

Schroedinger equation

$$H\psi = E\psi$$

MO methods

SCF-LCAO
Hartree-Fock
approximation
+
correlation
corrections

VB methods

DFT methods

LDF
approximation
+
nonlocal
corrections

Ground state properties:

- B.-O. potential energy surface (PEF),
- stable isomeric and conformational states,
- energies for breaking/forming bonds,
- transition states,
- electronic properties, like: ESP charges, dipole moments and higher multipoles, polarizability.

Excited states and spectroscopic properties.

3. Metoda Thomas - Fermiego i jej uogólnienia

1. Metoda Diraca - Slaytera

3D. Pułko perodyczne o długości krawędzi L

12 el. $E_1 = \frac{4^2}{2mL^2}$

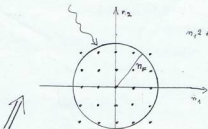
24 el $E_2 = 2 \frac{4^2}{2mL^2}$

$E_3 = 3 \frac{4^2}{2mL^2}$

$$N = \frac{N}{L^3}, \quad E_F \text{ - energia ostatniego dodanego elektronu albo ulatunku}$$

$$E_F = \frac{p_F^2}{2m}$$

$$E_F = \frac{4^2}{2m} (3\pi^2 \rho)^{2/3}$$



$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 < p_F^2 L^2 / \hbar^2$$

$$N = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} \left(p_F L / \hbar \right)^3 \quad (*)$$

$$E_{kin} = \sum_{|\vec{p}| < p_F} \frac{p^2}{2m}$$

$$z(x) \quad N(p) = \frac{8\pi}{3} \left(pL/h \right)^3$$

$$\begin{aligned} E_{kin} &= \int_0^{p_F} dp \frac{dN}{dp} \frac{p^2}{2m} = \frac{4\pi L^3}{mh^3} \int_0^{p_F} dp p^4 \\ &= \frac{4\pi L^3}{5mh^3} p_F^5 \end{aligned}$$

p_F wyraża się poprzez gęstość:

$$p_F = h \left(\frac{3g}{8\pi} \right)^{1/3}$$

stąd

$$\frac{E_{kin}}{L^3} = \frac{3h^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} g^{5/3}$$

Funkcjonał energii w teorii Thomasa-Fermiego

$$\begin{aligned}
 E_{\psi}[S] &= c \int d^3\vec{r} [S(\vec{r})]^{5/3} \\
 &+ \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{S(\vec{r})S(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\
 &+ \int d^3\vec{r} v(\vec{r}) S(\vec{r})
 \end{aligned}$$

$$c = \frac{3\hbar^2}{10m} \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}$$

Warunek normalizacyjny $\int d^3\vec{r} S(\vec{r}) = N$

Całkowita energia elektronów i nieruchomych jąderek w metodzie DFT:

$$E = E_{kin} + E_{en} + E_{ee} + E_{xc} + E_{nuc}$$

$$E_{kin} = \sum_i \langle \phi_i | \hat{T} | \phi_i \rangle$$

$$E_{en} = - \sum_a \int \frac{\rho(\mathbf{r}) Z_a}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_a|} d^3\mathbf{r}$$

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'$$

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho] \simeq \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (\text{LDA})$$

Rozkład gęstości jednoznacznie wyznacza zewnętrzny potencjał $v(\vec{r})$ generowany np. przez jądra atomowe.

Dowód: a.a.

Niech dwa zewnętrzne potencjały $v_1(\vec{r})$ oraz $v_2(\vec{r})$ dają ten sam $\rho(\vec{r})$.

Istnieje więc dwa hamiltoniany H_1 i H_2 dające ten sam rozkład $\rho(\vec{r})$. Istnieją więc dwie różne funkcje falowe ψ_1 i ψ_2 stanu podstawowego odpowiadające tym hamiltonianom.

$$E_1^0 < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | H_2 | \psi_2 \rangle + \\ + \langle \psi_2 | H_1 - H_2 | \psi_2 \rangle = E_2^0 + \\ + \int \rho(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d\vec{r}$$

Podobnie

$$E_2^0 < E_1^0 + \int \rho(\vec{r}) [v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})] d\vec{r}$$

Dodając stronami

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0$$

Spezjalni: wniosek. $\rho(\vec{r})$ wyznacza jednoznacznie $v(\vec{r})$.