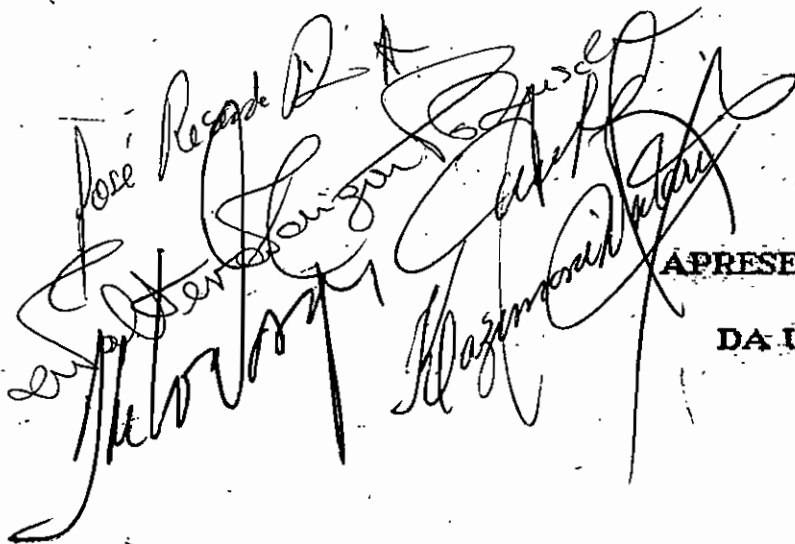


UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

**DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO LUC-APW,
COM APLICAÇÃO NO ESTUDO DA
ESTRUTURA ELETRÔNICA DO SILÍCIO.**

PAULO SIZUO WAKI



**TESE DE DOUTORAMENTO
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO.**

ORIENTADOR: JOSÉ REZENDE PEREIRA NETO

SBI-IFUSP



305M810T1628

SÃO PAULO

1989



537.5
W149d

D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Waki, Paulo Sizuo

Desenvolvimento do método LUC-APW, com aplicação
no estudo da estrutura eletrônica do silício. São
Paulo, 1989.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Ins-
tituto de Física. Departamento de Física dos Materi-
ais e Mecânica.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. José Rezende Pereira Neto

Unitermos: 1.Large Unit Cells (LUC); 2.Augmented
Plane Waves (APW); 3.Silício; 4.Faixas.

USP/IF/SBI - 48/89

...o plano de trabalho
...do trabalho...

...o plano de trabalho
...do trabalho...

A Mariza,
além de esposa e companheira,
uma constante presença intelectual
neste trabalho !

AGRADECIMENTOS

As pessoas amigas que em todos os momentos não faltaram com apoio e estímulo, fica registrado o nosso profundo sentimento de gratidão.

Em particular, gostaríamos de destacar os nomes das pessoas e instituições que contribuíram de forma direta e constante para a realização deste trabalho.

Prof.Dr.José Rezende Pereira Neto responsável pela orientação durante todo o trabalho.

Profa.Mariza Waki pelas sugestões na parte numérica e pelo apoio amplo e irrestrito na confecção final desta tese.

CAPES - Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, que através de seu Programa Institucional de Capacitação de Docentes, deu todo o apoio financeiro necessário.

EFEI - Escola Federal de Engenharia de Itajubá pela retaguarda financeira e material.

ÍNDICE

RESUMO	1
ABSTRACT	2
INTRODUÇÃO	3
CAPÍTULO I - A APROXIMAÇÃO "LARGE UNIT CELLS" E O MÉTODO DA ONDA PLANA AUMENTADA	5
I.1 - Aproximação LUC	5
I.2 - Método APW	6
CAPÍTULO II - APLICAÇÃO DO MÉTODO LUC-APW EM UMA REDE FCC ...	8
II.2 - Estrutura do diamante	18
II.2 - Escolha da LUC	20
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
III.1 - Faixas de energia do diamante	22
III.2 - Faixas de energia do silício	30
III.3 - Cálculo de massa efetiva	49
CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES	54
APÊNDICE A - O POTENCIAL CRISTALINO	59
A.1 - O potencial atômico	59
A.2 - O potencial cristalino	61
A.3 - A média esférica do potencial cristalino	62

APÊNDICE B	-	SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO RADIAL DE SCHRÖDINGER	66
APÊNDICE C	-	CÁLCULO DA MATRIZ DO HAMILTONIANO	69
APÊNDICE D	-	SIMETRIA E TEORIA DE GRUPOS	78
		D.1 - Operador de projeção	79
		D.2 - Grupo espacial	79
		D.3 - Grupo do vetor de onda	80
		D.4 - Trivetores e quadrivetores	83
		D.5 - Breve estudo do grupo O_h^7	83
APÊNDICE E	-	CONSTRUÇÃO DE UMA "LARGE UNIT CELLS"	86
		E.1 - Estudo de LUCs para uma rede FCC	87
		E.2 - Cálculo da equivalência entre pontos da zona de Brillouin original e o ponto γ da zona reduzida	88
APÊNDICE F	-	PROGRAMAS NUMÉRICOS	90
		F.1 - Programa MEDLUC	92
		F.2 - Programa DELLUC	98
		F.3 - Programa SYMLUC	102
		F.4 - Programa APWLUC	112
		F.5 - Programa APWLUC MODIFICADO	121
REFERÊNCIAS		130

RESUMO

Desenvolveu-se um processo para cálculo de faixas de energia aliando a aproximação de Células Unitárias Gigantes (LUC) e o método da Onda Plana Aumentada (APW) não muffin-tin.

Os cálculos foram realizados para o diamante (2 átomos por célula) e silício (com 2 e 16 átomos por célula) , usando a teoria de grupos para resolver o problema nos pontos de alta simetria da zona de Brillouin.

Para o silício, com 16 átomos por célula primitiva, resultados satisfatórios foram obtidos a partir da utilização de 48 SAPWs na expansão da função de onda , o que representa um número bastante razoável neste tipo de cálculo.

Nos estágios finais de desenvolvimento, o processo encontra-se em condições de ser aplicado no estudo de semi-condutores com impurezas (ou defeitos), sem a necessidade de grandes adaptações.

ABSTRACT

A procedure to calculate energy bands , using the Large Unit Cells approximation (LUC) by non muffin-tin Augmented Plane Waves (APW), was developed.

The calculations were performed for the diamond (with 2 atoms in the primitive cell) and the silicon (with 2 and 16 atoms in the cell). The group theory was used on the high symmetry points of the Brillouin zone.

With only 48 symmetrized APWs, good results were obtained for silicon with 16 atoms in the primitive cell . This is a reasonable basis set for this sort of calculations.

This procedure may be readily applied to study semiconductors with impurities or defects.

INTRODUÇÃO

O problema de cálculo de níveis de energia e de funções de onda para semi-condutores com impurezas tem sido exaustivamente explorado nos últimos anos, sendo poucos os casos resolvidos satisfatoriamente^(1,2).

A maioria dos trabalhos teóricos pode ser classificada em dois grupos, conforme a aproximação fundamental utilizada:

- (i) métodos baseados na estrutura de bandas, que usam como ponto de partida as soluções de um cristal perfeito infinito, geralmente associado à teoria de massa efetiva⁽⁴⁻⁸⁾ com pseudo-potencial⁽¹¹⁻¹⁴⁾.
- (ii) métodos de aproximação molecular, onde são focalizados mais diretamente as regiões em torno das impurezas (ou defeitos). Nesta aproximação considera-se a impureza (ou defeito) e um certo número de átomos do cristal como uma molécula, aplicando-se então técnicas de cálculo de estrutura molecular⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

A aproximação "Large Unit Cells" (LUC) combina, de certa forma, as características das duas classes, apresentando do primeiro grupo a imposição de condições de contorno de periodicidade e do segundo a formação de "clusters" envolvendo a impureza e um certo número de átomos do cristal.

O objetivo do nosso trabalho é desenvolver um processo para cálculo de níveis de energia em cristais, usando a aproximação LUC associada ao método APW, utilizando-o a seguir para determinar os níveis de energia do cristal de silício.

São várias as razões que podem ser enumeradas para justificar o silício como o material ideal para se fazer este estudo. A primeira delas é óbvia: a sua importância como matéria básica para um grande número de dispositivos eletrônicos. Além disso, o silício tem sido fartamente estudado nos últimos anos, tendo assim uma literatura abundante com resultados para serem confrontados. Por fim, temos a própria estrutura cristalina que é formada por duas redes cúbicas de face centrada (FCC), deslocadas de $\frac{a}{4}(1,1,1)$ uma da outra, o que leva à definição de um grupo de pontos não-simórfico tornando mais complexa e abrangente a análise da simetria do problema.

Finalizando, fez-se um levantamento relacionando a ordem da equação secular (número de APWs necessários para se obter uma representação satisfatória da função de onda tentativa) e o tamanho da LUC utilizada, chegando-se inclusive a uma avaliação aproximada do tempo gasto por um computador de médio porte (tipo VAX 780 ou um CDC-Cyber 930) para obtenção dos autovalores de energia.

CAPÍTULO I

A APROXIMAÇÃO "LARGE UNIT CELLS" E O MÉTODO DA ONDA PLANA AUMENTADA

I.1 APROXIMAÇÃO LUC

Descrita inicialmente por Dobrotvorskii e Evarestov⁽²¹⁾ e por Evarestov *et al*⁽²⁹⁾, a aproximação "Large Unit Cell" (LUC) foi proposta para calcular os níveis de energia em sólidos imperfeitos, de modo a permitir a avaliação do nível de energia devido a um defeito (ou impureza), tomando como base a estrutura de bandas de um sólido perfeito.

A idéia básica consiste em se construir cristais hipotéticos a partir de super-células (LUC) formadas pelo defeito cercado por um grande número de átomos do cristal puro.

Como ponto de partida, considera-se um cristal perfeito com hamiltoniano:

$$H_0 = -\nabla^2 + V(\vec{r})$$

sendo $V(\vec{r} + \vec{\tau}) = V(\vec{r})$ e $\vec{\tau}$ um vetor da rede.

As auto-funções de H_0 são funções de Bloch $\phi_n^0(\vec{k}, \vec{r})$ ^(36,37), de índice de banda n e vetor de onda \vec{k} pertencente à primeira zona de Brillouin (BZ).

Nos cristais hipotéticos, gerados por composição de super células, redefinimos os novos vetores da rede (\vec{T}) através da relação :

$$T_{\mu} = \sum m_{\mu\lambda} \cdot t_{\lambda}$$

onde T_{μ} e t_{λ} são componentes de \vec{T} e \vec{t} e $m_{\mu\lambda}$ são inteiros.

No caso particular em que $m_{\mu\lambda} = M \delta_{\mu\lambda}$, a super-célula terá a mesma forma da célula original do cristal perfeito, mas com um volume M^3 vezes maior. Conseqüentemente, a zona de Brillouin da rede de super-células será M^3 vezes menor e assim, para cada valor do vetor de onda \vec{k} corresponderão M^3 pontos da zona de Brillouin original.

1.2 MÉTODO APW

O método da onda plana aumentada (APW) foi originalmente proposto por Slater⁽³⁹⁾ em 1937. Nessa versão inicial é considerado um potencial muffin-tin para a resolução do problema, isto é, o potencial é definido a partir da divisão da célula de Wigner-Seitz⁽³⁶⁾ em duas regiões, sendo que:

- (i) no interior de uma esfera centrada no átomo da rede, o potencial é considerado esférico-simétrico;
- (ii) na parte externa à esfera, o potencial é adotado como sendo constante.

Posteriormente, Leigh⁽⁴¹⁾ em 1956 e Schlosser e Marcus⁽⁴²⁾ em 1963 introduziram a aproximação do potencial não muffin-tin, que iremos utilizar no desenvolvimento do nosso trabalho.

Dessa forma, considerando LUCs formados por N_{at} átomos, devemos dividi-los em dois tipos de regiões:

(i) espaço interno às esferas centradas nos átomos da super-célula (Figura I.1), onde consideramos o potencial cristalino como sendo esférico-simétrico em relação aos centros das esferas. Dessa forma, o hamiltoniano de um elétron pode ser convenientemente escrito em coordenadas esféricas e as auto-funções podem ser escritas como:

$$X_I(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lmj} Y_{lm}(\hat{\rho}_j) R_{nl}(\rho_j) \quad (I.1)$$

onde : $j = 1, 2, \dots, N$ identificam os átomos da base

$Y_{lm}(\hat{\rho}_j) = Y_{lm}(\theta_j, \varphi_j)$ são os harmônicos esféricos

$R_{nl}(\rho_j)$ são soluções da equação radial de Schrödinger (ver Apêndice B).

(ii) na região externa às esferas, as funções de ondas são representadas por ondas planas. Assim, as APWs nessa região ficam sendo:

$$X_o(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) = e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{k}_n \cdot (\vec{r}_j + \vec{\rho}_j)} = e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j} e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{\rho}_j}$$

Por outro lado, as ondas planas podem ser expandidas em harmônicos esféricos :

$$X_o(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) = e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j} \left[4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(k_n \rho_j) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{k}_n) Y_{lm}(\hat{\rho}_j) \right] \quad (I.2)$$

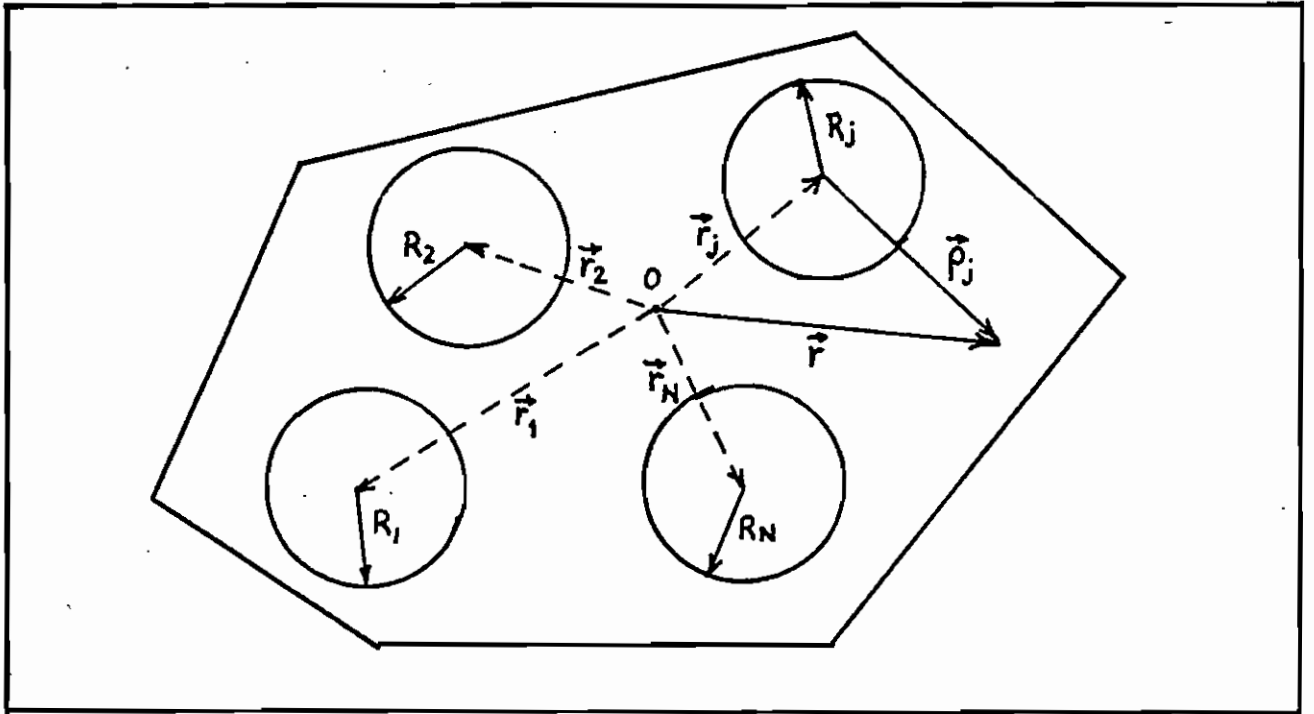


FIGURA I.1 - Esquema de uma LUC ou super-célula com N_{at} átomos situados nos centros das esferas.

Para se determinar os coeficientes A_{lmj} da expansão de $X_I(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j)$ impomos a continuidade da função de onda na superfície esférica de separação entre as duas regiões:

$$X_I = X_0 \quad \text{para} \quad \rho_j = R_j$$

Das relações (I.1) e (I.2),

$$\sum_{m=-l}^l A_{lmj} Y_{lm}(\hat{\rho}_j) R_{nl}(R_j) = 4\pi e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j} i^l j_l(k_n R_j) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{k}_n) Y_{lm}(\hat{\rho}_j)$$

Usando o teorema da adição⁽⁴⁴⁾ :

$$4\pi \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\hat{k}_n) Y_{lm}(\hat{\rho}_j) = (2l+1) P_l(\hat{k}_n \cdot \hat{\rho}_j)$$

Obtemos :

$$\sum_{m=-l}^l A_{lmj} Y_{lm}(\hat{\rho}_j) = \frac{e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j}}{R_{nl}(R_j)} i^l j_l(k_n R_j) (2l+1) P_l(\hat{k}_n \cdot \hat{\rho}_j) \quad (I.3)$$

Utilizando a igualdade (I.3), podemos escrever :

$$X_I(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) = e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{R_{nl}(\rho_j)}{R_{nl}(R_j)} i^l j_l(k_n R_j) (2l+1) P_l(\hat{k}_n \cdot \hat{\rho}_j) \quad (I.4)$$

$$X_0(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) = e^{i\vec{k}_n \cdot (\vec{r}_j + \vec{\rho}_j)} \quad (I.5)$$

Finalmente, podemos escrever a função de onda tentativa a partir das expressões acima :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N A_n X_n(\vec{k}_n, \vec{r}) \quad (I.6)$$

No interior das esferas, as APWs (X_n) são determinadas pela relação (I.4):

$$\psi_I(\vec{\rho}_j) = \sum_{n=1}^N A_n X_{nI}(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) \quad (I.7)$$

e na região externa às esferas, pela relação (I.5):

$$\psi_O(\vec{r}) = \sum_{n=1}^N A_n e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} \quad (I.8)$$

I.2.1 O Princípio Variacional

A função tentativa definida pelas relações (I.7) e (I.8) deve preservar o caráter variacional para a energia. Dessa forma, o procedimento a ser seguido neste trabalho será minimizar a quantidade $\langle \psi | H | \psi \rangle$ aliado à condição de vínculo $\langle \psi | \psi \rangle = \text{constante}$.

Usando os multiplicadores de Lagrange (λ) obtemos⁽⁴³⁾:

$$\delta [\langle \psi | H | \psi \rangle - \lambda \langle \psi | \psi \rangle] = 0 \quad (I.9)$$

onde os multiplicadores λ são identificados com os autovalores ϵ_v do hamiltoniano.

Dessa forma, a relação (I.9) pode ser escrita explicitamente:

$$\delta \left[\int_{LUC} \psi^* (H - \epsilon_v) \psi \, d\Omega \right] = 0 \quad (I.10)$$

Como as variações são efetuadas sobre as funções de onda, podemos escrever:

$$\left[\int_{LUC} \psi^* (H - \epsilon_V) \delta \psi \, d\Omega + \int_{LUC} \delta \psi^* (H - \epsilon_V) \psi \, d\Omega \right] = 0$$

Por outro lado, H é um operador hermiteano e portanto $(H - \epsilon_V)$ também o é. Dessa forma :

$$\int_{LUC} \delta \psi^* (H - \epsilon_V) \psi \, d\Omega = \int_{LUC} \psi^* (H - \epsilon_V) \delta \psi \, d\Omega$$

o que nos permite escrever :

$$\int_{LUC} \psi^* (H - \epsilon_V) \delta \psi \, d\Omega = 0 \quad (I.11)$$

Usando a definição da função tentativa dada pela relação (I.6), teremos :

$$\int_{LUC} \sum_n \sum_{n'} A_n^* \delta A_{n'} X_n^* (H - \epsilon_V) X_{n'} \, d\Omega = 0 \quad (I.12)$$

Esta igualdade deve valer independentemente de $\delta A_{n'}$, donde,

$$\sum_{n=1}^N A_n^* \int_{LUC} X_n^* (H - \epsilon_V) X_{n'} \, d\Omega = 0 \quad \text{para } n' = 1, 2, \dots, N$$

Teremos então um sistema de N equações homogêneas que , para apresentar soluções não triviais , requer a anulação do determinante da matriz dos coeficientes :

$$\text{Det} [\Gamma_{nn'}] = 0 \quad \text{com} \quad \Gamma_{nn'} = \int_{\text{LUC}} X_n^* (H - \epsilon_V) X_{n'} d\Omega \quad (\text{I.13})$$

I.2.2 O Elemento de Matriz do Hamiltoniano

O elemento de matriz $\Gamma_{nn'}$ deve ser calculado dividindo-se a integral em duas partes :

$$\Gamma_{nn'} = \sum_{j=1}^{N_{\text{at}}} \int_{\Omega_{Ij}} X_n^* (H - \epsilon_V) X_{n'} d\Omega + \int_{\Omega_0} X_n^* (H - \epsilon_V) X_{n'} d\Omega$$

(I.14)

sendo:(a) Ω_{Ij} o volume da esfera centrada no j-ésimo átomo da base do LUC.

Nesta região, o operador hamiltoniano é definido como sendo : $H = -\nabla^2 + V(r)$ onde $V(r)$ é a média esférica dos potenciais atômicos atuantes em Ω_{Ij} (ver Apêndice A).

A solução da equação de auto-estados para este operador pode ser escrita em termos de :

$$X_n^* = X_I^*(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) \quad \text{e} \quad X_{n'} = X_I(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) \quad (\text{I.15})$$

As APWs (X_I) são definidas pela relação (I.4) e são auto-funções exatas de H com auto-valores ϵ_0 .

(b) Ω_0 o volume do LUC, descontando-se as N_{at} esferas de raios R_j centradas nos átomos da base. Aqui, consideraremos $H = -\nabla^2 + V$, onde tomamos V como sendo o resultado das contribuições dos potenciais atômicos nessa região⁽¹⁾.

Neste caso, as funções X_n^* e X_n são definidas a partir das ondas planas da equação (I.5) :

$$X_n^* = e^{-i\vec{k}_n \cdot (\vec{r}_j + \vec{\rho}_j)} \quad \text{e} \quad X_n = e^{i\vec{k}_n \cdot (\vec{r}_j + \vec{\rho}_j)} \quad (I.16)$$

A função tentativa, definida pelas relações (I.6), (I.7) e (I.8) com X_I e X_0 obtidos através de (I.4) e (I.5), é contínua quando passamos da região Ω_I para a região Ω_0 , mas o seu gradiente pôde apresentar descontinuidade nessa passagem. Assim, devemos analisar cuidadosamente o procedimento para se calcular Γ_{nn} , mais especificamente, os valores assumidos pelas integrais nas superfícies S_j que delimitam as esferas de volume Ω_{Ij} .

Como ponto de partida consideraremos que as integrais nos interiores das esferas são calculadas até a posição $\rho_j = R_j - \epsilon$, isto é, assumiremos que as descontinuidades nos gradientes se verificam na região externa (Ω_0).

¹ Na formulação original de Slater, o potencial V na região Ω_0 é tomado como sendo constante (aproximação muffin-tin para o potencial), ao passo que no presente trabalho procuramos dar um caráter mais realista ao potencial, introduzindo diretamente os potenciais atômicos nessa região.

A relação (I.14) pode ser escrita como:

$$\Gamma_{nn'} = (\epsilon_0 - \epsilon_v) \sum_{j=1}^{N_{at}} \int_{\Omega_{Ij}} X_I^*(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) X_I(\vec{k}_{n'}, \vec{\rho}_j) d\Omega + \\ + \int_{\Omega_0} X_n^* [-\nabla^2 + v - \epsilon_v] X_{n'} d\Omega$$

Por outro lado,

$$X_n^* \nabla^2 X_{n'} = \nabla [X_n^* \nabla X_{n'}] - \nabla X_n^* \cdot \nabla X_{n'} \quad (I.17)$$

Usando a identidade (I.17) e o teorema da divergência de Gauss, obtemos finalmente:

$$\Gamma_{nn'} = (\epsilon_0 - \epsilon_v) \sum_{j=1}^{N_{at}} \int_{\Omega_{Ij}} X_I^*(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) X_I(\vec{k}_{n'}, \vec{\rho}_j) d\Omega + \\ + \int_{\Omega_0} X_n^* v X_{n'} d\Omega - \epsilon_v \int_{\Omega_0} X_n^* X_{n'} d\Omega + \int_{\Omega_0} \nabla X_n^* \cdot \nabla X_{n'} d\Omega - \\ - \int_S X_n^* \nabla X_I(\vec{k}_{n'}, \vec{\rho}_j) \cdot \hat{n} dS \quad (I.18)$$

onde a integral em S envolve integrais sobre todas as superfícies esféricas S_j da super-célula.

Desenvolvendo em separado cada uma das integrais presentes em (I.18) (detalhes no Apêndice C), obtemos a expressão final para o elemento de matriz $\Gamma_{nn'}$:

$$\Gamma_{nn'} = \sum_{j=1}^{N_{at}} e^{i\vec{\xi}_{nn'} \cdot \vec{R}_j} \left[R_j^2 \sum_{l=0}^{\infty} 4\pi b_{l nn'} \left[I_{nl}(R_j)(\epsilon_v - \epsilon_0) + \mathcal{L}_{nl}(R_j) \right] + VNN + (\vec{k}_n \cdot \vec{k}_{n'} - \epsilon_v) ONN \right] \quad (I.19)$$

onde : $\vec{\xi}_{nn'} = \vec{k}_n - \vec{k}_{n'}$ é um vetor da rede recíproca.

$$b_{l nn'} = j_l(k_n R_j) j_l(k_{n'} R_j) P_l(\hat{k}_n \cdot \hat{k}_{n'})$$

sendo $j_l(k R_j)$ as funções de Bessel esféricas e

$P_l(\hat{k}_n \cdot \hat{k}_{n'})$ os polinômios de Legendre.

$$I_{nl}(R_j) = (2l + 1) \int_0^{R_j} \left[\frac{p_{nl}(\rho_j)}{p_{nl}(R_j)} \right]^2 d\rho_j$$

sendo $p_{nl}(\rho_j) = \rho_j R_{jnl}(\rho_j)$

$$\mathcal{L}_{nl}(R_j) = (2l + 1) \left[\frac{p_{n'l}(R_j)}{p_{nl}(R_j)} - \frac{1}{R_j} \right]$$

$$VNN = \frac{4\pi}{\epsilon_{nn'}} \left\{ \int_0^{\infty} \rho_j v_j(\rho_j) \text{sen}(\xi_{nn'} \rho_j) d\rho_j - \int_0^{R_j} \langle \rho_j v(\rho_j) \rangle_{m. esf.} \text{sen}(\xi_{nn'} \rho_j) d\rho_j \right\}$$

sendo $v_j(\rho_j)$ o potencial atômico devido ao j -ésimo átomo.

$$ONN = \begin{cases} \Omega_0 N_{at} & \text{se } \xi_{nn'} \equiv 0 \\ \frac{4\pi}{(\epsilon_{nn'})^2} \left[\epsilon_{nn'} R_j \cos(\xi_{nn'} R_j) - \text{sen}(\xi_{nn'} R_j) \right] & \text{se } \xi_{nn'} \neq 0 \end{cases}$$

I.2.3 APW Simetrizadas

O nosso problema se resume, portanto, à resolução da equação secular :

$$\text{Det} \left\{ \Gamma_{nn'} \right\} = 0$$

que é feita numericamente^(45,46).

A dificuldade que encontramos então, está relacionada com a dimensão da matriz $\{\Gamma_{nn'}\}$ que por sua vez depende do número de termos tomados na definição da função de onda tentativa $\psi(\vec{r})$ (equação (I.6)).

Assim sendo, devemos proceder a uma análise minuciosa a fim de se determinar o número mínimo de termos na expansão (I.6) que garanta uma boa representação da nossa função de onda e simultaneamente lançar mão de procedimentos que permitam uma otimização na maneira de se trabalhar com estes termos.

Uma maneira eficiente de se obter esta otimização é através da utilização do operador de projeção^(48,49) da Teoria de Grupos, que atuando nas funções X_n geram as suas projeções no subespaço das funções que possuem a simetria de determinado grupo do vetor de onda.

Definimos dessa forma as APW simetrizadas (SAPW) através da relação :

$$\text{SAPW} = \rho_{ij}^{\Gamma} X_n(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\alpha} \Gamma(\alpha)_{ij}^* [\alpha] X_n(\vec{k}, \vec{r})$$

onde ρ_{ij}^{Γ} é o operador que projeta a função $X_n(\vec{k}, \vec{r})$ no sub-
espaço gerado pela representação $\Gamma(\alpha)$;

$[\alpha]$ é o operador do grupo de vetor de onda que atua
nas variáveis \vec{k} e \vec{r} da função $X_n(\vec{k}, \vec{r})$.

(mais detalhes no Apêndice B)

Usando as SAPW no lugar das APW (X_n) na expressão (I.6),
obtemos boas representações da função $\psi(\vec{r})$ com um número
consideravelmente menor de termos, melhorando bastante a
eficiência do nosso método numérico.

CAPÍTULO II

APLICAÇÃO DO MÉTODO LUC-APW EM UMA REDE FCC

O objetivo final do nosso trabalho é o cálculo dos níveis de energia do cristal de silício, utilizando o método LUC-APW. Sendo assim, iremos desenvolver neste capítulo um esquema geral de aplicação do método numa rede FCC.

II.1 - ESTRUTURA DO DIAMANTE

Como é do conhecimento geral, o cristal de silício perfeito possui estrutura semelhante ao diamante, ou seja, a rede de Bravais é FCC com base de dois átomos separados de $a/4(1,1,1)$, onde a é o parâmetro de rede⁽³⁶⁾.

Para uma rede FCC (estrutura do diamante) teremos:

$$\begin{aligned}\text{VETORES DA REDE : } \vec{a}_1 &= a/2(0,1,1) \\ \vec{a}_2 &= a/2(1,0,1) \\ \vec{a}_3 &= a/2(1,1,0)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{VETORES DA REDE RECÍPROCA : } \vec{b}_1 &= 2\pi/a(-1,1,1) \\ \vec{b}_2 &= 2\pi/a(1,-1,1) \\ \vec{b}_3 &= 2\pi/a(1,1,-1)\end{aligned}$$

NÚMERO DE ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA : 8

NÚMERO DE ÁTOMOS POR CÉLULA PRIMITIVA : 2

VOLUME DA CÉLULA PRIMITIVA : $a^3/4$

PRINCIPAIS PONTOS DE ALTA SIMETRIA :

Ponto Γ (centro da zona de Brillouin)	$\vec{k} = (0,0,0)$
Ponto X (centro da face quadrada)	$\vec{k} = 2\pi/a(1,0,0)$
Ponto L (centro da face hexagonal)	$\vec{k} = \pi/a(1,1,1)$
Linha Λ	$\vec{k} = 2\pi/a(\lambda,\lambda,\lambda)$ com $0 < \lambda < 0.5$
Linha Δ	$\vec{k} = 2\pi/a(\delta,0,0)$ com $0 < \delta < 1.0$

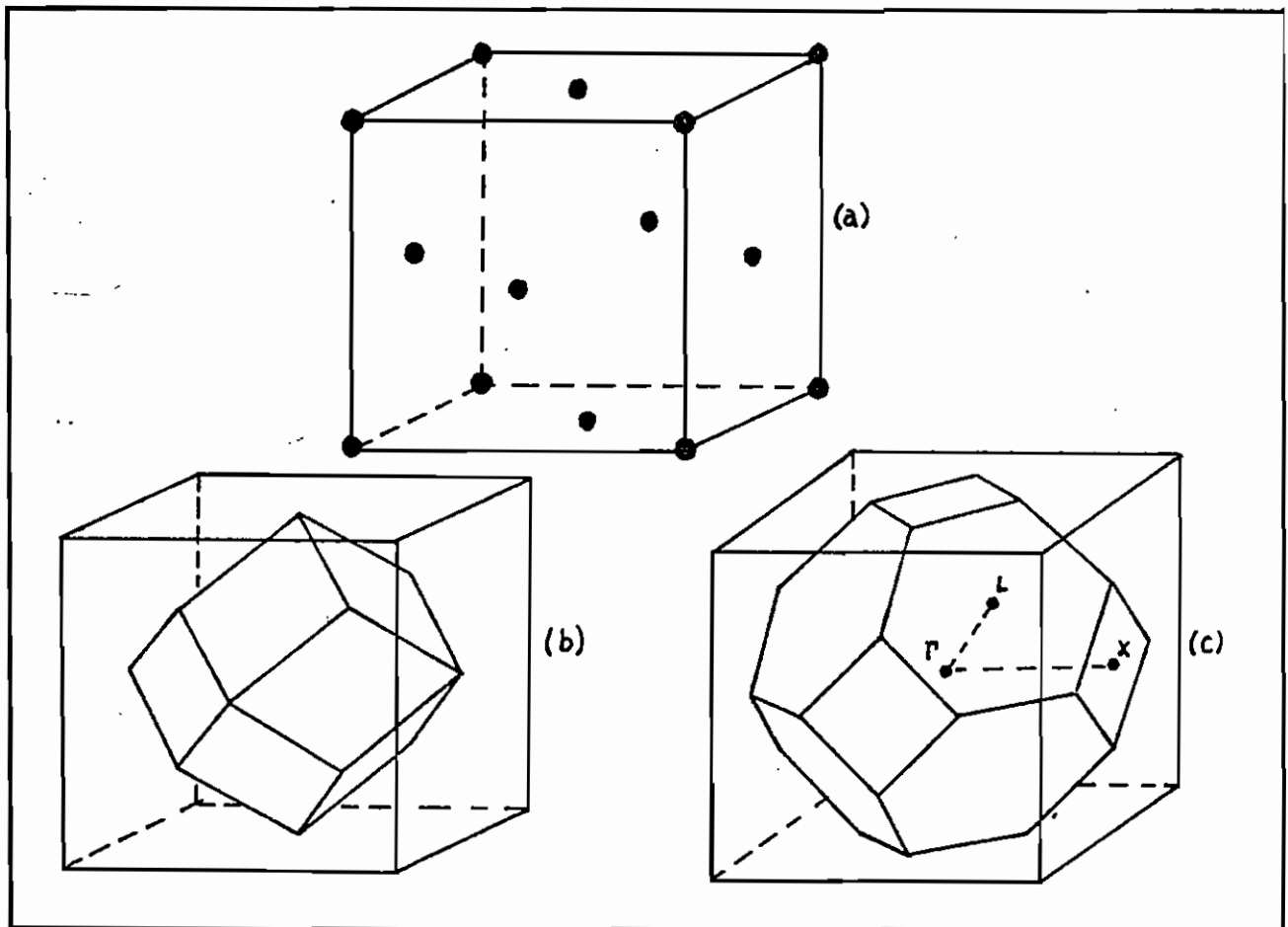


FIGURA II.1 - Célula unitária (a) ; célula de Wigner-Seitz (b) e a primeira zona de Brillouin (c) para uma rede FCC.

II.2 - ESCOLHA DA LUC

A forma e o tamanho da LUC devem ser tomados cuidadosamente, de modo a tornar equivalentes os pontos de interesse da zona de Brillouin original e o ponto γ ($\vec{k} \equiv 0$) da zona de Brillouin reduzida⁽²⁶⁻²⁸⁾.

No presente trabalho, formamos as LUCs a partir do conjunto de vetores da rede (vetores primitivos de translação), definindo os novos vetores de rede através da relação: $\vec{A}_i = 2 \vec{a}_i$ onde \vec{a}_i são os vetores da rede original e \vec{A}_i os novos, correspondentes à rede formada pelos LUCs. Assim sendo, o volume da nova célula primitiva será 8 vezes maior que o da original e portanto a nova zona de Brillouin (bz) será 8 vezes menor.

Como consequência dessa transformação, os pontos Γ , X e L da antiga zona de Brillouin se tornam equivalentes ao ponto γ ($\vec{k} = 0$) da zona reduzida (ver Apêndice E para maiores detalhes).

Dentro dessa nova configuração de LUC, passamos a trabalhar com uma base de 16 átomos, posicionados em:

(0. , 0. , 0.)	(0.125, 0.125, 0.125)
(0.5 , 0.5 , 0.5)	(0.625, 0.625, 0.625)
(0.25, 0.25, 0.)	(0.375, 0.375, 0.125)
(0.25, 0. , 0.25)	(0.375, 0.125, 0.375)
(0. , 0.25, 0.25)	(0.125, 0.375, 0.375)
(0.25, 0.25, 0.5)	(0.375, 0.375, 0.625)
(0.25, 0.5 , 0.25)	(0.375, 0.625, 0.375)
(0.5 , 0.25, 0.25)	(0.625, 0.375, 0.375)

onde as coordenadas são dadas em unidades de $A = 2a$ sendo a o parâmetro da rede do cristal original.

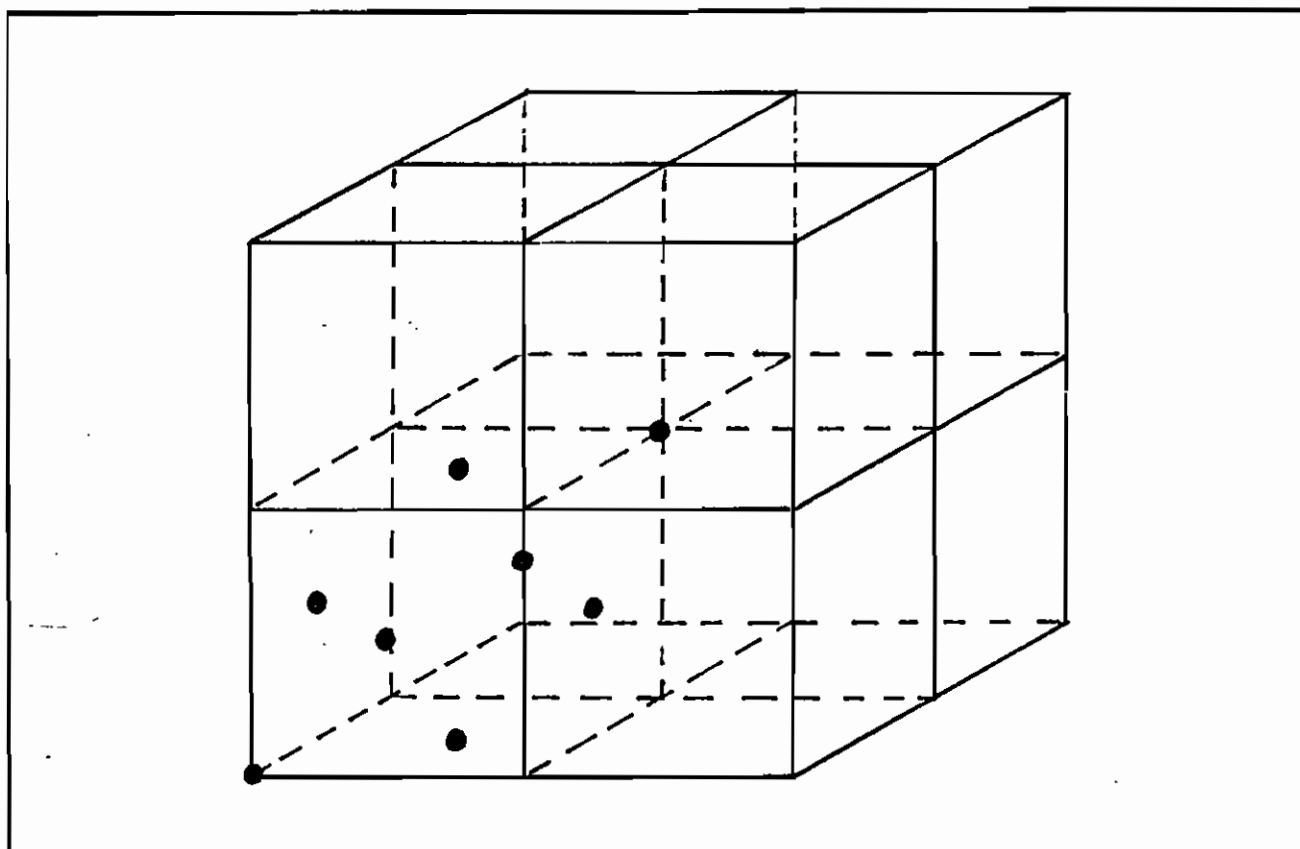


FIGURA II.2 - Esquema de uma LUC com 16 átomos. Os pontos em destaque correspondem aos pontos da antiga rede, aos quais associamos dois átomos, totalizando os 16 átomos da base da LUC.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para atestarmos o funcionamento correto do processo desenvolvido, determinamos os auto-valores de energia do diamante e do silício em alguns pontos de alta simetria da zona de Brillouin, onde as comparações com os resultados experimentais podem ser feitas facilmente.

III.1 FAIXAS DE ENERGIA DO DIAMANTE

Um programa desenvolvido para estudar cristais formados por super-células com um número grande de átomos na base, deve funcionar também para células simples com poucos átomos. Pensando dessa forma, aplicamos o nosso método na análise das bandas de energia do diamante, cujos resultados são amplamente conhecidos na literatura⁽⁶²⁻⁷⁰⁾.

A partir dos resultados obtidos por Rezende e Ferreira⁽⁵³⁾, sabe-se que o potencial de exchange exerce uma forte influência sobre os autovalores calculados, o que em princípio justificaria uma análise mais minuciosa envolvendo as diversas formas de exchange conhecidas⁽⁵⁴⁻⁶¹⁾. No entanto, no presente trabalho nos

limitamos à proposta de Slater⁽⁵⁴⁾ corrigida por um fator α , que deve levar a soluções satisfatórias e ao mesmo tempo é formalmente bastante simples. No caso do diamante, consideramos dois valores para a constante α , obtendo duas séries de resultados para serem confrontados com os valores conhecidos. Utilizamos $\alpha = 2/3$ proposto por Gaspar⁽⁵⁶⁾ e Kohn e Sham⁽⁵⁷⁾, cujos resultados obtidos pelo método APW tradicional encontrava-se facilmente disponível, e utilizamos o valor $\alpha = 0.75928$ proposto por Schwarz⁽⁶⁰⁾ para ajustar a energia total estatística à energia de Hartree-Fock.

Para o diamante, na configuração usual de dois átomos por célula, podemos adotar ainda:

PARÂMETRO DA REDE(ARESTA DO CUBO) ⁽⁴⁷⁾	: a =	6.740386(a.u.)
VOLUME DA CÉLULA DE WIGNER-SEITZ	: Ω =	76.558568(a.u.)
RAIO DAS ESFERAS	: R_j =	1.432433(a.u.)
VOLUME DA CÉLULA DE W-S, EXTERNO AS ESFERAS:	Ω_o =	51.935624(a.u.)

Na Tabela III.1 temos alguns valores importantes obtidos com o programa MEDLUC (ver Apêndice F), usando os dois valores de α . Estes resultados serão aproveitados posteriormente na determinação dos elementos VNN e ONN da equação I.19.

TABELA III.1

Tabela comparativa dos resultados obtidos com $\alpha = 0.75928$ e $\alpha = 2/3 = 0.66667$

	$\alpha = 0.75928$	$\alpha = 0.66667$
FOUF1(0)	-5.0216	-5.3823
FOUG1(0)	-3.4751	-3.6224
FOUF2(0)	0.4775	0.4775
FOUG2(0)	0.3363	0.3326
CVX	-0.61134	-0.54142
DVX	-56.219	-48.5179
V_{medio}	-1.6654	-1.6638

FOUF1 e FOUG1: são os valores das transformadas de Fourier do potencial coulombiano para $\vec{k} \equiv 0$, calculados em Ω e Ω_I respectivamente (ver equação C.8)

FOUF2 e FOUG2: são os valores das transformadas de Fourier da densidade de cargas para $\vec{k} \equiv 0$, calculados em Ω e Ω_I respectivamente.

DVX e CVX :são definidos pelas equações (C.9) e (C.10) e determinam o valor do potencial de exchange.

V_{medio} :é o valor médio do potencial cristalino na região externa às esferas (Ω_o)

Utilizando estes resultados , fizemos o estudo do diamante para os pontos de alta simetria (Figura II.1) e os valores de energia (em Ry) obtidos encontram-se nas Tabelas III.2 a III.5.

TABELA III.2

Energias do diamante para o ponto Γ , em 3 situações diferentes

	12 vetores \vec{k} $\alpha = 0.66667$	12 vetores \vec{k} $\alpha = 0.75928$	6 vetores \vec{k} $\alpha = 0.75928$
Γ_1	-2.29	-2.32	-2.32
	0.71	0.70	0.70
Γ'_2	0.24	0.20	0.20
Γ'_{25}	-0.78	-0.80	-0.79
	1.35	1.34	1.34
Γ_{15}	-0.33	-0.35	-0.35

TABELA III.3

Energias do diamante para os pontos Γ, L, X (ra SAPW e $\alpha = 0.75928$)

PONTO Γ		PONTO X		PONTO L	
Γ_1	-2.32	X_1	-1.69	L_1	-1.90
Γ'_{25}	-0.80	X_9	-1.20	L_1	-1.70
Γ_{15}	-0.35	X_1	-0.37	L_9	-0.91
Γ'_2	0.20	X_4	0.50	L_1	-0.09
Γ_1	0.70	X_1	0.96	L_1	0.57
Γ'_{25}	1.34	X_9	1.67	L_1	0.92
				L_1	1.21
				L_9	1.25

TABELA III.4

Energias do diamante ao longo da Linha Δ (12 SAPW e $\alpha = 0.75928$)

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (\delta, 0, 0) \text{ com } \delta = 0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8$$

δ	0.20	0.40	0.60	0.80
Δ_1	-2.29	-2.21	-2.08	-1.90
	-0.36	-0.40	-0.42	-0.42 (*)
	0.74	0.84	0.94	0.99
Δ_2	-0.85	-1.01	-1.22	-1.45
	0.21	0.13	-0.08	-0.26
	0.90	0.72	0.76	0.86
	1.62	1.81	2.07	2.27
Δ'_1	1.28	1.38	1.56	1.79
Δ_5	-0.85	-0.99	-1.10	-1.18
	-0.23	-0.03	0.19	0.39
	1.41	1.59	1.82	1.76

(*) Um estudo detalhado dos valores da energia ao longo desta linha revela a ocorrência do mínimo da faixa de condução ($E_v = -0.425$ Ry) na posição $k \cong \frac{2\pi}{a} (0.78, 0, 0)$.

TABELA III.5

Energias do diamante ao longo da linha Λ (12 SAPW e $\alpha = 0.75928$)

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (\lambda, \lambda, \lambda) \text{ com } \lambda = 0.1 ; 0.2 ; 0.3 \text{ e } 0.4$$

λ	0.20	0.40	0.60	0.80
Λ_1	-2.29	-2.23	-2.14	-2.01
	-0.86	-1.09	-1.34	-1.56
	-0.23	-0.15	-0.11	-0.09
	0.23	0.30	0.40	0.50
	0.75	0.82	0.84	0.86
	1.30	1.21	1.20	1.22
Λ_3	-0.77	-0.83	-0.88	-0.91
	-0.28	-0.20	-0.13	-0.10
	1.10	0.99	1.00	1.12
	1.63	1.99	2.31	2.02

A partir dos valores obtidos, podemos calcular alguns parâmetros conhecidos do diamante, confrontando-os com resultados experimentais existentes⁽⁷⁰⁾. Assim, determinamos:

- o gap direto no ponto Γ (diferença $\Gamma_{15} - \Gamma_{25}'$);
- o gap indireto entre o topo da banda de valência (Γ_{25}') e o mínimo da faixa de condução (Δ_1);
- a largura da faixa de valência ($\Gamma_{25}' - \Gamma_1$);
- o gap direto no ponto X ($X_9 - X_1$).

Os valores calculados encontram-se na Tabela III.6.

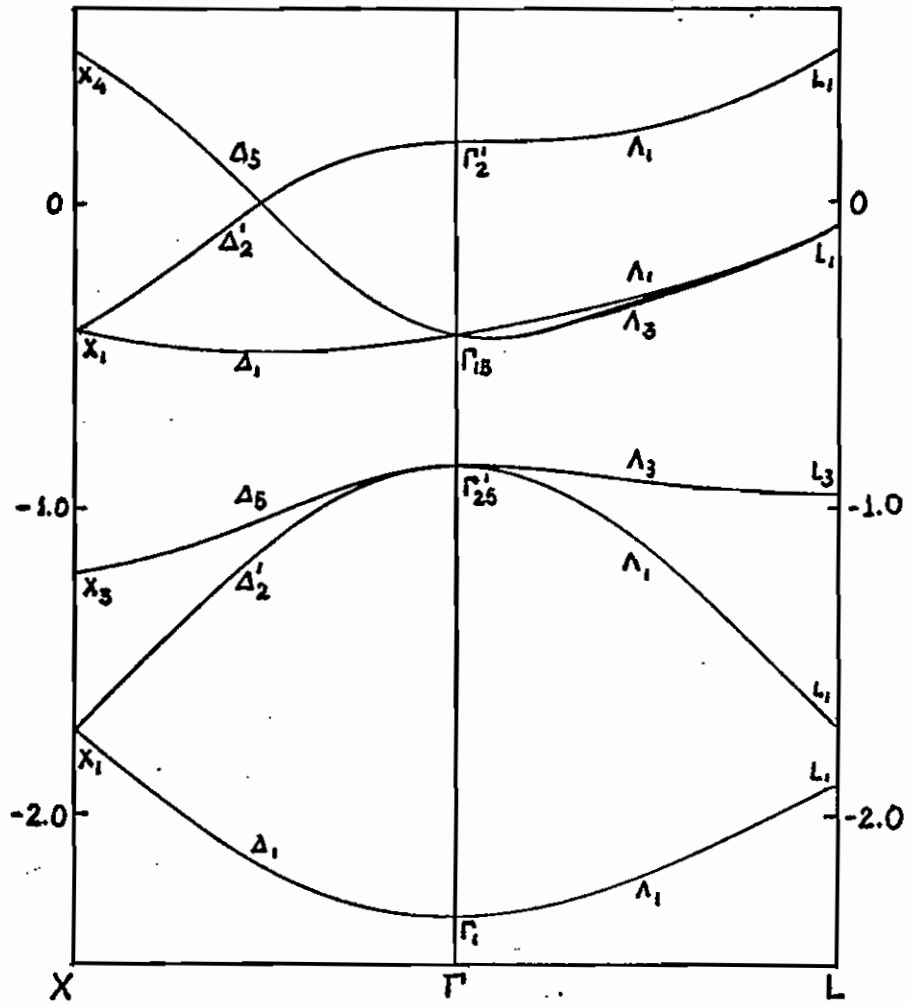


FIGURA III.1: Faixas de energia do diamante ao longo dos principais eixos de simetria da zona de Brillouin, usando $\alpha = 0.75928$, 12 SAPW e dois átomos por célula.

TABELA III.6

Sumário dos principais resultados obtidos com $\alpha = 0.75928$ e 12 SAPW

	Resultados Calculados	Resultados Experimentais
$\Gamma_{15} - \Gamma'_{25}$	6.12 (eV)	7.02 (eV)
$X_9 - X_1$	11.4 (eV)	12.0 (eV)
$\Delta_1 - \Gamma'_{25}$	5.10 (eV)	5.47 (eV)
posição do mínimo na faixa de condução	$\delta = 0.78$	$\delta = 0.78$

Em vista dos resultados bastante razoáveis obtidos para o diamante, passamos à segunda fase do nosso trabalho, calculando os níveis de energia do silício utilizando dois e dezesseis átomos por célula unitária.

III.2 FAIXAS DE ENERGIA DO SILÍCIO

O estudo feito com o cristal de silício pode ser dividido em duas etapas distintas :

- (i) inicialmente realizamos o cálculo usual para o cristal com dois átomos por célula, onde os valores de energia obtidos servirão de referência para os cálculos posteriores com super-células ;
- (ii) tendo uma previsão sobre os valores a serem calculados, procedemos ao estudo do silício usando a aproximação LUC-APW.

III.2.1 Estudo do Silício com 2 Átomos por Célula Primitiva

Para o cristal de silício perfeito, com dois átomos por célula, consideramos os seguintes valores :

PARAMETRO DA REDE(CARESTA DO CUBO) ⁽⁴⁷⁾	: a = 10.260(a.u.)
VOLUME DA CÉLULA DE WIGNER-SEITZ	: Ω = 270.01(a.u.)
RAIO DAS ESFERAS	: R_j = 2.1967(a.u.)
VOLUME DA CÉLULA DE W-S, EXTERNO AS ESFERAS:	Ω_o = 181.21(a.u.)
CONSTANTE DE SCHWARZ PARA O EXCHANGE	: α = 0.72751

Utilizando estes parâmetros e os resultados gerados pelo programa de Herman e Skillman, obtivemos a Tabela III.7 abaixo

TABELA III.7

Valores gerados pelo programa MEDLUC com $\alpha = 0.72751$

FOUF1(0)	-11.59921
FOUG1(0)	-8.88203
FOUF2(0)	1.11415
FOUG2(0)	0.96616
CVX	-0.39230
DVX	-120.09
V_{medio}	0.96531

Estes resultados foram utilizados para calcular os elementos VNN e ONN da equação I.19, determinando-se em sequência os elementos de matriz da equação secular (I-13).

Os auto-valores calculados encontram-se relacionados nas Tabelas III-8 a III-11, sendo que na Tabela III-8 é apresentado um estudo comparativo dos resultados alcançados com 6 e 12 termos na expansão da função de onda, onde se pode observar que a partir de seis termos os valores já são bastante satisfatórios.

TABELA III.8

Valores de Energia do Silício para o ponto Γ , usando 6 e 12 SAPW na expansão da função de onda e $\alpha = 0.72751$

	6 SAPW	12 SAPW
Γ_1	-1.43	-1.43
	0.05	0.05
	0.88	0.92
Γ_2	-0.33	-0.33
	0.62	0.62
	0.87	0.93
Γ'_{25}	-0.58	-0.58
	0.31	0.31
	1.15	1.12
Γ_{15}	-0.35	-0.35
	1.32	1.30

TABELA III.9

Energias do silício nos pontos Γ , L e X

(12 SAPW e $\alpha = 0.72751$)

PONTO Γ		PONTO X		PONTO L	
Γ_1	-1.43	X_1	-1.15	L_1	-1.26
Γ'_{25}	-0.58	X_3	-0.76	L_1	-1.06
Γ_{15}	-0.35	X_1	-0.48	L_2	-0.62
Γ'_2	-0.33	X_3	0.19	L_1	-0.42
Γ_4	0.05	X_2	0.29	L_2	-0.26
Γ'_{25}	0.31	X_1	0.42	L_1	0.09
Γ'_2	0.62	X_1	0.88	L_1	0.30
		X_1	0.94	L_2	0.39
				L_1	0.51
				L_1	0.92

TABELA III.10

Energias do silício ao longo da linha Δ
 $(\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (\delta, 0, 0) \text{ com } \delta = 0.2; 0.4; 0.6 \text{ e } 0.8)$

δ	0.20	0.40	0.60	0.80
Δ_1	-1.42	-1.38	-1.32	-1.24
	-0.38	-0.43	-0.47	-0.49 (*)
	0.11	0.23	0.37	0.46
	0.87	0.88	0.89	0.86
	1.16	1.03	0.91	0.87
Δ'_2	-0.64	-0.77	-0.90	-1.02
	-0.27	-0.25	-0.35	-0.43
	0.36	0.44	0.55	0.69
	0.70	0.90	0.88	0.88
	0.88		1.08	1.20
Δ'_1	0.05	0.09	0.16	0.26
Δ_5	-0.60	-0.66	-0.71	-0.75
	-0.29	-0.19	0.07	0.16
	0.34	0.40	0.47	0.41
	1.03	0.84	0.70	0.76
	1.44	1.51	1.54	1.27

(*) Um estudo detalhado dos valores da energia ao longo desta linha revela a ocorrência do mínimo da faixa de condução ($E_v = -0.490 \text{ Ry}$) na posição $\vec{k} \cong \frac{2\pi}{a} (0.85, 0, 0)$.

TABELA III.II

Energias do silício ao longo da linha Λ

($\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (\lambda, \lambda, \lambda)$ com $\lambda = 0.1; 0.2; 0.3$ e 0.4)

λ	0.10	0.20	0.30	0.40
Λ_1	-1.42	-1.39	-1.35	-1.30
	-0.64	-0.77	-0.90	-1.01
	-0.35	-0.38	-0.40	-0.42
	-0.25	-0.12	0.02	0.08
	0.10	0.17	0.15	0.19
	0.31	0.30	0.43	0.55
	0.69	0.82	0.83	0.77
	1.16	1.02	1.06	1.25
	1.55	1.64	1.71	
Λ_2	-0.58	-0.59	-0.61	-0.62
	-0.32	-0.28	-0.25	-0.25
	0.05	0.02	0.05	0.14
	0.39	0.52	0.63	0.52
	1.11	0.92	0.78	0.91
	1.33	1.35	1.39	1.45
	1.46	1.48	1.50	1.54

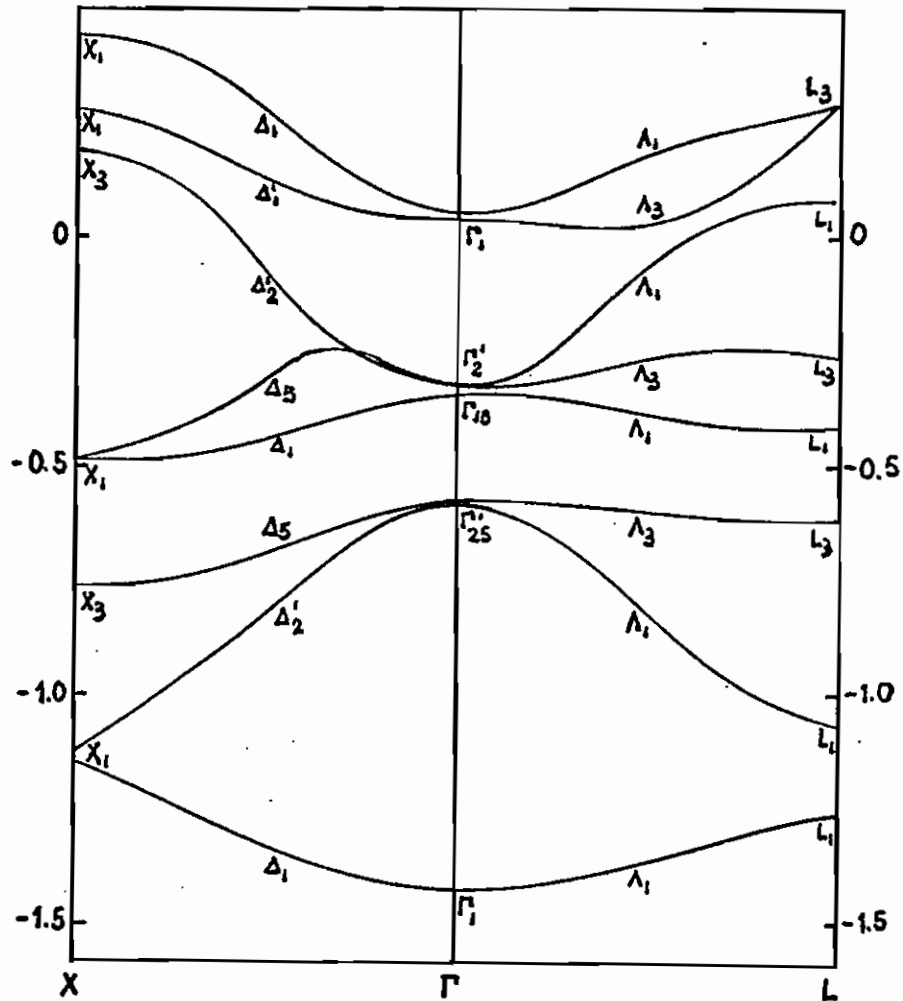


FIGURA III.2 :Faixas de energia do silício ao longo dos principais eixos de simetria para $\alpha = 0.72751$, 12 SAPW e 2 átomos por célula primitiva.

TABELA III.12

Tabela comparativa dos níveis de energia* do silício calculados por alguns dos principais métodos conhecidos, tomando como referencial nulo o topo da banda de valência (Γ'_{25}).

NIVEIS	APW ^a	APW ^b	APW ^c	OPW ^d	PSEUDO ^e	PSEUDO ^f	LUCA-CNDO ^g
$\Gamma_{1,v}$	-11.56	-11.44	-11.76	-12.04	-12.20	-12.36	-12.4
$L_{1,v}$	-6.53	-6.33	-6.71	-7.12	-7.21	-6.96	-7.1
$\Gamma'_{25,v}$	0	0	0	0	0	0	0
$X_{1,c}$	1.36	2.28	1.27	0.34	0.52	1.17	9.5
$\Gamma_{15,c}$	3.13	3.30	2.82	2.33	2.48	3.42	8.3
$\Gamma'_{2,c}$	3.40	2.38	2.83	3.31	2.50	4.10	9.2

(*)-todas as energias são dadas em eV .

- (a) resultados obtidos no nosso trabalho, usando o método APW não muffin-tin e sem auto-consistência ($\alpha = 0.72751$) ;
- (b) valores calculados por Szmulowicz⁽⁷²⁾ com o método APW auto-consistente e $\alpha = 0.79$;
- (c) valores calculados por Szmulowicz⁽⁷²⁾ com o método APW não auto-consistente e $\alpha = 0.79$;
- (d) resultados obtidos por Stuckel e Euwema⁽⁷⁶⁾ com o método OPW auto-consistente e $\alpha = 2/3$;
- (e) valores calculados por Zunger e Cohen⁽⁷⁷⁾ usando Pseudopotencial rigoroso e auto-consistente ;
- (f) resultados obtidos por Chelikowsky e Cohen⁽⁷³⁾ usando Pseudopotencial Empírico ;
- (g) valores calculados por Harker e Larkins⁽²⁶⁾ com o método LUCA-CNDO autoconsistente.

TABELA III.13

Sumário dos principais resultados para o silício

com $\alpha = 0.72751$ e 12 SAPW

		Resultados Calculados	Resultados Experimentais
Largura da faixa de valência	$(\Gamma'_{25} - \Gamma'_1)$	11.6 (eV)	12.4 (eV) ^a
"GAP" direto	$(\Gamma'_{15} - \Gamma'_{25})$	3.13 (eV)	3.41 (eV) ^b
"GAP" indireto	$(\Delta'_1 - \Gamma'_{25})$	1.22 (eV)	1.13 (eV) ^c

(a) - referência 80 ; (b) - referência (78) ; (c) - referência (79)

Comparando-se os resultados obtidos com o nosso método e as energias calculadas por outros autores, nota-se uma perfeita sintonia entre os valores, o que nos permite um prosseguimento seguro do nosso trabalho no sentido de uma aplicação plena do método, utilizando agora a configuração mais ampla de 16 átomos na base do cristal de silício.

III.2.2 Estudo do Silício com 16 átomos por Super - Célula

Construímos super-células para o silício conforme o procedimento descrito no capítulo II . Sendo o fator de aumento igual a dois, teremos :

PARAMETRO DA REDE : A = 20.52 (a.u.)

VOLUME DA LUC : $\Omega_{LUC} = 2.160 \times 10^3$ (a.u.)

Definindo as LUC dessa forma, os pontos Γ , L e X da antiga zona de Brillouin passarão a corresponder ao ponto γ da nova.

Fizemos então um estudo do ponto γ para o silício. Aproveitando a oportunidade, realizamos os cálculos utilizando quantidades diferentes de SAPWs, levantando informações sobre a influência dessas quantidades nos valores das energias calculadas. Os resultados obtidos para as representações γ_1 , γ_{15} e γ'_{25} encontram-se nas Tabelas III.14 a III.16.

TABELA III.14

Energias do silício (LUC de 16 átomos) para a representação γ_1

16 SAPW	32 SAPW	48 SAPW	56 SAPW
-1.47	-1.44	-1.46	-1.46
-0.59	-0.60	-0.60	-0.61
-0.22	-0.06	-0.09	-0.09

TABELA III.15

Energias do silício (LUC de 16 átomos) para a representação γ_{15}

16 SAPW	32 SAPW	48 SAPW	64 SAPW
-0.68	-0.71	-0.72	-0.72
-0.49	-0.52	-0.54	-0.57
0.20	0.15	0.14	0.13
	0.28	0.24	0.24
	0.29	0.25	

TABELA III.16

Energias do silício (LUC de 16 átomos) para a representação γ'_{25}

16 SAPW	32 SAPW	48 SAPW	64 SAPW
-1.14	-1.16	-1.27	-1.34
	-0.47	-0.48	-0.48
-0.30	-0.31	-0.32	-0.33
	0.19	0.17	0.16
0.52	0.48	0.45	0.42

TABELA III.17

Energias do silício nos pontos γ , l e x

(16 átomos por LUC, 48 SAPW e $\alpha = 0.72751$)

PONTO γ		PONTO x		PONTO l	
γ_1	-1.46	x_1	-1.38	l_1	-1.33
γ'_{25}	-1.34	x_1	-0.94	l_1	-1.02
γ'_2	-1.14	x_1	-0.82	l_1	-0.84
γ'_{12}	-1.05	x_4	-0.63	l_3	-0.71
γ_{15}	-0.72	x_1	-0.47	l_3	-0.60
γ_1	-0.61	x_2	-0.26	l_1	-0.42
γ_{15}	-0.57	x_1	-0.20	l_1	-0.32
γ'_{25}	-0.48	x_4	-0.07	l_1	-0.06
γ'_{25}	-0.33	x_4	0.04	l_3	0.07
γ'_2	-0.20	x_2	0.13	l_1	0.18
γ_1	-0.09	x_1	0.21	l_3	0.27
γ_{12}	-0.03	x_1	0.29	l_3	0.37
γ_{15}	0.13	x_1	0.39	l_1	0.44
γ'_{25}	0.16	x_3	0.43	l_1	0.56
γ_{15}	0.25	x_1	0.44		
γ'_{12}	0.29	x_4	0.46		
γ'_{15}	0.37	x_1	0.48		
γ'_{25}	0.42	x_3	0.53		

TABELA III.18

Energias do silício para a representação δ_1
 $\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (\delta, 0, 0)$ com $\delta = 0.2; 0.4; 0.6$ e 0.8

$\delta \rightarrow$	0.20	0.40	0.60	0.80
	-1.46	-1.45	-1.43	-1.41
	-0.73	-0.77	-0.82	-0.86
	-0.58	-0.57		-0.63
(*)	-0.49	-0.48	-0.41	-0.33
	-0.43	-0.40	-0.38	-0.37
	-0.30	-0.29	-0.27	-0.22
	-0.10	-0.07	-0.13	-0.21
	0.03	-0.02		-0.05
	0.05	0.04		0.07
	0.18	0.15	0.17	0.21
	0.26	0.27	0.25	0.27
	0.28	0.29	0.30	
	0.50	0.51		0.49
	0.52	0.54	0.56	

(*) Prolongando-se esta linha até $\vec{k} = (0,0,0)$, obtemos o valor $E_v = -0.48$ Ry. Desta forma, o valor $E_v = -0.49$ Ry correspondente a $\vec{k} \cong \frac{2\pi}{a}(0.20, 0, 0)$ pode ser considerado como sendo o mínimo da faixa de condução.

TABELA III.19

Energias do silício para a representação δ_2'
 $\left(k = \frac{2\pi}{a} (\delta, 0, 0) \text{ com } \delta = 0.2; 0.4; 0.6 \text{ e } 0.8 \right)$

$\delta \rightarrow$	0.20	0.40	0.60	0.80
	-1.35	-1.36	-1.38	-1.41
	-1.07	-1.01	-0.96	-0.93
	-0.71	-0.75	-0.80	-0.91
	-0.43	-0.39	-0.39	-0.44
	-0.37	-0.30	-0.32	-0.29
	-0.10	-0.04	-0.03	-0.05
	0.02	0.04	0.01	
		0.06	0.03	
	0.15	0.15	0.17	0.13
	0.18			0.19
	0.27	0.26	0.24	0.20
	0.32	0.28		0.27
	0.41	0.37		0.41
	0.50	0.54	0.56	0.49

TABELA III.20

Energias do silício para a representação δ_5
 $(\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (\delta, 0, 0) \text{ com } \delta = 0.2; 0.4; 0.6 \text{ e } 0.8)$

$\delta \rightarrow$	0.2	0.4	0.6	0.8
	-1.13	-1.18	-1.25	-1.31
	-1.05	-1.03	-1.01	-0.97
	-0.74	-0.77	-0.78	-0.80
	-0.65	-0.70	-0.75	
	-0.61		-0.63	-0.66
	-0.59		-0.61	-0.61
	-0.42		-0.35	-0.35
	-0.28	-0.26	-0.24	
	0.05	0.06	0.06	0.08
		0.13	0.13	
	0.20	0.20		0.21
	0.26	0.33	0.32	0.33
	0.37	0.35	0.39	0.43
	0.44	0.44	0.47	0.49
	0.52	0.53	0.51	

TABELA III.21

Energias do silício para a representação λ_1
 ($\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (\lambda, \lambda, \lambda)$ com $\lambda = 0.1; 0.2; 0.3$ e 0.4)

$\lambda \rightarrow$	0.1	0.2	0.3	0.4
	-1.42	-1.42	-1.40	-1.39
	-1.35	-1.30	-1.31	-1.33
	-1.35	-1.28	-1.25	-1.24
	-1.13	-1.17	-1.19	-1.21
	-1.09	-1.06	-1.04	-1.02
	-1.04	-1.03	-0.95	-0.90
	-0.74	-0.76	-0.78	-0.78
	-0.64	-0.68	-0.73	-0.77
	-0.57	-0.62	-0.68	-0.74
	-0.46	-0.45	-0.44	-0.42
	-0.42	-0.40	-0.39	-0.35
	-0.40	-0.37	-0.35	-0.26
	-0.32	-0.31	-0.20	-0.15
	-0.27	-0.22	-0.18	-0.11
	0.08	0.08	0.01	-0.07
	0.25	0.19	0.13	
	0.27	0.24	0.20	0.22
	0.32	0.32	0.27	
	0.38	0.42	0.39	0.41
	0.40	0.42	0.43	0.44

TABELA III.22

Energias do silício para a representação λ_3

($\vec{k} = \frac{2\pi}{a} (\lambda, \lambda, \lambda)$ com $\lambda = 0.1; 0.2; 0.3$ e 0.4)

$\lambda \rightarrow$	0.1	0.2	0.3	0.4
	-1.14	-1.17	-1.19	-1.21
	-0.74	-0.76	-0.77	-0.78
	-0.59	-0.58	-0.57	
	-0.45	-0.45	-0.43	-0.41
	-0.40	-0.38	-0.34	-0.35
		-0.37	-0.33	
	-0.26	-0.25	-0.23	-0.25
	-0.22	-0.20	-0.21	-0.15
			-0.19	-0.11
			-0.16	-0.07
	0.10	0.09	0.08	0.07
	0.11	0.15	0.22	0.25
	0.21	0.20	0.22	
	0.26	0.25		
	0.33	0.35	0.35	0.32
		0.38	0.36	
	0.42	0.40	0.40	0.40

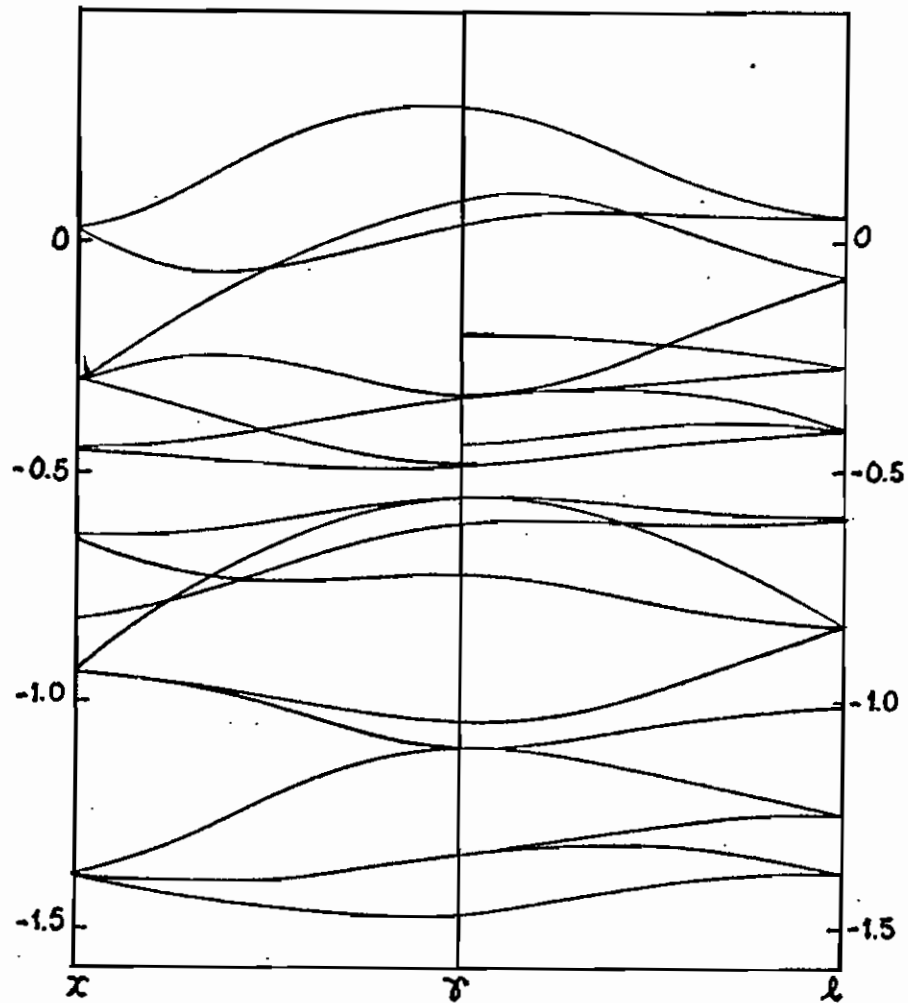


FIGURA III.3 :Faixas de energia do silício ao longo dos principais eixos de simetria para $a = 0.72751$, 48 SAPW e 16 átomos por célula.

A Figura III.3, obtida a partir dos valores calculados com o método LUC-APW para super-células de 16 átomos, deve ser similar àquele que seria obtida "dobrando-se" o esquema da Figura III.2 (calculada com células simples de dois átomos na base). Essa "dobra" deve ser feita de modo a se obter a coincidência entre os pontos L, X e Γ .

Na Figura III.4 é mostrado o resultado dessa "dobradura" e fazendo a comparação entre as Figuras III.3 e III.4 , fica evidente a semelhança que existe entre as duas.

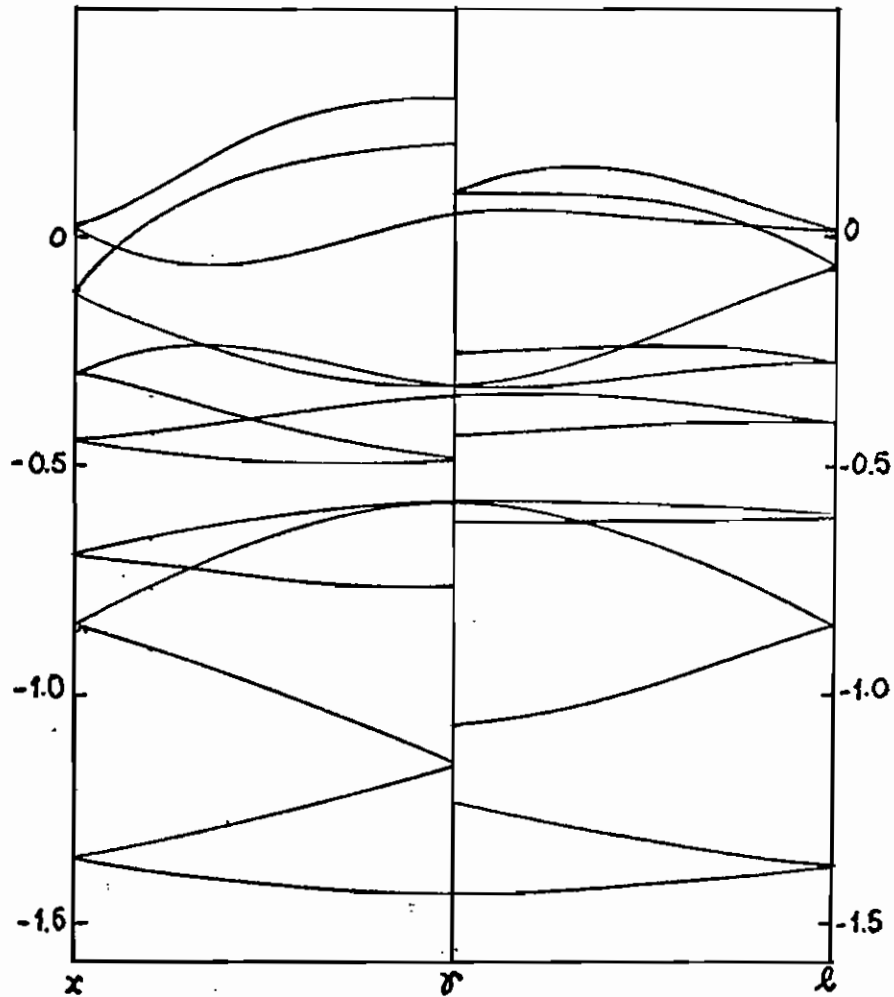


FIGURA III.4 : Esquema obtido a partir da Figura III.2 efetuando dobraduras em torno dos eixos que passam por $\delta = 0.5$ e $\lambda = 0.25$.

TABELA III.23

Sumário dos principais resultados para o silício

com $\alpha = 0.72751$ e 48 SAPW

Largura da faixa de valência	$(\gamma_{15} - \gamma_1)$	11.6 (eV)
" GAP "	$(\delta_1 - \gamma_{15})$	1.09 (eV)

Na Tabela III.23 encontram-se tabulados os valores do "gap" e da largura da banda de valência calculados a partir dos resultados relacionados na Tabela III.17 e esquematizados na Figura III.3 .

Observa-se uma concordância razoável entre os valores listados nas Tabelas III.13 e III.23 (deve-se notar que o gap da Tabela III.23 corresponde ao gap indireto da Tabela III.13).

III.3 CÁLCULO DE MASSA EFETIVA

Conhecida a estrutura de faixas de energia, o cálculo de massa efetiva pode ser feito de modo bastante simples e fornece informações valiosas sobre a curvatura dos níveis obtidos. Por outro lado, valores de massa efetiva determinados por ressonância ciclotrônica são amplamente conhecidos na literatura, tornando bastante atraente a idéia de se calcular massas efetivas de elétrons e buracos no silício.

A massa efetiva do elétron é definida pela expressão :

$$m^* = \left(\frac{d^2 E}{d\vec{k}^2} \right)^{-1}$$

Em geral teremos grandezas anisotrópicas, que levam à definição de tensor de massa efetiva.

$$(m_{ij}^*)^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{pmatrix}$$

Este tensor é simétrico e, com uma escolha adequada de eixos, podemos colocá-lo na forma diagonal :

$$m_{ij}^* = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & 0 \\ 0 & m_2 & 0 \\ 0 & 0 & m_3 \end{pmatrix}$$

III.3.1 Massa efetiva dos elétrons do fundo da banda de condução

No silício, o mínimo da banda de condução se encontra na direção [1,0,0], de modo que existem seis mínimos equivalentes. As superfícies isoenergéticas em torno desses mínimos são elipsóides de revolução com eixos de simetria coincidentes com as direções cristalográficas do tipo [1,0,0].

Estudaremos a massa efetiva do elétron em torno de um desses mínimos, situado na posição $\vec{k}_0 = \frac{2\pi}{a} (0.85, 0, 0)$ com $a = 10.26$ (a.u.). Neste caso, espera-se o mesmo valor para m_2 e m_3 .

(i) Cálculo do elemento logitudinal do tensor m_{ij}^* :

O elemento m_1 do tensor de massa efetiva, correspondente à direção [1,0,0], é conhecido como massa efetiva longitudinal. O seu valor pode ser obtido a partir das energias tabeladas em III.9 e III.10.

$$\begin{aligned} \vec{k}_0 &= \frac{2\pi}{a} (0.85, 0, 0) & \longrightarrow & E_0 = -0.490 \text{ Ry} \\ \vec{k}_1 &= \frac{2\pi}{a} (0.70, 0, 0) & \longrightarrow & E_1 = -0.479 \text{ Ry} \\ \vec{k}_2 &= \frac{2\pi}{a} (1.00, 0, 0) & \longrightarrow & E_2 = -0.480 \text{ Ry} \end{aligned}$$

$$m_1 = m_{xx} = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \right]^{-1} \approx \left[\frac{E_2 - 2E_0 + E_1}{\Delta k^2} \right]^{-1} \approx 0.40 \text{ (a.u.)}$$

(ii) Cálculo dos elementos transversais do tensor m_{ij}^* :

Os termos m_2 e m_3 do tensor de massa efetiva, correspondentes às direções perpendiculares ao eixo de simetria (massa efetivas transversais), possuem o mesmo valor e podem ser calculados a partir dos resultados abaixo :

$$\begin{aligned} \vec{k}_0 &= \frac{2\pi}{a} (0.85, 0, 0) & \longrightarrow & E_0 = -0.490 \text{ Ry} \\ \vec{k}_1 &= \frac{2\pi}{a} (0.85, -0.10, 0) & \longrightarrow & E_1 = -0.476 \text{ Ry} \\ \vec{k}_2 &= \frac{2\pi}{a} (0.85, 0.10, 0) & \longrightarrow & E_2 = -0.476 \text{ Ry} \end{aligned}$$

$$m_2 = m_3 = \left[\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \right]^{-1} \approx \left[\frac{E_2 - 2E_0 + E_1}{\Delta k^2} \right]^{-1} \approx 0.13 \text{ (a.u.)}$$

Os valores de m_1 , m_2 e m_3 obtidos apresentam um grau de concordância bastante razoável com os resultados obtidos por ressonância ciclotrônica (ver Tabela III.24).

III.3.2 Massa efetiva dos buracos do topo da banda de valência

No silício a energia máxima da banda de valência se encontra no centro da zona de Brillouin, donde se conclui que m_1 , m_2 e m_3 terão valores iguais. Por outro lado, no ponto $\vec{k} \equiv 0$ se observa que três faixas se tocam (estados degenerados), sendo que um estudo da variação de energia mostra a existência de dois valores possíveis para a massa efetiva. Distinguimos assim a presença de dois tipos de buracos, que serão denominados "buracos leves" e "buracos pesados".

A massa efetiva dos buracos é determinada pela expressão :

$$m_p^* = - \left[\frac{d^2 E}{d\vec{k}^2} \right]^{-1}$$

(i) Cálculo da massa efetiva para o "buraco leve" :

$$\begin{array}{lll} \vec{k}_0 = \frac{2\pi}{a} (0,0,0) & \longrightarrow & E_0 = -0.581 \text{ Ry} \\ \vec{k}_1 = \frac{2\pi}{a} (-0.20,0,0) & \longrightarrow & E_1 = -0.644 \text{ Ry} \\ \vec{k}_2 = \frac{2\pi}{a} (0.20,0,0) & \longrightarrow & E_2 = -0.644 \text{ Ry} \end{array}$$

teremos então : $m_{pl}^* = 0.12 \text{ (a.u.)}$

(ii) Cálculo da massa efetiva para o "buraco pesado" :

$$\begin{array}{lll} \vec{k}_0 = \frac{2\pi}{a} (0,0,0) & \longrightarrow & E_0 = -0.581 \text{ Ry} \\ \vec{k}_1 = \frac{2\pi}{a} (-0.20,0,0) & \longrightarrow & E_1 = -0.603 \text{ Ry} \\ \vec{k}_2 = \frac{2\pi}{a} (0.20,0,0) & \longrightarrow & E_2 = -0.603 \text{ Ry} \end{array}$$

teremos então : $m_{pl}^* = 0.34 \text{ (a.u.)}$

TABELA III.24

Sumário dos valores de massa efetiva calculados

	FUNDO DA BANDA DE CONDUCAO		TOPO DA BANDA DE VALENCIA	
	m_1	$m_2 = m_3$	m_{pl}^*	m_{pp}^*
METODO LUC-APW	0.40	0.13	0.12	0.34
RESSONANCIA ^a CICLOTRONICA	0.49	0.10	0.08	0.25

(a) referência 82

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

Nos cálculos com o diamante, usando base de dois átomos, observamos que a partir de 6 SAPWs os resultados obtidos coincidem razoavelmente com os valores conhecidos na literatura. Este fato torna o método bastante promissor, pois, ao passarmos para super-células de volumes N vezes maiores que as originais, prevemos um crescimento proporcional no número de termos necessários na expansão. No nosso caso, usando LUCs montadas a partir de um fator de aumento de 2^3 , é possível esperarmos soluções estáveis a partir de 48 SAPWs.

O estudo da estabilidade das soluções foi realizado para o silício nas representações γ_1 , γ_{25}' , γ_{15} e utilizando 16, 32, 48 e 64 termos nas expansões das funções de onda. Bons resultados foram encontrados já a partir de 48 termos e, principalmente, observou-se variações muito pequenas quando o número de termos foi aumentado para 64. Os maiores desvios se concentraram nos níveis superiores de energia, na faixa de condução, onde realmente já se previa a necessidade de utilização de um número maior de termos.

Dessa forma, os resultados obtidos permitem um estudo eficiente da faixa de valência e da região do "gap", constituindo-se num possível processo para o estudo de níveis de energia de impurezas em semicondutores.

É obvio que a introdução de níveis de impureza terá como consequência um crescimento violento no grau de complexidade da análise a ser feita , pois no caso do silício (objeto de nosso estudo) o conhecimento prévio dos níveis de energia possibilitou uma rápida visualização das linhas a serem traçadas . A presença de impurezas gera um aumento considerável na quantidade de linhas e a perda de valores de referência . No entanto , mesmo nestes casos, podemos tentar um processo de aproximações sucessivas, onde a substituição do átomo do cristal perfeito pelo átomo da impureza é feita gradualmente, passando por situações intermediárias onde o potencial no interior da LUC será uma mistura envolvendo os potenciais dos átomos originais e da impureza . Nestas misturas, inicialmente, deverá predominar a contribuição dos átomos originais, de modo que os níveis, assim obtidos, estejam próximos dos níveis do cristal original. Na sequência das aproximações, a proporção da contribuição devida à impureza deverá crescer, até se completar a substituição. Este cálculo, embora não tenha sido implementado neste trabalho, é perfeitamente factível de ser realizado com o uso dos processos numéricos por nós desenvolvidos, e constam dos planos a serem desenvolvidos num futuro imediato.

Uma outra vantagem do método LUC-APW, que fica evidenciada no cálculo de cristais (perfeitos ou imperfeitos), está relacionada com a adoção de condições de contorno periódicas (onde a simetria verdadeira do cristal é levada em conta) evitando assim os problemas de superfície inerentes aos cálculos de clusters . Os níveis de energia e as funções de onda do elétron podem ser

relacionados diretamente com os estados cristalinos e ainda , no caso de sólidos imperfeitos , é possível descrever a origem dos níveis de defeito.

Em relação aos outros métodos , baseados na aproximação LUC aliada a LCAO⁽²³⁾ ou Tight-binding⁽²⁶⁻²⁸⁾, o nosso método leva a vantagem de não requerer aproximações onde se deprezam os "overlapping" , que são importantes em situações como a do silício onde ocorrem interações de longo alcance.

Um outro aspecto interessante a ser considerado , refere-se à questão do tempo e da memória utilizados no processo, que em geral se constituem num ponto nevrálgico de qualquer método de cálculo de faixas. Esta discussão deve englobar conjuntamente os dois fatores, pois eles estão intimamente relacionados, e a otimização de um deles quase sempre conduz ao comprometimento do outro. A qualidade do programa acaba por se caracterizar , portanto , pelo equilíbrio que se consegue entre estes dois fatores.

O método LUC-APW foi desenvolvido de modo a utilizar um conjunto de quatro programas (ver Apêndice F) e somente o programa APWLUC apresenta uma demanda maior de tempo e memória na sua execução. O problema do tempo surge especificamente em duas etapas do programa APWLUC : na montagem da matriz da equação secular (Equação I.19) e no cálculo do determinante para a obtenção dos autovalores. Este tempo torna-se mais relevante ainda, se considerarmos que o processo deve ser repetido por mais de uma centena de vezes, pois queremos pesquisar um conjunto razoável de valores de energia , de modo a englobar todos os auto-valores relevantes.

Foi feito um levantamento aproximado do tempo de CPU gasto em cada etapa, utilizando 48 e 64 SAPWs (Tabela IV.1). Pelos tempos obtidos, fica clara a necessidade de máxima otimização no algoritmo de montagem da matriz Γ_{nn} , que , em princípio , deve ser recalculado sempre que estivermos trabalhando com novos valores de energia. No entanto, da equação I.19 nota-se que uma parcela considerável dos termos que definem Γ_{nn} , são independentes de ε_0 , podendo ser calculados uma única vez e armazenados para a utilização nas etapas posteriores. Todavia, este procedimento leva a um outro problema , pois a memória ocupada com o armazenamento (no programa APWLUC isto é feito nos vetores PROV, DET0, ONNEVO) cresce rapidamente a medida que aumentamos o número de termos na expansão da função de onda (utilizando 48 SAPWs, a memória ocupada chega à casa de 3 Mbytes).

Tabela IV.1

Estimativa do tempo gasto no programa APWLUC

	48 SAPW	64 SAPW
Tempo de CPU* gasto para montar os elementos de Matriz	800 seg.	1050 seg.
Tempo de CPU* gasto para o calculo do determinante	3 seg.	6 seg.

* os tempos foram obtidos com um computador CYBER-930 da Control Data, durante o estudo do ponto γ .

Para contornar o problema, elaboramos uma versão modificada do programa APWLUC , utilizada somente nos cálculos envolvendo grande número de SAPWs . Neste caso , utilizando os resultados obtidos anteriormente (com 48 termos na expansão) , realizamos um estudo em torno dos autovalores conhecidos , visando somente uma melhor definição de seus valores.

Seguindo este procedimento, conseguimos fazer uma análise completa do silício com LUC de 16 átomos, calculando os autovalores em 11 pontos da zona de Brillouin reduzida, completando um total de 35 representações estudadas. Nesta situação, consumiu-se um tempo da ordem de 480 minutos para o estudo de 4500 valores de energia ϵ_v (energias tentativas), com uma utilização de 3,5 Mbytes de memória, tornando o método bastante competitivo para este tipo de cálculo.

APÊNDICE A

O POTENCIAL CRISTALINO

O potencial cristalino no interior de uma célula sofre tratamento diferenciado, conforme a região de sua definição : no interior das esferas centradas nos átomos da base, o potencial deve ser esférico-simétrico e na região externa deve ser o mais próximo possível do potencial "verdadeiro" . Em ambos os casos , consideraremos o potencial cristalino como sendo resultante da soma de funções atômicas geradas pelos átomos do cristal.

A.1 O POTENCIAL ATÔMICO

O cálculo auto-consistente dos níveis de energia e dos orbitais atômicos é feito utilizando o processo desenvolvido por Herman e Skillman⁽⁵²⁾. Partindo destes resultados, podemos calcular a densidade de carga atômica e o potencial coulombiano (potencial "visto" por uma carga infinitesimal) que difere do potencial que atua num elétron pelo termo de exchange⁽⁵⁴⁾

Como ponto de partida, inicialmente calculamos a densidade de carga atômica $\rho(\vec{r})$ partindo dos orbitais tabelados por Herman e Skillman :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n,l} \frac{N_{n,l}}{4\pi} u_{n,l}^2(r) \quad (\text{A.1})$$

onde a soma em n e l é feita sobre todos os orbitais ocupados;

$u_{n,l}(r)$ é a função radial normalizada

$N_{n,l}$ é o número de elétrons na camada n,l

A.1.1 O Potencial Coulombiano

Da densidade de cargas obtemos o potencial Coulombiano (em Rydbergs) :

$$V_c(R) = \frac{-2Z}{R} + \frac{2}{R} \int_0^R 4\pi \rho(r) r^2 dr + 2 \int_R^\infty 4\pi \rho(r) r dr$$

(i) (ii) (iii)

(A.2)

sendo: (i) potencial devido ao núcleo de carga Z ;

(ii) potencial devido à densidade de cargas internas a uma esfera de raio R ;

(iii) contribuição devida às cargas externas à esfera de raio R .

A.1.2 O Termo de Exchange

Dentre as diversas aproximações locais para o potencial de exchange, optamos pela proposta de Schwarz⁽⁵⁰⁾, pois ela apresenta toda a simplicidade da aproximação sugerida por Slater⁽⁵⁴⁾, com a vantagem dos resultados serem melhores que os obtidos com esta última aproximação.

Definimos o potencial de exchange a partir da densidade de cargas:

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (\text{A.3})$$

onde o parâmetro α é determinado ajustando a energia total estatística à energia de Hartree-Fock.

A.2 O POTENCIAL CRISTALINO

O potencial atômico que atua num elétron é definido como a soma dos termos coulombiano e de exchange dados pelas relações (A.2) e (A.3).

$$V_{\text{at}}(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_x(\vec{r})$$

$V_{\text{at}}(\vec{r})$ deve ser esférico - simétrico em torno do núcleo do átomo que o origina.

O potencial cristalino pode ser obtido como a superposição dos potenciais atômicos dos átomos do cristal:

$$V(\vec{r}) = \sum_j V_{\text{at}}(\rho_j) = \sum_j V_c(\rho_j) + \sum_j V_x(\rho_j) \quad (\text{A.4})$$

(i) em princípio, a soma em j deveria se estender por todos os átomos do cristal, mas na prática sabemos que tanto $V_c(\rho_j)$ quanto $V_x(\rho_j)$ decaem rapidamente, não ultrapassando distâncias correspondentes a umas poucas camadas de pontos vizinhos na rede.

(ii) $V_c(\vec{\rho}_j)$ e $V_x(\vec{\rho}_j)$ são funções esférico-simétricas na variável ρ_j (distância entre o j -ésimo átomo e o ponto \vec{r} onde calculamos $V(\vec{r})$) (ver Figura I.1 do capítulo I). Assim, obviamente, não devemos esperar que $V(\vec{r})$ continue a apresentar simetria esférica, pois cada termo na soma em j possui uma origem diferente.

A.3 A MÉDIA ESFÉRICA DO POTENCIAL CRISTALINO

Embora o potencial cristalino não seja esférico-simétrico, podemos considerá-lo como tal nas regiões próximas a cada átomo do cristal, pois aí predomina o seu próprio potencial atômico, que possui essa simetria.

Assim sendo, consideramos esferas de raios R centradas em cada um dos átomos do cristal, calculando uma média esférica do potencial cristalino no interior dessas esferas. Para tanto, utilizamos o esquema mostrado na Figura A.1 e calculamos a média esférica da contribuição devida a um átomo vizinho.

O potencial atômico gerado por um átomo situado em O' pode ser escrito como :

$$V_{at}(\xi) = V_c(\xi) + V_x(\xi) \quad (A.5)$$

Queremos o valor da média de $V_{at}(\xi)$ numa casca esférica de raio r em torno de O :

$$\langle V_{at}(\xi) \rangle_{\substack{\text{média} \\ \text{numa esfera} \\ \text{de raio } r}} = \frac{1}{4\pi r^2} \int V_{at}(\xi) ds \quad (A.6)$$

mas : $ds = r^2 \sin \theta d\theta d\phi$

portanto : $\langle V_{at}(\xi) \rangle_{m. e.} = \frac{1}{4\pi r^2} \iint V_{at}(\xi) r^2 \text{sen } \theta \, d\theta \, d\phi$

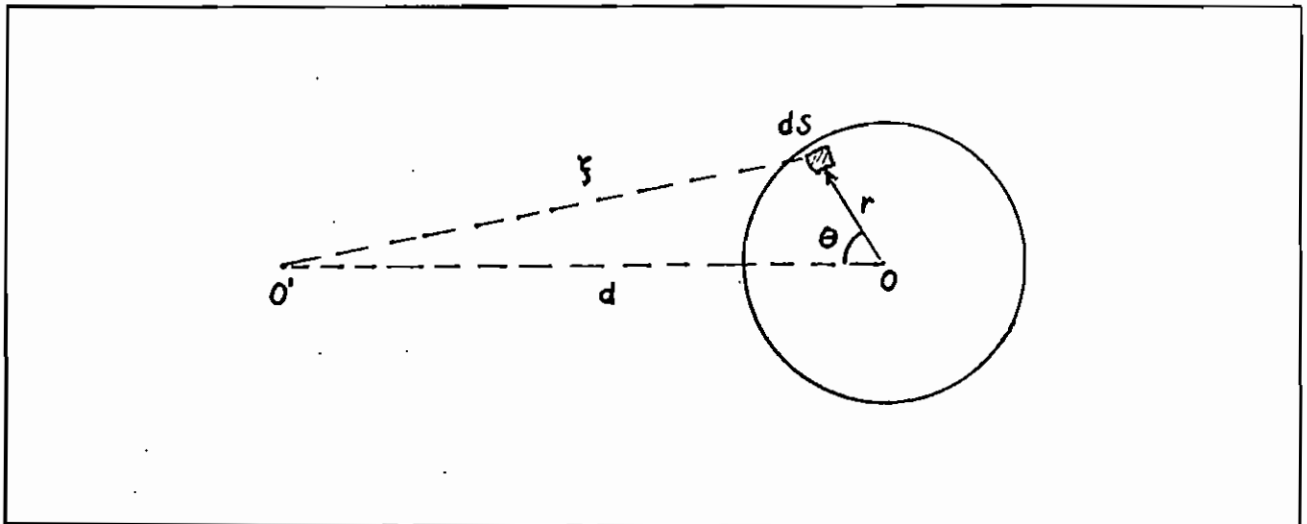


FIGURA A.1 : Esquema para cálculo da média esférica , em relação a um ponto O , do potencial atômico gerado a partir de um ponto O' situado a uma distância d do ponto O.

A partir da Figura A.1 , vê-se facilmente que o ângulo ϕ corresponde a rotações em torno do eixo OO' e por simetria $V_{at}(\xi)$ independe deste ângulo.

Mais ainda, $\xi^2 = r^2 + d^2 - 2rd \cos \theta$

donde $\xi \, d\xi = rd \text{sen } \theta \, d\theta$ (A.7)

Assim, integrando em ϕ e usando a igualdade (A.7), obtemos:

$$\langle V_{at}(\xi) \rangle_{m. e.} = \frac{1}{2rd} \int_{|r-d|}^{|r+d|} \xi V_{at}(\xi) \, d\xi \quad (A.8)$$

ou, usando a relação (A.5):

$$\langle V_{at}(\xi) \rangle_{m.e.} = \frac{1}{2rd} \int_{|r-d|}^{|r+d|} \xi V_c(\xi) d\xi + \frac{1}{2rd} \int_{|r-d|}^{|r+d|} \xi V_x(\xi) d\xi \quad (A.9)$$

Assim :

$$\langle V_{at}(\xi) \rangle_{m.e.} = \langle V_c(\xi) \rangle_{m.e.} + \langle V_x(\xi) \rangle_{m.e.} \quad (A.10)$$

A.3.1 Média Esférica do Potencial de Exchange

O cálculo numérico da integral $\langle V_x(\xi) \rangle_{m.e.}$ traz uma dificuldade adicional, já que o potencial de exchange é função de $\rho(\xi)^{1/3}$ e o programa de Herman e Skillman nos fornece uma tabela de densidade de cargas para ser trabalhado.

Para contornar este problema, expandimos $V_x(\xi)$ em série de $\rho(\xi)$:

$$V_x(\xi) \cong V_x(\xi) \Big|_{\bar{\rho}} + \frac{\partial V_x}{\partial \rho} \Big|_{\bar{\rho}} (\rho - \bar{\rho})$$

onde $\bar{\rho}$ é o valor médio de $\rho(\xi)$ na região externa às esferas centradas nos átomos do cristal.

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} \rho d\Omega$$

Usando a relação (A.3) que define o potencial de exchange, teremos :

$$V_x(\xi) \cong - 4\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \bar{\rho} \right]^{1/3} - \frac{3\alpha}{4\pi} \left[\frac{3}{8\pi} \bar{\rho} \right]^{-2/3} \rho(\xi) \quad (A.11)$$

Escrevendo o termo de exchange dessa forma, o cálculo de $\langle V_x(\xi) \rangle_{m.e.}$ se resume ao cálculo da média esférica da densidade de cargas : $\langle \rho(\xi) \rangle_{m.e.}$

APÊNDICE B

SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO RADIAL DE SCHRÖDINGER

O potencial cristalino é tomado como sendo esférico - simétrico no interior das esferas centradas nos átomos do cristal. Dessa forma, a equação de Schrödinger pode ser facilmente resolvida nessa região, usando coordenadas esféricas e separação de variáveis. Na verdade precisamos calcular tão somente a parte radial da equação, já que as soluções da parte angular são amplamente conhecidas⁽⁴⁴⁾.

Assim, a equação diferencial que precisamos resolver é :

$$-\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + V(r)R(r) + \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} R(r) = \varepsilon_0 R(r)$$

(B.1)

Definindo $p(r) = r R(r)$, obtemos:

$$-\frac{1}{r} \frac{d^2 p(r)}{dr^2} + V(r) \frac{p(r)}{r} + \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^3} p(r) = \varepsilon_0 \frac{p(r)}{r}$$

$$\text{ou : } \frac{d^2 p(r)}{dr^2} = \left[V(r) - \varepsilon_0 + \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} \right] p(r) \equiv F(r)p(r)$$

(B.2)

Esta equação é resolvida numericamente pelo programa DELLUC cuja listagem se encontra no Apêndice F.

O procedimento numérico foi desenvolvido tendo como base a definição da função $p(r)$ em uma malha de pontos discretos :

$$p(r) \rightarrow P_I = P[(I-1)H] \quad \text{onde } r = (I-1)H \quad \text{(B.3)}$$

$$\text{e } I = 1, 2, 3, \dots$$

A seguir, expandimos $p(r)$ em série de Taylor:

$$p(r) = p(r_0) + p'(r_0)(r - r_0) + \frac{p''(r_0)}{2} (r - r_0)^2 + \dots$$

Usando a definição (B.3) obtemos

$$P_{I+1} - P_I = P'_I H + P''_I \frac{H^2}{2} + P'''_I \frac{H^3}{6} + P''''_I \frac{H^4}{24} + \dots$$

$$P_{I-1} - P_I = -P'_I H + P''_I \frac{H^2}{2} - P'''_I \frac{H^3}{6} + P''''_I \frac{H^4}{24} - \dots$$

Trabalhando um pouco com estas duas relações e utilizando a igualdade (B.2) chegamos a :

$$P_{I+2} \left[1 - \frac{H^2}{12} F_{I+2} \right] = 2 P_{I+1} \left[1 - \frac{H^2}{12} F_{I+1} \right] - P_I \left[1 - \frac{H^2}{12} F_I \right] + P_{I+1} F_{I+1} H^2$$

que permite calcular P_{I+2} desde que conheçamos os valores de P_I e P_{I+1} . Assim, para iniciarmos esse processo de recorrência devemos obter os valores de P_1 e P_2 . Para tal, tomamos a série de potências:

$$p(r) = (A_0 + A_1 r + A_2 r^2 + \dots) r^n$$

onde A_0, A_1, A_2, \dots e n serão determinados usando a expressão (B.2).

Lembrando ainda que o potencial cristalino é dado por:

$$V(r) = -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r \sigma(\xi) d\xi + 2 \int_r^\infty \frac{\sigma(\xi)}{\xi} d\xi + \text{const. } \rho^{1/3}$$

$$\text{onde } \sigma(\xi) = 4\pi \xi^2 \rho(\xi)$$

(ver Apêndice A)

chegamos rapidamente aos valores :

$$P_1 = 0$$

$$P_2 \cong H^{\lambda+1} \left[1 - \frac{Z}{\lambda+1} H + \frac{Z - E - 2ZA_1}{4\lambda + 6} H^2 \right]$$

$$\text{com } A_1 = - \frac{Z}{\lambda+1}$$

APÊNDICE C

CÁLCULO DA MATRIZ DO HAMILTONIANO

No capítulo I obtivemos a equação secular (I.13) , onde os elementos de matriz $\Gamma_{nn'}$ podiam ser escritos em termos de integrais envolvendo as funções tentativas (I.6) . Dessa forma chegamos à relação :

$$\begin{aligned} \Gamma_{nn'} = & (\epsilon_0 - \epsilon_V) \sum_{j=1}^{N_{at}} \int_{\Omega_{Ij}} X_I^*(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) X_I(\vec{k}_{n'}, \vec{\rho}_j) d\Omega + \\ & + \int_{\Omega_0} X_n^* V X_{n'} d\Omega - \epsilon_V \int_{\Omega_0} X_n^* X_{n'} d\Omega + \int_{\Omega_0} \nabla X_n^* \cdot \nabla X_{n'} d\Omega - \\ & - \int_S X_n^* \nabla X_I(\vec{k}_{n'}, \vec{\rho}_j) \cdot \hat{n} ds \end{aligned}$$

Neste apêndice desenvolveremos em detalhes cada uma das integrais presentes na expressão:

$$(1) \int_{\Omega_{Ij}} X_I^*(\vec{k}_n, \vec{\rho}_j) X_I(\vec{k}_{n'}, \vec{\rho}_j) d\Omega$$

utilizando a igualdade (I.4) teremos

$$\int_{\Omega_{Ij}} X_I^* X_I d\Omega = e^{i\vec{k}_n \cdot \vec{r}_j} e^{-i\vec{k}_{n'} \cdot \vec{r}_j} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} \left[(2l+1)(2l'+1) i^{l-l'} \right. \\ \left. j_l^*(k_n R_j) j_{l'}(k_{n'} R_j) \int_{4\pi} P_l(\hat{k}_n, \hat{\rho}_j) P_{l'}(\hat{k}_{n'}, \hat{\rho}_j) d\omega_j \right. \\ \left. \int \frac{R_{nl}(\rho_j) R_{n'l'}(\rho_j)}{R_{nl}(R_j) R_{n'l'}(R_j)} \rho_j^2 d\rho_j \right]$$

Usando o teorema da adição e a ortogonalidade⁽⁴⁴⁾, obtemos:

$$\int_{4\pi} P_l(\hat{k}_n, \hat{\rho}_j) P_{l'}(\hat{k}_{n'}, \hat{\rho}_j) d\omega_j = \frac{4\pi}{2l+1} P_l(\hat{k}_n, \hat{k}_{n'})$$

Lembrando ainda que : $p_{nl}(\rho_j) = \rho_j R_{nl}(\rho_j)$

chegamos a:

$$\int_{\Omega_{Ij}} X_I^* X_I d\Omega = e^{i(\vec{k}_n - \vec{k}_{n'}) \cdot \vec{r}_j} \left[4\pi \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\hat{k}_n, \hat{k}_{n'}) \right. \\ \left. j_l(k_n R_j) j_l(k_{n'} R_j) \int_0^{R_j} \left[\frac{P_{nl}(\rho_j)}{P_{nl}(R_j)} \right]^2 d\rho_j \right]$$

Podemos escrever ainda :

$$\int_{\Omega_j} X_I^* X_I d\Omega = e^{-i\vec{\xi}_{nn'} \cdot \vec{r}_j} 4\pi R_j^2 \sum_{l=0}^{\infty} b_{lnn'} I_{nl}(R_j) \quad (C.1)$$

onde : $\vec{\xi}_{nn'} = \vec{k}_n - \vec{k}_{n'}$ (C.2)

$$b_{lnn'} = j_l(k_n R_j) j_l(k_{n'} R_j) P_l(\hat{k}_n \cdot \hat{k}_{n'}) \quad (C.3)$$

$$I_{nl}(R_j) = (2l + 1) \int_0^{R_j} \left[\frac{P_{nl}(\rho_j)}{P_{nl}(R_j)} \right]^2 d\rho_j \quad (C.4)$$

$$(2) \int_{\Omega_0} X_n^* X_{n'} d\Omega$$

Lembrando que X_n e $X_{n'}$ são ondas planas na região externa às esferas :

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_0} X_n^* X_{n'} d\Omega &= \int_{\Omega_0} e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k}_{n'} \cdot \vec{r}} d\Omega \\ &= \int_{\Omega} e^{-i\vec{\xi}_{nn'} \cdot \vec{r}} d\Omega - \sum_j \int_{\Omega_{Ij}} e^{i\vec{\xi}_{nn'} \cdot (\vec{r}_j + \vec{\rho}_j)} d\Omega \\ &= \Omega \delta_{nn'} - \sum_j e^{-i\vec{\xi}_{nn'} \cdot \vec{r}_j} \int_{\Omega_{Ij}} e^{i\vec{\xi}_{nn'} \cdot \vec{\rho}_j} d\Omega \end{aligned}$$

$$\int_{\Omega_{Ij}} e^{-i\vec{\xi}_{nn'} \cdot \vec{\rho}_j} d\Omega = 2\pi \int_0^{R_j} \int_0^\pi e^{-i\xi_{nn'} \rho_j \cos\theta} \rho_j^2 \sin\theta d\theta d\Omega \delta\rho_j$$

$$= 4\pi \int_0^{R_j} \frac{\text{sen}(\xi_{nn'} \rho_j)}{\xi_{nn'}} \rho_j d\rho_j$$

$$\int_0^{R_j} \frac{\text{sen}(\xi_{nn'} \rho_j)}{\xi_{nn'}} \rho_j d\rho_j = \begin{cases} R_j^2 & \text{se } \xi_{nn'} = 0 \\ \frac{\text{sen}(\xi_{nn'} R_j)}{(\xi_{nn'})^3} - \frac{R_j \cos(\xi_{nn'} R_j)}{(\xi_{nn'})^2} & \text{se } \xi_{nn'} \neq 0 \end{cases}$$

Obtemos finalmente :

$$\int_{\Omega_0} X_n^* X_{n'} d\Omega = \sum_j e^{-i\vec{\xi}_{nn'} \cdot \vec{r}_j} \text{ONN} \quad (\text{C.5})$$

$$\text{com ONN} = \begin{cases} \Omega_0 N_{at} & \text{se } \xi_{nn'} = 0 \\ \frac{4\pi}{(\xi_{nn'})^3} \left[\xi_{nn'} R_j \cos(\xi_{nn'} R_j) - \text{sen}(\xi_{nn'} R_j) \right] & \text{se } \xi_{nn'} \neq 0 \end{cases} \quad (\text{C.6})$$

$$(3) \int_{\Omega_0} X_n^* V X_{n'} d\Omega$$

Aqui, novamente temos X_n e $X_{n'}$ como ondas planas.

$$\begin{aligned} \int_{\Omega_0} X_n^* V X_{n'} d\Omega &= \int_{\Omega} e^{-i\vec{g}_{nn'} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) d\Omega - \\ &- \sum_j \int_{\Omega_{Ij}} e^{-i\vec{g}_{nn'} \cdot (\vec{r}_j + \vec{\rho}_j)} V(\rho_j) d\Omega \end{aligned}$$

onde $V(\vec{r})$ é o potencial cristalino, tratado em detalhes no Apêndice A.

Chegando-se facilmente a :

$$\int_{\Omega} e^{-i\vec{g}_{nn'} \cdot \vec{r}} V(\vec{r}) d\Omega = \sum_j e^{-i\vec{g}_{nn'} \cdot \vec{r}_j} 4\pi \int_0^{\infty} \frac{\text{sen}(g_{nn'} \rho_j)}{g_{nn'}} V_{at}(\rho_j) \rho_j d\rho_j$$

$$\int_{\Omega_{Ij}} e^{-i\vec{g}_{nn'} \cdot (\vec{r}_j + \vec{\rho}_j)} V(\rho_j) d\Omega \cong \sum_j e^{-i\vec{g}_{nn'} \cdot \vec{r}_j}$$

$$. 4\pi \int_0^{R_j} \frac{\text{sen}(g_{nn'} \rho_j)}{g_{nn'}} \langle \rho_j V_{at}(\rho_j) \rangle_{m.e.} d\rho_j$$

Definindo:

$$\begin{aligned}
 VNN &= 4\pi \int_0^{\infty} \frac{\text{sen}(g_{nn'} \rho_j)}{g_{nn'}} V_{at}(\rho_j) \rho_j d\rho_j - \\
 &- 4\pi \int_0^{R_j} \frac{\text{sen}(g_{nn'} \rho_j)}{g_{nn'}} \langle \rho_j V_{at}(\rho_j) \rangle_{m. e.} \rho_j d\rho_j
 \end{aligned}$$

$$\text{Teremos: } \int_{\Omega_0} X_n^* V X_n d\Omega = \sum_j e^{-i\vec{g}_{nn'} \cdot \vec{r}_j} \cdot VNN \quad \langle C.7 \rangle$$

$$\text{Lembrando que } V_{at}(\rho_j) = V_c(\rho_j) + V_x(\rho_j)$$

e usando a expressão (A.11) do Apêndice A obtemos:

$$\begin{aligned}
 VNN &= 4\pi \left[\int_0^{\infty} \frac{\text{sen}(g_{nn'} \rho_j)}{g_{nn'}} V_c(\rho_j) \rho_j d\rho_j - \right. \\
 &- \left. \int_0^{R_j} \frac{\text{sen}(g_{nn'} \rho_j)}{g_{nn'}} \langle \rho_j V_c(\rho_j) \rangle d\rho_j \right] + \\
 &+ DVX \left[\int_0^{\infty} \frac{\text{sen}(g_{nn'} \rho_j)}{g_{nn'}} \rho(\rho_j) \rho_j d\rho_j - \right. \\
 &- \left. \int_0^{R_j} \frac{\text{sen}(g_{nn'} \rho_j)}{g_{nn'}} \langle \rho_j \rho(\rho_j) \rangle d\rho_j \right] + \\
 &+ CVX.ONN \quad \langle C.8 \rangle
 \end{aligned}$$

onde $DVX = -3\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \frac{-}{\rho} \right]^{-2/3}$ (C.9)

$$CVX = -4\alpha \left[\frac{3}{8\pi} \frac{-}{\rho} \right]^{1/3} \quad (C.10)$$

$$(4) \quad \int_{\Omega_0} \nabla X_n^* \cdot \nabla X_{n'} \, d\Omega$$

Lembrando que na região externa X_n e $X_{n'}$ são ondas planas:

$$\nabla X_n^* = -i\vec{k}_n e^{-i\vec{k}_n \cdot \vec{r}}$$

$$\nabla X_{n'} = i\vec{k}_{n'} e^{+i\vec{k}_{n'} \cdot \vec{r}}$$

Portanto:

$$\int_{\Omega_0} \nabla X_n^* \cdot \nabla X_{n'} \, d\Omega = \vec{k}_n \cdot \vec{k}_{n'} \int_{\Omega_0} e^{-i\vec{g}_{nn'} \cdot \vec{r}} \, d\Omega$$

Esta integral já foi resolvida no item (2), de modo que teremos :

$$\int_{\Omega_0} \nabla X_n^* \cdot \nabla X_{n'} \, d\Omega = \sum_j e^{-i\vec{g}_{nn'} \cdot \vec{r}_j} \langle \vec{k}_n \cdot \vec{k}_{n'} \rangle_{ONN} \quad (C.11)$$

onde ONN já foi anteriormente definido em (C.6).

$$(5) \quad \int_S X_n^* \nabla X_I \hat{n} \, ds$$

Lembrando que a superfície de separação S é a soma de todas as superfícies esféricas :

$$\int_S X_n^* \nabla X_I \hat{n} \, ds = \sum_{j=1}^{N_{at}} \int_{S_j} X_n^* \nabla X_I \hat{n} \, ds_j$$

Usando as expressões (I.2) e (I.4) para escrever X_n^* e X_I respectivamente, teremos:

$$\int_S X_n^* \nabla X_I \hat{n} \, ds = \sum_{j=1}^{N_{at}} \int_{S_j} e^{i\vec{g}_{nn'} \cdot \vec{r}_j} \left[4\pi \sum_{l=0}^{\infty} (i^l)^* j_l(k_n R_j) \cdot \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{k}_n) Y_{lm}^*(\hat{\rho}_j) \right]$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial \rho_j} \sum_{l'=0}^{\infty} \frac{R_{n'l'}(\rho_j)}{R_{n'l'}(R_j)} i^{l'} j_{l'}(k_n R_j) (2l'+1) P_{l'}(\hat{k}_n \cdot \hat{\rho}_j) \right] ds_j$$

$$= \sum_{j=1}^{N_{at}} \int_{S_j} e^{i\vec{g}_{nn'} \cdot \vec{r}_j} \sum_{l,l'} i^{l'-l} j_l(k_n R_j) j_{l'}(k_n R_j) 4\pi \frac{R_{n'l'}(\rho_j)}{R_{n'l'}(R_j)}$$

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{k}_n) \sum_{m'=-l'}^{l'} Y_{l'm'}^*(\hat{k}_n) R_j^2 \int_{4\pi} Y_{lm}(\hat{\rho}_j) Y_{l'm'}^*(\hat{\rho}_j) \, dw_j$$

sendo $\int_{4\pi} Y_{lm}^*(\hat{\rho}_j) Y_{l'm'}(\hat{\rho}_j) \, dw_j = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$

Obtemos finalmente :

$$\int_S X_n^* \nabla X_I \hat{n} ds = \sum_j e^{-i\hat{E}_{nn'} \cdot \vec{r}_j} R_j^2 \sum_{l=0}^{\infty} 4\pi (2l+1) j_l(k_n R_j) j_l(k_{n'} R_j) P_l(\hat{k}_n \cdot \hat{k}_{n'}) \frac{R_{nl}(R_j)}{R_{nl}(R_j)}$$

ou ainda, podemos escrever :

$$\int_S X_n^* \nabla X_I \hat{n} ds = 4\pi \sum_j e^{-i\hat{E}_{nn'} \cdot \vec{r}_j} R_j^2 \sum_{l=0}^{\infty} b_{l n n'} L_{nl}(R_j) \quad (C.12)$$

onde $b_{l n n'}$ foi anteriormente definido em (C.3)

$$L_{nl}(R_j) = (2l+1) \frac{R_{nl}'(R_j)}{R_{nl}(R_j)} = (2l+1) \left[\frac{P_{nl}'(R_j)}{P_{nl}(R_j)} - \frac{1}{R_j} \right]$$

(C.13)

APÊNDICE D

SIMETRIA E TEORIA DE GRUPOS

Vimos, no capítulo I, que o nosso problema se resume, basicamente, à resolução numérica da equação secular:

$$\text{Det} \left\{ \Gamma_{nn'} \right\} = 0$$

A principal dificuldade está relacionada com a dimensão da matriz $\{\Gamma_{nn'}\}$ que por sua vez depende do número de APWs (vetores \vec{k} da rede recíproca) necessários na expansão da função de onda.

Por outro lado, para pontos de alta simetria da zona de Brillouin, os coeficientes A_n da expansão de $\psi(\vec{r})$ não são todos independentes. Assim, podemos diminuir consideravelmente a ordem da matriz $\{\Gamma_{nn'}\}$, utilizando combinações lineares de APWs como uma base ortonormal para expansão da função de onda.

Essa combinação linear é feita de tal forma que as novas funções de base (SAPW) apresentem características da simetria do ponto \vec{k} em consideração. Para tanto, utilizamos os operadores de projeção da teoria de grupos⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾.

D.1 OPERADOR DE PROJEÇÃO

Definimos operador de projeção ρ_{ij}^{Γ} através da expressão:

$$\rho_{ij}^{\Gamma} = \sum_{\alpha} \Gamma(\alpha)_{ij}^* [\alpha] \quad (D.1)$$

onde $[\alpha]$ é um operador do grupo do vetor de onda

$\Gamma(\alpha)_{ij}$ é o elemento da linha i e coluna j da matriz de representação $\Gamma(\alpha)$ do operador $[\alpha]$.

Definido dessa maneira, o operador de projeção ao ser aplicado numa função $\phi(\vec{k}, \vec{r})$ tem como resultado a projeção dessa função no subespaço das funções que possuem a simetria definida pelos operadores $[\alpha]$.

D.2 GRUPO ESPACIAL^(*)

Num cristal temos um conjunto de translações e rotações que mantém inalterada a configuração do cristal. A esse grupo de rotações (próprias ou impróprias) e translações dá-se o nome de grupo espacial.

Introduzimos então os operadores de Seitz⁽⁵⁰⁾, representados pelo símbolo $\{\alpha | \vec{t}_\alpha\}$ e que correspondem a rotações α seguidos de translações - \vec{t}_α .

$$\{\alpha | \vec{t}_\alpha\} = \alpha \vec{r} - \vec{t}_\alpha \quad (D.2)$$

onde \vec{t}_α é um vetor da rede de Bravais do cristal.

(*) O texto que se segue é baseado no manual "Descrição do Método APW na sua forma mais simples" - referência 43 .

Definimos ainda dois subgrupos importantes do grupo espacial:

(i) Grupo de translações : $\langle e | \vec{t}_a \rangle$

$$\text{onde } \langle e | \vec{t}_a \rangle \vec{r} = e\vec{r} + \vec{t}_a = \vec{r} + \vec{t}_a$$

(ii) Grupo de ponto : $\langle \alpha | 0 \rangle$

$$\text{onde } \langle \alpha | 0 \rangle \vec{r} = \alpha \vec{r}$$

O grupo espacial é dito simórfico se for possível escrever qualquer um de seus operadores como o produto de um operador do grupo de translações por um do grupo do ponto :

$$\langle \alpha | \vec{t}_a \rangle = \langle e | \vec{t}_a \rangle \cdot \langle \alpha | 0 \rangle \quad (\text{D.3})$$

D.3 GRUPO DE VETOR DE ONDA

O grupo do vetor de onda é definido pelo conjunto das operações $[\alpha]$ que mantem inalteradas as funções de onda $\phi(\vec{k}, \vec{r})$.

Lembrando que as funções $\phi(\vec{k}, \vec{r})$ devem satisfazer ao Teorema de Bloch⁽³⁷⁾, as operações $[\alpha]$ devem satisfazer à equação :

$$[\alpha] \vec{k} = \vec{k} + \vec{g}_\alpha \quad (\text{D.4})$$

onde \vec{k} é um ponto da zona de Brillouin e \vec{g}_α um vetor da rede recíproca.

D.3.1 Grupo Simórfico

Quando o grupo do vetor de onda for simórfico, podemos definir $[\alpha]$ como sendo somente a operação $\langle \alpha | 0 \rangle$ do grupo de ponto.

Aplicando a operação $\{\alpha\}$ a uma função de Bloch, teremos :

$$\begin{aligned} \{\alpha\} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r}) &= \langle \alpha | 0 \rangle e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\vec{r}) \\ &= e^{i\vec{k}\cdot\alpha^{-1}\vec{r}} u(\alpha^{-1}\vec{r}) \\ &= e^{i\alpha\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\alpha^{-1}\vec{r}) \end{aligned}$$

Notando que, $u(\alpha^{-1}(\vec{r} + \vec{t}_a)) = u(\alpha^{-1}\vec{r} + \alpha^{-1}\vec{t}_a)$

e sendo $\alpha^{-1}\vec{t}_a$ um vetor da rede direta, concluímos que $u(\alpha^{-1}\vec{r})$ é periódica e portanto $e^{i\alpha\vec{k}\cdot\vec{r}} u(\alpha^{-1}\vec{r})$ é uma função de Bloch pertencente ao ponto $\alpha\vec{k}$ da zona de Brillouin. Se $\alpha\vec{k} = \vec{k} + \vec{g}$, então $\alpha\vec{k}$ e \vec{k} serão equivalentes.

D.3.2 Grupo Assimórfico

Quando o grupo do ponto do cristal possui operações como plano de deslizamento ou eixo de parafuso, temos um grupo assimórfico.

No caso do silício (estrutura do diamante), temos um plano de deslizamento de tal forma que uma das redes FCC é transformada na outra pela operação

$$\langle m | \vec{t}_a \rangle = \left\{ JC_2(100) \mid -\frac{a}{4}(100) \right\} \quad (D.5)$$

Neste caso, a melhor maneira de definirmos uma operação do grupo do vetor de onda será :

$$\{\alpha\} = \sum_a C_a \left\{ \alpha | \vec{t}_a + \vec{t}_a \right\} \quad (D.6)$$

onde $\left\{ \alpha | \vec{t}_\alpha + \vec{t}_a \right\}$ pertence ao grupo espacial do cristal.

Definido desta maneira e lembrando que os operadores devem satisfazer às condições :

- (i) $[\alpha]$ comuta com o hamiltoniano;
- (ii) $[\alpha]$ satisfaz às propriedades translacionais das funções de Bloch;

obtemos então :

$$[\alpha] = \frac{C_\alpha}{N} \sum_a e^{-i\alpha \vec{k} \cdot (\vec{t}_\alpha + \vec{t}_a)} \left\{ \alpha | \vec{t}_\alpha + \vec{t}_a \right\}$$

onde N é o número de células unitárias do cristal

$|C_\alpha| = 1$ para que $[\alpha]$ seja um operador unitário.

Considerando a definição de uma APW, podemos deduzir o efeito da ação de $[\alpha]$ sobre uma APW, estudando a aplicação de $[\alpha]$ em uma onda plana.

$$\begin{aligned} [\alpha] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} &= \frac{C_\alpha}{N} \sum_a e^{-i\alpha \vec{k} \cdot (\vec{t}_\alpha + \vec{t}_a)} e^{i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot (\alpha | \vec{t}_\alpha + \vec{t}_a)^{-1} \vec{r}} \\ &= C_\alpha e^{i\alpha \vec{g} \cdot \vec{t}_\alpha} e^{i\alpha \vec{k} \cdot \vec{r}} \end{aligned}$$

Teremos assim :

$$[\alpha] X_n(\vec{k}, \vec{r}) = C_\alpha e^{i\alpha(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{t}_\alpha} X_n(\alpha \vec{k}, \vec{r}) \quad (D.7)$$

A partir dessa expressão para $[\alpha]$, juntamente com a definição (D.1) para o operador de projeção, obtemos as APWs simetrizadas (SAPW) que serão utilizadas na expansão da função de onda do elétron no cristal.

D.4 TRIVETORES E QUADRIVETORES

O conjunto de vetores de onda $\langle \vec{k}' \rangle$ tais que $\alpha \vec{k}' = \vec{k}$, para α pertencente ao grupo do ponto, define uma estrela de vetores.

Trivetor é a denominação dada ao conjunto de APWs correspondentes a uma estrela de vetores, sendo que no cálculo das SAPWs só nos interessam as combinações de APWs pertencentes a um mesmo trivetor que sejam linearmente independentes. Chegamos então à definição de quadrivetor $\langle k_x, k_y, k_z, j \rangle$ que corresponde a uma SAPW obtida a partir de um trivetor gerado pelo vetor $\langle k_x, k_y, k_z \rangle$ e correspondendo ao índice de coluna j da representação $\Gamma(\alpha)$ do grupo do ponto.

D.5 BREVE ESTUDO DO GRUPO O_h^7

O grupo espacial do silício (estrutura do diamante) é o O_h^7 , a rede de Bravais é cúbica de face centrada e o grupo do ponto é O_h .

Na Tabela D.1 temos as 48 operações do grupo O_h , sendo que as 24 primeiras (R_1 a R_{24} nas notações de Slater⁽⁵⁰⁾ e de Bouckaert, Smoluchowski e Wigner⁽⁵¹⁾) correspondem às operações do grupo T_d , e as 24 seguintes (R_{25} a R_{48}) são operações do grupo T_d seguidas de uma inversão (J) em relação ao centro do cubo.

Na Tabela Internacional há duas formas alternativas para se descrever o grupo espacial O_h^7 :

(i) um dos átomos da base é colocado na origem e o outro em $\frac{a}{4} (1,1,1)$.

Neste caso não há translações não-primitivas associadas às operações do grupo T_d , mas associadas às 24 operações restantes temos a translação não primitiva: $\vec{t}_\alpha = \frac{a}{4} (1,1,1)$

(ii) com a origem situada no ponto médio da reta que une os átomos, as translações não primitivas \vec{t}_α associadas às operações R_1 a R_{24} encontram-se na Tabela D.1^(*), bastando trocarmos os sinais dos \vec{t}_α correspondentes, no caso das operações R_{25} a R_{48} .

(*) Na Tabela D.1 os vetores \vec{t}_α foram expressos como múltiplos do fator $a/12$.

TABELA D.1

Ação das 48 operações do grupo O_h sobre o vetor de onda $k = (x, y, z)$

VETOR DE ONDA					
OPERAÇÃO (α)	α	\vec{t}_α	$\alpha\vec{k}$	$J\alpha$	$(J\alpha)\vec{k}$
E	R_1	(0, 0, 0)	(x, y, z)	R_{25}	(-x, -y, -z)
C_{4x}^2	R_2	(0, -3, -3)	(x, -y, -z)	R_{26}	(-x, y, z)
C_{4y}^2	R_3	(-3, 0, -3)	(-x, y, -z)	R_{27}	(x, -y, z)
C_{4z}^2	R_4	(-3, -3, 0)	(-x, -y, z)	R_{28}	(x, y, -z)
$C_3^1(1, 1, 1)$	R_5	(0, 0, 0)	(z, x, y)	R_{29}	(-z, -x, -y)
$C_3^2(-1, 1, 1)$	R_6	(-3, 0, -3)	(-z, -x, y)	R_{30}	(z, x, -y)
$C_3^2(1, -1, 1)$	R_7	(-3, -3, 0)	(z, -x, -y)	R_{31}	(-z, x, y)
$C_3^2(1, 1, -1)$	R_8	(0, -3, -3)	(-z, x, -y)	R_{32}	(z, -x, y)
$C_3^2(1, 1, 1)$	R_9	(0, 0, 0)	(y, z, x)	R_{33}	(-y, -z, -x)
$C_3^1(-1, 1, 1)$	R_{10}	(-3, -3, 0)	(-y, z, -x)	R_{34}	(y, -z, x)
$C_3^1(1, -1, 1)$	R_{11}	(0, -3, -3)	(-y, -z, x)	R_{35}	(y, z, -x)
$C_3^1(1, 1, -1)$	R_{12}	(-3, 0, -3)	(y, -z, -x)	R_{36}	(-y, z, x)
JC_4^3x	R_{13}	(-3, 0, -3)	(-x, -z, y)	R_{37}	(x, z, -y)
JC_4^1x	R_{14}	(-3, -3, 0)	(-x, z, -y)	R_{38}	(x, -z, y)
JC_4^3y	R_{15}	(-3, -3, 0)	(z, -y, -x)	R_{39}	(-z, y, x)
JC_4^1y	R_{16}	(0, -3, -3)	(-z, -y, x)	R_{40}	(z, y, -x)
JC_4^3z	R_{17}	(0, -3, -3)	(-y, x, -z)	R_{41}	(y, -x, z)
JC_4^1z	R_{18}	(-3, 0, -3)	(y, -x, -z)	R_{42}	(-y, x, z)
$m(y = z)$	R_{19}	(0, 0, 0)	(x, z, y)	R_{43}	(-x, -z, -y)
$m(y = -z)$	R_{20}	(0, -3, -3)	(x, -z, -y)	R_{44}	(-x, z, y)
$m(x = z)$	R_{21}	(0, 0, 0)	(z, y, x)	R_{45}	(-z, -y, -x)
$m(x = -z)$	R_{22}	(-3, 0, -3)	(-z, y, -x)	R_{46}	(z, -y, x)
$m(x = y)$	R_{23}	(0, 0, 0)	(y, x, z)	R_{47}	(-y, -x, -z)
$m(x = -y)$	R_{24}	(-3, -3, 0)	(-y, -x, z)	R_{48}	(y, x, -z)

APÊNDICE E

CONSTRUÇÃO DE UMA "LARGE UNIT CELLS"

A LUC é construída a partir das células originais de um cristal perfeito, de modo a resguardar ao máximo a configuração geométrica e, principalmente, procurando preservar a simetria anteriormente existente.

Basicamente, as LUCs podem ser obtidas de duas maneiras⁽²⁶⁾:

- (i) partindo do conjunto de vetores da rede (vetores primitivos de translação), definimos os novos vetores da rede através da relação:

$$\vec{A}_i = s_i \vec{a}_i \quad \text{com} \quad s_i = 1, 2, \dots$$

Dessa forma, os novos vetores da rede recíproca ficam definidos por: $\vec{b}'_i = \vec{b}_i / s_i$.

Esta transformação garante a similaridade entre as zonas de Brillouin. Entretanto, em geral, as LUCs assim formadas são muito grandes, dificultando bastante o cálculo de autoestados;

- (ii) definindo os vetores de base da nova rede como sendo múltiplos dos vetores de Bravais. Neste caso, frequentemente obtemos LUCs de dimensões menores, perdendo no entanto a similaridade entre as zonas de Brillouin.

E.1 - ESTUDO DE LUCs PARA UMA REDE FCC

Sendo o objetivo do nosso trabalho desenvolver o método LUC-APW para uma posterior aplicação no cálculo de bandas de energia do silício, faremos um breve estudo das possíveis alternativas para a construção de super-células em cristais FCC .

Em geral, a forma e o tamanho da LUC são tomados de modo a tornarem equivalentes os pontos de interesse da zona de Brillouin e o ponto γ ($\vec{k} = 0$) da zona de Brillouin reduzida⁽²⁶⁻²⁸⁾.

Nas TABELAS E.1 e E.2 temos os dados relativos a LUCs para uma rede FCC com dois átomos por célula, utilizando as duas formas de construção .

TABELA E.1

LUCs obtidas a partir dos vetores primitivos

VETORES DE BASE	VOLUME DA LUC	NUMERO DE ATOMOS NA LUC	PONTOS EQUIVALENTES A γ ($\vec{k} = 0$)
\vec{a}_1 \vec{a}_2 \vec{a}_3	1	AB	Γ
$2\vec{a}_1$ \vec{a}_2 \vec{a}_3	2	$A_2 B_2$	Γ, L
$2\vec{a}_1$ $2\vec{a}_2$ \vec{a}_3	4	$A_4 B_4$	$\Gamma, L, 2X$
$2\vec{a}_1$ $2\vec{a}_2$ $2\vec{a}_3$	8	$A_8 B_8$	$\Gamma, 3X, 4L$
$4\vec{a}_1$ $4\vec{a}_2$ $4\vec{a}_3$	64	$A_{64} B_{64}$	$\Gamma, 3X, 4L, 6W, 6\Delta, 12\Sigma$ + 32 pto internos

os volumes das LUCs são expressos como múltiplos do volume da célula primitiva original; os pontos $\Gamma, L, X, \Delta, W, \Sigma$ são pontos de simetria da zona de Brillouin.

TABELA E.2

LUCs obtidas a partir dos vetores de Bravais

VETORES DE BASE			VOLUME DA LUC	NUMERO DE ATOMOS NA LUC	PONTOS EQUIVALENTES A γ ($\vec{k} = 0$)
\vec{a}_1^B	\vec{a}_2^B	\vec{a}_3^B	4	$A_4 B_4$	$\Gamma, 3X$
$2\vec{a}_1^B$	\vec{a}_2^B	\vec{a}_3^B	8	$A_8 B_8$	$\Gamma, 3X, 2\Delta, 2W$
$2\vec{a}_1^B$	$2\vec{a}_2^B$	\vec{a}_3^B	16	$A_{16} B_{16}$	$\Gamma, 3X, 4\Delta, 4W, 4\Sigma$
$2\vec{a}_1^B$	$2\vec{a}_2^B$	$2\vec{a}_3^B$	32	$A_{32} B_{32}$	$\Gamma, 3X, 4L, 6\Delta, 6W, 12\Sigma$

E.2 - UM ESTUDO DA EQUIVALÊNCIA ENTRE PONTOS DA ZONA DE BRILLOUIN ORIGINAL E O PONTO γ ($\vec{k}' = 0$) DA ZONA REDUZIDA .

No nosso trabalho utilizamos super-células obtidas a partir dos vetores primitivos da rede, definindo os novos vetores de base através das relações :

$$\vec{A}_1 = 2 \vec{a}_1^B ; \quad \vec{A}_2 = 2 \vec{a}_2^B ; \quad \vec{A}_3 = 2 \vec{a}_3^B$$

O volume da LUC fica sendo $\Omega = 8 \Omega_0$, onde $\Omega_0 = a^3/4$ é o volume da célula de Wigner-Seitz do cristal original.

Os vetores da nova rede recíproca ficam sendo :

$$\vec{b}'_1 = \frac{1}{2} \vec{b}_1 ; \quad \vec{b}'_2 = \frac{1}{2} \vec{b}_2 ; \quad \vec{b}'_3 = \frac{1}{2} \vec{b}_3$$

Dessa forma, obtemos as relações:

$$\text{PONTO } \Gamma : \vec{k} = 0 \vec{b}_1 + 0 \vec{b}_2 + 0 \vec{b}_3 = 0 \vec{b}'_1 + 0 \vec{b}'_2 + 0 \vec{b}'_3$$

$$\text{PONTO X : } \vec{k} = \frac{1}{2} \vec{b}_1 + \frac{1}{2} \vec{b}_2 + 0 \vec{b}_3 = 1 \vec{b}'_1 + 1 \vec{b}'_2 + 0 \vec{b}'_3$$

$$\text{PONTO X : } \vec{k} = \frac{1}{2} \vec{b}_1 + 0 \vec{b}_2 + \frac{1}{2} \vec{b}_3 = 1 \vec{b}'_1 + 0 \vec{b}'_2 + 1 \vec{b}'_3$$

$$\text{PONTO X : } \vec{k} = 0 \vec{b}_1 + \frac{1}{2} \vec{b}_2 + \frac{1}{2} \vec{b}_3 = 0 \vec{b}'_1 + 1 \vec{b}'_2 + 1 \vec{b}'_3$$

$$\text{PONTO L : } \vec{k} = \frac{1}{2} \vec{b}_1 + 0 \vec{b}_2 + 0 \vec{b}_3 = 1 \vec{b}'_1 + 0 \vec{b}'_2 + 0 \vec{b}'_3$$

$$\text{PONTO L : } \vec{k} = 0 \vec{b}_1 + \frac{1}{2} \vec{b}_2 + 0 \vec{b}_3 = 0 \vec{b}'_1 + 1 \vec{b}'_2 + 0 \vec{b}'_3$$

$$\text{PONTO L : } \vec{k} = 0 \vec{b}_1 + 0 \vec{b}_2 + \frac{1}{2} \vec{b}_3 = 0 \vec{b}'_1 + 0 \vec{b}'_2 + 1 \vec{b}'_3$$

$$\text{PONTO L : } \vec{k} = \frac{1}{2} \vec{b}_1 + \frac{1}{2} \vec{b}_2 + \frac{1}{2} \vec{b}_3 = 1 \vec{b}'_1 + 1 \vec{b}'_2 + 1 \vec{b}'_3$$

O vetores \vec{k} correspondentes aos pontos Γ , L, X da antiga zona de Brillouin são escritos como combinações das novas bases \vec{b}'_1 , \vec{b}'_2 e \vec{b}'_3 com coeficientes inteiros, sendo, portanto, equivalentes ao ponto γ da zona reduzida.

APÊNDICE F

PROGRAMAS NUMÉRICOS

O processo numérico para cálculo de níveis de energia pelo método LUC - APW é composto de 4 programas que funcionam independentemente.

PROGRAMA MEDLUC

A partir dos valores do potencial coulombiano (V_c) e da densidade de cargas (ρ) fornecidos pelo programa de Herman e Skillman, este programa calcula as médias esféricas de V_c e ρ (equação A.9) e as transformadas de Fourier do potencial cristalino, chegando aos valores de VNN e ONN (equações C.6 e C.8).

PROGRAMA DELLUC

Utilizando as médias esféricas de V_c e ρ geradas pelo programa MEDLUC, este programa resolve a equação radial de Schrödinger, fornecendo como resultado os valores de $I_{nl}(R_j)$ e $L_{nl}(R_j)$ (equações C.4 e C.13).

PROGRAMA SYMLUC

A partir de dados de definição do grupo de vetor de onda do cristal, este programa calcula os coeficientes do operador de projeção (equação D.1) e fornece os quadrivetores para um conjunto de funções geradoras.

PROGRAMA APWLUC

Utilizando os resultados fornecidos pelos programas anteriores, aqui é montada a matriz do hamiltoniano (equação I.19) para um conjunto de valores de energias ϵ_0 (em geral da ordem de uma centena de energias), resolvendo a seguir a equação secular para valores de ϵ_v coincidentes com ϵ_0 .

PROGRAMA APWLUC MODIFICADO

É uma variação do programa anterior, utilizado somente quando o número de SAPW é muito grande. Neste caso, monta-se a matriz do hamiltoniano para somente um valor de ϵ_0 (cujo valor aproximado já foi determinado anteriormente com a utilização de um número menor de SAPWs), promovendo a seguir uma investigação minuciosa dos valores de ϵ_v em torno de ϵ_0 .

PROGRAMA MEDLUC

```

1 C*****
2 C  PROGRAMA PRINCIPAL PARA CALCULAR A MEDIA ESFERICA DA
3 C  DENSIDADE DE CARGAS E DO POTENCIAL COULOMBIANO (DA LINHA
4 C  84 A 157) E PARA ACHAR AS COMPONENTES DE FOURIER
5 C  DESTAS FUNCOES FORA DA ESFERA (DA LINHA 158 ATE O FIM).
6 C  SOBRE AS COMPONENTES DE FOURIER, OLHAR O ARTIGO DE
7 C          SCHLOSSER E MARCUS, FORMULA (A2.18).
8 C*****
9 C  FILE=5: LEITURA VIA TERMINAL OU ARQUIVO PRE-MONTADO
10 C FILE=6: SAIDA VIA IMPRESSORA OU ARQUIVO EM DISCO
11 C FILE=1: LEITURA DE ARQUIVO EM DISCO COM VALORES DE POTENCIAL
12 C FILE=2: LEITURA DE ARQUIVO EM DISCO COM VALORES DE DENS.CARGAS
13 C FILE=8: SAIDA EM DISCO COM VALORES DE VNN
14 C FILE=9: SAIDA EM DISCO COM VALORES DE ONN
15 C FILE=7: SAIDA EM DISCO COM VALORES DE CANN (MODULO DO VETOR GNN)
16 C FILE=03: SAIDA EM DISCO COM VALORES DE <VC>M.E.
17 C FILE=04: SAIDA EM DISCO COM VALORES DE <RO>M.E.
18 C*****
19 C
20     DIMENSION FUN(441,3,2),GUN(250,2),RFIM(3),CANN(360),ONN(360),
21     #           Z(3),NFIM(3),VNN(360),NTEXTO(40),RAIO(441)
22     COMMON NFUN(3),NSEC,RBLC(11,4),STEP(3),XINT(441,3,2)
23     OPEN(UNIT=5,FILE='MED5')
24     OPEN(UNIT=6,FILE='MED6')
25     READ(5,100) NTEXTO
26     WRITE(6,105) NTEXTO
27     READ(5,101) NEAD,NATOMS,NCA,ARESTA
28     WRITE(6,115) NATOMS,NEAD,ARESTA,NCA
29     PI=4.0*ATAN(1.00)
30     QUAPI=4.00*PI
31     DO 27 I=1,NEAD
32     READ(5,106) NZ,NFIM(I),NFUN(I)
33     WRITE(6,116) I,NZ,NFIM(I),NFUN(I)
34     27  Z(I)=FLOAT(NZ)
35     OPEN(UNIT=7,FILE='CANN')
36     DO 24 I=1,NCA
37     READ(7,108) CANN(I)
38     24  CONTINUE
39     CLOSE(UNIT=7)
40 C*****
41 C  ARESTA: PARAMETRO DA REDE ORIGINAL (EM UNIDADES DE AO)
42 C  FUN(I,J,1) = R*POTENCIAL
43 C  FUN(I,J,2) = 4*PI*DENSIDADE*R**2
44 C  NATOMS: NUMERO DE ATOMOS NA CELULA UNITARIA (LUC)
45 C  NEAD: NUMERO DE ESPECIES ATOMICAS DIFERENTES
46 C  NZ: NUMERO ATOMICO DA ESPECIE I
47 C  NFIM: INDICE CORRESP.AO RAIO DA ESFERA EM TORNO DO ATOMO I;
48 C  NFUN: NUMERO DE PONTOS ONDE DEFINIMOS FUN(I,J,K)
49 C  NCA: NUMERO DE VETORES K A SEREM USADOS NA TRANS.FOURIER
50 C  ICA: MODULO AO QUADRADO DO VETOR K (CARTESIANAS)
51 C*****

```

```

52     OPEN(UNIT=1,FILE='VC')
53     OPEN(UNIT=2,FILE='RO')
54     DO 30 I=1,NEAD
55     FUN(1,1,1)=-2.00*Z(1)
56     FUN(1,1,2)= 0.00
57     DO 30 J=2,441
58     READ(1,102) FUN(J,1,1)
59     30 READ(2,102) FUN(J,1,2)
60     CLOSE(UNIT=1)
61     CLOSE(UNIT=2)
62     DO 11 I=1,NEAD
63 C*****
64 C ESTABELECE PASSO INICIAL DA REDE .
65 C*****
66     STEP(1)=0.0025*0.88534138*(Z(1)**(-0.333333333))
67     FUN441=FUN(441,1,1)
68     DEN=2.00*Z(1)/(2.00*Z(1)+FUN441)
69     DO 12 J=1,441
70     12 FUN(J,1,1)=DEN*(FUN(J,1,1)-FUN441)
71     H=STEP(1)
72     R=0.00
73     K=1
74 C*****
75 C J: LOOP PARA OS 11 BLOCOS; L: LOOP PARA OS 40 PTOS DO BLC
76 C SE ESTAMOS LIDANDO COM DENS.DE CARGAS, DIVIDIMOS FUN POR 4PI*R
77 C*****
78     DO 13 J=1,11
79     DO 14 L=1,40
80     K=K+1
81     IF(K.GT.NFUN(1)) GO TO 2
82     R=R+H
83     IF(K.EQ.NFIM(1)) RFIM(1)=R
84     14 FUN(K,1,2)=FUN(K,1,2)/(QUAPI*R)
85     13 H=H+H
86     2 CONTINUE
87 C*****
88 C XINT= INTEGRAL DE FUN DE ZERO ATE R PARA TODOS OS RAIOS
89 C DA REDE. GUN SERA A FUNCAO FUN SOMADA NO CRISTAL E ES-
90 C FERICAMENTE SIMETRIZADA.
91 C*****
92     DO 5 IJ=1,2
93     K=1
94     H=STEP(1)
95     XINT(K,1,IJ)=0.00
96     DO 15 J=1,11
97     DO 16 L=1,40
98     K=K+1
99     IF(K.GT.NFUN(1)) GO TO 5
100     XINT(K,1,IJ)=XINT(K-1,1,IJ)+0.50*H*
101     # (FUN(K,1,IJ)+FUN(K-1,1,IJ))
102     16 CONTINUE
103     15 H=H+H
104     5 CONTINUE
105     H=STEP(1)
106     R=0.00

```

```

107          DO 18 J=1,11
108          R=R+40.0*H
109          RBLC(J,1)=R
110          18      H=H+H
111 C*****
112 C  RBLC SAO OS RAIOS FINAIS DOS ONZE BLOCOS.
113 C*****
114          11      CONTINUE
115          OPEN(UNIT=3,FILE='MEVC')
116          OPEN(UNIT=4,FILE='MERO')
117          OPEN(UNIT=8,FILE='VNN')
118          OPEN(UNIT=9,FILE='ONN')
119          DO 28 J=1,NEAD
120          READ(5,112) KEY,NPRI,NVEZ,NG,CVX,DVX
121          DO 17 L2=1,2
122          DO 17 L1=1,NG
123          17      GUN(L1,L2)=FUN(L1,NPRI,L2)
124          DO 22 I=1,NVEZ
125          READ(5,101) NSEC,NAT,NDIST
126 C*****
127 C  KEY=1: ATOMO EM ESTUDO GERA UMA CONFIGURACAO NOVA
128 C  NPRI: ESPECIE DO ATOMO CENTRAL
129 C  NVEZ: NUMERO DE CAMADAS DE VIZINHOS
130 C  NG: NUMERO DE PONTOS ONDE SERAO CALCULADOS GUN(I,J)
131 C  CVX: PARTE CONSTANTE DO POTENCIAL DE EXCHANGE
132 C  DVX: DERIVADA DO POT.EXCHANGE NO PONTO RO MEDIO
133 C  NSEC: ESPECIES DOS ATOMOS DA CAMADA VIZINHA
134 C  NAT: NUMERO DE ATOMOS NA CAMADA VIZINHA
135 C  NDIST: DISTANCIA**2 ENTRE O ATOMO CENTRAL E A CAMADA
136 C          (UNIDADE DE A/4)
137 C*****
138          DIST=FLOAT(NDIST)
139          DIST=0.25*ARESTA*SQRT(DIST)
140          DO 21 L2=1,2
141          H=STEP(NPRI)
142          R=0.00
143          RAI0(1)=0.00
144          K=1
145          DO 20 L1=1,11
146          DO 19 L=1,40
147          R=R+H
148          K=K+1
149          RAI0(K)=R
150          Y1=R+DIST
151          Y2=ABS(R-DIST)
152          IF(K.GT.NG) GO TO 21
153          GUN(K,L2)=GUN(K,L2)+(0.50/DIST)*NAT*
154          #          (ZINTER(Y1,L2)-ZINTER(Y2,L2))
155          19      CONTINUE
156          20      H=H+H
157          21      CONTINUE
158          22      CONTINUE
159          WRITE(6,113) NPRI

```

```

160      DO 31 I=1,NG
161      WRITE(6,103) I,RAIO(1),FUN(1,NPRI,1),GUN(1,1),FUN(1,NPRI,2),
162      #          GUN(1,2)
163      WRITE(3,108) GUN(1,1)
164      31 WRITE(4,108) GUN(1,2)
165      WRITE(6,109)
166      DO 23 I=1,NCA
167      CA=CANN(I)
168 C*****
169 C ICA E O QUADRADO DO VETOR K EM UNIDADES DE DOISPI/ARESTA
170 C CA E O MODULO DO VETOR K.
171 C*****
172      H=STEP(NPRI)
173      K=1
174      R=0.00
175      FANT1=0.00
176      FANT2=0.00
177      GANT1=0.00
178      GANT2=0.00
179      FOUF1=0.00
180      FOUF2=0.00
181      FOUG1=0.00
182      FOUG2=0.00
183 C*****
184 C FOUF E FOUG SAO AS TRANSF.DE FOURIER DE FUN E GUN.
185 C*****
186      IF(CA-1.0E-05) 33,33,34
187      33 DO 25 L=1,11
188          DO 26 M=1,40
189          K=K+1
190          IF(K.GT.NFUN(NPRI)) GO TO 3
191          R=R+H
192          SENQ=R
193          FOUF1=FOUF1+FANT1*H*0.5
194          FOUF2=FOUF2+FANT2*H*0.5
195          FANT1=SENO*FUN(K,NPRI,1)
196          FANT2=SENO*FUN(K,NPRI,2)
197          FOUF1=FOUF1+FANT1*H*0.5
198          FOUF2=FOUF2+FANT2*H*0.5
199          IF(K.GT.NFIM(NPRI)) GO TO 26
200          FOUG1=FOUG1+GANT1*H*0.5
201          FOUG2=FOUG2+GANT2*H*0.5
202          GANT1=SENO*GUN(K,1)
203          GANT2=SENO*GUN(K,2)
204          FOUG1=FOUG1+GANT1*H*0.5
205          FOUG2=FOUG2+GANT2*H*0.5
206          26 CONTINUE
207          25 H=H+H
208          3 ONN(1)=(ARESTA**3)/(4*NATOMS)-(QUAPI/3)*RFIM(NPRI)**3
209          GO TO 35
210          34 DO 36 L=1,11
211              DO 37 M=1,40
212              K=K+1
213              IF(K.GT.NFUN(NPRI)) GO TO 38
214              R=R+H

```

```

215          SENO=SIN(CA*R)/CA
216          FOUF1=FOUF1+FANT1*H*0.5
217          FOUF2=FOUF2+FANT2*H*0.5
218          FANT1=SENO*FUN(K,NPRI,1)
219          FANT2=SENO*FUN(K,NPRI,2)
220          FOUF1=FOUF1+FANT1*H*0.5
221          FOUF2=FOUF2+FANT2*H*0.5
222          IF(K.GT.NFIM(NPRI)) GO TO 37
223          FOUG1=FOUG1+GANT1*H*0.5
224          FOUG2=FOUG2+GANT2*H*0.5
225          GANT1=SENO*GUN(K,1)
226          GANT2=SENO*GUN(K,2)
227          FOUG1=FOUG1+GANT1*H*0.5
228          FOUG2=FOUG2+GANT2*H*0.5
229      37      CONTINUE
230      36      H=H+H
231      38      CAR=CA*RFIM(NPRI)
232          ONN(1)=QUAPI/(CA**3)*(CAR*COS(CAR)-SIN(CAR))
233      35      VNN(1)=QUAPI*(FOUF1-FOUG1)+DVX*(FOUF2-FOUG2)+
234          #          CVX*ONN(1)
235          WRITE(6,104) CANN(1),FOUF1,FOUG1,FOUF2,FOUG2
236      23      CONTINUE
237          DO 32 I=1,NCA
238          WRITE(8,108) VNN(I)
239      32      WRITE(9,108) ONN(I)
240          WRITE(6,114) NPRI,NVEZ,NG,CVX,DVX
241          WRITE(6,110)
242          DO 29 I=1,NCA
243      29      WRITE(6,111) CANN(I),VNN(I),ONN(I)
244      28      CONTINUE
245          CLOSE(UNIT=3)
246          CLOSE(UNIT=4)
247          CLOSE(UNIT=5)
248          CLOSE(UNIT=6)
249          CLOSE(UNIT=8)
250          CLOSE(UNIT=9)
251          STOP
252      100      FORMAT(40A2)
253      101      FORMAT(3I4,2E14.7)
254      102      FORMAT(E17.10)
255      103      FORMAT(1X,13,E13.7,4(E14.7))
256      104      FORMAT(3X,5E14.7)
257      105      FORMAT(5X,40A2)
258      106      FORMAT(3I4)
259      107      FORMAT(20I3,/,20I3,/,20I3,/20I3)
260      108      FORMAT(E14.7)
261      109      FORMAT(1X,/,8X,'CANN',10X,'FOUF1',9X,'FOUG1',9X,'FOUF2',
262          #          9X,'FOUG2',/)
263      110      FORMAT(10X,'CANN(1)',8X,'VNN(1)',9X,'ONN(1)')
264      111      FORMAT(6X,E14.7,1X,E14.7,1X,E14.7)
265      112      FORMAT(4I4,2E14.7)
266      113      FORMAT(1X,/,41X,'*** ATOMO NO.',12,' ***',/,38X,
267          #          'RESULTADOS DA MEDIA ESFERICA',/,3X,'I',3X,'RAIO(1)',
268          #          10X,'VC',10X,'ME[VC]',10X,'RO',10X,'ME[RO]',/)

```

```

269 114 FORMAT(1X,///,5X,'ESPECIE DO ATOMO CENTRAL:',13,/,
270 # 5X,'NUMERO DE CAMADAS DE VIZINHOS:',13,/,
271 # 5X,'NUM. PONTOS PARA DEFINICAO DE GUN(I,J):',13,/,
272 # 5X,'CVX=',D14.7, ' DVX=',D14.7,/)
273 115 FORMAT(1X,///,10X,'NUMERO DE ATOMOS NA CELULA UNITARIA:',13,/,
274 # 10X,'TIPOS DE ATOMOS PRESENTES NA CELULA:',13,/,
275 # 10X,'PARAMETRO DE REDE:',D14.7,/,
276 # 10X,'NUMERO DE VETORES GNN CALCULADOS:',13)
277 116 FORMAT(10X,'ATOMO TIPO',12,': NUMERO ATOMICO Z =',13,/,
278 # 24X,'INDICE DO RAO DA ESFERA NFIM =',14,/,
279 # 24X,'NUMERO DE VALORES DE VC E RO LIDOS NFUN =',14)
280 END
281 C
282 C*****
283 C FUNCTION ZINTER: INTERPOLA A INTEGRAL XINT NO VALOR Y (R)
284 C*****
285 C
286 FUNCTION ZINTER(Y,L)
287 COMMON NFUN(3),NSEC,RBLC(11,4),STEP(3),XINT(441,3,2)
288 C*****
289 C DETERMINACAO DO BLOCO ONDE SE ENCAIXA Y
290 C*****
291 DO 10 I=1,11
292 IF(Y.GE.RBLC(I,NSEC)) GO TO 10
293 H=STEP(NSEC)*(2**(I-1))
294 K=1+40*I
295 R=RBLC(I,NSEC)
296 GO TO 20
297 10 CONTINUE
298 C*****
299 C CASO Y SE ENCONTRE FORA DOS BLOCOS, ZINTER=XINT(441)
300 C*****
301 25 ZINTER=XINT(441,NSEC,L)
302 RETURN
303 C*****
304 C DETERMINACAO DO INTERVALO ONDE SE ENCAIXA Y DENTRO DO BLOCO
305 C*****
306 20 DO 30 I=1,40
307 R=R-H
308 K=K-1
309 IF(Y.LT.R) GO TO 30
310 GO TO 40
311 30 CONTINUE
312 40 IF(K.GE.NFUN(NSEC)) GO TO 25
313 ZINTER=XINT(K,NSEC,L)+(Y-R)*(XINT(K+1,NSEC,L)-XINT(K,NSEC,L))/H
314 RETURN
315 END

```

PROGRAMA DELLUC

```

1 C*****
2 C  PROGRAMA PARA CALCULAR AS DERIVADAS LOGARITMICAS
3 C*****
4 C  KEY=1: IMPRESSAO DOS RESULTADOS VIA TERMINAL
5 C  NEAD: NUMERO DE CONFIGURACOES DE VIZINHANCA DIFERENTES
6 C  NG: NUMERO DE PONTOS ONDE DEFINIMOS VC(K) E RO(K)
7 C  NFIM: PONTO CORRESPONDENTE AO RAI0 DA ESFERA
8 C  NZ: NUMERO ATOMICO
9 C  NLAMB: NUMERO MAXIMO DE LAMBDA S
10 C  NE: NUMERO DE ENERGIAS
11 C  EMIN: VALOR MINIMO DE ENERGIA
12 C  DE: ACRESCIMO NOS VALORES DE ENERGIAS
13 C  RFIM: RAI0 DA ESFERA
14 C  VC(K): MEDIA ESFERICA <R*VC>
15 C  RO(K): MEDIA ESFERICA <R*RO>
16 C  6*[3/(8*PI)]**(1/3) = 2.954235
17 C  VX = 6*ALFA*[3*RO/(8*PI)]**(1/3)
18 C*****
19 C  FILE=3: LEITURA DE ARQUIVO EM DISCO COM MEVC
20 C  FILE=4: LEITURA DE ARQUIVO EM DISCO COM MERO
21 C  FILE=10: SAIDA EM DISCO COM VALORES DE EO,RE(1),XLE(1)
22 C  FILE=5: LEITURA VIA TERMINAL OU ARQUIVO ADEQUADO
23 C  FILE=6: SAIDA VIA IMPRESSORA OU ARQUIVO ADEQUADO
24 C*****
25 C
26      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
27      DIMENSION F(250,10,2),VC(250),RO(250),P(250),RE(10,2),XLE(10,2)
28      #          ,P2(10,2),TEXTO(30),ZZ(2),HE(2),NF(2),RFIM(2)
29      OPEN(UNIT=3,FILE='MEVC')
30      OPEN(UNIT=4,FILE='MERO')
31      OPEN(UNIT=5,FILE='DEL5')
32      OPEN(UNIT=6,FILE='DEL6')
33      READ(5,100) TEXTO
34      READ(5,102) NEAD,NLAMB,NE,EMIN,DE
35      WRITE(6,101) TEXTO
36      NLAMB1=NLAMB-1
37      WRITE(6,103) NEAD,NLAMB1,NE,EMIN,DE
38      E=EMIN
39      DO 1 IJ=1,NEAD
40      READ(5,104) NZ,NG,NFIM,ALFA
41      NF(IJ)=NFIM
42      DO 2 K=1,NG
43      READ(3,106) VC(K)
44      2 READ(4,106) RO(K)
45      Z=DFLOAT(NZ)
46      ZZ(IJ)=Z
47      H1=0.0025D+00*0.88534138D+00*(Z**(-0.333333333))
48      HE(IJ)=H1
49      R=0.0D+00
50      K=1
51      H=H1

```



```

52      DO 13 L=1,11
53          DO 14 M=1,40 .
54              R=R+H
55              K=K+1
56              IF(K.GT.NFIM) GO TO 15
57      14      P(K)=VC(K)-2.954235066D+00*ALFA*((R*R*RO(K))*O.3333333333)
58              H=H+H
59      13      CONTINUE
60      15      Z1=(P(2)+2.0D+00*Z)/H1
61              H1=1.0D+00
62              DO 5 I=1,NLAMB
63                  XL=DFLOAT(I)
64                  A1=-Z/XL
65                  A2=(Z1-2.0D+00*Z*A1-E)/(4.0D+00*XL+2.0D+00)
66                  H1=H1*H1
67                  P2(1,IJ)=H1*(1.0D+00+H1*(A1+A2*H1))
68                  R=0.0D+00
69                  HSQ12=H1**2/12.0D+00
70                  K=1
71                  H=H1
72                  XX=XL*(XL-1.0D+00)
73                      DO 4 L=1,11
74                          DO 3 M=1,40
75                              R=R+H
76                              K=K+1
77                              IF(K.GT.NFIM) GO TO 5
78      3          F(K,I,IJ)=((P(K)+XX/R)/R)*HSQ12
79                      H=H+H
80      4          HSQ12=4.0D+00*HSQ12
81      5          RFIM(IJ)=R-H
82      WRITE(6,105) NZ,ALFA,NG,NFIM,RFIM(IJ)
83      1      CONTINUE
84          CLOSE(UNIT=3)
85          CLOSE(UNIT=4)
86          OPEN(UNIT=10,FILE='ERX')
87          WRITE(6,107)
88 C*****
89 C LOOP PARA OS NE VALORES DA ENERGIA
90 C*****
91      DO 10 J=1,NE
92 C*****
93 C LOOP PARA OS NEAD ESPECIES ATOMICAS DIFERENTES
94 C*****
95      DO 9 IJ=1,NEAD
96          NFIM=NF(IJ)
97          Z=ZZ(IJ)
98          H1=HE(IJ)
99 C*****
100 C LOOP PARA OS NLAMB VALORES DE LAMBDA
101 C*****
102      DO 8 I=1,NLAMB
103          HSQ12=H1**2/12.0D+00
104          UM=0.0D+00
105          EE=E*HSQ12

```



```
106          IF(1.EQ.1) UM=2.0D+00*Z*HSQ12
107          IF(1.EQ.2) UM=-2.0D+00*HSQ12
108          DOIS=P2(1,1J)*(1.0D+00-F(2,1,1J)+EE)
109          A=-12.0D+00*UM
110          ZERO=UM+UM-DOIS+A
111          P(1)=0.0D+00
112 C*****
113 C  INTEGRA A EQUACAO DE SCHRODINGER
114 C*****
115          K=1
116          H=H1
117          XINT=0.0D+00
118          DELTA=0.0D+00
119          DO 7 L=1,11
120              DO 6 M=1,40
121                  K=K+1
122                  F2=F(K,1,1J)-EE
123                  DOIS=UM+UM-ZERO+A
124                  P(K)=DOIS/(1.0D+00-F2)
125                  XINT=XINT+0.5D+00*H*(P(K-1)**2+P(K)**2)
126                  IF(K.NE.NFIM) GO TO 11
127                  XLE(1,1J)=(2*I-1)*XINT/(P(K)**2)
128                  LL=NFIM-40*(NFIM/40)
129                  PANT=P(K-2)
130                  IF(LL.EQ.2) PANT=P(K-3)
131                  GO TO 12
132          11      ZERO=UM
133                  UM=DOIS
134          6      A=12.0D+00*(P(K)-UM)
135                  A=4.0D+00*A
136                  UM=P(K)*(1.0D+00-4.0D+00*(F(K,1,1J)-EE))
137                  ZERO=P(K-2)*(1.0D+00-4.0D+00*(F(K-2,1,1J)-EE))
138                  EE=4.0D+00*EE
139          7      H=H+H
140          12      CONTINUE
141 C*****
142 C  CALCULO DA DERIVADA LOGARITMICA
143 C*****
144          DP=27.0D+00*P(K)-3.0D+00*PANT-20.0D+00*DOIS+4.0D+00*ZERO
145          #      -8.0D+00*UM
146          DP=DP/(6.0D+00*H*P(K))
147          8      RE(1,1J)=(2*I-1)*(DP-1.0D+00/RFIM(1J))
148          P2(1,1J)=P2(1,1J)-DE*(H1**3)/6.0D+00
149          9      CONTINUE
150          WRITE(10,109) E
151          WRITE(6,108) E,XLE(1,1),RE(1,1),RE(2,1),RE(3,1),RE(4,1),RE(5,1)
152          DO 20 I=1,NLAMB
153              DO 20 K=1,NEAD
154          20      WRITE(10,110) RE(1,K),XLE(1,K)
155          10      E=E+DE
156          CLOSE(UNIT=5)
157          CLOSE(UNIT=6)
158          CLOSE(UNIT=10)
159          100  FORMAT(30A2)
160          101  FORMAT(5X,30A2)
```

```
161 102 FORMAT(3I4,2D14.7)
162 103 FORMAT(1X,/,5X,'NO.ESP.ATOMICAS:',12,' L MAXIMO=',13,/,
163 # 5X,'NO. ENERGIAS=',13,' E.MIN.=',
164 # D14.7,' DE=',D14.7,/,1X)
165 104 FORMAT(3I4,D14.7)
166 105 FORMAT(5X,'NUMERO ATOMICO Z=',13,' FATOR ALFA DE SHWARZ=',
167 # D14.7,/,5X,'NO.DE PONTOS NG=',13,' NFIM=',13,
168 # ' RFIM=',D14.7,/)
169 106 FORMAT(D14.7)
170 107 FORMAT(3X,'ENERGIA',2X,'XLE(0,1)',3X,'RE(0,1)',3X,'RE(1,1)',
171 # 3X,'RE(2,1)',3X,'RE(3,1)',3X,'RE(4,1)')
172 108 FORMAT(7(1X,D9.3))
173 109 FORMAT(D14.7)
174 110 FORMAT(D14.7,/,D14.7)
175 STOP
176 END
```

PROGRAMA SYMLUC

```

1 C*****
2 C  PROGRAMA PRINCIPAL PARA ESTUDO DE SIMETRIAS.
3 C  CONTROLA FLUXO LOGICO DAS OPERACOES ATRAVES DE LOGI.
4 C  OPERACOES E VETORES EM SIST.COORD.ORTOGONAIS
5 C*****
6 C  FILE=11: SAIDA COM VALORES DE ((LA(K,J,I),J=1,3),K=1,3)
7 C  FILE=12: SAIDA COM VALORES DE QUADRIVETORES
8 C  FILE=13: SAIDA COM AS MATRIZES DE REPRESENTACAO
9 C  FILE=5: LEITURA ARQUIVO OH...MONTADO VIA TERMINAL
10 C FILE=6: SAIDA PARA IMPRESSORA
11 C*****
12 C
13     DIMENSION LOGI(18),NOME(30)
14     OPEN(UNIT=5,FILE='SYM5')
15     OPEN(UNIT=6,FILE='SYM6')
16     READ(5,25) NOME
17     WRITE(6,26) NOME
18     READ(5,11) (LOGI(I),I=1,18)
19     DO 20 J=1,18
20     IF(LOGI(J).EQ.99) GO TO 33
21     IF(LOGI(J).EQ.1) CALL GRUPO
22     IF(LOGI(J).EQ.2) CALL REPRES
23     IF(LOGI(J).EQ.3) CALL TRIVET
24     IF(LOGI(J).EQ.4) CALL QUADRI
25     IF(LOGI(J).EQ.21) CALL SAIGRU
26     IF(LOGI(J).EQ.22) CALL SAIREP
27     IF(LOGI(J).EQ.23) CALL SAITRI
28     IF(LOGI(J).EQ.24) CALL SAIQUA
29     20 CONTINUE
30     33 CLOSE(UNIT=5)
31     CLOSE(UNIT=6)
32     STOP
33     11 FORMAT(18I3)
34     25 FORMAT(30A2)
35     26 FORMAT(//,10X,30A2)
36     END
37 C
38 C*****
39 C  SUBROUTINE GRUPO: ACHA O GRUPO DO VETOR DE ONDA
40 C  NGRU: NUMERO DE OPERACOES DO GRUPO
41 C  NGER: NUMERO DE OPERACOES QUE GERAM O GRUPO
42 C  LA: ACAO DO OPERADOR R SOBRE O VETOR K
43 C  NN: (RK-K)=SOMATORIA DE NN(I)*B(I) (COORD.ORTOGONAIS)
44 C  M: TALFA=SOMATORIA (1A3) DE (M(I)/12)*A(I) (COORD.ORT.)
45 C  L: EXP(i*PI/12*L)=CALFA(COEF.EXPANSAO EM ONDAS PLANAS)
46 C  NPROD: DEFINE A TABELA DE MULTIPLICACAO DO GRUPO
47 C  NORD: NUMERO DE ORDEM DOS OPERADORES DO GRUPO
48 C*****
49 C
50     SUBROUTINE GRUPO
51     DIMENSION LA(3,3,48),M(3,48),L(48),NN(3,48),NPROD(48),NORD(48)

```

```

52     COMMON/UM/LA,M,NN,L,NGRU
53     READ(5,101) NGRU,NGER
54     READ(5,101) (NORD(I),I=1,NGRU)
55     DO 10 I=1,NGER
56     IJ=NORD(I)
57     10 READ(5,101) ((LA(J,K,IJ),K=1,3),J=1,3),(NN(J,IJ),J=1,3),
58     #           (M(J,IJ),J=1,3),L(IJ)
59     MAIS=NGER+1
60     READ(5,101) (NPROD(I),I=MAIS,NGRU)
61     DO 13 JL=MAIS,NGRU
62     NPRI=NPROD(JL)/100
63     NSEC=NPROD(JL)-100*NPRI
64     NPRI=NORD(NPRI)
65     NSEC=NORD(NSEC)
66     I=NORD(JL)
67     DO 15 J=1,3
68     DO 17 K=1,3
69     LA(J,K,I)=0
70     DO 17 LJ=1,3
71     17 LA(J,K,I)=LA(J,K,I)+LA(J,LJ,NPRI)*LA(LJ,K,NSEC)
72     M(J,I)=M(J,NSEC)
73     DO 15 IL=1,3
74     M(J,I)=M(J,I)+M(IL,NPRI)*LA(IL,J,NSEC)
75     15 CONTINUE
76     L(I)=L(NPRI)+L(NSEC)
77     DO 23 J=1,3
78     23 L(I)=L(I)+2*M(J,NPRI)*NN(J,NSEC)
79     DO 13 J=1,3
80     NN(J,I)=NN(J,NPRI)
81     DO 13 K=1,3
82     13 NN(J,I)=NN(J,I)+LA(J,K,NPRI)*NN(K,NSEC)
83     RETURN
84     101 FORMAT(16I4)
85     END
86 C
87 C*****
88 C SUBROUTINE REPRES: ACHA AS MATRIZES DA REPRESENTACAO
89 C NEST: NUMERO DE DIFERENTES K NA EXPANSAO DA ONDA PLANA
90 C NIM: DIMENSAO DA REPRESENTACAO
91 C LST: k=SOMATORIA DE LST*B+K(Z.B.)
92 C AA,BB: D(I,J)=AA+iBB COM FI=SOMATORIA D(I,J)*EXP(iK*R)
93 C*****
94 C
95     SUBROUTINE REPRES
96     DIMENSION A(4,4,48),D(48,5),LST(3,48),LA(3,3,48),M(3,48),L(48)
97     #           ,ITRI(3,100),NN(3,48),NOYES(4,100)
98     COMPLEX A,D,ESCA
99     COMMON/UM/ LA,M,NN,L,NGRU
100    COMMON/DOIS/ A,NOYES,ITRI,MM,NIM
101    COMMON/TRES/ D,ESCA,LST,NEST
102    READ(5,100) NEST,NIM
103    100 FORMAT(3I4,2F10.7)
104    DO 10 I=1,NEST
105    READ(5,100) (LST(J,I),J=1,3),AA,BB
106    10 D(I,1)=CMPLX(AA,BB)

```

```

107     MMM=1
108     IF(MMM.EQ.NIM) GO TO 21
109         DO 12 I=1,NGRU
110             CALL RODA(I,1)
111                 DO 13 J=1,MMM
112                     CALL ESCALA(J,5)
113                         DO 13 K=1,NEST
114                             D(K,5)=D(K,5)-ESCA*D(K,J)
115                                 CALL ACERTA(D(K,5))
116     13     CONTINUE
117         CALL ESCALA(5,5)
118         ORM=REAL(ESCA)
119         IF(ABS(ORM).LT.(1.0E-04)) GO TO 12
120         MMM=MMM+1
121         ORM=ORM**(-0.5)
122             DO 14 J=1,NEST
123     14     D(J,MMM)=ORM*D(J,5)
124         IF(MMM.EQ.NIM) GO TO 21
125     12     CONTINUE
126     21     DO 15 I=1,NGRU
127             DO 15 J=1,NIM
128                 CALL RODA(I,J)
129                 DO 15 K=1,NIM
130                     CALL ESCALA(K,5)
131                     A(K,J,I)=ESCA
132     15     CONTINUE
133     RETURN
134     END
135 C
136 C*****
137 C SUBROUTINE RODA: RODA QUADRIVETORES (ONDAS PLANAS SIMETRIZADAS)
138 C MUDA OS COEFICIENTES D(K,J) DA FUNCAO FI(J) CORRESPONDENTE A
139 C OPERACAO I E OS ARMAZENA EM D(K,5). PORTANTO FI(5)=R(I)FI(J).
140 C*****
141 C
142     SUBROUTINE RODA(I,JJ)
143     DIMENSION D(48,5),NNN(3),NN(3,48),LA(3,3,48),LST(3,48),L(48)
144     #           ,M(3,48)
145     COMPLEX D,ESCA
146     COMMON/UM/ LA,M,NN,L,NGRU
147     COMMON/TRES/ D,ESCA,LST,NEST
148     PI=4.0*ATAN(1.0)
149     DO 11 I=1,NEST
150         DO 12 J=1,3
151             NNN(J)=NN(J,I)
152             DO 12 K=1,3
153     12     NNN(J)=NNN(J)+LA(J,K,I)*LST(K,I)
154             DO 13 J=1,NEST
155                 NAUX=0
156                 DO 14 K=1,3
157     14     NAUX=NAUX+(NNN(K)-LST(K,J))*2
158                 IF(NAUX.EQ.0) GO TO 15
159     13     CONTINUE
160     WRITE(6,200) I,II,JJ,NAUX

```

```

161 200 FORMAT(5X,'PROBLEMA EM RODA : I=',12,' II=',12,' JJ=',12,
162 # ' NAUX=',14)
163 15 NAUX=L(II)
164 DO 16 K=1,3
165 16 NAUX=NAUX+LST(K,I)*M(K,II)*2
166 NAUX=- (NAUX/24)*24+NAUX
167 XNAUX=FLOAT(NAUX)
168 XNAUX=XNAUX*PI/12.
169 D1=COS(XNAUX)
170 D2=SIN(XNAUX)
171 D(J,5)=CMPLX(D1,D2)*D(1,JJ)
172 11 CALL ACERTA(D(J,5))
173 RETURN
174 END
175 C
176 C*****
177 C SUBROUTINE ESCALA: PRODUTO ESCALAR <FI(J)!FI(5)>=<FI(J)!R(1)F(1)>
178 C*****
179 C
180 SUBROUTINE ESCALA(II,JJ)
181 DIMENSION LST(3,48),D(48,5)
182 COMPLEX D,ESCA
183 COMMON/TRES/ D,ESCA,LST,NEST
184 ESCA=CMPLX(0.,0.)
185 DO 11 I=1,NEST
186 ESCA=ESCA+CONJG(D(1,II))*D(1,JJ)
187 11 CALL ACERTA(ESCA)
188 RETURN
189 END
190 C
191 C*****
192 C SUBROUTINE TRIVET: GERA LISTA DE TRIVETORES
193 C MAX: NUMERO DE TRIVETORES A SEREM GERADOS.
194 C*****
195 C
196 SUBROUTINE TRIVET
197 DIMENSION ITRI(3,100),NNN(3),LA(3,3,48),NN(3,48),LST(3,48),
198 # L(48),NOYES(4,100),M(3,48),D(48,5),A(4,4,48)
199 COMPLEX A,D,ESCA
200 COMMON/UM/ LA,M,NN,L,NGRU
201 COMMON/DOIS/ A,NOYES,ITRI,MM,NJM
202 COMMON/TRES/ D,ESCA,LST,NEST
203 READ(5,101) MAX
204 101 FORMAT(I4)
205 MM=1
206 DO 9 I=1,3
207 9 ITRI(I,MM)=0
208 MODULO=0
209 11 MODULO=MODULO+1
210 ODUL=FLOAT(MODULO)
211 MID=INT(SQRT(ODUL)+(1.0E-05))
212 LIM=2*MID+1
213 DO 14 I=1,LIM
214 NNN(1)=I-MID-1
215 ODUL=FLOAT(MODULO-(NNN(1)**2))

```

```

216         IF(ODUL.NE.O.) GO TO 12
217         NNN(2)=0
218         NNN(3)=0
219         CALL NOUTRO(NNN)
220 C*****
221 C  A SUBROUTINE NOUTRO VERIFICA SE NNN E UM NOVO TRIVETOR
222 C  OU NAO. EM CASO AFIRMATIVO A LISTA ITRI E MM.
223 C*****
224         IF(MM.EQ.MAX) GO TO 54
225         GO TO 14
226     12     MJD=INT(SQRT(ODUL)+1.OE-05)
227         IF(MJD.EQ.O) GO TO 14
228         LJM=2*MJD+1
229         DO 24 J=1,LJM
230         NNN(2)=J-MJD-1
231         ODUL=FLOAT(MODULO-(NNN(1)**2+NNN(2)**2))
232         IF(ODUL.NE.O.) GO TO 44
233         NNN(3)=0
234         CALL NOUTRO(NNN)
235         IF(MM.EQ.MAX) GO TO 54
236         GO TO 24
237     44     MKD=INT(SQRT(ODUL)+1.OE-05)
238         NNN2=(NNN(1)**2+NNN(2)**2+MKD**2)
239         IF(MODULO.NE.NNN2) GO TO 24
240         KSIG=-1
241         NNN(3)=MKD
242         DO 34 K=1,2
243         NNN(3)=NNN(3)*K SIG
244         CALL NOUTRO(NNN)
245         IF(MM.EQ.MAX) GO TO 54
246     34     CONTINUE
247     24     CONTINUE
248     14     CONTINUE
249         GO TO 11
250     54     CALL ORDENA
251         RETURN
252         END
253 C
254 C*****
255 C  SUBROUTINE NOUTRO: SELECIONA NOVOS TRIVETORES
256 C*****
257 C
258         SUBROUTINE NOUTRO(NNN)
259         DIMENSION LA(3,3,48), NN(3,48), NNN(3), ITRI(3,100), M(3,48),
260         #         LST(3,48), L(48), NOYES(4,100), D(48,5), A(4,4,48),
261         #         NXYZ(3)
262         COMPLEX A,D,ESCA
263         COMMON/UM/ LA,M,NN,L,NGRU
264         COMMON/DOIS/ A,NOYES,ITRI,MM,NIM
265         COMMON/TRES/ D,ESCA,LST,NEST
266         NXYZ(1)=-NNN(1)+NNN(2)+NNN(3)
267         NXYZ(2)= NNN(1)-NNN(2)+NNN(3)
268         NXYZ(3)= NNN(1)+NNN(2)-NNN(3)

```



```

269      DO 15 I1=1,NGRU
270      DO 15 JJ=1,MM
271      NAUX=0
272          DO 16 KK=1,3
273              MAUX=-NXYZ(KK)+NN(KK,I1)
274              DO 17 LL=1,3
275      17          MAUX=MAUX+LA(KK,LL,I1)*ITRI(LL,JJ)
276      16          NAUX=NAUX+(MAUX**2)
277          IF(NAUX.EQ.0) RETURN
278      15          CONTINUE
279      MM=MM+1
280          DO 18 KK=1,3
281      18          ITRI(KK,MM)=NXYZ(KK)
282      RETURN
283      END
284 C
285 C*****
286 C SUBROUTINE ORDENA: COLOCA A LISTA DE TRIVETORES EM ORDEM
287 C          CRESCENTE DE MODULO.
288 C*****
289 C
290      SUBROUTINE ORDENA
291      DIMENSION ITRI(3,100),IMOD(100),IHELP(3),NOYES(4,100),A(4,4,48)
292      COMPLEX A
293      COMMON/DOIS/ A,NOYES,ITRI,MM,NIM
294      NITRI=MM
295          DO 10 I=1,MM
296              IMOD(I)=0
297              DO 10 J=1,3
298      10          IMOD(I)=IMOD(I)+ITRI(J,I)**2
299      9          IREF=0
300              DO 11 I=1,NITRI
301                  IF(IMOD(I).LT.IREF) GO TO 11
302                  IREF=IMOD(I)
303                  IM=I
304      11          CONTINUE
305              IF(IM.EQ.NITRI) GO TO 12
306              DO 13 J=1,3
307                  IHELP(J)=ITRI(J,NITRI)
308                  ITRI(J,NITRI)=ITRI(J,IM)
309      13          ITRI(J,IM)=IHELP(J)
310                  IMOD(IM)=IMOD(NITRI)
311                  IMOD(NITRI)=IREF
312      12          NITRI=NITRI-1
313                  IF(NITRI.GT.1) GO TO 9
314      RETURN
315      END
316 C
317 C*****
318 C SUBROUTINE ACERTA:
319 C*****
320 C
321      SUBROUTINE ACERTA(COMP)
322      COMPLEX COMP
323      AA=REAL(COMP)

```

```

324     IF(ABS(AA).LT.(1.OE-05)) AA=0.
325     BB=AIMAG(COMP)
326     IF(ABS(BB).LT.(1.OE-05)) BB=0.
327     COMP=CMPLX(AA,BB)
328     RETURN
329     END
330 C
331 C*****
332 C SUBROUTINE QUADRI: GERA LISTA DE QUADRIVETORES A PARTIR
333 C DA LISTA DE MM TRIVETORES ITRI.
334 C TRIVETOR: (K)=EXP(IK*R) => QUADRIVETOR (K,J) ONDE
335 C J E O INDICE DE COLUNA (OP.PROJECAO RO(I,J))
336 C NOYES(J,I): I CORRESPONDE AO I-ESIMO TRIVETOR; J IND.COLUNA
337 C NOYES=0 => QUADRIVETOR NAO E VALIDO
338 C NOYES=1 => QUADRIVETOR E VALIDO
339 C*****
340 C
341     SUBROUTINE QUADRI
342     COMPLEX A,E,S,D,ESCA
343     DIMENSION ITRI(3,100),NN(3,48),S(4,4),E(48),L(48),M(3,48),
344     # LA(3,3,48),A(4,4,48),NOYES(4,100),LST(3,48),D(48,5)
345     COMMON/UM/ LA,M,NN,L,NGRU
346     COMMON/DOIS/ A,NOYES,ITRI,MM,NIM
347     COMMON/TRES/ D,ESCA,LST,NEST
348     PI=4.0*ATAN(1.0)
349     DO 9 I=1,MM
350     DO 12 J=1,NGRU
351     E(J)=CMPLX(0.,0.)
352     NAUX=0
353     DO 13 K=1,3
354     MAUX=NN(K,J)-ITRI(K,I)
355     DO 14 II=1,3
356     14 MAUX=MAUX+LA(K,II,J)*ITRI(II,I)
357     13 NAUX=NAUX+IABS(MAUX)
358     IF(NAUX.NE.0) GO TO 12
359     NAUX=L(J)
360     DO 15 K=1,3
361     15 NAUX=NAUX+ITRI(K,I)*M(K,J)*2
362     NAUX=-(NAUX/24)*24+NAUX
363     XNAUX=FLOAT(NAUX)
364     XNAUX=XNAUX*PI/12.
365     E1=COS(XNAUX)
366     E2=SIN(XNAUX)
367     E(J)=CMPLX(E1,E2)
368     CALL ACERTA(E(J))
369     12 CONTINUE
370     DO 16 J=1,NIM
371     DO 17 K=J,NIM
372     S(J,K)=CMPLX(0.,0.)
373     DO 18 II=1,NGRU
374     18 S(J,K)=S(J,K)+CONJG(A(J,K,II))*E(II)
375     CALL ACERTA(S(J,K))
376     17 S(K,J)=CONJG(S(J,K))
377     16 CONTINUE
378     NCNT=0

```

```

379      11  NCNT=NCNT+1
380          IF(NCNT.GT.NIM) GO TO 9
381          NOYES(NCNT,1)=0
382          IF(ABS(REAL(S(NCNT,NCNT))).LT.(1.OE-04)) GO TO 11
383          NOYES(NCNT,1)=1
384          IF(NCNT.EQ.NIM) GO TO 9
385          NPL=NCNT+1
386          DO 23 J=NPL,NIM
387              DO 24 K=J,NIM
388                  S(J,K)=S(J,K)-S(J,NCNT)*S(NCNT,K)/S(NCNT,NCNT)
389                  CALL ACERTA(S(J,K))
390      24      S(K,J)=CONJG(S(J,K))
391      23      CONTINUE
392          GO TO 11
393      9      CONTINUE
394          RETURN
395      END
396  C
397  C*****
398  C SUBROUTINE SAIREP: IMPRESSAO DAS MATRIZES DE REPRESENTACAO
399  C*****
400  C
401      SUBROUTINE SAIREP
402      DIMENSION A(4,4,48),ARE(4,4),AIM(4,4),M(3,48),NN(3,48),L(48),
403      #          LA(3,3,48),D(48,5),NOYES(4,100),ITRI(3,100),LST(3,48)
404      COMPLEX A,D,ESCA
405      COMMON/UM/LA,M,NN,L,NGRU
406      COMMON/DOIS/A,NOYES,ITRI,MM,NIM
407      COMMON/TRES/D,ESCA,LST,NEST
408      WRITE(6,100)
409  100  FORMAT(///,12X,'CARACTERES',6X,'MATRIZES DE REPRESENTACAO',/)
410      OPEN(UNIT=13,FILE='GAMA')
411      DO 11 I=1,NGRU
412          CHARR=0.0
413          CHARI=0.0
414          DO 12 K=1,NIM
415              DO 12 J=1,NIM
416                  ARE(K,J)=REAL(A(K,J,I))
417                  AIM(K,J)=AIMAG(A(K,J,I))
418                  IF(J.NE.K) GO TO 12
419                  CHARR=CHARR+ARE(K,J)
420                  CHARI=CHARI+AIM(K,J)
421      12      CONTINUE
422          DO 11 K=1,NIM
423              DO 13 J=1,NIM
424      13      WRITE(13,103) ARE(K,J),AIM(K,J)
425                  IF(K-1) 14,14,15
426      14      WRITE(6,101) I,CHARR,CHARI,(ARE(K,J),AIM(K,J),J=1,NIM)
427                  GO TO 11
428      15      WRITE(6,102) (ARE(K,J),AIM(K,J),J=1,NIM)
429      11      CONTINUE
430          CLOSE(UNIT=13)
431  101  FORMAT(5X,'R',12,2X,'(',F6.3,',',F6.3,')',1X,
432      #      3(1X,'(',E12.5,',',E12.5,')')
433  102  FORMAT(26X,3(1X,'(',E12.5,',',E12.5,')'))

```

```

434 103 FORMAT(2E14.7)
435 RETURN
436 END
437 C
438 C*****
439 C SUBROUTINE SAITRI: IMPRESSAO DA LISTA DE TRIVETORES
440 C*****
441 C
442 SUBROUTINE SAITRI
443 DIMENSION A(4,4,48),LA(3,3,48),ITRI(3,100),IREDE(3,100),
444 # NN(3,48),NOYES(4,100),M(3,48),L(48)
445 COMPLEX A
446 COMMON/UM/ LA,M,NN,L,NGRU
447 COMMON/DOIS/ A,NOYES,ITRI,MM,NIM
448 WRITE(6,100) MM
449 100 FORMAT(///,10X,'LISTA DOS',I3,' TRIVETORES GERADOS',//,
450 # 13X,'BASE VET.PRIM.',5X,'BASE CARTESIANA',/)
451 DO 11 J=1,MM
452 IREDE(1,J)=0.5*(ITRI(2,J)+ITRI(3,J))
453 IREDE(2,J)=0.5*(ITRI(1,J)+ITRI(3,J))
454 IREDE(3,J)=0.5*(ITRI(1,J)+ITRI(2,J))
455 11 CONTINUE
456 DO 12 J=1,MM
457 12 WRITE(6,101) J,(IREDE(I,J),I=1,3),(ITRI(I,J),I=1,3)
458 101 FORMAT(5X,I4,3X,'(',I4,',',I4,',',I4,')',3X,
459 # '((',I4,',',I4,',',I4,')')')
460 RETURN
461 END
462 C
463 C*****
464 C SUBROUTINE SAIQUA: IMPRESSAO DA LISTA DE QUADRIVETORES
465 C*****
466 C
467 SUBROUTINE SAIQUA
468 DIMENSION NOYES(4,100),M(3,48),NN(3,48),L(48),D(48,5),ITRI(3,10
469 # ,A(4,4,48),LA(3,3,48),LST(3,48)
470 COMPLEX A,D,ESCA
471 COMMON/UM/ LA,M,NN,L,NGRU
472 COMMON/DOIS/ A,NOYES,ITRI,MM,NIM
473 COMMON/TRES/ D,ESCA,LST,NEST
474 WRITE(6,100)
475 100 FORMAT(///,10X,'SAIDA DOS QUADRIVETORES',/)
476 OPEN(UNIT=12,FILE='QVETOR')
477 NQ=0
478 DO 10 J=1,MM
479 DO 10 I=1,NIM
480 IF(NOYES(I,J).EQ.0) GO TO 10
481 NQ=NQ+1
482 WRITE(6,101) NQ,(ITRI(K,J),K=1,3),I
483 WRITE(12,102) (ITRI(K,J),K=1,3),I
484 10 CONTINUE
485 CLOSE(UNIT=12)
486 101 FORMAT(8X,I2,2X,'(',I4,',',I4,',',I4,')')
487 102 FORMAT(4I4)
488 RETURN
489 END

```

```

490 C
491 C*****
492 C SUBROUTINE SAIGRU: IMPRESSAO DAS MATRIZES LA,NN,M E DOS COEF.L
493 C*****
494 C
495 SUBROUTINE SAIGRU
496 DIMENSION LA(3,3,48),M(3,48),L(48),NN(3,48)
497 COMMON/UM/ LA,M,NN,L,NGRU
498 WRITE(6,100)
499 OPEN(UNIT=11,FILE='LALFA')
500 DO 10 I=1,NGRU
501 WRITE(11,102) L(I),(M(J,I),J=1,3),((LA(K,J,I),J=1,3),K=1,3)
502 10 WRITE(6,101) I,((LA(K,J,I),J=1,3),K=1,3),(NN(J,I),J=1,3),
503 # (M(J,I),J=1,3),L(I)
504 CLOSE(UNIT=11)
505 100 FORMAT(///,7X,'I',16X,'LA(K,J,I)',19X,'NN(J,I)',7X,
506 # 'M(J,I)',5X,'L(I)',/)
507 101 FORMAT(4X,I4,2X,9I4,2X,3I4,2X,3I4,2X,I4)
508 102 FORMAT(13I2)
509 RETURN
510 END

```

PROGRAMA APWLUC

```

1 C*****
2 C  PROGRAMA PARA CALCULO DE BANDAS DE ENERGIA EM CRISTAIS
3 C  USANDO O METODO APW COM POTENCIAL NAO MUFFIN-TIN.
4 C*****
5 C  FILE=9: VALORES DE ONN(1) - PROGRAMA MEDLUC
6 C  FILE=8: VALORES DE VNN(1) - PROGRAMA MEDLUC
7 C  FILE=7: VALORES DE CANN(1) - PROGRAMA MEDLUC
8 C  FILE=10: VALORES DE EO,RE(1),XLE(1) - PROGRAMA DELLUC
9 C  FILE=5: ARQUIVO APW5 MONTADO VIA TERMINAL
10 C FILE=6: SAIDA PARA IMPRESSORA
11 C FILE=11: VALORES DA MATRIZ LA(I,J,K) - PROGRAMA SYMLUC
12 C FILE=12: VALORES DE QUADRIVETORES - PROGRAMA SYMLUC
13 C FILE=13: ELEM. MATRIZ DE REPRESENTACAO - PROG.SYMLUC
14 C*****
15 C
16     DIMENSION NCONT(10),TEXTO(30)
17     OPEN(UNIT=5,FILE='APW5')
18     OPEN(UNIT=6,FILE='APW6')
19     READ(5,100) TEXTO
20     WRITE(6,100) TEXTO
21     READ(5,101)NCONT
22 100  FORMAT(30A2)
23 101  FORMAT(10I2)
24 102  FORMAT(1X,///,5X,40A2)
25     DO 2 J=1,10
26     IF(NCONT(J).EQ.0) GO TO 10
27     IF(NCONT(J).EQ.1) CALL GERAL
28     IF(NCONT(J).EQ.2) CALL PONTO
29     IF(NCONT(J).EQ.3) CALL REPRES
30     IF(NCONT(J).EQ.4) CALL PRIMA
31     2  CONTINUE
32     CLOSE(UNIT=5)
33     CLOSE(UNIT=6)
34 10  STOP
35     END
36 C
37 C*****
38 C  SUBROUTINE GERAL: LEITURA DOS DADOS GERAIS DO PROGRAMA.
39 C  MAIOR: NUMERO DE G(N,ALFA,N')
40 C  R(I,J): DISTANCIA ENTRE ELEMENTOS DA BASE
41 C  RFIM(I): RAI0 DA ESFERA CENTRADA NO ATOMO I
42 C  A: PARAMETRO DA REDE EM UNIDADES ATOMICAS
43 C  FADET: FATOR DE PROTECAO CONTRA OVERFLOW
44 C  NATOMS: NUMERO DE ATOMOS NA CELULA
45 C  NEAD: NUMERO DE CONFIGURACOES DE VIZINHANCA DIFERENTES
46 C  NESP(I): IDENTIFICA O ATOMO QUANTO A CONFIGURACAO
47 C  NLAMB: NUMERO DE LAMBDA USADO NA EXPANSAO
48 C  ONN: SAIDA PROGRAMA CALCULO TRANSFORMADA CONSTANTE
49 C  VNN: SAIDA PROGRAMA MEDESF
50 C  CANN: SAIDA PROGRAMA MEDESF (A/2PI*GNN')
51 C*****

```

```

52 C
53 SUBROUTINE GERAL
54 COMMON/UM/PI,A,R(3,24),NATOMS,RFIM(24)
55 COMMON/TRES/VNN(360,2),ONN(360,2),CANN(360),MAIOR
56 COMMON/SEIS/NEAD,NESP(24),NLAMB,FADET
57 PI=4.0*ATAN(1.0)
58 READ(5,100) NEAD,NATOMS,NLAMB,MAIOR,A,FADET
59 WRITE(6,102) NATOMS,NEAD,NLAMB,A,MAIOR,FADET
60 OPEN(UNIT=8,FILE='VNN')
61 OPEN(UNIT=9,FILE='ONN')
62 DO 10 J=1,NEAD
63 DO 10 I=1,MAIOR
64 READ(9,101) ONN(I,J)
65 10 READ(8,101) VNN(I,J)
66 CLOSE(UNIT=8)
67 CLOSE(UNIT=9)
68 DO 20 J=1,NATOMS
69 READ(5,103) NESP(J),(R(I,J),I=1,3),RFIM(J)
70 DO 40 I=1,3
71 40 R(I,J)=R(I,J)*A
72 WRITE(6,105) J,(R(I,J),I=1,3),RFIM(J)
73 20 CONTINUE
74 OPEN(UNIT=7,FILE='CANN')
75 DO 30 I=1,MAIOR
76 30 READ(7,101) CANN(I)
77 CLOSE(UNIT=7)
78 WRITE(6,104) CANN(MAIOR),ONN(MAIOR,NEAD),VNN(MAIOR,NEAD)
79 100 FORMAT(3I3,14,F10.6,E8.1)
80 101 FORMAT(E14.7)
81 102 FORMAT(1X,/,5X,'NUMERO DE ATOMOS POR CELULA:',13,/,
82 # 5X,'NUMERO DE ESPECIES ATOMICAS:',12,/,
83 # 5X,'NUMERO DE LAMBDA NA EXPANSAO:',13,/,
84 # 5X,'PARAMETRO DA REDE A=',F10.6,/,
85 # 5X,'NUMERO DE VETORES CANN UTILIZADOS:',14,/,
86 # 5X,'FATOR DE PROTECAO FADET=',E8.1)
87 103 FORMAT(13,4F10.6)
88 104 FORMAT(5X,'CANN(MAIOR)=',E14.7,', ONN(MAIOR,NEAD)=',E14.7,
89 # /,33X,'VNN(MAIOR,NEAD)=',E14.7,/)
90 105 FORMAT(5X,'POSICAO DO ATOMO',12,': (',F10.6,',',F10.6,',',
91 # F10.6,',')',/,33X,'RAIO DA ESFERA:',F10.6)
92 RETURN
93 END
94 C
95 C*****
96 C SUBROUTINE PONTO: LEITURA DOS DADOS DO PONTO DE SIMETRIA
97 C NGRU: NUMERO DE OPERADORES DO GRUPO
98 C CAZONA: VETOR k DA 1.ZONA DE BRILLOUIN
99 C LALFA: OPERADOR ALFA ATUANDO SOBRE OS VETORES K
100 C*****
101 C
102 SUBROUTINE PONTO
103 DIMENSION M(3),CALFA(48),TALFA(3,48)
104 COMPLEX CALFA
105 COMMON/UM/PI,A,R(3,24),NATOMS,RFIM(24)
106 COMMON/DOIS/CALFA,TALFA,LALFA(48,3,3),NGRU,CAZONA(3)

```

```

107      READ(5,100) NGRU,CAZONA(1),CAZONA(2),CAZONA(3)
108      WRITE(6,102) NGRU,CAZONA(1),CAZONA(2),CAZONA(3)
109      DO 10 I=1,3
110 10    CAZONA(I)=2.0*PI/A*CAZONA(I)
111      OPEN(UNIT=11,FILE='LALFA')
112      DO 11 I=1,NGRU
113          READ(11,101) L,(M(J),J=1,3),((LALFA(I,J,K),K=1,3),J=1,3)
114          ARG=(PI/12.)*L
115          ARG1=COS(ARG)
116          ARG2=SIN(ARG)
117          CALFA(I)=CMLPX(ARG1,ARG2)
118          DO 11 J=1,3
119 11    TALFA(J,I)=(FLOAT(M(J))/12.)*A
120      OPEN(UNIT=11)
121      WRITE(6,103) L,(M(J),J=1,3),((LALFA(NGRU,J,K),K=1,3),J=1,3)
122 100  FORMAT(13,3F10.6)
123 101  FORMAT(13I2)
124 102  FORMAT(5X,'NUMERO DE OPERACOES DO GRUPO:',13,/,5X,'K ZONA DE ',
125      #    'BRILLOUIN= 2*PI/A(',F5.3,',',F5.3,',',F5.3,',')')
126 103  FORMAT(5X,'L=',13,5X,'M(J)=(',13,',',13,',',13,',')',/,
127      #    5X,'MATRIZ LALFA(NGRU,J,K):',3I3,/,28X,3I3,/,28X,3I3)
128      RETURN
129      END
130 C
131 C*****
132 C SUBROUTINE REPRES: LEITURA DOS DADOS DA REPRESENTACAO
133 C NDIM: DIMENSAO DA MATRIZ(H-E)
134 C NGAMA: DIMENSAO DA REPRESENTACAO
135 C KCA: QUADRIVETOR (K,i)
136 C*****
137 C
138      SUBROUTINE REPRES
139      DIMENSION KCA(4),RGAMA(3),GAMA(48,3,3),CALFA(48),TALFA(3,48)
140      COMPLEX GAMA,CALFA
141      COMMON/UM/PI,A,R(3,24),NATOMS,RFIM(24)
142      COMMON/DOIS/CALFA,TALFA,LALFA(48,3,3),NGRU,CAZONA(3)
143      COMMON/CINCO/IOP,NDIM,CA(48,3),GAMA,K2,NCOL(48),
144      #    RCA(3),RKZONA(3)
145      READ(5,100) NDIM,NGAMA
146      WRITE(6,103) NDIM,NGAMA
147      CONST=2.0*PI/A
148      OPEN(UNIT=12,FILE='QVETOR')
149      DO 10 I=1,NDIM
150          READ(12,102) KCA
151          NCOL(I)=KCA(4)
152          DO 10 J=1,3
153 10    CA(I,J)=CONST*KCA(J)
154      CLOSE(UNIT=12)
155      OPEN(UNIT=13,FILE='GAMA')
156      DO 11 L=1,NGRU
157          DO 11 J=1,NGAMA
158              DO 11 K=1,NGAMA
159                  READ(13,101) GAMAR,GAMAI
160 11    GAMA(L,J,K)=CMLPX(GAMAR,GAMAI)
161      CLOSE(UNIT=13)

```



```

162     WRITE(6,104) (CA(NDIM,J),J=1,3),NCOL(NDIM)
163     DO 12 J=1,NGAMA
164     DO 13 K=1,NGAMA
165     13     RGAMA(K)=REAL(GAMA(NGRU,J,K))
166     12     WRITE(6,105) (RGAMA(K),K=1,NGAMA)
167     100    FORMAT(2I3)
168     101    FORMAT(2E14.7)
169     102    FORMAT(4I4)
170     103    FORMAT(5X,'NUMERO DE QUADRIVETORES(NUMERO DE ONDAS PLANAS):',
171     #      13,/,5X,'DIMENSÃO DA REPRESENTAÇÃO:',12)
172     104    FORMAT(5X,'QUADRIVETOR CA(NDIM,J): ',3E14.7,12)
173     105    FORMAT(5X,'MAT.REPRES.GAMA(NGRU,J,K) ',3E14.7)
174     RETURN
175     END
176 C
177 C*****
178 C SUBROUTINE PRIMA: MONTA OS ELEMENTOS DA MATRIZ SECULAR
179 C EO: AUTOVALOR DA FUNÇÃO DE ONDA NA REGIÃO ESFÉRICA
180 C RE: DERIVADA LOGARÍTMICA DA FUNÇÃO DE ONDA RADIAL
181 C XLE: INTEGRAL DA FUNÇÃO DE ONDA RADIAL
182 C*****
183 C
184     SUBROUTINE PRIMA
185     DIMENSION RE(12,2),XLE(12,2),GAMA(48,3,3),CALFA(48),TALFA(3,48)
186     #      ,BNN(10),DET(48,48),ONNEV(48,48),DETE(48,48),DETO(1176)
187     #      ,ONNEO(1176),PROV(16,10,1176)
188     COMPLEX DETE,DET,ONNEV,DETO,ONNEO,GAMA,GAMA1,CALFA,PROV,ARG,SIN.
189     COMMON/UM/PI,A,R(3,24),NATOMS,RFIM(24)
190     COMMON/DOIS/CALFA,TALFA,LALFA(48,3,3),NGRU,CAZONA(3)
191     COMMON/QUATRO/XIS,BE(10)
192     COMMON/CINCO/IOP,NDIM,CA(48,3),GAMA,K2,NCOL(48),
193     #      RCA(3),RKZONA(3)
194     COMMON/SEIS/NEAD,NESP(24),NLAMB,FADET
195     COMMON/SETE/DETE,NDI,EO,EV,FD
196     COMMON/OITO/ESC,OLM,VLM,KOUT,NEA
197     NDI=NDIM
198     FD=FADET
199     KOUT=0
200     DO 1 J=1,3
201     DO 1 I=1,NDI
202     1     CA(I,J)=CA(I,J)+CAZONA(J)
203     WRITE(6,102)
204     102    FORMAT(1X,/,7X,'ENERGIA(RY) ENERGIA(EV)',11X,'DETERMINANTE',/
205     LM=0
206     DO 13 L=1,NDI
207     DO 13 M=1,L
208     LM=LM+1
209     DETO(LM)=CMPLX(0.0,0.0)
210     13    ONNEO(LM)=CMPLX(0.0,0.0)
211     LM=0
212     DO 4 L=1,NDI
213     IL=NCOL(L)
214     DO 4 M=1,L
215     IM=NCOL(M)
216     LM=LM+1

```

```

217      K2=M
218      CAL=0.
219      CAM=0.
220          DO 6 J=1,3
221          CAL=CA(L,J)*CA(L,J)+CAL
222      6      CAM=CA(M,J)*CA(M,J)+CAM
223          CAL=SQRT(CAL)
224          CAM=SQRT(CAM)
225          DEN=CAL*CAM
226          IF(DEN.GT.0.0001) DEN=1.0/DEN
227          DO 12 NL=1,NATOMS
228          NEA=NESP(NL)
229          CTE=4.0*PI*(RFIM(NL)**2)
230          XIS=CAL*RFIM(NL)
231      CALL BESSEL
232          DO 7 J=1,NLAMB
233      7      BNN(J)=BE(J)
234          XIS=CAM*RFIM(NL)
235      CALL BESSEL
236          DO 8 J=1,NLAMB
237          PROV(NL,J,LM)=CMPLX(0.0,0.0)
238      8      BNN(J)=BNN(J)*BE(J)
239          DO 9 I=1,NGRU
240          IOP=I
241          GAMAI=CONJG(GAMA(IOP,IL,IM))
242          ARGO=0.
243          COCENO=0.
244          ALFA=0.
245          ESC=0.
246      CALL OPERA
247          DO 10 J=1,3
248          ALFA=(RCA(J)-RKZONA(J))*TALFA(J,I)+ALFA
249          ARGO=(CA(L,J)-RCA(J))*R(J,NL)+ARGO
250          COCENO=CA(L,J)*RCA(J)+COCENO
251      10      ESC=(CA(L,J)-RCA(J)**2+ESC
252          XIS=COCENO*DEN
253          SINALR=COS(ALFA)
254          SINALI=SIN(ALFA)
255          SINAL=CMPLX(SINALR,SINALI)
256          ARGR=COS(ARGO)
257          ARGC=SIN(ARGO)
258          ARG=CMPLX(ARGR,ARGC)
259          ARG=CALFA(I)*SINAL*GAMAI*ARG
260          ESC=SQRT(ESC)
261      CALL POLINO
262          DO 11 J=1,NLAMB
263      11      PROV(NL,J,LM)=PROV(NL,J,LM)+ARG*CTE*BNN(J)*BE(J)
264      CALL VLISTA
265          IF(KOUT.GT.10) GO TO 3
266          DETO(LM)=DETO(LM)+(OLM*COCENO+VLM)*ARG
267      9      ONNEO(LM)=ONNEO(LM)+OLM*ARG
268      12      CONTINUE
269      4      CONTINUE
270          OPEN(UNIT=10,FILE='ERX')
271      2      READ(10,100,END=3) EO
272      100     FORMAT(E14.7)

```

```

273      DO 5 I=1,NLAMB
274      DO 5 J=1,NEAD
275      5      READ(10,101) RE(I,J),XLE(I,J)
276      101  FORMAT(E14.7,/,E14.7)
277      LM=0
278      DO 16 L=1,NDI
279      DO 16 M=1,L
280      LM=LM+1
281      DET(L,M)=DETO(LM)
282      ONNEV(L,M)=ONNEO(LM)
283      DO 17 NL=1,NATOMS
284      NEA=NESP(NL)
285      DO 17 J=1,NLAMB
286      DET(L,M)=DET(L,M)+PROV(NL,J,LM)*(RE(J,NEA)+EO*XLE(J,NEA))
287      ONNEV(L,M)=ONNEV(L,M)+PROV(NL,J,LM)*XLE(J,NEA)
288      17      CONTINUE
289      IF(L.EQ.M) GO TO 16
290      DET(M,L)=CONJG(DET(L,M))
291      ONNEV(M,L)=CONJG(ONNEV(L,M))
292      16      CONTINUE
293      EV=EO
294      DO 14 L=1,NDI
295      DO 14 M=1,NDI
296      DETE(L,M)=DET(L,M)-ONNEV(L,M)*EV
297      14      CONTINUE
298      CALL CDET
299      GO TO 2
300      3  CLOSE(UNIT=10)
301      RETURN
302      END
303 C
304 C*****
305 C  SUBROUTINE POLINO: CALCULA POLINOMIOS DE LEGENDRE PL(XIS)
306 C      PARA DADO VALOR DE XIS OBTEMOS BE(L)
307 C*****
308 C
309      SUBROUTINE POLINO
310      COMMON/QUATRO/XIS,BE(10)
311      X=XIS
312      BE(1)=1.
313      BE(2)=X
314      K=2
315      DO 1 II=1,7
316      XK=FLOAT(K)
317      K=K+1
318      1  BE(K)=((XK+XK-1.)*X*BE(K-1)-(XK-1.)*BE(K-2))/XK
319      RETURN
320      END
321 C
322 C*****
323 C  SUBROUTINE VLISTA: COMPARA OS VALORES DE CANN(KK) COM ESC (KL-RKL)
324 C      SE IGUAIS, FAZ OLM=ONN(KK) E VLM=VNN(KK)
325 C*****
326 C

```

```

327     SUBROUTINE VLISTA
328     COMMON/TRES/VNN(360,2),ONN(360,2),CANN(360),MAIOR
329     COMMON/OITO/ESC,OLM,VLM,KOUT,NEA
330     DO 1 KK=1,MAIOR
331     KKK=KK
332     XCA=CANN(KK)-ESC
333     IF(ABS(XCA).LT.0.0001) GO TO 2
334     1  CONTINUE
335     WRITE(6,1001) ESC
336 1001 FORMAT(5X,'VALORES DE CANN E ESC NAO COINCIDEM, ESC=',E14.7)
337     KOUT=KOUT+1
338     2  VLM=VNN(KKK,NEA)
339     OLM=ONN(KKK,NEA)
340     RETURN
341     END
342 C
343 C*****
344 C  SUBROUTINE BESSEL: CALCULA AS FUNCOES DE BESSEL
345 C*****
346 C
347     SUBROUTINE BESSEL
348     COMMON/QUATRO/XIS,BE(10)
349     X=XIS
350     IF(X.GT.0.0001) GO TO 2
351     DO 1 I1=3,9
352     1  BE(I1)=0.
353     BE(1)=1.
354     BE(2)=X/3.
355     RETURN
356     2  IF(X.GT.4.2) GO TO 5
357     BE(8)=X**7
358     BE(8)=BE(8)/2000000.
359     BE(9)=X*BE(8)/17.
360     BE(9)=(1.+X*X/323.)*BE(9)
361     K=8
362     DO 3 I1=1,7
363     K=K-1
364     XK=K+K+1
365     3  BE(K)=BE(K+1)*XK/X-BE(K+2)
366     IF(ABS(BE(1)).GE.ABS(BE(2)))XNORM=SIN(X)/X/BE(1)
367     IF(ABS(BE(1)).LT.ABS(BE(2)))XNORM=(SIN(X)/X-COS(X))/X/BE(2)
368     DO 4 I1=1,9
369     4  BE(I1)=BE(I1)*XNORM
370     RETURN
371     5  BE(1)=SIN(X)/X
372     BE(2)=(BE(1)-COS(X))/X
373     DO 6 I1=3,9
374     XK=I1+I1-3
375     6  BE(I1)=BE(I1-1)*XK/X-BE(I1-2)
376     7  RETURN
377     END
378 C
379 C*****
380 C  SUBROUTINE OPERA: ATUA SOBRE OS VETORES CA FAZENDO RCA
381 C*****

```

```

382 C
383     SUBROUTINE OPERA
384     DIMENSION CALFA(48),TALFA(3,48)
385     COMPLEX GAMA(48,3,3),CALFA
386     COMMON/DOIS/CALFA,TALFA,LALFA(48,3,3),NGRU,CAZONA(3)
387     COMMON/CINCO/IOP,NDIM,CA(48,3),GAMA,K2,NCOL(48),
388     #           RCA(3),RKZONA(3)
389     DO 1 I=1,3
390     RKZONA(I)=0.
391     RCA(I)=0.
392     DO 1 J=1,3
393     RKZONA(I)=RKZONA(I)+LALFA(IOP,I,J)*CAZONA(J)
394     RCA(I)=RCA(I)+LALFA(IOP,I,J)*CA(K2,J)
395     1 CONTINUE
396     RETURN
397     END
398 C
399 C*****
400 C SUBROUTINE CDET: CALCULA DETERMINANTE DE MATRIZ COM COEFI-
401 C CIENTES COMPLEXOS, POR TRIANGULARIZACAO
402 C*****
403 C
404     SUBROUTINE CDET
405     DIMENSION DETE(48,48)
406     COMPLEX DETE,DETVAL,TEMP
407     COMMON/SETE/DETE,NDI,EO,EV,FD
408     DETVAL=CMPLX(1.0,0.0)
409     ND=NDI+1
410     NP=NDI
411     IDET=1
412     31 C=0.0
413     DO 32 I=1,NP
414     DO 32 J=1,NP
415     CUR=CABS(DETE(I,J))
416     IF(CUR.LE.C) GO TO 32
417     ICUR=I
418     JCUR=J
419     C=CUR
420     32 CONTINUE
421     IF(C.NE.0.0) GO TO 33
422     WRITE(6,100) EV
423     100 FORMAT(5X,'MATRIZ SINGULAR; ENERGIA:',E14.7)
424     GO TO 40
425     33 ND=ND-1
426     NP=ND-1
427     IF(ICUR.EQ.ND) GO TO 35
428     DO 34 J=1,ND
429     TEMP=DETE(ICUR,J)
430     DETE(ICUR,J)=DETE(ND,J)
431     34 DETE(ND,J)=TEMP
432     IDET=-IDET
433     35 IF(JCUR.EQ.ND) GO TO 37
434     DO 36 I=1,NDI
435     TEMP=DETE(I,JCUR)
436     DETE(I,JCUR)=DETE(I,ND)
437     36 DETE(I,ND)=TEMP

```

```

438     IDET=-IDET
439     37     DO 38 J=1,NP
440           TEMP=DETE(ND,J)/DETE(ND,ND)
441           DO 38 I=1,NP
442     38     DETE(I,J)=DETE(I,J)-TEMP*DETE(I,ND)
443           DETVAL=DETVAL*DETE(ND,ND)*FD
444           IF(NP.NE.1) GO TO 31
445           IF(IDET.LE.0) DETE(1,1)=-DETE(1,1)
446     40     DETVAL=DETVAL*DETE(1,1)*FD
447           DREAL=REAL(DETVAL)
448           DIMAG=AIMAG(DETVAL)
449           EV1=13.60537*EV
450           WRITE(6,101) EV,EV1,DREAL,DIMAG
451     101    FORMAT(7X,F9.5,4X,F9.5,4X,'( ',E14.7,' ',E14.7,' ')')
452           RETURN
453           END

```

PROGRAMA APWLUC MODIFICADO

```

1 C*****
2 C  PROGRAMA PARA CALCULO DE BANDAS DE ENERGIA EM CRISTAIS
3 C  USANDO O METODO APW COM POTENCIAL NAO MUFFIN-TIN.
4 C*****
5 C  FILE=9: VALORES DE ONN(1) - PROGRAMA MEDLUC
6 C  FILE=8: VALORES DE VNN(1) - PROGRAMA MEDLUC
7 C  FILE=7: VALORES DE CANN(1) - PROGRAMA MEDLUC
8 C  FILE=10: VALORES DE EO,RE(1),XLE(1) - PROGRAMA DELLUC
9 C  FILE=5: ARQUIVO APW5 MONTADO VIA TERMINAL
10 C FILE=6: SAIDA PARA IMPRESSORA
11 C FILE=11: VALORES DA MATRIZ LA(I,J,K) - PROGRAMA SYMLUC
12 C FILE=12: VALORES DE QUADRIVETORES - PROGRAMA SYMLUC
13 C FILE=13: ELEM. MATRIZ DE REPRESENTACAO - PROG.SYMLUC
14 C*****
15 C
16     DIMENSION NCONT(10),TEXTO(30)
17     OPEN(UNIT=5,FILE='APW5')
18     OPEN(UNIT=6,FILE='APW6')
19     READ(5,100) TEXTO
20     WRITE(6,100) TEXTO
21     READ(5,101)NCONT
22     100 FORMAT(30A2)
23     101 FORMAT(10I2)
24     102 FORMAT(1X,///,5X,40A2)
25     DO 2 J=1,10
26     IF(NCONT(J).EQ.0) GO TO 10
27     IF(NCONT(J).EQ.1) CALL GERAL
28     IF(NCONT(J).EQ.2) CALL PONTO
29     IF(NCONT(J).EQ.3) CALL REPRES
30     IF(NCONT(J).EQ.4) CALL PRIMA
31     2 CONTINUE
32     CLOSE(UNIT=5)
33     CLOSE(UNIT=6)
34     10 STOP
35     END
36 C
37 C*****
38 C  SUBROUTINE GERAL: LEITURA DOS DADOS GERAIS DO PROGRAMA.
39 C  MAIOR: NUMERO DE G(N,ALFA,N')
40 C  R(I,J): DISTANCIA ENTRE ELEMENTOS DA BASE
41 C  RFIM(1): RAI0 DA ESFERA CENTRADA NO ATOMO I
42 C  A: PARAMETRO DA REDE EM UNIDADES ATOMICAS
43 C  FADET: FATOR DE PROTECAO CONTRA OVERFLOW
44 C  NATOMS: NUMERO DE ATOMOS NA CELULA
45 C  NEAD: NUMERO DE CONFIGURACOES DE VIZINHANCA DIFERENTES
46 C  NESP(1): IDENTIFICA O ATOMO QUANTO A CONFIGURACAO
47 C  NLAMB: NUMERO DE LAMBDA USADO NA EXPANSAO
48 C  ONN: SAIDA PROGRAMA CALCULO TRANSFORMADA CONSTANTE
49 C  VNN: SAIDA PROGRAMA MEDESF
50 C  CANN: SAIDA PROGRAMA MEDESF (A/2PI*GNN')
51 C*****

```

```

52 C
53 SUBROUTINE GERAL
54 COMMON/UM/PI,A,R(3,24),NATOMS,RFIM(24)
55 COMMON/TRES/VNN(360,2),ONN(360,2),CANN(360),MAIOR
56 COMMON/SEIS/NEAD,NESP(24),NLAMB,FADET
57 PI=4.0*ATAN(1.0)
58 READ(5,100) NEAD,NATOMS,NLAMB,MAIOR,A,FADET
59 WRITE(6,102) NATOMS,NEAD,NLAMB,A,MAIOR,FADET
60 OPEN(UNIT=8,FILE='VNN')
61 OPEN(UNIT=9,FILE='ONN')
62 DO 10 J=1,NEAD
63 DO 10 I=1,MAIOR
64 READ(9,101) ONN(I,J)
65 10 READ(8,101) VNN(I,J)
66 CLOSE(UNIT=8)
67 CLOSE(UNIT=9)
68 DO 20 J=1,NATOMS
69 READ(5,103) NESP(J),(R(I,J),I=1,3),RFIM(J)
70 DO 40 I=1,3
71 40 R(I,J)=R(I,J)*A
72 WRITE(6,105) J,(R(I,J),I=1,3),RFIM(J)
73 20 CONTINUE
74 OPEN(UNIT=7,FILE='CANN')
75 DO 30 I=1,MAIOR
76 30 READ(7,101) CANN(I)
77 CLOSE(UNIT=7)
78 WRITE(6,104) CANN(MAIOR),ONN(MAIOR,NEAD),VNN(MAIOR,NEAD)
79 100 FORMAT(3I3,14,F10.6,E8.1)
80 101 FORMAT(E14.7)
81 102 FORMAT(1X,/,5X,'NUMERO DE ATOMOS POR CELULA:',13,/,
82 # 5X,'NUMERO DE ESPECIES ATOMICAS:',12,/,
83 # 5X,'NUMERO DE LAMBDA NA EXPANSAO:',13,/,
84 # 5X,'PARAMETRO DA REDE A=',F10.6,/,
85 # 5X,'NUMERO DE VETORES CANN UTILIZADOS:',14,/,
86 # 5X,'FATOR DE PROTECAO FADET=',E8.1)
87 103 FORMAT(13,4F10.6)
88 104 FORMAT(5X,'CANN(MAIOR)=' ,E14.7, ' ONN(MAIOR,NEAD)=' ,E14.7,
89 # /,33X,'VNN(MAIOR,NEAD)=' ,E14.7,/)
90 105 FORMAT(5X,'POSICAO DO ATOMO',12,' : (' ,F10.6, ', ',F10.6, ', ',
91 # F10.6, ')',/,33X,'RAIO DA ESFERA:',F10.6)
92 RETURN
93 END
94 C
95 C*****
96 C SUBROUTINE PONTO: LEITURA DOS DADOS DO PONTO DE SIMETRIA
97 C NGRU: NUMERO DE OPERADORES DO GRUPO
98 C CAZONA: VETOR k DA 1.ZONA DE BRILLOUIN
99 C LALFA: OPERADOR ALFA ATUANDO SOBRE OS VETORES K
100 C*****
101 C
102 SUBROUTINE PONTO
103 DIMENSION M(3),CALFA(48),TALFA(3,48)
104 COMPLEX CALFA
105 COMMON/UM/PI,A,R(3,24),NATOMS,RFIM(24)
106 COMMON/DOIS/CALFA,TALFA,LALFA(48,3,3),NGRU,CAZONA(3)

```



```

107     READ(5,100) NGRU,CAZONA(1),CAZONA(2),CAZONA(3)
108     WRITE(6,102) NGRU,CAZONA(1),CAZONA(2),CAZONA(3)
109     DO 10 I=1,3
110     10   CAZONA(I)=2.0*PI/A*CAZONA(I)
111     OPEN(UNIT=11,FILE='LALFA')
112     DO 11 I=1,NGRU
113     READ(11,101) L,(M(J),J=1,3),((LALFA(I,J,K),K=1,3),J=1,3)
114     ARG=(PI/12.)*L
115     ARG1=COS(ARG)
116     ARG2=SIN(ARG)
117     CALFA(I)=CMPLX(ARG1,ARG2)
118     DO 11 J=1,3
119     11   TALFA(J,I)=(FLOAT(M(J))/12.)*A
120     OPEN(UNIT=11)
121     WRITE(6,103) L,(M(J),J=1,3),((LALFA(NGRU,J,K),K=1,3),J=1,3)
122     100  FORMAT(13,3F10.6)
123     101  FORMAT(13I2)
124     102  FORMAT(5X,'NUMERO DE OPERACOES DO GRUPO:',13,/,5X,'K ZONA DE
125     #    'BRILLOUIN= 2*PI/A(',F5.3,',',F5.3,',',F5.3,')')
126     103  FORMAT(5X,'L=',13,5X,'M(J)=(',13, ',',13, ',',13,')',/,
127     #    5X,'MATRIZ LALFA(NGRU,J,K):',313,/,28X,313,/,28X,313)
128     RETURN
129     END
130 C
131 C*****
132 C SUBROUTINE REPRES: LEITURA DOS DADOS DA REPRESENTACAO
133 C NDIM: DIMENSAO DA MATRIZ(H-E)
134 C NGAMA: DIMENSAO DA REPRESENTACAO
135 C KCA: QUADRIVETOR (K,i)
136 C*****
137 C
138     SUBROUTINE REPRES
139     DIMENSION KCA(4),RGAMA(3),GAMA(48,3,3),CALFA(48),TALFA(3,48)
140     COMPLEX GAMA,CALFA
141     COMMON/UM/PI,A,R(3,24),NATOMS,RFIM(24)
142     COMMON/DOIS/CALFA,TALFA,LALFA(48,3,3),NGRU,CAZONA(3)
143     COMMON/CINCO/IOP,NDIM,CA(64,3),GAMA,K2,NCOL(64),
144     #    RCA(3),RKZONA(3)
145     READ(5,100) NDIM,NGAMA
146     WRITE(6,103) NDIM,NGAMA
147     CONST=2.0*PI/A
148     OPEN(UNIT=12,FILE='QVETOR')
149     DO 10 I=1,NDIM
150     READ(12,102) KCA
151     NCOL(I)=KCA(4)
152     DO 10 J=1,3
153     10   CA(I,J)=CONST*KCA(J)
154     CLOSE(UNIT=12)
155     OPEN(UNIT=13,FILE='GAMA')
156     DO 11 L=1,NGRU
157     DO 11 J=1,NGAMA
158     DO 11 K=1,NGAMA
159     READ(13,101) GAMAR,GAMAI
160     11   GAMA(L,J,K)=CMPLX(GAMAR,GAMAI)
161     CLOSE(UNIT=13)

```

```

162      WRITE(6,104) (CA(NDIM,J),J=1,3),NCOL(NDIM)
163      DO 12 J=1,NGAMA
164      DO 13 K=1,NGAMA
165      13      RGAMA(K)=REAL(GAMA(NGRU,J,K))
166      12      WRITE(6,105) (RGAMA(K),K=1,NGAMA)
167      100     FORMAT(2I3)
168      101     FORMAT(2E14.7)
169      102     FORMAT(4I4)
170      103     FORMAT(5X,'NUMERO DE QUADRIVETORES(NUMERO DE ONDAS PLANAS):',
171      #      13,/,5X,'DIMENSÃO DA REPRESENTAÇÃO:',12)
172      104     FORMAT(5X,'QUADRIVETOR CA(NDIM,J): ',3E14.7,12)
173      105     FORMAT(5X,'MAT.REPRES.GAMA(NGRU,J,K) ',3E14.7)
174      RETURN
175      END
176 C
177 C*****
178 C SUBROUTINE PRIMA: MONTA OS ELEMENTOS DA MATRIZ SECULAR
179 C EO: AUTOVALOR DA FUNÇÃO DE ONDA NA REGIÃO ESFÉRICA
180 C RE: DERIVADA LOGARÍTMICA DA FUNÇÃO DE ONDA RADIAL
181 C XLE: INTEGRAL DA FUNÇÃO DE ONDA RADIAL
182 C*****
183 C
184      SUBROUTINE PRIMA
185      DIMENSION RE(12,2),XLE(12,2),GAMA(48,3,3),CALFA(48),TALFA(3,48)
186      #      E1(6),BNN(10),DET(64,64),ONNEV(64,64),DETE(64,64),PROV(10)
187      COMPLEX DETE,DET,ONNEV,GAMA,GAMAI,CALFA,PROV,ARG,SINAL
188      COMMON/UM/PI,A,R(3,24),NATOMS,RFIM(24)
189      COMMON/DOIS/CALFA,TALFA,LALFA(48,3,3),NGRU,CAZONA(3)
190      COMMON/QUATRO/XIS,BE(10)
191      COMMON/CINCO/IOP,NDIM,CA(64,3),GAMA,K2,NCOL(64),
192      #      RCA(3),RKZONA(3)
193      COMMON/SEIS/NEAD,NESP(24),NLAMB,FADET
194      COMMON/SETE/DETE,NDI,EO,EV,FD
195      COMMON/OITO/ESC,OLM,VLM,KOUT,NEA
196      NDI=NDIM
197      FD=FADET
198      KOUT=0
199      DO 1 J=1,3
200      DO 1 I=1,NDI
201      1      CA(I,J)=CA(I,J)+CAZONA(J)
202      READ(5,98) NE,DE
203      98     FORMAT(13,F10.6)
204      READ(5,99) (E1(I),I=1,NE)
205      99     FORMAT(6F10.5)
206      WRITE(6,102)
207      102    FORMAT(1X,/,7X,'ENERGIA(RY) ENERGIA(EV)',11X,'DETERMINANTE',/
208      OPEN(UNIT=10,FILE='ERX')
209      DO 16 IE=1,NE
210      2      READ(10,100,END=3) EO
211      100    FORMAT(E14.7)
212      DO 5 I=1,NLAMB
213      DO 5 J=1,NEAD
214      5      READ(10,101) RE(I,J),XLE(I,J)
215      101    FORMAT(E14.7,/,E14.7)
216      IF(EO.LT.E1(IE)) GO TO 2

```

```

217      DO 13 L=1,NDI
218          DO 13 M=1,L
219              DET(L,M)=CMPLX(0.0,0.0)
220      13      ONNEV(L,M)=CMPLX(0.0,0.0)
221          DO 4 L=1,NDI
222              IL=NCOL(L)
223              DO 4 M=1,L
224                  IM=NCOL(M)
225                  K2=M
226                  CAL=0.
227                  CAM=0.
228                      DO 6 J=1,3
229                          CAL=CA(L,J)*CA(L,J)+CAL
230      6          CAM=CA(M,J)*CA(M,J)+CAM
231                  CAL=SQRT(CAL)
232                  CAM=SQRT(CAM)
233                  DEN=CAL*CAM
234                  IF(DEN.GT.0.0001) DEN=1.0/DEN
235                  DO 12 NL=1,NATOMS
236                      NEA=NESP(NL)
237                      CTE=4.0*PI*(RFIM(NL)**2)
238                      XIS=CAL*RFIM(NL)
239                  CALL BESSEL
240                      DO 7 J=1,NLAMB
241      7          BNN(J)=BE(J)
242                      XIS=CAM*RFIM(NL)
243                  CALL BESSEL
244                      DO 8 J=1,NLAMB
245      8          PROV(J)=CMPLX(0.0,0.0)
246                      BNN(J)=BNN(J)*BE(J)
247                      DO 9 I=1,NGRU
248                          IOP=I
249                          GAMA I=CONJG(GAMA(IOP,IL,IM))
250                          ARGO=0.
251                          COCENO=0.
252                          ALFA=0.
253                          ESC=0.
254                  CALL OPERA
255                      DO 10 J=1,3
256                          ALFA=(RCA(J)-RKZONA(J))*TALFA(J,I)+ALFA
257                          ARGO=(CA(L,J)-RCA(J))*R(J,NL)+ARGO
258                          COCENO=CA(L,J)*RCA(J)+COCENO
259      10          ESC=(CA(L,J)-RCA(J))*2+ESC
260                  XIS=COCENO*DEN
261                  SINALR=COS(ALFA)
262                  SINALI=SIN(ALFA)
263                  SINAL=CMPLX(SINALR,SINALI)
264                  ARGR=COS(ARGO)
265                  ARGC=SIN(ARGO)
266                  ARG=CMPLX(ARGR,ARGC)
267                  ARG=CALFA(I)*SINAL*GAMA I*ARG
268                  ESC=SQRT(ESC)
269                  CALL POLINO
270                      DO 11 J=1,NLAMB
271      11          PROV(J)=PROV(J)+ARG*CTE*BNN(J)*BE(J)

```

```

272      CALL VLISTA
273      IF(KOUT.GT.10) GO TO 3
274      DET(L,M)=DET(L,M)+(OLM*COCENO+VLM)*ARG
275      9      ONNEV(L,M)=ONNEV(L,M)+OLM*ARG
276      DO 12 J=1,NLAMB
277      DET(L,M)=DET(L,M)+PROV(J)*(RE(J,NEA)+EO*XLE(J,NEA))
278      ONNEV(L,M)=ONNEV(L,M)+PROV(J)*XLE(J,NEA)
279      12     CONTINUE
280      IF(L.EQ.M) GO TO 4
281      DET(M,L)=CONJG(DET(L,M))
282      ONNEV(M,L)=CONJG(ONNEV(L,M))
283      4      CONTINUE
284      EV=EO-4.0*DE
285      DO 16 I=1,7
286      EV=EV+DE
287      DO 14 L=1,NDI
288      DO 14 M=1,NDI
289      DETE(L,M)=DET(L,M)-ONNEV(L,M)*EV
290      14     CONTINUE
291      CALL CDET
292      16     CONTINUE
293      3      CLOSE(UNIT=10)
294      RETURN
295      END
296 C
297 C*****
298 C SUBROUTINE POLINO: CALCULA POLINOMIOS DE LEGENDRE PL(XIS)
299 C      PARA DADO VALOR DE XIS OBTEMOS BE(L)
300 C*****
301 C
302      SUBROUTINE POLINO
303      COMMON/QUATRO/XIS,BE(10)
304      X=XIS
305      BE(1)=1.
306      BE(2)=X
307      K=2
308      DO 1 II=1,7
309      XK=FLOAT(K)
310      K=K+1
311      1      BE(K)=((XK+XK-1.)*X*BE(K-1)-(XK-1.)*BE(K-2))/XK
312      RETURN
313      END
314 C
315 C*****
316 C SUBROUTINE VLISTA: COMPARA OS VALORES DE CANN(KK) COM ESC (KL-RKL)
317 C      SE IGUAIS, FAZ OLM=ONN(KK) E VLM=VNN(KK)
318 C*****
319 C
320      SUBROUTINE VLISTA
321      COMMON/TRES/VNN(360,2),ONN(360,2),CANN(360),MAIOR
322      COMMON/OITO/ESC,OLM,VLM,KOUT,NEA
323      DO 1 KK=1,MAIOR
324      KKK=KK
325      XCA=CANN(KK)-ESC
326      IF(ABS(XCA).LT.0.0001) GO TO 2
327      1      CONTINUE

```

```

328      WRITE(6,1001) ESC
329 1001 FORMAT(5X, 'VALORES DE CANN E ESC NAO COINCIDEM, ESC=',E14.7)
330      KOUT=KOUT+1
331      2 VLM=VNN(KKK,NEA)
332      OLM=ONN(KKK,NEA)
333      RETURN
334      END
335 C
336 C*****
337 C SUBROUTINE BESSEL: CALCULA AS FUNCOES DE BESSEL
338 C*****
339 C
340      SUBROUTINE BESSEL
341      COMMON/QUATRO/XIS, BE(10)
342      X=XIS
343      IF(X.GT.0.0001) GO TO 2
344      DO 1 I1=3,9
345      1 BE(I1)=0.
346      BE(1)=1.
347      BE(2)=X/3.
348      RETURN
349      2 IF(X.GT.4.2) GO TO 5
350      BE(8)=X**7
351      BE(8)=BE(8)/2000000.
352      BE(9)=X*BE(8)/17.
353      BE(9)=(1.+X*X/323.)*BE(9)
354      K=8
355      DO 3 I1=1,7
356      K=K-1
357      XK=K+K+1
358      3 BE(K)=BE(K+1)*XK/X-BE(K+2)
359      IF(ABS(BE(1)).GE.ABS(BE(2)))XNORM=SIN(X)/X/BE(1)
360      IF(ABS(BE(1)).LT.ABS(BE(2)))XNORM=(SIN(X)/X-COS(X))/X/BE(2)
361      DO 4 I1=1,9
362      4 BE(I1)=BE(I1)*XNORM
363      RETURN
364      5 BE(1)=SIN(X)/X.
365      BE(2)=(BE(1)-COS(X))/X
366      DO 6 I1=3,9
367      XK=I1+I1-3
368      6 BE(I1)=BE(I1-1)*XK/X-BE(I1-2)
369      7 RETURN
370      END
371 C
372 C*****
373 C SUBROUTINE OPERA: ATUA SOBRE OS VETORES CA FAZENDO RCA
374 C*****
375 C
376      SUBROUTINE OPERA
377      DIMENSION CALFA(48), TALFA(3,48)
378      COMPLEX GAMA(48,3,3), CALFA
379      COMMON/DOIS/CALFA, TALFA, LALFA(48,3,3), NGRU, CAZONA(3)
380      COMMON/CINCO/IOP, NDIM, CA(64,3), GAMA, K2, NCOL(64),
381      # RCA(3), RKZONA(3)

```

```

382      DO 1 I=1,3
383      RKZONA(I)=0.
384      RCA(I)=0.
385      DO 1 J=1,3
386      RKZONA(I)=RKZONA(I)+LALFA(IOP,I,J)*CAZONA(J)
387      RCA(I)=RCA(I)+LALFA(IOP,I,J)*CA(K2,J)
388      1  CONTINUE
389      RETURN
390      END
391 C
392 C*****
393 C SUBROUTINE CDET: CALCULA DETERMINANTE DE MATRIZ COM COEFI-
394 C CIENTES COMPLEXOS, POR TRIANGULARIZACAO
395 C*****
396 C
397      SUBROUTINE CDET
398      DIMENSION DETE(64,64)
399      COMPLEX DETE,DETVAL,TEMP
400      COMMON/SETE/DETE,NDI,EO,EV,FD
401      DETVAL=CMPLX(1.0,0.0)
402      ND=NDI+1
403      NP=NDI
404      IDET=1
405      31 C=0.0
406      DO 32 I=1,NP
407      DO 32 J=1,NP
408      CUR=CABS(DETE(I,J))
409      IF(CUR.LE.C) GO TO 32
410      ICUR=I
411      JCUR=J
412      C=CUR
413      32 CONTINUE
414      IF(C.NE.0.0) GO TO 33
415      WRITE(6,100) EV
416      100 FORMAT(5X,'MATRIZ SINGULAR; ENERGIA:',E14.7)
417      GO TO 40
418      33 ND=ND-1
419      NP=ND-1
420      IF(ICUR.EQ.ND) GO TO 35
421      DO 34 J=1,ND
422      TEMP=DETE(ICUR,J)
423      DETE(ICUR,J)=DETE(ND,J)
424      34 DETE(ND,J)=TEMP
425      IDET=-IDET
426      35 IF(JCUR.EQ.ND) GO TO 37
427      DO 36 I=1,NDI
428      TEMP=DETE(I,JCUR)
429      DETE(I,JCUR)=DETE(I,ND)
430      36 DETE(I,ND)=TEMP
431      IDET=-IDET
432      37 DO 38 J=1,NP
433      TEMP=DETE(ND,J)/DETE(ND,ND)
434      DO 38 I=1,NP
435      38 DETE(I,J)=DETE(I,J)-TEMP*DETE(I,ND)
436      DETVAL=DETVAL*DETE(ND,ND)*FD

```

```
437     IF(NP.NE.1) GO TO 31
438     IF(IDET.LE.0) DETE(1,1)=-DETE(1,1)
439     40 DETVAL=DETVAL*DETE(1,1)*FD
440     DREAL=REAL(DETVAL)
441     DIMAG=AIMAG(DETVAL)
442     EV1=13.60537*EV
443     WRITE(6,101) EV,EV1,DREAL,DIMAG
444     101 FORMAT(7X,F9.5,4X,F9.5,4X,'( ',E14.7,' ',E14.7,' )')
445     RETURN
446     END
```

REFERÊNCIAS

- (1) - Lindefelt, U. - *J.Phys.C : Sol.St.Phys.* 11, 85 (1978)
- (2) - Lindefelt, U. - *J.Phys.C : Sol.St.Phys.* 11, 3651 (1978)
- (3) - Kittel, C. and Mitchell, A.H. - *Phys.Rev.* 96, 1488 (1954)
- (4) - Luttinger, J.M. and Kohn, W. - *Phys.Rev.* 97, 869 (1955)
- (5) - Kohn, W. and Luttinger, J.M. - *Phys.Rev.* 98, 915 (1955)
- (6) - Pantelides, S.T. and Sah, C.T. - *Solid St.Comm.* 11, 1713 (1972)
- (7) - Pantelides, S.T. and Sah, C.T. - *Phys.Rev.B* 10, 621 (1974)
- (8) - Pantelides, S.T. and Sah, C.T. - *Phys.Rev.B* 10, 638 (1974)
- (9) - Callaway, J. and Hughes, A.J. - *Phys.Rev.* 156, 860 (1966)
- (10) - Callaway, J. and Hughes, A.J. - *Phys.Rev.* 164, 1043 (1967)
- (11) - Jaros, M. and Ross, S.F. - *J.Phys.C : Solid St.Phys.* 6, 1753 (1973)
- (12) - Jaros, M. and Ross, S.F. - *J.Phys.C : Solid St.Phys.* 6, 3451 (1973)
- (13) - Jaros, M. - *J.Phys.C : Solid St.Phys.* 8, 2455 (1975)
- (14) - Jaros, M. and Brand, S. - *Phys.Rev.B* 14, 4494 (1976)
- (15) - Watkins, G.D. ; Messmer, R.P. ; Weigel, C. ; Peak, D. and Corbert, J.W. - *Phys.Rev.Lett.* 27, 1573 (1971)
- (16) - Messmer, R.P. and Watkins, G.D. - *Phys.Rev.B* 10, 621 (1973)
- (17) - Lee, T.F. and McGill, T.C. - *J.Phys.C : Sol.St.Phys.* 6, 3438 (1973)
- (18) - Löwdin, P.O. - *Jour.Chem.Phys.* 18, 365 (1950)

- (19) - Löwdin,P.O. - *Jour.Chem.Phys.* 19, 1396 (1951)
- (20) - Louie,S.G.; Schlüter,M.;Chelikowsky,J.R. and Cohen,M.L. - *Phys.Rev.B* 13, 1654 (1976)
- (21) - Dobrotvorskii,A.M. and Evarestov,R.A. - *Phys.Stat.Sol. (b)* 66, 83 (1974)
- (22) - Evarestov,R.A. - *Phys.Stat.Sol. (b)* 72, 569 (1975)
- (23) - Evarestov,R.A. and Lovchikov,V.A. - *Phys.Stat.Sol. (b)* 79, 743 (1977)
- (24) - Evarestov,R.A.; Lovchikov,V.A. and Tupitsin,I.I. - *Phys.Stat.Sol.(b)* 117, 417 (1983)
- (25) - Evarestov,R.A. and Smirnov,V.P. - *Phys.Stat.Sol.(b)* 119, 9 (1983)
- (26) - Harker,A.H. and Larkins,F.P. - *J.Phys.C : Sol.St.Phys.*12, 2487 (1979)
- (27) - Harker,A.H. and Larkins,F.P. - *J.Phys.C : Sol.St.Phys.*12, 2497 (1979)
- (28) - Harker,A.H. and Larkins,F.P. - *J.Phys.C : Sol.St.Phys.*12, 2509 (1979)
- (29) - Zunger,A. - *J.Chem.Phys.*62, 1861 (1975)
- (30) - Zunger,A. - *J.Chem.Phys.*63, 1713 (1975)
- (31) - Deák,P. - *Phys.Lett.*83A, 39 (1981)
- (32) - Deák,P. and Snyder,L.C. - *Phys.Rev.B* 36, 9619 (1987)
- (33) - Baraff,G.A.; Kane,E.O. and Schlüter,M. - *Phys.Rev.B* 25, 548 (1982)
- (34) - Bar-Yam,Y. and Joannopoulos,J.D. - *Phys.Rev.B* 30, 1844 (1984)
- (35) - Hartree,D.R. - "*The Calculation of Atomic Structures*"
(John Wiley & Sons Inc.,N.Y.) 1957

- (36) - Kittel,C. - "*Introdução a Física do Estado Sólido*"
(Guanabara Dois) 1978
- (37) - Ashcroft,N.W. and Mermin,N.D. - "*Solid State Physics*"
(Holt - Saunders,Tokyo) 1981
- (38) - Callaway,J. - "*Energy Band Theory*"
(Academic Press, N.Y.) 1964
- (39) - Slater,J.C. - *Phy.Rev.* 51, 846 (1937)
- (40) - Kohn,W. - *Phys.Rev.* 87, 472 (1952)
- (41) - Leigh,R.S. - *Proc.Phys.Soc.* 69, 388 (1956)
- (42) - Schlosser,H. and Marcus,P.M. - *Phys.Rev.* 131 6, 2529 (1963)
- (43) - Ferreira L G - "*Descrição do Método APW*"
(USP : Circulação interna) 1970
- (44) - Arfken,G. - "*Mathematical Methods for Physicists*";
(Academic Press Inc.,N.Y.) 1968
- (45) - McCormick,J.M. and Salvadori,M.G. - "*Numerical Methods in
FORTRAN*" (Prentice Hall Inc.) 1964
- (46) - McCracken,D.D. and Dorn,W.S. - "*Numerical Methods and
FORTRAN Programming*" (John Wiley & Sons Inc., N.Y.) 1964
- (47) - Hirshfelder,J.; Curtis,C.F. and Bird,R.B. - "*Molecular
Theory of Gases and Liquids*";(John Wiley & Sons,N.Y.) 1964
- (48) - Hamermesh,M. - "*Group Theory and Applications to Physics
Problems*" - (Addison-Wesley Pub. Company) 1964
- (49) - Tinkham,M. - "*Group Theory and Quantum Mechanics*"
(Mc Graw-Hill Company) 1964
- (50) - Slater,J.C. - "*Quantum Theory of Molecules and Solids*" v.II
(Mc Graw-Hill Company) 1963
- (51) - Bouckaert,L.P., Smoluchowski,R. and Wigner,E. - *Phys.Rev.*
50, 63 (1936)
- (52) - Herman,F. and Skillman,S. - "*Atomic Structure Calculations*"
(Prentice Hall, New Jersey) 1962

- (53) - Pereira,J.R. and Ferreira,L.G. - *J.Phys.C : Sol.St.Phys.*6, 3430 (1973)
- (54) - Slater,J.C. - *Phys.Rev.* 81, 385 (1951)
- (55) - Pratt,G.W. - *Phys.Rev.* 88, 1217 (1952)
- (56) - Gaspar,R. - *Acta Phys.Acad.Sci.Hung.* 3, 263 (1954)
- (57) - Kohn,W. and Sham,L.J. - *Phys.Rev.* 140 A, 1133 (1965)
- (58) - Liberman,D. - *Phys.Rev.* 171, 1 (1968)
- (59) - Leite,J.R. and Ferreira,L.G. - *Phys.Rev.A* 3, 1224 (1971)
- (60) - Schwarz,K. - *Phys.Rev.B* 5, 2466 (1972)
- (61) - Kmetko,E.A. - *Phys.Rev.A* 1, 37 (1970)
- (62) - Keown,R. - *Phys.Rev.* 150, 568 (1966)
- (63) - Kimball,G.E. - *Jour.Chem.Phys.* 1, 560 (1935)
- (64) - Bassani,F. and Yoshimine,M. - *Phys.Rev.* 130, 20 (1963)
- (65) - Kleinman,L. and Phillips,J.C. - *Phys.Rev.*116, 980 (1959)
- (66) - Kleinman,L. and Phillips,J.C. - *Phys.Rev.*125, 819 (1962)
- (67) - Hemstreet,L.A., Fong,C.Y. and Cohen,M.L. - *Phys.Rev.B* 6, 2054 (1970)
- (68) - Stocker,D. - *Proc.R.Soc.A* 270, 397 (1962)
- (69) - Leite,J.R. - *Tese de Livre-Docência* apresentada no Instituto de Física da USP (1974)
- (70) - Clark,C.D., D., Dean,P.J. and Harris,P.V. - *Proc.R.Soc. A* 277, 312 (1964)
- (71) - Caldas,M.J. - *Tese de doutorado* apresentada no Instituto de Física da USP (1981)
- (72) - Szmulowicz,F. - *Phys.Rev.B* 23, 1652 (1981)
- (73) - Chelikowsky,J.R.and Cohen,M.L. - *Phys.Rev.B* 10, 5095 (1974)
- (74) - Hulthén,R. and Nilsson,N.G. - *Sol.St.Comm.*18, 1341 (1976)

- (75) - Grobman,W.D.and Eastman,D.E. - *Phys.Rev.Let.*29, 1508 (1972)
- (76) - Stukel,D.J. and Euwema,R.N. - *Phys.Rev.B* 1, 1635 (1970)
- (77) - Zunger,A. and Cohen,M.L. - *Phys.Rev.B* 20, 4082 (1979)
- (78) - Welkowsky,M. and Braunstein,R. - *Phys.Rev.B* 5, 497 (1972)
- (79) - Zucca,R.R.L.; Walter,J.P.; Shen,Y.R. and Cohen,M.L. -
*Solid St.Comm.*8, 627 (1970)
- (80) - Aspnes,D.E. and Studna,A.A. - *Sol.St.Comm.*11, 1375 (1972)
- (81) - Papaconstantopoulos,D.A. and Klein,B.M. - *Sol.St.Comm.*34,
511 (1980)
- (82) - Shalimova,K.V. - "*Fisica de los semiconductores*" ;
(Editorial MIR, Moscou) 1975