

## 리간드의 Spin-Orbit Coupling 이 작은 스핀팔면체 Ti(III) V(III), Fe(III) 및 Ni(II) 착물의 Zero-Field Splitting 에 미치는 영향

安商雲 · 李起鶴

전북대학교 문리과대학 화학과

(1979. 2. 13 접수)

## The Effect of the Ligand's Spin-Orbit Coupling on the Zero-Field Splitting in the Low Spin Octahedral Ti(III), V(III), Fe(III) and Ni(II) Complexes

Sangwoon Ahn and Kee Hag Lee

Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju, Korea

(Received Feb. 13, 1979)

요 약. 팔면체  $[Ti(III)A_3B_3]$ ,  $[V(III)A_3B_3]$ ,  $[Fe(III)A_3B_3]$  및  $[Ni(II)A_3B_3]$  형태 착물의 바닥 상태에 대한 리간드 궤도함수의 spin-orbit coupling 의 영향을 고찰하여 보았다.

리간드 궤도함수의 spin-orbit coupling 이 바닥상태의 파동함수에는 영향을 주지 않았으나 에너지 준위의 분열에는 영향을 주었으며, 그 크기는  $Ti(III) > V(III) > Fe(III)$  의 순서로 감소하였다.

**ABSTRACT.** An effect of the spin-orbit coupling interaction of ligand orbitals on the ground state for octahedral  $[Ti(III)A_3B_3]$ ,  $[V(III)A_3B_3]$ ,  $[Fe(III)A_3B_3]$  and  $[Ni(II)A_3B_3]$  type complexes has been investigated in this work, applying the degenerate perturbation theory.

The wave functions are not affected but the energy level splitting for the ground state of these complexes by the spin-orbit coupling interaction of ligand orbitals. The extent of effect on the energy level splitting for the ground state is decreased in order  $Ti(III) > V(III) > Fe(III)$ .

### 1. 서 론

구 대칭장 속에서 움직이는 한개 전자에 대한 spin-orbit coupling Hamilton 연산자는 다음과 같이 된다.

$$\mathcal{H}_{so} = \zeta(r) \hat{l} \cdot \hat{s} \quad (1)$$

여기에서,  $\zeta(r) = \frac{1}{2m^2c^2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \right)$  이고,  $\hat{l}$  및  $\hat{s}$  는 궤도 및 스핀 각운동량 연산자이다.<sup>1,2</sup> 따라서, spin-orbit coupling 행렬요소는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} & \langle \psi(nl m_l m_s) | \xi(r) \hat{l} \cdot \hat{s} | \psi(nl m_l' m_s') \rangle \\ & = \langle \psi(m_l m_s) | \hat{l} \cdot \hat{s} | \psi(m_l' m_s') \rangle \\ & \int_0^\infty R^2(nl) \xi(r) r^2 dr \quad (2) \end{aligned}$$

여기에서  $\int_0^\infty R_n^2 \xi(r) r^2 dr = \zeta_{nl} / \hbar^2$  으로 놓고,  $\zeta_{nl}$  을  $nl$  궤도함수에 대한 spin-orbit coupling 상수 라고 부른다.

다전자 원자에 있어서 각 전자는 중심력장 속에서 움직이기 때문에, 다전자계의 spin-orbit coupling 연산자는 다음과 같이 된다.<sup>4</sup>

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_i \zeta(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i$$

Ballhausen 및 Liehr<sup>5</sup>는 Ni(II) 및 V(III) 착물에 있어서,  $d^n$  전자 ( $n=2\sim 8$ ) 사이의 spin-orbit coupling 상호작용을 리간드의 세제곱 결정장을 포함하는 해밀턴 연산자를 포함시켜서 얻은

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{|r_i|} + \zeta(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \right\} + \sum_{j>i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + V_{CF} \quad (4)$$

원자 해밀턴 연산자에 대한 고유값 방정식(eigenvalue equation)을 풀어서 Ni(II) 및 V(III) 착물에 대한 spin allowed transition과 spin forbidden transition을 설명할 수 있었다.

Griffith<sup>6,7</sup>은 팔면체 착물에 있어서  $t_2^2 e^2$  전자 배치에서 나타나는 한 개의 Term  $2s+1F$  및 한쌍의 Term  $2s+1F'$ 과  $2s+1F''$  사이의 spin-orbit coupling 행렬 요소의 일반식을 유도하고, 센 결정장에서  $d^2$  및  $d^3\sim d^7$ 의 가장 낮은 Term에 대한 spin-orbit coupling 매트릭스를 얻을 수 있었다.

Dunn<sup>8</sup>은 중심장 근사법을 적용하여, 두 전이 원소 계열의  $d^2$ ,  $d^2-1s$  및  $d^2-2s$  전자배치에 대한 한개 전자의 spin-orbit coupling 상수를 계산하였다.

다전자 분자계에 있어서, spin-orbit coupling 연산자를 근사적으로 다음과 같이 기술할 수 있다.<sup>9</sup>

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_K \sum_k \zeta_K(r_i) \cdot \hat{l}_{iK} \cdot \hat{s}_{ik} \quad (5)$$

여기에서  $K$  및  $i$ 는 각각 원자 중심 및 전자를 나타낸다.

McClure<sup>9</sup>는 분자궤도함수를 사용하여 다원자 분자의 spin-orbit coupling 행렬요소를 계산하여 그 결과를 방향축화합물에 있어서 단일상태-삼중상태(singlet-triplet) 전이 확률을 계산하는 데 응용하였다.

Heilman과 Ballhausen<sup>10</sup>은 원기둥 대칭장에서 선형 분자의 spin-orbit coupling 행렬요소를 계산하는 방법을 발전시켰고, 이 방법을 이용하여 NO 분자의  $X^2\Pi$  상태에 대한 spin-orbit 분열을 계산하였다.

다전자 다원자계의 spin-orbit coupling을 계산하기 위하여, 식 (5)의 이 중심항(two center

term)을 매우 적다고 가정하고 spin-orbit coupling 연산자를 한개 전자 한개 중심항의 합으로 나타내는 것이 편리하다.

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_{i=1}^n A_i \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \quad (6)$$

여기에서

$$A_i = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_{K=1}^N \frac{1}{r_{iK}} \cdot \frac{\partial V(r_{iK})}{\partial r_{iK}}$$

식 (6)으로 나타낸 근사연산자를 사용하여 McGlynn 등은 포름알데히드 분자의 spin-orbit coupling 행렬요소를 계산하였다.

다원자 분자에 대한 spin-orbit coupling의 근사 연산자는  $D_{ik}$  대칭을 갖는 착물에서의  $e_i^2$  전자배치에 대하여 바닥상태( $^3A_{2g}$ )와 들뜬상태( $^3E_g$ ) 사이의 spin-orbit coupling 매트릭스를 계산하는데 사용되었다.

본 연구는 식 (6)으로 나타낸 다원자 분자의 근사 spin-orbit coupling 연산자를 사용하여 센 팔면체 리간드장에서 전자의 spin-orbit coupling을 리간드장을 포함하는 중심이온의 해밀턴 연산자에 대한 섭동으로 생각하고, 0대칭을 갖는 Ti(III), V(III), Fe(III) 및 Ni(II) 착물의 바닥상태의 zero-field 분열에 리간드의 spin-orbit coupling 이미 치는 영향을 고찰하여 보았다.

Ti(III), V(III), Fe(III) 및 Ni(II) 착물의 바닥상태에 대한 zero-field 분열의 spin-orbit coupling interaction의 영향을 고찰함에 있어서,

(1) 금속이온과 직접 결합에 참여하는 리간드의 원자의 single basis set 궤도함수만이  $\pi$  결합 분자궤도함수 형성에 크게 참여하며

(2)  $x$ ,  $y$  및  $z$  축상의 리간드 전하의 합을 각각  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  및  $\mu_3$ 로 나타낼 경우에  $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$ 면 이 착물은 세제곱 결정장(cubic crystalline field)을 가졌다고 Ballhausen은 진술하였으므로<sup>3a</sup> 본 연구에서 다른  $[M(III)A_3A_3]$ 형태 착물은  $O_h$  점군에 속하고, facial 구조를 가진  $[M(III)A_3B_3]$ 형태 착물도 점군  $O_h$ 분족인  $O$ 점군에 속한다고 가정하였다.

본 연구에서 팔면체 자리에 위치한 리간드와 금속이온의 결합길이는 공유결합 반지름의 합

으로 취하고, facial [M(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] 형태 착물에 있어서 중심 이온과 리간드 사이의 결합길이의 차가 바닥상태에 미치는 영향은 고려하지 않았다.

2. Spin-Orbit Coupling 매트릭스의 계산

(1) Ti(III) 착물. 외부에서 자장을 걸어주지 않았을 때 팔면체 착물에 대한 해밀턴 연산자는 다음이 된다.

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{|r_i|} \right\} + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_{ij}|} + V_{cub} + \sum_i \sum_k K_{ik}^{\zeta}(r_i) \hat{l}_{ik} \cdot \hat{s}_{ik} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{so} \quad (7)$$

spin-orbit coupling 연산자에 대하여 한개 전자 한개 중심근사법을 적용하면

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_i A_i \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \quad (8)$$

따라서, 이 근사연산자에 대한 팔면체 착물에 있어서 바닥상태의 분자궤도함수에 대한 spin-orbit coupling 행렬요소는 다음과 같이 된다.

$$\langle \phi_i | \mathcal{H}_{so} | \phi_j \rangle \quad (9)$$

여기에서,  $\phi_i$  및  $\phi_j$ 는 팔면체 리간드장에서 축퇴된 바닥상태의 한개 전자의 분자궤도함수를 나타낸다.

Ti(III) 착물은 d<sup>1</sup> 전자배치를 하고 있으므로 바닥상태의 irreducible representation <sup>2</sup>T<sub>2</sub>는 팔면체 절준의 대칭연산에 대하여 같은 변환 성질을 갖는 Ti(III) 이온의 t<sub>2</sub> valence basis sets와 리간드의 irreducible representation을 일차 결합하여 얻었다.

$$\begin{aligned} \phi_1(^2T_2) &= N \{ (1 - C_M^2)^{1/2} (3d_{xy}) \\ &\quad - \frac{C_M}{2} [2p_x^2 + 2p_z^2 - Cnp_x^2 - Cnp_z^2] \} \\ \phi_2(^2T_2) &= N \{ (1 - C_M^2)^{1/2} (3d_{xz}) \\ &\quad - \frac{C_M}{2} [2p_x^2 + 2p_z^2 - Cnp_x^2 - Cnp_z^2] \} \\ \phi_3(^2T_2) &= N \{ (1 - C_M^2)^{1/2} (3d_{yz}) \\ &\quad - \frac{C_M}{2} [2p_x^2 + 2p_z^2 - Cnp_x^2 - Cnp_z^2] \} \quad (10)^* \end{aligned}$$

여기에서 n=2 또는 3이다.

spin-orbit coupling을 센 리간드장에 작용하는 일차 섭동으로 생각하면, 중첩섭동론(degenerate perturbation)을 적용하여 Ti(III) 착물의 바닥상태의 spin-orbit coupling에 대한 영년방정식을 얻을 수 있다.

$$\sum_j C_j H_{ij} - \epsilon' C_j = 0 \quad j=1, 2, \dots, 6 \quad (11)$$

여기에서 H<sub>ij</sub>는 spin-orbit coupling 행렬 요소이다.

$$H_{ij} = \langle \phi_i(T_2) | \mathcal{H}_{so} | \phi_j(T_2) \rangle \quad (12)$$

여기에서  $\phi_i(T_2)$  및  $\phi_j(T_2)$ 는 식 (10)의 <sup>2</sup>T<sub>2</sub> 분자궤도함수를 일차 결합하여 얻은 실존궤도함수이다.

$$\begin{aligned} \phi_1^{\pm} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 + i\phi_3)^{\pm} \\ \phi_2^{\pm} &= i\phi_1^{\pm} \\ \phi_3^{\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - i\phi_3)^{\pm} \end{aligned} \quad (13)$$

이상의 실존 분자궤도함수에 대한 spin-orbit coupling 매트릭스는 Table 1에 나타내었다.

식 (11)로 나타낸 spin-orbit coupling의 영년 방정식을 풀어서 팔면체 [Ti(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] 형태 착물의 <sup>2</sup>T<sub>2</sub> 분자궤도함수의 spin-orbit coupling에 대한 고유값 및 고유함수를 얻었다.

$$\begin{aligned} \epsilon'_i &= -\frac{N^2}{2} [(1 - C_M^2) \zeta_d + C_M^2/4(\zeta_p + C^2 \zeta_p)] \\ \phi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \phi_1^+ + \sqrt{\frac{1}{3}} \phi_2^- \\ \phi_2 &= -\sqrt{\frac{1}{3}} \phi_3^+ + \sqrt{\frac{2}{3}} \phi_2^+ \\ \phi_3 &= \phi_3^+ \\ \phi_4 &= \phi_1^- \\ \epsilon'_j &= N^2 [(1 - C_M^2) \zeta_d + C_M^2/4(\zeta_p + C^2 \zeta_p)] \\ \phi_5 &= \sqrt{\frac{2}{3}} \phi_1^- - \sqrt{\frac{1}{3}} \phi_2^- \\ \phi &= \sqrt{\frac{2}{3}} \phi_3^- + \sqrt{\frac{1}{3}} \phi_2^+ \end{aligned} \quad (14)$$

그리고, spin-orbit coupling에 의한 축퇴된 <sup>2</sup>T<sub>2</sub> 상태의 분열을 Fig. 1에 나타내었다.

\*식 (10)에서 리간드 궤도함수의 어깨 숫자는 공간배치상의 위치를 나타낸다.

Table 1. The spin-orbit coupling matrix for octahedral (Ti(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>) type complexes.

	$ \phi_1^+\rangle$	$ \phi_2^+\rangle$	$ \phi_3^+\rangle$	$ \phi_4^+\rangle$	$ \phi_5^+\rangle$	$ \phi_6^+\rangle$
$\langle\phi_1^+ $	$\frac{N^2(1-C_d^2)\zeta_d}{2} + \frac{N^2C_d^2(\zeta_p+C^2\zeta_{pp})}{8}$	$\frac{N^2(1-C_d^2)\zeta_d}{\sqrt{2}} + \frac{N^2C_d^2(\zeta_p+C^2\zeta_{pp})}{4\sqrt{2}}$				
$\langle\phi_2^+ $	$\frac{N^2(1-C_d^2)\zeta_d}{\sqrt{2}} + \frac{N^2C_d^2(\zeta_p+C^2\zeta_{pp})}{4\sqrt{2}}$					
$\langle\phi_3^+ $			$\frac{-N^2(1-C_d^2)\zeta_d}{2} + \frac{N^2C_d^2(\zeta_p+C^2\zeta_{pp})}{8}$			
$\langle\phi_4^+ $				$\frac{N^2(1-C_d^2)\zeta_d}{2} + \frac{N^2C_d^2(\zeta_p+C^2\zeta_{pp})}{8}$	$\frac{-N^2(1-C_d^2)\zeta_d}{\sqrt{2}} - \frac{N^2C_d^2(\zeta_p+C^2\zeta_{pp})}{4\sqrt{2}}$	
$\langle\phi_5^+ $				$\frac{-N^2(1-C_d^2)\zeta_d}{\sqrt{2}} - \frac{N^2C_d^2(\zeta_p+C^2\zeta_{pp})}{4\sqrt{2}}$		
$\langle\phi_6^+ $						$\frac{-N^2(1-C_d^2)\zeta_d}{2} - \frac{N^2C_d^2(\zeta_p+C^2\zeta_{pp})}{8}$

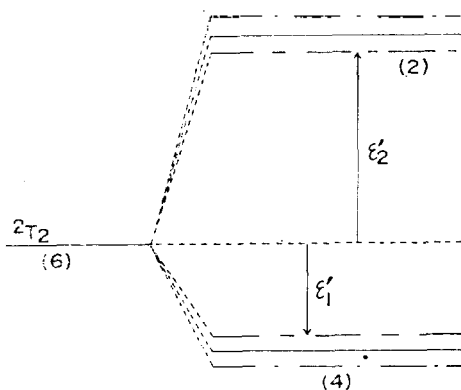


Fig. 1. Splitting of the energy levels of the ground state of the octahedral [Ti(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] type complexes. The numbers in bracket indicate the degeneracy of the energy level concerned.

— : When the spin-orbit coupling of ligands is included, - w - : when the spin-orbit coupling of ligands is neglected, - - - : free ion.

[Ti(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] 형태 착물의 반결합  $^2T_2$  분자궤

도함수에 있어서 리간드 single basis set orbital 에 대한 spin-orbit coupling 상수( $\zeta_p$ )를 다음의 근사식으로부터 계산하고,

$$\zeta_{pd} = \frac{e^2\hbar^2}{2m^2c^2a_0^3} \cdot \frac{Z^4}{n^3 \cdot l(l + \frac{1}{2})(l+1)} \quad (16)^{11}$$

Ti(III) 이온의  $\zeta_{3d}$ 는 Dunn<sup>8</sup>의 값을 택하였을 때, 유리이온, 리간드 spin-orbit coupling 을 무시했을 때 및 리간드 spin-orbit coupling 을 고려하여 주었을 때 팔면체 [Ti(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] 형태 착물의 spin-orbit coupling 에 의한 바닥상태 및 들뜬상태의 고유값을 Table 2 에 나타내었다.

(2) V(III)의 착물. 센 팔면체 리간드장에서, V(III) 이온의 d<sup>2</sup> 전자는  $t_2$  분자 궤도함수에 들어가므로 바닥상태는  $(t_2)^2$  전자배치를 갖는다.  $(t_2)^2$  전자배치에 있어서 product representation 은 다음의 irreducible representation 으로 나누어진다.<sup>13</sup>

Table 2. The eigenvalues of the spin-orbit coupling matrix for the ground state of octahedral [Ti(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] type complexes (unit=cm<sup>-1</sup>).

Complex	C	When the spin-orbit coupling of ligands is neglected		When the spin-orbit coupling of ligands is included	
		$\epsilon'_1$	$\epsilon'_2$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
Free Ti(III)ion		-77.00	154.00		
[Ti(III)O <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ] <sup>17</sup>	0.8086	-65.58	131.16	-70.77	141.55
[Ti(III)O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>17</sup>	1	-67.21	134.42	-73.99	147.98
[Ti(III)F <sub>3</sub> F <sub>3</sub> ] <sup>18</sup>	1	-69.35	138.69	-78.36	156.73

where  $C = \frac{\text{Electronegativity of Cl atom}}{\text{Electronegativity of O atom}}$ . The spin-orbit coupling constants for Ti(III) ion and ligand atoms are  $\zeta_{3d} = 154 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta_{2p}(\text{O}) = 93.2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\zeta_{3p}(\text{Cl}) = 81.28 \text{ cm}^{-1}$  and  $\zeta_{2p}(\text{F}^-) = 104.32 \text{ cm}^{-1}$ .

$$(t_2)^2 = T_2 \times T_2 = {}^1A_1 + {}^1E + {}^3T_1 + {}^1T_2 \quad (17)$$

바닥상태는  ${}^3T_1$  term 이며<sup>14</sup>, 다음의 antisymmetrized product 로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \theta_1 &= \sqrt{\frac{1}{2}} |\phi_1^+ \phi_2^+| \\ \theta_2 &= \frac{1}{2} [|\phi_1^- \phi_2^+| + |\phi_1^+ \phi_2^-|] \\ \theta_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_1^- \phi_3^+| \\ \theta_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_1^+ \phi_3^-| \\ \theta_5 &= \frac{1}{2} [|\phi_1^- \phi_3^+| + |\phi_1^+ \phi_3^-|] \\ \theta_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_1^- \phi_3^-| \\ \theta_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_2^+ \phi_3^+| \\ \theta_8 &= \frac{1}{2} [|\phi_2^- \phi_3^+| + |\phi_2^+ \phi_3^-|] \\ \theta_9 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_2^- \phi_3^-| \end{aligned} \quad (18)$$

이들 basis functions 에 대한 spin-orbit coupling 을 계산하기 위하여, 이상의 9점 축퇴된 V(III) 착물의 바닥상태의 파동함수를 Ti(III) 착물의  ${}^2T_2$  파동함수에서처럼 일차 결합하여 다음의 실존파동함수로 바꾸었다.

$$\begin{aligned} \chi_1 &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\theta_4 - i\theta_1) \\ \chi_2 &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\theta_5 - i\theta_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \chi_3 &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\theta_6 - i\theta_3) \\ \chi_4 &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\theta_4 + i\theta_1) \\ \chi_5 &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\theta_5 + i\theta_2) \\ \chi_6 &= \sqrt{\frac{1}{2}} (\theta_6 + i\theta_3) \\ \chi_7 &= i\theta_7 \\ \chi_8 &= i\theta_8 \\ \chi_9 &= i\theta_9 \end{aligned} \quad (19)$$

Spin-orbit coupling 을 전자 반발항 (electron repulsion) 에 대한 섭동으로 생각하면, 식 (19) 로 나타낸 basis function 으로부터 spin-orbit coupling 에 대한 일차섭동영년방정식을 얻을 수 있다.

$$\sum_{\alpha=1}^9 C_{\alpha} H_{\alpha\beta} - \epsilon' C_{\beta} = 0, \quad \beta=1, 2, \dots, 9 \quad (20)$$

여기에서,  $H_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \mathcal{H}_{so} | \chi_{\beta} \rangle$  이다.

[V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] 형태 착물에 대한 spin-orbit coupling 매트릭스는 Table 3 에 나타내었다.

이상의 spin-orbit coupling 에 대한 영년방정식을 풀어서 팔면체 [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] 형태 착물의 고유값 및 이에 대응하는 고유함수를 얻었다.

$$\epsilon'_1 = N^2/2 \{ (1 - C^2) \zeta_d + C^2/4 (\zeta_p + C^2 \zeta_p) \}$$

$$\Omega_1 = \sqrt{\frac{2}{3}} \chi_8 + \sqrt{\frac{1}{3}} \chi_6$$

Table 3. The spin-orbit coupling matrix for octahedral  $[V(III)A_3B_3]$  Type complex.

	$ x_1\rangle$	$ x_2\rangle$	$ x_6\rangle$	$ x_7\rangle$	$ x_5\rangle$	$ x_3\rangle$	$ x_4\rangle$	$ x_2\rangle$	$ x_9\rangle$
$\langle x_1 $	$\frac{N^2(1-C_d^2)}{2}$ $\zeta_{3d} + \frac{N^2C_d^2}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2\zeta_p)$	$\frac{N^2(1-C_d^2)}{2}$ $\zeta_{3d} + \frac{N^2C_d^2}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2\zeta_p)$							
$\langle x_6 $			$\frac{N^2(1-C_d^2)}{2}$ $\zeta_{3d} + \frac{N^2C_d^2}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2\zeta_p)$						
$\langle x_6 $		$\frac{N^2(1-C_d^2)}{2}$ $\zeta_{3d} + \frac{N^2C_d^2}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2\zeta_p)$	$\frac{N^2(1-C_d^2)}{2}$ $\zeta_{3d} + \frac{N^2C_d^2}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2\zeta_p)$						
$\langle x_7 $				$\frac{N^2(1-C_d^2)}{2}$ $\zeta_{3d} + \frac{N^2C_d^2}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2\zeta_p)$					
$\langle x_5 $				$\frac{N^2(1-C_d^2)}{2}$ $\zeta_{3d} + \frac{N^2C_d^2}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2\zeta_p)$					
$\langle x_3 $						$-\frac{N^2(1-C_d^2)}{2}$ $\zeta_{3d} - \frac{N^2C_d^2}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2\zeta_p)$			
$\langle x_4 $						$-\frac{N^2(1-C_d^2)}{2}$ $\zeta_{3d} - \frac{N^2C_d^2}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2\zeta_p)$			
$\langle x_2 $								$\frac{N^2(1-C_d^2)}{2}$ $\zeta_{3d} + \frac{N^2C_d^2}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2\zeta_p)$	
$\langle x_9 $								$\frac{N^2(1-C_d^2)}{2}$ $\zeta_{3d} + \frac{N^2C_d^2}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2\zeta_p)$	

$$\Omega_2 = \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_7 + \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_5$$

$$\Omega_3 = \chi_3$$

$$\Omega_4 = \chi_4$$

$$\Omega_5 = \sqrt{\frac{1}{2}}(\chi_2 - \chi_9)$$

(21)

$$\epsilon'_2 = \frac{N^2}{2} \left\{ (1-C_d^2)\zeta_d + \frac{C_d^2}{4} (\zeta_p + C^2\zeta_p) \right\}$$

$$\Omega_6 = \sqrt{\frac{1}{2}}\chi_1 - \sqrt{\frac{1}{6}}\chi_8 + \sqrt{\frac{1}{3}}\chi_6$$

$$\Omega_7 = \sqrt{\frac{1}{2}}[\chi_7 - \chi_5]$$

$$\Omega_8 = \sqrt{\frac{1}{2}}[\chi_2 - \chi_9]$$

(22)

Table 4. The eigenvalues of the spin-orbit coupling matrix for the ground state of octahedral  $[V(III)A_3B_3]$  type complexes (unit= $cm^{-1}$ ).

Complex	C	When the spin-orbit coupling of ligands is neglected			When the spin-orbit coupling of ligands is included		
		$\epsilon'_1$	$\epsilon'_2$	$\epsilon'_3$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_3$
$[V(III)O_3S_3]^{19}$	0.7647	-89.79	89.79	179.57	-94.35	94.35	188.70
$[V(III)O_3N_3]^{10}$	0.7985	-89.17	89.17	178.34	-93.42	93.42	186.84
$[V(III)(N_3)_3]^{20}$	1	-86.30	86.30	172.60	-89.51	89.51	179.02
$[V(III)O_3O_3]^{21}$	1	-84.66	84.66	169.32	-90.72	90.72	181.45
$[V(III)S_3S_3]^{22}$	1	-86.43	86.43	172.86	-90.89	90.89	181.79
Free V(III)ion		-108.50	108.50	217.00			

where  $C = \frac{\text{Electronegativity of S (or N)}}{\text{Electronegativity of O}}$ . The spin-orbit coupling constants for V(III) ion and ligand atoms are  $\zeta_{3d}=217$ ,  $\zeta_{2p}(O)=93.2$ ,  $\zeta_{2p}(S)=67.19$  and  $\zeta_{2p}(N)=48.45 \text{ cm}^{-1}$

Table 5. The spin-orbit coupling matrix for the ground state of octahedral  $[Fe(III)A_3B_3]$  type complexes.

	$ \phi_1\rangle$	$ \phi_2\rangle$	$ \phi_3\rangle$	$ \phi_4\rangle$	$ \phi_5\rangle$	$ \phi_6\rangle$
$\langle\phi_1 $	$\frac{N^2(1-C_h)}{2} \zeta_d$ $\frac{N^2 C_h (\zeta_p + C^2 \zeta_{p'})}{8}$	$\frac{N^2(1-C_h) \zeta_d}{\sqrt{2}}$ $\frac{N^2 C_h (\zeta_p + C^2 \zeta_{p'})}{4\sqrt{2}}$				
$\langle\phi_2 $	$\frac{N^2(1-C_h) \zeta_d}{\sqrt{2}}$ $\frac{N^2 C_h (\zeta_p + C^2 \zeta_{p'})}{8}$					
$\langle\phi_3 $			$\frac{N^2(1-C_h)}{2}$ $\cdot \zeta_d + \frac{N^2 C_h}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2 \zeta_{p'})$			
$\langle\phi_4 $				$\frac{N^2(1-C_h)}{2}$ $\cdot \zeta_d - \frac{N^2 C_h}{8}$ $\cdot (\zeta_p + \zeta_{p'})$	$\frac{N^2(1-C_h)}{\sqrt{2}}$ $\cdot \zeta_d + \frac{N^2 C_h}{4\sqrt{2}}$ $\cdot (\zeta_p + C^2 \zeta_{p'})$	
$\langle\phi_5 $				$\frac{N^2(1-C_h)}{\sqrt{2}}$ $\cdot \zeta_d + \frac{N^2 C_h}{4\sqrt{3}}$ $\cdot (\zeta_p + C^2 \zeta_{p'})$		
$\langle\phi_6 $						$\frac{N^2(1-C_h)}{2}$ $\cdot \zeta_d + \frac{N^2 C_h}{8}$ $\cdot (\zeta_p + C^2 \zeta_{p'})$

$$\begin{aligned} \epsilon_3 &= N^2 \left\{ (1 - C\delta) \zeta_d + \frac{C\delta^2}{4} (\zeta_p + C_2 \zeta_p) \right\} \\ \Omega_0 &= -\sqrt{\frac{1}{2}} \chi_1 - \sqrt{\frac{1}{6}} \chi_3 + \sqrt{\frac{1}{3}} \chi_5 \end{aligned} \quad (23)$$

V(III) 이온의 3d 궤도함수에 대한  $\zeta_d$  값<sup>3</sup>과 식 (16)으로부터 계산한  $\zeta_p$  값을 고유값의 일반식에 넣어 주어 유리 이온, 리간드의 spin-orbit coupling 을 고려했을 때 및 무시했을 때 바닥상태 및 들뜬상태의 고유값을 Table 4에 나타내었다.

### (3) 작은 스핀을 갖는 팔면체 Fe(III) 착물.

작은 스핀을 갖는 팔면체 Fe(III) 착물은 반결합  $t_2$  궤도함수에 5개의 전자를 가지고 있으므로 반결합  $t_2$  궤도함수에 하나의 hole 을 가진 것처럼 생각할 수 있으며 spin-orbit coupling 상수의 부호만이 바뀌게 된다. 작은 스핀을 갖는 [Fe(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] 형태 착물의 spin-orbit coupling 매트릭스는 Table 5에 나타내었다. 이미 Ti(III) 착물에서 설명한 spin-orbit coupling 을 리간드장에 대한 섭동으로 생각하고 중첩섭동론(degenerate perturbation)을 적용하여 spin-orbit coupling 매트릭스를 풀었으며 고유값 및 이에 대응하는 고유함수는 d<sup>1</sup> 전자배치와 같았다.

유리 Fe(III) 이온, 리간드의 spin-orbit coupling 을 무시했을 때 및 그렇지 않았을 때 에너지 준위의 분열을 Fig. 3에 나타내었다.

바닥상태의 팔면체 [Fe(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물의 파동함수는 팔면체 Ti(III) 착물과 같은 형태를 가지며, 유리 Fe(III) 이온, 리간드 spin-orbit

coupling 을 무시했을 때 및 고려했을 때 바닥상태 팔면체 [Fe(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물의 고유값을 Table 6에 나타내었다.

(4) 팔면체 Ni(II) 착물. Ni(II)<sup>1</sup> 착물은 d<sup>8</sup> 전자 배치를 하고 있으므로 바닥상태는 (e)<sup>2</sup>이며,

$$\begin{aligned} (e)^2 &= E \times E \\ &= {}^1A_1 + {}^3A_2 + {}^1E \end{aligned} \quad (24)$$

<sup>3</sup>A<sub>2</sub>가 바닥상태임을 알 수 있다.<sup>2</sup> 이 바닥상태에 속하는 antisymmetrized products 는 다음이 된다.

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_4^+ \phi_5^-| \\ \xi_2 &= \frac{1}{2} [|\phi_4^+ \phi_5^+| + |\phi_4^- \phi_5^-|] \\ \xi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} |\phi_4^- \phi_5^+| \end{aligned} \quad (25)$$

여기에서,

$$\begin{aligned} \phi_4 &= N^* \{ (1 - C\delta)^{1/2} 3d_{z^2} \\ &- \frac{C_M}{\sqrt{12}} [23p_x^2 + 22p_y^2 - 2p_z^2 - 2p_x^2 - C3p_x^2 - C3p_y^2] \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \phi_5 &= N^* \{ (1 - C\delta)^{1/2} 3d_{x^2-y^2} \\ &- \frac{C_M}{2} [2p_x^2 + 2p_y^2 + C3p_x^2 + C3p_y^2] \} \end{aligned}$$

그런데,  $\langle \xi_i | \zeta(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i | \xi_j \rangle$ 은  $A_2 \times T_1 \times A_2 = T_1$ 과 같이 변환하므로 바닥상태의 spin-orbit coupl-

Table 6. The eigenvalues of the spin-orbit coupling matrix for the ground state of octahedral [Fe(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] type complexes.

Complex	C	When the spin-orbit coupling of ligands is neglected		When the spin-orbit coupling of ligands is included	
		$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon'_1$	$\epsilon'_2$
Free Fe(III) ion		-460.00	230.00		
[Fe(III)O <sub>3</sub> S <sub>3</sub> ] <sup>23</sup>	0.6971	-388.15	194.08	-397.00	198.50
[Fe(III)O <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] <sup>24</sup>	1	-351.86	175.00	-363.75	181.87

where  $C = \frac{\text{Electronegativity of S atom}}{\text{Electronegativity of O atom}}$ . The spin-orbit coupling constants for Fe(III) ion and ligand atoms are  $\zeta_{3d} = 460$ ,  $\zeta_{2p}(\text{O}) = 932$  and  $\zeta_{3p}(\text{S}) = 67.19 \text{ cm}^{-1}$



ing 매트릭 요소는 영이 된다. 따라서 팔면체 Ni(II) 착물의 경우 spin-orbit coupling에 의한 first order multiplet splitting은 일어나지 않음을 알 수 있다.

### 3. 결과 및 고찰

금속이온의 원자궤도함수와 리간드 궤도함수

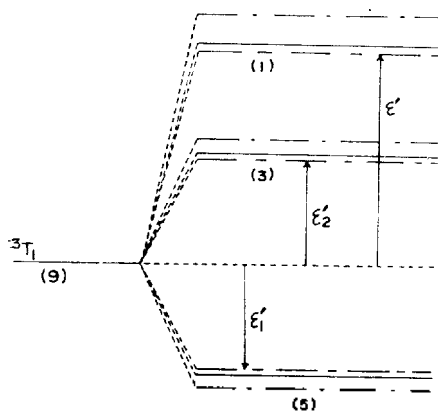


Fig. 2. Splitting of the energy levels of the ground state of the octahedral  $[V(III)A_3B_3]$  type complexes. The numbers in bracket indicate the degeneracy of the energy level concerned.

—: When the spin-orbit coupling of ligands is included, - - -: When the spin-orbit coupling of ligands is neglected, ···: free ion.

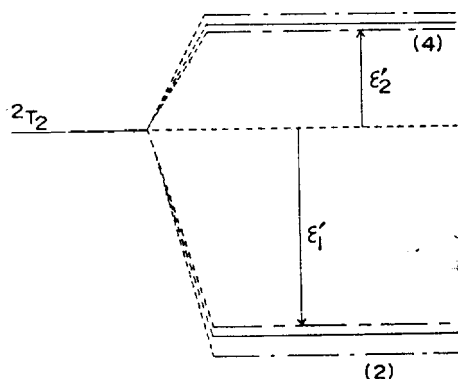


Fig. 3. Splitting of the energy levels of the ground state of the octahedral  $[Fe(III)A_3B_3]$  type complexes. The numbers in bracket indicate the degeneracy of the energy level concerned.

—: When the spin-orbit coupling of ligands is included, - - -: when the spin-orbit coupling of ligands is neglected, ···: free ion.

의 혼성(mixing) 및 리간드의 spin-orbit coupling의 spin-orbit coupling의 고유함수에는 아무런 영향을 주지 못하지만 고유값에는 영향을 주었다.

각 착물에서  $C_M=0.5$ 를 택하였을 때, 팔면체  $[Ti(III)A_3B_3]$  형태 착물의 spin-orbit coupling에 의한  ${}^2T_2$  에너지 준위의 분열은 유리 이온이 가장 크며 리간드 spin-orbit coupling을 고려했을 때의  ${}^2T_2$  에너지준위의 분열이 리간드 spin-orbit coupling을 고려하지 않았을 때 보다 컸으며, 그 크기는 Table 2에 나타난 것처럼  $\zeta_p$ 에 달렸음을 알 수 있다.

팔면체  $[V(III)A_3B_3]$  형태 착물에서도, Fig. 2 및 Table 4에 나타난 것처럼 이와 같은 경향이 나타나 spin-orbit coupling에 의한 유리이온  ${}^3T_1$  에너지 준위의 분열이 가장 컸으며 리간드의 spin-orbit coupling을 고려하지 않았을 때  ${}^3T_1$  에너지준위의 분열이 리간드의 spin-orbit coupling을 고려하였을 때의 분열보다 약간 작았다.

Fig. 3 및 Table 5에 나타난 것처럼 선 리간드장에서 팔면체  $[Fe(III)A_3B_3]$  형태 착물에서도 팔면체  $[Ti(III)A_3B_3]$  및  $[V(III)A_3B_3]$  형태 착물에서와 같은 경향이 나타났다.

그러나 리간드의 spin-orbit coupling이 팔면체 착물의 바닥상태의 에너지준위에 미치는 영향은  $Ti(III) > V(III) > Fe(III)$  순서로 감소하였다.

따라서,  $d^1$  및  $d^3$  그리고  $d^5$  전자배치에 대한 zero-field splitting을 고찰함에 있어서 리간드의 spin-orbit coupling을 고려해 줄 필요가 있음을 알았다.

### REFERENCES

1. R. M. Golding, "Applied Wave Mechanics", P. 51, Van Nostrand, London, 1969.
2. H. L. Schlafer and Glieman, "Basic Principles of Ligand Field Theory", P. 430, Wiley Interscience, 1969.
3. S. P. McGlynn, L. G. Vanquicbenborene, M. Kinoshita and D. G. Carroll, "Introduction to Applied Quantum Chemistry", P. 340, Holt,

- Rinehart and Winston, New York, 1972.
3. C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", P. 107, McGraw-Hill, N. Y., 1962.
  4. Michael Tinkham, "Group Theory and Quantum Mechanics", P. 182, McGraw-Hill, N. Y., 1964.
  5. A. D. Liehr and C. J. Ballhausen, *Ann. Phys.*, **2**, 134 (1959).
  6. J. S. Griffith, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1109 (1958).
  7. J. S. Griffith, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 193 (1960).
  8. J. M. Dunn, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1441 (1961).
  9. D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **20**, 682 (1952).
  10. J. Heilmann and C. J. Ballhausen, *Theoret. Chim. Act. (Berl)*, **3**, 159 (1965).
  11. D. G. Carrol, L. G. Vanquickenborne and S. P. McGlynn, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2777 (1966).
  12. W. R. Hindmarsh, "Physical Chemistry", P. 275, Vol. III, Academic, London, 1970.
  13. C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", P. 96, McGraw-Hill, N. Y., 1962.
  14. R. M. Golding, "Applied Wave Mechanics", P. 254, Van Nostrand, 1969.
  15. Reference 2, P. 385.
  16. T. M. Dunn, D. S. McClure and R. G. Pearson, "Crystal Field Theory", P. 67, Harper and Row, N. Y., 1965.
  17. R. S. H. Clark, J. Lewis, D. J. Machin and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 379 (1963).
  18. H. D. Bedon, S. M. Horner and S. Y. Tyree, *Inorg. Chem.*, **3**, 647 (1964).
  19. R. H. Holm, D. H. Gerlach, J. C. Gordon II, M. G. McNamee, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 4184 (1968).
  20. F. Rohrscheid, R. E. Ernst and R. H. Rolm, *Inorg. Chem.*, **6**, 1607 (1967).
  21. B. N. Figgis, J. Lewis and F. Mabbs, *J. Chem. Soc.*, 2480 (1960).
  22. F. Albert Cotton, "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 10, P. 163, Interscience Publishers, N. Y., 1968.
  23. W. Filipczuk, W. Hayes and D. V. Radford, *J. Chem. Soc.*, 1410 (1974).
  24. D. R. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 3097 (1965).
  25. A. T. Casey, "Theory and Applications of Molecular Paramagnetism" John Wiley and Sons, N. Y., P. 40, 1976.