

EXTENSÕES DA DFT

1. DFT RELATIVÍSTICA (RDFT)

- APLICAÇÃO: SISTEMAS CONTENDO ÁTOMOS PESADOS
- É POSSÍVEL MOSTRAR, DE FORMA ANALÓGICA AO CASO NÃO-RELATIVÍSTICO, QUE A ENERGIA É UM FUNCIONAL DA DENSIDADE DE CORRENTE ELETRÔNICA, $J^\mu(\vec{r}^D)$

$$J^\mu(\vec{r}^D) = \begin{pmatrix} J_x(\vec{r}^D) \\ J_y(\vec{r}^D) \\ J_z(\vec{r}^D) \\ \rho(\vec{r}^D) \end{pmatrix}$$

$c =$ VELOCIDADE DA LUZ NO VÁCUO

$$E = E[J^\mu(\vec{r}^D)]$$

- PORÉM, VAMOS ANALISAR UMA VERSÃO DA RDFT SEM CAMPOS MAGNÉTICOS EXTERNOS. NESTE CASO:

$$E = E[\rho(\vec{r}^D)] = \int v^{ext}(\vec{r}^D) \rho(\vec{r}^D) d\vec{r}^D + T[\rho(\vec{r}^D)] + E_{ee}[\rho(\vec{r}^D)]$$

ALÉM DISTO

$$\int \rho(\vec{r}^D) d\vec{r}^D = N$$

↑
ENERGIA CINETICA RELATIVÍSTICA + OUTROS TERMOS

↑
ENERGIA ELETRON-ELÉTRON

ENTÃO:

$$(c\vec{\alpha} \cdot \hat{p} + \beta mc^2 + v^{efot}(\vec{r}^D)) \psi_i(\vec{r}^D) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}^D)$$

$$\tilde{\beta} = \begin{pmatrix} I_2 & 0 \\ 0 & -I_2 \end{pmatrix}$$

$\hat{p} \Rightarrow$ OPERADOR DE MOMENTO
 $m \Rightarrow$ MASSA DE REPOUSO DO ELÉTRON

$$\tilde{\alpha}_x = \begin{pmatrix} 0 & \tilde{\sigma}_x \\ \tilde{\sigma}_x & 0 \end{pmatrix}$$

$\tilde{\alpha}$ E $\tilde{\beta} \Rightarrow$ MATRIZES 4x4

$$\tilde{\alpha}_y = \begin{pmatrix} 0 & \tilde{\sigma}_y \\ \tilde{\sigma}_y & 0 \end{pmatrix}$$

$$v^{efot}(\vec{r}^D) = v^{ext}(\vec{r}^D) + \int \frac{\rho(\vec{r}^{D'})}{|\vec{r}^D - \vec{r}^{D'}|} d\vec{r}^{D'} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r}^D)]}{\delta \rho(\vec{r}^D)}$$

$$\tilde{\alpha}_z = \begin{pmatrix} 0 & \tilde{\sigma}_z \\ \tilde{\sigma}_z & 0 \end{pmatrix}$$

$\tilde{\sigma}_x, \tilde{\sigma}_y, \tilde{\sigma}_z \Rightarrow$ MATRIZES 2x2 DE PAULI

ALÉM DISTO, COM O SISTEMA DE ELÉTRONS NÃO-INTERAGENTES

$$\rho(\vec{r}^0) = \sum_{i=1}^N \psi_i^{\dagger}(\vec{r}^0) \psi_i(\vec{r}^0)$$

← DEMONSTRAR

$$\psi_i(\vec{r}^0) = \begin{pmatrix} \psi_i^1(\vec{r}^0) \\ \psi_i^2(\vec{r}^0) \\ \psi_i^3(\vec{r}^0) \\ \psi_i^4(\vec{r}^0) \end{pmatrix}$$

SPIN-ORBITAIS DE QUATRO COMPONENTES

$E_{XC}[\rho(\vec{r}^0)] \Rightarrow$ OBJETO BASTANTE COMPLICADO
 (CONTRIBUIÇÕES RELATIVÍSTICAS VÃO ALÉM DAS CONTRIBUIÇÕES NÃO-RELATIVÍSTICAS EX: INTERAÇÕES MAGNÉTICAS ENTRE OS ELÉTRONS E O TERMO DE RETARDAÇÃO.)

PORÉM, COSTUMA-SE UTILIZAR FUNCIONAIS DE TROCA-CORRELAÇÃO NÃO-RELATIVÍSTICOS

EX: MOMENTOS DE QUADRUPOLO NUCLEARES (FUNCIONAIS NÃO-RELATIVÍSTICOS NA RDFT)

¹²¹Sb

MOLECULA	MÉTODO	NQM(mbarn)
Sb N	DC-HF	-527,2
	DC-B3LYP	-503,0
	DC-BPW91	-510,0
	DC-CCSD-T	-542,5
Sb P	DC-HF	-427,6
	DC-B3LYP	-513,0
	DC-BPW91	-533,7
	DC-CCSD-T	-543,2

MÉTODO	MÉDIA(mbarn)	DESVIO(mbarn)
DC-HF	-477,4	49,8
DC-B3LYP	-508,0	5,0
DC-BPW91	-521,8	11,8
DC-CCSD-T	-542,8	0,4