

Ю. А. БОРИСОВ

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ РАСЧЕТА ЭНЕРГИЙ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 26 V 1975)

В данной работе предлагается простой способ расчета энергий атомов и молекул, основанный на статистическом подходе и теореме вириала. Согласно статистическому методу ^(1, 2) выражение для полной энергии атомарной или молекулярной системы можно записать в виде следующего выражения:

$$E = - \sum_{\alpha} \int \rho(r_1) \frac{Z_{\alpha}}{|r_1 - R_{\alpha}|} + \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \sum_{\alpha > \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} + \\ + c_k \int [\rho(r_1)]^{1/3} dr_1 - c_e \int [\rho(r_1)]^{4/3} dr_1 + \int \varepsilon_c(\rho(r_1)) \rho(r_1) dr_1. \quad (1)$$

В этом выражении $\rho(r)$ — электронная плотность, Z_{α} — заряд ядра, ε_c — плотность корреляционной энергии ⁽³⁾. Первые три члена составляют кулоновскую энергию (E_q), четвертый член — кинетическую энергию ($\bar{T}$), пятый член — обменную энергию (E_{ex}) и последний — корреляционную энергию (E_{corr}). В сокращенных обозначениях формулу (1) можно переписать в виде:

$$E = \bar{T} + \bar{V} = \bar{T} + E_q + E_{ex} + E_{corr}. \quad (2)$$

В работе ⁽²⁾ с использованием хартри-фоковских атомных плотностей были вычислены по формуле (1) полные энергии атомов и ионов от H до Rb⁺ и сопоставлены с расчетами методом Хартри — Фока и экспериментом. Оказалось, что таким способом удается определить полную энергию с точностью ~10%. Конечно, такая точность явно не удовлетворительна. Используя расчетные данные этой работы, можно отметить следующую интересную особенность. Если среднее значение кинетической энергии таким способом вычисляется с точностью в среднем 7,7% от хартри — фоковского значения, то среднее значение потенциальной энергии вычисляется с точностью в среднем 0,3%. Следовательно, точность вычисления среднего значения потенциальной энергии в 25 раз выше точности вычисления среднего значения кинетической энергии. Видимо, это связано с тем, что в статистической теории формула для кинетической энергии

$$\bar{T} = c_k \int [\rho(r)]^{1/3} dr \quad (3)$$

очень неточна из-за неучета эффектов неоднородности электронного газа. Согласно оценкам Киржница ⁽⁴⁾, квантовые поправки к кинетической энергии составляют величину порядка 20–30%. Так как среднее значение потенциальной энергии $\bar{V}$ в статистическом приближении вычисляется довольно точно, а среднее значение кинетической $\bar{T}$ — грубо, то можно попытаться определить последнее из теоремы вириала ⁽⁵⁾. Для равновесной конфигурации ядер

$$\bar{T} = -1/2 \bar{V}. \quad (4)$$

Тогда полная энергия E определяется из следующего уравнения:

$$E = \bar{T} + \bar{V} = 1/2 \bar{V}. \quad (5)$$

Такой вириальный подход используется в работе Харли ⁽⁶⁾, правда, он, наоборот, вычисляет потенциальную энергию через кинетическую. В этой работе отмечается, что достаточно точное выполнение теоремы вириала возможно и при использовании приближенных волновых функций *. Это обстоятельство представляет большой интерес, так как практически мы всегда имеем дело с приближенными волновыми функциями и плотностями. В дальнейшем будем предполагать, что теорема вириала удовлетворительно выполняется для используемых нами приближенных электронных плотностей.

Нами были вычислены средние значения потенциальной и кинетической энергий атомов с использованием одноэкспоненциальных функций Клемента ⁽⁷⁾. Среднее значение кинетической энергии $\bar{T}$ вычислялось по формуле (3), среднее значение потенциальной $\bar{V}$ — по формуле (6)

$$\bar{V} = E_q + E_{ex} + E_{corr}. \quad (6)$$

Несколько слов о методах вычисления. Интегралы кинетической, обменной и корреляционной энергий характерны тем, что никакими преобразованиями не удастся трехмерное интегрирование свести к одномерному, поэтому для их вычисления использовался численный метод Коробова ⁽⁸⁾ **.

В табл. 1 приведены рассчитанные нами значения $\bar{V}_T$ и $\bar{T}_T$ для ряда атомов в а.е., которые сопоставляются с хартри — фоковскими значениями $\bar{V}_{ХФ}$ и $\bar{T}_{ХФ}$. В двух последних колонках приведены относительные ошибки в вычислении $\bar{V}_T$ и $\bar{T}_T$ в процентах. Из данных этой таблицы ясно видно, что статистический метод даже для грубых одноэкспоненциальных функций дает довольно неплохое среднее значение потенциальной энергии. Как уже отмечалось выше, использование функций, близких к хартри — фоковским, сводит отклонение в определении потенциальной энергии от хартри — фоковских значений к 0,3%.

В табл. 2 сопоставляются полные энергии атомов (в а.е.), рассчитанные по формуле (5) с использованием одноэкспоненциальных функций (E_1), с использованием многоэкспоненциальных функций близких к хартри — фоковским (E_2), в чисто статистическом приближении ($E_{ст}$), хартри — фоковские энергии ($E_{ХФ}$) и экспериментальные значения ($E_{эк}$).

Анализируя числовые данные табл. 2, можно сделать вывод, что формула (5) для хороших атомных плотностей дает значения полной энергии близкие к экспериментальным значениям.

Представляет значительный интерес использование такой методики для расчета энергий молекул. К сожалению, для молекул в литературе почти нет волновых функций такого же качества, как и для атомов, поэтому в данной работе мы ограничились рассмотрением следующей простой аппроксимации для молекулярной плотности:

$$\rho = \sum_a \rho_a, \quad (7)$$

где ρ_a — атомные электронные плотности, взятые из расчетов свободных атомов ⁽⁷⁾ ***. Естественно, следует ожидать, что аппроксимация (7) наиболее пригодна для гомоядерных молекул. При расчете молекул интегралы кулоновской энергии вычислялись с помощью квадратур наивысшей алгебраической степени точности ⁽¹⁰⁾, а интегралы обменной и корреляционной энергий методом Коробова ⁽⁸⁾.

В табл. 3 приведены рассчитанные в этом приближении полные энергии (а.е.) и энергии атомизации (ккал/моль) для гомоядерных двухатомных молекул, которые сопоставляются с экспериментальными значениями ⁽¹¹⁾.

* Следует заметить, что для выполнения теоремы Гельмана-Фейнмана требуется точная волновая функция.

** Подробности о вычислении интегралов будут опубликованы в отдельной работе.

*** Анализ плотности из достаточно точных волновых функций показывает, что для молекулы N_2 такое приближение вполне удовлетворительно ⁽⁹⁾.

Таблица 1

Сопоставление рассчитанных предлагаемым методом и по Хартри – Фоку средних значений потенциальной и кинетической энергии

Атом	$\bar{V}_T$	$\bar{V}_{X\Phi}$	$\bar{T}_T$	$\bar{T}_{X\Phi}$	$\left(\frac{\bar{V}_{X\Phi} - \bar{V}_T}{\bar{V}_{X\Phi}}\right)$ %	$\left(\frac{\bar{T}_{X\Phi} - \bar{T}_T}{\bar{T}_{X\Phi}}\right)$ %
H	-0,9447	-1,000	0,2891	0,5	5,5	42,2
He	-5,6633	-5,7240	2,6137	2,862	1,0	8,7
Li	-14,6861	-14,8660	6,7091	7,433	1,2	9,7
B	-48,1424	-49,06	21,3561	24,53	1,8	12,9
N	-106,5652	-108,8	47,0759	54,40	2,0	13,4
Ne	-251,6169	-257,0	114,3878	128,5	2,0	11,0
Si	-565,1671	-577,8	257,1626	288,8	2,2	10,9
Ar	-1024,7053	-1053,6	464,2746	526,8	2,7	11,8
K	-1163,8340	-1198,4	526,3892	599,2	2,9	12,1

Таблица 2

Сопоставление полных энергий атомов (а.е.), полученных разными методами, и экспериментальных значений

Атом	E_1	E_2	$E_{ст}$	$E_{X\Phi}$	$E_{ЭК}$
H	-0,4711	-0,4711	-0,6532	-0,500	-0,500
He	-2,8316	-2,8427	-3,125	-2,862	-2,904
Li	-7,3430	-7,3496	-8,020	-7,433	-7,478
B	-24,0712	-24,4035	-26,83	-24,53	-24,65
N	-53,2826	-54,1368	-59,65	-54,40	-54,59
Ne	-125,8085	-128,1789	-138,5	-128,5	-128,9
Si	-282,5835	-288,0395	-308,8	-288,9	-289,4
Ar	-512,3526	-526,3785	-562,9	-526,8	-527,6
K	-581,9170	-597,3635	-637,1	-599,2	-

Таблица 3

Сопоставление теоретических и экспериментальных значений полных энергий (а.е.) и энергий атомизации (ккал/моль)

Молекула	$E_{теор\ полн}$	$E_{эксп\ полн}$	$E_{теор\ атом}$	$E_{эксп\ атом}$	Молекула	$E_{теор\ полн}$	$E_{эксп\ полн}$	$E_{теор\ атом}$	$E_{эксп\ атом}$
Li ₂	-14,7043	-14,9966	11,5	25,5	Al ₂	-474,4871	-	38,5	46
B ₂	-48,2829	-49,4043	88,2	65,5	Si ₂	-565,2772	-	69,2	69
C ₂	-74,1866	-75,9227	181,4	144,1	P ₂	-665,8539	-	141,9	116
N ₂	-106,9898	-109,5384	266,5	225	S ₂	-775,6778	-	118,1	97
O ₂	-146,7962	-150,3749	159,2	119	Cl ₂	-895,1988	-	66,3	57
F ₂	-194,7370	-	38,9	37	K ₂	-1163,8528	-	11,8	11,8
Na ₂	-316,8710	-	13,3	17,3					

Из данных табл. 3 видно, что рассчитанные энергии атомизации правильно передают качественный ход. Оказывается, что при переходе вниз по периоду (увеличение числа электронов в молекуле, например в ряду Li₂, Na₂, K₂) рассчитанные энергии атомизации все более приближаются к экспериментальным значениям. В табл. 4 приведены рассчитанные энергии атомизации (ккал/моль) для ковалентных многоатомных молекул, которые сопоставляются с экспериментальными значениями.

Результаты расчета позволяют сделать вывод, что для ковалентных соединений расчет вполне пригоден для грубых оценок энергии атомизации. Можно предположить, что аналогично атомам энергии молекул будут бли-

Сопоставление теоретических и экспериментальных значений энергий атомизации многоатомных молекул *

Молекула	$E_{\text{теор}}$, ккал/моль атом	$E_{\text{эксп}}$, ккал/атом
Некоторые примеры неорганических молекул		
N_2H_4	406	409
NH_3	234	278
HCN	290	303
CO_2	422	381
Некоторые примеры бензойдных соединений		
C_6H_6	1168	1307
C_{10}H_8	2137	2073
$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	2901	2842
Некоторые примеры металлоорганических соединений		
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2851	2715
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	2264	2260
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$	2143	2237

* При расчете энергий молекул использовалась геометрия, взятая из работ ⁽¹¹⁻¹³⁾. Экспериментальные значения энергий атомизации вычислены с использованием энтальпии образования ^(11,13,14).

же к экспериментальным значениям при использовании более точных атомных плотностей.

Было бы весьма естественно с точки зрения сформулированного выше подхода исследовать для сильно ионных молекул другую, но аналогичную предельную аппроксимацию для плотности электронов, а именно:

$$\rho = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{\text{ион}}, \quad (8)$$

где $\rho_{\alpha}^{\text{ион}}$ — электронные плотности свободных ионов. Если в качестве оценки степени ионности использовать величину $\gamma = (E_{\alpha} - E_{\tau})/E_{\alpha}$, где E_{τ} — энергия атомизации в приближении (7), а E_{α} — экспериментальное значение, то щелочногалогидные молекулы располагаются в следующий ряд по убыванию степени ионности:



Этот ряд хорошо согласуется с тем, что было получено Полингом на основе экспериментальных дипольных моментов.

В заключение выражаю благодарность Д. А. Бочвару и Н. П. Гамбарян за обсуждение работы.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Гамбош, Статистическая теория атома и ее применение. М., ИЛ, 1951.
- ² Y. S. Kim, R. G. Gordon, J. Chem. Phys., v. 60, 1842 (1974).
- ³ R. G. Gordon, Y. S. Kim, J. Chem. Phys., v. 56, 3122 (1972).
- ⁴ Д. А. Киржниц, ЖЭТФ, т. 32, 115 (1957).
- ⁵ Дж. Слетер, Электронная структура молекул, М., «Мир», 1965.
- ⁶ A. C. Hurley, Proc. Roy. Soc. A, v. 226, 179 (1954).
- ⁷ E. Clementi, D. L. Raimondi, J. Chem. Phys., v. 38, 2686 (1963).
- ⁸ Н. М. Коробов, Теоретико-числовые методы в приближенном анализе, М., 1963.
- ⁹ S. Bratoz, R. Daudel et al., Rev. Mod. Phys., v. 32, 412 (1960).
- ¹⁰ Ю. А. Борисов, Н. Н. Булгаков, Л. И. Черняевский, ЖСХ, т. 12, 1130 (1971).
- ¹¹ К. С. Краснов, В. С. Тимошинин и др., Молекулярные постоянные неорганических соединений, Л., «Химия», 1968.
- ¹² G. M. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, N. Y. — London, 1955.
- ¹³ М. Грин, Металлоорганические соединения переходных элементов, М., «Мир», 1972.
- ¹⁴ М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц, Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ, М., «Химия», 1968.