

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 200325118

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文
 Ti_nN_m ($n+m \leq 6$) 小团簇
电子结构的理论研究

**Theoretical Studies on the Electronic Properties of Small
 Ti_nN_m ($n+m \leq 6$) clusters**

指导教师姓名: 林梦海教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2006年7月

论文答辩时间: 2006年8月

学位授予日期: 2006年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2006年7月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。
本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

目录

中文摘要	I
英文摘要 (Abstract)	II
第一章 绪论	1
1.1 团簇的主要性质	1
1.2 团簇研究的内容及意义	2
参考文献	4
第二章 计算方法	6
2.1 Thomas-Fermi理论	6
2.2 Hohenberg-Kohn定理	7
2.3 Kohn-Sham方法	9
2.4 局域密度近似	12
2.5 广义梯度近似	12
2.6 杂化交换-相关泛函	13
参考文献	14
第三章 三原子团簇	15
3.1 Ti_nN_n 团簇及其谱图	15
3.2 Ti_n 小团簇	17
3.3 Ti_2N 团簇	17
3.4 TiN_2 团簇	19
3.5 Ti_3N 团簇	20
3.6 TiN_3 团簇	23
3.7 Ti_2N_2 团簇	25
参考文献	28
第四章 五原子团簇	29

4.1 Ti_4N 团簇	29
4.2 Ti_3N_2 团簇	31
4.3 Ti_2N_3 团簇	35
第五章 六原子团簇	40
5.1 Ti_4N_2 团簇	40
5.2 Ti_2N_4 团簇	45
5.3 Ti_3N_3 团簇	50
5.4 小结	54
参考文献	57

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 The Main Properties of Clusters	1
1.2 The Content and Significance of the Research of Clusters	2
References.....	4
Chapter 2 Methods of Computation	6
2.1 Thomas-Fermi Theory.....	6
2.2 Hohenberg-Kohn Theorem.....	7
2.3 Kohn-Sham Method.....	9
2.4 Local density Approximation	12
2.5 Generalized Gradient Approximation	12
2.6 Hybrid –Correlation Functional.....	13
References.....	14
Chapter 3 The Clusters containing three or four atoms	15
3.1 Ti_nN_m Clusters and Mass Spectrum	15
3.2 Ti_n small Cluster.....	17
3.3 Ti_2N Clusters	17
3.4 TiN_2 Clusters.....	19
3.5 Ti_3N Clusters	20
3.6 TiN_3 Clusters	23
3.7 Ti_2N_2 Clusters	25
References.....	28
Charpter 4 the Clusters containing five atoms	29
4.1 Ti_4N Clusters	29

4.2 Ti_3N_2 Clusters	31
4.3 Ti_2N_3 Clusters	35
Charpter 5 th Clusters containing six atoms.....	40
5.1 Ti_4N_2 Clusters	40
5.2 Ti_2N_4 Clusters	45
5.3 Ti_3N_3 Clusters	50
5.4 Brief Summary	54
References.....	57

厦门大学博硕士学位论文摘要

摘要

过渡金属氮化物和碳化物易形成非晶态材料,这类物质一方面具有高熔点超硬度的典型共价化合物的性质,另一方面又具有很好的金属性质,因而越来越受到理论化学家和实验化学家的关注。但传统的实验方法难以表征这类物质的微观结构。为此,本文试图从量化计算的角度来讨论Ti、N原子如何形成 Ti_nN_m 团簇,以及不同组成的 Ti_nN_m 团簇具有的几何结构与电子性质。

论文采用杂化密度泛函方法(B3LYP)、赝势基组(Ti采用Lan12dz基组,N采用6-31G(d)基组),对各种组成的 Ti_nN_m ($n+m \leq 6$)团簇进行几何结构预测,找出可能的同分异构体,并进行了频率计算,以确定是稳定构型。并在稳定构型的基础上分析了电子性质。

得到主要研究结果如下:

1. 当 $n+m \leq 4$ 时, Ti_nN_m 团簇基本为线形或平面构型,当 $n+m=5、6$ 时, Ti_nN_m 团簇都有近10个异构体,既有线形结构,也有平面结构,还有立体结构。

2. 直线形结构中, Ti_nN_m 团簇化学键多为强弱交替定域键,平面构型中也有部分强弱交替键,定域键构型能量一般比离域键高,验证了无序结构中一维多为定域键,二维部分定域键,三维基本离域键的Anderson理论。

3. 当团簇的Ti原子数大于或等于N原子数时,N、N分开排列的结构能量较低,而当N原子数多于Ti时,N、N相连对能量有利。Ti、N等原子组成的团簇的聚合能比总原子个数相同的其它组成的聚合能都要大,说明该组成的团簇能量较稳定,与实验相符合。

4. Ti_nN_m 团簇具有Ti、N原子互换的结构相似性,即总原子数相等,且一种团簇的Ti原子数等于另一种团簇的N原子数时,则这两种团簇的某些稳定构型相似,如 Ti_3N_2 与 Ti_2N_3 相似, Ti_4N_2 与 Ti_2N_4 相似。

5. 当Ti、N原子个数相近,且 $n+m \geq 6$ 时,构型趋向于形成TiN立方面心晶体结构的平面片状结构,且随着原子数的增加Ti-N键长有增大的趋势,可以预测随着原子数目的继续增加,Ti-N键长将趋向于TiN晶体中Ti-N键长。并且由团簇结构过逐渐渡到晶体结构。

关键词: Ti_nN_m , 过渡金属氮化物, 团簇, B3LYP

Abstract

Transition-metal nitrides and carbides can easily form non-crystal materials. On one hand, this class of substance exhibits high melting points and ultrahardness-properties typical of covalent compounds; On the other hand it also exhibits metallic properties. It continues to be of considerable experimental and theoretical chemist interest. However the traditional experimental methods are difficult to characterize the microstructure of such substance. So this dissertation was devoted to reveal how the isolated atom of N and Ti to construct the Ti_nN_m clusters and to analyze the electronic properties and the geometric properties of the isomers.

Hybrid Density functional theory method(B3LYP) and pseudo potential basis set (Lanl2dz basis set for Ti atom and 6-31G(d) for N atom) were used to forecast the possible isomers of Ti_nN_m cluster. Frequencies were calculated at the same level to make sure the isomer stable. And the electronic properties were also characterized for these isomers.

Main results were as follow:

1. For $n+m \leq 4$, the linear or planar structures are the stable isomers of Ti_nN_m clusters; for $n+m=5$ or 6, there are about 10 isomers of Ti_nN_m clusters, and the linear, planar and stereo structure are stable.
2. The special characters of strong-weak alternant bonds are appeared popularly in linear isomers. As well as the special characters also are appear a few in linear isomers. The energy of local bond is higher than that of delocalized bonds. It is excellently agree with the Anderson theory, that the local bonds are dominant for one dimension, and for two dimensions are weaken slightly. But for three dimensions the delocalized bonds are most popular.
3. If the number of titanium atoms is more than or equal to the number of nitrogen atoms, the energies of structures whose N,N are disjoining are lower. However if the number of titanium atoms is less than the number of nitrogen atoms, the linked N,N make the structures more stable. The stoichiometric clusters are more stable than other proportion of Ti and N clusters, which can

be deduced from the higher cohesive energy of per atom for stoichiometric clusters.

4. Ti_nN_m clusters have the comparability of structures when N atom and Ti atom exchanged, that is, the numbers of nitrogen or titanium atoms in one cluster are equal to that of Ti or N in another cluster, then the stable structures of the two clusters are similar. For example, the structure of Ti_3N_2 cluster is similar to that of Ti_2N_3 cluster while Ti_4N_2 cluster is similar to Ti_2N_4 cluster.
5. If the number of nitrogen atoms is nearly equal to the number of titanium atoms in one cluster, the lowest-lying structures of the cluster will exhibit the configurations of planar sheet of the sodium chloride structure. And with the number of atoms increasing the Ti-N bond becomes longer. Finally the cluster would change to cuboid crystal structure.

Keywords : Ti_nN_m , Transition-metal nitrides , Cluster, B3LYP

第一章 绪论

原子团簇是由几个至上千个原子、分子或离子通过物理或化学方法结合，组成的相对稳定的聚集体，其物理和化学性质随所含的原子数目的变化而变化^[1]，如碳纳米管（CNTs）^[2]、C₆₀^[3]等。由于它是一个尺寸介于微观原子、分子与宏观凝聚态两个层次之间一种新的物质层次，所以原子团簇有许多特殊的性质，如幻数现象，电子壳层能带结构并存，气固相并存与转化，量子尺寸，极大的表体比效应、异常的化学活性和催化特性等，在电子学、光学、光电子学、磁学、热学，甚至生物学等方面表现出许多新奇的现象。

1.1 团簇的分类

(1) 微簇（microclusters），所包含的原子从 3 个到 10 至 13 个不等。这类团簇，几乎所有原子都位于离子表面，它们的结构和性质与常规的无机小分子接近，相应的理论和实验的研究也通常由原子、分子物理的研究方法延伸而来。

(2) 小团簇（Small cluster），所包含原子数从 10 到 13 个以上至 100 个左右，该尺寸范围的一个显著特点是对于一个给定尺寸，团簇存在大量的具有相近能量的异构体（isomer）结构。理论上而言，实验观查到的团簇的结构应是其异构体中最大原子结合能的最稳定结构。然而，由于团簇所可能具有的异构体结构数目随所含原子数按指数增长，例如，对于 6 个原子的团簇，大约有 10 个亚稳定构型，而对于 16 个原子的团簇，其亚稳定构型超过 1000 个。同时，各相邻亚稳定构型之间的能差也越来越小，因此，在小的团簇，从所有异构体中获得最稳定结构变得非常困难，而原子、分子中延伸而来的理论和实验方法在该尺度中往往也不可用。

(3) 大团簇（large clusters），所包含的原子数在 100 到数千之间，其结构上开始趋于稳定，性质开始向大块固体逐渐过渡。

(4) 小粒子或纳米晶（small particles, nanocrystal），含 1000 以上的原子，大块固体的某些性质开始在该尺度区域体现，该尺度的团簇是否呈现大块固体的性质和相应的特征与长度有关，团簇在尺寸小于某种性质所对应的特征长度时，往往体现出异于大块固体的特性，即所谓的“纳米效应”。

1.2 团簇的特殊性质

(1) 幻数现象：碱金属与稀有气体形成的团簇，具有特殊数目的原子簇特别稳定，这个数目叫幻数^[4]。比幻数多1或少1的团簇丰度就很低，幻数的出现与粒子堆积模型即壳层模型相关。反映在质谱上具有显著的峰高，表明这些团簇特别稳定。比较典型的幻数现象有O.Echt^[5]等人用超声喷注加冷凝的方法使惰性元素Xe产生中性的团簇 Xe_n ，他们进行的质谱分析发现在 $n=13, 19, 25, 55, 71, 87, 147$ 等处出现了强度非常大的峰，及碱金属团簇物种^[6,7]，如 Na_n 团簇在 $n=2, 4, 20, 34, 40, 56$ 等处为幻数^[8]。

(2) 异常磁性：团簇的磁性被认为是异常的，因为原子个数比较少的团簇平均的原子磁矩总是比相应的大块磁性材料的磁矩大，而且团簇的原子磁矩会随着原子个数的增多而呈现递减的现象，直至整个磁矩接近于大块磁性材料的磁矩数值^[9-13]。有研究表明，块体是非磁性的材料，其相应的团簇却表现出磁性，如Douglass^[14]等人发现了钒的 V_9 和 V_{99} 团簇的上限磁矩分别是 $0.59 \mu B$ 和 $0.189 \mu B$ ，Cox等人^[15,16]在实验中发现 Rh_n ($n=60\sim 90$)具有永久磁矩。而且这些磁矩随团簇的原子个数 n 的变化呈现出振荡性，磁性非常敏感地依赖于团簇的结构和原子的局域环境。

(3) 非金属-金属转变：一些金属团簇当尺寸增大到一定范围，会发生由绝缘性向金属性转变，如二价金属Hg、Be、Mg的团簇。研究发现，小尺寸金属团簇通过范德华力键合，使其呈现绝缘性，随着尺寸的增加，键合方式逐渐转化成共价键，最终向金属键转变^[17-20]。

(4) 表面效应：微团簇与小团簇处于表面的原子比例很大，有大量的悬挂键，大大增强团簇的化学活性，很容易与其它原子结合。例如金属团簇颗粒会在空中燃烧。一些团簇一旦暴露在空气中就会吸附氧或氮，并与它们发生反应。

(5) 光性质：金属团簇对光的响应具有与原子及大块固体不相同的特征^[22,23]，尺寸非常小的团簇（如二体或三体），其吸收谱呈现分立的尖峰；而较大团簇在吸收光子后出现宽的共振峰。对半导体团簇，其光学性质具有量子尺寸效应，当其特征尺寸在 $2\sim 10\text{nm}$ 的范围内时，光谱呈现分立或部分分立的能级特征。

1.3 团簇研究的内容及意义

团簇科学是研究团簇的几何构型和电子结构,物理和化学性质及其向大块物质演化过程中与尺寸的关联,团簇同外界环境的相互作用规律的科学。团簇研究的基本问题包括:弄清团簇如何由原子、分子一步步结合成簇变大,以及随着这种发展,团簇的性质将如何变化,当尺寸多大时,团簇如何发展成宏观固体。另一个关注的问题是,固体的能带结构是如何发展的,即如何随团簇尺寸的增加由分立的能级向连续的能带演化。

具体包括:

(1) 原子团簇的拓扑、电子结构和谱学性质

研究原子团簇的拓扑性质,建立研究原子团簇电子和谱学等结构的计算方法。进行核磁共振谱,光电子光谱和振动光谱等谱学性质的研究。预测可能具有特殊结构与性质的原子团簇,从而指导这些团簇的实验研究。

(2) 团簇的组分、价键和稳定性的规律

二元或多元团簇组份的确定是了解和研究其它物理和化学特性的基础,而裸露团簇至今还没有稳定组分的规律和价键理论。随着实验工作的不断深入,期望在团簇的价电子规律和价键理论方面会有重大的理论突破。

(3) 团簇的结构和性质的尺寸效应

尺寸效应是团簇的一种最奇妙、最特殊的基本性质,研究团簇的结构和性质随尺寸所发生的变化正是团簇研究的热点之一。例如用光电子能谱、同步辐射、激光等方法研究团簇的能级和能带,找出尺寸效应和转变点,直接指导团簇的结构和导电、光电、催化剂、感光等性质研究等等。

(4) 团簇的形成、解离与反应动力学

系统地提出形成动力学及分布理论,不仅用来指导各种团簇的合成,而且还应用到燃烧秒烟粒、宇宙尘埃、晶胚生长等方面去,造成更大的影响。通过对团簇解离与反应动力学的研究,将深入了解团簇的结构特性和化学性质。

总之,研究这些奇特的性质,将为多种学科的发展产生巨大的影响。如团簇是有限粒子构成的集合,其所含粒子可多可少,通过其几何结构的选择,可提供零维至三维的模型系统,这就为量子 and 经典理论研究多体问题提供了合适的对象,在客观上促进了理论物理、计算数学和量子化学的发展;团簇的微观结构特

点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了一条途径；团簇可以制造高效燃烧催化剂和烧结剂；团簇构成的“超原子”具有很好的时间特性，是未来“量子计算机”较理想的功能单元。原子团簇的实验与理论研究不仅已构成了现代化学与物理学相联系的纽带，还对生命学科、信息工程、生物和医药等学科产生巨大的影响。在不久的将来，随着团簇研究的深入发展和随着新现象新规律的不断揭示，必然出现更加广阔的应用前景。

1.4 金属氮化物

金属氮化物在当今材料科学和催化化学中是一个相当活跃的研究领域。由于金属氮化物的表面性质和催化性质类似于Pt和Ru等贵金属，因此作为一种理想的催化新材料已引起人们的注意，另外作为一种广泛应用的表面处理材料，金属氮化物的耐磨性和抗腐性特别突出。最近自然杂志报道了陈萍博士等^[24]合成出能储氢超过自重11%的氮化锂材料（Lithium nitride），该项工作展现出碱金属氮化物作为优良储氢材料的美好前景。卢柯等利用金属材料表面纳米技术，大幅降低表面氮化温度，这一技术难题取得突破性进展，日本金属材料研究所^[25]开发出一种等离子气体制造纳米材料的方法，当等离子体逸出时，部分熔化材料会形成原子态的气体，同时强制性地诱发出一种蒸气现象，使金属原子附着成粒径仅100纳米的金属氮化物粒子，纳米技术的迅速发展也为金属氮化物的实际应用铺平了道路。

在金属氮化物中，氮化钛具有显著的位置，它一方面具有高熔点超硬度的典型共价化合物的性质，另一方面又具有很好的金属性质，如很好的导电导热性，很高的硬度和熔点^[26]。根据Mohs的标度金刚石的硬度为10，而TiN为8-9，它的熔点为3220K。TiN涂层具有硬度高、韧性好、结合强度高、摩擦因子小和化学性能稳定等优点，作为涂层用于加工刀具大大提高了其使用寿命和被加工产品的质量。电子结构理论研究表明等比和亚等比的TiN晶体具有NaCl晶体结构^[2]，本课题试图从量子化学的角度来解释Ti、N原子如何形成团簇，团簇可能的几何结构与电子性质，进而如何形成晶体。

[参考文献]

- [1] 张礼, *近代物理学进展*, 清华大学出版社, 1997.
- [3] de Heer, W. A., *Rev. Mod. Phys.* 1993, 65, 611.
- [4] Knight W. D., Clemenger K, de Heer W. A. et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 52:2141.
- [5] O.Echt, K.Sattler, and E.Recknagel, *Phys. Rev. Lett.*, 1981, 47:1121.
- [6] Knight, W. D., Clemenger, K., de Heer, W. A., Saunders, W. A., Chou, M. Y., Cohen, M. L., *Phys. Rev. Lett.* 1984, 52: 2141.
- [7] Bjornholm, S.; Borggreen, J.; Echt, O.; Hansen, K.; Pedersen J.; Rasmussen, H. D. *Phys. Rev. Lett.* 1990, 65, 1627.
- [8] Rademann, K.; Kaiser, B.; Even, U.; Hensel, F. *Phys. Rev. Lett.* 1987, 59, 2319.
- [9] Louderback, J. G.; Cox, A. J.; Lising, L. J.; Douglass, D. C.; Bloomfield, L. A. *Phys. D*, 1993, 26, 301.
- [10] Bucher, J. P.; Douglass, D. C.; Bloomfield, L. A. *Phys. Rev. B*, 1993, 47, 4067.
- [11] Billas, I. M. L.; Becher, J. A.; Chatelain, A.; de Heer, W. A. *Phys. Rev. Lett.* 1993, 71, 4067.
- [12] Billas, I. M. L.; Chatelain, A.; de Heer, W. A. *Surf. Rev. Lett.* 1996, 3, 429.
- [13] Zhao, J. Han, M.; Wang, G. *Phys. Rev. B*, 1993, 48, 15297.
- [14] Douglass, D.C.; Bucher, J. P.; Bloomfield, L. A. *Phys. Rev. B*, 1992, 45, 6341.
- [15] Cox, A. J.; Louderback, J. G.; Bloomfield, L. A. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71, 923.
- [16] Cox, A. J.; Louderback, J. G.; Apsel, S. E.; and Bloomfield, L. A. *Phys. Rev. B*, 1994, 49, 12295.
- [17] Kaiser, B.; Rademann, K., *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69:3204.
- [18] Rademann, K.; Kaiser, B.; Even, U.; Hensel, F., *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 59: 2319.
- [19] Cheshnovsky, O.; Taylor, K. J.; Conceicao, J.; Smalley, R. E., *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 64:1785.
- [20] Ho, J.; Ervin, K. M.; Lineberger, W. C., *J. Chem. Phys.*, 1990 93:6987.
- [21] Berry, R. S.; Martin, T. P., *Large Clusters of Atoms and Molecules*. Kluwe Academic Publishers, 1996.
- [22] 冯端, 金国钧, *凝聚态物理学*, 高等教育出版社, 2003.
- [23] 田强, 涂清云, *凝聚态物理学进展*, 科学出版社, 2005.
- [24] P. Chen, Z. T. Xiong, J. Z. Luo, J.Y. Lin, K. L. Tan, *Nature*, 2002, 420: 302
- [25] H. Kattelus, J. Koskenala, A. Nurmela, A Niskanen, *Microelectronic Engineering*, 2002,60: 97
- [26] A. F. Wells, *Structural of Inorganic Chemistry*, 4th ed., Clarendon, Oxford, 1975.

第二章 理论方法

由于研究对象为过渡金属簇化合物，计算选择杂化密度泛函方法（B3LYP）和赝势基组（Ti 采用 Lanl2dz 基组，N 采用 6-31G(d) 基组），对各种组成的 Ti_nN_m ($n+m \leq 6$) 团簇进行几何结构预测，频率计算确认，再进行电子性质分析。现简述密度泛函方法的理论基础。

2.1 Thomas-Fermi 理论^[1-3]

(1) Thomas-Fermi 模型

早在 1927 年 Thomas 和 Fermi 就意识到：统计方法可近似地描绘原子中的电荷分布，他们应用势箱中自由粒子模型，得到电子能量

$$E(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ml^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8ml^2} R^2 \quad (1)$$

计算含 ΔN 电子小体积元的总能，可用体积元内所有占据态的能量加和

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2 \int \varepsilon f(\varepsilon) q(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= 4\pi \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \int_0^{\varepsilon_f} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon \\ &= \frac{8\pi}{5} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \varepsilon_f^{5/2} \end{aligned} \quad (2)$$

体积元内电子数为：

$$\Delta N = 2 \int f(\varepsilon) q(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3 \varepsilon_f^{3/2} \quad (3)$$

$$\varepsilon_f \text{ 可表达为 } \varepsilon_F = \left[\frac{\Delta N}{\frac{8\pi}{3} \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} l^3} \right]^{2/3} = \frac{h^2}{2ml^2} \left(\Delta N \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (4)$$

$$\text{能量也可用 } \Delta N \text{ 表示 } \Delta E = \frac{3}{5} \Delta N \varepsilon_F \quad (5)$$

$$\text{将 } \varepsilon_F \text{ 代入，并考虑到电子密度 } \rho = \frac{\Delta N}{l^3} \quad (6)$$

对所有的小体积元求和，并将 h , m , l 等用原子单位表示，T-F 模型得到总动能

$$T[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (7)$$

其中 $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} = 2.871$

总能量为:

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (8)$$

(2) Thomas-Fermi-Dirac 模型

1930年 Dirac 在 Thomas-Fermi 模型基础上, 提出了 T-D-F 模型。Dirac 采用了 T-F 模型的 $T[\rho]$ 项, 对 $V_{ee}[\rho]$ 增加了电子相互交换能。体系中的电子仍用势箱中的自由粒子模型,

一阶密度矩阵表示为:

$$\rho_1(r_1, r_2) = 3\rho(r) \left[\frac{\sin t - t \cos t}{t^3} \right] = \rho_1(r, s) \quad (9)$$

电子相关能可表示为库仑能与交换能之和 $V_{ee}[\rho] = J[\rho] - K[\rho]$ (10)

交换能为: $K[\rho] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} |\rho_1(r_1, r_2)|^2 dr_1 dr_2$ (11)

$$\begin{aligned} \text{代入一阶密度矩阵} &= \frac{1}{4} \iint \frac{[\rho_1(r, s)]^2}{s} dr ds \\ &= 9\pi \int \rho^2(r) \frac{1}{k_f^2} dr \left[\int_0^\infty \frac{(\sin t - t \cos t)^2}{t^5} dt \right] \\ &= \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{3/4}(r) dr \\ &= C_x \int \rho^{3/4}(r) dr \quad C_x = 0.7386 \end{aligned} \quad (12)$$

这样总能量表示为:

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr + \int \rho(r)v(r) dr + J(\rho) - C_x \int \rho^{3/4}(r) dr \quad (13)$$

几十年来, 许多学者利用各种模型提高计算精度, 但效果一直不理想, 直至 Kohn 等的工作, 情况才发生变化。

2.2 Hohenberg-Kohn 定理^[4]

W. Kohn 指出考虑每一个电子的运动是没必要的, 考察空间中电子平均密度

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库