第4期 无机化学学报 Vol.4, No.4
1988年12月 JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY Dec., 1988

l^N组态金属配合物的光谱强度

彭 正 合

（武汉大学化学系）

本文在假拟原子壳模型的分子场近似下，应用 Wigner-Racah 代数方法，按照配位场理论的弱场及中间场偶合图象讨论了过渡金属配合物的电子光谱，导出了适用于任意组态l^N和任意对称性$G_2 \subset G_1$并涉及电偶极、电四极与磁偶极跃迁的有关矩阵元、谱线强度、跃迁几率以及振子强度公式。

关键词：（l^N组态）金属配合物 假拟原子壳模型 Wigner-Racah代数 电、磁多极矩算子 谱线强度

引 论

过渡金属（包括d^N-和f^N-过渡金属）配合物的光谱行为异常复杂。若按金属和配体电子轨道分类，则通常将配合物的电子光谱划归四种跃迁类型：（1）局限于金属轨道的l-l（或l-l'）跃迁；（2）局限于配体轨道的π-π'跃迁；（3）金属-配体轨道间的M-L_π跃迁；（4）配体-金属轨道间的L_π-M跃迁。借助于一些近似方法进行完全的分子轨道理论计算，无疑可对这四类跃迁谱给予定量或半定量的理论分析，但计算工作浩繁费时。晶体场或配位场理论能较好地解释第一类光谱，然而对后三类跃迁谱或者无能为力，或者仅能定性地描述。因此，本文拟根据Wirsich和Fieck等将MO-LCAO按单中心展开的思想[1]，在假拟原子壳模型的分子场近似下，应用Wigner-Racah代数方法，计算过渡金属配合物的能谱及跃迁矩积分，以期能对上述四类跃迁谱统一处理。

按照微扰理论，在单位时间内具有球对称的实粒子系统从态$|\Omega' j' m'\rangle$到能级Ωj自发射的辐射跃迁总几率可表达为[2-5]

$$
\begin{aligned}
P_{tot.} = & \sum_{m\lambda t} W^t(\lambda\omega) \left| \langle \Omega j m | \sum_{\tau} Q^t_{(\lambda)\tau} | \Omega' J' m' \rangle \right|^2 \\
& + \sum_{m\lambda t\lambda' t'} 2 \left| \xi(t\lambda\omega)\xi(t'\lambda'\omega) \langle \Omega j m | \sum_{\tau} Q^t_{(\lambda)\tau} | \Omega' j' m' \rangle \right. \\
& \left. \times \langle \Omega j m | \sum_{\tau'} Q^{t'}_{(\lambda')\tau'} | \Omega' j' m' \rangle \right| \quad (\lambda,\lambda' = 0,1; t,t' = 1,2,\cdots,\infty)
\end{aligned}
\tag{1—1}
$$

本文于1987年5月26日收到。

其中，波函数和跃迁矩算子均不含时间变量，且对应于能量（角频率）ω、动量t 及其分量τ和宇称$\sigma_{t(\lambda)}=(-1)^{t+1-\lambda}$ 的光子态的跃迁矩算子 $Q^{t}_{(\lambda)\tau}$ 是实粒子系统的电2^t极矩（$\lambda=1$）或磁2^t极矩（$\lambda=0$）算子；$W^t(\lambda\omega)$和$\xi(t\lambda\omega)$是仅与辐射场有关的常数：

$$\xi(t\lambda\omega)=(-i)^{\lambda+1}\left(-\frac{\omega}{c}\right)^t\sqrt{\frac{\omega}{ch}}\sqrt{\frac{t+1}{t(2t+1)}}\frac{1}{(2t-1)!!}$$

$$W^t(\lambda\omega)=\frac{2(t+1)}{t(2t+1)[(2t-1)!!]^2h}\left(\frac{\omega}{c}\right)^{2t+1} \tag{1—2}$$

在对实测谱进行理论分析时，通常只需计及$\lambda=1$与$t=1,2$的电偶极矩、电四极矩和$\lambda=0$与$t=1$的磁偶极矩对辐射跃迁总几率的贡献。下面分别按配位场理论的弱场和中间场偶合图象处理具有任意对称性的l^N配合物电子系统的这些跃迁。

弱场偶合图象

一、模型

设l^N配合物的静态几何构型或者经考虑分子振动与动态Jahn-Teller效应后的实际对称性属于纯转动点群$G_2\subset G_1$，则按照配位场理论的弱场偶合图象$(H_e>H_{SO}>H_{LF})$[6-8] $(n+N)$电子系统的态和跃迁矩算子属于下列群链及其不可约表示（IR）：

群　链	$SU(2)\times SO(3)\times C_i\supset$	$SU(2)\times C_i\supset$	$G_1^*\supset$	$G_2^*\supset$	G_n^*
态所属IR	$(S)\times(L)\times\sigma$	$(J)\times\sigma$	Γa	P	ρ
ε^t所属IR	$(0)\times(t)\times\sigma_{t(1)}$	$(t)\times\sigma_{t(1)}$	$\Gamma_t a_t$	P_t	ρ_t
M^1所属IR	$\left\{\begin{matrix}(1)\times(0)\\(0)\times(1)\end{matrix}\right\}\times\sigma_{1(0)}$	$(1)\times\sigma_{1(0)}$	Γ_1	P_1	ρ_1

(2—1)

当令点群$G_1=O$，I或D_∞并取$t=1,2$时，重复度序号$a_t=1$，下面将略去。

由式（2—1），可将电多极矩和磁偶极矩算子分别表达为[2,5]

$$\varepsilon^{t\sigma_t(1)}=\sum_{\Gamma_tP_t\rho_t}Q^{t\Gamma_tP_t}_{(1)\rho_t}=\sum_{\Gamma_tP_t\rho_t}R^{t\Gamma_tP_t}(nl,n'l')U^{t\Gamma_tP_t}_{\rho_t},$$
$$(t=1,\ \sigma_{1(1)}=u,\ 或\ t=2,\ \sigma_{2(1)}=g). \tag{2—2a}$$

$$M^{1\sigma_1(0)}=\sum_{(\Gamma_1)P_1\rho_1}Q^{1\Gamma_1P_1}_{(0)\rho_1}=\sum_{(\Gamma_1)P_1\rho_1}\beta\left(g_eS^{1\Gamma_1P_1}_{\rho_1}+K^{\Gamma_1P_1}L^{1\Gamma_1P_1}_{\rho_1}\right),$$
$$(\sigma_{1(0)}=g), \tag{2—2b}$$

其中　$R^{t\Gamma P_t}(nl,\ n'l')$为参量。

若把配位场作用能算子

$$H_{LF}^{(G_2)}=V_{G_1}+V_{G_2}=\sum_{k\Gamma_k a_k} f^{k\Gamma_k a_k}(nl,n'l')U^{k\Gamma_k a_k P_0}_{\rho_0},\qquad(2-3)$$

当作微扰，则体系的一级近似波函数为

$$|\Omega P\rho\rangle=|\mu P\rho\rangle+\sum_{\mu''\neq\mu}|\mu''P\rho\rangle C_{\mu''\mu},\qquad(2-4a)$$

其中系数

$$C_{\mu''\mu}=\frac{\langle\mu''P\rho|H_{LF}^{(G_2)}|\mu P\rho\rangle}{E(\mu_0)-E(\mu_0'')}\qquad(2-4b)$$

且$\mu=C^N\alpha SLJ\Gamma a$，$\mu_0=C^N\alpha SLJ$，此处，假拟原子壳的基态组 态为$C^N=l_1^{W_1}l_2^{W_2}l^N$；由单电子跃迁所生成的假拟原子壳任意激发态组态$C''^N$可取

$$l_1^{W_1}l_2^{W_2}l^{N-1}l_1',\quad l_1^{W_1}l_2^{W_2}l^{N-1}l_2',\quad l_1^{W_1-1}l_2^{W_2}l^{N+1},\quad l_1^{W_1}l_2^{W_2-1}l^{N+1},$$

$$l_1^{W_1-1}l_2^{W_2}l^{N}l_1',\quad l_1^{W_1-1}l_2^{W_2}l^{N}l_2',\quad l_1^{W_1}l_2^{W_2-1}l^{N}l_1',\quad l_1^{W_1}l_2^{W_2-1}l^{N}l_2'\qquad(2-4c)$$

上述l_1、l_2及l_1'、l_2'分别代表由所论配合物分子（或离子）中全部配体构成的几组π及π'群轨道对应的假拟原子壳模型中球对称轨道，其能量可由分子轨道理论计算所得π（或π'）的平均能量给出；l可被指定为中央金属离子非定域化的d或f轨道。据此可取电子数$W_1=4l_1+2$，$W_2=4l_2+2$，从而将C^N及任意C''^N组态简化为四种类型：

$$(l'^{4l'+1})l^N,\quad l'^{4l'+1}l^{N+1},\quad l'^{4l'+1}l^Nl'',\quad l^{N-1}l'\qquad(2-4d)$$

二、跃迁矩积分和选律

形如式(2-4a)的一级近似态间任意跃迁矩积分为

$$\begin{aligned}&\langle\Omega P\rho|Q^t_{(\lambda)}|\Omega'P'\rho'\rangle\\&=\langle\mu P\rho|Q^t_{(\lambda)}|\mu'P'\rho'\rangle+\sum_{\mu''\neq\mu}C_{\mu\mu''}\langle\mu''P\rho|Q^t_{(\lambda)}|\mu'P'\rho'\rangle\\&+\sum_{\mu'''\neq\mu'}\langle\mu P\rho|Q^t_{(\lambda)}|\mu'''P'\rho'\rangle C_{\mu'''\mu'}\\&+\sum_{\mu''\neq\mu',\mu'''\neq\mu'}C_{\mu\mu''}\langle\mu''P\rho|Q^t_{(\lambda)}|\mu'''P'\rho'\rangle C_{\mu'''\mu'}\end{aligned}\qquad(2-5)$$

应用偶合张量算子的矩阵元公式、9-j系数的性质及广义Wigner-Eckart定理[4-7]，推得上式中任意零级近似态间的电多极矩、磁偶极矩和配位作用能算子矩阵元依次为

$$\begin{aligned}&\langle\mu_i P\rho|Q^t_{(\lambda)}|\mu_j P'\rho'\rangle\\&=\delta_{S_i\cdot S_j}\sum_{\pi_t\Gamma_t P_t\rho_t}(-1)^{P-\rho}\begin{pmatrix}P^* & P' & P_t\\ -\rho & \rho' & \rho_t\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Gamma_i a_i & \Gamma_j a_j & \Gamma_t\\ P^* & P' & P_t\end{pmatrix}^{\pi t}\begin{pmatrix}J_i & J_j & t\\ \Gamma_i a_i & \Gamma_j a_j & \Gamma_t\end{pmatrix}_{\pi t}[J_i,J_j]^{1/2}\\&\times(-1)^{S_i+L_j+J_i+t}\begin{Bmatrix}L_i & L_j & t\\ J_j & J_i & S_i\end{Bmatrix}\langle C_i^N\alpha_iS_iL_i\|U^t_{(\lambda)}\|C_j^N\alpha_jS_iL_j\rangle R^{t\Gamma_tP_t}(C_i,C_j)\end{aligned}$$

(2—6)

$$
\begin{aligned}
&\langle \mu_i P\rho | Q^1_{(0)} | \mu_j P'\rho' \rangle \\
&= \sum_{\pi_1(\Gamma_1)P_1\rho_1} (-1)^{\frac{1}{2}} [-1]^{P-\rho} \begin{pmatrix} P^* & P' & P_1 \\ \bar{\rho} & \rho' & \rho_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_i a_i & \Gamma_j a_j & \Gamma_1 \\ P^* & P' & P_1 \end{pmatrix}^{\pi_1} \begin{pmatrix} J_i & J_j & 1 \\ \Gamma_i a_i & \Gamma_j a_j & \Gamma_1 \end{pmatrix}_{\pi_1} [J_i, J_j]^{\frac{1}{2}} \\
&\times \Big\{ \delta_{L_i L_j} (-1)^{S_i+L_i+J_j+1} \begin{Bmatrix} J_i & J_j & 1 \\ S_j & S_i & L_i \end{Bmatrix} \langle C_i^N \alpha_i S_i L_i \| T^1_{(0)} \| C_j^N \alpha_j S_j L_j \rangle g_e \beta \\
&+ \delta_{S_i S_j} (-1)^{S_i+L_j+J_i+1} \begin{Bmatrix} L_i & L_j & 1 \\ J_j & J_i & S_i \end{Bmatrix} \sqrt{l(l+1)(2l+1)} \\
&\times \langle C_i^N \alpha_i S_i L_i \| U^1_{(0)} \| C_j^N \alpha_j S_j L_j \rangle K^{\Gamma_1 P_1} \beta \Big\}
\end{aligned} \tag{2—7}
$$

$$
\begin{aligned}
&\langle \mu_i P\rho \left| H^{(G2)}_{LF} \right| \mu_j P'\rho' \rangle \\
&= \delta_{S_i S_j} \sum_{k\Gamma_k a_k \pi_k} [P]^{-\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} \Gamma_i a_i & \Gamma_j a_j & \Gamma_k a_k \\ P^* & P' & P_0 \end{pmatrix}^{\pi_k} \begin{pmatrix} J_i & J_j & k \\ \Gamma_k a_i & \Gamma_j a_j & \Gamma_k a_k \end{pmatrix}_{\pi_k} [J_i, J_j]^{\frac{1}{2}} \\
&\times (-1)^{S_i+L_j+J_i+k} \begin{Bmatrix} L_i & L_j & k \\ J_j & J_i & S_i \end{Bmatrix} \langle C_i^N \alpha_i S_i L_i \| U^k_{(1)} \| C_j^N \alpha_j S_j L_j \rangle f^{k\Gamma_k a_k}(C_i, C_j)
\end{aligned} \tag{2—8}
$$

上述三种矩阵元为零的条件表明了式(2—5)型跃迁的选律，并且已由相应的 Kronecker δ 符号、V 偶合系数、6-j 系数及约化矩阵元为零的条件给出；后者还将由具体组态 C_i^N和 C_j^N决定。

三、组态内跃迁的线强

为了便于讨论跃迁几率和振子强度，仿照原子光谱理论[3]，定义态$|\Omega P\rho\rangle$到能级$\Omega'P'$的电偶极、电四极和磁偶极跃迁的谱线强度依次为

$$
\begin{aligned}
S_{E1} &= \left| \sum_{\rho'} \langle \Omega P\rho | \varepsilon^{1u} | \Omega' P'\rho' \rangle \right|^2, \\
S_{E2} &= \left| \sum_{\rho'} \langle \Omega P\rho | \varepsilon^{2g} | \Omega' P'\rho' \rangle \right|^2, \\
S_{M1} &= \left| \sum_{\rho'} \langle \Omega P\rho | M^{1g} | \Omega' P'\rho' \rangle \right|^2.
\end{aligned} \tag{2—9}
$$

对于组态内跃迁的 S_{E1}，因式(2—5)中第一项为零，仅后三个和号项可能有贡献，其数值计算可借助于计算机，亦可通过假定首先对所有激发态μ''及μ'''求和而简化[4]。按后一方式，经详细分析并略去第三和号项后得到

$$S_{E1}=2\left|\sum_{\rho',\mu''\neq\mu} C_{\mu\mu''}\langle\mu''P\rho|Q^{1}_{(1)}|\mu'P'\rho'\rangle\right|^2$$

$$=\delta_{SS'}2\sum_{kK\Gamma_k a_k P_1\pi}\frac{[J,J']}{[P',K]}\begin{pmatrix}\Gamma a & \Gamma'a' & \Gamma_K a_K\\ P^* & P' & P_1\end{pmatrix}^2_\pi\begin{pmatrix}J & J' & K\\ \Gamma a & \Gamma'a' & \Gamma_K a_K\end{pmatrix}^2_\pi\begin{Bmatrix}L & L' & K\\ J' & J & S\end{Bmatrix}^2$$

$$\times\sum_{C''}\left|\langle C^N\alpha SL\|[U^kU^1]^K\|C^N\alpha'S'L'\rangle_{C''}\frac{1}{E(C^N)-E(C''^N)}\right|^2$$

$$\cdot\left(f^{K\Gamma_K a_K P_1}(C,C)\right)^2 \quad (2-10)$$

其中，K取偶数值，$f^{K\Gamma_K a_K P_1}(C,C)$是由$f^{k\Gamma_k a_k}(C,C'')$与$R^{1\Gamma_1 P_1}(C'',C)$偶合得到的配位场参量（含能量单位的平方）[8]。若令

$$D(C''^N)=\langle C^N\alpha SL\|[U^kU^1]^K\|C^N\alpha'S'L'\rangle_{C''}/(E(C^N)-E(C''^N)) \quad (2-11)$$

并取式（2—4d）中的后三个组态，则有

$$|D(l^{N-1}l')|^2=\delta_{SS'}N^2[L,K]\sum_{l'}\begin{Bmatrix}l' & 1 & l\\ k & l' & K\end{Bmatrix}^2[l']^{-1}(E(l^N)-E(l^{N-1}l'))^{-2}\delta(\sigma_l u\sigma_{l'}),$$

$$|D(l'^{4l'+1}l^{N+1})|^2=\delta_{SS'}(N+1)^2[L,K]\sum_{l'}\begin{Bmatrix}l' & 1 & l\\ k & l' & K\end{Bmatrix}^2[l']^{-1}\Big(E(l^N)$$

$$-E(l'^{4l'+1}l^{N+1})\Big)^{-2}\delta(\sigma_l u\sigma_{l'}).$$

$$\left|D(l'^{4l'-1}l^Nl'')\right|^2=\delta_{SS'}\frac{[L']}{3}\sum_{l'l''}[l',l'']^{-1}\Big((E(l^N)-E(l'^{4l'+1}l^Nl'')\Big)^{-2}\delta(l'kl'')$$

$$\times\delta(l'\ l'')\delta(\sigma_{l'}u\sigma_{l''}) \quad (2-12)$$

对于S_{E2}和S_{M1}，只需取式(2—5)中第一项计算，且分别为

$$S_{E2}=\delta_{SS'}\sum_{\pi\Gamma_2P_2}\left|\begin{pmatrix}\Gamma a & \Gamma'a' & \Gamma_2\\ P^* & P' & P_2\end{pmatrix}^*\begin{pmatrix}J & J' & 2\\ \Gamma a & \Gamma'a' & \Gamma_2\end{pmatrix}_\pi[J,J']^{1/2}\begin{Bmatrix}L & L' & 2\\ J' & J & S\end{Bmatrix}[P]^{-1/2}\right.$$

$$\left.\times\langle l^N\alpha SL\|U^2\|l^N\alpha'SL'\rangle R^{2\Gamma_2P_2}(nl,nl)\right|^2 \quad (2-13)$$

$$S_{M1}=(\delta_{CC'})\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{SS'}\delta_{LL'}\sum_{\pi(\Gamma_1)P_1}\left|[P]^{-1/2}\begin{pmatrix}\Gamma a & \Gamma'a' & \Gamma_1\\ P^* & P' & P_1\end{pmatrix}^*\begin{pmatrix}J & J' & 1\\ \Gamma a & \Gamma'a' & \Gamma_1\end{pmatrix}_\pi[J,J']^{1/2}\right|^2$$

$$\times\left\{S(S+1)(2S+1)\begin{Bmatrix}J & J' & 1\\ S & S & L\end{Bmatrix}^2g_e^2+L(L+1)(2L+1)\begin{Bmatrix}L & L & 1\\ J' & J & S\end{Bmatrix}^2\left(K^{\Gamma_1P_1}\right)^2\right\}\beta^2$$

(2—14)

四、组态间跃迁的线强

组态间的电子跃迁，通常给出强烈的吸收或发射。因零级态对S_{M1}无贡献，S_{E2}亦甚微，故只需考虑S_{E1}且取式(2—5)中首项计算，其表达式为

$$S_{E1}=\delta_{SS'}\sum_{\pi(\Gamma_1)P_1}\left|[P]^{-1/2}\begin{pmatrix}\Gamma a & \Gamma'a' & \Gamma_1\\ P^* & P' & P_1\end{pmatrix}^*\begin{pmatrix}J & J' & 1\\ \Gamma a & \Gamma'a' & \Gamma_1\end{pmatrix}_\pi [J,J']^{1/2}\begin{Bmatrix}L & L' & 1\\ J' & J & S\end{Bmatrix}\right|^2$$
$$\times|\langle C^N\alpha SL\|U^{t}_{(1)}\|C'^N\alpha'S'L'\rangle|^2\left(R^{1\Gamma_1P_1}(C,C')\right)^2 \qquad (2—15)$$

中间场偶合图象

采用与弱场偶合图象相同的近似模型，按照中间场偶合图象（$H_e>H_{LF}>H_{SO}$），[1,6,7]即使把旋-轨偶合作用能算子H_{SO}与式(2—3)中的H_{LF}一起当作微扰H'，也因不同原子壳组态间的H_{SO}矩阵元为零而使得波函数的一级修正项仍只有H_{LF}的贡献较大，因此只需根据下列群链及其IR

群　链	$SU(2)\times SO(3)\times C_i\supset$	$G_1^*\times G_1\supset$	$G_2^*\times G_2\supset$	$G_2^*\supset$	C_n^*
态所属IR	$(S)\times(L)\times\sigma$	$\Gamma_S a_S\times\Gamma_L a_L$	$P_S\times P_L$	P	ρ
ε^t所属IR	$(0)\times(t)\times\sigma_{t(1)}$	$\Gamma_0\times\Gamma_t a_t$	$P_0\times P_t$	P_t	ρ_t
M^1所属IR	$(1)\times(0)\times\sigma_{1(0)}$	$\Gamma_1\times\Gamma_0$	$P_1\times P_0$	P_1	ρ_1
	$(0)\times(1)\times\sigma_{1(0)}$	$\Gamma_0\times\Gamma_1$	$P_0\times P_1$	P_1	ρ_1

(3—1)

按照前面相同的分析，将所得到的不同表达式一并列出即可。

$$C_{\mu\mu''}=\frac{\langle\mu''P\rho|H_{LF}^{(G_2)}|\mu P\rho\rangle}{E(\mu_0)-E(\mu_0'')} \qquad (3—4b)$$

其中，　$\mu=C^NS\Gamma_Sa_SP_S$，$\alpha L\Gamma_La_LP_L$，$\mu_0=C^NS\Gamma_Sa_S$，$\alpha L\Gamma_La_L$　　(2—4b′)

$$\langle\mu P\rho|Q^{t}_{(1)}|\mu'P'\rho'\rangle$$
$$=\delta_{SS'}\delta_{\Gamma_S\Gamma_S'}\delta_{a_Sa_S'}\delta_{P_S^*P_S'}\sum_{\Gamma_tP_t\rho_t\pi}[P,P']^{1/2}(-1)^{P_S+P_L'+P+P_t}[-1]^{P-\rho}$$
$$\times\begin{pmatrix}P^* & P' & P_t\\ \bar{\rho} & \rho' & \rho_t\end{pmatrix}\begin{pmatrix}\Gamma_La_L & \Gamma_L'a_L' & \Gamma_t\\ P_L & P_L' & P_t\end{pmatrix}^*\begin{pmatrix}L & L' & t\\ \Gamma_La_L & \Gamma_L'a_L' & \Gamma_t\end{pmatrix}_\pi W\begin{pmatrix}P_L & P_L' & P_t\\ P' & P & P_S\end{pmatrix}$$
$$\langle C^N\alpha SL\|U^{t}_{(1)}\|C'^N\alpha'S'L'\rangle R^{t\Gamma_tP_t}(C,C') \qquad (3—6)$$

$$\langle \mu P\rho | Q^{1}_{(0)} | \mu' P' \rho' \rangle$$

$$= \delta_{CC'}\delta_{aa'}\delta_{SS'}\delta_{LL'} \sum_{(\Gamma_1)P_1\rho_1} (-1)^{\pi}\theta(P_S' P_L' P')\theta(P^* P' P_1)[-1]^{P-\rho}\begin{pmatrix} P^* & P' & P_1 \\ \bar{\rho} & \rho' & \rho_1 \end{pmatrix}$$

$$\times [P,P']^{\frac{1}{2}}\Bigg\{\delta_{\Gamma_L\Gamma_L'}\delta_{a_La_L'}\delta_{P_LP_L'}(-1)^{P_S+P_L+P'+P_1}\sum_{\pi_s}\begin{pmatrix} \Gamma_S a_S & \Gamma_S' a_S' & \Gamma_1 \\ P_S^* & P_S' & P_1 \end{pmatrix}^{\pi_s}$$

$$\times \begin{pmatrix} S & S' & 1 \\ \Gamma_S a_S & \Gamma_S' a_S' & \Gamma_1 \end{pmatrix}_{\pi_s} W\begin{pmatrix} P^* & P' & P_1 \\ P_S' & P_S & P_L \end{pmatrix} \times \sqrt{S(S+1)(2S+1)}\, g_e + \delta_{\Gamma_S\Gamma_S'}\delta_{a_Sa_S'}$$

$$\times \delta_{P_S^*P_S'}(-1)^{P_S+P_L'+P+P_1}\begin{pmatrix} \Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' & \Gamma_1 \\ P_L & P_L' & P_1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} L & L' & 1 \\ \Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' & \Gamma_1 \end{pmatrix} W$$

$$\times \begin{pmatrix} P_L & P_L' & P_1 \\ P' & P & P_S \end{pmatrix}\sqrt{L(L+1)(2L-1)}\, K^{\Gamma_1 P_1}\Bigg\}\beta \qquad (3\text{—}7)$$

$$\langle \mu P\rho | H_{LF}^{(G_2)} | \mu' P' \rho' \rangle$$

$$= \delta_{SS'}\delta_{\Gamma_S\Gamma_S'}\delta_{a_Sa_S'}\delta_{P_S^*P_S'}\delta_{P_LP_L'}\delta_{PP'}\delta_{\rho\rho'}[P_L]^{-\frac{1}{2}}\sum_{k\Gamma_ka_k}\begin{pmatrix} \Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' & \Gamma_k a_k \\ P_L & P_L' & P_0 \end{pmatrix}$$

$$\times \begin{pmatrix} L & L' & k \\ \Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' & \Gamma_k a_k \end{pmatrix}\langle C^N \alpha SL \| U^k_{(1)} \| C'^N \alpha' SL' \rangle f^{k\Gamma_k a_k}(C,C') \qquad (3\text{—}8)$$

组态内跃迁的电偶极线强表达式为

$$S_{E1} = 2\Big| \sum_{\rho',\mu''\neq\mu} C_{\mu\mu''}\langle \mu'' P\delta | Q^{1}_{(1)} | \mu' P' \rho' \rangle \Big|^2$$

$$= \delta_{SS'}\delta_{\Gamma_S\Gamma_S'}\delta_{a_Sa_S'}\delta_{P_S^*P_S'}\, 2\sum_{kK\Gamma_Ka_KP_1\pi}\frac{[P']}{[K]}\begin{pmatrix} \Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' & \Gamma_K a_K \\ P_L & P_L' & P_1 \end{pmatrix}^2$$

$$\begin{pmatrix} L & L' & K \\ \Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' & \Gamma_L a_K \end{pmatrix}_{\pi}^2 W\begin{pmatrix} P_L & P_L' & P_1 \\ P' & P & P_S \end{pmatrix}^2 \sum_{C''}\Big| \langle C^N \alpha SL \| [U^k U^1]^K \|$$

$$C^N \alpha' S' L' \rangle_{C''}\frac{1}{E(C^N) - E(C''^N)}\Big|^2 \left(f^{K\Gamma_K a_K}(C,C)\right)^2 \qquad (3\text{—}11)$$

电四极和磁偶极线强分别为

$$S_{E2} = \delta_{SS'}\delta_{\Gamma_S\Gamma_S'}\delta_{a_Sa_S'}\delta_{P_S^*P_S'}\sum_{\Gamma_2P_2\pi}\Big| [P']^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix} \Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' & \Gamma_2 \\ P_L & P_L' & P_2 \end{pmatrix}_{\pi}\begin{pmatrix} L & L' & 2 \\ \Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' {}_2\Gamma \end{pmatrix}_{\pi}$$

$$\times W\begin{pmatrix} P_L & P_L' & P_2 \\ P' & P & P_S \end{pmatrix}\Big|^2 \times \Big| \langle l^N \alpha SL \| U^2 \| l^N \alpha' SL' \rangle R^{2\Gamma_2P_2}(nl,nl) \Big|^2$$

$$(3\text{—}14)$$

$$S_{M1}=(\delta_{CC'})\delta_{\alpha\alpha'}\delta_{SS'}\delta_{LL'}\sum_{(\Gamma_1)P_1}[P']\Big\{\delta_{\Gamma_L\Gamma_L'}\delta_{a_La_L'}\delta_{P_LP_L'}\sum_{\pi_S}\begin{pmatrix}\Gamma_S a_S & \Gamma_S' a_S' & \Gamma_1\\ P_S^* & P_S' & P_1\end{pmatrix}^2_{\pi_s}$$
$$\begin{pmatrix}S & S' & 1\\ \Gamma_S a_S & \Gamma_S' a_S' & \Gamma_1\end{pmatrix}^2_{\pi_s}W\begin{pmatrix}P^* & P' & P_1\\ P_S' & P_S & P_L\end{pmatrix}^2 S(S+1)(2S+1)g_e^2+\delta_{\Gamma_S\Gamma_S'}\delta_{a_Sa_S'}$$
$$\times\delta_{P_S^*P_S'}\begin{pmatrix}\Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' & \Gamma_1\\ P_L & P_L' & P_1\end{pmatrix}^2\begin{pmatrix}L & L' & 1\\ \Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' & \Gamma_1\end{pmatrix}^2 W\begin{pmatrix}P_L & P_L' & P_1\\ P' & P & P_S\end{pmatrix}^2$$
$$\times L(L+1)(2L+1)\left(K^{\Gamma_1P_1}\right)^2\Big\}\beta^2 \tag{3—15}$$

组态间跃迁的电偶极线强表达式为

$$S_{E1}=\delta_{SS'}\delta_{\Gamma_S\Gamma_S'}\delta_{a_Sa_S'}\delta_{P_S^*P_S'}\sum_{\pi(\Gamma_1)P_1}\Bigg|[P']^{\frac{1}{2}}\begin{pmatrix}\Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' & \Gamma_1\\ P_L & P_L' & P_1\end{pmatrix}^*\begin{pmatrix}L & L' & 1\\ \Gamma_L a_L & \Gamma_L' a_L' & \Gamma_1\end{pmatrix}_*$$
$$W\begin{pmatrix}P_L & P_L' & P_1\\ P' & P & P_S\end{pmatrix}\Bigg|^2\times|\langle C^N\alpha SL\|U^{(1)}\|C'^N\alpha'S'L'\rangle|^2\left(R^{\Gamma_1P_1}(C,C')\right)^2 \tag{3—16}$$

以上未列出的有关表达式均与弱场偶合图象中相同。

应当指出的是，若在式(2—4b)、(3—4b)中增添H_{SO}、Zeeman 算子H_B乃至磁超精细偶合能算子，则式(2—5)中最末的和号项将对线强有所贡献，且相应的诸表达式均已导出。此处不再赘述。

跃迁几率与振子强度

根据前面的讨论，由式(1—1)及(1—2)并采用$\tilde{\nu}=1/\lambda$表示辐射光子的能量，则在单位时间内，具有点群$G_2\subset G_1$对称性的l^N组态金属配合物($n+N$)电子系统从态$|\Omega P\rho\rangle$到能级$\Omega'P'$自发发射的电偶极、电四极和磁偶极跃迁几率依次为

$$P_{E1}(\Omega P\rho-\Omega'P')=\frac{64\pi^4\tilde{\nu}^3_{PP'}}{3h}S_{E1}(\Omega P\rho-\Omega'P'),$$

$$P_{E2}(\Omega P\rho-\Omega'P')=\frac{64\pi^6\tilde{\nu}^5_{PP'}}{15h}S_{E2}(\Omega P\rho-\Omega'P'),$$

$$P_{M1}(\Omega P\rho-\Omega'P')=\frac{64\pi^4\tilde{\nu}_{PP'}}{3h}S_{M1}(\Omega P\rho-\Omega'P') \tag{4-1}$$

在忽略较高级跃迁矩贡献的情况下，总几率即为上三式之和。

由Einstein自发发射、受激发射和吸收系数A_{ji}，B_{ji}和B_{ij}的相互关系

$$A_{ji} = 8\pi h \tilde{\nu}_{ji}^{3} B_{ji}\ ,\quad B_{ji} = B_{ij} \tag{4—2}$$

以及加权恒等式

$$\begin{aligned}
[P]\cdot S_{\lambda t}(\Omega P\rho - \Omega' P') &= [P']\cdot S_{\lambda t}(\Omega' P'\rho' - \Omega P),\\
[P]\cdot P_{\lambda t}(\Omega P\rho - \Omega' P') &= [P']\cdot P_{\lambda t}(\Omega' P'\rho' - \Omega P)
\end{aligned} \tag{4—3}$$

即可从式(4—1)得到相应的受激发射与吸收的跃迁几率。

为对比从实测谱得到的振子强度，理论上对于给定频率跃迁的振子强度f可统一定义为

$$f_{\lambda t}(i-j) = \frac{mch\tilde{\nu}_{ij}}{\pi} P_{\lambda t}(i-j) \tag{4—4}$$

据此得到吸收谱中电偶极、电四极与磁偶极跃迁的振子强度分别是

$$f_{E1}(\Omega' P'\rho' - \Omega P) = \frac{8\pi^2 mc\tilde{\nu}_{P'P}}{3h} S_{E1}(\Omega' P'\rho' - \Omega P),$$

$$f_{E2}(\Omega' P'\rho' - \Omega P) = \frac{8\pi^4 mc\tilde{\nu}_{P'P}^{3}}{15\,h} S_{E2}(\Omega' P'\rho' - \Omega P),$$

$$f_{M1}(\Omega' P'\rho' - \Omega P) = \frac{8\pi^2 mc\tilde{\nu}_{P'P}}{3h} S_{M1}(\Omega' P'\rho' - \Omega P) \tag{4-5}$$

以上三式之和应足以逼近实测谱在能量$\tilde{\nu}_{PP'}$附近总吸收的振子强度。将式(4—5)中跃迁的始末二态对调，即得到受激发射的振子强度，且因跃迁能$\tilde{\nu}_{PP'} = -\tilde{\nu}_{P'P}$而改变符号。

式(4—1)、(4—3)和(4—5)中的线强S均按前面给出的公式计算，所涉及到的能量相应地按弱场或中间场偶合图象计算，有关参量可通过拟合实测谱亦可按一定近似方法计算得到[8]。

联系式(2—10)至(2—12)可知，式(4—5)中的第一式与著名的Judd公式[4]在本质上是一致的，但本文明确地考虑了配位场的对称性和相应的偶合系数以及激发态组态。作者期望本模型能对l^n组态金属配合物电子光谱的理论分析提供方便。

参 考 文 献

[1] Fieck, G., Wirsich, J., *Int.J.Quantum Chem.*, 18,735; 753(1980); Wirsich, J., *Theor.Chim.Acta*, 34, 67(1974).

[2] A.И.阿希叶泽尔等著，于敏等译，量子电动力学，科学出版社，北京(1964).

[3] Cowan, R.D., The Theory of Atomic Structure and Spectra.Uni.Caif. (1981).

[4] Judd, B.R., Operator Techniques in Atomic Spectroscopy, New York (1963); *J.Chem.Phys.*, 66(71), 3163(1977); *J.Phys.*, B: *At.Mol.phys.*, 15, 1457(1982); *Phys.Rev.*, 127(3), 750(1962).
[5] B.L.锡尔弗著、曾成、杨频，王国雄等译，不可约张量法导论，山西人民出版社(1986).
[6] Konig, E., Kremer, S., Ligand Field Energy Diagrams, Plenum(1977).
[7] 唐敖庆等，配位场理论方法，科学出版社(1977)；孙家钟等，中国科学A, 5, 426(1984); Sun Chia-Chung, et al., *Int.J.Quantum Chem.*, 23, 169(1983).
[8] Kibler, M., et al., *Int.J.Quantum Chem.*, 28, 213(1985); 29, 11(1986).
[9] Yeung, Y.Y., Newman, D.J., *J.Chem.Phys.*, 84(8), 4470(1986).

OPTICAL TRANSITION INTENSITIES FOR l^N CONFIGURATION METAL COORDINATION COMPOUNDS

Peng Zhenghe

(*Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan*)

The theoretical method on quasi-atomic shells model in the molecular field approximation is established by use of the Wigner-Racah algebra for a chain of compact groups $SU(2)\supset G_1\supset G_2$. In this approach, the optical intensities of electronic absorption and emission radiation for l^N configuration metal coordination compounds are investigated according to the weak- and intermediate-field coupling scheme in the ligand field theory. For the spectrum line strengths, the transition probabilities and the oscillator strengths involving electric dipole- and electric quadrupole- and magnetic dipole-transitions from a state ΩP_ρ to all states ρ' of the level $\Omega' P'$ the theoretical calculations are formulated in terms of several parameters, which is applicable to coordination compounds with arbitrary symmetry G_2 and arbitrary electron configuration$(CC')^N$.

Keywords (l^N configuration) metal coordination compound quasi-atomic shell model Wigner-Racah algebra electric and magnetic multiple moment operator spectrum line strength