双层点电荷配位场 (DSPF) 模型 和不均匀 Feynman 力效应

杨 频 黎 乐 民
(山西大学化学系) (北京大学化学系)

一、双层点电荷配位场 (DSPF) 模型

从双原子键的三中心模型看来^[1], 任一单核络合物 MX_n (略去电荷符号), 可看作由 n 个 $M-X_i$ 键支撑. 而每一个 $M-X_i$ 键又可看作是由两个正性的原子实和其间的有效键电荷构成的双原子三中心键. 可用 Z_M^* 和 $Z_{X_i}^*$ 表示中心原子和配位原子在电荷分布平衡状态下的有效核电荷. 有效键电荷 q_i 的大小可按文献[1]的式(12)计算

$$q_i = \frac{Z_M^* Z_{X_i}^*}{(\sqrt{Z_M^*} + \sqrt{Z_{X_i}^*})^2}, \quad (1)$$

q_i 在 $M-X_i$ 键上所处位置的计算式如下^[2]:

$$r_{M-q_i} = R_{M-X_i} \sqrt{Z_M^*} / (\sqrt{Z_M^*} + \sqrt{Z_{X_i}^*}), \quad (2)$$

R_{M-X_i} 是 $M-X_i$ 键长. 由于 Z_M^* 和 $Z_{X_i}^*$ 是考虑到络合成键、价电子发生重新分布并达到平衡后的有效核电荷, 式(2)自然满足电中性原理, 且位于键上 r_{M-q_i} 处的键电荷 q_i 所受键端两个正原子实的吸引力刚好相等. MX_n 可看作是中心原子 M 被距离为 R_{M-X_i} 、量值为 $Z_{X_i}^*$ 的 n 个正性原子实 (第二层配位点电荷) 和距离为 r_{M-q_i} 、量值为 q_i 的 n 个负性键电荷 (第一层配位点电荷) 所包围. 这双层配位点电荷的空间分布满足该络合物的点群对称性, 并且, 在不考虑次级作用下满足 Feynman 力平衡. 我们把这种近似处理称为“双层点电荷配位场 (DSPF) 模型”(图 1).

根据静电理论^[3], 若电荷空间分布为 $\rho(\mathbf{R})$, 则由此产生的 $\mathbf{r}_e$ 点的位能为

$$V(\mathbf{r}_e) = \int \frac{\rho(\mathbf{R})}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_e|} d\tau, \quad (3)$$

$\mathbf{R}$ 表空间一般点的位置矢量, 积分对整个空间进行. 按

照双层点电荷配位场模型, 在含有 n 个配位原子的络合物中, 双层点电荷配位场为

$$V(\mathbf{r}_e) = - \sum_{i=1}^n \frac{q_i e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_e|} + \sum_{i=1}^n \frac{Z_{X_i}^* e}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_e|}, \quad (4)$$

图 1 八面体双层点电荷配位场 (DSPF) 模型示意

本文 1979 年 5 月 2 日收到, 1980 年 12 月 18 日收到修改稿.

式中第一项是位于 r_i 的 n 个键电荷 q_i 所产生的位能; 第二项是位于 R_i 的 n 个配位原子实电荷 $Z_{x_i}^*$ 所产生的位能。考虑到超出以 r_i 为半径的球之外的 d 电子少于 10%, 可以忽略, 故可将 $V(r_e)$ 展开为(略去 $r_e > r_i$ 和 $r_e > R_i$ 的各项)

$$V_{\text{DSPF}}(r_e) = - \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \sum_{i=1}^n \frac{4\pi e}{2k+1} \left[q_i \frac{r_i^k}{r_i^{k+1}} - Z_{x_i}^* \frac{r_i^k}{R_i^{k+1}} \right] Y_k^m(\theta_e, \varphi_e) Y_k^{m*}(\theta_i, \varphi_i), \quad (5)$$

式中 $Y_k^m(\theta, \varphi)$ 为面球谐函数, (θ_e, φ_e) 和 (θ_i, φ_i) 分别为 r_e 和 r_i (或 R_i) 的垂直角和水平角。

络合物中心离子的 Hamilton 算符可写作

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}_{\text{DSPF}} + \hat{H}_{\text{s.o.}}, \quad (6)$$

式中 $\hat{H}_0$ 为自由离子中的静电作用能, $\hat{V}_{\text{DSPF}}$ 为双层点电荷配位场作用能, $\hat{H}_{\text{s.o.}}$ 为旋轨偶合能。在满足 $\hat{H}_0 \gg \hat{V}_{\text{DSPF}} \gg \hat{H}_{\text{s.o.}}$ 情况下, 可以忽略旋轨偶合的贡献 $\hat{H}_{\text{s.o.}}$ 而把 $\hat{V}_{\text{DSPF}}$ 视为微扰。知道络合物的几何构型, 选定中心离子 d 轨道的具体形式后, 不难找出 $\hat{V}_{\text{DSPF}}$ 的具体表达式^[3], 求出它的矩阵元 $\langle j | \hat{V}_{\text{DSPF}} | i \rangle$, 从而求得 DSPF 作用下的 d 轨道分裂能。

二、不均匀 Feynman 力效应

络合物的静态 Jahn-Teller 畸变可以看作是不均匀 Feynman 力效应的一种表现。一个原子的等价轨道, 若电子占据数不同可有不同的屏蔽系数, 从而有不同的 Feynman 力场。这种力场的强弱可近似通过有效核电荷的不同来表征。而由于 Feynman 力场强度的不同, 有关力学量的平均值也不同。通常在考虑络合物的 JT 畸变时, 未能计及这种不均匀 Feynman 力效应。本文计算表明这一效应对能级的影响是显著的。

三、六配位含铜 (II) 矿物的 DSPF 谱带

含铜矿物中多存在六配位畸变八面体的铜络离子。按照前面提到的手续可以得出 D_{4h} 群畸变八面体铜络合物在 DSPF 微扰下的 d 能级

$$\left. \begin{aligned} E(b_{1g}) &= E(d_{x^2-y^2}) = -\frac{4}{7} e^2 \langle r^2 \rangle \left[\left(\frac{q}{r_{\square}^3} - \frac{Z^*}{R_{\square}^3} \right) - \left(\frac{q}{r_{\parallel}^3} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^3} \right) \right] \\ &\quad - \frac{1}{21} e^2 \langle r^4 \rangle \left[19 \left(\frac{q}{r_{\square}^5} - \frac{Z^*}{R_{\square}^5} \right) + 2 \left(\frac{q}{r_{\parallel}^5} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^5} \right) \right], \\ E(a_{1g}) &= E(d_{z^2}) = \frac{4}{7} e^2 \langle r^2 \rangle \left[\left(\frac{q}{r_{\square}^3} - \frac{Z^*}{R_{\square}^3} \right) - \left(\frac{q}{r_{\parallel}^3} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^3} \right) \right] \\ &\quad - \frac{1}{7} e^2 \langle r^4 \rangle \left[3 \left(\frac{q}{r_{\square}^5} - \frac{Z^*}{R_{\square}^5} \right) + 4 \left(\frac{q}{r_{\parallel}^5} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^5} \right) \right], \\ E(b_{2g}) &= E(d_{xy}) = -\frac{4}{7} e^2 \langle r^2 \rangle \left[\left(\frac{q}{r_{\square}^3} - \frac{Z^*}{R_{\square}^3} \right) - \left(\frac{q}{r_{\parallel}^3} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^3} \right) \right] \\ &\quad + \frac{1}{21} e^2 \langle r^4 \rangle \left[16 \left(\frac{q}{r_{\square}^5} - \frac{Z^*}{R_{\square}^5} \right) - 2 \left(\frac{q}{r_{\parallel}^5} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^5} \right) \right], \\ E(e_g) &= E(d_{xz}, d_{yz}) = \frac{2}{7} e^2 \langle r^2 \rangle \left[\left(\frac{q}{r_{\square}^3} - \frac{Z^*}{R_{\square}^3} \right) - \left(\frac{q}{r_{\parallel}^3} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^3} \right) \right] \\ &\quad + \frac{2}{21} e^2 \langle r^4 \rangle \left[3 \left(\frac{q}{r_{\square}^5} - \frac{Z^*}{R_{\square}^5} \right) + 4 \left(\frac{q}{r_{\parallel}^5} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^5} \right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

式中 Z^* 是配位阴离子 O^{2-} 的有效核电荷 $Z^* = 2.55$; Cu^{++} 的 $Z^* = 8.2$, 考虑到不均匀 Feynman 力效应, 单占 d 轨道相当于增加一个裸露的正电荷, 可近似令其 $Z^* = 8.2 + 1 = 9.2$ 。

q 是键电荷,按式(1)计算。 $\langle r^2 \rangle$ 和 $\langle r^4 \rangle$ 是 Cu^{++} 离子中 $3d$ 电子距核距离 r 的二次方和四次方的平均值,采用类氢离子波函数并按文献[7]的公式计算。 $R_{\parallel}$ 是 C_4 轴方向的键长, $R_{\perp}$ 是垂直于 C_4 轴方向的键长, $r_{\parallel}$ 和 $r_{\perp}$ 为相应键上的键电荷与铜核之间距离,可按(2)式计算。应用式(7)算得一些含铜(II)矿物的 $d-d$ 跃迁谱带,结果同实验符合较好(表1)。

表1 铜(II)畸变八面体络合物 $d-d$ 跃迁谱计算值和实测值

化 合 物	络 合 单 元	键长($\text{\AA}$)	跃 迁	能 量 (cm^{-1})	
				按式(7)计算值	实测值 ^[4,5]
$\text{Cu}_2\text{Al}(\text{AsO}_4) \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO}_2(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	$R_{\perp} = 1.98$ $R_{\parallel} = 2.61$	$a_{1g} \rightarrow b_{1g}$	6560	11700
			$b_{1g} \rightarrow b_{1g}$	12450	14280
			$e_g \rightarrow b_{1g}$	13600	15850
$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuO}_4(\text{OH})_2$	$R_{\perp} = 2.41$ $R_{\parallel} = 1.96$	$a_{1g} \rightarrow b_{1g}$	4200	...
			$b_{1g} \rightarrow b_{1g}$	12450	...
			$e_g \rightarrow b_{1g}$	13600	12750
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot \text{O}_2$	$R_{\perp} = 1.96$ $R_{\parallel} = 2.41$	$a_{1g} \rightarrow b_{1g}$	4200	...
			$b_{1g} \rightarrow b_{1g}$	12960	10400
			$e_g \rightarrow b_{1g}$	13350	13250

如把四方平面型看作八面体畸变 $R_{\parallel} \rightarrow \infty$ 的情况,则可从式(7)直接得到 CuX_4^{2-} 在 DSPF 微扰下的 d 能级表达式,进而得到 $d-d$ 跃迁谱带表式

$$\left. \begin{aligned} \Delta(b_{2g} \rightarrow b_{1g}) &= \frac{5}{3} e^2 \langle r^4 \rangle \left(\frac{q}{r^5} - \frac{Z^*}{R^5} \right), \\ \Delta(a_{1g} \rightarrow b_{1g}) &= \frac{8}{7} e^2 \langle r^2 \rangle \left(\frac{q}{r^3} - \frac{Z^*}{R^3} \right) + \frac{10}{21} e^2 \langle r^4 \rangle \left(\frac{q}{r^5} - \frac{Z^*}{R^5} \right), \\ \Delta(e_g \rightarrow b_{1g}) &= \frac{6}{7} e^2 \langle r^2 \rangle \left(\frac{q}{r^3} - \frac{Z^*}{R^3} \right) + \frac{25}{21} e^2 \langle r^4 \rangle \left(\frac{q}{r^5} - \frac{Z^*}{R^5} \right). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

对于 CuCl_4^{2-} 四方平面络离子,若 $\text{Cu}-\text{Cl}$ 键长为 $2.30 \text{\AA}$, 则按式(8)算得的谱带依次为: 10650cm^{-1} ; 13700cm^{-1} 和 15700cm^{-1} 。相应的实验值依次为^[4]: 10900cm^{-1} ; 13100cm^{-1} 和 14300cm^{-1} 。

四、五配位铜(II)卤络离子的 DSPF 谱带

属于 D_{3h} 点群的 CuX_5^{3-} 的 DSPF 能级可写作

$$\left. \begin{aligned} E(a') &= -\frac{2}{14} e^2 \langle r^2 \rangle \left[4 \left(\frac{q}{r_{\parallel}^3} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^3} \right) - 3 \left(\frac{q}{r_{\Delta}^3} - \frac{Z^*}{R_{\Delta}^3} \right) \right] \\ &\quad - \frac{1}{28} e^2 \langle r^4 \rangle \left[16 \left(\frac{q}{r_{\parallel}^5} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^5} \right) + 9 \left(\frac{q}{r_{\Delta}^5} - \frac{Z^*}{R_{\Delta}^5} \right) \right], \\ E(e') &= \frac{2}{14} e^2 \langle r^2 \rangle \left[4 \left(\frac{q}{r_{\parallel}^3} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^3} \right) - 3 \left(\frac{q}{r_{\Delta}^3} - \frac{Z^*}{R_{\Delta}^3} \right) \right] \\ &\quad - \frac{1}{168} e^2 \langle r^4 \rangle \left[16 \left(\frac{q}{r_{\parallel}^5} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^5} \right) + 9 \left(\frac{q}{r_{\Delta}^5} - \frac{Z^*}{R_{\Delta}^5} \right) \right], \\ E(e'') &= -\frac{1}{14} e^2 \langle r^2 \rangle \left[4 \left(\frac{q}{r_{\parallel}^3} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^3} \right) - 3 \left(\frac{q}{r_{\Delta}^3} - \frac{Z^*}{R_{\Delta}^3} \right) \right] \\ &\quad + \frac{1}{42} e^2 \langle r^4 \rangle \left[16 \left(\frac{q}{r_{\parallel}^5} - \frac{Z^*}{R_{\parallel}^5} \right) + 9 \left(\frac{q}{r_{\Delta}^5} - \frac{Z^*}{R_{\Delta}^5} \right) \right]. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

式中 q 是 Cu—X 键的有效键电荷, $Z^* = 3.55$ 是 X^- 的有效核电荷. 若不均匀 Feynman 力效应表现在与 C_3 轴垂直的平面内有较大的有效核电荷, 则利用核间距可以算得 $CuCl_3^{2-}$ 和 $CuBr_3^{2-}$ 的 $d-d$ 跃迁能 (表 2).

表 2 属于 D_{3h} 点群的 CuX_3^{2-} 的 DSPF 谱带计算值和实测值

络 离 子	键 长 ($\text{\AA}$)	跃 迁	能 量 (cm^{-1})	
			计 算 值	实 验 值 ^[6]
$CuCl_3^{2-}$	$R_\Delta = 2.30$	$a' \rightarrow e''$	11700	10990
	$R_\rho = 2.35$	$a' \rightarrow e'$	9185	9010
$CuBr_3^{2-}$	$R_\Delta = 2.30$	$a' \rightarrow e''$	11700	10300
	$R_\rho = 2.37$	$a' \rightarrow e'$	9185	8600

五、小 结

众所周知, 即使在典型离子键络合物中, 中心离子和配位体之间也存在着不容忽视的电荷迁移 (即电荷重新分布). 因此完全不考虑金属-配位体间电荷迁移的经典晶场模型不能很好反映实际. 本文提出的双层点电荷配位场模型, 通过键电荷 q 反映这种迁移, 且不受离子键或共价键的限制. 在 DSPF 模型中决定中心离子能级分裂的是配位原子和中心原子的有效核电荷 Z^* . 对于复杂分子配位体络合物, 可通过对配位原子 Z^* 值的选择来反映其性质差异. 只要 Z^* 值得以合理确定, 应能得到较好的结果, 从而提供了一种研究这种复杂体系的可能性.

参 考 文 献

- [1] 杨频, 科学通报, 22 (1977), 398.
- [2] 杨频、赵成大, 化学通报, 1978, 3: 143
- [3] 格里菲斯著, 黄武汉等译, 过渡金属离子理论, 上海科技出版社, 1965, 170.
- [4] 赵敏光、胡志雄、皇起中、陈忠厚, 地球化学, 1979, 1: 44.
- [5] Платонов А. Н., Природ окраски минералов, Киев, Наукова Думка, 1976.
- [6] Allen, G. C. & Hush, N. S., Inorg. Chem., 6(1976), 4; Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6(1970), 281.
- [7] Condon, E. U. & Shortley, G. H., The Theory of Atomic Spectra, Cambridge, 1957, 117.