



ISAS - INTERNATIONAL SCHOOL FOR ADVANCED STUDIES

T E S I

DIPLOMA DI PERFEZIONAMENTO

"MAGISTER PHILOSOPHIAE"

PROPRIETA' ELETTRONICHE DELLA FAMIGLIA DI COMPOSTI

DELL'ALB
=====2

CANDIDATO:

Dott. Sandro MASSIDDA

RELATORE:

Prof. A. BALDERESCHI

Anno Accademico 1982/1983

TRIESTE

T E S I

DIPLOMA DI PERFEZIONAMENTO

"MAGISTER PHILOSOPHIAE"

PROPRIETA' ELETTRONICHE DELLA FAMIGLIA DI COMPOSTI

DELL'AlB
=====2

CANDIDATO:

Dott: Sandro MASSIDDA

RELATORE:

Prof. A. BALDERESCHI

Anno Accademico 1982/1983

INDICE

1.	Introduzione.....	1
2.	Proprietà elettroniche del CaGa_2	
	A. Metodi di calcolo.....	4
	B. Bande di energia.....	6
	C. Densità di carica.....	10
	D. Risultati generali.....	14
3.	Proseguimento dello studio della famiglia dell' AlB_2 : introduzione del metodo LAPW e suo sviluppo all'interno della sfera atomica...	15
	Bibliografia.....	23

1. INTRODUZIONE

I composti con struttura $AlB_2^{(1,2)}$ formano una vasta famiglia i cui rappresentanti tipici sono sistemi del tipo MB_2 e MGa_2 . M può essere un elemento metallico semplice, generalmente bivalente, un elemento di transizione o del gruppo delle terre rare. Dal punto di vista tecnologico rivestono particolare importanza i diboruri dei metalli di transizione; grazie a proprietà quali alto punto di fusione, durezza e stabilità chimica essi sono infatti degli ottimi candidati per applicazioni ad alte temperature⁽³⁾. Tutti i membri di questa famiglia hanno proprietà metalliche^(4,5). La struttura cristallografica di tali composti (C32, gruppo spaziale D_{6h}^1) è simile alla struttura dei sistemi di grafite intercalata⁽⁶⁾. Gli atomi di B (Ga) formano infatti dei piani esagonali simili a quelli della grafite, mentre gli atomi del metallo M occupano le posizioni centrali dei prismi esagonali retti nei cui vertici sono posti gli atomi di B. A causa di tale rassomiglianza la grafite verrà usata come termine di paragone nella discussione degli stati elettronici di questi sistemi.

La struttura a bande è nota solo per alcuni di tali composti. Tra i diboruri dei metalli di transizione sono stati studiati TiB_2 , CrB_2 e $ZrB_2^{(3)}$ (KKR, APW e tight binding). Le risultanti strutture a bande mostrano la presenza di bande simili alle bande σ e π della grafite; intorno all'energia di Fermi si concentrano le bande d del metallo di transizione. Una corrispondenza ben definita tra stati atomici e bande di energia è comunque limitata dalle forti interazioni tra gli strati reticolari. Tra i composti contenenti metalli semplici sono stati studiati AlB_2 (OPW e tight binding), BeB_2 e MgB_2 (OPW)^(7,8,9). Anche in questi composti si nota la presenza di bande σ e π tipo grafite, mentre

la posizione in energia della banda s del metallo è ancora oggetto di discussione. Particolare attenzione è stata data al problema del trasferimento di carica in questi composti. In particolare per i diboruri dei metalli di transizione i dati disponibili sono in contraddizione. Alcuni esperimenti sembrano infatti indicare un trasferimento di carica dal boro al metallo di transizione, mentre altri porterebbero alla conclusione opposta; in quest' ultimo caso il metallo diventerebbe uno ione M^{++} mentre il B^- formerebbe dei piani reticolari isoelettronici a quelli della grafite. Un recente calcolo (KKR autoconsistente) sullo ZrB_2 ⁽³⁾ mostra come in tale composto una considerevole percentuale della carica di valenza sia distribuita nelle regioni interstiziali; parlare di un forte trasferimento di carica sarebbe perciò, a giudizio degli autori, infondato. Nei composti con metalli semplici la natura del legame chimico può essere descritta nel modo seguente⁽¹⁰⁾: gli ibridi sp^2 del boro formano dei legami σ nei piani orizzontali, mentre gli orbitali p_z interagiscono con gli orbitali del metallo M. Tale modello può giustificare un trasferimento di carica nella direzione $M \rightarrow B$.

In questo lavoro ci si propone di studiare le proprietà elettroniche di questa famiglia di composti. Come primo approccio a tale studio l' attenzione è stata concentrata sul composto $CaGa_2$. Questa scelta è stata dettata da ragioni di semplicità; il $CaGa_2$ si presta infatti ad essere studiato col metodo degli pseudopotenziali empirici, a differenza degli altri composti della stessa famiglia. Questi composti infatti contengono generalmente il boro o un elemento di transizione o del gruppo delle terre rare, e tali elementi non sono trattabili con un semplice pseudopotenziale locale. Si vede quindi come uno studio generale di questa famiglia non possa essere affrontato con tale metodo. Il passo successivo nella direzione propositaci deve pertanto consistere nell' introdu-

zione di nuovi metodi di calcolo. Di fronte all' alternativa tra utilizzare degli pseudopotenziali non locali o passare a metodi maggiormente sofisticati è stata scelta quest' ultima ipotesi. Il metodo APW linearizzato (LAPW)^(11,12) si presta a trattare in modo unitario tutti i composti della famiglia dell' AlB_2 ed è stato scelto a tale scopo. E' attualmente in corso la costruzione di un programma numerico che utilizzi, in modo autoconsistente, tale metodo.

In sezione 2 sono riportati i risultati dello studio, col metodo degli pseudopotenziali empirici, delle proprietà elettroniche del composto $CaGa_2$. In particolare viene incentrata l' attenzione sulla posizione in energia della banda s del Ca rispetto alle bande originate dagli orbitali del Ga. Viene anche studiata la distribuzione della carica elettronica allo scopo di ottenere informazioni sulla natura del legame chimico in tale composto.

In sezione 3 vengono riportati alcuni risultati della ricerca attualmente in corso sul programma LAPW. L' attenzione viene concentrata in particolare sulla tecnica di costruzione delle funzioni di base per il calcolo variazionale all' interno della sfera atomica in tale metodo, e vengono analizzate due possibili vie per migliorarla.

2. PROPRIETA' ELETTRONICHE DEL CaGa₂

A. METODI DI CALCOLO

La struttura cristallografica del CaGa₂, riportata in fig.1, è caratterizzata da piani esagonali tipo grafite di Ga alternati a piani esagonali centrati di Ca. La celle unitaria contiene un atomo di Ca nell' origine delle coordinate e due atomi di Ga nelle posizioni

$$\vec{\tau}_1 = \frac{a}{2} (1; \sqrt{3}/3; 1) \quad \text{e} \quad \vec{\tau}_2 = -\vec{\tau}_1$$

Le costanti reticolari sono $a = 4.314 \text{ \AA}$ e $c = 4.314 \text{ \AA}^{(2)}$. Le proprietà elettroniche del CaGa₂ sono state studiate col metodo degli pseudopotenziali empirici. In tale metodo la Hamiltoniana ad un elettrone è data da

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\vec{R}} \left[V_{ps}^{(Ca)}(\vec{r}-\vec{R}) + V_{ps}^{(Ga)}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}_1) + V_{ps}^{(Ga)}(\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}_2) \right] \quad (1)$$

dove $V_{ps}^{(Ca)}$ e $V_{ps}^{(Ga)}$ sono gli pseudopotenziali schermati del Ca e del Ga rispettivamente e \vec{R} rappresenta un vettore del reticolo diretto. Per il Ca è stato usato lo pseudopotenziale riportato da Animalu⁽¹³⁾, mentre per il Ga sono stati interpolati i valori riportati da Heine e Cohen⁽¹⁴⁾;

Le trasformate di Fourier di questi pseudopotenziali sono rappresentate in fig. 2. Lo spettro della Hamiltoniana viene calcolato con il metodo variazionale, utilizzando una base di onde piane. Test di convergenza dei livelli di energia in funzione del numero di onde piane sono stati effettuati nei punti di alta simmetria Γ , K, M, A e H. Questi test hanno mostrato che una convergenza nelle energie migliore di 0.1 eV può essere ottenuta includendo nello sviluppo della funzione d' onda tutte le onde piane con energia cinetica minore di $11 (h/a)^2/2m$; questo

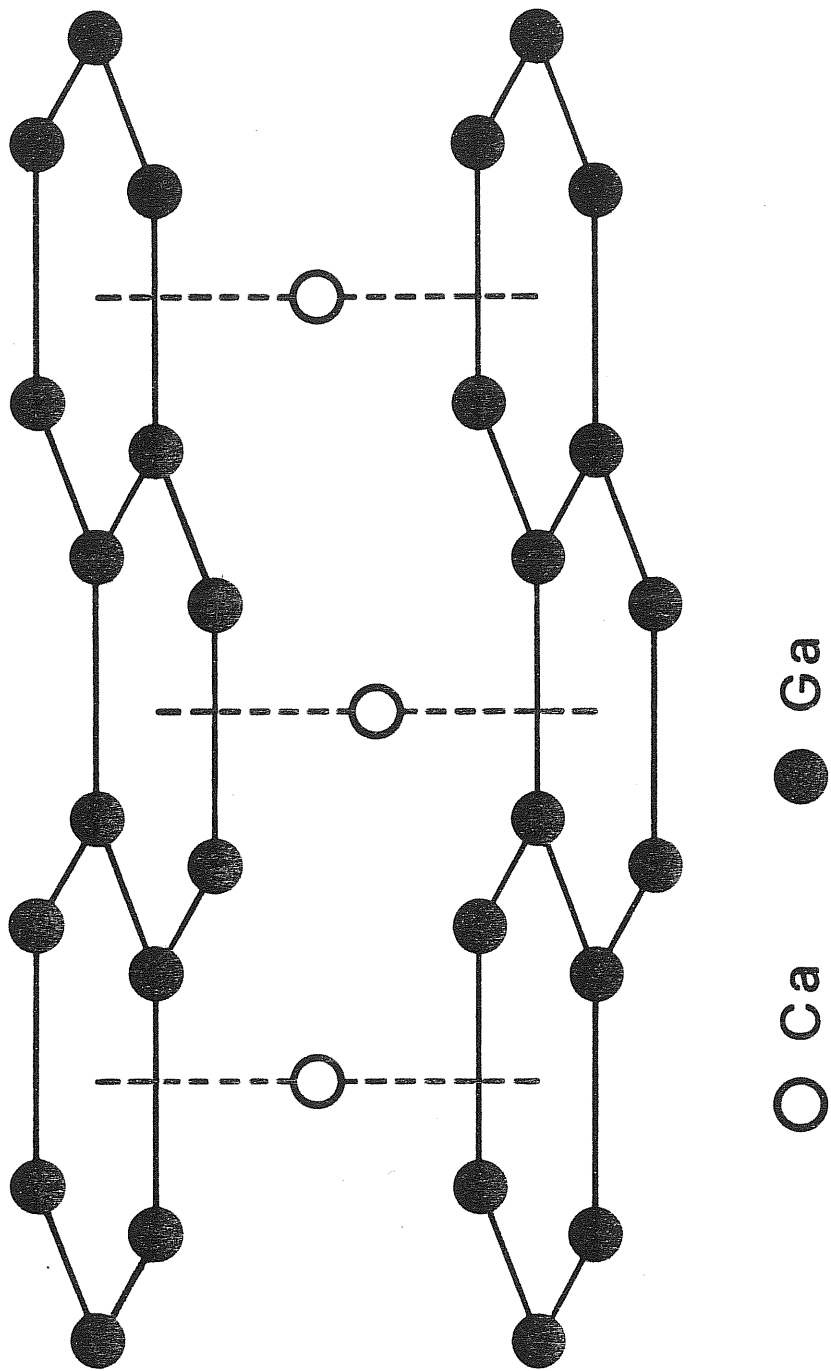


Fig. 1. Struttura cristallografica del CaGa_2 .

Fig. 2. Pseudopotenziali atomici usati. I vettori del reticolo reciproco sono indicati con delle frecce.

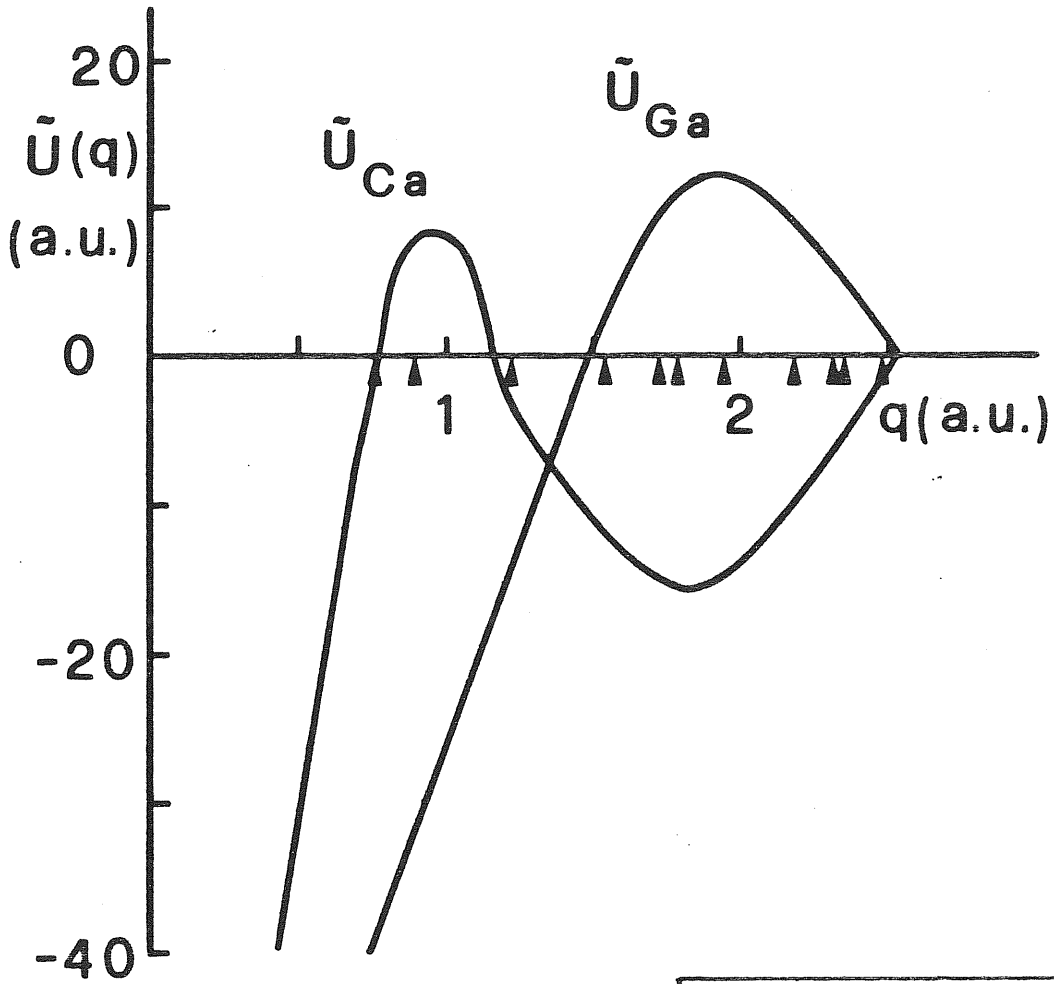
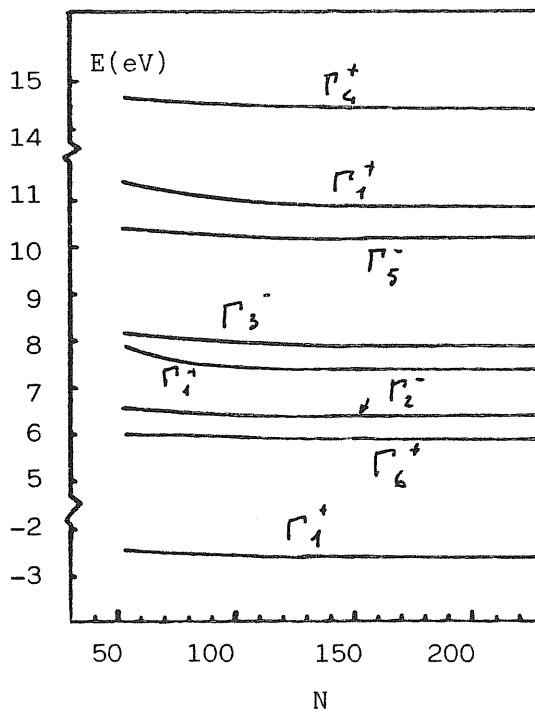


Fig. 3. Convergenza delle energie a Γ in funzione del numero di onde piane



corrisponde ad includere circa 130 onde piane. L'andamento, a Γ , delle energie in funzione del numero di onde piane è riportato in fig. 3. La densità degli stati è stata ottenuta calcolando le energie in 3000 punti scelti a caso nella parte irriducibile della zona di Brillouin. Nel calcolo di queste energie è stato utilizzato il metodo perturbativo di Löwdin; sono state trattate esattamente le onde piane con energia cinetica minore di $3 (h/a)^2/2m$ e in modo perturbativo quelle con energia cinetica compresa tra $3 (h/a)^2/2m$ e $9 (h/a)^2/2m$. Con la tecnica perturbativa le matrici da diagonalizzare hanno tipicamente dimensioni comprese tra 16 e 20. L'istogramma risultante è stato quindi smussato con delle gaussiane di semilarghezza 0.3 eV. A causa della minore rapidità di convergenza delle funzioni d'onda rispetto alle energie, per il calcolo della densità di carica elettronica è stato necessario includere nel calcolo variazionale tutte le onde piane con energia cinetica minore di $16.5 (h/a)^2/2m$; questo corrisponde a considerare circa 230 onde piane. La densità di carica è stata quindi sviluppata in serie di Fourier usando i primi 393 vettori del reticolo reciproco. La densità di carica delle singole bande o dei gruppi di bande è stata calcolata con la tecnica dei punti rappresentativi⁽¹⁵⁾ usando 3 punti non equivalenti. Poiché il CaGa_2 è un metallo, per il calcolo della densità di carica totale è stato necessario considerare i contributi delle bande non occupate o solo parzialmente occupate. Tali contributi sono stati calcolati in un punto rappresentativo per ognuna di queste regioni (sono stati usati allo scopo i punti di alta simmetria) e quindi pesati opportunamente.

B. BANDE DI ENERGIA

Le bande di energia lungo le principali linee di simmetria sono esposte in figg. 4 e 5. Con gli 8 elettroni di valenza per cella unitaria sarebbe possibile riempire 4 bande; la sovrapposizione della parte superiore della quarta banda con le bande superiori fa sì quindi che il CaGa_2 sia un metallo. Allo scopo di stabilire la posizione del livello di Fermi è stata calcolata la densità degli stati, che è rappresentata in fig. 6. Questa figura mostra che il livello di Fermi cade in una regione di bassa densità di stati; il CaGa_2 non è perciò un buon metallo, al pari di altri composti della stessa famiglia.

La forma delle bande in fig. 4a è simile a quella delle bande della grafite bidimensionale; è infatti possibile notare la presenza di tre bande σ leganti e, ad energie maggiori, di una banda π legante. Allo scopo di stabilire una corrispondenza tra le bande di energia e gli orbitali atomici sono state calcolate le simmetrie degli stati di Bloch formati con gli orbitali atomici s e p del Ca e del Ga. Tali simmetrie (riportate in Tab. I), unitamente alla rassomiglianza con le bande della grafite, ci permettono di trarre alcune conclusioni sulla natura degli stati che partecipano alla formazione delle bande in figg. 4 e 5. Nel punto Γ (fig. 4a) le tre più basse bande di valenza sono bande σ originate dagli orbitali 4s, $4p_x$ e $4p_y$ dei due atomi di gallio contenuti nella cella unitaria. I corrispondenti stati antileganti formano le bande Γ_3^- e Γ_5^- sopra il livello di Fermi. La partecipazione, in una qualche misura, degli orbitali s del Ca agli stati σ leganti non è esclusa, a Γ , dalla simmetria. Una stima dell'entità di tale partecipazione può essere fornita dall'esame dell'energia ad un elettrone degli orbitali 4s del Ca e del Ga, riportate in Tab. II. Questa tabella sugge

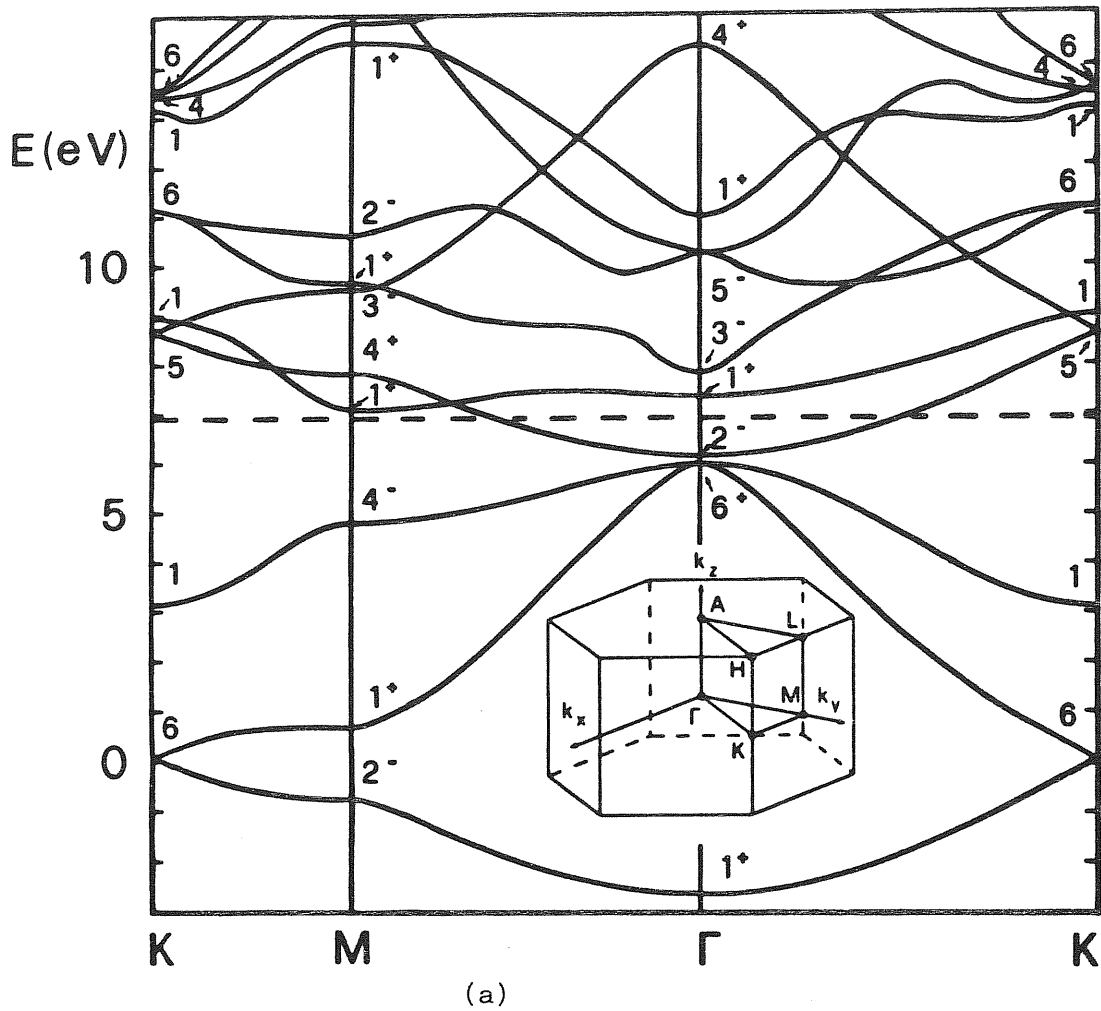
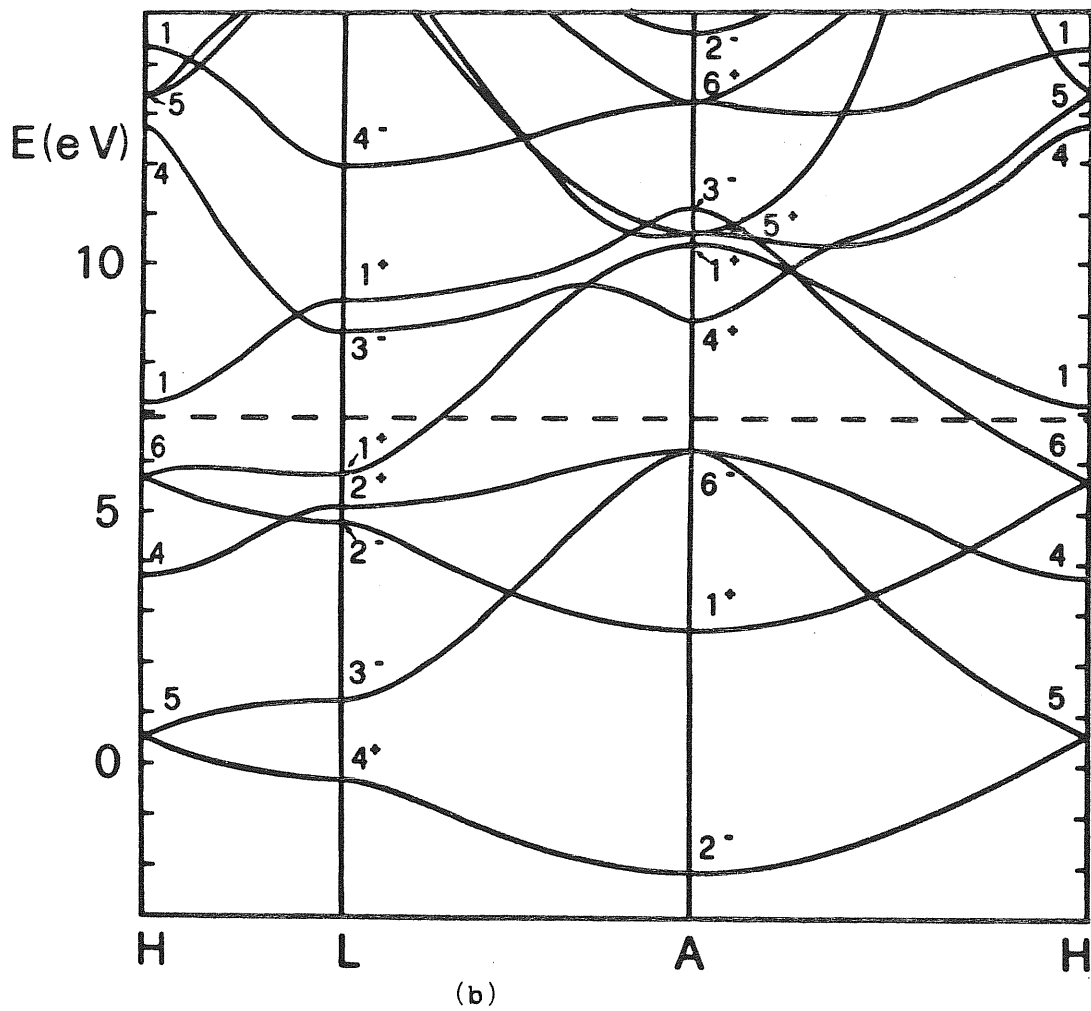


Fig. 4.
 Bande di energia
 del CaGa_2 . Il
 livello di Fermi
 è indicato con
 una linea trat-
 teggiata.



Tab. I. Combinazioni simmetrizzate di somme di Bloch costruite con gli orbitali s e p del Ga e s del Ca. I simboli p_{\pm} significano $p_x \pm ip_y$. Gli indici A e B si riferiscono ai due atomi di Ga nelle posizioni $\vec{\tau}_1 = a/2(1, \sqrt{3}/3, c/a)$ e $\vec{\tau}_2 = -\vec{\tau}_1$.

PUNTO Γ		PUNTO A	
Γ_1^+	$\begin{matrix} A & B \\ s & + s \end{matrix}$	A_2^-	$\begin{matrix} A & B \\ s & + s \end{matrix}$
Γ_6^+	$\left\{ \begin{matrix} A & B \\ p_x & - p_x \\ A & B \\ p_y & - p_y \end{matrix} \right.$	A_6^-	$\left\{ \begin{matrix} A & B \\ p_x & - p_x \\ A & B \\ p_y & - p_y \end{matrix} \right.$
Γ_2^-	$\begin{matrix} A & B \\ p_z & + p_z \end{matrix}$	A_1^+	$\begin{matrix} A & B \\ p_z & + p_z \end{matrix}$
Γ_3^-	$\begin{matrix} A & B \\ s & - s \end{matrix}$	A_4^+	$\begin{matrix} A & B \\ s & - s \end{matrix}$
Γ_5^-	$\left\{ \begin{matrix} A & B \\ p_x & + p_x \\ A & B \\ p_y & + p_y \end{matrix} \right.$	A_5^+	$\left\{ \begin{matrix} A & B \\ p_x & + p_x \\ A & B \\ p_y & + p_y \end{matrix} \right.$
Γ_4^+	$\begin{matrix} A & B \\ p_z & - p_z \end{matrix}$	A_3^-	$\begin{matrix} A & B \\ p_z & - p_z \end{matrix}$
Γ_2^+	s	A_1^+	s
PUNTO K		PUNTO M	
K_6	$\left\{ \begin{matrix} A \\ s \\ B \\ s \end{matrix} \right.$	M_1^+	$\begin{matrix} A & B \\ s & + s \end{matrix}$
K_6	$\left\{ \begin{matrix} A \\ p_- \\ B \\ p_+ \end{matrix} \right.$	"	$\begin{matrix} A & B \\ p_y & - p_y \end{matrix}$
K_1	$\begin{matrix} A & B \\ p_+ & + p_- \end{matrix}$	M_2^-	$\begin{matrix} A & B \\ s & - s \end{matrix}$
K_2	$\begin{matrix} A & B \\ p_+ & - p_- \end{matrix}$	M_2^-	$\begin{matrix} A & B \\ p_y & + p_y \end{matrix}$
K_5	$\left\{ \begin{matrix} A \\ p_z \\ B \\ p_z \end{matrix} \right.$	M_4^-	$\begin{matrix} A & B \\ p_x & + p_x \end{matrix}$
K_1	s	M_3^+	$\begin{matrix} A & B \\ p_x & - p_x \end{matrix}$
		M_3^-	$\begin{matrix} A & B \\ p_z & + p_z \end{matrix}$
		M_4^+	$\begin{matrix} A & B \\ p_z & - p_z \end{matrix}$
		M_1^+	s

Tab. II. Energie orbitali (Hartree-Fock) del Ga e del Ca (Hartree).

	Ga	Ca
4s	-0.425	-0.196
4p	-0.208	

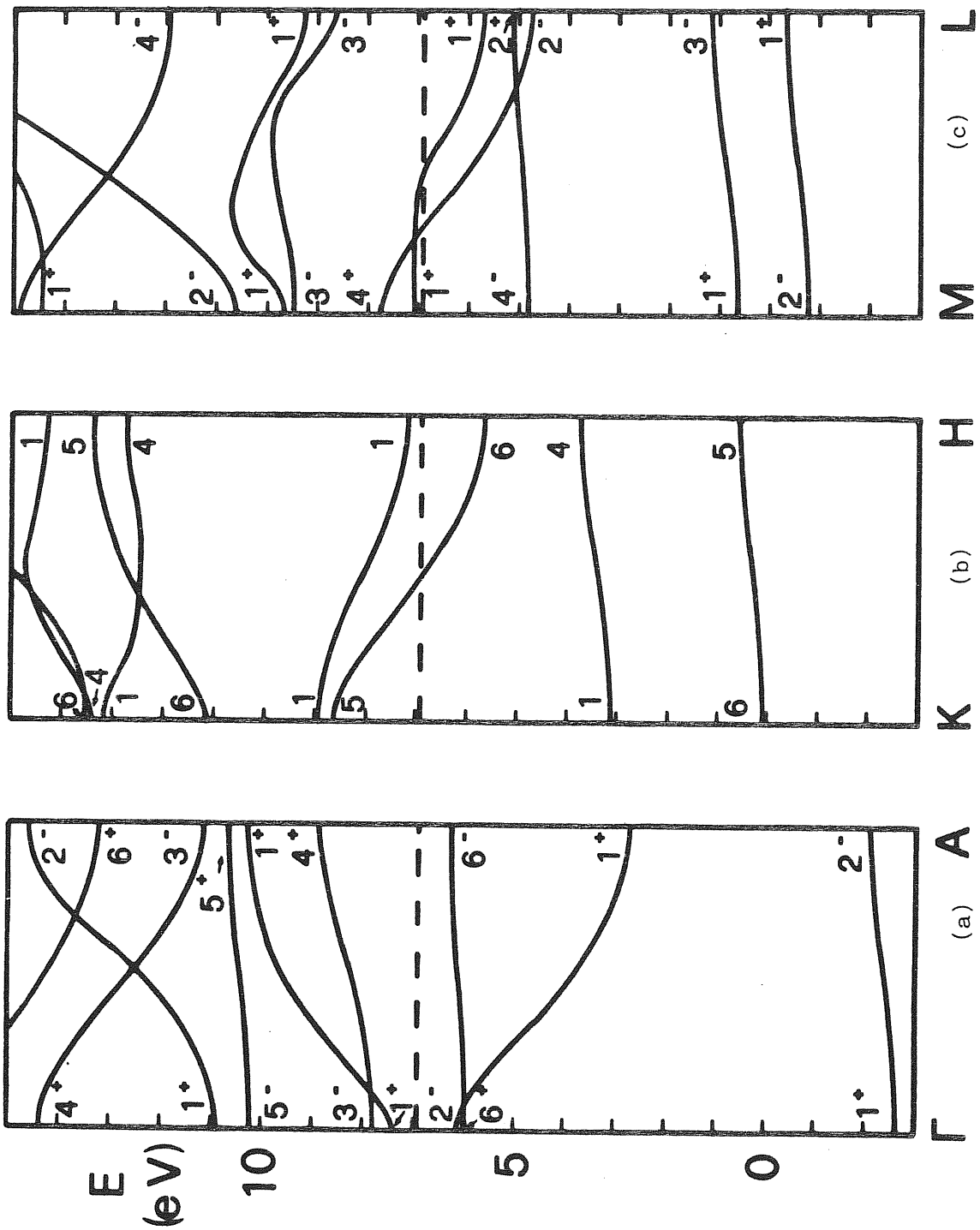


Fig. 5. Bande di energia del CaGa_2 lungo le direzioni parallele all'asse c .

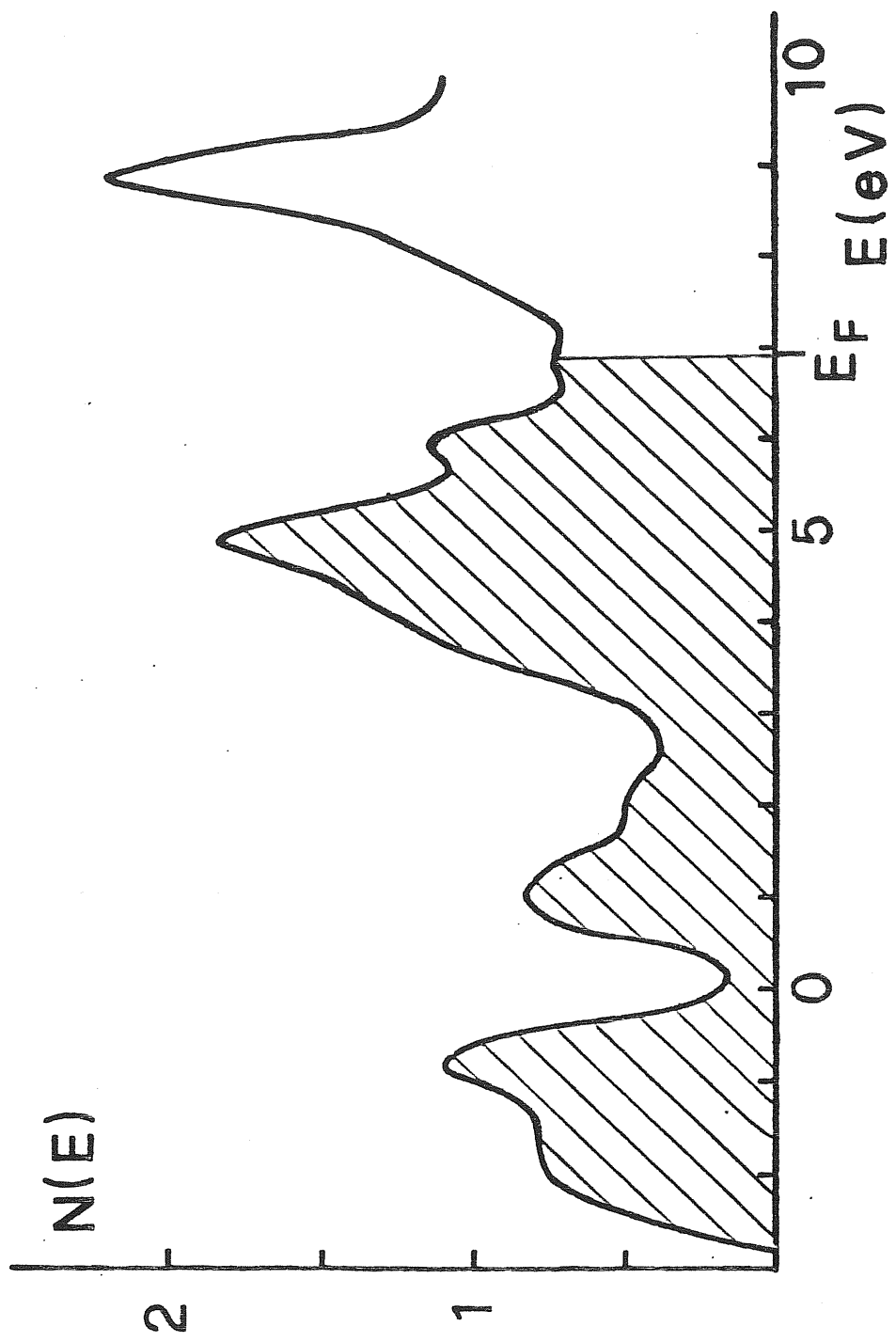


Fig. 6. Densità degli stati del CaGa_2 .

risce che l'interazione fra questi livelli sia piccola. Gli orbitali del Ca parteciperanno così principalmente alla formazione della banda Γ_1^+ immediatamente sopra il livello di Fermi ed eventualmente alla banda Γ_4^+ a più alta energia, la cui natura non risulta tuttavia chiara. Le bande Γ_2^- e Γ_4^+ corrispondono rispettivamente agli stati π leganti e antileganti formati dagli orbitali $4p_z$ del Ga.

L'analisi della dispersione delle bande lungo la direzione dell'asse k_z (fig. 5) conferma le considerazioni precedenti. Le bande σ leganti, corrispondenti ad orbitali fortemente localizzati sul piano del Ga, hanno piccola dispersione lungo tale asse. Maggiore è la dispersione delle bande σ antileganti. Le bande π hanno invece lungo k_z una forte dispersione, molto maggiore che nella grafite. La dispersione della banda $K_5 - H_6$, ad esempio, vale circa 2.9 eV, e va confrontata con i circa 0.8 eV⁽¹⁷⁾ della corrispondente banda della grafite (nel calcolare quest'ultima dispersione si è tenuto conto del fatto che la cella unitaria della grafite è raddoppiata, rispetto al CaGa_2 , lungo l'asse z). Questa differenza indica come nel CaGa_2 le interazioni tra i piani reticolari siano più forti.

L'interazione fra la banda Γ_4^+ del Ca e la banda π legante, proibita per simmetria a Γ e in generale nei punti della zona di Brillouin contenuti nel piano $k_z = 0$, è invece permessa in altri, ad esempio nel punto A. Tale interazione è responsabile della forte dispersione, lungo la direzione $\Gamma - A$, di queste due bande e indica la presenza di un forte overlap tra gli orbitali p_z del Ga e s del Ca. La banda Γ_4^+ del Ca interagisce anche (ad esempio nel punto L) con la banda π antilegante. Queste interazioni mostrano come una banda s del Ca con una natura ben definita non esista in tutta la zona di Brillouin. Anche gli stati σ e π antileganti non originano bande ben definite in tutta la zona di

Brillouin a causa delle forti interazioni interbanda presenti ad alte energie. Le sole bande con un carattere ben definito risultano quindi essere le bande σ leganti.

L'esame delle bande di energia ha permesso di trarre alcune conclusioni sulla natura degli stati elettronici del CaGa_2 , ma ha lasciato dei dubbi su alcuni punti. Non è chiaro ad esempio il ruolo del Ca nella formazione delle varie bande, e in particolare delle due bande Γ_1^+ sopra il livello di Fermi. Allo scopo di studiare tale problema è stata calcolata la variazione dei livelli di energia, a Γ , quando il potenziale del Ca viene moltiplicato per un fattore x compreso tra 0 e 1. Si studiano cioè, al variare di x , gli autovalori della Hamiltoniana

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \sum_{\vec{R}} \left[x V_{ps}^{(\text{Ca})}(\vec{r} - \vec{R}) + V_{p^2}^{(\text{Ga})}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_1) + V_{p^2}^{(\text{Ga})}(\vec{r} - \vec{R} - \vec{\tau}_2) \right] \quad (2)$$

In fig. 7 è riportato l'andamento delle energie a Γ in funzione di x e le curve di dispersione lungo la direzione $\Gamma - K$ per $x = 0$ (in assenza di Ca). Come è possibile notare, solo i due livelli Γ_1^+ sopra il livello di Fermi risentono sensibilmente della presenza del Ca. Si può anche notare come la dispersione di queste due bande lungo $\Gamma - K$ sia maggiore in assenza di Ca. La prima osservazione conferma la supposizione, basata sulla considerazione della differenza tra le energie orbitali, che l'interazione tra gli stati s del Ca e gli stati σ leganti fosse molto debole. Alcuni punti vengono tuttavia lasciati in discussione anche da questo studio. In particolare: (i) se il livello Γ_1^+ immediatamente sopra E_F è originato dagli orbitali del Ca con una ridottissima partecipazione degli orbitali del Ga, perché in assenza di Ca la sua energia cresce solo di circa 1.5 eV? (ii) il livello Γ_1^+ a più alta energia è fortemente influenzato dalla presenza del Ca, ma non è

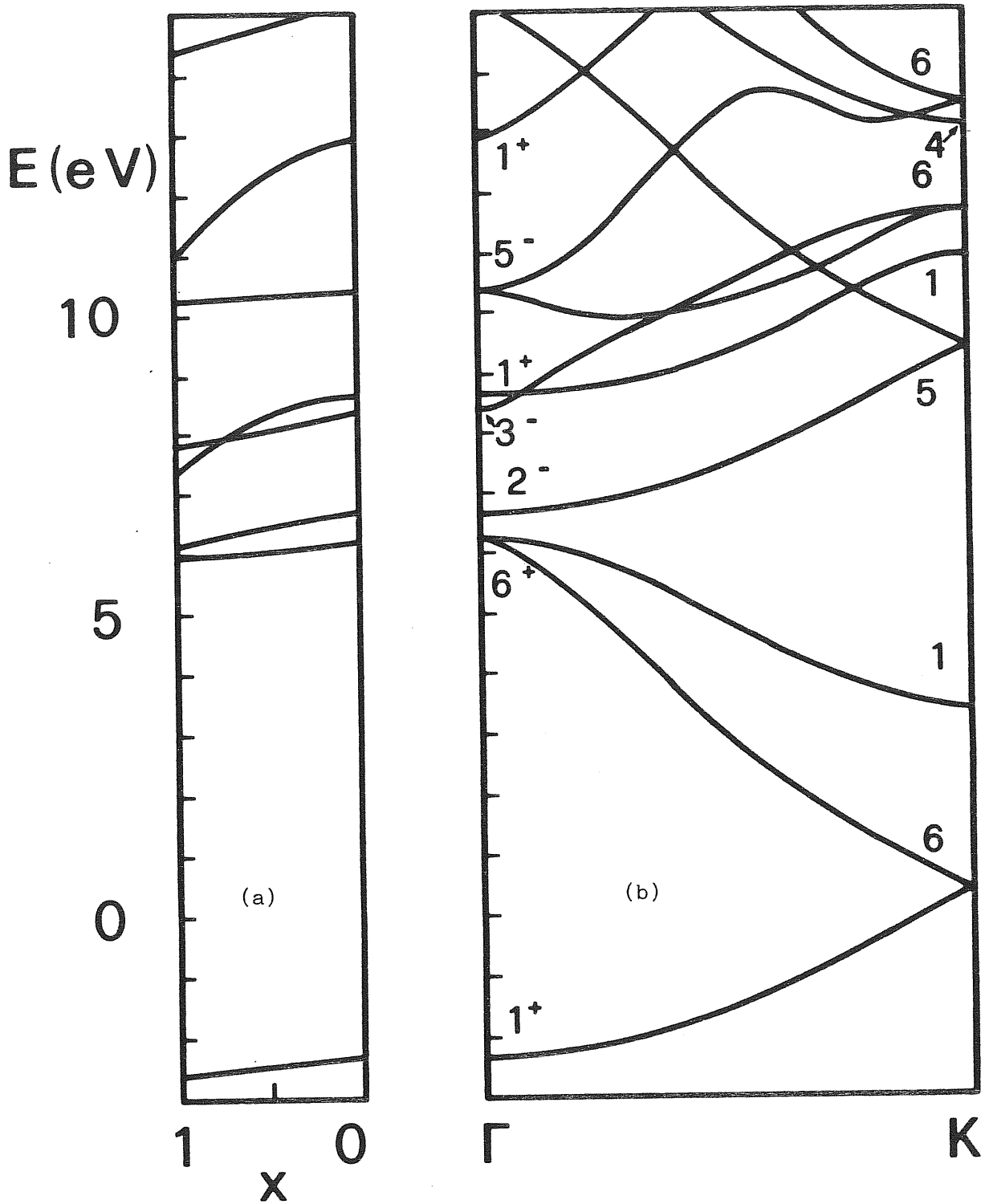


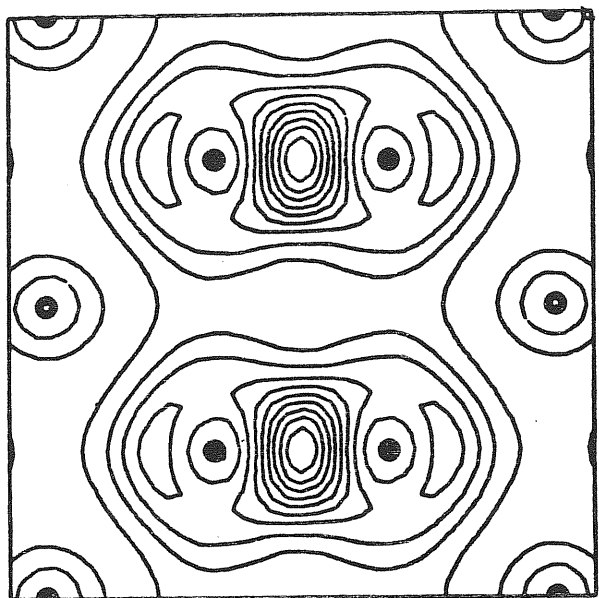
Fig. 7. (a) Andamento delle energie a Γ in funzione di x (vedi eq. 2);
 (b) Bande di energia lungo Γ -K per $x = 0$.

chiaro perché gli orbitali s del Ca diano origine a due bande distinte.
La natura di questi stati non risulta in definitiva chiarita.

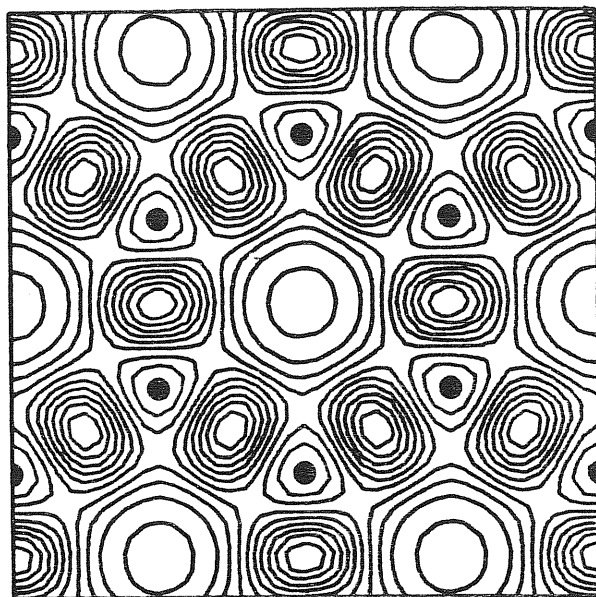
C. DENSITA' DI CARICA

La densità elettronica totale è rappresentata in fig. 8, dove sono riportati i plot delle curve di livello della carica nei tre piani seguenti: (a) il piano definito dall'asse z e da uno dei legami Ga - Ga (piano verticale), (b) il piano orizzontale contenente gli atomi di Ga (piano del Ga) e (c) il piano orizzontale contenente gli atomi di Ca (piano del Ca). Le figg. 8a e 8b evidenziano i legami σ tra gli ibridi sp^2 del Ga. La fig. 8a mostra inoltre l'esistenza di una forte interazione Ga - Ga tra i differenti piani e la partecipazione degli orbitali del Ca allo stato fondamentale del cristallo. Questa partecipazione è evidenziata in fig. 8c. La carica elettronica totale è dovuta principalmente alle tre bande σ leganti (completamente occupate a $T = 0$ °K) e alla banda π legante (parzialmente occupata). Queste considerazioni ci portano alla conclusione che si ha, nel $CaGa_2$, un parziale trasferimento di carica dal Ca al Ga. Il totale riempimento delle bande σ leganti assicura infatti la neutralità agli atomi di Ga; il parziale riempimento della banda π e degli stati s del Ca (figg. 8a e 8c) dimostra quindi l'esistenza di un trasferimento di carica, non completo, dal Ca al Ga.

Sia le bande σ leganti che la banda π legante possono essere identificate in tutta la zona di Brillouin; i plot delle densità di carica corrispondenti sono rappresentati in fig. 9 (σ leganti) e in fig. 10 (π leganti). La fig. 9 conferma la conclusione, suffragata sia dalle considerazioni sulle energie che dallo studio della Hamiltoniana (2), che l'interazione tra gli stati σ leganti del Ga e gli stati s del Ca è molto piccola. La fig. 10 mostra l'interazione tra gli stati π del Ga e gli orbitali s del Ca e l'interazione tra gli

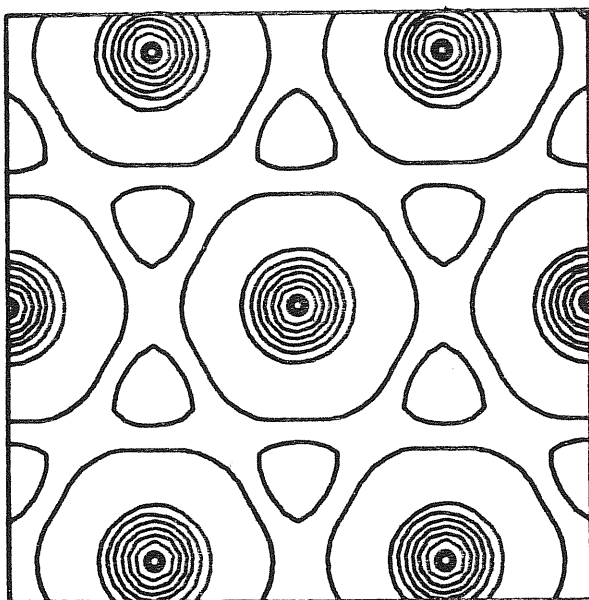


(a)



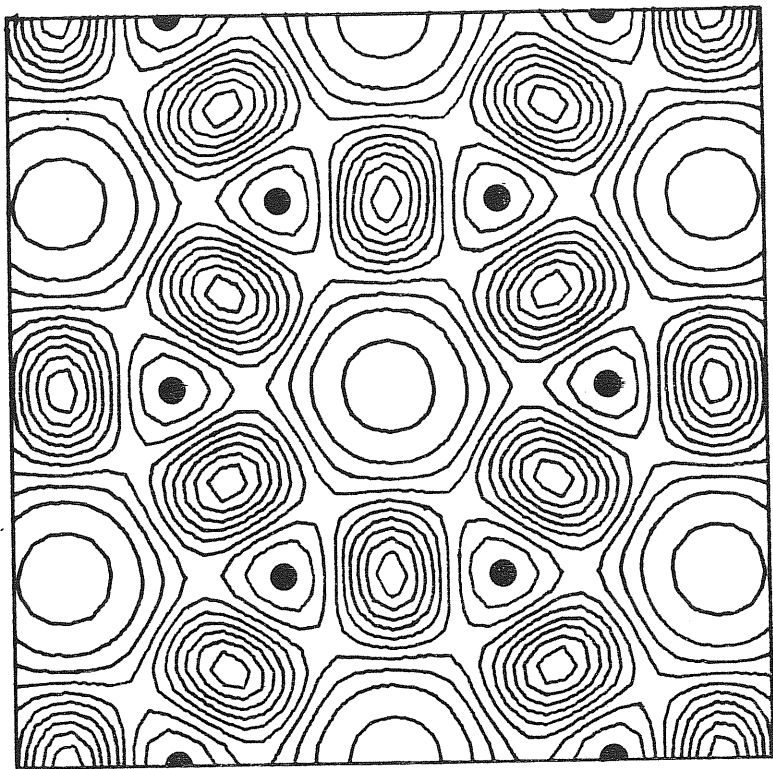
(b)

● Ca
● Ga

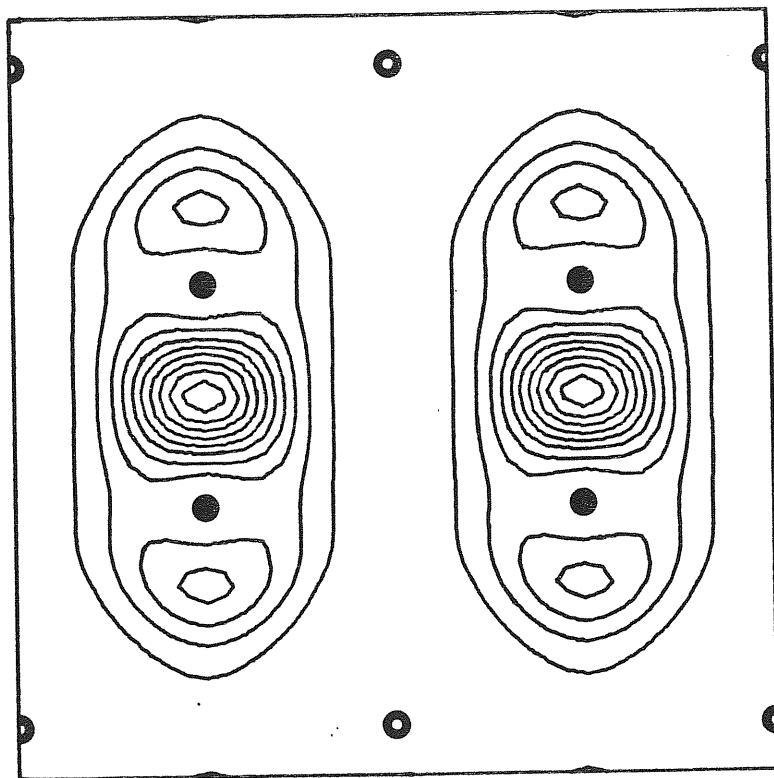


(c)

Fig. 8. Densità di carica elettronica totale del CaGa_2 .

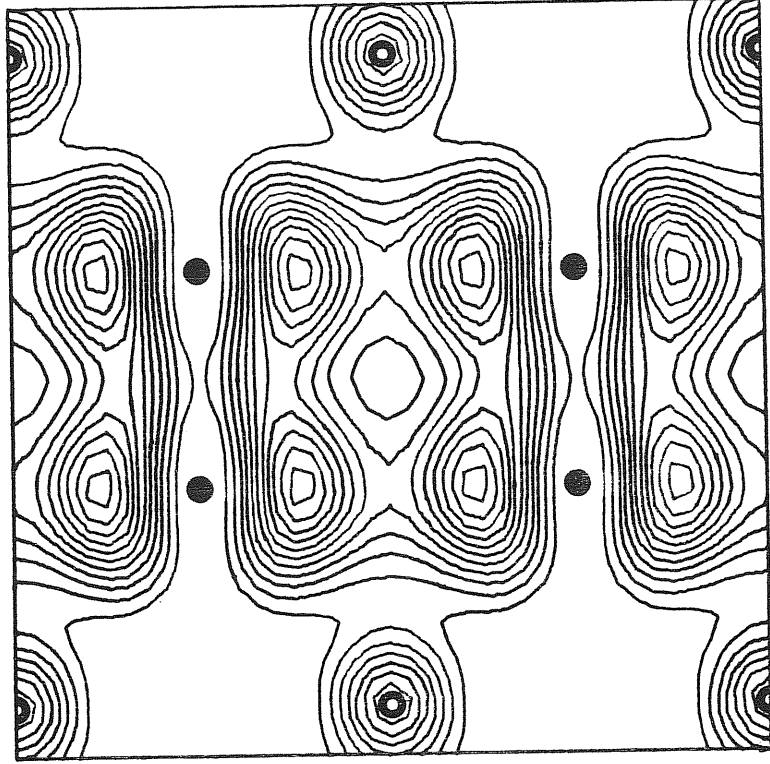


(b)

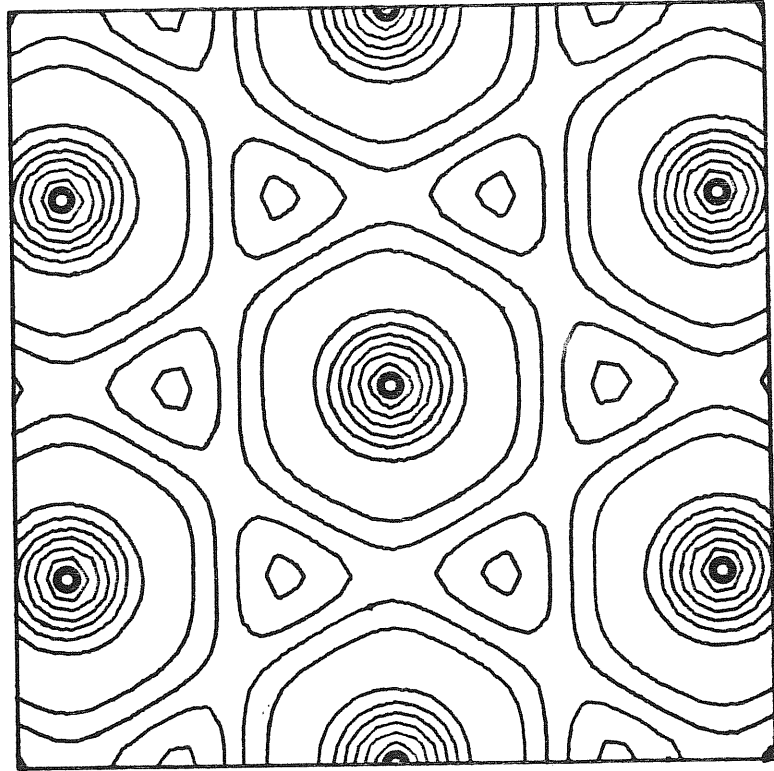


(a)

Fig. 9. Densità di carica per le tre bande σ leganti.



(c)



(a)

Fig. 10. Densità di carica per la banda π legante.

stati π dei differenti piani reticolari. Tali interazioni giustificano le forti dispersioni osservate in queste bande. La forza di queste interazioni è dovuta alla grande estensione degli orbitali p del Ga rispetto alla distanza $d = c$ tra due piani di Ga consecutivi. Il raggio medio di tale orbitale è 3.4 a.u.⁽¹⁸⁾, e va confrontato con $d = c = 8.16$ a.u.. Nel caso della grafite si ha per l'orbitale 2p del carbonio un raggio medio di 1.7 a.u., da paragonarsi ad una distanza tra piani di C $d = c/2 = 6.3$ a.u.. Questo concetto viene evidenziato dalla fig. 11, dove sono rappresentate le funzioni d'onda radiali 4p del Ga e 2p del C. Data la presenza nel CaGa_2 di un trasferimento di carica dal Ca al Ga è stata rappresentata in fig. 12 anche la funzione d'onda radiale 4p del Ga⁻⁽²⁰⁾; come è possibile notare il trasferimento di carica contribuisce ad accrescere l'interazione tra gli strati reticolari. L'interazione tra gli stati s del Ca e gli stati π leganti è evidente, oltre che dalla fig. 10, anche dalla fig. 12, nella quale sono riportati i plot della densità di carica della banda Γ_4^+ immediatamente sopra il livello di Fermi.

L'analisi delle figg. 8 - 12 ci porta in definitiva a confermare il modello di legame chimico⁽¹⁰⁾ secondo cui la struttura MX_2 è caratterizzata dai legami sp^2 sui piani dell'elemento X e dall'interazione tra gli orbitali dell'atomo M con gli orbitali p_z dell'atomo X.

L'esame delle energie non ha permesso di chiarire la natura delle due bande Γ_4^+ sopra E_F , nella cui formazione è però risultato determinante il ruolo degli orbitali s del Ca; si è perciò deciso di studiarne le corrispondenti densità di carica. Tali cariche sono state calcolate a Γ , dato che la banda Γ_4^+ a più alta energia non è identificabile in tutta la zona di Brillouin. I plot della densità di carica per il primo livello Γ_4^+ sopra E_F , rappresentati in fig. 13, conferma-

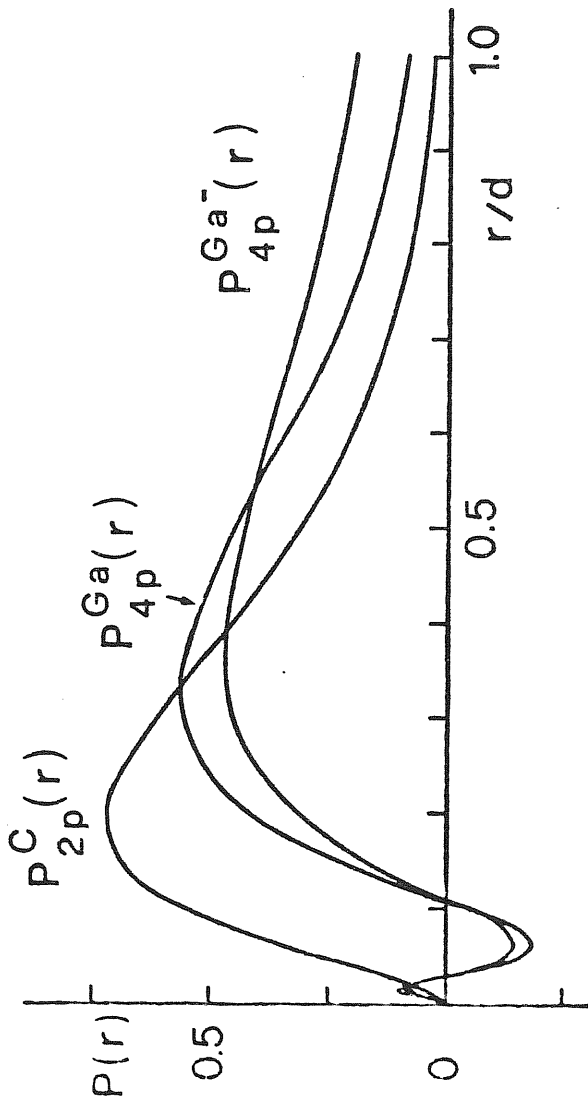


Fig. 11. Funzioni d'onda radiali ($P_{n_l}(r) = r \phi_{n_l}(r)$) 4p del Ga e del Ga^- e 2p del C. d rappresenta la distanza tra strati reticolari; $d = c/2$ per la grafite e $d = c$ per il CaGa_2 .

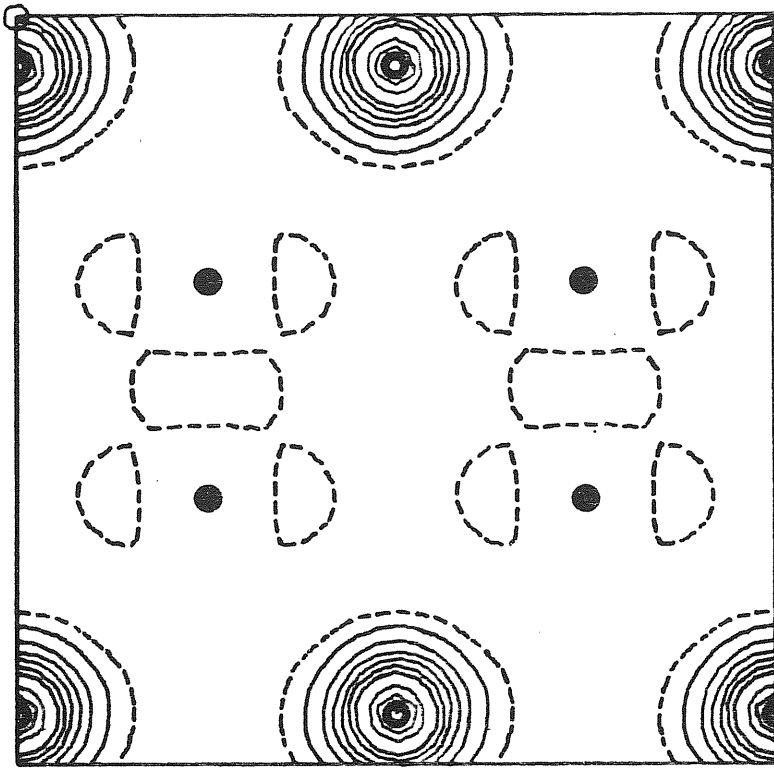
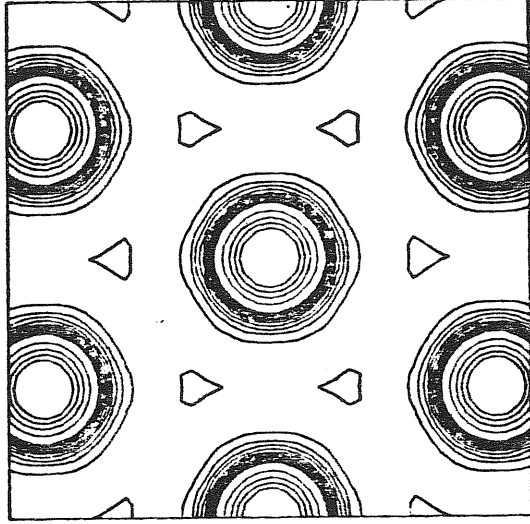


Fig. 12. Densità di carica per la banda L_4^+ immediatamente sopra il livello di Fermi. Plot sul piano verticale.

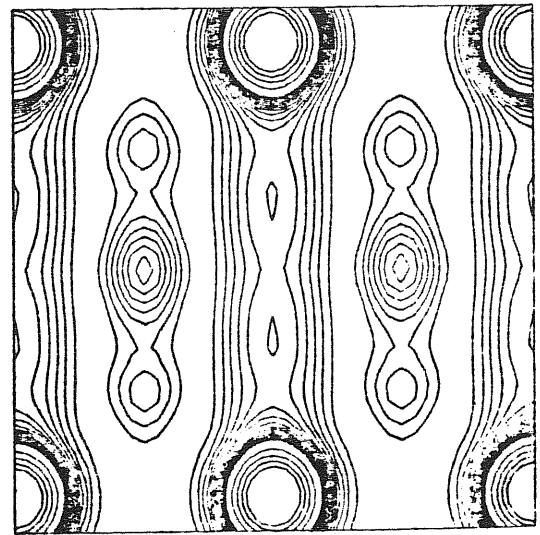
no la forte partecipazione degli orbitali s del Ca alla formazione di questa banda; la presenza di strutture negli spazi interstiziali compresi tra i piani di Ga ci porta però alla conclusione che tale livello non è semplicemente formato dagli orbitali del Ca. Analoghe considerazioni si possono fare per il livello Γ_4^+ a più alta energia. I plot della corrispondente densità di carica, riportati in fig. 14, mostrano infatti, oltre alla forte presenza degli orbitali del Ca, la presenza di strutture definite lungo i canali verticali centrati attorno agli atomi di Ca (vedi in particolare le figg. 14a e 14c). Allo scopo di osservare meglio cosa contribuisce, oltre al Ca, a tali livelli, gli stessi plot sono stati calcolati usando la Hamiltoniana (eq. 2) con $x = 0$ (in assenza di Ca). Questi plot, riportati nelle figg. 15 e 16, evidenziano come questi stati abbiano un carattere di elettrone libero, la cui densità di carica tende, in assenza di Ca, a delocalizzarsi negli spazi interstiziali compresi tra i piani di Ga (banda Γ_4^+ a più bassa energia, rappresentata in fig. 15) e lungo i canali verticali definiti dagli esagoni di Ga (banda Γ_2^+ a più alta energia, rappresentata in fig. 16). Questi stati hanno quindi una forte rassomiglianza con gli stati di elettrone libero recentemente osservati⁽¹⁹⁾ nella grafite e nel composto di grafite intercalata LiC_6 ; tale rassomiglianza è evidenziata dal confronto delle figure precedenti con la fig. 17, dove sono riportati i plot delle densità di carica corrispondenti agli stati di elettrone libero nella grafite e nel LiC_6 .

Alla luce di queste osservazioni è possibile interpretare i risultati riportati in fig. 7. La forte partecipazione degli orbitali s del Ca giustifica infatti la forte variazione di entrambi questi livelli con il parametro x nell'Hamiltoniana (eq. 2), mentre il carattere di elettrone libero spiega perché essi permangano anche in assenza di Ca. La maggiore dispersione osservata in queste due bande lungo la direzione $\Gamma-k$ in assenza di

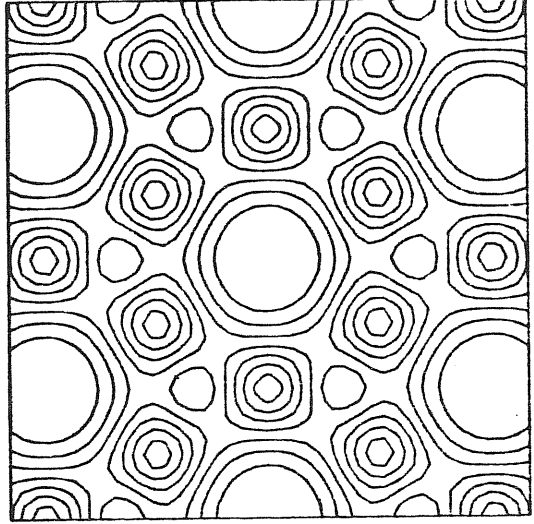
Fig. 13. Densità di carica, a Γ , per la 1^a banda Γ_4^+ sopra E_F , nel CaGa_2 ($x = 1$).



(c)

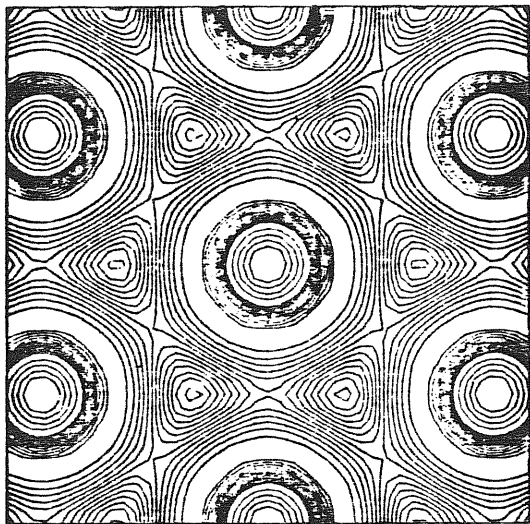


(a)

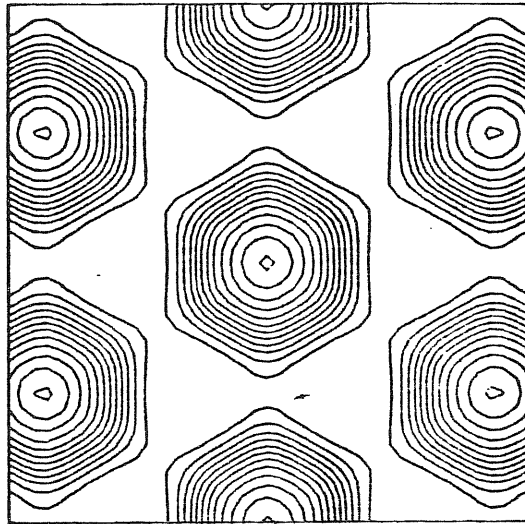


(b)

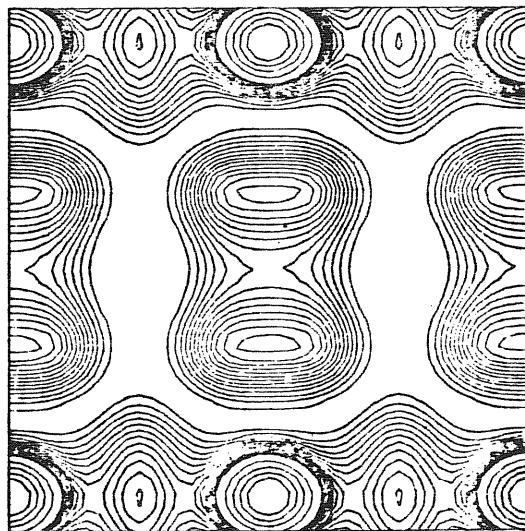
Fig. 14. Come in Fig. 13 per la 2^a banda Γ_1^+
sopra E_F .



(c)

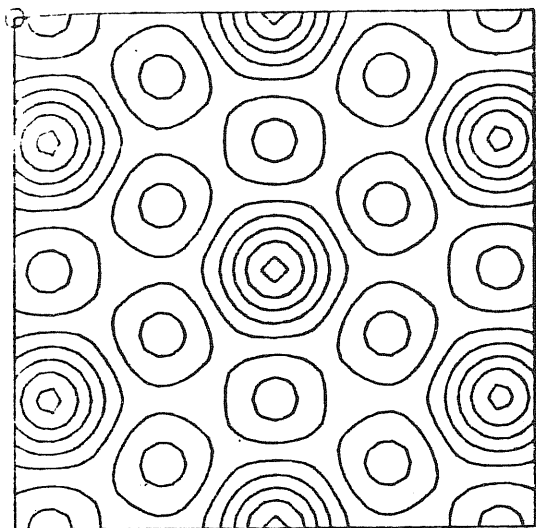


(b)

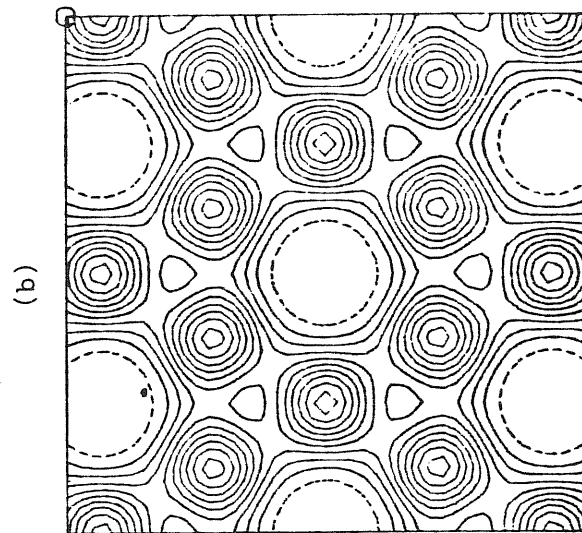


(a)

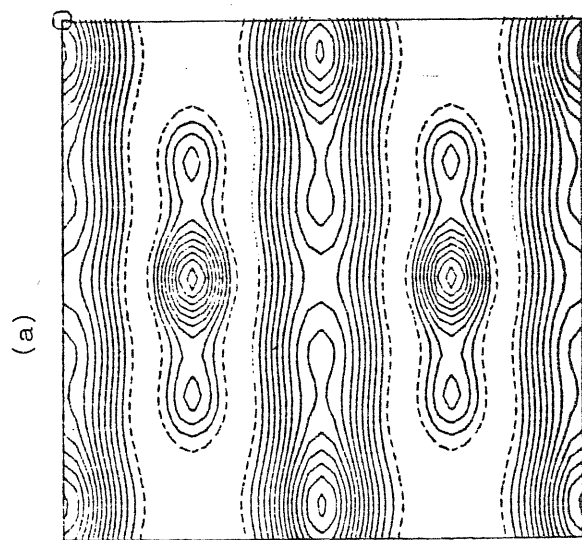
Fig. 15. Densità di carica, a Γ , per la prima banda Γ_1^+ sopra E_F , nel caso in cui solo il Ga sia presente nel cristallo ($x = 0$).



(c)

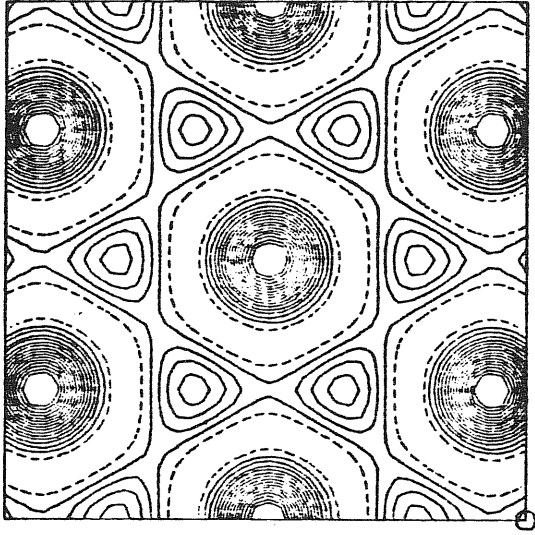
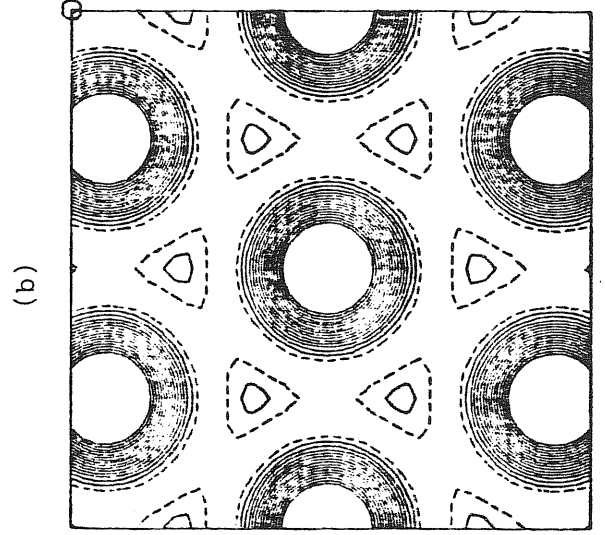
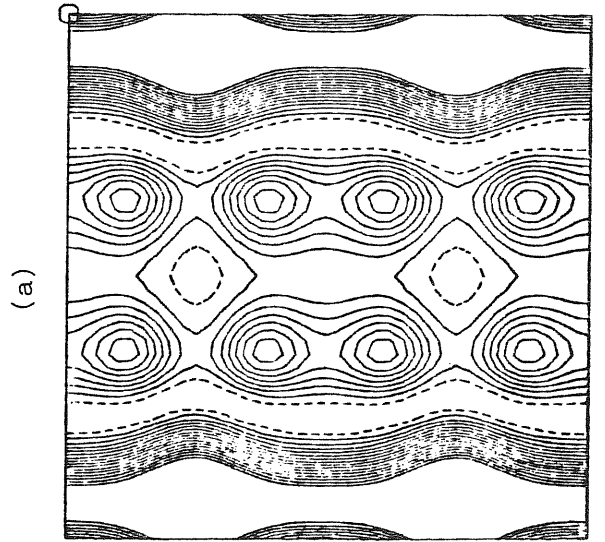


(b)

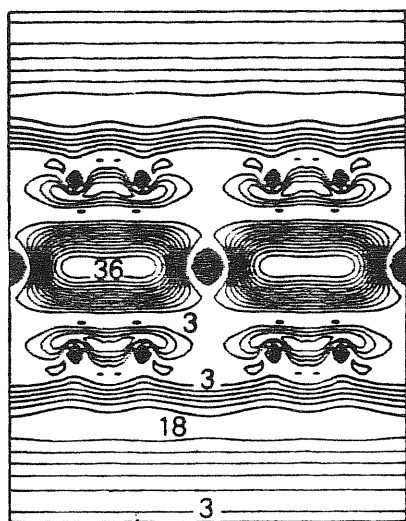


(a)

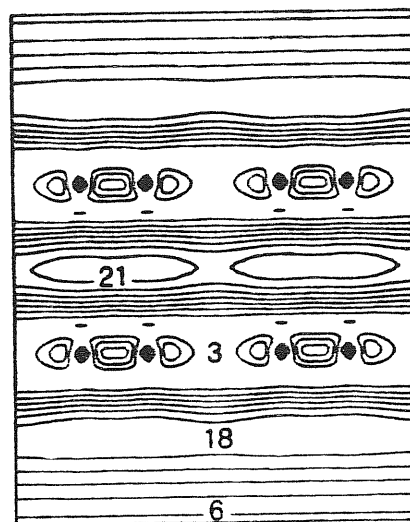
Fig. 16. Come in fig. 15 per la 2^a banda Γ_4^+
sopra E_F .



Ca è conseguenza della maggiore delocalizzazione delle funzioni d'onda in quest'ultimo caso. A parte la prima banda L_1^+ sopra E_F , le bande di conduzione non sono identificabili in tutta la zona di Brillouin. Non essendo possibile stabilire una corrispondenza tra bande di energia e orbitali atomici, si è allora cercato di tracciare una corrispondenza tra intervalli di energia e orbitali atomici. A tale scopo in fig. 18 sono rappresentati i plot della densità di carica corrispondente a tutti gli stati elettronici con energia compresa tra E_F e $E_F + 2$ eV. Questi stati sono principalmente σ antileganti, π antileganti e stati s del Ca.

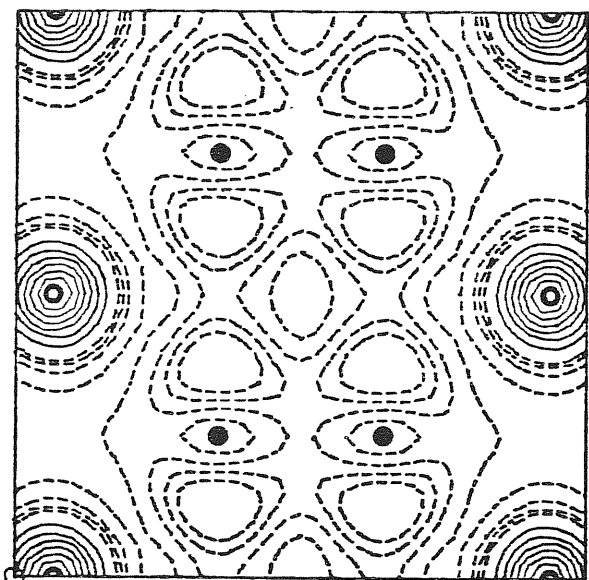


(a)

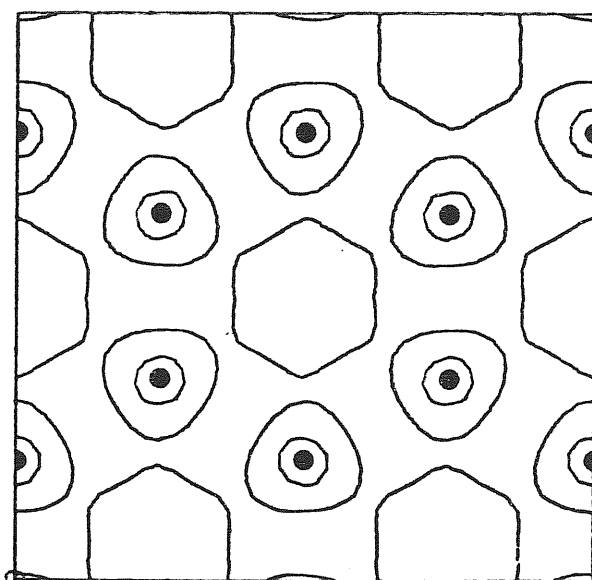


(b)

Fig. 17. Densità di carica per gli stati di elettrone libero nei sistemi $C_6 - Li - C_6$ (a) e $C_6 - C_6$ (b)



(a)



(b)

Fig. 18. Densità di carica corrispondente agli stati con energia compresa nel range $E_F \pm E_F + 2$ eV.

D. RISULTATI GENERALI

E' possibile concludere questa sezione, dedicata allo studio delle proprietà elettroniche del CaGa_2 , con alcune considerazioni di carattere generale. E' risultato in particolare che:

- a) il CaGa_2 è un metallo. Nello stato fondamentale risultano completamente occupate le bande σ leganti del Ga; gli orbitali s del Ca partecipano agli stati con energia intorno a E_F , nella zona degli stati π . Il parziale riempimento degli stati s del Ca e degli stati π del Ga giustifica un trasferimento di carica, non completo, dal Ca al Ga;
- b) le bande del CaGa_2 sono simili a quelle della grafite bidimensionale; gli stati di elettrone libero, recentemente osservati nella grafite, compaiono anche nel CaGa_2 ;
- c) il legame chimico in questo composto è caratterizzato dal legame σ nei piani del Ga e dal legame tra gli orbitali p_z del Ga e s del Ca, in accordo con il modello esposto da Adams⁽¹⁰⁾.

3. PROSEGUIMENTO DELLO STUDIO DELLA FAMIGLIA DELL' AlB_2 :
INTRODUZIONE DEL METODO LAPW E SUO SVILUPPO ALL'INTERNO
DELLA SFERA ATOMICA.

Lo studio del $CaGa_2$ a permesso di tracciare un quadro generale coerente delle proprietà elettroniche di questo composto; tale studio è stato però effettuato in modo non autoconsistente, laddove la presenza di un trasferimento di carica renderebbe tale autoconsistenza necessaria. Il $CaGa_2$ non è inoltre rappresentativo dell'intera famiglia dell' AlB_2 ; il suo studio non può dare ad esempio molte informazioni sulle proprietà dei composti contenenti elementi di transizione o di metallo semplice trivalente come l'alluminio. Queste considerazioni mostrano quindi come quanto è stato fatto finora non fornisca che un quadro parziale della famiglia dello AlB_2 , e indicano la necessità di affrontare, in modo autoc coerente, lo studio di altri materiali della stessa famiglia. Come però e già stato detto nell'introduzione, questi composti contengono elementi quali boro, elementi di transizione o del gruppo delle terre rare, che non possono essere trattati con dei semplici pseudopotenziali locali, come era invece possibile per il $CaGa_2$. Il metodo LAPW autoconsistente⁽¹¹⁾ non risente di tali limitazioni ed è stato perciò scelto, in alternativa all'introduzione di pseudopotenziali non locali, per proseguire lo studio della famiglia dello AlB_2 .

All'interno del progetto di messa a punto di un programma numerico che utilizzi il metodo del LAPW sono state anche studiate alcune possibilità di migliorarne alcuni aspetti. In questa sezione, assieme a una breve descrizione del metodo, verranno esaminate due tecniche alternative e ne verranno discussi i risultati.

Nel metodo LAPW il cristallo viene diviso in due regioni di-

stinte: sfere atomiche di muffin-tin e regioni interstiziali. Lo spettro della Hamiltoniana viene calcolato con il metodo variazionale; le funzioni di base sono definite rispetto ad un potenziale di muffin-tin, mediato sfericamente all'interno delle sfere atomiche e sul volume nelle regioni interstiziali (va chiarito che tale approssimazione riguarda solo la costruzione delle funzioni di base, che potranno poi essere utilizzate, nel calcolo variazionale, in presenza di un potenziale di forma arbitraria). Nelle regioni interstiziali le funzioni di base sono quindi delle semplici onde piane, mentre la loro costruzione all'interno delle sfere è peculiare del metodo LAPW e permette di superare alcune delle difficoltà connesse col metodo APW. I principali vantaggi su quest'ultimo metodo sono:

a) il problema del calcolo delle bande di energia è riconducibile ad un problema agli autovalori del tipo:

$$| H_{ij} - E S_{ij} | = 0 , \quad (3)$$

dove gli elementi di matrice H_{ij} e di overlap S_{ij} sono indipendenti dall'energia;

b) le funzioni di base sono continue e con derivata radiale continua sul bordo delle sfere di muffin-tin.

L'attenzione verrà concentrata, nel seguito di questa sezione, sulla costruzione delle funzioni di base nel metodo LAPW e su due possibili tecniche alternative ad essa. Queste tecniche verranno applicate al carbonio.

Sia $\phi_p(\epsilon, r)$ la soluzione, ad energia E_1 e momento angolare l dell'equazione di Schrödinger radiale all'interno della sfera di muffin-tin:

$$H \phi_e(\epsilon_e, r) = E_e \phi_e(\epsilon_e, r) ; \quad (4)$$

la funzione ϕ_e viene normalizzata all'interno della sfera:

$$\int_0^R r^2 \phi_e^2(E_e, r) dr = 1. \quad (5)$$

Introduciamo ora la derivata rispetto all'energia di ϕ_e , calcolata a E_1 , $\dot{\phi}_e$; questa funzione sarà soluzione dell'equazione differenziale non omogenea

$$(H - E_e) \dot{\phi}_e(E_e, r) = \phi_e(E_e, r).$$

Le due funzioni ϕ_e e $\dot{\phi}_e$ sono ortogonali tra loro all'interno della sfera. La normalizzazione di $\dot{\phi}_e$ non è arbitraria ma è legata alla normalizzazione di ϕ_e dalla relazione:

$$R^2 [\dot{\phi}_e'(E_e, R) \dot{\phi}_e(E_e, R) - \phi_e(E_e, R) \dot{\phi}_e''(E_e, R)] = 1, \quad (7)$$

Questa relazione mostra come ϕ_e e $\dot{\phi}_e$ abbiano sempre derivate logaritmiche diverse; sarà quindi possibile costruire, a partire da esse, una combinazione lineare di derivata logaritmica arbitraria.

Nel metodo APW la funzione di base all'interno della sfera atomica è della forma:

$$\sum_{e,m} a_{em} \phi_e(E, r) Y_{em}(\Omega), \quad (8)$$

dove $\phi_e(E, r)$ è la soluzione con momento angolare l dell'equazione di Schrödinger all'energia incognita E . Questo porta ad avere elementi di matrice della Hamiltoniana che dipendono, tramite la derivata logaritmica di $\phi_e(E, r)$, dall'energia E . I coefficienti a_{lm} sono determinati in modo da garantire un raccordo continuo con l'onda piana di vettore d'onda $\vec{k} + \vec{G}$, funzione di base nella regione interstiziale.

Nel metodo LAPW la funzione $\phi_e(E, r)$ viene sostituita da quella combinazione lineare di $\phi_e(E_e, r) \approx \dot{\phi}_e(E_e, r)$ che si raccorda in modo continuo e con

derivata radiale continua, con la componente di momento angolare l dell'onda piana di vettore d'onda $\vec{k} + \vec{G}$. L'introduzione di ϕ'_e permette quindi di ottenere funzioni di base indipendenti dall'energia in cognita E ed aventi la corretta derivata logaritmica sul bordo della sfera. Per una data derivata logaritmica D_1 la corrispondente combinazione lineare avrà la forma

$$\Phi_e(D_e, r) = \phi_e(E_e, r) + \omega(D_e) \phi'_e(E_e, r). \quad (9)$$

La validità del metodo è pertanto legata alla validità dell'approssimazione espressa dall'eq. 9. Si suppone cioè che la combinazione lineare Φ possa descrivere, con sufficiente accuratezza, la funzione d'onda $\phi(E, r)$, quando l'energia E sia in un intorno di E_1 . Va messo in risalto il fatto che, benchè l'eq. 9 non rappresenti un'espansione di Taylor, vi coincida entro il secondo ordine nella differenza $\delta = E - E_2$; si può infatti provare che:

$$\omega = \delta + O(\delta^3). \quad (10)$$

L'errore nella stima di $\phi_e(E, r)$ varierà pertanto come δ^2 . I parametri E_1 possono essere fissati secondo la convenienza, ad esempio nel centro della banda di carattere l .

Le due funzioni ϕ_e e ϕ'_e per il carbonio, calcolate per $l = 0$ all'energia dell'orbitale $2s$, $E_{2s} = -0.56$ a.u., sono rappresentate in fig. 19.

Il potenziale usato in questo calcolo è stato ricavato da un programma atomico tipo Herman-Skillman⁽²¹⁾. Il raggio della sfera è stato fissato a 1.33 a.u. (la semidistanza tra due atomi di C nel diamante è 1.46 a.u.). Allo scopo di fare una stima dell'errore connesso con l'espansione lineare (eq. 9), viene calcolata la deviazione quadratica media $\Delta_e^{(\tau)}(E, E_e)$ tra $\phi_e(E, r)$ e $\Phi_e(E, r)$, definita come:

$$\Delta_e^{(\tau)}(E, E_e) = \int_0^R dr r^2 [\phi_e(E, r) - \Phi_e(E, r)]^2. \quad (11)$$

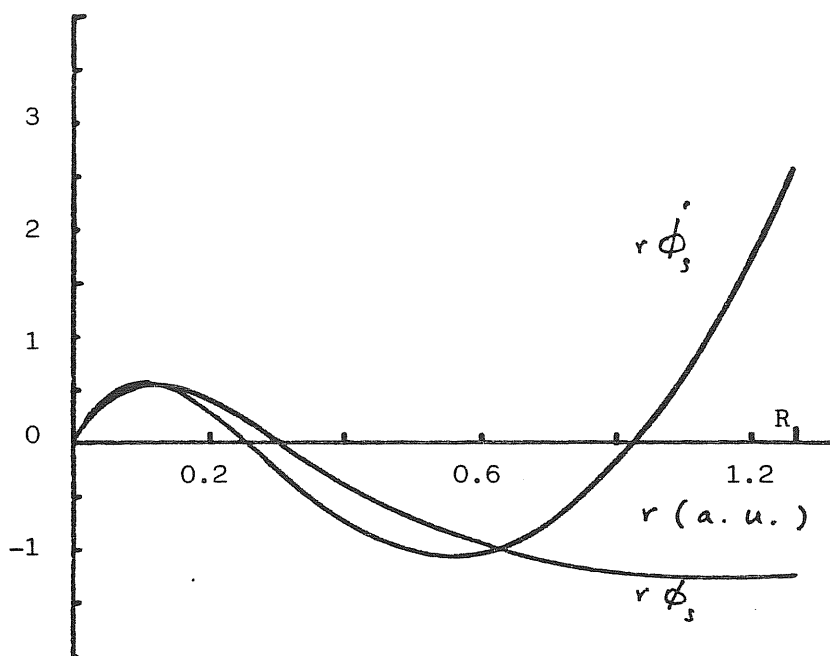


Fig. 19. Funzione radiale $r\phi_s$ e sua derivata rispetto all'energia, $r\dot{\phi}_s$, calcolate all'energia dell'orbitale 2s, $E_{2s} = -0.56$ a.u..

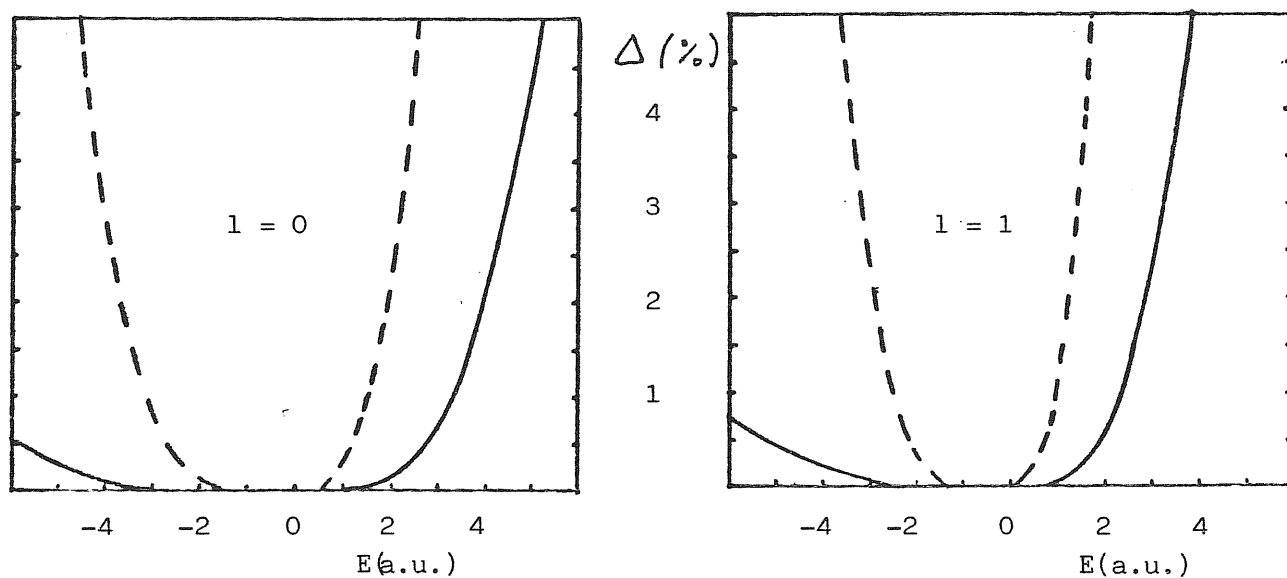
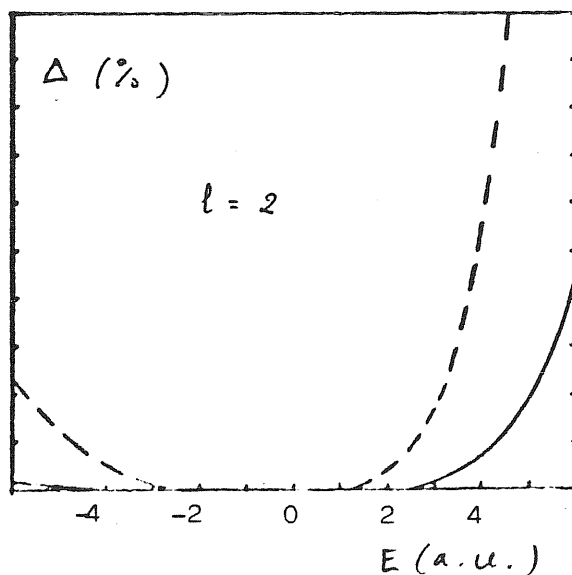


Fig. 20. Deviazione quadratica media tra la funzione d'onda $\phi(\epsilon, r)$ e la sua espansione di Taylor attorno a E_{2s} (linea tratteggiata) e tra $\phi(\epsilon, r)$ e la sua espansione sulla base costituita da ϕ_e e $\dot{\phi}_e$ (linea continua).



Una diversa stima della validità dell'espansione lineare viene fatta nel modo seguente: usando ϕ_e e ϕ'_e come base lineare per l'espansione di $\phi(E, r)$, viene costruita la funzione

$$\bar{\Phi}_e^{(test)}(E, r) = a \phi_e(E_e, r) + b \phi'_e(E_e, r) \quad (12 a)$$

con

$$a = \langle \phi_e(E_e) | \phi_e(E) \rangle \quad e \quad b = \langle \phi'_e(E_e) | \phi_e(E) \rangle \quad (12 b)$$

Con tale funzione viene calcolata la deviazione quadratica media $\Delta_e(E, E_e)$, definita come:

$$\Delta_e(E, E_e) = \int_0^R dr r^2 \left[\phi_e(E, r) - \bar{\Phi}_e^{(test)}(E, r) \right]^2 \quad (13)$$

L'andamento di Δ_e e di $\Delta_e^{(1)}$ per il carbonio in funzione di E è rappresentato in fig. 20, per $l = 0, 1, 2$. I parametri E_1 sono fissati alla energia orbitale E_{2s} . Questa figura conferma l'ampiezza del range di validità dell'espansione lineare.

Passiamo ora ad analizzare la possibilità di migliorare questo tipo di tecnica. Abbiamo visto come l'introduzione della derivata rispetto all'energia ϕ'_e permette di ottenere funzioni di base ovunque continue e con derivata continua e, soprattutto, di ottenere un problema agli autovalori lineare in energia. Questo ruolo potrebbe però essere giocato anche da un'altra funzione. Supponiamo ad esempio di determinare lo spettro di autovalori, con momento angolare l , della Hamiltoniana, imponendo oltre alla regolarità della funzione d'onda all'origine una delle due seguenti condizioni al contorno: (a) derivata radiale della funzione d'onda nulla sul bordo della sfera; (b) funzione d'onda nulla sul bordo della sfera. Indichiamo con ϕ_e e con $\bar{\phi}_e$ le prime due autofunzioni di valenza che soddisfano rispettivamente le condizioni (a) e

(b), e con E_1 ed E_1^* le corrispondenti energie. Indichiamo con ϕ_e^* la parte di $\bar{\phi}_e$ ortogonale a ϕ_e ; le due funzioni ϕ_e e ϕ_e^* possono essere usate, in alternativa a ϕ_e e ϕ_e^* , come base per esprimere la funzione d'onda nel range di energia attorno ad E_1 ed E_1^* . E' infatti possibile costruire con tali funzioni una combinazione lineare di derivata logaritmica arbitraria. Così come lo sviluppo LAPW tradizionale fa riferimento ad un'espansione di Taylor nell'intorno di un punto, questo tipo di approccio fa riferimento ad una interpolazione tra due punti. In conseguenza ci si aspetta una precisione inizialmente minore, ma che torna ad essere alta nell'intorno del secondo punto.

In fig. 21 sono rappresentate le funzioni $r \phi_e$, $r \phi_e^*$ e $r \phi_e^*$, per $l = 0$, nel C; queste funzioni sono state normalizzate ad 1 all'interno della sfera di muffin-tin. I valori delle energie E_1 ed E_1^* per $l = 0, 1, 2$ sono riportati in Tab. 3. Come si può vedere in fig. 21 ϕ_e^* e ϕ_e^* sono molto simili tra loro; sono infatti entrambe piccole nella regione di core (dove la funzione d'onda varia poco con l'energia), e devono essere entrambe ortogonali a ϕ_e . E' possibile in particolare mostrare che ϕ_e^* e ϕ_e^* coincidono a meno di un fattore lineare in $E_1^* - E_1$ nel range di energie attorno ad E_1 . Allo scopo di fare un test sulla validità di questo approccio, le due funzioni ϕ_e e ϕ_e^* vengono usate come base lineare per la rappresentazione della vera funzione d'onda all'energia E , $\phi_e(E, r)$, come in eq. 12. La deviazione quadratica media tra la combinazione lineare così ottenuta e $\phi_e(E, r)$, $\Delta_e(E, E_e, E_e^*)$, è rappresentata in funzione di E in fig. 22. In fig. 22 è anche rappresentata, per confronto, la deviazione quadratica media $\Delta_e(E, E_e)$ ottenuta utilizzando per lo sviluppo (eq. 12) le due funzioni ϕ_e e ϕ_e^* . Questo test mostra come non ci sia, rispetto alla tecnica LAPW tradizionale, un sostanziale ampliamento del range di validità dell'espansione. Quando in-

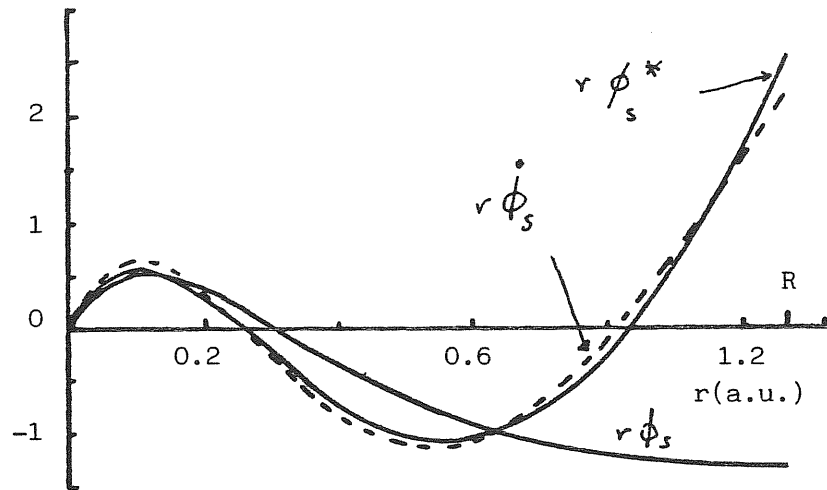
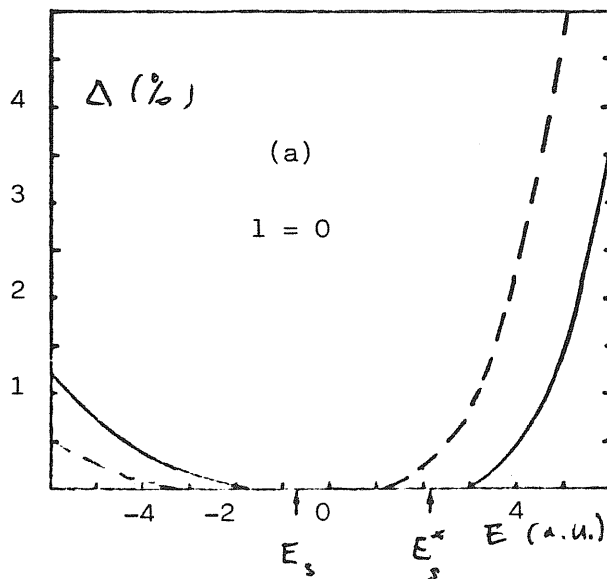
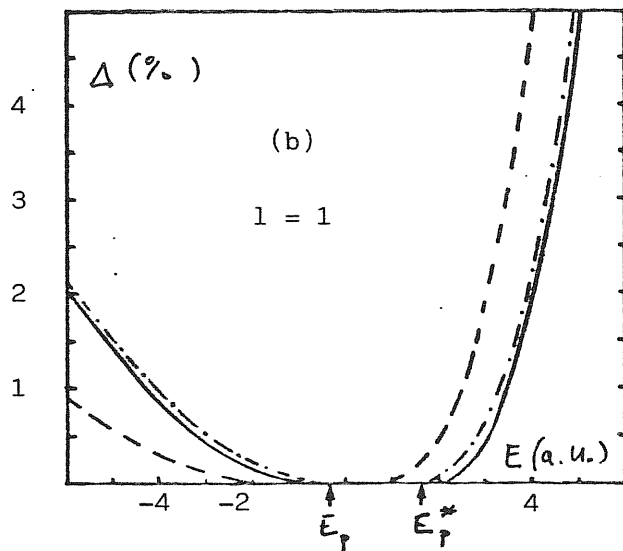


Fig. 21. Funzioni radiali $r\phi_s(E_s, r)$, $r\phi_s^*(E_s^*, r)$ e $r\dot{\phi}_s(E_s, r)$.
 $E_s = -0.69$ a.u. e $E_s^* = 2.142$ a.u..

Fig. 22. D. Q. M. tra la funzione d'onda $\phi_e(E, r)$ e la sua espansione ^{sulla base} formata da ϕ_e e ϕ_e^* (curva continua) e sulla base formata da ϕ_e e $\dot{\phi}_e$ (curva tratteggiata). Nella curva punteggiata (fig. 22b) l'espansione è fatta sulla base $\phi_e(E_H, r)$ e $\dot{\phi}_e(E_H, r)$, dove $E_H = (E_e + E_e^*)/2$. Per $l=2$ (non rappresentata) la D. Q. M. risulta minore.



Tab. III. Energie per cui si annulla sul bordo della sfera la derivata radiale della funzione d'onda (E_1), la funzione d'onda (E_1^*) e corrispondenti energie orbitali di valenza (Hartree).

l	E_1	E_1^*	$E_{orb.}$
0	-0.697	2.142	-0.56
1	-0.34	1.61	-0.27
2	2.28	6.36	/

fatti l'espansione con ϕ_e e $\dot{\phi}_e$ viene fatta intorno al punto medio tra E_1 ed E_1^* , come rappresentato dalla curva punteggiata in fig. 22b, i vantaggi del nuovo metodo risultano essere molto limitati. I parametri E_1 ed E_1^* non sono inoltre, a differenza del metodo LAPW, arbitrari, ma sono vincolati dalle condizioni al contorno imposte sul bordo della sfera. Questa limitazione diventa particolarmente vincolante per $l = 2$, dove i valori di E_1 ed E_1^* risultano in zone di energia fuori interesse (vedi Tab.III). Come seconda alternativa si è quindi pensato di usare, per lo sviluppo di $\phi(\epsilon, r)$ le soluzioni dell'equazione di Schrödinger a due energie E_1 ed E_2 arbitrarie (sono state usate nel presente calcolo le due energie $E_1 = -1$ a.u. ed $E_2 = 2.5$ a.u., per tutti i valori di l). Le due funzioni d'onda ϕ_e e ϕ_e^* così ottenute sono riportate in fig. 23. I test di validità precedentemente descritti sono stati fatti anche con questa seconda tecnica e i risultati sono riportati in fig. 24. L'espansione (eq. 12) in funzione di ϕ_e e $\dot{\phi}_e$ viene fatta intorno all'energia media tra E_1 ed E_2 . L'analisi di questa figura mostra come questo secondo approccio possa in effetti portare ad un miglioramento del range di validità dell'espansione lineare. A questi vantaggi si unisce inoltre una maggiore semplicità numerica rispetto al metodo tradizionale; non risulta infatti necessario costruire alcuna routine per la soluzione dell'equazione non-omogenea 6.

Possiamo quindi concludere affermando che, se la prima tecnica alternativa non ha portato a nessun sostanziale miglioramento, la seconda si è invece rivelata promettente a tale riguardo. E' previsto il suo utilizzo all'interno di un programma numerico per il calcolo di strutture a bande basate sul metodo LAPW auto coerente. La costruzione di tale programma è in fase di avanzata realizzazione. Per la soluzione degli altri problemi connessi (quali ad esempio la soluzione dell'equazione

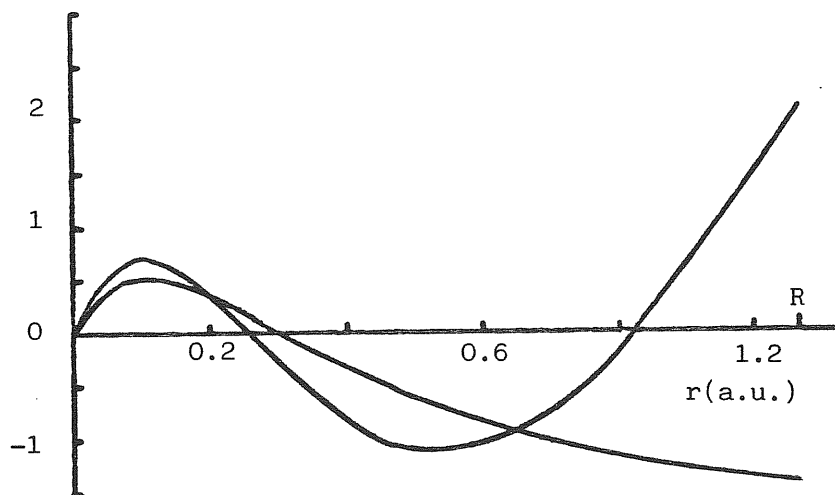
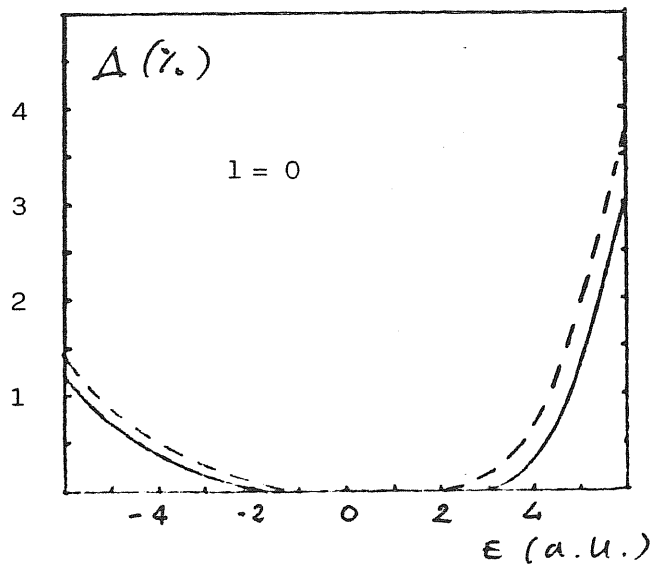
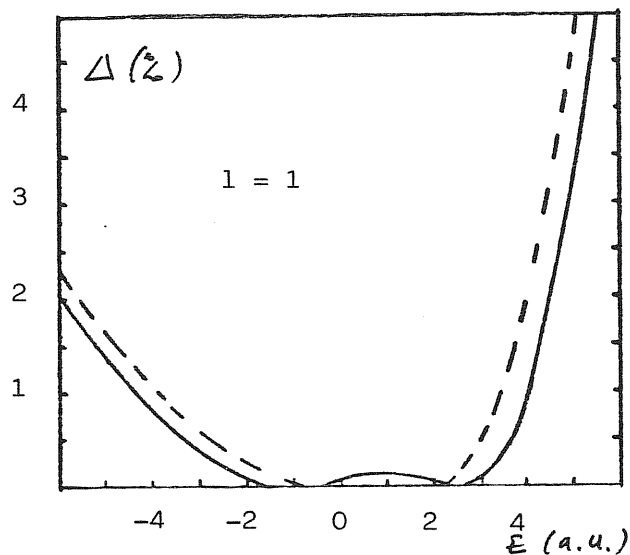


Fig. 23. Funzioni d'onda radiali $r\phi_s(E_1, r)$ e $r\phi_s^*(E_2, r)$. $E_1 = -1$ a. u. e $E_2 = 2.5$ a.u..

Fig. 24. D. Q. M. tra la funzione d'onda $\phi_e(E, r)$ e la sua espansione sulla base di $\phi_e(E_1, r)$ e $\phi_e^*(E_2, r)$ (curva continua) e sulla base di $\phi_e(E_H, r)$ e $\phi_e^*(E_H, r)$ (curva tratteggiata).

$E_1 = -1$ a.u.
 $E_2 = 2.5$ a.u.
 $E_M = (E_1 + E_2)/2$



di Poisson e la costruzione del potenziale cristallino, il calcolo degli elementi della matrice Hamiltoniana con l'inclusione dei contributi non muffin-tin, ecc.) verranno utilizzate tecniche standard descritte in letteratura.

4. BIBLIOGRAFIA

- 1 - W.B. Pearson, A handbook of lattice spacing and structures of metals and alloys, (Pergamon Press, Oxford, 1967) Vol. 2 p. 35.
- 2 - R.W.G. Wyckoff, Crystal structures, (Wiley, New York, 1963) Vol. 1.
- 3 - D.L. Johnson, B.M. Harmon, S.H.Liu, J. Chem. Phys., 73,1898(1980)
e referenze incluse.
- 4 - F. Hulliger, Mooser, Prog. Solid State Chem., 2,330(1965).
- 5 - H.J. Juretschke, Steinitz, J. Phys. Chem. Solids, 4,118(1958).
- 6 - P. Pfluger, H.J. Günterodt, Festkörperproblem XXI, J. Trensck ed.
(Vieweg, Braunschweig, 1981), 271.
- 7 - I. I. Tupitsyn et al., Sov. Phys. Solid State, 16,2015(1975).
- 8 - I. I. Tupitsyn, Sov. Phys. Solid State, 18,1688(1976).
- 9 - D. R. Armstrong et al., J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 73,952(1977).
- 10 - D.M. Adams, Inorganic solids (John Wiley, New York, 1974) p. 223.
- 11 - O. K. Andersen, Phys. Rev. B12,3060(1975).
D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5,2041(1975).
- 12 - E. Wimmer et al., Phys. Rev. B24,864(1981).
- 13 - A. O.E. Animalu, Proc. Roy. Soc. 294,376(1966).
- 14 - V. Heine and M. L. Cohen, Solid State Physics, 24,189(1970).
- 15 - D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B8,5747(1973).
- 16 - Notazioni da G. F. Koster, Properties of the thertytwo point groups,
(M. I. T. Press, Cambridge Massachusetts).
- 17 - E. Doni and G. Pastori Parravicini, Nuovo Cimento, B54,117(1969).
- 18 - C. Froese-Fischer, At. data and nuclear data, 14,103(1974).
- 19 - M. Posternak et al., Phys. Rev. Lett. 50,761(1983).
M. Posternak et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 20,117(1983).

20 - C. Clementi and C. Roetti, *At. data and nuclear data*, 14,103(1974).

21 - F. Herman and S. Skillman, Atomic structure calculations,
(Prentice-Hall, Englewoodcliffs, New York, 1963).

