

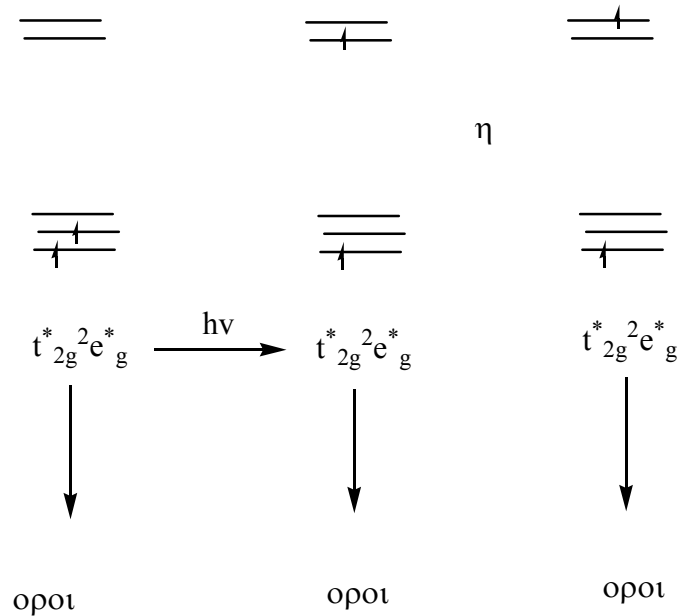
Φάσματα Συμπλόκων Μεταπτώσεως

Μέχρι τώρα αναπτύχθηκαν οι διάφορες θεωρίες που παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τη δομή, τη διάταξη των τροχιακών και τη διαφοροποίησή τους κάτω από την επίδραση πεδίων υποκαταστατών ποικίλης συμμετρίας.

Με τα παραπάνω εφόδια δίνεται η δυνατότητα να εξεταστούν λεπτομερειακά τόσο οι φασματοσκοπικές, όσο και οι μαγνητικές ιδιότητες. Ερωτήματα που τίθενται αφορούν τη θέση, όσο και τον αριθμό των ταινιών απορροφήσεως των συμπλόκων. Επίσης, σημαντική είναι και η μεταβολή στη θέση των ταινιών απορροφήσεως όταν αλλάζει ο υποκαταστάτης σε ένα σύμπλοκο.

Απάντηση στην παραπάνω ερώτηση δίνεται με τη βοήθεια των ηλεκτρονικών διαμορφώσεων για ένα σύμπλοκο, στη βασική και τη διεγερμένη μορφή. Κάτι τέτοιο όμως απαιτεί στην ουσία αποκωδικοποίηση των μοριακών όρων που υπεισέρχονται στις διαμορφώσεις αυτές. Μια τέτοια διεργασία προϋποθέτει τη θεώρηση συσχετισμού ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου που μέχρι τώρα δεν είχε τονιστεί/αναλυθεί ιδιαίτερα κατά την εξέταση θεωριών των συμπλόκων.

Ας πάρουμε για παράδειγμα το σύμπλοκο $[V(H_2O)_6]^{3+}$ (d^2 σύστημα). Δύο είναι οι διεγερμένες καταστάσεις.



Όμως, αυτές (παρ' όλο που φαίνονται εκφυλισμένες ενεργειακά) διαφοροποιούνται εάν λάβουμε υπόψη τις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου-ηλεκτρονίου. Συγκεκριμένα συμβαίνει σύζευξη ολικής τροχιακής στροφορμής και ολικού σπιν (Russell-Saunders coupling, ή L-S σύζευξη). Για την πληρέστερη περιγραφή τέτοιων συστημάτων, η Θεωρία Ομάδων μας παρέχει τα κατάλληλα εργαλεία, για να εισάγουμε τους όρους

«φασματοσκοπικοί όροι» και «μικροκαταστάσεις». Οι φασματοσκοπικοί όροι αποδίδουν την ενεργειακή κατάσταση ενός ατόμου.

Οι όροι συμβολίζονται ως εξής:

$$^{2s+1}L_J$$

Όπου L, S, J είναι οι ήδη γνωστοί κβαντικοί αριθμοί. Το 2S+1 είναι η πολλαπλότητα σπιν και αναφέρεται στον ενεργειακό εκφυλισμό λόγω σπιν. Ο κβαντικός αριθμός L συνηθίζεται να παριστάνεται με γράμματα, ως εξής:

L	Συμβολισμός
0	S
1	P
2	D
3	F
...	...

Ως γνωστόν σε κάθε υποστοιβάδα μπορούν να συνυπάρχουν, κατά μέγιστο, $2(2\ell+1)$ ηλεκτρόνια που έχουν τις $2(2\ell+1)$ τιμές του m και σπιν $\pm 1/2$. Προφανώς για γεμάτες υποστοιβάδες, $M = 0$, διότι υπάρχουν ηλεκτρόνια με κάθε θετική και αρνητική τιμή του m. Αφού λοιπόν $M = 0$ και $M_s = 0$, θα πρέπει $L = 0$ και $S = 0$. Συνεπώς, $J = L+S = 0$.

Έτσι υπάρχει ένας φασματοσκοπικός όρος που δίνεται από το σύμβολο

$1S_0$

Συνεπώς, για την εύρεση των Φ.Ο. στις διάφορες ηλεκτρονιακές κατανομές που δεν αποτελούνται αποκλειστικά και μόνο από γεμάτες υποστοιβάδες, λαμβάνουμε υπ' όψη μόνο τα ηλεκτρόνια που δεν ανήκουν σε γεμάτες υποστοιβάδες.

Για την ηλεκτρονιακή κατανομή ns^1 , έχουμε: $L = 0$ και $S = 1/2$, άρα $J = 1/2$ και $2S+1 = 2$. Επομένως, για τα άτομα H, Li, Na, K, ... έχουμε ένα και μόνο Φ.Ο., τον $^2S_{1/2}$.

Για τα στοιχεία της IIIa ομάδας η ηλεκτρονική κατανομή είναι $ns^2 np^1$. Σύμφωνα με όσα είπαμε, θα εξετάσουμε μόνο το p ηλεκτρόνιο. Έχουμε λοιπόν, $L = 1$ και $S = 1/2$ και το J παίρνει τις τιμές $L+S = 3/2$ και $L + S - 1 = |L-S| = 1/2$. Άρα υπάρχουν δύο φασματοσκοπικοί όροι, οι

$$^2P_{1/2} \text{ και } ^2P_{3/2}$$

Σε περίπτωση που δεν ισχύει η L-S σύζευξη οι δύο αυτές καταστάσεις είναι ενεργειακά ισοδύναμες (εκφυλισμένες). Η αλληλεπίδραση στροφορμών αίρει τον εκφυλισμό και αποδεικνύεται ότι ο όρος $^2P_{1/2}$ είναι χαμηλότερης ενέργειας.

Για τις ηλεκτρονιακές κατανομές nd^1 και nf^1 εύκολα βρίσκεται ότι:

$$nd^1 \quad ^2D_{3/2} \text{ και } ^2D_{5/2}$$

$$nf^1 \quad ^2F_{5/2} \text{ και } ^2F_{7/2}$$

Επιστρέφουμε λοιπόν στο σύμπλοκο $[V(H_2O)_6]^{3+}$.

Αυτή είναι μια περίπτωση V^{3+} , d^2 (στο ελεύθερο ιόν), άρα το σύμβολο του όρου θα είναι 3F . Σε αυτή τη διαμόρφωση αντιστοιχούν 21 μικροκαταστάσεις (πλήθος

μικροκαταστάσεων = $(2L+1)(2S+1) = (2 \times 3+1)(2 \times 1+1) = 21$).

Αν και χρειάζεται μια μικροκατάσταση για την περιγραφή της βασικής διαμόρφωσης, η 3F περιγράφεται πλήρως με 21 μικροκαταστάσεις. Συνεπώς, από τις συνολικά 45

μικροκαταστάσεις απομένουν 24 ($45-21 = 24$) που καθορίζουν όρους διεγερμένης μορφής.

Ο συνολικός αριθμός μικροκαταστάσεων για μια δεδομένη d διαμόρφωση δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{n!}{(n-m)!m!}$$

Όπου $n = \eta$ συνολική χωρητικότητα του συγκεκριμένου τροχιακού σε ηλεκτρόνια (για d , 10 ηλεκτρόνια), $m = \omicron$ αριθμός των ηλεκτρονίων που βρίσκονται στο συγκεκριμένο τροχιακό στη δεδομένη διαμόρφωση (3 στη συγκεκριμένη περίπτωση)

Έτσι μπορούμε να συγκροτήσουμε τον παρακάτω Πίνακα:

Μικροκαταστάσεις

5	1D
9	3P
9	1G
1	1S

24

Ένας πιο πλήρης Πίνακας δίνεται παρακάτω:

Terms for $3d^n$ free ion configurations

Configuration	# of quantum states	# of energy levels	Ground Term	Excited Terms
d^1, d^9	10	1	2D	-
d^2, d^8	45	5	3F	$^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	120	8	4F	$^4P, ^2H, ^2G, ^2F, 2 \times ^2D, ^2P$
d^4, d^6	210	16	5D	$^3H, ^2G, 2 \times ^3F, ^3D, 2 \times ^3P, ^1I, 2 \times ^1G, ^1F, 2 \times ^1D, 2 \times ^1S$
d^5	252	16	6S	$^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, 2 \times ^2G, 2 \times ^2F, 3 \times ^2D, ^2P, ^2S$

Οι μικροκαταστάσεις ενός ελεύθερου ιόντος διασχιζονται κάτω από την επίδραση οκταεδρικού πεδίου. Όμως, για την ανάλυση των συμπλόκων θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μια άλλη «γλώσσα» και συμβολισμό.

Ο παρακάτω Πίνακας δίνει πώς οι όροι ενός ελεύθερου ιόντος μεταφράζονται σε ένα οκταεδρικό σύμπλοκο.

The Crystal Field Splitting of Russell-Saunders terms
in high spin octahedral crystal fields.

Russell-Saunders Terms	Crystal Field Components
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	E_g, T_{2g}
F	A_{2g}, T_{1g}, T_{2g}
G	$A_{1g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$
H	$E_g, 2 \times T_{1g}, T_{2g}$
I	$A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$

Οι μεταπτώσεις που παρατηρούνται σε d σύμπλοκα δίνονται από τον παρακάτω Διάγραμμα.

