

含Hg化合物的相对论赝势从头计算研究

—— HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的电子结构

马忠新 戴树珊*

(云南大学化学系、昆明)

本文应用相对论赝势从头计算方法,在不同基组水平上,系统地研究了卤化汞(HgX_2 , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)系列的电子结构,表明除Hg的6s主要参与成键外,5d_{z²}也起了重要的作用,并且随卤素原子序的增加, π 成键作用也增强,同时还应用单电子自旋-轨道耦合方法,研究了旋-轨耦合效应的影响,并指定了该系列化合物的光电子能谱。

精确的从头计算方法用于含重元素的分子体系遇到了很大困难,主要是由于电子数的增加,导致数量庞大难以完成的双电子积分运算。近年赝势方法的出现和迅速发展,才使从头计算推广到含重原子的体系成为现实可能,并达到了与全电子计算相近的精度^[1]。然而,对于重原子($Z \geq 54$),内层电子的相对论效应变得十分突出,由于直接地和间接地作用,即使对价电子也不可忽略。所以,在对包含有第三过渡金属的化合物进行计算时,必须考虑这一效应。

含Hg($Z = 80$)的分子体系,常具有一些比较特殊的性质,从而引起了理论化学家浓厚的兴趣。最近,Neisler和Pitzer研究了 Hg_2^{2+} 的电子结构和性质,发现键长的相对论收缩为0.529 a.u.^[2]。Hay等研究了 HgH 、 HgCl_2 体系,以及相对论效应对其性质的影响^[3]。本文系统地研究了 HgCl_2 、 HgBr_2 、 HgI_2 这一系列电子结构的变化规律。

方 法

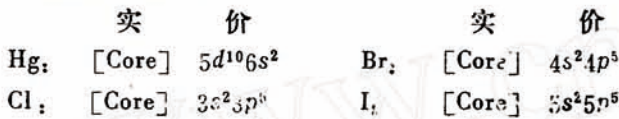
本文使用了由Hay等发展起来的包含相对论效应(质-速效应和Darwin效应)的有效势(AREP)^[3-5]。对单个原子进行了计算,并与文献的Dirac-Fock方法进行比较^[6]。表1列出了Hg的有关量值,从中可以看出,与非相对论计算相比,考虑相对论效应后,6s轨道的能量降低约1.2 eV,半径期望值 $\langle r \rangle_0$ 减少约0.6 a.u.,而5d轨道能量上升约3 eV。达到了Dirac-Fock的同一水平。

对卤素原子,也使用了Hay和Wadt的等效实势(ECP),其中I包括了相对论的“质-速”和“Darwin”效应^[7]。每个ECP都表示为Gauss函数的展开形式。

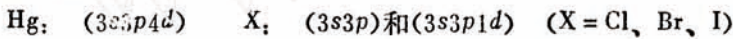
表1 Hg 原子的轨道能量 ϵ 和半径期望值 $\langle r \rangle$ (a.u.)
Table 1 Valent orbital energies ϵ and radial expectations $\langle r \rangle$ (a.u.)

	Non-rel.HF ^[5]	Rel.HF ^[6]	Dirac-Fock	(Average) ^[6]	This work	
					AREP	SO
ϵ_{5d}	-0.7141	-0.6047	-0.5746(5d _{5/2})	(-0.6048)	-0.6003	-0.5738(5d _{5/2})
			-0.6501(5d _{3/2})			-0.6400(5d _{3/2})
ϵ_{6s}	-0.2620	-0.3267	-0.3280		-0.3400	
$\langle r \rangle_{5d}$	1.43	1.47	1.50 (5d _{5/2})	(1.47)	1.46	
			1.43 (5d _{3/2})			
$\langle r \rangle_{6s}$	3.33	2.84	2.84		2.79	

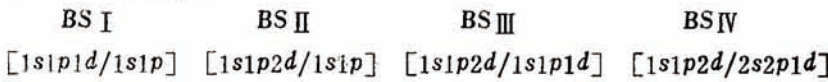
实和价区定义为



相应的基集为^[3, 7]



分别收缩为四种基集合



这里, 卤素原子上的极化指数分别为 0.5(Cl), 0.45(Br)和0.40(I)。

HgX₂ 分子均为直线型分子(D_{∞h} 群), 键长 R 取实验值^[8], 分别为 4.33、4.56 和 4.90 a.u.。

在含重原子体系中, “旋-轨耦合” 是相对论效应的一个重要方面, 不可忽略^[9]。我们用分子轨道作为构造“旋-轨耦合”算符矩阵的基集合, 即

$$\langle \psi_i(S_i, M_{S_i}) | \hat{H}_{S-O} | \psi_j(S_j, M_{S_j}) \rangle$$

然后对角化得到每个态的能量。这里, ψ_i 是总自旋为 S_i 和自旋投影为 M_{S_i} 的多电子 SCF 函数(这里为一个单 Slater 行列式)。 \hat{H}_{S-O} 为旋-轨耦合算符, 包含有自旋-轨道(自身轨道和其它电子的轨道)的单电子和双电子算符。研究已经证明^[9], 旋-轨作用主要是由单电子旋-轨算符所贡献, 这样

$$\hat{H}_{S-O} \approx \sum_{A, i} \xi_A(r_i) (l_{Ai} \cdot S_i) = \sum_{A, i} \xi_A(r_i) [(r_{Ai} \times p_i) \cdot S_i]$$

若取

$$\xi_A(r_i) = \frac{\alpha^2}{2} \cdot \frac{Z_{1A}^{off}}{r_{Ai}^3}$$

其中, α 为精细结构常数, 则

$$\hat{H}_{S-O} = \frac{\alpha^2}{2} \sum_{A, i} \sum_{l=1} \left| l \right\rangle \frac{Z_{1A}^{off}}{r_{Ai}^3} (l_{Ai} \cdot S_i) \left| l \right\rangle$$

Z_{1A}^{off} 是以 A 核为中心, 角动量为 l 的轨道的有效核电荷。对于原子 A 上的角动量为 l 、分量

为 m_l 、自旋为 α 的轨道, 有

$$\langle \psi_{l m_l \alpha}^A | \hat{H}_{S-O} | \psi_{l m_l \alpha}^A \rangle (2/l) = \left(\psi_{l m}^A \left| \frac{Z^{eff}}{r_A^3} \right| \psi_{l m}^A \right) = \zeta_l^A$$

而

$$\zeta_l^A = \frac{2}{2l+1} [\varepsilon(j=l+1/2) - \varepsilon(j=l-1/2)]$$

可以通过理论或实验得到。

在这里, 旋-轨耦合就变成了构造一个 $2N \times 2N$ 的复厄米(Hermite)矩阵并予以对角化的问题, $2N$ 为从 HgX_2 中移去一个电子所形成的组态数。

本文所使用的程序是以 GAUSSIAN 80 程序^[10]为基础改编而来的。大量计算表明, 运算稳定, 数据可靠^[11]。

结果和讨论

一、 HgX_2 的电子结构 在 Λ - S 耦合图象中(不考虑旋-轨作用), 基态 HgX_2 的价电子组态($^1\Sigma_g^+$)为

$$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 1\pi_g^4 2\sigma_g^2 1\delta_g^2 3\sigma_g^2 2\sigma_u^2 1\pi_u^4 2\pi_u^4$$

由于篇幅所限, 只在表 2 中分别给出了在不同基集合下 $HgBr_2$ 的各个分子轨道能级, 在表 3 给出了 HgI_2 的轨道特征。从中可以看出, 占据分子轨道按其构成的不同可分为四组, 其中 $1\sigma_g$ 和 $1\sigma_u$ 主要为卤素的 s 轨道(第一组)。 $1\pi_g$ 、 $2\sigma_g$ 和 $1\delta_g$ 基本上为 Hg 原子 $5d$ 轨道(第二组)。 $3\sigma_g$ 是一个离域轨道, 主要是由 Hg 上的 $6s$ 和卤素上的 $3p_z$ 构成的成键轨道(第三组)。 $2\sigma_u$ 、 $1\pi_u$ 和 $2\pi_u$ 主要是卤素上的 $3p$ 轨道组成(第四组)。

在 $D_{\infty h}$ 群中, Hg 的 $5d$ 表示为 σ_g 、 π_g 和 δ_g , 它在 $Hg-X$ 成键中起了重要作用。以 $HgCl_2$ 为例, $1\sigma_g$ 轨道主要是定域在 Cl 原子的 $3s$ 轨道上, 但 Hg 上的 $5d_{z^2}$ 仍有 11% 的成分参与成键作用。 $2\sigma_g$ 虽然主要定域在 Hg 的 $5d_{z^2}$ 上, 但有约 20% 的部分离域在 Cl 的 $3s$ 和 $3p_z$ 上。 $3\sigma_g$ 是由 Hg 的 $6s$ 与 Cl 的 $3p_z$ 构成的一个强成键轨道。可以看出, Hg 的 $6p$ 轨道, 在成键中起的作用很小。

表2 $HgBr_2$ 的能级(eV) (绝对值)

Table 2 The MO energy levels(absolute) in $HgBr_2$ (eV)

orbital	BS I	BS I	BS II	BS IV
$2\pi_g$	10.975	10.929	10.718	11.241
$1\pi_u$	11.348	11.265	11.106	11.608
$2\sigma_u$	11.120	11.082	11.286	11.840
$3\sigma_g$	14.067	13.920	13.786	14.155
$1\delta_g$	21.691	20.852	20.354	20.566
$2\sigma_g$	21.798	20.974	20.520	20.843
$1\pi_g$	22.369	21.517	20.936	21.171
$1\sigma_u$	26.321	26.211	25.916	26.552
$1\sigma_g$	27.444	27.206	26.776	27.374
$-E_A(a.u.)$	69.4231	69.4381	69.4718	69.4891

表3 HgI₂ 分子轨道的构成特征Table 3 The characters of MO's in HgI₂

orbital	Hg						I		
	6s	6p _z	$\frac{6p_x}{6p_y}$	5d _{z²}	$\frac{5d_{xz}}{5d_{yz}}$	$\frac{5d_{xy}}{5d_{x^2-y^2}}$	5s	5p _z	$\frac{5p_x}{5p_y}$
2π _g					0.018				0.982
1π _u			0.002						0.998
2σ _u		0.005					0.023	0.972	
3σ _g	0.448			0.021			0.174	0.356	
1δ _g						1.000			
2σ _g	0.009			0.628			0.362	0.002	
1π _g					0.927				0.073
1σ _u		0.001					0.988	0.011	
1σ _g	0.013			0.364			0.602	0.020	

从 HgCl₂、HgBr₂ 到 HgI₂，卤素的电负性减弱，成键图象发生一定的变化。表 3 列出了 HgI₂ 分子的轨道特征。与表列 HgCl₂ 和 HgBr₂ 的分子轨道相对照，变化明显的是三个 σ 轨道，即 1σ_g、2σ_g 和 3σ_g。在 1σ_g 中，5d_{z²} 成份从 0.109 增加到了 0.364，即增加了二倍，I 上的 5s 与 Hg 上的 5d_{z²} 轨道相互作用形成一个强成键轨道；而在 2σ_g 中，d_{z²} 的贡献从 0.788 下降到 0.628。在 3σ_g 中，Hg 的 6s 成份从 0.348 增加到 0.368。从 HgCl₂ 到 HgI₂ 这三个 σ 轨道变化的总趋势是：原来成份少者，增大；原来成分多者，减小。从而离域度增大。

1σ_u 是完全定域在卤素原子上的 s 轨道，而且随 Cl 到 I，其成分不发生变化。2σ_u 是定域在卤素原子上的 p_z 轨道，与 Hg 原子的 6p_z 有部分作用。由于 6p 轨道非常弥散，成键能力比较弱，6p_z 对 1σ_u 和 2σ_u 影响都很小，这样 1σ_u 和 2σ_u 均为非键轨道。

1π_g 主要是由 Hg 的 5d_{xz} 和 5d_{yz} 两个轨道组成，卤素原子上的 p_x 和 p_y 部分地参与了成键。从 Cl、Br 到 I，p_x、p_y 成分从 1% 增加到了 7%，离域化作用增强。2π_g 定域在卤素原子上的 p_x 和 p_y 上 (HOMO)，Hg 原子的 5d_{xz} 和 5d_{yz} 轨道有部分反键作用，而且随该原子序数的增加，其反键作用减弱。

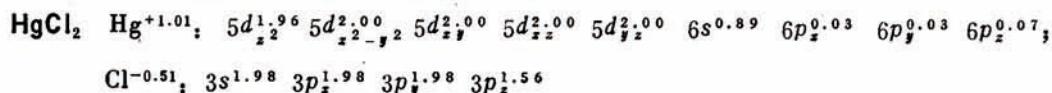
1π_u 轨道定域在卤素原子的 p_x 和 p_y 轨道上，Hg 原子的 6p_x 和 6p_y 轨道有部分成键作用，但其作用很弱，而且基本不随系列而变。

1δ_g 为非键轨道 (Hg 原子的 5d_{x²-y²} 和 5d_{xy})。

总的成键图象就是：主要是以 6s 和 5d_{z²} 参与的杂化轨道与卤素原子的 p_z 形成比较强的 σ 键 (即所谓的四电子三中心 σ 键)。还有部分 π 成键形成。

从表 2 可以看出，采用不同的基集合，对电子结构的描述有一定影响，最为明显的是当 Hg 的 5d 轨道由单 ζ (SZ) 改为双 ζ (DZ)。用后者能更好地描述 5d 轨道的“柔韧性” (flexibility)。当卤素原子加上极化函数后，明显的变化是改变了 2σ_g 与 1π_g 轨道的能级顺序，这是由于极化轨道合理地描述了卤素上 np_z 轨道的变形以适于成键。

按 Mulliken 布居分析，在 BSI 水平上给出



$$\begin{aligned} \text{HgBr}_2 \quad \text{Hg}^{+0.92}: & 5d_{z^2}^{1.98} 5d_{x^2-y^2}^{2.00} 5d_{xy}^{2.00} 5d_{xz}^{2.00} 5d_{yz}^{2.00} 6s^{0.95} 6p_x^{0.02} 6p_y^{0.03} 6p_z^{0.08}; \\ & \text{Br}^{-0.46}: 4s^{1.98} 4p_x^{1.98} 4p_y^{1.98} 4p_z^{1.52} \\ \text{HgI}_2 \quad \text{Hg}^{+0.80}: & 5d_{z^2}^{1.99} 5d_{x^2-y^2}^{2.00} 5d_{xy}^{2.00} 5d_{xz}^{2.00} 5d_{yz}^{2.00} 6s^{1.05} 6p_x^{0.03} 6p_y^{0.03} 6p_z^{0.08}; \\ & \text{I}^{-0.40}: 5s^{1.98} 5p_x^{1.98} 5p_y^{1.98} 5p_z^{1.45} \end{aligned}$$

可以看出,在此系列中,卤素原子上的 s 、 p_x 和 p_y 上的布居基本保持不变,只有 p_z 上的电子数逐渐减少,即 $6s(\text{Hg})$ 轨道上的电子转移到卤素 p_z 轨道上的数值下降。按离子模型 $\text{Hg}^{2+}\text{X}_2^-$, 卤素负离子通过 p_z 向 Hg 的 $6s$ 轨道转移约 0.5 个电子,而且随该系列的变化,其值逐渐增大。

二、 HgX_2 的电离势

Eland 在 1970 年报道了 HgX_2 化合物的光电子能谱^[12], 后来, Hay 等^[3] 在相对论等效势从头计算水平上, 用分子中的原子“法”研究了 HgCl_2 的光电子能谱。Snijders 等^[13] 用 Hartree-Fock-Slater 加微扰研究了 HgI_2 。本文在 R-ECP 从头计算水平上, 用单电子 S-O 算符方法, 系统地研究了 HgX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 系列化合物的 PES。我们的工作是在 Koopman 定理的近似基础上进行的, 没有考虑电子的弛豫效应和电子相关效应, 有一定的误差, 特别是对 Hg 上的 d 电子尤为突出。但是对其旋-轨分裂却给出了很好的描述。从图 1 可以看出, 本工作非常好地预示了 HgCl_2 分子光电子能谱。对于 $1\pi_g$ 和 $2\pi_g$ 轨道分裂, 由于分裂比较小(预期为 0.1 eV 左右), 实验上尚未分解出来。预测所有化合物的光电子能谱有一个共同的特征, 即基本定域于 Hg 上的 $1d_g$ 、 $2\sigma_g$ 和 $1\pi_g$, 经旋-轨相互作用后, 分成两组, 它们的差大于 1eV, 分别对应于自由原子的 $5d_{5/2}$ 和 $5d_{3/2}$ 。这样, 我们就在 Λ -S 耦合方式下获得组态波函数, 然后再进行旋-轨耦合, 能很好地获得光谱项。Eland^[12] 解释为, Hg 的 $5d$ 电子基本保持原子的特征, 仅仅在配体的作用下发生很小的变形, 分别使 $5d_{5/2}$ 和 $5d_{3/2}$ 分裂开。我们的计算表明, $5d$ 轨道参与成键, 特别是在 HgI_2 分子中 $5d_{z^2}$ 已与 I 的 $5s$ 形成一个比较强的成键轨道(见表 3)。

在这里, 值得注意的是对于一个光谱项, 往往是许多组态的组合。如对于 HgCl_2^- 离子的谱项 $2\left(\frac{3}{2}\right)_g$, 有

$$\begin{aligned} \Psi\left(2\left(\frac{3}{2}\right)_g\right) = & (0.00017 + i 0.00084)\Phi(^2\Pi_g, (1\pi_g^1(\alpha))) + (0.00084 - i 0.00017)\Phi \cdot \\ & \cdot (^2\Pi_g, (1\pi_g^2(\alpha))) + (0.45192 + i 0.07016)\Phi(^2\Delta_g, (1\delta_g^1(\alpha))) + (0.07016 \\ & - i 0.45192)\Phi(^2\Delta_g, (1\delta_g^2(\alpha))) + (-0.25000 + i 0.47775)\Phi(^2\Pi_g, (1\pi_g^1 \cdot \\ & \cdot (\beta))) + (-0.47775 - i 0.25000)\Phi(^2\Pi_g, (1\pi_g^2(\beta))) + (0.00072 + \\ & + i 0.00009)\Phi(^2\Delta_g, (1\delta_g^1(\beta))) + (-0.00009 + i 0.00072)\Phi(^2\Delta_g, (1\delta_g^2 \cdot \\ & \cdot (\beta))) + (-0.00901 - i 0.00471)\Phi(^2\Pi_g, (2\pi_g^1(\beta))) + (0.00471 - \\ & i 0.00901)\Phi(^2\Pi_g, (2\pi_g^2(\beta))) \end{aligned}$$

其中, $\Phi(^2\Pi_g, (1\pi_g^1(\alpha)))$ 表示从中性分子 HgX_2 的 $1\pi_g$ 的第一个分量中打出一个 α 电子形成组态为 $^2\Pi_g$ 的单 Slater 波函数。从中可以看出, 它主要是由分别从 $1\pi_g$ 轨道和 $1\delta_g$ 轨道中移去 1 个电子构成的波函数迭加而成, 而人们常将指定为由 $1\pi_g$ 轨道分裂而来, 是不合理的。

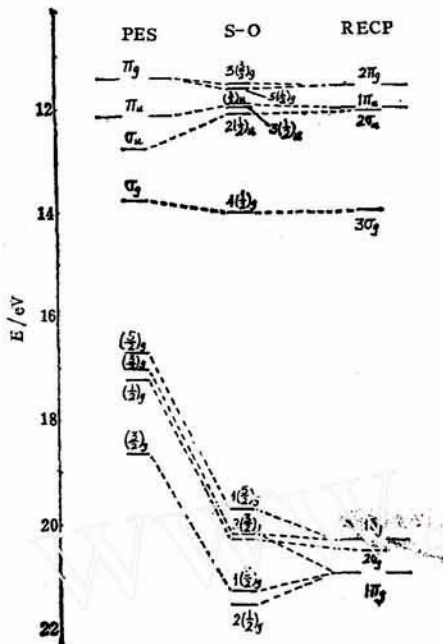


图1 HgCl_2 的电离势
Fig.1 The ionization potentials of HgCl_2

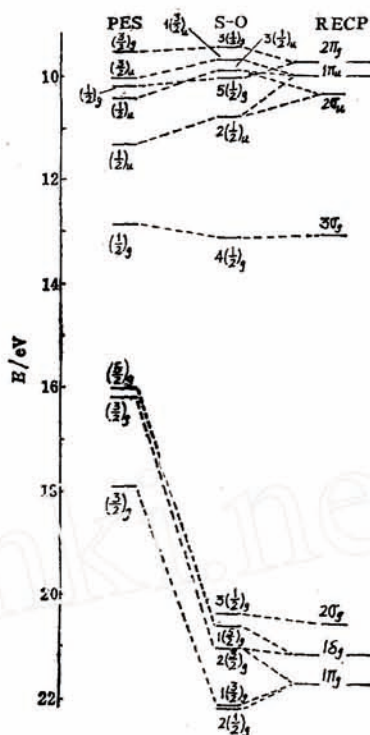


图2 HgI_2 的电离势
Fig.2 The ionization potentials of HgI_2

参 考 文 献

- [1] Krauss, M. and Stevens, W.J., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1984, 35, 375.
- [2] Neisler, R.P. and Pitzer, K.S., *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 1084.
- [3] Hay, J., Wadt, W.R., Kahn, L.R. and Bobrowicz, F.W., *J. Chem. Phys.* 1978, 69, 984.
- [4] Kahn, L.R., Hay, J. and Cowan, R.D., *J. Chem. Phys.*, 1978, 68, 2386.
- [5] Hay, J. and Wadt, W.R., *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 270.
- [6] Desclaux, J., *At. Data Nucl. Data Tables*, 1973, 12, 311.
- [7] Wadt, W.R. and Hay, J., *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 284.
- [8] "Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions", ed. by Sutton, L.E., London, 1965.
- [9] Kahn, L.R., *Int. J. Quantum Chem.*, 1984, 25, 149.
- [10] Binkley, J.S. et al., QCPE Program No. 437.
- [11] 马忠新、戴树珊, 科学通报, 1988, 33, 1316;
- [12] Eland, J.H.D., *Int. J. Mass Spectrum, Ion Phys.*, 1970, 4, 37.
- [13] Snijders, J.G.S., Baerends, E.J. and Ros, P., *Mol. Phys.*, 1979, 38, 1909.

***Ab initio* STUDY OF COMPOUNDS CONTAINING
MERCURY USING RELATIVISTIC PSEUDOPOTENTIALS**

—The Electronic Structures of HgX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Ma Zhongxin Dai Shushan*

(*Department of Chemistry, Yunnan University, Kunming*)

ABSTRACT

The effective core potentials (ECP's) are used for studying the electronic structures of mercury halides (HgX_2 , $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). For Hg and I, potentials including relativistic effects are employed. It is found that the interaction of $5d_{z^2}-6s$ hybrid orbital of mercury with p_x of halogen dominates the mercury-halogen bonding. On the basis of one-electron operator approximation, spin-orbit coupling is introduced and the results are compared with the corresponding experimental photoelectron spectra.