

# 假四面体(C<sub>2v</sub>)钴(II)配合物 电子光谱的强场处理

豆育升 张 棣 刘朝萌

(西北大学化学系, 西安 710069)

文 振 翼

(西北大学现代物理研究所, 西安 710069)

关键词: 钴(II) 电子光谱 配体场理论

钴(II)的假四面体(C<sub>2v</sub>)配合物 CoL<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 的配体场光谱一般显示出两组谱带, 分别对应于基态<sup>4</sup>A<sub>2</sub>对两个<sup>4</sup>T<sub>1</sub>谱项的三个低对称性分量<sup>4</sup>B<sub>1</sub>, <sup>4</sup>A<sub>2</sub>和<sup>4</sup>B<sub>2</sub>的跃迁。前人对这类光谱的处理多采用弱场近似, 模型多采用点电荷模型, 结果得到的跃迁能和实测值相差较大<sup>(1)</sup>。Menzel等指出<sup>(2)</sup>: 简单点电荷模型的固有弊病使得它不可能对此类共价配合物的光谱作出理想的处理。他们对点电荷模型作了适当的修改, 应用弱场近似取得了满意的结果。本文应用强场近似处理这类配合物的光谱, 和修改的点电荷模型相比较我们的结果更为满意。

## 理 论 处 理

取配合物的坐标如图1所示, 设单电子轨道基为

$|1\rangle = |yz\rangle \quad b_2; \quad |2\rangle = |xz\rangle \quad b_1; \quad |3\rangle = |xy\rangle \quad a_2; \quad |4\rangle = |z^2\rangle \quad a_1; \quad |5\rangle = |x^2-y^2\rangle \quad a'_1$ ; 本文所处理的配体场光谱不涉及对自旋双重态的跃迁, 在忽略旋轨偶合作用的近似下可只处理自旋四重态能级。用步矢 $|d\rangle = |(d_1 d_2 \dots d_5)\rangle$ 表示 Gelfand 态, 可以得到 $d^3$ 组态在 C<sub>2v</sub>群中的 10 个自旋四重态波函数和相应的配体场组态为<sup>(3)</sup>:

$$\begin{aligned}
{}^4A_1 &= |(11100)\rangle \quad b_2^1 b_1^1 a_2^1; & {}^4A_2(1) &= |(11001)\rangle \quad b_2^1 b_1^1 a_1^1 \\
{}^4A_2(2) &= |(00111)\rangle \quad a_2^1 a_1^1 a_1^1; & {}^4A_2(3) &= |(11010)\rangle \quad b_2^1 b_1^1 a_1^1 \\
{}^4B_1(1) &= |(01011)\rangle \quad b_1^1 a_1^1 a_1^1; & {}^4B_1(2) &= |(10110)\rangle \quad b_2^1 a_2^1 a_1^1 \\
{}^4B_1(3) &= |(10101)\rangle \quad b_2^1 a_2^1 a_1^1; & {}^4B_2(1) &= |(01101)\rangle \quad b_1^1 a_2^1 a_1^1 \\
{}^4B_2(2) &= |(01110)\rangle \quad b_1^1 a_2^1 a_1^1; & {}^4B_2(3) &= |(10011)\rangle \quad b_2^1 a_1^1 a_1^1
\end{aligned}$$

应用文献[4]中计算矩阵元的方法以及补态定理, 可以推 $d^3$ 组态的能量矩阵, 把 Racah 参量 B 和 6 个单电子矩阵元留作参量, 按照文献[2]对光谱的指派, 应用最小二乘法对 12 个配合物的光谱数据<sup>(2)</sup>进行自动拟合, 拟合结果列在表 1 和表 2 之中。

本文于1988年9月17日收到。  
中国科学院科学基金资助的课题。

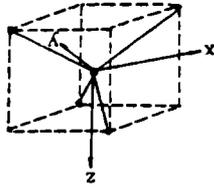


图 1 假四面体配合物的坐标

Fig.1 Coordinate system in pseudo-tetrahedral complex

### 讨 论

强场近似和弱场近似是配体场理论中两种不同的近似方法，当包括全组态相互作用时，这两种近似对同一体系会得到相同的结果。这也是我们用强场近似处理所论配合物的光谱并取得满意结果的依据。在拟合光谱时，我们用了 7 个参量，这对只考虑自旋四重态的跃迁是多了些，但如果包括自旋禁阻跃迁和旋轨偶合作用，那么本文所取的参量就会显示出优越性。由拟合得到的单电子矩阵元可以得到 5 个实 *d* 轨道的相对能量，对上述配合物，*d* 轨道的能量次序是： $d_z < d_{xy} < d_{yz} < d_x - y < d_{xy}$ 。

表 1 假四面体钴(II)配合物的电子光谱(cm<sup>-1</sup>)

Table 1 Electronic Spectra of Pseudo-Tetrahedral Co(II) Complexes(cm<sup>-1</sup>)

	CoL <sub>2</sub> I <sub>2</sub>			CoL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>			CoL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>			CoL <sub>2</sub> 'I <sub>2</sub>			CoL <sub>2</sub> 'Br <sub>2</sub>			CoL <sub>2</sub> 'Cl <sub>2</sub>		
	cal.	lit.	exp.	cal.	lit.	exp.	cal.	lit.	exp.	cal.	lit.	exp.	cal.	lit.	exp.	cal.	lit.	exp.
— <sup>4</sup> B <sub>1</sub> (3)	16,298	16,401	16,300	16,799	16,856	16,800	17,108	17,174	17,100	15,308	15,399	15,300	16,181	16,252	16,200	16,668	16,749	16,700
— <sup>4</sup> A <sub>2</sub> (3)	15,188	15,108	15,200	15,683	15,786	15,700	16,173	16,077	16,200	14,187	14,188	14,200	15,014	14,996	15,000	15,509	15,447	15,500
— <sup>4</sup> B <sub>2</sub> (3)	14,000	14,036	14,000	14,804	14,908	14,800	15,216	15,185	15,200	13,311	13,226	13,300	13,976	13,999	14,000	14,366	14,425	14,400
— <sup>4</sup> B <sub>1</sub> (2)	6,682	6,733	6,700	7,181	7,243	7,200	7,380	7,532	7,400	7,310	7,319	7,310	7,566	7,488	7,570	7,591	7,768	7,600
— <sup>4</sup> A <sub>2</sub> (2)	5,901	5,843	5,900	6,110	6,068	6,100	6,235	6,253	6,250	6,211	6,141	6,250	6,209	6,227	6,150	6,252	6,379	6,170
— <sup>4</sup> B <sub>2</sub> (2)	5,106	5,158	5,100	5,211	5,279	5,200	5,353	5,427	5,300	5,349	5,384	5,300	5,360	5,428	5,450	5,415	5,541	5,550
— <sup>4</sup> B <sub>2</sub> (1)	3,657	3,738		3,699	3,767		3,652	3,822		3,758	3,815		3,504	3,850		3,310	3,900	
— <sup>4</sup> A <sub>1</sub>	2,901	3,345		2,986	3,484		3,003	3,593		3,062	3,554		3,019	3,592		2,691	3,679	
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> (1)— <sup>4</sup> B <sub>1</sub> (1)	2,666	2,518		2,725	2,621		2,801	2,675		2,804	2,622		2,620	2,611		2,657	2,625	
	CoL <sub>2</sub> 'I <sub>2</sub>			CoL <sub>2</sub> 'Br <sub>2</sub>			CoL <sub>2</sub> 'Cl <sub>2</sub>			CoL <sub>2</sub> ''I <sub>2</sub>			CoL <sub>2</sub> ''Br <sub>2</sub>			CoL <sub>2</sub> ''Cl <sub>2</sub>		
	cal.	lit.	exp.	cal.	lit.	exp.	cal.	lit.	exp.	cal.	lit.	exp.	cal.	lit.	exp.	cal.	lit.	exp.
— <sup>4</sup> B <sub>1</sub> (3)	14,981	15,009	14,970	15,883	15,949	15,870	16,567	16,647	16,530	16,257	16,280	16,260	16,843	16,727	16,860	17,230	17,272	17,240
— <sup>4</sup> A <sub>2</sub> (3)	13,833	13,781	13,850	14,568	14,603	14,590	15,213	15,020	15,270	15,219	15,246	15,240	15,866	15,970	15,870	16,264	16,471	16,260
— <sup>4</sup> B <sub>2</sub> (3)	12,946	12,827	12,930	13,617	13,599	13,600	13,743	13,777	13,700	14,511	14,438	14,510	15,349	15,357	15,380	15,799	15,832	15,820
— <sup>4</sup> B <sub>1</sub> (2)	7,398	7,350	7,400	7,540	7,597	7,540	7,838	7,888	7,850	8,551	8,467	8,580	8,934	8,880	8,950	9,268	9,283	9,260
— <sup>4</sup> A <sub>2</sub> (2)	6,048	6,059	6,090	6,309	6,268	6,370	6,545	6,528	6,660	6,724	6,800	6,670	6,905	7,071	6,830	7,001	7,160	6,990
— <sup>4</sup> B <sub>2</sub> (2)	5,231	5,293	5,170	5,428	5,466	5,350	5,718	5,695	5,550	5,823	5,912	5,850	5,955	6,116	6,060	6,115	6,192	6,170
— <sup>4</sup> B <sub>2</sub> (1)	3,555	3,706		3,820	3,849		3,724	4,033		3,648	4,007		3,681	4,090		3,355	4,122	
— <sup>4</sup> A <sub>1</sub>	3,204	3,512		3,233	3,625		3,316	3,773		3,413	3,944		3,541	4,086		3,303	3,950	
<sup>4</sup> A <sub>2</sub> (1)— <sup>4</sup> B <sub>1</sub> (1)	2,553	2,520		2,719	2,575		2,696	2,595		2,826	2,874		2,889	3,074		2,870	2,958	

表 2 假四面体钴(II)配合物的光谱参量( $\text{cm}^{-1}$ )Table 2 Spectroscopy Parameters for Pseudo-Tetrahedral Co(II) Complexes( $\text{cm}^{-1}$ )

	CoL <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	CoL <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	CoL <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	CoL <sub>2</sub> 'I <sub>2</sub>	CoL <sub>2</sub> 'Br <sub>2</sub>	CoL <sub>2</sub> 'Cl <sub>2</sub>	CoL <sub>2</sub> ' <sub>1</sub> I <sub>2</sub>	CoL <sub>2</sub> ' <sub>1</sub> Br <sub>2</sub>	CoL <sub>2</sub> ' <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub>	CoL <sub>2</sub> ' <sub>1</sub> ' <sub>1</sub> I <sub>2</sub>	CoL <sub>2</sub> ' <sub>1</sub> ' <sub>1</sub> Br <sub>2</sub>	CoL <sub>2</sub> ' <sub>1</sub> ' <sub>1</sub> Cl <sub>2</sub>
<i>B</i>	727	758	781	647	702	735	628	668	686	691	730	756
$\langle xz V xz\rangle$	4,340	4,562	4,429	5,387	4,759	4,904	5,723	5,209	5,219	5,084	5,229	4,695
$\langle x^2-y^2 V x^2-y^2\rangle$	2,666	2,636	2,553	3,420	2,628	2,422	3,877	3,169	3,179	2,797	2,829	1,826
$\langle yz V yz\rangle$	1,438	1,554	1,348	2,380	1,218	1,049	2,525	1,928	1,299	1,410	1,520	588
$\langle xy V xy\rangle$	-223	-348	-451	361	-385	-252	673	-58	-124	-602	-664	-1,410
$\langle z^2 V z^2\rangle$	-746	-658	-960	65	-852	-1,050	495	-245	-81	-819	-744	-1,627
$\langle x^2-y^2 V z^2\rangle$	-309	-61	22	-43	7	12	25	-95	-24	387	568	744

\* L = C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>(antipyrine), L' = NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>(thiourea),

L'' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH(CS)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, L''' = C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>(benzimidazole)

## 参 考 文 献

- [1] Flamini, A., Sestili, L., Furlani, C., *Inorg. Chem. Acta*, **5**, 241 (1971).
- [2] Menzel, E. R. et al., *Inorg. Chem.*, **13**, 2465 (1974).
- [3] 王育彬、文振翼、杜奇石, 化学物理学报, **1**(5), 356 (1988).
- [4] Wen Zhenyi, *Int. J. Quant. Chim.*, **23**, 999 (1983).

## STRONG FIELD APPROACH FOR ELECTRONIC SPECTRA OF PSEUDO-TETRAHEDRAL Co(II) COMPLEXES

Dou Yusheng Zhang Di Liu Zhaomeng

(Department of Chemistry, Northwest University, Xian 710069)

Wen Zhenyi

(Institute of Modern Physics, Northwest University Xian 710069)

In this letter a program based on the strong field approach is used to fit the electronic spectra of 13 pseudo-tetrahedral Co(II) complexes. It is shown that the program is convenient and results are satisfactory.

**Keywords:** Co(II) electronic spectra ligand field theory