Cálculo numérico das forças

As forças sobre os átomos podem ser calculadas usando o método das diferenças finitas, como por exemplo, o método das diferenças finitas centradas. Este procedimento pode ser derivado expandindo a energia em série de Taylor:

$$E(\boldsymbol{r}+\delta\boldsymbol{r}) = E(\boldsymbol{r}) + \nabla E(\boldsymbol{r})\delta\boldsymbol{r} + \nabla^2 E(\boldsymbol{r})(\delta\boldsymbol{r}) + O((\delta\boldsymbol{r})^3) \tag{1}$$

$$E(\boldsymbol{r}-\delta\boldsymbol{r}) = E(\boldsymbol{r}) - \nabla E(\boldsymbol{r})\delta\boldsymbol{r} + \nabla^2 E(\boldsymbol{r})(\delta\boldsymbol{r}) + O((\delta\boldsymbol{r})^3) \tag{2}$$

Subtraindo (2) de (1), obtemos

$$E(\boldsymbol{r}+\delta\boldsymbol{r}) - E(\boldsymbol{r}-\delta\boldsymbol{r}) = 2\nabla E(\boldsymbol{r})\delta\boldsymbol{r} + O((\delta\boldsymbol{r})^3) \tag{3}$$

$$\nabla E(\boldsymbol{r}) \cong \frac{E(\boldsymbol{r}+\delta\boldsymbol{r}) - E(\boldsymbol{r}-\delta\boldsymbol{r})}{2\delta\boldsymbol{r}} \tag{4}$$

Usando $\boldsymbol{F} = -\nabla E(\boldsymbol{r})$ em (4), obtemos uma equação para o cálculo das forças sobre os átomos usando o método das diferenças finitas centradas:

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{r}) \cong -\left(\frac{E(\boldsymbol{r}+\delta\boldsymbol{r}) - E(\boldsymbol{r}-\delta\boldsymbol{r})}{2\delta\boldsymbol{r}}\right) \tag{5}$$

Observe que o erro está na terceira ordem, ou seja, esse método tem precisão até a segunda ordem. No caso particular da força sobre o átomo α em uma dimensão x, podemos escrever

$$F_\alpha = -\left(\frac{E_\alpha(x+\delta x) - E_\alpha(x-\delta x)}{2\delta x}\right). \tag{6}$$