

Т. СУЛЕЙМЕНОВ, В. П. МАЛЫШЕВ, Н. С. БЕКТУРГАНОВ,  
А. З. ИСАГУЛОВ\*, К. Д. ТИШТЫКБАЕВА\*, Ж. Н. АТАМБАЕВ\*, К. Т. БАЖИКОВ\*\*

## ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ В ОРБИТАЛЬНО-ОБОЛОЧЕЧНОМ ФУНКЦИОНАЛЕ ПЛОТНОСТИ

Известно, что многие концепции теорий аппроксимирующего квазичастичного функционала плотности [1] не учитывают анизотропию плотности распределения электронов в атомах и молекулах. В связи с этим представляет интерес учет этого эффекта с помощью теории возмущения. Целью настоящей работы является нахождение электронной плотности и энергии возмущенного атома, который находится в слабом внешнем поле. Кроме того, разработка концепции теории возмущения в методе атомов в молекуле (АМ) позволила бы расширить возможности уже разработанной теории функционала плотности в аспекте ее практической реализации, как, например, с помощью пакета программ семейства GAUSSIAN [1], так как этот комплекс недостаточно хорошо описывает неорганические кластеры из-за ограниченных базисных функций. Данный аспект может быть преодолен с введением поправочных коэффициентов  $\lambda$ , величины которых не могут быть определены теорией возмущения.

Для оптимальной поправки предположим, что невозмущенная система представляет собой сферически симметричный атом, число электронов которого равно  $N$ , причем все они расставлены в оболочки, например  $N_{1s}, N_{2s}, \dots, N_{2n}$  и т.д. Если такой атом поместить в слабое внешнее электрическое поле  $V_s$ , то в результате воздействия этого поля изменятся распределение электронов, а также потенциал электронного облака.

Таким образом, электронная плотность при включении внешнего воздействия запишется

$$\rho' = \rho + \delta\rho.$$

Поскольку  $\rho$  представляет сумму плотностей в подоболочках, то

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i.$$

Следовательно, избыток плотности будет выглядеть как

$$\delta\rho = \sum \delta\rho_i.$$

Иными словами,

$$\rho' = \sum_i \rho_i + \sum_i \delta\rho_i$$

где  $\rho_i$  – плотность каждого слоя оболочки атомов. Причем необходимо учесть, что

$$\int \sum_i \delta\rho_i = 0.$$

Так как число электронов при наличии возмущения не меняется, то

$$\int \rho'_e dv = \int \rho_e dv = N_e.$$

Потенциал электронного облака при наличии возмущения можно записать следующим образом:

$$\sum_i U'_e = \sum_i U_{ie} + \sum_i \delta U_{ie},$$

где  $\sum_i U_{ie}$  – потенциал невозмущенного электронного облака;  $\sum_i \delta U_{ie}$  – изменение потенциала электронного облака вследствие изменения плотности, т.е.

$$\sum \delta U_{ie}(U) = -e \int \frac{\sum \delta\rho_i(U')}{(U - U')} dV'.$$

Таким образом, в рамках теории функционала плотности Томаса–Ферми–Дирака для энергии возмущенного атома можно записать

$$E = \int \left[ x_k \rho^{5/3} - \left( U_k + \frac{1}{2} \sum_i U'_{ie} + V_s \right) e\rho' - \omega'_c \right] dv. (1)$$

После проведения соответствующих преобразований (см. работу [2]) и с учетом изменения плотности для каждого слоя электронного облака  $\rho'$  можно заменить выражениями

$$\rho' = \sigma_0 \left( \sum_i U_i - \sum_i U_0 + V_s - V_0 \right)^{3/2}, (2)$$

$$\rho' = \sigma_0 \left( \sum_i U_i - \sum_i U_0 \right)^{3/2} \times \left( 1 + \frac{V_s - V_0}{\sum_i U_i - \sum_i U_{i0}} \right)^{3/2}. (3)$$

Учитывая, что

$$U_s - U_0 \leq \sum_i U_i - \sum_i U_0,$$

можно разложить правую часть последнего выражения в ряд Тейлора и, пренебрегая членами разложения, получить для возмущенной плотности следующую формулу:

$$\rho' = \sum_i \rho_i \left( 1 + \frac{3(V_s - V_0)}{2(\sum_i U_i - \sum_i U_0)} \right), \quad (4)$$

где  $U_0$  – среднее значение возмущенного потенциала  $U_\rho$ . Отсюда

$$E' = \int \left[ x_k \rho'^{5/3} - \left( U_k + \frac{1}{2} \sum_i U'_{ie} + V_s \right) e \rho' - \omega'_c \right] dv. \quad (5)$$

После несложных преобразований для этого состояния энергии возмущения в первом и втором преобразованиях получим

$$\begin{aligned} \eta_1 &= e \int V_s \rho dv, \\ \eta_2 &= -U_s + U_p + U_k - U_a, \end{aligned} \quad (5a)$$

где

$$\begin{aligned} U_s &= e \int V_s \delta \rho dv, \\ U_p &= -\frac{1}{2} e \int \sum_i \delta U_e \sum_i \delta \rho dv, \\ U_k &= \frac{5}{9} z e_k \int \frac{1}{\left( \sum_i \rho \right)^{1/3}} \left( \sum_i \delta \rho \right)^2 dv, \\ U_a &= \frac{1}{2} \int \frac{\partial^2 \omega}{\left( \sum_i \delta \rho \right)^2} \left( \sum_i \delta \rho \right)^2 dv. \end{aligned}$$

Для вычисления этих величин необходимо знать изменение плотности  $\sum_i \delta \rho_i$ .

Известно, что классическая модель атома дает для невозмущенной плотности следующее выражение:

$$\rho = \sigma_0 (U - U_0)^{3/2},$$

где  $U_0$  – множитель Лагранжа

То же можно записать и для возмущенного атома:

$$\rho' = \sigma_0 (U' + V_s - U'_0)^{3/2},$$

где  $U'_0$  – новый множитель Лагранжа, который равен

$$U'_0 = U_0 + V_0.$$

Вместе с тем

$$U = U_k + U'_e = U_k + U_e + \delta U_e.$$

Поскольку рассматривается изменение плотности для каждого слоя электронного облака, то

$$\rho' = \sigma_0 \left( \sum_i U_i - \sum_i U_0 + V_s - V_0 \right)^{3/2},$$

$$\rho' = \sigma_0 \left( \sum_i U_i^* - \sum_i U_0 \right)^{3/2} \left( 1 + \frac{V_s - V_0}{\sum_i U_i^* - \sum_i U_{i0}} \right)^{3/2}.$$

Предположив, что  $V_s - V_0 \leq \sum U - \sum U_0$ , можно разложить в ряд правую часть этого уравнения:

$$\rho' = \sigma_0 \left( \sum_i U_i^* - \sum_i U_0 \right)^{3/2} \left( 1 + \frac{3(V_s - V_0)}{2(\sum_i U_i^* - \sum_i U_0)} \right), \quad (6)$$

с учетом того, что  $\sigma_0 \left( \sum_i U_i - \sum_i U_0 \right)^{3/2} = \sum_i \rho_i$ .

Предполагая бесконечно малое значение величины возмущения  $V_s$ , выражение (6) можно записать в виде

$$\rho' = \sum_i \rho \left( 1 + \frac{3(V_s - V_0)}{2(\sum_i U_i - \sum_i U_0)} \right). \quad (7)$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \sum_i \rho_i &= \frac{3(V_s - V_0)}{2(\sum_i U_i - \sum_i U_0)} \sum_i \rho = \\ &= \frac{9e}{10k} (V_s - V_0) \left( \sum_i \rho_i \right)^{1/3}, \end{aligned}$$

где

$$V_0 = \frac{\int V_s \left( \sum_i \rho_i \right)^{1/3} dv}{\int \left( \sum_i \rho_i^{1/3} \right) dv}.$$

Здесь  $V_0$  есть среднее значение возмущающего потенциала  $V_s$ .

Коэффициент, стоящий в левой части уравнений (6), (7) не дает точное описание возмущенной плотности, поэтому получение  $\rho'$  требует оптимизации. В связи с этим для  $\rho'$  применим следующее выражение:

$$\rho' = \sum_i \rho_i \left( 1 + \lambda \frac{V_s - V_0}{\sum U_i - \sum_i U_0} \right),$$

где  $\lambda$  – вариационный параметр.

Подставим это выражение в интеграл энергии (5<sup>а</sup>) и найдем условие минимума  $n_{12}$ , т.е.

$$\frac{d\eta_2}{d\lambda} = 0.$$

Тогда поправка для базисных функций  $\lambda_0$  имеет следующий вид:

$$\lambda_0 = \frac{W_s}{2(W_p + W_k + W_a)}.$$

Этот коэффициент является дополнением к экспонентам гауссовских функций в теории функционала плотности применительно к тяжелым атомам. Это позволяет расширить возможности пакета GAUSSIAN для расчета структуры кластеров, состоящих из базисных атомов.

Нами установлено соответствие такого подхода теореме Кона–Шема [3] для функционала плотности конденсированных сред.

Данный коэффициент возмущения может быть также использован для выяснения природы деформации внутренних оболочек атомов

вещества при образовании химической связи, а также при оценке ван-дер-ваальсова взаимодействия в кластерах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Foresman J.B., Frisch.* Exploring chemistry with electronic structure methods. Second Edition GAUSSIAN 98. Pittsburgh, P.A., 1998, P.298.
2. *Hafner J.* Effective enteramoic forces and atomic and electronic structure of liquid and amorphous metals // 7. Phys. Condens. Mater. 1991. V. 136, N 1-2. P. 173-180.
3. *Kohn W., Sham J.* Self-consistent equations including Exchange and correlation effects // Phus. Rev. 1965. 140, A1133. P. 160-170.

#### Резюме

GAUSSIAN бағдарламалық пакетіндегі гаусс функцияларының экспонентасына түзету енгізу жолы ұсынылған.

#### Summary

In this work there has been offered a correction to the elements of gauss functions in the program complex GAUSSIAN.

УДК 539.182/184

ХМИ им. Ж. Абишева, г. Караганда;

\*Карагандинский государственный  
технический университет,

г. Караганда;

\*\* КазАТК, г. Актау

Поступила 27.04.06г.