

二角及四角场 f^N 组态的配位场计算程序^①

杨 频 李思殿^② 范英芳 王越奎

(山西大学分子科学研究所 太原 030006)

摘 要 编制了二角及四角场 f^N 组态的配位场计算程序 DSF。该程序具有二角及四角场下的通用性,使用中不受具体配合单元配位数的限制,且因采用了变尺度最优化方法,故对优化可调参数、讨论配位构型及提高光谱拟合精度带来很大方便。

关键词 二角场, f^N 组态, 计算程序

二角 (D_2, C_{2v}) 及四角场 (D_4, C_{4v}, D_{2d}) 是稀土配合物比较常见的对称形式。本文基于不可约张量方法及 Wigner-Eckart 定理,最大限度地利用问题的各种对称性,以新颖、简洁的形式导出了二角及四角场中 f^N 组态配位场微扰矩阵元表达式,进而编制了相应的计算机程序 DSF。由于对配位场参数 B_m^k 采取了球谐函数加和的一般表达式,故该程序在使用中不受具体配合单元配位数的限制,具有一般性。配位场参数 B_m^k 的数值既可以用 DSCPCF 模型计算,也可以用经典点电荷模型给定(由程序自动实现)。此外,本文还将变尺度最优化方法引入了配位场计算,使用中只要通过实测配位场劈裂与相应理论计算值的均方根偏差形成目标函数,经过迭代,就会自动输出优化的模型参数及相应的配位场能级。这对具有多类等价配体及溶液中配合单元的配位构型的讨论提供了方便,避免了模型可调参数的人为取舍。

1 程序设计中所依据的理论方法

二角场中配位场微扰 Hamiltonian 具有如下形式:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{cf} = & B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_0^6 C_0^6 + B_2^2 (C_2^2 + C_{-2}^2) + B_2^4 (C_2^4 + C_{-2}^4) \\ & + B_2^6 (C_2^6 + C_{-2}^6) + B_4^4 (C_4^4 + C_{-4}^4) + B_4^6 (C_4^6 + C_{-4}^6) + B_6^6 (C_6^6 + C_{-6}^6) \end{aligned} \quad (1)$$

四角场中, $m = 2, 6$ 的项消失,式(1)化为:

$$\hat{H}_{cf} = B_0^2 C_0^2 + B_0^4 C_0^4 + B_0^6 C_0^6 + B_4^4 (C_4^4 + C_{-4}^4) + B_4^6 (C_4^6 + C_{-4}^6) \quad (2)$$

式中 C_m^k 为 Racah 定义的球张量算符 $C_m^k = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_m^k$ (对电子的求和已略去),而 $B_m^k = \langle r^k \rangle A_m^k$; 其中晶格和

$$A_m^k = \int \frac{\rho(R)}{R^{k+1}} C_m^{k*}(\Theta, \Phi) d\tau \quad (3)$$

是各种理论模型讨论的核心。按照双层点电荷配位场 (DSCPCF) 模型^[1], 其具体形式为:

$$A_m^k = \sum_{j=1}^{N_L} \left(\frac{q_j}{r_j^{k+1}} - \frac{Z_{L_j}^*}{R_j^{k+1}} \right) C_m^{k*}(\Theta_j, \Phi_j) \quad (4)$$

式中的求和遍及所有配体,而 q_j 和 r_j 则为 DSCPCF 模型所定义的键电荷的量值及其位置。

本文于 1993 年 8 月 24 日收到稿件, 1994 年 12 月收到修改稿

①本文为首报篇, 曾获山西省科技进步一等奖。

②山西运城市运城师范专科学校。

杨频 男, 60 岁, 教授, 博士生导师, 北京大学毕业, 无机化学专业, 研究方向: 结构无机, 生物无机。

$$\left. \begin{aligned} q_j &= Z_M^* Z_{L_j}^* / (\sqrt{Z_M^*} + \sqrt{Z_{L_j}^*})^2 \\ r_j &= R_j \sqrt{Z_M^*} / (\sqrt{Z_M^*} + \sqrt{Z_{L_j}^*}) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

其中 Z_M^* 为中心金属离子的有效核电荷, $Z_{L_j}^*$ 和 R_j 分别为第 j 个配位原子 L_j 的有效核电荷及其到中心金属离子的距离。当 $q_j = 0$, $Z_{L_j}^*$ 取配体的有效净电荷 $-Q_j$ 时, 式 (4) 便还原为经典点电荷配位场 (PCF) 模型的表达式

$$A_m^k = \sum_{j=1}^{N_L} \frac{Q_j}{R_j^{k+1}} C_m^{k*}(\Theta_j, \Phi_j) \quad (6)$$

选择 $R_3 \supset O \supset D_4 \supset D_2$ 群链, 容易确定 f^N 组态在二角及四角场中的分类, 相应的不可约表示基矢则可表为 R_3 的基矢 $|JM\rangle$ 的线性组合。对于 D_4 和 D_2 场下的不可约表示基矢, 其构造方法如下:

$$\left. \begin{aligned} R_3 \rightarrow O: & \quad |J\Gamma\gamma\rangle = \sum_M S_{M,\Gamma\gamma}^J |JM\rangle \\ O \rightarrow D_4: & \quad |J\Gamma P\rho\rangle = \sum_\gamma S_{\gamma,P\rho}^\Gamma |J\Gamma\gamma\rangle = \sum_M S_{M,P\rho}^{J,\Gamma} |JM\rangle \\ D_4 \rightarrow D_2: & \quad |J\Gamma P\Lambda\lambda\rangle = \sum_\rho S_{\rho,\Lambda\lambda}^P |J\Gamma P\rho\rangle = \sum_M S_{M,\Lambda\lambda}^{J,\Gamma,P} |JM\rangle \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

其中的 S-系数可由投影算符得到^[2]。

因此, D_4 和 D_2 场中配位场微扰矩阵元的计算最终归结为自由离子矩阵元的计算。对于等价组态 $(nl)^N$, 有 (其中 νSL 为自由离子的其它分类指标)

$$\begin{aligned} & \langle (\nu SL)JM | \hat{H}_{cf} | (\nu' S' L') J' M' \rangle \\ &= \sum_{k,m} \sum_i B_m^k \langle (\nu SL)JM | C_m^k(i) | (\nu' S' L') J' M' \rangle \\ &= \sum_{k,m} B_m^k \langle l || C^k || l \rangle \langle (\nu SL)JM | U_m^k | (\nu' S' L') J' M' \rangle \delta_{SS'} \end{aligned} \quad (8)$$

式中 $U_m^k = \sum_i u_m^k(i)$, 即为单位张量算符之和, $\langle l || C^k || l \rangle = (-1)^l [l] \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ 。

按照 Wigner-Eckart 定理, 式 (8) 右方的矩阵元可化为

$$\langle (\nu SL)JM | U_m^k | (\nu' S' L') J' M' \rangle = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & m & M' \end{pmatrix} \langle (\nu SL)J || U^k || (\nu' S' L') J' \rangle \quad (9)$$

式中的约化矩阵元又可进一步化为

$$\langle (\nu SL)J || U^k || (\nu' S' L') J' \rangle = (-1)^{S+L'+k+J} ([J][J'])^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J & k & J' \\ L' & s & L \end{matrix} \right\} \langle \nu SL || U^k || \nu' S' L' \rangle \quad (10)$$

其中二次约化矩阵元 $\langle \nu SL || U^k || \nu' S' L' \rangle$ 以及 $3-j, 6-j$ 符号之值均有表可查^[3,4]。因此, 配位场矩阵元最终约化为 B_m^k 的线性组合, 其中组合系数与谱项的分类指标 νSL 有关。基于矩阵元置换定理, 我们可以将组合系数中与谱项有关的因子分离出来, 于是配位场矩阵元表达式可以整理为如下的简洁形式。

$$\langle (\nu SL)J\Gamma P\Lambda | \hat{H}_{cf} | (\nu' S' L') J' \Gamma' P' \Lambda' \rangle = \sum_{k,m} f_m^k T_m^k \quad (11)$$

式中的组合系数 f_m^k 与谱项的分类指标 νSL 无关 (但与 J 有关), 而 T_m^k 则定义为:

$$\begin{aligned} T_0^2 &= aB_0^2 & T_2^2 &= \sqrt{6}aB_2^2 \\ T_0^4 &= bB_0^4 & T_2^4 &= \sqrt{10}bB_2^4 & T_4^4 &= \sqrt{70}bB_4^4 \\ T_0^6 &= cB_0^6 & T_2^6 &= \sqrt{105}cB_2^6 & T_4^6 &= \sqrt{14}cB_4^6 & T_6^6 &= \sqrt{231}cB_6^6 \end{aligned}$$

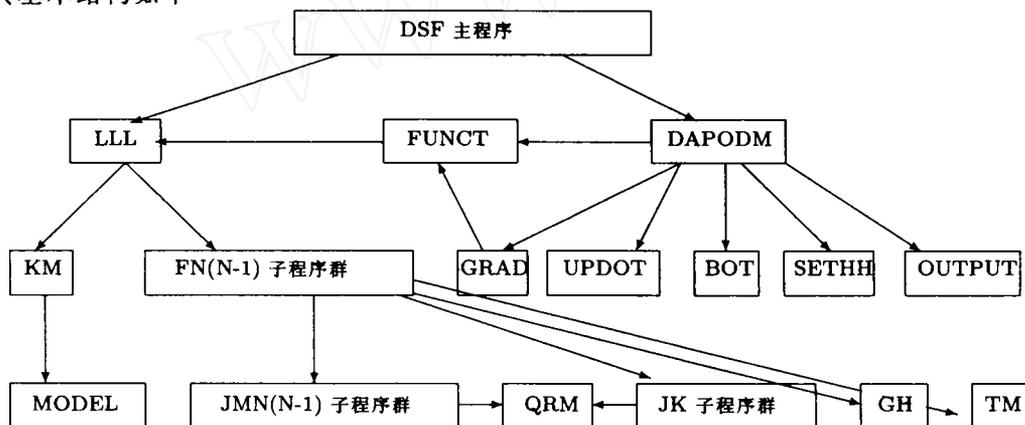
其中取决于具体谱项的系数 a, b, c 以及配位场矩阵元的具体表达式均已列表给出。

利用同构关系, 容易将以上结果推广到 C_{2v}, C_{4v} 和 D_{2d} 场。

对于晶格和 A_m^k 的计算, 直接按式 (4) 完成, 未作简化, 因而不受具体对称形式及具体配位数的限制。此外, 为了减少模型中可调参数取值的人为性, 程序可以实现变步长最优化方案。具体使用时, 只要在 FUNCT 子程序中通过实测配位场劈裂与相应理论计算值的均方根偏差 $YY = [\sum_{i=1}^n (E_{ci} - E_{ei})^2 / n]^{1/2}$ 形成优化过程的目标函数, 经过迭代自洽后, 程序自动输出优化的可调参数及配位场能级。

2 程序结构与输入输出数据

DSF 程序具有三个功能模块 DSF, LLL 及 DAPODM。一级模块进一步调用次级子程序, 其基本结构如下:



其中:

DSF — 为总控制段, 输入计算参数。

DAPODM — 实现变尺度最优化计算方案, 与其子程序共同完成优化过程。

LLL — 施行配位场矩阵元计算, 按 $4f$ 电子数 (NUMF) 选择调用 FN(N-1) 子程序群。

KM, MODEL — 实现 DSCPCF, PCF 及其它配位场模型的选择, 据以计算 B_m^k 参数。

FN(N-1), JMN(N-1) — 完成 f^N 与 f^{14-N} 组态的配位场微扰能计算, 其中 JMN(N-1) 子程序群处理具有相同不可约表示但 J 值不同、能量相近的支谱项电子态间的耦合。

QRM — n 阶矩阵的对角化 (QR 方法)。

FUNCT — 形成优化过程的目标函数 $YY = [\sum_{i=1}^n (E_{ci} - E_{ei})^2 / n]^{1/2}$ 。

GRAD — 用差分代替导数的子程序。

使用 DSF 时, 首先需要建立输入文件 INPUT, 依次输入各配位原子的球极坐标 $R(\text{\AA}), \Theta(\text{deg.})$ 和 $\Phi(\text{deg.})$ 。程序运行中再根据提示键入有关数据即可。

输出结果存在 OUT 文件中。OUT 依次输出键入的计算参数, 径向积分 $\langle \gamma^k \rangle$, 配体有效核电荷 Z_L^* 或 Q_j 等, A_m^k, B_m^k, T_m^k , 各微扰矩阵元的计算值及微扰矩阵的本征值和本征矢。

3 DSCPCF 模型特征参数的选择及优化

DSF 程序可以适用于 DSCPCF, PCF 及其它静电模型的计算, 特别是 DSCPCF 模型对稀土配合物光谱解析中的应用, 具有明显的优越性。其特征参数的选取如下^[5]:

(1) 稀土离子有效核电荷由通式 $Z_M^* = 18.10 + 0.65(N - 1)$ 给定^[6], 其中 N 为 $4f$ 电子数。

(2) 配位原子的有效核电荷与配体的状态有关, 一般可按常规的经验方法^[5] 给定初值, 需要优化时, 再按上述方法形成优化过程的目标函数, 由程序确定其最佳取值。

(3) 径向积分 $\langle r^k \rangle$ 取自 Freeman 等给出的 Hartree-Fock 计算值^[7] (部分为内插结果), 并以数组 (Rk) 的形式存在程序中。

(4) 坐标系的选择, 应将主轴选为 Z 轴, X, Y 轴则应该位于 σ_v (对 C_{4v} 和 C_{2v} 场) 面内或与 C_2' 轴 (对 D_4 和 D_{2d} 场) 重合, 以避免 A_m^k 中出现虚因子。

4 几个算例

DSF 程序用标准 FORTRAN 语言编制而成。我们曾据此计算了 $R_E(TTA)_4 \cdot HP$ 系列配合物 (D_4 对称性) 的配位场能级, 结果与文献^[6] 完全一致。最近又据此分析了 $LnOX : R_E^{3+}$ 系列磷光体^[8] (C_{4v} 对称性)、 $Eu(Phen)_2(NO_3)_3$ (D_2 对称性)^[9] 和 EuP_5O_{14} (C_{2v} 对称性) 等体系的荧光光谱, 均获满意结果。这些工作表明, DSF 程序运行可靠, 使用方便, 优化程序在复杂体系中的应用也很有效。

参 考 文 献

- [1] 杨频, 黎乐民. 双层点电荷配位场模型和不均匀 Feynman 力效应. 科学通报, 1981, 26 : 865.
- [2] 唐敖庆等著. 配位场理论方法. 北京: 科学出版社, 1979.
- [3] Nielson C W, et al. Spectroscopic Coefficients for the p^n, d^n and f^n Configurations. MIT Press, 1963.
- [4] Rotenberg M R, et al. The $3-j$ and $6-j$ Symbols, MIT Press, 1959.
- [5] 王越奎. 化学通报, 1989, (12) : 1.
- [6] ①杨频, 王越奎. 三价镨和铈的 TTA- 哌啶络合物的光谱解析. 中国科学 (B 辑), 1986, (9) : 912.
②杨频, 王越奎. 三价钕和钐的 TTA- 哌啶络合物的光谱解析. 中国科学 (B 辑), 1986, (11) : 1138.
- [7] Freeman A J, et al, Phys. Rev., 1962, 127 : 2058.
- [8] Yang Pin, Li Sidian and Wang Yuekui. Coordination Field Analysis of the Fluorescence Spectra of $LaOX : Er^{3+}$ Phosphors ($X=Cl^-, Br^-$)'. J. Phys.: Condens. Matter, 1991, 3 : 483.
- [9] 杨频, 范英芳, 王越奎. 双层点电荷配位场模型在二角场稀土配合物中的应用. 庆祝唐敖庆教授执教 50 年学术论文专集, 吉林: 吉林大学出版社, 1990 : 137.

A COMPUTER PROGRAM FOR THE ENERGY LEVEL CALCULATION OF f^N CONFIGURATIONS IN DIAGONAL AND TETRAGONAL COORDINATION FIELDS

Yang Pin Li Sidian Fan Yingfang Wang Yuekui
(Institute of Molecular Science, Shanxi University Taiyuan 030006)

ABSTRACT In this paper, a computer program DSF has been drawn up in Fortran language, which is suitable for diagonal and tetragonal coordination field calculation of f^N configurations ($N = 1$ to 13). In the program, the coordination field parameters A_m^k are calculated with a Double Sphere Coordination Point Charge Field Model, and if necessary, they can also be obtained by fitting freely observed values. Several calculation examples show that the program is reliable for runing and convenient for use.

KEYWORDS Diagonal coordination field, f^N configuration, Computer program