

# atomita: Cálculos de Estrutura Eletrônica de Sistemas Atômicos

V. G. M. Duarte\*, André J. Chaves, I. Guilhon

*Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica,  
12228-900 São José dos Campos, São Paulo, Brazil\**

Implementamos um código em linguagem Python para cálculos de estrutura eletrônica de sistemas atômicos com múltiplos elétrons, que apresentou tempos de execução da ordem de segundos em um computador pessoal. A equação de Kohn-Sham pode ser resolvida por dois métodos: assumindo simetria esférica ou expandindo os orbitais em uma base de ondas esféricas. Para validar o segundo método, mostramos que a aplicação de um campo elétrico uniforme quebra algumas degenerescências de energia no átomo hidrogenoide. Os *inputs* são o número atômico, a configuração eletrônica e a escolha do funcional de troca e correlação. Existem dois parâmetros que regulam o comportamento dos cálculos auto-consistentes: a tolerância  $\varepsilon$  de convergência da energia total, e o parâmetro de mistura  $\alpha$  que regula a atualização do potencial de Kohn-Sham. No caso da solução por expansão dos orbitais, existe um parâmetro de momento angular máximo,  $\ell_{max}$ , para truncar a quantidade de funções da base. O código é bastante flexível e pode ser adaptado para investigar sistemas submetidos a outros potenciais externos, bem como permite alteração de funcionalidades tais como o esquema de atualização do potencial e o critério de convergência para cálculos auto-consistentes, de maneira relativamente simples. Novos potenciais efetivos e funcionais de troca e correlação também podem ser facilmente adicionados.

## I. INTRODUÇÃO

Cálculos de primeiros princípios nos permitem investigar as propriedades de uma vasta gama de materiais sem realizar ensaios de laboratório. Se os métodos utilizados forem suficientemente eficientes e acurados, é possível apontar direções para a descoberta de novos materiais com aplicações promissoras, reduzindo o custo e esforço associados.

Nessa perspectiva, existem diversos códigos na literatura dedicados, em particular, aos cálculos de estrutura eletrônica de sistemas atômicos. Neste trabalho, apresentamos o *atomita*, um código desenvolvido em linguagem Python para cálculos de primeiros princípios de sistemas atômicos fundamentado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) [1, 2]. O nosso objetivo foi desenvolver ferramentas computacionais eficientes para cálculos de estrutura eletrônica capazes de prever propriedades atômicas com acurácia similar a outros códigos disponíveis na literatura. Dessa maneira, pudemos compreender os desafios envolvidos na solução do problema atômico e apontar possíveis direções de aprimoramento e investigação de sistemas mais interessantes e mais complexos, com menos simetrias e custo computacional mais elevado.

No nosso código, as grandezas físicas envolvidas foram expressas na base das posições, usando coordenadas esféricas. Para tanto, duas estratégias diferentes foram estudadas, mas em ambos os casos fazemos uso de uma base de ondas esféricas para expressar as componentes angulares dessas grandezas de maneira analítica quando necessário.

Nas seções seguintes, apresentamos as etapas de desenvolvimento do código em maior detalhe. Na seção II,

introduzimos os fundamentos de DFT necessários para embasar os cálculos. Na seção III, mostramos como é possível resolver a equação de Kohn-Sham do sistema fictício de elétrons não interagentes. Na seção IV, desenvolvemos as equações necessárias para o cálculo dos potenciais implementados, e indicamos como incluir outros potenciais e funcionais de troca e correlação de maneira análoga. Na seção V, apresentamos as expressões necessárias para cálculo dos funcionais de energia a partir dos orbitais convergidos. Na seção VI, detalhamos as estratégias necessárias para resolver numericamente os problemas apresentados. Por fim, apresentamos nossos resultados, indicamos possíveis direções de aprimoramento do código e concluímos reiterando as principais qualidades do trabalho desenvolvido (seções VII, VIII e IX, respectivamente). Unidades atômicas de Hartree foram usadas no decorrer de todo o trabalho.

## II. FUNDAMENTOS DE DFT

A equação de Schrödinger é a ferramenta central da mecânica quântica na modelagem de sistemas de muitos corpos [3]. A solução dessa equação é a função de onda  $\Psi(\mathbf{r}_i)$  do sistema, que contém toda a informação necessária para determinar outras propriedades. Para um elétron, podemos escrever a equação de Schrödinger independente do tempo como

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (1)$$

em que o potencial assume a forma  $V(\mathbf{r}) = -Z/r$  no caso do átomo isolado. Quando adicionamos mais um elétron, surge um termo de acoplamento entre coordenadas devido à interação entre os elétrons:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r} + \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\right]\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2).$$

---

\* [vgmduarte@gmail.com](mailto:vgmduarte@gmail.com)

A complexidade da equação de Schrödinger cresce rapidamente na medida em que a quantidade de corpos aumenta, o que inviabiliza a solução de sistemas constituídos por quantidades grandes de elétrons, tais como sólidos, moléculas ou até mesmo átomos.

Nessa perspectiva, a DFT propõe uma nova abordagem para descrição de estruturas eletrônicas no estado fundamental, embasada no formalismo de Kohn-Sham. Para tanto, nos concentramos em descrever a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  do sistema, a partir da qual calculamos todas as outras propriedades. Isso reduz drasticamente o custo computacional do problema e permite simular materiais de maneira eficiente e acurada. A ideia central dessa teoria consiste em modelar o sistema de Kohn-Sham, constituído por partículas fictícias não-interagentes descritas pelos orbitais  $\phi_i(\mathbf{r})$ . Se modelado corretamente, a densidade do sistema de Kohn-Sham

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2)$$

em que  $f_i$  representa a ocupação do estado, será igual à do sistema real de elétrons.

Primeiro definimos a energia total

$$E[n] = E_{kin}^0[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (3)$$

em que

$$E_{kin}^0[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int d^3r \phi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) \quad (4)$$

é a energia cinética do sistema não-interagente,

$$E_{ext}[n] = \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) \quad (5)$$

é o termo associado à interação dos elétrons com o meio externo,

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (6)$$

é a energia de Hartree e  $E_{xc}[n]$  é a energia de troca e correlação. O termo  $E_H$  pode ser entendido como a energia clássica de interação entre os elétrons. Nesse sentido, o termo  $E_{xc}$  é a correção quântica aplicada à energia potencial do sistema. Usando o método de multiplicadores de Lagrange [4] com parâmetros  $\epsilon_i$  e vínculo

$$\int d^3r |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = 1, \quad (7)$$

é possível mostrar que os orbitais que minimizam a energia total (3) são as soluções da equação de Kohn-Sham

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (8)$$

O potencial de Kohn-Sham é dado por

$$v_{KS}(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + u_0(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}),$$

em que  $v_{ext} = \delta E_{ext}/\delta n$  é o potencial externo exercido sobre os elétrons,

$$v_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_H}{\delta n}(\mathbf{r}) = \int d^3r' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (9)$$

é o potencial de Hartree e  $v_{xc} = \delta E_{xc}/\delta n$  é o potencial de troca e correlação, que precisa ser aproximado pois não apresenta forma explícita conhecida.

A eq. (8) precisa ser resolvida de maneira iterativa, pois  $v_{KS}$  e  $\phi_i$  apresentam co-dependência. Diz-se que um cálculo atinge a auto-consistência quando as grandezas físicas  $f^{(i)}$  são iguais às  $f^{(i-1)}$  da iteração anterior. Nas seções seguintes, iremos apresentar as ferramentas implementadas no **atomita** para resolução numérica das eqs. (1,8) aplicadas a sistemas atômicos.

### III. EXPANSÃO DOS ORBITAIS EM UMA BASE

As eqs. (1,8) apresentam a mesma forma matemática. A partir daqui, iremos tratar a equação

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (10)$$

com um potencial genérico  $v(\mathbf{r})$  de maneira intercambiável como equação de Schrödinger ou de Kohn-Sham, a depender da natureza do problema em discussão. Quando o potencial depender da forma dos orbitais  $\phi_i$ , fica implícito que estamos tratando do problema de Kohn-Sham.

O **atomita** implementa duas estratégias de resolução numérica da eq. (10) para um potencial  $v(\mathbf{r})$  qualquer. A primeira delas, denominada LSO (*localized spherical orbitals*), assume simetria esférica para simplificar as equações e resolve um conjunto de matrizes desacopladas. A segunda, denominada GSO (*generalized spherical orbitals*), expande os orbitais em uma base de ondas esféricas, o que resulta em um conjunto de equações acopladas que precisam ser resolvidas simultaneamente. Em certo sentido, a primeira abordagem pode ser entendida como um caso particular da segunda, onde cada orbital pode ser descrito utilizando apenas um conjunto bem definido de componentes da base.

Em ambos os métodos, a componente radial dos orbitais é separada das componentes angulares. Mostraremos que as componentes angulares dos orbitais atômicos podem ser calculadas de maneira totalmente analítica. As componentes radiais, por outro lado, capturam o efeito do potencial sobre o sistema atômico e precisam ser resolvidas numericamente.

#### A. Localized Spherical Orbitals (LSO)

Muitos códigos usados na física do estado sólido para cálculos de estrutura eletrônica de sistemas atômicos

particularizam o potencial para o caso em que o sistema apresenta simetria esférica:  $v(\mathbf{r}) = v(r)$ . Essa aproximação é razoável para átomos isolados, onde os elétrons estão submetidos apenas ao potencial externo  $v_{ext}(r) = -Z/r$  do núcleo atômico, e permite realizar algumas simplificações.

Primeiramente, a eq. (10) pode ser resolvida por separação de variáveis, de maneira análoga ao que é feito para o átomo de hidrogênio [3]. As autofunções resultantes são  $\phi_{n\ell m}(\mathbf{r}) = \varphi_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi)/r$ , em que

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + v(r) \right] \varphi_{n\ell}(r) = \epsilon_{n\ell} \varphi_{n\ell}(r). \quad (11)$$

As funções  $Y_{\ell m}$  são os harmônicos esféricos, que formam uma base completa e ortonormal do espaço [4]:

$$\int d\Omega Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}.$$

Portanto, a condição de normalização (7) pode ser reescrita como

$$\int dr |\varphi_{n\ell}(r)|^2 = 1.$$

Os números quânticos  $n$ ,  $\ell$  e  $m$  devem ser escolhidos de acordo com a distribuição eletrônica usual de átomos isolados:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, \dots, \\ \ell &= 0, 1, \dots, n-1, \\ -\ell &\leq m \leq \ell. \end{aligned}$$

A eq. (11) mostra que os auto-estados do sistema atômico esfericamente simétrico apresentam degenerescência de spin e momento magnético ( $m$ ). A densidade passa a ser calculada utilizando a média angular

$$n(r) = \int \frac{d\Omega}{4\pi} n(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{\ell=0}^{n-1} f_{n\ell} |\varphi_{n\ell}(r)|^2,$$

em que  $0 \leq f_{n\ell} \leq 2(2\ell+1)$ .

## B. Generalized Spherical Orbitals (GSO)

Os códigos atômicos mais usados na física do estado sólido utilizam simetria esférica. No entanto, pode ser interessante estudar sistemas onde ocorre forte quebra dessa simetria. Alguns exemplos de efeitos que podem ser estudados nesse sentido são a quebra de degenerescência dos níveis de energia do átomo hidrogenoide pela aplicação de campos elétrico (efeito Stark) e magnético (efeito Zeeman), e a formação de éxcitons em dicalcogenetos de metais de transição, que apresentam elétrons fortemente correlacionados devido à presença de orbitais  $d$  na composição do topo das bandas de valência e fundo das bandas de condução.

Uma possível abordagem para solução da eq. (8), que contempla sistemas sem simetria esférica, se dá pela expansão das autofunções na base dos harmônicos esféricos

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} \frac{\varphi_{i\ell m}(r)}{r} Y_{\ell m}(\theta, \phi), \quad (12)$$

em que a soma  $\sum_{\ell m}$  é realizada sobre todos os  $\ell \in \mathbb{Z}_+$  e  $m \in \{-\ell, -\ell+1, \dots, \ell-1, \ell\}$ . Perceba que as componentes  $\varphi_{i\ell m}(r)$  podem ser recuperadas utilizando

$$\varphi_{i\ell m}(r) = \int d\Omega Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) \phi_i(\mathbf{r})$$

e a condição de normalização (7) pode ser reescrita como

$$\sum_{\ell m} \int dr |\varphi_{i\ell m}(r)|^2 = 1.$$

A densidade associada a esses orbitais é

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i\ell m} f_i \frac{|\varphi_{i\ell m}(r)|^2}{r^2} |Y_{\ell m}(\theta, \phi)|^2,$$

cujas média angular é

$$n(r) = \int \frac{d\Omega}{4\pi} n(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{i\ell m} f_i |\varphi_{i\ell m}(r)|^2$$

e  $f_i = 0, 1, 2$ .

Substituindo a eq. (12) na (10), segue que

$$\begin{aligned} \sum_{\ell' m'} \left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell'(\ell'+1)}{2r^2} + v(\mathbf{r}) \right] \times \\ \times \varphi_{i\ell' m'}(r) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) = \epsilon_i \sum_{\ell' m'} \varphi_{i\ell' m'}(r) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi). \end{aligned}$$

Aplicando a projeção  $\int d\Omega Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) \times$  em ambos os lados, obtemos a equação matricial

$$\sum_{\ell' m'} h_{\ell m \ell' m'}(r) \varphi_{i\ell' m'}(r) = \epsilon_i \varphi_{i\ell m}(r), \quad (13)$$

cujos elementos de matriz são

$$h_{\ell m \ell' m'}(r) = k_{\ell}(r) \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} + v_{\ell m \ell' m'}(r),$$

em que  $k_{\ell}(r)$  são termos associados à energia cinética

$$k_{\ell}(r) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}$$

e  $v_{\ell m \ell' m'}$  são os elementos de matriz do potencial

$$v_{\ell m \ell' m'}(r) = \int d\Omega Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) v(\mathbf{r}) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi). \quad (14)$$

A eq. (13) evidencia o acoplamento entre as projeções dos orbitais atômicos nos harmônicos esféricos. Ela pode ser entendida como uma equação matricial, de autovalores  $\epsilon_i$  e autovetores  $[\varphi_{i00} \ \varphi_{i1-1} \ \dots]^T$ . Quando o potencial é esfericamente simétrico, os elementos  $h_{\ell m \ell' m'}$  formam uma matriz diagonal, o que desacopla as componentes  $\varphi_{i\ell m}$ .

#### IV. IMPLEMENTAÇÃO DE POTENCIAIS

Nesta seção, apresentamos os potenciais que consideraremos na resolução numérica das eqs. (11,13). Quando há simetria esférica (LSO), podemos aplicar médias angulares ( $\int d\Omega/4\pi$ ) para simplificar as expressões. No caso GSO, precisamos projetar os potenciais na base dos harmônicos esféricos para obter todos os elementos de matriz (14).

##### A. Potencial de Hartree

O potencial de Hartree está associado às interações entre pares de elétrons de um sistema atômico, o que justifica a forma Coulômbica inversamente proporcional à distância (vide eq. (9)). Como o sistema de Kohn-Sham substitui os elétrons correlacionados por uma nuvem eletrônica efetiva de densidade  $n(\mathbf{r})$ , esse potencial assume a forma de uma integral. Para remover a singularidade em  $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ , usamos a expansão de Legendre [5]

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{\ell m} \frac{4\pi}{2\ell + 1} \frac{r_{<}^\ell}{r_{>}^{\ell+1}} Y_{\ell m}(\theta, \phi) Y_{\ell m}^*(\theta', \phi'),$$

em que  $r_{<} = \min(r, r')$  e  $r_{>} = \max(r, r')$ .

No caso LSO,

$$v_H(\mathbf{r}) = \sum_{\ell m} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \int d\Omega' Y_{\ell m}^*(\theta', \phi') \times \frac{4\pi}{2\ell + 1} \int dr' r'^2 n(r') \frac{r_{<}^\ell}{r_{>}^{\ell+1}}.$$

Usando a relação de ortogonalidade dos harmônicos esféricos com  $Y_{00}(\theta', \phi') = 1/\sqrt{4\pi}$ , sobra apenas o termo  $\ell = m = 0$ :

$$v_H(r) = 4\pi \int dr' r'^2 \frac{n(r')}{r_{>}}.$$

No caso GSO,

$$\begin{aligned} v_{H\ell_1 m_1 \ell_2 m_2}(r) &= \int d\Omega Y_{\ell_1 m_1}^*(\theta, \phi) v_H(\mathbf{r}) Y_{\ell_2 m_2}(\theta, \phi) = \\ &= \sum_{i\ell_1 m_1} f_i \int d\Omega' Y_{\ell_1 m_1}^*(\theta', \phi') Y_{\ell_2 m_2}^*(\theta', \phi') Y_{\ell_2 m_2}(\theta', \phi') \\ &\quad \times \int d\Omega Y_{\ell_1 m_1}^*(\theta, \phi) Y_{\ell_1 m_1}(\theta, \phi) Y_{\ell_2 m_2}(\theta, \phi) \\ &\quad \times \frac{4\pi}{2\ell_1 + 1} \int dr' \frac{r_{<}^{\ell_1}}{r_{>}^{\ell_1+1}} |\varphi_{i\ell_2 m_2}(r')|^2 \\ &= \sum_{i\ell_1 m_1} f_i (-1)^{m_1+m_2+m_3} G_{\ell_1 \ell_2 \ell_3}^{-m_1-m_2 m_2} G_{\ell_1 \ell_1 \ell'}^{-m m_1 m'} \Lambda_{i\ell_2 m_2}^{\ell_1}(r), \end{aligned}$$

em que usamos a propriedade  $Y_{\ell m}^* = (-1)^m Y_{\ell -m}$ , os símbolos de Gaunt

$$G_{\ell_1 \ell_2 \ell_3}^{m_1 m_2 m_3} = \int d\Omega Y_{\ell_1}^{m_1}(\theta, \phi) Y_{\ell_2}^{m_2}(\theta, \phi) Y_{\ell_3}^{m_3}(\theta, \phi)$$

e as expressões auxiliares das integrais radiais

$$\Lambda_{i\ell_1 m_2}^{\ell_1}(r) = \frac{4\pi}{2\ell_1 + 1} \int dr' \frac{r_{<}^{\ell_1}}{r_{>}^{\ell_1+1}} |\varphi_{i\ell_2 m_2}(r')|^2.$$

Os símbolos de Gaunt são calculados analiticamente utilizando a função `sympy.physics.wigner.gaunt` da biblioteca Sympy [6]. Para manter o tempo de execução do código baixo, é importante filtrar as componentes  $\varphi_{j\ell m}(r)$ , pois a maioria delas será nula ou desprezível para sistemas com quebra de simetria esférica não tão forte. Assim, reduzimos a quantidade de integrais  $\Lambda_{i\ell_2 m_2}^{\ell_1}(r)$  que precisam de fato ser calculadas.

##### B. Funcionais de troca e correlação

O potencial de troca e correlação  $v_{xc}$  descreve os efeitos quânticos da interação entre os elétrons, e sua forma explícita não é conhecida exatamente. É comum, no entanto, formular aproximações para esse termo na forma de derivadas de funcionais de energia  $E_{xc}[n]$ . Uma das formulações é a aproximação local

$$E_{xc}[n] = 4\pi \int dr r^2 n(r) e_{xc}(n),$$

comumente denominada *Local Density Approximation* (LDA). Os termos  $e_x, e_c$  que compõem  $e_{xc} = e_x + e_c$  são as energias de troca e correlação por partícula do gás uniforme de elétrons. Neste trabalho, usamos as expressões propostas por [7, 8]:

$$e_x(n) = -3k_F/4\pi,$$

$$\begin{aligned} e_c^{\text{VWN}}(n) &= \gamma \left\{ \ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{\Delta} \tan^{-1} \frac{\Delta}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left[ \ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(2x_0+b)}{\Delta} \tan^{-1} \frac{\Delta}{2x+b} \right] \right\}, \end{aligned}$$

em que  $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$  é o vetor de onda de Fermi,  $X(x) = x^2 + bx + c$  é uma função quadrática auxiliar,  $r_s = [3/(4\pi n)]^{1/3}$  é o raio de Wigner-Seitz,  $x = \sqrt{r_s}$  e

$$\begin{aligned} \gamma &= (1 - \ln 2)/\pi^2, \quad x_0 = -0.10498, \\ \Delta &= \sqrt{4c - b^2}, \quad b = 3.72744, \quad c = 12.9352. \end{aligned}$$

O potencial de troca e correlação assume então a forma

$$v_{xc}(r) = \frac{d}{dn} n(r) e_{xc}(n).$$

Existe também uma família de funcionais semi-locais denominados *Generalized Gradient Approximations* (GGA), formulados com o intuito de aprimorar o LDA para sistemas com rápida variação da densidade:

$$E_{xc}[n, n'] = 4\pi \int dr r^2 n(r) e_{xc}(n, n'),$$

Neste trabalho, implementamos o funcional GGA-PBE, formulado por [9]:

$$e_{xc}(n, n') = F_x(s)e_x(n) + e_c^{\text{VWN}}(n) + H(n, t),$$

em que

$$F_x(s) = 1 + \kappa - \kappa/(1 + \mu s^2/\kappa)$$

é o fator de escala aplicado sobre a energia de troca,

$$s = |n'|/(2k_F n)$$

é um gradiente adimensional,

$$H(n, t) = \gamma \ln \left[ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right]$$

é a correção do gradiente sobre a energia de correlação escrita utilizando o termo auxiliar

$$A = \frac{\beta/\gamma}{\exp[-e_c(n)/\gamma] - 1},$$

$t = |n'|/(2k_S n)$  é outro gradiente adimensional,  $k_S = \sqrt{4k_F/\pi}$  é o número de onda de blindagem de Thomas-Fermi e

$$\kappa = 0.804, \quad \mu = 0.21951, \quad \beta = 0.066725.$$

Nesse caso,

$$v_{xc}(r) = \left( \frac{\partial}{\partial n} - \frac{d}{dr} \frac{\partial}{\partial n'} \right) n(r) e_{xc}(n, n').$$

Perceba que usamos a média angular  $n(r)$  em todas as equações apresentadas nesta seção, o que é exato quando o sistema possui simetria esférica (caso LSO). Por simplicidade, usamos a aproximação

$$\int d\Omega Y_{\ell m}^*(\theta, \phi) v_{xc}(\mathbf{r}) Y_{\ell' m'}(\theta, \phi) \approx v_{xc}(r) \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'},$$

no caso GSO. Isso é bem justificado na DFT, dado que a correção  $E_{xc}[n]$  é tipicamente muito menor do que  $E_H[n]$ .

### C. Potencial externo arbitrário

Para um potencial externo esfericamente simétrico  $v_{ext}(r)$ , os elementos de matriz associados são

$$v_{ext, \ell m \ell' m'}(r) = v_{ext}(r) \delta_{\ell \ell'} \delta_{m m'}. \quad (15)$$

Esse é o caso, por exemplo, de um átomo isolado, sujeito apenas ao potencial central  $-Z/r$  de interação do núcleo com os elétrons.

O modelo GSO, no entanto, nos permite explorar o efeito de potenciais externos adicionais fracos. O efeito Stark, por exemplo, diz respeito à quebra de degenerescência espectral nas energias permitidas para o átomo de hidrogênio pela ação de um campo elétrico perturbativo

constante. Sem perda de generalidade, podemos alinhar esse campo com a direção  $\hat{z}$  e obter o potencial associado:

$$\mathbf{E} = E\hat{z} \implies v_E = - \int_0^z E dz' = -Ez = -Er \cos \theta.$$

Notando que  $Y_{10}(\theta, \phi) = \cos \theta \sqrt{3/4\pi}$ , obtemos

$$v_E(\mathbf{r}) = -\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Er Y_{10}.$$

E aplicando a projeção  $\int d\Omega Y_{\ell m}^* Y_{\ell' m'}$ ,

$$v_{E \ell m \ell' m'}(r) = (-1)^{m+1} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Er G_{1 \ell \ell'}^{0 - m m'}. \quad (16)$$

Usando as eqs. (15,16), podemos calcular as projeções do potencial  $v(\mathbf{r}) = -Z/r + v_E(\mathbf{r})$  e resolver a eq. (13) usando essas projeções.

De maneira genérica, é sempre possível resolver a eq. (13) desde que as projeções (14) sejam conhecidas analiticamente. No caso mais simples (LSO), precisamos apenas conhecer a aproximação  $\int d\Omega v(\mathbf{r})/4\pi$  do potencial analiticamente, que é equivalente à projeção na primeira função da base de harmônicos esféricos:

$$\int \frac{d\Omega}{4\pi} v(\mathbf{r}) = \int d\Omega Y_{00}^*(\theta, \phi) v(\mathbf{r}) Y_{00}(\theta, \phi) = v_{0000}(r).$$

## V. FUNCIONAIS DE ENERGIA

Esta seção se destina a apresentar as equações utilizadas no **atomita** para cálculo de funcionais de energia, que serão usados para validar o código e avaliar a qualidade da auto-consistência.

A energia associada ao potencial externo (5) é calculada apenas no caso do átomo isolado. O potencial coulômbico de interação entre o núcleo e os elétrons é  $v_{ext}(r) = -Z/r$ , que possui simetria esférica:

$$E_{ext}[n] = -4\pi Z \int dr r n(r).$$

A energia de Hartree (6) é calculada em função do potencial de Hartree (9). Quando há simetria esférica,

$$E_H^{\text{LSO}}[n] = 2\pi \int dr r^2 n(r) v_H(r).$$

E no caso mais geral,

$$\begin{aligned} E_H^{\text{GSO}}[n] &= \frac{1}{2} \int d^3r n(\mathbf{r}) v_H(\mathbf{r}) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \ell m} f_i \int dr |\varphi_{i \ell m}(r)|^2 v_{H \ell m}(r). \end{aligned}$$

A energia cinética pode ser calculada substituindo o termo  $\nabla^2 \phi_i$  da eq. (8) na eq. (4):

$$\begin{aligned} E_{kin}[n] &= \sum_i f_i \int d^3r \phi_i^* (\epsilon_i - v_{KS}) \phi_i \\ &= \sum_i f_i \epsilon_i - \sum_i \int d^3r \phi_i^* v_{KS} \phi_i \\ &= \sum_i f_i \epsilon_i - \int d^3r n(\mathbf{r}) v_{KS}(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Expandindo o potencial de Kohn-Sham,

$$\begin{aligned} E_{kin}[n] &= \sum_i f_i \epsilon_i - \int d^3r v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \\ &\quad - \int d^3r v_H(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) - \int d^3r v_{xc}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Ou seja,

$$\begin{aligned} E_{kin}[n] &= \sum_i f_i \epsilon_i - E_{ext}[n] - 2E_H[n] + \\ &\quad - 4\pi \int dr r^2 n(r) v_{xc}(r). \end{aligned}$$

Em suma, temos os funcionais de energia total

$$\begin{aligned} E^{\text{LSO}}[n] &= \sum_i f_i \epsilon_i - 2\pi \int dr r^2 n(r) v_H(r) + \\ &\quad - 4\pi \int dr r^2 n(r) v_{xc}(r) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} E^{\text{GSO}}[n] &= \sum_i f_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{ilm} f_i \int dr |\varphi_{ilm}(r)|^2 v_{Hlm}(r) + \\ &\quad - 4\pi \int dr r^2 n(r) v_{xc}(r). \end{aligned}$$

## VI. DETALHES COMPUTACIONAIS

Esta seção discute aspectos numéricos e computacionais que foram relevantes no desenvolvimento do **atomita**. Quando necessário, citamos as bibliotecas utilizadas. Instruções para uso e consulta do código são fornecidas no Apêndice deste trabalho.

### A. Discretização da coordenada radial

Para solucionar as equações diferenciais (11) e (13) numericamente, precisamos discretizar a coordenada radial em uma rede (*grid*) de pontos. Em códigos atômicos, é comum empregar *grids* com mais pontos na região próxima de  $r = 0$ , onde os orbitais de Kohn-Sham variam

mais rapidamente. Isso aumenta a eficiência computacional dos cálculos, pois permite descrever os orbitais com boa acurácia para uma mesma quantidade de pontos da discretização.

O **atomita** utiliza por padrão um *grid* exponencial auto-ajustável em função do número atômico:

$$\begin{aligned} r(t) &= \frac{e^{-a}}{Z} (e^t - 1), \\ t_i &= ih, \quad i = 1, 2, \dots, N. \end{aligned}$$

A quantidade de pontos do grid é um número ímpar escolhido de modo a garantir que  $t_N \approx r_{max}$ . Essa ideia de *grid* foi retirada do código ATOM [10]. Os valores dos parâmetros são  $a = 6$ ,  $h = 1/80$  e  $r_{max} = 120$ . É possível, no entanto, usar qualquer *grid* no **atomita**, desde que tenha um número ímpar de pontos e que as expressões analíticas de  $r(t)$ ,  $r'(t)$  e  $r''(t)$  sejam conhecidas.

### B. Solução numérica das equações (11) e (13)

Sejam  $r(t)$  uma parametrização,  $t_i = r_{min} + ih$  ( $h \ll 1$ ,  $i = 1, 2, \dots$ ) uma discretização uniforme da coordenada auxiliar  $t$  e  $r_i = r(t_i)$ . Nessa subseção, usaremos as notações

$$\begin{aligned} f(r_i) &= f_i, \\ \mathbf{f} &= \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad \text{diag}(f(r)) = \begin{bmatrix} f_1 & & \\ & f_2 & \\ & & \ddots \end{bmatrix}, \\ \mathbf{f} \odot \mathbf{g} &= \begin{bmatrix} f_1 g_1 \\ f_2 g_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = \text{diag}(f(r)) \mathbf{g}, \end{aligned}$$

em que  $f = f(r)$  e  $g = g(r)$  são funções quaisquer. O símbolo  $\odot$  é usado para distinguir a multiplicação ponto-a-ponto da multiplicação de matrizes usual. Para todo operador  $\hat{O}$  atuando em uma função  $f(r)$ , iremos realizar substituições do tipo

$$\hat{O}f(r) \rightarrow O\mathbf{f},$$

em que  $O$  é a representação numérica de  $\hat{O}$  na forma matricial.

Podemos escrever

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} &= \frac{dr}{dt} \frac{d}{dr}, \\ \frac{d^2}{dt^2} &= \frac{d}{dt} \left( \frac{dr}{dt} \frac{d}{dr} \right) = \frac{d^2 r}{dt^2} \frac{d}{dr} + \left( \frac{dr}{dt} \right)^2 \frac{d^2}{dr^2}. \end{aligned}$$

Ou seja,

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} &= \frac{1}{r'(t)} \frac{d}{dt}, \\ \frac{d^2}{dr^2} &= \frac{1}{(r'(t))^2} \frac{d^2}{dt^2} - \frac{r''(t)}{(r'(t))^3} \frac{d}{dt}. \end{aligned}$$



As derivadas em  $t$  dos orbitais podem ser aproximadas pelo método de diferenças finitas de segunda ordem [4]:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\varphi(r_i) &\approx -\frac{1}{2h}\varphi_{i-1} + \frac{1}{2h}\varphi_{i+1}, \\ \frac{d^2}{dt^2}\varphi(r_i) &\approx \frac{1}{h^2}\varphi_{i-1} - \frac{2}{h^2}\varphi_i + \frac{1}{h^2}\varphi_{i+1},\end{aligned}$$

em que admitimos  $\varphi_{-1} = \varphi_{N+1} = 0$ , o que é razoável pois as soluções da eq. (10) tendem a zero em  $r \rightarrow 0$  e  $r \rightarrow \infty$  [3]. Assim,

$$\frac{d^2}{dr^2}\varphi(r) \rightarrow D\varphi,$$

$$\begin{aligned}D = \frac{1}{h^2}\text{diag}(r'(t)) &\begin{bmatrix} -2 & 1 & & \\ 1 & -2 & 1 & \\ & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix} + \\ & - \frac{1}{2h}\text{diag}\left(\frac{r''(t)}{(r'(t))^3}\right) \begin{bmatrix} 0 & 1 & & \\ -1 & 0 & 1 & \\ & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (17)\end{aligned}$$

E para qualquer potencial da forma  $v(r)$ , vale a substituição

$$v(r)\varphi(r) \rightarrow \mathbf{v} \odot \varphi = \text{diag}(v(r))\varphi. \quad (18)$$

As eqs. (17,18) são tudo o que precisamos para escrever as eqs. (11,13) na forma de problemas matriciais numéricos de autovalores e autovetores. No caso LSO,

$$\begin{aligned}(11) \rightarrow \left\{ -\frac{1}{2}D + \text{diag}\left(v_{KS}(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}\right) \right\} \times \\ \times \varphi_{nl} = \epsilon_{nl}\varphi_{nl}. \quad (19)\end{aligned}$$

No caso GSO, usamos letras gregas para representar o índice composto  $\{\ell m\}$ , de acordo com a bijeção

$$\begin{aligned}\ell = 0, m = 0 &\leftrightarrow \mu = 0, \\ \ell = 1, m = -1 &\leftrightarrow \mu = 1, \\ \ell = 1, m = 0 &\leftrightarrow \mu = 2, \\ \ell = 1, m = 1 &\leftrightarrow \mu = 3, \\ \ell = 2, m = -2 &\leftrightarrow \mu = 4, \\ &\vdots\end{aligned}$$

Ou seja,

$$\begin{aligned}\mu &= \ell^2 + \ell + m, \\ \ell_\mu &= \lfloor \sqrt{\mu} \rfloor, \\ m_\mu &= \mu - \ell_\mu^2 - \ell_\mu.\end{aligned}$$

Assim,

$$\begin{aligned}(13) \rightarrow (K + V) \begin{bmatrix} \varphi_{i0} \\ \varphi_{i1} \\ \vdots \end{bmatrix} &= \epsilon_i \begin{bmatrix} \varphi_{i0} \\ \varphi_{i1} \\ \vdots \end{bmatrix}, \quad (20) \\ K &= \begin{bmatrix} k_0 & & \\ & k_1 & \\ & & \ddots \end{bmatrix}, \quad V = \begin{bmatrix} v_{00} & v_{01} & \dots \\ v_{10} & v_{11} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix}, \\ k_\mu &= -\frac{1}{2}D + \text{diag}\left(\frac{\ell_\mu(\ell_\mu + 1)}{2r^2}\right), \\ v_{\mu\nu} &= \text{diag}(v_{\mu\nu}(r)).\end{aligned}$$

As matrizes hamiltonianas das eqs. (19,20) são esparsas. Para construir e armazenar essas matrizes eficientemente, usamos a biblioteca `scipy.sparse` [11]. E para calcular numericamente os autovalores e autovetores de matrizes grandes e esparsas, usamos a biblioteca `scipy.sparse.linalg`, que fornece interfaces para rotinas eficientes de álgebra linear da biblioteca ARPACK, escrita em FORTRAN 77 [12].

### C. Derivadas e integrais

Para calcular derivadas de funções  $f(r)$  genéricas, usamos diferenças atrasadas/ avançadas de segunda ordem nas extremidades e diferenças centradas no interior do *grid*:

$$\begin{aligned}f(r_i) &= f_i, \\ \frac{df}{dr}(r_1) &\approx \frac{-3f_1 + 4f_2 - f_3}{2r'(t_1)h}, \\ \frac{df}{dr}(r_{1 < i < N}) &\approx \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2r'(t_i)h}, \\ \frac{df}{dr}(r_N) &\approx \frac{3f_N - 4f_{N-1} + f_{N-2}}{2r'(t_N)h}.\end{aligned}$$

Todas as integrais numéricas são realizadas sobre o *grid*  $t_i$  usando o método de Simpson, que assume  $N$  ímpar:

$$\int dt f(t) \approx \frac{h}{3} \left\{ f_1 + f_N + \sum_{i=1}^{(N-1)/2} 2f_{2i} + 4f_{2i+1} \right\}.$$

As integrais sobre o *grid*  $r_i$  podem ser escritas como integrais sobre o *grid*  $t_i$ :

$$\int dr f(r) = \int dt r'(t) f(r(t)).$$

Os métodos numéricos dessa sub-seção foram implementados manualmente e compilados usando a biblioteca `numba` para reduzir o tempo de execução do código [13].

### D. Soluções auto-consistentes da equação de Kohn-Sham

Do ponto de vista numérico, é necessário estabelecer um critério de tolerância sobre a variação das grandezas físicas ao longo das iterações do cálculo auto-consistente. A escolha desse critério é, em certa medida, arbitrária. Optamos por usar um critério de convergência sobre a energia total do tipo

$$|E^{(j)} - E^{(j-1)}| < \varepsilon,$$

em que  $\varepsilon \ll 1$  é um parâmetro de tolerância.

O **atomita** implementa cálculos auto-consistentes para átomos isolados, com potencial externo  $v_{ext}(r) = -Z/r$ . Fica implícito que  $v$  pode representar um potencial esfericamente simétrico, no caso LSO, ou as projeções do potencial na base de harmônicos esféricos, no caso GSO. Assim, os cálculos auto-consistentes são realizados de acordo com o seguinte algoritmo:

1. Definir  $j = 1$ ,  $v^{(-1)} = -Z/r$ ,  $E^{(0)} = 0$  e estabelecer  $v^{(0)} = -Z/r$  como chute inicial para o potencial.
2. Calcular os autoenergias  $\epsilon_i^{(j)}$  e autofunções  $\varphi_i^{(j)}$  da matriz (19) (ou (20)) com potencial

$$v = (1 - \alpha)v^{(j-2)} + \alpha v^{(j-1)}, \quad (21)$$

em que  $0 < \alpha \leq 1$  é um parâmetro de mistura, que suaviza a evolução de  $v$  visando evitar oscilações demasiadas no processo iterativo.

3. Calcular o potencial  $v^{(j)}$  associado aos orbitais  $\varphi_i^{(j)}$ .
4. Calcular a densidade  $n^{(j)}$  associada aos orbitais  $\varphi_i^{(j)}$ .
5. Calcular a energia total  $E^{(j)}$  associada aos orbitais  $\varphi_i^{(j)}$ , usando a densidade  $n^{(j)}$  quando conveniente.
  - Se  $|E^{(j)} - E^{(j-1)}| < \varepsilon$ , terminar o cálculo.
  - Se  $|E^{(j)} - E^{(j-1)}| \geq \varepsilon$ , substituir  $j \rightarrow j + 1$  e voltar para o item 2.

Utilizando esse algoritmo, os auto-estados  $\epsilon_i^{(1)}$ ,  $\phi_i^{(1)}$  equivalem às soluções da equação de Schrödinger de um elétron sujeito ao potencial  $-Z/r$  do núcleo atômico, o que corresponde ao átomo hidrogenoide. Assim, é possível validar o código comparando  $\epsilon_i^{(1)}$ ,  $\phi_i^{(1)}$  com as auto-energias  $E_{n\ell} = -Z^2/2n^2$  e auto-funções exatas do átomo hidrogenoide

$$rR_{n\ell}(r) = 2r \left( \frac{2Zr}{n} \right)^\ell \sqrt{\frac{Z^3(n-\ell-1)!}{n^4(\ell+n)!}} \times e^{-Zr/n} L_{n-\ell-1}^{(2\ell+1)} \left( \frac{2Zr}{n} \right),$$

obtidas analiticamente [3]. Nessa equação,  $L_n^{(\alpha)}(x)$  são os polinômios associados de Laguerre [4].

## VII. RESULTADOS

Inicialmente, realizamos cálculos LSO dos átomos de He e Ne, com ambos os funcionais implementados. A tolerância  $\varepsilon$  foi fixada em  $10^{-4}$  para garantir energias convergidas com 3 casas decimais de confiança. O átomo de He foi convergido facilmente com  $\alpha = 1$ . No caso do Ne, realizamos estudos de convergência para  $\alpha = 1, 0.9, 0.8, \dots$ . Desse modo, a auto-consistência foi atendida em menos de 50 iterações usando  $\alpha = 0.8$  para o funcional LDA, e 0.7 para o funcional GGA (fig. 1).

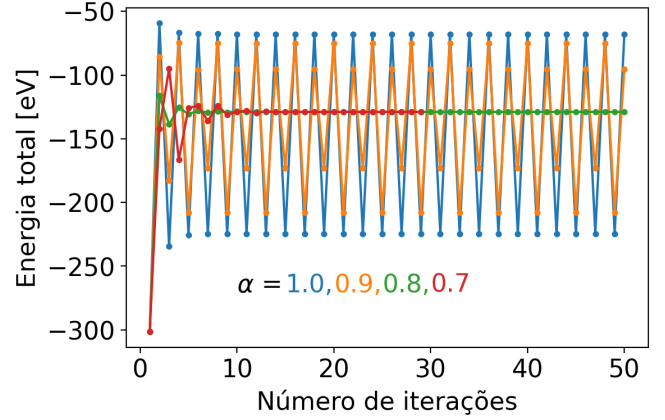


Figura 1. Evolução da energia total para cálculos LSO do neônio com funcional GGA-PBE e diferentes parâmetros de mistura  $\alpha$  (vide eq. (21)).

Todos os cálculos auto-consistentes realizados daqui em diante foram convergidos com êxito em menos de 50 iterações, usando  $\alpha = 0.7$  e  $\varepsilon = 10^{-4}$  Hartree.

Os orbitais de Kohn-Sham convergidos  $\varphi_{n\ell}^{(i)}$  do método LSO foram comparados com os orbitais do átomo hidrogenoide  $\varphi_{n\ell}^{(1)}$  (fig. 2). Os resultados numéricos de  $|\varphi_{n\ell}^{(1)}|^2$  concordam com as curvas analíticas previstas, e os orbitais LDA e GGA se sobrepõem, não apresentando diferenças significativas para os átomos escolhidos. É importante ter em mente que estamos comparando orbitais do sistema hidrogenoide real com orbitais de Kohn-Sham do sistema fictício de elétrons não-interagentes. Não obstante, as distribuições radiais  $|\varphi_{n\ell}|^2$  compõem a densidade  $n(r)$ , o que nos permite realizar certas inferências sobre o comportamento médio da nuvem eletrônica do sistema real. Observa-se uma tendência geral de achatamento das curvas, que pode estar associada a um relaxamento da nuvem eletrônica na medida em que a adição de elétrons no sistema resulta em uma distância média ao núcleo maior ocasionada pelas compensações entre interações de atração elétron-núcleo e repulsão elétron-elétron.

As energias de cálculos LSO convergidos foram comparadas com cálculos análogos realizados utilizando o ATOM para os primeiros 11 elementos da tabela periódica (tabelas I e II). Todas as energias totais concordam em pelo menos duas casas decimais, ou até 3 em mui-



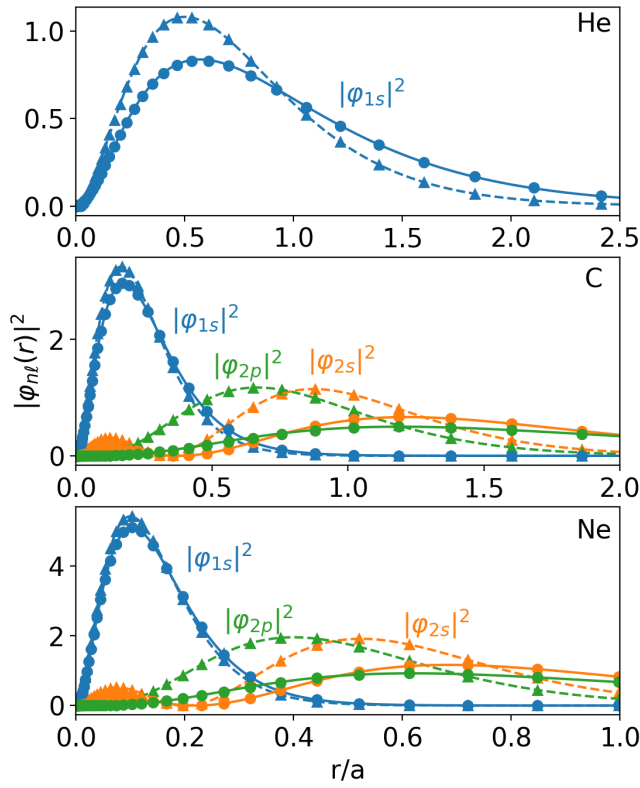


Figura 2. Orbitais do átomo hidrogenoide exatos (linhas tracejadas) e numéricos (triângulos) comparados com os orbitais de Kohn-Sham convergidos com funcional LDA (linhas cheias) e GGA-PBE (círculos).

tos casos. As auto-energias, por outro lado, apresentam variação um pouco maior, principalmente no caso GGA. Ambos esses resultados são consistentes com o critério de convergência adotado, que atua diretamente sobre a energia total apenas.

Para comparar o *atomita* com resultados experimentais, calculamos as energias de ionização  $I$  dos primeiros 18 elementos da tabela periódica por meio da subtração  $I = E(A^+) - E(A)$ , em que  $A$  é um símbolo atômico genérico (fig. 3). Os resultados LDA e GGA para cada átomo são bastante próximos e mostram que, com exceção do oxigênio, foi possível prever as energias de ionização de todos os átomos com erro relativo abaixo de 15%, o que é razoável mediante a relativa simplicidade do nosso modelo. Além disso, esses resultados não desmerecem o excelente acordo do *atomita* com os demais códigos presentes na literatura, sobretudo o ATOM, como mostrado anteriormente. Não se observa, entretanto, uma relação simples entre o aumento da quantidade de elétrons e a qualidade da previsão de  $I$ . Alguns átomos distoam positiva ou negativamente, tais como o oxigênio e o enxofre, o que é esperado de qualquer forma dado que os funcionais LDA e GGA não foram construídos de maneira a prever as propriedades de átomos pequenos excepcionalmente bem.

Tabela I. Energias, em Hartrees, calculadas com funcional LDA por meio do método LSO e do código ATOM [10].

Átomo	Energias totais		orbital	Auto-energias	
	LSO	ATOM		LSO	ATOM
H	-0.446	-0.446	1s	-0.233	-0.234
He	-2.835	-2.834	1s	-0.571	-0.570
Li	-7.335	-7.334	1s	-1.879	-1.878
			2s	-0.106	-0.106
Be	-14.447	-14.446	1s	-3.857	-3.856
			2s	-0.206	-0.206
B	-24.344	-24.343	1s	-6.565	-6.564
			2s	-0.345	-0.345
			2p	-0.137	-0.137
C	-37.426	-37.424	1s	-9.948	-9.948
			2s	-0.501	-0.501
			2p	-0.199	-0.199
N	-54.026	-54.023	1s	-14.012	-14.012
			2s	-0.676	-0.676
			2p	-0.266	-0.266
O	-74.474	-74.469	1s	-18.759	-18.759
			2s	-0.871	-0.871
			2p	-0.338	-0.338
F	-99.102	-99.095	1s	-24.190	-24.190
			2s	-1.087	-1.087
			2p	-0.416	-0.415
Ne	-128.235	-128.227	1s	-30.307	-30.306
			2s	-1.323	-1.322
			2p	-0.498	-0.498
Na	-161.442	-161.433	1s	-37.721	-37.720
			2s	-2.064	-2.063
			2p	-1.061	-1.060
			3s	-0.103	-0.104

Foram realizados também cálculos GSO para o átomo de carbono com parâmetros  $\ell_{max} = 5$ ,  $\varepsilon = 10^{-4}$  e  $\alpha = 0.7$ . Os fatores de ocupação usados foram  $f_i = 2, 2, 2/3, 2/3, 2/3$  no caso do  $C^0$  e  $2, 2, 1/3, 1/3, 1/3$  no caso do  $C^+$ . Os resultados não são muito diferentes daqueles dos cálculos LSO para o mesmo átomo, mas esses cálculos foram importantes para testar a eficiência do código. Apesar da grande quantidade de integrais necessárias para o cálculo do potencial de Hartree, que é o gargalo de eficiência do código, todos os cálculos GSO do carbono foram executados em menos de 40 segundos, graças às otimizações descritas na seção VI e à pré-filtragem das componentes  $\varphi_{j\ell m}$  não-desprezíveis, o que reduziu drasticamente o custo computacional do cálculo. Os cálculos LSO apresentam custo computacional menor, e todos também foram concluídos em tempos da ordem de segundos.

Por fim, avaliamos o efeito Stark para ilustrar uma possível aplicação do método GSO para átomos sem simetria esférica (Fig. 4). Conforme esperado, houve quebras de degenerescência nas auto-energias do átomo hidrogenoide. A quantidade de auto-energias por nível  $n$  é  $\sum_{\ell=0}^{n-1} 2\ell+1 = n^2$ , de maneira que ainda existem algumas degenerescências invisíveis no gráfico devido à sobreposição de curvas. O perfil das curvas do nível  $n = 1$  sugerem um perfil parabólico, enquanto as curvas  $n = 2, 3, 4$  se aproximam mais do aspecto retilíneo.

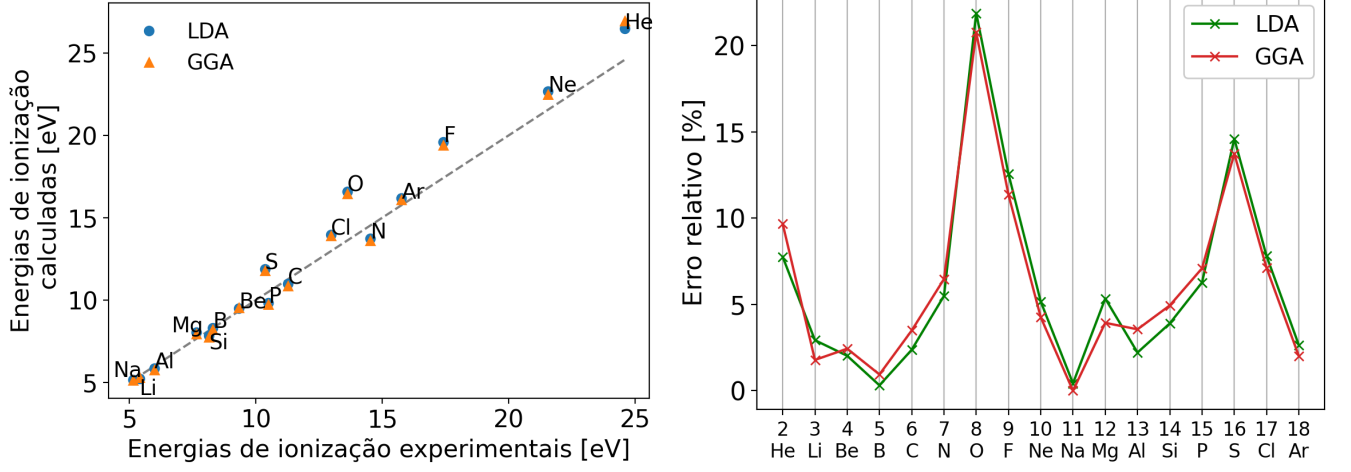


Figura 3. Energias de ionização dos primeiros 18 elementos da tabela periódica. Em ambos os gráficos, os valores calculados pelo *atomita* são comparados com medições experimentais correspondentes [14]. À esquerda, a linha tracejada representa o cálculo perfeito.

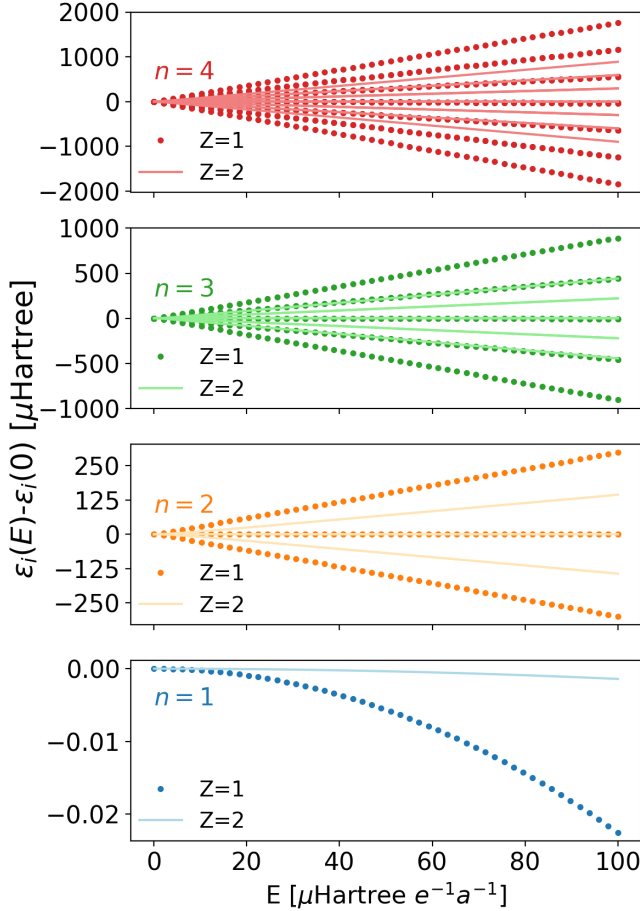


Figura 4. Auto-energias  $\epsilon_i(E)$  dos átomos hidrogenoides  $H$  e  $\text{He}^+$  sob ação de um campo elétrico  $E$ . As energias não-perturbadas são  $\epsilon_i(0) = -1/2n^2$ .

Tabela II. Energias, em Hartrees, calculadas com funcional GGA-PBE por meio do método LSO e do código ATOM [10].

Átomo	Energias totais			Autoenergias	
	LSO	ATOM		LSO	ATOM
H	-0.459	-0.459	1s	-0.217	-0.239
He	-2.892	-2.893	1s	-0.538	-0.579
Li	-7.451	-7.451	1s	-1.821	-1.905
			2s	-0.1	-0.106
Be	-14.629	-14.63	1s	-3.773	-3.903
			2s	-0.197	-0.206
B	-24.595	-24.596	1s	-6.462	-6.635
			2s	-0.335	-0.347
			2p	-0.123	-0.133
C	-37.748	-37.748	1s	-9.826	-10.042
			2s	-0.49	-0.505
			2p	-0.182	-0.194
N	-54.421	-54.421	1s	-13.87	-14.129
			2s	-0.663	-0.682
			2p	-0.245	-0.261
O	-74.946	-74.945	1s	-18.597	-18.899
			2s	-0.856	-0.879
			2p	-0.313	-0.332
F	-99.652	-99.651	1s	-24.007	-24.352
			2s	-1.07	-1.096
			2p	-0.387	-0.409
Ne	-128.868	-128.866	1s	-30.103	-30.489
			2s	-1.303	-1.333
			2p	-0.466	-0.491
Na	-162.167	-162.165	1s	-37.493	-37.925
			2s	-2.041	-2.078
			2p	-1.023	-1.055
			3s	-0.095	-0.101

## VIII. PERSPECTIVAS E MELHORIAS

Diversas adversidades podem surgir no processo de convergência dos cálculos auto-consistentes. O estudo de convergência depende de muitas variáveis e pode se tornar arbitrariamente complexo a depender do sistema

estudado e da quantidade de parâmetros. Por essa e outras razões, muitos códigos atômicos adotam estratégias que visam melhorar a robustez de convergência, tais como chutes iniciais  $v^{(1)}$  mais sofisticados e esquemas de atualização do potencial (ou da densidade eletrônica) mais elaborados, tais como o esquemas de Pratt [15] e Anderson e Broyden [16]. A título de exemplo, citamos o código `dftatom` [17], que usa uma aproximação de Thomas-Fermi para a densidade de carga inicial, e o próprio ATOM [10], bastante citado nesse trabalho, que usa expressões empíricas em função do número atômico para o ajuste de diversos parâmetros invisíveis ao usuário, dentre diversas outras estratégias para acelerar e melhorar a qualidade da convergência. Além disso tudo, percebe também que esse trabalho não inclui cálculos de sistemas atômicos com carga iônica negativa, pois não foi possível atingir convergência satisfatoriamente rápida ou estável nesse tipo de sistema. Sendo assim, existe espaço para implementação de diversas melhorias no sentido de tornar o `atomita` mais robusto para cálculo de sistemas atômicos maiores e/ou ionizados.

Além disso, muitas rotas são possíveis no sentido de estender as funcionalidades do `atomita` para problemas mais interessantes. Citamos aqui a geração de pseudopotenciais, que aproximam o efeito dos elétrons “congelados” nas camadas internas dos átomos com o intuito de reduzir o custo computacional de cálculos de sólidos. Outra possível ideia é adaptar o código para o tratamento de sistemas atômicos bidimensionais. Para tanto, seria necessário modificar ligeiramente a equação diferencial a ser resolvida. Isso potencialmente nos permitiria, por exemplo, investigar o comportamento de éxcitons em dicálcogenetos de metais de transição usando o potencial de Rytova-Keldysh [18]. No caso de sistemas tridimensionais

sem simetria esférica, poderíamos estudar também o efeito Zeeman pela aplicação de um campo magnético constante  $\mathbf{B} = B\hat{z}$ , o que pode ser feito adicionando um potencial vetor  $Bx\hat{y}$  no termo de energia cinética:  $-\nabla^2/2 \rightarrow (i\nabla + Bx\hat{y})^2/2$ . Além disso, existe também a possibilidade de estudar éxcitons hidrogenóides em perovskitas fotovoltaicas.

## IX. CONCLUSÕES

Apresentamos o `atomita`, um código DFT desenvolvido de maneira autônoma para a solução numérica de sistemas atômicos. Para o cálculo do funcional de troca e correlação, as aproximações LDA e GGA-PBE foram implementadas. As energias totais calculadas para os primeiros 18 elementos da tabela periódica com carga iônica 0 e  $+e$  foram consistentes com as obtidas utilizando um código atômico similar em até pelo menos duas decimais de Hartrees. Assim, foi possível prever as energias de ionização desses átomos com erro relativo abaixo de 15%, com exceção do oxigênio. Esses resultados evidenciam o excelente acordo do `atomita` com outros códigos tradicionais para cálculos de estrutura atômica disponíveis na literatura.

Ao generalizar a resolução da equação de Kohn-Sham para orbitais sem simetria esférica, foi possível visualizar o efeito Stark nas raías espectrais de energia do átomo hidrogenóide, e realizar cálculos auto-consistentes generalizados para átomos sem simetria esférica *a priori*, sem sacrificar muito em eficiência computacional. Por fim, diversas perspectivas e possibilidades de melhoria foram identificadas e deixadas como sugestões, que podem vir a ser utilizadas em trabalhos futuros.

- 
- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* **10.1103/PhysRev.140.A1133** (1965).
  - [2] F. M. Bickelhaupt and E. J. Baerends, Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry, *Reviews in computational chemistry* **15**, 1 (2000).
  - [3] A. F. R. De Toledo Piza, *Mecânica Quântica Vol. 51* (EDUSP, 2003).
  - [4] K. F. Riley, M. P. Hobson, and S. J. Bence, *Mathematical Methods for Physics and Engineering* (2002).
  - [5] S. Lehtola, *A review on non-relativistic, fully numerical electronic structure calculations on atoms and diatomic molecules* (2019), [arXiv:1902.01431](https://arxiv.org/abs/1902.01431).
  - [6] A. Meurer, C. P. Smith, M. Paprocki, O. Čertík, S. B. Kirpichev, M. Rocklin, A. Kumar, S. Ivanov, J. K. Moore, S. Singh, T. Rathnayake, S. Vig, B. E. Granger, R. P. Muller, F. Bonazzi, H. Gupta, S. Vats, F. Johansson, F. Pedregosa, M. J. Curry, A. R. Terrel, v. Roučka, A. Saboo, I. Fernando, S. Kulal, R. Cimrman, and A. Scopatz, Sympy: symbolic computing in python, *PeerJ Computer Science* **3**, e103 (2017).
  - [7] E. Wigner, On the interaction of electrons in metals, *Physical Review* **10.1103/PhysRev.46.1002** (1934).
  - [8] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics* **10.1139/p80-159** (1980).
  - [9] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)], *Physical Review Letters* **10.1103/physrevlett.78.1396** (1997).
  - [10] <http://www.gmsn.ita.br/downloads/instructions.tar.bz2>, acessado em: 5 de maio de 2022.
  - [11] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, Í. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, and SciPy 1.0 Contributors, SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in

- Python, *Nature Methods* **17**, 261 (2020).
- [12] <https://www.caam.rice.edu/software/ARPACK/>, acessado em: 12 de maio de 2022.
- [13] S. K. Lam, A. Pitrou, and S. Seibert, Numba: A llvm-based python jit compiler, in *Proceedings of the Second Workshop on the LLVM Compiler Infrastructure in HPC*, LLVM '15 (Association for Computing Machinery, New York, NY, USA, 2015).
- [14] A. Kramida, Yu. Ralchenko, J. Reader, and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9), [Online]. Available: <https://physics.nist.gov/asd> [2022, May 10]. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. (2021).
- [15] G. W. Pratt, Wave functions and energy levels for  $\text{Cu}^+$  as found by the slater approximation to the hartree-fock equations, *Phys. Rev.* **88**, 1217 (1952).
- [16] D. G. Anderson, Iterative procedures for nonlinear integral equations, *J. ACM* **12**, 547–560 (1965).
- [17] O. Čertík, J. E. Pask, and J. Vackář, dftatom: A robust and general schrödinger and dirac solver for atomic structure calculations, *Computer Physics Communications* **184**, 1777 (2013).
- [18] M. N. Brunetti, O. L. Berman, and R. Y. Kezerashvili, Optical properties of excitons in buckled two-dimensional materials in an external electric field, *Phys. Rev. B* **98**, 125406 (2018).
- [19] <https://jupyter.org/>, acessado em: 12 de maio de 2022.

## APÊNDICE: INSTRUÇÕES DE USO DO CÓDIGO

O `atomita` deve ser utilizado em um ambiente IPython. Recomenda-se o uso de um *notebook* Jupyter [19].

O primeiro passo para rodar qualquer cálculo é sempre executar a linha

```
%run tools.py
```

que define todas as funções necessárias e só precisa ser executada uma vez. Por conveniência, todas as bibliotecas necessárias também são importadas automaticamente. Os arquivos que de fato executam os cálculos são denominados *scripts*, que com poucas linhas fazem uso das rotinas definidas em `tools.py` e rodam um cálculo completo. Dessa forma, a maior parte do código fica guardada em `tools.py`, e o usuário do `atomita` também pode criar seus próprios *scripts* de maneira relativamente simples.

É interessante que os *scripts* permitam a modificação de *inputs*/parâmetros e possam ser usados executando trechos de código da forma

```
... #inputs e parâmetros
%run -i nome_do_script.py
```

A *flag* `-i` é incluída para que o *script* seja executado com acesso a todas as variáveis e funções declaradas no *notebook*. Os *scripts* fornecidos no `atomita` são

- `LS0.py`: soluções da equação de Kohn-Sham para sistemas atômicos isolados, utilizando o método LSO (vide eq. (19)).
- `GSO.py`: soluções da equação de Kohn-Sham para sistemas atômicos isolados, utilizando o método GSO (vide eq. (20)).
- `stark.py`: auto-energias de sistemas atômicos submetidos a um campo elétrico fraco constante, em função da intensidade do campo, por meio da resolução da equação de Schrödinger de uma partícula.

O critério de convergência é estabelecido por uma linha de código do tipo

```
self_consistent=...
```

em que `self_consistent` é uma booleana que controla o *loop* de auto-consistência. Se `self_consistent` é `True`, o cálculo se encerra e vice-versa. Sendo assim, é possível atribuir qualquer critério de convergência em função das variáveis envolvidas no cálculo. O critério padrão é definido sobre a variação da energia total entre iterações:

```
self_consistent=np.abs(E-Eprev)<dE
```

Os *inputs* do *script* `LS0.py` são o número atômico ( $Z$ ), a configuração eletrônica do átomo (`econf`) e o funcional de troca e correlação (`xc`). Os parâmetros a ajustar são  $\epsilon$  (`dE`) e  $\alpha$  (`mix`). Por exemplo:

```
Z=6
econf='1s2 2s2 2p2'
xc=LDA #ou GGA_PBE.
dE=0.01 #opcional. Valor padrão: 1e-4.
mix=0.3 #opcional. Valor padrão: 0.7.
%run -i LS0.py
```

No caso do `GSO.py`, existe também um parâmetro  $\ell_{max}$  (`lmax`) de truncamento da quantidade de funções da base de harmônicos esféricos, e a configuração eletrônica é definida diretamente na forma dos fatores de ocupação  $f_i$  (`occs`):

```
Z=6
occs=[2,2,2/3,2/3,2/3]
xc=LDA #ou GGA_PBE.
dE=0.01 #opcional. Valor padrão: 1e-4.
mix=0.3 #opcional. Valor padrão: 0.7.
lmax=3 #opcional. Valor padrão: 5.
%run -i GSO.py
```

As funções LDA e GGA\_PBE são definidas em `tools.py`. Para incluir outros funcionais, basta definir uma função da forma

```
def funcional_xc(dt,r,rt,n):
    ... #cálculos
    return Exc,Vxc
```

Os argumentos são o espaçamento  $h$  (**dt**), o grid  $r_i$  (**r**), a derivada  $r'(t)$  amostrada sobre  $t_i$  (**rt**) e a densidade  $n(r)$  amostrada sobre  $r_i$  (**n**). A função deve retornar a energia  $E_{xc}[n]$  e o potencial  $V_{xc}(r)$  amostrado sobre  $r_i$ , nessa ordem.

Um pequeno artifício pode ser usado para obter os auto-estados do átomo hidrogenoide. Incluindo a linha **dE=np.inf** (infinito) no *input*, o script **LS0.py** irá executar o *loop* de auto-consistência apenas uma vez, com potencial  $v(\mathbf{r}) = -Z/r$ .

Para usar o *script stark.py*, os *inputs* são o número atômico (**Z**), número quântico principal (**n**) e o *grid*  $E_j$  (**Egrid**). Os parâmetros a ajustar são  $\ell_{max}$  (**lmax**), o número de auto-energias por ponto  $E_j$  (**nvals**) e um chute inicial para as auto-energias (**e0**), que deve ser próximo

dos valores que se espera encontrar:

```
n=1
Egrid=np.linspace(0,6e-6)
Z=2 #opcional. Valor padrão: 1.
lmax=3 #opcional. Valor padrão: 5.
nvals=10 #opcional. Valor padrão: n**2.
e0=0.1 #opcional.
      #Valor padrão: -Z**2/(2*n**2).
%run -i stark.py
```

Esse *script* foi testado apenas para os níveis mais próximos ao núcleo ( $n$  pequeno). Estados com maior  $n$  apresentam custo computacional elevado e são mais sensíveis a parâmetros numéricos.