

元素电子亲和势的密度泛函理论计算*

喻典, 梁国明

(重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

摘要 应用密度泛函理论的 DFT-LDA、DFT-LDA/NL 和改进的 Slater 过渡态方法, 把元素的电子亲和势的计算扩展到周期表的 103 种元素。计算中考虑了相对论效应。计算结果比以前 Robles 和 Bartolotti 等用密度泛函理论的 X_{GL} 和 X_{α} 近似的交换相关泛函的计算结果有所改进, 更接近 Pearson 的实验值。

关键词 电子亲和势 相对论效应 密度泛函理论

中图分类号: O611; O641.12⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2005)01-0039-04

A Study of Electron Affinities of the Elements by Density Functional Theory

YU Dian, LIANG Guo-ming

(College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract Electron affinities of the 103 elements are calculated by density functional theory at local density approximation (LDA) level and the LDA/NL level with further non-local corrections for exchange and correlation included self-consistently. The calculated results for the various quantities represent an improvement over previous calculations by Robles and Bartolotti under a spin polarized density function theory with X_{GL} and X_{α} approximations to the exchange-correlation function. The present calculation is to examine both the LDA and LDA/NL approximations in calculations for the electron affinities of the elements with an improved Slater transition-state method. The relativistic effects have also been taken into account in the present paper for 103 elements as compared with 86 in the previous work. It is shown that the results calculated by LDA/NL and the improved Slater transition-state method in general agree well experimental values presented by Pearson, and are better than the reported values in the literature.

Key words electron affinity; relativistic effect; density functional theory

元素电子亲和势是表示气态原子得到电子难易程度的热力学量, 它能帮助人们近似地判断元素金属性和非金属性的强弱。由于只有少数元素电子亲和势可以通过实验测得, 且可靠性较差, 因而, 目前电子亲和势的数据还很缺乏。为了弥补周期表中元素电子亲和势的数据不足, 一些文献^[1, 2]通过间接的方法来确定元素的电子亲和势, 其中, 以 Robles^[1]用密度泛函理论的 X_{GL} 方法通过计算元素的电负性和电离势, 再用有限差分近似^[3]确定的元素电子亲和势较为令人满意。但是, 由于该法^[1]所用的交换相关泛函的准确性仍然不够高, 计算重元素的电子亲和势时没有考虑相对论效应, 对重元素电子亲和

势的计算还存在不收敛的问题, 因而计算的元素电子亲和势种类有限, 误差也较大。为了克服文献[1, 2]的不足, 本文从 3 个方面改进了他们的工作。首先, 采用了密度泛函 Amsterdam 程序(2.01 版本)对元素的中性原子和带一个负电荷的离子进行优化, 优化时, 局域密度近似(LDA)采用 Vosko、Wilk 和 Nusais 等^[4]的交换相关能泛函, 计算过程中自恰地引入非局域(NL)校正, 交换能校正采用 Becke^[5]提出的方案, 相关能校正采用 Perdew^[6]提出的形式, 与以往的文献相比, 计算的精确度提高了; 第二, 对重元素的中性原子和负离子进行优化时考虑了相对论效应; 第三, 由于用密度泛函 ADF2.01 程序直

* 收稿日期 2004-08-30

资助项目: 重庆市教委科学技术研究项目(NO. 040806)

作者简介: 喻典(1947-)男, 重庆人, 教授, 主要从事理论无机化学研究。

接计算中性原子的电子亲和势和 Slater 过渡态方法计算电子亲和势,可以避免文献[1,2]存在的不收敛问题,因而把文献[1]间接计算电子亲和势的方法,改为直接计算电子亲和势,从而使本文计算的结果比文献值^[1]更接近 Pearson 等的实验值^[7]。

1 计算方法

1) 根据中性原子的电子亲和势定义

$$A = -[E(n+1) - E(n)] \quad (1)$$

其中 A 表示中性原子的电子亲和势, $E(n)$ 表示优化的中性原子体系的能量, $E(n+1)$ 表示优化在中性原子 LUMO 轨道上填充一个电子后所得负离子体系的能量。本文通过用 DFT 的 LDA 和 LDA/NL 方

法分别优化元素的中性原子和负离子得到体系的能量 $E(n)$ 和 $E(n+1)$ 值,再按(1)式便可计算 A 值。

2) 根据密度泛函理论为基础的 Slater 过渡态法^[8,9],为了计算元素的电子亲和势,只需在元素的中性原子的 LUMO 轨道上放 1/2 个电子,计算出它的本征值即可。本文结合 DFT 的 LDA/NL 方法和 Slater 过渡态法^[8,10]计算了在中性原子 LUMO 轨道上放 1/2 个电子时的本征值,并将其作为元素的电子亲和势。

本文按以上 3 种方法计算了周期表中 103 种元素的电子亲和势,在计算重元素的电子亲和势时,考虑了相对论效应(见表 1)。

表 1 元素电子亲和势**

					eV						
元素	E_{LDA}	$E_{LDA/NL}$	E_{Slater}	$E_{GL}^{[1]}$	$E_{exptl}^{[7]}$	元素	E_{LDA}	$E_{LDA/NL}$	E_{Slater}	$E_{GL}^{[1]}$	$E_{exptl}^{[7]}$
H	0.688	0.791	0.791	-1.09	0.75	Ge	1.491	1.528	1.456	1.26	1.74 ^b
He	-10.06	-10.07	-10.499	-8.88		As	0.994	0.820	0.769	0.20	0.80
Li	0.533	0.592	0.562	-0.32	0.62	Se	2.335	2.219	2.173	2.14	2.02
Be	-1.518	-1.492	-1.483	-1.13	-0.19 ^b	Br	3.645	3.584	3.536	3.51	3.36
B	0.492	0.534	0.447	-0.02	0.28	Kr	-7.530	-7.549	-7.494	-4.40	<0 ^a
C	1.701	1.603	1.495	1.03	1.27	Rb	0.550	0.560	0.530	0.09	0.6 ^b
N	-0.271	-0.421	-0.415	-1.92	-0.21 ^b	Sr	-0.818	-0.710	-0.709	-0.29	-1.51 ^b
O	1.689	1.561	1.511	1.25	1.46	Y	0.168	0.214	0.147	-0.26	0
F	3.831	3.989	3.681	3.24	3.40	Zr	1.069	1.133	1.043	2.41	0.5 ^a
Ne	-13.87	-13.82	-13.784	-8.50		Nb	0.758	0.672	0.669	-0.03	1.0
Na	0.560	0.577	0.538	-0.18	0.55	Mo	0.665	0.579	0.568		0.75
Mg	-1.815	-1.693	-1.717	-1.41	-0.22 ^b	Tc	0.897	0.779	0.767	3.00	0.7 ^a
Al	0.578	0.637	0.558	0.30	0.46	Ru	1.067	0.944	0.898		1.1 ^a
Si	1.496	1.549	1.475	1.31	1.39	Rh	1.165	1.041	1.035		1.14
P	0.926	0.776	0.704	-0.01	0.74	Rh	1.165	1.041	1.035		1.14
S	2.321	2.257	2.158	2.10	2.08	Pd	1.279	1.164	1.097	-3.08	1.02 ^b
Cl	3.745	3.692	3.636	3.62	3.62	Ag	1.330	1.212	1.200	0.88	1.30
Ar	-5.271	-5.295	-5.223	-5.20		Cd	-2.226	-2.227	-2.148	-1.69	-0.33
K	0.549	0.566	0.536	0.02	0.50	In	0.662	0.696	0.592	0.41	0.30
Ca	-0.888	-0.795	-0.786	0.17	-1.8	Sn	1.539	1.571	1.498	1.42	1.25
Sc	0.011	0.013	-0.929	1.65	-0.73 ^b	Sb	1.219	1.048	0.987	0.59	0.99 ^b
Ti	0.900	0.923	0.761	2.89	0.39 ^b	Te	2.376	2.263	2.209	2.23	2 ^b
V	1.723	1.758	1.588		0.65 ^b	I	3.487	3.425	3.376	3.42	3.06
Cr	0.457	0.414	0.369	-0.36	0.66	Xe	-6.215	-6.222	-6.166	-3.67	<0 ^a
Mn	-0.395	-0.614	-0.685	1.82	-0.97 ^b	Cs	0.528	0.537	0.492	0.15	0.47
Fe	0.638	0.445	0.316	3.09	0.25	Ba	-0.551	-0.456	-0.486	0.98	-0.5
Co	1.655	1.484	1.313	2.21	0.94 ^b	La	2.018	1.958	1.294	1.27	0.5
Ni	2.612	2.464	2.302	1.84	1.15	Ce	-0.882	-0.808	-0.787	1.97	
Cu	1.438	1.338	1.242		1.23	Pr	-0.083	-0.056	-0.129	3.23	
Zn	-2.805	-2.760	-2.853	-2.17	-0.49	Nd	-0.134	-0.111	-0.183	4.10	
Ga	0.522	0.565	0.491	0.18	0.39 ^b	Pm	-0.210	-0.189	-0.265	4.87	

续表 1

元素	E_{LDA}	$E_{LDA/NL}$	E_{Slater}	$E_{GL}^{[1]}$	$E_{exptl}^{[7]}$	元素	E_{LDA}	$E_{LDA/NL}$	E_{Slater}	$E_{GL}^{[1]}$	$E_{exptl}^{[7]}$
Sm	-0.265	-0.248	-0.335	5.54		Bi	1.272	1.100	1.046	0.71	1.1 ^a
Eu	-0.021	-0.019	-0.092	0.77		Po	2.363	2.250	2.186	2.24	1.9 ^a
Gd	-1.087	-1.008	-1.012	7.96		At	3.395	3.333	3.264	3.34	2.81 ^b
Td	-0.587	-0.574	-0.655	3.05		Rn	-4.223	-4.227	-4.174	-3.34	<0 ^a
Dy	-0.788	-0.765	-0.772	3.74		Fr	0.530	0.537	0.502		0.456 ^a
Ho	-0.829	-0.813	-0.890	4.35		Ra	-0.499	-0.410	-0.446		
Er	-0.914	-0.899	-0.976	4.91		Ac	-0.880	-0.798	1.307		
Tm	-0.667	-1.009	-1.084	5.41		Th	4.919	5.298	2.236		
Yb	-0.899	-0.894	-0.990	-0.44		Pa	3.594	3.644	3.538		
Lu	-0.059	-0.0035	-0.045	-0.38		U	-0.585	-0.516	-0.528		
Hf	-1.442	-1.362	-1.375	0.66	-0.80	Np	-0.839	-0.771	-0.541		
Ta	-1.536	-1.475	-1.492	3.37	0.32	Pu	0.454	0.518	0.430		
W	-2.322	-2.248	2.888	4.56	0.82	Am	0.472	0.478	1.419		
Re	-1.739	-1.712	1.178	2.88	0.15	Cm	-1.090	-1.009	-1.023		
Os	-1.957	-1.928	2.399	4.21	1.44 ^b	Bk	1.755	1.330	1.248		
Ir	-2.180	-2.154	3.606	5.52	1.97 ^b	Cf	-0.069	-0.0714	-0.157		
Pt	-2.996	-2.969	2.312	0.96	2.218 ^b	Es	-0.177	-0.186	-0.272		
Au	1.470	1.350	1.296	1.09	2.31	Fm	-0.291	-0.300	-0.377		
Hg	-2.742	-2.731	-2.728	1.59	-0.63	Md	-0.378	-0.384	-0.453		
Tl	0.680	0.709	0.636	0.47	0.5 ^b	No	-0.497	-0.506	-0.568		
Pb	1.544	1.572	1.505	1.45	1.1 ^a	Lr	-1.332	-1.231	-1.239		

* * 1)表中 LDA、LDA/NL 和 Slater 分别代表这 3 种方法所计算的电子亲和势值, E_{GL} 代表由 Robles 等计算的电子亲和势值, $_{exptl}$ 代表 Pearson 等的实验值 2) $_{exptl}$ 值中有上标 a 和 b 的数据分别取自参考文献 7 中的文献 a 和文献 b, 其余的数据取自参考文献 7 中的文献 c。

2 结果和讨论

(1) 表 1 的第二、三列分别列出了用 DFT 的 LDA 和 LDA/NL 方法按 (1) 式计算的电子亲和势值, 其第四列是用 LDA/NL 结合 Slater 过渡态法计算的电子亲和势值。为了比较, 同时列出了 Robles^[1] 用密度泛函理论的 X_{GL} 方法的计算结果和 Pearson 等的实验值 ($_{exptl}$)^[7]。

(2) 从表 1 可以看出, 本文计算的元素电子亲和势的 3 套数据 (LDA、LDA/NL、Slater) 是令人满意的。虽然, 元素的电子亲和势的 3 套数据有些不同, 但在第 73 号原子序数 (Ta) 以前的元素, 本文计算的 3 套电子亲和势数据的变化趋势基本一致, 是 LDA/NL 和 Slater 过渡态法的计算值好于 LDA 的计算值。但是, 在第 73 号元素以后, LDA 和 LDA/NL 方法的计算值便不如 Slater 过渡态法的计算值。由此可以认为, LDA/NL 方法的计算值应好于 LDA 法的计算值, 最好的是 Slater 过渡态法的计算值。这是由于 Slater 法把部分相关能的变化包括了进去。

因此, 在与 Robles 等的 E_{GL} 值进行比较时, 将主要讨论 Slater 过渡态法的计算值。

(3) 由表 1 可以看出, 与 Robles 等的计算相比, 本文不仅将计算电子亲和势的元素种类扩展到 103 号元素, 而且用 Slater 过渡态法计算的结果更接近实验的电子亲和势值。由表 1 可知, 在与实验值可比较的 67 种元素电子亲和势的计算值中, 有 45 种元素的 Slater 比值比 E_{GL} 值更接近实验值。

(4) 由于元素的电子亲和势的实验数据尚未安全获得, 所以本计算值是对周期表中元素电子亲和势空缺值的理论预报, 在以往的预报中^[1, 2], 电子亲和势的误差是较大的, 由于目前仍有 36 种元素的电子亲和势没有确定的实验值, 所以本次预报的电子亲和势是否足够准确还有待以后的实验结果确认。但表 1 的数据表明, 在 Robles 等计算的电子亲和势中, 有 14 种元素的计算值的符号与 Pearson 等的实验值的符号相反, 而本次用 Slater 过渡态法计算的所有电子亲和势中, 仅 Ta 元素的电子亲和势计算值的符号与 Pearson 等的实验值的符号相反, 由此可

见本计算方法是令人满意的。

3 结论

(1) 本文用密度泛函理论 ADF2.01 程序和 Slater 过渡态计算了周期表中 103 种元素的电子亲和势的理论值,从而预报了周期表中元素电子亲和势的空缺值,其结果比已有的文献值^[1]更接近 Pearson 等的实验值^[6],因而有一定的可靠性和参考价值。

(2) 通过预报的结果进一步证实了对重元素电子亲和势的计算应考虑相对论效应,它是能够为本文的计算提供较好近似的主要因素。

致谢:本项研究的计算工作是利用北京大学化学与分子工程学院稀土材料化学应用国家重点实验室提供的 ADF2.01 软件,在中国科学院计算研究所的曙光 1000A 计算机上完成的。在此谨致谢意!

参考文献:

- [1] ROBLES J, BARTOLOTTI L J. Electronegativities, Electron Affinities, Ionization Potentials and Hardnesses of Elements within Spin Polarized Density Functional Theory[J]. J Am Chem Soc, 1984, 106: 3723-3727.
- [2] BARTOLOTTI L J, GADRE S R, PARR R G. Electronegativities of the Elements from Simple X_{α} Theory[J]. J Am Chem Soc, 1980, 102: 2945-2948.
- [3] 喻典, 陈志达, 王繁, 等. 三卤化硼 Lewis 酸性的密度泛函

理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 7: 1193-1196.

- [4] VOSKO S H, WILK L, NASAIR M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: an Analysis[J]. Can J Phys, 1980, 58: 1200-1211.
- [5] BECKE A D. Density Functional Calculations of Molecular Bond Energies[J]. J Chem Phys, 1986, 84: 4524-4529.
- [6] PERDEW J P. Density Functional Approximation for the Correlation Energy of the Homogeneous Electron Gas[J]. Phys Rev B, 1986, 33: 8822-8824.
- [7] a. MOORE C E. National Standard Reference Data Series. 34[M]. Washington D C: U. S. Government Printing Office, 1974. 3-7.
b. [苏联]拉宾诺维奇 B A. 简明化学手册[M]. 尹承烈译. 北京: 化学工业出版社, 1983. 26-27.
c. PEARSON R G. Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry(Table III) [J]. Inorg Chem, 1988, 27: 734-740.
- [8] SLATER J C. Quantum Theory of Molecules and Solids [M]. New York: McGraw-Hill, 1974.
- [9] 喻典, 梁国明, 陈志达. S_2Cl_2 异构体最大硬度原理的密度泛函理论研究[J]. 重庆师范大学学报(自然科学版), 2003, 20(4): 34-36.
- [10] 喻典, 陈志达, 王繁, 等. 元素电负性和硬度的密度泛函理论研究[J]. 物理化学学报, 2001(1): 15-22.

(责任编辑 李若溪)