

- A Jussara, Gustavo,
Bárbara e Gabriel.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor C.A. Taft, Orientador e Amigo, pelo estímulo e permanente apoio em todas as fases deste trabalho, minha sincera gratidão.

Ao Professor H.N. Nazareno um agradecimento especial por ter possibilitado a execução do projeto, pelas discussões e valiosas sugestões apresentadas.

Aos Professores Sérgio Flores da Silva e T.Cel. Paulo Henriques, pela compreensão e ajuda.

Ao Professor Ximenes A. da Silva, pela sugestão do tema e pelo estímulo durante a realização deste trabalho.

Aos Professores Luis Palermo, Jairo Leal de Salles, Norma Regina Gomes, Jonas Pereira Lopes, Newton Caldas, Elton Caldas e Mário Henrique Hecksher, que sempre me incentivaram.

À Sra. Helena de Souza Ferreira, um agradecimento duplo em virtude do apoio moral na fase mais crítica deste trabalho e pelo excepcional trabalho de organização e datilografia desta Tese.

A Wagner pelo trabalho gráfico.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq, pelo suporte financeiro recebido.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para que eu pudesse realizar este trabalho.

R E S U M O

Foram efetuados cálculos relativísticos para as estruturas de bandas eletrônicas, em vários pontos e eixos de simetria da zona de Brillouin, dos compostos monocalcogenídeos do Samário SmS, SmSe e SmTe, correlacionados com o "gap" de energia e o espectro ótico. O método utilizado foi o da função de Green relativístico. Como soluções da equação de Dirac foram tomadas funções de onda simetrizadas formadas pela combinação linear de espinores de duas componentes.

Para melhor entender a transição de fase isoestrutural semicondutor metal que ocorre com estes compostos sob pressão, realizaram-se cálculos com redução dos parâmetros da estrutura cristalina. Estes cálculos mostraram que com o aumento da pressão os estados d da banda de condução sofrem um deslocamento em direção aos estados f e na transição emergem na banda f produzindo estados metálicos híbridos $d-f$. Observou-se ainda um alargamento da banda f quando a fase metálica é atingida.

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	viii
<u>INTRODUÇÃO</u>	1
<u>CAPÍTULO I</u> - ESTADOS DO ELÉTRON EM UM SÓLIDO CRISTALINO	5
1.1 - Aproximação de um Elétron	6
1.2 - Problema da Banda de Energia	8
1.3 - Densidade de Estados	10
1.4 - Métodos de Cálculos de Estrutura de Bandas	12
<u>CAPÍTULO II</u> - MÉTODO DA FUNÇÃO DE GREEN (KKR)	16
2.1 - Não Relativístico	17
2.2 - Relativístico	25
<u>CAPÍTULO III</u> - POTENCIAL DO CRISTAL	32
<u>CAPÍTULO IV</u> - SIMETRIA	39
4.1 - Grupos Espaciais	40
4.2 - Representações Irredutíveis de Grupos Pontuais	41
4.3 - Grupos Duplos	45
4.4 - Inversão Temporal	48
<u>CAPÍTULO V</u> - MÉTODOS COMPUTACIONAIS	50
5.1 - Solução Numérica da Equação de Poisson	50
5.2 - Funções Esféricas de Bessel	52
5.3 - Integração Numérica das Equações Radiais	53
5.4 - Constantes Estruturais	54
5.5 - Autovalores do Determinante Secular	57

<u>CAPÍTULO VI</u> - PROPRIEDADES DOS MONOCALCOGENÍDEOS DE SAMÁRIO	58
6.1 - Introdução	58
6.2 - Características como Semicondutores	60
6.3 - Transição de Fase Semicondutor Metal	60
6.4 - Estado Metálico com Flutuação de Valência	62
<u>CAPÍTULO VII</u> - CÁLCULOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	66
7.1 - Estrutura Cristalina	66
7.2 - Construção do Potencial "muffin-tin" de cada Compos- to	70
7.3 - Funções de Onda do Cristal	72
7.4 - Determinação dos Autovalores da Energia	74
7.5 - Bandas de Energia dos Compostos SmS, SmTe e SmSe ...	75
7.6 - Transição de Fase Isoestrutural Semicondutor Metal Induzida pela Pressão	84
<u>CONCLUSÕES</u>	92
<u>APÊNDICE A</u> - EXPANSÃO DA FUNÇÃO DE GREEN	97
<u>APÊNDICE B</u> - EXPANSÃO DA FUNÇÃO DE GREEN RELATIVÍSTICA	102
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	106

LISTA DE FIGURAS

<u>FIG.</u>	<u>PÁG.</u>
3.1 - Aproximação do potencial "muffin-tin" para um reticulado linear	32
3.2 - Coordenadas esféricas de um ponto P medidas em relação a duas origens separadas de a.....	35
7.1 - Estrutura cristalina do NaCl com um íon de Na em (0,0,0) e um de Cl em (1/2 1/2 1/2)	67
7.2 - Zona de Brillouin para o reticulado cúbico fcc. Estão indicados os pontos e eixos de simetria	69
7.3 - Potencial "muffin-tin" do SmS na direção (100) $V_0 = -0,72 \text{Ryd.}$	77
7.4 - Potencial "muffin-tin" do SmSe na direção (100) $V_0 = -0,53 \text{Ryd}$	77
7.5 - Potencial "muffin-tin" do SmTe na direção (100) $V_0 = -0,39 \text{Ryd.}$	78
7.6 - Bandas de energia do SmS na estrutura fcc tipo NaCl nos pontos e eixos de simetria principais na zona de Brillouin.	80
7.7 - Bandas de energia do SmSe na estrutura fcc tipo NaCl nos pontos e eixos de simetria principais na zona de Brillouin.	81
7.8 - Bandas de energia do SmTe na estrutura fcc tipo NaCl nos pontos e eixos de simetria principais na zona de Brillouin.	82
7.9 - Potencial "muffin-tin" para o SmS com redução de volume de 20%, na direção (100) $V_0 = -0,625 \text{Ryd}$	85
7.10 - Estrutura de banda do SmS na direção Γ -X para os volumes (a) V_0 ; (b) $0,95 V_0$, (c) $0,90 V_0$, e (d) $0,80 V_0$	86
7.11 - Estrutura de banda do SmSe na direção Γ -X para os volumes (a) V_0 , (b) $0,90 V_0$, (c) $0,80 V_0$	87
7.12 - Estrutura de banda do SmTe na direção Γ -X para os volumes (a) V_0 , (b) $0,95 V_0$, (c) $0,90 V_0$, (d) $0,80 V_0$	88

LISTA DE TABELAS

<u>TAB.</u>	<u>PÁG.</u>
2.1 - Coeficientes de Clebsch-Gordan $C(\ell\ 1/2; m-s, s)$	28
7.1 - Grupos pontuais $G_0(\vec{k})$ para pontos de simetria do grupo espacial cúbico de face centrada O_H^5	69
7.2 - Grupos pontuais $G_0(\vec{k})$ para eixos de simetria do grupo espacial cúbico de face centrada O_h^5	70
7.3 - Funções de base para as representações irredutíveis do grupo duplo O_h	73
7.4 - Representações irredutíveis unitárias específicas para os grupos duplos C_{4v} , C_{3v} e C_2 , D_{4h} e D_{3d}	73
7.5 - Parâmetros das estruturas cristalinas	75
7.6 - Número de átomos por camada e distâncias do átomo central aos vizinhos até a 14ª camada	76
7.7 - Raios das esferas "muffin-tin" e potencial constante no exterior das esferas V_0	76
7.8 - "Gaps" de energia direto e indireto em eV	83
7.9 - Comparação das energias dos picos de absorção na função dielétrica com as de possíveis transições para o SmS na fase semicondutora em eV	83

INTRODUÇÃO

Os compostos em estado sólido do Samário, SmS, SmSe e SmTe, são de grande interesse não somente por suas propriedades físicas específicas, mas também por pertencerem a uma grande classe de compostos sólidos, com estrutura cristalina tipo NaCl e formada por monopnictídeos (N, P, As, Sb e Bi) e monocalcogenídeos (S, Se e Te) de compostos de terras raras, que apresentam uma diversidade de propriedades físicas bastante grande, principalmente quanto ao comportamento elétrico e ao magnético.

À pressão normal e temperatura ambiente SmS, SmSe e SmTe são semicondutores com "gaps" de energia de 0,20 eV, 0,46 eV e 0,63 eV, respectivamente, e suas susceptibilidades magnéticas são típicas de paramagnéticos de Van Vleck em virtude do estado fundamental do íon Sm^{2+} , 7F_0 ser não magnético.

As propriedades físicas mais surpreendentes destes compostos aparecem quando se aumenta a pressão sobre eles, o que provoca uma transição de fase isoestrutural semicondutor-metal. Para o SmS a transição ocorre em uma pressão relativamente baixa de 6,5 kbar e de forma descontínua, já para o SmSe e SmTe continuamente a pressões de 50 e 60 kbar. O SmTe sofre outra transição a 110 kbar quando sua estrutura passa a ser tipo CsCl.

Por outro lado, durante um processo de aumento contínuo de pressão, ocorre redução do volume dos compostos continuamente para o SmSe e SmTe até as pressões críticas e de

forma descontínua para o SmS, sendo que na pressão crítica seu volume cai de 13%.

As resistividades elétricas do SmSe e SmTe reduzem-se gradativamente até ser atingida a fase metálica, mas a do SmS apresenta uma descontinuidade na pressão crítica.

Na transição de fase os compostos mudam de cor, passando de preto para dourado o SmS, castanho o SmSe e púrpura o SmTe.

Um aspecto de grande interesse teórico que apresentam na fase metálica estas substâncias é uma configuração eletrônica com valência intermediária, que apesar de intensamente estudada em anos recentes ainda não possui uma teoria definitiva. O número de trabalhos experimentais e teóricos publicados sobre o fenômeno de flutuação de valência já é muito grande e destacam-se pela importância os de Allen et al. ⁽¹⁾, Robinson ⁽²⁾, Batlogg et al. ⁽³⁾, Davis ⁽⁴⁾, Jayaraman et al. ⁽⁵⁾, Ramirez et al. ⁽⁶⁾, Jefferson ⁽⁷⁾, Varma ⁽⁸⁾, Lawrence et al. ⁽⁹⁾ e Smirnov et al. ⁽¹⁰⁾.

Para melhor compreender as propriedades físicas destes materiais há necessidade de um bom conhecimento de suas estruturas eletrônicas, incluindo-se os efeitos relativísticos, que ainda não tinham sido considerados pelos cálculos efetuados, e cuja importância cresce para os elementos de maior número atômico.

O objetivo do presente trabalho foi, portanto, o de se levantar as estruturas de bandas eletrônicas plenamente relativística dos compostos SmS, SmSe e SmTe.

O método utilizado foi o KKR relativístico, desenvol

vido por Onodera e Okazaki⁽¹¹⁾ e que consiste na generalização relativística do método de função de Green, de Korringa⁽¹²⁾, Kohn e Rostoker⁽¹³⁾. A equação inicial é a de Dirac em que a função de onda é um espinor com 4 componentes e o potencial tem a forma idealizada "muffin-tin", para o qual se obtém uma considerável simplificação matemática. A expressão resultante que fornece a relação entre E e k é muito semelhante à do método não relativístico e os elementos matriciais entre ondas esféricas podem ser computados facilmente, desde que se disponha das constantes estruturais dos cálculos não relativísticos.

O desenvolvimento deste trabalho é o seguinte: no primeiro capítulo são apresentados os conceitos fundamentais dos estados eletrônicos em sólidos e comentados sucintamente os métodos tradicionais de cálculos de estrutura de bandas. No segundo capítulo é apresentado o desenvolvimento teórico do método KKR, a inclusão da parte não relativística tem por objetivo facilitar a compreensão do método. A construção do potencial adotado, que é idealizado na forma "muffin-tin" é explicada no terceiro capítulo. No quarto capítulo são estudadas as propriedades de simetria de um cristal, de forma resumida, já que as funções de onda são simetrizadas para simplificar os cálculos e evitar o aparecimento de raízes espúrias. No quinto capítulo estão explicados os procedimentos de cálculos numéricos para as soluções das equações de Poisson, Bessel e radiais, e ainda o cálculo das constantes estruturais e dos autovalores do determinante secular, necessários ao trabalho de computação.

O sexto capítulo foi reservado para se descrever as

propriedades físicas dos compostos, tanto nas fases semicondutora e metálica, como também na transição entre elas. Dos compostos estudados o de maior interesse é o SmS, em virtude dos efeitos da transição descontínua que sofre quando a pressão aumenta. Finalmente, no sétimo capítulo, são apresentados e discutidos os resultados para as estruturas de bandas na fase semicondutora, isto é, sem pressão, e também os efeitos da pressão sobre os "gaps" de energia na direção (100) para redução de volumes de 5%, 10% e 20%, encerrando-se com as conclusões sobre o trabalho efetuado.

CAPÍTULO I

ESTADOS DO ELÉTRON EM UM SÓLIDO CRISTALINO

Charles Kittel diz, num dos livros mais difundidos e adotados do Estado Sólido⁽¹⁴⁾, ao referir-se aos capítulos de bandas de energia, que tais capítulos não são precisamente os mais fáceis, mas sim os mais importantes. Isto serve para enfatizar a transcendência que possui o conhecimento dos estados eletrônicos em um sólido, ou como são mais popularmente conhecidos, das bandas de energia, que objetivam explicar as diferentes propriedades de transporte como: calor específico, condutividade elétrica e térmica, magnetoresistência, efeito Hall, etc, que os diferentes elementos e seus compostos apresentam sob forma cristalina.

Nesse contexto é mister destacar que a Teoria de Bandas apresenta o melhor mais claro caminho apra entender porque certos cristais são condutores, outros isolantes, ou semicondutores, ou ainda, semimetais. Além disso, mediante esta teoria é introduzido o conceito de superfície de Fermi que determina drasticamente todas as propriedades de transporte em metais, pelo que se pode dizer: "Diga que superfície de Fermi tens que te direi quem és".

Trata-se da teoria de um elétron que teve um grande sucesso nesta área da mesma maneira que a teoria de orbitais moleculares teve para explicar muitas propriedades de compostos moleculares.

O problema dos estados eletrônicos em cristais, para não falar em sólidos desordenados, é extremamente complexo por tratar-se de um problema de muitos corpos, ao passo que a Teoria de Bandas é uma teoria de uma partícula. Apesar dessa limitação tão severa, a teoria produz ótimos resultados na análise das mais diversas propriedades dos materiais.

1.1 - APROXIMAÇÃO DE UM ELÉTRON

A nível microscópico, os elétrons governam o comportamento de várias propriedades dos sólidos, e é possível descrevê-las macroscopicamente a partir dos estados estacionários de sistemas eletrônicos. Um dos motivos para isto é que os elétrons são partículas muito leves, que em seus movimentos acompanham os núcleos que são muito mais pesados. Em termos teóricos, isto significa que os núcleos e os elétrons podem ser tratados separadamente, o que é utilizado na aproximação de Born-Oppenheimer⁽¹⁵⁾. De acordo com eles, pode-se analisar primeiro a estrutura eletrônica e num estágio posterior utilizar a energia do estado eletrônico, obtida em função das posições nucleares, como energia potencial para o movimento do núcleo.

O problema da estrutura eletrônica é o de encontrar os autoestados para um número infinito de férmions, que interagem entre si e com os núcleos.

Inicialmente introduz-se a Aproximação de um Elétron em que o elétron é descrito como uma partícula independente que se move num campo médio devido aos outros elétrons e aos

núcleos. Com isto a Equação de Schrödinger do elétron é

$$\left[-\nabla^2 + V \right] \psi_j = E_j \psi_j \quad , \quad (1.1)$$

em que V é o campo médio total, às vezes designado por potencial efetivo de um elétron, e consiste na adição dos campos eletrostáticos dos núcleos e da nuvem de cargas formada por todos os elétrons e mais ainda as correções de correlação e de troca. Muitas vezes ele é determinado de forma autoconsistente, conforme o método de Hartree⁽¹⁶⁾ e Fock⁽¹⁷⁾.

Para um suposto campo total V resolve-se a Equação de Schrödinger (1.1) e calcula-se a densidade de cargas dos elétrons a partir dos autoestados de um elétron, ocupados de acordo com o princípio de Pauli

$$n(r) = \sum_j^{\text{occ}} |\psi_j|^2 \quad . \quad (1.2)$$

Um novo campo é construído, resolvendo-se a Equação de Poisson

$$\nabla^2 u(r) = -8\pi n(r) \quad (1.3)$$

para a contribuição eletrônica $u(r)$ à qual são adicionados os campos das cargas puntiformes e de correções correlação-troca. Com uma média ponderada dos campos novo e velho, o cálculo é repetido seguidamente até ser atingida a consistência, após o que, é possível estimar a energia eletrônica total a partir das energias e funções de onda do elétron.

Não há, em princípio, nada que limite o método do

campo autoconsistente para qualquer potencial particular de troca-correlação, e o desenvolvimento apresentado tem sido utilizado com vários tipos de aproximações. A mais notável é a do método $X\alpha$ de Slater ⁽¹⁸⁾ que tem sido utilizada em átomos, moléculas e, na maioria dos cálculos, em estrutura eletrônica de cristais.

1.2 - PROBLEMA DA BANDA DE ENERGIA

Uma estrutura de banda de energia consiste dos autovalores da Equação de Schrödinger de um elétron

$$\left[-\nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = E_j(\vec{k}) \psi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (1.4)$$

para um único elétron movendo-se no potencial local $V(\vec{r})$. A forma da equação e sua solução dependem da simetria do Hamiltoniano $[-\nabla^2 + V(\vec{r})]$, que é governado por $V(\vec{r})$.

Em um cristal infinito o potencial é invariante sob translação do reticulado, é possível aplicar-se o Teorema de Bloch e tomar as funções de onda como autofunções dos operadores de translação:

$$T_{\vec{R}} \psi(\vec{r}) = \psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r}) \quad (1.5)$$

Com isto, reduz-se o problema da estrutura eletrônica a procura dos autovalores no interior de uma única célula unitária.

Os vetores \vec{R} do reticulado real são construídos

por combinações lineares de valores inteiros dos vetores que definem a célula primitiva

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad . \quad (1.6)$$

A célula primitiva de Wigner Seitz do reticulado é a menor região com volume

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (1.7)$$

encerrada pelos planos bissetores dos vetores do reticulado.

O vetor de Bloch (\vec{k}) que pode ser utilizado para indexar os estados de um elétron é convenientemente visto como um vetor no espaço recíproco.

Um vetor do reticulado recíproco \vec{G} é construído como combinações lineares de números inteiros dos vetores primitivos do espaço recíproco

$$\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3 \quad (1.8)$$

definidos por

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad . \quad (1.9)$$

Consideradas como funções do vetor de onda \vec{k} , as bandas de energia e as funções de onda apresentam a simetria translacional do reticulado recíproco, isto é,

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \quad (1.10)$$

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \psi(\vec{k} + \vec{G}, \vec{r}) \quad .$$

Em consequência, todos os vetores \vec{k} não equivalentes podem ser dispostos em uma célula primitiva, com volume $(2\pi)^3/\Omega$ no espaço recíproco, denominada de Zona de Brillouin.

Além do vetor de Bloch, uma descrição completa dos estados eletrônicos em um cristal, requer um índice de banda j , que é definido de tal modo que

$$E_j(\vec{k}) \leq E_{j+1}(\vec{k}) \quad . \quad (1.11)$$

Outrossim, é comum indexar também as bandas individuais de acordo com a simetria rotacional do vetor k pelo grupo teórico a que pertence.

1.3 - DENSIDADE DE ESTADOS

Uma quantidade de interesse fundamental em teoria de bandas é o número de estados dos elétrons por unidade de volume em um intervalo de energia dE , dado por $G(E)dE$, em que $G(E)$ é a densidade de estados, expressa por

$$G(E) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{d}{dE} \int dk^3 \quad (1.12)$$

em que a integral é sobre o volume do espaço k limitado pela superfície de energia constante E . Seja dS um elemento de área

desta superfície. A separação entre as superfícies de energia E e $E+dE$ é $dE/|\nabla_{\mathbf{k}}E|$ e o volume no espaço \mathbf{k} desta região é:

$$\int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}}E|} dE \quad , \quad (1.13)$$

e portanto

$$G(E) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int \frac{dS}{|\nabla_{\mathbf{k}}E|} \quad . \quad (1.14)$$

Para elétrons livres em que $E = \hbar^2 k^2/2m$, e portanto as superfícies de energia são esféricas, tem-se:

$$|\nabla_{\mathbf{k}}E| = \frac{\hbar^2 k}{m} = \hbar \left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2} \quad , \quad (1.15)$$

e $G(E)$ por unidade de volume é:

$$G(E) = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} (2mE)^{1/2} \quad . \quad (1.16)$$

A energia de Fermi para o zero absoluto de temperatura é determinada pela condição

$$2 \int_0^{E_F} G(E) dE = n \quad (1.17)$$

n é o número de elétrons por unidade de volume, e o fator 2 é devido às duas orientações do spin do elétron.

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (2\pi^2 n)^{2/3} \quad (1.18)$$

e a energia média do elétron ϵ é dada por

$$\epsilon = \frac{2}{n} \int_0^{E_F} G(E) dE \quad , \quad (1.19)$$

que para elétrons livres é:

$$\epsilon = \frac{3}{5} E_F \quad . \quad (1.20)$$

1.4 - MÉTODOS DE CÁLCULOS DE ESTRUTURA DE BANDAS

A aproximação mais direta para se calcular as energias dos estados eletrônicos em um sólido consiste em se exprimir a função de onda por uma série de Fourier. Embora o método preveja os saltos de energia nos limites da zona de Brillouin, conduzindo a conceituação teórica de bandas permitidas e proibidas e explicando a condutividade elétrica de condutores e semicondutores, sua utilização ampla não foi possível porque um número muito grande de ondas planas é necessário para representar as oscilações rápidas próximas dos núcleos, resultando em equações seculares muito grandes.

Uma extensão deste método, utilizando ondas planas somente para a banda de condução e ortogonais aos estados do caroço foi realizada por Herring⁽¹⁹⁾ no método denominado de Ondas Planas Ortogonais (OPW), que mostrou-se adequado para alguns materiais com bandas de condução largas.

A ortogonalização realizada no método OPW pode ser expressa como uma forma de contribuição repulsiva ao potencial do caroço, permitindo a conceituação do pseudopotencial e o desenvolvimento de inúmeros métodos a partir deste conceito. Como exemplos, podem ser citados os cálculos de Phillips et

al. (20), Harrison (21), Heine (22), Cohen et al. (23), Abarenkov et al. (24) e Sham (25), que apresentam formas variadas de potenciais fracos e pseudofunções sem grandes oscilações através de todo o cristal.

Por outro lado, a intuição física de que um cristal é meramente um conjunto de átomos mantidos juntos por interações elétricas, é expressa matematicamente pela tentativa de representar funções de Bloch por combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO). Estendendo-se para sólidos um processo que tinha produzido ótimos resultados em moléculas. Este processo utiliza como funções de base as autofunções dos estados ligados dos átomos livres e a função de onda para um elétron no sólido é expressa em termos de funções de Bloch que são combinações lineares de orbitais atômicos. Utilizando-se técnicas variacionais obtém-se um conjunto de equações lineares, isto é:

$$(H - EO) a = 0$$

em termos das matrizes do Hamiltoniano H e de superposição O , que possibilitam a determinação dos auto-estados E e dos coeficientes a .

O método LCAO é um método de base fixa e sua vantagem está na descrição local do potencial e em ser um problema de autovalor algébrico. As dificuldades surgem na escolha de uma base suficientemente pequena e precisa e na necessidade de cálculos envolvendo um grande número de integrais com potenciais e orbitais centrados em dois ou três centros diferentes.

Uma aproximação diferente foi proposta por Wigner e

Seitz ⁽²⁶⁾ no método celular, em que a simetria esférica do potencial era estendida em todas as direções até o limite de um poliedro atômico, para o interior do qual seria resolvida a equação de Schrödinger, sendo estabelecidas condições de contorno para a função de onda e suas derivadas direcionais na superfície do poliedro. Este método teve pouco uso na prática em virtude das dificuldades em se aplicar as condições de contorno, mas sua conceituação foi extremamente importante para o estabelecimento de dois outros métodos, o APW e o KKR.

Para evitar os problemas de contorno no método celular, Slater ⁽²⁷⁾ sugeriu em 1937 uma aproximação alternativa em seu método, que foi denominado de Onda Plana Aumentada (APW), e que consistia em se dividir o poliedro em duas regiões, definidas por uma superfície esférica inscrita no poliedro e no interior da qual o potencial teria simetria esférica e no exterior da mesma o potencial seria constante. Esta forma de potencial foi chamada de "muffin-tin". Assim, no interior da esfera a função de onda é expandida em soluções de ondas parciais e na região intersticial é aproximada por uma superposição de ondas planas. Este método tem sido largamente utilizado no cálculo de estados eletrônicos de cristais.

Um outro método que utiliza potencial "muffin-tin", com concepção idêntica ao APW mas com um enfoque matemático diferente, foi o desenvolvido independentemente por Korringa ⁽¹²⁾ e Kohn e Rostoker ⁽¹³⁾, em que a condição de contorno é expressa como a autoconsistência do espalhamento múltiplo das esferas "muffin-tin".

A aplicação dos métodos APW e KKR começou em 1960

com o advento dos computadores e a utilização dos dois tem sido muito intensa no cálculo de estrutura de bandas de metais, semimetais e semicondutores, em virtude principalmente do bom acordo conseguido entre os cálculos das estruturas de bandas e das superfícies de Fermi com os valores experimentais.

Mais recentemente foram desenvolvidos novos métodos, com maior grau de sofisticação, merecendo destaque uma nova classe de métodos, chamados de lineares, e que foram criados por Andersen ^(28,29,30), a partir de 1971, e que procura usar as vantagens dos métodos de base fixa, tipo LCAO juntamente com as vantagens dos métodos de espalhamento múltiplo tipo KKR e APW.

CAPÍTULO II

MÉTODO DA FUNÇÃO DE GREEN (KKR)

O método da função de Green, também denominado KKR, para o cálculo de estrutura de bandas, foi desenvolvido por Korringa⁽¹²⁾ inicialmente e após por Kohn e Rostoker⁽¹³⁾, que seguiram o exemplo utilizado por Ewald⁽³¹⁾ muitos anos antes no tratamento de problemas similares em espalhamento de luz e de raios-X. Neste caso, a função de onda fora da esfera é tomada como uma superposição de ondas espalhadas pelos átomos do cristal e representadas por produtos de harmônicos esféricos por funções esféricas de Bessel ou Neumann, no interior de esferas com centros nos pontos do reticulado de Bravais, a representação é feita por produtos de harmônicos esféricos com as soluções das equações radiais de Schrödinger.

Para átomos pesados os efeitos relativísticos não podem deixar de ser considerados, conforme Herman et al.⁽³²⁾ nos cálculos de estruturas de bandas, já que nas vizinhanças dos núcleos onde o potencial é muito forte, as energias cinéticas dos elétrons tornam-se apreciáveis. O desenvolvimento relativístico do método KKR foi realizado por Onodera e Okazaki⁽¹¹⁾.

Embora o método utilizado na obtenção das bandas de energia dos compostos SmS, SmSe e SmTe, tenha sido o relativístico, neste capítulo serão apresentados os desenvolvimentos teóricos não relativísticos e relativísticos para se conseguir uma

maior clareza do trabalho efetuado.

2.1 - NÃO RELATIVÍSTICO

Um dos problemas centrais em teoria de bandas de sólidos é encontrar as soluções da equação de Schrödinger

$$\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E \right] \psi(\vec{k}, \vec{r}) = 0 \quad , \quad (2.1)$$

em que o potencial tem a periodicidade do reticulado, isto é,

$$V(\vec{r} + \vec{r}_s) = V(\vec{r}) \quad , \quad (2.2)$$

onde

$$\vec{r}_s = s_1 \vec{T}_1 + s_2 \vec{T}_2 + s_3 \vec{T}_3$$

$$s_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

e \vec{T}_i são os 3 vetores de translação, fundamentais da rede.

É necessário, de início, obter-se a função de Green, solução da equação

$$(\nabla^2 + E)G(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad , \quad (2.3)$$

em que $G(\vec{r}, \vec{r}')$ satisfaz às condições limites exigidas pelo teorema de Bloch

$$G(\vec{r} + \vec{r}_s, \vec{r}') = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_s) G(\vec{r}, \vec{r}') \quad . \quad (2.4)$$

A técnica padrão para se determinar $G(\vec{r}, \vec{r}')$, consiste na utilização das autofunções da equação homogênea que satisfazem às condições de contorno adequadas. Não é difícil mostrar que a escolha adequada da função de Green é:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = - \frac{1}{\Omega} \sum \frac{\exp[i(\vec{K}_n + \vec{k}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] }{(\vec{K}_n + \vec{k})^2 - E} , \quad (2.5)$$

onde \vec{K}_n são os vetores da rede recíproca.

No presente caso, as autofunções são ondas planas e estão normalizadas em uma célula unitária de volume Ω .

$G(\vec{r}, \vec{r}')$ pode ser dado alternativamente por

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = - \frac{1}{4\pi} \sum_s \frac{\exp[i\kappa |\vec{r} - \vec{r}' - \vec{r}_s|] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_s)}{|\vec{r} - \vec{r}' - \vec{r}_s|} , \quad (2.6)$$

onde

$$\kappa = + \sqrt{E} \quad E > 0 , \quad (2.7)$$

$$\kappa = +i \sqrt{-E} \quad E < 0 .$$

A função de Green possui propriedades hermitianas, como é fácil de perceber de (2.5)

$$G(\vec{r}', \vec{r}) = G^*(\vec{r}, \vec{r}') . \quad (2.8)$$

A equação de Schrödinger pode ser escrita na forma

$$(\nabla^2 + E) \psi(\vec{k}, \vec{r}) = V\psi(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.9)$$

e a partir dela, pode-se obter uma solução para a função de onda $\psi(\vec{k}, \vec{r})$, expressa por:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \int_{\Omega} G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{k}, \vec{r}') d\Omega' \quad (2.10)$$

$\psi(\vec{k}, \vec{r})$ é uma função de Bloch, já que $G(\vec{r}, \vec{r}')$ satisfaz à condição (2.4) e além disso é dependente da energia. A equação integral é homogênea e só possui solução em casos especiais, isto é, para alguns valores de energia que são os autovalores desejados e é possível verificar que ela é equivalente ao princípio variacional

$$\delta\Lambda = 0 \quad (2.11)$$

onde

$$\Lambda = \int_{\Omega} \psi^*(\vec{k}, \vec{r}) V(\vec{r}) \psi(\vec{k}, \vec{r}) d\Omega - \int_{\Omega} \int_{\Omega'} \psi^*(\vec{k}, \vec{r}) V(\vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{k}, \vec{r}') d\Omega d\Omega' . \quad (2.12)$$

Pelo princípio variacional $\delta\Lambda$ desaparece para variações arbitrárias de $\psi(\vec{k}, \vec{r})$, mesmo que a função de onda não satisfaça às condições de contorno, o que permite uma grande liberdade de escolha para a função de prova.

A formulação variacional tem considerável utilidade prática, e um método conveniente de aplicação do princípio variacional é escolher uma função de prova formada pela combinação linear de um número finito de funções de base com coeficientes indeterminados.

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_n^n C_n(\vec{k}) \phi_n(\vec{k}, \vec{r}) \quad . \quad (2.13)$$

Esta expansão é usada para determinar um Λ aproximado, expresso por

$$\Lambda = \sum_n^n C_n^*(\vec{k}) \Lambda_{n\ell} C_\ell(\vec{k}) \quad ,$$

onde

$$\begin{aligned} \Lambda_{n\ell} &= \int \phi_n^*(\vec{k}, \vec{r}) v(\vec{r}) \phi_\ell(\vec{k}, \vec{r}) d\Omega \\ &- \iint \phi_n^*(\vec{k}, \vec{r}) v(\vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}') v(\vec{r}') \phi_\ell(\vec{k}, \vec{r}') d\Omega d\Omega' \quad . \quad (2.14) \end{aligned}$$

Para que Λ seja estacionário as derivadas parciais de Λ em relação aos coeficientes C devem desaparecer, isto é , para cada n

$$\sum_\ell^N \Lambda_{n\ell} C_\ell(\vec{k}) = 0 \quad . \quad (2.15)$$

Obtém-se assim um conjunto de N equações lineares, cuja condição para a existência de soluções não-triviais é

$$\det(\Lambda_{n\ell}) = 0 \quad . \quad (2.16)$$

Embora o método descrito represente uma solução formal, a aplicabilidade do mesmo dependerá do trabalho dispendido e, infelizmente, para uma solução geral este será muito grande.

Uma grande simplificação, no entanto, é conseguida

quando se utiliza o potencial "muffin-tin", que possui simetria esférica no interior de esferas de raios iguais r_i , e nulo na região entre elas. Assim, a contribuição para Λ vem somente das regiões internas das esferas, isto é, para $r < r_i$ e $r' < r_i$.

Para $r < r_i$ a solução verdadeira do problema para energia E , pode ser expandida em harmônicos esféricos

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} C_{\ell m} R_{\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad , \quad (2.17)$$

onde $R_{\ell}(r)$ é definido por:

$$\left[-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V(r) - E \right] R_{\ell}(r) = 0 \quad (2.18)$$

$$R_{\ell}(0) = \text{finito} \quad R_{\ell}(r_i) = 1 \quad ,$$

e

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \left[\frac{2\ell+1}{4} \frac{(\ell-|m|)!}{\ell+|m|!} \right]^{1/2} P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (2.19)$$

que é normalizada, isto é:

$$\int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2 \sin\theta = 1 \quad . \quad (2.20)$$

É bastante natural utilizar a função (2.17) como função de prova na aplicação do princípio variacional e em virtude das singularidades de $G(\vec{r}, \vec{r}')$ deve ser utilizado um procedimento limite no cálculo de Λ (2.12):

$$\Lambda = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Lambda_{\epsilon} \quad , \quad (2.21)$$

onde

$$\Lambda_\epsilon = \int_{r < r_i - 2\epsilon} d\Omega \psi^*(\vec{k}, \vec{r}) V(\vec{r}) \left[\psi(\vec{k}, \vec{r}) - \int_{r' < r_i - \epsilon} d\Omega' G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{k}, \vec{r}') \right] . \quad (2.22)$$

As integrais de volume, em (2.22), podem ser transformadas em integrais de superfície, utilizando-se a eq. de onda (2.9), que é satisfeita pela função de prova - $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ e a eq. (2.3) que é satisfeita por $G(\vec{r}, \vec{r}')$. Assim:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{k}, \vec{r}) - \int_{r' < r_i - \epsilon} d\Omega' G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{k}, \vec{r}') &= \\ = \psi(\vec{k}, \vec{r}) - \int_{r' < r_i - \epsilon} d\Omega' G(\vec{r}, \vec{r}') (\nabla^2 + E) \psi(\vec{k}, \vec{r}') &= \\ = - \int_{r' = r_i - \epsilon} dS' \left[G(\vec{r}, \vec{r}') \frac{\partial}{\partial r'} \psi(\vec{k}, \vec{r}') - \psi(\vec{k}, \vec{r}') \frac{\partial}{\partial r'} G(\vec{r}, \vec{r}') \right] . \end{aligned} \quad (2.23)$$

Substituindo em (2.22) e notando que para $r < r_i$,

$$\begin{aligned} \int_{r < r_i - 2\epsilon} d\Omega \psi^*(\vec{k}, \vec{r}) V(\vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}') &= \\ = \int_{r < r_i - 2\epsilon} d\Omega (\nabla^2 + E) \psi^*(\vec{k}, \vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}') &= \\ = \int_{r = r_i - 2\epsilon} dS \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial r}(\vec{k}, \vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}') - \psi^*(\vec{k}, \vec{r}) \frac{\partial G}{\partial r}(\vec{r}, \vec{r}') \right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

encontra-se

$$\Lambda_\epsilon = \int_{r < r_i - 2\epsilon} ds \int_{r' < r_i - \epsilon} ds' \left[\frac{\partial \psi^*}{\partial r}(\vec{k}, \vec{r}) - \psi^*(\vec{k}, \vec{r}) \frac{\partial}{\partial r} \right] \times \\ \times \left[\psi(\vec{k}, \vec{r}') \frac{\partial}{\partial r'} G(\vec{r}, \vec{r}') - G(\vec{r}, \vec{r}') \frac{\partial}{\partial r} \psi(\vec{k}, \vec{r}') \right] . \quad (2.25)$$

Para calcular os elementos matriciais Λ_ϵ substitui - se em (2.25) $\psi^*(\vec{k}, \vec{r})$ e $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ expressos a partir de (2.17) e a função de Green (2.26) em termos de harmônicos esféricos.

Como é mostrado no Apêndice A, para $r < r' < r_i$ a função de Green tem a forma:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} \left[A_{\ell m; \ell' m'} j_\ell(\kappa r) j_{\ell'}(\kappa r') + \right. \\ \left. + \kappa \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} j_\ell(\kappa r) n_{\ell'}(\kappa r') \right] \times Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta', \phi') . \quad (2.26)$$

Os coeficientes $A_{\ell m; \ell' m'}$ são obtidos pela comparação da expansão em harmônicos esféricos de (2.5) com a expressão (2.26), da qual encontra-se

$$A_{\ell m; \ell' m'} = - \frac{(4\pi)^2}{\Omega} i^{(\ell - \ell')} \left[j_\ell(\kappa r) j_{\ell'}(\kappa r') \right]^{-1} \times \\ \times \sum_n \frac{j_\ell(|\vec{K}_n + \vec{k}|r) j_{\ell'}(|\vec{K}_n + \vec{k}|r') Y_{\ell m}(\theta_k, \phi_k) Y_{\ell' m'}(\theta'_k, \phi'_k)}{(\vec{K}_n + \vec{k})^2 - E} - \\ - \kappa \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} \frac{n_{\ell'}(\kappa r')}{j_\ell(\kappa r)} \quad r < r' < r_i . \quad (2.27)$$

Esses coeficientes são denominados de constantes estruturais porque são característicos de cada estrutura cristalina, embora dependam de E e de \vec{k} .

Retornando à expressão (2.25), procedendo-se as substituições da função de onda e da função de Green e, a seguir, fazendo-se o limite de $\epsilon \rightarrow 0$, obtém-se,

$$A_{\ell m, \ell' m'} = (L_\ell j_\ell - j'_\ell) \left[(A_{\ell m, \ell' m', j'_\ell} + \kappa \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} n'_\ell) - (A_{\ell m, \ell' m', j_\ell} + \kappa \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} n_\ell) L_{\ell'} \right], \quad (2.28)$$

onde

$$L_\ell = \frac{dR_\ell(\vec{r})}{dr} \Big/ R_\ell(\vec{r}) \Big|_{r=r_i} \quad (2.29)$$

$$j'_\ell = \frac{dj_\ell(\kappa r)}{dr} \Big|_{r=r_i} \quad (2.30)$$

A equação determinantal (2.16) pode agora ser estabelecida a partir de (2.28) e após a simplificação obtida da divisão de toda expressão pelos fatores comuns: $[L_\ell j_\ell - j'_\ell]$ de cada linha, e $[L_{\ell'}, j_{\ell'}, -j'_{\ell'}]$ de cada coluna. A equação resultante

$$\det \left| A_{\ell m; \ell' m'} + \kappa \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'} \frac{n'_\ell - n_\ell L_\ell}{j'_\ell - j_\ell L_\ell} \right| = 0 \quad (2.31)$$

que dá a conexão necessária entre E e k.

A utilização prática de (2.31) na determinação de níveis de energia deve observar a seguinte sequência:

- 1 - As constantes estruturais $A_{\ell m; \ell' m'}$ devem ser calculadas como funções de E e de \vec{k} uma única vez para cada estrutura cristalina.
- 2 - Calcular as derivadas logarítmicas para cada valor ℓ do momento angular em função de E .
- 3 - Se a energia é calculada para um \vec{k} geral, que não é invariante sob qualquer operação de simetria do reticulado, o caminho mais conveniente para se resolver (2.31) é fixar E e procurar o \vec{k} que anula a equação.
- 4 - Para os \vec{k} invariantes sob qualquer operação de simetria do reticulado, é mais vantajoso proceder a simetrização da equação (2.31), utilizando-se considerações de teoria de grupos, conforme é explicado no Capítulo IV.

2.2 - RELATIVÍSTICO

A equação de Dirac para um elétron em um potencial periódico é:

$$[\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + V(\vec{r})] \psi(\vec{k}, \vec{r}) = W \psi(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.32)$$

em que $\psi(\vec{k}, \vec{r})$ é um espinor com 4 componentes, que satisfaz o Teorema de Bloch; $\vec{\alpha}$ e β são matrizes 4×4 expressas por:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} \pi_2 & 0 \\ 0 & \pi_2 \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

$\vec{\sigma}$ representa as matrizes usuais de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} ; \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} ; \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

π_2 é a matriz unidade 2×2 e $V(r)$ é o potencial periódico no reticulado tal que $V(\vec{r} + \vec{R}_n) = V(\vec{r})$.

Introduzindo a função de Green, que satisfaz às condições:

$$[c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 - W]G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}') \pi_4 \quad (2.35)$$

e

$$G(\vec{r} + \vec{R}_n, \vec{r}') = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} G(\vec{r}, \vec{r}') \quad , \quad (2.36)$$

em que π_4 é a matriz unidade 4×4 , é possível transformar a equação diferencial (2.32) em uma equação integral.

A função de Green pode ser expressa em termos de ondas planar, soluções da equação homogênea correspondente à equação (2.35)

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{\Omega} \sum_n \sum_s \frac{u(s, \vec{k} + \vec{K}_n) u^\dagger(s, \vec{k} + \vec{K}_n)}{W_n - W} \exp[i(\vec{k} + \vec{K}_n) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')] \quad (2.37)$$

onde \vec{K}_n são os vetores da rede recíproca, s especifica os estados de spin, iguais a $\pm \frac{1}{2}$ e Ω é o volume da célula unitária.

A partir de (2.37) é possível mostrar a propriedade Hermitiana da função de Green

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = G^\dagger(\vec{r}', \vec{r}) \quad (2.38)$$

Utilizando (2.32) e (2.35) obtém-se a equação integral

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = \int G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{k}, \vec{r}') d\Omega' \quad (2.39)$$

em que a integral é estendida ao volume da célula unitária. Esta equação é equivalente ao princípio variacional $\delta\Lambda = 0$ em que

$$\begin{aligned} \Lambda = & \int \psi^\dagger(\vec{k}, \vec{r}) V(\vec{r}) \psi(\vec{k}, \vec{r}) d\Omega - \\ & - \iint \psi^\dagger(\vec{k}, \vec{r}) V(\vec{r}) G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{k}, \vec{r}') d\Omega d\Omega' \end{aligned} \quad (2.40)$$

Supondo-se o potencial com modelo "muffin-tin", análogo ao caso não relativístico, é possível expandir a função de onda no interior da esfera em termos de ondas esféricas:

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}') = \sum_{\kappa} \sum_{\mu} C_{\kappa\mu} \begin{vmatrix} f_{\kappa}(\vec{r}) \chi_{\kappa}^{\mu}(\vec{r}) \\ -S_{\kappa} g_{\kappa}(\vec{r}) \chi_{-\kappa}^{\mu}(\vec{r}) \end{vmatrix} \quad (2.41)$$

$f_{\kappa}(\vec{r})$ e $g_{\kappa}(\vec{r})$ são funções radiais no interior das esferas e χ_{κ}^{μ} são espinores de duas componentes, normalizados e conforme Rose (33), definidos por:

$$\chi_{\kappa}^{\mu}(\vec{r}) = \sum_s C(\ell \ 1/2 \ j; \ \mu-s, s) Y_{\ell}^{\mu-s}(\vec{r}) \chi(s) \quad (2.42)$$

$C(\ell \ 1/2 \ j; \ \mu-s, s)$ são os coeficientes de Clebsch-Gordan, dispostos na Tabela 2.1, que definem a mistura dos estados de spin $\chi(s)$, a serem utilizados com os correspondentes harmônicos esféricos das várias órbitas $Y_{\ell}^{\mu-s}(r)$.

TABELA 2.1 - Coeficientes de Clebsch-Gordan $C(\ell \ 1/2 \ j; \ m-s, s)$.

	$S = 1/2$	$S = -1/2$
$j = \ell + \frac{1}{2}$	$\left(\frac{\ell+m+1/2}{2\ell+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{\ell-m+1/2}{2\ell+1}\right)^{1/2}$
$j = \ell - \frac{1}{2}$	$-\left(\frac{\ell-m+1/2}{2\ell+1}\right)^{1/2}$	$\left(\frac{\ell+m+1/2}{2\ell+1}\right)^{1/2}$

Como o potencial possui simetria esférica os estados dos elétrons são classificados pelos números quânticos κ , μ , $\bar{\ell}$, relacionados aos números quânticos relativísticos ℓ e m pelas seguintes regras:

$$\left. \begin{aligned} j = \ell - \frac{1}{2} \quad \ell = \kappa \quad \bar{\ell} = \kappa - 1 = \ell - 1 \quad \kappa > 0 \\ j = \ell + \frac{1}{2} \quad \ell = -\kappa - 1 \quad \bar{\ell} = -\kappa = \ell + 1 \quad \kappa < 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.43)$$

com μ variando de j a $-j$, para um dado valor de κ .

Substituindo (2.41) na equação (2.32) e utilizando a relação

$$(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}) \chi_{\kappa}^{\mu}(\vec{r}) = -S_{\kappa} \chi_{-\kappa}^{\mu}(\vec{r}) \left(\frac{d}{dr} + \frac{\kappa+1}{r} \right) \quad (2.44)$$

em que S_{κ} indica o sinal de κ , obtêm-se o par de equações diferenciais para as funções radiais $f_{\kappa}(\vec{r})$, $g_{\kappa}(\vec{r})$, conforme mostra Rose⁽³³⁾:

$$\left. \begin{aligned} \frac{df_{\kappa}(r)}{dr} &= \frac{\kappa-1}{r} f_{\kappa}(\vec{r}) - [W - mc^2 - V(r)] g_{\kappa}(\vec{r}) \\ \frac{dg_{\kappa}(\vec{r})}{dr} &= [W - V(r) + mc^2] f_{\kappa}(\vec{r}) - \frac{\kappa+1}{r} g_{\kappa}(\vec{r}) \end{aligned} \right\} \quad (2.45)$$

Para se evitar a singularidade na função de Green, utiliza-se o procedimento limite, de modo idêntico ao caso não relativístico de Kohn e Rostoker ⁽¹³⁾

$$\Lambda = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \Lambda_{\epsilon} \quad (2.46)$$

$$\begin{aligned} \Lambda_{\epsilon} = & \int_{r < R-2\epsilon} d\Omega \psi^{\dagger}(\vec{k}, \vec{r}) V(\vec{r}) [\psi(\vec{k}, \vec{r}) - \\ & - \int_{r' < R-\epsilon} d\Omega' G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{k}, \vec{r}')] \end{aligned} \quad (2.47)$$

em que R é o raio da esfera que envolve o átomo considerado.

A expressão (2.47) pode ser simplificada, com as transformações das integrais voluméticas em integrais de superfície, que se consegue a partir das equações (2.32) e da adjunta de (2.35), das propriedades hermitianas de $\vec{\alpha}$ e $G(\vec{r}, \vec{r}')$ e com a utilização do teorema da divergência. Assim

$$\begin{aligned} \psi(\vec{k}, \vec{r}) - \int_{r' < R-\epsilon} d\Omega' G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \psi(\vec{k}, \vec{r}') = \\ = \psi(\vec{k}, \vec{r}) + \int_{r' < R-\epsilon} d\Omega' G(\vec{r}, \vec{r}') (c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 - W) \psi(\vec{k}, \vec{r}') \\ = \psi(\vec{k}, \vec{r}) + \int_{r' < R-\epsilon} d\Omega' [(c\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 - W) G(\vec{r}, \vec{r}')]^{\dagger} \psi(\vec{k}, \vec{r}') \\ - ic \int_{r'=R-\epsilon} G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\alpha} \cdot d\vec{S}' \psi(\vec{k}, \vec{r}') \\ = ic \int_{r'=R-\epsilon} G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\alpha} \cdot d\vec{S}' \psi(\vec{k}, \vec{r}') \end{aligned} \quad (2.48)$$

que substituído em (2.47) dá:

$$\begin{aligned}
 \Lambda_\epsilon &= -i \int_{r < R-2\epsilon} d\Omega \psi^\dagger(\vec{k}, \vec{r}) V(\vec{r}) \int_{r' < R-\epsilon} G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\alpha} \cdot d\vec{S} \psi(\vec{k}, \vec{r}') \\
 &= c^2 \int_{r=R-2\epsilon} \psi^\dagger(\vec{k}, \vec{r}) \vec{\alpha} \cdot d\vec{S} \int_{r'=R-\epsilon} G(\vec{r}, \vec{r}') \vec{\alpha} \cdot d\vec{S}' \psi(\vec{k}, \vec{r}')
 \end{aligned}
 \tag{2.49}$$

Como a função de onda de prova (2.41), a ser substituída em (2.49) está expressa em termos de harmônicos esféricos, é necessário que a função de Green a ser utilizada em (2.49) seja apresentada com a mesma dependência. A transformação de (2.37) é realizada no Apêndice B, donde se obtém

$$\begin{aligned}
 G(\vec{r}, \vec{r}') &= \sum_{\kappa\mu} \sum_{\kappa'\mu'} B_{\kappa\mu; \kappa'\mu'} \left[\begin{array}{l} j_\ell(pr) \chi_\kappa^\mu(\vec{r}) \\ -\frac{p}{c} j_{\bar{\ell}}(pr') \chi_{-\kappa}^\mu(\vec{r}') \end{array} \right] \times \\
 &\times [j_\ell(pr') \chi_{\kappa'}^{\mu'}(\vec{r}') - \frac{p}{c} j_{\bar{\ell}}(pr') \chi_{-\kappa'}^{\mu'}(\vec{r}')] \\
 &+ \sum_{\kappa\mu} p \left[\begin{array}{l} j_\ell(pr) \chi_\kappa^\mu(\vec{r}) \\ -\frac{p}{c} j_{\bar{\ell}}(pr) \chi_{-\kappa}^\mu(\vec{r}) \end{array} \right] \times \\
 &\times [n_\ell(pr) \chi_{\kappa'}^{\mu'}(\vec{r}') - \frac{p}{c} n_{\bar{\ell}}(pr') \chi_{-\kappa'}^{\mu'}(\vec{r}')]
 \end{aligned}
 \tag{2.50}$$

j_ℓ e n_ℓ são funções esféricas de Bessel, os coeficientes $B_{\kappa\mu; \kappa'\mu'}$ dependem de W e \vec{k} e são relacionados com as constantes estruturais $A_{\ell m; \ell' m'}$ do método não relativístico.

Substituindo-se (2.50) e (2.41) em (2.49) e efetuando-se o limite $\epsilon \rightarrow 0$, obtém-se para Λ

$$\Lambda = \sum_{\kappa\kappa'} \sum_{\mu\mu'} C_{\kappa\mu} \Lambda_{\kappa\mu\kappa'\mu'} C_{\kappa'\mu'}
 \tag{2.51}$$

onde

$$\Lambda_{\kappa\mu; \kappa'\mu'} = [cg_{\kappa}(R)j_{\ell}(pR) - pS_{\kappa}f_{\kappa}(R)j_{\bar{\ell}}(pR)] \times$$

$$\times \left[B_{\kappa\mu; \kappa'\mu'} + p\delta_{\kappa\kappa'}\delta_{\mu\mu'} \frac{cg_{\kappa}(R)n_{\ell}(pR) - pS_{\kappa}f_{\kappa}(R)n_{\bar{\ell}}(pR)}{cg_{\kappa}(R)j_{\ell}(pR) - pS_{\kappa}f_{\kappa}(R)j_{\bar{\ell}}(pR)} \right] \times$$

$$\times [cg_{\kappa}(R)j_{\ell}(pR) - pS_{\kappa}f_{\kappa}(R)j_{\bar{\ell}}(pR)] \quad (2.52)$$

Aplicando-se o princípio variacional

$$\sum_{\kappa\kappa'} \sum_{\mu\mu'} \Lambda_{\kappa\mu; \kappa'\mu'} C_{\kappa'\mu'} = 0 \quad (2.53)$$

o que só é satisfeito se o determinante da matriz $\Lambda_{\kappa\mu; \kappa'\mu'}$ desaparecer. Dividindo-se cada linha e cada coluna da matriz por:

$$[cg_{\kappa}(R)j_{\ell}(pR) - pS_{\kappa}f_{\kappa}(R)j_{\bar{\ell}}(pR)] \quad (2.54)$$

obtém-se a equação secular

$$\det \left| B_{\kappa\mu; \kappa'\mu'} + p\delta_{\kappa\kappa'}\delta_{\mu\mu'} \left[\frac{cg_{\kappa}(R)n_{\ell}(pR) - pS_{\kappa}f_{\kappa}(R)n_{\bar{\ell}}(pR)}{cg_{\kappa}(R)j_{\ell}(pR) - pS_{\kappa}f_{\kappa}(R)j_{\bar{\ell}}(pR)} \right] \right| = 0 \quad (2.55)$$

que dá a relação desejada entre W e \vec{k} .

A equação (2.55) é muito parecida com a forma não relativística (2.31)

$$\det \left| A_{\lambda m; \lambda' m'} + \kappa\delta_{\lambda\lambda'}\delta_{mm'} \frac{n'_{\lambda} - n_{\lambda} L_{\lambda}}{j'_{\lambda} - j_{\lambda} L_{\lambda}} \right| = 0$$

a qual pode ser reduzida, quando se toma o limite não relativístico ($c \rightarrow \infty$), exceto para a degeneração do spin.

CAPÍTULO III

POTENCIAL DO CRISTAL

Como foi mencionado no Cap. 1, nos métodos APW e KKR, o potencial para um elétron é tomado na forma "muffin-tin". Este potencial idealizado é esfericamente simétrico no interior de esferas centradas em cada sítio atômico e constante na região entre as esferas, como é mostrado na Fig. 3.1. Os raios das esferas para os diferentes tipos de átomos podem diferir, embora seja usualmente vantajoso tomar as esferas tão grandes quanto possível.

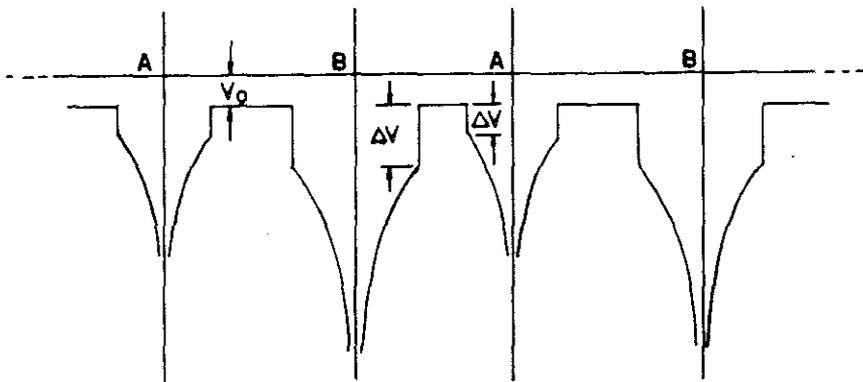


FIGURA 3.1 - Aproximação do potencial "muffin-tin" para um reticulado linear.

Para simplificar as aplicações dos dois métodos, um valor constante tem sido acrescido ao potencial no interior das esferas, de modo que na região externa o potencial seja nulo.

Às vezes é conveniente considerar o potencial cristá



lino como a soma do potencial "muffin-tin" mais correções. Estas correções incluem termos não esféricos no interior das esferas bem como contribuições não constantes fora delas.

É interessante analisar a aproximação "muffin-tin" de um ponto de vista puramente geométrico. Construindo-se esferas que se tocam em torno de cada átomo na célula unitária para uma estrutura cristalina monoatômica, é possível determinar a fração do volume da célula unitária fora das esferas. No caso fcc, bcc e cúbica simples, essas frações são 0,26, 0,32 e 0,48, respectivamente. Para a estrutura hcp com uma razão c/a ideal, a fração é a mesma da fcc. Por outro lado, o valor correspondente para a estrutura do diamante é 0,66. É razoável esperar que a aproximação "muffin-tin" seja mais adequada para aplicações em estruturas de agrupamento compacto, onde a maior fração do volume da célula unitária está contido no interior da esfera e o potencial constante estende-se sobre uma região relativamente menor da célula unitária.

No cálculo do potencial cristalino a maior dificuldade encontrada é na determinação precisa do potencial de troca. Em geral, o potencial de troca depende não somente do vetor de onda k , mas também do índice da banda n . Tendo em vista que as soluções da equação radial de Schrödinger contém uma única expressão para a energia potencial, é necessário introduzir no potencial algum valor médio da troca.

A expressão mais popular para o valor médio do potencial de troca foi sugerida por Slater⁽¹⁸⁾ em que ele é proporcional à raiz cúbica da densidade de carga.

No processo de construção do potencial "muffin-tin"

sugerido por Mattheis⁽³⁴⁾ e empregado neste trabalho, os potenciais atômicos utilizados são os obtidos pelos cálculos de campo autoconsistente de Hartree-Fock-Slater. Uma boa discussão desse método, bem como uma tabela com resultados para todos os elementos são encontrados no trabalho de Herman e Skilman⁽³⁵⁾. Cálculos similares, baseados na equação de Dirac, foram efetuados por Liberman et al.⁽³⁶⁾ para elementos pesados em que os efeitos relativísticos devem ser considerados.

O potencial total de Coulomb em um dado ponto da "rede" tem sido representado pelo potencial do átomo neutro de Coulomb mais as contribuições dos potenciais Coulombianos dos vizinhos.

Os efeitos dos potenciais vizinhos são incluídos, expandindo-se em harmônicos esféricos em relação à origem do átomo central. Considere o ponto P da Figura 3.2, ele tem coordenadas (r_1, θ_1, ϕ_1) e (r_2, θ_2, ϕ_2) com relação às duas origens 1 e 2, respectivamente.

Deseja-se expandir a função

$$\psi_{\ell m}(r_1, \theta_1, \phi_1) = f_{\ell}(r_1) Y_{\ell m}(\theta_1, \phi_1) \quad (3.1)$$

com origem em 1, em termos dos harmônicos esféricos com origem em 2.

$$\psi_{\ell m}(r_1, \theta_1, \phi_1) = \sum_{\ell' = m}^{\ell} \sum_{m' = \ell}^m \alpha(\ell' m' | \ell m) Y_{\ell' m'}(\theta_2, \phi_2) \quad (3.2)$$

Multiplicando-se ambos os lados de (3.2) por $Y_{\ell' m'}^*(\theta_2, \phi_2)$ e integrando-se as variáveis angulares, vem

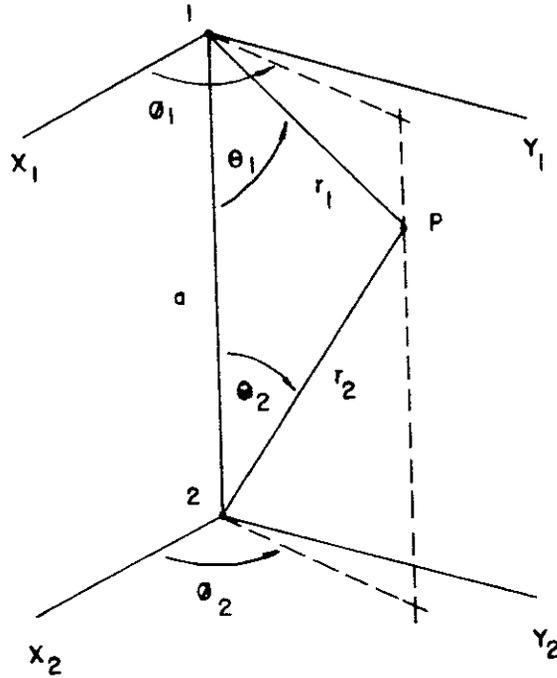


FIGURA 3.2 - Coordenadas esféricas de um ponto P medidas em relação a duas origens separadas de a.

$$\alpha(\ell'm' | \ell m) = \int Y_{\ell'm'}^*(\theta_2, \phi_2) \Psi_{\ell m}(r_1, \theta_1, \phi_1) d\Omega \quad (3.3)$$

$$d\Omega = \text{sen}\theta d\theta d\phi \quad . \quad (3.4)$$

As variáveis r_1 e r_2 são mostradas na Figura e satisfazem às condições:

$$r_1^2 = a^2 + r_2^2 - 2ar_2 \cos\theta_2 \quad (3.5)$$

$$\phi_1 = \phi_2 \quad (3.6)$$

$$r_1 \cos\theta_1 + r_2 \cos\theta_2 = a \quad (3.7)$$

$$r_1 \text{ sen}\theta_1 = r_2 \text{ sen}\theta_2 \quad , \quad (3.8)$$

onde a é a distância entre as duas origens.

Os coeficientes da expansão em (3.3) foram tabelados por Löwdin⁽³⁷⁾; por esta razão o método é frequentemente referido como expansão α de Löwdin.

Para se obter o potencial Coulombiano cristalino com simetria esférica, incluem-se na expansão somente os termos com $\ell = 0$. Daí, tomando-se $\ell = m = 0$ em (3.1), vem:

$$\psi_{0,0}(r_1) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} f(r_1) \quad . \quad (3.9)$$

Mantendo somente o termo com $\ell' = m' = 0$ em (3.2) e utilizando (3.3), obtém-se:

$$f(a|r_2) = \alpha(00|00) = \frac{1}{4\pi} \int f(r_1) d\Omega \quad . \quad (3.10)$$

De (3.5) observa-se que r_1 não depende de ϕ_2 . Daí a integração de (3.10) em relação a ϕ_2 dá simplesmente 2π . A integral remanescente pode ser transformada por uma mudança de variável, dando

$$\alpha(00|00) = \frac{1}{2} \frac{1}{ar_2} \int_{|a-r_2|}^{|a+r_2|} r_1 f(r_1) dr_1 \quad , \quad (3.11)$$

onde foi usado (3.5)

$$\text{sen}\theta_2 d\theta_2 = r_1 \frac{dr_1}{ar_2} \quad . \quad (3.12)$$

O resultado final de (3.10) é, portanto,

$$f(a|r_2) = \frac{1}{2ar_2} \int_{|a-r_2|}^{|a+r_2|} r_1 f(r_1) dr_1 \quad . \quad (3.13)$$

Esta é a contribuição em r_2 , medida da origem 2, devido à função $f(r_1)$ centrada na origem 1.

As contribuições Coulombianas são dadas por:

$$V_0(r) = 2 \frac{Z}{r} - U_0(r) \quad , \quad (3.14)$$

onde Z é a carga do núcleo e $U_0(r)$ é a contribuição eletrônica, isto é, a solução da equação de Poisson

$$\nabla^2 U_0(r) = -8\pi \rho_0(r) \quad (3.15)$$

$$\rho_0(r) = \sum_{\text{ocupado}} |\psi_{\ell m}|^2 \quad . \quad (3.16)$$

O procedimento é obter $\rho_0(r)$ através dos cálculos do campo autoconsistente de Hartree-Fock e após resolver a equação de Poisson (3.15) para se obter $U_0(r)$.

As contribuições dos átomos vizinhos são determinadas a partir de (3.13), como foi visto.

Finalmente, a contribuição de troca é tratada usando-se a aproximação de troca do elétron livre de Slater

$$V_x(r) = -6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad , \quad (3.17)$$

onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica do cristal, obtida adicionando-se a densidade eletrônica do átomo $\rho_0(r)$ com contribuições dos átomos vizinhos consideradas através da utilização novamente do método de expansão da função alfa de Löwdin⁽³⁷⁾, de modo análogo ao da obtenção de (3.13).

O potencial será dado pela soma das duas parcelas :
Coulombiana e de troca

$$V_T(r) = V_C(r) + V_X(r) \quad . \quad (3.18)$$

Este potencial é esfericamente simétrico no interior das esferas e possui uma variação muito pequena nas regiões entre as esferas, de modo que é possível igualá-lo ao valor médio nestas regiões.

Subtraindo-se do potencial no interior das esferas o potencial no exterior, este último torna-se nulo, e a expressão final do potencial no interior é

$$V(r) = V_T(r) - V_{med} \quad . \quad (3.19)$$

CAPÍTULO IV

SIMETRIA

O estudo das simetrias de cristais fornece um meio importante de descrever estados e a realizar transições. Na seção 1.2 discutiu-se a simetria de translação, fez-se referência à de rotação e definiu-se a zona de Brillouin.

É de grande significação que sólidos possuam simetrias envolvendo translação, rotação e reflexão, sendo possível estabelecer um princípio fundamental, segundo o qual, os operadores de mecânica quântica que representam operações de simetria do cristal devem comutar com o respectivo Hamiltoniano ; isto permite a derivação de restrições limitando os possíveis Hamiltonianos, a classificação dos autoestados de acordo com as simetrias e a determinação de regras de seleção para transições entre os estados.

Além de um estudo sucinto sobre grupos duplos, utilizados nos cálculos relativísticos de bandas de energia dos compostos de Sm, são apresentados neste capítulo, também de forma resumida, os grupos espaciais e simetria de inversão temporal. Há muitos livros que dão um tratamento adequado de teoria de grupos do ponto de vista físico, dos quais merecem destaque os de Wigner ⁽³⁸⁾, Heine ⁽³⁹⁾, Tinkam ⁽⁴⁰⁾, Slater ⁽⁴¹⁾ e Cornwell ⁽⁴²⁾, sendo o último exclusivamente dedicado à aplicação de teoria de grupos em bandas de energia eletrônicas em sólidos.

4.1 - GRUPOS ESPACIAIS

As propriedades formais dos grupos espaciais foram descritas por Seitz ⁽⁴³⁾, cuja notação é extensivamente utilizada. Um operador de um grupo espacial contém uma parte que é uma rotação própria ou imprópria α e uma parte de translação t e é representado pelo símbolo $\{\alpha|t\}$. Este operador corresponde a transformação de coordenadas

$$x' = \alpha x + t \quad (4.1)$$

α pode ser representado por uma matriz ortogonal 3×3 . Dois operadores $\{\alpha|t\}$ e $\{\beta|t'\}$ multiplicam da seguinte forma:

$$\{\beta|t'\}\{\alpha|t\} = \{\beta\alpha|\beta t+t'\} \quad (4.2)$$

O operador unitário é $\{\epsilon|0\}$ e pode ser verificado, utilizando a regra de multiplicação, que o operador inverso de $\{\alpha|t\}$ é:

$$\{\alpha|t\}^{-1} = \{\alpha^{-1}|-\alpha^{-1}t\} \quad (4.3)$$

O operador que representa uma translação do reticulado do \vec{R}_i é designado por $\{\epsilon|\vec{R}_i\}$. Como a soma de dois vetores do reticulado é um outro vetor do reticulado e como cada $\{\epsilon|\vec{R}_i\}$ tem um inverso $\{\epsilon|-\vec{R}_i\}$ fica claro que as translações do reticulado formam um grupo, que é Abeliano, isto é, seus membros comutam entre si.

O grupo de translação do reticulado é evidentemente

um subgrupo do grupo espacial e é um subgrupo invariante, isto é, se \vec{R}_i é um vetor do reticulado direto, $\alpha\vec{R}_i$ também o é. Esta propriedade é usada para definir um grupo espacial, que é aquele que possui um subgrupo invariante de translações puras. Em um espaço de dimensões finitas o número de grupos espaciais possíveis é finito: no espaço tridimensional há 230 grupos espaciais.

Quando a parte de translação dos operadores $\{\alpha|t\}$ são translações do reticulado os grupos espaciais são chamados de simórficos. Os elementos $\{\alpha|0\}$ dos grupos espaciais simórficos formam um subgrupo conhecido como grupo pontual.

As rotações α que formam um grupo pontual não são arbitrárias, somente rotações de $\pi/2$ e $\pi/3$ ou múltiplas destas são permitidas. Há somente 32 grupos pontuais possíveis nos cristais e suas propriedades são descritas em detalhes por Koster et al. (44).

4.2 - REPRESENTAÇÕES IRREDUTÍVEIS DE GRUPOS PONTUAIS

A utilização da teoria de grupos baseia-se num princípio geral de Mecânica Quântica que diz que as funções de onda de um sistema quântico devem formar base para uma representação irredutível do grupo de operadores que comutam com o Hamiltoniano do sistema.

Dois teoremas gerais sobre representações irredutíveis são muito importantes para as aplicações da teoria de grupos em estado sólido.

- 1º) O número de representações irredutíveis é igual ao número de classes.

2º) A soma dos quadrados das dimensões das representações irredutíveis é igual ao número de operações do grupo.

As representações irredutíveis de um grupo finito são frequentemente descritas pela tabela característica. A característica é o traço de uma representação matricial. Da invariância do traço sob transformação de similaridade segue-se que 1º a característica é a mesma para todas as operações de uma dada classe e, 2º ela é independente da escolha das funções de base para a representação.

Para aplicações em física do estado sólido é frequentemente necessário encontrar combinações lineares de um conjunto de funções de base que transformam de acordo com uma dada representação irredutível. Esta construção pode ser feita utilizando uma técnica de projeção, assim descrita: seja α uma transformação ortogonal de coordenadas qualquer, seja O_α um operador associado a α , e que atuando sobre a função $\phi(r)$ a transforma em uma nova função $\phi'(\vec{r}) = O_\alpha \phi(r)$ tal que

$$\phi'(\vec{r}') = O_\alpha \phi(\vec{r}') = \phi(\vec{r}) \quad . \quad (4.4)$$

A equação (4.4) implica que o valor da função transformada no ponto transformado é o mesmo que o da função original no ponto original. O ponto físico \vec{r} e a função $\phi(\vec{r})$ são deixados exatamente como estavam, mas são descritos agora como \vec{r}' e $\phi(\vec{r}')$. Isto é

$$O_\alpha \phi(\alpha \vec{r}) = \phi(\vec{r}) \quad . \quad (4.5)$$

O_α tem uma correspondência unívoca com α tal que é possível substituir-se O_α por α , e

$$\alpha\phi(\vec{r}) = \phi(\alpha^{-1}\vec{r}) \quad . \quad (4.6)$$

Supondo-se que $\phi(\vec{r})$ transforma de acordo com a j -ésima linha de i -ésima representação irredutível de um grupo de operadores, dos quais α é um dos membros, e que d_i é a dimensão da representação, há d_i funções, uma das quais é $\phi(\vec{r})$, cuja transformação pode ser dada pelas combinações lineares das transformações das outras pelas operações do grupo, isto é,

$$\alpha\phi_{ij}(\vec{r}) = \sum_{m=1}^{\ell} [\alpha]_{i,mj} \phi_{im}(\vec{r}) \quad (4.7)$$

$[\alpha]_{i,mj}$ designa o m -ésimo elemento da representação matricial da operação α na i -ésima representação. As funções $\phi_{ij}(\vec{r})$ são denominadas de parceiras e j indica a linha da representação.

A construção de funções que transformam de acordo com uma representação específica é realizada da seguinte forma: inicialmente multiplica-se (4.7) por $[\alpha]_{i,mj}^*$ e o resultado é adicionado a todas as operações g do grupo, assim:

$$\sum_{\alpha} [\alpha]_{i',m'j'}^* \alpha \phi_{ij}(\vec{r}) = \sum_{\alpha} \sum_m [\alpha]_{i',m'j'} [\alpha]_{i,mj} \phi_{im}(\vec{r}) \quad (4.8)$$

em virtude do teorema da ortogonalidade

$$\sum_{\alpha} [\alpha]_{i',m'j'}^* [\alpha]_{i,mj} = \left(\frac{g}{d}\right) \delta_{ii'} \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad , \quad (4.9)$$

e portanto

$$\sum_{\alpha} [\alpha]_{i',m',j'}^* \alpha \phi_{ij}(\vec{r}) = \left(\frac{g}{d}\right) \delta_{ii'} \delta_{jj'} \phi_{im'}(\vec{r}) \quad (4.10)$$

no caso particular em que $j = j' = m'$ e $i = i'$ obtém-se

$$\phi_{ij}(\vec{r}) = \left(\frac{d}{g}\right) \sum_{\alpha} [\alpha]_{ijj}^* \alpha \phi_{ij}(\vec{r}) \quad (4.11)$$

Este resultado pode ser usado para exprimir uma função arbitrária $F(\vec{r})$ por uma combinação linear de funções $\phi_{ij}(\vec{r})$, pertencentes a várias linhas das representações irreduzíveis do grupo.

$$F(\vec{r}) = \sum_{ij} a_{ij} \phi_{ij}(\vec{r}) \quad (4.12)$$

em que a_{ij} são coeficientes. Um resultado importante é obtido tomando-se a soma

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} [\alpha]_{ijj}^* \alpha F(\vec{r}) &= \sum_{i',j'} a_{i',j'} \sum_{\alpha} [\alpha]_{i',jj}^* \alpha \phi_{i',j'}(\vec{r}) = \\ &= \left(\frac{g}{d}\right) \sum_{i',j'} a_{i',j'} \delta_{ii'} \delta_{jj'} \phi_{i',j'}(\vec{r}) = \left(\frac{g}{d}\right) a_{ij} \phi_{ij}(\vec{r}) . \end{aligned} \quad (4.13)$$

De (4.13) conclui-se que a soma de todas as operações do grupo de $[\alpha]_{i',jj}^* \alpha F(\vec{r})$, sendo $F(\vec{r})$ uma função arbitrária se não é nula, é uma função que transforma de acordo com a j -ésima linha da i -ésima representação irreduzível. A eq. (4.13) produz uma técnica de projeção, já que o operador $\sum [\alpha]_{ijj}^* \alpha$ decompõe a função $F(\vec{r})$ arbitrária em funções de base com simetria específica.

4.3 - GRUPOS DUPLOS

Quando se considera o spin do elétron, há necessidade de se modificar a teoria apresentada em virtude de sua descrição ser feita por uma função de onda de duas componentes ou pelo espinor de Pauli.

Há diferenças fundamentais na descrição dos efeitos de rotações em um espinor, quando comparados com os efeitos sobre uma função de onda em que não se considera o spin. Existem dois operadores quânticos que correspondem à mesma transformação física de pontos no espaço. São esses operadores, melhor que as transformações físicas que representam, que formam o grupo das representações requeridas.

Seja χ_V um espinor em um sistema de coordenadas XYZ e seja (R) uma rotação caracterizada pelos ângulos de Euler α , β e γ , em um novo sistema de coordenadas X'Y'Z', o espinor é:

$$\chi'_V = \sum D_V^{1/2}(R) \chi_V \quad (4.14)$$

O resultado está expresso em termos da matriz $D^{1/2}$, que pertence à representação $j = 1/2$ do grupo de rotação e pode ser dada por:

$$D^{1/2}(R) = \begin{pmatrix} \exp[-i(\alpha+\gamma)/2] \cos \beta/2 & -\exp[-i(\alpha-\gamma)/2] \sin \beta/2 \\ \exp[i(\alpha-\gamma)/2] \sin \beta/2 & \exp[i(\alpha+\gamma)/2] \cos \beta/2 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

A dependência de (4.15) de metades de ângulos leva ao duplo valor dos operadores quânticos já que se um dos ângulos

de Euler é aumentado de 2π a transformação física não se altera, mas a representação matricial troca de sinal.

As funções de onda de interesse dependem da posição e do estado de spin e podem ser expressas pelo produto

$$\psi_{\ell, i, s}(\vec{r}) = S_{\phi_{\ell, i}}(\vec{r}) \chi(s) \quad (4.16)$$

em que $\chi(s)$ é a componente do espinor de Pauli e $S_{\phi_{\ell, i}}(\vec{r})$ é uma função de posição, que pode ser uma função de base para a i -ésima linha da ℓ -ésima representação irredutível de algum grupo pontual, o índice s aplicado a $\phi_{\ell, i}(\vec{r})$ indica que ela está associada a uma das componentes do espinor.

Para se determinar as propriedades de transformação de $\psi_{\ell, i, s}(\vec{r})$ tanto a variável de espaço, como a de spin devem ser consideradas. Seja o operador Q_R que induz a transformação (R) em $\psi_{\ell, i, s}(\vec{r})$ e que pode ser tomado como o produto de duas matrizes; uma associada à transformação espacial e a outra à transformação de spin, isto é:

$$\begin{aligned} Q_R \psi_{\ell, i, s}(\vec{r}) &= \sum_{m=1}^d [\alpha]_{mi} S_{\phi_{\ell, i}}(\vec{r}) \sum_{s=1}^2 D_S^{1/2} \chi(s) \\ &= \sum_{m, s} [\alpha_{m, i}(R) D_S^{1/2}(R)] \psi_{\ell, m, s} \quad . \end{aligned} \quad (4.17)$$

donde se conclui que $\psi_{\ell, i, s}$ transforma conforme o produto direto das representações $S_{\phi_{\ell, i}}$ e $D^{1/2}$, em virtude do duplo valor de $D^{1/2}$ ocorre a duplicação da representação do produto direto.

Seja agora o grupo G , formado pelos operadores Q_R que correspondem às transformações R que pertencem ao grupo pontu

al g . O grupo G tem duas vezes mais elementos que o grupo g , por isso recebe o nome de grupo duplo. G é homomórfico a g e pelo princípio geral da teoria quântica as funções de onda devem formar uma base para as representações irredutíveis de G .

As representações irredutíveis de g , podem ser estendidas para formarem as representações de G , associando-se a mesma matriz as duas operações de G que correspondem a uma determinada operação R de g . Como G contém mais classes que g , em virtude de ter mais operações, deve necessitar de representações irredutíveis adicionais. Estas possuem a propriedade que duas matrizes E e \bar{E} que correspondem à identidade ϵ de g , tem características que diferem somente no sinal. Os espinores transformam de acordo com as representações adicionais que são também denominadas de "extras".

Cada elemento de g tem dois elementos correspondentes em G , se R é um elemento de g os correspondentes em G são R' e \bar{R}' tal que $\bar{R}' = \bar{E}R'$, como \bar{E} é o negativo da matriz unidade, a característica de \bar{R}' tem sinal oposto à de R' .

Se um conjunto de elementos $\{R\}$ é uma classe em g , então os elementos $\{R'\}$ formam uma classe em G e normalmente os elementos $\{\bar{R}'\}$ formam uma outra classe. Uma exceção ocorre se $\{R\}$ é uma rotação de π em que G e g contêm uma outra rotação em torno de um eixo perpendicular ao da primeira rotação, ou uma reflexão em um plano contendo o eixo. Neste caso $\{R', \bar{R}'\}$ formam uma única classe em G .

A diferença entre o número de classes em G e em g dá o número de representações irredutíveis adicionais em G . Estas representações é que devem ser utilizadas para descrever as

transformações dos espinores, conforme foi mencionado acima.

A representação obtida do produto direto de $[\alpha]_m$ por $D^{1/2}$ é redutível e pode ser decomposta em representações irreduzíveis dos grupos duplos, isto é,

$$[\alpha]_m \times D^{1/2} = \sum_i c_i v_i \quad (4.18)$$

em que c_i são coeficientes, v_i são as representações irreduzíveis de G e o somatório é uma soma direta. A equação (4.18) pode ser interpretada fisicamente como a quebra da degeneração do estado ℓ pelo acoplamento spin-órbita em estados de simetria i . Somente as representações irreduzíveis adicionais (extras) de G estão incluídas no somatório.

As tabelas características para as representações adicionais de todos os grupos duplos formados dos 32 grupos pontuais, também estão incluídas no trabalho de Koster et al. (44).

4.4 - INVERSÃO TEMPORAL

Wigner (45) demonstrou que degenerações extras podem ocorrer em virtude da simetria de inversão temporal. Os efeitos de inversão temporal podem ser observados para três casos diferentes, dependendo da natureza das matrizes complexas, que formam uma apresentação irreduzível do grupo, e são:

- a) a matriz é real
- b) a matriz e sua conjugada pertencem a representações irreduzíveis não equivalentes
- c) a matriz e sua conjugada pertencem a representa -

ções equivalentes mas são distintas.

Para elétrons com spin observa-se para cada caso:

- a) há uma degeneração extra e a representação da matriz é sempre duplicada
- b) há uma degeneração extra e as duas representações das matrizes estão sempre juntas
- c) não há degeneração.

A diferença em relação ao caso do elétron sem spin é que a e c estão trocados.

CAPÍTULO V

MÉTODOS COMPUTACIONAIS

A aplicação prática do método KKR relativístico é efetuado por computador e há necessidade de alguns desenvolvimentos matemáticos principalmente de cálculos numéricos que são apresentados a seguir.

5.1 - SOLUÇÃO NUMÉRICA DA EQUAÇÃO DE POISSON

O processo adotado é semelhante ao sugerido por Louks ⁽⁴⁶⁾ e objetiva encontrar o potencial eletrostático consistente com a equação de Poisson (3.15)

$$\nabla^2 V(r) = -8\pi\rho(r)$$

em que ρ é a densidade eletrônica, calculada relativisticamente por Liberman et al. para todos os elementos.

É conveniente, de início, fazer-se uma mudança de variáveis

$$x = \log r \tag{5.1}$$

$$U = e^{x/2} V \tag{5.2}$$

e a equação de Poisson torna-se

$$U'' = \frac{1}{4} U - g \tag{5.3}$$

$$g = 8\pi e^{\frac{5}{2}x} \tag{5.4}$$

Para se aproximar (5.3) a um conjunto de diferenças finitas, deve-se expandir $U(x \pm \Delta)$ em torno de um ponto arbitrário considerado e utilizar a série de Taylor.

Adicionando as expressões obtidas, derivando a soma e desprezando os termos com derivada maior que 4ª ordem, vem

$$\Delta U^{IV}(x) = U''(x+\Delta) + U''(x-\Delta) - 2U''(x) \tag{5.5}$$

A derivada 2ª pode ser determinada em (5.5), utilizando-se (5.3) que, substituída na soma dos desenvolvimentos de série de Taylor, resulta em

$$AU_{j+1} + BU_j + AU_{j-1} + D_j = 0 \tag{5.6}$$

onde

$$A = 1 - \frac{\Delta^2}{48} \tag{5.7}$$

$$B = -2 \left(1 + \frac{5\Delta^2}{48} \right) \tag{5.8}$$

$$D_j = \frac{\Delta^2}{12} (g_{j+1} + 10g_j + g_{j-1}) \tag{5.9}$$

Cada valor $U_j = U(x_j)$ relaciona-se com dois valores vizinhos de acordo com (5.5) e, para a solução aproximada destas equações, introduz-se a relação de recorrência

$$U_j = E_j + \frac{U_{j+1}}{F_j} \tag{5.10}$$

Substituindo-se (5.10) em (5.6) obtém-se

$$AU_{j+1} + B\left(E_j + \frac{U_{j+1}}{F_j}\right) + A\left(E_j - \frac{U_j}{F_{j-1}}\right) + D_j = 0 \quad (5.11)$$

utilizando (5.10), elimina-se U_j de (5.11)

$$U_{j+1} \left[A + \frac{B}{F_j} + \frac{A}{F_{j-1} - F_j} \right] + \left[BE_j + \frac{A(E_{j-1} + E_j)}{F_{j-1}} + D_j \right] = 0 \quad (5.12)$$

Da expressão (5.12) obtém-se

$$F_j = -\frac{B}{A} - \frac{1}{F_{j-1}} \quad (5.13)$$

$$E_j = -\frac{D_j + AE_{j-1}}{A\left(\frac{B}{A} + \frac{1}{F_{j-1}}\right)} \quad (5.14)$$

A e B só dependem do intervalo adotado Δ .

Especificando a condição limite em $r = 0$, determinam-se os valores de E_1 e F_1 e com (5.13) e (5.14) os valores de E_j e F_j para $j = 1, 2, 3, \dots, J-1$. A condição limite de $r \rightarrow \infty$ é utilizada para se determinar U_J e os U_j para $j = J-1, J-2, \dots, 1$ podem então ser calculados, utilizando-se os valores de E_j e F_j juntamente com (5.10).

5.2 - FUNÇÕES ESFÉRICAS DE BESSEL

As funções esféricas de Bessel têm argumentos pr e se uma configuração particular, tal como de esferas atômicas

que se tangenciam é adotada, eles são independentes da constante de reticulado. Estas funções satisfazem à relação de recorrência

$$\left(\frac{2\ell+1}{x}\right)j_\ell(x) = j_{\ell-1}(x) + j_{\ell+1}(x) \quad (5.15)$$

ou

$$j_\ell(x) = \left(\frac{2\ell+3}{x}\right)j_{\ell+1}(x) - j_{\ell+2}(x) \quad (5.16)$$

Para $x = 0$ toma-se $j_0(0) = 1,0$ e $j_\ell(0) = 0,0$ para $\ell = 1,2,\dots \dots \ell_{\max}$.

O cálculo de j_ℓ está discutido em detalhes no livro de Corbató e Uretsky ⁽⁴⁷⁾, que mostraram ser a relação de recorrência crescente em ℓ válida somente para determinados valores de x , enquanto que para ℓ decrescente é precisa para qualquer valor de x . Se L é a maior ordem de ℓ a relação decrescente é iniciada escolhendo-se dois números \bar{j}_γ e $\bar{j}_{\gamma+1}$ em que γ é um inteiro maior que L . Com estes valores iniciais a relação de recorrência produz um conjunto de números \bar{j}_ℓ que são iguais a uma constante vezes a função esférica de Bessel j_ℓ para qualquer precisão desejada.

5.3 - INTEGRAÇÃO NUMÉRICA DAS EQUAÇÕES RADIAIS

As funções radiais f e g satisfazem o par de equações diferenciais (2.47)

$$\frac{df}{dr} = \frac{\kappa-1}{r} f - (W-1-V)g$$

$$\frac{dg}{dr} = (W-V+1)f - \frac{\kappa+1}{r} g$$

Fazendo $f = F/r$ e $g = G/r$ e substituindo r por e^x ,
obtem-se

$$G' = e^x(W-1-V)F - \kappa G \quad (5.17)$$

$$F' = \kappa F - e^x(W+1-V)G \quad (5.18)$$

Um processo preciso para se resolver este par de equações utiliza a combinação dos métodos Runge-Kutta e Milne. Os valores iniciais são determinados pelas condições de contorno na origem das coordenadas. O limite de validade é estabelecido para $x \rightarrow -\infty$.

De acordo com Hildebrand⁽⁴⁸⁾ o procedimento a ser seguido é fixar F ou G arbitrariamente para um valor x_1 de modo que $e^{x_1} \rightarrow -\infty$ e utilizar a expressão

$$\frac{F}{G} = \frac{f}{g} \approx 1 - \frac{\kappa \sqrt{\kappa^2 - 4Z^2}}{2Z} \quad (5.19)$$

em que Z é a carga nuclear do elemento, para se determinar G ou F . Esses valores iniciais são utilizados para obter os valores de partida do método Milne.

5.4 - CONSTANTES ESTRUTURAIS

As constantes estruturais que aparecem na eq. (2.55)

$B_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^{(i, i')}$, são expressas por

$$B_{\kappa\mu, \kappa'\mu'}^{(i, i')} = \sum C(\ell, \frac{1}{2}j; \mu-s, s) A_{\ell\mu-s, \ell'\mu'-s}^{(i, i')} C(\ell', \frac{1}{2}j'; \mu-ss) \quad (5.20)$$

onde

$A_{\ell\mu-s; \ell'\mu'-s}$ são as constantes estruturais do método não relativístico, expressas por (2.27) e $C(\ell, \frac{1}{2}j; \mu-s, s)$ são os coeficientes de Clebsch Gordan e estão na Tabela 2.1.

As constantes estruturais não são independentes e podem ser obtidas de um número reduzido de constantes. Conforme foi sugerido por Kohn e Rostoker ⁽¹³⁾ e está mostrado no Apêndice A elas podem ser expressas por:

$$A_{\ell m; \ell' m'} = 4\pi i^{(\ell-\ell')} \sum_L \frac{1}{i^L} D_{LJ} C_{LM; \ell m; \ell' m'} \quad (5.21)$$

com $M = m-m'$ e $C_{LM; \ell m; \ell' m'}$ definido por:

$$C_{LM; \ell m; \ell' m'} = \int Y_{LM}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) d\Omega \quad (5.22)$$

O somatório em (5.21) só é efetuado para os seguintes valores de L

$$L = |\ell-\ell'|, |\ell-\ell'| + 2, \dots, |\ell+\ell'|$$

já que para valores diferentes os coeficientes C_{LM} se anulam.

As constantes D_{LJ} que dependem de E e de k podem ser calculadas como proposto por Ham e Segall ⁽⁴⁹⁾ que adotaram o procedimento de Ewald ⁽³¹⁾, decompondo D_{LJ} em três parcelas

$$D_{LJ} = D_{LJ}^{(1)} + D_{LJ}^{(2)} + D_{00} \delta_{L0} \quad (5.23)$$

$$D_{LJ}^{(1)} = -\frac{4\pi}{\Omega} \kappa^{-L} \exp\left(\frac{E}{\eta}\right) \sum |\vec{k}_n + \vec{k}|^2 \exp\left[\frac{-(\vec{k}_n + \vec{k})^2 / \eta}{(\vec{k}_n + \vec{k})^2 - E}\right] \times Y_{LJ}(K_n + k) \quad (5.24)$$

$$D_{LJ}^{(2)} = \pi^{-1/2} (-2)^{L+1} i^L \kappa^{-L} \sum_s r_s \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_s) \times Y_{LJ}(\vec{r}_s) \int_{\frac{1}{2}\eta}^{\infty} \xi^{2L} \exp\left[-\xi^2 r_s^2 + \frac{E}{4\xi^2}\right] d\xi \quad (5.25)$$

$$D_{00}^{(3)} = -\frac{\eta^{1/2}}{2\pi} \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(E/\eta)}{s!(2s-1)} \quad (5.26)$$

Na expressão (5.26) a linha no somatório indica que o termo $r_s = 0$ deve ser excluído. O parâmetro η é arbitrário e escolhido de modo a otimizar a convergência dos somatórios. As funções Y_{LJ} são escolhidas de modo a transformarem de acordo com as representações irredutíveis dos grupos dos vetores de onda, e com isto, os D_{LJ} , que não se transformam de acordo com estas representações, se anulam, o que reduz o número de D_{LJ} independentes calculados para ponto de simetria no espaço \vec{k} .

Uma grande vantagem do método de função de Green é que as constantes D_{LJ} são determinadas pela estrutura do reticulado e são independentes do potencial. A não ser por um fator de escala são também independentes da constante do reticulado.

Um processo numérico para o cálculo das constantes estruturais por computador, bastante eficiente foi desenvolvido por Davis⁽⁵⁰⁾ que utilizou-o na estrutura fcc.

5.5 - AUTOVALORES DO DETERMINANTE SECULAR

A determinação dos autovalores do determinante secular é realizada em duas etapas. Primeiro o determinante $(H-E)$ é calculado para um conjunto discreto de energias $E_n = E_0 + (n-1)\Delta E$ e os valores correspondentes são armazenados em um arranjo unidimensional $D(E_n)$. A tabela resultante é examinada numericamente ou graficamente para determinar as energias em que o determinante desaparece.

O método utilizado para se calcular o determinante foi o de eliminação Gaussiana com condensação pivotal cuja descrição de forma completa é encontrada em diversos livros de cálculo numérico, dos quais pode-se citar o de Wilkinson⁽⁵¹⁾ e Barros Santos⁽⁵²⁾. Esse método apresenta as seguintes vantagens: minimiza o erro do arredondamento; evita a divisão por zero; e testa a singularidade do sistema.

Após o cálculo do determinante secular para vários valores de energia, procede-se a determinação dos autovalores de energia para os quais $D(E) = 0$. Em termos gerais, o problema consiste em se encontrar os zeros de uma função $f(x)$, que é conhecida em vários pontos x_n distribuídos uniformemente em uma certa região. Colocando-se $f_n = f(x_n)$ é possível encontrar os intervalos em que a função muda de sinal examinando-se o sinal do produto $f_i f_{i+1}$ para sucessivas entradas na tabela. A mudança de sinal corresponde a um autovalor ou a uma singularidade.

CAPÍTULO VI

PROPRIEDADES DOS MONOCALCOGENÍDEOS DE SAMÁRIO

6.1 - INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras, incluindo o Ítrio e o Escândio, representam cerca de 16% de todos os elementos conhecidos. Combinações de terras raras com outros elementos dão um enorme número de tipos de compostos, alguns dos quais são semicondutores.

Propriedades semicondutoras são exibidas pelas séries dos calcogenetos ReX , Re_2X_3 , Re_3X_4 e compostos mais complexos (Re é um terra rara e X é O, S, Se, Te) e por alguns boratos. Em princípio, os pinictídeos ReB (B é N, P, As, Sb ou Bi) poderiam ser semicondutores de "gap" pequeno e os haletos ReC (C é F, Cl, Br ou I) semicondutores de grande "gap". Há ainda compostos semicondutores, ternários e quaternários, muito complexos, formados por terras raras e elementos 3d.

De todos estes compostos os mais intensamente estudados foram os monocalcogenídeos de terras raras ReX em que Re é Sm, Eu ou Yb. Todos eles cristalizam na estrutura NaCl e dependendo do estado de valência do íon terra rara eles podem ser metal ou semicondutores (metal se o íon é trivalente, semicondutor se bivalente). Em estado normal eles são, portanto, semicondutores.

Um semicondutor terra rara contém íons terras raras com uma camada interna 4f parcialmente preenchida. Os níveis 4f estão localizados no interior do átomo e são pouco influenciados por efeitos externos. Quando um composto é formado as camadas f não se superpõem, mas formam níveis localizados com densidades da ordem de 10^{20} cm^{-3} . As energias destes níveis podem repousar na banda proibida e atuar como níveis de impurezas. Este aspecto domina as propriedades de transporte e ótica destes semicondutores.

A presença de íons com camadas 4f parcialmente preenchidas é responsável pela falta de compensação dos momentos angulares orbital e de spin, o que pode provocar uma ordenação magnética.

Os monocalcogenetos de Samário passaram a despertar grande interesse após 1970 quando Jayaraman et al. ⁽⁵⁾ descobriram uma transição de fase isoestrutural semicondutor metal para o SmS, ao ser submetido à pressão hidrostática da ordem de 6.5 kbar à temperatura ambiente. Esta transição ocorre de forma descontínua com uma variação considerável de volume. Transições de fase isoestruturais, foram observadas também por eles no SmSe e SmTe, mas de forma contínua e a pressões bem mais elevadas.

As fases metálicas dos monocalcogenídeos de Samário apresentam propriedades físicas incomuns completamente diferentes de seus vizinhos metálicos e que estão associadas ao fenômeno de flutuação de valência ou de valência fracionária que ocorre nestes compostos devido aos íons de Sm.

No estudo destes compostos dois aspectos merecem ser destacados:

- 1º) a transição de fase semicondutor metal;
- 2º) flutuação de valência ou valência fracionária na fase metálica.

6.2 - CARACTERÍSTICAS COMO SEMICONDUTORES

Em temperatura ambiente e pressão atmosférica, SmS, SmSe e SmTe são semicondutores com "gaps" de energia de 0,20 eV, 0,46 eV e 0,63 eV, respectivamente. As variações das susceptibilidades magnéticas dos compostos com a temperatura são típicas de paramagnetismo de Van-Vleck. Isto significa que o estado fundamental $4f^6$ dos íons de Samário é não magnético e pelas regras de Russel-Saunders é 7F_0 . O valor constante da susceptibilidade abaixo de 100K resulta parcialmente do estado magnético excitado 7F_1 . A susceptibilidade é maior para o SmS que possui menor "gap", o que pode indicar que a interação dos estados localizados 4f com a banda, aumenta a susceptibilidade.

Em temperatura ambiente os compostos são negros e seus espectros de absorção ótica têm revelado a natureza atômica, localizada dos elétrons f.

6.3 - TRANSIÇÃO DE FASE SEMICONDUTOR METAL

Em princípio, a transição de fase nos compostos estudados é conseguida pela aplicação de pressão hidrostática, que em última instância provoca uma redução no volume atômico com a transferência de um elétron para a banda de condução e a redução do raio do íon de Samário, quando tem sua valência aumentada ($r_i = 1,14 \text{ \AA}$ para o Sm^{2+} e $r_i = 0,96 \text{ \AA}$ para o Sm^{3+}). Outro método para se conseguir a transição de fase é dopando os com-

postos com íons de elementos com raios menores que o do Sm, por exemplo, Yb ou Gd. Os íons de Sm rodeados de impurezas menores são atraídos para elas, resultando em uma compressão interna que produz no reticulado efeitos análogos aos da pressão hidrostática.

Um terceiro método utilizado somente para o SmS é o do polimento de filmes finos, que produz efeitos semelhantes ao da aplicação da pressão externa.

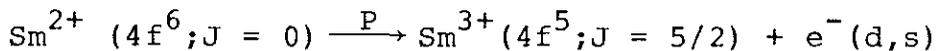
Na transição de fase são observados os seguintes efeitos:

- 1º) a transição é abrupta para o SmS e contínua para o SmSe e o SmTe;
- 2º) soluções sólidas de $\text{SmS}_{1-x}\text{Se}_x$ exibem mudanças graduais de abrupta para contínua com o aumento de x;
- 3º) a resistividade de todos os compostos reduz-se para aproximadamente $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$;
- 4º) a transição de fase altera a cor dos compostos, que passam do preto para dourado o SmS, castanho o SmSe, e púrpura o SmTe;
- 5º) ocorre uma variação anômala e considerável do volume dos compostos;
- 6º) a densidade de portadores cresce de cerca de 10^{19} na fase semicondutora para cerca de 10^{22} na fase metálica;
- 7º) as dependências da resistividade ρ da susceptibilidade magnética X e do coeficiente de reflexão, somente no SmS, da pressão, exibem efeitos de histerese quando a pressão é removida. A transição in -

versa para a fase semicondutora é acompanhada de considerável aumento de volume que frequentemente resulta em fratura da amostra;

8º) o efeito de histerese torna-se fraco em altas temperaturas e a extrapolação linear para amostras estequiométricas permite prever uma histerese zero na faixa de 670 a 730 K à pressão de 6,8kbar.

Geralmente a descrição aceita da transição de fase semicondutor metal para os compostos estudados, sob pressão é:



6.4 - ESTADO METÁLICO COM FLUTUAÇÃO DE VALÊNCIA

Exames cuidadosos dos resultados experimentais para os estados metálicos dos monocalcogenetos de Samário mostraram que suas propriedades físicas são basicamente diferentes das apresentadas pelos compostos metálicos de terras raras trivalentes.

Diferenças importantes ocorrem no parâmetro da estrutura cristalina, na susceptibilidade magnética, no espectro Mössbauer, no espectro de fotoemissão de Raio-X, na resistividade elétrica e no calor específico e que são discutidas a seguir.

Na fase metálica as constantes dos reticulados são menores, porque o raio do Sm^{3+} (0,964 Å) é menor que o do Sm^{2+} (1,143 Å). No entanto os valores experimentais das constantes do reticulado são cerca de 30% maiores que os valores previstos

se todos os íons Sm^{2+} fossem transformados em Sm^{3+} . Pode-se então supor que nesta fase o íon de Sm tem uma valência intermediária entre +2 e +3.

Este aspecto permite levantar 2 hipóteses: 1ª) a fase metálica é constituída de mistura de íons Sm^{2+} e Sm^{3+} sem que ocorra mudança de valência em cada íon (caso análogo ao Eu_3S_4 , Fe_3O_4 , etc); 2ª) o íon de Sm possui uma mistura de configurações, tipo $4f^6 \rightarrow 4f^5$ com funções de onda misturadas.

Na fase metálica e em altas temperaturas as susceptibilidades magnéticas dos compostos situam-se entre os valores esperados para os íons Sm^{2+} e Sm^{3+} como se houvesse mistura dos dois tipos de íons. Quando a temperatura tende a zero, ocorre saturação para valores finitos, o que levou Maple e Wohlleben (53) à conclusão que as flutuações de valência produzem misturas homogêneas e removem a divergência esperada dos íons Sm^{3+} . Aparentemente o spin f^5 tem uma perda de "memória" quando a configuração flutua.

Um deslocamento isomérico ocorre no espectro Mössbauer de um íon, quando a densidade de elétrons 5s é aumentada, se um íon 4f é removido. A posição média da linha Mössbauer é relacionada ao número médio de elétrons f por sítio e a largura da linha, independente da resolução experimental, é determinada pela raiz média quadrática das flutuações no número médio de elétrons f por sítio, e do tempo de flutuação (ou da energia de hibridização). Se o número médio de elétrons difere de sítio para sítio, duas linhas em princípio apareceriam. Se no entanto, uma única linha bem definida é encontrada, em energias intermediárias entre as energias características em que as linhas das

duas valências são esperadas, pode-se concluir que a largura da hibridização da banda f é muito maior que a diferença entre essas duas energias. O deslocamento isomérico é uma experiência muito importante porque através dele conclui-se que os compostos são de misturas de valência homogêneas. Para o SmS a experiência foi realizada para vários valores de pressão à temperatura ambiente por Coey et al. (54,55) que calcularam uma mudança súbita de valência de aproximadamente 2,1 à pressão de 4,0 kbar para aproximadamente 2,7 à pressão de 7,0 kbar e após encontraram um crescimento gradual até 2,8 em 11,0 kbar. Estes valores são similares aos obtidos pelos dados da constante do reticulado por Chatterjee et al. (56) de 2,8 para a fase metálica.

A presença dos dois estados de valência do Sm na fase metálica dos compostos estudados tem sido verificada diretamente pela espectroscopia de fotoemissão de Raio-X (XPS). Estes experimentos estão sumarizados por Campagna et al. (57) que mostram ser o espectro na fase metálica resultante da superposição dos espectros do Sm^{2+} e do Sm^{3+} . As valências intermediárias derivadas dos dados da espectrometria de fotoemissão de Raio-X, estão na faixa 2,6 a 2,8 e concordam razoavelmente bem com os valores deduzidos a partir das constantes do reticulado.

Um outro resultado importante da técnica de XPS é que estabelece um limite superior da frequência com que um elétron da camada f flutua entre as bandas f e de condução d . O tempo requerido para um Raio-X produzir uma emissão de elétron da camada f é da ordem de 10^{-17} s, que deve ser menor que a vida média das configurações f^5 e f^6 . Por outro lado, o efeito Mössbauer de compostos com mistura de valência é "lento" e mede apenas

um deslocamento isomérico, correspondente à média dos dois estados de valência, estabelecendo um limite inferior de 10^{11} s^{-1} para a frequência de flutuação.

As resistividades do SmSe e SmTe decrescem com a pressão e após a transição apresentam o comportamento metálico. O SmS também apresenta o mesmo comportamento mas apenas para temperaturas elevadas; em temperaturas baixas é observado um valor negativo para $\partial\rho/\partial T$ e a resistividade atinge um valor alto, da ordem de $1,3 \text{ m}\Omega\text{cm}$ em $4,2 \text{ K}$. Tal fato tem sido interpretado como uma outra transição de fase agora metal semiconductor de "gap" pequeno e que ainda não possui uma explicação teórica adequada.

O calor específico do SmS na fase metálica foi estudado por Bader et al. (58) e um coeficiente linear grande, $\gamma = 145 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ foi deduzido neste trabalho e, historicamente, tem sido tomado como uma indicação da grande densidade de estados no nível de Fermi devido à pequena largura da banda 4f.

Do exposto evidencia-se a importância do conhecimento detalhado dos estados eletrônicos dos compostos monocalcogênidos para facilitar a compreensão de suas propriedades físicas.

CAPÍTULO VII

CÁLCULOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados os cálculos e discutidos os resultados encontrados para as estruturas de bandas eletrônicas de energia dos compostos SmS, SmSe e SmTe.

Além dos cálculos com pressão normal foram efetuados e são também apresentados cálculos com pressões correspondentes a reduções de volume de 5%, 10% e 20% com o objetivo de se observar as transições de fase isoestrutural semicondutor metal que ocorre em virtude do aumento de pressão. Tentase explicar como ocorrem as transições de fase nestes compostos.

No início do presente capítulo estão explicados os desenvolvimentos preliminares necessários aos cálculos e que consistiram no detalhamento da estrutura cristalina, na construção do potencial "muffin-tin" de cada composto e na escolha dos conjuntos de funções de onda de base para as várias representações irredutíveis dos pontos de simetria da zona de Brillouin.

7.1 - ESTRUTURA CRISTALINA

Os compostos estudados possuem estrutura cristalina com reticulado de Bravais fcc e pertencem à classe dos

sólidos com estrutura tipo NaCl, conforme é encontrado nas referências (59), (50), (61).

Esta estrutura possui átomos em todos os vértices e também no centro das faces, como é mostrado na Figura 7.1. (62)

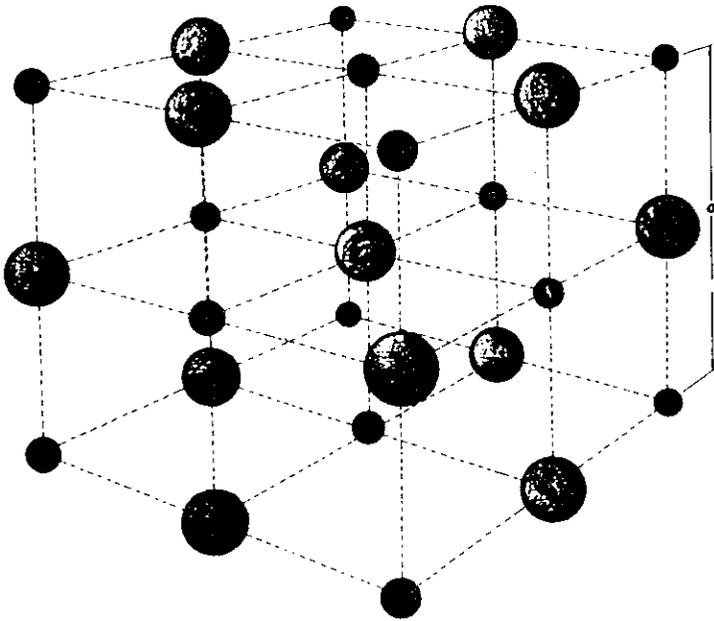


FIGURA 7.1 - Estrutura cristalina do NaCl com um íon de Na em (0,0,0) e um de Cl em $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Pode-se escolher de forma conveniente os vetores

$$\vec{t}_1 = \frac{a}{2} (\vec{j} + \vec{k}) \quad ; \quad \vec{t}_2 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{k}) \quad ; \quad \vec{t}_3 = \frac{a}{2} (\vec{i} + \vec{j}) \quad (7.1)$$

como vetores primitivos para o reticulado cúbico de face centrada de modo que o volume da célula unitária é dada por:

$$\Omega = \vec{t}_1 \cdot (\vec{t}_2 \times \vec{t}_3) = \frac{a^3}{4} \quad . \quad (7.2)$$

Geralmente são tomados dois átomos por célula unitária, um de cada tipo, para a estrutura tipo NaCl, de modo que se na origem estiver o átomo do tipo A, as posições dos outros átomos no reticulado são dadas por:

$$\text{Átomos A: } x + \frac{a}{2}(n_2+n_3), y + \frac{a}{2}(n_1+n_3), z + \frac{a}{2}(n_1+n_2) \quad (7.3)$$

$$\text{Átomos B: } x + \frac{a}{2}(n_2+n_3), -y + \frac{a}{2}(n_1+n_3), -z + \frac{a}{2}(n_1+n_2)$$

A zona de Brillouin é definida como a célula unitária do espaço recíproco (1.8), (1.9) e possui todas as simetrias do reticulado. O espaço recíproco da estrutura fcc é bcc por construção e os vetores recíprocos são definidos por:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} (\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} (-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a} (\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \end{aligned} \quad (7.4)$$

Na Figura 7.2⁽⁶³⁾ é mostrada a zona de Brillouin para o reticulado fcc, e onde estão indicados os pontos e eixos de simetria, cujas coordenadas estão nas Tabelas 7.1 e 7.2, extraídas do texto de Cornwell⁽⁴²⁾, de acordo com a indexação de Bouchkaert et al.⁽⁶⁴⁾.

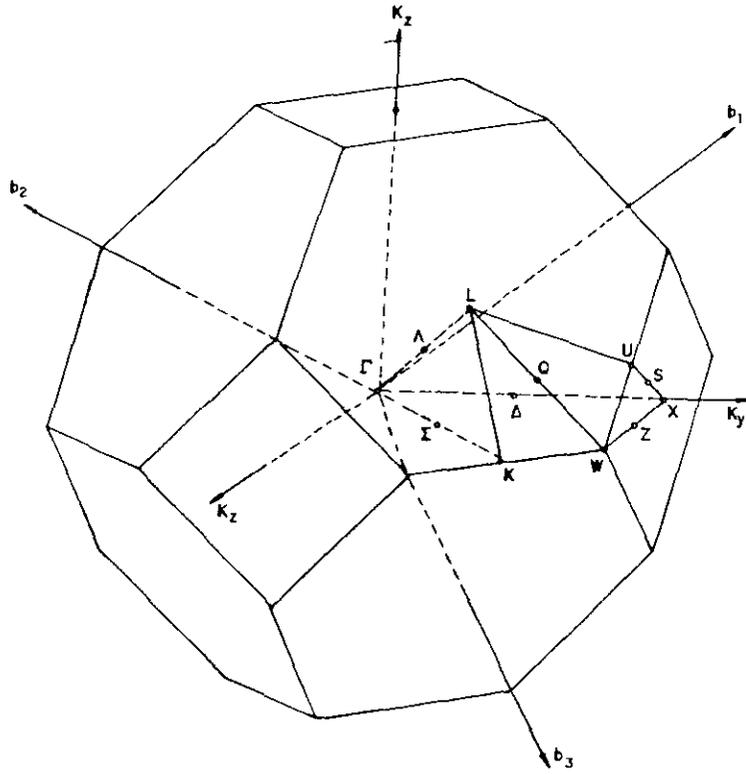


FIGURA 7.2 - Zona de Brillouin para o reticulado cúbico fcc. Estão indicados os pontos e eixos de simetria.

TABELA 7.1 - Grupos pontuais $G_0(\vec{k})$ para pontos de simetria do grupo espacial cúbico de face centrada O_h^5 .

Ponto	Coordenadas	$G_0(\vec{k})$
Γ	$(0, 0, 0)$	O_h
K	$\frac{\pi}{a} (0, \frac{3}{2}, \frac{3}{2})$	C_{2v}
L	$\frac{\pi}{a} (1, 1, 1)$	D_{3d}
U	$\frac{\pi}{a} (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	C_{2v}
W	$\frac{\pi}{a} (0, 1, 2)$	D_{2d}
X	$\frac{\pi}{a} (0, 0, 2)$	D_{4h}

TABELA 7.2 - Grupos pontuais $G_0(\vec{k})$ para eixos de simetria do grupo espacial cúbico de face centrada O_h^5 .

Eixos	Coordenadas	$G_0(\vec{k})$
Δ	$\frac{\pi}{a} (0, 0, 2\kappa)$	C_{4v}
Λ	$\frac{\pi}{a} (\kappa, \kappa, \kappa)$	C_{3v}
Σ	$\frac{\pi}{a} (0, \frac{3}{2}\kappa, \frac{3}{2}\kappa)$	C_{2v}
Q	$\frac{\pi}{a} (1-\kappa, 1, 1+\kappa)$	C_2
S	$\frac{\pi}{a} (\frac{1}{2}\kappa, \frac{1}{2}\kappa, 2)$	C_{2v}
Z	$\frac{\pi}{a} (0, \kappa, 2)$	C_{2v}

7.2 - CONSTRUÇÃO DO POTENCIAL "MUFFIN-TIN" DE CADA COMPOSTO

A construção do potencial "muffin-tin" de cada composto com e sem pressão foi efetuada exatamente como descrito no Capítulo III.

A expressão final do potencial é (3.19):

$$V(r) = V_T(r) - V_{med}$$

em que V_{med} é o valor constante externo às esferas "muffin-tin" e dado pela interseção dos potenciais individuais dos átomos na célula unitária. $V_T(r)$ é dado pela relação (3.18):

$$V_T(r) = V_C(r) + V_X(r)$$

$V_X(r)$ é o potencial de troca tomado na aproximação de Sla-

ter (3.17)

$$V_x(r) = -6\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3}$$

em que $\rho(r)$ é a densidade eletrônica do cristal obtida pela adição da densidade atômica com a densidade dos átomos vizinhos e foi calculada do campo autoconsistente de HFD-Slater, e V_c é a soma dos potenciais Coulombianos do átomo com o somatório das contribuições dos átomos vizinhos.

$$V_c(r) = V_0(r) + \sum_i^{\text{viz.}} V_0(a_i/r)$$

e, finalmente,

$$V_0(r) = \frac{2Z}{r} - U_0(r)$$

Z é a carga nuclear e U_0 a contribuição eletrônica.

Para os cálculos das expressões acima foi montado um programa de computador, em que eram introduzidos os seguintes parâmetros:

- 1 - Densidade de cargas eletrônicas
- 2 - Números atômicos
- 3 - Distâncias das camadas vizinhas ao átomo de Sm ,
até a 14ª camada e número de átomos em cada uma
- 4 - Idem para o S (Se,Te)
- 5 - Parâmetro da rede cristalina
- 6 - Parâmetro α do potencial de troca.

Após a execução do programa o computador forneceu uma listagem dos potenciais dos átomos do composto em função

das distâncias, e com estes dados foram levantados os gráficos do potencial na direção (100).

Da interseção dos potenciais em cada gráfico foram obtidos os raios das esferas "muffin-tin" e o potencial médio externo V_{med} .

7.3 - FUNÇÕES DE ONDA DO CRISTAL

O cálculo simetrizado elimina o aparecimento de raízes espúrias, como foi detectado tanto no método de Onda Plana Aumentada por Nazareno et al. ⁽⁶⁵⁾ como no KKR por Balinger et al. ⁽⁶⁶⁾, e ainda pode conduzir a simplificações computacionais, reduzindo o tempo dispendido no cálculo de matrizes.

Foi, portanto, necessário expandir a função de onda de prova (2.42) em termos de um conjunto de funções que pertencem à representação irredutível do grupo espacial do cristal. Como o método utilizado é relativístico foram tomadas funções de base específicas de grupos duplos (item 4.3).

Estas funções são formadas por combinações lineares dos produtos de harmônicos esféricos por funções de spin e estão tabelados no trabalho de Onodera e Okazaki ⁽⁶⁷⁾ para as representações irredutíveis extras: O_h^D , T_d^D , D_{4b}^D , D_{3h}^D , C_{4v}^D , C_{3v}^D e C_{2v}^D . Elas são ortogonais e diagonalizadas em relação ao momento angular total $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$.

As funções de base dos grupos pontuais duplos empregados nos cálculos, foram retiradas do trabalho acima citado e estão dipostas nas Tabelas 7.3 e 7.4.

TABELA 7.3 - Funções de base para as representações irreduzíveis do grupo duplo O_h .

Representação	j, s	κ	jℓs>
Γ_6^+	$s_{1/2}$	-1	1/2>
Γ_6^-	$p_{1/2}$	1	1/2>
		-4	$\sqrt{\frac{7}{12}} 1/2> + \sqrt{\frac{5}{12}} -7/2>$
Γ_7^+	$d_{5/2}$	-3	$\sqrt{\frac{5}{6}} -3/2> - \sqrt{\frac{1}{6}} 5/2>$
Γ_7^-	$f_{5/2}$	3	$\sqrt{\frac{5}{6}} -3/2> - \frac{1}{6} 5/2>$
	$f_{7/2}$	-4	$-\sqrt{\frac{3}{2}} 5/2> + \frac{1}{2} -3/2>$
Γ_8^+	$d_{3/2}$	2	1/2>
	$d_{5/2}$	-3	1/2>
Γ_8^-	$p_{3/2}$	-2	3/2>
	$f_{5/2}$	3	$-\sqrt{\frac{1}{6}} 3/2> - \sqrt{\frac{3}{6}} -5/2>$
	$f_{7/2}$	-4	$\sqrt{\frac{3}{2}} 3/2> + \frac{1}{2} -5/2>$

TABELA 7.4 - Representações irreduzíveis unitárias específicas para os grupos duplos C_{4v} , C_{3v} e C_2 , D_{4h} e D_{3d} .

Representações	κ	jℓs>	Compatibilidade
Δ_6	-1, 1, -2, 2, -3, 3, -4	jℓ, 1/2>, jℓ-7/2>	x_6^+, x_6^-
Δ_7	-2, 2, -3, 3, -4	jℓ-3/2>, jℓ, 5/2>	x_7^+, x_7^-
Λ_4	-2, 2, -3, 3, -4	-s jℓ, 3/2>-i jℓ, -3/2>	L_4^+, L_4^- *
Λ_6	-1, 1, -2, 2, -3, 3, -4	jℓ, 1/2>, jℓ, -5/2>, jℓ, 7/2>	L_6^+, L_6^-
Σ	-1, 1, -2, 2, -3, 3, -4	jℓ, 1/2>, jℓ, -3/2>, jℓ, 5/2>	

* s = ±1 conforme j = ℓ ± 1/2

7.4 - DETERMINAÇÃO DOS AUTOVALORES DA ENERGIA

Conforme foi mencionado no início do Capítulo V, os autovalores do determinante secular (2.55) foram obtidos por computador e além do programa empregado no levantamento do potencial "muffin-tin" de cada composto, utilizou-se um segundo programa que calculava os autovalores, para pontos de simetria na zona de Brillouin e para determinada faixa de energia, como explicado no item 5.5. Para a execução do programa introduzia-se no computador os seguintes parâmetros:

- 1 - Volume da célula unitária (FCC);
- 2 - Número de átomos na célula unitária (2);
- 3 - Posições dos átomos na célula unitária;
- 4 - Vetores da rede recíproca da estrutura cristalina (FCC);
- 5 - Vetores da rede direta da estrutura cristalina (FCC);
- 6 - Parâmetros da estrutura cristalina em unidades atômicas;
- 7 - Números atômicos dos átomos do composto;
- 8 - Listagens do potencial "muffin-tin" do composto;
- 9 - Raios das esferas "muffin-tin";
- 10 - Energia de partida, valor do incremento de energia e número de valores da energia;
- 11 - Componentes do vetor de onda em unidades $\frac{\pi}{a}$;
- 12 - Número de funções de onda do composto para cada representação irredutível;
- 13 - Valores dos números quânticos κ e μ das funções de onda da representação irredutível para a qual são calculados os autovalores.

7.5 - BANDAS DE ENERGIA DOS COMPOSTOS SmS, SmTe e SmSe

Utilizando os procedimentos desenvolvidos nas seções anteriores, foram calculadas as estruturas de bandas de energia sucessivamente do SmS ⁽⁶⁸⁾, SmTe ^(69,70) e SmSe ⁽⁷¹⁾, todas à pressão normal.

Para a construção dos potenciais "muffin-tin" de cada composto foram empregadas as densidades de cargas atômicas obtidas nos cálculos autoconsistentes de Hartree-Fock-Dirac-Slater realizados, para os átomos Sm (Z = 62), S (Z = 16), Se (Z = 34) e Te (Z = 52), e também os valores lançados nas Tabelas 7.5 e 7.6. Na primeira estão os parâmetros das estruturas cristalinas e na segunda estão o número de átomos por camada e as distâncias das camadas vizinhas a um dos átomos da célula unitária até a 14ª camada.

TABELA 7.5 - Parâmetros das estruturas cristalinas.

Composto	a_0 (Å)
SmS	5,970
SmSe	6,220
SmTe	6,594

Obtidas as listagens dos potenciais foram levantados os gráficos respectivos na direção (100), Figs. 7.3, 7.4 e 7.5. Das interseções em cada gráfico foram determinados os valores

TABELA 7.6 - Número de átomos por camada e distâncias do átomo central aos vizinhos até a 14ª camada.

Nº de átomos	Dist. SmS (a.u.)	Dist. SmSe (a.u.)	Dist. SmTe (a.u.)
1	0,0	0,0	0,0
6	5,64083	5,87705	6,23000
12	7,97465	8,31140	8,80773
8	9,76989	10,17935	10,78527
6	11,28167	11,75410	12,46000
24	12,60448	13,14148	13,92013
24	13,81390	14,39577	15,25890
30	16,91306	17,63115	18,68216
12	15,94930	16,62280	17,61546
24	18,70828	19,49196	19,26136
24	17,82011	18,58485	19,68233
32	20,33345	21,18999	22,45775
8	19,53976	20,35870	21,58285
48	23,24364	24,23170	25,67355

dos raios das esferas "muffin-tin" e o potencial constante no exterior das esferas V_0 , que estão dispostos na Tabela 7.7. As energias foram referenciadas a zero no potencial V_0 .

TABELA 7.7 - Raios das esferas "muffin-tin" e potencial constante no exterior das esferas V_0 .

Composto	R_i (a.u.)	R_i (a.u.)	V_0 (Ryd)
SmS	2,95	2,69	-0,72
SmSe	3,03	2,84	-0,53
SmTe	3,15	3,08	-0,39

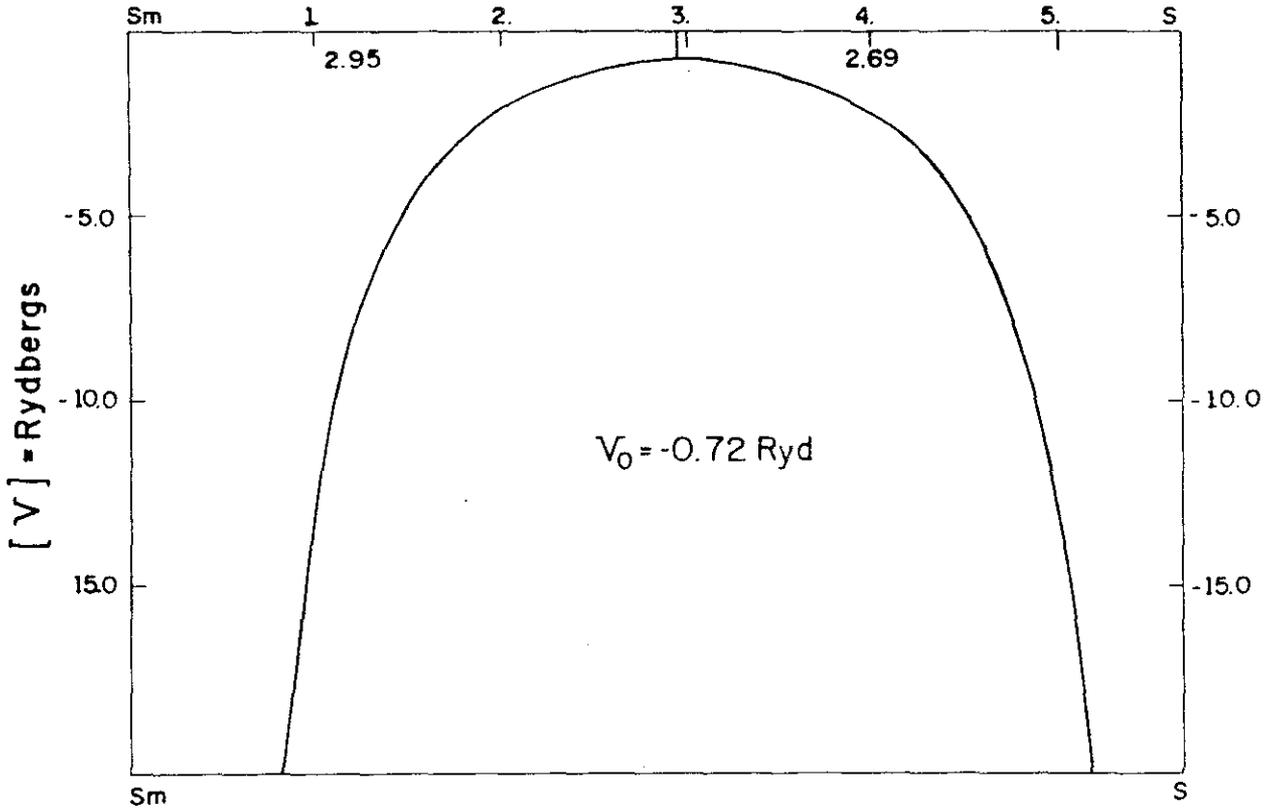


FIGURA 7.3 - Potencial "muffin-tin" do SmS na direção (100) $V_0 = -0,72 \text{ Ryd}$.

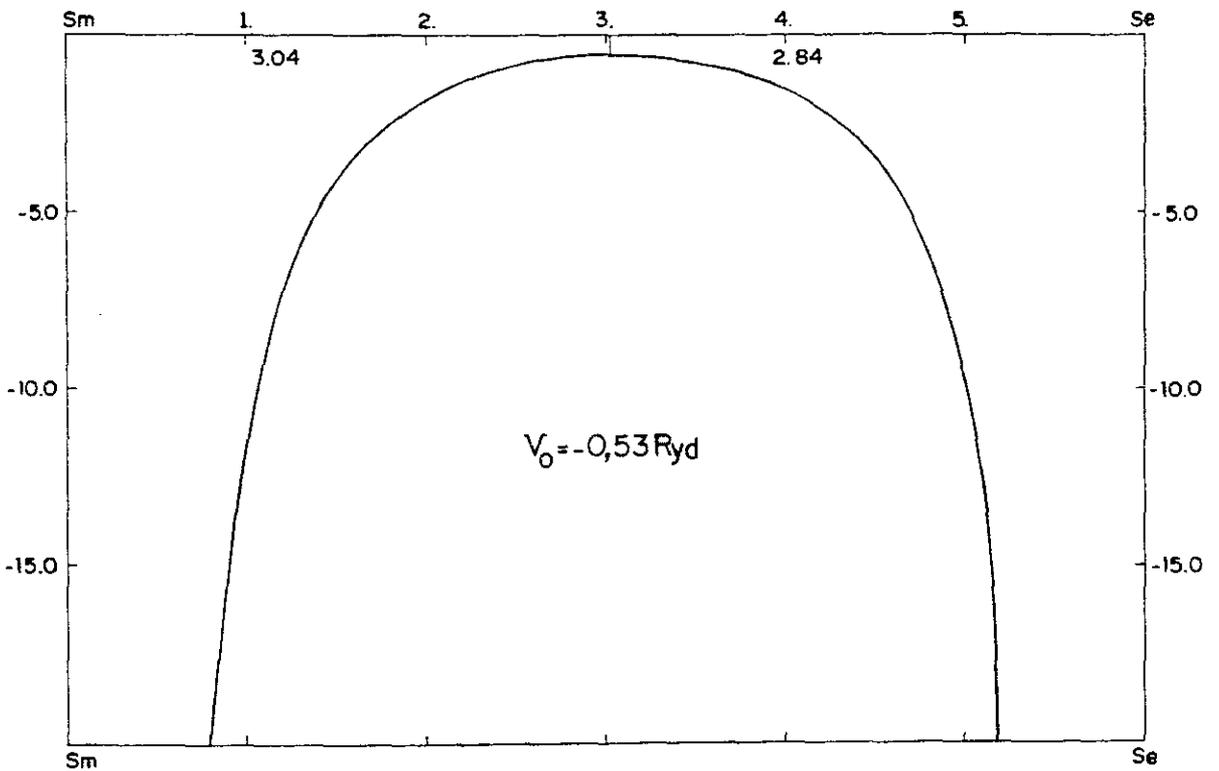


FIGURA 7.4 - Potencial "muffin-tin" do SmSe na direção (100) $V_0 = -0,53 \text{ Ryd}$.

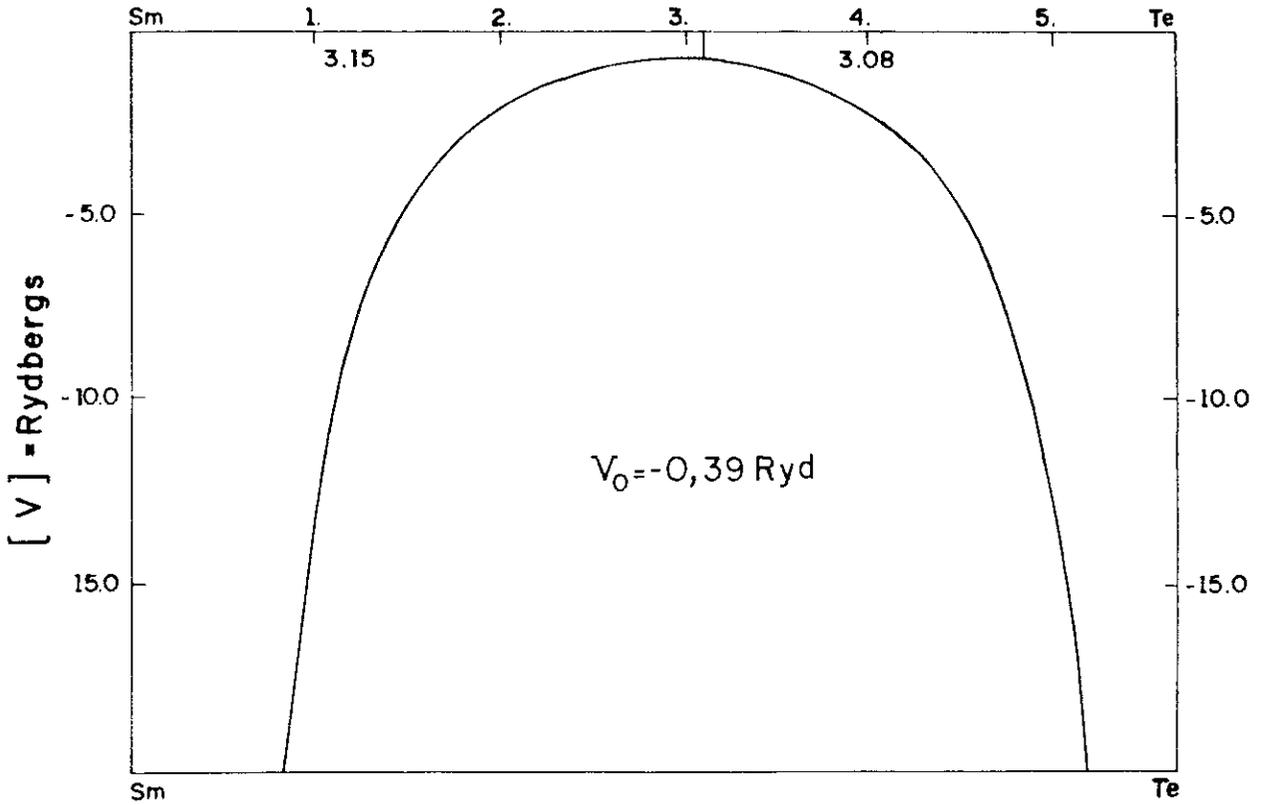


FIGURA 7.5 - Potencial "muffin-tin" do SmTe na direção (100) $V_0 = -0,39$ Ryd.

Com os valores do potencial "muffin-tin" para cada composto foram calculadas as energias que são os autovalores do determinante secular (2.55), para pontos de alta simetria e também para pontos gerais na cunha que corresponde a 1/48 avos da zona de Brillouin, Fig. 7.2.

Os resultados estão representados pelos gráficos 7.6 para o SmS, 7.7 para o SmSe e 7.8 para o SmTe. Como as medidas de susceptibilidade magnética indicam que os compostos a pressão normal são não magnéticos supôs-se nos cálculos uma configuração eletrônica externa para o Sm de $4f^6 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2$, para o S, $3s^2 3p^4$, para o Se, $4s^2 4p^4$ e para o Te, $5s^2 5p^4$. Foram acomodados 14 elétrons por célula unitária nas bandas e para reduzir o tamanho do determinante secular só

foram incluídos os termos com l até 3 já que o interesse maior era em descrever as bandas associadas aos níveis s, p, d e f. Este corte na expansão da função de onda não alterou a precisão desejada de 10^{-3} Ryd.

Os espectros de energia eletrônica do SmS, SmSe e SmTe obtidos apresentam a seguinte estrutura. Abaixo da banda de valência são encontrados estados s derivados dos níveis atômicos respectivos do Sm e do S, Se e Te em cada composto e iniciando em Γ_6^+ e também estados p associados aos níveis atômicos do Sm e do S, Se e Te em cada composto a partir de Γ_7^- e Γ_8^- . A seguir estão os estados terras raras ou banda f que têm pequena dispersão, refletindo o fato bem estabelecido que os elétrons terras raras são bem localizados, a partir de Γ_7^- e Γ_8^- . Acima da banda de valência estão as bandas de condução compostas primariamente da hibridização dos estados 6s e 5d do Sm. Observa-se um "gap" entre as bandas de valência e condução através de toda a zona de Brillouin e para todos os compostos.

Os desdobramentos relativísticos $\Gamma_7^- - \Gamma_8^-$ e $\Gamma_7^+ - \Gamma_8^+$ respectivamente dos estados p, f e d são da ordem de 0,004 Ryd em todos os compostos, a banda p tem largura aproximada de 0,6 Ryd, a banda de condução d da ordem de 0,44 Ryd e a banda f, que é muito estreita, da ordem de 0,040 Ryd.

O mínimo da banda de condução em todas as estruturas ocorre em X_7^+ e o máximo da banda f no centro da zona em Γ_8^- .

Os "gaps" diretos ($X_7^+ - X_7^-$) e indiretos ($X_7^+ - \Gamma_8^-$) entre os estados f e a banda de condução encontrados para cada composto, estão lançados na Tabela 7.8 juntamente com os valores

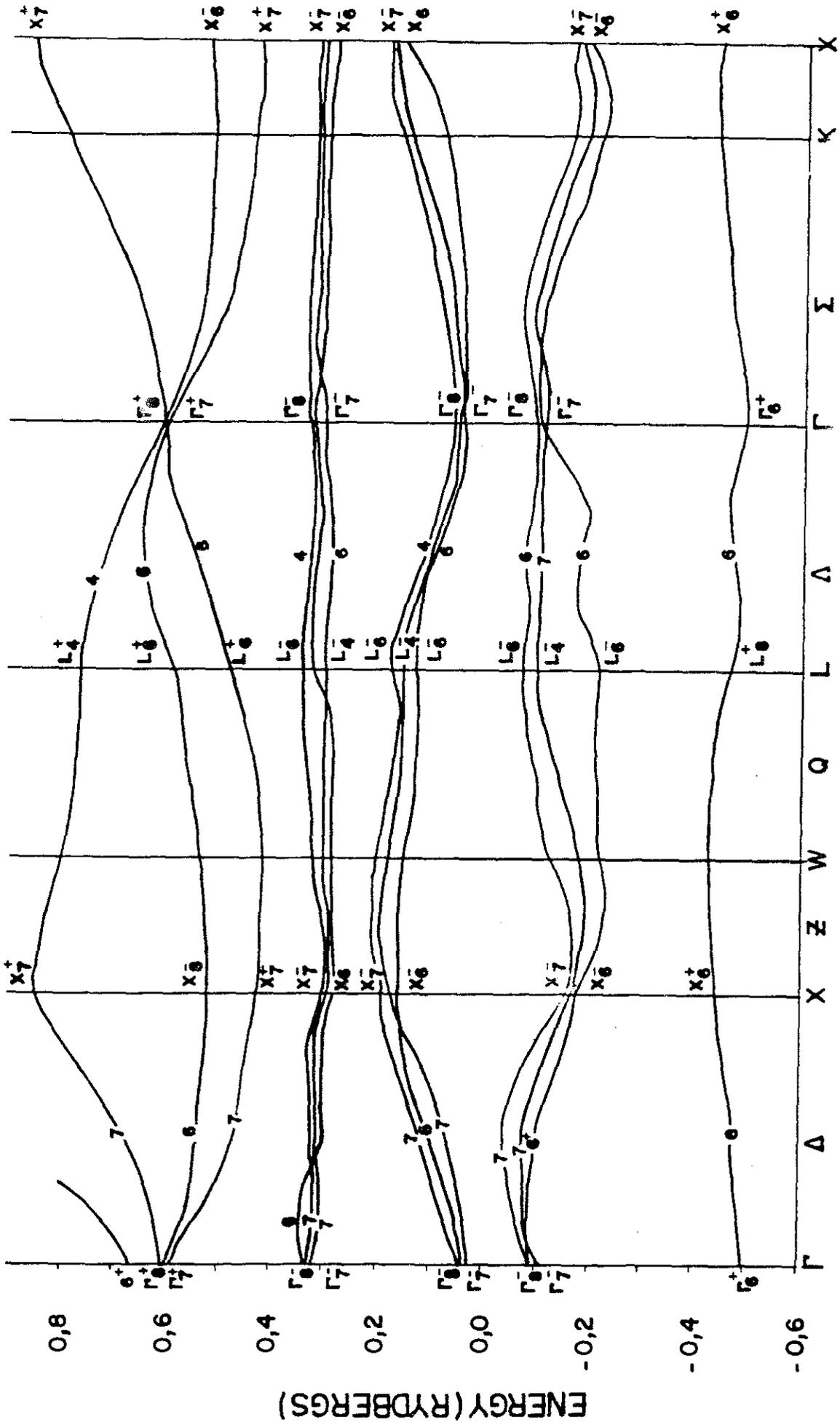


FIGURA 7.7 - Bandas de energia do SmSe na estrutura fcc tipo NaCl nos pontos e eixos de simetria principais na zona de Brillouin.

experimentais dos "gaps" indiretos.

TABELA 7.8 - "Gaps" de energia direto e indireto em eV.

Composto	$X_7^+ - X_7^-$	$X_7^+ - \Gamma_8^-$	$X_7^+ - \Gamma_8^-$
		TEO	EXP
SmS	1,44	1,07	0,20
SmSe	1,75	0,73	0,46
SmTe	1,62	0,67	0,63

No primeiro cálculo, o do SmS, não foi utilizado o α na aproximação de troca de Slater e o "gap" indireto encontrado foi bem maior que o valor experimental. Para os outros dois cálculos o valor de $\alpha = 0,71$ ⁽⁷²⁾ foi introduzido na aproximação de troca de Slater e os resultados encontrados foram bem melhores.

Alguns valores obtidos aproximam-se bastante dos valores encontrados para os picos na parte de absorção da função dielétrica por Batlogg et al. ⁽³⁾ para o espectro da reflexão ótica do SmS na fase semicondutora conforme se vê na Tabela 7.9.

TABELA 7.9 - Comparação das energias dos picos de absorção na função dielétrica com as de possíveis transições para o SmS na fase semicondutora em eV.

Transição	Teórico	Experimental
$f_{5/2} \rightarrow f_{7/2}$	0,60	0,80
$f_{5/2} \rightarrow \Gamma_8^-$	0,55	
$f_{5/2} \rightarrow X_7^+$	1,60	1,70
$\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_8^-$	1,86	
$\Gamma_8^- \rightarrow \Gamma_8^+$	4,08	3,0-5,0

Nossos resultados são muito semelhantes aos encontrados por Ferberovich^(73,74) que utilizou o método APW não relativístico, e ao de Strange⁽⁷⁵⁾ que utilizou o modelo LMTO para o SmS.

Há também uma grande semelhança entre nossos resultados e os de Cho^(76,77) para os monocalcogenídeos de Európio.

7.6 - TRANSIÇÃO DE FASE ISOESTRUTURAL SEMICONDUTOR METAL INDUZIDA PELA PRESSÃO

Um dos mais intrigantes fenômenos físicos nos monocalcogenídeos de Sm é a transição isoestrutural semicondutor metal que ocorre sob pressão. A pressão necessária para a transição cresce de 6,5 kbar no SmS, para cerca de 40 kbar no SmSe e cerca de 50 kbar no SmTe. No SmS a transição ocorre descontinuamente enquanto que para o SmSe e o SmTe ocorre continuamente em uma ampla faixa de pressão.

Com o intuito de analisar as transições foram efetuados cálculos com parâmetros de estrutura cristalina reduzidos nos três compostos que correspondiam a decréscimo nos volumes de 5%, 10% e 20% para o SmS e o SmTe. Para o SmSe não foram realizados os cálculos para decréscimo de 5% no volume.

Construíram-se os novos potenciais "muffin-tin" para os parâmetros reduzidos de cada composto, que não sofreram alterações de forma, como se vê na Fig. 7.9, que representa o po

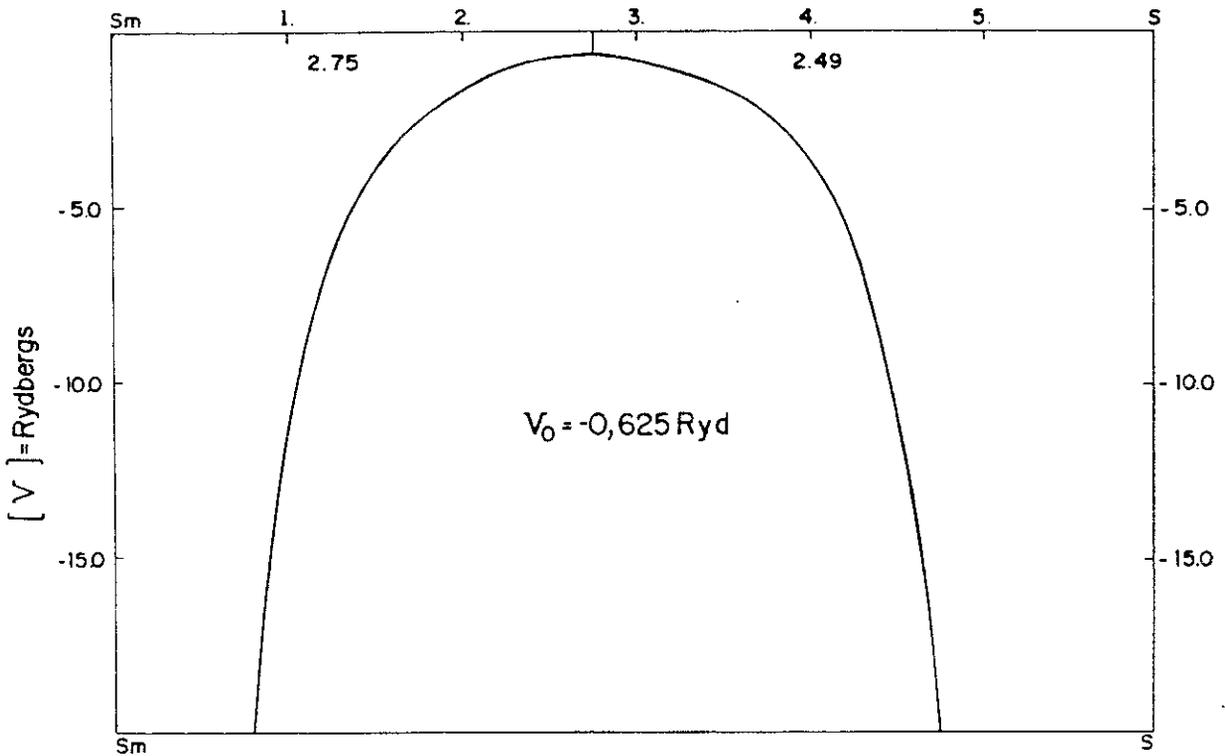


FIGURA 7.9 - Potencial "muffin-tin" para o SmS com redução de volume de 20%, na direção (100) $V_0 = -0,625 \text{ Ryd}$.

tencial "muffin-tin" do SmS para uma redução de 20% no volume, mas houve mudanças no potencial constante, externo às esferas "muffin-tin" e nos seus raios.

Nos gráficos 7.10 do SmS, 7.11 do SmSe e 7.12 do SmTe, estão representados os resultados parciais encontrados para a região Γ -X (isto é, na direção 100) e para energias compreendidas entre 0,30 Ryd e 0,80 Ryd, trecho de interesse da estrutura de bandas para se estudar a transição de fase, onde se encontram, a parte inferior da banda de condução e a banda f e em que são medidos os "gaps" de energia diretos e indiretos.

Embora os gráficos sejam semelhantes existem pequenas diferenças entre eles que justificam uma análise em separado .

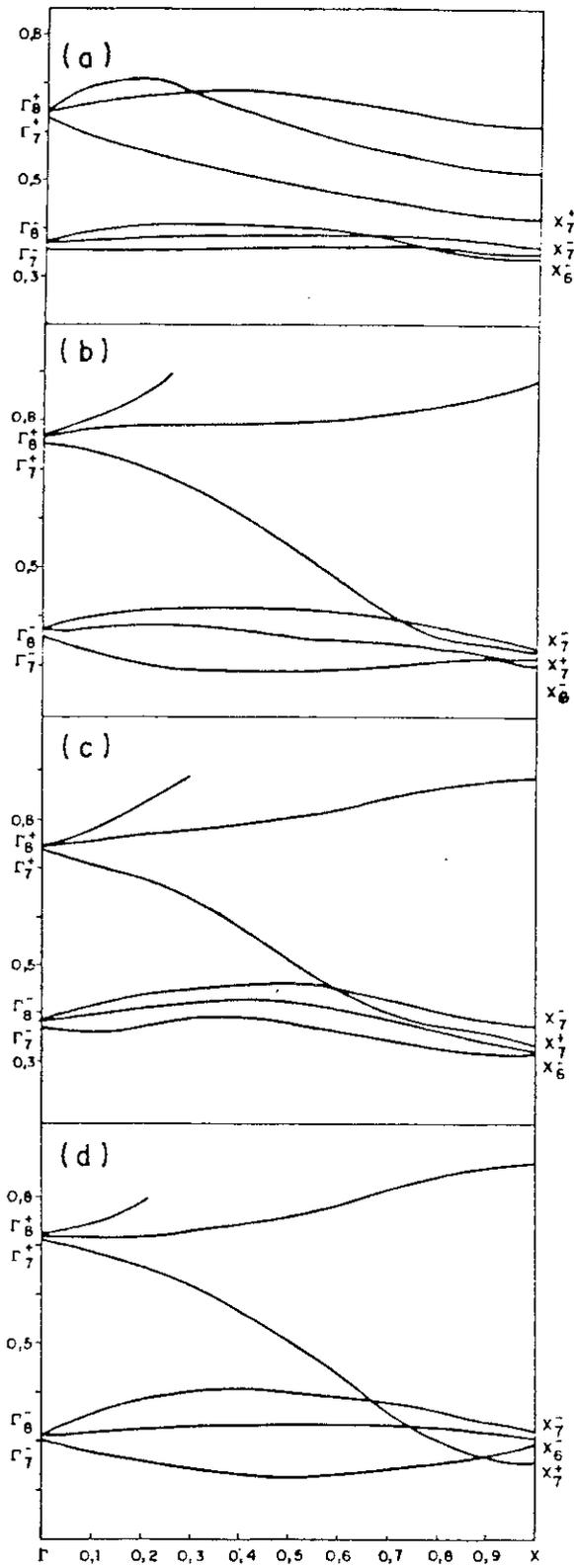


FIGURA 7.10 - Estrutura de banda do SmS na direção Γ -X para os volumes (a) V_0 ; (b) $0,95 V_0$, (c) $0,90 V_0$, e (d) $0,80 V_0$.

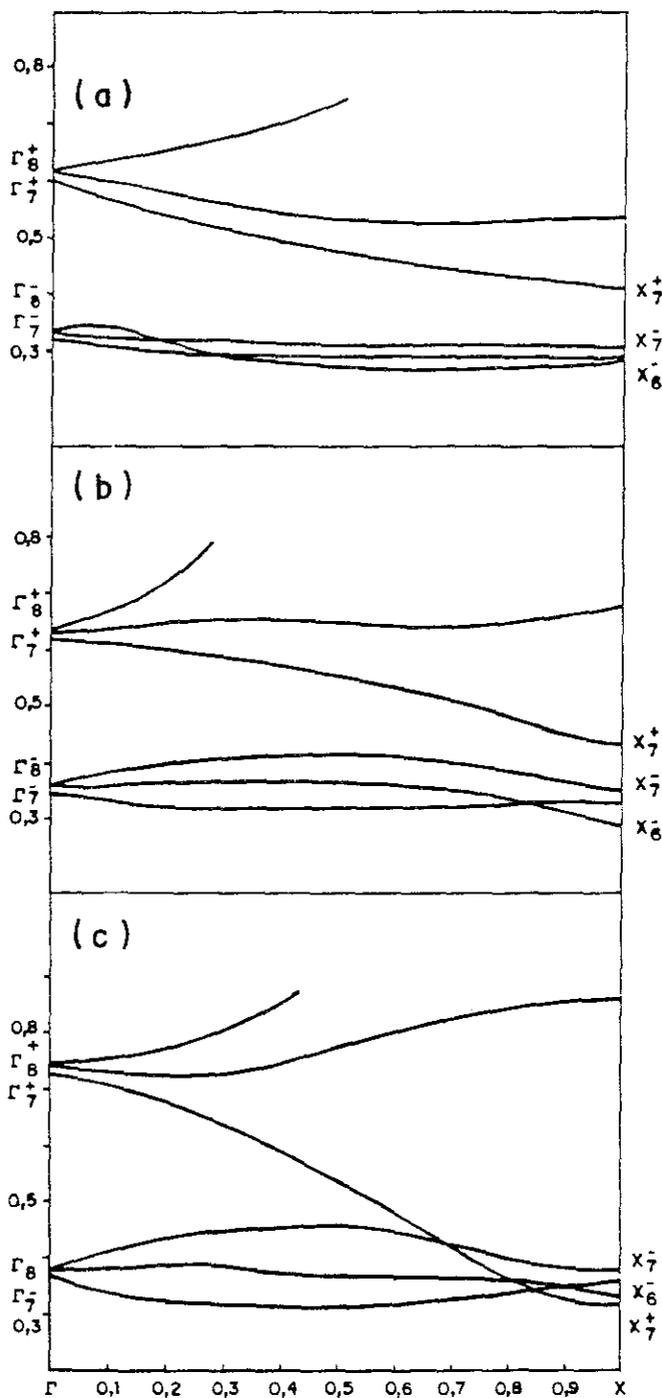


FIGURA 7.11 - Estrutura de banda do SmSe na direção Γ -X para os volumes (a) V_0 , (b) $0,90 V_0$, (c) $0,80 V_0$.

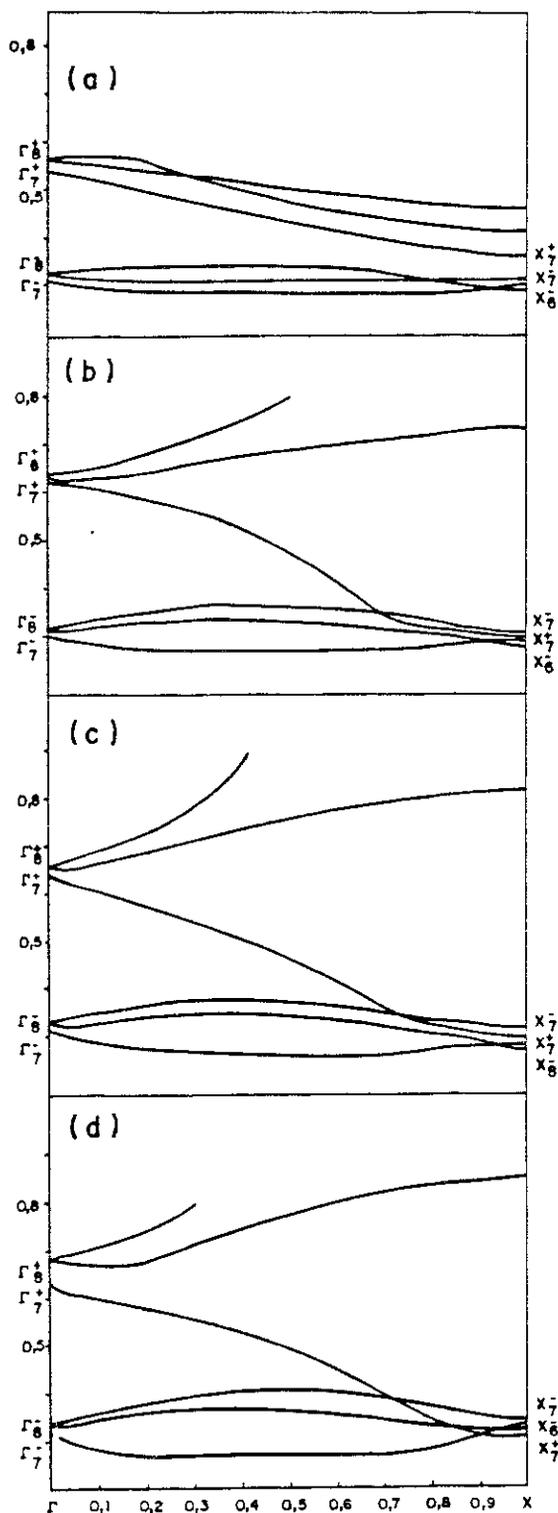


FIGURA 7.12 - Estrutura de banda do SmTe na direção Γ -X para os volumes (a) V_0 , (b) $0,95 V_0$, (c) $0,90 V_0$, (d) $0,80 V_0$.

Nas figuras também estão representados os resultados para o mesmo trecho mas sem pressão, com o objetivo de facilitar a comparação.

SmS – Figura 7.10. (a) $V = V_0$ sem pressão, "gap" normal; (b) $V = 0,95 V_0$, a transição já ocorreu, o estado $d (\Delta_7)$ da banda de condução está imerso na banda f , verificando-se a hibridização $f-d$, o "gap" se anulou e o composto está na fase metálica; (c) $V = 0,9 V_0$, aumento da hibridização $d-f$ com penetração maior do estado $d (\Delta_7)$ na banda f ; (d) $V = 0,80 V_0$ a hibridização é maior ainda com parte da banda d agora abaixo da banda f .

SmSe – Figura 7.11. (a) $V = V_0$ sem pressão, "gap" normal; (b) $V = 0,90 V_0$, redução do "gap" de energia com o deslocamento do estado $d (\Delta_7)$ da banda de condução para baixo, aproximando-se da banda f ; (c) $V = 0,80 V_0$, o "gap" desapareceu, os estados d e f já estão com alto grau de hibridização com parte da banda $d (X_7^+)$ abaixo da banda f .

SmTe – Figura 7.12. (a) $V = V_0$ sem pressão, "gap" normal; (b) $V = 0,95 V_0$, o estado d já penetrou na banda f , reduzindo o "gap" a zero e iniciando o processo de hibridização das bandas d e f ; (c) $V = 0,90 V_0$ o "gap" desapareceu, o estado $d (\Delta_7)$ já submergiu na banda f e, portanto, a transição já ocorreu; (d) $V = 0,80 V_0$, o grau de hibridização das bandas d e f já é bastante grande e parte da banda d aparece abaixo da banda f .

Outro aspecto observável em todos os compostos é que com o aumento da pressão a largura da banda f aumenta, o que é explicado não só pela hibridização que passa a ocorrer após a transição mas também em virtude dos átomos na estrutura cris

talina se aproximarem mais com o aumento da pressão, e com isto, os níveis atômicos f tornam-se mais estados da banda f .

Outro aspecto observado nos resultados, mas não colocados nos gráficos foi a aproximação maior entre as bandas p e f com um alargamento da primeira. Talvez uma interação entre as duas bandas possa também influir sobre o crescimento da largura das bandas p e f com a pressão.

Nossos resultados são consistentes não só com os valores experimentais como com os resultados encontrados por Davis ⁽⁴⁾, Farberovich ^(73,74) e Strange ⁽⁷⁵⁾.

Para explicar a transição em todos os três compostos Jayaraman et al. ⁽⁵⁾ postularam que: (1º) cada um tem a pressão normal, uma estrutura de banda qualitativamente similar às obtidas neste trabalho e apresentadas no item 7.5, e que com a aplicação da pressão há um decréscimo no "gap" de energia entre os estados $4f$ e os da banda de condução. Para uma pressão crítica o "gap" desaparece e o composto se torna metálico. (2º) Após a transição um dos elétrons $4f$ por sítio de Sm se torna deslocalizado e a resistividade diminui.

Segundo Batlogg et al. ⁽³⁾ o desdobramento do campo cristalino aumenta com a pressão de modo a manter a diferença da energia entre os centros de gravidade das bandas d e f constante. Não há, portanto, um crescimento em energia dos estados $4f$ com o aumento da pressão, mas sim um acréscimo no desdobramento do campo cristalino da banda $5d$, e como consequência, o "gap" de energia é reduzido.

Ainda segundo Batlogg et al. ⁽³⁾, se a redução no "gap" de energia com a pressão, concomitante com a redução do parâme

tro cristalino, tem o mesmo valor da deformação do potencial , então a transição é suave e contínua, o que é observado no SmSe e no SmTe. Por outro lado, se a redução do "gap" não corresponde à deformação do potencial, o ajuste no parâmetro cristalino é descontínuo e ocorre uma transição de primeira ordem, acompanhada de histerese, o que se observa no SmS em virtude do seu "gap" ser muito pequeno.

O cruzamento das bandas não é permitido pelo acoplamento spin-órbita e o caráter d hibridiza seu caminho através dos níveis f . O nível f torna-se semelhante ao d em uma pequena região do trecho ΓX . Em Γ , X e L , no entanto, esses estados da banda têm paridade oposta e então não pode hibridizar , dando aparecimento ao estado metálico. Ao longo de Λ e Δ essas bandas têm diferentes simetrias sobre uma certa faixa de valores de k que por efeito de pressão podem efetivamente cruzar conduzindo a um estado metálico.

Nossos cálculos indicam fortemente que o mecanismo de transição de fase semicondutor-metal induzido pela pressão nos compostos envolve simplesmente um fechamento do "gap" de energia entre as bandas de condução e valência, de acordo com a 2ª proposta de Jayaraman et al. (5).

Observou-se ainda que a redução do "gap" em sistemas de "gap" pequeno como no caso do SmS, é muito sensível à redução do parâmetro da rede, o que pode provocar uma transição de primeira ordem como proposto por Batlogg et al. (3).

CONCLUSÕES

Os cálculos efetuados com o método KKR relativístico para as estruturas de bandas dos compostos monocalcogenídeos do Sm conduziram a resultados muito bons tanto à pressão normal bem como com pressão aplicada.

Estes resultados permitiram levantar as estruturas de bandas eletrônicas relativísticas dos compostos, com aspectos gerais semelhantes às estruturas obtidas pelos métodos não relativísticos, formadas por uma banda s fortemente localizada e uma banda p , ambas abaixo da banda de valência, uma banda de condução formada da mistura dos estados s e d e, finalmente, uma banda f com pequena dispersão logo abaixo da banda de condução. Observa-se nas estruturas dos compostos o "gap" entre as bandas f e de condução através de toda a zona de Brillouin.

Os "gaps" de energia deram valores compatíveis com os experimentais sem que fosse realizado qualquer ajuste no parâmetro de troca.

A maior dificuldade em realizar cálculos confiáveis de estruturas de bandas não relativísticas para os sistemas de terras raras foram geralmente relacionados com os estados f . Nestes cálculos tem havido dificuldade em se localizar energeticamente o estado f na estrutura geral das bandas, mostrando estas uma dependência muito sensível nas contribuições de troca, geralmente tem sido necessário fazer ajustes empíricos para se localizar os estados f e haver acordo entre experi -

mento e teoria.

Outro problema citado, mas de natureza conceitual relacionado com o aspecto monoelétrônico do modelo básico de estrutura de bandas de acordo com Davis ⁽⁴⁾, é que se poderia pensar em ocupar os estados f de acordo com a estatística de Fermi, mas isto só pode ser realizado para as bandas de valência e condução em virtude da correlação de configuração, o que significa que somente um dado número de estados f são preenchidos na esperada configuração f^n ($n \leq 14$). Em nossos cálculos tais dificuldades não foram encontradas, já que conseguimos localizar a banda f em toda a zona de Brillouin sem qualquer alteração de parâmetros e que com a consideração da degeneração de grupos duplos os 6 elétrons foram acomodados naturalmente na banda f .

É importante destacar que a localização da banda f em todos os compostos não foi sensível com a variação do parâmetro de troca α .

De acordo com Zhuze et al. ⁽⁷⁸⁾ a parte absorptiva da função dielétrica $\epsilon_2(\omega)$ do SmS na fase semicondutor contém picos em 0,8 eV e 1,7 eV associados a transições eletrônicas $4f^6 \rightarrow 4f^5 ({}^6H_J)5d(t_{2g})$ e $4f^5 ({}^6F_J)5d(t_{2g})$ e ainda dois pequenos picos em 3 eV e 4 eV respectivamente que podem corresponder às transições $4f^6 \rightarrow 4f^5 ({}^6H_J)5d(e_g)$ e $4f^5 ({}^6F_J)5d(e_g)$. A exceção do primeiro pico em 0,8 eV os outros podem ser correlacionados com os da Tabela 7.9 de transições eletrônicas entre as bandas f e d .

Das bandas de energia do SmS, Fig. 7.6, fica claro que a densidade de estados na fase semicondutora possui um pi-

co forte na banda estreita f , o que poderia sugerir que na transição tem-se uma importante contribuição para o calor específico proveniente dos estados da banda, tendo em vista que eles estão localizados próximos ao nível de Fermi na fase metálica.

Os resultados para os cálculos com pressão mostraram que à medida que esta aumenta, a parte inferior da banda d especificamente a cauda Δ_7 desloca-se para baixo, reduzindo o "gap" e, finalmente, para um certo valor crítico da pressão característica de cada composto ocorre a transição de fase semicondutor-metal.

Se a pressão continuar aumentando, observa-se uma penetração maior da banda d na f com a hibridização destes estados e um alargamento da banda f . Por este método foi possível verificar claramente a transição de fase que apresenta um interesse teórico e experimental muito grande.

A investigação experimental das propriedades físicas dos monocalcogenetos de samário indicaram mudança de valência, conforme Capítulo 6, à temperatura ambiente a uma pressão crítica P_c e uma conseqüente mudança do volume $\Delta V/V$ aproximadamente de 0,11 e 0,13. Resultados dos nossos trabalhos indicaram um $\Delta V/V$ aproximado de 0,05 a 0,15. Foram observadas dificuldades tanto teóricas como experimentais na relação entre a variação do volume e a pressão crítica.

É importante ainda lembrar que existe uma correlação direta entre o raio iônico e a valência, conforme foi discutido no Capítulo 6.

Os efeitos relativísticos de variação da massa com

a velocidade, a correção de Darwin e a interação spin-órbita provocaram os desdobramentos relativísticos, observados em todas as estruturas.

O potencial utilizado tem a forma idealizada "muf - fin-tin" que para compostos com estruturas compactas (fcc, bcc e hcp) tem representado bem o potencial real.

O método relativístico possui as mesmas vantagens do não relativístico:

- 1º- boa convergência mesmo com um número pequeno de funções de onda;
- 2º- redução considerável no tempo gasto em computação caso se disponha das constantes estruturais da estrutura cristalina do composto estudado;
- 3º- precisão da ordem de 0,001 Ryd a mesma dos outros métodos, embora com um número menor de funções de onda;
- 4º- em virtude de utilizar o princípio variacional para se obter a equação secular, o erro cometido no cálculo da energia é de segunda ordem, comparado com o erro na função de onda de prova.

A maior limitação do método é a mesma de todos os outros; trata-se de um modelo com aproximação de um elétron adequado para explicações dos estados fundamentais mas que não possibilita a análise de qualquer flutuação que ocorra com os elétrons nas bandas de energia, tal como o fenômeno de mistura de valência que ocorre com os compostos analisados na fase metálica.

Em virtude dos resultados obtidos pela aplicação

do método KKR relativístico conclui-se que o trabalho desenvolvido foi plenamente compensado e apresenta-se a sugestão para que o método seja aplicado a outros compostos com propriedades físicas interessantes.

APÊNDICE A

EXPANSÃO DA FUNÇÃO DE GREEN

Retomando a expressão (2.5)

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{\Omega} \sum_n \frac{\exp[i(\vec{K}_n + \vec{k}) \cdot (\vec{r} - \vec{r}')]]}{(\vec{K}_n + \vec{k})^2 - E}$$

e introduzindo

$$D(\vec{r}, \vec{r}') = G(\vec{r}, \vec{r}') - G_0(\vec{r}, \vec{r}') \quad (\text{A.1})$$

onde

$$\begin{aligned} G_0(\vec{r}, \vec{r}') &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\cos(\kappa |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \\ &= \sum_{\ell, m}^{\kappa} j_{\ell}(\kappa r) n_{\ell}(\kappa r') Y_{\ell m}(\theta, \psi) Y_{\ell m}^*(\theta', \psi') \quad r < r' \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

que satisfaz à mesma equação de onda não homogênea de $G(\vec{r}, \vec{r}')$ para \vec{r}, \vec{r}' no interior do poliedro atômico. Consequentemente, D satisfaz à equação de onda homogênea em \vec{r} e \vec{r}' , e para $\vec{r} < \vec{r}'_i$ deve ter uma expansão da forma:

$$D(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} A_{\ell m; \ell' m'} j_{\ell}(\kappa r) j_{\ell'}(\kappa r') Y_{\ell m}(\theta, \psi) Y_{\ell' m'}^*(\theta', \psi') \quad (\text{A.3})$$

As expressões (A.1), (A.2) e (A.3) permitem a obtenção da expressão (2.26), e a propriedade hermitiana de G implica na relação

$$A_{\ell', m'; \ell m} = A_{\ell m; \ell', m'}^* \quad (\text{A.4})$$

Expressões explícitas para os A's podem ser obtidas expandindo-se os fatores $\exp[i(K_n+k) \cdot \vec{r}]$ e $\exp[-i(K_n+k) \cdot \vec{r}']$ que aparecem em (2.5) em harmônicos esféricos e a seguir comparando a expressão obtida com (2.26), encontra-se

$$A_{\ell m; \ell', m'} = - \frac{(4\pi)^2}{\Omega} i^{(\ell-\ell')} [j_\ell(\kappa r) j_{\ell'}(\kappa r')]^{-1} \times$$

$$\times \frac{\sum_n j_\ell(|\vec{K}_n + \vec{k}|r) j_{\ell'}(|\vec{K}_n + \vec{k}|r') Y_{\ell m}(\theta_n, \psi_n) Y_{\ell', m'}(\theta_n, \psi_n)}{(\kappa_n + k)^2 - E}$$

$$- \kappa \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \frac{n_\ell(\kappa r')}{j_\ell(\kappa r)} \quad r < r' < r_i \quad (\text{A.5})$$

onde θ_n e ψ_n são os ângulos polares de $\vec{K}_n + \vec{k}$ em relação a um sistema de coordenadas fixas no espaço. O lado direito é independente da escolha particular de \vec{r} e \vec{r}' . Em vista do comportamento assintótico, a soma (A.5) é absolutamente convergente

$$x \rightarrow \infty \quad j_\ell(x) \rightarrow \frac{1}{x} \text{sen}(x - \frac{\ell\pi}{2}) \quad (\text{A.6})$$

Os A's não são todos independentes mas são obtidos de um pequeno número de constantes independentes. Pode-se notar que $G(\vec{r}, \vec{r}')$ é função de um único vetor

$$\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}' \quad (\text{A.7})$$

Será mostrado que os A's podem ser expressos em termos dos coeficientes de expansão de $G(\vec{r}, \vec{r}')$ em relação a R.

Procedendo como antes, encontra-se que $G(\vec{r}, \vec{r}')$ pode ser escrito na forma

$$\begin{aligned} G(\vec{R}) &= -\frac{1}{\Omega} \sum_n \frac{\exp[i(\vec{K}_n + \vec{k}) \cdot \vec{R}]}{(\vec{K}_n + \vec{k})^2 - E} = \\ &= -\frac{1}{4\pi} \frac{\cos \kappa R}{R} + \sum_{LM} D_{L,M} j_L(\kappa R) Y_{LM}(\theta, \phi) \quad R < r_i \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

onde θ, ϕ são os ângulos polares de \vec{R} . Os $D_{L,M}$ são dados por

$$\begin{aligned} D_{L,M} &= -\frac{4\pi}{\Omega} i^L [j_L(\kappa R)]^{-1} \times \sum_n \frac{j_L(|\vec{K}_n + \vec{k}| R) Y_{LM}^*(\theta_n, \psi_n)}{(\vec{K}_n + \vec{k})^2 - E} \\ &+ \frac{\kappa}{4\pi} \delta_{LO} \delta_{MO} \cot \kappa R \end{aligned} \quad (\text{A-9})$$

$$D_{L,-M} = (-1)^L D_{L,M}^* ,$$

onde θ_n e ψ_n são ângulos polares de $(\vec{K}_n + \vec{k})$.

Comparando (2.26) com (A.8), vê-se que:

$$\begin{aligned} \sum_{L,M} D_{L,M} j_L(\kappa R) Y_{LM}(\theta, \phi) &= \\ &= \sum_{\ell, m} \sum_{\ell', m'} A_{\ell m; \ell' m'} j_\ell(\kappa r) j_{\ell'}(\kappa r') Y_{\ell m}(\theta, \psi) Y_{\ell' m'}(\theta', \psi') \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Utilizando a expansão da onda plana

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell j_\ell(kR) Y_{\ell m}(\theta_R, \psi_R) Y_{\ell m}^*(\theta_K, \psi_K) \quad (\text{A.11})$$

obtém-se

$$\begin{aligned} j_L(kR) Y_{LM}(\theta, \phi) &= \frac{1}{4\pi i^L} \int \exp(i\vec{k}\cdot\vec{R}) Y_{LM}(\theta_K, \psi_K) d\Omega_K \\ &= \frac{1}{4\pi i^L} \int \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}') Y_{LM}(\theta_K, \psi_K) d\Omega_K \\ &= \frac{4\pi}{i^L} \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} i^{(\ell-\ell')} j_\ell(kr) j_{\ell'}(kr') Y_{\ell m}(\theta, \psi) \times \\ &\quad \times Y_{\ell' m'}^*(\theta', \psi') C_{LM; \ell m; \ell' m'} \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

onde

$$C_{LM; \ell m; \ell' m'} = \int Y_{LM}(\theta, \psi) Y_{\ell m}^*(\theta, \psi) Y_{\ell' m'}(\theta, \psi) d\Omega \quad (\text{A.13})$$

Substituindo-se (A.9) em (A.10) e comparando os coeficientes de $Y_{\ell m}(\theta, \psi) Y_{\ell' m'}(\theta', \psi')$, vem:

$$A_{\ell m; \ell' m'} = 4\pi i^{(\ell-\ell')} \sum_L \frac{1}{i^L} D_{L, m-m'} C_{L, m-m'; \ell m; \ell' m'} \quad (\text{A.14})$$

onde

$$C_{LM; \ell m; \ell' m'} = 0 \quad \text{para} \quad M \neq m-m' \quad . \quad (\text{A.15})$$

No somatório L assume os seguintes valores inteiros

$$|\ell+\ell'|, |\ell+\ell'| - 2 \dots |\ell-\ell'| \quad (\text{A.16})$$

Por outro lado, de acordo com (A.13), os coeficientes $C_{LM; \ell m; \ell' m'}$ se anulam para valores de L diferentes dos encontrados em (A.16).

Em resumo, as constantes estruturais $A_{\ell m; \ell' m'}$ na equação secular (2.31) são dadas diretamente por (A.5) ou em termos de um número menor de constantes $D_{L, M}$ por (A.14).

APÊNDICE B

EXPANSÃO DA FUNÇÃO DE GREEN RELATIVÍSTICA

Seja a expressão (2.38) com $\vec{k}_n = \vec{k}_n + \vec{k}$

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{\Omega} \sum_n \sum_s \frac{u(s, \vec{k}_n) u^\dagger(s, \vec{k}_n)}{W_n - W} \exp i[\vec{k}_n \cdot (\vec{r} - \vec{r}')]]$$

$u(s, \vec{k}_n) \exp i(\vec{k}_n \cdot \vec{r})$ é a solução da equação de Dirac para elétrons livres com energias positivas W_n expressa por

$$W_n = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 k_n^2} \quad (B.1)$$

Como $u(s, k_n)$ é uma onda plana, tem-se conforme Rose (33):

$$u(s, \vec{k}_n) \exp i(\vec{k}_n \cdot \vec{r}) = \left(\frac{W_n + mc^2}{2W_n} \right)^{1/2} \left[\frac{\chi(s)}{W_n + mc^2} \right] \exp i(\vec{k}_n \cdot \vec{r}) \quad (B.2)$$

ou em termos de ondas esféricas

$$u(s, \vec{k}_n) \exp i(\vec{k}_n \cdot \vec{r}) = \sum_{\kappa\mu} a_{\kappa\mu}^{ns} \left[-\frac{ck_n}{W_n + mc^2} j_{\bar{\ell}}(k_n r) \chi_{-\kappa}^{\mu}(r) \right] \quad (B.3)$$

Substituindo-se (B.3) em (2.38) obtém-se a função de Green em termos de ondas esféricas, isto é,

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\kappa\mu} \sum_{\kappa'\mu'} \sum_{ns} a_{\kappa\mu}^{ns} a_{\kappa'\mu'}^{ns} \left[-\frac{ck_n}{W_n+mc^2} j_{\bar{\ell}}(k_n r) \chi_{-\kappa}^{\mu}(\vec{r}) \right] \times$$

$$\times \left[j_{\ell}(k_n r) \chi_{\kappa}^{\mu'+\dagger}(\vec{r}') - \frac{ck_n}{W_n+mc^2} j_{\ell}(k_n r') \chi_{-\kappa}^{\mu'+\dagger}(r') \right] \quad (B.4)$$

A expressão de $a_{\kappa\mu}^{ns}$ é obtida a partir das seguintes expressões, encontradas também no livro de Rose (33)

$$\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) I_2 = 4\pi \sum_{\kappa\mu} i^{\ell} j_{\ell}(kr) \chi_{\kappa}^{\mu}(r) \chi_{\kappa}^{\mu+\dagger}(r) \quad (B.5)$$

$$\frac{\cos(p|\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi|\vec{r}-\vec{r}'|} I_2 = -p \sum_{\kappa\mu} j_{\ell}(pr) n_{\ell}(pr) \chi_{\kappa}^{\mu}(\vec{r}) \chi_{\kappa}^{\mu'+\dagger}(\vec{r}') \quad (B.6)$$

$$(\vec{\sigma}\cdot\vec{p}) \chi_{\kappa}^{\mu}(\vec{r}) = -S_{\kappa} \chi_{-\kappa}^{\mu}(r) \left(\frac{d}{dr} - \frac{\kappa+1}{r} \right) \quad (B.7)$$

$$\frac{d}{dr} j_{\ell}(pr) = \frac{\kappa+1}{r} j_{\ell}(pr) - p S_{\kappa} j_{\bar{\ell}}(pr) \quad (B.8)$$

A última é a fórmula de recorrência para funções esféricas de Bessel, e ainda a expressão (2.42) dos espinons de duas componentes. Estas expressões substituídas em (B.2) e (B.3) permitem concluir que

$$a_{\kappa\mu}^{ns} = \left(\frac{W_n+mc^2}{2W_n} \right) 4\pi i^{\ell} C(\ell, \frac{1}{2}; \mu-s, s) Y_{\ell}^{\mu-s*}(\vec{k}_n) \quad (B.9)$$

A expressão (B.4) da função de Green em termos de ondas esféricas, é difícil de ser calculada e, portanto, é mais conveniente utilizar a prescrição sugerida por Kolin e Rostoker (13) para o método não relativístico e decompor a função

de Green em duas partes, isto é:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = D(\vec{r}, \vec{r}') + G_0(\vec{r}, \vec{r}') \quad (\text{B.10})$$

onde

$$G_0(\vec{r}, \vec{r}') = -(\vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta mc^2 + W) \frac{\cos(p|\vec{r}-\vec{r}'|)}{4\pi c^2 |\vec{r}-\vec{r}'|} I_2 \quad (\text{B.11})$$

ou

$$g_0(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{p(W+mc^2)}{c^2} \sum_{\kappa\mu} \left[\frac{j_\ell(p r) \chi_\kappa^\mu(\vec{r})}{W+mc^2} j_{\bar{\ell}}(p r) \chi_{-\kappa}^\mu(\vec{r}) \right] \times \\ \times \left[n_\ell(p r') \chi_\kappa^\mu(\vec{r}') - \frac{c p}{W+mc^2} n_{\bar{\ell}}(p r') \chi_{-\kappa}^\mu(\vec{r}') \right] \quad r < r' \quad (\text{B.12})$$

que satisfaz à equação não homogênea (2.35). No entanto $D(\vec{r}, \vec{r}')$ satisfaz à equação homogênea e deve ter a forma:

$$D(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{\kappa\mu} \sum_{\kappa'\mu'} B_{\kappa\mu; \kappa'\mu'} \left[\frac{j_\ell(p r) \chi_\kappa^\mu(\vec{r})}{W+mc^2} j_{\bar{\ell}}(p r) \chi_{-\kappa}^\mu(\vec{r}) \right] \times \\ \times \left[j_{\bar{\ell}}(p r') \chi_{\kappa'}^{\mu'}(\vec{r}') - \frac{c p}{W-mc^2} j_\ell(p r') \chi_{-\kappa'}^{\mu'}(\vec{r}') \right] \quad (\text{B.13})$$

que é a expansão em termos de ondas esféricas de elétrons livres. Comparando as expressões (B.12), (B.13) com (B.4), determinam-se os coeficientes $B_{\kappa\mu; \kappa'\mu'}$

$$B_{\kappa\mu; \kappa'\mu'} = -\frac{1}{\Omega} \frac{a_{\kappa\mu}^{ns} a_{\kappa'\mu'}^{ns}}{W_n - W} \frac{j_\ell(k_n r) j_{\bar{\ell}}(k_n r')}{j_\ell(p r) j_{\bar{\ell}}(p r')} - \\ - \frac{p(W+mc^2)}{c^2} \frac{n_\ell(p r')}{j_\ell(p r')} \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\mu\mu'} \quad (\text{B.14})$$

Supondo-se $m = 1/2$, $l' = 2$ $c = 274$, que as energias são medidas em Rydbergs e desprezando os termos da ordem c^{-2} em comparação com a unidade encontra-se:

$$B_{\kappa\mu; \kappa'\mu'} = \sum_{s=\pm 1/2} C(l, \frac{1}{2} j; \mu-s, s) A_{l, \mu-s; l', \mu'-s} C(l', \frac{1}{2} j'; \mu'-s, s) \quad (B.15)$$

em que

$$A_{l m, l' m'} = - \frac{(4\pi)^2}{\Omega} \frac{i^{l-l'}}{j_l(pr) j_{l'}(pr')} \sum_n \frac{j_l(k_n r) j_{l'}(k_n r') Y_l^m(k_n) Y_{l'}^{m'}(k_n)}{k_n^{2-p^2}} - p \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{n_l(pr')}{j_{l'}(pr')} \quad (B.16)$$

A expressão (B.16) é análoga à (A.5) e portanto as constantes estruturais relativísticas podem ser obtidas de suas correspondentes não relativísticas utilizando-se (B.15).

BIBLIOGRAFIA

- (1) - J.W. Allen, R.M. Martin, B. Batlogg, P. Wachter, Appl. Phys. 49 (1979) 2078.
- (2) - J.M. Robinson, Phys. Rep. 51 (1979) 1.
- (3) - B. Batlogg, E. Kaldis, A. Schelegel, P. Wachter, Phys. Rev. B 14 (1976) 5503.
- (4) - H.L. Davis, Rare Earths and Actinides (Inst. Phys. Conf. Ser. 37) (1977) 126.
- (5) - A. Jayaraman, V. Narayammurti, E. Bucher, R.G. Maines, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 1430.
- (6) - R. Ramirez, L.M. Falicov, J.C. Kimball, Phys. Rev. B 2, (1970) 3383.
- (7) - J.H. Jefferson, K.W.H. Stevens, J. Phys. C Solid State Phys. 11 (1978) 3919.
- (8) - C.M. Varma, Review of Modern Physics 48 2(1976) 219.
- (9) - J.M. Lawrence, P.S. Riseborough, R.D. Parks, Reports on Progress in Physics (1981) 1.
- (10) - I.A. Smirnov, V.S. Oskotskii, Sov. Phys. Usp. 21(1978) 117.
- (11) - Y. Onodera, M. Okazaki, J. Phys. Soc. Japan (21) 1966 1273.
- (12) - J. Korringa, Physica 13 (1947) 392.
- (13) - W. Kohn, N. Rostoker, Phys. Rev. 94 (1954) 1111.
- (14) - Ch. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 4^a ed. J. Wiley & Sons Inc., New York (1971).

- (15) - M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Physik 87 (1927) 457.
- (16) - D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928) 89.
- (17) - V. Fock, Z. Physik 61 (1930) 126; *ibid* 62 (1930) 795.
- (18) - J.C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids",
4^a ed., McGraw-Hill, New York (1974).
- (19) - C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- (20) - J.C. Phillips, Phys. Rev. 112 (1958) 685.
- (21) - W.A. Harrison, "Pseudopotentials in the Theory of Me -
tals", W.A. Benjamin, New York (1966).
- (22) - V. Heine, Phys. Rev. 153 (1967) 673.
- (23) - M.H. Cohen, V. Heine, Phys. Rev. 122 (1961) 1821.
- (24) - I. Abarenkov, V. Heine, Phil. Mag. 12 (1965) 529.
- (25) - L.J. Sham, Proc. Phys. Soc. 78 (1961) 895.
- (26) - E. Wigner, F. Seitz, Phys. Rev. 43 (1933) 804.
- (27) - J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- (28) - O.K. Andersen, Solid State Commun. 13 (1973) 133.
- (29) - O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- (30) - O.K. Andersen, Physica 510 (1977) 317.
- (31) - P. Ewald, Ann. Physik 64 (1921) 253.
- (32) - F. Herman, C.D. Kuglin, K.F. Cuff, R.L. Kortum, Phys.
Rev. Letter 11 (1963) 541.
- (33) - E.M. Rose, "Relativistic Electron Theory", J. Wiley &
Sons Inc., New York (1961).
- (34) - L.F. Mattheiss, Phys. Rev. 133 (1964) A 1399.

- (35) - F. Herman, S. Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall Inc. (1963).
- (36) - D. Liberman, J.T. Waber, D.T. Cromer, Phys. Rev. 137 (1965) A 27.
- (37) - P.O. Lowdin, Adv. Phys. 5 (1956) 1.
- (38) - E.P. Wigner, "Group Theory and Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra", Academic Press (1959).
- (39) - V. Heine, "Group Theory in Quantum Mechanics" Pergamon Press Oxford (1960).
- (40) - M. Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics" , McGraw-Hill, New York (1964).
- (41) - J.C. Slater, G.F. Koster, Phys. Rev. 94 (1954) 1498.
- (42) - J.F. Cornwell, "Group Theory and Electronic Energy Bands in Solids", North-Holland Publishing Co. (1969).
- (43) - F. Seitz, Ann. Math. 37 (1936) 17.
- (44) - G.F. Koster, Solid State Physics 5 (1957) 173.
- (45) - E.P. Wigner, Phys. Rev. 46 (1934) 1002.
- (46) - T.L. Loucks, "Augmented Plane Wave Method", Benjamin, New York (1967).
- (47) - F.J. Corbató, J.L. Uretsky, J. Assoc. Comput. Mach. 6 (1959) 366.
- (48) - F.B. Hildebrand, "Advanced Calculus for Engineers" , Prentice-Hall (1949).
- (49) - B. Segall, F.S. Ham, Methods in Comput. Phys. 8 (1968) 251.
- (50) - H.L. Davis, Comp. Methods in Band Theory. Proceedings of Conference in New York, IBM Research Center (1970) 183.

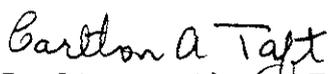
- (51) - J.H. Wilkinson, "The Algebraic Eigenvalue Problem", Oxford Univ. Press (1965).
- (52) - V.R.B. Santos, "Curso de Cálculo Numérico", 3ª ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- (53) - M.B. Mapple, D. Wohleben, Phys. Rev. Letter 27 (1971) 511.
- (54) - J.M.D. Coey, S.K. Ghatak, F. Holtzberg, A.I.P. Conf. Proc. 29 (1976) 394.
- (55) - J.M. Coey, S.K. Ghatak, M. Avignon, F. Holtzberg, Phys. Rev. 14 (1976) B3744.
- (56) - A. Chatterjee, A.K. Singh, A. Jayaraman, Phys. Rev. 6 (1972) B2285.
- (57) - M. Campagna, G.K. Wertheim, E. Bucher, A.I.P. Conf. Proc. 24 (1975) 22.
- (58) - S.D. Bader, N.E. Phillips, D.B. McWhan, Phys. Rev. 7 (1973) B4686.
- (59) - N.F. Mott, H. Jones, "The Theory of the Properties of Metals and Alloys", Clarendon Press, Oxford (1936).
- (60) - H. Jones, "Brillouin Zones and Electronic States in Crystals", North-Holland Publishing Co. (1963).
- (61) - R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures", Vol. I, Interscience New York (1963).
- (62) - J. Callaway, "Energy Band Theory", Academic Press Inc. New York (1964).
- (63) - J.F. Fletcher, "The Electron Band Theory of Solids", North-Holland Publishing Co. (1979).
- (64) - C.L. Bouckaert, R. Smoluchowski, E. Wigner, Phys. Rev. 50 (1936) 58.

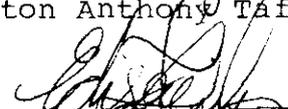
- (65) - H.N. Nazareno, A. Carabelli, S.L. Calais, J. Phys. C: Solid State 4 (1971) 2052.
- (66) - R. Ballinger, C.M. Marshall, Proc. Phys. Soc. 91 (1967) 205.
- (67) - Y. Onodera, M. Okazaki, J. Soc. of Phys. Japan 21(1966) 2400.
- (68) - H.N. Nazareno, A. Caldas, C.A. Taft, J. Phys. C: Solid State Physics 16 (1983) 887.
- (69) - A. Caldas, C.A. Taft, H.N. Nazareno, J. Phys. C: Solid State Physics 19 (1986) 3615.
- (70) - H.N. Nazareno, A. Caldas, C.A. Taft, Proc. of the Second Brazilian School on Semiconductors Physics, São Paulo (1985) 736.
- (71) - A. Caldas, C.A. Taft, H.N. Nazareno - a ser publicado.
- (72) - K. Schwarz, Phys. Rev. 57 (1970) B2466.
- (73) - O.V. Farberovich, Sov. Phys. Solid State 21, 11(1979) 1982.
- (74) - O.V. Farberovich, Sov. Phys. Solid State 22, 3 (1980) 393.
- (75) - P. Strange, J. Phys. C: Solid State Phys. 17(1984)4273.
- (76) - S.J. Cho, Phys. Rev. 157 (1967) 632.
- (77) - S.J. Cho, Phys. Rev. 12 (1970) B4589.
- (78) - V.P. Zhuze, M.G. Kann, K.K. Sidorin, G.P. Startsev, A.I. Shelykh, Sov. Phys. Solid State 20 (1978) 1758.

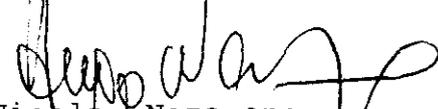
"ESTRUTURAS ELETRÔNICAS E TRANSIÇÕES DE FASE DOS COMPOSTOS
NONOCALCIGENÍDEOS DE SAMÁRIO, SMS, SMSE E SMTE PELO
MÉTODO KKR RELATIVÍSTICO"

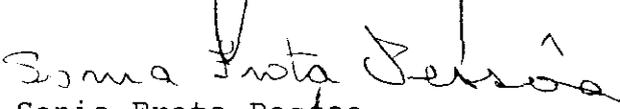
AIRTON CALDAS

Tese de Doutorado apresentada no Centro Bra-
sileiro de Pesquisas Físicas do Conselho Na-
cional de Desenvolvimento Científico e Tec-
nológico, fazendo parte da Banca Examinado-
ra os seguintes Professores:

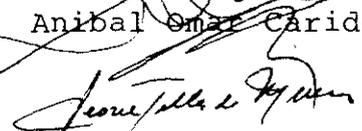

Carlton Anthony Taft - Presidente

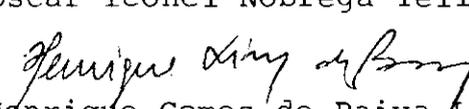

Edison Zacarias da Silva


Hugo Nicolas Nazareno


Sonia Frota Pessoa


Anibal Omar Caride


Oscar leonel Nóbrega Telles de Menezes


Henrique Gomes de Paiva Lins de Barros
- Suplente

Rio de Janeiro, 29 de agosto de 1988