מבוא ל- Density Functional Theory

כפי שראינו בעבר, משוואת שרדינגר הסטציונרית האלקטרונית ניתנת ע"י:

$$\hat{H}^{el}\Psi = E\Psi \qquad (454)$$

כאשר $\hat{H}$ הוא ההמילטוניאן - אופרטור האנרגיה, הניתן ע"י הביטוי:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\hat{\nabla}_i^2\right) + \sum_{i=1}^{N}\hat{v}(\vec{r}_i) + \sum_{i<j}^{N} 1/r_{ij}$$

אופרטור האנרגיה הקינטית:

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\hat{\nabla}_i^2\right) \qquad (455)$$

ואופרטור הדחיה הבין-אלקטרונית:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^{N} 1/r_{ij} \qquad (456)$$

נקבעים באופן חד-ערכי ע"י N והם זהים לכל מערכת בעלת N אלקטרונים.

כלומר אלו הם אופרטורים אוניברסליים.

לעומתם הפוטנציאל החיצוני (external potential) הפועל על אלקטרון i כתוצאה מהמשיכה לשדה הגרעינים משתנה ממערכת למערכת בהתאם למיקום המערך הגרעיני (בקירוב B.O.) וניתן ע"י:

$$\hat{v}(\vec{r}_i) = -\sum_{\alpha}\frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \qquad (457)$$

מכאן שכדי לקבוע את ההמילטוניאן, ולמצוא ממנו את כל התכונות האלקטרוניות של המערכת כל שעלינו לעשות הוא לקבוע את מס' האלקטרונים N מכיוון ש- $\hat{T},\hat{V}_{ee}$ ידועות ולספק את $\hat{v}(\vec{r})$!

במסגרת תאוריית פונקציונל הצפיפות, פונקציית הגל $\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)$ שהיוותה המשתנה הבסיסי בפורמולציה של שרדינגר למכניקת הקוונטים, מוחלפת בצפיפות האלקטרונית $\rho(\vec{r})$ כגודל הבסיסי של התאוריה. התאוריה מראה כי כל המידע הפיזיקאלי (והכימי) אשר מוכל בפונקציית הגל ה-$4N$ ממדית ניתן להפקה מפונקציית הצפיפות האלקטרונית התלת ממדית שהיא פו' פשוטה משמעותית ויתרה מכך (בלתי תלויה בגודל המערכת) היא ניתנת למדידה ניסיונית באופן ישיר. ההוכחה הפורמלית הראשונה לטענה זו ניתנה ע"י Hohenberg & Kohn בשנת 1964, אולם כבר בשנות ה-20 המוקדמות של המאה הקודמת פותחו קירובים המתבססים על תפיסה זו.

הצפיפות האלקטרונית

אופרטור הצפיפות האלקטרונית (הקלאסי) נתון ע"י הביטוי הבא:

$$\rho(\vec{r})=\sum_{i=1}^{N}\delta(\vec{r}_i-\vec{r}) \qquad (458)$$

כאשר $\vec{r}_i$ הוא המיקום של אלקטרון i. כיוון שאנו מתייחסים אל האלקטרונים כחלקיקים נקודתיים, בכל מקום בו נמצא אלקטרון $\vec{r}_i$ נקבל צפיפות אינסופית (פונקציית דלתא יחידה) ובכל מקום במרחב בו לא אין אלקטרון הצפיפות מתאפסת, כאשר הסכום מבוצע על כל האלקטרונים במערכת.

- פונקציות גל כללית

עבור פונקציית גל רב-אלקטרונית כללית $\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)$ המקיימת את תנאי האנטי-סימטריזציה להחלפת אלקטרונים נוכל לחשב את ערך התצפית של אופרטור זה באופן הבא:

$$\rho(\vec{r})=\int d\vec{x}_1\int d\vec{x}_2\cdots\int d\vec{x}_N\,\Psi^*(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)\left[\sum_{i=1}^{N}\delta(\vec{r}_i-\vec{r})\right]\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)=$$

$$=\sum_{i=1}^{N}\int d\vec{x}_1\cdots d\vec{x}_N\,|\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)|^2\,\delta(\vec{r}_i-\vec{r})\underset{\text{האלקטרונים בלתי ניתנים להבחנה.}}{=}$$

$$=N\int d\vec{x}_1\cdots d\vec{x}_N\,|\Psi(\vec{x}_1,\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)|^2\,\delta(\vec{r}_1-\vec{r})=$$

$$=N\int ds_1\,d\vec{x}_2\cdots d\vec{x}_N\,|\Psi(\vec{r},s_1,\vec{x}_2,\ldots,\vec{x}_N)|^2 \qquad (459)$$

- דטרמיננטת סלייטר

עבור פונקציית גל רב-אלקטרונית מסוג דטרמיננטת סלייטר נוכל לחשב את אופרטור הצפיפות מתוך הכללים שפיתחנו עבור ערכי תצפית של אופרטורים חד-אלקטרוניים

$$\rho(\vec{r})\underset{\text{Slater determinant}}{=}\langle\cdots mn\cdots|\sum_{i=1}^{N}\delta(\vec{r}_i-\vec{r})|\cdots mn\cdots\rangle\underset{(227),(228)}{=}\sum_{m=1}^{N}\langle m|\delta(\vec{r}_1-\vec{r})|m\rangle=$$

$$\underset{(245)}{=}\sum_{m=1}^{N}(m|\delta(\vec{r}_1-\vec{r})|m)=\sum_{m=1}^{N}\int\psi_m^*(\vec{r}_1)\,\delta(\vec{r}_1-\vec{r})\,\psi_m(\vec{r}_1)\,d\vec{r}_1=$$

$$=\sum_{m=1}^{N}|\psi_m(\vec{r})|^2\underset{\text{closed shell}}{=}2\sum_{m=1}^{N/2}|\psi_m(\vec{r})|^2 \qquad (460)$$

מודל Thomas-Fermi

מודל זה היה הראשון שניסה לרשום את ביטוי האנרגיה הכללית של אטומים במונחים של הצפיפות האלקטרונית בלבד במקום הויזוג המקובל בפורמולציה של שרדינגר דרך פונ' הגל $E[\Psi]=\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$.

מודל האנרגיה של TF מזניח אנרגטי קורלציה ולכן נוכל לגזור מהביטוי של אנרגיות HF. אנרגיית HF נתונה ע"י משוואה (233):

$$E_0=\sum_{m=1}^{N}\langle m|\hat{h}|m\rangle+\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N}\langle mn||mn\rangle \qquad (461)$$

בנוסף להזנחת הקורלציה TF הזניח את תרומת החילוף לאנרגיה כך שהאיבר השני במשוואה (461) הופך להיות האיבר הקולומבי $\langle mn||mn\rangle\to\langle mn|mn\rangle$.

נבחן תחילה את האיבר הקולומבי לראות האם ניתן לרשום אותו באמצעות הצפיפות האלקטרונית בלבד כפי שזו המטרה:

$$2=\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N}\langle mn|mn\rangle=\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N}\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\,\chi_m^*(\vec{x}_1)\chi_n^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_m(\vec{x}_1)\chi_n(\vec{x}_2)=$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N}\int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\,|\chi_m(\vec{x}_1)|^2\frac{1}{r_{12}}|\chi_n(\vec{x}_2)|^2=$$

$$=\frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N}\sum_{n=1}^{N}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\,|\Psi_m(\vec{r}_1)|^2\frac{1}{r_{12}}|\Psi_n(\vec{r}_2)|^2=$$

$$=\frac{1}{2}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\left[\sum_{m=1}^{N}|\Psi_m(\vec{r}_1)|^2\right]\frac{1}{r_{12}}\left[\sum_{n=1}^{N}|\Psi_n(\vec{r}_2)|^2\right]\underset{(460)}{=}$$

$$=\frac{1}{2}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2\,\frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} \qquad (462)$$

קיבלנו אם כן, כי התרומה הקולומבית לאנרגיה הכללית ניתנת לכתיבה במונחים של הצפיפות האלקטרונית בלבד!

עבור האיבר החד אלקטרוני במשוואה (461) נוכל לרשום:

$$1=\sum_{m=1}^{N}\langle m|\underset{\text{א}}{-\frac{1}{2}\nabla_1^2}+\underset{\text{ב}}{\hat{v}(\vec{r}_1)}|m\rangle \qquad (463)$$

איבר ב במשוואה (463) נותן:

$$\text{ב}=\sum_{m=1}^{N}\langle m|\hat{v}(\vec{r}_1)|m\rangle=\sum_{m=1}^{N}\int\chi_m^*(\vec{x}_1)\,\hat{v}(\vec{r}_1)\,\chi_m(\vec{x}_1)\,d\vec{x}_1=$$

$$= \sum_{m=1}^{N} \int \psi_m^*(\vec{r}_1)\hat{v}(\vec{r}_1)\psi_m(\vec{r}_1)\, d\vec{r}_1 = \sum_{m=1}^{N} \int |\psi_m(\vec{r}_1)|^2 \hat{v}(\vec{r}_1)\, d\vec{r}_1 =$$

$$= \int \Big[\sum_{m=1}^{N} |\psi_m(\vec{r}_1)|^2\Big]\hat{v}(\vec{r}_1)\, d\vec{r}_1 \underset{(460)}{=} \int \rho(\vec{r}_1)\hat{v}(r_1)\, d\vec{r}_1$$

כיוון שאנו דנים במודל עבור אטומים נקבל כי $\hat{v}(\vec{r}_1) = -\frac{Z}{r_1} = -\frac{Z}{|\vec{r}_1|}$ ביחידות אטומיות ולכן:

$$② = -Z\int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}|}\, d\vec{r} \qquad (464)$$

ושוב קיבלנו ביטוי שתלוי בצפיפות האלקטרונית בלבד.

איבר ① במשוואה (463) הוא:

$$① = \sum_{m=1}^{N} \langle m| -\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 |m\rangle = \frac{1}{2}\sum_{m=1}^{N} \int \psi_m^*(\vec{r}_1)\nabla_1^2\psi_m(\vec{r}_1) \qquad (465)$$

כפי שניתן לראות, עקב הנגזרת השנייה בביטוי זה לא נוכל לכתוב אותו במונחים של הצפיפות האלקטרונית בלבד. התרומה של TF- למודל היא למצוא ביטוי מקורב עבור איבר האנרגיה הקינטית במונחים של הצפיפות האלקטרונית בלבד.

עד כה קיבלנו כי בהזנחת קורלציה ושחלוף אלקטרונים ביטוי האנרגיה עבור אטומים ניתן ע"י:

$$E_0 = \underbrace{\sum_{m=1}^{N}\langle m| -\tfrac{1}{2}\nabla_1^2 |m\rangle}_{\text{אנרגיה קינטית}} - \underbrace{Z\int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}|}\, d\vec{r}}_{\text{משיכה של הגרעין}} + \underbrace{\frac{1}{2}\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}}}_{\text{דחייה קולומבית בין האלקטרונים}} \qquad (466)$$

כל שנותר לעשות הוא למצוא ביטוי פונקציונלי המבטא את איבר האנרגיה הקינטית במונחים של הצפיפות האלקטרונית בקירוב.

~~מודל Thomas Fermi~~

~~[illegible]~~

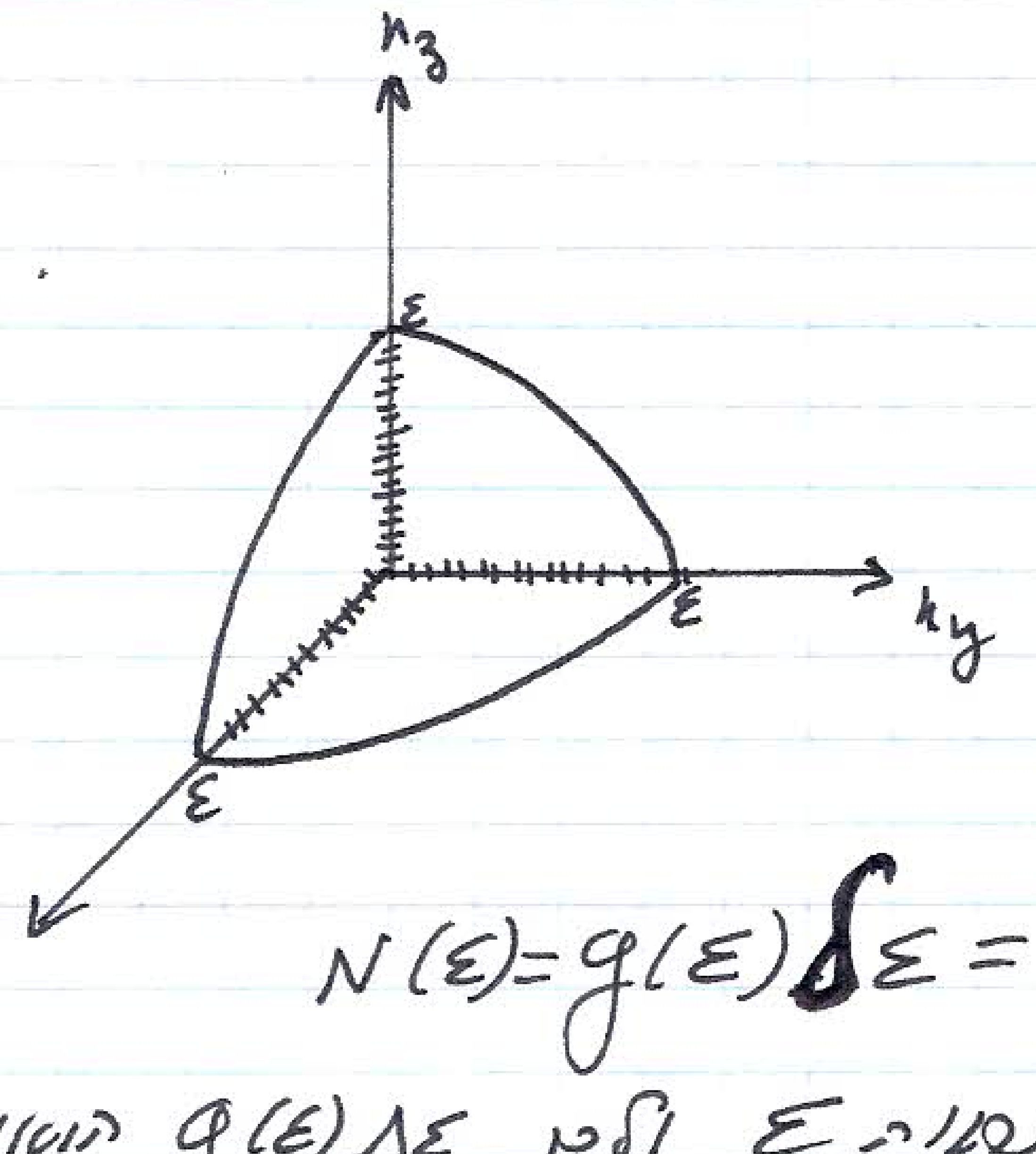
~~[illegible]~~

לשם כך נחלק את המרחב סביב האטום לאוסף של קוביות קטנות בעלות אורך צלע l ונפח $\Delta V=l^3$. במצב סטציונרי כגון מצב היסוד של המערכת כל קוביה שכזו תכיל מספר קבוע של אלקטרונים ΔN אשר יכול להשתנות מקוביה לקוביה. אנו מניחים כי בכל קוביה האלקטרונים מתנהגים כפרמיונים בלתי תלויים בטמפרטורה $0K$ ושכל תא בלתי-תלוי בשכניו. תחת הנחות אלו, האנרגיות האלקטרוניות הקוונטיות ניתנות לתיאור באמצעות מודל של חלקיק בקופסה תלת ממדית:

$$\varepsilon(n_x,n_y,n_z)=\frac{h^2}{8ml^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)\equiv\frac{h^2}{8ml^2}R^2 \qquad (467)$$

כאשר המספרים הקוונטיים n_x,n_y,n_z מקבלים ערכים שלמים $1,2,3\ldots$ ו- $R^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$.

עבור מספרים קוונטיים גבוהים (R גדול) ניתן להניח כי $n_x n_y n_z$ רציפים ולכן מספר רמות האנרגיה בעלות אנרגיה נמוכה מערך נתון כלשהו ε ניתן לקירוב ע"י הנפח של האוקטנט החיובי של כדור בעל רדיוס R:



מספר זה ניתן ע"י הנוסחה:

$$\phi(\varepsilon)=\frac{1}{8}\left(\frac{4\pi R^3}{3}\right)=\frac{\pi}{6}\left(\frac{8ml^2\varepsilon}{h^2}\right)^{3/2} \qquad (468)$$

מספר רמות האנרגיה בין ε ל-$\varepsilon+\delta\varepsilon$ ניתן כעת ע"י:

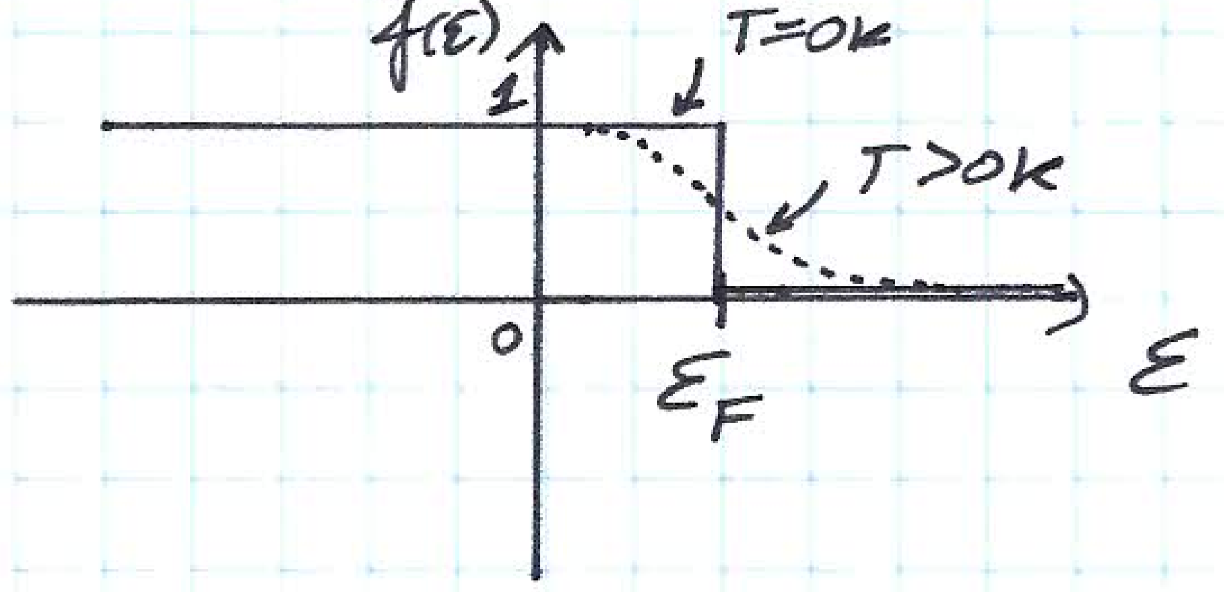
$$N(\varepsilon)=g(\varepsilon)\delta\varepsilon=\phi(\varepsilon+\delta\varepsilon)-\phi(\varepsilon)\underset{\text{טיילור}}{=}\frac{\pi}{4}\left(\frac{8ml^2}{h^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}\delta\varepsilon+O\left((\delta\varepsilon)^2\right) \qquad (469)$$

כאשר $g(\varepsilon)$ היא צפיפות המצבים באנרגיה ε ולכן $g(\varepsilon)\Delta\varepsilon$ הוא מספר המצבים בנפח $d\varepsilon$ סביב ε.

כעת אנו יכולים לחשב את האנרגיה הכוללת עבור תא נתון בעל נפח ΔV המכיל ΔN אלקטרונים. לשם כך עלינו להכניס את פונקציית ההסתברות לאכלוס כמה אורביטלים נתונה ב-$f(\varepsilon)$. פונקציה זו ניתנת ע"י התפלגות Fermi-Dirac:

$$f(\varepsilon)=\frac{1}{1+e^{\beta(\varepsilon-\varepsilon_F)}}\ ;\ \beta=\frac{1}{k_BT} \qquad (470)$$

בטמפ' $T=0K$ פונקצית פ"ד הופכת לפונקציית מדרגה כך שכל הרמות מתחת ל-ε_F מאוכלסות וכל הרמות שמעליה ריקות. בטמפ' גבוהות יותר ישנה זליגה לאכלוס חלקי של הרמות הגבוהות יותר על חשבון הרמות שהיו מלאות ב-$T=0K$



בסביבת ε_F:

$$f(\varepsilon)=\begin{cases}1 & \varepsilon<\varepsilon_F \\ 0 & \varepsilon>\varepsilon_F\end{cases} \quad ;\beta\to\infty$$

ε_F - נקראת אנרגיית פרמי.

כעת, האנרגיה הקינטית הכוללת של האלקטרונים בתא הנתון נתונה ע"י סכום התרומות מכל מצבי האנרגיה המאוכלסים בתא:

ניוון ספין

$$\Delta E = 2\int_0^{\infty} \varepsilon\, f(\varepsilon)\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon \underset{T=0K}{=} 2\frac{\pi}{4}\left(\frac{8m\ell^2}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon\cdot\varepsilon^{1/2}d\varepsilon =$$

אנרגיה נתונה. ההסתברות שרמת האנרגיה ε מאוכלסת. ממספר רמות האנרגיה סביב האנרגיה ε.

$$= 4\pi\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\ell^3\int_0^{\varepsilon_F}\varepsilon^{3/2}d\varepsilon = \frac{8\pi}{5}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\ell^3\,\varepsilon_F^{5/2} \qquad (471)$$

נוכל כעת לבטא את ε_F במונחים של מס' האלקטרונים בתא הנתון. כאשר נוכל מתוך הקשר:

ההסתברות שהרמה תהיה מאוכלסת; מס' הרמות בסביבה של אנרגיה נתונה ε

$$\Delta N = 2\int_0^{\infty} f(\varepsilon)\, g(\varepsilon)\, d\varepsilon \underset{T=0K}{=} 2\int_0^{\varepsilon_F}\frac{\pi}{4}\left(\frac{8m\ell^2}{h^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon =$$

ספין

$$= \frac{\pi}{\cancel{2}}\cdot 8\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\ell^3\,\frac{\cancel{2}}{3}\varepsilon_F^{3/2} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\ell^3\,\varepsilon_F^{3/2} \qquad (472)$$

מכאן שמתקיים:

$$\varepsilon_F^{5/2} = \left[\frac{3}{8\pi}\left(\frac{h^2}{2m}\right)^{3/2}\frac{1}{\ell^3}\Delta N\right]^{5/3} \qquad (473)$$

נציב זאת במשוואה (471) ונקבל:

$$\Delta E = \frac{8\pi}{5}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\ell^3\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\left(\frac{h^2}{2m}\right)^{5/2}\left(\frac{\Delta N}{\ell^3}\right)^{5/3} =$$

$$= 8\pi\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\frac{h^2}{10m}\ell^3\left(\frac{\Delta N}{\ell^3}\right)^{5/3} =$$

$$= 3\cdot\left(\frac{8\pi}{3}\right)\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\frac{h^2}{10m}\ell^3\left(\frac{\Delta N}{\ell^3}\right)^{5/3} = \frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{-1}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{5/3}\ell^3\left(\frac{\Delta N}{\ell^3}\right)^{5/3}$$

ובסה"כ נקבל כי:

$$\Delta E=\frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} l^3\left(\frac{\Delta N}{l^3}\right)^{5/3}=\frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} l^3\rho^{5/3} \qquad (467)$$

כאשר הגדרנו את צפיפות האלקטרונים בכל אלמנט תאים ע"י $\rho=\frac{\Delta N}{l^3}=\frac{\Delta N}{\Delta V}$.

בכדי לחשב את האנרגיה הקינטית הכוללת עלינו לסכום על גבי תרומות כל התאים המרחביים. לשם כך ניקח את הגבול בו ΔV בו גודל התא הוא אינפיניטסימאלי קטן: $\Delta V=l^3\to dV\to 0$ ואז $\rho=\frac{\Delta N}{\Delta V}\xrightarrow[\Delta V\to 0]{}\rho(\vec r)$

ונבצע אינטגרציה:

$$T_{TF}[\rho]=\frac{3h^2}{10m}\left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3}\int_{\text{מרחב}}\rho^{5/3}(\vec r)\,dV=C_F\int\rho^{5/3}(\vec r)\,d\vec r \qquad (468)$$

כאשר ביחידות אטומיות: $C_F=\frac{3}{10}\left(3\pi^2\right)^{2/3}=2.871$

זוהי נוסחת Thomas-Fermi עבור האנרגיה הקינטית של האלקטרונים במונחים של הצפיפות האלקטרונית. זוהי הדוגמא הראשונה לקירוב משו[illegible] Local Density Approximation בו גודל פיזיקאלי (במקרה הנוכחי האנרגיה הקינטית) מבוטא באמצעות הצפיפות ~~[illegible]~~ הלוקאלית $\rho(\vec r)$ המתאימה למרחב המוגדר.

עם הזנחת כעת אפקטים של קורלציה ושל שחלוף ניתן לרשום את האנרגיה האלקטרונית באטומים כסכום של התרומה הקינטית המקורבת T_{TF}, של המשיכה לגרעין ושל האינטראקציה הקולומבית ע"י הצבה במשוואה (466):

$$\underline{\underline{E_{TF}[\rho]}}=\underbrace{C_F\int\rho^{5/3}(\vec r)\,d\vec r}_{T_{TF}[\rho(\vec r)]}-\underbrace{Z\int\frac{\rho(\vec r)}{r}\,d\vec r}_{\text{משיכה לגרעין}}+\underbrace{\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(\vec r_1)\rho(\vec r_2)}{|\vec r_1-\vec r_2|}\,d\vec r_1 d\vec r_2}_{\text{האנרגיה הקולומבית של הדחייה בין האלקטרונים}} \qquad (469)$$

[illegible] בין הגרעין והאלקטרונים.

זהו פונקציונל האנרגיה של Thomas-Fermi עבור אטומים. עבור מולקולות האיבר השני מוחלף במשיכה לשדה הגרעינים.

בכדי למצוא את האנרגיה ניתן כעת להניח כי הצפיפות האלקטרונית במצב היסוד ממזערת את ביטוי האנרגיה - בהתאם למשפט שכבר הוכחנו עקרון וריאציה עבור הצפיפות. עקרון הוריאציה אותו הוכחנו תקף לכל גל.

את המינימיזציה מבצעים תחת הדרישה שמס' האלקטרונים נתון ע"י אינטגרציה על הצפיפות:

$$N=N[\rho(\vec r)]=\int_{\text{מרחב}}\rho(\vec r)\,d\vec r \qquad (470)$$

וע"י שימוש בשיטת כופלי לגרנג' נרשום את המשוואה:

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho(\vec{r})] - \mu_{TF}\left[\int \rho(\vec{r})\, d\vec{r} - N\right] \right\} = 0 \qquad (471)$$

אשר תוך שימוש בנגזרת פונקציונלית מוביל את המשוואה:

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(\vec{r}) - \phi(\vec{r}) \qquad (472)$$

כאשר הפוטנציאל האלקטרוסטטי נתון ע"י:

$$\phi(\vec{r}) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}-\vec{r}_2|}\, d\vec{r}_2 \qquad (473)$$

והוא הפוטנציאל המורגש בנקודה $\vec{r}$ ע"י הגרעין וצפיפות האלקטרונים הכוללת. פתרון משוואה (472) תחת המגבלה (470) מניב צפיפות $\rho(\vec{r})$ אשר בהצבה במשוואת האנרגיה (469) נותנת את הקירוב עבור האנרגיה האטומית.

זהו מודל TF לאטומים. מודל זה, כפי שנאמר מעלה, נותן תוצאות לא מדויקות במיוחד עבור אטומים ואינו מאפשר יצירת קשרים מולקולריים ולכן השימוש בו באופן פרקטי, בעיקר לאור ההצלחה הרבה של שיטות מתקדמות ומשופרות, ונותר בתור דוגמה היסטורית ראשונה לרעיון הבסיסי של D.F.T.

כפי שהוזכר מעלה, אם הנחנו כי ניתן לרשום את האנרגיה הקוונטית כפונקציונל של הצפיפות האלקטרונית וכי קיים יחידון ויחודיה לפיו הצפיפות האלקטרונית של מצב היסוד נותנת מינימום לאנרגיה הכללית של המערכת. למרות שמודל נוסח בשנות ה-20 של המאה הקודמת, רק ב-1964 ניתנה ההוכחה כי מודל זה מהווה למעשה קירוב עבור תאוריה מדויקת לפיה קיים פונקציונל אנרגיה $E[\rho(\vec{r})]$ והוא יחידון ויחודיה עבור הצפיפות. תורה זו הוא תורת פונקציונל הצפיפות - Density Functional Theory.