

第一过渡系元素自由离子多重态参数的 WBEPM波函数研究*

李国胜 郑能武

(中国科学技术大学应用化学系, 合肥 230026)

关键词 Racah 参数、第一过渡系自由离子、WBEPM波函数、非整幂 STO

根据自由离子的多重态理论, 多电子谱项的能级可以用 Slater-Condon 参数 F^k , G^k 来表示. 对第一过渡系元素的 d^n 组态, 则可进一步表示为 Racah 静电参量 A, B, C 的形式. 这些参量一方面可由原子谱项能级的实验数据来拟合, 另一方面则可由轨道径向波函数计算. 在第一过渡系离子的中心场近似下, 计算这些参量时常用到比较简便的 Slater 径向波函数 (STO)^[1], 但它不够准确; Watson 由多个 STO 线性组合, 再由 Hartree-Fock 方法得到的自治径函 (WTO)^[2], 结果改进很多, 但形式又过于复杂, 不便使用; 后来, Richardson 等^[3]将这种自治波函数进一步简化, 特别是对 $3d$ 轨道, 简化为双 Slater 函数形式. 随后, 这种双 ξ 径向波函数得到众多研究和应用^[4-9].

本文拟将最弱约束电子势模型 (WBEPM) 波函数^[7]引入上述参量的计算中. 结果表明, 几乎对所有第一过渡系元素的不同电离态, 使用这种波函数时, 只需两个参数 (n' 和 ξ), 均可较好地表征谱项的多重态参数——Racah 静电参量及旋-轨耦合系数 ζ_{3d} .

1 波函数的引入及 Slater-Condon 积分的简化

用广义拉盖尔多项式表示的 WBEPM波函数具有如下形式^[7](单位 a.u.):

$$R_{nl}(r) = Ar^{l'}e^{-\xi r}L_{n-l'-1}^{2l'+1}(2\xi r), \quad (1)$$

式中 $\xi = Z'/n'$, n, l 为主量子数和角量子数, n', l' 为有效主量子数和有效角量子数, Z' 为有效核电荷数, A 为归一化系数.

对 $3d$ 电子, $n' - l' - 1 = n - l - 1 = 0$, 上式简化为

$$R_{3d}(r) = Nr^{n'-1}e^{-\xi r}. \quad (2)$$

(2) 式具有非整幂 STO 形式, 即相对于通常 STO, r 上的指数 ($n' - 1$) 不再为整数, 而非整数, 其归一化系数 $N = (2\xi)^{n'+1/2} / [\Gamma(2n' + 1)]^{1/2}$.

对于这种非整幂 STO 的电子排斥积分的计算, 可参考 Ley-Koo 等^[8]介绍的方法. 利用超球面坐标变换, 轨道为 a, b, c 和 d 的电子排斥积分的径向部分 $R^k(ac/bd)$ 可简化为

1994-01-25 收稿, 1994-04-28 收修改稿.

* 国家自然科学基金资助项目.

$$R^k(ac/bd) = N_a N_c N_b N_d \Gamma(n_{ac} + n_{bd} + 1) \left\{ \int_0^{\pi/4} d\alpha \frac{\cos^{n_{ac}-k-1} \alpha \sin^{n_{bd}+k} \alpha}{[\xi_{ac} \cos \alpha + \xi_{bd} \sin \alpha]^{(n_{ac}+n_{bd}+1)}} + \int_{\pi/4}^{\pi/2} d\alpha \frac{\cos^{n_{ac}+k} \alpha \sin^{n_{bd}-k-1} \alpha}{[\xi_{ac} \cos \alpha + \xi_{bd} \sin \alpha]^{(n_{ac}+n_{bd}+1)}} \right\}, \quad (3)$$

式中 $n_{ac} = n_a + n_c$, $n_{bd} = n_b + n_d$, $\xi_{ac} = \xi_a + \xi_c$, $\xi_{bd} = \xi_b + \xi_d$.

当 $a=c=b=d=3d$ 时, 上式即为 $3d$ 电子的 Slater-Condon 积分 F^k , 并且可证明其大括号中的两项积分值相等, 因而 (3) 式可进一步简化为

$$F^k = \xi_a f^k(n_a), \quad (4)$$

其中

$$f^k(n_a) = \frac{4\Gamma(4n_a+1)}{[\Gamma(2n_a+1)]^2} \int_0^{\pi/4} d\alpha \frac{\cos^{2n_a-k-1} \alpha \sin^{2n_a+k} \alpha}{(\cos \alpha + \sin \alpha)^{4n_a+1}}. \quad (5)$$

显然, F^k 是 n_a 与 ξ_a 的函数. 当 $k=4, 2$ 时, 分别有

$$F^4 = \xi_a f^4(n_a), \quad F^2 = \xi_a f^2(n_a). \quad (6)$$

2 旋 - 轨耦合系数

处于中心场 $V(r)$ 中的电子, 其旋 - 轨耦合系数 $\zeta_{nl} = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2} \langle \frac{l}{r} \frac{d}{dr} V(r) \rangle$. (7)

在 WBEPM 理论中^[7], 势能有如下形式:

$$V(r) = -\frac{Z'e^2}{r} + \frac{[l'(l'+1) - l(l+1)]\hbar^2}{2mr^2}. \quad (8)$$

具体到 $3d$ 电子, 由于 $l=2$ 及 $n'-l'-1=n-l-1=0$, 势能形式简化为

$$V(r) = -\frac{Z'e^2}{r} + \frac{[n'(n'-1) - 6]\hbar^2}{2mr^2}. \quad (9)$$

将 (9) 式代入 (7) 式, 可得到

$$\zeta_{3d} = C \{ Z' \langle r^{-3} \rangle - [n'(n'-1) - 6] \langle r^{-4} \rangle \}, \quad (10)$$

上式中, 若 ζ_{3d} 以 cm^{-1} 为单位, $\langle r^k \rangle$ 为任意单位, 则常数 $C = 5.844167$.

又利用 (2) 式的波函数, 可得

$$\langle r^k \rangle = \Gamma(2n'+1+k) / [(2\xi)^k \Gamma(2n'+1)], \quad (11)$$

将 (11) 式代入 (10) 式, 并注意到 $\xi = Z'/n'$, 进一步化简, 最后得到

$$\zeta_{3d} = \xi^4 f_{3d}(n'), \quad (12)$$

$$\text{其中 } f_{3d}(n') = C(-1/2n' + 6) / [n'(n'-1)(n'-1/2)(n'-3/2)]. \quad (13)$$

3 n' 与 ξ 的确定

由 (6) 及 (12) 式, 可分别得到:

$$\xi = F^4 / f^4(n'), \quad \xi = F^2 / f^2(n'), \quad \xi = [\zeta_{3d} / f_{3d}(n')]^{1/4}. \quad (14)$$

F^4 及 F^2 可通过 Racah 静电参量 B , C ^[9], 得到其实验拟合值

$$F^4 = 441/35C, F^2 = 49(B+C/7), \quad (15)$$

ζ_{3d} 亦有实验结果^[9]. 因而 (14) 式形成了由三个非线性方程组成的、仅含两个未知数的方程组, 一般情况下不存在精确解. 我们通过下述方式优化得到近似解.

考虑到 n' 代表 3d 电子的有效主量子数, 应满足 $0 < n' \leq 3$. 因而我们可以在 0—3 的范围内, 按一定间隔取不同的 n' 值, 由 (14) 式的三式分别得到相应的 ξ (设为 ξ_4, ξ_2, ξ_{soc}), 然后作 ξ - n' 图, 一般如图 1.

从图 1 可看出, 最合适的近似解应处于 ξ_4 与 ξ_2 之间的 ξ_{soc} 线上. 因而我们进一步令 $\Delta\xi = \xi_{soc} - (\xi_4 + \xi_2)/2$, $\Delta\xi$ 亦是 n' 的函数. 作 $\Delta\xi$ - n' 图 (如图 2), 则曲线与 n' 轴的交点处的 n' 值可视为最佳 n' , 代入 (14) 的第三个式子求得相应的 ξ 值, 从而得到最佳近似解.

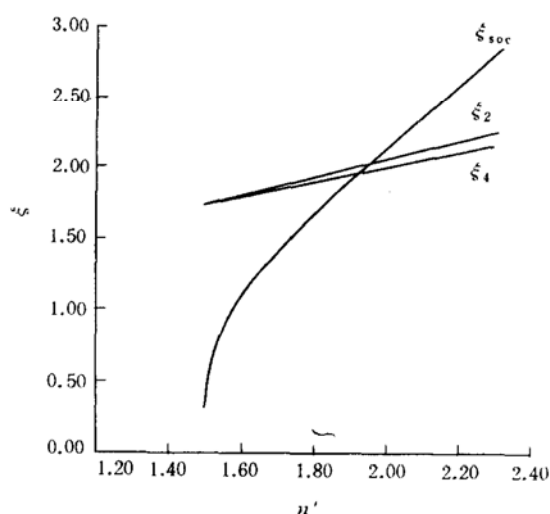


图 1 (14) 式中 ξ (设分别为 ξ_4, ξ_2, ξ_{soc}) 随 n' 的变化
图中是 Fe^{2+} 的 3d 组态的结果, 离子、其它组态情形均相似

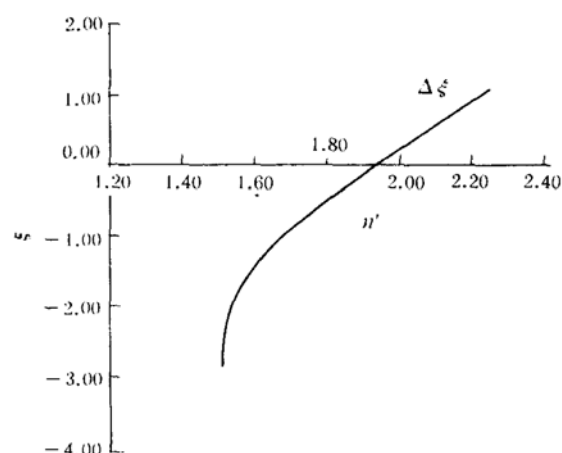


图 2 由图 1 得到的 $\Delta\xi = \xi_{soc} - (\xi_4 + \xi_2)/2$ 随 n' 的变化

将由此得到的 n', ξ 值重新用于 Racah 参量及旋-轨耦合系数的计算, 有关计算结果及与 STO 方法、Watson 的自洽场方法以及 Richardson、李健民^[4]、赵敏光^[9] 等的双 ξ 函数方法结果的比较见表 1 (根据图 1, 我们所取 (n', ξ) 点是在 ξ_{soc} 线上, 因而计算的旋-轨耦合系数与实验值相同, 表 1 不再列出). 从表中可看出, 除 $\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 外, 我们的计算结果与实验拟合值吻合良好, 甚至优于双 ξ 方法. 至于 $\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 三者的较大偏差, 作者认为源于文献[9]所提供的实验拟合值本身的误差. 根据 Watson^[2] 的研究, 第一过渡系自由离子的 F^4/F^2 比值在 0.60—0.63, 即 C/B 值在 3.5—3.8, 文献[9]的数据大部分都在这个范围, 恰恰 $\text{Cr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ 的 C/B 值偏离该范围较大. 根据较新的光谱数据所拟合的结果, 也表明了文献[9]中这三者数据的误差. 例如, 对 Mn^{2+} 有^[4]: $C = 3430 \text{ cm}^{-1}$, $B = 953 \text{ cm}^{-1}$; 对 Ni^{2+} 有^[10]: $C = 4480 \text{ cm}^{-1}$, $B = 1135 \text{ cm}^{-1}$. 因此, 我们相信, 利用准确的实验拟合值, 所确定的 n', ξ 参数及波函数将更为合适. 另外, 与其它方法^[2-4] 类似, 我们确定的参数 ξ 亦与 d 电子数呈很好的线性关系. 例如对 M^{2+} 离子, 根据表 1 有: $\xi = 0.1669(Z - 18) + 0.628$.

表 1 第一过渡系 M^{2+} 离子 $3d^N$ 组态的 WBEPM 波函数参数 (n', ξ), Racah 参量计算值及与其它方法结果的比较 (B, C 单位为 cm^{-1})^{a)}

离 子	Ti^{2+}	V^{2+}	Cr^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
n'	1.846	1.843	1.915	1.837	1.937	1.970	1.986	1.932
ξ	1.313	1.416	1.683	1.687	1.998	2.214	2.365	2.366
B	本文方法	705	762	883	909	1041	1141	1235
	STO ^[4]	474	558	642	727	811	895	1064
	WTO ^[4]	874	958	1038	1119	1182	1249	1383
	Richardson ^[4]	957	942	1023	1102	1179	1261	1407
	李健民 ^[4]	761	824	898	985	1075	1165	1337
	赵敏光 ^[6]			911	947	1063		
	实验拟合值 ^[9]	718	766	830	960	1058	1115	1238
C	本文方法	2652	2863	3333	3417	3932	4319	4664
	STO ^[4]	1883	2219	2554	2890	3225	3560	4231
	WTO ^[4]	3228	3541	3835	4136	4362	4606	5094
	Richardson ^[4]	3116	3418	3740	4044	4343	4650	5222
	李健民 ^[4]	2788	3006	3263	3574	3904	4240	4890
	赵敏光 ^[6]			3273	3375	3879		
	实验拟合值 ^[9]	2629	2855	3430	3325	3901	4366	4659

a) 本文论述的情况对 M^{m+} ($m=0, 1, 2, 3, 4$ 等) 均适合. 此表仅列出了 $m=2$ 的值.

4 讨 论

(1) 式中的 WBEPM 波函数可看成是多个非整幂 STO 函数的组合, 与普通 STO 函数或其线性组合相比, 它能更有效地描述原子或分子的有关性质. 我们用这种两参数的波函数描述 B 、 C 及 ξ_{3d} , 自治程度甚至比四参数的双 ξ 函数更好, 这体现了非整幂 STO 相对于普通 STO 函数的优点.

研究自由离子多重态参数的目的之一, 是为了进一步探寻适于晶体场描述的合理波函数. 从 (5) — (6) 式可看出, 比值 F^4/F^2 是 n_d 的递增函数, (11) 式中的 $\langle r^k \rangle$ 也随 n' 递增、随 ξ 递减 ($k > 0$ 时). 因此, 我们可通过调节 n' 和 ξ 值, 来反映不同晶场环境中金属离子的 C/B 比值及 $\langle r^k \rangle$ 等的变化, 从而使 WBEPM 波函数有可能推广至晶体场领域的研究.

参 考 文 献

- [1] Van Vleck, J. H., *J. Chem. Phys.*, 1939, 7: 72.
- [2] Watson, R. E., *Phys. Rev.*, 1960, 119: 1934; 1960, 118: 1036.
- [3] Richardson, J. W. et al., *J. Chem. Phys.*, 1962, 36: 1057.
- [4] Zhang, Y. F., Li, J. M., *Comm. in J. of Mol. Sci.*, 1982, 2: 165.
- [5] 夏上达, 发光与显示, 1981, (1): 21.
- [6] 赵敏光, 晶体场和电子顺磁共振理论, 科学出版社, 北京, 1991.
- [7] 郑能武, 科学通报, 1985, 30(23): 1801; 1986, 31(17): 1316; 1987, 32(5): 354.
- [8] Ley-Koo, E., Bunge, C. F., *J. Comput. Phys.*, 1990, 91: 240.
- [9] Griffith, J. S., *The Theory of Transition-Metal Ions*, Camb. Press, 1961.
- [10] Pueyo, L., Bermejo, M., Richardson, J. W., *J. Solid State Chem.*, 1980, 31: 217.