

TORZULT TETRAÉDERES Co-(II)-KOMPLEXEK TANULMÁNYOZÁSA  
A SZÖGFÜGGŐ LIGANDUMTÉR MODELL ALAPJÁN

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

RÉVÉSZ MÁRTA

Készült  
a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai  
Kémiai Intézetében

Szeged, 1975.



## Tartalomjegyzék

BEVEZETÉS	.....	1
1. A MÓDSZER ALAPJAI	.....	4
2. A FÜGGVÉNYEK MEGHATÁROZÁSA	.....	8
2.1. A trigonálisan torzult tetraédes szimmetria esete	.....	10
2.2. A rombosan torzult tetraédes szimmetria esete	.....	13
3. AZ OPERÁTOROK MEGHATÁROZÁSA	.....	17
3.1. A ligandumtér operátor felírása	.....	17
3.1.1. A trigonálisan torzult tetraédes szimmetria esete	.....	18
3.1.2. A rombosan torzult tetraédes szimmetria esete	.....	19
4. INTEGRÁLÁS	.....	21
4.1. Az elektron-ligandumtér kölcsönhatások számítása	.....	21
4.1.1. A trigonálisan torzult tetraédes szimmetria esete	.....	23
4.1.2. A rombosan torzult tetraédes szimmetria esete	.....	26
4.2. Az elektron-elektron kölcsönhatások számítása	.....	28
4.3. A termfelhasadás kvalitatív képének meghatározása	.....	31
4.4. A konfigurációs kölcsönhatások számítása	.....	36

5. AZ ENERGIÁK SZÁMITÁSA	.....	38
5.1. A trigonálisan torzult tetraéderes szimmetria esete	.....	38
5.2. A rombosan torzult tetraéderes szimmetria esete	.....	40
6. A PARAMÉTERÉRTÉKEK SZÁMITÁSA ÉS A LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK	.....	44
6.1. A rombosan torzult tetraéderes szimmetria esete	.....	49
6.2. A trigonálisan torzult tetraéderes szimmetria esete	.....	50
6.3. A számított paraméter-, és szög-értékekből levonható következtetések	.....	51
ÖSSZEFOGLALÁS	.....	57

## BEVEZETÉS

A  $3d^N$ -konfigurációjú átmenetifém komplexek elektronszerkezetének leírására és az ezzel összefüggő fizikai-kémiai tulajdonságok értelmezésére jól használható a ligandumtér elmélet.

A komplex vegyület egy központi (fel nem töltött  $d$ -héjjal rendelkező) ionból és körülötte a vegyületre jellemző szimmetriával elhelyezkedő ligandumokból áll. A ligandumok negatívan töltött ionok, vagy dipólusok, amelyek elektromos teret (ligandumtér) hoznak létre. A ligandumtér elmélet ponttöltés közelítésében a ligandumok pontszerű töltéseként szerepelnek, az ezek által reprezentált térben a központi ion elektronenergia szintjei felhasadnak.

Az első csoportba tartozó átmenetifémek komplexeinek esetében elegendő a ligandumtérnek a központi ion külső ( $d$ ) elektronjaira gyakorolt hatását, az elektron-ligandumtér kölcsönhatást, és a központi ion külső elektronjainak egymás közti kölcsönhatását, az elektron-elektron kölcsönhatást figyelembe venni. Két esetet (gyenge tér és erős tér) különböztetünk meg attól függően, hogy melyik kölcsönhatás az erősebb. Ennek megfelelően a gyenge tér közelítés alkalmazható, ha a ligandumtér hatása a központi ion külső elektronjaira kisebb, mint ezen elektronok egymás közti kölcsönhatása. Ilyenkor első lépésként az elektron-elektron kölcsönhatást vesszük

figyelembe, és csak ezután számolunk a ligandumtér hatásával. Az erős tér közelítés akkor alkalmazható, ha a komplex térnek a központi ion külső elektronjaira gyakorolt hatása erősebb, mint a központi ion elektronjainak egymás közti kölcsönhatása. Ilyenkor a ligandumtér hatására előálló ún. erős tér konfigurációknak az elektronkölcsönhatások következtében való felhasadásával nyerjük az erős terekre jellemző felhasadási képet. A komplex vegyületekben a központi ion és a ligandumok közti koordinatív kötések természete az ionos és a kovalens jelleg közé esik, ennek megfelelően az erőtér általában közepes erősségű. Mivel az erős tér közelítés magába foglalja az ideálisan ionos esetet is, számításainkat ennek alapján végeztük.

Az utóbbi időben egyre több négyesen koordinált, a szabályostól eltérő szerkezetű átmenetifém komplexre vonatkozó kísérleti adatot találunk az irodalomban. Az  $MX_4$ ,  $MX_3L$ ,  $MX_2L_2$  összetételű komplexek szinképe általában nem magyarázható a szabályos tetraéderes szimmetria alapján. A korábbi irodalomban ezeket a vegyületeket a szabályos tetraéderes modell alapján tárgyalták, és a vegyület paraméterértékeit is eszerint számították. Ujabban feltételezik, hogy a szinképben észlelt sávfelhasadások visszavezethetők a szimmetria csökkenésére, ami a kötésszög tetraéderestől való eltérésének következménye [11, 13]. A szögfüggő ligandumtér modell [20, 22, 23] figyelembe veszi az ilyen torzulások lehetőségét, így a modell alkalmas a deformált tetraéderes komplexek szerkezetének

vizsgálatára. A modell lehetővé teszi mind a különböző karakterisztikus paraméterértékek számítását, mind pedig a molekula deformációjára jellemző kötésszögek közelítő meghatározását. Az eredetileg tetragonális rendszerre [20] kidolgozott modellt elméletileg kiterjesztettük trigonálisan és rombosan torzult szimmetriákra, majd szinképi adatok felhasználásával alkalmaztuk  $\text{Co}^{\text{II}}\text{X}_3\text{L}$  és  $\text{Co}^{\text{II}}\text{X}_2\text{L}_2$  összetételű vegyületek tárgyalására.

Mivel az  $N > 2$  elektronkonfigurációk elektronkölcsönhatásainak számítására az irodalomban meglehetősen bonyolult módszereket találtunk [17, 18], ezért a megfelelő integrálokban szereplő függvény lineárkombinációk meghatározására (és ezen keresztül az integrálás megkönnyítésére) az eddigiéknél egyszerűbb, könnyebben áttekinthető eljárást dolgoztunk ki, és ezt alkalmaztuk  $N=3, 4, 5$  elektronos esetekre. A szögfüggő ligandumtér modell alapján elkészítettük a vizsgált szimmetriájú rendszerek ligandumtér operátorait, és ezek segítségével az állapotok energiamátrixait. Ezek az energiamátrixok kettőnél magasabb foku, több paraméteres egyenleteket szolgáltatnak, így megoldásukhoz célszerű volt számítógépet igénybe venni. Az energiaegyenletek megoldásával kapott értékeknek a szinképi adatokkal való összehasonlításával számos, különböző szimmetriájú, négyesen koordinált Co-komplex paraméterét és kötésszögét számítottuk ki. Ezen adatokból következtetéseket vontunk le a módszer használhatóságára, a komplexekben uralkodó kötésviszonyokra és bizonyos fizikai-kémiai sajátságokra.

## 1. A MÓDSZER ALAPJAI

Az előbbiek szerint feladatunk az említett kölcsönhatások számítása, tehát a többelektronos rendszer megfelelő

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

SCHRÖDINGER-egyenletének a megoldása. A modell alapfeltevéseinek leginkább megfelelő közelítő módszer, amellyel a megoldásokat megkereshetjük, a perturbációszámítás. A perturbációszámítás alapfeltevése szerint a perturbált rendszer  $V$  potenciális energiája csak kevéssé tér el a perturbálatlan rendszerétől [14], és a következő alakban írható fel:

$$V = V_0 + W \quad (2)$$

$W$  nagyon kicsi, ezért feltételezhetjük, hogy az (1) hullámegyenlet megoldásai ( $\Psi$  és  $E$ ) hasonlóan csak kismértékben térnek el a perturbálatlan rendszer ( $\Psi_0$  és  $E_0$ ) megoldásaitól, vagyis

$$\Psi = \Psi_0 + \varphi, \quad (3)$$

és

$$E = E_0 + \epsilon, \quad (4)$$

ahol  $\varphi$  a sajátfüggvény perturbáció,  $\epsilon$  pedig az energia-perturbáció. Az elsőrendű perturbációszámítás szerint az energiaperturbáció kiszámítható anélkül, hogy a sajátfügg-



vényperturbációt ismernénk:

$$\epsilon = \int \psi_0^* W \psi_0 d\tau = \langle \psi_0 | W | \psi_0 \rangle, \quad (5)$$

$\epsilon$  meghatározásához tehát ismernünk kell a  $\underline{W}$  operátort, és  $\psi_0$  függvényt.  $\epsilon$  segítségével a perturbált rendszer  $\underline{E}$  sajátértékeit (4) alapján kiszámíthatjuk.

A legegyszerűbb esetben, ha a komplex központjaiként szereplő atomion hidrogénszerű, vagyis egy pozitív töltésű atomtörzsből, és egyetlen elektrontól áll, a SCHRÖDINGER-egyenlet megoldható. Ekkor a probléma HAMILTON-operátora:

$$H_h = - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}. \quad (6)$$

A  $H_h$  kifejezésben  $\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$  a kinetikus energiának megfelelő operátor,  $\frac{Ze^2}{r}$  pedig a potenciális energia operátora. Nem hidrogénszerű atomion esetén a nemes gáz héjon kívüli valamennyi  $i$  elektronnra el kell végezni a szummázást, de figyelembe kell venni az elektronok egymás közti kölcsönhatásait is:

$$H_a = \underbrace{\sum_i \left[ - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right]}_{H_0} + \underbrace{\sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{V(e1)} \quad (7)$$

Ebben  $\frac{e^2}{r_{ij}}$  az elektronkölcsönhatás operátora. Koordinált atomionoknál a fentiekén kívül figyelembe kell venni a

ligandumok és a központi ion elektronjai közötti kölcsönhatásokat is a

$$V(LF) = \sum_k \sum_i \frac{\epsilon e}{r_{ik}} \quad (8)$$

ligandumtér operátorral, amelyben az összegezést az  $e$  - elektronokra és a ligandumokra is ki kell terjeszteni. Ebben  $e$  az elektronok töltését,  $\epsilon$  a ligandum töltését,  $r_{ik}$  az  $i$ -edik elektronnak a  $k$ -edik ligandumtól való távolságát jelöli.

Adott elektronkonfiguráció esetén a kinetikus-, és potenciális energia operátorral számított integrálokból bármely, az elektronkonfigurációból származó termre azonos értékű energiát nyerünk. Ez az energia, mivel a szintek sávjai termkülönbségekként jelennek meg, az átmenetek számításakor kiesik, ezért eljáráhatunk úgy, hogy ezt az energiát eleve elhanyagoljuk. Az (5) összefüggésben szereplő  $\underline{W}$  operátor alakja már ismert, az integrálban szereplő (hidrogénszerű) függvények általános alakja a következő:

$$\psi_{n,\ell} = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi) \quad (9)$$

melyben

$$Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \sqrt{\frac{2\ell+1}{4} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_{\ell}^{|m|}(\cos\vartheta) e^{im\varphi} \quad (10)$$

$R_{n,\ell}(r)$  a radiális,  $Y_{\ell}^m(\vartheta, \varphi)$  pedig a függvény szögtől füg-

gő része. A (9) és (10) kifejezésekben  $\underline{n}$  a fő-,  $\underline{l}$  a mël-  
lék-, és  $\underline{m}$  a mágneses kvantumszámot jelöli,  $P_l^m(\cos\vartheta)$  a  
hozzárendelt LEGENDRE-polinom. 3d függvények esetében  
 $\underline{n}=3$ ,  $\underline{l} = 2$

$$R_{3,2}(r) = \frac{4}{81\sqrt{30}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{7/2} r^2 e^{-\frac{Zr}{3a_0}} = \frac{4}{81\sqrt{30}} 3r^{7/2} r^2 e^{-fr} \quad (11)$$

ahol

$$f = \frac{Z}{3a_0} \quad , \quad (12)$$

$\underline{Z}$  a hidrogénszerű atom, ill. ion effektív magtöltése,  $a_0$   
a BOHR-rádiusz.

## 2. A FÜGGVÉNYEK MEGHATÁROZÁSA

Az átmenetifém komplexek rendszerint szimmetrikus képződmények, ezért a termfelhasadás kvalitatív képének megállapítása és az elektronszerkezetet leíró hullámfüggvények felírása a csoportelmélet segítségével történhet.

A molekula szimmetriájának megállapítása után megnézzük, hogyan transzformálódnak a központi ion  $d$  függvényei az adott szimmetriájú rendszer szimmetriaoperációi szerint. Az így elkészített transzformációs táblázatból megkapjuk a szimmetriára jellemző reducibilis ábrázolás nyomrendszerét. A reducibilis ábrázolást e nyomrendszer és a pontcsoport irreducibilis karakterrendszere segítségével a csoport irreducibilis ábrázolásaira bontjuk, ki-redukáljuk:

$$\Gamma = \sum_i a_i \Gamma_i \quad , \quad (13)$$

ahol  $\Gamma$  a reducibilis,  $\Gamma_i$  az  $i$ -edik irreducibilis ábrázolás, és

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi_i(R) \quad . \quad (14)$$

A (14) kifejezésben  $h$  a csoport rendje,  $\chi(R)$  az  $R$  operációhoz tartozó reducibilis ábrázolás nyoma,  $\chi_i(R)$  pedig az  $i$ -edik irreducibilis ábrázolás karaktere.

A felhasadás megállapítása után az új bázisfüggvé-

nyeket a

$$\psi_s^j = \sum_{R=1}^n \chi_i^{(R)} R \tau_s \quad (15)$$

összefüggéssel kereshetjük fel, ahol  $\psi_s^j$  a  $j$ -edik irreducibilis ábrázoláshoz tartozó új bázisfüggvény. Degenerált állapotok esetében a

$$\psi_k^j = \frac{d_j}{h} \sum_{R=1}^n D^j(R)_{kk} R \tau_s \quad (16)$$

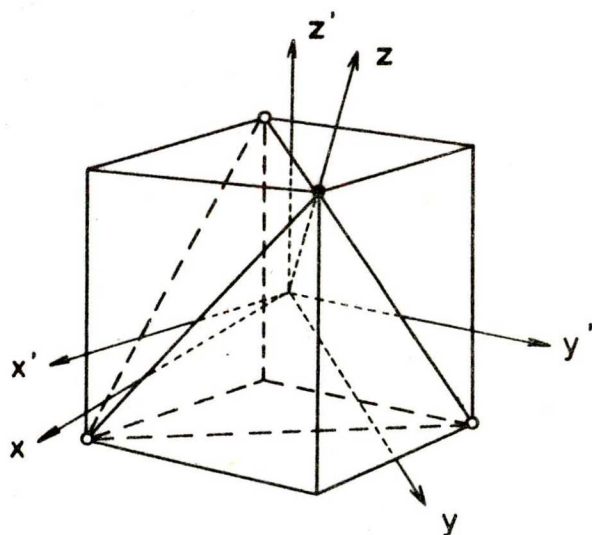
formula használata a célszerűbb. Ebben  $\psi_k^j$  a  $j$ -edik irreducibilis ábrázolás  $k$ -adik sorához tartozó új bázisfüggvény,  $d_j$  a  $j$ -edik irreducibilis ábrázolás dimenziója,  $D^j(R)_{kk}$  pedig a  $j$ -edik irreducibilis ábrázolás  $R$  szimmetriaoperációjához tartozó mátrix  $k$ -adik sorának  $k$ -adik eleme.  $\psi_k^j$  partnereit a

$$\psi_t^j = \frac{d_j}{h} \sum_{R=1}^n D^j(R)_{tk} \psi_k^j(R) \quad (17)$$

összefüggéssel találhatjuk meg, melyben  $D^j(R)_{tk}$  a  $j$ -edik irreducibilis ábrázolás  $R$  szimmetriaoperációjához tartozó mátrix  $t$ -edik sorának  $k$ -adik eleme. GILDE és BÁN a fenti alapon közvetlen módszert dolgozott ki [12] az integrálokban szereplő függvény-lineáarkombinációk meghatározására, és ezzel a különböző erős tér konfigurációkból származó termek osztályozására.

## 2.1. A trigonálisan torzult tetraéderes szimmetria esete

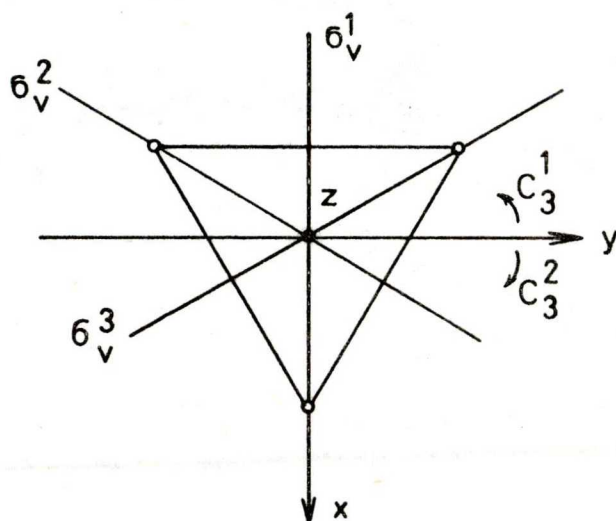
Az  $MLX_3$  összetételű négyesen koordinált komplexek trigonálisan torzult tetraéderes ( $C_{3v}$ ) szimmetriájuknak tekinthetők. A komplexet úgy képzeljük el, mint egy kocka szemközti csucsainak összekötésével létrejött tetraédert, amelynek középpontjában (ez egyúttal a koordináta-rendszer origója is) a központi ion, három csucsában három azonos, a negyedikben pedig ezektől különböző ligandum foglal helyet.



1. ábra

Mivel háromértékű forgás van a rendszerben, e szerint célszerű a koordinátákat felvenni, vagyis úgy, hogy a trigonális tengellyel essen egybe. Koordináta rendszerünkben a három azonos (X) ligandum az  $xy$  sík alá kerül, közülük egy a  $zx$  síkba, a másik kettő az  $yx$  síkkal párhuzamos síkba (lásd 2. ábrán), a negyedik (L) ligandum pedig a  $+z$  tengelybe esik. A  $C_{3v}$  szimmetriájú rendszer

szimmetriaoperációit a 2. ábrán látható módon vettük fel.



2. ábra

I. táblázat

$C_{3v}$	E	$C_3^1$	$C_3^2$	$\sigma_v^1$	$\sigma_v^2$	$\sigma_v^3$
x	x	$-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y$	$-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$	x	$-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$	$-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y$
y	y	$-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$	-y	$-\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}x + \frac{1}{2}y$
z	z	z	z	z	z	z
$\chi$	3	0	0	1	1	1

Az I. táblázatban megadott koordinátatranszformáció ismeretében a valós  $d$  függvények transzformálását a (18) összefüggések felhasználásával [1] el lehet végezni.

$$d_{x^2-y^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} (x^2-y^2) \quad (18.1)$$

$$d_{z^2} = \frac{1}{2} (2z^2-x^2-y^2) \quad (18.2)$$

$$d_{xy} = \sqrt{3} xy \quad (18.3)$$

$$d_{xz} = \sqrt{3} xz \quad (18.4)$$

$$d_{yz} = \sqrt{3} yz \quad (18.5)$$

Az 1. ábrán levő  $x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  rendszer  $d$ -függvényeit kell transzformálnunk a  $C_{3v}$  szimmetria operációi szerint, ezért az

$$x' = \sqrt{\frac{2}{3}} x + \sqrt{\frac{1}{3}} z \quad (19.1)$$

$$y' = -\sqrt{\frac{1}{6}} x + \sqrt{\frac{1}{2}} y + \sqrt{\frac{1}{3}} z \quad (19.2)$$

$$z' = -\sqrt{\frac{1}{6}} x - \sqrt{\frac{1}{2}} y + \sqrt{\frac{1}{3}} z \quad (19.3)$$

összefüggések segítségével, felhasználva az I. táblázat eredményeit, elkészítjük a  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{x'y'}$ ,  $d_{x'z'}$ ,  $d_{y'z'}$  függvények transzformációs táblázatát (lásd II. táblázatot). A II. táblázatból a (13) összefüggés szerint a kiredukálás eredményeként a

$$\Gamma(C_{3v}) = 2e + a \quad (20)$$



II. táblázat

	E	$C_3^1$	$C_3^2$	$\sigma_3^1$	$\sigma_3^2$	$\sigma_3^3$
$-y, 2$	$d_{x,2-y,2} = \frac{\sqrt{3}}{4}(x^2-y^2) + \frac{\sqrt{6}}{6}xz + \frac{1}{2}xy - \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$-xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz + \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}(x^2-y^2) - \frac{\sqrt{6}}{3}xz + \frac{1}{2}xy$	$\frac{\sqrt{3}}{4}(x^2-y^2) + \frac{\sqrt{6}}{6}xz - \frac{1}{2}xy + \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$\frac{\sqrt{6}}{6}xz + xy - \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$-\frac{\sqrt{3}}{4}(x^2-y^2) - \frac{\sqrt{6}}{3}xz - \frac{1}{2}xy$
2	$d_{z,2} = -\frac{1}{4}(x^2-y^2) + \frac{\sqrt{3}}{2}xy - \frac{\sqrt{2}}{2}xz - \frac{\sqrt{6}}{2}yz$	$\frac{1}{2}(x^2-y^2) + \sqrt{2}xz$	$-\frac{1}{4}(x^2-y^2) - \frac{\sqrt{3}}{2}xy - \frac{\sqrt{2}}{2}xz + \frac{\sqrt{6}}{2}yz$	$-\frac{1}{4}(x^2-y^2) - \frac{\sqrt{3}}{2}xy - \frac{\sqrt{2}}{2}xz + \frac{\sqrt{6}}{2}yz$	$\frac{1}{2}(x^2-y^2) + \sqrt{2}xz$	$-\frac{1}{4}(x^2-y^2) + \frac{\sqrt{3}}{2}xy - \frac{\sqrt{2}}{2}xz - \frac{\sqrt{6}}{2}yz$
$y'$	$d_{x',y'} = -\frac{\sqrt{3}}{3}(x^2-y^2) + xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz + \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$\frac{5\sqrt{3}}{12}x^2 - \frac{5\sqrt{3}}{12}y^2 + \frac{1}{2}xy - \frac{\sqrt{6}}{3}xz$	$-\frac{\sqrt{3}}{12}(x^2-y^2) - \frac{3}{2}xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz - \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$-\frac{\sqrt{3}}{3}(x^2-y^2) - xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz - \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$\frac{5\sqrt{3}}{12}(x^2-y^2) - \frac{1}{2}xy - \frac{\sqrt{6}}{3}xz$	$-\frac{\sqrt{3}}{12}(x^2-y^2) + \frac{3}{2}xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz + \frac{\sqrt{2}}{2}yz$
$z'$	$d_{x',z'} = -\frac{\sqrt{3}}{3}x^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}z^2 - xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz - \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$-\frac{\sqrt{3}}{3}x^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}z^2 + xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz + \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$\frac{\sqrt{3}}{6}x^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}y^2 - \frac{\sqrt{6}}{3}xz + \frac{\sqrt{3}}{3}z^2$	$-\frac{\sqrt{3}}{3}x^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}z^2 + xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz + \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$-\frac{\sqrt{3}}{3}x^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}z^2 - xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz - \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$\frac{\sqrt{3}}{6}x^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}z^2 - \frac{\sqrt{6}}{3}xz$
$z'$	$d_{y',z'} = \frac{\sqrt{3}}{6}x^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}z^2 - \frac{\sqrt{6}}{3}xz$	$-\frac{\sqrt{3}}{3}x^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}y^2 - xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz - \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$-\frac{\sqrt{3}}{3}x^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}z^2 + xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz + \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$\frac{\sqrt{3}}{6}x^2 - \frac{\sqrt{3}}{2}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}z^2 - \frac{\sqrt{6}}{3}xz + \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$-\frac{\sqrt{3}}{3}x^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}z^2 + xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz + \frac{\sqrt{2}}{2}yz$	$-\frac{\sqrt{3}}{3}x^2 + \frac{\sqrt{3}}{3}z^2 - xy + \frac{\sqrt{6}}{6}xz - \frac{\sqrt{2}}{2}yz$

felhasadást kapjuk. (16, 17) segítségével felkeressük az új bázisfüggvényeket, amelyek a következők lesznek:

$$a = d_{z^2} \quad , \quad (21.1)$$

$$e_1^1 = \sqrt{\frac{1}{3}} (\sqrt{2} d_{x^2-y^2} + d_{xz}) \quad (21.2)$$

$$e_1^2 = \sqrt{\frac{1}{3}} (\sqrt{2} d_{xy} + d_{yz}) \quad (21.3)$$

$$e_2^1 = \sqrt{\frac{1}{3}} (d_{x^2-y^2} - \sqrt{2} d_{xz}) \quad (21.4)$$

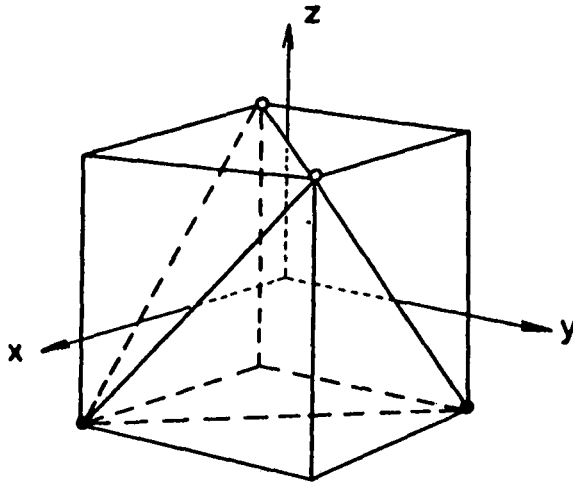
$$e_2^2 = \sqrt{\frac{1}{3}} (d_{xy} - \sqrt{2} d_{yz}) \quad (21.5)$$

A két  $e$  függvény megkülönböztetésére  $e_1$ -t és  $e_2$ -t használunk, ezen belül a kétszeres degeneráció miatt van szükség a felső index bevezetésére.

## 2.2. A rombosan torzult tetraédes szimmetria esete

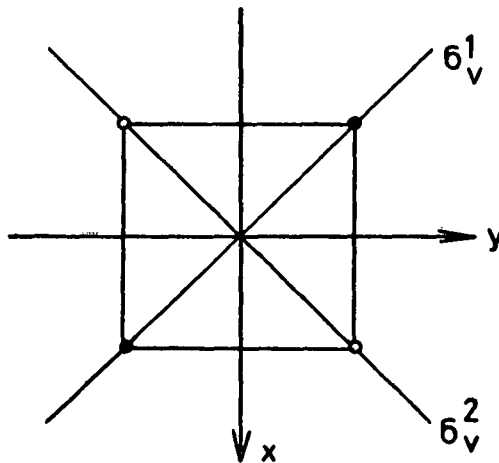
$C_{2v}$  szimmetriájú az  $ML_2X_2$  összetételű komplex, ha 2-2 ligandumja azonos, és ezek egy tetraéder csúcsaiban foglalnak helyet. A koordinátarendszert úgy vesszük fel, hogy a két azonos X ligandum az xy sík felett, a két L ligandum pedig az xy sík alatt helyezkedjen el. A koordináták a tetraéder köré rajzolt képzeletbeli kocka középpontját a kocka lapközepontjaival kötik össze (lásd

a 3. ábrát).



3. ábra

A  $C_{2v}$  szimmetriájú rendszer szimmetriaoperációit a 4. ábrán látható módon vettük fel.



4. ábra

A koordináta-transzformációt elvégezve az eredményeket a III. táblázat tartalmazza.

III. táblázat

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v^1$	$\sigma_v^2$
x	x	-x	-y	y
y	y	-y	-x	x
z	z	z	z	z
$\chi$	3	-1	1	1

Az ötszörösen elfajult  $d$ -pályák transzformációs táblázata:

IV. táblázat

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v^1$	$\sigma_v^2$
$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$-d_{x^2-y^2}$	$-d_{x^2-y^2}$
$d_{xy}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$	$d_{xy}$
$d_{xz}$	$d_{xz}$	$-d_{xz}$	$-d_{yz}$	$d_{yz}$
$d_{yz}$	$d_{yz}$	$-d_{yz}$	$-d_{xz}$	$d_{xz}$
$d_{z^2}$	$d_{z^2}$	$d_{z^2}$	$d_{z^2}$	$d_{z^2}$
$\chi$	5	1	1	1

A IV. táblázat (14) szerinti kiredukálásának eredményeként a

$$\Gamma(C_{2v}) = 2a_1 + a_2 + b_1 + b_2 \quad (22)$$

felhasadást kapjuk. (15) segítségével felkeressük az új bázisfüggvényeket:

$$a_1^1 = d_{z^2} \quad (23.1)$$

$$a_1^2 = d_{xy} \quad (23.2)$$

$$a_2 = d_{x^2 - y^2} \quad (23.3)$$

$$b_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xz} - d_{yz}) \quad (23.4)$$

$$b_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (d_{xz} + d_{yz}) \quad (23.5)$$

### 3. AZ OPERÁTOROK MEGHATÁROZÁSA

A számítások elvégzéséhez a függvényeken kívül az adott szimmetriájú rendszerben érvényes operátorok ismeretére is szükség van. A ligandumtér elmélet a komplex alkotórészeit pontszerű töltéseknek, a köztük ható erőket pedig tisztán elektrosztatikus jellegűeknek tekinti, ezért a  $V(LF)$  és  $V(el)$  operátor alakja hasonló [(7), (8)], a bennük szereplő töltések reciprokl távolsága a következőképpen fejezhető ki a gömbi polárkoordináta rendszerben:

$$\frac{1}{r_{Pq}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} \frac{4\pi}{2\ell+1} (-1)^m \bar{Y}_{\ell}^m(\vartheta_p, \varphi_p) Y_{\ell}^m(\vartheta_q, \varphi_q) \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}}, \quad (24)$$

ahol  $p$  és  $q$  az egymással kölcsönhatásban levő töltések koordinátáit különbözteti meg,  $r_{<}$ , illetve  $r_{>}$   $r_p$  és  $r_q$  közül a kisebbet, illetve a nagyobbat jelöli,  $\bar{Y}_{\ell}^m(\vartheta_p, \varphi_p)$  és  $Y_{\ell}^m(\vartheta_q, \varphi_q)$  normált gömbfüggvények (10).

#### 3.1. A ligandumtér operátor felírása

A  $V(LF)$  a ligandumtér operátor általános alakja:

$$V(LF) = e\epsilon \left\{ \sum_{k=1}^n \sum_{\ell} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} (-1)^m \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!} P_{\ell}^m(\cos\vartheta_k) \cdot P_{\ell}^m(\cos\vartheta) e^{-im\varphi_k} e^{im\varphi} r_{\ell}(r) \right\}. \quad (25)$$

A (25) kifejezésben az egyszerűség kedvéért  $m_e$  helyett  $\underline{m}$ -t írtunk,  $\frac{r^e}{r^{e+1}}$  helyett pedig az  $r_e(r)$  rövidítést használtuk.  $\underline{n}$  a ligandumok számát jelenti, a  $\underline{k}$  index a ligandumok megkülönböztetésére szolgál.  $\vartheta_k$  a  $+z$  tengellyel bezárt szöget,  $\varphi_k$  pedig a  $\underline{k}$ -adik ligandumnak az  $xy$  síkra első vetületét jelöli.

### 3.1.1. A trigonálisan torzult tetraédes szimmetria esete

Az 1. ábra alapján felírhatjuk a ligandumkoordinátáit  $\{r\} = \{R, \vartheta_k, \varphi_k\}$ :

$$\{r_1\} = \{R_L, 0, 0\},$$

$$\{r_2\} = \{R_X, \alpha, 0\},$$

$$\{r_3\} = \{R_X, \alpha, \frac{2\pi}{3}\},$$

$$\{r_4\} = \{R_X, \alpha, \frac{4\pi}{3}\}.$$

A  $V(LF)$  operátor alakja a felírt ligandumkoordináták segítségével (25) szerint:

$$\begin{aligned} V(C_{3v}) = e \epsilon \left\{ \left[ \frac{3}{2} (3\cos^2\alpha - 1) r_2^X(r) + r_2^L(r) \right] P_2^0(\cos\vartheta) + \right. \\ \left. + \left[ \frac{3}{8} (35\cos^4\alpha - 30\cos^2\alpha + 3) r_4^X(r) + r_4^L(r) \right] P_4^0(\cos\vartheta) - \right. \\ \left. - \frac{1}{16} \sqrt{(1-\cos^2\alpha)^3} \cos\alpha r_4^X(r) P_4^3(\cos\vartheta) (e^{-3i\varphi} + e^{3i\varphi}) \right\}. \quad (26) \end{aligned}$$

$\alpha$  szög 0 és  $\pi$  között bármilyen értéket felvehet a szimmetria megváltozása nélkül. Egyszerűbbé válik a (15) operátor alakja, ha a kötéstávolságok azonosak, vagyis  $R_X=R_L$ , ekkor

$$V(C_{3v}) = e \varepsilon \left\{ \left[ \frac{3}{2} (3\cos^2\alpha - 1) + 1 \right] P_2^0(\cos\vartheta) r_2(r) + \right. \\ \left. + \left[ \frac{3}{8} (35\cos^4\alpha - 30\cos^2\alpha + 3) + 1 \right] P_4^0(\cos\vartheta) r_4(r) - \right. \\ \left. - \frac{1}{16} \sqrt{(1-\cos^2\alpha)^3} \cos\alpha P_4^3(\cos\vartheta) (e^{-3i\varphi} + e^{3i\varphi}) r_4(r) \right\}. \quad (27)$$

Tetraéderes kötésszög esetén  $\cos\alpha = -\frac{1}{3}$ , és a rendszer szabályos tetraéderessé válik:

$$V(T_d) = e \varepsilon \left\{ \frac{28}{27} P_4^0(\cos\vartheta) + \frac{\sqrt{2}}{81} P_4^3(\cos\vartheta) (e^{-3i\varphi} + e^{3i\varphi}) \right\} r_4(r). \quad (28)$$

Megvizsgáltuk, miként változik az operátor alakja, ha a koordinátarendszert másként vesszük fel. Megállapítottuk, hogy az operátorban a  $z$  tengely szerinti  $60^\circ$ -os forgatás a  $P_4^3(\cos\vartheta)$  tag előjelének megváltozását okozza, míg  $30^\circ$ -os elforgatás esetén az  $(e^{-3i\varphi} + e^{3i\varphi})$  helyett  $(e^{-3i\varphi} - e^{3i\varphi})$  kifejezés fog szerepelni.

### 3.1.2. A rombosan torzult tetraéderes szimmetria esete

A 3. ábra alapján felírhatjuk az  $ML_2X_2$  összetételű komplexek ligandumjainak koordinátáit:



$$\{r_1\} = \{R_X, \alpha_1, \frac{\pi}{4}\},$$

$$\{r_2\} = \{R_L, \alpha_2, \frac{2\pi}{4}\},$$

$$\{r_3\} = \{R_X, \alpha_1, \frac{5\pi}{4}\},$$

$$\{r_4\} = \{R_L, \alpha_2, \frac{7\pi}{4}\}.$$

$\alpha_1$  az X ligandumok által bezárt félszöget,  $\alpha_2$  pedig az L ligandumnak a +z tengellyel bezárt szögét jelöli. A koordinátákat a (25) ligandumtér operátor általános alakjába helyettesítve

$$\begin{aligned} V(C_{2v}) = e\epsilon \{ & [(3\cos^2\alpha_1-1)r_2^X(r) + (3\cos^2\alpha_2-1)r_2^L(r)] P_2^0(\cos\vartheta) + \\ & + \frac{i}{4} [(1-\cos^2\alpha_1)r_2^X(r) - (1-\cos^2\alpha_2)r_2^L(r)] P_2^2(\cos\vartheta)(e^{-2i\varphi}-e^{2i\varphi}) + \\ & + \frac{1}{4} [(35\cos^4\alpha_1-30\cos^2\alpha_1+3)r_4^X(r) + (35\cos^4\alpha_2-30\cos^2\alpha_2+3)r_4^L(r)] \cdot \\ & \quad \cdot P_4^0(\cos\vartheta) + \\ & + \frac{i}{24} [(1-\cos^2\alpha_1)(7\cos^2\alpha_1-1)r_4^X(r) - (1-\cos^2\alpha_2)(7\cos^2\alpha_2-1)r_4^L(r)] \cdot \\ & \quad \cdot P_4^2(\cos\vartheta)(e^{-2i\varphi}-e^{2i\varphi}) - \\ & - \frac{1}{192} [(1-\cos^2\alpha_1)^2 r_4^X(r) + (1-\cos^2\alpha_2)^2 r_4^L(r)] P_4^4(\cos\vartheta)(e^{-4i\varphi}+e^{4i\varphi}) \}. \end{aligned} \quad (29)$$

Minden olyan esetben  $C_{2v}$  a rendszer szimmetriája, amikor  $\alpha_1 \neq \alpha_2$ . Ha a kötéstávolságok azonosak, és  $\alpha_1 = \pi - \alpha_2 \neq 54^\circ 44'$ , akkor  $D_{2d}$  [20], ha  $\alpha_1 = \pi - \alpha_2 = 54^\circ 44'$ , akkor pedig  $T_d$  a rendszer szimmetriája.

#### 4. INTEGRÁLÁS

##### 4.1. Az elektron-ligandumtér kölcsönhatások számítása

A  $V(LF)$  operátor a (8) egyenletből láthatóan egy elektronnak a ligandumtérrel való kölcsönhatását írja le, ezért a ligandumtér operátorral számított integrálok egyelektron energiákra bonthatók. Általános alakban a ligandumtér integrál a következő:

$$E(LF) = \langle \psi_a | V(LF) | \psi_b \rangle . \quad (30)$$

Az integrálban szereplő  $\psi$  függvények (10)  $d$ -típusu egyelektron függvények, vagy ilyenek lineárkombinációi, melyek kifejezhetők az  $Y_2^m(\vartheta, \varphi)$  gömbfüggvényekkel. Ortogonalitási relációk [9] következtében csak azok az integrálok különböznek zérustól, amelyekben az operátorban szereplő  $Y_\ell^m(\vartheta, \varphi)$  függvények  $\ell = 0, 2, 4$  indexxel szerepelnek. Ebből következően az energia egyelektron integrálok lineárkombinációjával fejezhető ki:

$$E(LF) = \sum d_\ell D_\ell(s) , \quad (31)$$

ahol  $d_\ell$  az integrálásakor kapott koefficienseket,  $D_\ell(s)$  egyelektron integrálokat, ill. egyelektron integrálok valamilyen lineárkombinációját jelöli,  $(s)$  pedig a szimmetriára utaló szám.

Az integrálás elvégzése előtt az  $N$ -elektron integrálokat egyelektron integrálok összegére bontjuk. Ha

$$\psi_a = |a_1, a_2, \dots, a_N| \quad (32.1)$$

$$\psi_b = |b_1, b_2, \dots, b_N|, \quad (32.2)$$

akkor

$$\begin{aligned} & \langle a_1, a_2, \dots, a_N | V(LF) | b_1, b_2, \dots, b_N \rangle = \\ & = \langle a_1 | V(LF) | b_1 \rangle + \langle a_2 | V(LF) | b_2 \rangle + \dots + \langle a_N | V(LF) | b_N \rangle = \\ & = \sum_{n=1}^N \langle a_n | V(LF) | b_n \rangle . \end{aligned} \quad (33)$$

A  $D_\ell(s)$  egyelektron integrál  $V(LF)$  (25) alakját figyelembevéve hármassintegrált jelöl:

$$\begin{aligned} D_\ell(s) = e\epsilon \left\{ \sum_k \sum_m \sum_{\ell} (-1)^m \frac{(\ell - |m|)!}{(\ell + |m|)!} P_\ell^m(\cos\vartheta_k) e^{-im\varphi_k} \cdot \right. \\ \left. \cdot \int_r \int_\vartheta \int_\varphi Y_2^{m_i}(\vartheta, \varphi) P_\ell^m(\cos\vartheta) e^{im\varphi} Y_2^{m_j}(\vartheta, \varphi) R_{3,2}^2(r) r_\ell(r) \cdot \right. \\ \left. \cdot r^2 \sin\vartheta dr d\vartheta d\varphi \right. \end{aligned} \quad (34)$$

A kifejezésekben szereplő  $Y_2^{m_i}(\vartheta, \varphi)$  és  $Y_2^{m_j}(\vartheta, \varphi)$  (10) szerinti alakja már ismert, az  $m_i = m_j$  eset is megengedett. Az integrálás elvégzése a következőképpen történik:

a)  $\varphi$  szerinti integráláskor a  $\varphi$ -től függő részek vagy 0-t, vagy  $2\pi$ -t eredményeznek:

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} e^{-im_i\varphi} e^{im\varphi} e^{im_j\varphi} d\varphi \begin{cases} = 2\pi, & \text{ha } -m_i + m + m_j = 0 \\ = 0, & \text{ha } -m_i + m + m_j \neq 0 \end{cases}$$

b) A  $\vartheta$  szerinti integrálásra érvényes, hogy

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \cos^n \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta = \frac{2\pi}{n+1}$$

c) Az  $r$ -től függő részt paraméterként kezeljük, az integrálás elvégzése helyett a (11) összefüggés felhasználásával bevezetjük az

$$R_\ell = \frac{8}{45} e^{-\epsilon r} G_\ell \quad (35)$$

helyettesítést, ahol

$$G_\ell = \int_{r=0}^{\infty} R_{3,2}^2(r) r_\ell(r) r^2 dr = \int_0^{\infty} (fr)^6 \frac{r^{\ell}}{r^{\ell+1}} e^{-2fr} dr. \quad (36)$$

#### 4.1.1. A trigonálisan torzult tetraédere szimmetria esete

A függvények és az operátor ismeretében elvégezhetjük az elektron-ligandumtér kölcsönhatások számítását. A gömbi polárkoordináta rendszer  $d$ -függvényeivel felírt integrálok:

$$\langle d_0 | V(C_{3v}) | d_0 \rangle = 2D_2^0(3) + 6D_4^0(3) \quad , \quad (37.1)$$

$$\langle d_{\pm 1} | V(C_{3v}) | d_{\pm 1} \rangle = D_2^0(3) - 4D_4^0(3) \quad , \quad (37.2)$$

$$\langle d_{\pm 1} | V(C_{3v}) | d_{\pm 2} \rangle = -2D_2^0(3) + D_4^0(3) \quad , \quad (37.3)$$

$$\langle d_{\pm 1} | V(C_{3v}) | d_{\mp 2} \rangle = \pm D_4^3(3) \quad , \quad (37.4)$$

illetve a DESCARTES-koordinátákkal felírt  $d$ -függvények integráljai

$$\langle d_{z^2} | V(C_{3v}) | d_{z^2} \rangle = 2D_2^0(3) + 6D_4^0(3) \quad , \quad (38.1)$$

$$\langle d_{x^2-y^2} | V(C_{3v}) | d_{x^2-y^2} \rangle = \left. \begin{aligned} & \\ & \langle d_{xy} | V(C_{3v}) | d_{xy} \rangle = \end{aligned} \right\} -2D_2^0(3) + D_4^0(3) \quad , \quad (38.2)$$

$$\langle d_{yz} | V(C_{3v}) | d_{yz} \rangle = \left. \begin{aligned} & \\ & \langle d_{xz} | V(C_{3v}) | d_{xz} \rangle = \end{aligned} \right\} D_2^0(3) - 4D_4^0(3) \quad , \quad (38.3)$$

$$\langle d_{x^2-y^2} | V(C_{3v}) | d_{xz} \rangle = \left. \begin{aligned} & \\ & \langle d_{xy} | V(C_{3v}) | d_{yz} \rangle = \end{aligned} \right\} - D_4^3(3) \quad . \quad (38.4)$$

Az összefüggésekből könnyen meghatározhatjuk a  $C_{3v}$  szimmetriájú tér függvényeinek egyelektron integráljait:

$$\langle a_1 | V(C_{3v}) | a_1 \rangle = 2D_2^0(3) + 6D_4^0(3) \quad , \quad (39.1)$$

$$\langle e_1^1 | V(C_{3v}) | e_1^1 \rangle = \left. \begin{aligned} & \\ & \langle e_1^2 | V(C_{3v}) | e_1^2 \rangle = \end{aligned} \right\} - D_2^0(3) - \frac{2}{3}D_4^0(3) - \frac{2\sqrt{2}}{3} D_4^3(3) \quad , \quad (39.2)$$

$$\langle e_2^1 | V(C_{3v}) | e_2^1 \rangle = \left. \begin{aligned} & \\ & \langle e_2^2 | V(C_{3v}) | e_2^2 \rangle = \end{aligned} \right\} - \frac{7}{3} D_4^0(3) + \frac{2\sqrt{2}}{3} D_4^3(3) \quad , \quad (39.3)$$

$$\langle e_1^1 | V(C_{3v}) | e_2^1 \rangle = \left. \begin{aligned} & \\ & \langle e_1^2 | V(C_{3v}) | e_2^2 \rangle = \end{aligned} \right\} - 2D_2^0(3) + \frac{5\sqrt{2}}{3} D_4^0(3) + \frac{1}{3} D_4^3(3) \quad (39.4)$$

A (39.4) kölcsönhatásokat a további számításainkban elhanyagoltuk, mivel ezek a kifejezések csak a nemdiagonális elemekben jelentkeznek. A kifejezésekben a (34) összhangban

$$D_2^0(\beta) = \frac{6}{7} \left[ \frac{3}{2}(3\cos^2\alpha - 1) + 1 \right] \vartheta Dq \quad , \quad (40.1)$$

$$D_4^0(\beta) = \frac{2}{7} \left[ \frac{3}{8}(35\cos^4\alpha - 30\cos^2\alpha + 3) + 1 \right] Dq \quad , \quad (40.2)$$

$$D_4^3(\beta) = \frac{15}{2} \sqrt{(1 - \cos^2\alpha)^3} \cos\alpha Dq \quad , \quad (40.3)$$

és

$$\vartheta = \frac{R_2(r)}{R_4(r)} \quad ,$$

$$Dq = \frac{1}{6} R_4(r) \quad .$$

Általánosan

$$D_2^0(\beta) = \frac{1}{7} \sum_k P_2^0(\cos\alpha_k) \int_r R_{3,2}^2(r) r_2(r) r^2 dr \quad , \quad (41.1)$$

$$D_4^0(\beta) = \frac{1}{21} \sum_k P_4^0(\cos\alpha_k) \int_r R_{3,2}^2(r) r_4(r) r^2 dr \quad , \quad (41.2)$$

$$D_4^3(\beta) = 20 \sum_k P_4^3(\cos\alpha_k) (e^{3i\varphi_k} + e^{-3i\varphi_k}) \int_r R_{3,2}^2(r) r_4(r) r^2 dr \quad , \quad (41.3)$$

és

$$\int_r^\infty R_{3,2}^2(r) r_2(r) r^2 dr = R_2(r) \quad ,$$

$$\int_r^\infty R_{3,2}^2(r) r_4(r) r^2 dr = R_4(r) \quad .$$

Az egyelektron integrálokat a kötésszög függvényében vizsgálva azt látjuk, hogy a tetraéderes szögnél a szabályos tetraéderesnek megfelelő viszonyokat kapjuk, a két energiaszint közti különbség  $10 Dq$  lesz.

#### 4.1.2. A rombosan torzult tetraéderes szimmetria esete

A (29) operátorral felírt  $d$ -függvények integráljai:

$$\langle d_0 | V(C_{2v}) | d_0 \rangle = 2D_2^0(2) + 6D_4^0(2) \quad , \quad (42.1)$$

$$\langle d_{\pm 1} | V(C_{2v}) | d_{\pm 1} \rangle = D_2^0(2) - 4D_4^0(2) \quad , \quad (42.2)$$

$$\langle d_{\pm 2} | V(C_{2v}) | d_{\pm 2} \rangle = -2D_2^0(2) + D_4^0(2) \quad , \quad (42.3)$$

$$\langle d_{\pm 2} | V(C_{2v}) | d_{\mp 2} \rangle = D_4^4(2) \quad , \quad (42.4)$$

$$\langle d_{\pm 1} | V(C_{2v}) | d_{\mp 1} \rangle = \mp 3iD_2^2(2) \mp 4iD_4^2(2) \quad , \quad (42.5)$$

$$\langle d_{\pm 2} | V(C_{2v}) | d_0 \rangle = \mp i \sqrt{6} [D_2^2(2) - D_4^2(2)] \quad , \quad (42.6)$$

illetve

$$\langle d_{x^2-y^2} | V(C_{2v}) | d_{x^2-y^2} \rangle = -2D_2^0(2) + D_4^0(2) + D_4^4(2) \quad , \quad (43.1)$$

$$\langle d_{z^2} | V(C_{2v}) | d_{z^2} \rangle = 2D_2^0(2) + 6D_4^0(2) \quad , \quad (43.2)$$

$$\langle d_{xy} | V(C_{2v}) | d_{xy} \rangle = -2D_2^0(2) + D_4^0(2) - D_4^4(2) \quad , \quad (43.3)$$

$$\langle d_{xz} | V(C_{2v}) | d_{xz} \rangle = D_2^0(2) - 4D_4^0(2) \quad , \quad (43.4)$$

$$\langle d_{yz} | V(C_{2v}) | d_{yz} \rangle = D_2^0(2) - 4D_4^0(2) \quad , \quad (43.5)$$

$$\langle d_{xz} | V(C_{2v}) | d_{yz} \rangle = 3D_2^2(2) + 4D_4^2(2) \quad . \quad (43.6)$$

A rombosan torzult tetraéderes térben érvényes függvényekkel (23) felírt egyelektron integrálok:

$$\langle a_1^1 | V(C_{2v}) | a_1^1 \rangle = 2D_2^0(2) + 6D_4^0(2) \quad , \quad (44.1)$$

$$\langle a_1^2 | V(C_{2v}) | a_1^2 \rangle = -2D_2^0(2) + D_4^0(2) - D_4^4(2) \quad , \quad (44.2)$$

$$\langle a_2 | V(C_{2v}) | a_2 \rangle = -2D_2^0(2) + D_4^0(2) + D_4^4(2) \quad , \quad (44.3)$$

$$\langle b_1 | V(C_{2v}) | b_1 \rangle = D_2^0(2) - 4D_4^0(2) + 3D_2^2(2) + 4D_4^2(2) \quad , \quad (44.4)$$

$$\langle b_2 | V(C_{2v}) | b_2 \rangle = D_2^0(2) - 4D_4^0(2) - 3D_2^2(2) - 4D_4^2(2) \quad , \quad (44.5)$$

$$\langle a_1^1 | V(C_{2v}) | a_1^2 \rangle = -2\sqrt{3} [D_2^2(2) - D_4^2(2)] \quad . \quad (44.6)$$

Az integrálokban szereplő ligandumtér paraméterek:

$$D_2^0(2) = \frac{6}{7} \wp [(3\cos^2\alpha_1 - 1) + (3\cos^2\alpha_2 - 1)] Dq \quad , \quad (45.1)$$

$$D_4^0(2) = \frac{1}{14} [(35\cos^4\alpha_1 - 30\cos^2\alpha_1 + 3) + (35\cos^4\alpha_2 - 30\cos^2\alpha_2 + 3)] Dq$$

$$D_2^2(2) = \frac{6}{7} \wp [(1 - \cos^2\alpha_1) - (1 - \cos^2\alpha_2)] Dq \quad , \quad (45.3)$$

$$D_4^2(2) = \frac{5}{14} [(1 - \cos^2\alpha_1)(7\cos^2\alpha_1 - 1) - (1 - \cos^2\alpha_2)(7\cos^2\alpha_2 - 1)] Dq \quad ,$$

$$D_4^4(2) = -\frac{5}{2} [(1 - \cos^2\alpha_1)^2 + (1 - \cos^2\alpha_2)^2] Dq. \quad (45.5)$$

Ha  $\alpha_1 = \alpha_2$ , a  $D_{2d}$  szimmetriájú rendszer ligandumtér integráljait kapjuk meg, ekkor  $D_2^2 = 0$  és  $D_4^2 = 0$  [20].



#### 4.2. Az elektron-elektron kölcsönhatások számítása

Az elektronok közti kölcsönhatások számításához használt  $V(e1)$  operátor (9) kételektron operátor. Az ezzel számított energiák az  $F_0$ ,  $F_2$  és  $F_4$  [8], ill. A, B, C [16, 17] elektronkorrelációs paraméterek valamilyen lineáris kombinációjaként állíthatók elő:

$$E(e1) = \begin{cases} f_0 F_0 + f_2 F_2 + f_4 F_4 \\ aA + bB + cC \end{cases} \quad (46)$$

$f_\ell$ -ek ill. a, b, c az integrálásakor kapott koeficiensek,  $F_\ell$ -ek a SLATER-CONDON-SHORTLEY-féle radiális integrálok, A, B, C pedig az ún. RACAH paraméterek. A két paraméterrendszer egymással egyszerűen kifejezhető [9].

Az elektron-elektron kölcsönhatások számításának menete a következő:

a) Megnézzük, hogy a

$$E(e1) = \langle \psi_a | V(e1) | \psi_b \rangle \quad (47)$$

integrálban szereplő  $\psi_a$ -ban és  $\psi_b$ -ben vannak-e identikus pályák. Az ilyeneket addig permutáljuk, míg ezek  $\psi_a$ -ban és  $\psi_b$ -ben azonos helyre kerülnek. Páratlan permutáció esetén az eredményt (-1)-gyel szorozni kell.

b) A permutálás után kapott N-elektron integrálokat kételektron integrálokká bontjuk [1]. Mivel  $V(e1)$  kételektron operátor, mindazok a mátrixelemek zérust adnak,

amelyekben a

$$\psi_a = |a_1, a_2, \dots, a_N|$$

és

$$\psi_b = |b_1, b_2, \dots, b_N|$$

hullámfüggvények több, mint két pályában különböznek egymástól. Három lehetséges olyan esetet kell tehát figyelembe venni, amikor az integrál értéke nem zérus:

1. A  $\psi_a$  és  $\psi_b$  determinánsfüggvények a permutáció után két egyelektronos állapotban különböznek:

$$\psi_a = |a_1, a_2, \dots, a_j, \dots, a_k, \dots, a_N|$$

és

$$\psi_b = |a_1, a_2, \dots, b_j, \dots, b_k, \dots, a_N|.$$

Ekkor

$$\begin{aligned} \langle \psi_a | V(e1) | \psi_b \rangle &= \pm [ \int \int a_j^*(1) a_k^*(2) V(e1) b_j(1) b_j(1) b_k(2) d\tau_1 d\tau_2 - \\ &\quad - \int \int a_j^*(1) a_k^*(2) V(e1) b_k(1) b_j(2) d\tau_1 d\tau_2 ] . \end{aligned}$$

2. A  $\psi_a$  és  $\psi_b$  determinánsfüggvények csak egyetlen egyelektronos állapotban különböznek, ekkor

$$\begin{aligned} \langle \psi_a | V(e1) | \psi_b \rangle &= \\ &= \pm \sum_t [ \int \int a_k^*(1) a_t^*(2) V(e1) b_k(1) a_t(2) d\tau_1 d\tau_2 - \\ &\quad - \int \int a_k^*(1) a_t^*(2) V(e1) a_t(1) b_k(2) d\tau_1 d\tau_2 ] . \end{aligned}$$

3.  $\psi_a$  és  $\psi_b$  determinánsfüggvények azonosak, ekkor

$$\begin{aligned} \langle \psi_a | V(e1) | \psi_b \rangle &= \\ &= \frac{1}{2} \sum_{k>t=1}^n [ \iint a_k^*(1) a_t^*(2) V(e1) a_k(1) a_t(2) d\tau_1 d\tau_2 - \\ &\quad - \iint a_k^*(1) a_t^*(2) V(e1) a_t(1) a_k(2) d\tau_1 d\tau_2 ] . \end{aligned}$$

c) A kételektronos integrálokra bevezetjük a következő je-  
lölést [9]:

$$\begin{aligned} \iint a^*(1) b^*(2) V(e1) c(1) d(2) d\tau_1 d\tau_2 &= \\ &= \langle ab | V(e1) | cd \rangle = V(a,b;c,d) \end{aligned}$$

$V(a,b;c,d)$ -t előállítjuk a következő alakban:

$$\begin{aligned} V(a,b;c,d) &= \delta(m_{s_a}, m_{s_c}) \delta(m_{s_b}, m_{s_d}) \delta(m_{\ell_a} + m_{\ell_b}, m_{\ell_c} + m_{\ell_d}) \cdot \\ &\cdot \sum_{k \neq 0}^{\infty} c_k(\ell_a, m_a; \ell_c, m_c) c_k(\ell_d, m_d; \ell_b, m_b) \cdot R_k(n_a \ell_a, n_b \ell_b; n_c \ell_c, n_d \ell_d) \end{aligned} \quad (48)$$

d) Az integrálást három lépésben végezzük el:

1. A spinkoordináták szerinti integrálás egyet eredmé-  
nyez, ha a megfelelő elektronpárok spinfüggvényei  $\psi_a$ -  
ban és  $\psi_b$ -ben azonosak, minden más esetben az in-  
tegrál értéke zérus:

$$\delta(m_{s_a}, m_{s_c}) \begin{cases} = 1, & \text{ha } m_{s_a} = m_{s_c} \\ = 0, & \text{ha } m_{s_a} \neq m_{s_c} \end{cases}$$

2. A (48) összefüggésben szereplő

$$c_k(\ell_a, m_a; \ell_c, m_c) = \sqrt{\frac{4\pi}{2\ell+1}} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{\ell}^{m_a}(\vartheta, \varphi) Y_{\ell}^{m_a-m_c}(\vartheta, \varphi) Y_{\ell}^{m_c}(\vartheta, \varphi) \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$

integrálok értékeit táblázatokból vesszük (lásd [1] [9]). A RACAH módszer [9] szerint eljárva az integrálásakor az energiákat A, B, C paraméterek kifejezéseiben kapjuk meg. A maximális multiplicitású termekben a C paraméter nem szerepel. Mivel energiakülönbségekkel van dolgunk, ezért az egyik tetszőszerinti term értékéhez viszonyíthatjuk a többi szint energiáját. Esetünkben mivel  $d^7$  elektronkonfigurációkból származó állapotokat vizsgálunk, célszerű a  ${}^4A_1 = 0$  esetből kiindulni, amit  $3A = 15B$  helyettesítéssel kapunk, vagyis az alapterm energiájához, mint zérus állapothoz viszonyítjuk a többi energiát. Így végülis az elektron kölcsönhatások egyetlen (B) paraméter függvényében adódnak a figyelembe vett (kvartett-kvartett) átmenetek esetében.

#### 4.3. A termfelhasadás kvalitatív képének meghatározása

Az  $N$ -elektronos konfigurációk elektron-elektron kölcsönhatásainak számításához ismernünk kell az adott konfigurációk terében érvényes függvény-lineárkombinációkat. A GILDE és BÁN [12] által kidolgozott közvetlen eljárás

az adott konfigurációnak és elektronszámnak megfelelő függvényeket használja a számításokhoz. Az eljárás szerint a  $d^N$ -konfiguráció felhasadásából származó, az adott szimmetriában érvényes erős tér konfigurációkat kell felírni, majd az erős tér konfiguráció függvényeinek transformálására van szükség a szimmetriaoperációk szerint, és (15), (16), (17) összefüggések segítségével az új bázisfüggvények felkeresésére. Ez a legkövetkezetesebb módszer, de sok és hosszadalmas számolást igényel, ezért általában kerülő utakhoz folyamodnak az ilyen számolást végzők.

A számítások egyszerűsítésére szolgál a RACAHA által atomszinképek esetében kidolgozott [16], majd TANABE és SUGANO [18], OTSUKA [15] és mások [13] által komplexekre alkalmazott "fractional parentage"-k, ill. a CLEBSCH-GORDAN koeficiensek használatán alapuló módszer. E szerint az  $N$ -elektronos konfigurációk mátrix elemeinek kiszámítása az  $N-1$  elektronos konfigurációkra való visszavezetéssel történik. A számításoknak ez az induktív módszere is nehézkes [8], bár a fontosabb szimmetriáknál a CLEBSCH-GORDAN koeficiensek TANABE és SUGANO munkái alapján ismertek.

Kidolgoztunk a [3, 5, 7, 12] irodalomban megadott eredmények felhasználásával egy viszonylag egyszerű és könnyen áttekinthető módszert, amelynek segítségével a többielektronos problémákat könnyen felbonthatjuk, ill. visszavezethetjük egy- és kételektronos konfigurációkra. A felbontás a következőképpen történik: Az  $N$ -elektronos erős tér konfigurációt jelölő függvényt kettes csoportok-

ra osztjuk úgy, hogy az elfajult pályá degeneráltságából származó egyelektron függvények szorzataiként adódó két-elektronos függvényeket sohasem bontjuk fel. Elkészítjük a kételektronos erős tér konfigurációhoz tartozó függvény-lineárkombinációkat, figyelembe véve, hogy ha az egyelektron függvények között nincs degenerált pálya, akkor

$$ab({}^1\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{2}} (a^+b^- + b^+a^-) \quad (49)$$

$$ab({}^3\Gamma) = \frac{1}{\sqrt{2}} (a^+b^- - b^+a^-); a^+b^+; a^-b^- \quad (50)$$

összefüggések érvényesek.

Ha az illető szimmetriájú rendszerben degenerált pálya is van, úgy kétszeres degeneráció esetén a kételektronos, háromszoros degeneráció esetén a háromelektronos erős tér konfiguráció függvényeinek transzformációs táblázatát kell elkészítenünk. Ezután a (16) és (17) formulák segítségével megkeressük az új bázisfüggvényeket. Megnézzük, hogy az illető szimmetriában 2-2 term direkt-szorzataiként milyen új termék adódnak, és ezek figyelembevételével a két- és egyelektron függvények szorzataiként előállítjuk az N=3, 4, 5-elektronos függvényeit. A módszer részletesebb leírását a [27] irodalomban találjuk. Példaként vizsgáljunk  $C_{2v}$  szimmetria esetén egy négyelektronos konfigurációt.

V. táblázat

$C_{2v}$	E	$C_2$	$\sigma_v^1$	$\sigma_v^2$
$A_1$	1	1	1	1
$A_2$	1	1	-1	-1
$B_1$	1	-1	1	-1
$B_2$	1	-1	-1	1

Az V. táblázat alapján a termék következő direktszorzatai adódnak:

$$A_1: A_1 \otimes A_1; \quad A_2 \otimes A_2; \quad B_1 \otimes B_1; \quad B_2 \otimes B_2 ,$$

$$A_2: A_1 \otimes A_2; \quad B_1 \otimes B_2 ,$$

$$B_1: A_1 \otimes B_1; \quad A_2 \otimes B_2 ,$$

$$B_2: A_1 \otimes B_2; \quad A_2 \otimes B_1 .$$

A példaként vizsgált  $a_1^1 a_1^2 a_2 b_1$  konfiguráció felhasadása [12] :

$$\Gamma(a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1) = 2^1 B_2 + 3^3 B_2 + 5 B_2 .$$

A kételektronos konfigurációkra való visszavezetés eredménye:

$$(a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1) B_2 = (a_1^1)(a_1^2) A_1 (a_2)(b_1) B_2 ,$$

$$(a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1) B_2 = (a_1^1)(b_1) B_1 (a_1^2)(a_2) A_2 ,$$

$$(a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1) B_2 = (a_1^1)(a_2) A_2 (a_1^2)(b_1) B_1 .$$

A három felbontás közül bármelyikből kiindulhatunk a számításokhoz, hiszen valamennyiből ugyanaz az  $(a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1)$  term állítható elő. Mi a számításokat az első felbontás szerint végeztük. Először a megfelelő kételektronos konfigurációkat vizsgáljuk. Az  $(a_1^1)(a_1^2)$  felhasadása [12] :

$$\Gamma(a_1^1)(a_1^2) = {}^1A_1 + {}^3A_1 .$$

Az új bázisfüggvények

$$\Gamma(a_2)(b_1) = {}^1B_2 + {}^3B_2 .$$

A (49) és (50) összefüggések segítségével felírjuk a két-elektronos függvények lineárkombinációit. Mivel a vizsgált  $(a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1)$  pályán négy elektron van, ezek elhelyezkedése, ill. spinbeállása vigyelembevételével az  $(a_1^1)(a_1^2)$   $A_1$  és  $(a_2)(b_1)$   $B_2$  kételektronos függvények kombinálásával a következő függvény-lineárkombinációk adódnak:

$$\begin{aligned} (a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1) {}^1B_2 &= (a_1^1)(a_1^2) {}^1A_1 (a_2)(b_1) {}^1B_2 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(a_1^1)^+(a_1^2)^- + (a_1^2)^+(a_1^1)^-] \frac{1}{\sqrt{2}} [(a_2)^+(b_1)^- + (b_1)^+(a_2)^-] , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1) {}^1B_2 &= (a_1^1)(a_1^2) {}^3A_1 (a_2)(b_1) {}^3B_2 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(a_1^1)^+(a_1^2)^- - (a_1^2)^+(a_1^1)^-] \frac{1}{\sqrt{2}} [(a_2)^+(b_1)^- - (b_1)^+(a_2)^-] , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1) {}^3B_2 &= (a_1^1)(a_1^2) {}^3A_1 (a_2)(b_1) {}^3B_2 = \\ &= (a_1^1)^+(a_1^2)^+(a_2)^-(b_1)^- \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} (a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1) \ ^3B_2 &= (a_1^1)(a_1^2) \ ^3A_1 (a_2)(b_1) \ ^1B_2 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(a_1^1)^+(a_1^2)^- - (a_1^2)^+(a_1^1)^-] \frac{1}{\sqrt{2}} [(a_2)^+(b_1)^- + (b_1)^+(a_2)^-] , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1) \ ^3B_2 &= (a_1^1)(a_1^2) \ ^1A_1 (a_2)(b_1) \ ^3B_2 = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [(a_1^1)^+(a_1^2)^- + (a_1^2)^+(a_1^1)^-] \frac{1}{\sqrt{2}} [(a_2)^+(b_1)^- - (b_1)^+(a_2)^-] , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1) \ ^5B_2 &= (a_1^1)(a_1^2)(a_2)(b_1) = \\ &= (a_1^1)^+(a_1^2)^+(a_2)^+(b_1)^+ . \end{aligned}$$

Az ily módon felírt függvény-lineárkombinációk már könnyen kezelhetők.

#### 4.4. A konfigurációs kölcsönhatások számítása

Az energiaperturbáció számítása a

$$\begin{pmatrix} H_{11}-E & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22}-E & \dots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn}-E \end{pmatrix} = 0 \quad (51)$$

mátrix meghatározásával történik. A mátrix fődiagonális elemei

$$H_{ii} = \langle \psi_i | W | \psi_i \rangle$$

alakúak, amelyekben a (7) és (8) összefüggés szerint  $\underline{W}$  a ligandumtér- és az elektronkölcsönhatási operátorok összege. Ha csupán ezeket a mátrixelemeket vesszük figyelembe, akkor a gyenge-, ill. az erős tér közelítéssel végzett számítások különböző eredményekhez vezetnek [9].  
A nem-diagonális elemek

$$H_{ij} = \langle \psi_i | \text{op.} | \psi_j \rangle$$

kiszámításával, vagyis az azonos spin-, és pályamultiplisitású termek közötti ún. konfigurációs kölcsönhatást is figyelembe véve, mindkét közelítéssel azonos eredményhez jutunk. Mivel az energiamátrixok rendje kettőnél nagyobb, az energiákat célszerű volt számítógép segítségével meghatározni.

5. AZ ENERGIÁK SZÁMÍTÁSA

5.1. A trigonálisan torzult tetraéderes szimmetria esete

Az energiamátrixokat  $d^7$  és  $d^8$  elektronkonfiguráció-nál mindkét szimmetria esetén kiszámítottuk [23]. A Co(II)-vegyületekre végzett számításainkhoz elegendő a  $d^7$  elektronkonfiguráció kvartett állapotait figyelembe venni. A trigonálisan torzult rendszer  $3A = 15B$  helyettesítésével kapott energiamátrixai:

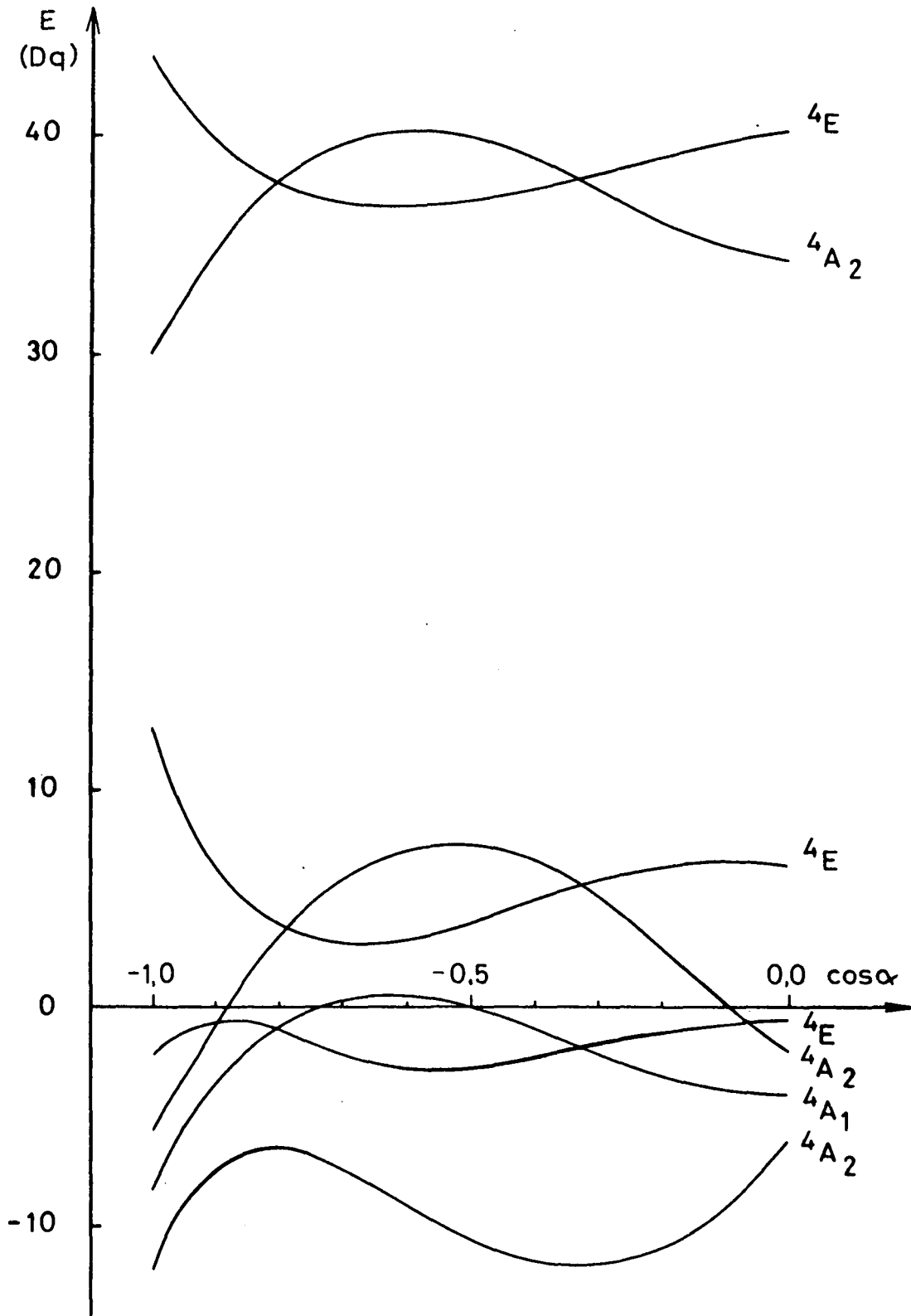
${}^4A_1$	$(e_1)(e_2)(a)$	
$(e_1)(e_2)(a)$	$D_2^0 + 3D_4^0$	(52.1)

${}^4A_2$	$(e_1)^2(a)$	$(e_2)^2(a)$	$(e_1)(e_2)(a)$
$(e_1)^2(a)$	$\frac{14}{3} D_4^0 - \frac{4\sqrt{2}}{3} D_4^3$	0	0
$(e_2)^2(a)$		$3B + 2D_2^0 + \frac{4}{3} D_4^0 + \frac{4\sqrt{2}}{3} D_4^3$	-6B
$(e_1)(e_2)(a)$			$12B + D_2^0 + 3D_4^0$

(52.2)

${}^4E$	$(e_1)^2(e_2)$	$(e_2)^2(e_1)$	$(e_1)(e_2)(a)$
$(e_1)^2(e_2)$	$6B - 2D_2^0 - \frac{11}{3} D_4^0 - \frac{2\sqrt{2}}{3} D_4^3$	$3\sqrt{2}B$	6B
$(e_2)^2(e_1)$		$3B - D_2^0 - \frac{16}{3} D_4^0 + \frac{2\sqrt{2}}{3} D_4^3$	$3\sqrt{2}B$
$(e_1)(e_2)(a)$			$6B + D_2^0 + 3D_4^0$

(52.3)



5. ábra

A  $D_{\ell}^m(s)$  ligandumtér paraméterek mellől az egyszerűség miatt a szimmetriára utaló (3) számot elhagytuk. A paraméterek számának csökkentése érdekében a  $\underline{B}$  és  $D_{\ell}^m(3)$  paramétereket  $D_q$ -val osztottuk [21, 22], így az energiákat  $D_q$  egységekben kaptuk. Egy új paramétert definiálunk, amelynek értéke  $\underline{B}$ -vel arányos:

$$\Delta = \frac{\underline{B}}{D_q} \quad (53)$$

Számítógép segítségével meghatároztuk az energiák értékeit  $\cos\alpha$  függvényében.  $\cos\alpha$  0 és -1 között változott, mivel a  $\frac{\pi}{2} < \alpha < \pi$  szögtartományt vizsgáltuk. A szabályos tetraédes viszonyokat  $\arccos(-\frac{1}{3})$ -nál kapjuk meg; az 5. ábrán jól látható a megfelelő energiaszintek egybeesése a tetraédes szögnél.

## 5.2. A rombosan torzult tetraédes szimmetria esete

A  $d^7$  elektronkonfiguráció energiamátrixai a  $3A = 15B$  helyettesítés bevezetése után a következők:

${}^4A_1$	$(a_2)(b_1)(b_2)$	(54.1)
$(a_2)(b_1)(b_2)$	$-7D_4^0 + D_4^4$	

${}^4A_2$	$(a_1^1)(a_1^2)(a_2)$	$(a_1^2)(b_1)(b_2)$	$(a_1^1)(b_1)(b_2)$
$(a_1^1)(a_1^2)(a_2)$	$3B-2D_2^0+8D_4^0$	0	-6B
$(a_1^2)(b_1)(b_2)$		$-7D_4^0-D_4^4$	0
$(a_1^1)(b_1)(b_2)$			$12B+4D_2^0-2D_4^0$

(54.2)

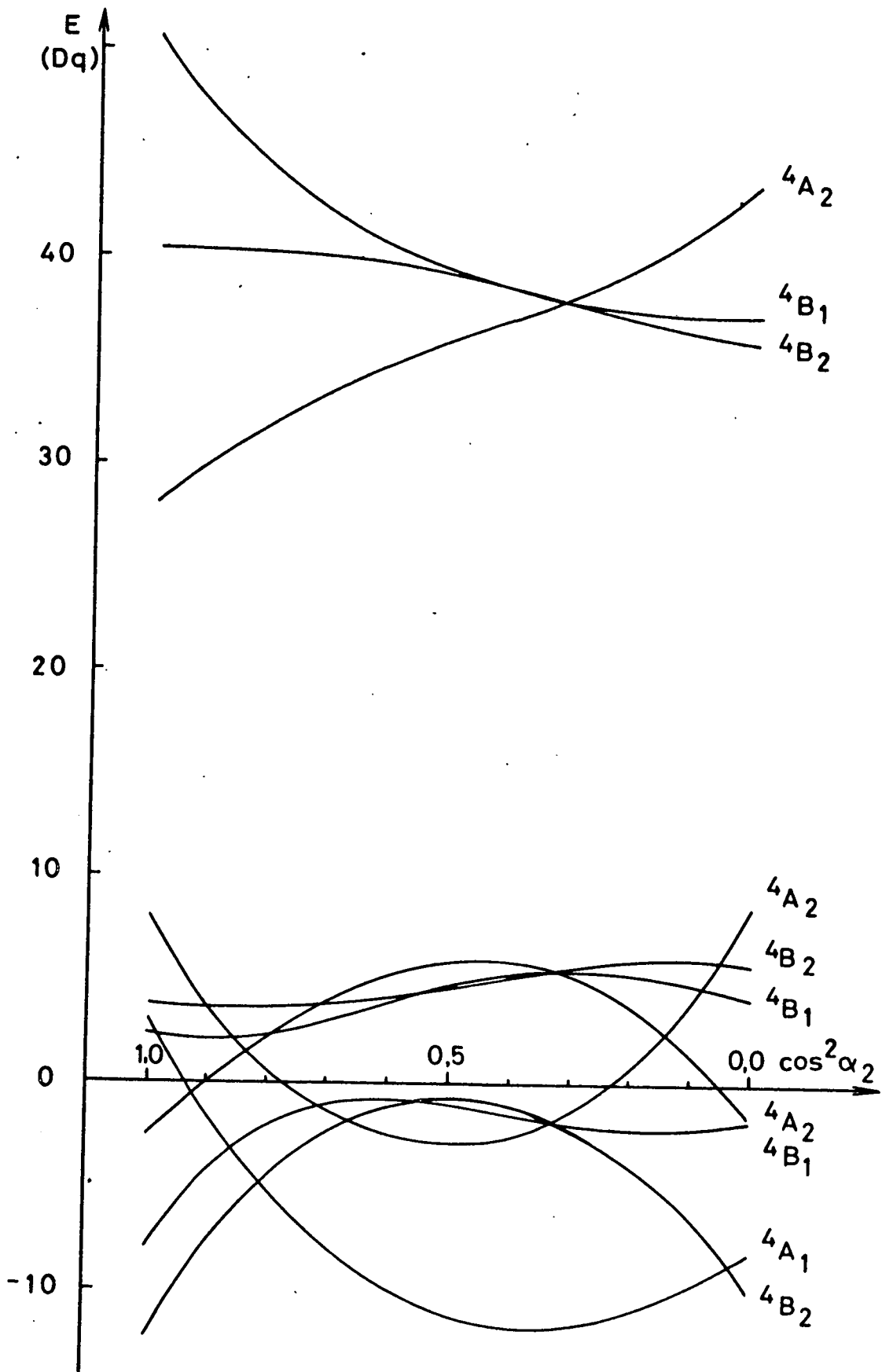
${}^4B_1$	$(a_1^1)(a_1^2)(b_1)$	$(a_1^1)(a_2)(b_2)$	$(a_1^1)(a_2)(b_2)$
$(a_1^1)(a_1^2)(b_1)$	$3B+D_2^0+3D_2^2+3D_4^0+$ $+4D_4^2-D_4^4$	$-3\sqrt{3}B$	3B
$(a_1^2)(a_2)(b_2)$		$9B-3D_2^0-3D_2^2-2D_4^0-$ $-4D_4^2$	$-3\sqrt{3}B$
$(a_1^1)(a_2)(b_2)$			$3B+D_2^0-3D_2^2+3D_4^0-$ $-4D_4^2+D_4^4$

(54.3)

${}^4B_2$	$(a_1^1)(a_1^2)(b_2)$	$(a_1^2)(a_2)(b_1)$	$(a_1^1)(a_2)(b_1)$
$(a_1^1)(a_1^2)(b_2)$	$3B + D_2^0 - 3D_2^2 + 3D_4^0 -$ $-4D_4^2 - D_4^4$	$-3\sqrt{3}B$	$-3B$
$(a_1^2)(a_2)(b_1)$		$9B - 3D_2^0 + 3D_2^2 - 2D_4^0 +$ $+4D_4^2$	$3\sqrt{3}B$
$(a_1^1)(a_2)(b_1)$			$3B + D_2^0 + 3D_2^2 + 3D_4^0$ $+4D_4^2 + D_4^4$

(54.4)

Az energiákat a 6. ábrán  $\Delta$  és  $\varrho$  konstans értékénél  $\cos^2 \alpha_2$  függvényében ábrázoltuk úgy, hogy  $\cos^2 \alpha_1$  értékét  $\frac{1}{3}$ -nak választottuk. A szabályos tetraédres állapotnak megfelelő viszonyokat nyilvánvalóan  $\cos^2 \alpha_2 = \frac{1}{3}$ -nál kapjuk meg.

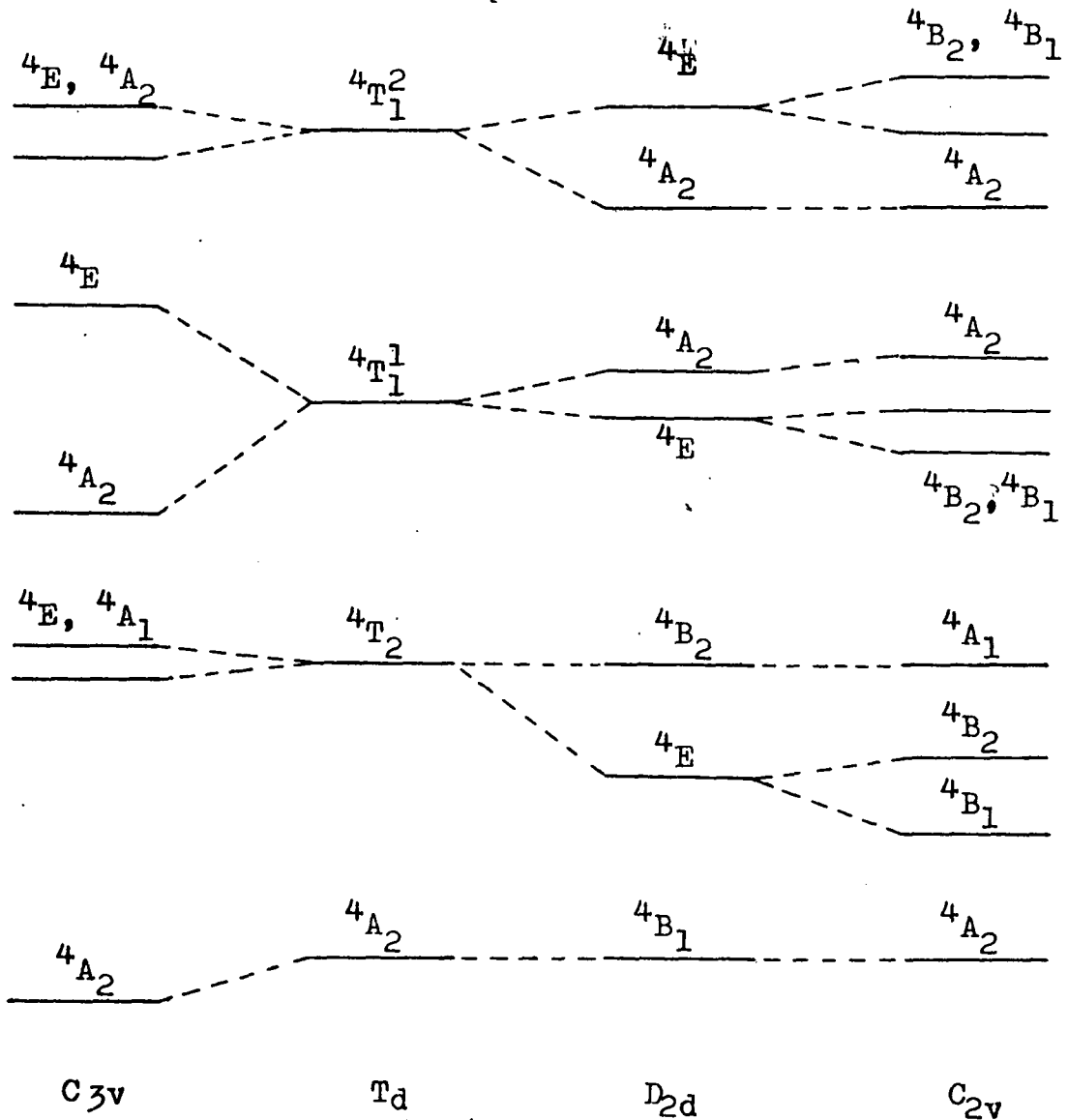


6. ábra



## 6. A PARAMÉTERÉRTÉKEK SZÁMITÁSA ÉS A LEVONHATÓ KÖVETKEZTETÉSEK

Az energiamátrixok alapján elkészítettük az energiadagramokat: az 5. és 6. ábrán a kvartett állapotok energiaváltozását ábrázoltuk a kötőszög függvényében,  $\Delta=2,5$  (53) és  $\varrho = 1,0$  értékénél. Más  $\Delta$  értékkel számított energiák összehasonlításából kitűnt, hogy  $\Delta$  növelésével csak a  ${}^4T_1^2$  term felhasadásából származó energiaszintek módosulnak, önmagukkal párhuzamosan tolódnak el [21].



7. ábra

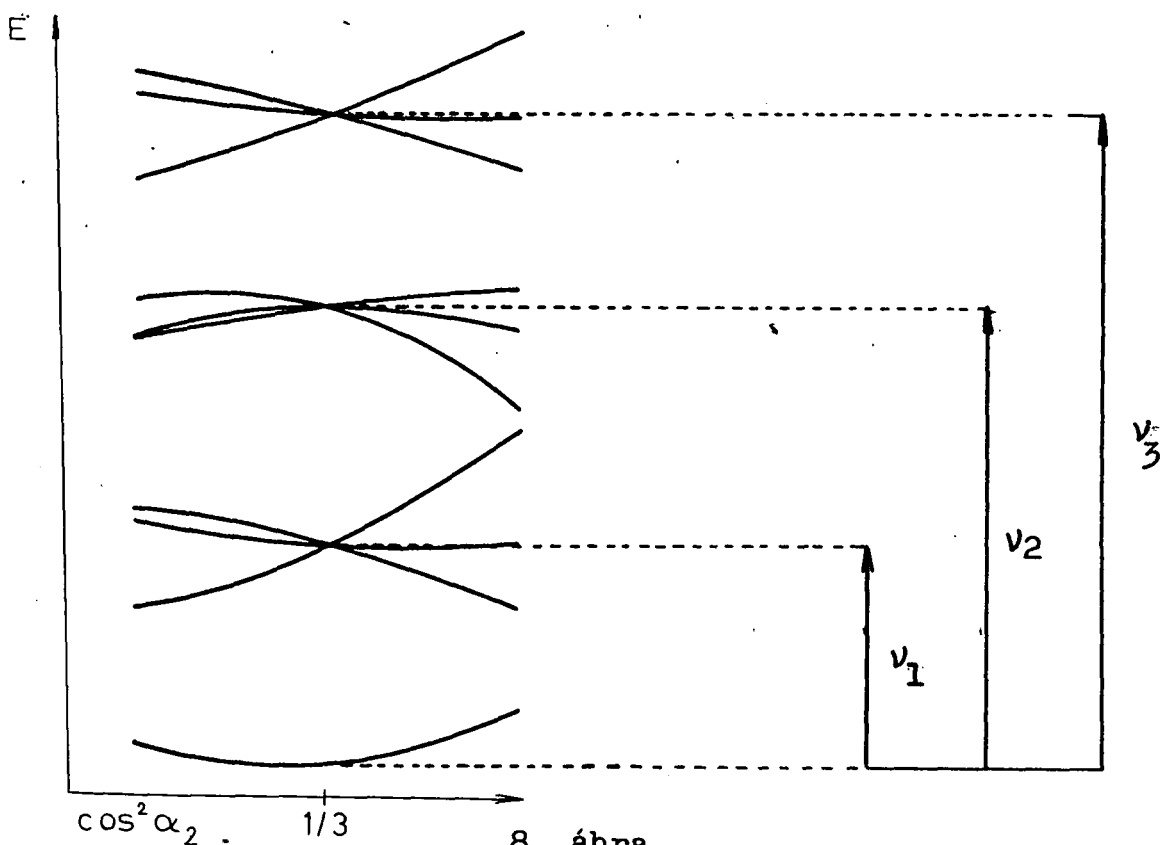
A  $C_{2v}$  szimmetriánál komplikálja a helyzetet, hogy itt két szöget kell figyelembe venni, és ezért található olyan szögpárok, amelyeknél az energiák eloszlása, és relatív viszonyai azonosak. A 7. ábrán a  $d^7$  elektronkonfiguráció felhasadásának szemantikusan termdiógramja látható trigonálisan ( $C_{3v}$ ), tetragonálisan ( $D_{2d}$ ) és rombosan ( $C_{2v}$ ) torzult tetraéderes szimmetriájú erős térben. Láthatjuk, miként hasadnak fel az energiák a szimmetria csökkenésével, ill. ennek megfelelően hogyan nő a szinképben a sávok száma.

#### 6.1. A rombosan torzult tetraéderes szimmetria esete

A  $CoL_2X_2$  összetételű komplexekben a  ${}^4T_1^1$  és  ${}^4T_1^2$  term egyaránt három sávra hasadhat fel, és a szinkép szerkezete a két kötőszögtől, tehát mind az X-Co-X, mind az L-Co-L szögtől nagymértékben függ. A fentieknek megfelelően a számítások elvégzéséhez jó, ha legalább az egyik kötőszöget ismerjük. Ez származhat elsősorban röntgen-diffrakciós vizsgálatból, de más meghatározásokból is. Közelítő kötőszög értékeket számíthatunk a megfelelő  $CoX_4$  összetételű komplexből  $D_{2d}$  szimmetriánál [27], ha feltételezzük, hogy az X-Co-X szög az  $\underline{L}$  ligandumok hatására sem változik lényegesen. Az egyik szöget így felvéve számíthatjuk a másik (L-Co-L) kötőszöget és a többi paraméter értékét. Ilyenkor tehát annyi energiadiagramot kell számítanunk, ahány X-Co-X kötés van, ezt a szöget

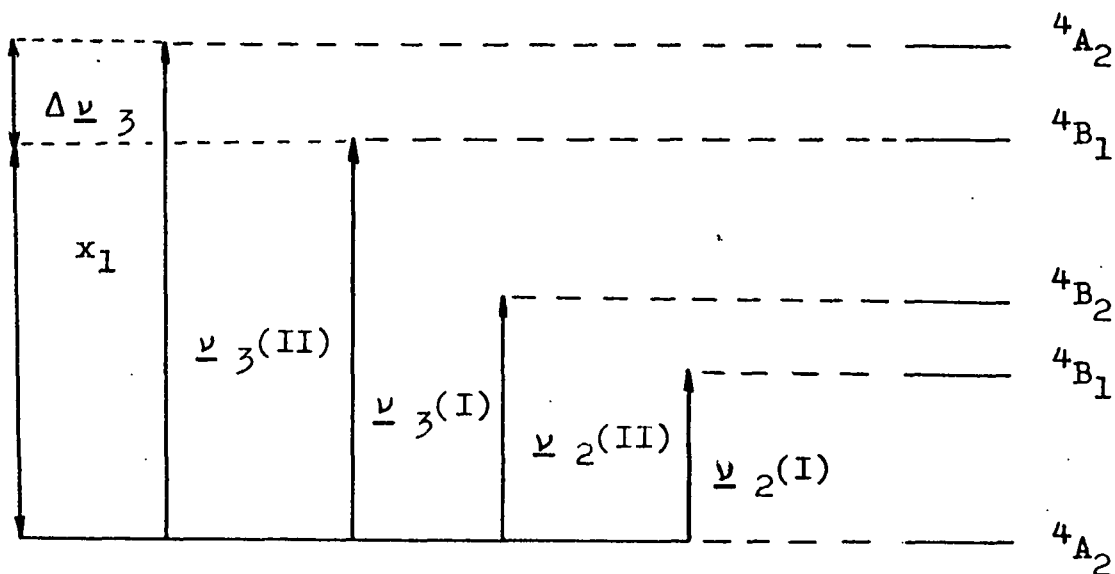
állandóan tartva a másik szög értékét változtatjuk 0 és 1 között. A számításokhoz elegendő, hogy a szabályos tetraédereshez közeli szögtartományban ( $0,2 < \cos^2 \alpha_2 < 0,5$ ) vizsgáljuk az energiákat, mivel a kötésszögek röntgenográfiai adatok alapján [27] ebbe a szögtartományba esnek.

A szinképben a  $\nu_2(^4A_2 \rightarrow ^4T_1^1)$  és  $\nu_3(^4A_2 \rightarrow ^4T_1^2)$  sáv kétszeresen, vagy háromszorosan hasad fel. A  $\nu_3$  sáv helyén általában három, egymástól elég jól elkülönült sáv található, ezek közül a legnagyobb energiájú sáv intenzitása a legkisebb. A 7. ábra sematikus termdiagramjából is látszik, hogy  $C_{2v}$  szimmetriánál a  $^4B_1$  és  $^4B_2$  termék közt nagyon kicsi az energiakülönbség, bár ez a távolság a szöggel kismértékben változik. A szinképben ez a sávfel-



8. ábra

hasadás  $\nu_3$ -nál rendszerint csak a kisebb energiájú sáv kiszélesedésében jelentkeznek. A 8. ábrán látható, hogy  $\cos^2 \alpha_2 > \frac{1}{3}$ -nál a  $\nu_2$  sávkomponensei közel vannak egymáshoz, míg a szinképi adatok tanúsága szerint itt rendszerint három jól mérhető sáv jelenik meg. Ez indokolta, hogy számításainknál a  $0 < \cos^2 \alpha_2 < \frac{1}{3}$  intervallumot vegyük figyelembe. Az ábra vizsgálatából az is kiderül, hogy a  $\nu_2$  sáv legkisebb energiájú komponense alacsonyabb energiájú lehet, mint a  $\nu_1$  sáv legnagyobb energiájú komponense, ezért nem állapítható meg egyértelműen, hogy a szinképben talált hullámszámérték melyik sáv komponensének felel meg. Ezért helyesebb ilyen esetekben a  $\nu_2$  sávnak csupán a felső két sávkomponensét figyelembe venni. Az energiadiagramból vett termkülönbségeket a mért hullámszámértéktől aláhúzással különböztettem meg.



9. ábra

A komplex szinképéből felhasználjuk  $\nu_3(I)$ ,  $\nu_3(II)$ ,

$\Delta \nu_3 = \nu_3(I) - \nu_3(II)$ ;  $\nu_2(I)$  cm<sup>-1</sup> egységekben megadott hullámszámadatait. Az elméleti energiakifejezéseknek a tapasztalati adatokhoz való illesztése a következőképpen történik:

1. Megkeressük azt a  $\cos^2 \alpha_2$  szöveget, amelyhez tartozó  $\nu_2(I)$  és  $\Delta \nu_3$  aránya megegyezik a szinképi  $\nu_2(I) : \Delta \nu_3$  aránnyal, és kiszámítjuk

$$\alpha_2 = \arccos \sqrt{\cos^2 \alpha_2}$$

értékét.

2. Az energiákat Dq egységekben kifejezve a

$$\nu_2(I) Dq = \nu_2(I) ,$$

ill.

$$\Delta \nu_3 Dq = \Delta \nu_3$$

összefüggésből könnyen kiszámítható.

3. Kiszámítjuk, hogy az energiadiagramunkon mekkorának kellene lennie  $\nu_3(II) = x_2$ -nek ahhoz, hogy az illető komplex termjeinek energiaviszonyai hiven tükröződjenek:

$$\nu_3(II) = (x_2 + \Delta \nu_3) Dq$$

$$\nu_3(I) = x_2 Dq$$

---

$$x_2 = \Delta \nu_3 \frac{\nu_3(I)}{\Delta \nu_3}$$

4. Tudjuk, hogy  $\nu_3$   $\Delta$ -val változtatható, mégpedig  $\Delta$  egységnyi megnövelése  $\nu_3$ -t 14,86 Dq egységgel tolja el a nagyobb energiák felé, önmagával párhuzamosan. Ennek ismeretében most már meg tudjuk határozni  $\Delta$  aktuális értékét, miután az energiadiagramból  $\Delta_1$  esetén  $x_1$  lemérhető, a komplexre jellemző  $x_2$ -t pedig korábban már kiszámítottuk:

$$\Delta_2 = \Delta_1 + \frac{x_2 - x_1}{14,86}$$

5. Az (54) összefüggés alapján  $\Delta_2$  és Dq felhasználásával  $B$  kiszámítható.
6. Co(II) komplexeknél a nefelauxetikus hatást jelölő hányados ( $\beta$ ) [9]:

$$\beta = \frac{B_{\text{komp.}}}{1115} ,$$

ahol  $B_{\text{komp.}}$  a komplex, 1115 pedig a szabad ion RACAH paraméterértéke.

7. Az  $\alpha$  szög aktuális értékéből meghatározhatjuk a szabályos geometriától való eltérés (torzulás) mértékét ( $\Delta \vartheta$ ) is:

$$\Delta \vartheta = \alpha - 54^{\circ}44' .$$

A  $C_{2v}$  szimmetriájú komplexek számított paraméter- és szögértékeit a VI.-VIII. táblázatok tartalmazzák.

VI. táblázat

Komplex	Kísérleti		Számított								I-rodalom
	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_1$ cm <sup>-1</sup>	Dq	B	$\beta$	$\alpha_1$ (X-M-X)	$\Delta\vartheta_1$ szögfok	$\alpha_2$ (L-M-L)	$\Delta\vartheta_2$ szögfok	
Co(Ph <sub>3</sub> AsO) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5 240	14 810	2 150	396	722	0,65	58,5	3,75	65,9	11,1	[28]
	5 780	15 500	3 050		(753)						
	6 760	16 100	5 230								
Co(Ph <sub>3</sub> AsO) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	5 000	14 330	3 100	391	660	0,59	57,8	3,1	61,0	6,3	[28]
	5 750	15 360	3 500		(727)						
	6 490		4 790								
Co(Ph <sub>3</sub> AsO) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	5 710	13 590	2 590	381	629	0,57	56,9	2,2	64,0	9,2	[28]
		14 930	3 350		(717)						
		15 800	4 960								
Co(P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P)Cl <sub>2</sub>	8 700	14 850	4 620	515	608	0,54	58,5	3,8	54,7	0	[29]
		15 400	5 940								
			5 600								
Co(P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )Br <sub>2</sub>	7 700	14 800	3 900	481	615	0,55	57,8	3,1	59,9	5,2	[29]
		15 900	4 330								
			5 740								
Co(P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P)I <sub>2</sub>	6 150	13 800	2 940	411	621	0,56	56,9	2,2	62,9	8,1	[29]
		15 050	3 600								
			5 120								
Co(P(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P)Cl <sub>2</sub>	6 900	13 800	3 120	630	462	0,41	58,5	3,8	67,2	12,4	[29]
	8 000	15 600	4 790								
	12 000	16 940	7 670								
Co(P(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P)Br <sub>2</sub>	6 900	13 500	3 050	584	508	0,46	57,8	3,1	67,2	12,5	[29]
	8 000	14 900	4 700								
	11 400	16 100	7 650								
Co(P(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P)I <sub>2</sub>	6 400	13 900	2 160	396	662	0,59	56,9	2,2	66,7	11,9	[29]
	9 100	14 900	3 270								
		15 600	5 290								





## A vegyületnevek rövidítése

$\text{Ph}_3\text{AsO}$	= trifenilarzin-oxid
$\text{B}(\text{CH}_2)\text{P}$	= 1,1-bisz(difenilfoszfino)metán
$\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}$	= 1,2-bisz(difenilfoszfino)etán
$\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{P}$	= 1,2-bisz(difenilfoszfino)propán
$\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$	= benzimidazol
TMNO	= trimetilamin-N-oxid
DMTA	= N,N-dimetiltioacetamid
LE	= 1,2-bisz(2'-imidazolinil)etán
LP	= 1,2-bisz(2'-imidazolinil)benzol
$\text{Et}_3\text{en}$	= N,N,N'-trimetiléndiamin

VIII. táblázat

Komplex	Kísérleti		Számított								Iro- da- lom
	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_1$ cm <sup>-1</sup>	Dq	B	$\beta$	$\alpha_1$ (X-M-X)	$\Delta\varphi_1$ szögfok	$\alpha_2$ (L-M-L)	$\Delta\varphi_2$	
Co(LE) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7 000	15 500	4 160	587	622	0,56	58,5	3,8	62,2	7,5	[33]
	8 700	16 250	4 830								
	9 800	17 500	7 600								
Co(LE) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	6 350	15 400	3 100	528	661	0,59	57,8	3,1	65,7	11,0	[33]
	7 280	15 900	4 340								
	7 880	17 550	7 010								
Co(LE) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	8 200	17 200	3 740	508	748	0,67	56,9	2,2	63,8	9,1	[33]
	9 100	17 700	4 810								
	10 000	19 050	7 060								
Co(LP) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	7 240	15 150	3 300	525	693	0,62	58,5	3,8	54,6	-0,1	[34]
	9 750	16 100	4 170								
		17 300	7 010								
Co(LP) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	7 050	15 240	4 480	518	661	0,59	57,8	3,1	66,0	11,3	[34]
	7 650	16 650	4 740								
	9 740	17 400	6 220								
Co(LP) <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	6 850	14 400	2 040	487	612	0,55	56,9	2,2	69,1	14,4	[34]
	9 400	14 900	3 850								
		17 300	5 990								
Co(Et <sub>3</sub> en)Cl <sub>2</sub>	6 050	15 100	2 030	386	825	0,74	58,5	3,8	69,9	15,2	[35]
	7 300	17 250	3 830								
		18 200	5 990								
Co(Et <sub>3</sub> ne)Br <sub>2</sub>	7 000	16 650	1 880	484	768	0,68	57,8	3,1	69,9	15,2	[35]
	9 850	17 700	3 720								
			5 700								
Co(Et <sub>3</sub> en)I <sub>2</sub>	6 650	15 950	2 830	498	736	0,66	56,9	2,2	65,5	10,8	[35]
	9 380	16 670	4 000								
		17 800	6 290								

## 6.2. A trigonálisan torzult tetraéderes szimmetria esete

A  $\text{CoX}_3\text{L}$  ill.  $\text{CoL}_3\text{X}$  összetételű komplexeknél a következő átmeneteket vesszük figyelembe:

$$\nu_3(\text{I}) = {}^4\text{E}^3 \leftarrow {}^4\text{A}_2^1$$

$$\nu_3(\text{II}) = {}^4\text{A}_2^3 \leftarrow {}^4\text{A}_2^1$$

$$\nu_2(\text{I}) = {}^4\text{E}^2 \leftarrow {}^4\text{A}_2^1$$

$$\nu_2(\text{II}) = {}^4\text{A}_2^2 \leftarrow {}^4\text{A}_2^1$$

A számításokat a  $\text{C}_{2v}$ -nél leírtak szerint végezzük, de célszerű az energiákat  $\cos\alpha$  függvényében ábrázolni. Az 5. ábrán jól látható, hogy a diagram  $-0,5 < \cos\alpha < -0,2$  szögtartományban szimmetrikusnak tekinthető, itt tehát a tetraéderesnél kisebb, és nagyobb szögeknél egyaránt előfordulhatnak ugyanazok az energiaviszonyok. Röntgenográfiai adatok [27] szerint valószínűbb a tetraéderesnél nagyobb, vagyis a pozitív szögeltérés. Az 1. ábrán látható volt, hogy  $\alpha$  az X ligandumok és a +z tengely által bezárt szöget jelöli, tehát ez közvetlenül nem hasonlítható össze a  $\text{C}_{2v}$  szimmetriájú rendszer azonos ligandumjai által bezárt kötőszöggel. Ezért az L-Co-X szög segítségével kiszámítjuk az L-Co-L szöget is:

$$\text{L-Co-X} \quad \lambda \quad \alpha = 180^\circ - \arccos \cos \alpha$$

$$\text{L-Co-L} \quad \lambda \quad \alpha' = \arcsin [\sin 60^\circ \cos(\alpha - 90^\circ)]$$

A  $\text{C}_{3v}$  szimmetriájú Co-komplexek számított paraméter- és kötőszög értékeit a IX. táblázat tartalmazza.

IX. táblázat

Komplex	Kísérleti		Számított								Iro- da- lom	
	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_{1,1}$ cm <sup>-1</sup>	Dq	B	$\beta$	$\alpha_1$ (X-M-L)	$\Delta\vartheta_1$ szögfok	$\alpha_2$ (L-M-E)	$\Delta\vartheta_2$		
[CoBr <sub>3</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> )] <sup>-</sup>	6 670	14 180	2 680	389	711	0,69	49,7	-5,1	58,7	4,0	[35]	
		14 810	3 570									
		16 080										
[CoI <sub>3</sub> (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> )] <sup>-</sup>	6 650	13 510	3 730	478	483	0,43	50,8	-4,0	58,1	3,4	[35]	
		8 330	14 450									4 610
		15 200										
[CoCl <sub>3</sub> (P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P)]	8 200	14 300	4 650	598	615	0,55	50,7	-3,9	58,1	3,4	[36]	
		15 100	5 750									
		16 800										
[CoBr <sub>3</sub> (P <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P)]	7 800	13 900	4 420	523	600	0,54	51,6	-3,1	57,5	2,7	[36]	
		14 600	5 190									
		15 700										
[CoI <sub>3</sub> (P <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> P)]	7 600	12 900	4 290	483	494	0,44	52,4	-2,3	56,9	2,1	[36]	
		13 700	4 860									
[CoCl <sub>3</sub> (P <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> )P)]	8 000	14 500	3 320	467	688	0,62	49,9	-4,8	58,6	3,9	[36]	
		16 050	4 330									
[CoBr <sub>3</sub> (P <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> )P)]	7 700	14 250	3 230	449	678	0,61	50,0	-4,7	58,5	3,8	[36]	
		15 700	4 180									
[CoI <sub>3</sub> (P <sup>+</sup> (CH <sub>2</sub> )P)]	7 400	13 300	3 460	420	597	0,53	51,4	-3,4	57,6	2,9	[36]	
		14 300	4 130									

6.3. A számított paraméter-, és szögértékekből levonható következtetések

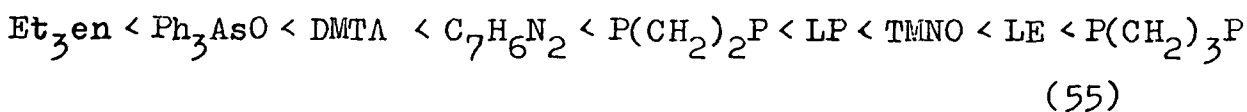
A  $C_{2v}$  szimmetriájú vegyületeknél  $X = Cl^-, Br^-, I^-$  ligandumok esetén végeztünk paraméter-, és kötésszög érték számítás (VI.-VIII. táblázat).  $D_{2d}$  szimmetriát feltételezve  $[CoX_4]^{2-}$  komplex ionból számítottuk ki az X-Co-X szöget, melynek felhasználásával az L-Co-L szöget, és a B, Dq, értékeket is meghatároztuk.

X. táblázat

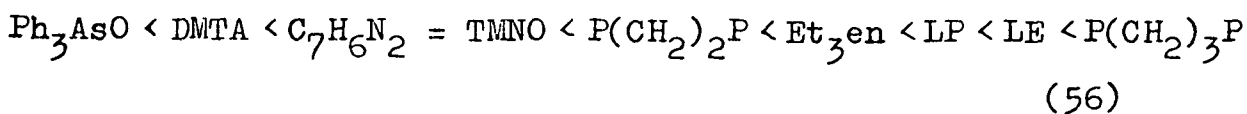
$[CoX_4]^{2-}$	$\alpha$ X-Co-X	$\Delta \sigma$
$[CoCl_4]^{2-}$	58,5°	3,8°
$[CoBr_4]^{2-}$	57,8°	3,1°
$[CoI_4]^{2-}$	56,9°	2,2°

Láthatjuk, hogy az X ligandum térigényének növekedésével csökken a kötésszög [38]. Azonos L, és különböző X ligandumu  $CoX_2L_2$  típusu vegyületeknél megállapítható, hogy Dq értéke rendszerint  $Cl^- > Br^- > I^-$  sorban csökken.

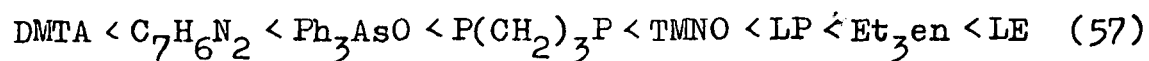
X =  $Cl^-$  esetén az



X =  $Br^-$  esetén a



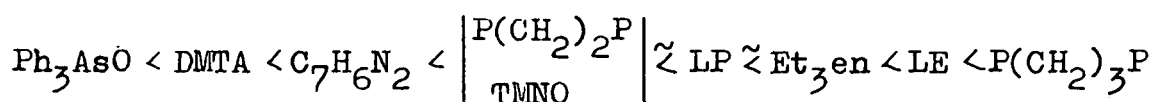
X = I<sup>-</sup> esetén a



spektrokémiai sorok írhatók fel, az azonos X és különböző L ligandumu komplexek Dq értékei alapján.

Általában megállapítható, hogy a Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> sorban csökkennek a Dq értékek, amiből a térerő csökkenésére, és a kötéstávolság növekedésére lehet következtetni [37]. Az α kötésszögnél nem állapítható meg ilyen egyértelmű változás, ami arra utal, hogy az ionos vagy kovalens jelle- gen kívül más tényezőknek is jelentős szerepe lehet (szté- rikus hatás, stb.).

Ha az azonos X, és különböző L ligandumu komplexekre felírt (55), (56), (57) spektrokémiai sorokat összehason- litjuk, láthatjuk, hogy az egyes sorokban a sorrend külön- böző. Mind a három halogén atomnál egyaránt érvényes a



sor, de páronként más-más azonos sorrend is felírható. Az eltéréseknek egyrészt az előbbieken említettek, másrészt valószínűleg az az oka, hogy mi önkényesen valamennyi komplexben az X-Co-X szöget a [CoX<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-ből számítottal a- zonosítottuk, és feltételeztük, hogy ez a szög az L li- gandumok hatására sem változik. Várhatóan a valóságot job- ban megközelítő eredményeket akkor kaphatunk, ha C<sub>2v</sub> szim- metria alapján két párhuzamos számítást végzünk. Egyik esetben a CoX<sub>4</sub>-ből számított szöget vesszük állandónak, és az L-Co-L kötésszöget számítjuk, a másik esetben pedig

a  $\text{CoL}_4$ -ből számított L-Co-L szöget vesszük állandónak, és ennek segítségével számítjuk ki a paramétereket és az X-Co-X szöget. A kétféleképpen számított kötésszögek középértéke lesz az a szög, amely leginkább megközelíti a valószínűságot, és ennél a szögnél számított paraméterértékek lesznek a legrealisabb értékek. Ez az eljárásunk lényegében a "közepes környezet szabálya"-nak [9] értelemszerű alkalmazását jelenti. Az ilyen számításokat azonban már csak számítógépi úton lehet elvégezni. Ott tehát, ahol a sorba nem illő ligandumok vannak, valószínűleg nagyobb az L ligandumok hatása az X ligandumokra, és az eltéréssel erre a hatásra is következtetni tudunk.

A TMNO és  $\text{Ph}_3\text{AsO}$  ligandumot tartalmazó komplexek Dq értékeinek összehasonlításából (lásd a XI. táblázatot) kitűnik, hogy aromás ligandum esetén (a fenil csoport és az O között konjugáció tetelezhető fel) Dq kisebb értékű lesz, aminek oka az lehet, hogy a ligandumok  $\pi$ -lazító hatást is kifejthetnek a részben kötött  $d$ -alhéjra [9].

XI. táblázat

L \ X	$\text{Cl}^-$		$\text{Br}^-$		$\text{I}^-$	
	Dq	B	Dq	B	Dq	B
$\text{Ph}_3\text{AsO}$	396	722	391	660	381	629
TMNO	529	696	458	828	449	832

Megállapíthatjuk azt is, hogy aromás ligandum esetén a B paraméterek a  $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$  sorban csökkennek, míg a másik vegyületcsoportban ezzel ellentétes irányban változnak.

A  $P(CH_2)_n P$  ligandumot tartalmazó komplexek vizsgálatánál elméletileg azt várnánk, hogy mivel kétfogu ligandumról van szó, ez a körülmény merevebbé teszi a kötést, a P-Co-P szög az X ligandum változtatásával nem változik jelentős mértékben. Valóban ez is adódik  $n=3$  esetén, amikor a kötésszög  $\sim 67^\circ$  körüli érték, viszont  $n=2$  esetében, vagyis a  $P(CH_2)_2 P$  ligandumnál ez a szög jelentős mértékben változik, ami ellentmond a várakozásnak.

XII. táblázat

X \ L	$P(CH_2)_2 P$			$(P(CH_2)_3 P$		
	$\alpha$	Dq	B	$\alpha$	Dq	B
$Cl^-$	$54,7^\circ$	515	608	$67,2^\circ$	630	462
$Br^-$	$59,9^\circ$	481	615	$67,2^\circ$	584	508
$I^-$	$62,9^\circ$	411	621	$66,7^\circ$	396	622

A két vegyületcsoportnál a Dq és B alapján felírható sor egymással ellentétes.

Az 1,2-bisz(2'-imidazolinyl)etán és az 1,2-bisz(imidazolinyl)benzol vegyületeknél ugyancsak megállapítható, hogy az aromásabb karakterű LP ligandumnál több a kötésben részt nem vevő elektron, így az LP ligandum lazító hatása következtében Dq értéke csökken az LE ligandumhoz viszonyítva.



XIII. táblázat

X \ L	LP			LE		
	$\alpha$	Dq	B	$\alpha$	Dq	B
Cl <sup>-</sup>	54,6°	525	693	62,2°	587	622
Br <sup>-</sup>	66,0°	518	661	65,7°	528	661
I <sup>-</sup>	69,1°	487	612	63,8°	508	748

Dq értéke mindkét vegyületcsoportnál a Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> sorban csökken. B értéke az LP ligandumnál Dq-val arányosan csökken, míg a CoX<sub>2</sub>(LE) komplexeknél nő.

Ni(II)-komplexekre vonatkozó analóg számítások [27] igazolták, hogy a szögfüggő ligandumtér modell alapján számított kötésszögek jó egyezést mutatnak a röntgenográfiai úton mért szögekkel, és az ott számított paraméterértékek menete is azonos az irodalomban talált, más módon számított értékekkel. Tekintettel arra, hogy az értekezésben vizsgált komplexek analóg összetételűek az ott vizsgált Ni-komplexekkel, feltehető, hogy a paraméterértékek menete itt is megfelelő.

A trigonálisan torzult tetraéderes szimmetriájú komplexekben a számított kötésszögeket (IX.táblázat) összehasonlítva láthatjuk, hogy az L-Co-Lszög minden esetben a Cl<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > I<sup>-</sup> sorban változik. Jól magyarázható ez a kötésszögváltozás a tetraéderes alak képzésére irányuló tendencia I<sup>-</sup> > Br<sup>-</sup> > Cl<sup>-</sup> sorban való csökkenésével [39]. Ha összehasonlítjuk a páronként azonos L és X ligandumot tartalmazó C<sub>2v</sub> és C<sub>3v</sub> szimmetriájú komplexek Dq értékeit, akkor

megállapíthatjuk, hogy a  $C_{2v}$  szimmetriájú komplexek  $Dq$  értékei kisebbek, mint a megfelelő  $C_{3v}$  szimmetriájúaké, amiből arra következtethetünk, hogy a több azonos ligandumot tartalmazó komplexben a kötése erősebb.

A VI-X. táblázatban a zárójelbe tett paraméterértékek az irodalmi adatokat jelentik.

## ÖSSZEFOGLALÁS

$ML_2X_2$  és  $MLX_2$  típusu torzult tetraédres  $Co(II)$ -komplexek elektronszerkezetét és az ezzel összefüggő fizikai-kémiai sajátságokat tanulmányoztuk a szögfüggő ligandumtér modell alapján.

Doktori értekezésemben egyrészt a szögfüggő ligandumtér modellnek trigonálisan és rombosan torzult tetraédres geometriák elméleti vizsgálatára való kiterjesztését, másrészt a modell használhatóságának konkrét esetekre való alkalmazásokkal történő igazolását tűztem ki célul.

A szögfüggő ligandumtér modell az energiákat a szokásos ligandumtér-, és elektron-kölcsönhatási paraméterek kifejezéseiben írja le, de új paraméterként bevezeti a rendszer geometriájára jellemző poláris szöget is. A modell elméleti alkalmazásával nyert energiakifejezéseknek az elektronszinkép kísérleti adataihoz számítógépi program útján való illesztésével nyartuk a paraméterértékek aktuális értékét a vizsgált komplexek esetében. A paraméterek értékeiből az egyes vegyületekben uralkodó kötéssajátságokra és térszerkezeti viszonyokra következtettünk.

## Irodalomjegyzék

- [1] Ballhausen, C.J.: Introduction to Ligand Field Theory  
(New York, 1962).
- [2] Bethe, H.: Ann. Physik (5) 3, 233, (1929).
- [3] Bán M.: Acta Univ. Szegediensis 8, 45,  
8, 185, (1972).
- [4] Bán M.: Bevezetés az elektronszinképek elméletébe  
(Bp. 1966).
- [5] Bán M., Dömötör Gy., Gilde F.: Acta Phys. Hung. 25,  
57, (1968).
- [6] Bán M.: MTA VII. Oszt. Közl. 11/3, 4 (1959).
- [7] Bán M.: Magyar Kémiai Folyóirat 66, 325 (1960).
- [8] Condon, E.U., Shortley, G.H.: The Theory of Atomic  
Spectra (Cambridge, 1935).
- [9] Császár J., Bán M.: Optikai szinkép, ligandumtér el-  
mélet, komplexszerkezet (Bp. 1972).
- [10] Eyring, H., Walter, J., Kimball, G.E.: Quantum Chemistry  
(London, 1944).
- [11] Flamini, A., Sestili, L., Furlani, C.: Inorg. Chim.  
Acta 5 (1971).
- [12] Gilde F., Bán M.: Magyar Fizikai Folyóirat 8, 95,115  
(1960).
- [13] Kammer, H.: Acta Chim. Hung. 66, 189, 203 (1970).
- [14] Ladik J.: Kvantumkémia (Bp. 1969).
- [15] Otsuka, J.: Phys. Soc. Japan 21, 596 (1966).
- [16] Racah, G.: Phys. Rev. 62, 438 (1942),  
63, 367 (1943).

- [17] Slater, J.C.: Quantum Theory of Atomic Structure  
(New York, 1960).
- [18] Tanabe, Y., Sugano, S.: J.Phys. Soc. Japan 2, 753,  
766 (1954).
- [19] Kapuy E.: Molekulák elektronszerkezetének kvantumké-  
miai vizsgálata (MKE Bp. 1969).
- [20] Bán M.: Acta Phys et Chem. Szeged 18, 45 (1972),  
18, 185 (1972),  
19, 57 (1973),  
19, 245 (1973).
- [21] Bán, M.I., J.Császár, M.Hegyháti: J. Mol. Structure  
19, 454 (1973).
- [22]. Bán M., Révész M.: Előadás a IX. Komplexkémiai Kol-  
lokviumon Esztergom, 1974.
- [23] Bán, M.I, M.Révész: Acta Phys et Chem. Szeged 20, 383  
20, 393 (1974).
- [24] Cotton, A., M.Goodgame: J. Am Chem. Soc. 82, 1777(1961)
- [25] Weßver, J.A., P.Hambright, E.Kang, A.N.Thope: Inorg.  
Chem. 9, 268 (1970).
- [26] Nakamoto K., P.J.McCarthy: Spectroscopy and structure  
of metal chelate compounds (New York. 1968)
- [27] Bán M.: Doktori értekezés (Szeged, 1975).
- [28] Goodgame, D.M.L., M.Goodgame, F.A.Cotton: Inorg Chem.  
1, 239 (1962).
- [29] Horrocks, W.D., G.R.Van Hecke, D.D.Hall: Inorg. Chem.  
6, 694 (1967).
- [30] Goodgame, M., F.A.Cotton: J. Am. Chem. Soc. 84, 1543  
(1962).

- [31] Herlocker, D.W., R.S.Drago: Inorg. Chem. 7, 1479  
(1968).
- [32] Madan, S.K., D.Mueller: J. Inorg. Nucl. Chem. 28,  
177 (1966).
- [33] Lever, A.B.P., B.S.Ramaswamy, S.H.Simonsen, L.K.  
Thompson: Can. J. Chem. 48, 3076 (1970).
- [34] Mani, F., S.Bertini: Inorg. Chim. Acta 3, 450 (1969).
- [35] Goodgame, M., F.A.Cotton: J. Am. Chem. Soc. 84, 1543  
(1962).
- [36] Ercolani, C., J.V.Quagliano, L.M.Vallarino: Inorg.  
Chim. Acta 3, 421(1969).
- [37] Császár J.: Magyar Kém. Folyóirat 76, 428 (1970).
- [38] Császár J.: Kémiai Közl. 39, 43 (1973).
- [39] Császár J.: Magyar Kém. Folyóirat 78, 60 (1972).
- [40] Lakatos B.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. 15/2, 157  
15/3, 307  
16/1, 53 (1961).

Köszönetet mondok DR. MÁRTA FERENC akadémikusnak, tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy az értekezés elkészítését lehetővé tette.

Köszönetemet fejezem ki DR. BÁN MIKLÓS docensnek, a kémiai tudományok kandidátusának a téma vezetéséért és az értekezés elkészítésénél nyújtott sokirányú értékes segítségéért, tanácsáért.