

銅 (II) 四配位卤素絡离子的 晶場光譜与立体构形*

梁家昌 杜有明
(河北大学物理系)

提 要

给出了 CuX_4^{2-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 的晶場能級, 导出了这些絡离子的立体构形与它们的晶場吸收带位置之间的关系式。计算结果与实验值很好相符。

一、引 言

X 射线衍射实验表明, 二价銅的卤素絡离子存在着各种各样的立体构形, 至于在光学性质方面, 则表现为具有不同立体构形的絡离子有着不同的吸收光譜。实验测得 ZnO 中的 Cu^{++} 在 5800 cm^{-1} 附近有一 $d-d$ 吸收带^[1] (或称晶場带或配位場带)。Ballhausen^[2] 曾预言 CuCl_4^{2-} 在 6000 cm^{-1} 附近有一晶場吸收带, 近年来已获得了有关 CuCl_4^{2-} 与 CuBr_4^{2-} 的一些吸收光譜。

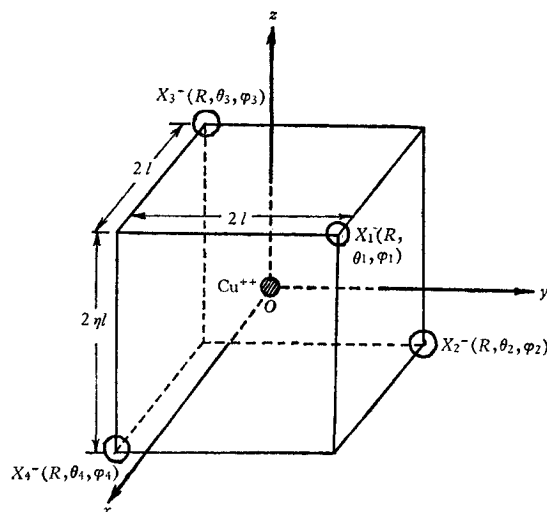
本文用晶場模型^[3] 计算了絡离子 CuX_4^{2-} ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) 的晶場能級结构, 借助于计算结果就能由该絡离子的晶場吸收带的相对位置来推出其立体构形; 反之, 利用絡离子的立体构形数据就能推得其有关晶場光譜的数据。

二、晶 場 能 級

X 射线衍射实验^[4] 表明, CuCl_4^{2-} 具有点群 D_{2d} 的对称性, 因而可用图 1 来表示其立体构形。其中 η 为一偏离于正四面体的形变参数。其立体构形由键长 $R_{\text{Cu-X}}$ 及键角 $X_1-\text{Cu}-X_3$ 与 $X_3-\text{Cu}-X_4$ 来确定。

对于卤素配位体来说, 其电负性都较大, 所以它们与 Cu^{++} 所构成的絡合物的键基本上是离子性的, 其共价性常常很弱。这样, 整个絡合物的晶場光譜主要就由 Cu^{++} 的 $3d^9$ 电子在最邻近的一些配位体所产生的配位体势場中的行为所决定。在絡离子的晶場模型中, 可把配位体当作经典的电荷分布来处理。对于共价性很弱的絡离子来说, 这些最邻近的配位体就可用一些等效点电荷来充分地表示^[5]。因为 d^n 电子组态同于 d^{10-n} , 因而 Cu^{++} 的九个 $3d$ 电子就与一个 $3d$ 空穴相当。所以在采用了原子单位之后, 整个絡合物的哈密顿算符就可写成如下形式:

* 1964 年 12 月 10 日收到; 1965 年 4 月 20 日收到修改稿。

图1 CuX_4^{2-} 的立体构形

键长 $R = l\sqrt{2 + \eta^2}$. 键角 $X_1\text{-Cu-X}_3 = 2 \sin^{-1} \sqrt{\frac{2}{2 + \eta^2}}$, 键角 $X_3\text{-Cu-X}_4 = 2 \sin^{-1} \sqrt{\frac{1 + \eta^2}{2 + \eta^2}}$.

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{Z}{r} + V_{cf} + H_{s.o.} = H_o + V_{cf} + H_{s.o.} \quad (1)$$

上式中 V_{cf} 是与铜(II)离子最邻近的一些配位体所产生的配位体势场, 它可写成

$$V_{cf} = -q \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \sum_{i=1}^4 \frac{4\pi}{2n+1} \frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} Y_n^m(\theta, \varphi) Y_n^{m*}(\theta_i, \varphi_i); \quad (2)$$

式中 (r, θ, φ) 及 (R, θ_i, φ_i) 分别表示 Cu^{2+} 的一个 $3d$ 空穴及第 i 个相邻配位体的坐标, q 是每个配位体的等效点电荷. (1) 式中 $H_{s.o.}$ 代表自旋-轨道耦合作用, 利用等价算符它可写成

$$H_{s.o.} = \tau \left[\frac{1}{2} (L_+ S_- + L_- S_+) + L_z S_z \right]. \quad (3)$$

对于过渡金属络合物来说, 一般有

$$H_o \gg V_{cf} \gg H_{s.o.},$$

因而可以先忽略 $H_{s.o.}$ 而把 V_{cf} 视为微扰. 取 Slater 波函数作为铜(II)离子的波函数¹⁾, 利用角动量耦合规则及 Clebsch-Gorden 系数表可求得 V_{cf} 的矩阵元 $V_{rs}^{(1)} (r, s = 1, 2, \dots, 5)$. 解久期方程

$$\det \| V_{rs}^{(1)} - E^{(1)} \delta_{rs} \| = 0,$$

即得铜(II)离子在具有 D_{2d} 对称性的配位体势场微扰下的能级能量, 也即 CuX_4^{2-} 的晶场能级能量为

1) 对于 Cu(II) 可取有效核电荷 $Z = 7.85$ 而不是 8.2 , 这样可使其 $3d$ 电子的 Slater 波函数与 Richardson 等^[6] 所给出的 SCF, AO (它是二个 Slater 型波函数的线性组合) 比较接近.

$$\begin{aligned}
 E^{(1)}(A_1) &= \frac{-32}{45} qf \left\{ G_0 + \left[\frac{\eta^4 - 6\eta^2 - 1}{6(2 + \eta^2)^2} \right] G_4 - \right. \\
 &\quad \left. - \sqrt{\frac{4}{49} \left(\frac{1 - \eta^2}{2 + \eta^2} \right)^2 G_2^2 + \left[\frac{25(25 - 60\eta^2 + 46\eta^4 - 12\eta^6 + \eta^8)}{1764(2 + \eta^2)^4} \right] G_4^2} \right\}, \\
 E^{(1)}(E) &= \frac{-32}{45} qf \left\{ G_0 - \frac{1}{7} \left(\frac{1 - \eta^2}{2 + \eta^2} \right) G_2 - \left[\frac{4\eta^4 - 24\eta^2 + 6}{21(2 + \eta^2)^2} \right] G_4 \right\}, \\
 E^{(1)}(B_1) &= \frac{-32}{45} qf \left\{ G_0 + \left[\frac{\eta^4 - 6\eta^2 - 1}{6(2 + \eta^2)^2} \right] G_4 + \right. \\
 &\quad \left. + \sqrt{\frac{4}{49} \left(\frac{1 - \eta^2}{2 + \eta^2} \right)^2 G_2^2 + \left[\frac{25(25 - 60\eta^2 + 46\eta^4 - 12\eta^6 + \eta^8)}{1764(2 + \eta^2)^4} \right] G_4^2} \right\}, \\
 E^{(1)}(B_2) &= \frac{-32}{45} qf \left\{ G_0 + \frac{2}{7} \left(\frac{1 - \eta^2}{2 + \eta^2} \right) G_2 + \left[\frac{\eta^4 - 6\eta^2 + 19}{21(2 + \eta^2)^2} \right] G_4 \right\}.
 \end{aligned} \tag{4}$$

其中 A_1, B_1, B_2, E 乃是点群 D_{2d} 的不可约表示, 而¹⁾

$$G_n = \int_0^R f^6 r^6 e^{-2fr} \frac{r^n}{R^{n+1}} dr, \tag{5}$$

$f = Z/3$, 并取 $Z = 7.85$. 图 2 给出了不同 R 下的 G_n 值. 在给定键长 R 下能级 A_1, B_1, B_2, E 的间距随 η 改变的情况见图 3.

下面考虑 H_{s_0} 的微扰, 为此需要找使 $H_0 + V_{cf}$ 矩阵对角化的表象. 点群 D_{2d} 各个不可约表示所对应的基就满足这个要求. 利用群论方法^[7] 可以获得这些不可约表示的基 (角动量部分). 对属于 A_1, B_1, B_2 的能级来说, H_{s_0} 的微扰矩阵元均为零, 但属于 E 的轨道二重简并能级在 H_{s_0} 微扰下就会分裂. 计及自旋之后, 不可约表示 E 的角动量部分的基可写成²⁾

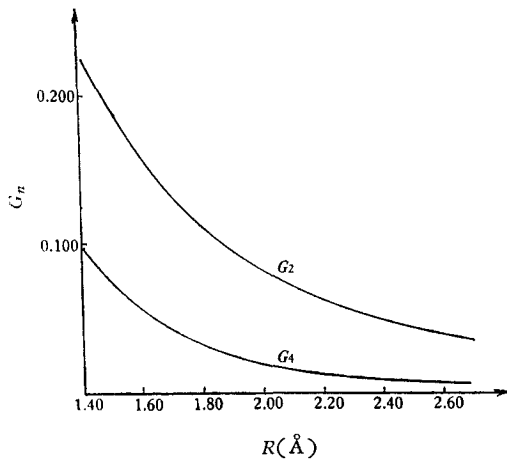


图 2 不同键长 R 下的 G_n 值

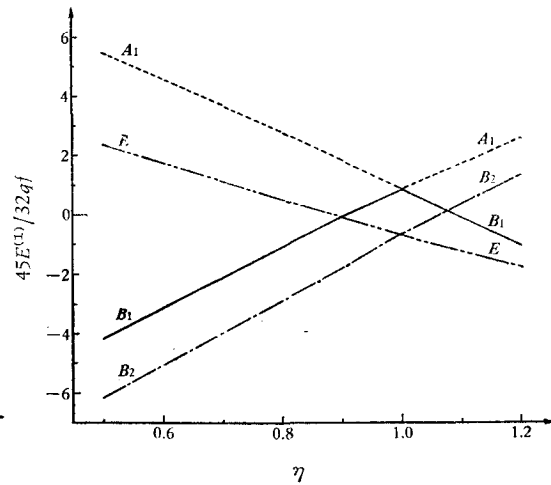


图 3 在给定键长下的 CuX_4^- 的能级图
图上的能级次序对应于一个 $3d$ 空穴的能级次序.

- 1) 一般说来, $G_n = \int_0^R f^6 r^6 e^{-2fr} \frac{r^n}{R^{n+1}} dr + \int_R^\infty f^6 r^6 e^{-2fr} \frac{R^n}{r^{n+1}} dr$, 实际上, 后一部分积分对 G_n 无显著贡献, 故可略去, 这正合乎晶场微扰中 $r \leq R$ 的要求.
- 2) 符号的意义见[5].

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{1}{2}} [| - 1^+ \rangle + | 1^+ \rangle],$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{1}{2}} [| - 1^- \rangle + | 1^- \rangle],$$

$$\phi_3 = \sqrt{\frac{1}{2}} [| - 1^+ \rangle - | 1^+ \rangle],$$

$$\phi_4 = \sqrt{\frac{1}{2}} [| - 1^- \rangle - | 1^- \rangle];$$

由此可求得 H_{so} 的矩阵元 H_{rs} ($r, s = 1, 2, 3, 4$). 解久期方程即得其一级微扰能量

$$(E_{so}^{(1)})_1 = \hbar^2 \zeta / 2, (E_{so}^{(1)})_2 = -\hbar^2 \zeta / 2, \quad (6)_1$$

即属于 E 表示的晶场能级应分裂成间距为 $\hbar^2 \zeta$ 的二个能级. Griffith^[5] 从原子光谱数据给出

$$\zeta_{Cu^{++}} = \hbar^2 \zeta \cong 830 \text{ cm}^{-1}. \quad (6)_2$$

三、实验结果与讨论

X 射线衍射实验^[4] 给出晶体 Cs_2CuCl_4 的键长 $R_{\text{Cu}-\text{Cl}}$ 为 2.22 \AA , 键角 $\text{Cl}_1-\text{Cu}-\text{Cl}_3$, $\text{Cl}_3-\text{Cu}-\text{Cl}_4$ 分别为 124.1° 与 102.7° . 由此得 $\eta_{\text{实验}} = 0.750$. 这样, 由(4)式得

$$\frac{E^{(1)}(B_2) - E^{(1)}(E)}{E^{(1)}(B_2) - E^{(1)}(B_1)} = \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right)_{\text{计算}} = 2.06, \quad \frac{E^{(1)}(B_2) - E^{(1)}(A_1)}{E^{(1)}(B_2) - E^{(1)}(B_1)} = \left(\frac{\nu_3}{\nu_1} \right)_{\text{计算}} = 3.31.$$

Gruen 与 McBeth^[8] 测得了晶体 Cs_2CuCl_4 在 4500 cm^{-1} 附近有一晶场吸收带, 因而有

$$(\nu_2)_{\text{计算}} = 9270 \text{ cm}^{-1}, (\nu_3)_{\text{计算}} = 14900 \text{ cm}^{-1}.$$

其中第二个晶场带已被 Hatfield 与 Piper^[9] 所观察到, 他们测得该晶体在 9000 cm^{-1} 附近有一 $d-d$ 吸收带. Helmholtz 与 Kruh^[4] 测得了该晶体在 13000 cm^{-1} 附近有一弱吸收带, 这正对应于这里的第三个晶场带, 所以 CuCl_4^{2-} 的晶场能级结构应如图 4(c) 所示.

用 Δ_{tetr} 表示正四面体构形时的能级 T_2 与 E 间的间距 (见图 4(a)), 它可以用来表征配位体势场的强度. 利用上述结果可先定出配位体的等效电荷 q , 从而可算得

$$\Delta_{\text{tetr}}(\text{Cl}^-) = 3800 \text{ cm}^{-1},$$

这也与 NiCl_4^{2-} 的 $\Delta_{\text{tetr}}(\text{Cl}^-)$ 的测定值^[10] 极相一致.

Ros^[11] 较精确地测得了晶体 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{CuBr}_4$ 的二个晶场吸收带, 一个处在 4000 cm^{-1} , 另一个处在 6900 cm^{-1} , 它们的克分子消光系数分别为 $263 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 与 $370 \text{ cm}^2/\text{mol}$. Gill 与 Nyholm^[12] 测得在溶剂 CH_3NO_2 中的 $[\text{Ph}_2\text{MeAs}]_2[\text{CuBr}_4]$ 在 11500 cm^{-1} 左右有一晶场吸收带, 其极大吸收处的克分子消光系数为 $122 \text{ cm}^2/\text{mol}$, 即有

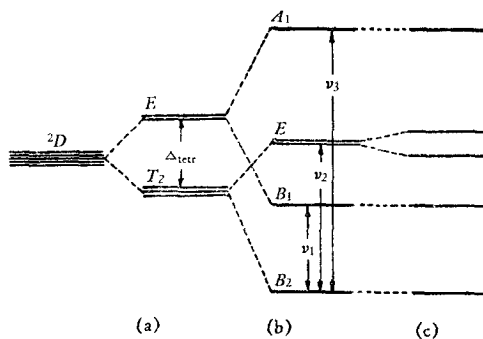


图 4 CuX_4^{2-} 的晶场能级结构
(a) 配位体势场具有 T_d 对称性, (b) 配位体势场具有 D_{2d} 对称性, (c) 配位体势场具有 D_{2d} 对称性而且考虑电子的自旋-轨道耦合的微扰作用.

$$\left(\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)_{\text{实验}} = 1.72, \left(\frac{\nu_3}{\nu_1}\right)_{\text{实验}} = 3.00.$$

由(4)式可求得

$$R_{\text{Cu-Br}} = 2.35 \text{ \AA}, \eta = 0.823.$$

这样一来,我们就由吸收光谱的数据确定了络离子 CuBr_4^- 的键长 $R_{\text{Cu-Br}}$ 为 2.35 \AA , 键角 $\text{Br}_1\text{-Cu-Br}_3$, $\text{Br}_3\text{-Cu-Br}_4$ 分别为 $119^\circ 36'$ 与 $104^\circ 40'$, 即谓它的立体构形也是一个略被压偏的四面体, 具有 D_{2d} 的对称性.

Jørgensen^[13] 指出这种吸收带应具有高斯曲线形式. 我们把 CuBr_4^- 的晶场吸收带加以分解, 结果表明, 4000cm^{-1} 的吸收带很好地符合高斯分布, 6900cm^{-1} 的吸收带系由二条高斯曲线迭加而成. 这两条高斯曲线的极大值之间的距离约为 $(900 \pm 50)\text{cm}^{-1}$, 其极大吸收的克分子消光系数分别为 $290\text{cm}^2/\text{mol}$ 与 $220\text{cm}^2/\text{mol}$ 左右, 这也与(6)式的结果相符. 它对应于自旋-轨道耦合作用下属于不可约表示 E 的能级的分裂. 所以, CuBr_4^- 的晶场能级也可用图 4(c)来表示.

同理可算得

$$\Delta_{\text{tet}}(\text{Br}^-) = 3550\text{cm}^{-1},$$

它与 NiBr_4^- 的 $\Delta_{\text{tet}}(\text{Br}^-)$ 的观察值极相一致^[10]. 所以, 这里所给出的 Δ_{tet} 值也是与 Jørgensen^[13] (p. 109)所建立的配位体的光谱化学序相一致的.

由于键长 $R_{\text{Cu-Cl}} < R_{\text{Cu-Br}}$, 所以有 $\Delta_{\text{tet}}(\text{Cl}^-) > \Delta_{\text{tet}}(\text{Br}^-)$, 即 Cl^- 所产生的配位体势场比 Br^- 来得强, 这就使 CuCl_4^- 偏离于正四面体的程度要比 CuBr_4^- 来得大^[14], 也导致 CuCl_4^- 的晶场吸收带的波长分别地要比 CuBr_4^- 的略短一些.

参 考 文 献

- [1] Pappalardo, R., *Mol. Spectroscopy*, **6** (1961), 554.
- [2] Ballhausen, C. J., *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat-fys. Medd.*, **29** (No. 4) (1954).
- [3] 梁家昌, 杜有明, *Scientia Sinica*, **14** (1965), 323.
- [4] Helmholz, L. & Kruh, R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952), 1176;
Morosin, B. & Lingafelter, E. C., *J. Phys. Chem.*, **65** (1961), 50.
- [5] Griffith, J. S., *The Theory of Transition-Metal Ions* (1961), Chap. 8, §8.2, §8.3.
- [6] Richardson, J. W., Nieuwpoort, W. C., Powell, R. R. & Edgell, W. F., *J. Chem. Phys.*, **36** (1962), 1057.
- [7] Bell, D. G., *Rev. Mod. Phys.*, **26** (1954), 311.
- [8] Gruen, D. M. & McBeth, R., *Pure Appl. Chem.*, **6** (1963), 23.
- [9] Hatfield, W. E. & Piper, T. S., *Inorg. Chem.*, **3** (1964), 841.
- [10] Liehr, A. D. & Ballhausen, C. J., *Ann. Phys.*, **2** (1959), 134.
Goodgame, D. M. L., Goodgame, M. & Cotton, F. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961), 4161.
- [11] Ros, P., *Rec. Trav. Chim.*, **82** (1963), 823.
- [12] Gill, N. S. & Nyholm, R. S. J., *J. Chem. Soc.*, (1959), 3997.
- [13] Jørgensen, C. K., *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes* (1962), p. 91.
- [14] Basolo, F. & Pearson, R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions* (A Study of Metal Complexes in Solution) (1958), Chap. 3.

ABSORPTION SPECTRA AND STRUCTURE OF THE TETRAHEDRAL HALIDE COMPLEXES OF Cu (II)

LIANG JAI-CHANG TU YU-MING

(Hobei University)

ABSTRACT

Energy levels corresponding to ligand field transition bands of complex ions CuX_4^- ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) were given. The quantitative relation between positions of absorption bands and structures of these complex ions was deduced. Calculation results agree with experimental findings.