

УДК 539.19+541.27+541.6

О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ГРАДИЕНТОМ ПЛОТНОСТИ ОДНОЧАСТИЧНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ, ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТЬЮ И ОДНОЧАСТИЧНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Т. Сулейменов

Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева,
г. Караганда

Квантық жүйелердің бір бөлішектік потенциалымен, электрондық тығыздық және кинетикалық энергияның градиенті арасында байланыс орнатылған. Бұл тығыздық функционалы арқылы алынған мәліметтерді нақтылау үшін және молекулалардағы ядро орнын көрсетуге көмектеседі.

Устанавливается взаимосвязь между градиентом плотности одночастичной кинетической энергии, электронной плотностью и одночастичным потенциалом квантовых систем. Это позволяет уточнить результаты, полученные с помощью теории функционала плотности, а также играет большую роль при установлении местонахождения ядра в соответствующих молекулах.

Interrelationship between the gradient of density of one-particle kinetic energy, electronic density and one-particle potential of the quantum systems is fixed. This allows to elaborate the results got by means of density functional theory, as well as plays the greater role at determination of the nucleus site in corresponding molecules.

Как указывалось в работе [1], электронная плотность $\rho(r)$ в принципе может быть рассчитана точно из одночастичного потенциала $V(r)$, который имеет вид

$$V(r) = V_A(r) + \frac{\delta \mathcal{E}_{ок}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (1)$$

где $\mathcal{E}_{ок}[\rho]$ – плотность обменно-корреляционной энергии.

Нужно подчеркнуть, что здесь между соотношением ρ и V градиентом плотности кинетической энергии существует тесная связь [2]. Ниже приве-

дем обобщение для трехмерного случая. Это соотношение является дифференциальной формой теоремы вириала.

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

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

или $\rho_i = \Psi_i^2$.

Рассмотрим уравнение Шредингера для Ψ_i :

$$\frac{\nabla^2 \Psi_i}{\Psi_i} + 2[E_i - V] = 0. \quad (3)$$

Взяв градиент от этого выражения, получаем

$$-\frac{\nabla \Psi_i \nabla^2 \Psi_i}{\Psi_i^2} + \frac{\nabla(\nabla^2 \Psi_i)}{\Psi_i} - 2 \text{grad} V = 0. \quad (4)$$

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

$$2\rho_i \text{grad} V = \nabla \Psi_i \nabla^2 \Psi_i + \Psi_i \nabla(\nabla^2 \Psi_i). \quad (5)$$

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

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

откуда

$$\nabla G_i = \nabla \Psi_i \nabla^2 \Psi_i. \quad (6)$$

Следовательно

$$2\rho_i \text{grad} V = -\nabla G_i + \Psi_i \nabla(\nabla^2 \Psi_i). \quad (7)$$

Теперь рассмотрим величину

$$\nabla(\nabla^2 \rho_i) = \nabla\{\text{div}\{2\Psi_i \nabla \Psi_i\}\} = 2\Psi_i \nabla(\nabla^2 \Psi_i) + 2\nabla \Psi_i \nabla \Psi_i + 4\nabla G_i. \quad (8)$$

Тогда из соотношений (1)–(8) следует, что

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

Суммируя по всем занятым состояниям i и используя обозначение

$$G = \sum_i G_i,$$

мы получаем результат

$$\nabla G = -\frac{1}{2}\rho \text{grad} V + \frac{1}{8}\nabla(\nabla^2 \rho). \quad (9)$$

Соотношение (9) 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. Мулдахметов З.М., Минаев Б.Ф., Безносюк С.А. Теория электронного строения молекул. – Алма-Ата: Наука, 1988. – 216 с.

2. *Malyshev V.P., Suleymenov T., Beznosyuk S.A.* Quantum-Chemical Calculation of the Electronic Stability of Cores in Alkali Halides Inorganic Materials. Vol. 32. N7. 1996. P. 781-783.
