

10.5.1988.			
Op	Opis	Redni	Broj
03	276/1		

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

mr. Dušanka Obadović

ISPITIVANJE OKTAEDARSKIH KOMPLEKSA Ni(II) SA
HIDRAZIDOM 1-NAFTILSIRCETNE KISELINE I
1-NAFTOILHIDRAZONOM ACETONA

Doktorska disertacija

Ova disertacija je rađena u Laboratoriji za eksperimentalnu fiziku čvrstog stanja Instituta za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Posebnu zahvalnost za izradu ove disertacije dugujem mentoru dr Dragoslavu Petroviću vanrednom profesoru, kao i svim članovima Laboratorije na čelu sa profesorom dr Slobodanom Carićem.

Takođe zahvaljujem dr Vukadinu Leovcu vanrednom profesoru Instituta za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji je rukovodio sintezom, kao i Stjepanom Čundaku kandidatu doktorskih nauka sa Prirodno-matematičkog fakulteta iz Užgoroda, koji je sintetisao komplekse ispitivane u ovoj disertaciji.

Zahvaljujem dr Ani Petrović, docentu Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu na korisnim savetima i podršci prilikom obrade teorijskog dela disertacije.

Zahvaljujem tehničkim saradnicima Instituta za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, Branimiru Sešumu, Ljubimiru Labusu kao i Zoltanu Vajsenbek, na pomoći pri eksperimentalnom radu i tehničkoj obradi teksta.

SADRŽAJ

I.	UVOD	(5)
II.	TEORIJSKI DEO	(9)
2.	TEORIJA KRISTALNOG POLJA	(9)
2.1.	OPŠTE POSTAVKE	(9)
2.2.	SLABO I JAKO KRISTALNO POLJE	(14)
2.3.	OSNOVNE POSTAVKE TEORIJE GRUPA	(15)
2.4.	DEGENERACIJA	(17)
2.5.	RAZDVAJANJE TERMOVA U SLABOM KRISTALNOM POLJU	(19)
2.6.	KORELACIONI DIJAGRAMI	(22)
2.7.	DIJAGRAMI TANABE-SUGANO	(25)
3.	TEORIJA MOLEKULSKIH ORBITALA	(31)
3.1.	OPŠTE POSTAVKE	(31)
3.2.	GRUPNO PREKRIVANJE	(36)
3.3.	IZRAČUNAVANJE ENERGIJA MOLEKULSKIH ORBITALA	(36)
4.	SPEKTRALNE OSOBINE U OPTIČKOM DELU SPEKTRA	(43)
4.1.	OBOJENOST	(43)
4.2.	ŠIRINA TRAKA	(47)
4.3.	SPEKTRI KRISTALNOG POLJA	(49)
4.4.	SPEKTRI PRENOSA NAELEKTRISANJA	(52)
4.5.	INTRALIGANDNI PRELAZI	(53)
5.	SPEKTRALNE OSOBINE U IC I DUBOKOJ IC OBLASTI	(54)
5.1.	MOGUĆNOST PRIMENE IC SPEKTROSKOPIJE U ISPITIVANJU KRISTALNIH KOMPLEKSA	(56)

5.2.	OSCILATORNE FREKVENCIJE I KONSTANTE SILE_____	(56)
5.3.	PRORAČUN OSCILATORNIH ENERGIJA OKTAEDARSKOG MOLEKULA U APROKSIMACIJI NAJBЛИŽIH SUSEDA_____	(60)
6.	MAGNETNE OSOBINE_____	(68)
6.1.	UVOD_____	(68)
6.2.	ORBITALNA MAGNETNA SUSCEPTIBILNOST_____	(69)
6.3.	PARAMAGNETNI JONI U KRISTALNOM POLJU_____	(70)
6.4.	MAGNETNE OSOBINE Ni(II) JONA U OKTAEDARSKIM KOMPLEK- SIMA_____	(74)
7.	TERMIČKE OSOBINE_____	(76)
7.1.	FAZNI PRELAZI_____	(76)
7.2.	TERMIČKA DEKOMPOZICIJA_____	(77)
7.3.	ENERGIJA STABILIZACIJE KRISTALNIM POLJEM_____	(81)
7.4.	UTICAJ ATMOSFERE_____	(84)
III.	EKSPERIMENTALNI DEO_____	(87)
8.	REFLEKSIONA I APSORPCIONA SPEKTROSKOPIJA_____	(87)
8.1*	MOGUĆNOSTI I METODIKA_____	(87)
8.2.	DIFUZNI REFLEKSIONI SPEKTRI_____	(87)
8.3.	APSORPCIONI SPEKTRI_____	(89)
8.4.	SNIMANJE SPEKTRA_____	(90)
8.5.	DISKUSIJA SPEKTARA_____	(105)
8.5.1.	INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA HIDRAZIDA 1-NAFTILSIRĆETNE KISELINE (L ¹)_____	(105)
8.5.2.	INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA 1-NAFTOILHIDRA- ZONA ACETONA (L ²)_____	(106)

- 8.5.3. INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA KOMPLEKSA TIPA
NNNOOO_____ (108)
- 8.5.4. INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA KOMPLEKSA TIPA
NNOOOO_____ (112)
- 8.5.5. INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA KOMPLEKSA TIPA
NNNNOO_____ (116)
- 8.5.6. INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA KOMPLEKSA TIPA
NNOOXX (X=O, Cl, Br)_____ (119)
9. ODREĐIVANJE NAJVEROVATNIJE ŠEME MO I IZRAČUNAVANJE
PARAMETARA s, p, q I Dq _____ (124)
- 9.1. KOMPLEKSI TIPA NNNNOO_____ (124)
- 9.2. KOMPLEKSI TIPA NNOOOO_____ (131)
- 9.3. KOMPLEKSI TIPA NNNNOO_____ (133)
- 9.4. KOMPLEKSI TIPA NNOOXX (X=O, Cl, Br)_____ (135)
10. IC SPEKTRI_____ (138)
- 10.1. SNIMANJE SPEKTRA I APARATURA_____ (138)
- 10.2. IC SPEKTAR HIDRAZIDA 1-NAFTILSIRČETNE KISELINE
(L¹)_____ (138)
- 10.3. IC SPEKTAR 1-NAFTOILHIDRAZONA ACETONA (L²)_____ (142)
- 10.4. IC SPEKTAR $NiL_2^1(NCS)_2$ KOMPLEKSA_____ (143)
- 10.5. IC SPEKTAR $NiL_2^1SO_4 \cdot 4H_2O$ KOMPLEKSA_____ (146)
- 10.6. IC SPEKTAR $NiL_2^1(CH_3COOH)_2$ KOMPLEKSA_____ (147)
- 10.7. IC SPEKTAR $NiL_2^1Cl_2 \cdot 2H_2O$ KOMPLEKSA_____ (148)
- 10.8. IC SPEKTAR $NiL_3^1X_2 \cdot 2H_2O$ KOMPLEKSA_____ (150)
- 10.9. IC SPEKTAR $NiL_3^1SO_4 \cdot 4H_2O$ KOMPLEKSA_____ (154)
- 10.10. IC SPEKTAR $NiL_2^2(NCS)_2$ KOMPLEKSA_____ (155)

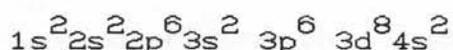
10.11.	IC SPEKTAR $NiL_2(NO_3)_2$ KOMPLEKSA	(157)
10.12.	IC SPEKTAR NiL_2Cl_2 I NiL_2Br_2 KOMPLEKSA	(160)
10.13.	OSCILATORNA ENERGIJA INTERAKCIJE $Ni(III)$ SA ATOMIMA OKRUŽENJA	(160)
11.	MAGNETNA MERENJA	(164)
11.1.	METODE MERENJA	(164)
11.2.	APARATURA	(165)
11.3.	REZULTATI I DISKUSIJA	(168)
12.	TERMIČKE OSOBINE	(173)
12.1.	UVOD	(173)
12.2.	APARATURA	(173)
12.3.	DISKUSIJA REZULTATA	(186)
12.3.1.	TERMIČKA DEKOMPOZICIJA HIDRAZIDA 1-NAFTILSIRČETNE KISELINE	(186)
12.3.2.	TERMIČKA DEKOMPOZICIJA 1-NAFTOILHIDRAZONA ACETONA	(188)
12.3.3.	TERMIČKA DEKOMPOZICIJA KOMPLEKSA SA DVA MOLEKULA LIGANDA L^1	(189)
12.3.4.	TERMIČKA DEKOMPOZICIJA KOMPLEKSA SA TRI MOLEKULA LIGANDA L^1	(192)
12.3.5.	TERMIČKA DEKOMPOZICIJA KOMPLEKSA SA DVA MOLEKULA LIGANDA L^2	(195)
12.3.6.	IZRAČUNAVANJE ENERGIJE STABILIZACIJE KRISTALNIM POLJEM	(197)

IV. ZAKLJUČAK _____ (202)

V. LITERATURA _____ (207)

I. UVOD

Nikal se nalazi u VIII grupi prelaznih 3d elemenata, na 28. mestu periodnog sistema. Pronašao ga je Cornstedt 1751 god. U prirodi se nalazi u obliku sulfidnih $(\text{NiFe})_9\text{S}_8$ -pentlandit) i silikatnih $([\text{NiMg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ - garnelit) ruda. Spada u teško topljive metale, otporan je na koroziju, a pri visokim temperaturama obrazuje NiO. Tačka topljenja mu je na 1455°C , a gustina na 20°C iznosi $8.9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$. Jonski radijus Ni(II) je 0.078 nm. Elektronska konfiguracija atoma je:



Na sobnoj temperaturi je slabo feromagnetičan i to svojstvo zadžava do 340°C . Sa drugim elementima gradi jedinjenja najčešće kao dvovalentan, ređe kao trovalentan. U slučaju kompleksa stepen oksidacije Ni je 0 ili +2, a retko +1, +3 i +4. U najvećem broju kompleksa nikal se ponaša kao dvovalentan. Gradi komplekse oktaedarske, tetraedarske i kvadratnoplanarne konfiguracije. Oktaedarski kompleksi su paramagnetni i visokospinski. Boja im je obično svetlo zelena ili svetlo plava. Tetraedarski kompleksi intenzivno plave ili zelene boje, takođe paramagnetni i visokospinski. Kvadratnoplanarni kompleksi su narandžaste, tamnocrvene ili mrke boje, dijamagnetni su i spadaju u najstabilnije komplekse nikla.

U ovom radu izvršeno je ispitivanje oktaedarskih kompleksa Ni(II) sa hidrazidom 1-naftilsirćetne kiseline, kao i 1-naftoilhidrazonom acetona kao ligandima. U literaturi poslednjih godina, postoji povišen interes za ispitivanje

kompleksa prelaznih metala sa hidrazidima i hidrazonima karbonskih kiselina, zbog njihove primene u medicini, tehnologiji, analitičkoj hemiji itd. [1,2].

Oktaedarski kompleksi Ni(III) ispitivani u ovom radu, javljaju se u obliku kristalnog praha. Nedostatak monokristalnih formi onemogućuje primenu rentgenostrukturne analize prilikom određivanja potpune geometrije okruženja metalnog jona. Metode elektronske i infracrvene spektroskopije, magnetna i termogravimetrijska merenja primenjena su pre svega u cilju određivanja karakteristika koordinacije i izračunavanja elektronskih i oscilatornih energija centralnog Ni(III) jona.

Metoda elektronske spektroskopije primenjuje se na spektre u bliskoj infracrvenoj, vidljivoj i ultravioletnoj oblasti. Na osnovu elektronskih spektara mogu se dobiti informacije o d-d i intraligandnim prelazima kao i spektrima prenosa naelektrisanja. Na taj način moguće je odrediti bitne elemente od značaja za konfiguraciju kompleksa. U tom cilju snimljeni su difuzni refleksioni spektri. Obzirom da se njihovo snimanje vrši na netretiranim uzorcima, oni daju najčistiju informaciju o atomima prve koordinacione sfere. Da bi se doprinelo interpretaciji elektronskih spektara snimljeni su apsorpcioni spektri neutralnih rastvora ovih kompleksa. Mada se pitanje "neutralnog" rastvarača nemože u potpunosti rešiti zbog mogućnosti delimične izmene stereochemijske konfiguracije, ovi spektri omogućuju direktnu procenu vrednosti ekstinkcionih koeficijenata, što nije moguće na bazi refleksije.

Metoda infracrvene spektroskopije predstavlja jednu od pomoćnih metoda, kada je u pitanju ispitivanje koordinacije nekih atomskih grupa. U ovom radu podaci infracrvene spektroskopije korišćeni su za ispitivanje oscilatornih stanja i izračunavanje oscilatornih energija oktaedarskih kompleksa u aproksimaciji najbližih suseda.

Jedan od izvora informacija pri određivanju tipa koordinacije Ni(II) jona predstavljaju i magnetna merenja. Vrednost magnetnog momenta oktaedarskih kompleksa, mogu se povezati sa jonskim stanjima centralnog atoma i simetrijom koordinacionih poliedara [3,4].

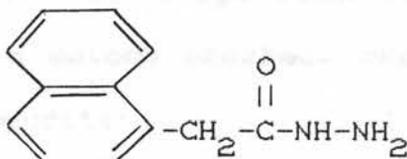
Metoda termijske analize primenjena je u cilju određivanja termičke dekompozicije ispitivanih kompleksa. Na osnovu vrednosti entalpija egzotermnih odn. endotermnih efekata i paralelnim korišćenjem podataka dobijenih na osnovu elektronskih spektara, bilo je moguće proceniti energije vezivanja ligandnih atoma za centralni metalni Ni(II) jon.

Korišćene oznake, bruto formule i molekulske mase (M_r) navedenih liganda i njihovih kompleksa prikazani su u sledećoj tabeli:

OZNAKA	BRUTO FORMULA	M_r
L^1	$C_{12}N_2OH_{12}$	200
L^2	$C_{14}N_2OH_{14}$	226.2
$NiL_2^1SO_4 \cdot 4H_2O$	$C_{24}N_4O_{10}H_{32}SNi$	627.3
$NiL_2^1(CH_3COO)_2$	$C_{28}N_4O_6H_{30}Ni$	577.4
$NiL_2^1(NCS)_2$	$C_{26}N_6O_2H_{24}S_2Ni$	575.3
$NiL_2^1Cl_2 \cdot 2H_2O$	$C_{24}N_4O_2H_{24}Cl_2Ni$	565.1

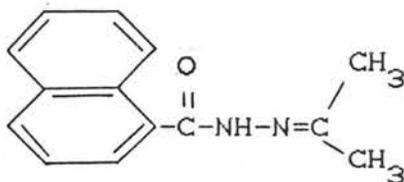
$\text{NiL}_3^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{36}\text{N}_6\text{O}_{11}\text{H}_{44}\text{SNi}$	826.7
$\text{NiL}_3^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{36}\text{N}_6\text{O}_5\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{Ni}$	766.1
$\text{NiL}_3^1\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{36}\text{N}_6\text{O}_5\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{Ni}$	854.1
$\text{NiL}_3^1\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{36}\text{N}_6\text{O}_5\text{H}_{40}\text{I}_2\text{Ni}$	948.4
$\text{NiL}_2^2\text{Br}_2$	$\text{C}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{Ni}$	670.9
$\text{NiL}_2^2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{24}\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{Ni}$	582.1
$\text{NiL}_2^5(\text{NCS})_2$	$\text{C}_{30}\text{N}_6\text{O}_2\text{H}_{24}\text{S}_2\text{Ni}$	627.3
$\text{NiL}_2^2(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_{28}\text{N}_6\text{O}_8\text{H}_{28}\text{Ni}$	635.2

Strukturna formula liganda hidrazida 1-naftilsirćetne kiseline je:



L¹

a 1-naftoilhidrazona acetona:



L²

Sinteza L¹ liganda kao i njegovih kompleksa sa Ni(III) data je u radu [66], a L² je dobijen reakcijom metanolnog rastvora hidrazida 1-naftoeve kiseline i acetona.

U ovom radu ispitani su bis- i tris-ligand kompleksi sa hidrazidom 1-naftilsirćetne kiseline i bis-ligand kompleksi sa

1-naftoilhidrazonom acetona. Kompleksi će takođe biti podeljeni u zavisnosti od seta elektron-donorskih atoma te su formirani sledeće grupe:

- NNNOOO ($\text{NiL}_3^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_3^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_3^1\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NiL}_3^1\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- NN0000 ($\text{NiL}_2^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NiL}_2^2(\text{NO}_3)_2$)
- NNNNOO ($\text{NiL}_2^1(\text{NCS})_2$ i $\text{NiL}_2^2(\text{NCS})_2$)
- NN00XX gde je X = Cl, Br, O ($\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2^2\text{Cl}_2$, $\text{NiL}_2^2\text{Br}_2$ i $\text{NiL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2$).

Ispitivani kompleksi su kristalne supstance svetloplave ili svetlozelene boje, postojani na vazduhu.

Osnovni opšti cilj ovoga rada bio je da se primenom kompleksnih fizičkih metoda obezbede eksperimentalne karakteristike koje će omogućiti:

- verifikaciju aktuelnih teorijskih modela u okviru teorije kristalnog polja i molekulskih orbitala,
- utačnjavanje semiempirijskih parametara u pojedinim analitičkim modelima vezanim za konkretne eksperimentalne pristupe.

II. TEORIJSKI DEO

2 TEORIJA KRISTALNOG POLJA

2.1 OPŠTE POSTAVKE

Teoriju kristalnog polja postavio je Bethe 1929. god [5], a razradio Van Fleck [6]. Teorija bazira na pretpostavci da se ligandni atomi ponašaju kao tačkasta naelektrisanja ili tačkasti dipoli smešteni u rogljeve koordinacionog poliedra. Interakcija metalnog jona i ligandnih atoma svodi se na Coulomb-ovu interakciju, bez razmatranja elektronske strukture samih liganda. Elektrostatičko polje liganda, kristalno polje, uklanja degeneraciju d orbitala metalnog jona [7,8]. Teorija kristalnog polja koristi se kao osnova pri diskusiji elektronskih spektara kompleksnog jona [9,10] u slučaju:

- a) određivanja koordinacije centralnog metalnog jona i koordinacionog broja,
- b) određivanja apsorpcionih traka prelaza i procene njihovih relativnih energija,
- c) određivanja broja nesparenih elektrona, koje mogu imati prelazni metali u kompleksima,
- d) procene termodinamičkih fenomena, kao što je struktura spinela.

Potencijal polja negativno naelektrisanog liganda i koji se nalazi na rastojanju r_{ij} od j -tog d elektrona centralnog jona, dat je izrazom:

$$V_i = \frac{z_i e}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

gde je z_i naelektrisanje liganda. Sumirajući potencijale za

sve ligande, može se odrediti potencijal za bilo koje okruženje:

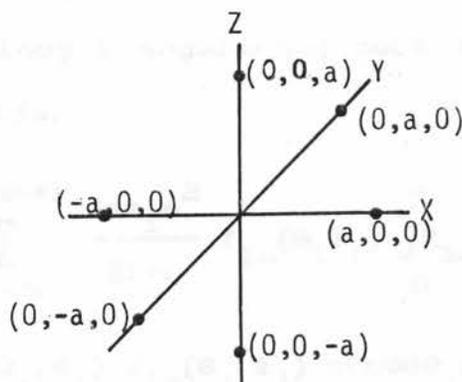
$$V = \sum_{i=1}^n \frac{z_i e}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

U slučaju oktaedarskog kristalnog polja, $n=6$, izraz recipročne vrednosti r_{ij} rastojanja i -tog liganda i j -tog d elektrona ima oblik [11]:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4\pi}{2n+1} \left(\frac{r_i^n}{r_j^{n+1}} \right) Y_{nm}(\Theta_j, \Phi_j) Y_{nm}(\Theta_i, \Phi_i) \quad (2.3)$$

gde $Y_{nm}(\Theta_j, \Phi_j)$ i $Y_{nm}(\Theta_i, \Phi_i)$ predstavljaju angularni deo talasne funkcije 3d elektrona, i ligandnih elektrona, tj. pokazuju usmerenost veze i određuju oblik orbitale. Rastojanja r_i i r_j predstavljaju radijalne vektore i -tog liganda i j -tog d elektrona od koordinatnog početka u koji je smešten metalni jon. U slučaju pravilnog oktaedra (sl. 2.1) $r_j \equiv r$ a $r_i \equiv a$ te jednačina 2.3 dobija oblik:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4\pi}{2n+1} \frac{r^n}{a^{n+1}} Y_{nj}(\Theta_j, \Phi_j) Y_{ni}(\Theta_i, \Phi_i) \quad (2.4)$$



Sl. 2.1 Oktaedarski raspored tačkastih naelektrisanja

Ako se posmatra grupa degenerisanih talasnih funkcija elektrona, vrednosti njihovih energija, koje su perturbovane usled elektrostatičke repulzije, mogu se dobiti rešavanjem sekularne jednačine [12].

$$|H_{ab} - S_{ab}E| = 0 \quad (2.5)$$

gde se matrični elementi definišu:

$$H_{ab} = H_{ba} = \int \bar{\Psi}_a V \Psi_b d\tau \quad (2.6)$$

a integrali prekrivanja talasnih funkcija elektrona su :

$$S_{ab} = S_{ba} = \int \bar{\Psi}_a \Psi_b d\tau = 1 \quad \text{ako je} \quad \Psi_a = \Psi_b \\ = 0 \quad \text{ako je} \quad \Psi_a \neq \Psi_b \quad (2.7)$$

obzirom da realne d orbitale čine ortonormalni set. Sekularna jednačina 2.6 u razvijenom obliku može se napisati kao:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & & \\ H_{31} & & H_{33} - E & \\ & & & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.8)$$

Energije sistema d orbitala u ovom slučaju izražene su preko potencijala zanemarujući spin-orbitalnu interakciju. Posle razdvajanja radijalnog i angularnog dela talasne funkcije za 3d orbitale se dobija:

$$H_{ab} = \sum_{i=1}^n \sum_{l=0,2,4} \sum_{m=-l}^{m=l} \frac{4\pi z_1 e^2}{2l+1} Y_{lm}(\Theta_i, \Phi_i) \int_0^{\infty} R_{3d}(r) \frac{r_i}{r_j^{l+1}} \cdot R_{3d}(r) r^2 dr \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \bar{Y}_{2m}(\Theta_j, \Phi_j) Y_{1m}(\Theta_j, \Phi_j) \cdot \sin\Theta d\Theta_j d\Phi_j \quad (2.9)$$

gde se radijalni integrali mogu napisati kao:

$$\alpha_l^i = z_i e^2 \int_0^\infty R_{3d} \left[\frac{r_i^l}{r^{l+1}} \right]_i r^2 R_{3d} dr \quad (2.10)$$

Može se pokazati za d elektrone [12], da se integrali različiti od nule dobijaju za $l=0, 2$ i 4 , odn. α_0, α_2 i α_4 . Jednačina 2.9 ne daje dovoljno dobra slaganja između računatih i eksperimentalno dobijenih energijskih nivoa. Zato se u praksi često radijalni integrali uzimaju kao empiriski parametri.

U slučaju pravilnog oktaedra ligandni atomi nalaze se na jednakim rastojanjima od koordinatnog početka u koji je smešten metalni jon, a uglovi Θ_i i Φ_i mogu biti $0, \pm \frac{\pi}{2}$ ili π . Ako se radi o atomima iste vrste, odn. istog naelektrisanja, potencijal kristalnog polja može se predstaviti sumom potencijala za $l=0$ i $l=4$ (term za $l=0$ je nula) [13]:

$$\begin{aligned} V_{\text{oct}}(l=0) &= \left(\frac{24z\pi e}{a} \right) Y_{0,0}(\Theta_i, \Phi_i) Y_{0,0}(\Theta_j, \Phi_j) = \left\{ Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \right\} = \\ &= \frac{6ze}{a} \end{aligned} \quad (2.11)$$

odnosno:

$$V_{\text{oct}}(l=4) = \frac{7}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{ze^2 r^{-4}}{a^5} \right) \left[Y_{4,0} + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_{4,4} + Y_{4,-4}) \right] \quad (2.12)$$

gde su radijalni integrali:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{ze^2}{a} \\ \alpha_4 &= \frac{ze^2 r^{-4}}{5} \end{aligned} \quad (2.13)$$

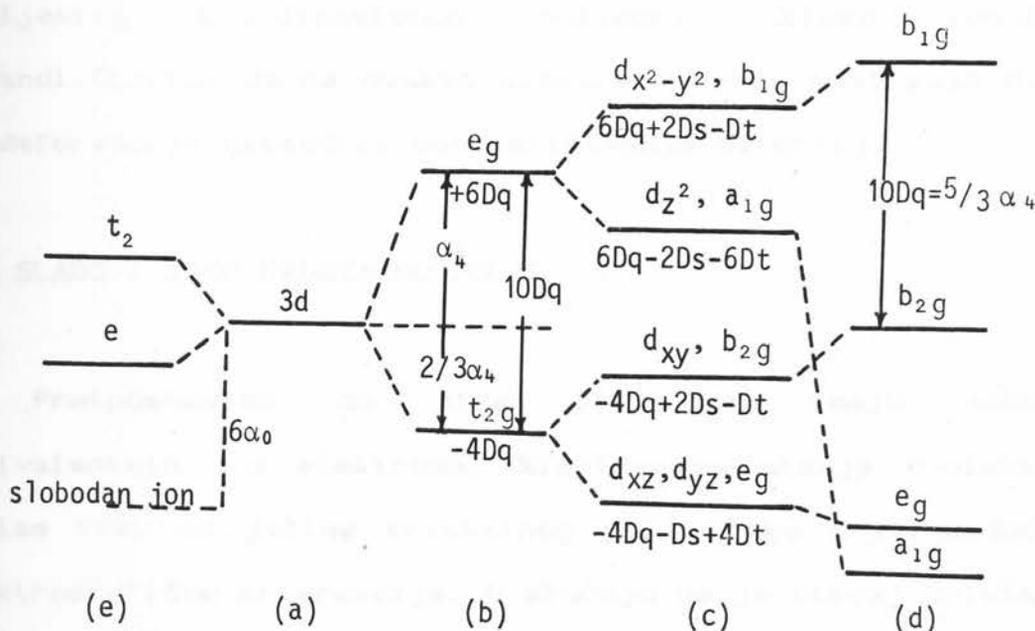
Na ovaj način je pokazano da primena operatora oktaedarskog kristalnog polja na petostruko degenerisane d nivoe slobodnog atoma, dovodi do razdvajanja u dve grupe nivoa. Novonastali nivoi su takođe degenerisani i pomereni u odnosu na sferno perturbovane nivoe. Ukupno pomeranje e_g i t_{2g}

nivoa može se izraziti preko radijalnog parametra Dq gde je:

$$Dq = \frac{2er^{-4}}{105} \quad (2.14)$$

Dq je definisan tako da ukupno rastojanja e_g i t_{2g} nivoa, Δ , iznosi $10Dq$. Dvostruko degenerisani, e_g nivo pomeren je za $\alpha_4(6Dq)$ u odnosu na sferno perturbovane nivoe te je :

$$\Delta = E(e_g) - E(t_{2g}) = \frac{5}{3} \alpha_4 \quad (2.15)$$



Sl. 2.2 - Energijski d nivoi: a) sferno perturbovani, b) oktaedarski perturbovani, c) oktaedron sa slabom tetragonalnom distorzijom (elongacija duž z-ose), d) jaka tetragonalna distorzija ili kvadratno planarno okruženje e) tetraedarska perturbacija

a naziva se parametar cepanja kristalnog polja. Energije nivoa mogu se izraziti i preko energije destabilizacije:

$$E_0 = 6 \alpha_0 \quad (2.16)$$

koja odgovara srednjoj energiji odbijanja jednog d elektrona od šest ligandnih atoma raspoređenih sferno simetrično:

$$E(e_g) = E_0 + \frac{3}{5}\Delta \quad (2.17)$$

$$E(t_{2g}) = E_0 - \frac{2}{5}\Delta \quad (2.18)$$

Dijagram energijskih nivoa u aproksimaciji tačkastih naelektrisanja prikazan je na sl. 2.2.

Sva dosadašnja razmatranja izvedena su za slučaj da se u rogljevima koordinacionog poliedra nalaze identični ligandi. Obzirom da se ovakva simetrija retko realizuje dolazi do deformacije oktaedra, odn. snižavanja simetrije.

2.2 SLABO I JAKO KRISTALNO POLJE

Pretpostavimo da atom ili jon imaju nekoliko ekvivalentnih d elektrona. Elektronska stanja d-elektrona zavise kako od jačine kristalnog polja tako i od međusobne elektrostatičke interakcije. U slučaju da je uticaj kristalnog polja manji od međuelektronske repulzije kao i od spin orbitne interakcije govori se o slabom kristalnom polju. U skladu sa Hund-ovim pravilima elektroni se raspoređuju sa maksimalnim brojem nesparenih spinova (visokospinska stanja). Ako je u obrnutom slučaju, uticaj kristalnog polja veći od međuelektronske repulzije, kao i od spin orbitalne interakcije kažemo da se radi o jakom kristalnom polju. Po Paulijevom principu spinovi elektrona su antiparalelni (niskospinsko stanje). Pored ove dve klasifikacije Bethe uvodi intermedijalni slučaj srednjeg

polja, koje je jače od spin-orbitalne interakcije, a manje od međuelektronske repulzije. Ova klasifikacija srednjeg polja usvojena je kao definicija slabog polja koja se danas koristi u literaturi.

Slabo kristalno polje delimično ili potpuno uklanja degeneraciju spektroskopskih termova. Uklanjanje degeneracije termova može se opisati na osnovu rezultata koji proizilaze iz teorije grupa.

2.3 OSNOVNE POSTAVKE TEORIJE GRUPA

Primenu teorije grupa u objašnjenju elektronskih spektara detaljno su razradili Cotton [14], Jaffe i Orchin [15] Schonland [16] i Hochstrasser [17]. Mogućnost primene teorije grupa na kristalno polje zasniva se na stavu koji kaže da ako molekul pripada određenoj grupi simetrije, tada talasna funkcija mora imati iste osobine transformacije u odnosu na simetrijske operacije grupe kao i ireducibilna reprezentacija grupe. Ako se simetrijske operacije prikažu u matricnoj formi, skup matrica koji karakteriše operacije simetrije unutar grupe čini reprezentaciju grupe. Suma dijagonalnih elemenata matrice predstavlja karakter grupe. U slučaju da je linearnom transformacijom moguće osnovni skup elemenata podeliti na nove skupove osnovnih elemenata, ne uključujući pri tom elemente drugog skupa, reprezentacija je reducibilna. U protivnom reprezentacija je ireducibilna, a karakter reducibilne reprezentacije se može izraziti preko sume karaktera ireducibilne reprezentacije:

$$\chi_k' = \sum_i n_i \chi_{ik} \quad (2.3.1)$$

Red reducibilne kao i ireducibilne reprezentacije može se izraziti preko sume kvadrata karaktera:

$$\sum_R \chi^{2(R)} = h \quad (2.3.2)$$

Sve ireducibilne reprezentacije su međusobno ortogonalne. Broj ireducibilnih reprezentacija koje se događaju u reducibilnoj dat je izrazom:

$$\beta_i = \Gamma_i = \frac{1}{h} \left[\sum_R \chi_R^{(R)} \chi_i^{(R)} C_R \right] \quad (2.3.2)$$

gde je Γ simbol koji je uveo Bethe .

Na osnovu notacije po Mülliken-u slovima A i B označavaju se jednodimenzionalne reprezentacije. Ako je reprezentacija simetrična u odnosu na rotaciju oko glavne ose simetrije, uvodi se $\chi_R = +1$, odnosno ako je antisimetrična, $\chi_R = -1$. Donji indeks 1 koristi se kada je osa drugog reda normalna na glavnu osu, a 2 ako ovakva osa nije prisutna u odnosu na vertikalnu ravan. Donji indeks g (gerade) odn. u (ungerade) označava simetričnu odn. antisimetričnu reprezentaciju obzirom na inverziju u odnosu na centar simetrije. Slova E, T(F) i G koriste se za dvo-, tro- i četvorodimenzionalne reprezentacije.

U slučaju linearnih grupa $C_{\infty v}$ i $D_{\infty h}$, simboli Σ , Π , Δ , Φ itd. koji odgovaraju vrednostima komponente angularnog momenta duž linearne ose 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 ...odgovaraju notaciji s, p, d, f...atomskog kvantnog broja l. Svi simboli reprezentuju simetriju normalnog vibracionog moda, molekulskih orbitala, elektronskih i oscilatornih talasnih funkcija stanja,

Obzirom da talasna funkcija predstavlja molekulsku orbitalu, uobičajeno je da oznaka svake orbitale, odn. talasne funkcije bude u skladu sa simbolom ireducibilne reprezentacije, što sumira njene simetrijske osobine u odnosu na kostur molekula. Ako se žele odrediti osobine transformacija d i drugih orbitala u grupi O_h , neophodno je formirati matricu simetrijske transformacije. Ovakva matrica karakteriše interakciju d orbitala odn. određuje ireducibilnu reprezentaciju grupe, kojoj orbitale pripadaju. Talasne funkcije d orbitala pokoravaju se istim pravilima koja važe i za ireducibilne reprezentacije. Uobičajeno je da se u slučaju oktaedarskih kompleksa usvaja simbol O_h ireducibilne reprezentacije bez daljih klasifikacija.

2.4 DEGENERACIJA

Ireducibilne reprezentacije kod kojih su dimenzije veće od jedan su degenerisane, te i talasne funkcije koje pripadaju ovakvim reprezentacijama su takođe degenerisane. Orbitale d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ koje pripadaju degenerisanoj ireducibilnoj reprezentaciji E_g u O_h su degenerisane u odnosu na simetriju potencijala O_h , V_{oct} . Takođe T_{2g} degenerisana ireducibilna reprezentacija ukazuje na to da i d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} orbitale čine degenerisan skup.

Pretpostavimo da posmatramo O grupu. Da bi smo videli koliko se d orbitala transformiše u same sebe operacijom P , formiramo element $\int \Psi_i^* P \Psi_i dt$. Suma ovakvih elemenata za sve d

orbitale formira reducibilnu reprezentaciju grupe O.

U slučaju slobodnog jona osa u odnosu na koju su definisane d orbitale je z osa. Rotacijom oko ose z za ugao α dobija se [10].

$$\Phi' = \Phi + \alpha \quad (2.4.1)$$

odn. matični element:

$$\langle (m_e) | R_\alpha | (m_e) \rangle = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} e^{-im_1\phi} e^{im_1(\phi+\alpha)} d\phi = e^{im_1\alpha} \quad (2.4.2)$$

Iz ovog sledi da za svaku rotaciju seta d orbitala matrica ima oblik:

$$\begin{vmatrix} e^{2i\alpha} & & & & \\ & e^{i\alpha} & & & \\ & & 1 & & \\ & & & e^{-i\alpha} & \\ & & & & e^{-2i\alpha} \end{vmatrix} \quad (2.4.3)$$

Karakter ove matrice je:

$$\chi_\alpha = e^{2i\alpha} + \dots + e^{-2i\alpha} = \frac{\sin(\frac{5\alpha}{2})}{\sin(\frac{\alpha}{2})} \quad (2.4.4)$$

odn. za rotaciju u grupi O dobijamo:

$$\begin{aligned} \chi_E = \chi_O = 5 & & \chi_{C_2} = \chi_{C_2'} = \chi_{\frac{2\pi}{2}} = 1 \\ \chi_{C_4} = \chi_{\frac{2\pi}{4}} = -1 & & \chi_{C_3} = \chi_{\frac{2\pi}{3}} = -1 \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

Karakteristični reducibilne reprezentacije grupe O su :

	E	C ₄	C ₂	C ₂ '	C ₃
Γ	5	-1	1	1	-1

Znajući karaktere reducibilne reprezentacije Γ na osnovu jednačine 2.3.2 može se odrediti broj ireducibilnih

reprezentacija koje se događaju u reducibilnoj reprezentaciji. U slučaju grupe O_h red grupe $h=48$, te je višestrukost ireducibilnih reprezentacija E_g i T_{2g} :

$$\Gamma_{E_g} = 1 \qquad \Gamma_{T_{2g}} = 1 \qquad (2.4.6)$$

odnosno:

$$\Gamma = T_{2g} + E_g \qquad (2.4.7)$$

Zaključak je da je pet d orbitala slobodnog jona podeljeno u polju oktaedarske simetrije O_h na dva skupa T_{2g} i E_g orbitala.

2.5 RAZDVAJANJE TERMOVA U SLABOM KRISTALNOM POLJU

Uopšte spektroskopski termovi nL su $2L+1$ orbitalno degenerisani i $[n(2S + 1)]$ puta degenerisani po spinu. Na osnovu Hund-ovih pravila, ako termovi proizilaze od ekvivalentnih elektrona, term višeg multipliciteta spina ima nižu energiju. U slučaju različitih termova istog multipliciteta spina, term više orbitalne degeneracije leži niže.

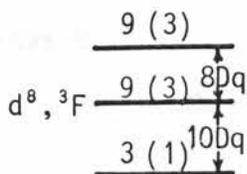
Obzirom da konfiguracija 1^q daje peti term kao i konfiguracija 1^{x-q} , gde je x totalni broj podnivoa, termovi $d^6 - d^9$ su isti kao i $d^4 - d^1$. Energijska udaljenost osnovnog i prvog pobuđenog stanja je u slučaju prve serije prelaznih elemenata $10 \cdot 10^3 - 20 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, a konstanta spin orbitalne interakcije $|\lambda|$ od $50 - 800 \text{ cm}^{-1}$. Multipletno cepanje je malo u poređenju sa energijskom separacijom stanja, odn. $l-l$ sprega je daleko veća od $l-s$ sprege. U Tab. I. data su

osnovna stanja slobodnog jona prvog niza prelaznih elemenata [18]:

Tab. I. Osnovna stanja jona prvog niza prelaznih elemenata

KONFIGURACIJA	JON	OSNOVNO STANJE
d^1	Ti ³⁺ , V ⁴⁺	² D
d^2	Ti ²⁺ , V ³⁺ , Cr ⁴⁺	³ F
d^3	V ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ⁴⁺	⁴ F
d^4	Cr ²⁺ , Mn ³⁺ , Fe ⁴⁺	⁵ D
d^5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ⁴⁺	⁶ S
d^6	Fe ²⁺ , Co ³⁺ , Ni ⁴⁺	⁵ D
d^7	Co ²⁺ , Ni ³⁺	⁴ F
d^8	Ni ²⁺ , Cr ³⁺	³ F
d^9	Cu ²⁺	² D

U slučaju ³F terma, Ni²⁺ jona, koji proizilazi iz d^2 odn. d^8 konfiguracije, slabo kristalno polje oktaedarskog tipa, V_{oct} , dovodi do razdvajanja energijskih nivoa kao na sl. 2.3.



Sl: 2.3 Razdvajanje ³F terma u slabom kristalnom polju

Ako se spin orbitalna interakcija zanemari, uticaj operatora potencijala ligandnog polja na talasnu funkciju elektrona definiše matrični element $\langle M_L | V_{OCT} | M_L' \rangle$. M_L i

M_L' predstavljaju kvantne brojeve z komponente ukupnog orbitalnog angularnog momenta terma, L_z , a $\langle M_L \rangle$ i $\langle M_L' \rangle$ odgovarajuće talasne funkcije koje se dobijaju linearnom kombinacijom talasnih funkcija elektrona.

Matrični elementi F terma obzirom da se talasna funkcija jednoelektronskog slučaja javlja u obliku $\langle 3, \pm 1 \rangle$, $\langle 3, 0 \rangle$ imaju oblik:

$$\langle\langle \pm 3 \rangle | V_{\text{oct}} | \langle \pm 3 \rangle \rangle = -3 Dq \quad (2.5.1)$$

$$\langle\langle \pm 2 \rangle | V_{\text{oct}} | \langle \pm 2 \rangle \rangle = 7 Dq \quad (2.5.2)$$

$$\langle\langle \pm 1 \rangle | V_{\text{oct}} | \langle \pm 1 \rangle \rangle = -Dq \quad (2.5.3)$$

$$\langle\langle 0 \rangle | V_{\text{oct}} | \langle 0 \rangle \rangle = -6 Dq \quad (2.5.4)$$

$$\langle\langle \pm 3 \rangle | V_{\text{oct}} | \langle \mp 1 \rangle \rangle = 15 \frac{1}{2} Dq \quad (2.5.5)$$

$$\langle\langle \pm 2 \rangle | V_{\text{oct}} | \langle \mp 2 \rangle \rangle = 5 Dq \quad (2.5.6)$$

i različiti su od nule. Svi ostali matrični elementi serije su jednaki nuli te sekularna determinanta koja definiše uticaj V_{oct} na F orbitalne talasne funkcije ima oblik:

$$\begin{array}{c|ccccccc} & \langle 3 \rangle & \langle 2 \rangle & \langle 1 \rangle & \langle 0 \rangle & \langle -1 \rangle & \langle -2 \rangle & \langle -3 \rangle \\ \hline \langle 3 \rangle & 3Dq-E & & & & 15 \frac{1}{2} Dq & & \\ \langle 2 \rangle & & 7Dq-E & & & & 5Dq & \\ \langle 1 \rangle & & & -Dq-E & & & & 15 \frac{1}{2} Dq \\ \langle 0 \rangle & & & & -6Dq-E & & & \\ \langle -1 \rangle & -15 \cdot \frac{1}{2} Dq & & & & -Dq-E & & \\ \langle -2 \rangle & & 5Dq & & & & -7Dq-E & \\ \langle -3 \rangle & & & 15 \frac{1}{2} Dq & & & & -3Dq-E \end{array} \quad (2.5.7)$$

a redukuje se na poddeterminante:

$$\begin{array}{cc}
 \langle \pm 3 \rangle & \langle \mp 1 \rangle & & \langle 2 \rangle & \langle 2 \rangle \\
 \left| \begin{array}{cc} 3Dq-E & 15 \frac{1}{2}Dq \\ 15 \frac{1}{2}Dq & -Dq-E \end{array} \right| = 0 & & \left| \begin{array}{cc} 7Dq-E & 5Dq \\ 5Dq & 7Dq-E \end{array} \right| = 0 \\
 \langle 0 \rangle & & & & \\
 \left| -6Dq-E \right| = 0 & & & & (2.5.8)
 \end{array}$$

čija su rešenja:

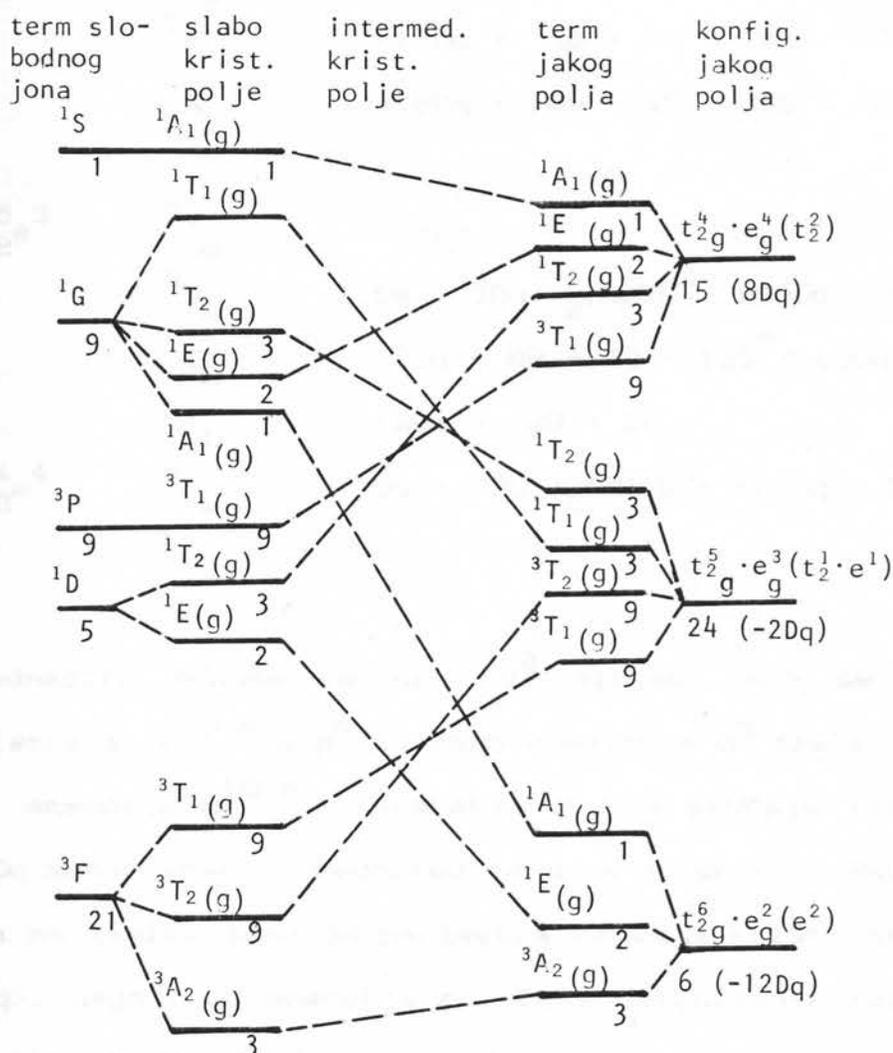
$$\begin{array}{l}
 E = -6Dq \\
 E = 2Dq \\
 E = 12Dq
 \end{array}
 \quad (2.5.9)$$

To znači da se sedmostruko degenerisan term F u slabom kristalnom polju oktaedarske simetrije razdvaja na tri jednostruka ${}^3A_{2g}$ i dva trostruka ${}^3T_{2g}$ i ${}^3T_{2g}$ terma. Rastojanje između novonastalih termova zavisi od parametra cepanja kristalnim poljem.

2.6. KORELACIONI DIJAGRAMI

Korelacioni dijagrami daju vezu između dijagrama energijskih termova slobodnog jona u slabom i jakom kristalnom polju. Prilikom formiranja ovih dijagrama mora se poštovati princip neukraštanja termova iste degeneracije po spinu i termova iste simetrije, odn. termova iste reprezentacije. Može se pokazati da ako se posmatra samo jedan term date simetrije, njegova je energija u slabom i jakom kristalnom polju ista. U slučaju više termova energije se razlikuju [19].

Kompletan korelacioni dijagram d^8 konfiguracije, kojoj pripada i Ni(II) jon, dat je na sl. 2.4. Najniži energijski term za sve jačine kristalnog polja je ${}^3A_{2g}$. Dijagram se



Sl.2.4 Korelacioni dijagram za term slobodnog jona u konfiguraciji jakog polja za: d^2 u T_d simetriji (V^3 tetraedarski) i d^8 u O_h (Ni^{2+} oktaedarski). Broj ispod terma određuje njegovu totalnu konfiguraciju.

primenjuje na sisteme sa dva nesparena elektrona, odn. tetraedarske komplekse V^{+3} i oktaedarske komplekse Ni^{2+} . Formiran je na osnovu sekularnih jednačina [11], koje su date za svaku reprezentaciju date elektronske konfiguracije:

d^8	$t_2^6 e^2$	3A_2	$-12Dq$
		1E	$-12Dq + 8B + 2C - 6B^2/10Dq$
		1A_1	$-12Dq + 16B + 4C - 108B^2/10Dq$
	$t_2^5 e^3$	3T_2	$-2Dq$
		3T_1	$7.5B + 3Dq - \frac{1}{2}(225B^2 + 100Dq - 180DqB)^{\frac{1}{2}}$
		1T_2	$-2Dq + 8B + 2C - 12B^2/10Dq$
		1T_1	$-2Dq + 12B + 2C$
	$t_2^4 e^4$	3T_1	$7.5B + 3Dq + \frac{1}{2}(225B^2 + 100Dq - 180DqB)^{\frac{1}{2}}$

(2.6.1)

Ove jednačine odnose se na d^8 sistem. Ako se prihvati ekvivalencija $d^{10-n} \equiv d^n$ na osnovu matrica d^n sistema mogu se naći i energije d^{10-n} , sistema. U tom slučaju koeficijent ispred Dq menja znak, a redosled termova je obrnut. Razdvajanje termova ne zavisi samo od parametra cepanja kristalnim poljem ($10 Dq$), nego i od energija položaja definisanih Racach-ovim parametrima A, B i C. Parametar A se može eliminisati pogodnim izborom nultog energijskog nivoa, jer zavisi od srednje energije međuelektronskog odbijanja. Parametri B i C mogu se odrediti na osnovu eksperimentalnih podataka. Vrednosti Racach-ovih parametara dati su u Tab. II za neke jone prelaznih metala, izraženi u cm^{-1} .

Tab II: Vrednosti parametara Racach nekih jona prelaznih metala

Me ²⁺	B	C	$\gamma = \frac{C}{B}$	Me ³⁺	B	C	$\gamma = \frac{C}{B}$
Ti ²⁺	695	2910	4.19				
V ²⁺	755	3255	4.31	V ³⁺	862	3815	4.43
Cr ²⁺	810	3655	4.40	Cv ³⁺	918	4133	4.50
Mn ²⁺	860	3850	4.78	Mn ³⁺	965	4450	4.61
Fe ²⁺	917	4040	4.41	Fe ³⁺	1015	4800	4.73
Co ²⁺	971	4497	4.63	Co ³⁺	1065	5120	4.81
Ni ²⁺	1033	4850	4.71	Ni ³⁺	1115	5450	4.89

Energije termova u atomima mogu se izraziti preko Slater-Kondon -ovih parametara F_0 , F_2 i F_4 [20], koji su sa Racach -ovim parametrima povezani jednačinama:

$$A = F_0 - 49F_4 \quad B = F_2 - 5F_4 \quad C = 35F_4 \quad (2.6.2)$$

2.7 Dijagrami Tanabe-Sugano

Energije termova različitih d^n sistema mogu se predstaviti kao funkcije parametara međuelektronske repulzije B i C i parametra cepanja kristalnim poljem, $10 Dq$. Tanabe i Sugano [21] konstruisali su dijagrame koji predstavljaju kvantitativnu osnovu za interpretaciju elektronskih spektara prve serije prelaznih metalnih jona. Prvobitno su bili korišćeni za interpretaciju spektara kristalnog polja O_h simetrije, ali se mogu koristiti i za kristalno polje T_d simetrije. Na pr. dijagram d^2, O_h simetrije, može se koristiti za d^8 tetraedarske, T_d , simetrije.

Dijagrami Tanabe-Sugano konstruisani su tako da se energija nivoa d^n sistema daje kao vertikalna koordinata, u jednačinama međuelektronskog parametra repulzije $B(\frac{E}{B})$, dok je jačina kristalnog polja horizontalna koordinata (Dq/B). Za svaki dijagram određen je odnos međuelektronskih parametara repulzije $\frac{C}{B}$. Obzirom da je $\frac{C}{B}$ konstantna vrednost, energije se mogu predstaviti samo kao funkcija parametra B , te se dijagrami mogu primeniti na svaki jon koji pripada odgovarajućoj konfiguraciji.

U dijagramima Tanabe-Sugano osnovni term, term najniže energije, uzima se za nulti nivo i poklapa se sa apscisnom osom.

Promenom ovog terma dijagram je diskontinualan. Diskontinualnost ima formu porasta nagiba terma oko kritične vrednosti Dq/B .

U slučaju d^2, d^3, d^7 i d^8 , term $T_{1(g)}$ opisuje kako osnovni term kristalnog polja F , tako i P term koji se nalazi neposredno iznad njega. Dva T_{1g} terma su istog multipliciteta (${}^3T_{1g}$ ili ${}^4T_{1g}$) za datu konfiguraciju.

Za izračunavanje energije ${}^3T_{1g}$ terma d^2 sistema u slučaju jakog polja, koristimo sekularnu determinantu za Hamilton-ov operator između dva terma slobodnog jona. Hamilton-ov operator sadrži član koji deformiše V_{oct} :

$$H = H_o + V_{oct} \quad (2.7.1)$$

U odsustvu kristalnog polja ${}^3T_{1g}^o(F)$ term ima istu energiju kao F term, koji smo uzeli za nultu. Term ${}^3T_{1g}(P)$ leži na $15B$ iznad njega:

$$\langle {}^3T_{1g}^o(F) | H_o | {}^3T_{1g}^o(F) \rangle = 0 \quad (2.7.2)$$

$$\langle {}^3T_{1g}^o(P)/H_o/{}^3T_{1g}^o(F) \rangle = 15B \quad (2.7.3)$$

Kristalno polje ostavlja P term nepromenjen, a cepa F term, redukujući energiju $T_{1g}^o(F)$ terma za $6Dq$:

$$\langle {}^3T_{1g}^o(F)/V_{oct}/{}^3T_{1g}^o(F) \rangle = -6Dq \quad (2.7.4)$$

$$\langle {}^3T_{1g}^o(P)/V_{oct}/{}^3T_{1g}^o(P) \rangle = 0 \quad (2.7.5)$$

Singularna determinanta operatora H je:

$$\begin{vmatrix} {}^3T_{1g}^o(F) & {}^3T_{1g}^o(P) \\ -6Dq-E & x \\ x & 15B-E \end{vmatrix} = 0 \quad (2.7.6)$$

gde je:

$$x = \langle {}^3T_{1g}^o(F)/V_{oct}/{}^3T_{1g}^o(P) \rangle \quad (2.7.7)$$

Ako pretpostavimo da je međuelektronska repulzija zanemarljiva, energije date u determinanti moraju odgovarati energijama $t_{2g}^2(-8Dq)$ stanja, kome pripada ${}^3T_{1g}^o(F)$ term odnosno $t_{2g}^1e_g^1(2Dq)$ stanje, kome pripada ${}^3T_{1g}^o(P)$ term. Eliminacijom 15B iz determinante (2.7.6) i razvijanjem determinante dobija se jednačina:

$$E^2 + 6DqE - x^2 = 0 \quad (2.7.8)$$

koja daje energije $-8Dq$ odn. $2Dq$ ako je

$$x = 4Dq \quad (2.7.9)$$

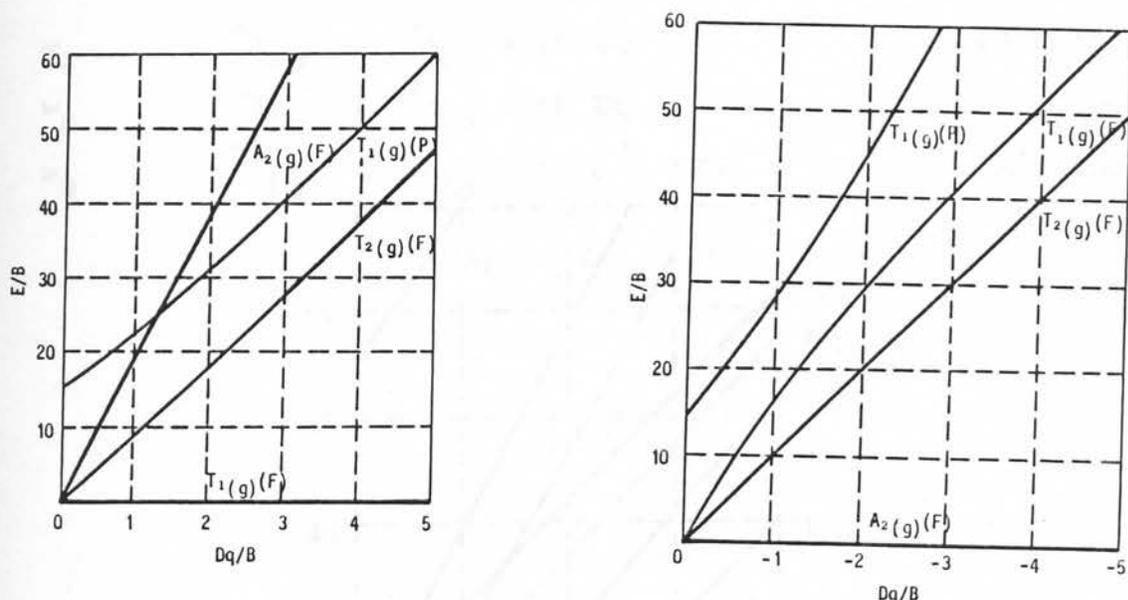
Zamenom x u gornju jednačinu dobija se:

$$E^2 + (6Dq - 15B)E - 16Dq^2 - 90DqB = 0 \quad (2.7.10)$$

Rešenje ove jednačine su energije ${}^3T_{1g}^o$ terma, koje su zajedno sa drugim energijama 3F terma date na Orgel-ovim dijagramima, sl. 2.5 a i b u funkciji jačine i znaka kristalnog polja. Kao rezultat dobija se zakrivljenost odgovarajućih linija na dijagramu Tanabe-Sugano, (sl. 2.6).

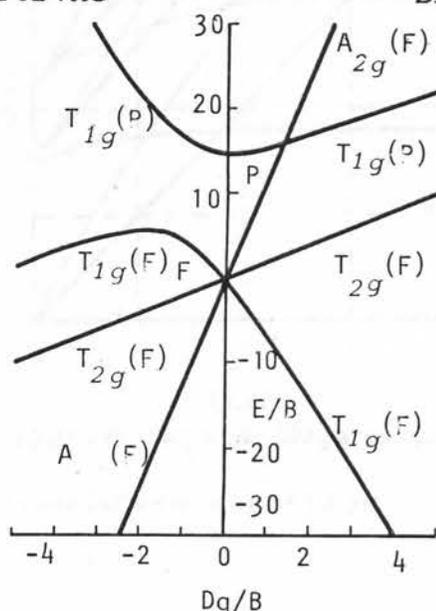
Termovi koji ne interaguju predstavljeni su pravim

linijama. Termovi koji ne zavise od jačine kristalnog polja (P-term) dati su horizontalnim linijama. Parametar cepanja kristalnim poljem Dq ima pozitivan znak, ako se posmatra orbitalno cepanje d^2 sistema u oktaedarskom okruženju, a negativan znak za invertovane osobine.



Sl. 2.5 a) Dq/B pozitivno

b) Dq/B negativno



Sl.2.6 Relacije između termova energija kubnog polja za najniže ležeće termove d^n sistema sa F osnovnim stanjem - poređenje rezultata sa O_h i T_d simetriju.

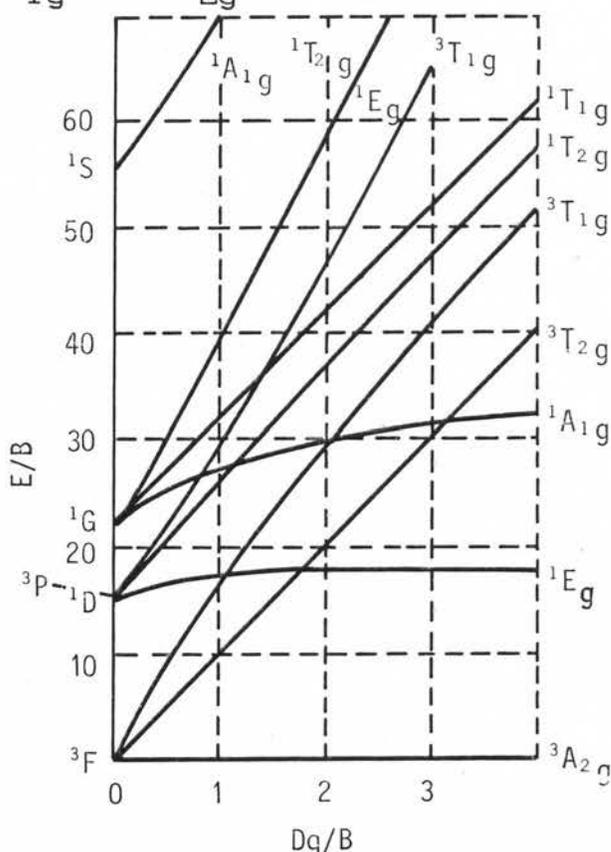
Parametar B se ne razlikuje mnogo za prvu seriju prelaznih elemenata.

Dijagram tipa Tanabe-Sugano d^8 sistema kom pripada Ni^{2+} jon, dat je na sl. 2.7. Osnovno stanje, ${}^3A_{2g}$, uzeto je za nultu energiju. Spinski dozvoljeni prelazi su:

$$\nu_1 \quad {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} = 10 Dq \quad (2.6.11)$$

$$\nu_2 \quad {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} = 18 Dq \quad (2.6.12)$$

$$\nu_3 \quad {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} = 12Dq + 15B \quad (2.6.13)$$



Sl. 2.7. Dijagram Tanabe-Sugano za sistem d^8 oktaedarske simetrije

Obzirom da se sa promenom jačine kristalnog polja osnovno stanje ${}^3A_{2g}$ ne menja (isto je i u slabom i u jakom kristalnom polju) nema lomljenja linija kao što je to slučaj za sisteme $d^4 - d^7$.

Dijagram Tanabe-Sugano za sistem d^8 , biće korišćen u ovom radu za interpretaciju optičkih d-d spektara Ni(II) jona u polju oktaedarske simetrije, O_h .

Da bi se moglo koristiti Tanabe-Sugano dijagram za sistem d^8 najpre treba odrediti konfiguraciju elektrona u polju kristalnih polju. Za sistem d^8 konfiguracija elektrona u slobodnom jonu je d^8 i elektronski spin je $S=2$. U polju kristalnih polju konfiguracija elektrona je $t_{2g}^6 e_g^2$ i elektronski spin je $S=2$. U polju kristalnih polju konfiguracija elektrona je $t_{2g}^6 e_g^2$ i elektronski spin je $S=2$.

Ako se koristi Tanabe-Sugano dijagram za sistem d^8 u polju oktaedarske simetrije, O_h , tada se mogu odrediti energije različitih stanja i prelaza između njih.

$$E_{T_2} = \frac{1}{2} \left(\frac{10Dq}{\Delta} + \sqrt{\left(\frac{10Dq}{\Delta}\right)^2 + 24C} \right)$$

gde su Δ i C parametri Tanabe-Sugano dijagrama. U ovom radu se koristi Tanabe-Sugano dijagram za sistem d^8 u polju oktaedarske simetrije, O_h . U ovom radu se koristi Tanabe-Sugano dijagram za sistem d^8 u polju oktaedarske simetrije, O_h . U ovom radu se koristi Tanabe-Sugano dijagram za sistem d^8 u polju oktaedarske simetrije, O_h .

3. TEORIJA MOLEKULSKIH ORBITALA

3.1 OPŠTE POSTAVKE

Za razliku od teorije kristalnog polja koja u najprostijoj formi posmatra atom u statičkom električnom polju, teorija molekulskih orbitala uključuje ligande u elektronski ekscitirani sistem. U ovom slučaju kompleks se posmatra kao celina, a individualne karakteristike atoma se zanemaruju. Teoriju su postavili i razradili Van Vleck [22,23], Orgel [24] i Griffith [25].

Ako se molekulska orbitala predstavi kao linearna kombinacija atomskih orbitala:

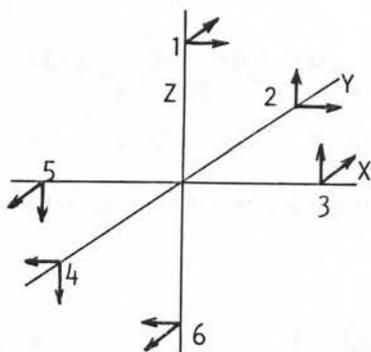
$$\phi_{MO_j} = \sum_{x=A}^N \sum_i C_{ij}^x \Psi_i^x \quad (3.1.1)$$

gde su $\Psi_i^A, \Psi_i^B \dots \Psi_i^N$, talasne funkcije atoma A, B ...N, a C_{ij}^x koeficijent učešća i-te orbitale atoma x u j-toj molekulskoj orbitali. Sa stanovišta teorije grupa u obrazovanju molekulske orbitale mogu učestvovati samo one atomske orbitale, koje imaju iste osobine simetrije kao i tačkasta grupa simetrije kojoj pripada molekul [12]. U slučaju tačkaste grupe simetrije O_h ireducibilne reprezentacije A_{1g} , E_g i T_u zahtevaju učešće metalnih orbitala iste simetrije, s, d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ i p_x , p_y i p_z u obrazovanju molekulskih σ orbitala (Tab.III). Klasifikacija σ orbitala po simetriji u oktaedarskim kompleksima data je u Tab. III, a numeracija ligandnih atoma na sl. 3.1. Atomske orbitale centralnog jona

moгу se kombinovati sa s i p ligandnim orbitalama koje su im bliske po energijama. Na ovaj način mogu nastati σ vezujuće (bonding) E_g molekulske orbitale (sl. 3.2)

Tab. III. Reducibilne i ireducibilne reprezentacije O_h grupe σ molekulskih orbitala

REPREZ.	E	$6C_4$	$3C_2$	$6C_2'$	$8C_3$	iE	$6iC_4$	$3iC_2$	$6iC_2'$	$8iC_3$	ORBITALE
Γ	6	2	2	0	0	0	0	4	2	0	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	s
E_g	2	0	2	0	-1	2	0	2	0	-1	$d_z^2, d_{x^2-y^2}$
T_{1u}	3	1	-1	-1	0	-3	-1	1	1	0	p_x, p_y, p_z



Sl 3.1 Numeracija ligandnih atoma u oktaedarskim kompleksima (σ -orbitale simetrične u odnosu na z-osu, π -orbitale leže u ravni normalnoj na z-osu)

$$e_g^b \equiv \begin{cases} \Psi_{E_g}^{1b} = N_{E_g}^b [d_z^2 + \frac{1}{2}\lambda(-2p_{\sigma_1} + p_{\sigma_2} + p_{\sigma_3} - p_{\sigma_4} - p_{\sigma_5} + 2p_{\sigma_6})] \\ \Psi_{E_g}^{2b} = N_{E_g}^b [d_{x^2-y^2} + \frac{1}{2}\lambda(p_{\sigma_2} - p_{\sigma_3} - p_{\sigma_4} + p_{\sigma_5})] \end{cases} \quad (3.1.2)$$

i odgovarajuće razvezujuće (antibonding) orbitale:

$$e_g^a \equiv \begin{cases} \Psi_{E_g}^{1a} = N_{E_g}^a (\lambda d_z^2 - 12 \frac{1}{2} (-2p_{\sigma_1} + p_{\sigma_2} + p_{\sigma_3} - p_{\sigma_4} - p_{\sigma_5} + 2p_{\sigma_6})) \\ \Psi_{E_g}^{2a} = N_{E_g}^a [\lambda d_{x^2-y^2}^2 - \frac{1}{2}(p_{\sigma_2} - p_{\sigma_3} - p_{\sigma_4} + p_{\sigma_5})] \end{cases} \quad (3.1.3)$$

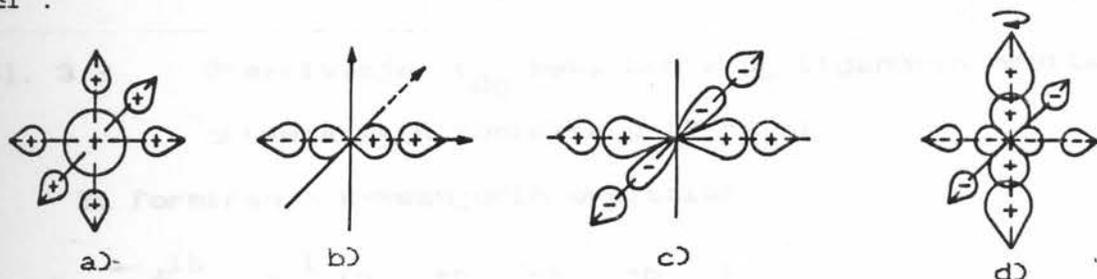
vezujuće T_{1u} molekulske orbitale:

$$t_{1u}^b \equiv \begin{cases} \Psi_{T_{1u}}^{1b} = N_{T_{1u}}^b [p_z + 2 \frac{1}{2} \lambda (-p_{\sigma_1} - p_{\sigma_6})] \\ \Psi_{T_{1u}}^{2b} = N_{T_{1u}}^b [p_x + 2 \frac{1}{2} \lambda (-p_{\sigma_3} - p_{\sigma_5})] \\ \Psi_{T_{1u}}^{3b} = N_{T_{1u}}^b [p_y + 2 \frac{1}{2} \lambda (-p_{\sigma_2} - p_{\sigma_4})] \end{cases} \quad (3.1.4)$$

i vezujuće A_{1g} molekulske orbitale:

$$a_{1g}^b = N_{A_{1g}}^b [s + 6 \frac{1}{2} \lambda (-p_{\sigma_1} - p_{\sigma_2} - p_{\sigma_3} + p_{\sigma_4} + p_{\sigma_5} + p_{\sigma_6})] \quad (3.1.5)$$

U jednačinama 3.1.2 - 3.1.5 N^b predstavlja odgovarajući koeficijent normalizacije a λ koeficijent mešanja i može biti ≤ 1 .



Sl. 3.2. σ -vezujuće orbitale oktaedarskih kompleksa

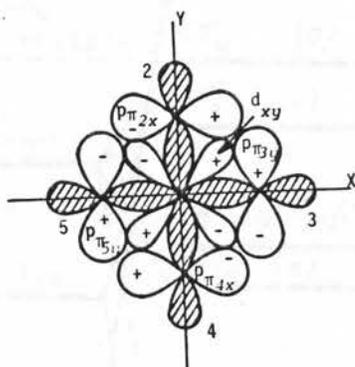
a) s, b) p_x (p_y ili p_z), c) $3d_{x^2-y^2}$, d) $3d_z^2$

Kombinacijom t_{2g} orbitala atoma metala i ligandnih p_x , p_y orbitala nastaju molekulska π -orbitale. Reducibilna reprezentacija O_h grupe u ovom slučaju data je u Tab. IV.

Tab.IV. Reducibilne i ireducibilne reprezentacije O_h grupe
 π molekulskih orbitala

REPREZENTACIJA	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	iE	$8iC_3$	$3iC_2$	$6iC_4$	$6iC_2'$
Γ	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

Molekulske orbitale T_{2g} simetrije u XY- ravni prikazane su na sl. 3.3.



Sl. 3.3 Prekrivanje t_{2g} metalnih i p_{π} ligandnih orbitala oktaedarskih kompleksa u XY ravni.

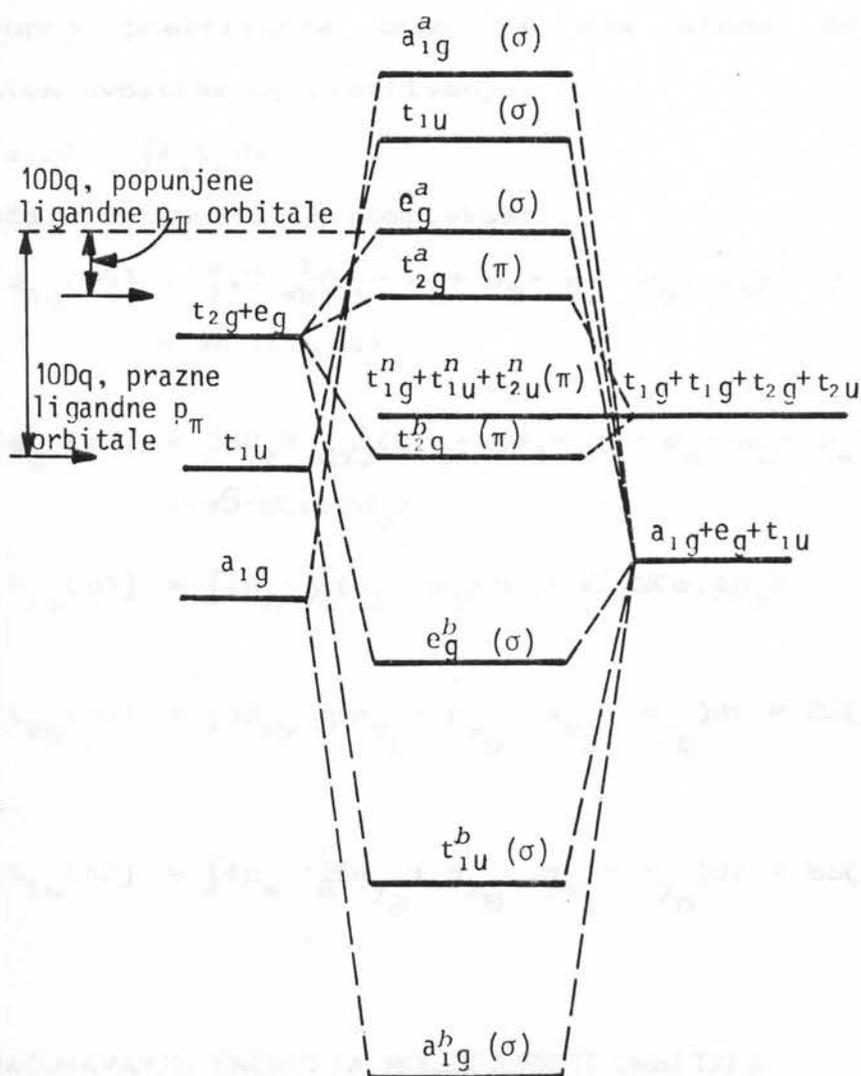
Za formiranje π -vezujućih orbitala:

$$\begin{aligned}
 \psi_{T_{2g}}^{1b} &= \frac{1}{2} (p_{\pi_{2x}} + p_{\pi_{3y}} - p_{\pi_{4x}} - p_{\pi_{5y}}) \\
 \psi_{T_{2g}}^2 &= \frac{1}{2} (p_{\pi_{1x}} + p_{\pi_{3z}} - p_{\pi_{6x}} - p_{\pi_{5z}}) \\
 \psi_{T_{2g}}^3 &= \frac{1}{2} (p_{\pi_{1y}} + p_{\pi_{2z}} - p_{\pi_{6y}} - p_{\pi_{4z}})
 \end{aligned} \tag{3.1.6}$$

veoma su značajne prazne p_{π} (ili d_{π}) ligandne orbitale, zbog boljeg prekrivanja sa orbitalama atoma metala u odnosu na

popunjene ligandne orbitale. Na sl. 3.4 prikazan je dijagram σ i π molekulskih orbitala. Ovakav dijagram se može primeniti i u slučaju da ligand ima dve d_{π} orbitale umesto p_{π} orbitala, obzirom da poseduju iste transformacijske osobine.

Ligandne orbitale koje pripadaju tipu t_{1g} i t_{2u} nemaju analogne metalne orbitale, te formiraju nevezujuće (antibonding) orbitale i ostaju lokalizovane na ligandnim atomima.



sl. 3.4 Molekularni orbitalni dijagram σ i π veza u oktaedarskim kompleksima

3.2 GRUPNO PREKRIVANJE METALNIH I LIGANDNIH ORBITALA

U slučaju da postoji potpuno prekrivanje orbitala metala sa linearnom kombinacijom ligandnih orbitala, ovakvo prekrivanje naziva se grupnim prekrivanjem (G) :

$$G = \int \Psi_M \Phi_L d\tau \quad (3.2.1)$$

gde su Ψ_M i Φ_L normalizovane orbitale metala odn. ligandnih atoma.

Grupno prekrivanje orbitala dva atoma definiše se integralom dvoatomskeg prekrivanja:

$$S(a,b) = \int \Phi_a \Phi_b d\tau \quad (3.2.2)$$

i u slučaju oktaedarskih kompleksa:

$$\begin{aligned} G[a_{1g}(\sigma)] &= \int 4s \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6) d\tau = \\ &= \sqrt{6} \cdot S(\sigma, 4s) \end{aligned} \quad (3.2.3)$$

$$\begin{aligned} G[e_g(\sigma)] &= \int 3d_z^2 \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5 + 2\sigma_6 - \sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4) d\tau = \\ &= \sqrt{3} \cdot S(\sigma, 3d_\sigma) \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

$$G[t_{1u}(\sigma)] = \int 4p_x \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3) d\tau = \sqrt{2} S(\sigma, 4p_\sigma) \quad (3.2.5)$$

$$\begin{aligned} G[t_{2g}(\pi)] &= \int 3d_{xy} \frac{1}{2}(\pi_{y_1} + \pi_{x_5} + \pi_{x_3} - \pi_{y_6}) d\tau = 2S(p_\pi, 3d_\pi) \\ & \quad (3.2.6) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G[t_{1u}(\pi)] &= \int 4p_x \frac{1}{2}(\pi_{y_2} + \pi_{x_5} - \pi_{x_4} - \pi_{y_6}) d\tau = 2S(p_\pi, 4p_\pi) \\ & \quad (3.2.7) \end{aligned}$$

3.3 IZRAČUNAVANJE ENERGIJA MOLEKULSKIH ORBITALA

Rešavanjem sekularne jednačine :

$$|H_{ij} - WG_{ij}| = 0 \quad (3.3.1)$$

moguće je izračunati aproksimativne vrednosti energija molekularskih orbitala, s tim da se za svaki tip orbitala (a_{1g} , e_g , t_{2g} i t_{1u} u O_h simetriji) formira odgovarajuća sekularna jednačina. U jednačini 3.3.1 H_{ij} predstavlja integral razmene koji se može izračunati na osnovu Coulomb-ovog integrala i integrala grupnog prekrivanja. Ako se proizvod normirane talasne funkcije metalne, Ψ_M , orbitale sa normiranom talasnom funkcijom, Φ_L , koja predstavlja linearnu kombinaciju ligandnih orbitala predstavi kao:

$$\Psi_M \cdot \Phi_L \approx \frac{1}{2} G_{ML} (\Psi_M \Psi_M + \Phi_L \Phi_L) \quad (3.3.2)$$

sledi da je integral razmene proporcionalan integralu grupnog prekrivanja G_{ij} [26] te se aproksimativno može napisati:

$$H_{ij} = F \left(\frac{H_{ii} + H_{jj}}{2} \right) G_{ij} \quad (3.3.3)$$

ili [27]:

$$H_{ij} = -F \sqrt{H_{ii} \cdot H_{jj}} G_{ij} \quad (3.3.4)$$

Jednačina 3.3.4 svodi se na jednačinu 3.3.3 u slučaju da je $F \approx 1$ i $H_{ii} \approx H_{jj}$. Integral grupnog prekrivanja G_{ij} može se izraziti preko integrala dvoatomskog prekrivanja S (jednačine 3.2.3-3.2.7). Integrali dvoatomskog prekrivanja dati su tablično, ili se računaju preko odgovarajućih formula [27...31], a predstavljaju funkciju parametra p i τ gde je:

$$p = \frac{1}{2}(\mu_A + \mu_B) \frac{R}{R_0} \quad (3.3.5)$$

$$\tau = \frac{\mu_A - \mu_B}{\mu_A + \mu_B} \quad (3.3.6)$$

U izrazima za p i τ , R_0 predstavlja prvi Bohr-ov radijus a μ_A i μ_B eksponenti radijalnog dela Slater-ovih talasnih funkcija atoma A i B) definišu se [32]:

$$\mu = \frac{Z - S}{n^*} \quad (3.3.7)$$

gde je S konstanta zaklanjanja elektrona, $Z-S$ efektivno naelektrisanje. Efektivni kvantni broj n^* i konstanta zaklanjanja S definiše se na osnovu Slater-ovih pravila [32]:

- n^* zavisi od glavnog kvantnog broja n tako da za $n=1,2,3,4,5,6$, $n^*=1,2,3, 3.7, 4.0, 4.2$ respektivno.
 - Konstanta zaklanjanja S određuje se za grupe atomskih orbitala: (1s), (2s, 2p), (3s, 3p), (3d), (4s, 4p), (4d, 4f), pri čemu orbitale iz iste grupe imaju isti radialni deo talasne funkcije.
 - Vrednosti konstante zaklanjanja:
 - $S=0$ za sve elektrone iz grupa viših od one koja se posmatra.
 - $S=0.35$ za svaki elektron u istoj grupi osim za 1s grupu gde je $S=0.3$.
 - $S=0.85$ za svaki elektron iz grupe čiji je kvantni broj n za jedan manji od grupe koja se posmatra. Za sve niže grupe kod kojih je n manje za više od jedan u odnosu na grupu koja se posmatra $S=1$.
- Ako se posmatraju d ili f orbitale $S=1$ za sve elektrone bilo koje niže grupe.

Coulomb-ov integral u sekularnoj jednačini (3.3.1):

$$H_{ii} = \int \Psi_i^* H \Psi_i d\tau \quad (3.3.8)$$

aproksimira se energijom jonizacije valentnog stanja (VSIE) atoma korigovane za ligand-ligand prekrivanje. Vrednosti jonizacionih energija mogu se prikazati u funkciji naelektrisanja atoma metala ili jona:

$$VSIE = Aq^2 + Bq + C \quad (3.3.9)$$

Tabela V. - Konstanta A, B, C u cm^{-1} energije jonizacije različitih stanja Ni(II) [33]

KONSTANTA	JONIZOVANI ELEKTRON	KONFIGURACIJA	ATOM Ni(II)
A	d	d^n	14,2
	d	$d^{n-1}s$	14,2
	d	$d^{n-1}p$	14,2
	s	$d^{n-1}s$	7,35
	s	$d^{n-2}s^2$	7,35
	s	$d^{n-2}sp$	7,35
	p	$d^{n-1}p$	7,95
	p	$d^{n-2}p^2$	7,95
	p	$d^{n-2}sp$	7,95
B	d	d^n	95,5
	d	$d^{n-1}s$	110,7
	d	$d^{n-1}p$	108,2
	s	$d^{n-1}s$	69,05
	s	$d^{n-2}s^2$	77,05
	s	$d^{n-2}sp$	75,35
	p	$d^{n-1}p$	52,95
	p	$d^{n-2}p^2$	63,75
	p	$d^{n-2}sp$	63,75
C	d	d^n	47,6
	d	$d^{n-1}s$	80,9
	d	$d^{n-1}p$	95,9
	s	$d^{n-1}s$	60,85
	s	$d^{n-2}s^2$	72,3
	s	$d^{n-2}sp$	86,0
	p	$d^{n-1}p$	31,4
	p	$d^{n-2}p^2$	41,6
	p	$d^{n-2}sp$	40,6

gde su konstante A, B i C računane na osnovu spektroskopskih podataka [33] date u Tab. V za različite elektronske konfiguracije metala prve prelazne grupe. Naelektrisanje atoma ili jona može se izraziti preko delimične naseljenosti orbitala d, s i p:

$$q = n - d - s - p \quad (3.3.10)$$

Tab. VI. Orbitalne jonizacione energije ($\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)

ATOM	1s	2s	2p	3s	3p	4s	4p
H	110						
C		157	86				
N		206	106				
O		261	128				
F		374	151				
S				167	94		
Cl				204	111		
Br						194	101

Proračun Coulomb-ovog integrala na osnovu energija jonizacije odgovarajućih stanja može se izvršiti korišćenjem relacija:

$$-H_{dd} = (dVSIE) = (1-s-p) (dVSIE: d^n) + s(dVSIE: d^{n-1}s) + p(dVSIE: d^{n-1}p) \quad (3.3.11)$$

$$-H_{ss} = (sVSIE) = (2-s-p)(sVSIE: d^{n-2}s^2) + (s-1)(sVSIE: d^{n-2}s) + p(sVSIE: d^{n-2}sp) \quad (3.3.12)$$

$$-H_{pp} = (pVSIE) = (2-s-p)(pVSIE: d^{n-1}p) + (p-1)(pVSIE: d^{n-2}p^2) + s(pVSIE: d^{n-2}sp) \quad (3.3.13)$$

Energije jonizacije različitih valentnih stanja date su u [27], a vrednosti jonizacionih potencijala nekih ligandnih atoma u Tab. VI.

Prilikom izračunavanja Coulomb-vog integrala potrebno je

izvršiti korekcije za slučaj ligand-ligand prekrivanja. Ako je ligandna funkcija:

$$\Psi_i = \sum a_{i\alpha} \phi_{i\alpha} \quad (3.3.14)$$

odnosno:

$$\int \Psi_i^2 d\tau = \frac{1}{N_i^2} = \sum a_{i\alpha}^2 + \sum_{\alpha \neq \beta} a_{i\alpha} a_{i\beta} S(i\alpha i\beta) \quad (3.3.15)$$

Coulomb-ov integral u tom slučaju:

$$H_{ii} = \int (N_i \Psi_i) H (N_i \Psi_i) d\tau = N_i^2 H'_{ii} \left[\sum a_{i\alpha}^2 + 2 \sum_{\alpha \neq \beta} a_{i\alpha} a_{i\beta} \cdot S(i\alpha i\beta) \right] \quad (3.3.16)$$

gde $H_{i\alpha i\alpha} = H'_{ii}$ predstavlja nekorigovan dijagonalni element za ligand-ligand prekrivanja. Ako je talasna funkcija Ψ_i normalizovana zanemarujući ligand-ligand prekrivanje, a N_i korekcionni faktor sledi da je $\sum_{\alpha} a_{i\alpha}^2 = 1$. Ako je:

$$X_i = \sum_{\alpha \neq \beta} a_{i\alpha} a_{i\beta} S(i\alpha i\beta) \quad (3.3.17)$$

dobija se:

$$H_{ii} = H'_{ii} \left(\frac{1 + 2X_i}{1 + X_i} \right) \quad (3.3.18)$$

Za centralni metalni atom ili jon $H_{ii} = H'_{ii}$, a korigovani nedijagonalni elementi H_{ij} :

$$H_{ij} = N_i N_j \sum_{\alpha} \sum_{\mu} a_{i\alpha} a_{j\mu} \left[-2.00 (H_{i\alpha i\alpha} H_{j\mu j\mu})^{1/2} S(i\alpha i\mu) \right] \quad (3.3.19)$$

Red veličine popravke je oko 1% što je ispod reda veličine eksperimentalne greške u našem slučaju.

Na osnovu izračunatih Coulomb-ovih integrala i integrala razmene moguće je rešavanjem sekularne jednačine (3.3.1) dobiti vrednosti energija molekulskih orbitala. Na osnovu eksperimentalnih vrednosti parametra cepanja kristalnim poljem, moguće je metodom iteracije izvršiti utičnjavanje vrednosti parametra delimične naseljenosti energijskih nivoa, te povratnim putem i tačnije vrednosti energija jonizacije valentnih stanja. Ovaj poluempirijski metod izračunavanja energija molekulskih orbitala primenjuje se kod niza kompleksnih jedinjenja. Obzirom da daje prihvatljive rezultate primeniće se u ovom radu za izračunavanje energija molekulskih orbitala oktaedarskih Ni(II) kompleksa.

4. SPEKTRALNE OSOBINE U OPTIČKOM DELU SPEKTRA

4.1 OBOJENOST

Joni prelaznih metala grade komplekse različitih boja. Boja neke supstance je posledica apsorpcije svetlosti i komplementarna je apsorbovanoj boji. Objašnjenje apsorpcije u kompleksima prelaznih metalnih jona moguće je dati na osnovu interakcija vezanih za električne i magnetne dipolne i električne kvadrupolne prelaze. U slučaju prelaznih metala (sa nepopunjenim d ljuskama) najveću verovatnoću imaju električni dipolni prelazi.

Kao karakteristika intenziteta prelaza koristi se sila oscilatora f , čija se vrednost može izraziti, u zavisnosti od toga da li je prelaz dozvoljen ili zabranjen, preko intenziteta dipola D [34]

$$f = \frac{8\pi^2 mc^2}{3h} \cdot G\nu D = 1.096 \cdot 10^{11} G\nu D \quad (4.1.1)$$

gde je h Planck-ova konstanta, a G broj koji definiše stepen degeneracije odgovarajućih stanja. Jačina dipola D može se izraziti pomoću momenta dipolnog prelaza P :

$$D^{1/2} = \int \psi_a^* M \psi_b dt = \langle \psi_a | M | \psi_b \rangle \equiv P \quad (4.1.2)$$

gde je M operator dipolnog momenta a ψ_a i ψ_b talasne funkcije stanja između kojih se vrši prelaz. Komponenta operatora dipolnog momenta:

$$M_x = \sum q_n x_n - e \sum x_i \quad (4.1.3)$$

pokazuje da dipolni moment zavisi od naelektrisanja ovih jezgara, $\sum q_n$, dok drugi član pokazuje zavisnost od naelektrisanja svih elektrona, e . Dakle:

$$\begin{aligned}
 f &= \text{const.} \nu \langle \psi_a | M | \psi_b \rangle^2 = \\
 &= \text{const.} \nu \langle \psi_a | M_x | \psi_b \rangle^2 + \langle \psi_a | M_y | \psi_b \rangle^2 + \langle \psi_a | M_z | \psi_b \rangle^2
 \end{aligned}
 \tag{4.1.4}$$

Obzirom da je svaka komponenta momenta prelaza broj, on je invarijantan u odnosu na sve operacije grupe kojoj molekul pripada, a to se događa ako se:

- integral transformiše kao simetrična reprezentacija grupe kojoj molekul pripada
- ako je integral nula.

Ako se svaka komponenta operatora dipolnog momenta transformiše kao translacija, ima neparnu parnost (n), a u slučaju da se dobija parna (g) reprezentacija, direktan proizvod reprezentacija početne i konačne talasne funkcije mora biti neparan, jer $n \times n = g$. Na osnovu pravila selekcije prelazi između stanja iste parnosti su zabranjeni. Drugim rečima d-d prelazi su zabranjeni, a s-p, p-d ili d-f prelazi su dozvoljeni. Ova pravila su poznata kao Laport-ova pravila parnosti i mogu se izraziti kao:

$$\Delta l = \pm 1 \tag{4.1.5}$$

i važe za jednoelektronske prelaze (dvoelektronski prelazi su zabranjeni).

Totalna talasna funkcija molekula može se napisati kao:

$$\psi = \psi_r \psi_v \psi_e \tag{4.1.6}$$

gde su ψ_r , ψ_v i ψ_e rotaciona, oscilatorna i elektronska funkcija stanja. Na osnovu Born-Openheimer-ove aproksimacije može se zanemariti rotacioni i oscilatorni deo, ako se jezgra smatraju nepokretnim u odnosu na brzinu kretanja elektrona. Talasna funkcija elektronskog prelaza može se napisati preko

orbitalne i spinske komponente:

$$\psi_a = \psi_a^o \psi_b^s \quad (4.1.7)$$

a oscilatorna sila:

$$f^{1/2} = \text{const.} \nu \langle \psi_a^o | M | \psi_b^o \rangle \langle \psi_a^s \cdot \psi_b^s \rangle \quad (4.1.8)$$

Izraz je nula ako su talasne funkcije osnovnog i pobudenog stanja istog spina. To znači da su prelazi između talasnih funkcija različitog spina zabranjeni, odn. selekciono pravilo po spinu može se napisati:

$$\Delta s = 0 \quad (4.1.9)$$

Treba napomenuti da za molekule koji nemaju centar simetrije podela po parnosti gubi smisao, te slabe Laport-ova pravila.

U slučaju oktaedarske simetrije svi d-d prelazi su zabranjeni. Kompleksi prelaznih metala O_h simetrije su ipak obojeni, što znači da se apsorpcija događa, mada je prelaz zabranjen. Uopšte postoje dva razloga slabljenja selekcionih pravila, odn. statičko ili dinamičko otklanjanje centra simetrije. Slabljenje pravila parnosti nastaje pri distorziji kompleksa koja dovodi do snižavanja reda grupe. Molekul ne pripada O_h nego nekoj nižoj grupi, koja ne mora imati centar simetrije. U praksi male distorzije ne utiču u velikom stepenu na selekciona pravila. Međutim prisutnost neke niže grupe simetrije dovodi do razdvajanja degenerisanih nivoa što ima za posledicu ili pojavu novih maksimuma ili obrazovanje šire i intenzivnije trake.

Isto tako u slučaju vibronskog kuplovanja (oscilatorno-elektronskog), ako prilikom apsorpcije dolazi do ekscitacije neparnog oscilatornog moda, molekul ne podleže selekcionom

pravilu, odn. prelaz je oscilatorno dozvoljen [35].

Ako je ekscitovano stanje zabranjeno a nalazi se u blizini potpuno dozvoljenog prelaza, kome odgovaraju veoma intenzivne trake, intenzitet zabranjenog prelaza raste preko uobičajenog. Na pr. ako d-d trake leže u blizini traka prenosa naelektrisanja njihov intenzitet raste [19].

Tab. VII. Vrednosti molarnog ekstincionog koeficijenta različitih tipova kompleksa

MOLARNI KOEF.		
EKSTINKCIJE ϵ ($\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	TIP PRELAZA	TIP KOMPLEKSA
$10^{-2} - 1$	SPINSKI ZABR. LAPORT. ZABR.	MNOGI OKTAEDARSKI TETRAEDARSKI KOM - PLEKSI d^5 JONA
1 - 10	SPINSKI ZABR. LAPORT. ZABR.	SPINSKI ZABRANJENE TRAKE PRELAZNIH METALNIH JONA
$10 - 10^2$	SPINSKI DOZV. LAPORT. ZABR.	JONSKI ŠESTOKOORDI - NIRANI MOLEKULI
	SPINSKI ZABR. LAPORT. ZABR.	MNOGI KOVALENTNI TETRAEDARSKI KOMPLEKSI
	SPINSKI DOZV. LAPORT. ZABR.	KOMPLEKSI SA ORGANSKIM LIGANDIMA KVADRATNOPLANARNI KOMPLEKSI
$10^2 - 10^3$	SPINSKI DOZV.	MNOGI TETRAEDARSKI MOLE - KULI

	LAPORT. ZABR.	ŠESTOKOORDINIRANI KOMPL. NISKE SIMETRIJE KVADRARTNOPLANARNI KOMPL. SA ORGANSKIM LIGANDIMA
	SPINSKI DOZV. LAPORT. DOZV.	SPEKTRI PRENOSA NAELEKTRISANJA
$10^2 - 10^4$	SPINSKI DOZV. LAPORT. ZABR.	ŠESTOKOORDINIRANI KOMPL. SA LIGANDIMA KAO ŠTO JE ACETILACETON
$10^3 - 10^5$	SPINSKI DOZV. LAPORT. DOZV.	MNOGI SPEKTRI PRENOSA NAELEKTRISANJA ELEKTRONSKI DOZVOLJENI PRELAZI U AROMATIČNIM MOLEKULAMA

Najveći deo kompleksa prelaznih metala sa neorganskim ligandima daje spektre kristalnog polja slabog intenziteta. Međutim, ako su u kompleksu koordinirani organski ligandi, trake su daleko intenzivnije. Mešanje metalnih i ligandnih orbitala odn. delokalizacija π ligandnih orbitala prouzrokuje rapidan porast u intenzitetu traka pridruženih d-d prelazima.

Kao karakteristika intenziteta prelaza pored sile oscilatora koristi se i molarni koeficijent ekstinkcije ϵ . Vrednosti molarnog koeficijenta ekstinkcije za različite tipove elektronskih prelaza dati su u Tab. VII.

4.2 ŠIRINA TRAKA

U apsorpcionim spektrima očekuje se da prelazima iz ekscitiranih stanja na niža energijska stanja odgovaraju uske linije. Međutim samo prelazi zabranjeni po spinu daju uske

linije, a ostali se javljaju u obliku spektralnih traka poluširine od $500 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$. Na širinu traka utiču različiti oscilatorni fenomeni: disperzija koja snižava simetriju, efekat Jan-Telera, spin-orbitno kuplovanje itd.

Parametar cepanja kristalnim poljem veoma je osetljiv na promene rastojanja metal-ligand. Ako metal-ligand veza osciluje nagib energijskih nivoa $\frac{dE}{dDq}$ je veći, te je i efekat termičke fluktuacije energijskih nivoa veći [37], što dovodi do proširenja spektralnih traka. Spinski zabranjeni prelazi nemaju promenu elektronske konfiguracije, te je $\frac{dE}{dDq} = 0$, a proširenja traka izostaje.

Obzirom da su elektronski prelazi daleko brži (10^{-15} s) od vibracionih prelaza (10^{-10} s), koji se ne mogu detektovati kao posebni zbog male energije, oni dovode do proširenja linija elektronskih prelaza.

Spin-orbitalna interakcija smiče degeneraciju ${}^3T_{1g}$ termova dajući nove, čija je separacija u slučaju 3d elemenata mala (10^2 cm^{-1}). Zato se ovi prelazi nemogu detektovati u obliku razdvojenih maksimuma, čije je razdvajanje moguće samo na niskim temperaturama. Prisustvo spin orbitne interakcije manifestuje se u proširenju spektralnih traka elektronskih prelaza.

Jan-Telerov efekat, odn. uklanjanje degeneracije osnovnog kao i ekscitiranih stanja usled distorzije molekula dovodi do proširenja apsorpcionih traka. Ako molekul sa koordinacionim brojem šest ima četiri kraće veze koje leže u ravni i dve duže veze iznad i ispod ove ravni dolazi do distorzije odn. snižavanja oktaedarske simetrije. Ovakav efekat se naziva

statički, za razliku od dinamičkog pri kom molekul osciluje između dve forme s tim da je srednja vremenska forma regularni oktaedar. U slučaju molekula čiji je osnovni term E term razdvajanje može biti visoko (do 2000 cm^{-1}), ali za T term oktaedarske simetrije ono je zanemarljivo malo. Ako se orbitalna degeneracija osnovnog terma smiče bilo kojim drugim efektom nema pojave Jan-Teler -ovog efekat.

4.3 SPEKTRI KRISTALNOG POLJA

Uobičajen naziv ovih spektara je d-d spektri jer nastaju kao posledica prelaza elektrona između 3d orbitala atoma metala. U osnovi su zabranjeni te su slabog intenziteta. Razlika energija d^n termova nastaje usled međuelektronske repulzije [36]. Ako se u slučaju više elektrona ukupna energija sistema izrazi Hamiltonijanom:

$$H = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \sum \nabla_i^2 - \sum \frac{ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \xi_i(r_i) l_i S_i \quad (4.3.1)$$

(r_i - rastojanje i-tog elektrona od jezgra, r_{ij} rastojanje i-tog i j-tog elektrona), prvi član predstavlja sumu kinetičkih energija ovih elektrona, drugi interakciju elektrona sa jezgrom, treći međuelektronsku repulziju, a četvrti magnetnu spregu spinova i magnetnog momenta jezgra (LS spregu).

Parametar cepanja kristalnim poljem zavisi od vrste metalnog jona, ligandnih atoma i tipa okruženja. Za dati metal i okruženje Dq raste u funkciji ligandnih atoma odn. dobija se spektrohemijski niz [11]:

$I^- < Br^- < O_3CrO^{2-} < Cl^- < dsep^- \sim S^{2-} \sim dtp < N_3^- < F^- < dte^- <$
 $urea \sim OH^- \sim IO_3^{2-} < oksalat^{2-} \sim malonat^{2-1} \sim O^{2-} < H_2O < SCN^- <$
 $piridin \sim NH_3 < SO_3^{2-} < NO_2^- \sim dipiridin \sim o\text{-fenantrolin} <$
 $CH_3^- \sim C_6H_5^- < CN^-$

U slučaju Ni^{2+} jona u oktaedarskom okruženju eksperimentalni podaci daju vrednosti Dq (10^3 cm^{-1}) [28]:

LIGAND	Br^-	Cl^-	F^-	H_2O	NH_3	CN^-
Dq	7	7.2	7.3	8.5	108	--

Posmatranjem serije ligandnih atoma može se videti da π donorski ligandi leže na nižem delu skale, a π akceptorski ligandi na višem delu skale. U sredini su ligandi sa slabim π -osobinama. Potpuno objašnjenje redosleda spektrohemijskog niza ne postoji. Poređenjem ponašanja paramagnetnih jona sa nizom drugih liganda u poređenju sa postojećim rezultatima moguće je izvesti neke zaključke.

Za dati ligand Dq raste sa promenom centralnog metalnog jona [7, 38] i za 3d elemente na bazi mnogobrojnih spektralnih podataka ustanovljen je sledeći niz:

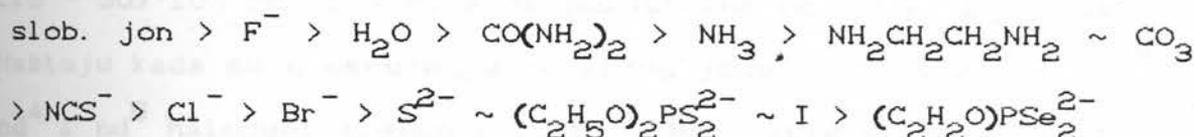
$Mn(II) < Co(II) \sim Ni(II) < V(II) < Fe(III) < Cr(III) \sim V(III)$
 $< Co(III) < Mn(IV) < Mo(III) < Rh(III) < Ir(III) < Pt(IV)$

odn. Dq raste sa promenom oksidacionog stanja, a takođe raste i za 25-50% po prelaznoj seriji.

Racah-ov parametar B (a u manjoj meri i C) takođe je funkcija liganda, centralnog jona i okruženja. Obzirom da sa porastom oksidacionog stanja opada međuelektronsko odbijanje B raste, odn. postoji razlika parametra B_0 slobodnog jona i jona u kompleksima, B :

$$\frac{B}{B^0} = \beta \quad (4.3.5)$$

Dakle β zavisi od kovalentnosti metal-ligand veze kao i delokalizacije elektrona metala usled σ i π ligandnih veza. U zavisnosti od veličine β ligandi se mogu svrstati u tzv. nefeloksetični niz:



ili u slučaju donorskih atoma :



Parametar β određuje se često sa znatnom greškom zbog nesigurnih vrednosti parametara B i C. Na osnovu eksperimentalnih podataka B se može odrediti na više načina, a utvrđeno je za d^8 sistem da relacija [36] :

$$B = \frac{1}{15} (\nu_2 + \nu_3 - 3\nu_1) \quad (4.3.6)$$

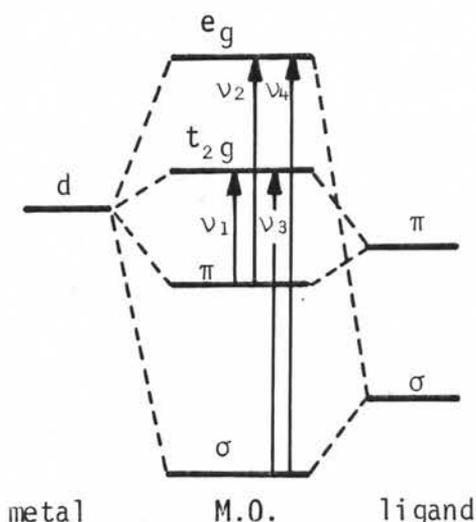
daje najbolje slaganje računatih i eksperimentalnih vrednosti, gde su ν_1 , ν_2 i ν_3 frekvencije ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ i ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ prelaza, respektivno.

4.4 SPEKTRI PRENOSA NAELEKTRISANJA

Spektri kristalnog polja nalaze se u vidljivom delu spektra i određuju boju supstance, te su jedinjenja sa konfiguracijom metalnog jona $d^0 - d^9$ intenzivno obojena. Boji doprinose i prelazi sa metalnih na ligandne orbitale, ili obrnuto, ako leže u vidljivom delu spektra. Ako se metal lako oksiduje odn. ligand lako redukuje CT spektri leže u vidljivoj oblasti i mogu da maksimiraju slabe d-d prelaze. Međutim oni

se obično nalaze u dalekom ultraljubičastom delu spektra, jer im odgovaraju kvanti visokih energija. Spektri prenosa naelektrisanja mogu se podeliti u dve grupe:

a) Prelazi ligand-metal tipa koji se javljaju u oblasti od $(15 - 30) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, a čija je poluširina od $(0.4 - 1) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Nastaju kada su u okruženju metalnog jona konfiguracije nd^3 , nd^4 i nd^5 halogeni elementi I, Cl i Br. Zatim se mogu javiti u oblasti od $(25 - 45) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ sa poluširinom od $(2 - 4) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ a odnose se na heksahalogene jone, i veoma intenzivne trake na $\approx 44 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ odgovaraju $\sigma \rightarrow e_g$ prelazima. Uprošćen dijagram dat je na sl. 4.1.



Sl. 4.1 Prelazi L → M tipa

b) Prelazi metal ligand tipa događaju se kad metal poseduje popunjene orbitale bliske praznim ligandnim orbitalama ili kod nezasićenih liganda sa praznim π antiveznim orbitalama. Događa se da su ovi prelazi maskirani prelazima intraligandnog tipa. Takođe se identifikacija traka prenosa naelektrisanja otežava pojavom sličnih linija koje mogu biti posledica prelaska

elektrona između d i p orbitala metalnog jona, koji su dozvoljeni po parnosti.

4.5 INTRALIGANDNI PRELAZI

Ovi prelazi nastaju prilikom prelaska elektrona između molekulskih orbitala ligandnog karaktera. Ovo se događa u slučaju složenih liganda, koji se sastoje od višeatomskih grupa. Iz spektra kompleksa najlakše se izdvajaju snimanjem spektra samog liganda.

5. SPEKTRALNE OSOBINE U IC I DUBOKOJ IC OBLASTI

5.1. MOGUĆNOST PRIMENE IC SPEKTROSKOPIJE U ISPITIVANJU KRISTALNIH KOMPLEKSA

U ispitivanju kompleksa prelaznih metalnih jona IC spektroskopija može dati čitav niz korisnih podataka značajnih za određivanje koordinacije liganda oko atoma metala, broja koordinovanih grupa, simetrijskih odnosa u kompleksu itd. Obzirom da su ovde prisutni atomi metala daleko veće mase od mase atoma okruženja, dolazi do narušavanja kinematičke veze oscilovanja pojedinih liganda, a oscilacije jednog atoma liganda mogu se posmatrati nezavisno od drugog. Oscilacijama koje odgovaraju relativnom kretanju metal-ligand, zbog prisustva teškog metalnog jona u centru kompleksa, odgovaraju u IC spektrima linije niskih frekvencija (ispod 500 cm^{-1}), te su u ovom radu zbog dobijanja celovite slike kompleksa Ni(II) izvršena ispitivanja spektara i u dubokoj IC oblasti.

Jedna od osobenosti oscilatornih spektara je povezana sa raspodelom elektronskog polja oko centralnog metalnog jona, obzirom na učešće unutrašnjih ljuski u obrazovanju kompleksa sa glavnim kvantnim brojem većim od dva. Na taj način gubi smisao pojam valentne veze, narušava se odnos dijagonalnih i nedijagonalnih elemenata u matrici za konstante sila i narušava se opravdanost klasifikacije oscilacija na valentne i de-
formacione. Ovo takođe otežava interpretaciju IC spektara u oblasti niskih frekvencija.

Na osnovu opšte teorije oscilatornih spektara mnogo-

atomskih molekula, [42] može se smatrati da je smicanje atoma pri oscilovanju obrnuto proporcionalno masi atoma. Aproksimativno se može uzeti da se rezultujući spektar obrazuje kao aditivna veličina, odn. suma spektara pojedinih liganda. Ako su ligandi jednaki pojavljuje se veći broj degenerisanih učestalosti, što se odražava na intenzitet apsorpcionih traka koje se algebarski sabiraju. Ako je uticaj elektronskog oblaka atoma okruženja na centralni atom značajan, dolazi do cepanja spektralnih traka, a veličina ovog cepanja predstavlja karakteristiku uticaja jednog liganda na drugi preko centralnog metalnog jona.

Teorijska analiza spektara kompleksa može se uprostiti tako što se u nultoj aproksimaciji razmatra oscilovanje datog liganda u polju nepokretnog centralnog atoma. U ovom slučaju sopstvene oscilacije ligandnih atoma opisuju se Decart-ovim koordinatama, a za opisivanja liganda u odnosu na centralni metalni jon Decart-ove ili koordinate Jacobi-ja i uglovi Euler-a, koji se primenjuju pri opisivanju kretanja tela kao celine. Konstante sila u ovom slučaju menjaju se u fizičkom smislu, ali su pogodne za opisivanje karakteristika elektronskog polja oko centralnog jona.

U slučaju elektrona nepopunjenih d ili f podnivoa raspodela elektrona oko centralnog atoma je veoma složena, te poimanje hemijske veze duž koje se koncentrišu elektroni gubi smisao. S tim u vezi najveću vrednost imaju dijagonalni elementi matrica za konstante sila, koji odgovaraju istezanju veze, manje brojne vrednosti imaju dijagonalni elementi koji odgovaraju promenama uglova, a najmanje vrednosti

nedijagonalni elementi koji odgovaraju međusobnom uzajamnom dejstvu veza i uglova. Ovo pravilo je utvrđeno empirijski, a može se objasniti na osnovu kvantne teorije organskih jedinjenja, ako pretpostavimo da se pri obrazovanju hemijske veze kombinuju uglavnom s i p stanja.

Prilikom ispitivanja metal-ligand veza sa stanovišta mogućnosti koordinacije ligandnih atoma u odnosu na centralni atom, najbolje je izvršiti ispitivanje onog dela spektra gde se ti prelazi javljaju kao čisti. Isto tako sa dovoljno dobrom tačnošću može se izvršiti analiza učestanosti i forme oscilacija organskog dela kompleksa, kao i analiza intenziteta koja zavisi od forme oscilovanja. Svaka promena unutar organskog dela kompleksa dovodi do promene kako učestanosti tako i forme oscilovanja ili promene u intenzitetu traka IC spektra.

Često, prilikom teorijske analize ne postoje brojne vrednosti niza konstanti sila. Na osnovu dobijenih IC spektara, varirajući konstante mogu se izvući veoma korisne informacije o koordinaciji liganda u odnosu na centralni metalni jon.

5.2 OSCILATORNE FREKVENCIJE I KONSTANTE SILA

Spektri dvoatomskih molekula posledica su elektronskog kretanja u aksijalnosimetričnom polju jezgra, oscilacije duž linije koja spaja jezgra, kao i rotacionog kretanja oko centra masa molekula. Schrödinger-ova jednačina:

$$\frac{1}{m_e} \sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_i^2} \right) + \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (5.2.1)$$

gde su x_i, y_i i z_i koordinate elektrona mase m_e , a x_k, y_k i z_k koordinate jezgra mase m_k , ima rešenje (kako su to pokazali Born i Openheimer, [39] zanemarujući spin elektrona):

$$\psi = \psi_e(\dots, x_i, y_i, z_i, \dots) \psi_{vr}(\dots, x_k, y_k, z_k) \quad (5.2.2)$$

gde su ψ_e i ψ_{vr} rešenja jednačina:

$$\sum_i \left(\frac{\partial^2 \psi_e}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2 \psi_e}{\partial z_i^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E^{el} - V_e) \psi_e = 0 \quad (5.2.3)$$

$$\sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2 \psi_{vr}}{\partial z_k^2} \right) + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E^{el} - V_n) \psi_{vr} = 0 \quad (5.2.4)$$

respektivno. Jednačina (5.2.3) odnosi se na kretanje elektrona u polju fiksniranih jezgara, potencijalne energije V_e , pri čemu se V_e menja sa rastojanjem između jezgara, r , te sopstvena funkcija, ψ_e , kao i sopstvena vrednost E^{el} zavisi od r kao parametra. Jednačina 5.2.4 odnosi se na kretanje samih jezgara u polju potencijala $E^{el} + V_n$ gde je V_n Coulomb-ov potencijal:

$$V_n = \frac{z_1 z_2 \cdot e^2}{r} \quad (5.2.5)$$

Na osnovu modela rotirajućeg oscilatora sopstvena funkcija ψ_{vr} može se u prvoj aproksimaciji napisati kao $\frac{1}{r} \psi_v \psi_r$, gde je ψ_v oscilatorna sopstvena funkcija i zavisi od promene rastojanja između jezgara ($r - r_e$), a ψ_r rotaciona sopstvena funkcija koja

zavisi samo od orijentacije molekula u prostoru, te se može napisati u obliku:

$$\psi = \psi_e \frac{1}{r} \psi_v \psi_r \quad (5.2.6)$$

Kronig [40] je pokazao da ovakvo razlaganje talasne funkcije dvoatomnih molekula važi u dobroj aproksimaciji i kad se spin elektrona i magnetna interakcija angularnih momenata ne zanemare. Analogno, totalna energija molekula:

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (5.2.7)$$

ili u jednačinama talasnog broja:

$$T = T_e + G + F \quad (5.2.8)$$

gde je na osnovu modela rotirajućeg oscilatora:

$$G = \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) - \omega_e X_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e Y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \quad (5.2.9)$$

i

$$F = BvJ(J+1) - DvJ^2(J+1)^2 \quad (5.2.10)$$

Obzirom da je $F \ll G$ u mnogim slučajevima se zanemaruje.

Razlika između elektronskih nivoa je reda veličine $418.6 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$ ili 4.5 eV, a oscilatornih i rotacionih $20.9 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$ ili 0.2 eV, odn. $0.042 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$ ili 10^{-4} eV.

Razdvajanje totalne energije molekula kao u jednačinama 5.2.7 i 5.2.8, moguće je, ako se u Hamiltonijanu sistema zanemare termini koji opisuju međusobnu interakciju ovih kretanja, a u slučaju fine strukture mogu se uzeti kao perturbacija.

U jednačini 9 frekvencija oscilovanja ν :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5.2.11)$$

ili:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5.2.12)$$

gde je ν oscilatorni kvantni broj, koji može imati vrednost

0,1,2,3..., a μ redukovana masa dvaju jezgara m_1 i m_2 :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (5.2.13)$$

i k konstanta oscilatorne sile.

Za razliku od dvoatomskih molekula gde se oscilacije jezgara vrše duži linije fiksiranog pravca koja spaja jezgra, kod višeatomskih molekula situacija se znatno komplikuje jer sva jezgra vrše sopstveno harmonijsko oscilovanje. Može se pokazati da se bilo koje ovakvo oscilovanje može predstaviti superpozicijom niza normalnih koordinata. Njutova jednačina u normalnim koordinatama:

$$\ddot{Q}_i + \lambda_i Q_i = 0 \quad (5.2.14)$$

gde je veza opštih i normalnih koordinata data izrazom:

$$q_k = \sum_i B_{ki} Q_i \quad (5.2.15)$$

Rešenje jednačine (5.14) je oblika :

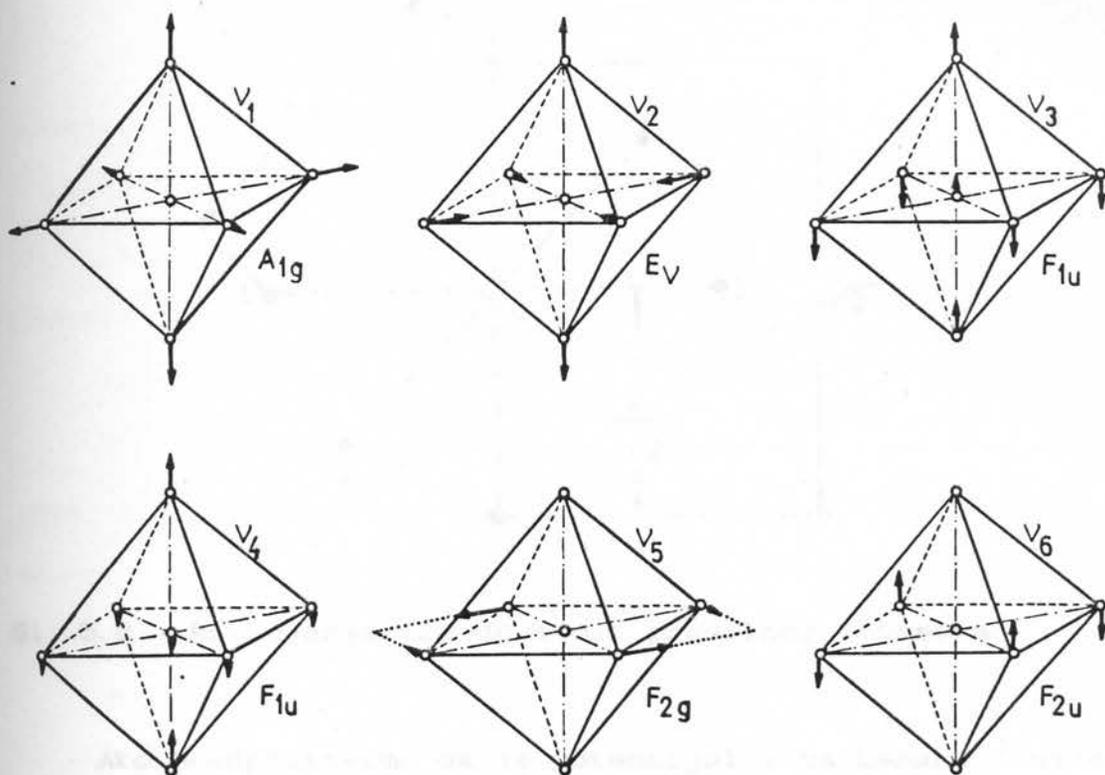
$$Q_i = Q_i^0 \sin(\sqrt{\lambda_i} t + \delta_i) \quad (5.2.16)$$

a učestanost:

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\lambda_i} \quad (5.2.17)$$

Ovakvo oscilovanje naziva se normalnim oscilovanjem. U slučaju N atomskih molekula br. normalnih oscilacija je $3N-6$, gde 6 koordinata opisuje translatorno i rotaciono kretanje molekula kao celine. U IC spektru ili Raman-ovom spektru pojaviće se samo oni prelazi, koji su dozvoljeni pravilima izbora za dati molekul, koja određuje simetrija molekula [41].

Oktaedarski molekuli XY_6 imaju šest normalnih oscilacija, sl. 5.1. Oscilacije ν_1 , ν_2 i ν_5 aktivne su u Raman-ovom spektru, a u IC spektru aktivne su ν_3 i ν_4 . Analiza normalnih oscilacija molekula data je u literaturi [4].



Sl. 5.1 Normalne oscilacije oktaedarskih molekula

5.3 PRORAČUN OSCILATORNIH ENERGIJA OKTAEDARSKOG MOLEKULA U APROKSIMACIJI NAJBЛИŽIH SUSEDA

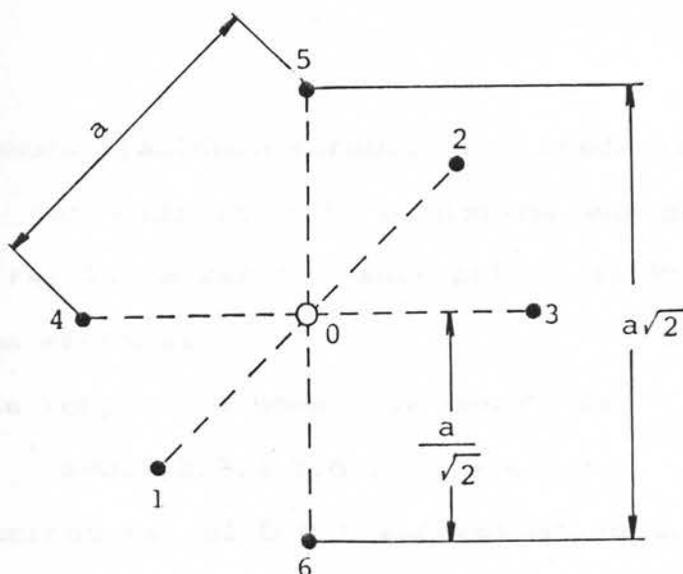
Predpostavimo da je u slučaju oktaedarske konfiguracije, centralni atom mase m_0 , okružen sa šest identičnih atoma mase m . Ako je stranica oktaedra a , ostala rastojanja su:

$\frac{a}{\sqrt{2}}$ - između centralnog atoma i atoma u rogljevima

a - između susednih atoma u rogljevima

$a\sqrt{2}$ - između atoma u rogljevima koji nisu susedni.

Šematski prikaz dat je na sl. 5.2.



Sl. 5.2 Rastojanja između atoma pravilnog oktaedra

Ako pretpostavimo da je potencijal tipa Lenard-Jons-a:

$$U_{ij} \approx \frac{\alpha}{|R_{ij}|^{12}} + \frac{\beta}{|R_{ij}|^6} \quad (5.3.1)$$

gde su R_{ij} rastojanja između atoma, konstante oscilatorne sile mogu se napisati u obliku:

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 U_{ij}}{\partial R_{ij}^2} \sim \frac{\alpha}{|R_{ij}|^{14}} + \frac{\beta}{|R_{ij}|^8} \quad (5.3.2)$$

Obzirom na navedena rastojanja atoma u rogļevima oktaedra, a na osnovu jednačine 5.3.1 očigledno je:

$$\frac{C(a)}{C(\frac{a}{\sqrt{2}})} \approx \frac{1}{16}, \quad \frac{C(a\sqrt{2})}{C(\frac{a}{\sqrt{2}})} \sim \frac{1}{256} \quad (5.3.3)$$

$$\text{a odavde: } C(a) \approx 0 \text{ i } C(a\sqrt{2}) \approx 0 \quad \text{odn.} \quad C(\frac{a}{\sqrt{2}}) \equiv C \quad (5.3.4)$$

onda sledi:

$$C(a) \approx C(a\sqrt{2}) \approx 0 \quad \text{odn.} \quad C(\frac{a}{\sqrt{2}}) \equiv C \quad (5.3.5)$$

Proračun oscilatornih nivoa može se izvesti u ovakvoj aproksimaciji, koja obuhvata interakciju centralnog atoma sa atomima okruženja. [80] Obzirom na procenu (5.3.3) ovakav princip garantuje tačnost na prvoj decimali. Račun se može

izvesti pomoću klasičnih formula (koristeći klasične jednačine kretanja), jer kada se radi o nivoima energije, ovaj prilaz daje iste rezultate kao i kvanti prilaz sa kvantno mehaničkim jednačinama kretanja.

Ako se komponente pomeranja označe sa

$$U_s^\alpha; \quad s=0,1,2,3,4,5,6, \quad \alpha=x,y,z \quad (5.3.6)$$

onda se obzirom na sl.5.2 i aproksimaciju 5.3.4 potencijalna energija koja nastaje usled oscilovanja atoma u molekulu može predstaviti u obliku:

$$W = \frac{C}{4} [(U_0^x - U_1^x)^2 + (U_0^x - U_2^x)^2 + (U_0^y - U_3^y)^2 + (U_0^y - U_4^y)^2 + (U_0^z - U_5^z)^2 + (U_0^z - U_6^z)^2] \quad (5.3.7)$$

Klasične jednačine kretanja glase:

$$m_s \ddot{U}_s^\alpha = - \frac{\partial W}{\partial U_s^\alpha} \quad (5.3.8)$$

$$s = 0,1,2 \dots 6; \quad \alpha = x,y,z$$

Obzirom na činjenicu da je masa centralnog atoma 0, m_0 , a obzirom da su mase, m , atoma okruženja međusobno jednake sistem jednačina 5.3.8, eksplicitno napisan glasi:

$$m_0 \ddot{U}_0^x = \frac{C}{2} (U_1^x + U_2^x - 2U_0^x); \quad m \ddot{U}_1^x = \frac{C}{2} (U_0^x - U_1^x); \\ m \ddot{U}_2^x = \frac{C}{2} (U_0^x - U_2^x) \quad (5.3.9)$$

$$m_0 \ddot{U}_0^y = \frac{C}{2} (U_3^y + U_4^y - 2U_0^y); \quad m \ddot{U}_3^y = \frac{C}{2} (U_0^y - U_3^y); \\ m \ddot{U}_4^y = \frac{C}{2} (U_0^y - U_4^y) \quad (5.3.10)$$

$$m_0 \ddot{U}_0^z = \frac{C}{2} (U_5^z + U_6^z - 2U_0^z); \quad m \ddot{U}_5^z = \frac{C}{2} (U_0^z - U_5^z); \\ m \ddot{U}_6^z = \frac{C}{2} (U_0^z - U_6^z) \quad (5.3.10)$$

Kao što se vidi sistem od devet jednačina sa devet nepoznatih U_s^α ($s=0,1,2 \dots 6$, $\alpha=x,y,z$) raspada se na 3×3 sistem nezavisnih jednačina. Vremensku promenu pomerećaja

uzećemo u obliku:

$$U_S^\alpha(t) = A_S^\alpha e^{-\omega t}; \quad \ddot{U}_S^\alpha(t) = -\omega^2 A_S^\alpha e^{-i\omega t} = -U_S^\alpha(t)\omega^2 \quad (5.3.12)$$

te se jednačine 9, 10 i 11 svode na sistem algebarskih jednačina:

$$P(\omega)U_0^x + U_1^x + U_2^x = 0; \quad U_0^x + Q(\omega)U_1^x = 0; \quad U_0^x + Q(\omega)U_2^x = 0 \quad (3.3.13)$$

$$P(\omega)U_0^y + U_3^y + U_4^y = 0; \quad U_0^y + Q(\omega)U_3^y = 0; \quad U_0^y + Q(\omega)U_4^y = 0 \quad (3.3.14)$$

$$P(\omega)U_0^z + U_5^z + U_6^z = 0; \quad U_0^z + Q(\omega)U_5^z = 0; \quad U_0^z + Q(\omega)U_6^z = 0 \quad (3.3.15)$$

gde je:

$$P(\omega) = 2\left(\frac{m_0\omega^2}{C} - 1\right); \quad Q(\omega) = \frac{2m\omega^2}{C} - 1 \quad (5.3.16)$$

Uslov netrivialne rešivosti sistema jednačina od 5.3.13

5.3.15, separiše na ireducibilnu formu:

$$\begin{vmatrix} M_3 & 0 & 0 \\ 0 & M_3 & 0 \\ 0 & 0 & M_3 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.3.17)$$

gde je:

$$M_3 = \begin{vmatrix} P(\omega) & 1 & 1 \\ 1 & Q(\omega) & 0 \\ 1 & 1 & Q(\omega) \end{vmatrix} \quad (5.3.18)$$

Singularna jednačina 5.3.17 svodi se na:

$$M_3^3 = 0 \quad \text{tj.} \quad M_3 = 0 \quad (5.3.19)$$

iz $M_3 = 0$ sledi:

$$Q(\omega)[P(\omega)Q(\omega) - 2] = 0 \quad (5.3.20)$$

i jednačine za određivanje frekvencija su:

$$Q(\omega) = 0 \quad (5.3.21)$$

$$P(\omega)Q(\omega) - 2 = 0 \quad (5.3.22)$$

Iz (5.3.21) sledi:

$$\omega_1 = \sqrt{\frac{\bar{C}}{2m}}, \quad E_1 = \hbar\omega_1 = \hbar \sqrt{\frac{\bar{C}}{2m}} \quad (5.3.23)$$

Iz 5.3.22 imamo:

$$\frac{2m_0 m}{c^2} \omega^4 - \frac{2m + m_0}{c} \omega^2 = 0$$

$$\frac{\omega^2}{c} \left[\frac{2m_0 m}{c} \omega^2 - (2m + m_0) \right] = 0 \quad (5.3.24)$$

Pošto je $\omega=0$ nefizičko rešenje ostaje:

$$\omega = \sqrt{\frac{2m + m_0}{2mm_0} \cdot c} \quad (5.3.25)$$

odnosno:

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{\bar{C}}{m_r}}; \quad E_2 = \hbar\omega_2 = \hbar \sqrt{\frac{\bar{C}}{m_r}}; \quad m_r = \frac{m_0}{1 + \frac{m_0}{2m}} \quad (5.3.26)$$

Energija E_2 je viša od E_1 jer je:

$$\hbar \sqrt{\frac{\bar{C}}{m_r}} > \hbar \sqrt{\frac{\bar{C}}{2m}}; \quad m_r < 2m; \quad \frac{2mm_0}{2m + m_0} < 2m \quad (5.3.27)$$

i konačno:

$$\frac{m_0}{m_0 + 2m} < 1 \quad (5.3.28)$$

što očigledno važi.

Kao što se vidi postoje samo dva nivoa energija, što je obzirom na simetriju oktaedra očigledno. Kao što je već rečeno za 7 atoma oktaedra postoji 21 stepen slobode. Za analizu oscilatornih nivoa elimiše se tri translatorna stepena slobode, (promena koordinata centra masa x_c, y_c, z_c u vremenu) i promena tri Euler-ova ugla usled rotacije. Na taj način ostaje 15 stepeni slobode koji su aktivni za oscilatorne nivoe. Obzirom da oktaedar ima elemente simetrije:

1. 4 rotacije za $\varphi = \frac{\pi}{2}$ oko ose z
2. 2 rotacije za $\varphi = \pi$ oko ose z
3. 2 rotacije za $\varphi = \pi$ oko ose y
4. 2 ogledalske simetrije u odnosu na ravni koje sadrže osu z i idu po simetralama kvadrata u osnovi oktaedra
5. 2 ogledalske simetrije u odnosu na ravni koje sadrže osu z i idu po dijagonalama kvadrata u osnovi oktaedra
6. 1 ogledalska simetrija u ravni koja sadrži u sebi kvadrat osnove oktaedra kojih ukupno ima 13 te je:

$$\text{br. nivoa} = \text{br. stepeni slobode} - \text{br. elemenata simetrije} = 15 - 13 = 2 \quad (5.3.29)$$

Na ovaj način nađeni su nivoi energije E_1 i E_2 dati jednačinama 5.3.23 i 5.3.26 kao zaista jedini postojeći nivoi.

6. MAGNETNE OSOBINE

6.1. UVOD

Magnetne osobine kompleksnih jedinjenja mogu biti od značaja za određivanje tipa simetrije kristala, a na taj način i rasporeda elektrona u d orbitalama. Veličina koja karakteriše magnetne osobine materijama je magnetna susceptibilnost, a definiše se kao:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (6.1.1)$$

gde je M magnetizacija, definisana kao magnetni moment po jedinici zapremine, a H jačina spoljašnjeg magnetnog polja.

Uobičajeno je da supstance delimo na dija-, para- i feromagnetike. Dijamagnetizam se javlja kod materijala koji ne poseduju permanentne magnetne dipole kod kojih su svi elektroni sparni, te se spinski i orbitalni magnetni momenti poništavaju. Pod uticajem primenjenog magnetnog polja dolazi do indukcije magnetnih dipola. Za dijamagnetne supstance $\chi < 0$.

Paramagnetizam se javlja kod supstanci koje poseduju permanentne magnetne dipole, odn. potiče od orijentisanja stalnih orbitalno spinskih momenata u spoljašnjem magnetnom polju. Za paramagnetike $\chi > 0$. Obzirom da je po pravilu $\chi_{\text{dia}} \ll \chi_{\text{par}}$, često je dijamagnetizam iako univerzalan, maskiran paramagnetizmom. Atomi zatvorenih spoljašnjih ljuski, u kojima se spinovi poništavaju, imaju po pravilu dijamagnetne osobine, dok paramagnetne osobine poseduju:

- a) Atomi ili molekuli koji imaju neparan br. elektrona (ukupan spin različit od nule)

- b) Slobodni atomi i joni sa nepopunjenim slojem, kao na pr. elementi prelazne 3d grupe retkih zemalja itd.
- c) Neka jedinjenja uključujući molekularni kiseonik i organske biradikale.

Za razliku od dija- i paramagnetika gde se posmatraju magnetni dipoli atoma bez međusobne sprege, u slučaju sprezanja stalnih dipola, što je fenomenološki ekvivalentno postojanju određenog efektivnog polja (tzv. molekularno razmensko polje) dolazi do kvalitativno različite pojave fero-, feri i antiferomagnetizma.

U slučaju kompleksa prelaznih metala magnetne osobine zavise kako od osnovnog stanja tako i od termičke populacije stanja. Svaki energijski nivo čija je energija $\geq KT$, daje odgovarajući doprinos magnetnoj susceptibilnosti, odn. doprinos određenog nivoa magnetnim osobinama kompleksa, zavisi od temperature. Međutim ekscitirana stanja, koja imaju primaran uticaj na boju i optičke spektre, samo su od sekundarne važnosti za magnetne osobine jona. U cilju eliminacije uticaja ekscitiranih stanja potrebno je magnetna merenja vršiti na niskim temperaturama.

6.2 ORBITALNA MAGNETNA SUSCEPTIBILNOST

Magnetni moment atoma zavisi od orbitalnog (L) i spinskog (S) momenta elektrona, pri čemu je rezultujući angularni moment $J = L + S$. Za osnovno stanje jona iz grupe gvožđa $L=0$. U slučaju da je $L=S=J=0$ atomi poseduju dijamagnetne osobine. Naime ako atom ili jon koji poseduje samo popunjene orbite

postavimo u spoljašnje magnetno polje doći će do indukovanja magnetskog momenta usled Larmorove precesije. Smer indukovanog magnetnog momenta suprotan je smeru primenjenog magnetnog polja, a magnetna susceptibilnost definisana je Langevin-ovom jednačinom [43]

$$\chi = \frac{-ze^2 N}{6mc^2} \langle r^2 \rangle \quad (6.2.1)$$

gde je N broj atoma u jedinici zapremine, a $\langle r^2 \rangle$ srednja vrednost kvadrata radijusa elektronskog oblaka. Ovaj rezultat važi za slučaj da polje ima pravac ose simetrije sistema, što za molekularne sisteme obično nije ispunjeno. U slučaju molekula dijamagnetna susceptibilnost je aditivna veličina :

$$\chi_M = \sum \chi_{Ai} + \sum \chi_{Bj} \quad (6.2.2)$$

gde je χ_{Ai} atomska susceptibilnost, a χ_{Bj} korekcija susceptibilnost j -te veze u molekulu. U nekim slučajevima daleko je pogodnije definisati molarnu odn. atomsku susceptibilnost:

$$\chi^X_M = \chi \cdot M_M, \quad \chi_A = \chi_A \cdot M_A$$

gde su M_M i M_A molekulska odn. atomska masa. Vrednosti susceptibiliteta atoma organskih molekula, metalnih jona i neorganskih radikala date su tabelarno [44].

6.3 PARAMAGNETNI JONI U KRISTALNOM POLJU

U slučaju delimično popunjenih d ili f ljuski prelaznih elemenata ili elemenata iz grupe retkih zemalja, nespareni elektroni lako interaguju sa spoljašnjim poljem najbližih

ligandnih atoma. Hamiltonijan koji određuje energiju polja može se napisati u obliku:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{Coul.}} + \mathcal{H}_{\text{crist. polja}} + \mathcal{H}_{\text{spin-orbit}} + \mathcal{H}_{\text{Zeem.}}$$

(6.3.1)

gde prvi član definiše spektroskopske energijske nivoe. Osnovno stanje definisano Hund-ovim pravilima [13] i elektronska konfiguracija prelaznih metalnih jona data je u Tab. VIII. Za većinu magnetnih osobina odgovoran je najniži term.

Tab. VII. Elektronska konfiguracija prelaznih metalnih jona

BROJ d ELEKTRONA	OSNOVNI TERM SLOBODNOG JONA	KONFIGURACIJA	OSNOVNI TERM U OKTAEDAR- SKIM KOMPLEKSIMA
1	$2D$	t_{2g}^1	$2T_{2g}$
2	$3F$	t_{2g}^2	$3T_{1g}$
3	$4F$	t_{2g}^3	$4A_{2g}$
4	$5D$	$t_{2g}^3 e_g^1$	E_g
		t_{2g}^4	$3T_{1g}$
5	$6S$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$6A_{1g}$
		t_{2g}^5	$2T_{1g}$
6	$5D$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$5T_{2g}$
		t_{2g}^6	$1A_{1g}$
7	$4F$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$4T_{1g}$
		$t_{2g}^6 e_g^1$	$2E_{2g}$
8	$3F$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$3A_{2g}$
9	$2D$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$2E_g$

Predpostavimo da kristalno polje odklanja orbitalnu

degeneraciju Hamiltonijan najnižeg orbitalnog stanja ima oblik:

$$\chi_{\text{eff}} = g_{\parallel} \mu_B H S_z - \mu_B^2 \Lambda_{\parallel} H^2 \quad (6.3.2)$$

gde je g_{\parallel} Lande-ov faktor spektroskopskog razdvajanja definisan kao [18]:

$$g = \frac{1 + [s(s+1) - L(L+1) + J(J+1)]}{2J(J+1)} \quad (6.3.3)$$

i za $L=0$, $J=S$, $g = 2.0023 \approx 2.00$

Ako se pretpostavi da je S_z neperturbovano stanje, orbitalno singletno stanje cepa se na $2S+1$ stanja okarakterisanih projekcijom spinskog momenta M_s :

$$E_{M_s} = E_{M_s}^{\circ} + g_{\parallel} \mu_B M_s H - \mu_B^2 \Lambda_{\parallel} H^2 \quad (6.3.4)$$

Ako se Λ_{\parallel} definiše kao:

$$\Lambda_{\parallel} = \sum_{M_s} \frac{|\langle 0 | H | M_s \rangle|^2}{E_{M_s} - E_{M_s}^{\circ}} \quad (6.3.5)$$

gde je $\langle 0 | H | M_s \rangle$ element koji povezuje $|0\rangle$ i $|M_s\rangle$ pobuđeno stanje, a $(E_{M_s} - E_{M_s}^{\circ})$ energijska razlika osnovnog i pobuđenog stanja, tada se susceptibilnost može definisati kao suma Langevin-ove i Van Vleck-ove susceptibilnosti:

$$\chi(0,0) = \chi_{\text{Lang}} + \chi_{\text{VV}} \quad (6.3.6)$$

gde je:

$$\chi_{\text{Lang}} = \frac{Ng_{\parallel}^2}{V} - \frac{\mu_B^2}{K_B T} \frac{\sum_{M_s} M_s^2}{2S+1} = \frac{Ng_{\parallel}^2}{V} - \frac{\mu_B^2 S(S+1)}{3K_B \cdot T} = \frac{C}{T} \quad (6.3.7)$$

gde je C Curie-va konstanta a

$$\chi_{\text{VV}} = \frac{N}{V} \cdot 2\mu_B^2 \Lambda_{\parallel} \quad (6.3.8)$$

Van Vleck-ov susceptibilitet odgovara delu orbitalnog momenta koji se meša sa osnovnim stanjem pri Zeeman-ovom efektu i nezavisan je od temperature, ako je rastojanje osnovnog i

pobudenog stanja veće od $k \cdot T$.

Zavisnost Langevin-ove susceptibilnosti od temperature prvi je primenio 1895 god. P. Curie te se jednačina (6.3.7) naziva Curie-vim zakonom, a važi u slučaju kad nema međusobne sprege magnetnih momenata. Curie-va konstanta C koristi se za određivanje efektivnog magnetnog momenta ($\mu_B = \frac{|e| \cdot \hbar}{2mc}$):

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3K_B \cdot C}{\frac{N}{V} \cdot \mu_B^2}} \quad (6.3.9)$$

koji se može izraziti preko totalnog angularnog momenta J , ($J = L + S$):

$$\mu_{\text{eff}} = g [J(J + 1)]^{1/2} \quad (6.3.10)$$

a za $L=0$, $J=S$ i $g=2.00$:

$$\mu_{\text{eff}}^S = 2 \cdot \sqrt{S(S + 1)} \quad (6.3.11)$$

U Tab.IX. date su eksperimentalno određene vrednosti μ_{eff} u poređenju sa teorijskim vrednostima u slučaju nekih prelaznih 3d metalnih jona. Iz tabele se vidi da je orbitalni doprinos u slučaju druge polovine niza prelaznih 3d metalnih jona daleko značajniji, jer je konstanta spin orbitne sprege veća.

Tab.IX. Čisto spinske i eksperimentalno dobijene vrednosti μ_{eff} prelaznih 3d metalnih jona

	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
$2\sqrt{S(S+1)}$	1.73	2.83	3.87	4.9	5.92	4.9	3.87	2.83	1.73
$\mu_{\text{eff}}(\text{exp})$	1.8	2.8	3.8	4.9	5.9	5.4	4.8	3.2	1.9
$g \cdot \sqrt{J(J+1)}$	1.55	1.63	0.77	0.	5.92	6.7	6.63	5.59	3.55
$\lambda^* (\text{cm}^{-1})$	154	105	91	88	-	-103	-178	-325	-829

* Vrednosti za λ uzete su iz literature [38]

6.4 MAGNETNE OSOBINE Ni(II) JONA U OKTAEDARSKIM KOMPLEKSIMA

Oktaedarski kompleksi Ni(II) poseduju paramagnetne osobine, za razliku od kvadratnoplanarnih, dijamagnetnih kompleksa. Dijamagnetizam kvadratnoplanarnih kompleksa objašnjava se pretpostavkom da mešanjem $3d_{x^2-y^2}$, $4s$, $4p_x$ i $4p_y$ valentnih orbitala Ni(II) obrazuju četiri ekvivalentne dsp^2 hibridne orbitale, koje se koriste za obrazovanje σ veza sa ligandnim atomima. Na taj način svih osam $3d$ elektrona Ni(II) je spareno te kvadratnoplanarni kompleksi pokazuju dijamagnetne osobine. Metalna $3d_z$ orbitala slabo stupa u međudelovanje sa ligandima, jer je uglavnom usmerena duži z-ose, dok $3d_{xz}$, $3d_{xy}$ i $3d_{yz}$ orbitale učestvuju u stvaranju π veza sa ligandnim atomima.

Paramagnetizam oktaedarskih kompleksa objašnjava se posedovanjem 2 nesparena $3d$ elektrona. Unutrašnje $3d$ orbitale Ni(II) ne učestvuju u vezivanju sa ligandnim atomima, nego se veza ostvaruje preko sp^3d^2 hibridnih orbitala usmerenih ka rogljevima koordinacionog poliedra. [12, 45, 46]

Osnovni term Ni(II) jona u oktaedarskim kompleksima je ${}^3A_{2g}$ term. Magnetni moment kompleksa sa ${}^3A_{2g}$ osnovnim termom obično se razlikuje od čisto spinske vrednosti (Tab.IX.). Ovo odstupanje može se objasniti Zeeman-ovim efektom drugog reda između osnovnog i viših termova ligandnog polja. Takođe u slučaju spin - orbitalne sprege može doći do mešanja termova različite orbitalne degeneracije što dovodi do promene parametra cepanja kristalnim poljem ($10 Dq$) kao i parametra međuelektronskog odbijanja (B).

Pretpostavimo da se F term cepa u ligandnom polju na ${}^3A_{2g}$ term (niži) i T_{2g} term (viši), čije su talasne funkcije $2^{-1/2}(\langle 2 \rangle + \langle -2 \rangle)$ i $2^{-1/2}(\langle 2 \rangle - \langle -2 \rangle)$ respektivno. Operator spin orbitalnog kuplovanja je:

$$\lambda \vec{L} \vec{S} = \lambda (L_z S_z + L_y S_y + L_x S_x) \quad (6.4.1)$$

Može se pokazati na osnovu teorije perturbacije prvog reda, kada se A_{2g} term u maloj količini meša sa T_{2g} termom da je talasna funkcija:

$$\psi_{A_{2g}} = (1 + c^2)^{-1/2} [2^{-1/2}(\langle 2 \rangle + \langle -2 \rangle) - c2^{-1/2}(\langle 2 \rangle - \langle -2 \rangle)] \quad (6.4.2)$$

gde je :

$$c = 2\lambda \langle [M_s] | S_z | [M_s] \rangle (T_{2g} \dots A_{2g}) = 2M_s \lambda / 10 Dq \quad (6.4.4)$$

Ako je $\lambda \ll 10Dq$ i $c^2 \ll 1$ te je:

$$\langle \psi_{A_{2g}} [M_s] | L_z | \psi_{A_{2g}} [M_s] \rangle = - (2 \times 2 \times 2) M_s \lambda / 10 Dq \quad (6.4.4)$$

odn. [12]:

$$g = 2.00 \cdot (1 - 4\lambda / 10Dq) \quad (6.4.5)$$

Ako su u slučaju ${}^3A_{2g}$ terma spinske talasne funkcije $[\pm 1]$ i $[0]$ tada:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{A_{2g}} [\pm 1] | L_z + 2S_z | \psi_{A_{2g}} [\pm 1] \rangle &= \pm 2 \langle \psi_{A_{2g}} [\pm 1] | L_z | \psi_{A_{2g}} [\pm 1] \rangle = \\ &= \pm 2 \mp 8\lambda / 10Dq \end{aligned} \quad (6.4.6)$$

$$\langle \psi_{A_{2g}} [0] | L_z + 2S_z | \psi_{A_{2g}} [0] \rangle = 0 \times \langle \psi_{A_{2g}} [0] | L_z | \psi_{A_{2g}} [0] \rangle = 0 \quad (6.4.7)$$

Oдавде magnetni moment u slučaju Zeeman-ovog efekta prvog reda (jednačina 6.3.9 za $J=S$) je:

$$\mu_{\text{eff}} = (1 - 4\lambda/10Dq) 2[S(S+1)]^{1/2} =$$

$$\mu_{\text{eff}} = (1 - 4\lambda/10Dq) \cdot \mu_{\text{eff}}^S \quad (6.4.8)$$

odnosno:

$$\chi_A = (1 - 8\lambda/10Dq) \cdot \chi_A^S \quad (6.4.9)$$

gde gornji indeks s označava čisto spinsku vrednost. Na ovaj način određen je doprinos spin-orbitalne sprege čisto spinskoj vrednosti magnetnog momenta.

7. TERMIČKE OSOBINE

7.1 FAZNI PRELAZI

Fazni prelazi predstavljaju slučajeve u kojima se termodinamički potencijali posmatranih parametara ne ponašaju kao analitičke funkcije. Za neki termodinamički sistem kaže se da ima fazni prelaz n -tog reda ($n=1,2,3$), po Ehrenferst-ovoj klasifikaciju, za one vrednosti parametara sistema za koje odgovarajući termodinamički potencijal ima $n-1$ neprekidnih izvoda, dok n -ti izvod ima skok, a $(n+1)$ -vi izvod divergira tj. teži beskonačnosti. Na osnovu niza eksperimentalnih i teorijskih indikacija Ehrenferst-ova teorema dopunjuje se mogućnošću da su svi izvodi do n -tog reda neprekidni, a n -ti izvod divergira. Utvrđeno je da u prirodi uglavno postoje fazni prelazi prvog i drugog reda uključeni u tzv. kritične pojave, te se u literaturi uglavnom govori o faznim prelazima prve vrste i kritičnim pojavama.

Stanja supstance koja mogu da koegzistiraju u termodinamičkoj ravnoteži nazivaju se faze. Fazni prelaz prvog reda definiše se u slučaju kada sistem prelazi iz jednog homogenog stanja u drugo, prolazeći kroz stanje nehomogenosti u kom koegzistiraju dve faze sistema. Da bi dve faze mogle da koegzistiraju vrednosti termodinamičkih parametara u tački faznog prelaza moraju biti jednake (na pr. pritisci, temperature i hemijski potencijali). Primer faznog prelaza prvog reda je fazni prelaz tačnost-gas.

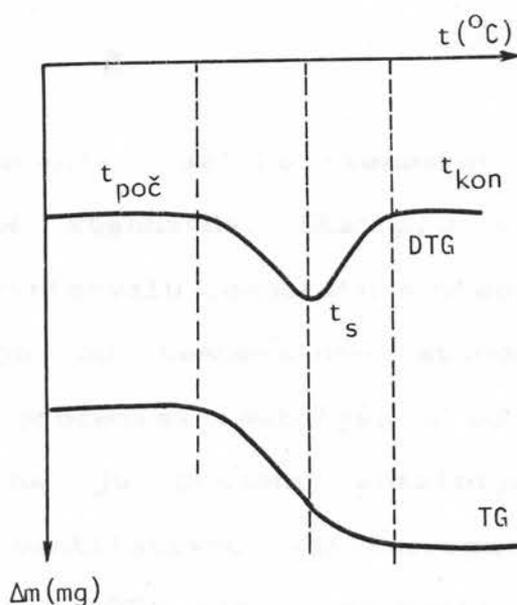
U slučaju faznog prelaza drugog reda, po Ehrenferst-ovoj

definiciji prvi izvodi termodinamičkih potencijala su neprekidni, dok drugi izvodi skokovito menjaju svoje vrednosti. On se ne vrši uz oslobađanje ili apsorpciju toplote. U tačkama faznog prelaza faze postaju identične. Primer faznog prelaza druge vrste je prelaz iz jedne kristalne modifikacije u drugu usled promene temperature. Promena temperature izaziva promenu međusobnog položaja i uglova atoma pri čemu se menja simetrija rešetke. Raspored atoma u kristalu menja se kontinualno, ali i vrlo mala promena položaja može da dovede do toga da se simetrija rešetke odjednom promeni. Pri tom ne nastaje nikakav skok u promeni stanja tela.

7.2 TERMIČKA DEKOMPOZICIJA

Termička analiza predstavlja metodu pomoću koje se ispituje zavisnost nekog fizičkog parametra u funkciji temperature. Osnovni metodi termičke analize su termogravimetrija (TG), diferencijalna termogravimetrija (DTG), diferencijalno-termijska analiza (DTA) i diferencijalno-skanirajuća kalorimetrija (DSC).

Termogravimetrijska metoda (TG) [48, 49], registruje promenu mase uzorka u zavisnosti od temperature: $\Delta m = f(T)$ i daje odgovarajući grafik zavisnosti gubitka mase u funkciji temperature (sl.7.1). Ova metoda daje informaciju o tome da li se u datom procesu masa uzorka smanjuje ili povećava. Zato je ona našla široku primenu kad su u pitanju fizički procesi isparavanja, adsorpcije, absorpcije, desorpcije, oksidacije u čvrstoj fazi ili reakcije disocijacije oblika: $A_n \rightarrow B_n + C_{GAS}$.



Sl. 7.1 Opšti oblik krive TG i DTG

[48-51]. Na osnovu promene mase moguće je utvrditi procentualne odnose komponentata u datom uzorku.

U slučaju da se dve reakcije događaju neposredno jedna za drugom ili se preklapaju, procena TG krivih je otežana i postaje nepouzdana. U takvim slučajevima poželjno je termičku dekompoziciju izvršiti u vakuumu. Dekompozicija se u vakuumu odvija brzo u uzanim termičkim intervalima, te se reakcije koje se nadovezuju jedna na drugu bolje razdvajaju.

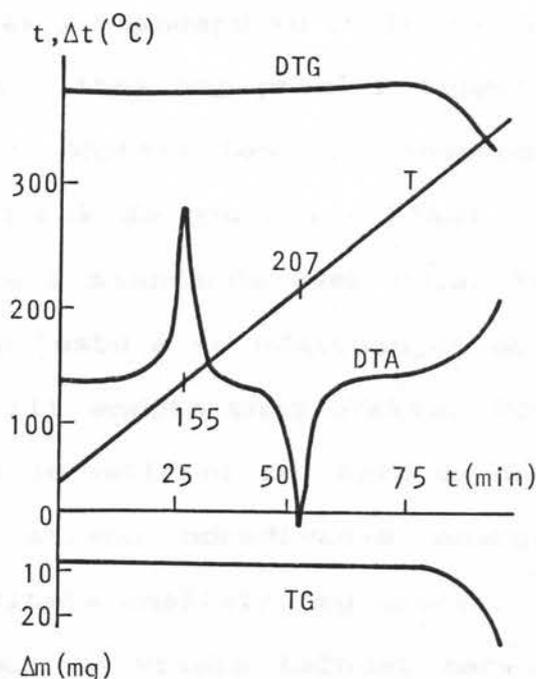
Diferencijalna termogravimetrija (DTG) registruje diferencijal promene mase u funkciji temperature:

$$\frac{dm}{dt} = f(T) \quad (7.2.1)$$

Kriva DTG ilustrovana je na sl.7.1 i javlja se u vidu pikova koji su proporcionalni promeni mase uzorka. Prednost DTG metode u odnosu na TG analizu je u tačnijem određivanju karaktera temperaturnog prelaza i mogućnosti preciznijeg određivanja pojedinih etapa reakcija koje se prekrivaju. [52].

Diferencijalna termijska analiza (DTA) zasniva se na

principu meranja razlike temperatura između ispitivanog materijala i standarda. Standard se bira tako da je u posmatranom intervalu temperatura stabilan. Temperatura uzorka se razlikuje od temperature standarda u svim egzo i endotermnim procesima reakcija, a površina pika (DTA) krive proporcionalna je promeni entalpije prelaza ($\pm\Delta H$), što omogućuje kvantitativnu karakterizaciju toplotnih efekata reakcije. Metodu DTA prvi je primenio A. B. Nikolaev [53, 54], za ispitivanje prelaza u čvrstoj fazi koordinacionih jedinjenja platine. Kriva T i DTA prikazana je na sl. 7.2.



Sl. 7.2. T i DTA kriva

Pri ispitivanju termičkog ponašanja jedinjenja, kompletno opisivanje sistema daje razmatranje svih termoanalitičkih krivih (TG, DTG, i DTA). Istovremenu registraciju sve tri krive moguće je izvršiti pomoću aparature koju su 1955 god. konstruisali F. Paulik, Y. Panlik, Erdei.

Razvoj DTA analize doveo je 1963 god. do pojave metode diferencijalne skanirajuće kalometrije (DSC). Diferencijalnom

skanirajućom kalometrijom prati se promena toplotnog sadržaja (entalpije) uzorka u zavisnosti od temperature. U koordinatama toplotnog protoka ($\frac{dH}{dt}$) kriva DSC je istog oblika kao DTA kriva. Klasična DTA metoda pokazala se kao nedovoljno pouzdana prilikom određivanja reakcija u čvrstom stanju. Razlika temperatura između standarda i uzorka ne zavisi samo od otpuštene ili apsorbirane količine toplote od strane uzorka, nego i od količine toplote koja se preda okolini. Zbog toga se metoda DSC koristi za određivanje entalpija prelaza u čvrstom stanju i bez poznavanja termičkih karakteristika uzorka [55,56]. U ovom slučaju uzorak i standard su izolovani jedan u odnosu na drugog i podvrgnuti linearnoj promeni temperature. Za vreme procesa praćenih otpuštanjem ili apsorbovanjem određene količine toplote, uzorak se greje ili hladi tako da je razlika temperatura uzorka i standarda uvek nula. Promena toplotnog sadržaja uzorka manifestuje se odstupanjem od bazne linije u obliku egzotermnog ili endotermnog efekta. Površina pika DSC krive proporcionalna je veličini ΔH , tako da dobijena DSC kriva omogućuje kvantitativno određivanje energetskog protoka kao i toplotnog kapaciteta analiziranog uzorka.

Karakteristika ove metode je visoka tačnost merenja za male količine uzorka, a nedostatak dobijanje širokih pikova usled spore promene toplote. Poslednje onemogućuje merenje ΔH vrednosti koje odgovaraju bliskim pikovima. U slučaju DTA analize razlaganje pikova je bolje (mada se proračun entalpija dobija se većom greškom, 5-10%), te se u slučaju većeg broja reakcija istog tipa radi poređenja koristi i ova metoda.

Za određivanje toplote koja se troši, ili oslobađa

prilikom određenih procesa, koristi se osnovna jednačina kvantitativne DTA:

$$\Delta H = -\frac{gK_s}{m} \int_1^2 \Delta T \cdot dt \quad (7.2.2)$$

gde je g geometrijska konstanta, K_s toplotna provodljivost uzorka, a m masa uzorka. U jednačini 2 integral:

$$\int_1^2 \Delta T dt = S \quad (7.2.3)$$

predstavlja površinu ograničenu maksimumom DTA krive i bazne linije. Ova relacija može se koristiti za praškaste kao i za monolitne uzorke [57].

M. Witels [58] je pokazao da metoda DTA daje najbolje rezultate, ako se radi sa brzinom zagrevanja od $10^\circ/\text{min}$. Veće brzine zagrevanja mogu dovesti do deformacije DTA pika, kao i preklapanja pojedinih transformacija.

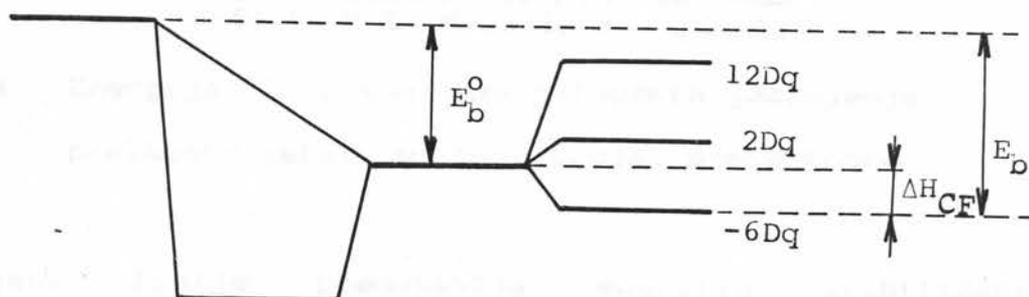
Prilikom izbora supstance za kalibraciju izabrana supstanca mora imati isto fizičko stanje kao ispitivana materija, a da su temperature transformacije pri kalibraciji bliske temperaturi transformacije ispitivanog sistema.

7.3 ENERGIJA STABILIZACIJE KRISTALNIM POLJEM

Entalpija formiranja kompleksa može se podeliti na dva dela: ΔH_i - unutrašnji i ΔH_e spoljašnji deo. Poslednji se eliminiše izvođenjem reakcije u gasnoj fazi, a unutrašnji ima intermolekulski karakter i zavisi od metal-ligand veze u kompleksima. Vrednost entalpije ΔH_e zavisi od elektrostatičke

interakcije metalnog jona i ligandnih atoma, obrazovanja σ i π veza (kovalentni efekti), stabilizacije metalnog jona u polju liganda kao i sparivanja spinova jona ispitivanog metala.

Energija stabilizacije jona prelaznog metala u polju liganda data je na sl. 7.3, a predstavlja razliku između najnižeg energijskog nivoa koji nastaje cepanjem terma u kristalnom polju i energije vezivanja, E_b^0 u slučaju nerazloženog terma. Naziv energija stabilizacije kristalnim poljem nije baš najpogodniji, jer se glavna promena energije sistema dobija na osnovu drugih efekata, a ne cepanja osnovnog terma usled uticaja kristalnog polja. Mora se uzeti u obzir i efekat privlačenja između pozitivnog jona metala i ligandnih atoma, repulzije d elektrona metalnog jona i ligandnih elektrona, kao i silama odbijanja između jezgara.

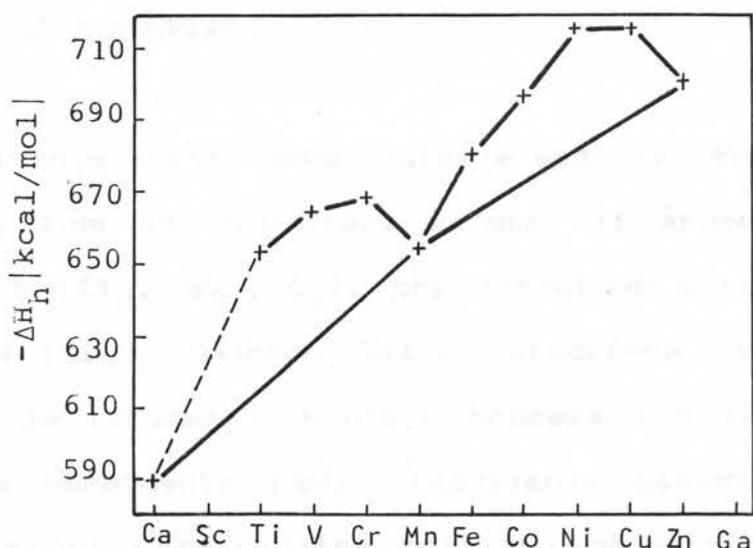


Sl. 7.3. Energija stabilizacije d^2 konfiguracije

Energija stabilizacije kristalnim poljem oktaedarskih kompleksa za sistem d^8 (3F osnovno stanje) iznosi $12 Dq$. Obzirom da je cepanje d -orbitala ligandnim poljem reda

veliĉine 10^4 cm^{-1} , a totalna energija vezivanja 10^5 cm^{-1} ($4.19 \frac{\text{MJ}}{\text{mol}}$), energija stabilizacije kristalnim poljem je mala u odnosu na E_b^0 . U sluĉaju da su ostali kvantiteti konstantni, moŹe se posmatrati zavisnost energije stabilizacije u funkciji E_b , odn. fiziĉkih osobina od kojih zavisi E_b .

Obzirom na ĉinjenicu da ukupna energija E_b zavisi od jonske interakcije moŹe se posmatrati promena entalpije u zavisnosti od jonskog radijusa (sl. 7.4) Odstupanje od



Sl. 7.4 Energija E_b prvog niza halogenih jedinjenja prelaznih metala u f-ji broja d-elektrona

izlomljene linije predstavlja energiju stabilizacije kristalnim poljem.

Vrednosti totalnih energija za pojedine konfiguracije ne mogu se uopštavati. One zavise kako od centralnog metalnog jona, tako i od vrste okruŹenja. Dekompozicijom kompleksa direktno u gasovitu fazu izbegle bi se greške odreĉivanja vrednosti entalpija usled interakcije sa spoljašnjom sredinom. Meĉutim prilikom dekompozicije kompleksa dolazi i do razgradnje ligandnih fragmenata, Źto dovodi do interakcija

vazanih za oksido-redukcijske procese. Da bi se ovo izbeglo pogodno je vršiti dekompoziciju kompleksa u inertoj atmosferi, a ne u atmosferi vazduha. Vrednosti entalpija dobijenih na ovaj način trebalo bi da odgovaraju energiji stabilizacije kristalnim poljem. Uticaj liganda može se izbeći poznavanjem termičke dekompozicije samog liganda izvedene pod istim uslovima kao i ispitivanog kompleksa.

7.4 UTICAJ ATMOSFERE

Snimanje krivih dekompozicije može se izvesti u atmosferi vazduha, inertoj atmosferi (azota ili argona), redukcionoj atmosferi (Cl_2 , SO_2 , O_2), pri normalnom pritisku, povišenom pritisku ili u vakuumu. Uticaj atmosfere na tok DTA krive posebno je izražen u slučaju procesa kod kojih se izdvaja gasovita komponenta [59]. Izdvajanje gasovitih komponentata menja sastav i parcijalne pritiske pojedinih komponentata u atmosferi reakcionog prostora, što dovodi do pomeranja određenog pika na DTA krivoj. Povećanje parcijalnog pritiska gasa uslovljava povećanje temperature disocijacije, odn. pomeranje DTA pika ka višim temperaturama.

U slučaju polimorfne preobrazbe odn. prilikom procesa promene kristalne modifikacije, promena sastava atmosfere ne utiče na pomeranje odgovarajućeg DTA pika.

Uticaj atmosfere je veoma izražen kada se posmatra tok DTA krive oksidacionih procesa. Izmena atmosfere od oksidacione do neutralne može dovesti do toga da se na DTA krivoj dobije suprotan karakter procesa. Neki egzotermni pikovi dobijeni prilikom snimanja procesa termičke

dekompozicije u atmosferi vazduha mogu se pojaviti u obliku endotermnih efekata dekompozicijom u atmosferi azota [60].

Analogan efekat dobija se u nekim slučajevima kada se DTA izvodi u vakuumu u odnosu na iste procese izvedene na normalnom pritisku (750 mm/Hg) u atmosferi kiseonika [61].

Pored promene u obliku i temperaturi, promena atmosfere, pritiska, brzine zagrevanja itd., utiče takođe i na površinu DTA pika. Prisustvo gasne faze u porama praškastog uzorka takođe ima uticaja na površinu pika DTA krive. Gasovi sa većom toplotnom provodljivošću povećavaju, dok gasovi sa nižom toplotnom provodljivošću smanjuju površinu pika [62]. Rezultati koji su do sada poznati u literaturi ne omogućuju donošenje opšteg zaključka o promeni površine pika u funkciji parametra disperznog sistema i gasne sredine.

Eksperimenti su pokazali da različite atmosfere imaju različit uticaj na termoelement. Ovo se manifestuje promenom termoelektromotorne sile, što utiče na veličinu površine DTA pika. Promena nastaje usled toga što materijal termoelementa reaguje sa sredinom u kojoj se nalazi. Na površini se mogu obrazovati jedinjenja čija je provodljivost manja nego čistog metala od kog je termoelement napravljen, što dovodi do smanjenja konstante K_s u jednačini (7.2.2). Međutim ovako nastale greške teško se mogu kontrolisati.

III. EKSPERIMENTALNI DEO

8. REFLEKSIONA I APSORPCIONA SPEKTROSKOPIJA

8.1 MOGUĆNOSTI I METODIKA

Elektronski spektri ispitivanih kompleksa Ni(II) snimljeni su metodom difuzne refleksione spektroskopije, na praškastim uzorcima kao i metodom apsorpcione spektroskopije rastvora. Analizom ovih spektara moguće je dobiti podatke koji značajno doprinose razrešenju pitanja koordinacionog poliedra ispitivanih kompleksa.

Na osnovu snimljenih apsorpcionih spektara određeni su koeficijenti ekstinkcije, čiji je red veličine od posebnog značaja za određivanje tipa elektronskog prelaza.

8.2. DIFUZNI REFLEKSIONI SPEKTRI

Difuzni refleksioni spektri nastaju višestrukim odbijanjem elektromagnetnog zračenja, na gusto pakovanim česticama dovoljno debelog sloja ispitivanog uzorka.

Fenomenološku teoriju difuzne refleksione spektroskopije postavili su još 1931 god. Kubelka i Munk [63]. Teorija daje vezu između difuznih refleksionih spektara i karakteristika sredine sa koje se vrši refleksija. Zasniva se na pretpostavkama da važi Lambert-ov kosinusni zakon, da se uzorak difuzno ozračuje i da postoji statistički ravnomerna raspodela delića sredine, koji su daleko manji od veličine ispitivanog uzorka.

Veza koeficijenta apsorpcije k i faktora rasejanja S sa reflektansom beskonačno debelog uzorka data je relacijom:

$$\frac{k}{S} = F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (8.2.1)$$

gde $F(R_{\infty})$ predstavlja Kubelka-Munk -ovu funkciju, a R_{∞} reflektancu dovoljno debelog uzorka (bez transparentije). U praksi se Kubelka-Munk-ova funkcija izražava preko relativne reflektance, r_{∞} , gde je :

$$r_{\infty} = \frac{R_{\infty \text{ uzorka}}}{R_{\infty \text{ standarda}}} \quad (8.2.2)$$

te je:

$$F(r_{\infty}) = \frac{(1 - r_{\infty})^2}{2r_{\infty}} \quad (8.2.3)$$

Pošto se u praksi reflektovano zračenje najčešće karakteriše odnosom intenziteta struja detektora nakon ozračavanja ispitivanog uzorka, I_U , i intenziteta struje detektora nakon ozračavanja belog tela uzetog kao standard, I_S , sledi:

$$r_{\infty} \cong \frac{I_U}{I_S} \quad (8.2.4)$$

Faktor rasejanja S (jednačina 8.1.1) predstavlja jedan od elemenata koji mogu da utiču na pomeranje maksimuma Kubelka-Munk -ove funkcije. On zavisi od veličine zrna ispitivanog uzorka i kod finih praškastih uzoraka ovo pomeranje ne prelazi 150 cm^{-1} [64]. Može se zaključiti da se u tom slučaju $F(R_{\infty})$ i $F(r_{\infty})$ ponašaju kao koeficijent apsorpcije, k , odn. položaji maksimuma difuznih refleksijskih spektara, poklapaju se sa maksimumima apsorpcionih spektara.

Za korektnu analizu Kubelka-Munk-ove funkcije neophodno je obezbediti sledeće eksperimentalne uslove:

- Odabrati odgovarajuće dimenzije čestica ispitivanih uzoraka, koje će obezbediti difuznu, a ne ogledalsku

refleksiju.

- Odabrati dovoljno debeo uzorak da bi se sprečila transparentcija (≥ 2 mm).

- U slučaju jakih apsorbera razblažiti uzorak belim standardom.

Relativne reflektance kompleksa ispitivanih u ovom radu, obrađene su po teoriji Kubelka-Munk-a, te su iz vrednosti $F(r_{\omega})$ određeni apsorpcioni maksimumi.

8.3 APSORPCIONI SPEKTRI

Snimanje apsorpcionih spektara izvršeno je pre svega u cilju određivanja koeficijenta ekstinkcije odgovarajućih apsorpcionih maksimuma. Koeficijent ekstinkcije računat je korišćenjem standardne relacije:

$$\epsilon = \frac{1}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I} \quad (8.3.1)$$

gde je c - koncentracija rastvora, d - debljina kivete, a I_0 i I intenziteti propuštenog zračenja standarda i ispitivanog uzorka.

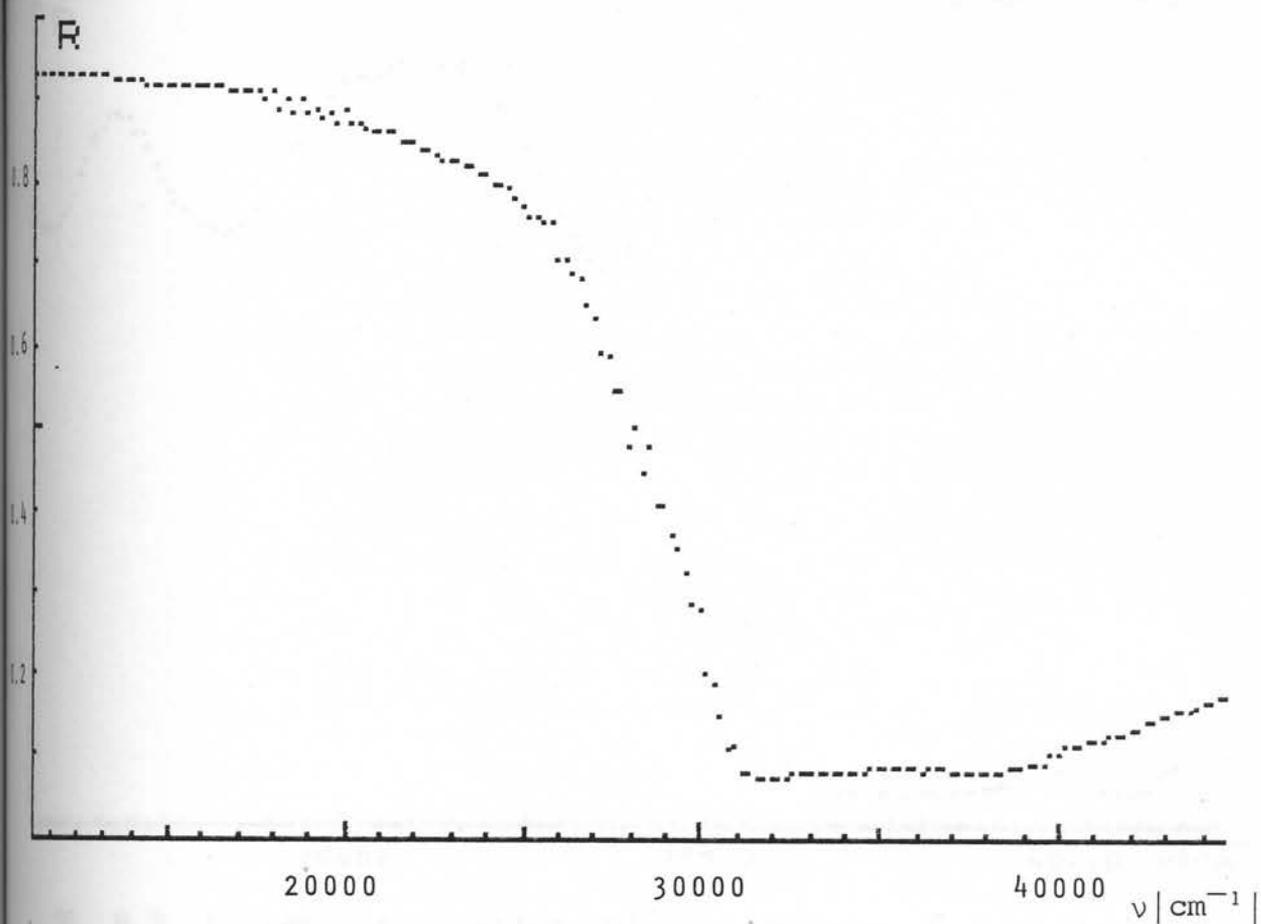
Obzirom na različito poreklo maksimuma apsorpcionih spektara, odn. razlike u redu veličine očekivanih ekstinkcija, ($d-d$ prelazi, intraligandni itd.) poželjno je vršiti snimanje spektra sa različitim koncentracijama rastvora. Takođe je veoma značajan izbor rastvarača. Prilikom rastvaranja postoji mogućnost, ne samo razgradnje kompleksa, nego i promene uglova i rastojanja između atoma koordinacionog poliedra, što dovodi do promene tipa okruženja.

8.4 SNIMANJE SPEKTRA

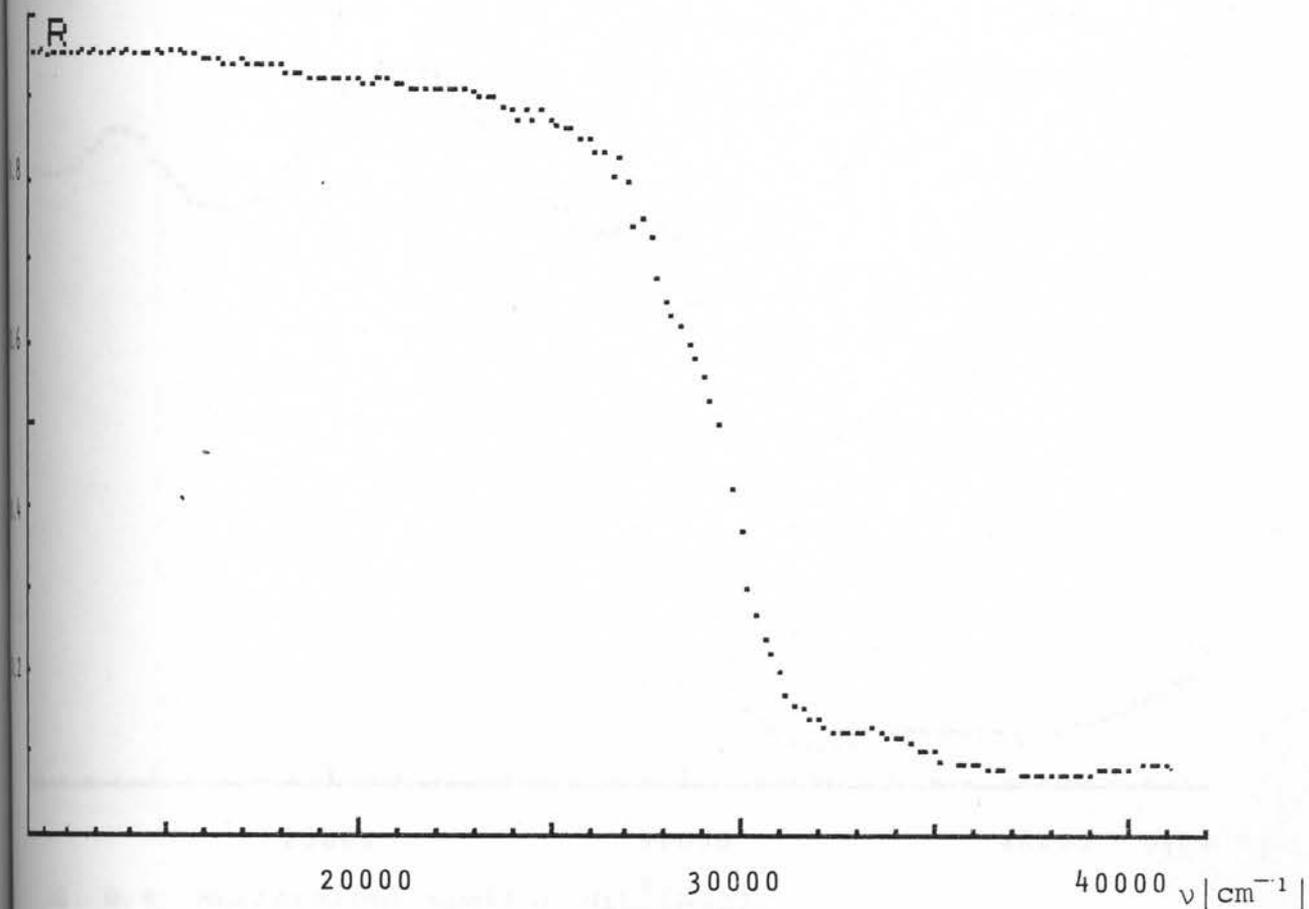
Difuzni refleksioni spektri kao i apsorpcioni spektri rastvora snimljeni su u oblasti od 10^4 - $45 \cdot 10^3$ cm^{-1} , sa korakom od 200 cm^{-1} . Snimanje je izvršeno pomoću monohromatora SPM-2 (Zeiss-Yena), sa kvarcnom optikom i refleksionom ćelijom tipa R-45/0. Kao izvor svetlosti u vidljivom delu spektra korišćena je sijalica sa volframovim vlaknom, dok je za snimanje spektra u ultravioletnom delu korišćena vodonična lampa. Šema i detaljan opis uređaja dati su u [65].

Obzirom da su ispitivani kompleksi dovoljno svetli difuzni refleksioni spektri snimani su na uzorcima u nerazblaženom stanju. Kao belo telo korišćen je MgO. Reflektance ispitivanih kompleksa kao i samih liganda prikazane su u funkciji talasnih brojeva $\tilde{\nu}$ na sl. 8.1-8.14.

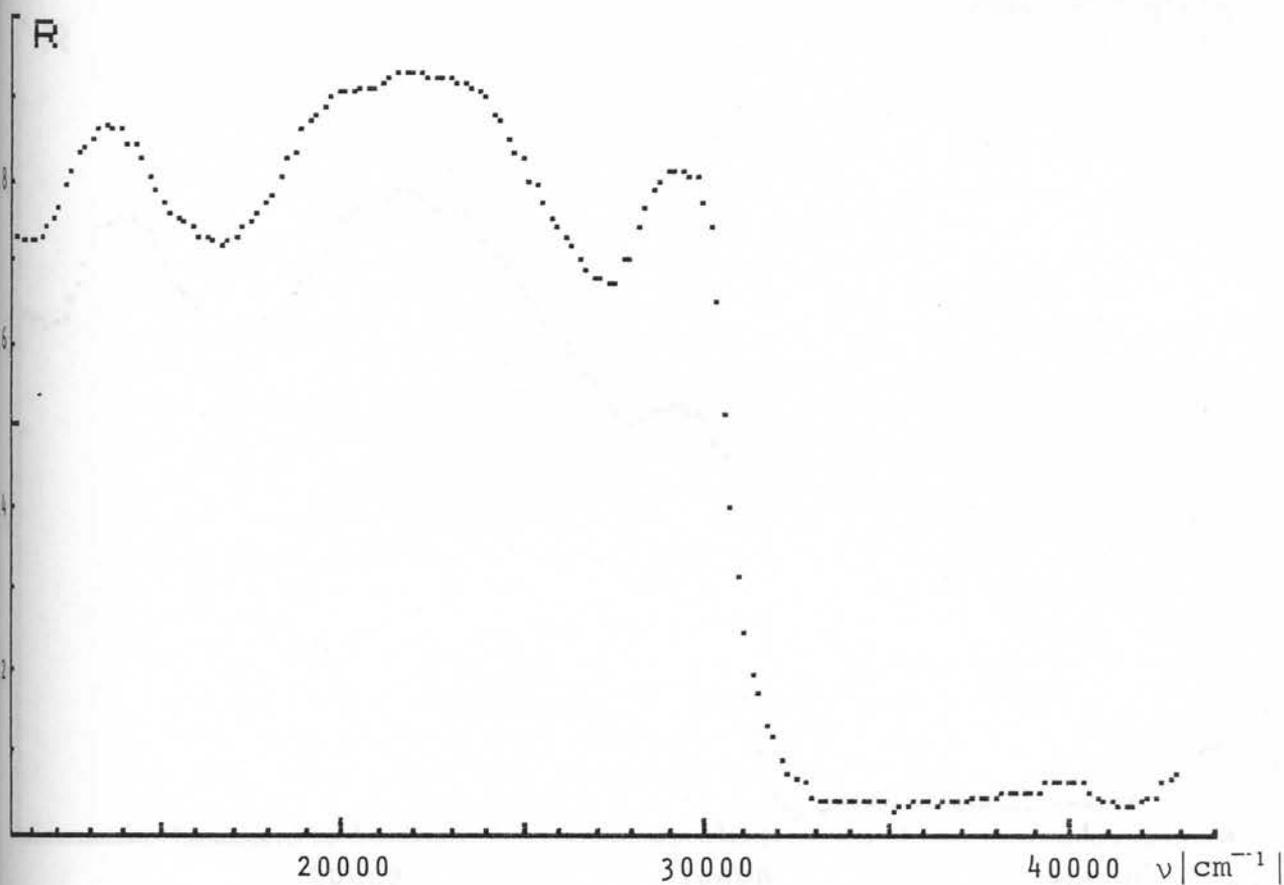
U slučaju apsorpcionih spektara kao neutralan rastvarač korišćen je etanol. Spektri su snimani za različite koncentracije rastvora, (10^{-2} - $10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$) a prikazani su na sl. 8.15.-8.28. Debljina kvarcnih kiveta iznosila je 2 cm.



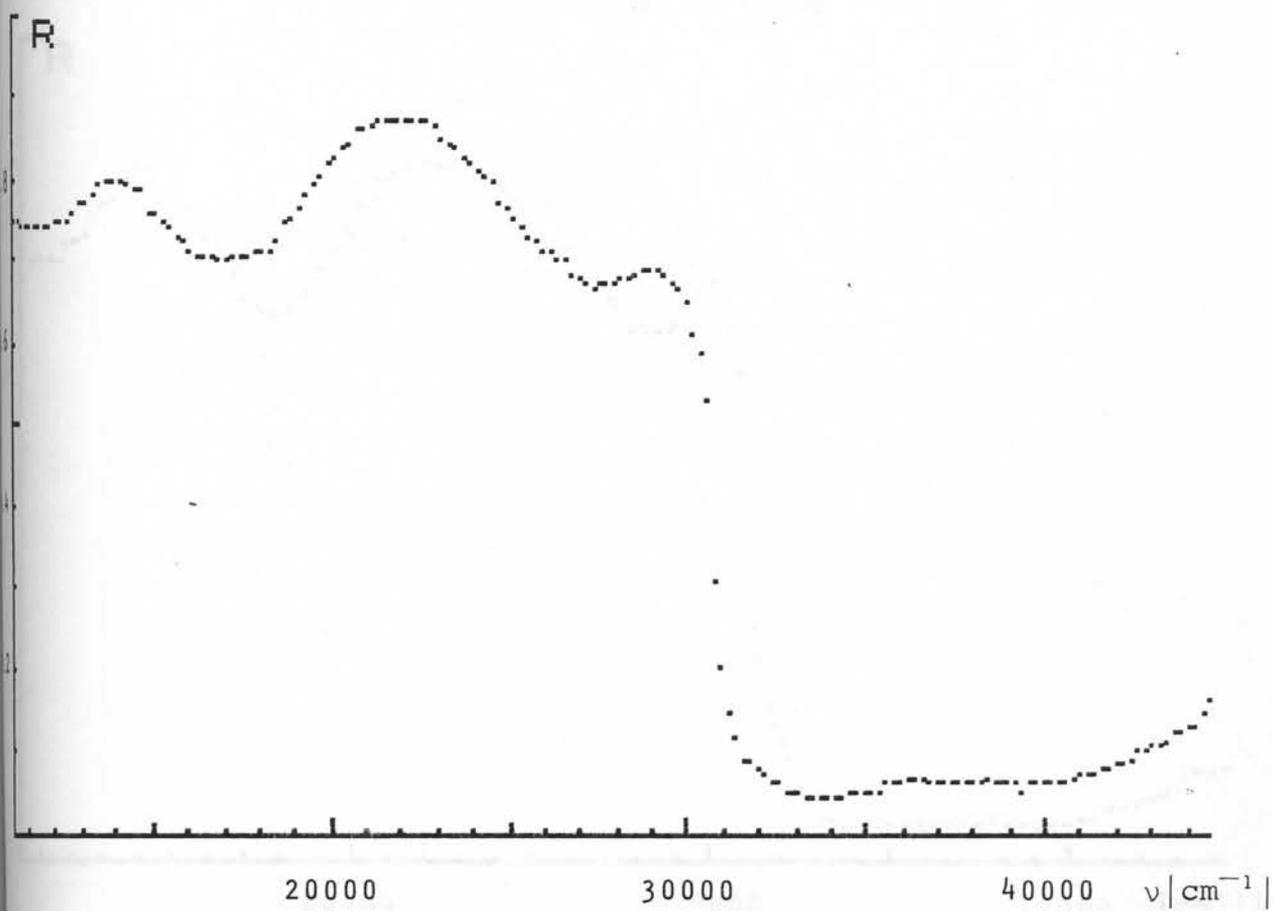
Sl. 8.1. Refleksioni spektar L^1



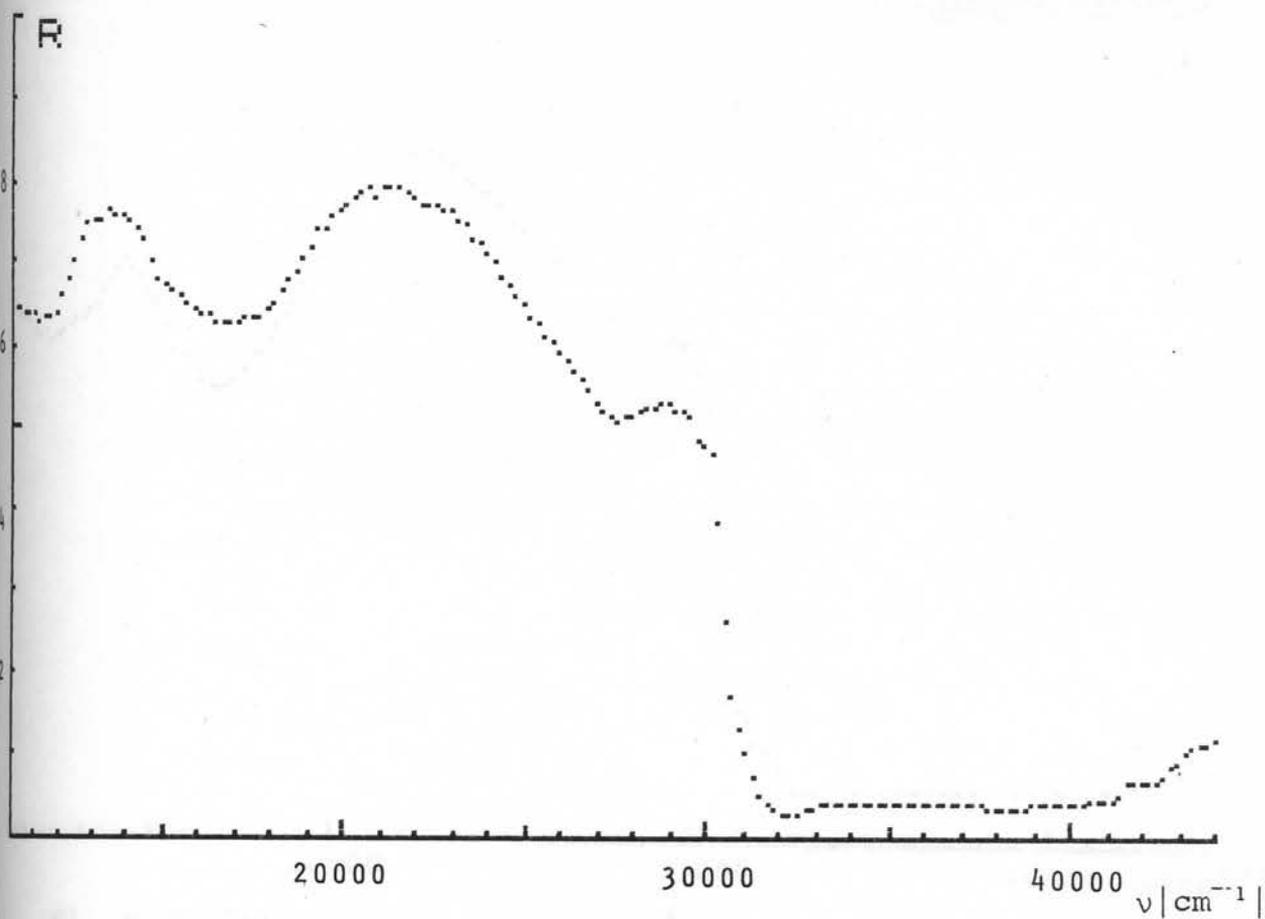
Sl. 8.2. Refleksioni spektar L^2



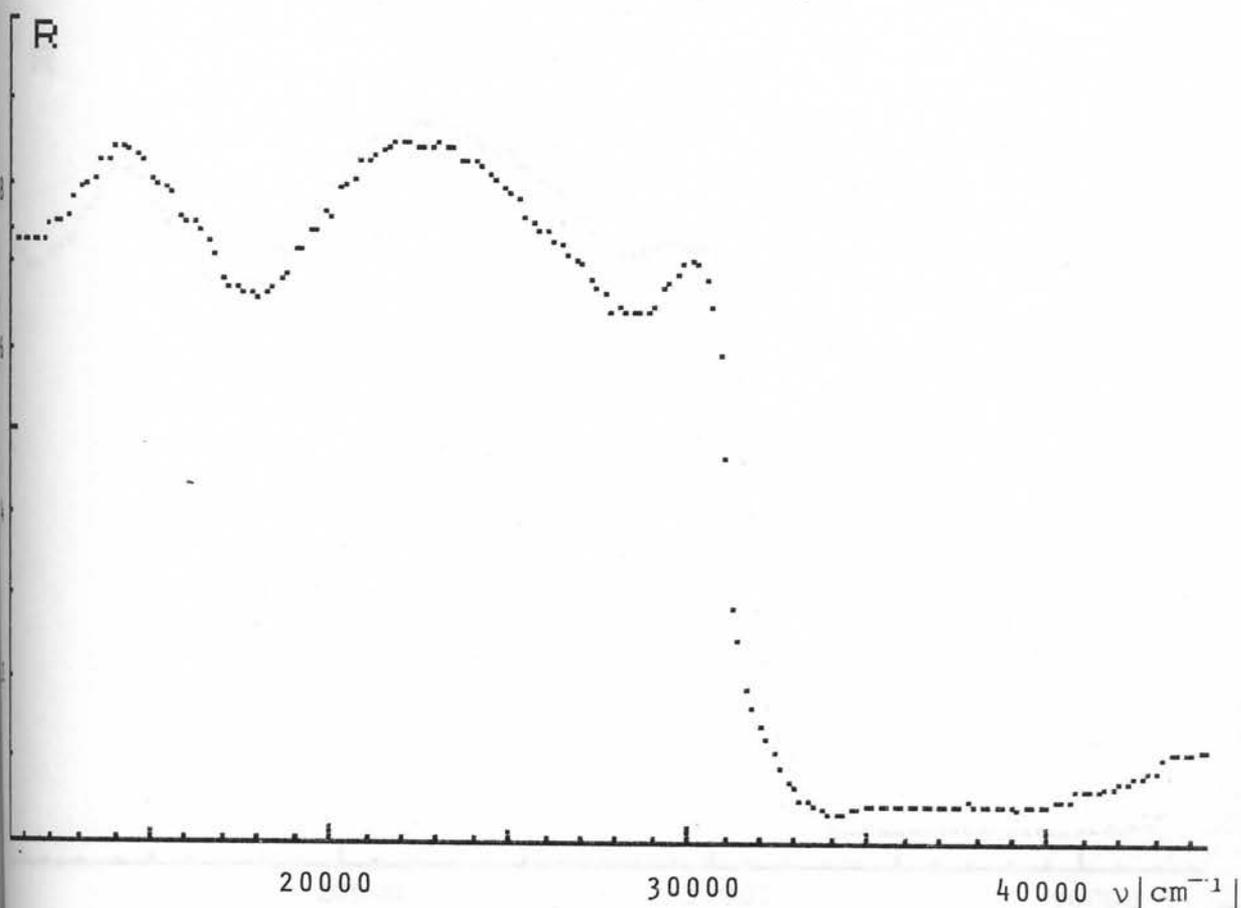
Sl. 8.3. Refleksioni spektar $\text{NiL}_2^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



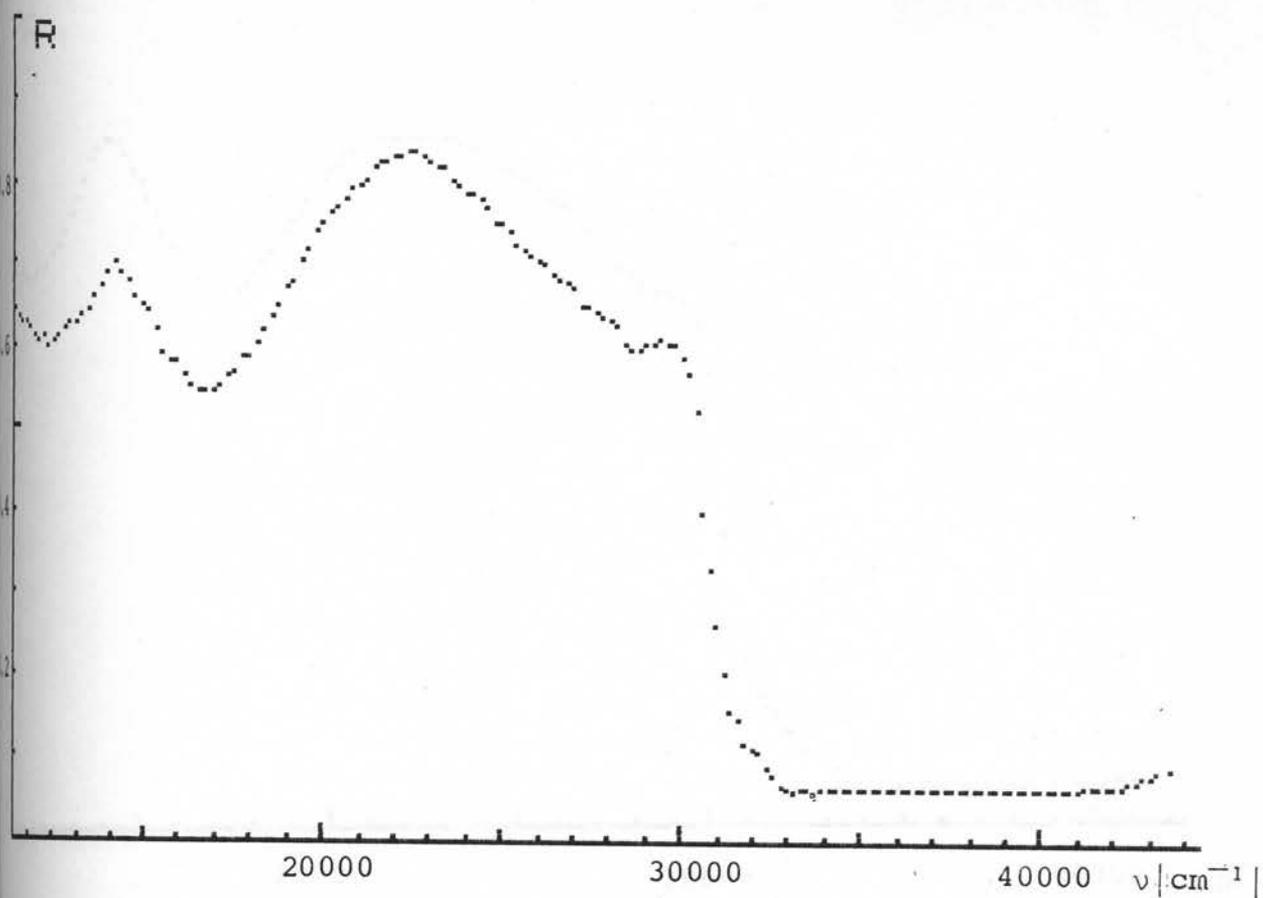
Sl. 8.4. Refleksioni spektar $\text{NiL}_2^1(\text{CNCS})_2$



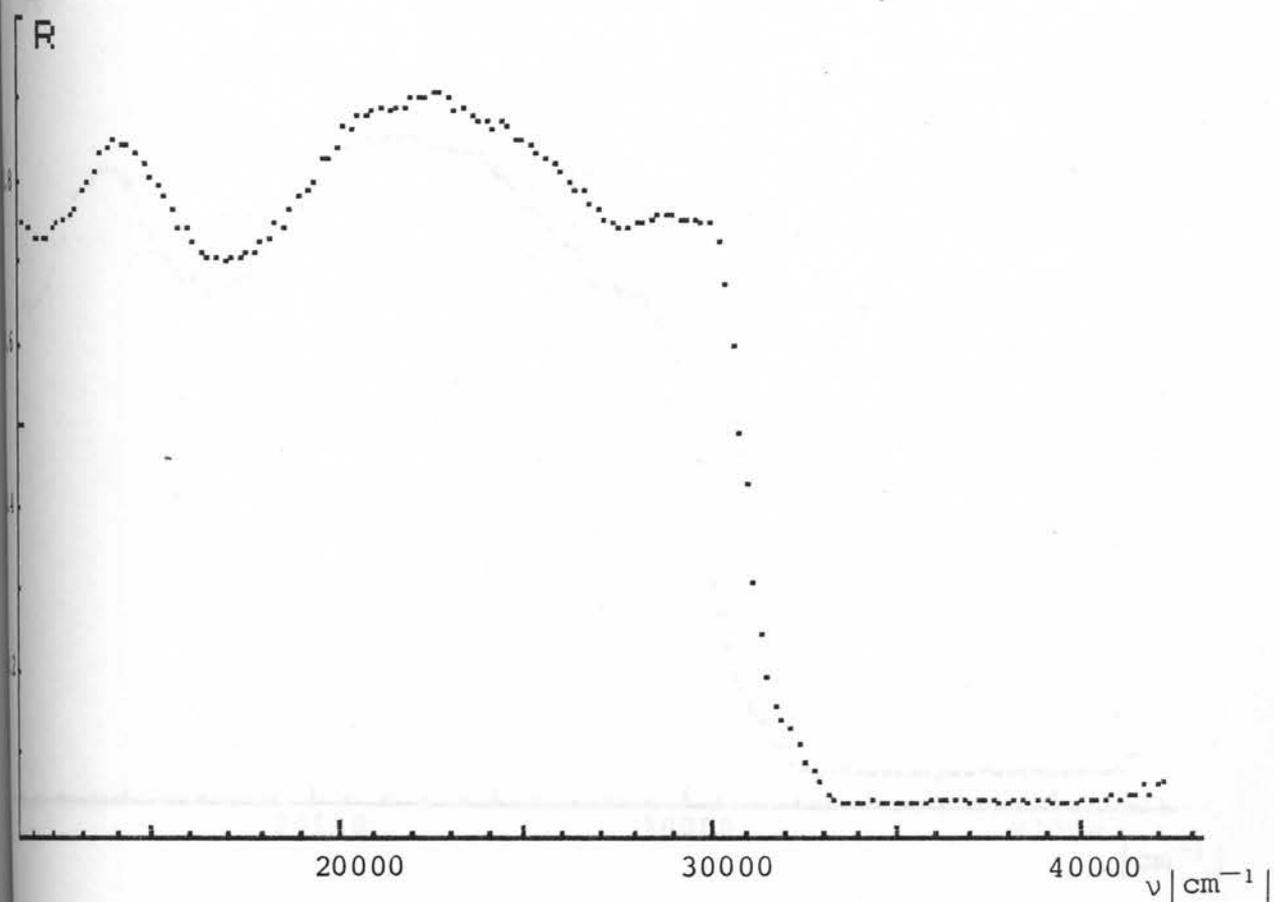
Sl. 8.5. Refleksioni spektar $\text{NiL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2$



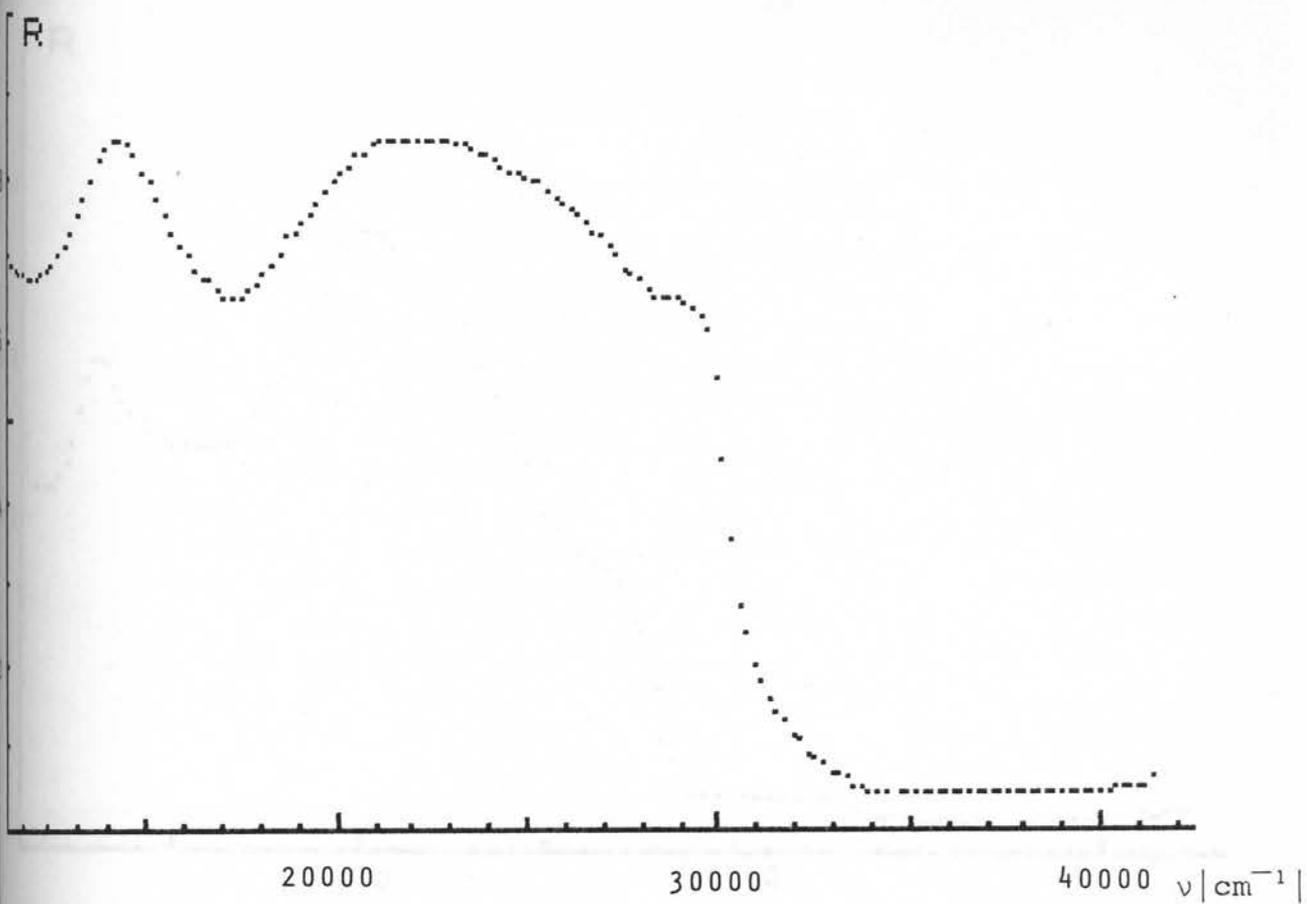
Sl. 8.6. Refleksioni spektar $\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



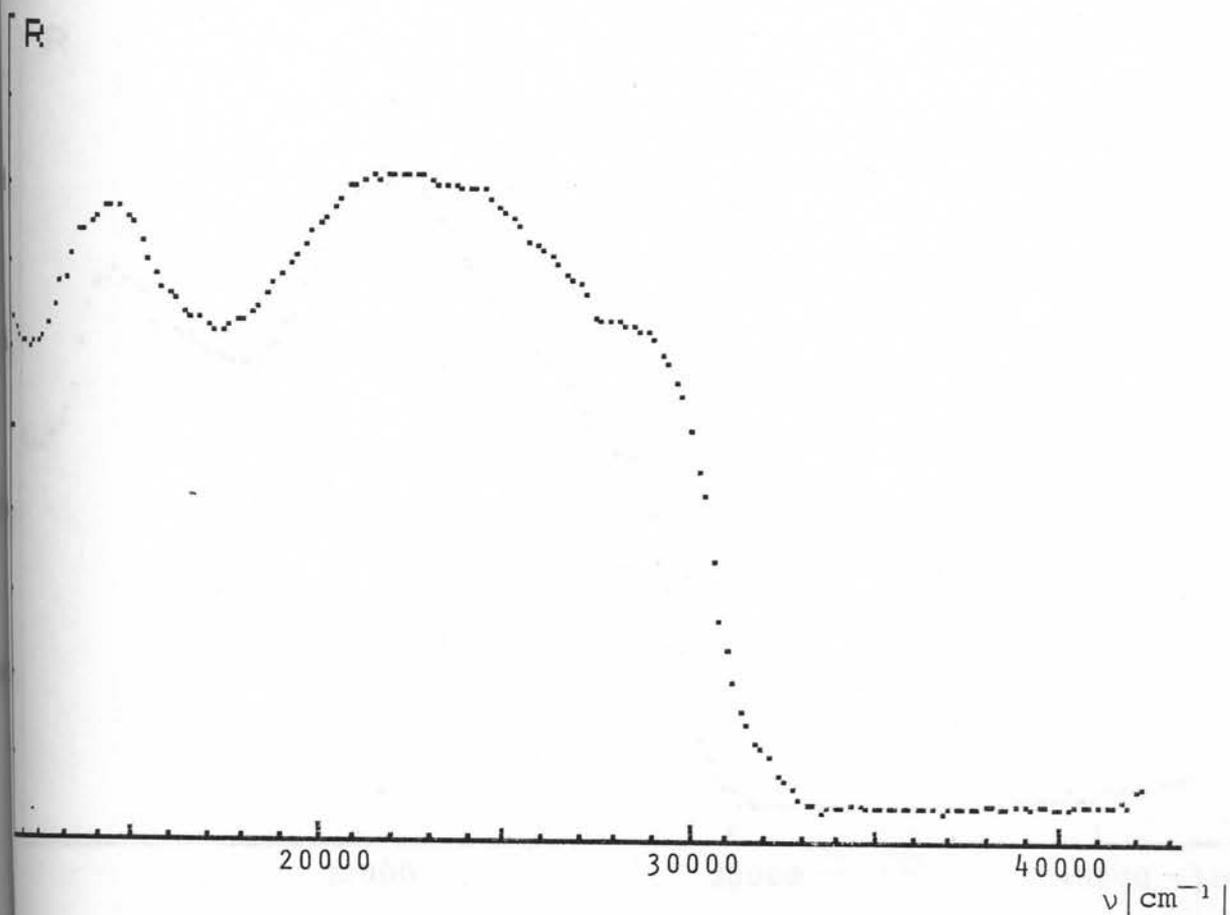
Sl. 8.7. Refleksioni spektar $\text{NiL}_3\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



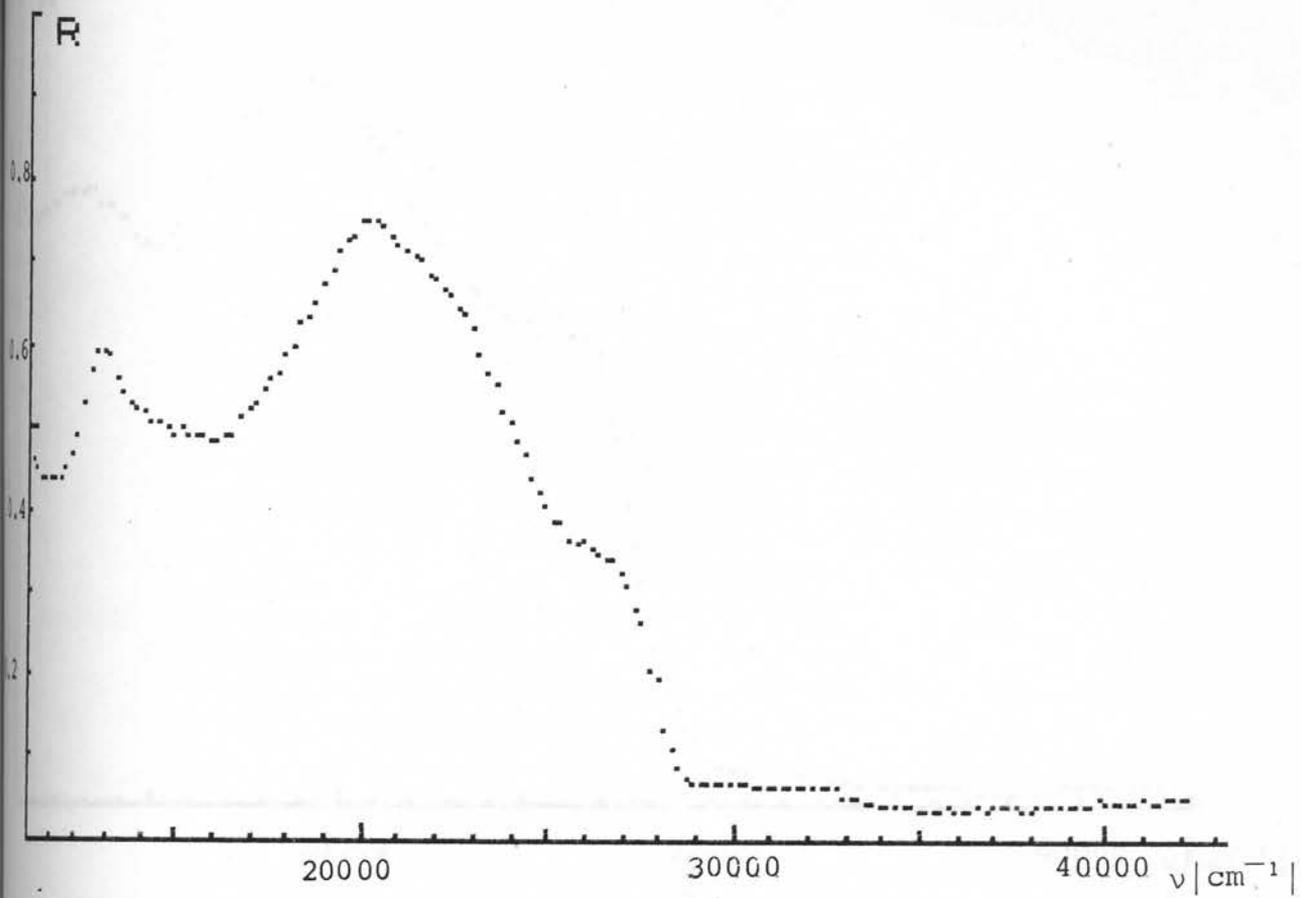
Sl. 8.8. Refleksioni spektar $\text{NiL}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



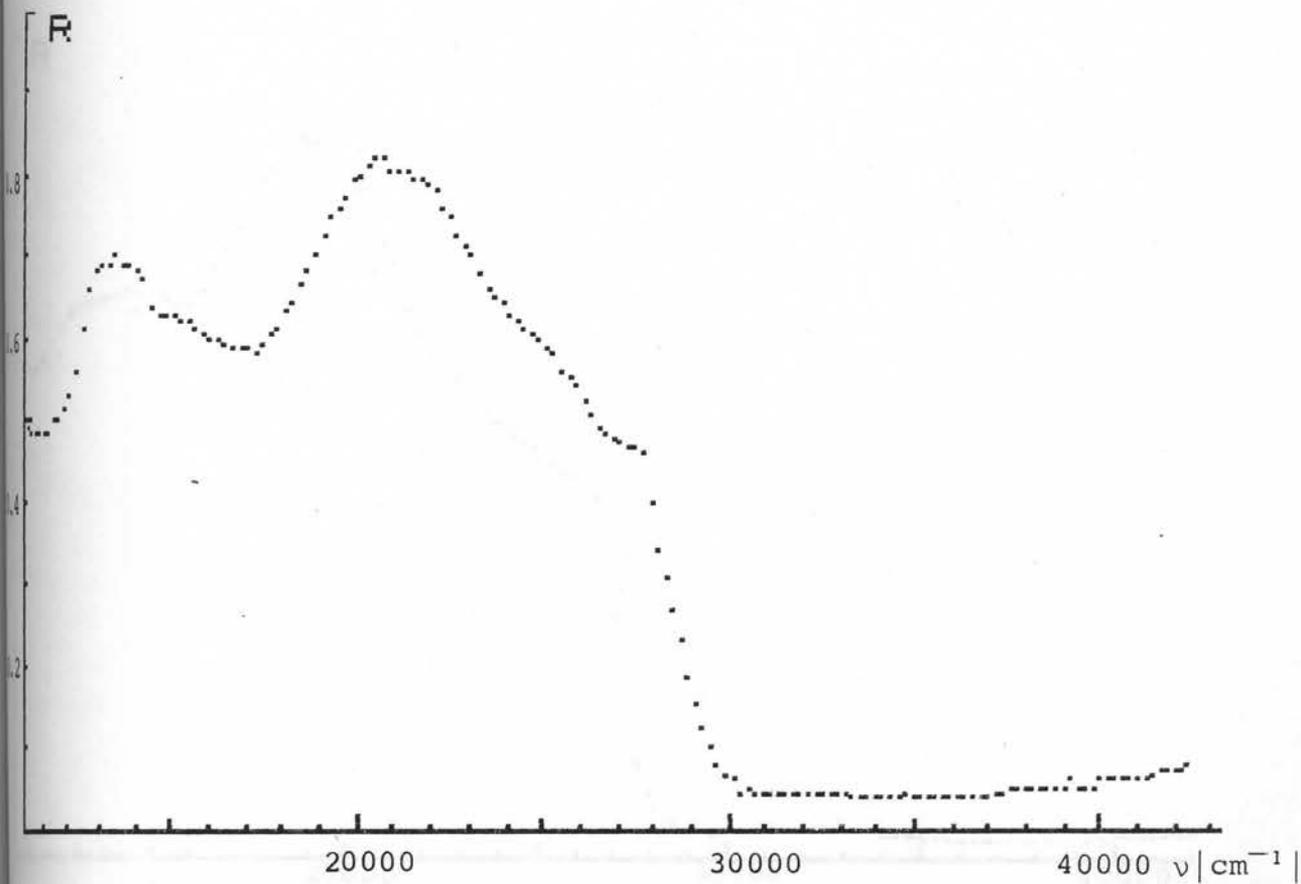
Sl. 8.9. Refleksioni spektar $\text{NiL}_3^1\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



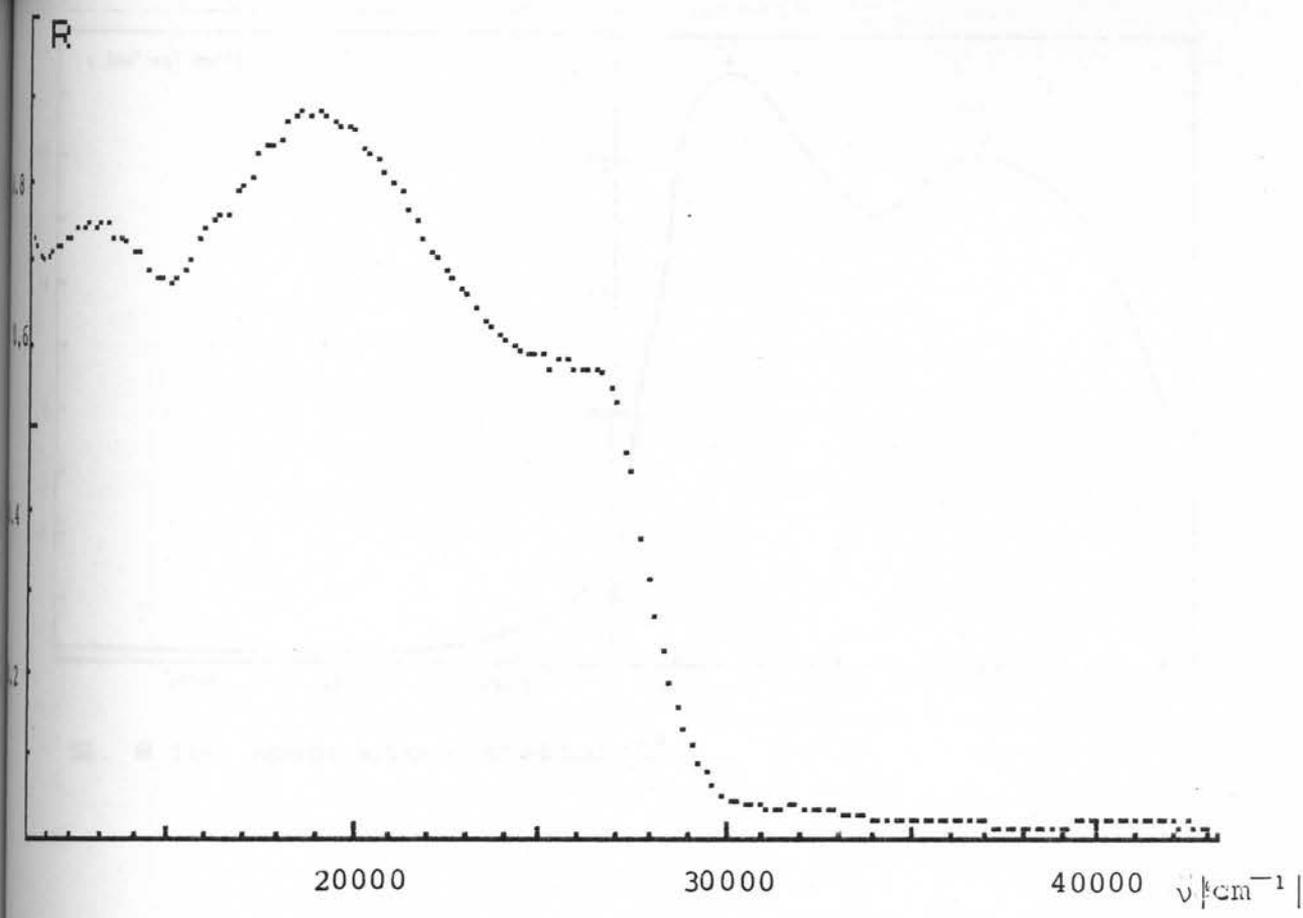
Sl. 8.10. Refleksioni spektar $\text{NiL}_3^1\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



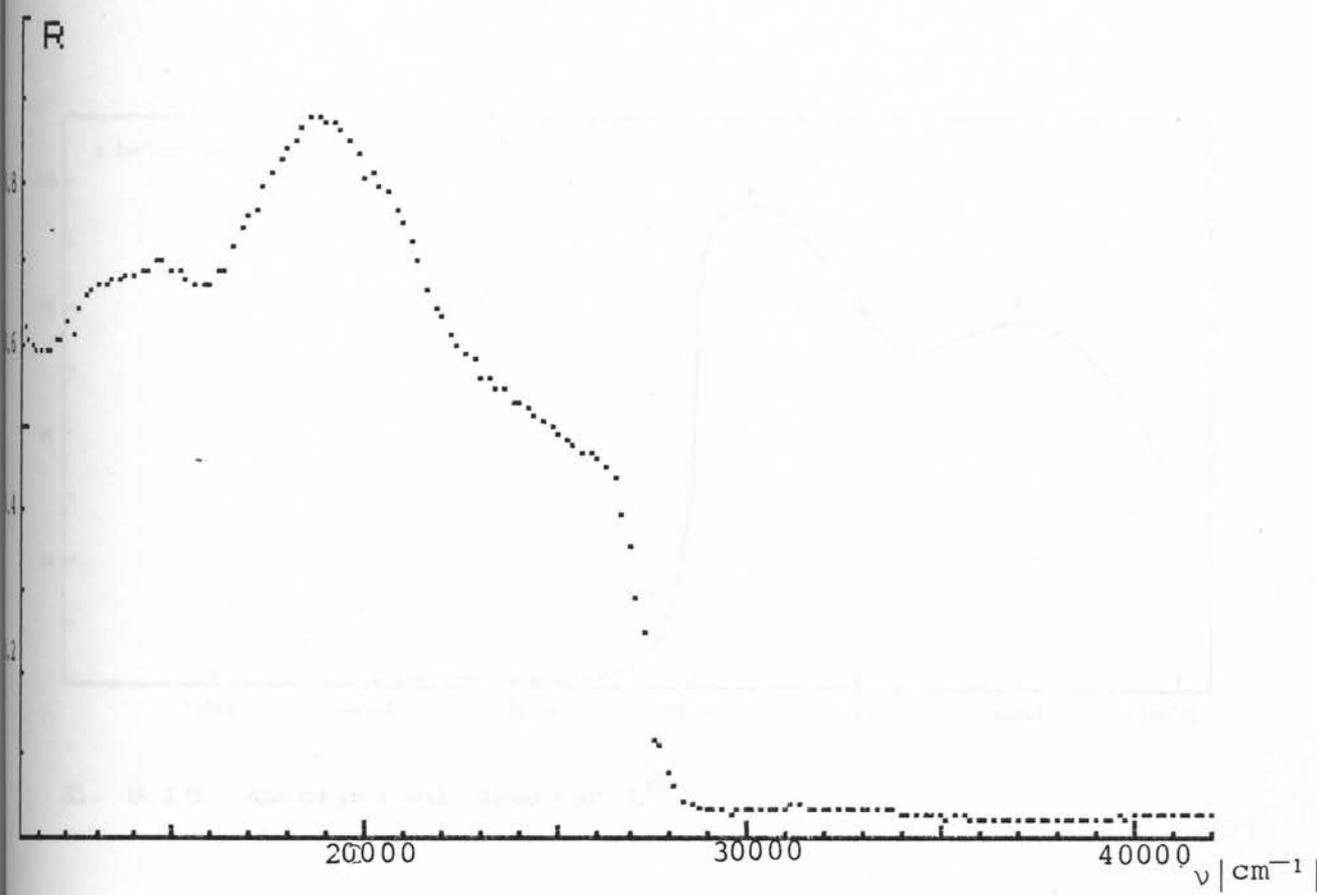
Sl. 8.11. Refleksioni spektar $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$



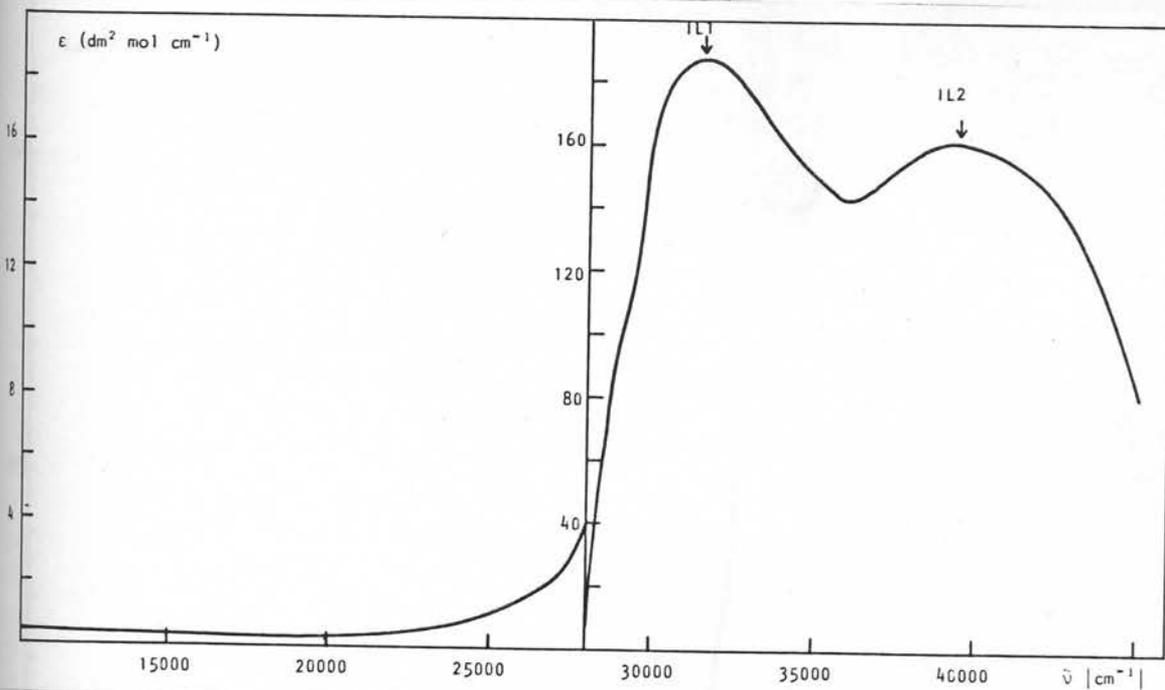
Sl. 8.12. Refleksioni spektar $\text{NiL}_2(\text{NCS})_2$



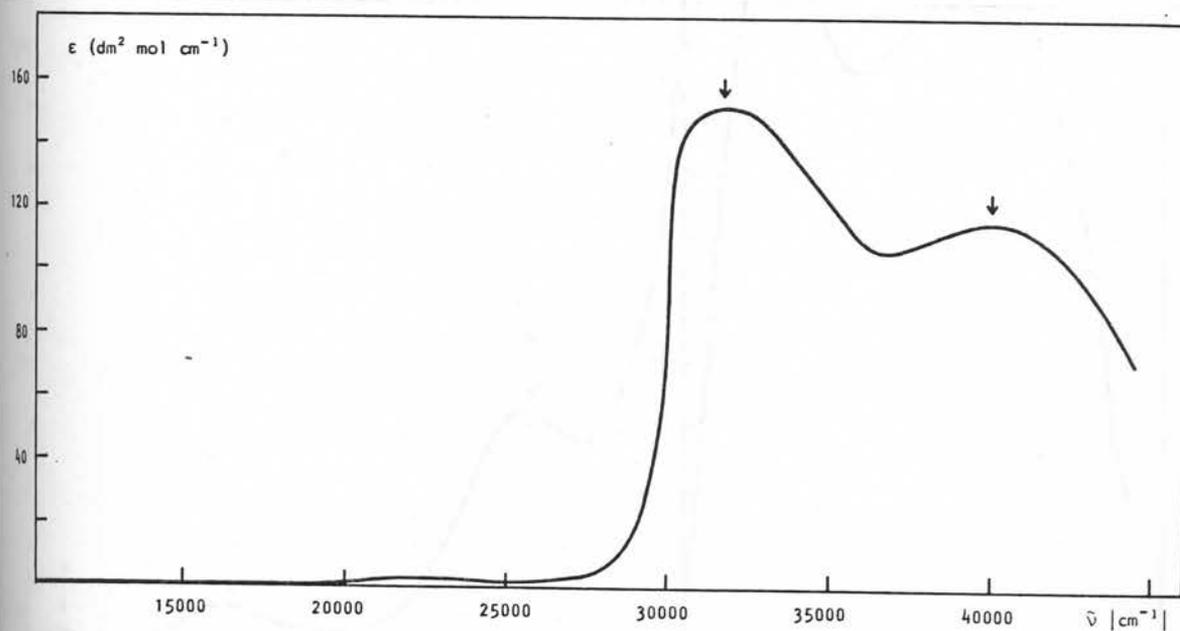
Sl. 8.13. Refleksioni spektar NiL_2Cl_2



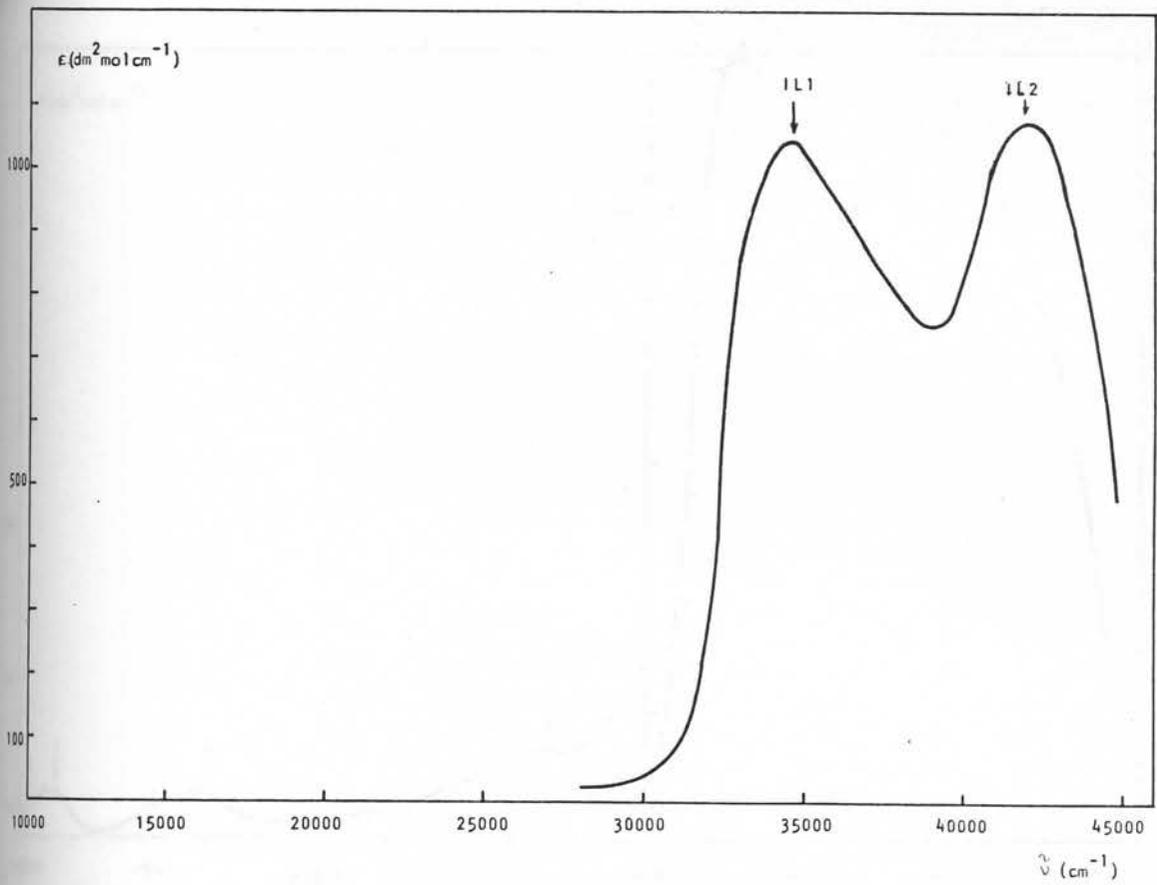
Sl. 8.14. Refleksioni spektar NiL_2Br_2



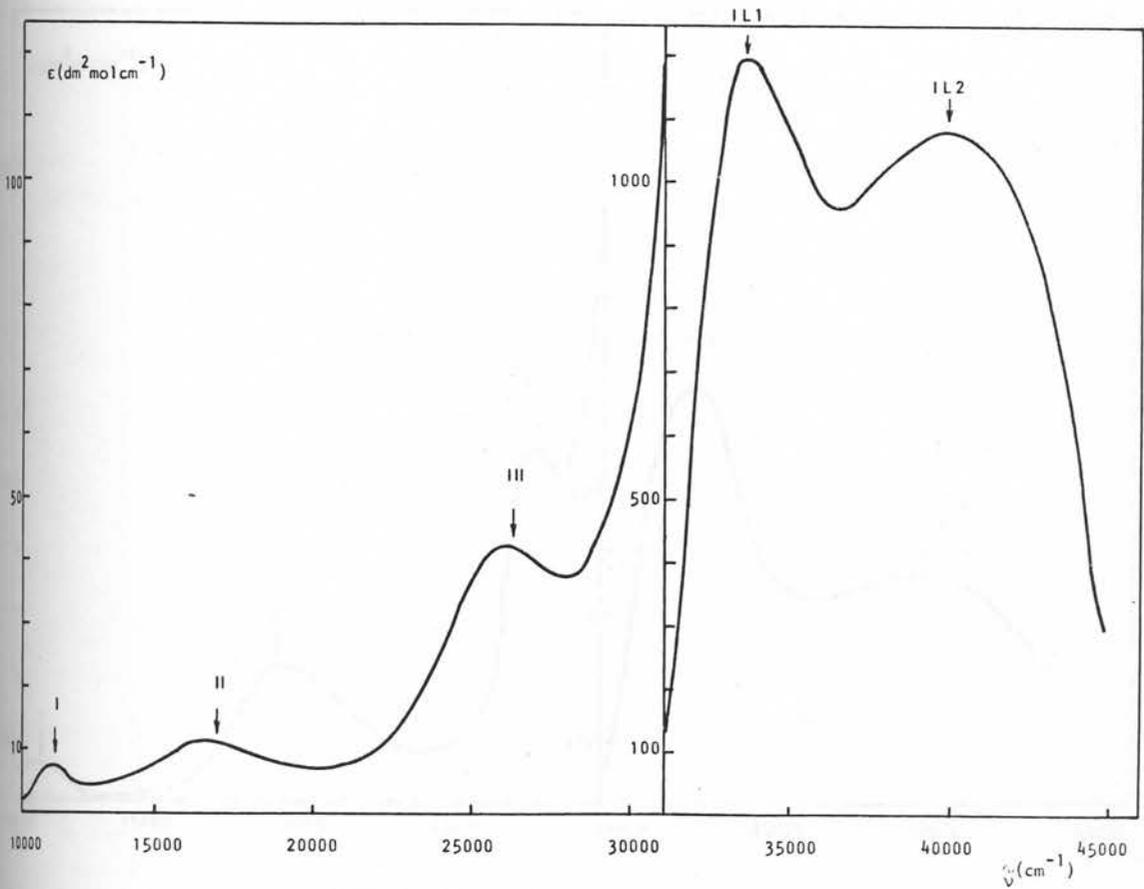
Sl. 8.15. Apsorpcioni spektar L¹



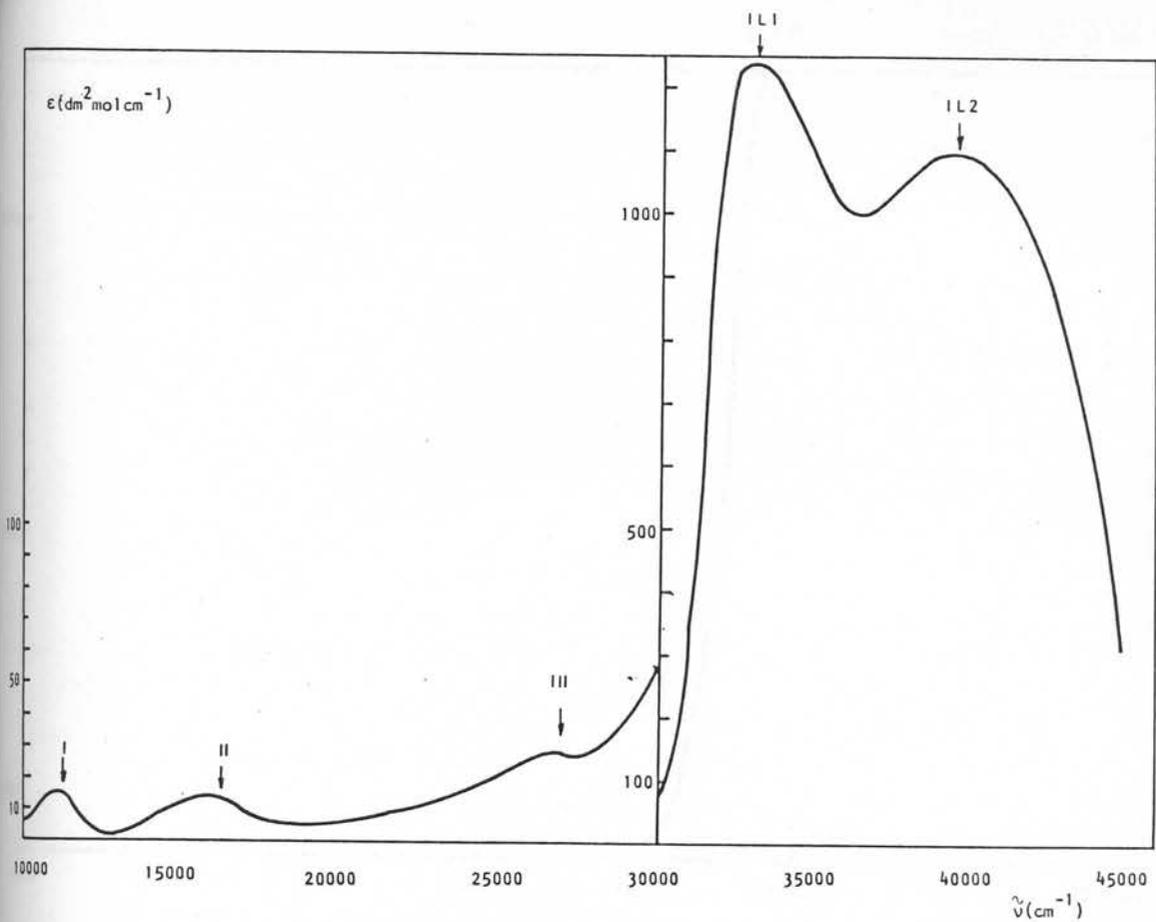
Sl. 8.16. Apsorpcioni spektar L²



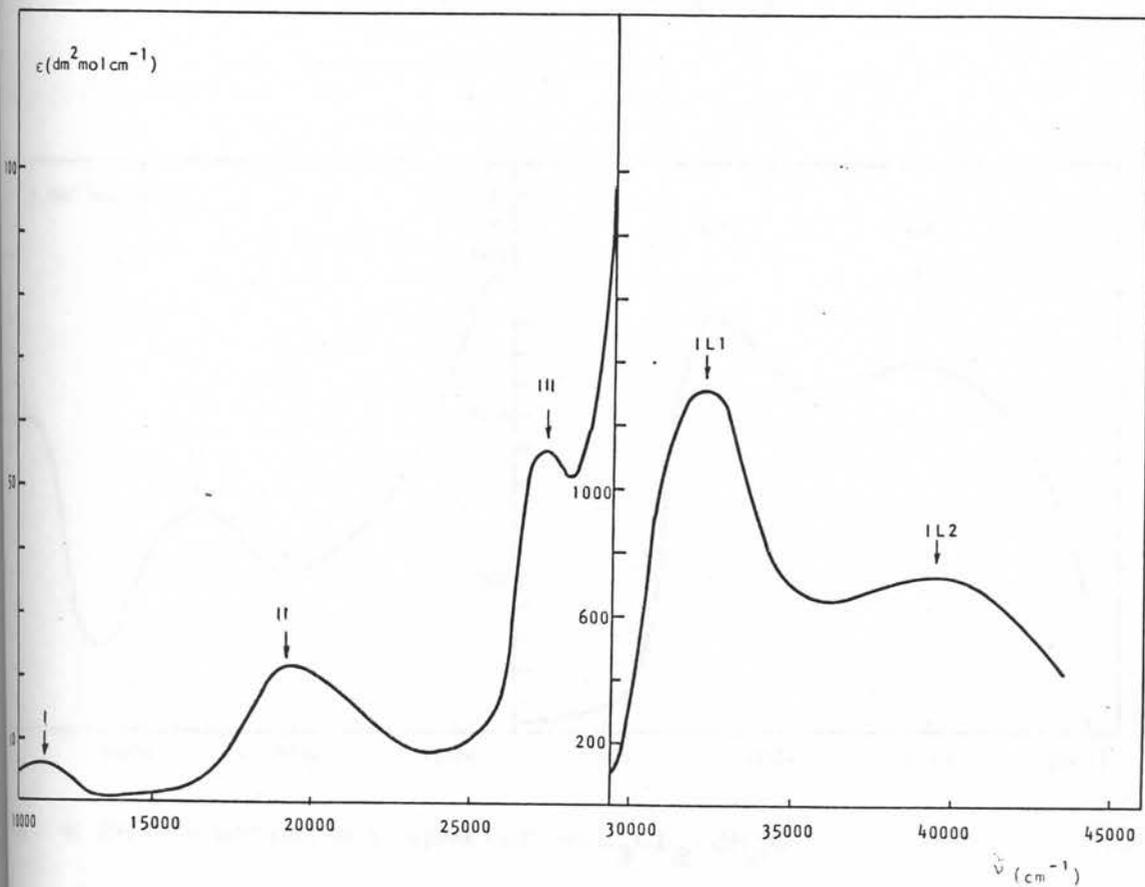
Sl. 8.17. Apsorpcioni spektr $\text{NiL}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



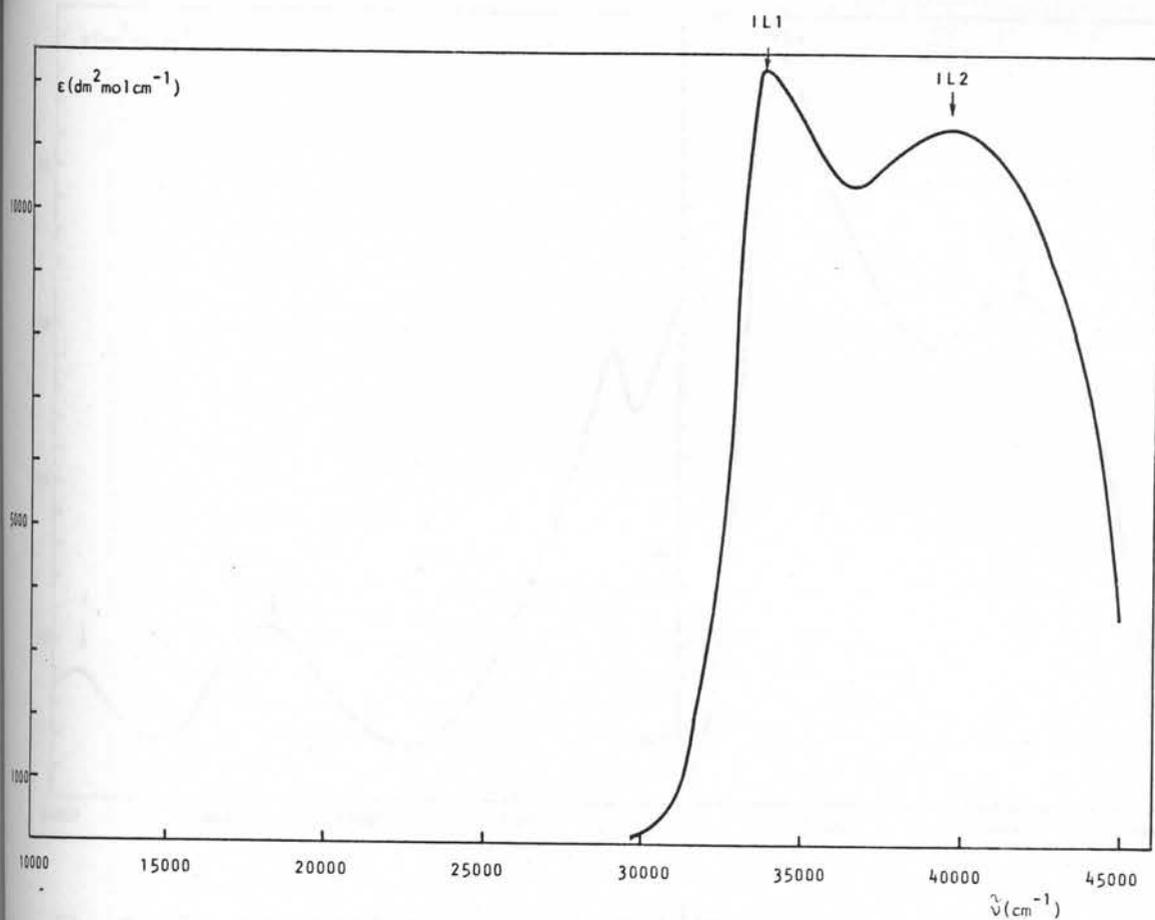
Sl. 8.18. Apsorpcioni spektr $\text{NiL}_2(\text{NCS})_2$



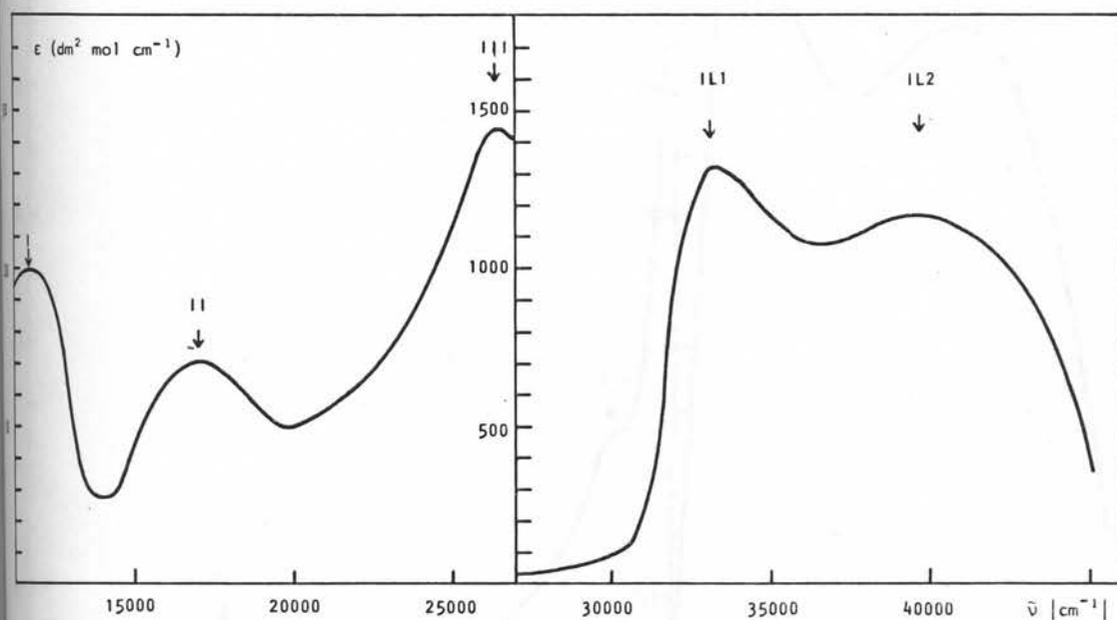
Sl. 8.19. Apsorpcioni spektar $\text{NiL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2$



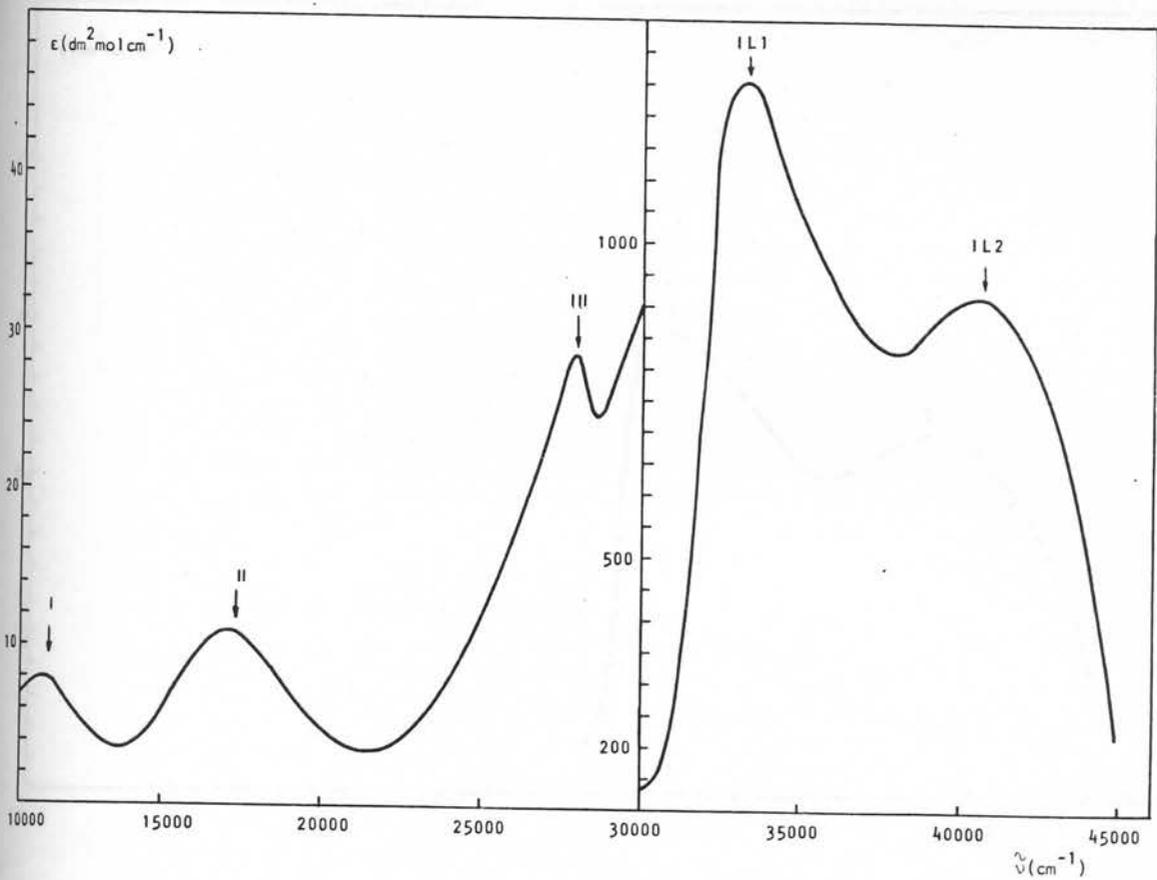
Sl. 8.20. Apsorpcioni spektar $\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



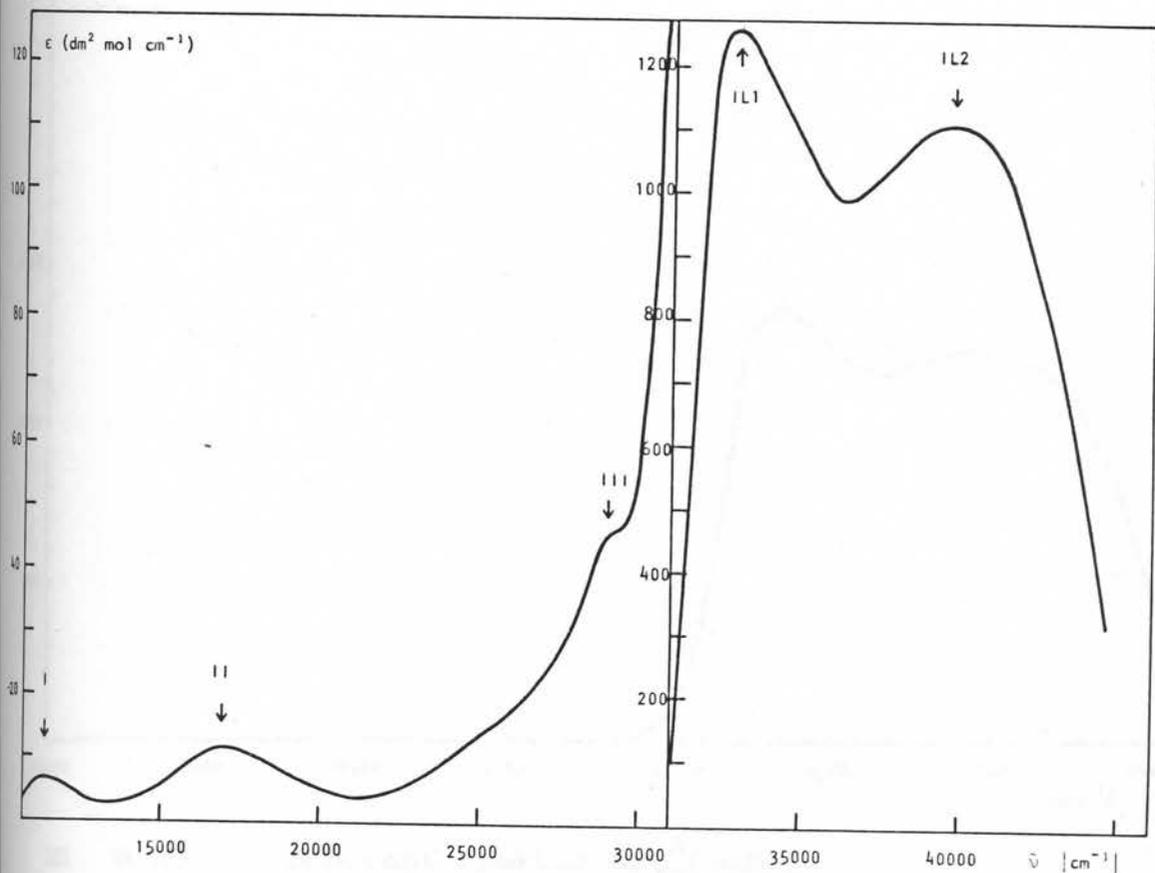
Sl. 8.21. Apsorpcioni spektr $\text{NiL}_3\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



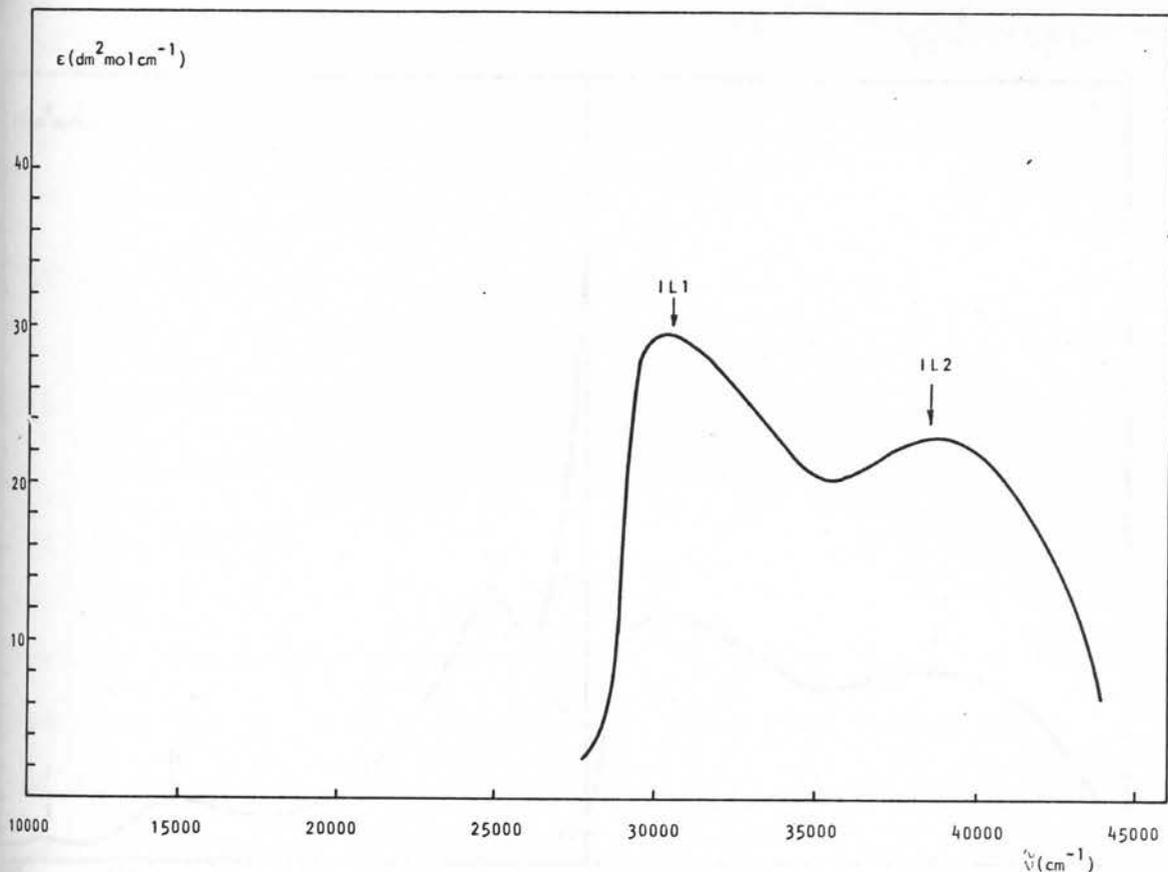
Sl. 8.22. Apsorpcioni spektr $\text{NiL}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



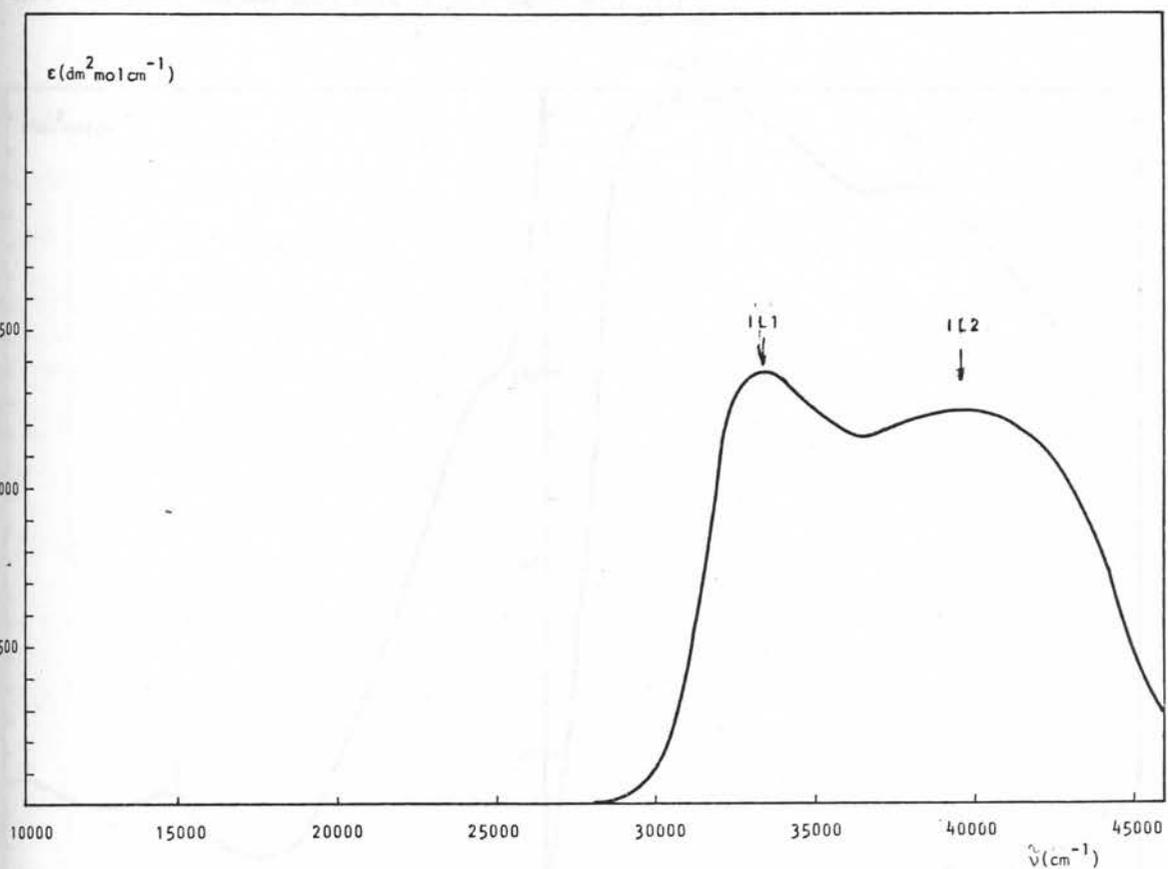
Sl. 8.23. Apsorpcioni spektar $\text{NiL}_3\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



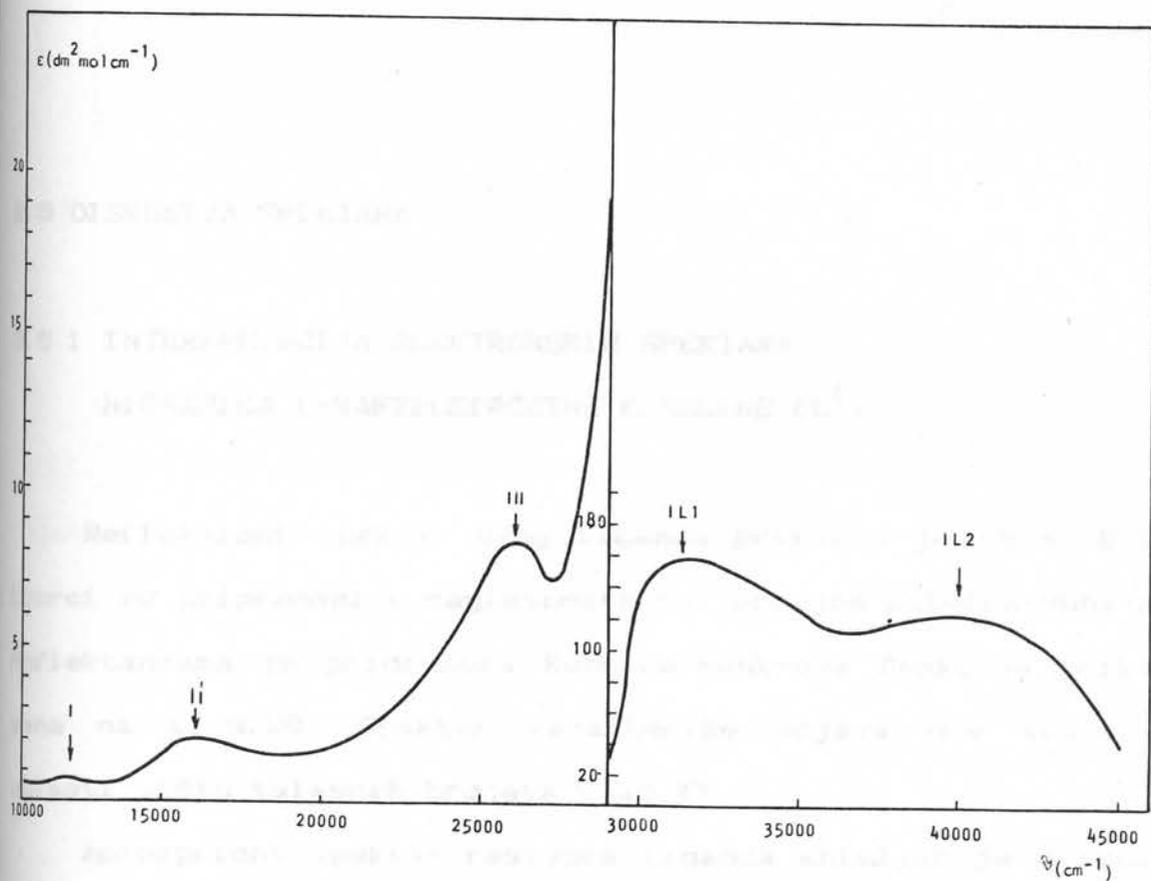
Sl. 8.24. Apsorpcioni spektar $\text{NiL}_3\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



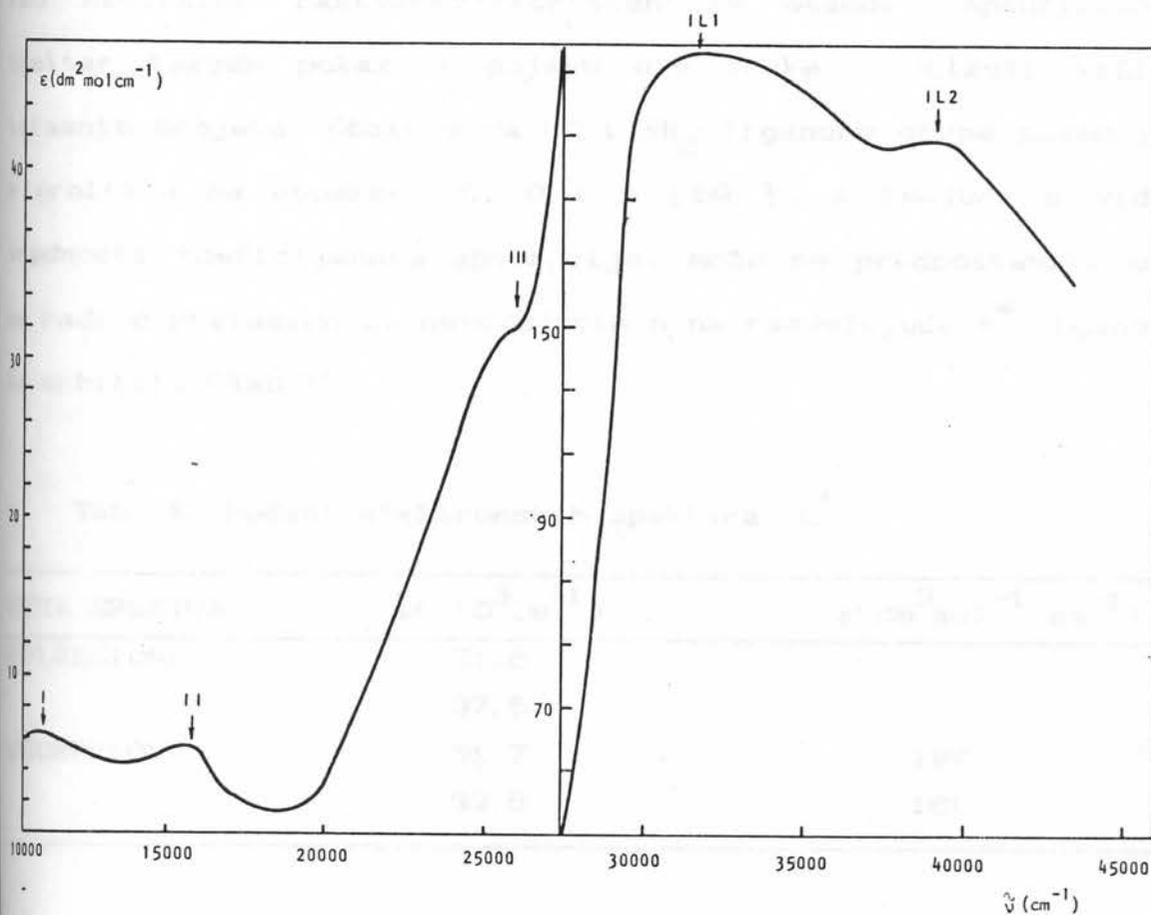
Sl. 8.25. Apsorpcioni spektar $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$



Sl. 8.26. Apsorpcioni spektar $\text{NiL}_2(\text{CNCS})_2$



Sl. 8.27. Apsorpcioni spektar NiL_2Cl_2



Sl. 8.28. Apsorpcioni spektar NiL_2Br_2

8.5 DISKUSIJA SPEKTARA

8.5.1 INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA

HIDRAZIDA 1-NAFTILSIRČETNE KISELINE (L^1)

Refleksioni spektar ovog liganda prikazan je na sl.8.1. Uzorci su pripremani u saglasnosti sa teorijom Kubelka-Munk-a. Reflektancama je pridružena Kubelka-Munk-ova funkcija prikazana na sl.8.29. Spektar karakteriše pojava dve trake u oblasti viših talasnih brojeva (Tab.X).

Apsorpcioni spektar rastvora liganda snimljen je u istom intervalu talasnih brojeva kao i refleksioni spektar (sl.8.15). Kao neutralni rastvarač korišćen je etanol. Apsorpcioni spektar takođe pokazuje pojavu dve trake u oblasti viših talasnih brojeva. Obzirom da CO i NH_2 ligandne grupe poseduju π orbitale na atomima C, O i N [69], a imajući u vidu vrednosti koeficijenata apsorpcije, može se pretpostaviti da se radi o prelazima sa nevezujućih n na razvezujuće π^* ligandne orbitale (Tab.X).

Tab. X. Podaci elektronskih spektara L^1

VRSTA SPEKTRA	$\tilde{\nu}(\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1})$	$\epsilon(\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
REFLEKSIONI	31.6	
	37.5	
APSORPCIONI	31.7	187
	39.5	161

8.5.2 INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA

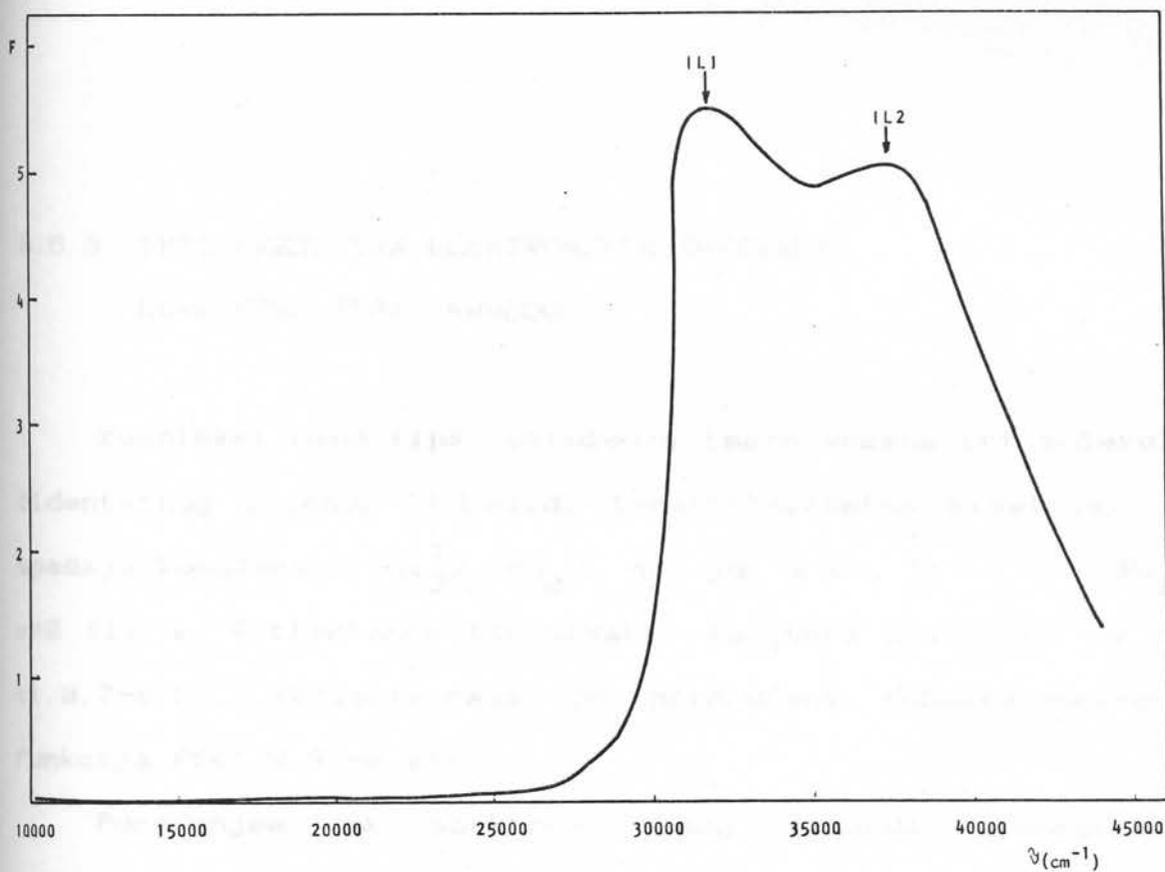
1-NAFTOILHIDRAZONA ACETONA (L^2)

Na sl.8.2 prikazan je refleksioni spektar ovog liganda, a odgovarajuća Kubelka-Munk-ova funkcija na sl.8.30. Refleksioni spektar pokazuje prisustvo široke, delimično razložene trake u oblasti viših talasnih brojeva. Može se pretpostaviti da proširenje na $32.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ predstavlja prvi maksimum koji se samo delimično pojavljuje usled prekrivanja sa širokom trakom drugog maksimuma (Tab. XI).

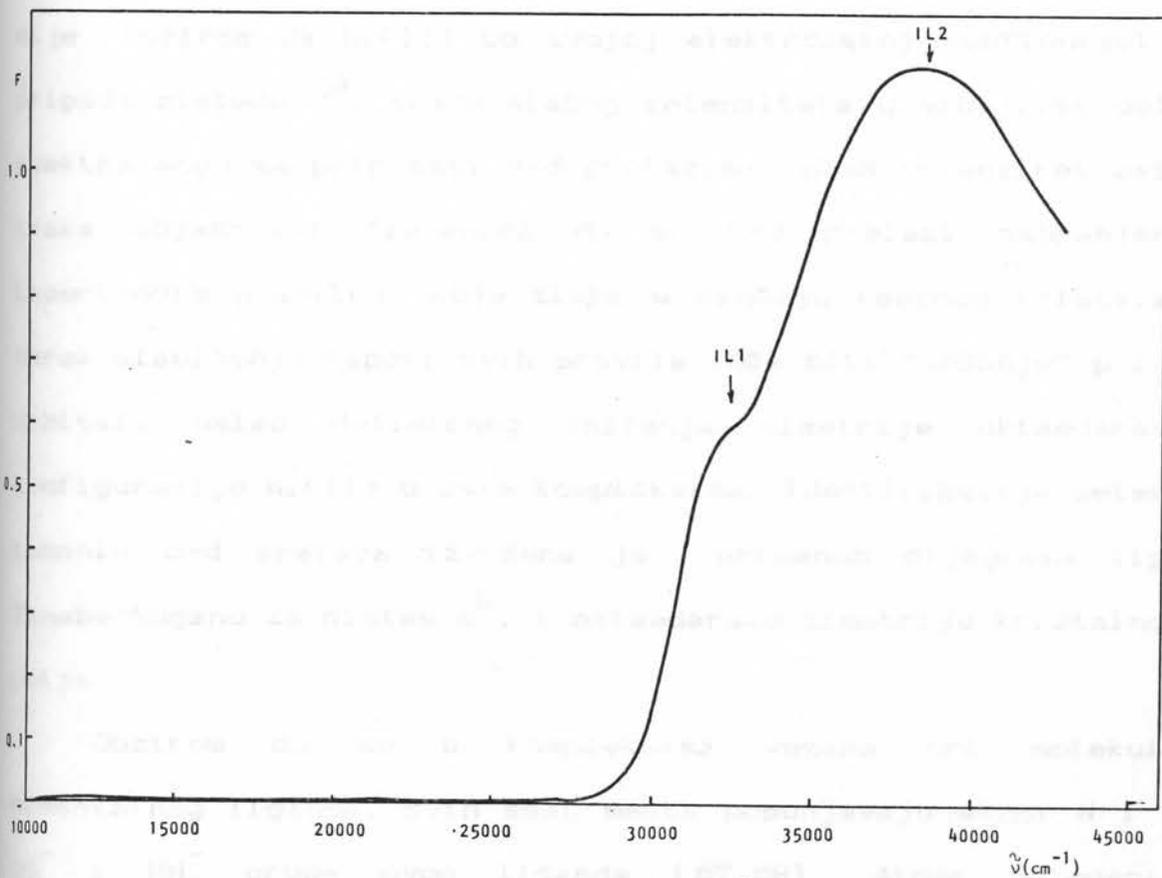
Tab. XI Podaci elektronskih spektara L^2

VRSTA SPEKTRA	$\tilde{\nu} (\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1})$	$\epsilon (\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
REFLEKSIONI	32.0	
	37.5	
APSORPCIONI	32.0	153
	40.0	116

Apsorpcioni spektar, koji je takođe snimljen u rastvoru etanola pokazuje prisustvo dva potpuno razložena maksimuma. Kao i u slučaju liganda L^1 , CO i N=C grupe poseduju akceptorske π orbitale na atomima C, O i N te se, uzimajući u obzir vrednosti koeficijenata ekstinkcije, može pretpostaviti da se i ovde radi o prelazima sa nevezujućih n na razvezujuće π^* ligandne orbitale (Tab. XI).



Sl. 8.29. Kubelka-Munk-ova funkcija L^1



Sl. 8.30. Kubelka-Munk-ova funkcija L^2

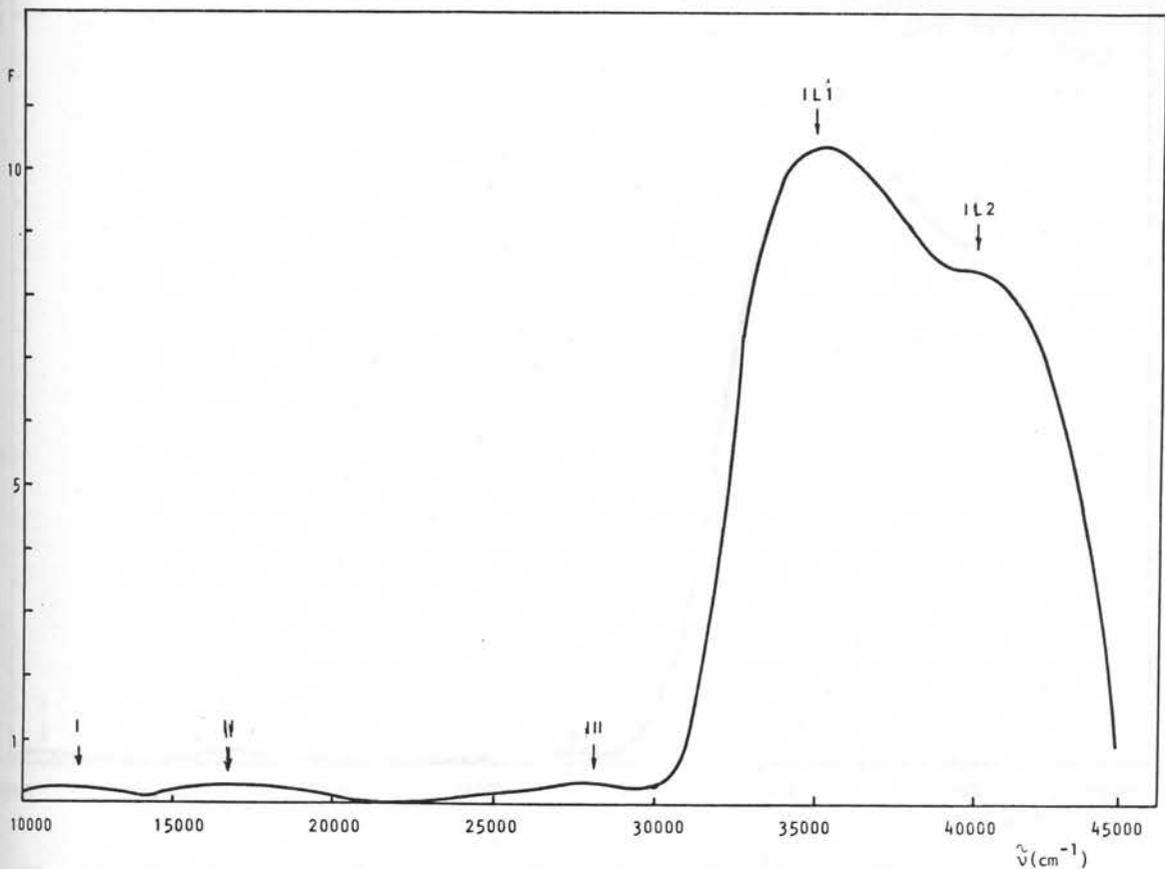
8.5.3 INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA

KOMPLEKSA TIPa NNN000

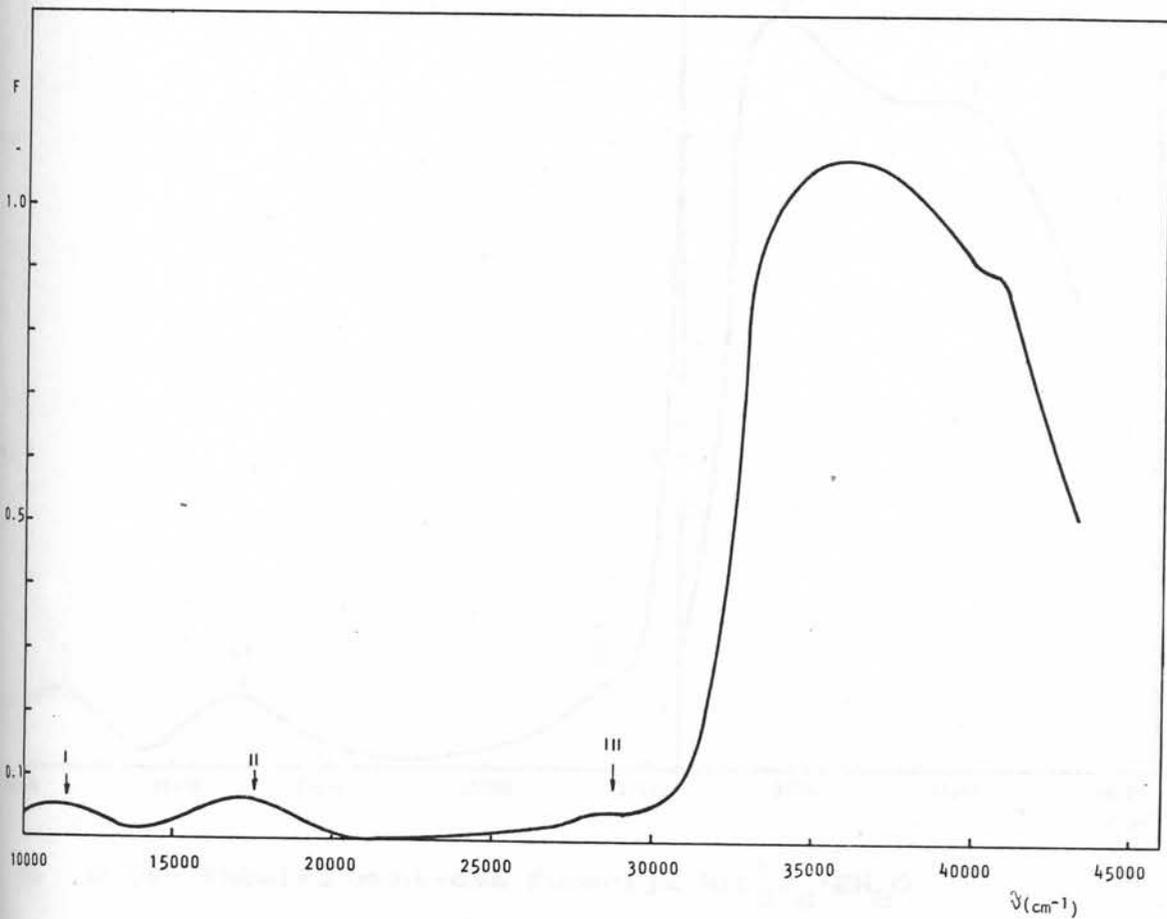
Kompleksi ovog tipa okruženja imaju vezana tri molekula bidentatnog liganda hidrazida 1-naftilsirćetne kiseline. Tu spadaju kompleksi $NiL_3^1X_2 \cdot mH_2O$ gde je $X=Cl, Br, I$ i $\frac{1}{2}SO_4$; $m=2$ ili 4 . Reflektance ispitivanih spektara prikazane su na sl.8.7-8.10. Reflektancama je pridružena Kubelka-Munk-ova funkcija F (sl.8.31-8.34).

Poređenjem sa spektrom samog liganda apsorpcioni maksimumi (sl.8.19-8.22, Tab.XII), pri višim talasnim brojevima (od $30-43 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) mogu se pripisati intraligandnim prelazima tipa $n-\pi^*$, na šta ukazuju i vrednosti koeficijenata ekstinkcije. Obzirom da Ni(II) po svojoj elektronskoj konfiguraciji pripada sistemu d^8 , trake slabog intenziteta u vidljivom delu spektra mogu se pripisati d-d prelazima. Slab intenzitet ovih traka objašnjava činjenica da su d-d prelazi zabranjeni Laport-ovim pravilom, koje slabi u slučaju realnog kristala. Uzrok slabljenja Laport-ovih pravila može biti "mešanje" p i d orbitala usled delimičnog sniženja simetrije oktaedarske konfiguracije Ni(II) u ovim kompleksima. Identifikacija detektovanih d-d prelaza izvršena je primenom dijagrama tipa Tanabe-Sugano za sistem d^8 , i oktaedarsku simetriju kristalnog polja.

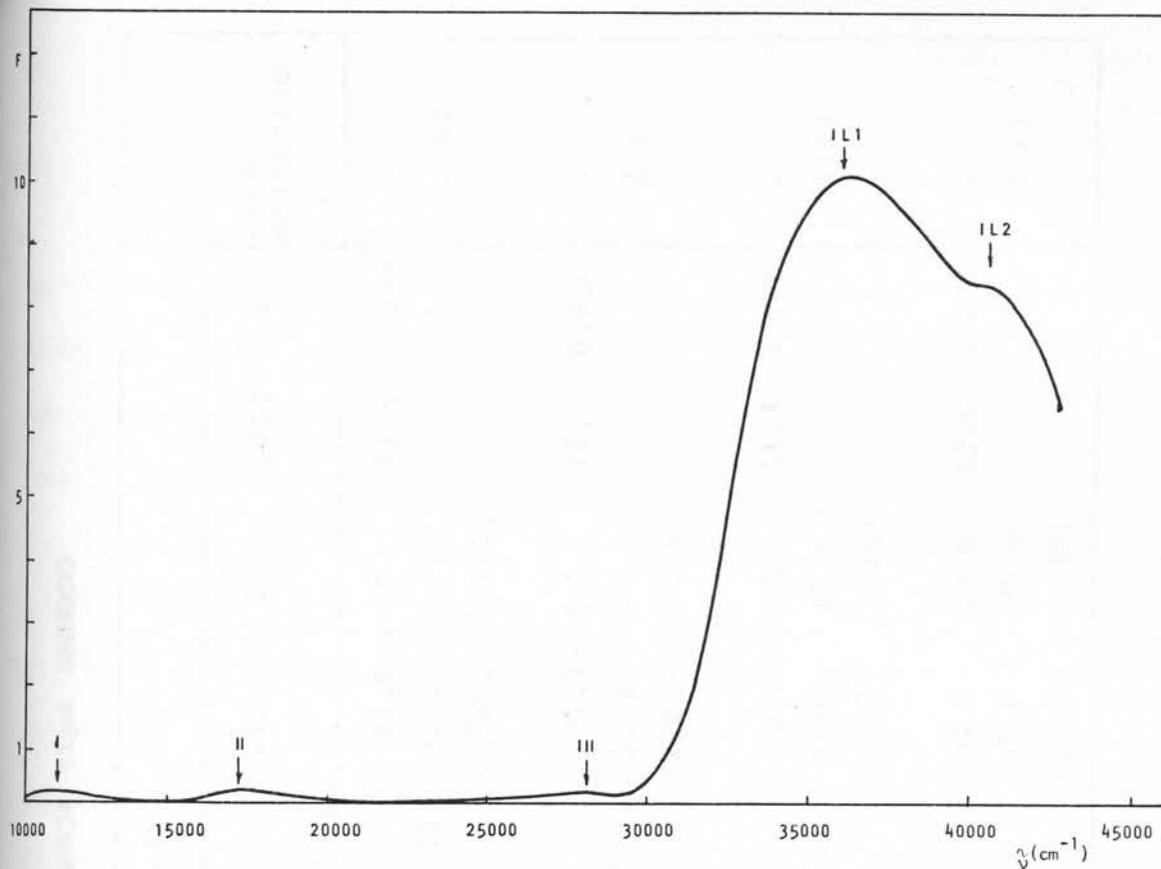
Obzirom da su u kompleksima vezana tri molekula bidentatnog liganda, svih šest mesta popunjavaju atomi N i O CO^- i NH_2^- grupa ovog liganda [67,68]. Atomii halogenih elemenata Cl, Br i I kao i SO_4 grupa i molekuli vode nalaze



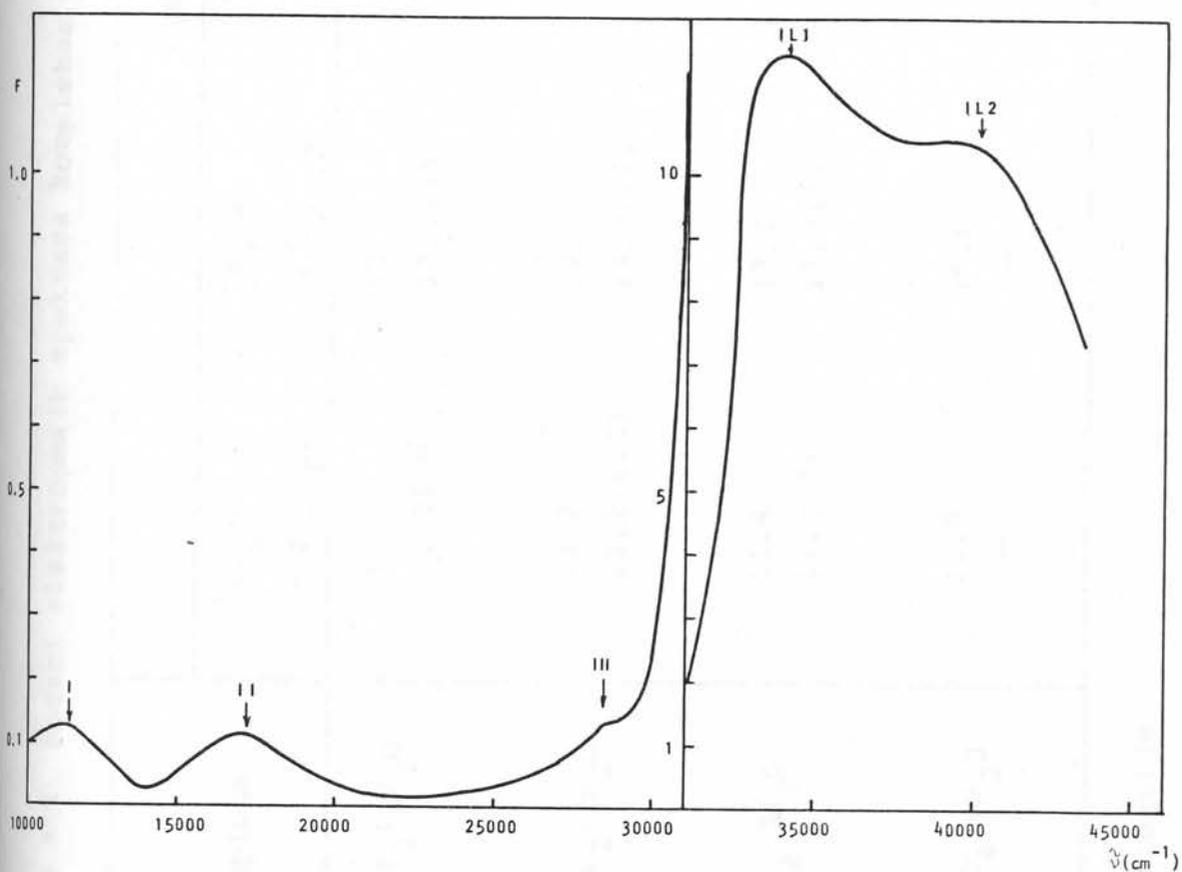
Sl. 8.31. Kubelka-Munk-ova funkcija $\text{NiL}_3\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Sl. 8.32. Kubelka-Munk-ova funkcija $\text{NiL}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Sl. 8.33. Kubelka-Munk-ova funkcija $\text{NiL}_3\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Sl. 8.34. Kubelka-Munk-ova funkcija $\text{NiL}_3\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabela XII. Podaci elektronskih spektara kompleksa okruženja tipa NNN000

Kompleks	$\bar{\nu} (\times 10^3 \text{ cm}^{-1})$						Način detekcije
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	IL1	IL2	10Dq	
$\text{NiL}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.3	17.2	28.5	31.0-43.0	11.5	0.746	R
	11.0(20)	17.2(14)	26.6(29)	33.2 (1320)	39.5 (1170)		A(ε)
$\text{NiL}_3\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.2	17.2	28.0	31.0-43.0	11.5	0.820	R
	11.2(8.2)	17.2(11)	28.0(29)	33.2 (1260)	40.4 (920)		A(ε)
$\text{NiL}_3\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.4	17.2	28.5	31.0-43.0	11.4	0.620	R
	11.2(7)	17.3(12)	29(47)	33.2 (1200)	40.5 (1110)		A(ε)
$\text{NiL}_3\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	12.0	16.6	28.0	34.0	40.0	0.626	R
	-	-	-	33.6 (1225)	39.8 (1130)		A(ε)

R - refleksija

A - apsorpcija

van prve koordinacione sfere. To je razlog što prisustvo teških halogenih elemenata nema bitniji uticaj na vrednosti parametara cepanja, $10Dq$. Na ovo ukazuje i DTA analiza ispitivanih kompleksa (deo 10).

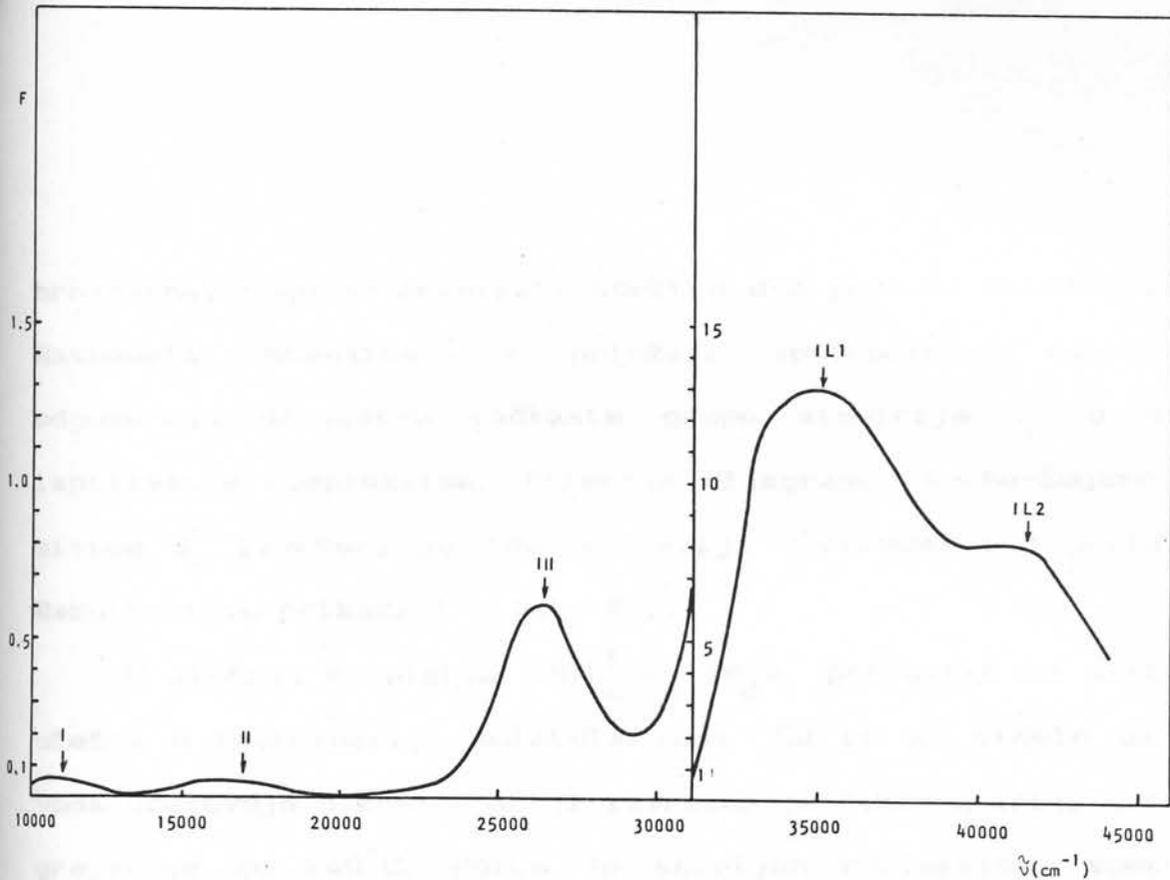
Poređenjem maksimuma apsorpcionih spektara rastvora kompleksa sa maksimumima Kubelka-Munk -ove funkcije, može se zapaziti pomeranje maksimuma apsorpcionih spektara rastvora ka višim talasnim brojevima. Ovo se može objasniti činjenicom da etanol nije u potpunosti bio neutralan. U rastvoru dolazi do izvesne promene rastojanja i uglova između atoma, što dovodi do promene u koordinacionom poliedru i pomeranja položaja maksimuma apsorpcionog spektra u odnosu na refleksioni.

8.5.4 INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA

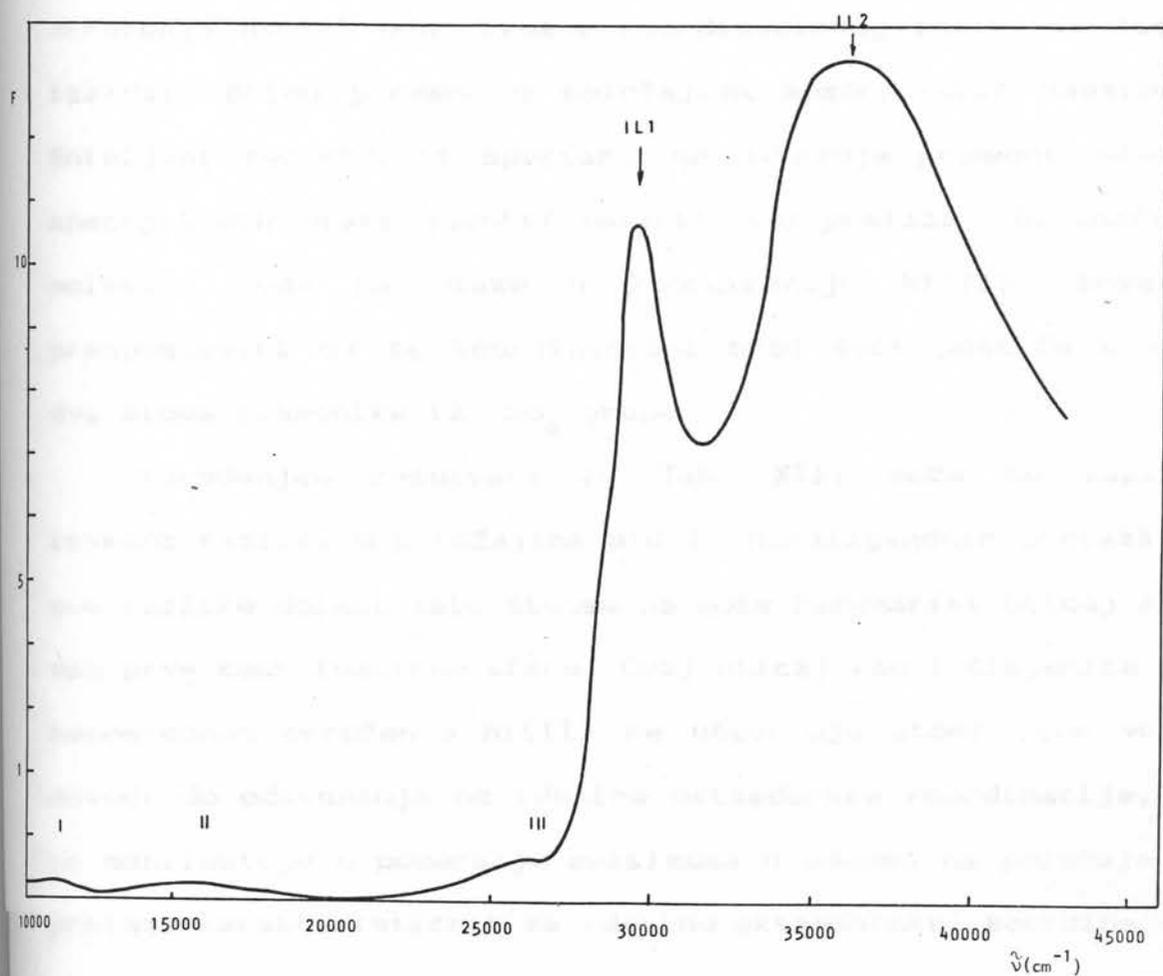
KOMPLEKSA OKRUŽENJA TIPA $NNOOOO$

Okruženje tipa $NNOOOO$ centralnog $Ni(II)$ jona imaju $NiL_2^1SO_4 \cdot 4H_2O$ i $NiL_2^2(NO_3)_2$ kompleksi. Osim atoma N i O bidentatnog liganda učešće u koordinaciji uzimaju atomi kiseonika SO_4 i NO_3 grupe.

Refleksioni spektri ovih kompleksa prikazani su na sl. 8.3 i 8.11 a pokazuju prisustvo pet minimuma. Reflektancama je pridružena Kubelka-Munk-ova funkcija prikazana na sl. 8.35 i 8.36. Poređenjem sa spektrom samog liganda maksimumi u oblasti viših talasnih brojeva odgovaraju intraligandnim prelazima. Vrednosti koeficijenata ekstinkcije apsorpcionih spektara sl. 8.17 i 8.25 ukazuju na to da se radi o prelazima $n \rightarrow \pi^*$ tipa. Tri slabije izražena maksimuma na nižim talasnim



Sl. 8.35. Kubelka-Munk-ova funkcija $\text{NiL}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Sl. 8.36. Kubelka-Munk-ova funkcija $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$

brojevima, mogu se pripisati spektru d-d prelaza Ni(II) jona. Raspodela intenziteta i položaja apsorpcionih maksimuma odgovaraju prisustvu tačkaste grupe simetrije O_h u svim ispitivanim kompleksima. Primenom dijagrama Tanabe-Sugano za sistem d^8 izvršena je identifikacija maksimuma d-d prelaza. Rezultati su prikazani u Tab. XIII.

U slučaju kompleksa $NiL_2^1SO_4 \cdot 4H_2O$ postavilo se pitanje učešća u koordinaciji molekula vode. Da bi se videlo da li voda učestvuje u koordinaciji izvršena je dehidratacija uzorka grejanjem do $140^\circ C$. Potom je snimljen refleksioni spektar dehidriranog kompleksa. U slučaju da voda ulazi u koordinaciju prilikom dehidratacije uzorka moralo bi doći do promene okruženja Ni(II) odn. izmene koordinacionog poliedra, što bi izazvalo bitnu promenu u položajima apsorpcionih maksimuma. Snimljeni refleksioni spektar ne pokazuje promenu položaja apsorpcionih traka identifikovanih d-d prelaza. To znači da molekuli vode na ulaze u koordinaciju Ni(II). Može se pretpostaviti da se koordinacioni broj šest postiže učešćem dva atoma kiseonika iz SO_4 grupe.

Poređenjem rezultata iz Tab. XIII može se zapaziti izvesna razlika u položajima d-d i intraligandnih prelaza. Do ove razlike dolazi zato što se ne može zanemariti uticaj atoma van prve koordinacione sfere. Ovaj uticaj kao i činjenica da u neposrednom okruženju Ni(II) ne učestvuju atomi iste vrste, dovodi do odstupanja od idealne oktaedarske koordinacije, što se manifestuje u pomeranju maksimuma u odnosu na položaje d-d prelaza karakterističnih za idealnu oktaedarsku koordinaciju.

Tabela XIII. Podaci elektronskih spektara kompleksa okruženja tipa NNOOOO

Kompleks	$\tilde{\nu} (\times 10^3 \text{ cm}^{-1})$						Način etekcije
	${}^3A_2g \rightarrow$ $\rightarrow {}^3T_2g(F)$	${}^3A_2g \rightarrow$ $\rightarrow {}^3T_1g(F)$	${}^3A_2g \rightarrow$ $\rightarrow {}^3T_1g(P)$	IL1	IL2	10Dq B	
$\text{NiL}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11.2	16.8	26.4	35.0	41.5	11.5	0.660
	11.5(19.5)	16.8(15)	27.4(11)	34.6 (1050)	42.0 (1080)	11.2	
$\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$	11.2	16.1	26.3	29.6	36.0	11.2	0.606
	-	-	-	30.4 (1480)	38.5 (1120)		

R - refleksija

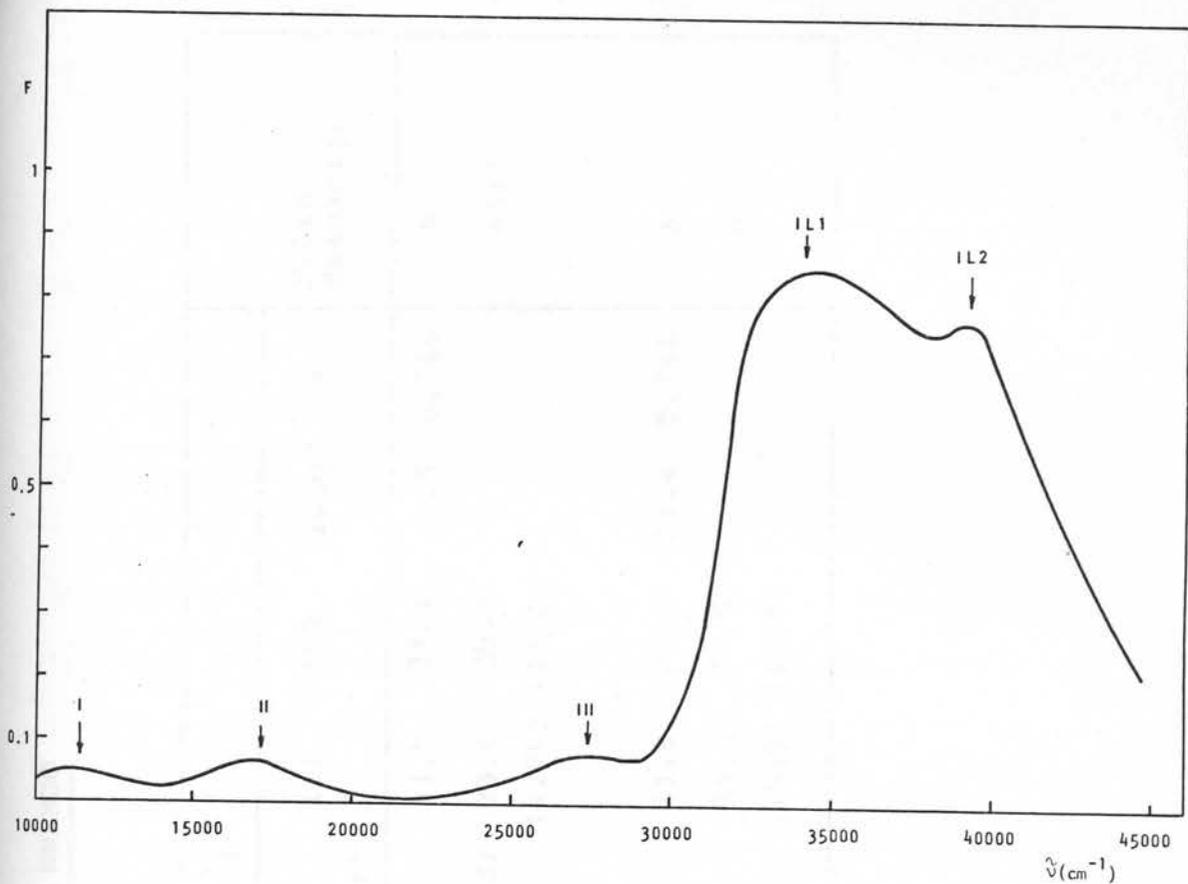
A - apsorpcija

8.5.5 INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA

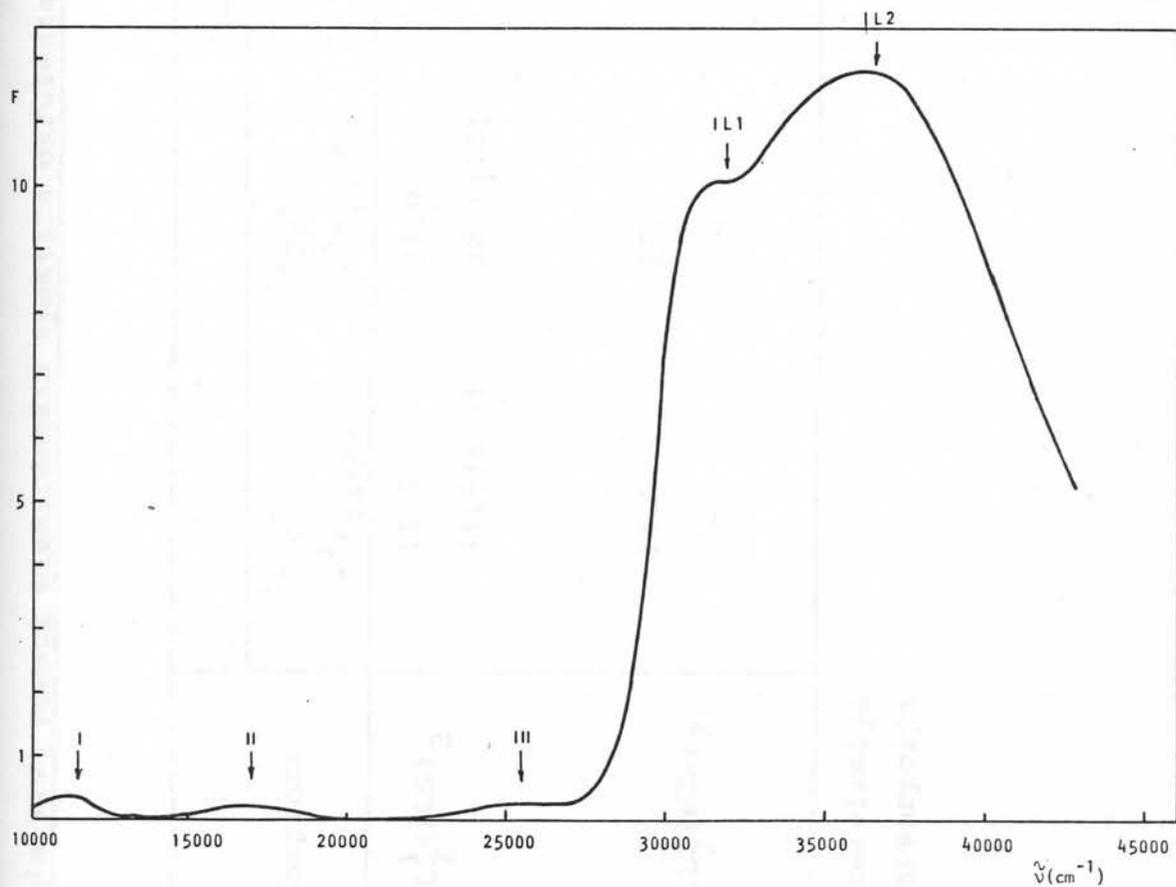
KOMPLEKSA OKRUŽENJA TIPRA NNNNOO

U ovoj grupi nalaze se kompleksi $NiL_2^1(NCS)_2$ i $NiL_2^2(NCS)_2$. Obzirom da su u ovim kompleksima vezana dva molekula bidentatnih L^1 i L^2 liganda, četiri mesta prve koordinacione sfere popunjavaju atomi azota i kiseonika ovih liganda. Preostala dva mesta popunjavaju atomi azota iz NCS grupe, obzirom da u slučaju Ni(II) izotocionatna grupa ulazi u koordinaciju uglavnom preko atoma azota [70].

Refleksioni spektri ovih kompleksa prikazani su na sl. 8.4 i 8.10, a odgovarajuće Kubelka-Munk-ove funkcije na sl. 8.37 i 8.38. Od pet maksimuma Kubelka-Munk-ove funkcije, poređenjem sa spektrima samih liganda maksimumi u oblasti viših talasnih brojeva mogu se pridružiti prelazima intraligandnog tipa. Koeficijent ekstinkcije apsorpcionih maksimuma etanolnih rastvora ovih kompleksa (sl. 8.18 i 8.26) ukazuju da se i u ovom slučaju radi o prelazima $n \rightarrow \pi^*$ tipa. Preostala tri maksimuma refleksionih spektara mogu se pridružiti, obzirom na položaje i intenzitete, d-d prelazima Ni(II), za slučaj tačkaste grupe simetrije O_h . Identifikacija d-d prelaza izvršena na bazi dijagrama Tanabe-Sugano za sistem d^8 i tačkastu grupu O_h , prikazana je u Tab. XIV. Tabela XIV sadrži i vrednosti parametara cepanja kristalnim poljem kao i Racah-ovih parametara B, čija veličina odgovara na oktaedarskoj koordinaciji Ni(II) u ovim kompleksima.



Sl. 8.37. Kubelka-Munk-ova funkcija $\text{NiL}_2^1(\text{CNCS})_2$



Sl. 8.38. Kubelka-Munk-ova funkcija $\text{NiL}_2^2(\text{CNCS})_2$

Tabela XIV. Podaci elektronskih spektara okruženja tipa NNNNOO

Kompleks	$\tilde{\nu}$ ($\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)						Način detekcije
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	IL1	IL2	10Dq	
$\text{NiL}_2^1(\text{NCS})_2$	11.5	17.0	27.4	34.0	39.2	11.5	0.766
	11.5(8.5)	16.9(12)	26.3(43)	33.4 (1200)	39.8 (1080)		
$\text{NiL}_2^2(\text{NCS})_2$	11.5	17.0	25.4	31.8	36.5	11.4	0.546
	-	-	-	33.2 (1580)	39.5 (1250)		

R - refleksija

A - apsorpcija

8.5.6 INTERPRETACIJA ELEKTRONSKIH SPEKTARA

OKRUŽENJA TIPa NNOOXX (X=O, Cl, Br)

Grupu kompleksa okruženja tipa NNOOXX (X=O, Cl, Br) čine $\text{NiL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2$, $\text{NiL}_2^2\text{Cl}_2$ i $\text{NiL}_2^2\text{Br}_2$ kompleksi. Refleksione spektre sl. 8.5, 8.6, 8.13 i 8.14 karakterišu tri slabije izražena maksimuma u vidljivom delu spektra i široka traka u oblasti talasnih brojeva od $30-45 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Poređenjem sa spektrom samog liganda može se zaključiti da široka traka u oblasti viših talasnih brojeva pripada intraligandnim prelazima.

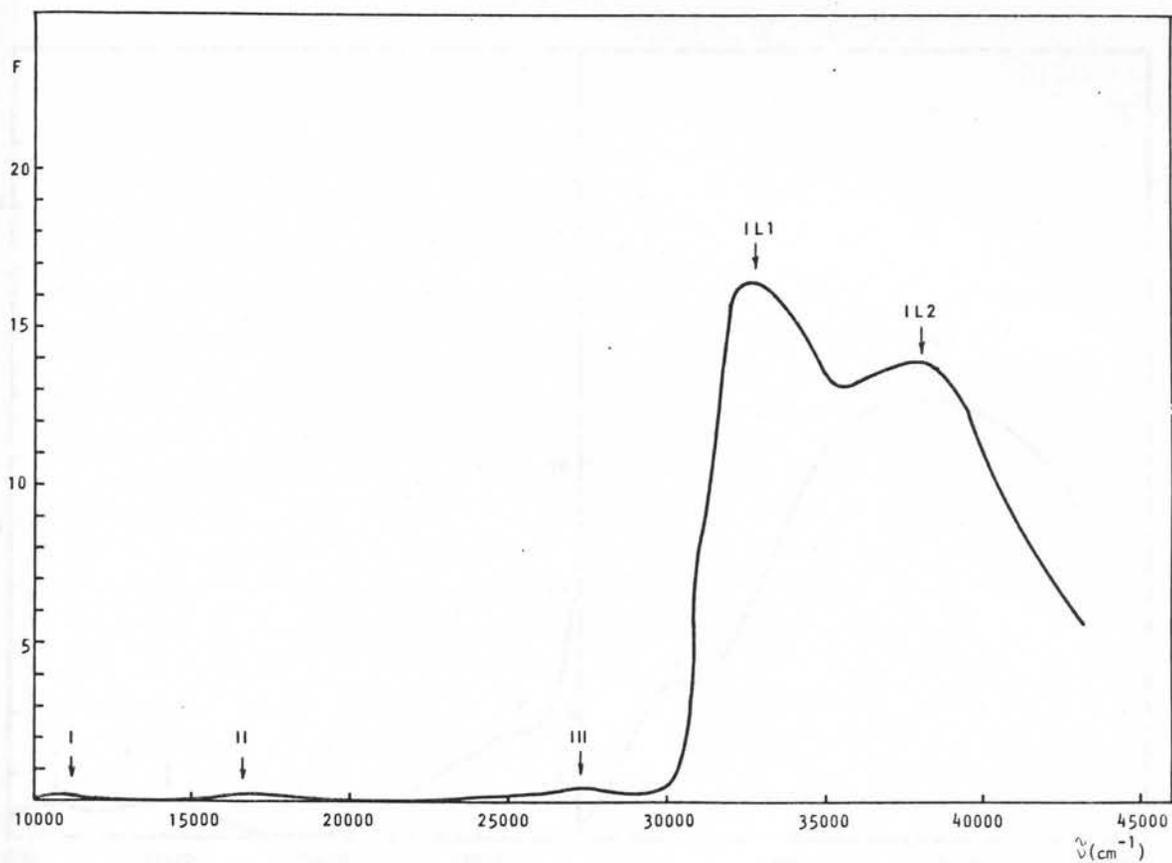
Vrednosti koeficijenata ekstinkcije (Tab. XV), dobijeni na osnovu snimljenih apsorpcionih spektara etanolnih rastvora ovih kompleksa (sl. 8.19, 8.20, 8.27 i 8.28) nalaze se u granicama karakterističnim za d-d prelaze ($\epsilon = 5-25$ [69]). U slučaju $\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NiL}_2^2\text{Br}_2$ kompleksa zapažene su više vrednosti koeficijenata ekstinkcije pojedinih d-d prelaza. Ovo ukazuje na mogućnost učešća u koordinaciji teških atoma Cl i Br, što može dovesti do odstupanja od pune oktaedarske simetrije u ovim kompleksima. Obzirom da se na ovaj način narušava parnost d-nivoa centralnog Ni(II) jona, intenzitet ovih prelaza raste.

Poređenjem sa spektrom odgovarajućeg liganda (L^1 ili L^2), trake pri višim talasnim brojevima mogu se pridružiti prelazima intraligandnog tipa (Tab. XV). Intenziteti i položaji traka apsorpcionih maksimuma ukazuje da je aproksimativno prisutna (sl. 8.39-8.42) tačkasta grupa simetrije, O_h , u svim ispitivanim kompleksima. Primenom

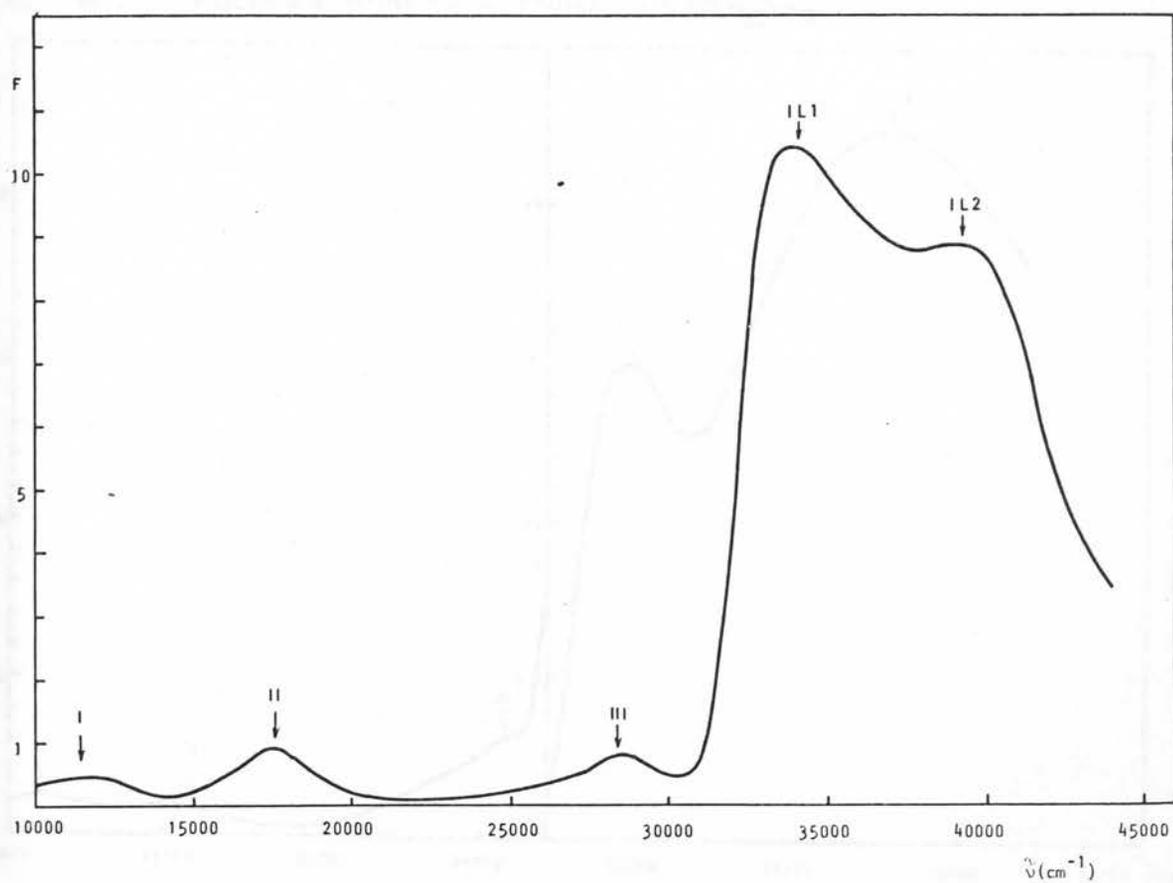
dijagrama tipa Tanabe-Sugano za sistem d^8 , simetrije O_h , izvršena je identifikacija traka d-d prelaza. Odstupanje položaja d-d prelaza od položaja karakterističnih za idealan oktaedar, može se objasniti pretpostavkom da u koordinaciji Ni(II) jona ne učestvuju atomi iste vrste. Pored atoma N i O bidentatnog liganda učešće u koordinaciji uzimaju i joni Cl i Br kao i atomi kiseonika iz acetatnih grupa.

Podaci elektronskih spektara dati su u Tab. XV, koja takođe sadrži i vrednosti parametra cepanja kristalnim poljem $10Dq$ kao i Racah-ovog parametra B, čije vrednosti odgovaraju pretpostavci o oktaedarskoj koordinaciji Ni(II) u ovim kompleksima.

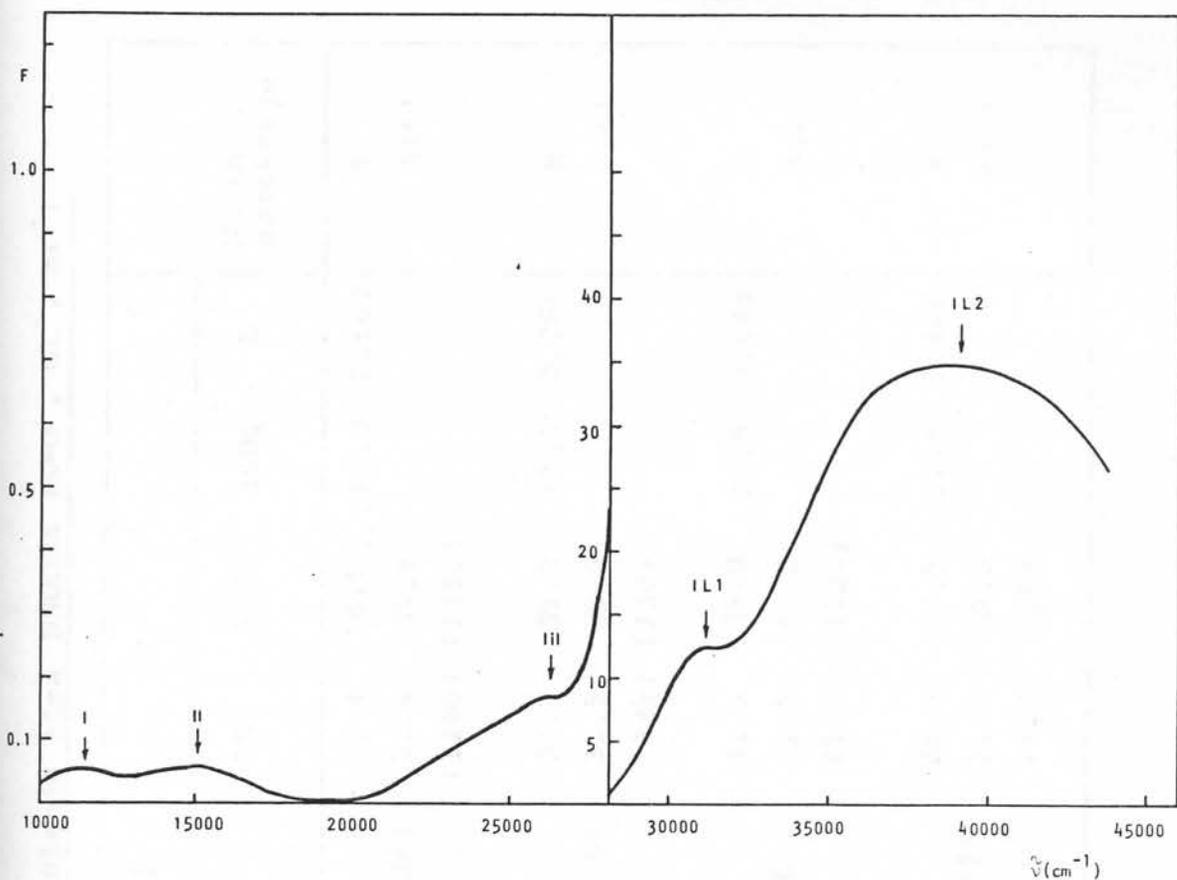
Apsorpcioni spektri ispitivanih kompleksa pokazuju pomeranje apsorpcionih maksimuma d-d prelaza ka višim talasnim brojevima u odnosu na refleksione spektre. Takođe je zapaženo i izvesno proširenje apsorpcionih traka ovih prelaza. Pomeranje apsorpcionih maksimuma spektara rastvora ovih kompleksa u odnosu na refleksione spektre može se objasniti delimičnim narušavanjem oktaedarske koordinacije centralnog jona Ni(II) u rastvoru.



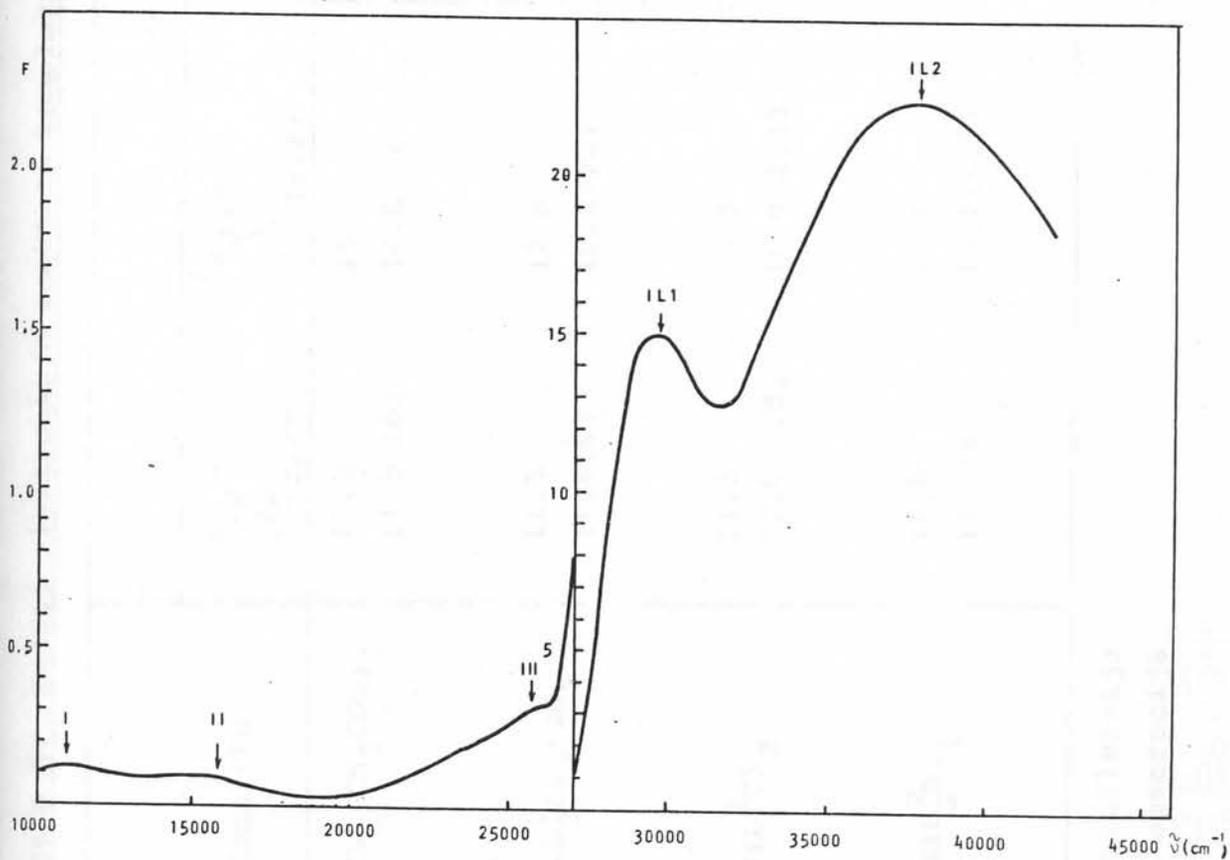
Sl. 8.39. Kubelka-Munk-ova funkcija $\text{NiL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2$



Sl. 8.40. Kubelka-Munk-ova funkcija $\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Sl. 8.1.4 Kubelka-Munk-ova funkcija NiL_2Cl_2



Sl. 8.4.2 Kubelka-Munk-ova funkcija NiL_2Br_2

Tabela XV. Podaci elektronskih spektara kompleksa okruženja tipa NNOOXX (X=O, Cl, Br)

Kompleks	$\tilde{\nu}$ ($\times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)						Način detekcije
	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	IL1	IL2	10Dq B	
$\text{NiL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2$	11.3	16.5	27.3	32.4	38.0	11.3	R
	11.5(16)	16.8(14)	27.4(29)	33.4 (1240)	39.6 (1110)	0.660	A(ϵ)
$\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.5	17.8	28.2	34.0	39.0	11.5	R
	11.4(6)	19.2(22)	27.4(56)	32.5 (1320)	39.6 (730)	0.766	A(ϵ)
$\text{NiL}_2^2\text{Cl}_2$	11.5	15.0	26.2	31.0	39.0	11.5	R
	12.0(0.8)	16.0(2.1)	26.3(8.5)	31.5 (158)	40.0 (124)	0.446	A(ϵ)
$\text{NiL}_2^2\text{Br}_2$	11.0	15.8	25.8	29.5	37.0	11.5	R
	11.0(6)	15.8(5.5)	25.8(32)	31.5 (170)	39.0 (159)	0.480	A(ϵ)

R - refleksija

A - apsorpcija

9. ODREĐIVANJE NAJVEROVATNIJE ŠEME MO I IZRAČUNAVANJE

PARAMETARA s , p , q i Dq

9.1 KOMPLEKSI TIP A NNN000

Ovu grupu kompleksa čine tris-ligand kompleksi, kod kojih učešće u koordinaciji centralnog metalnog jona imaju ligandni N i O atomi. Tu spadaju $NiL_3X_2 \cdot nH_2O$ kompleksi ($X = Cl, Br, I$ i $1/2SO_4$, $n = 2$ i 4).

Za određivanje najverovatnije šeme MO neophodno je izvršiti procenu energije E_g i T_{2g} nivoa. Ovo zahteva izračunavanje integrala dvoatomskog prekrivanja, S' , kao što je pokazano u delu 3.3. S' se može prikazati u funkciji parametara p i τ (sl. 9.1 i 9.2) koji su definisani relacijom:

$$p = \frac{1}{2} (\mu_A + \mu_B) \cdot \frac{R}{R_H} \quad (9.1.1)$$

$$\tau = \frac{\mu_A - \mu_B}{\mu_A + \mu_B} \quad (9.1.2)$$

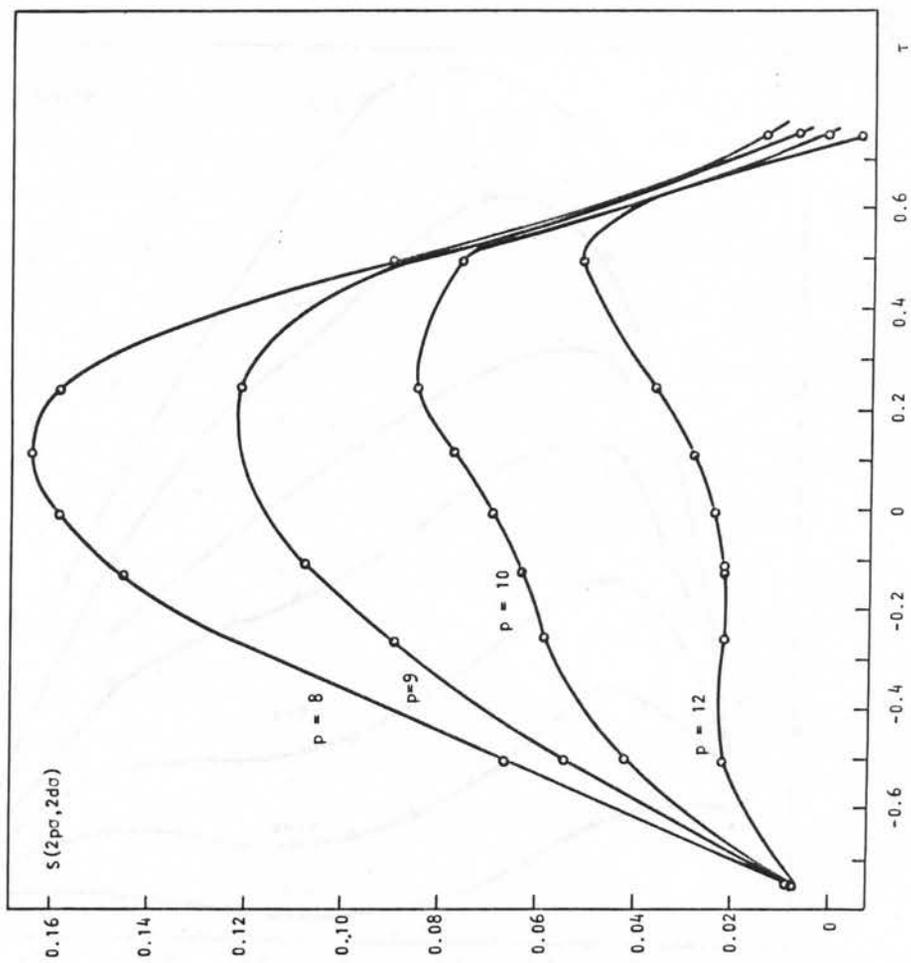
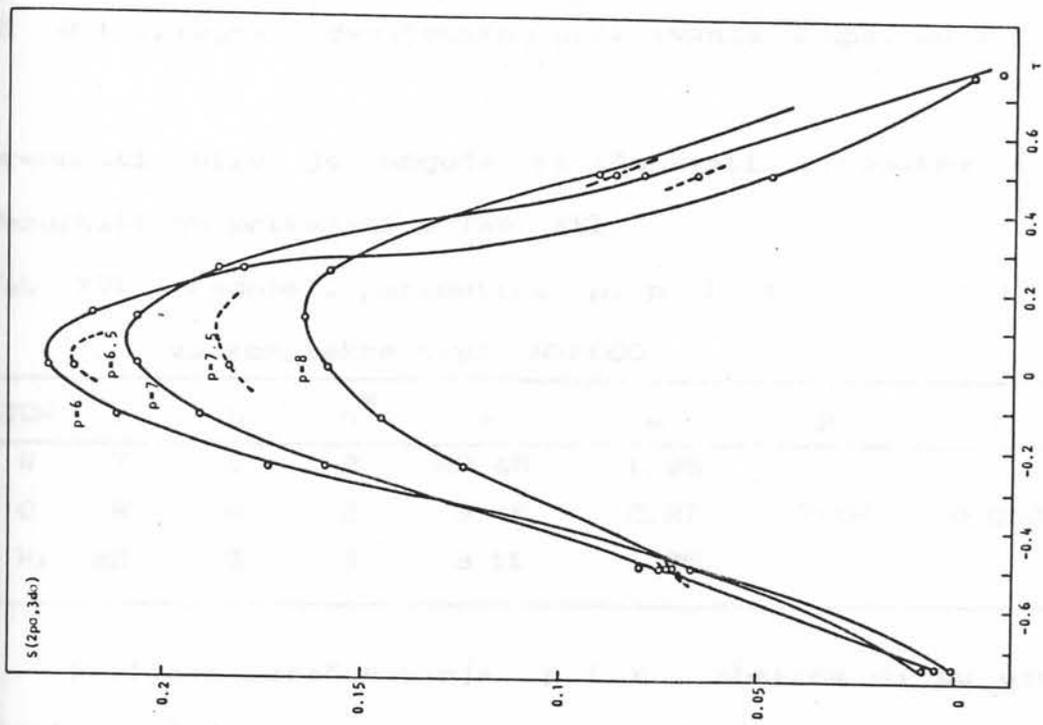
gde je R_H - prvi Bohr-ov radijus, R - međuatomska rastojanje, a μ_A i μ_B orbitalni eksponenti Slater-ovih radijalnih funkcija [71] atoma A (atoma okruženja N i O) odn. B (atoma Ni(II)).

Vrednost μ definiše izraz:

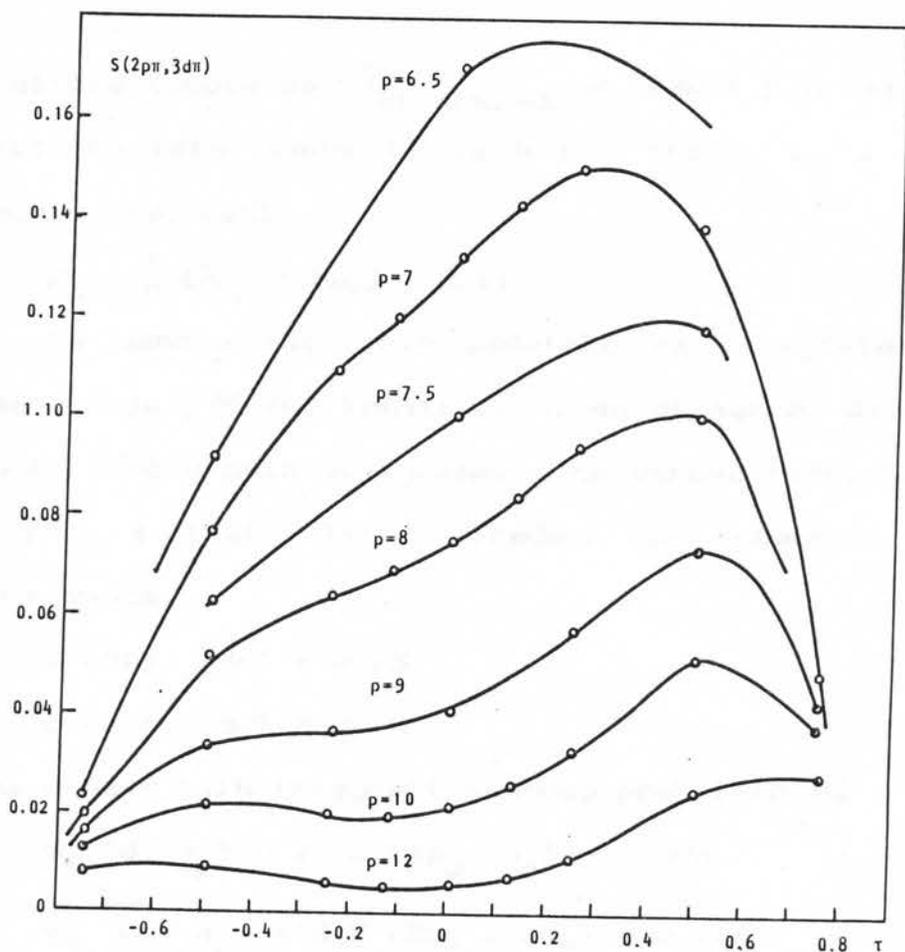
$$\mu = \frac{z - S'}{n^*} \quad (9.1.3)$$

gde je n^* efektivni kvantni broj, z - efektivno naelektrisanje, a S' - konstanta zasenjenja.

Na osnovu empirijskih pravila koje je dao Slater [71] određene su vrednosti za n^* i S' odn. μ_A i μ_B . Poznavajući ove



sl. 9.2 Integrali dvoatomskeg prekrivanja $S(2p\sigma, 3d\sigma)$



Sl. 9.1 Integrali dvoatomskega prekrivanja $S(2p\pi, 3d\pi)$

vrednosti bilo je moguće izračunavati parametre p i τ .

Rezultati su prikazani u Tab. XVI.

Tab. XVI. Vrednosti parametara μ , p i τ

za komplekse tipa NNN000

ATOM	z	n	n^*	s	μ	p	τ
N	7	2	2	20.45	1.95		
O	8	2	2	3.45	2.27	7.54	0.066
Ni	26	3	3	3.11	1.85		

Prilikom izračunavanja p i τ , obzirom da su uzorci u obliku kristalnog praha te, struktura nije mogla biti određena, za međuatomska rastojanja uzeti su literalni podaci

za slične komplekse ($\bar{R}_{\text{Ni-N, Ni-O}} = 2.01388$) [72-74]. Obzirom na približno iste vrednosti za N i O atome, za μ su korišćene srednje vrednosti:

$$\bar{\mu}_A = \frac{1}{6} (3\mu_O + 3\mu_N) = 2.11 \quad (9.1.4)$$

Na osnovu tabličnih podataka za integrale dvoatomskog prekrivanja [75-78] konstruisani su dijagrami dati na sl. 9.1 i 9.2. Pomoću ovih dijagrama, a na osnovu računatih vrednosti za p i π (Tab. XVI), određeni su integrali dvoatomskog prekrivanja:

$$S(2p\pi, 3d\pi) = 0.13 \quad (9.1.5)$$

$$S(2p\sigma, 3d\sigma) = 0.18 \quad (9.1.6)$$

a na osnovu njih integrali grupnog prekrivanja:

$$G_{E_g}(d, \sigma_p) = \sqrt{3} S(2p_\sigma, 3d_\sigma) = 0.303 \quad (9.1.7)$$

$$G_{T_{2g}}(d, \pi_p) = 2 \cdot S(2p_\pi, 3d_\pi) = 0.192 \quad (9.1.8)$$

Proračun energija E_g i T_{2g} nivoa zahteva poznavanje Coulomb-ovog integrala, H_{ii} , kao i integrala razmene, H_{jj} (jednačina iz 3.3.3). Coulomb-ov integral se može aproksimirati jonizacionim potencijalom valentnog stanja atoma sa promenjenim znakom [79]. Za atome okruženja N i O uzeta je srednja vrednost jonizacionog potencijala p - elektrona:

$$\bar{H}_{jj} = -117 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (9.1.9)$$

Coulomb-ov integral izračunat je na osnovu jednačine:

$$H_{ii} = Aq^2 + Bq + C \quad (9.1.10)$$

Konstante A, B i C dobijene su pomoću Tab. XVII, a

$$H_{ii} = -92.02 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Za pravilnu procenu energije jonizacije 3d nivoa Ni(II)

Tab. XVII. Konstante A, B i C u $[cm^{-1}]$ za proračun energije jonizacije različitih stanja Ni

KONSTANTA	JONIZOVANI ELEKTRONI	KONFIGURACIJA	VREDNOST
A	d	d^n	14.2
	d	d^{n-1}	14.2
	d	$d^{n-1} p$	14.2
	s	$d^{n-1} s$	7.35
	s	$d^{n-2} s^2$	7.35
	s	$d^{n-2} sp$	7.35
	p	$d^{n-1} p$	7.95
	p	$d^{n-2} p$	7.95
	p	$d^{n-2} sp$	7.95
B	d	d^n	95.5
	d	d^{n-1}	110.7
	d	$d^{n-1} p$	108.2
	s	$d^{n-1} s$	69.05
	s	$d^{n-2} s^2$	77.05
	s	$d^{n-2} sp$	75.35
	p	$d^{n-1} p$	52.95
	p	$d^{n-2} p$	63.75
	p	$d^{n-2} sp$	63.75
C	d	d^n	47.6
	d	d^{n-1}	80.9
	d	$d^{n-1} p$	95.9
	s	$d^{n-1} s$	60.8
	s	$d^{n-2} s^2$	72.3
	s	$d^{n-2} sp$	86.0
	p	$d^{n-1} p$	31.4
	p	$d^{n-2} p$	41.6
	p	$d^{n-2} sp$	40.6

neophodno je odrediti populaciju elektrona na njemu. U prvom koraku korišćenjem literaturnih podataka za s, p i q [80], a

$$H_{dd} = -106.316 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Znajući vrednost H_{ii} i \bar{H}_{jj} izračunati su integrali

razmene:

$$H_{ij}_{E_g} = -2G_{E_g}(H_{ii}, \bar{H}_{jj})^{1/2} = -62.90 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (9.1.11)$$

$$H_{ij}_{T_{2g}} = -2G_{T_{2g}}(H_{ii}, H_{jj})^{1/2} = -39.84 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (9.1.12)$$

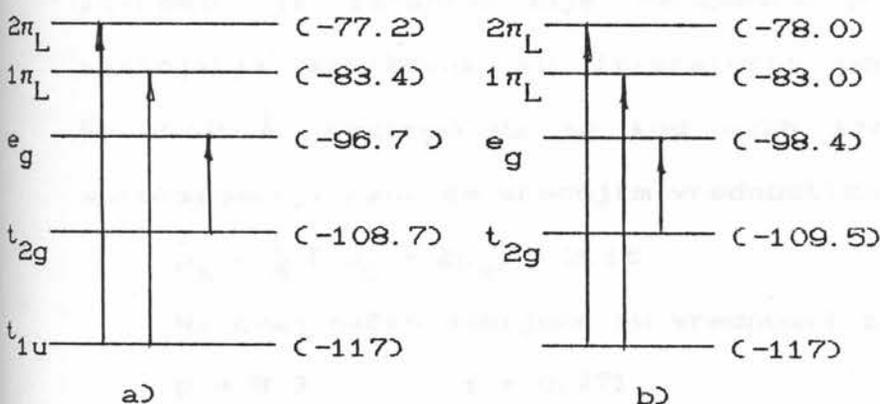
Na ovaj način dobijeni su matrični elementi, koji omogućuju rešavanje sekularne jednačine, odn. izračunavanje energije E_g i T_{2g} nivoa. Zamenom experimentalnih vrednosti parametra cepanja kristalnog polja, (Tab. XII) za komplekse tipa NNN000, izvršeno je izračunavanje delimične naseljenosti d nivoa Ni(II). Ovi podaci korišćeni su za dobijanje tačnijih vrednosti jonizacione energije H_{dd} , kao i matričnih elemenata H_{ii} i H_{jj} , odn. energija E_g i T_{2g} nivoa. Proces je ciklično ponavljan sve dok nisu dobijeni takvi rezultati delimične naseljenosti, koji daju vrednosti parametra cepanja u granicama eksperimentalne greške. (Ovo utičnjavanje je vršeno korišćenjem posebnog računarskog programa).

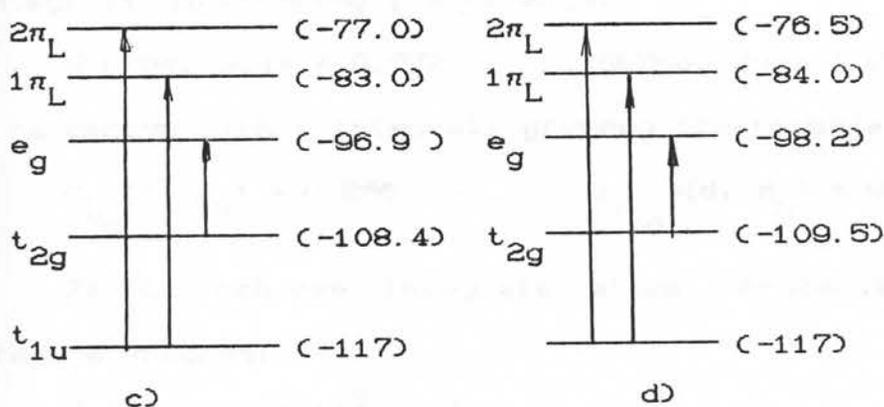
Rezultati su prikazani u Tab. XVIII.

Tab. XVIII. Vrednosti parametara delimične naseljenosti d-nivoa Ni(II)s, p i q i 10Dq za komplekse tipa NNN000

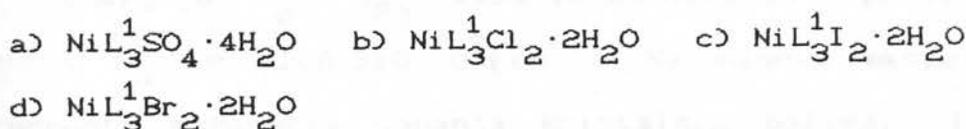
KOMPLEKS	H_{dd}	s	p	q	$10Dq_{rač}$ (10^3 cm^{-1})	$10Dq_{eks}$ (10^3 cm^{-1})
$\text{NiL}_3^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-175.73	0.85	0.78	0.35	11.30	11.3
$\text{NiL}_3^1\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-156.73	0.85	0.78	0.35	11.21	11.2
$\text{NiL}_3^1\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-156.06	0.85	0.75	0.36	11.40	11.4
$\text{NiL}_3^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-152.31	0.85	0.70	0.35	12.03	12.0

Na osnovu ovih proračuna kao i eksperimentalno dobijenih vrednosti maksimuma elektronskih spektara, formirana je šema MO prikazana na sl. 9.3. Ako je nevezujuća ligandna orbitala t_{1u} uzeta kao orbitala najniže energije, znajući položaje traka IL prelaza ($33.2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ i $39.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) kao i vrednost jonizacionog potencijala ligandnih N i O atoma, \bar{H}_{jj} , mogu se izračunati energije $1\pi_L$ i $2\pi_L$ ligandnih orbitala. ($-83.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ i $-77.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Dakle traka IL1 apsorpcionog spektra ovih kompleksa može se pripisati $t_{1u} \rightarrow 1\pi_L$, a IL2, $t_{1u} \rightarrow 2\pi_L$ prelazu.





sl. 9.3 Šema MO kompleksa tipa NNN000:



9.2 KOMPLEKSI TIPAA NNO000

Ovu grupu čine kompleksi $\text{NiL}_2^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NiL}_2^1(\text{NO}_3)_2$. Kao što je već prodiskutovano kod interpretacije elektronskih spektara (glava 8.5.5), koordinacioni poliedar popunjavaju atomi N i O bidentatnih liganda, L^1 i L^2 , dok sulfatna i nitratna grupa učešće u koordinaciji ostvaruje preko atoma kiseonika.

Imajući ovo u vidu, a koristeći podatke iz Tab. XVI, izvršeno je izračunavanje parametra p i τ . Za atomska rastojanja korišćeni su literaturni podaci [73,74], odn. $\bar{R} = 2.19 \text{ \AA}$. Obzirom da se kod ovih izračunavanja u prvoj aproksimaciji radi se srednjim vrednostima za atome okruženja:

$$\bar{\mu}_A = \frac{1}{6} (4\mu_O + 2\mu_N) = 2.16 \quad (9.2.1)$$

Na ovaj način dobijene su vrednosti za parametre p i τ :

$$p = 8.3 \quad \tau = 0.771$$

Primenjujući postupak opisan u poglavlju 9.1 određeni su

integrali dvoatomskog prekrivanja:

$$S(2p\pi, 3d\pi) = 0.072 \quad S(2p\sigma, 3d\sigma) = 0.148 \quad (9.2.3)$$

a na osnovu njih i integrali grupnog prekrivanja:

$$G_{E_g}(d, \sigma_p) = 0.256 \quad G_{T_{2g}}(d, \pi_p) = 0.144 \quad (9.2.4)$$

Za Coulomb-ove integrale atoma okruženja dobijene su srednje vrednosti:

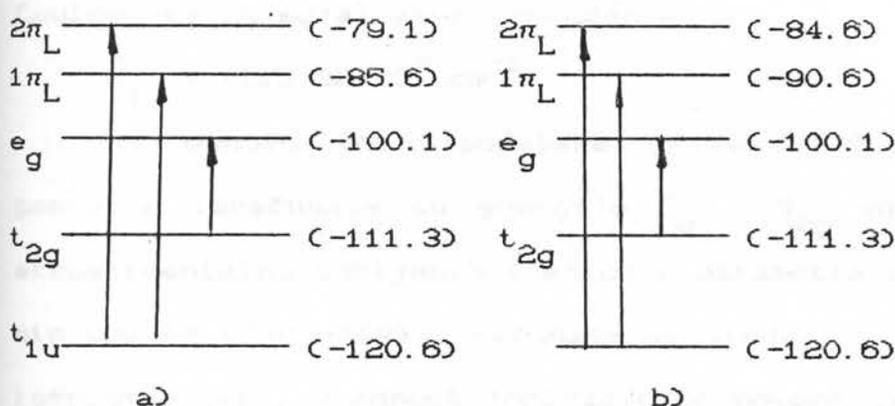
$$\bar{H}_{jj} = -120.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (9.2.5)$$

Energije E_g i T_{2g} nivoa izračunate su u prvom koraku na osnovu $H_{dd} = -106.316 \cdot 10^3 [\text{cm}^{-1}]$. Na osnovu eksperimentalne vrednosti parametra cepanja kristalnim poljem, (Tab. XIII) izvršeno je izračunavanje delimične naseljenosti energijskih nivoa Ni(II), s, p i q. Na osnovu ovih vrednosti izračunate su energije E_g i T_{2g} nivoa, kao i tačnije vrednosti jonizacionog potencijala H_{dd} . Rezultati ovih izračunavanja prikazani su u Tab. XIX.

Tab. XIX Podaci populacije nivoa i energija
za komplekse tipa NNOOOO

KOMPLEKS	s	p	q	H_{dd}	$10Dq_{\text{rač.}}$ (10^3 cm^{-1})	$10Dq_{\text{exp.}}$ (10^3 cm^{-1})
$\text{NiL}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.82	0.5	0.37	-143.29	11.27	11.20
$\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$	0.82	0.5	0.37	-143.29	11.24	11.20

Računate vrednosti energija kao i ekperimentalni podaci za intraligandne prelaze (Tab. XIX) predstavljali su osnove za formiranje najverovatnije šeme molekulskih orbitala prikazane na sl. 9.4.



Sl. 9.4 Najverovatnija šema MO za komplekse tipa NN0000:



9.3 KOPLEKSI OKRUŽENJA NNNNOO

Izotiocionatni kompleksi $\text{NiL}_2^1(\text{NCS})_2$ i $\text{NiL}_2^2(\text{NCS})_2$ u okruženju centralnog metalnog jona imaju atome N i O bidentatnih liganda, kao i atome N izotiocionatnih grupa, kao što je rečeno u glavi 8.5.6.

Izračunavanje parametara p i τ izvršeno je korišćenjem podataka iz Tab. XVI, kao i literaturnih vrednosti međuatomskih rastojanja [73,74] pri čemu je $\bar{R} = 2.095 \text{ \AA}$.

$$\bar{\mu}_A = \frac{1}{6} (2\mu_O + 2\mu_N) = 2.058 \quad (9.3.1)$$

$$p = 7.430 \quad \tau = 0.532 \quad (9.3.2)$$

Vrenosti integrala prekrivanja su:

$$S(2p\pi, 3d\pi) = 0.105 \quad S(2p\sigma, 3d\sigma) = 0.188 \quad (9.3.3)$$

a na osnovu njih izračunati su integrali grupnog prekrivanja:

$$G_{E_g}(d, \sigma_p) = 0.325 \quad G_{T_{2g}}(d, \pi_p) = 0.210 \quad (9.3.4)$$

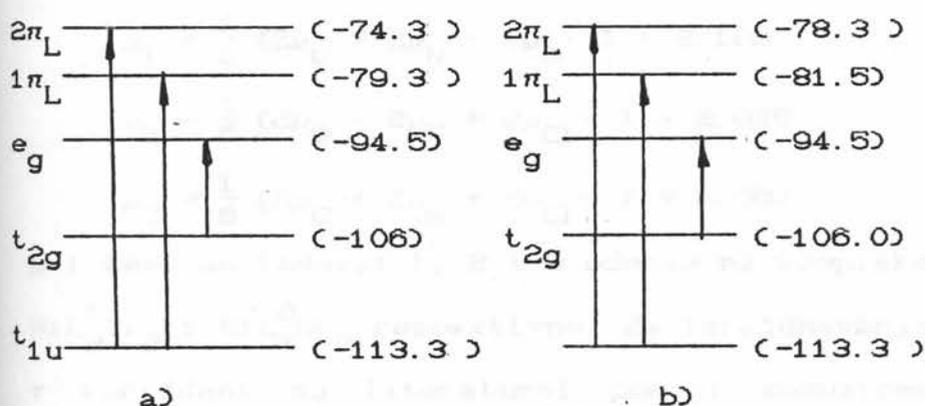
Coulomb-ov integral atoma okruženja je

$$\bar{H}_{jj} = -113.33 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad (9.3.5)$$

Na osnovu ovih podataka primenjujući ranije opisan postupak izračunate su energije E_g i T_{2g} nivoa. Na osnovu eksperimentalno dobijenih vrednosti parametra cepanja kristalnim poljem (Tab. XIV) izračunate su vrednosti s , p i q za ove komplekse kao i vrednost jonizacionog potencijala H_{dd} . Rezultati su prikazani u Tab. XX, a predstavljali su osnovu za formiranje najverovatnije šeme molekulskih orbitala (MO) ovih kompleksa (sl. 9.5).

Tab. XX. Podaci populacije nivoa i energija za komplekse tipa NNNNOO

KOMPLEKS	H_{dd}	s	p	q	$10Dq_{\text{rač}}$ (10^3 cm^{-1})	$10Dq_{\text{eks}}$ (10^3 cm^{-1})
$\text{NiL}_2^1(\text{NCS})_2$	-121.28	0.844	0.44	0.208	11.51	11.50
$\text{NiL}_2^2(\text{NCS})_2$	-121.28	0.844	0.44	0.208	11.51	11.50



Sl. 9.5. Najverovatnija šema MO za komplekse tipa NNNNOO:



9.4 KOPLEKSI TIPA NNOOXX (X = O, Cl, Br)

Za ovu grupu kompleksa karakteristično je da pored ligandnih atoma N i O, u koordinaciji učestvuju atomi kiseonika iz CH₃COO grupa kao i joni Cl u Br. U ovu grupu spadaju NiL₂¹(CH₃COO)₂, NiL₂¹Cl₂ i NiL₂²Br₂ kompleksi. Za izračunavanje parametara p i τ korišćeni su podaci iz Tab.XXI.

Tab. XXI. Vrednosti konstanti cepanja za parametra μ za komplekse tipa NNOOXX (X = O⁻, Cl⁻, Br⁻)

ATOM	z	n	* n	s	μ
O ⁻	8	2	2	3.80	2.10
Cl ⁻	17	3	3	11.25	1.91
Br ⁻	35	4	3.7	27.75	1.96

Srednja vrednost konstante μ atoma okruženja:

$$\mu_1 = \frac{1}{6} (2\mu_O + 2\mu_N + 2\mu_{O^-}) = 2.108 \quad (9.3.1)$$

$$\mu_2 = \frac{1}{6} (2\mu_O + 2\mu_N + 2\mu_{Cl^-}) = 2.045 \quad (9.3.2)$$

$$\mu_3 = \frac{1}{6} (2\mu_O + 2\mu_N + 2\mu_{Cl^-}) = 2.060 \quad (9.3.3)$$

pri čemu se indeksi 1, 2 i 3 odnose na komplekse NiL₂¹(CH₃COO)₂, NiL₂¹Cl₂ i NiL₂²Br₂ respektivno. Za izračunavanje parametara p i τ korišćeni su literaturni podaci međuatomskih rastojanja $\bar{R}_1 = 2.083$, $\bar{R}_2 = 2.216$ i $\bar{R}_3 = 2.28$ [72]:

$$\begin{array}{lll} p_1 = 7.792 & p_2 = 8.240 & p_3 = 8.410 \\ \tau_1 = 0.065 & \tau_2 = 0.059 & \tau_3 = 0.052 \end{array} \quad (9.3.4)$$

iz kojih su izračunati integrali dvoatomskeg prekrivanja:

$$\begin{aligned}
 S_1(2p\pi, 3d\pi) &= 0.078 & S_2(2p\pi, 3d\pi) &= 0.067 & S_3(2p\pi, 3d\pi) &= 0.188 \\
 S_1(2p\sigma, 3d\sigma) &= 0.161 & S_2(2p\sigma, 3d\sigma) &= 0.242 & S_3(2p\sigma, 3d\sigma) &= 0.242
 \end{aligned}
 \tag{9.3.5}$$

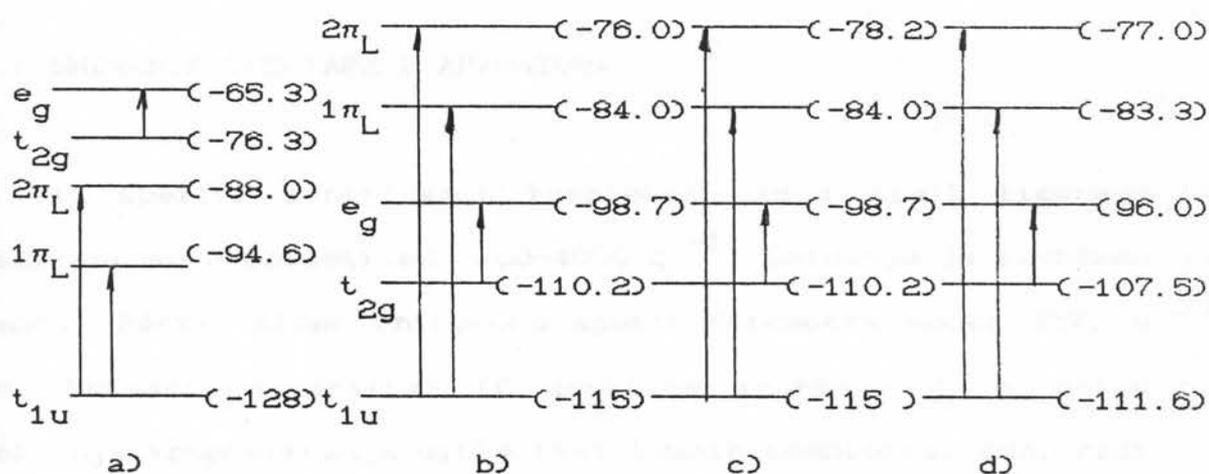
odn. integrali grupnog prekrivanja:

$$\begin{aligned}
 G_{1E_g}(d, \sigma_p) &= 0.278 & G_{2E_g}(d, \sigma_p) &= 0.242 & G_{3E_g}(d, \sigma_p) &= 0.242 \\
 G_{1T_{2g}}(d, \pi_p) &= 0.156 & G_{2T_{2g}}(d, \pi_p) &= 0.134 & G_{3T_{2g}}(d, \pi_p) &= 0.130
 \end{aligned}
 \tag{9.3.6}$$

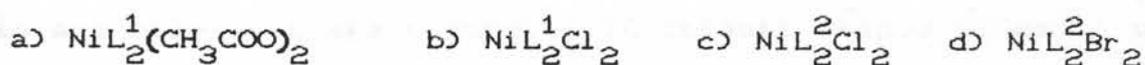
Vrednost Coulomb-ovog integrala atoma okruženja:

$$\bar{H}_{1jj} = -128.33 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad \bar{H}_{2jj} = -115 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \quad \bar{H}_{3jj} = -111.66 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Na osnovu eksperimentalne vrednosti parametra cepanja kristalnim poljem, Tab. XV, izračunate su vrednosti energija E_g i T_{2g} nivoa Ni(II) u ovim kompleksima. Takođe su izvršena izračunavanja konstanti naseljenosti d-nivoa Ni(II), a na osnovu njih i tačna vrednost jonizacionog potencijala H_{dd} . Rezultati su prikazani u Tab. XXII, a na osnovu njih i eksperimentalnih vrednosti intraligandnih prelaza formirana je najverovatnija šema MO prikazana na sl. 9.5.



Sl. 9.5. Šema MO za komplekse okruženja tipa NNOOOO NNOOClCl i NNOOBrBr



Tab. XXII. Podaci naseljenosti nivoa energija za komplekse tipa NNOOXX ($X = \text{O}, \text{Cl}, \text{Br}$)

KOMPLEKS	s	p	q	H_{dd}	$10Dq_{\text{rač.}}$ (10^3 cm^{-1})	$10Dq_{\text{exp.}}$ (10^3 cm^{-1})
$\text{NiL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.108	0.08	0.064	-61.4	11.31	11.3
$\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2$	0.760	0.5	0.327	-135.6	11.50	11.5
$\text{NiL}_2^2\text{Cl}_2$	0.760	0.5	0.327	-135.6	11.50	11.5
$\text{NiL}_2^2\text{Br}_2$	0.716	0.5	0.327	-133.97	11.60	11.6

10. IC SPEKTRI

10.1 SNIMANJE SPEKTARA I APARATURA

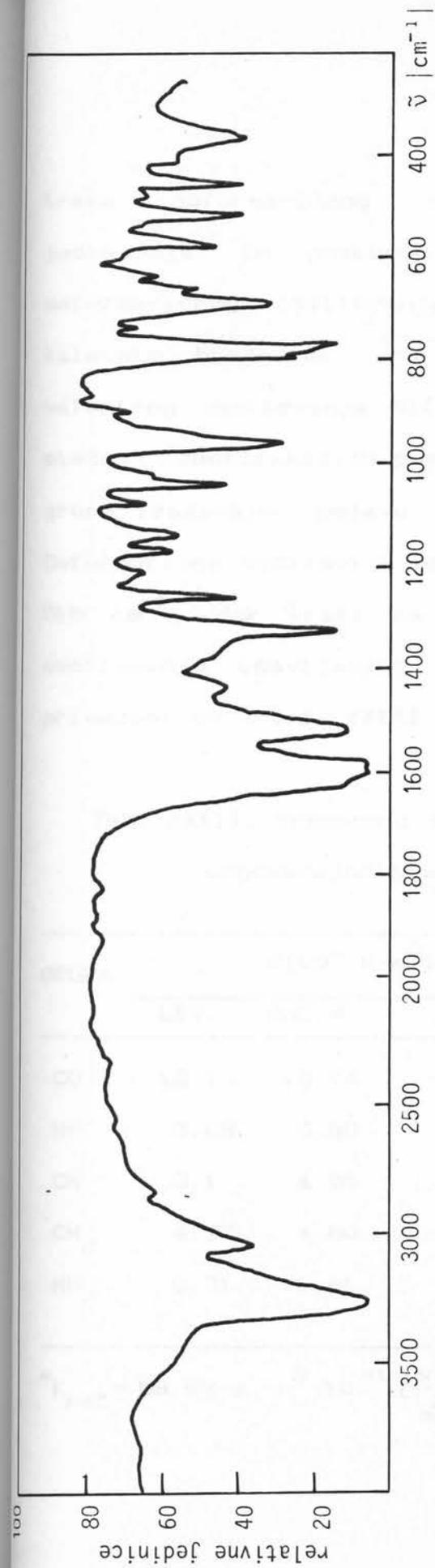
IC spektri ispitivanih kompleksa kao i samih liganada snimljeni su u oblasti od $200-4000\text{ cm}^{-1}$. Snimanje je izvršeno pomoću Perkin-Elmer Infracord spektrofotometra model 457, u KBr. Snimanje i analiza IC spektara izvršena je u cilju dobijanja kompletiranja slike ispitivanih kompleksa, odn. radi kompletiranja podataka koji omogućuju razrešenje pitanja koordinacije Ni(II) jona u ovim kompleksima. Od posebnog interesa bile su trake u dubokoj IC oblasti (ispod 500 cm^{-1}) u kojoj se mogu očekivati trake valentnog oscilovanja metal-ligand atoma.

10.2. IC SPEKTAR HIDRAZIDA 1-NAFTILSIRČETNE KISELINE (L^1)

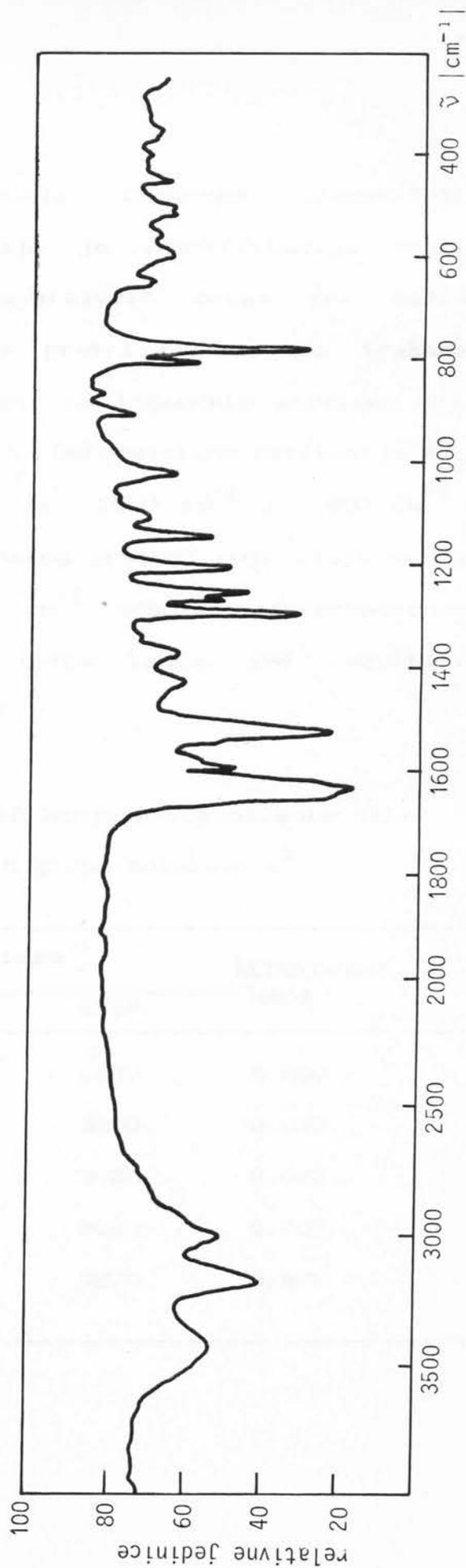
IC spektar ovog liganda (sl.10.1) pokazuje prisustvo brojnih intenzivnih traka u celoj oblasti od $200-4000\text{ cm}^{-1}$. Koristeći literaturne podatke za konstante sile [41,42,81,82], analizom normalnih koordinata (j-na 5.3.23 i 5.3.26) izračunati su položaji apsorpcionih traka odgovarajućih atomskih grupa u molekulu. Poređenjem sa podacima drugih autora [83-85], za položaje pretpostavljenih grupa atoma sličnih molekula, na osnovu računatih vrednosti oscilatornih frekvencija valentnih vibracija, izvršena je identifikacija traka spektra ispitivanog liganda. Na pr. analizom normalnih koordinata (j-na 5.17) izračunato je da se traka koja odgovara

oscilovanju CO grupe nalazi na 1700 cm^{-1} . Konstanta sile CO grupe je uzeta iz literature [83,87], za valentne oscilacije slobodne grupe. U slučaju da se ova grupa nalazi vezana unutar molekula, može se očekivati njeno pomeranje ka kraćim talasnim dužinama [86-89] te se u našem slučaju može pretpostaviti da traka na 1630 cm^{-1} odgovara valentnom oscilovanju CO grupe vezane u molekulu ispitivanog liganda. Znajući eksperimentalnu vrednost valentnog oscilovanja CO grupe ligandnog molekula izračunata je vrednost konstante sile ove grupe unutar molekula (Tab. XXIII). Kako se sl. 10.1 vidi u intervalu talasnih brojeva od $1550\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ pojavljuje se široka delimično razložena traka. Sprovodeći gore navedeni postupak, može se pretpostaviti da u ovoj oblasti talasnih brojeva dolazi do prekrivanja traka valentnog oscilovanja C=O grupe sa trakom valentnih oscilacija 1-supstituisanih benzolovih prstena [90] kao i trakom koja odgovara deformacionom oscilovanju NH_2 grupe (Tab. XXIII). U slučaju 1-supstituisanih benzolovih prstena utvrđeno je postojanje široke delimično razložene trake čiji maksimumi na 770 i 790 cm^{-1} odgovaraju deformacionom oscilovanju 3 odn. 4 susedna vodonikova atoma [84]. Valentne oscilacije NH_2 -grupe karakterišu dve delimično razložene trake antisimetričnog i simetričnog oscilovanja na 3270 cm^{-1} odn. 3250 cm^{-1} [41]. Traka slabijeg intenziteta na 3020 cm^{-1} odgovara valentnom oscilovanju CH grupa iz naftalinskog prstena.

Spektar ovog liganda karakterišu i brojne trake deformacionog oscilovanja. Na pr. traka na 1325 cm^{-1} odgovara deformacionom oscilovanju CH_2 grupe. Na 955 cm^{-1} javlja se



Sl. 10.1 IC spektar L¹



Sl. 10.2 IC spektar L²

traka deformacionog oscilovanja CH-grupe aromatičnih jedinjenja. Od posebnog značaja je identifikacija traka deformacionog oscilovanja odgovarajućih grupa pri nižim talasnim brojevima. Ove trake prekrivaju se sa trakama valentnog oscilovanja Ni(II) jona sa ligandnim atomima, što otežava identifikaciju poslednjih. Deformacione oscilacije NH₂ grupe izazivaju pojavu traka na 1550 cm⁻¹ i 450 cm⁻¹. Deformacione oscilacije naftalinskog prstena pojavljuju se na 515 cm⁻¹, dok traka na 365 cm⁻¹ odgovara deformacionom oscilovanju (savijanju) CCN grupe lanca. Ovi rezultati prikazani su u tab. XXIII i XXIV.

Tab. XXIII. Vrednosti talasnih brojeva i konstante sila odgovarajućih atomskih grupa molekula L¹

GRUPA	C(10 ² N/m ²)		ν(cm ⁻¹)		REDUKOVANA MASA
	LIT.	RAČ.*	RAČ	EKSP.	
CO	12.1	10.74	1700	1630	6.860
NH	6.03	5.80	3311	3250	0.933
CH	5.1	4.96	3061	3020	0.923
CH ₂	4.77	4.60	3072	3020	0.857
NH ₂	6.31	5.51	3500	3270	0.875

$$*K_{\text{rač}} = 58.93 \cdot m_r \cdot \nu^2 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$$

Tab. XXIV Frekvencije valentnih i deformacionih oscilacija molekula L¹

GRUPA	$\delta(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu, \delta (\text{cm}^{-1})$
ν_{NH_2}	3270	$\nu_{\text{Ar}}, \delta_{\text{CH}}, \delta_{\text{CH}_2}$	1430
		δ_{NH_2}	1550
		$\delta_{3\text{H}(\text{Ar})}$	795
		$\delta_{4\text{H}(\text{Ar})}$	770
$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{Ar}}$	1600	δ_{Ar}	690
δ_{NH_2}	1590	δ_{CO}	575
$\delta_{\text{NH}}, \nu_{\text{Ar}}$	1515	δ_{Ar}	515
		δ_{NH_2}	450
		δ_{CCN}	365

10.3 IC SPEKTAR 1-NAFTOILHIDRAZONA ACETONA (L²)

Analiza IC spektra, sl.10.2, ovog liganda prikazana je u Tab.XXV. Obzirom da se valentne oscilacije slobodnih grupa CO i C=N- nalaze na približno istim talasnim brojevima [84,85] dolazi do njihovog prekrivanje te je dobijena široka traka u oblasti od 1620-1690 cm^{-1} samo delimično razložena. Trake na 1425 cm^{-1} odn. 1380 cm^{-1} odgovaraju asimetričnom odn. simetričnom deformacionom oscilovanju CH_3 grupa, dok se traka valentnog oscilovanja ove grupe, kao i aromatične C-H grupe, pojavljuje na $\sim 3000 \text{cm}^{-1}$. Rezultati analize IC spektra ovog liganda prikazani su u Tab.XXV.

Tab. XXV. Frekvencije valentnih i deformacionih oscilacija molekula L^2 .

grupa	$\nu, \delta (\text{cm}^{-1})$	grupa	$\nu, \delta (\text{cm}^{-1})$
ν_{NH}	3180	$\nu_{\text{C}-\text{CH}_3}$ CH_3	1205
ν_{CH}	3000	$\delta_{4\text{H}(\text{Ar})}$	815
$\nu_{\text{CO}}, \nu_{\text{CN}}$	1620-1670	$\delta_{3\text{H}(\text{Ar})}$	785
$\nu_{\text{Ar}}, \delta_{\text{NH}}$	1525	δ_{Ar}	650
δ_{asCH}	1425	δ_{CO}	595
δ_{sCH_3}	1380	δ_{CCN}	360

10.4. IC SPEKTAR $\text{NiL}_2^1(\text{NCS})_2$ KOMPLEKSA

U IC spektru ovog kompleksa (sl.10.4) pored traka koje odgovaraju valentnom, odn. deformacionom oscilovanju atomskih grupa ligandnog molekula, (Tab XXIII) pojavljuju se trake karakteristične za izotiocianatnu grupu (NCS), kao i trake koje odgovaraju valentnom oscilovanju Ni(II) jona i atoma iz prve koordinacione sfere. Traka na 2080 cm^{-1} karakteristična je za valentno oscilovanje $\nu(\text{CN})$ koordinovane NCS grupe preko atoma azota [86;91-93]. Primenjujući postupak za izračunavanje oscilatornih energija oktaedarskog molekula u aproksimaciji najbližih suseda opisan je u glavi 5.3, izvršeno je izračunavanje položaja trake koja odgovara valentnom oscilovanju Ni-N iz NCS grupe. Korišćenjem jednačina 5.3.23 i

5.3.26 dobijen je izraz:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{C}{m_r}} \quad (10.4.1)$$

gde je:

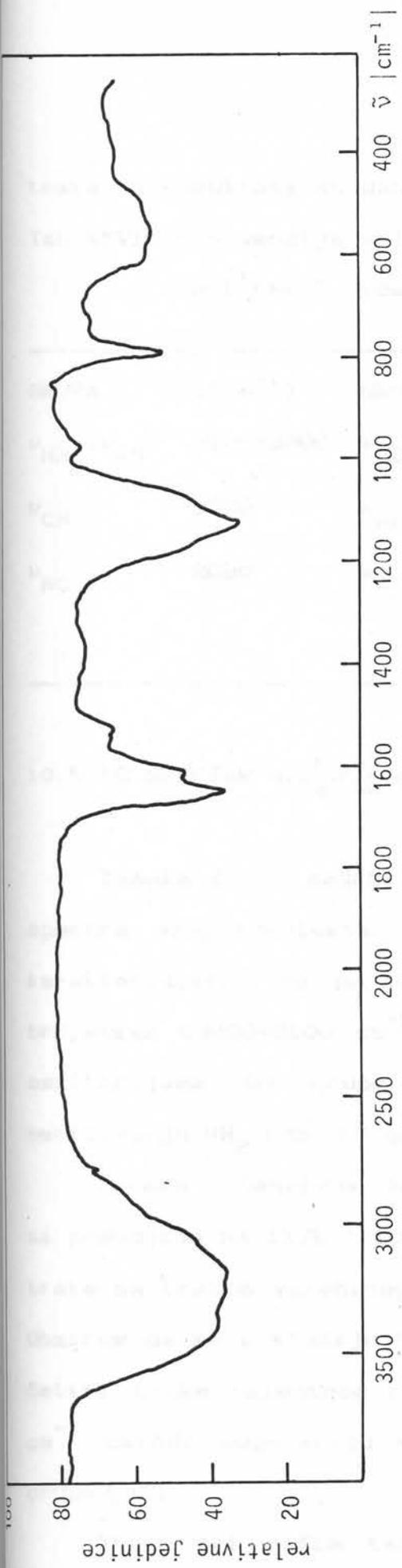
$$m_r = \frac{m_{Ni}}{1 + \frac{m_{Ni}}{2m}} \quad (10.4.2)$$

a m masa atoma iz okruženja Ni(II), ili redukovana masa atomske grupe koja učestvuje u koordinaciji centralnog metalnog jona, u ovom slučaju NCS grupe. Na osnovu literaturnih podataka konstante sile NCS grupe ($C_{lit} = 16.5 \cdot 10^2 \frac{N}{m^2}$ [87]) i gore navedenih relacija izračunat je položaj trake koja odgovara valentnom oscilovanju Ni-N iz NCS grupe (507 cm^{-1}). Na taj način se traka na 505 cm^{-1} može pripisati ovim oscilacijama. Treba napomenuti da je prilikom izračunavanja uzet u obzir korekcionni član zanemaren usled aproksimacije u jednačini 5.3.23 i 5.3.26 te je:

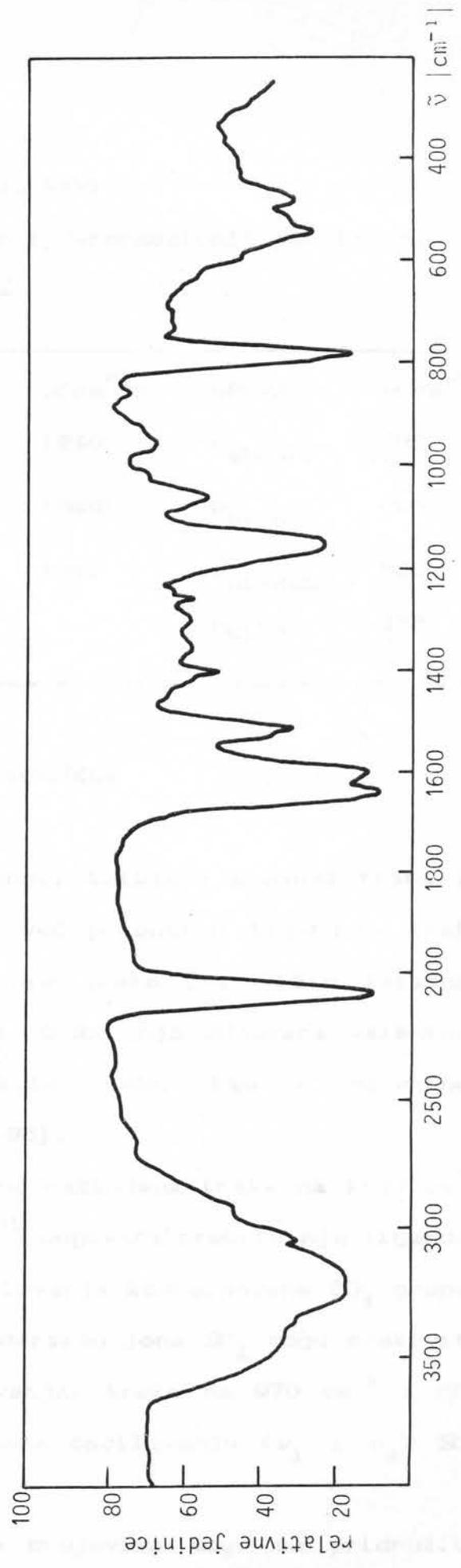
$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{C}{m_r} \left(1 + \frac{1}{16} + \frac{1}{256}\right)} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{C}{m_r}} \cdot 1.0326 \quad (10.4.3)$$

Obzirom da se hidrazid 1-naftilsirćetne kiseline ponaša kao bidentantan, može se očekivati učešće atoma kiseonika iz CO grupe i atoma azota iz NH_2 grupe u koordinaciji sa centralnim Ni(II) jonom. Izračunati položaji Ni-N i Ni-O traka valentnog oscilovanja, pokazuju da se pojava ovih traka može očekivati na 555 cm^{-1} odn. 482 cm^{-1} , respektivno. Na taj način su trake na 545 cm^{-1} odn. 475 cm^{-1} , pripisane valentnom oscilovanju Ni-N odn. Ni-O atoma liganda. Poslednje je u saglasnosti sa literaturnim podacima [88].

U slučaju ostalog dela spektra, poređenjem sa spektrom samog liganda, izvršena je identifikacija spektralnih



Sl. 10.3 IC spektar $\text{NiL}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Sl. 10.4 IC spektar $\text{NiL}_2\text{CNCSO}_2$

traka, a rezultati su dati u Tab. XXVI.

Tab. XXVI. Frekvencije valentnih i deformacionih oscilacija

$\text{NiL}_2^1(\text{NCS})_2$ kompleksa

GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$\nu_{\text{NH}_2}, \nu_{\text{NH}}$	3100-3500	ν_{CO}	1640	$\delta_{4\text{HCAr}}$	780
ν_{CH}	3020	$\nu_{\text{Ar}}, \delta_{\text{NH}}$	1595	$\nu_{\text{Ni-N}}$	545
ν_{NC}	2080	$\nu_{\text{Ar}}, \delta_{\text{NH}}$	1510	$\nu_{\text{Ni-NCS}}$	505
				$\nu_{\text{Ni-O}}$	475

10.5 IC SPEKTAR $\text{NiL}_2^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ KOMPLEKSA

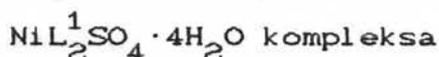
Tabela XXVII sadrži vrednosti talasnih brojeva traka IC spektra ovog kompleksa. Pored već pomenutih ligandnih traka karakteristična je pojava široke trake pri višim talasnim brojevima ($3400-3100 \text{ cm}^{-1}$) (sl.10.3) koja odgovara valentnim oscilacijama OH grupe molekula vode, kao i valentnom oscilovanju NH_2 odn. NH grupe [86].

Široka intenzivna delimično razložena traka na 1120 cm^{-1} sa prevojima na 1170 i 1060 cm^{-1} odgovara prekrivanju ligandne trake sa trakom valentnog oscilovanja koordinovane SO_4 grupe. Obzirom da se u slučaju tetraedarskog jona SO_4 mogu očekivati četiri trake valentnog oscilovanja, trake na 970 cm^{-1} i 620 cm^{-1} takođe odgovaraju valentnom oscilovanju (ν_1 i ν_4) SO_4 grupe [42].

Trake pri nižim talasnim brojevima mogu se pridružiti valentnom oscilovanju Ni-N (550 cm^{-1}) i Ni-O (490 cm^{-1}) atoma

okruženja. Na osnovu raspodele traka valentnog. oscilovanja može se zaključiti da u koordinaciji centralnog metalnog Ni(II) jona, pored atoma kiseonika i atoma azota iz dva molekula bidentatnog liganda učestvuju atomi kiseonika iz SO₄ grupe. Molekuli vode nalazili bi se van prve koordinacione sfere. Podaci analize IC spektra ovog kompleksa dati su u Tab. XXVII.

Tab. XXVII. Frekvencije valentnih deformacionih oscilacija



GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$\nu_{\text{asH}_2\text{O}}$	3400	$\nu_{\text{Ar}}, \delta_{\text{NH}_2}$	1610	$\nu_4(\text{SO}_4)$	620
$\nu_{\text{NH}_2}, \nu_{\text{NH}}$	3100-3300	$\nu_{\text{Ar}}, \delta_{\text{NH}}$	1515	$\nu_{\text{Ni-N}}$	550
$\nu_{\text{s}(\text{CH}_2\text{O})}$				$\nu_{\text{Ni-O}}$	490
ν_{CH}	3025	$\nu_3(\text{SO}_4), \delta_{\text{OH}}$	1120	$\nu_2(\text{SO}_4)$	410
$\nu_{\text{C=O}}$	1650	$\nu_1(\text{SO}_4)$	970		

10.6 IC SPEKTAR NiL₂¹(CH₃COO)₂ KOMPLEKSA

IC spektar ovog kompleksa (sl.10.5) pokazuje prisustvo intenzivne, delimično razložene trake na 1413 cm⁻¹ koja je karakteristična za valentno oscilovanje atoma CO iz CH₃COO grupe [94]. Deformacionom oscilovanju ove grupe odgovara traka srednjeg intenziteta na 640 cm⁻¹. Obzirom da se radi o bidentatnom ligandu koji ostvaruje koordinaciju sa metalnima Ni(II) jonom učešćem kiseonika C=O grupe i azota iz NH₂ grupe,

preostala dva mesta trebalo bi da popunjavaju atomi kiseonika acetatnih grupa. Izračunavanjem položaja traka atoma okruženja dobijena je vrednost $576 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ za položaj trake koja odgovara oscilovanju Ni-O, pri čemu O potiče iz CH_3COO grupe, te se traka na 576.12 cm^{-1} može pripisati ovom oscilovanju. Analogno se trake na 485 cm^{-1} , $\left[\nu_{\text{NH}} = 482.36 \text{ cm}^{-1}, C = 2.05 \cdot 10^2 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$ i 550 cm^{-1} $\left[\nu_{\text{NH}} = 547.15 \text{ cm}^{-1}, C = 2.308 \cdot 10^2 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$, mogu pridružiti valentnom oscilovanju $\text{N}_1\text{-O}$ odn. $\text{N}_1\text{-N}$, pri čemu atomi O i N potiču od ligandnog molekula.

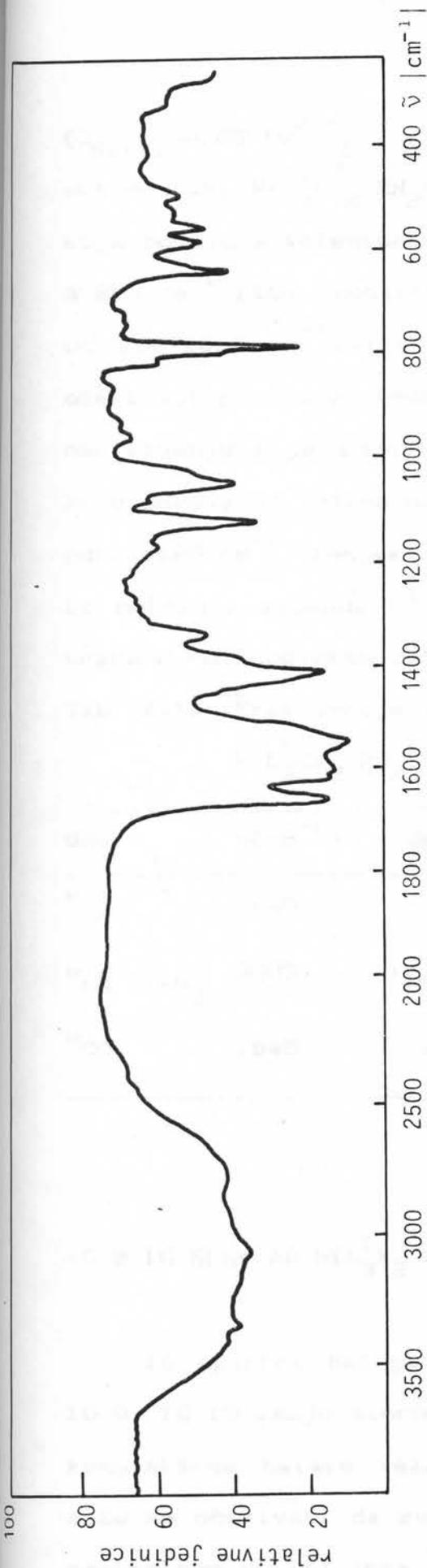
Tab. XXVIII. Frekvencije valentnih i deformacionih oscilacija $\text{NiL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kompleksa

GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$
ν_{NH}	3340	$\delta_{\text{Ar}}, \delta_{\text{NH}}$	1413	$\nu_{\text{Ni-OC}}$	579
ν_{NH_2}	3060	δ_{CH_3}	1340	$\nu_{\text{Ni-N}}$	550
$\nu_{\text{C=O}}$	1660	δ_{CH_3}	1049	$\nu_{\text{Ni-O}}$	485
$\nu_{\text{Ar}}, \delta_{\text{NH}_2}$	1610	δ_{COO}	640		

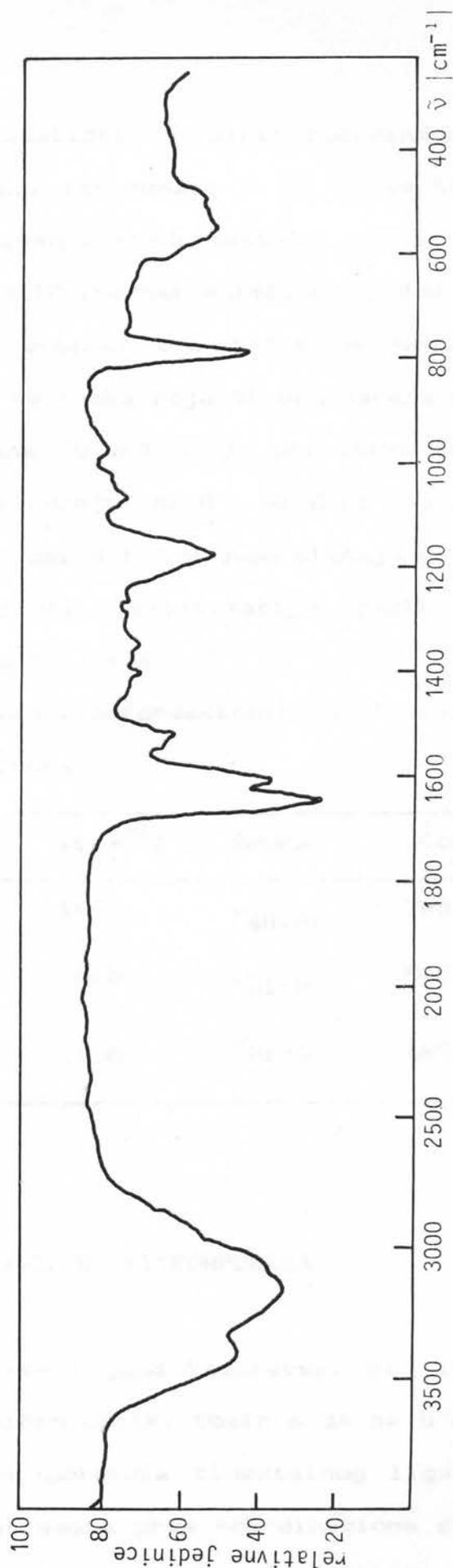
Rezultati analize IC spektra $\text{NiL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2$ kompleksa dati su u Tab. XXVIII.

10.7 IC SPEKTAR $\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ KOMPLEKSA

U halogenim bis-ligand kompleksima može se očekivati učešće atoma Cl u koordinaciji centralnog metalnog jona. Na osnovu literaturnih podataka za konstante sila



Sl. 10.5 IC spektar $\text{NiL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$



Sl. 10.6 IC spektar $\text{NiL}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

($C_{Ni-Cl} = 0.85 \cdot 10^2 \frac{N}{m}$, [41]), analizom normalnih koordinata za oktaedarski $NiL_2^1Cl_2 \cdot 2H_2O$ molekul izračunato je da bi se traka koja odgovara valentnom oscilovanju Ni-Cl trebala pojaviti na $\approx 210 \text{ cm}^{-1}$ [95]. Obzirom da je IC spektar snimljen u intervalu od $200-4000 \text{ cm}^{-1}$, sl.10.6, u okolini ove tačke ne mogu se očekivati pouzdane vrednosti, te traka koja bi odgovarala ovom oscilovanju nije identifikovana. Utvrđeno je prisustvo traka koje odgovaraju valentnom oscilovanju Ni-N i Ni-O na 545 cm^{-1} odn. 485 cm^{-1} , respektivno. Atomi N i O u ovom slučaju potiču iz molekula liganda L^1 . Rezultati identifikacije spektralnih traka ovog kompleksa dati su u Tab. XXX.

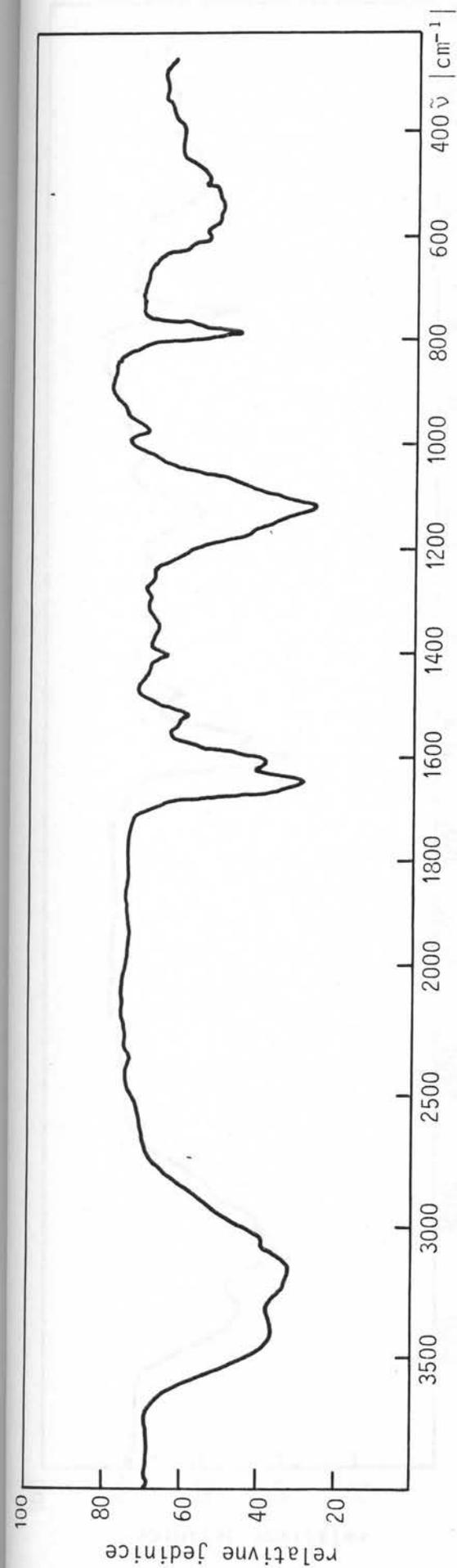
Tab. XXIX. Frekvencije valentnih i deformacionih oscilacija $NiL_2^1Cl_2 \cdot 2H_2O$ kompleksa

GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$
ν_{H_2O}	3440	ν_{Ar}	1605	$\nu_{4H(Ar)}$	785
ν_{NH}, ν_{NH_2}	3025	δ_{NH}, ν_{Ar}	1515	ν_{Ni-N}	545
ν_{CO}	1645	δ_{OH}	1165	ν_{Ni-O}	485

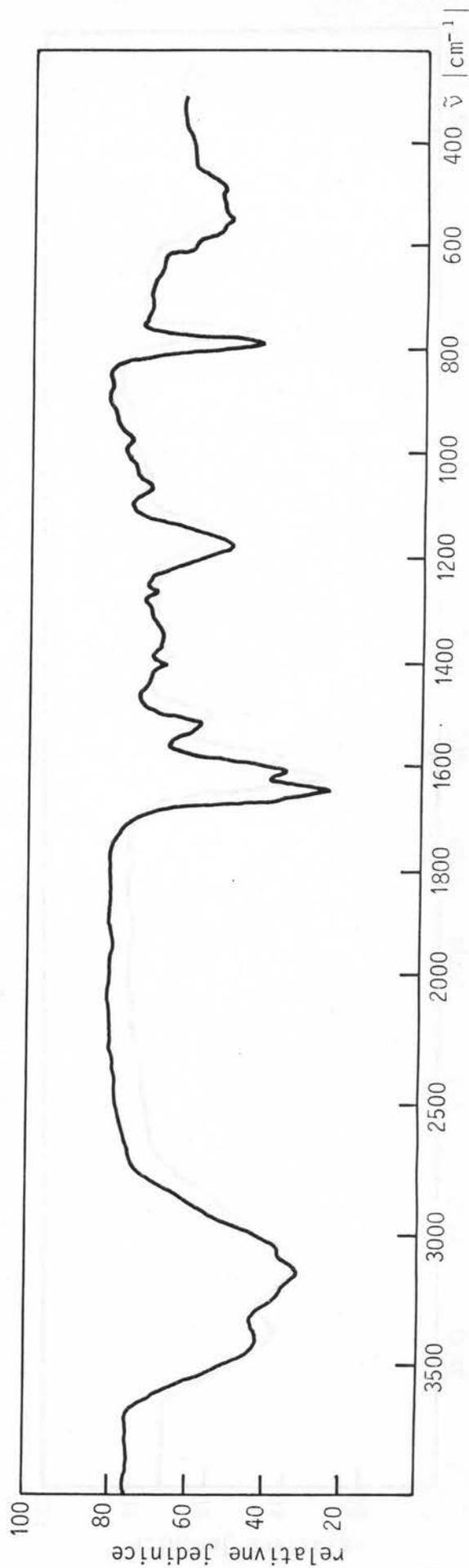
10.8 IC SPEKTAR $NiL_3^1X_2 \cdot 2H_2O$ (x=Cl, Br, I) KOMPLEKSA

IC spektri halogenih tris- ligand kompleksa, sl. 10.8, 10.9, 10.10 imaju skoro identičan oblik. Obzirom da se u ovim kompleksima nalaze vezana tri molekula bidentalnog liganda, može se očekivati da svih šest mesta prve koordinacione sfere centralnog Ni(II) jona, zauzimaju atomi N i O ovih ligandnih

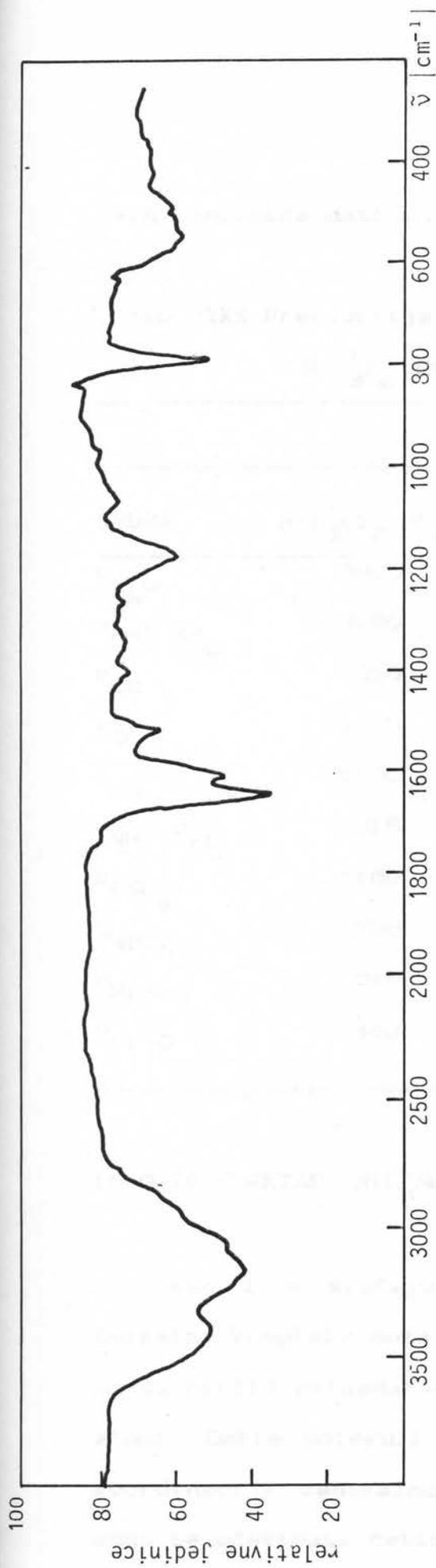
molekula. Atomi halogenih elemenata. (Br i I) kao i molekuli vode ne uzimaju učešća u koordinaciji centralnog metalnog jona. Ovu pretpostavku potvrđuju IC spektri, čija analiza pokazuje prisustvo traka koje odgovaraju atomskim grupama koje ulaze u sastav liganda. Na pr. traka na 3150 cm^{-1} , široka i delimično razložena, odgovara valentno oscilovanju NH odn. NH_2 grupe ligandnog molekula. Valentne oscilacije CH grupe izazivaju pojave trake na $\approx 3020\text{ cm}^{-1}$, dok valentne oscilacije kristalne vode karakteriše široka traka srednjeg intenziteta na 3440 cm^{-1} . U svim ispitivanim spektrima pojavljuje se traka valentnog oscilovanja C=O grupe na 1650 cm^{-1} , kao i traka karakteristična za valentno oscilovanje 4 susedna molekula vodonika vezana u benzolovom prstenu na 788 cm^{-1} . Deformacione oscilacije OH grupe molekula vode izazivaju pojavu pika na oko 1170 cm^{-1} , što znači da je voda vezana kao kristalizaciona. U oblasti niskih učestanosti pojavljuje se šira delimično razložena traka. Analizom normalnih oscilacija izračunate su vrednosti talasnih brojeva valentna oscilacija Ni-N odn. Ni-O atoma okruženja. Na osnovu ovih vrednosti može se zaključiti da pik na 545 cm^{-1} odgovara valentnom oscilovanju Ni-N, dok pik na 485 cm^{-1} odgovara oscilovanju Ni-O, uz pretpostavku da kiseonik potiče iz C=O grupe ligandnog molekula, a N uz NH_2 grupe ovog molekula [96]. Ovakav izgled trake, njena širina i delimična razloženost mogu se objasniti prekrivanjem traka valentnog oscilovanja centralnog metalnog Ni(II) jona i atoma okruženja, sa trakama deformacionog oscilovanja pojedinih atomskih grupa ligandnog molekula (vidi Tab. XXIII). Rezultati analize IC spektara



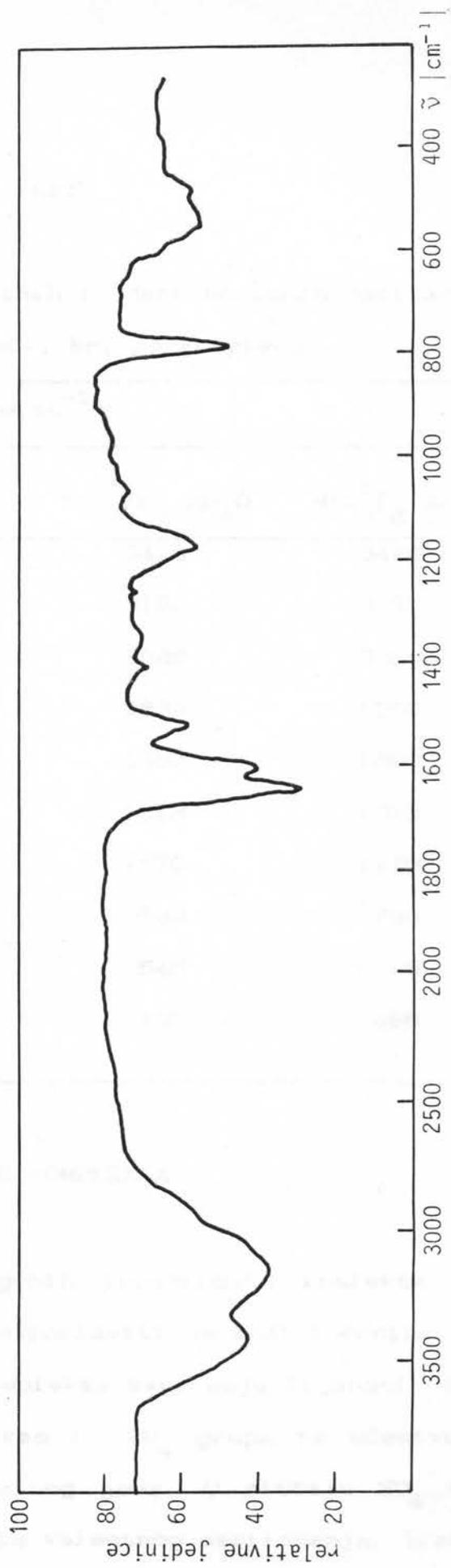
Sl. 10.7 IC spektar $\text{NiL}_3\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Sl. 10.8 IC spektar $\text{NiL}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Sl. 10.9 IC spektar $\text{NiL}_3\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Sl. 10.10 IC spektar $\text{NiL}_3\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

ovih kompleksa dati su u tab. XXX.

Tab. XXX Frekvencija valentnih i deformacionih oscilacija

$\text{NiL}_3^1\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (X=Cl, Br, I) kompleksa

GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$		
	$\text{NiL}_3^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiL}_3^1\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiL}_3^1\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	3390	3410	3440
$\nu_{\text{NH}}, \nu_{\text{NH}_2}$	3150	3150	3150
ν_{CH}	3030	3025	3020
ν_{CO}	1645	1650	1650
$\nu_{\text{NH}_2}, \nu_{\text{Ar}}$	1605	1603	1600
$\delta_{\text{NH}}, \delta_{\text{Ar}}$	1515	1512	1515
$\nu(\text{SO}_4)$	1160	1170	1170
$\delta_{4\text{H}(\text{Ar})}$	785	789	788
$\nu_{\text{Ni-N}}$	545	545	545
$\nu_{\text{Ni-O}}$	485	490	485

10.9-IC SPEKTAR $\text{NiL}_3^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ KOMPLEKSA

Kao i u slučaju halogenih tris-ligand kompleksa i za sulfatni kompleks može se pretpostaviti da šest koordinacionih mesta Ni(II) oktaedarskog kompleksa zauzimaju ligandni N i O atomi. Dakle molekuli vode kao i SO_4 grupa ne učestvuju u koordinaciji centralnog metalnog jona. U slučaju SO_4 grupe mogu se očekivati četiri trake valentnog oscilovanja. Traka na 1120 cm^{-1} koja je široka i intenzivna (sl. 10.7) odgovara

traci valentnog oscilovanja ν_3, SO_4 grupe. Slabo izražen pik na 600 cm^{-1} odgovarao bi valentnom oscilovanju ν_3, SO_4 grupe, dok ν_1, SO_4 grupe pada na 970 cm^{-1} . Veoma slab pik na 400 cm^{-1} odgovarao bi valentnom oscilovanju ν_2, SO_4 grupe [97].

Valentne oscilacije kristalne vode karakteriše širok pik na 3400 cm^{-1} . Primenom analize normalnih koordinata izračunati su položaji valentnih oscilacija Ni-N i Ni-O, prve koordinacione sfere, te se pikovi na 550 i 485 cm^{-1} mogu pridružiti ovim oscilacijama. Rezultati analize IC spektra ovog kompleksa prikazani su u Tab. XXXI.

Tab. XXXI. Frekvencije valentnih i deformacionih oscilacija

$\text{NiL}_3^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksa

GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$
$\nu_{\text{asH}_2\text{O}}$	3400	$\nu_3(\text{SO}_4), \delta_{\text{OH}}$	1120
$\nu_{\text{NH}_2}, \nu_{\text{NH}}$	3100-3300	$\nu_1(\text{SO}_4)$	970
$\nu_{\text{sH}_2\text{O}}$			
$\nu_{\text{CH(Ar)}}$	3025	$\nu_4(\text{SO}_4)$	620
$\nu_{\text{C=O}}$	1650	$\nu_{\text{Ni-N}}$	550
$\nu_{\text{Ar}}, \delta_{\text{NH}_2}$	1610	$\nu_{\text{Ni-O}}$	490
$\nu_{\text{Ar}}, \delta_{\text{NH}}$	1515	$\nu_2(\text{SO}_4)$	410

10.10 SPEKTAR $\text{NiL}_2^2(\text{CNCS})_2$ KOMPLEKSA

Spektar ovog kompleksa karakterišu brojne veoma intenzivne, uglavnom dobro razložene trake, sl.10.12.

Poređenjem sa spektrom liganda izvršena je identifikacija traka koje potiču od atomskih grupa samog liganda. Široka traka na 3430 cm^{-1} odgovara valentnom oscilovanju NH i OH grupe, dok se traka valentnog simetričnog oscilovanja nalazi na 2830 cm^{-1} . Deformacionom oscilovanju ove grupe odgovaraju dve trake koje se nalaze na 1435 cm^{-1} (asimetrično deformaciono oscilovanje) i na 1380 cm^{-1} (simetrično deformaciono oscilovanje). Skeletnom valentnom oscilovanju CH_3 grupe odgovara traka na 1215 cm^{-1} . U slučaju CO i NC grupe traka valentnog oscilovanja se prekrivaju dajući široku delimično razloženu traku u oblasti od $1620\text{--}1660 \text{ cm}^{-1}$. Široka intenzivna traka na 1535 cm^{-1} odgovara valentnom oscilovanju benzolovog prstena i prekriva se sa trakom deformacionog oscilovanja NH grupe.

Pretpostavku da NCS grupa ulazi u koordinaciju sa centralnim Ni(II) jonom preko atoma azota, potvrđuje izračunavanje položaja ove trake u spektru, $\nu_{\text{Ni-N}} = 515 \text{ cm}^{-1}$ za $C = 2 \cdot 10 \frac{N}{m}$. U IC spektru ovog kompleksa traka koja bi odgovarala valentnom Ni-N oscilovanju nalazi se na 520 cm^{-1} . Pored ove trake pojavljuju se i trake na 2110 (veoma intenzivna) i 820 cm^{-1} , i odgovaraju valentnom oscilovanju NC odn. CS grupe iz NCS. Traka na 570 cm^{-1} odgovara valentnom oscilovanju Ni-N kada N potiče iz molekula liganda. Izračunavanje položaja trake valentnog oscilovanja Ni-O, pokazuje da ovom oscilovanju odgovara traka na 480 cm^{-1} . Širina trake može se objasniti činjenicom da se u ovoj oblasti javlja i traka deformacionog oscilovanja NCS grupe. Druga traka koja odgovara deformacionom oscilovanju NCS grupe pada

na 415 cm^{-1} . Rezultati ove analize prikazani su Tabelom XXXII.

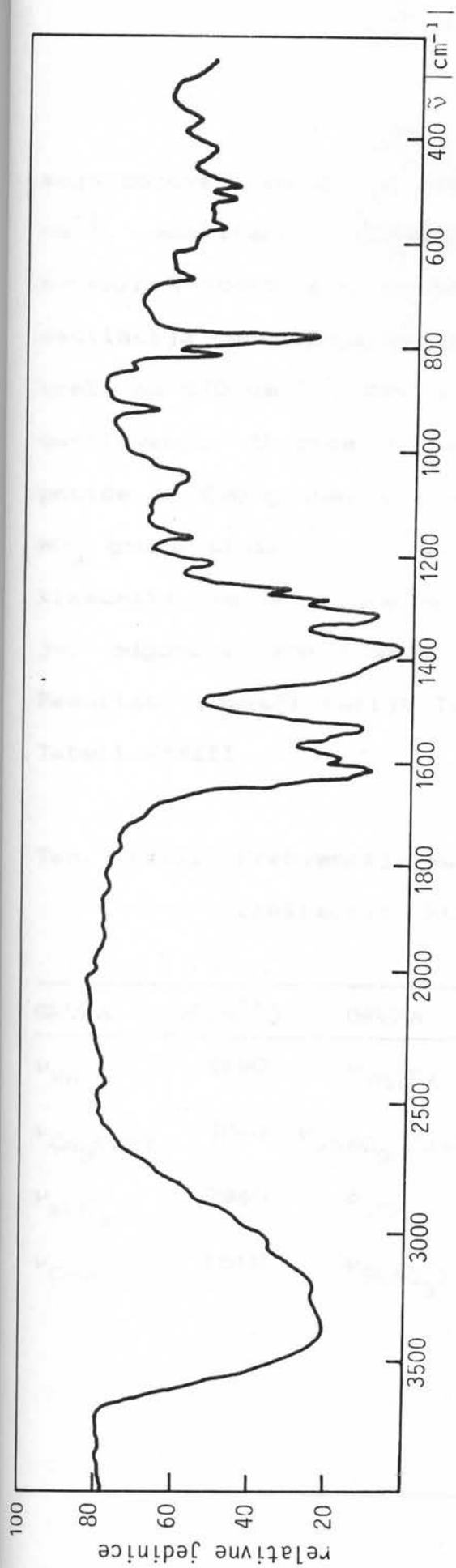
Tab. XXXII. Frekvencije valentnih i deformacionih

oscilacija $\text{NiL}_2^2(\text{NCS})_2$ kompleksa

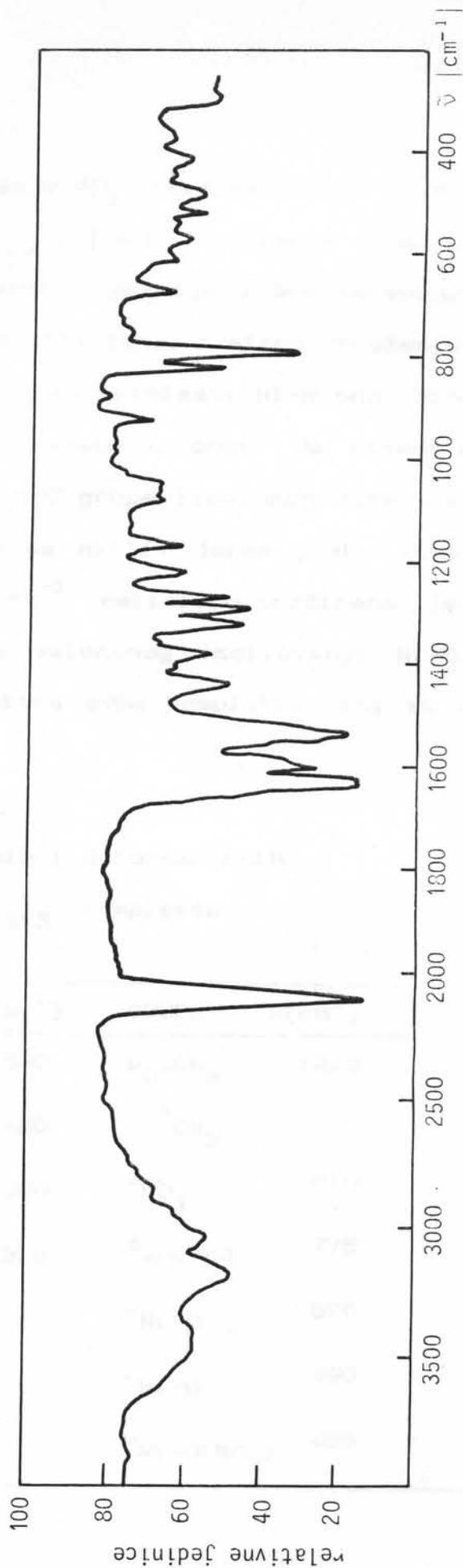
GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$
ν_{NH}	3140	ν_{CO}	1630	$\nu_{\text{C}-\text{CH}_3}$	1215
$\nu_{\text{CH(Ar)}}$	3015			ν_{CS}	820
ν_{CH}	2830	ν_{CN}	1610	$\delta_{4\text{H(Ar)}}$	795
		$\nu_{\text{Ar}, \delta_{\text{NH}}}$	1535	$\nu_{\text{Ni-N}}$	570
ν_{NC}	2110	ν_{asCH_3}	1435	$\nu_{\text{Ni-NC}}$	520
		δ_{sCH_3}	1380	$\nu_{\text{Ni-O}, \delta_{\text{NCS}}}$	480
				δ_{NCS}	415

10.11 IC SPEKTAR $\text{NiL}_2^2(\text{NO}_3)_2$ KOMPLEKSA

U IC spektru ovog kompleksa pored traka karakterističnih za valentno odn. deformaciono oscilovanje atomskih grupa ligandnog molekula, pojavljuju se trake karakteristične za (NO_3) grupu (sl.10.11). Valentne oscilacije simetričnog i asimetričnog oscilovanja NO_3 grupe nalaze se na 1310 cm^{-1} i 1420 cm^{-1} , respektivno. Traka na 1420 cm^{-1} javlja se u obliku ramena u sklopu vrlo intenzivne široke trake, sa apsorpcionim maksimumom na 1380 cm^{-1} . Položaj poslednje trake je karakteristika nekoordinovane NO_3 grupe [gg] čija je najverovatnije posledica zamene koordinovanog nitrata bromidom, do koje dolazi prilikom pripreme uzorka. Treća traka



Sl. 10.12 IC spektar $\text{NiL}_2(\text{NCS})_2$



Sl. 10.11 IC spektar $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$

koja odgovara valentnom oscilovanju NO_3 grupe nalazi se na 810 cm^{-1} , maskirana ligandnom $\delta_{4\text{H}(\text{Ar})}$ [99]. Primenom analize normalnih koordinata u izračunavanju položaja traka valentnih oscilacija centralnog metalnog Ni(II) jona, i atoma okruženja, trake na 570 cm^{-1} i 485 cm^{-1} mogu se pripisati Ni-N odn. Ni-O oscilovanju. U ovom slučaju je uzeto u obzir da kiseonik potiče iz C=O grupe, a azot iz N=C grupe ligandnog molekula. NO_3 grupa ulazi u koordinaciju sa Ni(II) jonom preko atoma kiseonika, te je traka na 480 cm^{-1} delimično proširena jer odgovara prekrivanju traka valentnog oscilovanja Ni-O . Rezultati identifikacije IC spektra ovog kompleksa dati su u Tabeli XXXIII.

Tab. XXXIII. Frekvencije valentnih i deformacionih oscilacija $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$ kompleksa

GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	GRUPA	$\nu(\text{cm}^{-1})$
ν_{NH}	3180	$\nu_{\text{NH}}, \nu_{\text{Ar}}$	1530	$\nu_{\text{C}-\text{CH}_3}$	1210
$\nu_{\text{CH}_3(\text{Ar})}$	3040	$\nu_{\text{asNO}_3}, \delta_{\text{asCH}_3}$	1420	CH_3	
ν_{sCH_3}	2840	δ_{SCH_3}	1380	ν_{NO_3}	810
$\nu_{\text{C=O}}$	1615	$\nu_{\text{S}(\text{NO}_3)}$	1310	$\delta_{4\text{H}(\text{Ar})}$	775
				$\nu_{\text{Ni-O}}$	575
				$\nu_{\text{Ni-O}}$	490
				$\nu_{\text{Ni-O}(\text{NO}_3)}$	465

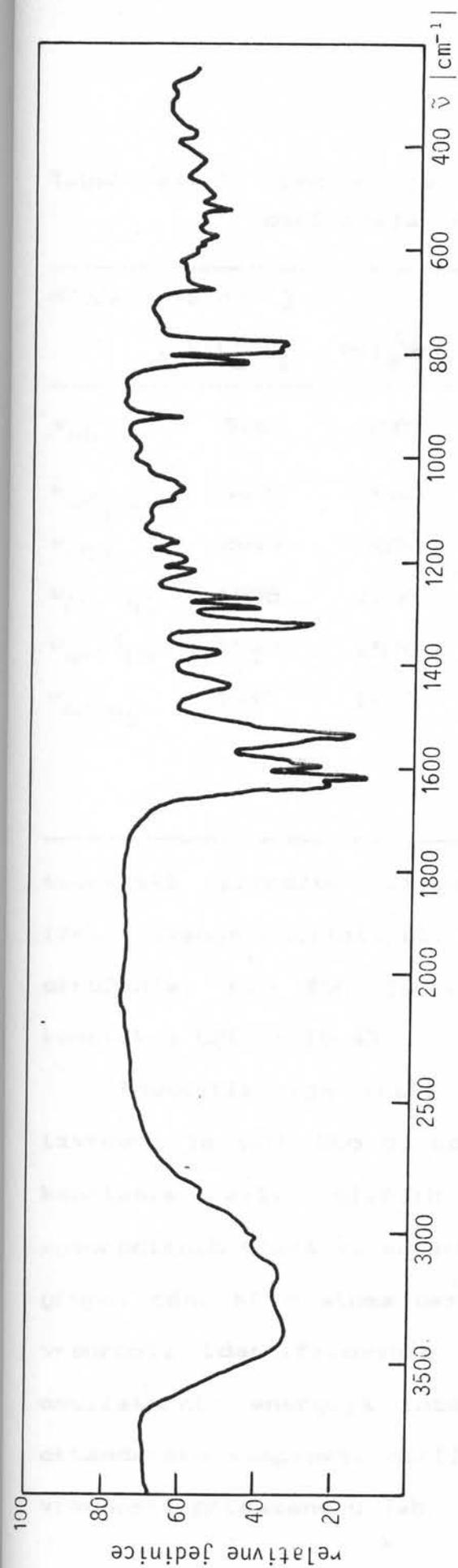
10.12 IC SPEKTAR $NiL_2^2Cl_2$ i $NiL_2^2Br_2$ KOMPLEKSA

U slučaju halogenih kompleksa $Ni(II)$ sa L^2 ligandom očekuje se učešće i atoma Cl odn. Br u koordinaciji sa centralnim $Ni(II)$ jonom. Naime, obzirom da L^2 ligand predstavlja bidentatni ligand, a pošto i obzirom da su u kompleksu vezana dva molekula liganda, četiri mesta koordinacionog poliedra zauzimaju atomi O i N ligandnog molekula. Preostala dva mesta zauzimali bi Cl odn. Br. Primenljujući analizu normalnih koordinata izračunati su položaji traka valentnog oscilovanja Ni-Cl odn. Ni-Br. Trake ovih valentnih oscilacija trebale bi da se nalaze na $\approx 310\text{ cm}^{-1}$ odn. 250 cm^{-1} respektivno, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [97,98].

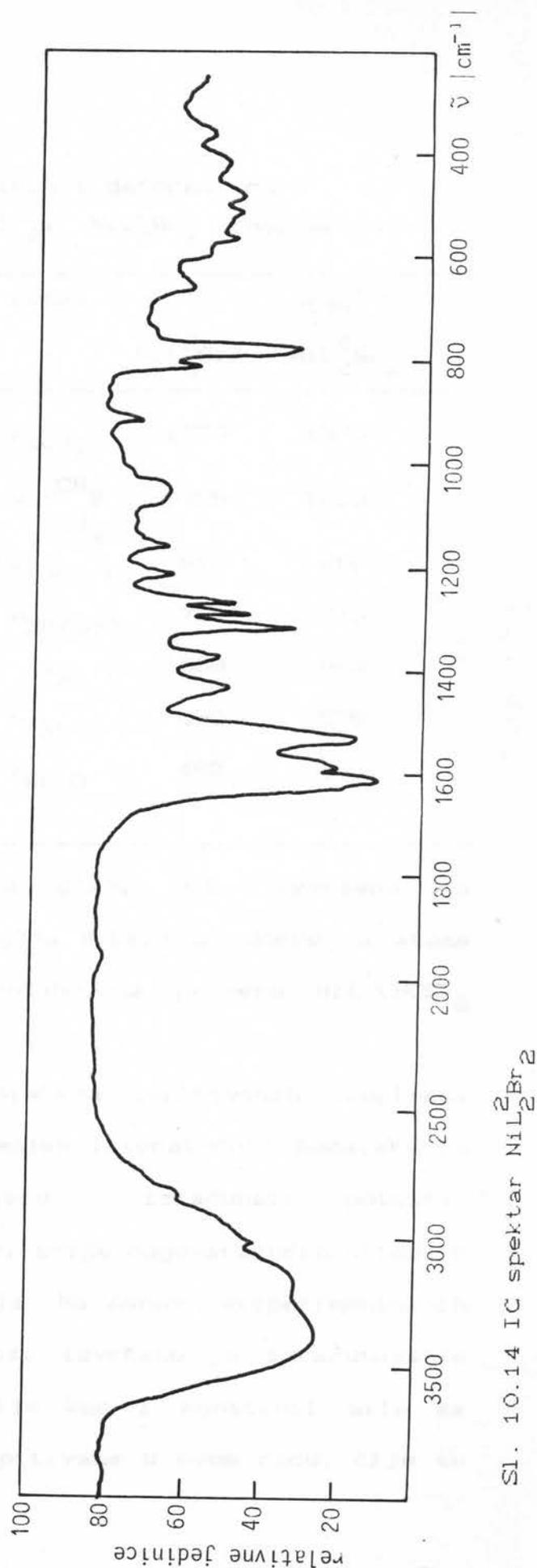
Obzirom da se u ovoj oblasti ne mogu dobiti eksperimentalno pouzdane vrednosti ove trake nisu detektovane. Detektovane su trake valentnih oscilacija Ni-N odn. Ni-O, kada ovi atomi potiču od molekula liganda na 575 cm^{-1} i 490 cm^{-1} respektivno, sl.10.13 i 10.14 što potvrđuje pretpostavku da ovi atomi zauzimaju četiri mesta u prvoj koordinacionoj sferi $Ni(II)$ jona. Rezultati analize IC spektra ovih kompleksa prikazane su u Tab. XXXIV.

10.13 OSCILATORNA ENERGIJA INTERAKCIJE $Ni(II)$ SA ATOMIMA OKRUŽENJA

Na osnovu aproksimacije koja obuhvata interakciju centralnog $Ni(II)$ atoma sa atomima okruženja, a čiji je



Sl. 10.13 IC spektar NiL_2Cl_2



Sl. 10.14 IC spektar NiL_2Br_2

Tabela XXXIV. Frekvencije valentnih i deformacionih oscilacija NiL_2Cl_2 i NiL_2Br_2 kompleksa

GRUPA	$\nu(cm^{-1})$		GRUPA	$\nu(cm^{-1})$	
	NiL_2Cl_2	NiL_2Br_2		NiL_2Cl_2	NiL_2Br_2
ν_{NH}	3160	3160	ν_{sCH_3}	1370	1370
$\nu_{CH_3(Ar)}$	3010	3020	$\nu_{C \begin{matrix} /CH_3 \\ \backslash CH_3 \end{matrix}}$	1215	1210
ν_{sCH_3}	2840	2830	$\nu_{4H(Ar)}$	815	810
ν_{CO}, ν_{NO}	1595	1595	$\nu_{3H(Ar)}$	790	775
ν_{Ar}, δ_{NH}	1540	1530	δ_{Ar}	665	665
ν_{asCH_3}	1445	1430	ν_{Ni-N}	570	575
			ν_{Ni-O}	495	490

teorijski proračun izveden u glavi 5.3, izvršeno je izračunavanje oscilatornih energija Ni(II) u odnosu na atome okruženja, kao što je ilustrovano na primeru $NiL_2^1(CNCS)_2$ kompleksa (glava 10.4).

Identifikacija traka IC spektra ispitivanih kompleksa izvršena je tako što su korišćenjem literaturnih podataka za konstante sila sličnih molekula, izračunati položaji apsorpcionih traka valentnih oscilacija odgovarajućih atomskih grupa, odn. Ni - atoma okruženja. Na osnovu eksperimentalnih vrednosti identifikovanih prelaza izvršeno je izračunavanje oscilatornih energija interakcije kao i konstanti sila za oktaedarske komplekse Ni(II) ispitivane u ovom radu, čije su vrednosti prikazane u Tab. XXXV.

Tab. XXXV. Oscilatorne energije interakcije Ni(III) sa atomima
okruženja

KOMPLEKS	Ni - O			Ni - N		
	ν_{exp} (cm^{-1})	E (10^{-17} J)	$C_{\text{rač}}$ (10^2 N/m ²)	ν_{exp} (cm^{-1})	E (10^{-17} J)	$C_{\text{rač}}$ (10^2 N/m ²)
$\text{NiL}_2^1(\text{NCS})_2$	475	9.2	2.06	545	10.5	2.45
				505 (NCS)	9.78	16.38
$\text{NiL}_2^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	490	9.5	2.18	550	10.6	2.41
$\text{NiL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2$	485	9.4	2.41	550	10.6	2.41
				579 (OC)	11.2	2.12
$\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	485	9.4	2.14	545	10.5	2.45
$\text{NiL}_3^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	485	9.4	2.14	545	10.5	2.45
$\text{NiL}_3^1\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	490	9.5	2.18	545	10.5	2.45
$\text{NiL}_3^1\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	485	9.4	2.14	545	10.5	2.45
$\text{NiL}_3^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	490	9.5	2.18	550	10.6	2.41
$\text{NiL}_2^2(\text{NCS})_2$	480	9.3	2.17	570	11.0	2.60
$\text{NiL}_2^2(\text{NO}_3)_2$	490	9.5	2.18	575	11.2	2.63
$\text{NiL}_2^2\text{Cl}_2$	495	9.6	2.20	570	11.0	2.60
$\text{NiL}_2^2\text{Br}_2$	490	9.5	2.18	575	11.2	2.63

11. MAGNETNA MERENJA

11.1 METODE MERENJA

U cilju kompletiranja podataka koji omogućuju određivanje tipa koordinacije Ni(II) u ispitivanim kompleksima izvršena su opsežna magnetna merenja. Veličina magnetnog momenta kao i susceptibilnost mereni su na sobnoj temperaturi, Faraday-ovom metodom [100]. Takođe je za pojedine uzorke praćena promena susceptibilnosti u funkciji temperature, korišćenjem Gouy-ove metode [101]. Za sve vrednosti merenih veličina izvršene su dijamagnetne korekcije. P. Paskal [102] je izveo brojna merenja magnetne susceptibilnosti organskih jedinjenja iz kojih su proizišla empirijska pravila za određivanje magnetne susceptibilnosti jedinjenja, na osnovu njegove strukturne formule. U slučaju molekula susceptibilnost se može napisati:

$$\begin{aligned}\chi_m &= \alpha\chi_A + \beta\chi_B + \gamma\chi_C + \dots + \lambda_1 + \dots = \\ &= \sum_{i=1}^k a_i \chi_{Ai} + \sum_{i=1}^k \lambda_i\end{aligned}\quad (11.1)$$

gde χ_A , χ_B predstavljaju atomske susceptibilnosti pojedinih elemenata, a λ - popravka koje može biti pozitivna ili negativna, a zavisi od prirode hemijske veze između atoma u molekulu. Tako na pr. u saglasnosti sa Pascal-ovim korekcijama atom ugljenika ulazi u sastav molekula sa $\chi_C = -6.0 \cdot 10^{-6}$, atom kiseonika sa $\chi_O = -4.6 \cdot 10^{-6}$, a dvojna veza CO smanjuje dijamagnetizam, po Paskalu, za $\lambda = 6.35 \cdot 10^{-6}$.

Faraday-ova metoda bazira na principu određivanja sile

koja deluje na tačkast uzorak unesen u homogeno magnetno polje:

$$F = m \cdot \chi \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial Y} \quad (11.2.1)$$

gde je m masa uzorka, H jačina magnetnog polja u datoj tački, a $\frac{\partial H}{\partial Y}$ gradijent magnetnog polja u pravcu y ose. Odavde je:

$$\chi = \frac{F}{m \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial Y}} \quad (11.2.2)$$

Ova metoda je pogodna jer zahteva male količine uzorka, a s tim u vezi i upotrebu preciznih terazija, jer se značajne promene u magnetnom polju mogu javiti i na petoj decimali od grama.

Gouy-ova metoda korišćena je prilikom ispitivanja promene magnetne susceptibilnosti sa temperaturom. Uzorak unesen u nehomogeno magnetno polje, jednim svojim krajem mora se nalaziti u tački gde je magnetno polje maksimalno, a drugim krajem van polja. U tom slučaju je sila koja deluje na uzorak:

$$f = \frac{1}{2} \chi_v \cdot H^2 \cdot S \quad (11.3.1)$$

gde je H jačina polja, χ_v susceptibilnost po jedinici zapremine.

Odatle je:

$$\chi_v = \frac{2f}{S \cdot H^2} \quad (11.3.2)$$

11.2 APARATURA

Realizovana aparatura korišćena prilikom merenja magnetnih osobina ispitivanih kompleksa sastojala se od:

1. Elektromagneta koji je služio kao izvor magnetnog polja. Rastojanje između polova elektromagneta je promenljivo

(0-90 mm), a radni napon iznosi 120 V. Pri maksimalnoj struji od 18 A moguće je za rastojanje od 5 mm između polova magneta, postići polje indukcije 2 T. Pri punom opterećenju magnet se mora hladiti protokom vode sobne temperature od $0.5 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$.

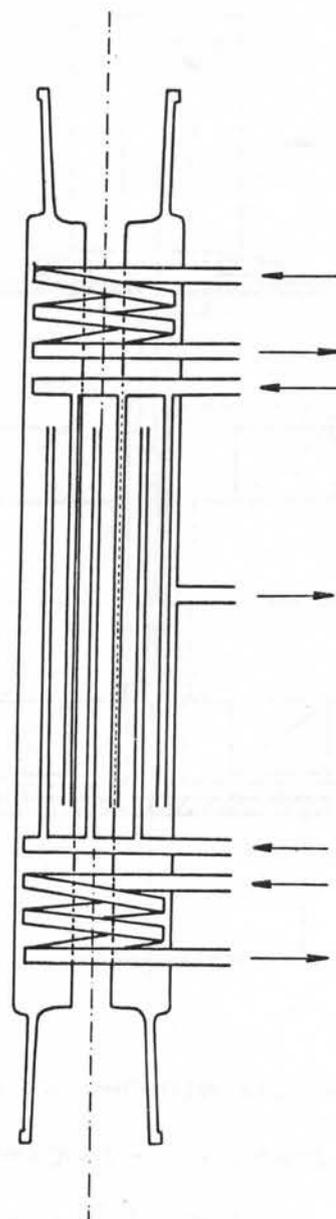
2. Ispravljača koji služi za napajanje elektromagneta. Transformator ispravljača "STIK DIII, 5MHz, VV/0-8577, 4KW" proizvela je "Elma" Ljubljana, sa silicijumskim diodama. Napon primara iznosi 380 V a sekundara 3X110 V pri frekvenciji od 50 Hz.

3. Terazije sa tačnošću od $2.5 \cdot 10^{-5}$ g.

4. Termostata koji obezbeđuje stabilnost radne temperature, a bázira na principu višestrukih antiparalelnih fluidnih tokova (sl. 11.1) Termostat je napravljen od pireks stakla te ne izaziva deformaciju magnetnog polja između polskih nastavaka. Temperatura se reguliše protokom tečnog azota. Cevi kojima se tečni azot uvodi produžavaju se u prstenove iz kojih polaze četiri cevi postavljene pod uglom od 90° u odnosu na prsten. Iz ovih cevi azot prelazi u omotač termostata. Omotač je azbestni kanap, učvršćen teflonskom trakom.

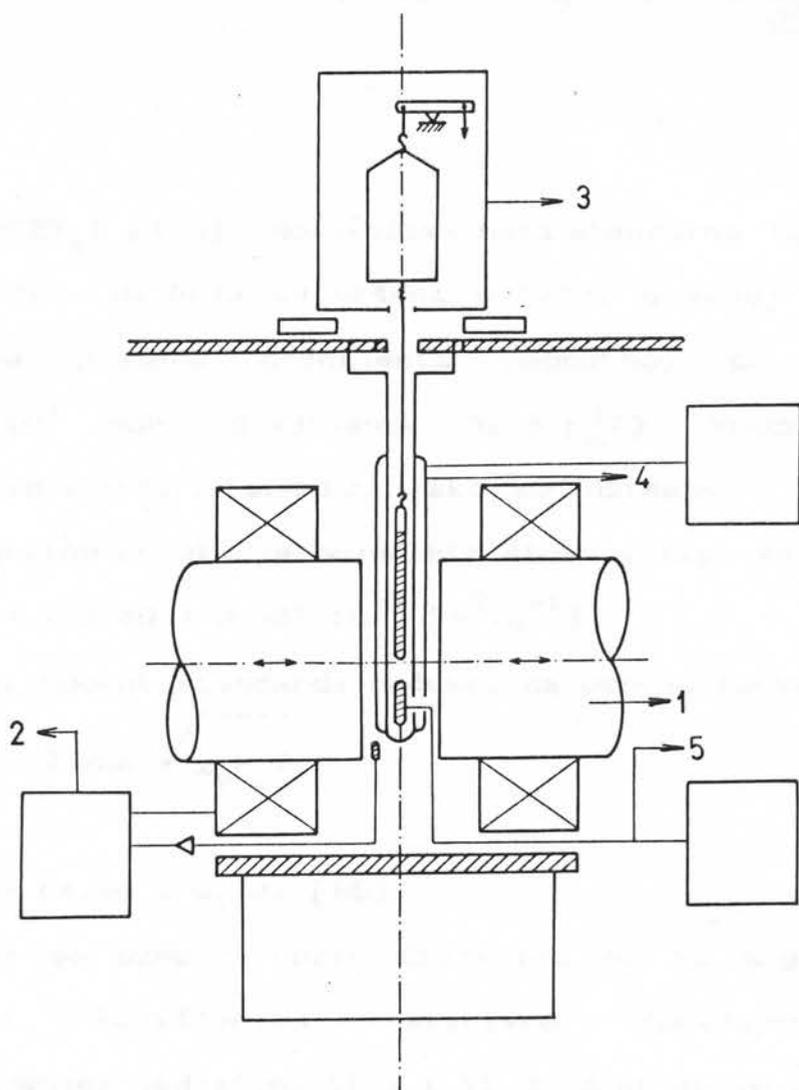
Donji kraj termostata zatvoren je gumenim čepom, kroz koji je provučen termopar (Cu-konstantan) kojim se prati promena temperature.

Uzorak se stavlja u cilindričnu staklenu epruvetu, koja se smešta u termostat i preko kvarcnog konca kači na vagu. Gornji kraj termostata stavlja se u drugu staklenu cev takođe izolovanu azbestnim kanapom i teflonskom trakom, a koja se preko pomičnog nosača pričvršćuje za postolje vage.



Sl. 11.1. Termostat

Na ovaj način obezbeđena je praktično homogena temperatura duž uzorka. Merenje temperature vršeno je sa greškom od $\approx 1.5^{\circ}\text{C}$. Šema aparature data je na sl. 11.2.



Sl.11.2. Aparatura za merenje susceptibilnosti po Gouy-u
 1-elektromagnet, 2-ispravljač, 3-terazije,
 4-termostat, 5-termopar

11.3 REZULTATI I DISKUSIJA

Merenje magnetnih momenata ispitivanih kompleksa Ni(II) izvršeno je relativnom Faraday-evom metodom na sobnoj temperaturi. Kao standard korišćeno je jedinjenje žive

Hg[Co(NCS)₄] [103]. Molekulska masa standarda Hg[Co(NCS)₄] je M_s = 491.84. Merenja su vršena u tački u kojoj je postignuta linearna promena gradijenta magnetnog polja (indukcije 0.0423 · 10⁴ odn. gradijenta 31.3 · [$\frac{T}{m}$]). Vrednost magnetne susceptibilnosti standarda, ako se uzimaju u obzir [94] i dijamagnetne korekcije pojedinih atoma i tipa veze iznosi:

$$\chi_s = (16.49 \pm 0.36) \cdot 10^{-9} \text{ [m}^3 \text{kg}^{-1}] \quad (11.4.1)$$

Magnetni moment standarda računat na osnovu formule:

$$\mu_s = 2.828 \sqrt{\chi_s M_s T} \quad (11.4.2)$$

iznosi:

$$\mu_s = (4.36 \pm 0.02) \text{ [MB]} \quad (11.4.3)$$

Ako se uzme u obzir činjenica da su magnetni momenti određeni korišćenjem relativne Faraday-ove metode, kombinovanjem jednačina 11.1 i 11.2, dobijen je izraz na osnovu kog je izvršeno izračunavanje magnetnih momenata:

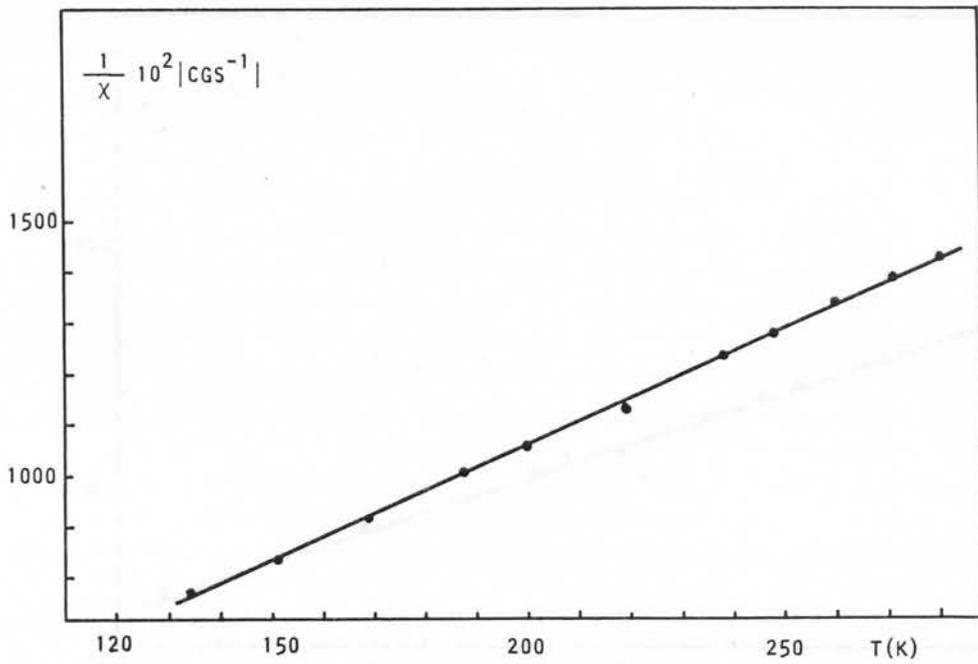
$$\mu = \mu_s \sqrt{\frac{m_s \cdot (F \cdot M + m \cdot H \cdot \frac{\partial H}{\partial y} \Delta \chi_M)}{m \cdot F_s \cdot M_s}} \quad (11.4.5)$$

gde su indeksom s označene veličine koje se odnose na standard, dok $\Delta \chi_M$ predstavlja Pascal-ove korekcije za odgovarajući tip veze atoma u molekulu. Vrednosti magnetnih momenata prikazane su u Tab. XXXVI. Analizom dobijenih rezultata može se zaključiti da kod svih ispitivanih kompleksa vrednost magnetnog momenta ukazuje na paramagnetne osobine Ni(II). Obzirom da u slučaju oktaedarskih kompleksa Ni(II) jon stupa u koordinaciju sa ligandnim atomima, koristeći sp^3d^2 hibridne orbitale, dva elektrona iz 3d orbitale ostaju nesparena i uslovljavaju paramagnetno ponašanje Ni(II). Obzirom da nema odstupanja od očekivanih

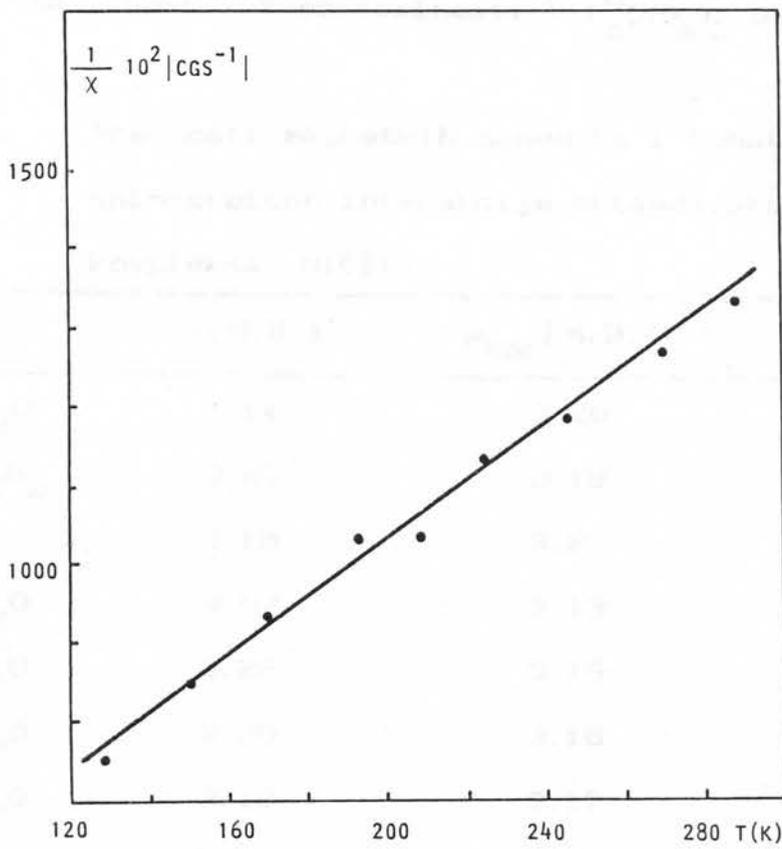
vrednosti za heksakoordinovani Ni(II) jon [104], može se zaključiti da magnetna merenja potvrđuju ovakvu koordinaciju.

Tab. XXXVI sadrži i nekorigovane vrednosti magnetnih momenata, radi poređenja. Na osnovu korigovanih vrednosti magnetnih momenata, korišćenjem eksperimentalnih vrednosti za parametre cepnja kristalnim poljem, $10Dq$, (Tab. XII-XIV), korišćenjem jednačine 6.4.8 izračunata je, λ , konstanta spin-orbitalne sprege. Dobijene vrednosti λ prikazane su u Tab. XXXVI i saglasnosti su sa literaturnim podacima za Ni(II) jon u slučaju oktaedarskog kristalnog polja. [105,106].

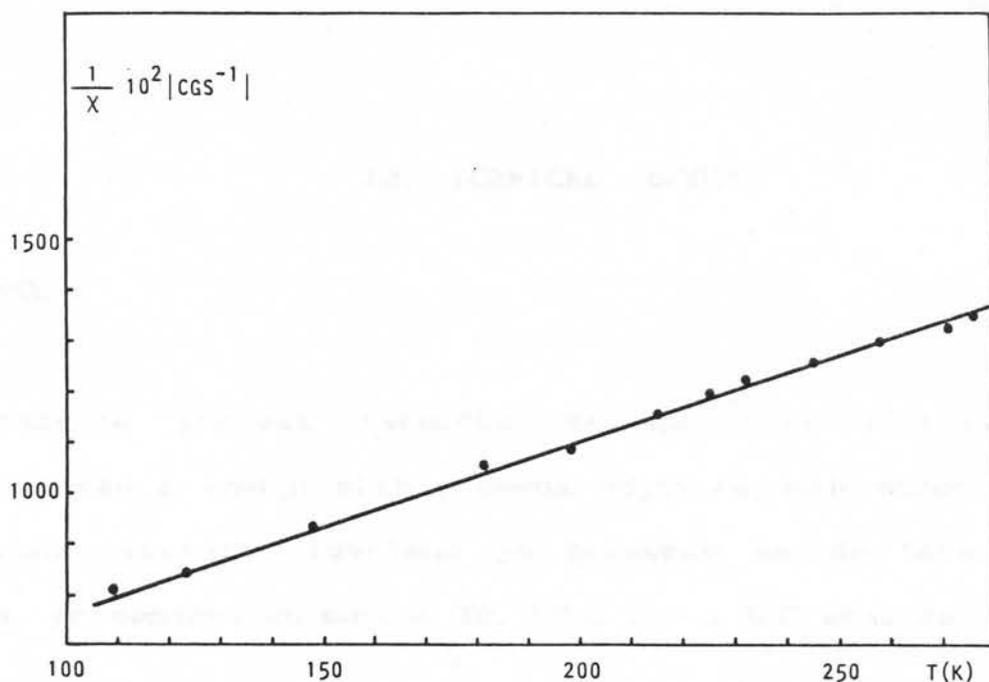
Promena magnetne susceptibilnosti u funkciji temperature merena je primenom Gouy-jeve metode za $NiL_2^1(NCS)_2$, $NiL_2^2Cl_2$ i $NiL_2^2(NO_3)_2$ komplekse. Aparatura čija je realizacija prikazana u delu 11.3, omogućila je praćenje promene susceptibilnosti ispitanih uzoraka počev od sobne temperature pa do $-163^\circ C$ (110 K). Rezultati merenja prikazani su na sl. 11.3, 11.4 i 11.5. Kod svih ispitivanih uzoraka utvrđena je linearna zavisnost recipročne susceptibilnosti u funkciji temperature, što je u saglasnosti sa Curie-ovim zakonom (j-na 6.3.7) za paramagnetike. Dobijene vrednosti Curie-ovih konstanti iznose 0.132° , 0.160° i 0.143° za $NiL_2^1(NCS)_2$, $NiL_2^2Cl_2$ i $NiL_2^2(NO_3)_2$, respektivno što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [107]. To znači da je vrednost magnetnog momenta u intervalu temperatura od 295-100 K konstanta, što takođe ukazuje na paramagnetne osobine odnosno na oktaedarsku koordinaciju Ni(II) u ovim kompleksima.



Sl.11.3. Zavisnost susceptibilnosti $NiL_2(CNCS)_2$ od temperature



Sl.11.4. Zavisnost susceptibilnosti NiL_2Cl_2 od temperature



Sl.11.5. Zavisnost susceptibilnosti $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2$ od temperature

Tab. XXXVI. Vrednosti magnetnih momenata i konstante spin-orbitne interakcije oktaedarskih kompleksa Ni(II)

KOMPLEKS	μ [M. B.]	μ_{kor} [M. B.]	λ [cm^{-1}]
$\text{NiL}_2^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.14	3.20	-374
$\text{NiL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3.23	3.18	-361
$\text{NiL}_2^1(\text{NCS})_2$	3.16	3.23	-378
$\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.07	3.13	-307
$\text{NiL}_3^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3.22	3.15	-341
$\text{NiL}_3^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.20	3.16	-331
$\text{NiL}_3^1\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.12	3.17	-358
$\text{NiL}_3^1\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.10	3.16	-325
$\text{NiL}_2^2\text{Br}_2$	3.15	3.20	-368
$\text{NiL}_2^2\text{Cl}_2$	3.17	3.24	-378
$\text{NiL}_2^2(\text{NCS})_2$	3.11	3.18	-355
$\text{NiL}_2^2(\text{NO}_3)_2$	3.19	3.25	-354

12. TERMIČKE OSOBINE

12.1 UVOD

Praćenje procesa termičke dekompozicije ispitivanih kompleksa kao i energijskih promena odgovarajućih egzo- odn. endotermnih efekata, izvršeno je primenom metode termijske analize. Primenjene su metode TG, DTG, DTA i DSC analize.

12.2 APARATURA I SNIMANJE KRIVIH TERMIČKE DEKOMPOZICIJE

Snimanje odgovarajućih krivih u slučaju prve tri metode izvršeno je pomoću derivatografa koji su 1955 god. konstruisali F. Paulik i J. Paulik (MOM, Budimpešta, model 1000). Ovakva aparatura omogućuje paralelno praćenje:

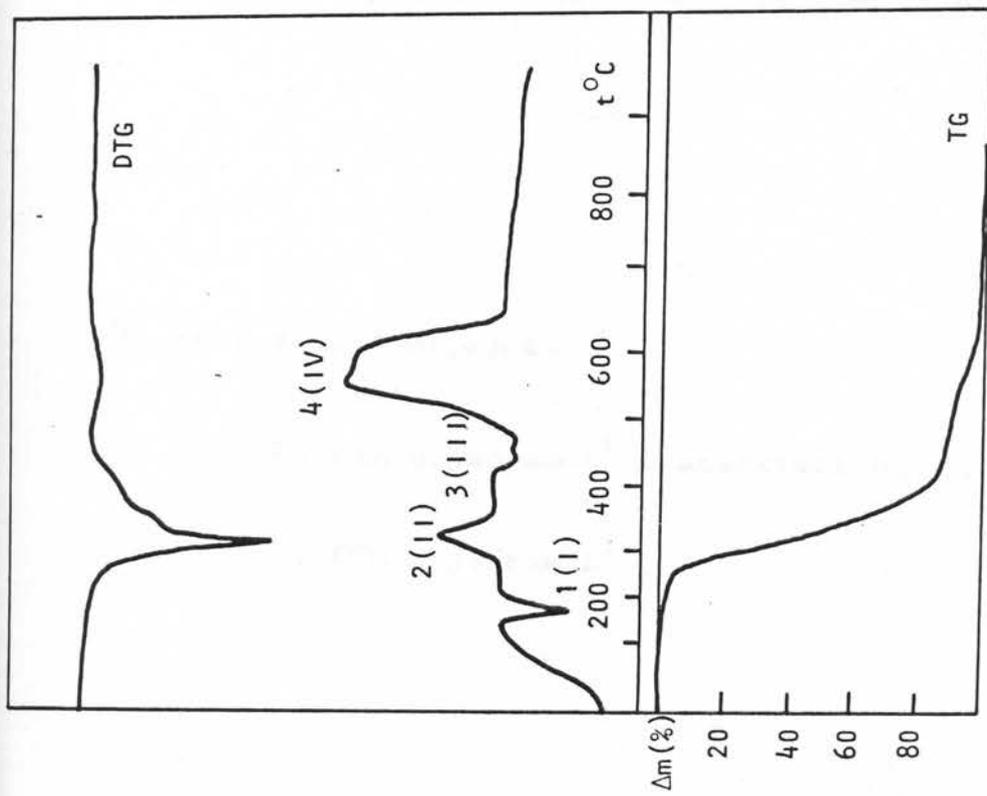
- promene mase uzorka u procesu termičke dekompozicije (TG)
- razliku temperatura ispitivanog uzorka i referentnog inertnog materijala i na taj način detekciju endo - odn. egzotermnih procesa (DTA).

- promenu temperature u uzorku (TD)

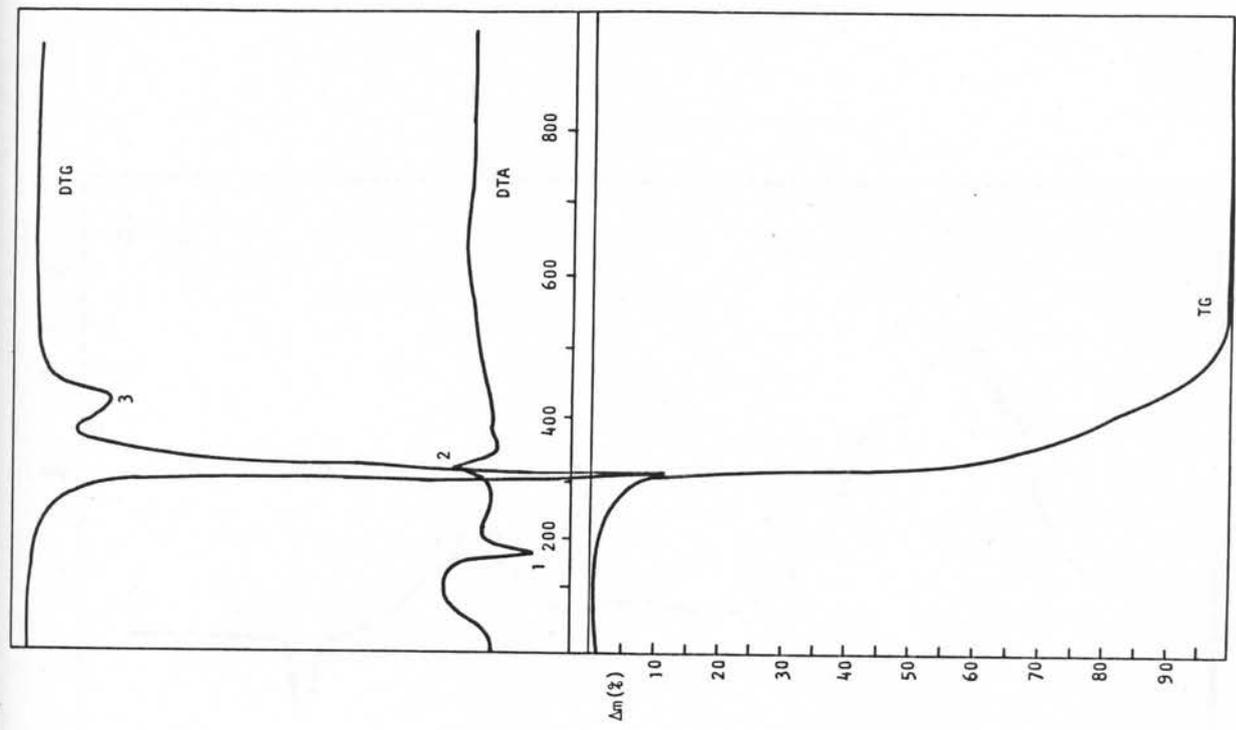
- brzinu promene mase (DTG), koja se dobija diferenciranjem TG krive.

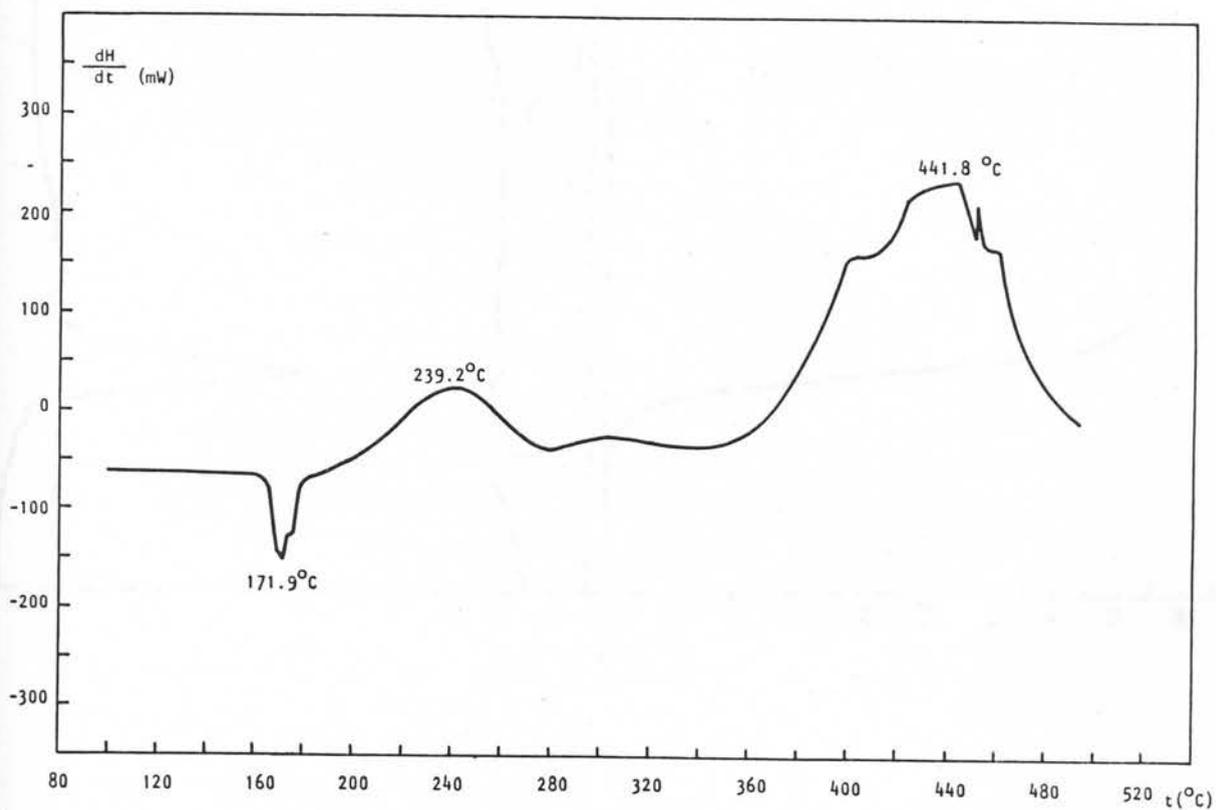
Termička dekompozicija vršena je u atmosferi vazduha do 1000°C. Odgovarajuće krive prikazane su na sl. 12.1...12.14. Za ligand L¹ kao i pojedine karakteristične komplekse vršena je termička dekompozicija u atmosferi azota (sl. 12.1.b, 12.4.b, 12.10.b i 12.14.b).

DSC analiza izvršena je u atmosferi vazduha, pomoću termičkog analizatora Du Pont Instruments Thermal Analyzer



a)



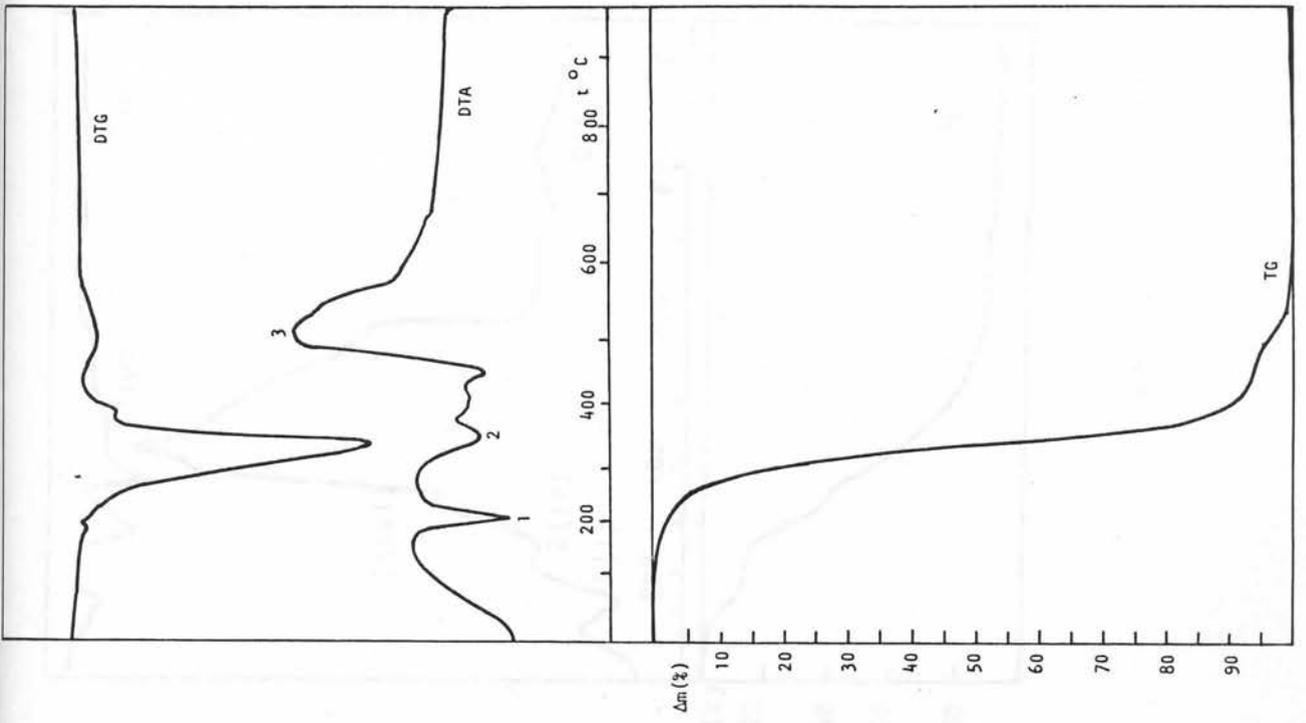


c)

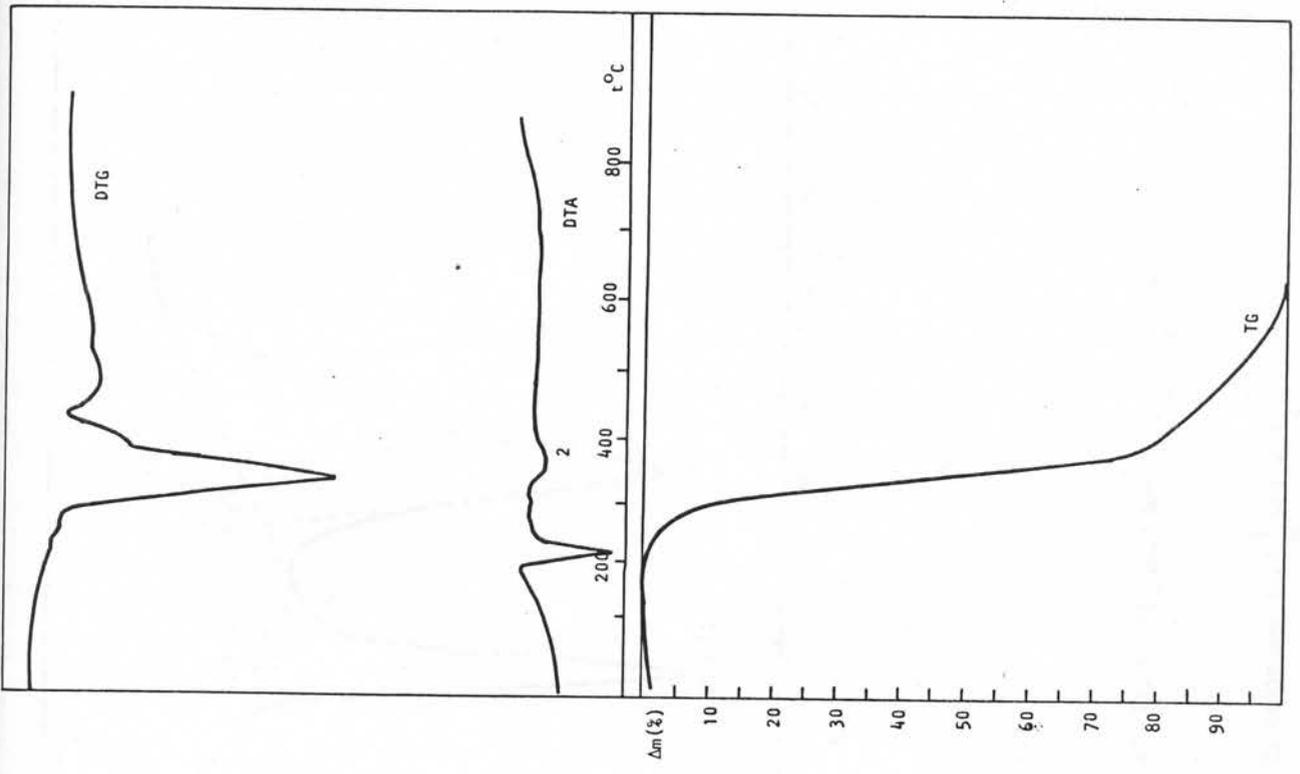
Sl. 12.1. a) DTA dijagram L¹

b) DTA dijagram L¹ u atmosferi N₂

c) DSC dijagram L¹

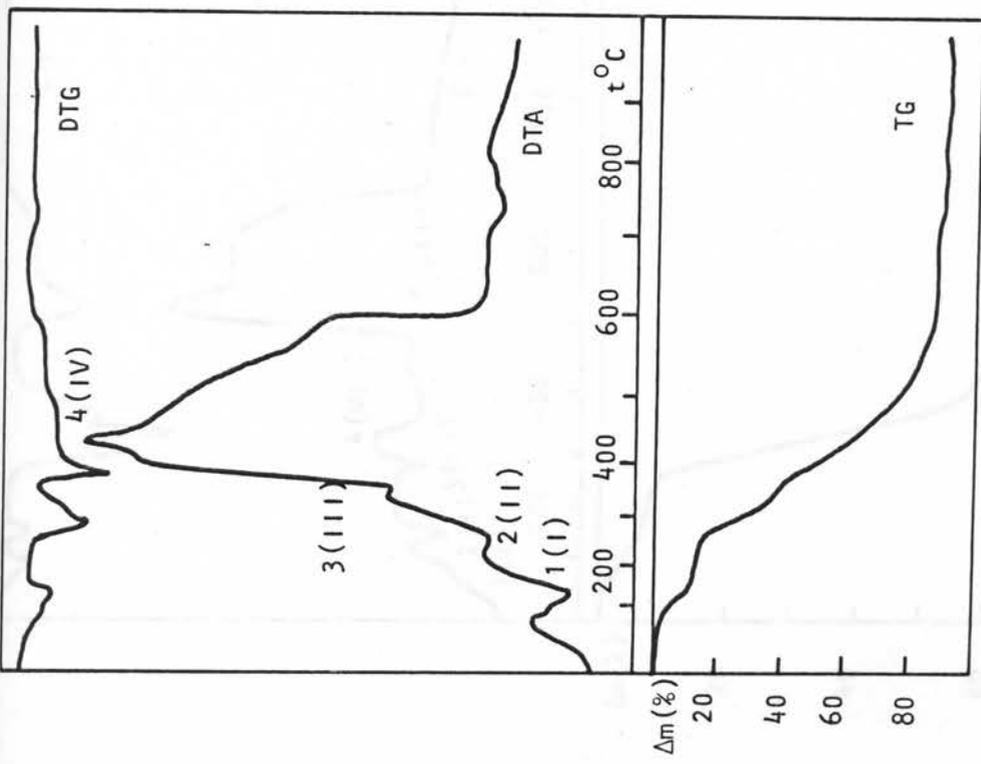


a)

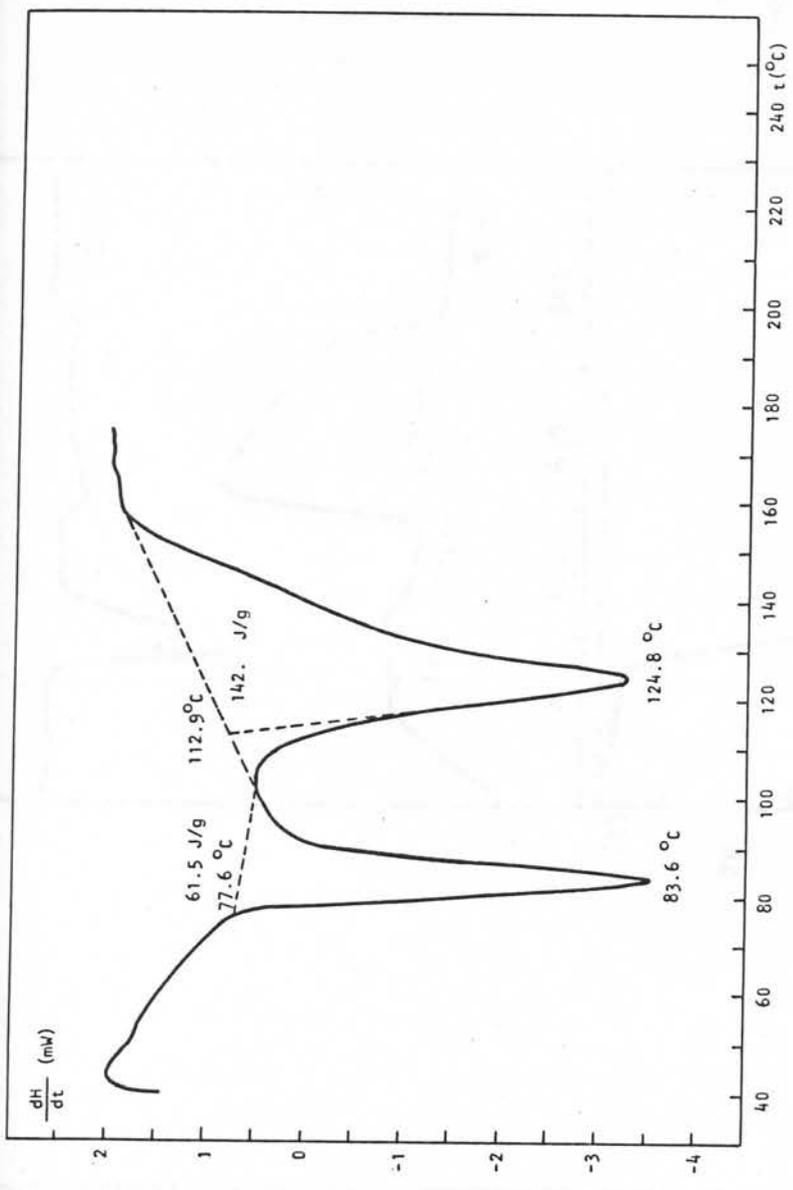


b)

Sl.12.2.a) DTA di jagram L^2 , b) DTA di jagram L^2 u atmosferi N_2



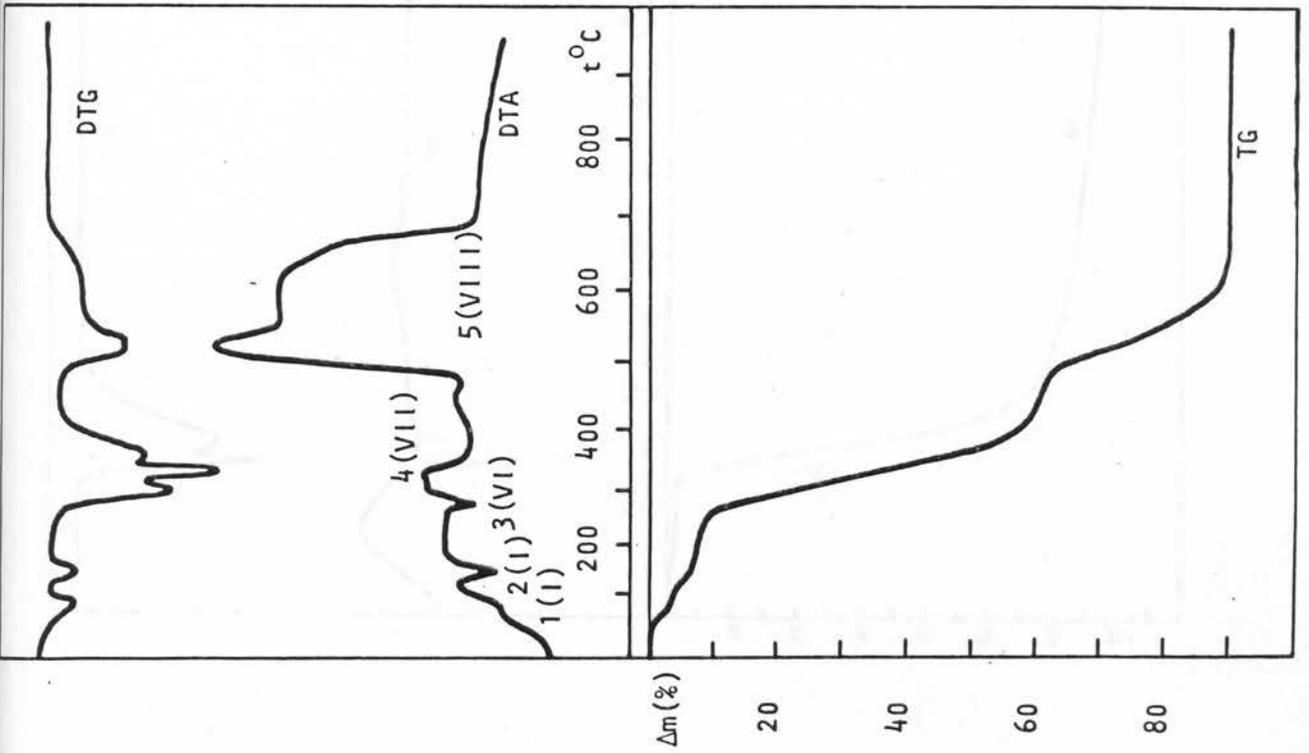
a)



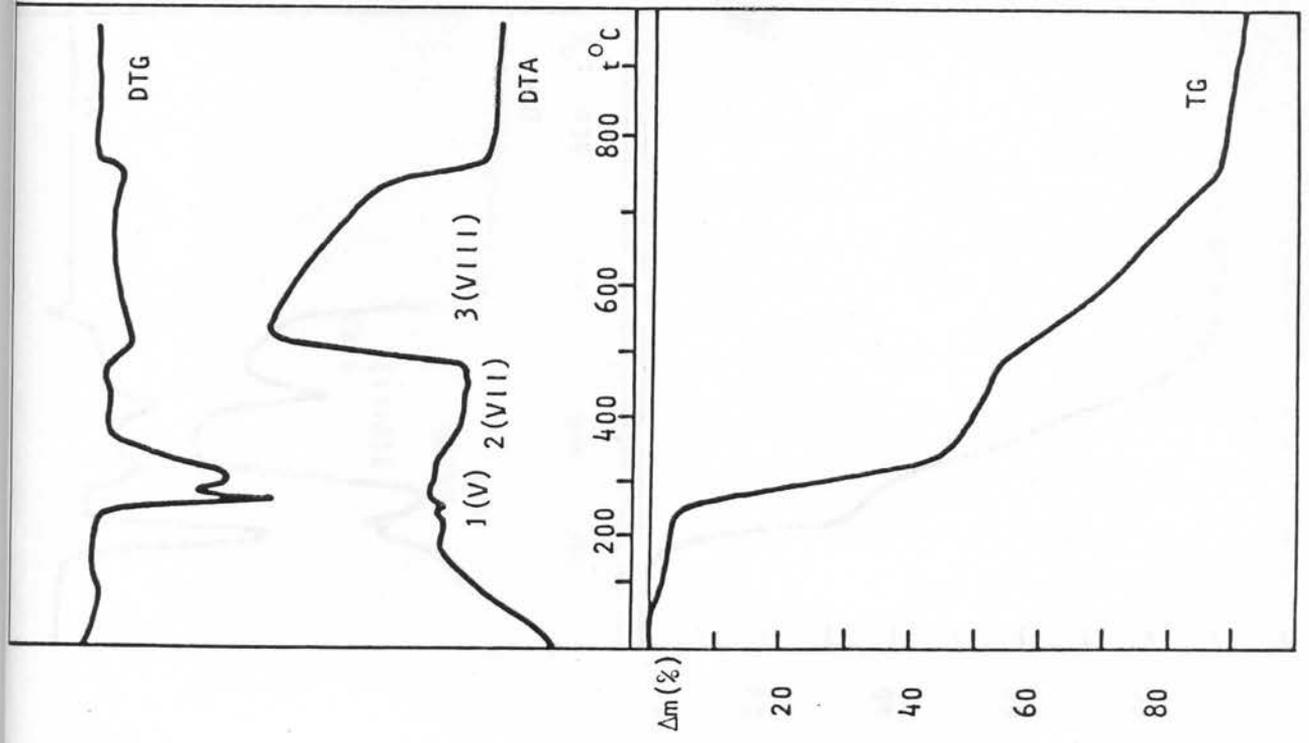
b)

Sl.12.3. a) DTA di jagram $NiL_2SO_4 \cdot 4H_2O$,

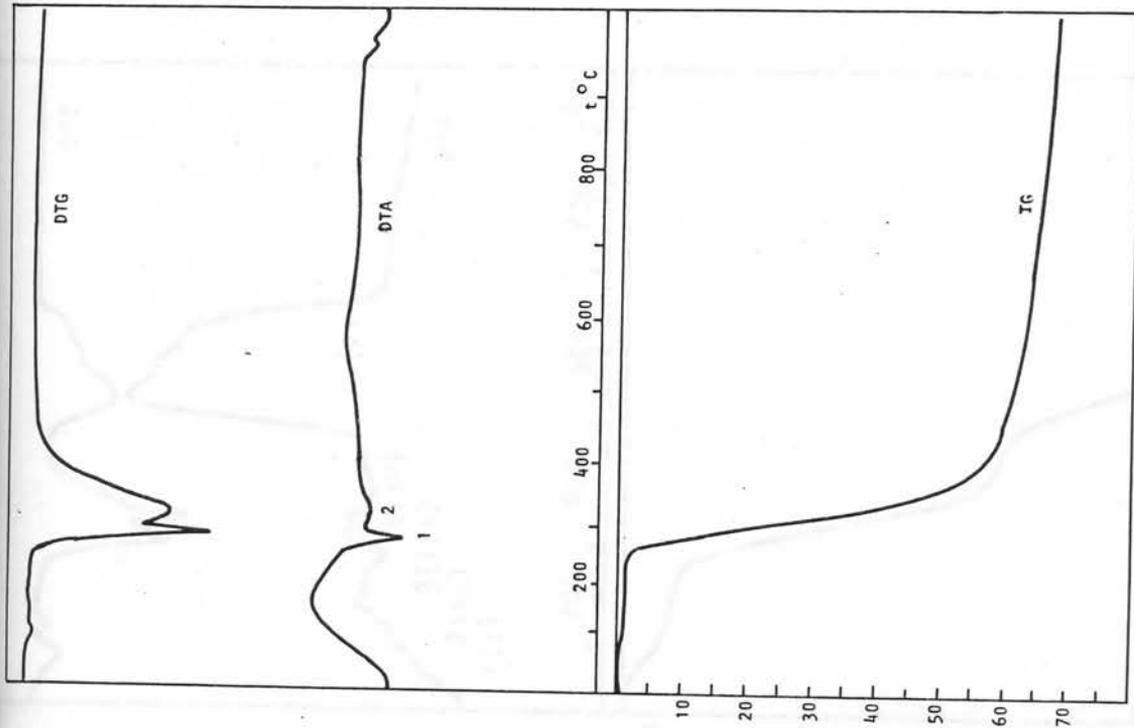
b) DSC di jagram $NiL_2SO_4 \cdot 4H_2O$



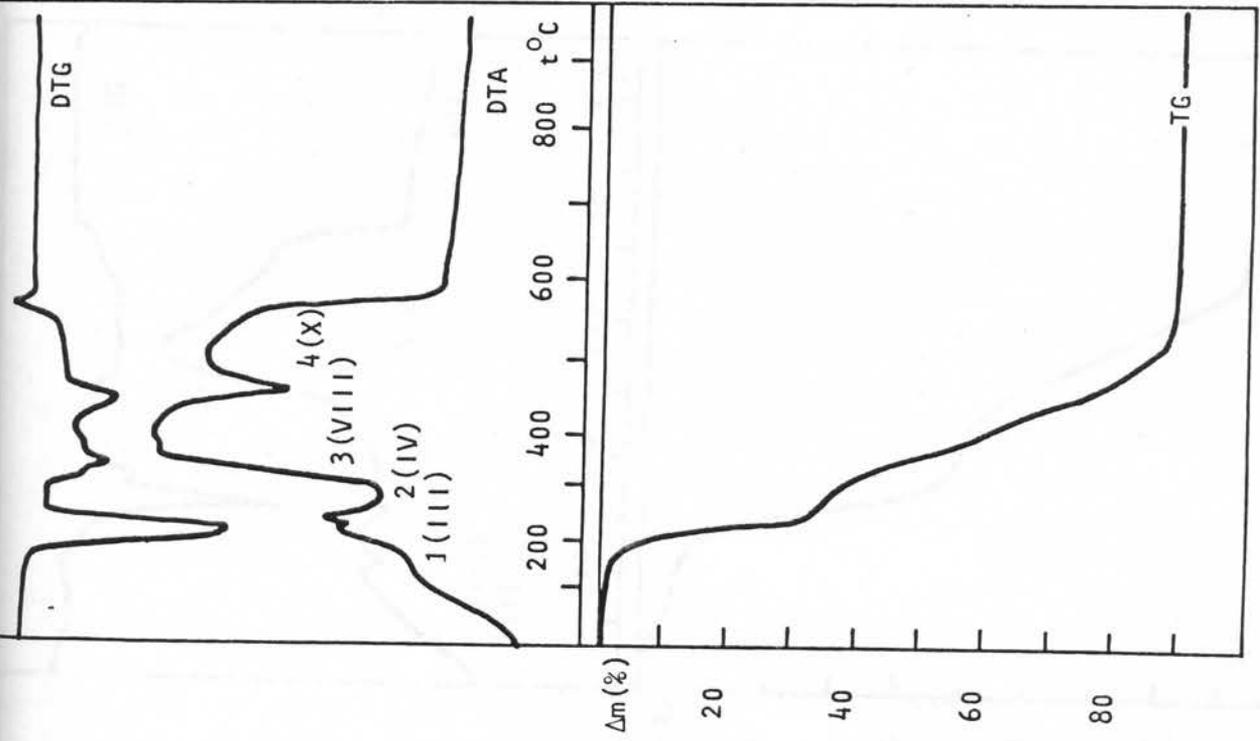
Sl. 12.4. DTA di jagram $\text{NiL}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



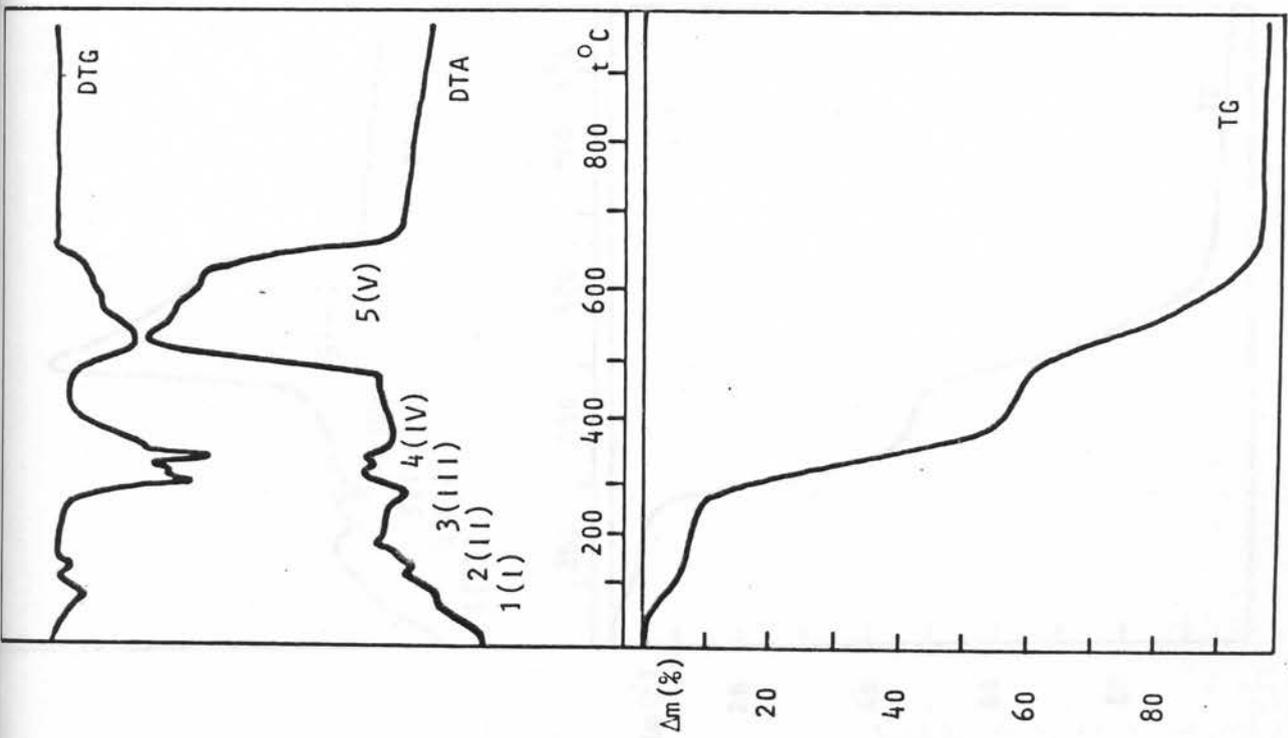
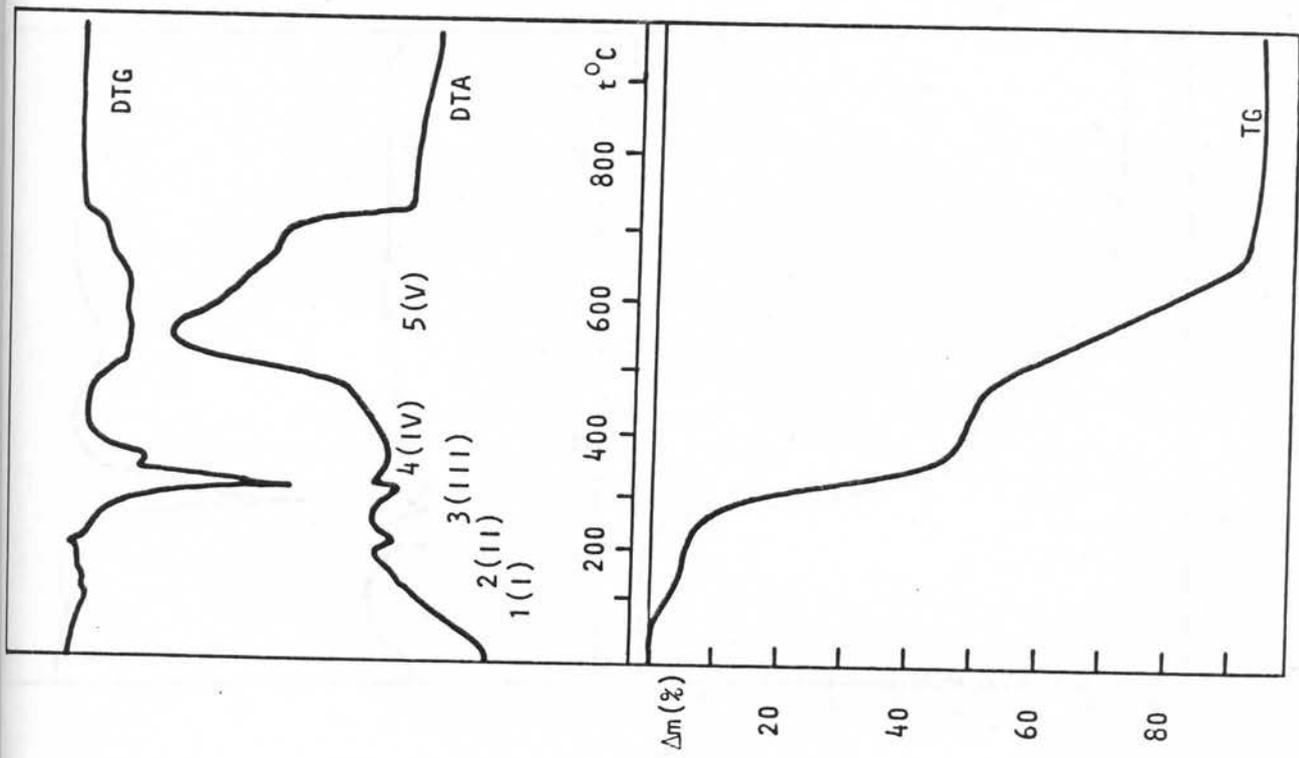
Sl. 12.5. a) DTA di jagram $\text{NiL}_2(\text{NCS})_2$

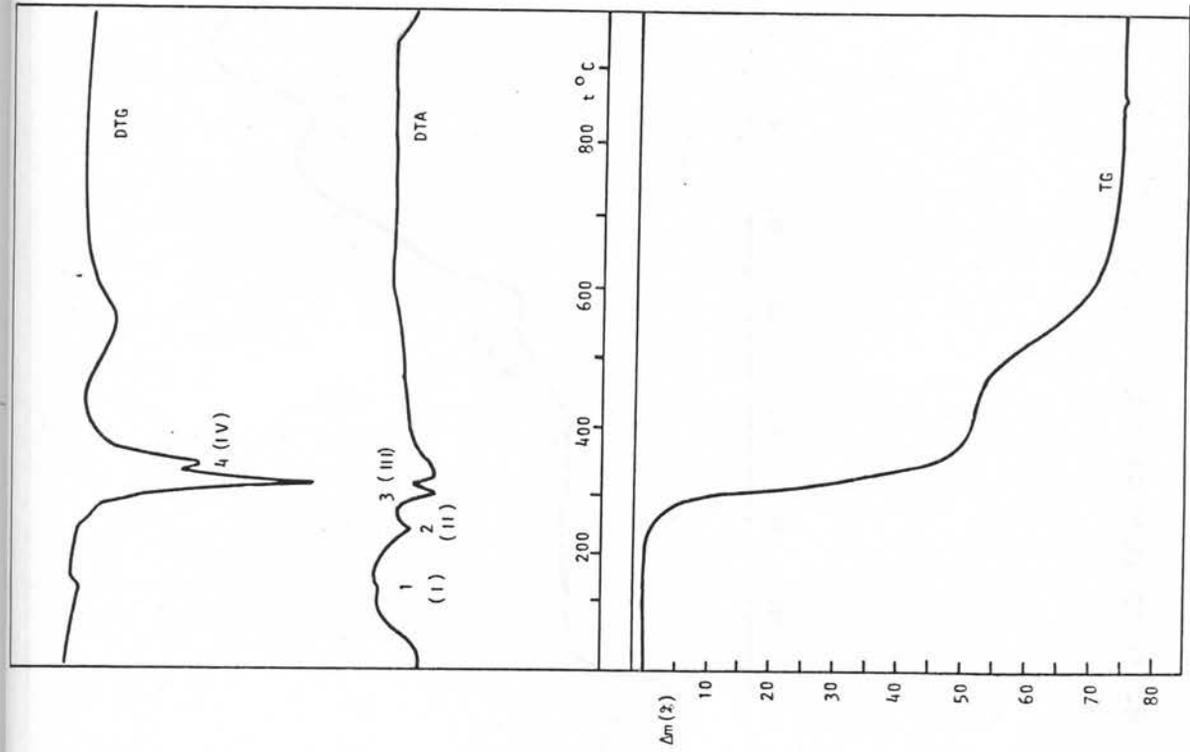
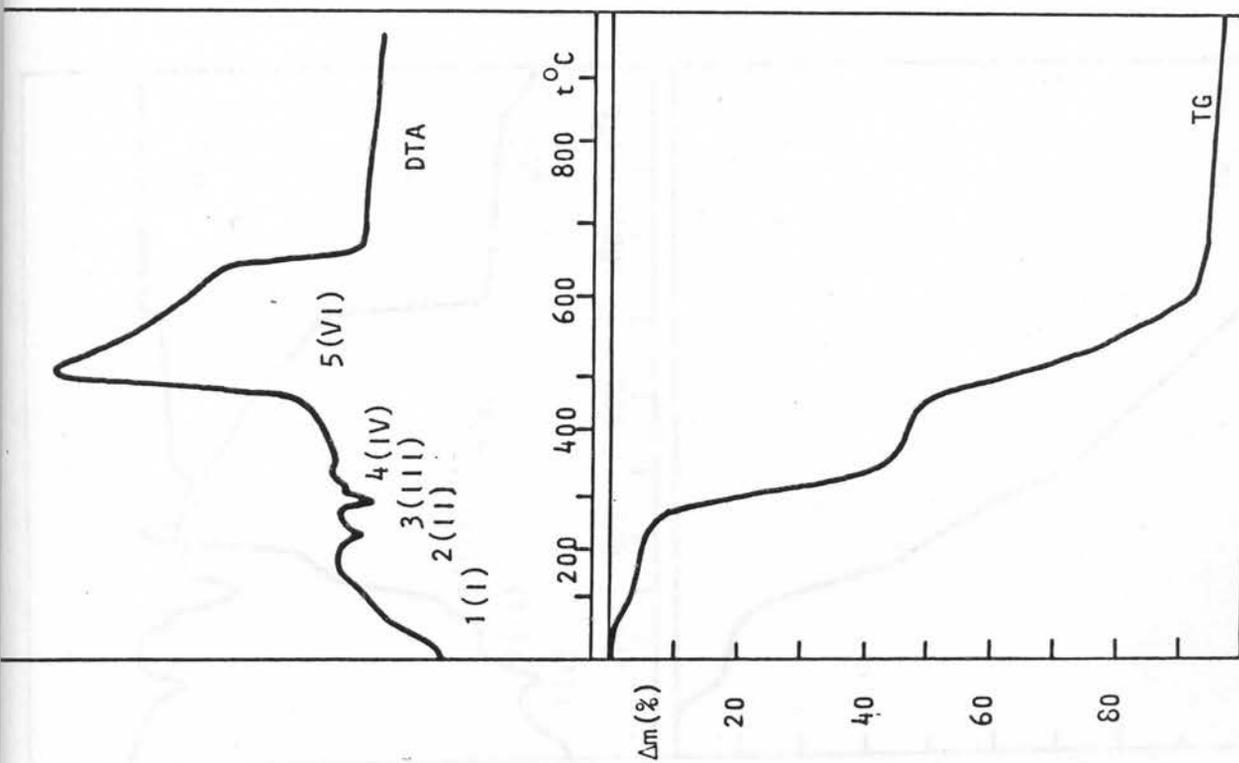


Sl.12.5.b) DTA di jagram $\text{NiL}_2(\text{CNCS})_2$ u atmosferi N_2

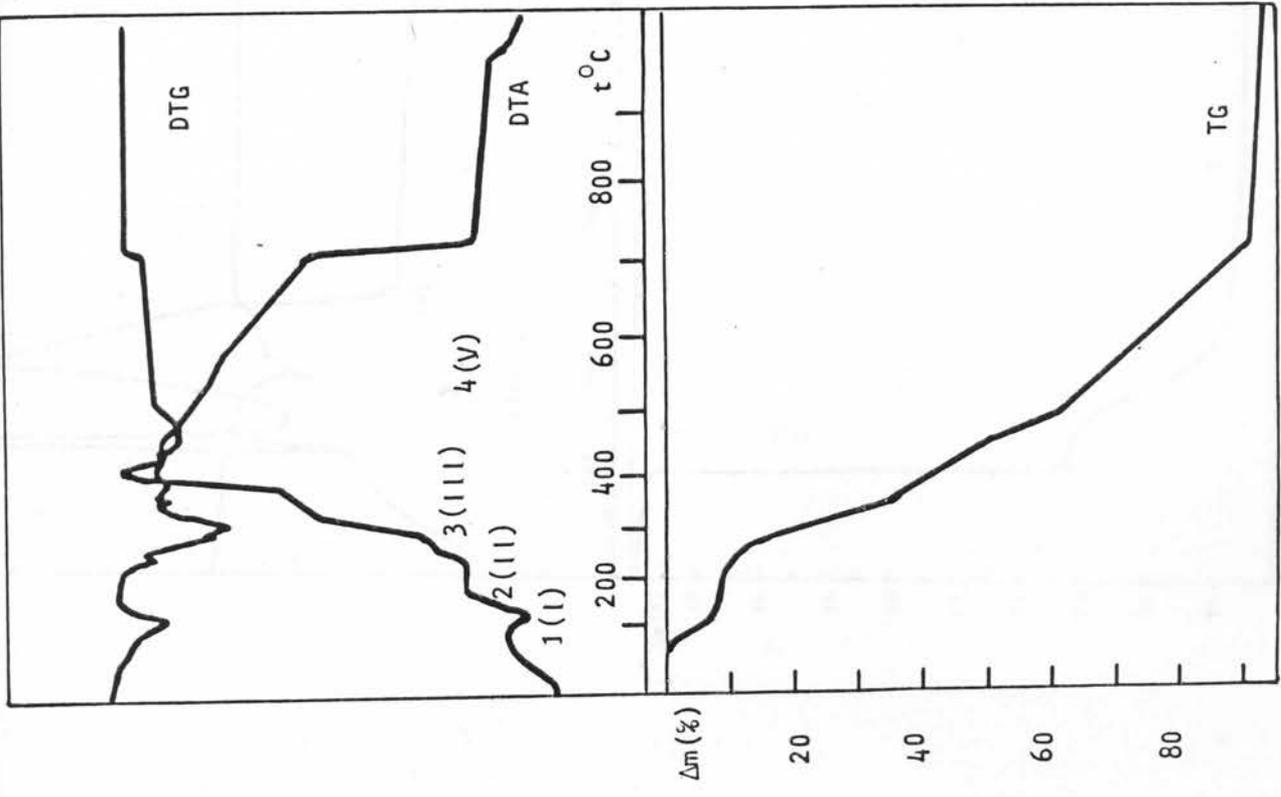


Sl.12.6. DTA di jagram $\text{NiL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$

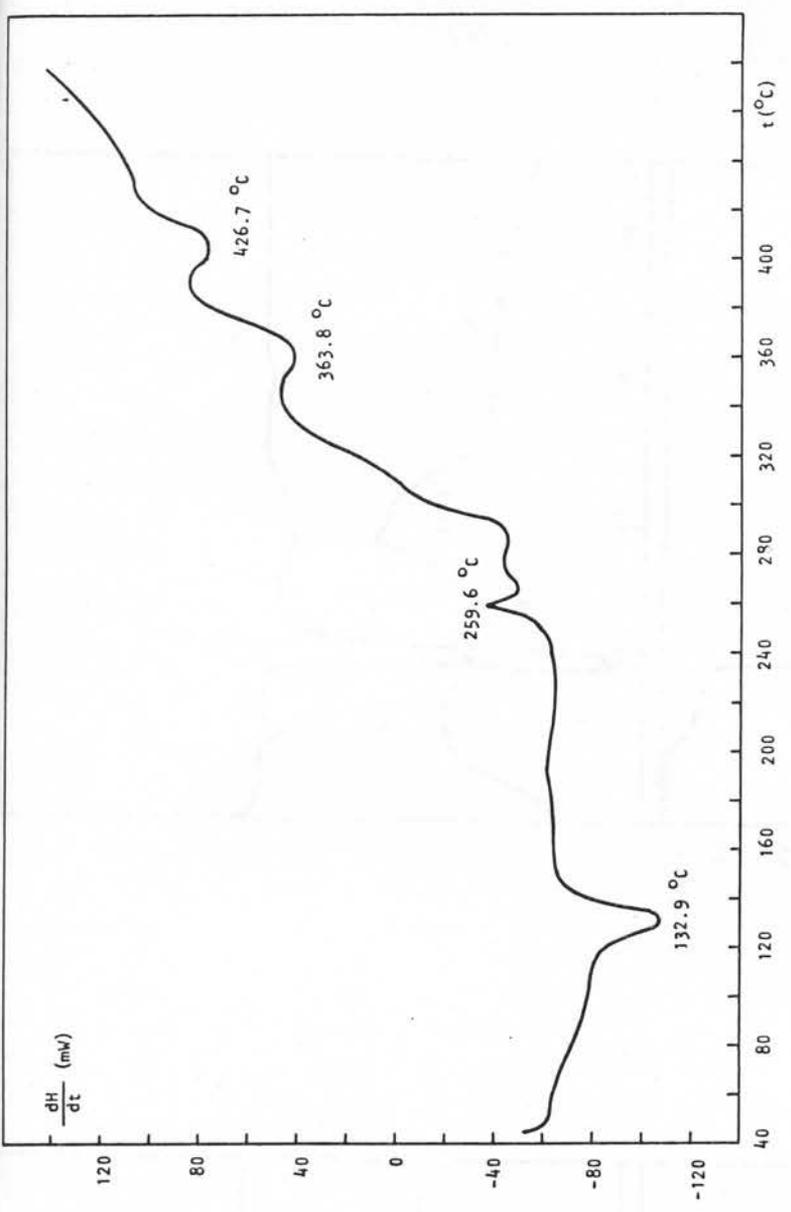
Sl.12.7. DTA di jagram $\text{NiL}_3\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Sl.12.8 DTA di jagram $\text{NiL}_2\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Sl.12.9.a) DTA di jagram $\text{NiL}_3\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, b) DTA di jagram $\text{NiL}_3\text{I}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u atmosferi N_2



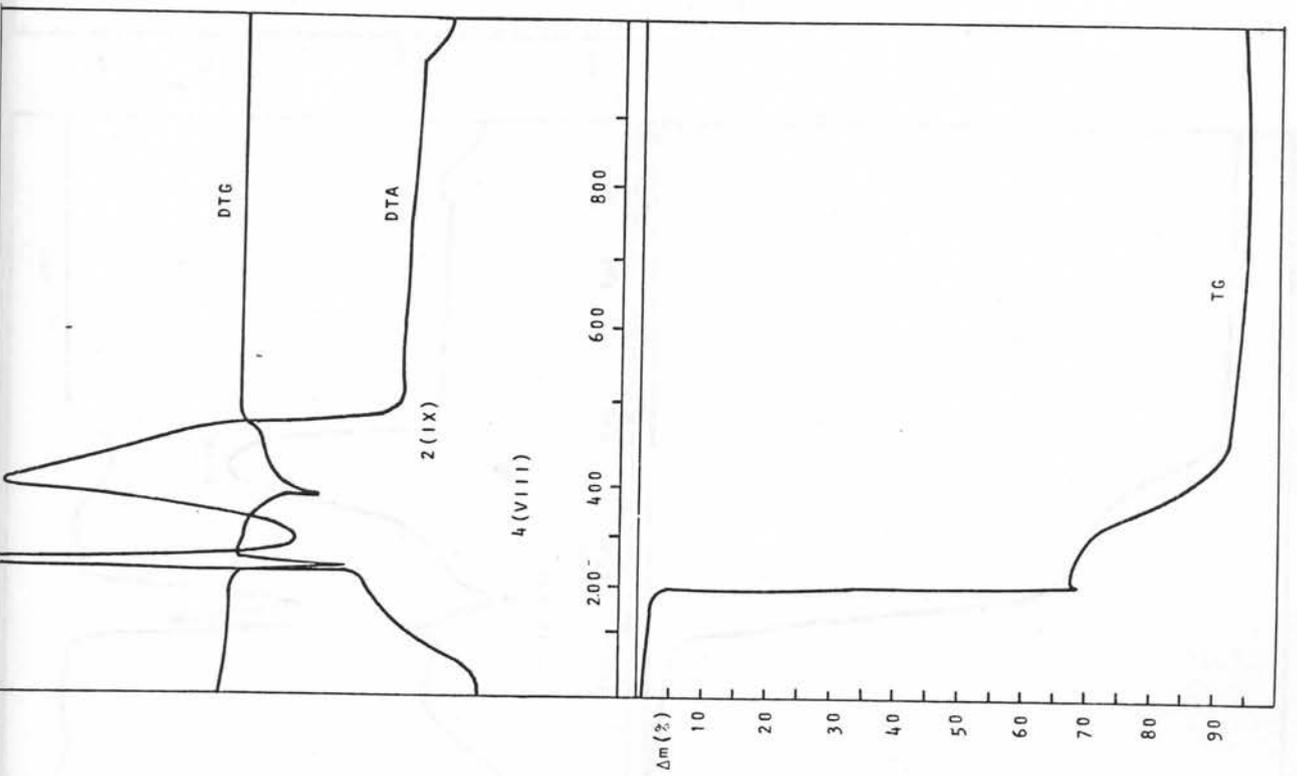
a)



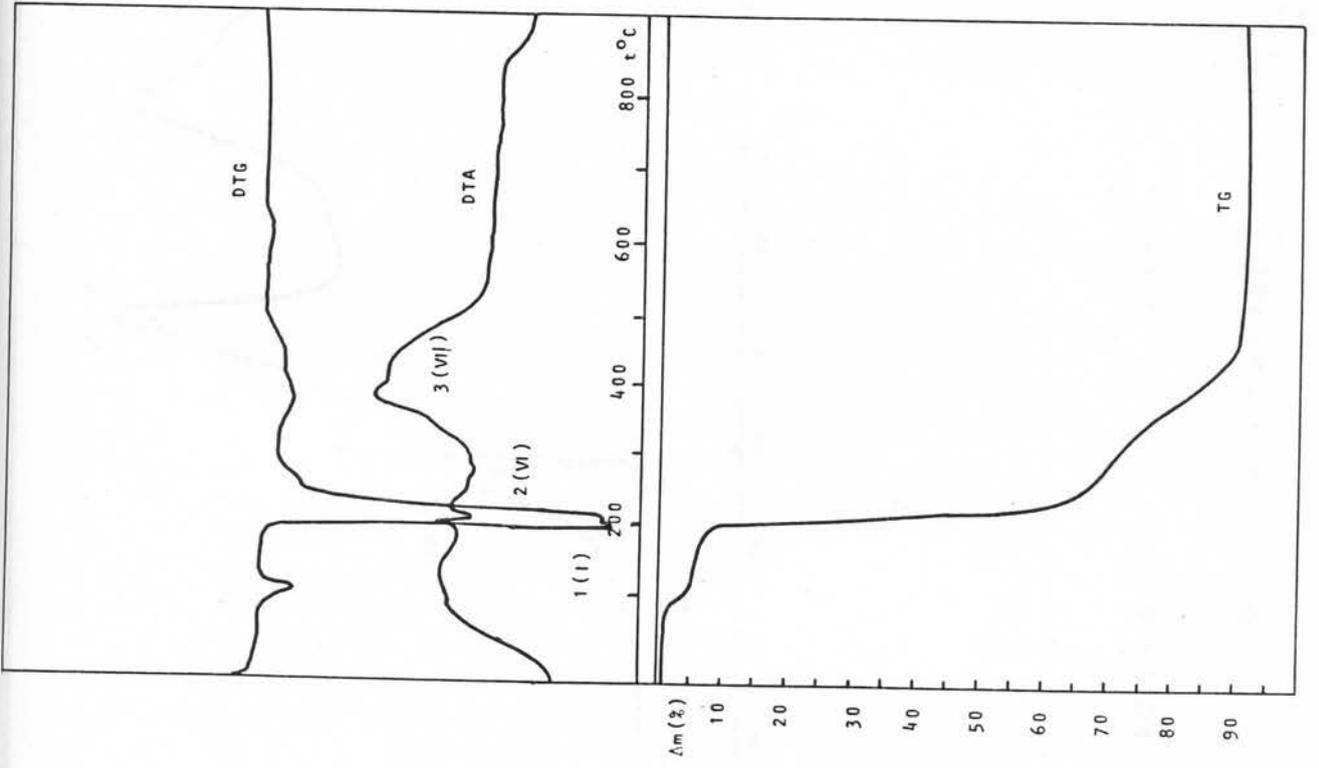
b)

Sl.12.10. a) DTA di jagram $NiL_3SO_4 \cdot 4H_2O$

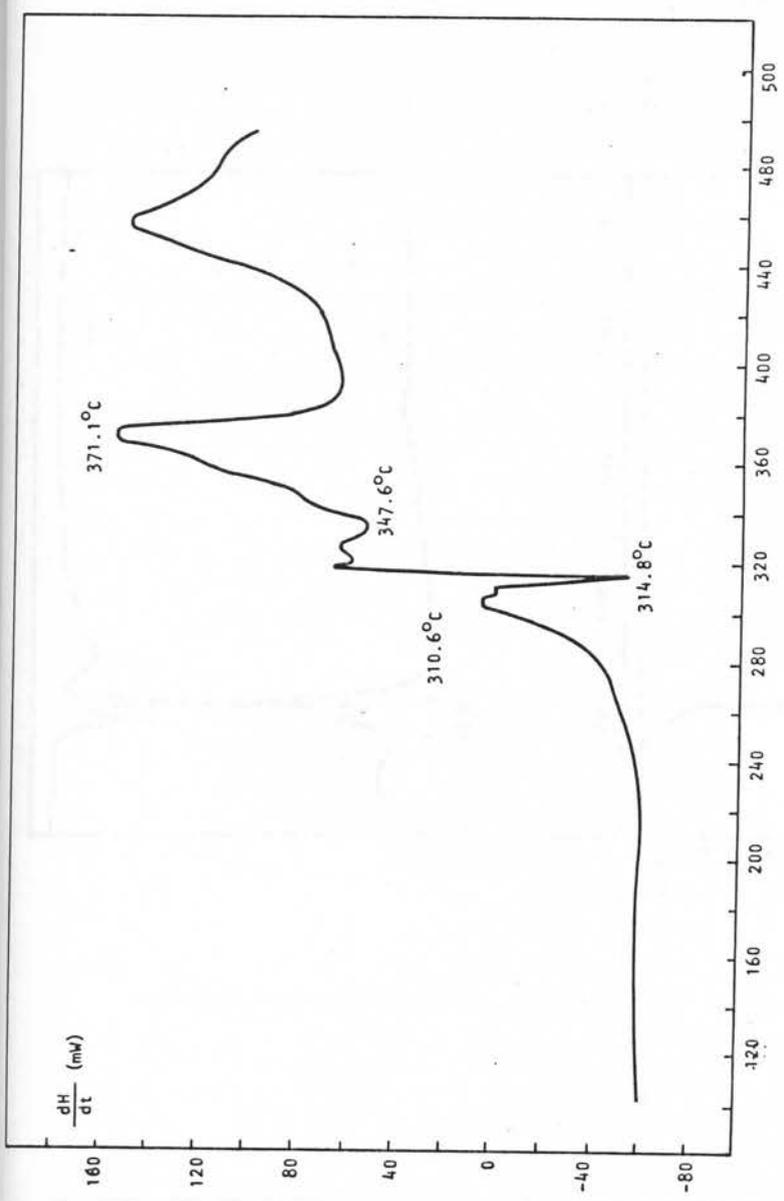
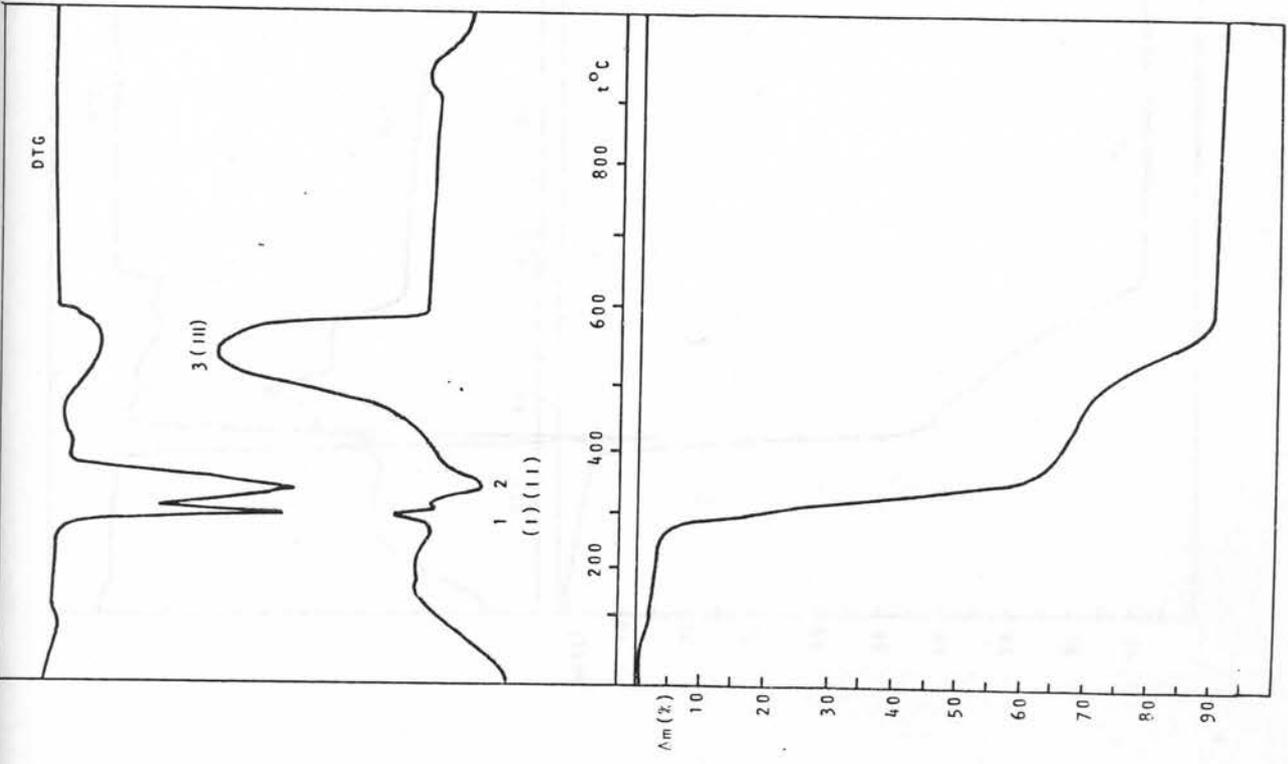
b) DSC di jagram $NiL_3SO_4 \cdot 4H_2O$



Sl.12.11. DTA di jagram $NiL_2(NO_3)_2$



Sl.12.12. DTA di jagram $NiL_2(NO_3)_2$

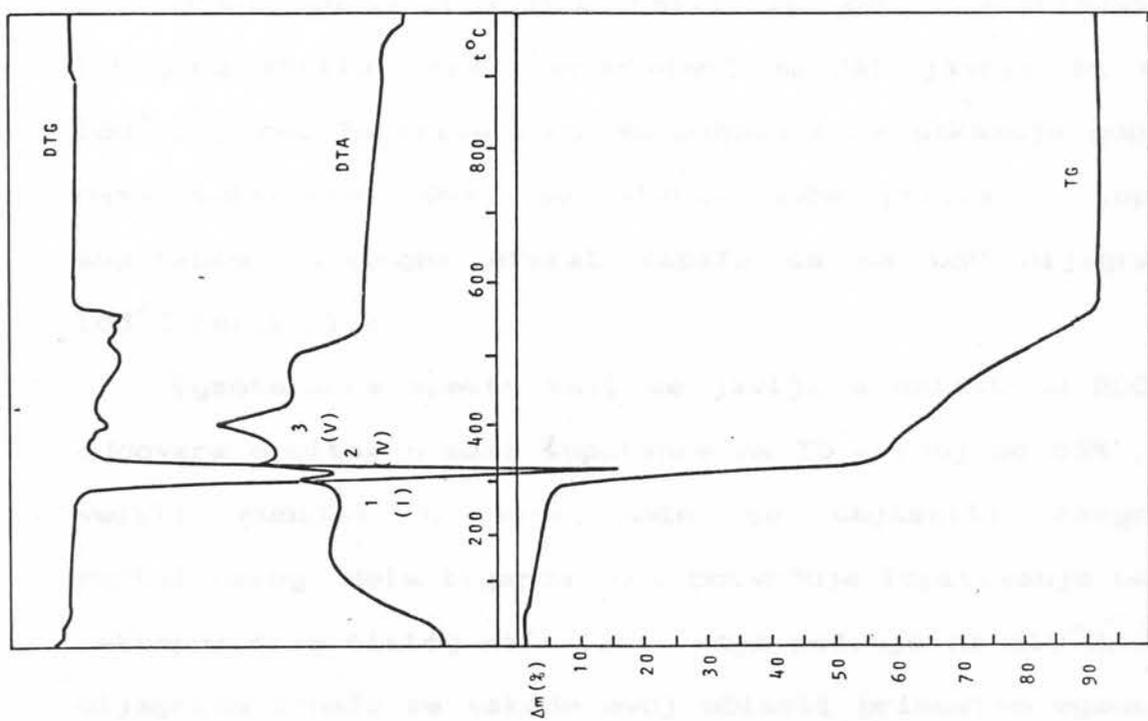


b)

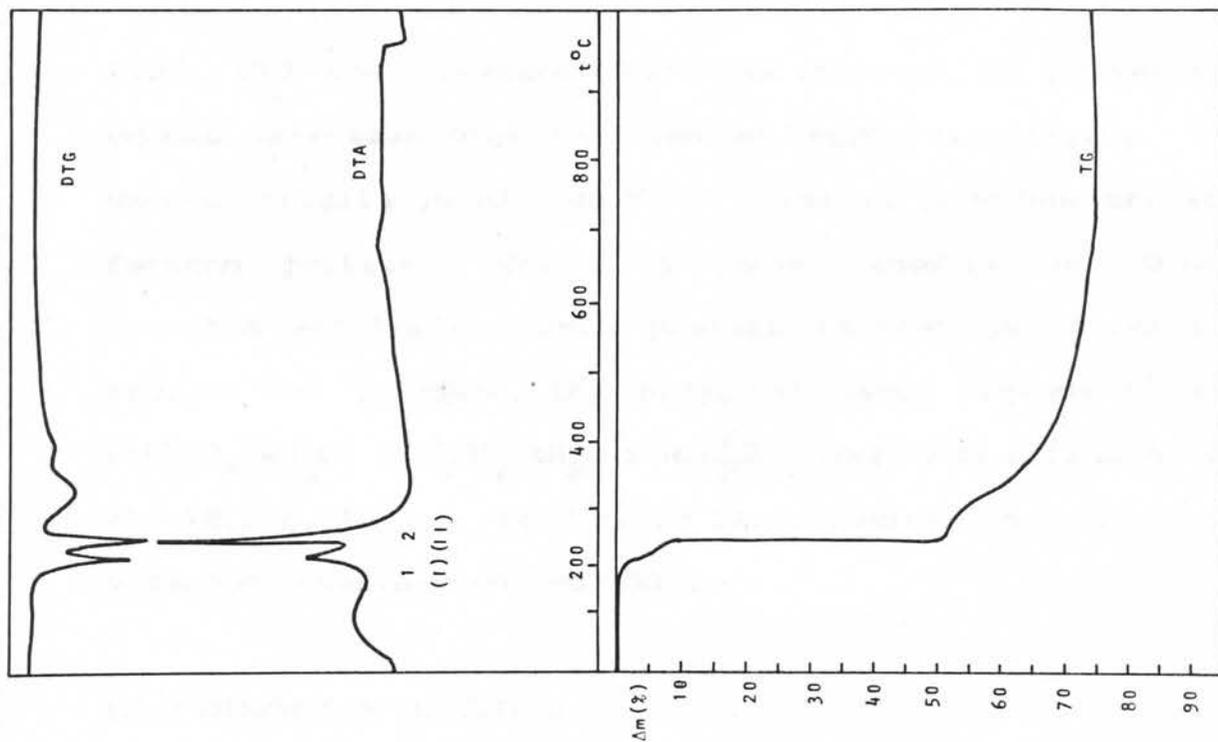
Sl.12.13. a) DTA di jagram NiL_2Cl_2 ,

b) DSC di jagram NiL_2Cl_2

a)



a)



b)

Sl.12.14. a) DTA di jagram NiL_2Br_2 , b) DTA di jagram NiL_2Br_2 u atmosferi N_2

1090, 910 DSC Pressure Cell. Kalorimetar je kalibrisan u odnosu na prazan tigl načinjen od legure aluminijuma. Težina uzorka iznosila je od 3 do 5 mg. Snimanje je vršeno pri atmosferskom pritisku. Brzina grejanja iznosila je $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Proračun entalpija faznih prelaza izvršen je u odnosu na indijum kao standard. DSC dijagrami samog liganda L^1 kao i $\text{NiL}_2^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_3^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NiL}_2^2\text{Br}_2$ kompleksa prikazani su na sl. 12.1.c, 12.3.c, 12.7.c, 12.14.c, respektivno. Snimanje je vršeno u intervalu od $25-550^{\circ}\text{C}$.

12.3 DISKUSIJA REZULTATA

12.3.1 TERMIČKA DEKOMPOZICIJA HIDRAZIDA

1-NAFTILSIRĆETNE KISELINE (L^1)

DTA dijagram liganda L^1 (sl.12.1a) pokazuje prisustvo tri toplotna efekta. Prvi, endotermni efekat javlja se na oko 160°C , a deo TG krive koji mu odgovara ne pokazuje gubitak u masi substance. Ovaj se efekat može pripisati topljenju supstance. Analogni efekat zapaža se na DSC dijagramu na 165°C (sl.12.1.c).

Egzotermnom efektu koji se javlja u oblast od $200-340^{\circ}\text{C}$ odgovara gubitak u masi supstance na TG krivoj od 63%. Ovako veliki gubitak u masi može se objasniti razgradnjom naftalinskog dela liganda. Ovo potvrđuje ispitivanje termičke dekompozicije čistog naftalina, koja počinje na 210°C . Na DSC dijagramu zapaža se takođe ovoj oblasti prisustvo egzotermnog pika ($220-340^{\circ}\text{C}$).

Širok egzotermni pik u oblasti od 340-650°C odgovara razgradnji drugog dela liganda. Obzirom da je proces dekompozicije izvršen u atmosferi kiseonika, može se pretpostaviti da se ligand endotermno razgrađuje a potom vrši oksidacija ligandnih fragmenata kiseonikom iz vazduha, i najverovatnije obrazuje etilen i ugljendioksid. Da bi se proverila pretpostavka o apsorpciji kiseonika iz vazduha izvršena je dekompozicija liganda u atmosferi azota (sl.12.1b). Dobijena DTA kriva ne pokazuje prisustvo jasnih egzotermnih pikova. Snimanjem u atmosferi azota egzotermni pikovi se delimično gube. Usled stacionarnog toka azota i verovatno izvesne količine zaostalog kiseonika iz vazduha ne dobijaju se čisti endotermni pikovi. Međutim poređenjem DTA krivih u jednom i u drugom slučaju može se pretpostaviti da najverovatnije oksidacioni procesi teku uz apsorpciju kiseonika iz vazduha.

Rezultati ispitivanja termičke dekompozicije prikazani su u Tab. XXXVII.

Tab. XXXVII. Termička dekompozicija L¹ liganda

RED. BR.	ELIM. FRAGMENT	TIP EFEKTA	T°C	$\Delta m_{exp.}$ (%)	$\Delta m_{kalk.}$ (%)
I	-----	ENDO	160		TOPLJENJE
II		EXO	325	63.0	63.5
III	$NH_3 + 2NO + CH_2 = CH_2 - O_2$	EXO	340-440	16+8	15.5+7
IV	$2CO_2 - O_2$	EXO	440-650	13	14

12.3.2 TERMIČKA DEKOMPOZICIJA 1-NAFTOILHIDRAZONA ACETONA (L²)

Termička dekompozicija liganda 1-naftoilhidrazona acetona, L², izvršena je do potpune razgradnje uzorka, zagrevanjem do 1000°C (sl. 12.2). Obzirom na sličnu strukturu ovog liganda i liganda L¹, može se pretpostaviti da će proces termičke dekompozicije teći na približno isti način.

Prvom endotermnom pikom DTA krive na oko 200°C odgovara topljenje uzorka, obzirom da TG kriva ne pokazuje promenu u masi uzorka. Veoma izraženom pikom DTG krive na 350°C odgovara na TG krivoj gubitak od 86% mase uzorka. Ovako veliki gubitak mase može se objasniti istovremenom dekompozicijom više ligandnih fragmenata. Poređenjem sa dekompozicijom čistog naftalina može se pretpostaviti da se u oblasti od 240-380°C događa dekompozicija naftalinskih prstenova (ukupan gubitak u masi iznosi 56.2%). Takođe se može pretpostaviti obrazovanje etilena i ugljenmonoksida. Poslednje je praćeno apsorpcijom kiseonika iz vazduha. Delimično razloženom pikom sa desne strane na 400°C velikog DTG pika odgovara gubitak mase od 8% što bi odgovaralo obrazovanju amonijaka. Širok egzotermni pik DTA krive praćen je malim gubitkom mase na TG krivoj od svega 6%, što se može objasniti obrazovanjem azotmonoksida. I ovaj oksidacioni proces praćen je apsorpcijom kiseonika iz vazduha. Izvođenjem termičke dekompozicije u atmosferi azota ovaj egzotermni pik javlja se kao endotermni. To znači da se ligand u procesu dekompozicije razgrađuje, a potom ligandni fragmenti (ako je dekompozicija izvršena u atmosferi vazduha) sagorevaju.

Rezultati DTA analize liganda L^2 prikazani su u Tab. XXXVIII.

Tab. XXXVIII. Termička dekompozicija L^2 liganda

RED. BR.	ELIM. FRAGMENT	TIP EFEKTA	T°C	$\Delta m_{\text{exp.}}$ (%)	$\Delta m_{\text{kalk.}}$ (%)
I	-----	ENDO			TOPLJENJE
II	 +2CO-O+ +CH ₂ = CH ₂	ENDO	240-380	86	86.3
III	NH ₃ + NO-O	EXO	400-680	14	13.7

12.3.3 TERMIČKA DEKOMPOZICIJA KOMPLEKSA SA DVA MOLEKULA LIGANDA L^1

U ovoj grupi nalaze se $NiL_2^1SO_4 \cdot 4H_2O$, $NiL_2^1Cl_2 \cdot 2H_2O$, $NiL_2^1(NCS)_2$ i $NiL_2^1(CH_3COO)_2$ kompleksi (sl. 12.3-12.6).

Analizom termičke dekompozicije hidratnih kompleksa utvrđeno je da se dehidratacija kompleksa vrši u dva koraka. Na DTA krivoj sulfatnog kompleksa zapaža se delimično razložen endotermni pik (1) kome na DTG krivoj odgovara takođe delimično razložen pik. Temperature na kojima se događaju ova dva toplotna efekta su 90 i 130°C, a ukupan gubitak u masi uzorka na TG krivoj, za oba procesa iznosi 11.0%, što odgovara odlasku četiri molekula vode. Na DSC krivoj ovog kompleksa (12.3.b) ova dva efekta su potpuno razložena i događaju se na 83.6 i 124.8°C. To znači da se obzirom na relativno male razlike u temperaturi najverovatnije radi o kristalnoj a ne koordinovanoj vodi, pri čemu su molekuli vode vezani nešto različitim silama, najverovatnije zbog vodoničnih veza.

Drugi, endotermni, pik DTA krive sulfatnog kompleksa (2)

na 260°C odgovara topljenju kompleksa. Daljim zagrevanjem kompleksa u više egzotermnih efekata vrši se dekompozicija ligandnog dela kompleksa. Razgradnji lakšeg dela liganda može se pripisati egzotermni pik (3) na temperaturu od $\approx 330^{\circ}\text{C}$. Širok egzotermni pik DTA krive (4) u oblasti od $350-800^{\circ}\text{C}$ odgovarao bi istovremenoj dekompoziciji naftalinskog dela liganda i SO_4 grupe [109]. Ovaj proces praćen je oksidacijom fragmenata dekompozicije apsorpcijom kiseonika iz vazduha.

Prvi endotermni pik DTA krive $\text{NiL}_2^1(\text{NCS})_2$ kompleksa (sl.12.5) koji se pojavljuje i na DTA krivoj, na istoj temperaturi od 260°C , prilikom dekompozicije kompleksa u atmosferi azota, odgovara odlasku NCS grupe [111]. Dekompoziciji ligandnog dela mogu se pripisati egzotermni

U slučaju $\text{NiL}_2^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksa endotermni toplotni efekti koji odgovaraju dehidrataciji kompleksa događaju se na 90 i 150°C (sl.12.4). Ovim efektima odgovaraju potpuno nezavisni pikovi na DTA i DTG krivoj što bi moglo odgovarati ili koordinaciji jednog molekula vode, ili različitom tipu veze koji ostvaruju molekuli vode u kompleksu. Sledeći endotermni pik, 3, DTA krive kom na TG krivoj odgovara gubitak od 13% ukupne mase kompleksa odgovara odlasku HCl [111]. Kao i u slučaju sulfatnog kompleksa razgradnja ligandnog dela kompleksa počinje na $\approx 330^{\circ}\text{C}$ egzotermnim toplotnim efektom, 4. Procentualni gubitak mase na TG krivoj ukazuje da se i ovde prvo vrši dekompozicija lakšeg dela liganda. Širok egzotermni pik u oblasti od $380-600^{\circ}\text{C}$ (5) odgovara razgradnji naftalinskog dela liganda.

Tabela XXXIX. TG analiza Ni(II) oktaedarskih kompleksa sa 2 molekula L¹

OZNA- KA	EFEKAT ELIM. FRAGM.	NiL ₂ SO ₄ ·4H ₂ O			NiL ₂ Cl ₂ ·2H ₂ O			NiL ₂ (NCS) ₂			NiL ₂ (CH ₃ COO) ₂		
		T(°C)	Δm _{exp} (%)	Δm _{calc} (%)	T(°C)	Δm _{exp} (%)	Δm _{calc} (%)	T(°C)	Δm _{exp} (%)	Δm _{calc} (%)	T(°C)	Δm _{exp} (%)	Δm _{calc} (%)
I		90	3.5	3.18	90	5.5	5.7				215	20.0	20.4
	ENDO	150	3.5	3.18	130	5.5	5.7				260	10.0	9.3
					260	—	—						
								260	20.0	20.16			
II	ENDO												
III	EXO												
IV	EXO												
V	ENDO												
VI	ENDO												
VII	EXO												
VIII	EXO												
IX	EXO												
X	EXO												
			4.5	6.1		9	9.3		12	10.5		11.5	11.9

efekti u oblasti od 280-330°C i 380-760°. (Tab. XXXX). Analiza termičke dekompozicije u atmosferi azota ukazuje na to da se kompleks prvo endotermno razgrađuje, a potom se uz apsorpciju kiseonika iz vazduha vrši oksidacija fragmenata dekompozicije. Obzirom na odsustvo kiseonika (sl. 12.4.b) ostatak termički dekomponovanog uzorka u atmosferi N₂ iznosi ≈ 35%, što potvrđuje pretpostavku da oksidacioni procesi teku uz apsorpciju kiseonika iz vazduha.

U slučaju NiL₂¹(CH₃COO)₂ kompleksa zapažaju se četiri egzotermna efekta na DTA krivoj. Prvom, na 215°C; odgovara dekompozicija, CH₃COO, acetatne grupe. Razgradnja ligandnog dela kompleksa počinje egzotermnim toplotnim efektom, 2, na ≈260°C, a gubitak u masi uzorka od 10% na TG krivoj odgovara odlasku NH₃ i NO molekula. egzotermnim efektima u oblasti od 300-590°C DTA krive, koji ukazuje na obrazovanje više fragmenata kao rezultata dekompozicije. Njihovi efekti na DTA krivoj se prekrivaju dajući dva široka egzotermna pika (sl. 12.b, Tab. XXXIX)

Rentgenskom difrakcijom na kristalnom prahu termički dekomponovanog uzorka utvrđeno je prisustvo NiO kao ostatka dekompozicije u atmosferi vazduha.

12.3.4 TERMIČKA DEKOMPOZICIJA KOMPLEKSA SA TRI MOLEKULA L¹ LIGANDA

U tris-ligand komplekse spadaju NiL₃X₂·nH₂O kompleksi gde je X=Cl, Br, J i 1/2 SO₄, n= 2 ili 4. Složenom mehanizmu termičke dekompozicije ovih kompleksa odgovra više endotermnih odn. egzotermnih toplotnih efekata DTA krive (sl. 12.7-12.11).

Prvi endotermni pik na 115 odn. 130°C odgovara odlasku odgovarajućeg broja molekula vode. U slučaju halogenih kompleksa procesu dehidratacije odgovara gubitak od 5, 4 i 4.5% mase na TG krivoj za $\text{NiL}_3^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_3^1\text{J}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NiL}_3^1\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekse respektivno. U slučaju $\text{NiL}_3^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleks promena u masi koju registruje TG kriva iznosi 8.5%. Ovakav procentualni odnos odgovara svih molekula vode. Obzirom da se kod svih kompleksa odgovarajućeg broja molekula vode vrši na istoj temperaturi može se zaključiti da se radi o kristalnoj a ne koordiniranoj vodi. Ovo potvrđuje i DSC kriva $\text{NiL}_3^1\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksa, (sl. 11.a) na kojoj se registruje samo, jedan nerazložen endotermni pik na 132.3°C, a odgovara ukupnoj dehidrataciji kompleksa. Drugi endotermni pik sulfatnog kompleksa, za koji se na DTA krivoj ne registruje promena u masi uzorka, odgovara topljenju kompleksa.

Za halogenidne komplekse endotermni pik na 290, 300 i 310°C odgovara obrazovanju HCl, HJ i HBr molekula respektivno [112] (Tab. XL).

Daljim zagrevanjem u više složenih procesa počinje razgradnja ligandnog dela kompleksa. Egzotermni procesi koji se kod ovih kompleksa javljaju u oblasti od 290-440°C odgovaraju dekompoziciji lakšeg dela liganda. Drugi egzotermni pik u oblasti od 380-740°C u slučaju halogenih kompleksa odgovara razgradnji naftalinskog dela liganda koja se kod sulfatnog kompleksa praćena dekompozicijom i SO_4 grupe.

Egzotermni procesi razgradnje ligandnog dela molekula, kao i u slučaju samog liganda praćeni su apsorpcijom kiseonika iz vazduha. Ovo potvrđuje DTA kriva $\text{NiL}_3^1\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Tabela XL. TG analiza Ni(II) oktaedarskih kompleksa sa tri molekula L¹

OZNA- KA	EFEKAT	ELIM. FRAGM.	NiL ₃ Cl ₂ · 2H ₂ O		NiL ₃ Br ₂ · 2H ₂ O		NiL ₃ J ₂ · 2H ₂ O		NiL ₃ SO ₄ · 4H ₂ O	
			T(°C)	$\Delta m_{exp} \Delta m_{calc}$ (%) (%)	T(°C)	$\Delta m_{exp} \Delta m_{calc}$ (%) (%)	T(°C)	$\Delta m_{exp} \Delta m_{calc}$ (%) (%)	T(°C)	$\Delta m_{exp} \Delta m_{calc}$ (%) (%)
I	ENDO	2H ₂ O 4H ₂ O	90	5.0 4.6	115	4.5 4.4	115	4.0 3.8	130	8.5 8.7
II	ENDO	TOPLJENJE	160	—	220	—	210	—	240	—
III	ENDO	2HX (X=Cl, Br, J)	290	10.0 9.5	310	19.0 19.0	310	26.0 26.9		
IV	EXO	3(CH ₂ -C-NH-NH) O	310-360	30.0 27.8	330-380	25.0 25.6	320-440	21.0 21.9	290	26.5 26.5
V	EXO	3  +SO ₄							330-710	59.0 58.7
VI	EXO	3 	380-700	50.0 49.7	440-660	44.6 44.5	440-740	43.0 40.1		
				5.0 7.6		6.9 7.0		5.0 6.1		6.0 7.1

(sl. 12.9.b) kompleksa snimljena u atmosferi azota na kojoj se odgovarajući egzotermni pikovi javljaju kao endotermni. Kao i u slučaju grupe kompleksa sa dva molekula liganda L^1 , analiza termičke dekompozicije u atmosferi azota ukazuje na to da se komplekse prvo endotermno razgrađuje, a potom se vrši oksidacija fragmenata dekompozicije apsorpcijom kiseonika iz vazduha. Na ovo ukazuje i ostatak od 25% koji pokazuje TG kriva termički dekomponovanog uzorka. Izostatak jasno definisanih endotermnih efekata, može se objasniti nemogućnošću detekcije malih promena u temperaturi na DTA krivoj usled termičkog uticaja stacionarnog toka azota. Takođe postoji i mogućnost delimične oksidacije usled zaostalog kiseonika. Termička dekompozicija tris-ligand kompleksa sa L^1 ligandom prikazana je u Tab. XL.

Rentgenskom difrakcijom na kristalnom prahu termički dekomponovanog uzorka u vazduhu utvrđeno je nastajanje NiO kao rezultata procesa dekompozicije.

12.3.5 TERMIČKA DEKOMPOZICIJA KOMPLEKSA

SA DVA MOLEKULA L^2 LIGANDA

Ovu grupu čine $NiL_2^2X_2$ ($X=Cl, Br, NCS$ i NO_3) kompleksi. Termička dekompozicija ovih kompleksa prikazana je na sl. 12.11-12.14.

Prvi egzotermni pik DTA krive (I) koji se javlja na $295^\circ C$, $310^\circ C$ i $290^\circ C$ u slučaju $NiL_2^2X_2$ kompleksa, gde je $X=Cl$, Br i NCS respektivno, odgovara dekompoziciji Cl , Br i NCS grupe [110-112].

Tabela XLI. TG analiza kompleksa Ni(II) sa 1-naftoilhidrazonom acetona (L^2)

OZNAKA	EFEKAT	ELIM:FRAGM.	NiL_2Cl_2		NiL_2Br_2		$NiL_2(NCS)_2$		$NiL_2(NO_3)_2$		
			T($^{\circ}C$)	Δm_{exp} (%)	Δm_{calc} (%)	T($^{\circ}C$)	Δm_{exp} (%)	Δm_{calc} (%)	T($^{\circ}C$)	Δm_{exp} (%)	Δm_{calc} (%)
I	EXO	$2(CH_2-CH_2)$	295	10	9.9	310	8.5	8.3	150	9.0	8.9
II	EXO	$Cl_2 +$ 	315	55	55.3						
III	EXO	$4CO-2O_2+2NH_3+2NO$	390-600	25	25.3						
IV	EXO	$Br_2+C=C+2CO-2O_2+2NH_3+2NO$	340	29.5	29.4						
V	EXO	2 	360-580	38	37.5						
VI	EXO	$2(NCS)+4CO+2NO+2NH_3-2O_2$				320	41	41.2			
VII	EXO					320-640	40	40.5			
VIII	EXO	$2NO_3+CH_2+CH_2+$ 2 							200-270	68.5	68.3
IX	EXO	$4CO+2NH_3+2NO-2O_2$ NiO	10	9.99					270-500	23	23.3
							8.5	8.67		9.4	9.4
											8.5
											9.16

DSC dijagram $NiL_2^2Cl_2$ kompleksa pokazuje prisustvo ovih egzotermnih toplotnih efekata na 310 i 320°C. Dekompozicijom u atmosferi azota ovi egzotermni pikovi se javljaju kao endotermni, što znači da su i u ovom slučaju egzotermni procesi dekompoziciji kompleksa uslovljeni oksidacijom kiseonika iz vazduha.

Egzotermni pikovi u oblasti od 320-640°C (2.3) odgovaraju razgradnji ligandnog dela kompleksa.

U slučaju nitratnog $NiL_2^2(NO_3)_2$ kompleksa kompletan proces dekompozicije odvija se u dva veoma izražena egzotermna toplotna efekta. Prvom egzotermnom pikom na DTA krivoj koji se javlja u oblasti od 200-270°C odgovara pored ligandnog dela i odlasku nitratne grupe [113]. Drugi egzotermni proces odgovara najverovatnije obrazovanju ugljenmonoksida uz apsorpciju kiseonika iz vazduha.

Kao kod svih ispitivanih kompleksa i u slučaju kompleksa iz ove grupe kao rezultat dekompozicije obrazuje se NiO.

Rezultati analize termičke dekompozicije kompleksa sa dva molekula L^2 prikazani su u Tab. XLI.

12.3.6 IZRAČUNAVANJE ENERGIJE STABILIZACIJE OKTAEDARSKIH Ni(II) KOMPLEKSA

Kao što je već ranije rečeno stabilnost kompleksa zavisi kako od elektronske konfiguracije centralnog metalnog jona tako i od ostvarenog tipa veze. Stabilizaciji doprinosisvaki elektron iz e_g odn. t_{2g} nivoa. U slučaju jona prelaznih metala, joni sa jednakim popunjenim nivoima, odnosno

konfiguracije $d_{t_{2g}}^3 d_{e_g}^2$ u $d_{t_{2g}}^4 d_{e_g}^1$ ne stabilišu se ligandnim poljem jer se tabilizacija t_{2g} nivoa poništava destabilizacijom e_g nivoa. Ostalni metalni joni stabilišu se u ligandnom polju (Tab XLII).

Tab XLII. Energije stabilizacije ligandnim poljem

konfiguracija	jon	osn. term.	ΔH_{kp}
d^0	Ca ²⁺ , Sc ³⁺	1s	0
d^1	Ti ³	2d	4D _q
d^2	Ti ²⁺ , V ³⁺	3f	6D _q
d^3	V ²⁺ , Cr ³⁺	4f	12D _q
d^4	Cr ²⁺ , Mn ³	5d	6D _q
d^5	Mn ²⁺ , Fe ³⁺	6s	0
d^6	Fe ²⁺ , Co ³⁺	5d	4D _q
d^7	Co ²⁺	4f	6D _q
d^8	Ni ²⁺	3f	12D _q
d^9	Cu ²⁺	2d	6D _q
d^{10}	Zn ²⁺ , Ga ³⁺	1g	0

U slučaju jakog ligandnog polja energija cepanja e_g i t_{2g} nivoa je veća od energije sparivanja elektrona. Elektroni se u tom slučaju raspoređuju na niži energetski nivo uz sparivanje pri čemu se oslobađa energija što takođe doprinosi stabilnosti kompleksa.

Ligand može sa centralnim metalnim jonom da ostvari dodatnu π vezu (na pr. CN⁻ jon), koja smanjuje udaljenost metalnog jona i liganda i na taj način se jača polje odn. stabilise kompleks.

U slučaju metalnog jona sa većim radijusom dolazi do

lakšeg preklapanja d orbitala sa π ligandnim orbitalama i σ veza koja se obrazuje je jača. Energija cepanja d nivoa raste u funkciji glavnog kvantnog broja nad $3d < 4d < 5d$. Ako ipak posmatramo ligandne jone većih radijusa, kao što su Cl, Br, J, usled prekrivanja p - ligandnih orbitala sa d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} orbitalama metala nastaju π_{p-d} molekulske orbitale. One imaju veću energiju od molekulskih orbitala nastalih prekrivanjem praznih ligandnih orbitala, te se razlika u energiji π_d i σ_d^* orbitala smanjuje, odn. rastojanje e_g i t_{2g} nivoa opada u nizu $OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, J^-$, odn. kompleks je manje stabilan.

Poznavanjem termičke dekompozicije oktaedarskih Ni(II) kompleksa kao i samih liganda izvršeno je izračunavanje energije stabilizacije kompleksa. U prvom koraku izračunate su entalpije endotermnih i egzotermnih toplotnih efekata ispitivanih kompleksa kao i liganda. Pretpostavljeno je da ukupnu entalpijsku promenu kompleksa ΔH_k čine razlike entalpija egzotermnih procesa kompleksa i liganda. Obzirom da ΔH_k čine energija oksidacije metala prilikom termičke dekompozicije E_R^O kao i energija vezivanja liganda za centralni metalni jon, E_b , izvršeno je izračunavanje E_b . Energija oksidacije Ni(II), E_R^O , izračunata je na osnovu poznavanje tipa oksida, utvrđenog rentgenskom difrakcijom kristalnog praha termički dekomponovanog kompleksa. Kao osnova su uzete tablične vrednosti energija oksidacije [113,114], a imao se u vidu procenat učešća metalnog oksida u ukupnoj masi uzorka, određen analizom termičke dekompozicije ispitivanih kompleksa.

Na osnovu podataka za parametre cepanja kristalnim poljem (Tab. XII-XV) dobijenih na osnovu snimljenih difuznih refleksionit

Tabela XLIII. Energije stabilizacije ligandnim poljem oktaedarskih Ni(II) kompleksa

Kompleks	ΔH_k (Jg^{-1})	E^0 (Jg^{-1})	$E_b = \Delta H_k - E^0$ (Jg^{-1})	ΔH_{kp} (Jg^{-1})	$E_s = E_b - \Delta H_{kp}$ (Jg^{-1})	$E_s = E_b - \Delta H_{kp}$ ($kJmol^{-1}$)
$NiL_3^1 Cl_2 \cdot 2H_2O$	1342.77	3168.26	-1825.49	-220.75	-1604.74	-1200.82
$NiL_3^1 Br_2 \cdot 2H_2O$	1235.52	2912.44	-1973.27	-193.13	-1483.58	-1213.72
$NiL_3^1 J_2 \cdot 2H_2O$	1214.75	2560.21	-1345.46	-177.48	-1167.48	1087.07
$NiL_2^1 Cl_2 \cdot 2H_2O$	2393.35	3901.12	-1507.77	-301.39	-1199.36	-657.33
$NiL_2^1 (NCS)_2$	2566.78	4166.59	-1599.81	-287.14	-1312.67	-755.16
$NiL_2^2 Cl_2$	1510.44	3200.20	-1698.36	-283.79	-1461.87	-850.91
$NiL_2^2 Br_2$	1161.4	3008.3	-1846.9	-261.03	-1585.87	-994.8
$NiL_2^2 (NCS)_2$	854.4	2560.2	-1705.8	-248.3	-1457.5	-997.98

$$\Delta H_{kp} = 119.7 \cdot 10^{-6} \tilde{\nu} |kJmol^{-1}| \quad (\tilde{\nu} \text{ u } cm^{-1}).$$

spektara izvršeno je izračunavanje energije stabilizacije kristalnim poljem ΔH_{kp} .

Prilikom eksperimentalne obrade entalpijskih doprinosa endotermni pikovi vezani za dehidrataciju su identifikovani, te kao takvi u potpunosti ignorisani. Energetski doprinosi međuprodukata (kao što su HCl, HBr...) su ispod $30 \left[\frac{KJ}{mol} \right]$ te je njihov uticaj na proračun energije stabilizacije manji od 3%.

Energije stabilizacije kompleksa, (E_s) , izračunate na ovaj način prikazane su u Tab. XLIID. U slučaju bis- i tris liganda sulfatnih kompleksa ($NiL_2^1SO_4 \cdot 4H_2O$ i $NiL_3^1SO_4 \cdot 4H_2O$) kao i acetatnog i nitratnog ($NiL_2^1(CH_3COO)_2$ i $NiL_2^2(NO_3)_2$) kompleksa dekompozicija kompleksa bila je praćena jakim oksidacionim procentom egzotermnog tipa te nije bilo moguće na ovaj način izvršiti izračunavanje energije stabilizacije ovih kompleksa.

IV. ZAKLJUČAK

Složeni kristalni kompleksi predstavljaju sisteme u kojima je teško primeniti opšte modele za karakterizaciju njihovih fizičkih i fizičko-hemijskih osobina. Naime, složenost u strukturi obavezno dovodi do snižavanja visokih simetrija, a što leži u osnovi teorijskih pristupa koji se zasnivaju na idealizovanim kristalnim poljima i periodičnim potencijalima. S druge strane kod niza fizičko-hemijskih osobina izvesna odstupanja od idealnih tačkastih grupa simetrije nemaju odlučujući uticaj, ili se problemi mogu rešiti uvođenjem semiempirijskih korekcija. Pitanje maksimalnih granica dozvoljenih odstupanja, kao i najcelishodnijih korekcija je i u ovom momentu veoma aktuelno, čijem se razrešenju može doprineti samo kroz kompleksna i sistematična ispitivanja velikih ansambla realnih varijacija i korišćenjem savremenih komplementarnih metoda.

Sa ciljem da se u tom smislu da doprinos u ovom radu ispitano je dvanaest koordinacionih jedinjenja Ni(II) sa ligandima aldehidom 1-naftilsirćetne kiseline, kao i 1-naftoilhidrazonom acetona. Takođe su ispitani i sami ligandi.

Prilikom ispitivanja korišćene su metode refleksione i apsorpcione spektroskopije, IC spektroskopija, magnetna i termogravimetrijska merenja, kao i metoda diferencijalne termijske analize.

Utvrđeno je da se kod svih ispitivanih jedinjenja javlja koordinacioni poliedar oktaedarskog tipa i aproksimativna

tačkasta grupa simetrije O_h .

Ispitivanjem samih liganda utvrđeno je da se oba liganda ponašaju bidentatni, a da učešće u koordinaciji centralnog Ni(II) jona ostvaruju atomi N i O iz NH_2 (L^3) odnosno $NC(L^5)$ grupe i CO grupe. Imajući ovo u vidu, a obzirom na atome prve koordinacione sfere Ni(II) kompleksi su podeljeni u četiri grupe na osnovu tipa okruženja NNNOOO, NN0000, NNNNOO i NN00XX ($X=O^-, Cl^-, Br^-$). Analiza refleksionih i apsorpcionih spektara, kao i izračunavanje parametara parcijalne naseljenosti, parametra cepanja kristalnim poljem kao i određivanje najverovatnije šeme molekulskih orbitala, izvršena je unutar iste grupe.

Poređenjem refleksionih i apsorpcionih spektara samih liganda i ispitivanih kompleksa utvrđeno je prisustvo dva intraligandna prelaza na višim talasnim brojevima (iznad $30 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Na osnovu vrednosti koeficijenata ekstinkcije, kao i činjenice da NH_2 , NC i CO ligandne grupe poseduju akceptorske π orbitale na atomima C, O i N utvrđeno je da se najverovatnije radi o prelazima sa nevezujućih, n, na razvezujuće π^* orbitale. Trake pri nižim talasnim brojevima pridružene su d-d spektru Ni(II). Vrednosti parametra cepanja kristalnim poljem, $10 Dq$, kao i Racah-ovog parametra, B, dobijene na osnovu eksperimentalnih vrednosti d-d prelaza Ni(II), kao i transformacija koje važe za aproksimativnu tačkastu grupu simetrije O_h , nalaze se u granicama rezultata koji se dobijaju za ovu grupu, što ukazuje na ispravnost primenjenih aproksimacija.

Na bazu eksperimentalno dobijenih rezultata za parametar

cepanja kristalnim poljem $10Dq$, izvršeno je izračunavanje parcijalne populacije d nivoa Ni(II) u svim kompleksima. Na osnovu ovih vrednosti izračunate su tačnije vrednosti jonizacionog potencijala centralnog Ni(II) jona, a potom određene energije E_g i T_{2g} nivoa. Proces je ponavljan ciklično, dok se nisu dobila maksimalna slaganja računatih i eksperimentalnih rezultata. Na taj način formirana je najverovatnija šema molekulskih orbitala ispitivanih kompleksa.

Izračunavanje energija oscilatornih nivoa Ni(II) u aproksimaciji najbližih suseda, omogućilo je da se korišćenjem eksperimentalno dobijenih vrednosti oscilatornih frekvencija izračunaju odgovarajuće konstante sila centralnog Ni(II) jona i atoma okruženja. Podaci IC spektra omogućili su identifikaciju atoma prve koordinacione sfere Ni(II) u svim ispitivanim kompleksima. Takođe su doprineli razjašnjenju pitanja nekih daljih koordinacija, a posebno molekula vode u slučaju hidratnih kompleksa.

Termogravimetrijska istraživanja doprinela su utvrđivanju najverovatnije strukturne formule ispitivanih kompleksa. U slučaju hidratnih kompleksa u kombinaciji sa vrednostima entalpija odgovarajućih endotermnih efekata DSC dijagrama, utvrđeno je da voda ne ulazi u koordinaciju centralnog Ni(II) jona. Takođe je izvršeno izračunavanje energija stabilizacije kristalnim poljem. Dobijene vrednosti opadaju u nizu $Cl > Br > J \dots$ što je u saglasnosti sa vrednostima, koje se dobijaju u slučaju halogenih kompleksa dvovalentnih jona.

Termičkom dekompozicijom u atmosferi azota utvrđeno je da se egzotermni procesi koji prate dekompoziciju ligandnog dela

kompleksa, odvajaju uz apsorpciju kiseonika iz vazduha. Rentgenska difrakcija kristalnog praha termičkom dekomponovanog uzorka, pokazala je da se kao rezultat dekompozicije dobija oksid metala u svim ispitivanim kompleksima.

Magnetna merenja omogućila su utvrđivanje tipa koordinacionog poliedra Ni(II) u ispitivanim kompleksima. Vrednosti magnetnih momenata ukazale su takođe na oktaedarsku konfiguraciju Ni(II) u ovim kompleksima. Promena susceptibilnosti u funkciji od temperature pokazuje linearnu zavisnost u celoj ispitivanoj oblasti (93-297 K).

Na osnovu eksperimentalnih vrednosti magnetnih momenata kao i parametara cepanja kristalnim poljem izvršeno je izračunavanje konstante spin orbitalne interakcije, λ . Dobijene vrednosti su u saglasnosti sa literaturnim podacima za slučaj oktaedarskih kompleksa Ni(II).

Rezultati ispitivanja, dobijeni korišćenjem različitih metoda, omogućili su formiranje kompletne slike ispitivanih kompleksa.

Treba istaći da je korišćenjem teorijskih modela bilo moguće izvršiti proračun elektronskih nivoa, koji će biti u saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima, aproksimirajući različit uticaj atoma kiseonika i azota u koordinacionom poliedru, odnosno odgovarajuće sniženje simetrije O_h . Međutim, takav pristup se mogao koristiti samo kao polazna slika za sukcesivna utičnjavanja pri čemu se moraju respektovati neki eksperimentalni parametri. Sa druge strane, u proračunu oscilatornih energija uz aproksimaciju jednakih rastojanja prve koordinacije dobijaju se rezultati koji su u potpunosti

prihvatljivi za identifikaciju, a što omogućuje proračun konstanti sila oscilatora.

2. P. 101

Organometallic Chemistry, Wiley, New York, 1965

3. K. Nakagaki, J. Chem. Phys.

17, 11 (1949)

4. L. J. Fetters

Wagner, J. Chem. Phys. 12, 10 (1944)

5. L. J. Fetters

J. Chem. Phys. 12, 10 (1944)

6. P. 101

7. P. 101 (1951)

8. P. 101

9. The Journal of Chemical Physics, 1947, 15, 101

10. J. Chem. Phys. 15, 101 (1947)

11. J. Chem. Phys.

12. J. Chem. Phys. 15, 101 (1947)

13. J. Chem. Phys.

14. J. Chem. Phys.

15. J. Chem. Phys. 15, 101 (1947)

16. J. Chem. Phys. 15, 101 (1947)

17. J. Chem. Phys. 15, 101 (1947)

18. J. Chem. Phys. 15, 101 (1947)

19. J. Chem. Phys. 15, 101 (1947)

20. J. Chem. Phys.

21. The Journal of Chemical Physics, 1947, 15, 101

22. J. Chem. Phys. 15, 101 (1947)

23. J. Chem. Phys.

24. J. Chem. Phys. 15, 101 (1947)

25. J. Chem. Phys.

26. J. Chem. Phys.

27. J. Chem. Phys. 15, 101 (1947)

28. J. Chem. Phys. 15, 101 (1947)

V. LITERATURA

- [1] A.P. Grekov
Organicheskaya Khimia hidraziva, Tehnika Kiev, (1966)
- [2] M. Katual and G. Dutt
Talanta, 22, 151 (1972)
- [3] Lever A.B.P.
Inorgan. and Nucl.Chem. 27, 149 (1965)
- [4] Lever A.B.P.
Inorg. Chem. 4, 763 (1965)
- [5] Bethe H.
Ann. Phys., 3, 133 (1929)
- [6] Van Vleck J.H.
The Theory of Electric and Magnetic susceptibilities,
Oxford University Press, 1932, Chapt. II.
- [7] Берсукер И.Б.
Строение и свойства координационных соединений,
Ленинград, (1971)
- [8] Mc Clure D.S.
Solid State Physics, 9, 399 (1959)
- [9] A.J. Freeman and R.E. Watson
Phys. Rev. 120, 1254 (1960)
- [10] S. Sugano and R.G. Shulman
Phys. Rev. 130, 517 (1963)
- [11] Mc Clure D.S.
Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals,
Academic Press, New York and London (1959)
- [12] B.N. Figgis
Introduction to Ligand Fields, Interscience, New York
(1966)
- [13] A.B.P. Lever
Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing
Company, Amsterdam-London-New York (1968)

- [14] Cotton F.F.
Chemical Application of Group Theory, Interscience,
New York (1963)
- [15] H.H. Jaffe and M. Orlehin
Symmetry in Chemistry, John Wiley, New York (1965)
- [16] D.S. Shonland
Molecular Symetry, Van Nostrand, London (1965)
- [17] R.M. Hochstrasser
Molecular Aspects of Symmetry, W.A. Benjamin,
New York (1966)
- [18] R.M. White
Quantum Theory of Magnetism, Mc Graw-Hill, Book Com-
pany, New York (1970)
- [19] L.E. Orgel
An Introduction to Transition Metal Ion Chemistry,
Ligand Field Theory, John Wiley, New York (1966)
- [20] Берсукер И.Б.
Строение и свойства координационных соединений,
Изд. "Химия" Ленинград (1971)
- [21] Tanabe Y., Sugano S.
J. Phys. Soc. Japan 9, 753 (1954)
- [22] Van Vleck J.H., A. Sherman,
Rev. Mod. Phys. 7, 167 (1935)
- [23] Van Vleck J.H.
J. Chem. Phys. 8, 787 (1935)
- [24] Orgel L.E.
ibid, 23, 1819 (1955)
- [25] Grifith J.S.
J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 229 (1956)
- [26] M. Wolfsberg and L. Helmholz
J. Chem. Phys. 20, 837 (1952)

- [27] C.J. Ballhausen and H.B. Gray,
Inorg. Chem., 1, 111 (1962)
- [28] Jaffe H.H.
J. Chem. Phys. 21, 258 (1953)
- [29] Jergensen C.K.
Energy Levels of Complexes and Gascons Ions,
Copenhagen (1957)
- [30] Mulliken R.S., Rieke C.A., Orloff D. and Orloff H.,
J. Chem. Phys. 17, 1248(1949)
- [31] Roberts J.L. and Jaffe H.A.
J. Chem. Phys. 27, 883 (1957)
- [32] Slater J.C.
Phys. Rev., 36, 57 (1930)
- [33] Moore C.E.
Atomic Energy Levels, New York V-1,(1949), V-2 (1952),
V-3 (1958)
- [34] J.H. Van Vleck
J. Phys. Chem., 41 (1937) 67
- [35] H.A. Jahn and E. Teller,
Proc. Roy. Soc. (London), 1, 161 (1937) 220
- [36] А.П. Богданов, В.В. Зеленцов, В.М. Падалко
Журнал неорг. Химии, 22, 10 (1977)
- [37] C.J. Ballhausen
Introduction to crystal field Theory, Mc Graw Hill,
New York (1962)
- [38] J.C. Griffith
The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge (1961)
- [39] M. Born and R. Openheimer
Am. Phys., 84, 457 (1927)
- [40] R. de L. Kronig
Band Spectra and Molecular Structure, Cambridge
University Press., New York (1930)

- [41 | K. Nakamoto
Infrared Spectra of inorganic and coordination Compound,
Interscience, New York (1970)
- [42 | G. Herzberg
Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrend Company,
New York (1950)
- [43 | J. Ziman
Principles of the Theory of Solid
- [44 | G. Foëx
Constantes selectiones diamagnetisme et paramag-
netisme, Paris (1957)
- [45 | В.А. Губанов, А.И. Лихтенштейн, А.В. Поетников
Магнетизм и химическая связь в кристаллах, "Наука"
Москва (1985)
- [46 | R.L. Carlin, A.J. Van Duyneveldt
Magnetic Properties of Transition Metal Compounds,
Springer Verlag, New York (1977)
- [47 | А.Б. Нейдинг
Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов,
итоги науки, Москва (1970)
- [48 | Уендланд
Термические методы анализа, Москва, 526 (1978)
- [49 | Wendlandt W.W., Smith J.P.,
The thermal properties of transition-metal ammine
complexes, Amsterdam, London, New York, 235 (1967)
- [50 | Пилоян Г.О.,
Введение в теорию термического анализа, Москва,
232 (1964)
- [51 | Берг Л.Г.
Введение в термографию, Москва 395 (1969)

- [52] Erdey L., Paulik F., Paulik J.,
Nature 174, 885 (1954)
- [53] Николаев А.В.
Докл. АН СССР, 20, 577 (1938)
- [54] Николаев А.В., Рубинштейн А.М.
ИОНХ АН СССР, 21 126 (1948)
- [55] Currel B.R.
Thermal analysis, Vol. 2. 1185 (1969) New York
- [56] Ascroft S.F., Mortimer C.T.
Thermochemistry of transition metal complexes,
Londan, New York, 478 (1970)
- [57] Ž. Živković
Glasnik hemijskog društva, Beograd, 44, 441 (1979)
- [58] W. Witels
Amer. Mineralogist 41, 222 (1956)
- [59] R.A. Rowland, C.W. Beck
Amer. Mineralogist, 37, 76 (1952)
- [60] W. Brzyska, A. Kula and M. Dabkowska
J. Thermal Anal. 31 1037 (1986)
- [61] Stone Analytical Instruments, Series, Tech. Bull. (1976)
- [62] J. Paulik, F. Paulik, L. Erdey
Periodica Polytechn. 12, 105 (1968)
- [63] P. Kubelka, F. Munk
Z. Techn. Physik 12. 593 (1931)
- [64] S. Carić, D.M. Petrović, D. Obadović and J. Malešević
Zbornik radova PMF, Novi Sad, 12, 59 (1982)
- [65] D. Petrović
Doktorska disertacija, Novi Sad (1980)
- [66] S.Yu. Chundak, V.M. Leovac, D.Ž. Obadović and D. Petrović
Transition Met. Chem. 11, 308 (1986)

- [67] P.V. Gorgorishvili, Yu.Ya. Kharitonov, M.V. Karpara-
shvili and B.I. Machkhoshvili
Zhur. Neorg. Khim., 14, 2891 (1969)
- [68] Yu.Ya. Kharitonov, R.I. Machkhoshvili, N.B. Generanova
and R.N. Shohelokov
Zhur. Neorg. Khim., 19, 1124 (1974)
- [69] Л. Ордел
Введение в химию переходных металлов, "Мир", Москва
(1964)
- [70] R.J.H. Clark and C.S. Williams
Spectrochim. Acta, 22, 1081 (1966)
- [71] Slater J.C.
Phys. Rev. 36, 57 (1930)
- [72] Leovac V.M., Divjaković V. and Petrović D.
Polyhedron Vol. 2, No 12, 1307 (1983)
- [73] Pauling J.,
Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie (1964)
- [74] Ferrari M., Belicchi et. al.
J.Chem.Soc., DALTON TRANS 2455 (1986)
- [75] Jaffe H.H.
J.Chem.Phys. 21, 258 (1953)
- [76] Jaffe H.H. and Doak
J.Chem.Phys. 21, 1833 (1953)
- [77] Mulliken R.S.
J.Chem.Phys. 17, 1833 (1955)
- [78] Roberts J.L. and Jaffe H.A.
J.Chem.Phys. 27, 883 (1957)
- [79] Ballhausen C.J., Gray H.B.
Molecular Orbital Theory, W.A. Benjamin, Inc, New York
(1964)
- [80] Shupack S.T., Billig E., Clark R.J.H., Williams R. and
Gray H.B.
J.Am.Chem.Soc. 86, 4594 (1964)

- [81] B.L. Crawford and S.R. Brinkley,
Jr., J. Chem. Phys. 9, 69 (1941)
- [82] J.W. Linnett
J. Chem. Phys. 8, 91 (1940)
- [83] R. Mattes and K. Scholten
Spectrochim. Acta, 34A, 181 (1978)
- [84] K. Nakanishi,
Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day, Inc.,
San Francisco (1962)
- [85] Ю.Я. Харитонов, Р.И. Мачношвили, Н.Б. Генералова
Ж. Неорган. Химии, 19, 1954 (1974)
- [86] M.M. Osman and G.Y. Ali
Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 108, 13 (1981)
- [87] T.J. Lane, J.A. Durkin and R.J. Hooper
Spectrochim. Acta 20, 1013 (1964)
- [88] A.F. Žanoli and G. Peyronel,
Spectrochim. Acta, 40A, 597 (1984)
- [89] Давыдов А.С.
Квантовая механика, Наука, Москва (1973)
- [90] P.C. Painter and R.W. Snyder
Spectrochimica Acta, 36A, 337 (1980)
- [91] R.A. Bayley, S.L. Kozak, T.W. Michelsen, W.N. Mills,
Coord. Chem. Rev., 6 407 (1971)
- [92] L.C. Nathan
J. Chem. Educ. 51, 285 (1974)
- [93] Р.И. Мачношвили, Д.Н. Метревел, Р.Н. Целоков,
Ж. Неорган. Химии, 29, 2019 (1984)
- [94] F.A. Cotton, G. Wilkinson
"Advanced Inorganic Chemistry", Wiley-Interscience,
New York (1971)
- [95] P.K. Biswas, M.K. Dasgupta, S. Mitra and N.R. Chaudhuri
J. Coord. Chem. 11, 225 (1982)
- [96] Ю.Я. Харитонов, Р.И. Мачношвили, Н.Б. Генералова,
Р.Н. Целоков
Ж. Неорган. Химии 20, 965 (1975)

- [97] Ю ЯХаритонов, Р.И. Мачношвили, Д.П. Метревели,
Н.И. Пирцхалава
Координационная химия 3, 897 (1977)
- [98] B. Beecroft, M.J.M. Campbell and R. Grezeskowiak
Inorg. Nucl. Chem. Letters 8, 1097 (1972)
- [99] F. Paap, W.L. Drissen and J. Reedijk
Polyhedron 5, 1815 (1986)
- [100] P.W. Selwood
Magnetochemistry, Interscience publishers, INC., New
York (1956)
- [101] Weissberger A.,
Physical methods of organic chemistry, Vol. 1, Part IV,
New York (1960)
- [102] С.В. Вонсовский,
Современное учение о магнетизме, Государственное издательств
технико-теоретической литературы, Москва (1953)
- [103] Figgis B.N, and Nyholm R.S,
J. Chem. Soc. 338 (1959)
- [104] Fargo M.E., James J.M., Trew V.C.G.
J. Chem. Soc. A, 5, 728 (1967)
- [105] А.П. Богданов, В.В. Зеленцов, В.М. Падалако
Ж. Неорг. Хим. XXII, 2611 (1977)
- [106] Carlin R.L.
J. Amer. Chem. Soc., 83, 3773 (1961)
- [107] Karn J.L., Bursh D.H.,
Nature, 211, 160 (1966)
- [108] Ю.Н. Нукушкин, В.Р. Буданова, Г.Н., Седова,
Термические превращения координационных соединений в
твердой фазе, Ленинград (1981)
- [109] R. Lalauze et J.C. Le Thiesse,
J. Thermal Anal. 29, 29 (1984)
- [110] G.Liptay, T.Wadsten and A.Borbély-Kuszman,
J. Thermal Anal., 31, 845 (1986)

- [111] J. Zsakó, G. Liptay and Cs. Várhelyi,
J. Thermal Anal. 31, 1027 (1986)
- [112] E. Jóna, M. Jamnicky and M. Žemlička,
J. Thermal Anal. 30, 913 (1985)
- [113] J. Chacko and G. Papameswaran
J. Thermal. Anal. 29, 3 (1984)
- [114] Ефимов А.И. и др.
Свойства неорганических соединений , Справочник
Ленинград (1983)