

CÁLCULO DE FAIXAS DE ENERGIA DO CLORETO DE

SÓDIO PELO MÉTODO APW -  $\vec{k} \cdot \vec{P}$ .

THEREZINHA TEIXEIRA SANS

Tese de mestrado apresentada ao  
Instituto de Física Gleb Wataghin  
da Universidade Estadual de Campinas.  
Orientador: Prof. Dr. Nelson de Jesus  
Parada.

19-4

*A meus pais*

Ao Prof. Dr. Carlos A. Quadros, a cuja orientação e ajuda persistente devemos a permissão para a realização dêste.

Ao Prof. Dr. Nelson de Jesus Parada, cuja orientação, estímulo e paciência nos deram a idéia e as possibilidades para a realização do trabalho.

À Direção e Professores do Instituto de Física "Gleb Wataghin", da UNICAMP, que nos forneceram as possibilidades de computação e esclarecimentos.

Ao Ventura, João, Raul e ao Pessoal do Centro de Computação da UNICAMP, sem cuja colaboração não teríamos realizado os cálculos.

Ao Prof. Dr. Giorgio Moscati e equipe, que nos facilitaram o tempo para a realização dêste.

Ao Dr. José Resende Pereira Neto e à Dina Lida, cujos esclarecimentos nos foram de grande valia.

Ao Dr. José Roberto Leite, ao Dr. Sadao Isoteni, à Regina, Ronice, Estela, Neusa, ao grupo de Estado Sólido da USP e ao grupo de faixas da UNICAMP : Bresca, Ivan, Gilda, Nely, Ana Maria e especialmente à Natacha,

Nossos profundos agradecimentos

## ÍNDICE GERAL

	pg.
RESUMO	
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABELAS	
CAPÍTULO I : INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II : O MÉTODO APW	7
II.1) Preliminares	7
II.2) Funções APW ou Ondas Planas Aumentadas	8
II.3) Determinação dos Auto-Valores - Aplicação do Princípio Variacional	10
II.4) Simetria - Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas	12
CAPÍTULO III : EFEITOS RELATIVÍSTICOS	15
CAPÍTULO IV : MÉTODO $\vec{k} \cdot \vec{p}$ .	17
IV.1) Método $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . não relativístico	17
IV.2) Elementos de Matriz do Momentum	20
CAPÍTULO V : MÉTODOS COMPUTACIONAIS	23
V.1) Determinação do Potencial Atômico	23
V.2) Potencial Cristalino	24
V.2.1) O Potencial Cristalino dentro das Esferas APW	25
V.2.2) O Raio das Esferas APW	26
V.2.3) O Potencial Constante Fora das Esferas APW	26
V.3) Cálculo dos Auto Valores	27
V.4) Distribuição da Densidade de Carga para os Níveis de Energia no ponto $\Gamma$	35
V.5) Cálculo dos Elementos de Matriz do Momentum	37
V.6) Uso da Simetria na Resolução da Matriz $\vec{k} \cdot \vec{p}$	42
V.7) Cálculo do Determinante $\vec{k} \cdot \vec{p}$	42
V.8) Cálculo da Massa Efetiva	50
CAPÍTULO VI : TRABALHOS SOBRE O NaCl	59
CONCLUSÕES	62
BIBLIOGRAFIA	64

ÍNDICE DE FIGURAS

			pg.
FIGURA	I.1	- Zona de Brillouin para a Estrutura F.C.C.	6
FIGURA	I.2	- Estrutura cristalina do NaCl	6
FIGURA	V.1	- Variação dos Níveis do "Gap" com o potencial constante	30
FIGURA	V.2	- Potencial cristalino do NaCl na direção $\langle 0,0,1 \rangle$	31
FIGURA	V.3	- Matrizes do momento - variação com o número de SAPW's	44
FIGURA	V.4	- Matriz $\vec{K} \cdot \vec{P}$	44
FIGURA	V.5	- Fatorização da Matriz $\vec{K} \cdot \vec{P}$	45
FIGURA	V.6	- Bandas $\Delta$	46
FIGURA	V.7	- Banda $\Delta_s$ — Variação de $C_1$ e $C_2$	47
FIGURA	V.8	- Bandas $\Lambda$ : Iniciais	48
FIGURA	V.9	- Bandas $\Lambda$ : $C_1 + 10 \%$	51
FIGURA	V.10	- Bandas $\Lambda$ : $C_1 + 20 \%$	52
FIGURA	V.11	- Bandas $\Lambda$ : $A_1 - 20 \%$	53
FIGURA	V.12	- Bandas $\Lambda$ : $A_3 + 20 \%$	54
FIGURA	V.13	- Bandas $\Sigma$ : Iniciais	55
FIGURA	V.14	- Bandas $\Sigma$ : $C_1 + 20 \%$	56
FIGURA	V.15	- Bandas $\Sigma$ : $A_1 - 20 \%$	57
FIGURA	V.16	- Bandas $\Delta, \Lambda, \Sigma$ Iniciais	58

ÍNDICE DE TABELAS

	pg.
TABELA I.1 - Número de íons de cada tipo nas diversas camadas de íons vizinhos a um íon localizado na origem	3
TABELA V.1 - Quadrivetores para a expansão da função de Bloch	28
TABELA V.2 - Várias constantes usadas no cálculo	29
TABELA V.3 - Energias no ponto $\Gamma$	32
TABELA V.4 - Correção Relativística	33
TABELA V.5 - Níveis de Energia em $\Gamma$ - Grupos simples e duplo	34
TABELA V.6 - Distribuição da densidade de carga para os níveis da Hamiltoniana não relativística	36
TABELA V.7 - Propriedades de Transformação das representações irredutíveis	38
TABELA V.8 - Elementos da matriz do momento entre as representações irredutíveis do grupo cúbico em $\Gamma$	39
TABELA V.9 - Matrizes do momento	40
TABELA V.10 - Relações de compatibilidade	41
TABELA V.11 - Elementos de matriz do momento na matriz $\overset{\rightarrow}{K} \cdot \overset{\rightarrow}{P}$	43
TABELA VI.1 - Comparação entre os diferentes trabalhos sôbre as bandas do NaCl.	60

# CÁLCULO DE FAIXAS DE ENERGIA DO CLORETO DE SÓDIO

THEREZINHA TEIXEIRA SANS

## RESUMO

Os níveis de energia e funções de onda do NaCl foram obtidos no ponto  $\Gamma(\vec{k} = 0)$  da Zona de Brillouin pelo método APW convencional. O potencial cristalino utilizado, do tipo "muffin-tin" foi derivado dos potenciais atômicos iônicos de Herman e Skillman utilizando-se o exchange de Slater e sendo o potencial constante fora da esfera determinado de modo que o valor do Gap calculado concordasse com os experimentais existentes.

A seguir, as bandas de energia foram obtidas nos eixos  $\Delta$ ,  $\Lambda$  e  $\Sigma$ , através do método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . desenvolvido e utilizado no PbTe por N. J. Parada. Foram feitas também, as correções relativísticas de massa velocidade e Darwin, para os níveis em  $\Gamma$ , assim como a correção devida ao acoplamento Spin-órbita.

Os resultados obtidos apresentam boa concordância com os dados experimentais existentes, concordância essa que poderia ser ainda melhor se um número maior de SAPW fosse utilizado no cálculo das funções de onda, obtendo-se então, elementos de matriz do momentum mais convergentes.

A massa efetiva foi calculada em  $\Gamma$ , obtendo-se resultados que concordam dentro de 10% com os outros valores obtidos, experimental e teoricamente. Conclui-se portanto, pela utilização do Método APW -  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ ., para o cálculo das bandas de energia de cristais isolantes iônicos, como NaCl.

CAPÍTULO IINTRODUÇÃO

Para se poder calcular e interpretar as propriedades observadas experimentalmente em materiais, é preciso conhecer os níveis de energia e autofunções da hamiltoniana de um elétron em cada ponto da Zona de Brillouin. Conhecidos os níveis de energia, pode-se calcular a densidade de estados, a posição do nível de Fermi e o tipo da superfície de Fermi no material. Além disso, há outras quantidades físicas que dependem dos elementos de matriz de momentum entre as bandas de energia, como a massa efetiva, os tensores  $g$  e a constante dielétrica (1).

Para se calcular as bandas de energia em cada ponto da Zona de Brillouin, pode-se utilizar qualquer dos métodos atuais de cálculo, como APW, OPW, etc.

Em 1968, N.J. Parada (2,3), baseando-se no trabalho de Luttinger e Kohn (4), desenvolveu e aplicou ao PbTe o método  $\vec{K} \cdot \vec{P}$ , obtendo excelentes resultados. Neste método, se as energias, funções de onda e elementos de matriz do momentum entre estas funções são conhecidos num ponto particular do espaço  $\vec{k}$ , por exemplo  $\vec{k}_0$ , podem-se obter as energias, funções de onda e elementos de matriz do momentum em qualquer outro ponto desse espaço.

O método  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  tinha sido utilizado anteriormente por Cardona e Pollak, para o germânio e o silício (5). Nesse trabalho, os valores para algumas energias e para alguns elementos de matriz do momentum foram obtidos de dados experimentais e os parâmetros restantes foram ajustados até que os dados calculados concordassem com os dados de reflexão ultra-violeta.

O método introduzido por Parada difere do de Cardona e Pollak, no sentido de que, calculados os níveis de energia no ponto  $\Gamma$ , todos os elementos de matriz entre esses níveis são calculados e usados numa matriz secular que permite determinar as energias num ponto qualquer da Zona de Brillouin.

A principal vantagem do método está na sua simplicidade e economia de tempo de trabalho e computação, quando comparado com os outros métodos.

Ao desenvolver e aplicar o método  $\vec{K} \cdot \vec{P}$ , Parada (2) usou-o na sua versão relativística para o PbTe, que é um semi-condutor de gap pequeno e estrutura NaCl, que tem grande fator de empilhamento. Os excelentes resultados obtidos sugeriram o seu teste em materiais de pequeno fator de empilhamento. Foram estudados, pelo Grupo de Faixas do Instituto de Física Gleb Wataghin, cinco materiais de estrutura Zinc-blende e de características diferentes :

Grupo II - VI - CdS (cúbico) (6)

CdTe (7a)

são semi-condutores de Gap direto no ponto  $\Gamma$

HgTe (7b), semi-metal

Grupo III - V - AlAs (8)

semi-condutor de Gap indireto e pequena covalência

AlSb (9)

semi-condutor de Gap indireto e grande covalência

Concluiu-se que os resultados da aplicação do método  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  a esses elementos, dependem da maneira pela qual foram obtidas as energias e funções de onda no ponto  $\vec{k}_0$ , onde se mostraram necessárias as correções devidas à ionicidade, à aproximação Muffin-tin, às correções relativísticas, de acordo com a característica apresentada por cada material.

O PbTe e os materiais citados acima foram estudados utilizando-se o método APW convencional (10), empregado como método de primeiros princípios. Neste método, as bandas podem ser obtidas com ótima convergência, pois a determinação das energias está relacionada a um princípio variacional, o mesmo podendo não ocorrer com as funções de onda, as quais são empregadas no método  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  para o cálculo dos elementos de matriz do momentum.

Com base nos resultados e considerações acima, testou-se neste trabalho, o método  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  num isolante de grande fator de empilhamento e grande gap: o Cloreto de Sódio. O NaCl apresenta  $O_h^5$  como grupo espacial. Seu grupo de ponto é  $O_h$ . É um material constituído de duas redes cúbicas fcc, deslocadas de  $a/2$ , onde  $a = 5,63978 \text{ \AA}$  (11). Uma rede é composta de íons de Sódio e a outra contém íons Cloro. Se se considerar um íon Na como origem das coordenadas, os seis íons halogênicos vizinhos estão localizados nos pontos  $\pm \frac{1}{2} a$  a  $(1,0,0)$ ;  $\pm \frac{1}{2} a$  a  $(0,1,0)$ ;  $\pm \frac{1}{2} a$  a  $(0,0,1)$ . Há doze íons Na localizados em  $\left\{ \pm \frac{1}{2} a \text{ a } (1,1,0); \pm \frac{1}{2} a \text{ a } (1,-1,0); \pm \frac{1}{2} a \text{ a } (0,1,1); \pm \frac{1}{2} a \text{ a } (0,1,-1); \pm \frac{1}{2} a \text{ a } (1,0,1); \pm \frac{1}{2} a \text{ a } (1,0,-1), \text{ etc.} \right.$  A tabela abaixo mostra a distribuição de camadas de vizinhos. Geralmente têm-se íons para  $x = n_1 \frac{a}{2}$ ,  $y = n_2 \frac{a}{2}$ ,  $z = n_3 \frac{a}{2}$ , onde  $n_1, n_2, n_3$  são quaisquer inteiros positivos ou negativos.

TABELA I-1 - NÚMERO DE ÍONS DE CADA TIPO NAS DIVERSAS CAMADAS DE ÍONS VIZINHOS A UM ÍON LOCALIZADO NA ORIGEM

$n_1$	$n_2$	$n_3$	Nº de vizinhos	Distância do ion origem (u.a.)
0	0	0	1	0
1	0	0	6	$a/2 \sqrt{1}$
1	1	0	12	$a/2 \sqrt{2}$
1	1	1	8	$a/2 \sqrt{3}$
2	0	0	6	$a/2 \sqrt{4}$
2	1	0	24	$a/2 \sqrt{5}$
2	1	1	24	$a/2 \sqrt{6}$
2	2	0	12	$a/2 \sqrt{8}$
2	2	1	24	$a/2 \sqrt{9}$
2	2	2	8	$a/2 \sqrt{12}$
3	0	0	6	$a/2 \sqrt{9}$
3	1	0	24	$a/2 \sqrt{10}$
3	1	1	24	$a/2 \sqrt{11}$
3	2	0	24	$a/2 \sqrt{13}$
3	2	1	48	$a/2 \sqrt{14}$
3	2	2	24	$a/2 \sqrt{17}$
3	3	0	12	$a/2 \sqrt{18}$
3	3	1	24	$a/2 \sqrt{19}$
3	3	2	24	$a/2 \sqrt{22}$
3	3	3	8	$a/2 \sqrt{27}$

O NaCl apresenta gap direto no ponto  $\Gamma$ , com os seguintes valores experimentais: 8,7 eV (13) e 8,97 eV (12).

Usou-se aqui o método APW (10) para obter as energias e funções de onda no ponto  $\vec{k} = 0$  da Z.B.. Os cálculos dos potenciais atômicos iônicos foram obtidos a partir do esquema de Herman e Skillman (14) que usa o modelo de campo central de Hartree-Fock com o exchange de Slater (15).

Para o cálculo do potencial cristalino, do tipo Muffin-tin, usou-se a expressão do potencial cristalino de De Cicco (16), novamente com o exchange de Slater aplicado à densidade de carga esféricamente simétrica do cristal. O potencial constante fora da esfera foi escolhido de modo a reproduzir aproximadamente o gap experimental (12,13).

Levando-se em conta a simetria cúbica a qual é apresentada pela estrutura fcc do NaCl, obteve-se da resolução da equação secular APW quinze valores de energia para o ponto  $\vec{k} = 0$  da Z.B..

Com estes valores calcularam-se as auto funções da hamiltoniana, isto é, funções de Bloch escritas como combinações lineares de ondas planas simetrizadas (SAPW).

Aplicando-se as correções relativísticas de Darwin e da massa velocidade aos níveis encontrados no ponto  $\vec{k} = 0$ , verificou-se que aquelas praticamente não modificam os valores das energias destes últimos, e o "splitting" spin-órbita, obtido para o nível de valência que pertence ao gap do material, é da ordem de grandeza do valor obtido experimentalmente (12,17).

Calculados os níveis de energia no ponto  $\vec{k} = 0$ , aplicou-se o método  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  para a obtenção dos níveis de energias nos eixos  $\Delta$ ,  $\Lambda$  e  $\Sigma$  da Zona de Brillouin. Para se resolver a equação secular  $\vec{K} \cdot \vec{P}$ , calcularam-se os elementos de matriz do momentum entre os níveis de energia do ponto  $\vec{k} = 0$ .

Verificou-se que nem todos os elementos de matriz do momentum convergem e tentou-se fazer variações de até vinte por cento em elementos de matriz daquele operador, principalmente nos que relacionam as funções de onda pertencentes ao gap. A necessidade dessas variações mostrou a conveniência de uma maior convergência nas funções de onda do ponto  $\vec{k} = 0$ , e sugeriu correções no cálculo realizado, tais como, modificações no potencial Muffin-tin, no número de SAPW, etc.

No decorrer deste trabalho descrevem-se sucintamente o método APW convencional, a sua maior facilidade de uso pela introdução das ondas planas simetrizadas e as conexões relativísticas à hamiltoniana de um elétron (capítulos II e III).

O método  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  é apresentado depois, na sua forma não relativística (capítulo IV).

Seguem-se aspectos práticos dos cálculos do método APW, para o ponto  $\vec{k} = 0$ ; das matrizes do momentum entre as funções de onda correspondentes aos níveis de energia do ponto  $\Gamma$ , necessárias ao cálculo da ma-

triz secular  $\vec{K} \cdot \vec{P}$ . A massa efetiva no ponto  $\vec{k} = 0$  é calculada. (capítulo V).

São mencionados trabalhos referentes ao cálculo das bandas de energia do NaCl e os seus resultados são comparados aos deste cálculo.

Fazem-se, então, sugestões que se supõem necessárias para um cálculo mais preciso das bandas de energia do NaCl com o método APW -  $\vec{K} \cdot \vec{P}$  (capítulo VI).

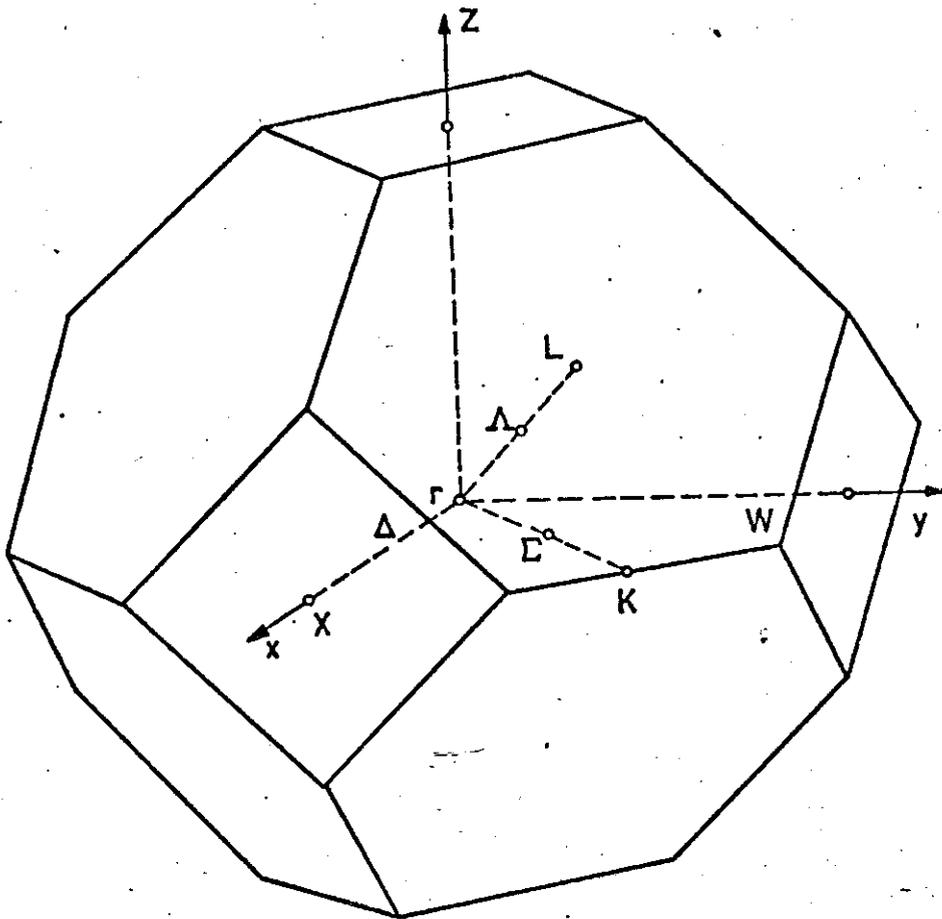


FIGURA I-1

ZONA DE BRILLOUIN PARA A ESTRUTURA FCC

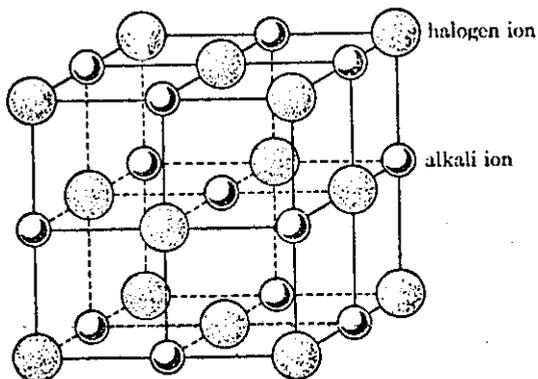


FIGURA I-2. A Estrutura Cristalina do NaCl. No NaCl a distância entre íons iguais ao longo do eixo do cubo é 5,63 Å

## CAPÍTULO II

O MÉTODO APW

## II. 1) Preliminares

O Método APW, como foi propôsto originalmente por Slater (10), produz os auto estados de um eletron num potencial periódico e baseia-se na aproximação "muffin-tin" para êste último. O potencial "muffin-tin" tem a seguinte forma: envolve-se cada átomo no cristal por uma esfera de raio  $R_s$  e escolhe-se o potencial  $v(\vec{r})$  dentro dela como uma função  $V(\vec{r} - \vec{r}_s)$  esfèricamente simétrica. Na região entre as esferas, denominadas esferas APW, o potencial é considerado constante.

No caso geral de um cristal poliatômico, o potencial muffin-tin é constituído de vários potenciais  $V(\vec{r} - \vec{r}_s)$ , esfèricamente simétricos dentro das esferas de raios  $R_s$ , onde o subscrito  $s$  se refere aos átomos diferentes numa mesma célula unitária do cristal.

Os raios  $R_s$  são geralmente escolhidos de modo que as esferas se toquem sem se sobrepõem. O potencial constante fora das esferas pode ser escolhido como a média espacial do potencial  $v(\vec{r})$  nessa região ou de modo tal que reproduza o "gap" de energia experimental do cristal.

As soluções  $\psi(\vec{r}, \vec{k})$  da equação de Schrödinger para um elétron são representadas, no método APW, por uma combinação linear do tipo

$$\psi(\vec{r}; \vec{k}) = \sum_i v(\vec{k}_i) \phi(\vec{r}; \vec{k}_i, E)$$

onde  $\vec{k}_i = \vec{k} + \vec{K}_i$ ; as funções  $\phi(\vec{r}; \vec{k}_i, E)$  são as APW - ondas planas aumentadas - e os  $v(\vec{k}_i)$  são coeficientes variacionais. O processo variacional leva à equação secular APW, cuja solução produz auto valores aproximados  $E(\vec{k})$  e auto vetores  $v(\vec{k}_i)$ .

Uma função de onda APW é definida unicamente, especificando-se seu vetor de onda  $\vec{k}_i$  e energia  $E$ , desde que o potencial muffin-tin seja dado.

Esta função de onda APW se estende por todo o cristal; é ela uma onda plana, com vetor de onda  $\vec{k}_i$ , fora das esferas APW e se liga continuamente a uma solução exata da equação de Schrödinger dentro de cada esfera APW, como se poderá ver nos ítems seguintes.

A hipótese motivadora do método APW acha-se na aproximação do potencial muffin-tin, porém, esta se torna falha para materiais de empilhamento baixo (19), (20). Nesse caso, o potencial pode ser do tipo mais geral (21).

$$V(\vec{r}) = V_m(\vec{r}) + V_1(\vec{r}) + V_2(\vec{r})$$

onde  $V_m$  é a aproximação muffin-tin de  $V(\vec{r})$ ,  $V_1$  é a diferença entre  $V_m(\vec{r})$  e  $V(\vec{r})$  fora das esferas e  $V_2$  é essa diferença dentro das esferas. Pode-se expandir  $V_1(\vec{r})$  em série de Fourier e  $V_2(\vec{r})$  em harmônicas cúbicas, que são combinações de harmônicas esféricas e satisfazem às condições de simetria do cristal (22).

Embora essas correções ao potencial muffin-tin possam ser razoáveis no ponto  $\Gamma$ , como o demonstraram De Cicco<sup>(16)</sup> e Page e Hygh<sup>(31)</sup> elas não foram consideradas neste trabalho.

## II. 2) Funções APW ou Ondas Planas Aumentadas

As únicas funções de forma simples que satisfazem as condições impostas pelo teorema de Bloch são ondas planas (21). Devido ao fato de que expansões em ondas planas têm uma convergência muito lenta no interior do átomo, Slater (10) definiu uma função APW como uma função caracterizada por um vetor de onda  $\vec{k}$  e uma energia  $E$ , de forma que a equação de Schrödinger pode ser separada em duas partes :

1. Fora das esferas, onde o potencial é constante e as soluções são ondas planas :

$$\psi_1(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.1})$$

2. Dentro das esferas, onde o potencial é esféricamente simétrico e as soluções podem ser expandidas como a soma dos produtos das funções radiais  $u_{\ell,E}(\vec{r})$  pelas harmônicas esféricas  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  :

$$\psi_2(\vec{r}) = \sum_{\ell,m} A_{\ell,m} u_{\ell,E}(\vec{r}) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (\text{II.2})$$

onde  $u_{\ell,E}(r)$  deve satisfazer a seguinte equação radial :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] r u_{\ell,E}(r) = E r u_{\ell,E}(r) \quad (\text{II.3})$$

Os coeficientes  $A_{\ell, m}$  devem ser escolhidos de modo que  $\psi_2(\vec{r})$  se junte continuamente à onda plana  $\psi_1(\vec{r})$  na superfície das esferas. A função de onda resultante, APW, onda plana aumentada, pode ser escrita do seguinte modo :

$$\psi^{APW}(E, \vec{k}, \vec{r}) = \delta e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \rho e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_p} \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} 4\pi i^{\ell} j_{\ell}(|\vec{k}| R_p) \cdot \frac{u_{p, \ell, E}(r')}{u_{p, \ell, E}(R_p)} \left[ Y_{\ell m}(\theta_k, \phi_k) \right]^* Y_{\ell m}(\theta', \phi') \quad (II.4)$$

onde

$\delta =$  1 fora da esfera

$\rho =$  0 dentro da esfera

$\delta =$  1 dentro da esfera

$\rho =$  0 fora da esfera

Em (II.4),  $\theta_k$  e  $\phi_k$  são as coordenadas esféricas do vetor  $\vec{k}$ ;  $j_{\ell}(r)$  são funções de Bessel esféricas e as coordenadas com linha-se referem a um sistema de coordenadas tendo sua origem no centro da esfera situada em  $\vec{R}_p$ . O índice  $p$  nas funções radiais  $u_{p, \ell, E}$  permite caracterizar o potencial cristalino em diferentes esferas, quando o sólido contém mais de um átomo na cela unitária primitiva.

Ao se estabelecer a equação secular para a obtenção de autovalores e auto funções num ponto particular  $\vec{k}_0$  da primeira Z.B., apenas funções APW, correspondendo a  $\vec{k}_0 + \vec{k}_1$ , devem ser consideradas, onde  $\vec{k}_1$  é um vetor da rede recíproca. O número de vetores da rede recíproca necessários para se obter uma boa convergência das energias e das funções de onda pode ser determinada empiricamente.

Se  $\psi(E, \vec{k}_0, \vec{r})$  descreve o estado de um elétron no ponto  $\vec{k}_0$  da Z.B., com energia  $E$ , podemos expandi-la no conjunto de APW's, isto é:

$$\psi(E, \vec{k}_0, \vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{E, \vec{k}} \psi^{APW}(E, \vec{k}, \vec{r}) \quad (II.5)$$

onde  $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{k}_i$  .

### II.3) Determinação dos Auto Valores - Aplicação do Princípio Variacional .

Se a equação (II.5) descreve o estado de um elétron no ponto  $\vec{k}$  da Z.B. com energia E, tem-se que conhecer os valores de E, para que o conjunto de funções APW possa ser gerado (10). Para isso, usa mos o princípio variacional, segundo o qual devemos minimizar a expressão  $\langle \psi | H | \psi \rangle$  , sujeita ao vínculo  $\langle \psi | \psi \rangle = \text{constante}$ , ou seja

$$\delta [\langle \psi | H | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle] = 0 \quad (\text{II.6})$$

Os valores de  $\lambda$  satisfazendo a esta equação são os auto valores E. Introduzindo o valor de  $\psi$  acima, teremos :

$$\begin{aligned} & \delta \left\{ \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} C_{E\vec{k}}^* C_{E\vec{k}'} \langle \psi^{\text{APW}}(\vec{r}, E, \vec{k}) | H - E | \psi^{\text{APW}}(\vec{r}, E, \vec{k}') \rangle \right\} = \\ & = \delta \left\{ \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} C_{E\vec{k}}^* C_{E\vec{k}'} \Lambda_{(E)\vec{k}\vec{k}'} \right\} = 0 \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

Variando os coeficientes  $C_{E\vec{k}}^*$  obtemos as equações :

$$\sum_{\vec{k}} C_{E\vec{k}}^* \langle \psi^{\text{APW}}(\vec{r}, E, \vec{k}) | H - E | \psi^{\text{APW}}(\vec{r}, E, \vec{k}') \rangle = 0 \quad (\text{II.8})$$

para todo  $\vec{k}'$  .

Para que este sistema tenha solução, a matriz  $\Lambda_{(E)\vec{k}\vec{k}'}$ , deverá ter determinante nulo :

$$\det |\Lambda_{(E)\vec{k}\vec{k}'}| = 0 \quad (\text{II.9})$$

Para diminuir o tempo de computação, calcula-se o determinante para diversos valores de E e, por interpolação, se obtêm os valores para os quais a equação é satisfeita. .

Pode-se mostrar que, no caso de haver mais de um átomo por

célula unitária (21), pode-se expandir as funções em torno dos pontos em que estão centrados os átomos e somar sobre todos êles. Obtem-se, nesse caso :

$$\begin{aligned}
 & \langle \psi^{\text{APW}}(\vec{r}, E, \vec{K}) | H-E | \psi^{\text{APW}}(\vec{r}, E, \vec{K}') \rangle = \\
 & = (\vec{K} \cdot \vec{K}' - E) \left\{ \delta_{\vec{K}\vec{K}'} - \sum_n e^{i(\vec{K}-\vec{K}') \cdot \vec{r}_n} \frac{4\pi R_n^3}{\Omega} \frac{j_1(|\vec{K}-\vec{K}'| R_n)}{|\vec{K}-\vec{K}'| R_n} \right\} + \\
 & + \sum_n e^{i(\vec{K}-\vec{K}') \cdot \vec{r}_n} \frac{4\pi R_n^2}{\Omega} \cdot \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) P_{\ell}(\cos \theta_{\vec{K}, \vec{K}'}) j_{\ell}(KR_n) \cdot \\
 & \cdot j_{\ell}(K'R_n) \cdot \frac{u'_{\ell n E}(R_n)}{u_{\ell n E}(R_n)} \tag{II.10}
 \end{aligned}$$

onde

$\Omega$  é o volume da cela unitária

$\vec{r}_n$  é a posição do centro da n-ésima esfera

$R_n$  é o raio da n-ésima esfera

$j_{\ell}$  é a função de Bessel esférica

$P_{\ell}$  é polinômio de Legendre

## II. 4) Simetria - Ondas Planas Aumentadas Simetrizadas

Para se resolver o problema de auto vetores, tem-se que calcular o determinante da matriz  $\Lambda(E) \vec{k} \vec{r}$

A ordem da matriz é dada pelo número de funções APW usadas e cada uma destas é caracterizada pelo vetor  $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{k}_1$ . Portanto, a ordem da matriz será dada pelo número de vetores da rede recíproca que descrevem a função de onda  $\Psi$ :

$$\Psi(E, \vec{k}_0, \vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{E, \vec{k}}^{\text{APW}} \Psi(\vec{r}, E, \vec{k}) \quad (\text{II.11})$$

Como a dificuldade do cálculo de um determinante cresce com a ordem da matriz, pode-se contorná-la diminuindo o número de funções usadas, por meio da teoria de grupo.

Uma função de onda de um elétron no cristal é caracterizada por um vetor de onda  $\vec{k}$  e por uma energia  $E$ , devendo se transformar de acordo com um dos parceiros de uma das representações irredutíveis do grupo de  $\vec{k}$ . Este grupo é definido pelo conjunto das operações tais que:

$$[\alpha] \vec{k} = \vec{k} + \vec{k}_1 \quad (\text{II.12})$$

onde  $\vec{k}$  corresponde a um ponto da Z.B. e  $\vec{k}_1$  é um vetor da rede recíproca.

A aplicação de  $[\alpha]$  a uma função de Bloch  $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{k}, \vec{r})$ , onde  $u(\vec{k}, \vec{r})$  é periódica na rede, dará:

$$\begin{aligned} [\alpha] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{k}, \vec{r}) &= \{\alpha | 0\} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{k}, \vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \alpha^{-1} \vec{r}} u(\vec{k}, \alpha^{-1} \vec{r}) = \\ &= e^{i\alpha \vec{k} \cdot \vec{r}} u(\vec{k}, \alpha^{-1} \vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

Como  $u(\vec{k}, \alpha^{-1}(\vec{r} + \vec{R}_n)) = u(\vec{k}, \alpha^{-1} \vec{r} + \alpha^{-1} \vec{R}_n)$  e como  $\alpha^{-1} \vec{R}_n$  é um vetor de translação da rede, concluímos que  $u(\alpha^{-1} \vec{r})$  é periódica e portanto  $e^{i\alpha \vec{k} \cdot \vec{r}} u(\alpha^{-1} \vec{r})$  é uma função de Bloch pertencente ao ponto  $\alpha \vec{k}$  da Z.B. Se  $\alpha \vec{k} = \vec{k} + \vec{k}_1$ , tem-se um ponto equivalente ao ponto  $\vec{k}$  na Z.B., o que mostra que as funções de Bloch  $\psi(\vec{k}, \vec{r})$  são invariantes às operações do grupo do vetor de onda  $\vec{k}$ .

As funções de Bloch são expandidas em funções APW, sendo cada uma destas caracterizada por um vetor de onda  $\vec{k} + \vec{k}_1$  e devendo-se transformar como um dos elementos da base de uma das representações irredutíveis do grupo do vetor de onda  $\vec{k}$ .

Para se obter funções que se comportam como bases para repre-

representações irredutíveis do grupo do vetor de onda, pode-se aplicar à função APW os operadores de projeção (23) :

$$\rho_{ij}^{\Gamma_{\alpha}} = \sum_R \Gamma_{\alpha}(R)_{ij}^* R \quad (\text{II.14})$$

que projetam qualquer função sobre o sub-espaço da representação irredutível  $\Gamma_{\alpha}$  e sobre o eixo  $i$  desse sub-espaço.  $\Gamma_{\alpha}(R)_{ij}^*$  é o complexo conjugado do elemento  $\{i, j\}$  da matriz que representa a operação  $R$ , na representação irredutível  $\Gamma_{\alpha}$ , e a soma sobre todas as operações  $R$  do grupo de  $\vec{k}$ .

Quando se aplica o operador de projeção a uma função  $f(\vec{r})$ , obtém-se uma nova função  $f_{ij}^{\Gamma_{\alpha}}$ , que tem propriedades de transformação definidas sob o grupo, e para uma operação  $R$  desse grupo :

$$R f_{ij}^{\Gamma_{\alpha}} = \sum_{k=1}^{n_{\alpha}} \Gamma_{\alpha}(R)_{k,i} j_{k,j}^{\Gamma_{\alpha}} \quad (\text{II.15})$$

onde  $n_{\alpha}$  é a dimensão da representação irredutível

Se  $f$  e  $g$  são duas funções quaisquer e  $O$  é um operador invariante com relação às operações do grupo, então

$$\langle \rho_{ij}^{\Gamma_{\alpha}} f | O | \rho_{k,l}^{\Gamma_{\beta}} g \rangle = \frac{G}{n_{\alpha}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} \langle f | O | \rho_{jl}^{\Gamma_{\alpha}} g \rangle \quad (\text{II.16})$$

onde  $G$  é a ordem do grupo e  $n_{\alpha}$  a dimensão da representação irredutível .

Dessa propriedade se conclue que :

1. - Não há elementos de matriz entre parceiros diferentes da mesma representação irredutível
2. - Não há elementos de matriz entre representações irredutíveis diferentes
3. - O valor do elemento de matriz é independente do parceiro.

Usando as propriedades acima, em vez de se calcular a matriz secular para um conjunto de APW, fazemos o cálculo para um conjunto de ondas planas simetrizadas, SAPW's, que são obtidas das APW pela aplicação dos operadores de projeção.

Na expansão das funções de Bloch, somente nos interessam as SAPW's que sejam linearmente independentes. À quadra constituída pelas três componentes do vetor  $\vec{k}$  e o índice de coluna  $j$  se dá o nome de quadrivetor.

Com essas considerações, a equação (II.10) se torna (24):

$$\langle \rho_{ij}^{\Gamma_{\alpha}} \psi_{APW}(\vec{r}, E, \vec{k}) | H - E | \rho_{il}^{\Gamma_{\alpha}} \psi(\vec{r}, E, \vec{k}') \rangle =$$

$$= \frac{G}{n_\alpha} \langle \psi^{APW}(\vec{r}, E, \vec{K}) | H - E | \rho_{j1}^{\Gamma_\alpha} \psi^{APW}(\vec{r}, E, \vec{K}) \rangle \quad (II.17)$$

obtendo-se

$$\begin{aligned} & \frac{n_\alpha}{G} \langle \rho_{ip}^{\Gamma_\alpha} \psi^{APW}(\vec{r}, E, \vec{K}) | H - E | \rho_{iq}^{\Gamma_\alpha} \psi^{APW}(\vec{r}, E, \vec{K}') \rangle = \\ & = X - EY + \sum_n \sum_\ell \sum_{nl} Z R_n^2 \frac{u'_{\ell n E}(r)}{u_{\ell n E}(r)} \end{aligned} \quad (II.18)$$

onde

$$X = \sum_\alpha \Gamma_\alpha^* \sum_{pq} (\vec{K} \cdot \alpha \vec{K}') \left\{ \delta_{\vec{K} \alpha \vec{K}'} - \sum_n e^{i(\vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{r}_n} \frac{4\pi R_n^3}{\Omega} \cdot \frac{j_\ell(|\vec{K} - \vec{K}'| R_n)}{|\vec{K} - \vec{K}'| R_n} \right\}$$

$$Y = \sum_\alpha \Gamma_\alpha^* \sum_{pq} \left\{ \delta_{\vec{K} \alpha \vec{K}'} - \sum_n e^{i(\alpha \vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{r}_n} \frac{4\pi R_n^3}{\Omega} \frac{j_\ell(|\vec{K} - \vec{K}'| R_n)}{|\vec{K} - \vec{K}'| R_n} \right\}$$

$$Z_n = \frac{4\pi}{\Omega} (2\ell + 1) j_\ell(K R_n) j_\ell(K' R_n) \sum_\alpha \Gamma_\alpha^* \sum_{pq} e^{i(\alpha \vec{K} - \vec{K}') \cdot \vec{r}_n} \cdot P_\ell(\cos \theta_{\vec{K} \alpha \vec{K}'})$$

Pela expressão (II.18), pode-se observar que se pode separar os termos que dependem da estrutura dos que dependem da energia. Pelas propriedades dos operadores de projeção, pode-se obter os autovalores para uma representação irredutível de cada vez, o que diminui muito o tempo de computação.

## CAPÍTULO III

EFEITOS RELATIVÍSTICOS

O método APW de Slater<sup>(10)</sup> pode ser estendido considerando uma Hamiltoniana que contém termos relativísticos<sup>(26)</sup> e é obtida a partir da equação de Dirac por aplicações sucessivas da transformação unitária de Foldy-Wouthuysen<sup>(27)</sup>. Até a ordem de  $(\frac{v}{c})^5$ , na ausência de campo magnético, obtêm-se :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V + \frac{\hbar}{4m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot (\nabla V \times \vec{p}) - \frac{1}{8m^3 c^2} \vec{p}^4 \quad (\text{III.1})$$

A equação acima pode ser escrita:

$$H = H_0 + H_1 \quad (\text{III.2})$$

onde:

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (\text{III.3})$$

e

$$H_1 = \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V + \frac{\hbar}{8m^2 c^2} \vec{\sigma} \cdot (\nabla V \times \vec{p}) - \frac{1}{8m^3 c^2} \vec{p}^4 \quad (\text{III.4})$$

Na relação (III.4) o primeiro e o terceiro termos são, respectivamente a correção de Darwin e a correção da massa-velocidade, as quais têm a mesma simetria que  $H_0$ , não produzindo, portanto, quebra da degenerescência dos níveis de energia obtidos com este último.

Johnson e Conklin<sup>(25)</sup> consideraram estes dois termos como perturbações e desenvolveram o programa para calcular os auto valores e auto funções de  $H_2$  :

$$H_2 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{8m^2 c^2} \nabla^2 V - \frac{1}{8m^3 c^2} \vec{p}^4 \quad (\text{III.5})$$

Na diagonalização da equação secular, há apenas mistura entre auto funções de  $H_0$  com a mesma simetria, isto é, as auto funções de  $H_2$  podem ser escritas como combinações lineares das auto funções de  $H_0$ .

Para se considerar o acoplamento Spin-órbita, é preciso introduzir Spin nas funções de onda. As funções de onda resultantes se transformam como funções de base para o grupo duplo do Hamiltoniano.

Considerando o acoplamento Spin-órbita como perturbação para  $H_2$ , Johnson e Conklin também desenvolveram um programa que calcula as funções de onda e auto valores de  $H$ .

Para o grupo  $O_h$ , que é o grupo de ponto de  $\Gamma(K=0)$  do NaCl, as relações de compatibilidade entre as representações irredutíveis do grupo simples e do grupo duplo são dadas por :

$$\begin{array}{ll} \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_6^+ & \\ \Gamma_1' \rightarrow \Gamma_6' & \\ \Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_6^- + \Gamma_8^- & \Gamma_{2'} \rightarrow \Gamma_7^- \\ \Gamma_{25}' \rightarrow \Gamma_7^+ + \Gamma_8^+ & \Gamma_{12} \rightarrow \Gamma_8^+ \\ \Gamma_2 \rightarrow \Gamma_7^+ & \end{array}$$

Os níveis de energia do ponto do NaCl não foram sensíveis às correções de Darwin e massa-velocidade. A aplicação da correção do acoplamento Spin-órbita mostrou uma quebra de degenerescência da banda de condução  $\Gamma_{15}'$ , produzindo uma separação entre os níveis  $\Gamma_6^-$  e  $\Gamma_8^-$  de 0,215 eV. A correção spin-órbita calculada por Kunz<sup>(17)</sup> e obtida experimentalmente por Roessler e Walker<sup>(12)</sup> é igual a 0,11 eV.

Considerando-se o fato de que o gap experimental do NaCl é aproximadamente 9 eV, a obtenção de uma correção spin-órbita igual a 0,215 eV acha-se dentro da ordem de grandeza dos valores publicados na literatura.

CAPÍTULO IV

MÉTODO  $\vec{k} \cdot \vec{p}$

IV-1) Método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  Não Relativístico

Até 1955, somente dois conjuntos completos de funções ortogonais eram usados para resolver problemas de elétrons em sólidos: as funções de Bloch, auto funções da hamiltoniana de um elétron e - caracterizadas por um índice de banda  $n$  e vetor de onda  $\vec{k}$ , e as funções de Wannier, definidas em termos do conjunto de Bloch e caracterizadas por um índice de banda  $n$  e um vetor de translação da rede -  $\vec{R}_m$ .

Em 1955, Luttinger e Kohn (4) introduziram um novo conjunto completo de funções. Mostraram que, se as funções de Bloch são conhecidas num ponto particular  $\vec{k}_0$  do espaço  $\vec{k}$ , é possível construir um novo conjunto completo de funções, caracterizado por um índice de banda  $n$  e vetor de onda  $\vec{k}$  e dependente do conjunto de Bloch no ponto  $\vec{k}_0$ . Essas funções são conhecidas como funções de Kohn-Luttinger. As funções de Bloch, em cada  $\vec{k}$ , podem ser expandidas em termos deste conjunto. Os coeficientes na expansão são determinados resolvendo-se uma equação secular e, se todas as bandas de  $\vec{k}_0$  são incluídas na matriz secular o resultado é exato.

Seja:

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) \quad (IV-1)$$

a hamiltoniana para o problema de um elétron que se move num potencial periódico  $V(\vec{r})$ . A auto função dessa hamiltoniana é uma função de Bloch  $\psi_{n,i}^{\Gamma}(\vec{k}, \vec{r})$ , onde  $n$  é o índice de banda e a função se transforma de acordo com o parceiro  $i$  da representação irredutível  $\Gamma\alpha$  do grupo de  $\vec{k}$ .

Conhecidos as funções de Bloch num ponto qualquer  $\vec{k}_0$  (no nosso caso é o ponto  $\Gamma$ ), as funções de Kohn-Luttinger, num ponto  $\vec{k}$  - são definidas por:

$$\chi_{n,i}(\vec{k}-\vec{k}_0, \vec{r}) = e^{i(\vec{k}-\vec{k}_0) \cdot \vec{r}} \psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r}) \quad (\text{IV-2})$$

As funções de Bloch,  $\psi_{n,j}^{\Gamma_\alpha(\vec{k})}(\vec{k}, \vec{r})$  podem ser escritas em termos das funções de Kohn-Luttinger, pois estas formam um conjunto completo:

$$\psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha(\vec{k})}(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{m,j} C_{n,m}^{i,j}(\vec{k}-\vec{k}_0) \chi_{m,j}(\vec{k}-\vec{k}_0, \vec{r}) \quad (\text{IV-3})$$

Na soma acima devemos considerar todos os parceiros de todas as representações irredutíveis a que correspondem as bandas.

Suponhamos que as funções de Bloch  $\psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r})$  e os níveis de energia  $E_n(\vec{k}_0)$  sejam conhecidos em  $\vec{k}_0$  e que queiramos resolver a equação de Schroedinger em um ponto  $\vec{k}$ .

$$H \psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha(\vec{k})}(\vec{k}, \vec{r}) = E_n(\vec{k}) \psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha(\vec{k})}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{IV-4})$$

Substituindo (IV-3) em (IV-4), obtemos:

$$\begin{aligned} H \psi_{n,i}^{\Gamma_\alpha(\vec{k})} &= \sum_{m,j} C_{n,m}^{i,j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \left\{ \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + E_m(\vec{k}_0) + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p} \right\} \psi_{m,j}^{\Gamma_\alpha(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r}) \\ &= E_n(\vec{k}) \sum_{m,j} C_{n,m}^{i,j} \psi_{m,j}^{\Gamma_\alpha(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r}), \end{aligned} \quad (\text{IV-5})$$

com  $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ .

Multiplicando ambos os membros da equação acima por  $\chi_{m',i}^*(\vec{k}, \vec{r})$ , e integrando sobre o volume do cristal, obtemos:

$$\begin{aligned} \sum_{m,j} C_{n,m}^{i,j} \left\{ \left[ E_m(\vec{k}_0) + \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} - E_n(\vec{k}) \right] \delta_{mm'} \delta_{i,j} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{m,m'}^{i,j} \right\} \\ \cdot \psi_{m,j}^{\Gamma_\alpha(\vec{k}_0)}(\vec{k}_0, \vec{r}) = 0. \end{aligned} \quad (\text{IV-6})$$

$$\text{onde } \vec{p}_{n,m}^{i,j} = \int_{\text{cristal}} d\vec{r} \psi_{m,i}^*(\vec{k}_0, \vec{r}) \vec{p} \psi_{m,j}(\vec{k}_0, \vec{r}) \quad (\text{IV-7})$$

Para que o sistema (IV-6) tenha solução é necessário que:

$$\det \left\{ \left[ E_m(\vec{k}_0) - E_n(\vec{k}) + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}^2 \right] \delta_{mm'} \delta_{ij} + \frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}_{mm'}^{i,j} \right\} = 0 \quad (\text{IV-8})$$

Na matriz da equação secular, os únicos elementos fora da diagonal são os termos  $\frac{\hbar}{m} \vec{k} \cdot \vec{p}$ , o que dá o nome para este método de interpolação de bandas de energia. A resolução da matriz acima, dá os níveis de energia no ponto  $\vec{k}$  e os coeficientes da expansão  $C_{n,m}^{i,j}(\vec{k}-\vec{k}_0)$ .

Em unidades atômicas, o determinante acima fica, para o mesmo parceiro:

$$\det \left\{ 2\vec{k} \cdot \langle \psi_n(\vec{k}_0) | \vec{p} | \psi_n(\vec{k}_0) \rangle - \delta_{nn'} \left[ E_n(\vec{k}) - E_n(\vec{k}_0) - \vec{k}^2 \right] \right\} = 0 \quad (\text{IV-9})$$

Embora a matriz tenha dimensão infinita, Parada<sup>(2)</sup> utilizou uma matriz de dimensão finita, levando em conta alguns níveis de valência e condução próximos do gap e obteve excelentes resultados para o PbTe.

A grande vantagem computacional deste método, em relação aos métodos convencionais, pode ser destruída dependendo da precisão com que são obtidos os níveis de energia em  $\vec{k}_0$  e da boa convergência dos elementos de matriz do momentum nesse ponto.

O método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  permite obter, além das faixas de energia, os elementos de matriz do momentum em qualquer ponto da zona de Brillouin (1):

$$\langle \psi_{n,j}(\vec{k}, \vec{r}) | \vec{p} | \psi_{m,i}(\vec{k}, \vec{r}) \rangle = \sum_{n',j',m',i'} C_{n,n'}^{j,j'}(\vec{k}-\vec{k}_0) C_{m,m'}^{i,i'}(\vec{k}-\vec{k}_0) .$$

$$\cdot \left[ \hbar(\vec{k}-\vec{k}_0) \delta_{m',n'} \delta_{i',j'} + \langle \psi_{n',j'}(\vec{k}_0, \vec{r}) | \vec{p} | \psi_{m',i'}(\vec{k}_0, \vec{r}) \rangle \right] \quad (\text{IV-10})$$

Os coeficientes  $c_{n,m}^{i,j}(\vec{k}-\vec{k}_0)$  são obtidos da diagonalização da matriz  $\vec{k} \cdot \vec{P}$  no ponto  $\vec{k}$ .

#### IV-2) Elementos de Matriz do Momentum

Consideremos o elemento de matriz do momentum entre duas SAPW's.

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{I,J}^{\Gamma_{\Omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | \vec{P} | \psi_{i,j}^{\Gamma_{\omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle = \\ & = \delta_{iI} \delta_{\Omega\omega} \frac{G}{n_{\omega}} \langle \psi^{APW}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | \vec{P} | \psi_{J,j}^{\Gamma_{\omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle \end{aligned} \quad (IV-11)$$

em que  $G$  é o número de elementos no grupo de  $\vec{P}$ , subgrupo do grupo de  $\vec{k}_0$  (que no nosso caso é o ponto  $\Gamma$ ) e  $n_{\omega}$  é a dimensão da representação irredutível  $\Gamma_{\omega}$ .

Os elementos de matriz do momento, sendo calculados no ponto  $\Gamma$ , não terão a simetria deste ponto e sim, a de um seu subgrupo. Neste caso, as representações do grupo de  $\Gamma$  são redutíveis a uma ou mais representações do grupo de  $\vec{P}$ . Só haverá elementos de matriz diferentes de zero, após a redução, entre SAPW's que se transformam de acordo com o mesmo parceiro, da mesma representação desse grupo.

Para as operações  $R$ , que pertencem ao grupo do operador  $\vec{P}$ , existem transformações unitárias  $U$  e  $u$ , que reduzem as matrizes das representações  $\Gamma_{\Omega}(R)$  e  $\Gamma_{\omega}(R)$  à forma diagonal em blocos:

$$\Gamma'_{\Omega}(R) = U^* \Gamma_{\Omega}(R) U \quad (IV-12)$$

$$\Gamma'_{\omega}(R) = u^* \Gamma_{\omega}(R) \bar{u} \quad (IV-13)$$

Chamemos  $B$  e  $T$ , respectivamente, as operações do fator do grupo de  $\vec{P}$  e as operações do grupo de  $\vec{k}_0$ , isto é, do ponto  $\Gamma$ . Então

$$\langle \psi_{I,J}^{\Gamma'_{\Omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | \vec{P} | \psi_{i,j}^{\Gamma_{\omega}}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle =$$

$$= S_{L,\ell} \frac{G_{op}}{n_I} \sum_{T,B} \sum_{Mm} U_{L,M}^* \Gamma_{\Omega}(T)_{M,J} u_{\ell,m} \Gamma_{\omega}(B)_{m,j}^* .$$

$$. \langle \psi^{APW}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) | T^{-1} \vec{P}_B | \psi^{APW}(\vec{k}_0 + \vec{k}_m, \vec{r}) \rangle \quad (IV.14)$$

onde  $S_{L,\ell}$  é a soma dos possíveis valores de  $L$  e  $\ell$ .

Dêsse modo, o elemento de matriz entre duas SAPW's se reduz ao elemento de matriz entre duas APW.

De acôrdo com Parada (18), em estruturas tendo simetria cúbica, é necessário computar apenas os elementos de matriz de  $\vec{P}_z$ .

No caso em que se tenham duas APW pertencentes aos níveis de energia  $E_a$  e  $E_b$ , pode-se mostrar que (2):

$$\begin{aligned} & \langle \psi_{E_a}^{APW}(\vec{k}_i, \vec{r}) | \vec{P} | \psi_{E_b}^{APW}(\vec{k}_j, \vec{r}) \rangle = \\ & = \frac{k_{iz} + k_{jz}}{\Omega} \left[ \Omega \delta_{i,j} - \sum_{\substack{s \\ \text{esferas}}} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_s} \frac{4\pi R_s^2 j_1(|\vec{k}_j - \vec{k}_i| R_s)}{|\vec{k}_j - \vec{k}_i|} \right] + \\ & + \sum_{\substack{s \\ \text{esferas}}} \frac{4\pi}{\Omega} e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_s} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[ j_{\ell}(k_i R_s) j_{\ell+1}(k_j R_s) F(\ell, j, i) \right] . \end{aligned}$$

$$. I_s(a, b, \ell, 1) + j_{\ell+1}(k_i R_s) j_{\ell}(k_j R_s) F(\ell, i, j) I_s(a, b, \ell, 2) \quad (IV-15)$$

onde

$$F(\ell, j, i) = 4\pi \sum_m \left[ \frac{(\ell+1)^2 - m^2}{4(\ell+1)^2 - 1} \right]^{1/2} Y_{\ell m}(\theta_i^i, \phi_i^i) Y_{\ell+1, m}(\theta_j^i, \phi_j^i) \quad (IV-16)$$

e

$$\begin{aligned} I_s(a, b, \ell, 1) &= \frac{R_s^2}{p_{\ell}^a(R_s) p_{\ell+1}^b(R_s)} \int_0^{R_s} \left[ p_{\ell}^a(r') p_{\ell+1}^b(r') - p_{\ell+1}^b(r') p_{\ell}^a(r') + \right. \\ & \left. + \frac{2\ell+1}{r'} p_{\ell}^a(r') p_{\ell+1}^b(r') \right] dr' \quad (IV-17) \end{aligned}$$

Sendo

$$p_{\ell}^a(r') = r' u_{\ell}^a(r') \quad e$$

$$I_s(a,b,\ell,2) = I_s(b,a,\ell,1).$$

Na expressão do elemento de matriz de  $\vec{P}$ , a primeira parte, - isto é,

$$\frac{k_{iz} + k_{jz}}{\Omega} \left[ \Omega \delta_{ij} - \sum_s e^{i(\vec{k}_j - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}_s} \frac{4\pi R_s^2 j_1(|\vec{k}_j - \vec{k}_i| R_s)}{|\vec{k}_j - \vec{k}_i|} \right] \quad (IV-18)$$

vem da integração realizada na região de onda plana, isto é, fora - das esferas, enquanto que a parte restante vem da integração dentro das esferas.

## CAPÍTULO V

### MÉTODOS COMPUTACIONAIS

#### V-1) Determinação do Potencial Atômico

Para a determinação dos potenciais atômicos, neste cálculo tomados como iônicos, utilizou-se o esquema de Herman e Skillman(14). Este utiliza o modelo do campo central de Hartree-Fock-Slater para o átomo, isto é, resolve as equações de Hartree-Fock, em que o termo de exchange é substituído pelo potencial médio proposto por Slater - (15). Nesse modelo, cada elétron se move num campo de energia potencial esféricamente simétrico, estabelecido pela carga nuclear e pelo movimento médio de todos os elétrons restantes.

Considerando-se um sistema de coordenadas esféricas, com origem no núcleo atômico, cada equação pode ser separada numa parte radial e numa parte angular.

Para o estado  $\phi_i(\vec{r})$  tem-se:

$$\phi_i(\vec{r}_i) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (V-1)$$

onde  $n, \ell, m$  são os números quânticos convencionais que caracterizam os estados eletrônicos no modelo de camadas. A equação que resulta para  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  pode ser integrada formalmente e a equação para a parte radial fica

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) \right] P_{n\ell}(r) = E_{n\ell} P_{n\ell}(r) \quad (V-2)$$

com  $P_{n\ell}(r) = rR_{n\ell}(r)$

A equação radial acima é resolvida de uma maneira auto consistente. Utilizando-se um potencial inicial com exchange de Slater - obtêm-se as funções radiais  $\frac{P_{n\ell}(r)}{r}$ , onde  $r$  representa a rede de pontos de Herman e Skillman.

A densidade eletrônica pode ser calculada nessa rede, a partir de:

$$\rho(r) = \frac{\sigma(r)}{4\pi r^2} \quad \text{onde} \quad \sigma(r) = \sum_{n,\ell} \omega_{n\ell} |P_{n\ell}(r)|^2 \quad (\text{V-3})$$

onde  $\omega_{n\ell}$  representa a ocupação da orbita  $n\ell$ .

O exchange de Slater é dado por:

$$- 6 \left\{ \frac{3}{8\pi} \rho(r) \right\}^{1/3} \quad (\text{V-4})$$

e o potencial coulombiano esféricamente simétrico pode ser calculado a partir da densidade de carga. Este potencial é o visto por uma carga infinitesimal, e difere do potencial visto por um elétron, pelo termo de exchange.

O potencial coulombiano, obtido da densidade de carga  $\bar{\rho}$ , em unidades atômicas (14):

$$V(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \left[ \int_0^r \sigma(r) dr + r \int_r^\infty \frac{\sigma(r)}{r} dr \right] \quad (\text{V-5})$$

Nesta expressão, o primeiro termo é a energia potencial de um elétron no campo eletrostático do núcleo e o segundo termo é a energia potencial do elétron na média esférica da densidade de todos os elétrons no átomo.

No processo iterativo acima para se resolver as equações radiais com o exchange de Slater, inicia-se o processo com os potenciais tentativos  $V(r)$ , tabelados por Herman e Skillman, com  $E_{n\ell}$  e  $\omega_{n\ell}$ , isto é, energia e ocupação do nível  $n\ell$ , respectivamente e resolve-se a equação radial para cada orbital, através do método de Numerov.

## V-2) Potencial Cristalino

Para a obtenção do potencial cristalino, tem-se que determinar:

- 1) os potenciais dentro das esferas APW

2) os raios das esferas APW

3) o potencial constante fora das esferas APW

os quais foram determinados do modo descrito a seguir.

### V-2.1) O Potencial Cristalino dentro das Esferas

Os potenciais de um elétron pertencente aos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , foram determinados pelas equações de Hartree-Fock-Slater e calculados pelo esquema de Herman e Skillman (14).

Os potenciais cristalinos foram obtidos do seguinte modo.- Inicialmente a energia de Madelung  $V_M = -2\alpha/(\frac{a}{2}) = -\frac{4\alpha}{a}$  [onde  $\alpha = 1,747558$  é a constante de Madelung para a estrutura do NaCl (28)] é somada ou subtraída ao potencial coulombiano iônico original. A constante de Madelung representa a contribuição de todos os íons vizinhos, na aproximação pontual (16). Para os íons de  $\text{Na}^+$ :

$$V(r) = V(\text{coulombiano Herman-Skillman})_{\text{Na}^+} - V_M \quad (\text{V-6})$$

e para os íons de  $\text{Cl}^-$ :

$$V(r) = V(\text{coulombiano Herman-Skillman})_{\text{Cl}^-} + V_M \quad (\text{V-7})$$

Em seguida, é somada a cada potencial acima, a média esférica dos potenciais coulombianos, corrigida da forma assintótica  $\pm \frac{2}{r}$ , de acordo com o método de LOWDIN (29). Para o cloro foi adicionado ( $-2/r$ ) e para o sódio ( $+2/r$ ). Como resultado, vê-se, por exemplo, que a média esférica do potencial coulombiano centrado no íon  $\text{Na}^+$ , escolhido como origem é:

$$V_{c_1}(r) = V_{c_1}(r) + \frac{4\alpha}{a} + \sum_i \frac{N_i}{2ra_i} \int_{|a_i-r|}^{|a_i+r|} \left[ V_{c_n}(r') \pm \frac{2}{r'} \right] r' dr' \quad (\text{V-8})$$

onde a soma  $i$  se refere a todos os íons vizinhos e  $n$  ao tipo de íons:

$$n = 1, \text{Na}^+ ; n = 2, \text{Cl}^- .$$

Então, ao potencial coulombiano acima é acrescentado o potencial de exchange.

$$V_{\text{exch}} = - 6 \beta \rho_m(r) / 8\pi |^{1/3} \quad (\text{V-9})$$

em que  $\rho_m(r)$  é a média esférica das densidades de carga, somada também sobre todos os íons mais próximos.

O potencial cristalino de cada íon é então:

$$V_n(r) = V_{c_n}(r) \pm \frac{4\alpha}{a} + \sum_i \frac{N_i}{2ra_i} \int_{|a_i-r|}^{|a_i+r|} \left[ V_{c_N}(r') \pm \frac{2}{r'} \right] r' dr' \quad (\text{V-10})$$

$$- 6 \beta \rho_m(r) / 8 \pi |^{1/3}$$

Para o número, o tipo de vizinhos e a distância de cada camada de vizinhos, para cada íon tomado como origem, usaram-se os dados da Tabela I-1.

#### V-2.2) Os Raios das Esferas APW

Calculados os potenciais cristalinos dos dois íons na rede de pontos de Herman e Skillman (441 pontos) (14), fez-se a interpolação dos valores obtidos, para uma rede de 200 pontos, mais adequada para a distribuição de valores do potencial na região onde as duas esferas iônicas deveriam se tocar sem se sobreporem. Com os valores do potencial obtidos através dessa interpolação, calcularam-se os raios das esferas APW, fazendo os gráficos dos potenciais cristalinos centrados em cada íon, na direção [100]. Determinaram-se os raios das esferas, escolhendo-os de modo que estas se toquem, sem se sobreporem. Para o  $\text{Cl}^-$  obtêm-se  $R=2,86$  u.a. e para o  $\text{Na}^+$ ,  $R=2,46$  u.a. Os valores encontrados para ambos os raios concordam com os calculados por L.J. Page e E.H. Hygh (31) e por T.D. Clark e K. L. Kliwer (30), que usaram o método APW para o cálculo das bandas de energia do NaCl.

#### V-2.3) Obtenção do Potencial Constante Fora das Esferas APW

Obtido o valor do potencial cristalino na superfície das esferas APW ( $V_0 = -0,777$  u.a.), calculou-se o gap de energia no ponto

$\Gamma(\vec{k}=0)$ , (Tabela V-2). No NaCl, o gap experimental se encontra nesse ponto e está situado entre os níveis  ${}^2\Gamma_1$  e  ${}^1\Gamma_{15}$ . Obteve-se, com o valor de  $V_0$  acima, um valor calculado do gap, diferente do obtido experimentalmente. Fez-se, então, uma variação do valor de  $V_0$ , a fim de se obter um gap próximo do resultado experimental:  $E_{\text{gap}} = 8,70$  eV (13). Obteve-se, para  $V_0$  o valor de  $V_0 = -0,145$  u.a. O gap calculado correspondente foi 8,69 eV.

Com este valor de  $V_0$ , foram obtidos todos os níveis e funções de onda no ponto  $\Gamma$ .

Desde que o potencial constante fora das esferas APW foi o parâmetro ajustado para se obter os resultados experimentais, observando-se a Figura (V-1), vê-se que se poderia ter uma melhor reprodução desses dados, se tivéssemos tomado um valor de  $V_0$ , tal que o gap calculado reproduzisse exatamente o experimental(12) ou (13).

### V-3) Cálculo dos Autovalores

Viu-se que, para a obtenção dos autovalores, tem-se que calcular o determinante da matriz  $A(\vec{k}, E)$ .

A ordem da matriz é dada pelo número de funções APW utilizado e cada uma destas é caracterizada por  $\vec{k} = \vec{k}_0 + \vec{k}_i$ , sendo  $\vec{k}_i$  um vetor da rede recíproca.

Quando se aplicam os operadores de projeção  $\rho_{ij}$  sobre uma  $\psi_{\vec{k}}^{\text{APW}}$ , para se obter a SAPW caracterizada pelo quadrivector  $(\vec{k}, j)$ , é preciso que  $\rho_{ij}\psi_{\vec{k}}^{\text{APW}}$  seja diferente de zero, isto é

$$\rho_{ij}\psi_{\vec{k}}^{\text{APW}} = \sum_R \Gamma_{\alpha}(R)_{ij}^* R e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \neq 0 \quad (\text{V-11})$$

pois, para as operações do grupo de  $\vec{k}$ , a função APW se transforma como uma onda plana.

Os quadrivetores obtidos para as representações irredutíveis do grupo de  $\Gamma$  e de interesse para o NaCl são apresentados, em ordem crescente de módulo, na Tabela (V-1). O índice  $j$  é precedido de um sinal, que distingue as representações de mesma dimensão.

TABELA V-1 QUADRIVETORES PARA A EXPANSÃO DA FUNÇÃO DE BLOCH

$\Gamma_1$	$\Gamma_{25^*}$	$\Gamma_{2^*}$	$\Gamma_{15}$	$\Gamma_{12}$
0 0 0 1	2 2 2 -1	2 2 2 -1	2 2 2 1	0 4 0 1
2 2 2 1	4 0 4 -2	2 6 2 -1	0 4 0 2	4 0 4 1
0 4 0 1	2 6 2 -1	4 4 4 -1	4 0 4 1	2 6 2 1
4 0 4 1	2 6 2 -2	6 2 6 -1	2 6 2 1	0 8 0 1
2 6 2 1	4 4 4 -1	4 8 4 -1	2 6 2 2	6 2 6 1
4 4 4 1	6 2 6 -1	6 6 6 -1	4 4 4 1	0 4 8 1
0 8 0 1	6 2 6 -2	2 10 2 -1	0 8 0 2	0 4 8 2
6 2 6 1	0 4 8 -1	2 6 10 -1	6 2 6 1	4 8 4 1
0 4 8 1	4 8 4 -1	8 4 8 -1	6 2 6 2	2 10 2 1
4 8 4 1	4 8 4 -2	6 10 6 -1	0 4 8 2	8 0 8 1
6 6 6 1	6 6 6 -1	4 12 4 -1	0 4 8 3	2 4 10 1
2 10 2 1	2 10 2 -1		4 8 4 1	2 6 10 2
8 0 8 1	2 10 2 -2		4 8 4 2	0 12 0 1
2 6 10 1	8 0 8 -2		6 6 6 1	8 4 8 1
0 12 0 1	2 6 10 -1		2 10 2 1	0 4 12 1

TABELA V-2 - VÁRIAS CONSTANTES USADAS NO CÁLCULO

Constante da r $\hat{e}$ de a		10,6577 u.a.
Na $^{+}$ - raio da esfera APW		2,46 u.a.
Cl $^{-}$ - raio da esfera APW		2,86 u.a.
Gap em $\vec{K}_0$		8,69 eV
Energia de MADELUNG	$V_M$	0,656 Ry
Potencial fora da esfera	$V_0$	- 0,145 Ry
Potencial na superf $\acute{c}$ ie das esferas		- 0,777 Ry

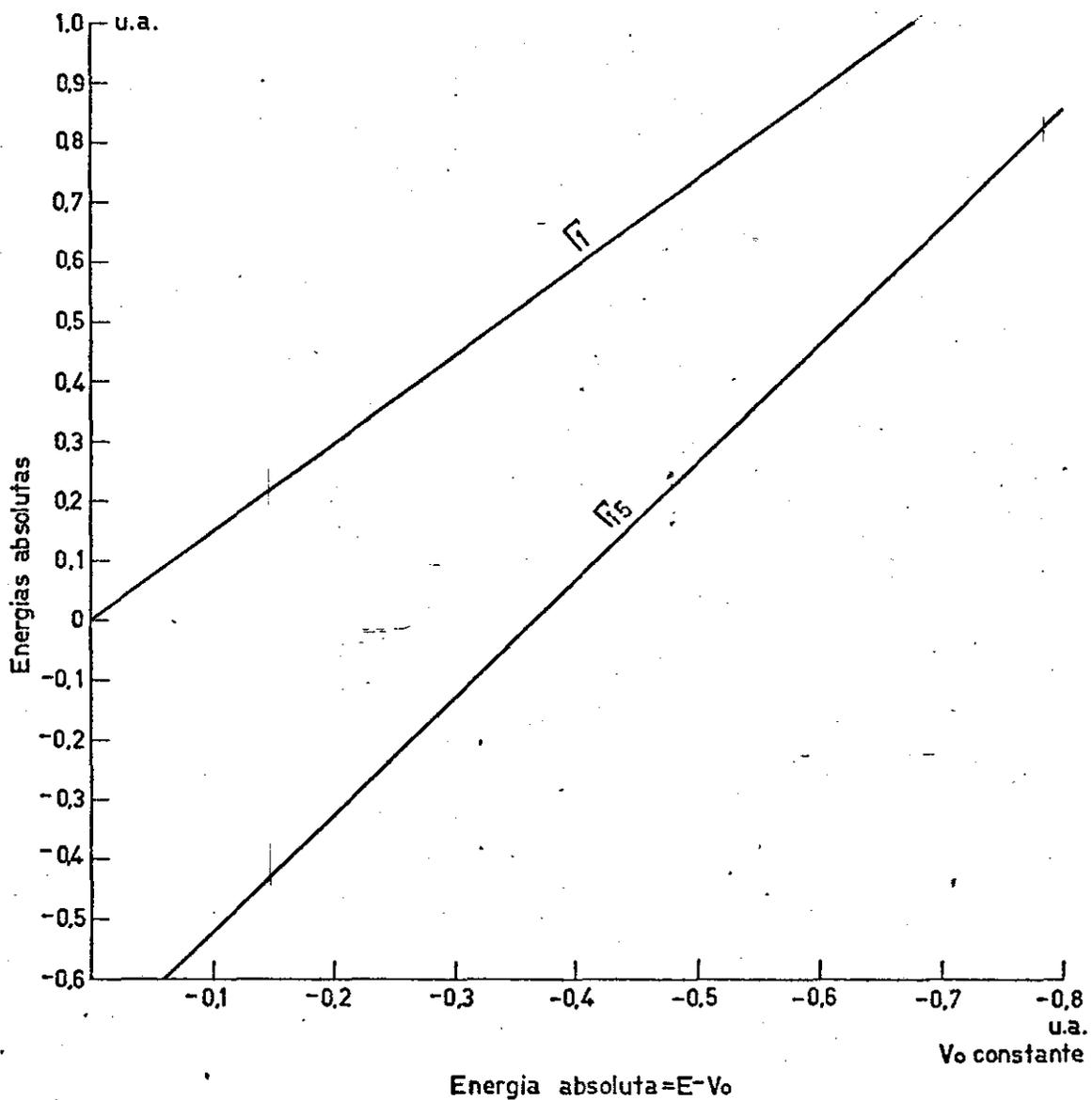


FIGURA V-1 VARIAÇÃO DO POTENCIAL CONSTANTE FORA DA ESFERA COM OS NÍVEIS DO GAP

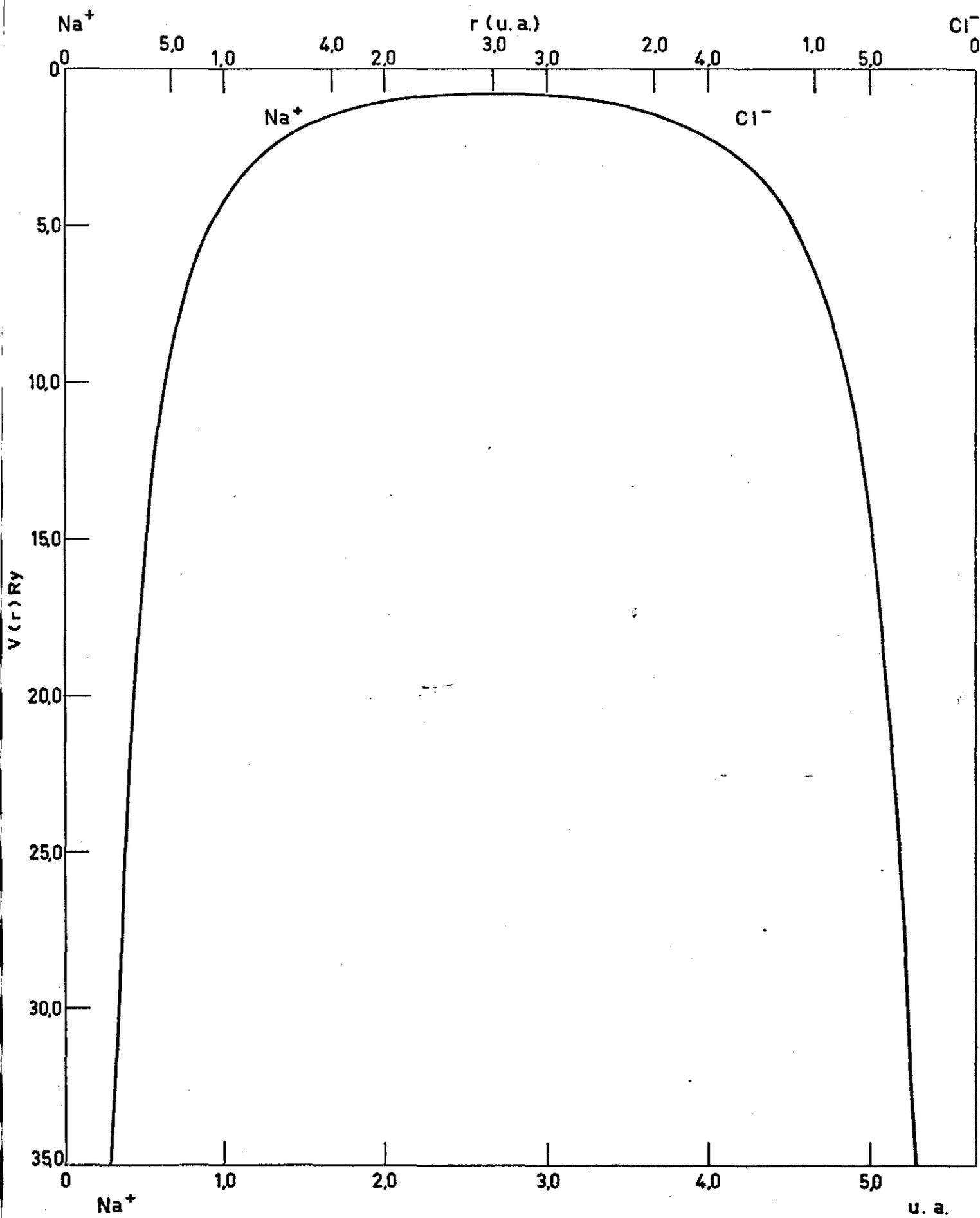


Fig: V\_2 Potencial cristalino do NaCl na direção  $[0, 0, 1]$

TABELA V-3- Energia em Ry para os 8 n̄veis usados no c̄lculo  
 $\rightarrow \rightarrow$   
 k.p. Nesta tabela representamos as bandas de energia pelas representações irredutíveis correspondentes. Representamos cada banda por  ${}^m\Gamma_n$ , onde m é a m-ésima banda que se transforma de acordo com a representação irredutível  $\Gamma_n$ .

$${}^3\Gamma_1 \quad 1,399978$$

$${}^1\Gamma_2 \quad 0,919578$$

$${}^2\Gamma_{15} \quad 0,899299$$

$$\Gamma_{12} \quad 0,544689$$

$${}^1\Gamma_{25} \quad 0,468596$$

$${}^2\Gamma_1 \quad 0,077579$$

GAP

$${}^1\Gamma_{15} \quad - 0,561774$$

$${}^1\Gamma_1 \quad - 1,491665$$

TABELA V-4 - CORREÇÃO RELATIVÍSTICA - Energias em Ry

Repres. Irred.	Energias sem Correções	Energias Correções Darwin-Massa Velocidade	Repres. Gpo. Duplo	Energias Correções Spin Órbita	
$1\Gamma_1$	1 -1,4916651	-1,5119878	$\Gamma_6^+$	-1,5119879	
$2\Gamma_1$	2 0,0775790	0,0709860	$\Gamma_6^+$	0,0709860	
$3\Gamma_1$	3 1,3999782	1,3951137	$\Gamma_6^+$	1,3551137	
	4	0,5444350		0,5444351	
$\Gamma_{12}$	5 0,5446892	0,5444350	$\Gamma_8^+$	0,5444351	
	6	-0,5686446	$\Gamma_6^-$	-0,5791643	
$1\Gamma_{15}$	7 -0,5617740	-0,5686446	$\Gamma_8^-$	-0,5633849	0,015779 Ry
	8	-0,5686446	$\Gamma_8^-$	-0,5633849	= 0,215 eV
	9	0,8973914	$\Gamma_6^-$	0,8973910	
$2\Gamma_{15}$	10 0,8992990	0,8973914	$\Gamma_8^-$	0,8973916	
	11	0,8973914	$\Gamma_8^-$	0,8973916	
$\Gamma_2^{**}$	12 0,9195781	0,9195688	$\Gamma_7^-$	0,9195688	
	13	0,4684058		0,4684059	
$*\Gamma_{25}^*$	14 0,4685960	0,4684058	$\Gamma_7^+ \equiv \Gamma_8^-$	0,4684059	
	15	0,4684058		0,4684059	

TABELA V-5

Níveis de energia em  $\Gamma$  (Ry)

não relativísticos		relativísticos	
$\text{Na}^+(s) {}^3\Gamma_1$	1.399978	$\Gamma_6^+$	1.395114
$\text{Cl}^-(f) \Gamma_{2^*}$	0.919578	$\Gamma_7^-$	0.919569
$\text{Na}^+(3p) {}^2\Gamma_{15}^f$	0.899299	$\Gamma_6^-$	0.897391
$\text{Cl}^-(3d) \left\{ \begin{array}{l} \Gamma_{12} \\ \Gamma_{25^*} \end{array} \right.$	0.544689	$\Gamma_8^+$	0.544435
	0.468596	$\Gamma_{7,8}^+$	0.468406
$\text{Na}^+(3s) \left\{ \begin{array}{l} 2\Gamma_1 \\ \text{Cl}^-(4s) \end{array} \right.$	0.077579	$\Gamma_6^+$	0.070986
GAP		GAP	
$\text{Cl}^-(3p) {}^1\Gamma_{15}$	-0.561774	$\Gamma_8^-$	-0.563385
		$\Gamma_6^-$	-0.579164
		} correção spin-orbita $\sim 0.215$ eV	
$\text{Cl}^-(3s) {}^1\Gamma_1$	-1.491665	$\Gamma_6^+$	-1.511988

Em geral, o número de quadrivetores usados para um dado nível depende da boa convergência obtida para o valor da energia correspondente. Esse número é limitado, praticamente, pela capacidade de memória do computador de que se dispõe. Nos cálculos feitos, o computador utilizado limitou em 15 o número máximo de quadrivetores para cada representação irredutível.

Os valores da energia, que anulam o determinante, são soluções do sistema de equações simultâneas, correspondentes à matriz secular APW. Para obtê-los, parte-se de um conjunto de energias, obtêm-se os valores do determinante, e, por interpolação, determinam-se os valores da energia que são soluções da equação secular.

Para se calcular os elementos de matriz  $A_{(E)KK}$ , é necessário truncar a soma infinita sobre  $l$ , momento angular, após um número finito de termos  $l_{max}$ . Em geral, esse número depende da estrutura do material. Foram utilizados 13 valores de  $l$  para o NaCl, obtendo-se boa convergência.

Os valores da energia dos níveis eletrônicos obtidos no ponto  $\Gamma$  estão apresentados na Tabela V-3.

#### V-4) Distribuição da Densidade de Carga, para os Níveis de Energia no Ponto $\Gamma$ .

O cálculo da densidade de carga, para os vários níveis de energia no ponto  $\Gamma$ , acha-se apresentado na Tabela (V-6), e dá uma indicação da combinação de funções radiais que contribuem para cada auto função. Esse cálculo foi dividido em duas partes: a contribuição da densidade de carga da região fora das esferas - "ondas planas" - e da densidade de carga dentro de cada esfera - cloro e sódio, respectivamente. As contribuições dentro de cada esfera foram separadas pelo número quântico do momento angular em relação ao centro da esfera, afim de indicar o caráter atômico das auto-funções. Os resultados obtidos coincidem aproximadamente, para os mesmos orbitais atômicos de um dado nível de energia, com os cálculos de Clark e Kliever (30).

TABELA V-6 - "Distribuição da Densidade de carga para os Níveis da Hamiltoniana não relativística."

REPRESENTAÇÃO	ENERGIA	ONDA PLANA	L = 0		L = 1		L = 2		L = 3	
			Cloro	Sódio	Cloro	Sódio	Cloro	Sódio	Cloro	Sódio
$\Gamma_{1,1}$	-149166512	0,03579	0,95614	0,00765	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
$\Gamma_{1,2}$	0,07757900	0,49997	0,20680	0,29275	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
$\Gamma_{1,3}$	139997816	0,40341	0,02982	0,50750	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
$\Gamma_{12,1}$	0,54468906	0,19671	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,67722	0,12536	0,00000	0,00000
$\Gamma_{15,1}$	-0,56177401	0,03872	0,00000	0,00000	0,95208	0,00553	0,00000	0,00000	0,00006	0,00347
$\Gamma_{15,2}$	0,89929902	0,33668	0,00000	0,00000	0,04055	0,51247	0,00000	0,00000	0,10926	0,00007
$\Gamma_2 *$	0,91957807	0,82486	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,14034	0,03478
$\Gamma_{25} *$	0,46859604	0,34935	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,57031	0,07736	0,00000	0,00000

### V-5) Cálculo dos Elementos de Matriz do Momentum

Para o cálculo das bandas de energia pelo método  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , é necessário resolver o determinante:

$$\det \{ 2\vec{k} \cdot \langle \psi_n(\vec{k}_0) | \vec{p} | \psi_n(\vec{k}_0) \rangle - \delta_{nn'} [E_n(\vec{k}) - E_n(\vec{k}_0) - \vec{k}^2] \} = 0 \quad (V-12)$$

onde  $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ .

O cristal de cloreto de sódio tem, como grupo de ponto, o grupo  $O_h$ , o qual apresenta centro de inversão. A utilização das regras de seleção reduz muito os cálculos e os únicos elementos de matriz do momentum diferentes de zero, no caso de um material com centro de inversão, são os que relacionam bandas com paridades diferentes.

O cálculo dos elementos de matriz, no ponto  $\Gamma(\vec{k}=0)$ , pode ser feito, levando-se em conta que  $\vec{p}$  se transforma de acordo com a representação irredutível  $\Gamma_{15}$  e utilizando-se as propriedades de transformação da Tabela (V-7). Os resultados desses cálculos acham-se apresentados na Tabela (V-8) onde as três expressões para cada elemento da matriz correspondem aos elementos de matriz de  $\vec{p}_x$ ,  $\vec{p}_y$  e  $\vec{p}_z$ , respectivamente.

Foram calculados os onze elementos de matriz do momentum independentes, os quais são permitidos pela teoria de grupo, entre as bandas não relativísticas no ponto  $\Gamma$ .

Para verificar a convergência desses elementos de matriz, em função do número de SAPW's usados para a obtenção das funções de onda  $\Gamma$ , foram eles calculados com dez e quinze SAPW's, nas representações irredutíveis  $\Gamma_1, \Gamma_{25^*}, \Gamma_{15}$  e  $\Gamma_{12}$ . O cálculo na representação irredutível  $\Gamma_{2^*}$  foi feito com apenas onze SAPW's. Os valores obtidos para os elementos de matriz acham-se apresentados na Tabela (V-9).

Embora se possa obter uma boa convergência para os valores das energias no ponto  $\Gamma$ , o mesmo não ocorre com os elementos de matriz

TABELA V-7 Propriedades de transformação das transformações irredutíveis do grupo cúbico (grupo  $\Gamma$ )

Representações		Propriedades de transformações
	Parceiro	
$\Gamma_1$		$s$
$\Gamma_{15}$	1 $\rho$	$x$
	2 $\rho$	$y$
	3 $\rho$	$z$
$\Gamma_{12}$	1 $\rho$	$\sqrt{3}(x^2 - y^2)$
	2 $\rho$	$3z^2 - r^2$
$\Gamma_2'$		$x y z$
$\Gamma_{25}'$	1 $\rho$	$y z$
	2 $\rho$	$x z$
	3 $\rho$	$x y$

TABELA v-8- Elementos da matriz do momento entre as representações irreduzíveis do grupo cúbico em  $\Gamma$ .

	$\Gamma'_2$	$\Gamma_{15,1}$	$\Gamma_{15,2}$	$\Gamma_{15,3}$
$\Gamma_1$	0 0 0	$M_{1;15}$ 0 0	0 $M_{1;15}$ 0	0 0 $M_{1;15}$
$\Gamma_{12,1}$	0 0 0	$M_{12;15}$ 0 0	0 $-M_{12;15}$ 0	0 0 0
$\Gamma_{12,2}$	0 0 0	$-M_{12;15}/\sqrt{3}$ 0 0	0 $-M_{12;15}/\sqrt{3}$ 0	0 0 $2M_{12;15}/\sqrt{3}$
$\Gamma'_{25,1}$	$M_{25;2}$ 0 0	0 0 0	0 0 $M_{25;15}$	0 $M_{25;15}$ 0
$\Gamma_{25,2}$	0 $M_{25;2}$ 0	0 0 $M_{25;15}$	0 0 0	$M_{25;15}$ 0 0
$\Gamma_{25,3}$	0 0 $M_{25;2}$	0 $M_{25;15}$ 0	$M_{25;15}$ 0 0	0 0 0

TABELA V-9 MATRIZES DO MOMENTO

Elementos de matrizes normalizadas de  $\frac{\hbar}{m} \vec{p}$  entre funções de base em  $\Gamma$ . Representaremos  $\langle {}^n\Gamma_i | \frac{\hbar}{m} \vec{p} | {}^m\Gamma_j \rangle$  por  $\frac{\hbar}{m} M_{i;j}^{n;m}$  e usamos unidades atômicas.

Elementos de matriz (u.a.)	Calculada com 10 SAPW	Calculada com 15 SAPW
$M_{1;15}^{1;1} \hbar/m$	- 0,760567	- 0,767332
$M_{1;15}^{1;2} \hbar/m$	0,097722	0,097747
$M_{1;15}^{2;1} \hbar/m$	0,715819	0,719985
$M_{1;15}^{2;2} \hbar/m$	- 0,040422	- 0,039463
$M_{1;15}^{3;1} \hbar/m$	- 0,140515	- 0,134412
$M_{1;15}^{3;2} \hbar/m$	- 1,174299	- 1,152127
$M_{12;15}^{1;1} \hbar/m$	- 0,965813	- 0,971589
$M_{12;15}^{1;2} \hbar/m$	- 1,077927	- 1,074235
$M_{25;2}^{1;1} \hbar/m$	- 1,107839	- 1,107032
$M_{25;15}^{1;1} \hbar/m$	- 0,970158	- 0,977250
$M_{25;15}^{1;2} \hbar/m$	0,544764	0,535707

TABELA V-10 - Relações de compatibilidade entre as representações irreduzíveis do grupo de  $\Gamma$  e os grupos de  $\Delta$ ,  $\Sigma$  e  $\Lambda$ , respectivamente.

PONTO	$\Gamma$	$\Gamma_1$	$\Gamma_{12}$	$\Gamma_{25}^1$	$\Gamma_2^1$	$\Gamma_{15}$
EIXO	$\Delta$	$\Delta_1$	$\Delta_1 + \Delta_2$	$\Delta_2^1 + \Delta_5$	$\Delta_2$	$\Delta_1 + \Delta_5$
EIXO	$\Sigma$	$\Sigma_1$	$\Sigma_1 + \Sigma_4$	$\Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3$	$\Sigma_3$	$\Sigma_1 + \Sigma_3 + \Sigma_4$
EIXO	$\Lambda$	$\Lambda_1$	$\Lambda_3$	$\Lambda_1 + \Lambda_3$	$\Lambda_1$	$\Lambda_1 + \Lambda_3$

do momentum, o que se pode ver pela Figura (V-3), onde as matrizes - foram colocadas em função do número de SAPW's, não se levando em conta os seus valores relativos na escala vertical, mas apenas a sua distribuição, para comparação de convergência.

#### V-6) Uso da Simetria na Resolução da Matriz $\vec{k} \cdot \vec{p}$

Para resolver a matriz secular  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  ao longo dos eixos de simetria da Z.B., devemos considerar a simetria do potencial cristali-  
no inicial  $V(\vec{r})$  e a do termo  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ . O potencial  $V(\vec{r})$  é invariante sob todas as operações do grupo de  $\Gamma$ ; o termo  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , onde  $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ , é invariante apenas sob o grupo do vetor de onda  $\vec{k}$ , pois, como  $\vec{p}$  e  $\vec{r}$  se - transformam do mesmo modo, tanto para as rotações próprias como para as impróprias (32), então

$$\vec{k} \cdot R^{-1} \vec{r} = R \vec{k} \cdot R R^{-1} \vec{r} = R \vec{k} \cdot \vec{r}$$

O grupo de  $\vec{k}$  é um subgrupo do grupo de ponto de  $\vec{k}_0$ , isto é, de  $\Gamma$ . A comparação entre o grupo de ponto de  $\Gamma(\vec{k}=0)$  e os subgrupos - correspondentes aos diferentes eixos e pontos da Z.B., leva às relações de compatibilidade: a representação irredutível  $\Gamma_i$  do subgrupo é compatível com a representação irredutível  $\Gamma_j$  do grupo de  $\Gamma$ , se e apenas se  $\Gamma_i$  está presente na decomposição de  $\Gamma_j$  em termos das representações irredutíveis do subgrupo.

As relações de compatibilidade entre as representações irredutíveis dos vários grupos do vetor de onda  $\vec{k}$  e as propriedades de - transformação das suas funções de base podem ser utilizadas para fatorar a matriz  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ , ao longo dos eixos de simetria na Z.B.

A Tabela V-10 mostra as relações de compatibilidade entre - as representações irredutíveis do grupo do ponto  $\Gamma(\vec{k}=0)$  e os grupos  $\Delta$ ,  $\Lambda$  e  $\Sigma$ , respectivamente.

#### V-7) Cálculo do Determinante $\vec{k} \cdot \vec{p}$

As bandas ao longo do eixo  $\Delta$ , de simetria  $C_{4v}$ , podem ser ob

TABELA V-11

Elementos de matrizes do momento (u.a.)  
na matriz  $K.P$

$$\frac{\hbar}{m} \langle {}^1\Gamma_1 | P_{111} | {}^1\Gamma_{15} \rangle = A_1$$

$$\frac{\hbar}{m} \langle {}^1\Gamma_1 | P_{111} | {}^2\Gamma_{15} \rangle = A_2$$

$$\frac{\hbar}{m} \langle {}^2\Gamma_1 | P_{111} | {}^2\Gamma_{15} \rangle = A_4$$

$$\frac{\hbar}{m} \langle {}^2\Gamma_1 | P_{111} | {}^1\Gamma_{15} \rangle = A_3$$

$$\frac{\hbar}{m} \langle {}^3\Gamma_1 | P_{111} | {}^1\Gamma_{15} \rangle = A_5$$

$$\frac{\hbar}{m} \langle {}^3\Gamma_1 | P_{111} | {}^2\Gamma_{15} \rangle = A_6$$

$$\frac{\hbar}{m} \langle \Gamma_{25*} | P_{111} | \Gamma_{2*} \rangle = D$$

$$\frac{\hbar}{m} \langle \Gamma_{25*} | P_{111} | {}^1\Gamma_{15} \rangle = C_1$$

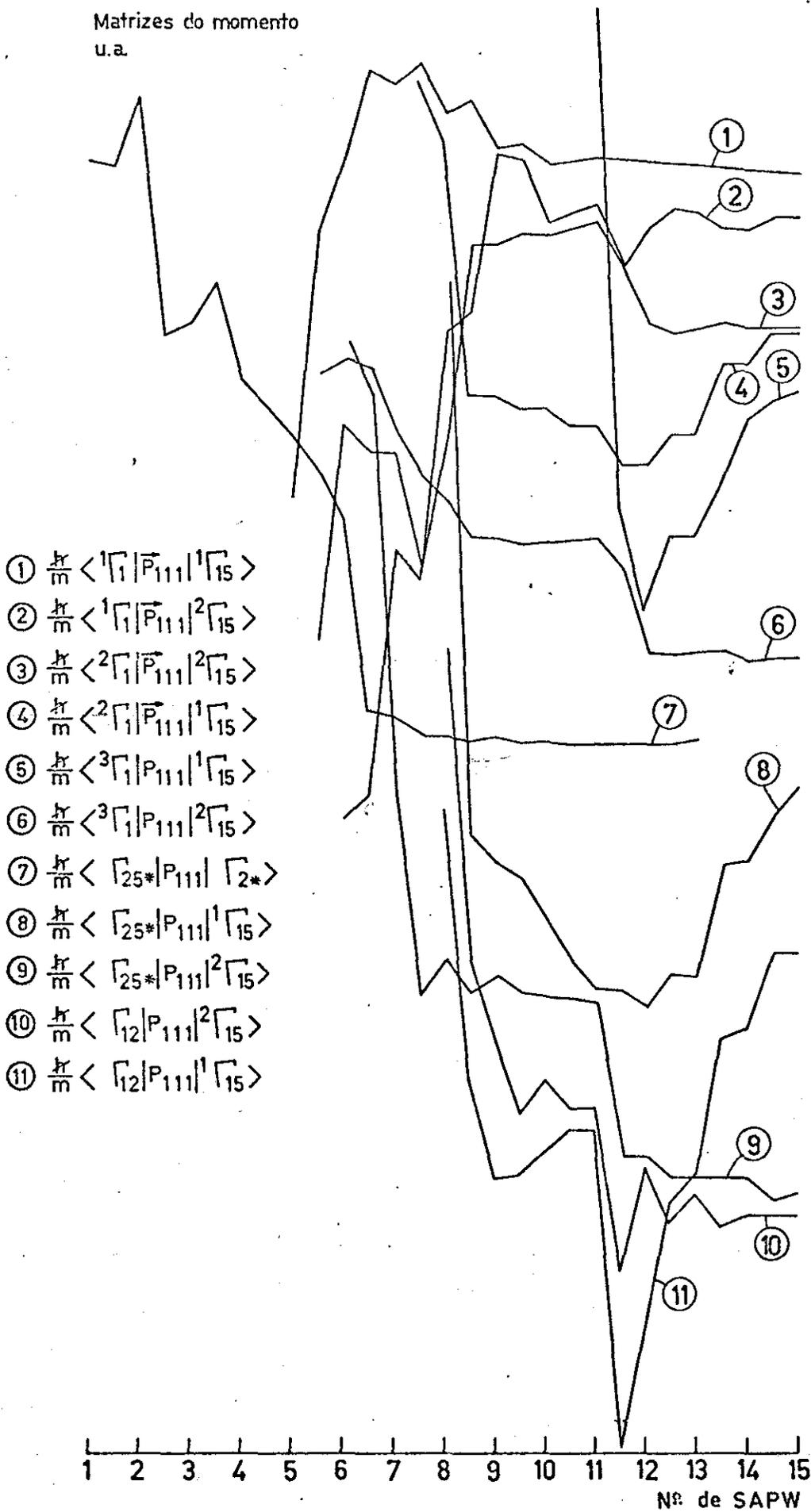
$$\frac{\hbar}{m} \langle \Gamma_{25*} | P_{111} | {}^2\Gamma_{15} \rangle = C_2$$

$$\frac{\hbar}{m} \langle \Gamma_{12} | P_{111} | {}^2\Gamma_{15} \rangle = B_2$$

$$\frac{\hbar}{m} \langle \Gamma_{12} | P_{111} | {}^1\Gamma_{15} \rangle = B_1$$

FIGURA V-3

Matrizes do momento  
u.a.



	${}^1\Gamma_1$	${}^2\Gamma_1$	${}^3\Gamma_1$	$\Gamma_{12,1}$	$\Gamma_{12,2}$	$\Gamma_{25,1}^1$	$\Gamma_{25,2}^1$	$\Gamma_{25,3}^1$	$\Gamma_2^1$	${}^1\Gamma_{15,1}$	${}^1\Gamma_{15,2}$	${}^1\Gamma_{15,3}$	${}^2\Gamma_{15,1}$	${}^2\Gamma_{15,2}$	${}^2\Gamma_{15,3}$
${}^1\Gamma_1$	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	$A_1$ 0 0	0 $A_1$ 0	0 0 $A_1$	$A_2$ 0 0	0 $A_2$ 0	0 0 $A_2$
${}^2\Gamma_1$		0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	$A_3$ 0 0	0 $A_3$ 0	0 0 $A_3$	$A_4$ 0 0	0 $A_4$ 0	0 0 $A_4$
${}^3\Gamma_1$			0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	$A_5$ 0 0	0 $A_5$ 0	0 0 $A_5$	$A_6$ 0 0	0 $A_6$ 0	0 0 $A_6$
$\Gamma_{12,1}$				0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	$B_1$ 0 0	0 $-B_1$ 0	0 0 0	$B_2$ 0 0	0 $-B_2$ 0	0 0 0
$\Gamma_{12,2}$					0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	$\frac{-1}{\sqrt{3}B_1}$ 0 0	0 $\frac{-1}{\sqrt{3}B_1}$ 0	0 0 $\frac{2}{\sqrt{3}B_1}$	$\frac{-1}{\sqrt{3}B_2}$ 0 0	0 $\frac{-1}{\sqrt{3}B_2}$ 0	0 0 $\frac{2}{\sqrt{3}B_2}$
$\Gamma_{25,1}^1$						0 0 0	0 0 0	0 0 0	D 0 0	0 0 0	0 0 $C_1$	0 0 0	0 0 $C_1$	0 0 $C_2$	0 0 0
$\Gamma_{25,2}^1$							0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 $C_1$	0 0 0	0 0 $C_2$	0 0 0	0 0 0
$\Gamma_{25,3}^1$								0 0 0	0 0 0	0 0 0	$C_1$ 0 0	0 0 0	0 0 0	$C_2$ 0 0	0 0 0
$\Gamma_2^1$								0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
${}^1\Gamma_{15,1}$										0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
${}^1\Gamma_{15,2}$											0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
${}^1\Gamma_{15,3}$												0 0 0	0 0 0	0 0 0	0 0 0
${}^2\Gamma_{15,1}$													0 0 0	0 0 0	0 0 0
${}^2\Gamma_{15,2}$														0 0 0	0 0 0
${}^2\Gamma_{15,3}$															0 0 0

Figura V\_4 Matriz  $\vec{K} \cdot \vec{P}$

	$\Delta 1 + \Delta 2$					$\Delta 5$					$\Delta 5$				
	$\Gamma_1^1$	$\Gamma_1^2$	$\Gamma_1^3$	$\Gamma_{12,1}$	$\Gamma_{12,2}$	$\Gamma_{15,1}^1$	$\Gamma_{15,1}^2$	$\Gamma_{25,2}$	$\Gamma_{15,3}^1$	$\Gamma_{15,3}^2$	$\Gamma_{25,3}$	$\Gamma_{15,2}^1$	$\Gamma_{15,2}^2$	$\Gamma_{25,1}$	$\Gamma_2^1$
$\Gamma_1^1$	0	0	0	0	0	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	0	0
	0	0	0	0	0	0	0	0	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	0	0	0	0	0
$\Gamma_1^2$		0	0	0	0	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	0	0
		0	0	0	0	0	0	0	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	0	0	0	0	0
$\Gamma_1^3$			0	0	0	A <sub>5</sub>	A <sub>6</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0
			0	0	0	0	0	0	0	0	0	A <sub>5</sub>	A <sub>6</sub>	0	0
			0	0	0	0	0	0	A <sub>5</sub>	A <sub>6</sub>	0	0	0	0	0
$\Gamma_{12,1}$				0	0	B	B	0	0	0	0	0	0	0	0
				0	0	0	0	0	0	0	0	-B <sub>1</sub>	-B <sub>2</sub>	0	0
				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{12,2}$					0	$\frac{-1}{\sqrt{3}B_1}$	$\frac{-1}{\sqrt{3}B_2}$	0	0	0	0	0	0	0	0
					0	0	0	0	0	0	0	$\frac{-1}{\sqrt{3}B_1}$	$\frac{-1}{\sqrt{3}B_2}$	0	0
					0	0	0	0	$\frac{2}{\sqrt{3}B_1}$	$\frac{2}{\sqrt{3}B_2}$	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15,1}^1$						0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
						0	0	0	0	0	C <sub>1</sub>	0	0	0	0
						0	0	C <sub>1</sub>	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15,1}^2$							0	0	0	0	0	0	0	0	0
							0	0	0	0	C <sub>2</sub>	0	0	0	0
							0	C <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{25,2}$								0	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	0	0	0	0	0
								0	0	0	0	0	0	0	D
								0	0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15,3}^1$									0	0	0	0	0	C <sub>1</sub>	0
									0	0	0	0	0	0	0
									0	0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{15,3}^2$										0	0	0	0	C <sub>2</sub>	0
										0	0	0	0	0	0
										0	0	0	0	0	0
$\Gamma_{25,3}$											0	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	0	0
											0	0	0	0	0
											0	0	0	0	D
$\Gamma_{15,2}^1$												0	0	0	0
												0	0	C <sub>1</sub>	0
												0	0	0	0
$\Gamma_{15,2}^2$													0	0	0
													0	0	0
													0	C <sub>2</sub>	0
$\Gamma_{25,1}$														0	D
														0	0
														0	0
$\Gamma_2^1$															0
															0
															0

Figura V-5 Fatorização da matriz  $\vec{K} \cdot \vec{P}$

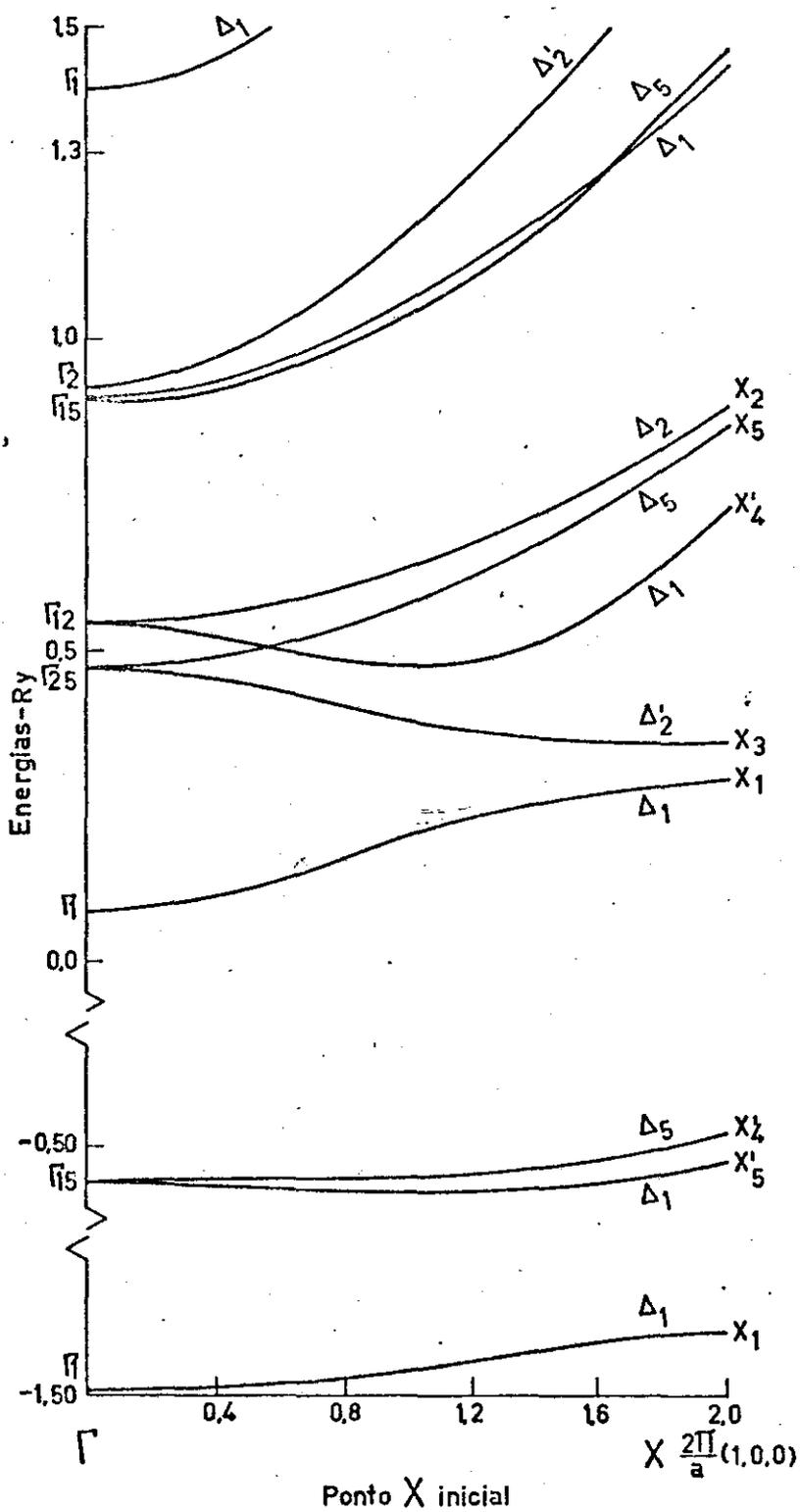


FIGURA V-6

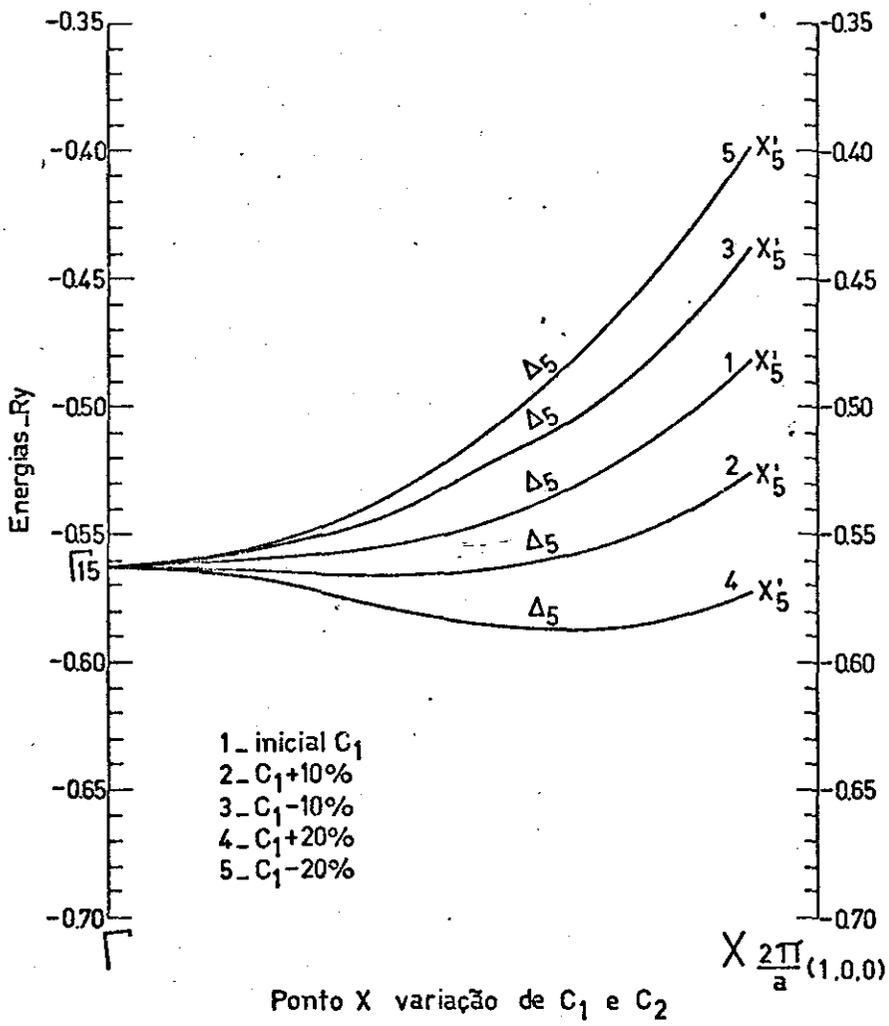


FIGURA V-7

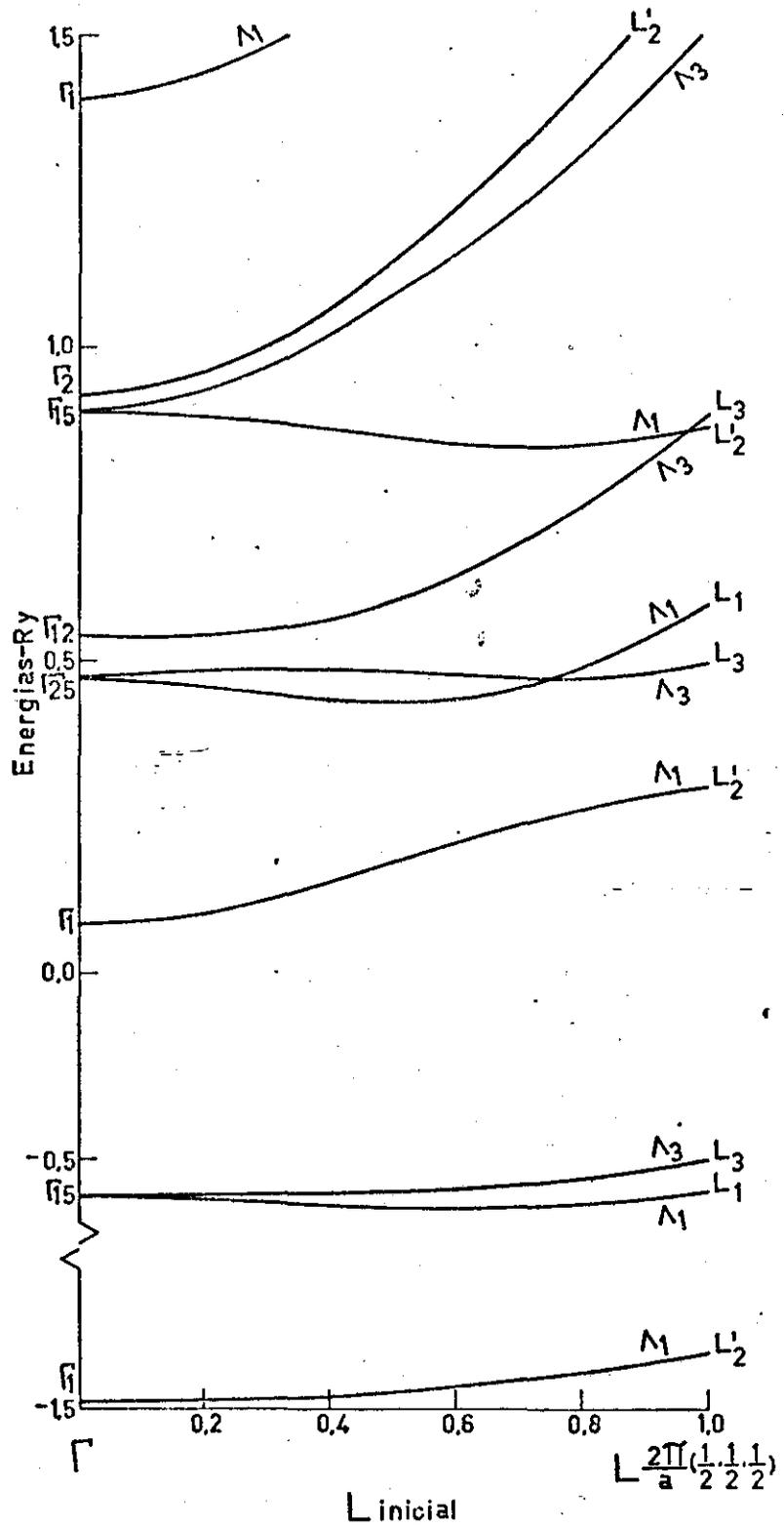


FIGURA V-8

tidos fatorando-se a matriz secular  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  pois, no eixo  $\langle 100 \rangle$ , apenas a componente  $\vec{k}_x$  de  $\vec{k}$  é diferente de zero. A diagonalização do determinante é obtida para cada grupo de níveis separadamente, reduzindo assim a dimensão e o tempo de computação da matriz secular resultante (Figura V-4)(Tabela V-11).

O determinante secular de ordem  $15 \times 15$  pode ser fatorado em três determinantes menores, de ordem  $7 \times 7$ ;  $3 \times 3$ ;  $2 \times 2$ , que fornecem respectivamente os níveis  $\Delta_1 + \Delta_2$ ,  $\Delta_5$  e  $\Delta_2'$ . [Fig.(V-5)].

Os valores dos níveis de energia calculados no ponto  $X \left[ \frac{2\pi}{a} (1,0,0); D_{4h} \right]$ , extremidade do eixo  $\Delta$  da Z.B. apresentaram um gap indireto, entre os pontos  $X_5'$  e  ${}^2\Gamma_1$ . Os resultados experimentais de Roessler e Walker (12) para o NaCl, mostram um gap direto no ponto  $\Gamma$ , entre os níveis  ${}^1\Gamma_{15}$  e  ${}^2\Gamma_1$ .

As faixas  $\Delta_5$  dependem dos elementos de matriz do momentum :

$$C_1 \rightarrow \langle \Gamma_{25}^{(c)} | \vec{p} | {}^1\Gamma_{15}^{(v)} \rangle$$

$$C_2 \rightarrow \langle \Gamma_{25}^{(c)} | \vec{p} | {}^2\Gamma_{15}^{(c)} \rangle$$

Observou-se no cálculo, que a influência de  $C_1$  é maior para o  $\Delta_5$  de valência, e a figura V-6 e V-7 mostram os resultados obtidos para a banda  $\Delta_5$  e o ponto  $X_5'$ , com a variação dos valores da matriz de momentum  $C_1$ . A adição de 20% em  $C_1$ , produz um gap direto no ponto  $\Gamma$ , entre os mesmos níveis calculados, coincidindo aproximadamente com os níveis experimentais.

A banda  $\Delta_5$  de valência depende da energia do nível  $\Gamma_{25}^{(c)}$ , que de acordo com Page e Hygh (31) sofre correções devidas a termos "não muffin-tin".

O valor que se obteve para o gap foi de aproximadamente 14 eV

$${}^1\Gamma_{15}^{(v)} \rightarrow \Gamma_{25}^{(c)}$$

enquanto o experimental é de 13,2 eV (12).

O cálculo das bandas  $\Lambda$ , correspondentes ao eixo  $\Lambda(C_{3v})$  e dos níveis correspondentes ao ponto  $L[\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); D_{3d}]$  foi efetuado com o determinante  $\vec{K} \cdot \vec{P}$ , de ordem  $15 \times 15$ . Os níveis obtidos, próximos qualitativamente dos níveis experimentais (12), mostraram um gap indireto entre os pontos  $L_3^{(v)}$  e  $2\Gamma_1^{(c)}$ . As figuras (V-8,9,10,11,12) mostram alguns resultados da variação dos valores das matrizes de momento e sua influência sobre a posição e forma desses níveis.

As bandas  $\Sigma$ , correspondentes ao eixo  $\Sigma(C_{2v})$ , e os níveis correspondentes ao ponto  $K[\frac{2\pi}{a}(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 0); C_{2v}]$ , apresentam também a presença de gap indireto entre os pontos  $K_1^{(v)}$  e  $2\Gamma_1^{(c)}$ . As figuras V-13,14 e 15 mostram o comportamento dos níveis no ponto K, e sua variação devido a alterações nos valores das matrizes de momentum responsáveis por suas posições. A figura V-16 mostra as bandas  $\Delta, \Lambda, \Sigma$  iniciais.

#### V-8) Cálculo da Massa Efetiva

Com as faixas obtidas, foram calculadas as massas efetivas para as bandas de condução e de valência, obtendo-se os valores de  $0,56 m_e$  para a banda de condução, que concorda com o valor de  $0,573 m_e$  calculado por Page e Hygh (31), e aproximadamente com o valor de  $0,624 m_e$  calculado por Evseev (41), por um método diferente de cálculo. Para a massa efetiva de valência foi obtido o valor  $0,45 m_e$ . Nossos valores mostram que tanto as bandas de valência, como a de condução, são bandas esféricas, nas proximidades de  $\vec{K} = 0$ .

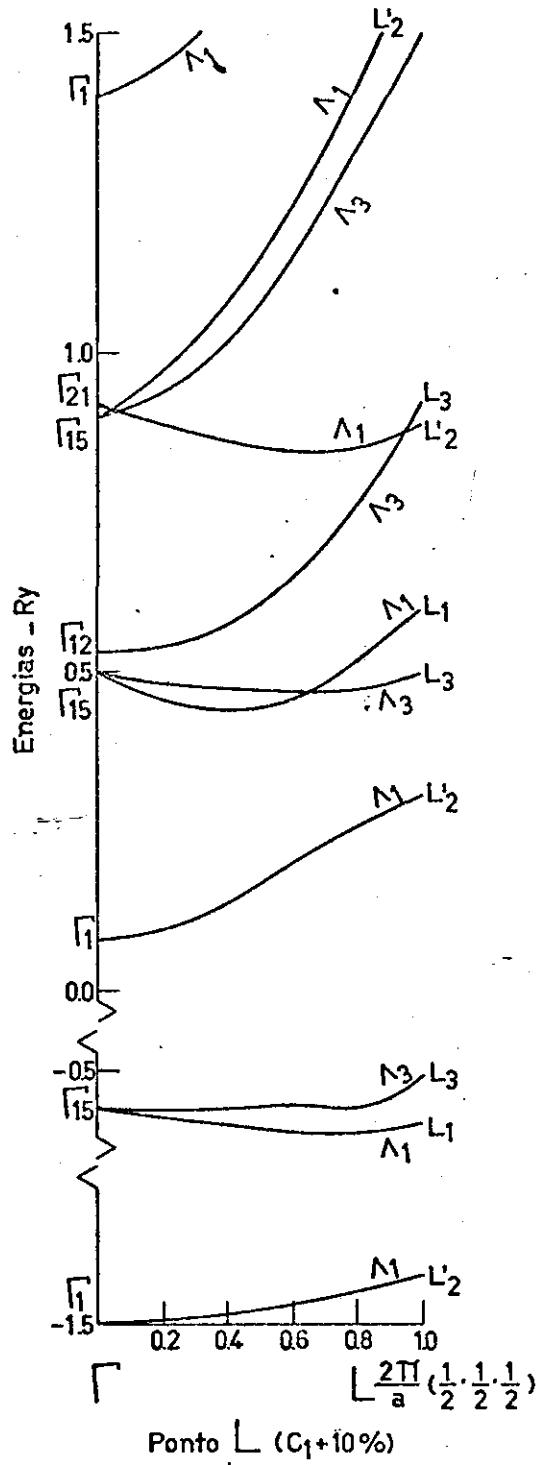


FIGURA V-9

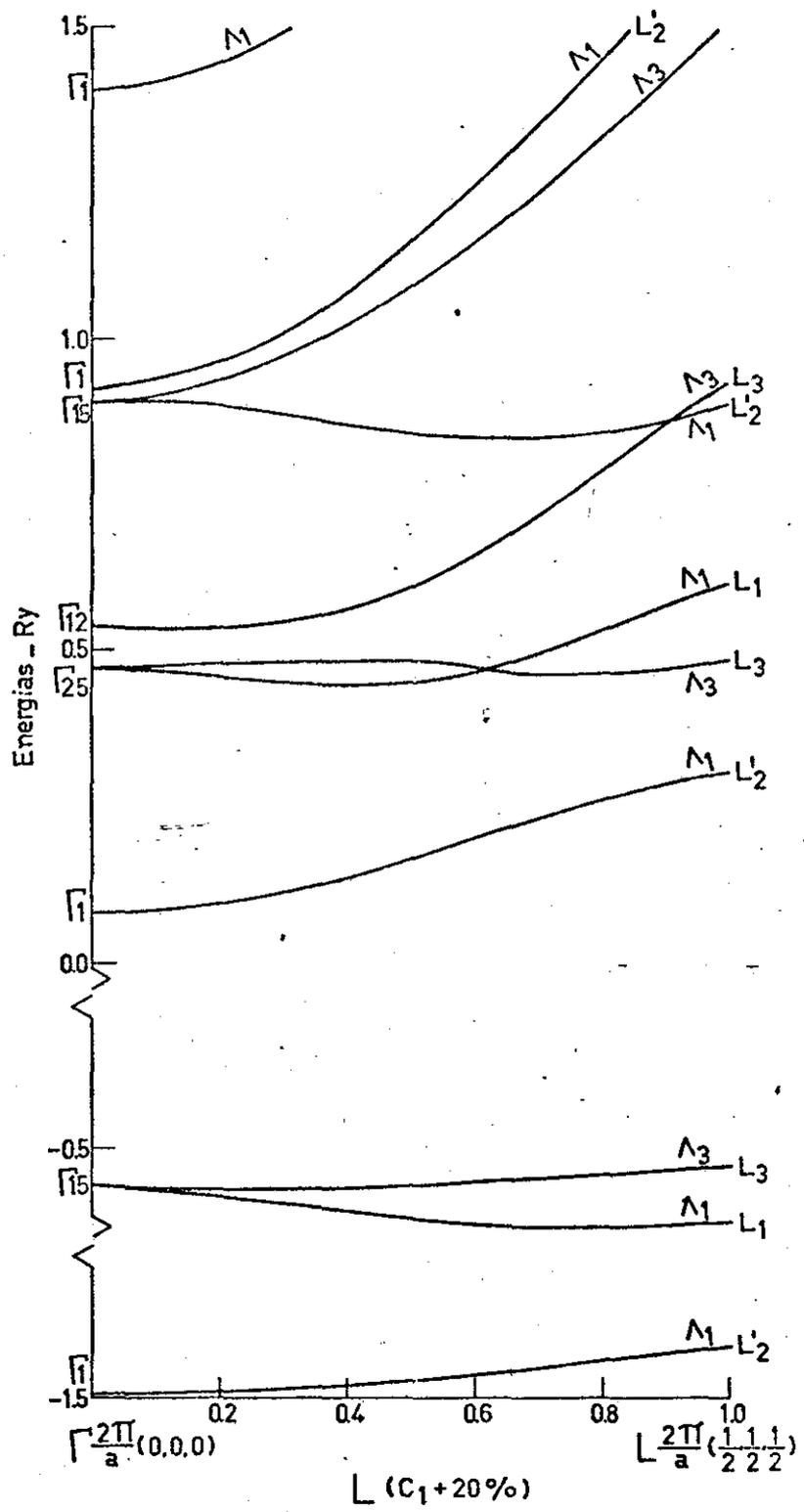


FIGURA V-10

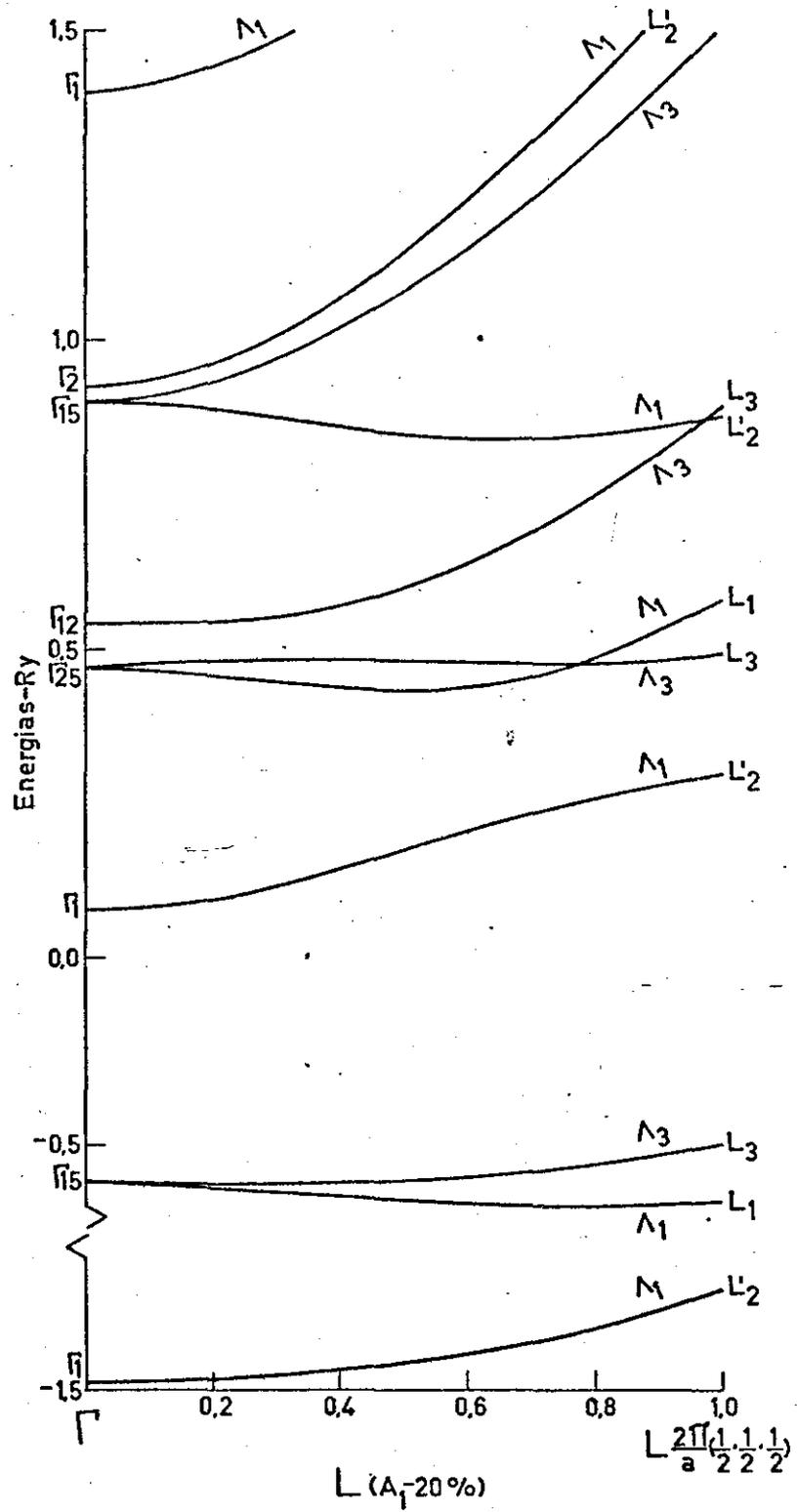


FIGURA V-11

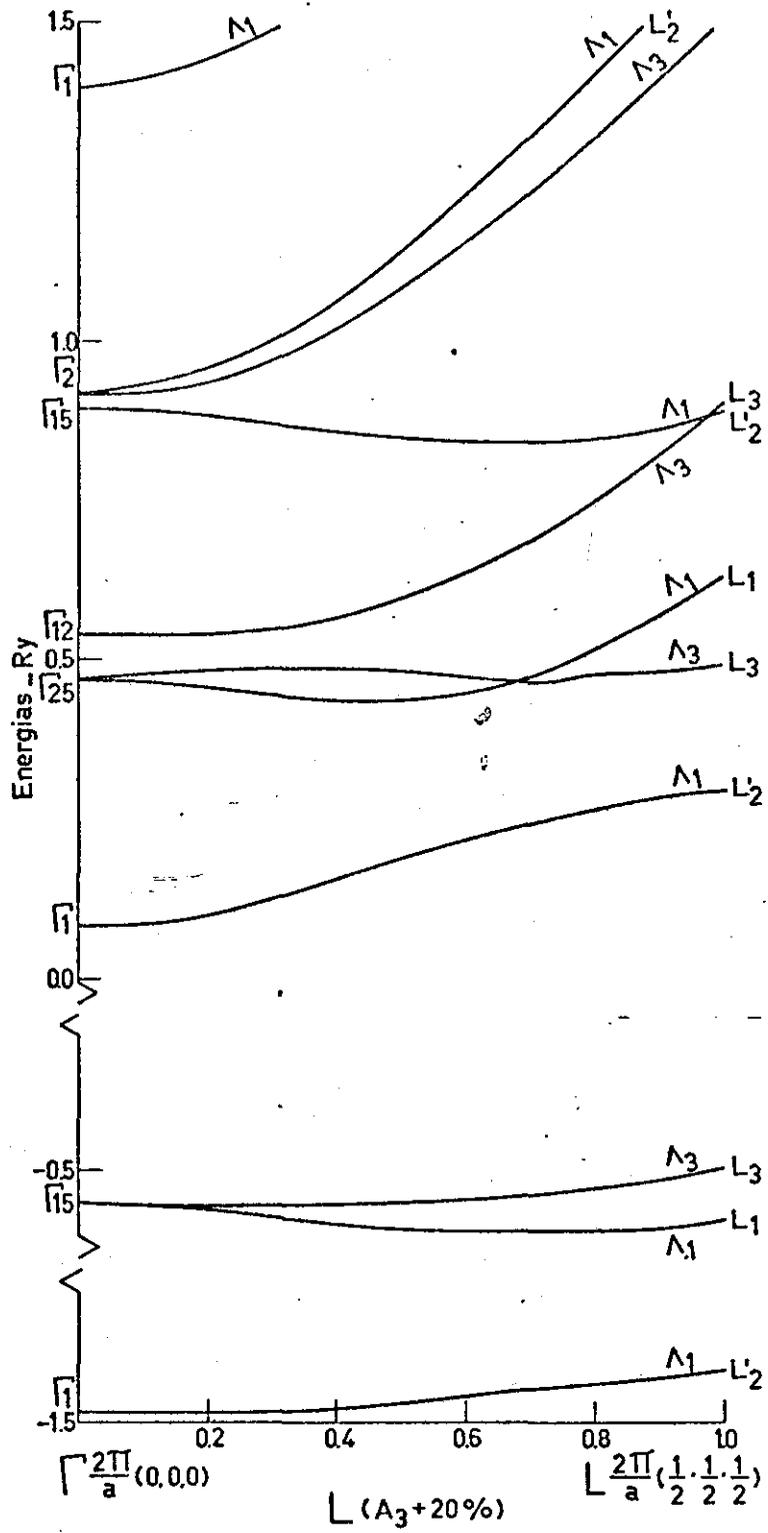
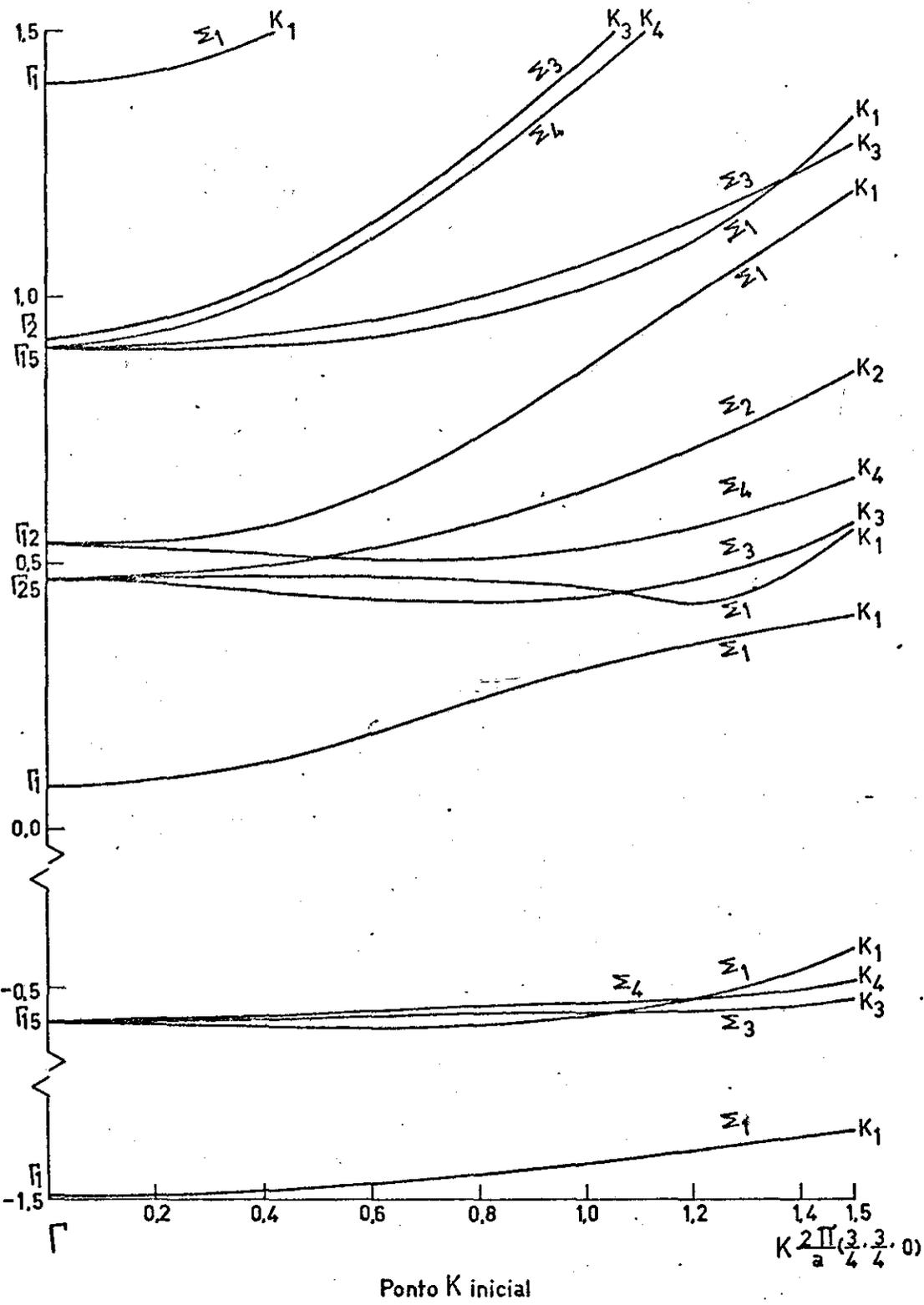


FIGURA V-12



$$K \frac{2 \Pi}{a} \left( \frac{3.3}{4}, \frac{3}{4}, 0 \right)$$

FIGURA V-13

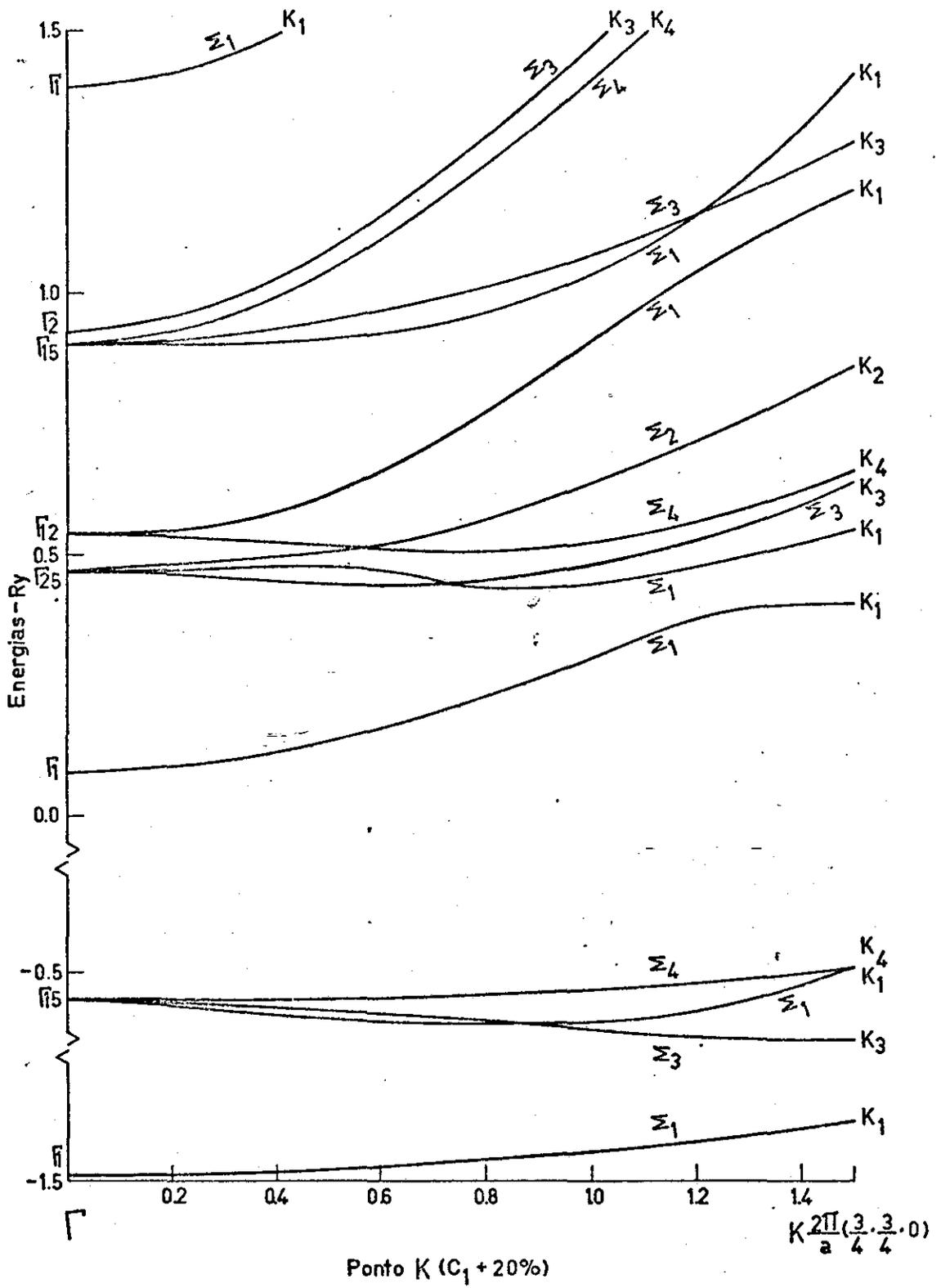


FIGURA V-14

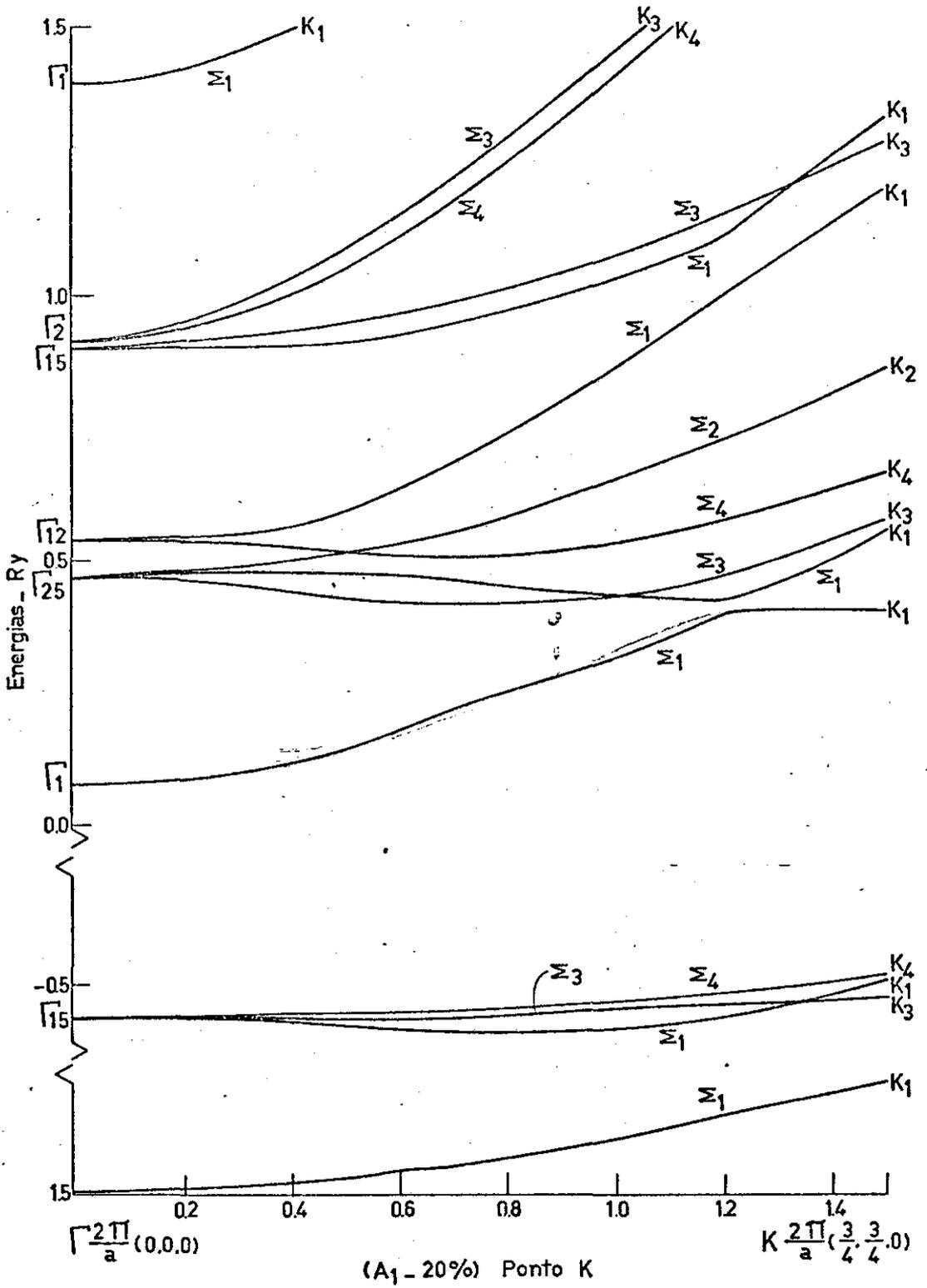


FIGURA V-15

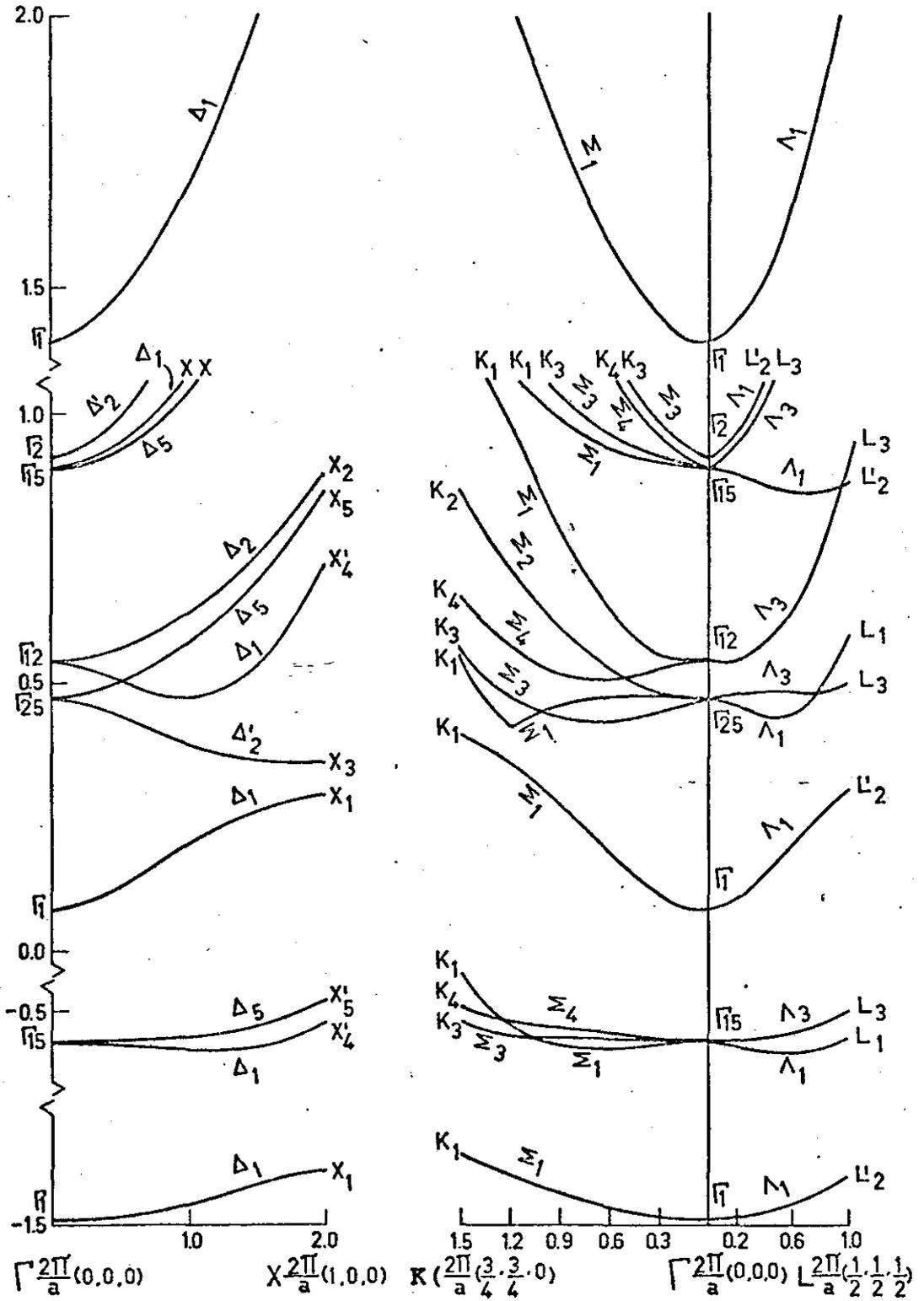


FIGURA V-16

## CAPÍTULO VI

### TRABALHOS SOBRE O NaCl.

Na tabela VI.1, acham-se, justamente com os nossos resultados, os valores obtidos por vários autores, nos cálculos e medidas experimentais para as transições banda-banda.

Kunz (33-36) utilizou o método OPW e um potencial, que é uma superposição de íons livres para os íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Na}^+$ .

Page e Hygh (31) usaram nos seus cálculos o método APW, incluindo termos não esféricos no potencial e variaram o exchange de Slater (15), afim de obter o gap experimental de Roessler e Walker (12). Observaram que os termos não esféricos têm aproximadamente um efeito de 0,4 eV nas energias do NaCl e que é necessário também uma variação de aproximadamente 10% no exchange, para se ter o gap experimental.

Fong e Cohen (37) utilizaram um método pseudo-potencial empírico, enquanto que Lipari e Kunz (38) investigaram as bandas do NaCl, usando o método não relativístico com base mixta. Neste método, os níveis de energia de Hartree-Fock são calculados, usando orbitais locais. Os efeitos de correlação são levados em conta no cálculo do exchange e mostram ter importância na redução do gap de energia e na largura da banda de valência.

F.Perrot (39) utilizou o método APWHF, no qual são levados em conta efeitos de polarização, através de uma generalização para os sólidos, do potencial de polarização de Mittleman.

Experimentalmente, Roessler e Walker (12) e Gout e Pradal (13) obtiveram resultados que se mostraram um pouco incoerentes, especialmente nas transições mais altas.

Clark e Kliever (30) obtiveram as bandas do NaCl pelo método APW e utilizaram um método "mufin-tin", resultado de uma superposição de íons livres. Ajustaram o potencial constante fora das esferas, até se obter o valor experimental de Baldini e Bosacchi(42). As transições obtidas com essas bandas não se encontram na Tabela, devido à falta de dados para calculá-las.

TRANSIÇÕES BANDA - BANDA NO NaCl (em eV)

TABELA VI-1

	Teóricos					
	OPW KUNZ	APW PAGE e H	PSEUDO P. FONG-COHEN	LIP.KUNZ	APW H.F PERROT	APW-K.P. Este Trab.
$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$	7.4	8.8*	9.0	10.0	8.4	8,69*
$L_3 \rightarrow L'_2$	8.9	11.3	9.9	12.7	10.3	10,9
$X'_5 \rightarrow X_1$	11.7	11.9	10.4	14.2	12.3	10,5
$X'_5 \rightarrow X_3$	10.1	12.8	10.3	14.2	11.3	11,3
$L_3 \rightarrow L'_3$	14.7		12.2	17.3	14.4	13,5
$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma'_{25}$	13.9	15.7	12.7	17.6	14.0	14,0

	Experimental	
	ROESSLER.W.	GOUT. PRAD.
$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma_1$	9.0	8.7
$L_3 \rightarrow L'_2$	9.5	10.2
$X'_5 \rightarrow X_1$	10.5	13.0
$X'_5 \rightarrow X_3$	11.8	11.4
$L_3 \rightarrow L'_3$	12.3	16.0
$\Gamma_{15} \rightarrow \Gamma'_{25}$	13.2	15.2

\* Ajustados para se produzir o gap experimental.

**Teóricos**

- OPW    A.B.KUNZ , PHYS. REV. 175,1147(1968)
- APW    L.J.PAGE e E.H.HYGH, PHYS. REV.B1,3472(1970)
- Pseud: C.Y.FONG e M.L.COHEN, PHYS.REV.LETTERS,21,22(1968)
- N.O.LIPARI e A.B.KUNZ, PHYS.REV.B2,491(1970)
- APW-H.F. F.PERROT,PHYS.STAT.SOL. (b)52,163(1972)
- APW-K.P. THEREZINHA T.SANS e N.J.PARADA - este trabalho

**Experimentais**

- D.M.ROESSLER e W.C.WALKER,PHYS.REV. 166,599(1968).
- G.GOUT e F.PRADAL , J.PHYS.CHEM.SOLIDS 29,581(1968)

Os resultados de Kunz e de Cohen se assemelham bastante qualitativamente e diferem dos de Clark e Kliever e dos de Hygh e Page. Nos cálculos de Clark e Kliever e de Hygh e Page, os níveis de condução  $d : (\Gamma_{25^*}, \Gamma_{12})$  acham-se muito mais distantes da banda  $s(\Gamma_1)$ , do que nos cálculos de Kunz e Cohen.

Para Clark e Kliever e para Hygh e Page, no ponto X, o nível  $X_1$  acha-se mais baixo que  $X_3$ , enquanto que Kunz e Cohen encontraram o oposto. Os trabalhos desses autores concordam qualitativa e quantitativamente, com os resultados experimentais de Roessler e Walker.(12), enquanto que os nossos resultados são mais consistentes com os cálculos de Perrot e com as medidas de Gout e Pradal. Todos eles demonstram, ao contrário do que afirmaram Kunz et al.(40), que o método APW dá melhores resultados para as faixas de energia do NaCl.

## CONCLUSÕES

Ao analisarmos os resultados apresentados na Tabela VI-1, de vemos observar essencialmente que:

1. Nossos resultados apresentam uma pequena discrepância - quanto ao ajuste do gap em relação ao valor experimental apresentado por Gout e Pradal (diferença de 0,01 eV ) ;
2. Utilizamos, no nosso cálculo, a aproximação de Slater para o termo de exchange ;
3. Correções não esféricas ao potencial muffin-tin dentro das esferas podem ser importantes , e
4. Correções ao potencial constante fora das esferas podem - influir nos resultados.

Page e Hygh fizeram o ajuste do gap teórico ao gap experimental, variando o potencial de exchange. Utilizaram a aproximação :

$$V_{\text{exch}}(r) = -6\alpha \left[ \frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3}$$

para o potencial de exchange de Slater, onde  $\alpha$  foi o parâmetro ajustável. Verificaram que este deslocamento do potencial de exchange - não modifica essencialmente a forma das bandas.

Possivelmente o potencial de exchange de Ferreira (43), derivado do operador de massa da teoria de muitos corpos , que depende da energia cinética dos elétrons e inclui o efeito de correlação coulombiana entre eles, poderá influenciar mais fortemente a forma das bandas.

De acôrdo com Page e Hygh, a inclusão de termos não esféricos no potencial, desloca as bandas do NaCl mais ou menos rigidamente, e tem seu maior efeito, principalmente nos estados do tipo  $s$ , e um efeito um pouco menor , nos estados  $p$  e  $d$ . O efeito maior se encontra no ponto X. Deste modo, a banda de condução é mais afetada que a banda de valência.

De Cicco (16), no estudo da influência das correções do potencial constante fora da esfera, no cálculo das bandas de energia do KCl, pelo método APW, verificou que essas correções não são desprezíveis e que talvez sejam mais importantes do que as correções ao potencial esfericamente simétrico dentro das esferas. Se esses efeitos tiverem a mesma importância para o NaCl, pensamos que essas correções sejam mais importantes nas bandas de condução, cujas funções de onda são menos centralizadas nos centros iônicos.

A observação da figura (V-3), que nos mostra a falta de convergência em quase todas as matrizes do momento, calculadas no ponto  $\Gamma$ , leva a necessidade de aumentar o número de APW's, usadas no cálculo da função de onda.

Deve haver, porém, um compromisso, entre as considerações acima, e o número de APW's necessários para se ter funções de onda convergentes no ponto  $\Gamma(\vec{k}_0=0)$ . São então se poderá pensar na necessidade de um cálculo auto consistente dos potenciais e das energias.

Pela concordância entre os nossos resultados, e os dados experimentais existentes, concluímos que o método APW- $\vec{K}$  é um bom método, para o cálculo de faixas de energia para compostos iônicos. Quanto às correções discutidas acima, não se pode, a priori, concluir pela sua necessidade, em vista da discrepância existente entre os dados experimentais de Roessler e Walker e de Gout e Pradal. Por outro lado, nossos resultados se assemelham teoricamente àqueles obtidos pelos outros autores.

= BIBLIOGRAFIA =

- 1 - G.N. Pratt, Jr. e N.J. Parada, Int. J. Quantum Chem. IS, 589 (1967).
- 2 - N.J. Parada, Tese de Doutorado (MIT), 1968.
- 3 - N.J. Parada, Phys. Rev. B3, 2042 (1971)
- 4 - J.M. Luttinger e W. Kohn, Phys. Rev. 97, 869 (1955).
- 5 - M. Cardona e F.H. Pollak, Phys. Rev. 142, 530 (1966).
- 6 - N.P. Ahmad, Tese de Mestrado - Unicamp - 1972.
- 7 - a;b, G.D. Menezes, Tese de Mestrado - Unicamp - 1972.
- 8 - Ivan C.C. Lima, Tese de Mestrado - Unicamp - 1972.
- 9 - L.M. Brescansin, Tese de Mestrado - Unicamp - 1972.
- 10 - J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 151 (1937).
- 11 - , Nature 173, 345 (1954).
- 12 - D.M. Roessler, W.C. Walker, Phys. Review 166, 599 (1968).
- 13 - G. Gout e F. Pradal, J. Phys. Chem. Solids 29, 581 (1968).
- 14 - F. Herman e S. Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice Hall
- 15 - J.C. Slater, Phys. Review 81, 385 (1951).
- 16 - P.D. De Cicco, Phys. Review 153, 931 (1967).
- 17 - A. Barry Kunz, Phys. Review 159, 738 (1967).
- 18 - N.J. Parada, Technical Report n°8, Material Theory Group, MIT, pg. 51 (1968).
- 19 - J.R. Pereira, Tese de Doutorado - U.S.P. (1971).
- 20 - E.O. Kane, Phys. Review B4, 1917 (1971).
- 21 - Dina Lida, Tese de Mestrado, U.S.P. (1972).
- 22 - F.C. Von der Lage e H. Bethe, Phys. Rev. 71, 612 (1947).
- 23 - M. Hammermesh, Group Theory and its Application to Physical Problems, Addison Wesley, 1962.
- 24 - L.F. Matteiss, Phys. Review 133, A1, 399 (1964).
- 25 - J.B. Conklin, Jr., L.E. Johnson and G.W. Pratt, Jr., Phys. Review 137, A 1282 (1965).
- 26 - J.B. Conklin, Jr., Ph.D. Thesis, E.E. Dept. MIT (1964)
- 27 - J.D. Bjorken e S.D. Drell, "Relativistic Quantum Mechanics" (McGraw - Hill B.Co. 1964).
- 28 - C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 2.<sup>a</sup> Edição, pg. 77.
- 29 - P.O. Löwdin, Adv. Phys. 5, 1 (1956).
- 30 - T.D. Clark e K. L. Kliever, Phys. Letters, 27A, 167 (1968).
- 31 - L.J. Page e F.H. Hygh, Phys. Review B1, 3472 (1970).
- 32 - M. Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics", Mc Graw-Hill Book Co.
- 33 - A. Barry Kunz, Phys. Rev., vol. 175, pg. 1147 (1968).

- 34 - A. B. Kunz, Phys. Letters, vol. 25A, pg.538 (1967).
- 35 - A. B. Kunz, W. B. Fowler e P. M. Schneider , Phys. Letters, vol. 28A, pg. 553 (1969).
- 36 - A. B. Kunz, Phys. Rev. vol.159, pg. 738 (1967).
- 37 - C. Y. Fong e Marvin L. Cohen, Phys. Rev. Lett., vol. 21 pg. 22 (1968).
- 38 - Nuzio O. Lipari e A. B. Kunz, Phys. Rev. B., vol. 3 , pg. 491 (1971).
- 39 - F. Perrot, Phys. Stat. Sol. (b), 52, 163 (1972).
- 40 - A. B. Kunz, W. B. Fowler e P.M. Schneider, Phys. Lett., vol. 28A pg. 553 (1969).
- 41 - Z. Ya. Evseev, Fiz. Tverd. Tela, 5, 2345 (1963); English Transl. Soviet Phys. - Solid State 5 , 1705 (1964) .
- 42 - G. Baldini e G. Bosacchi, Phys. Rev.
- 43 - L. G. Ferreira e J. R. Leite, Phys. Rev. 3, A - 1224 (1971).