推算配合物中央体d轨道的相对能量

李雅兰　　李学孟

（化工系）

提　要

本文根据配合物中配体场势的可加可分性，可得：$E(d\times z)=E(d\times z)a+E(d\times z)b$，以此为基础，选取具有$C_{\infty v}$和$C_{2v}$对称性的简单构型配合物ML和$ML_2$的d轨道相对能量为基本参量，通过简单的几何组合和数学运算，推出较复杂构型配合物中央体d轨道的相对能量。

关键词：　配合物　配体场

在无机化学，尤其在配合物部分的教学过程中，常常考虑配合物中央体各d轨道的相对能量，本文旨在讨论配合物中央体d轨道相对能量的简单推算以对教学有所帮助。

过渡元素离子作为配合物的中央体，其d轨道在配体场的影响下，将发生能级分裂。因此，各d轨道的相对能量与配位体的空间排列和分子的对称性有关。

用配体场理论定量的讨论不同对称场中d轨道的相对能量，具有很大的意义，但对于初学者，推算较复杂。然而，我们可利用配体场势的可加，可分性与d轨道相对能量的关系，采用已知基本构型配合物中央体d轨道的相对能量为基本参量，通过简单的几何构型的组合和加减乘除的简单运算，推求出较复杂构型配合物中央体d轨道的相对能量。

一、原　理

d^1电子组态的离子作为配合物中央体时，其d轨道相对能量的计算用积分表示。

如：$E(d_{xz})=\langle d_{xz}|V_{Lf}|d_{xz}\rangle$

V_{Lf}是给定配合物的配体场对中央体的总的配体场势，在积分中，V_{Lf}作为一个算子。配体场势具有可加可分性：

$$V_{Lf}=V_{Lf(a)}+V_{Lf(b)}$$

$$\begin{aligned}E(d_{xz})&=\langle d_{xz}|V_{Lf}|d_{xz}\rangle\\&=\langle d_{xz}|V_{Lf(a)}|d_{xz}\rangle+\langle d_{xz}|+V_{Lf(b)}|d_{xz}\rangle\\&=E(d_{xz})_a+E(d_{xz})_b\end{aligned}$$

$V_{Lf(a)}$，$V_{Lf(b)}$分别表示a、b构型中的配体场势。可见，所求构型d_{xz}轨道的相对能量取决于配体场势。

二、相同配体的配合物中央体d轨道的相对能量的推算

1. 选取基本参量．

可选取最简单的具有$C_{\infty v}$对称性的线型ML和具有C_{2v}对称性的直角型ML_2作为基本构

本文1986年12月20日收到

型，其中央体d轨道的相对能量作为基本参量（数据参阅文献〔1〕），配体作为点电荷处理。

配位数	基本构型	对称性	d轨道相对能量（D_q）				
			d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
一	线型	$C_{\infty v}$	5.14	−3.14	−3.14	0.57	0.57
二	直角型	C_{2v}	−2.14	6.14	1.14	−2.57	−2.57

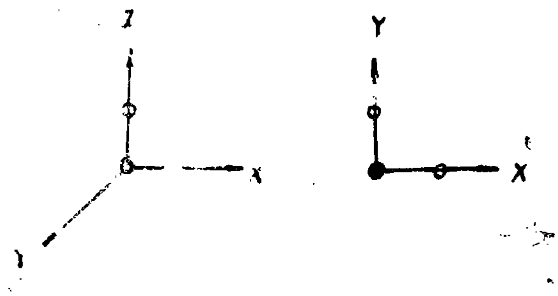

图1　基本构型配合物的坐标系

2.推求d轨道的相对能量

（1）选好坐标系，将所求构型的分子置于坐标系中；按已知基本构型进行几何组合。

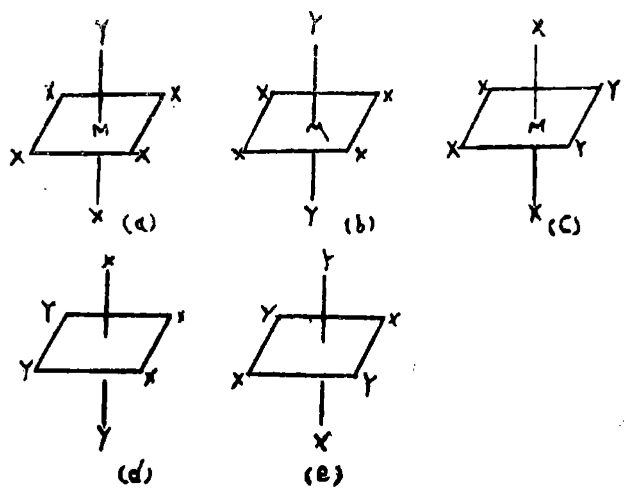

图2　六配位数的八面体配合物

（2）按前者的组合方式，将已知的基本参量进行加减乘除的简单运算，推出所求的d轨道的相对能量。

以下推求若干对称场中d轨道的相对能量。

1）、$D_{\infty h}$（直线型）对称场

具有$D_{\infty h}$对称性的ML_2构型，为两个具有$c_{\infty v}$对称性的ML构成。两个配体位于Z轴上，呈直线型。其d轨道的相对能量为：

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
	ML（$C_{\infty v}$）	5.14	−3.14	−3.14	0.57	0.57
+）	ML（$C_{\infty v}$）	5.14	−3.14	−3.14	0.57	0.57
	ML（D_h）	10.28	−6.28	−6.28	1.14	1.14

2）、D_{4h}（平面方形）对称场

具有D_{4h}对称性的ML_4构型，四个配体分别位于＋x，＋y、－x、－y上，它由两个具有C_{2v}对称性的直角型ML_2构成。

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
	ML_2（C_{2v}）	−2.14	6.14	1.14	−2.57	−2.57
+）	ML_2（C_{2v}）	−2.14	6.14	1.14	−2.57	−2.57
	ML_4（D_{4h}）	−4.28	12.28	2.28	−5.14	−5.14

3）、C_{4v}（四方锥）对称场

具有C_{4v}对称性的ML_5构型中，四个配体位于xy平面上，一个配体位于Z轴上。在具有D_{4h}对称性的平面方形的Z轴上，加一个具有$C_{\infty v}$对称性的ML，即得到四方锥型的ML_5。

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
	ML_4（D_{4h}）	−4.28	12.28	2.28	−5.14	−5.14
+）	ML（$C_{\infty v}$）	5.14	−3.14	−3.14	0.57	0.57
	ML_5（c_{4v}）	0.86	9.14	−0.86	−4.57	−4.57

4）、O_h（八面体）对称场

具有O_h对称性的ML_6构型中，四个配体位于xy平面上，二个配体位于Z轴上。在具有D_{4h}对称性的平面方形的Z轴上，加一个具有$D_{\infty h}$对称性的ML_2，即得到八面体的ML_6。

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
	ML_4（D_{4h}）	−4.28	12.28	2.28	−5.14	−5.14
+）	ML_2（$D_{\infty h}$）	10.28	−6.28	−6.28	1.14	1.14
	ML_6（O_h）	6.00	6.00	−4.00	−4.00	−4.00

5），C_{3v}（直角三角型）对称场

将具有O_h对称性的ML_6构型中d轨道的相对能量除以2，即得到分别位于＋x，＋y、＋z轴上的具有C_{3v}对称性的直角三角型ML_3中各d轨道的相对能量。

	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
ML_6 (O_h)	6.00	6.00	−4.00	−4.00	−4.00
除以2	×1/2	×1/2	×1/2	×1/2	×1/2
ML_3 (C_{3v})	3.00	3.00	−2.00	−2.00	−2.00

6）、D_{6h}（平面六角形）对称场

在平面方形ML_4中，d_{z^2}轨道垂直于xy平面，四个配体与dz^2轨道成90°角，平均每个配体对d_{z^2}轨道的相对能量的影响为：

$$E'(d_{z^2})\times\frac{1}{4}=-4.28\times\frac{1}{4}=-1.07D_q$$

平面六角形的ML_6，六个配体都位于xy平面上，与dz^2轨道成90°角，六个配体对dz^2轨道相对能量的影响为：

$$E(d_{z^2})=-1.07\times6=-6.42D_q$$

d_{xz}、d_{yz}，轨道均与xy平面成45°角，故二者能量亦简并。仿照d_{z^2}轨道相对能量的推算。

$$E(d_{xz})=E(d_{yz})=-5.14\times6/4=-7.71D_q$$

$d_{x^2-y^2}$，d_{xy}轨道均位于xy平面内，每个配体对二者的影响是相同的。六个配体对$d_{x^2-y^2}$和d_{xy}总轨道能量的影响为：

$$E(d_{x^2-y^2})+E(d_{xy})=(12.28+2.28)\times6/4=21.84Dq$$

平面六角型的ML_6中，$d_{x^2-y^2}$与d_{xy}具有相同的对称性，能量简并：

$$\therefore\ E(d_{x^2-y^2})=E(d_{xy})=\frac{1}{2}\times21.84=10.92D_q$$

归纳平面六角型的ML_6中d轨道的相对能量：

	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
ML_6 (D_{6h})	−6.42	10.92	10.92	−7.71	−7.71

具有D_{3h}对称性的平面三角形的ML_3；具有D_{5h}对称性的平面五角形的ML_5；具有D_{7h}对称性的平面七角形的ML_7，它们的中央体M的d轨道对称性与平面六角形的ML_6的相一致，只是配位数有异，故其d轨道相对能量的推算，只需依次乘以D_{6h}的相应d轨道相对能量的3/6，5/6，7/6即可。

在平面六角形的Z轴上，加上具有$C_{\infty v}$对称性的ML，可得具有C_{6v}对称性的六角锥形的ML_7。

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
	ML_6 (D_{6h})	−6.42	10.92	10.92	−7.71	−7.71
+）	ML ($C_{\infty v}$)	5.14	−3.14	−3.14	0.57	0.57
	ML_7 (C_{6v})	−1.28	7.78	7.78	−7.14	−7.14

在平面六角形的Z轴上，加上具有$D_{\infty h}$对称性的ML_2，可得D_{6h}对称性的六角双锥形的ML_8

	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (Dq)
ML_6 (D_{6h})	−6.42	10.92	10.92	−7.71	−7.71
ML_2 ($D_{\infty h}$)	10.28	−6.28	−6.28	1.14	1.14
ML_8 (D_{6h})	3.86	4.64	4.64	−6.57	−6.57

同理，可推算出具有C_{3v}对称性的三角锥体ML_4的；D_{3h}对称性的三角双锥体ML_5的；C_{5v}对称性的五角双锥体ML_6角的；D_{5h}对称性的五角双锥体ML_7的；C_{7v}对称性的七角锥ML_8的；D_{7h}对称性的七角双锥体ML_9的d轨道的相对能量。

7）、T_d（四面体）对称场

四面体场与八面体场同属立方对称场。二者之间只相差一个系数因子，$V_{Td}=-\frac{4}{9}V_{oh}$。

因此，四面体ML_4中d轨道的相对能量为：

	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (Dq)
ML_6 (O_h)	6.00	6.00	−4.00	−4.00	−4.00
乘以−4/9	×(−4/9)	×(−4/9)	×(−4/9)	×(−4/9)	×(−4/9)
ML_4 (T_d)	−2.67	−2.67	1.78	1.78	1.78

8）O_h（立方体）对称场

具有O_h对称性的立方体ML_8，由两个具有T_d对称性的四面体组合而成。

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (Dq)
	ML_4 (T_d)	−2.67	−2.67	1.78	1.78	1.78
+）	ML_4 (T_d)	−2.67	−2.67	1.78	1.78	1.78
	ML_8 (O_h)	−5.34	−5.34	3.56	3.56	3.56

当O_h立方体的八个配体中，有四个旋转45°角生成四方反棱柱时，d_{z^2}、d_{xz}，d_{yz}轨道不变，$d_{x^2-y^2}$　d_{xy}轨道简并，其轨道能量取平均值。

	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (Dq)
ML_8 (O_h)	−5.34	−5.34	3.56	3.56	3.56
		取平均值			
ML_8 (D_{4d})	−5.34	−0.89	−0.89	3.56	3.56

9）、I_h（二十面体）对称场

在I_h对称性的二十面体ML_{12}中，d轨道处于五重简并态，即球形对称不产生分裂，故五个d轨道相对能量为零。

10）、D_{5d}（五角反棱体）对称场

在I_h对称性的二十面体中，减去Z轴上具有$D_{\infty h}$对称性的ML_2，即得D_{5d}对称性的五角反棱体ML_{10}。

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
	ML_{12} (I_h)	0	0	0	0	0
−)	ML_2 ($D_{\infty h}$)	10．28	−6．28	−6．28	1．14	1．14
	ML_{10} (D_{5d})	−10．28	6．28	6．28	−1．14	−1．14

以上推算简单、方便、明了，且结果与配位场理论推算相一致，以典型的正八面体ML_6为例：

若规定d轨道在八面体中分裂成d_γ（$d_{x^2-y^2}$、d_{z^2}）和$d\varepsilon$（d_{xy}、d_{xz}、d_{yz}）的能量差Δ为$10D_q$，未分裂的d轨道的总能量为OD_q时，那么可以用D_q表示出d_γ和$d\varepsilon$的相对能值，即：

$$\Delta = E(d_\gamma) - E(d\varepsilon) = 10D_q \qquad \cdots\cdots ①$$

因为d轨道在分裂过程中总能量保持不变，所以d_γ和$d\varepsilon$的总能量应当是OD_q。dx可容纳4个电子，$d\varepsilon$可容纳6个电子，因此d轨道在分裂后总能量为：

$$4E(d_\gamma) + 6E(d\varepsilon) = 0 \qquad \cdots\cdots ②$$

解①式②式得：

$$E(d_\gamma) = 6D_q$$
$$E(d\varepsilon) = -4D_q$$

三、不同配体的配合物中央体d轨道的相对能量的推算

在配合物中，常常包含两种或两种以上的不同配体，其d轨道相对能量的推算，类似相同配体的配合物。

以六配位数的八面体配合物为例推算。

设配体X与Y具有不同的场强，$D_{qx} = nD_{qy}$　设$n = 1.4$。

1）、MX_5Y的d轨道相对能量

在具有O_h对称性的八面体MX_6的Z轴上减去具有$C_{\infty v}$对称性的MX，然后在空位处加上MY，即得到具有C_{4v}对称性的MX_5Y，如图2（a）

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
	MX_6 (O_h)	6．00	6．00	−4．00	−4.00	−4．00
−)	MX ($C_{\infty v}$)	5．14	−3．14	−3．14	0.57	0．57
	MX_5 (C_{4v})	0．86	9．14	−0．86	−4．57	−4．57
+)	MY ($C_{\infty v}$)	5．14/1．4	−3.14/1.4	−3.14/1.4	0.57/1．4	0.57/1·4
	MX_5Y (C_{4v})	4．53	6．90	−3.10	−4．16	−4．16

2）、反式—〔MX_4Y_2〕的d轨道相对能量

在具有O_h对称性的八面体MX_6的Z轴上，减去具有$D_{\infty h}$对称性的MX_2，然后加上MY_2，即得具有D_{4h}对称性的MX_4Y_2如图2（b）

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
	MX_6 (O_h)	6. 00	6. 00	−4.00	−4.00	−4.00
−)	MX_2 ($D_{\infty h}$)	10. 28	−6·28	−6.28	1.14	1.14
	MX_4 (D_{4h})	−4. 28	12.28	2.28	−5.14	−5.14
+)	MY_2 ($D_{\infty h}$)	10. 28/1.4	−6.28/1.4	−6.28/1.4	1.14/1.4	1.4/1.4
	MX_4Y_2 (D_{4h})	3. 06	7.79	−2.21	−4.33	−4. 33

3）、顺式—〔 MX_4Y_2 〕的d轨道相对能量。

将具有D_{4h}对称性的MX_4除以2，得MX_2，将具有D_{4h}对称性的MY_4除以2得MY_2、MX_2与MY_2之和为xy平面上的平面方形MX_2Y_2，然后，在Z轴上加上具有$D_{\infty h}$对称性的MX_2，即得顺式的具有C_{2v}对称性的MX_4Y_2。如图2（c）。

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
	MX_4 (D_{4h})	−4.28	12.28	2.28	−5. 14	−5. 14
	除以2	×1/2	×1/2	×1/2	×1/2	×1/2
	MX_2 (c_{2v})	−2.14	6.14	1.14	−2. 57	−2. 57
+)	MY_2 (c_{2v})	−4.28/2×1.4	12.28/2×1.4	2.28/2×1.4	−5.14/2×1.4	−5.14/2×1.4
	MX_2Y_2 (C_{2v})	−3.67	10.53	1. 95	−4. 41	−4. 41
+)	MX_2 ($D_{\infty h}$)	10.28	−6.28	−6. 28	1. 14	1. 14
	MX_4Y_2 (c_{2v})	6.61	4.25	−4. 33	−3. 27	−3. 27

4）面式—〔 MX_3Y_3 〕的d轨道相对能量

将具有O_h对称性的MX_6，MY_6分别除以2，得具有直角三角形的MX_3，MY_3其中三个配体分别位于x、y、z轴上，将MY_3，MY_3加和即得面式−〔 MX_3Y_3 〕，具有C_{3v}对称性。如图2（d）。

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_q)
	M×6 (O_h)	6. 00	6.00	−4.00	−4.00	−4.00
	除以2	×1/2	×1/2	×1/2	×1/2	×1/2
	MX_3 (C_{3v})	3. 00	3.00	−2.00	−2.00	−2.00
×)	MY_3 (C_{3v})	6.00/2×1.4	6.00/2×1.4	−4.00/2×1.4	−4.00/2×1.4	−4.00/2×1.4
	MX_3Y_3 (C_{3v})	5.14	5.14	−3.43	−3.43	−3.43

5）径式—〔 MX_3Y_3〕的d轨道相对能量

如图2（e）四个配体位于xy平面上，XX，YY分别位于平面方形的对角位置。$MX_2=1/2MX_4$，$MY_2=1/2MY_4$，MX_2与MY_2之和，构成平面方形，然后在Z轴上加上具有$C_{\infty v}$对称性的MX，MY，即得径式−〔 MX_3Y_3 〕，具有C_{2v}对称性。

		d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz} (D_d)
	MX_4 (D_{4h})	−4.28	12.28	2.28	−5.14	−5.14
	除以2	×1/2	×1/2	×1/2	×1/2	×1/2
	MX_2 ($D_{\infty h}$)	−2.14	6.14	1.14	−2.57	−2.57
+)	MY_2 ($D_{\infty h}$)	−4.28/2×1.4	12.28/2×1.4	2.28/2×1.4	−5.14/2×1.4	−5.14/2×1.4
	MX_2Y_2 (c_{2v})	−3.67	10.53	1.95	−4.41	−4.41
+)	MX ($c_{\infty v}$)	5.14	−3.14	−3.14	0.57	0.57
+)	MY ($c_{\infty v}$)	5.14/1.4	−3.14/1.4	−3.14/1.4	0.57/1.4	0.57/1.4
	MX_3Y_3 (c_{2v})	5.14	5.15	−3.43	−3.43	−3.43

四、其 它

d轨道相对能量的推算中，没有考虑姜一泰勒效应。

推算以d^1电子组态为基础，没有考虑电子成对能及电子间相互作用力。

对d^1电子组态，也可依此推算，只是能级顺序正好相反，且由于电子成对能及电子间相互作用力的存在，结果不及d^1电子组态的好。

对弱场的（高自旋）d^4，d^6电子组态也适用。

参 考 文 献

[1] R.Krishnamurthy and Ward B. Schaap, J. chem. Educ. 46, 799 (1669)

[2] Erik Larsen and Gerd N.la Mar J chem Educ 51, 633 (1974)

[3] J.E.Fergusson, Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry Prentice—Hall Inc.(1974)

Computing Relative Energies of d orbitals of centrum in coordination Compound

Li YaLan, Li XueMeng

Abstract

According the summability and divisibility of ligand field potential in coordlination complexes., The following equation is obtained:

$$E(dxz) = E(dxz)_a + E(dxz)_b$$

The relative energy of d orbits of simple configuration coordination complexeswhich have symmetry of $c_{\infty v}$ (ML) and c_{2v} (ML_2) is used as primal parameters, Then concluding the relative energies of d orbits of more complex configuration can be obtained by means of geometrial arrangement aud simple computation.

Key Words: Coordination Compounds, Ligand field,