

전이원소착물의 자기모멘트의 계산 (제 2 보),  $t_2^2$  전자구조를 갖는 일  
그러진 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$  형태 착물의 자기모멘트와 쌍극자모멘트  
및 편극율에 대한  ${}^3T_1$  항의 기여분 (A 와 B=O, Cl, N 또는 Br)

安商雲 · 吳世雄 · 李起鶴 · 朴義緒

전북대학교 문리과대학 화학과

(1979. 9. 10 접수)

Calculation of the Magnetic Moments for Transition  
Metal Complexes (II). The Magnetic Moments for  
Distorted Octahedral  $[V(III)A_3B_3]$  Type Complexes and the  
Contribution of  ${}^3T_1$  Term to the Dipole Moments and  
Polarizability (A and B=O, Cl, N or Br)

Sangwoon Ahn, Se Woung Oh, Kee Hag Lee and Eu Suh Park

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

(Received Sept. 10, 1979)

요 약.  $t_2^2$  전자배치를 가진 팔면체 및 일그러진 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$  형태 착물에 대한 자기모멘트를 계산하는 새로운 방법을 발전시켰다 (A 와 B=O, Cl, N, F 또는 Br).

이 방법에 의하여 계산한 자기모멘트가 실험치와 비교적 잘 일치한다. 일그러진 팔면체  $[V(III)-A_3B_3]$  형태 착물의 계산한 자기모멘트는 tetragonal distortion의 크기가 증가함에 따라 감소한다. 자기모멘트에 대한  $k$  (orbital reduction factor),  $\zeta'$  및 온도의 영향을 또한 고찰하였다.

쌍극자모멘트 및 편극율에 대한  ${}^3T_1$  분자궤도함수의 기여분을 계산하는 새로운 방법을 발전시켰다. 이 방법에 의하여 계산한  ${}^3T_1$  분자궤도함수의 기여분은 합리적인 범위안에 들었다.

**ABSTRACT.** A method for calculation of the magnetic moments for both octahedral and distorted octahedral  $[V(III)A_3B_3]$  type complexes, all with  $t_2^2$  configuration, has been developed [A and B=O, Cl, N, F or Br]. The calculated magnetic moments by this method are in reasonable agreements with the experimental values.

The calculated magnetic moments for distorted octahedral  $[V(III)A_3B_3]$  type complexes decrease as the extent of tetragonal distortion increases. The effects of  $k$  (orbital reduction factor),  $\zeta'$  and temperature on the magnetic moments are also investigated.

A new method for calculation of the contribution of  ${}^3T_1$  molecular orbitals to the dipole moment and polarizability has also developed.

The calculated contribution of  ${}^3T_1$  molecular orbitals falls in the reasonable range of values.

1. 서 론

입방결정장을 갖는 여러 V(III) 착물의 자기  
화율이 측정되었고 이 자기화율로부터 이들 착

물의 자기모멘트가 계산되었으며 자유이온의 자  
기모멘트와 비교하여 이들 착물의 전자구조 및  
입체적인 구조를 설명하려고 하였다.<sup>1</sup> V(III)  
이온은 산소, 질소 등을 포함하는 여러가지 중

류의 리간드와 착물을 형성할 수 있으므로 많은 종류의 팔면체 착물이 합성되었고 이들 착물에 대한 자기적 성질이 활발히 연구되고 있으며<sup>2-4</sup> oxovanadium(IV) 착물의 실험적으로 측정된 자기적 성질로부터 여러가지 리간드에 대한 oxovanadium(IV) 착물의 입체적인 구조가 암시되었다.<sup>5,6</sup>

$d^2$  전자구조를 갖는 전이원소착물의 자기모멘트에 대한 이론적인 연구가 약한 리간드장 및 중간리간드장에서 행하여져<sup>7</sup> 자기모멘트를 계산할 수 있는 식이 유도되었으며

$$\mu^2 = \frac{3[5x/2 + 15 + (x/2 + 9)e^{-x} - 24e^{-3x/2}]}{x(5 + 3e^{-x} + e^{-3x/2})} \quad (1)$$

축 방향 리간드장에서 일그러진 V(III) 착물에 대한 자기화율의 수직성분과 수평성분이 고찰되었다.<sup>8</sup>

또한 약한리간드장에서 스핀-궤도 상호작용과 대비칭 리간드장에 의하여 섭동을 받는  ${}^3T_{1g}$  항에 대한 자기적 성질이 연구되어  $d^2$  전자배치를 갖는 착물의 자기모멘트가 orbital reduction factor에 관계가 있음이 밝혀졌다.<sup>9</sup>

본 연구는 센 리간드장에서 일그러진 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 자기모멘트(상자기성 기여분) 및 편극율에 대한 바닥상태  ${}^3T_1$  분자궤도함수의 기여분을 계산하는 새로운 방법을 발견시키는데 그 목적이 있다 [A 또는 B=O, Cl, N 또는 Br 입].

센 리간드장에서 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 자기모멘트를 계산하는 식과 일그러진 팔면체  $[(V)A_3B_3]$ 형태 착물의 자기모멘트를 계산하는 식을 유도하여 팔면체 및 일그러진 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 자기모멘트를 계산하였고 일그러짐 및 온도가 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 자기모멘트에 미치는 영향을 고찰하였으며 orbital reduction factor에 대응하는 혼성계수를 계산하여 일그러진 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 쌍극자모멘트 및 편극율에 대한  ${}^3T_1$  상태의 기여분을 계산하는데 사용하였다 (자기모멘트에 대한 상자성 기여분만을 계산하였음).

## 2. 팔면체 $[V(III)A_3B_3]$ 형태 착물의 자기모멘트의 계산

$d^2$  착물의 경우 센 팔면체 리간드장에서 전자반발작용으로 인하여  $(t_{2g}^2)$  전자배치에서 분열되어 나온  ${}^3T_1(t_{2g}^2)$ 항과  $(e_g^1)(t_{2g}^1)$  전자배치에서 분열되어 나온  ${}^3T_1(e_g^1 t_{2g}^1)$ 항이 혼성되어 바닥상태의  ${}^3T_1$ 항이 된다.<sup>10</sup> 이때 이들 두 항의 혼성계수, C는 다음 리간드장-전자반발작용에 대한 행렬식을 풀어서 얻을 수 있다.<sup>10</sup>

	$ \Psi(t_{2g}^2)\rangle$	$ \Psi(e_g^1 t_{2g}^1)\rangle$
$\langle\Psi(t_{2g}^2) $	$-8D_0 - 5B$	$6B$
$\langle\Psi(e_g^1 t_{2g}^1) $	$6B$	$2D_0 + 4B$

$$\Psi({}^3T_1) = C\Psi(t_{2g}^2) + (1-C^2)^{1/2}\Psi(e_g^1 t_{2g}^1)$$

본 연구에서 취급한 일그러진 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$ 형태 착물에 대하여  $C=0.989\sim 0.994$ 이었으므로 자기모멘트에  $\Psi(e_g^1 t_{2g}^1)$ 의 참여를 무시하였고  $\Psi(t_{2g}^2)$ 만을 사용하여 계산한 다음  ${}^3T_1(e_g^1 t_{2g}^1)$ 의 참여에 의한  $\Psi(t_{2g}^2)$ 의 reduction을 고려하여 자기모멘트의 값을 얻었다.

일그러지지 않는 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$ 형태 착물, 자기장을 걸어주었을 때  $d^2$  전자배치를 갖는 V(III)착물의 해밀턴연산자는 다음이 된다.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}' \quad (2)$$

여기에서

$$\mathcal{H}^0 = \sum_{i=1}^2 \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right\} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + V(r)$$

$$\mathcal{H}_{so} = \sum_{i=1}^2 \zeta' l_i s_i$$

$$\mathcal{H}' = \sum_{i=1}^2 \beta(kl_i + 2s_i) H$$

이며

$$\zeta' = \left\{ (1 - C\tilde{\zeta})\zeta_{3d} + \frac{C\tilde{\zeta}}{4} (\zeta_p + C^2\zeta'_p) \right\}^{10a}$$

이다.

센 팔면체 리간드장에서 ( $t_2^2$ ) 전자배치를 갖는 V(III) 착물의 바닥상태는  $^3T_1$  항이며<sup>11</sup> 스핀-궤도 상호작용을  $\mathcal{H}^0$ 에 대한 섭동으로 생각하고 바닥상태의  $^3T_1$  항을 나타내는 basis function에 대한 일차섭동영년방정식을 얻었다.

$$\sum_{\alpha=1}^9 C_{\alpha} H_{\alpha\alpha} - \epsilon' C_{\beta} = 0 \quad \beta=1, 2 \dots 9 \quad (3)$$

여기에서  $H_{\alpha\beta} = \langle \chi_{\alpha} | \mathcal{H}_{00} | \chi_{\beta} \rangle$  이고  $\chi_r$ 는 9점 축퇴된 바닥상태의 파동함수를 일차결합하여 얻은 complex orbital이다.<sup>10b</sup>

식 (3)으로 나타낸 스핀-궤도 상호작용의 영년방정식을 풀어서 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$  형태 착물의 고유값 및 고유함수를 얻었으며 자기장의 작용을 스핀-궤도 상호작용의 섭동으로 생각하고 스핀-궤도 상호작용의 고유함수에 대한 자기장작용의 행렬요소  $\langle \chi_{\alpha} | \sum \beta(kl_i + s_i) | \chi_{\beta} \rangle$ 를 계산하여 스핀-궤도 상호작용 및 자기장 작용의 전체 섭동매트릭스를 얻었다.

Non degenerate perturbation theory를 적용하여 얻은 전체 섭동매트릭의 고유값을 Van Vleck의 식<sup>12</sup>에 대입하여 센 팔면체 리간드장에서 V(III) 착물의 자기모멘트를 계산하는 식을 유도하였다.

$$\mu^2 = \frac{\mu_1^2 + \mu_2^2 \exp(-x) + \mu_3^2 \exp(-\frac{3}{2}x)}{[5 + 3\exp(-x) + \exp(-\frac{3}{2}x)]} \quad (4)$$

여기에서

$$\begin{aligned} \mu_1^2 &= \left\{ \frac{(205 - 248k + 133k^2)}{12} + \frac{(295 + 328k + 187k^2)}{18} \cdot \frac{KT}{\zeta'} \right\} \\ \mu_2^2 &= \frac{3(5 - 8k + 5k^2)}{4} + \frac{(33 + 24k - 3k^2)}{2} \cdot \frac{KT}{\zeta'} \\ \mu_3^2 &= \left\{ \frac{2(1 - k)^2}{3} - \frac{(296 + 272k + 80k^2)}{9} \cdot \frac{KT}{\zeta'} \right\} \end{aligned}$$

이다.

식 (4)를 사용하여 계산한 V(III) 착물의 자기

모멘트는 Table 2에 나타내었다.

일그러진 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$  형태 착물. 센 리간드장에서 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$  형태 착물이 tetragonal distortion을 했을 때 해밀턴연산자는 다음이 된다.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \mathcal{H}^0 + \sum_{i=1}^2 \zeta' l_i s_i + \sum_{i=1}^2 \delta (l_i^2 - 2) \\ &+ \sum_{i=1}^2 \beta (kl_i + 2s_i) H = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}'_1 + \mathcal{H}'_2 \quad (5) \end{aligned}$$

$\mathcal{H}'_1$ 를  $\mathcal{H}^0$ 에 대한 섭동으로 생각하고  $^3T_1$  상태를 나타내는 9점 축퇴된 complex orbitals에 대한 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐 작용의 영년방정식을 얻었다.

$$\sum_{i=1}^9 (C_i H_{ij} - \epsilon' C_j) = 0 \quad (6)$$

여기에서  $H_{ij}$ 는 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐 작용에 대한 행렬요소  $\langle \chi_i | \mathcal{H}'_1 | \chi_j \rangle$ 이다. 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐 작용의 매트릭스는 Table 1에 나타내었다.

식 (6)으로 나타낸 영년방정식을 풀어서 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐 작용에 대한 고유값 및 고유함수를 얻었다.  $[V(III)(oxyquinoline)_3]$ 에 있어서  $\Delta = 750 \text{ cm}^{-1}$ 일 때 스핀-궤도 상호작용

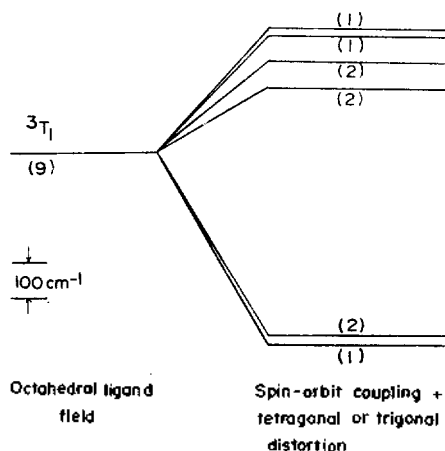


Fig. 1. The energy level splitting of  $^3T_1$  state by the spin-orbit coupling and distortion interaction for  $[V(III)(oxyquinoline)_3]$  ( $\zeta' = 140 \text{ cm}^{-1}$  and  $\delta/\zeta' = 1.7857$ ).

Table 1. The spin-orbit coupling and distortion matrix for  ${}^3T_1$  term of distorted octahedral  $[V(III)A_3B_3]$  type complexes.

	$ \chi_1\rangle$	$ \chi_2\rangle$	$ \chi_3\rangle$	$ \chi_5\rangle$	$ \chi_4\rangle$	$ \chi_6\rangle$	$ \chi_7\rangle$	$ \chi_9\rangle$	$ \chi_8\rangle$
$\langle\chi_1 $	$\delta - \frac{\zeta'}{2}$								
$\langle\chi_2 $		$\delta - \frac{\zeta'}{2}$							
$\langle\chi_3 $			$\delta + \frac{\zeta'}{2}$	$\zeta'/2$	0				
$\langle\chi_5 $			$\zeta'/2$	$-2\delta$	$\zeta'/2$				
$\langle\chi_4 $			0	$\zeta'/2$	$\delta + \frac{\zeta'}{2}$				
$\langle\chi_6 $						$-2\delta$	$\zeta'/2$		
$\langle\chi_7 $						$\zeta'/2$	$\delta$		
$\langle\chi_9 $								$-2\delta$	$\zeta'/2$
$\langle\chi_8 $								$\zeta'/2$	$\delta$

용 및 일그러짐에 의한 9점 축퇴된  ${}^3T_1$  분자계 포함수의 분열을 Fig. 1에 도시하였다.

$$\varepsilon_1' = \frac{\zeta'}{4} - \frac{\delta}{2} - \frac{A}{2}$$

$$\Psi_1 = b_1\chi_5 + C_1\chi_4$$

$$\varepsilon_2' = -\frac{\delta}{2} - \frac{B}{2}$$

$$\Psi_2 = a_2\chi_6 + b_2\chi_7$$

$$\Psi_3 = a_2\chi_9 + b_2\chi_8$$

$$\varepsilon_3' = -\frac{\zeta'}{2} + \delta$$

$$\Psi_4 = \chi_1$$

$$\Psi_5 = \chi_2$$

$$\varepsilon_4' = -\frac{\delta}{2} + \frac{B}{2}$$

$$\Psi_6 = -b_2\chi_6 + a_2\chi_7$$

$$\Psi_7 = -b_2\chi_9 + a_2\chi_8$$

$$\varepsilon_5' = \frac{\zeta'}{2} + \delta$$

$$\Psi_8 = a_3\chi_3 - b_3\chi_5 + C_3\chi_4$$

$$\varepsilon_6' = \frac{\zeta'}{4} - \frac{\delta}{2} + \frac{A}{2}$$

$$\Psi_9 = -a_3\chi_3 - b_3\chi_5 + C_3\chi_4$$

여기에서

$$A^2 = \left(9 + 3x + \frac{9}{4}x^2\right)\delta^2$$

$$B^2 = (9 + x^2)\delta^2$$

이고

$$x = \zeta'/\delta$$

이다.

자기장의 작용을 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐에 대한 섭동으로 생각하면 외부에서 자장을 걸어주었을 때 일그러진 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$  형태 착물에 대한 섭동에너지는 다음이 된다.

$$E_i = \varepsilon_i' + \frac{\langle\Psi_i|\sum_{n=1}^2\beta(kl_n + 2s_n)H|\Psi_i\rangle + \sum_{i \neq j} \frac{\langle\Psi_i|\sum_{n=1}^2\beta(kl_n + 2s_n)H|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|\sum_{n=1}^2\beta(kl_n + 2s_n)H|\Psi_i\rangle}{\varepsilon_i' - \varepsilon_j'}}{\varepsilon_i' - \varepsilon_j'}} \quad (8)$$

[여기에서  $\varepsilon_i'$  및  $\Psi_i$ 는 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐에 대한 고유값 및 고유함수이다. 자기장의 방향의 자기모멘트는 다음이 된다.

$$\mu_i = -\frac{\partial E_i}{\partial H}$$

$$= -\langle \Psi_i | \sum_{n=1}^2 \beta(kl_n + 2s_n) | \Psi_i \rangle - 2 \sum_{i \neq j} \frac{\langle \Psi_i | \sum_{n=1}^2 \beta(kl_n + 2s_n) | \Psi_j \rangle \langle \Psi_j | \sum_{n=1}^2 \beta(kl_n + 2s_n) | \Psi_i \rangle H}{\epsilon_i' - \epsilon_j'} \quad (9)$$

(9)식을 Van Vleck의 식에 대입하여 일그러진 팔면체 [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물에 대한 자기모멘트의 수직 및 수평성분을 계산할 수 있는식을 유도하였다.

$$\mu_j^2 = \left\{ \frac{[\mu_{1j}^2 \exp(-\epsilon_1'/KT) + \mu_{2j}^2 \exp(-\epsilon_2'/KT) + \mu_{3j}^2 \exp(-\epsilon_3'/KT) + \mu_{4j}^2 \exp(-\epsilon_4'/KT)]}{[\exp(-\epsilon_1'/KT) + 2\exp(-\epsilon_2'/KT) + 2\exp(-\epsilon_3'/KT) + 2\exp(-\epsilon_4'/KT)]} + \frac{\mu_{5j}^2 \exp(-\epsilon_5'/KT) + \mu_{6j}^2 \exp(-\epsilon_6'/KT)}{+\exp(-\epsilon_5'/KT) + \exp(-\epsilon_6'/KT)} \right\} \quad (10)$$

여기서

$$\begin{aligned} \mu_{1j}^2 &= 3 \left\{ [2+k]c_1^2 - (1-k)b_1^2 \right\}^2 + \frac{2[(2+k)c_1c_3 + (1-k)b_1b_3]^2}{(\zeta'/4 + 3\delta/2 + A/2)} + \frac{2[(2+k)c_1c_3 + (1-k)b_1b_3]^2}{A} \cdot KT \} \\ \mu_{2j}^2 &= 3 \left\{ [(2a_2^2 - kb_2^2)^2 + (b_2^2 - 2ka_2^2)^2] + \frac{2(2+k)^2 + (1+2k)^2}{B} a_2^2 b_2^2 \right\} \cdot KT \} \\ \mu_{3j}^2 &= 3 \{ k^2 + (2-k)^2 \} \\ \mu_{4j}^2 &= 3 \left\{ [(2b_2^2 - ka_2^2)^2 + (a_2^2 - 2kb_2^2)^2] - \frac{2[(2+k)^2 + (1+2k)^2] a_2^2 b_2^2}{B} \right\} \cdot KT \} \\ \mu_{5j}^2 &= 3 \left\{ [(2+k)(a_3^2 - c_3^2) + (1-k)b_3^2]^2 - \frac{2[(2+k)c_1c_3 + (1-k)b_1b_3]^2}{(\zeta'/4 + 3\delta/2 + A/2)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2[(2+k)(a_3^2 + c_3^2) - (1-k)b_3^2]^2}{(\zeta'/4 + 3\delta/2 - A/2)} \right\} \cdot KT \} \\ \mu_{6j}^2 &= 3 \left\{ [(2+k)(a_3^2 - c_3^2) + (1-k)b_3^2]^2 - \frac{2[(2+k)c_1c_3 + (1-k)b_1b_3]^2}{A} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2[(2+k)(a_3^2 + c_3^2) - (1-k)b_3^2]^2}{(\zeta'/4 + 3\delta/2 - A/2)} \right\} \cdot KT \} \end{aligned}$$

식(10)을 사용하여 계산한 [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물의 자기모멘트의 수평성분은 Table 2에 나타내었다.

$$\mu_{1\perp}^2 = \left\{ \frac{[\mu_{1\perp}^2 \exp(-\epsilon_1'/KT) + \mu_{2\perp}^2 \exp(-\epsilon_2'/KT) + \mu_{3\perp}^2 \exp(-\epsilon_3'/KT) + \mu_{4\perp}^2 \exp(-\epsilon_4'/KT)]}{[\exp(-\epsilon_1'/KT) + 2\exp(-\epsilon_2'/KT) + 2\exp(-\epsilon_3'/KT) + 2\exp(-\epsilon_4'/KT)]} + \frac{\mu_{5\perp}^2 \exp(-\epsilon_5'/KT) + \mu_{6\perp}^2 \exp(-\epsilon_6'/KT)}{+\exp(-\epsilon_5'/KT) + \exp(-\epsilon_6'/KT)} \right\}$$

여기서

$$\begin{aligned} \mu_{1\perp}^2 &= -12KT \left\{ \frac{[b_2(c_1 + kb_1/2) + b_1a_2]^2 + [b_1a_2 + k(c_1a_2 + b_1b_2)/2]^2}{(\zeta'/4 - A/2 + B/2)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{[a_2(c_1 + kb_1/2) - b_1b_2]^2 + [b_1b_2 - k(b_1a_2 - c_1b_3)/2]^2}{(\zeta'/4 - A/2 - B/2)} \right\} \end{aligned}$$

식(11)을 사용하여 계산한 일그러진 팔면체 [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물의 자기모멘트의 수직성분은 Table 2에 나타내었다.

$$\begin{aligned} \mu_{2,1}^2 &= 12KT \left\{ \frac{[b_2(c_1 + kb_1/2) + b_1a_2]^2 + [b_1a_2 + k(c_1a_2 + b_1b_2)/2]^2}{(\zeta'/4 - A/2 + B/2)} \right. \\ &\quad + \frac{[b_2(c_3 - kb_3/2) - a_2(b_3 - ka_3/2)]^2 + [b_2(a_3 - kb_3/2) - a_2(b_3 - kc_3/2)]^2}{(\zeta'/2 + 3\delta/2 + B/2)} \\ &\quad \left. + \frac{[b_2(c_3 - kb_3/2) - a_2(b_3 + ka_3/2)]^2 + [b_2(a_3 + kb_3/2) + a_2(b_3 - kc_3/2)]^2}{(\zeta'/4 + A/2 + B/2)} - \frac{2(b_2 + ka_2/2)^2}{(\zeta'/2 - 3\delta/2 - B/2)} \right\} \\ \mu_{3,1}^2 &= 24KT \left\{ \frac{(b_2 + ka_2/2)^2}{(\zeta'/2 - 3\delta/2 - B/2)} + \frac{(a_2 - kb_2/2)^2}{(\zeta'/2 - 2\delta/2 + B/2)} \right\} \\ \mu_{4,1}^2 &= 12KT \left\{ \frac{[a_2(c_1 + kb_1/2) - b_1b_2]^2 + [b_1b_2 - k(b_1a_2 - c_1b_2)/2]^2}{(\zeta'/4 - A/2 - B/2)} \right. \\ &\quad + \frac{[b_2(b_3 - ka_3/2) + a_2(c_3 - kb_3/2)]^2 + [b_2(b_3 - kc_3/2) + a_2(a_3 - kb_3/2)]^2}{(\zeta'/2 + 3\delta/2 - B/2)} \\ &\quad + \frac{[b_2(b_3 + ka_3/2) + a_2(c_3 - kb_3/2)]^2 + [b_2(b_3 - kc_3/2) - a_2(a_3 + kb_3/2)]^2}{(\zeta'/4 + A/2 - B/2)} - \frac{2(a_2 - kb_2/2)^2}{(\zeta'/2 - 3\delta/2 + B/2)} \left. \right\} \\ \mu_{5,1}^2 &= -12KT \left\{ \frac{[b_2(c_3 - kb_3/2) - a_2(b_3 - ka_3/2)]^2 + [b_2(a_3 - kb_3/2) - a_2(b_3 - kc_3/2)]^2}{(\zeta'/2 + 3\delta/2 + B/2)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{[b_2(b_3 - ka_3/2) + a_2(c_3 - kb_3/2)]^2 + [b_2(b_3 - kc_3/2) + a_2(a_3 - kb_3/2)]^2}{(\zeta'/2 + 3\delta/2 - A/2)} \right\} \\ \mu_{6,1}^2 &= -12KT \left\{ \frac{[b_2(c_3 - kb_3/2) - a_2(b_3 + ka_3/2)]^2 + b_2(a_3 + kb_3/2) + a_2(c_3 - kb_3/2)]^2}{(\zeta'/4 + A/2 + B/2)} \right. \\ &\quad \left. + \frac{[b_2(b_3 + ka_3/2) + a_2(c_3 - kb_3/2)]^2 + (b_2(b_3 - kc_3/2) - a_2(a_3 + kb_3/2))^2}{(\zeta'/4 + A/2 - B/2)} \right\} \end{aligned}$$

일그러진 및 Orbital Reduction Factor 가  
팔면체  $[V(III)A_3B_3]$  형태 착물의 자기모멘트에  
미치는 영향

일그러진 팔면체  $[Ti(III)A_3B_3]$  형태 착물에

있어서 일그러짐이 자기모멘트의 수평성분에 미  
치는 영향이 대단히 컸었다.<sup>13</sup> 팔면체  $[V(III)-$   
 $A_3B_3]$  형태 착물에 대한 자기모멘트에 일그러짐  
의 영향을 고찰하기 위하여 0~3.5의  $y(=\delta/\zeta')$   
값에 대한  $[V(III)(benzoylactone)_3]$ ,  $[V(III)-$

Table 2. The calculated moments for distorted octahedral  $[V(III)A_3B_3]$  type complexes (unit : BM).

Complexes	$\zeta'$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (cm <sup>-1</sup> )	$k$	$\mu_r$	$\mu_{\perp}$	$\mu^*$	Expl.	$\mu^d$
V(Urea) <sub>6</sub> (ClO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	210	840	0.40	2.200	2.989	2.749	2.307	2.71 <sup>14</sup>
K <sub>3</sub> (V(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	100	700	0.40	2.246	2.945	2.732	2.463	2.80 <sup>14</sup>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> VF <sub>6</sub>	160	160	0.40	2.317	3.197	2.933	2.376	2.68 <sup>14</sup>
Cs(VF <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> )	150	712	0.40	2.226	2.973	2.747	2.390	2.76 <sup>14</sup>
V(III)(OQ) <sub>3</sub>	140	700	0.50	2.285	3.019	2.796	2.452	2.77 <sup>14</sup>
VCl <sub>3</sub> EtCN	160	480	0.40	2.241	3.019	2.784	2.376	2.71 <sup>14</sup>
VCl <sub>3</sub> EtOH	150	410	0.50	2.313	3.095	2.858	2.436	2.73 <sup>15</sup>
VCl <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH)	130	920	0.50	2.361	3.114	2.885	2.468	2.74 <sup>15</sup>
VBr <sub>3</sub> 2CHCN <sup>-</sup>	220	770	0.70	2.408	3.184	2.948	2.437	2.68 <sup>16</sup>
V(III)(BA) <sub>3</sub>	150	790	0.60	2.351	3.062	2.845	2.494	2.78 <sup>14</sup>
VCl <sub>2</sub> 2CHCN <sup>-</sup>	210	890	0.60	2.325	3.083	2.853	2.393	2.75 <sup>16</sup>

Where (OQ)=Oxyquinoline and (BA)=benzylacetone;  $\mu^*$ : the magnetic moments when no distortion is assumed  
 $\mu_{\perp}$ (=2.702): the magnetic moments when no distortion and no orbital reduction are assumed;  $\mu^d = \mu + \mu(\text{dia})$ .

Table 3(a). Variation of the magnetic moments for  $[V(III)A_3B_3]$  type complexes with distortion parameter.  $[V(III)(\text{benzoylacetone})_3]$ :  $k=0.60$ ,  $\zeta'=150\text{cm}^{-1}$ ,  $y=\delta/\zeta'$ 

$y$	0.3333	0.6667	1.00	1.3333	1.6667	2.000	2.3333	2.6667	3.000	3.333
$\mu_{\parallel}$	2.444	2.404	2.375	2.359	2.352	2.350	2.350	2.351	2.353	2.354
$\mu_{\perp}$	3.388	3.215	3.156	3.109	3.070	3.638	3.012	2.991	2.974	2.960
$\mu$	3.106	2.969	2.919	2.881	2.851	2.827	2.809	2.794	2.782	2.773

 $[V(III)(\text{oxyquinoline})_3]$ :  $k=0.50$ ,  $\zeta'=140\text{cm}^{-1}$ 

$y$	0.3571	0.5714	0.7243	0.8571	1.0718	1.4286	1.7857	2.1413	2.500	2.857
$\mu_{\parallel}$	2.401	2.385	2.348	2.332	2.312	2.292	2.283	2.279	2.278	2.278
$\mu_{\perp}$	3.278	3.158	3.122	3.100	3.075	3.039	3.009	2.985	2.966	2.949
$\mu$	3.014	2.923	2.884	2.867	2.844	2.813	2.788	2.770	2.756	2.744

 $[V(III)Cl_3 \cdot 3EtCN]$ :  $k=0.40$ ,  $\zeta'=160\text{cm}^{-1}$ 

$y$	0.3125	0.500	0.6250	0.9372	1.250	1.5625	1.8751	2.1231	2.500	2.8125	3.1250
$\mu_{\parallel}$	2.320	2.293	2.277	2.246	2.228	2.220	2.218	2.219	2.220	2.221	2.223
$\mu_{\perp}$	3.219	3.100	3.069	3.026	2.997	2.973	2.954	2.938	2.926	2.915	2.907
$\mu$	2.950	2.857	2.829	2.790	2.765	2.746	2.731	2.719	2.710	2.704	2.698

Table 3(b). Variation of the calculated magnetic moments with  $\zeta'$  for distorted octahedral  $[V(III)(\text{oxyquinoline})_3]$ .  $\delta=200\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta/\zeta'=y$  and  $k=0.50$ 

$y$	0.9091	1.000	1.1111	1.250	1.4286	1.667	2.000	2.500
$\mu_{\parallel}$	2.246	2.258	2.270	2.281	2.292	2.302	2.312	2.315
$\mu_{\perp}$	3.099	3.085	3.070	3.055	3.039	3.023	3.007	2.993
$\mu$	2.843	2.836	2.826	2.821	2.831	2.804	2.794	2.786

Table 4. Dependence of the magnetic moments on the orbital reduction factor for  $[V(III)(\text{oxyquinoline})_3]$ .  $\delta/\zeta'=1.4286$  and  $\zeta'=140\text{cm}^{-1}$ 

$k$	0.90	0.85	0.80	0.75	0.0	0.65	0.60	0.55	0.50	0.45	0.40
$\mu_{\parallel}$	2.677	2.617	2.559	2.505	2.454	2.407	2.365	2.326	2.292	2.263	2.238
$\mu_{\perp}$	3.314	3.275	3.238	3.201	3.166	3.132	3.100	3.069	3.039	3.011	2.984
$\mu$	3.116	3.071	3.028	2.987	2.948	2.911	2.876	2.843	2.812	2.784	2.758

$(\text{oxyquinoline})_3]$  및  $[V(III)Cl_3 \cdot 3EtCN]$ 의 자기 모멘트를 계산하여 Table 3(a)에 나타내었다.

센 리간드장에서 같은 변환성질을 갖는 금속 이온의 원자궤도함수와 리간드궤도함수가 섞여서 착물의 분자궤도함수가 형성되기 때문에 금

속이온 궤도함수의 orbital reduction 이 나타나며<sup>17</sup> 리간드사이의 상호작용을 무시하면 orbital reduction factor는 다음 식으로 나타낼 수 있다.<sup>18</sup>

$$K = \frac{\left\{ (1-C_M^2) - 2C_M(1-C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 3d_{xz} | 2p_x \rangle + C \langle 3d_{xz} | np_x \rangle] + \frac{C_M^2}{4}(1+C^2) \right\}}{\left\{ (1-C_M^2) - 2C_M(1-C_M^2)^{\frac{1}{2}} [\langle 3d_{xz} | 2p_x \rangle + C \langle 3d_{xz} | np_x \rangle] + \frac{C_M^2}{2}(1+C^2) \right\}} = 1 - \frac{C_M^2}{4}(1+C^2)N^2 \quad (12)$$

일그러진 팔면체 [Ti(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물에

Table 5. Variation of the orbital reduction factor with orbital mixing coefficient C<sub>M</sub> for distorted octahedral [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] type complexes.

[V(III)Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ] type complexes			
C <sub>M</sub>	C <sub>k</sub>	N	k
0.6325	0.4000	1.1560	0.7443
0.6708	0.4500	1.1605	0.7101
0.6817	0.4648	1.1615	0.7000 <sup>a</sup>
0.7071	0.5000	1.1631	0.6764
0.7348	0.5400	1.1639	0.6500 <sup>b</sup>
0.7416	0.5500	1.3639	0.6436
0.7746	0.6000	1.1627	0.6119

[V(III)O <sub>3</sub> N <sub>3</sub> ] type complex			
C <sub>M</sub>	C <sub>k</sub>	N	k
0.7746	0.6000	1.2316	0.6270
0.8062	0.6500	1.2343	0.5946
0.8367	0.7000	1.2345	0.5632
0.8660	0.7500	0.2318	0.5341
0.8944	0.8000	1.2257	0.5079
0.9037	0.8167	1.2228	0.5000 <sup>c</sup>
0.9220	0.8500	1.2155	0.4859
0.9487	0.9000	1.1997	0.4697
0.9747	0.9500	1.1747	0.4633
1.0000	1.0000	1.1051	0.5000

[V(III)Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> ] type complexes			
C <sub>M</sub>	C <sub>k</sub>	N	k
0.8367	0.7000	1.2380	0.5446
0.8515	0.7250	1.2357	0.5300
0.8660	0.7500	1.2326	0.5163
0.883	0.7750	1.2285	0.5035
0.8944	0.8000	1.2235	0.4917
0.9083	0.8250	1.2173	0.4811
0.9220	0.8500	1.2099	0.4719
0.9669	0.9350	1.1715	0.4553 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>k for [V(III)Cl<sub>3</sub>(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH)<sub>3</sub>]

<sup>b</sup>k for [V(III)Cl<sub>3</sub>·3EtOH]

<sup>c</sup>k for [V(III)(oxyquinoline)<sub>3</sub>]

<sup>d</sup>The minimum value for [V(III)Cl<sub>3</sub>3CH<sub>3</sub>CN]

있어서 자기모멘트에 대한 k (orbital reduction factor)의 영향이 일그러짐의 영향만큼 크지 않았다.<sup>13</sup> 일그러짐 팔면체 [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물의 자기모멘트에 대한 k의 영향을 고찰하기 위하여 1~0.4의 k 값에 대한 [V(III)(oxyquinoline)<sub>3</sub>]의 자기모멘트를 계산하여 Table 4에 나타내었다. 또한 일그러진 팔면체 [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물의 orbital reduction factor의 실측치에 대응하는 혼성계수 C<sub>M</sub>을 식 (12)로부터 계산하여 Table 5에 나타내었다.

일그러진 팔면체 [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물에 있어서 측정온도가 낮아짐에 따라 자기모멘트의 값이 약간씩 감소하였다.<sup>14</sup>

자기모멘트에 대한 온도의 영향을 고찰하기 위하여 30~70 °K에서 얻은 기술했 착물의 자기모멘트를 계산하여 Table 6에 나타내었다.

#### 일그러진 팔면체 [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물의

#### 쌍극자모멘트 및 편극율에 대한

#### <sup>3</sup>T<sub>1</sub> 상태의 기여분의 계산

중성인 분자에 전기장을 걸어주었을 때 이 분자의 에너지는 다음과 같이 외부에서 걸어준 전기장의 함수로써 나타낼 수 있다<sup>15</sup>.

$$E = E^{(0)} - \underline{\mu} \cdot \underline{F} - \frac{1}{2} \underline{F} \cdot \underline{\alpha} \cdot \underline{F} \quad (13)$$

여기에서

$$\underline{\mu} \cdot \underline{F} = \mu_x F_x + \mu_y F_y + \mu_z F_z \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \underline{F} \cdot \underline{\alpha} \cdot \underline{F} = & 2\alpha_{xx} F_x^2 + \alpha_{xy} F_x F_y + \alpha_{xz} F_x F_z \\ & + \alpha_{yz} F_y F_x + 2\alpha_{yy} F_y^2 + \alpha_{yz} F_y F_z \\ & + \alpha_{zx} F_z F_x + \alpha_{zy} F_y F_z + 2\alpha_{zz} F_z^2 \end{aligned} \quad (15)$$

만일 전기장을 각각 x, y 및 z 축에 평행하게 걸어주었다면 식 (14) 및 (15)는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned} \underline{\mu} \cdot \underline{F} &= \mu_i F_i \\ \underline{F} \cdot \underline{\alpha} \cdot \underline{F} &= 2\alpha_{ii} F_i^2 + 2\alpha_{jj} (F_j^2 + F_k^2) \end{aligned} \quad (16)$$



Table 6. The temperature dependence of the calculated magnetic moments for distorted octahedral [V(III) (oxyquinoline)<sub>3</sub>].  $\delta/\zeta'=1.400$  and  $k=0.60$ 

T(°K)	302.4	283.0	265.4	238.6	220.8	200.8	172.4	143.6	125.0	111.0	83.4
$\mu_n$	2.363	2.355	2.348	2.338	2.332	2.326	2.317	2.308	2.023	2.296	2.281
$\mu_L$	3.103	3.101	3.098	3.093	3.088	3.083	3.073	3.062	3.054	3.048	3.039
$u$	2.877	2.874	2.870	2.863	2.859	2.853	2.843	2.833	2.826	2.820	2.80°

여기에서  $i, j$  및  $k$ 는 각각  $x, y$  및  $z$ 축이다. 쌍극자모멘트 연산자  $r_\alpha$ 는 섭동으로 생각 할 수 있으므로 균일한 전장을 걸어주었을 때 바닥상태의 분자궤도함수  $\Psi_i$ 의 에너지는 다음과 같이 기술할 수 있다.<sup>20</sup>

$$E_i(F_z) = E_i^0 + e\langle\Psi_i|z|\Psi_i\rangle + \sum_{j < i} \frac{e^2\langle\Psi_i|z|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|z|\Psi_i\rangle}{E_i - E_j} \cdot F_z^2 + \dots = E_i^0 - \mu_{ix}F_x - \alpha_{ixx}F_x^2 \quad (17)$$

$$E_i(F_x) = E_i^0 + e\langle\Psi_i|x|\Psi_i\rangle + \sum_{j < i} \frac{e^2\langle\Psi_i|x|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|x|\Psi_i\rangle}{E_i - E_j} \cdot F_x^2 + \dots = E_i^0 - \mu_{iy}F_y - \alpha_{iyx}F_x^2 \quad (18)$$

$$E_i(F_y) = E_i^0 + e\langle\Psi_i|y|\Psi_i\rangle + \sum_{j < i} \frac{e^2\langle\Psi_i|y|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|y|\Psi_i\rangle}{E_i - E_j} \cdot F_y^2 + \dots = E_i^0 - \mu_{iz}F_z - \alpha_{izy}F_y^2 \quad (19)$$

여기에서  $\Psi_i$  및  $E_i$ 는 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐 작용에 대한 고유함수 및 고유값이다. 편극율의 기여분은

$$\mu_{ia} = -e\langle\Psi_i|r_\alpha|\Psi_i\rangle \quad \alpha_{iaa} = -e^2 \sum_{j < i} \frac{\langle\Psi_i|r_\alpha|\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|r_\alpha|\Psi_i\rangle}{E_i - E_j} \quad (20)$$

이 된다. 여기에서  $\alpha = x, y$  또는  $z$ 이다.

Fig. 1에 나타난 것처럼 일그러진 팔면체 [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물에 있어서 바닥상태와 첫째 들뜬상태 사이의 에너지차  $\Delta E$ 가 대단히 작으므로 전자가 바닥상태와 들뜬상태 사이에 분배되어 있다고 생각하였으며 전기장을 걸어주었을 때의 바닥상태를 스핀-궤도 상호작용 및 일그러짐 작용에 대한 바닥상태의 고유함수와 첫째 들뜬상태의 고유함수의 일차결합으로 다음과 같이 나타내었다.

$$\psi = a\Psi_1 + b\Psi_2 \quad (21)$$

여기에서  $\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_2 + \Psi_3)$ 이고  $a^2 + b^2 = 1$ 이며,

$$a^2 = \frac{\epsilon_1'}{\epsilon_1' + \epsilon_2'}$$

$$b^2 = \frac{\epsilon_2'}{\epsilon_1' + \epsilon_2'}$$

이다.

(21)식을 바닥상태의 고유함수로 택하고 (20)식을 사용하여 계산한 일그러진 팔면체 [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물의 쌍극자모멘트 및 편극율에 대한 <sup>3</sup>T<sub>1</sub> 분자궤도함수의 기여분을 Table 7에 나타내었다.

### 결과 및 고찰

Table 2에 나타난 것처럼 자기모멘트에 대한 상자성 기여분(paramagnetic contribution)만을 고려하였을 때에도 일그러진 팔면체 [V(III)-A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물의 계산한 자기모멘트가 실험치와 잘 일치하며, [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물이 일그러지지 안했다고 가정하였을 때 팔면체 [V(III)-A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물의 계산한 자기모멘트의 값은 실험치보다 훨씬 적은 값을 가진다.

[V(III)Cl<sub>3</sub>EtOH], [V(III)Cl<sub>3</sub>(*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH)], [V(III)Br<sub>2</sub>(H<sub>3</sub>CN)] 및 [V(III)Cl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>CN] 등의 착물은 계산한 자기모멘트가 실험치에서 약간 벗어나며 자기모멘트에 대한 반자성 기여분(실험치)를 더해주었을 때 실험치에 가까운 값을 가진다.

Table 3(a)에 나타난 것처럼 [V(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물에 있어서 tetragonal distortion 이 일어났을 때 [Ti(III)A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>]형태 착물에서 처럼<sup>13</sup>  $\delta/\zeta'$ 의 값(일그러짐)이 커짐에 따라 자기모멘트의

Table 7. Contributions of  ${}^3T_1$  term for distorted octahedral  $[V(III)A_3B_3]$  type complexes to the dipole moments and polarizability. (unit: Debye for the dipole moment,  $10^{-26} \text{ cm}^3$  for the polarizability).

Complexes	$\mu_x$	$\mu_z$	$\mu$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha$
$V(\text{oxyquinoline})_3$	2.106	4.000	4.987	4.559	18.249	9.123
$VCl_3 \cdot 3EtOH$	0.651	1.251	1.553	1.865	7.587	3.772
$VCl_3(C_4H_9OH)_3$	0.656	1.248	1.555	3.559	10.270	5.796

평형성분 및 수직성분이 감소하였다. 따라서 일그러짐이 커짐에 따라 자기 모멘트의 값이 감소하였다. 또한 Table 3(b)에 나타난 것처럼 주어진 크기의 일그러짐에 있어서 스핀-궤도 상호작용 ( $\zeta'$ ) 상수의 값이 감소함에 따라 자기모멘트의 수직성분은 감소하였고 평형성분은 약간 증가하였으며 자기모멘트는 약간 감소하였다. 일그러진 팔면체  $[V(III)A_3B_3]$  형태 착물에 있어서 orbital reduction factor가 감소함에 따라 자기모멘트의 수직성분 및 평형성분이 감소하였으며 이에 따라 자기모멘트의 값은 크게 감소하였다.

따라서 계산한 자기모멘트와 실험치 사이에 약간의 차를 보여주는  $[VCl_3 \cdot 3EtOH]$   $[VCl_3 \cdot (n-C_4H_9OH)_3]$  및  $[VCl_4 \cdot 2CH_3CN]$  등도 orbital reduction factor의 값이 0.4~0.5로 택한다면 자기모멘트의 계산치가 실험치와 일치하리라고 기대된다.

Table 5에 나타난 것처럼  $[V(III)Cl_3(n-C_4H_9OH)_3]$ ,  $[VCl_3 \cdot 3EtOH]$  및  $[V(III)(\text{oxyquinoline})_3]$  에 있어서  $k$ 에 대응하는  $C_M^2$ 의 값이 각 0.4648, 0.54 및 0.8167이었으며 리간드 궤도함수가  $[V(III)A_3B_3]$  형태 착물의 분자궤도함수 형성에 참여하는 크기가  $n-C_4H_9OH < EtOH < \text{oxyquinoline}$ 의 순서로 증가함을 알 수 있다.

Table 6에 보여진 것처럼 계산한 자기모멘트의 평형성분이 온도가 감소함에 따라 약간 감소하였으며 자기모멘트의 계산치도 이에 따라 약간 감소하였다.<sup>14,15</sup>

$[V(III)Cl_3 \cdot 3EtOH]$  및  $[V(III)Cl_3(n-C_4H_9OH)_3]$  착물에 있어서 쌍극자 모멘트 및 편극율에 대한 바닥상태의  ${}^3T_1$  분자궤도함수의 기여분은 합리적인 범위안에 든다. 그러나 일그러진 팔면체  $[V(III)(\text{oxyquinoline})_3]$  착물에 있어서 쌍극자모

멘트 및 편극율에 대한 바닥상태의  ${}^3T_1$  분자궤도함수의 기여분이 다른 두착물보다 훨씬 크거나 나타났다. 쌍극자모멘트에 관한  $[V(III)(\text{oxyquinoline})_3]$ 의 쌍극자모멘트에 대한 바닥상태의  ${}^3T_1$  분자궤도함수의 기여분이 너무 크며 리간드에 있어서  $\pi$  전자가 직접 결합에 참여하는 산소나 질소원자에 편재되어 있지 않고  $\text{oxyquinoline}$  분자에 비편재되어 있다고 가정한다면 쌍극자 모멘트에 대한 바닥상태의  ${}^3T_1$  분자궤도함수의 기여분은 크게 감소하며 다른 착물과 같은 값을 가진다.<sup>22</sup>

계산한 자기모멘트의 값이 실험치에서 약간 벗어나는  $(NH_4)_3VF_6$ ,  $VCl_3 \cdot 3EtOH$  및  $VCl_3 \cdot 3(n-C_4H_9OH)$  등과 같은 착물에 있어서도 Table 2에 제시한 값보다 더 큰 distortion parameter 값 ( $\delta=4/3$ )을 택한 다면 실험치와 일치시킬 수 있다.

Bose *et al.*<sup>23</sup> 등은  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  에게  $\Delta=540 \text{ cm}^{-1}$  을 제시하였으므로 앞에 제시한 착물에 있어서  $\Delta$  값이 실험치보다 클 것으로 기대된다<sup>14</sup>. 충분히 큰  $\Delta$  값을 가지는  $VBr_4 \cdot 2CH_3CN^-$  및  $VCl_4 \cdot 2CH_3CN^-$  착물에 있어서 스핀-궤도 상호작용 상수  $\zeta'$ 가 자유이온의 값보다 크거나 같으며 이것은 센리간드장을 갖는 착물에서 기대할 수 없는 값이다. 따라서  $\zeta'$  값을 줄여준다면 또한 실험치와 일치시킬 수 있다. 본 연구는 ( $t_2^2$ ) 전자구조를 갖는 착물에 대한 일그러짐의 크기 orbital reduction factor의 값 및  $\zeta'$ 의 값을 알아내는데 응용할 수 있으며 더 나아가서  $[V(III)A_3B_3]$  착물의 구조를 추측내지 확인할 수 있다.

## REFERENCES

1. E. A. Boudreaux and L. N. Mulay, "Theory and

- Applications of Molecular Paramagnetism", John Wiley and Sons, 1976.
2. R. L. Bovidovich, L. G. Kharlomova, V. M. Padalko and A. T. Bogdamov, *Koord. Khim.*, **2**, 213 (1976).
  3. A. T. Casey and R. J. H. Clark, *Transition Met. Chem.*, **2**, 76 (1977).
  4. L. Pajdowski and Z. Kavwecka, Int. Symp. Specific Interact. Mol. Ions, 3rd, **2**, 413 (1976).
  5. A. Syamal, *Transition Met. Chem.*, **1**, 103 (1976).
  6. M. L. Napijalo and N. M. Napijalo, *Pijika*, **8**, Suppl., 152 (1976).
  7. B. N. Figgis, *Nature*, **182**, 1568 (1958).
  8. A. Bose, R. C. Chatterjee and R. Rai, *Proc. Roy. Soc.*, **83**, 959 (1964).
  9. (a) B. N. Figgis, J. Lewis, F. E. Mabbs and G. A. Webb, *J. Chem. Soc.*, 1411 (1966); (b) H. L. Schaffer and G. Glözman, "Basic Principles of Ligand Field Theory" P. 404, Wiley Interscience, 1969.
  10. (a) S. Ahn and K. H. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **23**, 65 (1979); (b) T. M. Dunn, D. S. McClure and R. G. Pearson, "Some Aspect of Crstal Field Theory", P. 69 Happer and Row, 1965.
  11. R. M. Golding, "Applied Wave Mechanics", P. 254 Van Nostrand, 1969.
  12. J. H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, **3**, 807 (1935).
  13. S. Ahn, E. Park and B. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, **24**, 91 (1980).
  14. D. J. Machin and K. S. Murray, *J. Chem. Soc. (A)*, 1498 (1967).
  15. T. Casey and R. J. H. Clark, *Inorg. Chem.*, **7**, 1587 (1968).
  16. T. Casey and R. J. H. Clark, *Inorg. Chem.*, **8**, 1216 (1968).
  17. M. Geloch and J. R. Miller, *Prog. Inorg. Chem.*, **10**, 1 (1968).
  18. C. J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", P. 166, McGraw Hill, 1962.
  19. A. D. Buckingham, *Quarterly Revs.*, 183 (1959).
  20. A. D. Buckingham, "Physical Chemistry", Vol. 1V, P. 364 Academic Press, 1970.
  21. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.*, **22**, 229 (1978).
  22. S. Ahn and K. H. Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, in press.
  23. A. Bose, R. Chatterjee and R. Rai, *Proc. Roy. Soc.*, **83**, 895 (1964).