

# Programa Huckel\_TB

Versão 1.0 (Março/2014)

Neste documento são reportadas as informações relevantes do programa Huckel\_TB, bem como os procedimentos necessários para sua instalação, execução e estrutura dos arquivos de entrada necessários para rodá-lo. Dúvidas, críticas e sugestões de melhorias e/ou incorporação de novas funcionalidades com relação ao programa podem ser enviadas para [Adriano Martins](#).

## I. INTRODUÇÃO

### I.1) Formalismo Teórico

O programa Huckel\_TB destina-se ao cálculo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos dentro da aproximação de orbitais fortemente ligados (*tight-binding*). Para tanto, emprega o Método de Hückel Estendido [1] na construção dos elementos de matriz da hamiltoniana na aproximação monoelétrica, empregando uma base de orbitais atômicos cuja parte radial é expandida em termos de uma base *double zeta* de orbitais de Slater:

$$\Phi_{nlm} = \sum_{j=1}^2 c_j N_j r^{n-1} e^{-\zeta_j r} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (I.1)$$

onde  $c_j$  são os coeficientes de expansão e  $N_j$  as constantes de normalização dos orbitais de Slater que compõe o orbital atômico:

$$N_j = (2\zeta)^n \sqrt{\frac{2\zeta}{(2n)!}} \quad (I.2)$$

Os elementos de matriz da hamiltoniana entre dois orbitais  $\alpha$  e  $\beta$  situados, respectivamente, nos sítios cristalinos  $i$  e  $j$ , são dados pela fórmula de Wolfsberg-Helmholtz [1]:

$$H_{i\alpha,j\beta} = \frac{1}{2} K (E_{i\alpha} + E_{j\beta}) S_{i\alpha,j\beta} \quad (I.3)$$

onde  $K$  é uma constante adimensional cujo valor é tradicionalmente fixado em 1.75 (trabalho original do Hoffmann),  $E_{i\alpha}$  corresponde à energia do orbital  $\alpha$  no sítio  $i$  e  $S_{i\alpha,j\beta}$  é o *overlap* entre os orbitais envolvidos.

Dentro da aproximação LCAO, os estados eletrônicos do sistema são expressos como combinações lineares dos orbitais de base:

$$\Psi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \phi_{\mu} , \quad (1.4)$$

onde os valores dos coeficientes de expansão  $c_i$ , nesta abordagem, estão para serem determinados. De modo a proceder com a determinação dos coeficientes, uma abordagem bastante utilizada é a aplicação do princípio variacional: ainda que seja um método aproximativo, as soluções encontradas convergem para a solução exata do problema. A energia do um estado  $i$  definido pela equação (1.4) é

$$E_i = \frac{\langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle}{\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle} = \frac{\sum_{\mu\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \langle \phi_{\mu} | H | \phi_{\nu} \rangle}{\sum_{\mu\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle} . \quad (1.5)$$

De modo a determinar os autoestados do sistema, procedemos a minimização do funcional acima com a restrição,  $\langle \Psi_i | \Psi_i \rangle = 1$ , utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange. Para tanto, constrói-se o funcional:

$$G[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle - \varepsilon \langle \Psi | \Psi \rangle . \quad (1.6)$$

Em termo dos orbitais de base (1.4), a equação (1.6) pode ser rescrita como

$$G[\Psi] = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \langle \phi_{\mu} | H | \phi_{\nu} \rangle - \varepsilon \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu} c_{i\nu} \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \quad (1.7)$$

Minimizando o funcional (1.7) com o vínculo de normalização e definindo o *overlap* entre os orbitais como  $S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$ , obtemos a seguinte equação:

$$\sum_{\nu} [H_{\alpha\nu} - \varepsilon S_{\alpha\nu}] c_{i\nu} = 0 , \quad (1.8)$$

que corresponde a um sistema de  $N$  equações algébricas homogêneas conhecidas como **Equações de Roothan**, onde  $N$  é o número total de orbitais atômicos do sistema. Na equação acima, absorvemos no mesmo índice tanto a dependência com o tipo do orbital quanto do sítio onde este se localiza. A presença explícita dos *overlaps* em (1.8) faz com que tenhamos um problema de autovalores generalizado: somente no caso que os orbitais formam um conjunto ortonormal, com

zero *overlap* entre orbitais pertencentes a sítios distintos, é que recaímos no problema padrão de autovalor padrão.

A formulação acima é geral, sem se deter na forma específica dos orbitais de base. Contudo, nos sistemas cristalinos, a simetria de translação permite escrever as soluções da hamiltoniana na forma de somas de Bloch:

$$\Phi_{\mu\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \phi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}, \quad (1.9)$$

onde  $\mu$  rotula o orbital atômico,  $\mathbf{k}$  é um vetor da rede recíproca e  $\mathbf{R}$  denota os sítios da rede cristalina. Com o emprego de condições de contorno periódicas, os valores de  $\mathbf{k}$  são definidos dentro da primeira zona de Brillouin. Considerando  $n$  orbitais por sítio e  $N$  sítios cristalinos, temos ao todo  $n \times N$  estados no sistema.

Do mesmo modo como delineado na seção anterior, os estados eletrônicos cristalinos podem ser expressos como combinações lineares das funções de Bloch, e seguindo o mesmo procedimento teremos assim novamente um problema de autovalor generalizado:

$$\sum_{\nu} [H_{\alpha\nu}(\mathbf{k}) - \varepsilon S_{\alpha\nu}(\mathbf{k})] c_{i\nu} = 0, \quad (1.10)$$

onde

$$\begin{aligned} H_{\alpha\nu}(\mathbf{k}) &= \sum_{\nu', m'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{\alpha 0} - \mathbf{R}_{\nu' m'})} H_{\alpha 0, \nu' m'} \\ S_{\alpha\nu}(\mathbf{k}) &= \sum_{\nu', m'} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_{\alpha 0} - \mathbf{R}_{\nu' m'})} S_{\alpha 0, \nu' m'} \end{aligned} \quad (1.11)$$

Na equação (1.10) acima, as letras gregas  $\alpha$  e  $\nu$  rotulam os átomos da célula unitária e seus respectivos orbitais, ao passo que  $m'$  rotula as células unitárias. O valor  $m' = 0$  corresponde à célula unitária de referência. A soma sobre  $\nu'$  corre sobre todos os átomos que têm posição equivalente ao átomo  $\nu$  da célula de referência. Os elementos de matriz  $H_{\alpha 0, \nu' m'}$  e  $S_{\alpha 0, \nu' m'}$  são calculados usando as prescrições do método de Hückel, Eq. (1.3).

## 1.2) Cálculo dos *Overlaps*

O programa Huckel\_TB emprega as fórmulas analíticas de Michael Barnett [2] para o cálculo do *overlap* entre os orbitais de Slater. De modo a entender a nomenclatura introduzida pelo autor, vamos considerar dois sistemas de coordenadas centrados nos átomos A e B, onde o átomo B está

na posição  $(0, 0, \rho)$  com relação ao sistema de coordenadas centrado em A e os eixos do sistemas são paralelos. Sejam dois orbitais de Slater centrados em A e B, com números quânticos respectivamente iguais a  $(n_a, l_a, m_a)$  e  $(n_b, l_b, m_b)$  e constantes de *screening* (zetas)  $\zeta_a$  e  $\zeta_b$ . Vamos denotar por  $O_q^{(r)}(\kappa, \tau)$  a integral de *overlap* entre eles, onde  $\kappa = \zeta_a / \zeta_b$  e  $\tau = \zeta_b \rho$  e  $q$  corresponde à lista de números quânticos a  $(n_a, l_a, n_b, l_b, m)$ . Se considerarmos orbitais d por exemplo, as fórmulas de Michael Barnett nos fornecem a componente  $\sigma$  ( $m = 0$ ),  $\pi$  ( $m = 1$ ) e  $\delta$  ( $m = 2$ ) do *overlap*, dependendo do segundo orbital envolvido.

A tabela de integrais de *overlap* são separadas em dois casos:  $\kappa = 1$  e  $\kappa \neq 1$  e seguem as seguintes convenções:

- $n_a \geq n_b$ . Caso contrário, temos que trocar a ordem dos orbitais e redefinir os valores de  $\kappa$  e  $\tau$ . A correção do sinal se dá pela multiplicação do *overlap* obtido pelo fator  $f = (-1)^{l_a + l_b}$ .
- Se  $n_a = n_b$  e  $l_a < l_b$ , é necessário também aplicar a correção de sinal ao *overlap* discutida acima.

Após o cálculo dos componentes do *overlap* entre dois orbitais pelas fórmulas tabuladas, é necessário completar o cálculo aplicando as fórmulas das integrais de dois centros de Slater e Koster [3], que expressa os *overlaps* entre os orbitais em termos da sua posição relativa com relação a um sistema de coordenadas cartesiano.

## II. Visão Geral do programa

O programa Huckel\_TB tem estrutura modularizada, de forma a facilitar incorporações de novas feições e potencialidades. Na sua atual versão, o programa possui as seguintes características técnicas:

1. Expansão dos orbitais atômicos de valência (*spd*) numa base *double zeta* de orbitais de Slater;
2. *Overlaps* calculados a partir das fórmulas analíticas de Michael Barnett ( $Z < 54$ );
3. Diferentes simetrias cristalinas já estão pré-codificadas, além de permitir o uso de células unitárias gerais, a partir da especificação dos vetores primitivos e dos átomos da base.
4. Trabalha tanto no formalismo de supercélula (espaço real) quanto com células unitárias mínimas (espaço recíproco).
5. Emprega subrotinas LAPACK na diagonalização da hamiltoniana;

6. Calcula densidade de estados (total e projetada) e faz análise populacional de Mülliken.

Abaixo segue uma descrição sucinta dos módulos e as respectivas subrotinas que compõe a atual versão do programa:

<b>Huckel_TB.f90</b>	Programa principal, responsável pela leitura dos arquivos de entrada, impressão das informações lidas e que, de acordo com as opção de cálculo e de pós-processamento lidas no arquivo de entrada, coordena a chamada das subrotinas específicas.
<b>Supercell.f90</b>	Suas subrotinas geram as posições atômicas, tanto para o caso do cálculo ser realizado no espaço recíproco quanto no modo de supercélula. No caso dos cálculos no espaço recíproco, possui várias simetrias de rede cristalinas pré-codificadas (IBRAV=1,...,5) ou pode-se também trabalhar com células primitivas gerais (IBRAV=6). No caso de cálculos envolvendo supercélulas, ele pega as estruturas pré-codificadas e repete-as ao longo das três dimensões espaciais através da especificação da trinca $N_x$ , $N_y$ e $N_z$ .
<b>Sto_ov.f90</b>	Módulo cujas subrotinas destinam-se ao cálculo do <i>overlap</i> entre dois orbitais atômicos dados, localizados em sítios cristalinos distintos. As fórmulas de Michael Barnett estão separadas em "cases" envolvendo os números quânticos principais $n$ e, para cada um desses cases, novos cases envolvendo os números quânticos $l$ . Neste módulo também se encontra a subrotina que aplica as fórmulas de dois centros de Slater e Koster.
<b>Diagonalize.f90</b>	Guarda as subrotinas destinadas à construção da hamiltoniana do sistema e sua posterior diagonalização, tanto para o cálculo no espaço recíproco quanto o de supercélula. Neste módulo também está a subrotina que gera o <i>grid</i> de Monkhost-Pack para o cálculo da densidade de estados.
<b>Postproc.f90</b>	Módulo que abriga as subrotinas destinadas ao pós processamento, cálculo de densidades de estado e análise populacional de Mülliken. Aqui também há opções de cálculo tanto no espaço recíproco quanto em supercélulas.

<b>Toten.f90</b>	Na atual versão este módulo está em desenvolvimento, de modo que suas subrotinas estão incompletas. Neste módulo estará abrigada a subrotina que dirige o cálculo da energia total e uma subortina que calcula a energia repulsiva. Na atual versão há apenas um potencial codificado , para o silício cristalino (Kaxiras).
------------------	--

### III. Compilando e Executando o Programa Huckel\_TB

Para compilar o programa, é necessário ter instalado na máquina um compilador fortran (GFORTRAN ou INTEL) e as libraries LAPACK e BLAS. Além dos códigos fontes, são também fornecidos alguns arquivos de *inputs* relativos a diferentes tipos de cálculo e sistemas e um pequeno arquivo de compilação (mcopt.sh): o arquivo é um *shell script* escrito para o compilador GFORTRAN e possui poucas opções de otimização. Caso queira modificar ou incluir novas opções de otimização, é só editar esse arquivo. Para executá-lo, faça:

```
sh tbopt.sh &
```

Ao final da compilação será criado o arquivo executável HTB.x que, para ser executado, é necessário fornecer o arquivo de *input* e, no caso do sistema ter uma célula unitária não-convencional, o arquivo ATOMS.DAT, que contém a informação do número de átomos na célula, os vetores primitivos e as coordenadas dos átomos da base. O arquivo de *input* pode ter qualquer nome, ao passo que o outro arquivo não. Para executar, faça:

```
./htb.x<input>out &
```

No arquivo OUT são impressas várias informações, como os parâmetros de entrada lidos e alguns resultados finais. Dependendo do tipo de cálculo, arquivos de saída adicionais são gerados, como será explicado na seção devotada aos exemplos de aplicação.

### IV. Parametrização dos Compostos Cristalinos

Nas parametrizações *tight-binding* típicas de compostos cristalinos, é assumido que os orbitais de base formam um conjunto ortonormal e o alcance das interações entre os átomos, expresso nas integrais de *hopping*, é de curto alcance, restrito em geral até segundos vizinhos. Nestas

condições, os parâmetros não só não são transferíveis para outros ambientes químicos como também é necessário empregar fórmulas empíricas para corrigir os *hoppings* no caso dos átomos do sistema ocuparem posições diferentes da cristalina, para as quais foram obtidas os parâmetros, como é o caso de sistemas sob pressão aplicada. No Método de Hückel Estendido os orbitais da base são assumidos não serem ortogonais e o alcance da interação é bem maior que nos esquemas tradicionais, o que resulta numa melhor transferibilidade dos parâmetros.

Para um dado um composto cristalino, o cálculo de sua estrutura eletrônica dentro do MHE se dá através da especificação de uma base de orbitais de valência para cada elemento químico e a computação dos elementos de matriz (I.3) nesta base. No programa Huckel\_TB, os orbitais de valência são expressos numa base tipo *double zeta* e assim a parametrização de um determinado composto implica na especificação, para cada orbital de valência da base, de sua energia e os coeficientes de expansão  $c_i$  e as zetas  $\zeta_i$  dos orbitais de Slater, resultando assim em quatro parâmetros por número quântico  $l$  para cada átomo constituinte do material. O segundo coeficiente de expansão pode ser obtido a partir do primeiro impondo-se a normalização do orbital. Denotando por  $|S_1\rangle = |\chi_{nlm}\rangle$  e  $|S_2\rangle = |\chi_{n'l'm'}\rangle$  as funções de Slater que formam um orbital  $|\Phi\rangle$  da base, temos:

$$|\Phi\rangle = c_1|S_1\rangle + c_2|S_2\rangle, \quad (\text{IV.1})$$

Impondo a normalização para  $|\Phi\rangle$ :

$$\langle\Phi|\Phi\rangle = 1 = c_1^2\langle S_1|S_1\rangle + c_2^2\langle S_2|S_2\rangle + 2c_1c_2\langle S_1|S_2\rangle, \quad (\text{IV.2})$$

Como as funções de Slater são normalizadas, temos que  $\langle S_2|S_2\rangle = \langle S_1|S_1\rangle = 1$ . O *overlap* entre duas funções de Slater centradas no mesmo sítio é:

$$\langle S_1|S_2\rangle = \langle \chi_{nlm} | \chi_{n'l'm'} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{(n+n')!}{(\zeta + \zeta')^{n+n'+1}}, \quad (\text{IV.3})$$

A partir das expressões (IV.2) e (IV.3) podemos calcular  $c_2$  em função de  $c_1$ . No caso de uma das funções de Slater que compõe o orbital atômico,  $|S_2\rangle$  por exemplo, ser muito localizada (tipicamente  $\zeta_2 > 20$ ), temos simplesmente que  $c_2 = \sqrt{1 - c_1^2}$ .



Uma parte importante para se trabalhar com metodologias *tight-binding* é a disponibilidade de parametrizações para os diferentes compostos. No caso do MHE, existe uma razoável disponibilidade de parâmetros para metais e semicondutores, publicados por J. Cerdá [4-6]. Contudo, ainda que a transferibilidade dos parâmetros seja melhor que no *tight-binding* ortogonal, os parâmetros lá publicados se referem a compostos *bulk* [4,5] e, no caso do carbono, para nanotubos [6].

## V. Estrutura do Arquivo de Entrada

Nesta seção vamos discutir o papel das variáveis lidas nos arquivos de entrada: o arquivo de INPUT.DAT e o ATOMS.DAT. As variáveis de *input* serão apresentadas na ordem em que são lidas nos respectivos arquivos pelo programa. Em outras palavras: não modifique a ordem de entrada das variáveis.

### V.1) Arquivo INPUT.DAT (Mandatário)

Variável	Tipo	Descrição
<b>CTIT</b>	Character	Título do Cálculo, a ser impresso no arquivo de saída.
<b>KCALC</b>	Integer	Tipo de cálculo que será realizado. Na atual versão esta do programa temos: <b>(a)</b> Cálculo no espaço real com supercélula (KCALC = 1); <b>(b)</b> Cálculo no espaço recíproco (KCALC = 2) e <b>(c)</b> Cálculo da Densidade de Estados (KCALC = 3).
<b>IBRAV</b>	Integer	Seleciona o tipo de estrutura cristalina da célula primitiva. As estruturas codificadas são: <b>(a)</b> Cúbica de Face Centrada (IBRAV = 1); <b>(b)</b> Zincblend, com dois tipos de átomo na célula unitária (IBRAV = 2); <b>(c)</b> Zincblend, com um tipo de átomo na célula unitária (IBRAV = 3); <b>(d)</b> Cúbica de Corpo Centrado (IBRAV = 4); <b>(e)</b> Hexagonal compacta, HCP (IBRAV = 5); <b>(f)</b> Free (IBRAV = 6).
<b>NUMTP</b>	Integer	Número de espécies atômicas do material.
<b>ZAT</b>	Real	ZAT(numtp) é um array que guarda os números atômicos de cada espécie atômica que compõe o material.
<b>ZSIMB</b>	Character	ZSIMB(numtp) é um <i>array</i> que guarda os símbolos das espécies atômicas do sistema.
<b>NORBV</b>	Integer	NORBV(numtp) é um <i>array</i> que atribui, para cada espécie atômica, o número de tipos de orbitais que compõe sua base de

		valência: NORBV(1) = 1 significa que a espécie 1 só terá na base orbital tipo <i>s</i> , ao passo que NORBV(2) = 3 significa que a base da espécie 2 terá orbitais <i>s</i> , <i>p</i> e <i>d</i> .
<b>NVAL</b>	Integer	NVAL(I,J) é um <i>array</i> bi-dimensional que atribui o valor do número quântico principal <i>n</i> do orbital J (J = 1, ..., NORBV(I)) da espécie I (I = 1, ..., NUMTP).
<b>LVAL</b>	Integer	NVAL(I,J) é um <i>array</i> bi-dimensional que atribui o valor do número quântico secundário <i>l</i> do orbital J (J = 1, ..., NORBV(I)) da espécie I (I = 1, ..., NUMTP).
<b>LPAR</b>	Real	Parâmetro de rede, em angstroms.
<b>COVA</b>	Real	Razão <i>c/a</i> ( <i>a</i> = parâmetro de rede) da estrutura HCP. Esta variável só é levada em conta para o caso de IBRAV = 5. Para outros valores de IBRAV, COVA = 1.
<b>(Nx, Ny, Nz)</b>	Integer	Número de repetições da célula unitária ao longo das direções <i>x</i> , <i>y</i> , e <i>z</i> , respectivamente. Estes parâmetros são utilizados na construção da supercélula no caso de KCALC = 1.
<b>RCUT</b>	Real	Raio de corte, ou seja, alcance da interação entre os átomos, em angstroms.
<b>KEHT</b>	Real	Parâmetro <i>K</i> da fórmula de de Wolfsberg-Helmholtz, equação (I.3). Adimensional.
<b>NZT</b>	Integer	Array de dimensão (NUMTP,3). Na presente versão, seu valor é sempre igual a 2 (base double zeta).
<b>ZETA</b>	Real	ZETA(NUMTP,3,2) é o <i>array</i> que atribui o valor da constante de decaimento zeta dos orbitais de Slater que formam os orbital de base de cada espécie atômica.
<b>CF</b>	Real	CF(NUMTP,3,2) é o <i>array</i> que atribui o valor dos coeficientes de expansão <i>c<sub>j</sub></i> dos orbitais de Slater que formam os orbital de base de cada espécie atômica, equação (I.4).
<b>ESIT</b>	Real	ESIT(I,J), onde I = 1, ..., NUMTP e J = 1, ..., NORBV(I) é o array que atribui o valor das energias dos orbitais de valência de cada espécie atômica.
<b>ESHIFT</b>	Real	ESHIFT corresponde a um shift a ser aplicado na matriz

		hamiltoniana de acordo com a equação $\mathbf{H} \rightarrow \mathbf{H} + \lambda \mathbf{S}$ , onde $\lambda$ é o shift. Serve para posicionar o nível de Fermi num certo valor.
<b>IMC</b>	Integer	Inteiro que controla o cálculo das cargas de Mulliken: se IMC = 0 elas não são calculadas e, do contrário, se IMC = 1 elas são.
<b>IDS</b>	Integer	Idem a IMC, mas para o cálculo da densidade de estados. Para este cálculo, é necessário especificar os valores das variáveis de <i>input</i> QP, QR e QS e, no caso de cálculos no espaço recíproco, os índices ICP1 e ICP2.
<b>QP, QR, QS</b>	Integer	Dimensões do <i>grid</i> de Monkhost-Pack
<b>ICP1, ICP2</b>	Integer	Índices dos orbitais da base para os quais a população de overlap cristalino (COOP) será salva: serão impressos COOP(ICP1,ICP2), COOP(ICP1,ICP2+1), COOP(ICP1,ICP2+2) e COOP(ICP1,ICP2+3) no arquivo de saída COOP.DAT

## V.2) Arquivo ATOMS.DAT (opcional)

Conforme dito antes, este arquivo só é lido se IBRAV = 6, no caso de se trabalhar com células unitárias mais gerais. Se IBRAV  $\neq$  6, o número de átomos na célula unitária, seus tipos e os vetores primitivos estão pré-codificados.

Variável	Tipo	Descrição
<b>NAUX</b>	Integer	Número de átomos na célula unitária.
<b>PV1, PV2, PV3</b>	Real	Os <i>arrays</i> PV1(3), PV2(3) e PV3(3) correspondem aos vetores primitivos que definem a célula unitária, em unidades do parâmetro de rede LPAR.
<b>ITYPE</b>	Integer	ITYPE(ntype) é um array que atribui o tipo de cada átomo pertencente à célula unitária.
<b>BASE</b>	Real	BASE(NAUX,3) é o array que especifica as coordenadas cartesianas dos vetores de base. No caso de cálculos envolvendo supercélulas, os átomos de base são deslocados ao longo das direções cartesianas $N_x$ , $N_y$ e $N_z$ vezes, respectivamente.

## Referências

- [1] R. Hoffmann, An Extended Hückel Theory . I. Hydrocarbons, J. Chem. Phys. **39**, 1397 (1963)
- [2] M. P. Barnett, Molecular Integrals and Information Processing, Int. Journ. Quantum Chem. **95**, 791 (2003)
- [3] J. C. Slater and G. F. Koster, Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem. Phys. Rev. **90**, 1498 (1954)
- [4] J. Cerdá and F. Soria, Accurate and Transferable Extended Hückel-type Tight-Binding Parameters. Phys. Rev. B **61**, 7965 (2000)
- [5] D. Kienle *et al.*, Extended Hückel theory for band structure, chemistry, and transport. I. Carbon nanotubes. J. Appl. Phys. **100**, 043715 (2006)
- [6] D. Kienle *et al.*, Extended Hückel theory for band structure, chemistry, and transport. II. Silicon. J. Appl. Phys. **100**, 043715 (2006)