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

Lucy V. C. Assali

Instituto de Física
Universidade de São Paulo

Aula 18 – Métodos para resolver as equações de Kohn-Sham: Ondas planas

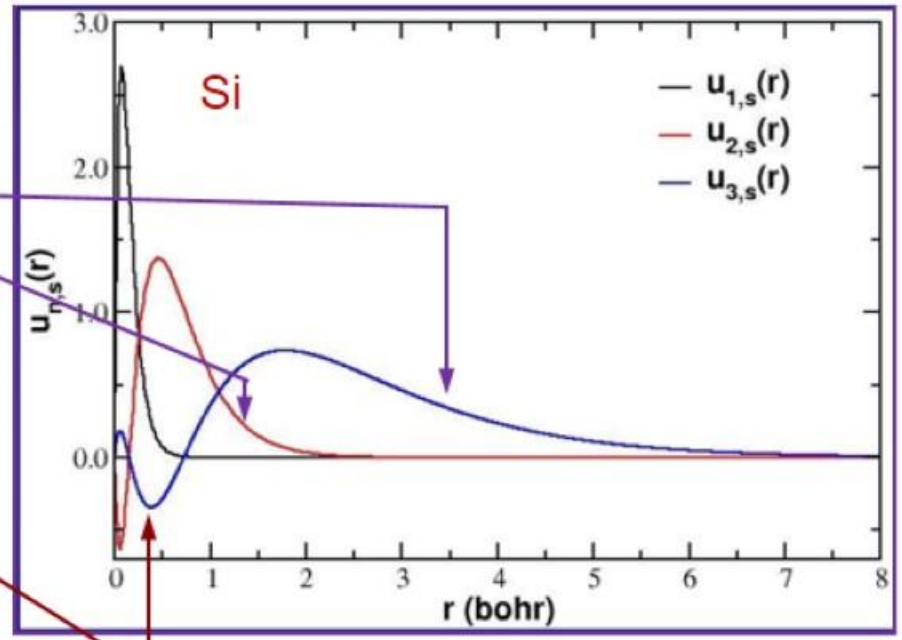
1º Semestre/2022

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: ondas planas (PW) – pseudopotencial (PS)

Ondas planas:

- formam um conjunto completo e seriam a base ideal para escrever a função de onda de um cristal (teorema de Bloch)
- número "praticamente infinito" de PW para descrever as rápidas oscilações das funções atômicas, perto do núcleo



Incluir os elétrons de caroço só faz o cálculo ficar muito mais caro

Principal efeito dos elétrons de caroço: blindar o potencial nuclear

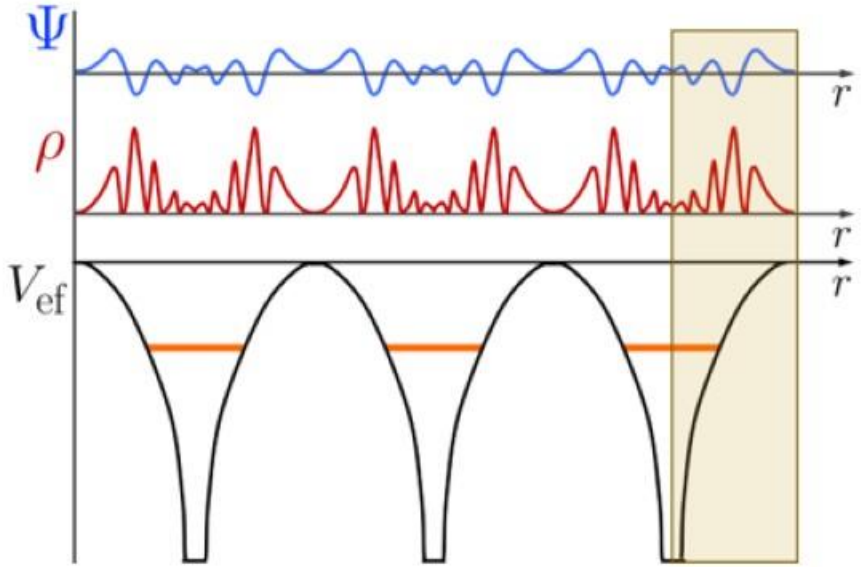
Lucy V.C. Assali

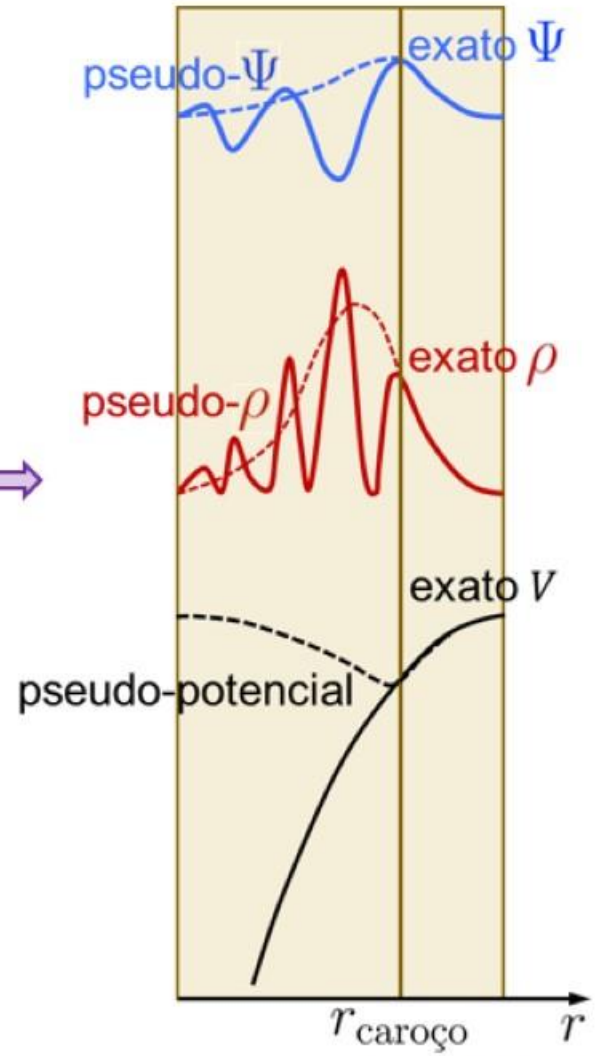
Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: ondas planas (PW) – pseudopotencial (PS)

- Potenciais "reais" apresentam a Singularidade Coulombiana $-Z/r$
- A função de onda apresenta oscilações (nós)
- Ligação química depende primordialmente da superposição das funções de onda entre átomos vizinhos (região entre núcleos)

Idéia:
Ignorar a dinâmica dos elétrons de caroço e substituir seus efeitos por um potencial efetivo





→ Forma exata de V somente necessária além de $r_{caroço}$ ou r_{corte}

Lucy V. C. Assali

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: ondas planas (PW) – pseudopotencial (PS)

Herring (1940) $\Longrightarrow$ propôs o método OPW para superar a aproximação *muffin-tin* do potencial

Método OPW $\Longrightarrow$ funções de onda dos elétrons de valência são construídas como uma combinação linear de ondas planas com funções atômicas e, por construção, ortogonais aos estados de caroço

Philips e Kleinman (1959) $\Longrightarrow$ mostraram que é possível construir uma função de onda suave de estados de valência $\tilde{\phi}_v$, não ortonormal aos estados de caroço ϕ_c, combinando os estados de caroço com as funções de onda de valência verdadeiras ϕ_v da seguinte forma

$$\left|\tilde{\phi}_v\right\rangle = \left|\phi_v\right\rangle + \sum_c \alpha_{cv} \left|\phi_c\right\rangle \longrightarrow \alpha_{cv} = \left\langle\phi_c\middle|\tilde{\phi}_v\right\rangle \neq 0$$

satisfaz a equação de Schrödinger modificada

$$\hat{H}_{PS}\left|\tilde{\phi}_v\right\rangle = \left[\hat{H} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c) \left|\phi_c\right\rangle\left\langle\phi_c\right|\right] \left|\tilde{\phi}_v\right\rangle = \varepsilon_v \left|\tilde{\phi}_v\right\rangle$$

$\Longrightarrow$ mesmos autovalores da hamiltoniana original mas com funções de onda mais suaves e sem nós

$\Longrightarrow$ potencial associado a esta pseudo-hamiltoniana $\Longrightarrow$ $\hat{V}_{PS} = \hat{V} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c)\left|\phi_c\right\rangle\left\langle\phi_c\right|$ $\Longrightarrow$ pseudopotencial

Lucy V. C. Assali

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: ondas planas (PW) – pseudopotencial (PS)

Há uma grande liberdade na construção de pseudopotenciais. Este é um problema inverso, dada uma pseudofunção de onda que após alguma distância decai exatamente como a função de onda total; e é um autoestado de uma pseudo-hamiltoniana com os mesmos autovalores da função de onda total, o pseudopotencial é obtido invertendo a equação de Schrödinger radial

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}+V(r)\right\}rR(\varepsilon,r)=\varepsilon\, rR(\varepsilon,r)$$

para a pseudofunção de onda. Esta é uma equação diferencial de segunda ordem. Uma vez fixado ε, sua solução é univocamente determinada pelo valor da função de onda $R(\varepsilon,r)$ e sua derivada $R'(\varepsilon,r)$ em qualquer ponto r_0. Estas duas condições podem ser igualmente realizadas se especificarmos o valor da derivada logarítmica radial da função de onda em r_0

$$\cot\eta_\ell(\varepsilon)\propto\left[\frac{d}{dr}\ln R^\ell(\varepsilon,r)\right]_{r_0}=\frac{1}{R^\ell(\varepsilon,r_0)}\left[\frac{dR^\ell(\varepsilon,r)}{dr}\right]_{r_0}$$

junto com uma condição de normalização. Isto pode ser feito para qualquer valor de ℓ. Portanto, se o potencial total e o pseudopotencial forem os mesmos fora do raio de corte raio r_C, então estas funções de onda são proporcionais entre si se as derivadas logarítmicas correspondentes são as mesmas, ou seja

$$\frac{1}{R^\ell_{AE}(\varepsilon,r_C)}\left[\frac{dR^\ell_{AE}(\varepsilon,r)}{dr}\right]_{r_C}=\frac{1}{R^\ell_{PS}(\varepsilon,r_C)}\left[\frac{dR^\ell_{PS}(\varepsilon,r)}{dr}\right]_{r_C}$$

All Electron ← R^ℓ_{AE} ; R^ℓ_{PS} → *Pseudopotencial*

Lucy V.C. Assali

A proporcionalidade entre si das funções de onda fora do raio r_C se torna uma igualdade apenas quando é requerido que a pseudofunção de onda preserve sua norma dentro do raio de corte

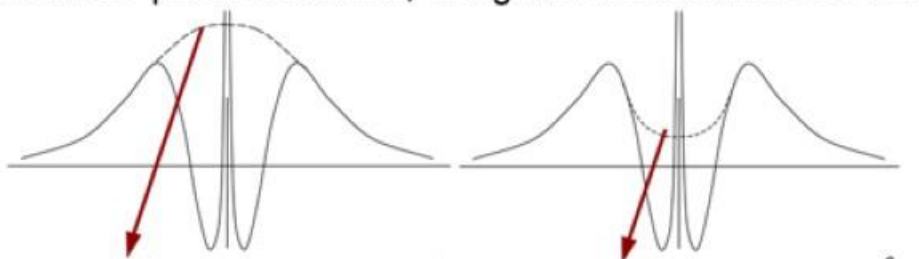
$$\int_0^{r_C} r^2 \left[R^\ell_{PS}(\varepsilon, r\right]^2 dr = \int_0^{r_C} r^2 \left[R^\ell_{AE}(\varepsilon, r\right]^2 dr$$

Estes são chamados de pseudopotenciais de norma conservada [Hamann1979]. Considerando a regra de soma de Friedel

$$-\frac{1}{2}\left\{\left[rR^\ell(\varepsilon, r)\right]^2 \frac{d}{d\varepsilon}\frac{d}{dr}\ln R^\ell(\varepsilon, r)\right\}_{r_C} = \int_0^{r_C} r^2 \left[R^\ell(\varepsilon, r)\right]^2 dr$$

a conservação da norma impõe, em primeira ordem nos autovalores, que a derivada logarítmica das funções de onda total e das pseudofunções de onda variam da mesma forma. Ou seja, uma pequena mudança nos autovalores devido à uma alteração no potencial externo produz uma mudança de segunda ordem na derivada logarítmica.

Orbital $3s$ perto do núcleo, ortogonal aos estados $1s$ e $2s$



pseudofunção suave $\tilde{\varphi}$ definida pelas equações OPW

pseudofunção suave φ^ℓ_{PS} de norma conservada

A condição de normalização, que por construção é válida apenas para o valor de ε usado para obter as funções de onda, se torna aproximadamente válida em uma faixa de autovalores ao redor de ε. Por isso, pseudopotenciais derivados de cálculos atômicos podem ser utilizados em outros ambientes, o que garante uma alta transferibilidade ao pseudopotencial. Quando um átomo faz parte de uma molécula ou de um cristal, seus elétrons sofrem influência dos outros átomos. Isso implica que os autovalores eletrônicos são deslocados de seus valores atômicos, mas a propriedade de transferibilidade garante que as funções de onda total e as pseudofunções de onda ainda coincidam fora do raio de corte. Por isso, a restrição de conservação da norma garante que o pseudopotencial é útil, pelo menos em ambientes tais que os autovalores não sejam significativamente diferentes dos valores usados em sua construção.

Apesar da conservação da norma ser importante para que o pseudopotencial tenha alta transferibilidade, esta restrição o torna "duro" (*hard*), de tal forma que são necessárias várias ondas planas para a descrição dos estados eletrônicos. Entretanto, independentemente de se respeitar o critério de transferibilidade, embutido na regra de soma de Friedel, não é estritamente necessário que a norma da função de onda total e da pseudofunção de onda coincidam. Assim, esforços para se reduzir a quantidade de ondas planas foram feitos na direção de se abrandar a condição de conservação da norma através da generalizção da regra de soma. Isso foi feito em 1990 por Vanderbilt, dando origem aos pseudopotenciais *ultrasoft* (ultrasuaves).

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: ondas planas (PW) – pseudopotencial (PS)

Existem dois critérios que determinam a qualidade de um pseudopotencial: suavidade (*softness*) e transferibilidade (*transferability*). O primeiro critério diz respeito à quantidade de ondas planas na sua base, ou seja, um pseudopotencial que precisa de poucas ondas planas para descrevê-lo é denominado de *soft*. A transferabilidade significa que apesar do pseudopotencial ter sido contruído em um estado atômico, ele pode ser usado em ambientes químicos diferentes como, por exemplo, na descrição de uma molécula ou um sólido.

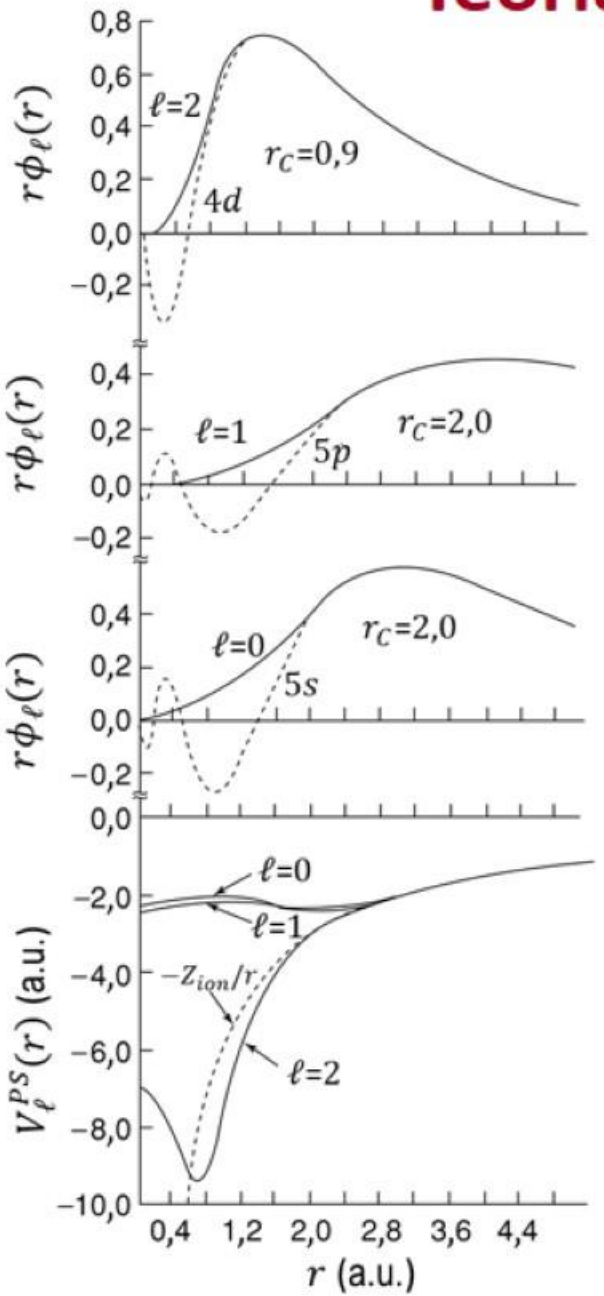
Resumindo:

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

1. Os autovalores do pseudo-hamiltoniano coincidem com os do hamiltoniano real para a configuração eletrônica escolhida para o átomo;
2. A pseudofunção de onda (PS) não tem nós e é idêntica à função de onda radial de todos os elétrons (AE) para $r > r_C$, onde r_C é o raio de corte adequadamente escolhido;
3. A norma das funções real e pseudo, dentro da região pseudizada ($r < r_C$) é a mesma;
4. A integral da densidade de carga das funções de onda AE e PS devem ser iguais para $r > r_C$;
5. As derivadas logarítmicas das funções de onda AE e PS devem coincidir para $r \geq r_C$.

Teoria do Funcional da Densidade

Pseudopotencial (PS)



Pseudopotenciais e pseudofunções de norma conservada para o Mo.
D.R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, Phys. Rev. Lett. (1979), 43, 1494.

Teoria do Funcional da Densidade

Geração de pseudopotenciais

O procedimento geral para a obtenção de um pseudopotencial começa com a resolução da equação radial de Schrödinger AE para uma configuração atômica escolhida, ou configuração referência:

$$\left\{-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}+V[\rho(r)]\right\} rR_{AE}^{n\ell}(r)=\varepsilon_{n\ell}\, rR_{AE}^{n\ell}(r)$$

densidade eletrônica dos estados ocupados

carga nuclear

$$-\frac{Z}{r}+\int\frac{\rho(r')}{|r-r'|}\,dr'+V_{xc}\,[\rho(r)]$$

A construção da pseudofunção (para qualquer das prescrições) é usada para inverter a equação de Schrödinger radial para o pseudopotencial blindado (a inversão sempre é possível uma vez que que a pseudofunção não tem nós):

$$V_{PS}^{\ell(b)}=\varepsilon_\ell-\frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}+\frac{1}{2\,r\,R_{PS}^{\ell}(r)}\frac{d^2}{dr^2}\left[rR_{PS}^{\ell}(r)\right]$$

$\Rightarrow$ o índice n foi descartado para indicar que a pseudização é feita para o estado de valência mais baixo de cada momento angular ℓ, enquanto os estados de caroço desaparecem da descrição, só entrando no processo de geração através do potencial autoconsistente $V[\rho(r)]$. Os estados de valência mais altos, com o mesmo momento angular, corresponde a estados excitados do pseudopotencial.

Teoria do Funcional da Densidade

Geração de pseudopotenciais de norma conservada

O pseudopotencial é finalmente obtido subtraindo (desblindando) os potenciais de Hartree e de exchange-correlação calculados apenas para os elétrons de valência (com as pseudo-funções de valência):

$$V_{PS}^{\ell} = V_{PS}^{\ell(b)} - \int \frac{\rho_v(r')}{|r-r'|}\, dr' + V_{xc}\left[\rho_v(r)\right] \Rightarrow \rho_v(r) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \left| r R_{PS}^{\ell}(r) \right|^2$$

$\ell_{max} \Longrightarrow$ momento angular mais alto presente no átomo isolado na configuração de referência.

⇒ note que apenas uma função de pseudo-onda por componente de momento angular entra na densidade de pseudo-valência. Um ponto muito importante, que às vezes não é levado em consideração, é que o funcional de exchange-correlação usado na DFT AE para construir o pseudopotencial deve ser o mesmo que no cálculo almejado.

Energia de corte (E_{cut})

$E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow$ energia em Rydberg: $E = k^2 \Rightarrow$ Energia de corte 90 Ry $\Rightarrow k = \sqrt{E} \approx 9{,}5 \Rightarrow$ funções de onda com $|k|$ até 9,5

$E = \dfrac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow$ energia em Hartree: $E = \dfrac{k^2}{2} \Rightarrow$ Energia de corte 45 Ha $\Rightarrow k = \sqrt{2E} \approx 9{,}5 \Rightarrow$ funções de onda com $|k|$ até 9,5

$$k = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

densidade : em geral $4E_{cut}$

Lucy V. C. Assali

Histórico

• Hamann, Schlüter e Chiang (HSC) (1979) desenvolveram PS de *norma conservada*: *i*) os autovalores das pseudofunções de onda devem coincidir com os das funções AE para uma dada configuração eletrônica do átomo; *ii*) a carga contida dentro da região delimitada pelo raio de corte, para o pseudopotencial e para a função de onda, para todos os elétrons, deve ser a mesma ⇒ a integral da carga dentro de r_c, calculada a partir do pseudopotencial, deve ser igual à carga real total nesta região.

• Após os desenvolvimentos dos PS de HSC, outros autores - Kerker (1980), Rappe *et al.* (1990), Troullier e Martins (1991) e Lin et al (1993) - propuseram, a partir de cálculos de primeiros princípios, novas formas de geração de pseudopotenciais de norma conservada.

• Vanderbilt (1990) o PS *ultrasoft* (US-PP). Ao invés de representar a função de onda de valência de forma completa por ondas planas, que para alguns casos exige um número muito grande delas, apenas uma pequena porção é calculada. Isto permite reduzir substancialmente a energia de corte do cálculo e, conseqüentemente, o número de ondas planas utilizadas. Algumas consequências desta aproximação são: *i*) no cálculo da densidade eletrônica é necessário adicionar a parte perdida na aproximação; *ii*) os autoestados não são mais ortonormais, sendo necessário introduzir uma matriz de superposição na equação de autovalores; *iii*) a parte não local do pseudopotencial se torna dependente da densidade. Apesar destas consequências, os pseudopotenciais *ultrasoft* permitem obter resultados acurados além de permitir cálculos mais rápidos.

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: método PAW (Projector Augmented-wave)

O alicerce do método PAW, desenvolvido por P.B. Blöchl em 1994, está em uma transformação que mapeia as verdadeiras funções de onda, com sua completa estrutura nodal, em funções de onda auxiliares, numericamente convenientes. Almeja-se encontrar funções de onda auxiliares suaves, que apresentam uma expansão em ondas planas rapidamente convergente. Com essa transformação, pode-se expandir as funções de onda auxiliares em um conjunto base conveniente que, após terem sido reconstruídas nas funções de onda verdadeiras, permitem avaliar todas as propriedades físicas requeridas.

Essa transformação leva, conceitualmente, o mundo dos pseudopotenciais para o dos métodos de ondas aumentadas, que lidam com as funções de onda completas. As funções de onda auxiliares, que são simplesmente partes de ondas planas das funções de onda completas, se traduzem nas funções de onda da abordagem do pseudopotencial. No método PAW, as funções de onda auxiliares são usadas para construir as funções de onda verdadeiras e o funcional energia total é avaliado a partir desta última. Assim, o método PAW representa um elo entre os métodos de ondas aumentadas e de pseudopotenciais, o qual pode ser derivado como uma aproximação bem definida do método PAW.

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: método PAW (Projector Augmented-wave)

O estado fundamental eletrônico é determinado pela minimização do funcional energia total $E[\rho]$ da DFT com a restrição de ortogonalidade das funções de onda de uma partícula, ou seja, as funções de onda no estado fundamental são obtidas pela condição de extremo para o funcional

$$F[\Psi_n] = E[\Psi_n] - \sum_{n,m} \left[\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle - \delta_{n,m}\right] \Lambda_{n,m}$$

com respeito às funções de onda. Depois de efetuar uma transformação unitária que diagonaliza a matriz dos multiplicadores de Lagrange encontramos as equações de KS:

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = |\Psi_m\rangle\, \varepsilon_n,$$

onde $\hat{H} = -\dfrac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{ef}(\vec{r})$ é o operador hermitiano efetivo de partícula única.

Vamos, agora, expressar o funcional F com respeito às funções de onda auxiliares

$$F[\mathcal{T}\tilde{\Psi}_n] = E[\mathcal{T}\tilde{\Psi}_n] - \sum_{n,m} \left[\langle \tilde{\Psi}_n | \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} | \tilde{\Psi}_m \rangle - \delta_{n,m}\right] \Lambda_{n,m},$$

onde o princípio variacional com respeito às funções de onda auxiliares leva à uma equação do tipo Schrödinger:

$$\mathcal{T}^\dagger \hat{H} \mathcal{T} |\tilde{\Psi}_n\rangle = \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} |\tilde{\Psi}_n\rangle\, \varepsilon_n.$$

Neste caso, o operador hamiltoniano tem a forma $\mathcal{T}^\dagger \hat{H} \mathcal{T}$, aparece um operador de superposição $\mathcal{T}^\dagger \mathcal{T}$ e as funções de onda auxiliares resultantes são suaves.

Lucy V. C. Assali

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: método PAW (Projector Augmented-wave)

Agora, é necessário definir uma forma para o operador de transformação $\mathcal{T}$, que precisa modificar a função de onda auxiliar suave em cada região atômica, para que a função de onda resultante tenha a estrutura nodal correta. Assim, a tranformação deve diferir da identidade por uma soma de contribuições locais, centradas nos sítios atômicos R, tal que

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R \mathcal{T}_R.$$

Para cada átomo, os termos $\mathcal{T}_R$ locais adicionam a diferença entre as funções verdadeira e auxiliar, agindo somente dentro de alguma região aumentada, ao redor de um átomo. Isto implica que a função de onda verdadeira e a sua função de onda auxiliar parceira coincidem fora desta região. Os termos locais $\mathcal{T}_R$ são definidos para cada região aumentada, individualmente, em termos das soluções $|\varphi_i\rangle$ da equação de Schrödinger radial para o átomo isolado. O conjunto de ondas parciais $|\varphi_i\rangle$ incluem somente estados de valência que são ortogonais às funções de onda dos estados de caroço do átomo. Para cada uma das funções de onda parcial, escolhemos uma função de onda parcial auxiliar $|\tilde{\varphi}_i\rangle$ e a identidade

$$|\varphi_i\rangle \;=\; (1+\mathcal{T}_R)|\tilde{\varphi}_i\rangle\,,\ \text{para}\ \ i\in R,\ \text{com}\ \ \mathcal{T}_R|\tilde{\varphi}_i\rangle = |\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle,$$

define a contribuição local $\mathcal{T}_R$ para o operador transformação, $i \in R$ indica aquelas ondas parciais que pertencem ao sítio R e o índice i refere-se ao índice do sítio atômico R, aos índices de momento angular (ℓ, m) e à um índice adicional para rotular diferentes ondas parciais com mesmos números quânticos de momento angular no mesmo sítio.

Lucy V.C. Assali

Com estas definições, pode-se construir uma expressão fechada para o operador transformação $\mathcal{T}$. Dentro da região aumentada, cada função de onda auxiliar pode ser expandida nas funções de onda auxiliares parciais:

$$|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\tilde{\varphi}_i\rangle c_i$$

e as funções de onda verdadeiras correspondentes são da forma

$$|\Psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i |\varphi_i\rangle c_i$$

com coeficientes c_i idênticos nas duas expansões. Assim, podemos expressar a função de onda verdadeira como

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle - \sum_i |\tilde{\varphi}_i\rangle c_i + \sum_i |\varphi_i\rangle c_i$$

em que os coeficientes da expansão das ondas parciais ainda devem ser determinados.

Como a transformação $\mathcal{T}$ deve ser linear, os coeficientes c_i devem ser funcionais lineares das funções de onda auxiliares. Portanto, os coeficientes são produtos escalares

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle$$

que definem as funções projetoras $\langle \tilde{p}_i|$. Existe exatamente uma função projetora para cada onda auxiliar parcial. As funções projetoras são localizadas na região aumentada, apesar de, em princípio, funções projetoras mais estendidas possam ser escolhidas. Qualquer função de onda auxilar $|\tilde{\Psi}\rangle$ pode ser expandida localmente em funções de onda auxiliares parciais $|\tilde{\varphi}_i\rangle$ se

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\varphi}_j \rangle = \delta_{i,j}, \text{ para } \; i, j \in R.$$

Assim, podemos aplicar $\mathcal{T}_R$ em qualquer função de onda auxiliar:

$$\mathcal{T}_R|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i \mathcal{T}_R|\tilde{\varphi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i \left(|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle\right)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle,$$

e o operador transformação é

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i \Big(|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle\Big)\langle\tilde{p}_i|$$

onde a soma é sobre todas as ondas parciais de todos os átomos. A verdadeira função de onda pode ser expressa por

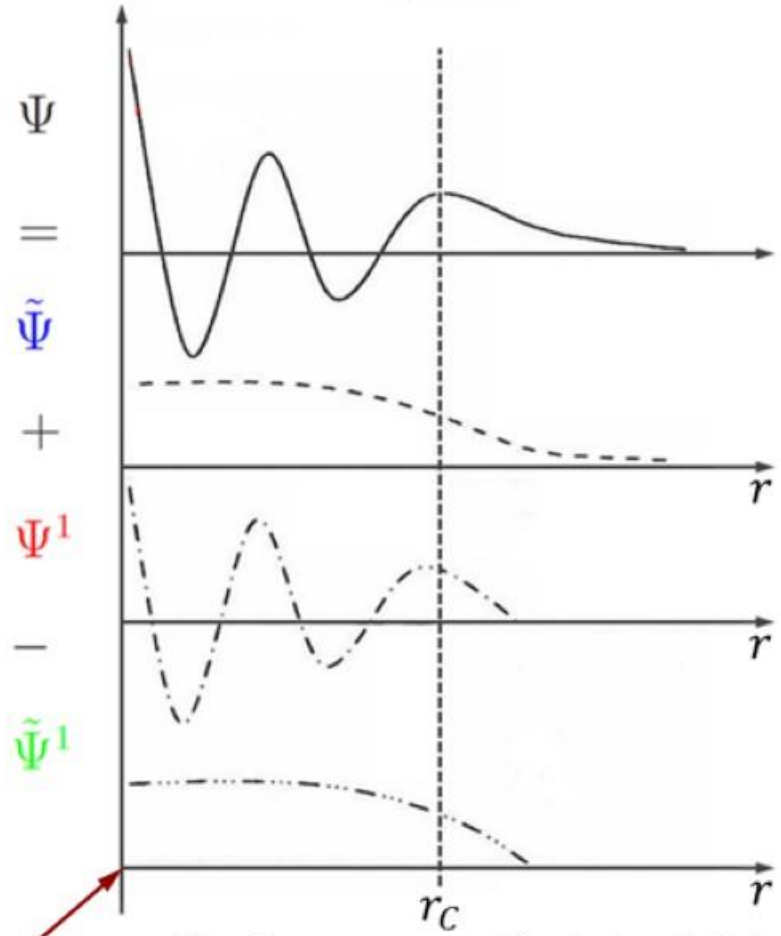
$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i \Big(|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle\Big)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_R \Big(|\Psi_R^1\rangle - |\tilde{\Psi}_R^1\rangle\Big)$$

com

$$\begin{aligned} |\Psi_R^1\rangle &= \sum_i |\varphi_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle, \\ |\tilde{\Psi}_R^1\rangle &= \sum_i |\tilde{\varphi}_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\Psi}\rangle. \end{aligned}$$

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: método PAW (Projector Augmented-wave)



A principal ideia do método PAW é escrever a função de onda total de valência Ψ como uma combinação de três funções:

$$\Psi = \tilde{\Psi} + \Psi^1 - \tilde{\Psi}^1.$$

- $\tilde{\Psi}$ (linha tracejada): suave em toda a região e exata na região intersticial, ou seja, fora da região de caroço ou região aumentada ($r < r_C$);
- Ψ^1 (linha traço-ponto): exata na região aumentada ($r < r_C$), incorporando toda estrutura nodal da função exata, e suave, tendendo a zero, na região intersticial;
- $\tilde{\Psi}^1$ (linha traço-três pontos): suave em toda região, sendo idêntica à Ψ^1 na região intersticial e à $\tilde{\Psi}$ na região aumentada.

Lucy V. C. Assali

Teoria do Funcional da Densidade

Métodos para resolver as equações de KS: método PAW (Projector Augmented-wave)

Os estados de caroço $|\phi_c\rangle$ são decompostos de uma maneira similar aos de valência. Eles possuem três contribuições: uma pseudofunção de onda de caroço $|\phi_c\rangle$, idêntica aos estados verdadeiros fora da região aumentada e uma continuação suave dentro; uma onda parcial AE $|\phi_c\rangle$ que é idêntica aos estados de caroço AE $|\phi^c\rangle$ e é expressa como funções radiais multiplicadas por harmônicos esféricos; e uma pseudo-onda parcial de caroço, que é idêntica aos pseudoestados de caroço $|\tilde{\phi}^c\rangle$, mas representadas também como funções radiais multiplicadas por harmônicos esféricos. Dessa forma, os estados de caroço são expressos na forma

$$|\phi^c\rangle = |\tilde{\phi}^c\rangle + |\phi^c\rangle - |\tilde{\phi}^c\rangle.$$

Ao contrário dos estados de valência, não são necessárias funções projetoras para os estados de caroço. além disso, os estados de caroço são importados do átomo isolado.

Portanto, no método PAW também se tem uma divisão do espaço, assim como no LAPW, e a função de onda AE é decomposta em termos de uma pseudo-função de onda suave mais uma contribuição localizada. A função de onda AE (verdadeira) e a pseudofunção de onda são relacionadas por uma transformação linear. Até o presente, o método PAW parece ser um dos métodos mais poderosos para os cálculos de estrutura eletrônica de cristais, pois combina a eficiência dos pseudopotenciais com a precisão dos métodos baseados no APW. O método PAW é uma abordagem geral, possuindo o APW como um caso particular e o método de pseudopotenciais como uma aproximação bem definida.