

5. Métodos numéricos para os nanosistemas magnéticos

Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave Method (FLAPW)

Stefan Blügel and Gustav Bihlmayer

Institute for Solid State Research, Jülich, Germany

Nos últimos dez anos os cálculos de primeiros princípios na base da teoria de funcional da densidade (DFT) na aproximação da densidade (de spin) local (LDA) ou de gradiente generalizado (GGA) formaram a ferramenta mais potente para descrição microscópica dos sistemas nanoestruturados. Os primeiros princípios se entendem como fixação dos parâmetros de teoria desde equações de mecânica quântica ou da DFT.

Os cálculos de Hartree-Fock tornam-se muito laboriosos com aumento de tamanho de sistema e necessitam um tempo crescente de processador para chegar á convergência. Uma alternativa muito simplificadora dentro da abordagem autoconsistente foi proposta por **W. Kohn** e **L. Sham** (1965), usando os resultados dos dois teoremas de **P. Hohenberg** e **W. Kohn** (1964).

O primeiro teorema HK diz que o estado fundamental do sistema de vários electrões está completamente definido (tanto energia como função de onda) pela densidade electrónica

$$n(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$$

O segundo teorema HK estabelece que uso da densidade $n_0(\mathbf{r})$ na equação de Schroedinger minimiza a energia total do sistema.

Isso sugere a ideia principal do método de Kohn-Sham: passar de tratamento da função de onda no espaço de N vectores \mathbf{r}_i ao tratamento da densidade $n(\mathbf{r})$, contribuida por todas partículas, mas que depende só num vector \mathbf{r} . Este metodo também se conhece como o de funcional da densidade electrónica (density functional theory, DFT).

Essencial da abordagem de Kohn-Sham

Energia e força totais

A DFT basea-se na representação da energia total do sistema dos átomos e electrões interactuantes como o funcional $E[\{\mathbf{R}\},\{\psi_i\}]$ das posições atómicas $\{\mathbf{R}\}$ e da densidade electrónica $n(\mathbf{r})$. A última está expressa através dos M orbitais de 1 partícula ocupados $\psi_i(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i(oc)}^M |\psi_i(\mathbf{r})|^2.$$

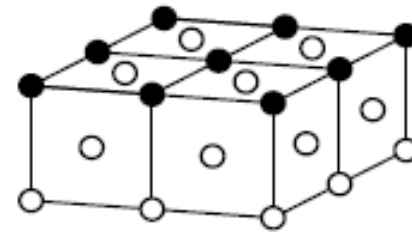
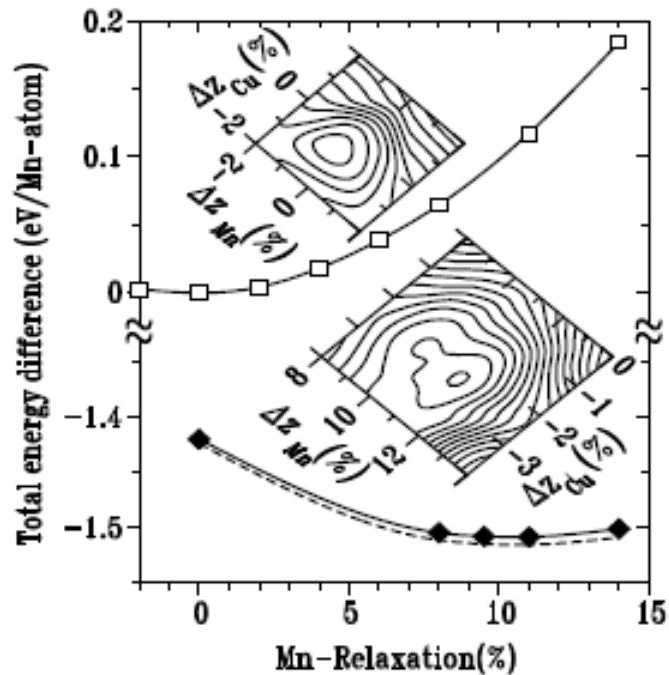
Se o funcional total $E[\{\mathbf{R}\},\{\psi_i\}]$ está minimizado com respeito aos graus de liberdade electrónicos $\{\psi_i\}$, recupera-se a superfície de Born-Oppenheimer:

$$\Phi[\{\mathbf{R}\}] = \min_{\{\psi_i\}} E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i\}],$$

a que define posições $\{\mathbf{R}\}$ dos átomos. A sua derivada define então a força:

$$\mathbf{F}^\mu = - \frac{\partial \Phi[\{\mathbf{R}\}]}{\partial \mathbf{R}_\mu}.$$

executada sobre o átomo μ e assim liga o problema electrónico a estrutura e dinâmicas cristalinas.



Exemplo: otimização dos átomos de Mn e Cu na superfície da liga superficial $\text{Cu}(100)c(2 \times 2)\text{Mn}$. A direita: representação esquemática do filme da liga substitucional superficial de uma monocamada atômica (\bullet indicando os átomos de Mn) crescido como a sobrecamada no substrato (\uparrow) fcc (001). A esquerda: energia total por átomo de Mn em função da relaxação de “caracois” Δz_{Mn} em unidades relativas ao espaçamento teórico entre as camadas de Cu $d_{\text{Cu}} = 1.76 \text{ \AA}$. Os quadrados abertos apresentam os resultados não-magnéticos e os diamantes sólidos os ferromagnéticos. As linhas sólidas (para átomos de Cu fixos nas posições idealmente terminadas $\Delta z_{\text{Cu}} = 0$) e a tracejada (para átomo Cu superficial na posição óptima relaxada) são polinómios de ajuste. O inset acima (abaixo) mostra o gráfico de níveis da energia total não-magnética (ferromagnética) com respeito aos “caracois” de Mn e Cu. O mínimo que determina a estrutura óptima encontra-se no círculo mais interno. O intervalo dos níveis é de 1 meV. A energia da solução não-magnética para 0% de relaxação foi escolhida na origem da escala da energia total.

A energia total apresenta-se como a soma dos termos consecutivos:

$$E[\{\mathbf{R}\},\{\psi_i\}] = E_{\text{kin}}[\{\psi_i\}] + E_{\text{H}}[\{\psi_i\}] + E_{\text{xc}}[\{\psi_i\}] + E_{\text{ext}}[\{\mathbf{R}\},\{\psi_i\}] + E_{\text{ion}}[\{\mathbf{R}\}],$$

incluindo os termos de:

energia cinética dos electrões sem interacção,

de Hartree (a energia clássica de Coulomb dos electrões)

e de troca-correlação

(as correlações devidas ao princípio de Pauli, ou “lacuna de troca”,

e à repulsão de Coulomb entre electrões

e a contribuição à energia cinética dos electrões com interacção).

No âmbito de LDA, o termo de troca-correlação apresenta-se como:

$$E_{\text{xc}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})].$$

Por fim os termos E_{ext} e E_{ion} descrevem respectivamente as interacções dos electrões com iões (potencial de tipo $1/r$) e entre os iões.

Equações de Kohn-Sham

Minimizando a energia total com respeito às funções de onda sujeitas à normalização:

$$\int d\mathbf{r} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = 1,$$

chegamos às equações de Kohn-Sham que definem o problema de auto-energias ε_i e auto-funções $\psi_i(\mathbf{r})$ de *uma* partícula:

$$\hat{H}[n]\psi_i[n] = \varepsilon_i[n]\psi_i[n],$$

com todas grandezas dependentes da densidade electrónica n . Conforme a estrutura da energia total, o Hamiltoniano também torna-se a soma dos termos correspondentes e o problema escreve-se como:

$$\left(\hat{T}_0 + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}).$$

As formas particulares destes operadores no espaço directo são:

$$\hat{T}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2, \quad \hat{V}_{ext}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}) = \sum_{\mu} \frac{e^2 Z^{\mu}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}^{\mu}|},$$
$$\nabla_r^2 \hat{V}_H = 4\pi e^2 n(\mathbf{r}), \quad \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})).$$

O potencial V_{ext} substitui-se pelo *pseudopotencial* V_{ps} na abordagem correspondente. Os termos de Hartree e de troca-correlação dependem da densidade electrónica local $n(\mathbf{r})$ a que no seu torno define-se pelas soluções $\psi_i(\mathbf{r})$ e assim define o problema de auto-consistência. Este problema resolve-se pelas iterações consecutivas até a densidade convergir a um limite com a precisão necessária.

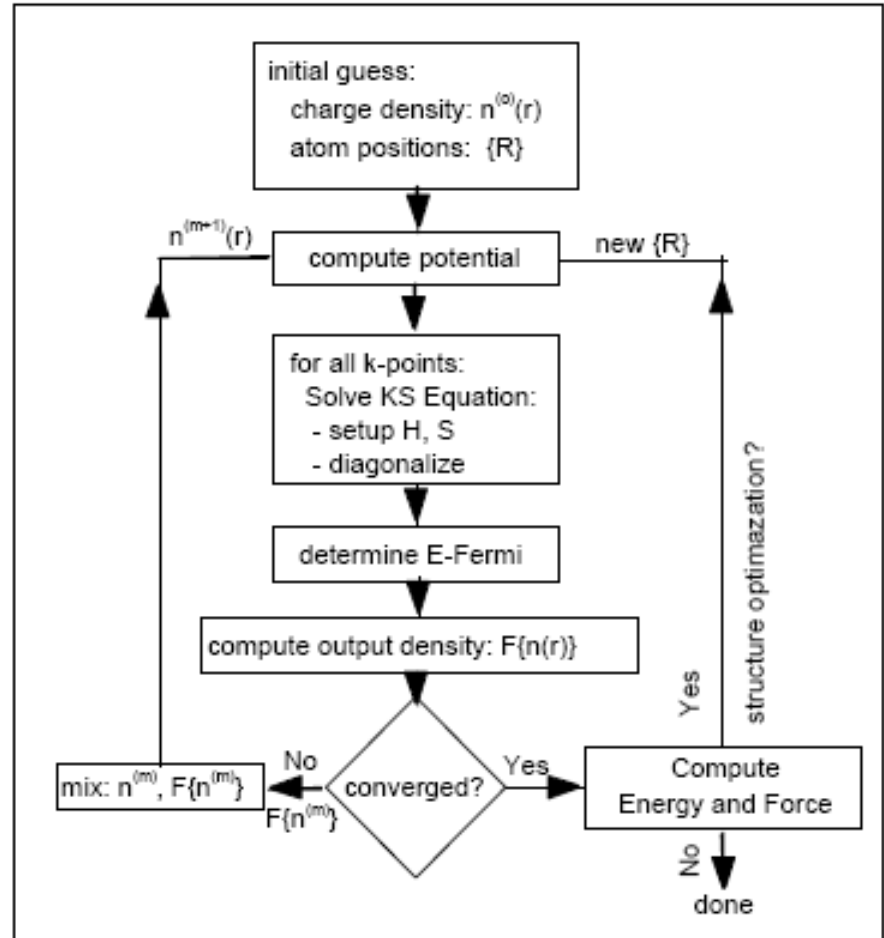
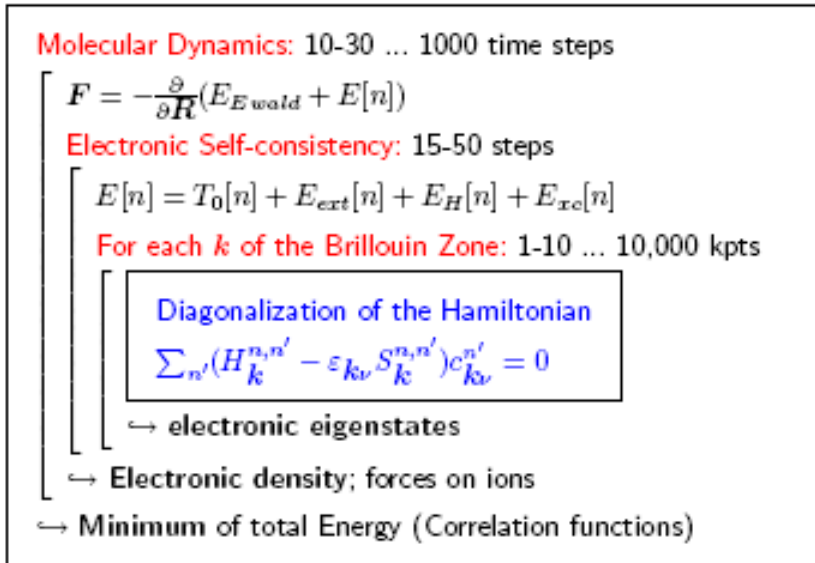
No curso das iterações, as posições \mathbf{R}^μ dos átomos re-ajustam-se mantendo o mínimo da energia total do sistema, usando as dinâmicas moleculares com as forças \mathbf{F}^μ .

As formas analíticas dos potenciais de troca-correlação incluem certas funções da densidade no âmbito de LDA e da densidade com as suas derivadas no âmbito de GGA.

O funcional $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ inclui a derivada variacional e pode modelar-se como para gás electrónico uniforme (mas não livre!) de densidade n , relacionada ao parametro $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}a_0$ (a_0 é o raio de Bohr).

Por exemplo, **D. Ceperley** e **B. Alder** (1980) definiram este funcional em unidades de Hartree ($1 \text{ H} = \hbar^2/ma_0^2 \approx 27.2 \text{ eV}$) como:

$$\varepsilon_{xc} = -\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{2/3} \frac{1}{r_s} + A \ln r_s + \left(B - \frac{1}{3}A\right) + \frac{2}{3}Cr_s \ln r_s + \frac{1}{3}(2D - C)r_s,$$
$$A \approx 0.031, \quad B \approx -0.048, \quad C \approx 0.002, \quad D \approx -0.0116.$$



A direita: estrutura típica de circuito de código de primeiros princípios baseado na teoria DFT aplicada para os materiais sólidos. A esquerda: carta de fluxo esquemática para cálculos auto-consistentes de funcional da densidade por exemplo realizado no método de FLAPW.

Magnetismo

No caso de magnetismo o estado de base tem a simetria quebrada e a sua energia descreve-se com funcionais dependentes da densidade de vector de magnetização $\mathbf{m}(\mathbf{r})$, aparte da comum densidade de carga $n(\mathbf{r})$.

O termo adicional $\mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_{xc}(\mathbf{r})$ aparece nas equações KS com o magnetão de Bohr μ_B , o campo magnético de troca-corelação \mathbf{B}_{xc} e o vector das matrizes de Pauli $\boldsymbol{\sigma}$.

Assim calculam-se as funções de base $\psi_{i\sigma}$ com o índice adicional $\sigma = \pm 1$. o Hamiltoniano torna-se a matriz 2×2 Hermiteana.

As estruturas magnéticas complexas podem baixar a simetria do problema, logo é necessário incluir mais funções na base do problema ou explorar a maior fracção da zona de Brillouin, levando o esforço computacional aos limites dos modernos supercomputadores.

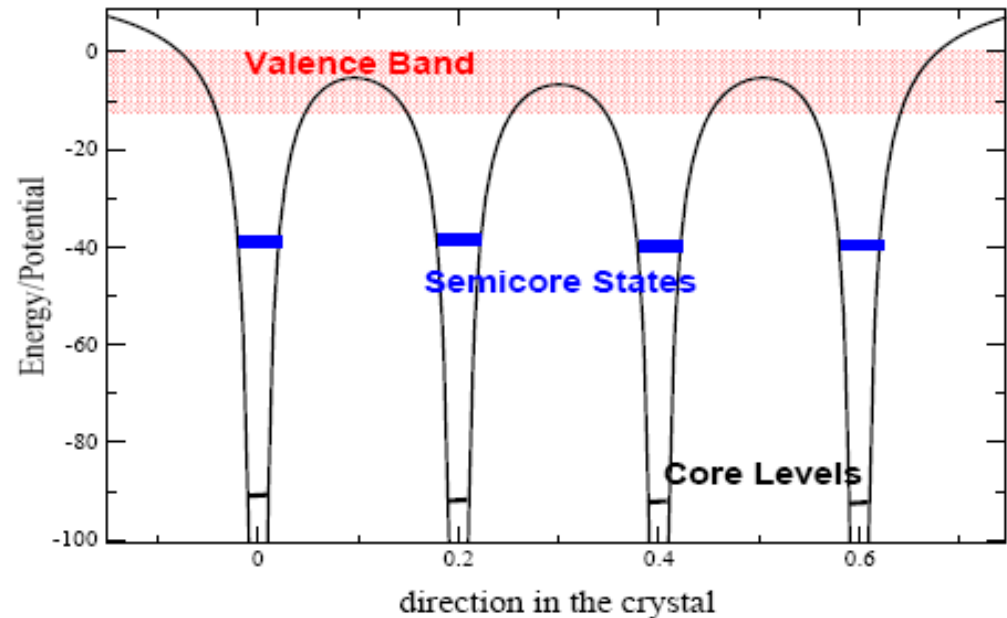
Para magnetismo collinear (ferro-, ferri- ou antiferro-), o termo $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_{xc}$ pode ser reduzido ao $\sigma_z B_{xc}$, logo o Hamiltoniano é diagonal no espaço de spin e a densidade de magnetização $m_z(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ envolve duas densidades, spin-up e spin-down, duplicando o esforço do caso não-magnético.

Geralmente o momento magnético $\mathbf{M} = \int \mathbf{m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ é a grandeza vectorial e a estrutura magnética pode procurar-se de modo dinâmico em semelhança com a optimização da estrutura dinâmica, combinando as dinâmicas moleculares e o recozimento simulado.

Problema de autovalores.

Nos métodos de todos os elétrons o problema de autovalores de KS resolve-se para todos os estados i ocupados, porém sujeitos às diferentes condições de fronteira. Assim os elétrons de valência distinguem-se dos de cor.

Os últimos têm as autoenergias pelo menos por uns Rydbergs abaixo da energia de Fermi, o potencial correspondente é quase esfericamente simétrico, e as suas autofunções para átomos vizinhos não se sobreponham. Problema de autovalores para estes estados resolve-se com condições de fronteira dum átomo isolado, por exemplo usando o método de “disparo”.



Representação esquemática dos elétrons de valência, de semi-córculo e de cor num potencial periódico.

Os electrões de valência num sólido formam as bandas e os autovalores encontram-se com uso das condições de fronteira de Bloch. Autoestados classificam-se com índices de banda ν e o quase-impulso \mathbf{k} da 1ª zona de Brillouin assim que $i \in \{\mathbf{k} \nu\}$.

Alguns materiais têm electrões de tipo intermédio entre os de banda e de cor (como por exemplo os estados $5p$ dos elementos $4f$), chamados de semi-cor. Os seus estados são estendidos e correspondem aos mais altos níveis de cor, eles necessitam o tratamento particular.

Geralmente a densidade esta descomposta em contribuições separadas de cada tipo:

$$n(\mathbf{r}) = n_{val}(\mathbf{r}) + n_{sc}(\mathbf{r}) + n_{core}(\mathbf{r})$$

e depois calculada usando as equações de KS.

Autovalores e autofunções dos estados de cor permitem estimar efeitos hiperfinos como os deslocamentos isoméricos, campos hiperfinos e gradientes de campo eléctrico e também os deslocamentos químicos dos níveis de cor.

Há muitos modos de resolver as equações de KS para electrões de valência. É comum usar o método variacional quando a função de onda $\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r})$ com vector de Bloch \mathbf{k} e índice de banda ν procura-se como a combinação linear do certo número N das funções de base $\varphi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$:

$$\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N c_{\mathbf{k}\nu}^n \varphi_n(\mathbf{k},\mathbf{r})$$

com as condições de fronteira de Bloch. Com esta expansão levamos o problema de autovalores:

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathbf{k}\nu}\psi_{\mathbf{k}\nu}(\mathbf{r})$$

ao problema algébrico generalizado da dimensão N :

$$(H(\mathbf{k}) - \varepsilon_{\mathbf{k}\nu}S(\mathbf{k}))c_{\mathbf{k}\nu} = 0, \quad \forall \mathbf{k} \in \text{BZ}$$

para vector dos coeficientes $c_{\mathbf{k}\nu}$ correspondente ao autovalor $\varepsilon_{\mathbf{k}\nu}$. Ele inclui as matrizes Hermiteanas de Hamiltoniano $H^{n,n'}(\mathbf{k})$ e de sobreposta:

$$S^{n,n'}(\mathbf{k}) = \int_{\Omega} \varphi_n^*(\mathbf{k},\mathbf{r})\varphi_{n'}(\mathbf{k},\mathbf{r})d\mathbf{r},$$

com integração no volume Ω da célula unitária.

O método padrão da solução deste problema de autovalores usa a chamada decomposição de Cholesky. Se conhece que qualquer matriz Hermiteana e positivamente definida pode ser apresentada como o produto duma matriz baixa triangular L com elementos diagonais positivos e a sua transposta. Assim a matriz de sobreposta pode escrever-se como $S = L \cdot L^T$ e logo, multiplicando o problema de autovalores $(H - \varepsilon_i L \cdot L^T)c_i = 0$ de esquerda por L^{-1} , formulamo-lo como

$$Px_i = \varepsilon_i x_i$$

com $P = L^{-1}H (L^T)^{-1}$ e $x_i = L^T c_i$. Ao resolver este problema simples para x_i , finalmente re-calculam-se os autovectores $c_i = (L^T)^{-1}x_i$.

A rotina numérica mais adequada se escolhe dependendo de números N das funções de base e M dos estados ν no sistema. Se for $M/N \leq 0.1$, usam-se os solvers da diagonalização directa, por exemplo do pacote ScaLAPACK. No caso de $M/N \geq 0.1$ ou N grande a mais para ajustar-se à memória de computador aplicam-se os métodos iterativos.

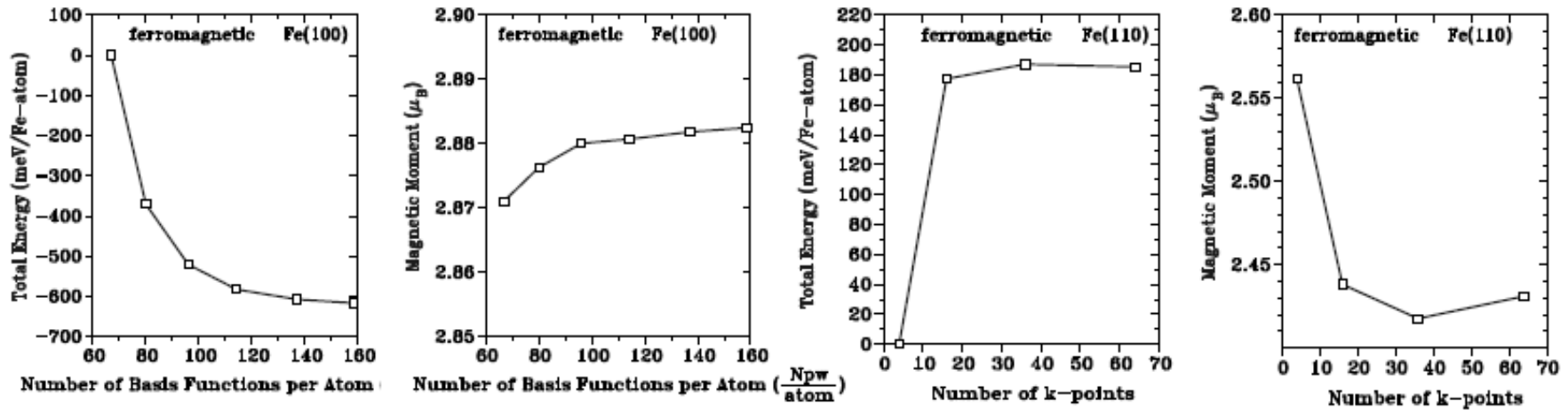
Algoritmo iterativo consiste em dois passos principais. Primeiro se faz a melhoria do autovector $c_{\mathbf{k}\nu}^{n,[m]}$ correspondente à iteração nº m pela acção do Hamiltoniano:

$$c_{\mathbf{k}\nu}^{n,[m+1]} = \sum_{n'} H^{n,n'}(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\nu}^{n,[m]},$$

e depois o procedimento de ortonormalização das funções obtidas:

$$\sum_n c_{\mathbf{k}\nu}^{n,[m+1]} c_{\mathbf{k}\nu'}^{n,[m+1]} = \delta_{\nu,\nu'}.$$

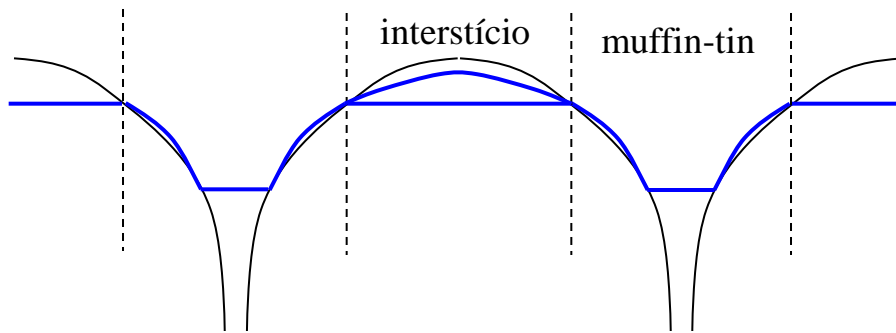
Em muitos casos cada passo de iteração acompanha-se pela diagonalização directa no sub-espço da dimensão proporcional ao M onde o Hamiltoniano H está projectado. O método das iterações torna-se especialmente útil se o produto $H \cdot c$ facilita-se escrevendo o Hamiltoniano na forma diádica ou convolutiva.



Teste da convergência executado pelo método de FLAPW para energia total (absoluta) e momento magnético em função de (i) número das funções básicas de FLAPW (duas figuras de esquerda) para o filme de 7 camadas de Fe(100) e (ii) número dos pontos característicos k na BZ (duas figuras de direita) para filme de 11 camadas de Fe(110). Os cálculos para parâmetros $rkm = 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0$ corresponderam ao $N = 67, 80, 96, 114, 137, 158$.

Metodo de FLAPW

Metodo de FLAPW (full-potential linear augmented plane wave) combina a escolha de base linear estendida das ondas planas com o tratamento de potencial completo e densidade de carga sem aproximação da sua forma nas zonas intersticiais e dentro das esferas de muffin-tin.



Isso se consegue com relaxação do potencial intersticial em forma curvada (em vez de plana):

$$V_I(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{I,\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$$

e com introdução dos termos não-esféricos dentro dos muffin-tins:

$$V_{MT}(\mathbf{r}) = \sum_L V_{MT}^L(r) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$$

Ajuste entre as duas regiões corresponde à referida extensão (augmentation).

As modificações análogas se aplicam também à densidade electrónica n relacionada com potencial V através da equação de Poisson.

Construção da matriz de Hamiltoniano

O Hamiltoniano de FLAPW e as matrizes de sobreposta incluem duas contribuições das duas regiões espaciais:

$$H = H_I + H_{MT}, \quad S = S_I + S_{MT}$$

calculadas separadamente.

Contribuição de Muffin-Tins

Escrevendo produto das funções radiais u com harmônicos esféricos como $\phi_L = u_l Y_L$ e a sua derivada à ordem de energia $\dot{\phi}_L$, a contribuição de muffin-tins para matriz de Hamiltoniano é:

$$H_{MT}^{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mu} \int_{MT^{\mu}} \left(\sum_{L'} a_{L'}^{\mu \mathbf{G}'}(\mathbf{k}) \phi_{L'}^{\alpha}(\mathbf{r}) + b_{L'}^{\mu \mathbf{G}'}(\mathbf{k}) \dot{\phi}_{L'}^{\alpha}(\mathbf{r}) \right) \hat{H}_{MT^{\alpha}}^* \left(\sum_{L'} a_{L'}^{\mu \mathbf{G}}(\mathbf{k}) \phi_{L'}^{\alpha}(\mathbf{r}) + b_{L'}^{\mu \mathbf{G}}(\mathbf{k}) \dot{\phi}_{L'}^{\alpha}(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}.$$

Diagrama de anotações:

- tipo de átomo → L'
- número de átomo → μ
- Hamiltoniano com potencial de muffin-tin → $\hat{H}_{MT^{\alpha}}^*$

e analoga para matriz de sobreposta com unidade em vez da matriz H_{MT} .

Notamos que Hamiltoniano de muffin-tin H_{MT} é idêntico para todos átomos nas posições equivalentes da célula elementar. Ele inclui os termos relativistas e divide-se em duas partes, esférica e não-esférica (de potencial):

$$\hat{H}_{MT} = \hat{H}_{sp}^{\alpha} + V_{ns}^{\alpha}.$$

Os seus elementos de matriz de tipo:

$$t_{LL'}^{\alpha\phi\phi}(\mathbf{k}) = \int_{MT^{\mu}} \phi_L^{\alpha}(\mathbf{r})^* \hat{H}_{MT^{\alpha}} \phi_{L'}^{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

não dependem dos vectores de onda de Bloch e calculam-se uma vez pela iteração.

Presença das funções derivadas $\dot{\phi}_L$ ao lado das ϕ_L ajuda diagonalizar a parte esférica de Hamiltoniano MT:

$$\hat{H}_{sp}^{\alpha} \phi_L^{\alpha} = E_L \phi_L^{\alpha}, \quad \hat{H}_{sp}^{\alpha} \dot{\phi}_L^{\alpha} = E_L \dot{\phi}_L^{\alpha} + \phi_L^{\alpha}.$$

Assim temos:

$$\begin{aligned} \langle \phi_{L'}^{\alpha} | \hat{H}_{sp}^{\alpha} \phi_L^{\alpha} \rangle_{MT^{\alpha}} &= \delta_{LL'} E_L, & \langle \phi_{L'}^{\alpha} | \hat{H}_{sp}^{\alpha} \dot{\phi}_L^{\alpha} \rangle_{MT^{\alpha}} &= \delta_{LL'}, \\ \langle \dot{\phi}_{L'}^{\alpha} | \hat{H}_{sp}^{\alpha} \phi_L^{\alpha} \rangle_{MT^{\alpha}} &= 0, & \langle \dot{\phi}_{L'}^{\alpha} | \hat{H}_{sp}^{\alpha} \dot{\phi}_L^{\alpha} \rangle_{MT^{\alpha}} &= \delta_{LL'} E_L \langle \dot{u}_l^{\alpha} | \dot{u}_l^{\alpha} \rangle_{MT^{\alpha}}, \end{aligned}$$

Então só os valores médios do potencial não-esférico ficam para ser definidos. Sendo o potencial expandido em produtos das partes radiais e harmônicos esféricos:

$$V^\alpha(\mathbf{r}) = \sum_{L''} V_{L''}^\alpha(r) Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}})$$

Chegamos às expressões para elementos de matriz t como:

$$t_{LL'}^{\alpha\phi\phi} = \sum_{l''} I_{ll''}^{\alpha uu} G_{ll''}^{mm'm''} + \delta_{LL'} E_l$$

onde

$$G_{ll''}^{mm'm''} = \int Y_{lm}^* Y_{l'm'} Y_{l''m''} d\Omega, \quad I_{ll''}^{\alpha uu} = \int u_l^\alpha(r) u_{l'}^\alpha(r) V_{l''}^\alpha(r) r^2 dr.$$

chamados coeficientes de Gaunt

Finalmente obtemos elementos de matriz de Hamiltoniano e de sobreposta:

$$H_{MT}^{\mathbf{G}'\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mu} \sum_{L'L} (a_{L'}^{\mu\mathbf{G}'}(\mathbf{k}))^* t_{L'L}^{\alpha\phi\phi} a_L^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + (b_{L'}^{\mu\mathbf{G}'}(\mathbf{k}))^* t_{L'L}^{\alpha\dot{\phi}\dot{\phi}} b_L^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \\ + (a_{L'}^{\mu\mathbf{G}'}(\mathbf{k}))^* t_{L'L}^{\alpha\phi\dot{\phi}} b_L^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + (b_{L'}^{\mu\mathbf{G}'}(\mathbf{k}))^* t_{L'L}^{\alpha\dot{\phi}\phi} a_L^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}),$$

$$S_{MT}^{\mathbf{G}'\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mu} \sum_L (a_L^{\mu\mathbf{G}'}(\mathbf{k}))^* a_L^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}) + (b_L^{\mu\mathbf{G}'}(\mathbf{k}))^* b_L^{\mu\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \langle \dot{u}_l^\alpha | \dot{u}_l^\alpha \rangle_{MT\mu}.$$

Contribuição de Interstícios

Elas tem as formas relacionadas às ondas planas:

$$H_I^{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \int_I e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) e^{i(\mathbf{G}'+\mathbf{k})\mathbf{r}} d^3r ,$$

$$S_I^{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_I e^{-i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{G}'+\mathbf{k})\mathbf{r}} d^3r .$$

como também o potencial na área de interstícios:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} e^{-i\mathbf{G}'\mathbf{r}} .$$

Para simplificar integração do potencial nesta área da forma complicada introduza-se a função característica:

$$\Theta(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{interstitial region} \\ 0 & \text{muffin-tins} . \end{cases}$$

Logo obtemos as expressões:

$$H_I^{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\Omega} \int_{cell} e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \Theta(\mathbf{r}) d^3 r \\ + \frac{1}{2}(\mathbf{G}' + \mathbf{k})^2 \frac{1}{\Omega} \int_{cell} e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}} \Theta(\mathbf{r}) d^3 r ,$$

$$S_I^{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \frac{1}{\Omega} \int_{cell} e^{-i(\mathbf{G}-\mathbf{G}')\mathbf{r}} \Theta(\mathbf{r}) d^3 r .$$

as que apresentam-se através dos coeficientes de Fourier da função característica e potencial

$$H_I^{\mathbf{G}\mathbf{G}'}(\mathbf{k}) = (V\Theta)_{(\mathbf{G}-\mathbf{G}')} + \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{G}' + \mathbf{k})^2 \Theta_{(\mathbf{G}-\mathbf{G}')} ,$$

$$S_I^{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = \Theta_{(\mathbf{G}-\mathbf{G}')} ,$$

calculados até certo valor máximo $2\mathbf{G}_{\max}$ de vector da rede recíproca.

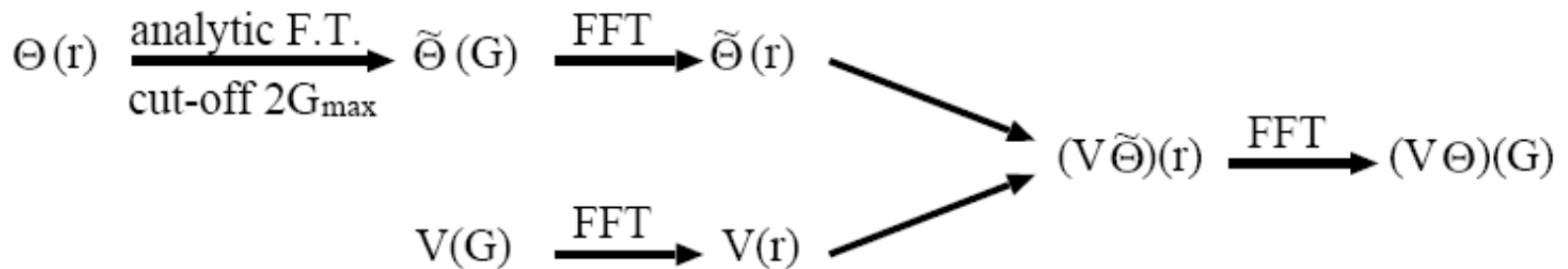
A transformada de Fourier da própria função característica se obteve na forma analítica explícita:

$$\Theta_{\mathbf{G}} = \delta_{\mathbf{G},0} - \sum_{\mu} e^{-i\mathbf{G}\tau^{\mu}} \frac{4\pi(R_{MT}^{\alpha})^3}{\Omega} \frac{j_1(GR_{MT}^{\alpha})}{GR_{MT}^{\alpha}},$$

quando a de produto $V\Theta$ resulta como a convolução:

$$(V\Theta)_{\mathbf{G}} = \sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'} \Theta_{(\mathbf{G}-\mathbf{G}')}. \cdot$$

O método alternativo e eficaz para este cálculo corresponde ao uso da transformação rápida de Fourier (FFT).



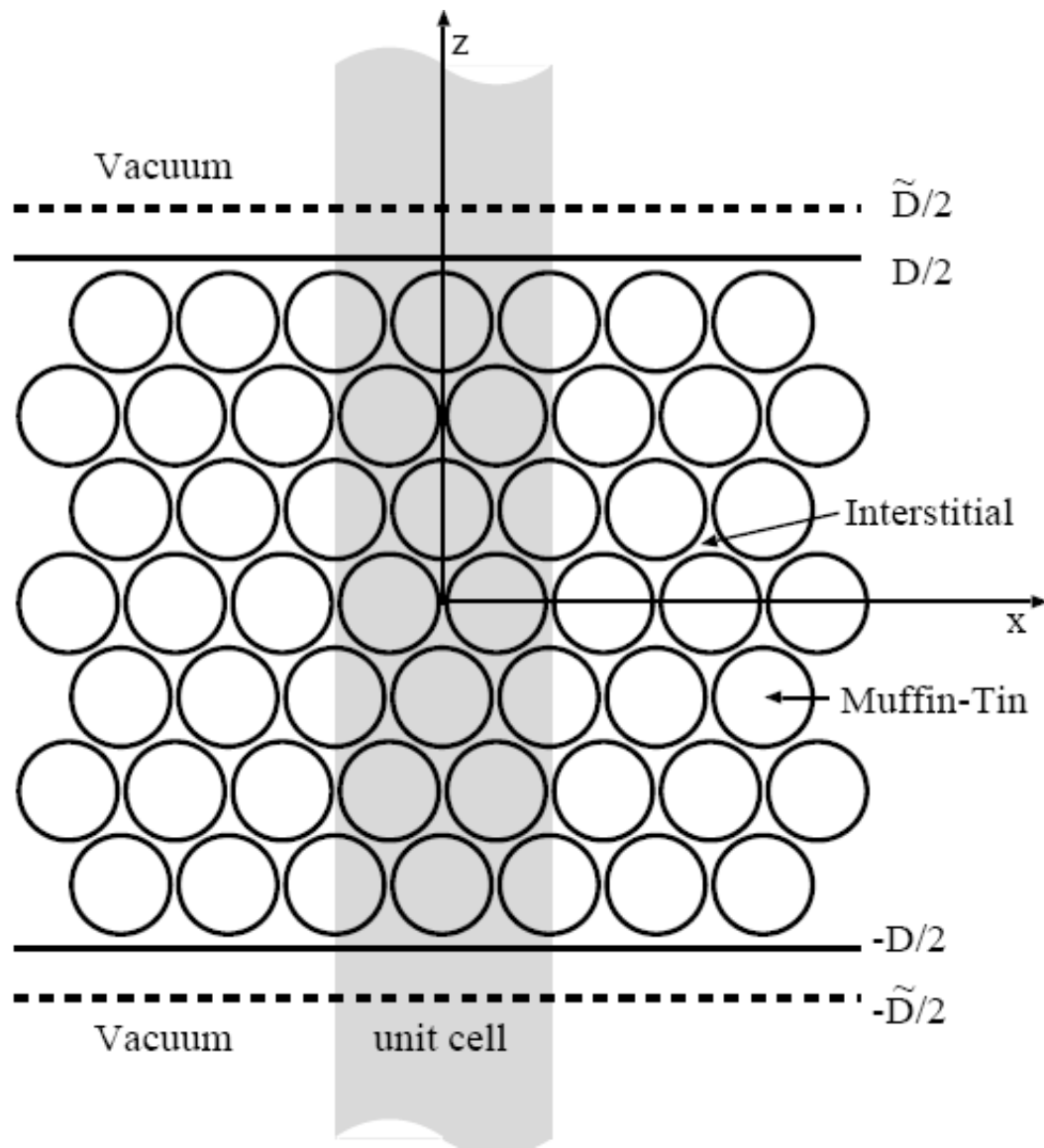
Esquema de cálculo da transformada $(V\Theta)_{\mathbf{G}}$. combinando os métodos analíticos e de FFT.

Método FLAPW para geometrias especiais.

Geometria das Superfícies e filmes finos.

Tratamento da superfície está essencialmente perturbar a simetria translacional do problema. Na abordagem presente as superfícies se consideram para um filme fino de 10-15 camadas atômicas de espessura (thin-slab approximation). O espaço dos cálculos divide-se em três regiões diferentes:

- de muffin-tin,
- de interstícios e
- de interfaces com vácuo.



As ondas planas distinguem agora as dimensões paralelas e perpendicular ao plano do filme:

$$\varphi_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}_{\perp}}(\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{r}) = e^{i(\mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\parallel})\mathbf{r}_{\parallel}} e^{i\mathbf{G}_{\perp}z}$$

As funções básicas no vácuo se constroem em analogia com as de muffin-tins, consistindo em ondas planas paralelas à superfícies e numa função normal $u_{\mathbf{G}_{\parallel}}(\mathbf{k}_{\parallel}, z)$ que resolve a equação de Schroedinger correspondente:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_0(z) - E_{vac} + \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\parallel})^2 \right\} u_{\mathbf{G}_{\parallel}}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) = 0 .$$

(Também inclui-se a sua derivada em energia \dot{u}). As resultantes funções básicas são:

$$\varphi_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}_{\perp}}(\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{r}) = \{ a_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}_{\perp}}(\mathbf{k}_{\parallel}) u_{\mathbf{G}_{\parallel}}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) + b_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}_{\perp}}(\mathbf{k}_{\parallel}) \dot{u}_{\mathbf{G}_{\parallel}}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) \} e^{i(\mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\parallel})\mathbf{r}_{\parallel}} .$$

Para facilitar ajuste destas funções na interface com o interior do filme pode usar-se número maior dos vectores de onda perpendiculares o que corresponde à variação dos valores de energia de vácuo E_{vac} .

Resumindo, o conjunto das funções básicas para cálculo da estrutura electrónica do filme no método de FLAPW é (segundo H. Krakauer, M. Posternak e A.J. Freeman):

$$\varphi_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}_{\perp}}(\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{r}) = \begin{cases} e^{i(\mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\parallel})\mathbf{r}_{\parallel}} e^{i\mathbf{G}_{\perp}z} & \text{interstitial} \\ \{a_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}_{\perp}}(\mathbf{k}_{\parallel})u_{\mathbf{G}_{\parallel}}(\mathbf{k}_{\parallel}, z) \\ + b_{\mathbf{G}_{\parallel} \mathbf{G}_{\perp}}(\mathbf{k}_{\parallel})\dot{u}_{\mathbf{G}_{\parallel}}(\mathbf{k}_{\parallel}, z)\} e^{i(\mathbf{G}_{\parallel} + \mathbf{k}_{\parallel})\mathbf{r}_{\parallel}} & \text{vacuum} \\ \sum_L a_L^{\mu \mathbf{G}}(\mathbf{k})u_l(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) + b_L^{\mu \mathbf{G}}(\mathbf{k})\dot{u}_l(r)Y_L(\hat{\mathbf{r}}) & \text{MT}^{\mu} . \end{cases}$$

Seguidamente, a densidade de carga e o potencial expandem-se como:

$$n(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_s n_s \Phi_s^{3D}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in \text{interstitial region} \\ \sum_s n_s(z) \Phi_s^{2D}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in \text{vacuum} \\ \sum_{\nu} n_{\nu}^{\mu}(r) K_{\nu}(\hat{\mathbf{r}}) & \mathbf{r} \in \text{MT}^{\mu} \end{cases}$$

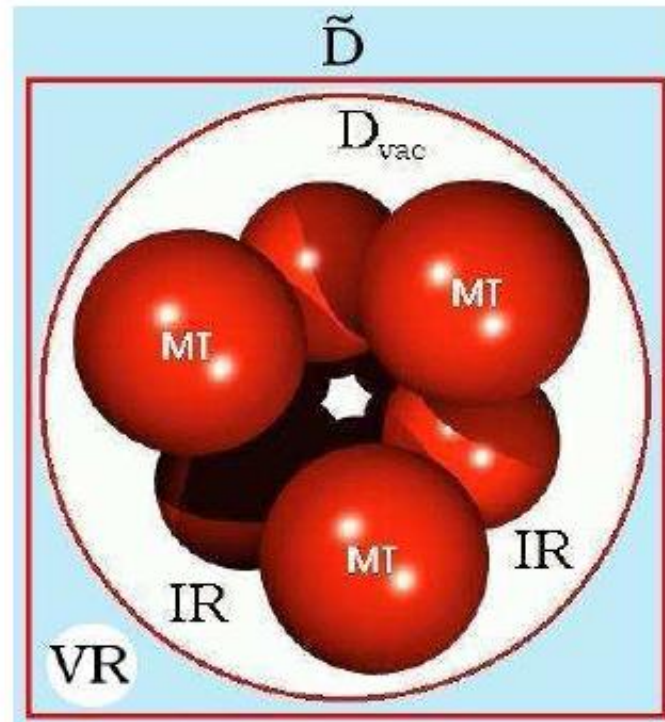
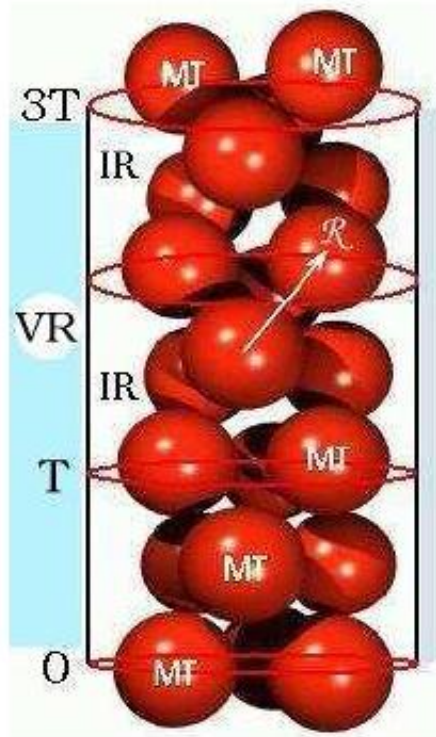
quando as matrizes de Hamiltoniano e de sobreposta obtenham os novos termos, devidos à contribuição de vácuo:

$$H = H_I + H_{MT} + H_V$$

$$S = S_I + S_{MT} + S_V .$$

Geometria de fio para cadeias, fios e tubos.

Aqui também usa-se repartição de espaço em regiões de muffin-tin, interstícios e vácuo, o último sendo fora do cilindro de raio R_{vac} . A abordagem practica considera a base de LAPW com os vectores da rede recíproca $\mathbf{G} = (\mathbf{G}_{\parallel}, G_z)$ numa caixa rectangular correspondente à periodicidade ao longo do eixo cilíndrico z .



Aparte das bases comuns para regiões de muffin-tin e intersticial, usam-se as funções seguintes para região de vácuo:

$$\varphi_{\mathbf{G}}(k_z, \mathbf{r}) = \sum_m \left(a_m^{\mathbf{G}}(k_z) u_m^{G_z}(k_z, r) + b_m^{\mathbf{G}}(k_z) \dot{u}_m^{G_z}(k_z, r) \right) e^{im\varphi} e^{i(G_z + k_z)z}.$$

onde o número m estende-se ao valor m_{max} suficiente para ajustar comportamento oscilatório das ondas planas da parte interior. Incluem-se todos vectores de onda que satisfazem a condição: $|k_z + \mathbf{G}| < K_{max}$, e $m_{max} \sim K_{max} R_{vac}$.