UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"CRISTAL DE WIGNER BLINDADO"

JOÃO MEDEIROS E SILVA

Tese apresentada ao Instituto de Física
e Química de São Carlos, USP, para
obtenção do Título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS (Física).

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Joachim Mokross

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
SÃO CARLOS - 1980

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

JOÃO MEDEIROS E SILVA

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 17 DE JUNHO DE 1980.

COMISSÃO JULGADORA:

Bernhard J. Mokross.

Dr. BERNHARD JOACHIM MOKROSS - Orientador

M. A. Aegerter.

Dr. MICHEL ANDRÉ AEGERTER

Guilherme Fontes Leal Ferreira

Dr. GUILHERME FONTES LEAL FERREIRA

Ricardo Ferreira

Dr. RICARDO DE CARVALHO FERREIRA

H. S. Brandi

Dr. HUMBERTO SIQUEIRA BRANDI

À minha esposa e filhos,
Dizinha, Joca e Jodza.

AGRADECIMENTOS

A B.J. Mokross, pela eficiente orientação deste trabalho e dedicação constante;

Aos que chefiaram e coordenaram o Departamento de Física do IFQSC durante a realização desta tese, pelas excelentes condições de trabalho oferecidas.

Ao Prof. Jan F.W. Slaets e Valdeci, pela decisiva ajuda na computação.

Aos colegas e funcionários deste departamento, pela amizade e apoio.

Especialmente, à minha esposa, Dizinha de cuja compreensão e abdicação dependeu a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho propomos e estudamos um modelo teórico que denominamos Cristal de Wigner Blindado. Assumindo para este sistema uma estrutura ordenada, nos foi possível verificar a ocorrência de uma transição de fase entre as estruturas bcc e fcc, para este modelo em função da densidade e/ou do parâmetro de blindagem. Após esta análise estática nos estendemos aos aspectos dinâmicos. Determinamos os modos normais para estas estruturas obtendo espectros de frequência para diversas blindagem e/ou densidade. Levando o parâmetro de blindagem para o limite zero, recuperamos diversos resultados conhecidos para o Cristal de Wigner. Isto era esperado uma vez que este modelo apenas difere do nosso pela natureza das interações, que neste caso são puramente coulombianas, sem blindagem. Além disto nos foi possível efetuar comparação com sistemas reais formados por esferas de poliestireno em suspensão aquosa, permitindo-nos concluir que o modelo por nós proposto é aplicável aos mesmos.

ABSTRACT

We present and develop a theoretical model which we designate Screened Wigner Lattice (SWL). In the ordered phase of this system we were able to predict a bcc-fcc transition, by varying the screening parameter and/or the density. After this static analysis we calculated the normal modes of such crystals and got the frequency spectra in function of the screening and/or density. Taking for the screening parameter the limit zero we reproduced several results already known for the Wigner Lattice (WL). This was expected since the only difference between the SWL and WL models consists on the nature of the interaction, which for the WL is not screened. It was possible to compare some of our theoretical results with experimental data obtained for crystals formed by polystyrene spheres in aqueous suspension. The agreement allows us to conclude that the SWL model applies for such systems.

INDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - CRISTAL DE WIGNER	
II.1 - O modelo de Wigner	5
II.2 - Energia estática do CW	5
II.3 - Modos de vibração do CW	7
II.4 - Energia livre vibracional do CW	10
CAPÍTULO III - CRISTAL DE WIGNER BLINDADO: ESTÁTICO	
III.1 - Energia estática do CW	19
III.2 - Método de Ewald	24
III.3 - Transição de fase bcc → fcc do CWB	31
III.4 - Discussão do CWB estático	35
CAPÍTULO IV - CRISTAL DE WIGNER BLINDADO: DINÂMICO	
IV.1 - Energia potencial do CWB	39
IV.2 - Matriz dinâmica do CWB	44
IV.3 - Método de Ewald	47
IV.4 - Espectros de frequência do CWB	54
IV.5 - Discussão do CWB dinâmico	59
CAPÍTULO V - CONCLUSÃO	73
REFERÊNCIAS	76
APÊNDICE A - MATRIZ DINÂMICA	1A
TABELA 1 - Os vinte primeiros momentos dos espectros do CWB nas estruturas bcc e fcc, para $\lambda_s = 0$ e 0,25 ..	62

FIGURAS

FIGURA 1a - Espectro de frequência do CW, determinado por Foldy para a estrutura bcc	11
FIGURA 1b - Espectro de frequência do CW, determinado por Foldy para estrutura fcc	12
FIGURA 2 - Diferença fracional de energia livre, obtida por Pollock-Hansen, para o CW para $(36)^3$ vetores $\vec{k}$	18
FIGURA 3 - Diferença fracional de energia estática do CWB nas estruturas bcc e fcc versus λ_s	34
FIGURA 4 - Espectros de frequência do CWB na estrutura bcc, para diversos valores de λ_s	60
FIGURA 5 - Espectro de frequência do CWB na estrutura fcc, para diversos valores de λ_s	61
FIGURA 6 - Espectro de frequência do CWB nas estruturas bcc e fcc, para $\lambda_s = 0$	63
FIGURA 7 - Espectros de frequência de CWB nas estruturas bcc e fcc, para $\lambda_s = 0,25$	64
FIGURA 8 - Espectros de frequência do CWB nas estruturas bcc e fcc, para $\lambda_s = 1,05$	65
FIGURA 9 - Espectro de frequência do CWB nas estruturas bcc e fcc, para $\lambda_s = 1,20$	66
FIGURA 10 - Espectros de frequência do CWB na estrutura bcc, para $\lambda_s = 0; 0,25; 1,05; 1,20$	67
FIGURA 11 - Espectros de frequência do CWB na estrutura fcc, para $\lambda_s = 0; 0,25; 1,05; 1,20$	68

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Neste trabalho apresentamos um modelo conceitual que consiste numa extensão do modelo proposto por Wigner¹, conhecido na literatura sob o nome de Cristal de Wigner.

Entretanto, a motivação que nos levou a este problema foi completamente diversa daquela de Wigner. O modelo de Wigner resultou de seus trabalhos em metais, quando analisava as propriedades dos elétrons presentes. Preocupou-se com suas propriedades quando o gás de elétrons passava de altas para baixas densidades. No primeiro caso, o sistema se comportava como um gás de Fermi degenerado. Pode concluir que, diminuindo a densidade, os elétrons passavam a ocupar posições localizadas, comportando-se como um sistema clássico. O fato mais curioso, foi a indicação da possibilidade destes elétrons poderem, nestas condições, assumir uma estrutura ordenada, provavelmente do tipo bcc (veja Cap. II).

No nosso caso, a motivação surgiu quando efetuamos certos estudos preliminares para sistemas formados por esferas de poliestireno em suspensão aquosa. Estas esferas, apresentam diâmetro da ordem de $10^3 \text{ \AA}$, com baixíssima dispersão no seu diâmetro. Podem ser obtidos comercialmente da Daw Chemical Co. e são utilizadas como padrões em espectroscopia eletrônica. Quando estas partículas são diluídas em água, sob certas condições, apresentam uma cor iridescente, que ficou comprovado², ser devido a difração Bragg. Williams³ e Udo-Souza⁴ estudaram a estrutura destes preparados e verificaram a ocorrência das fases bcc e fcc. O interes-

sante nestes trabalhos experimentais é a sua extrema simplicidade. Devido ao fato do espaçamento entre as partículas ser da ordem de $10^4 \text{ \AA}$, os estudos estruturais podem ser efetuados com o auxílio de luz visível.

Williams³, também estudou a transição ordem-desordem. Para isto, mediu o ponto de fusão da fase ordenada para diversas concentrações. Para interpretar seus resultados desenvolveu um modelo teórico extremamente simplificado. O material das esferas contém radicais $-\text{HSO}_3$ que se dissociam quando em contato com a água segundo a reação

onde os grupos $-\text{SO}_3^-$ ficam ligados à esfera, os íons H^+ ficam dispersos na água sob a ação das agitações térmicas e da atração elétrica exercida pelas esferas carregadas negativamente pelos grupos $-\text{HSO}_3^-$. Sob estas condições os H^+ formariam uma nuvem difusa em torno das partículas de poliestireno. Baseado nesta imagem qualitativa Williams³, no modelo teórico por ele desenvolvido, assumiu a interação entre as partículas como sendo do tipo

$$U \propto \frac{\exp(-\lambda r)}{r} \quad , \quad (\text{I.2})$$

onde λ é o inverso do comprimento de Debye e r a distância entre as partículas. O modelo contendo este pressuposto foi extremamente satisfatório para interpretar seus resultados experimentais.

A simplicidade dos experimentos e das interações, nos despertaram o interesse teórico para estas suspensões. O primei-

ro cálculo que efetuamos foi para determinar a energia estática destes sistemas quando nas estruturas bcc e fcc, efetuando uma soma direta das interações dadas pela equação (I.2) sobre as respectivas redes cristalinas. Esperávamos que mediante a variação do parâmetro de blindagem λ poderíamos prever uma transição de fase. Constatamos que a diferença de energia fracional para as duas estruturas era da ordem de 10^{-4} , donde para valores de λ pequeno não obtinhamos convergência satisfatória.

A partir deste fato, o problema adquiriu certo grau de complexidade. Repetimos o cálculo, mas agora aplicando o método de Ewald (veja Cap. III). Para alcançar este intento, nos foi necessário desenvolver um modelo, que nos permitisse efetuar os devidos cálculos. Neste processo, chegamos a um modelo, o qual, quando levado ao limite em que a blindagem se anula, recai no modelo proposto por Wigner.

Obtidos os resultados para o caso estático, os problemas seguintes nos surgiram de forma natural.

Então passamos a nos preocupar com o aspecto dinâmico deste modelo. Para isto calculamos o espectro de frequência (veja Cap. IV) para vários valores da blindagem. Devemos ainda mencionar que nestes estudos obtivemos subprodutos de grande importância. Um deles se relaciona com a conceituação precisa do que na literatura é comumente designado por fundo compensador. Pela nossa elaboração conseguimos esclarecer, também, vários pontos controvertidos que surgem nos trabalhos sobre o Cristal de Wigner.

No que se refere à parte estática, conseguimos concordância com os dados experimentais, utilizando para blindagem um

valor extrapolado a partir de um modelo realístico que estuda a interação entre partículas coloidais⁶ (veja conclusão Cap. IV). Outro ponto de destaque é de que o modelo por nós desenvolvido permite a análise de outros sistemas além das suspensões aquosa de esferas de poliestireno. Por exemplo, enquanto o modelo de Wigner é útil na análise da matéria altamente cansada e totalmente ionizada (situação que surge no interior de Anões Brancas), o nosso modelo pode ser aplicado para o caso intermediário em que a ionização é parcial.

Nosso modelo pode, também, ter aplicação em certos problemas biológicos. No caso, por exemplo, de certos tipos de vírus, onde é conhecida a formação de duplas camadas elétricas, de maneira análoga ao caso das suspensões de partículas de poliestireno.

Não queremos nos alongar no interesse que o modelo apresenta em estudo de transição de fase. A simplicidade do nosso modelo e a clareza dos nossos resultados, temos certeza, motivará a outros pesquisadores a investigarem a natureza de certos tipos de transição de fase.

CAPÍTULO II

CRISTAL DE WIGNER

II.1 - O MODELO DE WIGNER

Em 1934, quando E.P. Wigner¹ estudava a influência das interações eletrônicas nos níveis de energia dos elétrons num sólido, surgiu-lhe a idéia de estudar um modelo teórico constituído por elétrons que se movem sobre um fundo homogêneo eletricamente positivo. De seus estudos concluiu que, para baixas densidades, a estrutura com mais baixa energia é uma configuração com os elétrons localizados, provavelmente adotando uma estrutura cristalina do tipo cúbica de corpo centrado (bcc).

O Cristal de Wigner (CW), como é conhecido atualmente este modelo teórico, originalmente tinha caráter puramente conceitual, entretanto tem também relevância em estudos de algumas situações na astrofísica⁷.

Nos próximos parágrafos deste capítulo faremos uma revisão, de certa forma detalhada, de alguns pontos de trabalhos já efetuados por outros autores e que são de relevância no problema que nos propomos desenvolver nesta tese.

II.2 - ENERGIA ESTÁTICA DO CW

Fuchs⁸ em 1935, interessado em entender porque os metais nobres têm estrutura bcc enquanto que os metais alcalinos apresentam estrutura fcc (cúbica de face centrada), determinou a energia de um metal nestas duas estruturas. Mostrou que o sistema na configuração bcc tem menor energia. O modelo considerado por

Fuchs consiste de cargas pontuais positivas (íons monovalentes) sobrepostas a um fundo homogêneo negativo, constituído pelos elétrons. Este modelo difere do CW apenas pelo sinal das cargas, donde a energia estática por íon dos metais é correspondente à energia estática por elétron para o CW. Mediante este modelo pode concluir que a estrutura bcc apresenta energia menor do que a estrutura fcc. A seguir desenvolveremos o procedimento utilizado por Fuchs, uma vez que seus resultados constituem num ponto de comparação com aqueles que apresentaremos nos capítulos que seguem.

A energia por carga pontual do CW é escrita na forma

$$U_0 = \frac{1}{2} \left[\frac{e^2}{\Omega} \int \frac{dv}{r} + e^2 \sum_j' \frac{1}{R(j)} \right] , \quad (\text{II.1})$$

onde $\Omega = \frac{4\pi}{3} r_s^3$ é o volume da célula unitária. $R(j)$ é o módulo do vetor posição de equilíbrio da carga pontual j . A letra r representa o módulo do vetor posição de um ponto qualquer do fundo de carga homogêneo do sistema. A linha no somatório significa a não inclusão do termo correspondente a $R(j) = 0$. A integral é sobre todo volume e, para um sistema de infinitos pontos, obviamente diverge.

Fuchs contornou este problema da divergência, mediante a aplicação do método de Ewald⁹. Ele adaptou este método frequentemente utilizado para sistemas periódico de cargas pontuais, estendendo-o para uma distribuição contínua.

Os detalhes deste procedimento serão discutidos no próximo capítulo. No momento nos restringiremos a apresentar seu resultado, contido na fórmula

$$U_0 = \left\{ \frac{1}{\pi\Omega} \sum_j \frac{\exp\left[-\frac{\pi^2}{E^2} y^2(j)\right]}{y^2(j)} + \sum_j \frac{\text{erfc}[ER(j)]}{R(j)} - \frac{2E}{\sqrt{\pi}} - \frac{\pi}{E^2\Omega} \right\} \frac{e^2}{2}, \quad (\text{II.2})$$

onde observamos que a divergência foi eliminada.

Os termos $y(j)$ correspondem aos módulos dos vetores correspondentes a rede recíproca do cristal. $\text{erfc}(x)$ é a usual função erro complementar e E é o parâmetro de Ewald.

Os resultados numéricos computados a partir da equação (II.2) para a energia por elétron do CW nas estruturas bcc e fcc são respectivamente:

$$U_0(\text{bcc}) = -1,79187 a_0^{3/2} r_s^{-3/2} R_y \quad (\text{II.3})$$

$$U_0(\text{fcc}) = -1,79175 a_0^{3/2} r_s^{-3/2} R_y, \quad (\text{II.4})$$

onde a_0 é o raio de Bohr ($a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$) e R_y é a unidade de energia de Rydberg ($1R_y = \frac{me^4}{2\hbar^2}$). r_s é o raio do volume esférico da célula unitária.

II.3 - MODOS DE VIBRAÇÃO DO CW

Os espectros de vibração do CW bcc e fcc foram estudados por L.L. Foldy¹⁰. Seus resultados serão apresentados nesta seção, servirão de base para comparar nossos resultados.

As frequências normais de vibração, que constituem o espectro de vibração de um cristal são determinadas a partir das raízes de uma equação secular, cujos pormenores serão dados no Ca

pítulo IV e Apêndice A. A equação secular para o CW é escrita na forma

$$|D_{\alpha\beta}(\vec{K}) - \omega^2(\vec{K}\ell) \delta_{\alpha\beta}| = 0, \quad (\text{II.5})$$

onde $D_{\alpha\beta}(\vec{K})$ são os elementos da matriz $D(\vec{K})$, conhecida por matriz dinâmica. $\alpha, \beta = x, y, z$ e $\ell = 1, 2, 3$ definem as três raízes para cada vetor de onda $\vec{K}$. Os elementos de matriz $D_{\alpha\beta}(\vec{K})$ do CW são definidos por (veja Apêndice A, equação (15A)):

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}) = \frac{1}{M} \sum_{j-i} \frac{\partial^2 V}{\partial u(j\alpha) \partial u(i\beta)} \exp [2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j-i)] . \quad (\text{II.6})$$

Aqui M é a massa do elétron e $u(j\alpha)$ é a componente α do vetor deslocamento $\vec{u}(j)$. $\vec{R}(j-i) \equiv \vec{R}(j) - \vec{R}(i)$ e V é a energia potencial total do sistema.

Para a energia potencial total V do sistema Foldy utilizou os resultados de Carr¹¹. Neste parágrafo apenas apresentamos o resultado final e no Capítulo IV, já no contexto do nosso problema, daremos uma demonstração do mesmo. Portanto, na aproximação harmônica a energia potencial total do CW é:

$$V = V_0 + \frac{2\pi e^2}{3\Omega} \sum_j u^2(j) + \frac{e^2}{4} \sum_{j \neq i} \left\{ [\vec{u}(j) - \vec{u}(i)] \cdot \vec{\nabla}(j-i) \right\}^2 \frac{1}{R(j-i)} . \quad (\text{II.7})$$

$\vec{\nabla}(j-i)$ é tal que, formalmente, $\nabla(j\alpha - i\alpha) = \frac{\partial}{\partial R(j\alpha - i\alpha)}$, onde $R(j\alpha - i\alpha) = R(j\alpha) - R(i\alpha)$. V_0 é a energia estática total do CW na configuração de equilíbrio $\{\vec{R}(j)\}$.

A partir da equação (II.7), podemos construir a matriz

dinâmica do sistema, obtendo para a derivada segunda a expressão:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial u(j\alpha) \partial u(i\beta)} = \frac{4\pi e^2}{3\Omega} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} + \frac{e^2}{2} \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}}{R^3(j-i)} - \frac{3R(j\alpha-i\alpha)R(j\beta-i\beta)}{R^5(j-i)} \right]_{j \neq i}.$$

Substituindo esta expressão na equação (II.6), teremos os elementos de matriz $D_{\alpha\beta}(\vec{K})$, dados por:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}) = \omega_p^2 \left\{ \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} + \frac{\Omega}{4} \sum_j \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}}{R^3(j)} - \frac{3R(j\alpha)R(j\beta)}{R^5(j)} \right] \exp[2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] \right\}. \quad (\text{II.8})$$

$\omega_p = \left(\frac{4\pi e^2}{M\Omega} \right)^{1/2}$ é a frequência clássica de plasma¹²

As raízes da equação (II.5) são determinadas com os elementos de matriz dados pela equação (II.8), e para cada vetor de onda $\vec{K}$ teremos 3 raízes $\omega^2(\vec{K})$. As frequências normais são os $\omega(\vec{K}\ell)$. Entretanto, por conveniência de unidades é preferível trabalhar com as frequências adimensionais $x(\vec{K}\ell)$ definidas por

$$x(\vec{K}\ell) = \frac{\omega(K\ell)}{\omega_p}, \quad (\text{II.9})$$

e que permite reescrever a equação secular (II.5) na forma

$$|C_{\alpha\beta}(\vec{K}) - x^2(\vec{K}\ell) \delta_{\alpha\beta}| = 0, \quad (\text{II.10})$$

onde $C_{\alpha\beta}(\vec{K})$ são os elementos da matriz $C(\vec{K}) \equiv \frac{1}{\omega_p^2} D(\vec{K})$, dados por

$$C_{\alpha\beta}(\vec{K}) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} + \frac{\Omega}{2\pi} \sum_j \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}}{R^3(j)} - \frac{3R(j\alpha)R(j\beta)}{R^5(j)} \right] \exp[2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)]. \quad (\text{II.11})$$

Um sistema constituído de $3N$ partículas tem $3N$ graus de liberdade e, portanto, $3N$ frequências normais. Para determinar o espectro de um cristal considera-se o sistema formado por um número (N) infinitivamente grande de células e se aplica as condições de contorno cíclicas, de forma que se deve escolher N vetores de onda $\vec{k}$ dentro da primeira zona de Brillouin. No Apêndice A, a escolha dos vetores $\vec{k}$ juntamente com as propriedades da matriz dinâmica são discutidos com mais detalhes.

Foldy¹⁰ determinou a distribuição de frequência $g(x)$ do CW nas estruturas bcc e fcc para 17.500 vetores $\vec{k}$, escolhidos aleatoriamente. A distribuição $g(x)$ é definida de forma que $g(x)dx$ corresponde ao número de frequências entre x e $x+dx$. Todavia ele não explicitou seus cálculos nem a maneira adotada para a escolha dos vetores de onda $\vec{k}$.

Nas figuras (1.a) e (1.b) mostramos os espectros $g(x)$ do CW nas estruturas bcc e fcc, respectivamente, obtidos por Foldy. Estes resultados, como veremos no parágrafo que segue, foram utilizados para determinar a energia livre de vibração e estudar a transição de fase bcc→fcc do CW.

II.4 - ENERGIA LIVRE VIBRACIONAL DO CW

Neste parágrafo apresentaremos as conclusões de Foldy referentes à contribuição da energia vibrônica de um CW para a transição bcc→fcc. Infelizmente Foldy foi induzido a um erro dedutivo, e conforme evidenciaremos adiante, a transição bcc→fcc devido a contribuição da energia térmica à energia estática é improvável. Para isto, vejamos os pontos principais da dedução de Foldy

FIGURA 1a - Espectro de frequência do CW, determinado por Foldy¹⁴ para estrutura bcc.

$x = 0,01; 0,03; \dots 0,99$, correspondente aos pontos 2,4,....., 50.

FIGURA 1b - Espectro de frequência do CW determinado por Foldy¹⁴ para estrutura fcc.

$x = 0,01; 0,03; \dots, 0,99$, correspondente aos pontos 2,4, ..., 50.

para este problema em particular.

A energia total de vibração ($E\{n\}$) associada a $3N$ modos normais dados pelas frequências $\omega(\vec{K}\ell)$, é dada por^{13-a}

$$E\{n\} = \sum_{\vec{K}\ell} \left[n(\vec{K}\ell) + \frac{1}{2} \right] \hbar \omega(\vec{K}\ell) \quad , \quad (\text{II.12})$$

onde $n(\vec{K}\ell)$ são número quânticos inteiros ou zero, que descrevem os estados de excitação ($\vec{K}\ell$).

A energia de ponto zero (E_0), que corresponde a todos os $n(\vec{K}\ell) = 0$ é dada por

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \sum_{\vec{K}\ell} \omega(\vec{K}\ell) \quad . \quad (\text{II.13})$$

A energia livre de vibração é definida por^{13-b}

$$F = -kT \log Z \quad , \quad (\text{II.14})$$

onde k e T são a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta, respectivamente. Z é a função de partição definida por

$$Z = \sum_{\{n\}} \exp \left[- \frac{1}{kT} E\{n\} \right] \quad , \quad (\text{II.15})$$

que mediante a equação (II.12) fica

$$Z = \prod_{\vec{K}\ell} \frac{\exp \left[- \frac{\hbar}{2kT} \omega(\vec{K}\ell) \right]}{1 - \exp \left[- \frac{\hbar}{kT} \omega(\vec{K}\ell) \right]} \quad . \quad (\text{II.16})$$

Então, substituindo a equação (II.16) na equação (II.14) e usando a definição de $X(\vec{K}\ell)$ da equação (II.9), podemos escrever a energia livre de vibração na forma

$$F = kT \sum_{\vec{K}\ell} \log \left\{ 2 \sinh \left[\sqrt{3} \tau' x(\vec{K}\ell) \right] \right\} , \quad (\text{II.17})$$

onde $\tau' \equiv \left(\frac{a_o^{3/2} r_s^{-3/2}}{kT} \right) R_y$ é adimensional.

A energia livre é uma função aditiva das frequências espectrais, conforme podemos ver da equação (II.17), com $3N$ termos a serem somados. Então, podemos considerar uma média sobre todo o espectro para cada termo da soma. Assim, a energia livre vibracional pode, também, ser escrita na forma

$$F = 3N kT \int_0^1 g(x) \log [2 \sinh(\sqrt{3} \tau' x)] dx \quad (\text{II.18})$$

onde $g(x)$ é normalizada ($\int_0^1 g(x) dx = 1$) e sua forma para o CW nas estruturas bcc e fcc, são mostradas nas figuras (1.a) e (1.b).

Desenvolvendo a equação (II.18), a energia livre de vibração por carga pontual $F(N)$ será dada por

$$F(N) = \frac{3}{2} \hbar \omega_p \int_0^1 x g(x) dx + 3 \hbar \omega_p \tau \int_0^1 g(x) \log [1 - \exp(-x/\tau)] dx, \quad (\text{II.19})$$

onde estamos definindo um novo parâmetro adimensional τ , introduzindo a frequência de plasma ω_p como um parâmetro. A grandeza τ relacionada com a temperatura fica sendo

$$\tau = \frac{kT}{\hbar\omega_p} .$$

Escrevendo a expressão (II.19) em unidade de energia de Rydberg, obtemos

$$F(N) = \left[3\sqrt{3} u_1 a_o^{3/2} r_s^{-3/2} + 2\sqrt{3} h(\tau) a_o^{3/2} r_s^{-3/2} \right] R_Y , \quad (II.20)$$

onde u_1 é o conhecido momento de ordem um de $g(x)$, definido por

$$u_1 = \int_0^1 x g(x) dx , \quad (II.21)$$

e $h(\tau)$ é dado por

$$h(\tau) = 3\tau \int_0^1 g(x) \log[1 - \exp(-x/\tau)] dx . \quad (II.22)$$

É imediato que para $\tau = 0$, $h(\tau) = 0$. Podemos então obter da equação (II.20) a energia de ponto zero (E_0), isto é

$$E_0 = 3\sqrt{3} u_1 a_o^{3/2} r_s^{-3/2} R_Y . \quad (II.23)$$

Os resultados numéricos para u_1 obtidos a partir dos espectros $g(x)$ são:

$$u_1 = \begin{cases} 0,511 & , \text{ bcc} \\ 0,513 & , \text{ fcc} \end{cases} \quad (II.24)$$

A energia livre total por carga pontual $F(t)$ do CW na

estrutura bcc ou fcc, é obtida pela soma da energia vibracional, dada pela equação (II.20), com a energia estática dada pela equação (II.3) ou (II.4). O resultado, válido para as duas estruturas, pode ser sintetizado pela expressão:

$$F(t) = a a_o r_s^{-1} + b a_o^{3/2} r_s^{-3/2} + 2\sqrt{3} a_o^{3/2} h(\tau) r_s^{-3/2}, \quad (\text{II.25})$$

onde a e b são definidos por:

$$a = \begin{cases} -1,79186 & , \text{ bcc} \\ -1,79175 & , \text{ fcc} \end{cases}, \quad (\text{II.26})$$

$$b = 3\sqrt{3} u_1 = \begin{cases} 2,655 & , \text{ bcc} \\ 2,666 & , \text{ fcc} \end{cases}. \quad (\text{II.27})$$

A pequena diferença (da ordem de 10^{-4}) que existe entre as energias estáticas do CW quando nas estruturas bcc e fcc, respectivamente (veja resultados (II.3) e (II.4)), induziu Foldy a pensar que a energia livre de vibração poderia ser o agente de uma transição de fase bcc→fcc no CW.

No caso da linha de transição de fase existir no plano $(\tau, a_o r_s^{-1})$, esta deverá ser dada pela anulação da diferença entre as energia livres do CW nas estruturas bcc e fcc. Então, definindo:

$$\Delta F(t) = F(t, \text{bcc}) - F(t, \text{fcc}) \quad (\text{II.28})$$

$$\Delta h(\tau) = h(\tau, \text{bcc}) - F(\tau, \text{fcc}), \quad (\text{II.29})$$

temos, a partir das equações (II.25), (II.26) e (II.27) após anular $\Delta F(t)$ na equação (II.28), a expressão

$$\Delta h(\tau) = - \frac{1}{2\sqrt{3}} (\Delta a a_o^{-1/2} r_s^{1/2} + \Delta b) , \quad (II.30)$$

onde

$$\Delta a = a(\text{bcc}) - a(\text{fcc}) = -0,00011 \quad (II.31)$$

$$\Delta b = b(\text{bcc}) - b(\text{fcc}) = -0,011 \quad . \quad (II.32)$$

Vemos dos resultados dados pelas equações (II.30) a (II.32) que $\Delta h(\tau)$ é maior do que zero. Entretanto, computando $\Delta h(\tau)$ diretamente da equação (II.22), usando os espectros do CW na estrutura bcc e fcc dados nas figuras (1.a) e (1.b), verifica-se que $\Delta h(\tau)$ é negativo, a menos que se tenha temperatura menor do que zero. Disto podemos concluir que $\Delta F(t)$ não se anula em nenhum ponto do plano (τ, a_o, r_s) . Para $\tau > 0$, ou seja, a transição de fase bcc→fcc, sugerida por Foldy não ocorre. Foldy concluiu erradamente por uma transição de fase no CW, devido a um erro de sinal que cometeu na derivação da expressão (II.30).

Esta conclusão pode também ser obtida a partir dos resultados de Pollock-Hansen¹⁴. Estes autores computaram, a partir da equação (II.17), a diferença fracional das energias livres vibracionais do CW nas estruturas bcc e fcc, definida por

$$\frac{F(\text{fcc}) - F(\text{bcc})}{N k T} .$$

Os seus resultados apresentamos na Figura 2 em função do parâmetro τ' , definido pela expressão (II.17).

Da Figura 2 verificamos que a energia livre vibracional do CW na estrutura bcc é menor do que a do CW na estrutura fcc ,

FIGURA 2 - Diferença fracional de energia livre, obtida por Pollock-Hansen¹⁴, para o CW para $(36)^3$ vetores $\vec{k}$

qualquer que seja a temperatura. Esta verificação é importante uma vez que evidencia a impossibilidade da energia de vibração influir numa transição de fase bcc→fcc, como havia pensado Foldy. Infelizmente, não nos é possível aceitar esta conclusão como definitiva, uma vez que não conhecemos o espectro de frequência utilizado por estes autores.

CAPÍTULO III

CRISTAL DE WIGNER BLINDADO: ESTÁTICO

III.1 - ENERGIA ESTATICA DO CWB

No capítulo anterior apresentamos uma revisão de alguns pontos sobre o Cristal de Wigner (CW), que julgamos de interesse para o que pretendemos estudar. Neste capítulo iniciaremos um estudo sobre um modelo teórico que chamamos Cristal de Wigner Blindado (CWB)¹⁵ e que tem como caso particular o CW.

Este sistema é semelhante ao CW, também, constituído de cargas pontuais negativas imersas num fundo compensador de carga positiva. Compensador significando que a carga total do sistema é nula. O CWB difere do CW pela natureza das interações nele envolvidas e pelas propriedades do fundo compensador, como veremos a seguir.

As interações inerentes ao CWB, em vez de coulombianas como no caso CW, são coulombianas blindadas com um potencial da forma

$$\phi \propto \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad , \quad (III.1)$$

onde r é a distância entre dois constituintes quaisquer do sistema. Este tipo de potencial ocorre em sistemas de partículas ionizadas em solução aquosa¹⁶, como por exemplo na teoria de Debye - Hückel¹⁷. Neste caso λ é o inverso do comprimento de Debye e está relacionado com a carga e a densidade de íons presentes na solução.

Alguns tipos de suspensões coloidais apresentam transições de fase, entre elas as de ordem-desordem, e também transições na fase ordenada¹⁸. Particularmente citamos o caso de partículas de poliestireno em suspensão aquosa, onde é observado a transição de fase bcc $\rightarrow$ fcc^{3,4} foram estes fenômenos que nos motivaram a elaboração do CWB⁹ na expectativa de obter um modelo teórico que nos conduzisse a soluções conclusivas sobre estes sistemas reais.

Por outro lado, o fato de que para $\lambda = 0$ o potencial do tipo da equação (III.1) reproduz a interação puramente coulombiana, nos sugere ainda que o CWB deve ser tal que os seus resultados tenham no caso limite de $\lambda \rightarrow 0$ os resultados conhecidos para o CW.

Então, nossa hipótese inicial é: no CWB, escolhendo uma carga pontual como origem, a energia potencial de interação devido a outra carga colocada à distância $R(i)$, é dada por

$$V = -Q \phi[R(i)] \quad , \quad (III.2a)$$

onde definimos o potencial blindado

$$\phi[R(i)] = -Q \frac{\exp[-\lambda R(i)]}{R(i)} \quad , \quad (III.2b)$$

onde λ é um parâmetro responsável pela blindagem.

Nosso próximo passo é construir o fundo compensador do CWB. Dois fatos limitam nossa imaginação: Primeiro, cada célula do CWB deve ser eletricamente neutra e segundo, no limite de $\lambda \rightarrow 0$ que remos recuperar o fundo equivalente àquele do CW que é homogêneo.

Inicialmente poderíamos pensar num meio simplesmente con

tínuo com densidade de carga, talvez, Q/Ω como no caso do CW que é e/Ω . Entretanto, isto é incompatível com a interação blindada entre partículas neste meio, que admite para este tipo de interação uma camada de carga de sinal contrário, como no caso dos coloides¹⁶, blindando a carga original $-Q$. A estrutura destas cargas que gera a blindagem é dada pela densidade

$$\frac{Q\lambda^2}{4\pi} \frac{\exp(-\lambda r)}{r},$$

que é a distribuição contínua de cargas obtida pela solução da equação de Poisson ($\nabla^2\phi = -4\pi\rho$) quando aplicada ao potencial dado pela equação (III.2). Esta hipótese é descartável pelo motivo óbvio de que para $\lambda = 0$ teríamos um fundo com distribuição de carga igual a zero.

Então, propomos como segunda hipótese para o CWB que o fundo compensador tenha densidade contínua de carga dada por

$$\rho(r) = \frac{Q}{\Omega} \exp(-\lambda r) \quad , \quad (\text{III.3})$$

onde $\Omega = \frac{4\pi}{3} r_s^3$ é o volume esférico ocupado por cada unidade de carga. É imediato que para $\lambda = 0$ ($Q = e$) temos um fundo compensador idêntico àquele definido para o CW. Resta ainda discutir a neutralidade do sistema. Para o CW a neutralidade em cada célula é obtida distribuindo-se no volume celular Ω uma carga Q (igual em valor absoluto a carga do elétron) dando uma densidade de carga dentro da célula Q/Ω .

No caso do CWB queremos neutralizar uma carga que cria em qualquer ponto da célula um potencial $Q \frac{e^{-\lambda r}}{r}$. Então, um ponto

$\vec{r}$ dentro da célula "vê" uma carga coulombiana equivalente Q_{eq} dada por

$$Q_{eq} = -Q e^{-\lambda r} , \quad (III.4)$$

localizada na origem. É esta a carga que deve ser distribuída no volume Ω dando, portanto, a densidade de carga definida pela equação (III.3). Mais especificamente, a carga que deve ser distribuída dentro da célula para garantir a neutralidade celular é

$$\begin{aligned} Q_{eq} &= \int_{\Omega} \rho(r) d^3\vec{r} = \frac{4\pi Q}{\Omega} \int_0^{r_s} r^2 \exp(-\lambda r) dr \\ &= 3Q \left[\frac{2}{\lambda^3} - \left(\frac{1}{\lambda_s} + \frac{2}{\lambda_s^2} + \frac{3}{\lambda_s^3} \right) e^{-\lambda_s} \right] . \end{aligned} \quad (III.5)$$

onde estamos definindo o parâmetro adimensional λ_s por

$$\lambda_s = \lambda r_s . \quad (III.6)$$

A densidade de cargas pontuais ($1/\Omega$) é inversamente proporcional a r_s^3 . Por outro lado, em analogia com as interações blindadas das partículas coloidais, λ deve crescer¹⁷ com $r_s^{3/2}$. Então, λ_s decrescerá com $r_s^{-1/2}$ e, portanto, um aumento de λ_s pode ser interpretado como um aumento da densidade de cargas pontuais.

O método para calcular a energia estática (U_0) por célula unitária (por partícula) é o seguinte: Escolhemos uma das cargas blindadas (partículas) como origem e imaginamos poder removê-la sem perturbar o restante do sistema, inclusive o fundo compensador. A energia por célula será, então, dada por

$$U_0 = -\frac{1}{2} Q \left[\phi(1) + \phi(2) \right] , \quad (\text{III.7})$$

onde $\phi(1)$ é o potencial na origem escolhida, devido a todas as outras partículas. Este termo, a partir da equação (III.2), será

$$\phi(1) = -Q \sum_i' \frac{\exp -\lambda R(i)}{R(i)} , \quad (\text{III.8})$$

onde a linha no somatório significa a exclusão do ponto $R(i) = 0$.

$\phi(2)$ é o potencial na origem criado pelo fundo compensador. Este fundo compensador, como foi definido, é constituído de uma distribuição de carga contínua cuja densidade é dada pela equação (III.3). Então, $\phi(2)$ será

$$\phi(2) = \frac{4\pi Q}{\Omega} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-\lambda r)}{r} r^2 dr , \quad (\text{III.9})$$

que integrando, fornece

$$\phi(2) = \frac{3Q}{\lambda^2 r_s} . \quad (\text{III.10})$$

À primeira vista parece que o problema de determinar a energia estática do CWB está resolvida; basta substituir as equações (III.8) e (III.10) na equação (III.7). Entretanto, temos dois problemas inerentes a esta solução simplista: Primeiro é imediato que para $\lambda = 0$ o potencial $\phi(2)$ diverge. E segundo, devido à lenta convergência de $\phi(1)$, principalmente para λ pequeno, a comparação entre as energias do CWB em suas formas estruturais é prejudicada, tendo em vista a pequena diferença entre elas. Por exemplo, a diferença fracional entre as estruturas bcc e fcc é da ordem de

10^{-4} , conforme comprovamos avaliando diretamente a expressão (III.8) para 80 camadas de coordenação.

Estas dificuldades, comuns a problemas que envolvem somas na rede de um cristal, são resolvidas com a aplicação do método de Ewald⁹. No parágrafo seguinte deste capítulo mostraremos como podemos aplicar este método para o nosso problema.

III.2 - MÉTODO DE EWALD

Nesta unidade resolveremos, não só o problema da lenta convergência da equação (III.8), como também o da divergência da equação (III.10), com a aplicação do método de Ewald⁹.

Para isto, consideramos inicialmente uma soma sobre os termos correspondentes a uma rede cristalina. Esta soma é definida pela $F(\vec{r}, \rho)$ e dada por

$$F(\vec{r}, \rho) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_i \exp \left[-|\vec{R}(i) - \vec{r}|^2 \rho^2 \right], \quad (\text{III.11})$$

onde $\vec{r}$ é um vetor no espaço da rede direta e ρ é uma variável no espaço recíproco. Esta função claramente é periódica em $\vec{r}$, com o período da rede. Portanto pode ser expandida numa série de Fourier (veja referência 20) na forma

$$F(\vec{r}, \rho) = \sum_j F[\vec{y}(j)] \exp[2\pi i \vec{y}(j) \cdot \vec{r}] \quad , \quad (\text{III.12})$$

onde $\vec{y}(j)$ é um vetor da rede recíproca.

Os coeficientes de Fourier $F[\vec{y}(i)]$ são dados por

$$F[\vec{y}(j)] = \frac{1}{V} \int \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_i \exp \left[-|\vec{R}(i) - \vec{r}|^2 \rho^2 - 2\pi i \vec{y}(j) \cdot \vec{r} \right] d^3\vec{r} \quad (\text{III.13})$$

onde a integral se estende sobre todo o volume do cristal.

A expressão (III.13) pode ser escrita na forma

$$F[\vec{y}(j)] = \frac{1}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_i \int \exp \{ -|\vec{R}(i) - \vec{r}|^2 \rho^2 - 2\pi i \vec{y}(i) \cdot [\vec{r} - \vec{R}(i)] \} d^3 \vec{r} , \quad (\text{III.14})$$

onde utilizamos o fato de que $\exp[2\pi i \vec{y}(j) \cdot \vec{R}(i)] = 1$.

A integração é sobre todo espaço do cristal e a soma sobre todas N células. Então, a equação (III.14) pode ser reescrita na forma

$$F[\vec{y}(j)] = \frac{N}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int \exp \left[-r^2 \rho^2 - 2\pi i \vec{y}(j) \cdot \vec{r} \right] d^3 \vec{r} ,$$

que integrando fornece

$$F[\vec{y}(j)] = \frac{2\pi}{\Omega} \frac{\exp \left[-\frac{\pi^2}{\rho^2} y^2(j) \right]}{\rho^3} , \quad (\text{III.15})$$

onde $\Omega = \frac{N}{V}$ é o volume da célula unitária.

Substituindo a equação (III.15) na (III.12) e com o auxílio da equação (III.11), temos

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_i \exp \left[-|\vec{R}(i) - \vec{r}|^2 \rho^2 \right] = \frac{2\pi}{\Omega} \sum_j \frac{\exp \left[-\frac{\pi^2}{\rho^2} y^2(j) + 2\pi i \vec{y}(j) \cdot \vec{r} \right]}{\rho^3} . \quad (\text{III.16})$$

Esta expressão é conhecida na literatura como transformação teta²⁵.

O método de Ewald consiste basicamente em utilizar a transformação teta para separar uma soma na rede direta, lentamente convergente, em duas outras, uma na rede direta e outra na rede recíproca, ambas com rápida convergência.

No nosso problema, a grandeza que apresenta baixa convergência é o potencial dado pela equação (III.8). Para obter uma expressão de boa convergência introduzimos a integral²¹

$$\int_0^{\infty} \exp(-a^2 \rho^2 - b^2/\rho^2) d\rho = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \exp(-2ab) \quad , \quad (\text{III.17})$$

que permite escrever a equação (III.8) sob a forma:

$$\Phi(1) = -Q \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_i' \int_0^{\infty} \exp\left[-|\vec{R}(i) - \vec{r}|^2 \rho^2 - \frac{\lambda^2}{4\rho^2}\right] d\rho. \quad (\text{III.18})$$

Dividindo os limites de integração em dois e introduzindo um parâmetro qualquer E, obtemos para $\Phi(1)$ a seguinte expressão

$$\begin{aligned} \Phi(1) = & -Q \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_i' \int_E^{\infty} \exp\left[-R^2(i) \rho^2 - \frac{\lambda^2}{4\rho^2}\right] d\rho \\ & -Q \int_0^E \left\{ \exp\left[-\frac{\lambda^2}{4\rho^2}\right] \lim_{\vec{r} \rightarrow 0} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_i' \exp\left[-|\vec{R}(i) - \vec{r}|^2 \rho^2\right] \right] \right\} d\rho \quad , \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

onde já calculamos o limite $\vec{r} \rightarrow 0$, para o primeiro termo.

Substituindo a equação (III.15) no segundo termo da equação (III.19), obtemos no limite $\vec{r} \rightarrow 0$ a expressão

$$\Phi(1) = -Q \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_i' I(1) + \frac{2\pi}{\Omega} \sum_i I(2) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} I(3) \right] \quad , \quad (\text{III.20})$$

onde estamos definindo as integrais:

$$I(1) = \int_E^{\infty} \exp \left[-R^2(i) \rho^2 - \frac{\lambda^2}{4\rho^2} \right] d\rho \quad , \quad (\text{III.21a})$$

$$I(2) = \int_0^E \exp \left[-\frac{\pi^2}{\rho^2} y^2(i) - \frac{\lambda^2}{4\rho^2} \right] \frac{d\rho}{\rho^3} \quad , \quad (\text{III.21b})$$

$$I(3) = \int_0^E \exp \left(-\frac{\lambda^2}{4\rho^2} \right) d\rho \quad . \quad (\text{III.21c})$$

Observamos que o primeiro somatório da equação (III.20) se processa sobre a rede direta, enquanto que o segundo é sobre a rede recíproca.

Aqui terminaria a aplicação do método de Ewald se não fossem as integrais $I(1)$, $I(2)$ e $I(3)$ que resolveremos a seguir. Em nossos cálculos escolhemos $E = \frac{1}{r_s}$, por razões que discutiremos ainda neste parágrafo e, no que segue, usaremos E ou $\frac{1}{r_s}$ indistintamente sempre que nos for conveniente.

A integral $I(1)$ dada pela equação (III.21a) é tabelada²⁶ e pode ser escrita na forma

$$I(1) = \frac{1}{r_s} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{4a(j)} \left[2 \cosh[2a(j)b] - \phi[a(j)+b] \exp[2a(j)b] - \phi[a(j)-b] \exp[-2a(j)b] \right] \right\} \quad , \quad (\text{III.22})$$

onde introduzimos a mudança de variável $\rho \rightarrow \rho/r_s$. $\phi(x)$ é a função erro, $b = \frac{\lambda_s}{2}$ e $a(j)$ é o módulo do vetor $\vec{a}(j) \equiv E\vec{R}(i)$.

Antes de calcular as integrais $I(2)$ e $I(3)$ vejamos a integral

$$I = \int_0^E \rho^n \exp(-a^2/\rho^2) d\rho \quad . \quad (\text{III.23a})$$

Fazendo a mudança de variável $\rho \rightarrow E\rho^{-1/2}$, a equação (III.23a) pode ser escrita na forma

$$I = \frac{E^{n+1}}{2} \int_1^\infty \rho^{-(n+3)/2} \exp\left(-\frac{a^2}{E^2} \rho\right) d\rho \quad . \quad (\text{III.23b})$$

Usando a função de Misra²² conforme Cohen-Keffer²³, temos,

$$I = \frac{E^{n+1}}{2} \phi_{-(n+3)/2}(a^2/E^2) \quad . \quad (\text{III.23c})$$

$\phi(x)$ é a conhecida função de Misra, definida por

$$\phi_m(x) = \int_1^\infty \rho^m \exp(-x\rho) d\rho \quad , \quad (\text{III.24})$$

e que apresenta as seguintes fórmulas de recorrência:

$$\phi_m(x) = \phi_0(x) + \frac{m}{x} \phi_{m-1}(x) \quad , \quad (\text{III.25})$$

e

$$\frac{\partial}{\partial x} \phi_m(x) = -\phi_{m+1}(x) \quad . \quad (\text{III.26})$$

Os valores de $\phi_m(x)$ para $m = 0, -1, -3/2, -5/2$ são:

$$\phi_0(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \quad , \quad (\text{III.27a})$$

$$\phi_{-1}(x) = -\text{Ei}(-x) \quad , \quad (\text{III.27b})$$

$$\phi_{-3/2}(x) = 2 \exp(-x) - 2\sqrt{\pi} x^{1/2} \operatorname{erfc}(x^{1/2}) , \quad (\text{III.27c})$$

$$\phi_{-5/2}(x) = \left(\frac{2}{3} - \frac{4x}{3} \right) \exp(-x) + \frac{4\sqrt{\pi}}{3} x^{3/2} \operatorname{erfc}(x^{1/2}) , \quad (\text{III.27d})$$

onde $Ei(-x)$ é a conhecida integral exponencial.

Comparando as equações (III.21a) e (III.21c) com as equações (III.23a), (III.23b) e (III.23c), é fácil mostrar que $I(2)$ e $I(3)$ são dadas por

$$I(2) = \frac{r_s^2}{2} \phi_0 \left[\pi^2 a^2(j') + b^2 \right] , \quad (\text{III.28})$$

$$I(3) = \frac{1}{2r_s} \phi_{-3/2}(b^2) , \quad (\text{III.29})$$

onde $a(j')$ é o módulo do vetor $\vec{a}(j') \equiv \frac{1}{E} \vec{y}(i)$.

Substituindo as equações (III.22), (III.28) e (III.29) na equação (III.20) podemos escrever $\phi(1)$ na forma

$$\begin{aligned} \phi(1) = & - \left\{ \frac{1}{2} \sum_j' \frac{1}{a(j)} \left\{ 2 \cosh[2a(j)b] - \phi[a(j)+b] \exp[2a(j)b] \right. \right. \\ & \left. \left. - \phi[a(j)-b] \exp[-2a(j)b] \right\} \right. \\ & \left. + \frac{3}{4} \sum_j \phi_0 \left[\pi^2 a^2(j') + b^2 \right] - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \phi_{-3/2}(b^2) \right\} \frac{Q}{r_s} . \quad (\text{III.30}) \end{aligned}$$

Em termos $b(\lambda_s^2 = 4b^2)$, a equação (III.10) pode ser escrita na forma

$$\phi(2) = \frac{3Q}{4b^2 r_s} . \quad (\text{III.31})$$

Então, substituindo as equações (III.30) e (III.31) na equação (III.7), a energia estática por célula (U_0) do CWB será dada por

$$U_0 = \left[\frac{1}{2} \sum_j' \frac{1}{a(j)} \left\{ 2 \cosh[2a(j)b] - \phi[a(j)+b] \exp[2a(j)b] - \phi[a(j)-b] \exp[-2a(j)b] \right\} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \phi_{-3/2}(b^2) \right. \\ \left. + \frac{3}{4} \sum_{j'} \phi_0 \left[\pi^2 a^2(j') + b^2 \right] - \frac{3}{4b^2} \right] \frac{Q^2}{2r_s} \quad . \quad (\text{III.32})$$

Vamos analisar separadamente os dois últimos termos da equação (III.32). Separando o termo de ordem zero do somatório, obtemos

$$\frac{3}{4} \sum_{j'} \phi_0 \left[\pi^2 a^2(j') + b^2 \right] - \frac{3}{4b^2} = \frac{3}{4} \sum_{j'}' \phi_0 \left[\pi^2 a^2(j') + b^2 \right] \\ + \frac{3}{4} \phi_0(b^2) - \frac{3}{4b^2} \quad .$$

É fácil de verificar, pela expressão (III.27a) de $\phi_0(x)$, que os dois últimos termos desta expressão divergem para $\lambda \rightarrow 0$, quando tratados separadamente. Entretanto, usando a expressão explícita para $\phi_0(b^2)$ e juntando com o último termo, temos

$$\frac{3}{4} \sum_{j'} \phi_0 \left[\pi^2 a^2(j') + b^2 \right] - \frac{3}{4b^2} = \frac{3}{4} \sum_{j'}' \phi_0 \left[\pi^2 a^2(j') + b^2 \right] \\ - \frac{3}{4} \left[\frac{1 - \exp(-b^2)}{b^2} \right] \quad . \quad (\text{III.33})$$

Observemos que agora não existe mais o problema da divergência ,

pois no limite

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{3}{4} \left[\frac{1 - \exp(-b^2)}{b^2} \right] = \lim_{b \rightarrow 0} \frac{3}{4} \left[\frac{1 - \exp(-b^2)}{b^2} \right] = \frac{3}{4} .$$

Finalmente, substituindo a expressão (III.33) na equação (III.32), teremos a energia estática por célula (U_0), sem nenhum problema de divergência,

$$\begin{aligned} U_0 = & \left[\frac{1}{2} \sum_j' \frac{1}{a(j)} \left\{ 2 \cosh [2a(j)b] - \phi[a(j) + b] \exp[2a(j)b] \right. \right. \\ & \left. \left. - \phi[a(j) - b] \exp[-2a(j)b] \right\} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \phi_{-3/2}(b^2) \right. \\ & \left. + \frac{3}{4} \sum_j' \phi_0 [\pi^2 a^2(j') + b^2] - \frac{3}{4} \frac{1 - \exp(-b^2)}{b^2} \right] \frac{Q^2}{2r_s} . \quad (\text{III.34}) \end{aligned}$$

Relembrando as definições de $a(j) = ER(j)$ e $\tilde{a}(j') = \frac{1}{E} y(j)$, vemos que o parâmetro E aparece nos dois somatórios da equação (III.34). É evidente que, pela maneira como este parâmetro foi introduzido para separar a integral da equação (III.18), sua escolha é completamente arbitrária uma vez que o resultado final não depende de tal escolha. Entretanto, a escolha de E , conhecido como parâmetro de Ewald, é feita de maneira a se obter a melhor (mais rápida) convergência possível para os dois somatórios. Depois de exaustivo trabalho de computação verificamos que a melhor convergência é obtida quando fazemos $E = \frac{1}{r_s}$.

III.3 - TRANSIÇÃO DE FASE bcc $\rightarrow$ fcc DO CWB

Neste parágrafo calculamos a diferença fracional de ener

gia do CWB nas estruturas bcc e fcc para mostrar que ocorre uma transição de fase com a variação do parâmetro λ_s . A diferença fracional de energia é definida por

$$\frac{U_o(\text{fcc}) - U_o(\text{bcc})}{|U_o(\text{bcc})|} \quad (\text{III.35})$$

A expressão que obtivemos para a energia estática por célula do CWB (equação III.34), é completamente geral no que diz respeito as estruturas do cristal.

Nosso interesse pelas estruturas bcc e fcc, reside no fato de que no CW a estrutura bcc é a mais provável por ser a de mais baixa energia^{8,10,11}. Além disso, são estas estruturas as observadas experimentalmente nos cristais formados por partículas de poliestireno em suspensão aquosa^{3,4}.

No sentido de particularizar nosso problema para estas estruturas escrevemos $\vec{R}(j)$ e $\vec{Y}(j)$ nas seguintes formas:

$$\vec{R}(j) = \frac{r_o}{2} \vec{n}(j) \quad , \quad (\text{III.36})$$

$$\vec{Y}(j) = \frac{1}{r_o} \vec{n}'(j) \quad (\text{III.37})$$

onde r_o é o parâmetro de rede (lado do cubo) e as componentes $n(jx), n(jy), n(jz)$ de $\vec{n}(j)$ e $n'(jx), n'(jy), n'(jz)$ de $\vec{n}'(j)$ são números inteiros positivos e/ou negativos, com as seguintes restrições:

$$i) \quad n(jx), n(jy), n(jz) = \begin{cases} \text{Todos pares ou todos ímpares para a estrutura bcc} \\ \text{Todos pares ou dois ímpares e um par para a estrutura fcc} \end{cases}$$

$$ii) \quad n'(j_x), n'(j_y), n'(j_z) = \begin{cases} \text{Todos pares ou dois ímpares e um} \\ \text{par para a estrutura bcc.} \\ \text{Todos pares ou todos ímpares pa-} \\ \text{ra a estrutura fcc.} \end{cases}$$

Na estrutura bcc, cada cubo de lado r_0 tem duas cargas pontuais e a estrutura fcc tem quatro. Então, podemos relacionar r_0 com o raio do volume esférico (r_s) da célula unitária como segue:

$$\Omega = \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \begin{cases} \frac{1}{2} r_0^3 & , \text{ bcc} \\ \frac{1}{4} r_0^3 & , \text{ fcc} \end{cases}$$

Então,

$$r_0 = f r_s \quad , \quad (III.38)$$

onde

$$f = \begin{cases} \left(\frac{8\pi}{3} \right)^{1/3} & , \text{ bcc} \\ \left(\frac{16\pi}{3} \right)^{1/3} & , \text{ fcc} \end{cases} \quad (III.39)$$

Donde os vetores $\vec{R}(j)$ e $\vec{y}(j)$ podem ser escritos nas formas:

$$\vec{R}(j) = \frac{f r_s}{2} \vec{n}(j) \quad , \quad (III.40)$$

$$\vec{y}(j) = \frac{1}{f r_s} \vec{n}'(j) \quad . \quad (III.41)$$

Para computar a expressão (III.35) usamos a equação (III.34) com $\vec{a}(j)$ e $\vec{a}(j')$ dados em termos de $\vec{R}(j)$ e $\vec{y}(i)$ definidos pelas equações (III.40) e (III.41):

FIGURA 3 - Diferença fracional de energia estática do CWB nas estruturas bcc e fcc versos λ_s .

$$\vec{a}(j) = \frac{E_{fr} s}{2} \vec{n}(j) = \frac{f}{2} \vec{n}(j) \quad (\text{III.42})$$

$$\vec{a}(j') = \frac{1}{E_{fr} s} \vec{n}'(j) = \frac{1}{f} \vec{n}'(j) \quad (\text{III.43})$$

Nossos cálculos foram realizados para $\lambda_s = 0; 0,10; 0,20; \dots; 1,90$ e os resultados são mostrados na figura 3, onde mostramos diferença fracional de energia do CWB nas estruturas bcc e fcc versos λ_s .

III.4 - DISCUSSÕES DO CWB ESTÁTICO

Neste parágrafo discutiremos nossos resultados e mostraremos que o caso estático do CW pode ser estudado como caso limite do CWB para $\lambda \rightarrow 0$.

A partir da figura 3, podemos ver que a energia do CWB na estrutura bcc é menor do que a energia na estrutura fcc para $\lambda_s < 1,05$. Para $\lambda > 1,05$ a expressão (III.35) é negativa significando que $U_0(\text{fcc}) < U_0(\text{bcc})$. Então, prevemos uma estrutura bcc para densidade mais baixa e uma transição de fase para a estrutura fcc em $\lambda_s \approx 1,05$. Para $\lambda_s = 0$, quando teríamos o CW, nossos resultados numéricos concordam com aqueles obtidos por Fuchs⁸ para CW, dados pelas expressões (II.4) e (II.5) (veja também as expressões 15A da referência 8).

Na figura 3 observamos uma corcova para $\lambda_s \approx 0,25$, que interpretamos como a evidência de que há um valor de λ_s ótimo onde o CWB na estrutura bcc apresenta estabilidade máxima.

Nos experimentos com os cristais de partículas de poliestireno em suspensão aquosa não foi observado com exatidão a

concentração de partículas para a qual ocorre a transição de fase. Além do mais, para efetuar comparações com os dados experimentais é necessário analisar corretamente o parâmetro de blindagem λ utilizado em nosso modelo. A teoria de Debye-Hückel é insuficiente, uma vez que esta teoria é válida para um eletrodo binário, onde os íons são aproximadamente do mesmo tamanho e mesma concentração. Este problema foi abordado por Mokross e Caliri⁶. Estes autores efetuaram um cálculo rigoroso para o potencial repulsivo entre partículas de poliestireno com diâmetro de $1090 \text{ \AA}$ e foram capazes de obter para cada concentração o potencial correspondente. Conhecido o potencial para cada concentração, lhes foi possível avaliar a blindagem λ que ocorre na expressão para a interação.

Udo e Souza⁴ observaram que a transição de fase bcc $\rightarrow$ fcc para este tipo de partículas de poliestireno ocorre entre as concentrações de $1,91 \times 10^{13}$ e $2,53 \times 10^{13}$ partículas/cm³. Para estas concentrações $r_s \approx 2,3 \times 10^{-5}$ cm e o valor de λ interpolado por Mokross e Caliri, dentro de certo critério, é de $2,67 \times 10^4$. Portanto, o valor de λ_s por eles aferido é de $\lambda r_s = 1,99$, o qual está em boa concordância com o valor de λ_s por nós previsto, que é de 1,05 para a transição de fase bcc $\rightarrow$ fcc.

Afim de comparar o nosso resultado com aquele obtido por Fuchs⁸ para a energia estática do CW e que apresentamos na equação (II.2), vamos considerar a energia estática do CWB (U_0) no limite de $\lambda \rightarrow 0$. Para isto tomamos o limite de $\lambda \rightarrow 0$ (que pelas definições b e λ_s é o mesmo $b \rightarrow 0$) da equação (III.34). Lembramos que ao obter esta equação usamos E e $\frac{1}{r_s}$ indistintamente. Então, da equação (III.33), temos:

$$U_0(\lambda = 0) = \left[\frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{ER(j)} \left\{ 2 - 2\phi[ER(j)] \right\} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \phi_{-3/2}(0) \right. \\ \left. + \frac{3}{4} \sum_j \phi_0 \left[\frac{\pi^2}{E^2} y^2(j) - \frac{3}{4} \lim_{\lambda \rightarrow 0} \left(\frac{1 - \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4E^2}\right)}{\frac{\lambda^2}{4E^2}} \right) \right] \right] \frac{EQ^2}{2} .$$

Determinando o limite do último termo e usando as funções de Misra $\phi_0(x)$ e $\phi_{-3/2}(0)$ dados pelas expressões (III.27a) e (III.27c), temos:

$$U_0(\lambda = 0) = \left[\sum_j' \frac{\text{erfc}[ER(j)]}{R(j)} + \frac{1}{\pi\Omega} \sum_j' \frac{\exp\left[-\frac{\pi^2}{E^2} y^2(j)\right]}{y^2(j)} \right. \\ \left. - \frac{2E}{\sqrt{\pi}} - \frac{\pi}{E^2\Omega} \right] \frac{Q^2}{2} . \quad (III.45)$$

A equação (III.45), conforme podemos verificar, é idêntica a equação (II.2), como esperavamos. Vimos que na obtenção da equação (III.34), que o problema da divergência é eliminado claramente. O que não ocorre no tratamento apresentado por Fuchs⁸.

É do nosso parecer que Fuchs aplicou o método de Ewald erradamente, uma vez que a expressão (13A) por ele aplicada deveria conter o termo de ordem zero no somatório. Este termo para sistemas iônicos pontuais se cancela automaticamente, o que entre tanto não ocorre de maneira óbvia para o caso do CW onde existe um fundo homogêneo contínuo. Entretanto, seu resultado contido na equação (II.2) ou (III.45) é correto, apesar dos comentários acima. O termo divergente contido na equação (13A) caso fosse tomada

corretamente se anularia com outro termo igual, que ele omitiu quando determinou a contribuição da distribuição dos elétrons para o potencial na célula. Apesar disto, esta passagem em sua dedução permanece um tanto quanto obscura.

CAPÍTULO IV

CRISTAL DE WIGNER BLINDADO: DINÂMICA

IV.1 - ENERGIA POTENCIAL DO CWB

No capítulo anterior consideramos o Cristal de Wigner Blindado (CWB) em sua configuração de equilíbrio, desprezando qualquer tipo de movimento dos pontos de carga blindada que constituem o sistema, inclusive a energia de vibração do seu estado fundamental. Neste capítulo faremos uma primeira tentativa no sentido de tornar o CWB um pouco mais realista, levando em conta, também, seus possíveis deslocamentos $\{\vec{u}\}$ em torno de sua configuração de equilíbrio $\{\vec{R}\}$. Queremos também que os resultados dinâmicos do Cristal de Wigner (CW) sejam obtidos como limite do CWB para $\lambda \rightarrow 0$.

Nossa hipótese fundamental para a dinâmica do CWB é que os deslocamentos $\{\vec{u}\}$, que sofrem os pontos de carga blindados, de sua configuração de equilíbrio $\{\vec{R}\}$, são tão pequenos que não perturbam o fundo compensador do CWB.

Neste caso, a energia potencial total das cargas pontuais pode ser escrita na seguinte forma:

$$V = -\frac{1}{2} Q \sum_{j \neq i} V[r(j-i)] - Q \sum_j V[u(j)] \quad . \quad (IV.1)$$

O potencial $V[r(j-i)]$ corresponde à interação entre os pontos de carga i e j , e é dado por

$$V[r(j-i)] = -Q \frac{\exp[-\lambda r(j-i)]}{r(j-i)} \quad . \quad (IV.2)$$

Aqui $r(j-i)$ é o módulo do vetor $\vec{r}(j-i) \equiv \vec{r}(j) - \vec{r}(i)$, e $\vec{u}(j)$ é o módulo do deslocamento a partir da posição de equilíbrio da carga pontual j .

A posição de equilíbrio da carga pontual j é $\vec{R}(j)$, de tal maneira que

$$\vec{r}(j) = \vec{R}(j) + \vec{u}(j) \quad . \quad (\text{IV.3})$$

$V[u(j)]$ é o potencial criado pelo fundo compensador de carga no ponto $\vec{r}(j)$. O fundo compensador do CWB, conforme foi definido no capítulo anterior, tem densidade de carga $\frac{Q}{\Omega} \exp(-\lambda r)$. Uma vez que o desenvolvimento que segue é na aproximação harmônica, é razoável supor que para pequenos deslocamentos $\{\vec{u}\}$, o fundo compensador permanece inalterado.

Então, $V[u(j)]$ é o potencial num ponto interior a uma distribuição esférica de carga, situado a distância $u(j)$ do seu centro. A densidade da distribuição é dada por $\frac{Q}{\Omega} \exp[-\lambda r]$. É elementar que $V[u(j)]$ pode ser escrito como a superposição de duas integrais

$$V[u(j)] = \frac{4\pi Q}{\Omega} \left[\int_0^{u(j)} \frac{\exp(-\lambda r)}{u(j)} r^2 dr + \int_{u(j)}^{\infty} \exp(-\lambda r) r dr \right]. \quad (\text{IV.4})$$

Efetuada as integrais da equação (IV.4), temos

$$V[u(j)] = \frac{4\pi Q}{\Omega} \left\{ \frac{2}{\lambda^3 u(j)} - \left(\frac{2}{\lambda^3 u(j)} + \frac{1}{\lambda^2} \right) \exp[-\lambda u(j)] \right\}. \quad (\text{IV.5})$$

Numa expansão de Taylor a expressão (IV.1) pode ser escrita na forma:

$$\begin{aligned}
V = V_0 + \frac{1}{2} Q \sum_{j \neq i} [\vec{u}(j) - \vec{u}(i)] \cdot \vec{\nabla}(j-i) V R(j-i) \\
+ \frac{1}{4} Q \sum_{j \neq i} \left\{ [\vec{u}(j) - \vec{u}(i)] \cdot \vec{\nabla}(j-i) \right\}^2 V R(j-i) \\
- Q \sum_{j\alpha} \left. \frac{\partial V[u(j)]}{\partial u(j\alpha)} \right|_0 u(j\alpha) - \frac{1}{2} Q \sum_{j\alpha} \left. \frac{\partial^2 V[u(j)]}{\partial u(j\alpha) \partial u(i\beta)} \right|_0 u(j\alpha) u(i\beta)
\end{aligned}
\tag{IV.6}$$

onde os índices zero nas duas últimas derivadas significam que elas são tomadas na configuração de equilíbrio. Como anteriormente $\alpha, \beta = x, y, z$ e $R(j-i)$ é o módulo do vetor $\vec{R}(j-i) = \vec{R}(j) - \vec{R}(i)$. $u(j\alpha)$ é a componente α do vetor deslocamento $\vec{u}(j)$. O operador $\vec{\nabla}(j-i)$, significa formalmente:

$$\vec{\nabla}^\alpha(j-i) = \frac{\partial}{\partial [R(j\alpha) - R(i\beta)]} \tag{IV.7}$$

Para escrever a expansão da energia na forma da equação (IV.6) utilizamos a fórmula de Taylor

$$F(\vec{r} + \vec{a}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\vec{a} \cdot \vec{\nabla})^n F(\vec{r}) ,$$

no primeiro termo da equação (IV.1).

É fácil verificar que o primeiro termo linear em $\vec{u}$, na equação (IV.6), se anula por simetria. Podemos mostrar que o segundo termo linear em $\vec{u}$, também, é zero. Para isto, obtemos a partir da equação (IV.5), a expressão

$$\begin{aligned}
\frac{\partial V[u(j)]}{\partial u(j\alpha)} &= \frac{4\pi Q}{\Omega} \frac{\partial}{\partial u(j\alpha)} \left\{ \frac{2}{\lambda^3 u(j)} - \left(\frac{2}{\lambda^3 u(j)} + \frac{1}{\lambda^2} \right) \exp[-\lambda u(j)] \right\}_0 \\
&= \frac{4\pi Q}{\Omega} \lim_{u(j) \rightarrow 0} \left\{ -\frac{2u(j\alpha)}{\lambda^3 u^3(j)} + \left[\frac{2u(j\alpha)}{\lambda^3 u^3(j)} + \frac{2u(j\alpha)}{\lambda^2 u^2(j)} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{u(j\alpha)}{\lambda u(j)} \right] \left[1 - \lambda u(j) + \frac{1}{2} \lambda^2 u^2(j) - \dots \right] \right\} \\
&= \frac{4\pi Q}{\Omega} \lim_{u(j) \rightarrow 0} [Ou(j)] = 0 .
\end{aligned}$$

Mediante estes resultados a equação (IV.6) pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned}
V &= V_0 + \frac{1}{4} Q \sum_{j \neq i} \sum \left\{ [\vec{u}(j) - \vec{u}(i)] \cdot \vec{v}(j-i) \right\}^2 V[R(j-i)] \\
&\quad - \frac{1}{2} Q \sum_{\substack{j\alpha \\ i\beta}} \frac{\partial^2 V[u(j)]}{\partial u(j\alpha) \partial u(i\alpha)} \bigg|_0 u(j\alpha) u(i\beta) + \dots \quad (IV.8)
\end{aligned}$$

As derivadas da equação (IV.8) podem ser calculadas a partir das equações (IV.2) e (IV.5). Assim da equação (IV.2), obtemos

$$\begin{aligned}
&\{ [\vec{u}(j) - \vec{u}(i)] \cdot \vec{v}(j-i) \}^2 V[R(j-i)] = \\
&= \left\{ \sum_{\alpha} [u(j\alpha) - u(i\alpha)] \nabla^{\alpha}(j-i) \right\} \left\{ \sum_{\beta} [u(j\alpha) - u(i\beta)] \nabla^{\beta}(j-i) \right\} V[R(j-i)] \\
&= \sum_{\alpha\beta} \{ [u(j\alpha) - u(i\beta)] [u(j\alpha) - u(i\beta)] \nabla^{\alpha}(j-i) \nabla^{\beta}(j-i) \} V[R(j-i)] ,
\end{aligned}$$

onde aplicando o operador $\nabla^{\alpha}(j-i) \nabla^{\beta}(j-i)$ a $V[R(j-i)]$, conforme a

definição da equação (IV.7), temos

$$\begin{aligned}
 & \left\{ [\vec{u}(j) - \vec{u}(i)] \cdot \vec{\nabla}(j-i) \right\}^2 V[R(j-i)] \Big|_0 = \\
 & = -Q u^2(j-i) \left[\frac{1}{R^3(j-i)} + \frac{1}{R^2(j-i)} \right] \exp[-\lambda R(j-i)] \\
 & + Q [\vec{u}(j-i) \cdot \vec{R}(j-i)]^2 \left[\frac{3}{R^5(j-i)} + \frac{3\lambda}{R^4(j-i)} + \frac{\lambda^2}{R^3(j-i)} \right] \exp[-\lambda R(j-i)]
 \end{aligned}
 \tag{IV.9}$$

De maneira similar, da equação (IV.5), obtemos

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 V[u(j)]}{\partial u(j\alpha) \partial u(i\beta)} \Big|_0 &= \frac{4\pi Q}{\Omega} \left\{ \frac{6}{\lambda^3} \frac{u(j\alpha)u(j\beta)}{u^5(j)} - \frac{2\delta_{\alpha\beta}}{\lambda^3 u^3(j)} \right. \\
 & + \left[-\frac{6u(j\alpha)u(j\beta)}{\lambda^3 u^5(j)} + \frac{2}{\lambda^3} \frac{\delta_{\alpha\beta}}{u^3(j)} - \frac{4}{\lambda^2} \frac{u(j\alpha)u(j\beta)}{u^4(j)} \right. \\
 & + \left. \frac{2\delta_{\alpha\beta}}{\lambda^2 u^2(j)} - \frac{u(j\alpha)u(j\beta)}{\lambda u^3(j)} + \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\lambda u(j)} \right] \exp[-\lambda u(j)] \\
 & \left. - \left[\frac{2u(j\alpha)u(j\beta)}{\lambda^2 u^4(j)} + \frac{2u(j\alpha)u(j\beta)}{\lambda u^3(j)} + \frac{u(j\alpha)u(j\beta)}{u^2(j)} \right] \exp[-\lambda u(j)] \right\} \delta_{ji} .
 \end{aligned}$$

Expandindo o fator exponencial em série, desenvolvendo os produtos e simplificando os termos simétricos, obtemos o resultado

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial^2 V[u(j)]}{\partial u(j\alpha) \partial u(i\beta)} \Big|_0 &= \frac{4\pi Q}{\Omega} \lim_{u(j) \rightarrow 0} \left[0 u(j) - \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} \right] \delta_{ij} \\
 &= -\frac{4\pi Q}{\Omega} \frac{\delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}}{3} .
 \end{aligned}
 \tag{IV.10}$$

Substituindo os resultados (IV.9) e (IV.10) na equação (IV.8), teremos a expressão final na aproximação harmônica da energia potencial total do CWB:

$$\begin{aligned}
 V = V_0 + \frac{2\pi Q^2}{3\Omega} \sum_j u^2(j) - \frac{Q^2}{4} \sum_{j \neq i} \left\{ [u^2(j-i) \right. \\
 \times \left[\frac{1}{R^3(j-i)} + \frac{\lambda}{R^2(j-i)} \right] - [\vec{u}(j-i) \cdot \vec{R}(j-i)]^2 \\
 \times \left. \left[\frac{3}{R^5(j-i)} + \frac{3\lambda}{R^4(j-i)} + \frac{\lambda^2}{R^3(j-i)} \right] \right\} \exp[-\lambda R(j-i)]. \quad (IV.11)
 \end{aligned}$$

IV.2 - MATRIZ DINÂMICA DO CWB

Nesta seção estudaremos a matriz dinâmica do CWB, cujos autovalentes nos darão as frequências normais para nosso sistema. No Apêndice A mostramos como definimos a matriz dinâmica para um sistema cristalino, com r pontos de carga, por célula. Ali também discutimos algumas de suas propriedades mais importantes que serão úteis neste capítulo.

No Cristal de Wigner Blindado (CWB) cada célula tem apenas um átomo, localizado na origem da célula. Os elementos da matriz dinâmica $\underline{D}(\mathbf{K})$ do CWB são definidos por (veja equação 15A, onde $j \rightarrow j-i$):

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}) = \frac{1}{M} \sum_{j-i} v \begin{pmatrix} j-i \\ \alpha\beta \end{pmatrix} \exp[-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j-i)] \quad , \quad (IV.12)$$

onde $\vec{K}$ é o vetor de onda que será discutido adiante. Os termos $v \begin{pmatrix} j-i \\ \alpha\beta \end{pmatrix}$ podem ser interpretados como sendo a força que atua no

ponto de carga j na direção α quando o ponto i sofre um deslocamento unitário na direção β ($\alpha, \beta = x, y, z$). Estes termos são determinados a partir da equação (IV.3), que dá a energia potencial total do CWB na aproximação harmônica (veja a equação 6A). Assim,

$$\begin{aligned}
 v \left(\begin{matrix} j-i \\ \alpha\beta \end{matrix} \right) &= \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u(j\alpha) \partial u(i\beta)} \right|_0 \\
 &= \frac{\partial}{\partial u(j\alpha)} \left\{ \frac{4\pi Q^2}{3\Omega} u(i\beta) - \frac{Q^2}{2} [u(j\beta-i\beta)] \right. \\
 &\quad \times \left[\frac{1}{R^3(j-i)} + \frac{\lambda}{R^2(j-i)} \right] \exp[-\lambda R(j-i)] \Big|_{j \neq i} \\
 &\quad + \frac{Q^2}{2} [\vec{u}(j-i) \cdot \vec{R}(j-i)] R(j\beta-i\beta) \\
 &\quad \times \left[\frac{3}{R^5(j-i)} + \frac{3\lambda}{R^4(j-i)} + \frac{\lambda^2}{R^3(j-i)} \right] \exp[-\lambda R(j-i)] \Big|_{j \neq i} \\
 &= \frac{4\pi Q^2}{\Omega} \frac{\delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}}{3} + \frac{Q^2}{2} \left[\frac{1}{R^3(j-i)} + \frac{\lambda}{R^2(j-i)} \right] \\
 &\quad \delta_{\alpha\beta} \exp[-\lambda R(j-i)] \Big|_{j \neq i} \\
 &\quad - \frac{Q^2}{2} R(j\alpha-i\alpha) R(j\beta-i\beta) \left[\frac{3}{R^5(j-i)} + \frac{3\lambda}{R^4(j-i)} + \frac{\lambda^2}{R^3(j-i)} \right] \\
 &\quad \exp[-\lambda R(j-i)] \Big|_{j \neq i}, \tag{IV.13}
 \end{aligned}$$

onde $u(j\alpha-i\alpha) \equiv u(j\alpha) - u(i\alpha)$ e $R(j\alpha-i\alpha) = R(j\alpha) - R(i\alpha)$.

Substituindo a equação (IV.13) na (IV.12), temos:

$$\begin{aligned}
 D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = & \frac{4\pi Q^2}{M\Omega} \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} \\
 & + \frac{Q^2}{2M} \sum_j \left\{ \left[\frac{1}{R^3(j)} + \frac{\lambda}{R^2(j)} \right] \delta_{\alpha\beta} \right. \\
 & \left. - R(j\alpha)R(j\beta) \left[\frac{3}{R^5(j)} + \frac{3\lambda}{R^4(j)} + \frac{\lambda^2}{R^3(j)} \right] \exp[-\lambda R(j) + 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}(j)] \right\}
 \end{aligned}
 \tag{IV.14}$$

Definimos uma frequência de plasma ω_p para o CWB como sendo

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi Q^2}{M\Omega} \tag{IV.15}$$

onde, fazendo $Q=e$ e M igual à massa do elétron, obtemos a frequência clássica de plasma¹².

Usando a equação (IV.15) podemos escrever os elementos da matriz dinâmica na forma

$$\begin{aligned}
 D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = & \omega_p^2 \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} + \frac{\Omega}{4\pi} \sum_j \left\{ \left[\frac{1}{R^3(j)} + \frac{\lambda}{R^2(j)} \right] \delta_{\alpha\beta} \right. \right. \\
 & \left. \left. - R(j\alpha)R(j\beta) \left[\frac{3}{R^5(j)} + \frac{3\lambda}{R^4(j)} + \frac{\lambda^2}{R^3(j)} \right] \exp[-\lambda R(j) + 2\pi i \vec{k} \cdot \vec{R}(j)] \right\} \right]
 \end{aligned}
 \tag{IV.16}$$

Em princípio o problema de determinar a matriz dinâmica do CWB, está resolvido. Entretanto, podemos observar que a forma

dada pela equação (IV.16) não tem função prática se for levado em consideração a lenta convergência de seus termos. A seguir mostraremos como é possível adaptar o método de Ewald também para a matriz dinâmica do CWB.

IV.3 - MÉTODO DE EWALD

Antes de usar o método de Ewald⁵ para efetuar a soma na rede direta do CWB que aparece na equação (IV.16) é conveniente definir outra matriz $\underline{C}(\vec{K})$, cujos elementos são dados por:

$$C_{\alpha\beta}(\vec{K}) = \frac{D_{\alpha\beta}(\vec{K})}{\omega_p^2} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} + \frac{\Omega}{4\pi} S(\vec{K}) \quad , \quad (\text{IV.17})$$

onde

$$S(\vec{K}) = \delta_{\alpha\beta} S_A - S_B(\alpha, \beta) \quad , \quad (\text{IV.18})$$

e

$$S_A = \sum_j' \left[\frac{1}{R^3(j)} + \frac{\lambda}{R^2(j)} \right] \exp[-\lambda R(j) + 2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] \quad . \quad (\text{IV.19})$$

O termo $S_B(\alpha, \beta)$ pode ser obtido a partir da expressão

$$S_B = \sum_j' \left[\frac{3}{R^5(j)} + \frac{3\lambda}{R^4(j)} + \frac{\lambda^2}{R^3(j)} \right] \exp[-\lambda R(j) + 2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] \quad (\text{IV.20})$$

isto é,

$$\begin{aligned} S_B(\alpha\beta) &= - \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\partial^2 S_B}{\partial K(\alpha) \partial K(\beta)} \\ &= \sum_j' R(j\alpha) R(j\beta) \left[\frac{3}{R^5(j)} + \frac{3\lambda}{R^4(j)} + \frac{\lambda^2}{R^3(j)} \right] \exp[-\lambda R(j) + 2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] \end{aligned} \quad (\text{IV.21})$$

Usando a integral⁹

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax^2 - \frac{b}{x^2}) dx = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a}} (1 + 2\sqrt{ab}) \exp(-2\sqrt{ab}) ,$$

S_A e S_B podem ser escritos nas seguintes formas:

$$S_A = 2 \int_0^{\infty} x^2 F(x) \exp(-\frac{\lambda^2}{4x^2}) dx , \quad (IV.22)$$

$$S_B = 4 \int_0^{\infty} x^4 F(x) \exp(-\frac{\lambda^2}{4x^2}) dx , \quad (IV.23)$$

onde $F(x)$ é dado por

$$F(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_j' \exp[-R^2(j)x^2 + 2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] . \quad (IV.24)$$

Fazendo o mesmo desenvolvimento que fizemos no parágrafo III.2 para obter a transformação teta dada pela equação (III.16), podemos escrever $F(X)$ na forma (veja também a equação 30.16 da referência 4)

$$F(x) = \frac{2\pi}{\Omega} \sum_j \frac{\exp\left[-\frac{\pi^2}{x^2} |\vec{y}(j) + \vec{K}|^2\right]}{x^3} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} , \quad (IV.25)$$

onde os $\vec{y}(j)$ são os vetores da rede recíproca. O fator $-\frac{2}{\sqrt{\pi}}$ é uma consequência direta da restrição no somatório da equação (IV.24).

Introduzindo o parâmetro de Ewald E , já discutido anteriormente, e usando as equações (IV.24) e (IV.25), podemos escrever S_A e S_B nas formas:

$$\begin{aligned}
S_A = & \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sum_j' \left\{ \int_E^\infty x^2 \exp\left[-R^2(j)x^2 - \frac{\lambda^2}{4x^2}\right] dx \right\} \exp[2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] \\
& + \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sum_j \left\{ \int_0^E x^{-1} \exp\left[-\frac{1}{x^2} \left(\pi^2 |\vec{Y}(j) + \vec{K}|^2 + \frac{\lambda^2}{4}\right)\right] dx \right\} \\
& - \frac{4\pi}{\Omega} \int_0^E x^2 \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4x^2}\right) dx \quad , \quad (IV.26)
\end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
S_B = & \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_j' \left\{ \int_E^\infty x^4 \exp\left[-R^2(j)x^2 - \frac{\lambda^2}{4x^2}\right] dx \right\} \exp(2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)) \\
& + \frac{8\pi}{\Omega} \sum_j \left\{ \int_0^E x \exp\left[-\frac{1}{x^2} \left(\pi^2 |\vec{Y}(j) + \vec{K}|^2 + \frac{\lambda^2}{4}\right)\right] dx \right\} \\
& - \frac{8}{\sqrt{\pi}} \int_0^E x^4 \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4x^2}\right) dx \quad . \quad (IV.27)
\end{aligned}$$

A partir da equação (IV.27) podemos determinar $S_B(\alpha\beta)$ conforme definição dada pela equação (IV.21). Então,

$$\begin{aligned}
S_B(\alpha\beta) = & \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sum_j' R(j\alpha)R(j\beta) \left\{ \int_E^\infty x^4 \exp\left[-R^2(j)x^2 - \frac{\lambda^2}{4x^2}\right] dx \right\} \\
& \times \exp[2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] - \frac{8\pi^3}{\Omega} \sum_j \left[Y(j\alpha) + K(\alpha) \right] \left[Y(j\beta) + K(\beta) \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\{ \int_0^E x^{-3} \exp \left[-\frac{1}{x^2} \left(\pi^2 |\vec{y}(j) + \vec{K}|^2 + \frac{\lambda^2}{4} \right) \right] dx \right\} \\
& + \frac{4\pi}{\Omega} \delta_{\alpha\beta} \sum_j \left\{ \int_0^E x^{-1} \exp \left[-\frac{1}{x^2} \left(\pi^2 |\vec{y}(j) + \vec{K}|^2 + \frac{\lambda^2}{4} \right) \right] dx \right\} . \quad (\text{IV.28})
\end{aligned}$$

Substituindo as equações (IV.27) e (IV.28) na equação (IV.18), depois das possíveis simplificações, temos $S(\vec{K})$ dado por

$$\begin{aligned}
S(\vec{K}) = & \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sum_j \left\{ \delta_{\alpha\beta} \int_E^\infty x^2 \exp \left[-R^2(j) x^2 - \frac{\lambda^2}{4x^2} \right] dx \right. \\
& \left. - 2R(j\alpha)R(j\beta) \int_E^\infty x^4 \exp \left[-R^2(j) x^2 - \frac{\lambda^2}{4x^2} \right] dx \right\} \exp[2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] \\
& + \frac{8\pi^3}{\Omega} \sum_j [v(j\alpha) + K(\alpha)] [y(j\beta) + K(\beta)] \\
& \int_0^E x^{-3} \exp \left[-\frac{1}{x^2} \left(\pi^2 |\vec{y}(j) + \vec{K}|^2 + \frac{\lambda^2}{4} \right) \right] dx \\
& - \frac{4}{\sqrt{\pi}} \delta_{\alpha\beta} \int_0^E x^2 \exp \left[-\frac{\lambda^2}{4x^2} \right] dx . \quad (\text{IV.29})
\end{aligned}$$

Definindo os elementos de matriz $I(\alpha\beta)$ por

$$I(\alpha\beta) = \frac{\partial^2 I(1)}{\partial R(j\alpha) \partial R(j\beta)} , \quad (\text{IV.30})$$

onde $I(1)$ é a integral dada pela equação (III.21a) podemos mostrar que os dois primeiros termos da expressão (IV.29) podem ser

escritos na forma

$$-\frac{1}{2} I(\alpha\beta) = \delta_{\alpha\beta} \int_E^\infty x^2 \exp\left[-R^2(j)x^2 - \frac{\lambda^2}{4x^2}\right] dx - 2R(j\alpha)R(j\beta) \\ \times \int_E^\infty x^4 \exp\left[-R^2(j)x^2 - \frac{\lambda^2}{4x^2}\right] dx \quad . \quad (\text{IV.31})$$

As duas últimas integrais da equação (IV.29) são calculadas a partir da expressão (III.23c), como fizemos no capítulo anterior:

$$\int_0^E x^{-3} \exp\left[-\frac{1}{x^2} (\pi^2 |\vec{Y}(j) + \vec{K}|^2 + \frac{\lambda^2}{4})\right] dx = \frac{1}{2E^2} \phi_0 \left[\frac{\pi^2}{E^2} |\vec{Y}(j) + \vec{K}|^2 + \frac{\lambda^2}{4E^2} \right] \quad , \quad (\text{IV.32})$$

$$\int_0^E x^2 \exp\left[-\frac{\lambda^2}{4x^2}\right] dx = \frac{E^2}{2} \phi_{-5/2} \left(\frac{\lambda^2}{4E^2} \right) \quad . \quad (\text{IV.33})$$

Então, substituindo as expressões (IV.31) a (IV.33) na equação (IV.29), temos:

$$S(\vec{K}) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_j I(\alpha\beta) \exp[2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] \\ + \frac{4\pi^3}{E^2 \Omega} \sum_j [Y(j\alpha) + k(\alpha)] [Y(j\beta) + K(\beta)] \phi_0 \left[\frac{\pi^2}{E^2} |\vec{Y}(j) + \vec{K}|^2 + \frac{\lambda^2}{4E^2} \right] \\ - \frac{2E^3}{\sqrt{\pi}} \delta_{\alpha\beta} \phi_{-5/2} \left(\frac{\lambda^2}{4E^2} \right) \quad . \quad (\text{IV.34})$$

Aqui $\phi_0(x)$ e $\phi_{-5/2}(x)$ são as funções de Misra definidas pelas equações (III.27a) e (III.27d), respectivamente.

Quando aplicamos o método de Ewald para o problema estático do CWB no Capítulo III, dissemos que o melhor resultado para nossos cálculos foram obtidos quando fizemos $E = \frac{1}{r_s}$. Estes parâmetros foram usados indistintamente a partir da equação (III.22). Também, usaremos este critério para nossos cálculos deste capítulo daqui por diante. Portanto, podemos determinar $I(\alpha\beta)$ explicitamente a partir de $I(1)$ dada pela equação (III.22). Então,

$$\begin{aligned}
 I(\alpha\beta) = & \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left\{ 2 \cosh[\lambda R(j)] \left[1 + \frac{\lambda^2 R^2(j)}{3} \right] - 2\lambda R(j) \sinh[\lambda R(j)] \right. \\
 & - \exp[\lambda R(j)] \left[1 - \lambda R(j) + \frac{\lambda^2 R^2(j)}{3} \right] \phi\left[ER(j) + \frac{\lambda}{2E}\right] \\
 & - \exp[-\lambda R(j)] \left[1 + \lambda R(j) + \frac{\lambda^2 R^2(j)}{3} \right] \phi\left[ER(j) - \frac{\lambda}{2E}\right] \\
 & + \frac{4ER(j)}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-E^2 R^2(j) - \frac{\lambda^2}{4E^2}\right] \left[1 + \frac{2E^2 R^2(j)}{3} \right] \left. \right\} \frac{R(j\alpha)R(j\beta)}{R^5(j)} \\
 & - \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left\{ 2 \cosh[\lambda R(j)] - 2\lambda R(j) \sinh[\lambda R(j)] \right. \\
 & - \exp[\lambda R(j)] [1 - \lambda R(j)] \phi\left[ER(j) + \frac{\lambda}{2E}\right] \\
 & - \exp[-\lambda R(j)] [1 + \lambda R(j)] \phi\left[ER(j) - \frac{\lambda}{2E}\right] \\
 & + \frac{4ER(j)}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-E^2 R^2(j) - \frac{\lambda^2}{4E^2}\right] \left. \right\} \frac{\delta_{\alpha\beta}}{R^3(j)}. \quad (IV.35)
 \end{aligned}$$

Finalmente, temos a matriz $C(\vec{K})$ dada pelas equações (IV.17),

(IV.34) e (IV.35), em termos de dois somatórios de rápida convergência, e que é o objetivo do método de Ewald.

Estaremos interessados em fazer os primeiros estudos para o CWB nas estruturas bcc e fcc, por razões já discutidas anteriormente. Então, substituindo a equação (IV.35) na (IV.34) e o resultado na equação (IV.17), e particularizando para as formas estruturais bcc e fcc, temos os elementos da matriz dinâmica na aproximação harmônica dada por

$$\begin{aligned}
 C_{\alpha\beta}(\vec{h}) = & \frac{1}{3} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \phi_{-5/2} \left(\frac{\lambda_s^2}{4} \right) \right] \delta_{\alpha\beta} \\
 & + \frac{\pi^2}{f^2} \sum_j \left\{ \left[n'(j\alpha) + \frac{h(\alpha)}{p} \right] \left[n'(j\beta) + \frac{h(\beta)}{p} \right] \right. \\
 & \times \phi_0 \left[\frac{\pi^2}{f^2} \left| \vec{n}'(j) + \frac{\vec{h}}{p} \right|^2 + \frac{\lambda_s^2}{4} \right] \Big\} \\
 & - \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \sum_j' I(\alpha\beta) \exp \left[\frac{\pi i}{p} \vec{h} \cdot \vec{n}(j) \right] , \quad (IV.36)
 \end{aligned}$$

onde estamos definindo o vetor $\vec{h} = p f r_s \vec{K}$, que será discutido na seção seguinte.

Os termos $I(\alpha\beta)$ são dados por

$$\begin{aligned}
 I(\alpha\beta) = & \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left\{ 2 \cosh[2a(j)b] \left[1 + \frac{4a^2(j)b^2}{3} \right] - 4a(j)b \sin[2a(j)b] \right. \\
 & - \exp[2a(j)b] \left[1 - 2a(j)b + \frac{4a^2(j)b}{3} \right] \phi[a(j) + b] \\
 & \left. - \exp[-2a(j)b] \left[1 + 2a(j)b + \frac{4a^2(j)b^2}{3} \right] \phi[a(j) - b] \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{4a(j)}{\sqrt{\pi}} \left[1 + \frac{2a^2(j)}{3} \right] \left\{ \frac{a(j\alpha)a(j\beta)}{a^5(j)} \right. \\
& - \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left\{ 2\cosh[2a(j)b] - 4a(j)b \sinh[2a(j)b] \right. \\
& - \exp[2a(j)b] [1 - 2a(j)b] \phi[a(j) + b] \\
& - \exp[-2a(j)b] [1 + 2a(j)b] \phi[a(j) - b] \\
& \left. + \frac{4a(j)}{\sqrt{\pi}} \exp[-a^2(j) - b^2] \right\} \frac{\delta_{\alpha\beta}}{a^3(j)} \quad , \quad (IV.37)
\end{aligned}$$

onde foi usada a definição de $\vec{a}(j) \equiv E\vec{R}(j) = \frac{f}{2} \vec{n}(j)$ da equação (III.22).

Os significados de $\vec{n}(j)$, $\vec{n}'(j)$, f e λ_s foram dados no Capítulo III.

IV.4 - ESPECTRO DE FREQUÊNCIA DO CWB

Neste parágrafo apresentamos as expressões que nos conduzirão ao espectro de frequência do CWB.

A equação de movimento do CWB na aproximação harmônica é dada por

$$M \ddot{u}(i\alpha) = - \sum_j V(j\alpha\beta) \dot{u}(j\beta) \quad , \quad (IV.38)$$

onde M é a massa da carga pontual, e $\dot{u}(i\alpha)$ é a derivada temporal da componente α do deslocamento $\vec{u}(i)$. Os coeficientes $V(j\alpha\beta)$ são definidos por

$$V(j\alpha\beta) = \frac{\partial^2 V}{\partial u(j\alpha) \partial u(j\beta)} \bigg|_{\{R(j)\}}$$

conforme as condições apresentadas após a equação (10A) do APÊNDICE A.

V é o potencial total do CWB dado pela equação (IV.11). O índice $\{R(i)\}$ na equação (IV.39) significa que as derivadas são tomadas na configuração de equilíbrio.

Assumiremos a solução da equação (III.38) como sendo

$$u(j\alpha) = \frac{u(\alpha)}{\sqrt{M}} \exp[2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j) - i\omega t] , \quad (\text{IV.40})$$

onde $u(\alpha)$ é a componente α do vetor amplitude de vibração, e que para um sistema monodisperso é independente do índice da célula. $\vec{K}$ é o vetor de onda e ω é uma frequência angular, que pode ter três valores diferentes para cada $\vec{K}$, conforme veremos a seguir.

Substituindo a solução (IV.40) na equação (IV.38), temos:

$$\omega^2 u(\alpha) = \sum_{\beta} \left\{ \frac{1}{M} \sum_j V(j\alpha\beta) \exp[2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] u(\beta) \right\} , \quad (\text{IV.41})$$

onde o termo dentro da chave define a matriz dinâmica $D(\vec{K})$. Então, a equação (IV.41) pode ser escrita na forma

$$\sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{K}) u(\beta) - \omega^2 u(\alpha) = 0 , \quad (\text{IV.42})$$

onde $D_{\alpha\beta}(\vec{K})$ são os elementos de matriz dinâmica do CWB. Na aproximação harmônica são dados pela equação (IV.14).

Para que a equação (IV.42) tenha solução não trivial é necessário que o determinante formado por seus coeficientes se anule, ou seja:

$$|D_{\alpha\beta}(\vec{K}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}| = 0 \quad . \quad (IV.43)$$

Claramente, $\underline{D}(\vec{K})$ é uma matriz 3×3 , donde a solução da equação determinantal (IV.43) nos fornecerá três valores de ω^2 . Consequentemente para cada vetor de onda $\vec{K}$ teremos três frequências ω . Então, indexando ω com $(\vec{K}\ell)$, $\ell = 1, 2, 3$, a equação determinantal fica

$$|D_{\alpha\beta}(\vec{K}) - \omega^2(\vec{K}\ell) \delta_{\alpha\beta}| = 0 \quad . \quad (IV.44)$$

Introduzindo a frequência adimensional $x(\vec{K}\ell)$, definida na equação (II.9) por $\omega(\vec{K}\ell)/\omega_p$, a equação (IV.44) fica

$$|C_{\alpha\beta}(\vec{K}) - x^2(\vec{K}\ell) \delta_{\alpha\beta}| = 0 \quad , \quad (IV.45)$$

onde $C_{\alpha\beta}(\vec{K})$ são os elementos de matriz definidos pela equação (IV.17). Com a definição de $x(\vec{K}\ell)$ ficamos livres do inconveniente das unidades, da quantidade de carga em cada ponto e da massa.

Para um sistema com N partículas, que é o nosso caso, temos $3N$ graus de liberdade, donde o número de frequências a ser obtido é $3N$. Portanto, para obtermos o espectro total do sistema devemos escolher N vetores $\vec{K}$, a qual evidentemente não pode ser completamente arbitrária.

A escolha dos vetores de onda $\vec{K}$ depende das condições de contorno impostos à solução da equação de movimento do sistema, dada pela expressão (IV.40). Para esta situação é conveniente utilizar as condições de contorno cíclicas de Born-von Karman (veja pag. 21 da referência 7). Segundo estas condições, o problema fi-

ca resolvido mediante a escolha de N vetores $\vec{K}$ da rede recíproca dentro da primeira zona de Brillouin.

É nossa intenção determinar os espectros de frequências do CWB nas estruturas bcc e fcc, o mais completo possível. Para isto os nossos cálculos foram desenvolvidos para 64.000 vetores de onda $\vec{K}$ na zona de Brillouin. Sua escolha é efetuada da seguinte maneira: o vetor $\vec{K}$ na equação (IV.36) é dado por

$$\vec{K} = \frac{1}{fr_s} \left(\frac{\vec{h}}{p} \right) \quad . \quad (IV.46)$$

Escolhendo-se $\vec{h}$ com as mesmas propriedades de $n'(j)$, de finidas no Capítulo III, e fazendo suas componentes variarem de $-p/2$ a $p/2$, teremos um número de vetores igual a $(p/2)^3$, dentro da primeira zona. É evidente que as componentes de $\vec{h}$ são inteiros e, portanto, p terá que ser um número par. Para obter os 64.000 vetores tomamos $p = 80$. Estes vetores foram gerados pela subrotina P_2 do programa FORTRAN por nós desenvolvido e que apresentamos no APÊNDICE B. É necessário tomar cuidado com os vetores da superfície da zona de Brillouin, uma vez que os mesmos devem ser ponderados adequadamente devido ao fato de pertencerem a mais de uma zona.

A zona de Brillouin da estrutura bcc ou fcc é uma célula de Wigner-Seitz de suas respectivas rede recíproca. Daremos a seguir exemplos de alguns dos vetores $\vec{h}$, com os pesos (K_p) relativo a cada ponto da superfície da zona, para as estruturas bcc e fcc:

bcc			fcc		
$\vec{h}$	peso (K_p)	ponto da superfície	$\vec{h}$	peso (K_p)	ponto da superfície
(20,20,0)	1/2	face	(40,0,0)	1/2	face
(30,10,10)	1/3	aresta	(40,10,10)	1/3	aresta
(20,20,20)	1/4	vértice	(30,30,0)	1/3	aresta
(40,0,0)	1/6	vértice	(40,20,0)	1/4	vértice

Para determinar os espectros de frequência, dividimos os valores de x em intervalos iguais $x = 0,02$ ($x = 0,01; 0,03; \dots; 0,99$) e calcularemos a função densidade $g(x)$ normalizada dada por

$$g(x) = \frac{n(x)}{3(N-3)\Delta x} \quad , \quad (IV.47)$$

onde $n(x)$ é o número de frequência com valor entre x e $x + \Delta x$. No denominador da expressão (IV.47) subtraímos 3 do número N de vetores $\vec{K}$ pelo fato de estarmos excluindo o vetor $\vec{K} = 0$, que corresponde a um movimento de pura translação do sistema.

Para saber quantas frequências existem dentro de qualquer intervalo Δx do espectro precisamos conhecer todas as frequências correspondentes aos N vetores $\vec{K}$. Calculamos as $3N-3$ frequências (191997) a partir das raízes da equação algébrica do terceiro grau obtida desenvolvendo a equação determinantal (IV.45). Esta equação algébrica é dada por

$$y^3 + A_1 y^2 + A_2 y + A_3 = 0 \quad , \quad (IV.48)$$

onde $y \equiv x^2$ e A_1, A_2 e A_3 são dados por

$$A_1 = -C_{11} - C_{22} - C_{33}$$

$$A_2 = C_{11}C_{22} + C_{22}C_{33} + C_{11}C_{33} - C_{12}^2 - C_{23}^2 - C_{13}^2$$

$$A_3 = C_{11}C_{23}^2 + C_{22}C_{13}^2 + C_{33}C_{12}^2 - C_{11}C_{22}C_{33} - 2C_{12}C_{23}C_{13} \quad ,$$

(IV.49)

onde $1, 2, 3 = \alpha, \beta = x, y, z$.

Produzimos um programa FORTRAN (APÊNDICE B) que calcula $g(x)$ do CWB nas estruturas bcc e fcc para qualquer valor de λ_s . Este programa calcula, também, os momentos de $g(x)$ de qualquer ordem. Na figura 4 mostramos a distribuição $g(x)$ da estrutura bcc e na figura 5 a distribuição correspondente à estrutura fcc, para diversos valores de λ_s .

Na Tabela 1 apresentamos os vinte primeiros momentos de $g(x)$ destas duas estruturas para $\lambda_s = 0$ e $0,25$.

No parágrafo seguinte discutiremos o significado destes resultados.

IV.5 - DISCUSSÃO DO CWB DINÂMICO

No Capítulo II mostramos que a energia livre de vibração pode ser determinada a partir do espectro de frequência definido por $g(x)$. Nosso interesse pelos espectros do CWB nas estruturas bcc e fcc é, principalmente, para saber se a energia livre vibracional influi na transição de fase determinada pela diferença entre as energias estáticas, conforme foi visto no Capítulo III.

FIGURA 4 - Espectros de frequência do CWB na estrutura bcc, para diversos valores de λ_s .

$x = 0,01; \dots, 0,03; \dots, 0,99$, correspondendo aos pontos 2,4,...50

FIGURA 5 - Espectros de frequência do CWB na estrutura fcc, para diversos valores de λ_s .
 $x = 0,01; \dots, 0,03, \dots, 0,99$, correspondendo aos pontos 2, 4, ..., 50.

TABELA 1

Os vinte primeiros momentos dos espectros do CWB
nas estruturas bcc e fcc para $\lambda_s = 0$ e $0,25$.

$\lambda_s = 0$			$\lambda_s = 0,25$		
n	u(bcc)	u(fcc)	n	u(bcc)	u(fcc)
0	<u>1,0000</u>	<u>1,0000</u>			
1	<u>0,4408</u>	<u>0,4406</u>	1	<u>0,4410</u>	<u>0,4412</u>
2	<u>0,3333</u>	<u>0,3333</u>	2	0,3081	0,3089
3	0,3026	0,3028	3	0,2615	0,2628
4	0,2875	0,2877	4	0,2349	0,2365
5	0,2762	0,2764	5	0,2143	0,2169
6	0,2661	0,2663	6	0,1964	0,1985
7	0,2567	0,2568	7	0,1804	0,1826
8	0,2478	0,2479	8	0,1652	0,1681
9	0,2394	0,2393	9	0,1524	0,1548
10	0,2313	0,2312	10	0,1403	0,1427
11	0,2236	0,2234	11	0,1291	0,1317
12	0,2163	0,2160	12	0,1189	0,1214
13	0,2093	0,2089	13	0,1095	0,1120
14	0,2026	0,2022	14	0,1009	0,1034
15	0,1962	0,1958	15	0,0930	0,0954
16	0,1901	0,1899	16	0,0858	0,0882
17	0,1843	0,1937	17	0,0791	0,0815
18	0,1787	0,1781	18	0,0730	0,0753
19	0,1733	0,1726	19	0,0674	0,0696
20	0,1862	0,1675	20	0,0622	0,0644

FIGURA 6 - Espectros de frequência do CWB nas estruturas bcc e fcc para $\lambda_s = 0$

FIGURA 7 - Espectros de frequência do CWB nas estruturas bcc e fcc para $\lambda_s = 0,25$

FIGURA 8 - Espectros de frequência do CWB nas estruturas bcc e fcc para $\lambda_s = 1,05$

FIGURA 9 - Espectros de frequência do CWB na s estruturas bcc e fcc para $\lambda_s = 1,20$

FIGURA 10 - Espectros de frequência do CWB na estrutura bcc, para $\lambda_s = 0; 0,25; 1,05; 1,20$.

FIGURA 11 - Espectro do CWB na estrutura f_{cc} para $\lambda_s = 0; 0,25; 1,05; 1,20$.

Nas figuras de 6 a 9 mostramos as superposições dos espectros do CWB nas estruturas bcc e fcc para $\lambda_s = 0; 0,25; 1,05; 1,20$ conforme podemos observar, há uma grande semelhança entre os dois espectros, principalmente, para os maiores valores de λ_s . Particularmente para $\lambda_s = 1,05$, figura 8, os dois espectros são praticamente iguais. Lembramos que para este valor de λ_s prevemos uma transição de fase bcc $\rightarrow$ fcc, levando em conta apenas a energia estática do CWB. Porém, a semelhança visual entre os dois espectros não é suficiente para uma afirmação final sobre a não influência da energia térmica para este λ_s crítico, pois a diferença fracional entre as energias é da ordem de 10^{-4} . Tendo em mão os resultados que produzimos nesta tese é fácil verificar rigorosamente o papel desempenhado pela energia térmica na transição de fase bcc $\rightarrow$ fcc do CWB. Isto, será objeto de um trabalho futuro.

Nas figuras 10 e 11 apresentamos os espectros do CWB nas estruturas bcc e fcc, superpostos para $\lambda_s = 0; 0,25; 1,05; 1,20$. Podemos verificar que o "gap" que aparece inicialmente para $\lambda_s = 0$, começa a desaparecer quando aumentamos o λ_s . Para $\lambda_s = 1,05$ o "gap" desaparece completamente e curiosamente é o ponto onde prevemos uma transição de fase bcc $\rightarrow$ fcc para o caso estático. Vemos também que os dois picos de $g(x)$ se deslocam para o centro do espectro invertendo a largura. Para $\lambda_s \rightarrow 0$, observamos a frequência de plasma ($x = 1,0$), mas esta não aparece para $\lambda_s > 0$, conforme podemos verificar.

Devemos salientar a diferença que existe entre os espectros do CWB (figura 6) para $\lambda_s = 0$, e o espectro do CW determinado por Foldy¹⁰ que mostramos na figura 1a,b. Entretanto, a comparação é

prejudicada pelo fato de que o Foldy não mostrou explicitamente como determinou tal espectro e, principalmente, como escolheu os vetores de onda $\vec{k}$. A seguir, mostraremos a equivalência das expressões analíticas obtidas por nós (equação IV.11 e IV.44), no limite de $\lambda \rightarrow 0$, àquelas obtidas por Carr¹¹ e Pollock-Hansen¹⁴.

Substituindo as equações (IV.2) e (IV.10) na equação (IV.8), no limite de $\lambda \rightarrow 0$, temos

$$V(\lambda = 0) = V_0(\lambda = 0) + \frac{1}{2} \left(\frac{4\pi Q^2}{3\Omega} \right) \sum_{\substack{j\alpha \\ i\beta}} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} u(j\alpha) u(i\beta) \\ + \frac{Q^2}{4} \sum_{j \neq i} \left\{ [\vec{u}(j) - \vec{u}(i)] \cdot \vec{\nabla}(j-i) \right\}^2 \frac{1}{|\vec{R}(j) - \vec{R}(i)|},$$

e desenvolvendo os primeiros somatórios temos

$$V(\lambda = 0) = V_0(\lambda = 0) + \frac{2\pi Q^2}{3\Omega} \sum_j u^2(j) \\ + \frac{Q^2}{4} \sum_{j \neq i} \left\{ [\vec{u}(j) - \vec{u}(i)] \cdot \vec{\nabla}(j-i) \right\}^2 \frac{1}{|\vec{R}(j) - \vec{R}(i)|} \quad (\text{IV.50})$$

Podemos verificar que a equação (IV.50) é idêntica a equação (II.7) obtida por Carr para o CW. Isto de certa forma nos foi gratificante, tendo em vista as dificuldades envolvidas na eliminação das divergências que surgem na obtenção da expressão (II.7) por Carr (veja APÊNDICE I da referência 11).

Tomando o limite de $\lambda \rightarrow 0$ na equação (IV.16) e substituindo $\vec{R}(j) = \frac{\text{fr}}{2} \vec{n}(j)$, temos:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}, \lambda=0) = \omega_p^2 \left\{ \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} + \frac{1}{3f^3} \right\} \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}}{n^3(j)} - \frac{24n(j_\alpha)n(j_\beta)}{n^5(j)} \right] \exp[2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] \Bigg\} ,$$

donde

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}, \lambda=0) = \omega_p^2 \left\{ \frac{\delta_{\alpha\beta}}{3} + \frac{8}{3f^3} \right\} \left[\frac{\delta_{\alpha\beta}}{n^3(j)} - \frac{3n(j_\alpha)n(j_\beta)}{n^5(j)} \right] \exp[2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] \Bigg\} , \quad (\text{IV.51})$$

onde, a partir da expressão (III.39), temos

$$\frac{8}{3f^3} = \begin{cases} \frac{1}{\pi} & , \text{ bcc} \\ \frac{1}{2\pi} & , \text{ fcc} \end{cases} , \quad (\text{IV.52})$$

exatamente como na expressão da matriz dinâmica do CW, obtida por Pollock-Hansen¹⁴ (veja sua equação IV.2).

Concluimos portanto, que as expressões analíticas são equivalentes. Logo, é de nosso parecer, que a discrepância dos nossos resultados com os de Foldy devem ser de origem numérica. Queremos ainda salientar que Foldy não se estendeu na descrição dos processos numéricos utilizados, não apresentou a expressão final computada pelo método de Ewald e ainda é dúbio no método utilizado para escolher os vetores $\vec{K}$.

Para verificar a exatidão dos nossos resultados numéricos para o CWB no limite de $\lambda_s \rightarrow 0$, usamos o fato de que podemos

cálculo independentemente os momentos de ordem zero e dois. Então, a partir da definição de momento de ordem par (veja equação de 20A a 23A, no Apêndice A), temos:

$$\begin{aligned} u_{2n} &= \frac{1}{3N} \sum_{\vec{k}} x^{2n}(\vec{k}) = \frac{1}{3N} \sum_{\vec{k}} \text{Tr} [C(\vec{k})]^n \\ &= \frac{1}{3N} \sum_{K\alpha} [C(\vec{k})]_{\alpha\alpha}^n, \end{aligned} \quad (\text{IV.53})$$

onde os elementos da matriz $C(K)$ são dados pela equação (IV.51), lembrando que $C(\vec{k}) = D(\vec{k})/\omega_p^2$. É imediato que

$$\text{Tr } C(K) = \sum_{\alpha} C_{\alpha\alpha}(K) = 1, \quad ,$$

então, a partir da equação (IV.53), temos

$$u_0 = 1, \quad (\text{IV.54})$$

$$u_2 = \frac{1}{3}. \quad (\text{IV.55})$$

Podemos verificar da tabela 1 que nossos resultados concordam com aqueles das expressões (IV.54) e (IV.55), dentro de nossa precisão de 10^{-4} , o que juntamente com as inúmeras verificações da correção do nosso programa, nos dá confiança em nossos resultados.

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO

O cristal de Wigner^{1,27}, apesar de ter sido estudado intensamente desde sua proposta inicial, apresenta ainda alguns pontos obscuros no desenvolvimento matemático de sua teoria. As dificuldades envolvem quase sempre os problemas com a lenta convergência das expressões para sua energia e, principalmente, a divergência que surge no trato com o fundo compensador do sistema. Neste trabalho construímos e estudamos preliminarmente um modelo que denominamos "Cristal de Wigner Blindado", que tem como caso particular o Cristal de Wigner. Mostramos no contexto deste trabalho que todas as expressões conhecidas na literatura para o CW podem ser obtidas como caso particular do CWB, onde os problemas de divergência e lenta convergência são eliminados, com a aplicação do método de Ewald⁹, com muita clareza.

A parte original desta tese inicia-se no Capítulo III, onde apresentamos o modelo teórico do CWB. Neste capítulo estudamos o problema puramente estático. Usando o método de Ewald podemos mostrar que para o CWB existe uma transição de fase bcc → fcc. Também foi possível efetuar comparações com os dados experimentais obtidos por Udo e Souza⁴ para sistemas formados por esferas de poliestireno em suspensão aquosa. Isto demonstra que o modelo do CWB é aplicável a estes sistemas, e a evidência consiste na concordância entre o parâmetro de blindagem λ_s avaliado teoricamente para a transição de fase bcc → fcc, com o valor experimental, como foi demonstrado por Mokross e Caliri⁶.

Outro resultado que obtivemos foi a energia estática para o CW após efetuarmos o limite $\lambda_s \rightarrow 0$ na nossa expressão para o CWB conforme mencionamos, o resultado numérico obtido por nós concorda até a 5a. casa decimal com aquele obtido por Fuchs⁸.

Nosso modelo teórico não teria tanta importância se não fossemos capazes de lhe dar um tratamento dinâmico. O que inicialmente nos pareceu impossível, tendo em vista as complicadas expressões para a matriz dinâmica, tornou-se de certa forma fácil pelas simplificações que nos ocorreram.

Assim, no Capítulo IV determinamos uma expressão para a energia potencial do CWB com as cargas pontuais deslocadas de sua posição de equilíbrio (equação (IV.11)). Então, nos foi possível obter uma expressão para a matriz dinâmica do CWB na aproximação harmônica (equação (IV.14)). Novamente, após efetuar o limite $\lambda_s \rightarrow 0$ recuperamos os resultados do CW obtidos por Carr¹¹, sem os problemas de divergência por ele enfrentados. Em seguida, após algum esforço despendido com as expressões analíticas, foi possível aplicarmos o método de Ewald de maneira relativamente simples, obtendendo como resultado os elementos de matriz $C_{\alpha\beta}(\vec{K})$ na forma (IV.17).

A partir destes resultados, ainda no Capítulo IV, calculamos os espectros de frequência do CWB nas estruturas bcc e fcc. Estes espectros (figuras 4 e 5) foram determinados a partir de um programa FORTRAN por nós produzido, que pode ser utilizado em problemas futuros para qualquer valor de λ_s e qualquer número de vetores de onda $\vec{K}$ escolhidos na zona de Brillouin. Este programa cacula, também, qualquer ordem de momento do espectro de frequência. Resalve-se que este programa foi construído apenas para as estru-

turas bcc e fcc.

Ocorre-nos propor para trabalhos futuros o estudo das propriedades termodinâmicas do CWB. Isto pode ser feito a partir da energia livre calculada diretamente dos espectros já conhecidos nesta tese.

Outro trabalho ainda se relaciona com a elaboração de um modelo para o parâmetro de blindagem λ , a partir das grandezas fundamentais do CWB, ou seja, a carga, a densidade, etc.

Também o aspecto da estabilidade do CWB deve ser analisado. Este problema é de interesse visto que sua compreensão poderá nos fornecer uma justificativa física para o fundo compensador mais concreta do que aquela que apresentamos no Capítulo IV.

Enfim, acreditamos que nesta tese alcançamos o objetivo de estabelecer um modelo consistente para o CWB, bem como desenvolver as expressões analíticas básicas para a continuidade dos estudos neste problema.

REFERÊNCIAS

1. E.P. Wigner, Phys.Rev. 46, 1002 (1934).
2. W. Luck, M. Klier and H. Wesslau, Berichte der Bunsengesellschaft 63, 75 (1963).
3. R. Williams and R.S. Crandall, Phys. Lett., 48, 225 (1974).
4. M.K. Udo and M.F. de Souza, aceito para publicação na Solid State Commun. (1980).
5. R. Williams, R.S. Crandall e P.J. Wojtowicz, Phys. Rev. Lett., 37, 348 (1976).
6. A. Caliri and B.J. Mokross, *Interaction Among Colloidal Particles* - em preparação.
7. B.W. Nunham, Nucl. Phys. 53, 685 (1964);
R. Smoluchowski, Phys. Rev. Lett., 24, 923 (1970);
R. Smoluchowski and D.O. Welch, Phys. Rev. Letters 24, 1191 (1970).
8. K. Fuchs, Proc. Roy. Soc. A151, 585 (1935).
9. P.P. Ewald, Ann. Physik 63, 253 (1921).
10. Leslie L. Foldy, Phys. Rev. 83, 3472 (1971).
11. W.J. Carr Jr., Phys. Rev. 122, 1437 (1961).
12. John David Jackson, *Classical Electrodynamics* (John Wiley & Sons, Inc., New York. London. Sydney - 1962), cap. 10.
13. A.A. Maradudin; E.W. Montroll and G.H. Weiss, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, ed. por Seitz et al. *Solid State Physics* sup. 3 (Acd. Press, New York and London, 1963): (a) Cap. II ; (b) Cap. III.
14. E.L. Pollock and J.P. Hansen, Phys. Rev. A8, 3110 (1973).
15. João Medeiros e Silva and B.J. Mokross, Phys. Rev, B21, 1 April (1980).

16. E.J.W. Verwey and J. Th. G. Overbeck, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, (Elsevier, Amsterdam, 1948), pg. 150.
17. J.O'M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (Plenum Press, New York, 1973), vol. 1, pg. 186.
18. H.M. Van Horn, *Phys. Lett.*, 157, 342 (1967);
Dale W. Schaefer and Bruce J. Ackerson, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1448 (1975);
S. Marcelja; D.J. Mitchell and B.M. Nunhan, *Chem. Phys. Let.* 43, 353 (1976);
Yoich Ishida; Shyukuko Okomoto and Sei Hachisu, *Acta. Metall.*, vol. 26, pp 659 (1978).
19. João Medeiros e Silva and B.J. Mockross, *Sol. State Comm.* 33, 493 (1980).
20. J.M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, (Camb. the Univ. Press, 1944), pg. 39.
21. I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series and Products*, (Acad. Press, New York, London, 1965), pg. 307 (3.325).
22. R.D. Misra, *Proc. of the Cambridge Philo Soc* 36, 173 (1940).
23. M.H. Cohen and F. Keffer, *Phys. Rev.* 99, 1128 (1955).
24. G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, (Acad. Press, New York), pg. 264.
25. M. Born and Kun Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Clarendon Press, Oxford, 1962), pg. 250.
26. M. Abramowitz and Irene A.S., *Handbook of Mathematical Functions*, (Dover Publications, Inc., New York, 1970), pg. 304.
27. E. Wigner, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 678 (1938).
28. F. W. Wette, *Phys. Rev. B* 21, 375 (1980).

29. J. Ihm and Marvin L. Cohen, Phys. Rev. Abst. vol. 11, n° 6, 15 March (1980).
30. G.L. Hall and T.R. Rice, Phys. Rev. B21, 3757 (1980).

APÊNDICE A

MATRIZ DINÂMICA

Este apêndice foi desenvolvido conforme o sup. 3 de "Solid State Physics", editado por Seitz-David-Henry¹³.

Consideremos uma rede perfeita e infinita, com infinitas células unitárias, cada uma definida pelos vetores não coplanares $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ chamados vetores primitivos de translação da rede. Cada célula tem r pontos de carga $b = 0, 1, 2, \dots, r-1$.

A posição de equilíbrio da célula j , relativa a algum ponto de carga escolhido como origem será dada pelo vetor

$$\vec{R}(j) = n(j1)\vec{a}_1 + n(j2)\vec{a}_2 + n(j3)\vec{a}_3, \quad (1A)$$

onde $n(j1)$, $n(j2)$, $n(j3)$ são três inteiros quaisquer, positivos, negativos ou zero.

A posição de equilíbrio do ponto de carga b na célula j é dado por

$$\vec{R}(jb) = \vec{R}(j) + \vec{X}(b), \quad (2A)$$

onde $\vec{X}(b)$ é o vetor de posição do ponto de carga b em relação a célula j , tal que $\vec{X}(b=0) = 0$.

Devido às flutuações térmicas cada ponto de carga b na célula j sofre um deslocamento definido pelo vetor $\vec{u}(jb)$. A energia cinética total da rede será

$$T = \frac{1}{2} \sum_{jb\alpha} M_b \dot{u}^2(jb\alpha) \quad (3A)$$

onde $\dot{u}(jb\alpha)$ é a derivada temporal da componente α ($\alpha = x, y, z$) do vetor $\vec{u}(jb)$. M_b é a massa do ponto de carga b .

Assumiremos que a energia potencial total V do cristal é alguma função das posições instantâneas de todos os pontos de carga. Expandindo V numa série de Taylor em potências do deslocamento $u(jb)$, podemos escrever formalmente na aproximação harmônica, que

$$V = V_0 + \sum_{jb\alpha} V(jb\alpha) u(jb\alpha) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{jb\alpha \\ ib'\beta}} V(jb\alpha, ib'\beta) u(jb\alpha) u(ib'\beta) . \quad (4A)$$

Entende-se por aproximação harmônica desprezar na expansão de todos os termos de ordem superior a dois em $\vec{u}(jb)$. V_0 é a energia potencial estática (configuração de equilíbrio) total do cristal. Enquanto que, claramente

$$V(jb\alpha) = \left. \frac{\partial V}{\partial u(jb\alpha)} \right|_0 \quad (5A)$$

$$V(jb\alpha, jb'\beta) = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u(jb\alpha) \partial u(jb'\beta)} \right|_0 , \quad (6A)$$

com as derivadas tomadas nas posições de equilíbrio.

Fisicamente o termo $V(jb\alpha)$ da equação (5A) significa o negativo da força resultante no ponto de carga b da célula j na direção α . Mas, na configuração de equilíbrio a força em cada ponto de carga deve ser zero. Portanto, o segundo termo da equação (4A) é zero e

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j b \alpha \\ i b' \beta}} V(j b \alpha, i b' \beta) u(j b \alpha) u(i b' \beta) \quad . \quad (7A)$$

O Hamiltoniano $H = T + V$ do cristal será dado na aproximação harmônica, a partir das equações (3A) e (7A), por

$$H = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{j b \alpha} M_b \dot{u}^2(j b \alpha) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j b \alpha \\ i b' \beta}} V(j b \alpha, i b' \beta) u(j b \alpha) u(i b' \beta) \quad . \quad (8A)$$

É imediato que as equações de movimento da rede serão:

$$M_b \ddot{u}(j b \alpha) = - \sum_{i b' \beta} V(j b \alpha, i b' \beta) u(i b' \beta) \quad . \quad (9A)$$

O coeficiente $V \left(\begin{smallmatrix} j \\ b \alpha \end{smallmatrix}, \begin{smallmatrix} i \\ b' \beta \end{smallmatrix} \right)$ pode ser interpretados com a força exercida na direção no ponto de carga (jb) devido ao deslocamento do ponto de carga $\left(\begin{smallmatrix} i \\ b' \end{smallmatrix} \right)$ na direção β . Da equação (6A) vemos que $V(j b \alpha, i b' \beta)$ satisfaz a condição de simetria

$$V(j b \alpha, i b' \beta) = V(i b' \beta, j b \alpha) \quad . \quad (10A)$$

A periodicidade da rede garante ainda que $V(j b \alpha)$ não depende de j , enquanto que $V(j b \alpha, i b' \beta)$ só depende de $j-i$ e não de j e i separadamente. Ou seja:

$$V(j b \alpha) = V(o b \beta) \quad , \quad (11A)$$

$$V(i b \alpha, i b' \beta) = V(j - i b \alpha, j - i b' \beta) \quad . \quad (12A)$$

As equações de movimento (9A) formam um conjunto de $3rN$

equações simultâneas diferenciais lineares. Escolhemos uma solução na forma

$$u(jb\alpha) = \frac{u(b\alpha)}{\sqrt{M_b}} \exp[2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j) - 2\omega t] \quad , \quad (13A)$$

onde $u(b\alpha)$ é a componente α da amplitude de vibração $\vec{u}(b)$ que independe do índice da célula (j). O vetor $\vec{K}$ é o conhecido vetor de onda.

Substituindo a equação (13A) na (9A), temos

$$\omega^2 \vec{u}(b) = \frac{1}{\sqrt{M_b M_{b'}}} V(jb\alpha, ib'\beta) \exp[-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j-i)] 4(b'\beta)$$

onde $\vec{R}(j-i) = \vec{R}(j) - \vec{R}(i)$. Pela propriedade de periodicidade da rede, expressa pela equação (12A) podemos escrever

$$\omega^2 u(b\alpha) = \sum_{b'\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{K}_{bb'}) u(b'\beta) \quad , \quad (14A)$$

onde $D_{\alpha\beta}(\vec{K}_{bb'})$ são os elementos de uma matriz $3r \times 3r$, conhecida na literatura por matriz dinâmica. Estes termos são dados por

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}_{bb'}) = \frac{1}{\sqrt{M_b M_{b'}}} \sum_j V(jb\alpha, jb'\beta) \exp[-2\pi i \vec{K} \cdot \vec{R}(j)] \quad , \quad (15A)$$

onde o índice de soma $j-i$ foi trocado por j .

Dessa maneira, o conjunto de $3rN$ equações dadas por (9A) foi substituído por N conjuntos de $3r$ equações representadas por (14A).

Sabe-se que a condição para que o conjunto de equações (14A) tenha solução não trivial é que o determinante formado pelos seus coeficientes se anulem. Então,

$$|D_{\alpha\beta}(\vec{K}_{bb'}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{bb'}| = 0 \quad . \quad (16A)$$

É esta equação determinantal que quando resolvida dá o espectro de frequência do cristal.

Um cristal com N células, cada célula com r pontos de carga, terá 3rN graus de liberdade (três modos de vibração). A equação (16A) leva a uma equação algébrica de grau 3r em ω^2 para cada vetor de onda $\vec{K}$, dando, portanto, 3r raízes. Escolhendo N vetores $\vec{K}$ teremos as 3rN frequências espectrais. Evidentemente a escolha dos vetores $\vec{K}$ introduzidos na equação (13A) é afetada às condições de contorno imposta ao deslocamento $u(jb)$. As condições de contorno normalmente usadas são as chamadas condições de contorno cíclicas. Estas, após análise, implicam em que a escolha dos vetores de onda K deve ser feita segundo as dos vetores da respectiva rede recíproca do cristal, dentro da primeira zona de Brillouin.

A matriz dinâmica é real e simétrica, o que é fácil de ser verificado pelas equações (15A) e (6A), ou seja:

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}_{bb'}) = D_{\beta\alpha}(\vec{K}_{bb'}) \quad , \quad (17A)$$

$$D_{\alpha\beta}(\vec{K}_{bb'}) = D_{\alpha\beta}^*(\vec{K}_{bb'}) \quad . \quad (18A)$$

Estas propriedades implicam em que as raízes $\omega^2(\vec{K}\ell)$ ($\ell = 1, 2, 3, \dots, 3r$) sejam todas reais e as frequências espectrais podem, portanto, ser reais ou puramente imaginárias. Uma frequência implicará numa completa instabilidade do cristal.

Da equação (15A) podemos, também, ver que a matriz dinâ

mica é simétrica em relação a $\vec{K}$

$$D_{\alpha\beta}(-\vec{K}_{bb'}) = D_{\alpha\beta}(\vec{K}_{bb'}) \quad (19A)$$

Outra propriedade muito importante da matriz dinâmica é obtida da invariância do traço sob uma transformação ortogonal. Esta propriedade é traduzida pela igualdade

$$\begin{aligned} \sum_{\vec{K}} \text{Tr} \left[D_{\alpha\beta}(\vec{K}_{bb'}) \right]^n &= \sum_{K\alpha b} \left[D_{\alpha\beta}(\vec{K}_{bb'}) \right]^n_{\alpha\alpha} \\ &= \sum_{K\ell} \omega^{2n}(\vec{K}\ell) \end{aligned} \quad (20A)$$

Uma importante consequência da equação (20A) é que os chamados momentos pares da distribuição de frequência, definidos por

$$\mu_{2n} = \frac{1}{3rN} \sum_{\vec{K}\ell} \omega^{2n}(\vec{K}\ell) \quad , \quad (21A)$$

podem ser escritos na forma

$$\mu_{2n} = \frac{1}{3rN} \sum_{\vec{K}} \text{Tr} \left[D_{\alpha\beta}(\vec{K}_{bb'}) \right]^n \quad (22A)$$

APÊNDICE B

Programa FORTRAN que calcula as distribuições de frequência do CWB nas estruturas bcc e fcc, para qualquer valor de λ_s e 64.000 vetores de onda $\vec{k}$ na primeira zona de Brillouin.

```

LOGICAL*1 TODAY, HOUR
COMPLEX CX2, CX3
COMMON/AA/ LPRX(23), LPRY(23), LPRZ(23), LPRX(23), LPRY(23)
1, LPRZ(23), LQX(1700), LQY(1700), LQZ(1700), SQ(6)
2, SX(6), SY(6), SZ(6), W1(1700), W2(1700), W3(1700), G(SQ), PNN(SQ)
3, XX(SQ), SC(4), TODAY(12), HOUR(6)
4, A1, CX3, D3, IY, IZ, JY, JZ, LL, LN, PAA, QA, QZ, RYX, SQX, TX1, TX7, X2, YY3
5, A13, QA, RY, IT, IZ, JY, JZ, L, PI, PNI, QOI, RA, RZ, SRX, TX3, XE, X3, YTA
6, A2, DD, EXTA, IY, IZ, JY, JZ, L, P1X, P2X, RY, RZ, SRC, TX4, XRX, YY
7, A3, D1, F111, IY, IZ, JY, JZ, K, MS, P1X, P2X, RY, RZ, SAR, TH, TX5, XX, YY1
8, TX2, D2, I, IIZ, IY, JY, L, N, P1X, P2X, RY, RZ, SH, TE, TX6, X1, YY2, LO
INCLUDE 'J.DIM'

```

```

C DETERMINA OS ELEMENTOS DA MATRIZ DINAMICA PARA 64000 VETORES
C DE ONDA NA PRIMEIRA 7, -COHEN E KEEFER
C PHYS. REV., 99, 1126 (1955).

```

```
CALL P1
```

```
P1 = 3.1416
```

```
DO AS1 LO = 1, 2
```

```
TYPE 1
```

```
1 FORMAT('S FORNECA O VALOR (CHAVE 0) DE L :')
```

```
READ(5,2) L
```

```
2 FORMAT(I1)
```

```
IF(L.EQ.0) STOP 'EXIT'
```

```
CALL P2
```

```
DO 1512 IL = 1, 4
```

```
TYPE 3, IL
```

```
3 FORMAT('S FORNECA O VALOR (CHAVE 2,0) DE SC('I1') :')
```

```
READ(5,4) SC(IL)
```

```
4 FORMAT(F7.4)
```

```
IF(SC(IL).EQ.2.0) GO TO 1512
```

```
CALL P3
```

```
CALL P4
```

```
1512 CONTINUE
```

```
AS1 CONTINUE
```

```
CALL P1
```

```
STOP
```

```
END
```

```
SUBROUTINE MISR(YX, F111)
```

```
C CALCULA A FUNCAO MISR (-5/2) DE ARGUMENTO (SCR**2)/4.0=XX
```

```
C RAMA DHAR MISRA, RROC. CAMBRIDGE PHIL. SOC., 36, 173, (1940)
```

```
P1 = 3.1416
```

```
SXY = SQRT(YX)
```

```
SXY = XX+SXY
```

```
IF(SXY-4.0) 5, 6, 7
```

```
5 YY = SXY
```

```
CALL ERROF(YY, FF)
```

```
Z1 = 1.0-FF
```

```
GO TO 9
```

```
7 Z1 = 0.0
```

```
9 Z2 = SQRT(P1)
```

```
Z3 = 4.0+22/3.0
```

```
Z4 = 73+SXY
```

```
Y1 = EXP(-XX)
```

```
Y2 = 2.0/3.0
```

```
Y3 = 4.0+XX/3.0
```

```
Z2 = Y1*(Y2-Y3)+74+Z1
```

```
F111=-72+2.0/Z2
```

```
RETURN
```

```
END
```

```
SUBROUTINE ERROF(SS, FF)
```

```
A1 = 0.254629592
```

```
A2 = -0.284496736
```

```
A3 = 1.421413741
```

```
A4 = -1.453152027
```

```
A5 = 1.061405429
```

```
P = 0.32759
```

```
T0 = 1.0/(1.0+P*SS)
```

```
T1 = T0
```

```
T2 = T1*T1
```

```
T3 = T1*T2
```

```
T4 = T1*T3
```

```
T5 = T1*T4
```

```
FF = EXP((-1.0)*(SS+SS))
```

```
--
```

```

ET = A1*T1+A2*T2+A3*T3+A4*T4+A5*T5
FF = 1.0-ET*TT
RETURN
END
SUBROUTINE SALFA(L,N,M,K,SPC,GX,GY,GZ,RX,RY,RZ,SAR)
C CALCULA TODOS OS PARAMETROS DE SD OU SR PARA TODOS R E Q
C N = 1 ---- SD; N = 2 ---- SR; L = 1 ---- RCCIL = 2 ---- FCC
I1 = 0
I2 = 0
I3 = 0
J1 = 0
J2 = 0
J3 = 0
PI = 3.1415
FF = (8.2*PI/3.0)**(1.0/3.0)
IF(L.EQ.2) FF = (2.0***(1.0/3.0))*FF
IF(M=2) I31,141,141
131 R55 = 0.0
GO TO 231
141 S55 = 0.0
231 GO TO (31,32,33,34,35,36),K
31 I1 = I1+1
IF(I1.GT.12) GO TO 3
GO TO (9,4,6,8,6,4,6,4,6,6,6,4),I1
C CALCULA SD OU SR PARA R TIPO (AAD)
32 I2 = I2+1
IF(I2.GT.8) GO TO 3
GO TO (9,8,4,6,6,4,6,12,8),I2
C CALCULA SD OU SR PARA R TIPO (AAA)
33 I3 = I3+1
IF(I3.GT.6) GO TO 3
GO TO (9,6,4,8,8,6),I3
C CALCULA SD OU SR PARA R TIPO (AQQ)
34 J1 = J1+1
IF(J1.GT.24) GO TO 3
GO TO (9,6,4,6,4,6,8,6,4,6,4,6,10,6,4,6,4,6,8,6,4,6,4,6),J1
C CALCULA SD OU SR PARA R TIPO (ABQ)
35 J2 = J2+1
IF(J2.GT.24) GO TO 3
GO TO (9,6,4,8,4,6,8,4,6,4,6,4,10,6,12,8,4,6,8,4,6,4,6,4),J2
C CALCULA SD OU SR PARA R TIPO (ABR)
36 J3 = J3+1
IF(J3.GT.48) GO TO 3
GO TO (9,4,6,4,6,4,8,4,6,4,6,4,10,4,6,4,6,4,10,4,6,4,6,4,10,
14,6,4,6,4,8,4,6,4,6,4,10,4,6,4,10,4,6,4,6,4),J3
C CALCULA SD OU SR PARA R TIPO (ARC)
4 R1 = RZ
R2 = RY
RY = R1
GO TO 9
6 R2 = RX
RX = RY
RY = R2
GO TO 9
12 R3 = RX
RX = RZ
RZ = R3
GO TO 9
8 R7 = -RZ
IF(M=2) 2,225,225
10 RX = -RX
9 IF(M=2) 2,225,225
2 TETA = (GY*RX+QY*RY+GZ*RZ)*PI/80.0
GO TO (25,27,29,43,45,47),N
C N DE 1 A 3, CALCULA ELEMENTOS DA DIAGONAL, N DE 4 A 6, FORA DELA
25 RXR = RX*RX

```

```

C      PARA OS ELEMENTOS SAXX
      GO TO 14
27     RXR = RX*RY
C      PARA OS ELEMENTOS SAYY
      GO TO 14
29     RXR = RX*RZ
C      PARA OS ELEMENTOS SAZZ
14     CTE = COS(TETA)
      V1 = RX*RY+RY*RY+RZ*RZ
      V2 = SQRT(V1)
      V3 = FF*SRC*V2/2.0
      A1 = 2.0*COSH(V3)
      A2 = 2.0*V3*SINH(V3)
      A3 = 1.0+(V3*V3)/3.0
      A4 = EXP(V3)
      A5 = 1.0-V3+(V3*V3)/3.0
      A6 = EXP((-1.0)*V3)
      A7 = 1.0+V3+(V3*V3)/3.0
      V4 = SQRT(PI)
      V5 = -(FF*FF*V2*V2)/4.0-(SRC*SRC)/4.0
      V6 = (FF*V2)/(2.0*V4)
      A8 = V6*EXP(V5)*4.0
      A9 = 1.0+(FF*FF*V2*V2)/6.0
      V7 = FF*FF*FF*V2*V2*V2*V2*V2
      A10 = 8.0*EXP(V7)
      A11 = 1.0-V3
      A12 = 1.0+V3
      V8 = FF*FF*FF*V2*V2*V2
      A13 = 8.0/V8
      VV1 = FF*V2/2.0+SRC/2.0
      VV2 = FF*V2/2.0-SRC/2.0
      CALL ERROF(VV1,FR1)
      CALL ERROF(VV2,FR2)
      V9 = 3.0*V4*A10/4.0
      V10 = V4*A13/4.0
      AA1 = V9*(A1*A3-A2*A4+A5*FR1-A6*A7*FR2+A8*A9)
      AA2 = V10*(A1-A2-A4+A11*FR1-A6*A12*FR2+A8)
      V11 = 2.0/(3.0*V4)
      AA3 = V11*(AA1-AA2)
      RCTE = AA3*CTE
      RSS = RSS+RCTE
      GO TO (31,32,33,34,35,36),K
43     RXR = RX*RY
C      PARA OS ELEMENTOS SAXY OU SAYX
      GO TO 13
45     RXR = RX*RZ
C      PARA OS ELEMENTOS SAYZ OU SAZY
      GO TO 13
47     RXR = RX*RZ
C      PARA OS ELEMENTOS SAXZ OU SAZX
13     CTE = COS(TETA)
      C1 = RX*RY+RY*RY+RZ*RZ
      C2 = SQRT(C1)
      C3 = FF*SRC*C2/2.0
      A1 = 2.0*COSH(C3)
      A2 = FF*SRC*C2*SINH(C3)
      A3 = 1.0+(C3*C3)/3.0
      A4 = EXP(C3)
      A5 = 1.0-C3+(C3*C3)/3.0
      A6 = EXP((-1.0)*C3)
      A7 = 1.0+C3+(C3*C3)/3.0
      C4 = SQRT(PI)
      C5 = -(FF*FF*C2*C2)/4.0-(SRC*SRC)/4.0
      C6 = (FF*C2)/(2.0*C4)
      A8 = C6*EXP(C5)*4.0
      A9 = 1.0+(FF*FF*C2*C2)/6.0
      C7 = FF*FF*FF*C2*C2*C2*V2

```



```

C7 = FF*FF*FF*C2+C2+C2+C2
A10 = 8.0*PXR/C7
CC1 = FF*(P/P.0+SRC/P.0
CC2 = FF*(P/P.0-SRC/P.0
CALL ENRPF(CC1,FR1)
CALL ENRPF(CC2,FR2)
C8 = 3.0*C4*A10/4.0
C9 = 2.0/(3.0+C4)
AA3 = C8*(A1+A2-A3-A4+A5*FR1-A6+A7*FR2+AA*A9)*C9
R0TE= AA3*CTE
RSS = RSS+R0TE
GO TO (31,32,33,34,35,36),K
225 GO TO (123,125,127,143,145,147),N
123 RQ = (RY+QY/80.0)*(RY+QY/80.0)
GO TO 114
125 RQ = (RY+QY/80.0)*(RY+QY/80.0)
GO TO 114
127 RQ = (RZ+QZ/80.0)*(RZ+QZ/80.0)
GO TO 114
143 RQ = (RY+QY/80.0)*(RY+QY/80.0)
GO TO 114
145 RQ = (RY+QY/80.0)*(RZ+QZ/80.0)
GO TO 114
147 RQ = (RY+QY/80.0)*(RZ+QZ/80.0)
114 PL = (SRC*SPC)/4.0
R00 = (RY+QY/80.0)*(RY+QY/80.0)+(RY+QY/80.0)*(RY+QY/80.0)+
1 (RZ+QZ/80.0)*(RZ+QZ/80.0)
R0P = R00*(P1*P1)/(FF*FF)
ZZ = PL+R0P
ZZZ = -ZZ
AQ = (P1*P1)/(FF*FF)
SZ = PL*EXP(ZZZ)/ZZ*AQ
SKSS= S+SS+SZ
GO TO (31,32,33,34,35,36),K
3 CONTINUE
IF(M.EQ.1) GO TO 155
SAR = SKSS
GO TO 51
155 CONTINUE
SAR = -RSS
51 RETURN
END

```

```

SUBROUTINE P1
INCLUDE 'J.DIM'
CALL DATE(TODAY)
CALL TIME(HOUR)
WRITE(6,1111)
1111 FORMAT(1H)
WRITE(6,2222) TODAY,HOUR
2222 FORMAT(1X,45(' '), 'SAC CAPLOS',6X,10A1,5X,8A1,1X,45(' '),///)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE P2
  INCLUDE 'J.DIM'
  C L = 1 ---- FCC; L = 2 ---- FCC
  C SC SIGNIFICA O PARAMETRO DE BLINDAGEM
  REMIND 1
  READ(1,312) EXTAL
312  FORMAT(SA4)
  DO 99 I = 1,23
  C LEITURA DOS VETORES (LRXY,LRZY,LRBZ) DO FCC,
  C (LRFY,LRFZ) DO FCC
  READ(1,313) LRXY(I),LRZY(I),LRBZ(I),LRFY(I),LRFZ(I)
313  FORMAT(6I3)
  99  CONTINUE
  IF(L.EQ.2) GO TO 3011
  GEPA OS 40*3 VETORES NA Z.B. PARA O FCC
  JM = 0
  DO 3009 IX = 2,41
  IF(MOD(IX,2)) 3015,3015,3010
3015  LL = 2
  GO TO 3016
3014  LL = 1
3016  DO 3028 IY = LL,IX,2
  DO 3028 IZ = LL,IY,2
  IF((IX+IY).GT.42) GO TO 3058
  GO TO 3028
3058  IF(MOD(IX,2)) 3068,3068,4012
3068  JM = JM+1
  LQX(JM) = IX-1
  LQY(JM) = IY-1
  LQZ(JM) = IZ-1
  QX = LQX(JM)
  QY = LQY(JM)
  QZ = LQZ(JM)
  IF(MOD(IX,2)) 3013,3013,5012
3013  LQZ(JM) = LQZ(JM)-1
  QZ = LQZ(JM)
  IF(IX.EQ.IY.AND.IX.EQ.IZ.AND.IX.NE.2) GO TO 8001
  GO TO 3012
8001  NQ(JM) = 24
  IF(QX+QY.EQ.40,4) NQ(JM) = 12
3068  LX = LQX(JM)
  DO 8002 LY = 2,LX,2
  DO 8002 LZ = 1,LY,2
  IF((LX+LY).GT.42) GO TO 3029
  JM = JM+1
  LQX(JM) = LX
  LQY(JM) = LY
  LQZ(JM) = LZ
  QX = LQX(JM)
  QY = LQY(JM)
  QZ = LQZ(JM)
  GO TO 3012
5012  IF(IX.EQ.IY.AND.IX.EQ.IZ) GO TO 4011
  GO TO 3012
4011  NQ(JM) = 8
  IF(QX.EQ.20,0) NQ(JM) = 2
4012  KX = IX-1
  DO 6012 KY = 1,KY,2
  DO 6012 KZ = 1,KY,2
  IF((KX+KY).GT.42) GO TO 3029
  JM = JM+1
  LQX(JM) = KX
  LQY(JM) = KY
  LQZ(JM) = KZ

```

EXTAL

RBCCFCC

1,1,1,1,1,0
2,0,0,2,0,0
2,2,0,2,1,1
3,1,1,2,2,0
2,2,2,3,1,0
4,0,0,2,2,2
1,3,3,3,2,1
4,2,0,4,0,0
4,2,2,3,3,0
5,1,1,0,1,1
3,3,3,4,2,0
4,4,0,2,3,3
5,3,1,4,2,2
6,0,0,4,3,1
2,4,4,5,1,0
6,2,0,5,2,1
5,3,3,4,4,0
6,2,2,5,3,0
4,4,4,4,3,3
7,1,1,6,0,0
1,5,5,2,4,0
6,4,0,6,1,1
6,4,2,5,3,2

```

LQY(JM) = KY
LQZ(JM) = KZ
QX = LOX(JM)
QY = LQY(JM)
QZ = LQZ(JM)
3010 CONTINUE
GO TO 3010
3011 CONTINUE
C GERA OS 42*3 VETORES NA Z.R. PARA O FCC
JM = 0
DO 3026 IIX = 2,41
IF(MOD(IIX,2)) 3005,3005,3004
3005 LL = 2
GO TO 3002
3004 LL = 1
3002 DO 3006 IIY = LL,IIX,2
DO 3006 IIZ = LL,IIY,2
IF((IIY+IIY+IIZ).GT.63) GO TO 3006
JM = JM+1
LOX(JM) = IIX-1
LOY(JM) = IIY-1
LOZ(JM) = IIZ-1
QX = LOX(JM)
QY = LOY(JM)
QZ = LOZ(JM)
3010 CONTINUE
C VETORES TIPO (A00)
IF(QY.EQ.0.0.AND.QZ.EQ.0.0) NN = 6
C VETORES TIPO (A01)
IF(QZ.EQ.0.0.AND.QY.EQ.QX) NN = 12
C VETORES TIPO (A02)
IF(QZ.EQ.0.0.AND.QY.NE.0.0.AND.QY.NE.QX) NN = 24
C VETORES TIPO (A03)
IF(QZ.NE.0.0.AND.QY.EQ.QZ.AND.QY.EQ.QY) NN = 8
C VETORES TIPO (A04)
IF(QZ.NE.0.0.AND.QY.EQ.QZ.AND.QY.NE.QY) NN = 24
C VETORES TIPO (A05)
IF(QZ.NE.0.0.AND.QX.EQ.QY.AND.QY.NE.QZ) NN = 24
C VETORES TIPO (A06)
IF(QZ.NE.0.0.AND.QZ.NE.QY.AND.QY.NE.QX.AND.QX.NE.QZ) NN = 48
IF(L.EQ.1) GO TO 3007
KF = 1
C PONTOS NA SUPERFICIE
IF(QX.EQ.40.0.OR.QX+QY+QZ.EQ.60.0) KF = 2
C PONTOS NA ARESTA
IF(QX.EQ.40.0.AND.QX+QY+QZ.EQ.60.0) KF = 3
C OU
IF(QZ.EQ.0.0.AND.QY+QY.EQ.60.0) KF = 3
C PONTOS NO VERTICE
IF(QZ.EQ.0.0.AND.QY.EQ.40.0.AND.QX+QY+QZ.EQ.60.0) KF = 4
NQ(JM) = NN/KF
3006 CONTINUE
GO TO 7006
3007 CONTINUE
KF = 1
C PONTOS NO VERTICE
IF(QX.EQ.20.0.AND.QX.EQ.QY.AND.QX.EQ.QZ) KF = 4
C PONTOS NO VERTICE
IF(QX.EQ.40.0.AND.QZ.EQ.0.0.AND.QY.EQ.0.0) KF = 6
C PONTOS NA ARESTA
IF(QX+QY.EQ.40.0.AND.QZ.NE.0.0.AND.QY.EQ.QZ.AND.QX.NE.QY) KF=3
C PONTOS NA FACE
IF(QX+QY.EQ.40.0.AND.QY.NE.0.0.AND.QY.NE.QZ) KF=2
NQ(JM) = NN/KF
IF(MOD(LQZ(JM),2)) 3008,3008,6022
6022 IF(MOD(LQX(JM),2)) 6012,6012,6022

```

```

SUBROUTINE P3A
  INCLUDE 'J,PT4'
  DO 514 IT = 1,23
  C   PARA 23 CAMADAS DE COORDENACAO REPRESENTADAS PELOS VETORES
  C   (RX,RY,RZ)
  C   ***** CALCULA SQ,SOMA NA REDE DIRETA *****
    IF(L=2) R59,R61,R61
861   RX = LRFY(IT)
      RY = LRFY(IT)
      RZ = LRFZ(IT)
      GO TO 863
859   RY = LRFY(IT)
      RY = LRFY(IT)
      RZ = LRFZ(IT)
863   IF(RZ.EQ.0.0) GO TO 231
      RZY = RZ-RY
      IF(RZY.EQ.0.0) GO TO 232
  C   CALCULA SQ COM VETORES DA REDE DIRETA TIPO (ABC)
      K = 6
      GO TO 233
231   CONTINUE
      IF(RY.EQ.0.0) GO TO 235
      RYX = RY-RX
      IF(RYX.EQ.0.0) GO TO 236
  C   CALCULA SQ COM VETORES DA REDE DIRETA TIPO (ABO)
      K = 4
      GO TO 233
235   CONTINUE
      CALCULA SQ COM VETORES DA REDE DIRETA TIPO (AOO)
      K = 3
      GO TO 233
232   CONTINUE
      RXY = RX-RY
      IF(RXY.EQ.0.0) GO TO 237
  C   CALCULA SQ COM VETORES DA REDE DIRETA TIPO (ABO)
      K = 5
      GO TO 233
236   CONTINUE
      CALCULA SQ COM VETORES DA REDE DIRETA TIPO (AAO)
      K = 1
      GO TO 233
237   CONTINUE
      CALCULA SQ COM VETORES DA REDE DIRETA TIPO (AAA)
      K = 2
233   CONTINUE
      M = 1
      CALL SALFA (L,M,N,K,SRX,QY,QZ,RX,RY,RZ,SAB)
      SRX = SRX+SAB
      SQ(N) = SRX
514   CONTINUE
      YY1 = (R.P*PI/3.0)**(2.0/3.0)
      IF(L.EQ.2) YY1 = (2.0**((2.0/3.0)))*YY1
      YY2 = QX*QX+QY*QY+QZ*QZ
      YY3 = (SRX*SRX)/4.0
      YY4 = ((PI*PI)/YY1)*YY2/(6400.0)+YY3
      YY = EXP((-1.0)*YY4)/(YY4+YY1)
      GO TO (91,92,93,94,95,96),N
91   XQX = QX*QX+YY/6400.
      GO TO 97
92   XQY = QY*QY+YY/6400.
      GO TO 97
93   XQZ = QZ*QZ+YY/6400.
      GO TO 97

```

6012 CONTINUE
GO TO 3004
8002 CONTINUE
3004 CONTINUE
3009 CONTINUE
7006 RETURN
END

7B

A 11

SUBROUTINE P3
INCLUDE "J.DIM"
SRC = SC(IL)
DO 512 J = 1, JM
C PARA CADA J UM VETOR DE ONDA (LGX, LGY, LGZ)
GX = LGX(J)
GY = LGY(J)
GZ = LGZ(J)
DO 513 I = 1, 6
C N DE 1 A 3 PARA OS ELEMENTOS DA DIAGONAL (SDXX, SDYY, SDZZ), SD
C SOMA NA REDE DIRETA E (SRXX, SRYY, SRZZ), SR SOMA NA REDE RECIPROCA
C N DE 4 A 6 PARA OS ELEMENTOS FORA DA DIAGONAL (SOXY, SOXZ, SOYZ)
C F (SPXY, SPXZ, SPYZ)
SRH = 0.0
CALL P3A
CALL P3B
513 CONTINUE
CALL P3C
CALL P3D
512 CONTINUE
6012 CONTINUE
RETURN
END

```

GO TO 97
95  XQX = QY*QZ*YY/6400.
    GO TO 97
96  XQX = QX*QZ*YY/5400.
97  CONTINUE
    SQR = XQX*(P1*P1)
    RETURN
END
SUBROUTINE P3H
INCLUDE "J.DIT"
DO 515 JJ = 1,23
C ***** CALCULA SR,SOMA NA REDE RECIPROCA *****
  IF(L-2) 865,867,867
867  RX = LRRX(JJ)
    RY = LRRY(JJ)
    RZ = LRRZ(JJ)
    GO TO 869
865  PX = LRFY(JJ)
    PY = LRFY(JJ)
    PZ = LRFZ(JJ)
869  IF(PZ.EQ.0.0) GO TO 331
    RZY = RZ-PY
C CALCULA SR COM VETORES DA REDE RECIPROCA TIPO (ABC)
    K = 6
    GO TO 333
331  CONTINUE
    IF(RY.EQ.0.0) GO TO 335
    RYX = RY-RX
    IF(RYX.EQ.0.0) GO TO 336
C CALCULA SR COM VETORES DA REDE RECIPROCA TIPO (AB0)
    K = 4
    GO TO 333
335  CONTINUE
C CALCULA SR COM VETORES DA REDE RECIPROCA TIPO (A00)
    K = 3
    GO TO 333
332  CONTINUE
    RXY = RX-RY
    IF(RXY.EQ.0.0) GO TO 347
C CALCULA SR COM VETORES DA REDE RECIPROCA TIPO (AB0)
    K = 5
    GO TO 333
336  CONTINUE
C CALCULA SD COM VETORES DA REDE DIRETA TIPO (AAA)
    K = 1
    GO TO 333
337  CONTINUE
C CALCULA SD COM VETORES DA REDE DIRETA TIPO (AAA)
    K = 2
    GO TO 333
333  CONTINUE
    M = 2
    CALL SALFA (L,M,N,K,SRQ,QX,QY,QZ,RX,RY,RZ,SAB)
    SQR = SQR+SAB
    SR(N) = SQR
515  CONTINUE
    IF(N-3) 177,177,188
177  CONTINUE
C CALCULA OS ELEMENTOS DA DIAGONAL DA MATRIZ DINAMICA,N DE 1 A 3
    XX = (SRQ*SRQ)/0.0
    CALL MISF (XX,FIII)
    D1 = (1.0+FIII)
    D2 = D1/3.0
    D3 = D2+SD(N)+SR(N)
    DHCC(N) = D3
    GO TO 513
188  CONTINUE
C CALCULA OS ELEMENTOS FORA DA DIAGONAL DA MATRIZ DINAMICA,
C N DE 4 A 6
    DO 515 JJ = 1,6

```

513

DD = SD(N)+SR(N)
 DRCC(N) = DD
 RETURN
 END

```

SUBROUTINE P3C
  INCLUDE 'J.DIM'
  WRITE(6,412)
0612  FORMAT(1X,'SRXY SOMA NA REDE DIRETA,SRXY SOMA NA REDE RECIPROCA
  1(Y,Y=V,Y,Z), E VECTOR DE ORDA')
  IF(L-2) 871,873,873
0614  CONTINUE
  WRITE(6,425) LOFY(1),LOFY(J),LOFZ(J)
  GO TO 875
0616  CONTINUE
  WRITE(6,425) LOFY(J),LOFY(J),LOFZ(J)
0425  FORMAT(7,1X,'O= ',311,11X,'SDYY',17X,'SDYY',17X,'SDZZ',17X,
  1'SRXY',17X,'SRYZ',17X,'SRXZ',/)
0618  CONTINUE
  DO 341 JJ = 1,23
  0620  WRITE(6,426) (SR(CJJ,II),JJ=1,6)
0426  FORMAT(12Y,6(3X,F16.5)/)
0341  CONTINUE
  IF(L-2) 877,879,879
0622  CONTINUE
  WRITE(6,427) LOFY(1),LOFY(J),LOFZ(J)
  GO TO 881
0624  CONTINUE
  WRITE(6,427) LOFY(J),LOFY(J),LOFZ(J)
0427  FORMAT(7,1X,'O= ',311,11X,'SRXX',17X,'SRYY',17X,'SRZZ',17X,
  1'SRXY',17X,'SRYZ',17X,'SRXZ',/)
0626  CONTINUE
  DO 441 JJ = 1,23
  0628  WRITE(6,428) (SR(CJJ,II),JJ=1,6)
0428  FORMAT(12Y,6(3X,F16.5)/)
0441  CONTINUE
  RETURN
  END

```

[illegible]


```

1P(TX3,LE,1.0) GO TO 1001
WRITE(3,1000) TX3
1000 FORMAT(' TX3 = ',F21.10)
TX3 = 1.0
1001 TX4 = ACOS(TX3)/3.0
TX5 = 2.0*PI/3.0
TX6 = 4.0*PI/3.0
Y1 = -(2.0*TX7*COS(TX4))-A13
Y2 = -2.0*1.7*COS(TX4+TX5)-A13
Y3 = -2.0*TX7*COS(TX4+TX6)-A13
X1(J) = SQRT(X1)
X2(J) = SQRT(X2)
X3(J) = SQRT(X3)
D SX1(J) = X1(J)+X2(J)+X3(J)
D SX2(J) = X1(J)+X2(J)+Y1(J)+X3(J)+X2(J)+X3(J)
D SX3(J) = X1(J)+X2(J)+Y3(J)
D GO TO 825
GO TO 9A12
D GO TO 812
991 WRITE(3,155) J,LQX(J),LQY(J),LQZ(J)
155 FORMAT('//,1X,' QAO FOR ESTIMADO O CASO DE RAIZ NEGATIVA',//,
120X,I4,1X,' Q=' ,3I2)
GO TO 9A12
D GO TO 812
621 IF(RA) 425,825,821
425 SH = -(ABS(RA)**FX)
TH = SE
GO TO 676
828 SR = 2.0
TH = 2.0
GO TO 676
821 SH = RA**EX
TH = SE
676 X1 = (SH+TH-A13)
Y2 = -(SH+TH)/2.0-A13
X3 = X2
X1(J) = SQRT(X1)
X2(J) = SQRT(X2)
X3(J) = SQRT(X3)
D SX1(J) = X1(J)+X2(J)+X3(J)
D SX2(J) = X1(J)+X2(J)+Y1(J)+X3(J)+X2(J)+X3(J)
D SX3(J) = X1(J)+X2(J)+Y3(J)
D GO TO 825
GO TO 9A12
D GO TO 812
627 DD1 = RA+SQRT(QA)
DD2 = RA-SQRT(QA)
IF(DD1) 427,888,827
888 SH = 0.0
TH = -(ABS(DD1)**FX)
GO TO 677
427 SH = -(ABS(DD1)**FX)
TH = -(ABS(DD2)**FX)
GO TO 677
827 IF(DD2) 429,999,899
429 SH = DD1**EX
TH = -(ABS(DD2)**EX)
GO TO 677
999 SH = DD1**EX
TH = 0.0
GO TO 677
899 SR = (RA+SQRT(QA+QA+GA+RA*RA))**EX
TH = (RA-SQRT(QA+QA+GA+RA*RA))**EX
677 X1 = (SH+TH-A13)
PRE = -1.0/2.0*(SH+TH)-1.0/3.0*A1
PJM = 1.0/2.0*(SQRT(3.0))*(SH-TH)

```

```

PIMN=-1.0*PIM
CX2 = CMPLX(PRF,PIM)
CX3 = CMPLX(PRF,PIM)
W1(J) = SORT(X1)
W2(J) = SORT(X2)
W3(J) = SORT(X3)
CC = AIMAG(CX3)
WRITE(3,1000) J,LOX(J),LOY(J),LOZ(J),CC,DA
FORMAT(14,'0=',12,5X,'IMAG=',E21,14,5X,'DA=',E21,14)
CONTINUE
CONTINUE
WRITE(5,8812) J,LOX(J),LOY(J),LOZ(J),W1(J),W2(J),W3(J)
FORMAT(14,15,'0=',3(1X,12),4X,'W1=',F12,6,4X,'W2=',F12,6,4X,
1
'W3=',F12,6)
RETURN
END

SUBROUTINE PA
INCLUDE 'J.DIM'
IF (L-2) 737,749,749
WRITE(6,829) LOX(T),LOY(T),LOZ(T),X1(T),CX2(T),CX3(T)
WRITE(6,829) LOX(T),LOY(T),LOZ(T),X1(T),CX2(T),CX3(T)
FORMAT(//,1X,'0=',1X,12,2X,'0=',1X,3(1X,2X),'X1=',1X,F7.5,
12X,'CX2=',F7.5,2X,'CX3=',F7.5//)
GO TO 812
IF (L-2) 937,939,939
WRITE(6,831) LOX(T),LOY(T),LOZ(T),X1(T),X2(T)
1,X3(T),Sx1(T),TA1(T),Sx2(T),TA2(T),Sx3(T),TA3(T)
WRITE(6,831) LOX(T),LOY(T),LOZ(T),X1(T),X2(T)
1,X3(T),Sx1(T),TA1(T),Sx2(T),TA2(T),Sx3(T),TA3(T)
FORMAT(1X,12,3X,3(1X,6X),F7.5,4X,F7.5,4X,F7.5,6(2X,E12.6))
WRITE(6,1835)
FORMAT(1X,'LABE E PLINDAGEM, R(LOX,LOY,LOZ) E VETOR DE ONDA NA
1 PRIMEIRA ZONA, N E O NUMERO DE VETORES DE ONDA SIMETRICOS, X1,
2X,X3 SAO AS //,1X,'RAIZES DA MATRIZ DINAMICA, SX1 E SOMA DAS
3X,ES RAIZES E TA1 E O TRACO, X1,U2,W3 SAO AS FREQUENCIA PARA
4CADA N E N E O NUMERO //,1X,'DE FREQUENCIAS ENTRE N E N+D //)
IF (L.EQ.2) GO TO 1831
UX = 0.0
DO 9901 IU = 1,JM
XXU = U1(IU)+U2(IU)+U3(IU)
XXU = NO(IU)*XXU
UX = UX+XXU
9901 CONTINUE
UFCC = UX/191997.0
WRITE(6,1837) SPC,UFCC
FORMAT(//,1X,'FCC LAB=',F5.2,10X,'U1(FCC)=',F7.5,/)
MS = 1
DO 3230 IS = 18,1982,18
WRITE(6,2827) (NO(JS),JS=MS,IS)
WRITE(6,2828) (LOX(JS),LOY(JS),LOZ(JS),JS=MS,IS)
WRITE(6,2829) (X1(JS),JS=MS,IS)
WRITE(6,2830) (X2(JS),JS=MS,IS)
WRITE(6,2831) (X3(JS),JS=MS,IS)
FORMAT(1X,'N=',1P(4X,10),/)
FORMAT(1X,'0=',1P(2X,3(2X,10),/)
FORMAT(1X,'W1=',1P(3X,F4.2),/)
FORMAT(1X,'W2=',1P(3X,F4.2),/)
FORMAT(1X,'W3=',1P(3X,F4.2),/)
MS = IS+1
1*****
3230 CONTINUE
GO TO 3512
YU = 0.0
DO 9902 JU = 1,JM
UXX = U1(JU)+U2(JU)+U3(JU)
UXX = NO(JU)*UXX
YU = YU+UXX
9902 CONTINUE
UFCC = YU/191997.0
WRITE(6,3837) SPC,UFCC
FORMAT(//,1X,'FCC LAB=',F5.2,10X,'U1(FCC)=',F7.5,/)
MS = 1
DO 4240 JS = 18,1982,18
WRITE(6,2827) (NO(JS),JS=MS,IS)
WRITE(6,2828) (LOX(JS),LOY(JS),LOZ(JS),JS=MS,IS)
WRITE(6,2829) (X1(JS),JS=MS,IS)
WRITE(6,2830) (X2(JS),JS=MS,IS)
WRITE(6,2831) (X3(JS),JS=MS,IS)
MS = IS+1
1*****
4240 CONTINUE

```

```

04040 CONTINUE
C      CALCULA A DISTRIBUICAO DE FREQUENCIA PARA 50 BITES
C      DE INTERVALO 0.02
3512  IH = 0
      IT = 0
      DO 3019 IP = 200,10000,2000
      PN1 = 0.0
      PN2 = 0.0
      PN3 = 0.0
      GO 3020 IQ = 1,JW
      IW1 = NINT(W1(IQ)*10000.)
      IW2 = NINT(W2(IQ)*10000.)
      IW3 = NINT(W3(IQ)*10000.)
      IF (IW1.GT.IP) GO TO 3021
      IF (IT.GE.IW1) GO TO 3021
      PN1 = PN1(IQ)+PN1
      CONTINUE
3021  IF (IW2.GT.IP) GO TO 3022
      IF (IT.GE.IW2) GO TO 3022
      PN2 = PN2(IQ)+PN2
      CONTINUE
3022  IF (IW3.GT.IP) GO TO 3020
      IF (IT.GE.IW3) GO TO 3020
      PN3 = PN3(IQ)+PN3
      CONTINUE
3020  TH = IH+1
      PNA = (3.0*(42.0**3)-3.0)*0.02
      PNA(IH) = PN1+PN2+PN3
      G(IH) = PNA(IH)/PNA
      V(IH) = IP/10000.0
      IT = IT+200
3019  CONTINUE
      IK = 1
      DO 5021 JW = 10,50,10
      WRITE(6,5022) (G(IH),LH=IW,JW)
5022  FORMAT(//,1Y,*,10(4Y,F6.2),/)
      WRITE(6,5023) (PNA(LH),LH=IW,JW)
5023  FORMAT(1Y,*,10(2Y,F8.0),/)
      WRITE(6,5024) (V(IH),LH=IW,JW)
5024  FORMAT(1Y,*,10(2Y,F8.5),/)
      IH = IH+1
5021  CONTINUE
      DO 1712 IN = 0.20
      SM = 0.01
      SS = 0.00
      GO 1713 IG = 1,57
      YSS = S**IN
      SM = YSS+G(IG)*0.002+SM
      SS = S+0.02
1713  CONTINUE
      WRITE(6,1714) IN,SM
1714  FORMAT(1X,'MOMENT',I2,*,F21.10,/)
1712  CONTINUE
1512  RETURN
      END

```

513

```

S=RIGHT(J,4) P3C
INCLUDE 'J.DIM'
WRITE(6,412)
FORMAT(1X,'SOXY SOMA NA REDE DIRETA,SRXY SOMA NA REDE RECIPROCA
1(Y,Y=Y,Y,Z),1(WF7Y DE DADA')
IF(L-2) 871,873,872
874 CONTINUE
WRITE(6,425) LOFY(J),LOFY(J),LOF7(J)
GO TO 875
871 CONTINUE
WRITE(6,425) LOFY(J),LOFY(J),LOF7(J)
FORMAT(7,1X,'D='',3I1,11X,'SDYY',17X,'SDYY',17X,'SDZZ',17X,
1'SEXY',17X,'SDYZ',17X,'SDXZ',/)
875 CONTINUE
DO 341 J1 = 1,23
WRITE(6,426) (S(C(J,I1),J1=1,6)
FORMAT(12X,6(3X,F16.5)/)
0341 CONTINUE
IF(L-2) 877,879,878
879 CONTINUE
WRITE(6,427) LOFY(J),LOFY(J),LOFZ(J)
GO TO 881
877 CONTINUE
WRITE(6,427) LOFY(J),LOFY(J),LOFZ(J)
FORMAT(7,1X,'D='',3I1,11X,'SRXX',17X,'SRYY',17X,'SRZZ',17X,
1'SRXY',17X,'SRYZ',17X,'SRXZ',/)
881 CONTINUE
DO 401 J1 = 1,23
WRITE(6,426) (S(C(J,I1),J1=1,6)
FORMAT(12X,6(3X,F16.5)/)
0426 CONTINUE
RETURN
END

```

```

1000 IF (TX3.LF.1.0) GO TO 1001
      WRITE(3,1000) TX3
1002 FORMAT(' TX3 = ',F21.10)
      TX3 = 1.0
1001 TX4 = ACOS(TX3)/3.0
      TX5 = 2.0*PI/3.0
      TX6 = 4.0*PI/3.0
      Y1 = (2.0+TX7*COS(TX4))-A13
      Y2 = -2.0+TX7*COS(TX4+TX5)-A13
      Y3 = -2.0+TX7*COS(TX4+TX6)-A13
      X1(J) = SQRT(X1)
      X2(J) = SQRT(X2)
      X3(J) = SQRT(X3)
      S1(J) = X1(J)+X2(J)+X3(J)
      S2(J) = X1(J)+X2(J)+X1(J)*X3(J)+X2(J)*X3(J)
      S3(J) = X1(J)+X2(J)+X3(J)
      GO TO 825
      GO TO 9812
      GO TO 812
991 WRITE(3,155) J,LOX(J),LOY(J),LOZ(J)
155 FORMAT(//,1P5,'AO FOI ESTUDADO O CASO DE RAIZ NEGATIVA',//,
      120X,14,1P5,'= ',3I2)
      GO TO 9812
      GO TO 812
621 IF (RA) 425,828,821
425 SR = -(ABS(RA)**EX)
      TR = SR
      GO TO 676
828 SR = 2.0
      TR = 0.0
      GO TO 676
821 SR = RA**EX
      TR = SR
676 X1 = (SR+TR-A13)
      Y2 = (- (SR+TR)/2.0-A13)
      X3 = X2
      X1(J) = SQRT(X1)
      X2(J) = SQRT(X2)
      X3(J) = SQRT(X3)
      S1(J) = X1(J)+X2(J)+X3(J)
      S2(J) = X1(J)+X2(J)+X1(J)*X3(J)+X2(J)*X3(J)
      S3(J) = X1(J)+X2(J)+X3(J)
      GO TO 825
      GO TO 9812
      GO TO 812
627 QQ1 = RA+SQRT(QA)
      QQ2 = RA-SQRT(QA)
      IF (QQ1) 427,888,827
888 SR = 0.0
      TR = -(ABS(QQ2)**EX)
      GO TO 677
427 SR = -(ABS(QQ1)**EX)
      TR = -(ABS(QQ2)**EX)
      GO TO 677
827 IF (QQ2) 429,999,899
429 SR = QQ1**EX
      TR = -(ABS(QQ2)**EX)
      GO TO 677
999 SR = QQ1**EX
      TR = 0.0
      GO TO 677
899 SR = (RA+SQRT(QA+QA*QA+RA*RA))**EX
      TR = (RA-SQRT(QA+QA*QA+RA*RA))**EX
677 X1 = (SR+TR-A13)
      PRE = -1.0/2.0*(SR+TR)-1.0/3.0*A1
      PJK = 1.0/2.0*(SQRT(3.0))*(SR-TR)
      P.....

```

```

      IF (TX3.LF.1.0) GO TO 1001
      WRITE(3,1000) TX3
1000  FORMAT(' TX3 = ',F21.10)
      TX3 = 1.0
1001  TX4 = ACOS(TX3)/3.0
      TX5 = 2.0*PI/3.0
      TX6 = 4.0*PI/3.0
      Y1 = (2.0+TX7*COS(TX6))-A13
      Y2 = -2.0+1.7*COS(TX4+TX5)-A13
      Y3 = -2.0+1.7*COS(TX4+TX6)-A13
      X1(J) = SQRT(Y1)
      X2(J) = SQRT(Y2)
      X3(J) = SQRT(Y3)
      Sx1(J) = X1(J)+X2(J)+X3(J)
      Sx2(J) = X1(J)+X2(J)+Y1(J)*X3(J)+X2(J)*X3(J)
      Sx3(J) = X1(J)+X2(J)+Y3(J)
      GO TO 825
      GO TO 9812
      GO TO 812
991  WRITE(3,155) J,LQX(J),LQY(J),LQZ(J)
155  FORMAT(//,1PY,' CASO FOR ESTIMADO O CASO DE RAIZ NEGATIVA',//,
    120X,I4,1Y,' Q=' ,X12)
      GO TO 9812
      GO TO 812
621  IF (RA) 425,825,821
425  SR = -(ABS(RA)+FX)
      TR = SR
      GO TO 676
828  SR = 2.0
      TR = 2.0
      GO TO 676
821  SR = RA+EX
      TR = SR
676  X1 = (SR+TR-A13)
      Y2 = (-SR+TR)/2.0-A13
      X3 = Y2
      X1(J) = SQRT(X1)
      X2(J) = SQRT(X2)
      X3(J) = SQRT(X3)
      Sx1(J) = X1(J)+X2(J)+X3(J)
      Sx2(J) = X1(J)+X2(J)+Y1(J)+Y3(J)+X2(J)*X3(J)
      Sx3(J) = X1(J)+X2(J)+Y3(J)
      GO TO 825
      GO TO 9812
      GO TO 812
627  QQ1 = RA+SQRT(QA)
      QQ2 = RA-SQRT(QA)
      IF (QQ1) 427,888,827
888  SR = 0.0
      TR = -(ABS(QQ2)+FX)
      GO TO 677
427  SR = -(ABS(QQ1)+FX)
      TR = -(ABS(QQ2)+FX)
      GO TO 677
827  IF (QQ2) 429,999,899
429  SR = QQ1+EX
      TR = -(ABS(QQ2)+FX)
      GO TO 677
999  SR = QQ1+EX
      TR = 0.0
      GO TO 677
899  SR = (RA+SQRT(QA+QA+QA+RA+RA))+EX
      TR = (RA-SQRT(QA+QA+QA+RA+RA))+EX
677  X1 = (SR+TR-A13)
      PRE = -1.0/2.0*(SR+TR)-1.0/3.0*A1
      PIM = 1.0/2.0*(SQRT(3.0))*(SR-TR)
      .....

```

```

PIMN=-1.0*PIM
CX2 = CMPLX(PRF,PIM)
CX3 = CMPLX(PRF,PIMN)
W1(J) = SORT(X1)
W2(J) = SORT(SFAL(CX2))
W3(J) = SORT(SFAL(CX3))
CC = AIMAG(CX3)
WRITE(3,1000) J,LQX(J),LQY(J),LQZ(J),CC,DA
10000 FORMAT(14,'0=',I2,5X,'IMAG=',E21,14,5X,'DA=',E21,14)
9812 CONTINUE
9812 CONTINUE
WRITE(5,9812) J,LQX(J),LQY(J),LQZ(J),W1(J),W2(J),W3(J)
9812 FORMAT(14,15,'0=',3(1X,I2),4X,'W1=',F12,6,4X,'W2=',F12,6,4X,
1
'W3=',F12,6)
RETURN
END

SUBROUTINE PM
INCLUDE 'J.DIM'
N
IF (L-2) 737,749,749
737 WRITE(6,829) LQX(I),LQY(I),LQZ(I),X1(I),CX2(I),CX3(I)
737 WRITE(6,829) LQX(I),LQY(I),LQZ(I),X1(I),CX2(I),CX3(I)
8290 FORMAT(//,1X,'0=',1X,I2,2X,'0=',1X,3I1,2X,'X1=',1X,F7.5,
12X,'CX2=',F7.5,2X,'CX3=',F7.5//)
N
GO TO 812
8295 IF (L-2) 937,939,939
939 WRITE(6,831) LQX(I),LQY(I),LQZ(I),X1(I),X2(I)
1,X3(I),SX1(I),TA1(I),SX2(I),TA2(I),SX3(I),TA3(I)
937 WRITE(6,831) LQX(I),LQY(I),LQZ(I),X1(I),X2(I)
1,X3(I),SX1(I),TA1(I),SX2(I),TA2(I),SX3(I),TA3(I)
831 FORMAT(1X,I2,5X,3I1,6X,F7.5,4X,F7.5,4X,F7.5,6(2X,E12,6))
WRITE(6,1835)
1835 FORMAT(1X,'LABE A PLINDAGEM, R(LQX,LQY,LQZ) E VETOR DE ONDA NA
1 PRIMEIRA ZONA, N E O NUMERO DE VETORES DE ONDA SIMETRICOS, X1,
2X2,X3 SAO AS',//,1X,'RAIZES DA MATRIZ DINAMICA, SX1 E SOMA DAS
3XES RAIZES E TA1 E O TRACO, X1,X2,X3 SAO AS FREQUENCIA PARA
4CADA N E G E O NUMERO',//,1X,'DE FREQUENCIAS ENTRE N E N+DN',//)
IF (L-2) GO TO 1831
UX = 0.0
DO 9901 IU = 1,JM
XXU = U1(IU)+X2(IU)+X3(IU)
XXU = NG(IU)*XXU
IX = UX+XXU
9901 CONTINUE
UECC = UX/191997.0
WRITE(6,1837) SPC,UECC
1837 FORMAT(//,1X,'ECC LAB=',F5.2,10X,'U1(ECC)=',F7.5,//)
N
MS = 1
DO 3230 JS = 1A,1980,1A
WRITE(6,2827) (NO(JS),JS=MS,IS)
N
WRITE(6,2828) (LQX(JS),LQY(JS),LQZ(JS),JS=MS,IS)
N
WRITE(6,2829) (W1(JS),JS=MS,IS)
N
WRITE(6,2830) (W2(JS),JS=MS,IS)
N
WRITE(6,2831) (W3(JS),JS=MS,IS)
2827 FORMAT(1X,'R=',18(4X,I0),/)
2828 FORMAT(1X,'Q=',18(2X,3I2),/)
2829 FORMAT(1X,'W1=',18(3X,F4.2),/)
2830 FORMAT(1X,'W2=',18(3X,F4.2),/)
2831 FORMAT(1X,'W3=',18(3X,F4.2),/)
MS = IS+1
1*****
3230 CONTINUE
GO TO 3512
1831 YU = 0.0
DO 9902 IU = 1,JM
UXX = U1(IU)+X2(IU)+X3(IU)
UXX = NG(IU)*UXX
YU = YU+UXX
9902 CONTINUE
UECC = YU/191997.0
WRITE(6,3837) SPC,UECC
3837 FORMAT(//,1X,'ECC LAB=',F5.2,10X,'U1(ECC)=',F7.5,//)
N
MS = 1
DO 4040 JS = 1A,1982,1A
WRITE(6,2827) (NO(JS),JS=MS,IS)
N
WRITE(6,2828) (LQX(JS),LQY(JS),LQZ(JS),JS=MS,IS)
N
WRITE(6,2829) (W1(JS),JS=MS,IS)
N
WRITE(6,2830) (W2(JS),JS=MS,IS)
N
WRITE(6,2831) (W3(JS),JS=MS,IS)
MS = IS+1
1*****
4040 CONTINUE

```

```

04040 CONTINUE
C      CALCULA A DISTRIBUICAO DE FREQUENCIA PARA 50 BITES
C      DE INTERVALO 0,02
3512  IH = 0
      IT = 0
      DO 3019 IP = 200,10000,2000
      PN1 = 0,0
      PN2 = 0,0
      PN3 = 0,0
      DO 3020 IQ = 1,JM
      IN1 = NINT(W1(IQ)*10000,0)
      IN2 = NINT(W2(IQ)*10000,0)
      IN3 = NINT(W3(IQ)*10000,0)
      IF (IN1.GT.IP) GO TO 3021
      IF (IT.GE.IT+1) GO TO 3021
      PN1 = PN1+IN1
3021  CONTINUE
      IF (IP.GT.IP) GO TO 3022
      IF (IT.GE.IT+1) GO TO 3022
      PN2 = PN2+IN2
3022  CONTINUE
      IF (IQ.GT.IQ) GO TO 3020
      IF (IT.GE.IT+1) GO TO 3020
      PN3 = PN3+IN3
3020  CONTINUE
      TH = IH+1
      PNA = (5,0*(42,0+3))-3,01+0,02
      PNN(IH) = PN1+PN2+PN3
      G(IH) = PNN(IH)/PNA
      V(IH) = IP/10000,0
      IT = IT+200
3019  CONTINUE
      IN = 1
      DO 5021 JX = 10,50,10
      WRITE(6,5022) (G(IJ),LW=10,JX)
5022  FORMAT(//,1Y,'*',10(4Y,F6,2),/)
      WRITE(6,5023) (PNN(LX),LW=10,JX)
5023  FORMAT(1Y,'**',10(2Y,F6,2),/)
      WRITE(6,5024) (G(IJ),LW=10,JX)
5024  FORMAT(1Y,'**',10(2Y,F6,5),/)
      IN = IN+1
5021  CONTINUE
      DO 1712 IN = 0,20
      SM = 0,01
      SS = 0,00
      DO 1713 IG = 1,57
      XSS = SM*IN
      SM = XSS+G(IG)*0,002+SM
      SS = SS+0,02
1713  CONTINUE
      WRITE(6,1714) IN,SM
1714  FORMAT(1X,'MOMENT',I2,'*',F21,14,/)
1712  CONTINUE
1512  RETURN
      END

```