



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE
CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO
DE

FÍSICA

BELO HORIZONTE - BRASIL

CÁLCULO MODELO DA SUPERFÍCIE GaN(111):
RELAXAÇÕES E DEFEITOS NATIVOS

Cláudio de Oliveira

1999

CÁLCULO MODELO DA SUPERFÍCIE GaN(111): RELAXAÇÕES E DEFEITOS NATIVOS

Cláudio de Oliveira

Orientador: José Luiz Aarestrup Alves

Dissertação apresentada ao Departamento de Física
do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal
de Minas Gerais, como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Física.

1999

Dedicado a minha mãe “coruja” Margarida,
meu “velho” Oliveira e
minha “fonfosinha” Rosângela.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr. José Luiz Aarestrup Alves o qual durante todo o tempo me tratou como filho, sempre sabendo separar os momentos de descontração do profissional. Agradeço sua orientação, dedicação, incentivo e por exigir sempre muito de mim.

Ao grande amigo Luiz Cláudio de Carvalho pelas noites em claro que, incansavelmente muito me ajudou na finalização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Horácio W. L. Alves, por várias dicas e sugestões.

À amiga Rita por tudo que fez por mim; pelo companheirismo profissional, amizade e incentivo quando éramos colegas de Iniciação Científica.

Ao Prof. Dr. Manoel Lopes de Siqueira, pelo seu incentivo e conselhos durante minha Iniciação Científica.

Aos funcionários e professores do Departamento de Física da UFMG que auxiliaram direta ou indiretamente na realização desta dissertação.

A todos os meus colegas de curso e de “golo” pelas sugestões..

À minha amiga Rosângela de Paiva pela sua colaboração.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao CENAPAD MG-CO por ter tomado possível a realização deste trabalho.

Ao LQC-MM (Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular), em particular ao coordenador Prof. Dr. Wagner B. Almeida e Stella Mares Resende, por terem concedido o uso do código Gaussian 94.

A Fundação de Ensino Superior de São João del Rei - FUNREI, por intermédio do Departamento de Ciências Naturais - DCNAT por ter contribuído decisivamente neste trabalho.

Resumo

O sucesso do GaN cristalino como um material de aplicações eletrônicas e ópticas tem motivado enormes esforços teóricos e experimentais nos últimos anos, a fim de que sejam entendidas suas propriedades. Neste trabalho, apresentamos uma teoria quantitativa, embora modelar, da superfícies GaN (111) relaxada, segundo vários modelos e contendo defeitos nativos como vacâncias (V_{Ga} e V_N) e defeitos de antisítios (N_{Ga} e Ga_N) contidos na sua camada superior. Nossa abordagem é baseada em cálculos modelo *ab initio* de energia total de aglomerados moleculares planares de tamanhos variando de 1x1 a 6x6 anéis de Ga_3N_3 . Acompanhamos a convergência dos estados eletrônicos de superfície, das cargas atômicas e densidades de estados, como uma função do tamanho do aglomerado molecular.

Abstract

The success of crystalline GaN as an electronic and optical material has motivated enormous theoretical and experimental efforts in recent years in order to understand its properties. In this work we report a quantitative theory of the GaN (111) surface relaxed according several models and of native defects. We are concerned with the vacancies (V_{Ga} and V_{N}) and the anti-site defects (N_{Ga} and Ga_{N}) as bonded on the uppermost atomic layer. Our approach is to use total energy *ab initio* model calculations of planar molecular clusters of sizes ranging from 1x1 to 6x6 Ga_3N_3 units. We follow the convergence of the surface electronic states, atomic charges, density of states, as a function of the molecular cluster's size.

Índice

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Diodos Emissores de Luz e Laser's Baseados em GaN	3
2.1 – Introdução	3
2.2 – Compostos II-VI Versus III-Nitretos	6
2.3 – O Nitreto de Gálio	7
2.4 – A Morfologia das Superfícies de GaN	11
2.5 – Defeitos em Superfície de GaN	12
Capítulo 3 – A Simulação da Superfície (111) do GaN	15
3.1 – Introdução	15
3.2 – Modelo da Superfície GaN (111)	16
Capítulo 4 – Teoria de Aproximação Orbital Molecular – Hartree – Fock	22
4.1 – Introdução	22
4.2 – O Hamiltoniano	22
4.3 – A Função de Onda	24
4.4 – Expressão da Energia	26
4.5 – Os Parâmetros Variacionais	31
4.6 – Equações de Hartree – Fock	33
Capítulo 5 – A Superfície sem Defeitos	42
5.1 – Superfícies Ideais	42
5.2 – Relaxação das Superfícies Terminadas em Ga e N	47
Capítulo 6 – A Superfície com Defeitos Nativos	76

6.1 – Influência dos Defeitos nas cargas Atômicas dos Vizinhos	76
6.2 – Densidades de Estado e Energias dos Defeitos	78
6.3 – Densidades de Carga dos Defeitos	80
Capítulo 7 – Resultados e Conclusões	115
Referência	117
Apêndice A1 – Programa DIAMANTE.FOR	118
Apêndice A2 – Programa AV.FOR	131
Apêndice A3 – Programa MO.F	145

Capítulo 1

Introdução

Nosso trabalho faz uma simulação teórica das superfícies (111) da fase zinblende (cúbica) do Nitreto de Gálio por meio do modelo de aglomerado molecular (“cluster”). Trata-se de um estudo baseado em técnicas de cálculo “ab initio” de Química Quântica, aplicados a um problema de Física de Semicondutores. É uma extensão natural de nossos trabalhos anteriores [1,2], que realizamos em nível de Iniciação Científica, nos quais estudamos as estruturas atômicas das superfícies GaN (100, 110, 111) utilizando pequenos “clusters”.

No presente trabalho fazemos um estudo detalhado e sistemático das estruturas atômica e eletrônica da superfície GaN (111) ideal, relaxada e com defeitos nativos (vacância de gálio, vacância de nitrogênio, antisítio de nitrogênio, antisítio de gálio) baseados em cálculos de energia total “ab initio” e tendo em vista as aplicações tecnológicas do material.

Trata-se, antes de tudo, de um estudo modelo em que especial atenção é devotada à convergência dos resultados em função do tamanho do “cluster” que é utilizado para simular a superfície. Os “clusters” variam em tamanho desde Ga_3N_3 até $\text{Ga}_{48}\text{N}_{48}$. Como se trata de um estudo modelo preferimos não utilizar o procedimento usual de saturar ligações pendentes por meio de átomos artificiais de hidrogênio. Desta forma podemos examinar as estruturas atômica e eletrônica dos “clusters” per-se. Numa fase posterior podemos analisar os efeitos da saturação com átomos de hidrogênio. Alguns cálculos envolvendo os “clusters” $\text{Ga}_8\text{N}_8\text{H}_{18}$ já foram realizados mas não serão apresentados aqui. Nas simulações os “clusters” são bi-camadas de gálio e nitrogênio orientadas na direção (111) e que se ligariam aos átomos do plano subjacente, separado de uma distância igual a um comprimento de ligação (1.96Å).

No que se refere ao objeto de estudo escolhido, o semicondutor Nitreto de Gálio, trata-se de um material de grandes perspectivas tecnológicas com aplicações em optoeletrônica e que só recentemente aparece com frequência na literatura científica, tanto experimental quanto teórica.

No que se refere à metodologia empregada, além do modelo de “cluster” para simular a

superfície utilizamos o tradicional método “ab initio” de Hartree-Fock conforme disponível no código computacional Gaussian 94 [3] que utiliza conjuntos de funções base gaussianas. Dada a envergadura dos cálculos computacionais limitamo-nos ao uso da base mais simples STO-3G, que é uma base mínima, apropriada ao estudo de sistemas grandes, em que um orbital de Slater é aproximado por três gaussianas primitivas. Além disso para averiguar a influência do conjunto das funções base comparamos alguns resultados obtidos com a base STO-3G e com os obtidos com a base LANL2MB em que os elétrons próximos do núcleo são tratados de uma forma aproximada, via potenciais de caroço (core) efetivos (ECP). Este tratamento inclui alguns efeitos relativísticos.

Quanto à análise de resultados ela é calcada no acompanhamento de cargas atômicas totais, espectros de autovalores, densidades de estados eletrônicos, densidades de cargas eletrônicas e diferenças de densidades de cargas eletrônicas, e segue em parte as sugestões contidas nos trabalhos de Muilu e Pakkanen [4] e Nishida [5].

O trabalho está organizado na forma que passamos a descrever.

No Capítulo 2, “Diodos Emissores de Luz e Laser’s Baseados em GaN”, fazemos uma apresentação sucinta do material objeto de nosso estudo, sua importância tecnológica e a motivação do nosso trabalho.

No Capítulo 3, “A Simulação da Superfície (111) do GaN”, descrevemos em detalhes os modelos que utilizamos para simular a superfície, relaxada e não relaxada, com e sem defeitos.

No Capítulo 4, “Teoria de Aproximação Orbital Molecular-Hartree-Fock” fazemos a apresentação de uma forma didática de introduzir o tradicional Método de Hartree-Fock, baseado em aulas de Justin T. Fermann. (<http://physicsweb.org/TIPTOP/>; The Internet Pilot To Physics)

No Capítulo 5, “A Superfície sem Defeitos”, apresentamos e analisamos os resultados para diversas geometrias da superfície sem defeitos.

No Capítulo 6, “A Superfície com Defeitos Nativos”, apresentamos e analisamos os resultados para as vacâncias de gálio e nitrogênio e para os antisítios de gálio e nitrogênio.

No Capítulo 7, “Resultados e Conclusões”, coletamos as principais inferências de nossos cálculos e de suas análises.

Nos Apêndices A1, A2 e A3 apresentamos programas de computação, por nós elaborados, em linguagem FORTRAN, que esperamos sejam úteis para quem pretenda fazer estudos e análises similares.

Capítulo 2

Diodos Emissores de Luz e Laser's Baseados em GaN [6]

2.1 Introdução

Muito se tem pesquisado sobre diodos emissores de luz (LEDs) e diodos laser's (LDs) para aplicações em, por exemplo, painéis eletrônicos e lâmpadas de alta eficiência, alta confiabilidade e alta velocidade. Com esse propósito, o SiC, materiais II-V como o ZnSe e materiais III-V como o GaN, têm sido investigados por um longo tempo. Contudo até recentemente foi impossível obter LEDs azuis de alto brilho, acima de 1 candela (1 cd) e LDs azuis confiáveis. No passado recente houve um progresso grande em LEDs e LDs verdes usando materiais II-VI. Contudo a sua pequena vida média tem impedido a comercialização de dispositivos baseados em materiais II-VI. Acredita-se que a vida média curta destes dispositivos seja causada por defeitos cristalinos (com densidade da ordem de 10^4 cm^{-2}). Um defeito cristalino causa a propagação de outros defeitos causando as falhas dos dispositivos após uso de 1 a 100 horas.

O SiC é outro material de “gap” largo candidato à produção de LEDs azuis. O brilho destes LEDs, entretanto, é de apenas 10 – 20 mcd por causa do “gap” indireto do material. Apesar de seu desempenho ruim LEDs azuis de SiC têm sido comercializados há longo tempo por falta de alternativa melhor.

Para dispositivos de luz verde a eficiência dos LEDs convencionais de GaP é de apenas 0,1% devido ao “gap” indireto deste material e além disso a emissão é em 555 nm, o que significa “verde amarelado”.

AlInGaP também tem sido usado como material para dispositivos de emissão verde. Todavia o desempenho destes LEDs é de uma eficiência máxima de 1% para emissão a 570 nm (verde amarelado). Quando o comprimento de onda de emissão é reduzido para a região de luz verde, a eficiência cai drasticamente porque a estrutura de bandas do AlInGaP se torna de transição quase indireta.

Portanto, LEDs verdes puros de alto brilho que tenham eficiência acima de 1% emitindo na faixa 510 – 530 nm precisam ser baseados em outros materiais.

O GaN e materiais relacionados como AlInGaN são semicondutores III-V (III-nitretos) com estrutura cristalina wurtzita e com um “gap” direto que é adequado para fabricação de diodos emissores de luz. O “gap” de energia do AlInGaN varia entre 6,2 eV e 1,95 eV dependendo da sua composição (Figura 2.1). Portanto os semicondutores III-nitretos são particularmente úteis para a fabricação de dispositivos emissores de luz nas regiões de pequeno comprimento de onda.

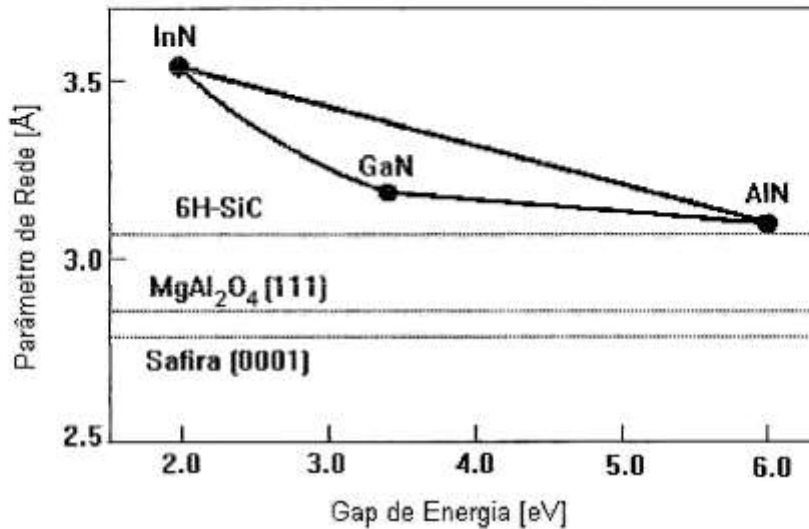


Fig. 2.1. Parâmetro de rede de III-nitretos como função do “gap” de energia.

Até recentemente os substratos usados para o crescimento de cristais de III-nitretos tem sido o MgAl₂O₄ (spinel) que possui um desvio de 9,5% em relação ao parâmetro de rede do GaN, o SiC que tem um desvio de 3,5% e a safira com um desvio de 13%. Atualmente a pesquisa em III-nitretos tem possibilitado o crescimento de cristais de alta qualidade de GaN, AlGaIn e dopagem do tipo p em GaN e AlGaIn.

LEDs azuis de alto brilho baseados em III-nitretos têm sido fabricados desde 1995 com intensidades luminosas acima de 1 cd. Estes LEDs estão agora disponíveis comercialmente. Também, fabricações de LED's azul, verde e amarelo baseados em estruturas de poço quântico de InGaIn com luminosidade acima de 10 cd foi conseguida e comercializada. Combinando estes LEDs de alto brilho e alta potência de InGaIn (azul), InGaIn (verde) e AlInGaP (vermelho) muitos tipos de aplicações são possíveis como os painéis eletrônicos a LED, de “espectro de cores completo”, e lâmpadas a LED de cor branca para substituírem lâmpadas comuns incandescentes e fluorescentes, com as vantagens de alta confiabilidade, alta durabilidade e baixo consumo energético.

Atualmente, o principal objeto da pesquisa em III-nitretos é o desenvolvimento do diodo

laser operando em “onda contínua” à temperatura ambiente. Nakamura et al. [7] fabricou o primeiro LD de injeção de corrente usando uma estrutura de poços quânticos múltiplos tendo o InGaN como camada ativa. A emissão laser em 417 nm foi a de menor comprimento de onda já produzida por um LD semiconductor.

Assim, os LEDs tomados disponíveis para o azul e verde cumprem a finalidade dupla de suprirem alto desempenho e complementarem o espectro de cores dos LEDs disponíveis. A Tabela 2.1 compara os diversos LEDs azul, verde e vermelho, e a Tabela 2.2 compara o desempenho das lâmpadas incandescentes e dos LEDs para aplicações em sinais de tráfego.

Tabela 2.1. Comparação dos LEDs vermelho, verde e azul

LED	Material	Comprimento de onda (nm)	Intensidade Luminosa (mcd)	Potência emitida (μ w)	Eficiência quântica externa (%)
Vermelho	GaAlAs	660	1790	4855	12.83
Verde	GaP	555	63	30	0.07
Verde	InGaN	500	2000	1000	2.01
Azul	SiC	470	9	11	0.02
Azul	InGaN	450	1000	1200	2.16
Azul	InGaN	450	2500	3000	5.45

Tabela 2.2. Comparação de lâmpadas incandescentes LEDs para aplicações em sinais de tráfego.

Lâmpadas Incandescentes		LEDs	
Potência Consumida (Watt)			
Vermelho	70	Vermelho	18
Amarelo	70	Amarelo	20
Verde	70	Azul-verde	35
Intervalo de reposição			
6 a 12 meses		5 a 10 anos (estimado)	
Falha			
Falha total repentina		Decrescimo gradual da intensidade	
Visibilidade			
Usa filtros coloridos, Reflectores de luz solar		Direta	

Por outro lado, os LDs azul, verde e violeta baseados em GaN têm aplicações revolucionárias no mercado de optoeletrônica para leitura e escrita óptica de dados em discos de memória. Desde que a densidade de armazenamento nestas memórias é grandemente determinada

pelo comprimento de onda da luz (outros fatores são propriedades do material e efeitos térmicos) espera-se que os LDs azuis aumentem a densidade de armazenamento por um fator de quatro comparada com as densidades usuais para LDs vermelho e infravermelho.

2.2 Compostos II-VI Versus III-Nitretos

Os melhores dispositivos baseados em compostos II-VI degradam num período de 1 a 100 horas devido à criação e propagação de defeitos.

Uma questão intrigante é que a densidade de defeitos é muitíssimo maior em dispositivos de GaN que de II-VI; contudo, a despeito disto, os dispositivos II-VI são muito menos estáveis. Realmente é um fato espantoso que os dispositivos baseados em GaN funcionem tão bem apesar da quantidade enorme de defeitos que possuem.

Os compostos II-VI têm a aparente vantagem de terem a mesma estrutura cristalina e constante de rede muito próxima do GaAs. Portanto o crescimento de semicondutores II-VI em substrato de GaAs é relativamente fácil e atinge alta qualidade das camadas de II-VI, medida em termos de densidade de defeitos. Contudo os materiais II-VI são crescidos a temperaturas muito mais baixas que os materiais baseados em GaN e são geralmente mais frágeis. A Figura 2.2 mostra a energia do “gap” versus a constante de rede para os diversos semicondutores compostos.

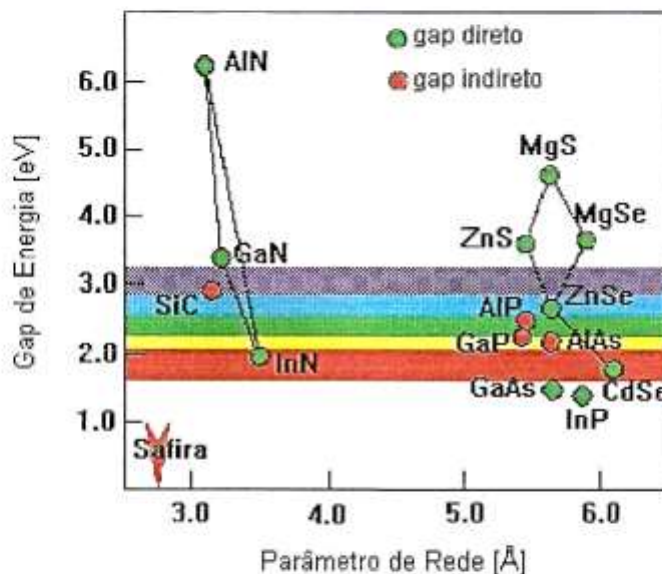


Fig 2.2. “Gap” de energia de diferentes semicondutores em função do parâmetro de rede.

Os compostos relacionados ao GaN são crescidos a temperaturas acima de 1000°C e assim suportam “annealing” e alta temperatura de processamento, por exemplo, na fabricação de contatos ôhmicos, e são também materiais mais duros. Portanto, os compostos de GaN parecem representar um grupo intrinsecamente mais estável e robusto que os compostos II-VI. Contudo, não existe

material de substrato que tenha constante de rede que se ajuste adequadamente ao nitreto de gálio, o que torna seu crescimento cristalino extremamente difícil. Por causa destas dificuldades, até recentemente, quase todos os grupos de pesquisa desistiram de estudar o GaN.

Desde 1971 já era conhecido o LED baseado em GaN. Contudo não foi conseguida a dopagem do tipo p, necessária para a produção de junções p-n, essenciais na fabricação de LEDs de alta eficiência.

Uma dificuldade para a obtenção de filmes de GaN com dopagem do tipo p é que o GaN apresenta uma concentração intrínseca alta de doadores rasos (tipicamente da ordem de 10^{18}cm^{-3}), geralmente atribuída a vacâncias de N.

Em trabalho pioneiro Akasaki et al. conseguiram crescer cristais de GaN de qualidade e descobriram a possibilidade de dopagem do tipo p com Mg [8].

A dificuldade de crescimento de filmes cristalinos de GaN reside então no problema de encontrar o substrato adequado. Akasaki et al. [8] demonstraram em 1986 que crescimento de camadas de GaN de alta qualidade é possível por meio de MOVPE sobre safira usando uma seqüência de camadas "buffer" crescidas a diferentes temperaturas do substrato. As constantes de rede da safira e do GaN wurtzita diferem de 15% e além disso as expansões térmicas são muito diferentes levando à produção de quebras nas camadas de GaN a menos que sejam usadas as camadas "buffer".

2.3 O Nitreto de Gálio

Enquanto que para o GaAs existe uma imensa quantidade de informações disponíveis na literatura científica, o mesmo não acontece com o GaN, o que se explica por ser um campo de pesquisa novo, embora com avanço muito rápido atualmente. Muitos dos parâmetros fundamentais do GaN ainda não têm valores suficientemente precisos, teóricos ou experimentais, aceitos de forma generalizada. Nesta secção discutimos um pouco da física do nitreto de gálio, objeto de nosso estudo, e da motivação de nosso trabalho.

O nitreto de gálio e seus compostos relacionados podem se cristalizar em ambas as estruturas, zinblende e wurtzita; contudo, a estrutura wurtzita é a mais comum. As propriedades eletrônicas das modificações wurtzita e zinblende do GaN, InN e AlN são relacionadas mas apresentam diferenças importantes, o que acrescenta um problema extra neste campo de pesquisa. Cristalograficamente as duas estruturas são muito próximas. Em ambas, as ligações com os primeiros vizinhos é tetraédrica. A rede de Bravais da estrutura wurtzita é hexagonal e o eixo perpendicular aos hexágonos é o eixo c. Ao longo do eixo c a estrutura pode ser pensada como uma seqüência de camadas de átomos do mesmo elemento (Ga ou N) constituída de hexágonos regulares. Para a estrutura zinblende a seqüência de empilhamento de camadas é



ao passo que para a estrutura wurtzita a seqüência é:



As Figuras 2.3 (a) e 2.3 (b) mostram as estruturas wurtzita e zinblende respectivamente. Para a estrutura wurtzita existem as constantes de rede a e b iguais, e c .

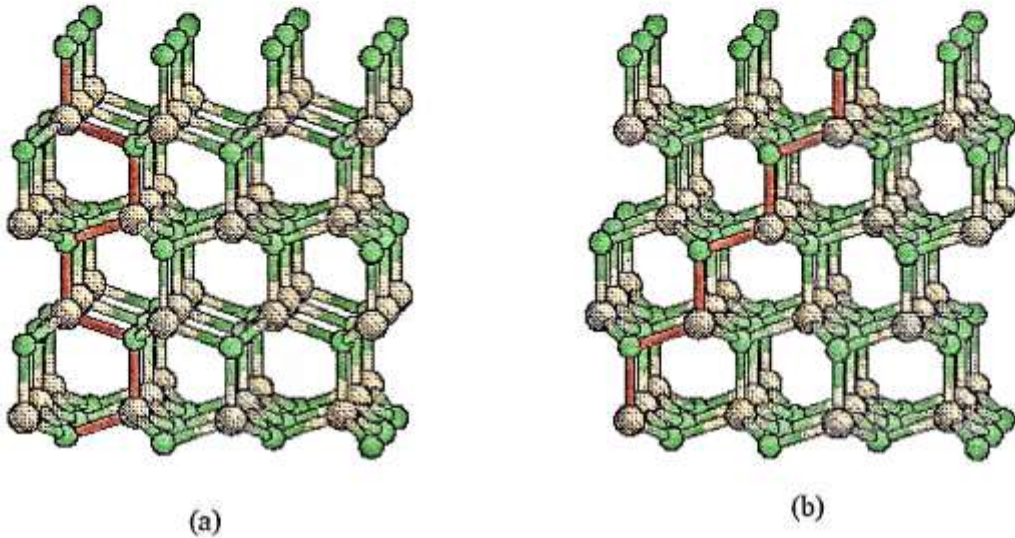


Fig. 2.3. (a) Estrutura wurtzita (hexagonal), (b) estrutura zinblende (cúbica).

Existe um átomo de Ga nos pontos $(0,0,0)$ e $(2/3, 1/3, 1/2)$ enquanto que os átomos de N estão em $(0, 0, u)$ e $(2/3, 1/3, 1/2+u)$. u é aproximadamente $3/8$. De fato, para $u = 3/8$ os tetraedros de primeiros vizinhos são exatamente os mesmos para as estruturas wurtzita e zinblende, enquanto que para os vizinhos mais afastados as posições diferem entre si.

Embora a wurtzita seja a estrutura em que em geral têm sido crescidos filmes de GaN para as aplicações, a estrutura zinblende (cúbica) tem seus atrativos. Espera-se que nesta última estrutura o GaN possa apresentar alta condutividade do tipo p , e tem sido também predito teoricamente que o ganho óptico em poços quânticos de GaN cúbico possa ser muito maior. Cálculos de estrutura de bandas mostram que as estruturas eletrônicas das duas estruturas do GaN apresentam diferenças, mas ambas são de “gap” direto. Aliás esta é a propriedade mais importante do GaN, AlN e InN, o seu “gap” direto, o que permite emissão eficiente de luz. A estrutura de bandas destes materiais é bastante semelhante a de outros semicondutores de “gap” direto e de estrutura zinblende como o GaAs, mas há diferenças significativas. Uma delas é que a degenerescência da banda de valência é levantada no GaN pela interação de campo cristalino e de

spin-órbita e conseqüentemente há três bandas de éxitons. Outra diferença importante é que enquanto a aproximação de massa efetiva é muito útil em GaAs e outros semicondutores III-V, tem uso limitado para estudo das bandas de valência do GaN desde que estas são altamente não-parabólicas.

Tensão (“strain”) possui um efeito menos pronunciado sobre a dispersão da banda de valência do GaN que sobre, por exemplo, do GaAs. Isto é devido ao fato de que o cristal hexagonal, com interação de campo cristalino forte na estrutura wurtzita, pode ser interpretado como uma estrutura cúbica tensionada “intrinsecamente”. Neste sentido, a estrutura wurtzita age como uma estrutura cúbica “pré-tensionada”. Portanto os efeitos de confinamento e de “strain” na estrutura da banda de valência de poços quânticos de GaN são muito menos dramáticos que em GaAs e estruturas correlatas.

Estudos detalhados da estrutura de bandas dos III-nitretos têm sido constantemente revistos. Estudos recentes incluem trabalhos em GaN [9], AlN [9], InN [10], $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ [10], $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ [10] e $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ [11].

Os parâmetros de “splitting” das bandas (Figura 2.4) e “band offsets” para GaN, AlN e InN determinados teórica e experimentalmente são mostrados nas Tabelas 2.3 e 2.4.

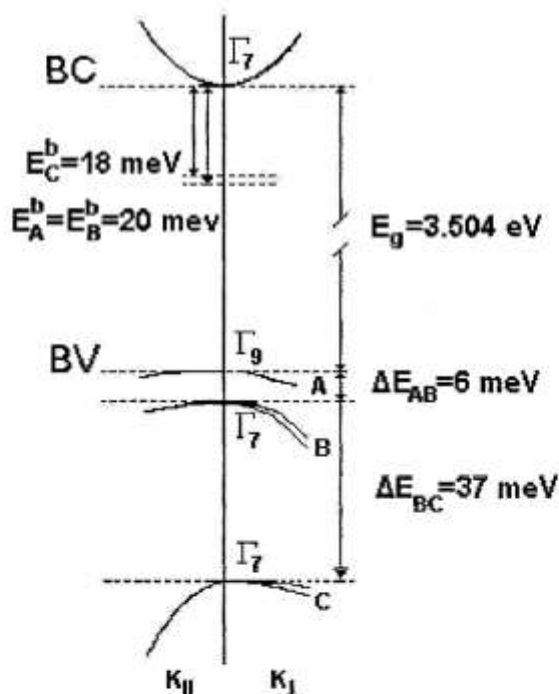


Fig. 2.4. Estrutura de bandas, próxima do ponto $k=0$, da fase wurtzita do GaN. O topo da banda de valência tem sua degenerescência levantada pelas interações de campo cristalino e spin-órbita.

Tabela 2.3. Valores teóricos e experimentais para constantes de rede, parâmetros u , “splitting” de spin-órbita Δ_{so} , parâmetro de campo cristalino Δ_{cr} , e energias de “splitting” da fase wurtzita. Também são mostrados os valores calculados da fase zinblende ($\Delta_{cr}=0$).

	AlN	GaN	InN
		Wurtzita	
a_{exp} (Å)	3.112	3.189	3.544
c_{exp} (Å)	4.982	5.185	5.718
u	0.3819	0.3768	0.3790
Δ_{cr} (meV)	-217	42	41
Δ_{so} (meV)	19	13	1
ΔE_{AB} (meV)	211	7	2
ΔE_{AC} (meV)	224	48	43
		Zinblende	
a_{exp} (Å)	4.36	4.50	4.98
Δ_{so} (meV)	19	15	6

Tabela 2.4. Band “offsets” calculados e medidos para várias interfaces.

	AlN/GaN (eV)	GaN/InN (eV)	AlN/InN (eV)
		Wurtzita	
LAPW	0.81	0.48	1.25
Exp.	1.36 ± 0.07
Exp.	0.70 ± 0.24	1.05 ± 0.25	1.81 ± 0.20
		Zinblende	
LMTO	0.85	0.51	1.09
LAPW	0.84	0.26	1.04

No que se refere às propriedades elásticas a maior dureza do GaN, AlN e InN se expressa também em maiores frequências de fónons, muito maiores que as do GaAs, por exemplo.

Outras propriedades interessantes dos III-nitretos é a eletroafinidade negativa. A estrutura semicondutora III-V é baseada na hibridização sp^3 e a banda de condução mais baixa no ponto Γ ($k=0$) é devida a orbitais s anti-ligantes. O limiar da banda de condução numa superfície pode, em princípio, cair acima do nível do vácuo, causando eletroafinidade negativa, i. e., elétrons injetados na banda de condução podem facilmente serem emitidos para o vácuo. Em semicondutores III-V, contudo, o nível de Fermi numa superfície é normalmente agarrado (“pinned”) nos níveis de defeito de superfície, no meio do “gap”, de modo que o efeito não pode ser observado, por exemplo em GaAs; um revestimento de Cs é necessário para que seja conseguida a eletroafinidade negativa nas superfícies de GaAs e é de fato usada em fotomultiplicadoras, por exemplo. Recentemente [12]

foi observada eletroafinidade negativa para filmes epitaxiais de AlN. A eletroafinidade negativa dos III-nitretos pode então ser útil em, por exemplo, fotodetetores e fontes de elétrons.

Outras importantes aplicações possíveis dos III-nitretos estão na eletrônica de altas-temperaturas, alta-potência e alta-freqüência. Para isto uma grande quantidade de dados confiáveis e um bom entendimento das propriedades físicas dos III-nitretos são necessárias e a maior parte do trabalho está por ser feito.

2.4 A Morfologia das Superfícies de GaN

Como vimos, o nitreto de gálio e outros III-nitretos possuem as propriedades necessárias para a fabricação de diodos emissores de luz e de diodos lasers que operam na região de pequenos comprimentos de onda (azul e ultravioleta). Estes materiais têm várias propriedades que os distingue dos semicondutores convencionais III-V (como GaAs, GaP, InP, etc.). O tamanho relativamente pequeno do N comparado com o Ga ou In conduz a várias estruturas não usuais das suas diversas superfícies, o que começa a ser explorado experimentalmente e teoricamente. As aplicações exigem filmes bem ordenados daí o grande interesse atual nos mecanismos de crescimento. O crescimento de camadas epitaxiais de GaN tem sido realizado principalmente pelas técnicas de MBE (**molecular beam epitaxy**) e MOCVD (**metalorganic chemical vapor deposition**). Os filmes mais comuns são crescidos na direção normal ao plano basal [0001]. Este plano basal é semelhante aos planos [111] da estrutura zinc-blende. Estes planos têm uma configuração **polar**, i.e., podem ser terminados em um dos dois sub-planos atômicos. Para o GaN o plano basal pode ser terminado em sub-planos de Ga ou N, i.e., o Ga ou N pode ocupar a primeira camada atômica. A polaridade destas superfícies pode ter efeitos importantes nas faces e interfaces dos semicondutores. Por exemplo, é sabido que o crescimento ao longo de superfícies (111) terminadas em Ga ou N ocorre a diferentes taxas de crescimento e produz superfícies com diferentes graus de aspereza. A morfologia da superfície depende criticamente da polaridade.

No crescimento do GaN tem sido usada uma grande variedade de substratos e camadas "buffer", o que torna a interpretação dos dados experimentais muito difícil. Isto se reflete, por exemplo, no fato de que amostras crescidas por MOCVD sobre safira podem apresentar diferentes terminações dependendo da preparação da camada "buffer" ou dos parâmetros de crescimento. Os filmes de GaN têm sido estudados por uma série enorme de técnicas de análises de superfícies e o comportamento da terminação da superfície ainda não é bem conhecido. Em geral existe concordância em que amostras crescidas por MOCVD e terminadas em Ga são lisas, o que é consistente com o crescimento observado por MBE para uma superfície terminada presumivelmente em Ga. Contudo as conclusões são conflitantes no que se refere a amostras terminadas em N; podem apresentar inversão de domínios, serem facetadas, terem reconstrução

quando cobertas por uma camada 3/4 de hidrogênio.

O entendimento das estruturas das diversas superfícies destes materiais é então importante no domínio da tecnologia que conduz ao crescimento epitaxial de alta qualidade dos materiais requeridos nas aplicações optoeletrônicas. Nesta situação uma caracterização teórica da morfologia das superfícies é necessária para possibilitar a interpretação e previsão dos resultados experimentais.

As superfícies polares ideais de semicondutores compostos são caracteristicamente instáveis devido às ocupações eletrônicas parciais de suas ligações pendentes (dangling bonds - DB). Estas superfícies em geral atingem estabilidade e comportamento semicondutor por meio de uma reconstrução relativa ao cristal infinito ("bulk") na qual as ligações pendentes coalescem em ligações de dímeros ou se tornam completamente vazias ou cheias por meio de transferência eletrônica do elemento mais eletropositivo para o elemento mais eletronegativo. Tal situação resulta em uma superfície semicondutora na qual todas as ligações pendentes são completamente cheias ou vazias (electron counting rule-ECR), i.e., a superfície se autocompensa. A autocompensão da superfície pode ser também atingida por adsorção de átomos contaminantes provenientes de gases residuais (H_2O , C, hidrocarbonetos) remanescentes na câmara da vácuo de crescimento do filme. As características desta autocompensão deve depender da natureza do átomo terminando a superfície, átomo de N ou Ga, respectivamente.

2.5 Defeitos em Superfícies de GaN

Como vimos, as aplicações geralmente requerem o crescimento de filmes finos de GaN crescidos por técnicas de epitaxia por feixe molecular (MBE, MOVPE, MOCVD, HVPE, etc.) nas fases wurtzita (hexagonal) ou zinc-blende (cúbica). A falta de materiais nativos adequados obriga a utilização de heteroepitaxia sobre substratos com redes cristalinas não ajustadas adequadamente ao GaN. Isto conduz ao aparecimento de um número grande de defeitos no material (vacâncias, antisítios, interstícios, deslocamentos, defeitos de empilhamento, etc.). Por exemplo, o GaN após crescido apresenta uma condutividade do tipo *n* intrínseca que tem sido atribuída a defeitos introduzidos durante o crescimento. O próprio mecanismo de crescimento dos materiais constitui objeto de intenso estudo teórico e experimental. Os substratos utilizados no crescimento de GaN têm sido a safira (Al_2O_3), SiC, Si, GaAs e AlN, a cada um correspondendo uma dinâmica de crescimento peculiar. Por outro lado, remanescentes de cada processo, existem impurezas presentes como Si, C, H, O, etc., além das impurezas introduzidas propositalmente para a produção de condutividade do tipo *n* ou *p*. Estas impurezas introduzem níveis doadores e aceitadores rasos e níveis profundos. Os defeitos rasos são principalmente aqueles átomos que na tabela periódica estão numa coluna imediatamente à esquerda ou à direita do átomo que substituem. As impurezas

rasas são chamadas desta forma porque criam níveis que se localizam próximo dos extremos das bandas proibida. A função destes níveis é tornar possível a introdução controlada de portadores de carga, elétrons ou buracos, nas bandas de condução e de valência. As impurezas rasas são responsáveis pela condução do tipo **n** e **p**, exploradas em diodos, transistores, e na maioria de outros dispositivos eletrônicos que funcionam à temperatura ambiente, bem como em detectores de infravermelho que fazem uso da foto-condutividade extrínseca a baixa temperatura. Existem também muitos dispositivos, tais como fotodiodos, detectores de radiação nuclear, termômetros de resistência, cuja operação depende primariamente de geração de pares elétron-buraco em resposta a um estímulo eletromagnético ou térmico externos. Este processo se relaciona ao cristal hospedeiro e não às impurezas que foram adicionadas a ele. Mesmo neste caso, contudo, a operação do dispositivo depende dos contatos elétricos que geralmente consistem de camadas em que impurezas rasas foram adicionadas. As impurezas e defeitos **profundos** introduzem um ou mais níveis relativamente distantes dos limites da banda proibida. Os níveis profundos são geralmente provocados por defeitos pontuais nativos ou por impurezas metálicas e em geral, estão presentes em muito menor concentração que os níveis rasos. Normalmente os níveis profundos contribuem para a concentração de portadores de uma maneira desprezível; quando eles são introduzidos intencionalmente, sua função é catalisar a recombinação de elétrons e buracos através da banda proibida tornando possível a recombinação via dois ou mais degraus energeticamente menores. Níveis profundos são freqüentemente introduzidos não intencionalmente durante o crescimento do cristal ou fabricação do dispositivo e sua presença pode degradar seriamente o desempenho dos dispositivos semicondutores, limitando o tempo de vida dos portadores minoritários.

O presente trabalho é em parte devotado ao estudo teórico dos defeitos nativos e dos estados eletrônicos induzidos por eles em superfícies (111) de GaN.

O estudo teórico das estruturas eletrônicas dos defeitos em semicondutores é essencial para um entendimento mais profundo dos resultados experimentais, bem como para a sugestão de novos experimentos. Os III-nitretos têm sido objeto de intensa caracterização experimental no que se refere a estados eletrônicos associados a defeitos e impurezas aceitadoras e doadoras (C, Si, Ge, Be, Mg, B, Al). Todavia os resultados experimentais padecem de ambiguidades (Tabela 2.5) que tomam imprescindível a elaboração de modelos microscópicos que permitam sua melhor interpretação. GaN não dopado é do tipo **n** com concentração eletrônica $n \geq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. O doador dominante é supostamente a vacância de nitrogênio. A energia de ligação deste doador está sujeita à uma grande controvérsia. Os valores experimentais constantes da literatura são 42 meV, 29 meV e 17 meV. Um nível doador profundo com $E_d = 110 \text{ meV}$ também foi determinado. Nenhuma informação detalhada existe a respeito da identidade destes doadores. Com relação aos aceitadores, a maioria dos dados foi obtida a partir de picos de fotoluminescência que têm origem na recombinação de elétrons livres ou ligados com buracos ligados. Como já observado anteriormente o GaN não dopado é invariavelmente do tipo **n** com uma concentração de elétron livre de 10^{17} a

10^{18} cm^{-3} à temperatura ambiente. Embora o doador dominante não tenha sido identificado sem ambigüidade, existe um consenso de que é um defeito intrínseco e muito provavelmente a vacância de nitrogênio. A resistividade do material pode ser aumentada dramaticamente pela adição de átomos do grupo II; estes elementos introduzem níveis aceitadores profundos que compensam os doadores nativos. A mesma energia de ligação de 225 meV é reportada para a adição de Zn, Cd, Mg, e Be; contudo, parece pouco provável que estas quatro espécies dissimilares sejam idênticas e consequentemente tem sido proposto que o aceitador seja na verdade vacância de gálio. Acredita-se que a concentração de vacâncias seja aumentada pela presença destes elementos do grupo II.

Tabela 2.5. Energias de fotoluminescência de defeitos no GaN.

Identificação	[eV]	T [K]
Li	2.23	77
Be ou V_{Ga}	3.264	4.2
complexo de Be ou Be_{Ga}	2.36	
Mg ou V_{Ga}	3.264	
complexo de Mg ou Mg_{Ga}	2.95	
Dy	3.15	77
Cd ou V_{Ga}	3.268	4.2
	3.263	1.6
complexo de Cd ou Cd_{Ga}	2.7	
Zn ou V_{Ga}	3.268	4.2
complexo de Zn ou Zn_{Ga}	2.9	
(banda -A)		
$\text{Zn}_{\text{N}}(?)$ (banda B)	2.6	
$\text{Zn}'_{\text{N}}(?)$ (banda C)	2.2	
$\text{Zn}^{-2}_{\text{N}}(?)$ (banda D)	1.8	

Capítulo 3

A Simulação da Superfície (111) do GaN

3.1 Introdução

Os modelos de aglomerado atômico (“cluster”) têm sido largamente utilizados no estudo de propriedades de “bulk” e de superfícies de cristais. Os problemas decorrentes da terminação artificial do modelo podem ser levados em consideração por tratamentos especiais como encrustamento (“embedding”) por exemplo. Por outro lado, os sistemas iônicos e covalentes têm estruturas eletrônicas razoavelmente localizadas e, conseqüentemente, as influências das fronteiras do “cluster” e outros efeitos locais são limitadas a uma pequena região do espaço. Isto torna possível o uso de modelos razoavelmente pequenos. Poucos estudos na realidade existem que definam quão grande deve ser o modelo e como a estrutura eletrônica e a influência dos efeitos locais mudam quando o tamanho do modelo varia. Um objetivo do nosso trabalho é estudar os efeitos de tamanho e a influência das fronteiras da superfície GaN (111) à proporção que o tamanho do modelo aumenta. O GaN foi escolhido por causa de suas propriedades e fenômenos não usuais de superfície e por suas aplicações recentes em optoeletrônica.

As técnicas de “cluster” são baseadas, em geral, em métodos “ab initio” de química teórica. Tais métodos têm vantagem de não incluírem parâmetros empíricos e o nível de precisão pode ser aumentado de uma forma controlada. O método usado por nós é baseado no modelo Hartree-Fock, largamente utilizado em cálculos moleculares, e descrito no Capítulo 4. Outras maneiras alternativas são as técnicas “ab initio” de estado sólido baseada em modelos infinitos. Embora tais métodos forneçam resultados mais precisos para as propriedades de “bulk” de cristais, os efeitos locais (como defeitos, por exemplo) não podem ser estudados facilmente.

O problema comum em ambos os caso é a enorme quantidade de interações de muitos corpos que têm que ser levadas em conta. Na teoria de Hartree-Fock, em que as interações são tomadas em média auto-consistentemente, o número de componentes de duas partículas, as integrais de dois elétrons, a serem calculadas e armazenadas aumentam com N^4 , em que N é o número de orbitais (funções base para expansão da função de onda). Recentemente, algoritmos rápidos, como o Gaussian-94, têm sido desenvolvido para cálculos das integrais e os problemas de armazenamento podem ser evitados por métodos diretos em que as integrais são recalculadas à

proporção que são necessitadas. Embora o aumento de integrais de dois elétrons não seja necessariamente $O(N^2)$, na prática isto impõe um limite sério. Nas técnicas de estado sólido a simetria translacional das integrais sobre vetores da rede é tradicionalmente usada para reduzir os cálculos. Nos cálculos de “cluster” são utilizadas as propriedades de simetria do seu grupo de ponto com a mesma finalidade.

3.2 Modelo da Superfície GaN (111)

Neste trabalho estudamos modelos bi-dimensionais da superfície GaN (111) (Figura 3.1) contendo apenas uma bi-camada de átomos de Ga e N. Embora tais modelos difiram dos sistemas multicamadas reais, esperamos que possam fornecer com precisão as tendências das propriedades como função do tamanho do “cluster” que simula a superfície. Este **modelo da lâmina**, representativo da superfície, é computacionalmente muito menos caro que os modelos tridimensionais e pode ser estudado mais extensivamente, provendo uma base para estudos mais elaborados. O modelo consiste de superfícies (111) que têm um número crescente de anéis de GaN, mantendo arestas homogêneas correspondendo a planos de baixo-índice.

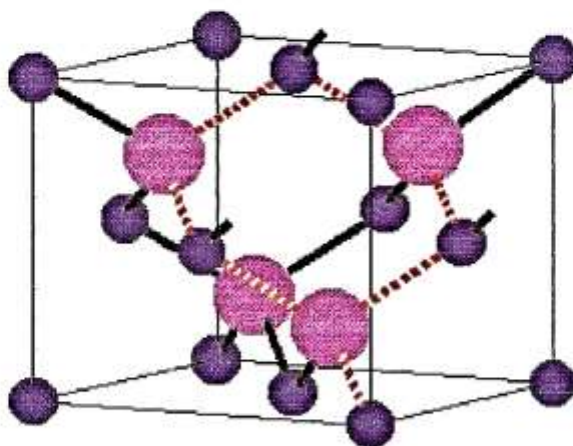
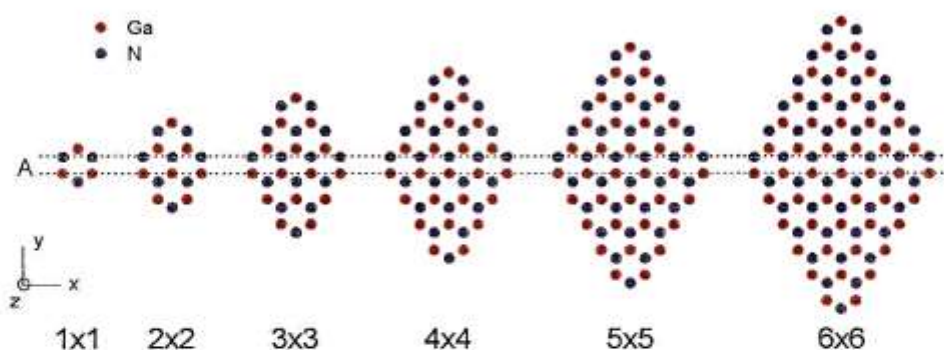


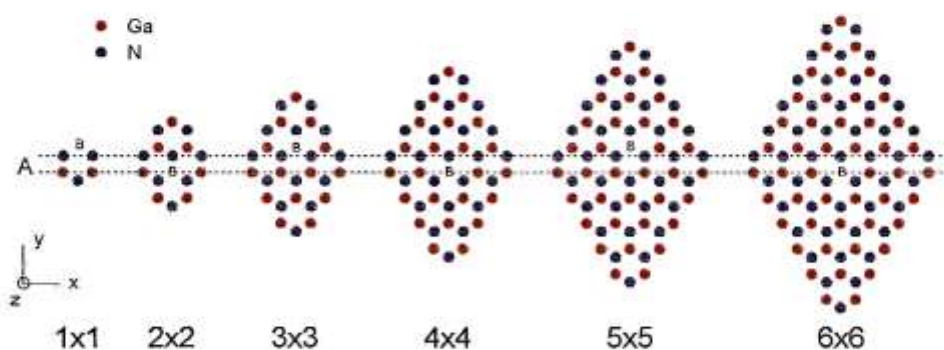
Fig. 3.1. Estrutura cristalina zinblende cúbica do semiconductor GaN, as linhas vermelhas tracejadas ligam átomos da superfície (111).

Foram usados inicialmente comprimentos de ligação experimentais [$R(\text{GaN})=1,96\text{\AA}$ e ângulos de ligações ideais ($\alpha = 109.4712^\circ$). Reconstruções das superfícies foram consideradas posteriormente.

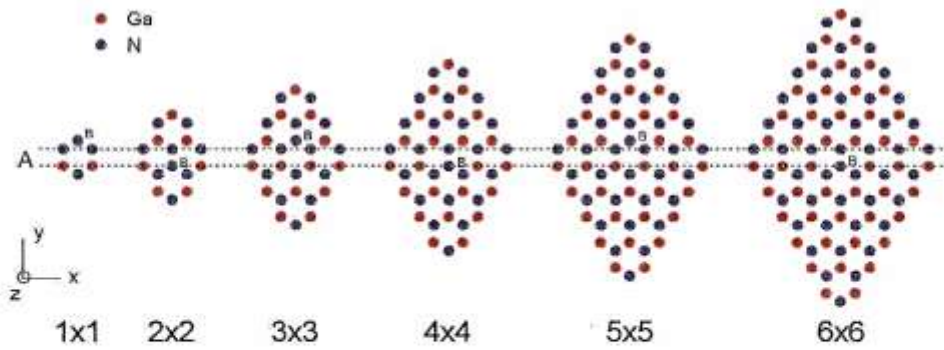
Os modelos são identificados pelo número de anéis Ga_3N_3 . Por exemplo, o modelo $\text{Ga}_{48}\text{N}_{48}$ da Figura 3.1 é 6×6 . As influências dos defeitos locais nativos foram estudadas, i) removendo um átomo de Ga (vacância de gálio, V_{Ga}), ii) removendo um átomo de N (vacância de nitrogênio, V_{N}), iii) substituindo um átomo de Ga por nitrogênio (antisítio de gálio, N_{Ga}), iv) substituindo um átomo de N por gálio (antisítio de nitrogênio, Ga_{N}), no centro do modelo marcado pela letra B (Figura 3.2). As cargas nos gráficos apresentados nas figuras que se seguem correspondem às cargas nos átomos contidos na seção A da Figura 3.2.



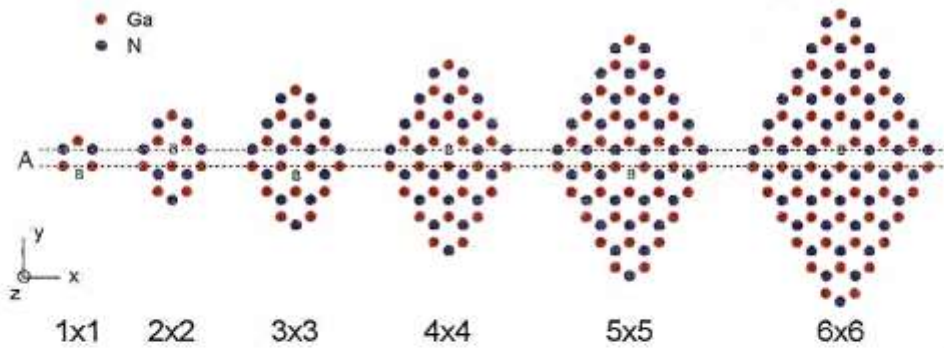
(a)



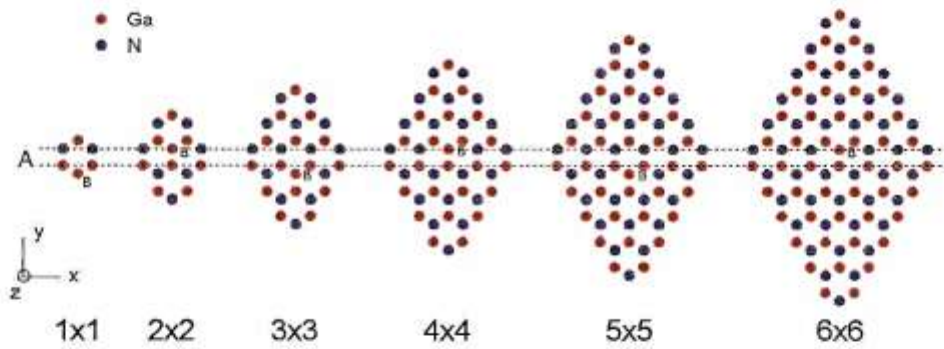
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 3.2. Modelos $n \times n$ da superfície GaN(111). A seção **A** contém os átomos que serão acompanhados à proporção que o tamanho dos modelos for aumentado. **B** indica a posição dos defeitos nas redes: a) sem defeito; b) com vacância de gálio, V_{Ga} ; c) com antisítio de gálio, N_{Ga} ; d) com vacância de nitrogênio, V_N ; e) com antisítio de nitrogênio, GaN .

As outras geometrias da superfície (111) consideradas foram escolhidas com base em argumentos empíricos simples de química estrutural: i) geometria totalmente relaxada em que os átomos de Ga e de N situam-se num mesmo plano; ii) geometria em que o plano de átomos de N é afastado do plano de átomos de Ga por uma distância dupla em relação à separação ideal não relaxada; iii) relaxação empiricamente determinada para os átomos de Ga baseada na ordem de ligação (bond order - BO) e nas fórmulas de Pauling; iv) relaxação empiricamente determinada para os átomos de N baseada na ordem de ligação e nas fórmulas de Pauling.

Estas geometrias da superfície podem não ser realistas, mas são escolhidas de modo a mostrar a sensibilidade da energia e do caráter dos estados de superfície a uma variação do grau de relaxação da superfície.

As faces (111) da estrutura zinblende têm planos que alternam átomos superficiais ligados simplesmente ou triplamente. Contudo a superfície constituída de átomos com ligações simples com a rede não é estável, obviamente. Consequentemente a camada mais externa na superfície (111) é ligada triplamente com a rede. Além disso os compostos III-V, com a estrutura zinblende, têm uma polaridade ao longo da direção (111) por causa das duas espécies diferentes de átomos. Consequentemente temos dois tipos de superfície (111), um tendo átomos do grupo III e outro de átomos do grupo V.

Estamos interessados em como tal diferença dos átomos da superfície afeta a estrutura eletrônica da superfície. É possível que os átomos de Ga da superfície relaxem em direção ao cristal e os átomos de N da superfície terminada em N se desloquem em direção ao vácuo, como nas superfícies não polares (110). Existem poucos trabalhos teóricos a respeito dos efeitos de relaxação sobre os estados eletrônicos das superfícies GaN (111). Em nosso trabalho analisamos a dependência da estrutura eletrônica sobre a geometria da superfície. Investigamos três diferentes geometrias para cada terminação da superfície. Os resultados podem ser comparados com resultados experimentais (ainda não disponíveis) de, por exemplo, espectroscopia de foto emissão ultravioleta (UPS) e espectroscopia de perda de energia eletrônica (ELS).

Experimentalmente, as superfícies (111) (que não são as de clivagem natural) são preparadas com diferentes estruturas de, reconstrução, mais ou menos complexas, dependendo das condições experimentais. Por causa de tal complexidade e nossa ignorância em sua ordem atômica local, em nosso trabalho escolhemos estudar superfícies GaN (111) não reconstruídas, apenas relaxadas.

Conforme mencionamos anteriormente, diferentes geometrias de relaxação foram consideradas em nosso trabalho. A primeira geometria foi escolhida com base em argumentos empíricos simples de química estrutural. Na formação das superfícies (111) por meio de um corte entre planos em que o Ga e o N são ligados entres si por ligações simples, produz dois tipos de ligação pendente ("dangling-bonds"-DB), uma no Ga e outra no N. No "bulk" do GaN, cada orbital

híbrido sobre o átomo de Ga contém em média 3/4 de elétron e sobre o átomo de N contém em média 5/4 de elétron (porque o Ga e o N normalmente tem valências 3 e 5 respectivamente). Na superfície, contudo, as características físicas e químicas dos átomos devem ser diferentes para os mesmos átomos no “bulk”. É pouco provável que as ocupações e caráter dos orbitais híbridos (um “dangling-bond” e três “back-bonds”-BB) nos átomos da superfície permaneçam os mesmos que no “bulk”. Antes, os orbitais de valência associados com os átomos da superfície devem se rehibridizar de modo que as ocupações e caráter dos orbitais resultantes são diferentes do “bulk” e conseqüentemente é causada uma relaxação da superfície. Supomos então que os quatro orbitais de valência do átomo de Ga se rehibridizam de modo que o DB resultante fica vazio e os três BB contém 1 elétron cada um ao invés de 3/4 de um elétron no “bulk”; supomos que os correspondentes orbitais do N se rehibridizam de modo que o DB fica duplamente ocupado formando um par isolado (“lone-pair”) e os três BB contenham um elétron cada, em contraste com os 5/4 do “bulk”.

Neste estágio, a suposição de que os DB da superfície (111) terminada em Ga estão vazios e de que os da superfície terminada em N estão totalmente ocupados deve ser entendida simplesmente como uma hipótese teórica de trabalho com o propósito de estudar a sensibilidade da estrutura eletrônica da superfície com a sua geometria. Deve ser notado que esta suposição implica ainda que os átomos permaneçam inutáveis em carga para a rehibridização de seus orbitais de valência.

De acordo então com, o presente modelo, cada um dos 3 elétrons de valência do Ga da superfície terminada em Ga é transferido a cada um dos três átomos de N da camada subjacente. Isto implica que a ordem de ligação (BO) de cada DB entre o Ga e um N subjacente aumenta de 1 para 9/8, de modo que a BB é reforçada e contraída. Semelhantemente 2 dos 5 elétrons de valência do átomo de N da superfície terminada em N formam um “lone-pair” e cada um dos 3 elétrons restantes contribui para cada um dos três átomos de Ga subjacentes. Conseqüentemente o BO de cada BB entre o N e o Ga subjacente decresce de 1 para 7/8 resultando num enfraquecimento e conseqüente expansão das BB.

A variação no comprimento das BB entre os átomos da superfície e os átomos subjacentes devido à variação na BO pode ser racionalizada com base nos argumentos empíricos de Pauling [13]. As fórmulas de Pauling são expressas com se segue:

$$R(n) = R(1) - 0.71 \log n \text{ (Å)} \quad (n \geq 1), \text{ (contração)} \quad (3.1)$$

$$R(n) = R(1) - 0.60 \log n \text{ (Å)} \quad (n \leq 1), \text{ (expansão)} \quad (3.2)$$

em que n é a BO e $R(1)$ é o comprimento de ligação para $n = 1$ no “bulk”. (Na verdade, além da correção do comprimento de ligação devida à variação da BO, que é associada apenas ao caráter

covalente da ligação, deveríamos levar em consideração o caráter iônico da ligação. Todavia esta correção é pequena e não a julgamos essencial à nossa análise). Os deslocamentos resultantes para os átomos de Ga e N estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Geometrias de relaxação das superfícies GaN(111) (negativas para o Ga e positivas para o N).

	Ga		N	
	Relaxação Empírica	Relaxação Plena	Relaxação Empírica	Relaxação dupla
Relaxação [Å]	-0.119	-0.653	0.098	0.653
Distância Ga-N [Å]	1.924	1.848	1.995	2.263
Ângulo interligações [°]	112.59	120.00	106.69	90.00

As outras geometrias consideradas para as superfícies e mostradas na Tabela 3.1 são a relaxação total da superfície terminada em Ga e a expansão dupla da superfície terminada em N. Na relaxação total o Ga se move em direção à superfície de modo que sua DB se torne do tipo p e a ligação com cada um dos seus átomos vizinhos de N se torne planar da forma sp^2 . Na geometria duplamente expandida o átomo de N da superfície se move em direção ao vácuo de uma distância igual ao espaçamento ideal (não relaxado) entre as camadas de átomos. Nesta geometria os DB e as ligações associadas ao N são totalmente dehidridizadas em um orbital “lone-pair” e em três orbitais puramente do tipo p. (O ângulo entre as suas BB sendo, então, de 90°)

Estas geometrias da superfície podem não ser realistas mas foram escolhidas com o propósito de mostrar a sensibilidade da energia e do caráter dos estados de superfície ao grau de relaxação da superfície.

Finalmente devemos notar que o modelo molecular baseado nas fórmulas empíricas de Pauling descritas acima serve apenas como um guia grosseiro, ou um ponto de partida para o estudo de efeitos de relaxação mais elaborados (e também mais caros computacionalmente).

Capítulo 4

Teoria de Aproximação Orbital Molecular - Hartree-Fock [14, 15]

4.1 Introdução

Definimos o problema começando com a equação de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (4.1)$$

Nosso objetivo é encontrar uma equação analítica para a energia de um sistema molecular que possa ser minimizada com respeito a alguns parâmetros variacionais, de modo a obter um limite superior da energia.

Para fazer isto, devemos:

1. Entender o operador Hamiltoniano \hat{H} .
2. Encontrar uma função de onda apropriada Ψ que permita cálculos simples da energia eletrônica.
3. Examinar os parâmetros variacionais do potencial para entender como minimizar a energia.

4.2 O Hamiltoniano

O Hamiltoniano é o operador energia total de um sistema e é escrito como a soma da energia cinética de todos os componentes do sistema com a energia potencial interna. Num átomo ou molécula, a energia potencial é simplesmente aquela devida às interações

coulombianas presentes. Assim, para um sistema de M núcleos e N elétrons, temos para a energia cinética,

$$\hat{T}_N = - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (4.2)$$

$$\hat{T}_e = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 \quad (4.3)$$

e para a energia potencial:

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (4.4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.5)$$

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}}. \quad (4.6)$$

Desde que $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$,

$$\hat{H} = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}. \quad (4.7)$$

(Adotamos o sistema de unidades atômicas em que $\hbar=1$, $e=1$, energia medida em hartree e distância em raio de Bohr.)

Na aproximação de Born-Oppenheimer(B-O), supomos que os núcleos sejam considerados praticamente fixos enquanto os elétrons se movem rapidamente em torno deles (note: $M_p/M_e \approx 1840$). Neste caso, o movimento nuclear e o movimento eletrônico são separados. Os dois últimos termos podem ser removidos do Hamiltoniano 4.7 dando origem ao Hamiltoniano eletrônico \hat{H}_e , desde que \hat{V}_{NN} é então uma constante, e

$$\nabla_A^2 = 0.$$

O movimento nuclear deve ser considerado numa análise dos movimentos rotacional e vibracional de uma molécula. Trabalharemos dentro da aproximação B-O, o problema sendo definido completamente por:

$$\hat{H}_e = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (4.8)$$

Resolvendo a equação eletrônica de Schrödinger usando este operador obtemos a estrutura eletrônica de um sistema molecular numa geometria nuclear fixa.

4.3 A Função de Onda

Na secção anterior estabelecemos o operador Hamiltoniano de muitos elétrons. Naturalmente, a equação de Schrödinger envolvendo-o é intratável, assim vamos considerar um problema mais simples, envolvendo o Hamiltoniano de um elétron

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_A^M \frac{1}{r_{iA}} \quad (4.9)$$

que não envolve nenhuma interação elétron-elétron. A equação de Schrödinger é agora solúvel na aproximação B-O. Chamemos a solução da equação de Schrödinger para um átomo de um elétron de $\chi_j(\mathbf{x})$,

$$\hat{h}(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_i), \quad (4.10)$$

com a interpretação de que o elétron i ocupa o orbital χ_j com energia ε_j . Mais tarde estes orbitais constituirão os "spin-orbitais" quando considerarmos as variáveis de spin. Se ignorarmos a interação elétron-eletron em \hat{H}_e , construímos um sistema mais simples com o Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_i^N h(i). \quad (4.11)$$

As auto-funções correspondentes são produtos simples de spin-orbitais ocupados e a energia é a soma das energias dos orbitais individuais,

$$\Psi^{PH} = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\chi_k(\mathbf{x}_3)\cdots\chi_n(\mathbf{x}_N) \quad (4.12)$$

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \cdots + \varepsilon_n = E. \quad (4.13)$$

Esse tipo de autofunção é chamada Produto de Hartree (PH), e não é fisicamente realista. Em primeiro lugar, corresponde a um modelo de elétrons independentes e sabemos que os elétrons se repelem. Em segundo lugar, não satisfaz o princípio da anti-simetria de Pauli, pelo qual a função de onda deve trocar de sinal sob uma operação de troca das coordenadas de dois elétrons quaisquer, ou

$$\Psi(\dots \mathbf{x}_i \dots \mathbf{x}_j \dots) = -\Psi(\dots \mathbf{x}_j \dots \mathbf{x}_i \dots). \quad (4.14)$$

Para exemplificar, consideremos um sistema de dois elétrons, tal como no átomo de hélio. Duas funções de onda equivalentes para o Produto de Hartree deste sistema são:

$$\begin{aligned} \Psi_1^{PH} &= \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) \\ \Psi_2^{PH} &= \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Obviamente nenhuma destas é apropriada. Por inspeção, notamos que a função apropriada é:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)]. \quad (4.16)$$

A forma matemática desta função de onda pode ser gerada pelo determinante de χ 's,

$$\Psi = 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}. \quad (4.17)$$

O princípio de exclusão de Pauli sai diretamente deste exemplo. Quando tentamos ocupar duplamente o spin-orbital χ_i colocando os elétrons 1 e 2 nele:

$$\begin{aligned} \Psi &= 2^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_i(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_i(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_i(\mathbf{x}_1)] \\ &= 0. \end{aligned} \quad (4.18)$$

A 4.17 pode ser generalizada na forma do Determinante de Slater (DS) de N elétrons,

$$\Psi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_\eta(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_\eta(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_\eta(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (4.19)$$

Numa notação mais simples para o DS todos os elementos da diagonal do determinante são escritos em ordem como num vetor "ket"; a equação 4.19 pode ser escrita como:

$$\Psi = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\cdots\chi_n(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (4.20)$$

em que a constante de normalização é absorvida na notação.

Acabamos de escrever uma função de onda apropriada para usar no caso em que $\hat{H} = \sum h(i)$. Na teoria Hartree-Fock (HF) fazemos algumas simplificações para que átomos de muitos elétrons ou moléculas possam ser tratados do mesmo modo. Suponhamos que cada elétron se mova percebendo um campo elétrico gerado pelo núcleo estacionário e pela distribuição espacial média de todos os outros elétrons; o problema torna-se então um problema de elétrons independentes. O procedimento de Campo Auto Consistente HF (SCF) consiste na busca das funções $\chi(\mathbf{x})$ que conduzam à menor energia.

4.4 Expressão da Energia

Suponhamos a função de onda na forma de um DS e procuremos uma expressão para o valor esperado da energia. Já escrevemos o DS como um vetor “ket”, permitindo assim usar a notação de Dirac para coisas como o “overlap”. Neste contexto, lembremos que

$$\begin{aligned} \langle \Psi_a | \Psi_b \rangle &= (\Psi_a, \Psi_b) \\ &= \int \Psi_a^*(\mathbf{x}) \Psi_b(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Assim, colocando um operador (tal como \hat{H}) dentro do “bra-ket”, obtemos os valores esperados do observável associado a este operador. Desde que, \hat{H} é o operador de energia,

$$\begin{aligned} E_0 &= \int d\tau \Psi_0^* \hat{H}_e \Psi_0 \\ &= \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle. \end{aligned} \quad (4.22)$$

$d\tau$ é o diferencial de todas as coordenadas espaciais e de spin de todos os elétrons. Continuamos a simplificar o problema escrevendo \hat{H}_e como uma soma de operadores de um e dois elétrons.

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.23)$$

$$= \hat{H}_1 + \hat{H}_2. \quad (4.24)$$

Isto nos permite desenvolver a energia por suas componentes. Primeiramente examinamos o \hat{H}_1 .

$$\langle \Psi | \hat{H}_1 | \Psi \rangle = \sum_i \langle \Psi | \hat{h}(i) | \Psi \rangle \quad (4.25)$$

$$= \sum_i \langle \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots | \hat{h}(i) | \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \rangle. \quad (4.26)$$

A natureza desta componente é melhor evidenciada por um exemplo. Assim retornamos ao átomo de hélio, com $\Psi = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle$. Tomemos um termo da soma acima, por exemplo $i = 1$.

$$\begin{aligned} \langle \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) | \hat{h}(1) | \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \rangle &= \frac{1}{2} \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2) - \chi_1^*(\mathbf{x}_2)\chi_2^*(\mathbf{x}_1)] \hat{h}(1) \\ &\quad [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \int \chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2)\hat{h}(1)\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)d\tau + \int \chi_1^*(\mathbf{x}_2)\chi_2^*(\mathbf{x}_1)\hat{h}(1)\chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)d\tau \\ &\quad - \int \chi_1^*(\mathbf{x}_2)\chi_2^*(\mathbf{x}_1)\hat{h}(1)\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)d\tau - \int \chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2)\hat{h}(1)\chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)d\tau \end{aligned} \quad (4.28)$$

$$= \frac{1}{2} \left(\langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | \hat{h} | \chi_2 \rangle \right). \quad (4.29)$$

Aqui $\langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_1 \rangle$ é definido como $\int \chi_1^*(\mathbf{x}_1)\hat{h}(1)\chi_1(\mathbf{x}_1)d\mathbf{x}_1$. Nos dois primeiros termos da eq. 4.28 a integração sobre as coordenadas do elétrons 2 poderá ser realizada sem levar em conta o elétron 1 e resulta nos dois termos da eq. 4.29. Os dois últimos termos integram em zero, devido á ortogonalidade de χ_1 e χ_2 . Repetindo isto para $\hat{h}(2)$ obtemos exatamente a mesma coisa e vemos que

$$\sum_i \langle \Psi | \hat{h}(i) | \Psi \rangle = \langle \chi_1 | \hat{h} | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | \hat{h} | \chi_2 \rangle. \quad (4.30)$$

Cada spin-orbital ocupado, χ_i , fornece um termo da forma $\langle \chi_i | \hat{h} | \chi_i \rangle$ para a energia de um elétron. Consideremos agora \hat{H}_2 :

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_2 | \Psi \rangle &= \sum_{i>j} \langle \Psi | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi \rangle \\ &= \sum_{i>j} \langle \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \rangle. \end{aligned} \quad (4.31)$$

Continuando a trabalhar com o exemplo do átomo de hélio e tomando o termo $(i, j) = (1, 2)$

$$\left\langle \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \right\rangle = \frac{1}{2} \int [\chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2) - \chi_1^*(\mathbf{x}_2)\chi_2^*(\mathbf{x}_1)] \frac{1}{r_{12}} [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)] d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{2} \int \chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) d\tau + \int \chi_1^*(\mathbf{x}_2)\chi_2^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1) d\tau \\ &\quad - \int \chi_1^*(\mathbf{x}_2)\chi_2^*(\mathbf{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) d\tau - \int \chi_1^*(\mathbf{x}_1)\chi_2^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1) d\tau. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Infelizmente, o operador $\frac{1}{r_{12}}$ impede a separação das integrais sobre as coordenadas dos elétrons 1 e 2. Desde que \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 são variáveis mudas, o primeiro e segundo termos da eq. 4.33 são iguais, como o são os dois últimos. Assim, para o operador de dois elétrons $\frac{1}{r_{12}}$,

$$\left\langle \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) \right\rangle = \langle 12|12 \rangle - \langle 12|21 \rangle = \langle 12||12 \rangle \quad (4.34)$$

em que

$$\langle ij|kl \rangle = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_i^*(\mathbf{x}_1)\chi_j^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_k(\mathbf{x}_1)\chi_l(\mathbf{x}_2) \quad (4.35)$$

$$\langle ij||kl \rangle = \langle ij|kl \rangle - \langle ij|lk \rangle. \quad (4.36)$$

A expressão $\langle ij||kl \rangle$ é chamada de integral de dois elétrons anti-simetrizada. Pela extensão dos resultados mostrados podemos escrever a energia HF para um dado conjunto de spin-orbitais ocupados:

$$E_{HF} = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H}_1 + \hat{H}_2 | \Psi \rangle \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} E_{HF} &= \left\langle \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \left| \hat{H}_1 \right| \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \right\rangle + \\ &\quad \left\langle \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \left| \hat{H}_2 \right| \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \right\rangle \end{aligned} \quad (4.38)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_i \left\langle \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \left| \hat{h}(i) \right| \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \right\rangle + \\ &\quad \sum_{i>j} \left\langle \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_i(\mathbf{x}_i) \cdots \right\rangle \end{aligned} \quad (4.39)$$

$$= \sum_i \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_{i>j} \langle ij||ij \rangle. \quad (4.40)$$

Consideremos agora funções separáveis na parte espacial e de spin

$$\chi_i(\mathbf{x}) = \psi_a(\mathbf{r})\omega. \quad (4.41)$$

No sistema de dois elétrons podemos identificar as funções de spin α (para cima) e β (para baixo),

$$\chi_1(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\alpha \quad (4.42)$$

$$\chi_2(\mathbf{x}) = \psi_1(\mathbf{r})\beta. \quad (4.43)$$

Isto muda a maneira pela qual escrevemos os DS. Usando uma barra para denotar a ocupação do orbital espacial por spin β , $\bar{\psi}$,

$$|\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\rangle = |\psi_1(\mathbf{r}_1)\bar{\psi}_1(\mathbf{r}_2)\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1\rangle. \quad (4.44)$$

Reescrevendo as integrais de um elétrons para este caso,

$$\sum_i \langle \psi_1\bar{\psi}_1 | \hat{h}(i) | \psi_1\bar{\psi}_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{h}(1) | \psi_1 \rangle + \langle \bar{\psi}_1 | \hat{h}(2) | \bar{\psi}_1 \rangle \quad (4.45)$$

$$= \left(\psi_1 | \hat{h} | \psi_1 \right) + \left(\bar{\psi}_1 | \hat{h} | \bar{\psi}_1 \right) \quad (4.46)$$

$$\equiv h_{11} + h_{11}. \quad (4.47)$$

A notação $\left(\psi_1 | \hat{h} | \psi_1 \right)$ é usada para denotar uma integral sobre coordenadas espaciais apenas, que permanece após levarmos em conta as integrações de spin, que dão um fator de 1 ou 0. Este é um sistema de camada fechada. Num caso de camada aberta, por exemplo $\Psi = |\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\rangle$,

$$\sum_i \langle \Psi | \hat{h}(i) | \Psi \rangle = \left(\psi_1 | \hat{h} | \psi_1 \right) + \left(\bar{\psi}_1 | \hat{h} | \bar{\psi}_1 \right) + \left(\psi_2 | \hat{h} | \psi_2 \right) \quad (4.48)$$

$$= \left(\psi_1 | \hat{h} | \psi_1 \right) + \left(\bar{\psi}_1 | \hat{h} | \bar{\psi}_1 \right) + \left(\psi_2 | \hat{h} | \psi_2 \right) \quad (4.49)$$

$$= 2h_{11} + h_{22}$$

$$= 2 \sum_i^{doc} h_{ii} + \sum_i^{soc} h_{ii}$$

$$= 2 \sum_i^{oc} f_i h_{ii}. \quad (4.50)$$

O coeficiente f_i está relacionado com a ocupação do orbital espacial i e será definido de maneira precisa posteriormente.

Para as integrais de dois elétrons são usuais as notações:

$$\langle \chi_1 \chi_2 | \chi_1 \chi_2 \rangle = \langle \psi_1 \bar{\psi}_1 | \psi_1 \bar{\psi}_1 \rangle \quad (4.51)$$

$$= [\psi_1 \psi_1 | \bar{\psi}_1 \bar{\psi}_1] \quad (4.52)$$

$$= (\psi_1 \psi_1 | \psi_1 \psi_1) \quad (4.53)$$

$$\langle \chi_1 \chi_2 | \chi_2 \chi_1 \rangle = \langle \psi_1 \bar{\psi}_1 | \bar{\psi}_1 \psi_1 \rangle \quad (4.54)$$

$$= [\psi_1 \bar{\psi}_1 | \bar{\psi}_1 \psi_1] \quad (4.55)$$

$$= 0. \quad (4.56)$$

Na notação, $\langle \psi_i \psi_j | \psi_k \psi_l \rangle$ refere-se à integral de dois elétrons em que ψ_i e ψ_k são funções do elétron 1, enquanto ψ_j e ψ_l são funções do elétron 2. Na notação $([])$, a função do elétron 1 se situa na esquerda, enquanto a função do elétron 2 na direita. Quando duas funções de um mesmo elétron não tem o mesmo spin, a integral total é zero; quando tem o mesmo spin, a integral de spin é igual 1. Portanto a notação sem spin é $(\psi_1 \psi_1 | \psi_1 \psi_1)$.

Quando dois elétrons são de spin paralelos e requerem orbitais espaciais distintos com $\Psi = |\psi_1 \psi_2\rangle$,

$$\begin{aligned} \langle \psi_1 \psi_2 | \psi_1 \psi_2 \rangle &= \langle 12 | 12 \rangle \\ &= \langle 12 | 12 \rangle - \langle 12 | 21 \rangle \\ &= [11 | 22] - [12 | 21] \\ &= (11 | 22) - (12 | 21) \end{aligned} \quad (4.57)$$

$$= J_{12} - K_{12}. \quad (4.58)$$

J_{ij} é a integral de Coulomb e tem a interpretação física de repulsão eletrônica entre os elétrons do orbital molecular i e do orbital molecular j . K_{ij} a integral de “exchange”, não tem uma analogia clássica e nenhuma interpretação física. Pode-se tentativamente dizer que correlaciona os movimentos dos elétrons i e j quando eles têm spins paralelos.

Resumindo:

As integrais de um elétron contribuem com h_{ii} para cada elétron no orbital i . As integrais de dois elétrons contribuem com J_{ij} para cada par de elétrons e com $(-K_{ij})$ para cada par de elétrons de spin paralelos.

$$E_{HF} = 2 \sum_i^{oc} f_i h_{ii} + \sum_{i,j}^{oc} \{ \alpha_{ij} (ii | jj) + \beta_{ij} (ij | ij) \}$$

$$= 2 \sum_i^{oc} f_i h_{ii} + \sum_{i,j}^{oc} \{ \alpha_{ij} J_{ij} + \beta_{ij} K_{ij} \}. \quad (4.59)$$

$$f_i = \begin{cases} 1 & \text{se } i \text{ for duplamente ocupado} \\ 1/2 & \text{se } i \text{ for simplesmente ocupado} \end{cases} \quad (4.60)$$

$$\alpha_{ij} = \begin{cases} 2 & \text{se } i \text{ e } j \text{ forem duplamente ocupados} \\ 1 & \text{se } i \text{ ou } j \text{ for duplamente ocupado e o outro simplesmente ocupado simples} \\ 1/2 & \text{se } i \text{ e } j \text{ forem simplesmente ocupados} \end{cases} \quad (4.61)$$

$$\beta_{ij} = \begin{cases} -1 & \text{se } i \text{ e } j \text{ forem duplamente ocupados} \\ -1/2 & \text{se } i \text{ ou } j \text{ for simplesmente ocupado, e o outro duplamente ocupado} \\ -1/2 & \text{se } i \text{ e } j \text{ forem de simples ocupação, com spins paralelos} \\ 1/2 & \text{se } i \text{ e } j \text{ forem de simples ocupação, com spins opostos.} \end{cases} \quad (4.62)$$

4.5 Os Parâmetros Variacionais

Consideremos a aproximação de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) para expandir um orbital molecular (MO):

$$\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu}^i \phi_{\mu} \quad (4.63)$$

em que ψ_i é um orbital molecular espacial, ϕ_{μ} é um orbital atômico espacial (AO) e C_{μ}^i são os coeficientes de expansão. Para minimizar variacionalmente a energia, necessitamos variar os próprios MO 's. O conjunto óbvio de parâmetros variacionais é constituído pelos C_{μ}^i . A energia HF de camada fechada em termos de MO 's espaciais é

$$\begin{aligned} E_{HF} &= 2 \sum_i^{doc} h_{ii} + \sum_{i,j}^{doc} \{ 2J_{ij} - K_{ij} \} \\ &= 2 \sum_i^{doc} h_{ii} + \sum_{i,j}^{doc} \{ 2(ii|jj) - (ij|ij) \}. \end{aligned}$$

Desde que $(\psi_i | h | \psi_i) = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) h(1) \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$ e $\psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu}^i \phi_{\mu}$,

$$\int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) h(1) \psi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \int \sum_{\mu} C_{\mu}^{i*} \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) h(1) \sum_{\nu} C_{\nu}^i \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu}^{i*} C_{\nu}^i \int \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) h(1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \\
&= \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu}^{i*} C_{\nu}^i (\phi_{\mu} | h | \phi_{\nu}) \quad (4.64)
\end{aligned}$$

$$= \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu}^{i*} C_{\nu}^i h_{\mu\nu}. \quad (4.65)$$

$(\phi_{\mu} | h | \phi_{\nu})$ é a integral de um elétron sobre orbitais atômicos. Tipicamente, funções base são construídas de modo a imitar orbitais atômicos reais. O átomo de hidrogênio pode ser descrito rigorosamente e suas auto-funções são conhecidas. O orbital $1s$ tem a forma $N e^{-\zeta r}$. Ele satisfaz todas as condições de contorno apropriadas, tendo um “cusp” no núcleo e decai exponencialmente a zero no infinito. Funções de momento angular mais alto, como $2p$ e $3d$, podem ser contruídas através desta estrutura básica acrescentando os nós angulares pela multiplicação por fatores de x , y e z . Funções base como estas são chamadas de Orbitais do Tipo de Slater (STO). Se ao invés da exponencial $N e^{-\zeta r}$, usarmos funções gaussianas, $N e^{-\alpha r^2}$, perdemos as condições de contorno mas geramos um problema mais tratável para calcular as integrais. Usando uma combinação linear de orbitais cartesianos do tipo gaussiano simples (SGTO) para aproximar um orbital do tipo de Slater, conseguimos uma melhor precisão computacional sem esforço muito maior. As formas funcionais dos três tipos são:

$$\phi_{\mu}^{STO}(\mathbf{r}) = N x^l y^m z^n e^{-\zeta r} \quad (4.66)$$

$$\phi_{\nu}^{SGTO}(\mathbf{r}) = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (4.67)$$

$$\phi_{\mu}^{CGTO}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} C_{\nu}^{\mu} \phi_{\nu}^{SGTO}(\mathbf{r}). \quad (4.68)$$

Uma integral de um elétron fica, por exemplo,

$$(\phi_{1s}^{SGTO}(\mathbf{r}_1) | h(1) | \phi_{1s}^{SGTO}(\mathbf{r}_1)) = N^2 \int e^{-\alpha r^2} \left(-\nabla^2 + \frac{1}{r} \right) e^{-\alpha r^2} d\mathbf{r}. \quad (4.69)$$

Necessitamos agora expandir a integral de dois elétrons em base de MO's. Seguindo um procedimento análogo ao da eq 4.64, obtemos

$$(ij | kl) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} C_{\mu}^{i*} C_{\nu}^{j*} C_{\rho}^k C_{\sigma}^l (\mu\nu | \rho\sigma). \quad (4.70)$$

Todas estas integrais sobre AO's podem ser calculadas e armazenadas para serem usadas quando necessárias no cálculo da energia eletrônica. A energia de camada fechada na base AO, pode ser escrita como

$$E^{clscf} = 2 \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\rho\sigma} D_{\mu\nu} D_{\rho\sigma} \{2(\mu\nu | \rho\sigma) - (\mu\rho | \nu\sigma)\} \quad (4.71)$$

$$= \sum_{\mu\nu} D_{\mu\nu} \left[2h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} D_{\rho\sigma} \{2(\mu\nu | \rho\sigma) - (\mu\rho | \nu\sigma)\} \right]. \quad (4.72)$$

$D_{\mu\nu}$ é a matriz densidade,

$$\begin{aligned} D_{\mu\nu} &= \sum_{\mu\nu} C_{\mu}^{i*} C_{\nu}^i \\ &= \mathbf{C}^{\dagger} \mathbf{C}, \end{aligned} \quad (4.73)$$

4.6 Equações de Hartree-Fock

A energia eletrônica é um funcional dos spin-orbitais e queremos minimizá-la sujeita a algumas condições. Isto pode ser feito usando cálculo variacional aplicado a funcionais. Vamos examinar um exemplo geral de variação funcional aplicada a E , que é um funcional de uma função de onda tentativa que pode ser variada linearmente sob uma única condição.

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (4.74)$$

$$|\Phi\rangle = \sum_i^N c_i |\Psi_i\rangle. \quad (4.75)$$

Pela eq. 4.74 vemos que $E[\Phi]$, depende da forma da função de onda e pela eq. 4.75 que $|\Phi\rangle$ pode ser expandida linearmente (assim variando linearmente) em um conjunto de N funções. A tarefa é minimizar a energia com a restrição única de que a função de onda permaneça normalizada, ou

$$\langle \Phi | \Phi \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = 1. \quad (4.76)$$

Escrevendo a energia como

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle, \quad (4.77)$$

queremos que $\delta E = 0$; então,

$$\begin{aligned} \delta E &= \frac{\partial E}{\partial c_1} \delta c_1 + \frac{\partial E}{\partial c_2} \delta c_2 + \frac{\partial E}{\partial c_3} \delta c_3 + \cdots + \frac{\partial E}{\partial c_N} \delta c_N \\ &= \sum_i^N \frac{\partial E}{\partial c_i} \delta c_i = 0. \end{aligned} \quad (4.78)$$

Entretanto, devido à restrição de normalização, há uma dependência linear nos coeficientes de expansão. Se simplesmente resolvermos a eq. 4.78 para obtermos os coeficientes eles não podem mais ser normalizados e se resolvermos para os $(N - 1)$ coeficientes e invocarmos a condição de normalização para determinar o N -ésimo, a energia pode não ser estacionária. Construimos então a função

$$\begin{aligned}
\mathcal{L}[\Phi] &= \langle \Phi | H | \Phi \rangle + E (\langle \Phi | \Phi \rangle - 1) \\
&= \sum_{ij} c_i^* c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle + \sum_{ij} c_i^* c_j E (\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle - 1).
\end{aligned} \tag{4.79}$$

Tomando a diferencial de \mathcal{L} ,

$$\begin{aligned}
\delta \mathcal{L}[\Phi] &= \sum_{ij} \delta c_i^* c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle + \sum_{ij} c_i^* \delta c_j \langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle + \\
&\quad E \sum_{ij} \delta c_i^* c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle + E \sum_{ij} c_i^* \delta c_j \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \\
&= \sum_{ij} \delta c_i^* c_j [\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle + E \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle] + \\
&\quad \sum_{ij} c_i^* \delta c_j [\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle + E \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle] \\
&= \sum_i \delta c_i^* \left[\sum_j c_j (\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle + E \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle) \right] + \\
&\quad \sum_j \delta c_j \left[\sum_i c_i^* (\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle + E \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle) \right] \\
&= \sum_i \delta c_i^* \left[\sum_j c_j (\langle \Psi_i | H | \Psi_j \rangle + E \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle) \right] + \\
&\quad \sum_i \delta c_i \left[\sum_j c_j^* (\langle \Psi_j | H | \Psi_i \rangle + E \langle \Psi_j | \Psi_i \rangle) \right] \\
&= \sum_i \delta c_i^* \left[\sum_j c_j (H_{ij} + ES_{ij}) \right] + \sum_i \delta c_i \left[\sum_j c_j^* (H_{ij}^* + ES_{ij}^*) \right] = 0.
\end{aligned} \tag{4.81}$$

Desde que δc_i e δc_i^* são arbitrários, os colchetes da eq. 4.81 devem ser nulos. Assim,

$$\sum_j (H_{ij} c_j - ES_{ij} c_j) = 0. \tag{4.82}$$

Esta equação pode ser escrita como um produto de matrizes e é de fato uma equação de autovalor na forma

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{ScE}. \tag{4.83}$$

Sabendo que \mathbf{H} e \mathbf{S} são Hermitianos, esta equação matricial de autovalor pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{c} &= \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{c} E \\ \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{c} &= \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{c} E. \end{aligned} \quad (4.84)$$

A matriz $\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{-1/2}$ é simétrica e facilmente diagonalizada com autovetores $\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{c}$. Estas podem ser transformadas (multiplicadas à esquerda por $\mathbf{S}^{-1/2}$) para dar os coeficientes ótimos c_i para cada estado estacionário. Obtemos então o espectro inteiro de energia e as funções de onda apropriadas, ortonormalizadas, para todos os estados. Num problema real, suponhamos uma função de onda na forma de um Determinante de Slater de spin-orbitais, $\Psi_0 = |\chi_1 \chi_2 \cdots \chi_N\rangle$. Queremos minimizar a energia eletrônica deste determinante único sujeito à restrição de que todos spin-orbitais permaneçam ortonormais entre si. As restrições podem ser escritas como

$$\langle a|b\rangle - \delta_{ab} = 0. \quad (4.85)$$

Há N spin-orbitais, então há $N(N+1)/2$ restrições independentes (note: $\langle a|b\rangle = \langle b|a\rangle^*$).

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_a^N \sum_b^a \varepsilon_{ba} (\langle a|b\rangle - \delta_{ab}). \quad (4.86)$$

Tomando o complexo conjugado das restrições e da função lagrangiana, eq. 4.86,

$$\begin{aligned} \langle a|b\rangle^* - \delta_{ab} &= 0 \\ \langle b|a\rangle - \delta_{ab} &= 0 \end{aligned} \quad (4.87)$$

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_a^N \sum_b^a \varepsilon_{ba}^* (\langle b|a\rangle - \delta_{ab}), \quad (4.88)$$

e restringindo ε_{ab} a ser uma matriz hermitiana, tal que $\varepsilon_{ab}^* = \varepsilon_{ba}$, a função lagrangiana pode ser escrita,

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ba} (\langle a|b\rangle - \delta_{ab}). \quad (4.89)$$

A diferencial desta função deve ser nula como antes:

$$\delta \mathcal{L} = \delta E_0 - \sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ba} \delta \langle a|b\rangle = 0. \quad (4.90)$$

Desde que temos uma energia eletrônica em termos dos spin-orbitais

$$\begin{aligned}
E_0 &= \sum_a^N \langle a | H | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab}^N \langle ab || ab \rangle \\
&= \sum_a^N \langle a | H | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ab}^N [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle], \tag{4.91}
\end{aligned}$$

podemos escrever a variação de energia δE_0 como

$$\begin{aligned}
\delta E_0 &= \sum_a^N (\langle \delta a | H | a \rangle + \langle a | H | \delta a \rangle) + \\
&\quad \frac{1}{2} \sum_{ab}^N \left[\langle \delta ab | ab \rangle + \langle a \delta b | ab \rangle + \langle ab | \delta ab \rangle + \langle ab | a \delta b \rangle + \right. \\
&\quad \left. - \langle \delta ab | ba \rangle - \langle a \delta b | ba \rangle - \langle ab | \delta ba \rangle - \langle ab | b \delta a \rangle \right]. \tag{4.92}
\end{aligned}$$

Há somente duas integrais únicas de dois elétrons nesta expressão, e ela pode ser escrita como

$$\delta E_0 = \sum_a^N \langle \delta a | H | a \rangle + \sum_{ab}^N (\langle \delta ab | ab \rangle - \langle \delta ab | ba \rangle) + \text{complexoconjugado}. \tag{4.93}$$

A outra variação que necessitamos é $\varepsilon_{ba} \delta \langle a | b \rangle$, que pode ser expandida na forma

$$\begin{aligned}
\sum_{ab} \varepsilon_{ba} \langle \delta a | b \rangle + \sum_{ab} \varepsilon_{ba} \langle a | \delta b \rangle &= \sum_{ab} \varepsilon_{ba} \langle \delta a | b \rangle + \sum_{ab} \varepsilon_{ab} \langle b | \delta a \rangle \\
&= \sum_{ab} (\varepsilon_{ba} \langle \delta a | b \rangle + \varepsilon_{ba}^* \langle \delta a | b \rangle^*). \tag{4.94}
\end{aligned}$$

Chegamos então a

$$\begin{aligned}
\delta \mathcal{L} &= \sum_a^N \langle \delta a | H | a \rangle + \sum_a^N \langle \delta a | b \rangle + \sum_{ab}^N (\langle \delta ab || ab \rangle - \varepsilon_{ba} \langle \delta a | b \rangle) \\
&\quad + \text{complexoconjugado} = 0. \tag{4.95}
\end{aligned}$$

Se definimos um operador de Coulomb $\hat{J}_b(1)$ e um operador de exchange $\hat{K}_b(1)$ como

$$\hat{J}_b(1) = \int d\mathbf{x}_2 |\chi_b(2)|^2 r_{12}^{-1} \tag{4.96}$$

$$\hat{K}_b(1)\chi_a(1) = \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \chi_b(1), \tag{4.97}$$

podemos reescrever a integral de dois elétrons como

$$\begin{aligned}
\langle ab||ab\rangle &= \int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(1) \left(\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right) \chi_a(1) \\
&= \left\langle a \left| \left(\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right) \right| a \right\rangle.
\end{aligned} \tag{4.98}$$

Isto leva à variação da função lagrangiana a ser escrita

$$\begin{aligned}
\delta\mathcal{L} &= \sum_a \int d\mathbf{x}_1 \delta\chi_a^*(1) \left[\hat{h}(1)\chi_a(1) + \sum_b \left\{ \left(\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right) \chi_a(1) - \varepsilon_{ba}\chi_b(1) \right\} \right] \\
&\quad + \text{conjugado complexo} = 0.
\end{aligned} \tag{4.99}$$

Como antes, a parte em colchetes deve ser nula, desde que $\delta\chi_a^*(1)$ é arbitrária. Após um rearranjo para fazer parecer com algo do tipo equação de autovalor,

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_b \left(\hat{J}_b(1) - \hat{K}_b(1) \right) \right] \chi_a(1) = \sum_b \varepsilon_{ba}\chi_b(1) \tag{4.100}$$

$$f(1)\chi_a(1) = \sum_b \varepsilon_{ba}\chi_b(1). \tag{4.101}$$

Estas são as equações de Hartree-Fock derivadas de modo geral na base de spin-orbitais. Estas são equações integro-diferenciais acopladas. Apliquemos uma rotação unitária ao conjunto de spin-orbitais, gerando um novo conjunto

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba}, \tag{4.102}$$

em que \mathbf{U} é unitária, isto é, $\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1}$. A rotação pode ser escrita como uma matriz produto se definirmos \mathbf{A} como uma matriz semelhante ao Determinante de Slater para o sistema, isto é, $(N!)^{-1/2} \det(\mathbf{A}) = |\Psi_0\rangle$. Neste caso,

$$\det(\mathbf{A}') = \det(\mathbf{A}) \det(\mathbf{U}). \tag{4.103}$$

Desde que esta matriz \mathbf{U} é unitária, $|\det(\mathbf{U})|^2 = 1$, $\det(\mathbf{U}) = e^{i\phi}$ e a nova função de onda difere da anterior por um fator de fase, não afetando nenhum observável. Por outro lado, com relação a $f(1)$

$$\sum_a \hat{J}'_a(1) = \sum_a \int d\mathbf{x}_2 \chi_a'^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a'(2) \tag{4.104}$$

$$= \sum_a \int d\mathbf{x}_2 \sum_b U_{ba}^* \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \sum_c U_{ca} \chi_c(1) \tag{4.105}$$

$$= \sum_{bc} \left(\sum_a U_{ba}^* U_{ca} \right) \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_c(2) \tag{4.106}$$

$$= \sum_{bc} \delta_{bc} \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_c(2) = \sum_b \hat{J}_b(1). \tag{4.107}$$

$$\sum_a \hat{K}'_a(1) \chi'_d(1) = \sum_a \int d\mathbf{x}_2 \chi_a^*(2) r_{12}^{-1} \chi'_d(2) \chi'_a(1) \quad (4.108)$$

$$= \sum_a \int d\mathbf{x}_2 \sum_b U_{ba}^* \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi'_d(2) \sum_c U_{ca} \chi_c(1) \quad (4.109)$$

$$= \sum_{bc} \left(\sum_a U_{ba}^* U_{ca} \right) \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi'_d(2) \chi_c(1) \quad (4.110)$$

$$= \sum_{bc} \delta_{bc} \int d\mathbf{x}_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi'_d(2) \chi_c(1) = \sum_b \hat{K}'_b(1) \chi'_d(1). \quad (4.111)$$

Logo $f(1)' = f(1)$! Com relação a ε_{ba}

$$\langle \chi_c | f | \chi_a \rangle = \sum_b \varepsilon_{ba} \langle \chi_c | \chi_b \rangle \quad (4.112)$$

$$= \varepsilon_{ca} \quad (4.113)$$

$$\varepsilon'_{ab} = \int d\mathbf{x}_1 \chi_a^*(1) f(1) \chi_b(1) \quad (4.114)$$

$$= \sum_{cd} U_{ca}^* U_{db} \varepsilon_{cd} \quad (4.115)$$

$$= \mathbf{U}^\dagger \varepsilon \mathbf{U}. \quad (4.116)$$

Este último resultado também pode ser escrito como um produto de matrizes e é uma transformação unitária da matriz ε . Escolhendo \mathbf{U} de modo a tornar ε diagonal, podemos reescrever as equações de Hartree-Fock como

$$f | \chi_a \rangle = \varepsilon_a | \chi_a \rangle. \quad (4.117)$$

Quando isto é feito, os spin-orbitais resultantes são chamados orbitais canônicos Hartree-Fock. Estas equações continuam integro-diferenciais. Através dos resultados de Roothaan podemos transformá-las em um conjunto de equações algébricas formuladas matricialmente que são convenientes para uso em computadores. Vamos limitar-nos ao caso de camada fechada, HF restrito (RHF). Para tirar vantagem das simplificações que isto permite, necessitamos retornar à base orbital espacial. O operador de Fock, na base de spin-orbitais,

$$f(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \sum_a^N \left(\hat{J}_a(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_a(\mathbf{x}_1) \right), \quad (4.118)$$

na base de orbitais espaciais fica,

$$f(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \sum_a^{N/2} \left(2\hat{J}_a(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_a(\mathbf{r}_1) \right) \quad (4.119)$$

$$\hat{J}_b(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 |\psi_b(\mathbf{r}_2)|^2 r_{12}^{-1} \quad (4.120)$$

$$\hat{K}_b(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_1) = \int d\mathbf{r}_2 \psi_b^*(\mathbf{r}_2) r_{12}^{-1} \psi_a(\mathbf{r}_2) \psi_b(\mathbf{r}_1), \quad (4.121)$$

com as propriedades

$$f(\mathbf{r}_1)\psi_j(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_j \psi_j(\mathbf{r}_1) \quad (4.122)$$

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_b^{N/2} 2J_{ib} - K_{ib}. \quad (4.123)$$

Fazendo a expansão $\psi_i = \sum_\mu C_\mu^i \phi_\mu$,

$$f(1) \sum_\nu C_\nu^i \phi_\nu = \varepsilon_i \sum_\nu C_\nu^i \phi_\nu. \quad (4.124)$$

Multiplicando por $\phi_\mu^*(1)$ e integrando sobre o elétron 1 obtemos

$$\sum_\nu C_\nu^i \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_\nu C_\nu^i \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1). \quad (4.125)$$

Identificando as integrais como elementos de matriz do operador de Fock e da matriz de overlap, respectivamente,

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_\nu^i = \varepsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_\nu^i. \quad (4.126)$$

Usando o fato de que ε é diagonal, esta equação pode ser escrita como o produto matricial

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon. \quad (4.127)$$

$F_{\mu\nu}$ foi definido antes como o elemento de matriz do operador de Fock de um elétron, $f(1)$, na eq. 4.119.

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \left[h(1) + \sum_a \left(2\hat{J}_a(1) - \hat{K}_a(1) \right) \right] \phi_\nu(1) \\ &= \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) h(1) \phi_\nu(1) + \sum_a \left[\begin{array}{l} 2 \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \hat{J}_a(1) \phi_\nu(1) \\ - \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(1) \hat{K}_a(1) \phi_\nu(1) \end{array} \right] \\ &= h_{\mu\nu} + \sum_a 2(\mu\nu|aa) - (\mu a|a\nu) \\ &= h_{\mu\nu} + \sum_a \left[\sum_{\rho\sigma} C_\rho^a C_\sigma^a 2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\rho|\sigma\nu) \right] \\ &= h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} \left(\sum_a C_\rho^a C_\sigma^a \right) [2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\rho|\sigma\nu)] \end{aligned} \quad (4.128)$$

$$= h_{\mu\nu} + \sum_{\rho\sigma} \mathbf{D}_{\rho\sigma} [2(\mu\nu|\rho\sigma) - (\mu\rho|\sigma\nu)]. \quad (4.129)$$

Esta é uma quantidade que pode ser facilmente construída dado um conjunto de orbitais moleculares (os coeficientes C_μ^a) e um conjunto de integrais sobre orbitais atômicos calculadas previamente. Neste ponto, as equações de Hartree-Fock foram reduzidas a um problema matricial de autovetor, $\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$, mas não numa forma computacionalmente conveniente. Seguindo a análise que precede a eq. 4.84, definimos a matriz de Fock transformada, como

$$\mathbf{F}^t = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-1/2} \quad (4.130)$$

podemos então tomar

$$\mathbf{F}^t (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{C}) = (\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{C}) \varepsilon \quad (4.131)$$

como equivalente à eq. 4.127. Desde que ε é diagonal por escolha, diagonalizando a matriz transformada de Fock obtemos um conjunto de coeficientes dos orbitais moleculares transformados, $\mathbf{C}^t = \mathbf{S}^{1/2} \mathbf{C}$. A matriz $\mathbf{S}^{1/2} \mathbf{C}$ pode ser novamente transformada para fornecer a matriz dos coeficientes dos MO's verdadeiros, \mathbf{C} . A matriz densidade para estes coeficientes é formada pelo produto $\mathbf{D} = \mathbf{C}^\dagger \mathbf{C}$, e pode subsequencialmente ser usada para construir uma nova matriz de Fock via eq. 4.129. Desde que a matriz de "overlap" \mathbf{S} não depende dos coeficientes MO, a mesma transformação unitária poderá ser aplicada na nova matriz de Fock para dar uma nova matriz de Fock transformada. Esta pode ser diagonalizada para produzir novos coeficientes MO's, e o processo se repete até que seja alcançada a convergência. Como um palpite inicial para a matriz de Fock, usa-se geralmente o Hamiltoniano "core", ignorando todas as integrais de dois elétrons.

$$F_{\mu\nu}^1 = H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* \left(-\nabla_i^2 + \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \phi_\nu. \quad (4.132)$$

Do Hamiltoniano "core", é obtida uma matriz \mathbf{C} inicial e uma nova matriz de Fock pode ser construída incluindo as integrais de dois elétrons.

No caso de camada aberta o tratamento é um processo mais complicado. A minimização da energia com relação aos spin-orbitais juntamente com as condições de ortonormalidade conduzem a dois conjuntos de equações respectivamente para os orbitais de camada fechada e de camada aberta

$$\mathbf{F}_c \mathbf{C} = \varepsilon \mathbf{S} \mathbf{C}. \quad (4.133)$$

$$\mathbf{F}_o \mathbf{C} = \varepsilon \mathbf{S} \mathbf{C}. \quad (4.134)$$

em que os operadores \mathbf{F}_c e \mathbf{F}_o para camada fechada e aberta respectivamente, são funções complicadas das constantes f_i , α_{ij} e β_{ij} da equação 4.59.

Capítulo 5

A Superfície sem Defeitos

5.1 Superfícies Ideais

À proporção que o tamanho do modelo cresce as propriedades eletrônicas devem convergir e a influência das arestas sobre o sítio central do modelo deve se tornar desprezível. Em princípio, a convergência deve ser monotônica, se a simetria e a topologia forem mantidas.

A influência do tamanho do “cluster” na distribuição de carga foi estudada, usando as cargas atômicas determinadas pela análise populacional de Mulliken [16] (Figura 5.1). Se tomarmos, por exemplo, o modelo 6x6, notamos inicialmente que a influência das fronteiras decresce tão logo afastamos das arestas em direção ao centro e numa área relativamente grande do centro a carga permanece constante. As cargas dos átomos de Ga nas arestas variam entre 0.029e e 0.621e com o valor médio 0.343e e na região central são estáveis em 0.507e. As cargas dos átomos de N nas arestas variam entre -0.183e e -0.357e com o valor médio -0.292e e na região central são estáveis em -0.591e.

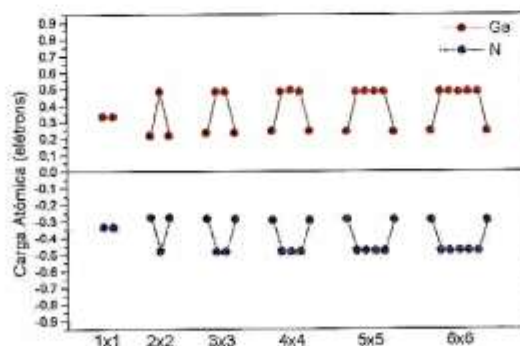


Fig. 5.1. Cargas atômicas dos átomos de Ga e N na secção A à proporção que o tamanho do modelo aumenta.

A máxima variação de carga dos Ga(N) da aresta em relação à média das cargas de todos os átomos de Ga(N) é $0.20e - 0.06e$. Observamos também que quando melhoramos o conjunto de funções base (passando por exemplo de funções base LANL2MB para STO-3G) a distribuição de carga se torna mais uniforme e a influência das arestas se torna menor.

A Fig. 5.1 mostra as cargas dos átomos na secção A dos modelos contendo de um a trinta e seis anéis de nitreto de gálio. Em todos os casos as cargas mudam consideravelmente de um átomo da aresta para a camada seguinte de átomos e depois deste grande salto elas convergem rapidamente, enquanto diminuem ligeiramente. A influência do tamanho do modelo sobre os átomos internos é pequena e após o modelo 4×4 as cargas permanecem quase constantes. Nas arestas existem algumas variações de convergência entre os modelos. Estas variações são relacionadas à oscilação das cargas ao longo das fronteiras, existindo em todos os modelos maiores que 3×3 . Estas oscilações podem ser observadas na Figura 5.3 em que as cargas dos átomos do modelo 6×6 são mostradas, de acordo com os planos indicados na Figura 5.2.

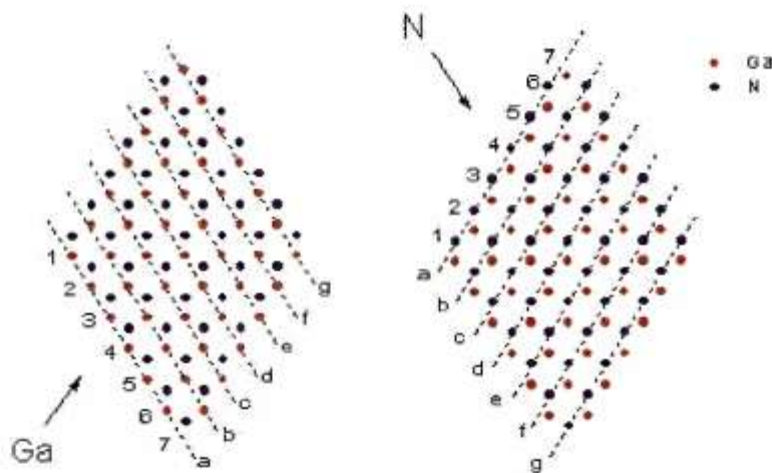


Fig. 5.2. Camadas de átomos (a, b, ...) varridas para confecção das Figuras 5.3 e 5.4. Os números ordenam os sítios atômicos nas camadas.

Naturalmente, as oscilações decrescem quando consideramos camadas sucessivas de átomos afastando de uma aresta em direção ao centro. Um conjunto de funções base melhor, também decresce a amplitude das variações, conforme pode ser visto pela comparação das Figuras 5.3 e 5.4.

Quando o tamanho do modelo é aumentado, a proporção de átomos da aresta se torna menor e a energia média por átomo da superfície (ou por unidade de GaN) se torna mais negativa. Isto pode ser visto na Figura 5.5. A energia converge monotonicamente mas não tão rapidamente como a distribuição de carga. A melhoria do conjunto de funções base (passando de LANL2MB para STO-3G) naturalmente abaixa a energia.

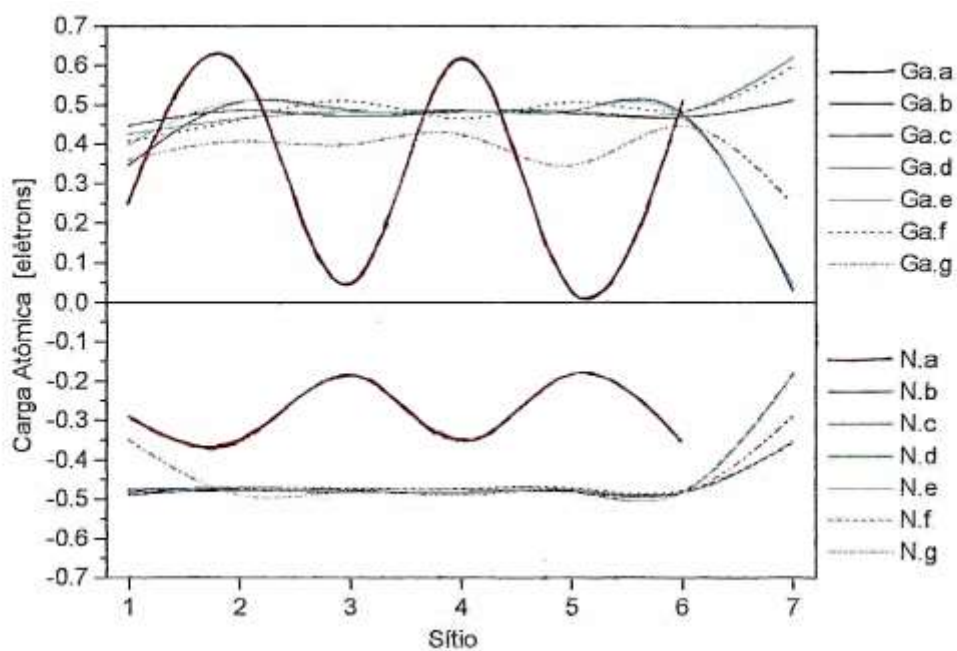


Fig. 5.3. Cargas atômicas nas camadas de **a** a **g** e sítios atômicos de **1** a **7**. Modelo 6x6, base STO-3G.

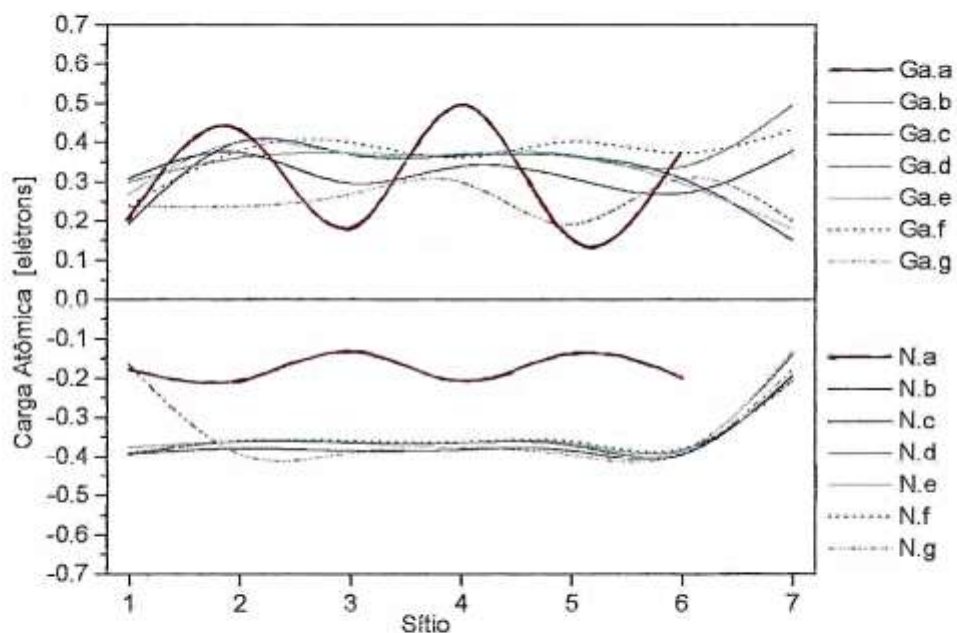


Fig. 5.4. Cargas atômicas nas camadas de **a** a **g** e sítios atômicos de **1** a **7**. Modelo 6x6, base LANL2MB.

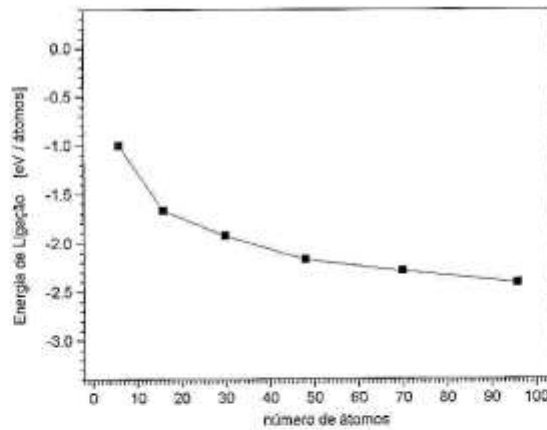


Fig. 5.5. Energia de ligação, por átomo, da superfície ideal em função do tamanho do modelo.

O espectro de autovalores e a densidade de estados para os modelos de 1x1 a 6x6 são mostrados na Figura 5.6. À proporção que o tamanho do modelo aumenta, as bandas s, p e d se tornam evidentes. Todavia não existem “gaps” de energia nítidos porque os orbitais nos topos das bandas são formados principalmente por orbitais atômicos centrados nas fronteiras e têm então energias mais altas. Estes estados de fronteira são também responsáveis pelas energias mais baixas dos orbitais desocupados. A Figura 5.6 também mostra pequenas variações regulares entre os diversos modelos que podem ser percebidas acompanhando a evolução da largura das bandas de energia. Por outro lado existem flutuações razoavelmente grandes no “gap” entre os orbitais moleculares mais altos ocupados (HOMO) e os orbitais moleculares mais baixos desocupados (LUMO). A explicação da variação pode estar na ligeira diferença topológica entre os modelos adjacentes. Em “clusters” reais existem também efeitos dependentes do tamanho que decorrem da estrutura nodal da função de onda confinada entre as paredes de potencial do sistema finito. Este efeito quântico de tamanho pode conduzir a uma variação nos estados eletrônicos, à proporção que o tamanho aumenta, porque não existe necessariamente uma correspondência exata entre o número de nós e a dimensão dos diferentes modelos, e conseqüentemente um deslocamento nas energias (frequências) é obtido. O mesmo tipo de fenômeno é também observado nos modelos do GaN que estamos examinando. Na Figura 5.6 está ainda incluído, para comparação, o modelo 7x7. Comparando os modelos 5x5 ($\text{Ga}_{35}\text{N}_{35}$), 6x6 ($\text{Ga}_{48}\text{N}_{48}$) e 7x7 ($\text{Ga}_{63}\text{N}_{63}$) vemos que já para o modelo 6x6 as densidades de estados estão convergidas.

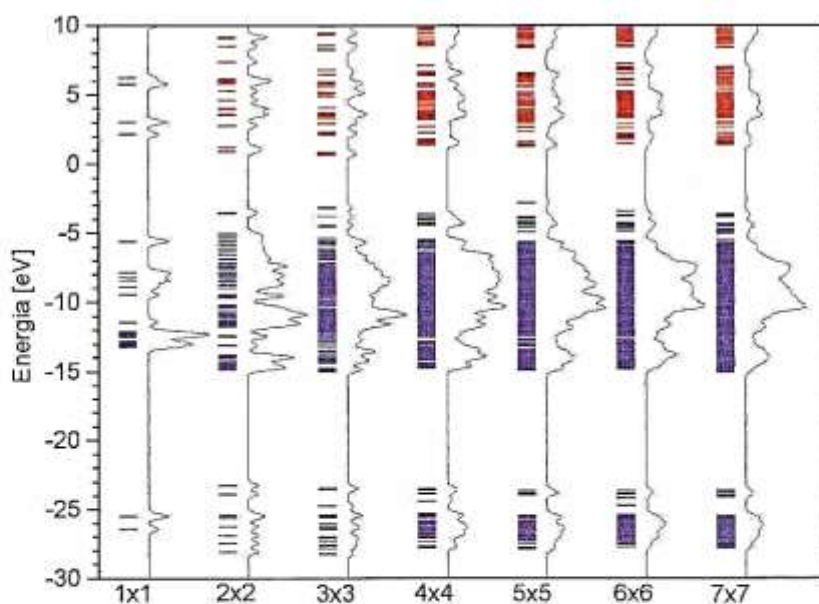


Fig. 5.6. Espectros de autovalores de energia e densidades de estados para os diversos modelos da superfície.

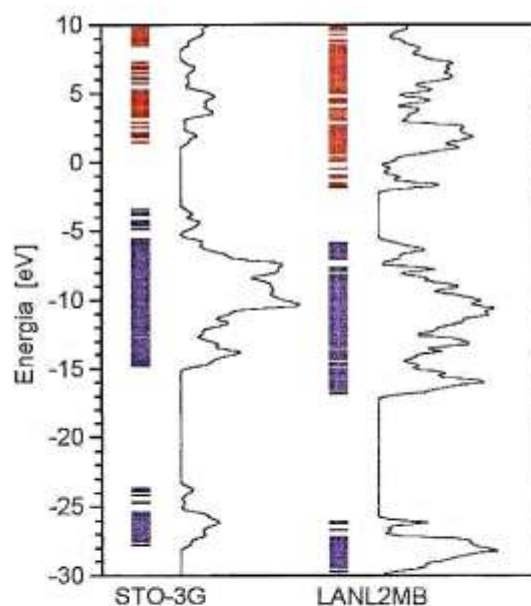


Fig. 5.7. Espectros de autovalores e densidades de estados para o modelo 6x6 com diferentes bases de funções.

Na Figura 5.7 comparamos os efeitos de diferentes conjuntos de funções bases, STO-3G e LANL2MB para o modelo 6x6. Afóra um deslocamento de nível de referência da energia, observamos um maior detalhamento das bandas. Na Figura 5.8 são mostradas as energias dos

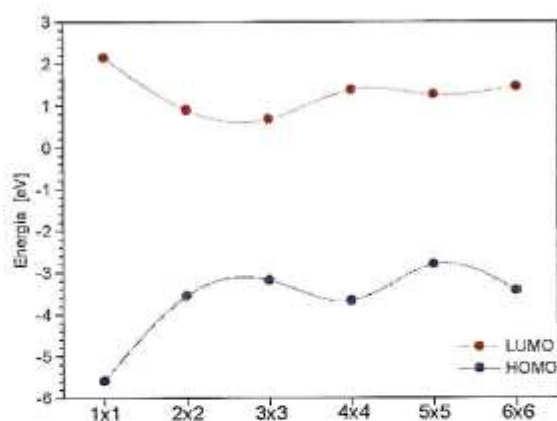
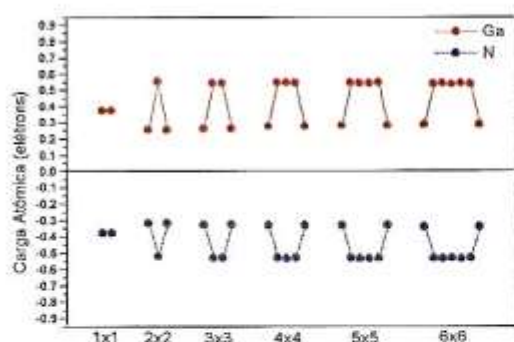


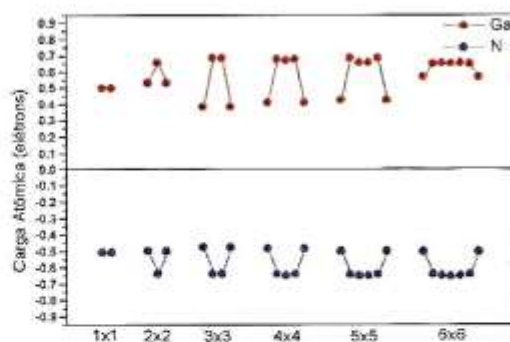
Fig. 5.8. Energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO para os modelos de 1x1 a 6x6.

5.2 Relaxação das Superfícies Terminadas em Ga e N.

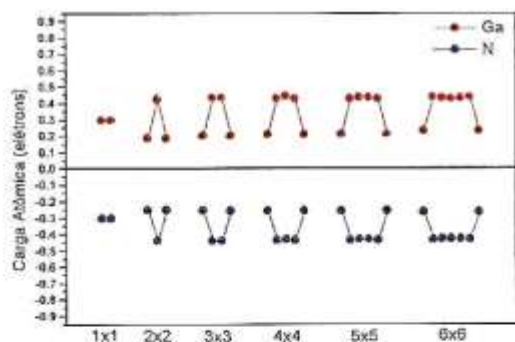
A Figura 5.9 mostra a evolução das cargas dos átomos da secção A desde o modelo 1x1 a 6x6 para as diversas geometrias de relaxação, descritas no Capítulo 3. Afora o comportamento geral análogo ao da superfície ideal, as cargas na região central apresentam uma convergência mais lenta, ligada à maior interação entre os átomos de Ga e N no caso da relaxação dos átomos de Ga e ao desacoplamento entre os átomos de Ga e N no caso da relaxação dos átomos de N.



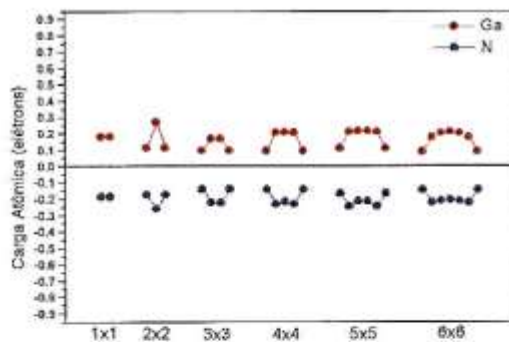
(a)



(b)



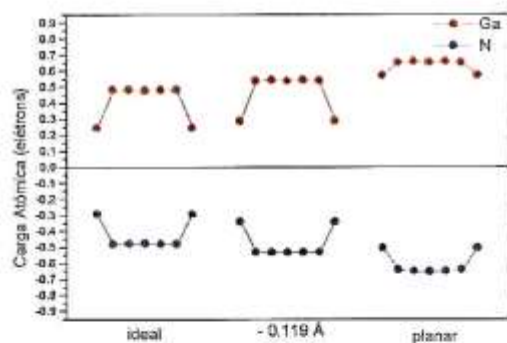
(c)



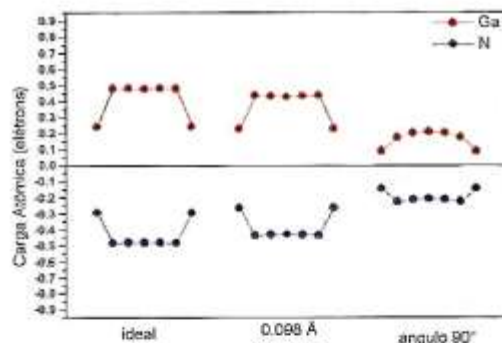
(d)

Fig. 5.9. Cargas atômicas dos átomos de Ga e N na secção A para as relaxações: a) átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; b) átomos de Ga totalmente relaxados, coplanares com os átomos de N; c) átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; d) átomos de N totalmente relaxados com ângulos entre ligações de 90° .

Na Figura 5.10 reunimos os valores das cargas atômicas para o modelo 6x6 para facilitar as comparações do leitor. Nas Figuras 5.11 e 5.12 mostramos as energias e as densidades de estados para os diversos casos de relaxação e as contribuições principais para as diversas regiões do espectro.



(a)



(b)

Fig. 5.10. Cargas atômicas dos átomos de Ga e N para as diversas geometrias do modelo 6x6; a) relaxação do Ga; b) relaxação do N.

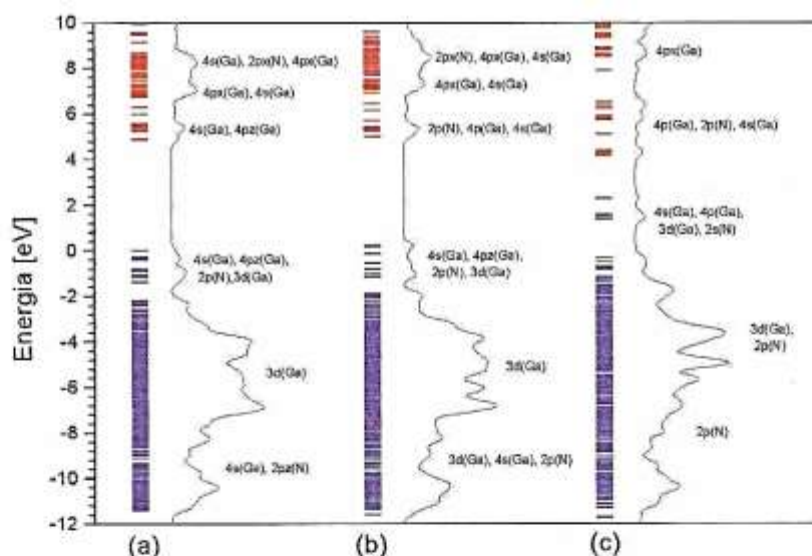


Fig. 5.11. Espectros de autovalores de energia e densidade de estado para as geometrias da superfície: a) ideal (não relaxado); b) átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; c) átomos de Ga totalmente relaxados, coplanares com o átomos de N. (Modelo 6x6)

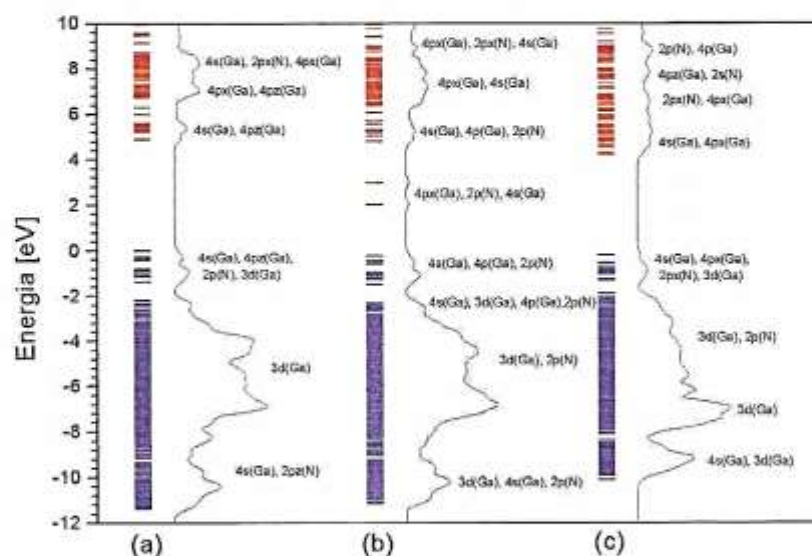


Fig. 5.12. Espectros de autovalores de energia e densidades de estado para as geometrias da superfície: a) ideal (não relaxado); b) átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; c) átomos de N totalmente relaxados, com ângulos entre ligações de 90°. (Modelo 6x6)

Como mostrado na Figura 5.11 os orbitais DB associados principalmente com o átomo de Ga ($4s + 4p_z$) aparecendo no “gap” se deslocam para cima em energia com o aumento no grau de relaxação, provavelmente porque os DB se tornam mais do tipo p_z e as interações indiretas entre os DB, através dos N subjacentes, aumenta em magnitude. É interessante notar a contribuição dos

elétrons 3d do Ga para o topo da banda de valência e seu acoplamento com os estados p do N e Ga, mostrando a importância de inclusão dos elétrons 3d nos cálculos. Ainda com relação aos elétrons 3d eles formam uma banda larga que se desloca para as energias mais altas, ao mesmo tempo que aumenta seu acoplamento com os elétrons 2p do N, em função do grau de relaxação. Por outro lado, com a relaxação o fundo da banda de condução apresenta contribuições crescentes dos orbitais p do N.

Na superfície não relaxada a maioria dos estados BB associados com os orbitais p_x e p_y , sobre os átomos de Ga e N, são fracamente ressonantes com os estados de “bulk”, mas tornam-se mais proeminentes com a relaxação da superfície, como deveria ser esperado devido à contração das BB.

Os estados de superfície associados com os orbitais s do Ga, na geometria não relaxada, aparecem como ressonâncias fracas e como estados verdadeiros de superfície no “gap”. No caso totalmente relaxado ocorrem apenas como estado de superfície verdadeiro.

A proeminência dos estados de superfície associados com os orbitais s e p_z do Ga nas superfícies relaxadas reflete os efeitos devidos à rehibridização orbital pela qual a relaxação da superfície é acompanhada.

Em contraste com os DB da superfície terminada em Ga os DB associados com o átomo de N ($2p_z$) da superfície terminada em N se desloca para baixo em energia com o aumento do grau de expansão. Para a geometria expandida 0.098\AA , como mostrado na figura 5.12, orbitais $2p$ do N têm uma delocalização. As BB associadas com os orbitais p_x e p_y do N tendem a ser altamente localizadas como ressonância e estados dentro do “gap”, refletindo o desacoplamento dos orbitais p_x e p_y causado pelo aumento de distância com os átomos de Ga. Como os orbitais p_x e p_y dos átomos de Ga estão em situação semelhante, eles também aparecem, como resultado da expansão, conforme mostra a figura 5.12. Os estados s associados com o Ga na superfície expandida são ressonâncias fracas. Isto é causado pela perda de interação dos átomos de Ga com os átomos de N.

A Figura 5.13 mostra o comportamento das energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO com o crescimento dos modelos, para as diversas geometrias da superfície. Aqui observamos interessantes oscilações das energias, análogas às oscilações observadas para as cargas, (Figura 5.3). Como os HOMO e LUMO estão localizados nas fronteiras dos modelos, é natural que, da mesma forma que aparecem oscilações nas cargas ao longo das fronteiras de um modelo,

apareçam oscilações nas energias dos orbitais moleculares localizados nas fronteiras quando a topologia dos modelos varia.

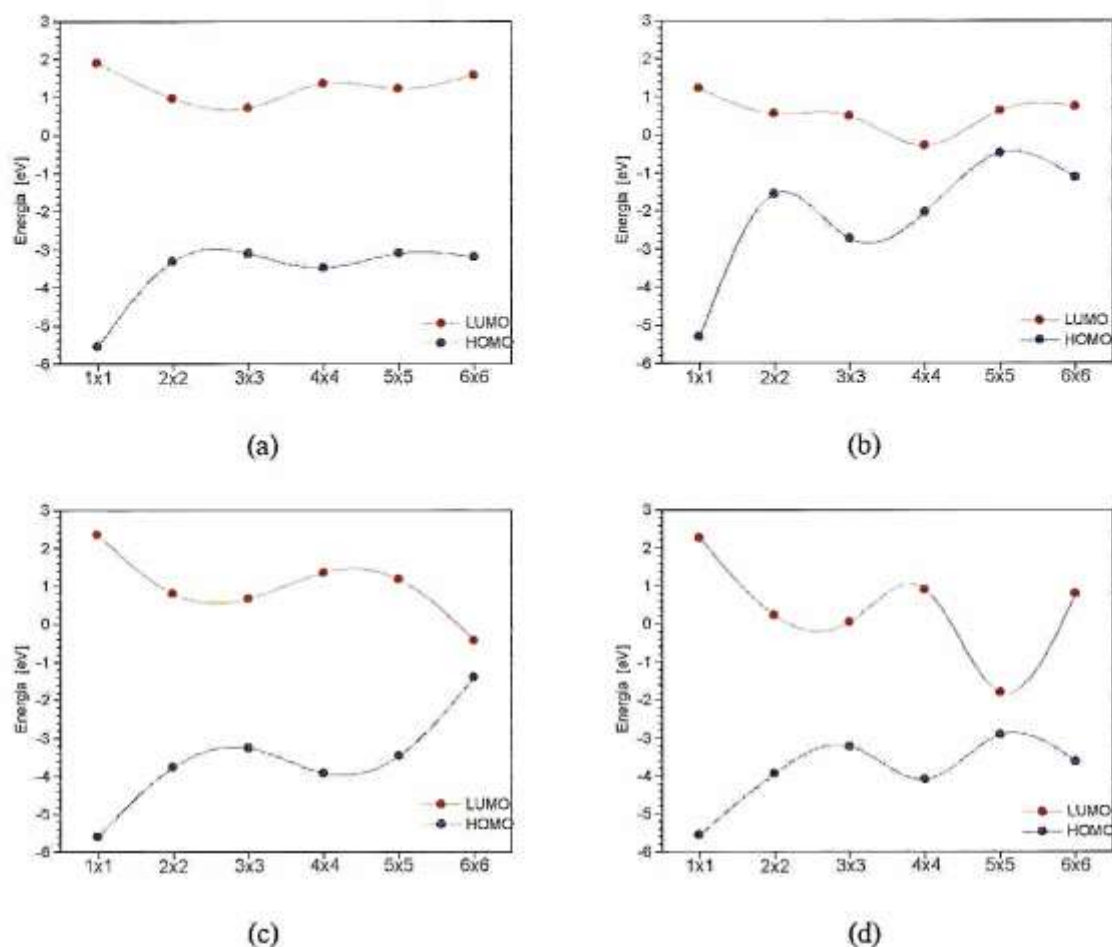
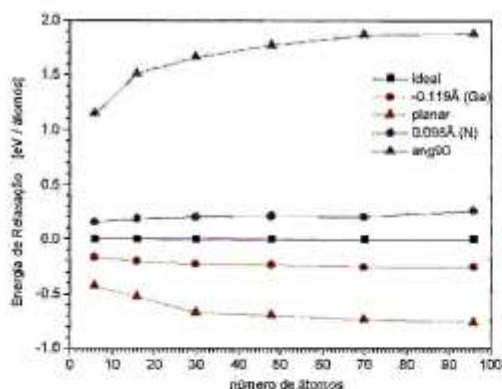
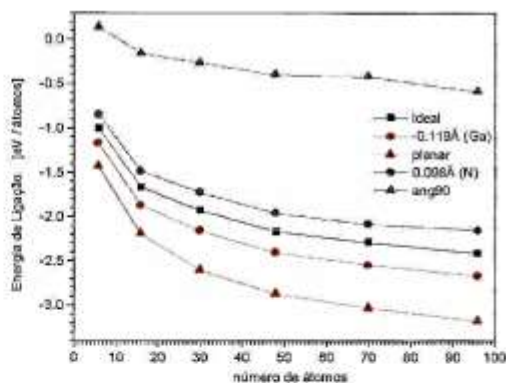


Fig. 5.13. Energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO para os modelos de 1x1 a 6x6 para os casos de relaxação: a) átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; b) átomos de Ga totalmente relaxados, coplanares com os átomos de N; c) átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; d) átomos de N totalmente relaxados com ângulos entre ligações de 90° .

Na Figura 5.14 comparamos as evoluções das energias de relaxação (em relação à energia da superfície ideal, por átomo) e de ligação, para as diversas geometrias de relaxação consideradas. Para o modelo 6x6 as energias já estão bem próximas da convergência. Observamos que as energias de relaxação e ligação favorecem a relaxação dos átomos de Ga. Isto é um indício de que numa superfície real (de um filme sobre um substrato, por exemplo) é favorecida uma superfície “lisa” terminada em gálio. Por outro lado, uma superfície real, terminada em N seria mais energética e “rugosa”.



(a)



(b)

Fig. 5.14. Energias de relaxação (a) e de ligação (b), em função do tamanho dos modelos, para as diversas geometrias da superfície.

A Figura 5.15 mostra as densidades de carga totais, em planos (111), para as diversas geometrias e para os diversos modelos de superfície considerados. A Figura 5.16 mostra as densidades de carga totais no plano que contém a ligação Ga-N. Observamos de início o caráter covalente-iônico das ligações Ga-N. (O que está de acordo com as cargas atômicas Ga ($\sim +0.5e$) e N ($\sim -0.5e$)). Os diâmetros dos átomos da superfície podem ser avaliados em $\sim 1.25 \text{ \AA}$ (Ga) e $\sim 2.00 \text{ \AA}$ (N). As densidades de carga são pouco sensíveis ao tamanho do modelo e de comportamento suave nas fronteiras dos “clusters”. As variações bruscas de carga atômica, quando passamos da fronteira para o centro do modelo, mostradas nas Figuras 5.1 e 5.3, não refletem, então, variações bruscas de densidades de carga totais. Antes, parecem refletir a variação de número de vizinhos quando o átomo considerado passa da fronteira para o centro do “cluster”, (no caso, de 2 para 3). Podemos verificar que em todos os casos (incluindo todas as geometrias consideradas) a relação entre a carga do átomo central para o átomo de periferia é da ordem de $2/3$. Um átomo de Ga, do centro, tem 3 átomos de N a quem ceder elétrons, enquanto o átomo de Ga da fronteira, apenas 2.

As densidades de carga dos átomos de N são mais sensíveis às variações de tamanho dos modelos, às variações topológicas e às variações de geometria. Os diâmetros atômicos são pouco sensíveis às relaxações consideradas.

A Figura 5.17 mostra as diferenças entre as densidades de carga dos diversos modelos e a densidade de carga da superfície ideal, nos planos de átomos (111). Elas permitem avaliar, em detalhe, a evolução, com o tamanho do modelo, dos efeitos provocados pelas diversas relaxações consideradas. Em geral os átomos de nitrogênio contribuem para um aumento (diminuição) da densidade de carga nos planos considerados quando a relaxação é devida aos átomos de gálio (nitrogênio). Já os átomos de gálio contribuem com aumentos e diminuições simultâneas das densidades de carga, nos mesmos planos, para as mesmas relaxações.

As Figuras 5.18 e 5.19 mostram as evoluções dos orbitais moleculares HOMO e LUMO

com as diversas geometrias consideradas para o modelo 6x6. As posições atômicas têm correspondência com as da Figura 3.2 . Observamos claramente que estes orbitais moleculares são localizados na fronteira do “cluster”.

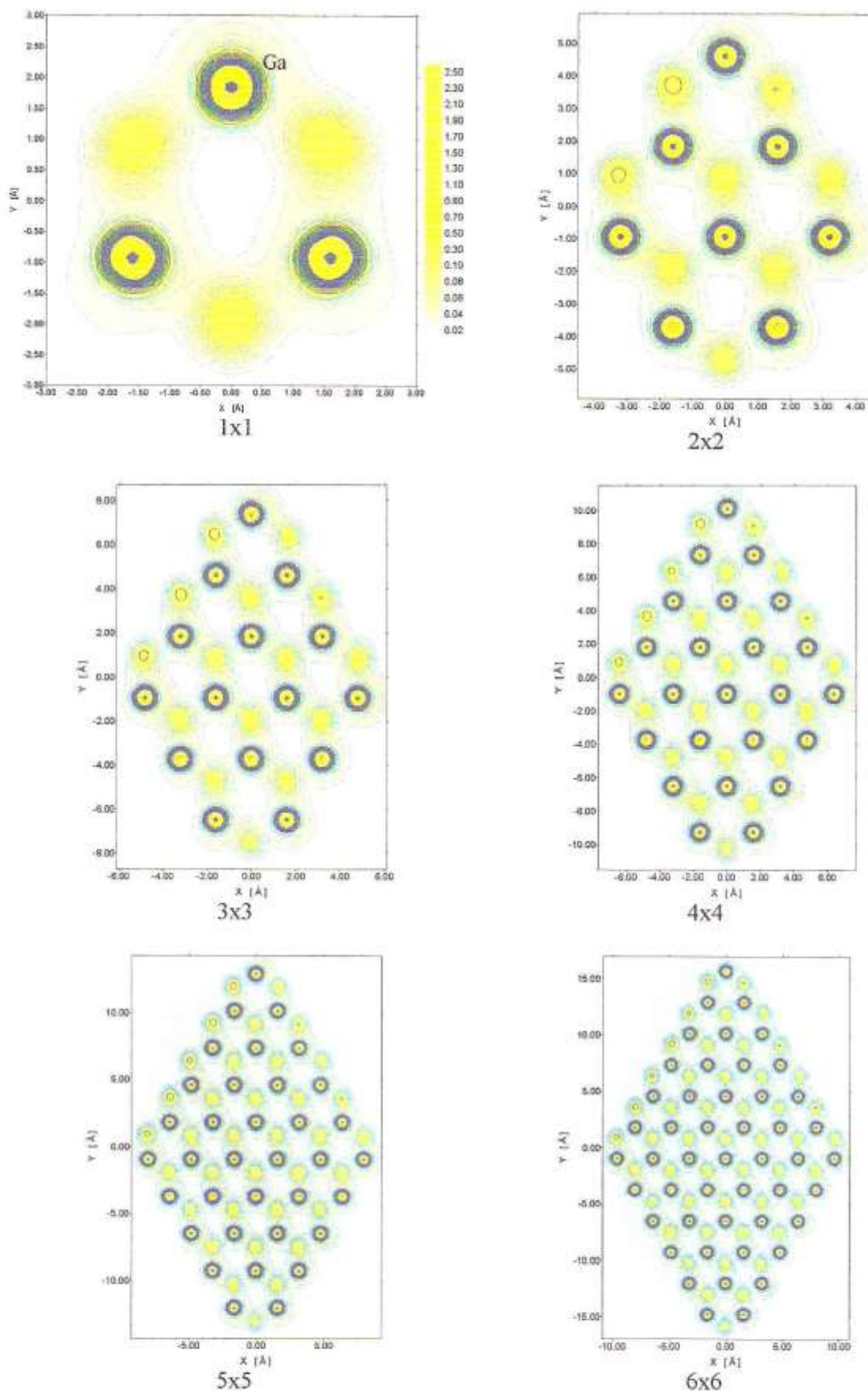


Fig. 5.15. Densidades eletrônicas totais para os diversos modelos da superfície. A identificação dos átomos da superfície é feita no modelo 1x1. O código de cor amarelo vai de $0.02e/\text{bohr}^3$ a $2.5e/\text{bohr}^3$ gradualmente e as linhas da cor clara a escura, respectivamente. **a)** Superfície ideal; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

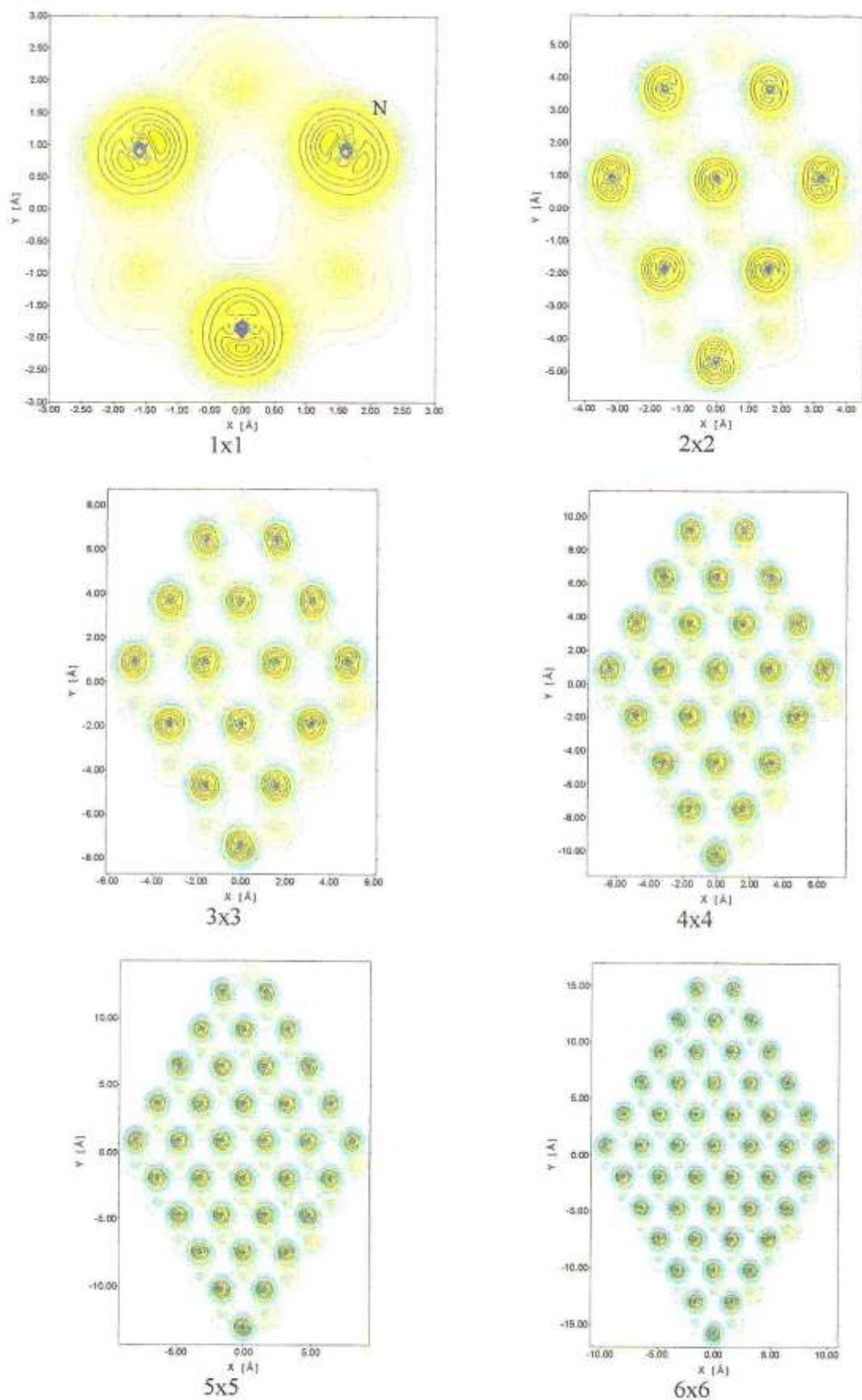


Fig. 5.15. b) Superfície ideal; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

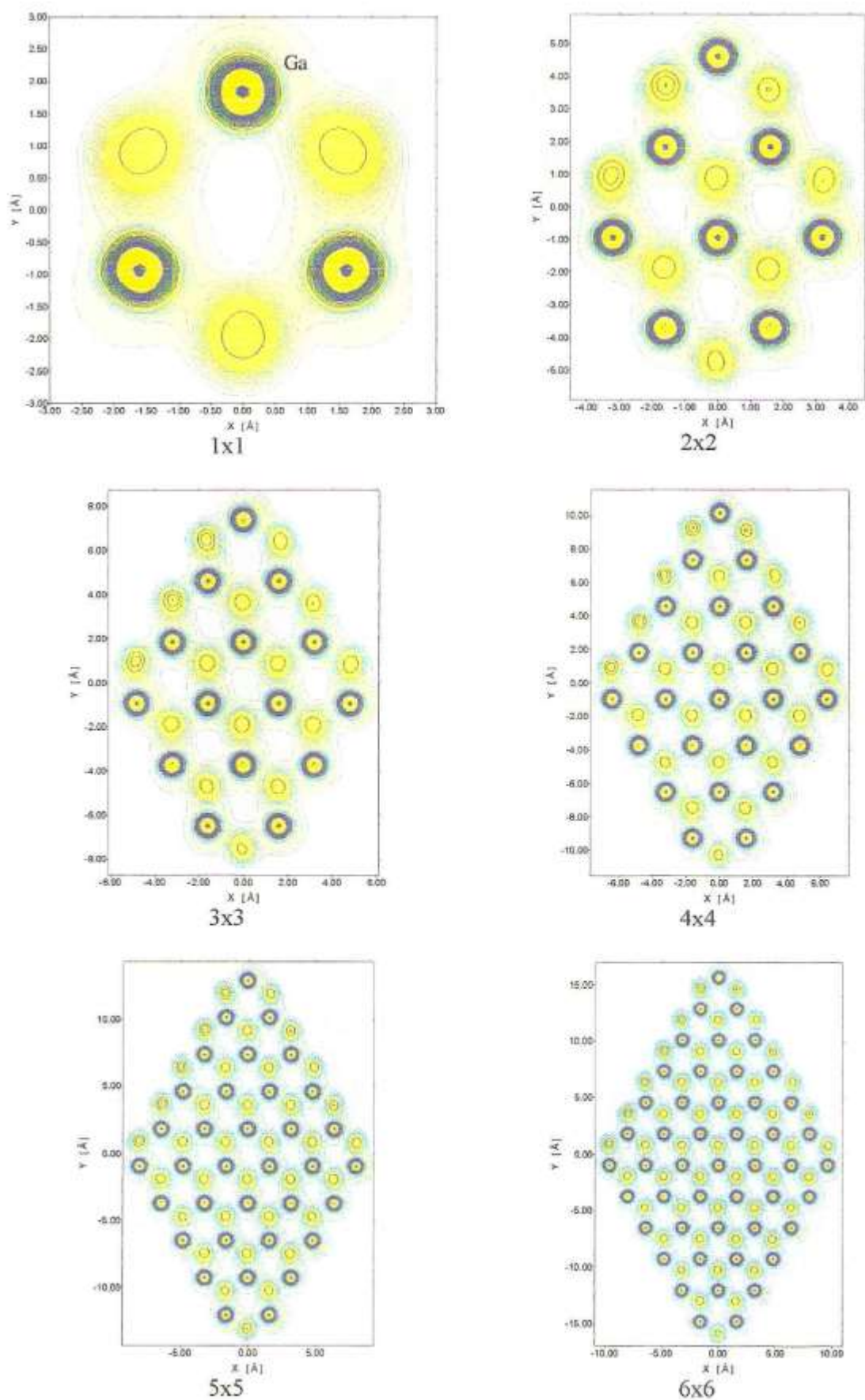


Fig. 5.15.c) Superfície relaxada com os átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de Ga.

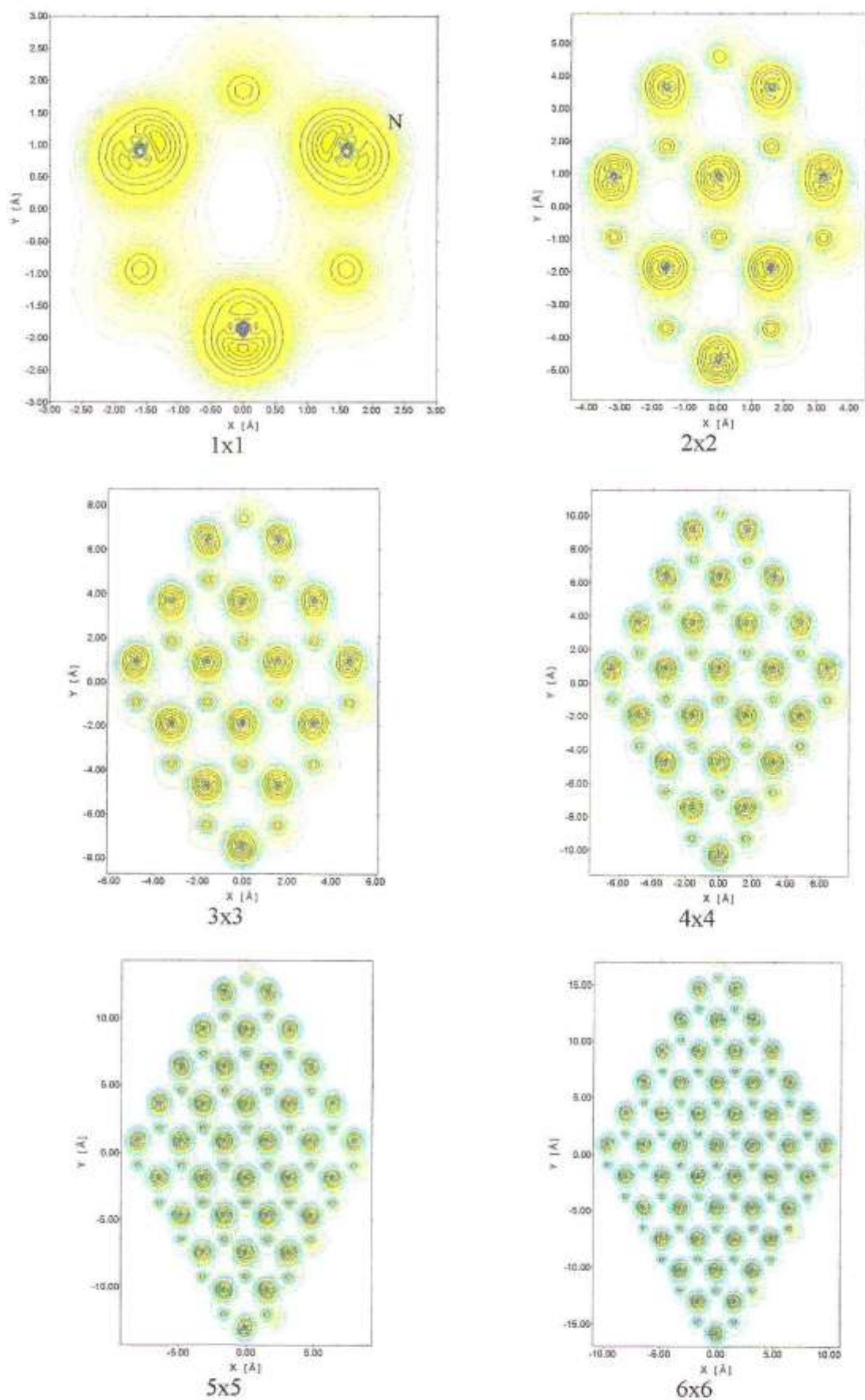


Fig. 5.15.d) Superfície relaxada com os átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de N.

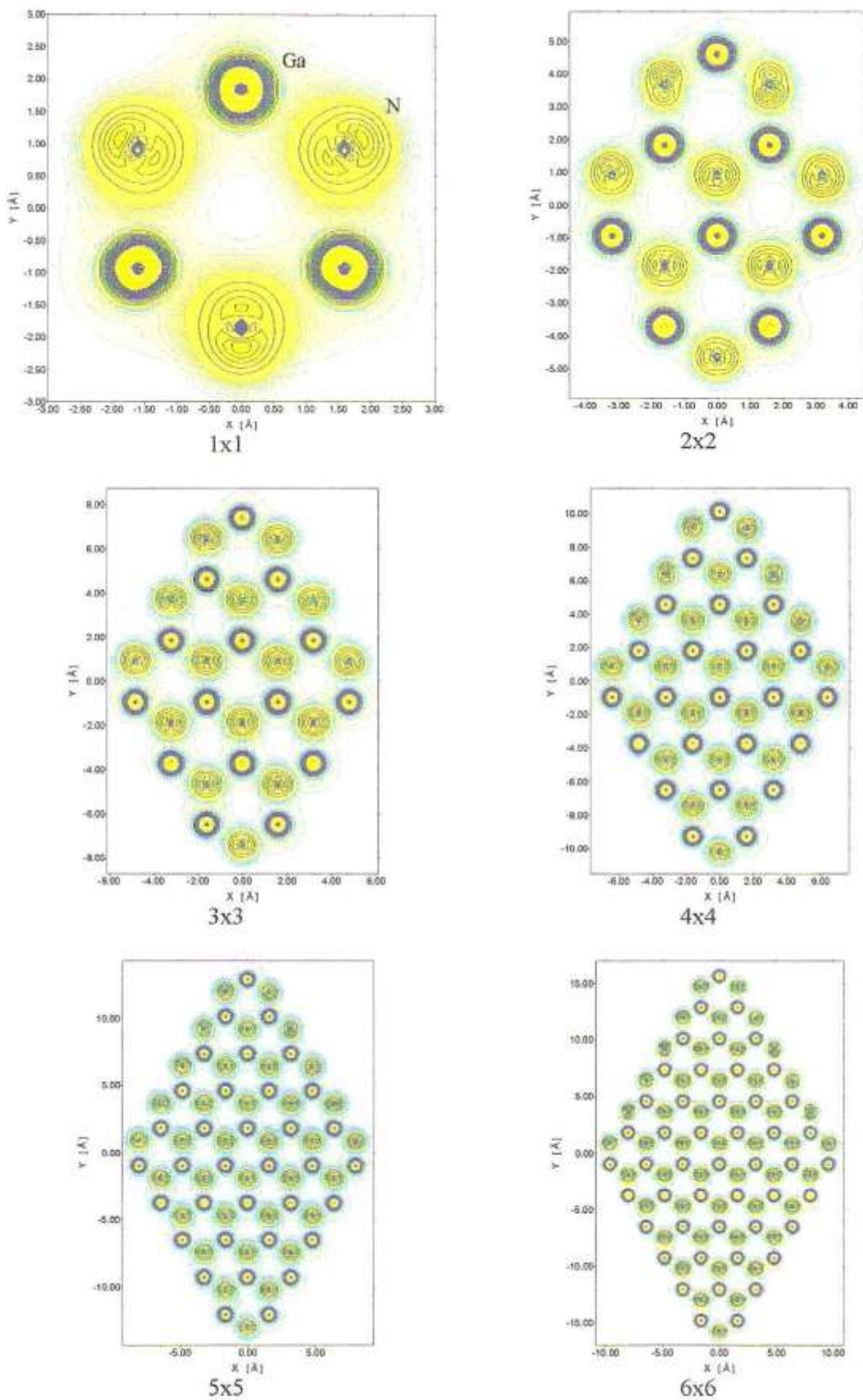


Fig. 5.15.e) Superfície relaxada com os átomos de Ga totalmente relaxados; plano (111) que contém os átomos de Ga e N.

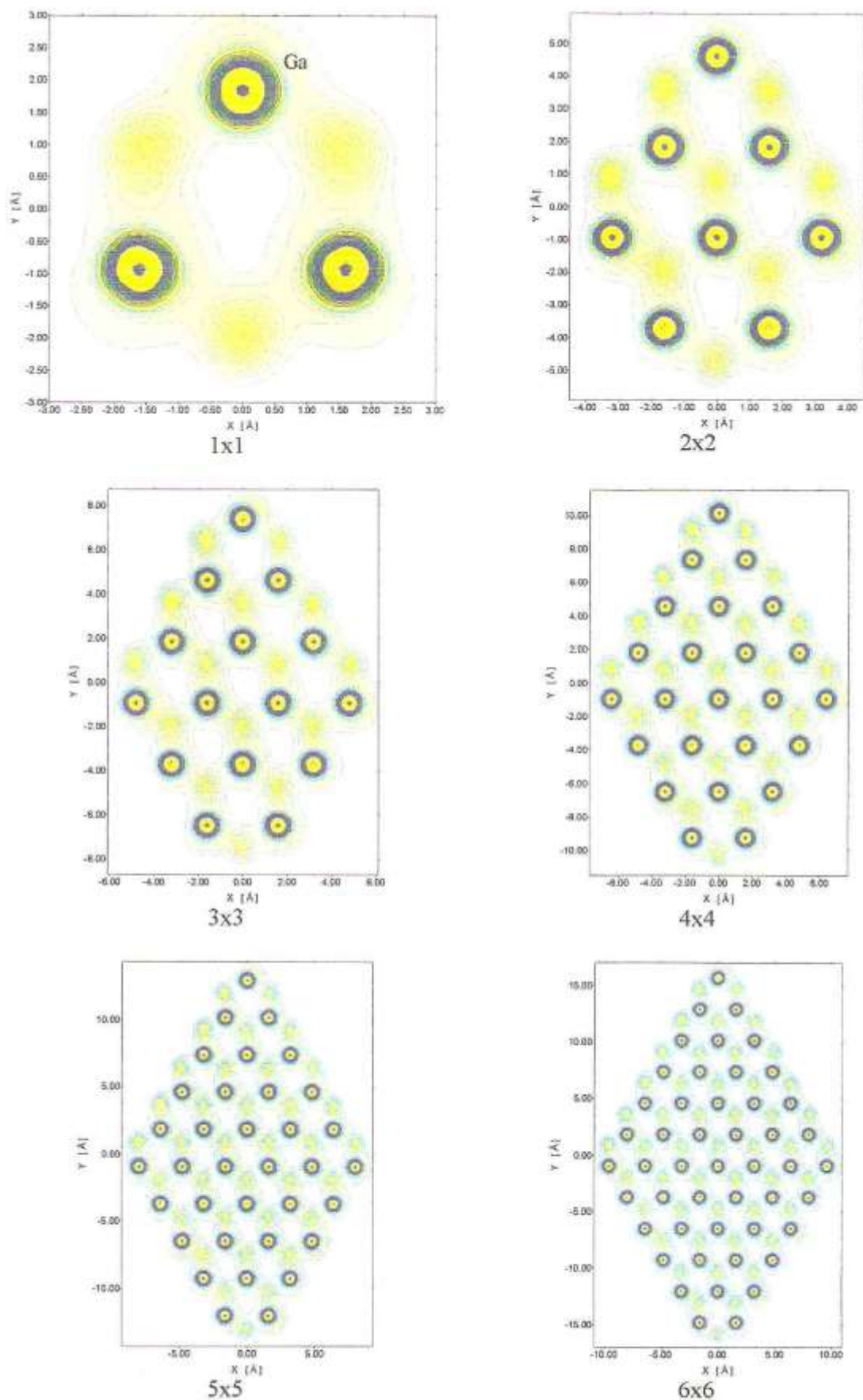


Fig. 5.15.f) Superfície relaxada com os átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de Ga.

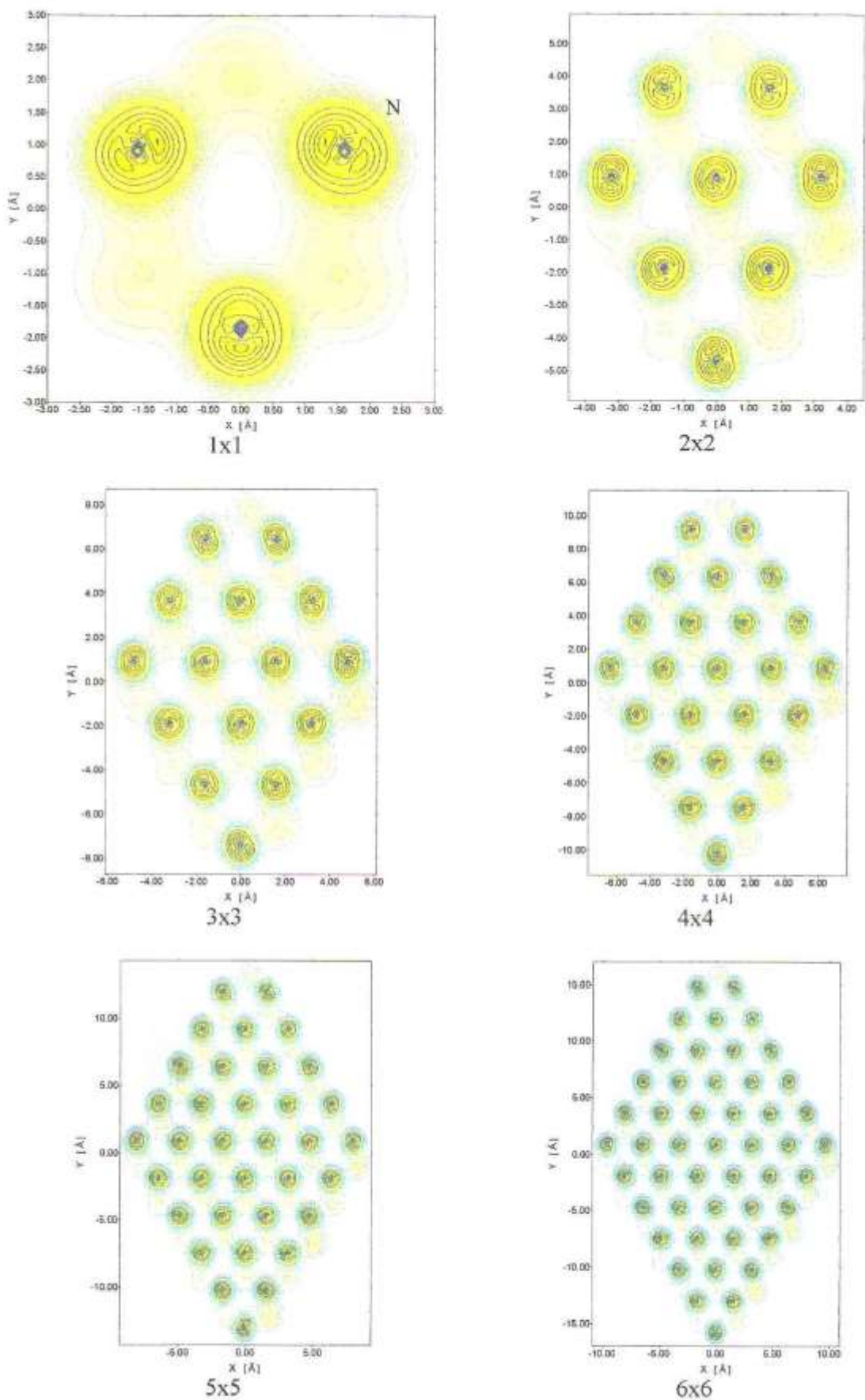


Fig. 5.15.g) Superfície relaxada com os átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de N.

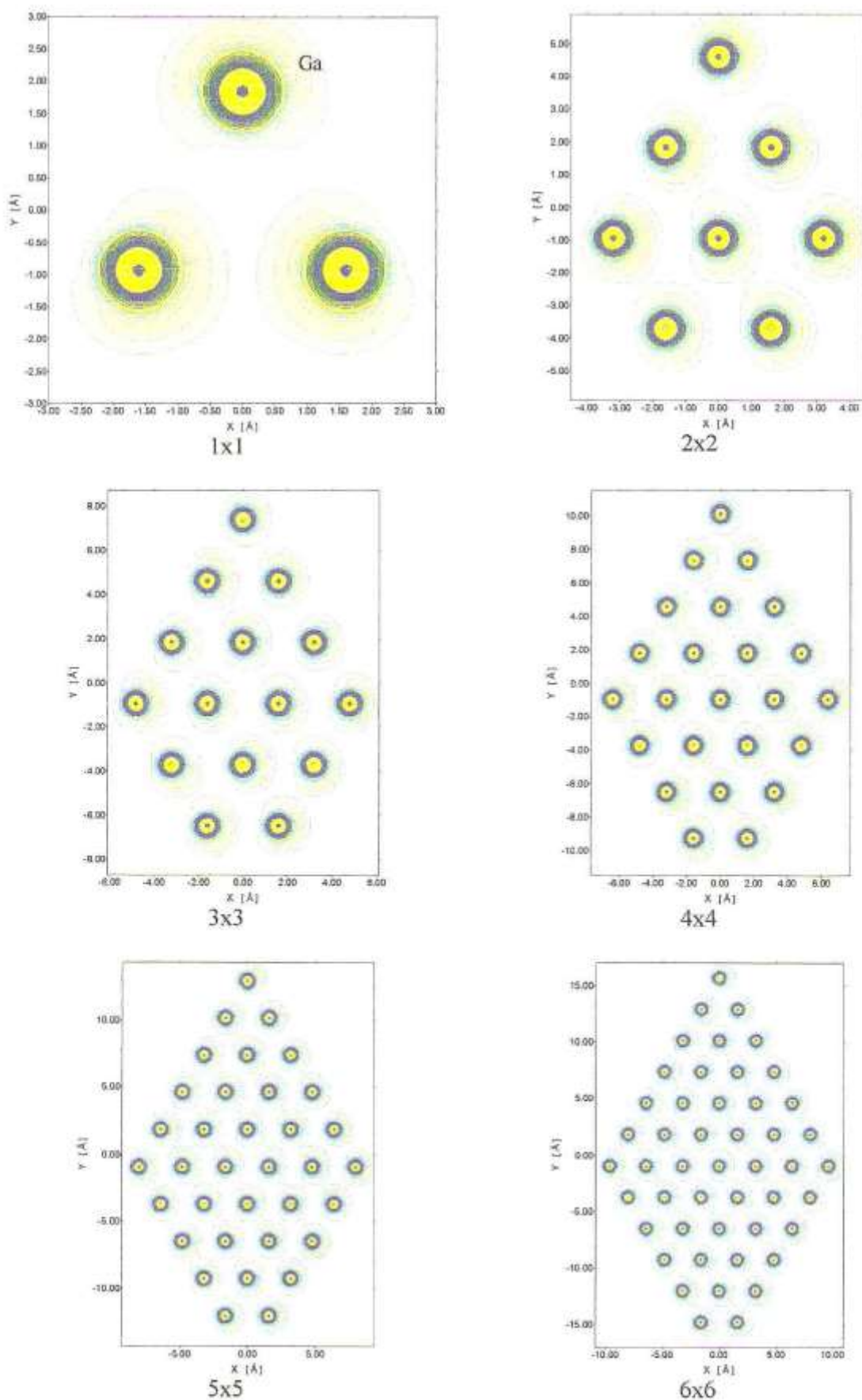


Fig. 5.15.h) Superfície relaxada com os átomos de N totalmente relaxados, com ângulos entre ligações de 90° ; plano (111) que contém os átomos de Ga.

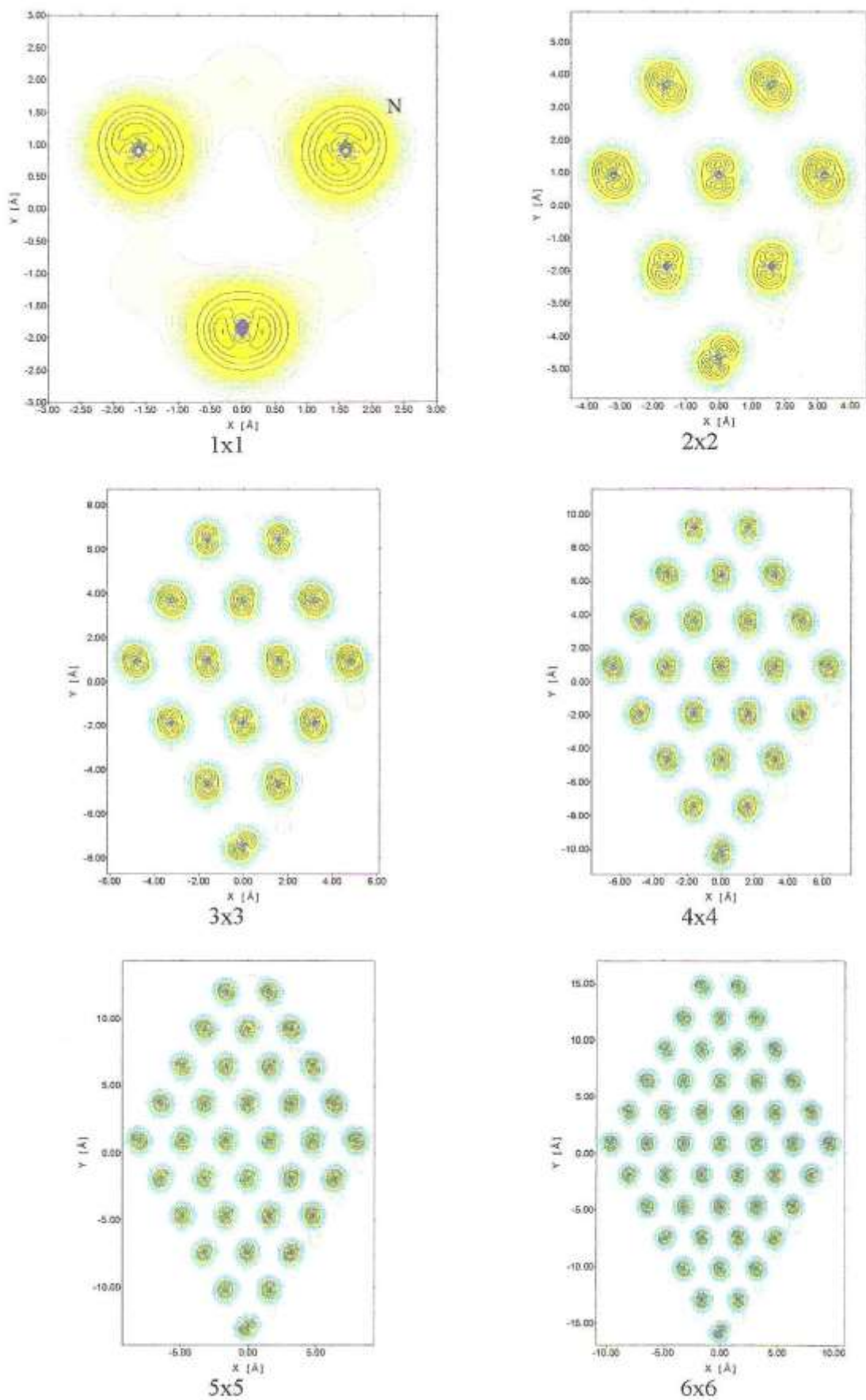


Fig. 5.15.i) Superfície relaxada com os átomos de N totalmente relaxados, com ângulos entre ligações de 90° ; plano (111) que contém os átomos de N.

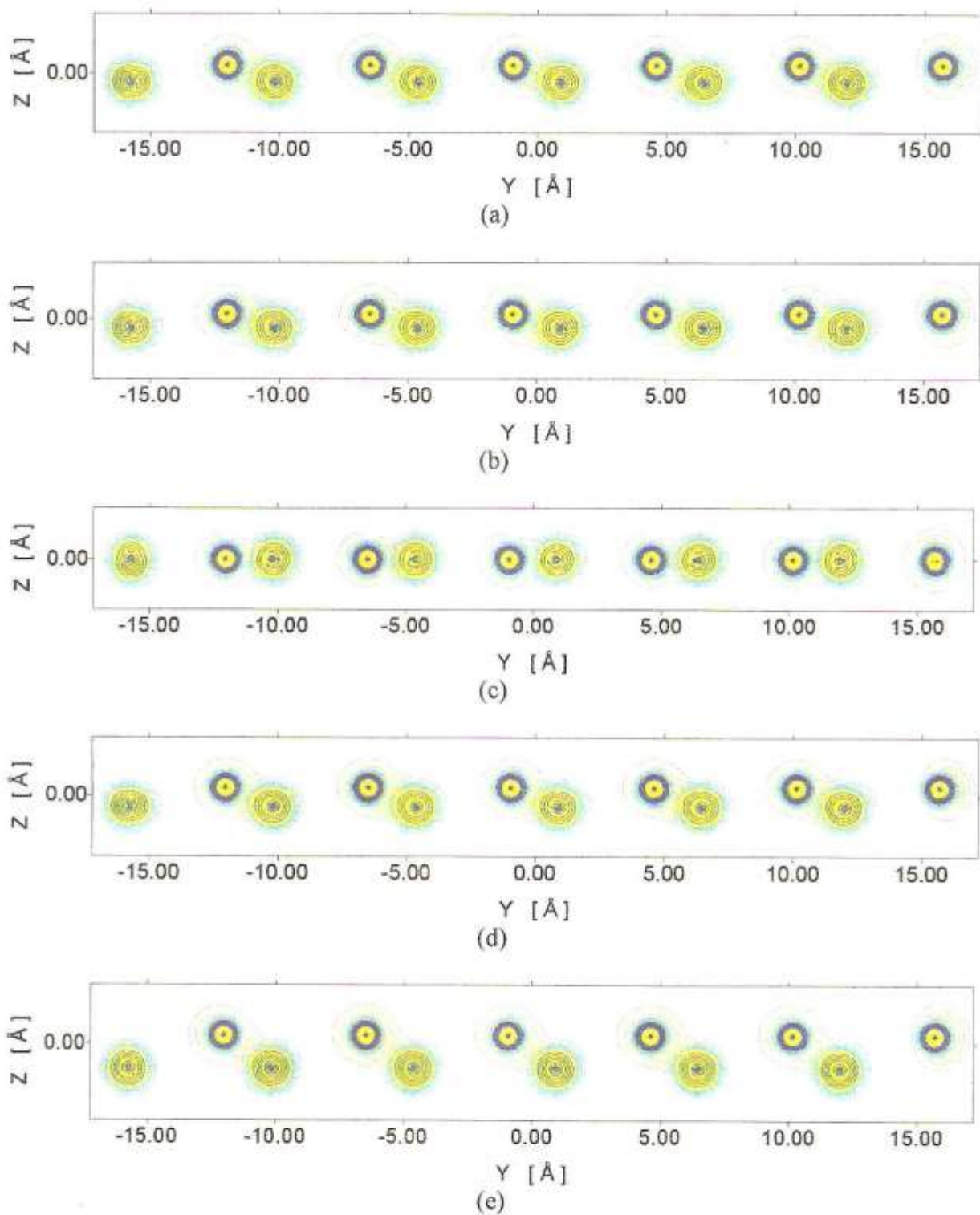


Fig. 5.16. Densidades de carga totais no plano (110), que contém a ligação Ga-N, para o modelo 6x6, nas diversas geometrias consideradas. O código de cores é o mesmo da Figura 5.15: **a)** ideal; **b)** superfície relaxada com os átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; **c)** superfície relaxada com os átomos de Ga totalmente relaxados; **d)** superfície relaxada com os átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; **e)** superfície relaxada com os átomos de N totalmente relaxados, com ângulos entre ligações de 90° .

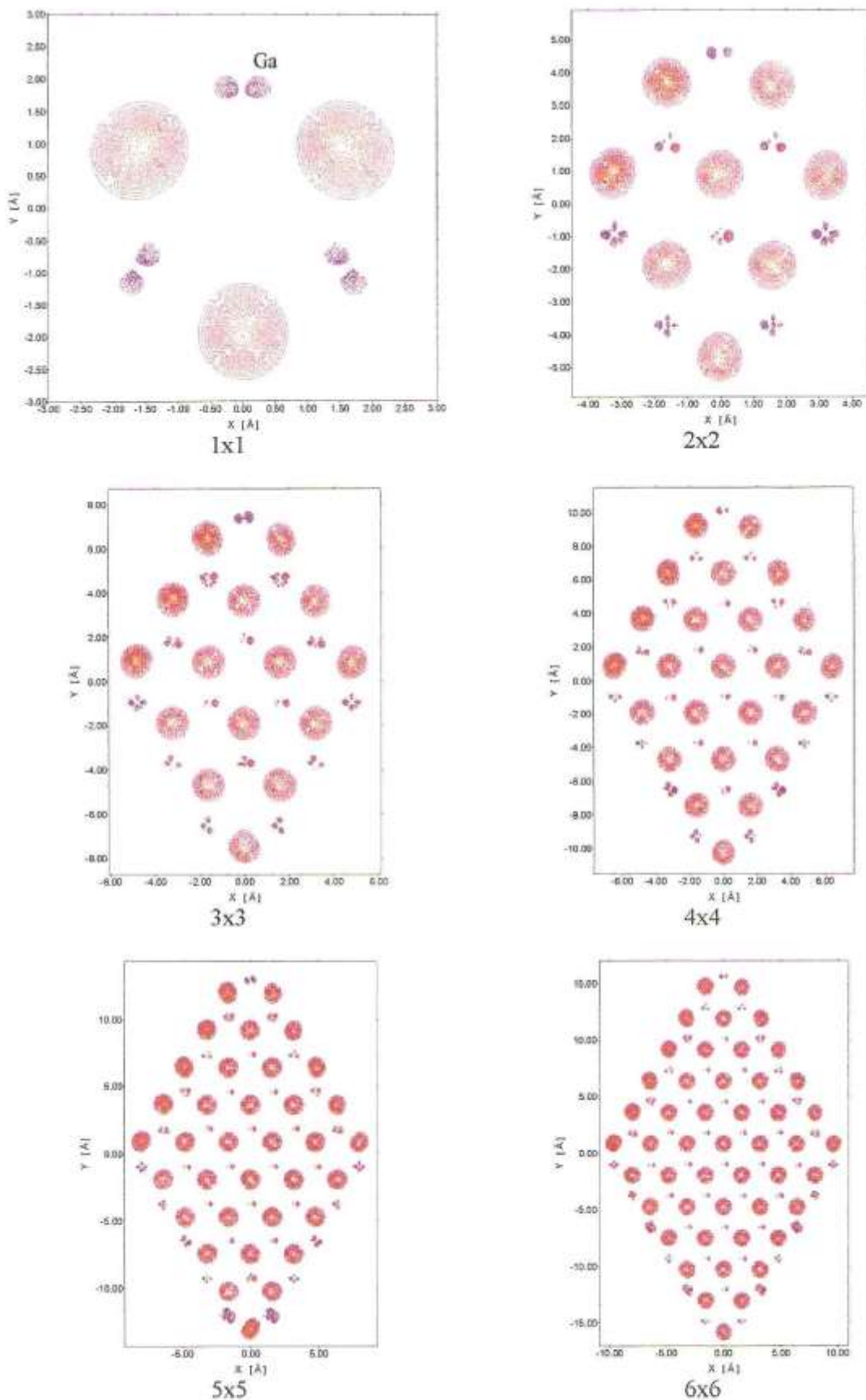


Fig. 5.17. Diferenças entre as densidades de carga dos diversos modelos, em relação à superfície ideal. O código de cores vai do azul (-0.3 e/bohr^3) ao vermelho (0.3 e/bohr^3) gradualmente. **a)** Superfície relaxada com os átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de Ga.

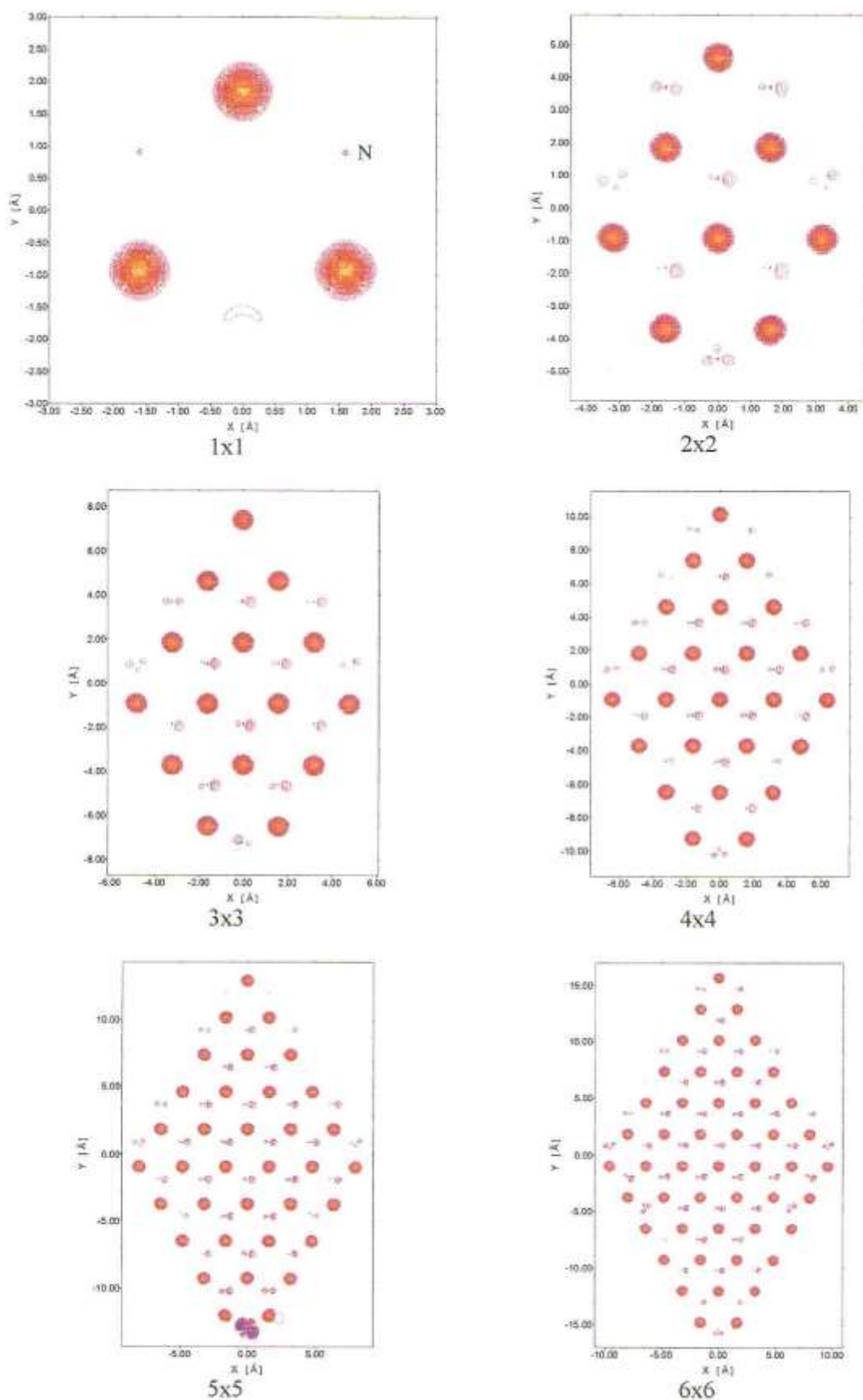


Fig. 5.17.b) Superfície relaxada com os átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de N.

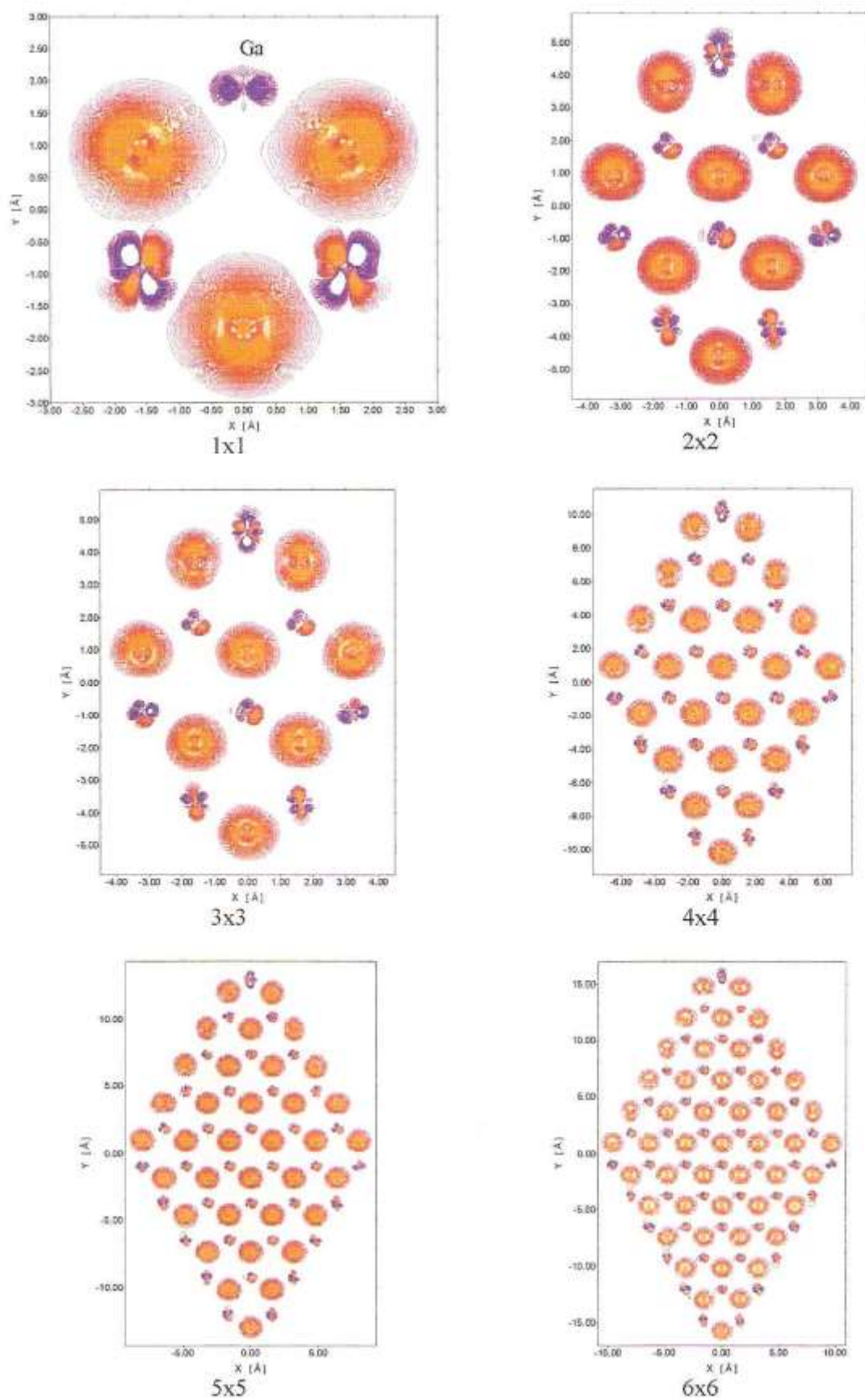


Fig. 5.17.c) Superfície relaxada com os átomos de Ga totalmente relaxados; plano (111) que contém os átomos de Ga.

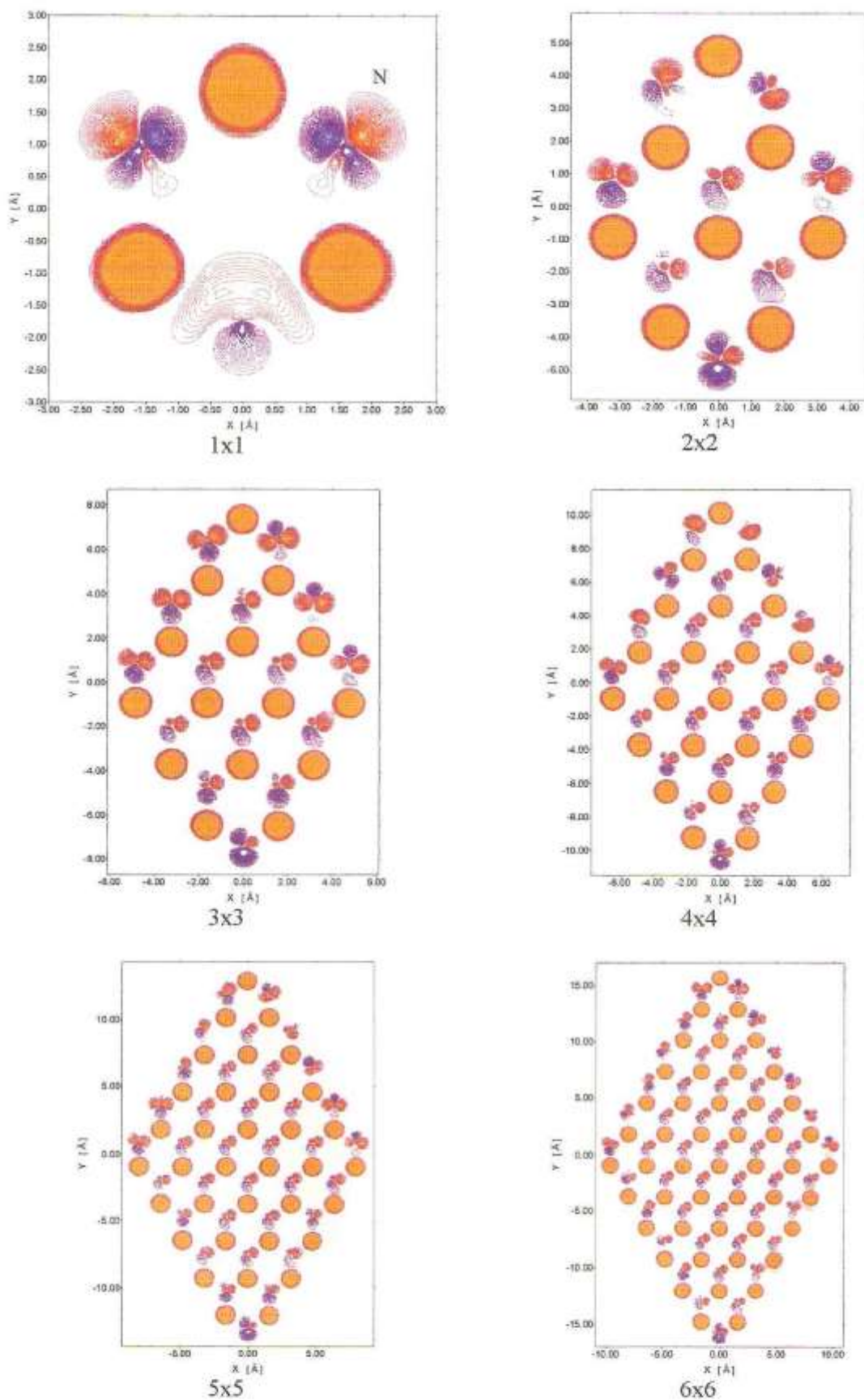


Fig. 5.17.d) Superfície relaxada com os átomos de Ga totalmente relaxados; plano (111) que contém os átomos de N.

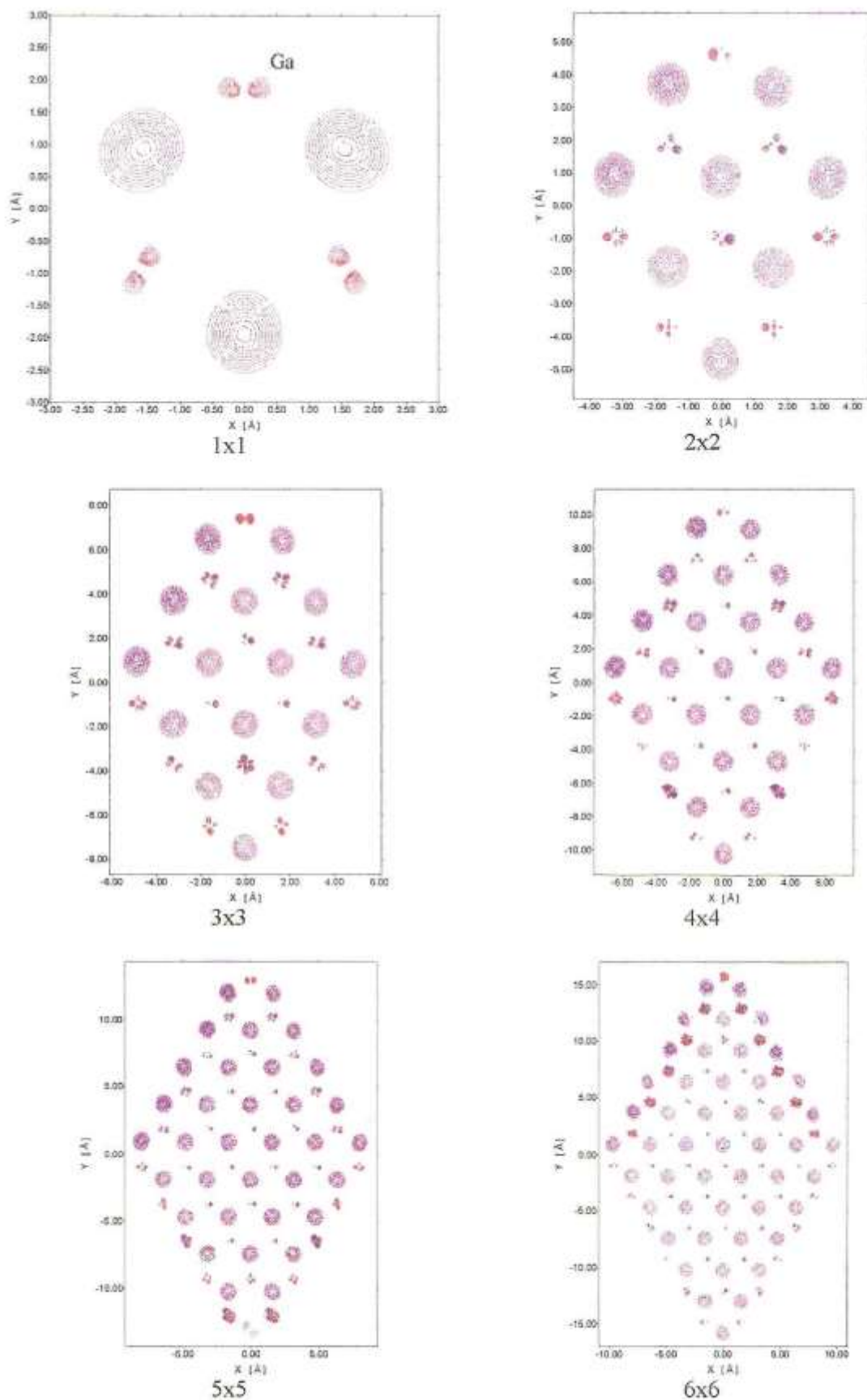


Fig. 5.17.e) Superfície relaxada com os átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de Ga.

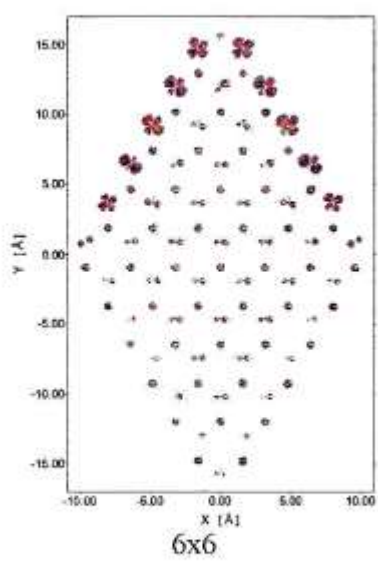
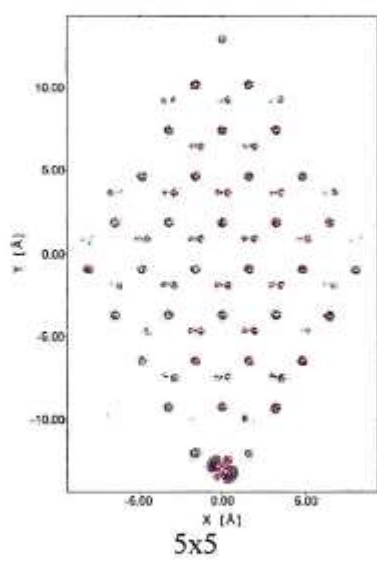
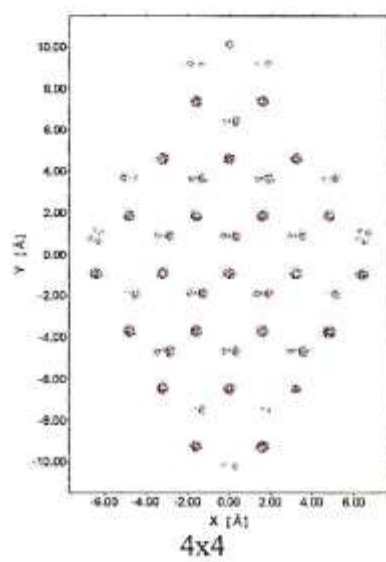
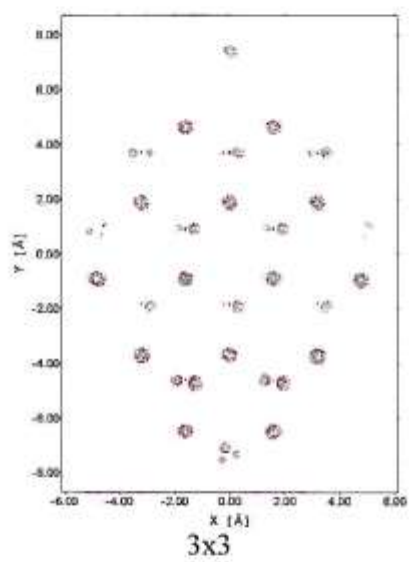
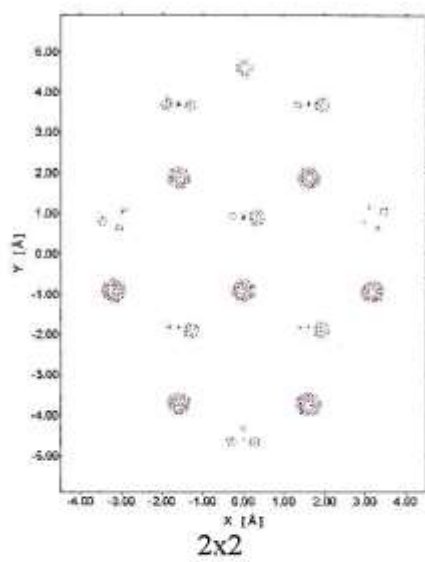
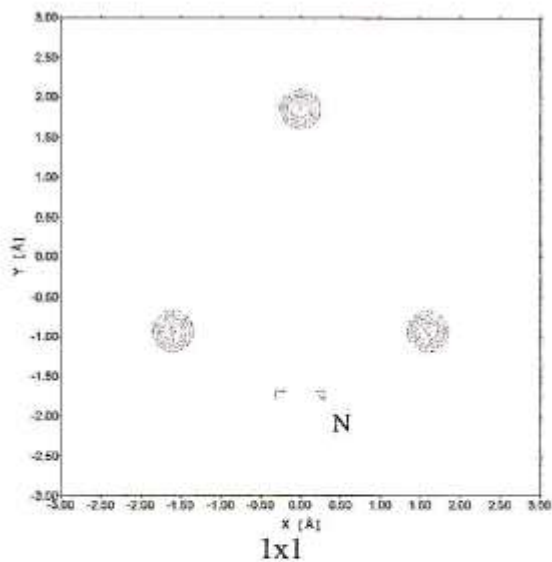


Fig. 5.17.f) Superfície relaxada com os átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de N.

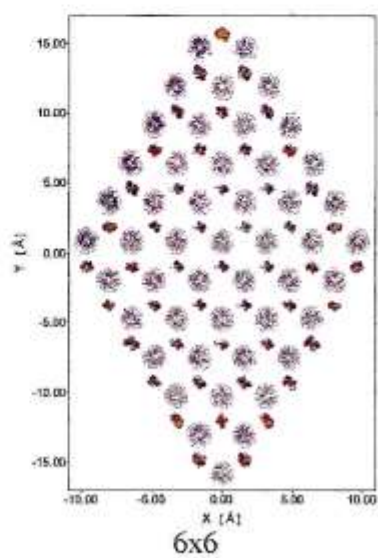
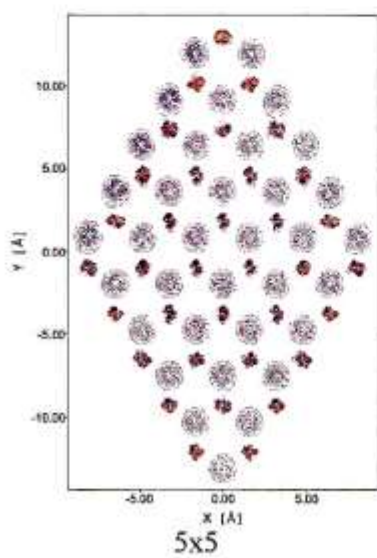
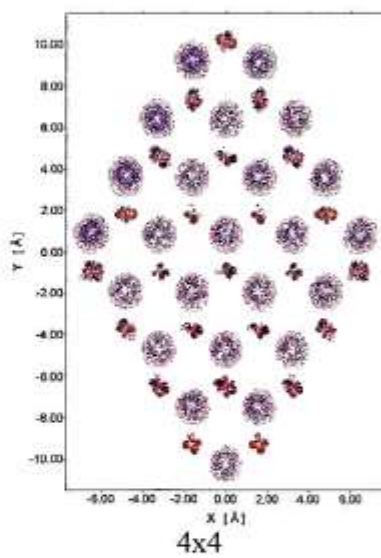
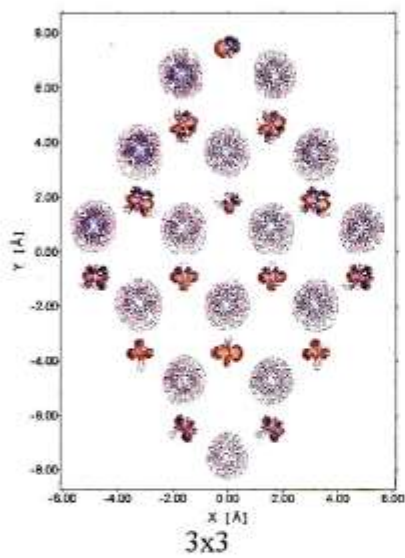
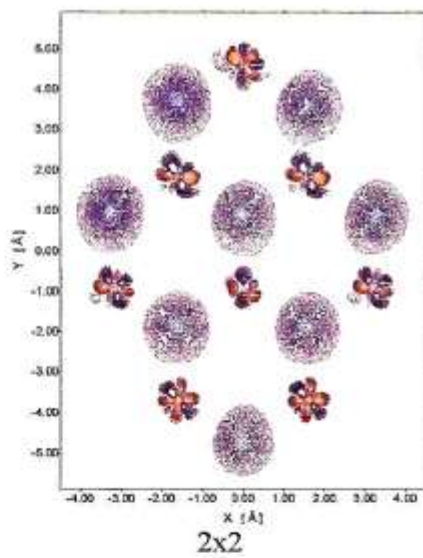
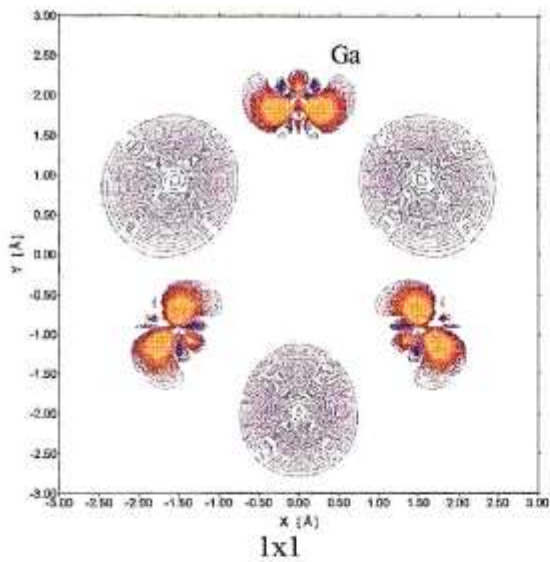


Fig. 5.17.g) Superfície relaxada com os átomos de N totalmente relaxados, com ângulos entre ligações de 90° ; plano (111) que contém os átomos de Ga.

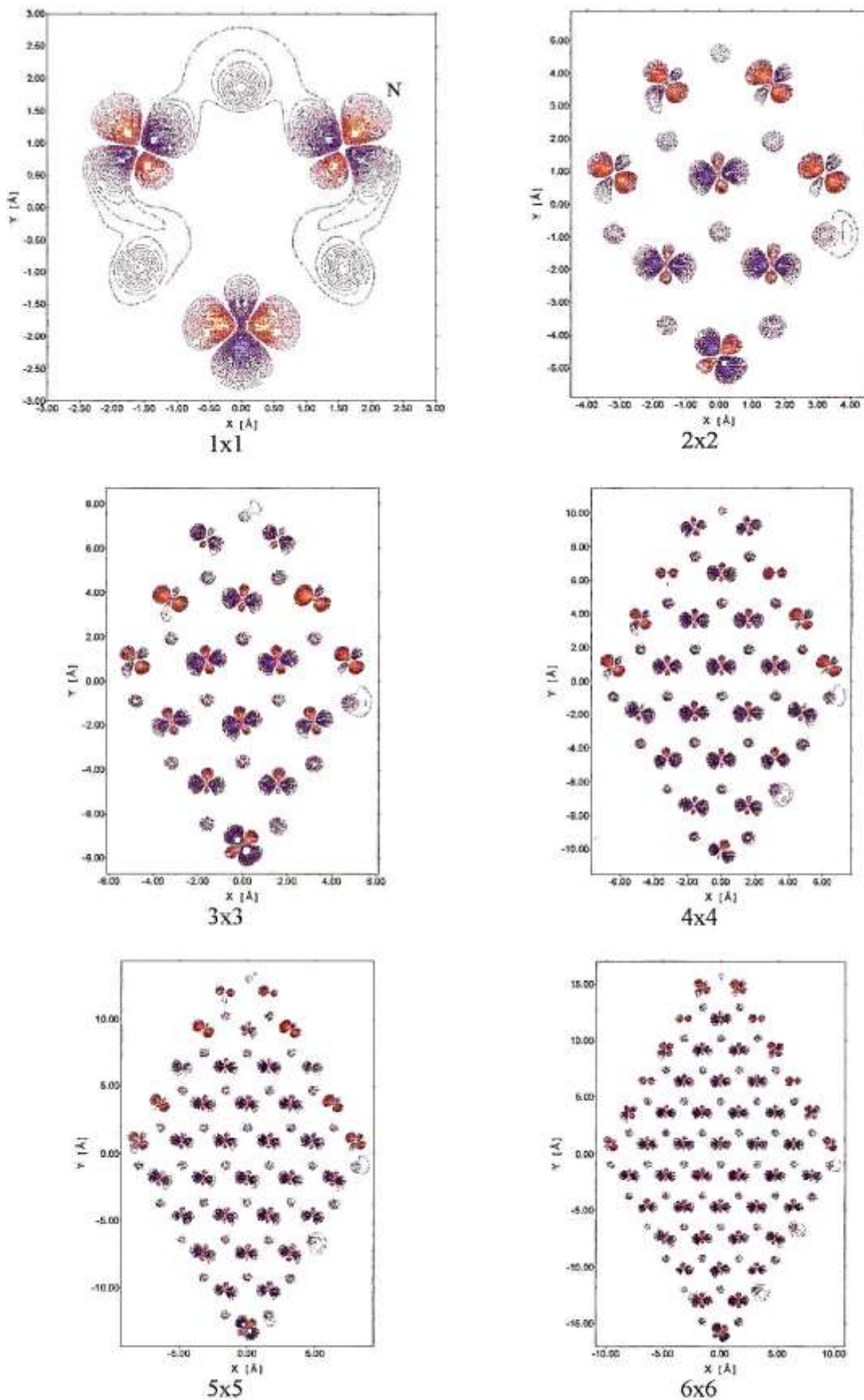
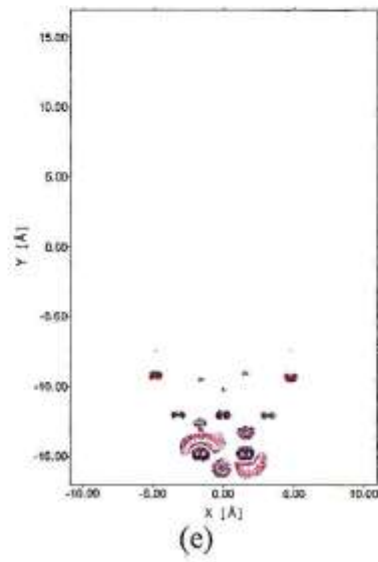
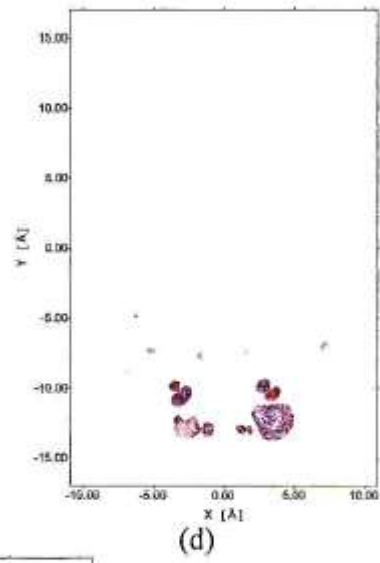
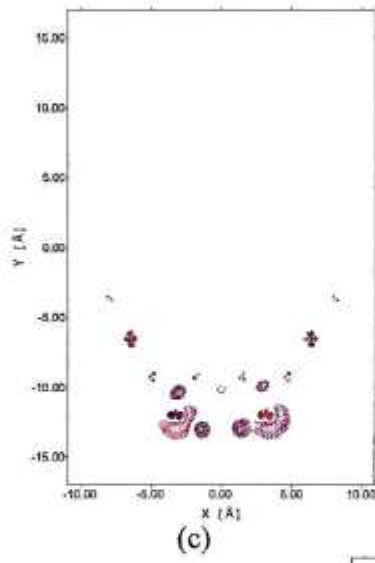
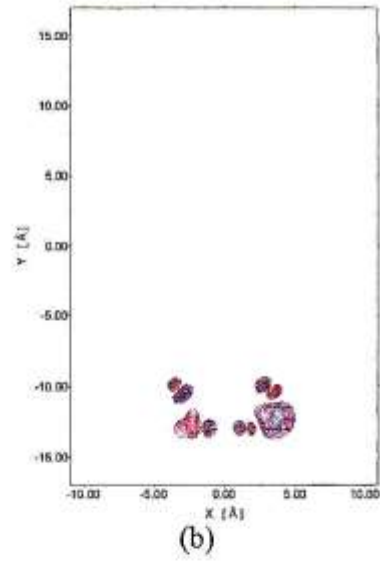
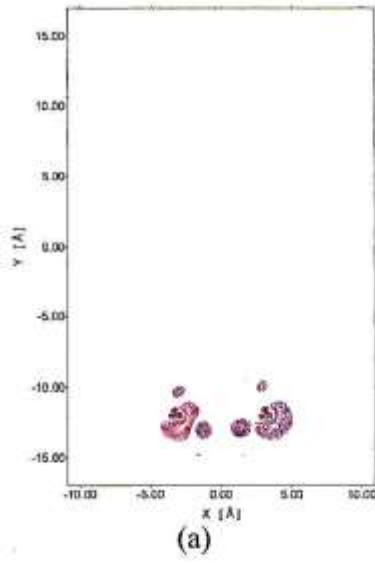


Fig. 5.17.h) Superfície relaxada com os átomos de N totalmente relaxados, com ângulos entre ligações de 90° ; plano (111) que contém os átomos de N.



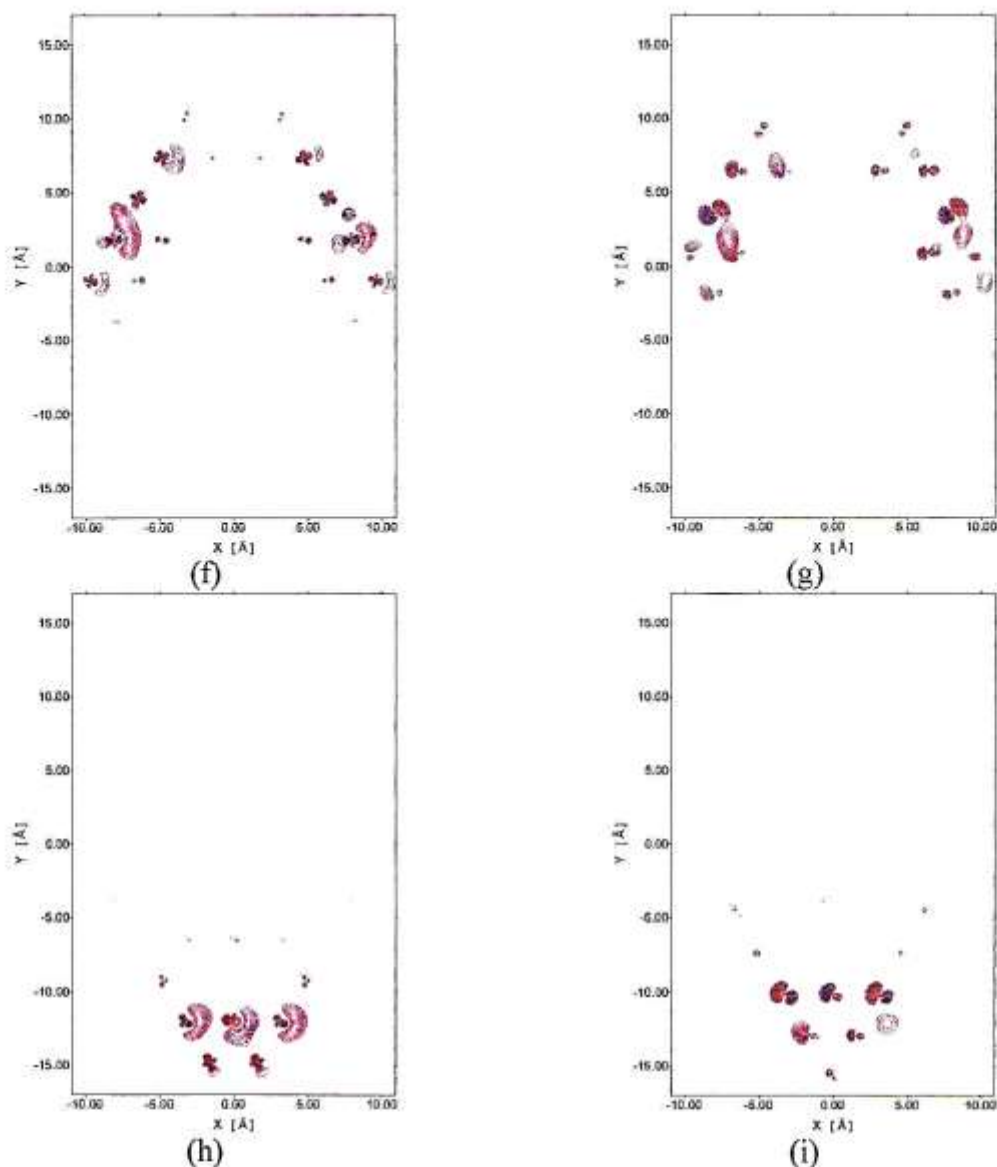
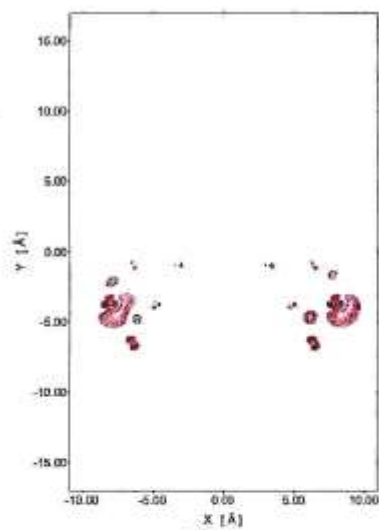
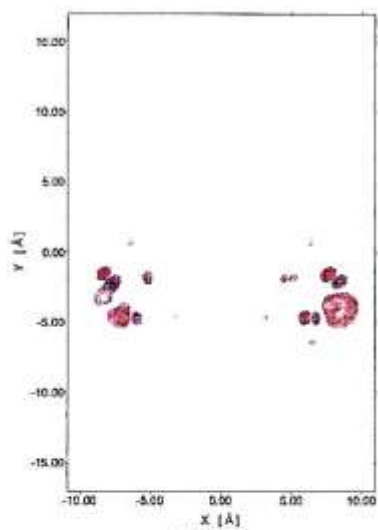


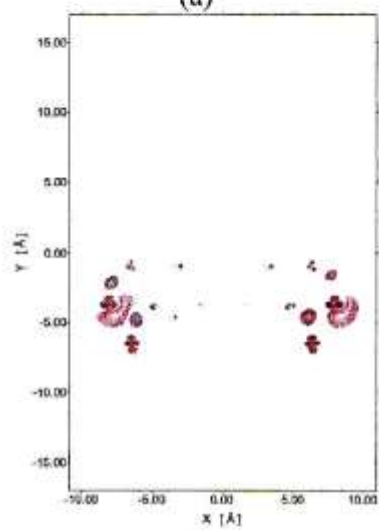
Fig. 5.18. Orbital molecular HOMO no plano (111), para o modelo 6x6, nas diversas geometrias consideradas. O código de cores vai do azul (-0.3) ao vermelho (0.3) gradualmente. **a)** Superfície ideal; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície. **b)** Superfície ideal; plano (111) que contém os átomos de N da superfície. **c)** Superfície relaxada com os átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de Ga. **d)** Superfície relaxada com os átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de N. **e)** Superfície relaxada com os átomos de Ga totalmente relaxados; plano (111) que contém os átomos de Ga e N. **f)** Superfície relaxada com os átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de Ga. **g)** Superfície relaxada com os átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de N. **h)** Superfície relaxada com os átomos de N totalmente relaxados, com ângulos entre ligações de 90° ; plano (111) que contém os átomos de Ga. **i)** Superfície relaxada com os átomos de N totalmente relaxados, com ângulos entre ligações de 90° ; plano (111) que contém os átomos de N.



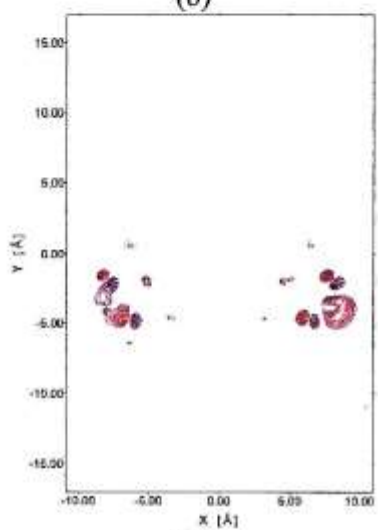
(a)



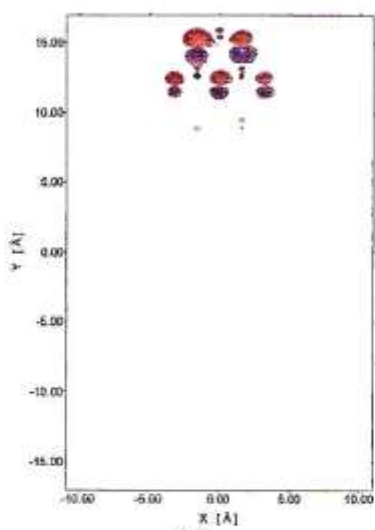
(b)



(c)



(d)



(e)

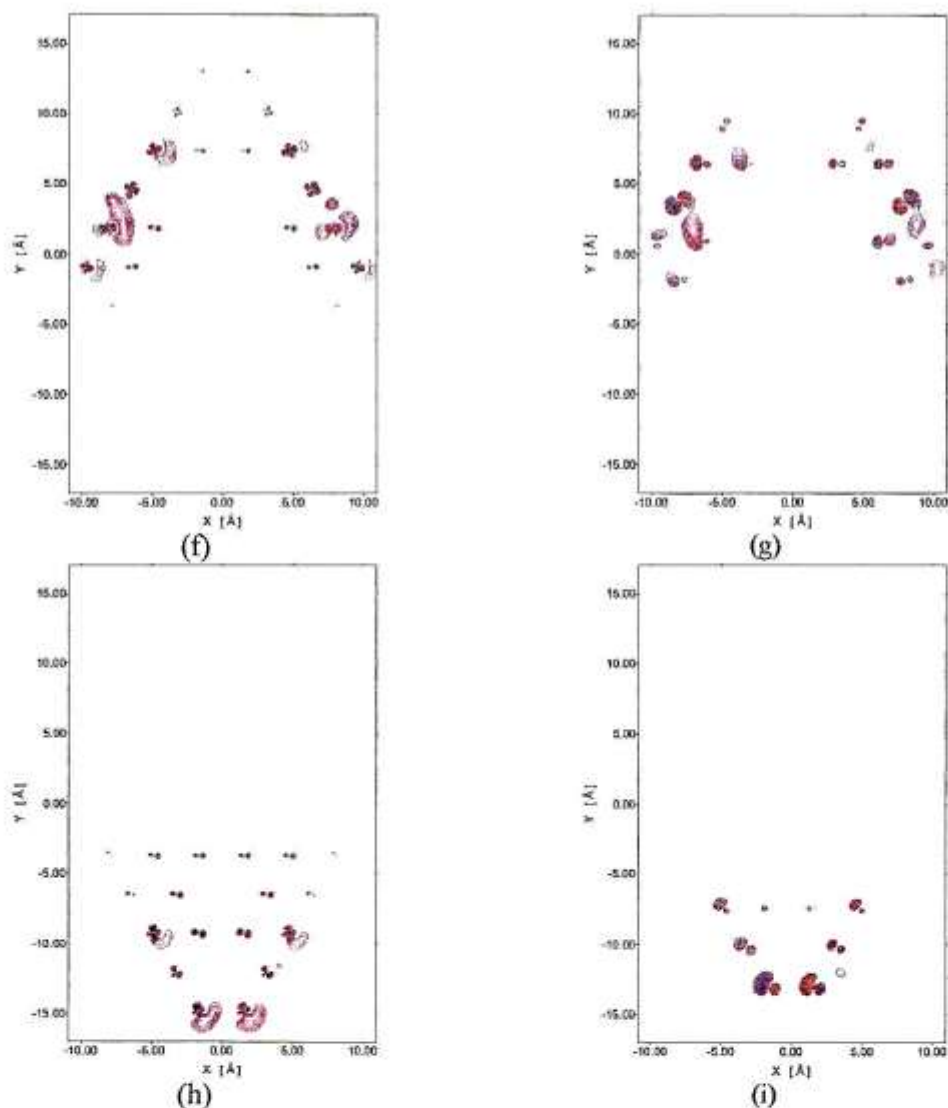


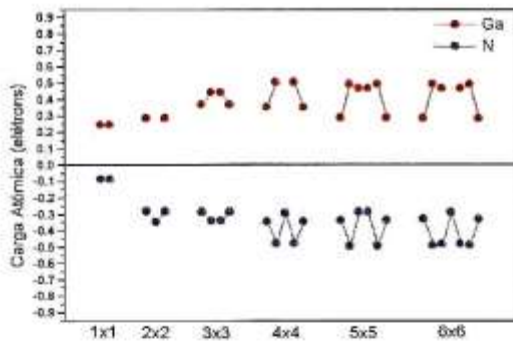
Fig. 5.19. Orbital molecular LUMO no plano (111), para o modelo 6×6 , nas diversas geometrias consideradas. O código de cores vai do azul (-0.3) ao vermelho (0.3) gradualmente. **a)** Superfície ideal; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície. **b)** Superfície ideal; plano (111) que contém os átomos de N da superfície. **c)** Superfície relaxada com os átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de Ga. **d)** Superfície relaxada com os átomos de Ga relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de N. **e)** Superfície relaxada com os átomos de Ga totalmente relaxados; plano (111) que contém os átomos de Ga e N. **f)** Superfície relaxada com os átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de Ga. **g)** Superfície relaxada com os átomos de N relaxados de acordo com a relação de Pauling; plano (111) que contém os átomos de N. **h)** Superfície relaxada com os átomos de N totalmente relaxados, com ângulos entre ligações de 90° ; plano (111) que contém os átomos de Ga. **i)** Superfície relaxada com os átomos de N totalmente relaxados, com ângulos entre ligações de 90° ; plano (111) que contém os átomos de N.

Capítulo 6

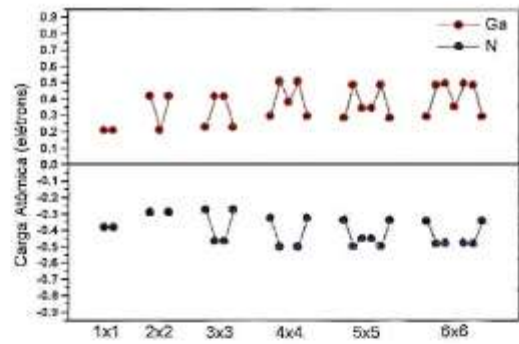
A Superfície com Defeitos Nativos

6.1 Influência dos Defeitos nas Cargas Atômicas dos Vizinhos

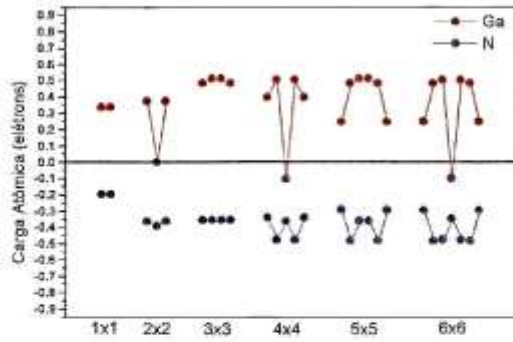
A Figura 6.1 mostra as cargas atômicas ao longo da secção A (Figura 3.2) para o modelo de superfície ideal e para os diversos defeitos. Para todos os defeitos as cargas estão praticamente estabilizadas no modelo 6x6, exceto por algumas oscilações topológicas (e talvez por um ou outro problema de convergência). A Figura 6.2 mostra as cargas atômicas ao longo da secção A para o modelo 6x6 ideal e para os diversos defeitos. Observamos que a V_{Ga} diminui drasticamente as cargas negativas de seus primeiros vizinhos, N, e diminui levemente as cargas positivas de seus segundos vizinhos, Ga. A V_N diminui drasticamente as cargas positivas de seus primeiros vizinhos, Ga, e diminui levemente as cargas negativas de seus segundos vizinhos, N. Tais comportamentos são compreensíveis pelo fato de V_{Ga} eliminar um átomo que fornece elétrons para seus primeiros vizinhos e V_N , um átomo que retira elétrons de seus vizinhos. O N_{Ga} possui uma pequena carga negativa, aumenta ligeiramente a carga positiva de seus segundos vizinhos, Ga, e diminui bastante a carga negativa de seus primeiros vizinhos, N. O Ga_N adquire uma grande carga negativa, diminui ligeiramente a carga negativa de seus segundos vizinhos, N, diminui drasticamente a carga positiva de seus primeiros vizinhos, Ga, e aumenta ligeiramente a carga de seus terceiros vizinhos, Ga. Novamente estes comportamentos podem ser entendidos em termos de troca de um fornecedor de elétrons (Ga) por um receptor de elétrons (N).



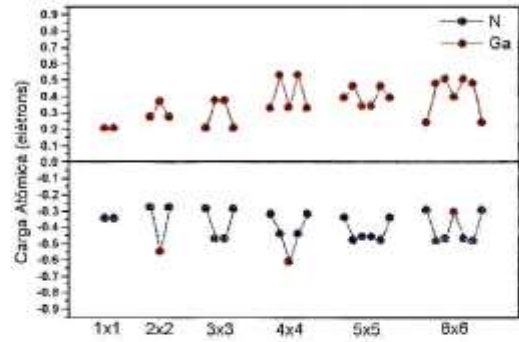
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 6.1. Cargas atômicas dos átomos de Ga e N na seção A, à proporção que o tamanho do modelo aumenta: a) vacância de gálio, V_{Ga} ; b) vacância de nitrogênio, V_N ; c) antisítio de Ga, N_{Ga} ; d) antisítio de N, Ga_N .

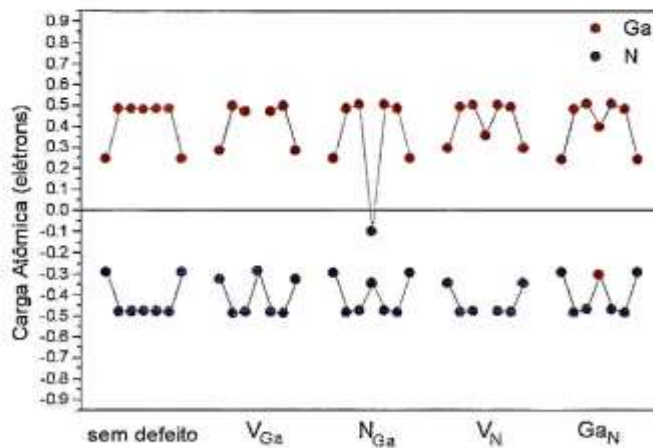


Fig. 6.2. Cargas atômicas dos átomos de Ga e N na seção A, para os vários defeitos, no modelo 6x6.

6.2 Densidades de Estado e Energias dos Defeitos

A Figura 6.3 mostra os espectros de autovalores e densidades de estado para os diversos modelos de superfície e para os diversos defeitos. Para todos os casos, salvo algumas variações topológicas (e talvez um ou outro problema de convergência), as densidades de estado estão praticamente estabilizadas no modelo 6x6. Na Figura 6.4 comparamos as densidades de estados para os diversos defeitos no modelo 6x6. Observamos que V_{Ga} não deve produzir níveis de energia dentro do “gap”, ao passo que V_N deve produzir vários níveis no “gap” e possivelmente ser um doador de elétrons para a banda de condução (indício da condução do tipo n no “bulk”). Os antisítios N_{Ga} e Ga_N possuem espectros bastante semelhantes e devem produzir “gaps” “limpos”.

A Figura 6.5 mostra que para todos os defeitos, já no modelo 6x6, as energias médias por átomo convergem para um valor (-977.03 Hartree) que é próximo da média das energias atômicas dos átomos de Ga e N (-977.22 Hartree), como deveríamos esperar numa superfície infinita. Assim, mais uma vez, o modelo 6x6 parece adequado ao estudo de defeitos.

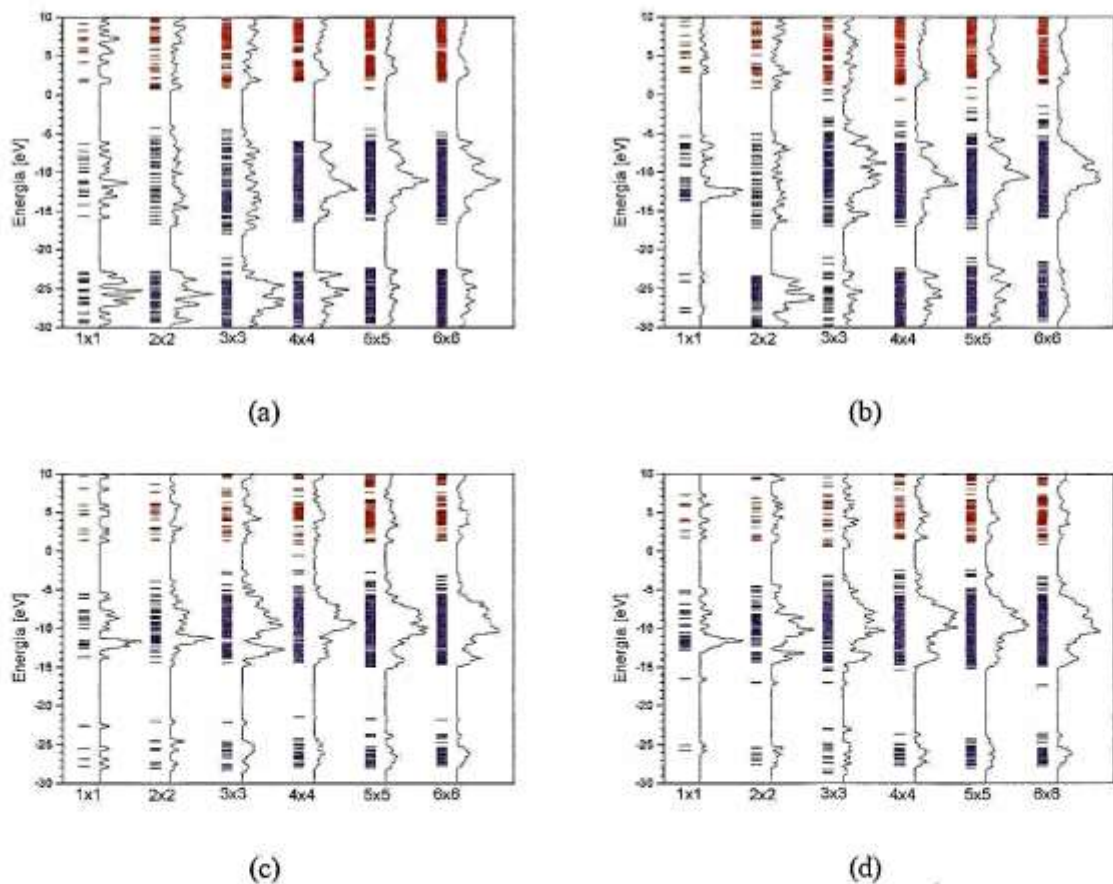


Fig. 6.3. Espectros de autovalores de energia e densidades de estado para os diversos defeitos e modelos da superfície. a) vacância de gálio, V_{Ga} ; b) vacância de nitrogênio, V_N ; c) antisítio de gálio, N_{Ga} ; d) antisítio de nitrogênio Ga_N .

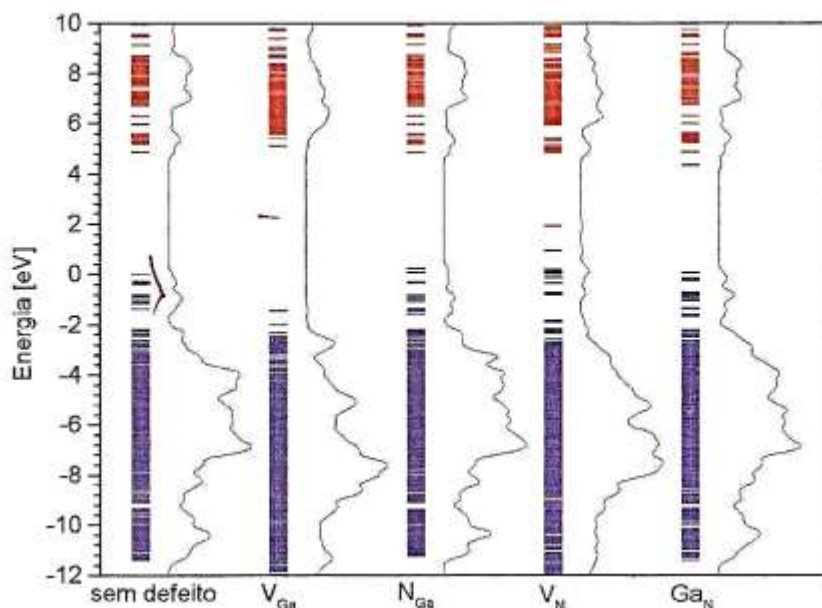


Fig 6.4. Espectros de autovalores de energia e densidades de estado para os diversos defeitos no modelo 6x6.

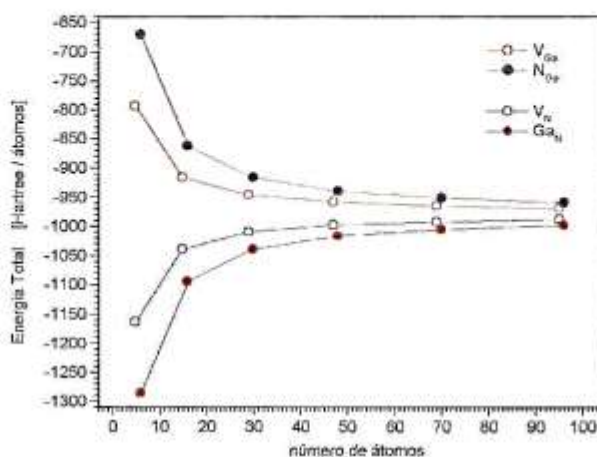


Fig. 6.5. Energias, por átomo, para os defeitos em função do tamanho do modelo.

Na Figura 6.6 mostramos a influência dos defeitos nos sítios em que se localizam. Observamos que no caso das vacâncias, os espectros de autovalores dos sítios são naturalmente dominados pelos orbitais dos primeiros vizinhos a elas; todavia seus efeitos se estendem sobre toda a banda de valência. No caso da vacância de nitrogênio, V_{N_2} , existe uma contribuição forte, próxima do fundo da banda de condução. O antisítio de gálio, N_{Ga} , contribui para o topo da banda de valência e o antisítio de nitrogênio, Ga_{N_2} , para o fundo da banda de valência.

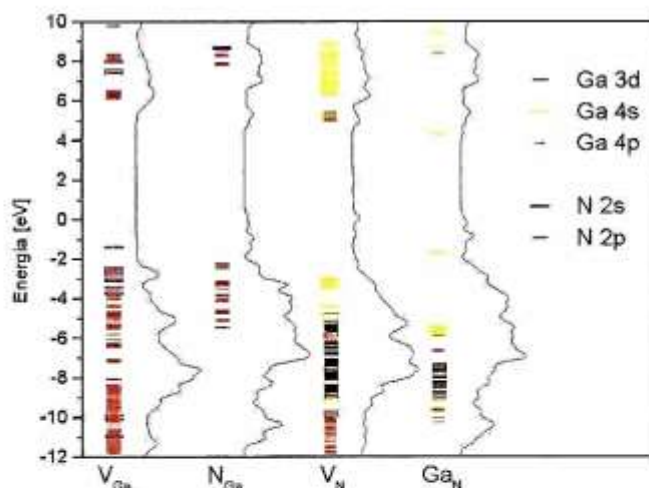


Fig. 6.6. Espectros de autovalores nos sítios dos defeitos (primeiros vizinhos no caso das vacâncias, e densidades de estado totais. Modelo 6x6).

Finalmente, os cálculos de energia total dos defeitos fornecem energias de formação 14.723 eV (N_{Ga}), -3.12 eV (Ga_N), -39.097 eV (V_N) e -88.517 eV (V_{Ga}) e energias de ligação -2.259 eV (N_{Ga}), -2.444 eV (Ga_N), -2.849 eV (V_N) e -3.369 eV (V_{Ga}).

6.3 Densidades de Carga dos Defeitos

A Figura 6.7 mostra as densidades de carga totais, em planos (111), para os diversos defeitos e para os diversos modelos de superfície considerados. A Figura 6.8 mostra as densidades de carga totais no plano que contém o defeito e a ligação Ga-N, no modelo 6x6. A Figura 6.9 mostra as densidades eletrônicas totais para o modelo 6x6, em escala maior, para facilitar o acompanhamento das análises que se seguem. A Figura 6.10 mostra as diferenças de densidade de carga entre os diversos defeitos e a densidade da superfície sem defeito, ou seja, as variações provocadas pelo defeito.

Observamos de início que as vacâncias têm influências maiores que as dos antisítios sobre as densidades de carga nas fronteiras dos modelos. Provavelmente a simulação das vacâncias necessita de um modelo maior que o 6x6. Concentrando nossa atenção no modelo 6x6, vemos que as vacâncias influenciam todos os sítios das fronteiras e os antisítios influenciam apenas, e fracamente, parte dos sítios das fronteiras. A V_{Ga} influencia as suas primeira e segunda vizinhanças de nitrogênio e gálio, respectivamente. A V_N influencia apenas as densidades nos sítios de sua primeira vizinhança de gálio. O antisítio N_{Ga} influencia as densidades de carga sobre suas primeira

e segunda vizinhanças de nitrogênio e gálio, respectivamente. O antisítio Ga_N influencia apenas a sua primeira vizinhança de gálio. Aparentemente, então, os defeitos no sítio do Ga tendem a ter maior alcance que no sítio do N.

As Figuras 6.11 e 6.12 mostram os orbitais moleculares HOMO e LUMO, respectivamente, para os diversos defeitos, no modelo 6x6. Observamos mais uma vez (ver as Figuras 5.18 e 5.19) que estes orbitais moleculares são localizados na fronteira do “cluster”, exceto para o LUMO do Ga_N .

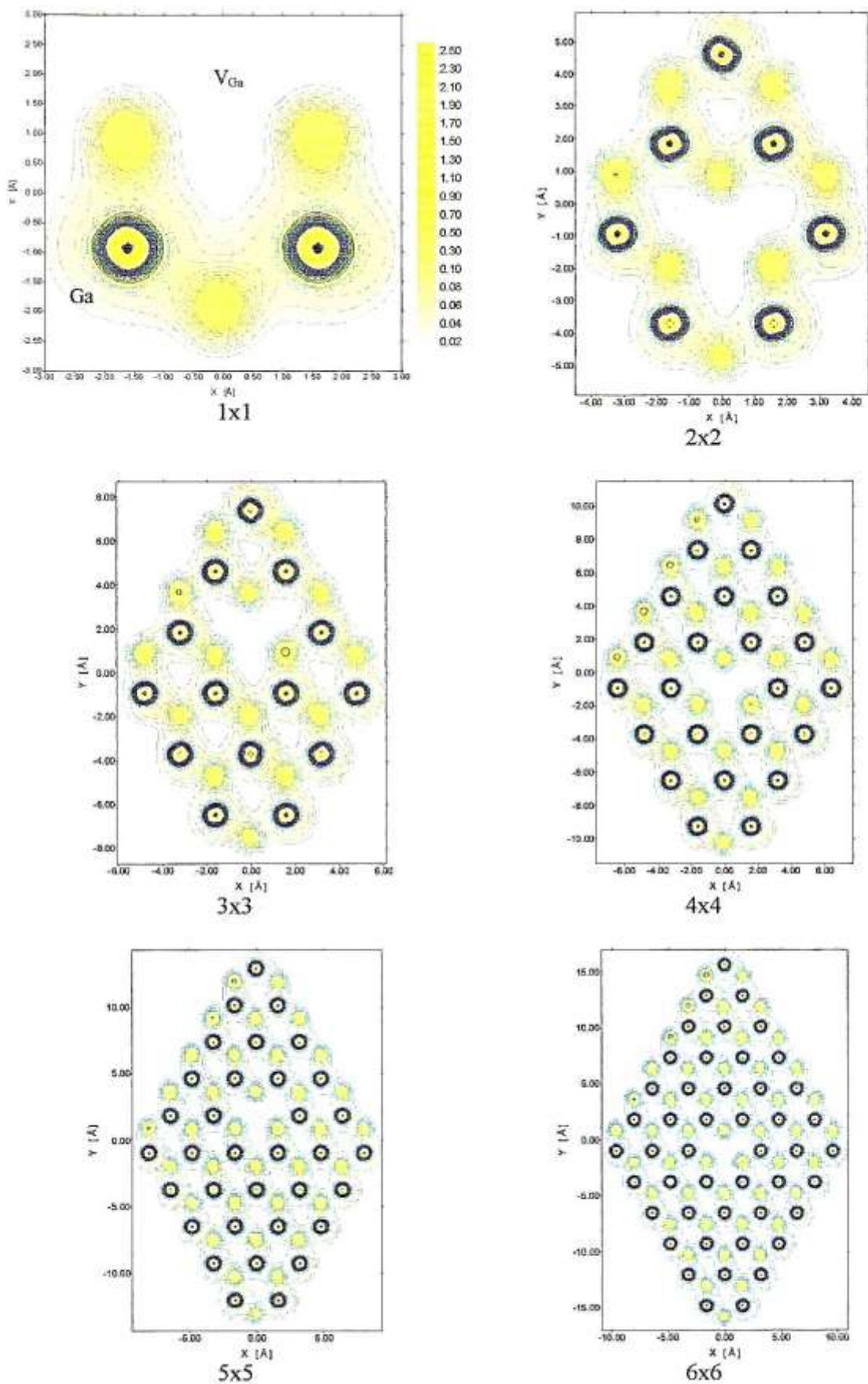


Fig. 6.7. Densidades eletrônicas totais para os diversos defeitos considerados. A identificação dos átomos da superfície é feita no modelo 1x1. O código de cor amarelo vai de $0.02e/\text{bohr}^3$ a $2.5e/\text{bohr}^3$ gradualmente e as linhas da cor clara a escura, respectivamente.

a) Vacância de gálio, V_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

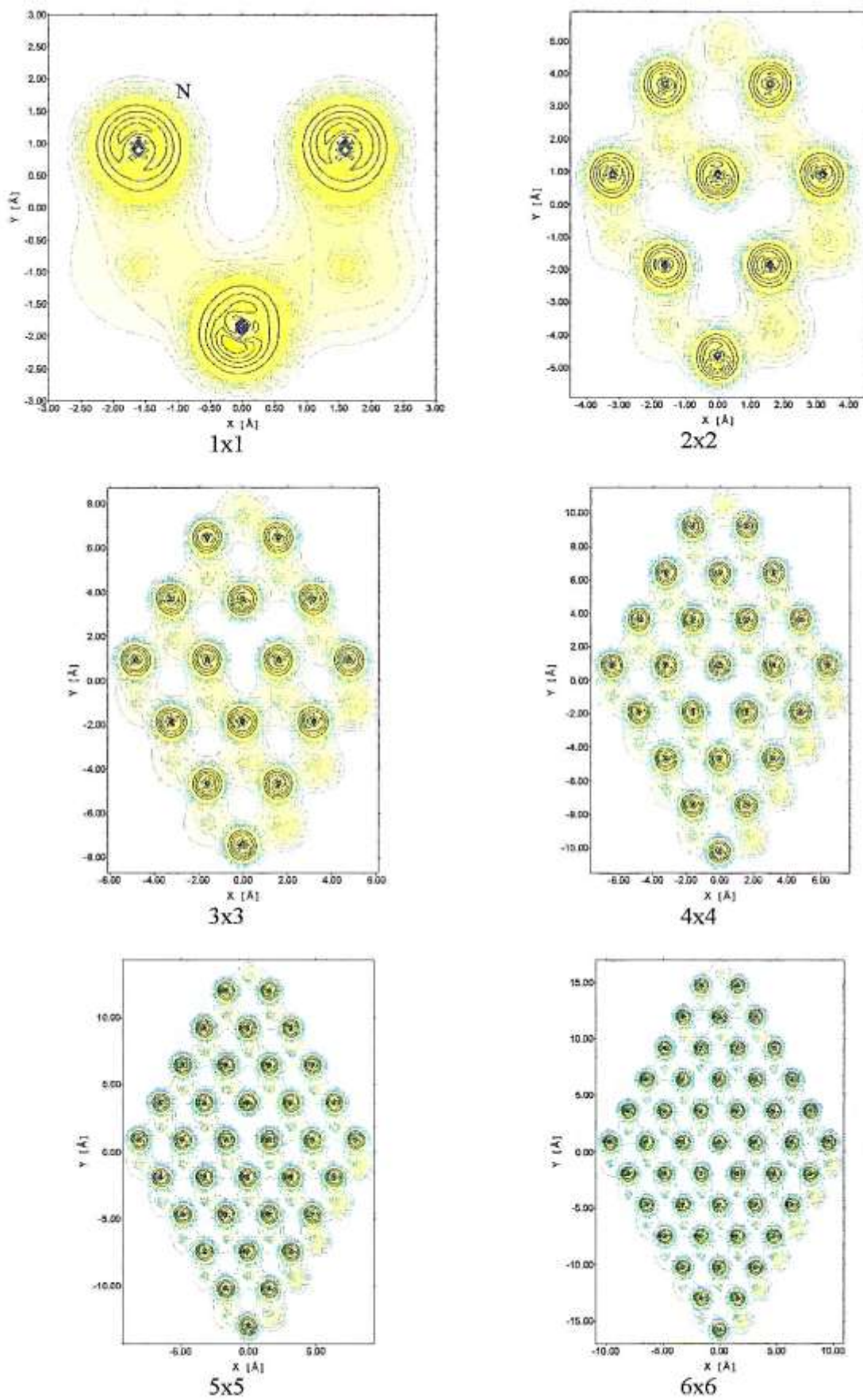


Fig. 6.7. b) Vacância de gálio, V_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

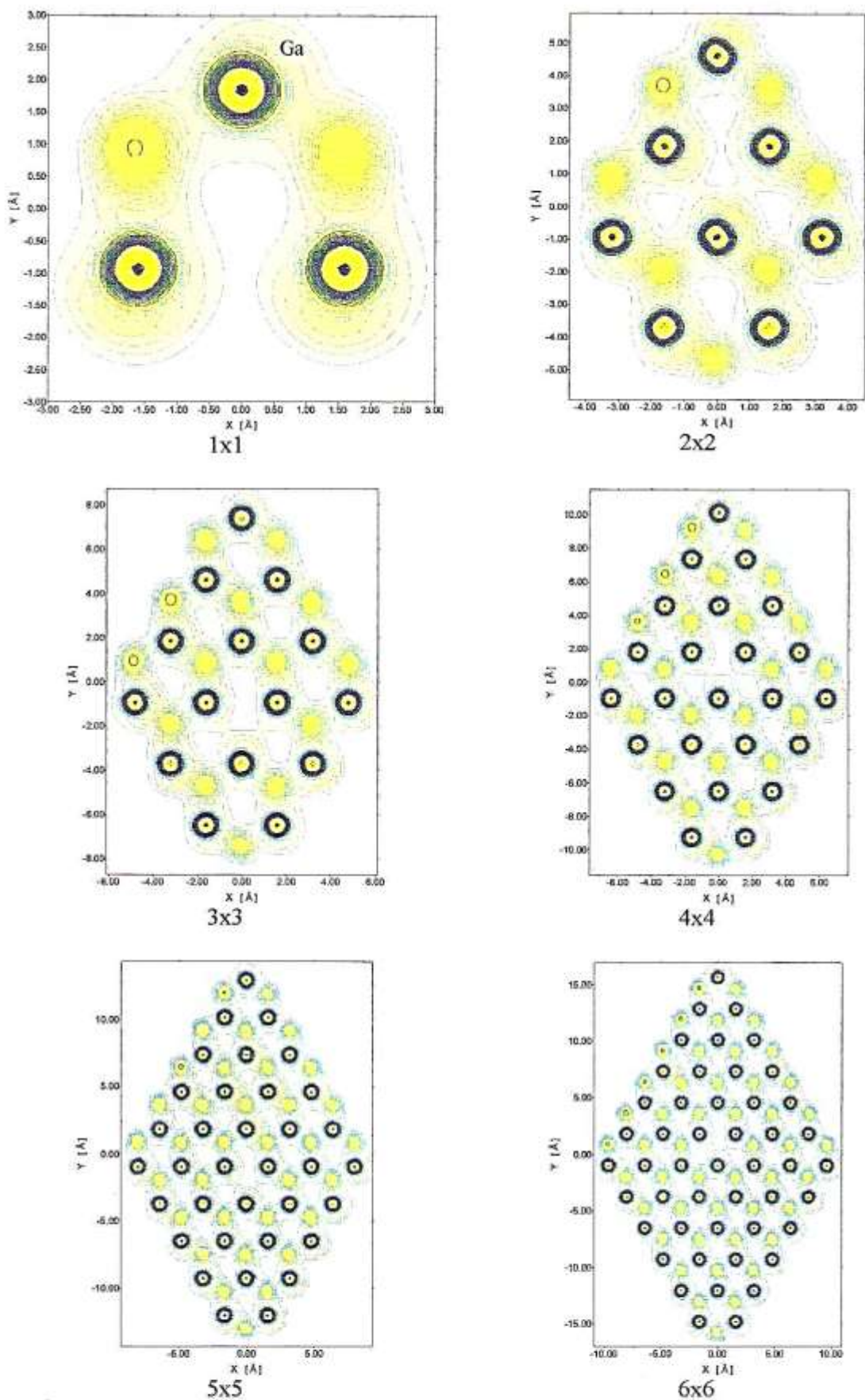


Fig. 6.7. c) Vacância de nitrogênio, V_N ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

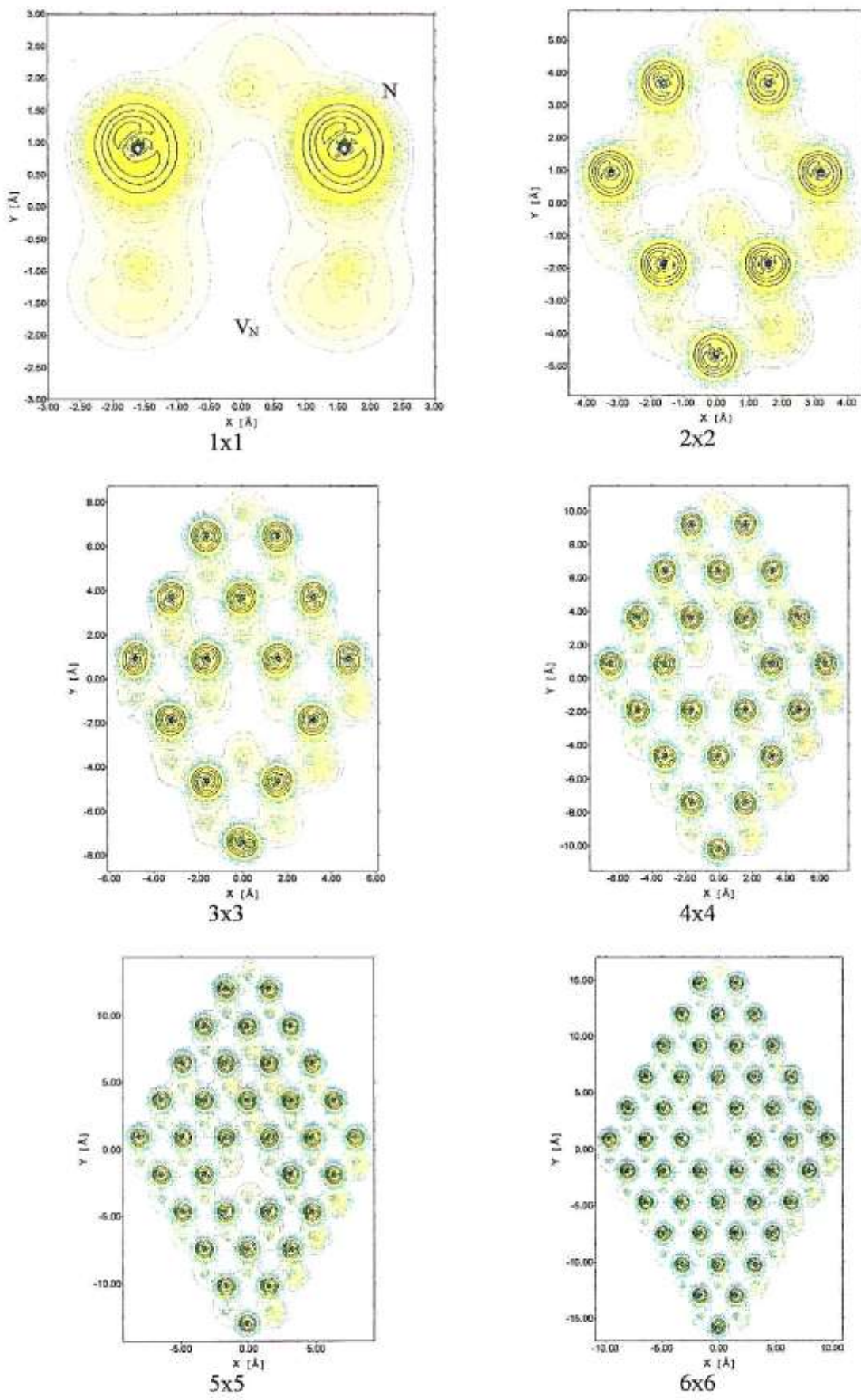


Fig. 6.7. d) Vacância de nitrogênio, V_N ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

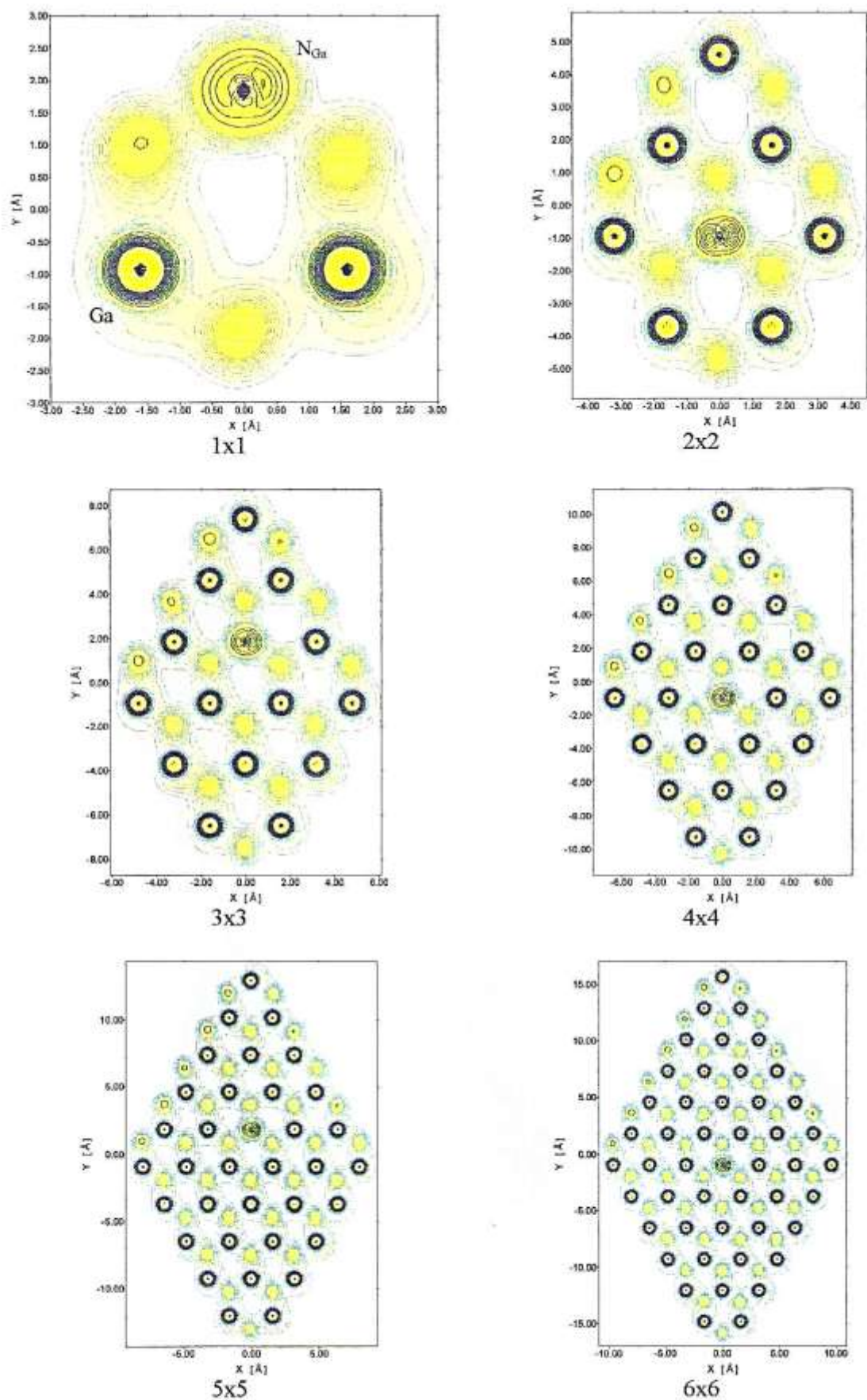


Fig. 6.7. e) Antisítio de gálio, N_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

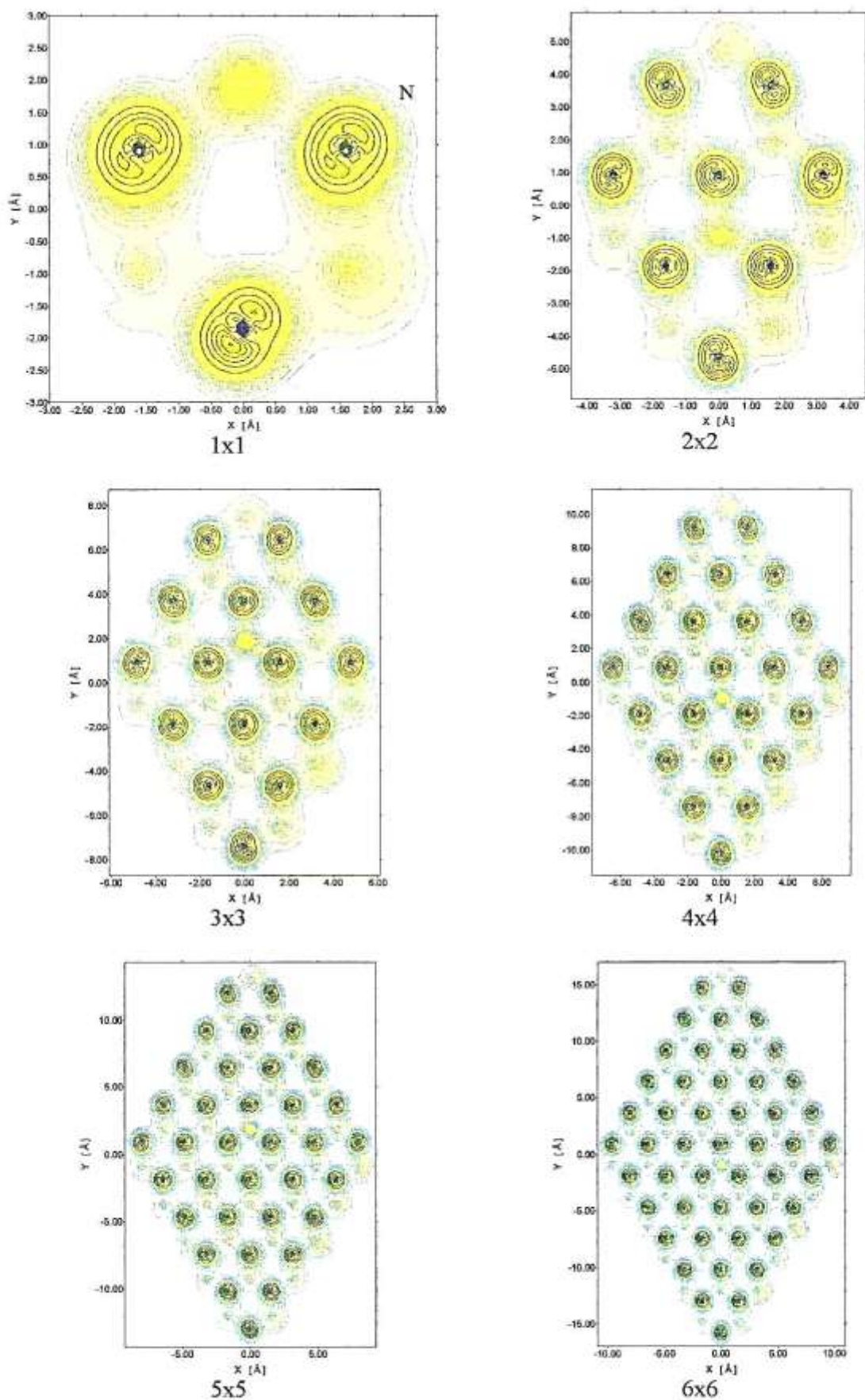


Fig. 6.7. f) Antisítio de gálio, N_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

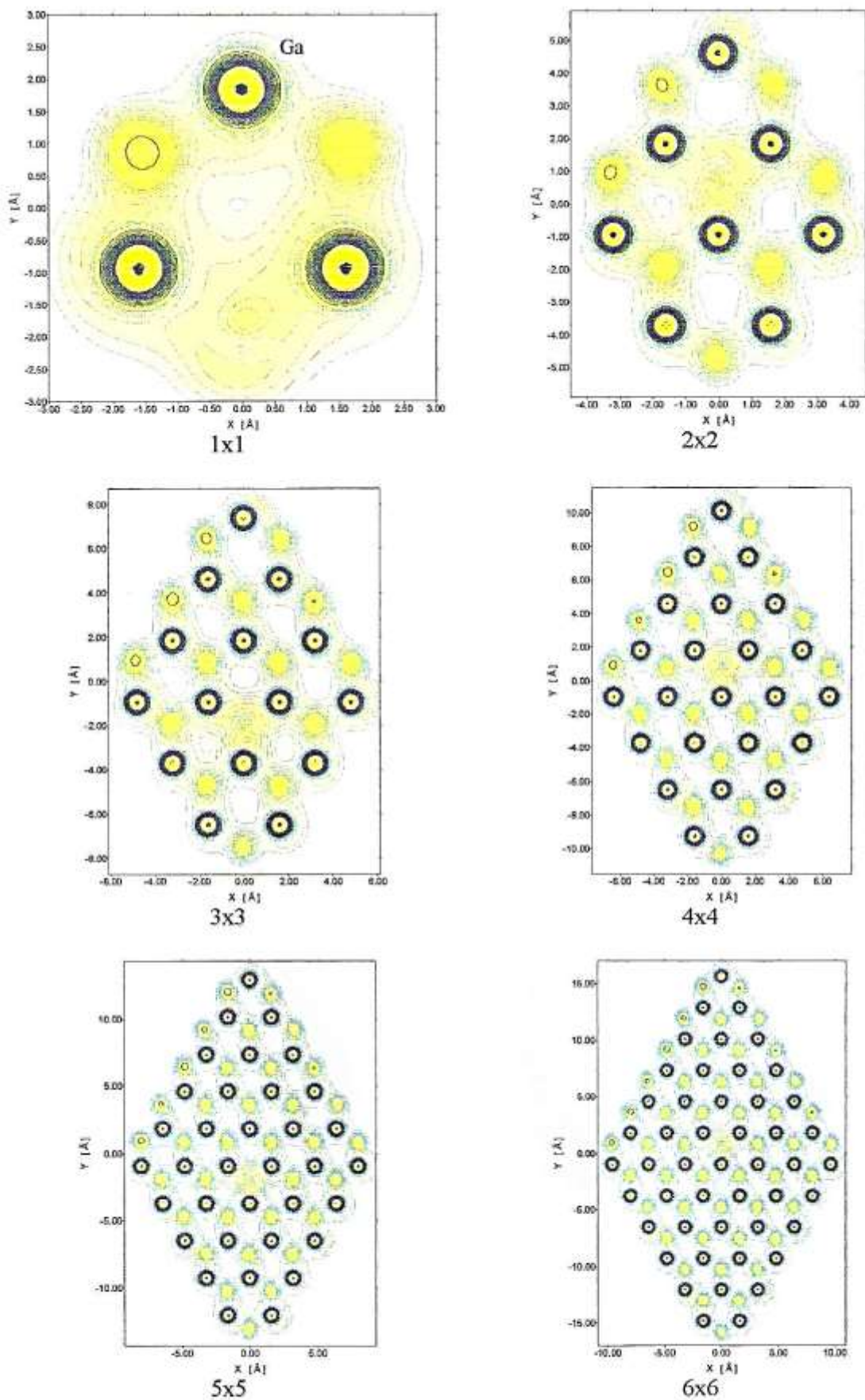


Fig. 6.7. g) Antisítio de nitrogênio, Ga_N ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

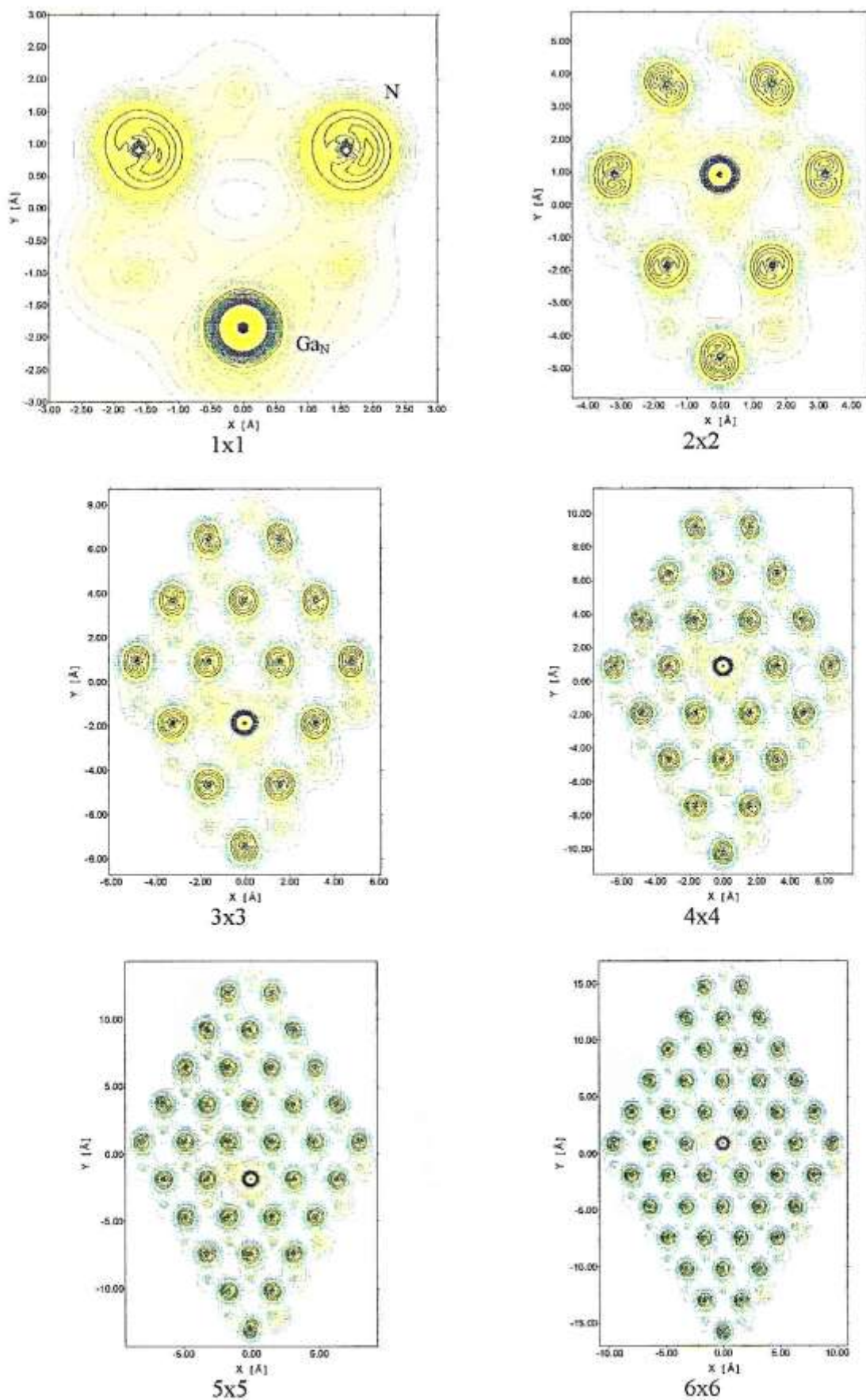


Fig. 6.7. h) Antisítio de nitrogênio, Ga_N ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

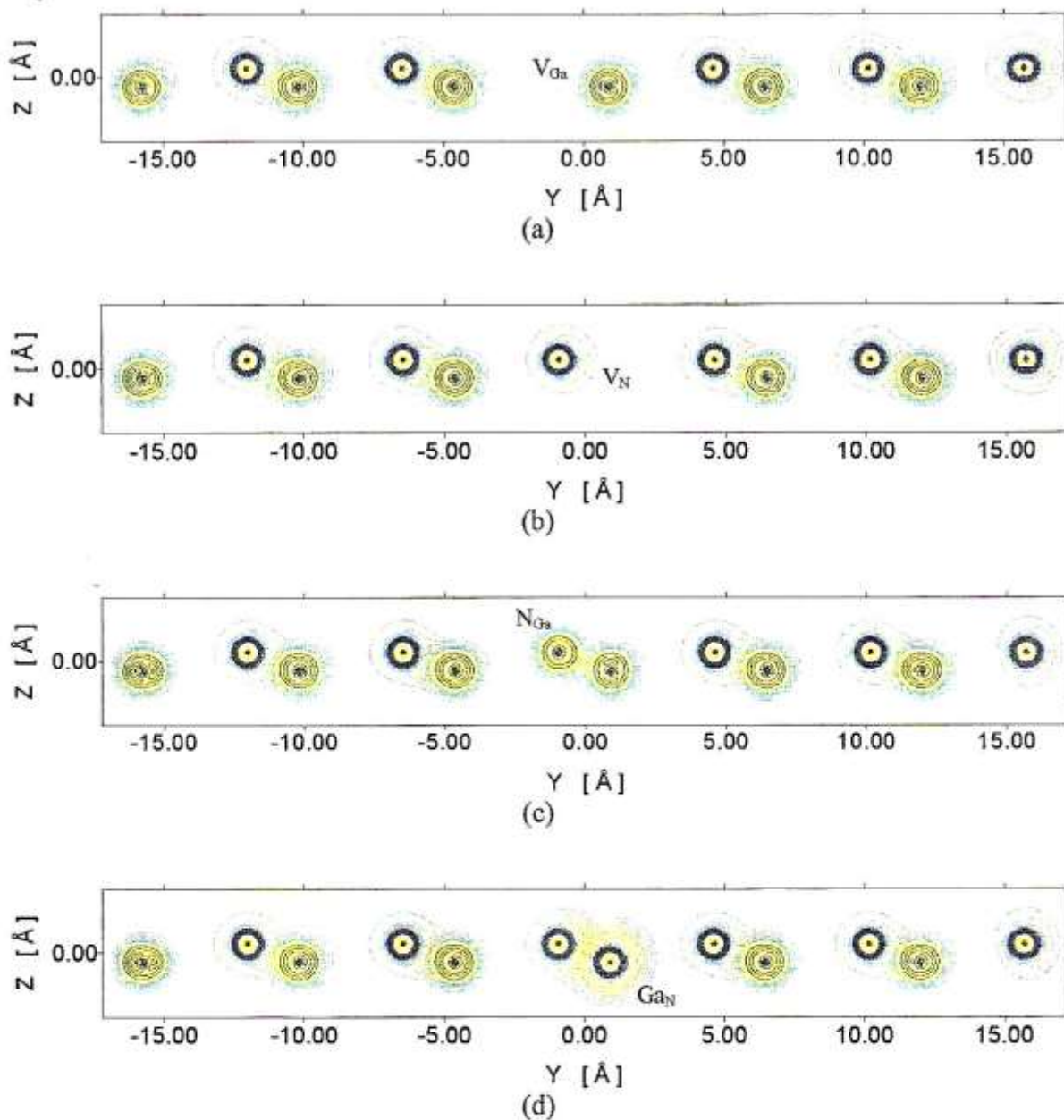


Fig. 6.8. Densidades de carga totais no plano (110), que contém a ligação Ga-N, para o modelo 6x6, para os diversos defeitos considerados. O código de cores é o mesmo da Figura 6.7. **a)** Vacância de gálio, V_{Ga} ; **b)** Vacância de nitrogênio, V_N ; **c)** Antisítio de gálio, N_{Ga} ; **d)** Antisítio de nitrogênio, Ga_N .

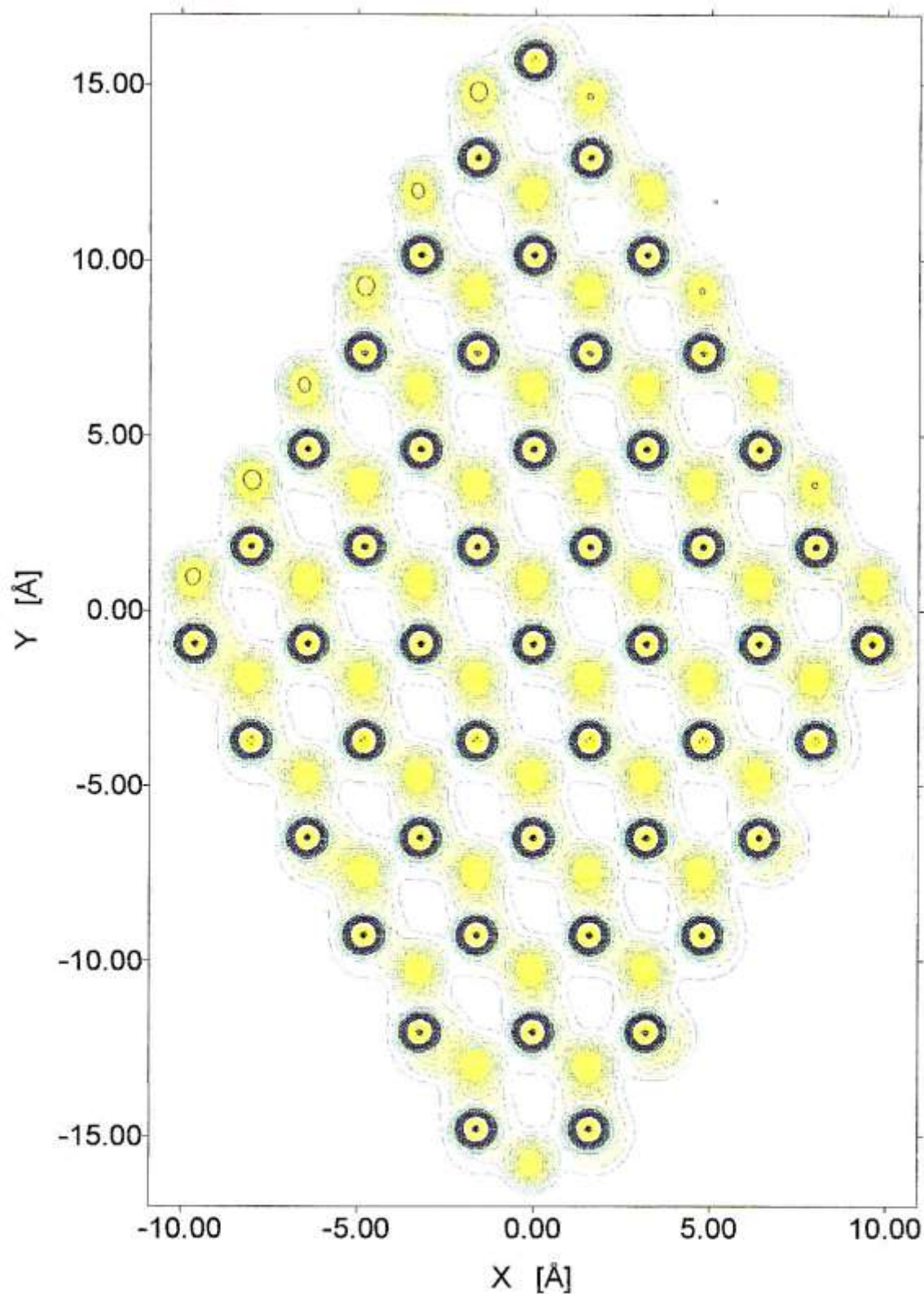


Fig. 6.9. Densidades eletrônicas totais para os diversos defeitos considerados, para o modelo 6x6. O código de cores é o mesmo da Figura 6.7. a) Sem defeito; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

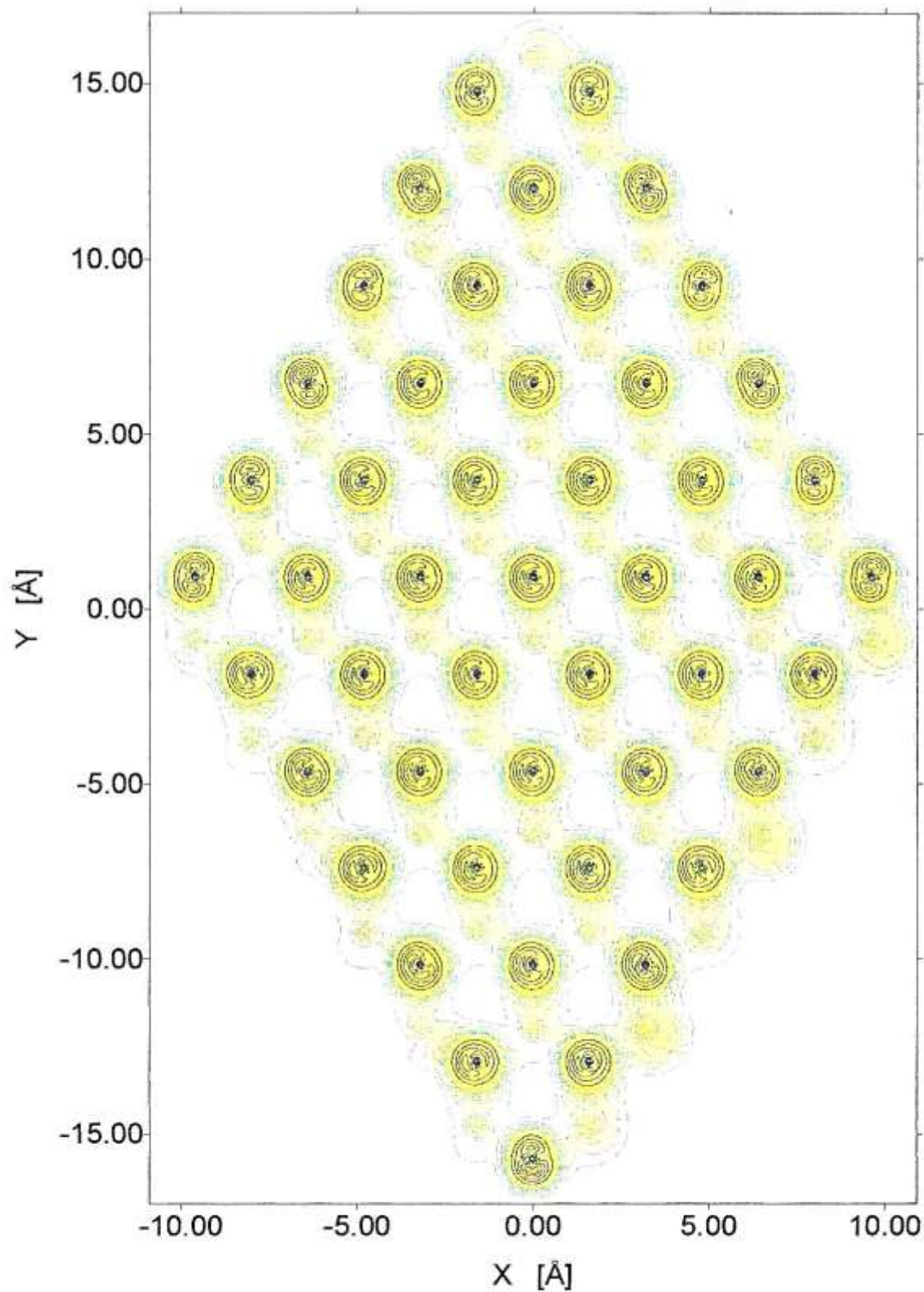


Fig. 6.9. b) Sem defeito; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

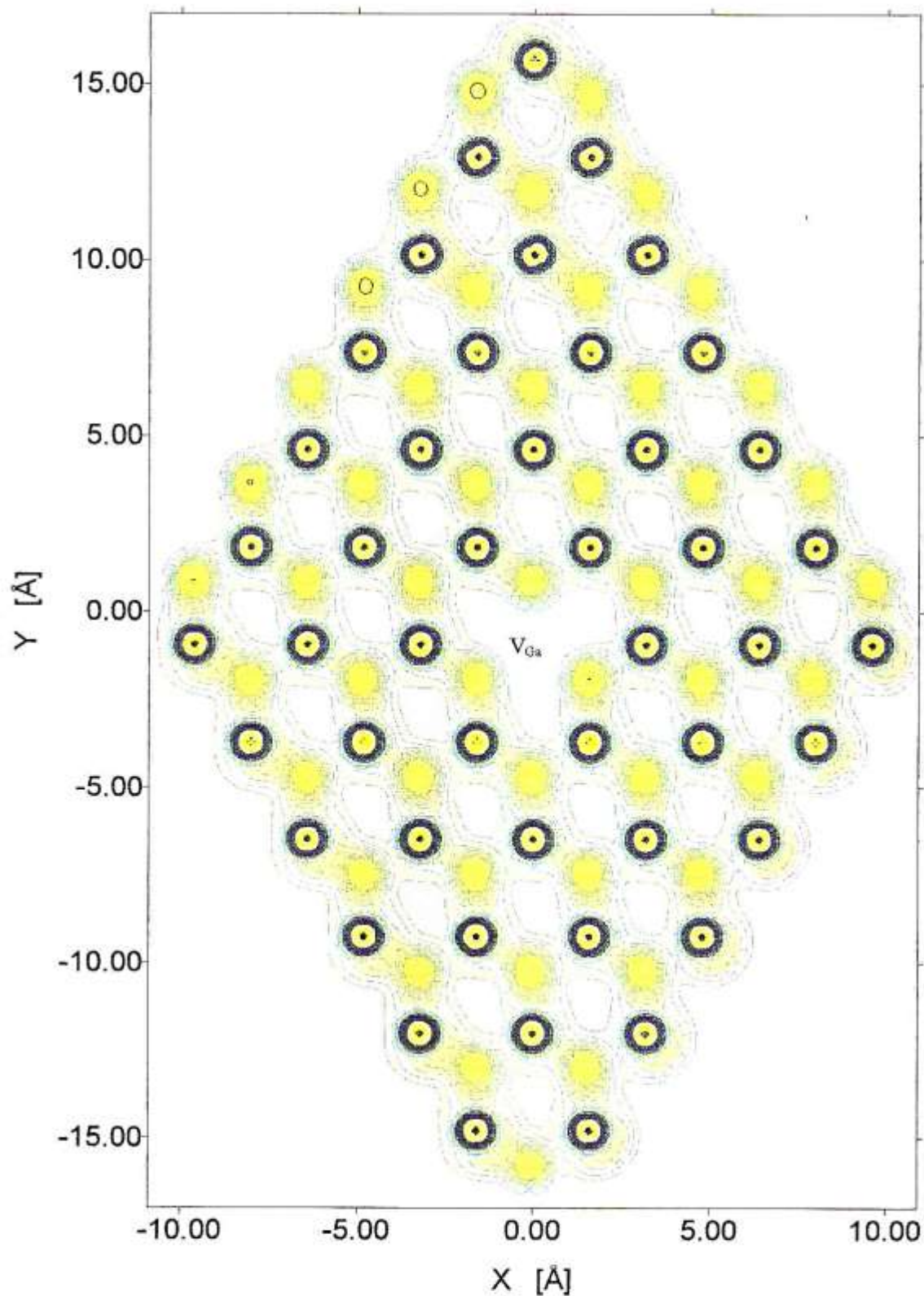


Fig. 6.9. c) Vacância de gálio, V_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

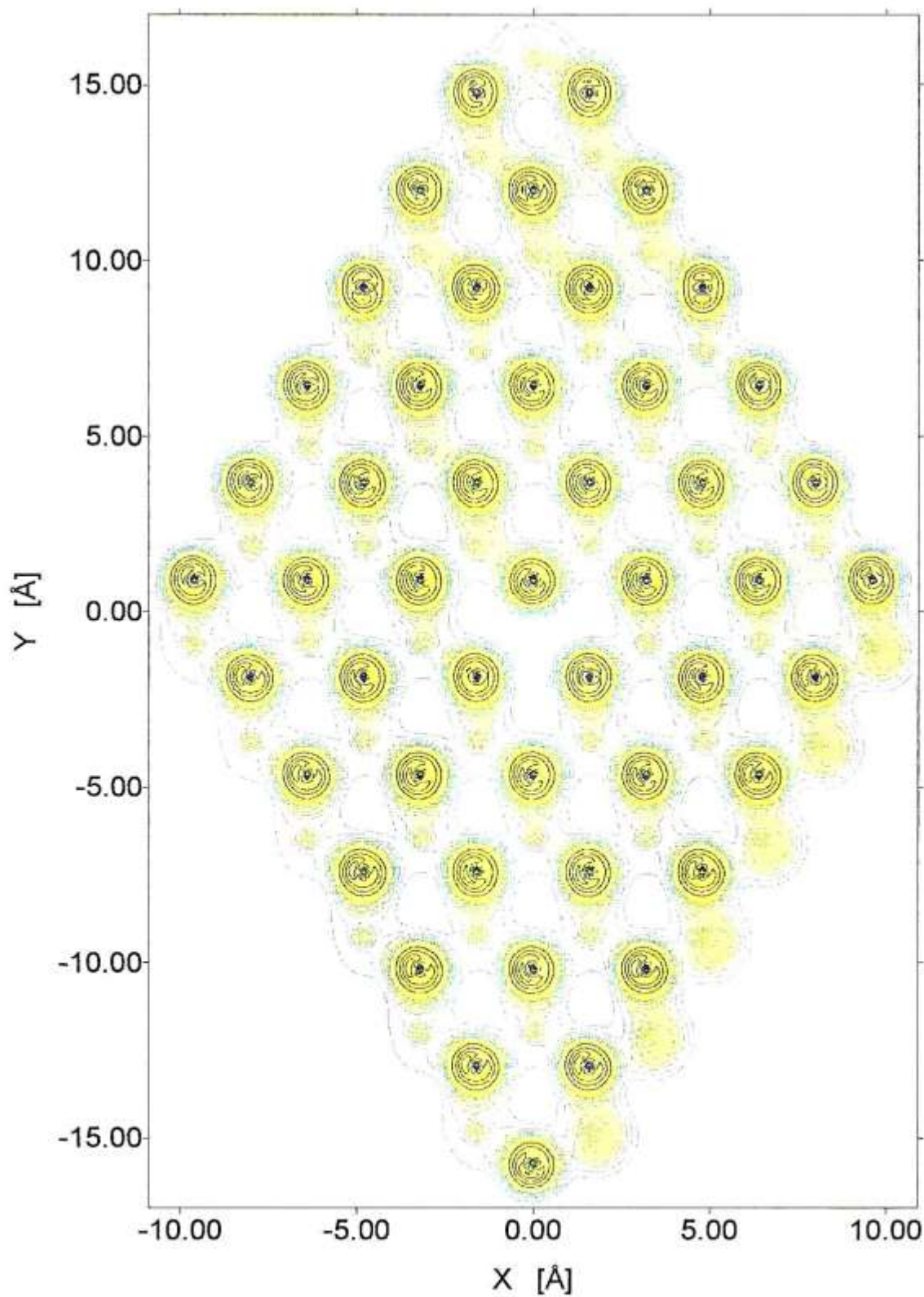


Fig. 6.9. d) Vacância de gálio, V_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

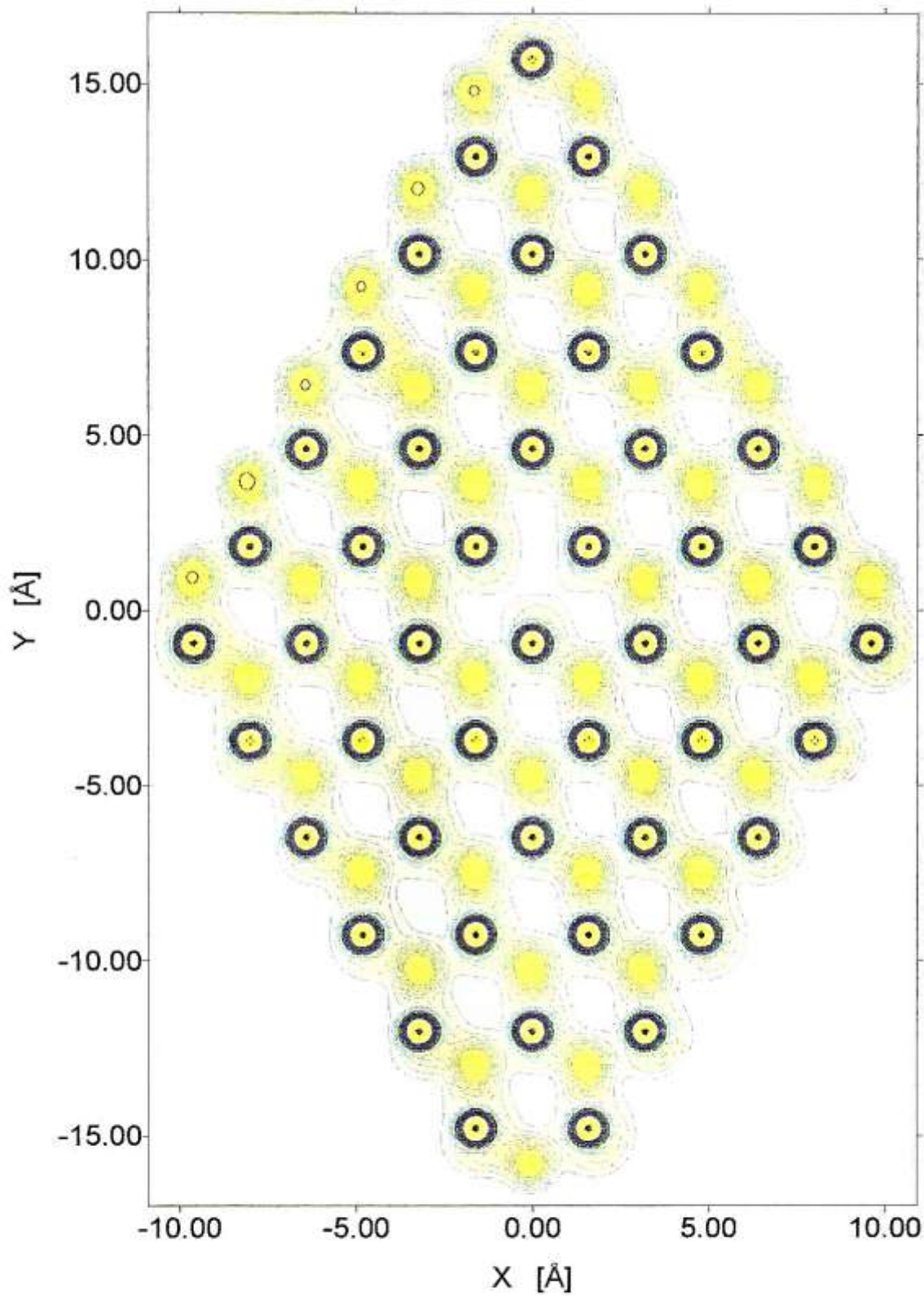


Fig. 6.9. e) Vacância de nitrogênio, V_N , plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

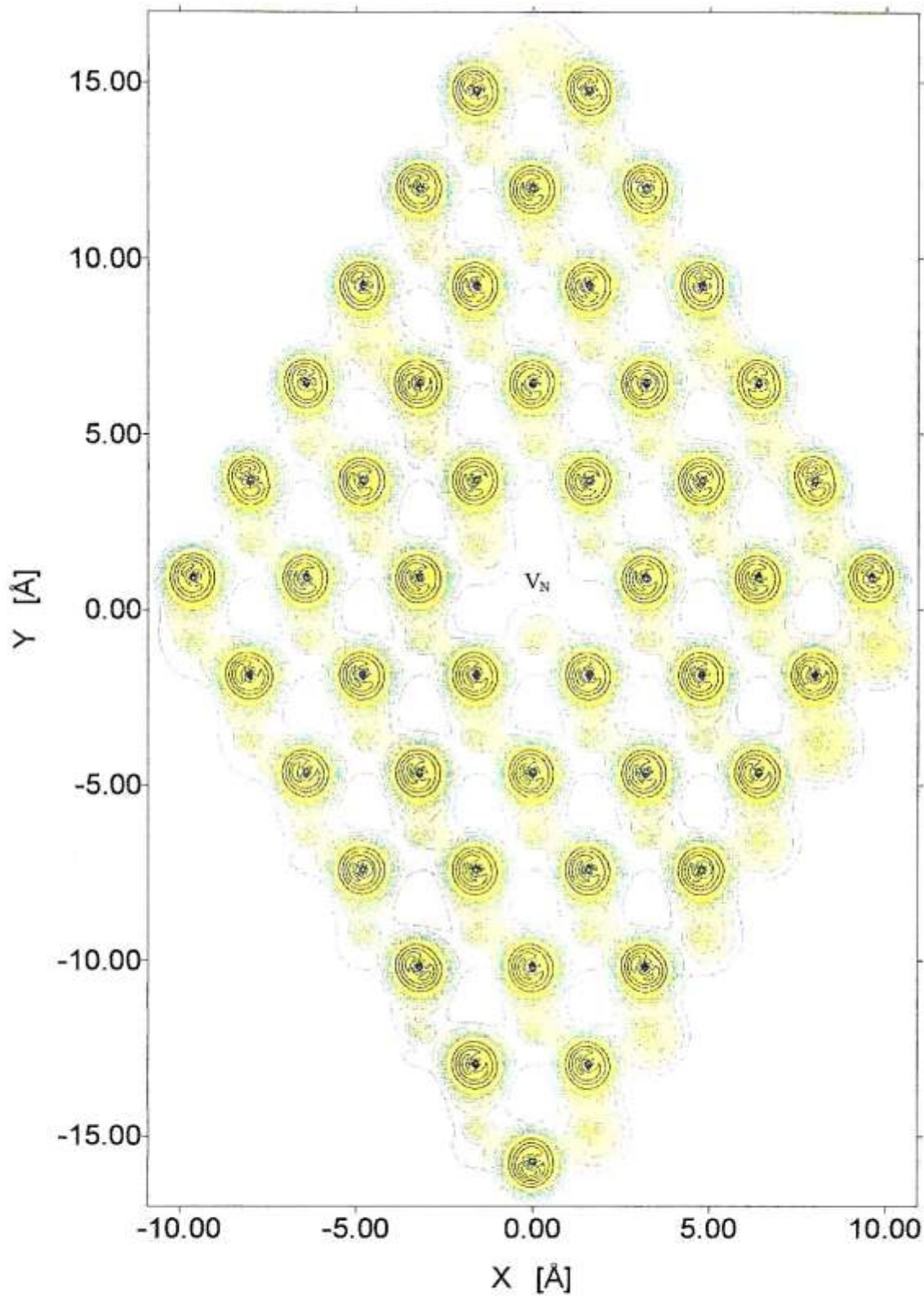


Fig. 6.9. f) Vacância de nitrogênio, V_N ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

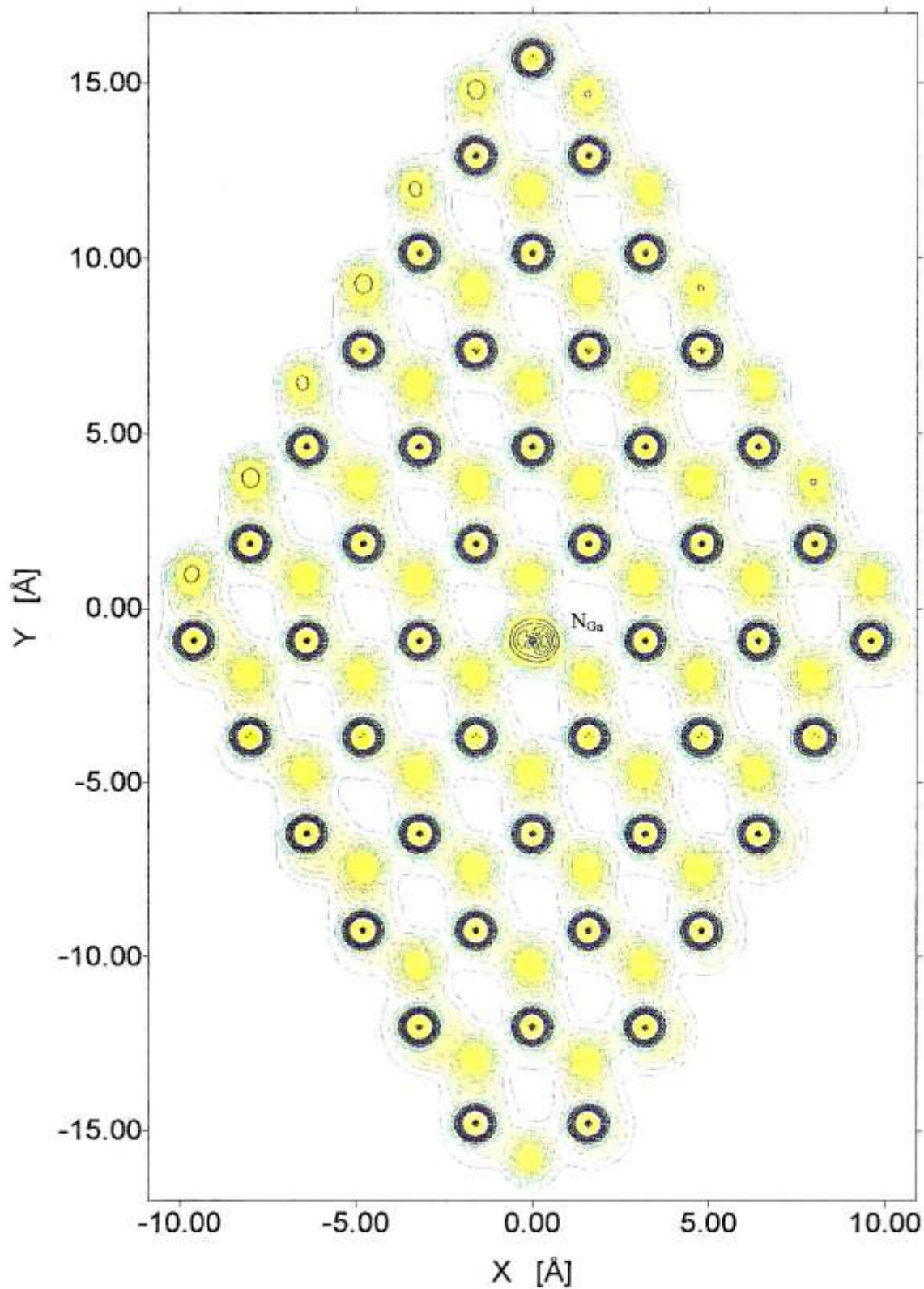


Fig. 6.9. g) Antisítio de gálio, N_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

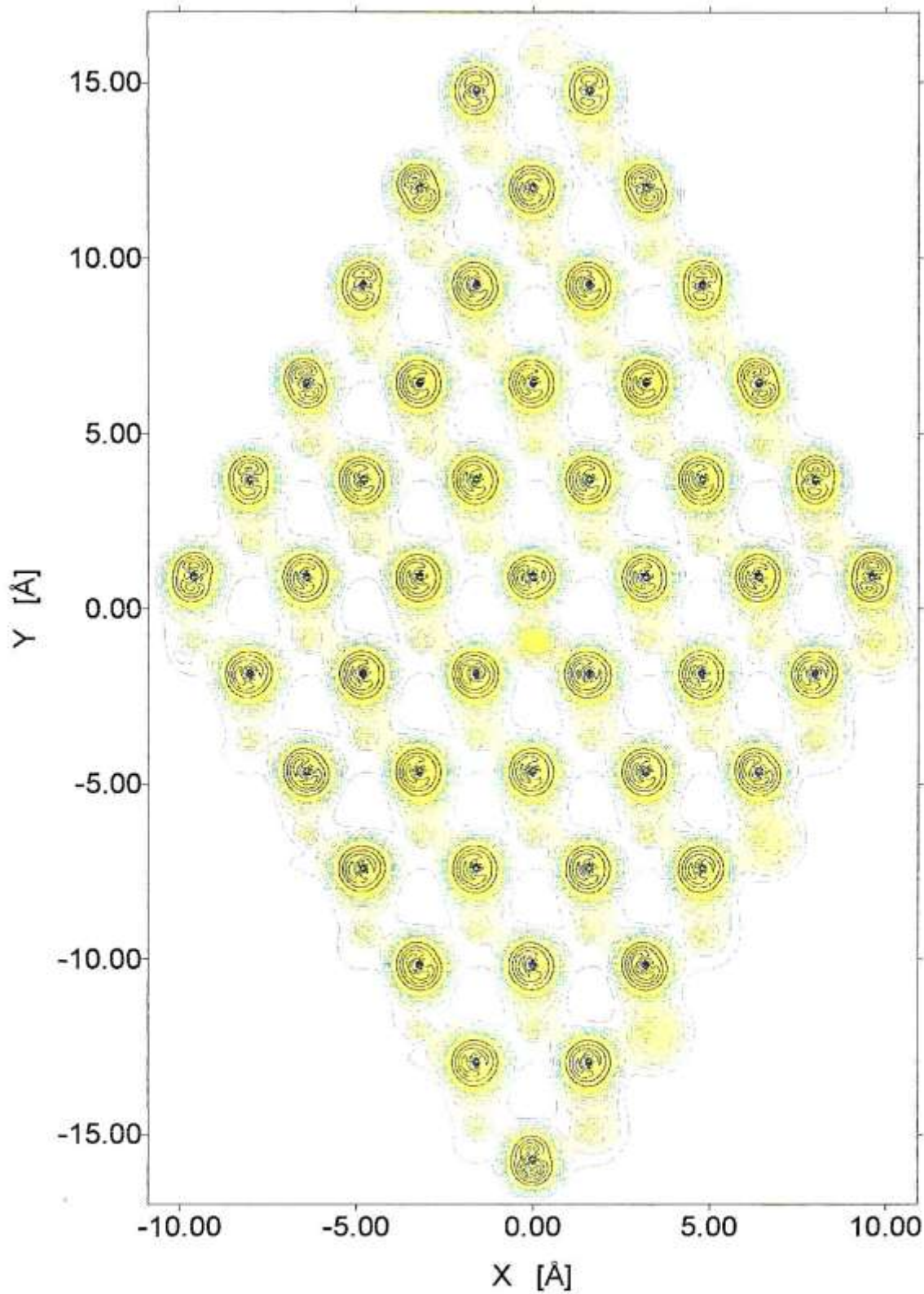


Fig. 6.9. h) Antisítio de gálio, N_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

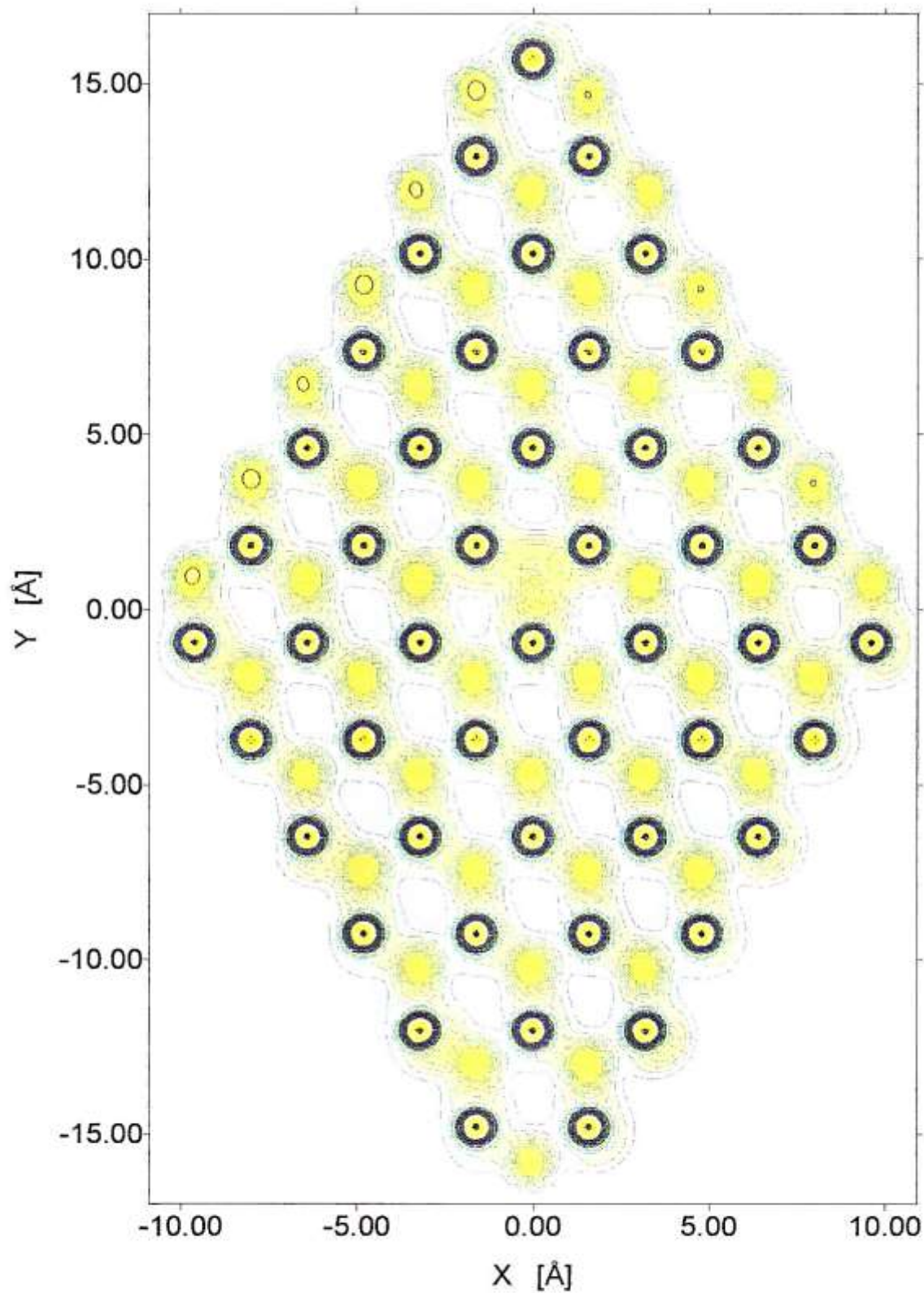


Fig. 6.9. i) Antisítio de nitrogênio, Ga_N ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

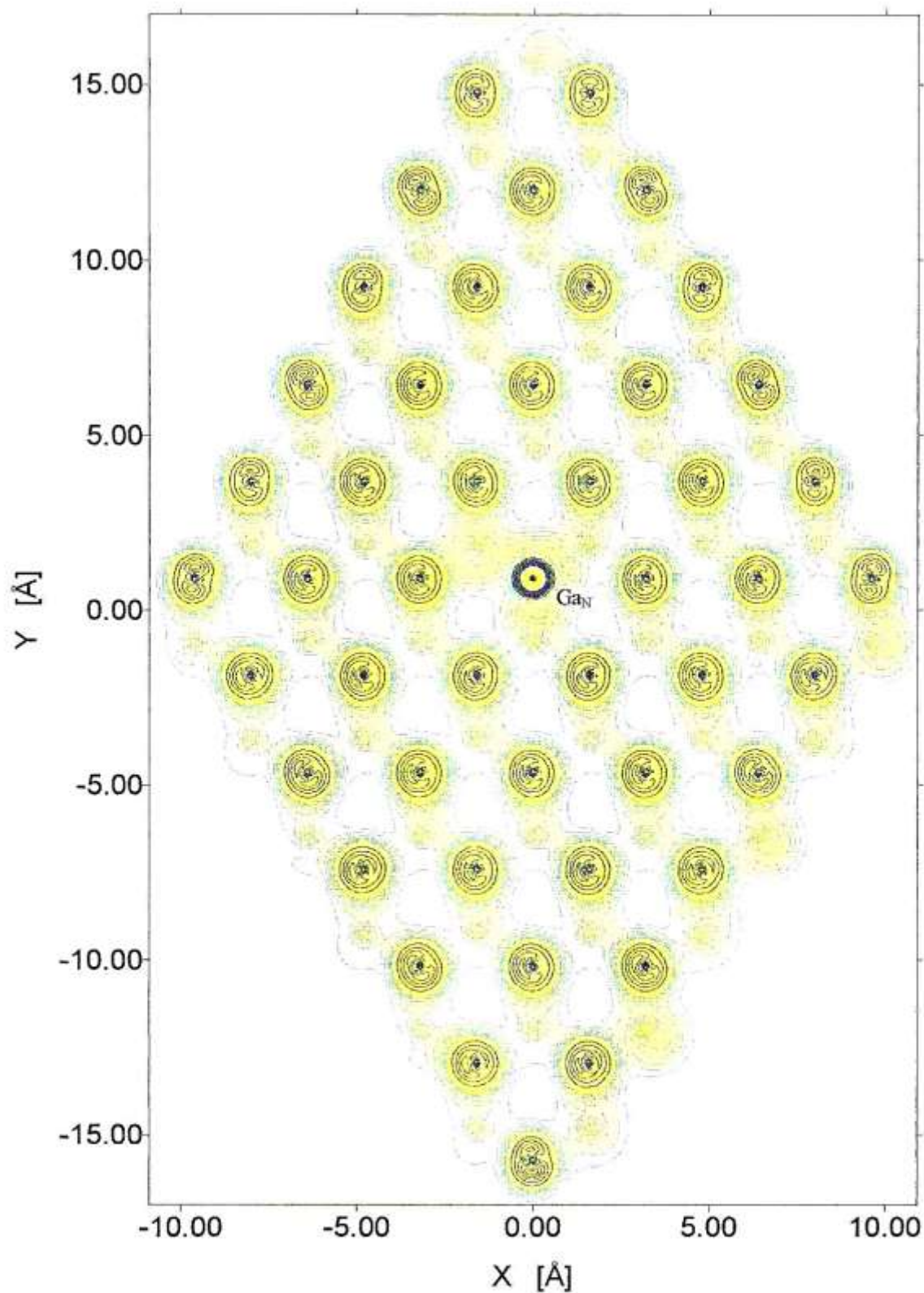


Fig. 6.9. j) Antisítio de nitrogênio, Ga_N; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

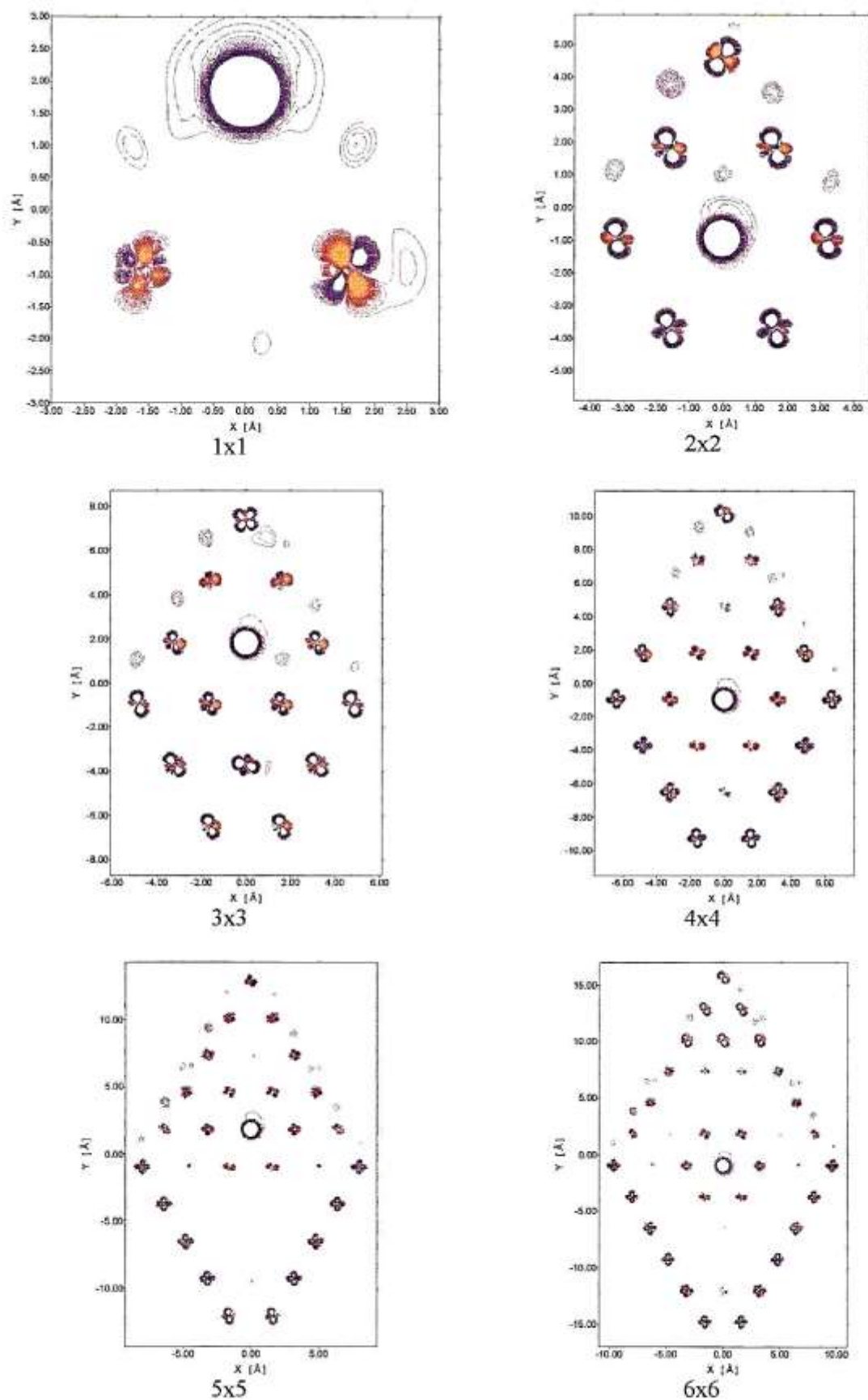


Fig. 6.10. Diferenças entre as densidades de carga dos diversos defeitos e a densidade de carga da superfície sem defeito. O código de cores vai do azul (-0.3 e/bohr^3) ao vermelho (0.3 e/bohr^3) gradualmente. **a)** Vacância de gálio, V_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

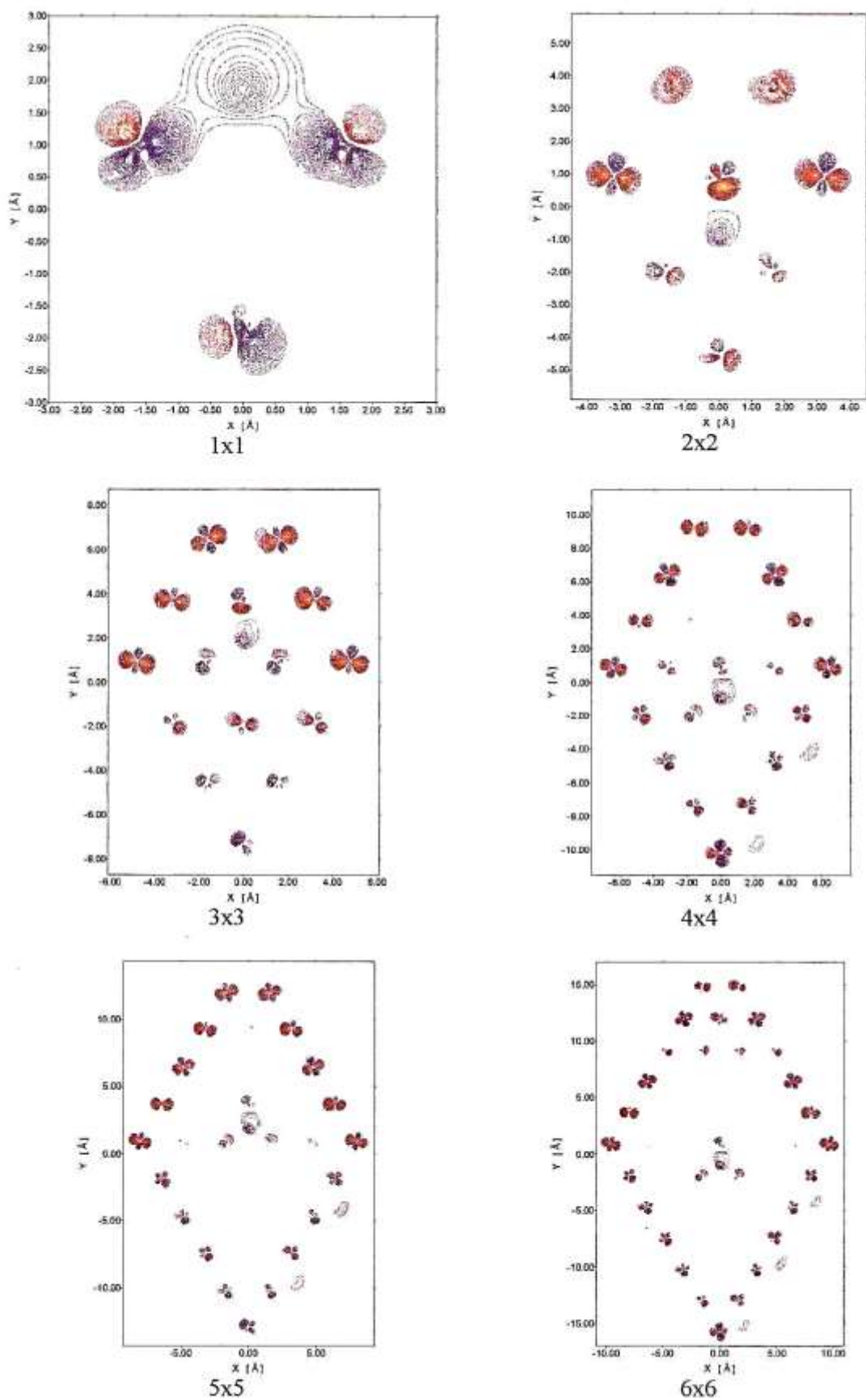


Fig. 6.10. b) Vacância de gálio, V_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

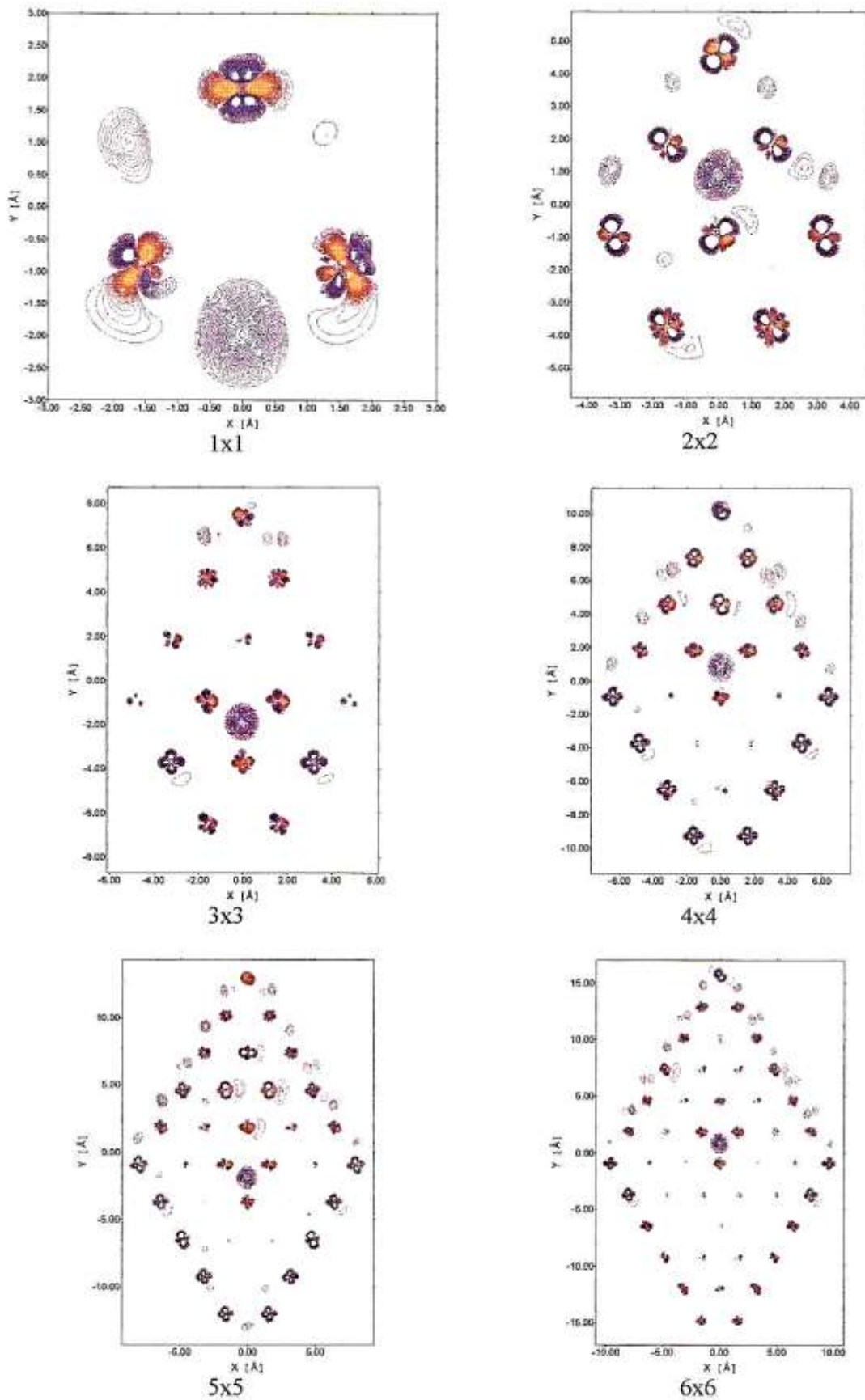


Fig. 6.10. c) Vacância de nitrogênio, V_N; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

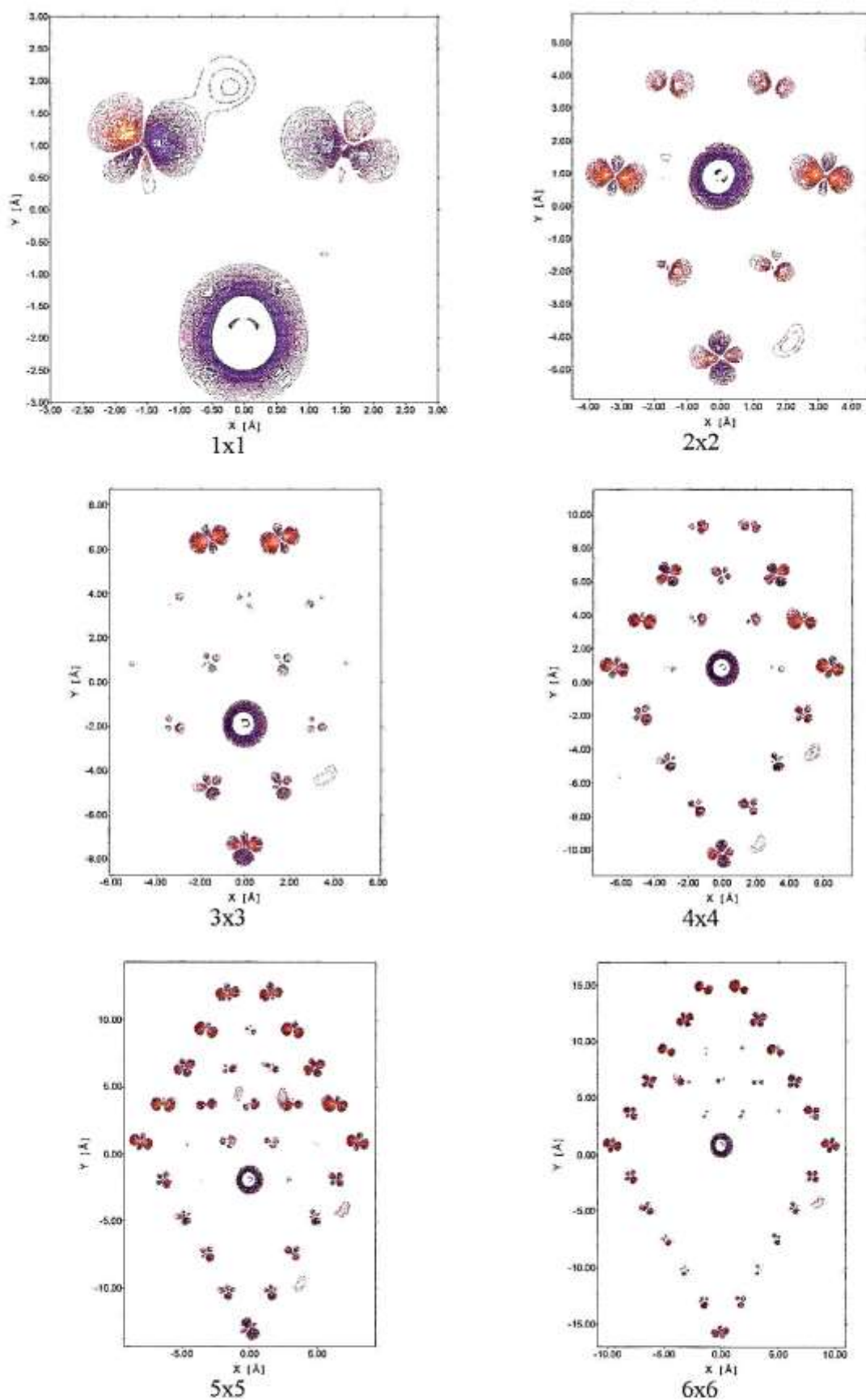


Fig. 6.10. d) Vacância de nitrogênio, V_N ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

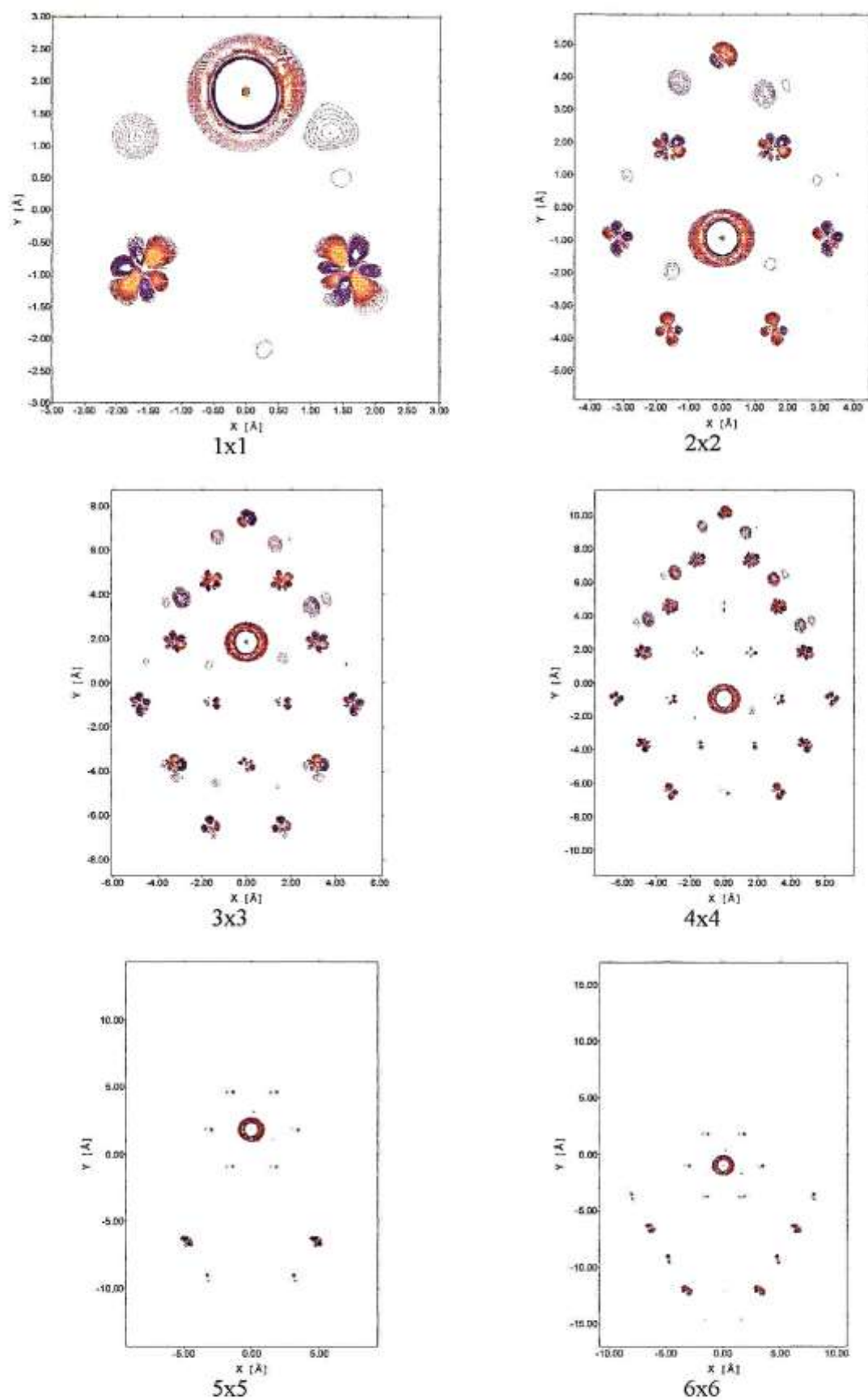


Fig. 6.10. e) Antisítio de gálio, N_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

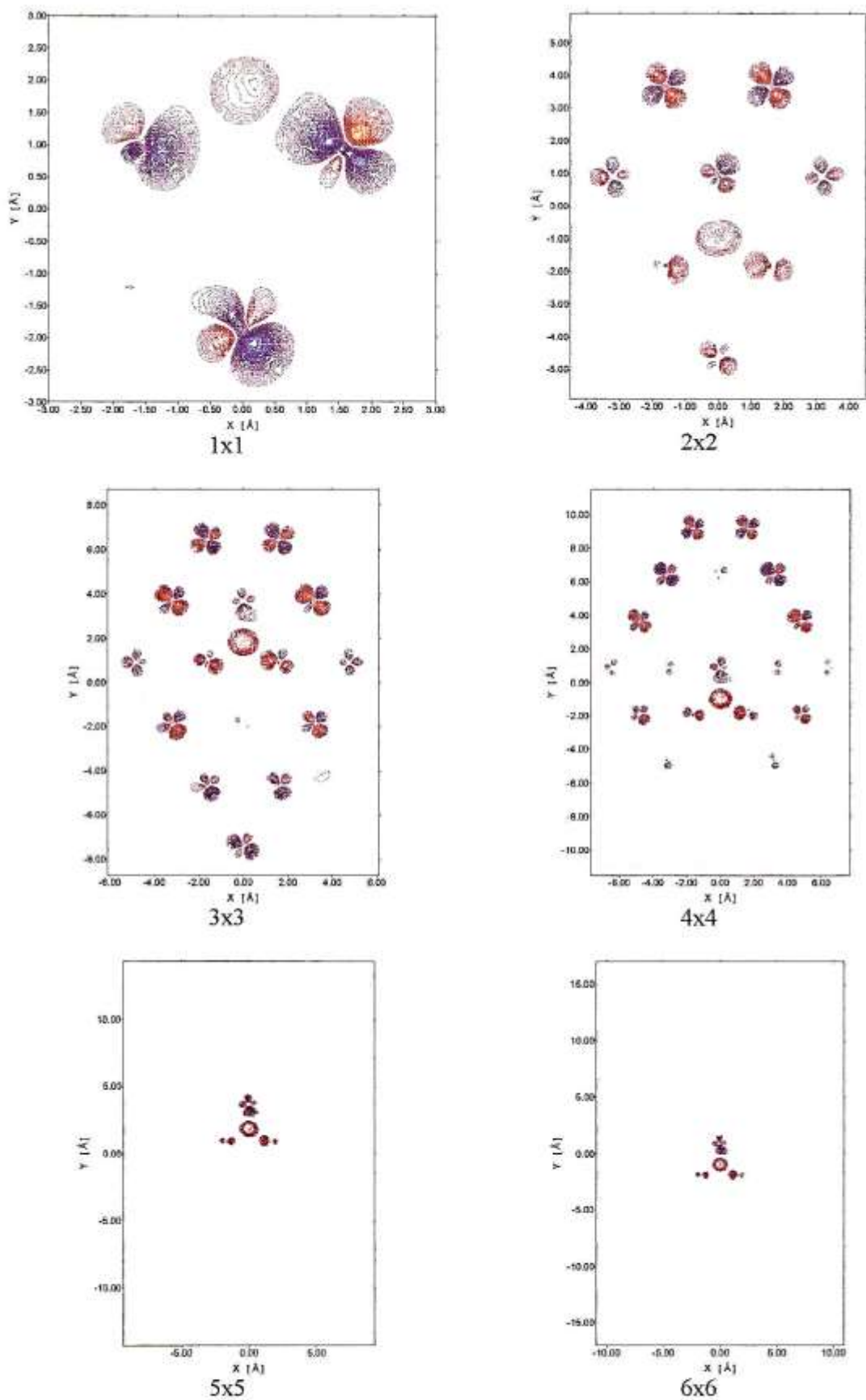


Fig. 6.10. f) Antisítio de gálio, N_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

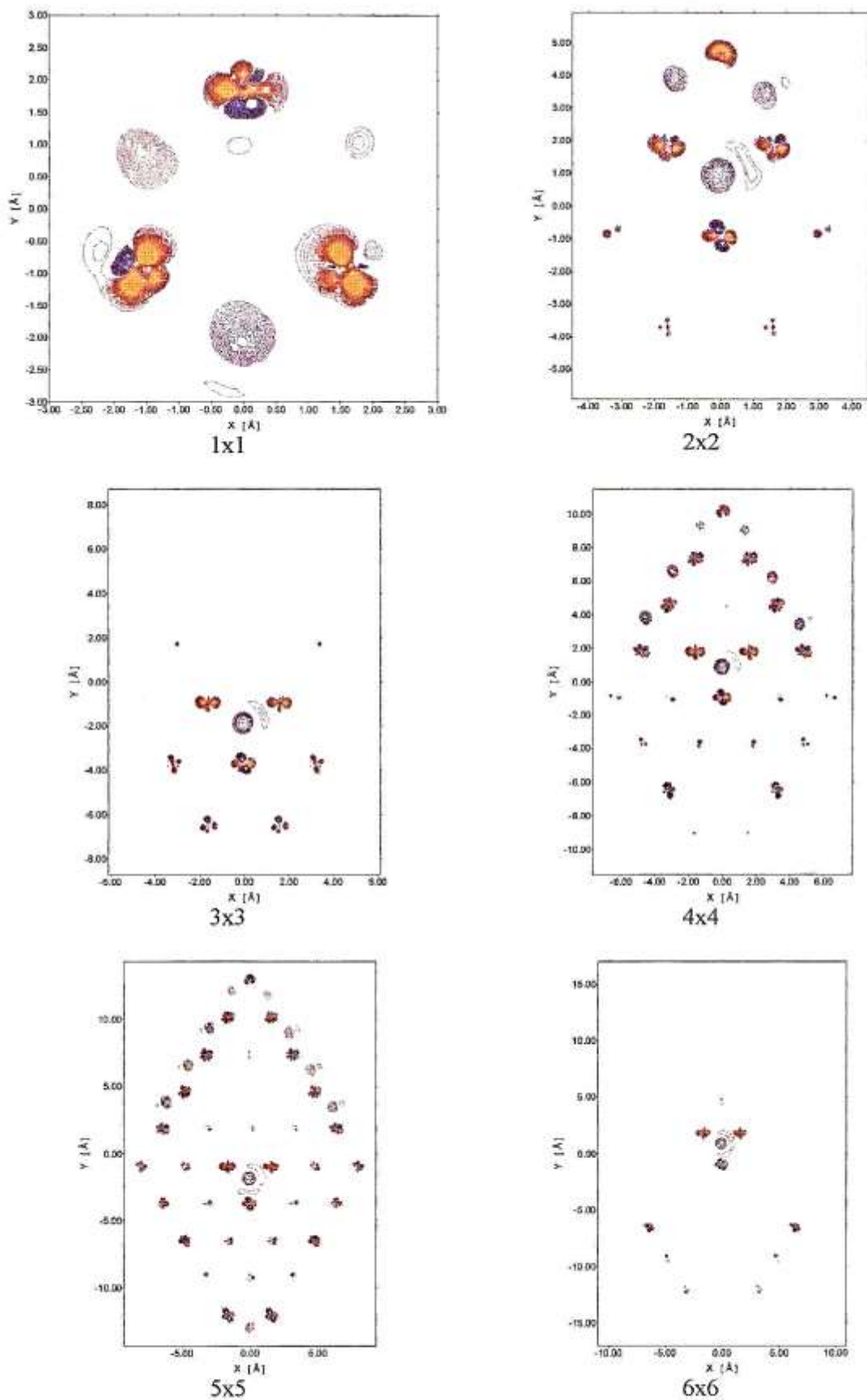


Fig. 6.10. g) Antisítio de nitrogênio, Ga_N ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.

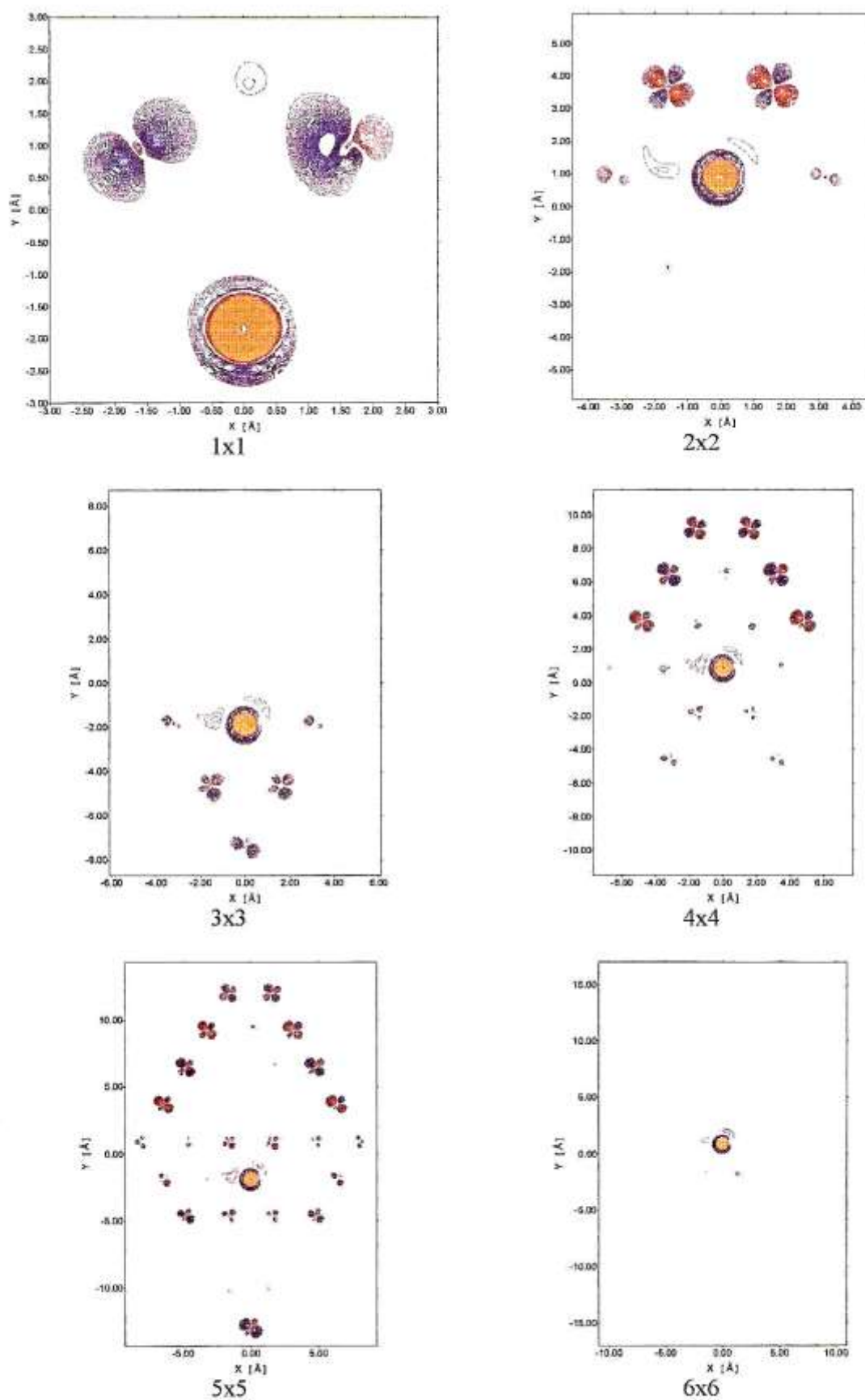
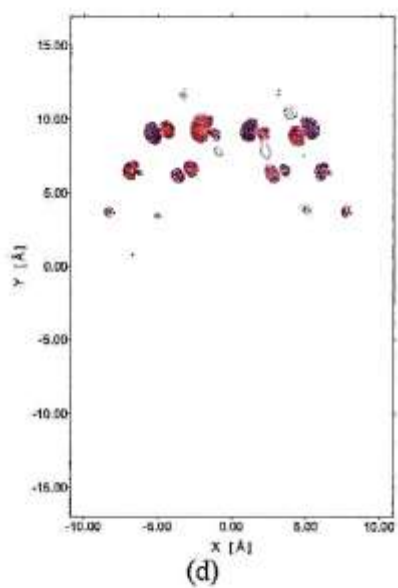
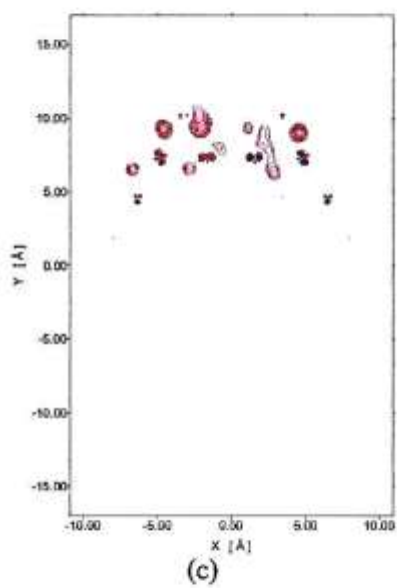
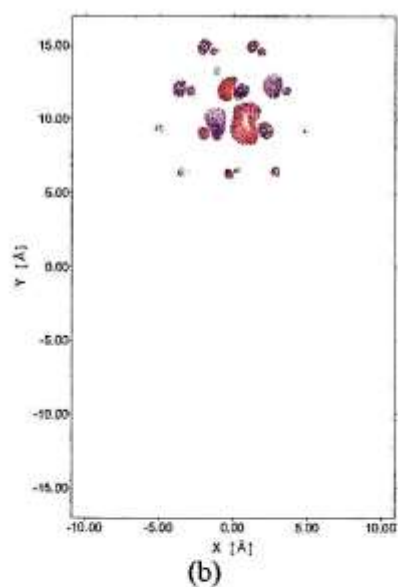
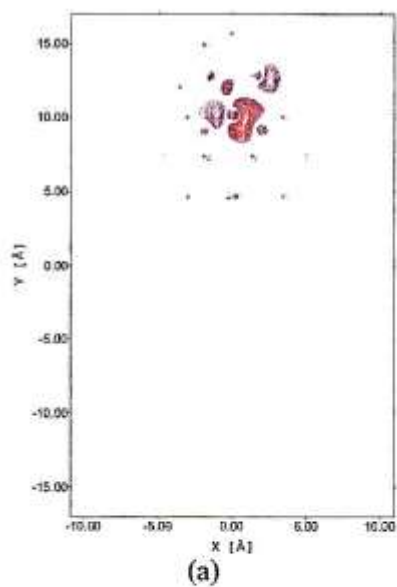
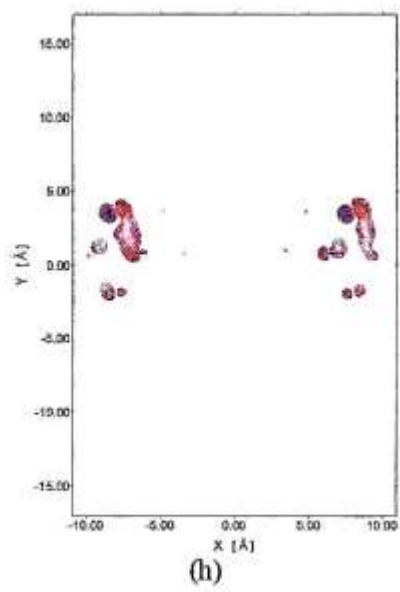
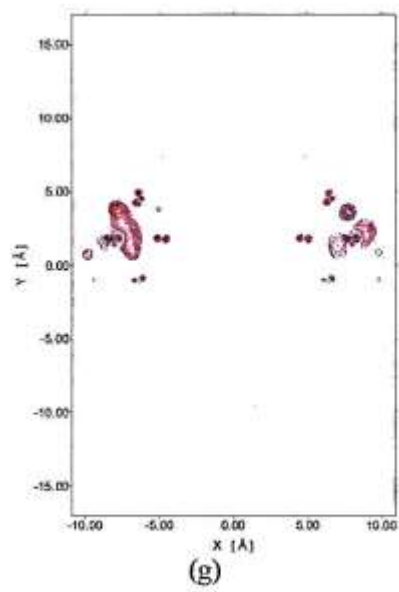
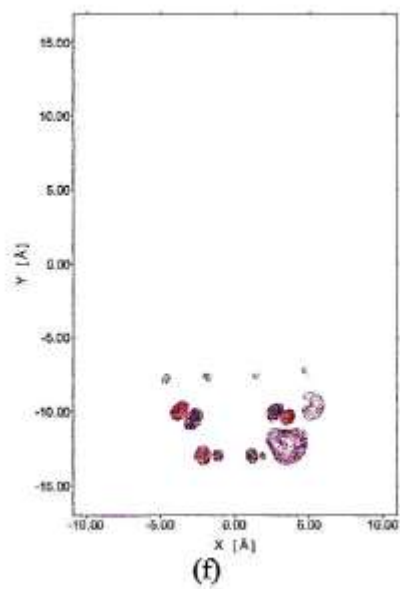
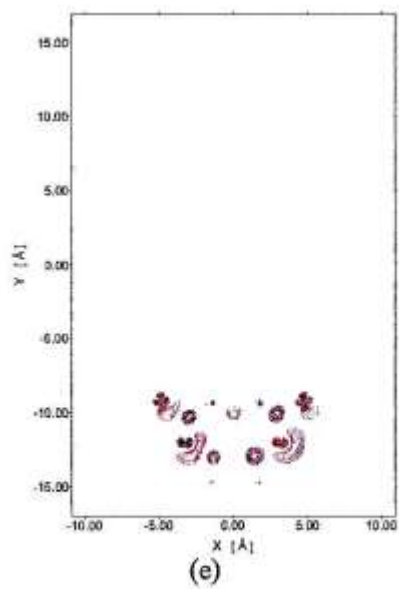


Fig. 6.10. h) Antisítio de nitrogênio, GaN; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.





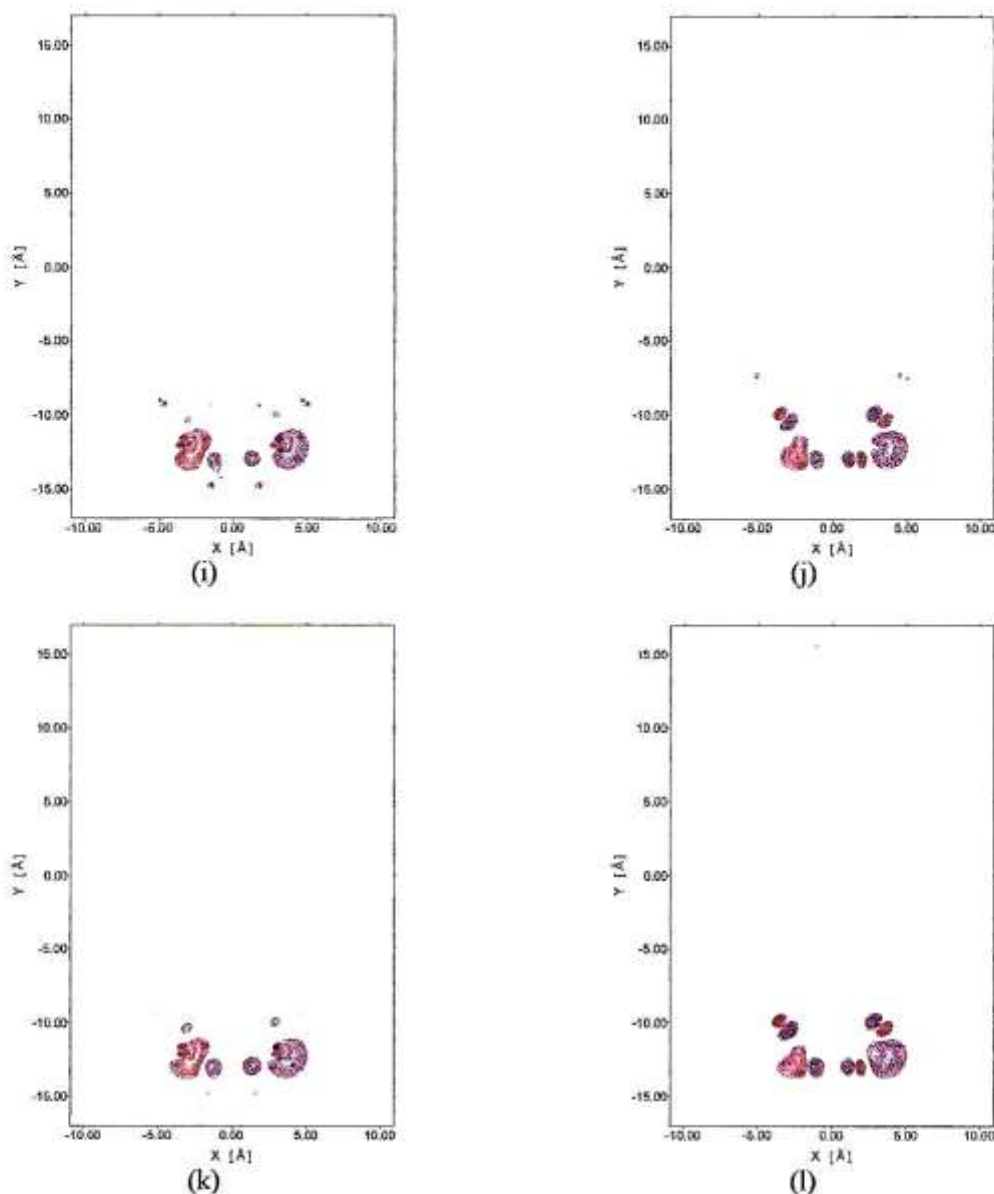
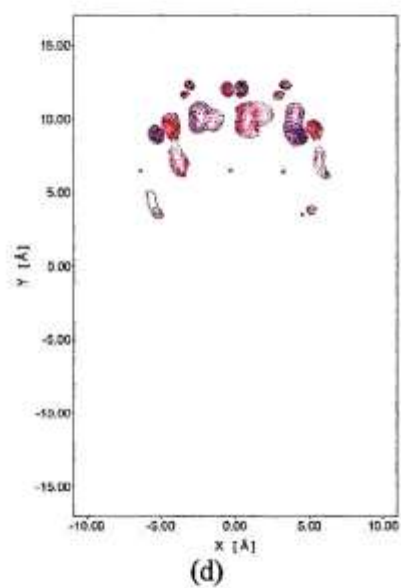
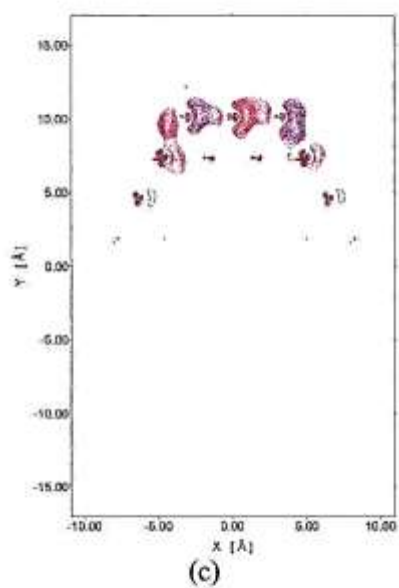
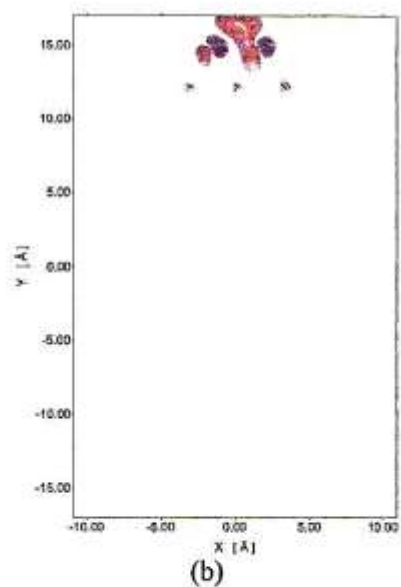
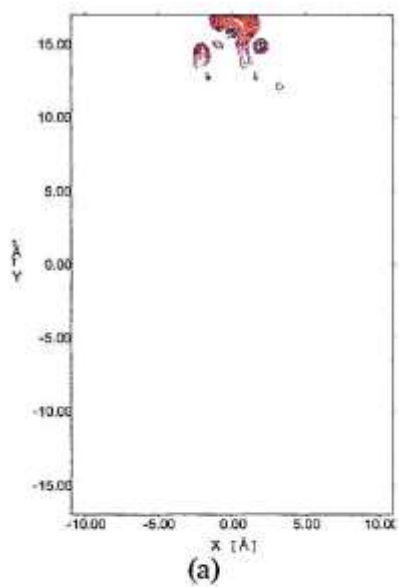
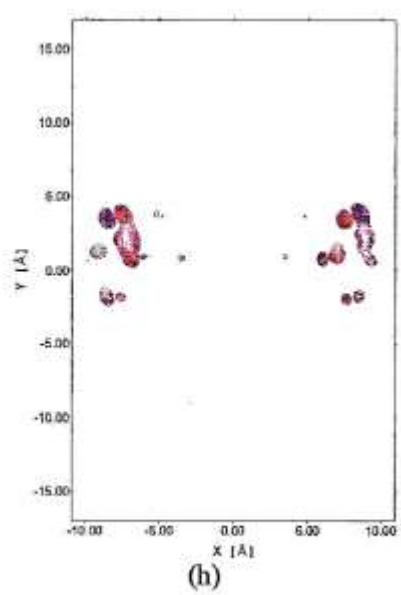
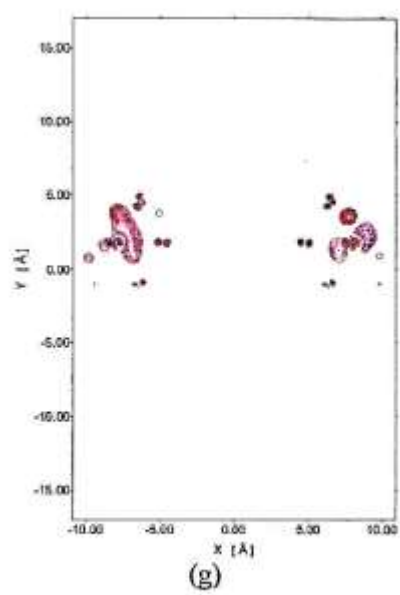
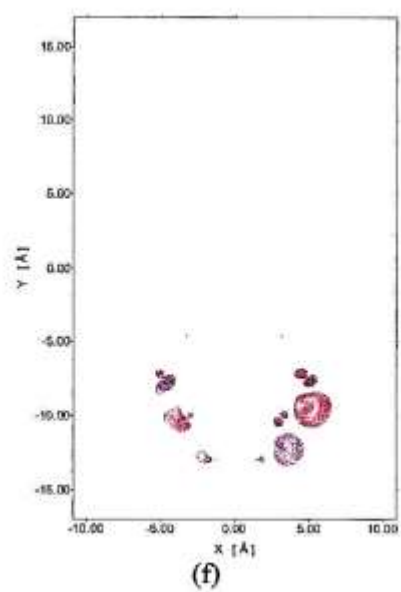
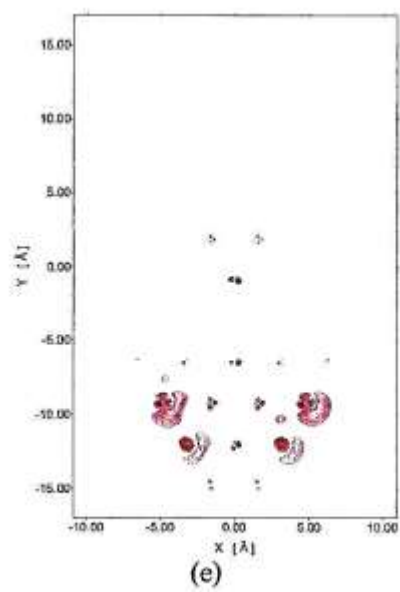


Fig. 6.11. Orbital molecular HOMO no plano (111), para o modelo 6x6, nos diversos defeitos consideradas. O código de cores vai do azul (-0.3) ao vermelho (0.3) gradualmente.

- a) Vacância de gálio, V_{Ga} ($HOMO_{\alpha}$); plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- b) Vacância de gálio, V_{Ga} ($HOMO_{\alpha}$); plano (111) que contém os átomos de N da superfície.
- c) Vacância de gálio, V_{Ga} ($HOMO_{\beta}$); plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- d) Vacância de gálio, V_{Ga} ($HOMO_{\beta}$); plano (111) que contém os átomos de N da superfície.
- e) Vacância de nitrogênio, V_N ($HOMO_{\alpha}$); plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- f) Vacância de nitrogênio, V_N ($HOMO_{\alpha}$); plano (111) que contém os átomos de N da superfície.
- g) Vacância de nitrogênio, V_N ($HOMO_{\beta}$); plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- h) Vacância de nitrogênio, V_N ($HOMO_{\beta}$); plano (111) que contém os átomos de N da superfície.
- i) Antisítio de gálio, N_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- j) Antisítio de gálio, N_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.
- k) Antisítio de nitrogênio, Ga_N ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- l) Antisítio de nitrogênio, Ga_N ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.





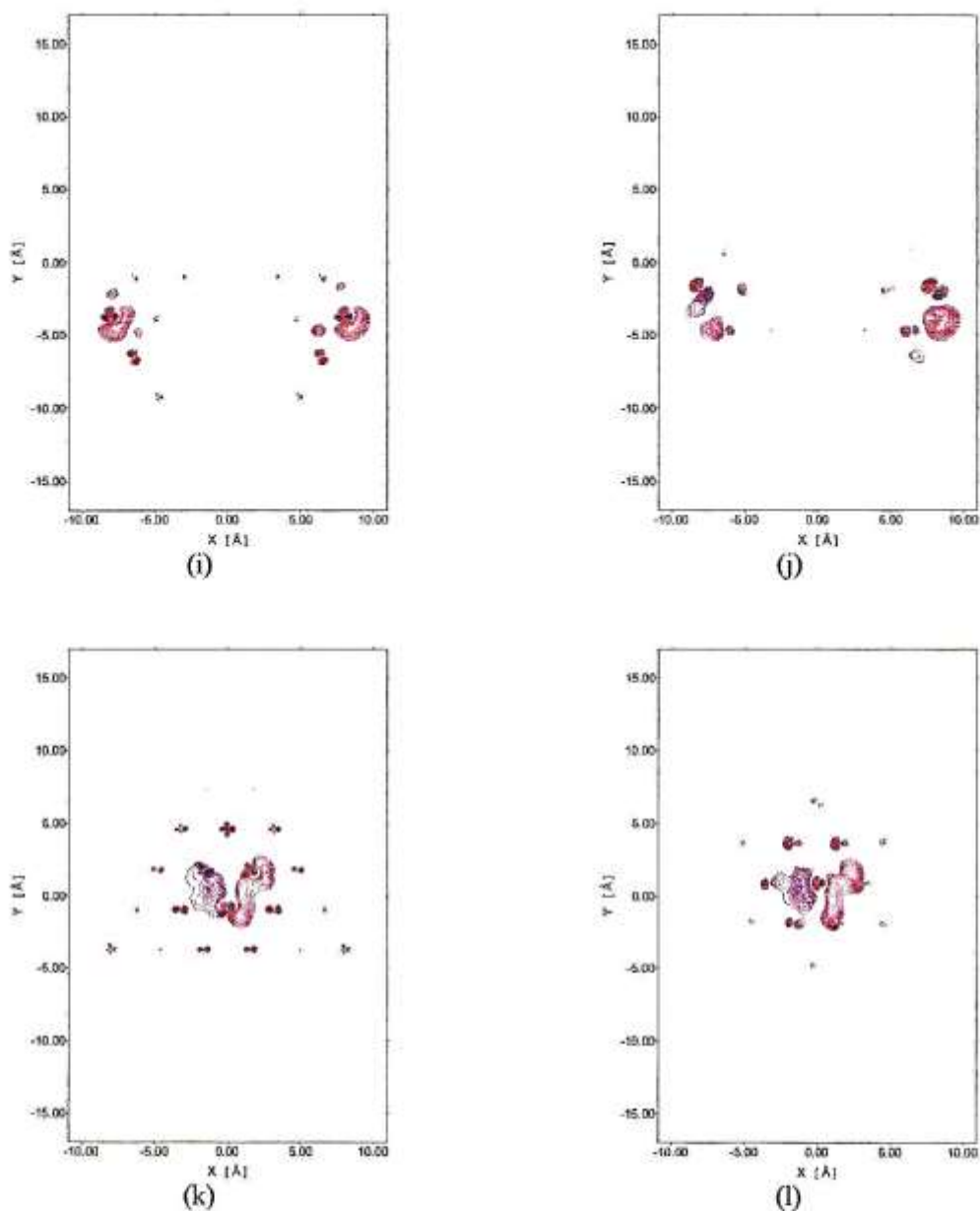


Fig. 6.12. Orbital molecular LUMO no plano (111), para o modelo 6x6, nos diversos defeitos consideradas. O código de cores vai do azul (-0.3) ao vermelho (0.3) gradualmente.

- a) Vacância de gálio, V_{Ga} ($LUMO_{\alpha}$); plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- b) Vacância de gálio, V_{Ga} ($LUMO_{\beta}$); plano (111) que contém os átomos de N da superfície.
- c) Vacância de gálio, V_{Ga} ($LUMO_{\alpha}$); plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- d) Vacância de gálio, V_{Ga} ($LUMO_{\beta}$); plano (111) que contém os átomos de N da superfície.
- e) Vacância de nitrogênio, V_N ($LUMO_{\alpha}$); plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- f) Vacância de nitrogênio, V_N ($LUMO_{\alpha}$); plano (111) que contém os átomos de N da superfície.
- g) Vacância de nitrogênio, V_N ($LUMO_{\beta}$); plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- h) Vacância de nitrogênio, V_N ($LUMO_{\beta}$); plano (111) que contém os átomos de N da superfície.
- i) Antisítio de gálio, N_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- j) Antisítio de gálio, N_{Ga} ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.
- k) Antisítio de nitrogênio, Ga_N ; plano (111) que contém os átomos de Ga da superfície.
- l) Antisítio de nitrogênio, Ga_N ; plano (111) que contém os átomos de N da superfície.

Capítulo 7

Resultados e Conclusões

Neste capítulo coletamos os principais resultados e conclusões que emanam de nosso trabalho. Podemos distingui-los em três tipos: i) os que se referem à proposta de cálculo modelo das superfícies (111) de materiais de estrutura zincblende; ii) os que se referem a valores numéricos de alguns parâmetros físicos da superfície GaN (111); iii) os que se referem a fatos físicos concementes à superfície GaN (111):

- As cargas atômicas nas fronteiras do “cluster” que simula a superfície oscilam com o sítio do átomo.
- As cargas atômicas na parte central do “cluster” que simula a superfície converge rapidamente com o tamanho do “cluster”.
- A energia por átomo da superfície converge mais lentamente que as cargas dos átomos.
- O espectro de autovalores (densidade de estados de valência) praticamente converge no modelo 6×6 .
- Os orbitais moleculares HOMO e LUMO localizam-se nas fronteiras dos “clusters” e suas energias oscilam no processo de convergência.
- As energias dos orbitais moleculares HOMO e LUMO oscilam com o tamanho do “cluster” nos processos de relaxação.
- As densidades de carga são pouco sensíveis ao tamanho do modelo da superfície e têm comportamento suave nas fronteiras.
- Os saltos bruscos de carga atômica na passagem das fronteiras para o interior dos “clusters” são essencialmente devidas à variação do número de coordenação 2 para 3.
- O modelo 6×6 é adequado para o estudo de defeitos no centro do modelo.
- As cargas atômicas dos átomos centrais, Ga e N, do modelo 6×6 são: $\pm 0.65e$ (superfície planar); $\pm 0.55e$ (relaxação de -0.199Å); $\pm 0.5e$ (superfície ideal); $\pm 0.40e$ (expansão de

0.098Å); $\pm 0.20e$ (expansão a 90°).

- Os diâmetros atômicos nas superfícies GaN (111) são pouco sensíveis à relaxação e da ordem de $\sim 1.25\text{Å}$ (Ga) e $\sim 2.00\text{Å}$ (N).
- As energias de ligação dos defeitos na superfície GaN (111) são: -2.259eV (N_{Ga}); -2.444eV (Ga_N); -2.849eV (V_N) e -3.369eV (V_Ga).
- O topo da banda de valência da superfície ideal é ($4s + 4pz$) Ga, $2p$ (N) e $3d$ (Ga); o fundo da banda de condução é ($4s + 4pz$) Ga.
- Os cálculos sugerem que uma superfície real (111) terminada em gálio é favorecida e deve ser “lisa”. Uma superfície real, constrangida a terminar em nitrogênio deve ser “rugosa”.
- A V_Ga não deve produzir níveis de energia no interior do “gap” de energia. Por outro lado contribui para toda a largura da banda de valência.
- A V_N deve produzir vários níveis no “gap” de energia e deve possivelmente ser um doador de elétrons para a banda de condução. Por outro lado contribui para toda a largura da banda de valência.
- N_Ga e Ga_N possuem espectros de autovalores semelhantes e devem produzir “gaps” “limpos”.
- N_Ga contribui com níveis de energia para o topo da banda de valência.
- Ga_N contribui com níveis de energia para o fundo da banda de valência.
- Os defeitos influenciam principalmente até a segunda camada de vizinhos. Os defeitos no sítio do Ga tendem a ter maior alcance que no sítio de N.
- Os átomos de N contribuem positivamente (negativamente) para as variações de densidade de carga na contração (expansão) das ligações Ga-N durante as relaxações. Os átomos de Ga contribuem positivamente e negativamente, simultaneamente, nas mesmas relaxações.

Referências

- [1] J. L. A. Alves, H.W. Leite Alves, C. de Oliveira, R. D. S. C. Valadão, J. R. Leite - Mater. Sci. Eng. B43 (1997) 288 - 291.
- [2] J. L. A. Alves, H. W. Leite Alves, C. de Oliveira, R. D. S. C. Valadão, J. R. Leite - Mater. Sci. Eng. B50 (1997) 57 - 60.
- [3] M. J. Frisch et al., Gaussian 94, Revision D.4, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA, 1995.
- [4] J. Muilu and T. A. Pakkanen, Phys. Rev B49(1994) 11185-11190.
- [5] M. Nishida, J. Phys C: Solid State Pys., 14 (1981) 535-552.
- [6] S. Nakamura, G. Fasol, "The Blue Laser Diode - GaN Based Light Emitters and Lasers." (1997) (Berlin: Springer-Verlag).
- [7] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku and Y. Sugimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 35, (1996) L74; 35 (1996) L 217; Appl. Phys. Lett 69 (1996) 1568.
- [8] I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu and N. Sawaki, J. Cryst.Growth 98 (1989)209.
- [9] V. Fiorentini, M. Methfessel, and M. Scheffler, Phys. Rev B 47 (1993),13353; A. Rubio, J. L. Corkill, M. L. Cohen, E. L. Shirley, and S. G. Louie, Phys. Rev. B 48 (1993) 11810 (1993); K. Miwa, and A. Fukumoto, Phys. Rev. B 48 (1993) 7897.
- [10] D. W. Jenkins and J. D. Dow, Phys. Rev. B 39, (1989) 3317; C. P. Foley, and T. L. Tansley, Phys. Rev B 33 (1986) 1430.
- [11] E. A. Albanesi, W. R. L. Lambrecht, and B. Segall, Phys. Rev. B 48 (1993) 17841.
- [12] M. C. Benjamin, C. Wang, R. F. Davis, and R.J. Nemanich, Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 3288.
- [13] L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond" (1960) (Ithaca, New York: Cornell University Press).
- [14] J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids" vol. 1 (1963) (New York: Mc Graw Hill).
- [15] F. L. Pilar, "Elementary Quantum Chemistry" (1968) (New York: Mc Graw Hill).
- [16] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23 (1955) 1833.

Apêndice A1

Programa DIAMANTE.FOR

Construímos um programa que gera as coordenadas da estrutura cristalina do diamante crescida em planos (superfície) ou "bulk". Deve ser executado em modo iterativo monitor-teclado, respondendo os menus.

Primeiramente, deve-se fornecer o coeficiente de crescimento da rede (número inteiro relacionado com a translação dos vetores cristalinos da rede. Valores típicos 2, 3, 4).

Possui quatro opções de origem de coordenadas: i) num sítio da rede, ii) num interstício tetraédrico, iii) num interstício hexagonal, iv) no centro de uma ligação.

Quanto ao parâmetro de rede da estrutura cristalina, o programa tem como opções: i) Silício, ii) Germânio, iii) Diamante, iv) A definir.

Finalmente, deve-se escolher entre "bulk" ou superfície. Se a escolha for superfície deve-se fornecer os índices de Miller da superfície.

Seu "output" fornece: um número de ordem para o sítio do átomo na rede, as suas coordenadas X, Y e Z, a norma ($X^2 + Y^2 + Z^2$). E os seus quatro primeiros vizinhos.

Vejamos um exemplo de "bulk".

EXECUÇÃO: (iterativo monitor-teclado, via DOS).

```
>DIAMANTE <Enter>
```

```
NOME DO ARQUIVO OUTPUT ?
```

```
exemplo1.txt <Enter>
```

```
Crescimento da Estrutura Cristalina do Diamante  
em planos ou "bulk"
```

```
Forneça o coeficiente de crescimento da rede, N = ?
```

```
2 <Enter>
```

```
Origem de coordenadas : ? (responda o menu)
```

```
1 - NUM SITIO DA REDE
```

```
2 - NUM INTERSTICIO TETRAEDRICO
```

```
3 - NUM INTERSTICIO HEXAGONAL
```

```
4 - NO CENTRO DE UMA LIGACAO
```

```
1 <Enter>
```

Qual e o parametro de rede ? (responda o menu)

- 1 - SILICIO (a = 5,431 A)
- 2 - GERMANIO (a = 5,658 A)
- 3 - DIAMANTE (a = 3,567 A)
- 4 - A definir

4 <Enter>
a = ?

1.0 <Enter>

Gerar coordenadas para: ? (responda o menu)

- 1 - bulk
- 2 - superficie

1 <Enter>

***** BULK *****

Descja realizar outro calculo ?

- 1 - SIM
- 0 - NAO

0 <Enter>

OUTPUT:

PARAMETRO DE REDE ==> a = 1.000 A (bulk)

ORIGEM DE COORDENADAS NUM SITIO DA REDE

	COMP. X	COMP. Y	COMP. Z	NORMA	VIZINHOS				
1	.000000	.000000	.000000	.000	2	3	4	5	
2	.250000	.250000	.250000	.188	1	14	15	16	
3	.250000	-.250000	-.250000	.188	1	6	7	17	
4	-.250000	.250000	-.250000	.188	1	8	9	10	
5	-.250000	-.250000	.250000	.188	1	11	12	13	
6	.500000	-.500000	.000000	.500	3	18	27		
7	.500000	.000000	-.500000	.500	3	22	23		
8	-.500000	.000000	-.500000	.500	4	21	28		
9	-.500000	.500000	.000000	.500	4	19	29		
10	.000000	.500000	-.500000	.500	4	20	22		
11	-.500000	-.500000	.000000	.500	5	26	28		
12	-.500000	.000000	.500000	.500	5	24	29		
13	.000000	-.500000	.500000	.500	5	25	27		
14	.500000	.000000	.500000	.500	2	18	25	37	
15	.000000	.500000	.500000	.500	2	19	24	36	
16	.500000	.500000	.000000	.500	2	20	23	38	
17	.000000	-.500000	-.500000	.500	3	21	26		

...
No caso "bulk" o programa ordena os átomo de forma crescente de NORMA. Valores iguais de NORMA significa que os átomos estão à mesma distância da origem; desta forma podemos construir nosso "cluster".

Vejamos um exemplo de superficie.

EXECUÇÃO: (iterativo monitor-teclado, via DOS).

>DIAMANTE <Enter>

NOME DO ARQUIVO OUTPUT ?

exemplo2.txt <Enter>

Crecimento da Estrutura Cristalina do Diamante
em planos ou "bulk"

Forneça o coeficiente de crescimento da rede, N = ?

2 <Enter>

Origem de coordenadas : ? (responda o menu)

- 1 - NUM SITIO DA REDE
- 2 - NUM INTERSTICIO TETRAEDRICO
- 3 - NUM INTERSTICIO HEXAGONAL
- 4 - NO CENTRO DE UMA LIGACAO

1 <Enter>

Qual e o parametro de rede ? (responda o menu)

- 1 - SILICIO (a = 5,431 A)
- 2 - GERMANIO (a = 5,658 A)
- 3 - DIAMANTE (a = 3,567 A)
- 4 - A definir

4 <Enter>

a = ?

1.0 <Enter>

Gerar coordenadas para: ? (responda o menu)

- 1 - bulk
- 2 - superficie

2 <Enter>

***** SUPERFICIE *****

Este programa executa uma rotacao dos eixos coordenados de forma que o eixo Z fique paralelo ao vetor normal ao plano.

Os vetores :

- u corresponde ao eixo X ;
- w corresponde ao eixo Y ;
- v corresponde ao eixo Z .

Forneça o vetor normal ao plano (vx,vy,vz) = ?

1 1 1 <Enter>

Forneça as componentes (ux,uy) - arbitrarios - ?

1 0 <Enter>

Deseja realizar outro calculo ?

- 1 - SIM
- 0 - NAO

0 <Enter>

OUTPUT:

PARAMETRO DE REDE ==> a = 1.000 A Plano (1 1 1)

Vetor u = (1.00 , .00 , -1.00)

Vetor w = (-1.00 , 2.00 , -1.00)

Vetor v = (1.00 , 1.00 , 1.00)

ORIGEM DE COORDENADAS NUM SITIO DA REDE

	COMP. X	COMP. Y	COMP. Z	NORMA	VIZINHOS
--	---------	---------	---------	-------	----------

...

15	.000000	.816497	.577350	1.000	13 22 23
16	-.707107	-.408248	.577350	1.000	14 25 26
17	.000000	-.408248	.577350	.500	9 21 24 26
18	-.353553	.204124	.577350	.500	10 21 22 25
19	.353553	.204124	.577350	.500	11 21 23 27
20	.707107	-.408248	.577350	1.000	12 24 27
21	.000000	.000000	.433013	.188	17 18 19 32
22	-.353553	.612372	.433013	.688	15 18 33
23	.353553	.612372	.433013	.688	15 19 34
24	.353553	-.612372	.433013	.688	17 20 28
25	-.707107	.000000	.433013	.688	16 18 29
26	-.353553	-.612372	.433013	.688	16 17 30

27	.707107	.000000	.433013	.688	19	20	31	
28	.353553	-.612372	.000000	.500	24	37	39	
29	-.707107	.000000	.000000	.500	25	35	40	
30	-.353553	-.612372	.000000	.500	26	35	39	
31	.707107	.000000	.000000	.500	27	37	38	
32	.000000	.000000	.000000	.000	21	35	36	37
33	-.353553	.612372	.000000	.500	22	36	40	
34	.353553	.612372	.000000	.500	23	36	38	
35	-.353553	-.204124	-.144338	.188	29	30	32	42
36	.000000	.408248	-.144338	.188	32	33	34	43
37	.353553	-.204124	-.144338	.188	28	31	32	44
38	.707107	.408248	-.144338	.688	31	34	45	
39	.000000	-.816497	-.144338	.688	28	30	46	
40	-.707107	.408248	-.144338	.688	29	33	41	

...

No caso de superfície, o programa faz uma rotação dos eixos coordenados de forma que o eixo Z fique perpendicular à superfície e ordena os átomos de forma decrescente da componente Z. Então, desta forma, a mesma componente Z para átomos diferentes significa que esses átomos estão no mesmo plano. Este exemplo é de uma superfície (111), os átomos 28-34 estão no plano $Z=0.0\text{\AA}$.

Nos dois exemplos anteriores o coeficiente de crescimento da rede foi $N = 2$.

PROGRAMA FONTE:

PROGRAM DIAMANTE

```

C *****
C     ESTE PROGRAMA GERA A REDE CRISTALINA DO DIAMANTE,
C     CRECIDA EM PLANOS OU BULK
C *****
C *****
C     AUTOR : Claudio de Oliveira
C     ORIENTADOR : Jose Luiz Aarestrup Alves
C *****
C *****
C     PARAMETER(MAXATO=3000)
C *****
C *****
C     IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C     DIMENSION AX(MAXATO),AY(MAXATO),AZ(MAXATO)
C     DIMENSION BX(MAXATO),BY(MAXATO),BZ(MAXATO),BNORM(MAXATO)
C     DIMENSION CX(MAXATO),CY(MAXATO),CZ(MAXATO),CNORM(MAXATO)
C     DIMENSION MIND(4),TINV(3,3)
C     CHARACTER*15 FILE1
C     COMMON /ORD1/ BX,BY,BZ,BNORM,NDIM1
C     COMMON /ORD2/ CX,CY,CZ,CNORM,NDIM2
C *****
C     ABERTURA DE ARQUIVO
C *****
C     WRITE(*,*)('NOME DO ARQUIVO OUTPUT ? ')
C     READ(*,'(A)') FILE1
C     OPEN(1,FILE=FILE1,ACCESS='SEQUENTIAL',STATUS='UNKNOWN')
C *****
C     N16=MAXATO
C     DX=1D-6
C     AIX=1./2.

```

```

A1Y=1./2.
A1Z=0.0
A2X=1./2.
A2Y=0.0
A2Z=1./2.
A3X=0.0
A3Y=1./2.
A3Z=1./2.
STX=1./4.
STY=1./4.
STZ=1./4.
SHX=-3./8.
SHY=-3./8.
SHZ=-3./8.
SLX=1./8.
SLY=1./8.
SLZ=1./8.

```

C

```

II=0
DO 10 I=1,N16
  AX(I)=0.
  AY(I)=0.
  AZ(I)=0.
  BX(I)=0.
  BY(I)=0.
  BZ(I)=0.
  BNORM(I)=0.
  CX(I)=0.
  CY(I)=0.
  CZ(I)=0.
  CNORM(I)=0.

```

10 CONTINUE

```

DO 20 I=1,4
  MIND(I)=0.

```

20 CONTINUE

C

```

WRITE(*,*)(' Crescimento da Estrutura Cristalina do Diamante' )
WRITE(*,*)('          em planos ou "bulk"          ')
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)('Forneca o coeficiente de crescimento da rede, N = ?')
READ(*,*) N
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)

```

C

```

DO 30 I=1,N
  N1=I-1
  DO 30 J=1,N
    N2=J-1
    DO 30 K=1,N
      N3=K-1
      II=II+1
      AX(II)=N1*A1X+N2*A2X+N3*A3X
      AY(II)=N1*A1Y+N2*A2Y+N3*A3Y
      AZ(II)=N1*A1Z+N2*A2Z+N3*A3Z

```

30 CONTINUE

```

DO 40 I=1,N
  N1=I-1
  DO 40 J=1,N
    N2=J-1

```

```

DO 40 K=1,N
N3=K-1
IF(N1.EQ.0.AND.N2.EQ.0.AND.N3.EQ.0) GO TO 40
IF(N3.EQ.0) GO TO 40
II=II+1
AX(II)=N1*A1X+N2*A2X-N3*A3X
AY(II)=N1*A1Y+N2*A2Y-N3*A3Y
AZ(II)=N1*A1Z+N2*A2Z-N3*A3Z
40 CONTINUE
DO 50 I=1,N
N1=I-1
DO 50 J=1,N
N2=J-1
DO 50 K=1,N
N3=K-1
IF(N1.EQ.0.AND.N2.EQ.0.AND.N3.EQ.0) GO TO 50
IF(N2.EQ.0) GO TO 50
II=II+1
AX(II)=N1*A1X-N2*A2X+N3*A3X
AY(II)=N1*A1Y-N2*A2Y+N3*A3Y
AZ(II)=N1*A1Z-N2*A2Z+N3*A3Z
50 CONTINUE
DO 60 I=1,N
N1=I-1
DO 60 J=1,N
N2=J-1
DO 60 K=1,N
N3=K-1
N2N3=N2*N3
IF(N1.EQ.0.AND.N2.EQ.0.AND.N3.EQ.0) GO TO 60
IF(N2N3.EQ.0) GO TO 60
II=II+1
AX(II)=N1*A1X-N2*A2X-N3*A3X
AY(II)=N1*A1Y-N2*A2Y-N3*A3Y
AZ(II)=N1*A1Z-N2*A2Z-N3*A3Z
60 CONTINUE
DO 70 I=1,N
N1=I-1
DO 70 J=1,N
N2=J-1
DO 70 K=1,N
N3=K-1
IF(N1.EQ.0.AND.N2.EQ.0.AND.N3.EQ.0) GO TO 70
IF(N1.EQ.0) GO TO 70
II=II+1
AX(II)=-N1*A1X+N2*A2X+N3*A3X
AY(II)=-N1*A1Y+N2*A2Y+N3*A3Y
AZ(II)=-N1*A1Z+N2*A2Z+N3*A3Z
70 CONTINUE
DO 80 I=1,N
N1=I-1
DO 80 J=1,N
N2=J-1
DO 80 K=1,N
N3=K-1
N1N3=N1*N3
IF(N1.EQ.0.AND.N2.EQ.0.AND.N3.EQ.0) GO TO 80
IF(N1N3.EQ.0) GO TO 80
II=II+1
AX(II)=-N1*A1X+N2*A2X-N3*A3X

```

```

    AY(II)=-N1*A1Y+N2*A2Y-N3*A3Y
    AZ(II)=-N1*A1Z+N2*A2Z-N3*A3Z
80 CONTINUE
    DO 90 I=1,N
    N1=I-1
    DO 90 J=1,N
    N2=J-1
    DO 90 K=1,N
    N3=K-1
    N1N2=N1*N2
    IF(N1.EQ.0.AND.N2.EQ.0.AND.N3.EQ.0) GO TO 90
    IF(N1N2.EQ.0) GO TO 90
    II=II+1
    AX(II)=-N1*A1X-N2*A2X+N3*A3X
    AY(II)=-N1*A1Y-N2*A2Y+N3*A3Y
    AZ(II)=-N1*A1Z-N2*A2Z+N3*A3Z
90 CONTINUE
    DO 100 I=1,N
    N1=I-1
    DO 100 J=1,N
    N2=J-1
    DO 100 K=1,N
    N3=K-1
    N1N2N3=N1*N2*N3
    IF(N1.EQ.0.AND.N2.EQ.0.AND.N3.EQ.0) GO TO 100
    IF(N1.EQ.0.OR.N2.EQ.0.OR.N3.EQ.0) GO TO 100
    IF(N1N2N3.EQ.0) GO TO 100
    II=II+1
    AX(II)=-N1*A1X-N2*A2X-N3*A3X
    AY(II)=-N1*A1Y-N2*A2Y-N3*A3Y
    AZ(II)=-N1*A1Z-N2*A2Z-N3*A3Z
100 CONTINUE
    NI=II
    DO 110 I=1,NI
    II=II+1
    AX(II)=AX(I)+STX
    AY(II)=AY(I)+STY
    AZ(II)=AZ(I)+STZ
110 CONTINUE
    NDIM=II
    NDIM1=NDIM
    NDIM2=NDIM
C
115 CONTINUE
    WRITE(*,*)(' Origem de coordendas : ? (responda o menu) ')
    WRITE(*,*)( 1 - NUM SITIO DA REDE ')
    WRITE(*,*)( 2 - NUM INTERSTICIO TETRAEDRICO ')
    WRITE(*,*)( 3 - NUM INTERSTICIO HEXAGONAL ')
    WRITE(*,*)( 4 - NO CENTRO DE UMA LIGACAO ')
    READ(*,*) ISITIO
    IF ((ISITIO.NE.1).AND.(ISITIO.NE.2).AND.(ISITIO.NE.3).AND.
*(ISITIO.NE.4)) GOTO 115
    WRITE(*,*)
    WRITE(*,*)
    WRITE(*,*)
C
    WRITE(*,*)(' Qual e o parametro de rede ? (responda o menu) ')
    WRITE(*,*)( 1 - SILICIO ( a = 5,431 A ) ')
    WRITE(*,*)( 2 - GERMANIO ( a = 5,658 A ) ')
    WRITE(*,*)( 3 - DIAMANTE ( a = 3,567 A ) ')

```

```

WRITE(*,*)('    4 - A definir          ')
READ(*,*) ICRIST
IF ((ICRIST.NE.1).AND.(ICRIST.NE.2).AND.(ICRIST.NE.3).AND.
*(ICRIST.NE.4)) GOTO 115
  IF (ICRIST.EQ.1) FAC=5.431
  IF (ICRIST.EQ.2) FAC=5.658
  IF (ICRIST.EQ.3) FAC=3.567
  IF (ICRIST.EQ.4) THEN
    WRITE(*,*)('    a = ? ')
    READ(*,*) FAC
  ENDIF
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
C
ANORMA=3./16.
DIST=(DSQRT(ANORMA)*FAC)+DX
C
IF(ISITIO.EQ.1) THEN
DO 120 I=1,NDIM
  BX(I)=AX(I)*FAC
  BY(I)=AY(I)*FAC
  BZ(I)=AZ(I)*FAC
  BNORM(I)=BX(I)**2+BY(I)**2+BZ(I)**2
120 CONTINUE
ENDIF
IF(ISITIO.EQ.2) THEN
DO 121 I=1,NDIM
  BX(I)=(AX(I)+STX)*FAC
  BY(I)=(AY(I)+STY)*FAC
  BZ(I)=(AZ(I)+STZ)*FAC
  BNORM(I)=BX(I)**2+BY(I)**2+BZ(I)**2
121 CONTINUE
ENDIF
IF(ISITIO.EQ.3) THEN
DO 122 I=1,NDIM
  BX(I)=(AX(I)-SHX)*FAC
  BY(I)=(AY(I)-SHY)*FAC
  BZ(I)=(AZ(I)-SHZ)*FAC
  BNORM(I)=BX(I)**2+BY(I)**2+BZ(I)**2
122 CONTINUE
ENDIF
IF(ISITIO.EQ.4) THEN
DO 123 I=1,NDIM
  BX(I)=(AX(I)-SLX)*FAC
  BY(I)=(AY(I)-SLY)*FAC
  BZ(I)=(AZ(I)-SLZ)*FAC
  BNORM(I)=BX(I)**2+BY(I)**2+BZ(I)**2
123 CONTINUE
ENDIF
124 WRITE(6,*)(' Gerar coordenadas para: ? (responda o menu) ')
WRITE(*,*)('    1 - bulk          ')
WRITE(*,*)('    2 - superficie        ')
READ(*,*) MCLUSTER
IF((MCLUSTER.NE.1).AND.(MCLUSTER.NE.2)) GOTO 124
C
IF(MCLUSTER.EQ.1)THEN
WRITE(6,*)'***** BULK *****'
C
CALL ORDENA1

```



```

C
DO 125 I=1,NDIM1
  CX(I)=BX(I)
  CY(I)=BY(I)
  CZ(I)=BZ(I)
  CNORM(I)=CX(I)**2+CY(I)**2+CZ(I)**2
125 CONTINUE
IF (ICRIST.EQ.1) WRITE(1,301)FAC
IF (ICRIST.EQ.2) WRITE(1,401)FAC
IF (ICRIST.EQ.3) WRITE(1,501)FAC
IF (ICRIST.EQ.4) WRITE(1,601)FAC
ELSE
WRITE(6,*)'***** SUPERFICE *****'
WRITE(*,*)(' Este programa executa uma rotacao dos eixos coor
*denados de forma que o ')
WRITE(*,*)(' eixo Z fique paralelo ao vetor normal ao plano. ')
WRITE(*,*)(' Os vctores : ')
WRITE(*,*)(' u corresponde ao eixo X ; ')
WRITE(*,*)(' w corresponde ao eixo Y ; ')
WRITE(*,*)(' v corresponde ao eixo Z . ')
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
129 WRITE(*,*)(' Forneca o vetor normal ao plano (vx,vy,vz) = ? ')
READ(*,*) VX,VY,VZ
IF((VX.EQ.0.0).AND.(VY.EQ.0.0).AND.(VZ.EQ.0.0)) GOTO 129
C
IF(((VX.NE.0.0).AND.(VY.EQ.0.0).AND.(VZ.NE.0.0)).OR.((VX.EQ.0.0).A
IND.(VY.NE.0.0).AND.(VZ.NE.0.0)).OR.((VX.EQ.0.0).AND.(VY.EQ.0.0).AN
2D.(VZ.NE.0.0)).OR.((VX.NE.0.0).AND.(VY.NE.0.0).AND.(VZ.NE.0.0)))
3 THEN
130 CONTINUE
WRITE(*,*)(' Forneca as componentes (ux,uy) - arbitrarios - ? ')
READ(*,*) UX,UY
IF((UX.EQ.0.0).AND.(UY.EQ.0.0)) THEN
WRITE(*,*)(' Desta forma, o vetor u nao sera definido - solucao tr
*ivial. ')
WRITE(*,*)
GO TO 130
ENDIF
WRITE(*,*)(' A componente uz e o vetor w sera calculado pelo progr
*ama. ')
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
UZ=-(UX*VX+UY*VY)/VZ
ENDIF
C
IF(((VX.NE.0.0).AND.(VY.NE.0.0).AND.(VZ.EQ.0.0)).OR.((VX.NE.0.0).A
IND.(VY.EQ.0.0).AND.(VZ.EQ.0.0))) THEN
140 CONTINUE
WRITE(*,*)(' Forneca as componentes (uy,uz) - arbitrarios - ? ')
READ(*,*) UY,UZ
IF((UY.EQ.0.0).AND.(UZ.EQ.0.0)) THEN
WRITE(*,*)(' Desta forma, o vetor u nao sera definido - solucao tr
*ivial. ')
WRITE(*,*)
GO TO 140
ENDIF
WRITE(*,*)(' A componente ux e o vetor w sera calculado pelo progr
*ama. ')
WRITE(*,*)

```

```

WRITE(*,*)
UX=- (UY*VY+UZ*VZ)/VX
ENDIF
C
IF((VX.EQ.0.0).AND.(VY.NE.0.0).AND.(VZ.EQ.0.0)) THEN
150 CONTINUE
WRITE(*,*)(' Forneca as componentes (ux,uz) - arbitrarios - ? ')
READ(*,*) UX,UZ
IF((UX.EQ.0.0).AND.(UZ.EQ.0.0)) THEN
WRITE(*,*)(' Desta forma, o vetor u nao sera definido - solucao tr
*ivial .')
WRITE(*,*)
GO TO 150
ENDIF
WRITE(*,*)(' A componente uy e o vetor w sera calculado pelo progr
*ama. ')
WRITE(*,*)
WRITE(*,*)
UY=- (UX*VX+UZ*VZ)/VY
ENDIF
C
WX=(UZ*VY)-(UY*VZ)
WY=(UX*VZ)-(UZ*VX)
WZ=(UY*VX)-(UX*VY)
C
UMOD=DSQRT(UX**2+UY**2+UZ**2)
WMOD=DSQRT(WX**2+WY**2+WZ**2)
VMOD=DSQRT(VX**2+VY**2+VZ**2)
C
TINV(1,1)=UX/UMOD
TINV(1,2)=UY/UMOD
TINV(1,3)=UZ/UMOD
TINV(2,1)=WX/WMOD
TINV(2,2)=WY/WMOD
TINV(2,3)=WZ/WMOD
TINV(3,1)=VX/VMOD
TINV(3,2)=VY/VMOD
TINV(3,3)=VZ/VMOD
C
DO 160 I=1,NDIM2
CX(I)=TINV(1,1)*BX(I)+TINV(1,2)*BY(I)+TINV(1,3)*BZ(I)
CY(I)=TINV(2,1)*BX(I)+TINV(2,2)*BY(I)+TINV(2,3)*BZ(I)
CZ(I)=TINV(3,1)*BX(I)+TINV(3,2)*BY(I)+TINV(3,3)*BZ(I)
CNORM(I)=CX(I)**2+CY(I)**2+CZ(I)**2
160 CONTINUE
C
CALL ORDENA2
C
IVX=INT(VX)
IVY=INT(VY)
IVZ=INT(VZ)
IF (ICRIST.EQ.1) WRITE(1,300)FAC,IVX,IVY,IVZ
IF (ICRIST.EQ.2) WRITE(1,400)FAC,IVX,IVY,IVZ
IF (ICRIST.EQ.3) WRITE(1,500)FAC,IVX,IVY,IVZ
IF (ICRIST.EQ.4) WRITE(1,600)FAC,IVX,IVY,IVZ
WRITE(1,700)UX,UY,UZ
WRITE(1,701)WX,WY,WZ
WRITE(1,702)VX,VY,VZ
ENDIF
C

```

```

IF(ISITIO.EQ.1) WRITE(1,800)
IF(ISITIO.EQ.2) WRITE(1,801)
IF(ISITIO.EQ.3) WRITE(1,802)
IF(ISITIO.EQ.4) WRITE(1,803)
WRITE(1,900)
DO 200 I=1,NDIM
  III=0
  DO 210 J=1,NDIM
    IF(I.EQ.J) GO TO 210
    RIJ=DSQRT((CX(J)-CX(I))**2+(CY(J)-CY(I))**2+(CZ(J)-CZ(I))**2)
    IF(RIJ.GT.DIST) GO TO 210
    III=III+1
    MIND(III)=J
210 CONTINUE
  WRITE(1,1000)I,CX(I),CY(I),CZ(I),CNORM(I),(MIND(KK),KK=1,III)
200 CONTINUE
  WRITE(1,*)
  WRITE(1,*)
  WRITE(1,*)
220 CONTINUE
  WRITE(*,*)
  WRITE(*,*)(' Deseja realizar outro calculo ? ')
  WRITE(*,*)(' 1 - SIM          ')
  WRITE(*,*)(' 0 - NAO          ')
  READ(*,*)KQUIT
  IF(KQUIT.EQ.1) GO TO 115
  IF(KQUIT.EQ.0) GO TO 230
  IF((KQUIT.NE.1).AND.(KQUIT.NE.0)) GO TO 220
300 FORMAT(6X,'SILICIO ==> a = ',F6.3,' A',5X,'Plano ('I3,
  *I3,I3,' ')
301 FORMAT(6X,'SILICIO ==> a = ',F6.3,' A (bulk)')
400 FORMAT(6X,'GERMANIO ==> a = ',F6.3,' A',5X,'Plano ('I3,
  *I3,I3,' ')
401 FORMAT(6X,'GERMANIO ==> a = ',F6.3,' A (bulk)')
500 FORMAT(6X,'DIAMANTE ==> a = ',F6.3,' A',5X,'Plano ('I3,
  *I3,I3,' ')
501 FORMAT(6X,'DIAMANTE ==> a = ',F6.3,' A (bulk)')
600 FORMAT(6X,'PARAMETRO DE REDE ==> a = ',F6.3,' A',5X,
  *'Plano ('I3,I3,I3,' ')
601 FORMAT(6X,'PARAMETRO DE REDE ==> a = ',F6.3,' A (bulk)')
700 FORMAT(10X,'Vetor u = ('F6.2,1X,',',1X,F6.2,1X,',',1X,F6.2,' ')
701 FORMAT(10X,'Vetor w = ('F6.2,1X,',',1X,F6.2,1X,',',1X,F6.2,' ')
702 FORMAT(10X,'Vetor v = ('F6.2,1X,',',1X,F6.2,1X,',',1X,F6.2,' ')
800 FORMAT(6X,'ORIGEM DE COORDENADAS NUM SITIO DA REDE')
801 FORMAT(6X,'ORIGEM DE COORDENADAS NUM INTERSTICIO TETRAEDRICO')
802 FORMAT(6X,'ORIGEM DE COORDENADAS NUM INTERSTICIO HEXAGONAL')
803 FORMAT(6X,'ORIGEM DE COORDENADAS NO CENTRO DE UMA LIGACAO')
900 FORMAT(9X,'COMP. X',5X,'COMP. Y',6X,'COMP. Z',5X,'NORMA',13X,
  I'VIZINHOS')
1000 FORMAT(1X,I4,F11.6,2X,F11.6,2X,F11.6,2X,F8.3,2X,4I6)
230 CONTINUE
  CLOSE(1)
  STOP ' FIM DO PROGRAMA '
  END
C
C
C
SUBROUTINE ORDENA1 ! bulk
C *****
PARAMETER(MAXATO=3000)

```

```

C *****
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION BX(MAXATO),BY(MAXATO),BZ(MAXATO),BNORM(MAXATO)
COMMON /ORD1/ BX,BY,BZ,BNORM,NDIM1
NDIM=NDIM1
DO 10 I=1,NDIM
DO 10 J=1,NDIM
P=BNORM(I)
S=BNORM(J)
PBX=BX(I)
PBY=BY(I)
PBZ=BZ(I)
PBNORM=BNORM(I)
SBX=BX(J)
SBY=BY(J)
SBZ=BZ(J)
SBNORM=BNORM(J)
DIF=P-S
IF(DIF.GE.0) GO TO 10
BX(I)=SBX
BY(I)=SBY
BZ(I)=SBZ
BNORM(I)=SBNORM
BX(J)=PBX
BY(J)=PBY
BZ(J)=PBZ
BNORM(J)=PBNORM
10 CONTINUE
RETURN
END
C
C
C
SUBROUTINE ORDENA2      ! superficie
C *****
PARAMETER(MAXATO=3000)
C *****
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION CX(MAXATO),CY(MAXATO),CZ(MAXATO),CNORM(MAXATO)
COMMON /ORD2/ CX,CY,CZ,CNORM,NDIM2
NDIM=NDIM2
DO 10 I=1,NDIM
DO 10 J=1,NDIM
P=CZ(I)
S=CZ(J)
PCX=CX(I)
PCY=CY(I)
PCZ=CZ(I)
PCNORM=CNORM(I)
SCX=CX(J)
SCY=CY(J)
SCZ=CZ(J)
SCNORM=CNORM(J)
DIF=P-S
IF(DIF.LE.0) GO TO 10
CX(I)=SCX
CY(I)=SCY
CZ(I)=SCZ
CNORM(I)=SCNORM
CX(J)=PCX

```

```
CY(J)=PCY  
CZ(J)=PCZ  
CNORM(J)=PCNORM  
10 CONTINUE  
RETURN  
END
```


Apêndice A2

Programa AV.FOR

Este programa cria os “inputs” necessários para se fazer um gráfico de níveis de energia (autovalores) e densidade de estados (número de níveis para uma dada energia). Utiliza como “input” um arquivo montado a partir de fragmentos do “output” do Gaussian 94. Sua execução é de modo iterativo, monitor-teclado.

A densidade de estado é feita através de uma convolução de Gaussianas ou Lorentzianas centradas nos autovalores, cuja dispersão é lida via teclado. Os autovalores são convertidos de Hartree para eV.

Vejamos como foi feita a Figura 6.4.

INPUT:

Arquivo: exemplo.av

```
5 (número de casos que serão analisados na figura. Formato livre.)
GaN (111): 6X6, STO-3G, sem def, ideal (título do cálculo caso 1. Formato: (1X,A80))
10 1 (VK e MREF. Formato livre)
1104 basis functions 3312 primitive gaussians (fragmento do output do Gaussian 94.
912 alpha electrons 912 beta electrons Formato: (2X,I4,21X,I4))
Alpha occ. eigenvalues -- -374.87552-374.87552-374.86334-374.86334-374.83769 (fragmento do output
do Gaussian 94 - auto-valores. Formato: (28X,5F10.5))
...
Alpha occ. eigenvalues -- -.15665 -.15626 -.15545 -.13955 -.13828
Alpha occ. eigenvalues -- -.13543 -.12542
Alpha virt. eigenvalues -- .05409 .05435 .06676 .06808 .07045
Alpha virt. eigenvalues -- .07419 .07735 .08035 .09476 .10660
...
Alpha virt. eigenvalues -- .63938 .64143
(saltar uma linha entre um caso e outro)
GaN (111): 6X6, STO-3G, vac de Ga, ideal (título do cálculo caso 2. Formato: (1X,A80))
20 0 (VK e MREF. Formato livre)
1086 basis functions 3258 primitive gaussians (fragmento do output do Gaussian 94.
897 alpha electrons 896 beta electrons Formato: (2X,I4,21X,I4))
Alpha occ. eigenvalues -- -375.51477-375.51152-375.51152-375.49794-375.49794 (fragmento do output
do Gaussian 94 - auto-valores. Formato: (28X,5F10.5))
...
Alpha occ. eigenvalues -- -.22427 -.22259 -.22256 -.22072 -.21622
Alpha occ. eigenvalues -- -.21595 -.21048
Alpha virt. eigenvalues -- .07407 .08079 .08592 .08834 .08860
```

```

Alpha virt. eigenvalues -- .09095 .09185 .09715 .09973 .10085
...
Alpha virt. eigenvalues -- .58888 .59147 .59343 .59959
Beta occ. eigenvalues -- -375.51379-375.51304-375.51304-375.49753-375.49753
...
Beta occ. eigenvalues -- -.21959 -.21697 -.21655 -.21612 -.19861
Beta occ. eigenvalues -- -.17750
Beta virt. eigenvalues -- .06293 .08193 .08309 .09361 .09393
Beta virt. eigenvalues -- .09609 .09659 .09926 .10062 .10063
...
Beta virt. eigenvalues -- .58653 .58805 .59153 .59167 .59697
                                     (saltar uma linha entre um caso e outro)
GaN (111): 6X6, STO-3G, anti-sítio de Ga, ideal (título do cálculo caso 3. Formato: (1X,A80))
30 0 (VK e MREF. Formato livre)
1091 basis functions 3273 primitive gaussians (fragmento do output do Gaussian 94.
900 alpha electrons 900 beta electrons Formato: (2X,I4,21X,I4))
Alpha occ. eigenvalues -- -374.86570-374.86570-374.86393-374.86393-374.83665 (fragmento do output
do Gaussian 94 - auto-valores. Formato: (28X,5F10.5))
...
Alpha occ. eigenvalues -- -.17577 -.16447 -.16021 -.16000 -.15594
Alpha occ. eigenvalues -- -.15563 -.13694 -.13594 -.12242 -.11711
Alpha virt. eigenvalues -- .05304 .05331 .06618 .06793 .06828
Alpha virt. eigenvalues -- .07167 .07842 .07998 .09483 .10666
...
Alpha virt. eigenvalues -- .64112
                                     (saltar uma linha entre um caso e outro)
GaN (111): 6X6, STO-3G, vac de N, ideal (título do cálculo caso 4. Formato: (1X,A80))
...
                                     (saltar uma linha entre um caso e outro)
GaN (111): 6X6, STO-3G, anti-sítio de N, ideal (título do cálculo caso 5. Formato: (1X,A80))

```

VK é o valor da abscissa para cada caso da figura (ideal, etc.); deve ser multiplicado por 10. Os espectros de autovalores são centrados em VK. O valor zero de densidade de estado corresponde a VK+2 e a densidade de estado é normalizada em valor máximo 6. Desta forma, usando-se valores para VK de 10 em 10, obtém-se um espaçamento de 2 entre um caso e outro (não superpondo níveis de energia nem densidade de estados). Neste exemplo, usamos VK=10 (caso 1), VK=20 (caso 2), VK=30 (caso 3), VK=40 (caso 4) e VK=50 (caso 5).

MREF deve ser 1 ou 0. Se MREF=1 temos a referência de energia. Se MREF=0 temos os casos que serão comparados com a referência. Este programa tem três opções de tratamento dos autovalores:

i) Faz um nivelamento da média dos autovalores mais profundos de cada caso MREF=0 com a média dos autovalores mais profundos do caso MREF=1. (Para o cálculo das médias, tomamos, no nosso caso, os autovalores de energia em torno de -15 Hartree correspondentes ao orbital 2s do nitrogênio).

ii) Faz um “shift” nos autovalores de forma que o orbital molecular HOMO da referência (MREF=1) seja zero.

iii) Normaliza o "gap" definido pelos orbitais moleculares HOMO e LUMO da referência (MREF=1), para o valor do "gap" experimental do nitreto de gálio 3.5 eV.

Neste exemplo, estamos interessados em comparar os defeitos no sítio do gálio em relação ao caso sem defeitos. Desta forma, o caso 1 é o sem defeito (MREF=1), o caso 2 é a vacância de gálio V_{Ga} (MREF=0) e caso 3 é o antisítio de gálio N_{Ga} (MREF=0).

Se nenhuma das três opções for escolhida, o programa simplesmente converterá os autovalores de Hartree para eV, sem nenhum "shift" e/ou normalização.

Este programa admite casos de camada fechada (RHF - Hartree Fock restrito) e casos de camada aberta (UHF - Hartree Fock não restrito). Neste exemplo, o caso sem defeito e N_{Ga} são de camada fechada e V_{Ga} é de camada aberta (possui autovalores α e β).

EXECUÇÃO: (iterativo monitor-teclado, via DOS)

>AV <Enter>

INPUT FILENAME ?

exemplo.av <Enter>

OUTPUT FILENAME ==> Niveis Ocupados ?

exemploo.dat <Enter>

OUTPUT FILENAME ==> Niveis Virtuais ?

exemplov.dat <Enter>

RELATORIO FILENAME ?

exemplo.txt <Enter>

DENSITY OF STATES - FILENAME ?

exemplo.dat <Enter>

Fazer o shift da media: MMEDIA = ? 1=sim 0=nao

0 <Enter>

Fazer o shift da HOMOf: MHOMO = ? 1=sim 0=nao

1 <Enter>

Fazer a norm. de gap(exp):MGAPEXP = ? 1=sim 0=nao

0 <Enter>

Digite o range [eV]

Emin = ?

-30 <Enter>

Emax = ?

20 <Enter>

Tipo de FIT ==> 0 = Gaussian ; 1 = Lorentz ?

0 <Enter>

Valor da dispersao ==> sig = ?

0.15 <Enter>

OUTPUT: exemploo.dat

GaN (111): 6X6, STO-3G, sem def, ideal

(*título caso 1*)

10.000000 -24.320367 481 O

(*VK, autovalor, orbital molecular, O = ocupado*)

...

10.000000 -2.272388 911 O

```

10.000000 .000000 912 O
GaN (111): 6X6, STO-3G, vac de Ga, ideal (titulo caso 2)
20.000000 -26.860025 472 AO (VK, autovalor, orbital molecular, AO =  $\alpha$ -ocupado)
...
20.000000 -2.463466 896 AO
20.000000 -2.314619 897 AO
20.000000 -26.380557 472 BO (VK, autovalor, orbital molecular, BO =  $\beta$ -ocupado)
...
20.000000 -1.991617 895 BO
20.000000 -1.417180 896 BO
GaN (111): 6X6, STO-3G, anti-sitio de Ga, ideal (titulo caso 3)
30.000000 -24.318462 473 O (VK, autovalor, orbital molecular, O = ocupado)
...
30.000000 .081635 899 O
30.000000 .226128 900 O
GaN (111): 6X6, STO-3G, vac de N, ideal (titulo caso 4)
...
GaN (111): 6X6, STO-3G, anti-sitio de N, ideal (titulo caso 5)
...

```

OUTPUT: exemplov.dat

```

GaN (111): 6X6, STO-3G, sem def, ideal (titulo caso 1)
10.000000 4.884754 913 V (VK, autovalor, orbital molecular, V = desocupado)
10.000000 4.891829 914 V
...
10.000000 19.979573 1090 V
GaN (111): 6X6, STO-3G, vac de Ga, ideal (titulo caso 2)
20.000000 5.428442 898 AV (VK, autovalor, orbital molecular, AV =  $\alpha$ -desocupado)
20.000000 5.611304 899 AV
...
20.000000 19.728682 1086 AV
20.000000 5.125305 897 BV (VK, autovalor, orbital molecular, BV =  $\beta$ -desocupado)
20.000000 5.642325 898 BV
...
20.000000 19.657387 1086 BV
GaN (111): 6X6, STO-3G, anti-sitio de Ga, ideal (titulo caso 3)
30.000000 4.856182 901 V (VK, autovalor, orbital molecular, V = desocupado)
30.000000 4.863529 902 V
...
30.0 19.980933 1079 V
GaN (111): 6X6, STO-3G, vac de N, ideal (titulo caso 4)
...
GaN (111): 6X6, STO-3G, anti-sitio de N, ideal (titulo caso 5)
...

```

OUTPUT: ejemplo.txt

```

Nend= 5 MMEDIA=0 MHOMO=1 MGAPEXP=0
Emin= -30.00000 eV Emax= 20.00000 eV
Gaussian FIT ==> sig = .150000 eV delta(E) = .166667 eV

```

```

*****
GaN (111): 6X6, STO-3G, scm def, idcal
*****
X = 10 Mref = 1
NBF = 1104 NAE = 912 NBE = 912
[AU] HOMO = -125420 AU LUMO = .054090 AU

```

```

[eV] HOMO = -3.412879 eV    LUMO = 1.471875 eV
----- MHOMO=1 -----
SHIFT-HOMO = 3.412879 eV
HOMO = .000000 eV    LUMO = 4.884754 eV
Valor maximo da densidade de estados ==> DESTMAX = 81.092615
Fator de normalizacao da densidade ==> FNORM = .073989

```

GaN (111): 6X6, STO-3G, vac de Ga, ideal

```

X = 25      Mref = 0
NBF = 1086   NAE = 897   NBE = 896
[AU] alpha:HOMO = -.210480 AU    LUMO = .074070 AU
[AU] beta :HOMO = -.177500 AU    LUMO = .062930 AU
[eV] alpha:HOMO = -5.727497 eV   LUMO = 2.015563 eV
[eV] beta :HOMO = -4.830059 eV   LUMO = 1.712426 eV
----- MHOMO=1 -----
SHIFT-HOMO = 3.412879 eV
alpha: HOMO = -2.314619 eV    LUMO = 5.428442 eV
beta : HOMO = -1.417180 eV    LUMO = 5.125305 eV
Valor maximo da densidade de estados ==> DESTMAX = 147.246353
Fator de normalizacao da densidade ==> FNORM = .040748

```

GaN (111): 6X6, STO-3G, anti-sitio de Ga, ideal

```

X = 40      Mref = 0
NBF = 1091   NAE = 900   NBE = 900
[AU] HOMO = -.117110 AU    LUMO = .053040 AU
[eV] HOMO = -3.186750 eV   LUMO = 1.443303 eV
----- MHOMO=1 -----
SHIFT-HOMO = 3.412879 eV
HOMO = .226128 eV    LUMO = 4.856182 eV
Valor maximo da densidade de estados ==> DESTMAX = 78.657490
Fator de normalizacao da densidade ==> FNORM = .076280

```

...

Este output fornece um relatório da execução, dando os limites inferiores e superiores de energia; o tipo de convolução e a dispersão; variação da energia $\delta(E)$ da densidade de estados. Para cada caso fornece um acompanhamento dos orbitais moleculares HOMO e LUMO.

Neste exemplo, escolhemos MMEDIA=0, MHOMO=1 e MGAPEXP=0, ou seja, queremos somente um "shift" do HOMO da referência.

OUTPUT: exemplo.dat (densidade de estados)

GaN (111): 6X6, STO-3G, sem def, ideal

```

12.00000000 -29.83333333
...
12.00000000 -25.33333333
12.00000004 -25.16666667
12.00001106 -25.00000000
12.00096077 -24.83333333
12.02444646 -24.66666667
12.18461758 -24.50000000
12.44412113 -24.33333333

```



```

...
13.64222755    19.83333333
13.56534572    20.00000000
GaN (111): 6X6, STO-3G, vac de Ga, ideal
...
GaN (111): 6X6, STO-3G, anti-sitio de Ga, ideal
...
GaN (111): 6X6, STO-3G, vac de N, ideal
...
GaN (111): 6X6, STO-3G, anti-sitio de N, ideal
...

```

PROGRAMA FONTE:

```

PROGRAM AV
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER (MAXNBF=9999, NPONTOS=300)
CHARACTER*80 TITULO
CHARACTER*15 FILE5, FILE6, FILE7, FILE8, FILE9
DIMENSION AOE(MAXNBF), BOE(MAXNBF)
DIMENSION E(NPONTOS), DEST(NPONTOS)
DATA PI/3.1415926535898/
DATA AUeV/27.2116/
DATA AVref, DX /-15.0, 3.0/
C *****
C MAXNBF: numero maximo de funcoes base (PARAMETER)
C NPONTOS: numero de pontos do FIT (PARAMETER)
C
C DATA ==> PI = 3.14
C DATA ==> AUeV: fator de conversao de AU para eV
C DATA ==> AVref: auto-valor ref. do calculo da media [AU]
C DATA ==> DX: do calculo da media dos mais profundos [AU]
C
C NEND: numero de calculos (step) que serao analisados
C MMEDIA: variavel de controle do shift da media dos mais profundos
C     1 = sim  0 = nao
C MHOMO: variavel de controle do shift dos auto-valores em relacao
C     ao HOMOfref: 1 = sim  0 = nao
C MGAPEXP: variavel de controle da normalizacao para o GAPref=3.5eV (EXP)
C     1 = sim  0 = nao
C Emin: energia minima (range) [eV]
C Emax: energia maxima (range) [eV]
C MFIT: variavel de controle do tipo de FIT: Gaussian=0 Lorentz=1
C SIG: dispersao do FIT [eV]
C DELTA: variacao de energia do FIT [eV]
C
C ***** Variaveis do step *****
C NCONTROL: contados do step (Se NCONTROL > NEND ==> termina)
C TITULO: titulo do calculo - step
C VK: valor ficticio no eixo x, deve ser de 10 em 10
C MREF: variavel de controle do step referencia: Ref=1 Relativo=0
C NBF: numero de funcoes base (MO)
C NLIXO: apenas leitura, nao usa
C NAE: numero de eletrons alpha
C NBE: numero de eletrons beta
C AOE: energia dos orbitais alpha (auto-valor) [AU]
C BOE: energia dos orbitais beta (auto-valor) [AU]
C E: energia do FIT [eV] (ordenada)
C DEST: densidade de estados do FIT, normalizada para DESTmax=6.0 (absissa)
C
C ***** Calculo da media dos mais profundos *****

```

```

C  XMIN,XMAX: range dos auto-valores mais profundos (em relacao a AVref) para
C    o calculo da media
C  SOMA: soma dos auto-valores em torno de AVref
C  NSOMA: numero de auto-valores em torno de AVref
C  VMEDIA: valor da media
C  VMEDREF: valor da media referencia
C
C  ***** Calculo do shift da media em relacao a media referencia *****
C  SHIFTMED: shift das medias
C
C  ***** Calculo do shift dos autovalores em relacao ao HOMOfref *****
C  SHIFTHOM: shift em relacao ao HOMOfref
C
C  ***** Calculo do fator de normalizacao do gap *****
C  VHOMO: valor do HOMO
C  VLUMO: valor do LUMO
C  VGAP: valor do GAP da referencia
C  FNORGAP: fator de normalizacao do GAP para GAP=3.5eV (EXP)
C
C  ***** Normalizacao do FIT ==> DESTMAX=6.0 *****
C  DESTMAX: maximo valor de DEST
C  FNORM: fator de normalizacao
C
C  *****
C
C  ***** OPENING THE FILES *****
WRITE(*,*)'INPUT FILENAME ?'
READ(*, '(A)')FILE5
OPEN(5,FILE=FILE5,ACCESS='SEQUENTIAL',STATUS='OLD')
WRITE(*,*)'OUTPUT FILENAME ==> Niveis Ocupados ?'
READ(*, '(A)')FILE6
OPEN(6,FILE=FILE6,ACCESS='SEQUENTIAL',STATUS='UNKNOWN')
WRITE(*,*)'OUTPUT FILENAME ==> Niveis Virtuais ?'
READ(*, '(A)')FILE7
OPEN(7,FILE=FILE7,ACCESS='SEQUENTIAL',STATUS='UNKNOWN')
WRITE(*,*)'RELATORIO FILENAME ?'
READ(*, '(A)')FILE8
OPEN(8,FILE=FILE8,ACCESS='SEQUENTIAL',STATUS='UNKNOWN')
WRITE(*,*)'DENSITY OF STATES - FILENAME ?'
READ(*, '(A)')FILE9
OPEN(9,FILE=FILE9,ACCESS='SEQUENTIAL',STATUS='UNKNOWN')
C
NEND=0
MMEDIA=0
MHOMO=0
MGAPEXP=0
Emin=0.0
Emax=0.0
MFIT=0
SIG=0.0
DELTA=0.0
NCONTROL=0
C
READ(5,*)NEND
IF(NEND.EQ.0)GOTO 200
1 WRITE(*,*)'Fazer o shift da media:  MMEDIA = ?  1=sim  0=nao'
READ(*,*)MMEDIA
IF((MMEDIA.NE.0).AND.(MMEDIA.NE.1))GOTO 1
2 WRITE(*,*)'Fazer o shift da HOMOfref:  MHOMO = ?  1=sim  0=nao'
READ(*,*)MHOMO

```

```

IF((MHOMO.NE.0).AND.(MHOMO.NE.1))GOTO 2
3 WRITE(*,*)'Fazer a norm. de gap(exp):MGAPEXP = ? 1=sim 0=nao '
  READ(*,*)MGAPEXP
  IF((MGAPEXP.NE.0).AND.(MGAPEXP.NE.1))GOTO 3
  WRITE(*,*)'Digite o range [eV]'
  WRITE(*,*)' Emin = ? '
  READ(*,*)Emin
  WRITE(*,*)' Emax = ? '
  READ(*,*)Emax
4 WRITE(*,*)'Tipo de FIT ==> 0 = Gaussian ; 1 = Lorentz ? '
  READ(*,*)MFIT
  IF((MFIT.NE.0).AND.(MFIT.NE.1))GOTO 4
5 WRITE(*,*)'Valor da dispersao ==> sig = ? '
  READ(*,*)SIG
  IF(SIG.EQ.0.0)GOTO 5
  DELTA=(Emax-Emin)/FLOAT(NPONTOS)
  WRITE(8, "(Nend='I3,10X,'MMEDIA='I1,10X,'MHOMO='
  * I1,10X,'MGAPEXP='I1)")NEND,MMEDIA,MHOMO,MGAPEXP
  WRITE(8, "(Emin='F10.5,' eV',10X,'Emax='F10.5,' eV)")Emin,Emax
  IF(MFIT.EQ.0)WRITE(8, "(Gaussian FIT ==> sig = 'F8.6,' eV',10X,
  * 'delta(E) = 'F8.6,' eV)")SIG,DELTA
  IF(MFIT.EQ.1)WRITE(8, "(Lorentz FIT ==> sig = 'F8.6,' eV',10X,
  * 'delta(E) = 'F8.6,' eV)")SIG,DELTA
  WRITE(8,*)
  WRITE(8,*)
C
C ***** Inicio do step *****
100 CONTINUE
  NCONTROL=NCONTROL+1
  IF(NCONTROL.GT.NEND)GOTO 200
C
  DO I=1,MAXNBF
    AOE(I)=0.0
    BOE(I)=0.0
  ENDDO
  DO I=1,NPONTOS
    E(I)=0.0
    DEST(I)=0.0
  ENDDO
C
C ***** LEITURA DO INPUT *****
  READ(5, "(1X,A80)")TITULO
  READ(5,*)VK,MREF
  IF((MREF.NE.0).AND.(MREF.NE.1))GOTO 200
  READ(5, "(2X,I4,21X,I4)")NBF,NLIXO
  READ(5, "(2X,I4,21X,I4)")NAE,NBE
  WRITE(8, "(*****
  *****)")
  WRITE(8, "(1X,A80)")TITULO
  WRITE(8, "(*****
  *****)")
  WRITE(8, "(X = 'I3,18X,'Mref = 'I3)")INT(VK),MREF
  WRITE(8, "(NBF = 'I4,15X,'NAE = 'I4,15X,'NBE = 'I4)")NBF,NAE,
  *NBE
  IF(NAE.EQ.NBE)THEN
    READ(5, "(28X,5F10.5)") (AOE(I),I=1,NAE)
    N=NAE+1
    READ(5, "(28X,5F10.5)") (AOE(I),I=N,NBF)
  ELSE
    READ(5, "(28X,5F10.5)") (AOE(I),I=1,NAE)

```

```

N=NAE+1
READ(5,"(28X,5F10.5)")(AOE(I),I=N,NBF)
READ(5,"(28X,5F10.5)")(BOE(I),I=1,NBE)
N=NBE+1
READ(5,"(28X,5F10.5)")(BOE(I),I=N,NBF)
ENDIF
READ(5,*)
IF(NAE.EQ.NBE)THEN
WRITE(8,"([AU] HOMO = ',F10.6,' AU',10X,'LUMO = ',F10.6,' AU)")
* AOE(NAE),AOE(NAE+1)
ELSE
WRITE(8,"([AU] alpha:HOMO = ',F10.6,' AU',10X,'LUMO = ',F10.6,
* AU)")AOE(NAE),AOE(NAE+1)
WRITE(8,"([AU] beta :HOMO = ',F10.6,' AU',10X,'LUMO = ',F10.6,
* AU)")BOE(NBE),BOE(NBE+1)
ENDIF
C
C ***** CONVERSAO DE [AU] PARA [eV]
DO I=1,NBF
AOE(I)=AOE(I)*AUeV
BOE(I)=BOE(I)*AUeV
ENDDO
IF(NAE.EQ.NBE)THEN
WRITE(8,"([eV] HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,' eV)")
* AOE(NAE),AOE(NAE+1)
ELSE
WRITE(8,"([eV] alpha:HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,
* eV)")AOE(NAE),AOE(NAE+1)
WRITE(8,"([eV] beta :HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,
* eV)")BOE(NBE),BOE(NBE+1)
ENDIF
C
C @@@@@@@@@@@@@@@@@@ MMEDIA=1 @@@@@@@@@@@@@@@@@@
IF(MMEDIA.EQ.0)GOTO 10
WRITE(8,"(----- MMEDIA=1 -----
*-----)")
C ***** Calculo da media dos auto-valores mais profundos *****
VMEDIA=0.0
IF(MREF.EQ.1)VMEDREF=0.0
XMIN=0.0
XMAX=0.0
SOMA=0.0
SOMAA=0.0
SOMAB=0.0
NSOMA=0
NSOMAA=0
NSOMAB=0
XMIN=(AVref-DX)*AUeV
XMAX=(AVref+DX)*AUeV
IF(NAE.EQ.NBE)THEN
DO I=1,NBF
IF((AOE(I).GE.XMIN).AND.(AOE(I).LE.XMAX))THEN
SOMA=SOMA+AOE(I)
NSOMA=NSOMA+1
ENDIF
ENDDO
ELSE
DO I=1,NBF
IF((AOE(I).GE.XMIN).AND.(AOE(I).LE.XMAX))THEN
SOMAA=SOMAA+AOE(I)

```

```

    NSOMAA=NSOMAA+1
  ENDIF
ENDDO
DO I=1,NBF
  IF((BOE(I).GE.XMIN).AND.(BOE(I).LE.XMAX))THEN
    SOMAB=SOMAB+BOE(I)
    NSOMAB=NSOMAB+1
  ENDIF
ENDDO
SOMA=SOMAA+SOMAB
NSOMA=NSOMAA+NSOMAB
ENDIF
VMEDIA=SOMA/FLOAT(NSOMA)
IF(MREF.EQ.1)VMEDREF=VMEDIA
WRITE(8,("MEDIAref = ',F11.6,' eV"))VMEDREF
WRITE(8,("SOMA =',F14.6,' eV',6X,'NSOMA=',I3,6X,'MEDIA=',F11.6
*, ' eV'))SOMA,NSOMA,VMEDIA
C ***** Calculo do shift da media em relacao a media referencia *****
SHIFTMED=0.0
SHIFTMED=VMEDREF-VMEDIA
WRITE(8,("SHIFT-media= ',F9.6,' eV"))SHIFTMED
C ***** SHIFTMED ==> SHIFT da media dos mais profundos em relacao a
C media dos mais profundos da referencia.
DO I=1,NBF
  IF(NAE.EQ.NBE)THEN
    AOE(I)=AOE(I)+SHIFTMED
  ELSE
    AOE(I)=AOE(I)+SHIFTMED
    BOE(I)=BOE(I)+SHIFTMED
  ENDIF
ENDDO
IF(NAE.EQ.NBE)THEN
  WRITE(8,("HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,' eV"))
* AOE(NAE),AOE(NAE+1)
  ELSE
  WRITE(8,("alpha: HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,' eV
* )")AOE(NAE),AOE(NAE+1)
  WRITE(8,("beta : HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,' eV
* )")BOE(NBE),BOE(NBE+1)
  ENDIF
10 CONTINUE
C
C @@@@@@@@@@@@@@@@@@ MHOMO=1 @@@@@@@@@@@@@@@@@@
IF(MHOMO.EQ.0)GOTO 20
WRITE(8,("----- MHOMO=1 -----
*-----"))
C ***** Calculo do shift dos autovalores em relacao ao HOMOfref *****
IF(MREF.EQ.1)THEN
  SHIFTHOM=0.0
  IF(NAE.EQ.NBE)THEN
    SHIFTHOM=-AOE(NAE)
  ELSE
    IF(AOE(NAE).GT.BOE(NBE))THEN
      SHIFTHOM=-AOE(NAE)
    ELSE
      SHIFTHOM=-BOE(NBE)
    ENDIF
  ENDIF
ENDIF
WRITE(8,("SHIFT-HOMO = ',F10.6,' eV"))SHIFTHOM

```



```

C ***** SHIFTHOM ==> SHIFT dos niveis em relacao ao HOMO da referencia
C      Resultado: HOMOref=0.0 eV
DO I=1,NBF
  IF(NAE.EQ.NBE)THEN
    AOE(I)=AOE(I)+SHIFTHOM
  ELSE
    AOE(I)=AOE(I)+SHIFTHOM
    BOE(I)=BOE(I)+SHIFTHOM
  ENDIF
ENDDO
IF(NAE.EQ.NBE)THEN
  WRITE(8,("(HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,' eV')")
* AOE(NAE),AOE(NAE+1)
  ELSE
  WRJTE(8,("(alpha: HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,' eV'
* )")AOE(NAE),AOE(NAE+1)
  WRITE(8,("(beta : HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,' eV'
* )")BOE(NBE),BOE(NBE+1)
  ENDIF
20 CONTINUE
C
C @@@@@@@@@@@@@@@@@@ MGAPEXP=1 @@@@@@@@@@@@@@@@@@
IF(MGAPEXP.EQ.0)GOTO 30
WRITE(8,("(----- MGAPEXP=1 -----
*-----)")")
C ***** Calculo do fator de normalizacao do gap *****
IF(MREF.EQ.1)THEN
  VHOMO=0.0
  VLUMO=0.0
  VGAP=0.0
  FNORGAP=0.0
  IF(NAE.EQ.NBE)THEN
    VHOMO=AOE(NAE)
    VLUMO=AOE(NAE+1)
  ELSE
    IF(AOE(NAE).GE.BOE(NBE))THEN
      VHOMO=AOE(NAE)
    ELSE
      VHOMO=BOE(NBE)
    ENDIF
    IF(AOE(NAE+1).LE.BOE(NBE+1))THEN
      VLUMO=AOE(NAE+1)
    ELSE
      VLUMO=BOE(NBE+1)
    ENDIF
  ENDIF
  VGAP=VLUMO-VHOMO
  FNORGAP=3.5/VGAP
  WRITE(8,("(HOMOref = ',F10.6,' eV',6X,'LUMOref = ',F10.6,
* ' eV',6X,'GAP = ',F10.6,' eV')")VHOMO,VLUMO,VGAP
  ENDIF
  WRITE(8,("(Fator de normalizacao do GAP ==> FNORGAP = ',
* F10.8)")FNORGAP
C ***** Normalizacao do GAP para GAPexp *****
DO I=1,NBF
  IF(NAE.EQ.NBE)THEN
    AOE(I)=AOE(I)*FNORGAP
  ELSE
    AOE(I)=AOE(I)*FNORGAP
    BOE(I)=BOE(I)*FNORGAP

```

```

ENDIF
ENDDO
IF(NAE.EQ.NBE)THEN
WRITE(8,("(HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,' eV)"))
* AOE(NAE),AOE(NAE+1)
ELSE
WRITE(8,("(alpha: HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,' eV
* )")AOE(NAE),AOE(NAE+1)
WRITE(8,("(beta : HOMO = ',F10.6,' eV',10X,'LUMO = ',F10.6,' eV
* )")BOE(NBE),BOE(NBE+1)
ENDIF
30 CONTINUE
C
C ***** IO dos auto-valores ocup. e virt. *****
WRITE(6,("(1X,A80)")TITULO)
WRITE(7,("(1X,A80)")TITULO)
IF(NAE.EQ.NBE)THEN
DO I=1,NBF
IF(I.LE.NAE)THEN
IF((AOE(I).GE.Emin).AND.(AOE(I).LE.Emax))
* WRITE(6,("(F10.6,2X,F10.6,2X,I4,2X,' O ')")VK,AOE(I),I)
ELSE
IF((AOE(I).GE.Emin).AND.(AOE(I).LE.Emax))
* WRITE(7,("(F10.6,2X,F10.6,2X,I4,2X,' V ')")VK,AOE(I),I)
ENDIF
ENDDO
ELSE
DO I=1,NBF
IF(I.LE.NAE)THEN
IF((AOE(I).GE.Emin).AND.(AOE(I).LE.Emax))
* WRITE(6,("(F10.6,2X,F10.6,2X,I4,2X,' AO ')")VK,AOE(I),I)
ELSE
IF((AOE(I).GE.Emin).AND.(AOE(I).LE.Emax))
* WRITE(7,("(F10.6,2X,F10.6,2X,I4,2X,' AV ')")VK,AOE(I),I)
ENDIF
ENDDO
DO I=1,NBF
IF(I.LE.NBE)THEN
IF((BOE(I).GE.Emin).AND.(BOE(I).LE.Emax))
* WRITE(6,("(F10.6,2X,F10.6,2X,I4,2X,' BO ')")VK,BOE(I),I)
ELSE
IF((BOE(I).GE.Emin).AND.(BOE(I).LE.Emax))
* WRITE(7,("(F10.6,2X,F10.6,2X,I4,2X,' BV ')")VK,BOE(I),I)
ENDIF
ENDDO
ENDIF
C
C ***** Calculo do FIT (densidade de estados) *****
DO I=1,NPONTOS
DEST(I)=0.0
E(I)=EMIN+I*DELTA
ENDDO
C
IF(NAE.EQ.NBE)THEN
IF(MFIT.EQ.0)THEN
DO I=1,NPONTOS
DO J=1,NBF
X=(AOE(J)-E(I))*(E(I)-AOE(J))/(2.0*SIG*SIG)
DEST(I)=DEST(I)+EXP(X)/(SIG*SQRT(2.0*PI))
ENDDO

```

```

ENDDO
ELSE
DO I=1, NPONTOS
DO J=1, NBF
X=(E(I)-AOE(J))*(E(I)-AOE(J))+SIG*SIG
DEST(I)=DEST(I)+SIG/(PI*X)
ENDDO
ENDDO
ENDIF
ELSE
IF(MFIT.EQ.0)THEN
DO I=1, NPONTOS
DO J=1, NBF
X=(AOE(J)-E(I))*(E(I)-AOE(J))/(2.0*SIG*SIG)
DEST(I)=DEST(I)+EXP(X)/(SIG*SQRT(2.0*PI))
X=(BOE(J)-E(I))*(E(I)-BOE(J))/(2.0*SIG*SIG)
DEST(I)=DEST(I)+EXP(X)/(SIG*SQRT(2.0*PI))
ENDDO
ENDDO
ELSE
DO I=1, NPONTOS
DO J=1, NBF
X=(E(I)-AOE(J))*(E(I)-AOE(J))+SIG*SIG
DEST(I)=DEST(I)+SIG/(PI*X)
X=(E(I)-BOE(J))*(E(I)-BOE(J))+SIG*SIG
DEST(I)=DEST(I)+SIG/(PI*X)
ENDDO
ENDDO
ENDIF
ENDIF
C
C ***** Normalizacao do FIT *****
DESTMAX=0.0
FNORM=0.0
DO I=1, NPONTOS
IF(DEST(I).GT.DESTMAX)DESTMAX=DEST(I)
ENDDO
FNORM=6.0/DESTMAX
DO I=1, NPONTOS
DEST(I)=VK+2.0+DEST(I)*FNORM
ENDDO
WRITE(8, ("Valor maximo da densidade de estados ==> DESTMAX = '
* ,F10.6)")DESTMAX
WRITE(8, ("Fator de normalizacao da densidade ==> FNORM = '
* ,F10.6)")FNORM
C
C ***** IO do resultado do FIT *****
WRITE(9, "(1X,A80)")TITULO
DO I=1, NPONTOS
WRITE(9, "(2F18.8)")DEST(I),E(I)
ENDDO
C
C ***** Fim do step *****
WRITE(8, *)
WRITE(8, *)
GOTO 100
200 CONTINUE
C
C ***** Termino do programa *****
CLOSE(5)

```

CLOSE(6)
CLOSE(7)
CLOSE(8)
CLOSE(9)
STOP
END

Apêndice A3

Programa MO.F

No método Hartree Fock, os orbitais moleculares são escrito como uma combinação linear de orbitais atômicos. Para interpretar os resultados de um cálculo de estrutura eletrônica, precisamos dos coeficiente da combinação linear (autovetores). Por exemplo, pode-se estar interessado em saber quais são os átomo e orbitais atômico envolvidos no orbital molecular HOMO, ou para um átomo específico, para quais orbitais moleculares seus orbitais atômicos contribuem. A versão código Gaussian 92 fornece todos os coeficientes da combinação linear (autovetores). (basta usar a "keyword" Pop=Reg.) Já a versão código Gaussian 94 fornece somente os seguintes cinco últimos orbitais moleculares ocupados e os cinco primeiros orbitais moleculares desocupados.

A versão do Gaussian disponível no CENAPAD é a 94, onde foram realizados nossos cálculos. Desta forma tivemos que desenvolver uma rotina para ter acesso aos autovetores, programa MO.F.

INPUT

Colocar a "keyword" **FChk=MO** no input do Gaussian e executar. Quando a execução terminar, será gerado um arquivo de nome **Test.FChk** no diretório corrente. Este arquivo é formatado e contém todos os coeficientes da combinação linear, mas de uma forma não acessível diretamente; nosso programa os torna acessíveis. Deve-se renomeá-lo devido ao fato de que um próximo cálculo será gravado sobre o anterior (sugestão: mv Test.FChk exemplo.mo). O arquivo exemplo.mo (Test.FChk) é o input para nosso programa.

Arquivo: exemplo.mo

GaN (111): 1X1, STO-3G, sem def, ideal

SP	RHF	STO-3G	
Number of atoms	I		6
Charge	I		0
Multiplicity	I		1
Number of electrons	I		114
Number of alpha electrons	I		57


```

Number of beta electrons      I      57
Number of basis functions    I      69
Virial Ratio                 R  2.002967125250871E+00
SCF Energy                   R  -5.863563864486551E+03
Total Energy                 R  -5.863563864486551E+03
RMS Density                  R  4.377968730048215E-09
Atomic numbers               I N=    6
   31   31   31   7   7   7
Nuclear charges              R N=    6
  3.10000000E+01  3.10000000E+01  3.10000000E+01  7.00000000E+00  7.00000000E+00
  7.00000000E+00
Current cartesian coordinates R N=   18
  8.37675615E-09  3.49203549E+00  2.27430190E-01 -3.02419145E+00 -1.74601774E+00
  2.27430190E-01  3.02419144E+00 -1.74601775E+00  2.27430190E-01 -3.02419142E+00
...
Alpha Orbital Energies      R N=   69
-3.74814119E+02 -3.74814119E+02 -3.74814113E+02 -4.68813666E+01 -4.68813666E+01
-4.68807278E+01 -4.21052388E+01 -4.21052231E+01 -4.21052231E+01 -4.20990259E+01
-4.20990259E+01 -4.20990056E+01 -4.20945119E+01 -4.20945119E+01 -4.20944686E+01
...
Alpha MO coefficients       R N=  4761
  8.11234958E-01  1.30618505E-02  0.00000000E+00  6.42080755E-06  4.12480539E-06
 -1.54548119E-03  0.00000000E+00  9.07670706E-06 -3.40530431E-06 -1.04807595E-06
  0.00000000E+00 -3.91436508E-07  5.86856230E-07  0.00000000E+00  2.97897960E-04
  0.00000000E+00 -6.43349050E-05  1.92770120E-05 -4.05617202E-01 -6.53092081E-03
 -3.11324452E-06  1.02850333E-06 -2.06240122E-06  7.72740069E-04 -2.72660691E-06
...

```

EXECUÇÃO

mo < exemplo.mo > exemplo.c <Enter>

OUTPUT

Arquivo: exemplo.c

```

GaN (111): 1X1, STO-3G, sem def, ideal      (Titulo)
BASI SET = STO-3G
NUMERO DE ATOMOS      = 6
NUMERO DE ELETROS ALPHA = 57
NUMERO DE ELETROS BETA = 57
NUMERO DE FUNCOES BASE = 69

```

MO COEFICIENTES (orbital molecular MO em função dos orbitais atômicos AO)

```

MO= 1 ==>  1Ga 1S = .81  2Ga 1S = -.41  3Ga 1S = -.41
MO= 2 ==>  2Ga 1S = .70  3Ga 1S = -.70
MO= 3 ==>  2Ga 1S = .57  3Ga 1S = .57  1Ga 1S = .57
MO= 4 ==>  1Ga 2S = .87  2Ga 2S = -.43  3Ga 2S = -.43  1Ga 1S = -.36
           3Ga 1S = .18  2Ga 1S = .18
MO= 5 ==>  2Ga 2S = .75  3Ga 2S = -.75  3Ga 1S = .31  2Ga 1S = -.31
MO= 6 ==>  1Ga 2S = .61  2Ga 2S = .61  3Ga 2S = .61  1Ga 1S = -.25
           3Ga 1S = -.25  2Ga 1S = -.25
...
MO= 69 ==>  6 N 2PX= .71  3Ga 4PX= .54  2Ga 4PX= .54  2Ga 4S = -.51
           3Ga 4S = .51  1Ga 4PX= .49  5 N 2PY= .39  4 N 2PY= -.39
           3Ga 4PZ= .33  2Ga 4PZ= -.33  3Ga 3PX= -.11  2Ga 3PX= -.11
           5 N 2PZ= -.11  4 N 2PZ= .11

```

ORBITAIS ATOMICOS - AO (orbital atômico (AO) em função dos orbitais moleculares MO)

```

1Ga 1S ==>  1= .81  3= .57  4= -.36  6= -.25  19= .13
Ga 2S ==>   4= .87  6= .61  19= -.37  21= -.26

```

Ga 2PX =>	9= .81	7= .57	24= -.29	22= -.21	
Ga 2PY =>	13= .73	15= .52	10= .34	12= .24	26= -.23
	29= .19	30= -.15	27= -.15		
Ga 2PZ =>	10= .73	12= .52	13= -.34	15= -.24	29= -.23
	26= -.19	27= -.15	30= .15		
Ga 3S =>	19= .86	21= .61			
Ga 3PX =>	24= .85	22= .60	66= -.15	67= -.13	
Ga 3PY =>	26= .65	29= -.55	30= .43	27= .42	61= -.14
	68= .11	65= .10			
Ga 3PZ =>	29= .65	26= .55	27= .43	30= -.42	61= -.15
	56= .11				
Ga3D0 =>	44= .48	40= .42	51= -.40	46= -.34	41= .28
	48= -.23	50= -.23	58= -.18	59= .15	54= -.14
	37= .12	53= .10			
Ga3D+1 =>	34= .62	36= .55	42= .45	47= .22	38= .16
	39= -.13	49= -.13			
Ga3D-1 =>	43= .57	44= .54	46= .51	41= -.32	
Ga3D+2 =>	51= .57	50= .38	44= .37	40= .31	58= .25
	46= -.24	59= -.21	61= .17	53= -.15	54= .14
	56= .14	41= .14			
Ga3D-2 =>	38= .69	39= .55	42= -.34	55= -.15	36= .15
	34= .14	47= -.12			
Ga 4S =>	68= .59	35= -.36	56= .34	46= .32	65= .30
	59= -.29	50= -.28	58= .28	64= -.26	48= -.26
	37= .26	41= .24	53= -.22	51= -.21	31= .13
	32= -.11	63= .10	40= -.10		
Ga 4PX =>	66= .70	67= .66	69= .49	49= .31	62= .28□
	57= -.23	55= -.19	42= -.13	60= -.13	
Ga 4PY =>	68= -.56	61= .54	65= -.46	64= .37	58= .30
	59= -.30	51= -.25	50= -.20	63= -.16	48= .12
Ga 4PZ =>	61= .61	56= -.39	68= .38	64= -.37	63= -.32
	59= .32	53= .29	58= .19	65= .12	
2Ga 1S =>	2= .70	3= .57	1= -.41	5= -.31	6= -.25
	4= .18	20= .11			
Ga 2S =>	5= .75	6= .61	4= -.43	20= -.32	21= -.26
	19= .18				
...					
4 N 1S =>	18= .70	16= .57	17= -.41	33= -.17	31= -.13
N 2S =>	33= .64	66= -.52	31= .48	64= .41	32= -.37
	48= .31	65= -.30	55= .18	57= .17	62= -.16
	40= .14	58= -.13	54= .11	56= -.10	
N 2PX =>	55= .54	68= .39	64= -.36	48= .26	67= .25
	60= -.22	53= -.21	54= .19	66= .19	49= -.19
	51= -.17	56= .15	57= -.15	35= .14	41= -.13
	40= .12	50= -.12	46= -.11	65= .11	52= -.10
N 2PY =>	68= -.49	67= -.44	69= -.39	49= .32	54= .32
	59= .26	64= -.21	55= .19	35= -.19	37= .18
	52= -.17	48= .15	57= -.15	34= .14	42= -.13
	53= -.12	39= -.11	47= -.11	66= .11	61= -.11
N 2PZ =>	63= .50	60= .44	66= .40	57= .37	59= -.25
	53= .24	65= .23	56= -.21	58= .15	55= .12
	69= .11				
...					

Neste exemplo, $MO=1 \Rightarrow 1Ga\ 1S = .81\ 2Ga\ 1S = -.41\ 3Ga\ 1S = -.41$; significa que o orbital molecular 1, tem como contribuição os orbitais atômicos: 1S do átomo Ga 1, 1S do Ga 2, 1S do Ga 3, com os coeficientes 0.81, -0.41 e -0.41, respectivamente.

$1Ga\ 1S \Rightarrow 1 = .81\ 3 = .57\ 4 = -.36\ 6 = -.25\ 19 = .13$; significa que o orbital atômico 1S do

átomo Ga 1 contribui para os orbitais moleculares 1, 3, 4, 6 e 19, com os coeficientes 0.81, 0.57, -0.36, -0.25 e 0.13, respectivamente.

O programa ordena os orbitais MO e AO de forma decrescente do módulo dos coeficientes, facilitando a análise das contribuições. Está implementado para com trabalhar os átomos de gálio, nitrogênio e hidrogênio, funções base STO-3G e LanL2mb. Com algumas modificações pode-se acrescentar outros átomos e outras funções base.

PROGRAMA FONTE

```
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
```

```
C
```

```
PARAMETER (MAXNBF=3000, MAXATO=500, NRES=150)
```

```
PARAMETER (CRIT=0.1)
```

```
C
```

```
CHARACTER*80 TITULO
```

```
CHARACTER*44 LINE
```

```
CHARACTER*8 BASI
```

```
CHARACTER*6 HSN(1),NSN(5),AGASN(18),BGASN(4)
```

```
DIMENSION NA(MAXATO),AMOAO(MAXNBF,MAXNBF),BMOAO(MAXNBF,MAXNBF)
```

```
CHARACTER*6 SN(NRES)
```

```
REAL AO(NRES),MO(NRES)
```

```
INTEGER REF(NRES)
```

```
COMMON /O1/ AO,SN,NAO
```

```
COMMON /O2/ MO,NMO
```

```
COMMON /O3/ REF
```

```
C
```

```
DO I=1,MAXATO
```

```
NA(I)=0
```

```
ENDDO
```

```
DO I=1,MAXNBF
```

```
DO J=1,MAXNBF
```

```
AMOAO(I,J)=0.0
```

```
BMOAO(I,J)=0.0
```

```
ENDDO
```

```
ENDDO
```

```
DO I=1,NRES
```

```
AO(I)=0.0
```

```
MO(I)=0.0
```

```
REF(I)=0
```

```
ENDDO
```

```
NATOM=0
```

```
NAE=0
```

```
NBE=0
```

```
NBF=0
```

```
C
```

```
HSN(1)=" H 1S " ! orbital atomico do hidrogenio, base STO-3G e LanL2mb
```

```
C
```

```
NSN(1)=" N 1S " ! orbitais atomicos do nitrogenio, base STO-3G e LanL2mb
```

```
NSN(2)=" N 2S "
```

```
NSN(3)=" N 2PX"
```

```
NSN(4)=" N 2PY"
```

```
NSN(5)=" N 2PZ"
```

```
C
```

```
AGASN(1)="Ga 1S " ! orbitais atomicos do galio, base STO-3G
```

```
AGASN(2)="Ga 2S "
```

```
AGASN(3)="Ga 2PX"
```

```
AGASN(4)="Ga 2PY"
```

```

AGASN(5)="Ga 2PZ"
AGASN(6)="Ga 3S "
AGASN(7)="Ga 3PX"
AGASN(8)="Ga 3PY"
AGASN(9)="Ga 3PZ"
AGASN(10)="Ga3D0 "
AGASN(11)="Ga3D+1"
AGASN(12)="Ga3D-1"
AGASN(13)="Ga3D+2"
AGASN(14)="Ga3D-2"
AGASN(15)="Ga 4S "
AGASN(16)="Ga 4PX"
AGASN(17)="Ga 4PY"
AGASN(18)="Ga 4PZ"

```

```

C
BGASN(1)="Ga 4S "      ! orbital atomico do galio, base LanL2mb
BGASN(2)="Ga 4PX"
BGASN(3)="Ga 4PY"
BGASN(4)="GA 4PZ"

```

```

C
READ(5, "(A80)")TITULO
READ(5, "(39X,A8)")BASI
READ(5, "(57X,I4)")NATOM
READ(5, "(A44)")LINE
READ(5, "(A44)")LINE
READ(5, "(A44)")LINE
READ(5, "(57X,I4)")NAE
READ(5, "(57X,I4)")NBE
READ(5, "(57X,I4)")NBF
10 READ(5, "(A44)")LINE
IF(LINE.EQ."Atomic numbers           I")THEN
  READ(5,*)(NA(I),I=1,NATOM)
ENDIF
IF(LINE.EQ."Alpha MO coefficients     R")THEN
  READ(5,*)((AMOAO(LJ),J=1,NBF),I=1,NBF)
  IF(NAE.EQ.NBE)GOTO 20
ENDIF
IF(LINE.EQ."Beta MO coefficients      R")THEN
  READ(5,*)((BMOAO(LJ),J=1,NBF),I=1,NBF)
  GOTO 20
ENDIF
GOTO 10
20 CONTINUE

```

```

C
WRITE(6, "(1X,A80)")TITULO
WRITE(6, "( ' BASI SET = ',A8)")BASI
WRITE(6, "( ' NUMERO DE ATOMOS      = ',I4)")NATOM
WRITE(6, "( ' NUMERO DE ELETROS ALPHA = ',I4)")NAE
WRITE(6, "( ' NUMERO DE ELETROS BETA = ',I4)")NBE
WRITE(6, "( ' NUMERO DE FUNCOES BASE = ',I4)")NBF
WRITE(6, *)

```

```

C
C WRITE(6,*)'ATOMO NUM.ATOM. '
C DO I=1,NATOM
C WRITE(6, "(1X,I4,7X,I2)")I,NA(I)
C ENDDO
C WRITE(6,*)
C
C
C

```

```

C ***** Procura por MO !!! *****
C
IF(NAE.EQ.NBE)THEN      ! MO ou ALPHA MO
WRITE(6,*)'MO COEFICIENTES  '
ELSE
WRITE(6,*)'ALPHA MO COEFICIENTES  '
ENDIF
DO I=1,NBF              ! varredura dos MOs
WRITE(6, '( MO=',I4,' ==>',S)')I
J=0
IAO=0
DO K=1,NATOM           ! varredura dos atomos
C
IF(NA(K).EQ.1)THEN     ! se atomo(k) = H
NUMSN=1
DO ISN=1,NUMSN        ! varredura dos subniveis
J=J+1
IF(ABS(AMOA(L,J)).GE.CRIT)THEN
IAO=IAO+1
REF(IAO)=K
SN(IAO)=HSN(ISN)
AO(IAO)=AMOA(L,J)
ENDIF ! IF(ABS(AMOA(L,J)).GE.CRIT)
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.1)
C
IF(NA(K).EQ.7)THEN     ! se atomo(k) = N
NUMSN=5
DO ISN=1,NUMSN        ! varredura dos subniveis
J=J+1
IF(ABS(AMOA(L,J)).GE.CRIT)THEN
IAO=IAO+1
REF(IAO)=K
SN(IAO)=NSN(ISN)
AO(IAO)=AMOA(L,J)
ENDIF ! IF(ABS(AMOA(L,J)).GE.CRIT)
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.7)
C
IF(NA(K).EQ.31)THEN    ! se atomo(k) = Ga
IF(BASIEQ." STO-3G ")NUMSN=18 ! se basi = STO-3G
IF(BASIEQ." LANL2MB")NUMSN=4 ! se basi = LANL2MB
DO ISN=1,NUMSN        ! varredura dos subniveis
J=J+1
IF(ABS(AMOA(L,J)).GE.CRIT)THEN
IAO=IAO+1
REF(IAO)=K
IF(BASIEQ." STO-3G ")SN(IAO)=AGASN(ISN) ! se basi = STO-3G
IF(BASIEQ." LANL2MB")SN(IAO)=BGASN(ISN) ! se basi = LANL2MB
AO(IAO)=AMOA(L,J)
ENDIF ! IF(ABS(AMOA(L,J)).GE.CRIT)
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.31)
C
ENDDO ! DO K=1,NATOM (fim da varredura dos atomos)
NAO=IAO ! numero de AO
C
CALL ORDENAO
C
ENDDO ! DO I=1,NBF (fim varredura dos MOs)

```



```

C
C
C
IF(NAE.NE.NBE)THEN          ! BETA MO
WRITE(6,*)
WRITE(6,*)'BETA MO COEFICIENTES '
DO I=1,NBF                    ! varredura dos MOs Beta
WRITE(6,(' MO-',I4,' ==>,$'))I
J=0
IAO=0
DO K=1,NATOM                  ! varredura dos atomos
C
IF(NA(K).EQ.1)THEN           ! se atomo(K) = H
NUMSN=1
DO ISN=1,NUMSN               ! varredura dos subniveis
J=J+1
IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)THEN
IAO=IAO+1
REF(IAO)=K
SN(IAO)=HSN(ISN)
AO(IAO)=BMOAO(I,J)
ENDIF ! IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.1)
C
IF(NA(K).EQ.7)THEN           ! se atomo(K) = N
NUMSN=5
DO ISN=1,NUMSN               ! varredura dos subniveis
J=J+1
IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)THEN
IAO=IAO+1
REF(IAO)=K
SN(IAO)=NSN(ISN)
AO(IAO)=BMOAO(I,J)
ENDIF ! IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.7)
C
IF(NA(K).EQ.31)THEN          ! se atomo(K) = Ga
IF(BAS1.EQ." STO-3G ")NUMSN=18 ! se basi = STO-3G
IF(BAS1.EQ." LANL2MB")NUMSN=4 ! se basi = LANL2MB
DO ISN=1,NUMSN               ! varredura dos subniveis
J=J+1
IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)THEN
IAO=IAO+1
REF(IAO)=K
IF(BAS1.EQ." STO-3G ")SN(IAO)=AGASN(ISN) ! se basi = STO-3G
IF(BAS1.EQ." LANL2MB")SN(IAO)=BGASN(ISN) ! se basi = LANL2MB
AO(IAO)=BMOAO(I,J)
ENDIF ! IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.31)
C
ENDDO ! DO K=1,NATOM (fim da varredura dos atomos)
NAO=IAO ! numero de AO
C
CALL ORDENAO
C
ENDDO ! DO I=1,NBF (fim varredura dos MOs Beta)
C

```

```

ENDIF ! IF(NAE.EQ.NBE) ==> BETA MO
WRITE(6,*)
WRITE(6,*)
C
C
C
C ***** Procura por AO !!! *****
C
IF(NAE.EQ.NBE)THEN ! AO ou ALPHA AO
WRITE(6,*)'ORBITAIS ATOMICOS - AO'
ELSE
WRITE(6,*)'ORBITAIS ATOMICOS - AO ==> ALPHA MO'
ENDIF
J=0 ! contador dos AOs
DO K=1,NATOM ! varredura dos atomos
C
IF(NA(K).EQ.1)THEN ! se atomo(K) = H
NUMSN=1
DO ISN=1,NUMSN ! varredura dos subniveis
J=J+1
IF(ISN.EQ.1)THEN
WRITE(6, '(1X,I3,A6, ' ==> ', $) " )K, HSN(ISN)
ELSE
WRITE(6, '(1X,3X,A6, ' ==> ', $) " )HSN(ISN)
ENDIF
IMO=0
DO I=1,NBF ! varredura dos MOs
IF(ABS(AMOA0(I,J)).GE.CRIT)THEN
IMO=IMO+1
REF(IMO)=I
MO(IMO)=AMOA0(I,J)
ENDIF ! IF(ABS(AMOA0(I,J)).GE.CRIT)
ENDDO ! DO I=1,NBF (fim da varredura dos MOs)
NMO=IMO ! numero de MO
C
CALL ORDENMO
C
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN (fim da varredura dos subniveis)
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.1)
C
C
C
IF(NA(K).EQ.7)THEN ! se atomo(K) = N
NUMSN=5
DO ISN=1,NUMSN ! varredura dos subniveis
J=J+1
IF(ISN.EQ.1)THEN
WRITE(6, '(1X,I3,A6, ' ==> ', $) " )K, NSN(ISN)
ELSE
WRITE(6, '(1X,3X,A6, ' ==> ', $) " )NSN(ISN)
ENDIF
IMO=0
DO I=1,NBF ! varredura dos MOs
IF(ABS(AMOA0(I,J)).GE.CRIT)THEN
IMO=IMO+1
REF(IMO)=I
MO(IMO)=AMOA0(I,J)
ENDIF ! IF(ABS(AMOA0(I,J)).GE.CRIT)
ENDDO ! DO I=1,NBF (fim da varredura dos MOs)
NMO=IMO ! numero de MO

```

```

C
CALL ORDENMO
C
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN (fim da varredura dos subniveis)
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.7)
C
C
C
IF(NA(K).EQ.31)THEN ! se atomo(K) = Ga
IF(BASL.EQ." STO-3G ")NUMSN=18 ! se basi = STO-3G
IF(BASL.EQ." LANL2MB")NUMSN=4 ! se basi = LANL2MB
DO ISN=1,NUMSN ! varredura dos subniveis
J=J+1
IF(ISN.EQ.1)THEN
IF(BASL.EQ." STO-3G ")THEN
WRITE(6, "(1X,I3,A6,' ==>,$")K,AGASN(ISN)
ENDIF
IF(BASL.EQ." LANL2MB")THEN
WRITE(6, "(1X,I3,A6,' ==>,$")K,BGASN(ISN)
ENDIF
ELSE
IF(BASL.EQ." STO-3G ")THEN
WRITE(6, "(1X,3X,A6,' ==>,$")AGASN(ISN)
ENDIF
IF(BASL.EQ." LANL2MB")THEN
WRITE(6, "(1X,3X,A6,' ==>,$")BGASN(ISN)
ENDIF
ENDIF
IMO=0
DO I=1,NBF ! varredura dos MOs
IF(ABS(AMOA(I,J)).GE.CRIT)THEN
IMO=IMO+1
REF(IMO)=I
MO(IMO)=AMOA(I,J)
ENDIF ! IF(ABS(AMOA(I,J)).GE.CRIT)
ENDDO ! DO I=1,NBF (fim da varredura dos MOs)
NMO=IMO ! numero de MO
C
CALL ORDENMO
C
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN (fim da varredura dos subniveis)
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.31)
C
C
C
ENDDO ! DO K=1,NATOM (fim da varredura dos atomos)
C
C
C
IF(NAE.NE.NBE)THEN ! BETA MO
WRITE(6,*)
WRITE(6,*)'ORBITAIS ATOMICOS - AO ==> BETA MO'
J=0 ! contador dos AOs
DO K=1,NATOM ! varredura dos atomos
C
IF(NA(K).EQ.1)THEN ! se atomo(K) = H
NUMSN=1
DO ISN=1,NUMSN ! varredura dos subniveis
J=J+1

```

```

IF(ISN.EQ.1)THEN
  WRITE(6,"(1X,I3,A6,' ==>','$")K,HSN(ISN)
ELSE
  WRITE(6,"(1X,3X,A6,' ==>','$")HSN(ISN)
ENDIF
IMO=0
DO I=1,NBF          ! varredura dos MOs
  IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)THEN
    IMO=IMO+1
    REF(IMO)=I
    MO(IMO)=BMOAO(I,J)
  ENDIF ! IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)
ENDDO ! DO I=1,NBF (fim da varredura dos MOs)
NMO=IMO ! numero de MO

```

C

```
CALL ORDENMO
```

C

```
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN (fim da varredura dos subniveis)
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.1)

```

C

C

C

```

IF(NA(K).EQ.7)THEN          ! se atomo(K) = N
  NUMSN=5
  DO ISN=1,NUMSN          ! varredura dos subniveis
    J=J+1
    IF(ISN.EQ.1)THEN
      WRITE(6,"(1X,I3,A6,' ==>','$")K,NSN(ISN)
    ELSE
      WRITE(6,"(1X,3X,A6,' ==>','$")NSN(ISN)
    ENDIF
    IMO=0
    DO I=1,NBF          ! varredura dos MOs
      IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)THEN
        IMO=IMO+1
        REF(IMO)=I
        MO(IMO)=BMOAO(I,J)
      ENDIF ! IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)
    ENDDO ! DO I=1,NBF (fim da varredura dos MOs)
    NMO=IMO ! numero de MO

```

C

```
CALL ORDENMO
```

C

```
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN (fim da varredura dos subniveis)
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.7)

```

C

C

C

```

IF(NA(K).EQ.31)THEN          ! se atomo(K) = Ga
  IF(BASI.EQ." STO-3G ")NUMSN=18 ! se basi = STO-3G
  IF(BASI.EQ." LANL2MB")NUMSN=4 ! se basi = LANL2MB
  DO ISN=1,NUMSN          ! varredura dos subniveis
    J=J+1
    IF(ISN.EQ.1)THEN
      IF(BASI.EQ." STO-3G ")THEN
        WRITE(6,"(1X,I3,A6,' ==>','$")K,AGASN(ISN)
      ENDIF
      IF(BASI.EQ." LANL2MB")THEN
        WRITE(6,"(1X,I3,A6,' ==>','$")K,BGASN(ISN)
      ENDIF

```

```

ELSE
  IF(BASLEQ." STO-3G ")THEN
    WRITE(6,"(1X,3X,A6,' ==>,$")AGASN(ISN)
  ENDIF
  IF(BASLEQ." LANL2MB")THEN
    WRITE(6,"(1X,3X,A6,' ==>,$")BGASN(ISN)
  ENDIF
ENDIF
IMO=0
DO I=1,NBF          ! varredura dos MOs
  IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)THEN
    IMO=IMO+1
    REF(IMO)=I
    MO(IMO)=BMOAO(I,J)
  ENDIF ! IF(ABS(BMOAO(I,J)).GE.CRIT)
ENDDO ! DO I=1,NBF (fim da varredura dos MOs)
NMO=IMO ! numero de MO
C
CALL ORDENMO
C
ENDDO ! DO ISN=1,NUMSN (fim da varredura dos subniveis)
ENDIF ! IF(NA(K).EQ.31)
C
C
C
ENDDO ! DO K=1,NATOM (fim da varredura dos atomos)
C
C
C
ENDIF ! IF(NAE.EQ.NBE) ==> BETA AO
C
C
C
C
C
***** Fim do Programa *****
C
STOP
END
C
C
C
C
C
SUBROUTINE ORDENAO
C *****
C PARAMETER(NRES=150)
C *****
C IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
C INTEGER REF(NRES)
C REAL AO(NRES)
C CHARACTER*6 SN(NRES),SSN,PSN
C COMMON /O1/ AO,SN,NAO
C COMMON /O3/ REF
C -----
C Ordena decrescente o modulo dos coeficientes
C -----
C
PIAO=0
N4=0
I4=0

```



```

Iinc=0
Ifim=0
ICONT=0
C
DO 10 I=1,NAO
DO 10 J=1,NAO
PAO=AO(I)
SAO=AO(J)
PREF=REF(I)
PSN=SN(I)
PAO=AO(I)
SREF=REF(J)
SSN=SN(J)
SAO=AO(J)
DIF=ABS(PAO)-ABS(SAO)
IF(DIF.LE.0) GO TO 10
AO(I)=SAO
AO(J)=PAO
REF(I)=SREF
SN(I)=SSN
AO(I)=SAO
REF(J)=PREF
SN(J)=PSN
AO(J)=PAO
10 CONTINUE
C
IF(NAO.LE.4)THEN          ! se (NAO.LE.4)
DO IIAO=1,NAO
WRITE(6,"(2X,I3,A6,'=',F5.2,$)")
* REF(IIAO),SN(IIAO),AO(IIAO)
ENDDO ! DO IIAO=1,NAO
WRITE(6,*)
C
ELSE                        ! se (NAO.GT.4)
N4=INT(NAO/4)
N4i=0
N4f=N4-1
DO I4=N4i,N4f
C
IIAO=4*I4+1                ! columna 1
IF(I4.EQ.0)THEN
WRITE(6,"(2X,I3,A6,'=',F5.2,$)")
* REF(IIAO),SN(IIAO),AO(IIAO)
ELSE
WRITE(6,"(1X,11X,2X,I3,A6,'=',F5.2,$)")
* REF(IIAO),SN(IIAO),AO(IIAO)
ENDIF
C
IIAO=4*I4+2                ! columna 2
WRITE(6,"(2X,I3,A6,'=',F5.2,$)")
* REF(IIAO),SN(IIAO),AO(IIAO)
C
IIAO=4*I4+3                ! columna 3
WRITE(6,"(2X,I3,A6,'=',F5.2,$)")
* REF(IIAO),SN(IIAO),AO(IIAO)
C
IIAO=4*I4+4                ! columna 4
WRITE(6,"(2X,I3,A6,'=',F5.2,$)")
* REF(IIAO),SN(IIAO),AO(IIAO)
C

```

```

ENDDO ! DO I4=0,N4
C
IF((NAO-4*N4).NE.0)THEN
  ICONT=4*N4+1
  DO IIAO=ICONT,NAO
    IF(IIAO.EQ.ICONT)THEN
      WRITE(6,"(1X,11X,2X,I3,A6,'=',F5.2,$)")
    * REF(IIAO),SN(IIAO),AO(IIAO)
    ELSE
      WRITE(6,"(2X,I3,A6,'=',F5.2,$)")
    * REF(IIAO),SN(IIAO),AO(IIAO)
    ENDIF
  ENDDO ! DO IIAO=ICONT,NAO
  WRITE(6,*)
  ENDIF ! IF((NAO-4*N4).NE.0) (se tiver resto)
  ENDIF ! IF(NAO.LE.4)THEN... / ELSE.../ENDIF
C -----
RETURN
END
C
C
C
C
SUBROUTINE ORDENMO
C *****
PARAMETER(NRES=150)
C *****
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
INTEGER REF(NRES)
REAL MO(NRES)
COMMON /O2/ MO,NMO
COMMON /O3/ REF
C -----
C Ordena decrescente o modulo dos coeficientes
C -----
IIMO=0
N5=0
I5=0
Iinc=0
Iim=0
ICONT=0
C
DO 10 I=1,NMO
DO 10 J=1,NMO
PMO=MO(I)
SMO=MO(J)
PREF=REF(I)
PMO=MO(I)
SREF=REF(J)
SMO=MO(J)
DIF=ABS(PMO)-ABS(SMO)
IF(DIF.LE.0) GO TO 10
MO(I)=SMO
MO(J)=PMO
REF(I)=SREF
MO(I)=SMO
REF(J)=PREF
MO(J)=PMO
10 CONTINUE
C

```

```

IF(NMO.LE.5)THEN          ! se (NMO.LE.5)
DO IIMO=1,NMO
WRITE(6,"(3X,I4,'=',F5.2,$)")REF(IIMO),MO(IIMO)
ENDDO ! DO IIMO=1,NMO
WRITE(6,*)
ELSE          ! se (NMO.GT.5)
N5=INT(NMO/5)
N5i=0
N5f=N5-1
DO I5=N5i,N5f
C
IIMO=5*I5+1          ! coluna 1
IF(I5.EQ.0)THEN
WRITE(6,"(3X,I4,'=',F5.2,$)")REF(IIMO),MO(IIMO)
ELSE
WRITE(6,"(1X,13X,3X,I4,'=',F5.2,$)")REF(IIMO),MO(IIMO)
ENDIF
C
IIMO=5*I5+2          ! coluna 2
WRITE(6,"(3X,I4,'=',F5.2,$)")REF(IIMO),MO(IIMO)
C
IIMO=5*I5+3          ! coluna 3
WRITE(6,"(3X,I4,'=',F5.2,$)")REF(IIMO),MO(IIMO)
C
IIMO=5*I5+4          ! coluna 4
WRITE(6,"(3X,I4,'=',F5.2,$)")REF(IIMO),MO(IIMO)
C
IIMO=5*I5+5          ! coluna 5
WRITE(6,"(3X,I4,'=',F5.2)")REF(IIMO),MO(IIMO)
C
ENDDO ! DO I5=N5i,N5f
C
IF((NMO-5*N5).NE.0)THEN ! continuacao se tiver resto
ICONT=5*N5+1
DO IIMO=ICONT,NMO
IF(IIMO.EQ.ICONT)THEN
WRITE(6,"(1X,13X,3X,I4,'=',F5.2,$)")REF(IIMO),MO(IIMO)
ELSE
WRITE(6,"(3X,I4,'=',F5.2,$)")REF(IIMO),MO(IIMO)
ENDIF
ENDDO ! DO IIMO=ICONT,NMO
WRITE(6,*)
ENDIF ! IF((NMO-5*N5).NE.0) (se tiver resto)
ENDIF ! IF(NMO.LE.5)THEN... / ELSE... / ENDIF
C -----
RETURN
END

```