

正八面体过渡金属化合物能谱的理论计算 II.

沈伊民

(复旦大学分析测试中心, 上海 200433)

李伯符 孙家钟

(吉林大学理论化学研究所, 长春 130023)

本文提出了在非限制 Hartree-Fock 方法计算的分子轨道基础上, 计算分子价电子体系能谱和多电子状态的不可约张量方法。使用这种方法, 计算了具有近似正八面体对称性的过渡金属化合物 MnBr_6^{4-} 、 MnCl_6^{4-} 、 FeCl_6^{3-} 、 MnF_6^{4-} 、 $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 、 NiF_6^{4-} 、 $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 、 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 的 $d-d$ 跃迁能谱。理论计算结果与实验符合较好, 误差为若干 k cm^{-1}

关键词: 不可约张量 多电子状态 UHF $d-d$ 跃迁 正八面体过渡金属化合物

作者曾提出了用限制 Hartree-Fock 方法计算分子轨道, 进而计算多电子状态和能谱的不可约张量方法⁽¹⁾。本文推广了此方法, 即用非限制 Hartree-Fock 方法计算分子轨道, 进而计算多电子状态和能谱的不可约张量方法, 具体计算了一系列过渡金属化合物。

一、理论方法概述

在忽略了旋轨作用近似下, 价电子体系 Hamilton 算子可以表示为:

$$\hat{H}_v = \hat{H}_o + \hat{H}_e \quad (1)$$

其中 $\hat{H}_o = \sum_i [-\frac{1}{2} \vec{p}_i^2 + V(\vec{r}_i)]$, $\hat{H}_e = \sum_{i < j} 1/r_{ij}$; $V(\vec{r}_i)$ 代表分子中各离子实对价电子的位能, 它具有 O 群对称性。以非限制 H-F 方法计算的分子轨道为出发点, 把 $\hat{H}_v$ 表成二次量子化形成, 并利用不可约张量算子的耦合技术⁽¹⁾, 可以得到 $\hat{H}_v$ 按二重、四重耦合张量算子 $W_{\xi\eta\lambda}^{\text{QSR}}(\text{L})$ 、 $K_{\xi\eta\lambda}^{\text{QSR}}(\text{L})$ 的展开式:

$$\begin{aligned} \hat{H}_o = & -[6/5]^{\frac{1}{2}} [\bar{h}(e) - \bar{h}(t_2)] W_{00a}^{10A1}(4) + n[2\bar{h}(e) + 3\bar{h}(t_2)]/5 \\ & - [6/5]^{\frac{1}{2}} [\Delta h(e) - \Delta h(t_2)] W_{00a}^{01A1}(4) + 2[2\Delta h(e) + 3\Delta h(t_2)] S_o / 5 \\ \hat{H}_e = & [-2\sqrt{5} D_1((04)4) + \frac{2}{7} D_5((22)4) + \frac{\sqrt{110}}{7} D_5((24)4) + \frac{\sqrt{715}}{70} D_5((44)4) \\ & + \frac{\sqrt{20}}{5} D_5((04)4)] \times W_{00a}^{10A1}(4) + \sum_{(L_1 L_2) I} D_1(L_1 L_2) I \sum_Q (1010|Q0) K_{00a}^{Q0A1} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned}
& [(11)(00)(L_1 L_2)I] + [-2\sqrt{5}D_3((04)4) + \frac{2}{7}D_6((22)4) + \frac{\sqrt{110}}{7}D_6((24)4) \\
& + \frac{\sqrt{715}}{70}D_6((44)4) + \frac{\sqrt{20}}{5}D_6((04)4)] \times W_{00a}^{01A1}(4) \\
& + \sum_{(L_1 L_2)I} D_4((L_1 L_2)I) \sum_s (1010|S0) K_{00a}^{0SA1} [(00)(11)(L_1 L_2)I] \\
& + 2 \sum_{(L_1 L_2)I} D_3((L_1 L_2)I) K_{00a}^{11A1} [(10)(01)(L_1 L_2)I] + (2n-5)D_1((00)0) - n[D_5((00)0) + \sqrt{5} \\
& D_5((22)0) + 3D_5((44)0)]/5 + \{2D_3((00)0) - [D_6((00)0) + \sqrt{5}D_6((22)0) \\
& + 3D_6((44)0)]2S_0^A/5\}
\end{aligned} \quad (3)$$

其中(1010|xo)为 Clebsch-Gordan 系数。\$h(\tau), \Delta h(\tau)\$ 为分子参量 \$h(m, \tau)^{(1)}\$ 的函数:

$$\begin{aligned}
h(\tau) &= \frac{1}{2} \sum_{m_i} h(m_i, \tau) \\
\Delta h(\tau) &= \frac{1}{2} \sum_{m_i} (-1)^{1/2-m_i} h(m_i, \tau)
\end{aligned} \quad (4)$$

\$D_i((L_1 L_2)I)\$ 为库仑参量 \$D((m, m')(L_1 L_2)IA_1)^{(1)}\$ 的线性组合:

$$D_i((L_1 L_2)I) = \frac{1}{4} \sum_{m_i} (-1)^{m_i} D[(m, m'), (L_1 L_2)IA_1] (i=1, \dots, 4) \quad (5)$$

其中 \$\eta_1=1, \eta_2=0.5-m, \eta_3=0.5-m', \eta_4=1-m-m', D_5=D_1+D_4, D_6=D_2+D_3\$.

价电子体系电子结构的计算归结为求解 \$\hat{H}_v\$ 的本征方程:

$$\hat{H}_v |\Omega\rangle = E(\Omega) |\Omega\rangle \quad (6)$$

由此得出体系的能谱和价电子状态。考虑到在 \$\hat{H}_v\$ 表达式中所包含的不可约张量算子可以统一表示为 \$F_{QMr}^{Qsr}(I), F=W, K\$ 在自旋空间应用 Wigner-Eckart 定理

$$\langle \alpha S_1 M_1 | F_{00r}^{Qsr}(I) | \alpha' S_2 M_2 \rangle = (-1)^{S_1-M_1} \begin{bmatrix} S_1 & S & S_2 \\ -M_1 & 0 & M_2 \end{bmatrix} \langle \alpha S_1 || F_{0r}^{Qsr}(I) || \alpha' S_2 \rangle \quad (7)$$

由此可知, 算子 \$F_{00r}^{Qsr}(I)\$ (当 \$S \neq 0\$) 对于 \$S_1 \neq S_2\$ 的基矢之间存在非零矩阵元。这样就使具有不同自旋的状态产生混合, 而实验表明不同多重态之间跃迁谱线强度很低。另外, 由 \$\hat{H}_v\$ 表达式不难看出, 当分子轨道是由 RHF 方法计算得到的话, 这些算子 (\$S \neq 0\$) 前面的分子参量消失为零。本文忽略了它们, 只保留下 \$W_{00a}^{10A1}(4)\$ 和 \$K_{00a}^{20A1}((11)(00)(L_1 L_2)I)\$。它们的矩阵元已通过专门编写的计算机程序计算出来。本文在 CNDO 近似下, 对具体化合物求解 UHF 方程, 得出分子轨道, 进而计算出分子参量和库仑参量。在计算库仑参量时, 补入了中心过渡金属离子五个 \$d\$ 轨道间的全部双电子积分。这样就得到了 \$\hat{H}_v\$ 的具体表达式及其矩阵元, 对角化后即得体系的能谱和多电子状态。

二、计算结果

本文利用上述理论方法, 计算了由 \$(et_2)^5\$ 组态描述的 \$\text{MnBr}_6^{4-}\$、\$\text{MnCl}_6^{4-}\$、\$\text{FeCl}_6^{3-}\$、\$\text{MnF}_6^{4-}\$、\$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}\$ 由 \$(et_2)^6\$ 描述的 \$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}\$ 以及由 \$(et_2)^8\$ 组态描述的 \$\text{NiF}_6^{4-}\$、\$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}\$。

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 等九个化合物的 $d-d$ 跃迁能谱(见表 1 和表 2)。在用 UHF-CNDO 方法计算中, 轨道参数及成键参数选自 D.W.Clack 等的工作。综合表 1 和表 2, 标准误差($s.d.$)普遍在若干 k cm^{-1} 。尽管如此, 作为直接理论计算的结果, 仍可认为它与实验符合得较好。

表 1 $(e_t)_5^5$ 组态的 $d-d$ 跃迁(单位: k cm^{-1})Table 1 $d-d$ transition in $(e_t)_5^5$ (in k cm^{-1})

<i>trans.</i>	MnBr_6^{4-}		MnCl_6^{4-}		FeCl_6^{3-}		MnF_6^{4-}		$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	
	theo.	exp. ²	theo.	exp. ²	theo.	exp. ³	theo.	exp. ⁴	theo.	exp. ⁵
${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^4\text{T}_1$	18.5	18.5	18.4	18.5	8.9	8.9	20.2	19.4	18.5	18.7
${}^4\text{A}_1$	21.5	23.1	23.2	23.6	15.3	18.0	24.7	25.2	24.1	25.0
${}^4\text{E}$	21.4	23.8	23.5	23.8	15.9	18.0	25.2	25.5	24.3	
${}^4\text{T}_2$	22.4	21.7	22.7	22.0	13.1	12.8	24.3	23.5	23.0	23.1
${}^4\text{T}_2$	29.1	26.5	30.1	26.8	22.4		31.1	28.1	30.6	28.0
${}^4\text{E}$	29.1	27.5	30.4	28.1	22.5		31.6	30.2	31.1	29.8
${}^4\text{T}_1$	34.4	30.0	36.1	36.5	31.1		36.0	33.1	36.9	33.0
${}^4\text{A}_2$	31.8	34.8	35.6	38.4	23.7		39.0	39.0	37.0	40.8
${}^4\text{T}_1$	43.7	37.4	45.3	40.7	37.3		46.0	41.4	46.2	
${}^4\text{T}_2$	43.8		46.5	38.8	40.7		47.0	42.4	47.7	
<i>s.d.</i>	3.3		3.4		2.0		2.7		2.5	

表 2 $(e_t)_6^6$ 和 $(e_t)_8^8$ 组态的 $d-d$ 跃迁(单位: k cm^{-1})Table 2 $d-d$ transition in $(e_t)_6^6$ and $(e_t)_8^8$ (in k cm^{-1})

<i>trans.</i>	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$		<i>trans.</i>	NiF_6^{4-}		<i>trans.</i>	$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$		<i>trans.</i>	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	
	theo.	exp. ^{6,7}		theo.	exp. ^{8,9}		theo.	exp. ¹⁰		theo.	exp. ⁷
${}^1\text{A}_1 \rightarrow {}^3\text{T}_1$	14.9	13.0	${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{T}_2$	7.0	7.3		8.3	8.5		11.1	10.8
${}^3\text{T}_2$	20.2		${}^3\text{T}_1$	12.2	12.5		14.4	13.8		18.2	17.5
${}^3\text{T}_2$	20.2		${}^1\text{E}$	12.9	15.4		12.7	15.2		10.1	
${}^1\text{T}_1$	21.8	21.0	${}^1\text{T}_2$	20.5	20.9		22.3			23.1	
${}^1\text{T}_2$	32.3	32.3	${}^1\text{A}_1$	21.5			21.4			18.0	
${}^3\text{T}_1$	36.8		${}^3\text{T}_1$	23.8	23.8		26.7	25.3		34.0	28.2
${}^3\text{T}_2$	38.1		${}^1\text{T}_1$	25.3			27.0			26.8	
${}^3\text{T}_1$	41.2		${}^1\text{E}$	32.8			37.1			47.3	
${}^3\text{E}$	41.3		${}^1\text{T}_2$	33.2			37.5			47.5	
${}^3\text{E}$	43.5		${}^1\text{A}_1$	59.2			64.3			72.7	
<i>s.d.</i>	2.5		<i>s.d.</i>	1.3			1.7			4.2	

参 考 文 献

- (1) 沈伊民、李伯符、孙家钟, 中国科学, 10, 1009 (1990).
- (2) Pappalardo, R., *J.Chem. Phys.*, 31, 1050(1959); 33, 613 (1960).
- (3) Yamatera, H., Kato, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 41, 2220(1968).
- (4) Stout, J.W., *J. Chem. Phys.*, 31, 709(1959); 33, 303(1960)
- (5) Heidt, L.F., Koster, G.F., Johnson, A.M., *J.Am. Chem. Soc.*, 80, 6471 (1958).
- (6) Jorgenson, C.K., *Adv. Chem. Phys.*, 5, 33 (1963).

- (7) Jorgenson, C.K., *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1502(1954); **9**, 1362 (1955).
(8) Lever, A.B.P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd edition, Elsevier, Amsterdam, 1984.
(9) Shulman, R.G., Sugano, S., Knox, K., *Phys. Rev.*, **130**, 512(1963).
(10) Bosc, A., Chatterjee, R., *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 23 (1963).

THEORETICAL CALCULATIONS OF ELECTRONIC STRUCTURES OF SOME OCTAHEDRAL TRANSITION METAL COMPLEXES

Shen Yimin

(Center of Analysis and Measurement, Fudan University, Shanghai, 200433)

Li Befu Sun Jiazhong

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

An irreducible tensor method based on unrestricted Hartree–Fock method for calculating many–electron states and energy levels of valence electron system is presented. By means of this method, the electronic structures of following octahedral transition metal complexes have been studied: MnBr_6^{4-} , MnCl_6^{4-} , FeCl_6^{3-} , MnF_6^{4-} , $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, NiF_6^{4-} , $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. The calculated excitation energies agree with the observed ones within several k cm^{-1} .

Keywords: irreducible tensor many–electron state UHF $d-d$ transition
octahedral transition metal complex