

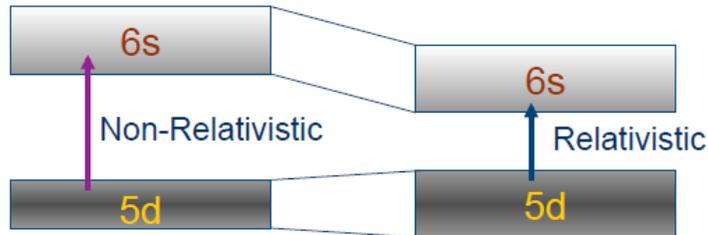
HAMILTONIANO RELATIVISTA

El objetivo de este apunte es meramente tener un breve resumen de cómo tratar átomos pesados en un sistema de muchos electrones.

Es de tipo RESUMEN INFORMATIVO, para que tener una idea básica y recurrir, con la bibliografía correspondiente al detalle de los métodos que hoy se aplican exitosamente a metales de transición, átomos pesados, etc.

Visible Relativistic Effects

- Non-relativistic gold is silver
 - The 5d-6s transition is shifted from the UV to the visible part of the spectrum by relativistic effects



Átomos hidrogenoides

- The exact non-relativistic energy

$$E^{NR} = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

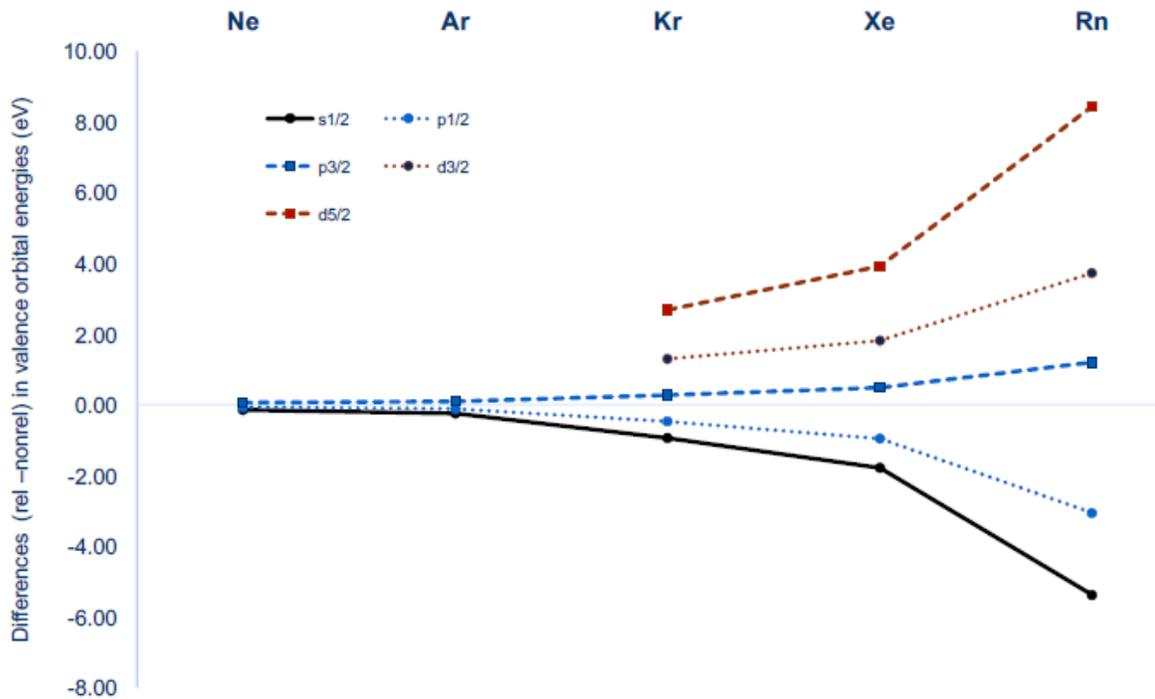
- The exact relativistic energy

$$E = mc^2 / \sqrt{1 + \left[\frac{Z/c}{n - j - \frac{1}{2} + \sqrt{(j + 1/2)^2 - \frac{Z^2}{c^2}}} \right]^2}$$

- Spin-orbit coupling : $j = l \pm s$

Energy depends on orbital and spin variables

Energías orbitales Hartree-Fock



Orbitales Hidrogenoides

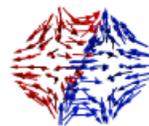
- l and s are not separate quantum numbers for the relativistic atom: p_x , p_y and p_z can not be chosen as eigenfunctions
- Correct eigenfunctions with spin-orbit coupling: p_{j,m_j}

- $p_{\frac{1}{2},\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_x\beta + ip_y\beta - p_z\alpha)$



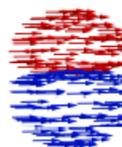
1/3 sigma + 2/3 pi

- $p_{\frac{3}{2},\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_x\beta + ip_y\beta + 2p_z\alpha)$



2/3 sigma + 1/3 pi

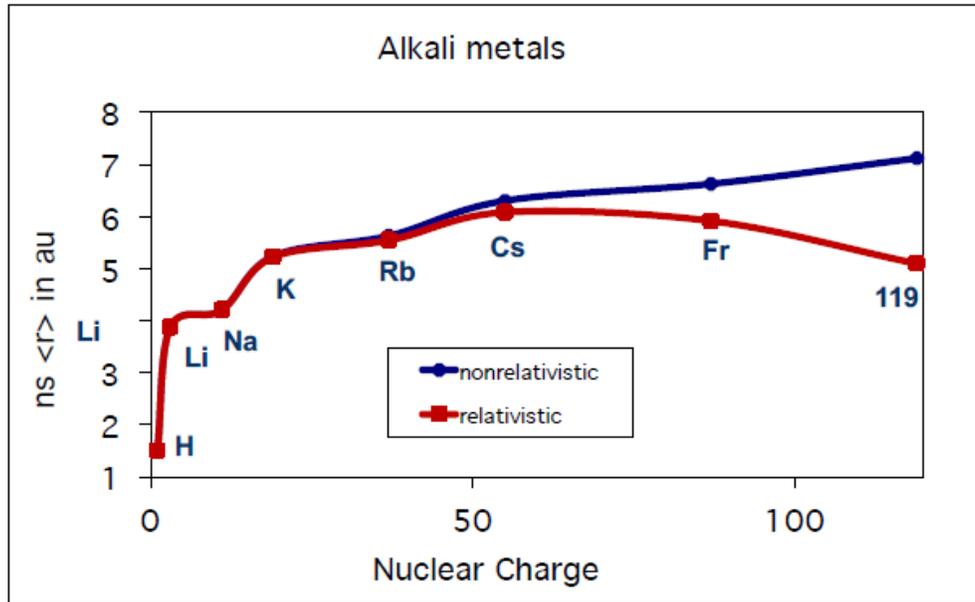
- $p_{\frac{3}{2},\frac{3}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_x\alpha + ip_y\alpha)$



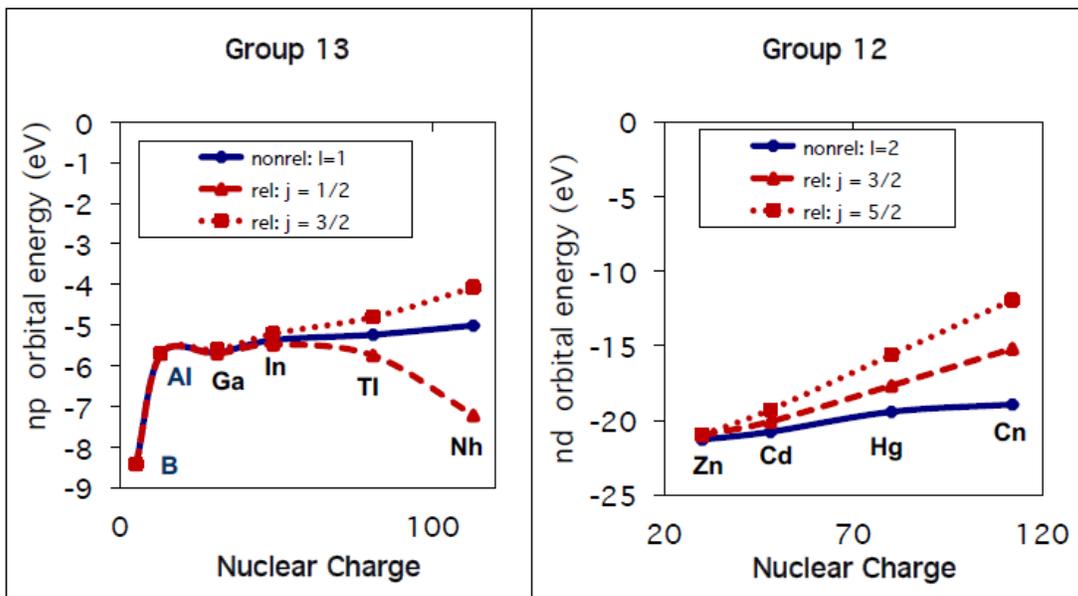
pi

CONTRACCIÓN ORBITAL

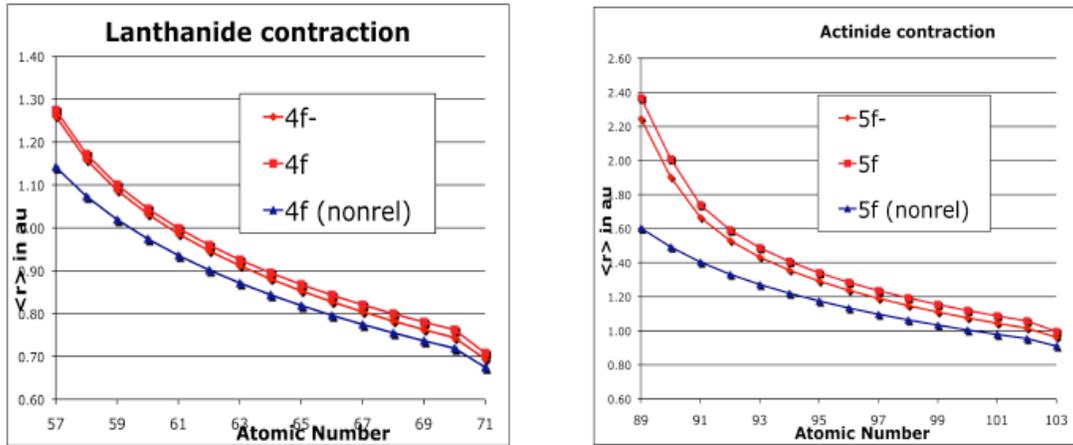
- The valence s-orbital shrinks



Splitting Spin-órbita

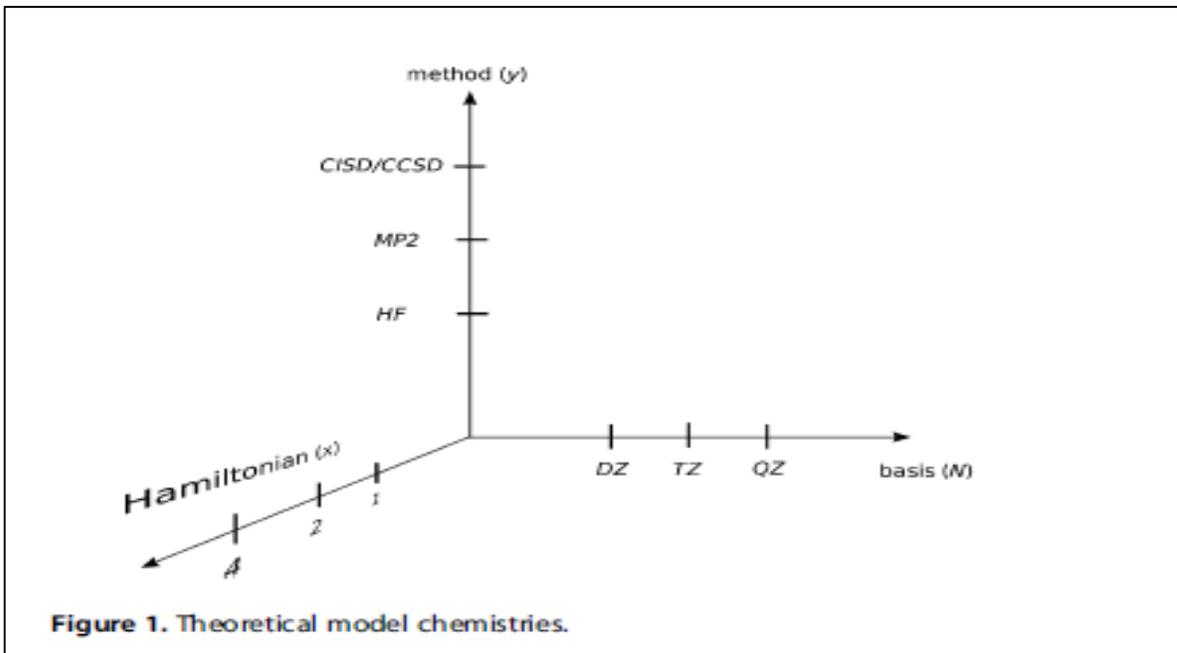


Contracción Ln-An



Hamiltoniano relativista

La Teoría de la Relatividad ha adicionado una nueva dimensión en Física Atómica y Molecular.



La necesidad de estudiar sistemas que contienen cualquier átomo de la Tabla Periódica requiere la inclusión de efectos relativistas. Los mismos son clave en el

caso de átomos pesados, dado que la velocidad de los electrones es comparable a la velocidad de la luz, c , en la vecindad de esos átomos.

Hay que distinguir efectos escalares asociados al incremento de masa de los electrones rápidos, y efectos spin-órbita asociados a la inducción magnética. Estos últimos no pueden describirse correctamente sin la inclusión de los efectos relativistas.

Hamiltoniano electrónico en la aproximación de Born-Oppenheimer

$$H = \sum_i \hat{h}(i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{g}(i, j) + V_{NN},$$

El operador de un electrón ya no es un operador escalar como hemos visto, sino que se describe por medio de una matriz de 4x4 en Hamiltoniano de Dirac-Fock. El incremento en la dimensión de las funciones de un electrón (orbitales) se debe a que incluyen explícitamente el spin y a que por cada partícula (electrón) existe una antipartícula (positrón).

Hamiltoniano en 4 componentes

- Dirac desarrolló el tratamiento para un electrón:
-

Consideremos la expresión de la energía relativista de la partícula libre

$$E^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2$$

Corresponde a las energías

$$E = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2}; \Rightarrow E \in \langle -\infty, -mc^2 \rangle \cup \langle +mc^2, \infty \rangle$$

Son 2 bandas, separadas por un $GAP = 2mc^2$. En *Mecánica Clásica* descartamos la solución de energías negativas, pero eso no se puede hacer en *Mecánica Cuántica*.

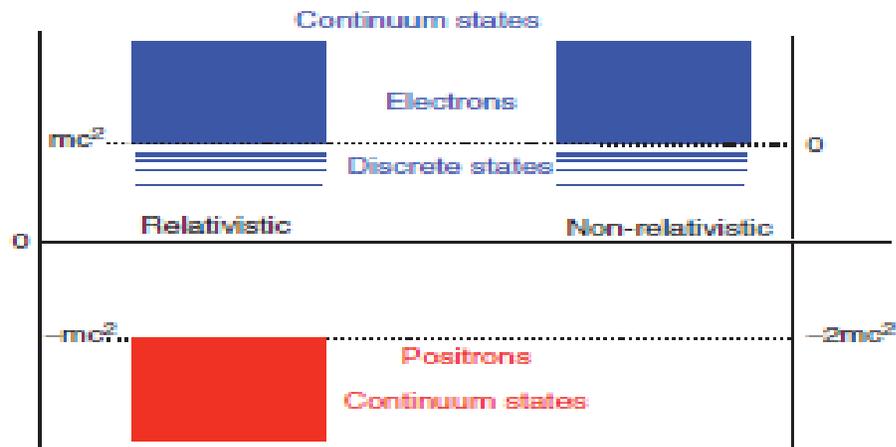
Haciendo un desarrollo de Taylor de la solución positiva de la energía se obtiene su relación con la energía no relativista, $p^2/2m$,

$$E = mc^2 \sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}} = \underbrace{mc^2}_{\text{rest mass}} + \underbrace{\frac{p^2}{2m} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} + \dots}_{\text{kinetic energy}}$$

El primer término es la *masa en reposo* y el segundo es la *energía cinética*. En este último aparecen contribuciones que tienden a ZERO cuando $c \rightarrow \infty$. Dado que la energía es relativa, no hay un origen para medirla, se puede alinear la energía relativista con la no relativista haciendo

$$E^+ = E - mc^2; \text{ ó } E^- = E + mc^2$$

Para las energías positivas (describen electrones) y negativas (describen positrones), respectivamente.



La *cuantización* de la expresión no relativista para la partícula libre se obtiene fácilmente reemplazando las variables de coordenadas y momentos por los operadores cuánticos, y se obtiene la ecuación de Schrödinger para la función de onda que describe a la partícula libre,

$$\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t)$$

Una de las formas de encontrar la expresión relativista es utilizando la Identidad de Dirac:

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{A})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} + i\boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}).$$

donde aparecen las 3 matrices de Pauli en el vector $\boldsymbol{\sigma}$.

Un caso particular de la identidad es

$$(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}})(\boldsymbol{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{p}}) = p^2$$

Interpretando que el spin *está escondido* en p^2 , y que aparece ante la presencia de un campo magnético.

Se puede escribir la expresión relativista para la ecuación de Schrödinger utilizando la identidad de DIRAC y reordenando la expresión

$$E^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2$$

en la forma

$$\left(-\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - p^2\right) \phi_1 = \left[\frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\right] \underbrace{\left[\frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})\right] \phi_1}_{mc\phi_2}$$

$$= (mc)^2 \phi_1.$$

En esta expresión se introduce una segunda función ϕ_2 , con la que se obtienen 2 ecuaciones acopladas.

$$\begin{cases} \left[\frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \right] \phi_1 = mc\phi_2 & (a) \\ \left[\frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \right] \phi_2 = mc\phi_1 & (b) \end{cases}$$

y el 3er paso es combinarlas linealmente

$$\begin{cases} \frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} [\phi_1 + \phi_2] - (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) [\phi_1 - \phi_2] = mc[\phi_1 + \phi_2] & (a+b) \\ -\frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} [\phi_1 - \phi_2] + (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) [\phi_1 + \phi_2] = mc[\phi_1 - \phi_2] & (b-a) \end{cases}$$

A partir de las cuales se definen las componentes *Large* y *Small*

$$\psi^L = [\phi_1 + \phi_2]; \quad \psi^S = [\phi_1 - \phi_2].$$

Y se escribe la forma matricial de las ecuaciones previas:

$$\begin{bmatrix} \frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} & -(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \\ (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) & -\frac{i}{c} \frac{\partial}{\partial t} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{bmatrix} = mc \begin{bmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{bmatrix},$$

Y también la forma convencional de la ecuación de Dirac

$$[\beta mc^2 + c(\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{p})] \psi = i \frac{\partial}{\partial t} \psi; \quad \psi = \begin{bmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{bmatrix}$$

Con

$$\boldsymbol{\alpha} = \begin{bmatrix} \mathbf{O}_2 & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{O}_2 \end{bmatrix}, \quad \beta = \begin{bmatrix} I_2 & \mathbf{O}_2 \\ \mathbf{O}_2 & -I_2 \end{bmatrix}.$$

(\mathbf{O}_2 es la matriz identidad de 2x2)

$$\alpha_x = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_x \\ \sigma_x & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha_y = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_y \\ \sigma_y & 0 \end{pmatrix} \quad \alpha_z = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_z \\ \sigma_z & 0 \end{pmatrix} \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$$

Para los problemas de Molecular y Atómica se introduce el campo electromagnético

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - q\mathbf{A}; \quad E \rightarrow E - q\phi$$

donde aparece la carga q .

La ecuación de Dirac describe tanto a los electrones como a los positrones.

Para estudiar la estructura electrónica en átomos, moléculas y materiales, se considera la aproximación de Born Oppenheimer. El Hamiltoniano de un electrón es el de Dirac, \hat{h}_D

ecuación de un electrón de DIRAC en el campo molecular:

$$\hat{h}_D \psi = E^+ \psi;$$

$$\hat{h}_D \psi = \begin{bmatrix} V_{eN} & c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) & V_{eN} - 2m_e c^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \psi^L \\ \psi^S \end{bmatrix} E; \quad V_{eN}(\mathbf{r}) = \sum_A \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho_A(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d^3\mathbf{r}' ,$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho_A(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = Z_A e$$

Hamiltoniano electrónico

La ecuación de Hartree Fock para 4 componentes se obtiene a partir de la ecuación previa de un electrón de DIRAC. Se llama ecuación de DIRAC FOCK (DHF)

$$\begin{aligned}\psi^S &= R\psi^L; \quad R(E) = (2mc^2 - V + E^+)^{-1} c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \\ &= \frac{1}{2mc} B(E) (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}); \\ B(E) &= \left[1 + \frac{E^+ - V}{2mc^2} \right]^{-1}.\end{aligned}$$

Para valores positivos de E, E^+ , B(E) es del orden de 1 demostrando que la componente *SMALL* es en promedio un factor c más pequeña que la *LARGE*.

Para energías negativas, E^- ,

$$B(E) = \frac{2mc^2}{E^- - V},$$

y por lo tanto de orden c^2 .

Así se relaciona el “tamaño” de las componentes *SMALL* y *LARGE*.

Se cumple

$$\lim_{c \rightarrow \infty} c\psi^S = \frac{1}{2m} (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) \psi^L. \quad \text{para } |E^+ - V| \ll 2mc^2,$$

Que restringe los valores de energía a la rama positiva, para la cual $E^+ \sim O(c^0)$, y el potencial ϕ_{nuc} es no singular.

Los orbitales son **espinores** con una parte radial y otra angular:

$$\begin{pmatrix} \psi^L(\mathbf{r}) \\ \psi^S(\mathbf{r}) \end{pmatrix} = \frac{1}{r} \begin{pmatrix} P_{n\kappa}(r) \xi_{\kappa,m}(\vartheta, \varphi) \\ iQ_{n\kappa}(r) \xi_{-\kappa,m}(\vartheta, \varphi) \end{pmatrix}$$

Soluciones para la parte radial

$$P_{n\kappa}(r) = N_{n\kappa}^P e^{-\lambda r} r^\gamma (F_1(r) + F_2(r)) \quad \text{Large component}$$

$$Q_{n\kappa}(r) = N_{n\kappa}^Q e^{-\lambda r} r^\gamma (F_1(r) - F_2(r)) \quad \text{Small component}$$

$$R_{nl}(r) = N_{nl}^R e^{-(\sqrt{-2E})r} r^{l+1} F(r) \quad \text{Nonrelativistic}$$

$$\lambda = -\sqrt{-2E\left(1 + \frac{E}{2mc^2}\right)}$$

$$\gamma = \sqrt{\kappa^2 - \frac{Z^2}{c^2}} < |\kappa|$$

l	0	1	1	2	2	3	3
j	1/2	1/2	3/2	3/2	5/2	5/2	7/2
κ	-1	1	-2	2	-3	3	-4
	$s_{1/2}$	$p_{1/2}$	$p_{3/2}$	$d_{3/2}$	$d_{5/2}$	$f_{5/2}$	$f_{7/2}$

Para el Hamiltoniano modelo independiente del tiempo

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \hat{g}_{ij}$$

Donde aparecen los operadores de uno y dos electrones, la diferencia entre el tratamiento relativista y no relativista está en el cálculo de las integrales en ambos operadores \hat{h}_i y \hat{g}_{ij} .

Los métodos aproximados están enfocados en el cálculo de \hat{h}_i

$$h_i = \beta_i' c^2 + \vec{\alpha}_i \cdot \vec{p}_i + V_i$$

acopla el spin y las componentes Large y Small.

$$g_{ij} = \frac{1_i 1_j}{r_{ij}}$$

no acopla componentes L y S. No depende del spin.

Se han desarrollado diferentes aproximaciones para tratar las contribuciones de uno y dos electrones.

Las ecuaciones de HF, se llaman comúnmente Dirac Hartree-Fock, DHF, (o DIRAC KHON SHAM cuando se utiliza DFT) se resuelven para autoestados electrónicos y positrónicos. Por lo tanto, la búsqueda del mínimo variacional de la energía de los estados electrónicos no conduce al mínimo global. **NO vamos a desarrollar la metodología**, pero el camino es el balance

cinético de la base, con el objetivo de obtener un nivel que separe la energía no relativista de la primera energía perturbada relativista. La condición que soluciona el problema ya la mencionamos y está ligada a la componente LARGE.

$$\chi_{\mu}^S = \frac{(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p})}{2mc} \chi_{\mu}^L$$

Existen diferentes aproximaciones, que se conocen como métodos *quasi-relativistas*, y son sumamente útiles y aceptados en la comunidad . Ellos son

- 1- *Douglas-Kroll-Hess* (DKH)
- 2- *ZORA e IORA*
- 3- *Coulomb-Breit*, es muy aceptado. Representa la interacción de Coulomb electrón-electrón por medio del término no relativista más dos correcciones relativistas.

Método de 4 componentes

Hoy día de hoy es un área en desarrollo metodológico muy importante. Si bien tiene algunas aproximaciones, es muy oimportante para estudiar problemas como i) correlación dinámica y no dinámica, ii) cálculo de propiedades respuesta (ej, cantidades que se terminan espectroscópicamente), iii) descripción de estados excitados. Aquí se describe brevemente.

Los orbitales ahora se representan por medio de spinores:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{N^L} \begin{pmatrix} \chi_{\mu}^L(\mathbf{r}) \\ 0 \end{pmatrix} c_{\mu i}^L + \sum_{\nu=1}^{N^S} \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{\nu}^S(\mathbf{r}) \end{pmatrix} c_{\nu i}^S$$

-La cantidad de funciones es típicamente 4 veces la que se utiliza en cálculos no relativistas.

-La función de onda tiene una forma matemáticamente similar al determinante no relativista.

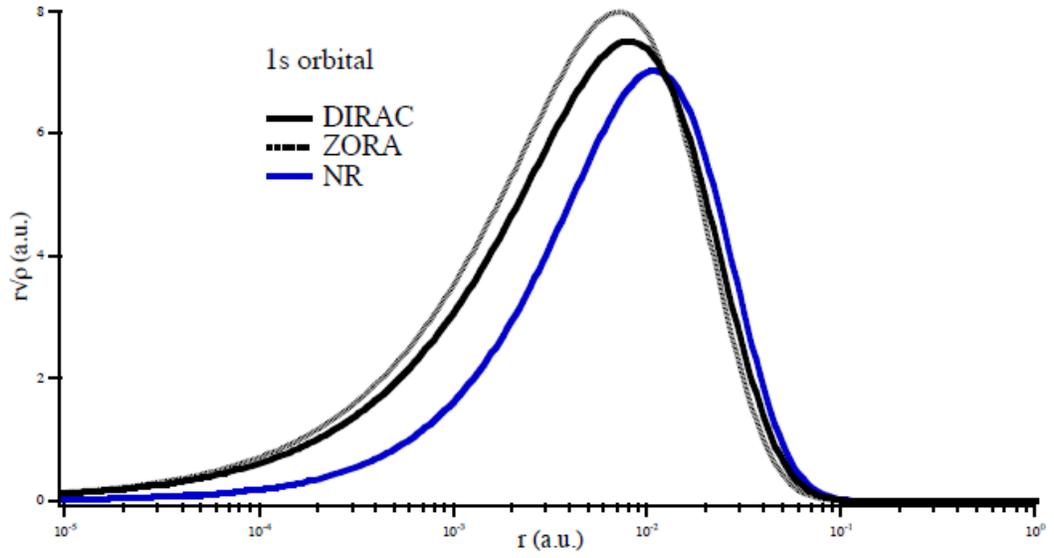
-La forma de las ecuaciones en segunda cuantización es similar a la vista en teoría no relativista.

$$\Psi(1, \dots, N) \quad \longleftarrow \quad N \times 4 \text{ components}$$

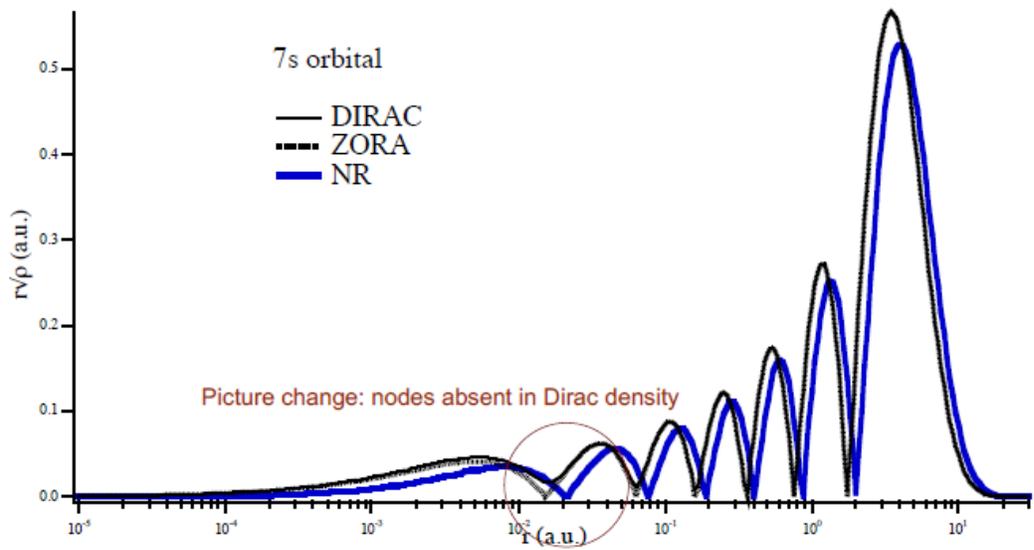
$$\Psi(\dots, i, \dots, j, \dots) = -\Psi(\dots, j, \dots, i, \dots) \quad \text{anti-symmetry}$$

NR significa **NO RELATIVISTA**:

Uranium atom



Uranium atom



Ecuaciones SCF

1. Construct Fock operator $F = \beta'c^2 + c\alpha \cdot \mathbf{p} + V + \sum_j^{\text{occupied orbitals}} J_j - K_j$

2. Find eigensolutions $F\psi(\mathbf{r}_1) = \varepsilon\psi(\mathbf{r}_1)$

3. Check convergence $\{\psi^{\text{new}}\} = \{\psi^{\text{old}}\} ?$

4. Compute energy $E^{\text{HF}} = E^{\text{Kinetic}} + E^{\text{Potential}} + E^{\text{Elec.Rep.}}$

$$E^{\text{HF}} = \sum_i^{\text{occupied orbitals}} \langle i | \beta'c^2 + c\alpha \cdot \mathbf{p} | i \rangle + \sum_i^{\text{occupied orbitals}} \langle i | V | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{\text{occupied orbitals}} \langle i | J_j - K_j | i \rangle$$

Operador de Fock en 4 componentes

$$F = \begin{pmatrix} V + \sum_j J_j - K_j & c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) - \sum_j K_j \\ c(\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}) - \sum_j K_j & V - 2c^2 + \sum_j J_j - K_j \end{pmatrix}$$

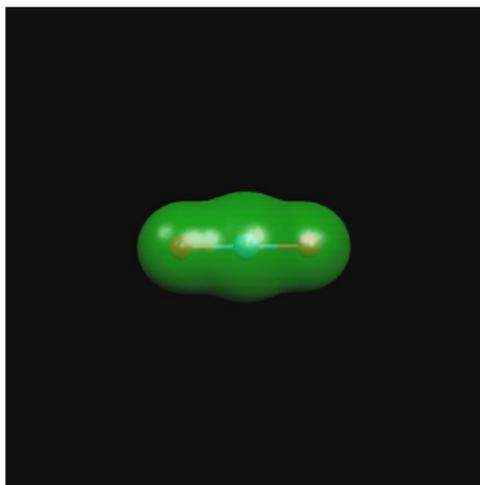
$$J_j(\mathbf{r}_1) = \int \frac{\psi_j^{L^*}(\mathbf{r}_2)\psi_j^L(\mathbf{r}_2) + \psi_j^{S^*}(\mathbf{r}_2)\psi_j^S(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 = \int \frac{\rho_j(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2$$

$$\begin{aligned} K_j \psi_i^L(\mathbf{r}_1) &= K_j^{LL} \psi_i^L(\mathbf{r}_1) + K_j^{SL} \psi_i^S(\mathbf{r}_1) \\ &= \int \frac{\psi_j^{L^*}(\mathbf{r}_2)\psi_i^L(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j^L(\mathbf{r}_1) + \int \frac{\psi_j^{L^*}(\mathbf{r}_2)\psi_i^L(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j^S(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

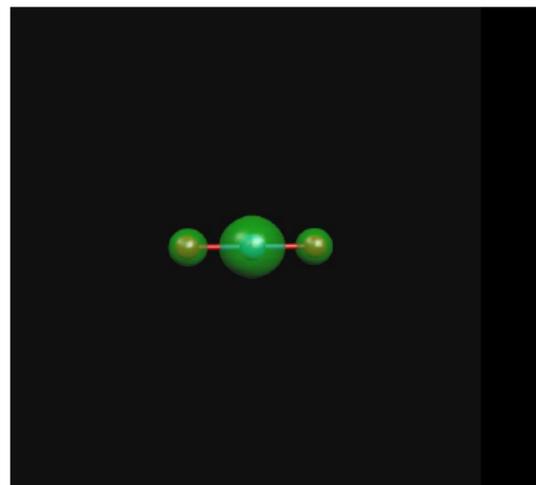
$$\begin{aligned} K_j \psi_i^S(\mathbf{r}_1) &= K_j^{LS} \psi_i^S(\mathbf{r}_1) + K_j^{SS} \psi_i^S(\mathbf{r}_1) \\ &= \int \frac{\psi_j^{S^*}(\mathbf{r}_2)\psi_i^S(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j^L(\mathbf{r}_1) + \int \frac{\psi_j^{S^*}(\mathbf{r}_2)\psi_i^S(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \psi_j^S(\mathbf{r}_1) \end{aligned}$$

Visualización Densidad de Uranil (UO2)

Large component



Small component



Bibliografía

Basta el siguiente texto para ver las citas bibliográficas.

WIREs Comput Mol Sci 2014, 4:436–467. doi: 10.1002/wcms.1181

Journal of Chemical Physics 136, 150902 (2012);

A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu

The Journal of Chemical Physics 132, 154104 (2010); 10.1063/1.3382344

An exact separation of the spin-free and spin-dependent terms of the Dirac–Coulomb–Breit Hamiltonian

The Journal of Chemical Physics 146, 080901 (2017); 10.1063/1.4976974

An infinite-order two-component relativistic Hamiltonian by a simple one-step transformation

The Journal of Chemical Physics 126, 064102 (2007); 10.1063/1.2436882