**Бохан, Денис Александрович.**

## Теория функционала плотности из первых принципов для расчетов систем с открытыми электронными оболочками, возбужденных состояний и свойств отклика : диссертация ... кандидат химических наук : 02.00.17 / Бохан Денис Александрович; [Место защиты: Ун-т Флориды (США)]. - Генсвилл (США), 2007. - 137 с. : ил.

## Оглавление диссертациикандидат наук Бохан, Денис Александрович

Оглавление

стр.

Список таблиц

Список иллюстраций

Аннотация

1 Введение

1.1 Методы волновых функций из первых принципов

1.1.1 Метод Хартри-Фока

1.1.2 Методы учёта электронной корреляции

1.2 Теория функционала плотности Кона - Шзма

1.2.1 Времязависимая теория функционала плотности

1.2.2 Теория линейного отклика для врсмязависимого метода функционала плотности

1.2.3 Трудности ТФП с обычными функционалами

1.2.4 Орбитально - зависимые функционалы

1.2.5 Теория функционала плотности из первых принципов

2 ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ И ЭФФЕКТИВНЫМИ ОПЕРАТОРАМИ В ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

2.1 Уравнения для обменно - корреляционного потенциала в методе функциональных производных

2.2 Уравнение .тля обменно - корреляционных потенциалов в подходе эффективных операторов

2.3 Взаимосвязь в высших порядках

2.3.1 Диаграммные функциональные производные

2.3.2 Диаграммные функциональные производные во втором порядке многочастичной теории возмущений

2.3.3 Взаимосвязь в высших порядках

- 2,3,4 Взаимосвязи в бесконечном порядке

3 ВРЕМЯЗ АВИСИ МАТЬ ТФП

ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОТЕНЦИАЛОВ

ОЭП-МП2

3.1 Диаграммное построение обменно - корреляционных ядер

3.1.1 Формализм

3.1.2 Пример: Диаграммное построение обменного ядра

3.2 Ядро для корреляционных потенциалов ОЭП-МП2

3.3 Свойства корреляционного ядра

3.4 Численные результаты

3.5 Выводы

4 ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

ДЛЯ СПИН-ПОЛЯРИЗОВАНЫХ СИСТЕМ

4.1 Теория

4.2 Результаты и обсуждение

4.2.1 Полные энергии

4.2.2 Потенциалы ионизации

4.2.3 Энергии диссоциации

4.2.4 Синглет - триплетное расщепление в молекуле метилена

4.3 Выводы

5 Времязависимая ТФП с точным обменом для систем с открытой оболочкой

5.1 Теория функционала плотности с точным обменом

5.2 Метод времязавиенмых оптимизированных эффективных потенциалов

5.2.1 Теория и программная реализация

5.2.2 Численные результаты

5.2.3 Возбуждённые состояния с переносом заряда

5.3 Выводы

6 Времязависимая теория функционала, плотности с точным обменом для гипериоляризуемостей

6.1 Теория

6.1.1 Свойства отклика, в методе времязависомого функционала плотности

6.1.2 Диаграммный вывод второго обменного ядра для 0311

6.1.3 Свойства второго обменного ядра 0ЭГ1

6.2 Численные результаты

6.3 Выводы

ДОПОЛНЕНИЯ

А. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДИАГРАММ КОРРЕЛЯЦИОННОГО ЯДРА ОЭП-МП2

В ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДИАГРАММ ВТОРОГО ЯДРА ОЭП

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список таблиц

Таблица стр.

3-1 Орбитальные энергии и приближения нулевого порядка к энергиям

возбуждения

3-2 Энергии возбуждения атома Ме для ОЭП-МП2 с орбитальными энергиями

Кона - Шэма

3-3 Энергии возбуждения атома Не с использование орбиталей обменного ОЭП

3-4 Энергии возбуждения атома Не на орбиталях полуканонического ОЭП-МП2. Все уравнения ВЗТФП такие же как для случая разбиения Кона -

Шэма

4-1 Полные энергии

4-2 Потенциалы ионизации (э. В.)

4-3 Энергии диссоциации (кДж/моль)

4-4 Энергии синглетного и триплетиого состояний метилена

5-1 Полные (в а. е.) и орбитальные ( в э. В.) энергии атома неона

5-2 Полные и орбитальные энергии атома гелия

5-3 Энергии возбуждения (V - валентные состояния, II - ридберговы

состояния )

5-4 Орбитальные энергии (в э. В.) атома неона

5-5 Потенциалы ионизации (б з. В.)

5-6 Статические поляризуемости (в а. е.)

5-7 Изотропные С6 коэффициенты (в а. е.)

6-1 Гиперполяризуемости некоторых молекул (в а. е.)

Список иллюстраций

Рисунок СТр

4-1 Обменный и корреляционный потенциалы атома лития (радиальная часть),

А) Обменный потенциал. В) Корреляционный потенциал

4-2 Обменный

и корреляционный потенциалы молекулы 02 вдоль молекулярной оси. А)

Обменный потенциал. В) Корреляционный потенциал

4-3 Потенциальная кривая молекулы ОН

4-4 Потенциальная кривая молекулы OB

4-5 Потенциальная: кривая молекулы HP

5-1 Обменные потенциалы атома неона, полученные в различных базисах

5-2 1П состояние с переносом заряда системы Не

5-3 Разница между НВМО бериллия и ВЗМО гелия

АННОТАЦИЯ К ДИССЕРТАЦИИ, ПРЕДСТАВЛЕННОЙ В АСПИРАНТУРУ УНИВЕРСИТЕТА ФЛОРИДВ1 ДЛЯ ИСПОЛНЕНИЯ ТРЕБОВАНИЙ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ: Доктор Философии

ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

ДЛЯ РАСЧЕТОВ СИСТЕМ С ОТКРЫТЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ, ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И СВОЙСТВ ОТКЛИКА

Денис Александрович Бохан

10 Июля

Научный руководитель: Родни Бартлетт Специальность: Химия

Теория функционала плотности (ТФП) из первых принципов, основанная

на методе оптимизированных эффективных потенциалов (ОЭП) представляет

собой новый подход к изучению электронной структуры атомных, молекулярных

и твердотельных систем. Данная теория содержит в себе элементы традиционной

квантовой химии, работающей с волновыми функциями, а также элементы

классического подхода ТФП, но при этом не имеет свойственных ему недостатков.

Такие свойства подхода достигаются за счёт использования орбитально - зависимых

функционалов, полученных из приближённых волновых функций методов,

работающих из первых принципов.