

Т. СУЛЕЙМЕНОВ, Н. С. БЕКТУРГАНОВ, Г. С. ШАИХОВА,  
Ж. Н. АТАМБАЕВ, Л. Ж. КАСЫМОВА, Б. И. АБИЛЬГАЗИН, М. Е. УТЕШОВА

## ПРЕВРАЩЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ТОМАСА-ФЕРМИ-ДИРАКА В ФУНКЦИОНАЛ И ЕЕ КВАНТОВОЕ ОБОБЩЕНИЕ ДЛЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Модель Томаса-Ферми-Дирака [1] – это статистическая модель вещества и является особым приближенным подходом, который широко применяется для описания свойств веществ на различных его уровнях, например, атомного ядра, атома, молекулы и т. д. Привлекательность модели ТФД связана с ее простотой, наглядностью и универсальностью. Эти особенности модели делают ее удобным инструментом качественного и количественного анализа электронных структур. Поэтому целесообразно рассмотреть ключевые положения данной модели для обоснования более эффективных процедур ее идентификации.

Модель Томаса-Ферми-Дирака обосновывается на следующих предположениях. Если энергия электронного газа, подчиняющегося статистике Ферми-Дирака при разделении его на элементарные объемы, в которых содержится достаточное количество электронов, изменяется незначительно, то полную энергию системы можно представить как сумму энергии отдельных элементарных объемов.

При этом необходимо учесть, что электроны внутри каждой из ячеек объема являются сво-

бодным электронным газом, находящимся при низкой температуре. Отсюда имеем возможность построения приближенных функционалов плотности, одним из которых является излагаемый ниже подход. Функционал плотности представляет энергию основного состояния атомной системы, как однозначный функционал плотности числа частиц  $n(r)$ .

Чтобы выразить энергию, в теорию функционала плотности вводим  $n$  - плотность числа электронов:

$$n = \frac{Z}{V_0}, \quad (1)$$

выражение (1) - для валентных электронов; где  $V_0$  - объем ячейки Вигнера-Зейтца:

$$V_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3. \quad (2)$$

Для остова имеем:

$$n = \frac{Z_{ост}}{V_c}, \quad (3)$$

где  $V_c = \frac{4\pi}{3} r_c^3$ .

Для (n-1) d-подоболочки:

$$n = \frac{Z_{(n-1)d}}{V_d}, \quad (4)$$

где  $V_d = \frac{4\pi}{3} r_d^3$ .

Для (n(sp)) - подоболочки:

$$n = \frac{Z_{n(sp)}}{V_{n(sp)}}. \quad (5)$$

Такое представление электронной плотности удобно для записи выражения энергетических вкладов:

$$E_M = -\frac{1}{2} \frac{Z^2 e^{-2}}{r_0} \alpha =$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{(nV_0)^{-2}}{r_0} e^{-2} \alpha = \left( \frac{1}{2} \frac{V_0}{r_0} e^{-2} \alpha \right) n^2 =$$

$$= - \int_{V_0} \int_{V'_0} dV_0 dV' \frac{e^{-2} \alpha}{2r_0} n_{dV_0} n_{dV'_0} \Big|_{nV'_0=n} =$$

$$= -\frac{e^{-2} \alpha}{2} n^2 \int_{V_0 V'_0} \int dV_0 dV'_0 = -\frac{e^{-2} \alpha}{r} n_0 V_0^2, \quad (6)$$

$$E_M = -\frac{e^{-2}}{r} \frac{\alpha}{V_0} n_0 V_0^2,$$

где  $n_{dV_0} = \vec{n}(r)$ ,  
 $n_{dV'_0} = \vec{n}(r)$ ,

$$E_M = - \int \int \frac{e^{-2} \alpha}{2r_0} \left\{ n(r) n(\vec{r}) \right\} dV_0 dV'_0 \Big|_{n(r)=n} = \\ = E_M \left[ \vec{n}(r) \right]_{n(\vec{r})=n}. \quad (7)$$

В данном случае функционал можно привести к функции

$$E_{kin} = \frac{3}{10} \left( \frac{9\pi z}{4} \right)^{2/3} \cdot z \cdot \frac{1}{r_0} = \frac{3}{10} (3\pi^2) V_0 n^{5/3} =$$

$$= \int \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} (\vec{\eta}) dV_0 \Big|_{n(\vec{r})=n} = E_{kin}[n]; \quad (8)$$

$$E_x = -\frac{3}{4\pi} \left( \frac{9\pi z}{4} \right)^{1/3} \cdot z \cdot r'_0 = \frac{3}{4} [(3\pi)^{1/3} n^{4/3} V_0] =$$

$$\int -\frac{1}{3} (3\pi)^{1/3} n^{3/4} (\vec{r}) dV_0 \Big|_{n(\vec{r})=n} = E_x[n]; \quad (9)$$

$$E_c = \frac{3}{2} \frac{z^2 e^{-2}}{r_0^3} r^2 = 2\pi e^{-2} r_0^2 V_0 n^2 =$$

$$= \int 2\pi e^{-2} r_0^2 n^2 (\vec{r}) dV_0 \Big|_{n(\vec{r})=n} = E_c[n]. \quad (10)$$

Учитывая соответствие  $\vec{n}(r) \rightarrow \rho(r)$ , выражения для полной энергии атома можно представить в виде

$$E[\rho] = E_K[\rho] + E_P[\rho] + E_{OBM.KORR.}[\rho], \quad (11)$$

где  $E_K[\rho]$  – кинетическая энергия;  $E_P[\rho]$  – потенциальная энергия;  $E_{OBM.KORR.}[\rho]$  – обменно-корреляционная энергия электронного газа.

Вид функции (11) довольно сложен и к тому же учет квантовых эффектов ведет к функционалу, зависящему еще от производных.

Например, учет неоднородности при распределении плотности электронного газа. После того как получен функционал в явном виде, возникает проблема поиска минимума этого функционала, а также его представления, удовлетворяющего некоторым граничным условиям [2].

Все это приводит к тому, что расчеты по модели ТФД сопровождаются вычислительными трудностями при минимизации функционала. Здесь уместно отметить метод представления и поиск минимума функционала (11) по методике, приведенной в работе Ленца и Йенсена [2, 3]. Суть метода заключается в следующем.

Для поиска минимума функционала можно применить метод Ленца и Йенсена – приняли, что плотность является явной функцией радиуса-вектора и зависит от некоторых варьируемых параметров, т.е. плотность можно представить в виде полинома

$$\rho = (N/A \cdot x^2) \exp(-x) (\sum c_i x^i)^3, \quad (12)$$

где  $A$  – нормировочная постоянная;  $N$  – число электронов;  $c$  – вариационный параметр.

Подставляя  $\rho$  в функционал и произведя вариацию по  $c$ , Ленц и Йенсен нашли энергию основного состояния и распределение электронной плотности.

Распределения плотности, полученные на основании метода Ленца и Йенсена, почти совпадают во внутренних областях атомов и дают достаточно точное среднее значение квантовомеханической плотности по методу Хартри-Фока [4].

Усредненный характер распределения плотности в виде (12) неприемлем для расчета квантовых эффектов, например, оболочечных.

В связи с этим нами предпринята попытка представить плотность в виде орбитально-оболочечных функций типа Гомбаша

$$\rho = \sum_n \left( N_n \lambda_n^{\chi_n+1} / 4\pi \chi_n! \right) r^{\chi_n-2} \exp(-\lambda_n r), \quad (13)$$

где  $N_n$  – число электронов  $n$ -ой оболочки;  $\lambda_n$  и  $\chi_n$  – вариационные параметры  $n$ -ой оболочки.

Подставляя выражение (13) в функционал энергии (11) и произведя вариацию по параметрам, можно найти энергию основного состояния атомов, а также соответствующую ей плотность распределения электронов.

Кроме вышеописанного можно установить взаимосвязь между градиентом плотности одночастичной кинетической энергии, электронной плотностью и одночастичным потенциалом [5].

Как указывалось, электронная плотность  $\rho(r)$  в принципе может быть рассчитана точно из одночастичного потенциала  $V(r)$ , который имеет вид

$$V(r) = V_x(r) + \frac{\delta \epsilon_{ok}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (14)$$

где  $\epsilon_{ok}[\rho]$  – плотность обменно-корреляционной энергии.

Нужно подчеркнуть, что здесь между соотношением  $\rho$ ,  $V$  и градиентом плотности кинетической энергии имеется тесная связь. Ниже приведем обобщение на трехмерный случай. Это соотношение является дифференциальной формой теоремы вириала.

Как отмечалось выше, плотность  $\rho$  можно представить через собственные функции одночастичного оператора  $V(r)$  в виде

$$\rho(r) = \sum_i \Psi_i^2(r) = \sum_i \rho_i, \quad (15)$$

$$\text{или } \rho_i = \Psi_i^2.$$

Рассмотрим уравнение Шредингера для  $\Psi_i$ :

$$\frac{\nabla^2 \Psi_i}{\Psi_i} + 2[E_i - V] = 0. \quad (16)$$

Взяв градиент от этого выражения, получаем

$$-\frac{\nabla \Psi_i \nabla^2 \Psi_i}{\Psi_i^2} + \frac{\nabla(\nabla^2 \Psi_i)}{\Psi_i} - 2\text{grad}V = 0. \quad (17)$$

Поскольку  $\rho_i = \Psi_i^2$ , можно записать

$$2\rho_i \text{grad}V = \nabla \Psi_i \nabla^2 \Psi_i + \Psi_i \nabla(\nabla^2 \Psi_i). \quad (18)$$

Теперь введем плотность кинетической энергии  $G_i(r)$  для состояния  $i$ :

$$G_i = \frac{1}{2}(\nabla \Psi_i)^2,$$

откуда

$$\nabla G_i = \nabla \Psi_i \nabla^2 \Psi_i. \quad (19)$$

Следовательно

$$2\rho_i \text{grad}V = -\nabla G_i + \Psi_i \nabla(\nabla^2 \Psi_i). \quad (20)$$

Теперь рассмотрим величину

$$\nabla(\nabla^2 \rho_i) = \nabla \{ \text{div} \{ 2\Psi_i \nabla \Psi_i \} \} =$$

$$= 2\Psi_i \nabla(\nabla^2 \Psi_i) + 2\nabla \Psi_i \nabla \Psi_i + 4\nabla G_i. \quad (21)$$

Тогда из соотношений (19)-(21) следует, что

$$\nabla G_i = -\frac{1}{2} \rho_i \text{grad}V + \frac{1}{8} \nabla(\nabla^2 \rho_i). \quad (22)$$

Суммируя по всем занятым состояниям  $i$  и используя обозначение

$$G = \sum_i G_i, \quad (23)$$

мы получаем результат

$$\nabla G = -\frac{1}{2} \rho \text{grad}V + \frac{1}{8} \nabla(\nabla^2 \rho). \quad (24)$$

Соотношение (24) связывает градиент плотности кинетической энергии с электронной плотностью и одночастичным потенциалом  $V(r)$ . Этот результат связан с локализуемостью энергии.

Данное соотношение имеет важное значение при установлении местонахождения ядра в соответствующих молекулах, молекулярных образованиях типа кластеров и т.п.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Киржниң Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпаковская Г.В. Статистическая модель вещества // Успехи физических наук. 1975. Т. 117, вып. 1. С. 3-49.
2. Lenz W. Decision the equation Thomas-Fermi for nuclear systems // Zs. f. Phys. 1932. V. 77. P. 713.
3. Jensen H. Variational decision the equation Thomas-Fermi // Zs. f. Phys. 1932.
4. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. 461 с.
5. Мұлдахметов З.М., Малышев В.П., Безносюк С.А., Сүлейменов Т. Об одном методе минимизации функционала ТФД // Доклады МН АН РК. 1995. №5. С. 65-66.

## Резюме

Тығыздық функционалын функцияға түрлендірудің жолдары қарастырылған. Бір бөлшектік кинетикалық

энергияның тығыздығының градиентімен электрондық тығыздық және бір бөлшектік потенциал арасындағы байланыстылық қарастырылып, атомдардың электрондық бұлттарының біркелкісіздігі жолдарымен оның химиялық байланыска тінгізетін өсері келтірілген.

## Summary

The pathes reduction of a functional of density to a function are described. The intercoupling between a density gradient of an one-particle motive energy, electronic density and one-particle potential, and also ways of the count of a non-uniformity an electronic cloud of atoms and their influencing on a chemical bond is esteemed.

УДК 539.19+541.27+541.6

АО «Центр наук о Земле,  
металлургии и обогащения»

Поступила 25.04.08г.