



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

**Influência da aproximação de troca e
correlação em simulações *ab initio***

Acadêmico: Rafael da Silva

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Maringá
2015



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

Influência da aproximação de troca e correlação em simulações *ab initio*

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Luiz Fernando Cótica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física

Acadêmico: Rafael da Silva

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Maringá
2015

趙州和尚因僧問
狗子還有佛性也無
州云無

A monk asked Zhaozhou Congshen, a Chinese Zen master, “Has a dog Buddha-nature or not?” Zhaozhou answered, “Wú.”

Resumo

Neste trabalho estudamos as aproximações de Hartree, Hartree-Fock para sistemas físicos envolvendo átomos multieletrônicos. Uma breve introdução à teoria do funcional da densidade é apresentada como também aproximação para os funcionais. O método para se construir os pseudopotenciais é abordado, e neste trabalho optou-se por utilizar o método proposto por Troullier e Martins [1].

A aplicação de toda a teoria apresentada está embutida no código do programa SIESTA e seus subprogramas. Um destes, o Atom, foi usado para gerar e testar os pseudopotenciais dos elementos alumínio, silício e sódio. Com os pseudopotenciais gerados e testados, foram realizadas diversas simulações no SIESTA e os resultados comparados com a literatura.

Palavras chave: teoria do funcional da densidade, pseudopotencial, simulação, SIESTA.

Sumário

Epígrafe	i
Resumo	ii
Introdução	2
1 Hartree-Fock	4
1.1 Aproximação de Hartree	4
1.2 Aproximação de Hartree-Fock	6
2 Aproximação de Born-Oppenheimer	10
2.1 A formulação da aproximação	10
2.1.1 O hamiltoniano eletrônico	11
2.1.2 O hamiltoniano nuclear	12
2.1.3 A aproximação	12
3 Teoria do funcional da densidade (DFT)	14
3.1 Formalismo	14
3.2 Equações de Kohn-Sham	15
3.3 Funcionais	16
3.3.1 Aproximação da densidade local	16
3.3.2 Aproximação do gradiente generalizado	18
4 Pseudopotenciais	20
4.1 Introdução	20
4.2 Definições	21
4.3 O método de Troullier Martins	21
4.3.1 Breve introdução à teoria dos pseudopotenciais	21
4.3.2 O método de Troullier e Martins	25
5 Simulações	28
5.1 Programas	28
5.1.1 Atom	28

5.1.2	SIESTA	28
5.2	Pseudopotenciais	29
5.3	Testes dos pseudopotenciais obtidos no Atom	29
5.4	Simulações utilizando o SIESTA	35
5.4.1	Alumínio	36
5.4.2	Silício	37
5.4.3	Sódio	40
Conclusões e Perspectivas		42
A Unidades atômicas e outras constantes		44
B Teoremas de Hohenberg-Kohn		46
B.1	Definições	46
B.2	Prova do teorema 1	46
B.3	Prova do teorema 2	47
C Como usar o Atom		50
C.1	Sobre o programa	50
C.2	Compilando	50
C.2.1	Configuração do Atom	51
C.3	Arquivo de entrada	52
C.4	Gerando um pseudopotencial	53
C.5	Arquivo de entrada para teste	53
C.6	Realizando testes	56
D Resultados dos testes		60
Referências Bibliográficas		64
Anexo 1		68

Introdução

Uma das primeiras tentativas bem sucedidas em resolver a equação de Schrödinger para um átomo multieletrônico surgiu em 1928, com a teoria proposta pelo pesquisador D. R. Hartree [2], e em 1930 foi consideravelmente melhorada, independentemente, por outros dois pesquisadores, J. C. Slater [3] e V. Fock [4]. Esta ficou conhecida como *aproximação de Hartree-Fock-Slater*.

Apesar de ser uma boa aproximação, raramente ela é usada para o tratamento de sistemas periódicos. Porém é base fundamental para problemas tratados em química quântica, como método CI e multiconfiguracionais. Para sistemas periódicos o que vem sendo empregado nos programas modernos é a *teoria do funcional da densidade* junto com a aproximação de Born-Oppenheimer que permite dividir o problema físico, diminuindo o custo computacional.

O desenvolvimento da teoria do funcional da densidade nos conduz a equações matemática semelhantes às equações de Hartree-Fock-Slater. Porém, apesar da semelhança, os resultados dos cálculos dessa teoria devem ser interpretados à luz desta teoria particular.

Veremos que apesar da teoria do funcional da densidade dizer que a densidade de elétrons do estado fundamental determina todas as propriedades do sistema físico de interesse, ela não é capaz de dar a forma explícita deste funcional. Neste momento entram em ação as aproximações de *troca e correlação*. A partir deste ponto começa o nosso trabalho, ou seja, queremos investigar qual a aproximação do funcional da energia de troca e correlação gera bons pseudopotenciais, para um determinado elemento químico, e como estes influenciam as simulações, restritas ao ambiente do programa SIESTA [5].

Para isto, selecionamos três elementos e através do programa Atom iremos gerar os pseudopotenciais com diferentes aproximações para o funcional da energia de troca e correlação, utilizando somente um conjunto de base de ondas planas proposto por Troullier e Martins [1].

Os elementos escolhidos para realizarmos os testes, foram o alumínio, o silício e o sódio, devido à facilidade na simulação destes.

Este trabalho está dividido em duas partes. Na primeira, capítulos de 1 a 4, faremos uma introdução teórica. No capítulo 1 são abordadas as aproximações de Hartree e Hartree-Fock. No capítulo 2, o assunto aproximação de Born-Oppenheimer é tratado brevemente. No capítulo 3 falamos sobre a teoria do funcional da densidade e na sequência,

[capítulo 4](#), abordamos os pseudopotenciais. Na segunda parte, [capítulo 5](#), realizamos alguns testes e simulações usando a teoria do funcional da densidade através do programa SIESTA. Por fim, são apresentadas algumas discussões, conclusões e perspectivas futuras.

Deixamos em [anexo](#) as entradas dos arquivos que foram utilizados neste trabalho.

Capítulo 1

Hartree-Fock

1.1 Aproximação de Hartree

O intuito da física é o de formular leis que regem os fenômenos e suas aplicações para descobrir novos fenômenos [6]. Poderíamos dizer então que a lei que rege os fenômenos quânticos, no caso não relativístico¹, é baseada na equação de Schrödinger

$$\hat{\mathcal{H}}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (1.1)$$

onde $\hat{\mathcal{H}}$ é o operador hamiltoniano e $|\Psi\rangle$ é o *ket* de estado. Um hamiltoniano genérico pode ser dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + V(q_i, t)$$

sendo m a massa, $-\hbar^2 \nabla_i^2$ o operador que representa o momento e $V(q_i, t)$ é o potencial (onde q é uma coordenada generalizada²) que representa todas interações internas entre todas as partículas, ou a ação de um campo externo.

A Eq. (1.1) descreve toda a dinâmica do sistema quântico, então se quisermos estudar, por exemplo, uma partícula basta conhecer o hamiltoniano e resolver a equação de Schrödinger para o caso particular. Ao estudar os átomos nos deparamos com algumas dificuldades na resolução da Eq. (1.1), pois para um átomo com n elétrons o hamiltoniano, não relativístico, é dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z\mathbf{e}^2}{\mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\mathbf{e}^2}{\mathbf{r}_{ij}} \quad (1.2)$$

em que o segundo termo do lado direito é a energia potencial de atração entre os elétrons

¹A aproximação não relativística é válida para átomos de número atômico baixo ($Z < 30$) para átomos maiores é necessário fazer uma correção relativística.

²Para definir completamente a posição de um sistema com s graus de liberdade são necessárias s variáveis independentes. Essas variáveis são designadas coordenadas generalizadas.

e o núcleo de carga $Z\epsilon$. O terceiro termo do lado direito é a energia potencial para as repulsões entre os elétrons; a restrição $j > i$ é para evitarmos de contar duas vezes a mesma repulsão.

A equação Eq. (1.1) com $\hat{\mathcal{H}}$ dado pela Eq. (1.2) não é separável, pois no hamiltoniano aparecem termos de interação entre os elétrons e, com exceção do átomo de hidrogênio, não se tem uma solução exata [7]. No entanto, podemos utilizar métodos de aproximação que nos fornecem informações quantitativas e qualitativas do átomo em questão.

O método proposto por Hartree [2] nos fornece uma solução aproximada para este problema. Este método consiste em admitirmos a função de onda dos elétrons como sendo o simples produto de várias funções de onda de um elétron

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \psi_1(\mathbf{r}_1), \dots, \psi_n(\mathbf{r}_n), \quad (1.3)$$

que é conhecida como o *produto de Hartree*, que, porém, não satisfaz ao Princípio de Pauli.

Vamos agora encontrar o potencial médio em que o elétron se move. A densidade de carga média em um ponto \mathbf{r}_j devido ao elétron neste ponto é $-\epsilon|\psi(\mathbf{r}_j)|^2$; assim, a partir da lei de Coulomb, um outro elétron em \mathbf{r}_i terá uma energia potencial

$$\int \frac{\epsilon^2}{r_{ij}} |\psi(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r},$$

devida à sua interação com o elétron em \mathbf{r}_j , sendo r_{ij} o mesmo que $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. O elétron em \mathbf{r}_i se moverá, então, em um potencial médio

$$V_i(\mathbf{r}) = \int \frac{\epsilon^2}{r_{ij}} \sum_{i \neq j} |\psi(\mathbf{r}_j)|^2 d\mathbf{r} - \frac{Z\epsilon^2}{r_i}, \quad (1.4)$$

proveniente de todos os outros elétrons e do núcleo. Utilizamos V_i como sendo o potencial para a equação de Schrödinger monoelétrica, no sistema de unidades atômicas ([ver o apêndice A](#)),

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.5)$$

em que após resolvermos esta equação obtemos ϕ_i , que será um orbital melhorado para o i -ésimo elétron. Feito isso, refazemos os cálculos para o elétron seguinte, $i+1$, até o último elétron. Com um conjunto de orbitais melhorados podemos realizar um refinamento em nossa aproximação fazendo novamente os cálculos com este novo conjunto de orbitais. Este processo é repetido até que alcancemos a precisão desejada ou até que não haja diferença entre duas iterações sucessivas. Se o campo final é o mesmo que o campo inicial, o campo será chamado de “auto-consistente” [2]. Os campos final e inicial na verdade são a ultima e a penúltima iteração, respectivamente.

As equações em (1.4) e (1.5) são conhecidas como **equações de Hartree**. Desse

modo é possível configurar uma função de onda para o problema tomando o produto das equações de Hartree para os elétrons individuais. A função resultante revela-se, de fato, uma boa aproximação para uma solução da equação de Schrödinger [8].

Apesar de ser uma boa aproximação o método de Hartree apresenta algumas falhas. Não leva em conta o Princípio de Exclusão de Pauli, do qual resulta que a função de onda total de um sistema de férmions deve ser antissimétrica na troca de coordenadas espaciais e de *spin* para algum par de partículas.

Este também negligencia o fato de que as distribuições dos elétrons não são realmente esféricas, não considera as interações ressonantes entre os elétrons e ainda faz uma aproximação que equivale a negligenciar a energia de polarização [8].

A teoria de Hartree foi modificada, independentemente, por V. Fock e J. C. Slater, e será abordada na próxima seção.

1.2 Aproximação de Hartree-Fock

Os pesquisadores J. C. Slater [3] e V. Fock [4] propuseram, independentemente, melhorias na teoria de Hartree, e mostraremos aqui, de forma simples, como o método da seção anterior foi aprimorado.

Suponha que queremos construir uma função de onda para um problema geral de elétrons em movimento entre núcleos estacionários. Consideraremos então um sistema formado por n partículas idênticas, sendo $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ as funções de onda dos distintos estados estacionários. Seja $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ a função de onda do sistema físico considerado e $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ o conjunto das três coordenadas espaciais e a projeção do *spin* de cada uma das partículas, ou seja, $\xi_i \equiv (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$. Para um sistema formado por *férmions*, a função de onda $\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n)$ será a combinação antissimétrica dos produtos das funções de ondas

$$\psi_1(\xi_1), \psi_2(\xi_2), \dots, \psi_n(\xi_n),$$

tal que elas sejam *ortonormalizadas*,

$$\int d\xi \psi_i(\xi) \psi_j(\xi) \delta_{ij},$$

esta combinação pode ser expressa na forma de um determinante

$$\Psi(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\xi_1) & \psi_1(\xi_2) & \cdots & \psi_1(\xi_n) \\ \psi_2(\xi_1) & \psi_2(\xi_2) & \cdots & \psi_2(\xi_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(\xi_1) & \psi_n(\xi_2) & \cdots & \psi_n(\xi_n) \end{vmatrix}. \quad (1.6)$$

A permutação de duas partículas corresponde aqui à permutação de duas colunas do

determinante, como resultado do qual esse último troca de sinal. Esse determinante para funções antissimétricas é conhecido como **determinante de Slater**.

O Princípio de Pauli impõe que a função de onda seja ímpar para um sistema de elétrons indistinguíveis. O determinante de Slater oferece uma maneira prática de se representar uma função de onda desse tipo. Nele se define um conjunto de *spin-orbitais*, representando a configuração eletrônica do sistema. O conjunto desses *spin-orbitais* recebe o nome de *produto de Hartree* e definirá os elementos diagonais do determinante de Slater. Os demais elementos são então gerados pela repetição dos índices de elétrons ao longo da linha e pela repetição dos *spin-orbitais* nas colunas, e/ou vice-versa. O determinante assim constituído é a mais simples representação aceitável de um sistema atômico. Sabe-se que a expansão completa de um determinante de Slater possui $n!$ termos, todos geráveis a partir de permutações dos índices eletrônicos entre os respectivos *spin-orbitais* [9].

No método de Hartree-Fock, determinamos as funções de onda de uma única partícula usando a Eq. (1.6) como uma função teste para o princípio variacional. O porquê de o princípio variacional é que este fornece uma teoria completa³, porém aproximada, da estrutura eletrônica de um sistema de muitos elétrons. Este princípio afirma que, se temos uma função de onda aproximada contendo parâmetros ou funções arbitrárias esta será a melhor aproximação para a solução da equação de Schrödinger, isto se escolhermos os parâmetros ou as funções de modo que a energia seja estacionária no que diz respeito a pequenas variações dos mesmos [3].

Entretanto, primeiro temos que calcular o valor esperado do operador $\hat{\mathcal{H}}$ no estado descrito pela (1.6). O hamiltoniano mais simples⁴ para o sistema considerado, no sistema de unidades atômicas (veja o apêndice A), pode ser escrito como

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{\mathbf{r}_i} \right] + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{\mathbf{r}_{ij}} \quad (1.7)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^n \int d\xi \psi_i^*(\xi) \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{\mathbf{r}_i} \right] \psi_i(\xi) \\ &+ \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \int d\xi_1 d\xi_2 \psi_i^*(\xi_1) \psi_j^*(\xi_2) \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \psi_i(\xi_1) \psi_j(\xi_2) \\ &- \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \int d\xi_1 d\xi_2 \psi_i^*(\xi_1) \psi_j^*(\xi_2) \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \psi_i(\xi_2) \psi_j(\xi_1). \end{aligned} \quad (1.8)$$

³O princípio variacional além incorporar os efeitos de blindagem nos fornece funções de uma única partícula [10].

⁴Simples no sentido de que não levaremos em conta os efeitos relativístico, às interações dependentes do *spin* e efeitos de natureza magnética.

A Eq. (1.8) inclui os efeitos de troca, e a condição variacional

$$\delta \left[\langle \psi | \hat{\mathcal{H}} | \psi \rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle + \langle \psi_j | \psi_i \rangle) \right] = 0, \quad (1.9)$$

em que $\lambda_{ij} = \lambda_{ji} = \lambda_{ij}^*$ são os *multiplicadores de Lagrange*. Aqui consideramos as variações da forma $\psi_i(\xi) \rightarrow \psi_i(\xi) + \delta\psi_i(\xi)$, preservando as outras funções de onda fixa. Nessas variações, as partes real e imaginária de $\psi_i(\xi)$ podem trocar arbitrariamente. Então, podemos considerar $\delta\psi_i(\xi)$ e $\delta\psi_i^*(\xi)$ como sendo independentes. Variando somente $\psi_i^*(\xi)$, obtemos

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{\mathbf{r}_1} \right] \psi_i(\xi_1) + \left[\sum_{j=1}^n \int d\xi_2 |\psi_j(\xi_2)|^2 \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \right] \psi_i(\xi_1) - \left[\sum_{j=1}^n \int d\xi_2 \psi_j^*(\xi_2) \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \psi_i(\xi_2) \right] \psi_j(\xi_1) = \sum_{j=1}^n \lambda_{ij} \psi_j(\xi_1), \quad (1.10)$$

que são as **equações de Hartree-Fock**⁵. Entretanto, é conveniente encontrar uma representação equivalente usando o fato de que a matriz com elementos λ_{ij} é uma *matriz hermitiana* e real. Por essa razão, é diagonalizável por uma *transformação unitária* U_{ij} . Se ε_i são os autovalores, portanto reais, da matriz λ_{ij} , e definindo

$$\psi_i(\xi) = \sum_{j=1}^n U_{ij} \psi'_j(\xi),$$

vemos que a Eq. (1.10), quando $\psi_i \rightarrow \psi'_i$, se torna

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{\mathbf{r}_1} \right] \psi_i(\xi_1) + \left[\sum_{j=1}^n \int d\xi_2 |\psi_j(\xi_2)|^2 \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \right] \psi_i(\xi_1) - \left[\sum_{j=1}^n \int d\xi_2 \psi_j^*(\xi_2) \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} \psi_i(\xi_2) \right] \psi_j(\xi_1) = \varepsilon_i \psi_i(\xi_1), \quad (1.11)$$

em que as *linhas* (') nas funções de onda foram omitidas. Consequentemente, o potencial médio atuando sobre o i -ésimo elétron consiste em duas partes:

$$V_{en}(\mathbf{r}_1) = -\frac{Z}{\mathbf{r}_1} + \sum_{i \neq j=1}^n \int d\xi_2 |\psi_j(\xi_2)|^2 \frac{1}{\mathbf{r}_{12}}, \quad (1.12)$$

⁵Alguns autores preferem dizer Hartree-Fock-Slater, neste trabalho optamos por escrever Hartree-Fock.

que é o potencial gerado pelo núcleo e os outros elétrons e o potencial de troca

$$V_X(\xi_1, \xi_2) = - \sum_{i \neq j=1}^n \psi_j^*(\xi_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(\xi_2), \quad (1.13)$$

que é *não local* e dependente do *spin*; isto vem da antissimetria da função teste original.

As Eqs. (1.10) e (1.11) coincidem com as *equações originais de Hartree*, exceto pelo termo proveniente das contribuições de troca [11].

As equações de Hartree-Fock fornecem o melhor conjunto de funções de onda para o uso da aproximação auto-consistente para o problema do movimento de elétrons no campo dos núcleos atômicos. A grande diferença entre os métodos de Hartree e Hartree-Fock está no fato de que neste método a correção apropriada da carga para um elétron em x_1 (uma posição) move-se entorno para seguir este elétron, o que não acontece no método de Hartree [12].

Escrever a função de onda com um único determinante de Slater é uma boa aproximação, no entanto, para descrever o sistema molecular a função de onda antissimétrica precisaria ser escrita em termos de um conjunto completo de determinantes [13].

As equações de Hartree-Fock falham ao tentar incluir a correlação eletrônica, isso decorre do fato de termos usado somente um determinante para representarmos a função de onda total [14].

Considerando agora a natureza geral das soluções das equações de Hartree ou Hartree-Fock para um átomo, é uma boa aproximação supor que o potencial de cada elétron é esfericamente simétrico.

Em cálculos modernos para sistemas com muitos átomos raramente usa-se a teoria de Hartree-Fock; no entanto, usa-se o que é chamado de *teoria do funcional da densidade* e algumas aproximações como, por exemplo, *aproximação da densidade local*, *aproximação do gradiente generalizado*, etc. Nessas aproximações, a interação de troca, bem como todas as correções para fazer a aproximação de um elétron, são incorporadas em um “potencial efetivo”, o qual se presume depender somente da densidade de elétrons $\rho(\mathbf{r})$ no ponto \mathbf{r} .

Falaremos desta teoria e das duas aproximações citadas anteriormente nos próximos capítulos.

Capítulo 2

Aproximação de Born-Oppenheimer

Uma observação fundamental na aplicação da mecânica quântica para átomos é que os núcleos atômicos são muito mais pesados do que os elétrons individuais¹. Podemos dividir nosso problema físico em duas partes. Em primeiro lugar, vamos resolver para as posições fixas dos núcleos atômicos, as equações que descrevem o movimento dos elétrons. Para um dado conjunto de elétrons em movimento no campo de um conjunto de núcleos, encontramos a configuração de mais baixa energia dos elétrons. O menor estado de energia é conhecido como o *estado fundamental* dos elétrons, e a divisão dos núcleos e elétrons em problemas matemáticos separados é conhecida como *aproximação de Born-Oppenheimer*. Este método é muito confiável para o estado fundamental; entretanto, não é seguro usá-lo para estados excitados [16].

2.1 A formulação da aproximação

Se supusermos que os núcleos e os elétrons são massas pontuais, e se desprezarmos as interações *spin-órbita* e outras (veja o capítulo 1), então o hamiltoniano molecular, $\hat{\mathcal{H}}_{\text{mol}}$, poderá ser escrito como

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{mol}} = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_{\text{e}}} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} \epsilon^2}{\mathbf{r}_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} \epsilon^2}{\mathbf{r}_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{\epsilon^2}{\mathbf{r}_{ij}}, \quad (2.1)$$

em que m_{e} e m_{α} são a massa do elétron e do núcleo, respectivamente, e os subíndices α e β representam os núcleos enquanto i e j representam os elétrons. O primeiro termo da Eq. (2.1) é o operador de energia cinética dos núcleos e o segundo termo é dos elétrons. O terceiro termo é a energia potencial das repulsões entre os núcleos, sendo $\mathbf{r}_{\alpha\beta}$ a distância entre os núcleos α e β cujos números atômicos são, respectivamente, Z_{α} e Z_{β} . O quarto termo é a energia potencial das interações dos elétrons com os núcleos, sendo $\mathbf{r}_{i\alpha}$ a distância do elétron i ao núcleo α . E, por fim, o último termo representa a energia potencial das

¹A razão entre a massa do próton e a massa do elétron é de 1836,152 672 45 [15].

repulsões entre os elétrons, em que \mathbf{r}_{ij} é a distância entre os elétrons i e j .

2.1.1 O hamiltoniano eletrônico

A massa do próton, logo a massa do núcleo, é muito maior que a massa do elétron, então os elétrons se movem muito mais rapidamente do que os núcleos, e, em boa aproximação, podemos considerar que os núcleos estão fixos enquanto os elétrons se movimentam. Classicamente falando, durante o tempo de um ciclo do movimento dos elétrons, a mudança na configuração nuclear é desprezível [17].

Então, se considerarmos que os núcleos estão fixos, podemos omitir os termos de energia cinética nuclear da Eq. (2.1) para obtemos a equação para o movimento eletrônico

$$(\hat{\mathcal{H}}_e - V_N)\psi_e = U\psi_e, \quad (2.2)$$

em que $\hat{\mathcal{H}}_e$ é um *hamiltoniano puramente eletrônico* tal que

$$\hat{\mathcal{H}}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha \mathbf{e}^2}{\mathbf{r}_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{\mathbf{e}^2}{\mathbf{r}_{ij}}, \quad (2.3)$$

e V_N é o termo de repulsão nuclear, que é dado por

$$V_N = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta \mathbf{e}^2}{\mathbf{r}_{\alpha\beta}}. \quad (2.4)$$

O termo U na Eq. (2.2) é a *energia eletrônica*, que inclui repulsão internuclear.

Há um número infinito de possíveis configurações nucleares, e para cada uma delas podemos resolver a equação de Schrödinger eletrônica (2.2); cada membro deste conjunto corresponde a um estado eletrônico molecular diferente. Desta forma, as funções de onda e as energias dependem parametricamente da configuração nuclear

$$\psi_e = \psi_{e,n}(q_i, q_\alpha) \quad \text{e} \quad U = U_n(q_\alpha),$$

em que q_i e q_α simbolizam, respectivamente, as coordenadas eletrônicas e nucleares, e o subíndice n simboliza os números quânticos eletrônicos.

As variáveis na Eq. (2.2) são as coordenadas eletrônicas. A quantidade V_N é independente dessas coordenadas, e é uma constante para uma dada configuração nuclear. Sabe-se que a omissão de um termo constante, C , no hamiltoniano não afeta as funções de onda, e simplesmente faz com que cada autovalor de energia diminua em C . Portanto, se omitirmos V_N da Eq. (2.2), obteremos

$$\hat{\mathcal{H}}_e \psi_e = E_e \psi_e, \quad (2.5)$$

sendo a energia E_e *puramente eletrônica* que está relacionada com a energia eletrônica

incluindo a repulsão internuclear mediante a expressão:

$$U = E_e + V_N. \quad (2.6)$$

Portanto, podemos omitir a repulsão internuclear da equação de Schrödinger. Desta forma, encontrando E_e para uma configuração particular dos núcleos mediante a resolução da Eq. (2.5), podemos calcular U a partir da Eq. (2.6), onde a constante V_N se obtém facilmente a partir da Eq. (2.4), empregando-se as mesmas posições nucleares que admitimos anteriormente.

2.1.2 O hamiltoniano nuclear

Supondo que resolvemos a equação de Schrödinger eletrônica, vamos considerar agora os movimentos dos núcleos. De acordo com nossa descrição, os elétrons são mais rápidos que os núcleos. Quando os núcleos variam ligeiramente sua configuração, digamos de q'_α para q''_α , os elétrons se ajustam, imediatamente, à variação, passando a função de onda eletrônica de $\psi_e(q_i, q'_\alpha)$ para $\psi_e(q_i, q''_\alpha)$, e a energia eletrônica de $U(q'_\alpha)$ para $U(q''_\alpha)$. Assim, conforme os núcleos se movem, a energia eletrônica varia suavemente segundo uma função dos parâmetros que definem a configuração nuclear, e $U(q_\alpha)$ chega a ser, de fato, a energia potencial para o movimento nuclear.

Os elétrons atuam como se fossem “molas” que conectam os núcleos; conforme muda a distância internuclear, muda a energia armazenada na “mola”. Portanto, a equação de Schrödinger para o movimento nuclear é

$$\hat{\mathcal{H}}_N \psi_N = E \psi_N, \quad (2.7)$$

com

$$\hat{\mathcal{H}}_N = - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 + U(q_{\alpha}). \quad (2.8)$$

As variáveis da equação de Schrödinger nuclear são as coordenadas nucleares, simbolizadas por q_{α} . O autovalor de energia E na Eq. (2.7) é a energia total da molécula, já que o hamiltoniano (2.8) inclui os operadores para as energias nuclear e eletrônica.

2.1.3 A aproximação

Isto que fizemos, separar os movimentos eletrônico e nuclear, é conhecido como **aproximação de Born-Oppenheimer**. O tratamento matemático de Born e Oppenheimer indica que a verdadeira função de onda molecular se aproxima adequadamente mediante a expressão:

$$\psi(q_i, q_{\alpha}) = \psi_e(q_i, q_{\alpha}) \psi_N(q_{\alpha}), \quad (2.9)$$

se $(m_e/m_\alpha)^{1/4} \ll 1$ [17]. Esta aproximação introduz pouco erro para o estado eletrônico fundamental. Para estados eletrônicos excitados, as correções são maiores do que para o estado fundamental [17], porém usualmente são pequenas se comparadas com os erros introduzidos pela aproximação empregada para resolver a equação de Schrödinger eletrônica de moléculas polieletrônicas.

Assim, a aproximação de Bohr-Oppenheimer permite-nos trabalharmos com um hamiltoniano simplificado dado pela Eq.(2.3) [16–18].

Capítulo 3

Teoria do funcional da densidade (DFT)

3.1 Formalismo

O conceito de um funcional da densidade foi a base de alguns dos primeiros modelos aproximativos tais como o *método de Thomas-Fermi* e o *método de Hartree-Fock-Slater*. No entanto, só em 1964, P. Hohenberg e W. Kohn, provaram formalmente que a energia e todas as propriedades eletrônicas do estado fundamental são determinadas exclusivamente pela densidade eletrônica [19]. Deste trabalho podemos enunciar os seguintes teoremas¹:

Teorema de Hohenberg–Kohn 1. *O potencial externo V_{ex} é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$; desde que, por sua vez, V_{ex} fixa $\hat{\mathcal{H}}$ temos que o estado fundamental de muitas partículas é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$.*

Teorema de Hohenberg–Kohn 2. *A densidade de elétrons que minimiza a energia do funcional global é a densidade de elétrons real correspondente à solução completa da equação de Schrödinger.*

O que o primeiro teorema diz é que a densidade de elétrons, $\rho(\mathbf{r})$, na verdade determina exclusivamente o operador hamiltoniano e, portanto, todas as propriedades do sistema. Este teorema indica que existe um mapeamento um-para-um entre a função de onda do estado fundamental e a densidade de elétrons do estado fundamental. Então podemos dizer que a energia do estado fundamental E pode ser expressa como $E[\rho(\mathbf{r})]$.

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn, infelizmente, não nos diz a **forma** da dependência funcional de energia na densidade: ele só prova que tal funcional existe.

A ideia básica por trás da DFT é que a energia de um sistema eletrônico pode ser escrita em termos da densidade de elétrons, ρ . Para um sistema de n elétrons, $\rho(\mathbf{r})$ denota a densidade total de elétrons em um ponto específico \mathbf{r} no espaço.

¹A prova desses teoremas encontra-se no [apêndice B](#).

Um importante passo no desenvolvimento da DFT veio com a derivação de um conjunto de equações de uma única partícula a partir da qual a densidade de elétrons ρ pode ser obtida [16]. Mostraremos isso na próxima seção.

3.2 Equações de Kohn-Sham

O funcional da energia no estado fundamental para um gás de elétrons inhomogêneo e interagente em um potencial externo, $V_{\text{ex}}(\mathbf{r})$, é definido como [19]

$$E[\rho] = \langle \Psi | T + V_{\text{ex}} + U | \Psi \rangle,$$

em que ρ , T , V_{ex} e U são as equações (B.5), (B.2), (B.3) e (B.4) (ver [o apêndice B](#)), respectivamente. Kohn e Sham [20] propõem que escrevamos esta equação da seguinte forma

$$E[\rho] = \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \frac{\rho(\mathbf{r}_i)\rho(\mathbf{r}_j)}{r_{ij}} + G[\rho]. \quad (3.1)$$

Esta expressão é um mínimo para a função de densidade $\rho(\mathbf{r})$ correta com $G[\rho]$ dado por [20]

$$G[\rho] \equiv T_s[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho], \quad (3.2)$$

em que T_s é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e $E_{\text{XC}}[\rho]$ é a definição, dada por Kohn-Sham, para a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$. Para um $\rho(\mathbf{r})$ arbitrário, não é simples escrever uma equação para $E_{\text{XC}}[\rho]$.

No entanto, se considerarmos que $\rho(\mathbf{r})$ varia lentamente, pode-se mostrar que [19]

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r})) \quad (3.3)$$

onde $\varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons uniforme de densidade ρ . A única aproximação consiste em assumir que (3.3) representa adequadamente os efeitos de troca e correlação no sistema considerado.

A partir da propriedade de estacionariedade da Eq. (3.1) obtemos, sujeita à condição

$$\int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.4)$$

a equação

$$\int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) \left\{ \varphi(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + \mu_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r})) \right\} = 0, \quad (3.5)$$

em que

$$\varphi(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (3.6)$$

e

$$\mu_{\text{XC}}(\rho) = \frac{d}{d\rho} (\rho \varepsilon_{\text{XC}}(\rho)) \quad (3.7)$$

é a contribuição da troca e correlação para o potencial químico de um gás uniforme de densidade ρ .

As equações (3.4) e (3.5) são precisamente as mesmas obtidas por Hohenberg-Kohn [19]. Portanto, dados φ e μ , obtém-se $\rho(\mathbf{r})$ que satisfaz essas equações simplesmente resolvendo a equação de Schrödinger de partícula única

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\varphi(\mathbf{r}) + \mu_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r})) \right] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

e definindo

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.9)$$

em que n é o número de elétrons.

As equações (3.6)–(3.9) são as **equações de Kohn-Sham**, e devemos resolvê-las autointerferentemente. Começamos supondo algum $\rho(\mathbf{r})$, construímos $\varphi(\mathbf{r})$ a partir de (3.6) e μ_{XC} a partir de (3.7), e encontramos um novo, e melhor, $\rho(\mathbf{r})$, utilizando (3.8) e (3.9).

3.3 Funcionais

A busca por funcionais para aproximar E_{XC} é de extrema importância; assumindo conjuntos de bases convergentes, os cálculos da teoria do funcional da densidade dependem quase que exclusivamente do funcional utilizado. Infelizmente, a forma explícita do funcional de troca e correlação não é conhecida. Nesta seção iremos apenas apresentar alguns métodos de aproximação para E_{XC} . Todas estas aproximações que serão mostradas já estão implementadas no código do programa Atom (veja o [apêndice C](#)), e todas foram utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho.

3.3.1 Aproximação da densidade local

A **aproximação da densidade local** (LDA) utiliza um modelo de gás de elétrons uniforme como a base de seu fundamento. O gás de elétrons uniforme é um sistema de elétrons com densidade constante, ρ , em toda parte. Embora este tipo de sistema é, obviamente, desvantajoso na representação de átomos e moléculas, que sofrem mudanças de

densidade eletrônica rápidas em torno dos núcleos, sua única vantagem é que os funcionais de troca para todas as densidades podem ser calculados exatamente [21].

A energia de troca e correlação na LDA é escrita como

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (3.10)$$

em que $\varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons com densidade $\rho(\mathbf{r})$. A questão chave aqui é que a quantidade realmente significativa é a soma dos dois termos [14]

$$\varepsilon_{\text{XC}}[\rho] = \varepsilon_{\text{X}}[\rho] + \varepsilon_{\text{C}}[\rho], \quad (3.11)$$

a divisão é uma questão de conveniência. Podendo ainda escrever $\varepsilon_{\text{X}}[\rho]$ explicitamente [14]

$$\varepsilon_{\text{X}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.12)$$

Os resultados mais precisos são baseados em simulações quânticas de *Monte Carlo* realizadas por Ceperley e Alder [22]. Essa correlação do funcional é exata dentro da precisão numérica, e foi parametrizada por Perdew e Zunger [23] para um gás de elétrons homogêneo com spin polarizado (P) e spin não polarizado (U)

$$\varepsilon_{\text{C}}[\rho] = \begin{cases} A \ln r_s + B + C r_s \ln r_s + D r_s & \text{se } r_s \leq 1 \\ \gamma(1 + \beta_1 \sqrt{r_s} + \beta_2 r_s)^{-1} & \text{se } r_s > 1, \end{cases} \quad (3.13)$$

sendo $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ a distância média entre os elétrons expressa em unidades atômicas (veja o [apêndice A](#)). Para $r_s \leq 1$ a Eq. (3.13) decorre da aproximação de fase aleatória, e foi calculada por Gell-Mann e Brueckner². Isso é válido no limite de sistemas eletrônicos muito densos, e corrige os valores dos coeficientes principais: $A^U = 0,0311$, $B^U = -0,048$. A utilização de relações de escala³ permite-nos também obter os valores para o gás totalmente polarizado: $A^P = 0,01555$, $B^P = -0,0269$. Os coeficientes restantes tem sido ajustados com os resultados quânticos de Monte Carlo de Ceperley e Alder: $C^U = 0,002$, $D^U = -0,0116$ e $C^P = 0,0007$, $D^P = -0,0048$.

Em baixas densidades, Perdew e Zunger utilizaram um aproximante de Padé ajustados para os resultados de Ceperley e Alder. Os valores numéricos para os outros coeficientes são, para um gás não polarizado: $\gamma^U = -0,1423$, $\beta_1^U = 1,0529$, $\beta_2^U = 0,3334$; e para um gás polarizado: $\gamma^P = -0,0843$, $\beta_1^P = 1,3981$, $\beta_2^P = 0,2611$.

Curiosamente, a segunda derivada da acima $\varepsilon_{\text{C}}(\rho(r))$ é descontínua em $r_s = 1$. Isso

²M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, “Correlation energy of an electron gas at high density”. *Phys. Rev.*, vol. 106, pp. 364-368, 1957.

³S. Misawa, “Ferromagnetism of an electron gas”, *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1645-A1648, 1965.

pode causar alguns problemas quando se lida com sistemas muito densos, de alta pressão como plasmas [14].

A ideia principal da LDA é considerarmos um sistema eletrônico inhomogêneo como homogêneo localmente, e então usamos a correspondente *exchange-correlation hole*⁴ para o gás de elétrons homogêneo, que é conhecida com uma excelente precisão. Na prática, os termos de energia locais são obtidos através da integração da densidade de energia calculada para os valores assumidos pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Expressando isto matematicamente, escrevemos a *exchange-correlation hole* (não local) da seguinte forma [14]

$$\tilde{\rho}_{XC}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \rho(\mathbf{r}) \left\{ \tilde{g}^h[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \rho(\mathbf{r})] - 1 \right\}, \quad (3.14)$$

sendo $\tilde{g}^h[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, \rho(\mathbf{r})]$ a função de correlação par⁵ do gás homogêneo. Esta depende somente da distância entre \mathbf{r} e \mathbf{r}' , e deve ser avaliada para a densidade ρ que assume localmente o valor $\rho(\mathbf{r})$. Com estas definições a energia de troca e correlação pode ser escrita como a média de uma densidade de energia $\varepsilon_{XC}^{\text{LDA}}[\rho]$ [14]

$$\tilde{E}_{XC}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \tilde{\varepsilon}_{XC}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.15)$$

ponderada com a densidade eletrônica do sistema dependente do espaço. A expressão para a densidade de energia de troca e correlação em termos da *exchange-correlation hole* é [14]

$$\tilde{\varepsilon}_{XC}^{\text{LDA}}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}_{XC}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'. \quad (3.16)$$

Toda essa discussão foi para podermos dizer que na prática a energia de troca e correlação é calculada via Eq. (3.15) usando

$$\tilde{\varepsilon}_{XC}^{\text{LDA}}[\rho] = \varepsilon_X^{\text{LDA}}[\rho] + \tilde{\varepsilon}_C^{\text{LDA}}[\rho],$$

em que $\varepsilon_X^{\text{LDA}}[\rho]$ é a densidade de energia de troca dada pela Eq. 3.12 e $\tilde{\varepsilon}_C^{\text{LDA}}[\rho]$ é a densidade de energia de correlação dada pela Eq. (3.13) ou pela Eq. (3.14).

3.3.2 Aproximação do gradiente generalizado

Para resolver o problema de falta de homogeneidade na densidade eletrônica, o caminho natural é a de realizar uma expansão da densidade em termos do gradiente e derivadas

⁴*Exchange-correlation hole* representa uma diminuição de carga fictícia devido a efeitos de troca e de correlação, *i.e.*, devido ao fato da presença de um elétron em \mathbf{r} este reduz a probabilidade de encontrar um segundo elétron em \mathbf{r}' na vizinhança de \mathbf{r} .

⁵R. O. Jones and O. Gunnarsson, “The density functional formalism, its applications and prospects” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, pp. 689-746, 1989

de ordem superior. Em geral, a energia de troca e correlação pode ser escrita da seguinte forma [14]

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] F_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \nabla^2 \rho(\mathbf{r}), \dots] d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

onde a função F_{XC} é um “fator de melhoramento” que modifica a expressão LDA de acordo com a variação da densidade nas vizinhanças de um ponto considerado. Neste sentido, as correções de gradiente constituem uma abordagem *semi-local*, o que dificilmente irá ser capaz de capturar os efeitos *não locais* em intervalos mais longos.

A expansão do gradiente até segunda ordem corresponde a uma expressão do tipo [14]

$$E_{\text{XC}}[\rho] = \int A_{\text{XC}}[\rho] \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} + \int \frac{C_{\text{XC}}[\rho] |\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} d\mathbf{r}, \quad (3.18)$$

que é assintoticamente válida para densidades que variam lentamente no espaço. A LDA preserva apenas o termo principal da Eq. (3.18). É bem conhecido que uma avaliação direta da presente expansão é mal comportada, no sentido de que não é monotonicamente convergente, e exhibe singularidades que anulam apenas quando um número infinito de termos são re-somados.

Na verdade, a correção de primeira ordem piora os resultados e a de segunda ordem é perturbada com as divergências⁶. O maior erro dessa aproximação, na verdade, decorre da contribuição do gradiente para o termo de correlação. Desde que o problema do termo de correlação possa ser corrigido, de algum modo, tal como o método de corte do espaço real de Langreth e Meh⁷, o maior problema continua sendo a energia de troca.

As aproximações que estão implementadas no programa Atom se encontram na Tabela C.1 do [apêndice C](#). Todas elas serão utilizadas neste trabalho.

⁶S. K. Ma and K. A. Brueckner, “Correlation energy of an electron gas with a slowly varying high density”, *Phys. Rev.*, vol. 165, pp. 18-31, 1968.

⁷D. C. Langreth and M. J. Meh, “Easily implementable nonlocal exchange-correlation energy functional”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, pp. 446-450, 1981.

Capítulo 4

Pseudopotenciais

4.1 Introdução

O método para construção de pseudopotenciais evoluiu consideravelmente ao longo dos anos. O primeiro pseudopotencial (pseudopotencial empírico) era determinado pelo ajuste dos dados experimentais das bandas de energia [14]; este foi construído para reproduzir somente os autovalores de um único elétron e para ser o mais fraco possível¹, e estas condições conduziram para um modelo de potencial não hermitiano [25].

Já o primeiro pseudopotencial não empírico foi obtido por Phillips e Kleinman [26] a partir de uma metodologia proposta por C. Herring [27], que consiste no uso de **ondas planas ortogonalizadas** (OPW²) para cálculos de bandas de energia. Deste procedimento obtiveram-se vários pseudopotenciais que foram empregados em cálculos de estrutura eletrônica de moléculas usando a aproximação de Hartree-Fock.

Quando trabalhamos com átomos pesados ($Z > 54$) devemos levar em conta efeitos relativísticos que tem influência substancial nos elétrons de valência. O esforço envolvendo o cálculo de Dirac-Hartree-Fock está restrito à aplicação em moléculas diatômicas [28] e em moléculas poliatômicas envolvendo expansão em um centro [29].

A aproximação do pseudopotencial tem como objetivo diminuir o custo computacional do cálculo de estrutura eletrônica dos materiais. Porém há uma liberdade enorme na construção de um pseudopotencial, no entanto restringiremos nossa abordagem ao método proposto por Troullier e Martins [1], pois, além de ser um dos esquemas mais modernos que está implementado no código do programa Atom (e o recomendado), este satisfaz os requisitos de outros métodos, por exemplo o método de Hamann, Schlüter, e Chiang (HSC) [30].

¹Se investigarmos o potencial para os elétrons de valência próximo do *core*, este deve ser coulombiano para grandes distâncias. No entanto, próximo do *core* este potencial atrativo é diminuído pela “força repulsiva de Pauli”. Esta força repulsiva ou potencial cancela o potencial coulombiano atrativo perto da região do *core*, e o resultado é um potencial fraco [24].

²Do inglês *Orthogonalized Plane Wave*.

4.2 Definições

Quando resolve-se a equação de Schrödinger para um agregado condensado de átomos, o espaço pode ser dividido em duas regiões, uma que é chamada de *core* e outra região de *valência* [24, 25]. A primeira região é composta do núcleo (prótons e nêutrons) e os elétrons que estão fortemente ligados ao núcleo e que respondem muito pouco à presença dos átomos vizinhos (estes elétrons são considerados como sendo inertes para a construção do sólido [24]). O volume remanescente contém a densidade de elétrons de valência que está envolvida na ligação entre os átomos. A figura 4.1 ilustra o que foi dito anteriormente.

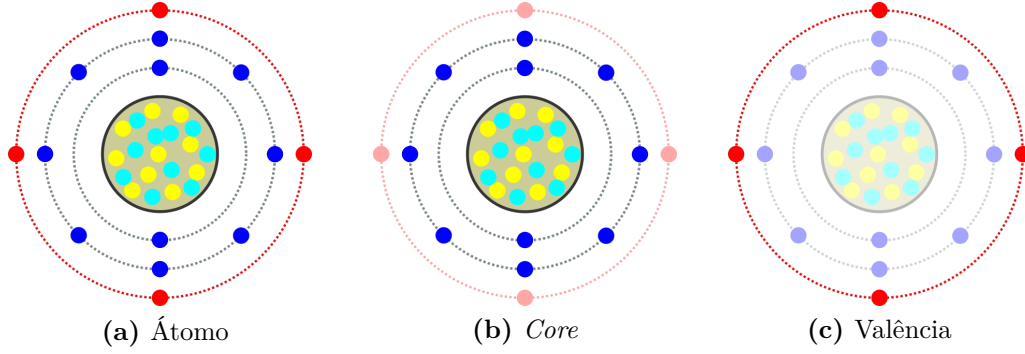


Figura 4.1: Ilustração de como o átomo é classicamente dividido para a construção do pseudopotencial.

Embora o potencial do *core* seja fortemente atrativo para os elétrons de valência, a exigência de que as funções de onda de valência sejam ortogonais com as do *core* produz uma grande energia cinética, que contribui com um potencial repulsivo efetivo para os estados de valência.

4.3 O método de Troullier Martins

Troullier e Martins [1] apresentaram um procedimento simples para gerar pseudopotenciais *ab initio* de norma conservada, que foram projetados para serem suaves e, portanto, economizar recursos computacionais quando usados com uma base de ondas planas.

4.3.1 Breve introdução à teoria dos pseudopotenciais

Com a teoria do funcional da densidade podemos gerar um pseudopotencial a partir do cálculo de todos os elétrons, se assumirmos uma blindagem esférica e resolvermos a equação radial de Konh-Sham auto-consistentemente

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V[\rho; r] \right] r R_{n\ell}(r) = \varepsilon_{n\ell} r R_{n\ell}(r), \quad (4.1)$$

em que

$$V[\rho; r] = -\frac{Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{XC}(\rho(r)), \quad (4.2)$$

sendo $\rho(r)$ a soma das densidades eletrônicas para os estados ocupados da função de onda $R_{n\ell}(r)$, $V_H[\rho; r]$ é o potencial de Hartree, e $V_{XC}(\rho(r))$ é a aproximação para o potencial de troca e correlação.

A maioria dos pseudopotenciais são construídos tal que estes satisfaçam quatro condições gerais, a saber:

1. A valência (o número quântico principal n é omitido por simplicidade) da pseudofunção de onda gerada a partir do pseudopotencial não deve conter nenhum nó. Isso decorre do fato de que é conveniente se construir pseudofunções de onda suaves e, portanto, as pequenas oscilações associadas com os nós são indesejáveis.
2. A pseudofunção de onda radial atômica normalizada (PP) com momento angular ℓ é igual à função de onda radial de todos os elétrons (AE) além de um raio de corte escolhido $r_{c\ell}$,

$$R_\ell^{\text{PP}}(r) = R_\ell^{\text{AE}}(r) \quad \text{para } r > r_{c\ell}, \quad (4.3)$$

ou que converge rapidamente para este valor.

3. As cargas encerradas dentro de $r_{c\ell}$ para as duas funções de onda devem ser iguais,

$$\int_0^{r_{c\ell}} |R_\ell^{\text{PP}}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{c\ell}} |R_\ell^{\text{AE}}(r)|^2 r^2 dr. \quad (4.4)$$

4. A última condição, e também quase redundante, é que a valência de todos os elétrons e o autovalor do pseudopotencial devem ser iguais,

$$\varepsilon_\ell^{\text{PP}} = \varepsilon_\ell^{\text{AE}}. \quad (4.5)$$

A Eq. (4.4) é chamada de *conservação da norma*, e foi introduzida pela primeira vez por HSC [30]. Construindo-se uma pseudofunção de onda que cumpra estes requisitos, então, podemos gerar muitos tipos de pseudopotenciais usando diferentes esquemas [30–35]. A não exclusividade desses pseudopotenciais é uma indicação clara da liberdade de escolha que Troullier e Martins exploraram para produzir um pseudopotencial suave.

Uma vez que a pseudofunção de onda é obtida, o pseudopotencial blindado (scr) é recuperado pela inversão da Eq. (4.1),

$$V_{\text{scr}\ell}^{\text{PP}}(r) = \varepsilon_\ell - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_\ell^{\text{PP}}(r)}. \quad (4.6)$$

Conforme a Eq. (4.6), para uma pseudofunção de onda sem nó o pseudopotencial não tem nenhuma singularidade, exceto possivelmente na origem. A partir desta equação também podemos ver mais dois detalhes importantes; se quisermos que o pseudopotential seja contínuo, então a pseudofunção de onda deve ter derivadas contínuas até segunda ordem, e ainda, se quisermos evitar um pseudopotential com caráter *hard-core*³ com uma singularidade na origem, a pseudofunção de onda deve ter um comportamento do tipo r^ℓ perto da origem [1].

A blindagem dos elétrons de valência depende fortemente do ambiente no qual eles estão alocados. Se removermos os efeitos de blindagem dos elétrons de valência e gerarmos um pseudopotential iônico, podemos então usar esse potencial em um processo auto-consistente para determinarmos a blindagem eletrônica em outros ambientes. Isto é feito através da subtração entre o potencial de Hartree, V_H^{PP} , e o potencial de troca e correlação, $V_{\text{XC}}^{\text{PP}}$, calculados a partir das pseudofunções de onda de valência do potencial blindado para gerar um pseudopotential iônico,

$$V_{\text{ion},\ell}^{\text{PP}}(r) = V_{\text{scr},\ell}^{\text{PP}}(r) - V_H^{\text{PP}}(r) - V_{\text{XC}}^{\text{PP}}. \quad (4.7)$$

Uma das principais consequências do procedimento de geração do pseudopotential apenas esboçado é que cada componente do momento angular da função de onda verá um potencial diferente. O operador do pseudopotential iônico é então [1],

$$\hat{V}_{\text{ion}}^{\text{PP}}(r) = V_{\text{ion,local}}^{\text{PP}}(r) + \sum_{\ell} V_{\text{nonlocal},\ell}(r) \hat{P}_{\ell}, \quad (4.8)$$

em que $V_{\text{ion,local}}^{\text{PP}}(r)$ é o potencial local e $V_{\text{nonlocal},\ell}(r)$ é o potencial não local (ou mais precisamente *semi-local*) para a componente ℓ do momento angular,

$$V_{\text{nonlocal},\ell}(r) = V_{\text{ion},\ell}^{\text{PP}}(r) - V_{\text{ion,local}}^{\text{PP}}(r) \quad (4.9)$$

e \hat{P}_{ℓ} projeta a ℓ -ésima componente do momento angular da função de onda. O potencial local pode, em princípio, ser escolhido arbitrariamente desde que o somatório na Eq. (4.8) seja truncado para alguns valores de ℓ . O potencial local deve ser escolhido de tal forma que reproduza adequadamente a dispersão atômica para todos os maiores *canais* de momento angular⁴.

O potencial semi-local (Eq. (4.9)) pode ser transformado em uma forma não local utilizando-se um procedimento sugerido por Kleinman e Bylander [35]. Não entraremos em mais detalhes sobre este procedimento.

Note que a Eq. (4.1) é uma equação linear de segunda ordem. Dado o potencial de todos elétrons blindados e uma energia ε (não necessariamente um autovalor), a solução

³Fortemente repulsivo na origem [30].

⁴ $\ell = \{ 0, 1, 2, 3 \}$.

da equação é definida unicamente pelo valor da função de onda $R(r)$ e a sua derivada $R'(r)$ em qualquer ponto r_0 . Negligenciando a normalização, a função de onda é então determinada unicamente pela sua derivada logarítmica no ponto r_0

$$\left. \frac{d}{dr} \ln [R_\ell(r, \varepsilon)] \right|_{r=r_0} = \frac{1}{R_\ell(r, \varepsilon)} \left. \frac{dR_\ell(r, \varepsilon)}{dr} \right|_{r=r_0} \quad (4.10)$$

Se os potenciais de todos elétrons blindados e os pseudopotenciais são idênticos fora do raio r_{cl} , então a função de onda de todos os elétrons e a pseudofunção de onda são proporcionais fora do raio r_{cl} se

$$\frac{1}{R_\ell^{\text{PP}}(r, \varepsilon)} \frac{dR_\ell^{\text{PP}}(r, \varepsilon)}{dr} = \frac{1}{R_\ell^{\text{AE}}(r, \varepsilon)} \frac{dR_\ell^{\text{AE}}(r, \varepsilon)}{dr}. \quad (4.11)$$

Por construção isto é verdade para um pseudopotencial que obedece as Eqs. (4.3) a (4.5) para o autovalor ε_ℓ . Para um pseudopotencial “perfeito” esta igualdade sustentaria-se para todas as energias perto de ε_ℓ e acima das energias dos estados do *core*. A condição de conservação da norma (Eq. (4.4)) impõe que a igualdade acima é intimamente satisfeita para uma região do entorno de ε_ℓ . Isso acontece porque as soluções da equação radial de Schrödinger obedecem a uma versão da regra de soma de Friedel⁵

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln R(r, \varepsilon) \Big|_{\substack{\varepsilon=\varepsilon_\ell \\ r=r_{cl}}} = \frac{1}{r_{cl}^2 R^2(r_{cl}, \varepsilon_\ell)} \int_0^{r_{cl}} R^2(r, \varepsilon_\ell) r^2 dr \quad (4.12)$$

Comparando a derivada logarítmica (Eq. (4.11)) da função de onda de todos os elétrons e do pseudopotencial como uma função da energia ε , em um raio $r_0 \geq r_{cl}$, para uma faixa de energia das bandas de valência e de uma menor banda de condução no sólido fornece uma rápida representação da qualidade do pseudopotencial. Muitas vezes r_0 é tomado como o raio de Wigner-Seitz, mas nenhum dos raios úteis podem ser utilizados. Entretanto, as derivadas logarítmicas são calculadas assumindo-se que a parte de blindagem dos elétrons do potencial é uma constante. Este não é o caso quando se muda o ambiente atômico, e, portanto, uma comparação da derivada logarítmica não deve ser tomada como um teste absoluto da qualidade de um pseudopotencial iônico.

O pseudopotencial irá reproduzir com precisão o cálculo de todos os elétrons na configuração de referência em que foram gerados. Na prática o que se quer é reproduzir outros cálculos de perto de todos os elétrons em diferentes ambientes, isto é, queremos que eles sejam “transferíveis”. As derivadas logarítmicas fornecem um primeiro teste da possibilidade de transferência do pseudopotencial blindado. Fazendo a mesma comparação para um cristal protótipo é, naturalmente, melhor a capacidade de transferência do teste do pseudopotencial, mas também é um teste mais caro e mais elaborado.

O conceito de pseudopotencial é esboçado na figura 4.2.

⁵Para saber mais sobre a “regra de soma de Friedel” consulte J. Friedel, “Metallic alloys”, *Il Nuovo Cimento*, vol. 7, pp. 287-311, 1958.

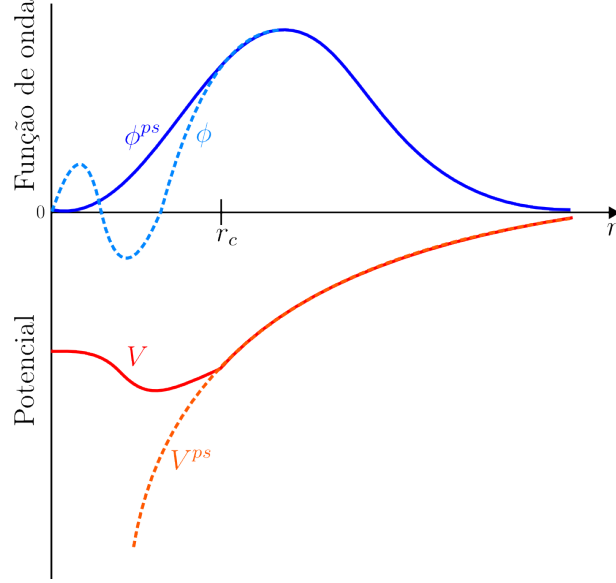


Figura 4.2: Representação esquemática do método do pseudopotencial. O potencial de todos os elétrons V e o orbital ϕ são alterados para o pseudopotencial V^{ps} e o pseudo-orbital ϕ^{ps} no interior do raio do *core* r_c .

4.3.2 O método de Troullier e Martins

No desenvolvimento de um pseudopotencial não local Troullier e Martins modificaram o procedimento de Kerker [31] de tal forma que pode-se gerar uma família parametrizada de pseudopotenciais de norma conservada. Da mesma forma que Kerker, as funções de onda são obtidas por um processo auto-consistente a partir da função de onda de todos os elétrons para uma determinada configuração atômica. A pseudofunção é definida como no método de Kerker,

$$R_\ell^{\text{PP}}(r) = \begin{cases} R_\ell^{\text{PP}}(r) & \text{se } r \geq r_{c\ell} \\ r^\ell \exp[p(r)] & \text{se } r \leq r_{c\ell}, \end{cases} \quad (4.13)$$

onde $p(r)$ é o que difere os modelos. No modelo de Troullier e Martins $p(r)$ é

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (4.14)$$

Os sete coeficientes deste polinômio são determinados seguindo-se sete condições [1]:

- (i) A conservação da norma da carga dentro do raio do *core* $r_{c\ell}$,

$$2c_0 + \ln \left[\int_0^{r_{c\ell}} r^{2(\ell+1)} e^{2p(r)-2c_0} dr \right] = \ln \left[\int_0^{r_{c\ell}} |R_\ell^{\text{AE}}(r)|^2 r^2 dr \right]. \quad (4.15)$$

- (ii)-(vi) A continuidade da pseudofunção de onda e suas quatro primeiras derivadas em $r_{c\ell}$; que na prática impõe a continuidade de $V_{\text{scr},\ell}(r)$ e suas duas primeiras derivadas

em r_{cl}

$$p(r_{cl}) = \ln \left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{\ell+1}} \right], \quad (4.16)$$

$$p'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{\ell+1}{r_{cl}}, \quad (4.17)$$

$$p''(r_{cl}) = 2V_{AE}(r_{cl}) - 2\varepsilon_\ell - \frac{2(\ell+1)}{r_{cl}}p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2, \quad (4.18)$$

$$p'''(r_{cl}) = 2V'_{AE}(r_{cl}) + \frac{2(\ell+1)}{r_{cl}^2}p'(r_{cl}) - \frac{2(\ell+1)}{r_{cl}}p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}), \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} p''''(r_{cl}) = 2V''_{AE}(r_{cl}) - \frac{4(\ell+1)}{r_{cl}^3}p'(r_{cl}) + \frac{4(\ell+1)}{r_{cl}^2}p''(r_{cl}) \\ - \frac{2(\ell+1)}{r_{cl}}p'''(r_{cl}) - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p'''(r_{cl}), \end{aligned} \quad (4.20)$$

em que $P(r) = rR_\ell^{AE}(r)$, $V_{AE}(r)$ é o potencial blindado de todos os elétrons e as linhas $(')$ denotam a diferenciação em relação a r .

(vii) A curvatura zero do pseudopotencial blindado na origem $V''_{scr,\ell}(0) = 0$ é como se segue

$$c_2^2 + c_4(2\ell+5) = 0, \quad (4.21)$$

o que gera pseudopotenciais bem suaves.

As derivadas da função de onda e dos potenciais blindados são avaliadas a partir da função de onda de todos elétrons numérica e do potencial blindado, usando a diferença finita de sétima ordem, e a integração para a condição de conservação da norma também é avaliada numericamente.

Com exceção das equações (4.15) e (4.21) todas equações são lineares em c_i e são trivialmente resolvidas com a *eliminação de Gauss-Jordan*. As equações não lineares (4.15) e (4.21) são resolvidas com os métodos robustos de posição falsa e bisseção, respectivamente [1].

No passo final o pseudopotencial blindado é obtido através do método padrão de inversão da equação de Schrödinger (Eq. (4.6)), que neste caso pode ser escrita explicitamente como

$$V_{\text{scr},\ell}(r) = \begin{cases} V_{\text{AE}}(r) & \text{se } r \geq r_{c\ell} \\ \varepsilon_\ell + \frac{\ell+1}{r} \frac{p'(r)}{2} + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & \text{se } r \leq r_{c\ell}, \end{cases} \quad (4.22)$$

Capítulo 5

Simulações

Neste capítulo apresentamos os programas utilizados durante a execução do trabalho e os resultados obtidos

5.1 Programas

5.1.1 Atom

Atom é o nome de um programa originalmente escrito por Sverre Froyen, da Universidade da Califórnia, em Berkeley, modificado a partir de 1990 por Norman Troullier e José Luís Martins, da Universidade de Minnesota, e atualmente mantido por J. L. Martins.

Este programa tem a capacidade de fazer cálculos atômicos (autovalores, energia total e densidade de carga) utilizando a teoria do funcional da densidade para configurações eletrônicas arbitrárias em seu estado fundamental. Também é possível gerar pseudopotenciais a partir de cálculos de primeiros princípios. Pseudopotenciais gerados a partir deste método produzem autovalores exatos e autofunções sem nó que concordam com as funções de onda atômicas para além de um raio de corte escolhido [30].

Através do Atom pode-se gerar pseudopotenciais com diferentes “*flavors*” (veja o [apêndice C](#)), com ou sem correções do *core*, que podem ser utilizados no programa SIESTA.

A versão do Atom utilizada neste trabalho é a 3.2.8.

5.1.2 SIESTA

O SIESTA [5] (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) é um programa que realiza de cálculos de estrutura eletrônica, simulações *ab initio* de dinâmica molecular de moléculas e sólidos. Para esse propósito, a teoria do funcional da densidade é utilizada.

No SIESTA, as autofunções de Kohn-Sham são expandidas em uma base de pseudo-orbitais localizados e os coeficientes da expansão são obtidos diagonalizando-se a matriz

secular. As interações entre os elétrons de valência e do *core* são descritas pela aproximação de pseudopotencial.

Forças e tensões também podem ser calculadas com eficiência e precisão, permitindo assim o relaxamento estrutural e simulações de dinâmica molecular.

A versão do SIESTA utilizada neste trabalho é a 3.2 [36].

5.2 Pseudopotenciais

Neste trabalho estudamos os pseudopotenciais em duas configurações diferentes; eles foram separados em dois grupos, os que foram gerados com correção parcial do *core* e os sem esta correção. Para todos eles utilizamos o procedimento de Troullier e Martins [1]. O enfoque deste trabalho é testar diversos tipos de aproximações para o funcional da energia de troca e correlação para obtenção de pseudopotenciais; os melhores pseudopotenciais foram selecionados para se realizar simulações *ab initio* no ambiente do SIESTA [5].

As tabelas D.1, D.2 e D.3 contêm todos os resultados para os elementos escolhidos, ou seja, alumínio, silício e sódio, respectivamente. Para facilitar a leitura, colocamos estas tabelas no [apêndice D](#). Tabelas resumidas são apresentadas durante a descrição dos resultados.

A geração e os testes dos pseudopotenciais e a nomenclatura utilizada neste capítulo constam no [apêndice C](#).

O critério adotado para a seleção dos pseudopotenciais foi verificar a menor média¹ dentre os que possuem código de entrada no SIESTA. Aqui cabe uma rápida explicação sobre nosso último argumento. Apesar do programa Atom estar no mesmo pacote do programa SIESTA, este não possui código de entrada para todas as aproximações de energia de troca e correlação. Por esse motivo optamos por descartar os pseudopotenciais cuja média é uma das menores mas não se tem código de entrada no SIESTA.

Para algumas aproximações ocorreram erros na execução do teste, e, desta forma, decidimos por descartar aqueles pseudopotenciais cuja execuções dos testes falharam. Fazer a média aritmética foi um procedimento adotado por nós, pois o manual do programa não descreve como proceder com a totalidade de dados obtidos nos testes.

5.3 Testes dos pseudopotenciais obtidos no Atom

Em nossos testes nenhuma das aproximações foi boa o suficiente para que pudéssemos observar uma diferença de energia de 1×10^{-3} Ry no pseudopotencial do alumínio. Os resultados obtidos utilizando os critérios citados na seção 5.2, para o alumínio, estão organizados na tabela 5.1.

¹Referente aos valores da coluna “média” nas tabelas D.1, D.2 e D.3. Ver [apêndice D](#).

Tabela 5.1: Melhores resultados dos testes para o alumínio.

Com correção parcial do <i>core</i>						
Código [†]	ps	psr	wc	wcr	pb	pbr
Média (mRy)	2,32	2,21	1,48	1,39	4,90	4,73
Sem correção parcial do <i>core</i>						
Código [†]	ps	psr	wc	wcr	ca	car
Média (10^{-2} Ry)	2,19	2,09	2,14	2,04	2,36	2,26

[†] Código da aproximação no Atom.

As figuras 5.1 e 5.2 mostram que, com a aproximação indicada na legenda, a condição 4.3 é satisfeita, assim como para todas as aproximações listadas na tabela 5.1. Já as figuras 5.3a e 5.3b, com a aproximação indicada na legenda, mostram que para um determinado valor de r as densidades eletrônicas se tornam as mesmas. Este mesmo comportamento foi observado para as outras aproximações listadas na tabela 5.1.

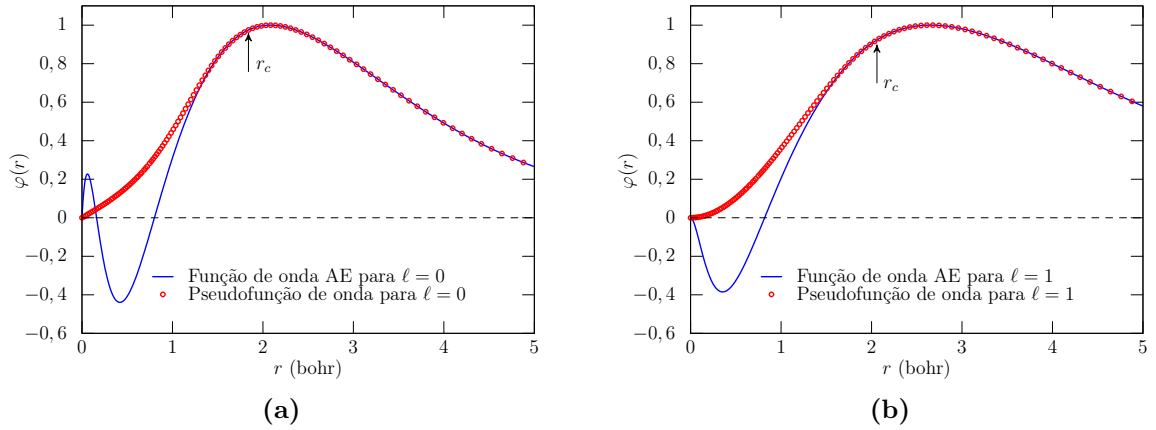


Figura 5.1: Função de onda e pseudofunção de onda utilizando a aproximação *wcr* com correção parcial do *core* para (a) camada *s* ($\ell = 0$) com raio de corte $r_c = 1,84$ bohr (b) camada *p* ($\ell = 1$) com raio de corte $r_c = 2,06$ bohr.

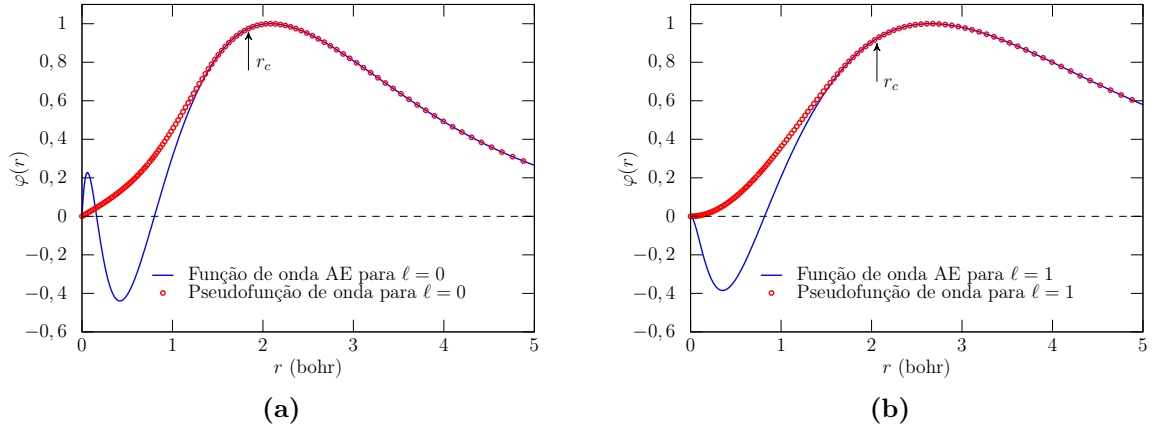


Figura 5.2: Função de onda e pseudofunção de onda utilizando a aproximação **wcr** sem correção parcial do *core* para (a) camada *s* ($\ell = 0$) com raio de corte $r_c = 1,84$ bohr (b) camada *p* ($\ell = 1$) com raio de corte $r_c = 2,06$ bohr.

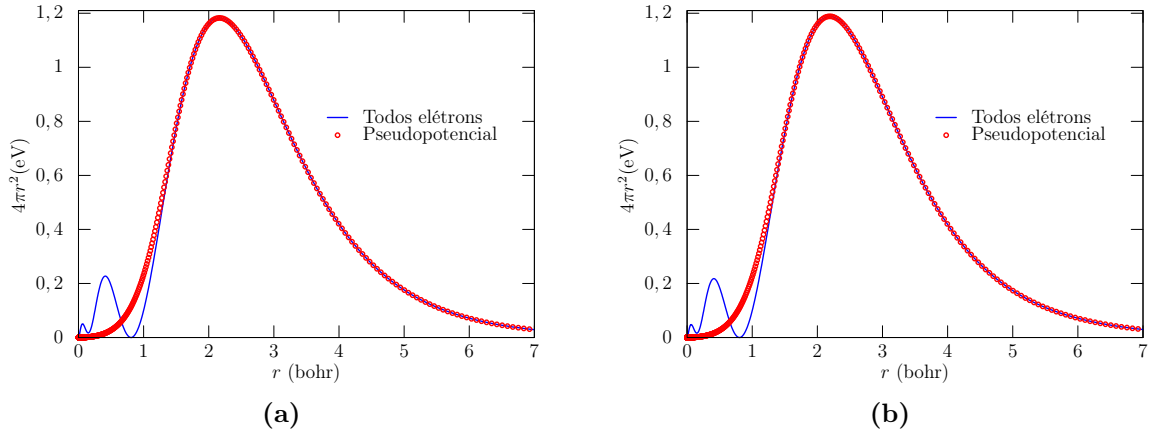


Figura 5.3: Densidade de carga de valência do alumínio utilizando a aproximação (a) **ca** sem correção parcial do *core* (b) **pb** com correção parcial do *core*.

Todos os pseudopotenciais do silício passaram em nossos testes. Para o silício, também organizamos os melhores resultados em uma tabela (veja tabela 5.2).

Tabela 5.2: Melhores resultados dos testes para o silício.

Com correção parcial do <i>core</i>											
Código [†]	pb	pbr	ps	psr	rp	rpr	rv	rvr	wc	wcr	
Média (mRy)	0,78	0,81	0,25	0,31	0,53	0,57	0,56	0,54	0,07	0,05	
Sem correção parcial do <i>core</i>											
Código [†]	pb	pbr	ps	psr	rp	rpr	rv	rvr	wc	wcr	ca car
Média (mRy)	0,84	0,84	0,85	0,86	0,11	0,09	0,14	0,12	0,92	0,93	2,13 2,12

[†] Código da aproximação no Atom.

As figuras 5.4 e 5.5 mostram que, com a aproximação indicada na legenda, a condição 4.3 é satisfeita, assim como para todas as aproximações listadas na tabela 5.2. Assim

como foi feito para o alumínio, geramos outros dois gráficos (figuras 5.6a e 5.6b), com as aproximações indicadas na legenda, para mostrar que para além de um raio r a densidade de carga de valência torna-se a mesma. Todas aproximações seleccionadas (tabela 5.2) apresentaram esta mesma característica.

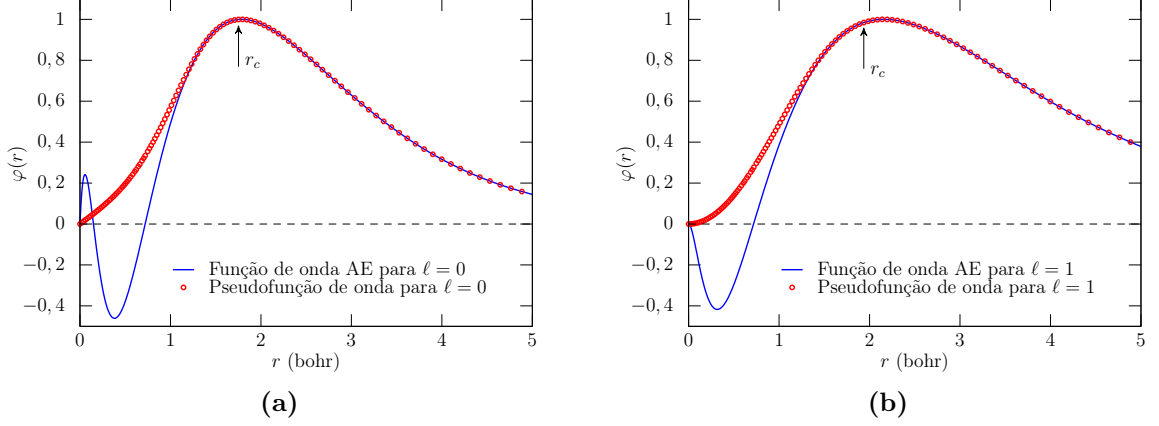


Figura 5.4: Função de onda e pseudofunção de onda utilizando a aproximação **wcr** com correção parcial do *core* (a) para camada s ($\ell = 0$) com raio de corte $r_c = 1,75$ bohr (b) para camada p ($\ell = 1$) com raio de corte $r_c = 1,93$ bohr.

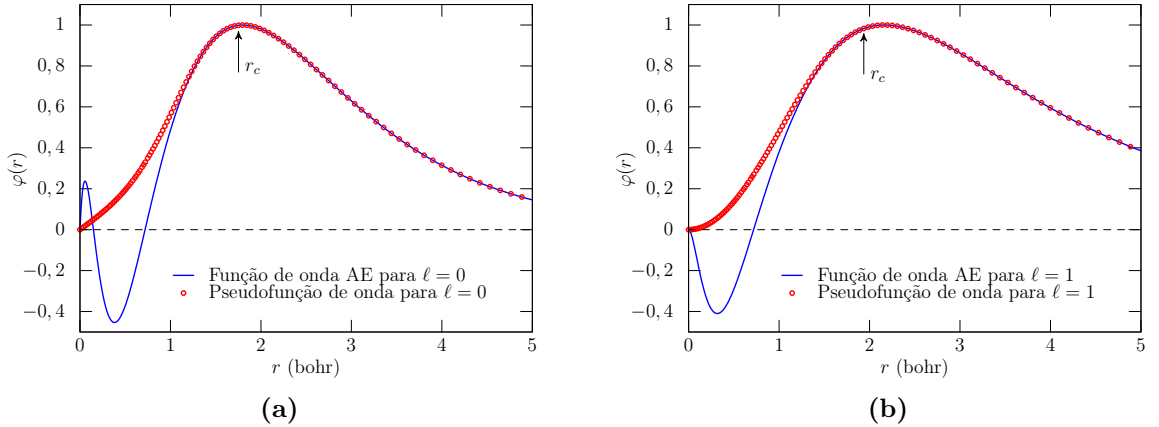


Figura 5.5: Função de onda e pseudofunção de onda utilizando a aproximação **rpr** sem correção parcial do *core* (a) para camada s ($\ell = 0$) com raio de corte $r_c = 1,75$ bohr (b) para camada p ($\ell = 1$) com raio de corte $r_c = 1,93$ bohr.

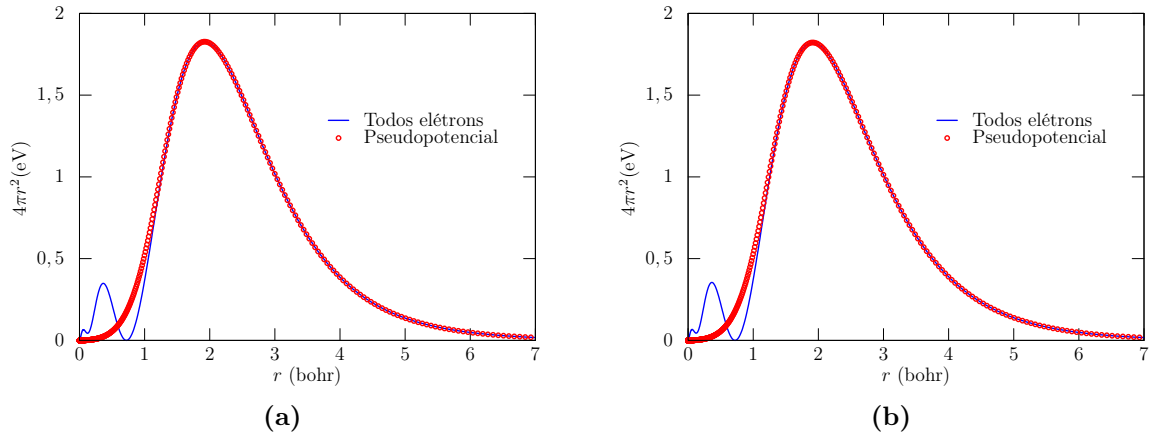


Figura 5.6: Densidade de carga de valência do silício utilizando a aproximação (a) *rv* com correção parcial do *core* (b) *pb* sem correção parcial do *core*.

Somente aqueles pseudopotenciais cuja aproximação utilizada envolvia a utilização da correção parcial do *core*, para o sódio, passaram nos nossos testes. Para o sódio, os resultados obtidos nas simulações estão organizados na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Melhores resultados dos testes para o sódio.

Com correção parcial do <i>core</i>										
Código [†]	pb	pbr	wc	wcr	cas	rp	rpr	rps	rv	rvr
Média (mRy)	0,29	0,28	0,15	0,16	0,16	0,13	0,15	0,10	0,13	0,14
Sem correção parcial do <i>core</i>										
Código [†]	pb	pbr	wc	wcr	ca	car	ps	psr		
Média (10 ⁻² Ry)	7,61	6,59	6,28	5,47	5,66	4,88	6,09	5,30		

[†] Código da aproximação no Atom.

Como podemos observar nas figuras 5.7a e 5.7b, com a aproximação indicada na legenda, a condição 4.3 é satisfeita assim como para todas as aproximações listadas na tabela 5.3. As figuras em 5.8 mostram as respectivas densidades eletrônicas de valência. Já as figuras em 5.9 mostram duas outras densidades eletrônicas, com as aproximações indicadas na legenda. Todas aproximações selecionadas (tabela 5.3) mostraram que, para além de um raio r , a densidade de cada de valência do pseudopotencial coincide com a densidade de carga de valência para todos os elétrons.

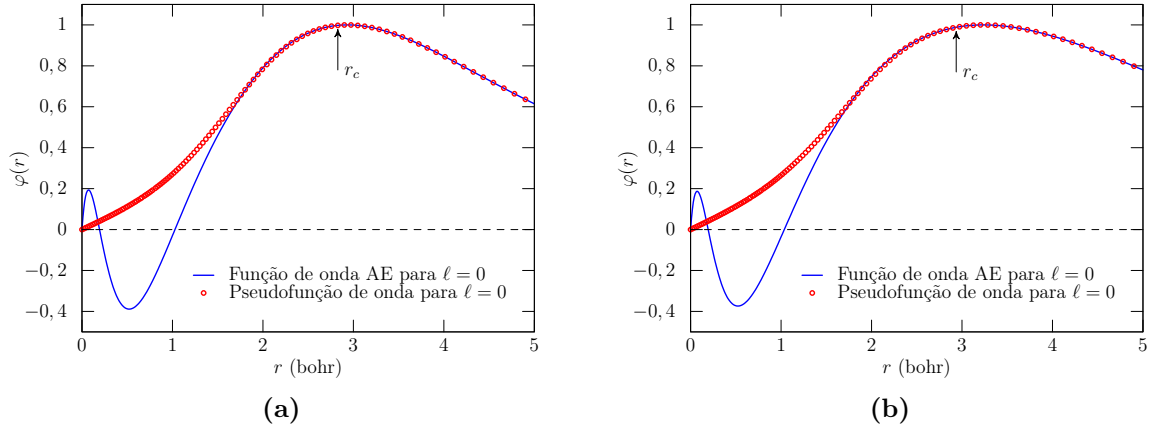


Figura 5.7: Função de onda e pseudofunção de onda utilizando a aproximação (a) **rps** com correção parcial do *core* para camada s ($\ell = 0$) com raio de corte $r_c = 2,82$ bohr (b) **car** sem correção parcial do *core* para camada s ($\ell = 0$) com raio de corte $r_c = 2,93$ bohr.

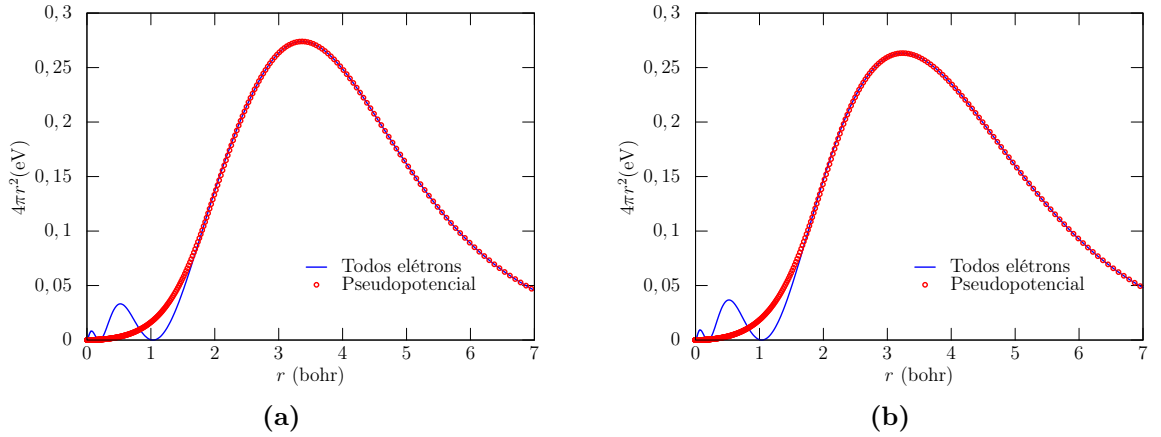


Figura 5.8: Densidade de carga de valência do sódio utilizando a aproximação (a) **rps** com correção parcial do *core* (b) **car** sem correção parcial do *core*.

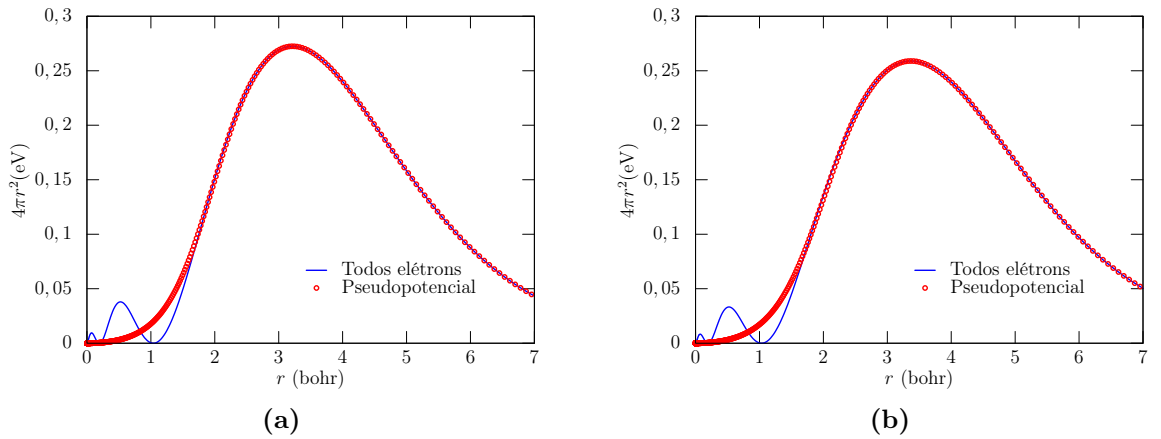


Figura 5.9: Densidade de carga de valência do sódio utilizando a aproximação (a) **cas** com correção parcial do *core* (b) **psr** sem correção parcial do *core*.

5.4 Simulações utilizando o SIESTA

Uma vez gerados e testados os pseudopotenciais estamos prontos para fazer algumas simulações. Para este trabalho optamos por simulações simples, ou seja, feitas com a menor quantidade de informações possíveis. Estas simulações foram realizadas no programa SIESTA [5, 37].

Um dos testes realizados foi a simulação do módulo *bulk*². Esta consiste em executarmos a mesma simulação uma série de vezes variando o parâmetro de rede a cada simulação. Para este trabalho a variação foi de $\pm 0,2 \text{ \AA}$ com o incremento de $0,02 \text{ \AA}$. O módulo *bulk* pode então ser obtido a partir do ajuste da curva usando a equação de estado de Murnaghan [39]

$$E(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + \text{const}, \quad (5.1)$$

em que E é a energia total, V o volume, B_0 é o módulo *bulk* e B'_0 é a derivada da pressão à um volume de equilíbrio V_0 . Para uma estrutura cúbica o parâmetro de rede é simplesmente $\sqrt[3]{V_0}$. Então, a partir desta simulação obtemos dois parâmetros para comparação com dados reais.

A outra simulação realizada foi a de estrutura de bandas. Os caminhos na primeira zona de Brillouin utilizados nos cálculos de estrutura de bandas estão mostrados na figura 5.10. Entretanto, esta não nos fornece bons resultados quando estamos trabalhando somente com as aproximações LDA e GGA [40], mesmo assim podemos analisar o caráter do material, ou seja, se ele é condutor, semicondutor ou isolante.

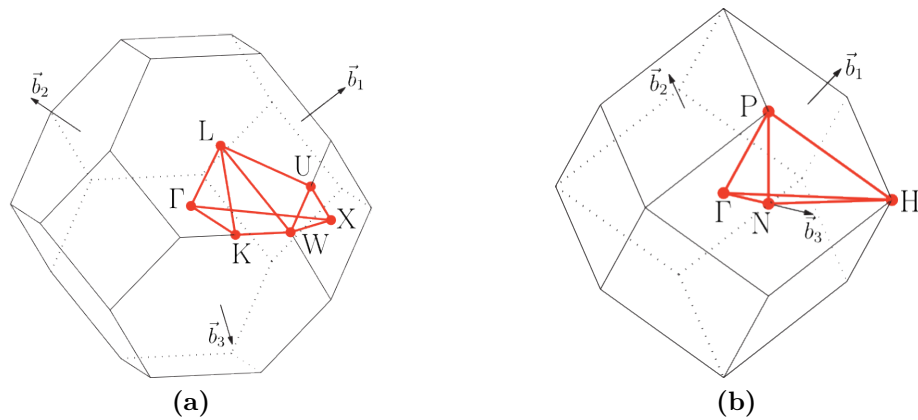


Figura 5.10: Caminho na primeira zona de Brillouin para uma rede (a) cúbica de face centrada (b) cúbica de corpo centrado. Adaptado da Ref. [41].

²Também conhecido como módulo de elasticidade [38].

5.4.1 Alumínio

O parâmetro de rede para o alumínio, com a estrutura cristalina cúbica de faces centradas à temperatura ambiente, é 4,05 Å [38] e seu módulo *bulk* é 72,2 GPa [42]. Os valores obtido nas simulações encontram-se na tabela 5.4.

A figura 5.11 mostra os gráficos para os melhores resultados obtidos através de simulações para o módulo *bulk*, com as aproximações indicadas na legenda.

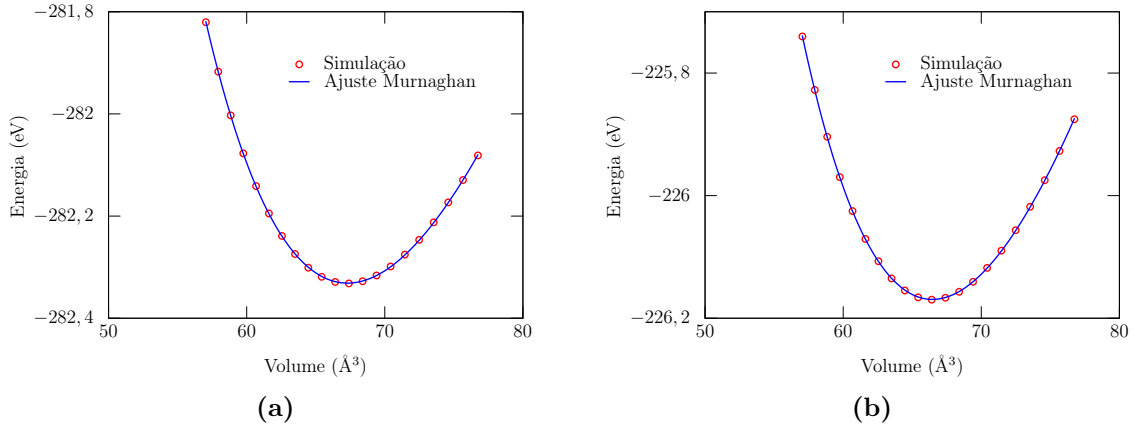


Figura 5.11: Módulo *bulk* para simulações com alumínio utilizando a aproximação (a) **pbr** com correção parcial do *core* (b) **wcr** sem correção parcial do *core*.

Tabela 5.4: Resultados das simulações para as aproximações selecionadas do alumínio.

Com correção parcial do <i>core</i>			
Cód. [†]	Volume* (Å ³)	Parâmetro de rede (Å)	Módulo bulk (GPa)
pb	67,27	4,06	77,39
pbr	67,30	4,25	67,30
ps	66,05	4,04	81,44
psr	66,07	4,04	80,86
wc	66,32	4,04	78,60
wcr	66,34	4,04	77,99
Sem correção parcial do <i>core</i>			
Cód. [†]	Volume* (Å ³)	Parâmetro de rede (Å)	Módulo bulk (GPa)
ca	64,60	4,01	80,80
car	64,63	4,01	80,17
wc	66,44	4,05	77,62
wcr	66,46	4,05	77,03
ps	66,46	4,05	79,70
psr	66,48	4,05	79,13

[†] Código da aproximação no Atom.

* Volume mínimo.

A figura 5.12 mostra os gráficos para estrutura de banda obtidos através de simulações. A razão para escolhermos as aproximações (veja a legenda da figura 5.12) foi que para estas o parâmetro de rede e o módulo *bulk* mais se aproximaram do resultado experimental. Entretanto, todas as outras aproximações (tabela 5.4) apresentaram o caráter de um material condutor.

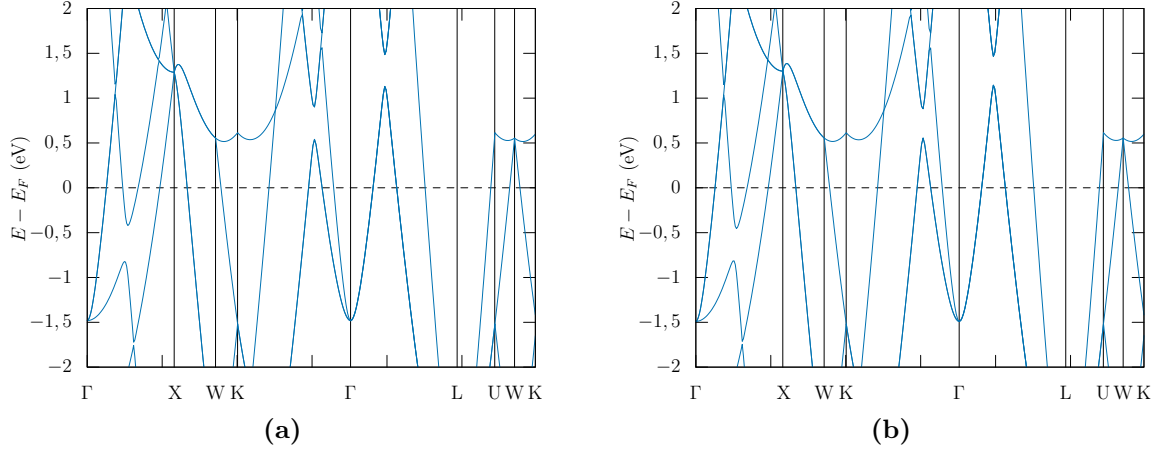


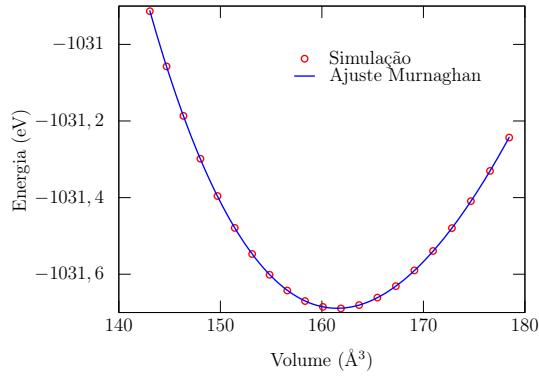
Figura 5.12: Estrutura de bandas do alumínio para a simulação usando a aproximação (a) *pb* com correção parcial do *core* (b) *wcr* sem correção parcial do *core*.

5.4.2 Silício

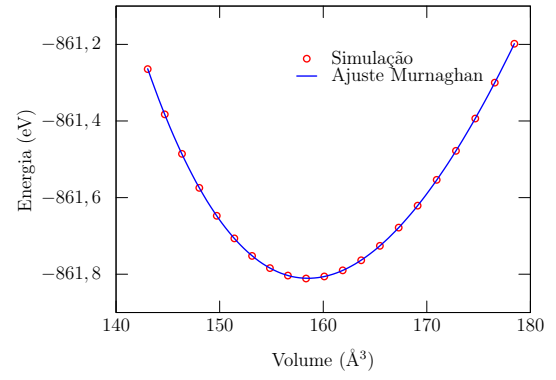
Como é bem conhecido, o silício é um material semiconductor, logo para a simulação de estrutura de banda deverá aparecer um *gap*. Os resultados para o *gap* obtidos neste trabalho encontram-se na tabela 5.5. Para o silício temos que o *gap* de energia é de 1,17 eV, o parâmetro de rede, para a estrutura cristalina cúbica de face centrada³ à temperatura ambiente, vale 5,429 Å e o módulo *bulk* 99,0 GPa [43].

A figura 5.13 mostra os gráficos para os melhores resultados (a aproximação utilizada encontra-se na legenda) de módulo *bulk* obtidos através de simulações. A equação de Murnaghan se ajusta muito bem aos dados simulados.

³A estrutura cristalina do semiconductor silício é a do *diamante*, porém, a rede cristalina do diamante é a *cúbica de face centrada* [38].



(a)



(b)

Figura 5.13: Módulo *bulk* para simulações com silício utilizando a aproximação (a) *wc* com correção parcial do *core* (b) *ca* sem correção parcial do *core*.

Tabela 5.5: Resultados das simulações para as aproximações selecionadas do silício.

Com correção parcial do <i>core</i>				
Cód. [†]	Volume* (Å ³)	Parâmetro de rede (Å)	Módulo bulk (GPa)	Gap (eV)
wcr	161,47	5,445	94,78	0,61
wc	161,51	5,445	95,28	0,77
ps	161,60	5,446	94,92	0,61
psr	161,86	5,449	93,40	0,58
rv	167,65	5,514	86,69	0,75
rvr	167,92	5,516	86,19	0,75
rp	168,37	5,521	85,77	0,77
rpr	168,35	5,521	85,28	0,76
pb	165,15	5,486	89,12	0,71
pbr	165,13	5,486	88,62	0,71
Sem correção parcial do <i>core</i>				
Cód. [†]	Volume* (Å ³)	Parâmetro de rede (Å)	Módulo bulk (GPa)	Gap (eV)
rpr	169,37	5,532	84,25	0,75
rp	169,38	5,532	84,74	0,65
rvr	168,55	5,523	85,17	0,74
rv	168,56	5,523	85,67	0,65
pbr	165,85	5,494	87,67	0,70
pb	165,86	5,494	88,17	0,71
psr	161,89	5,450	92,72	0,59
ps	161,62	5,447	94,26	0,61
wcr	161,42	5,444	94,24	0,61
wc	161,45	5,445	94,74	0,62
car	158,50	5,411	95,77	0,60
ca	158,53	5,412	96,29	0,62

[†] Código da aproximação no Atom.

* Volume mínimo.

Como era esperado o valor do *gap* de energia é muito menor do que o valor encontrado experimentalmente, na literatura. Isto acontece porque utilizamos o método de aproximação para o funcional da energia de troca e correlação sem correções de Hubbard (as correções seriam LDA+U e GGA+U [40]).

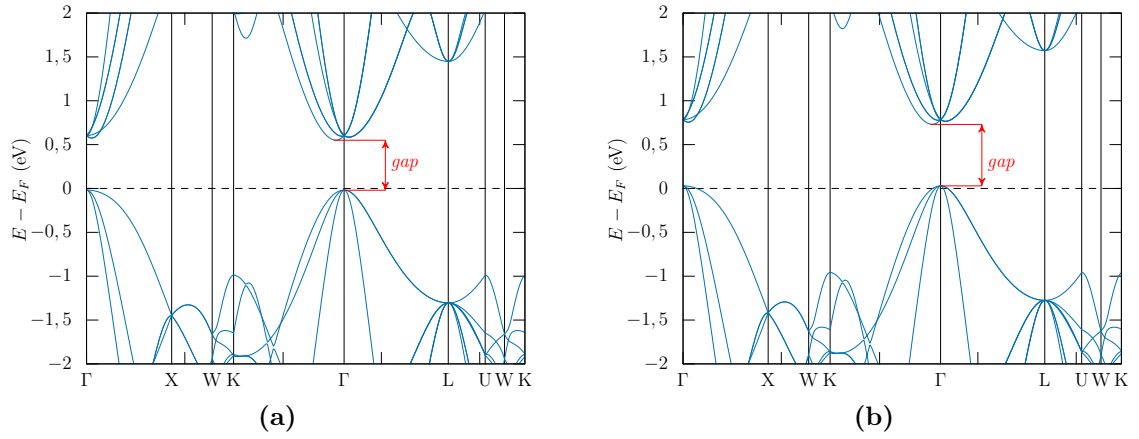


Figura 5.14: Estrutura de bandas do alumínio para simulação usando a aproximação (a) **wc** com correção parcial do *core* (b) **rpr** sem correção parcial do *core*.

5.4.3 Sódio

O sódio possui uma simetria cúbica de corpo centrado à temperatura 5 K, o valor do parâmetro de rede é 4,225 Å e seu módulo *bulk* é 6,8 GPa [38]. Os valores obtido através das simulações encontram-se na tabela 5.6.

Dentro do conjunto de aproximações utilizadas (tabela 5.6) e com exceção das aproximações **rps** e **cas**, com correção do *core*, e as **car** e **ca**, sem correção do *core*, todas estão em boa concordância com a literatura.

As figuras em 5.15 mostram os ajustes da equação de Murnaghan para os dados simulados em que obteve-se o melhor valor do módulo *bulk* (a aproximação utilizada encontra-se na legenda).

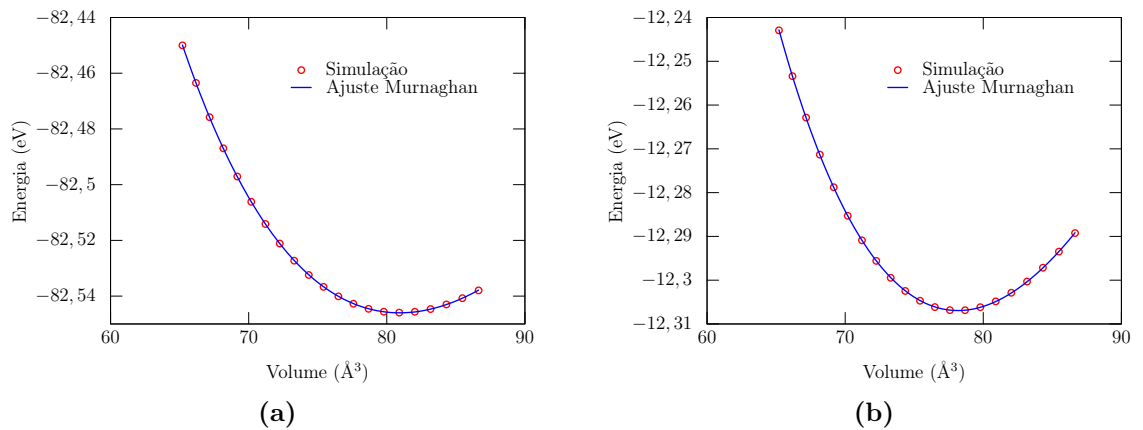


Figura 5.15: Módulo *bulk* para simulações com sódio utilizando a aproximação (a) **rv** com correção parcial do *core* (b) **pb** sem correção parcial do *core*.

Tabela 5.6: Resultados das simulações para as aproximações selecionadas do sódio.

Com correção parcial do <i>core</i>			
Cód. [†]	Volume* (Å ³)	Parâmetro de rede (Å)	Módulo bulk (GPa)
rps	107,96	4,761	5,20
rpr	81,13	4,329	7,21
rp	81,28	4,331	7,21
rvr	80,78	4,322	7,18
rv	80,93	4,325	7,18
wcr	76,39	4,243	7,65
wc	76,65	4,247	7,63
pbr	76,32	4,241	7,65
pb	76,47	4,244	7,93
cas	69,70	4,115	9,36
Sem correção parcial do <i>core</i>			
Cód. [†]	Volume* (Å ³)	Parâmetro de rede (Å)	Módulo bulk (GPa)
car	66,05	4,042	9,68
ca	66,18	4,044	9,63
psr	76,14	4,238	7,48
ps	76,28	4,241	7,46
wcr	78,01	4,272	7,24
wc	78,22	4,276	7,23
pbr	78,03	4,273	7,23
pb	78,16	4,275	7,22

[†] Código da aproximação no Atom.

* Volume mínimo.

As figuras em 5.16 mostram que o sódio (simulado) tem a característica de um material condutor, como se era esperado. Essa mesma característica foi observada para todas as aproximações listadas na tabela 5.6.

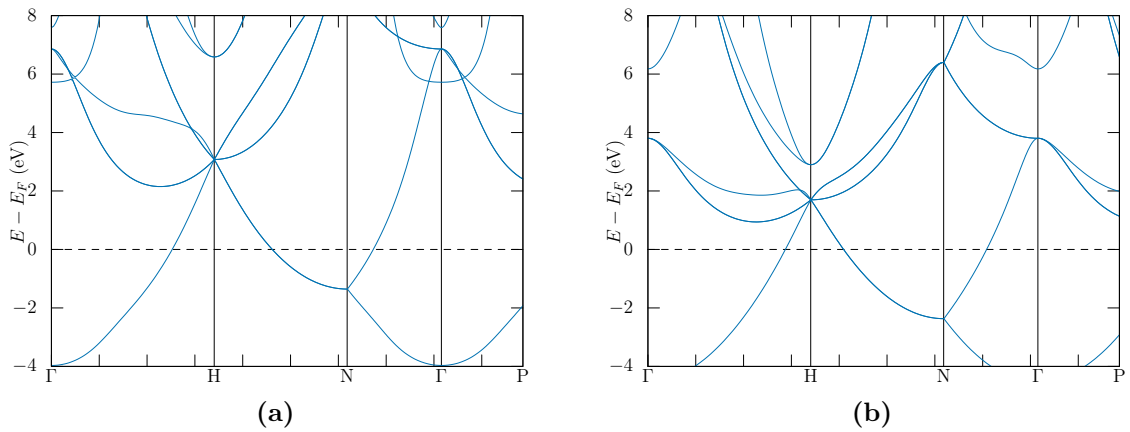


Figura 5.16: Estrutura de bandas do sódio para simulação usando a aproximação (a) rps com correção parcial do *core* (b) car sem correção parcial do *core*.

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho geramos diversos pseudopotenciais com diferentes aproximações para o funcional de energia de troca e correlação. Para cada escolha do funcional realizou-se um “teste de qualidade”, sugerido por nós, e os melhores pseudopotenciais, assim obtidos, foram submetidos a simulações *ab initio* utilizando o programa SIESTA, nas quais pudemos observar, de forma simples, a influência da escolha da aproximação de troca e correlação.

O manual do programa Atom é muito básico, no sentido de que ele somente lhe ensina a gerar e testar um pseudopotencial e descreve brevemente os arquivos que são gerados. O manual não diz explicitamente qual valor obtido deve ser usado como critério de qualidade. Em nossos testes obtemos uma matriz de valores, para energia total, e uma coluna de valores para cada autoestado.

Nosso pressuposto foi que o valor médio teria que ser menor ou igual a 1×10^{-3} Ry e a partir disso fizemos nossas análises. Para o alumínio o “fator” de qualidade não foi alcançado por nenhuma das aproximações, entretanto conseguimos obter dois bons valores para o módulo *bulk*, com a aproximação **pbr** com correção parcial do *core*, e com **wcr** sem correção parcial do *core*. Além disso, todas as estruturas de bandas, para as aproximações listadas na Tabela 5.1, apresentaram o caráter de um material condutor, que era o esperado.

O silício apresentou bons valores nos “testes de qualidade”, e para muitas aproximações o módulo *bulk* apresentou boa concordância com a literatura. Sabendo que o valor do *gap* de energia, geralmente, não é alcançado com o funcional de troca e correlação sem correções, conseguimos observar o caráter de um material semiconductor para todas as estruturas de banda, com as aproximações listadas na Tabela 5.2.

Todas as aproximações com correção parcial do *core* para o sódio passaram no nosso “teste de qualidade”. Em contra partida, todas as aproximações sem correção parcial do *core* foram reprovadas. O caráter de um material condutor foi observado para todas as aproximações listadas na Tabela 5.3. Com exceção das aproximações **ca**, **cas**, **car** e **rps** (veja a Tabela 5.3) todos os os valores de módulo *bulk* estão em boa concordância com a literatura.

Conseguimos observar que um mesmo pseudopotencial não serve, geralmente, para o estudo de diferentes propriedades de um mesmo material, exatamente como diz a litera-

tura [13].

Entre as perspectivas de trabalhos futuros, pretendemos nos aprofundar na teoria da DFT afim de compreender melhor os cálculos realizados pelo programa SIESTA como também poder modificá-lo. Para este último precisaremos ter conhecimento sobre métodos numéricos e programação. Uma tarefa nada fácil, que envolve conceitos físicos e químicos, teorias matemáticas e lógica de programação.

Apêndice A

Unidades atômicas e outras constantes

Para simplificar a notação nos cálculos em sistemas atômicos é muito útil utilizar o sistema de unidades proposto por D. R. Hartree [2]. A grande vantagem deste sistema de unidades é a simplificação das equações, que não mais necessitam da explicitação de massas, permissividade, cargas, entre outras grandezas.

Neste sistema temos que a massa (m_e) e a unidade de carga padrão (e) são ambas a do elétron. A distância padrão é definida como o raio de Bohr (a_0) para o átomo de hidrogênio no estado fundamental. A velocidade padrão é a velocidade do elétron em sua primeira órbita do átomo de Bohr, e cuja razão para com a velocidade da luz vale aproximadamente α . A unidade de tempo é definida como o tempo necessário para se percorrer uma unidade de distância à velocidade padrão. A unidade de energia atômica recebe nome especial, hartree (Eh), em reconhecimento ao pesquisador que sistematizou esse sistema de unidades. Seu valor é duas vezes a energia de ionização do átomo de hidrogênio em seu estado fundamental, ou seja, 27,210 eV. Também são muito empregados em física atômica o rydberg (13,605 eV) e o próprio elétron-volt (eV). Para o momento angular emprega-se o valor do momento angular na órbita mais estável do átomo de Bohr (\hbar). Por fim a permissividade, definida no SI¹ como $4\pi\epsilon_0$, arbitra-se um valor unitário.

O conjunto de unidades definido por Hartree está simplificado na Tabela A.1.

¹SI é a abreviação para *sistema internacional de unidades*.

Tabela A.1: Sistema de unidades atômicas

Grandeza	Símbolo	Sistema internacional [15]	Sis. unidades atômicas
Massa do elétron	m_e	$9,109\,382\,91 \times 10^{-31} \text{ kg}$	1
Carga do elétron	e	$1,602\,176\,565 \times 10^{-19} \text{ C}$	1
Raio de Bohr	a_0	$0,529\,177\,210 \times 10^{-10} \text{ m}$	1
Velocidade	α	$1/137$	1
Tempo	t	$2,42 \times 10^{-17} \text{ s}$	
Energia (hartree)	E_h	$27,210 \text{ eV}$	1
Momento angular	\hbar	$\hbar/2\pi = 1,054\,571\,726 \times 10^{-34} \text{ J s}$	1
Permissividade	$4\pi\epsilon_0$	$4\pi\epsilon_0$	1

Apêndice B

Teoremas de Hohenberg-Kohn

B.1 Definições

Seja um conjunto de n de elétrons, dentro de uma grande caixa e movendo-se sobre a influência de um potencial externo V_{ex} e repulsões mútuas de Coulomb. O Hamiltoniano é dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = T + V_{\text{ex}} + U, \quad (\text{B.1})$$

em que¹

$$T \equiv \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}), \quad (\text{B.2})$$

$$V_{\text{ex}} \equiv \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}), \quad (\text{B.3})$$

$$U \equiv \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \frac{\psi^*(\mathbf{r}_i) \psi^*(\mathbf{r}_j) \psi(\mathbf{r}_j) \psi(\mathbf{r}_i)}{r_{ij}}. \quad (\text{B.4})$$

Por simplicidade vamos assumir que o estado fundamental não é degenerado. Denotaremos a densidade eletrônica do estado fundamental Ψ por

$$\rho(\mathbf{r}) \equiv \langle \Psi | \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) | \Psi \rangle, \quad (\text{B.5})$$

que é claramente um funcional de $V_{\text{ex}}(\mathbf{r})$.

B.2 Prova do teorema 1

O teorema 1 diz: O potencial externo V_{ex} é um funcional único de $\rho(\mathbf{r})$; desde que, por sua vez, V_{ex} fixa $\hat{\mathcal{H}}$ vemos que o estado fundamental de muitas partículas é um funcional

¹Em unidades atômicas, ver [veja o apêndice A](#).

único de $\rho(\mathbf{r})$. Para prová-lo faremos igual o artigo sugere, *reductio ad absurdum*².

Começaremos considerando dois potenciais $V_{\text{ex}}(\mathbf{r})$ e $V'_{\text{ex}}(\mathbf{r})$ tal que $V'_{\text{ex}}(\mathbf{r}) - V_{\text{ex}}(\mathbf{r}) = \text{constante}$ e ambos dão origem a mesma densidade de elétrons $\rho(\mathbf{r})$. Estes dois potenciais são de dois Hamiltonianos que diferem somente pelo termo de potencial externo, $\hat{\mathcal{H}} = T + V_e + V_{\text{ex}}$ e $\hat{\mathcal{H}}' = T + V_e + V'_{\text{ex}}$. É claro que, se estes dois Hamiltonianos $\hat{\mathcal{H}}$ e $\hat{\mathcal{H}}'$ são diferentes, então eles pertencem a funções de ondas diferentes Ψ e Ψ' , com energias do estado fundamental E_0 e E'_0 , respectivamente, tal que $E_0 \neq E'_0$. Esquemáticamente temos

$$\left. \begin{array}{l} V_{\text{ex}}(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{\mathcal{H}} \Rightarrow \Psi \\ V'_{\text{ex}}(\mathbf{r}) \Rightarrow \hat{\mathcal{H}}' \Rightarrow \Psi' \end{array} \right\} \Rightarrow \rho(\mathbf{r})$$

Portanto Ψ e Ψ' são diferentes, e podemos usar Ψ' como uma função teste para $\hat{\mathcal{H}}$. Segundo o princípio variacional devemos ter

$$\begin{aligned} E_0 &< \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}' | \Psi' \rangle \\ &< E'_0 + \langle \Psi' | T + V_e + U - T - V'_{\text{ex}} - U | \Psi' \rangle \\ &< E'_0 + \langle \Psi' | V_{\text{ex}} - V'_{\text{ex}} | \Psi' \rangle \\ &< E'_0 + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})(V_{\text{ex}} - V'_{\text{ex}}), \end{aligned} \tag{B.6}$$

e se fizermos o contrário, usar Ψ como uma função teste para $\hat{\mathcal{H}}'$ chegaremos, de modo análogo ao que foi feito anteriormente,

$$E'_0 < E_0 + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})(V'_{\text{ex}} - V_{\text{ex}}). \tag{B.7}$$

Somando (B.6) com (B.7) conduz à inconsistência

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \tag{B.8}$$

Isto conclui a prova de que não pode haver dois V_{ex} diferentes que dão origem a mesma densidade de elétrons $\rho(\mathbf{r})$ no estado fundamental.

B.3 Prova do teorema 2

Até este ponto estabelecemos que a densidade do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obter todas as propriedades de interesse. Mas, como podemos ter certeza de que uma certa densidade é realmente a densidade do estado fundamental que estamos procurando? É isto que o segundo teorema de Hohenberg e Kohn afirma e que iremos provar.

²*reductio ad absurdum* em uma tradução livre seria redução ao absurdo.

Este teorema indica que $F[\rho(\mathbf{r})]$, o funcional que proporciona a energia do estado fundamental do sistema, proporciona a mais baixa energia, se e somente se a densidade de entrada é a verdadeira densidade do estado fundamental, $\rho(\mathbf{r})$.

Desde que Ψ é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, assim é, evidentemente, a energia cinética e interação. Podemos então definir

$$F[\rho(\mathbf{r})] \equiv \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle, \quad (\text{B.9})$$

em que $F[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional universal, válido para qualquer número de partículas (o número de partículas é em si mesmo um simples funcional de $\rho(\mathbf{r})$) e qualquer potencial externo. Este funcional desempenha um papel central no trabalho de Hohenberg e Kohn.

Definimos também a energia do funcional para um dado potencial V_{ex} como

$$E_V[\rho] \equiv \langle \Psi | V_{\text{ex}} | \Psi \rangle + F[\rho(\mathbf{r})].$$

usando a Eq. (B.3) ficamos com

$$E_V[\rho] \equiv \int d\mathbf{r} (V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})) + F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{B.10})$$

Então, para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ correta, E_V tem que ser igual a energia do estado fundamental E_0 .

Agora mostraremos que E_V assume este valor mínimo para o $\rho(\mathbf{r})$ correto, se as funções admissíveis são restringidas pela condição

$$n[\rho] \equiv \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = n \quad (\text{B.11})$$

em que n é o número de elétrons.

Sabemos que para um sistema de n partículas, a energia do funcional de Ψ' é

$$\mathcal{E}_V[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | V_{\text{ex}} | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | T + U | \Psi' \rangle \quad (\text{B.12})$$

e tem um mínimo no estado fundamental correto Ψ , relativo às variações arbitrárias de Ψ' em que o número de partículas é mantido constante. Em particular, seja Ψ' o estado fundamental associado a um diferente potencial externo V'_{ex} . Então, pelas equações (B.12) e (B.9)

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_V[\Psi'] &= \langle \Psi' | V_{\text{ex}} | \Psi' \rangle + F[\rho'(\mathbf{r})] \\ &= \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})\rho'(\mathbf{r}) + F[\rho'(\mathbf{r})], \end{aligned}$$

de modo análogo, para Ψ temos

$$\mathcal{E}_V[\Psi] = \int d\mathbf{r} V(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{B.13})$$

Portanto,

$$\mathcal{E}_V[\Psi'] > \mathcal{E}_V[\Psi]. \quad (\text{B.14})$$

Assim, a propriedade de mínimo da Eq. (B.10) é estabelecida em relação a todas as funções de densidade $\rho'(\mathbf{r})$ associadas com algum outro potencial externo V'_{ex} .

Se $F[\rho]$ fosse um funcional conhecido e suficientemente simples de ρ , o problema de determinar a energia do estado fundamental e densidade num determinado potencial externo seria bastante fácil, uma vez que requer apenas a minimização de um funcional de uma função de densidade tridimensional. A maior parte das complexidades dos problemas de muitos elétrons estão associados com a determinação de um funcional universal $F[\rho]$.

Apêndice C

Como usar o Atom

A utilização deste programa depende de conhecimentos prévios de UNIX. Portanto, antes de utilizá-lo deve-se revisar algumas características sobre os sistemas operacionais baseados em UNIX.

C.1 Sobre o programa

O programa Atom faz cálculos da estruturas eletrônica do átomo, assumindo simetria esférica da densidade de carga do elétron. Para uma boa transferabilidade a mesma aproximação de troca e correlação deve ser usada no código do pseudopotential e no código *ab initio* que usa esse pseudopotential. Em seguida, o programa gera o que são chamados de potenciais “semi-locais”, basicamente, ele começa por fazer uma boa aproximação¹ (as pseudofunções de onda) para as funções de onda de valência, e, em seguida, inverte a equação de Schrödinger para derivar um potencial adequado para cada valor de momento angular.

C.2 Compilando

O código fonte se encontra na referência [36], está é a versão acadêmica². Após descarregar o arquivo `siesta-3.2-pl-5.tgz` devemos extrair os arquivos para um diretório qualquer.

Antes de compilarmos o Atom, devemos primeiramente compilar o programa SIESTA. Para tal finalidade consulte o manual do SIESTA [37].

A seguir vemos o *log* de uma seção

```
$ tar -xzvf siesta-3.2-pl-5.tgz
```

¹Norma conservada, suavização

²Para mais informações sobre versões e licenças consulte o site <http://departments.icmab.es/leem/siesta/index.html> (acesso em 01 Abr. 2015).

```

$ cd siesta-3.2-pl-5/Obj/
$ sh ../Src/obj_setup.sh
$ cd ../Src
$ ./configure
$ cp arch.make ../Obj/arch.make
$ cd ../Obj
$ make
$ cd ../Pseudo/atom
$ make

```

Vamos definir, por simplicidade, que o caminho para chegar até o diretório `siesta-3.2-pl-5` se chama `<caminho>`.

O manual próprio para o programa Atom se encontra no diretório `<caminho>/Pseudo/atom/Docs`, e o arquivo é o `atom.tex`. Como podemos observar este está no formato `.tex` (L^AT_EX), logo devemos utilizar algum compilador deste para facilitar a leitura³.

C.2.1 Configuração do Atom

Após termos compilado o programa é necessário configurar dois arquivos que estão dentro do diretório `<caminho>/Pseudo/atom/Tutorial/Utils`, são eles:

- `pg.sh`;
- `pt.sh`.

em que `pg.sh` é o *script* que gera um pseudopotencial e `pt.sh` é o *script* que realiza os testes.

As alterações serão as mesmas em ambos arquivos. Primeiro procure pela linha que contém o seguinte texto:

```
DEFAULT_DIR=../../../Utils
```

substitua “`../../../Utils`” pelo caminho correto até o diretório “`Utils`”. Segundo, procure por

```
default="../../../../atm"
```

e também substitua pelo caminho correto até se chegar ao programa “`atm`”.

³O fato do arquivo estar num formato `.tex` não impede de lermos este, porém será difícil de fazê-lo.

C.3 Arquivo de entrada

Para exemplificar vamos criar um arquivo de entrada para o oxigênio. Criamos um arquivo de texto com o nome `O.inp` e dentro dele escrevemos:

```
1      pg      Oxygen
2          tm2  2.0
3  n=0  c=car
4          0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
5      1      4
6      2      0      2.00      0.00
7      2      1      4.00      0.00
8      3      2      0.00      0.00
9      4      3      0.00      0.00
10     1.15      1.15      1.15      1.15
11
```

Uma observação importante é que o arquivo de entrada (como também o de teste) não podem conter *espaços em branco* tanto para mais quanto para menos. O manual do Atom [C.2](#) nos aconselha a utilizarmos um arquivo pronto, editá-lo (sem acrescentar ou diminuir os espaços) e salvá-lo. Para podermos fazer isto temos que conseguir um arquivo pronto! O SIESTA traz alguns arquivos prontos, estes podem ser encontrados no diretório `<caminho>/Pseudo/atom/Tutorial/PS_Generation`, e na própria página do SIESTA existe um “banco de dados” tanto para pseudopotenciais prontos quanto para gerá-los. O endereço é:

<http://departments.icmab.es/leem/siesta/Databases/Pseudopotentials/periodictable-intro.html> (acesso em 01 abr. 2015).

Na segunda linha `tm2` é o código para que o programa use o método de Troullier e Martins [1] para gerar os pseudopotenciais. Na terceira linha onde está escrito `c=car`⁴, estamos dizendo para o programa usar a aproximação para energia de troca e correlação de Ceperley-Alder [22] com correções relativísticas. Se, por exemplo quiséssemos realizar o mesmo cálculo, mas sem correções relativísticas, bastaria apagar o `r`.

O programa ainda aceita um outro tipo de correção, a polarização dos *spins*. Para que o programa faça os cálculos com esta correção devemos escrever `cas`. No entanto, não poderemos escrever `cars`. Todas as aproximações para a energia de troca e correlação estão listadas na tabela [C.1](#).

⁴Aqui `c=` não é necessário, mas `car` deve estar exatamente nesta coluna.

Tabela C.1: Tipos de aproximações para a energia de troca e correlação.

LDA		
Autores	Código	Referência
Wigner	wi	[44]
Hedin e Lundqvist	hl	[45]
von Barth e Hedin	bh	[46]
Gunnarson e Lundqvist	gl	[47]
Ceperley e Alder	ca	[22]

GGA		
Autores	Código	Referência
Perdew, Burke, e Ernzerhof	pb	[48]
Hammer, Hansen, e Norskov	rp	[49]
Zhang e Yang	rv	[50]
Z. Wu e R. E. Cohen	wc	[51]
Becke-Lee-Yang-Parr	bl	[52, 53] ⁵
Perdew <i>et al</i>	ps	[54]

Para cada código pode-se também usar **r** ou **s**, como explicado anteriormente.

C.4 Gerando um pseudopotencial

Compilado o Atom e obtido um arquivo de entrada vamos agora para a próxima etapa, como gerar um pseudopotencial utilizando o Atom?

Supondo que estamos dentro do diretório onde existe o arquivo `0.inp` e que este é o mesmo que foi apresentado na seção C.3. Para produzirmos o pseudo potencial do Oxigênio, ou seja, do `0.inp` executamos o seguinte comando

```
$ <caminho>/Pseudo/atom/Tutorial/Utils/pg.sh 0.inp
```

Se ocorrer tudo certo o programa irá gerar três arquivos, `0.psf`, `0.vps` e `0.xml`, e um diretório chamado `0`. Dentro deste contém todos os resultados dos cálculos realizados pelo Atom e ainda alguns *scripts* para reproduzirmos alguns gráficos. Para podermos utilizar estes *scripts* devemos recorrer ao programa `gnuplot`⁶.

C.5 Arquivo de entrada para teste

A criação do arquivo teste é semelhante ao do arquivo de entrada, as diferenças são:

⁵Este é obtido combinado o funcional de troca de Becke [52] com o funcional de correlação de Lee, Yang, e Parr [53], para se obter o funcional troca e correlação conhecido como Becke-Lee-Yang-Parr.

⁶Para versões anteriores a 5.0 os *scripts* funcionam bem, já para versões iguais ou superiores deve-se atualizar o código dos *scripts*.

- Na primeira linha o código muda de **pg** (**pe**) para **ae**.
- A segunda linha do arquivo de entrada não existe no arquivo de teste.
- Não existe a linha dos raios de corte⁷.
- Para o arquivo teste o bloco de linhas que contém as informações do elétrons é repetida e alterada de **ae** para **pt**.

Para exemplificar vemos abaixo o arquivo `0.test.inp`, os sete primeiros são cálculos com todos os elétrons (**ae**), e os sete últimos, são testes para o pseudopotencial (**pt**) para a mesma configuração do **ae**:

```

1  #
2  # All-electron carlculations for a series of 0 configurations
3  #
4      ae 0 Test -- GS 2s2 2p4
5      0      car
6          0.0
7          1      2
8          2      0      2.00
9          2      1      4.00
10     ae 0 Test -- 2s1.8 2p4.2
11     0      car
12         0.0
13         1      2
14         2      0      1.80
15         2      1      4.20
16     ae 0 Test -- 2s1.6 2p4.4
17     0      car
18         0.0
19         1      2
20         2      0      1.60
21         2      1      4.40
22     ae 0 Test -- 2s1.4 2p4.6
23     0      car
24         0.0
25         1      2
26         2      0      1.40
27         2      1      4.60

```

⁷No nosso exemplo é a linha 10 do arquivo `0.inp`

```

28     ae 0 Test -- 2s1.2 2p4.8
29     0      car
30         0.0
31     1      2
32     2      0      1.20
33     2      1      4.80
34     ae 0 Test -- 2s1.0 2p5.0
35     0      car
36         0.0
37     1      2
38     2      0      1.00
39     2      1      5.00
40     ae 0 Test -- 2s2 2p3 3d1
41     0      car
42         0.0
43     1      3
44     2      0      2.00
45     2      1      3.00
46     3      2      1.00
47     #
48     # Test
49     #
50     pt 0 Test -- GS 2s2 2p4
51     0      car
52         0.0
53     1      2
54     2      0      2.00
55     2      1      4.00
56     pt 0 Test -- 2s1.8 2p4.2
57     0      car
58         0.0
59     1      2
60     2      0      1.80
61     2      1      4.20
62     pt 0 Test -- 2s1.6 2p4.4
63     0      car
64         0.0
65     1      2
66     2      0      1.60

```

```

67      2      1      4.40
68    pt 0 Test -- 2s1.4 2p4.6
69      0      car
70          0.0
71      1      2
72      2      0      1.40
73      2      1      4.60
74    pt 0 Test -- 2s1.2 2p4.8
75      0      car
76          0.0
77      1      2
78      2      0      1.20
79      2      1      4.80
80    pt 0 Test -- 2s1.0 2p5.0
81      0      car
82          0.0
83      1      2
84      2      0      1.00
85      2      1      5.00
86    pt 0 Test -- 2s2 2p3 3d1
87      0      car
88          0.0
89      1      3
90      2      0      2.00
91      2      1      3.00
92      3      2      1.00

```

As configurações diferem na promoção de de elétrons de um nível para o outro (também possível para a transferência de frações de elétron).

C.6 Realizando testes

Considere os arquivos `0.vps`⁸ e `0.test.inp` que foram apresentados anteriormente. Uma vez gerado um pseudopotencial (seção C.3) e criado um arquivo de teste (seção C.4), devemos executar o seguinte comando

```
$ <caminho>/Pseudo/atom/Tutorial/Utils/pt.sh 0.test.inp 0.vps
```

⁸Este é um dos três arquivos que foram criados quando geramos o pseudopotencial do `0.inp`.

Lembrando que este comando tem que ser executado dentro do diretório que contenham os arquivos `0.test.inp` e `0.vps`.

Se ocorrer tudo bem o programa criará um diretório chamado `0.test-0`, e dentro deste conterà uma série de arquivos, como por exemplo os *scripts* para graficarmos os dados. Os *scripts* relevantes (omitindo a extensão `.gplot` ou `.gps`) são:

- **charge**: Compara a densidade de carga para o pseudopotencial e o potencial de todos os elétrons.
- **pt**: Compara a valência da função de onda de todos os elétrons e pseudofunção de onda.

O arquivo `OUT` contém informações sobre o teste que foi realizado. Este tem duas seções, uma para os cálculos com todos os elétrons (AE), e outra para os testes do pseudopotential (PT). No final de cada série há uma tabela que mostra as energias de excitação.

Para saber se o potencial gerado é “bom” o manual do Atom sugere que façamos duas comparações. A primeira consiste em comparar a diferença da energia total do PT com o AE. Para isto executamos o comando

```
$ cat grep '&d' OUT
```

e a saída deste será:

```

1  ATM3      01-APR-15   0 Test -- GS 2s2 2p4                                &v&d
2  ATM3      01-APR-15   0 Test -- 2s1.8 2p4.2                            &v&d
3  ATM3      01-APR-15   0 Test -- 2s1.6 2p4.4                            &v&d
4  ATM3      01-APR-15   0 Test -- 2s1.4 2p4.6                            &v&d
5  ATM3      01-APR-15   0 Test -- 2s1.2 2p4.8                            &v&d
6  ATM3      01-APR-15   0 Test -- 2s1.0 2p5.0                            &v&d
7  ATM3      01-APR-15   0 Test -- 2s2 2p3 3d1                          &v&d
8  &d total energy differences in series
9  &d          1          2          3          4          5          6          7
10 &d 1      0.0000
11 &d 2      0.2138      0.0000
12 &d 3      0.4277      0.2140      0.0000
13 &d 4      0.6419      0.4281      0.2141      0.0000
14 &d 5      0.8562      0.6424      0.4284      0.2143      0.0000
15 &d 6      1.0707      0.8569      0.6429      0.4288      0.2145      0.0000
16 &d 7      1.1040      0.8902      0.6762      0.4621      0.2478      0.0333      0.0000
17 *----- End of series -----* spdfg &d&v
18 ATM3      01-APR-15   0 Test -- GS 2s2 2p4                                &v&d
```

```

19 ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.8 2p4.2                                &v&d
20 ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.6 2p4.4                                &v&d
21 ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.4 2p4.6                                &v&d
22 ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.2 2p4.8                                &v&d
23 ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.0 2p5.0                                &v&d
24 ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s2 2p3 3d1                                &v&d
25 &d total energy differences in series
26 &d          1          2          3          4          5          6          7
27 &d 1      0.0000
28 &d 2      0.2137      0.0000
29 &d 3      0.4275      0.2138      0.0000
30 &d 4      0.6413      0.4276      0.2138      0.0000
31 &d 5      0.8552      0.6414      0.4277      0.2139      0.0000
32 &d 6      1.0691      0.8554      0.6416      0.4278      0.2139      0.0000
33 &d 7      1.1036      0.8899      0.6762      0.4623      0.2485      0.0346      0.0000
34 *----- End of series -----* spdfg &d&v

```

Considere que AE é a matriz que aparece entre as linhas 10 à 16 e PT é a matriz que aparece entre as linhas 27 à 33. Para ser considerado um “bom” pseudopotencial a diferença entre AE_{ij} e PT_{ij} tem de ser menor ou igual a 0,001⁹.

A segunda é comparação é semelhante a anterior, mudando somente o comando e a saída. O comando é

```
$ cat OUT | grep '&v' | grep s
```

onde agora acrescentamos um “filtro” (`grep s`), e a saída será:

```

1 ATM3      01-APR-15    0 Test -- GS 2s2 2p4                                &v&d
2 2s  0.5      2.0000      -1.74456177      0.00000000      -20.43634549 &v
3 ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.8 2p4.2                                &v&d
4 2s  0.5      1.8000      -1.75145026      0.00000000      -20.44120343 &v
5 ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.6 2p4.4                                &v&d
6 2s  0.5      1.6000      -1.75826066      0.00000000      -20.44591615 &v
7 ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.4 2p4.6                                &v&d
8 2s  0.5      1.4000      -1.76499545      0.00000000      -20.45049118 &v
9 ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.2 2p4.8                                &v&d
10 2s  0.5      1.2000      -1.77165791      0.00000000      -20.45493490 &v
11 ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.0 2p5.0                                &v&d
12 2s  0.5      1.0000      -1.77825081      0.00000000      -20.45925357 &v

```

⁹Apesar de não estar explícita estes valores possuem uma unidade, que é o “rydberg”.

```

13  ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s2 2p3 3d1                                &v&d
14  2s    0.5    2.0000      -2.66704863          0.00000000      -21.37941567 &v
15  *----- End of series -----* spdfg &d&v
16  ATM3      01-APR-15    0 Test -- GS 2s2 2p4                                &v&d
17  1s    0.5    2.0000      -1.74468305          1.52491426      -11.14670168 &v
18  ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.8 2p4.2                                &v&d
19  1s    0.5    1.8000      -1.75122743          1.52608899      -11.14913877 &v
20  ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.6 2p4.4                                &v&d
21  1s    0.5    1.6000      -1.75765400          1.52722406      -11.15148510 &v
22  ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.4 2p4.6                                &v&d
23  1s    0.5    1.4000      -1.76396651          1.52832066      -11.15374331 &v
24  ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.2 2p4.8                                &v&d
25  1s    0.5    1.2000      -1.77016937          1.52938004      -11.15591609 &v
26  ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s1.0 2p5.0                                &v&d
27  1s    0.5    1.0000      -1.77626633          1.53040327      -11.15800569 &v
28  ATM3      01-APR-15    0 Test -- 2s2 2p3 3d1                                &v&d
29  1s    0.5    2.0000      -2.66866863          1.67902660      -11.46164593 &v
30  *----- End of series -----* spdfg &d&v

```

Para entendermos melhor esta saída considere somente as linhas 1 e 2 (estas são referentes ao AE) e as linhas 16 e 17 (referentes ao PT). A linha 15 marca o final da série. Então teremos

```

1  ATM3      26-SEP-15    0 Test -- GS 2s2 2p4                                &v&d
2  2s    0.5    2.0000      -1.74456177          0.00000000      -20.43634549 &v
.
.
.
15 *----- End of series -----* spdfg &d&v
16 ATM3      26-SEP-15    0 Test -- GS 2s2 2p4                                &v&d
17 1s    0.5    2.0000      -1.74468305          1.52491426      -11.14670168 &v

```

o autovalor está na quarta coluna. A comparação é feita uma a uma (somente para os autovalores), isto é, linha 2 com a linha 17, linha 4 com a linha 19, e assim por diante. Isto deve ser repetido para *p*, *d* e *f*, ou seja, `cat OUT | grep '&v' | grep p`, `cat OUT | grep '&v' | grep d` e `cat OUT | grep '&v' | grep f`.

Apêndice D

Resultados dos testes

A geração e os testes dos pseudopotenciais e a nomenclatura utilizada aqui constam no [apêndice C](#). Os arquivos de entrada para os elementos selecionados foram obtidos do próprio *website* do SIESTA, e também constam no [anexo 1](#).

A coluna **Energia** é a média aritmética da diferença das matrizes AE_{ij} com PT_{ij} . A coluna **Autoestado** é a média aritmética da diferença de todos os autoestados (s , p , d e f) entre AE e PT. A coluna **Média** é a média aritmética da soma das duas colunas anteriores.

Tabela D.1: Resultados para o alumínio.

Diferença entre AE e PT em Ry						
Cód. [†]	Com correlação parcial do <i>core</i>			Sem correlação parcial do <i>core</i>		
	Energia	Autoestado	Média	Energia	Autoestado	Média
ca	$1,24 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,17 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-2}$	$3,12 \times 10^{-2}$	$2,36 \times 10^{-2}$
wi	$1,17 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-2}$	***	***	***
hl	$1,24 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,17 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-2}$	$3,19 \times 10^{-2}$	$2,39 \times 10^{-2}$
gl	$1,26 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,18 \times 10^{-2}$	$1,66 \times 10^{-2}$	$3,24 \times 10^{-2}$	$2,45 \times 10^{-2}$
bh	$1,27 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,19 \times 10^{-2}$	$1,63 \times 10^{-2}$	$3,45 \times 10^{-2}$	$2,54 \times 10^{-2}$
car	$1,25 \times 10^{-2}$	$9,94 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-2}$	$2,93 \times 10^{-2}$	$2,26 \times 10^{-2}$
wir	$1,17 \times 10^{-2}$	$9,30 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-2}$	***	***	***
hhr	$1,25 \times 10^{-2}$	$9,95 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-2}$	$2,99 \times 10^{-2}$	$2,29 \times 10^{-2}$
glr	$1,27 \times 10^{-2}$	$9,94 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-2}$	$1,67 \times 10^{-2}$	$3,04 \times 10^{-2}$	$2,36 \times 10^{-2}$
bhr	$1,27 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-2}$	$1,64 \times 10^{-2}$	$3,25 \times 10^{-2}$	$2,44 \times 10^{-2}$
cas	$1,34 \times 10^{-2}$	$1,92 \times 10^{-2}$	$1,63 \times 10^{-2}$	$1,62 \times 10^{-2}$	$5,22 \times 10^{-2}$	$3,42 \times 10^{-2}$
wis	$1,17 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-2}$	***	***	***
hls	$1,24 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,17 \times 10^{-2}$	$1,60 \times 10^{-2}$	$3,19 \times 10^{-2}$	$2,39 \times 10^{-2}$
glh	$1,37 \times 10^{-2}$	$2,19 \times 10^{-2}$	$1,78 \times 10^{-2}$	***	***	***
bhs	$1,36 \times 10^{-2}$	$2,06 \times 10^{-2}$	$1,71 \times 10^{-2}$	***	***	***
pb	$6,72 \times 10^{-3}$	$3,09 \times 10^{-3}$	$4,90 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-2}$	$3,67 \times 10^{-2}$	$2,61 \times 10^{-2}$
rp	$9,34 \times 10^{-3}$	$4,88 \times 10^{-3}$	$7,11 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-2}$	$3,94 \times 10^{-2}$	$2,71 \times 10^{-2}$
rv	$6,87 \times 10^{-3}$	$3,98 \times 10^{-3}$	$5,43 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-2}$	$3,92 \times 10^{-2}$	$2,53 \times 10^{-2}$
wc	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-3}$	$1,48 \times 10^{-3}$	$8,93 \times 10^{-3}$	$3,38 \times 10^{-2}$	$2,14 \times 10^{-2}$
bl	$5,95 \times 10^{-3}$	$4,38 \times 10^{-3}$	$5,17 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-2}$	$4,14 \times 10^{-2}$	$3,14 \times 10^{-2}$
ps	$2,94 \times 10^{-3}$	$1,71 \times 10^{-3}$	$2,32 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-2}$	$3,32 \times 10^{-2}$	$2,19 \times 10^{-2}$
pbr	$6,71 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{-3}$	$4,73 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-2}$	$3,45 \times 10^{-2}$	$2,51 \times 10^{-2}$
rpr	$9,36 \times 10^{-3}$	$4,40 \times 10^{-3}$	$6,88 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$3,71 \times 10^{-2}$	$2,60 \times 10^{-2}$
rvr	$6,91 \times 10^{-3}$	$3,56 \times 10^{-3}$	$5,24 \times 10^{-3}$	$1,15 \times 10^{-2}$	$3,70 \times 10^{-2}$	$2,43 \times 10^{-2}$
wcr	$1,45 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-3}$	$1,39 \times 10^{-3}$	$8,94 \times 10^{-3}$	$3,19 \times 10^{-2}$	$2,04 \times 10^{-2}$
blr	$5,89 \times 10^{-3}$	$4,11 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-2}$	$3,91 \times 10^{-2}$	$3,02 \times 10^{-2}$
psr	$2,91 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-3}$	$2,21 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^{-2}$	$3,12 \times 10^{-2}$	$2,09 \times 10^{-2}$
pbs	$6,58 \times 10^{-3}$	$7,17 \times 10^{-3}$	$6,88 \times 10^{-3}$	$2,42 \times 10^1$	$5,18 \times 10^1$	$3,80 \times 10^1$
rps	$6,14 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-2}$	$8,32 \times 10^{-3}$	$2,56 \times 10^1$	$4,91 \times 10^1$	$3,74 \times 10^1$
rvs	$5,12 \times 10^{-3}$	$8,64 \times 10^{-3}$	$6,88 \times 10^{-3}$	$2,41 \times 10^1$	$5,23 \times 10^1$	$3,82 \times 10^1$
wcs	$3,13 \times 10^{-3}$	$4,09 \times 10^{-3}$	$3,61 \times 10^{-3}$	***	***	***
bls	$4,78 \times 10^{-3}$	$8,66 \times 10^{-3}$	$6,72 \times 10^{-3}$	$8,46 \times 10^{-3}$	$8,01 \times 10^{-2}$	$4,43 \times 10^{-2}$
pss	$3,75 \times 10^{-3}$	$4,43 \times 10^{-3}$	$4,09 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^1$	$3,71 \times 10^1$	$3,22 \times 10^1$

[†] Código da aproximação no Atom.

*** Falha na execução do teste.

Tabela D.2: Resultados para o silício.

Diferença entre AE e PT em Ry						
Cód. [†]	Com correlação parcial do <i>core</i>			Sem correlação parcial do <i>core</i>		
	Energia	Autoestado	Média	Energia	Autoestado	Média
ca	$2,11 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$2,13 \times 10^{-3}$
wi	$2,03 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$
hl	$2,12 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$2,47 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$	$2,13 \times 10^{-3}$
gl	$2,18 \times 10^{-3}$	$1,54 \times 10^{-3}$	$1,86 \times 10^{-3}$	$2,54 \times 10^{-3}$	$1,85 \times 10^{-3}$	$2,19 \times 10^{-3}$
bh	$2,14 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,82 \times 10^{-3}$	$2,49 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$
car	$2,11 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$	$2,12 \times 10^{-3}$
wir	$2,03 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$
hhr	$2,12 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$1,81 \times 10^{-3}$	$2,48 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-3}$	$2,13 \times 10^{-3}$
glr	$2,19 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-3}$	$2,56 \times 10^{-3}$	$1,84 \times 10^{-3}$	$2,20 \times 10^{-3}$
bhr	$2,15 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-3}$	$2,52 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$
cas	$2,41 \times 10^{-3}$	$1,52 \times 10^{-2}$	$8,81 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-3}$	$3,90 \times 10^{-2}$	$2,09 \times 10^{-2}$
wis	$2,03 \times 10^{-3}$	$1,43 \times 10^{-3}$	$1,73 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-3}$	$1,68 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$
hls	$2,12 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$2,47 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-3}$	$2,13 \times 10^{-3}$
gl	$2,45 \times 10^{-3}$	$1,78 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$	$2,74 \times 10^{-3}$	$4,56 \times 10^{-2}$	$2,42 \times 10^{-2}$
bhs	$2,42 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-2}$	$9,41 \times 10^{-3}$	$2,72 \times 10^{-3}$	$4,21 \times 10^{-2}$	$2,24 \times 10^{-2}$
pb	$9,67 \times 10^{-4}$	$6,10 \times 10^{-4}$	$7,88 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$6,35 \times 10^{-4}$	$8,47 \times 10^{-4}$
rp	$6,64 \times 10^{-4}$	$4,12 \times 10^{-4}$	$5,38 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-6}$	$2,22 \times 10^{-4}$	$1,12 \times 10^{-4}$
rv	$6,33 \times 10^{-4}$	$3,79 \times 10^{-4}$	$5,06 \times 10^{-4}$	$2,22 \times 10^{-4}$	$6,83 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-4}$
wc	$7,78 \times 10^{-5}$	$7,58 \times 10^{-5}$	$7,68 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$7,01 \times 10^{-4}$	$9,20 \times 10^{-4}$
bl	$8,89 \times 10^{-4}$	$8,94 \times 10^{-4}$	$8,92 \times 10^{-4}$	$1,39 \times 10^{-3}$	$1,82 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-3}$
ps	$3,56 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$6,48 \times 10^{-4}$	$8,54 \times 10^{-4}$
pbr	$9,44 \times 10^{-4}$	$6,85 \times 10^{-4}$	$8,14 \times 10^{-4}$	$1,07 \times 10^{-3}$	$6,27 \times 10^{-4}$	$8,48 \times 10^{-4}$
rpr	$6,50 \times 10^{-4}$	$4,98 \times 10^{-4}$	$5,74 \times 10^{-4}$	$5,56 \times 10^{-6}$	$1,78 \times 10^{-4}$	$9,18 \times 10^{-5}$
rvr	$6,19 \times 10^{-4}$	$4,70 \times 10^{-4}$	$5,44 \times 10^{-4}$	$2,14 \times 10^{-4}$	$3,72 \times 10^{-5}$	$1,26 \times 10^{-4}$
wcr	$2,78 \times 10^{-5}$	$8,32 \times 10^{-5}$	$5,55 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-3}$	$7,31 \times 10^{-4}$	$9,35 \times 10^{-4}$
blr	$8,89 \times 10^{-4}$	$9,59 \times 10^{-4}$	$9,24 \times 10^{-4}$	$1,42 \times 10^{-3}$	$1,83 \times 10^{-3}$	$1,63 \times 10^{-3}$
psr	$3,36 \times 10^{-4}$	$2,88 \times 10^{-4}$	$3,12 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$6,62 \times 10^{-4}$	$8,61 \times 10^{-4}$
pbs	$6,92 \times 10^{-4}$	$1,80 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$	$5,13 \times 10^1$	$6,02 \times 10^1$	$5,58 \times 10^1$
rps	$2,08 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-3}$	$2,26 \times 10^{-3}$	$5,13 \times 10^1$	$6,04 \times 10^1$	$5,58 \times 10^1$
rvs	$2,47 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^{-3}$	$1,50 \times 10^{-3}$	$5,13 \times 10^1$	$6,05 \times 10^1$	$5,59 \times 10^1$
wcs	$6,97 \times 10^{-4}$	$1,15 \times 10^{-3}$	$9,24 \times 10^{-4}$	$5,13 \times 10^1$	$6,07 \times 10^1$	$5,60 \times 10^1$
bls	$4,03 \times 10^{-4}$	$6,45 \times 10^{-3}$	$3,43 \times 10^{-3}$	$2,94 \times 10^{-3}$	$6,68 \times 10^{-2}$	$3,49 \times 10^{-2}$
pss	$7,03 \times 10^{-4}$	$4,23 \times 10^{-3}$	$2,47 \times 10^{-3}$	$4,78 \times 10^1$	$6,61 \times 10^1$	$5,69 \times 10^1$

[†] Código da aproximação no Atom.

Tabela D.3: Resultados para o sódio.

Diferença entre AE e PT em Ry						
Cód. [†]	Com correlação parcial do <i>core</i>			Sem correlação parcial do <i>core</i>		
	Energia	Autoestado	Média	Energia	Autoestado	Média
ca	$9,09 \times 10^{-5}$	$4,17 \times 10^{-4}$	$2,54 \times 10^{-4}$	$2,86 \times 10^{-3}$	$8,47 \times 10^{-3}$	$5,66 \times 10^{-3}$
wi	$1,02 \times 10^{-4}$	$4,20 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-4}$	***	***	***
hl	$1,03 \times 10^{-4}$	$4,23 \times 10^{-4}$	$2,63 \times 10^{-4}$	$2,87 \times 10^{-3}$	$8,39 \times 10^{-3}$	$5,63 \times 10^{-3}$
gl	$9,55 \times 10^{-5}$	$4,61 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-4}$	$3,03 \times 10^{-3}$	$9,14 \times 10^{-3}$	$6,09 \times 10^{-3}$
bh	$1,03 \times 10^{-4}$	$4,40 \times 10^{-4}$	$2,71 \times 10^{-4}$	$3,01 \times 10^{-3}$	$8,43 \times 10^{-3}$	$5,72 \times 10^{-3}$
car	$9,24 \times 10^{-5}$	$3,99 \times 10^{-4}$	$2,46 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-3}$	$6,91 \times 10^{-3}$	$4,88 \times 10^{-3}$
wir	$9,39 \times 10^{-5}$	$3,91 \times 10^{-4}$	$2,42 \times 10^{-4}$	***	***	***
hhr	$9,55 \times 10^{-5}$	$3,98 \times 10^{-4}$	$2,47 \times 10^{-4}$	$2,90 \times 10^{-3}$	$6,78 \times 10^{-3}$	$4,84 \times 10^{-3}$
glr	$9,39 \times 10^{-5}$	$4,39 \times 10^{-4}$	$2,66 \times 10^{-4}$	$3,04 \times 10^{-3}$	$7,52 \times 10^{-3}$	$5,28 \times 10^{-3}$
bhr	$1,03 \times 10^{-4}$	$4,11 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^{-4}$	$3,04 \times 10^{-3}$	$6,67 \times 10^{-3}$	$4,85 \times 10^{-3}$
cas	$0,00 \times 10^0$	$3,29 \times 10^{-4}$	$1,64 \times 10^{-4}$	$4,98 \times 10^{-3}$	$1,71 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-2}$
wis	$1,02 \times 10^{-4}$	$4,20 \times 10^{-4}$	$2,61 \times 10^{-4}$	***	***	***
hls	$1,03 \times 10^{-4}$	$4,23 \times 10^{-4}$	$2,63 \times 10^{-4}$	$2,87 \times 10^{-3}$	$8,39 \times 10^{-3}$	$5,63 \times 10^{-3}$
gl	$3,03 \times 10^{-6}$	$3,75 \times 10^{-4}$	$1,89 \times 10^{-4}$	***	***	***
bhs	$2,69 \times 10^{-17}$	$4,00 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	***	***	***
pb	$6,36 \times 10^{-5}$	$3,95 \times 10^{-4}$	$2,29 \times 10^{-4}$	$4,11 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$7,61 \times 10^{-3}$
rp	$1,03 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-4}$	$1,37 \times 10^{-4}$	$5,69 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-2}$	$8,85 \times 10^{-3}$
rv	$9,09 \times 10^{-6}$	$2,67 \times 10^{-4}$	$1,38 \times 10^{-4}$	$4,14 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-2}$	$7,72 \times 10^{-3}$
wc	$1,36 \times 10^{-5}$	$2,98 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-4}$	$2,74 \times 10^{-3}$	$9,82 \times 10^{-3}$	$6,28 \times 10^{-3}$
bl	$1,61 \times 10^{-4}$	$4,24 \times 10^{-4}$	$2,93 \times 10^{-4}$	$4,49 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-2}$	$7,89 \times 10^{-3}$
ps	$1,08 \times 10^{-4}$	$4,19 \times 10^{-4}$	$2,64 \times 10^{-4}$	$2,69 \times 10^{-3}$	$9,48 \times 10^{-3}$	$6,09 \times 10^{-3}$
pbr	$6,97 \times 10^{-5}$	$3,87 \times 10^{-4}$	$2,28 \times 10^{-4}$	$4,13 \times 10^{-3}$	$9,05 \times 10^{-3}$	$6,59 \times 10^{-3}$
rpr	$9,85 \times 10^{-5}$	$2,09 \times 10^{-4}$	$1,54 \times 10^{-4}$	$5,71 \times 10^{-3}$	$9,46 \times 10^{-3}$	$7,58 \times 10^{-3}$
rvr	$1,06 \times 10^{-5}$	$2,76 \times 10^{-4}$	$1,43 \times 10^{-4}$	$4,17 \times 10^{-3}$	$9,21 \times 10^{-3}$	$6,69 \times 10^{-3}$
wcr	$1,36 \times 10^{-5}$	$3,06 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-4}$	$2,75 \times 10^{-3}$	$8,19 \times 10^{-3}$	$5,47 \times 10^{-3}$
blr	$2,71 \times 10^{-4}$	$3,26 \times 10^{-4}$	$2,98 \times 10^{-4}$	$4,95 \times 10^{-3}$	$9,20 \times 10^{-3}$	$7,07 \times 10^{-3}$
psr	$9,55 \times 10^{-5}$	$3,85 \times 10^{-4}$	$2,40 \times 10^{-4}$	$2,71 \times 10^{-3}$	$7,89 \times 10^{-3}$	$5,30 \times 10^{-3}$
pbs	$3,21 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$6,90 \times 10^{-4}$	$2,68 \times 10^1$	$4,90 \times 10^1$	$3,79 \times 10^1$
rps	$3,03 \times 10^{-5}$	$1,85 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-4}$	$2,64 \times 10^1$	$3,51 \times 10^1$	$3,08 \times 10^1$
rvs	$2,17 \times 10^{-4}$	$6,25 \times 10^{-4}$	$4,21 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^1$	$4,19 \times 10^1$	$3,38 \times 10^1$
wcs	$4,05 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$7,32 \times 10^{-4}$	$2,57 \times 10^1$	$5,60 \times 10^1$	$4,09 \times 10^1$
bls	$1,35 \times 10^{-4}$	$4,90 \times 10^{-4}$	$3,13 \times 10^{-4}$	$7,91 \times 10^{-3}$	$2,94 \times 10^{-2}$	$1,87 \times 10^{-2}$
pss	$5,44 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-3}$	$7,87 \times 10^{-4}$	$2,38 \times 10^1$	$5,35 \times 10^1$	$3,86 \times 10^1$

[†] Código da aproximação no Atom.

*** Falha na execução do teste.

Referências Bibliográficas

- [1] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1993–2006, 1991.
- [2] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field,” *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 24, pp. 89–110, 1928.
- [3] J. C. Slater, “Note on Hartree’s method,” *Physical Review*, vol. 35, p. 210, 1930.
- [4] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126–148, 1930.
- [5] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, “The siesta method for ab initio order- n materials simulation,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, pp. 2745–2779, 2002.
- [6] P. M. A. Dirac, *The Principles of Quantum Mechanics*. Oxford University Press, 4th ed., 1958.
- [7] J. J. C. T. Dias, *Química quântica*. Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.
- [8] J. C. Slater, “The self consistent field and the structure of atoms,” *Physical Review*, vol. 32, p. 339, 1928.
- [9] E. Hollauer, *Química quântica*. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2008.
- [10] S. Gasiorowicz, *Física Quântica*. Guanabara Dois, 1979.
- [11] J. R. P. Mahon, *Mecânica Quântica: desenvolvimento contemporâneo com aplicações*. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2011.
- [12] J. C. Slater, “A simplification of the Hartree-Fock method,” *Physical Review*, vol. 81, p. 528, 1950.
- [13] N. H. Morgon e K. Coutinho (Eds), *Métodos de química teórica e modelagem molecular*. Editora Livraria da Física, 2007.
- [14] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules*. Cambridge University Press, New York, 2006.
- [15] K. Olive and P. D. Group, “Review of particle physics,” *Chinese Physics C*, vol. 38, no. 9, p. 090001, 2014.
- [16] P. W. Atkins, *Molecular quantum mechanics*. Oxford, Clarendon Press, 1970.

- [17] I. N. Levine, *Quantum chemistry*. Prentice-Hall, Inc, 5th ed., 2000.
- [18] P. Phillips, *Advanced solid state physics*. Westview Press, Boulder, CO, 2003.
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Physics Review*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [20] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physics Review*, vol. 140, pp. A1133–A1138, 1965.
- [21] P. M. English, *Structural studies of titanyl and zirconyl sulphate hydrates*. PhD thesis, Curtin University of Technology, 2011.
- [22] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566–569, 1980.
- [23] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048–5079, 1981.
- [24] M. L. Cohen, “Electronic structure of solids,” *Physics Reports*, vol. 110, pp. 293–309, 1984.
- [25] W. E. Pickett, “Pseudopotential methods in condensed matter applications,” *Computer Physics Reports*, vol. 9, pp. 115–198, 1965.
- [26] J. C. Phillips and L. Kleinman, “New method for calculating wave functions in crystals and molecules,” *Physical Review*, vol. 116, pp. 287–294, 1959.
- [27] C. Herring, “New method for calculating wave functions in crystals,” *Physical Review*, vol. 57, pp. 1169–1177, 1940.
- [28] Y. S. Lee and A. D. Maclean, “Current aspects of quantum chemistry (R. Carbó, ed.)” Elsevier, Amsterdam (1983), pp.219-238.
- [29] J. P. Desclaux and P. Pyykko, “Relativistic and non-relativistic hartree-fock one-centre expansion PbH_4 within the spherical approximation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 29, pp. 534–539, 1974.
- [30] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 43, pp. 1494–1497, 1979.
- [31] G. P. Kerker, “Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications,” *J. Phys. C: Solid State Physics*, vol. 13, pp. L189–L194, 1980.
- [32] A. Zunger and M. L. Cohen, “First-principles nonlocal-pseudopotential approach in the density-functional formalism: Development and application to atoms,” *Physical Review B*, vol. 18, pp. 5449–5472, 1978.
- [33] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, “Pseudopotentials that work: From h to pu,” *Physical Review B*, vol. 26, pp. 4199–4228, 1982.
- [34] D. Vanderbilt, “Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials,” *Physical Review B*, vol. 12, pp. 8412–8415, 1985.

- [35] L. Kleinman and D. M. Bylander, “Efficacious form for model pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 48, pp. 1425–1428, 1982.
- [36] E. Artacho, J. M. Cella, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler, *Siesta code downloads for academic users*. Disponível em: <http://departments.icmab.es/leem/siesta/CodeAccess/info.html>. Acesso em 01 Abr. 2015. Siesta Version: siesta-3.2-pl-5.
- [37] E. Artacho, J. M. Cella, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, R. M. Martin, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler, *User’s Guide*. Disponível em: <http://departments.icmab.es/leem/siesta/Documentation/Manuals/siesta-3.2-manual.pdf>. Acesso em 01 Abr. 2015. SIESTA 3.2.
- [38] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Hoboken, NJ : Wiley, 8th ed., 2005.
- [39] F. D. Murnaghan, “The compressibility of media under extreme pressures,” *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, vol. 30, pp. 244–247, 1944.
- [40] B. Himmetoglu, A. Floris, S. de Gironcoli, and M. Cococcioni, “Hubbard-corrected DFT energy functionals: the LDA+U description of correlated systems.” 13 de setembro de 2013. DOI: 10.1002/qua.24521.
- [41] W. Setyawan and S. Curtarolo, “High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools,” *Computational Materials Science*, vol. 49, pp. 299–312, 2010.
- [42] P. K. Lam and M. L. Cohen, “Ab initio calculation of the static structural properties of al,” *Physical Review B*, vol. 24, pp. 4224–4229, 1981.
- [43] M. T. Yin and M. L. Cohen, “Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to si and ge,” *Physical Review B*, vol. 26, pp. 5668–5687, 1982.
- [44] E. Wigner, “Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 34, pp. 678–685, 1938.
- [45] L. Hedin and B. I. Lundqvist, “Explicit local exchange-correlation potentials,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, no. 14, p. 2064, 1971.
- [46] U. von Barth and L. Hedin, “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, no. 13, p. 1629, 1972.
- [47] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, “Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism,” *Physical Review B*, vol. 13, pp. 4274–4298, 1976.
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [49] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, “Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals,” *Physical Review B*, vol. 59, pp. 7413–7421, 1999.

- [50] Y. Zhang and W. Yang, “Comment on “generalized gradient approximation made simple”,” *Physics Review Letters*, vol. 80, pp. 890–890, 1998.
- [51] Z. Wu and R. E. Cohen, “More accurate generalized gradient approximation for solids,” *Physics Review B*, vol. 73, p. 235116, 2006.
- [52] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Physics Review A*, vol. 38, pp. 3098–3100, 1988.
- [53] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Physics Review B*, vol. 37, pp. 785–789, 1988.
- [54] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” *Physics Review Letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.

Anexo 1

Onde estiver escrito `dxt` troque por uma das aproximações listada na tabela [C.1](#).

Alumínio

Al-pe.inp

```
1      pe                      -- file generated from Al ps file
2          tm2
3      Al    dxt
4          0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
5          3      4
6          3      0      2.000      0.000      #3s
7          3      1      1.000      0.000      #3p
8          3      2      0.000      0.000      #3d
9          4      3      0.000      0.000      #4f
10         1.86000      2.06000      2.22000      2.22000      0.01000      -1.00000
```

Al-pg.inp

```
1      pg                      -- file generated from Al ps file
2          tm2
3      Al    dxt
4          0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
5          3      4
6          3      0      2.000      0.000      #3s
7          3      1      1.000      0.000      #3p
8          3      2      0.000      0.000      #3d
9          4      3      0.000      0.000      #4f
10         1.86000      2.06000      2.22000      2.22000      0.00000      0.00000
```

Al-test.inp

```
1      ae Al Test -- GS 3s2 3p1
2      Al    dxt
3          0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
4          3      4
5          3      0      2.000      0.000
6          3      1      1.000      0.000
7          3      2      0.000      0.000
```

8	4	3	0.000	0.000			
9	ae Al Test -- 3s2 3p0 3d1						
10	Al dxt						
11	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
12	3	4					
13	3	0	2.000	0.000			
14	3	1	0.000	0.000			
15	3	2	1.000	0.000			
16	4	3	0.000	0.000			
17	ae Al Test -- 3s1 3p2						
18	Al dxt						
19	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
20	3	4					
21	3	0	1.000	0.000			
22	3	1	2.000	0.000			
23	3	2	0.000	0.000			
24	4	3	0.000	0.000			
25	ae Al Test -- 3s0 3p3						
26	Al dxt						
27	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
28	3	4					
29	3	0	0.000	0.000			
30	3	1	3.000	0.000			
31	3	2	0.000	0.000			
32	4	3	0.000	0.000			
33	ae Al Test -- 3s2 3p0						
34	Al dxt						
35	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
36	3	4					
37	3	0	2.000	0.000			
38	3	1	0.000	0.000			
39	3	2	0.000	0.000			
40	4	3	0.000	0.000			
41	ae Al Test -- 3s1 3p0						
42	Al dxt						
43	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
44	3	4					
45	3	0	1.000	0.000			
46	3	1	0.000	0.000			
47	3	2	0.000	0.000			
48	4	3	0.000	0.000			
49	ae Al Test -- 3s0 3p0						
50	Al dxt						
51	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
52	3	4					
53	3	0	0.000	0.000			
54	3	1	0.000	0.000			
55	3	2	0.000	0.000			

```

56      4      3      0.000      0.000
57  #
58  # Pseudo calculations
59  #
60      pt Al Test -- GS 3s2 3p1
61      Al      dxt
62      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
63      3      4
64      3      0      2.000      0.000
65      3      1      1.000      0.000
66      3      2      0.000      0.000
67      4      3      0.000      0.000
68      pt Al Test -- 3s2 3p0 3d1
69      Al      dxt
70      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
71      3      4
72      3      0      2.000      0.000
73      3      1      0.000      0.000
74      3      2      1.000      0.000
75      4      3      0.000      0.000
76      pt Al Test -- 3s1 3p2
77      Al      dxt
78      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
79      3      4
80      3      0      1.000      0.000
81      3      1      2.000      0.000
82      3      2      0.000      0.000
83      4      3      0.000      0.000
84      pt Al Test -- 3s0 3p2
85      Al      dxt
86      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
87      3      4
88      3      0      0.000      0.000
89      3      1      3.000      0.000
90      3      2      0.000      0.000
91      4      3      0.000      0.000
92      pt Al Test -- 3s2 3p0
93      Al      dxt
94      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
95      3      4
96      3      0      2.000      0.000
97      3      1      0.000      0.000
98      3      2      0.000      0.000
99      4      3      0.000      0.000
100     pt Al Test -- 3s1 3p0
101     Al      dxt
102     0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
103     3      4

```

```

104      3      0      1.000      0.000
105      3      1      0.000      0.000
106      3      2      0.000      0.000
107      4      3      0.000      0.000
108      pt Al Test -- 3s0 3p0
109      Al      dxt
110      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
111      3      4
112      3      0      0.000      0.000
113      3      1      0.000      0.000
114      3      2      0.000      0.000
115      4      3      0.000      0.000

```

Al.fdf

```

1  SystemName      Bulk Al FCC
2  SystemLabel     Al
3  NumberOfSpecies      1
4  NumberOfAtoms      4
5
6  %block ChemicalSpeciesLabel
7      1  13  Al
8  %endblock ChemicalSpeciesLabel
9
10 LatticeConstant      1.000000 Ang
11
12 AtomicCoordinatesFormat Fractional
13
14 %block LatticeVectors
15      4.0495800972      0.0000000000      0.0000000000
16      0.0000000000      4.0495800972      0.0000000000
17      0.0000000000      0.0000000000      4.0495800972
18 %endblock LatticeVectors
19
20 %block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
21      0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000      1
22      0.0000000000      0.5000000000      0.5000000000      1
23      0.5000000000      0.0000000000      0.5000000000      1
24      0.5000000000      0.5000000000      0.0000000000      1
25 %endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
26
27
28 %block kgrid_Monkhorst_Pack # ou kgrid_cutoff 6.00 Ang
29      6  0  0  0.5
30      0  6  0  0.5
31      0  0  6  0.5
32 %endblock kgrid_Monkhorst_Pack
33

```

```

34 PA0.SplitNorm      0.15
35 PA0.EnergyShift    0.01 Ry
36 XC.functional      LDA
37 XC.authors         CA
38 MeshCutoff         350.0 Ry
39 SolutionMethod     diagon
40 ElectronicTemperature 0 K
41
42
43 MD.TypeOfRunm      CG
44 MD.VariableCell     .false.
45 BandLinesScale     ReciprocalLatticeVectors
46 %block BandLines
47 1  0.000 0.000 0.000 \Gamma
48 50 0.375 0.375 0.750 K
49 50 0.500 0.500 0.500 L
50 50 0.625 0.250 0.625 U
51 50 0.500 0.250 0.725 W
52 25 0.500 0.000 0.500 X
53 %endblock BandLines
54

```

Silício

Si-pe.inp

```

1  pe                      -- file generated from Si ps file
2      tm2
3  Si  pbr
4      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
5      3      4
6      3      0      2.000      0.000      #3s
7      3      1      2.000      0.000      #3p
8      3      2      0.000      0.000      #3d
9      4      3      0.000      0.000      #4f
10     1.77000    1.96000    2.11000    2.11000    0.01000    -1.00000

```

Si-pg.inp

```

1  pg                      -- file generated from Si ps file
2      tm2
3  Si  ca
4      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
5      3      4
6      3      0      2.000      0.000      #3s
7      3      1      2.000      0.000      #3p
8      3      2      0.000      0.000      #3d

```

9	4	3	0.000	0.000	#4f		
10	1.77000	1.96000	2.11000	2.11000	0.00000	0.00000	

Si-test.inp

```

1 # All-electron calculations for a series of Si configurations
2 ae Si Test -- GS 3s2 3p2 3d0 4f0
3 Si dxt
4 0.0
5 3 4
6 3 0 2.00
7 3 1 2.00
8 3 2 0.00
9 4 3 0.00
10 ae Si Test -- 3s2 3p1 3d1 4f0
11 Si dxt
12 0.0
13 3 4
14 3 0 2.00
15 3 1 1.00
16 3 2 1.00
17 4 3 0.00
18 ae Si Test -- 3s1 3p3 3d0 4f0
19 Si dxt
20 0.0
21 3 4
22 3 0 1.00
23 3 1 3.00
24 3 2 0.00
25 4 3 0.00
26 ae Si Test -- 3s1 3p2 3d1 4f0
27 Si dxt
28 0.0
29 3 4
30 3 0 1.00
31 3 1 2.00
32 3 2 1.00
33 4 3 0.00
34 ae Si Test -- 3s0 3p3 3d1 4f0
35 Si dxt
36 0.0
37 3 4
38 3 0 0.00
39 3 1 3.00
40 3 2 1.00
41 4 0 0.00
42 ae Si Test -- 3s2 3p1 3d0 4f0
43 Si dxt

```

```

44         0.0
45         3      4
46         3      0      2.00
47         3      1      1.00
48         3      2      0.00
49         4      0      0.00
50     ae Si Test -- 3s2 3p0 3d0 4f0
51     Si      dxt
52         0.0
53         3      4
54         3      0      2.00
55         3      1      0.00
56         3      2      0.00
57         4      0      0.00
58     ae Si Test -- 3s1 3p2 3d0 4f0
59     Si      dxt
60         0.0
61         3      4
62         3      0      1.00
63         3      1      2.00
64         3      2      0.00
65         4      0      0.00
66     ae Si Test -- 3s0 3p2 3d0 4f0
67     Si      dxt
68         0.0
69         3      4
70         3      0      0.00
71         3      1      2.00
72         3      2      0.00
73         4      0      0.00
74     #
75     # Pseudopotential test calculations
76     #
77     #
78     pt Si Test -- GS 3s2 3p2 3d0 4f0
79     Si      dxt
80         0.0
81         3      4
82         3      0      2.00
83         3      1      2.00
84         3      2      0.00
85         4      3      0.00
86     pt Si Test -- 3s2 3p1 3d1 4f0
87     Si      dxt
88         0.0
89         3      4
90         3      0      2.00
91         3      1      1.00

```

```

92      3      2      1.00
93      4      3      0.00
94  pt Si Test -- 3s1 3p3 3d0 4f0
95  Si   dxt
96      0.0
97      3      4
98      3      0      1.00
99      3      1      3.00
100     3      2      0.00
101     4      3      0.00
102  pt Si Test -- 3s1 3p2 3d1 4f0
103  Si   dxt
104      0.0
105     3      4
106     3      0      1.00
107     3      1      2.00
108     3      2      1.00
109     4      3      0.00
110  pt Si Test -- 3s0 3p3 3d1 4f0
111  Si   dxt
112      0.0
113     3      4
114     3      0      0.00
115     3      1      3.00
116     3      2      1.00
117     4      0      0.00
118  pt Si Test -- 3s2 3p1 3d0 4f0
119  Si   dxt
120      0.0
121     3      4
122     3      0      2.00
123     3      1      1.00
124     3      2      0.00
125     4      0      0.00
126  pt Si Test -- 3s2 3p0 3d0 4f0
127  Si   dxt
128      0.0
129     3      4
130     3      0      2.00
131     3      1      0.00
132     3      2      0.00
133     4      0      0.00
134  pt Si Test -- 3s1 3p2 3d0 4f0
135  Si   dxt
136      0.0
137     3      4
138     3      0      1.00
139     3      1      2.00

```



```

140      3      2      0.00
141      4      0      0.00
142      pt Si Test -- 3s0 3p2 3d0 4f0
143      Si      dxt
144      0.0
145      3      4
146      3      0      0.00
147      3      1      2.00
148      3      2      0.00
149      4      0      0.00

```

Si.fdf

```

1  SystemName          Bulk Silicon
2  SystemLabel         Si
3  NumberOfSpecies     1
4  NumberOfAtoms       8
5  %block ChemicalSpeciesLabel
6    1 14 Si
7  %endblock ChemicalSpeciesLabel
8
9  LatticeConstant     5.43 Ang
10
11 AtomicCoordinatesFormat ScaledCartesian
12
13 %block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
14   0.125000  0.125000  0.125000  1
15   0.875000  0.875000  0.875000  1
16   0.625000  0.125000  0.625000  1
17   0.375000  0.875000  0.375000  1
18   0.125000  0.625000  0.625000  1
19   0.875000  0.375000  0.375000  1
20   0.625000  0.625000  0.125000  1
21   0.375000  0.375000  0.875000  1
22 %endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
23
24 %block kgrid_Monkhorst_Pack
25   6 0 0 0.5
26   0 6 0 0.5
27   0 0 6 0.5
28 %endblock kgrid_Monkhorst_Pack
29
30 MeshCutoff          250.0 Ry
31 ElectronicTemperature 0 K
32 XC.functional        GGA
33 XC.authors           WC
34 SpinPolarized        .false.
35 SolutionMethod       diagonal

```

```

36
37 BandLinesScale   ReciprocalLatticeVectors
38 %block BandLines
39 1  0.000 0.000 0.000 \Gamma
40 50 0.375 0.375 0.750 K
41 50 0.500 0.500 0.500 L
42 50 0.625 0.250 0.625 U
43 50 0.500 0.250 0.725 W
44 25 0.500 0.000 0.500 X
45 %endblock BandLines

```

Sódio

Na-pe.inp

```

1  pe                      -- file generated from Na ps file
2      tm2
3  Na  cas
4      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
5      3      4
6      3      0      1.000      0.000      #3s
7      3      1      0.000      0.000      #3p
8      3      2      0.000      0.000      #3d
9      4      3      0.000      0.000      #4f
10     2.83000     2.83000     3.13000     3.13000     0.00000     2.30000

```

Na-pg.inp

```

1  pg                      -- file generated from Na ps file
2      tm2
3  Na  pb
4      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000      0.000
5      3      4
6      3      0      1.000      0.000      #3s
7      3      1      0.000      0.000      #3p
8      3      2      0.000      0.000      #3d
9      4      3      0.000      0.000      #4f
10     2.95000     2.95000     2.95000     2.95000     0.00000     0.00000

```

Na-test.inp

```

1  ae      Sodium GS 3s1 3p0 3d0
2  n=Na c=dxt
3      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
4      3      3
5      3      0      1.00      0.00
6      3      1      0.00      0.00
7      3      2      0.00      0.00

```

8	ae	Sodium	3s0.9	3p0.1	3d0			
9	n=Na	c=dxt						
10		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
11	3	3						
12	3	0	0.90	0.00				
13	3	1	0.10	0.00				
14	3	2	0.00	0.00				
15	ae	Sodium	3s0.8	3p0.2	3d0			
16	n=Na	c=dxt						
17		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
18	3	3						
19	3	0	0.80	0.00				
20	3	1	0.20	0.00				
21	3	2	0.00	0.00				
22	ae	Sodium	3s0.7	3p0	3d.3			
23	n=Na	c=dxt						
24		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
25	3	3						
26	3	0	0.70	0.00				
27	3	1	0.30	0.00				
28	3	2	0.00	0.00				
29	ae	Sodium	3s0.6	3p0.4	3d0			
30	n=Na	c=dxt						
31		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
32	3	3						
33	3	0	0.60	0.00				
34	3	1	0.40	0.00				
35	3	2	0.00	0.00				
36	ae	Sodium	3s0.5	3p0.5	3d0			
37	n=Na	c=dxt						
38		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
39	3	3						
40	3	0	0.50	0.00				
41	3	1	0.50	0.00				
42	3	2	0.00	0.00				
43	ae	Sodium	3s0.4	3p0.6	3d0			
44	n=Na	c=dxt						
45		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
46	3	3						
47	3	0	0.40	0.00				
48	3	1	0.60	0.00				
49	3	2	0.00	0.00				
50	ae	Sodium	3s0.3	3p0.7	3d0			
51	n=Na	c=dxt						
52		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
53	3	3						
54	3	0	0.30	0.00				
55	3	1	0.70	0.00				

```

56      3      2      0.00      0.00
57      ae      Sodium 3s0.2 3p0.8 3d0
58      n=Na c=dxt
59      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
60      3      3
61      3      0      0.20      0.00
62      3      1      0.80      0.00
63      3      2      0.00      0.00
64      ae      Sodium 3s0.9 3p0.1 3d0
65      n=Na c=dxt
66      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
67      3      3
68      3      0      0.10      0.00
69      3      1      0.90      0.00
70      3      2      0.00      0.00
71      ae      Sodium 3s0 3p1 3d0
72      n=Na c=dxt
73      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
74      3      3
75      3      0      0.00      0.00
76      3      1      1.00      0.00
77      3      2      0.00      0.00
78      ae      Sodium GS 3s0 3p0 3d0
79      n=Na c=dxt
80      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
81      3      3
82      3      0      0.00      0.00
83      3      1      0.00      0.00
84      3      2      0.00      0.00
85      #
86      # Pseudo test
87      #
88      pt      Sodium GS 3s1 3p0 3d0
89      n=Na c=dxt
90      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
91      3      3
92      3      0      1.00      0.00
93      3      1      0.00      0.00
94      3      2      0.00      0.00
95      pt      Sodium 3s0.9 3p0.1 3d0
96      n=Na c=dxt
97      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
98      3      3
99      3      0      0.90      0.00
100     3      1      0.10      0.00
101     3      2      0.00      0.00
102     pt      Sodium 3s0.8 3p0.2 3d0
103     n=Na c=dxt

```

104		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
105	3	3					
106	3	0	0.80	0.00			
107	3	1	0.20	0.00			
108	3	2	0.00	0.00			
109	pt		Sodium	3s0.7 3p0 3d.3			
110	n=Na	c=dxt					
111		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
112	3	3					
113	3	0	0.70	0.00			
114	3	1	0.30	0.00			
115	3	2	0.00	0.00			
116	pt		Sodium	3s0.6 3p0.4 3d0			
117	n=Na	c=dxt					
118		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
119	3	3					
120	3	0	0.60	0.00			
121	3	1	0.40	0.00			
122	3	2	0.00	0.00			
123	pt		Sodium	3s0.5 3p0.5 3d0			
124	n=Na	c=dxt					
125		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
126	3	3					
127	3	0	0.50	0.00			
128	3	1	0.50	0.00			
129	3	2	0.00	0.00			
130	pt		Sodium	3s0.4 3p0.6 3d0			
131	n=Na	c=dxt					
132		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
133	3	3					
134	3	0	0.40	0.00			
135	3	1	0.60	0.00			
136	3	2	0.00	0.00			
137	pt		Sodium	3s0.3 3p0.7 3d0			
138	n=Na	c=dxt					
139		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
140	3	3					
141	3	0	0.30	0.00			
142	3	1	0.70	0.00			
143	3	2	0.00	0.00			
144	pt		Sodium	3s0.2 3p0.8 3d0			
145	n=Na	c=dxt					
146		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
147	3	3					
148	3	0	0.20	0.00			
149	3	1	0.80	0.00			
150	3	2	0.00	0.00			
151	pt		Sodium	3s0.9 3p0.1 3d0			

```

152 n=Na c=dxt
153      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
154      3      3
155      3      0      0.10      0.00
156      3      1      0.90      0.00
157      3      2      0.00      0.00
158 pt      Sodium 3s0 3p1 3d0
159 n=Na c=dxt
160      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
161      3      3
162      3      0      0.00      0.00
163      3      1      1.00      0.00
164      3      2      0.00      0.00
165 pt      Sodium GS 3s0 3p0 3d0
166 n=Na c=dxt
167      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
168      3      3
169      3      0      0.00      0.00
170      3      1      0.00      0.00
171      3      2      0.00      0.00

```

Na.fdf

```

1 SystemName      Bulk Na BCC
2 SystemLabel     Na
3 NumberOfSpecies 1
4 NumberOfAtoms   2
5
6 %block ChemicalSpeciesLabel
7   1 11 Na
8 %endblock ChemicalSpeciesLabel
9
10 LatticeConstant 1.000000 Ang
11
12 AtomicCoordinatesFormat Fractional
13
14 %block LatticeVectors
15   4.2249999046      0.0000000000      0.0000000000
16   0.0000000000      4.2249999046      0.0000000000
17   0.0000000000      0.0000000000      4.2249999046
18 %endblock LatticeVectors
19
20 %block AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
21   0.0000000000      0.0000000000      0.0000000000      1
22   0.5000000000      0.5000000000      0.5000000000      1
23 %endblock AtomicCoordinatesAndAtomicSpecies
24
25

```

```

26 %block kgrid_Monkhorst_Pack # ou kgrid_cutoff 6.00 Ang
27     6  0  0  0.5
28     0  6  0  0.5
29     0  0  6  0.5
30 %endblock kgrid_Monkhorst_Pack
31
32 PA0.EnergyShift      0.01 Ry
33 XC.functional        GGA
34 XC.authors           RPBE
35 MeshCutoff           350.0 Ry
36 SolutionMethod       diagon
37 ElectronicTemperature 5 K
38 MD.TypeOfRunm        CG
39 MD.VariableCell       .false.
40
41 BandLinesScale      ReciprocalLatticeVectors
42 %block BandLines
43 1   0.000  0.000  0.000  \Gamma
44 50  0.500 -0.500  0.500  H
45 50  0.250  0.250  0.250  P
46 50  0.000  0.000  0.500  N
47 %endblock BandLines
48

```