

· 研究简报 ·

22 117-118

# 高价离子电子亲合能的新算法

## New Approach for Electron Affinity of Polyvalent Ions

王远亮  
Wang Yuanliang

杜慧琴 ✓  
Du Huiqin

余昕  
Se Xin

0641.1

(重庆大学化工学院, 重庆, 630044)

A

摘 要 从绝对硬度与离子半径的关系导出一个高价离子电子亲合能的计算模型。

关键词 电子亲合能; 绝对硬度; 计算模型; 高价离子

中国图书资料分类法分类号 O641.1

离子半径

ABSTRACT A new calculating model was derived from the relation of absolute hardness to the radii of polyvalent ions. The computational results with this model are very well consistent with the experimental values.

KEYWORDS Electron affinity; absolute hardness; calculating model; polyvalent ions

在化学中, 电离势和电子亲合能值是两个重要的参数。前者与最高填充轨道有关。后者与最低空轨道有关。它们都可由量子化学方法直接计算, 也可由实验方法测定。不幸的是, 因计算的烦琐和实验的复杂, 导致电子亲合能的数据很少, 涉及高价离子的电子亲合能值是少见。本文将从软硬酸碱理论出发, 提出一种新的算法计算高价离子的电子亲合能值。

软硬酸碱概念是 Pearson<sup>[1]</sup>于 1963 年提出来的。而此概念的理论阐释却是近年来由密度泛函理论方法<sup>[2,3]</sup>完成的。密度泛函论认为化学硬度可以定义如下:

$$\eta = (\partial^2 E / \partial N^2)_Z = (\partial \mu / \partial N)_Z \quad (1)$$

即化学硬度(绝对硬度) $\eta$ 是在核电荷数  $Z$  不变的情形下能量对电子数  $N$  的变化的加速度, 也就是化学势  $\mu$  对电子数变化的速率。经差分近似处理<sup>[3]</sup>后,

$$\eta = (I - A) / 2 \quad (2)$$

即绝对硬度可视作电离势  $I$  与电子亲合能  $A$  的差值。

另一方面, 化学硬度与经典静电势有关, 为了阐述这种关系, 可以引入定域硬度的概念, 即绝对硬度为位置  $r$  的函数。同时定域硬度可以分解为下述三项之和:

$$\eta(r) = \eta_r(r) + \eta_v(r) + \eta_x(r) \quad (3)$$

其中

$$\eta_v(r) = \phi(r) / 2N \quad (4)$$

$\phi(r)$  是整个电子密度在  $r$  处的经典静电势。根据 Thomas-Fermi 模型计算有

$$\eta_r(r) = \frac{1}{2N} C_4 \frac{10}{9} \rho(r)^{2/3}, \quad C_4 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (5)$$

\* 收文日期 1994-05-30

这里  $\rho(r)$  为在  $r$  处的电子密度, 和

$$\eta_k(r) = \frac{1}{2N} C_2 \frac{4}{9} \rho(r)^{1/3}, \quad C_2 = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} \quad (6)$$

将式(4)、(5)和(6)式代入式(3), 即可求得  $\eta(r)$ . 但又注意到, 由于原子或分子外层电子密度逐渐降低, 定域硬度的主要部分就是  $\phi(r)$ , 所在外层区域即化学反应区域有:

$$\eta(r) = \phi(r) / 2N \quad (7)$$

且已知  $\phi$  是与离子半径  $R$  的平方的倒数成正比的, 所以有  $\eta \propto (R^2)^{-1}$ . 当设定  $\eta = K(R^2)^{-1}$  时 ( $K$  为比例常数), 则有

$$A = I - 2\eta = I - 2K(R^2)^{-1} \quad (8)$$

再则, 我们求得过渡元素高价离子半径与化学硬度的关系如下:

$$R^2 = 0.67(8 - q) \sqrt{M - 2.2} / \eta \quad (9)$$

式中  $q$  为表观电荷数,  $M$  由下式<sup>[6]</sup>表示.

$$M = M(n, l) = n + [0.46(2l^2 + 1) / (l + 1)] \quad (10)$$

这里  $n$  为主量子数,  $l$  为角量子数. 结合式(8)、(9)和(10)则有:

$$A = I - 1.34(8 - q) \sqrt{M - 2.2} / R^2 \quad (11)$$

按式(10)和式(9)计算的结果与实测值比较如下表

高价离子电子亲合计算值与实测值的比较\* eV

| 离子名称             | $R/\text{nm} \times 10$ | $I_e$ | $A_e$ | $A_c$ |
|------------------|-------------------------|-------|-------|-------|
| V <sup>2+</sup>  | 0.88                    | 28.31 | 14.65 | 13.10 |
| Hg <sup>2+</sup> | 1.10                    | 34.2  | 18.67 | 20.7  |
| Fe <sup>2+</sup> | 0.64                    | 54.8  | 30.65 | 30.8  |
| Au <sup>2+</sup> | 0.91                    | 54.1  | 37.4  | 37.7  |
| Rh <sup>2+</sup> | 0.75                    | 53.4  | 31.1  | 29.2  |
| Ru <sup>2+</sup> | 0.77                    | 49.9  | 28.5  | 29.9  |
| Mn <sup>4+</sup> | 0.52                    | 51.2  | —     | 22.15 |
| Zr <sup>4+</sup> | 0.80                    | 34.40 | —     | 15.96 |
| Mo <sup>2+</sup> | 0.65                    | 68    | —     | 57    |
| Hf <sup>4+</sup> | 0.86                    | 33.3  | —     | 18.6  |
| Nb <sup>4+</sup> | 0.70                    | 50.55 | —     | 36.03 |

\* 表中  $I_e$  和  $A_e$  为实验值, 引自 Moeller T. Inorganic Chemistry, A Modern Introduction, Arizona State University, 1985  $R$  为离子半径

从表中看出, 计算值与实验值吻合, 其中最大的误差仅在 10% 左右, 如 V<sup>2+</sup>, 相对误差 =  $(14.65 - 13.10) / 14.65 = 10.6\%$ . 所以本计算模型(等式(11))是适用的.

鉴于高价离子电子亲合能难以从手册上查到, 而从量子化学方法和实验方法获得又是非常困难的, 因此本模型是一个新的有价值的尝试.

### 参 考 文 献

- 1 Pearson R G. Hard and Soft Acids and Bases, J Amer Chem Soc. 1963, 85, 3533~3539
- 2 Parr R G. Pearson R G. Absolute Hardness; Companion Parameter to Absolute Electronegativity. J Am Chem Soc. 1983, 105, 7512~7516
- 3 王远亮. 酸碱软硬度的理论研究, 化学通报, 1991, (4): 13~16
- 4 Berkowitz M. Ghosh S K. Parr R G. On the Concept of Local Hardness in Chemistry. J Am Chem Soc. 1985, 107, 6811~6814
- 5 刘少焯. 原子结构与化学元素周期系, 陕西科学技术出版社, 西安, 1986, 86~88