



# Teoria do Funcional da Densidade: Moléculas e Sólidos – PGF5360 e 4305360

*Lucy V. C. Assali*

Instituto de Física  
Universidade de São Paulo



# Método numérico para solução da equação radial

O método que iremos abordar tem sido amplamente utilizado na análise numérica da solução da equação de Schrödinger, independente do tempo, para sistemas eletrônicos na aproximação de partículas independentes com um potencial que deve ser determinado de forma autoconsistente. A maioria dos métodos são utilizados para, principalmente, obter iterativamente as funções de onda (diagonalização iterativa), atualizações da densidade de carga no loop de autoconsistência e de deslocamentos de átomos no relaxamento das estruturas.

Equação de Schrödinger para uma partícula de massa  $m$  sob o potencial central efetivo  $V_{ef}(r)$ , em unidades atômicas (Hartree):

$$-\frac{1}{2} \frac{d^2 \psi(r)}{dr^2} + U_{ef} \psi(r) = E \psi(r) \quad \longrightarrow \quad \text{equação de segunda ordem sem dependência com o termo de primeira ordem}$$

pode ser qualquer tipo de potencial central: o potencial de Hartree, o potencial de Hartree-Fock, o potencial de Khon-Sham, o *potencial de átomos do tipo hidrogenóides*, etc...

$$V(r) + \frac{\ell(\ell + 1)}{2r^2}$$

ou a equação de Poisson:

$$\nabla^2 U_{ef}(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}) \quad \longrightarrow \quad \text{equação de segunda ordem sem dependência com os termos de primeira ordem e de ordem zero}$$



# Método numérico para solução da equação radial



Um aspecto importante da mecânica quântica é a existência de “energias cinéticas negativas”  $\Rightarrow$  função de onda pode ser diferente de zero (e, portanto, a probabilidade de encontrar uma partícula pode ser finita) em regiões nas quais  $V(x) > E$ , proibido de acordo com a mecânica clássica. Assumindo o caso mais simples em que  $V_{ef}$  é, ou pode ser considerado, constante, a equação de Schrödinger é:

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} = k^2\psi(r)$$

 quantidade positiva



# Método numérico para solução da equação radial



Um aspecto importante da mecânica quântica é a existência de “energias cinéticas negativas”  $\Rightarrow$  função de onda pode ser diferente de zero (e, portanto, a probabilidade de encontrar uma partícula pode ser finita) em regiões nas quais  $V(x) > E$ , proibido de acordo com a mecânica clássica. Assumindo o caso mais simples em que  $V_{ef}$  é, ou pode ser considerado, constante, a equação de Schrödinger é:

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} = k^2\psi(r) \quad \text{quantidade positiva}$$

Soluções:  $\psi(r) \sim e^{kr}$  e  $\psi(r) \sim e^{-kr} \Rightarrow$  só uma dessas duas possibilidades tem um significado físico: aquela que dá origem a uma função de onda que diminui exponencialmente para  $|r|$  grandes.



# Método numérico para solução da equação radial



Um aspecto importante da mecânica quântica é a existência de “energias cinéticas negativas”  $\Rightarrow$  função de onda pode ser diferente de zero (e, portanto, a probabilidade de encontrar uma partícula pode ser finita) em regiões nas quais  $V(x) > E$ , proibido de acordo com a mecânica clássica. Assumindo o caso mais simples em que  $V_{ef}$  é, ou pode ser considerado, constante, a equação de Schrödinger é:

$$\frac{d^2\psi(r)}{dr^2} = k^2\psi(r)$$

↖ quantidade positiva

Soluções:  $\psi(r) \sim e^{kr}$  e  $\psi(r) \sim e^{-kr} \Rightarrow$  só uma dessas duas possibilidades tem um significado físico: aquela que dá origem a uma função de onda que diminui exponencialmente para  $|r|$  grandes.

Os códigos numéricos, no entanto, aceitam as duas soluções, desde que satisfaçam a equação. Se uma pequena quantidade da solução não aceitável (devido ao ruído numérico, por exemplo) estiver presente, o algoritmo de integração fará com que ela cresça irremediavelmente na região classicamente proibida. À medida que a integração continua, esta solução dominará sobre a solução aceitável, produzindo números absurdos!!! Assim, uma função de onda aceitável na região permitida classicamente, decaindo suavemente na região classicamente proibida, pode divergir. Veremos, mais adiante, uma estratégia sábia (método de integração) para evitar isto.



# Método numérico para solução da equação radial



## Método de Numerov:

Vamos considerar agora a solução numérica da equação de Schrödinger unidimensional (independente do tempo), usando o *método de Numerov*, que é um algoritmo simples, porém poderoso e preciso, para integrar equações diferenciais de segunda ordem da seguinte forma geral:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = -\underbrace{g(x)} y(x) + \underbrace{s(x)} \Rightarrow \text{supõe-se que possa ser discretizada} \Rightarrow \text{escrita em uma malha finita de pontos adequada e integrada} \Rightarrow \text{solução também dada na malha de pontos. Condições iniciais para equações diferenciais de segunda ordem} \Rightarrow y(x_0) = y_0 \text{ e } y'(x_0) = y'_0$$

funções conhecidas  $\Rightarrow$  Por exemplo:  $g(x) = \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)]$  e  $s(x) = 0$ .

As equações radiais de Schrödinger que tem simetria esférica pertencem à esta classe de equações. Outra equação importante que cai nesta categoria é a equação de Poisson:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -4\pi\rho(x) \Rightarrow g(x) = 0 \text{ e } s(x) = -4\pi\rho(x)$$

Para encontrar uma aproximação numérica para a segunda derivada vamos considerar uma caixa finita contendo o sistema tal que  $-x_{max} \leq x \leq x_{max}$ , com  $x_{max}$  grande o suficiente para que as soluções decaiam para valores insignificantes. Vamos dividir a caixa em  $N$  pequenos intervalos de tamanho igual, de largura  $\Delta x$ . Sejam  $x_i$  os pontos da malha e  $y_i = y(x_i)$  os valores da função desconhecida  $y(x)$  nos pontos da malha. Do mesmo modo, indicamos por  $g_i$  e  $s_i$  os valores das funções (conhecidas)  $g(x)$  e  $s(x)$  nos mesmos pontos da malha. Para obter uma versão discreta da equação diferencial (ou seja, para obter uma equação envolvendo diferenças finitas), expandimos  $y(x)$  em uma série de Taylor em torno de um ponto  $x_n$ , até a quinta ordem:



# Método numérico para solução da equação radial

$$y(x) = y(x_0) + y'_n(x - x_0) + \frac{1}{2}y''_n(x - x_0)^2 + \frac{1}{6}y'''_n(x - x_0)^3 + \frac{1}{24}y''''_n(x - x_0)^4 + \frac{1}{120}y''''''_n(x - x_0)^5 + \mathcal{O}[(\Delta x)^6]$$

$$\Rightarrow \Delta x = x - x_0 \Rightarrow x = x_0 + \Delta x$$

$$y(x_0 + \Delta x) = y(x_0) + y'_n\Delta x + \frac{1}{2}y''_n\Delta x^2 + \frac{1}{6}y'''_n\Delta x^3 + \frac{1}{24}y''''_n\Delta x^4 + \frac{1}{120}y''''''_n\Delta x^5 + \mathcal{O}[(\Delta x)^6]$$

↓  
 $y_{n+1}$

$$\Rightarrow y_{n+1} = y_n + y'_n\Delta x + \frac{1}{2}y''_n(\Delta x)^2 + \frac{1}{6}y'''_n(\Delta x)^3 + \frac{1}{24}y''''_n(\Delta x)^4 + \frac{1}{120}y''''''_n(\Delta x)^5 + \mathcal{O}[(\Delta x)^6]$$

$$\Rightarrow \Delta x = x_0 - x \Rightarrow x = x_0 - \Delta x$$

$$y(x_0 - \Delta x) = y(x_0) + y'_n(-\Delta x) + \frac{1}{2}y''_n(-\Delta x)^2 + \frac{1}{6}y'''_n(-\Delta x)^3 + \frac{1}{24}y''''_n(-\Delta x)^4 + \frac{1}{120}y''''''_n(-\Delta x)^5 + \mathcal{O}[(\Delta x)^6]$$

↓  
 $y_{n-1}$

$$\Rightarrow y_{n-1} = y_n - y'_n\Delta x + \frac{1}{2}y''_n(\Delta x)^2 - \frac{1}{6}y'''_n(\Delta x)^3 + \frac{1}{24}y''''_n(\Delta x)^4 - \frac{1}{120}y''''''_n(\Delta x)^5 + \mathcal{O}[(\Delta x)^6]$$



# Método numérico para solução da equação radial

*Método de Numerov:*

$$\begin{aligned} y_{n-1} &= y_n - y'_n \Delta x + \frac{1}{2} y''_n (\Delta x)^2 - \frac{1}{6} y'''_n (\Delta x)^3 + \frac{1}{24} y''''_n (\Delta x)^4 - \frac{1}{120} y''''''_n (\Delta x)^5 + \mathcal{O}[(\Delta x)^6] \\ y_{n+1} &= y_n + y'_n \Delta x + \frac{1}{2} y''_n (\Delta x)^2 + \frac{1}{6} y'''_n (\Delta x)^3 + \frac{1}{24} y''''_n (\Delta x)^4 + \frac{1}{120} y''''''_n (\Delta x)^5 + \mathcal{O}[(\Delta x)^6] \end{aligned} +$$

---

$$y_{n+1} + y_{n-1} = 2y_n + y''_n (\Delta x)^2 + \frac{1}{12} y''''_n (\Delta x)^4 + \mathcal{O}[(\Delta x)^6]$$

equação  $\Rightarrow y''_n(x) = -g_n y_n + s_n \equiv z_n \Rightarrow z_{n+1} + z_{n-1} = 2z_n + z''_n (\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^4]$

$$y''_{n+1} + y''_{n-1} = 2y''_n + y''''_n (\Delta x)^2 + \frac{1}{12} y''''''_n (\Delta x)^4 + \dots$$

esta é a fórmula simples para discretizar a segunda derivada que pode ser obtida de maneira direta pela expansão de Taylor e, portanto,

$$y''''_n \equiv z''_n = \frac{z_{n+1} + z_{n-1} - 2z_n}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}[(\Delta x)^2]$$



# Método numérico para solução da equação radial



$$y_n'''' \equiv z_n'' = \frac{z_{n+1} + z_{n-1} - 2z_n}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}[(\Delta x)^2] \implies y_{n+1} + y_{n-1} = 2y_n + y_n''(\Delta x)^2 + \frac{1}{12}y_n''''(\Delta x)^4 + \mathcal{O}[(\Delta x)^6]$$

$$y_{n+1} = 2y_n - y_{n-1} + (-g_n y_n + s_n)(\Delta x)^2 + \frac{1}{12}(-g_{n+1} y_{n+1} + s_{n+1} - g_{n-1} y_{n-1} + s_{n-1} + 2g_n y_n - 2s_n)(\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^6]$$

E, finalmente, a fórmula de Numerov

$$y_{n+1} \left[ 1 + g_{n+1} \frac{(\Delta x)^2}{12} \right] = 2y_n \left[ 1 - 5g_n \frac{(\Delta x)^2}{12} \right] - y_{n-1} \left[ 1 + g_{n-1} \frac{(\Delta x)^2}{12} \right] + (s_{n+1} + 10s_n + s_{n-1}) \frac{(\Delta x)^2}{12} + \mathcal{O}[(\Delta x)^6]$$

que permite obter  $y_{n+1}$  a partir de  $y_n$  e  $y_{n-1}$  e, recursivamente, a função em toda a caixa, desde que o valor da função seja conhecido nos dois primeiros pontos (diferente das condições iniciais *tradicionais*, na qual é especificado o valor em um ponto e a derivada no mesmo ponto). É claro que é possível integrar tanto na direção de  $x$  positivo quanto na de  $x$  negativo. Na presença de simetria de inversão, será suficiente integrar-se em apenas uma direção. No caso da equação de Schrödinger, os termos  $s_n$  são nulos e definindo

$$f_n = 1 + g_n \frac{(\Delta x)^2}{12}, \text{ onde } g_n = \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x_n)], \text{ a fórmula de Numerov fica: } y_{n+1} = \frac{(12 - 10f_n)y_n - f_{n-1}y_{n-1}}{f_{n+1}}$$



# Método numérico para solução da equação radial



A resolução da equação de Schrödinger que não sofre com o problema de divergência para valores grandes de  $x$ , apresenta duas integrações: uma integração para fora a partir de  $x = 0$  (direta) e uma para dentro a partir de  $x_{max}$  (reversa). O autovalor é fixado na condição onde as duas funções obtidas pelas integrações, de dentro para fora e de fora para dentro, coincidam e tenham derivada contínua (conforme necessário para uma função de onda física, se o potencial é finito). O ponto de coincidência (ou ponto de encontro das duas integrações) é escolhido em correspondência com o ponto de inversão clássico,  $x_{cl}$ , ou seja, onde  $V(x_{cl}) = E$ . Esse ponto depende da energia  $E$  tentativa e é definido com uma precisão que é limitada pelo tamanho do intervalo entre os pontos da malha.

A integração de dentro para fora é realizada até o ponto de coincidência da malha, produzindo uma função  $\psi_L(x)$  definida em  $[0; x_c]$ ; o número  $n$  de mudanças de sinal é contado e se  $n$  não estiver correto, a energia será ajustada (diminuída se  $n$  for muito grande, aumentada se  $n$  for muito pequeno). Observamos que não é necessário procurar alterações de sinal além do  $x_c$ : de fato, sabemos a priori que na região proibida classicamente não pode haver nós (sem oscilações, apenas decaimento).

Se o número de nós for o esperado, tem início a integração de fora para dentro a partir de  $x_{max}$  até o ponto de encontro e pára quando este ponto corresponde à  $x_c$ , produzindo uma função  $\psi_R(x)$  definida em  $[x_c; x_{max}]$ .



# Método numérico para solução da equação radial



Em geral,  $\psi_L(x_c) \neq \psi_R(x_c)$  e, então, primeiro,  $\psi_R(x_c)$  é redimensionada pelo fator  $\psi_L(x_c)/\psi_R(x_c)$ , de modo que as duas funções se encontrem continuamente em  $x_c$ . Então, toda a função  $\psi(x)$  é renormalizada de tal maneira que  $\int |\psi(x)|^2 dx = 1$ .

Agora vem o ponto crucial: em geral,  $\psi'_L(x_c) - \psi'_R(x_c) \neq 0$ . Essa diferença deve ser zero para uma boa solução, mas na prática não será, a menos que estejamos realmente perto da energia correta  $E = E_n$ . O sinal da diferença nos permite entender se  $E$  é muito alta ou muito baixa e, assim, aplicar novamente um método para melhorar a estimativa da energia. Para calcular a descontinuidade com boa precisão, escrevemos as expansões de Taylor:

$$\begin{aligned} y_{i-1}^L &= y_i^L - y_i'^L \Delta x + \frac{1}{2} y_i''^L (\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^3] \\ y_{i+1}^R &= y_i^R + y_i'^R \Delta x + \frac{1}{2} y_i''^R (\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^3] \end{aligned} +$$

---

$$y_{i-1}^L + y_{i+1}^R = 2y_i + (y_i'^R - y_i'^L) \Delta x - g_i y_i (\Delta x)^2 + \mathcal{O}[(\Delta x)^3]$$

onde utilizamos:  $y_i^L = y_i^R = y_i$  e  $y_i''^L = y_i''^R = y_i'' = -g_i y_i \Rightarrow$  Numerov

$$\Rightarrow y_i'^L - y_i'^R = \frac{y_{i-1}^L + y_{i+1}^R - [2 - g_i (\Delta x)^2] y_i}{\Delta x} + \mathcal{O}[(\Delta x)^3]$$

ou

$$\Rightarrow y_i'^L - y_i'^R = \frac{y_{i-1}^L + y_{i+1}^R - [14 - 12f_i] y_i}{\Delta x} + \mathcal{O}[(\Delta x)^3]$$



# Método numérico para solução da equação radial



Dessa maneira, é calculada a descontinuidade da derivada e se o sinal de  $y_i'^L - y_i'^R$  é positivo, a energia é muito alta e se negativo, a energia é muito baixa. A solução  $\psi_L(x)$  é procurada com um número determinado  $n$  de nós, com o valor da energia  $E$  no ponto de encontro igual ao ponto médio da faixa de energia  $[E_{min}; E_{max}]$ , isto é,  $E = (E_{max} - E_{min})/2$ . A faixa de energia deve conter o autovalor desejado  $E_n$ . Assim, se  $y_i'^L - y_i'^R > 0$ , devemos passar para o meio intervalo inferior  $[E_{min}; E_{max} = E_n]$ ; se  $y_i'^L - y_i'^R < 0$ , devemos passar para o intervalo da metade superior  $[E_{min} = E; E_{max}]$ . A convergência é declarada quando o tamanho da faixa de energia é reduzido, por bissecção sucessiva, para menos do que um limite de tolerância predeterminado.

É conveniente o uso de malhas regulares em algoritmos numéricos; no entanto, para átomos, é necessária uma densidade mais alta de pontos radiais perto da origem e apenas uma baixa densidade na região externa. No programa de Herman e Skillman isso é conseguido dobrando a densidade da grade várias vezes, à medida que se prossegue em direção ao núcleo.

441 pontos e a cada 40 pontos, a partir da origem, dobra-se o passo ( $h$ )  
11 blocos



# Método numérico para solução da equação radial



O código Herman-Skillman é um dos códigos computacionais de campo autoconsistente mais simples para determinar funções de onda de um elétron e o potencial associado para qualquer átomo ou íon livre. O código se originou no período 1960-62 como resultado de um esforço para fazer cálculos de bandas de energia para uma ampla variedade de cristais. O programa foi escrito nos "velhos tempos" da computação, em fortran IV, e o código original junto com uma descrição detalhada dos métodos numéricos usados, exemplos e tabelas de estrutura atômica está disponível no livro publicado pelos dois autores: Frank Herman e Sherwood Skillman: "Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1963".

## O programa de Herman e Skillman:

- ⇒ esforço bem sucedido para resolver as equações de Hartree-Fock (HF) de uma maneira aproximada para um sistema complicado de muitos elétrons.
- ⇒ em geral, o código resolve a versão simplificada de Slater das equações de HF, onde a função de onda de muitos elétrons é escrita como uma única função de onda determinantal (bom para átomo ou íon livre com camadas fechadas)
- ⇒ outra aproximação é a substituição dos termos de potencial de *exchange* de HF por um potencial de troca médio, pois embora os termos de troca sejam diferentes para cada orbital ocupado, eles têm o mesmo caráter geral que pode ser aproximado por resultados tirados da teoria de um gás de elétrons livres (parâmetro  $\alpha$  de Slater). As equações de Hartree-Fock-Slater assim derivadas podem ter o mesmo conteúdo físico essencial das equações de HF.
- ⇒ outra simplificação usada por Herman e Skillman: para valores grandes de  $r$ , o potencial é definido para ter o comportamento analítico assintótico correto ( $\rightarrow 1/r$ ).

Muitas das aproximações foram feitas no interesse da eficiência computacional, mantendo o programa simples e rápido. Excelentes programas atômicos existem, muitas vezes construídos sobre aquele escrito originalmente por Herman e Skillman.