

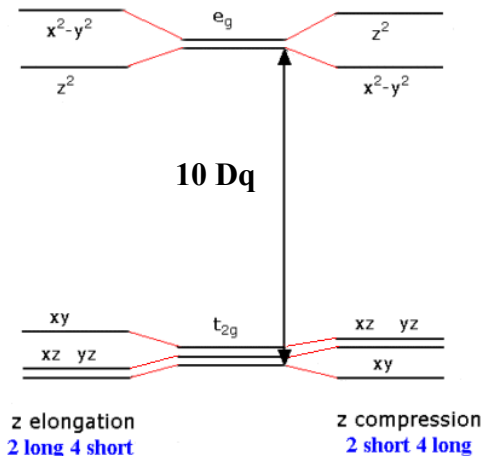
Το φαινόμενο Jahn-Teller

Το Θεώρημα Jahn-Teller λέει:

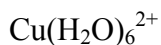
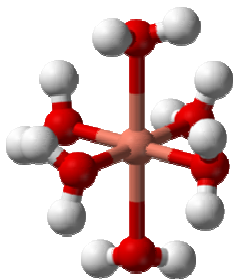
«Σε ένα μη γραμμικό μόριο που είναι σε ηλεκτρονιακά εκφυλισμένη κατάσταση, θα πρέπει να συμβεί παραμόρφωση ώστε να μειωθεί η συμμετρία, να αρθεί ο εκφυλισμός και να μειωθεί η ενέργεια».

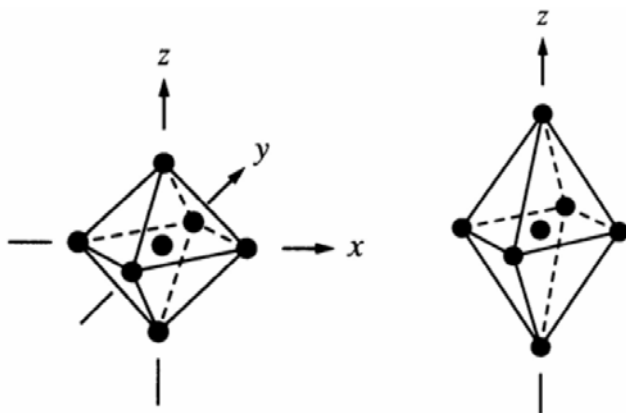
Το φαινόμενο Jahn-Teller συνήθως απαντάται σε σύμπλοκες ενώσεις που έχουν οκταεδρική γεωμετρία και κενές θέσεις στα d τροχιακά. Οι πιο συνηθισμένες περιπτώσεις είναι αυτές των d^9 συμπλόκων και ιδιαίτερα αυτές των συμπλόκων του Cu^{2+} (d^9 σύστημα).

Στο παρακάτω σχήμα φαίνονται οι δύο περιπτώσεις (επιμήκυνση ή συρρίκνωση) των αξονικών υποκαταστατών και οι επιπτώσεις τους στα ενεργειακά επίπεδα των τροχιακών του μετάλλου.



Το παραπάνω σχήμα θα μπορούσε κάλλιστα να εφαρμοστεί στο σύμπλοκο $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, το οποίο εμφανίζει τα νερά στον z-άξονα σε επιμήκυνση.

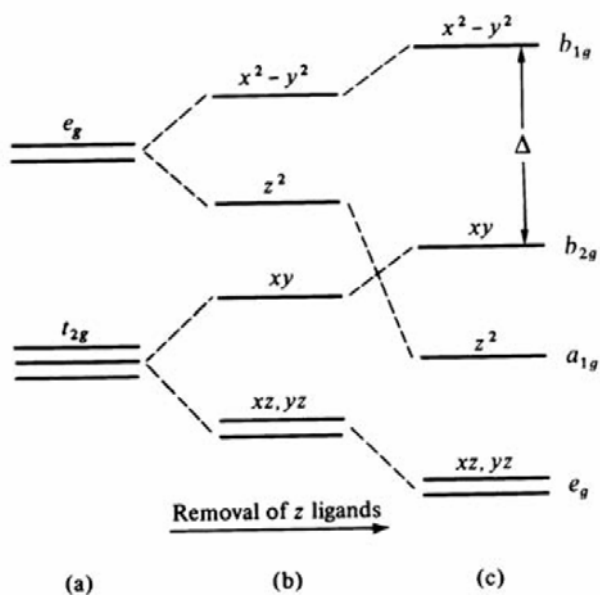




Σε ένα ιόν Cu^{2+} (d^9 σύστημα) θα πρέπει να τοποθετηθούν 9 ηλεκτρόνια στα d τροχιακά (e_g και t_{2g}). Αυτή η τοποθέτηση αφήνει μια «οπή» στα e_g τροχιακά. Εάν λοιπόν το ιόν Cu^{2+} βρίσκεται σε οκταεδρικό πεδίο υποκαταστατών (μη γραμμικό μόριο), υπάρχει ηλεκτρονιακός εκφυλισμός (3 ηλεκτρόνια στα e_g τροχιακά), άρα ικανοποιούνται οι αναγκαίες συνθήκες του θεωρήματος Jahn-Teller, άρα θα υπάρξει παραμόρφωση. Το Θεώρημα Jahn-Teller δυστυχώς δεν προβλέπει εάν η παραμόρφωση θα είναι επιμήκυνση ή συρρίκνωση των αξονικών δεσμών. Αυτό επιβεβαιώνεται μόνο πειραματικά.

Ακραία περίπτωση: Από παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία σε τετραγωνική γεωμετρία.

Στο παρακάτω σχήμα διαφαίνεται πώς από μια παραμορφωμένη οκταεδρική γεωμετρία πηγαίνουμε σε τετραγωνική γεωμετρία και πώς μεταβάλλονται τα ενεργειακά επίπεδα των τροχιακών του μετάλλου.



Παραδείγματα

 Cr(III): d^3 electronic configuration: $(t_{2g})^3 (e_g)^0$
 Note that although the t_{2g} orbitals are triply degenerate, the electronic 'ground' state is non-degenerate (all t_{2g} orbitals are occupied with one single electron)

Cu(II): d^9 electronic configuration: $(t_{2g})^6 (e_g)^3$
 -> electronic 'ground' state is degenerate => distortion
 -> most often elongation is observed (note that this can not be predicted from the splitting diagram!) => two electrons occupy the $d(z^2)$ and the third electron occupies the $d(x^2-y^2)$ => stabilization by $-1/2 \delta_1$

Ti(III): d^1 electronic configuration: $(t_{2g})^1 (e_g)^0$
 -> electronic 'ground' state is degenerate => distortion
 -> compression of the octahedron will likely occur (the additional stabilization energy is $-2/3 \delta_2$ as opposed to only $-1/3 \delta_2$ for the elongated octahedron).