

전이원소착물의 자기모멘트의 계산 (제 1 보).  
일그러진 팔면체  $[\text{Ti(III)}\text{A}_3\text{B}_3]$  형태 착물의 자기모멘트  
[A 및 B=Cl, O, N, Br]

安商雲 · 朴義緒 · 朴炳彬\*

전북대학교 문리과대학 화학과

\*원광대학교 문리과대학 화학과

(1979. 8. 11 접수)

Calculation of the Magnetic Moments for Transition Metal  
Complexes (I). The Magnetic Moments for Distorted Octahedral  
 $[\text{Ti(III)}\text{A}_3\text{B}_3]$  Type Complexes [A and B=Cl, O, N, Br]

Sangwoon Ahn, Eu Suh Park and Byung Bin Park\*

Department of Chemistry, Jeonbuk National University, Jeonju 520, Korea

\*Department of Chemistry, Won-Kwang University, Iri 510, Korea

(Received Aug. 11, 1979)

**요 약** 축방향대칭을 갖는 팔면체  $[\text{Ti(III)}\text{A}_3\text{B}_3]$  형태 착물의 자기모멘트를 계산하는 식을 유도하여 distortion parameter( $\delta$ ), 스핀-궤도 상호작용상수( $\zeta$ ) 및 orbital reduction factor의 실험치를 사용하여 이들 착물의 자기모멘트를 계산하였다.

축방향으로 일그러진 팔면체  $[\text{Ti(III)}\text{A}_3\text{B}_3]$  형태 착물의 계산한 자기모멘트가 실험치와 비교적 잘 일치하였다.

팔면체로부터 축방향 일그러짐이 커짐에 따라 그리고 orbital reduction factor가 감소함에 따라 계산한 자기모멘트의 값이 크게 감소하였다.

축방향대칭 보다 낮은 리간드장으로 일그러진 팔면체 착물의 자기모멘트를 계산하는 방법을 발전시켰으며 계산한 자기모멘트를 기초로 하여 일그러진 팔면체  $[\text{Ti(III)}\text{A}_3\text{B}_3]$  형태 착물의 구조를 논의하였다.

**ABSTRACT.** A formula for calculation of the magnetic moments for octahedral  $[\text{Ti(III)}\text{A}_3\text{B}_3]$  type complexes with axial symmetry has been developed and the magnetic moments for these complexes are calculated, using the experimental values of the distortion parameters( $\delta$ ), spin-orbit coupling constants and orbital reduction factors. The calculated magnetic moments for axially distorted octahedral  $[\text{Ti(III)}\text{A}_3\text{B}_3]$  type complexes are in reasonable agreement with the experimental values. It is found that the calculated magnetic moments decrease as the extent of axial distortion increases and the orbital reduction factor decreases.

A calculation method of the magnetic moments for octahedral  $[\text{Ti(III)}\text{A}_3\text{B}_3]$  type complexes which are in a ligand field of lower than axial symmetry has also been developed and the structure of distorted octahedral  $[\text{Ti(III)}\text{A}_3\text{B}_3]$  type complexes are discussed on the basis of the of the calculated magnetic moments.

## 1. 서 론

전이원소착물에 있어서 바닥상태의 전자구조를 알기 위하여 여러 형태 착물의 자기모멘트가 측정되었다. 대부분의 경우 전이원소착물의 자기모멘트가 스핀만의 값 (spin only value)과 일치하지 않았으며 이것은 전자의 각운동량에 케도함수의 기여분이 결정장의 섭동효과에 의하여 소광되었기 때문이라고 설명하였다. 그런데 자기모멘트의 실험치가 스핀만의 값보다 크거나 작으며, 자기모멘트가 유리이온의 자기모멘트로부터 벗어나는 크기를 사용하여 전이원소착물의 입체적인 구조가 고찰되었다.<sup>2</sup> 전이원소착물의 자기모멘트를 계산하는 이론적인 방법이 Van Vleck<sup>3</sup> 및 Kotani<sup>4</sup>에 의하여 발전되었으며 팔면체 결정장에서  $d^1$  전자배치를 갖는 전이원소착물의 자기화율 및 자기모멘트를 계산하는 식이 유도되었다.<sup>1</sup>

$$\chi = \frac{\beta^2 N}{3kT} \left[ \frac{3x(1+2K)^2 - 8(2+K)^2 + \{30x(1-K)^2 + 8(2+K)^2\} \exp(3x/2)}{9x \{1 + 2\exp(3x/2)\}} \right] \quad (2)$$

여기에서  $x = \zeta/kT$ 이고  $K$ 는 orbital reduction factor이며  $0.5 \leq K \leq 1$ 의 값을 가진다.

본 연구는 팔면체-리간드장이 tetragonal 및 trigonal distortional 되었을 때 orbital reduction factor로 고려해준 팔면체  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물의 자기모멘트를 계산하는 식과 tetragonal 및 trigonal symmetry보다 더 낮은 리간드장으로 일그러졌을 때 자기모멘트를 계산하는 방법을 발전시키는데 목적이 있다. 따라서 축방향대칭 리간드장을 가진  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물에 대한 orbital reduction이 일어났을 때의 자기모멘트를 계산하는 식을 유도하고 이 식을 이용하여 trigonal 및 tetragonal이 일어났을 때 distortion 및 orbital reduction이 자기모멘트에 미치는 영향을 고찰하였다. 팔면체  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물이 trigonal 및 tetragonal symmetry보다 낮은 리간드장으로 일그러졌을 때 자기모멘트를 계산하는 식을 유도하였으며 이 식을 사용하여 일그러짐이 팔면체  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물의 자기모멘트에 미치는 영향을 고찰하였다.

$$\chi = \frac{\beta^2 N}{3kT} \mu^2 = \frac{\beta^2 N}{3kT} \left[ \frac{8 + (3x-8)e^{-\frac{3x}{2}}}{x(2+)e^{-\frac{3x}{2}}} \right] \quad (1)$$

여기에서  $x = \frac{\zeta}{kT}$ 이다.

그러나 결정장이론으로 전이원소착물의 물리 및 화학적 성질을 설명할 수 없으므로<sup>5</sup> 금속이온과 리간드 케도함수의 혼성 (mixing)을 고려해 준 리간드장이론이 발전됨에 따라 분자케도함수 형성크기 (degree of molecular orbital formation)를 기술하는 파라미터인 orbital reduction을 고려해 주어야만 되었다.<sup>6</sup>

분자케도함수 형성에 의한 금속이온의 orbital reduction을 고려해 주었을 때 팔면체리간드장에서  $d^1$  전자구조를 갖는 착물의 자기모멘트를 계산하는 식이 유도되었다.<sup>7</sup>

2. 일그러진 팔면체  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물의 자기모멘트의 계산

외부에서 자기장을 걸어주었을 때 팔면체 대칭 리간드장으로부터 일그러진  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물에 대한 해밀턴연산자는 다음이 된다.<sup>9</sup>

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}^0 + \zeta' \hat{l} \cdot \hat{s} + \delta (\hat{l}_z^2 - 2) + \frac{\epsilon}{2} (\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2) \\ &\quad + \beta (K \hat{l} + 2\hat{s}) H \\ &= \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}' + \beta (K \hat{l} + 2\hat{s}) H \end{aligned} \quad (3)$$

여기에서

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^0 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{ze^2}{r} + V(r) \\ \mathcal{H}' &= \zeta' \hat{l} \cdot \hat{s} + \delta (\hat{l}_z^2 - 2) + \frac{\epsilon}{2} (\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2) \\ \zeta' &= \frac{N^2}{2} \left\{ (1 - C_{\hat{z}}^2) \zeta_d + \frac{C_{\hat{z}}^2}{4} (\zeta_p + C_{\hat{z}}^2 \zeta_r) \right\}^{10} \end{aligned}$$

이다.

$\mathcal{H}'$  및  $\mathcal{H}^0$ 에 대한 섭동으로 생각하고 O점군의  $t_2$  분자케도함수에 대한 스핀-케도 상호작용 및 일그러짐 작용에 대한 섭동-매트릭스를 얻었

Table 1. The spin-orbital coupling and tetragonal distortion matrix for octahedral  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  type complex ( $\delta$ , tetragonal or trigonal distortion parameters).

|                    | $ \phi_1^+\rangle$         | $ \phi_2^+\rangle$         | $ \phi_3^+\rangle$         |
|--------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $\langle\phi_1^+ $ | $\frac{\zeta'}{2}-\delta$  | $\frac{\zeta'}{\sqrt{2}}$  | $3\epsilon$                |
| $\langle\phi_2^+ $ | $\frac{\zeta'}{\sqrt{2}}$  | $2\delta$                  | $0$                        |
| $\langle\phi_3^+ $ | $3\epsilon$                | $0$                        | $-\frac{\zeta'}{2}-\delta$ |
|                    | $ \phi_3^-\rangle$         | $ \phi_2^-\rangle$         | $ \phi_1^-\rangle$         |
| $\langle\phi_3^- $ | $\frac{\zeta'}{2}-\delta$  | $-\frac{\zeta'}{\sqrt{2}}$ | $3\epsilon$                |
| $\langle\phi_2^- $ | $-\frac{\zeta'}{\sqrt{2}}$ | $2\delta$                  | $0$                        |
| $\langle\phi_1^- $ | $3\epsilon$                | $0$                        | $-\frac{\zeta'}{2}-\delta$ |

다. 이 섭동매트릭스는 Table 1에 나타내었다. Table 1의 섭동매트릭스에 있어서  $\epsilon=0$ 일때 축방향대칭 리간드장(axial ligand field)으로 일그러지며<sup>11</sup> 이 축방향리간드장은 팔면체 착물이 trigonal 및 tetragonal distortion 되었을 때의 리간드장 ( $D_{4h}$ ,  $D_3$ ,  $D_{3d}$ ,  $C_{3v}$ )이다. 그러나  $\epsilon \neq 0$ 인 경우 팔면체리간드장은 trigonal 및 tetragonal symmetry 보다 낮은 대칭리간드장 ( $C_{2v}$ )으로 일그러진 trans 착물의 리간드장이 이에 속한다.<sup>12</sup>

### 2.1 Trigonal 및 Tetragonal Distortion 된 팔면체 $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$ 형태 착물의 자기모멘트.

Table 1에 있어서  $\epsilon=0$ 일때  $t_2$  분자궤함수들 basis sets로 사용하여 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐 작용의 섭동매트릭스를 풀어서 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐 작용의 고유값 및 고유함수를 얻었다.

$$\begin{aligned} \epsilon_1' &= -\frac{\zeta'}{2}-\delta \\ \phi_1^+ &= |\phi_3^+\rangle \\ \phi_1^- &= |\phi_1^-\rangle \\ \epsilon_2' &= \frac{\zeta'}{4} + \frac{\delta}{2} - \frac{A}{2} \end{aligned} \quad (4)$$

$$E_i' = \epsilon_i' + \langle \Psi_i^\pm | \beta(K\hat{I}_x + 2\hat{s}_x)H | \Psi_i^\pm \rangle + \sum_{i \neq j} \frac{\langle \Psi_i^\pm | \beta(K\hat{I}_x + 2\hat{s}_x)H | \Psi_j^\pm \rangle \langle \Psi_j^\pm | \beta(K\hat{I}_x + 2\hat{s}_x)H | \Psi_i^\pm \rangle}{\epsilon_i' - \epsilon_j'} \quad (9)$$

방정식 (7) 및 (9)를 평균자기모멘트의 Van Vleck<sup>13</sup>식에 치환하여 trigonal 및 tetragonal

$$\begin{aligned} \phi_2^+ &= a|\phi_1^+\rangle + b|\phi_2^-\rangle \\ \phi_2^- &= a|\phi_3^-\rangle - b|\phi_2^+\rangle \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_3' &= \frac{\zeta'}{4} + \frac{\delta}{2} + \frac{A}{2} \\ \phi_3^+ &= -b|\phi_1^+\rangle + a|\phi_2^-\rangle \\ \phi_3^- &= b|\phi_3^-\rangle + a|\phi_2^+\rangle \end{aligned} \quad (6)$$

여기에서

$$A^2 = \left\{ \frac{9}{4}\zeta'^2 - 3\zeta'\delta + 9\delta^2 \right\}$$

$$a^2 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}(\zeta' - 3\delta)/A$$

$$b^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}(\zeta' - 3\delta)/A$$

$$a \cdot b = (\zeta' / \sqrt{2}) / A$$

이고  $\phi_i^\pm$ 는 같은 변환성을 갖는 금속이온의 원자궤도함수와 리간드궤도함수를 일차결합하여서 얻은  $t_2$  분자궤도함수를 다시 일차결합하여 얻은 complex orbital이다.<sup>9</sup>

자기장의 작용을 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐에 대한 섭동으로 생각하면 자기장을 걸어주었을때 축방향 리간드장을 가진  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물에 대한  $z$ 축 방향의 전체 섭동에너지는 다음이 된다.

$$\begin{aligned} E_i' &= \epsilon_i' + \langle \phi_i^\pm | \beta(K\hat{I}_x + 2\hat{s}_x)H | \phi_i^\pm \rangle \\ &+ \sum_{i \neq j} \langle \phi_i^\pm | \beta(K\hat{I}_x + 2\hat{s}_x)H | \phi_j^\pm \rangle \\ &\langle \phi_j^\pm | \beta(K\hat{I}_x + 2\hat{s}_x)H | \phi_i^\pm \rangle / (\epsilon_i' - \epsilon_j') \end{aligned} \quad (7)$$

$x$ 축 방향의 섭동에너지를 계산하기 위하여  $\phi_i^\pm$ 를 일차결합하여 새로운 basis function  $\Psi_i^\pm$ 를 얻고

$$\begin{aligned} \Psi_1^\pm &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1^+ \pm \phi_1^-) \\ \Psi_2^\pm &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2^+ \pm \phi_2^-) \\ \Psi_3^\pm &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3^+ \pm \phi_3^-) \end{aligned} \quad (8)$$

이 새로운 함수에 대한  $x$ 축 방향의 전체 섭동에너지를 다음 식에 의하여 계산하였다.

distortion 된 착물의 자기모멘트를 계산하는 식 을 유도하였다.

$$\mu_j^2 = \left\{ \frac{3[\mu_{1j}^2 \exp(-\varepsilon_1'/kT) + \mu_{2j}^2 \exp(-\varepsilon_2'/kT) + \mu_{3j}^2 \exp(-\varepsilon_3'/kT)]}{\exp(-\varepsilon_1'/kT) + \exp(-\varepsilon_2'/kT) + \exp(-\varepsilon_3'/kT)} \right\} \quad (10)$$

여기에서

$$\begin{aligned} \mu_{1j}^2 &= (1-K)^2 & \mu_{3j}^2 &= \left\{ \frac{\left[ K \left[ X - \left( \frac{1}{2} - 3x \right) \right] + 2 \left( \frac{1}{2} - 3x \right) \right]^2}{4X^3} \right. \\ \mu_{2j}^2 &= \left\{ \frac{\left[ K \left[ X - \left( \frac{1}{2} - 3x \right) \right] - 2 \left( \frac{1}{2} - 3x \right) \right]^2}{4X^3} \right. & & \left. - \frac{3(K+2)^2}{X^3} \cdot \frac{kT}{\zeta'} \right\} \\ & & & \left. + \frac{3(K+2)^2}{X^3} \cdot \frac{kT}{\zeta'} \right\} \end{aligned} \quad \text{여기에서 } X = \left( \frac{9}{4} - 3x + 9x^2 \right) \text{ 이고 } x = \delta/\zeta' \text{ 이다.}$$

$$\mu_{11}^2 = \left\{ \frac{3[\mu_{11}^2 \exp(-\varepsilon_1'/kT) + \mu_{21}^2 \exp(-\varepsilon_2'/kT) + \mu_{31}^2 \exp(-\varepsilon_3'/kT)]}{\exp(-\varepsilon_1'/kT) + \exp(-\varepsilon_2'/kT) + \exp(-\varepsilon_3'/kT)} \right\} \quad (11)$$

여기에서

$$\begin{aligned} \mu_{11}^2 &= \left\{ \frac{\left[ (K^2+2) + (K^2-2) \left( \frac{1}{2} - 3x \right) X^{-1} + 4KX^{-1} \right] \cdot \frac{kT}{\zeta'} + \left[ (K^2+2) - (K^2-2) \left( \frac{1}{2} - 3x \right) X^{-1} - 4KX^{-1} \right] \cdot \frac{kT}{\zeta'}}{\left( \frac{3}{2} + 3x - X \right)} \right. \\ \mu_{21}^2 &= \left\{ \left[ KX^{-1} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} - 3x \right) X^{-1} \right]^2 - \frac{\left[ (K^2+2) + (K^2-2) \left( \frac{1}{2} - 3x \right) X^{-1} + 4KX^{-1} \right] \cdot \frac{kT}{\zeta'}}{\left( \frac{3}{2} + 3x - X \right)} \right. \\ & & & \left. + \frac{\left[ 1 - K \left( \frac{1}{2} - 3x \right) \right]^2 \cdot \frac{kT}{\zeta'}}{X^3} \right\} \\ \mu_{31}^2 &= \left\{ \left[ KX^{-1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} - 3x \right) X^{-1} \right]^2 - \frac{\left[ (K^2+2) - (K^2-2) \left( \frac{1}{2} - 3x \right) X^{-1} - 4KX^{-1} \right] \cdot \frac{kT}{\zeta'}}{\left( \frac{3}{2} + 3x + X \right)} \right. \\ & & & \left. - \frac{\left[ 1 - K \left( \frac{1}{2} - 3x \right) \right]^2 \cdot \frac{kT}{\zeta'}}{X^3} \right\} \end{aligned}$$

방정식 (9) 및 (10)을 사용하여 계산한 tetragonal 및 trigonal distortion 된  $[\text{Ti(III)}\text{A}_3\text{B}_3]$  형태 착물의 수직 및 수평 자기모멘트를 Table 2에 나타내었으며 다음 식에 의하여 계산한 평균 자기모멘트 또한 Table 2에 나타내었다.

$$\mu = \{(\mu_j^2 + 2\mu_{1j}^2)\}^{\frac{1}{2}}$$

## 2.2 축방향 리간드장 보다 낮은 리간드장을 갖

는  $[\text{Ti(III)}\text{A}_3\text{B}_3]$  형태 착물의 자기모멘트. Table 1에 있어서  $e \neq 0$  인 경우  $t_2$  분자궤도함수를 사용하여 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐작용에 대한 섭동매트릭스를 풀어서 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐에 대한 고유값 및 고유함수를 얻었다.

$$\begin{aligned} \varepsilon_1' \quad \phi_1^+ &= a_1 |\phi_1^+\rangle + b_1 |\phi_2^-\rangle + c_1 |\phi_3^+\rangle \\ \phi_1^- &= a_1 |\phi_3^+\rangle - b_1 |\phi_2^+\rangle + c_1 |\phi_1^-\rangle \end{aligned}$$

Table 2. The calculated magnetic moments for distorted octahedral {Ti(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>} type complexes.

| Complexes   | $\zeta'$ (cm <sup>-1</sup> ) | $\Delta$ (cm <sup>-1</sup> ) | K    | Trigonal distortion |              |              |         | Expl. value                                  |
|---|------------------------------|------------------------------|------|---------------------|--------------|--------------|---------|--|
|   |                              |                              |      | $\mu_r$ (BM)        | $\mu_L$ (BM) | $\mu_f$ (BM) | $\mu^*$ |  |
| Ti(urea) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                              | 130                          | 420                          | 0.70 | 1,428               | 1,988        | 1,821        | 1,998   | 1.72 <sup>(4)</sup>                          |
| TiCl <sub>3</sub> 3( $\gamma$ -picoline)  | 130                          | 520                          | 0.70 | 1,221               | 1,955        | 1,745        | 1,898   | 1.75 <sup>(4)</sup>                          |
| Ti(urea) <sub>6</sub> I <sub>3</sub>  | 160                          | 480                          | 0.65 | 1,609               | 1,948        | 1,787        | 1,982   | 1.69 <sup>(4)</sup>                          |
| (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N) <sub>2</sub> TiCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CN | 140                          | 530                          | 0.80 | 1,263               | 2,009        | 1,795        | 1,905   | 1.76 <sup>(5)</sup>                          |
| (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N) <sub>4</sub> HTiCl <sub>6</sub>                   | 139                          | 390                          | 0.90 | 1,648               | 2,135        | 1,986        | 2,055   | 1.84 <sup>(5)</sup>                          |
| Et <sub>4</sub> H(TiCl <sub>4</sub> 2CH <sub>3</sub> CN)                            | 150                          | 600                          | 0.85 | 1,198               | 2,015        | 1,785        | 1,864   | 1.76 <sup>(4)</sup>                          |
|   | $\zeta'$                     | $\Delta$                     | K    | $\mu_r$             | $\mu_L$      | $\mu_f$      | $\mu^*$ |  |
| TiCl <sub>3</sub> 3THF  | 140                          | 630                          | 0.7  | 1,103               | 1,926        | 1,697        | 1,832   | 1.72 <sup>(3)</sup>                          |
| TiCl <sub>3</sub> 3CH <sub>3</sub> CN   | 140                          | 600                          | 0.6  | 1,150               | 1,887        | 1,678        | 1,852   | 1.68*  |
| (Ti(Urea) <sub>6</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>                            | 148                          | 420                          | 0.7  | 1,515               | 1,995        | 1,849        | 2,033   | (1.63) <sup>(3)</sup><br>1.72 <sup>(3)</sup> |

$\mu^*$ : The magnetic moments when no orbital reduction is assumed.

\*Mean value

$$\begin{aligned} \epsilon_2' \quad \phi_2^+ &= a_2|\Phi_1^+\rangle + b_2|\Phi_2^-\rangle + c_2|\Phi_3^+\rangle \\ \phi_2^- &= a_2|\Phi_3^-\rangle - b_2|\Phi_2^+\rangle + c_2|\Phi_3^-\rangle \\ \epsilon_3' \quad \phi_3^+ &= a_3|\Phi_1^+\rangle + b_3|\Phi_2^-\rangle + c_3|\Phi_3^+\rangle \\ \phi_3^- &= -a_3|\Phi_3^-\rangle + b_3|\Phi_2^+\rangle - c_3|\Phi_1^-\rangle \quad (11) \end{aligned}$$

자기장의 작용을 스핀-궤도 작용 및 일그러짐 작용에 대한 섭동으로 생각하고 두점회전축을 z 축 방향으로 잡았을때 x, y 및 z 축 방향의 전체 섭동에너지는 다음이 된다.

$$E_i' = \epsilon_i' + \langle \phi_i^\pm | \beta(K\hat{L}_x + 2\hat{s}_x)H | \phi_i^\pm \rangle + \sum_{i \neq j} \frac{\langle \phi_i^\pm | \beta(K\hat{L}_x + 2\hat{s}_x)H | \phi_j^\pm \rangle \langle \phi_j^\pm | \beta(K\hat{L}_x + 2\hat{s}_x)H | \phi_i^\pm \rangle}{(\epsilon_i' - \epsilon_j')} \quad (12)$$

$$E_i' = \epsilon_i' + \langle \Psi_i^\pm | \beta(K\hat{L}_x + 2\hat{s}_x)H | \Psi_i^\pm \rangle + \sum_{i \neq j} \frac{\langle \Psi_i^\pm | \beta(K\hat{L}_x + 2\hat{s}_x)H | \Psi_j^\pm \rangle \langle \Psi_j^\pm | \beta(K\hat{L}_x + 2\hat{s}_x)H | \Psi_i^\pm \rangle}{(\epsilon_i' - \epsilon_j')} \quad (13)$$

$$E_i' = \epsilon_i' + \langle \phi_i^\pm | \beta(K\hat{L}_y + 2\hat{s}_y)H | \phi_j^\mp \rangle + \sum_{i \neq j} \frac{\langle \phi_i^\pm | \beta(K\hat{L}_y + 2\hat{s}_y)H | \phi_j^\mp \rangle \langle \phi_j^\mp | \beta(K\hat{L}_y + 2\hat{s}_y)H | \phi_i^\pm \rangle}{(\epsilon_i' - \epsilon_j')} \quad (14)$$

여기에서

이다. 방정식 (12), (13) 및 (14)를 Van Vleck 의 식에 대입하여 C<sub>2v</sub> 대칭리간드장으로 일그러진 팔면체 [Ti(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물의 자기모멘트를 계산하는 식을 유도하였다.

$$\Psi_i^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_i^+ \pm \phi_i^-) \quad \Phi_i^\pm = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_i^+ \pm i\phi_i^-)$$

$$\mu_z^2 = \left\{ \frac{3[\mu_{1z}^2 \exp(-\epsilon_1'/kT) + \mu_{2z}^2 \exp(-\epsilon_2'/kT) + \mu_{3z}^2 \exp(-\epsilon_3'/kT)]}{2[\exp(-\epsilon_1'/kT) + \exp(-\epsilon_2'/kT) + \exp(-\epsilon_3'/kT)]} \right\}$$

여기에서

$$\begin{aligned} \mu_{1z}^2 &= \left\{ [(a_1^2 - b_1^2 + c_1^2) + K(a_1^2 - c_1^2)]^2 + [(a_1^2 - b_1^2 - c_1^2) + K(a_1^2 + c_1^2)]^2 \right. \\ &\quad - 2 \left\{ \frac{[(a_1 a_2 - b_1 b_2 + c_1 c_2) + K(a_1 a_2 - c_1 c_2)]^2 + [(a_1 a_2 - b_1 b_2 - c_1 c_2) + K(a_1 a_2 + c_1 c_2)]^2}{\epsilon_1' - \epsilon_2'} \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{[(a_1 a_3 - b_1 b_3 + c_1 c_3) + K(a_1 a_3 - c_1 c_3)]^2 + [(a_1 a_2 - b_1 b_3 - c_1 c_3) + K(a_1 a_3 + c_1 c_3)]^2}{\epsilon_1' - \epsilon_3'} \right\} kT \right\} \end{aligned}$$

$$\mu_{2z}^2 = \left\{ [(a_2^2 - b_2^2 + c_2^2) + K(a_2^2 - c_2^2)]^2 + [(a_2^2 - b_2^2 - c_2^2) + K(a_2^2 + c_2^2)]^2 \right\}$$

$$\begin{aligned}
& -2 \left\{ \frac{\{(a_1 a_2 - b_1 b_2 + c_1 c_2) + K(a_1 a_2 - c_1 c_2)\}^2 + \{(a_1 a_2 - b_1 b_2 - c_1 c_2) + K(a_1 a_2 + c_1 c_2)\}^2}{\varepsilon_2' - \varepsilon_1'} \right. \\
& \left. + \frac{\{(a_2 a_3 - b_2 b_3 + c_2 c_3) + K(a_2 a_3 - c_2 c_3)\}^2 + \{(a_2 a_3 - b_2 b_3 - c_2 c_3) + K(a_2 a_3 + c_2 c_3)\}^2}{\varepsilon_2' - \varepsilon_3'} \right\} kT \\
\mu_{3x}^2 = & \left\{ [(a_3^2 - b_3^2 + c_3^2) + K(a_3^2 - c_3^2)]^2 + [(a_3^2 - b_3^2 - c_3^2) + K(a_3^2 + c_3^2)]^2 \right. \\
& - 2 \left\{ \frac{\{(a_1 a_3 - b_1 b_3 + c_1 c_3) + K(a_1 a_3 - c_1 c_3)\}^2 + \{(a_1 a_3 - b_1 b_3 - c_1 c_3) + K(a_1 a_3 + c_1 c_3)\}^2}{\varepsilon_3' - \varepsilon_1'} \right. \\
& \left. + \frac{\{(a_2 a_3 - b_2 b_3 + c_2 c_3) + K(a_2 a_3 - c_2 c_3)\}^2 + \{(a_2 a_3 - b_2 b_3 - c_2 c_3) + K(a_2 a_3 + c_2 c_3)\}^2}{\varepsilon_3' - \varepsilon_2'} \right\} kT \\
\mu_x^2 = & \left\{ \frac{3 \{ \mu_{1x}^2 \exp(-\varepsilon_1'/kT) + \mu_{2x}^2 \exp(-\varepsilon_2'/kT) + \mu_{3x}^2 \exp(-\varepsilon_3'/kT) \}}{\{ \exp(-\varepsilon_1'/kT) + \exp(-\varepsilon_2'/kT) + \exp(-\varepsilon_3'/kT) \}} \right\} \quad (16)
\end{aligned}$$

여기에서

$$\begin{aligned}
\mu_{1x}^2 = & \left\{ [(2a_1 c_1 - b_1^2) - \sqrt{2} K b_1 (a_1 - c_1)]^2 - 2 \left\{ \frac{\{(a_1 c_2 + b_1 b_2 + c_1 a_2) - K[b_1(a_2 - c_2) + b_2(a_1 - c_1)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_1' - \varepsilon_2'} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\{(a_1 c_3 - b_1 b_3 + c_1 a_3) - K[b_1(a_3 - c_3) + b_3(a_1 - c_1)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_1' - \varepsilon_3'} \right\} kT \right\} \\
\mu_{2x}^2 = & \left\{ [(2a_2 c_2 - b_2^2) - \sqrt{2} K b_2 (a_2 - c_2)]^2 - 2 \left\{ \frac{\{(a_1 c_2 - b_1 b_2 + c_1 a_2) - K[b_1(a_2 - c_2) + b_2(a_1 - c_1)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_2' - \varepsilon_1'} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\{(a_2 c_3 - b_2 b_3 + c_2 a_3) - K[b_2(a_3 - c_3) + b_3(a_2 - c_2)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_2' - \varepsilon_3'} \right\} kT \right\} \\
\mu_{3x}^2 = & \left\{ [(2a_3 c_3 - b_3^2) - \sqrt{2} K b_3 (a_3 - c_3)]^2 - 2 \left\{ \frac{\{(a_1 c_3 - b_1 b_3 + c_1 a_3) - K[b_1(a_3 - c_3) + b_3(a_1 - c_1)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_3' - \varepsilon_1'} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\{(a_2 c_3 - b_2 b_3 + c_2 a_3) - K[b_2(a_3 - c_3) + b_3(a_2 - c_2)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_3' - \varepsilon_2'} \right\} kT \right\} \\
\mu_y^2 = & \left\{ \frac{[\mu_{1y}^2 \exp(-\varepsilon_1'/kT) + \mu_{2y}^2 \exp(-\varepsilon_2'/kT) + \mu_{3y}^2 \exp(-\varepsilon_3'/kT)]}{\{ \exp(-\varepsilon_1'/kT) + \exp(-\varepsilon_2'/kT) + \exp(-\varepsilon_3'/kT) \}} \right\} \quad (17)
\end{aligned}$$

여기에서

$$\begin{aligned}
\mu_{1y}^2 = & \left\{ [(2a_1 c_1 + b_1^2) + \sqrt{2} K (a_1 + c_1)]^2 - 2 \left\{ \frac{\{(a_1 c_2 + b_1 b_2 + c_1 a_2) + K[b_1(a_2 + c_2) + b_2(a_1 + c_1)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_1' - \varepsilon_2'} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\{(a_1 c_3 + b_1 b_3 + c_1 a_3) + K[b_1(a_3 + c_3) + b_3(a_1 + c_1)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_1' - \varepsilon_3'} \right\} kT \right\} \\
\mu_{2y}^2 = & \left\{ [(2a_2 c_2 + b_2^2) + \sqrt{2} K b_2 (a_2 + c_2)]^2 - 2 \left\{ \frac{\{(a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 a_2) + K[b_1(a_2 + c_2) + b_2(a_1 + c_1)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_2' - \varepsilon_1'} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\{(a_2 c_3 + b_2 b_3 + c_2 a_3) + K[b_2(a_3 + c_3) + b_3(a_2 + c_2)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_2' - \varepsilon_3'} \right\} kT \right\} \\
\mu_{3y}^2 = & \left\{ [(2a_3 c_3 + b_3^2) + \sqrt{2} K b_3 (a_3 + c_3)]^2 - 2 \left\{ \frac{\{(a_1 c_3 + b_1 b_3 + c_1 a_3) + K[b_1(a_3 + c_3) + b_3(a_1 + c_1)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_3' - \varepsilon_1'} \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\{(a_2 c_3 + b_2 b_3 + c_2 a_3) + K[b_2(a_3 + c_3) + b_3(a_2 + c_2)]/\sqrt{2}\}^2}{\varepsilon_3' - \varepsilon_2'} \right\} kT \right\}
\end{aligned}$$

방정식 (15), (16) 및 (17)을 사용하여 계산한 자기모멘트를 Table 3에 나타내었다. Axial symmetry 보다 낮은 대칭리간드장으로 팔면체 [Ti(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물이 일그러졌을 경우 자기장

이 x, y 및 z 축에 평행할 때 x, y 및 z 축의 자기모멘트의 성분이 모두 다르므로 평균자기모멘트는 다음 식으로부터 계산하였다.

$$\mu = [(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)/3]^{1/2}$$

Table 3. The calculated magnetic moments for distorted octahedral  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  type complex.  
 $\epsilon/\delta=y$ ,  $\zeta'=150\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta=200\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta/\zeta'=1.3333$

| $y$     | 0.05  | 0.100 | 0.150 | 0.200 | 0.250 | 0.300 | 0.350 | 0.400 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\mu_x$ | 1.666 | 1.690 | 1.994 | 2.138 | 1.956 | 1.453 | 1.369 | 2.017 |
| $\mu_z$ | 1.885 | 1.958 | 2.013 | 2.138 | 2.507 | 2.343 | 1.539 | 1.226 |
| $\mu_y$ | 1.885 | 1.958 | 1.956 | 1.692 | 1.383 | 1.142 | 0.933 | 1.034 |
| $\mu$   | 1.815 | 1.873 | 1.988 | 2.039 | 2.002 | 1.723 | 1.306 | 1.488 |
| $y$     | 0.450 | 0.50  | 0.55  | 0.60  | 0.65  | 0.70  | 0.75  |       |
| $\mu_x$ | 2.290 | 1.567 | 2.264 | 1.575 | 1.173 | 1.489 | 2.652 |       |
| $\mu_z$ | 1.335 | 1.742 | 1.611 | 2.601 | 2.195 | 1.268 | 1.108 |       |
| $\mu_y$ | 1.515 | 2.041 | 1.952 | 1.357 | 0.817 | 0.840 | 1.095 |       |
| $\mu$   | 1.763 | 1.794 | 1.961 | 1.922 | 512   | 1.229 | 1.775 |       |

### 3. 자기모멘트에 대한 Orbital Reduction Factor 및 일그러짐의 영향

리간드 사이의 결합계분을 무시한다면 orbital reduction factor는 다음과 같이 정의된다.

$$K = \frac{\{(1-C_M^2) - 2C_M(1-C_M^2)^{1/2}[\langle 3d_{xz} | 2p_x \rangle + C\langle 3d_{xz} | np_x \rangle] + \frac{C_M^2}{4}(1+C^2)\}}{\{(1-C_M^2) - 2C_M(1-C_M^2)^{1/2}[\langle 3d_{xz} | 2p_x \rangle + C\langle 3d_{xz} | np_x \rangle] + \frac{C_M^2}{2}(1+C^2)\}} = 1 - \frac{C_M^2}{4}(1+C^2)N^2 \quad (18)$$

여기에서  $N$ 은  $2T_2$  분자궤도함수의 규격화상수이며  $C$ 는 다음과 같다.

$$N = \left\{ (1-C_M^2) - 2C_M(1-C_M^2)^{1/2} \left[ \langle 3d_{xz} | 2p_x \rangle + C\langle 3d_{xz} | np_x \rangle \right] + \frac{C_M^2}{2}(1+C^2) \right\}^{-1/2}$$

$$C = \frac{\text{원자 A의 전기음성도}}{\text{원자 B의 전기음성도}}$$

따라서 orbital reduction factor는 궤도함수 혼성계수  $C_M$ 의 함수임을 알 수 있다.  $C_M$ 의 변화가  $K$ 값에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 여러  $C_M$  값에 대한  $K$ 값을 계산하여 Table 4에 나타내었다. 또한  $K$ 값이 일그러진 팔면체  $[\text{Ti(III)-A}_3\text{B}_3]$  형태 착물의 자기모멘트에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 여러  $K$ 값에 대한 자기모멘트를 계산하여 Table 5에 나타내었다.

자기모멘트에 대한 일그러짐의 영향을 고찰하기 위하여 일그러짐의 크기가 다른 가상적인 팔면체  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물에 대한 자기모멘트를 계산하여 Table 6에 나타내었다. 팔면체  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물의 axial symmetry보다 낮은 대칭 리간드장으로 일그러졌을 때 axial

symmetry로부터 벗어나는 크기를 결정해주는 인자는  $\epsilon$ 의 값이므로  $\epsilon$ 의 값을 변화시켜주면서  $C_{2v}$  대칭리간드장으로 일그러진 가상적인 팔면체  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물에 대한 자기모멘트를 계산하여 Table 3에 나타내었다.

### 4. 결과 및 고찰

Table 2에 나타난 것 처럼 계산한 자기모멘트가 실험치와 비교적 잘 일치한다. Table 4에 나타난 것 처럼  $C_M$ 의 값은 orbital reduction factor의 값이 감소함에 따라 증가하며  $[\text{Ti(III)Cl}_3 \cdot 3\text{THF}]$  착물에 있어서 orbital reduction factor에 0.7 대응하는  $C_M=0.55$ 이므로 이 착물에 있어서  $t_2$  분자궤도함수의 약 50%가 리간드궤도함수로 되었음을 알 수 있다. Table 5에 나타난 것 처럼 주어진 크기의 일그러짐에 대하여 orbital reduction factor가 감소함에 따라 계산한 자기모멘트의 값이 감소하였다. 그러나 자기모멘트의 수평성분은  $K=0.7$ 에서 최소값을 나타냈고  $K$ 의 값이 더욱 감소하면 약간 증가하는 현상을 보여 주었다. 그러나 평균자기모멘트의 값이  $t_2$  분자궤도함수의 공유결합성이 증가함에 따

Table 4. The dependence of  $K$  value on orbital mixing coefficient  $C_M$  for  $\text{Ti(III)Cl}_3 \cdot 3\text{THF}$ .

| $C_M$  | $C_M^2$ | $N$    | $N^2$  | $K$    | $C_M$  | $C_M^2$ | $N$    | $N^2$  | $K$    |
|--------|---------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| 0.3464 | 0.15    | 1.0271 | 1.0549 | 0.9243 | 0.6928 | 0.48    | 1.0495 | 1.1014 | 0.7471 |
| 0.4472 | 0.20    | 1.0346 | 1.0704 | 0.8976 | 0.7071 | 0.50    | 1.0500 | 1.1025 | 0.7363 |
| 0.500  | 0.25    | 1.0384 | 1.0783 | 0.8710 | 0.7280 | 0.53    | 1.0507 | 1.1040 | 0.7201 |
| 0.5477 | 0.30    | 1.0416 | 1.0850 | 0.8428 | 0.7416 | 0.55    | 1.0510 | 1.1046 | 0.7094 |
| 0.5916 | 0.35    | 1.0445 | 1.0910 | 0.8173 | 0.7616 | 0.58    | 1.0515 | 1.1057 | 0.6932 |
| 0.6325 | 0.40    | 1.0467 | 1.0956 | 0.7903 | 0.7746 | 0.60    | 1.0517 | 1.1061 | 0.6825 |
| 0.6708 | 0.45    | 1.0485 | 1.0994 | 0.7633 | 0.7937 | 0.63    | 1.0518 | 1.1063 | 0.6666 |

Table 5. The calculated magnetic moments for various  $K$  value for distorted octahedral  $[\text{Ti(III)Cl}_3\text{CH}_3\text{CN}]$ .

$$(\delta/\zeta' = 1.50)$$

|         |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $K$     | 0.30  | 0.35  | 0.40  | 0.45  | 0.50  | 0.55  | 0.60  | 0.65  |
| $\mu_r$ | 1.288 | 1.255 | 1.226 | 1.201 | 1.179 | 1.163 | 1.150 | 1.143 |
| $\mu_L$ | 1.770 | 1.787 | 1.805 | 1.824 | 1.844 | 1.865 | 1.887 | 1.910 |
| $\mu$   | 1.626 | 1.629 | 1.635 | 1.643 | 1.652 | 1.664 | 1.678 | 1.694 |
| $K$     | 0.70  | 0.75  | 0.80  | 0.85  | 0.90  | 0.95  | 1.00  |       |
| $\mu_r$ | 1.140 | 1.143 | 1.150 | 1.161 | 1.178 | 1.199 | 1.224 |       |
| $\mu_L$ | 1.934 | 1.959 | 1.985 | 2.012 | 2.039 | 2.017 | 2.096 |       |
| $\mu$   | 1.711 | 1.730 | 1.751 | 1.774 | 1.798 | 1.824 | 1.852 |       |

Table 6. Variation of the magnetic moments of  $[\text{Ti(III)Cl}_3\text{CH}_3\text{CN}]$  with distortion parameter  $\delta$ .

$$(\zeta' = 140\text{cm}^{-1}, \text{unit: BM})$$

|         |        |        |        |        |        |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $x$     | 0.3571 | 0.7143 | 1.0714 | 1.4286 | 1.7857 |
| $\mu_r$ | 2.541  | 1.837  | 1.391  | 1.150  | 1.012  |
| $\mu_L$ | 2.027  | 1.923  | 1.925  | 1.887  | 1.858  |
| $\mu$   | 2.212  | 1.928  | 1.765  | 1.678  | 1.626  |
| $x$     | 2.1429 | 2.500  | 2.8571 | 3.2143 | 3.5714 |
| $\mu_r$ | 0.926  | 0.867  | 0.825  | 0.794  | 0.770  |
| $\mu_L$ | 1.836  | 1.818  | 1.805  | 1.794  | 1.785  |
| $\mu$   | 1.591  | 1.567  | 1.549  | 1.535  | 1.524  |

where  $x = \delta/\zeta'$ ,  $\zeta'$  is chosen to be constant.

라 크게 감소하였다. Table 6에 나타난 것 처럼 팔면체  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물에 있어서 distortion parameter  $\delta$ 의 값이 증가함에 따라 (tetragonal 또는 trigonal distortion이 커짐에 따라) 자기모멘트의 값이 크게 감소하였다.

팔면체  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물이 축방향 리간드장 보다 낮은 대칭 리간드장으로 일그러졌을 때  $y(\epsilon/\delta)$ 의 변화에 따르는 자기모멘트의

값이 Fig. 2에 나타난 것 처럼 대단히 복잡한 변화곡선을 보여주고 있다. 뿐만아니라 계산한 자기모멘트의 값이 distortion parameter  $\epsilon$ 의 변화에 대단히 민감함을 알 수 있다. 따라서 팔면체  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물이 축방향 리간드장 보다 낮은 대칭 리간드장으로 일그러졌는지의 여부는 실험적으로 측정된 자기모멘트의 값과 계산한 자기모멘트를 비교 함으로서 추측하기 대단히



어려우며 작은 스핀을 갖는 Fe(III) 착물의  $g$  value 를 계산한 Golding 이 추천한 것 처럼<sup>10</sup>  $|\delta|$  보다 작은  $|\epsilon|$ 의 값을 택하고  $\zeta'$  와 비슷한  $|\epsilon|$ 의 값을 취한다면  $[\text{Ti(III)Cl}_3 \cdot 3\text{CH}_3\text{CN}]$  착물의 경우  $y(\epsilon/\delta)$ 의 값이 0.65~0.75 범위에 들며 계산한 자기모멘트는 1.3~1.70 범위의 값을 가진다.  $[\text{Ti(III)Cl}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ <sup>14</sup>,  $[(\text{PrH})_3\text{TiCl}_6]$ <sup>15</sup>,  $[\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{en}]$ <sup>15</sup>, 및  $[\text{TiBr}_3 \cdot 4\text{en}]$ <sup>15</sup> 등의 팔면체 착물이 각각 1.50, 1.58, 1.53 및 1.58 등의 작은 자기모멘트를 가짐이 보고 되어 있으며 이들 착물의 자기모멘트의 값을 사용하여 distortion parameter ( $\delta$ ), 스핀-궤도 상호작용상수 ( $\zeta$ ) 및

orbital reduction 의 값을 계산 한 수 없음이 보고 되어 있다.

전기적 성질 및 결합길이가 다른 두 종류의 리간드가  $trans[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물 및  $cis[\text{Ti(III)A}_4\text{B}_2]$  형태의 착물을 형성하는 경우  $C_{2v}$  점군에 속함이 보고되어 있으므로<sup>16</sup>  $[\text{Ti(III)Cl}_3 \cdot 3(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ ,  $[\text{Ti(III)Cl}_3 \cdot 4\text{en}]$ , 및  $[\text{Ti(III)Br}_3 \cdot 4\text{en}]$ 은  $trans$ 의 구조로 일그러졌으며  $[(\text{PhH})_3\text{TiCl}_6]$ 은 pyridine 기의 작용으로 팔면체 리간드장이  $C_{2v}$  대칭으로 일그러지지 않았는가 생각된다.

Tetragonal 및 trigonal distortion 만을 고려한다면  $\zeta' = 140\text{cm}^{-1}$ 를 택했을때  $\delta > 400\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta > 1200\text{cm}^{-1}$ )에서 계산한 자기모멘트가 실험치 범위안에 들며 이  $\delta$ 의 값은 팔면체  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물에서는 찾아 볼 수 없는 큰 값이다. 또한  $[\text{Ti(III)Cl}_3 \cdot 4\text{en}]$  착물에 대하여 1.7B.M의 실은 자기모멘트를 얻기 위하여<sup>15</sup>  $\zeta'$ 가 자유이온의 값( $154\text{cm}^{-1}$ )보다 큰 값을 가져야만 된다고 보고되어 있다. 이것은 금속이온의 원자궤도함수가 같은 변환성질을 갖는 리간드의 궤도함수와 일치결합하여  $t_2$  분자궤도함수가 형성되었다고 생각한  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  형태 착물에 관한 한 모순이며 팔면체 리간드장이  $C_{2v}$  대칭리간드장으로

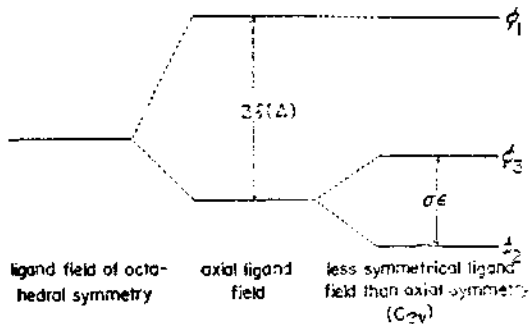


Fig. 1. The energy level splitting of octahedral  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  type complex by distortion from octahedral symmetry.

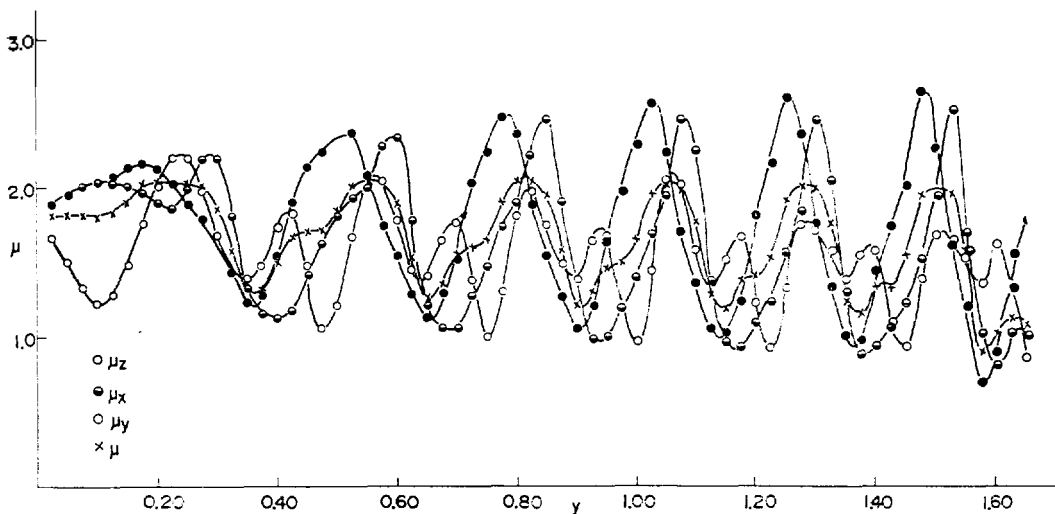


Fig. 2. Variation of the calculated magnetic moments with  $y(\epsilon/\delta)$  for distorted octahedral  $[\text{Ti(III)A}_3\text{B}_3]$  type complexes ( $\zeta' = 150\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta = 200\text{cm}^{-1}$ ).

일그러졌다고 생각함이 타당하지 않은가 생각한다. Table 1에 있어서  $[\text{Ti}(\text{urea})_6(\text{ClO}_4)_3]$ ,  $[\text{Ti}(\text{urea})_6]\text{I}_3$ , 및  $[(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_4\text{HTiCl}_6]$ <sup>17</sup> 착물에 대하여 계산한 자기모멘트의 값이 실측치에서 벗어나며  $\Delta(3\delta)$ 를 계산함에 있어서 약 30% 내외의 오차를 인정한다면<sup>14</sup>  $\delta$  값을 이 오차범위 내에서 증가시켜 증으로서 실험치와 일치시킬 수 있다.

### REFERENCES

1. E. A. Boudreaux and L. N. Mulay, "Theory and Application of Molecular Paramagnetism", John and Wiley and Sons, 1976.
2. T. M. Dunn, D. S. McClure and R. G. Person, "Some Aspect of Crystal Field Theory", P. 58, Harper and Row, 1965.
3. J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **3**, 807 (1935).
4. M. Kotani, *J. Phys. Soc. (Japan)*, **4**, 293 (1949).
5. References 2, P. 34.
6. M. Geloch and J. R. Miller, "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 10, P. 1, Interscience, 1968.
7. Reference 1, P. 128.
8. J. S. Griffith, "The Theory of Transition Metal Ions", Cambridge University Press, London, 1961.
9. S. Ahn and K. H. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 65 (1979).
10. R. M. Golding, "Applied Wave Mechanics", P. 280, Van Nostrand, 1969.
11. C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", P. 107, McGraw Hill, (1962).
12. Watanabe, "Operator Method in Ligand Field Theory", P. 91, Prentice Hall, 1966.
13. J. H. Van Vleck, "Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities", Clarendon Press, 1932.
14. R. J. H. Clark, J. Lewis, D. J. Machin and R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 379 (1963).
15. D. J. Machin and K. S. Murray, *J. Chem. Soc. (A)*, 195 (1968).
16. H. L. Schlafer and G. Glieman, "Basic Principles of Ligand Field Theory", P. 48, Wiley-Interscience, 1969.
17. W. Gigenbach and C. H. Brubaker, Jr. *Inorg. Chem.*, **7**, 129 (1968).