

MC

Mestrado Interuniversitário em Física da Matéria Condensada

Universidade do Porto

Dissertação

“NOVO MÉTODO DE CONSTRUÇÃO DE PSEUDOPOTENCIAIS COM INCLUSÃO DOS ELECTRÕES DE “SEMI-CORE””

Carlos António Loia Santos Reis

Orientador: Professor Doutor Jorge M. Pacheco

UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
Sala
Coloc. 538.9(063.2)/PEIc/N
N.º 4821
FACULDADE DE CIÊNCIAS

Maio - 2001

D.R. 22-07-06

QC173.456 REIC N 2001

AGRADECIMENTOS e CRÉDITOS

Agradeço ao meu orientador, Professor Doutor Jorge M. Pacheco todo o apoio, disponibilidade e espírito positivo que contribuíram decisivamente para a concretização deste trabalho.

Agradeço ao Professor Doutor José Luís Martins cuja contribuição foi inestimável.

A motivação e as ideias-chaves deste trabalho são devidas aos dois.

Os cálculos com o programa CPW2000 foram efectuados nos computadores do Centro de Física Computacional da Universidade de Coimbra.

Uma palavra de apreço para todos os docentes e responsáveis deste Mestrado pela excelente oportunidade de formação que me proporcionaram.

Finalmente quero agradecer aos meus pais todo o seu apoio.

Esta tese foi submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de mestre, Mestrado Interuniversitário em Física de Matéria Condensada e foi aprovada, contendo as correcções sugeridas pelo Júri

O Coordenador

João J. de L.

Resumo

Os cálculos de primeiros princípios para sistemas electrónicos i.e moléculas, cristais, agregados e superfícies etc. são objecto de um desenvolvimento sem precedentes em paralelo com o das tecnologias computacionais que lhes servem de suporte. Neste contexto é de igual importância o quadro ou modelo em que tais cálculos são efectuados. A teoria do funcional da densidade (DFT) nas suas vertentes de LDA ou GGA é neste aspecto o método de eleição, uma vez que quando comparado com métodos capazes de fornecer a mesma precisão numérica nas grandezas calculadas é aquele que necessita de um menor número de cálculos. Ainda assim devido ao nº de graus de liberdade envolvidos nos cálculos torna-se imperativo recorrer ao uso de pseudopotenciais atómicos, uma aproximação que no quadro da DFT-LDA não compromete geralmente a qualidade dos resultados obtidos. Neste sentido é notável o sucesso de métodos para gerar pseudopotenciais com conservação de norma (Kerker; Hamann, Schlüter & Chiang; Troullier & Martins; etc.) que juntamente com uma base de ondas planas tornaram possível o tratamento de problemas electrónicos relativamente complexos com os recursos computacionais limitados disponíveis para a investigação. Neste tipo de métodos os electrões de valência das espécies químicas envolvidas são descritos por pseudo-funções de onda sem nodos que coincidem com as funções de onda obtidas num cálculo "all-electron" atómico no exterior de uma região escolhida, sendo que no interior dessa região é assegurada a igualdade do integral das respectivas densidades electrónicas - denominada propriedade de conservação da norma.

Apesar de todo o sucesso obtido recorrendo a estes métodos nos cálculos efectuados para sistemas contendo uma multiplicidade de elementos químicos, é manifestamente inferior a qualidade dos resultados obtidos para sistemas que contêm certos elementos (metais de transição e terras raras) nos quais as orbitais de valência e as orbitais da camada imediatamente inferior (denominadas de "semi-core") têm uma amplitude significativa numa mesma região.

Neste trabalho é proposto um método que incorpora para além dos electrões de valência os electrões de "semi-core" na formulação do pseudopotencial. É proposta uma generalização dos métodos de Kerker e de Troullier & Martins na qual o pseudopotencial é determinado numericamente exigindo a propriedade de conservação da norma entre as pseudo-funções de onda com um nodo e sem nodos obtidas por integração da equação radial de Kohn-Sham para o pseudopotencial e as suas congéneres obtidas no cálculo "all-electron" para o potencial atómico auto-consistente. É feita uma primeira avaliação do novo método comparando os resultados obtidos em cálculos com ondas planas para o dímero de Titânio Ti_2 usando o pseudopotencial proposto e um pseudopotencial do tipo Troullier & Martins. É efectuada uma análise semelhante para o Titânio na rede HCP ideal.

“A new pseudopotential generation method using the “semi-core” electrons”

Abstract

The *ab-initio* numerical calculations in complex electronic systems, i.e molecules, crystals, aggregates and surfaces, etc. have been subjected to an unprecedented development along with that of the computational technology supporting them. Related to this, the model or conceptual frame used is equally relevant. The density functional theory (DFT) in its formulations LDA or GGA is the chosen method because when it is compared with methods capable of providing the same numerical precision it is the one that requires fewer calculations. However due to the degrees of freedom involved in such calculations it becomes imperative to use atomic pseudopotentials, a kind of approximation that doesn't hamper the quality of the results obtained. Regarding this it is notable the success that the norm-conserving pseudopotential methods (Kerker; Hamman, Schlüter & Chiang; Troullier & Martins; etc) have achieved, that together with a plane wave basis set did open the possibility to treat relatively complex electronic problems with the limited computational resources available for research. With this kind of methods the valence electrons of the chemical elements involved are described by pseudo wave functions without nodes that are equal to the wave functions obtained in an atomic “all-electron” calculation outside a chosen region, and inside that region the integrals of the respective electronic densities are required to be equal. This is the so-called “norm-conservation”. Despite the success achieved using these methods in calculations made for systems containing a variety of elements, the quality of the results obtained is diminished for those systems containing certain elements (transition metals and rare earths) in which the valence orbitals and the orbitals of the inner shell (designated “semi-core”) have a non negligible amplitude in the same region.

In this work it is presented a method that includes the valence electrons and the semi-core electrons in the pseudopotential formulation. It is proposed a generalization of Kerker and Troullier & Martins methods that provides the pseudopotential requiring the norm-conservation between the 1 node and 0 nodes wave functions obtained solving the radial Khon-Sham equation and the wave functions provided by the “all-electron” calculation for the self-consistent atomic pseudopotential. A first evaluation of this new method is performed comparing the results obtained in plane wave calculation for the Titanium dimer Ti_2 using the proposed pseudopotential and one of the Troullier & Martins type. A similar analysis is performed for the crystalline Titanium in the ideal HCP lattice.

Índice

1. Introdução	2
2. Construção dos pseudopotenciais	
2.1 O cálculo “all-electron” para o sistema atômico	5
2.2 O método de Troullier e Martins	8
2.3 Um novo método para a geração de pseudopotenciais	11
3. O cálculo com ondas planas para um sistema poliatômico	15
4. Implementação	17
5. Comparação de pseudopotenciais	22
6. Conclusões	28
Apêndices	
A1. A equação (2.2.7)	29
A2. As equações (2.2.9)	30
A3. A equação (2.2.10)	32
A4. A implementação da subrotina <i>Xderiv</i>	33
B1. Ficheiro de entrada ‘atom.dat’ (<i>atm e mpr</i>)	35
B2. Ficheiro de entrada ‘datafile.dat’ (<i>atm e mpr</i>)	36
B3. Ficheiro de saída ‘pseudo.dat’ (<i>mpr</i>)	37
B4. Informação adicional	38
B5. Observações	39
Referências	40

1. Introdução

A teoria do funcional da densidade, nas suas vertentes da aproximação da densidade local (LDA) ou aproximação generalizada de gradientes (GGA), tem-se revelado o método de primeiros princípios de eleição em cálculos de estrutura electrónica de sistemas complexos.

Do ponto de vista do esforço computacional despendido nestes cálculos este método apresenta vantagens notáveis relativamente a métodos que são eventualmente capazes de fornecer uma precisão comparável nas grandezas físicas calculadas mas cuja formulação intrínseca se reflecte numa implementação numérica bastante mais complexa e conseqüentemente mais pesada.

Mesmo tendo em conta os avanços avassaladores na tecnologia de computadores quer ao nível da velocidade de processamento quer na quantidade da memória rápida disponível, a implementação dos métodos de DFT em sistemas electrónicos complexos, isto é, moléculas complexas, agregados, cristais e superfícies, rapidamente se torna impraticável nos computadores de capacidade média normalmente disponíveis para a computação/simulação em física, química e biologia.

Neste contexto de recursos computacionais sempre limitados, se pudermos usar um tipo de aproximação que não comprometa significativamente a precisão do método original e que ainda assim permita uma redução apreciável da complexidade do problema e conseqüentemente dos recursos computacionais necessários para a sua solução, não hesitaremos em fazê-lo, porque tal nos irá permitir simular sistemas mais complexos e porventura mais interessantes do ponto de vista físico, químico e tecnológico.

O uso dos pseudopotenciais é uma aproximação ao problema atómico original que se enquadra neste cenário. A ideia subjacente é relativamente simples. Num sistema poliatómico os electrões de valência são os principais responsáveis pela ligação química. O efeito dos electrões do "core" atómico manifesta-se indirectamente na estrutura de nodos das funções de onda dos electrões de valência uma vez que o sistema quântico atómico impõe a ortogonalidade entre as orbitais. Além deste efeito que associamos com a repulsão de Pauli, existe também a influência electrostática do núcleo combinada com a blindagem dos electrões do "core" sobre os electrões de valência bem como os efeitos de troca e correlação entre estes dois tipos de electrões. Recorrendo aos pseudopotenciais pretendemos substituir o potencial atómico devido ao potencial electrostático do núcleo e de todos os electrões no átomo por um potencial efectivo - pseudopotencial - que não só reproduza os efeitos acima mencionados do potencial atómico sobre os electrões de valência mas também permita ignorar os electrões do "core" no cálculo do sistema poliatómico. Resulta assim um cálculo para um sistema em que entram apenas os electrões de valência, submetidos aos pseudopotenciais específicos para cada átomo, que visa reproduzir os resultados que se poderiam obter no cálculo com todos os electrões.

Considerando apenas as restrições físicas mencionadas é possível gerar uma multiplicidade de pseudopotenciais. No entanto tem sido feito um grande esforço no sentido de procurar métodos para construir pseudopotenciais que, para além de reproduzirem o comportamento "all-electron" fora da região do "core" se revelem eficientes do ponto de vista computacional.

No caso dos cristais é natural e conceptualmente simples usar uma base de ondas planas (veja-se a este respeito o excelente artigo de revisão [11]), e de facto grande parte

do sucesso do uso dos pseudopotenciais surge neste contexto. Na região exterior ao "core" atômico as funções de onda de valência são relativamente suaves pelo que podem ser facilmente reproduzidas nessa base. No entanto tal é impraticável na região do "core", em que a estrutura de nodos das funções de onda impõe um comportamento fortemente oscilatório.

Na sequência do esforço referido surgem nas décadas de 80 e 90 métodos para gerar pseudopotenciais que vão abordar este problema de maneira bastante eficaz. Nos designados "norm-conserving pseudopotentials" os electrões de valência são descritos por pseudo-funções de onda suaves que coincidem com as verdadeiras orbitais atômicas no exterior de uma região escolhida mas que não contêm nodos na região do "core". Apesar de existir liberdade na forma que a pseudo-função de onda adquire na zona do "core" a conservação da norma impõe que o integral do quadrado da norma desta função dentro e fora da região de "core" coincida com os respectivos valores obtidos com a sua congénere resultante de um cálculo "all-electron". Desta forma o uso destes pseudopotenciais tem constituído uma boa aproximação no sentido que tem permitido uma descrição adequada dos electrões de valência para toda uma gama de sistemas químicos. Além disso e uma vez que as pseudo-funções de onda não têm nodos elas são facilmente reproduzidas numa base de ondas planas, o que permite, com os recursos computacionais acessíveis e juntamente com modernos algoritmos de minimização, a determinação do estado fundamental de estruturas cristalinas e conseqüentemente a determinação de uma multiplicidade de grandezas físicas associadas.

Dos métodos referidos destacam-se os de Kerker [8], Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) [9], Vanderbilt [10] e Troullier e Martins (TM) [1] devido à sua transferibilidade - a capacidade de reproduzir adequadamente o comportamento electrónico em ambientes químicos distintos daquele em que o problema é originalmente formulado, (tipicamente o átomo isolado) - e sua suavidade - ou seja permitir o uso de uma base com o menor número possível de ondas planas, necessário para atingir a convergência da energia total do sistema. Cada um destes métodos tirando partido da liberdade na construção dos pseudopotenciais implementa uma "receita" que se traduz num conjunto de condições. Estas determinam um número correspondente de parâmetros e conseqüentemente um pseudopotencial que é uma função (não necessariamente analítica) destes últimos. A melhor "receita" é escolhida de acordo com a velocidade de convergência da energia total de um sistema em estudo (um cristal) em função do número de ondas planas usado (assegurando que todos os métodos estão nas mesmas condições de transferibilidade - ver parte V da ref. [1]). Neste sentido o sucesso dum método como o de Troullier e Martins é inegável e ele tem sido amplamente usado na geração de pseudopotenciais para praticamente todos os elementos conhecidos que entram numa multiplicidade de moléculas, agregados e cristais extensivamente estudados no âmbito da DFT-LDA ou DFT-GGA.

Apesar de todo este sucesso, há elementos para os quais os métodos existentes de geração de pseudopotenciais não se revelam capazes de dar uma resposta adequada. Com efeito, para alguns átomos de certos metais de transição - Ti, Cr, Ni, etc. - ou das denominadas terras raras - Gd, Nd, etc. - a extensão espacial de algumas funções de onda de "core" - tipicamente denominadas de "semi-core", dado pertencerem à camada imediatamente abaixo da camada de valência - é comparável ou, mais frequentemente ainda, apresenta um "overlap" significativo com as orbitais de valência, pelo que a distinção entre "core" e valência reveste-se de alguma ambiguidade com reflexos na qualidade dos resultados obtidos. Com efeito no caso de cálculos em que se consideram explicitamente as orbitais de "semi-core" obtêm-se resultados melhores do que quando se ignoram estas orbitais. Isto sugere que estas não deverão ser ignoradas na construção

do pseudopotencial. No entanto, e do ponto de vista de construção de um pseudopotencial que inclua como orbitais efectivas as orbitais de "semi-core" um método flexível não foi até hoje estabelecido, sendo que os métodos existentes (HSC, TM, etc.) não são generalizáveis a estas situações, dado que a incorporação de estados de "semi-core" implica a existência de mais do que uma pseudo-orbital com o mesmo momento angular l – e consequentemente pseudo-orbitais com nodos – o que não é compatível com os algoritmos implícitos na geração dos referidos pseudopotenciais. Para obviar este problema podem ser gerados pseudopotenciais tomando como referência átomos ionizados por forma a tornar possível a utilização do método "standard", limitando no entanto a qualidade dos resultados obtidos. É também conveniente mencionar o trabalho de Goedecker *et. al.* [4]. No método por eles proposto é usada uma forma analítica para o pseudopotencial cujos parâmetros são determinados exigindo a conservação da norma e a igualdade dos valores próprios relativamente às orbitais atómicas de valência e as pseudo-orbitais [5]. Tal pode ser também conseguido, se bem que de forma aproximada, para as orbitais de "semi-core". Isto traduz-se de imediato numa melhoria substancial dos resultados por eles obtidos em cálculos para moléculas quando estes electrões são incluídos. Devido às características únicas deste método e contrastando com os métodos atrás referidos, a construção de apenas um pseudopotencial exige grande esforço computacional e para além disso o utilizador não tem grande controle sobre a suavidade, o que faz com que este método tenha uma utilização algo limitada.

Na linha dos métodos de Kerker e TM é desenvolvido neste trabalho um novo método de construção de pseudopotenciais do tipo "norm-conserving" tendo como objectivo incorporar as referidas orbitais de "semi-core" no leque de orbitais activas, permitindo desta forma atingir resultados mais próximos dos cálculos "all-electron" do que os obtidos recorrendo aos métodos atrás referidos, e garantir a eficiência computacional destes pseudopotenciais apostando em sacrificar o menos possível a sua suavidade, por forma a minimizar o esforço numérico subjacente à sua utilização.

2. Construção dos pseudopotenciais

2.1. O cálculo "all-electron" para o sistema atómico

O passo inicial na construção dos pseudopotenciais envolve um cálculo numérico para o átomo isolado [2]. Para simplificar vamos abordar o caso não relativista. O spin é tido em conta apenas na ocupação das orbitais e é assumida uma aproximação esférica do potencial. As energias são dadas em Hartree e a unidade de comprimento é o Bohr.

No âmbito da teoria do funcional da densidade o objectivo é minimizar o funcional:

$$E[\rho] = T[\rho] + E^H[\rho] + E^{xc}[\rho] + \int \left(-\frac{Z}{r} \right) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (2.1.1)$$

sendo $T[\rho]$ a energia cinética estado fundamental do sistema electrónico sem interacções que tem densidade ρ ; $E^H[\rho]$ o termo de Hartree

$$E^H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.1.2)$$

ou seja a energia devida à repulsão electrostática entre electrões; $E^{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação e

$$\int \left(-\frac{Z}{r} \right) \rho(\vec{r}) d^3r$$

é a energia electrostática devida ao núcleo, de carga Ze .

O mínimo do funcional $E[\rho]$ é determinado resolvendo de forma auto-consistente as equações de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V[\rho; \vec{r}] - \epsilon_i \right] \psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (2.1.3)$$

para o potencial

$$V[\rho; \vec{r}] = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E^{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} - \frac{Z}{r} \quad (2.1.4)$$

Nestas equações a densidade electrónica é dada por

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.1.5)$$

sendo f_i o número de ocupação da orbital i ,

$$\begin{cases} f_i = 1 \Leftarrow \varepsilon_i < \varepsilon_F \\ 0 \leq f_i \leq 1 \Leftarrow \varepsilon_i = \varepsilon_F \\ f_i = 0 \Leftarrow \varepsilon_i > \varepsilon_F \end{cases} \quad (2.1.6)$$

em que se verifica a condição de normalização,

$$N = \int \rho(\vec{r}) d^3r \quad (2.1.7)$$

Geralmente é assumida uma aproximação esférica da densidade $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$ e do potencial. Nestas condições as orbitais de Kohn-Sham são factorizáveis:

$$\psi_i(\vec{r}) = R_{n_i, l_i}(r) Y_{l_i, m_i}(\hat{r}) \quad (2.1.8)$$

o que introduz uma simplificação considerável ao problema original. Pretende-se desta forma resolver a equação radial de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] - \varepsilon_{n_i, l_i} \right] r R_{n_i, l_i}(r) = 0 \quad (2.1.9)$$

para o potencial

$$V[\rho; r] = V^H[\rho; r] + V^{xc}[\rho; r] - \frac{Z}{r} \quad (2.1.10)$$

sendo

$$V^H[\rho; r] = \frac{\delta E^H[\rho]}{\delta \rho(r)} = 4\pi \frac{1}{r} \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' + 4\pi \int_r^\infty \rho(r') r' dr' \quad (2.1.11)$$

e o potencial de troca e correlação

$$V^{xc}[\rho; r] = \begin{cases} \left[1 + \rho(r) \frac{\partial}{\partial \rho} \right] \varepsilon^{xc-LDA}(\rho(r)) \\ \left[\frac{\partial}{\partial \rho} - \sum_{i=1}^3 \nabla_i \frac{\partial}{\partial \nabla_i \rho} \right] \rho(r) \varepsilon^{xc-GGA}(\rho(r); |\vec{\nabla} \rho(r)|) \end{cases} \quad (2.1.12)$$

que depende da aproximação que se pretende usar, LDA "Local Density Aproximation" ou GGA "Generalized Gradient Aproximation", estando disponíveis várias representações para as energias de troca e correlação por electrão, $\varepsilon^{xc-LDA}(\rho(r))$ e $\varepsilon^{xc-GGA}(\rho(r); |\vec{\nabla} \rho(r)|)$ que são funções da densidade local (e do seu gradiente no caso GGA).

Devido à simetria esférica os estados com os mesmos números quânticos $n_i = n$, $l_i = l$ mas com m_i diferentes são energeticamente degenerados, donde igualmente ocupados

$$0 \leq f_i \leq \frac{f_{nl}}{2l+1} \quad (2.1.13)$$

o que conduz a uma densidade electrónica:

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{n-1} f_{nl} |R_{nl}(r)|^2 \quad (2.1.14)$$

com

$$\begin{cases} f_{nl} = 2(2l+1) \leftarrow \varepsilon_{nl} < \varepsilon_F \\ 0 \leq f_{nl} \leq 2(2l+1) \leftarrow \varepsilon_{nl} = \varepsilon_F \\ f_{nl} = 0 \leftarrow \varepsilon_{nl} > \varepsilon_F \end{cases} \quad (2.1.15)$$

sendo o número total de electrões no átomo $N = \sum_{nl} f_{nl}$.

2.2 O método de Troullier e Martins

O novo método de geração de pseudopotenciais proposto neste trabalho é uma extensão do método TM [1] e tem também como ponto de partida os resultados numéricos fornecidos por este, pelo que se torna necessário discuti-lo em pormenor.

Tendo obtido as orbitais de valência $R_l^{AE}(r)$ no cálculo "all-electron", o passo inicial consiste em assumir uma forma analítica, para as pseudo-funções de onda que passarão a descrever os electrões de valência do átomo, constituindo funções próprias do pseudopotencial que pretendemos construir. Define-se assim a pseudo-orbital na forma:

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & \leftarrow r \geq r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} & \leftarrow r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (2.2.1)$$

em que r_{cl} é um raio de corte ("cut-off") escolhido. Na linha do método proposto por Kerker [8], uma vez que $\exp[\rho(r)] > 0$ a pseudo-orbital não terá nodos (assumindo que r_{cl} é escolhido apropriadamente). No método TM, $p(r)$ é um polinómio par de grau 12:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.2.2)$$

cujos coeficientes são determinados exigindo as seguintes condições:

i) Conservação da carga no interior da região com raio de "cut-off" r_{cl} isto é:

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.2.3)$$

ii) A continuidade da pseudo-orbital até à quarta derivada no ponto $r = r_{cl}$:

$$\begin{aligned} R_l^{PP}(r_{cl}) &= R_l^{AE}(r_{cl}) \\ R_l'^{PP}(r_{cl}) &= R_l'^{AE}(r_{cl}) \\ &\cdot \\ &\cdot \\ R_l^{(4)PP}(r_{cl}) &= R_l^{(4)AE}(r_{cl}) \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

iii) A curvatura nula do pseudopotencial blindado em $r = 0$:

$$V''_{scr,l}(0) = 0 \quad (2.2.5)$$

Sendo $R_l^{PP}(r)$ uma função sem nodos, a equação radial:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{scr,l}(r) - \epsilon_l \right] r R_l^{PP}(r) = 0 \quad (2.2.6)$$

pode ser invertida, permitindo determinar o pseudopotencial $V_{scr,l}(r)$, que pode escrever-se em função do polinómio (2.2.2) e das suas primeiras derivadas (Apêndice A1) na forma:

$$V_{scr,l}(r) = \begin{cases} V_{AE}(r) & \leftarrow r \geq r_{cl} \\ \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} p'(r) + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} & \leftarrow r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (2.2.7)$$

Podemos mostrar (Apêndices A2 e A3) que as condições do método se podem escrever na forma:

$$i) \quad \ln \int_0^{r_{cl}} r^{2(l+1)} e^{2p(r)} dr = \ln \int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.2.8)$$

ii)

$$\begin{aligned} p(r_{cl}) &= \ln \left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}} \right] \equiv b_1 \\ p'(r_{cl}) &= \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}} \equiv b_2 \\ p''(r_{cl}) &= 2V_{AE}(r_{cl}) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2 \equiv b_3 \\ p'''(r_{cl}) &= 2V'_{AE}(r_{cl}) + \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2} p'(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}) \equiv b_4 \\ p''''(r_{cl}) &= 2V''_{AE}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^3} p'(r_{cl}) + \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2} p''(r_{cl}) \\ &\quad - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'''(r_{cl}) - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p'''(r_{cl}) \equiv b_5 \end{aligned} \quad (2.2.9)$$

$$iii) \quad c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \quad (2.2.10)$$

dadas em função dos polinómios, das suas derivadas e dos coeficientes, com $P(r) = rR_l^{AE}(r)$.

As condições ii) são lineares nos coeficientes c_2, \dots, c_{10} o que se torna explícito na forma matricial :

$$\begin{bmatrix} r_{cl}^2 & r_{cl}^4 & r_{cl}^6 & r_{cl}^8 & r_{cl}^{10} \\ 2r_{cl} & 4r_{cl}^3 & 6r_{cl}^5 & 8r_{cl}^7 & 10r_{cl}^9 \\ 2 & 12r_{cl}^2 & 30r_{cl}^4 & 56r_{cl}^6 & 90r_{cl}^8 \\ 0 & 24r_{cl} & 120r_{cl}^3 & 336r_{cl}^5 & 720r_{cl}^7 \\ 0 & 24 & 360r_{cl}^2 & 1680r_{cl}^4 & 5040r_{cl}^6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_2 \\ c_4 \\ c_6 \\ c_8 \\ c_{10} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 - c_0 - c_{12}r_{cl}^{12} \\ b_2 - 12c_{12}r_{cl}^{11} \\ b_3 - 132c_{12}r_{cl}^{10} \\ b_4 - 1320c_{12}r_{cl}^9 \\ b_5 - 11880c_{12}r_{cl}^8 \end{bmatrix}$$

(2.2.11)

Resolvendo este sistema são determinados os coeficientes c_2, \dots, c_{10} . Estes têm uma dependência funcional dos coeficientes c_0 e c_{12} . Esta simplificação conduz à formulação de um problema não linear a duas dimensões:

$$\begin{cases} \ln \int_0^{r_d} r^{2(J+1)} e^{2p(r)} dr - \ln \int_0^{r_d} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr = 0 \\ [c_2(c_0, c_{12})]^2 + (2J+5)c_4(c_0, c_{12}) = 0 \end{cases} \quad (2.2.12)$$

cuja solução fornece os coeficientes c_0 e c_{12} .

Na posse de todos os coeficientes o pseudopotencial é obtido através da equação que resulta da inversão da equação radial (2.2.7). Sendo a equação radial uma equação diferencial de segunda ordem e uma vez que as pseudo-orbitais são funções contínuas até à quarta derivada o pseudopotencial será contínuo até à segunda derivada.

2.3. Um novo método para a geração de pseudopotenciais.

O método para gerar pseudopotenciais proposto neste trabalho tem como motivação a inclusão de electrões de “semi-core” que, como é sabido, para certos elementos desempenham um papel significativo na ligação química. Desta forma, uma ausência total dos efeitos dos electrões de “core”, (para além dos efeitos de polarização que estes têm nos electrões de valência) na formulação dos métodos habituais de construção de pseudopotenciais, como é o caso do método TM, poderá resultar numa menor transferibilidade destes.

Como já vimos, o pseudopotencial é calculado para o sistema electrónico atómico isolado. No entanto ele não será usado neste contexto. O objectivo na construção de um pseudopotencial é usá-lo num cálculo envolvendo um sistema poliatómico. Ao fazê-lo apenas entram na formulação do problema os pseudopotenciais relativos às espécies químicas presentes e os electrões de valência respectivos, conseguindo-se assim uma redução significativa no número de graus de liberdade envolvido no cálculo.

No método que nos propomos desenvolver deverá ser incluída a descrição adequada, não só dos electrões de valência mas também dos electrões da camada imediatamente inferior ou de “semi-core”. Com esta prescrição todas as orbitais de valência que têm uma amplitude significativa nas regiões do “core” são tratadas ao mesmo nível das orbitais de “semi-core”. Para o efeito alteremos a designação das orbitais obtidas no cálculo “all-electron” atómico de $R_{n,l}(r)$ para $R_{k,l}(r)$, sendo $k = n - l - 1$ o número de nodos da orbital com o número quântico n e momento angular l . As orbitais de valência serão designadas por $R_{k,l}(r)$ e as orbitais de “semi-core” por $R_{k-1,l}(r)$.

Tendo em vista uma aplicação aos metais de transição (terras raras) para os (as) quais existe um “overlap” entre as orbitais de “semi-core” s e p e as orbitais de valência s, p e d (f) mas não com as orbitais de “core” d (f), é necessário separar os casos $l < 2$ e $l \geq 2$. Assim o ponto de partida no novo método é formular um tratamento TM, em que são usadas as orbitais de “semi-core” com $l < 2$ e as orbitais de valência com $l \geq 2$ adoptando a forma:

$$l < 2, \quad R_{0,l}^{PP}(r) = \begin{cases} R_{k-1,l}^{AE}(r) \leftarrow r \geq r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} \leftarrow r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (2.3.1)$$

$$l \geq 2, \quad R_{0,l}^{PP}(r) = \begin{cases} R_{k,l}^{AE}(r) \leftarrow r \geq r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} \leftarrow r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (2.3.2)$$

sendo o polinómio:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.3.3)$$

O problema fica concluído nos casos com $l \geq 2$.

Na abordagem dos casos com $l < 2$ o objectivo é tomar como ponto de partida o pseudopotencial obtido, $V_{scr,l}(r)$ e fazer com que as funções de onda que se podem obter com ele, através da integração da equação radial, reproduzam não só as orbitais de “semi-core” para $r \geq r_{cl}$ (o que é garantido nesta formulação usando o método TM), mas também as orbitais de valência. Vamos assim generalizar a forma (2.3.1) para as pseudo-orbitais de “semi-core” adoptando para o polinómio $p(r)$ a forma:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} + c_{14} r^{14} + c_{16} r^{16} + c_{18} r^{18} \quad (2.3.4)$$

Impondo as condições do método TM para as orbitais de “semi-core”:

$$i) \int_0^{r_{cl}} |R_{0,l}^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_{k-1,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.3.5)$$

$$R_{0,l}^{PP}(r_{cl}) = R_{k-1,l}^{AE}(r_{cl})$$

$$R_{0,l}^{PP}(r_{cl}) = R_{k-1,l}^{AE}(r_{cl})$$

$$ii) \quad (2.3.6)$$

$$R_{0,l}^{(4)PP}(r_{cl}) = R_{k-1,l}^{(4)AE}(r_{cl})$$

$$iii) V''_{scr,l}(0) = 0 \quad (2.3.7)$$

e adicionando a estas as seguintes condições para as orbitais de valência:

$$iv) R_{1,l}^{PP}(r_{cl}) = R_{k,l}^{AE}(r_{cl}) \quad (2.3.8)$$

$$v) \int_0^{r_{cl}} |R_{1,l}^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_{k,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.3.9)$$

$$vi) \epsilon_{1,l}^{PP} = \epsilon_{k,l}^{AE} \quad (2.3.10)$$

vamos determinar os coeficientes c_i em (2.3.4) que nos permitirão satisfazer estas condições sistematicamente.

As funções $R_{l,l}^{PP}(r)$ e $\epsilon_{l,l}^{PP}$ são as orbitais com um nodo e os respectivos valores próprios obtidas através da integração radial para o pseudopotencial $V_{scr,l}(r)$. É assim generalizada a propriedade de conservação da norma para estas orbitais para além das orbitais de valência.

Mais uma vez as condições ii) são lineares nos coeficientes c_2, \dots, c_{10} ; na forma matricial o sistema de equações equivalente:

$$\begin{aligned}
p(r_{cl}) &= \ln \left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}} \right] \equiv b_1 \\
p'(r_{cl}) &= \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r_{cl}} \equiv b_2 \\
p''(r_{cl}) &= 2V_{AE}(r_{cl}) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2 \equiv b_3 \\
p'''(r_{cl}) &= 2V'_{AE}(r_{cl}) + \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2} p'(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}) \equiv b_4 \\
p''''(r_{cl}) &= 2V''_{AE}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^3} p'(r_{cl}) + \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2} p''(r_{cl}) \\
&\quad - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'''(r_{cl}) - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p'''(r_{cl}) \equiv b_5
\end{aligned} \tag{2.3.11}$$

, com $P(r) = rR_{k-l,l}^{AE}(r)$, pode escrever-se

$$\begin{bmatrix} r_{cl}^2 & r_{cl}^4 & r_{cl}^6 & r_{cl}^8 & r_{cl}^{10} \\ 2r_{cl} & 4r_{cl}^3 & 6r_{cl}^5 & 8r_{cl}^7 & 10r_{cl}^9 \\ 2 & 12r_{cl}^2 & 30r_{cl}^4 & 56r_{cl}^6 & 90r_{cl}^8 \\ 0 & 24r_{cl} & 120r_{cl}^3 & 336r_{cl}^5 & 720r_{cl}^7 \\ 0 & 24 & 360r_{cl}^2 & 1680r_{cl}^4 & 5040r_{cl}^6 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_2 \\ c_4 \\ c_6 \\ c_8 \\ c_{10} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 - c_0 - c_{12}r_{cl}^{12} - c_{14}r_{cl}^{14} - c_{16}r_{cl}^{16} - c_{18}r_{cl}^{18} \\ b_2 - 12c_{12}r_{cl}^{11} - 14c_{14}r_{cl}^{13} - 16c_{16}r_{cl}^{15} - 18c_{18}r_{cl}^{17} \\ b_3 - 132c_{12}r_{cl}^{10} - 182c_{14}r_{cl}^{12} - 240c_{16}r_{cl}^{14} - 306c_{18}r_{cl}^{16} \\ b_4 - 1320c_{12}r_{cl}^9 - 2184c_{14}r_{cl}^{11} - 3360c_{16}r_{cl}^{13} - 4896c_{18}r_{cl}^{15} \\ b_5 - 11880c_{12}r_{cl}^8 - 24024c_{14}r_{cl}^{10} - 43680c_{16}r_{cl}^{12} - 73440c_{18}r_{cl}^{14} \end{bmatrix} \tag{2.3.12}$$

Os coeficientes c_2, \dots, c_{10} que dependem de $c_0, c_{12}, c_{14}, c_{16}$ e c_{18} são determinados resolvendo este sistema. Isto conduz à formulação de um problema não linear, agora em 5 dimensões:

$$\begin{cases} \ln \int_0^{r_{cl}} r^{2(l+1)} e^{2p(r)} dr - \ln \int_0^{r_{cl}} |R_{k-l,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = 0 \\ c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \\ R_{1,l}^{PP}(r_{cl}) - R_{k,l}^{AE}(r_{cl}) = 0 \\ \ln \int_0^{r_{cl}} |R_{1,l}^{PP}(r)|^2 r^2 dr - \ln \int_0^{r_{cl}} |R_{k,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = 0 \\ \varepsilon_{1,l}^{PP} - \varepsilon_{k,l}^{AE} = 0 \end{cases} \tag{2.3.13}$$

Na resolução numérica deste problema é usado o ponto inicial:

$$\begin{cases} c_0 = c_0^* \\ c_{12} = c_{12}^* \\ c_{14} = c_{16} = c_{18} = 0 \end{cases} \tag{2.3.14}$$

sendo c_0^* e c_{12}^* os coeficientes obtidos no cálculo TM prévio para as orbitais de “semi-core”.

A solução fornece os coeficientes $c_0, c_{12}, c_{14}, c_{16}$ e c_{18} que determinam os restantes.

As funções usadas no problema não linear:

$$R_{1,l}^{PP}(r) = R_{1,l}^{PP}(r; c_0, \dots, c_{18}) \quad (2.3.15)$$

e

$$\varepsilon_{1,l}^{PP}(r) = \varepsilon_{1,l}^{PP}(r; c_0, \dots, c_{18}) \quad (2.3.16)$$

são obtidas por integração da equação radial:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{scr,l}(r) - \varepsilon_{1,l}^{PP} \right] r R_{1,l}^{PP}(r) = 0 \quad (2.3.17)$$

para o pseudopotencial :

$$V_{scr,l}(r) = V_{scr,l}(r; c_0, \dots, c_{18}) = \begin{cases} V_{AE}(r) \leftarrow r \geq r_{cl} \\ \varepsilon_{k-1,l}^{AE} + \frac{l+1}{r} p'(r) + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} \leftarrow r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (2.3.18)$$

exigindo que $R_{1,l}^{PP}(r)$ seja uma função com um nodo.

3. O cálculo com ondas planas para um sistema poliatômico.

No método aqui desenvolvido, em inteira analogia com a generalidade dos métodos de geração de pseudopotenciais do tipo “norm-conserving”, o pseudopotencial resultante é blindado, ou seja nele estão incluídos os efeitos devidos ao núcleo e aos electrões de “core” mas também os efeitos devido aos electrões de valência.

Tendo como objectivo a utilização do pseudopotencial em ambientes químicos distintos daquele em que ele é originalmente formulado (o átomo isolado) torna-se necessário remover a contribuição devida à densidade electrónica dos electrões de valência para o potencial, construindo-se assim um potencial iónico $V_{ion,l}^{PP}(\mathbf{r})$. De acordo com o procedimento habitual, este obtém-se subtraindo os termos de Hartree $V_H(\mathbf{r})$ e de troca e correlação $V_{XC}(\mathbf{r})$ ao potencial blindado $V_{scr,l}(\mathbf{r})$:

$$V_{ion,l}^{PP}(\mathbf{r}) = V_{scr,l}^{PP}(\mathbf{r}) - V_H^{PP}(\mathbf{r}) - V_{XC}^{PP}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

Neste contexto cada pseudo-orbital de valência está sujeita a um pseudopotencial diferente que depende do número quântico de momento angular l . Podemos formalmente escrever:

$$V_{ion}^{PP}(\mathbf{r}) = V_{ion,local}^{PP}(\mathbf{r}) + \sum_l V_{nonlocal,l}(\mathbf{r})P_l \quad (3.2)$$

sendo:

$$V_{nonlocal,l}(\mathbf{r}) = V_{ion,l}^{PP}(\mathbf{r}) - V_{ion,local}^{PP}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

em que $V_{ion,local}^{PP}(\mathbf{r})$ é definido como potencial local e P_l é um projector que faz com que $V_{nonlocal,l}(\mathbf{r})$ actue apenas sobre a componente l da função de onda. O potencial local pode ser escolhido arbitrariamente de entre os $V_{ion,l}^{PP}(\mathbf{r})$ disponíveis. Esta forma não é, no entanto a forma final em que o pseudopotencial é escrito. Com efeito, constitui um procedimento standard efectuar a denominada transformação de Kleinman & Bylander [12]:

$$V_{nonlocal,l}^{KB}(\mathbf{r}) = \frac{|V_{nonlocal,l}(\mathbf{r})\Phi_l^{PP,0}(\mathbf{r})\rangle\langle\Phi_l^{PP,0}(\mathbf{r})V_{nonlocal,l}(\mathbf{r})|}{\langle\Phi_l^{PP,0}(\mathbf{r})|V_{nonlocal,l}(\mathbf{r})|\Phi_l^{PP,0}(\mathbf{r})\rangle} \quad (3.4)$$

sendo $\Phi_l^{PP,0}(\mathbf{r})$ a pseudo-função de onda atômica de referência.

Todo este procedimento tem com objectivo atingir ganhos substanciais no tempo de computação e no armazenamento em cálculos poliatômicos usando uma base de ondas planas. A equação de Schrödinger para este caso pode ser escrita como:

$$\sum_j H_{ij}(\vec{k})a(\vec{G}_j + \vec{k}) = \epsilon a(\vec{G}_i + \vec{k}) \quad (3.5)$$

sendo $H_{ij}(\vec{k})$ a matriz Hamiltoniana para um ponto \vec{k} na zona de Brillouin:

$$H_{ij}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \delta_{ij} |\vec{G}_i + \vec{k}| + V_{\text{local}}(\vec{G}_i - \vec{G}_j) + \sum_l V_{\text{nonlocal},l}(\vec{G}_i + \vec{k}, \vec{G}_j + \vec{k}) \quad (3.6)$$

em que o primeiro termo é o operador energia cinética, $V_{\text{local}}(\vec{q})$ é a transformada de Fourier do potencial $V_{\text{local}}(\mathbf{r})$ que inclui o pseudopotencial blindado e $V_{\text{nonlocal},l}(\vec{q}, \vec{q}')$ é a representação no espaço dos momentos do potencial não local $V_{\text{nonlocal},l}(\mathbf{r})$. As funções $a(\vec{G}_j + \vec{k})$ são os coeficientes da expansão em ondas planas da função de onda:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j a(\vec{G}_j + \vec{k}) e^{i(\vec{G}_j + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad (3.7)$$

Os elementos de matriz para o potencial não local são:

$$V_{\text{nonlocal},l}(\vec{G}_j + \vec{k}, \vec{G}_i + \vec{k}) = \frac{2l+1}{4\pi\Omega} P_l(\cos\gamma) \int_0^\infty V_{\text{nonlocal},l}(r) j_l(|\vec{G}_j + \vec{k}|r) j_l(|\vec{G}_i + \vec{k}|r) r^2 dr \quad (3.8)$$

sendo Ω o volume da célula, $P_l(\cos\gamma)$ os polinômios de Legendre com:

$$\cos\gamma = \frac{(\vec{G}_j + \vec{k}) \cdot (\vec{G}_i + \vec{k})}{|\vec{G}_j + \vec{k}| |\vec{G}_i + \vec{k}|} \quad (3.9)$$

e $j_l(\vec{q})$ as funções esféricas de Bessel.

Se for usada a forma de Kleinman & Bylander para o potencial não local obtém-se a expressão:

$$V_{\text{nonlocal},l}^{\text{KB}}(\vec{q}, \vec{q}') = \frac{1}{\Omega \langle \Phi_l^{\text{PP},0}(r) | V_{\text{nonlocal},l}(r) | \Phi_l^{\text{PP},0}(r) \rangle} \left[\int_0^\infty \Phi_l^{\text{PP},0}(r) V_{\text{nonlocal},l}(r) j_l(qr) r^2 dr \right] \\ \times \left[\int_0^\infty \Phi_l^{\text{PP},0}(r) V_{\text{nonlocal},l}(r) j_l(q'r) r^2 dr \right] \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\vec{q}) Y_{lm}^*(\vec{q}') \quad (3.10)$$

Curiosamente, esta forma torna mais difícil uma implementação numérica do problema mas reduz substancialmente o número de operações, o que se traduz em cálculos bastante mais rápidos.

4. Implementação

Actualmente existem muitas implementações de métodos de DFT para gerar pseudopotenciais atómicos. Tipicamente são programas ou conjuntos de programas que efectuam os cálculos “all-electron” para o átomo numa determinada configuração e geram os pseudopotenciais respectivos de acordo com as prescrições dos métodos mais comuns. Alguns destes programas ou sub-programas são incluídos em pacotes de Software comerciais destinados a cálculos de estrutura electrónica para sistemas poliatómicos.

A implementação do novo método de geração de pseudopotenciais descrito neste trabalho enquadra-se num contexto de uso combinado com um pacote destinado à geração de pseudopotenciais. Este pacote, o *Atom*, é um conjunto de programas escritos em Fortran 77 e cujo código fonte está disponível gratuitamente em <http://bohr.inesc.pt/~jlm>. No programa principal, o *atm*, destacam-se as vertentes:

- Cálculo “all-electron” para qualquer elemento com $Z < 103$ para uma configuração electrónica previamente escolhida.
- Várias escolhas para os potenciais de troca e correlação entre as quais um funcional de GGA.

- Os cálculos podem ser feitos num quadro não relativista sem polarização de spin, não relativista com polarização de spin ou relativista.

- Na construção dos pseudopotenciais podem ser escolhidos os métodos:

- Troullier & Martins (versão antiga)
- Troullier & Martins
- Hamann, Schlüter, Chiang
- Bachelet, Hamann & Schlüter
- Vanderbilt

- O utilizador poderá também optar por usar o *atm* para gerar um ficheiro contendo a informação relevante obtida num cálculo “all-electron”, para posterior utilização.

Esta utilização do *atm* é ilustrada no digrama seguinte.

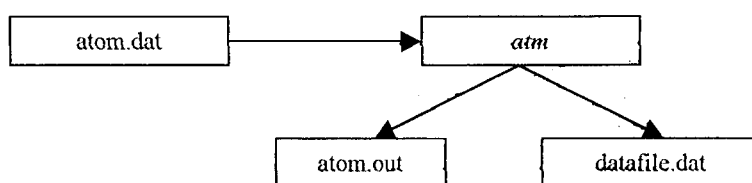


Figura 4.1

De acordo com as opções contidas no ficheiro de input, “atom.dat” (Apêndice B1), o *atm* escreve um ficheiro de texto “atom.out” com os resultados do cálculo “all-electron” e um ficheiro binário “datafile.dat” (Apêndice B2) que pode ser lido por um programa de geração de pseudopotenciais. Neste ficheiro está contida a informação relativa à configuração electrónica, a carga nuclear, o tipo de cálculo (sem polarização, com polarização ou relativista), o tipo de funcional de troca e correlação e o potencial atómico auto-consistente.

O programa *mpr* criado para implementar o método abordado neste trabalho enquadra-se nesta óptica. O *atm* é usado para criar o ficheiro “datafile.dat” cuja

informação é usada pelo programa *mpr*. Este constrói o pseudopotencial iónico que é guardado no ficheiro “pseudo.dat” (Apêndice B3)

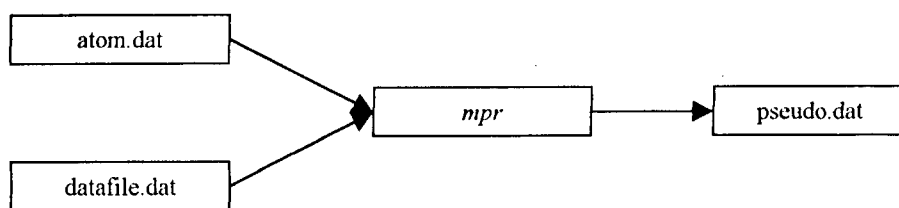


Figura 4.2

Este programa encontra-se numa fase de desenvolvimento e apenas está disponível a opção para um cálculo sem polarização de spin, estando previstas no futuro as opções com polarização de spin e relativista. A linguagem de programação utilizada é o Fortran 77 e o programa foi testado nas plataformas Windows, Linux, Unix HP e Unix Alpha.

No diagrama seguinte está ilustrada a estrutura geral do *mpr*.

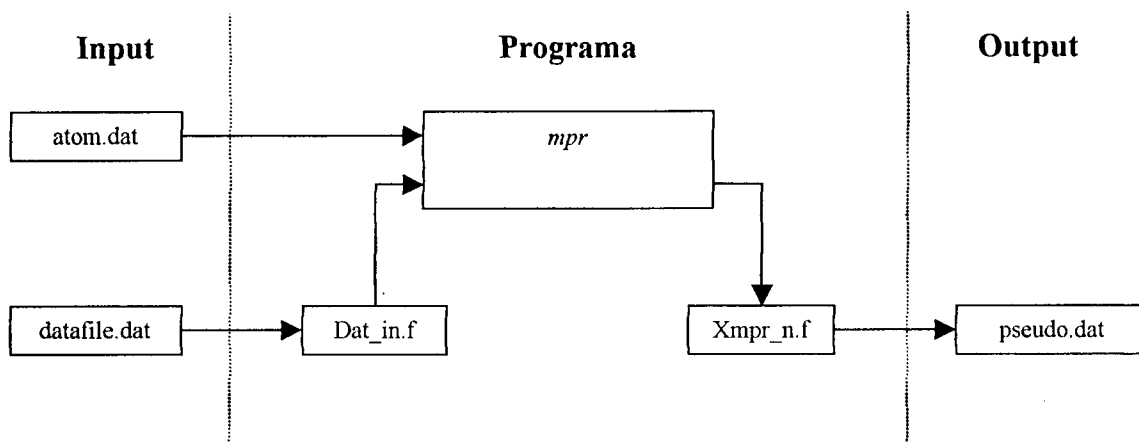


Figura 4.3

Sem entrar em detalhes de programação pode-se obter uma ideia geral do funcionamento da subrotina *Xmpr_n* que implementa o novo método para o caso sem polarização de spin. (ver diagrama da figura 4.4)

Esta subrotina começa por estabelecer, com base na informação obtida a partir do ficheiro “atom.dat”, a configuração das orbitais de valência e de “semi-core” relativamente à ocupação electrónica, número de nodos e momento angular.

Iniciando um ciclo para os casos $l < 2$, a subrotina *Difnrl* é usada para obter a solução da equação radial:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] - \epsilon_{kl} \right] rR_{kl}(r) = 0 \quad (4.1)$$

para o potencial atômico auto-consistente $V[\rho; r]$. São assim obtidas as orbitais de "semi-core" e as orbitais de valência, $R_{k-1,l}^{AE}(r)$ e $R_{k,l}^{AE}(r)$ e os respectivos valores próprios $\epsilon_{k-1,l}^{AE}(r)$ e $\epsilon_{k,l}^{AE}(r)$.

Recorrendo à subrotina *Xderiv* (ver Apêndice A4) são calculadas as derivadas das orbitais e do potencial $V[\rho; r]$ em $r = r_{cl}$.

A informação obtida nos passos anteriores é então guardada para posterior utilização. Neste ponto estão reunidas todas as condições para efectuar um cálculo TM para as orbitais de "semi-core". De acordo com o que foi discutido anteriormente é necessário resolver o sistema de equações não lineares:

$$\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0} \quad (4.2)$$

com $\vec{x} = (c_0, c_{12})$, $\vec{f} = (f_1, f_2)$, sendo:

$$\begin{cases} f_1 = \ln \int_0^{r_{cl}} r^{2(l+1)} e^{2p(r)} dr - \ln \int_0^{r_{cl}} |R_{k-1,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr \\ f_2 = c_2^2 + c_4(2l+5) \end{cases} \quad (4.3)$$

para o polinómio:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (4.4)$$

em que c_2, \dots, c_{10} são solução do sistema de equações lineares (2.2.11). As matrizes nesta equação são passadas à subrotina *Gaussj* que fornece a solução do sistema de equações lineares usando um processo de eliminação de Gauss-Jordan.

O problema assim formulado é implementado na subrotina FCN cujos argumentos são \vec{x} e \vec{f} . A solução do problema não linear é obtida usando a subrotina *Broydn* cujo método e código estão descritos em [3].

Esta subrotina vai variar o ponto inicial $\vec{x} = (0,0)$ até ser cumprida a condição:

$$\min(|f_1|, |f_2|) \leq \delta \quad (4.5)$$

sendo δ tipicamente $< 10^{-8}$. São assim determinados os coeficientes c_0^* e c_{12}^* e todos os restantes que são função destes, c_2^*, \dots, c_{10}^* . Com estes é construído o polinómio $p(r)$ e a pseudo-função de onda de "semi-core", $R_{0,l}^{PP}(r)$.

Os coeficientes c_0^* e c_{12}^* determinam o ponto inicial $\vec{x}^* = (c_0^*, c_{12}^*, 0, 0, 0)$ para o segundo problema não linear :

$$\vec{f}(\vec{x}) = \vec{0} \quad (4.6)$$

com $\vec{x} = (c_0, c_{12}, c_{14}, c_{16}, c_{18})$, $\vec{f} = (f_1, f_2, f_3, f_4, f_5)$, sendo:

$$\begin{cases} f_1 = \ln \int_0^{r_d} r^{2(l+1)} e^{2p(r)} dr - \ln \int_0^{r_d} |R_{k-1,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr \\ f_2 = c_2^2 + c_4(2l+5) \\ f_3 = R_{1,l}^{PP}(r_{cl}) - R_{k,l}^{AE}(r_{cl}) \\ f_4 = \ln \int_0^{r_d} |R_{1,l}^{PP}(r)|^2 r^2 dr - \ln \int_0^{r_d} |R_{k,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr \\ f_5 = \epsilon_{1,l}^{PP} - \epsilon_{k,l}^{AE} \end{cases} \quad (4.7)$$

para o polinómio:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} + c_{14} r^{14} + c_{16} r^{16} + c_{18} r^{18} \quad (4.8)$$

sendo que os coeficientes c_2, \dots, c_{10} são solução do sistema de equações lineares (2.3.12). A subrotina *Psi* fornece as funções $R_{1,l}^{PP}(r)$ e $\epsilon_{1,l}^{PP}(r)$ utilizando o processo descrito no último parágrafo de 2.3.

O problema não linear assim formulado é implementado na subrotina *FCN* cujos argumentos são \vec{x} e \vec{f} . Mais uma vez a solução é obtida usando a subrotina *Broydn*.

Com os coeficientes obtidos no final do processo é usada a equação (2.3.18) para construir o pseudopotencial. São calculadas as densidades de carga relativas às pseudo-orbitais de valência e de "semi-core" obtidas para este pseudopotencial.

Terminado o ciclo para $l < 2$, é iniciado um ciclo para $l \geq 2$ sendo neste caso implementado um processo TM para as orbitais de valência em tudo idêntico ao processo TM que foi usado para as orbitais de "semi-core". No final deste o pseudopotencial é obtido usando a equação (2.2.7). É calculada a densidade de carga relativa à pseudo-orbital de valência, terminando o ciclo.

Os pseudopotenciais blindados e toda a densidade de carga relativa às orbitais de "semi-core" e de valência são usados pela subrotina *Velect* para gerar os pseudopotenciais iónicos correspondentes subtraindo dos pseudopotenciais blindados os termos de Hartree e de troca e correlação para esta densidade electrónica. Todas estas componentes do momento angular do pseudopotencial iónico são guardadas juntamente com a pseudo-densidade de carga e outra informação relevante no ficheiro pseudo.dat.

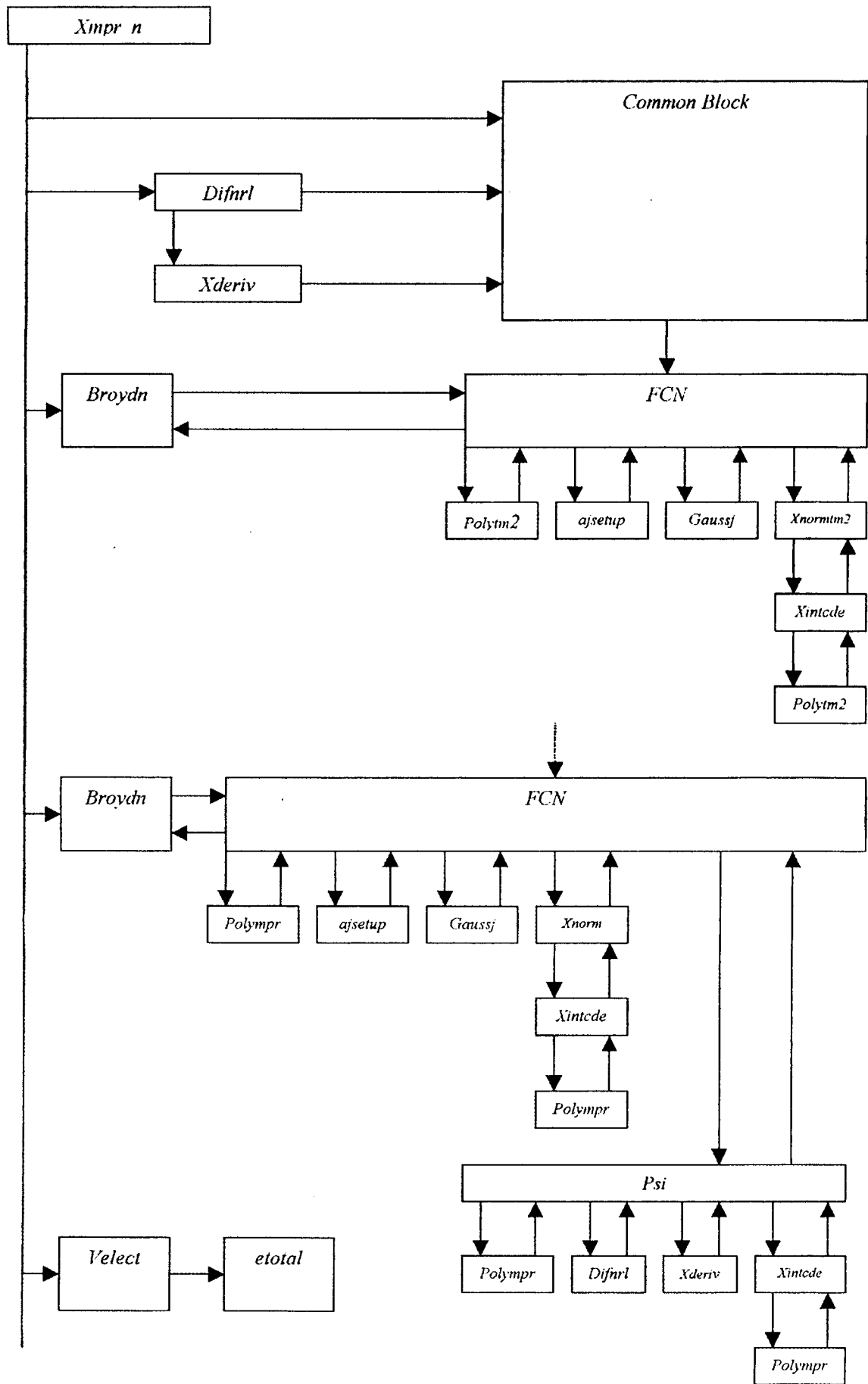


Figura 4.4

5. Comparação de pseudopotenciais

Tendo como objectivo uma primeira análise da “performance” do método para gerar pseudopotenciais proposto neste trabalho foram efectuados cálculos para o dímero de Titânio no âmbito da DFT-LDA usando uma base de ondas planas. Para tal foi usado o programa *CPW2000* (versão 4.381) desenvolvido pelo Professor J. L. Martins (INESC). Pretendeu-se comparar as curvas da energia de coesão para o Ti_2 obtidas com o *CPW2000* usando pseudopotenciais do tipo TM e um pseudopotencial construído com o método proposto neste trabalho. Na tabela estão listados os parâmetros para os pseudopotenciais gerados.

Pseudopotencial	TM I	TM II	TM III	<i>mpr</i>
Configuração electrónica	$4s^2 4p^0 3d^2$	$4s^2 3p^6 3d^2$	$3s^2 3p^6 3d^2$ (Ião Ti^{++})	$3s^2 3p^6 3d^2 4s^2 4p^0$
Raios de “cut-off” (Bohr)	$r_{cs} = 2.54$ $r_{cp} = 2.96$ $r_{cd} = 2.25$	$r_{cs} = 2.54$ $r_{cp} = 2.96$ $r_{cd} = 2.25$	$r_{cs} = 2.54$ $r_{cp} = 2.96$ $r_{cd} = 2.25$	$r_{cs} = 2.54$ $r_{cp} = 2.66$ $r_{cd} = 2.25$
Energia do pseudo-átomo (H)	-3.359478815	-36.09935989	-56.2271556	-57.41584991

Na geração de todos os pseudopotenciais foi usada a parametrização de Perdew-Zunger [15] para os resultados de Monte Carlo quântico de Ceperley-Alder [16] para a troca e correlação de um gás de electrões. Os pseudopotenciais TM incluem correcções relativistas. Nos gráficos seguintes podemos ver os pseudopotenciais (não blindados) obtidos nos vários casos.

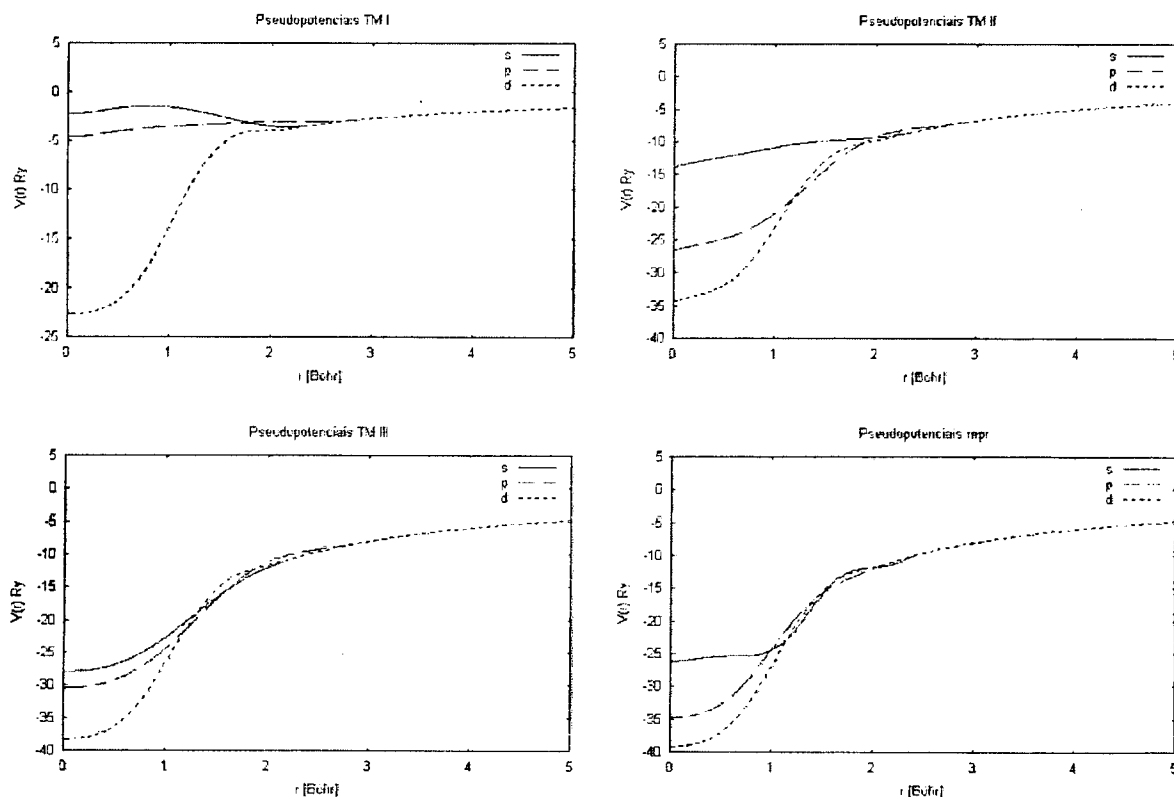


Gráfico 5.1

É natural adoptar uma base de ondas planas em cálculos para cristais. O mesmo tipo de abordagem pode ser estendido para tratar moléculas. O procedimento envolve ainda um cristal, que contém em cada um dos sítios da rede a molécula que se pretende estudar. Adoptando uma separação entre pontos da rede suficientemente grande por forma a que as densidades electrónicas de moléculas vizinhas não se sobreponham estamos assim a simular um cristal de moléculas sem interacções.

O Titânio é um átomo no qual os estados de “semi-core” desempenham um papel crucial como se pode constatar nos vários estudos referenciados em [13]. Tendo como indicação experimental [6] um comprimento de ligação de 3.67 Bohr foi efectuado um estudo prévio da energia de coesão do dímero de Titânio, Ti_2 para uma separação inter-atómica de 5 Bohr variando o parâmetro de uma rede FCC dessas moléculas (1 molécula em (0,0,0) por célula unidade). Os cálculos foram efectuados para o pseudopotencial *mpr*, para uma energia de “cut-off” de 20 Hartree usando 14 bandas electrónicas e atribuindo uma temperatura $T = 5000$ K ($K_B T \sim 16$ mH) aos electrões para facilitar a convergência da solução auto-consistente das equações de Kohn-Sham cujo critério se fixou em $10 \mu H$. Esta temperatura permite eliminar grandes oscilações na densidade de estados electrónicos quase degenerados e consequentemente na energia total do sistema que assim converge na banda determinada pelo critério de auto-consistência.

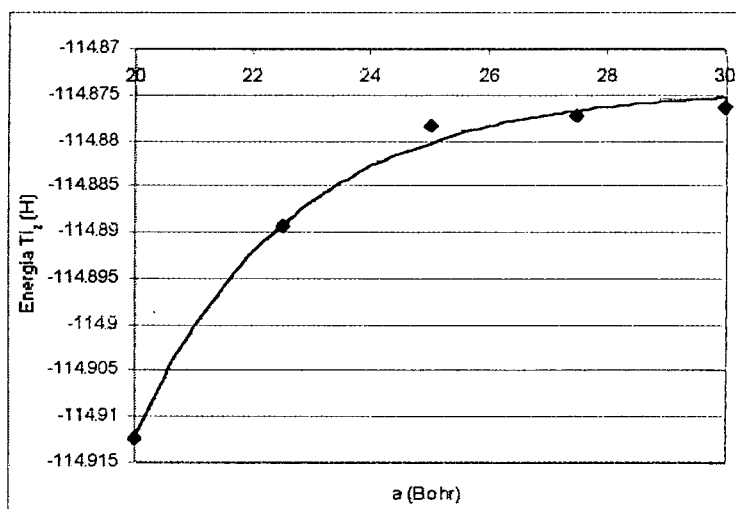


Gráfico 5.2

Na análise dos resultados obtidos verifica-se que a diferença entre a energia obtida para um parâmetro de rede $a = 25$ Bohr e a que se obteria extrapolando $a \rightarrow \infty$ é da ordem de 4mH. Obtido um valor assim pequeno pareceu adequado adoptar um parâmetro $a = 25$ Bohr para rede FCC de Ti_2 nos cálculos subsequentes.

Determinante também em cálculos deste tipo é a energia de “cut-off” da energia cinética dos electrões uma vez que existe uma correspondência directa entre este valor e o número de ondas planas usadas e consequentemente o número de operações e tempo de computação do cálculo. De acordo com isto procedeu-se ao estudo da energia do dímero em função da energia de “cut-off”. Os cálculos foram efectuados para o pseudopotencial *mpr*, para uma separação inter-atómica de 10 Bohr com um parâmetro de rede $a = 25$ Bohr usando 14 bandas electrónicas. Não foi atribuída temperatura aos electrões.

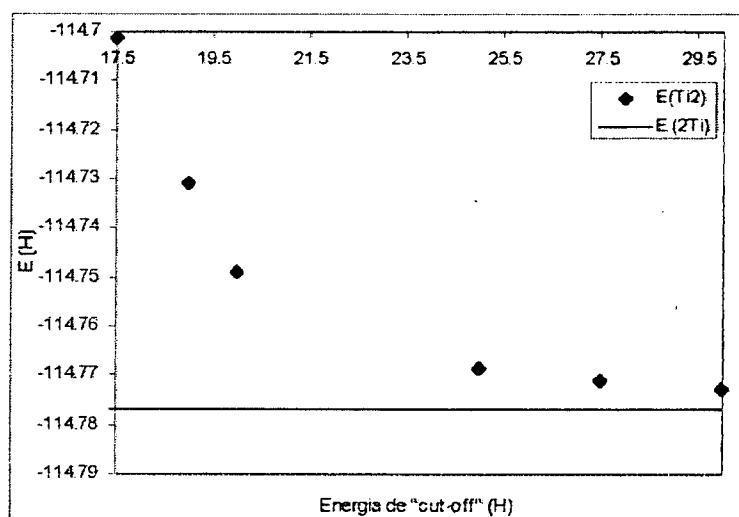


Gráfico 5.3

Os resultados obtidos mostram que a diferença nas energias com um "cut-off" igual a 20 H e a energia dos átomos isolados $2E(\text{Ti})$ (considerou-se a energia do pseudo-átomo) é da ordem de $30 \text{ mH} \sim 0.8 \text{ eV}$. Este valor é da ordem de grandeza do limite inferior apontado para a energia de ligação no dímero Ti_2 ($\sim 1.35 \text{ eV}$ [6]). No entanto, uma vez que o tempo de computação é absolutamente dependente do valor de "cut-off" foi decidido usar um valor igual a 20 H. Se por um lado esta opção tem como consequência cometer erros apreciáveis na determinação da energia de coesão do dímero, por outro lado espera-se que este erro seja sistemático, afectando de maneira igual a determinação da energia do dímero para sucessivas separações inter-atômicas. Este conjunto de pontos possibilita a determinação com alguma precisão do mínimo da energia de coesão e consequentemente do comprimento de ligação no dímero.

Tendo em vista o propósito referido foram efectuados cálculos usando os vários pseudopotenciais variando a separação inter-atômica no dímero. Foi usado um "cut-off" de 20 Hartree e um parâmetro de rede $a = 25 \text{ Bohr}$. Mais uma vez foi atribuída uma temperatura $T = 1000 \text{ K}$ aos electrões e o critério de auto-consistência foi fixado em $10 \mu\text{H}$.

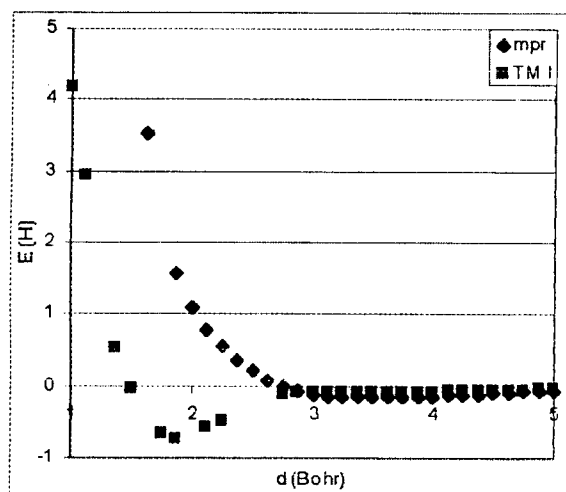


Gráfico 5.4

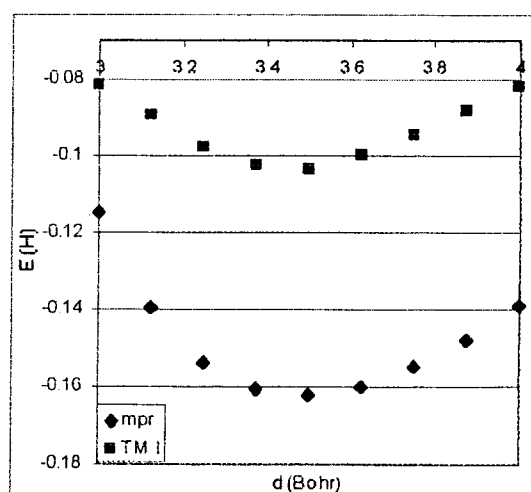


Gráfico 5.5

Nos gráficos podemos ver o conjunto de pontos obtido. Aqui E é a energia de coesão do dímero

$$E = E(\text{Ti}_2) - 2E(\text{Ti})$$

em que $E(\text{Ti}_2)$ é a energia da molécula obtida no cálculo e $E(\text{Ti})$ é a energia do pseudoátomo de Titânio.

No gráfico 5.4 estão as curvas da energia de coesão obtidas para os pseudopotenciais TM I e mpr. Podemos ver que a curva obtida para o pseudopotencial TM I apresenta um mínimo pronunciado para $d \sim 1.9$ Bohr. Tal não sucede com a curva obtida para o pseudopotencial mpr. De facto a região repulsiva na curva TM I é bem mais interior do que na curva mpr. Ambas as curvas têm um mínimo para $d \sim 3.5$ Bohr como se pode constatar da análise do gráfico numa região mais localizada – gráfico 5.5. Tendo em conta as condições em que o cálculo foi efectuado este valor está em bom acordo com o valor obtido experimentalmente para o comprimento de ligação $r_e = 3.67$ Bohr. Com efeito, uma vez que o cálculo foi efectuado em LDA será natural obter comprimentos de ligação mais pequenos que o valor esperado. Em relação à energia de dissociação ambos os valores obtidos $D_e(\text{TM I}) \sim 2.8$ eV e $D_e(\text{mpr}) \sim 4.4$ eV estão muito acima do valor experimental apontado $D_e > 1.35$ eV. Mesmo tendo em conta que os cálculos efectuados no âmbito da LDA sobrestimam os valores para as energias de coesão tal não parece ser razão suficiente para justificar os resultados obtidos neste caso*.

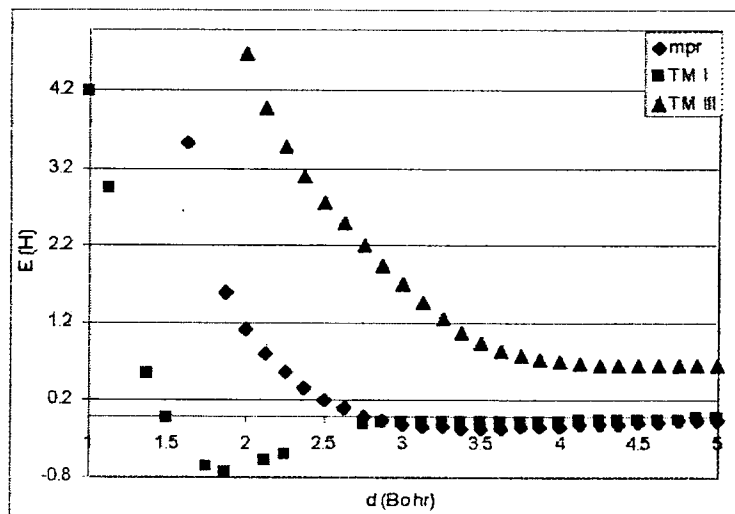


Gráfico 5.6

No gráfico 5.6 estão as curvas da energia de coesão obtidas para os todos os pseudopotenciais. Não foi possível obter resultados satisfatórios para o pseudopotencial TM II devido a problemas de auto-consistência. A curva para o pseudopotencial TM III é bastante diferente das restantes e apresenta um mínimo para $d \sim 4.63$ Bohr. Além disso verifica-se que ela é não negativa para todas as separações inter-atômicas estudadas o que poderia levar a concluir que os cálculos com o pseudopotencial TMIII não sustentam a formação da ligação na molécula de Ti_2 *.

Para finalizar foram feitos cálculos para o cristal de Ti na rede HCP ideal. Tendo como indicação os valores obtidos experimentalmente [7] para os parâmetros da rede ($a = 5.575$ Bohr, $c = 8.844$ Bohr) foram efectuados cálculos variando o parâmetro da rede a , mantendo fixa a razão $c/a = 1.586441$. Em todos os casos os cálculos foram feitos

usando um critério para a auto-consistência igual a $10 \mu\text{H}$ e não foi necessário atribuir qualquer temperatura aos electrões. Para os cálculos com o pseudopotencial TM I foi usado um “cut-off” igual a 20H e o nº de estados electrónicos foi fixado em 8. Nos restantes foi usado um “cut-off” igual a 30H e o nº de estados electrónicos foi fixado em 14.

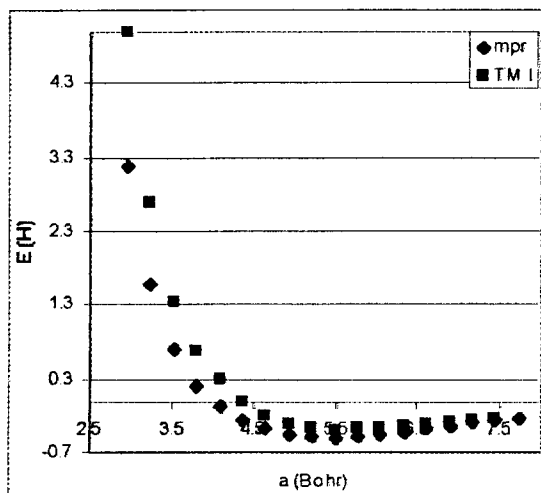


Gráfico 5.7

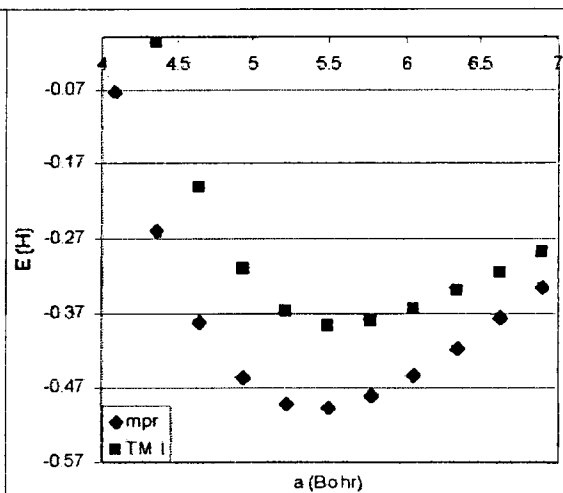


Gráfico 5.8

No gráfico 5.7 podemos ver os resultados obtidos para os pseudopotenciais TM I e *mpr*. Podemos ver que as curvas para a energia de coesão por célula unidade são praticamente coincidentes. É manifestamente evidente a ausência de um segundo mínimo na curva para o pseudopotencial TM I que poderia ocorrer face aos resultados obtidos para o dímero. Parece legítimo apontar que a causa para o aparecimento do mínimo em $d \sim 1.9$ Bohr no caso da curva de energia do dímero para o pseudopotencial TM I é devida à sobreposição das orbitais d dos dois átomos de Ti (e consequentemente formação de orbitais ligantes δ), que estando mais localizadas do que as orbitais s de valência favorecem, do ponto de vista energético uma maior aproximação dos dois átomos na molécula. Tal não acontece na curva de energia do dímero para o pseudopotencial *mpr* devido à repulsão de Pauli entre os electrões s de “semi-core” e os electrões s de valência. O mesmo princípio de Pauli inviabiliza o aparecimento de um segundo mínimo na curva de energia do sólido para o potencial TM I devido à sobreposição das densidades electrónicas entre átomos vizinhos. Ambas as curvas apresentam um mínimo para $a \sim 5.5$ Bohr (gráfico 5.8) o que está em bom acordo com o resultado obtido experimentalmente $a = 5.575$ Bohr.

Os valores obtidos para a energia de dissociação por átomo $D_e(\text{TM I}) \sim 5.3$ eV $D_e(\text{mpr}) \sim 6.7$ eV estão bem acima do valor obtido experimentalmente $D_e = 4.9$ eV [7].

No gráfico 5.9 estão as curvas da energia de coesão obtidas para os vários pseudopotenciais. Observamos que as curvas TM II e TMIII são bastante diferentes das curvas obtidas para os pseudopotenciais TM I e *mpr*. A curva TM III * apresenta um mínimo para $a = 5.9$ Bohr e curva TMII apresenta um mínimo para $a = 7.4$ Bohr.

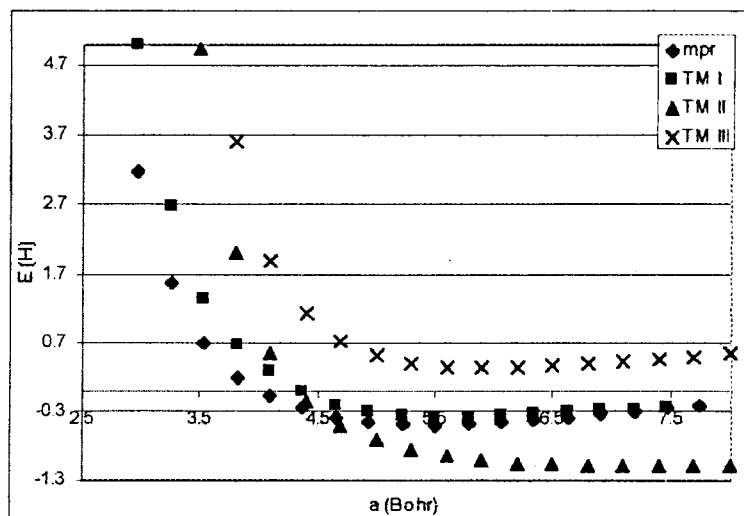


Gráfico 5.9

* Os problemas apontados parecem estar de algum modo relacionados com uma determinação incorrecta das energias. Apesar deste problema merecer uma análise cuidada, não é possível dar neste trabalho uma resposta adequada a essa necessidade.

6. Conclusões

Neste trabalho procurou-se desenvolver e testar um novo método de geração de pseudopotenciais do tipo “norm-conserving” generalizando o procedimento dos métodos de Kerker e de Troullier e Martins tendo em vista a inclusão dos electrões de “semi-core” como graus de liberdade activos nos cálculos para sistemas poliatómicos envolvendo principalmente (mas não só) metais de transição e terras raras. O programa desenvolvido para implementar este método, o *mpr*, encontrando-se ainda numa fase de desenvolvimento (estando prevista a inclusão de correcções relativistas bem como a polarização de spin) foi ainda assim capaz de gerar pseudopotenciais para uma multiplicidade de elementos. Foi possível gerar pseudopotenciais para todos os metais de transição e terras raras. As potencialidades do novo tipo de pseudopotencial ficaram patentes nos cálculos efectuados para o dímero de Titânio, os quais mostram uma melhor prestação global do pseudopotencial gerado de acordo com o novo método em relação ao método TM. Em particular a ausência do segundo mínimo para a energia de coesão nas curvas obtidas com o pseudopotencial *mpr* reflecte sem dúvida a inclusão dos efeitos dos electrões de “semi-core” na ligação química. De facto os cálculos efectuados para o Titânio na rede HCP ideal mostram que estes efeitos são bem menos importantes nesta estrutura cristalina. Destes resultados transparece a ideia que este novo tipo de pseudopotencial será provavelmente uma nova e útil ferramenta na determinação de propriedades estruturais e electrónicas de moléculas e agregados envolvendo metais de transição e terras raras.

Apêndices

A1. A equação (2.2.7)

Sendo a pseudo-orbital:

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) \leftarrow r \geq r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} \leftarrow r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (A1.1)$$

solução da equação radial para um determinado pseudopotencial $V_{scr,l}(r)$:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{scr,l}(r) - \epsilon_l \right] r R_l^{PP}(r) = 0 \quad (A1.2)$$

temos para $r \geq r_{cl}$, $R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r)$, donde:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{scr,l}(r) - \epsilon_l \right] r R_l^{AE}(r) = 0 \quad (A1.3)$$

no entanto $R_l^{AE}(r)$ é também solução da equação radial para o potencial atômico auto-consistente, $V_{AE}(r)$:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{AE}(r) - \epsilon_l \right] r R_l^{AE}(r) = 0 \quad (A1.4)$$

donde obtemos $V_{scr,l}(r) = V_{AE}(r)$ para $r \geq r_{cl}$.

Para $r \leq r_{cl}$ temos $R_l^{PP}(r) = r^l e^{p(r)}$ donde:

$$\frac{d}{dr} (r \cdot r^l e^{p(r)}) = (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) = \left(\frac{l+1}{r} + p'(r) \right) r^{l+1} e^{p(r)} \quad (A1.5)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dr^2} (r \cdot r^l e^{p(r)}) &= \frac{d}{dr} \left[\left(\frac{l+1}{r} + p'(r) \right) r^{l+1} e^{p(r)} \right] = \\ &\left(-\frac{l+1}{r^2} + p''(r) \right) r^{l+1} e^{p(r)} + \left(\frac{l+1}{r} + p'(r) \right)^2 r^{l+1} e^{p(r)} \end{aligned} \quad (A1.6)$$

A equação (A1.2) pode então ser escrita na forma:

$$\frac{l+1}{2r^2} - \frac{p''(r)}{2} - \frac{(l+1)^2}{2r^2} - \frac{l+1}{r} p'(r) - \frac{[p'(r)]^2}{2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{scr,l}(r) - \varepsilon_l = 0 \quad (A1.7)$$

mas:

$$\frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{l+1}{2r^2} - \frac{(l+1)^2}{2r^2} = \frac{1^2 + l + l + 1 - l^2 - 2l - 1}{2r^2} = 0 \quad (A1.9)$$

e assim obtemos:

$$V_{scr,l}(r) = \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} p'(r) + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} \quad (A1.10)$$

A2 As equações (2.2.9)

Para $r \geq r_{cl}$, as orbitais têm a forma $R_l^{PP}(r) = r^l e^{p(r)}$ donde tiramos:

$$p(r) = \ln \left[\frac{R_l^{PP}}{r^l} \right] \quad (A2.1)$$

assim a equação $R_l^{PP}(r_{cl}) = R_l^{AE}(r_{cl})$ vem:

$$p(r_{cl}) = \ln \left[\frac{R_l^{AE}(r_{cl})}{r_{cl}^l} \right] = \ln \left[\frac{r_{cl} R_l^{AE}(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}} \right] \quad (A2.2)$$

ou seja,

$$p(r_{cl}) = \ln \left[\frac{P(r_{cl})}{r_{cl}^{l+1}} \right] \quad (A2.3)$$

Por outro lado:

$$\frac{d}{dr} [r R_l^{PP}(r)] = \frac{d}{dr} (r \cdot r^l e^{p(r)}) = (l+1)r^l e^{p(r)} + r^{l+1} e^{p(r)} p'(r) = \left(\frac{l+1}{r} + p'(r) \right) r R_l^{PP}(r) \quad (A2.4)$$

donde:

$$p'(r) = \frac{\frac{d}{dr} [r R_l^{PP}(r)]}{r R_l^{PP}(r)} - \frac{l+1}{r} \quad (A2.5)$$

mas,

$$\frac{d}{dr} [rR_l^{PP}(r)] = R_l^{PP}(r) + rR_l'^{PP}(r) \quad (A2.6)$$

assim da equação $R_l'^{PP}(r) = R_l'^{AE}(r)$ podemos escrever:

$$\frac{d}{dr} [rR_l^{PP}(r)]_{r=r_{cl}} = R_l^{AE}(r) + r_{cl}R_l'^{AE}(r) = \frac{d}{dr} [rR_l^{AE}(r)]_{r=r_{cl}} = P'(r_{cl}) \quad (A2.7)$$

e:

$$p'(r_{cl}) = \frac{P'(r_{cl})}{P(r_{cl})} - \frac{l+1}{r} \quad (A2.8)$$

Pegando agora na equação

$$V_{scr,l}(r) = \varepsilon_l + \frac{l+1}{r} p'(r) + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} \quad (A2.9)$$

válida para $r \leq r_{cl}$ e dado que $V_{scr,l}(r) = V_{AE}(r)$ para $r \geq r_{cl}$ temos em $r = r_{cl}$:

$$2V_{AE}(r_{cl}) = 2\varepsilon_l + \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_{cl}) + p''(r_{cl}) + [p'(r_{cl})]^2 \quad (A2.10)$$

donde:

$$p''(r_{cl}) = 2V_{AE}(r_{cl}) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'(r_{cl}) - [p'(r_{cl})]^2 \quad (A2.11)$$

Temos também:

$$V'_{scr,l} = -\frac{l+1}{r^2} p'(r) + \frac{l+1}{r} p''(r) + \frac{p^{(3)}(r)}{2} + p'(r)p''(r) \quad (A2.12)$$

Supondo $V'_{scr,l}(r) = V'_{AE}(r)$ em $r = r_{cl}$ vem:

$$p^{(3)}(r_{cl}) = 2V'_{AE}(r_{cl}) + \frac{2(l+1)}{r_{cl}^2} p'(r_{cl}) - \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p''(r_{cl}) - 2p'(r_{cl})p''(r_{cl}) \quad (A2.13)$$

Finalmente:

$$\begin{aligned}
V''_{scr,l}(r) &= \frac{2(l+1)}{r^3} p'(r) - \frac{l+1}{r^2} p''(r) - \frac{l+1}{r^2} p''(r) + \frac{l+1}{r} p^{(3)}(r) \\
&+ \frac{p^{(4)}(r)}{2} + [p''(r)]^2 + p'(r)p^{(3)}(r)
\end{aligned}
\tag{A2.14}$$

Supondo $V''_{scr,l}(r) = V''_{AE}(r)$ em $r = r_{cl}$ vem:

$$\begin{aligned}
p^{(4)}(r_{cl}) &= 2V''_{AE}(r_{cl}) - \frac{4(l+1)}{r_{cl}^3} p'(r_{cl}) + \frac{4(l+1)}{r_{cl}^2} p''(r_{cl}) \\
&- \frac{2(l+1)}{r_{cl}} p'''(r_{cl}) - 2[p''(r_{cl})]^2 - 2p'(r_{cl})p'''(r_{cl})
\end{aligned}
\tag{A2.15}$$

A3. A equação (2.2.10)

Sendo o pseudopotencial dado pela expressão:

$$V_{scr,l}(r) = \epsilon_l + \frac{l+1}{r} p'(r) + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2}
\tag{A3.1}$$

para $r \leq r_{cl}$ e:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + \dots$$

$$p'(r) = 2c_2 r + 4c_4 r^3 + \dots$$

$$\frac{p'(r)}{r} = 2c_2 + 4c_4 r^2 + \dots$$

$$p''(r) = 2c_2 + 12c_4 r^2 + \dots$$

$$p^{(3)}(r) = 24c_4 r + \dots$$

$$p^{(4)}(r) = 24c_4 + \dots$$

(A3.2)

donde:

$$\begin{aligned}
V_{scr,l}''(r) &= \frac{d^2}{dr^2} \left[\epsilon_l + \frac{l+1}{r} p'(r) + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} \right] = \\
&= \frac{d^2}{dr^2} \left[\epsilon_l + (l+1)(2c_2 + 4c_4 r^2 + \dots) + \frac{p''(r) + [p'(r)]^2}{2} \right] = \\
&= \frac{d}{dr} \left[8c_4 r(l+1) + \dots + \frac{p^{(3)}(r) + 2p'(r)p''(r)}{2} \right] = \\
&= 8c_4(l+1) + \dots + \frac{1}{2} p^{(4)}(r) + [p''(r)]^2 + p'(r)p^{(3)}(r) = \\
&= 8c_4(l+1) + \dots + 12c_4 + \dots + 4c_2^2 + \dots + (2c_2 r + \dots)(24c_4 r + \dots)
\end{aligned} \tag{A3.3}$$

assim:

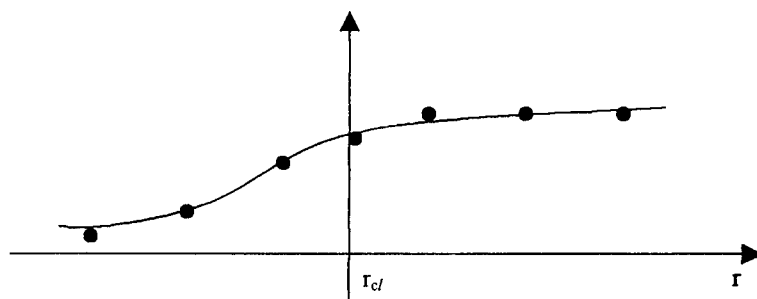
$$V_{scr,l}''(0) = 8c_4 l + 20c_4 + 4c_2^2 = 4[c_2^2 + c_4(2l+5)] \tag{A3.4}$$

e a condição $V_{scr,l}''(0) = 0$ pode escrever-se como:

$$c_2^2 + c_4(2l+5) = 0 \tag{A3.5}$$

A4. A implementação da subrotina *Xderiv*

A cada função $f(r)$, passada a esta subrotina é feito um ajuste de um polinómio de grau 7 para um conjunto de seis pontos em torno de $r = r_{cl}$ usando a subrotina *Polcoe*:



Sendo $x = r - r_{cl}$ e:

$$P(x) = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + a_4 x^4 + a_5 x^5 + a_6 x^6 + a_7 x^7 \tag{A4.1}$$

temos:

$$P'(x) = a_1 + 2a_2 x + 3a_3 x^2 + 4a_4 x^3 + \dots$$

$$P''(x) = 2a_2 + 6a_3x + 12a_4x^2 + \dots$$

$$P^{(3)}(x) = 6a_3 + 24a_4x + \dots$$

$$P^{(4)}(x) = 24a_4 + \dots$$

(A4.2)

Assim as derivadas de f em $r = r_{cl}$ ou seja as derivadas de P em $x = 0$ são dadas por:

$$f(r_{cl}) = P(0) = a_0$$

$$f'(r_{cl}) = P'(0) = a_1$$

$$f''(r_{cl}) = P''(0) = 2a_2$$

$$f^{(3)}(r_{cl}) = P^{(3)}(0) = 6a_3$$

$$f^{(4)}(r_{cl}) = P^{(4)}(0) = 24a_4$$

(A4.3)

B1 Ficheiro de entrada 'atom.dat' (*atm* e *mpr*)

O ficheiro é aberto usando a instrução:

```
open(unit=5, file='atom.dat', status='old', form='formatted')
```

é um ficheiro de texto devidamente formatado. Do ficheiro é lida a informação:

```
type, ititle {formato (3x, a2, 5a10)}
kerker {formato (8x, a3)}
nameat, icorr, ispp {formato (3x, a2, 3x, a2, a1)}
znuc, zsh, rsh, rmax, aa, bb {formato (6f10.3)}
ncore, nval {formato (2i5, 4f10.3)}
ni, li, zd, zu, evd {formato (2i5, 4f10.3)} [nº de linhas = nº de orbitais de valência norb]
(rc(i), i=1, 5), cfac, rcfac {formato (7f10.5)}
```

Exemplo (geração de um pseudopotencial TM para o Flúor):

```
pg      Fluor
        tm2
n=F    c=ca
        0.0      0.0      0.0      0.0      0.0      0.0
        1      2
        2      0      2.00      0.00
        2      1      5.00      0.00
        1.00      1.00
```

Variável	Tipo	Significado
type	character*2	Modo de utilização do <i>atm</i> (1)
ititle(5)	character*10	Comentários introduzidos pelo utilizador
kerker	character*3	Tipo de pseudopotencial (2)
nameat	character*2	Nome do elemento para o qual o cálculo é efectuado Ex: Fluor, nameat='F', Titânio, nameat='Ti'
icorr	character*2	Tipo de funcional de troca e correlação (3)
ispp	character*1	Tipo de cálculo (4)
znuc	real*8	Número de cargas nucleares (se for zero o programa usa um valor preestabelecido)
zsh	real*8	'shell charge' (5) (se for zero o programa usa um valor preestabelecido)
rsh	real*8	'radius of shell charge' (5) (se for zero o programa usa um valor preestabelecido)
rmax	real*8	Raio máximo da grelha radial (se for zero o programa usa um valor preestabelecido)
aa	real*8	Parâmetro da grelha radial (6) (se for zero o programa usa um valor preestabelecido)
bb	real*8	Parâmetro da grelha radial (6) (se for zero o programa usa um valor preestabelecido)
ncore	integer	Nº de orbitais de "core"
nval	integer	Nº de orbitais de valência
ni	integer	Números quânticos das orbitais de valência
li	integer	Números quânticos de momento angular das orbitais de valência
zd	real*8	Ocupações das orbitais down
zu	real*8	Ocupações das orbitais up
evd	real*8	Estimativa do valor próprio da energia
rc(norb)	real*8	Raios de "cut-off" para os pseudopotenciais
cfac	real*8	Parâmetro de correcção de "core" (5)
rcfac	real*8	Parâmetro de correcção de "core" (5)

B2. Ficheiro de entrada 'datafile.dat' (*atm* e *mpr*)

O ficheiro é aberto usando a instrução:

```
open (unit = 7, file = 'datafile.dat', form = 'unformatted', status = 'unknown')
```

é pois um ficheiro binário cuja forma específica irá depender do compilador e do sistema operativo. Do ficheiro é lida a informação:

```
itype, icorr, ispp, nr, a, b
(r(i), i=1, nr)
(rab(i), i=1, nr)
lmax, nameat, norb, ncore
(no(i), i=1, norb)
(lo(i), i=1, norb)
(so(i), i=1, norb)
(zo(i), i=1, norb)
znuc, zel
(cdc(i), i=1, nr)
(viod(j,i), i=1, nr)   { j ∈ [1, lmax] }
(viou(j,i), i=1, nr)  { j ∈ [1, lmax] }
(vid(i), i=1, nr)
(viu(i), i=1, nr)
(ev(i), i=1, norb)
```

Variável	Tipo	Significado
itype	integer	Modo de utilização do <i>atm</i> (1)
icorr	character*2	Tipo de funcional de troca e correlação (3)
ispp	character*1	Tipo de cálculo (4)
nr	integer	Nº de pontos da grelha radial
a	real*8	Parâmetro da grelha radial (6)
b	real*8	Parâmetro da grelha radial (6)
r(nr)	real*8	Pontos da grelha radial (6)
rab(nr)	real*8	Derivadas dos pontos da grelha radial
lmax	integer	Valor máximo do momento angular das orbitais de valência
nameat	character*2	Nome do elemento para o qual o cálculo é efectuado Ex: Fluor, nameat='F', Titânio, nameat='Ti'
norb	integer	Nº de orbitais de valência
ncore	integer	Nº de orbitais de "core"
no(norb)	integer	Números quânticos principais das orbitais de valência
lo(norb)	integer	Números quânticos de momento angular das orbitais de valência
so(norb)	real*8	Números quânticos de spin das orbitais de valência
zo(norb)	real*8	Números de ocupação das orbitais de valência
znuc	real*8	Número de cargas nucleares
zel	real*8	Número de cargas electrónicas
cdc	real*8	Densidade de carga adicional
viod(lmax,nr)	real*8	potenciais iónicos ("down") multiplicados por r(i)
viou(lmax,nr)	real*8	potenciais iónicos ("up") multiplicados por r(i)
vid(nr)	real*8	potencial electrónico auto-consistente ("down") { termo de Hartree + Troca e correlação }

viu(nr)	real*8	potencial electrónico auto-consistente ("up") { termo de Hatree + Troca e correlação}
ev(norb)	real*8	valores próprios de energia das orbitais de valência

B3. Ficheiro de saída 'pseudo.dat' (mpr)

O ficheiro é aberto usando a instrução:

```
open (unit = 1, file = 'pseudo.dat', form = 'unformatted', status = 'unknown')
```

é pois um ficheiro binário cuja forma específica irá depender do compilador e do sistema operativo. No ficheiro é escrita a informação:

```
nameat, icorr, irel, nicore, (iray(i), i=1, 6), (ititle(i), i=1, 7), npotd, npotu, nr-1, a, b, znuc
(r(i), i=2, nr)
j-1, (viod(j, k), k=2, nr)          { j ∈ [1, npotd-1] }
(cdc(i), i=2, nr)
(cdd(j), j=2, nr)
```

Variável	Tipo	Significado
nameat	character*2	Nome do elemento para o qual o pseudopotencial é gerado Ex: Fluor, nameat='F', Titânio, nameat='Ti'
icorr	character*2	Funcional de troca e correlação usado (3)
irel	character*3	Tipo de cálculo: não relativista sem polarização de spin: irel='nrl' não relativista com polarização de spin: irel='isp' (não implementado) relativista: irel='rel' (não implementado)
nicore	character*4	Tipo de correcção de core (não é usado), nicore=' '
iray(6)	character*10	Título do pseudopotencial (não implementado) iray(i)=' '
ititle(7)	character*10	Informação sobre as orbitais (não implementado) ititle(i)=' '
npotd	integer	Nº de pseudopotenciais 'down' = nº de pseudopotenciais (no caso irel='nrl')
npotu	integer	Nº de pseudopotenciais 'up' = 0 (no caso irel='nrl')
nr-1	integer	Nº de pontos da grelha radial (excluindo o ponto r=0)
a	real*8	Parâmetro da grelha radial (6)
b	real*8	Parâmetro da grelha radial (6)
znuc	real*8	Nº de cargas negativas no pseudo-átomo
r(nr)	real*8	Pontos da grelha radial (6)
viod(lmax+1, nr-1)	real*8	Pseudopotenciais 'down' multiplicados por r(j)
cdc(nr)	real*8	Densidade de carga adicional (não é usado) cdc(i)=0
cdd(nr)	real*8	Densidade de carga 'down' = densidade de carga das orbitais

B4. Informação adicional

(1) Modos de utilização do atm:

modo (character*2)	Significado
ae	Cálculo "all-electron"
pg	Geração de pseudopotencial
pe	Geração de pseudopotencial com correcção de troca para o "core"
ph	Geração de pseudopotencial com correcção de Hartree troca e correlação para o "core"
pt	teste do pseudopotencial
pm	teste do pseudopotencial com modificação da carga de valência

(2) Tipo de pseudopotencial:

tipo (character*3)	itype (integer)	Significado
tm2	6	Troullier & Martins
bhs	5	Bachelet Hamann & Schlüter
min	4	gerar 'datafile.dat'
van	3	Vanderbilt
tam	2	Troullier & Martins (versão antiga)
ker	1	Kerker
hsc	0	Hamann Schlüter & Chiang

(3) Os funcionais de troca e correlação disponíveis são:

corr (character*2)	Funcional
wi	Wigner
hl	Hedin & Lundqvist
xa	x- α
ca	Perdew & Zunger (parâmetrização para Ceperley & Alder)
pw	Perdew & Wang
pb	Burke Perdew & Ernzerhoff (GGA)

(4) Tipo de cálculo:

ispp (character*1)	Significado
.	Não relativista, sem polarização de spin
s	Não relativista, com polarização de spin
r	Relativista

(5) O utilizador é remetido para uma leitura do código do *atm*, em particular da subrotina *input.f* para entender o uso destes parâmetros.

(6) A grelha radial é definida para um conjunto *nr* de pontos por:

$$r(i) = a \left[e^{b(i-1)} - 1 \right] \quad i = 1, \dots, nr$$

sendo

$$a = \frac{e^{-aa}}{znuc}, \quad b = \frac{1}{bb}$$

B5. Observações

A estrutura dos ficheiros aqui apresentada tem sido mantida em sucessivas revisões do código do *atm*, o que permite assegurar a compatibilidade com alguns programas desenvolvidos no início dos anos 80. Em particular a estrutura do ficheiro 'atom.dat' revela-se pouco clara e contém algumas opções consideradas obsoletas pelo autor (J. L. Martins). Tal deverá ser provavelmente revisto numa futura versão do *atm*. Está prevista também a implementação definitiva de uma interface gráfica que permitirá um uso mais facilitado do programa [14].

Referências:

- [1] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev. B43 1993 (1991).
- [2] M. Fuchs, M. Scheffler, Computer Physics Communications 119, 67-98 (1999).
- [3] Numerical Recipes in Fortran 77, Cambridge University Press, Chapter 9, 382 - Multidimensional Secant Methods: Broyden's Method.
- [4] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J Hutter, Phys. Rev. B58 3641 (1998).
- [5] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev. B43 8861 (1991).
- [6] Dovertstal et al. , J. Chem Phys, 97 (10) 7087 (1992)
- [7] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, seventh edition, Wiley.
- [8] G. P. Kerker, J. Phys. C 13, L189 (1980).
- [9] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [10] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B32, 8412 (1985).
- [11] W. E. Pickett, Comput. Phys. Rep. 9, 115 (1989).
- [12] L. Kleinman, D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48, 1425 (1982).
- [13] M. M. Rohmer, M. Bénard, J. M. Poble, Chem. Rev. 100, 495-542 (2000).
- [14] C. L. Reis, Trabalho de Seminário, Mestrado Interunivesitário em Física da Matéria Condensada - 2000, "AGI - interface gráfico para a geração de pseudopotenciais atômicos"
- [15] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [16] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).