

DFT Relativista (RDFT)

Joseph Panana Vera
Estructura electrónica de sólidos



Facultad de Ciencias Físicas
Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Lima-Perú

22/01/2021

Historia

Efectos relativistas y Mecánica cuántica

DFT (Density functional theory)

DFT relativista

Referencias

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 136, NUMBER 3B

9 NOVEMBER 1964

Inhomogeneous Electron Gas*

P. HOHENBERG†

École Normale Supérieure, Paris, France

AND

W. KOHN‡

*École Normale Supérieure, Paris, France and Faculté des Sciences, Orsay, France
and*

University of California at San Diego, La Jolla, California

(Received 18 June 1964)

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 140, NUMBER 4A

15 NOVEMBER 1965

Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*

W. KOHN AND L. J. SHAM

University of California, San Diego, La Jolla, California

(Received 21 June 1965)

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 7, NUMBER 5

1 MARCH 1973

Inhomogeneous Electron Gas*

A. K. Rajagopal and J. Callaway

*Department of Physics and Astronomy, Louisiana State University,
Baton Rouge, Louisiana 70803*

(Received 17 May 1972)

Inhomogeneous Relativistic Electron
Gas

[A. K. Rajagopal](#)

J. Phys. C: Solid State Phys. 11, L943

J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 12, 1979. Printed in Great Britain. © 1979

A relativistic density functional formalism†

A H MacDonald‡ S H Vosko

Department of Physics, University of Toronto, Toronto, Canada M5S 1A7

Received 21 September 1978, in final form 6 December 1978

Efectos relativistas y Mecánica cuántica

Para un electrón en un potencial tipo coulombiano $V(r)$

$$H\Psi_{el}(r) = E\Psi_{el}(r) \quad (1)$$

Ecuación de Schrodinger

$$H = \frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \quad (2)$$

Ecuación de Dirac

$$H = \alpha \cdot \mathbf{p} + \beta c^2 + V(r) \quad (3)$$

Hamiltoniano

$$H^R = H^{NR} - \frac{p^4}{8m^3c^2} + \frac{1}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} S \cdot L + \frac{\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla^2 V(r) \quad (4)$$

DFT (Density functional theory)

1964: Hohenberg y Kohn formulan dos teoremas fundamentales.

Teorema 1:

"Dado un sistema mecánico-cuántico estacionario, cualquier observable (incluida la energía) puede ser calculado (en principio exactamente) conociendo solamente la densidad del estado fundamental".

$$A = F[n_{gs}(\vec{r})] \quad (5)$$

Teorema 2:

"La densidad del estado fundamental puede ser calculada, en principio exactamente, usando un método variacional que involucre solamente a la densidad".

$$F[n] \Rightarrow \frac{\delta F[n]}{\delta n} = 0 \Rightarrow n_{gs}(\vec{r}) \quad (6)$$

DFT (Density functional theory) (cont.)

1965: Kohn y Sham implementan un esquema práctico.

1. La energía

$$E[n] = T_e[n] + V_{\text{ext}}[n] + U_{ee}[n] \quad (7)$$

2. Restricción: el número de partículas se conserva

$$N = \int n(\vec{r}) d^3(\vec{r}) \quad (8)$$

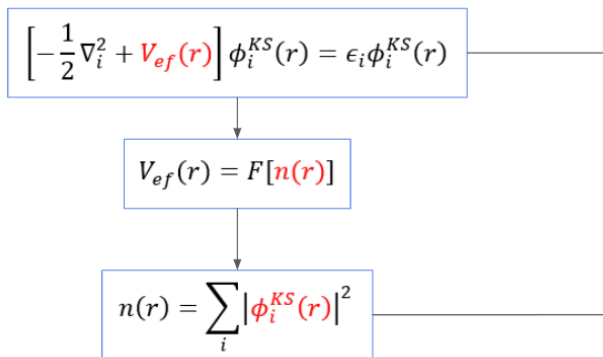
3. Minimizar la energía con la restricción del número de partículas constante

$$\delta \left\{ E[n] - \mu \left[\int n[\vec{r}] d^3(\vec{r}) - N \right] \right\} = 0 \quad (9)$$

4. Solución: Ecuación de Kohn-Sham

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{\text{ef}}(\vec{r}) \right] \phi_i^{\text{KS}}(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(\vec{r}) \quad (10)$$

DFT (Density functional theory) (cont.)



Si bien todavía es posible tratar los efectos relativistas en sistemas más pequeños en términos de métodos tradicionales, el tratamiento de sistemas más grandes con componentes más pesados requerirá una extensión relativista de DFT (RDFT).

El marco apropiado para esta generalización lo proporciona la electrodinámica cuántica (QED), como el enfoque más fundamental para el problema relativista de muchos electrones.

1973: Formulada por Rajagopal y Callaway

Teorema: Relativista de Hohenberg-Kohn

"La energía del estado fundamental es una única funcional de la cuadridentidad de corriente del estado fundamental".

$$E_0[j^\mu] = F[j^\mu] + \int j^\mu(r) V_\mu(r) d^3r \quad (11)$$

Un sistema de N electrones interactuantes en un cuadro potencial externo $V_{\text{ext}}^{\mu}(r)$

$$j^{\mu}(r) \Longleftrightarrow V_{\text{ext}}^{\mu}(r) \quad (12)$$

Donde:

$$j^{\mu}(r) = \left(n(r), \frac{j(r)}{c} \right) \quad (13)$$

$$V_{\text{ext}}^{\mu}(r) = (V_{\text{ext}}(r), A_{\text{ext}}(r)) \quad (14)$$

Si tomamos en cuenta la demostración del teorema a detalle, se puede formular la ecuación variacional básica de RDFT

$$\frac{\delta}{\delta j^\nu(r)} \left\{ E[j] - \mu \int j^0(r) d^3r \right\} = 0 \quad (15)$$

1978: Rajagopal extiende la ecuación de Kohn-Sham.

1979: MacDonald y Vosko extienden la ecuación de Kohn-Sham, independientemente de Rajagopal.

Ecuaciones relativistas de Kohn-Sham

La energía del estado fundamental

$$E_0[j^\mu] = T_s[j^\mu] + E_{\text{ext}}[j^\mu] + E_H[j^\mu] + E_{\text{xc}}[j^\mu] \quad (16)$$

Minimizando E_0

$$\{-i c \alpha \cdot \nabla + \beta c^2 + \alpha_\mu v_s^\mu(r)\} \phi_k(r) = \epsilon_k \phi_k(r) \quad (17)$$

Con potenciales efectivos

$$v_s^\mu(r) = V_{\text{ext}}^\mu(r) + v_H^\mu(r) + v_{\text{xc}}^\mu(r) \quad (18)$$

Donde:

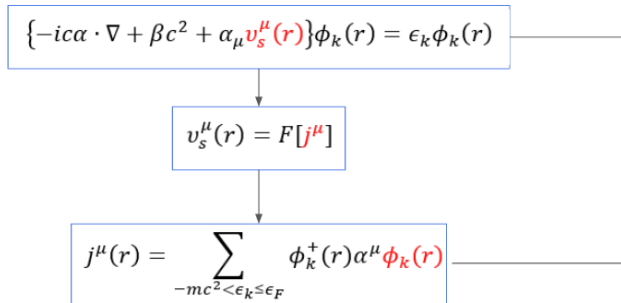
$$v_H^\mu(r) = \int \frac{j^\mu(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (19)$$

$$v_{\text{xc}}^\mu(r) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[j]}{\delta j_\mu(r)} \quad (20)$$

y la cuatri corriente

$$j^\mu(r) = \sum_{-mc^2 < \epsilon_k \leq \epsilon_F} \phi_k^+(r, t) \alpha^\mu \phi_k(r, t) \quad (21)$$

DFT relativista (cont.)



1. Almoukhalalati, A., Knecht, S., Jensen, H., Dyall, K. and Saue, T. (2016). Electron correlation within the relativistic no-pair approximation. *J. Chem. Phys.* 145, 1-15.
2. Engel, E. and Gross, E. (1996). *Density functional theory II*, Berlin: Springer.
3. Engel, E. and Dreizler, R. *Relativistic density functional theory*.
4. Gill, P. *Density functional theory (DFT), Hartree-Fock (HF), and the self-consistent field*. University of Cambridge, UK.
5. Paquier, J., Giner, E. and Toulouse, J. (2020). Relativistic short-range exchange energy functionals beyond the local-density approximation.
6. Saue, T. and Helgaker, T. (2001). Four-Component Relativistic Kohn-Sham Theory. *J. Comput. Chem.* 23, 814-823.