

JOSÉ ROBERTO LEITE

SBI-IFUSP



305M810T0234

# O METODO CELULAR MODERNO



Tese apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade de São Paulo, para obtenção  
do Título de Livre-Docente.

SÃO PAULO  
1974



## A G R A D E C I M E N T O S

O presente trabalho foi elaborado durante nossa estadia no IBM Research Laboratory, San Jose, California (USA). Desejamos expressar nossos agradecimentos a

- Dr. Frank Herman (IBM, San Jose) por prover condições para que esta pesquisa fôsse realizada;
- B.I. Bennett (IBM, San Jose) pela colaboração;
- Dr. D. Liberman (Los Alamos Scientific Laboratory) e Prof. K. Johnson (MIT) pelas sugestões e esclarecedoras discussões.

Desejamos também agradecer ao Prof. P.O. Löwdin (Universidade da Flórida, Gainesville) pelo gentil convite que permitiu a apresentação de nossos principais resultados durante o International Symposium on Atomic, Molecular, Solid-State Theory, and Quantum Statistics - Sanibel Island, Florida (USA) - Janeiro, 1974. Nesta oportunidade, obtivemos valiosas sugestões e críticas que muito contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Esta pesquisa foi suportada pelo IBM Research Laboratory, San Jose, IBM World Trade, New York e IBM do Brasil. Agradecemos a estas Instituições nas pessoas de Dr. Jean Paul Jacob, Dr. Gary Kozak e Donaldo de Souza Dias.

## Í N D I C E

I.	INTRODUÇÃO .....	1
II.	MÉTODO CELULAR: ESTRUTURA CÚBICA DE FACE CENTRADA COM DOIS ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA - DIAMANTE	
II-1.	Formalismo .....	6
II-2.	Estrutura Eletrônica do Diamante: Solução obtida por Kimball .....	9
II-3.	Solução do Problema Geral; Extensão da Solução obtida por Kimball .....	11
II-4.	Discussão .....	26
III.	MÉTODO CELULAR: ESTRUTURA CÚBICA DE FACE CENTRADA COM QUATRO ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA - DIAMANTE	
III-1.	Formalismo .....	28
III-2.	Estrutura Eletrônica do Diamante: Solução obtida com um número mínimo de harmônicas esféricas na expansão celular .....	31
III-3.	Solução do Problema Geral: Extensão da Solução obtida com um número mínimo de harmônicas esféricas na expansão celular .....	34
III-4.	Discussão .....	41
IV.	CONCLUSÃO .....	43
	APÊNDICE .....	46
	REFERÊNCIAS .....	53

## R E S U M O

Neste trabalho determinamos a estrutura eletrônica do diamante usando a versão original do método celular de Wigner - Seitz - Slater.

Este método é considerado atualmente obsoleto. Foi abandonado no passado devido às dificuldades encontradas ao se lidar com as condições de contorno a serem satisfeitas pela função de onda do elétron nas superfícies das células. Esclarecendo estas dificuldades, mostramos que o método foi abandonado prematuramente. Nossos resultados darão maior entendimento à natureza do método celular aplicado a estruturas abertas.

Baseando-se em nossos estudos, delínhamos os possíveis papéis a serem desempenhados pelo método celular no estudo das estruturas eletrônicas e propriedades relacionadas dos materiais nos próximos anos.

## I. INTRODUÇÃO

Neste trabalho efetuaremos um estudo do método celular de Slater<sup>(1)</sup>. Este método foi usado como uma das primeiras tentativas para resolver a equação de Schroedinger para um elétron na presença de um potencial cristalino realístico. De acordo com o método o espaço do cristal é decomposto em poliedros atômicos (células atômicas de Wigner-Seitz). A equação de onda para o cristal é resolvida supondo campo central dentro destas células em relação aos seus centros e impondo condições de contorno a serem satisfeitas pela função de onda e suas derivadas sobre as superfícies destes poliedros. O método de Slater na realidade representa uma melhora no modelo pioneiro de Wigner e Seitz<sup>(2,3)</sup> onde os poliedros atômicos são substituídos por esferas. Cada esfera tem o mesmo volume que o de um poliedro atômico. As condições de contorno são então satisfeitas sobre as superfícies destas esferas.

O método celular de Slater foi usado por Kimball<sup>(4)</sup> em um cálculo pioneiro das bandas de energia do diamante e em muitas outras investigações envolvendo cristais metálicos<sup>(5-8)</sup> e não metálicos<sup>(9-11)</sup>. Testes da rede vazia foram feitos<sup>(12)</sup> e W. Kohn mostrou que o método pode ser derivado de um princípio variacional<sup>(13)</sup>.

Os autores que aplicaram o método celular, segundo a formulação original de Slater, sempre esbarraram com um problema crucial: Os autovalores de energia são bastante dependentes do número e posição dos pontos escolhidos sobre as superfícies das células de Wigner-Seitz para satisfazer as condições de contorno. Este problema sempre foi levantado, porém praticamente nada que indicasse a natureza das dificuldades foi publicado. Pesquisadores que continuaram com o correr dos anos a aplicar o método celular, mudaram a maneira de aplicar as condições de contorno optando em geral, por esquemas como os seguintes: Considerar as funções de onda e suas derivadas normais como espécies de distribuições estatísticas sobre as faces dos poliedros e tomar seus valores médios sobre estas faces<sup>(14)</sup>; esquemas de médias sobre partes das superfícies dos poliedros como aquele usado por Von der Lage e Bethe<sup>(5)</sup> para o sódio; uso de um grande número de pontos uniformemente distribuídos sobre as faces dos poliedros e satisfazer as condições de contorno nestes pontos parcialmente através de mínimos quadrados ao invés de satisfazê-las exatamente. Altmann e seus colaboradores obtiveram satisfatórios resultados para muitos cristais usando esta técnica dos mínimos quadrados<sup>(15-18)</sup>.

Porém, devido as dificuldades em se lidar com as condi

ções de contorno sobre as superfícies dos poliedros, muitos autores optaram pelo uso de métodos como OPW (ondas planas ortogonalizadas) e LCAO (combinação linear de orbitais atômicas) os quais não envolvem o tratamento explícito das condições de contorno. Outros optaram pelos métodos APW (ondas planas aumentadas) e KKR (método de Kohn, Korringa e Rostoker)<sup>(19)</sup> os quais são baseados na aproximação muffin-tin.

Apesar do sucesso do método celular em alguns casos, atualmente esse método está praticamente abandonado. Tentaremos na introdução deste trabalho, definir nossos objetivos, razões e motivações para voltar a estudar o método celular.

É importante salientar neste ponto, que não é nossa intenção tentar desenvolver mais o método celular (como, por exemplo, tem sido feito por Altmann e colaboradores), mas sim estudá-lo na sua formulação original segundo Slater (1934). É nossa intenção estudar o problema da sensibilidade dos autovalores de energia dos elétrons no cristal, com o número e posição dos pontos onde satisfazer as condições de contorno sobre as superfícies das células atômicas. A análise sistemática deste problema nos dirá se realmente é necessário satisfazer as condições celulares de contorno sobre toda a superfície do poliedro atômico ou se podemos obter aceitáveis autoestados para os elétrons no cristal, apenas satisfazendo as condições de contorno em partes limitadas das superfícies das células atômicas.

De nosso estudo decidiremos se o abandono do método celular em sua formulação original foi uma decisão correta. De nossa parte, gostaríamos de ir além: Mostrar que o método celular pode desempenhar papel importante nos estudos das estruturas eletrônicas dos sólidos nos próximos anos. Podemos de imediato, visualizar três direções a serem seguidas por estes estudos diretamente relacionadas com nosso trabalho com o método celular:

1<sup>a</sup>) Estrutura eletrônica e propriedades relacionadas de cristais simples: Este estudo que já é tradicional, será incrementado nos próximos anos através de cálculos detalhados da estrutura eletrônica e propriedades físicas relacionadas de cristais com até quatro átomos por célula unitária. Para o cálculo de bandas de energia destes cristais simples, uma grande variedade de métodos existiam disponíveis quando Phillips e Kleinman em 1959 propuseram o método do pseudo potencial<sup>(19)</sup>. Todavia, já era claro nesta época que nenhum dos métodos disponíveis era suficientemente flexível para ser aplicado com sucesso a todas as classes de materiais. Por exemplo, a aproximação

muffin-tin dos métodos APW e KKR tem sido boa para estruturas compactas (metais e sólidos dos gases raros), todavia tem sido completamente inadequada para estruturas abertas como cristais do tipo do diamante. Assim sendo, como bem salientou Dalton<sup>(19)</sup>, estamos entrando na era dos "esquemas modificados". Exemplos: "esquema APW modificado", "esquema LCAO modificado", etc. Ou seja, o que muitos autores tem feito nos últimos anos é tentar estender ou modificar os métodos disponíveis para o cálculo de bandas de energia nesses sólidos simples, para aumentar suas flexibilidades e esclarecer as relações entre eles. Nosso trabalho com o método celular pode portanto sugerir simplificações que serão incorporadas nas versões não muffin-tin dos métodos APW e KKR.

Veremos entretanto que um dos resultados que alcançamos com este trabalho, é que o método celular é competitivo senão .. melhor que métodos como APW e OPW.

2ª) Estrutura eletrônica e propriedades relacionadas de cristais complexos: Existe atualmente considerável interesse sob o ponto de vista teórico em materiais cristalinos complexos. Quartzo por exemplo, de importância na geofísica<sup>(20,21)</sup>. Há também um crescente interesse em cristais moleculares<sup>(22)</sup>, sendo que nos últimos anos tem sido dada especial atenção à física de cristais orgânicos, particularmente sais de transferência de carga<sup>(23,24)</sup> tais como TCNQ<sup>(25-27)</sup> (Tetracyanoquinodimetano). Embora as discussões teóricas mais correntes são baseadas em modelos unidimensionais altamente simplificados de sólidos orgânicos, o futuro crescimento desta pesquisa dependerá da disponibilidade de modelos tridimensionais realísticos da estrutura eletrônica destes intrigantes materiais. Por outro lado, é bem conhecido que a maioria dos métodos desenvolvidos para o estudo das estruturas eletrônicas de cristais se tornam progressivamente mais difíceis de aplicar quando o número de átomos na célula primitiva aumenta. Quando se trata de métodos semi-empíricos, o número de parâmetros ajustáveis se torna proibitivamente grande; quando se trata de métodos baseados nos primeiros princípios, sérios problemas de convergência aparecem. Muitos dos que chamamos aqui cristais complexos possuem 10 ou 100 ou mesmo 1000 átomos por célula unitária.

Acreditamos que o método celular, através de uma versão simplificada ou em combinação com outros métodos disponíveis para o cálculo de bandas de cristais simples, possa fornecer a base de um modelo realístico para o estudo das estruturas eletrônicas de cristais complexos. Apesar deste nosso trabalho ser apenas um passo ini

cial dado, aceitamos este ambicioso desafio como uma das principais motivações para a realização desta pesquisa. Na conclusão deste trabalho, mostramos como nossos resultados poderiam sugerir um caminho para um modelo de ambiciosas aplicações.

3ª) Estrutura eletrônica e propriedades relacionadas de sólidos não cristalinos: Nos próximos anos será incrementado o interesse no estudo das estruturas eletrônicas de semicondutores amorfos e ligas binárias randômicas, bem como no estudo das propriedades físicas relacionadas com estas estruturas eletrônicas<sup>(28-33)</sup>. Esta nascente pesquisa tem seus pontos de contato com as teorias dos líquidos<sup>(34)</sup>, teorias dos metais líquidos<sup>(35)</sup>, teorias dos cristais líquidos<sup>(36)</sup> etc.

Mostraremos como o método celular pode fornecer um interessante modelo para o estudo da estrutura eletrônica de semicondutores amorfos coordenados tetraedricamente. Esta é uma simplificação que nossos resultados sugerem no estudo das estruturas eletrônicas dos sólidos não cristalinos. O modelo que vamos sugerir está relacionado com o antigo cálculo das bandas de energia do diamante feito por Hall usando o método LCAO<sup>(37)</sup>.

As possibilidades de aplicação do método celular que apresentamos não são obviamente as únicas. O mesmo pode ser usado no estudo de moléculas isoladas (polímeros, por exemplo), "clusters" moleculares embebidos em matrizes cristalinas<sup>(38)</sup>. Como consequência do estudo destes "clusters" moleculares, podemos explicar propriedades óticas e magnéticas de impurezas iônicas e de outras imperfeições nos sólidos. Obviamente todas estas aplicações estão condicionadas ao nosso sucesso no estudo do método celular. Da capacidade de compreensão e resolução dos problemas relacionados com o método, dependerá o nosso sucesso ao implementá-lo.

Neste trabalho aplicaremos o método celular de Slater para o cálculo das bandas de energia do diamante. Para uma revisão completa sobre o que tem sido feito sobre este cristal, sugerimos uma consulta ao trabalho de G.S. Buberan<sup>(39)</sup>. Na parte II, estudamos os níveis de energia dos elétrons no diamante com dois átomos por célula unitária. Adotamos como ponto de partida para nosso trabalho o cálculo feito por Kimball<sup>(4)</sup> em 1935. Usando conjuntos isolados de pontos para satisfazer as condições de contorno exatamente, estudamos os níveis de energia correspondente aos pontos  $\Gamma$ , X e L na zona de Brillouin. Comparações com os resultados obtidos por nós usando o método OPW relativístico<sup>(40)</sup> e com aqueles experimentais<sup>(41/2)</sup> são feitas. Na parte III, estendemos o método celular para estrutu-



ras mais complicadas. Consideramos a classe de cristais com estrutura cúbica de face centrada com quatro átomos por célula primitiva. Considerando duas vacâncias intersticiais na célula primitiva do diamante, recalculamos os níveis de energia correspondentes aos pontos  $\Gamma$  e  $X$  na zona de Brillouin.

As conclusões e discussões finais sobre nossos resultados estão apresentados na parte IV.

Estamos incluindo no Apêndice deste trabalho alguns resultados do estudo da convergência de níveis de energia associados com os pontos  $X$  e  $L$  na zona de Brillouin para o diamante com dois átomos por célula unitária. Achamos também conveniente incluir no Apêndice alguns detalhes sobre as técnicas que utilizamos na aplicação do método celular.

II. MÉTODO CELULAR: ESTRUTURA CÚBICA DE FACE CENTRADA COM DOIS ÁTOMOS POR CÉLULA UNITÁRIA - DIAMANTE

II-1. Formalismo

Na versão de Slater do método celular<sup>(1)</sup> o espaço do cristal é decomposto em poliedros (células de Wigner-Seitz). Os estados eletrônicos são estudados resolvendo o problema de um campo central dentro destes poliedros e impondo condições de contorno nas superfícies dos mesmos. O diamante pode ser suposto como uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) com dois átomos na célula primitiva. Na Figura 1 mostramos esquematicamente os dois átomos, A e B.

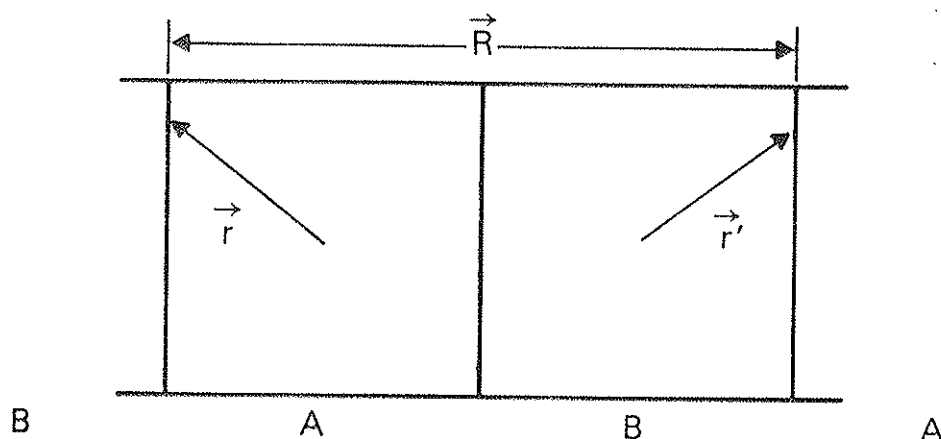


Figura 1 - Método Celular: dois átomos por célula unitária.

Escolhendo a origem de um sistema de coordenadas coincidente com o átomo A, a função de onda do elétron ( $\psi$ ) e a componente normal de seu gradiente ( $\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi$ ) obedecem as seguintes condições de contorno ditadas pelo Teorema de Bloch:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r}) \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r} + \vec{R}) &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) \end{aligned} \tag{1}$$

onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda do elétron,  $\vec{R}$  um vetor da rede direta,  $\vec{n}$  é o versor da normal à superfície da célula, sempre definido em uma célula e orientado de dentro para fora.

Supondo dentro de cada célula um campo central com relação ao seu centro, podemos escrever para o estado do elétron

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\ell m} C_{\ell m}^A R_{E, \ell}^A(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \tag{2}$$

onde  $\vec{r}$  cobre a região dentro da célula A, por exemplo,  $(r, \theta, \phi)$

são as coordenadas esféricas com respeito a um sistema centrado em A.  $R_{E,\ell}(r)$  é a solução da equação radial de Schroedinger para um potencial esférico simétrico e energia E.  $Y_{\ell m}$  são harmônicas esféricas usuais e  $C_{\ell m}$  são os coeficientes da expansão a serem determinados.

Combinando as equações (1) e (2) teremos

$$\sum_{\ell,m} C_{\ell,m}^B R_{E,\ell}^B(r') Y_{\ell,m}(\theta',\phi') = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \sum_{\ell,m} C_{\ell,m}^A R_{E,\ell}^A(\vec{r}) Y_{\ell,m}(\theta,\phi)$$

$$\sum_{\ell,m} C_{\ell,m}^B \vec{n}\cdot\vec{\nabla} \left[ R_{E,\ell}^B(r') Y_{\ell,m}(\theta',\phi') \right] = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \cdot \sum_{\ell,m} C_{\ell,m}^A \vec{n}\cdot\vec{\nabla} \left[ R_{E,\ell}^A(r) Y_{\ell,m}(\theta,\phi) \right] \quad (3)$$

onde "linhas" referem-se a um sistema de coordenadas centrado no átomo B. Na parte da superfície comum às células A e B, imponho que a função e a componente normal do seu gradiente sejam contínuas.

De acordo com o método celular original, as equações (3) devem ser satisfeitas exatamente para uma expansão finita em harmônicas esféricas. Supondo então que  $\ell_{\max}$  represente a ordem da harmônica esférica de maior ordem na expansão da função de onda dentro de uma célula, existirão  $(\ell_{\max} + 1)^2$  termos em cada lado da equação (3) dando um total de  $2(\ell_{\max} + 1)^2$  coeficientes  $\{ C_{\ell m}^{AB} \}$  a serem determinados.

Como é nossa intenção nos atermos à idéia original do método, devemos escolher  $(\ell_{\max} + 1)^2$  pontos sobre a superfície dos poliedros atômicos. Para que as equações (3) sejam satisfeitas não trivialmente, é necessário que o determinante da matriz cujos elementos são as funções da base avaliadas nestes pontos seja nulo. Este determinante depende parametricamente de E, parâmetro de energia da equação Radial de Schroedinger. Os valores de E para os quais o determinante é zero, são os autovalores de energia dos elétrons no cristal.

No diamante, os dois átomos da célula primitiva estão orientados na direção (111), sendo cada átomo coordenado com seus vizinhos segundo um tetraedro. A célula atômica de Wigner-Seitz é mostrada na Figura 2. Corresponde a um poliedro com 16 faces, sendo que os hexágonos correspondem às faces na direção dos primeiros vizinhos. As faces hexagonais são perpendiculares à direção (1,1,1)

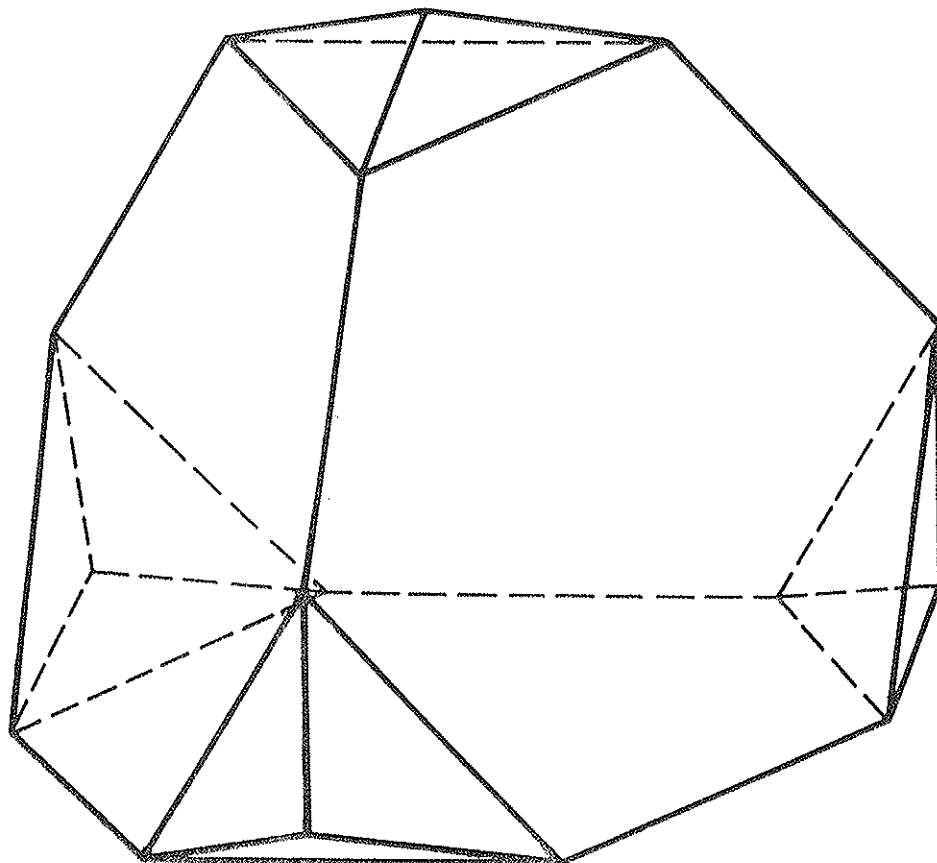


Figura 2 - Célula Atômica de Wigner-Seitz do Diamante (dois átomos por célula primitiva).

$(-1,-1,1)$ ,  $(1,-1,-1)$  e  $(-1,1,-1)$ . Deliberadamente sô consideraremos estes hexágonos para escolher os pontos onde vamos satisfazer as condições de contorno. A região restante, 12 triângulos formando os vértices do tetraedro, corresponde a uma pequena parte da superfície total do poliedro (estas áreas "vem" dos segundos vizinhos). Este procedimento é adotado com o sentido de simplificar a aplicação das condições de contorno.

O potencial dentro de cada célula é feito esférico simétrico. Adicionamos ao potencial atômico Coulombiano<sup>(43)</sup> a média esférica dos potenciais Coulombianos originados pelos vizinhos. Através da média esférica da densidade de carga total usamos a expressão de Slater para computar a contribuição do termo de exchange<sup>(44)</sup>. Consideramos a contribuição de até 16 camadas de vizinhos para o cálculo do potencial. Os autovalores de energia mostraram sensibilidade ao efeito de inclusão dos vizinhos até a 6<sup>a</sup> camada, deslocando-se rigidamente para baixo. A partir da 6<sup>a</sup> camada nenhum efeito foi observado.

## II-2. Estrutura Eletrônica do Diamante: Solução obtida por Kimball

Nosso estudo do método celular começa com o trabalho de Kimball de 1935 obtendo os níveis de energia do Diamante. Desde esta época, um grande número de cálculos das bandas de energia do diamante foram feitos usando principalmente os métodos APW<sup>(45)</sup> e OPW<sup>(46)</sup>. Por outro lado, resultados experimentais<sup>(42)</sup> que se compararam com os valores calculados são disponíveis, tornando-se assim o diamante um excelente protótipo para o estudo do método celular.

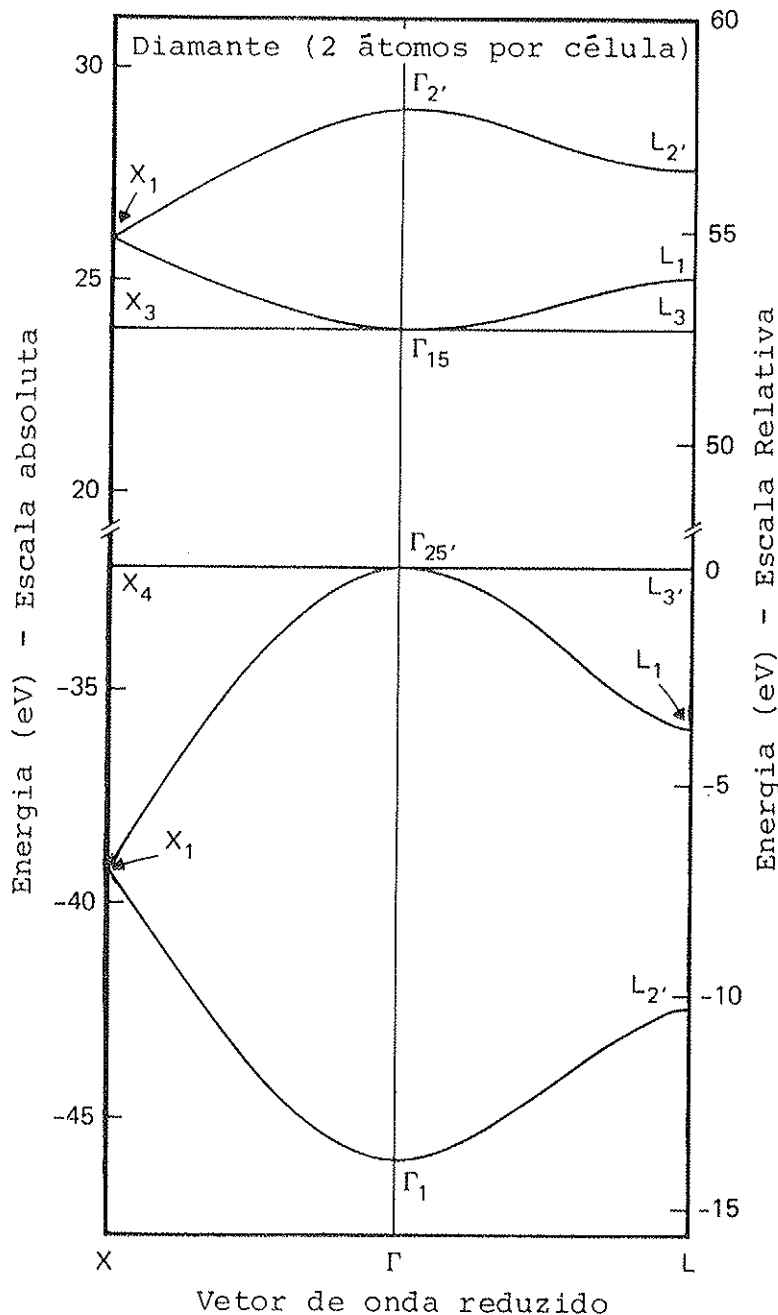
A solução proposta por Kimball corresponde a solução mais simples do método celular. A expansão da função de onda nas equações (3) é terminada em  $l = 1$ . Uma função tipo "s" ( $l = 0$ ) e três funções tipo "p" ( $l = 1$ ) ( $\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}$ ) formam a função de onda dentro de cada célula. Esta escolha determina um ponto por face hexagonal onde satisfazer as condições de contorno. A escolha mais natural a ser feita é tomar este ponto como sendo o centro das faces hexagonais. O problema se reduz em estudar os zeros do determinante de uma matriz  $8 \times 8$  em função da energia  $E$ . Como os 8 centros das faces hexagonais se transformam em si mesmos através das transformações do grupo de simetria do diamante e através das condições de continuidade e de Bloch, os níveis de energia são obtidos automaticamente com a simetria correta.

A estrutura de bandas ao longo das direções  $\Lambda$  e  $\Delta$  (direções (111) e (100) respectivamente na zona de Brillouin) é mostrada na Figura 3. O determinante da matriz  $8 \times 8$  pode ser facilmente resolvido analiticamente ao longo dessas linhas de alta simetria no espaço  $\vec{k}$  e as condições para que o mesmo se anule são simples expressões envolvendo a derivada logarítmica das funções radiais  $s$  e  $p$  (aqui  $s$  e  $p$  significam o valor da função radial no centro da face hexagonal). Por exemplo, os níveis  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_2$ , correspondem a energias onde  $\frac{s'}{s}$  e  $\frac{s}{s'}$  se anulam respectivamente. (Usaremos neste trabalho a notação de Callaway<sup>(47)</sup> para os níveis de energia.) As bandas  $\Lambda_3$  e  $\Delta_5$  se apresentam sem nenhuma dispersão porque o determinante se anula independentemente do vetor de onda sempre que  $\frac{p'}{p}$  e  $\frac{p}{p'}$  se anulam respectivamente.

Este cálculo histórico foi muito importante para a época, porque prediz corretamente o caráter isolante do Diamante. Prediz corretamente o caráter  $s$  esperado para as bandas de valência e a correta simetria para o fundo da banda de condução como sendo

Figura 3

Solução de Kimball para as bandas de energia do Diamante.



$\Gamma_{15}$ . Todavia as bandas de condução estão enormemente separadas das de valência (gap direto da ordem de 3.1 Ry enquanto que a experiência<sup>(42)</sup> prediz um valor da ordem de 0.5 ).

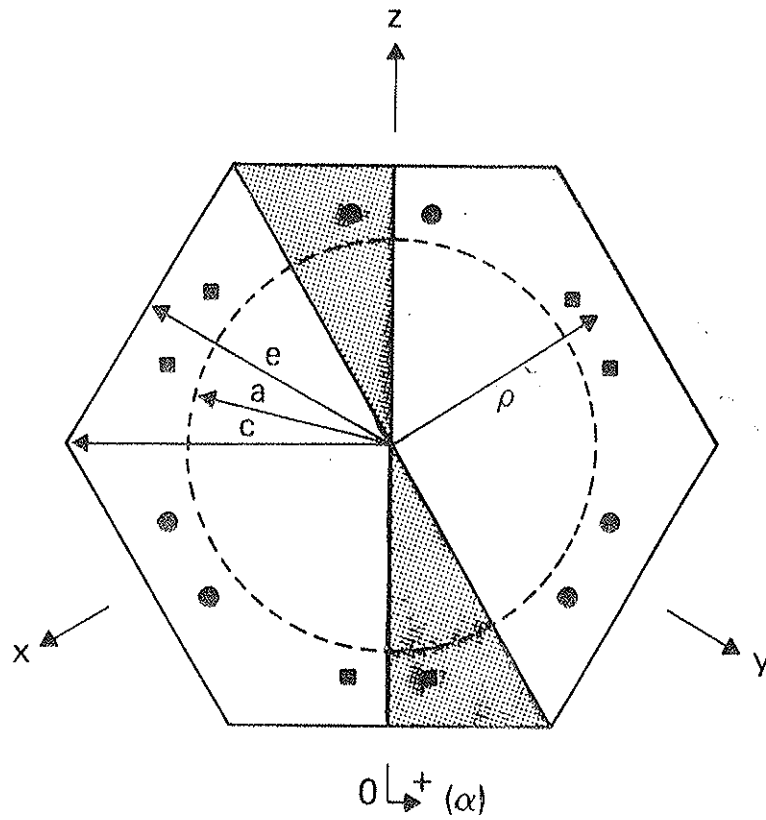
Obviamente esta atraente solução do problema é incompleta desde que a base que usamos ( $l_{\max} = 1$ ) forma uma expansão não suficiente para a representação da função de onda do cristal. É nossa intenção generalizar o problema incluindo mais funções na expansão da função de onda do elétron.

### II-3. Solução do Problema Geral. Extensão da Solução obtida por Kimball.

A inclusão de mais funções na expansão do estado eletrônico  $\psi$  demanda mais pontos na superfície dos poliedros atômicos onde as condições de contorno serão satisfeitas. A exemplo dos centros das faces hexagonais, estes pontos devem ser relacionados pelas operações do grupo de simetria do cristal e ao mesmo tempo relacionados pelas condições de continuidade e de Bloch. Com estas propriedades, os estados eletrônicos serão obtidos automaticamente para qualquer vetor de onda  $\vec{k}$  do elétron.

O grupo de simetria do diamante é  $O_h^7$ . Aplicando as operações deste grupo a um ponto arbitrário em uma face hexagonal, por exemplo, construímos 48 pontos na superfície das células atômicas de Wigner-Seitz, 24 em cada poliedro atômico, 6 em cada face hexagonal. Cada ponto em uma face externa do primeiro poliedro determina, em termos de condições de Bloch, um outro ponto em uma face paralela pertencente ao segundo poliedro. Cada ponto na face hexagonal comum entre os dois poliedros determina um outro em termos de continuidade da função de onda e da componente normal do seu gradiente. Teremos portanto um total de 96 pontos, 48 em cada poliedro atômico. Na Figura 4 mostramos uma ilustração de um conjunto destes pontos. Os círculos são pontos gerados pelas operações de simetria do cristal e os quadrados são os pontos correspondentes gerados pelas condições de continuidade e de Bloch. A escolha de um ponto no centro de uma face hexagonal determina todos os outros centros das demais faces hexagonais. Esta foi a escolha de Kimball. Se o ponto de partida for escolhido sobre as linhas de simetria da face hexagonal (marcadas com "c" e "e" na Figura 4), os pontos gerados estarão também sobre as correspondentes linhas de simetria num total de 48 pontos, seis em cada face hexagonal sobre "c" ou "e".

Na solução do problema geral esperamos que a simetria do cristal seja levada em conta através da escolha destes pontos. Para um vetor de onda genérico  $\vec{k}$  do elétron, escolhemos os pontos para aplicação das condições de contorno combinando a sugestão feita acima. Variando o raio  $\rho$  (ver Figura 4) podemos gerar vários conjuntos de pontos com a simetria correta. Uma vez que decidimos o número de pontos a ser usado (número este determinado pela simetria) está automaticamente definido o número de harmônicas esféricas na expansão celular. Como só para certas escolhas do número de pontos o valor de  $m$  para um dado  $l$  nas harmônicas esféricas é completo, é



$$e = \frac{1}{4} \sqrt{2} \quad a_L = 0.306 a_L$$

$$a = 0.222 a_L$$

$$c = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{3}{2}} \quad a_L = 0.353 a_L$$

$$a_L = 3.5597 \text{ \AA} \text{ (Constante de r\^ede)}$$

Figura 4 - Face Hexagonal do Poliedro Atômico - Diamante  
(dois átomos por célula unitária)

"a" é o raio do círculo de intersecção das esferas de mesmo volume que os poliedros atômicos.



sempre conveniente fazer a expansão celular em funções adaptadas. Em nosso caso, por exemplo, as funções harmônicas tetraédricas são sugeridas. Em geral as "harmônicas da rede" são conhecidas na literatura para as simetrias mais comuns<sup>(48)</sup>. Usando funções adaptadas, ou funções com a simetria da rede, podemos acomodar o número de funções usadas na expansão celular ao número de pontos escolhido. Ou seja, é sempre possível eliminar ou incluir funções pertencentes a determinada representação irredutível do grupo de simetria do vetor de onda  $\vec{k}$ , sem afetar a solução do problema geral.

Muitas tentativas foram feitas desde o trabalho de Slater em 1934<sup>(1)</sup> no sentido de se usar conjuntos isolados de pontos sobre a superfície das células de Wigner-Seitz para satisfazer as condições de contorno exatamente. Todas estas tentativas foram infrutíferas pois quase sempre se conclui que os níveis de energia obtidos são bastante sensíveis à posição dos pontos sobre a superfície das células<sup>(12)</sup>.

Como mencionamos na Introdução deste trabalho, devido às dificuldades encontradas ao satisfazer as condições de contorno exatamente em conjuntos isolados de pontos, outros autores desenvolveram esquemas de médias tomadas sobre as superfícies das células (Howarth e Jones<sup>(6)</sup>), (Von der Lage e Bethe<sup>(5)</sup>). Outros autores (Altmann e Bradley, Cracknell etc<sup>(16,17)</sup>) requerem em suas aplicações do método celular a satisfação parcial das condições de contorno através de ajustamento tipo mínimos quadrados. Nestes casos, toda a superfície dos poliedros atômicos é levada em conta.

Como o problema da sensibilidade das soluções com a posição dos pontos nas superfícies das células não foi esclarecido, e como o sucesso de outros autores em suas aplicações de versões modificadas do método celular original não foram convincentes, outros pesquisadores optaram pelo uso de métodos como APW, OPW, KKR, etc para cálculo de bandas de energia de cristais, ficando o método celular esquecido. Atualmente este método é considerado obsoleto. É uma falha grande que nada tenha sido explicitamente publicado no correr destes anos acerca da natureza da sensibilidade dos autovalores e autofunções dos elétrons com a posição dos pontos onde satisfazer as condições de contorno.

Um dos nossos objetivos neste trabalho é entender a natureza destas dificuldades e decidir se foi ou não o método celular, na sua atraente formulação original, abandonado prematuramente. Como esta investigação envolverá um trabalho sistemático e cuidadoso é in

dicado tirar vantagens da simetria do cristal reduzindo o problema geral através de teoria de grupos. Desta maneira torna-se mais simples estudar os níveis de energia correspondentes a um determinado vetor de onda  $\vec{k}$ , usando funções de base que se transformam de acordo com cada uma das representações irredutíveis do grupo deste vetor de onda. Desta forma podemos estudar um nível correspondente a uma determinada representação irredutível, isoladamente.

Usaremos para expandir a função de onda do elétron combinações de harmônicas tetraédricas. Estas harmônicas são funções que se transformam de acordo com as representações irredutíveis do grupo de simetria do tetraédro,  $T_d$ . Altmann e Cracknell<sup>(48)</sup> calcularam estas funções como combinações das harmônicas esféricas usuais. Estes autores também fornecem tabelas das respectivas combinações entre as harmônicas tetraédricas que se transformam de acordo com as representações irredutíveis do grupo de simetria de vetores de onda importantes na zona de Brillouin.

As cinco representações irredutíveis do grupo de simetria  $T_d$ <sup>(48)</sup> serão denotadas aqui por:  $A_1$  e  $A_2$ , duas representações unidimensionais;  $E$ , uma representação bidimensional e  $T_1$  e  $T_2$  duas representações tridimensionais. Para simplificar a apresentação deste trabalho, usaremos a mesma notação para as funções adaptadas. Ou seja,  $T_1^2$  representa uma função harmônica tetraédrica que se transforma de acordo com a representação irredutível tridimensional  $T_1$ . O superescrito 2 representa "2 $\phi$  partner".

Estudaremos nesta primeira parte do trabalho os níveis associados com  $\Gamma$  (0,0,0),  $X$  (0,1,0) e  $L$  (1,1,1) na zona de Brillouin. Esta escolha é feita para aproveitarmos ao máximo as vantagens da simetria do cristal. Fixando nossa atenção em um destes pontos da zona de Brillouin e usando teoria de grupos é sempre possível reduzir a superfície dos poliedros atômicos a áreas irredutíveis onde escolhemos os pontos para a aplicação das condições de contorno<sup>(17)</sup>. Uma região irredutível típica é mostrada na Figura 4 com a área ashurizada. Devido a simetria, a satisfação das condições de contorno em pontos de "regiões irredutíveis" como esta assegura que as mesmas condições são também válidas em todos os outros pontos da superfície (hexagonais) das células atômicas de Wigner-Seitz.

Os pontos escolhidos para a aplicação das condições de contorno devem ser escolhidos dentro da região irredutível, em pares. Os pontos em cada par estão relacionados através da operação de inversão com respeito ao centro da face hexagonal em que estão localizados.

Este fato é uma exigência para que a simetria seja levada em conta corretamente. Um dos pontos no par vem da simetria do cristal (círculo na região ashuriada) e outro vem das condições de contorno (continuidade e de Bloch) (quadrados na Fig. 4). Denotaremos estes pontos por  $P$  e  $P_c$  e os nomearemos "pontos conjugados".

Nosso estudo será assim feito: Para um dado vetor de onda  $\vec{k}$  na zona de Brillouin fixaremos nossa atenção num determinado nível de energia. Usando as indicações de Altmann e Cracknell<sup>(48)</sup> formaremos as funções que se transformam de acordo com a representação irredutível a que este nível está associado, incluindo harmônicas esféricas em ordem crescente até  $l_{\max}$ . Selecionaremos então pontos conjugados na área irredutível para satisfazer as condições de contorno exatamente (Eq. (3)). Faremos então o estudo da sensibilidade deste nível de energia como função do conjunto de pontos e como função do valor  $l_{\max}$  na expansão celular do autoestado.

Os níveis de energia em  $\Gamma$  e  $X$  podem ser obtidos usando a área irredutível na face hexagonal entre os poliedros atômicos. Para os níveis em  $L$ , usamos a região irredutível nesta interface e uma região equivalente em qualquer outra das 3 faces hexagonais.

#### (a) Estudo dos níveis de energia em $\Gamma$

Para o centro da zona de Brillouin, efetuamos o estudo das energias correspondentes aos quatro primeiros níveis  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{25'}$ ,  $\Gamma_2$ , e o nível  $\Gamma_{12'}$ .

$\Gamma_{25'}$  e  $\Gamma_{15}$ : As funções de onda simetrizadas correspondentes a estes níveis são do tipo  $T_2$  (funções que se transformam de acordo com a representação irredutível tridimensional  $T_2$  (ver ref. 48)). Usando o partner  $T_2^{(z)}$  (funções cuja parte angular é do tipo  $z/r$ ) a área irredutível fica definida ao longo do eixo  $z$  da face hexagonal (ver Fig. 4). Selecionando pares de pontos conjugados para satisfazer as condições de contorno, obtemos automaticamente os dois níveis  $\Gamma_{25'}$  e  $\Gamma_{15}$ . Os autovetores neste caso são funções simétrica (correspondente ao autovalor associado a  $\Gamma_{25'}$ ) e antisimétrica (correspondente ao autovalor  $\Gamma_{15}$ ) em relação ao ponto médio entre os dois átomos (centro de inversão da rede CFC). Se os pontos escolhidos para satisfazer as condições de contorno são "pontos conjugados" a simetria com relação ao centro de inversão da rede é obtida automaticamente. É importante notar que o padrão de pontos

que escolhemos na Figura 4 é também indicado para cristais de estrutura tipo "zinc-blende". Como a expansão da função de onda é feita no interior de cada célula a simetria a ser usada é  $T_d$ . Neste caso a presença de pares de pontos conjugados é necessária mesmo no caso de estrutura tipo GaAs.

É bem conhecido que, se a autofunção tem esta propriedade de ser simétrica ou antisimétrica com relação ao centro de inversão da rede, o conhecimento da autofunção em uma célula implica no conhecimento da autofunção na outra célula. Portanto, podemos restringir nossa atenção apenas a um dos poliedros atômicos, estudando separadamente os estados simétricos e antisimétricos. Para um par do que chamamos pontos conjugados, podemos escrever

$$\psi(P) = \epsilon \psi(P_C) \quad (4-a)$$

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi(P) = -\epsilon \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi(P_C) \quad (4-b)$$

onde  $\epsilon = 1(-1)$  para a solução simétrica (antisimétrica) nos casos em que a área irredutível está na face hexagonal entre os dois átomos. Incluindo mais pares de pontos conjugados e usando as equações (4) construímos a equação celular determinantal. Os centros das faces hexagonais são casos especiais onde o ponto  $P$  e seu conjugado  $P_C$  coincidem. A solução simétrica é obtida através da equação (4b) desde que a equação (4a) é automaticamente satisfeita. Portanto, para os "bonding states" a condição de contorno se impõe exigindo que a componente normal do gradiente da função de onda seja nula: Para os estados antisimétricos apenas a equação (4a) precisa ser satisfeita. Assim, para os "anti-bonding states" a função de onda é zero no centro da face hexagonal.

É importante salientar aqui que na realidade o que estamos fazendo é estudar os diferentes blocos que automaticamente aparecem na equação celular determinantal associada ao que chamamos problema geral.

Os resultados para os níveis  $\Gamma_{25'}$  e  $\Gamma_{15}$  são mostrados nas Figuras 5 e 6. As ordenadas nestes gráficos representam energias correspondentes às soluções; as abcissas correspondem aos valores de  $\rho/a$ .  $\rho$ , de acordo com a Fig. 4, representa o raio de um ponto na face hexagonal em relação ao seu centro.  $a$  é o raio do círculo na face hexagonal (ver Fig. 4). Este círculo resulta da intersecção entre duas esferas cujos centros coincidem com o centro das células. Cada esfera tem o mesmo volume que a célula atômica de Wig

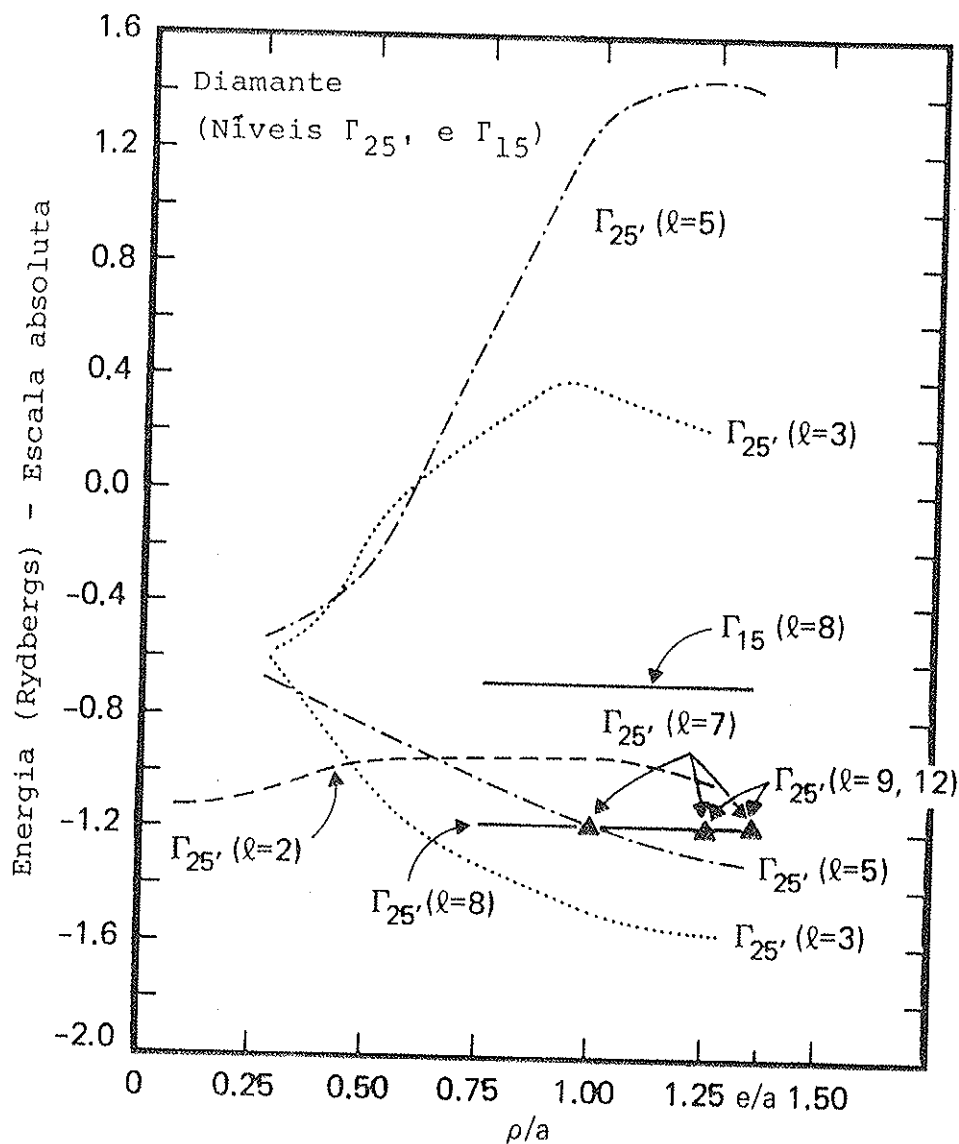


Figura 5 - Níveis  $\Gamma_{25'}$  e  $\Gamma_{15}$  como função de  $\ell$  e das posições dos pontos na região irredutível.

ner-Seitz. Na realidade, o valor  $\rho/a$  no gráfico é tomado como  $\sin \theta$  dos pontos mais afastados do centro da face hexagonal.  $\rho/a = 1$  por exemplo, significa que todos os pontos tem na face hexagonal raio menor ou igual a  $a$ . Para dar maior clareza a interpretação dos gráficos damos na Tabela I alguns padrões específicos de pontos utilizados. Os ponto P e seu conjugado  $P_c$  são localizados de acordo com o ângulo  $\alpha$  e  $\alpha_c$  da Figura 4. Nesta tabela estamos também incluindo a dimensão das matrizes associadas às soluções para cada valor de  $\ell_{\max}$  na expansão celular.

O estudo da convergência de  $\Gamma_{25'}$  e  $\Gamma_{15}$  foi feito utilizando na expansão celular harmônicas esféricas de ordem até  $\ell = 12$ . Observamos nos gráficos 5 e 6 que para  $\ell_{\max} \geq 7$  os níveis praticamente não mudam (precisão da ordem de 0.05 Rydbergs) quando

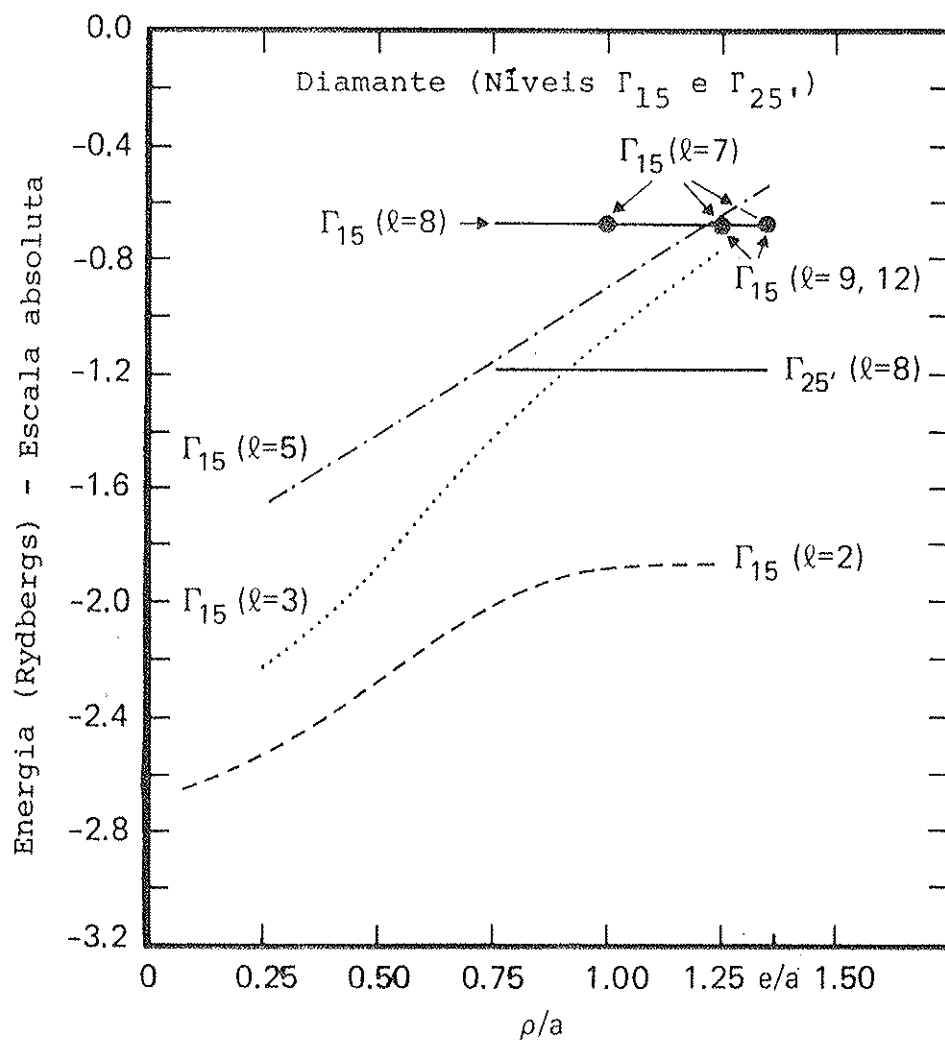


Figura 6 - Níveis  $\Gamma_{15}$  e  $\Gamma_{25'}$  como função de  $\ell$  e das posições dos pontos na região irredutível.

aumentamos  $\ell_{\max}$  ou movemos os pontos ao longo da face hexagonal. Observamos que para valores de  $\ell_{\max} < 7$  a sensibilidade da solução com a posição dos pontos é extrema. Podemos observar que é possível obter-se qualquer gap apenas variando a posição dos pontos na superfície da célula. Alguns autores conjecturaram que a inclusão de apenas funções  $d$  ( $\ell = 2$ ) na expansão original de Kimball trariam as bandas de condução para uma região mais realística<sup>(4)</sup>. Nosso trabalho mostra que a inclusão de tal função modifica o gap original calculado por Kimball (3.1 Ry) para - 1.5 Ry. Na realidade, estes resultados são sem significado desde que a convergência se dá para  $\ell_{\max} \geq 7$ . É interessante observar que uma vez atingida a convergência na expansão celular, os níveis se tornam marcadamente insensíveis à posição dos pontos na superfície do poliedro.

TABELA I. Alguns Resultados do Estudo da Convergência dos Níveis  $\Gamma_{25'}$  e  $\Gamma_{15}$ .

$\ell_{\max}$	Dimensão da matriz	Padrão de Pontos		$\Gamma_{25'}$ (Ry)	$\Gamma_{15}$ (Ry)	Gap Direto (Ry) ( $\Gamma_{15} - \Gamma_{25'}$ )
		$\rho/a$	$(\alpha, \alpha_c)$ graus			
2	2	1.0	180,0	-0.95	-1.88	-0.93
3	3	1.0 0.0	180,0 0,0	-1.47	-1.08	0.39
5	5	1.0 1.0 0.0	180,0 -172.5, 7.5 0,0	-1.18	-0.90	0.28
7	9	1.0 1.0 1.0 0.75 0.0	180,0 -172.5, 7.5 -165, 15 180,0 0,0	-1.18	-0.68	0.50
8	11	1.0 1.0 1.0 0.75 0.75 0.0	180,0 -172.5, 7.5 -165, 15 180,0 -172.5, 7.5 0,0	-1.18	-0.68	0.50
12	24	1.35 1.35 1.35 1.35 1.25 1.25 1.25 1.25 1.0 1.0 1.0 0.25	180,0 -172.5, 7.5 -165, 15 -157.5, 22.5 180,0 -172.5, 7.5 -165, 15 -157.5, 22.5 180,0 -172.5, 7.5 -165, 15 180,0	-1.18	-0.68	0.50

$\Gamma_1$  e  $\Gamma_2'$  : As funções adaptadas para estes níveis são do tipo  $A_1$  nas duas células. Os resultados do estudo da convergência destes níveis estão na Figura 7. O nível  $\Gamma_1$  (simétrico) converge para  $\ell = 8$  e  $\Gamma_2'$  (antisimétrico) para  $\ell = 6$ . Aqui novamente a conclusão é a mesma. Para valores de  $\ell_{\max}$  menores que o número crítico necessário para a convergência, a sensibilidade dos níveis com a posição dos pontos na superfície dos poliedros é extrema. Entretanto, uma vez que a convergência na expansão celular é atingida, os níveis passam a ser notadamente insensíveis à posição dos pontos onde satisfazer as condições de contorno.

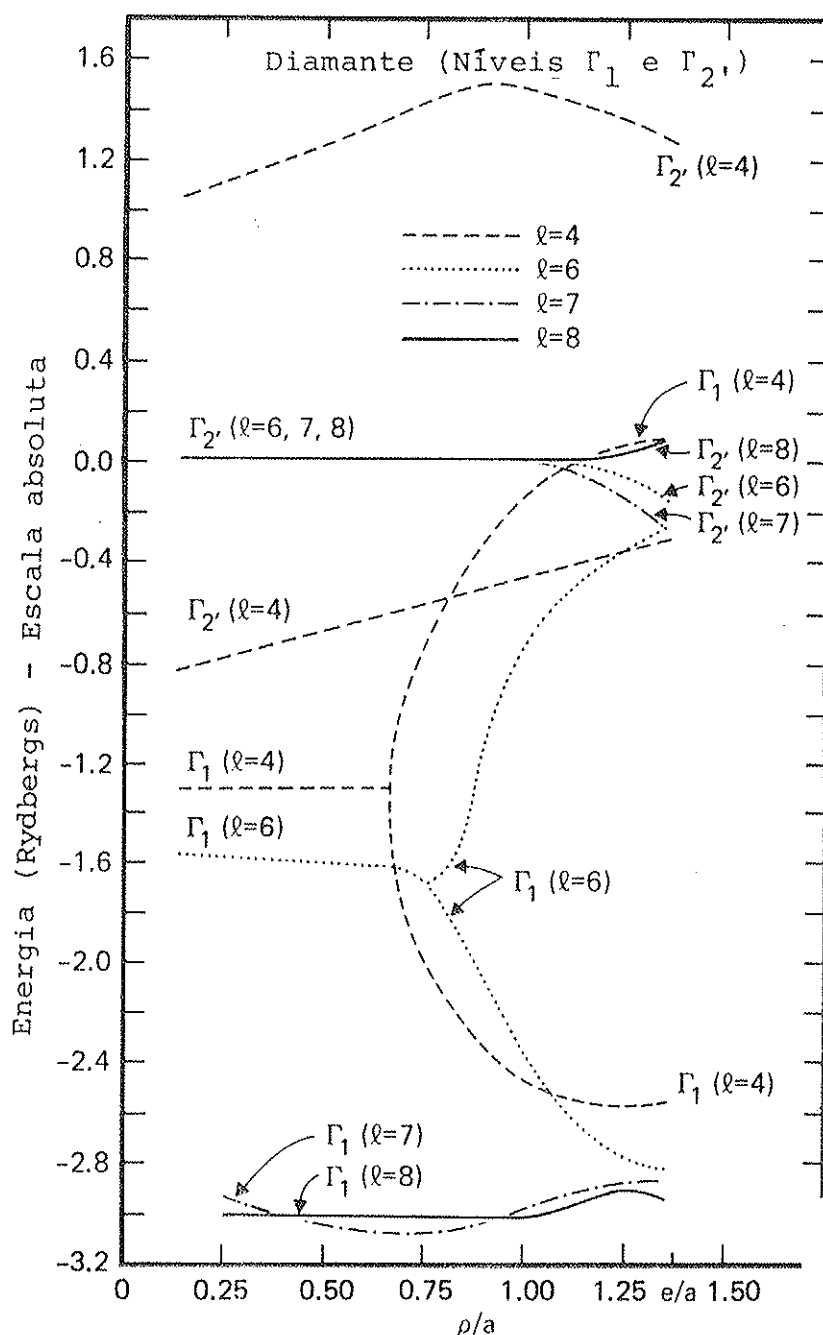


Figura 7 - Níveis  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_2'$ , como função de  $\ell$  e das posições dos pontos na região irredutível.



$\Gamma_{12'}$  : Este nível bidegenerado requer funções do tipo E. Na Figura 8 apresentamos os resultados para o nível  $\Gamma_{12'}$  (antisimétrico). De nosso estudo da convergência desse nível, podemos estimar um valor 0.9 Ry para o autovalor de energia.

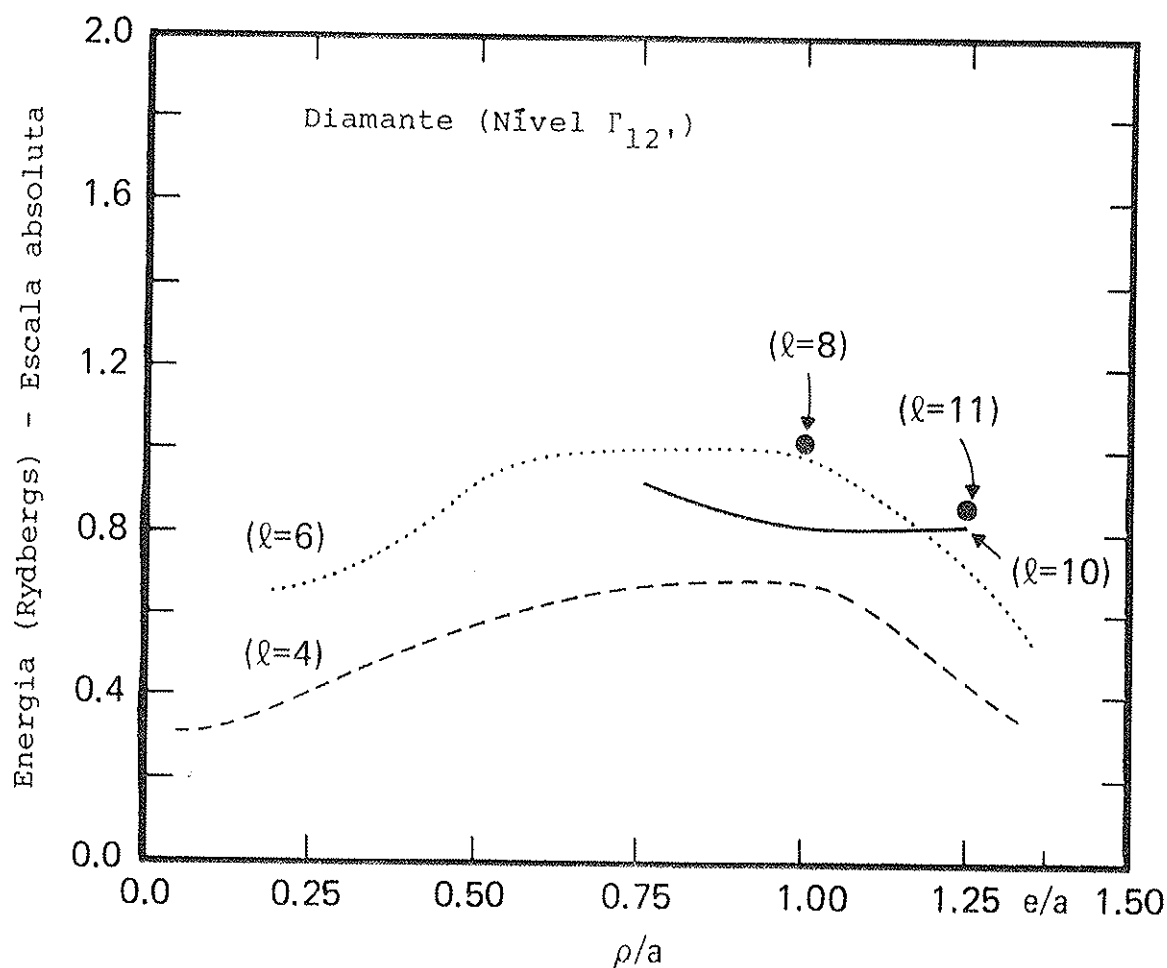


Figura 8 - Nível  $\Gamma_{12'}$  como função de  $\rho/a$  e das posições dos pontos na região irredutível.

(b) Resultados para X e L

Para os pontos X e L da zona de Brillouin, não fizemos um estudo tão detalhado como aquele em  $\Gamma$ . As matrizes envolvidas nos cálculos dos níveis associados a estes vetores de onda são maiores que aquelas em  $\Gamma$ , desde que a simetria é menor. Tratamos portanto de efetuar estudos que permitissem serem nossos resultados representativos da natureza das soluções, evitando um volume de trabalho maior. Antes de apresentar os resultados obtidos para X e L vamos fornecer alguns detalhes dos cálculos.

$X_1$  - Este nível duplamente degenerado é calculado usando uma combinação linear de funções que se transformam de acordo com as representações irreduzíveis  $A_1$  e  $E$  em uma célula. Na segunda célula atômica, usamos um dos partners que se transforma de acordo com a representação irreduzível  $T_2$ . O outro estado degenerado correspondente ao nível  $X_1$  é obtido trocando as funções nas células. A escolha mais indicada das funções de base será então

$$\begin{aligned} \text{célula A : } & A_1 + ( E^{(1)} + \sqrt{3} E^{(2)} ) \\ \text{célula B : } & T_2^{(y)} \end{aligned}$$

Para estes cálculos é indicado usar a área irreduzível ao longo do eixo  $Y$  (ver Fig.4). Isto é feito porque um dos partners da representação irreduzível  $E$  se anula sistematicamente ao longo do eixo onde  $x = y$  ou eixo  $z$ .

$X_4$  e  $X_3$  - Escolhendo a área irreduzível para a escolha dos pontos para satisfazer as condições de contorno ao longo do eixo  $y$ , as funções de base apropriadas são combinações lineares dos partners " $x$ " e " $z$ " associados com  $T_1$  e  $T_2$ . Os dois autoestados com mesmo autovalor de energia podem ser assim escolhidos

$$\begin{aligned} 1\text{?) Nas duas células: } & \left\{ \begin{aligned} & ( T_2^{(x)} + T_2^{(z)} ) + \\ & + ( T_1^{(x)} - T_1^{(z)} ) \end{aligned} \right. \\ 2\text{?) Nas duas células: } & \left\{ \begin{aligned} & ( T_2^{(x)} - T_2^{(z)} ) + \\ & + ( T_1^{(x)} + T_1^{(z)} ) \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Usamos a primeira escolha.

Desde que temos as mesmas funções em ambas as células novamente existe a possibilidade de obtermos soluções simétricas ( $X_4$ ) e antisimétricas ( $X_3$ ) com respeito a inversão. Portanto, como fizemos para o centro da zona de Brillouin, o estudo destes níveis pode ser feito em apenas uma célula atômica usando as equações (4).

$L_1$  e  $L_2'$  - As funções de base requeridas em cada célula atômica são as combinações  $A_1 + (T_2^x + T_2^y + T_2^z)$ . Por causa da simetria do ponto  $L$  na zona de Brillouin ser menor, as regiões reduzidas sobre os quais são escolhidos os pontos para satisfazer as condições de contorno consistem de dois triângulos como o que usamos nos cálculos anteriores. Um dos triângulos está sobre a face entre os dois átomos da base e o outro pode ser tomado em qualquer uma das três faces hexagonais restantes. Como os níveis  $L_1$  e  $L_2'$  são simétrico e antisimétrico com relação a inversão respectivamente, podemos calcular os autovalores considerando a expansão apenas em uma célula. Neste caso deve-se lembrar que para a aplicação da equação (4) devemos tomar o valor  $-e$  em lugar de  $e$  sempre que o par de pontos conjugados não estiver na face hexagonal entre as duas células. Uma função autoestado de  $L_1$  por exemplo, seria simétrica com relação ao centro da face hexagonal entre as células. Esta mesma função é antisimétrica em relação ao centro de qualquer outra face hexagonal sempre que os pontos conjugados  $P$  e  $P_c$  estão nesta referida face.

$L_3'$  - Este nível duplamente degenerado tem como funções de base duas combinações lineares a serem usadas nas duas células:

$$1) \quad E^{(1)} + ( T_2^{(x)} + T_2^{(y)} - 2 T_2^{(z)} ) + ( T_1^{(x)} - T_1^{(y)} )$$

ou

$$2) \quad E^{(2)} + ( T_2^{(x)} - T_2^{(y)} ) + ( T_1^{(x)} + T_1^{(y)} - 2 T_1^{(z)} )$$

Aqui, como no caso dos outros níveis em  $L$ , selecionamos os pontos para aplicar as condições de contorno em duas regiões irreduzíveis localizadas em duas faces hexagonais.

Antes de apresentarmos os resultados obtidos é importante salientar um ponto vital na solução do método celular usando pontos isolados para satisfazer as condições de contorno: Embora o uso de operadores de projeção nos de a combinação linear de harmônicas esféricas com a apropriada simetria para cada nível de energia estudado, existe ainda um forte compromisso entre a função simetrizada que se usa e o valor numérico desta mesma função nos pontos escolhidos para satisfazer as condições de contorno. Este fato já foi observado por outros autores no passado<sup>(14)</sup>. Uma das dificuldades

do método celular está, por exemplo, em escolher os pontos sobre a superfície dos poliedros atômicos que são mais representativos da função. Por exemplo, o nível  $\Gamma_{12}$ , antisimétrico bidegenerado tem como funções de base um partner que varia de acordo com  $(x^2 - y^2)/r^2$  e outro que varia como  $z^2/r^2$ . Isto significa que se o primeiro autovetor for escolhido e os pontos se localizarem no eixo  $z$  (onde  $x = y$ ) o nível  $\Gamma_{12}$ , não será obtido. O autovetor se anula sistematicamente. Se escolhermos o segundo autovetor e a área irreduzível ao longo do eixo  $z$  (ver Fig.4), o nível  $\Gamma_{12}$ , será obtido corretamente. Se acomodamos a dependência funcional do autovetor com a escolha da área irreduzível, o problema pode ser resolvido corretamente.

Para não desviarmos nossa atenção dos resultados mais importantes, parte de nosso estudo sobre a convergência dos níveis em  $X$  e  $L$  esta apresentado em forma de tabelas no Apêndice deste trabalho. Nos limitaremos aqui em apresentar apenas os resultantes que são representativos dos valores convergentes dos níveis. Com o propósito de comparação, apresentamos na Tabela II os nossos resultados para os níveis de energia em  $\Gamma$ ,  $X$  e  $L$ , alguns resultados experimentais<sup>(42)</sup> e os resultados obtidos pelo método OPW relativístico<sup>(40)</sup>. O método OPW usa 331 ondas planas para a construção dos elementos de matriz. A matriz resultante é então reduzida pelo esquema de participação de Löwdin para uma matriz de dimensão 113.

Na próxima seção apresentaremos as discussões da primeira parte de nosso trabalho.

TABELA II. Comparação entre os Modelos OPW e Celular para o Cálculo de Bandas - Diamante: 2 Átomos por Célula Unitária. (Todas as energias em eV )

NÍVEIS	OPW <sup>(a)</sup>	CELULAR	EXP. <sup>(a)</sup>
$\Gamma_{25'v} - \Gamma_{1v}$	22.34	24.76	23
$\Gamma_{15c} - \Gamma_{25'v}$	6.53	6.80	7.3
$\Gamma_{2'c} - \Gamma_{25'v}$	12.03	16.32	
$\Gamma_{12'c} - \Gamma_{25'v}$	26.81	28.29	
$X_{1c} - \Gamma_{25'v}$	5.05	1.08	
$X_{1c} - X_{4v}$	11.17	15.64	12.2
$X_{4v} - X_{1v}$	7.35	4.08	
$X_{3c} - X_{4v}$	24.91	22.44	
$L_{1c} - \Gamma_{25'v}$	8.07	5.17	
$L_{2'c} - \Gamma_{25'v}$	17.36	18.77	
$L_{1c} - L_{3'v}$	10.68	16.32	
$L_{3'v} - L_{1v}$	10.79	8.84	
$L_{3'v} - L_{2'v}$	14.14	11.56	

Subscritos v e c significam bandas de valência e condução respectivamente.

(a) Detalhes sobre o método OPW e referências onde foram encontrados os resultados experimentais, estão apresentados no texto.

## II-4. Discussão

A conclusão dessa primeira parte pode ser resumida nos seguintes itens:

- 1 - Os autovalores de energia para os elétrons no diamante determinados pelo método celular convergem. Em  $\Gamma$  a ordem da harmônica esférica de maior ordem na expansão celular para assegurar convergência é 7 ou 8. Em X e L os níveis aparentemente convergem para  $l$  de 9 a 12.
- 2 - Constatamos uma interessante conclusão: Uma vez que o número crítico de harmônicas esféricas necessários para a convergência é excedido, os autovalores de energia são notadamente insensíveis à posição dos pontos na superfície das células de Wigner-Seitz. Podemos conjecturar portanto que as autofunções obtidas dão realísticas descrições dos estados eletrônicos do diamante. Apesar de não termos calculado explicitamente os autovetores podemos fazer esta afirmação, pois do contrário a insensibilidade dos autovalores com a posição dos pontos na superfície das células seria um sistemático acidente.
- 3 - É consequência imediata de 2 que aceitáveis autovalores de energia para os elétrons podem ser obtidos satisfazendo as condições de contorno em uma região limitada da superfície das células. Este resultado sugere uma direção a ser explorada no futuro. Abordaremos este ponto na conclusão final.
- 4 - Nosso estudo sistemático do comportamento dos autovalores de energia em função do número de harmônicas esféricas na expansão celular e da posição dos pontos na superfície das células, explica as dificuldades encontradas por outros autores que tentaram no passado desenvolver o método. Como em geral eles não usaram um número adequado de funções harmônicas na expansão celular, as conclusões foram tiradas sobre autovalores não convergidos, portanto sem significado. Não nos surpreende que certos autores tenham publicado até bons resultados para bandas de energia de certos materiais usando o método celular. Nossos resultados mostram que estes "bons" resultados podem existir mesmo em uma região de não convergência em  $l$  desde que se escolha um " $l_{\max}$ " e um conjunto de pontos conveniente na superfície das células.

- 5 - Como método para calcular os estados eletrônicos em uma estrutura aberta como diamante, o método celular é competitivo senão melhor que métodos clássicos como OPW e APW. As soluções apresentadas na Tabela II para o método OPW são não convergentes. Mesmo com o aumento de ondas planas para um número maior que 331 os autovalores não convergem. (Agradecemos a W.E.Rudge o fornecimento de seu programa para efetuarmos os cálculos com o método OPW relativístico.) Por outro lado, o método APW falha no sentido de que a aproximação muffin-tin é manifestamente não apropriada para o diamante<sup>(49)</sup>. Do ponto de vista de trabalho, podemos dizer que as matrizes associadas aos níveis de energia no método celular (ver Tabela I), são de mesma ordem que as correspondentes nos outros métodos. Há porém uma vantagem apresentada pelo método celular: Tanto a função de onda do elétron como a componente normal de seu gradiente são contínuas.
- 6 - Pode-se argumentar que os termos não esféricos do potencial sejam mais difíceis de se incluir no método celular que nos métodos em que existe a aproximação muffin-tin. Isto porque no método celular a região em que o potencial é feito esférico simétrico (toda a célula atômica) é maior que na esfera muffin-tin. Todavia, mostramos na segunda parte deste trabalho, como reduzir o tamanho da célula de Wigner-Seitz diminuindo o efeito dos termos não esféricos no potencial.
- 7 - Dos nossos resultados e das discussões apresentadas nos itens anteriores, podemos concluir que o método celular na sua formulação original foi prematuramente abandonado sem que suas reais possibilidades fossem exploradas.

### III. MÉTODO CELULAR: ESTRUTURA CÚBICA DE FACE CENTRADA COM 4 "ÁTOMOS" POR CÉLULA UNITÁRIA - DIAMANTE

#### III-1. Formalismo

Nesta terceira parte de nosso trabalho vamos estender a aplicação do método celular para estruturas mais complicadas. Em particular, vamos considerar a classe de cristais com quatro átomos por célula unitária. Mostramos na segunda parte a potencialidade do método celular, ao mesmo tempo que entendemos como aplicá-lo eficientemente. Trataremos de fixar nossa atenção em estruturas tipo CFC com quatro átomos por célula unitária. Para concluirmos um pouco mais a respeito da natureza das soluções obtidas com o método celular, vamos novamente estudar as bandas de energia do diamante. Neste caso, a célula unitária tem 2 átomos de carbono e 2 vacâncias localizados ao longo da direção (1 1 1). Estes elementos (carbonos e vacâncias) estão igualmente espaçados ao longo da diagonal do cubo. Escolhendo o diamante, ao mesmo tempo que extendemos a aplicação do método celular, concluimos a respeito da aproximação esférica para o potencial dentro das células atômicas. Isto porque a célula primitiva do cristal tem, com a inclusão das vacâncias, duas vezes mais poliedros atômicos.

A introdução destas vacâncias intersticiais ao longo da direção (1 1 1) na célula unitária faz com que na realidade nossa generalização do método celular possa ser aplicada a um grande número de compostos. Assim, se A, B, C e D correspondem nesta ordem às quatro células atômicas ao longo da direção (1 1 1) teremos como exemplo ( V significa vacância)

A	B	C	D		
Cu	V	V	V	→	Cu
C	C	V	V	→	Diamante
Ga	As	V	V	→	GaAs
Na	V	Cl	V	→	Na Cl
Mg	Si	Mg	V	→	Mg <sub>2</sub> Si
F	Ca	F	V	→	Ca F <sub>2</sub>
Na	Na	Tl	Tl	→	Na <sub>2</sub> Tl <sub>2</sub>

O espaço ocupado por estes tipos de estruturas cristalinas pode ser



preenchido pelas células mostradas na Figura 9. Teremos em cada célula unitária do cristal, 4 átomos na direção  $(111)$  envolvidos por células atômicas como as da Fig. 9. Cada célula atômica de Wigner-Seitz é um poliedro com 8 faces hexagonais e 6 faces quadradas. As faces hexagonais são perpendiculares às direções:  $(111)$ ,  $(1,-1,-1)$ ,  $(-1,-1,1)$ ,  $(-1,1,-1)$ ,  $(-1,-1,-1)$ ,  $(-1,1,1)$ ,  $(1,1,-1)$ ,  $(1,-1,1)$ , e as faces quadradas são perpendiculares às direções:  $(1,0,0)$ , ...  $(0,1,0)$ ,  $(0,0,1)$ ,  $(-1,0,0)$ ,  $(0,-1,0)$ ,  $(0,0,-1)$ . Consideraremos apenas as faces hexagonais para a aplicação das condições de contorno.

Para o diamante, o potencial dentro das células correspondentes aos carbonos são calculados através da média esférica como foi descrito na primeira parte. O potencial dentro das células vazias é calculado da mesma maneira, considerando apenas a contribuição das 16 camadas de carbonos vizinhos. A equação radial de Schrödinger é integrada dentro de cada célula e a expansão celular da função de onda do elétron é feita no interior das quatro células.

Em geral, podemos escrever a seguinte expansão celular para a função de onda no interior da célula  $\beta$  ( $\beta$  é uma célula envolvendo um elemento, átomo ou vacância qualquer)

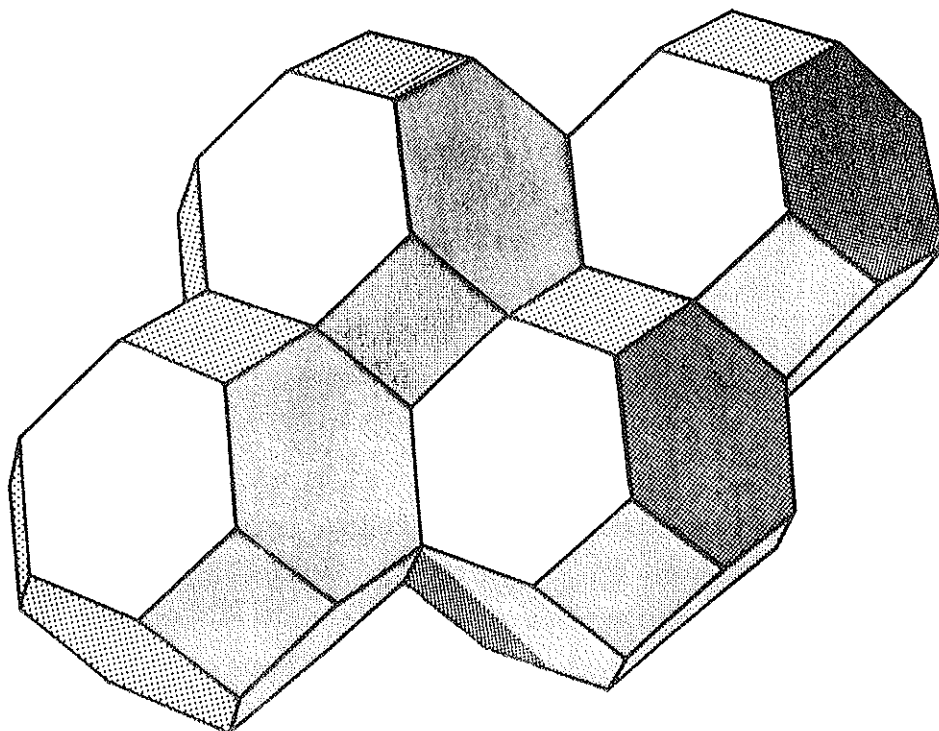


Figura 9 - Células Atômicas de Wigner-Seitz do Diamante: (quatro "Átomos" por célula primitiva)

$$\psi(\vec{r}) = \sum_{\ell m} C_{\ell, m}^{\beta} R_{E, \ell}^{\beta}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad (5)$$

onde a origem do sistema de coordenadas  $(r, \theta, \phi)$  coincide com o centro da célula  $\beta$ ,  $R_{E, \ell}^{\beta}$  é a solução da equação radial de Schroedinger no interior da célula  $\beta$  para o parâmetro de energia  $E$ ,  $Y_{\ell m}$  são harmônicas esféricas usuais de ordem  $\ell$  e  $C_{\ell m}^{\beta}$  são coeficientes da expansão a serem determinados.

As equações celulares de contorno relacionando as funções de onda (e a componente normal de seu gradiente) nas quatro células, serão escritas como

$$\psi(\vec{r}) \Big|_{\vec{r} \in \beta} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r}') \Big|_{\vec{r}' \in \gamma} \quad (6)$$

e

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) \Big|_{\vec{r} \in \beta} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi(\vec{r}') \Big|_{\vec{r}' \in \gamma}$$

onde os vetores  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$  são localizados na superfície das células atômicas  $\beta$  e  $\gamma$  respectivamente. Aqui,  $\beta$  e  $\gamma$  variam de 1 até 4 e  $\vec{R}$  é um vetor da rede direta separando duas faces paralelas nas células  $\beta$  e  $\gamma$ . Lembramos que  $\vec{n}$  é o versor normal à face hexagonal, sempre definido em uma das quatro células, orientado de dentro para fora.

Combinando as equações (5) e (6) construiremos uma série de equações homogêneas para os coeficientes  $C_{\ell, m}^{\beta}$ . Para que o sistema tenha solução não trivial, devemos procurar o parâmetro  $E$  (autovalor de energia do elétron) que anula o determinante da matriz associada ao sistema. Desta forma, os autoestados dos elétrons são encontrados mediante a solução exata das equações (6) combinadas com a (5).

As condições celulares de contorno foram por nós aplicadas relacionando as células A com B, B com C, C com D e finalmente D com A. Na face comum entre duas células relacionadas sempre exigimos continuidade da função de onda e da componente normal de seu gradiente.

A matriz celular para este problema é composta das matrizes celulares para o problema de dois átomos na célula primitiva. Esta matriz tem o seguinte aspecto quando a estrutura estudada é a

do diamante com duas vacâncias ( V ) intersticiais

$$\text{Matriz Celular} = \begin{array}{c} \text{(quatro "átomos"} \\ \text{por célula)} \end{array} \begin{array}{|cc|} \hline C & C' \\ \hline & C & V' \\ \hline & & V & V' \\ \hline C' & & & V \\ \hline \end{array}$$

O bloco C C' corresponde a matriz celular relacionando os dois primeiros carbonos, construída exatamente como na parte II deste trabalho. O bloco C' V é a matriz relacionando o primeiro carbono na posição A com a última vacância na posição D. As linhas introduzidas como superescritos são para diferenciar as faces hexagonais onde são aplicadas as condições de contorno. Por exemplo, ao longo da direção (1 1 1) cada célula tem duas faces hexagonais. As regiões vazias na matriz acima são obviamente preenchidas com zeros.

III-2. Estrutura Eletrônica do Diamante: Solução obtida com um número mínimo de harmônicas esféricas na expansão celular

Para cada ponto escolhido na superfície de uma célula para aplicação das condições de contorno, existirão duas equações a serem satisfeitas envolvendo funções centradas em um par de células. Como temos em nosso problema quatro pares de células a serem relacionados mediante as condições de contorno, para cada escolha de quatro pontos, um em cada par de células, formaremos oito linhas na matriz celular.

É interessante resolver para o caso de quatro "átomos" por célula unitária o problema análogo ao resolvido por Kimball para o diamante. Portanto, escolhemos os centros das faces hexagonais para satisfazer as condições de contorno. Estes pontos são relacionados pela simetria completa do grupo  $O_h^7$  do diamante, portanto as bandas de energia podem ser calculadas automaticamente para qualquer ponto  $\vec{k}$  da zona de Brillouin sem necessidade do auxílio da teoria de grupos. Usando os centros das faces hexagonais para satisfazer as condições de contorno, construiremos trinta e duas (4 x 8) linhas na matriz celular. A função celular terá portanto 32 componentes em sua

expansão, sendo portanto necessário escolher 8 funções de base centradas em cada célula.

O menor grupo de funções possíveis e conveniente para a solução do problema será:

Uma função tipo s :  $Y_{00}(\theta, \phi)$

Uma função tipo f :  $\frac{xyz}{r^3}$

Três funções tipo p :  $\frac{x}{r}, \frac{y}{r}, \frac{z}{r}$

Três funções tipo d :  $\frac{yz}{r^2}, \frac{xz}{r^2}, \frac{xy}{r^2}$

A estrutura eletrônica para o diamante obtida a partir desse número mínimo de funções em cada célula, calculada ao longo da direção  $\Lambda$  e  $\Delta$  (direções (1 1 1) e (1 0 0) respectivamente na zona de Brillouin) é mostrada na Figura 10. Este resultado pode ser agora comparado com

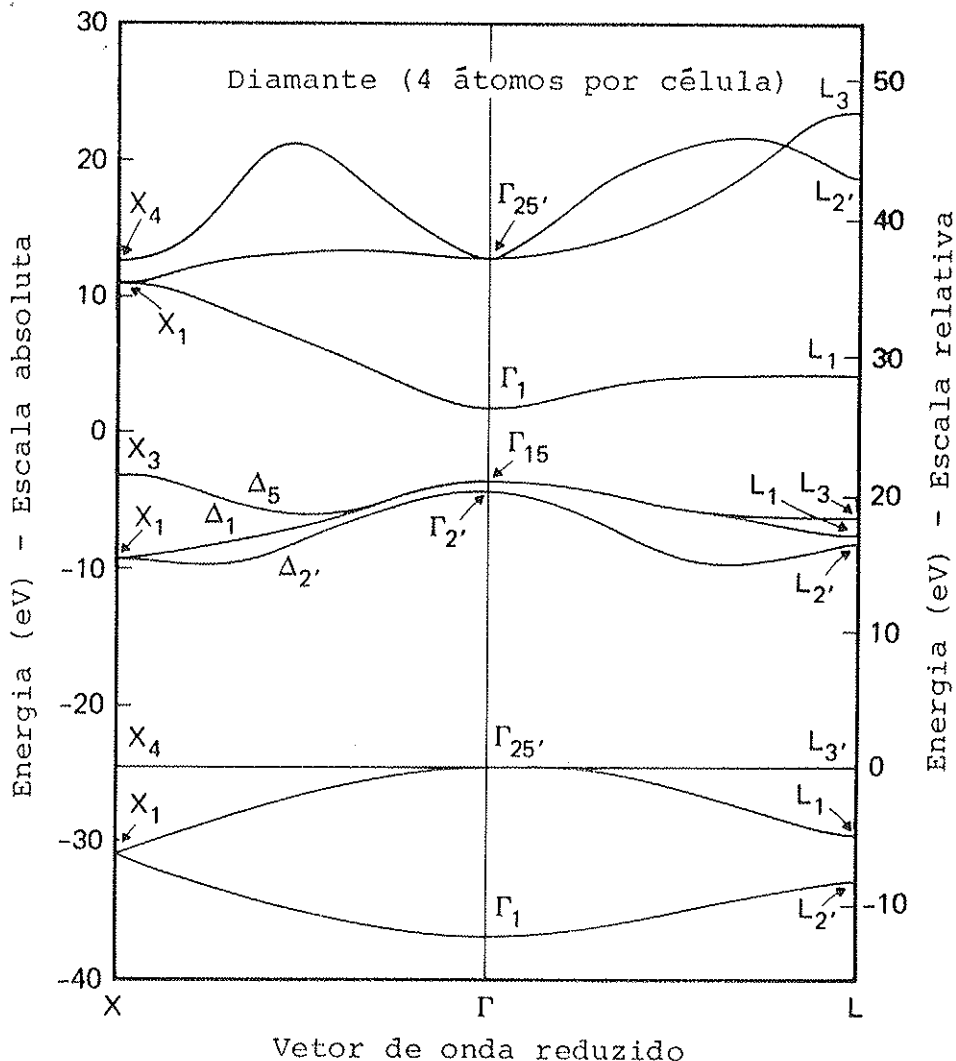


Figura 10 - Bandas de Energia do Diamante: Condições de Contorno Satisfeitas nos Centros das Faces Hexagonais dos Poliedros Atômicos (quatro "átomos" por célula primitiva).

aquele análogo obtido por Kimball para o diamante com dois átomos na célula unitária (Figura 3). A inclusão das funções d e f e das vacâncias intersticiais movem as bandas de condução de encontro as bandas de valência. O gap direto obtido por Kimball,  $3.1 \text{ Ry}$ , é reduzido para aproximadamente  $1.5 \text{ Ry}$ . Entretanto, o nível  $\Gamma_{15}$  deve se localizar abaixo do nível  $\Gamma_2$ , e  $L_3$  deve estar abaixo de  $L_2$ . Além disso, as bandas que se estendem de  $\Gamma_{25}$  para  $X_4$  e  $L_3$  não apresentam praticamente nenhuma dispersão. A inclusão de funções até  $\ell = 3$  na expansão celular, não é suficiente para assegurar a convergência dos níveis de energia neste problema, devendo portanto esta solução que apresentamos ser melhorada através da inclusão de mais funções na expansão da função de onda e, conseqüentemente mais pontos para satisfazer as condições de contorno devem ser escolhidos sobre as faces dos poliedros atômicos.

De certa forma, já esperávamos que o valor máximo  $\ell = 3$  (funções f) não fôsse suficiente para uma realística descrição dos estados eletrônicos no diamante, mesmo com a presença das vacâncias. Todavia, a solução do problema apresentada por Kimball e a solução do problema análogo que apresentamos para quatro "átomos" por célula unitária, sugerem uma simples e atraente aplicação do método celular para a determinação dos estados eletrônicos de semicondutores amorfos coordenados tetraedricamente<sup>(37)</sup>.

O cálculo das bandas de energia do diamante usando os centros de faces hexagonais para satisfazer as condições de contorno (problema de Kimball e seu análogo em 4 "átomos" por célula unitária) é bastante simples. Podemos, para vetores de onda de alta simetria na zona de Brillouin, obter os níveis de energia analiticamente. Diagonalizando em blocos as matrizes celulares ( $8 \times 8$ ) (dois átomos por célula) e ( $32 \times 32$ ) (quatro átomos por célula), obtemos as condições em que os determinantes correspondentes se anulam. Estas condições são expressas em termos dos valores das derivadas logarítmicas das funções radiais ( $s'/s$ ,  $p'/p$ , ...) no centro da face hexagonal. Na Tabela III, apresentamos alguns níveis de energia e as condições correspondentes a serem satisfeitas pelas funções radiais nos dois casos estudados: diamante com dois e quatro "átomos" por célula primitiva. Vamos nos referir a esta tabela quando apresentarmos a conclusão deste trabalho.

TABELA III. Condições Satisfeitas pela parte Radial das Funções de Onda no Centro da Face Hexagonal  
(Dois e quatro "átomos" por célula unitária)

NÍVEL DE ENERGIA	SOLUÇÃO DE KIMBALL	NÚMERO MÍNIMO DE FUNÇÕES (quatro "átomos")
$\Gamma_1$	$\frac{s'_c}{s_c} = 0$	$\frac{s_c}{s'_c} + \frac{f_c}{f'_c} + \frac{s_v}{s'_v} + \frac{f_v}{f'_v} = 0$
$\Gamma_{2'}$	$\frac{s_c}{s'_c} = 0$	$\frac{s'_c}{s_c} + \frac{f'_c}{f_c} + \frac{s'_v}{s_v} + \frac{f'_v}{f_v} = 0$
$\Gamma_{25'} , X_4$	$\frac{p'_c}{p_c} = 0$	$\frac{p_c}{p'_c} + \frac{d_c}{d'_c} + \frac{p_v}{p'_v} + \frac{d_v}{d'_v} = 0$
$\Gamma_{15} , X_3$	$\frac{p_c}{p'_c} = 0$	$\frac{p'_c}{p_c} + \frac{d'_c}{d_c} + \frac{p'_v}{p_v} + \frac{d'_v}{d_v} = 0$

Subscrito c refere-se ao carbono

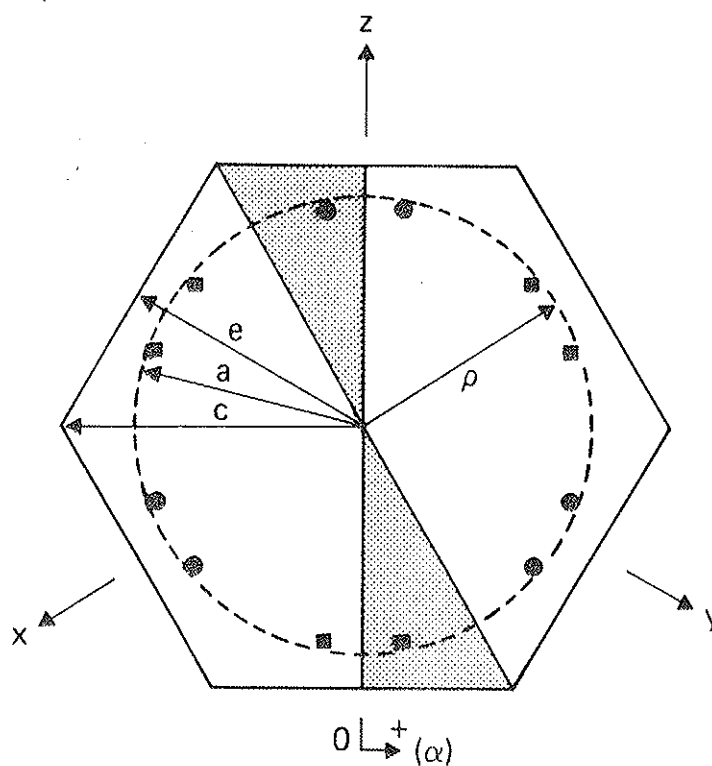
Subscrito v refere-se à vacância.

### III-3. Solução do Problema Geral: Extensão da Solução obtida com um número mínimo de harmônicas esféricas na expansão celular

Devemos agora aumentar o número de funções de base na expansão celular. A inclusão de mais funções na expansão requer mais pontos sobre a superfície dos poliedros atômicos onde satisfaremos as condições de contorno. Para a solução do problema geral, é necessário tomar pontos sobre as superfícies das células que se relacionem entre si por simetria ditada pelo grupo  $O_h^7$  do diamante, e também sejam apropriados para satisfazer as correspondentes condições de Bloch e de continuidade da função de onda e da componente normal do seu gradiente. O procedimento para gerar padrões de pontos com estas propriedades já foi descrito na secção II-3 deste trabalho. Em geral, cada ponto em uma face hexagonal se associará a 384 outros pontos, sendo 96 pontos em cada par de células. Assim,

todas as faces hexagonais dos poliedros atômicos terão em geral 12 pontos. Na Figura 11 mostramos este padrão geral de pontos em uma face hexagonal. 6 pontos (círculos) vem das exigências da simetria  $O_h^7$  e 6 outros (quadrados) vem das condições de Bloch e de continuidade. Satisfazendo as condições de contorno sobre as linhas de simetria das faces hexagonais, podemos reduzir o número total de pontos no padrão geral.

Comparando as figuras 4 e 11 verificamos que a linha "c" (ou "e") na face hexagonal para quatro "átomos" por célula unitária, é metade da linha "c" (ou "e") na face hexagonal para dois átomos por célula unitária.



$$e = \frac{1}{8} \sqrt{2} a_L = 0.153 a_L$$

$$a = 0.117 a_L$$

$$c = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{3}{2}} a_L = 0.176 a_L$$

$$a_L = 3.5597 \text{ \AA} \text{ (Constante da rede)}$$

Figura 11 - Face Hexagonal do Poliedro Atômico - Diamante

(Quatro "átomos" por célula unitária)

"a" é o raio do círculo de intersecção das esferas de mesmo volume que os poliedros atômicos.

É sempre conveniente o uso de funções simetrizadas (harmônicas da rede<sup>(48)</sup>) para construir o estado  $\psi$  do elétron. Como as condições de contorno devem ser satisfeitas exatamente, na maioria dos casos a expansão da função de onda do elétron em termos das harmônicas esféricas  $Y_{\ell m}$  não é completa em  $m$ . Para que a simetria dos níveis seja corretamente levada em conta, é necessário incluir na expansão apenas combinações entre as harmônicas esféricas  $Y_{\ell m}$  (para  $\ell$  fixo) com a simetria da rede. Se na expansão celular as componentes já são funções simetrizadas, esta tarefa é imediata.

Como fizemos na parte II deste trabalho, calcularemos os autovalores de energia associados aos pontos  $\Gamma$  e  $X$  na zona de Brillouin por serem pontos de alta simetria. Desta forma, podemos simplificar o trabalho usando teoria de grupos para estudar cada nível isoladamente.

Para o estudo dos níveis de energia correspondentes aos pontos  $\Gamma$  e  $X$ , podemos definir áreas irredutíveis (região ashuriana na Figura 11) onde escolher os pontos para satisfazer as condições de contorno. Para que a simetria de cada nível seja levada em conta corretamente, é necessário que estes pontos sejam escolhidos aos pares na região irredutível. São os pontos que na parte II deste trabalho chamamos de conjugados e denotamos por  $P$  e  $P_c$ . Estes pontos estão relacionados pela operação de inversão em relação ao centro da face hexagonal onde os mesmos se localizam.

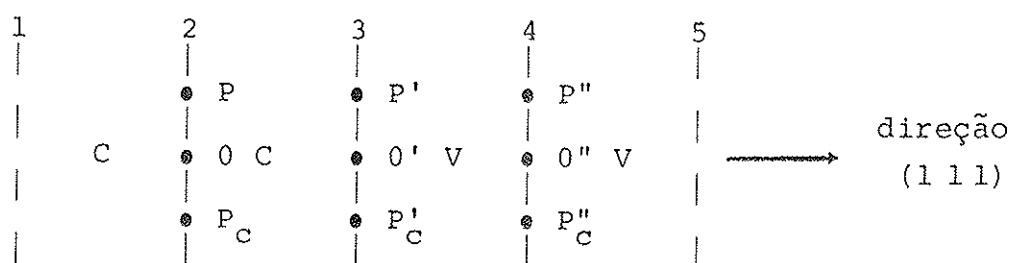
Para a construção das funções simetrizadas usamos, como na parte II, as tabelas de Altmann e Cracknell<sup>(48)</sup>. Usando funções que se transformam de acordo com as representações irredutíveis do grupo de simetria dos vetores de onda  $\Gamma$  e  $X$ , estudamos o comportamento dos diferentes níveis de energia como função da posição dos pontos na região irredutível e como função do valor  $\ell_{\max}$  na expansão celular. Movendo os pontos onde satisfazemos as condições de contorno na região irredutível, estudamos a sensibilidade dos níveis de energia para diferentes  $\ell_{\max}$  na expansão celular. É interessante observar que para quatro átomos por célula unitária, os pontos onde satisfazemos as condições de contorno podem ser escolhidos todos com o mesmo raio  $\rho/a$  (ver Figura 11). Para um dado  $\ell_{\max}$ , o número de pontos em cada face hexagonal para satisfazer as condições de contorno, quando temos quatro átomos por célula, é menor que o número necessário de pontos quando são dois os átomos em cada célula primitiva.

Podemos agora generalizar o procedimento (equações (4)) para separar as soluções simétricas e antisimétricas com relação ao



centro de inversão da r $\tilde{e}$ de CFC no diamante. Soluções que são simétricas ou antisimétricas com relação ao ponto médio entre os dois átomos no diamante (dois átomos por célula) podem ser obtidas conhecendo-se a função de onda em apenas uma célula. Quando temos quatro "átomos" por célula (dois carbonos e duas vacâncias) tais soluções podem ser obtidas separadamente (simétrica ou antisimétrica) conhecendo-se a autofunção em duas células, uma correspondente a um carbono e outra correspondente a uma vacância.

Para obtenção dos níveis de energia em  $\Gamma$  e X as regiões irreduzíveis podem ser escolhidas nas cinco faces hexagonais perpendiculares à direção (1 1 1). Por exemplo, escolhendo pares de pontos conjugados nestas cinco faces e dentro de cada célula expansão celular formada por n funções que se transformam de acordo com a representação irreduzível unidimensional  $A_1$  do grupo  $T_d$ , obtemos automaticamente, com uma matriz (2n x 2n), os níveis  $\Gamma_1$  (simétrico) e  $\Gamma_2$  (antisimétrico). Como dissemos, estes níveis podem ser obtidos separadamente usando apenas três destas faces hexagonais através de duas matrizes (n x n). Duas destas faces limitam ao longo da direção (1 1 1) a semi-célula "Carbono-Vacância" e uma é comum entre estas duas células atômicas. No esquema abaixo mostramos as cinco faces hexagonais perpendiculares à direção (1 1 1).



Considerando então a semi-célula Carbono-Vacância obtemos o nível  $\Gamma_1$  e  $\Gamma_2$ , usando as seguintes condições de contorno

$$\begin{aligned}
 \psi_C(P) &= \epsilon \psi_C(P_C) \\
 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi_C(P) &= -\epsilon \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi_C(P_C)
 \end{aligned}
 \tag{a}$$

$$\begin{aligned}
 \psi_V(P'') &= \epsilon \psi_V(P''_C) \\
 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi_V(P'') &= -\epsilon \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi_V(P''_C)
 \end{aligned}
 \tag{b} \tag{7}$$

$$\begin{aligned}
 (c) \quad \psi_C(P') &= \psi_V(P') \\
 \psi_C(P'_C) &= \psi_V(P'_C) \\
 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi_C(P') &= \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi_V(P') \\
 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi_C(P'_C) &= \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi_V(P'_C)
 \end{aligned}$$

onde  $\epsilon = 1$  ( $-1$ ) para a solução simétrica ( $\Gamma_1$ ) (antisimétrica  $\Gamma_2$ ).  $\psi_C$  e  $\psi_V$  são expansões celulares dentro da célula do carbono e da vacância respectivamente, em termos de funções que se transformam de acordo com a representação irredutível  $A_1$  do grupo de simetria  $T_d$ .  $P$ ,  $P_C$ ,  $P'$  ... etc são os pares de pontos conjugados onde satisfazemos as condições celulares de contorno.

As equações (7) são a extensão das equações (4) quando introduzimos na rede do diamante as duas vacâncias. Se as autofunções são simétricas e antisimétricas com relação ao ponto médio entre os dois átomos de carbono, o conhecimento das mesmas em duas células, uma envolvendo carbono e outra envolvendo uma vacância, implica no conhecimento das mesmas no cristal todo.

Se os centros das faces hexagonais forem usados para satisfazer as condições de contorno, as equações (7) se particularizam da seguinte maneira para obtenção do nível antisimétrico  $\Gamma_2$ ,

$$\begin{aligned}
 (a) \quad \psi_C(0) &= 0 && \text{"anti-bonding states" entre os carbonos)} \\
 (b) \quad \psi_V(0'') &= 0 && \text{"anti-bonding states" entre as vacâncias)} \\
 (c) \quad \psi_C(0') &= \psi_V(0') && \text{(continuidade entre a função e a componente normal do seu gradiente através da face comum carbono-vacância)} \\
 \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi_C(0') &= \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \psi_V(0') &&
 \end{aligned}$$

Usando a equação (7) (e (4)) quando fôr possível, facilitamos o cálculo do determinante da matriz celular, tornando-se também desnecessário o cálculo dos autovetores para identificar a simetria dos níveis.

Resultados para os níveis  $\Gamma_{15}$  e  $\Gamma_{25'}$  (gap direto)

Os resultados de nosso estudo da convergência dos níveis  $\Gamma_{15}$  e  $\Gamma_{25'}$ , são mostrados nas Figuras 12 e 13. Como em outros gráficos que apresentamos, as ordenadas dão as energias correspondentes às soluções encontradas e as abscissas as posições dos pontos escolhidos para satisfazer as condições de contorno. Nestes gráficos " $\rho/a$ " representa o raio destes pontos na região irredutível (em unidades de  $a$ . Ver Fig.11). Para  $\ell_{\max} = 4$  usamos um par de pontos, para  $\ell_{\max} = 6$  dois pares e para  $\ell_{\max} = 8$  três pares.

A região em que estamos escolhendo os pontos para satisfazer as condições de contorno, é um segmento circular sobre a área irredutível. Variando o raio  $\rho/a$  desses segmentos, apresentamos nas Figuras 12 e 13 o comportamento dos níveis  $\Gamma_{15}$  e  $\Gamma_{25'}$ , para diferentes valores de  $\ell_{\max}$  na expansão celular.

Estes níveis requerem o valor  $\ell_{\max} = 8$  para convergência. Em geral, constatamos que os valores de  $\ell_{\max}$  para convergência dos níveis de energia são aproximadamente os mesmos para quatro e dois "átomos" por célula unitária. Como vemos nas Figuras 12 e 13, para valores de  $\ell_{\max}$  menores que 8, os níveis são sensíveis à posição dos pontos, onde satisfazer as condições de contorno. Todavia, constatamos que para valores de  $\ell_{\max} \geq 8$  os autovalores de energia são praticamente insensíveis à posição dos pontos sobre as faces hexagonais dos poliedros atômicos.

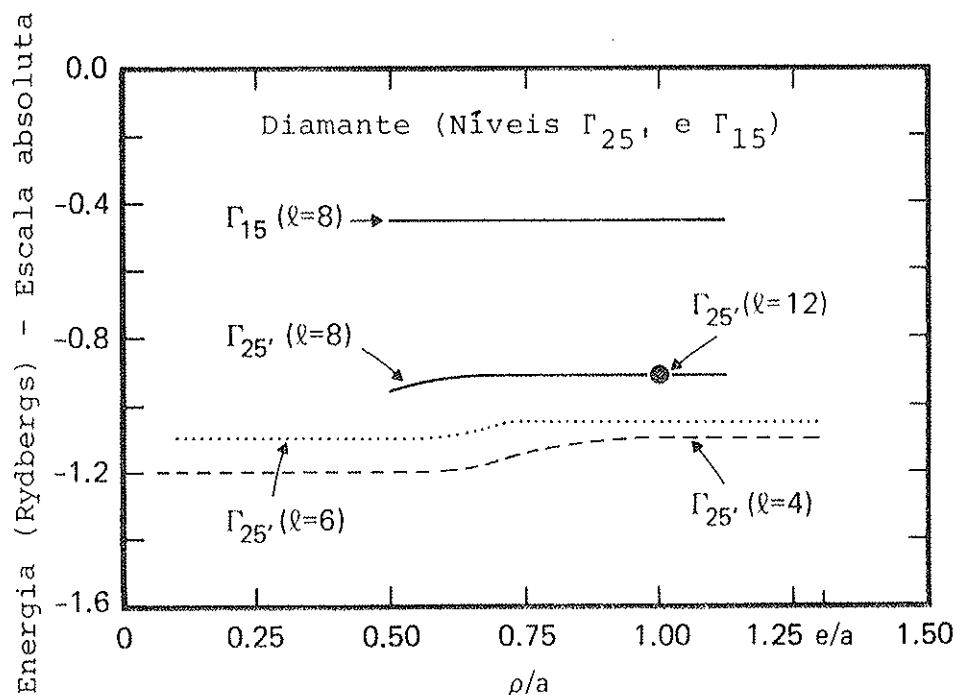


Figura 12 - Níveis  $\Gamma_{25'}$  e  $\Gamma_{15}$  como função de  $\ell$  e das posições dos pontos na região irredutível.

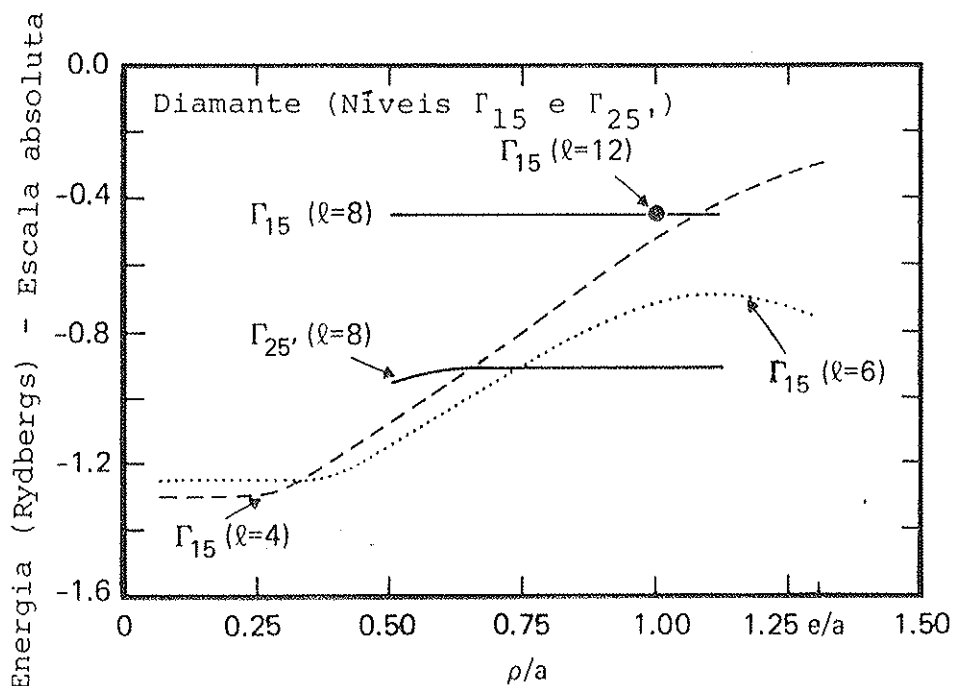


Figura 13 - Níveis  $\Gamma_{15}$  e  $\Gamma_{25}'$ , como função de  $\ell$  e das posições dos pontos na região irredutível.

Obtivemos os resultados para os níveis  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2'$ ,  $X_1$  e  $X_4$  através de expansões celulares que incluem harmônicas esféricas de ordem até 12. Vamos apresentar apenas os resultados convergentes obtidos para estes níveis.

Na Tabela IV apresentamos os resultados para os autovalores de energia dos elétrons no diamante com quatro "átomos" por célula unitária. Para compararmos as soluções, incluímos na Tabela IV os resultados que obtivemos pelo método celular com dois átomos por célula unitária, os que obtivemos pelo método OPW<sup>(40)</sup> e os resultados experimentais<sup>(42)</sup>.

TABELA IV. Comparação entre os Modelos OPW e Celular para o Cálculo de Bandas - Diamante (Dois e quatro "átomos" por célula unitária)

( Todas as energias em eV )

NÍVEIS	CELULAR (Dois átomos por célula unitária)	CELULAR (Quatro átomos por célula unitária)	OPW	Exper.
$\Gamma_{25'v} - \Gamma_{1v}$	24.76	21.90	22.34	23
$\Gamma_{15c} - \Gamma_{25'v}$	6.80	6.26	6.53	7.3
$\Gamma_{2'c} - \Gamma_{25'v}$	16.32	19.73	12.03	
$X_{1c} - \Gamma_{25'v}$	1.08	4.90	5.05	
$X_{1c} - X_{4v}$	15.64	13.60	11.17	12.2
$X_{4v} - X_{1v}$	4.08	5.44	7.35	

Subscritos v e c significam bandas de valência e condução, respectivamente.

#### III-4. Discussão

Podemos resumir as conclusões da terceira parte de nosso trabalho nos seguintes itens:

- 1 - Generalizamos a aplicação do método celular de Slater para estruturas cúbicas de face centrada com quatro átomos por célula primitiva.
- 2 - Introduzindo duas vacâncias intersticiais na rede do diamante, efetuamos o estudo da convergência dos autovalores de energia. Estes autovalores foram estudados como função da ordem da harmônica esférica de maior ordem na expansão celular ( $\ell_{\max}$ ) e como função da posição dos pontos onde satisfazemos as condições de contorno, sobre as superfícies das células. Concluimos que os níveis de energia associados aos pontos  $\Gamma$  e X na zona de Brillouin convergem. O valor de  $\ell_{\max}$  necessário para conver-

gência é aproximadamente o mesmo encontrado quando consideramos o diamante com dois átomos por célula unitária.

- 3 - Uma vez atingida a convergência, os níveis de energia são praticamente insensíveis à posição dos pontos onde satisfazer as condições de contorno sobre as superfícies das células. Estes pontos podem ser agrupados em circunferências sobre cada uma das faces hexagonais.
- 4 - É consequência do item 3 e da Tabela IV que os níveis de energia do diamante podem ser obtidos satisfatoriamente satisfazendo as condições de contorno em uma região limitada da célula atômica de Wigner-Seitz. Esta região limitada pode ser uma circunferência qualquer em cada face hexagonal do poliedro atômico. O que esta parte de nosso trabalho revela, é que se substituímos as células atômicas de Wigner-Seitz por esferas de volume equivalente e satisfizemos as condições celulares de contorno sobre as circunferências resultantes das intersecções destas esferas, obteremos aceitável descrição dos estados eletrônicos .. (desde que seja usado um número suficiente de harmônicas esféricas na expansão celular para assegurar a convergência dos níveis).
- 5 - O método OPW<sup>(40)</sup> que usamos neste trabalho para comparar com o método celular, leva em conta contribuições oriundas da parte não esférica do potencial cristalino. Como era de se esperar, a inclusão das esferas vagas na rede do diamante, melhora os valores dos níveis de energia quando comparados com os obtidos pelo método OPW. Da Tabela IV podemos portanto concluir que a parte não esférica do potencial (quando temos dois átomos por célula primitiva) parece não ser importante para os níveis correspondentes ao ponto  $\Gamma$ . Entretanto, parece afetar os resultados correspondentes ao ponto  $X$ . Esperamos portanto, que o trabalho necessário para incluir as correções devidas a parte não esférica do potencial dentro das células para o diamante, seja bastante simplificado quando introduzimos na rede as vacâncias intersticiais.

#### IV. CONCLUSÃO

Nossos resultados mostram o sucesso do método celular aplicado a estruturas abertas como a do diamante. Acreditamos que a principal dificuldade encontrada por outros autores no passado em aplicar com sucesso o método celular estava no uso de uma expansão inadequada para a função de onda do elétron. Usando conjuntos isolados de pontos sobre as superfícies das células atômicas do diamante para satisfazer as condições de contorno, concluímos que a expansão celular deve incluir harmônicas esféricas de ordem 7 ou 8 para obter-se níveis de energia convergentes correspondentes ao centro da zona,  $\Gamma$ . Para os pontos X e L na zona de Brillouin a expansão celular deve incluir harmônicas esféricas de ordem até 12 para obter-se convergência.

A interessante descoberta que fizemos é que a estrutura eletrônica determinada pelo método celular, se torna relativamente insensível ao número e localização dos pontos onde satisfazemos as condições de contorno nas superfícies das células, desde que seja usado um número suficiente de harmônicas esféricas na expansão celular para assegurar a convergência. Quando usamos dois átomos de carbono e duas vacâncias intersticiais para formar a estrutura do diamante, as bandas de energia podem ser obtidas impondo condições celulares de contorno às funções de onda em apenas uma circunferência sobre cada face hexagonal da célula atômica de Wigner-Seitz. O raio desta circunferência pode ser qualquer. De certa forma, mostramos não ser de toda errada a idéia usada no passado de satisfazer as condições de contorno sobre a circunferência resultante da intersecção das esferas de volume equivalente ao dos poliedros atômicos (raio  $\rho = a$  nas Figuras 4 e 11). Evidentemente, esta descoberta é fundamental para o desenvolvimento do método celular e de sua relação com outros métodos. Por exemplo, este resultado deve ser explorado em conexão com as versões não muffin-tin dos métodos APW e KKR.

Acreditamos que nossa pesquisa irá trazer mais entendimento para o estudo da estrutura eletrônica de cristais simples (de 1 até 4 átomos por célula unitária). Trabalhos futuros nesta área, dirão da flexibilidade do método para aplicação em diferentes tipos de estruturas (metais, semicondutores, etc.).

Como salientamos na introdução deste trabalho, gostaríamos de explorar nossos resultados no sentido de se construir um método simples para ambiciosas aplicações, como por exemplo, o cálculo

de bandas de energia em cristais complexos (com muitos átomos por célula unitária). Entretanto, mostramos que se formos rigorosos no que se relaciona com a convergência dos níveis de energia, perdemos muito da simplicidade desejada. O uso de expansões celulares com harmônicas esféricas de ordem de 7 até 12 não coloca o método celular em melhor posição que os outros métodos diretos em termos de "simplicidade". Entretanto, nossos resultados podem nos levar a uma descoberta interessante. Consideremos por exemplo o conceito do "ponto de Baldereschi" (50). A idéia aqui é que certas quantidades físicas, tais como a densidade de carga do cristal, pode ser determinada com alta precisão considerando apenas um número limitado de pontos cuidadosamente escolhidos na zona de Brillouin, ao invés de considerar um grande número de pontos uniforme, e densamente distribuídos através de toda a zona reduzida. Se é realmente possível encontrar este conjunto de pontos, então as bandas de energia poderiam ser calculadas autoconsistentemente muito mais rapidamente e de uma forma mais simples que a usada atualmente. Estudos recentes sugerem que estes pontos podem de fato serem encontrados e que seu uso representa uma apreciável simplificação. A existência e eficácia destes "pontos de Baldereschi" proverá futuras compreensões no estudo das estruturas eletrônicas dos materiais.

Em nosso trabalho obtivemos as bandas de energia do diamante satisfatoriamente apenas levando em conta uma região limitada das superfícies dos poliedros atômicos ao invés de considerar (como Altmann e colaboradores, por exemplo (17)) uma distribuição densa e uniforme de pontos cobrindo toda a superfície das células atômicas. Entender como as propriedades dos pontos de Baldereschi na zona de Brillouin se refletem no espaço direto e como relacionar o que obtivemos até agora com o método celular, com o resultado obtido por este autor, são objetos de interessante pesquisa. Estes estudos provavelmente fornecerão as simplificações que estamos procurando. O que fizemos até agora representa um primeiro passo nesta direção.

Como salientamos na introdução deste trabalho, nossos resultados sugerem uma aplicação do método celular a semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados. Esta aplicação está relacionada com o antigo cálculo das bandas de energia do diamante feito por Hall (37). Este modelo tem sido usado com sucesso para semicondutores amorfos tetraedricamente coordenados apesar de não ser suficientemente realístico para produzir bandas de energia satisfatórias para o diamante. Se considerarmos as bandas de energia do diamante ob



tidas por Kimball (dois átomos por célula - Fig. 3) e aquelas obtidas por nós (quatro "átomos" por célula - Fig. 11 e Tabela III) observamos que os resultados não são satisfatórios. Todavia, se as derivadas logarítmicas  $s'/s$  ,  $p'/p$  , etc. são parametrizadas convenientemente, podemos ajustar os níveis de energia obtidos com aqueles experimentais. Este modelo semi-empírico, no caso de dois ou quatro "átomos" por célula unitária, seria tão bom quanto aquele de Hall. Modelos desta natureza produzem considerável entendimento nos estudos destes semicondutores amorfos. Tais estudos só seriam possíveis com base em modelos semi-empíricos, simplificados, como estes.

APÊNDICE

Alguns resultados do estudo da convergência dos níveis de energia para os pontos X e L da zona de Brillouin. (Dois átomos por célula unitária.) (Os significados de  $\rho/a$  e  $(\alpha, \alpha_c)$  estão descritos no texto e mostrados na Figura 4.)

TABELA A1. Estudo da Convergência do Nível  $X_1$

$\ell_{\max}$	Dimensão da matriz	Padrão de Pontos		$X_1$ (Ry)
		$\rho/a$	$(\alpha, \alpha_c)$ graus	
8	24	1.35	-120,60	-1.00
		1.35	-112.5,67.5	-2.20
		1.35	-105,75	
		1.35	- 97.5,82.5	
		1.25	-120,60	
		1.25	-112.5,67.5	
9	28	1.35	-120,60	-1.10
		1.35	-112.5,67.5	-2.40
		1.35	-105,75	
		1.25	-120,60	
		1.25	-112.5,67.5	
		1.0	-105,75	
12	44	1.35	-120,60	-1.10
		1.35	-112.5,67.5	-2.45
		1.35	-105,75	
		1.25	-120,60	
		1.25	-112.5,67.5	
		1.0	-120,60	
		1.0	-112.5,67.5	
		1.0	-105,75	
		0.75	-120,60	
		0.75	-105,75	

TABELA A2. Resultado para o Nível  $X_4$  (Convergente)

$l_{\max}$	Dimensão da matriz	Padrão de Pontos		$X_4$ (Ry)
		$\rho/a$	$(\alpha, \alpha_c)$ graus	
8	20	1.35	-120,60	-2.15
		1.35	-112.5,67.5	
		1.35	-105,75	
		1.25	-120,60	
		1.25	-112.5,67.5	
		1.25	-105,75	
		1.0	-120,60	
		1.0	-112.5,67.5	
		1.0	-105,75	
		0.75	-120,60	

TABELA A3. Estudo da Convergência do Nível  $X_3$

$l_{max}$	Dimensão da matriz	Padrão de Pontos		$X_3$ (Ry)
		$\rho/a$	$(\alpha, \alpha_c)$ graus	
8	12	1.35	-120,60	-0.55
		1.35	-112.5,67.5	
		1.35	-105,75	
		1.25	-120,60	
		1.25	-112.5,67.5	
		1.25	-105,75	
8	12	1.25	-120,60	-0.50
		1.25	-112.5,67.5	
		1.25	-105,75	
		1.0	-120,60	
		1.0	-112.5,67.5	
		1.0	-105,75	
9	14	1.35	-120,60	-0.45
		1.35	-112.5,67.5	
		1.35	-105,75	
		1.25	-120,60	
		1.25	-112.5,67.5	
		1.25	-105,75	
		1.0	-120,60	
9	14	1.25	-120,60	-0.50
		1.25	-112.5,67.5	
		1.25	-105,75	
		1.0	-120,60	
		1.0	-112.5,67.5	
		1.0	-105,75	
		0.75	-120,60	

TABELA A4. Resultados para os Níveis  $L_1$  e  $L_2$ , (Convergentes)

$l_{\max}$	Dimensão da matriz	Padrão de Pontos		$L_1$ (Ry)	$L_2$ , (Ry)
		$\rho/a$	$(\alpha, \alpha_c)$ graus		
9	40	1.35	180,0	-0.80	0.20
		1.25	-172.5,7.5	-2.65	-2.85
		1.0	-165,15		
		0.75	180,0		
		0.25	-172.5,7.5		

TABELA A5. Resultados para o Nível  $L_3$ , (Convergente)

$l_{\max}$	Dimensão da matriz	Padrão de pontos		$L_3$ , (Ry)
		$\rho/a$	$(\alpha, \alpha_c)$ graus	
9	40	1.35	180,0	-2.00
		1.35	-172.5,7.5	
		1.35	-165,15	
		1.25	180,0	
		1.25	-172.5,7.5	
9	40	1.0	180,0	-2.00
		1.0	-172.5,7.5	
		0.75	180,0	
		0.75	-162,18	
		0.25	-172.5,7.5	

## DETALHES SOBRE AS APLICAÇÕES DAS CONDIÇÕES CELULARES DE CONTORNO

Daremos uma breve descrição de como efetuamos os cálculos das bandas de energia do diamante pelo método celular. A obtenção do potencial celular através da média esférica dos potenciais dos átomos no cristal e a integração da equação de Schroedinger para a parte radial da função de onda foram feitas usando as técnicas usuais já bem conhecidas. Por esta razão não as descreveremos. Vamos nos limitar a descrever como obtivemos os autovalores de energia dos elétrons no cristal.

Inicialmente construímos os pontos para a aplicação das condições celulares de contorno de acordo com o padrão mostrado nas Figuras 4 ou 11. Localizado um ponto na face hexagonal da primeira célula atômica, a partir de um valor de  $\rho/a$  e  $\alpha$  (ver Figura 4), construímos 24 pontos, 6 em cada face hexagonal da primeira célula. Usamos para isto representações para os operadores de simetria do grupo tetraédrico  $T_d$ . As matrizes resultantes são aplicadas ao vetor posição do ponto inicial gerando todos os outros. Aplicando operação de inversão a cada ponto na face hexagonal em relação ao seu centro construímos mais 24 pontos. Cada ponto em uma face hexagonal da primeira célula, determina um outro na segunda célula em uma face hexagonal paralela, através de uma translação de um vetor da rede. Portanto, construímos os outros 48 pontos na segunda célula adicionando vetores da rede (para a interface entre duas células adicionamos o vetor nulo). Como resultado deste procedimento, criamos 96 pontos que são conhecidos através de suas coordenadas.

É conveniente gerar os pontos usando coordenadas cartesianas. Os pontos na segunda célula devem ser referidos ao seu centro, assim sendo devemos para eles mudar o sistema de coordenadas. O vetor posição do centro da segunda célula em relação a um sistema de coordenadas cartesianas centrado na primeira célula tem componentes  $(\frac{a_L}{4}, \frac{a_L}{4}, \frac{a_L}{4})$ , onde  $a_L$  é a constante da rede. Os sistemas de coordenadas cartesianas centrados nas duas células tem eixos correspondentes paralelos e de mesmo sentido.

O versor normal  $\vec{n}$  é sempre definido na primeira célula tendo as seguintes direções para as quatro faces hexagonais: ....  $(111)$ ,  $(1,-1,-1)$ ,  $(-1,1,-1)$  e  $(-1,-1,1)$ .

O vetor de onda do elétron  $\vec{k}$  é conhecido através de suas componentes cartesianas em relação ao mesmo sistema em que conhecemos as componentes dos vetores da rede,  $\vec{R}$ . Assim, o fator de

fase  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}$  é calculado para cada par de faces hexagonais paralelas.

Para a construção dos elementos da matriz celular, devemos conhecer os valores das harmônicas esféricas nos pontos escolhidos nas faces das células. Montamos um programa que constroi por recorrência as harmônicas esféricas,  $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$  até a ordem  $\ell$  que desejamos.

Expressando os vetores posição dos pontos escolhidos em termos de suas coordenadas esféricas  $(r, \theta, \phi)$  calculamos os termos

$$R_{E, \ell}^A(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad \text{para a primeira célula, e}$$

$$R_{E, \ell}^B(r') Y_{\ell m}(\theta', \phi') \quad \text{para a segunda célula.}$$

(coordenadas com linhas se referem a um sistema centrado na segunda célula)

O gradiente da função de onda do eletron é expresso como

$$\begin{aligned} \nabla\psi &= \nabla \left( \sum_{\ell m} C_{\ell m} R_{E, \ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi) \right) = \\ &= \sum_{\ell m} C_{\ell m} \left( Y_{\ell m}(\theta, \phi) \frac{\partial R_{E, \ell}(r)}{\partial r} \vec{r}_0 + \frac{R_{E, \ell}(r)}{r} \frac{\partial Y_{\ell m}(\theta, \phi)}{\partial \theta} \vec{\theta}_0 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{R_{E, \ell}(r)}{r \sin \theta} \frac{\partial Y_{\ell m}(\theta, \phi)}{\partial \phi} \vec{\phi}_0 \right) \end{aligned}$$

onde  $\vec{r}_0$ ,  $\vec{\theta}_0$  e  $\vec{\phi}_0$  são os versores associados às variáveis  $r$ ,  $\theta$  e  $\phi$  respectivamente em um sistema de coordenadas esféricas. Se nos referirmos a um ponto sobre a superfície da primeira célula com coordenadas  $(r, \theta, \phi)$  teremos as seguintes componentes cartezianas para os versores  $\vec{r}_0$ ,  $\vec{\theta}_0$  e  $\vec{\phi}_0$

$$\vec{r}_0 \equiv (\sin\theta \cos\phi, \sin\theta \sin\phi, \cos\theta)$$

$$\vec{\theta}_0 \equiv (\cos\theta \cos\phi, \cos\theta \sin\phi, -\sin\theta)$$

$$\vec{\phi}_0 \equiv (-\sin\phi, \cos\phi, 0)$$

Portanto, podemos calcular facilmente a componente normal do gradiente da função de onda  $\psi$  efetuando o produto escalar  $\vec{n}\cdot\nabla\psi$ . Em cada célula teremos produtos escalares do tipo  $\vec{n}\cdot\vec{r}_0$ ,  $\vec{n}\cdot\vec{\theta}_0$ ,  $\vec{n}\cdot\vec{\phi}_0$ , etc. que efetuamos através da soma dos produtos das respectivas componentes dos vetores.

Fatores de normalização das funções de onda são irrelevantes na determinação do autovalor de energia  $E$ , desde que aparecem multiplicando todas as linhas da matriz celular. Fator de normalização para uma componente qualquer da expansão,  $(R_{E,\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta, \phi))$  também é irrelevante pois aparece multiplicando todos os elementos de uma coluna na matriz celular.

Em geral a matriz celular é complexa, devendo ser procurado por tentativas o valor de energia  $E$  que anula a parte real e imaginária do determinante simultaneamente. É possível, entretanto, substituir as harmônicas esféricas usuais por harmônicas esféricas reais<sup>(48)</sup>. Quando isto é feito, para certos pontos da zona de Brillouin, como  $\Gamma$ ,  $X$  e  $L$  a matriz celular é real. Este fato pode ser explorado para reduzir o trabalho na avaliação dos determinantes.

Para esclarecer pontos sobre a escolha de fase nas definições das funções associadas de Legendre,  $P_{\ell}^m$ , vamos definir as harmônicas reais de Altmann e Cracknell<sup>(48)</sup>. Usamos combinações dessas harmônicas reais para construir funções simetrizadas.

$$Y_{\ell m}^C(\theta, \phi) = N_{\ell|m|} P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta) \cos|m|\phi ; 0 \leq m \leq \ell$$

$$Y_{\ell m}^S(\theta, \phi) = N_{\ell|m|} P_{\ell}^{|m|}(\cos\theta) \sin|m|\phi ; -1 \leq m \leq -\ell$$

onde

$$N_{\ell m} = \sqrt{\frac{(2\ell + 1)(\ell - |m|)!}{4\pi(\ell + |m|)!}} \times \begin{cases} 1, & |m| = 0 \\ \sqrt{2}, & |m| \neq 0 \end{cases}$$

e

$$P_{\ell}^{|m|}(x) = (1 - x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_{\ell}(x) ,$$

onde  $P_{\ell}(x)$  são os polinômios de Legendre.



REFERÊNCIAS

- 1 - J.C. Slater, Phys. Rev. 45, 794 (1934).
- 2 - E. Wigner e F. Seitz, Phys. Rev. 43, 804 (1933).
- 3 - E. Wigner e F. Seitz, Phys. Rev. 46, 509 (1934).
- 4 - G.E. Kimball, J. Chem. Phys. 3, 560 (1935).
- 5 - F.C. Von der Lage e H.A. Bethe, Phys. Rev. 71, 612 (1947).
- 6 - D.J. Howarth e H. Jones, Proc. Phys. Soc. A 65, 355 (1952).
- 7 - B. Schiff, Proc. Phys. Soc. A 67, 2 (1954).
- 8 - B. Schiff, Proc. Phys. Soc. A 68, 686 (1955).
- 9 - J.F. Mullaney, Phys. Rev. 66, 326 (1944).
- 10 - D.K. Holmes, Phys. Rev. 87, 782 (1952).
- 11 - E. Yamaka e T. Sugita, Phys. Rev. 90, 992 (1953).
- 12 - W. Shockley, Phys. Rev. 52, 866 (1937).
- 13 - W. Kohn, Phys. Rev. 87, 472 (1952).
- 14 - D.G. Bell, D.H. Hum, L. Pincherle, D.W. Sciama e P.M. Woodward, Proc. Roy. Soc. A 217, 71 (1953). Physica 20, 965 (1954).
- 15 - S.L. Altmann, Proc. Phys. Soc. A 244, 141, 153 (1958).
- 16 - S.L. Altmann e A.P. Cracknell, Proc. Phys. Soc. A 84, 761 (1964).
- 17 - S.L. Altmann e C.J. Bradley, Proc. Phys. Soc. 86, 915 (1965).
- 18 - S.L. Altmann, B.L. Davies e A.R. Harford, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 1, 1633 (1968).
- 19 - F. Herman, N.W. Dalton, T.R. Koehler, Computational Solid State Physics (Plenum Press) (1972) pag. 113.
- 20 - L. Ahrens, "Distribution of the Elements in our Planet" (McGraw-Hill, New York, 1965).
- 21 - A.E. Ringwood, Phys. Earth Planetary Interiors 3, 109 (1970).
- 22 - J.L. Amoros e M. Amoros, Molecular Crystals: Their Transforms and Diffuse Scattering (Wiley, New York, 1968).
- 23 - R. Foster, "Organic Charge - Transfer Complexes" (Academic Press, London, 1969).

- 24 - Para uma revisão recente e referências em geral ver:  
I.F. Shchegolev, Phys. Status Solidi 12 (a) 9 (1972).
- 25 - A.J. Epstein, S. Etemad, A.F. Garito e A.J. Heeger, Phys. Rev. B 5, 952 (1972).
- 26 - J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka Jr., e J.H. Perlstein, J. Amer. Chem. Soc. 95, 948 (1973).
- 27 - L.B. Coleman, J.J. Cohen, D.J. Sandman, F.G. Yamagishi, A.F. Garito e A.J. Heeger, Solid State Commun. 12, 1125 (1973); e muitas publicações subsequentes.
- 28 - N.F. Mott, Adv. Phys. 16, 49 (1967); Phil. Mag. 17, 1259 (1968); Comments Solid State Phys. 3, 123 (1970/71).
- 29 - N.F. Mott, editor, "Amorphous and Liquid Semiconductors" (North-Holland, Amsterdam, 1970).
- 30 - J. Tauc, editor, "Amorphous and Liquid Semiconductors" (Plenum Press, New York, 1971).
- 31 - H. Ehrenreich e D. Turnbull, Comments Solid State Phys. 3, 75 (1970).
- 32 - J. Hori, "Spectral Properties of Disordered Chams and Lattices" (Pergamon Press, Oxford, 1968).
- 33 - J.M. Ziman, J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) 1, 1532 (1968); J. Phys. C (Solid State Phys.) 2, 1230, 1704 (1969).
- 34 - P.A. Egelstaff, "An Introduction to the Liquid State" (Academic Press, London, 1967).
- 35 - N.H. March, "Liquid Metals" (Pergamon Press, Oxford, 1968).
- 36 - P.G. De Gennes, Comments Solid State Phys. 1, 213 (1969).
- 37 - F. Herman, A.D. McLean e R.K. Nesbet, "Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids" (Plenum Press, New York - London, 1973) p. 259.
- 38 - R.P. Messmer e G.D. Watkins, Phys. Rev. Letters 25, 656 (1970); G.D. Watkins, R.P. Messmer, C. Weigel, D. Peak e J.W. Corbett, Phys. Rev. Letters 27, 1573 (1971).
- 39 - G.S. Buberaman, Soviet Physics Uspekhi, 14, nº 2, 180 (1971).
- 40 - Agradecemos a W. Rudge o fornecimento do seu programa para o método OPW relativístico. Seu auxílio foi inestimável ao nos ensinar as técnicas envolvidas na solução da equação de Dirac para um elétron no cristal, pelo método OPW.

- 41 - W.E. Rudge, Comunicação privativa.
- 42 - C.D. Clark, P.J. Dean e P.V. Harris, Proc. Roy. Soc. (London) A277, 312 (1964).
- 43 - F. Herman e S. Skillman, "Atomic Structure Calculations" (Prentice Hall, New Jersey, 1963).
- 44 - J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- 45 - R. Keown, Phys. Rev. 150, 568 (1966).
- 46 - F. Herman, R.L. Kortum, C.D. Kuglin e R.A. Short, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 21, 7 (1966).
- 47 - J. Callaway, "Energy Band Theory" (Academic Press, New York and London) (1964).
- 48 - S.L. Altmann e A.P. Cracknell, Rev. Mod. Phys. 37, 19 (1965).
- 49 - José R. Pereira e Luiz G. Ferreira, J. Phys. C 6, 3430 (1973).
- 50 - A. Baldereschi, Bull. Amer. Phys. Soc., March 1972, p. 237.