

## 吡嗪桥接混合价二聚体中的光吸收\*

彭 景 翠

湖南大学应用物理系, 长沙, 410082

1990 年 8 月 13 日收到

本文提出一个包括吡嗪环内部结构的多模模型来研究吡嗪桥接含 Ru 混合价二聚体 (即 C-T 离子). 在 C-T 离子中, 两个 Ru 离子的  $4d_{xz}$  电子轨道经过吡嗪环的  $\pi^*$  轨道相互耦合, 把这些轨道重新组合成键合 (B)、非键合 (N) 和反键合 (A) 三种类型; 构成三个多维势表面, 而把有关的光吸收归于电子在相应的势表面之间的跃迁, 所得的结果更接近实验事实.

PACC: 3310; 7820; 7110; 7215N

### 一、引 言

吡嗪桥接过渡金属混合价二聚体, 如  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyr})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  (pyr 为 pyrazine), 自 1969 年首次被 Creutz 和 Taube 合成<sup>[1]</sup>之后, 由于一系列相互矛盾的实验和理论研究结果, 对于其电子结构和光学特性, 一直是物理学家和化学家的热门研究课题<sup>[2]</sup>.

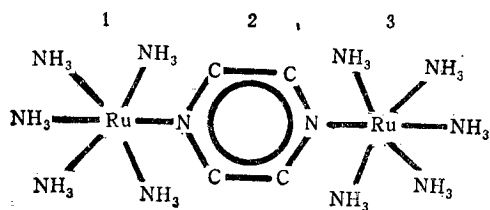


图 1 C-T 离子的结构

[III, III] 结构的平均, 其基态是非定域的, 其结构如图 1 所示.

在早期的研究中, Robin 和 Day 把混合价化合物分成三类<sup>[3]</sup>: 在第 I 类化合物中, 两个金属离子之间的耦合很弱, 它们之间有一个较高的势垒, 从一个金属离子向另一个金属离子间的电子转移和光学吸收相当于如下所示的价间转移:



其价间转移效率是很低的. 在第 III 类化合物中, 两个金属离子强烈地耦合, 其电子态是完全非定域的, 对于分子内的电子转移, 不存在势垒, 所观察到的光吸收不是真正的电子价间转移跃迁, 而是一个从键合轨道到非键合轨道的跃迁; 在第 II 类化合物中, 对于热电子转移, 存在一个有限高度的势垒, 其价间吸收强度介于第 I, 第 III 类化合物之间.

几年前, Fürholz 等人对 C-T 晶体重新进行了一系列的研究, 包括 X 射线晶体结构分析, 光吸收, 电子顺磁共振 (EPR), Ru 的 Mössbauer 谱, 红外和共振 Raman 谱等<sup>[3]</sup>. 所得结果表明: C-T 离子的 [II, III] 结构既不是 [II], [III] 单体的简单组合, 也不是 [II, II] 和

\* 国家自然科学基金资助的课题.

Piepho, Krausz 和 Schatz(PKS) 采用两格点模型来描述 C-T 离子<sup>[5]</sup>, 该模型仅考虑了受主态与施主态; 他们利用该模型计算了价间吸收. Root 和 Ondrechen 把吡嗪看成一个简单的桥态, 提出了一个三格点模型<sup>[6]</sup>, Ondrechen 等人首次利用三格点模型计算了 C-T 离子的近红外 (IR) 吸收谱, 他们假设两个 Ru 离子相距较远, 它们之间的电子态的直接耦合可忽略不计, 每个格点只计入一个振动模, 其电子振动耦合跟振动位移  $q_i$  线性相关<sup>[7]</sup>. 事实上, Ru 离子与吡嗪中的 N 离子间的键长改变比 Ru 离子到顺式  $\text{NH}_3$  的 N 之间的键长改变(绝对值)要大(分别为  $-0.07 \text{ \AA}$  和  $-0.04 \text{ \AA}$ ), 这就表明每个 Ru 离子应该有两个振动模, 这便是 5 模模型<sup>[7]</sup>.

在上述所有的模型中, 都忽略了吡嗪桥的结构, 作者在文献 [8] 中, 详细考虑了桥结构对 C-T 离子的电子性质的影响. 本文将在此模型的基础上, 求出三个势表面  $U_e$ ,  $U_s$  和  $U_a$ , 而把有关的光吸收看成是电子在相应的势表面之间的跃迁; 结果表明: 它能更好地符合实验事实, 并能克服过去所存在的困难.

## 二、多模模型

由图 1 可见, C-T 离子由三部分组成: 两个 Ru 离子既与  $\text{NH}_3$  的 N 键合, 又与吡嗪桥的 N 离子键合. 两个 Ru 离子上的电子通过吡嗪的  $\pi^*$  轨道而实现它们之间的耦合, 由图 2 和图 3 可见, 如果一个电子加到这个  $\pi^*$  轨道上, 则 C—C 键将缩短, 而 C—N 键将伸长, 即在 C-T 离子中的吡嗪和自由的吡嗪比较, 将发生最大的频率移动; 因此,

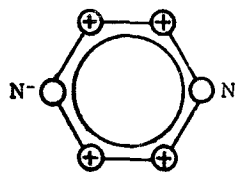


图 2 C-T 离子的桥配位体结构

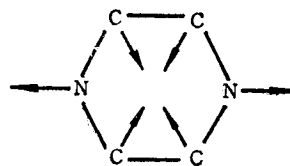


图 3 桥配位体的振动模

在考虑其电子态的激发(如光的吸收等)时, 必须考虑这些振动模, 因为这些模与电子之间存在不可忽略的耦合作用.

基于上述的分析, 正确描述 C-T 离子的包括吡嗪桥结构影响的多模模型 Hamiltonian 应该是

$$H = H_e + H_p + H_{e-p}; \quad (2a)$$

$$H_e = J(a_1^\dagger a_2 + a_2^\dagger a_3 + a_2^\dagger a_1 + a_3^\dagger a_2); \quad (2b)$$

$$H_p = \sum_i (p_i^2/2m_i + 1/2m_i\omega_i^2 q_i^2) + 2(p_c^2/2m_c + 1/2m_c\omega_c^2 q_c^2) \quad (2c)$$

$$(i = 1A_1 - 1A_5, 1B, 3A_1 - 3A_5, 3B);$$

$$H_{e-p} = \sum_{i=1}^5 A'_i (q_{1A_i} a_1^\dagger a_1 + q_{3A_i} a_3^\dagger a_3)$$

$$+ A_B(q_{1B}a_1^\dagger a_1 + q_{3B}a_3^\dagger a_3) + 2A'_C(q_2a_2^\dagger a_2). \quad (2d)$$

上式中的  $a_i^\dagger(a_i)$  是在第  $i$  个格点上的电子的产生(湮没)算符; 格点 1 与 3 是明显的金属态, 而格点 2 是桥态,  $J$  是桥与每个金属态之间的电子交换耦合积分常数, 由于格点 1 与 3 相距较远, 它们之间的直接耦合可忽略不计; 式中脚标  $A_i$  和  $B$  分别表示 Ru-NH<sub>3</sub>, Ru-N(吡嗪桥)之间的振动, 而脚标  $C$  表示吡嗪环中 C—C 离子间的振动, 如图 3 所示. 对于 C-T 离子, 式中所计入的 Ru 离子上的电子处于  $4d_{xz}$  电子轨道, 桥上的电子处于  $\pi^*$  轨道; 由 (2) 式可见, 对于 Hamiltonian 中的电子部分, 吡嗪环被当作一个格点看待, 而考虑其振动模(包括电子-声子作用部分)时, 包括了桥的内部结构.

由图 1 可见, 由于每个 Ru 离子和 5 个 NH<sub>3</sub> 间的振动的等效性, 故可考虑其中之一振动的(体现在耦合常数的不同), 这些电子-声子耦合常数由下式给出:

$$A_A = \sqrt{5} m_A \omega_A^2 \Delta r_A; \quad (3a)$$

$$A_B = m_B \omega_B^2 \Delta r_B. \quad (3b)$$

这样, (2c) 和 (2d) 式可改写为

$$H_p = \sum_i (p_i^2/2m_i^* + 1/2m_i^* \omega_i^2 q_i^2) + (p_C^2/2m_C^* + 1/2m_C^* \omega_C^2 q_C^2) \quad (2c')$$

$$(i = 1A, 1B, 3A, 3B);$$

$$H_{e-p} = A_A(q_{1A}a_1^\dagger a_1 + q_{3A}a_3^\dagger a_3) + A_B(q_{1B}a_1^\dagger a_1 + q_{3B}a_3^\dagger a_3) + A'_C(q_2a_2^\dagger a_2). \quad (2d')$$

方程 (2) 可在 Born-Oppenheimer 近似下求解, 由于  $\omega_C \approx \omega_A$ ,  $\omega_C \approx \omega_B$ , 故要定义一些新的坐标  $q_{\pm i}(i = A, B)$ ,

$$q_{\pm i} = (q_{1i} \pm q_{3i})/2^{1/2} \quad (i = A, B). \quad (4)$$

因为方程 (2) 的解与这些坐标有关.

### 三、多维势表面与光吸收

利用方程 (2) 和由表 1 给出的参数, 可以很方便地求出其基态本征值和波函数. 对于二格点模型, 作者已求出其相应的结果<sup>[9]</sup>. 在习惯上, 化学家往往采用分子轨道的方法来计算其电子结构, 对于 C-T 离子, 这些轨道的组合可以用类似于乙烯基的三个 Hückel 分子轨道的方法, 定性地示于图 4. 利用这些概念可以很方便地描述电子态之间的跃迁(光吸收); 如自旋向下的电子从键合轨道到非键合轨道的跃迁是近红外跃迁, 它包含有双重特征: 它既含有价间转移特性, 又包含有从  $\pi^*$  到金属的电荷转移特性. 这样, 就可以把方程 (2) 变换到一个新的表象  $(b, n, a)$  中去, 定义

$$a_b^\dagger = 1/2(a_1^\dagger + 2^{1/2}a_2^\dagger + a_3^\dagger); \quad (5a)$$

$$a_n^\dagger = 1/2^{1/2}(a_1^\dagger - a_3^\dagger); \quad (5b)$$

$$a_a^\dagger = 1/2(a_1^\dagger - 2^{1/2}a_2^\dagger + a_3^\dagger). \quad (5c)$$

在以  $(b, n, a)$  为基的表象中, 也可以把 Hamiltonian 进行相应的变换, 已经找出

$$H_D = \begin{pmatrix} 2^{1/2}J + 2^{1/2}A_Aq_{+A}/4 + & 1/2A_Aq_{-A} + 1/2A_Bq_{-B} & 2^{1/2}A_Aq_{+A}/4 \\ & + 2^{1/2}A_Bq_{+B}/4 & + 2^{1/2}A_Bq_{+B}/4 \\ + 1/2A_Cq_2 & & - 1/2A_Cq_2 \\ 1/2A_Aq_{-A} + 1/2A_Bq_{-B} & 2^{1/2}A_Aq_{+A} + 2^{1/2}A_Bq_{+B} & 1/2A_Aq_{-A} + 1/2A_Bq_{-B} \\ 2^{1/2}A_Aq_{+A}/4 & 1/2A_Aq_{-A} + 1/2A_Bq_{-B} & -2^{1/2}J + 2^{1/2}A_Aq_{+A}/4 \\ + 2^{1/2}A_Bq_{+B}/4 & & + 2^{1/2}A_Bq_{+B}/4 \\ - 1/2A_Cq_2 & & + 1/2A_Cq_2 \end{pmatrix} \quad (6)$$

表 1 方程(2)中有关的参数值

| 参 数 (单 位)                                     | 数 值                                       |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| $A_A(\text{eV}/\text{\AA})$                   | -1.40                                     |
| $A_B(\text{eV}/\text{\AA})$                   | -2.40                                     |
| $A_C(\text{eV}/\text{\AA})$                   | 1.24                                      |
| $K_A(\text{eV}/\text{\AA}^2)$                 | 17.7                                      |
| $K_B(\text{eV}/\text{\AA}^2)$                 | 15.6                                      |
| $K_C(\text{eV}/\text{\AA}^2)$                 | 7.0                                       |
| $m_A^{\text{eff}}(\text{eVs}^2/\text{\AA}^2)$ | $1.76 \times 10^{-27}$                    |
| $m_B^{\text{eff}}(\text{eVs}^2/\text{\AA}^2)$ | $4.64 \times 10^{-27}$                    |
| $m_C^{\text{eff}}(\text{eVs}^2/\text{\AA}^2)$ | $5.27 \times 10^{-27} (25.08 \text{amu})$ |
| 自旋向下 $\downarrow$                             | ( $B \rightarrow N$ )                     |
| $J(\text{eV})$                                | -0.85                                     |
| 自旋向上 $\uparrow$                               | ( $N \rightarrow A$ )                     |
| $J(\text{eV})$                                | -0.86                                     |

这里的  $H_D$  为方程(2)中的  $H_0$  和  $H_{0-p}$  变到新的基中的变换。定义  $H_0$  和  $V$  如下:

$$H_D = H_0 + V, \quad (7)$$

其中  $H_0$  和  $V$  分别是  $H_D$  中的与  $J$  有关的项和与  $A$  有关的项。

根据 Ondrechen 等人<sup>[10]</sup>的判断,在混合价化合物中,电子局域(价捕获)的标准是

$$A^2/(2^{3/2}K|J|) > 1. \quad (8)$$

根据表 1 给出的参数, (8) 式等号左边约等于 0.06, 这表明在 C-T 离子中, 其电子基态是非定域的, 这也与 Fürholz 等人的测量结果<sup>[3]</sup>相符。在此条件下,  $H_D$  的本征值可以利用通常的微扰理论求得, 如果再加上与核坐标有关的项, 便可得到 3 个势表面

$$U_i = 2^{1/2}J + 2^{1/2}/4(A_Aq_{+A} + A_Bq_{+B}) + 1/2A_Cq_2 \\ + [4(2^{1/2}J)^{-1}(A_Aq_{-A} + A_Bq_{-B})^2 + [8(2^{1/2}J)^{-1}(A_Aq_{+A} \\ + A_Bq_{+B} - 2A_Cq_2)^2 + 1/2K_A(q_{+A}^2 + q_{-A}^2)$$

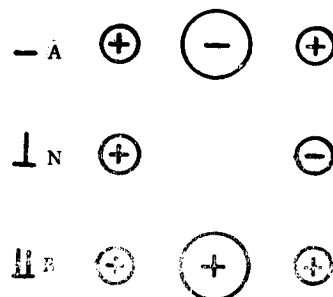


图 4 3 种类型的轨道组合:  $B$  为  $\text{Ru}(1)$  的  $4d_{\pi^*}$  轨道, 吡嗪桥配位体的  $\pi^*$  轨道和  $\text{Ru}(2)$  的  $4d_{\pi^*}$  轨道的键合组合;  $N$  为上述 3 轨道的非键合组合;  $A$  为上述 3 轨道的反键合组合

$$+ 1/2K_B(q_{+B}^2 + q_{-B}^2) + 1/2K_Cq_2^2; \quad (9a)$$

$$U_n = 2^{1/2}/2(A_Aq_{+A} + A_Bq_{+B}) + 1/2K_B(q_{+A}^2 + q_{-A}^2) \\ + 1/2K_B(q_{+B}^2 + q_{-B}^2) + 1/2K_Cq_2^2; \quad (9b)$$

$$U_a = -2^{1/2}J + 2^{1/2}/4(A_Aq_{+A} + A_Bq_{+B}) + 1/2A_Cq_2 \\ - [8(2^{1/2}J)]^{-1}(A_Aq_{+A} + A_Bq_{+B} - 2^{1/2}A_Cq_2)^2 \\ - [4(2^{1/2}J)]^{-1}(A_Aq_{-A} + A_Bq_{-B})^2 + 1/2K_A(q_{+A}^2 + q_{-A}^2) \\ + 1/2K_B(q_{+B}^2 + q_{-B}^2) + 1/2K_Cq_2^2. \quad (9c)$$

显然,这3个势表面是多维的。如果与作者所得到的3维势表面<sup>[11]</sup>比较,则可发现:虽然对基态而言,其对应的势表面都具有单一的极小值,但对3维势表面而言,沿振动之差的坐标,其极小值都是零,即  $q_{-\min}(b) = q_{-\min}(n) = q_{-\min}(a) = 0$ ;而在由(9)式所表示的多维势表面中,相应的极小值为

$$q_{-A\min}(b) = -A_AA_B(2 \times 2^{1/2}JK_A + A_A^2)^{-1}q_{-B\min}(b), \quad (10a)$$

$$q_{-B\min}(b) = -A_AA_B(2 \times 2^{1/2}JK_B + A_B^2)^{-1}q_{-A\min}(b), \quad (10b)$$

$$q_{2\min}(b) = -A_C(2K_C)^{-1}; \quad (10c)$$

$$q_{-A\min}(n) = 0, \quad (11a)$$

$$q_{-B\min}(n) = 0, \quad (11b)$$

$$q_{2\min}(n) = 0; \quad (11c)$$

$$q_{-A\min}(a) = A_AA_B(2 \times 2^{1/2}JK_A + A_A^2)^{-1}q_{-B\min}(a), \quad (12a)$$

$$q_{-B\min}(a) = A_AA_B(2 \times 2^{1/2}JK_B + A_B^2)^{-1}q_{-A\min}(a), \quad (12b)$$

$$q_{2\min}(a) = -A_C(2K_C)^{-1}. \quad (12c)$$

而沿振动之和的坐标极小值分别为

$$q_{+A\min}(b) = -2JA_A(4 \times 2^{1/2}JK_A + A_A^2)^{-1} \\ \cdot [1 + A_B(2J)^{-1}q_{+B\min}(b) - A_CJ^{-1}q_{2\min}(b)], \quad (13a)$$

$$q_{+B\min}(b) = -2JA_B(4 \times 2^{1/2}JK_B + A_B^2)^{-1} \\ \cdot [1 + A_A(2J)^{-1}q_{+A\min}(b) - A_CJ^{-1}q_{2\min}(b)]; \quad (13b)$$

$$q_{+A\min}(n) = -2^{1/2}A_A(2K_A)^{-1}, \quad (14a)$$

$$q_{+B\min}(n) = -2^{1/2}A_B(2K_B)^{-1}; \quad (14b)$$

$$q_{+A\min}(a) = 2JA_A(4 \times 2^{1/2}JK_A - A_A^2)^{-1} \\ \cdot [-1 + A_B(2J)^{-1}q_{+B\min}(a) - 2^{1/2}A_C(2J)^{-1}q_{2\min}(a)] \quad (15a)$$

$$q_{+B\min}(a) = 2JA_B(4 \times 2^{1/2}JK_B - A_B^2)^{-1} \\ \cdot [-1 + A_A(2J)^{-1}q_{+A\min}(a) - 2^{1/2}A_C(2J)^{-1}q_{2\min}(a)]. \quad (15b)$$

在新的  $(b, n, a)$  表象中,构造3个势表面之后,就可以把电子的激发(光的吸收)看成是电子在不同的势表面之间的跃迁,如从  $B$  表面的振动耦合能级向  $N$  表面的跃迁,就类似于对乙稀的 Hückel 模型中从键合到非键合的跃迁。

## 四、结果与讨论

C-T 离子的最显著的光学特性是在  $6400\text{cm}^{-1}$  附近强烈的吸收,即所谓价间跃迁,

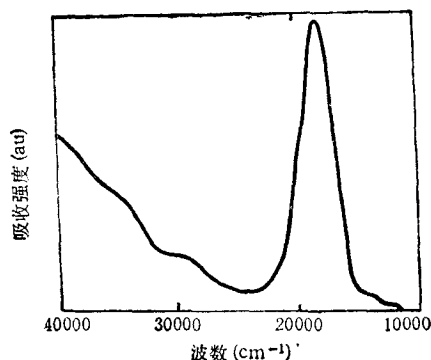


图5 一种含有 C-T 离子的不溶的 [II-III] (tos)<sub>2</sub> 块的 (tos 为甲苯磺酸盐) 的聚乙烯树脂酒精 (PVA) 薄膜在 4.3K 的近红外吸收。薄膜的低能吸收特性已被扣除, 故在这个区域的残余吸收是由于 C-T 离子本身<sup>[12]</sup>

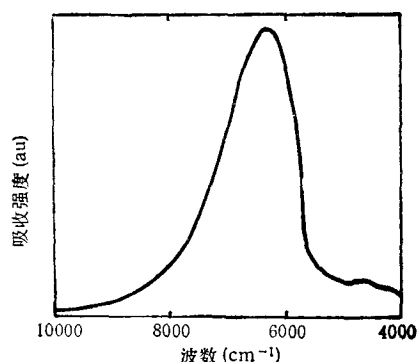


图6 [II, III] (tos)<sub>2</sub> 的 PVA 薄膜在 4.3K 的紫外吸收谱<sup>[12]</sup>

其吸收峰相当地窄, 且其峰的位置与溶液无关。图 5 给出一种 [II, III] Cl<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O 晶体的吸收谱。从方程 (9) 和表 1 所给出的参数, 直接求出从  $B \rightarrow N$  价间转移跃迁发生在  $6250\text{cm}^{-1}$  处, 这与所观察到的  $6370\text{cm}^{-1}$  相差  $120\text{cm}^{-1}$ 。所得到的  $N \rightarrow A$  跃迁的最大值是  $1690\text{cm}^{-1}$ , 一个类似的光吸收也已被观察到, 如图 6 所示。表 2 列出各个模型所得到的跃迁能量与实验值的比较。

表 2 各个模型所得到的跃迁能量与实验值的比较

| 跃迁方式              | 实验值<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) | 理 论 值 ( $\text{cm}^{-1}$ )  |                            |                               |                            |       |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------|
|                   |                             | 简单的三格点<br>模型 <sup>[6]</sup> | 跃迁算子<br>模型 <sup>[13]</sup> | 简单的 7 态<br>模型 <sup>[13]</sup> | 3 维势模<br>型 <sup>[11]</sup> | 多模模型  |
| $B \rightarrow N$ | 6370                        | 5925                        | 6600                       | 5700                          | 6835                       | 6250  |
| $N \rightarrow A$ | 1770                        | 19800                       | 19000                      | 15000                         | 19500                      | 18100 |

为了从所得到的势表面出发去计算吸收谱的外形, 根据普遍结论,  $B \rightarrow N$  跃迁强度由下式给出<sup>[14]</sup>:

$$I(B_{nI} \rightarrow N_{n'I'}) \sim \left( \sum_i \sum_j e^{-E_{ij}/k_B T} \right)^{-1} e^{-E_{nI}/k_B T} |S(B_{nI} \rightarrow N_{n'I'})|^2, \quad (16)$$

其中  $E_{nI}$  是  $B$  表面上的初态振动能级,  $S(B_{nI} \rightarrow N_{n'I'})$  是相应的跃迁概率

$$S(B_{nI} \rightarrow N_{n'I'}) \approx \langle N_{n'} | B_n \rangle \langle N_{I'} | B_I \rangle. \quad (17)$$

上式右边的波函数可以通过直接数值积分而求得。图 7 给出在  $T = 300\text{K}$  时,  $B$  表面上选定的几个能级向  $N$  表面跃迁时的相对跃迁强度。由于所得到的 3 个势表面都具有单一的极小值, 不存在隧道型的跃迁, 它们只与各离子坐标之和及其差的值有关, 这也肯定了各种激发(跃迁)的能量值与溶液无关的结论。

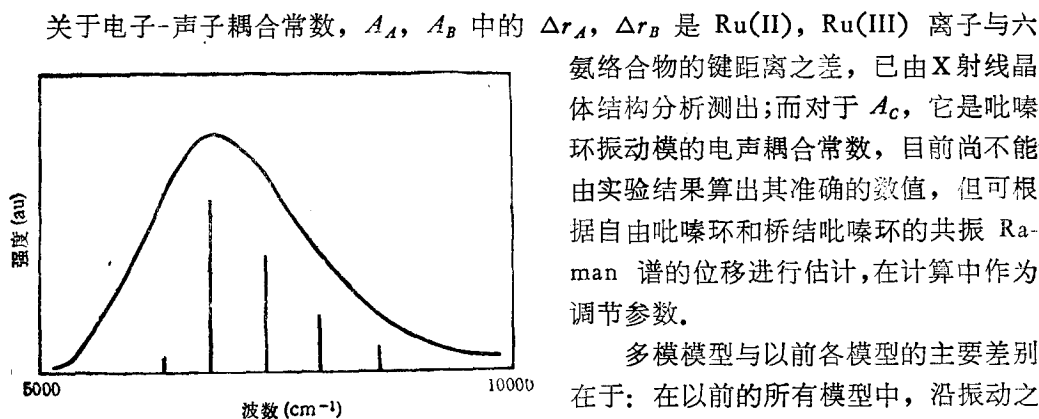


图 7 跃迁强度作为频率的函数

关于电子-声子耦合常数,  $A_A$ ,  $A_B$  中的  $\Delta r_A$ ,  $\Delta r_B$  是 Ru(II), Ru(III) 离子与六氨络合物的键距离之差, 已由 X 射线晶体结构分析测出; 而对于  $A_C$ , 它是吡嗪环振动模的电声耦合常数, 目前尚不能由实验结果算出其准确的数值, 但可根据自由吡嗪环和桥结吡嗪环的共振 Raman 谱的位移进行估计, 在计算中作为调节参数。

多模模型与以前各模型的主要差别在于: 在以前的所有模型中, 沿振动之差的坐标  $q_-$ , 在各势能表面上, 其极小值都是零, 即  $q_{-\min}(b) = q_{-\min}(n) = q_{-\min}(a) = 0$ , 而在本模型中, 它们不为零, 而是  $q_{-A\min}(b)$  与  $q_{-B\min}(b)$ ,  $q_{-A\min}(a)$  与  $q_{-B\min}(a)$ ,  $q_{+A\min}(b)$  与  $q_{+B\min}(b)$ ,  $q_{+A\min}(a)$  与  $q_{+B\min}(a)$  相互关联。当一个额外的电子加到 C-T 离子时, 就使得它沿  $q_{+A}(q_{+B})$  扩展, 由于吡嗪桥的影响, 导致与  $q_{+A}(q_{+B})$  相耦合, 在从基态激发到第一激发态时, 则  $q_{+A\min}(q_{+B\min})$  也偏离其基态值, 这个效应表现为吸收谱的线宽增加和小量的蓝移。对于非定域系统, 在空间中一般不存在大的电荷密度转移; 但由一个电子从键合轨道向非键合轨道跃迁时, 电子密度将从吡嗪桥向两个 Ru 离子格点转移, 当在两个端点上的电子密度增加时, 沿  $q_{+A}(q_{+B})$  会发生一个正的位移; 而在两格点模型中, 沿  $q_{+}$  的位移被解耦, 保留其基态位置不动。结果表明: 正是这个沿  $q_{+A}(q_{+B})$  的位移幅度(由耦合常数  $A$  的幅度决定), 是决定吸收谱外形的主要因素之一。

在 C-T 离子中, X 射线晶体结构分析表明: Ru 离子之一稍稍偏离  $y-z$  平面, 而破坏了中心对称, 这样就使得在沿  $x$  极化方向的光吸收, 理论与实验出现较大的偏差(见图 6)。

当 Ru 离子不是被吡嗪桥结, 而是被如 p-苯醌二亚胺所桥结时, 所构成的混合价二聚体为  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{bqd})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$  (bqd 为 p-benzoquinone diimine)<sup>[5]</sup>, 我们的模型同样可用于计算其电子结构和光吸收。

- [1] C. Creutz and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**(1969), 3988.
- [2] J. W. Lauher, *Inorg. Chem. Acta*, **39**(1980), 119.
- [3] Urs Färholz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**(1984), 121.
- [4] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **10**(1967), 247.
- [5] S. P. Piepho, E. R. Krausz and P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**(1978), 2998.
- [6] L. J. Root and M. J. Ondrechen, *Chem. Phys. Lett.*, **93**(1982), 421.
- [7] Mary Jo Ondrechen, Jaeju Ko and Zhang Li Fai, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(1987), 1672.
- [8] 彭景翠, 湖南大学学报, **16**(1989), 1.
- [9] 彭景翠, 物理化学力学进展, **1**(1988), 44.
- [10] M. J. Ondrechen, J. Ko and L. J. Root, *J. Phys. Chem.*, **88**(1984), 5919.
- [11] Peng Jingcui, *Commun. in Theor. Phys.*, **10**(1988), 375.
- [12] Elmar Krausz and Andreas Ludi, *Inorg. Chem.*, **24**(1985), 939.
- [13] Li-Tai Zheng, Jaeju Ko and Mary Jo Ondrechen, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(1987), 1666.

- [14] D. B. Brown, *Mixed-Valence Chemistry*, Krieger, (1980).  
[15] Stefan Joss, Hans Beat Bürgi and Andreas Ludi, *Inorg. Chem.*, **24**(1985), 949.

## OPTICAL ABSORPTION OF THE PYRAZINE-BRIDGED MIXED-VALENCE DIMER

PENG JING-CUI

*Department of Applied Physics, Hunan University, Changsha, 410082*

(Received 13 August 1990)

### ABSTRACT

A many-mode model which contains the intra-structure of pyrazine ring is presented and applied to the Creutz-Taube ion, a pyrazine-bridged mixed-valence compound of ruthenium. In C-T ion, two  $Ru4d_{xz}$  orbitals are coupled with one  $\pi^*$  orbital on the pyrazine bridged ligand. They form linear combination which we label as bonding (B), nonbonding (N), and antibonding (A) combination. Three many-dimensional potential surfaces are constructed. And the optical absorptions are considered as corresponding to transition between related potential surfaces. The results are more close to experimental data.

**PACC:** 3310; 7820; 7110; 7215N