

## 2 Teoria do Funcional da Densidade

A Mecânica Quântica teve seu início com a equação de Schrödinger (1926). Esta equação determina a função de onda quântica de um sistema, seja ele um átomo, uma molécula ou um sólido, contendo toda a informação necessária para determinar o estado do sistema. Contudo, são poucos os sistemas físicos que possuem solução analítica e mesmo a solução numérica aproximada pode ser computacionalmente inviável.

Uma aproximação baseada somente na densidade eletrônica foi proposta por Thomas (1927) e Fermi (1927). Os dois pesquisadores, trabalhando de forma independente, empregaram um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos, o qual ficou conhecido como modelo de Thomas-Fermi. Apesar da baixa qualidade das previsões para sistemas reais, este modelo é o precursor da moderna Teoria do Funcional da Densidade.

O formalismo da Teoria do Funcional da Densidade – DFT (*Density Functional Theory*) foi estabelecido a partir dos dois teoremas de Hohenberg & Kohn (1964). Eles demonstraram que em princípio a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda de muitos elétrons.

O conhecimento da densidade do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons permite deduzir, a menos de uma constante, o potencial externo no qual os elétrons residem (Hohenberg e Kohn, 1964). Utilizando este teorema e sabendo-se que todos os outros termos do hamiltoniano que representa um sistema de muitos elétrons podem ser escritos, em princípio, como um funcional único da densidade eletrônica, conclui-se que o conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental determina completamente o problema de um sistema de muitos corpos. Enquanto a função de onda necessita de  $3N_e$  variáveis (função de onda para cada elétron) para a sua descrição, a densidade é uma função real de 3 variáveis (densidade em três dimensões).

A DFT é usada para estudar a estrutura eletrônica (principalmente o estado fundamental) de sistemas de muitos corpos, em particular átomos, moléculas e

sólidos. Com esta teoria, as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas usando-se funcionais, isto é, funções de outra função, a qual neste caso é a densidade eletrônica. A DFT está entre os mais populares e versáteis métodos disponíveis para estudos de química computacional e física do estado sólido.

O programa SIESTA (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*) faz uso da Teoria do Funcional da Densidade (Soler, Artacho, *et al.*, 2002; Ordejón, Artacho e Soler, 1996). Ele foi utilizado para a realização deste trabalho e neste Capítulo serão detalhadas as aproximações empregadas.

## 2.1. Componentes da Energia Total

A resolução da equação de Schrödinger independente do tempo permite determinar a estrutura do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e núcleos:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (2.1)$$

O Hamiltoniano  $\hat{H}$  do sistema apresenta o seguinte formato:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (2.2)$$

A energia cinética  $\hat{T}_n$  dos M núcleos do sistema é representada pelo termo:

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \quad (2.3)$$

Onde

$$\nabla_{\alpha}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\alpha}^2} \quad (2.4)$$

A energia cinética  $\hat{T}_e$  dos N elétrons do sistema é dada pelo termo:

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.5)$$

O terceiro termo do lado direito da eq. (2.2) é a energia de atração elétron-núcleo  $\hat{V}_{ne}$  dada pela eq. (2.6):

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{|R_{\alpha} - r_i|} \quad (2.6)$$

Onde  $R_\alpha$  e  $r_i$  representam, respectivamente, os raios nucleares e os raios eletrônicos.

A energia de repulsão elétron-elétron  $\hat{V}_{ee}$ , quarto termo do lado direito da eq. (2.2), é dada por:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.7)$$

O quinto termo da eq. (2.2) representa a energia de repulsão núcleo-núcleo  $\hat{V}_{nn}$ , sendo dado por:

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (2.8)$$

As unidades atômicas foram utilizadas para simplificar as fórmulas. A Tabela 1, adaptada de Koch & Holthausen (2001), lista as unidades atômicas e seus valores correspondentes em unidades do sistema internacional (SI).

Tabela 1 – Unidades Atômicas.

| Quantidade                   | Unidade Atômica                     | Valor no SI                  | Símbolo                  |
|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Massa                        | Massa do Elétron                    | $9.1094 \times 10^{-31}$ kg  | $m_e$                    |
| Carga                        | Carga do Elétron                    | $1.6022 \times 10^{-19}$ C   | $e$                      |
| Constante de Planck Reduzida | <i>Constante de Planck</i> / $2\pi$ | $1.0546 \times 10^{-34}$ J s | $\hbar$                  |
| Comprimento                  | $4\pi\epsilon_0 \hbar / m_e e^2$    | $5.2918 \times 10^{-11}$ m   | $a_0$ ( <i>bohr</i> )    |
| Energia                      | $\hbar^2 / m_e a_0^2$               | $4.3597 \times 10^{-18}$ J   | $E_h$ ( <i>hartree</i> ) |

A resolução exata da equação de Schrödinger, eq. (2.1), para o Hamiltoniano da eq. (2.2) apresenta um nível de complexidade muito elevado. Assim, são necessárias aproximações para viabilizar o seu emprego em sistemas reais. Uma das aproximações mais importantes é a de Born-Oppenheimer, descrita a seguir, que se baseia nos teoremas de Hohenberg e Kohn. Em seguida serão apresentadas as equações de Kohn-Sham e as duas aproximações que possibilitam suas soluções: aproximações dos potenciais de troca e correlação, e o pseudopotencial.

## 2.2.

### Aproximação de Born-Oppenheimer

O núcleo dos átomos tem uma massa muito superior à massa dos elétrons. Portanto, a velocidade dos elétrons é muito maior do que a velocidade dos

núcleos, de forma que os elétrons reagem quase que instantaneamente ao movimento dos núcleos. Assim, a Aproximação de Born-Oppenheimer serve para desacoplar o movimento dos núcleos e dos elétrons, podendo-se considerar que o movimento eletrônico ocorre num campo nuclear fixo (Born e Oppenheimer, 1927).

Os elétrons são considerados os responsáveis pela energia cinética do sistema e estão sujeitos à energia potencial devido às interações elétron-elétron e a energia potencial externa, devido aos núcleos. Assim, para a solução do problema eletrônico, utiliza-se o Hamiltoniano eletrônico simplificado com o seguinte formato:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.9)$$

Uma vez que  $\hat{T}_n = 0$  e  $\hat{V}_{nn} = \text{constante}$ .

A Aproximação de Born-Oppenheimer permite escrever a função de onda total com sendo um produto da função de onda dos núcleos,  $\psi^n$ , e da função de onda dos elétrons,  $\psi^e$ :

$$\Phi = \psi^n \psi^e \quad (2.10)$$

A equação de Schrödinger para o problema eletrônico é escrita como:

$$\hat{H}_e \psi^e(R_1, \dots, R_k; r_1 \sigma_1, \dots, r_N \sigma_N) = E_k(R_1, \dots, R_k) \psi^e(R_1, \dots, R_k; r_1 \sigma_1, \dots, r_N \sigma_N) \quad (2.11)$$

Onde as coordenadas dos núcleos,  $R_i$ , entram como parâmetros da função de onda eletrônica e não como variáveis.

Assim, a aproximação de Born-Oppenheimer reduz o problema de muitos corpos originalmente representado pelo Hamiltoniano da eq. (2.2). Porém, o problema representado pelo Hamiltoniano eletrônico da eq. (2.9) ainda é de difícil solução e entre os métodos mais usados atualmente para torná-lo tratável computacionalmente estão os métodos baseados na Teoria do Funcional da Densidade, tais como o empregado no programa SIESTA.

Como estamos usando a Teoria do Funcional da Densidade, a grandeza fundamental do sistema deixa de ser a função de onda e passa a ser a densidade eletrônica do sistema. O problema de  $3N_e$  variáveis, envolvendo a função de onda para cada elétron, passa a ser um funcional da densidade, a qual é uma função real das 3 variáveis de dimensão. Assim, podemos escrever a energia como sendo:

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (2.12)$$

Onde  $T[\rho]$  representa a energia cinética,  $V[\rho]$  o potencial de interação elétron-núcleo e  $U_{ee}[\rho]$  representa a interação elétron-elétron.

O estabelecimento formal da teoria DFT ocorreu em 1964 por meio de dois teoremas, devidos a Hohenberg & Kohn, descritos a seguir.

### 2.3.

#### Teoremas de Hohenberg e Kohn

O trabalho de Hohenberg & Kohn (1964) mostra, através de dois teoremas, que a partir da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental é possível obter a energia do estado fundamental de maneira exata.

O primeiro teorema estabelece que a densidade de carga  $\rho(r)$  do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons é determinada de maneira unívoca, a menos de uma constante aditiva, a partir do potencial externo  $v_{ext}(r)$ .

Para provar este teorema é necessário supor o contrário, que dois potenciais externos  $v(r)$  e  $v'(r)$  resultam na mesma densidade  $\rho(r)$  para o estado fundamental. Dois hamiltonianos  $H$  e  $H'$  são definidos pelos dois potenciais  $v(r)$  e  $v'(r)$ , associando-se a eles duas funções de onda  $\varphi$  e  $\varphi'$ , respectivamente. Assim, temos:

$$\begin{aligned}\langle \varphi | H | \varphi \rangle &= E_0 < \langle \varphi' | H | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H' - V' + V | \varphi' \rangle = \langle \varphi' | H' + V - V' | \varphi' \rangle \\ E_0 &< \langle \varphi' | H' + V - V' | \varphi' \rangle = E'_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \\ E_0 &< E'_0 + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr\end{aligned}\quad (2.13)$$

De forma semelhante, podemos fazer:

$$\begin{aligned}\langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle &= E'_0 < \langle \varphi | H' | \varphi \rangle = \langle \varphi | H - V + V' | \varphi \rangle = \langle \varphi | H - (V - V') | \varphi \rangle \\ E'_0 &< \langle \varphi | H - (V - V') | \varphi \rangle = E_0 - \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr \\ E'_0 &< E_0 - \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] dr\end{aligned}\quad (2.14)$$

Somando-se a eq. (2.13) com a eq. (2.14):

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.15)$$

Portanto, a suposição inicial de que os potenciais externos  $v(r)$  e  $v'(r)$  resultavam na mesma densidade  $\rho(r)$  para o estado fundamental não é verdadeira. Assim, existe uma correspondência única entre a densidade  $\rho(r)$  do estado fundamental e o potencial externo  $v_{ext}(r)$ .

O segundo Teorema diz que a energia do estado fundamental corresponde ao mínimo do funcional de energia  $E_0[\rho_0(r)]$ , obtido a partir da densidade exata do estado fundamental  $\rho_0(r)$ . Qualquer densidade diferente  $\rho'(r) \neq \rho_0(r)$  conduzirá a uma energia  $E[\rho'(r)]$  maior do que a energia do estado fundamental,  $E[\rho'(r)] > E_0[\rho_0(r)]$ .

Este teorema torna possível o uso do princípio variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Existem muitas possibilidades para a densidade eletrônica, porém o problema é resolvido por minimização. Ao encontrar a densidade para a qual a energia é mínima, encontrou-se a densidade do estado fundamental.

## 2.4. Equações de Kohn-Sham

A equação de Kohn-Sham pode ser vista como sendo a equação de Schrödinger para um sistema fictício composto de partículas não interagentes, tal que a densidade eletrônica gerada seja a mesma do sistema real original composto pelas partículas reais interagentes. A equação de Kohn-Sham é definida por um potencial externo efetivo  $v_{eff}(r)$  no qual as partículas não interagentes se movem.

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(r) = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.16)$$

Onde as funções  $\psi_i(r)$  são as autofunções da equação de Kohn-Sham e o potencial externo efetivo  $v_{eff}(r)$  é dado por:

$$v_{eff}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (2.17)$$

A eq. (2.18) foi a solução proposta por Kohn & Sham (1965) para representar a densidade de carga:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.18)$$

A energia total do estado fundamental da eq. (2.12) pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} drdr' \quad (2.19)$$

Na aproximação de Kohn-Sham,  $T[\rho]$  é separada em duas componentes. Uma das componentes corresponde à energia cinética de um gás de elétrons não

interagentes  $T_S[\rho]$ , e a outra componente inclui as interações eletrônicas e a correção da energia cinética no termo de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$ . Assim, a eq. (2.19) se torna:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.20)$$

Isolando  $v(r)$  da eq. (2.17) e substituindo na eq. (2.20), teremos:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(r)v_{eff}(r)dr - \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[\rho] \quad (2.21)$$

O somatório dos autovalores  $\varepsilon_i$  da eq. (2.16) corresponde aos dois primeiros termos do lado direito da eq. (2.21).

$$\sum_i \varepsilon_i = T_S[\rho] + \int \rho(r)v_{eff}(r)dr \quad (2.22)$$

Portanto, a forma final para a energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é dada por:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' - \int \rho(r)v_{xc}(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.23)$$

Onde  $v_{xc}(r)$  é o potencial de troca e correlação e sua definição formal vem da seguinte derivada funcional:

$$v_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (2.24)$$

## 2.5.

### Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação

A expressão exata do funcional da energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho]$  não é conhecida. Assim, para que seja possível utilizar as Equações de Kohn-Sham é necessário determinar uma boa aproximação para o termo de troca e correlação, que é o termo de interpretação física mais difícil da DFT. Entre as aproximações mais utilizadas para este termo desconhecido estão a Aproximação da Densidade Local (LDA) e um aperfeiçoamento chamado de Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

### 2.5.1. Aproximação da Densidade Local

A energia de troca e correlação na Aproximação da Densidade Local (LDA) é escrita como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) e_{xc}[\rho(r)] dr \quad (2.25)$$

Onde  $\rho(r)$  é a densidade eletrônica no ponto  $r$  e  $e_{xc}[\rho(r)]$  é a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade  $\rho$ .

Na LDA o termo de troca e correlação é subdividido em:

$$e_{xc}^{LDA}(\rho) = e_x(\rho) + e_c(\rho) \quad (2.26)$$

Onde a energia de troca  $e_x(\rho)$  por partícula é dada por:

$$e_x(\rho) = -\frac{0.458}{r_s} \quad (2.27)$$

E o termo referente à correlação eletrônica  $e_c(\rho)$  foi estimado por Ceperley e Alder (1980):

$$e_c(\rho) = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (2.28)$$

Onde  $r_s$  é o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução:

$$r_s = \left[ \left( \frac{4\pi}{3} \right) \rho \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (2.29)$$

A LDA é adequada para descrever bem sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Se a densidade eletrônica for fortemente não uniforme, será necessário utilizar a Aproximação do Gradiente Generalizado.

### 2.5.2. Aproximação do Gradiente Generalizado

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) considera, além da densidade eletrônica  $\rho(r)$  no ponto  $r$ , o gradiente da densidade eletrônica  $\nabla\rho(r)$  neste ponto, onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Assim, o termo de troca e correlação é escrito como:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (2.30)$$

Ao contrário da aproximação LDA, onde existe um único  $e_{xc}[\rho(r)]$  correto, na aproximação GGA existem diferentes parametrizações para  $e_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$  que originam funcionais diferentes. A parametrização GGA mais usual é a desenvolvida por Perdew, Burke & Ernzerhof (1996).

## 2.6. Pseudopotencial

Um átomo pode ser visto como sendo composto por um caroço interno e pelos elétrons de valência. O caroço interno é composto pelo núcleo atômico e pelos elétrons mais próximos do núcleo, os quais sentem um forte potencial atrativo e tem pouca participação nas ligações químicas. Os elétrons de valência estão fracamente ligados ao núcleo e por isso apresentam grande participação nas ligações químicas, determinando a maior parte das propriedades físicas de um sólido ou molécula.

O Pseudopotencial é um potencial efetivo construído pelo programa ATOM (García, 2006) e usado para substituir o potencial real gerado pelo conjunto dos prótons e elétrons próximos ao núcleo. Os estados eletrônicos de caroço são eliminados e os elétrons de valência são descritos por uma pseudofunção de onda sem nodos. Isto reduz o custo computacional simplificando os cálculos de estrutura eletrônica.

Pseudopotenciais de norma-conservada são aqueles que satisfazem as seguintes condições (Hamann, Schlüter e Chiang, 1979):

1. O hamiltoniano real e o pseudo-hamiltoniano devem possuir os mesmos autovalores.
2. A função de onda de todos os elétrons normalizada (AE) e a pseudofunção de onda de valência normalizada (PS) devem ser iguais para  $r > r_c$ , onde  $r_c$  é o raio de corte.
3. A integral da densidade de carga das funções de onda AE e PS devem ser iguais para  $r > r_c$ .
4. As derivadas logarítmicas das funções de onda AE e PS devem coincidir para  $r > r_c$ .

A função de onda de todos os elétrons normalizada (AE) deve coincidir com os valores da pseudofunção de onda de valência normalizada (PS) para  $r > r_c$ , conforme o ilustrado na Figura 1.

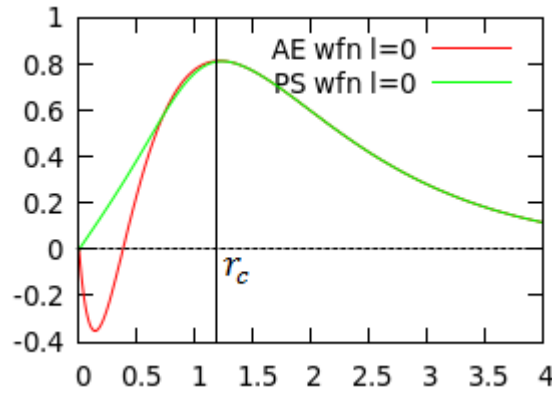


Figura 1 – Função de onda de todos os elétrons normalizada (AE) e a pseudofunção de onda de valência normalizada (PS).

Para construir um pseudopotencial capaz de representar a ação do caroço iônico é necessário resolver autoconsistentemente a equação radial de Kohn-Sham para todos os elétrons do átomo isolado (Kohn e Sham, 1965):

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} r + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + V_H + V_{xc} \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} R_{nl}(r) \quad (2.31)$$

Um pseudopotencial blindado é definido para o átomo isolado e no estado neutro. Este pseudopotencial pode ser construído usando-se as soluções encontradas para  $R_{nl}(r)$ :

$$V_{bl,l}^{ps}(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{ps}(r)} \frac{d^2}{dr^2} (r R_l^{ps}(r)) \quad (2.32)$$

Um potencial iônico pode ser gerado removendo-se os potenciais  $V_H$  e  $V_{xc}$  do potencial blindado  $V_{bl,l}^{ps}$ . Este potencial iônico poderá ser usado num procedimento autoconsistente para determinar a blindagem eletrônica dos elétrons de valência em ambientes diferentes do considerado para calcular a pseudofunção de onda  $R_{nl}(r)$ .

$$V_{ion,l}^{ps}(r) = V_{bl,l}^{ps}(r) - V_H^{ps}(r) - V_{xc}^{ps}(r) \quad (2.33)$$

O potencial da eq. (2.33) pode ser reescrito como sendo composto por um termo local e um termo semilocal:

$$V_{ion}^{ps}(r) = V_{ion,local}^{ps}(r) + \sum_l V_{semilocal,l}(r) P_l \quad (2.34)$$

Onde  $P_l$  é um operador de projeção da componente de momento angular  $|l\rangle\langle l|$  da função de onda.

O procedimento descrito por Kleinman & Bylander (1982) pode ser usado para reescrever o termo de potencial semilocal para uma forma não-local:

$$V_{\text{não-local},l}^{KB}(r) = \frac{|V_{\text{semilocal},l}\chi_l^0\rangle\langle\chi_l^0 V_{\text{semilocal},l}|}{\langle\chi_l^0|V_{\text{semilocal},l}|\chi_l^0\rangle} \quad (2.35)$$

A forma final do pseudopotencial é dada pela eq. (2.36):

$$V^{PS}(r) = V_{\text{ion},\text{local}}^{ps}(r) + V_{\text{não-local},l}^{KB}(r) \quad (2.36)$$

O pseudopotencial de Troullier & Martins (1991) é um dos modelos mais usualmente empregados. É considerado como sendo um pseudopotencial suave, pois a energia total do sistema e suas propriedades físicas apresentam uma convergência rápida com o aumento das funções de base (Fagan, 2003). A utilização do programa ATOM é uma forma prática para geração de pseudopotenciais do tipo Troullier-Martins (García, 2006).

## 2.7. Hamiltoniano Empregado no SIESTA

As aproximações descritas para a Teoria do Funcional da Densidade permitem escrever o hamiltoniano de Kohn-Sham como sendo (Kohn e Sham, 1965):

$$H_{KS} = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{PS}(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr + V_{xc}(r) \right] \quad (2.37)$$

Usando o procedimento de Kleinman & Bylander (1982) para separar o potencial  $V^{PS}(r)$  em componentes local (longo alcance) e não-local (curto alcance):

$$H_{KS} = \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ion},\text{local}}^{ps}(r) + V_{\text{não-local},l}^{KB}(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} dr + V_{xc}(r) \right] \quad (2.38)$$

Utilizando-se índices atômicos, a eq. (2.38) pode ser reescrita na forma equivalente:

$$H_{KS} = \left[ T_S + \sum_I V_I^{\text{local}}(r) + \sum_I V_I^{KB} + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \quad (2.39)$$

Onde o índice atômico é representado por  $I$ ,  $\sum_I V_I^{local}(r)$  e  $\sum_I V_I^{KB}(r)$  são, respectivamente, as contribuições locais e não-locais do pseudopotencial,  $V_H(r)$  é o potencial de Hartree e  $V_{xc}(r)$  é o potencial de troca e correlação.

O termo local do pseudopotencial é um operador de longo alcance que pode ser custoso em termos computacionais. Assim, o método empregado no SIESTA faz a substituição do potencial  $V_I^{local}$  pelo potencial  $V_I^{NA}$ , que é definido por  $V_I^{NA} = V_I^{local} + V_I^{atômico}$  (Soler, Artacho, *et al.*, 2002; Ordejón, Artacho e Soler, 1996). O termo  $V_I^{atômico}$  é o potencial eletrônico criado por uma distribuição de densidade eletrônica  $\rho^{atômico}$ . Desta forma, a eq. (2.39) pode se escrita de forma equivalente:

$$H = \left[ T_S + \sum_I V_I^{KB} + \sum_I \left( V_I^{NA}(r) - V_I^{atômico}(r) \right) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \quad (2.40)$$

O potencial de Hartree  $V_H(r)$  é reescrito como sendo:

$$V_H(r) = \delta V_H(r) + V_I^{atômico}(r) \quad (2.41)$$

Assim, o hamiltoniano usado no SIESTA assume a sua forma final:

$$H = \left[ T_S + \sum_I V_I^{KB} + \sum_I V_I^{NA}(r) + \delta V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \quad (2.42)$$

O termo  $V_I^{NA}$  é nulo para  $r > r_c$ . Desta forma, conseguiu-se uma formulação onde os termos de longo alcance foram eliminados. Os dois primeiros termos da eq. (2.42) envolvem integrais de dois centros dos orbitais atômicos calculados e armazenados em função da distância interatômica. Os três últimos termos são calculados através de somas discretas numa matriz de densidades tridimensional do espaço real.

### 2.7.1. Funções de Base

Os orbitais  $\psi_i(r)$  da equação de Kohn-Sham, eq. (2.16), precisam ser expressos através de uma base para a realização dos cálculos. No programa SIESTA são empregadas funções de base atômicas localizadas, as quais possuem dois parâmetros importantes, número de orbitais por átomo e o alcance destes orbitais (Soler, Artacho, *et al.*, 2002; Anglada, Soler, *et al.*, 2002). Com este tipo de base é possível obter boa precisão de cálculos com baixo custo computacional.

A base mínima SZ (*single- $\zeta$* ), possui somente uma função radial para cada canal de momento angular e somente para os estados de valência do átomo isolado. Ela permite a realização de cálculos rápidos com um grande número de átomos para obtenção de tendências qualitativas das ligações químicas e uma boa descrição da banda de valência.

A base DZ (*double- $\zeta$* ), possui duas funções radiais por canal de momento angular permitindo uma melhor descrição da parte radial. É possível adicionar flexibilização angular através das chamadas funções de polarização. Assim podemos ter as bases SZP e DZP, representadas a partir das duas anteriormente descritas (Artacho, Gale, *et al.*, 2008).

Os raios das funções de base confinadas são definidos de maneira sistemática através de um único parâmetro, a correção de energia (*energy shift*). O seu significado é a quantidade de energia incrementada a um orbital devido ao fato de estar confinado. Todos os raios de corte são escolhidos de maneira que o incremento de energia seja sempre o mesmo, gerando uma base equilibrada.

### 2.7.2. Orbitais Atômicos Numéricos

O programa SIESTA utiliza Orbitais Atômicos Numéricos (NAO), os quais são obtidos pela resolução da equação de Kohn-Sham para os pseudo-átomos isolados (Junquera, Paz, *et al.*, 2001; Artacho, Sánchez-Portal, *et al.*, 1999). O confinamento das funções de base é obtido estabelecendo-se um raio de corte no ponto onde os valores são suficientemente pequenos para serem desprezados.

Os orbitais atômicos confinados apresentam como vantagem o fato de que as interações se estendem numa região finita de átomos vizinhos. Desta forma, obtêm-se melhor eficiência computacional, pois não é necessário calcular a interação de um átomo com os seus vizinhos que estejam além do raio de corte dos seus orbitais. Isso também dá origem a matrizes esparsas de hamiltoniano e de sobreposição, as quais podem ser mais eficientemente armazenadas na memória.