

СПЕКТРЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА

Д. Е. Оношко и С. А. Титов

В предыдущей работе [1] с помощью метода РВ $X\alpha$ была рассчитана электронная структура тетраэдрических комплексов молибдена MoX_4^{2-} ($X=O, S, Se$) и предложена интерпретация спектров с переносом заряда этих соединений. Целью данной работы является исследование подобных комплексов вольфрама, который обладает одинаковым с молибденом числом d -электронов, но принадлежит к следующей группе ($5d$) переходных металлов. Экспериментальное изучение комплексов WX_4^{2-} проводилось в растворах [2]. Основные детали используемой методики расчета были изложены в [1], различие заключалось только в увеличении числа парциальных волн в сфере металлического атома и во внешней сфере ($l \leq 4$). Значения межатомных расстояний для комплексов WX_4^{2-} были взяты из [3], отношения радиусов металлической и лигандной сфер полагались соответственно ($X=O, S, Se$) следующими: 1.50, 1.18, 1.13.

Результаты расчета основных состояний комплексов WX_4^{2-} представлены в табл. 1. Величины q_C, q_L, q_{II} характеризуют доли орбитального

Электронная структура комплексов WX_4^{2-}

| | WO_4^{2-} | | | | WS_4^{2-} | | | | WSe_4^{2-} | | | |
|--------|-------------|-----------|--------------|-----------------|-------------|-----------|--------------|-----------------|--------------|-----------|--------------|-----------------|
| | $q_C, \%$ | $q_L, \%$ | $q_{II}, \%$ | $\frac{-e}{Ry}$ | $q_C, \%$ | $q_L, \%$ | $q_{II}, \%$ | $\frac{-e}{Ry}$ | $q_C, \%$ | $q_L, \%$ | $q_{II}, \%$ | $\frac{-e}{Ry}$ |
| $3a_1$ | 0.3 | 9.6 | 63.7 | 0.105 | 0.0 | 11.0 | 68.8 | 0.081 | 0.0 | 9.7 | 71.2 | 0.083 |
| $4t_2$ | 21.4 | 17.5 | 41.6 | 0.099 | 27.6 | 22.9 | 41.0 | 0.138 | 30.6 | 25.1 | 38.9 | 0.144 |
| $2e$ | 56.1 | 21.9 | 20.7 | 0.241 | 53.0 | 23.2 | 23.7 | 0.277 | 50.1 | 23.1 | 26.6 | 0.268 |
| $1t_1$ | 0.4 | 61.8 | 37.0 | 0.593 | 0.3 | 50.4 | 48.4 | 0.427 | 0.3 | 48.3 | 50.5 | 0.377 |
| $3t_2$ | 5.1 | 59.7 | 34.2 | 0.598 | 4.3 | 45.5 | 48.9 | 0.472 | 4.0 | 42.6 | 52.0 | 0.429 |
| $2a_1$ | 5.4 | 71.0 | 20.2 | 0.627 | 6.8 | 51.2 | 41.2 | 0.519 | 8.2 | 48.6 | 42.8 | 0.482 |
| $1e$ | 17.8 | 39.9 | 41.5 | 0.741 | 28.6 | 26.2 | 44.0 | 0.588 | 31.7 | 24.5 | 43.2 | 0.528 |
| $2t_2$ | 22.9 | 43.9 | 32.5 | 0.756 | 32.6 | 31.4 | 35.3 | 0.593 | 36.8 | 28.6 | 33.9 | 0.536 |

электронного заряда, локализованного внутри центральной (C) и лигандных (L) сфер, а также в межатомной области (II). Порядок одноэлектронных уровней оказывается одинаковым для всех комплексов WX_4^{2-} и совпадает с последовательностью уровней для случая MoX_4^{2-} . Исключение составляет лишь положение незаполненного уровня $3a_1$ для WO_4^{2-} , который опускается ниже верхнего d -уровня $4t_2$. Для всех комплексов последним заполненным является лигандный p -уровень $1t_1$. Полученные значения одноэлектронных энергий для комплексов WX_4^{2-} , расстояния между уровнями, а также особенности распределения орбитальной электронной плотности отличаются весьма незначительно от соответствующих характеристик для случая Mo [1]. Следует отметить, что увеличение числа парциальных волн в атомной сфере W приводит лишь к небольшому изменению распределения электронной плотности рассматриваемых комплексов.

Характер изменения электронных зарядов на атомах комплексов WX_4^{2-} при переходе от O к Se , так же как и в случае Mo , адекватно передает увеличение ковалентности связи металла и лигандов в этом ряду. Для комплексов MoX_4^{2-} отмечалось [1], что перенос заряда, обусловленный переходом электрона с лигандной p -орбитали на металлическую d -орбиталь, почти полностью компенсируется соответствующей перестройкой остальных орбиталей. Подобное явление имеет место и для рассматриваемых соединений W .

Все перечисленные факты свидетельствуют о том, что электронная структура комплексов WX_4^{2-} является в значительной степени аналогичной структуре комплексов MoX_4^{2-} . Поэтому естественно предположить и близкое сходство соответствующих электронных спектров с переносом заряда от лиганда к металлу. Это предположение положено в основу интерпретации переходов указанного типа для соединений WX_4^{2-} (табл. 2). В целом предлагаемая интерпретация подтверждается также непосред-

Таблица 2
Энергии переходов с переносом заряда для комплексов WX_4^{2-} (тыс. cm^{-1})

| | WO_4^{2-} | | | переход | WS_4^{2-} | | | WSe_4^{2-} | |
|---------|-------------------------|--------|-----------------|---------|-------------------------|-----------------|--------|--------------------|------|
| | переход | расчет | эксперимент [2] | | расчет | эксперимент [2] | расчет | эксперимент [2, 4] | |
| ν_1 | $1t_1 \rightarrow 2e$ | 41.8 | 50.3 | { | $1t_1 \rightarrow 2e$ | 18.7 | 25.5 | 13.4 | 21.6 |
| | | | | | $3t_2 \rightarrow 2e$ | 23.5 | | 18.9 | |
| ν_2 | $3t_2 \rightarrow 2e$ | 42.0 | — | { | $1t_1 \rightarrow 4t_2$ | 34.0 | 36.1 | 26.6 | 31.6 |
| | | | | | $3t_2 \rightarrow 4t_2$ | 38.8 | | 32.2 | |
| ν_3 | $1t_1 \rightarrow 4t_2$ | 56.0 | — | { | $2t_2 \rightarrow 2e$ | 36.3 | 45.0 | 29.8 | 41.3 |
| | | | | | $2a_1 \rightarrow 4t_2$ | 44.0 | | 38.0 | |

венным сопоставлением рассчитанных и экспериментальных значений частот рассматриваемых переходов.

Для комплексов WS_4^{2-} и WSe_4^{2-} каждой из наблюдаемых полос ν_1 и ν_2 сопоставляются переходы с двух верхних лигандных p -уровней $1t_1$ и $3t_2$ на металлические d -уровни $2e$ и $4t_2$ соответственно. Структура спектра WO_4^{2-} представляется несколько иной: каждой из указанных полос соответствует только один переход $1t_1 \rightarrow 2e$ или $3t_2 \rightarrow 2e$. Недостаточность экспериментальных данных для комплекса WO_4^{2-} затрудняет проверку этого обстоятельства. Однако отмеченное выше сходство электронной структуры комплексов WX_4^{2-} и MoX_4^{2-} делает указанное различие спектров соединений с разными лигандами достаточно вероятным, если принять во внимание тот факт, что это различие было установлено ранее для комплексов MoX_4^{2-} [1].

Переход $2t_2 \rightarrow 2e$ для WS_4^{2-} и WSe_4^{2-} предположительно отнесен к полосе ν_3 (табл. 2), хотя рассчитанное значение частоты этого перехода оказывается ближе к частоте ν_2 . Как известно [1], методу РВ Ха в ряде случаев свойственна тенденция к занижению расщепления p -уровней лигандов. Уровень $2t_2$ является самым глубоким из них, поэтому для переходов с этого уровня сдвиг, вызываемый указанным эффектом, может быть достаточно заметным. С другой стороны, при таком сопоставлении для этих комплексов оказывается единообразной приведенная выше интерпретация полос ν_1 и ν_2 .

Попытка использовать полуэмпирический метод ССЗК для интерпретации спектров с переносом заряда комплексов WX_4^{2-} была предпринята ранее в работе [3]. Рассмотрение, однако, ограничилось в основном первой полосой ν_1 . Для всех комплексов этой полосе был сопоставлен переход $1t_1 \rightarrow 2e$. Идентификация полос ν_1 и ν_2 для комплексов WS_4^{2-} и WSe_4^{2-} , предложенная в [4] на основании соображений эмпирического характера, в общих чертах совпадает с нашей, различие заключается в интерпретации полосы ν_3 , происхождение которой связывается с переходом $3t_2 \rightarrow 2e$.

Литература

- [1] Д. Е. Онопко, С. А. Титов. Опт. и спектр., 47, 327, 1979.
- [2] A. Müller, E. Diemann, A. C. Ranade, P. J. Aumonier. Z. Naturforsch., 24b, 1247, 1969.
- [3] P. Kebabcioglu, A. Müller. Chem. Phys. Lett., 8, 59, 1971.
- [4] A. Müller, E. Diemann. Chem. Phys. Lett., 9, 369, 1971.

Поступило в Редакцию 15 октября 1980 г.