

稀土化合物 X_α 计算中的交换势问题

黎乐民 任镜清 徐光宪

(北京大学化学系, 北京 100871)

关键词 稀土化合物、 X_α 计算、交换势

用 X_α 方法, 不论是非相对论性或相对论性方法, 多重散射波法或离散变分法, 计算的电离能与实验值符合还比较好。但是 $4f$ 壳层电子集居数偏离整数较远^[1-3], 经验证这不是由于选择基组或集居数分析方法不当造成的。这与光学和磁学的实验结果不一致。它也意味着 $4f$ 轨道参与成键的作用相当大, 与化学实验事实不符。本文分析产生这一问题的原因并提出一种比较简单的处理方法, 得出较好的结果。

一、 X_α 计算中稀土 $4f$ 轨道的 α 参数

经过分析, 我们发现产生上述问题的原因是在 X_α 计算中对 $4f$ 轨道说来交换势参数 α 取值太大, 使得 $4f$ 壳层内电子排斥能偏低而导致配体电子流入。目前流行的 X_α 计算中交换势的表达式是根据均匀电子气模型导出的, 其中的可调参数 α 则根据一定条件确定。在 DV- X_α 方法中 Baerends 和 Ros 等^[4]建议取 $\alpha = 0.7$ 。原子、分子和固体中电子密度是不均匀的, 因此空间各点的 α 值应该各不相同。在 X_α 计算中使用的 α 参数值实际上是对体系整体取平均值。价层轨道扩展到较大的空间范围, 对它们使用平均 α 值进行计算是好的近似。对于芯轨道, 即使不采用冻芯近似, 由于 Pauli 原理和优先填充低能量轨道原理的制约, 总是全充满电子的。稀土的 $4f$ 轨道有特殊性, 它既是未充满的, 又是高度定域的。根据 Pauli 原理电子可以填充进去, 而高度定域的 $4f$ 壳层电子经受的交换势场则与一般价层轨道经受的差别较大, 对它采用整体平均的 α 值来计算交换势不一定合适。人们早就提出可能要考虑电荷分布不均匀性对交换势公式的校正。1970 年 Herman 等提出 $X_{\alpha\beta}$ 方法^[5], 给出计算交换势参数 α 的公式, 该式表明 α 是随电子密度 $\rho(r)$ 及其梯度变化的。对氦原子的计算表明 α 值随电荷的

表 1 稀土 $4f$ 轨道的有效 α 参数值 α_{4f}

元 素	α_{4f} (上自旋)	α_{4f} (下自旋)	元 素	α_{4f} (上自旋)	α_{4f} (下自旋)
Ce	0.61873	(0.61264)	Tb	0.63859	(0.61765)
Pr	0.62367	(0.61262)	Dy	0.63851	(0.62254)
Nd	0.62771	(0.61251)	Ho	0.63841	(0.62662)
Pm	0.63109	(0.61234)	Er	0.63830	(0.63008)
Sm	0.63397	(0.61214)	Tm	0.63818	(0.63306)
Eu	0.63647	(0.61191)	Yb	0.63806	(0.63565)
Gd	0.63865	(0.61166)	Lu	0.63793	(0.63793)

本文 1989 年 6 月 12 日收到。1989 年 9 月 4 日收到修改稿。

壳层分布在 2/3 附近有较大起伏。近年来,不少人提出过新的考虑电子分布不均匀性的交换能公式^[6-8]。我们用 Herman 的公式计算各稀土原子的 α 值,得到的结果和氦原子的类似。将 α 对整个空间求平均,其值是 0.7 左右。但若只考虑 4f 轨道经受的势场,定义对 4f 轨道的有效 α 参数值为

$$\alpha_{4f} = \int \alpha[\rho(r)]\rho^{\frac{1}{2}}(r)P_{4f}^2(r)dr / \int \rho^{\frac{1}{2}}(r)P_{4f}^2(r)dr,$$

式中 $P_{4f}(r)$ 为 4f 轨道径向分布函数,则 α_{4f} 值只有 0.62—0.64 左右。详细结果见表 1。显然对 4f 轨道取 $\alpha = 0.7$ 来计算交换势低估了 4f 电子间排斥力。

二、对稀土卤化物的计算结果

我们对一系列稀土卤化物取 $\alpha = 0.60—0.64$ 进行过 DV-X_α 计算,结果是 4f 壳层电子集居数确实减少到接近按三价离子考虑应有的数值,但整个分子轨道能级上升了,这显然是因为对其它价层轨道这样的 α 值过小。为解决这一矛盾,我们提出以下近似处理办法:凡是涉及 4f 轨道的交换势矩阵元,取 $\alpha = \alpha_{4f}$, 对其它情况仍取 $\alpha = 0.70$ 。这是考虑到在 4f 轨道分布的区域,用 α_{4f} 计算的交换势场是比较符合实际的;由于 4f 轨道的定域性质,若矩阵元涉及

表 2 电荷与 4f 轨道的自旋分布和 Mulliken 键级

化合物	电荷与 4f 轨道的自旋分布							原子电荷		Mulliken 键级	
	Ln					X		Ln	X	Ln(4f)-X	Ln-X
	4f	4f*	5d	6s	6p	ns	np				
CeI ₃ I II	1.262	1.055	1.291	0.090	0.121	1.988	5.424	+1.236	-0.412	0.0275	0.5235
	1.039	0.968	1.508	0.130	0.141	1.987	5.407	+1.182	-0.394	0.0161	0.5441
NdF ₃ I II	3.335	3.120	0.888	0.007	0.051	1.975	5.598	+1.719	-0.573	0.0367	0.3561
	3.118	2.976	1.070	0.020	0.061	1.974	5.603	+1.731	-0.577	0.0238	0.3870
NdCl ₃ I II	3.333	3.180	1.084	0.038	0.069	1.982	5.509	+1.475	-0.492	0.0280	0.4399
	3.104	3.009	1.291	0.050	0.089	1.981	5.507	+1.466	-0.489	0.0189	0.4789
NdBr ₃ I II	3.345	3.221	1.132	0.061	0.096	1.987	5.468	+1.365	-0.455	0.0248	0.4688
	3.101	3.020	1.364	0.076	0.119	1.987	5.460	+1.341	-0.447	0.0167	0.5128
GdF ₃ I II	7.212	6.782	0.970	0.017	0.067	1.974	5.605	+1.735	-0.578	0.0158	0.3641
	7.063	6.926	1.095	0.022	0.077	1.973	5.608	+1.743	-0.581	0.0082	0.3878
GdCl ₃ I II	7.204	6.794	1.171	0.053	0.102	1.981	5.509	+1.470	-0.490	0.0132	0.4701
	7.044	6.950	1.324	0.063	0.117	1.981	5.503	+1.452	-0.484	0.0059	0.4981
GdI ₃ I II	7.205	6.795	1.287	0.132	0.196	1.987	5.407	+1.181	-0.394	0.0099	0.5595
	7.030	6.967	1.473	0.147	0.214	1.986	5.392	+1.136	-0.379	0.0039	0.5927
ErF ₃ I II	11.260	2.735	0.909	0.027	0.075	1.973	5.603	+1.728	-0.576	0.0082	0.3666
	11.051	2.940	1.078	0.036	0.091	1.971	5.610	+1.744	-0.581	0.0034	0.4023
ErBr ₃ I II	11.313	2.685	1.077	0.119	0.167	1.986	5.455	+1.324	-0.441	0.0079	0.5075
	11.060	2.936	1.319	0.139	0.194	1.986	5.444	+1.288	-0.429	0.0045	0.5618
YbF ₃ I II	13.284	0.708	0.949	0.050	0.143	1.963	5.562	+1.574	-0.525	0.0051	0.4192
	13.082	0.907	1.109	0.058	0.162	1.961	5.568	+1.589	-0.530	0.0028	0.4447
YbCl ₃ I II	13.336	0.658	0.997	0.089	0.133	1.981	5.500	+1.445	-0.482	0.0058	0.4645
	13.111	0.882	1.195	0.106	0.158	1.981	5.496	+1.431	-0.477	0.0450	0.5177

* 这一列中的数字是 4f 轨道的自旋分布值。

4f 轨道则有效积分空间实际上将限于 4f 轨道分布区域,因而用 α_{4f} 计算交换势应当给出较合理的结果。这些矩阵元将把以 4f 为主体的分子轨道调节到比较正确的状态,而对其它分子轨道影响很小。我们按这种处理办法对一系列有代表性的稀土卤化物用 DV- X_a 方法进行了计算。分子几何参数取自文献[9],积分网格点为 3000,采用冻芯近似,即除稀土元素的 4f, 5d, 6s, 6p 和卤素的价层轨道以外冻结其它轨道。迭代收敛因子为 0.3,收敛精度为两次迭代的电子组态的差值之均方根小于 0.001。表 2 列出关于电荷与自旋分布以及 Mulliken 键级的计算结果。表中 I、II 栏分别给出用普通 X_a 方法与用本文提出的修改 X_a 方法得出的结果。Ln 和 X 分别代表镧系元素和卤素。

从表 2 可以看出修改的 X_a 方法给出的电荷和自旋分布更合理些, 4f 壳层电子集居数趋于整数, 5d 电子则增加了一些。Mulliken 键级的差别不大,只是 4f 轨道对键级的贡献更小了,与电荷分布的结果协调。由于 5d 电子增加,稀土与配体原子间的键级稍有增加。

对分子轨道成分进行分析表明,修改的 X_a 方法只使 4f 轨道的定域性稍为增加。对于 4f 轨道没有大贡献的分子轨道能级变化很少。以 4f 轨道为主体的分子轨道能级稍有上升,一般约为 1(eV),最大达 1.7(eV) (CeI_3)。但在 X_a 方法中能与实验电离势直接比较的是过渡态的最高占据能级。两种方法计算的过渡态能级值则是很接近的,一般只差 0.1—0.2(eV),最大的也只有 0.4(eV) (CeI_3)。表 3 列出两种方法计算得到的电负性和电离势值。

表 3 电负性与电离势(单位: eV)

化 合 物	电 负 性		电 离 势		
	I	II	I	II	实验值 ^[3]
CeI_3	5.452	3.710	8.522	8.168	10.0
NdF_3	6.043	4.886	10.770	10.586	
$NdCl_3$	6.635	5.533	10.034	9.934	
$NdBr_3$	6.432	5.444	9.503	9.423	
GdF_3	8.163	7.939	12.174	12.074	11.36
$GdCl_3$	7.754	7.716	10.719	10.690	
GdI_3	6.787	6.776	9.199	9.186	
ErF_3	7.417	6.064	11.923	11.813	
$ErBr_3$	7.116	6.091	9.927	9.870	12.0
YbF_3	7.275	6.495	11.593	11.590	
$YbCl_3$	7.424	7.153	10.806	10.688	

总起来说,本文考虑到分子中电子密度分布的不均匀性,建议一种修改的 X_a 方法,它保持了原来 X_a 方法计算稀土化合物的成功之处,避免了不合理的结果,因此是有成效的。

参 考 文 献

- [1] Weber, J., Berthou, H., Jørgensen, C. K., *Chem. Phys.*, **26** (1977), 69.
- [2] Rušić, B., Goodman, G. L., Berkowitz, J., *J. Chem. Phys.*, **78** (1983), 5443.
- [3] Case, D. A., Lopez, J. P., *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), 3270.
- [4] Baerends, E. J., Ros, P., *Chem. Phys.*, **2** (1973), 52.
- [5] Herman, F., Ortenburger, I. B., Van Dyke, J. P., *Int. J. Quantum Chem.*, **3S** (1970), 827.
- [6] Langreth, D. C., Perdew, J. P., *Phys. Rev.*, **B15** (1977), 2884; **B21** (1980), 5469.
- [7] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **84** (1986), 4542; **85**(1986), 7184.
- [8] Perdew, J. P., Wang, Y., *Phys. Rev.*, **B33** (1986), 8800.
- [9] Красков К. С., Гиричева Н. И., Гиричев Г. В., *Ж. Структ. Хим.*, **17**(1976), 667.