derivação das componentes das forças que agem nos núcleos: os termos correspondentes às interações núcleo-núcleo e elétron-núcleo. Para obter a componente X_γ da força que age no núcleo localizado em \mathbf{R}_γ temos que

$$\Rightarrow \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} = \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\beta>\alpha}^p \frac{\partial V_{\alpha\beta}}{\partial X_\gamma} + \sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^N \frac{\partial V_{i\alpha}}{\partial X_\gamma} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{\partial V_{ij}}{\partial X_\gamma} = \delta_{\beta\gamma} \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\beta>\alpha}^p \frac{\partial V_{\alpha\beta}}{\partial X_\gamma} - \delta_{\alpha\gamma} \sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^N \frac{\partial V_{i\alpha}}{\partial X_\gamma} + 0$$

não depende de r_i
depende de r_i

$$\Rightarrow \hat{V} = e^2 \sum_{\alpha=1}^p \sum_{\beta>\alpha}^p \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - e^2 \sum_{\alpha=1}^p \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \Rightarrow \frac{\partial \hat{H}}{\partial X_\gamma} = \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} = e^2 Z_\gamma \sum_{\alpha \neq \gamma}^p Z_\alpha \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\gamma|} \right] - e^2 Z_\gamma \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|} \right]$$

A componente X_α da força que age no α -ésimo núcleo localizado em \mathbf{R}_α é

$$F_{X_\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} \psi d\tau = -e^2 Z_\gamma \int \psi^* \left\{ \sum_{\alpha \neq \gamma}^p Z_\alpha \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\gamma|} \right] \right\} \psi d\tau + e^2 Z_\gamma \int \psi^* \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|} \right] \right\} \psi d\tau$$

onde $\int \psi^* \psi d\tau = 1$ e $\int \psi^* \psi d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{i-1} d\tau_{i+1} \cdots d\tau_N = n(\mathbf{r}_i) \Rightarrow$ densidade eletrônica na posição do elétron i



Teorema de Hellmann-Feynman

A componente X_α da força que age no α -ésimo núcleo localizado em \mathbf{R}_α é

$$\begin{aligned}
 F_{X_\gamma} &= -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} \psi d\tau = -e^2 Z_\gamma \int \underbrace{\psi^* \left\{ \sum_{\alpha \neq \gamma}^p Z_\alpha \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\gamma|} \right] \right\} \psi d\tau}_{\int \psi^* \left[-e^2 Z_\gamma \sum_{\alpha \neq \gamma}^p Z_\alpha \frac{X_\alpha - X_\gamma}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\gamma|^3} \right] \psi d\tau} + e^2 Z_\gamma \int \underbrace{\psi^* \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\partial}{\partial X_\gamma} \left[\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|} \right] \right\} \psi d\tau}_{\int \psi^* \left[e^2 Z_\gamma \sum_{i=1}^N \frac{x_i - X_\gamma}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|^3} \right] \psi d\tau} \\
 &\quad - \underbrace{\sum_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} \int \psi^* \psi d\tau}_{-\sum_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma}} \quad \underbrace{\int (\psi^* \psi d\tau_1 \dots d\tau_{i-1} d\tau_{i+1} \dots d\tau_N) \sum_{i=1}^N \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} d\tau_i}_{\sum_{i=1}^N \int n(\mathbf{r}_i) \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} d\tau_i}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow F_{X_\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} \psi d\tau = -\sum_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} + \sum_{i=1}^N \int n(\mathbf{r}_i) \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} d\tau_i$$



Teorema de Hellmann-Feynman



A componente X_α da força que age no α -ésimo núcleo localizado em \mathbf{R}_α é

$$\Rightarrow F_{X_\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} \psi d\tau = -\sum_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} + \sum_{i=1}^N \int n(\mathbf{r}_i) \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} d\tau_i$$

- ⇒ a força em um dado núcleo depende apenas da densidade eletrônica n (não perturbada) e dos outros núcleos mantidos fixos
- ⇒ embora a energia cinética e as interações internas mudem à medida que os núcleos se movem, todos esses termos se cancelam no teorema de Hellmann-Feynman.



Teorema de Hellmann-Feynman

A componente X_α da força que age no α -ésimo núcleo localizado em \mathbf{R}_α é

$$\Rightarrow F_{X_\gamma} = -\frac{\partial E}{\partial X_\gamma} = -\int \psi^* \frac{\partial \hat{V}}{\partial X_\gamma} \psi d\tau = -\sum_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} + \sum_{i=1}^N \int n(\mathbf{r}_i) \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} d\tau_i$$

Como $V_{i\gamma} = \frac{-Z_\gamma e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|}$ então $\frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial X_\gamma} = \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{(Z_\gamma e)(-e)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\gamma|} \right] = \left(\frac{1}{-e} \right) (-E_x^\gamma(\mathbf{r}_i))$

componente x do campo elétrico criado na posição \mathbf{r}_i pela carga nuclear $(Z_\gamma e)$. Depende só de \mathbf{r}_i e, portanto, é a mesma função qualquer que seja o elétron i considerado

interação do núcleo γ com o núcleo α

$$= \sum_i n(\mathbf{r}_i) = \text{densidade eletrônica total em } \mathbf{r}$$

$$\Rightarrow F_{X_\gamma} = -\sum_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} + \sum_{i=1}^N \int n(\mathbf{r}_i) \frac{\partial V_{i\gamma}}{\partial x_i} d\tau_i = -\sum_\alpha \frac{\partial V_{\alpha\gamma}}{\partial X_\gamma} - \int \rho(\mathbf{r}) E_x^\gamma(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

componente x do campo elétrico criado em \mathbf{r} pela carga nuclear localizada em \mathbf{R}_γ



Efeito Jahn-Teller



Utilizando o teorema de Helmann-Feynman, a força generalizada associada a uma coordenada \mathbf{Q}_k é dada por

$$\mathbf{F}_k = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{Q}_k} = -\left\langle \frac{\partial V}{\partial \mathbf{Q}_k} \right\rangle = -\int \Psi^*(\mathbf{r}) \frac{\partial V}{\partial \mathbf{Q}_k} \Psi(\mathbf{r}) d\tau$$

Comprovação do teorema de Jahn-Teller \Rightarrow como V é invariante com as operações do grupo \mathbb{G} e se transforma de acordo com a representação Γ^k , então $\partial V / \partial \mathbf{Q}_k$ também se transforma com Γ^k . Supondo que $\Psi(\mathbf{r})$ se transforma de acordo com a representação irreduzível Γ^i do mesmo grupo, então para que a força \mathbf{F}_k não se anule, o produto direto triplo $\Gamma^i \otimes \Gamma^k \otimes \Gamma^i$ deve conter a representação Γ^1 , ou seja, a representação Γ^k deve estar contida no produto simétrico $\Gamma^i \otimes \Gamma^i \Rightarrow$ as únicas coordenadas \mathbf{Q}_k ativas no efeito Jahn-Teller serão aquelas simétricas por inversão.

Se Γ^i for unidimensional \Rightarrow o produto $\Gamma^i \otimes \Gamma^i = \Gamma^1$ e só haverá a possibilidade da relaxação ser totalmente simétrica. No caso de um orbital degenerado, se todas as parceiras $\psi_{\ell\rho}(\mathbf{r})$ estiverem totalmente ocupadas, a função de onda total $\Psi(\mathbf{r})$ do sistema se transformará de acordo com Γ^1 e, no máximo, o sistema poderá sofrer uma relaxação totalmente simétrica.

Se Γ^i for multidimensional (degenerada) \Rightarrow o produto $\Gamma^i \otimes \Gamma^i$ conterá uma ou mais representações irreduzíveis Γ^k não totalmente simétricas e, nesse caso, não há razões de simetria que façam \mathbf{F}_k se nular e o sistema sofrerá distorções até que \mathbf{F}_k seja nulo, atingindo uma configuração de equilíbrio de simetria mais baixa. Nessa nova simetria a degenerescência é quebrada.

Magnitude do efeito Jahn-Teller \Rightarrow depende da intensidade de \mathbf{F}_k e são esperadas distorções maiores quanto maior for a superposição entre $\Psi(\mathbf{r})$ e $\partial V / \partial \mathbf{Q}_k$.



Efeito Jahn-Teller



Considerando-se sistemas compostos por um defeito localizado em um cristal, pode-se usar um modelo quase molecular para interpretar as coordenadas Q_k como sendo as de um aglomerado de átomos envolvendo o defeito e que se transformam de acordo com o grupo de simetria \mathbb{G} do sítio “defeituoso”. Estes defeitos profundos, com energias potenciais de curto alcance, que variam consideravelmente em uma pequena região do espaço, e com funções de onda bastante localizadas, devem apresentar efeitos Jahn-Teller fortes. No caso de defeitos rasos a magnitude das forças envolvidas deve ser desprezível desde que as energias potenciais são de longo alcance e as funções de onda bastante delocalizadas.



Aplicação



Nickel-related defect centers in diamond



Motivation

- Synthetic diamond has been successfully grown by high pressure and high temperature (HPHT) methods. In these processes, transition metals such as nickel, cobalt, and iron are used as solvent catalyst, and mostly Ni is incorporated in the films.
- The resulting synthetic diamond crystals present several deep centers electrically and optically active. EPR and optical absorption measurements have shown that many of these centers are Ni-related.
- Proposed microscopic models for some Ni-related centers:

W8: T_d symmetry and spin $S = 3/2 \Rightarrow \text{Ni}_s^-$

NIRIM-1: C_{3v} symmetry ($T = 4\text{K}$), T_d symmetry ($T > 25\text{K}$) and $S = 1/2 \Rightarrow \text{Ni}_i^+$

NIRIM-2: C_{3v} symmetry and $S = 1/2 \Rightarrow \text{Ni}_i^+ + V$

NE4: D_{3d} symmetry and $S = 1 \Rightarrow \text{Ni-divacancy complex}$

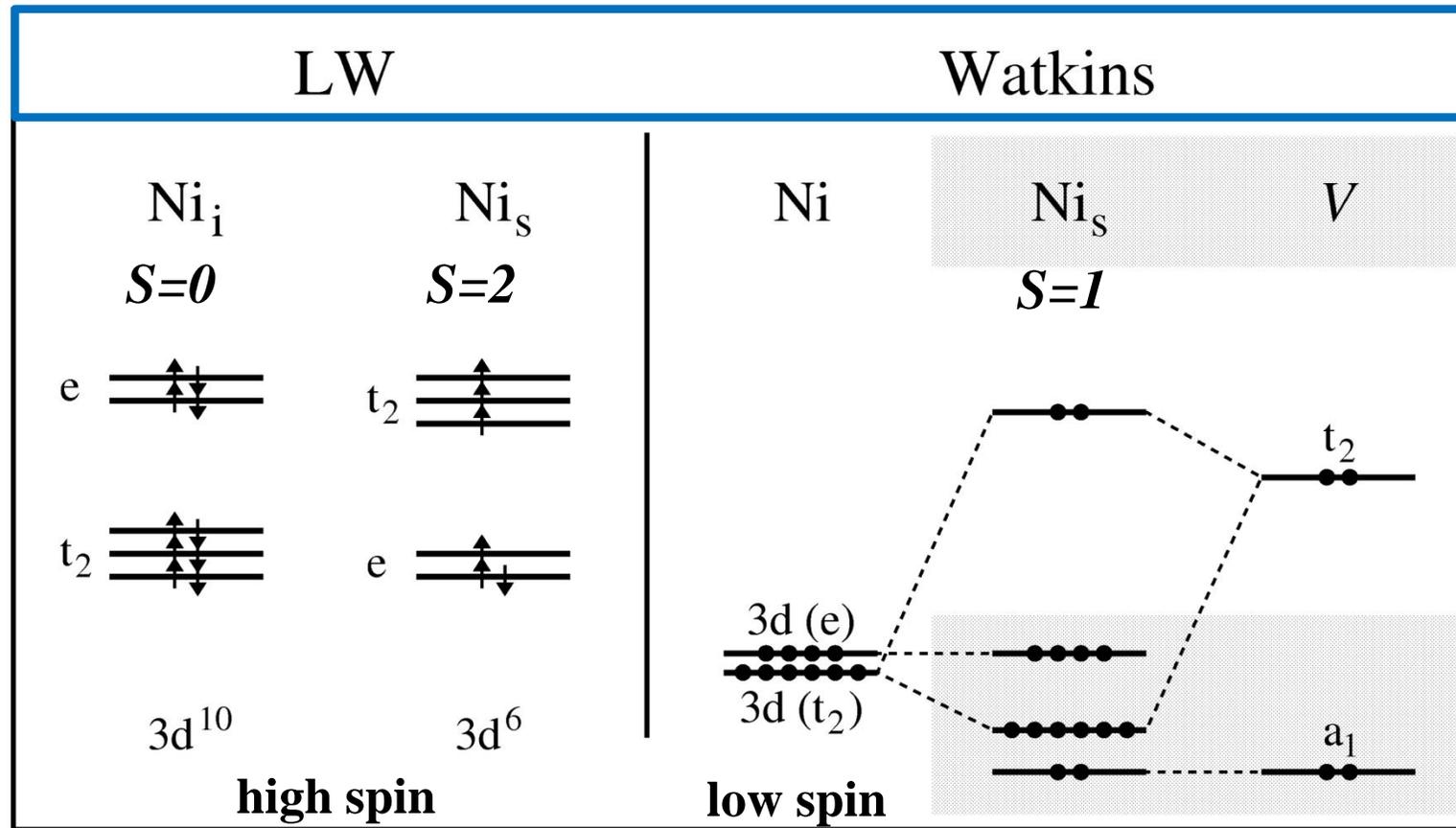
NOL1: C_{3v} symmetry and $S = 1 \Rightarrow \text{Ni-B complex.}$



Ludwig-Woodburry and vacancy models



➤ Atomic Ni: $3d^8 4s^2$



Sol. St. Phys. 13, 223 (1962)

Physica B & C 117-118, 9 (1983)

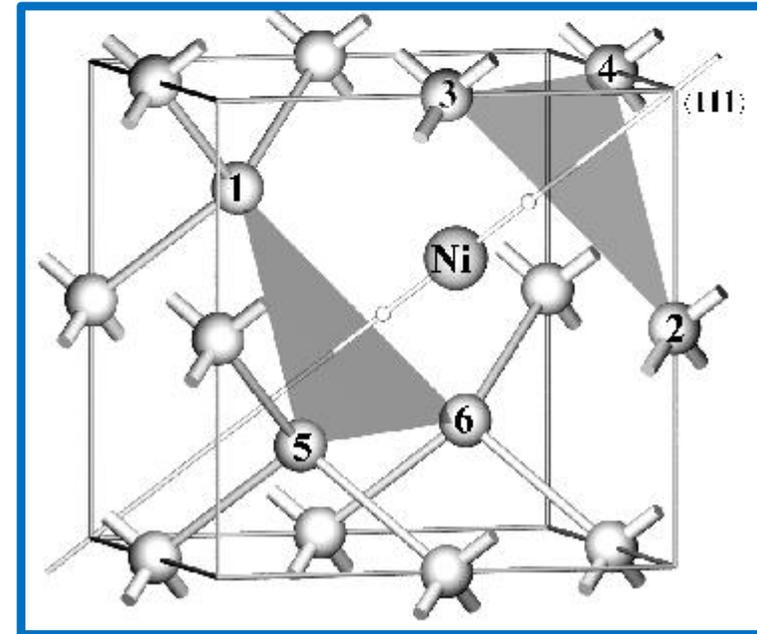
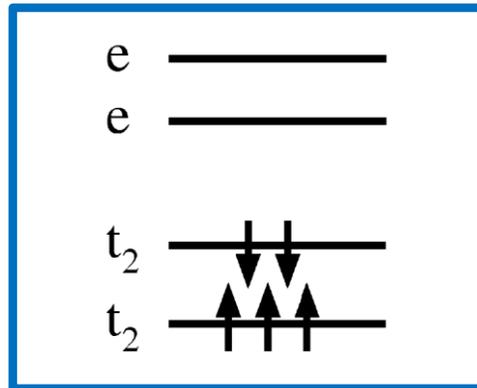


Ludwig-Woodburry model for TM_{2V}



Ni^- : $3d^9 4s^2 \rightarrow 3d^5$ (as a TM_s impurity)

$$3d^5 \begin{cases} t_2 (e_g + a_{1g}) \text{ below } e (e_g) \text{ (as a } TM_i \text{ impurity)} \\ t_2^5 e^0 \rightarrow S = 1/2 \text{ (low-spin configuration)} \end{cases}$$

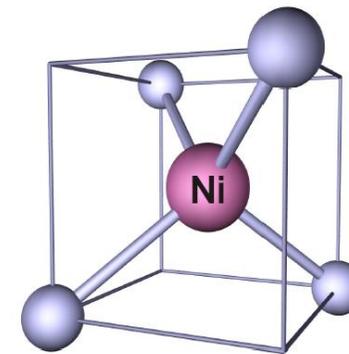




Nickel-related defect centers in diamond



- Experimental results: W8 center
- ✓ EPR, optical and DLTS measurements:
 - Tetrahedral symmetry
 - Spin $S=3/2$
 - Acceptor transition (0/-): $E_V + 3.0$ eV
- ✓ Proposed microscopic model:
 - $3d^7$ electronic configuration (LW model)
 - Ni_S^-

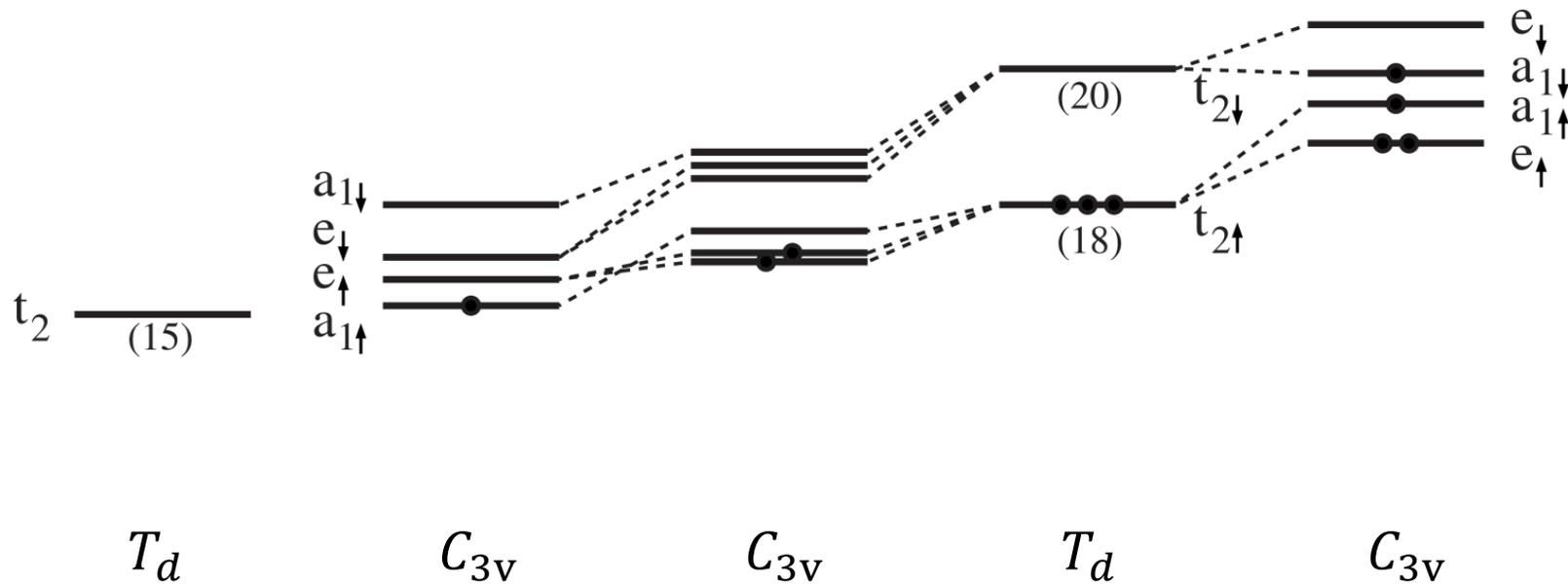
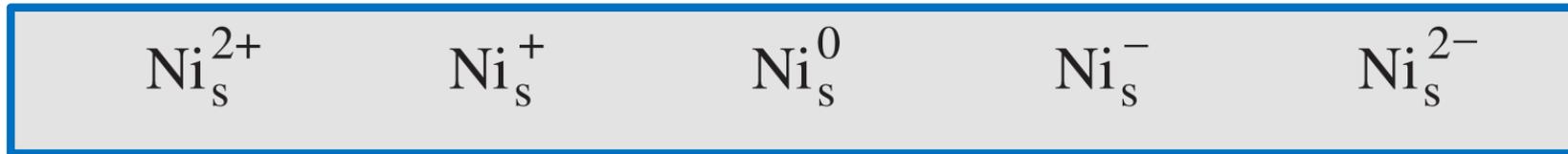


PRB41, 3905 (1990) , PRB42, 9843 (1990) ,
PRB50, 17618 (1994), Physica B 308, 616 (2001)



Nickel-related defect centers in diamond

- Kohn-Sham eigenvalues in the band gap region: substitutional Ni





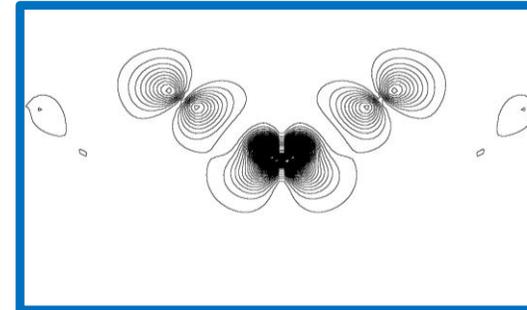
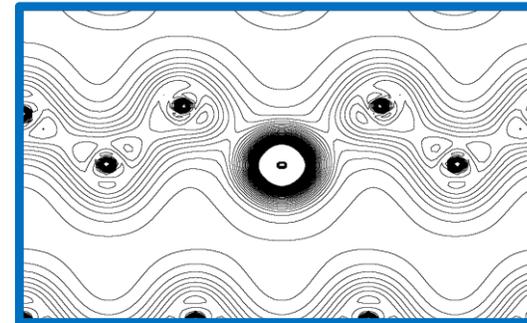
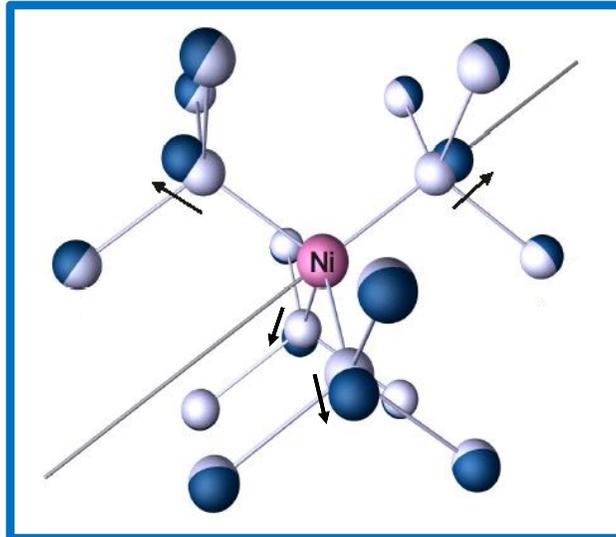
Nickel-related defect centers in diamond

- Results: Negative substitutional Ni (WIEN2k)

Breathing mode relaxation

- NN \Rightarrow 0.23 Å
- NNN \Rightarrow 0.02 Å

- T_d symmetry
- Spin $S=3/2$



electronic
density

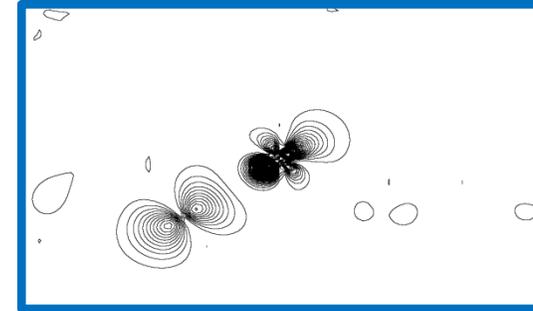
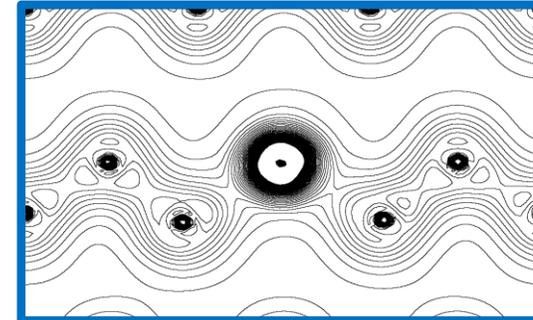
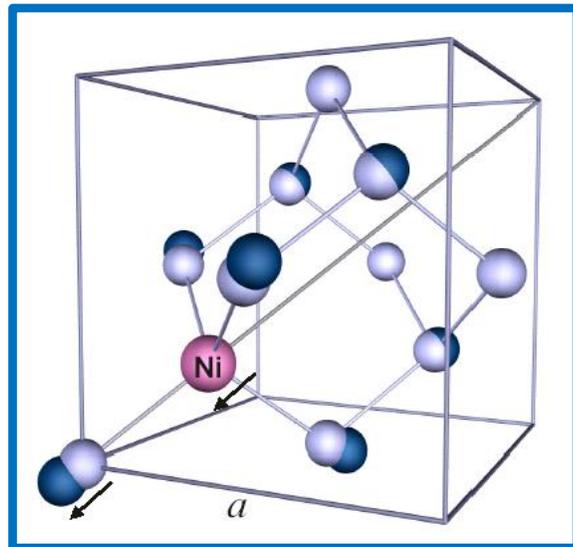


Nickel-related defect centers in diamond

- Results: Positive substitutional Ni

Trigonal relaxation

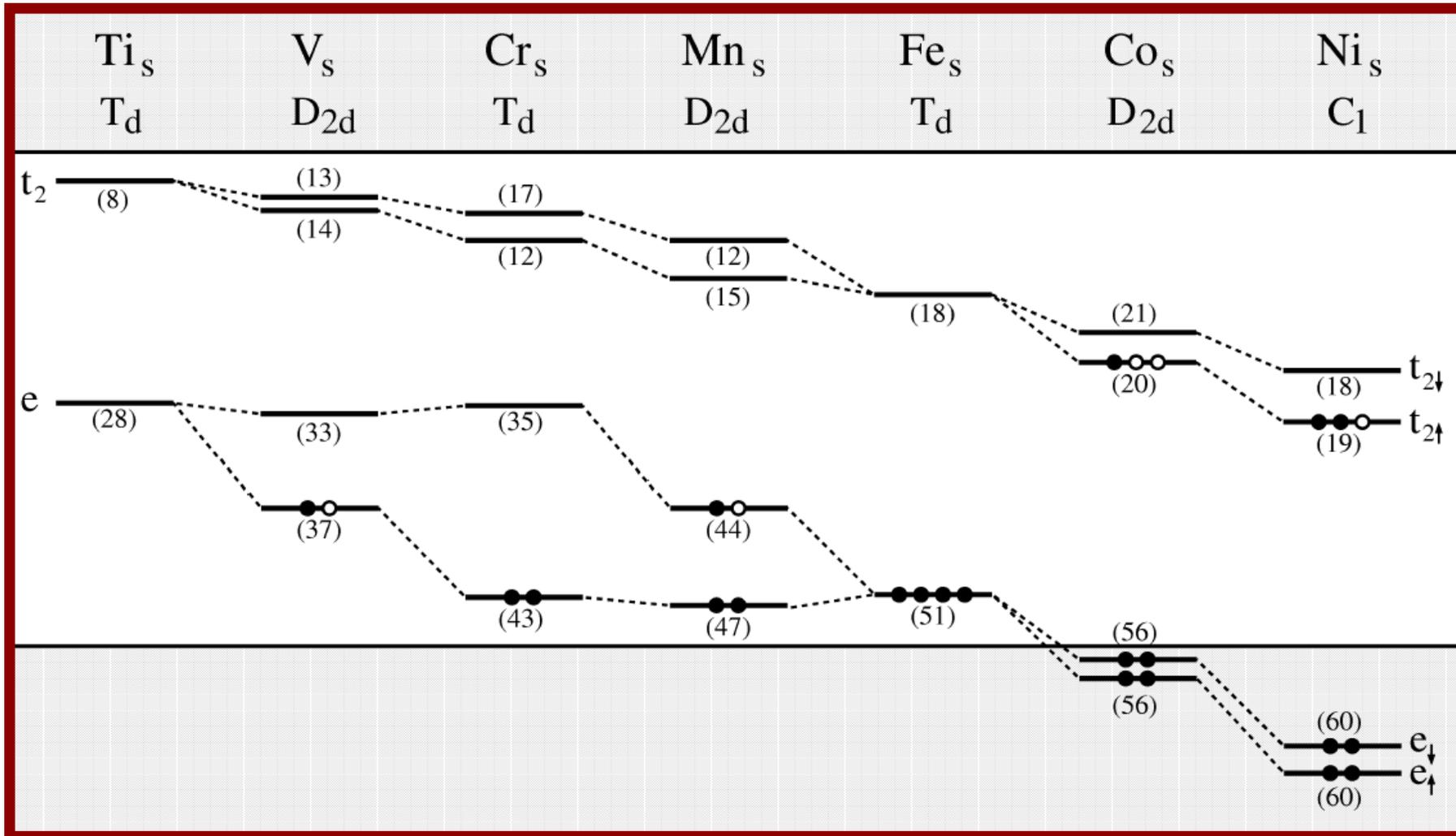
- Ni \Rightarrow 0.02 Å
- Stable in C_{3v} symmetry
- Spin $S=3/2$
- Energy gain $T_d \rightarrow C_{3v}$: 0.15 eV



electronic
density

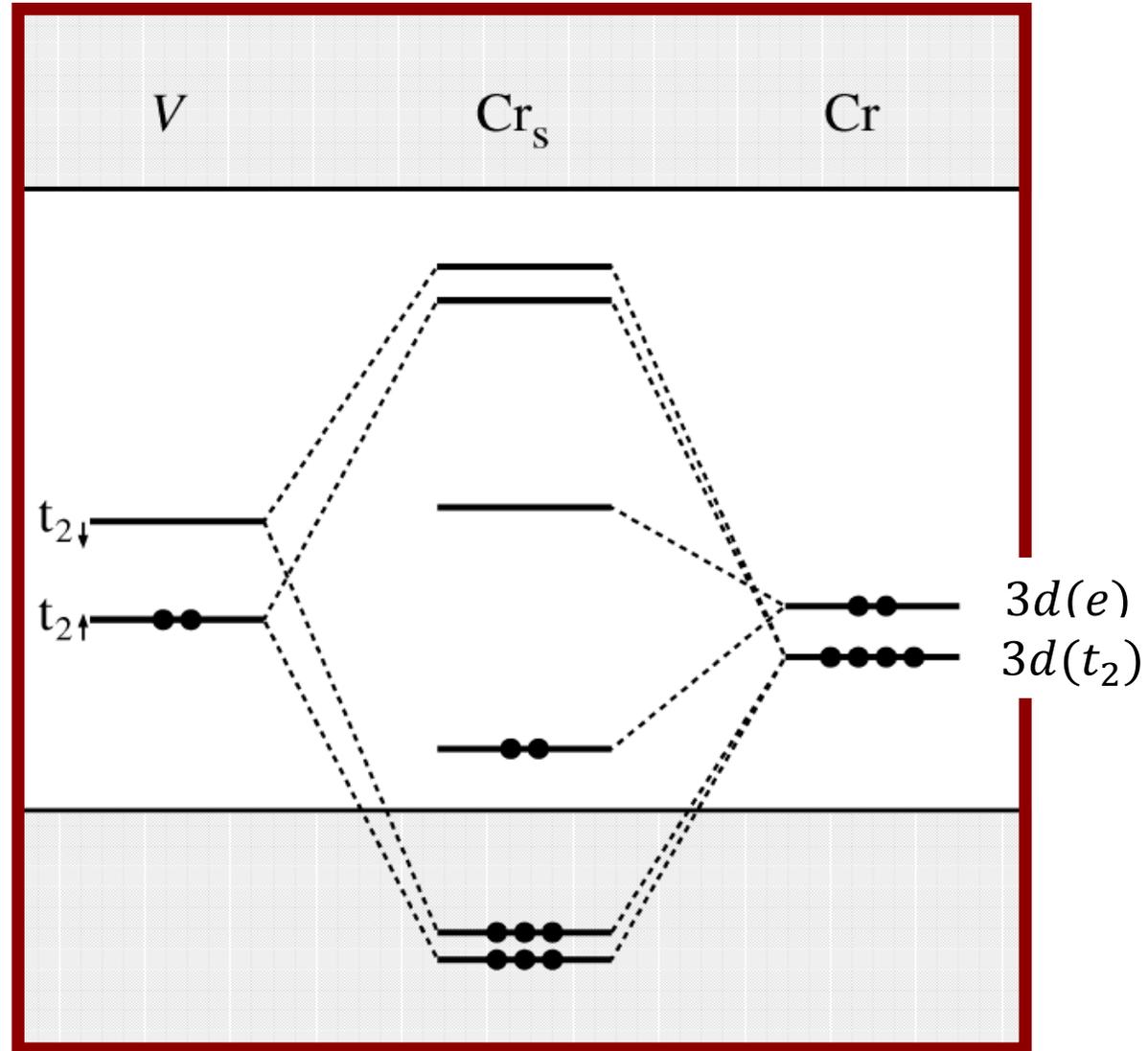


Substitutional TM impurities in diamond



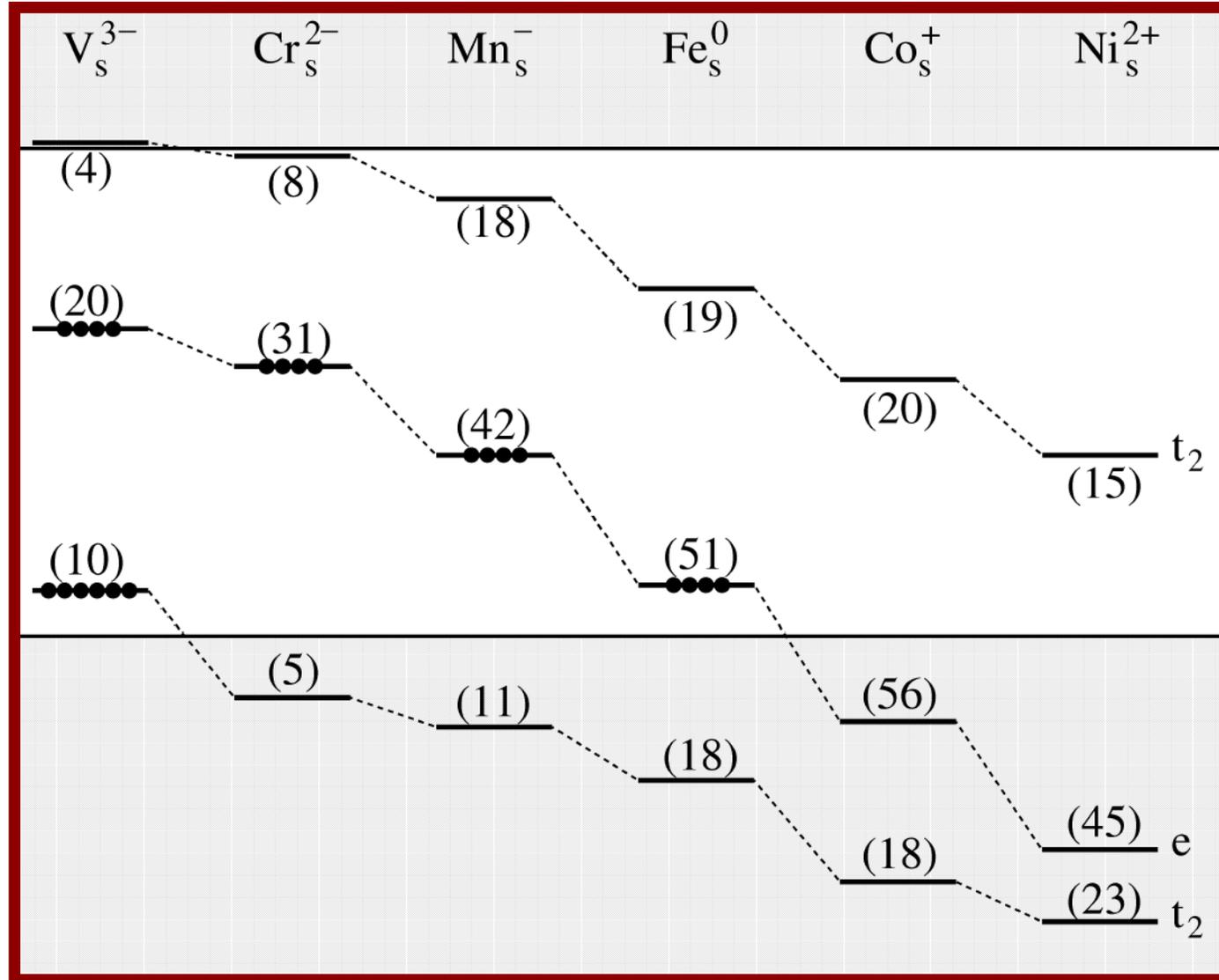


Substitutional Cr impurities in diamond: vacancy model



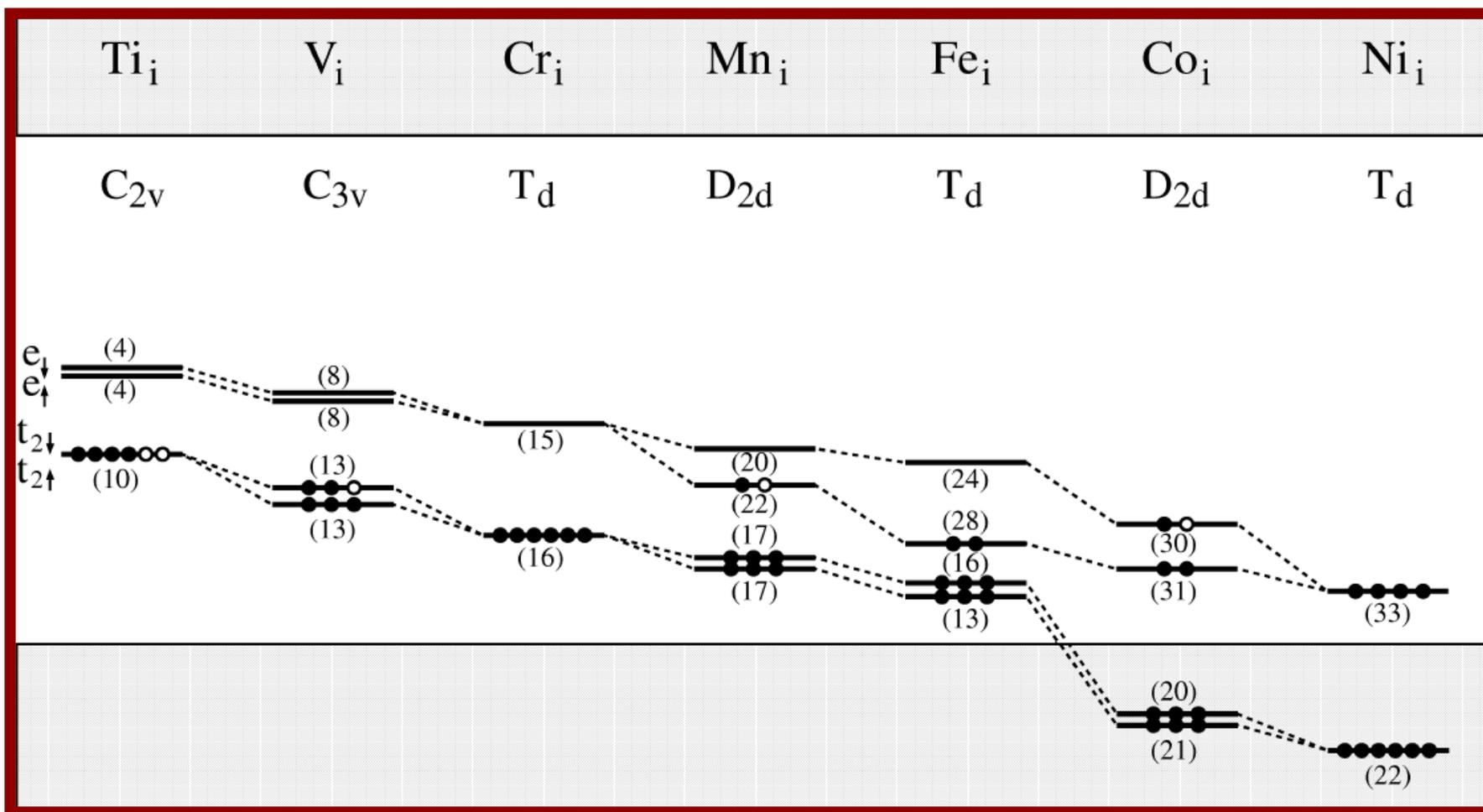


TM_s impurities in diamond: same # e⁻



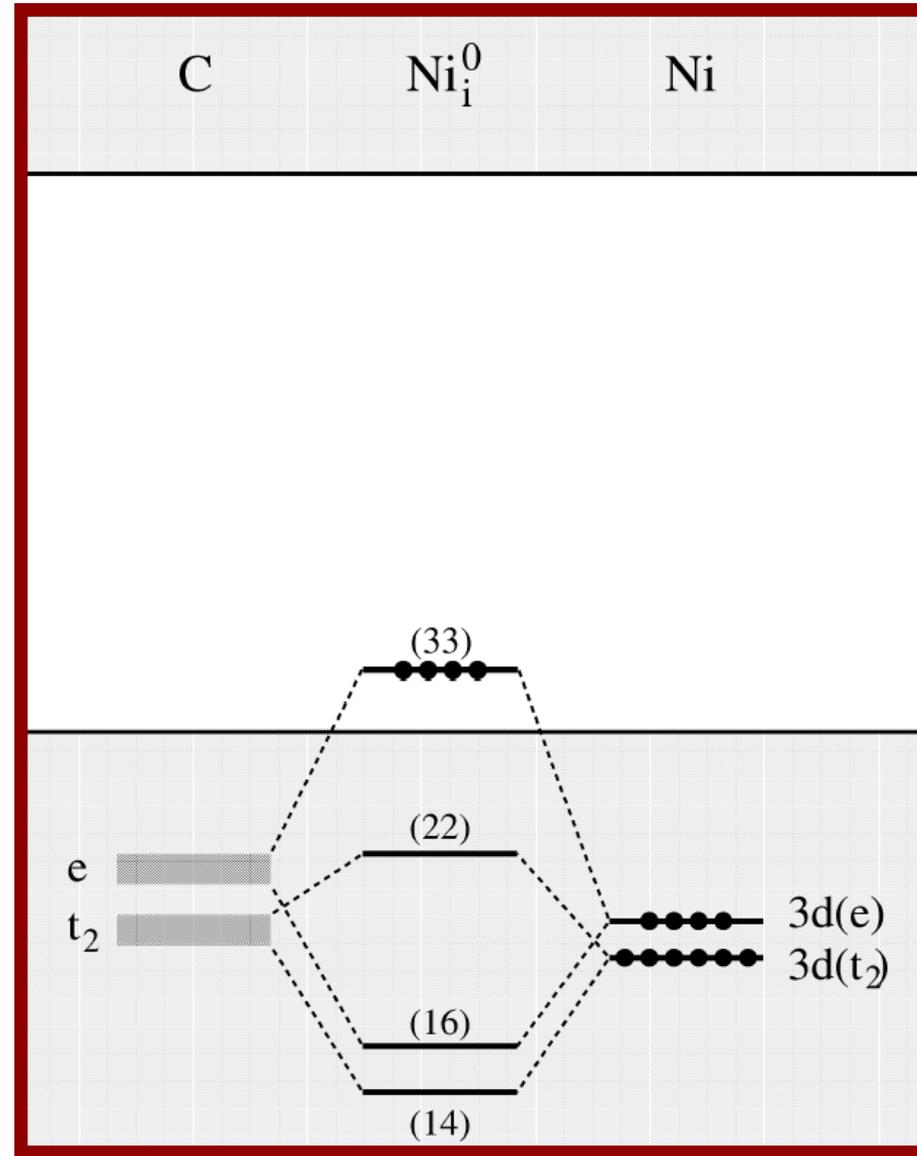


Interstitial TM impurities in diamond



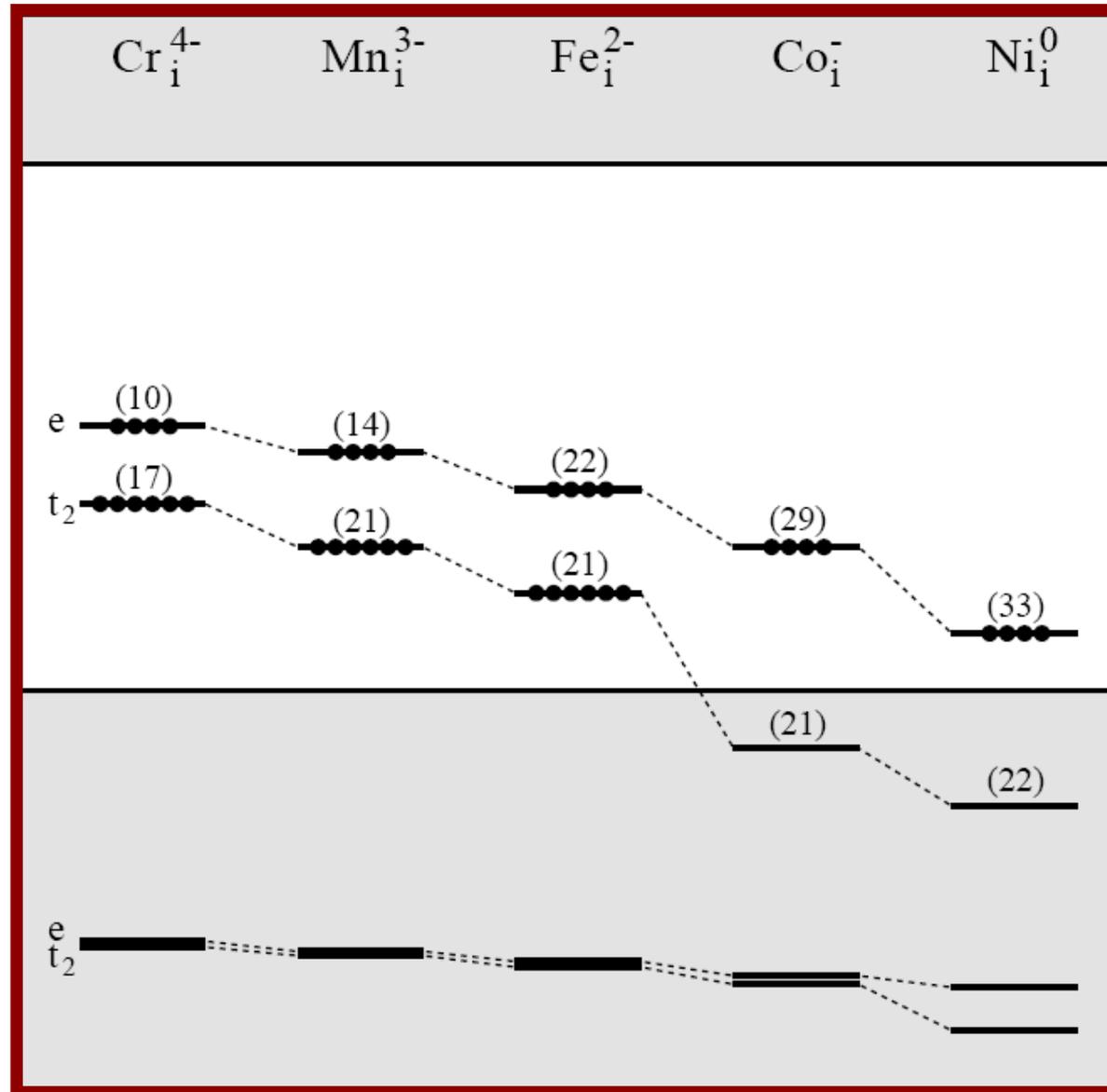


Interstitial Ni in diamond: model



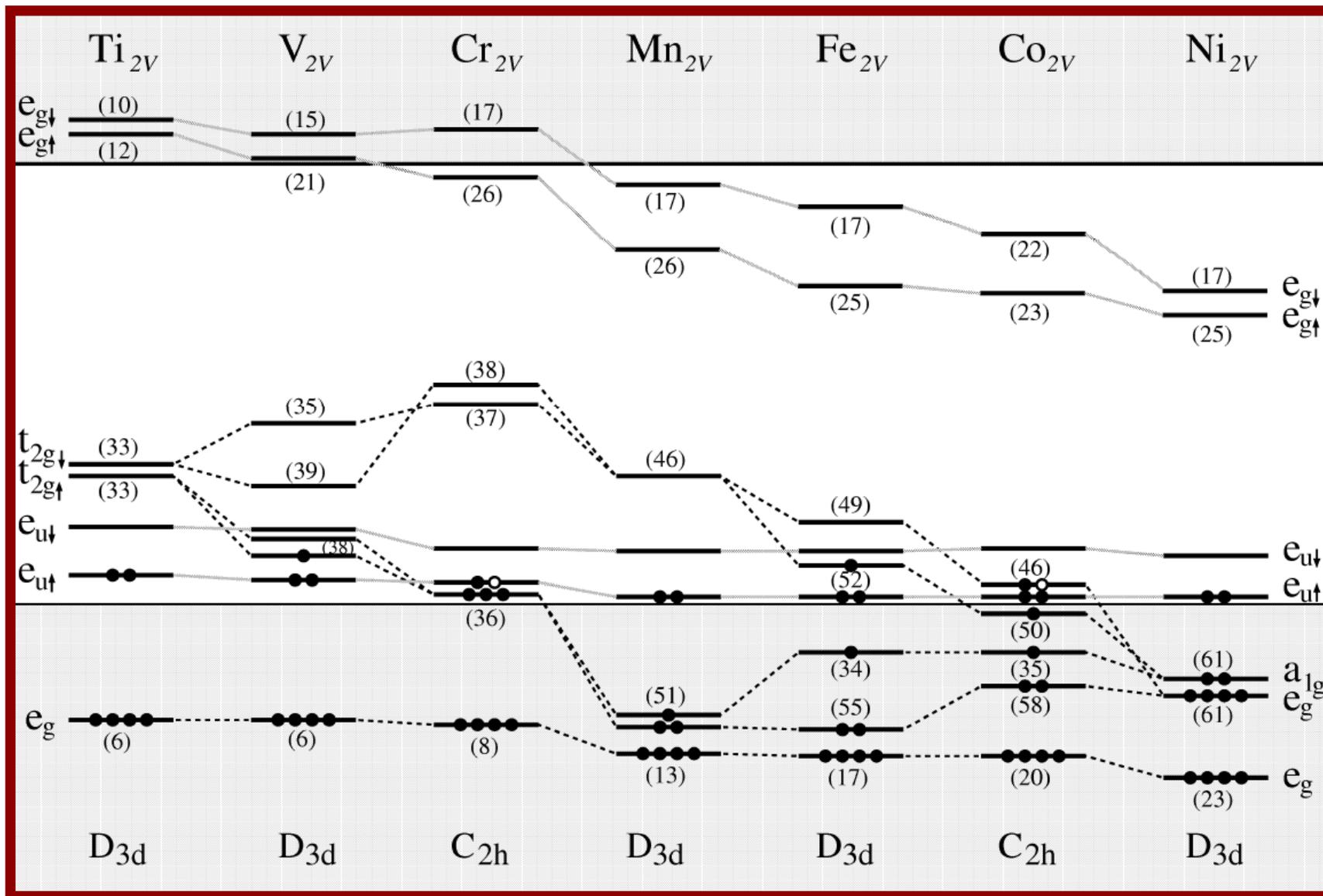


TM_i impurities in diamond: same # e⁻



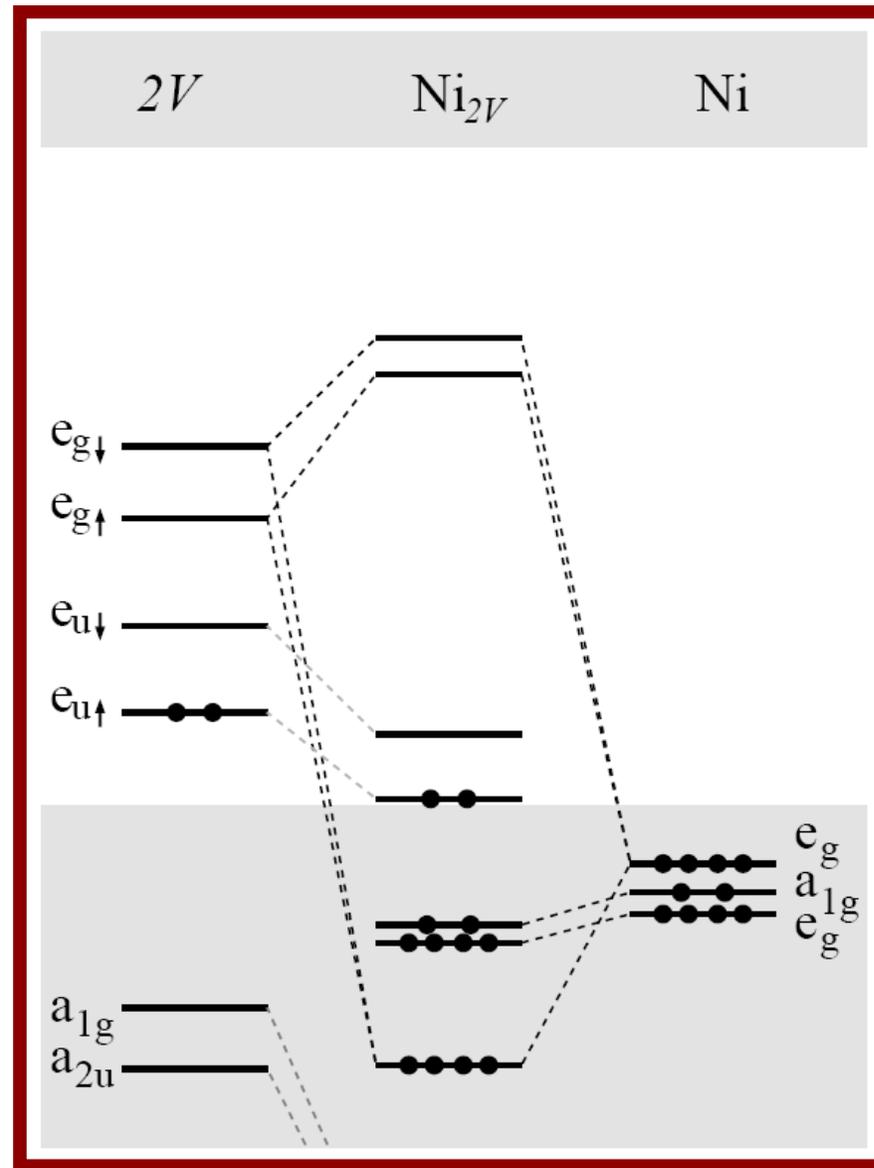
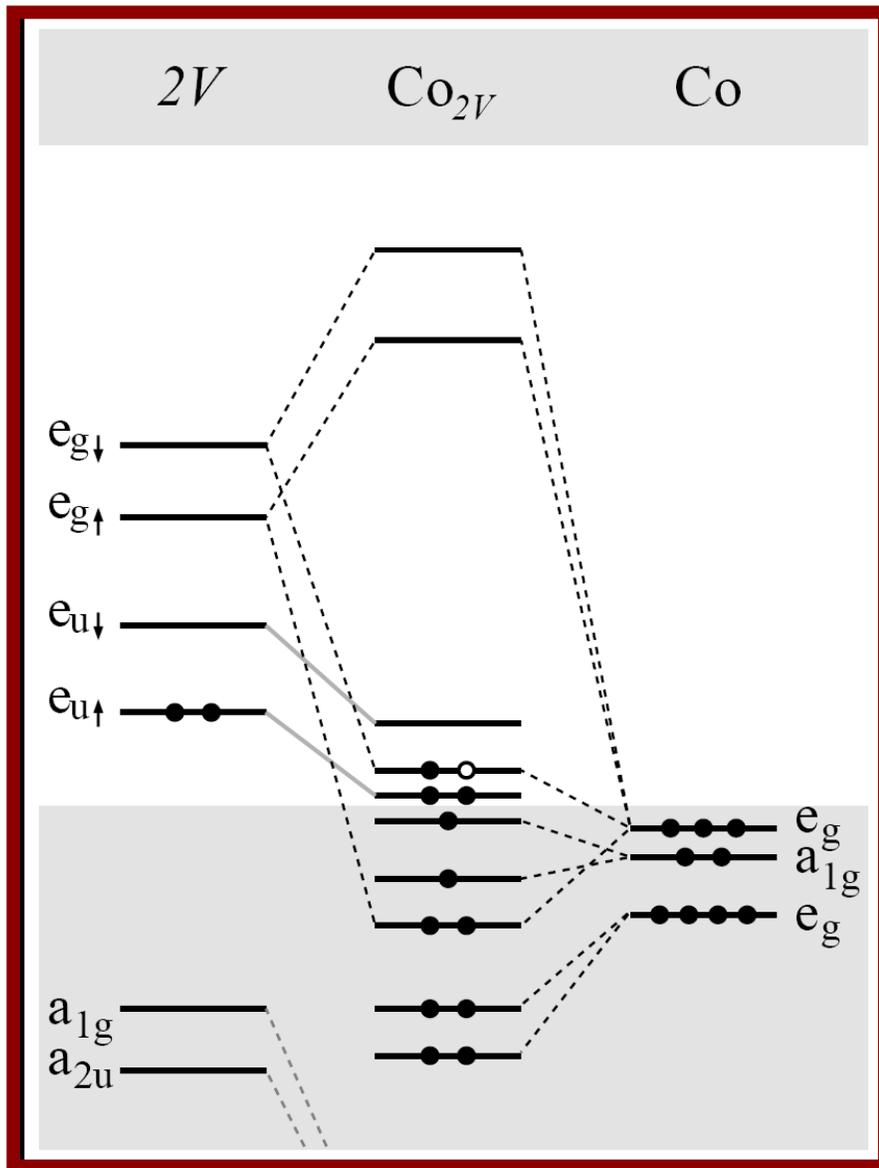


Double semi-vacancy TM impurities in diamond





Model for Co_{2V} and Ni_{2V} impurities in diamond





Conclusions

1. TM impurities in diamond favours the substitutional and double semivacancy sites over the interstitial one
2. $E_f(3d^n) \approx E_f(3d^{10-n})$, in any site \Rightarrow Mn ($3d^5$) most stable
3. Ti \Leftrightarrow Ni : $3d$ -related gap energy levels move from the top of the gap toward the VBM and % of $3d$ -character increases
4. TM_s : vacancy model \Rightarrow low spin configuration
5. TM_i : \approx LW model but low spin configuration
6. TM_{2V} : divacancy model: Ti \Leftrightarrow Ni \Rightarrow crossing between $3d t_{2g}$ -related energy levels and the $2V$ -related e_u ones
 - \Leftrightarrow spin values larger than the other two sites
 - Ti, Cr, Mn, and Ni \Leftrightarrow $2V$ -related
 - V, Fe, and Co \Leftrightarrow $3d$ -related