

計算生物（二）第二周作業

第二週期元素游離能(IE)、電子親和能(EA)計算

0317033 謝明修

功課內容：

Compulsory:

1. Complete the IEs and EAs for Li-Ne in class.

Optional:

2. Follow the above procedure, can we estimate the successive IEs (IE2, IE3, ... etc.) of the atoms by quantum mechanical calculations?

計算結果與實驗值比較將在下面表示，這裡先提幾個備註：

- 誤差超過正負 30%者，將用紅字表示
- Experimental ionization energy value 來源：NIST
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/ionEnergy.html>
- Experimental EA value 來源：
WebElements
http://www.webelements.com/periodicity/electron_affinity/
NIST
<http://cccbdb.nist.gov/exp1.asp>
- 誤差值計算方法為 $\frac{\text{計算值} - \text{實驗值}}{\text{實驗值}} \times 100\%$
- Electron Affinity 定義為 $X + e^- \rightarrow X^-$ 的 energy change

1.第二週期各元素之計算數據：

	HF/6-31G(d,p)	MP2/cc-pVTZ	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
Li (hartree)	-7.4313723	-7.4327021	-7.4327053
Li+ (hartree)	-7.2355365	-7.2363801	-7.2363804
Li- (hartree)	-7.4070302	-7.4381796	-7.4552762
Exp. IE (kJ/mol)	520.2	520.2	520.2
IE (kJ/mol)	514.2	515.4	515.5
Error(%)	-1.17	-0.92	-0.92
Exp. EA (kJ/mol)	-59.6	-59.6	-59.6
EA (kJ/mol)	63.9	-14.4	-59.3
Error(%)	-207.25	-75.87	-0.55

	HF/6-31G(d,p)	MP2/cc-pVTZ	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
Be (hartree)	-14.5669444	-14.6010452	-14.6184564
Be+ (hartree)	-14.2755223	-14.2772369	-14.2772492
Be- (hartree)	-14.494336	-14.5688033	-14.6048993
Exp. IE (kJ/mol)	899.5	899.5	899.5
IE (kJ/mol)	765.1	850.2	895.8
Error(%)	-14.94	-5.49	-0.41
Exp. EA (kJ/mol)	0	0	0
EA (kJ/mol)	190.6	84.7	35.6

	HF/6-31G(d,p)	MP2/cc-pVTZ	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
B (hartree)	-24.5220372	-24.5775797	-24.5984507
B+ (hartree)	-24.2340582	-24.2725745	-24.2966268
B- (hartree)	-24.4646238	-24.5700898	-24.6068803
Exp. IE (kJ/mol)	800.7	800.7	800.7
IE (kJ/mol)	756.1	800.8	792.4
Error(%)	-5.57	0.02	-1.03
Exp. EA (kJ/mol)	-27.0	-27.0	-27.0
EA (kJ/mol)	150.7	19.7	-22.1
Error(%)	-658.51	-172.86	-18.00

	HF/6-31G(d,p)	MP2/cc-pVTZ	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
C (hartree)	-37.6808603	-37.7597532	-37.7818255
C+ (hartree)	-37.2870759	-37.3469049	-37.3708133
C- (hartree)	-37.6614777	-37.787247	-37.8266026
Exp. IE (kJ/mol)	1086.5	1086.5	1086.5
IE (kJ/mol)	1033.9	1083.9	1079.1
Error(%)	-4.84	-0.23	-0.68
Exp. EA (kJ/mol)	-121.8	-121.8	-121.8
EA (kJ/mol)	50.9	-72.2	-117.6
Error(%)	-141.79	-40.72	-3.46

	HF/6-31G(d,p)	MP2/cc-pVTZ	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
N (hartree)	-54.3854424	-54.4973215	-54.5169239
N+ (hartree)	-53.8721979	-53.963065	-53.9850037
N- (hartree)	-54.2699842	-54.4440194	-54.5059041
Exp. IE (kJ/mol)	1402.4	1402.4	1402.4
IE (kJ/mol)	1347.5	1402.7	1396.6
Error(%)	-3.91	0.02	-0.41
Exp. EA (kJ/mol)	7	7	7
EA (kJ/mol)	303.1	139.9	28.9
Error(%)	4230.51	1899.21	313.32

	HF/6-31G(d,p)	MP2/cc-pVTZ	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
O (hartree)	-74.7839336	-74.9565215	-74.9789523
O+ (hartree)	-74.3426367	-74.4688817	-74.485802
O- (hartree)	-74.7187009	-74.9671363	-75.0278799
Exp. IE (kJ/mol)	1314.0	1314.0	1314.0
IE (kJ/mol)	1158.6	1280.3	1294.8
Error(%)	-11.82	-2.56	-1.46
Exp. EA (kJ/mol)	-141.0	-141.0	-141.0
EA (kJ/mol)	171.3	-27.9	-128.5

Error(%)	-221.49	-80.23	-8.88
----------	---------	--------	-------

	HF/6-31G(d,p)	MP2/cc-pVTZ	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
F (hartree)	-99.3649569	-99.6067739	-99.627827
F+ (hartree)	-98.7920638	-98.9750242	-98.9933658
F- (hartree)	-99.350482	-99.6933875	-99.7495375
Exp. IE (kJ/mol)	1681.1	1681.1	1681.1
IE (kJ/mol)	1504.1	1658.7	1665.8
Error(%)	-10.53	-1.33	-0.91
Exp. EA (kJ/mol)	-328.2	-328.2	-328.2
EA (kJ/mol)	38.0	-227.4	-319.6
Error(%)	-111.58	-30.71	-2.63

	HF/6-31G(d,p)	MP2/cc-pVTZ	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
Ne (hartree)	-128.4744065	-128.7961844	-128.8126478
Ne+ (hartree)	-127.7517123	-128.0070129	-128.0110167
Ne- (hartree)	-126.7742388	-127.7255947	-128.5769128
Exp. IE (kJ/mol)	2080.7	2080.7	2080.7
IE (kJ/mol)	1897.4	2072.0	2104.7
Error(%)	-8.81	-0.42	1.15
Exp. EA (kJ/mol)	No value	No value	No value
EA (kJ/mol)	4463.8	2810.8	618.9

2.氮元素的 IE1 IE2IE6 之計算數據：

	HF/6-31G(d,p)	MP2/cc-pVTZ	CCSD(T)/aug-cc-pVTZ
N (hartree)	-54.3854424	-54.4973215	-54.5169239
N+ (hartree)	-53.8721979	-53.963065	-53.9850037
N2+ (hartree)	-52.7955776	-52.875094	-52.9019235
N3+ (hartree)	-51.057422	-51.1303149	-51.1660249
N4+ (hartree)	-48.3084471	-48.3243518	-48.3245326
N5+ (hartree)	-44.7311938	-44.7350483	-44.7350493
N6+ (hartree)	-24.4626038	-24.4851273	-24.4861086
Exp. IE1 (kJ/mol)	1402.4	1402.4	1402.4
IE1 (kJ/mol)	1347.5	1402.7	1396.6
Error(%)	-3.91	0.02	-0.41
Exp. IE2 (kJ/mol)	2856.1	2856.1	2856.1
IE2 (kJ/mol)	2826.7	2856.5	2843.6
Error(%)	-1.03	0.01	-0.44
Exp. IE3 (kJ/mol)	4577.8	4577.8	4577.8
IE3 (kJ/mol)	4563.5	4580.9	4557.6
Error(%)	-0.31	0.07	-0.44
Exp. IE4 (kJ/mol)	7475.2	7475.2	7475.2
IE4 (kJ/mol)	7217.4	7367.1	7460.3
Error(%)	-3.45	-1.45	-0.20
Exp. IE5 (kJ/mol)	9445.1	9445.1	9445.1
IE5 (kJ/mol)	9392.1	9423.7	9424.2
Error(%)	-0.56	-0.23	-0.22
Exp. IE6 (kJ/mol)	53267.3	53267.3	53267.3
IE6 (kJ/mol)	53215.2	53166.2	53163.6
Error(%)	-0.10	-0.19	-0.19

結論：

1. 由計算結果與實驗值分析，可看出大致上來說，越高階計算方法及 Basis set 算出來的值會越接近實驗值。
2. 使用低階計算方法計算時，Ionization energy 的與實驗值相近性遠高於 Electron affinity，甚至連正負號都有問題。
3. N 的 Electron affinity 的誤差特別大，可能是實驗值不準確？
實驗時需先製作一個氣態 N^- ，再以雷射打擊，以算出能量，但是 N^- 並不穩定。
4. 做氦元素 IE1~IE6 的計算時，就算電子組態已經到第一週期，計算結果仍相當接近實驗值。
5. 整體的計算結果是符合實驗數據及預期的：
 - a. IE 會隨著原子序增加而增加，因為 effective nuclear charge 也隨著原子序增加
 - b. B(3A) 因為拿掉一個電子後，會形成全滿的 2s 軌域，所以 IE 較低
 - c. O(6A) 拿掉一個電子後，會形成半滿的 2p 軌域，所以 IE 較低
 - d. N 的 IE5 和 IE6 差距很大，因為 N^{5+} 已經到上一個惰性氣體組態
 - e. EA 隨著原子序增加而增加（負值更大），因為 effective nuclear charge 隨著原子序增加，拉電子的能力也更強
 - f. Be(2A)、N(5A)、Ne(8A) 的 EA 為正值，因為 Be 原本處於 s 軌域全滿、N 屬於 p 軌域半滿、Ne 則是惰性氣體，p 軌域全滿。要再加一個電子上去會使其不穩定。