

Природно-математички факултет
Радна записница студента

Датум:	19. X. 1979
Српски број:	03 10/91

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

BECIN GORICA

ELEKTRONSKI SPEKTRI NEKIH KOMPLEKSA $Ni(II)$
SA S-METILTIOSEMIKARBAZIDOM

(DIPLOMSKI RAD)

NOVI SAD, 1979.

Zahvaljujem se prof. dr. Slobodanu
Cariću, koji je bio mentor ovog rada, na pomoći
i korisnim sugestijama.

Posebno se zahvaljujem mr Dragoslavu
Petroviću, koji je neposredno pratio eksperimen-
talni deo rada i veoma mi pomogao korisnim save-
tima pri izboru literaturu.

S A D R Ž A J

1. U V O D

- 1.1. Pregled dosadašnjih rezultata osnovnih kompleksa Ni(II) sa S-metiltiosemikarbazidom
- 1.2. Izabrana metodika

2. TEORIJSKI DEO

- 2.1. Interakcija upadnog zračenja i materije
- 2.2. Difuzna i regularna refleksija
- 2.3. Cepanje d-nivoa u ligandnom polju
 - a. Talasna funkcija d-orbitala
 - b. Kompleksna jedinjenja, teorija koordinacije, ligandi, teorija kristalnog polja
 - c. Cepanje d-nivoa u oktaedarskom kristalnom polju
 - d. Cepanje d-nivoa u tetraedarskom kristalnom polju
 - e. Slabo, srednje i jako kristalno polje; parametri kristalnog polja
 - f. Visokospinska i niskospinska stanja
- 2.4. Cepanje 3d-nivoa Ni(II) u kristalnom polju
 - a. Oktaedarska simetrija kristalnog polja
 - b. Tetraedarska deformacija oktaedarske simetrije
 - c. Tetraedarski kompleksi
- 2.5. Jan-Telerov efekat

3. EKSPERIMENTALNI DEO

- 3.1. Uzorci



- 3.2. Korišćena aparatura
- 3.3. Pripremanje uzoraka
- 3.4. Rezultati merenja
 - a. Spektri reflektance
 - b. Spektri korespondirane apsorbance (obrada po Kubelk-Munku)

4. DISKUSIJA

- 4.1. Odredjivanje koordinacije, energetskih prelaza i parametara Raka

5. ZAKLJUČAK

6. LITERATURA

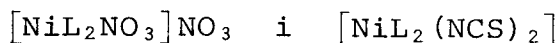
1. U V O D

U poslednje vreme veliku pažnju istraživača privlače koordinaciona jedinjenja prelaznih elemenata sa različitim tioorganskim ligandima, medju kojima posebno mesto zauzimaju tiosemikarbazid i njegovi derivati tiosemikarbazoni [4].

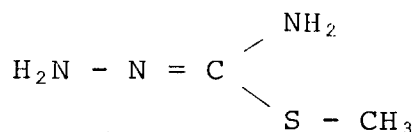
Sintezom se mogu dobiti jedinjenja u kojima je Ni(II) u kompleksu sa S-metiltiosemikarbazidom (kakva su i jedinjenja ispitivana u ovom radu). Način na koji su ova jedinjenja sintetizovana biće prikazan kasnije.

Metode kojima se služimo prilikom odredjivanja elektronske strukture kompleksnih jedinjenja su: spektroskopija u bliskom ultraljubičastom i vidljivom delu spektra, rentgenska strukturna analiza kristala ili merenje magnetne susceptibilnosti kompleksa.

U ovom radu su snimani refleksioni spektri kompleksnih jedinjenja:



gde je oznakom L označen S-metiltiosemikarbazid, čija je formula:



Cilj rada je odredjivanje koordinacije navedenih uzoraka, kao i energetskih prelaza i parametara Raka.

1.1. Pregled dosadašnjih rezultata osnovnih kompleksa Ni(II) sa S-metiltiosemikarbazidom

Visokospinski dvovalentan nikal u kompleksnim jedinjenjima može biti tetrakoordinovan (tetraedar), pentakoordinovan (trigonalna bipiramida i kvadratna piramida), heksakoordinovan (oktaedar), od kojih poslednji predstavlja najrasprostranjeniji tip koordinacije |1, 4, 6|.

Iz literature je poznato da se magnetni momenti za Ni(II)-komplekse kvadratne koordinacije kreću u granicama od 1,41 do 2,41 BM. Ovi su kompleksi dijamagnetični i za njih je karakteristična crvena, narandžasta, žuta i smeđja boja.

U saglasnosti sa teorijom, magnetni momenti oktaedarskih kompleksa Ni(II) (osnovni term A_{2g}) za 10% premašuju čisto spinsku vrednost za dva nesparena elektrona (2,83 BM) i ne zavise od temperature i malih odstupanja od oktaedarske simetrije. Karakteristične vrednosti za magnetne momente u ovom slučaju iznose 2,81 - 3,26 BM. Izuzetak se javlja u slučaju kada postoji znatno odstupanje od oktaedarske simetrije. Lever je pokazao da su veličine 3,3 - 3,5 BM svojstvene tetragonalno deformisanim oktaedarskim kompleksima Ni(II).

Za tetraedarske Ni(II) komplekse (osnovni term 3T_1) magnetni momenti kreću se u granicama od 3,2 - 4,0 BM. U slučaju da polje liganada odstupa od tetraedarske simetrije ili pak ima mesta delokalizacije elektrona, momenti su pri sobnoj temperaturi bliski čisto spinskoj vrednosti 2,83 BM.

Kompleksi sa tetraedarskom i oktaedarskom koordinacijom su paramagnetični i obično su ljubičaste i plave boje.

Vrednosti efektivnih magnetnih momenata jedinjenja ispitivanih u ovom radu date su u tablicama:

KOMPLEKS	BOJA	$\mu_{\text{eff}} [\text{BM}]$	T [°K]
$[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2]$	ljubičastoplava	3,57	296
$[\text{NiL}_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$	plavoljubičasta	3,17	296

Iz navedene tablice vidimo da vrednost magnetnog momenta za kompleks $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2]$ premašuje uobičajene vrednosti za oktaedarske komplekse. Uzimajući u obzir i karakteristike infracrvenog spektra možemo pretpostaviti da ovaj kompleks ima tetraedarsku ili oktaedarsku jako deformisanu koordinaciju sa NCS grupama u trans položaju.

Vrednost efektivnog magnetnog momenta za jedinjenje $[\text{NiL}_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ iako tipična za oktaedarske komplekse ne govori jednoznačno u prilog pomenute koordinacije, jer istu vrednost mogu imati tetraedarski kompleksi (pseudo-tetraedar), kao i penta koordinovani kompleksi. Analiza infracrvenog spektra kompleksa, pokazala je da je paramagnetizam ovog jedinjenja posledica koordinacije osim S-metiltiosemikarbazida i jedne NO_3 grupe.

Zbog mogućnosti različite koordinacije kako S-metiltiosemikarbazida, tako i nitrata, nije moguće na ovaj način uspešno odrediti pitanje koordinacionog poliedra za ovo jedinjenje.

Do sada je razrešena struktura bis(S-metiltiosemikarbazida) Ni(II) jodida $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2]\text{J}_2$, i pretpostavljalo se da su dijamagnetni kompleksi ovog tipa u kvadratnoplanarnoj koordinaciji $|\text{Ni(II)}|10|$.

Atom Ni(II) u jodidu zauzima specijalne centrosimetrične položaje $(0, \frac{1}{2}, 0)$ i $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$. Ostali atomi su raspoređeni u opštim četvoroslojnim položajima.

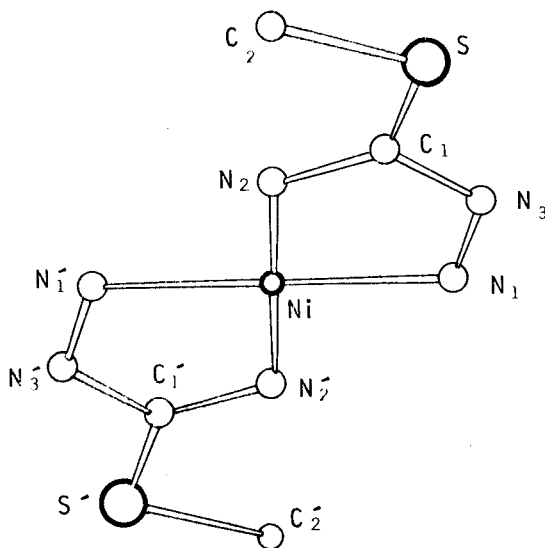
Centrosimetrični kompleksi $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_3\text{S})_2]^{2+}$ su dobro odvojeni od I^- anjona, (bar 3,65 Å). S-metiltiosemikarbazid je vezan za nikel kao helat preko atoma azota N_1 iz hidrazinske gru-

pe i N₂ iz NH₂ grupe.

Svaki kompleksni jon se formira iz dva S-metiltiose-mikarbazidna molekula u trans poziciji, koje planarno koordinira atom Ni. To se može zaključiti iz dijamagnetnog ponašanja i kristalnih podataka.

Nije primećena nikakva interakcija u vezi Ni - Ni, niti je atom pokazao ikakvu tendenciju ka oktaedarskoj koordinaciji.

Razdaljina veze u atomima azota iz hidrazinske grupe je 1,429 Å (N₁ - N₃), a veza (C₁ - N₂) ima rastojanje 1,284 Å.



Struktura jedinjenja $[Ni(C_2H_7N_3S)_2]^{2+}$

1.2. Izabrana metodika

Izvršena su magnetna merenja jedinjenja ispitivanih u radu, no samo merenja srednjih magnetnih momenata. Na osnovu dobijenih rezultata ne može se sa sigurnošću odrediti ni koordinacija, a da ne govorimo o prelazima, visoko i nisko-spinskim stanjima.

Rentgenska difrakcija u ovom slučaju ne može da se koristi jer se ne radi o monokristalima, a obzirom da su u pitanju niske simetrije, ne može se upotrebiti prah.

Mi smo vršili ispitivanja refleksionom spektroskopijom, zato što su ispitivana jedinjenja u obliku neprovidnih kristala. Pošto je u pitanju prah, ne može se upotrebiti regularna, nego difuzna refleksija. Prelazi se javljaju u vidljivom i bliskom infracrvenom području, pa se ne moramo slučiti infracrvenom spektroskopijom.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Interakcija upadnog zračenja i materije

Ako na planparalelan sloj supstance debljine d pada normalno snop monohromatskog zračenja intenziteta I_0 , moguća su tri efekta (2):

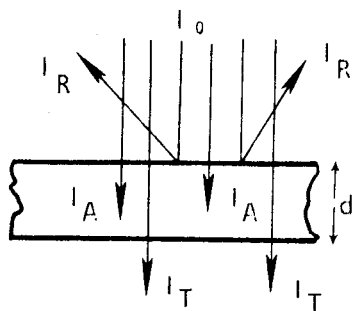
- zračenje se reflektuje na površini supstance (intenzitet reflektovanog zračenja je I_R)
- zračenje se apsorbuje unutar supstance (intenzitet apsorbovane supstance je I_A)
- zračenje prolazi kroz supstancu (intenzitet propuštenog zračenja je I_T), slika 1.

Pri tome mora biti zadovoljena relacija da je:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R$$

(Gornji izraz predstavlja Draperov zakon). Deljenjem ovog izraza sa I_0 dobijamo:

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{I_A}{I_0} + \frac{I_T}{I_0} = 1 \quad (2)$$



Slika 1.

Ova tri člana imaju sledeće oznake i nazive:

$$\frac{I_T}{I_0} = T \quad - \text{transparencija}$$

$$\frac{I_R}{I_0} = R \quad - \text{refleksiona moć}$$

$$\frac{I_A}{I_0} = A \quad - \text{apsorpciona moć}$$

Kod određene supstance ova tri člana zavise od talasne dužine svetlosti, temperature i stanja u kome se supstanca nalazi (pritisak, agregatno stanje, stepen jonizacije itd.).

Snimanja refleksionih spektara uzoraka zasnivaju se na pretpostavci da intenzitet transparentnog zračenja $I_T \rightarrow 0$, a otuda i $T \rightarrow 0$, te je tada jedino merljiva veličina I_R . Tako se metodom refleksione spektroskopije vrše snimanja difuzno reflektovanog zračenja na neprovidnim (vrlo debelim) uzorcima u obliku praha i na uzorcima sa neravnom i ispucalom površinom.

2.2. Difuzna i regularna refleksija

Jedan od veoma važnih načina dobijanja optičkih spektara je spektar difuzne refleksije, tj. spektar dobijen refleksijom od praškastih kristala, a ne od poliranih površina^[5].

Takvim spektrima moramo pribegavati u slučaju tamno obojenih minerala, praškastih uzoraka, i u slučaju monokristala sa unutrašnjim defektima. Spektri dobijeni difuznom refleksijom su često izražajniiji nego apsorpcioni spektri.

Analogija spektara difuzne refleksije sa spektrima apsorpcije i njihova razlika od spektara ogledalske refleksije povezana je sa mehanizmom refleksije svetlosti od praškastih uzoraka kristala. U reflektovanoj svetlosti postoje dve komponente:

1. Ogledalska komponenta, nastala kao rezultat odbijanja od površine bez prolaska kroz kristal, opisuje se Fresnelovom formulom (kada svetlost pada normalno):

$$\log e = \frac{(n-1)^2 + n^2 |K|^2}{(n+1)^2 + n^2 |K|^2} \quad (3)$$

gde je $K = k\lambda/4\pi n$ - koeficijent apsorpcije, k - linijski koeficijent ekstinkcije, n - indeks prelamanja, λ - talasna dužina svetlosti.

2. Difuzna komponenta nastala kao rezultat apsorpcije svetlosti od strane supstance i njene pojave na površini čestica posle višestrukog rasejanja, opisana je izrazom:

$$R_\infty = \frac{1 - \sqrt{\frac{K}{K+2S}}}{1 + \sqrt{\frac{K}{K-2S}}} \quad (4)$$

gde je R_∞ - difuzna refleksiona moć netransparentnog (dovoljno debelog) uzorka, K - talasni broj, S - koeficijent apsorpcije (koji ne zavisi od talasne dužine i povezan je u osnovi sa veličinom zrna).

Ako iz prethodne jednačine izrazimo K/S , dobijamo

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (5)$$

Ova jednačina predstavlja remisiju funkciju za difuzno rasejanje koja je poznata kao Kubelk-Munkova funkcija (K-M funkcija). Ona važi uz uslov da je koeficijent rasejanja čestice uzorka S blago monotona funkcija od talasnog broja. U tom slučaju $F(R_\infty)$ predstavlja apsorbanu uzorka, jer je tada ona samo funkcija od koeficijenta apsorpcije. Tada se položaj mini-

muma u spektrima difuzne refleksije poklapa s položajem maksimuma optičke gustine u apsorpcionim spektrima.

Veličina R_∞ predstavlja reflektancu uzorka i može se odrediti merenjem u odnosu na beli standard čija je reflektanca $R = 1$ i na osnovu relacije

$$R_\infty = \frac{I_u S_s}{I_s S_u} \quad (6)$$

gde je I_u - intenzitet zračenja difuzno reflektovanog od uzorka uz dato pojačanje na instrumentu S_u , I_s - intenzitet zračenja difuzno reflektovanog od standarda za dato pojačanje na instrumentu S_s .

2.3. CEPANJE D-NIVOA U LIGANDNOM POLJU

2.3.a. Talasna funkcija d-orbitala

Elektronske orbite u atomskom modelu zamenjene su u talasnoj mehanici talasnim funkcijama koje nazivamo orbitale. Savremeni model atoma nije model kretanja elektrona u atomu, nego model funkcija koje ta kretanja opisuju [1].

Kvantno-mehaničko stanje elektrona u atomu opisuje se u datom trenutku pomoću talasne funkcije $\psi(q)$ koja je funkcija koordinata. Kvadrat modula talasne funkcije $|\psi(q)|^2$ je po definiciji funkcija raspodele verovatnoće nalaženja elektrona u okviru atomskog sistema. Rešavanjem Šredingerove jednačine za viša stanja atoma dobija se talasna funkcija oblika

$$\psi_{nml} = R_{nl}(r) \theta_{ml}(\theta) \phi_m(\phi) \quad (7)$$

Radijalna funkcija $R_{nl}(r)$ daje zavisnost stanja elek-

trona od udaljenosti od jezgra, a druge dve daju ugonu zavisnost i nazivaju se ugaone funkcije $Y_{m\ell}(\theta, \xi) = \Theta_{m\ell}(\theta)\phi_m(\phi)$.

Zavisnost talasne funkcije od polarnog ugla θ i azimutnog ϕ je važnija za razmatranje hemijskih veza i interakcija. Radijalni faktor pokazuje dokle se proteže orbitala, a ugaoni rešava usmerenost hemijske veze i određuje oblik orbitale. Vrednosti za ugaone funkcije date su u tabeli 2.

Grafički prikaz ovih vrednosti daje formu orbitale i predstavlja polarni dijagram ili polarni model atoma. Ako vrednosti uagonog faktora za $\ell = 2$ prikažemo grafički u pravouglom koordinatnom sistemu, dobijamo polarni model d-orbitala kojih ima ukupno $5(2\ell + 1)$.

One su označene kao:

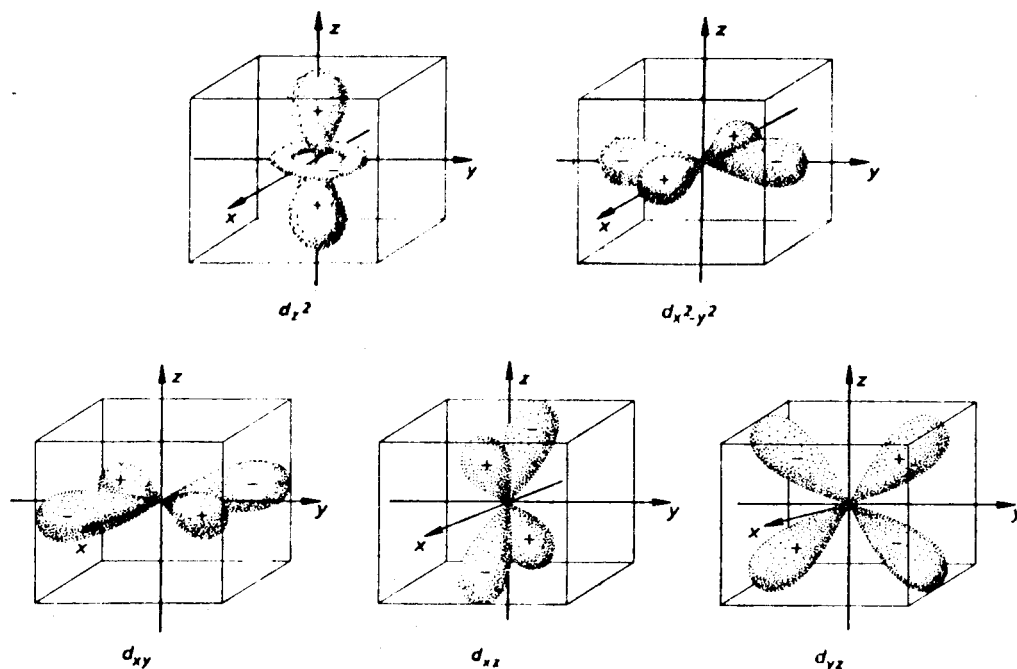
$$\begin{array}{ccccc}
 d_{xy} & d_{yz} & d_{z^2} & d_{xz} & d_{x^2 - y^2} \\
 m = -2 & m = -1 & m = 0 & m = +1 & m = +2
 \end{array}$$

TABELA 2.

l	m	$\Theta_{m\ell}(\theta)\phi_m(\phi)$	orbitala
0	0	1	s
1	0	$\sqrt{3} \cos\theta$	p_z
	+1	$\sqrt{3} \sin\theta \cos\xi$	p_x
	-1	$\sqrt{3} \sin\theta \sin\xi$	p_y
2	0	$\frac{1}{2}\sqrt{5}(3\cos^2\theta - 1)$	d_{z^2}
	+1	$\sqrt{15} \sin\theta \cos\theta \cos\xi$	d_{xz}
	-1	$\sqrt{15} \sin\theta \cos\theta \sin\xi$	d_{yz}
	+2	$\frac{1}{2}\sqrt{15} \sin^2\theta \cos 2\xi$	$d_{x^2 - y^2}$
	-2	$\frac{1}{2}\sqrt{15} \sin^2\theta \sin 2\xi$	d_{xy}

Indeks xy označava da je orbitala usmerena duž dijagonale izmedju osa x i y. Isto važi i za yz i xz. Indeks z^2 oz-

načava usmerenost duž z-ose, a indeks $x^2 - y^2$ označava usmerenost duž x i y ose. Ove su orbitale nezavisne i medjusobno ekvivalentne za slobodno stanje elektrona, što znači da elektron može zauzimati bilo koju od njih.



Sl. 1.: d-orbitale centralnog jona metala

Za nas je poznavanje d-orbitala važno zbog toga što se pri malim energijama veze i interakcije ostvaruju samo preko spoljašnjih elektrona iz d-orbitala.

2.3.b. Kompleksna jedinjenja, teorija koordinacije, ligandi, teorija kristalnog polja

Kompleksna jedinjenja (kakvi su i uzorci ispitivani u ovom radu) građeni su od složenih jona ili molekula koje nazivamo kompleksima. Osnove kompleksnih jedinjenja postavio je A. Werner (1893.g.) teorijom koordinacije, pa se zbog toga

kompleksna jedinjenja zovu još koordinaciona jedinjenja [1].

Na osnovu teorije koordinacije atomi metala koji su već stupili u hemijsku vezu, mogu još da vežu ili koordiniraju atome, jone ili molekule u određenom broju i prostornom razmeštaju i na taj način daju kompleksna jedinjenja. Sposobnost atoma da ostvaruje dodatne veze Werner je nazvao sporednom valencom. Glavnom valencom Werner je smatrao valencu elementa kojom on pravi nekompleksna jedinjenja. Danas glavnom valencom smatramo oksidacijski stepen atoma. Kompleksna jedinjenja nastaju kao rezultat tendencije metala da zasiti glavnu i sporednu valencu. Prema Werneru glavna valenca daje naelektrisanje, a sporedna daje strukturu jer pravi veze na određeni način usmerene u prostoru.

Atom koji čini kompleks je centralni atom, a atomi koji su za njega vezani sporednom valencom nazivaju se ligandi. Ligandi su najčešće anjoni {halogenid joni, (F^- , Cl^- , Br^- , J^-), hidroksid-jon (OH^-), anjoni okso kiselina (nitrat, nitrit, sulfat, tiosulfat i dr.)}. Kao ligandi mogu se javiti i katjoni kao što je nitrozil NO^+ . Od neutralnih najčešći su voda, amonijak, ugljen-monoksid, fosfini, arsini i dr.

Koordinacijska sposobnost centralnog atoma (jona) meri se brojem atoma vezanih neposredno za centralni jon (atom) u kompleksu i naziva se koordinacijski broj (skraćeno KB). On zavisi od elektronske konfiguracije i veličine centralnog jona. KB može imati vrednosti 2,3,4,5,6,7,8, a najčešći je $KB = 4$ i 6.

Geometrijski se koordinacija u prostoru može prikazati na taj način što se centralni atom uzima kao centar lika ili tela u čijim se vrhovima ili uglovima nalaze koordinirani atomi. Broj vrhova ili uglova tog geometrijskog lika ili tela odgovara koordinacijskom broju.

U osnovi savremene teorije koordinacije je teorija kristalnog polja (H. Bethe 1929.g.). Po toj teoriji stanje valentnih elektrona u kompleksu određeno je elektrostatičkim poljem koje čine joni koordinirani oko centralnog jona. Ovo polje slično je polju u jonskoj kristalnoj rešetci. Zavisno od svoje jačine i simetrije ovo polje otklanja degeneraciju elektronskih

stanja centralnog jona i daje elektronske nivoe karakteristične za kompleks.

Ova teorija je objasnila nisko-spinska i visoko-spinska stanja u kompleksu. Ona je našla da se d-nivo u centralnom jonu cepa pod uticajem naelektrisanja liganada i tako u principu objasnila spektre i magnetni susceptibilitet kompleksnih jona prelaznih metala.

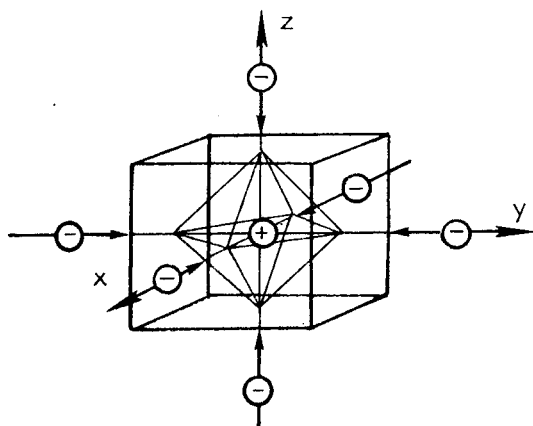
Teorija kristalnog polja računa sa ligandima kao sa tačkastim naelektrisanjima. Svaki ligand predstavlja oblak naelektrisanja, orbitale liganada prekrivaju se sa orbitalama centralnog atoma i daju molekulske orbitale. Zbog toga je teoriju kristalnog polja trebalo dopuniti teorijom molekulskih orbitala. U novije vreme svi teorijski pristupi koordinaciji, od teorije kristalnog polja do teorije molekulskih orbitala nazivaju se zajedničkim imenom "teorija ligandnog polja".

2.3.c. Cepanje d-nivoa u oktaedarskom kristalnom polju

Kao što smo već videli u prethodnim odeljcima d-nivo slobodnog jona je petostruko degenerisan. Međutim, ako se ovaj jon nadje u ligandnom polju, doći će do interakcije između elektrona u d-orbitalama i elektrona u ligandu, što može prouzrokovati delimično, ili potpuno skidanje degeneracije d-nivoa.

Za komplekse metala jedna od najčešćih je oktaedarska koordinacija. Ona nastaje u slučaju kada šest liganada okružuje katjon prelaznog metala $|1|$. Ligandi su anjoni i radi jednostavnosti predstavimo ih kao tačkasta naelektrisanja. Kristalno polje je najjače duž koordinatnih osa, pa u smeru osa ima najjače delovanje na elektronski oblak centralnog jona. Usled uzajamnog dejstva elektrona u orbitalama i elektrona u ligandu javlja se promena d-orbitala koja se ogleda u razmeštaju. Oktaedarski razmešteni ligandi (slika 2.) više utiču svojim naelektrisanjem

na orbitale $d_{x^2-y^2}$ i d_{z^2} jer su one usmerene ka termima oktaedra pa su elektroni u njima najbliži ligandima (što se jasno vidi ako pogledamo sliku 1 koja prikazuje d orbitale i sliku 2. koja prikazuje oktaedarsko ligandno polje). Iz toga sledi da je



Sl. 2.: Oktaedarsko kristalno polje

energija nivoa d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ viša od energija nivoa d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Prema tome, degenerisani nivo u slobodnom metalnom jonu koji se sastoji od pet nivoa cepa se na dva nivoa:

- a) niži t_{2g} koji je trostruko degenerisan
- b) viši koji je dvostruko degenerisan.

Na ovaj način degeneracija d-nivoa je delimično uklonjena, pošto se umesto jednog petostruko degenerisanog d-nivoa, javljaju dva nivoa od kojih je jedan

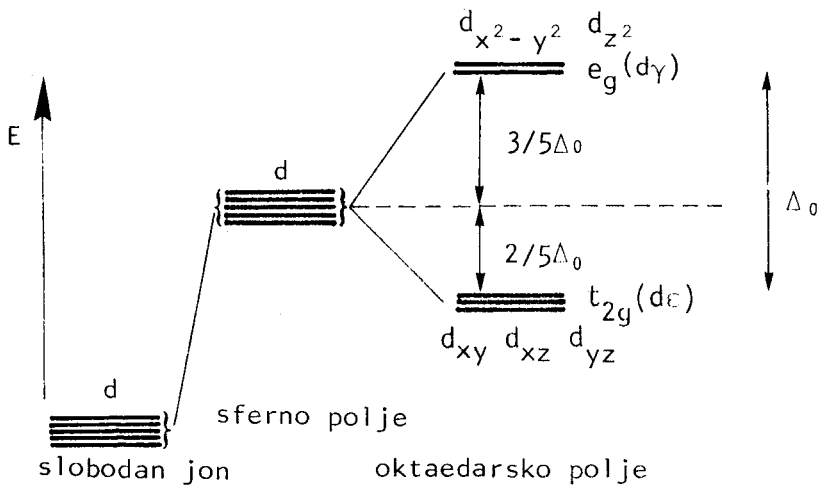
degenerisan dvostruko, a drugi trostruko.

U slučaju deformacije pravilnog oktaedra dolazi do daljeg cepanja energetske nivoa d-orbitala. Ako je pravilan oktaedar sabijen duž z-ose, orbitala $d_{x^2-y^2}$ prima manju energiju nego orbitala d_{z^2} , a orbitale d_{xz} i d_{yz} primanju manju energiju nego orbitala d_{xy} .

Ako se oktaedar izdužuje duž z-ose, doći će opet do cepanja orbitala, samo što će njihov raspored biti suprotan u odnosu na prethodan.

U slučaju da je polje oko centralnog jona sferno simetrično, d-orbitale bi ostale degenerisane, ali na povišenom energetske nivou. Relativnu visinu nivoa u oktaedarskom polju odredjujemo prema zamišljenom nivou koji bi svih pet orbitala imalo da je polje sferno simetrično. Energetska razlika između nižeg i višeg nivoa e_g i t_{2g} naziva se rascep ili cepanje d-orbitala u oktaedarskom polju a označava se sa Δ_0 ili sa $10Dq$. Ovo cepanje nije simetrično u odnosu na nivo u sfernom polju, već je takvo da povišenje energije četiri elektrona u orbitala-

ma e_g mora biti jednako sniženju energije šest elektrona u orbitalama t_{2g} , tj. ukupna energija svih elektrona na višem nivou jednaka je energiji svih elektrona na nižem nivou u slučaju potpune popunjenosti d-orbitala. To pokazuje šema na slici 4.

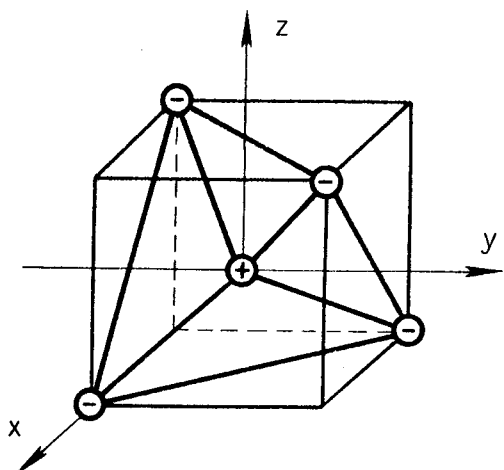


Sl. 3.: Cepanje d-nivoa oktaedarskim kristalnim poljem

2.3.d. Cepanje d-nivoa u tetraedarskom polju

U tetraedarskoj koordinaciji, tj. koordinacija sa četiri ligandna jona smeštenih u temenima tetraedra možemo takođe ustanoviti cepanje d-nivoa centralnog jona. U ovom slučaju vidimo da ligandi manje utiču na orbitale d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ nego na orbitale d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . Iz toga sledi da će prve dve činiti niži nivo dvostruko degenerisan t_2 , a ostale daju viši nivo trostruko degenerisan sa oznakom e. Širina cepanja u tetraedarskom polju je manja nego u oktaedarskom i obeležava se sa Δ_t . Tetraedarsko cepanje prikazano je na slici 5. Veličina D_q - snaga (jačina) kristalnog polja menja se u različitim kompleksima i predstavlja važnu spektroskopsku konstantu kristala, koja se od-

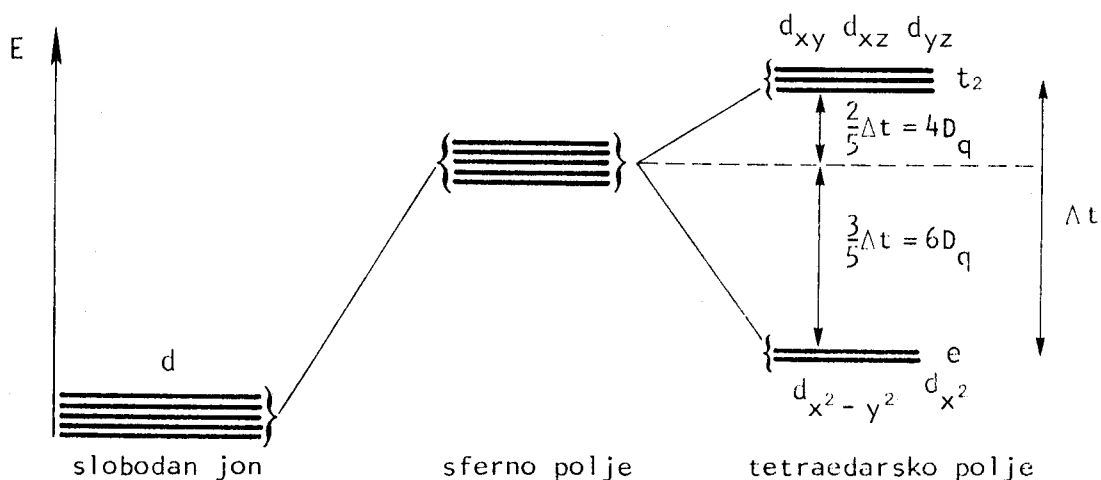




Sl. 4.: Tetraedarsko kristalno polje

redjuje iz optičkog apsorpcionog spektra.

Pri deformaciji pravilnog tetraedra takodje dobijamo dalje cepanje energetskih nivoa.



Sl. 5.: Cepanje d-nivoa u tetraedarskom kristalnom polju

2.3.e. Slabo, srednje i jako kristalno polje i parametri kristalnog polja

Teorija kristalnog polja razmatra stanje jona sa nepopunjenim d i f orbitalama. Ali ponašanje jona sa $3d^n$ elektronima (grupa gvoždja) oštro se razlikuje od ponašanja jona sa $4d^n$ i $5d^n$ elektronima, kao i od ponašanja jona sa $4f^n$ i $5f^n$

elektronima. Ta razlika uslovljena je različitom jačinom uzajamnog dejstva $3d$, $4d$, $5d$ i $4f$ i $5f$ elektrona s kristalnim poljem $|5|$.

Za određivanje kvalitativne šeme cepanja termova u kristalnom polju treba oceniti rastojanje medju nivoima koji su pri tome nastali. Sve etape elektronskih uzajamnih dejstava jona mogu se prikazati pomoću šeme cepanja energetskih nivoa ili uvodjenjem dodatnih članova u hamiltonijan.

$$H = H_{centr.} + H_{ee} + H_{LS} + H_{KP} \quad (8)$$

- gde je: $H_{centr.}$ - kinetičko kretanje elektrona u centralnom polju jezgra i kulonovsko elektrostatičko uzajamno dejstvo svakog elektrona s centralnim poljem jezgra
- H_{ee} - daje parametre medjuelektronskog (takodje kulonovskog elektrostatičkog dejstva) B i C, koji određuju cepanje termova kao rezultat kulonovskog odbijanja elektrona
- H_{LS} - određuje parametar spin orbitalne interakcije ξ koji određuje uzajamno dejstvo orbitalnog (L - orbitalni kvantni broj celog atoma) i spinskog (S - spinski kvantni broj celog atoma) kretanja. To uzajamno dejstvo odgovara obrazovanju multiplleta.
- H_{KP} - daje parametar kubnog kristalnog polja D_q , koji određuje veličinu cepanja termova u kristalnom polju.

Parametri medjuelektronskog uzajamnog dejstva pri interpretaciji apsorpcionih spektara uključuju se u vidu parametara Raka B i C (parametar A odgovara jediničnom pomeranju svih termova, zato pri razmatranju optičkih prelaza, određenih razlikom energije, njega možemo da ne razmatramo).

Pomoću parametara Raka energije termova slobodnih jona dobijaju prostiji izraz. Korišćenjem eksperimentalnih podataka spektara slobodnih jona pomoću tih izraza možemo odrediti

brojne vrednosti parametara Raka.

Razliku energije termova jednake multiplietnosti (npr. 3F - 3P ili 1D - 1G) odredjujemo samo parametrom B, a termova razne multiplietnosti (npr. 1D - 3F) parametrima B i C. Često je razlika $2P - nF = 15B$.

Ako u slobodnom jonu parametri B i C predstavljaju meru uzajamnog elektronskog dejstva, u kristalu će oni postati mera kovalentnosti veze, što predstavlja empirijsko odstupanje od modela tačkastih naelektrisanja.

Za slobodni jon i za jon u kristalu medjuelektronsko uzajamno dejstvo zavisi od veličine jona (razmere 3d-orbitala; ako je veća razmera jona, veća je medjusobna udaljenost elektrona, a time i slabije uzajamno dejstvo medju njima). Zato se B i C umanjuju:

- a) sa smanjenjem valentnosti
- b) sa prelazom od prve prelazne grupe elemenata na drugu i treću (s povećanjem broja d-elektrona veličina jona se povećava)
- c) sa prelazom od poslednjih do prvih jona svake grupe.

Za jone u kristalu prekrivanje atomskih orbitala prelaznog metala i liganda povlači za sobom dve posledice od kojih obe doprinose smanjenju vrednosti B i C:

a) delimičan prenos d elektrona na orbitale liganda označava povećanje razvučenosti d-orbitala, povećanje njihovog srednjeg radijalnog pomeranja, smanjenje efektivnog naelektrisanja,

b) prodiranje orbitala liganada u d-orbitale umanjuje efektivno naelektrisanje, doprinosi radijalnom širenju d-orbitala.

Drugim rečima, što je veća kovalentnost veze, veće je smanjenje B u kristalu u poredjenju sa slobodnim jonom.

Slabo kristalno polje

Kristalno polje je slabije od ostalih uzajamnih dejstava slobodnog jona;

$$H_{KP} \ll H_{LS} \ll H_{ee}$$

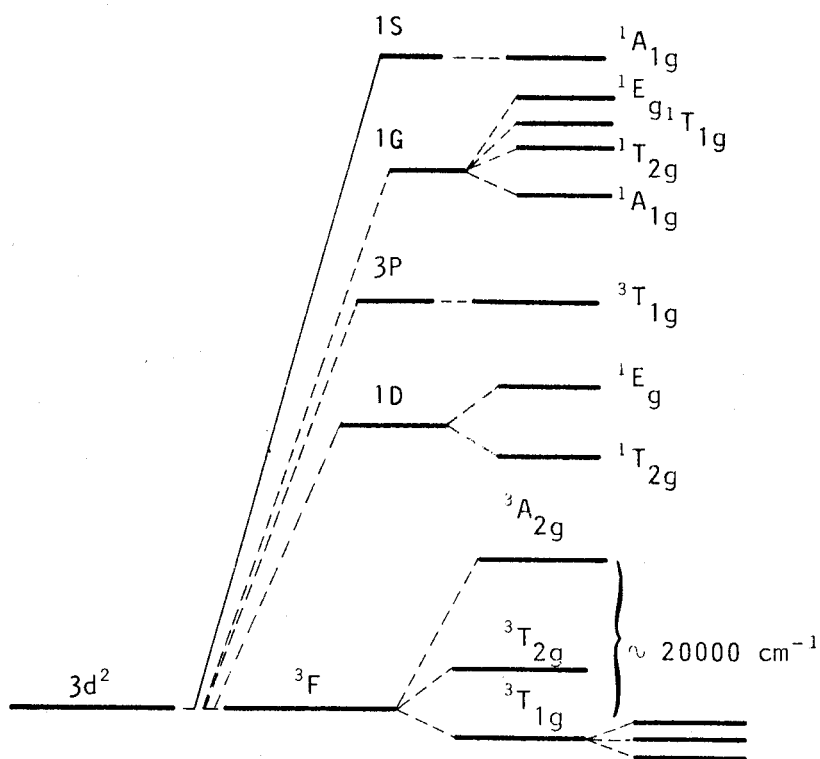
Cepanje kristalnim poljem je reda $50 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Najpre razmatramo obrazovanje termova i multipletnih nivoa od elektronske konfiguracije, a zatim dejstvo kristalnog polja na multipletne nivoe.

Srednje kristalno polje

Kristalno polje je slabije od kulonovskog uzajamnog dejstva medju elektronima, ali je jače od spin-orbitalnog uzajamnog dejstva. Javlja se kod grupe gvoždja, tj. jona sa 3d-elektronima.

$$H_{LS} \ll H_{KP} \ll H_{ee}$$

Za grupu Fe cepanje iznosi od $10000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$. Zbog toga za jone iz grupe Fe u kristalima istraživanje ne doводи do multipletnih nivoa; kristalno polje deluje na termove slobodnih jona dajući nove termove. Na primer, uporedimo konfiguraciju $3d^2$ (jon V^{3+} , takodje i jon Ni^{2+}) slobodnog jona i jona u kristalnom polju. Za slobodni jon dobijamo termove 3F , 1D , 3P , 1G , 1S , a novi termovi na koje se cepaju termovi slobodnog jona u kristalnom polju oktaedarske simetrije dati su na slici 6.



Sl. 6: Cepanje termova u srednjem kristalnom polju (šema cepanja u tetraedarskom polju je obrnuta po redosledu u odnosu na šemu cepanja u oktaedarskom polju).

Jako kristalno polje

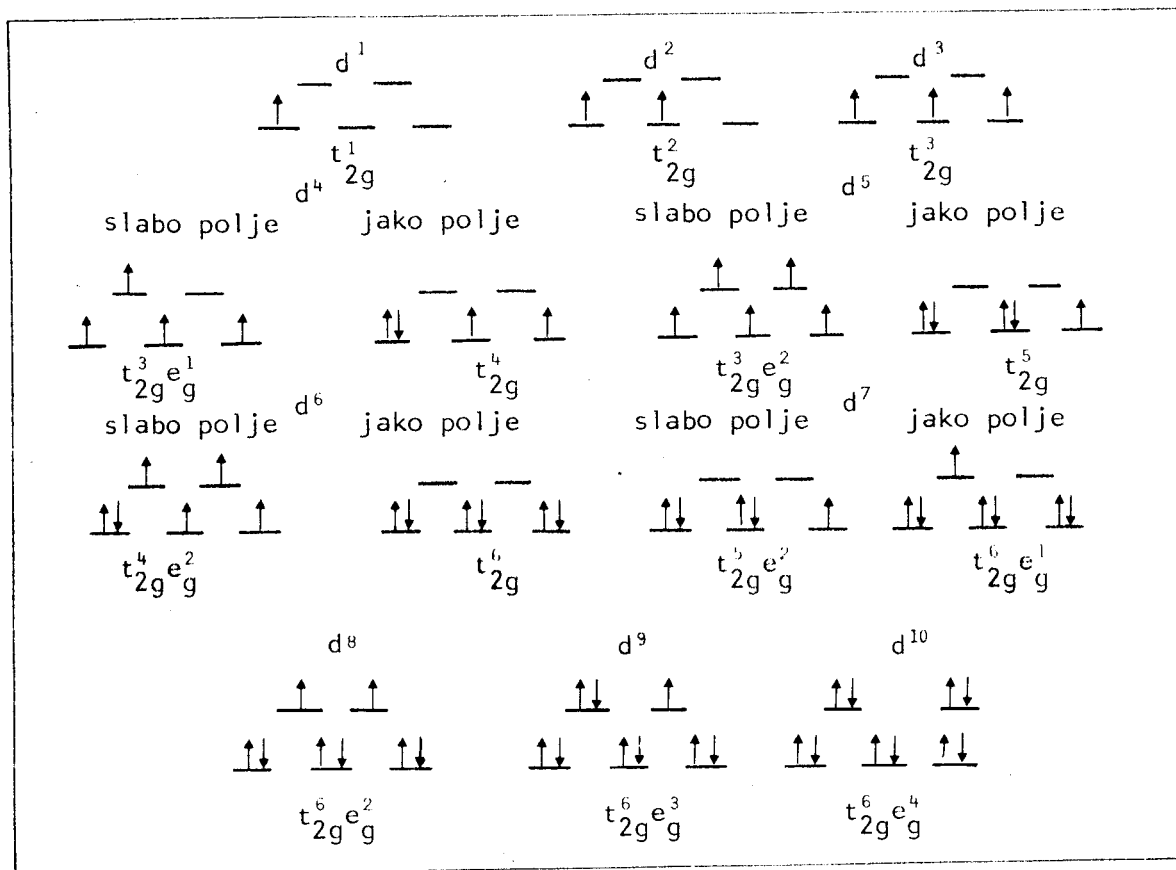
Kristalno polje ima isti red veličine kao međuelektronsko uzajamno dejstvo, pa se zato dejstvo kristalnog polja istražuje do međuelektronskog uzajamnog dejstva ili istovremeno sa njim.

$$H_{LS} \ll H_{ee} \leq H_{KP}$$

2.3.f. Visokospinka i niskospinska stanja

Raspodela d-elektrona po orbitalnim stanjima t_{2g} i e_g koja se javlja u kubnom kristalnom polju može biti različita u zavisnosti od jačine kristalnog polja. U slučaju 1 - 3 elektrona

TABELA 3.



(d^1 , d^2 , d^3) naseljavaju se (u oktaedarskoj koordinaciji) samo niže orbitale t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}) (tebela 3).

U slučaju 4 - 7 elektrona javljaju se dve mogućnosti naseljavanja orbitalnih t_{2g} i e_g stanja zbog uzajamnog rasporeda spina elektrona: paralelnog (nespareni elektroni koji zauzimaju različite orbitale t_{2g} : d_{xy} , d_{yz} , ili d_{xz}), ili antiparalelnog (spareni elektroni koji zauzimaju istu orbitu ali sa suprotnim spinovima). Npr. za 4 elektrona d^4 moguće su dve varijante:

a) 3-elektrona na nižem nivou t_{2g} (po jedan na d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}), četvrti se prenosi na gornji nivo e_g (d_{z^2} ili $d_{x^2-y^2}$) - svi elektroni su nesporeni; konfiguracija $^3t_{2g}e_g$,

b) sva 4 elektrona su raspoređena na t_{2g} orbitalama, pri čemu se četvrti sparuje sa jednim od elektrona; elektronska konfiguracija t_{2g}^4 .

Kod 8 - 10 elektrona raspored elektrona u osnovnom stanju je kao u slučaju d^1 , d^2 , d^3 s tim što su t_{2g} orbitale potpuno popunjene sa 6 elektrona, ostali se raspoređuju po e_g orbitalama.

Postojanje ove ili one konfiguracije određuje se odnosom dveju suprotnih tendencija:

a) medjuelektronskog odbijanja (član hamiltonijana H_{ee}) koje doprinosi obrazovanju stanja sa paralelnim spinovima (nespareni elektroni). Tada se na t_{2g} nivou nalaze tri nesporena elektrona (po jedan na d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} - orbitalama), pa njihovo uzajamno dejstvo primorava četvrti elektron da se podigne na e_g nivo, da se ne bi javilo sporeno stanje; (prema Hundovom pravilu kao osnovno stanje javlja se stanje sa maksimalnim spinom, tj. maksimalnim brojem nesporenih elektrona).

b) s druge strane, jačina kristalnog polja $\Delta = 10D_{qf}$ (član hamiltonijana H_{KP}) određuje podelu nivoua t_{2g} i e_g , ometa prenošenje elektrona na gornje e_g stanje, omogućavajući maksimalnu naseljenost nižeg t_{2g} -stanja.

U slučaju srednjeg kristalnog polja kada je $H_{ee} < H_{KP}$ obrazuju se visokospinska stanja, tj. stanja sa maksimalnim spinom, s maksimalnim brojem nesporenih elektrona.

U slučaju jakog kristalnog polja, kada je $H_{ee} < H_{KP}$ obrazuju se niskospinska stanja koja se karakterišu spinom S jednakim 0 ili 1 zbog sparivanja elektrona.

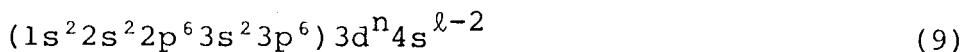
Iz ovoga sledi da niskospinska stanja:

1. odgovaraju slučaju jakog kristalnog polja,
2. moguća su u konfiguracijama $d^4 - d^7$, i
3. karakteristična su za 2 i 3 prelaznu grupu; u grupi Fe javljaju se isključivo osim u slučaju liganada kao što su cianidi CN i drugi koji se zapažaju u mineralima. U mineralima se obično javljaju visokospinska stanja.

2.4. CEPANJE 3d-NIVOA Ni(II) U KRISTALNOM POLJU

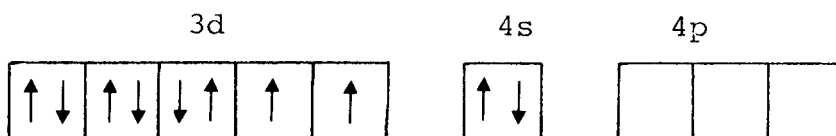
Grupu gvoždja, odnosno elemenata sa nepopunjenim 3d-nivoom čine: titan (Ti), vanadijum (V), hrom (Cr), mangan (Mn), gvoždje (Fe) i nikal (Ni). Ovi elementi i njihova jedinjenja pripadaju grupi jakih paramagnetika.

U opštem slučaju elektronska konfiguracija jona grupe gvoždja može se napisati u obliku: $|5|$



Prvi u grupi gvoždja, titan, ima dva elektrona na 3d nivou ($3d^2$), dok nikal ima 8 3d-elektrona ($3d^8$). Pošto je poznato da na 3d-orbitali maksimalan broj elektrona iznosi 10, jasno je da elementi u grupi gvoždja imaju nepopunjenu 3d-orbitalu.

Nikal pripada osmoj grupi periodnog sistema, redni broj mu je 28, a atomska težina 58,69. U svojim jedinjenjima nikal je najčešće dvovalentan i trovalentan. Neutralan atom nikla ima 8 elektrona u 3d-nivou i 2 elektrona u 4s-nivou. Ovo može da se prikaže na sledeći način:



(d-orbitala ima 5 kvadrata u koje može da se smesti najviše 10 elektrona, obeleženih strelicama).

Kao što smo već rekli, dvovalentni slobodni jon Ni ima elektronsku konfiguraciju $3d^8$. Osnovni term d^8 jona je 3F a pobudjeni termovi su: ${}^3P, {}^1D, {}^1G, {}^1S$. Parametri medjuelektronskog odbijanja Raka za tu konfiguraciju uzima se da su jednaki: $B = 1030 \text{ cm}^{-1}$, $C = 4850 \text{ cm}^{-1} |7|$. Medjuelektronsko uzajamno dejstvo daje sledeća energetska stanja (termove) slobodnog jona Ni(II):

$$E({}^1S) = 22B + 7C \approx 55000 \text{ cm}^{-1} \quad (10)$$

$$E({}^1G) = 12B + 2C \approx 20000 \text{ cm}^{-1} \quad (11)$$

$$E({}^3P) = 15B \approx 15000 \text{ cm}^{-1} \quad (12)$$

$$E({}^1D) = 5B + 2C \approx 10000 \text{ cm}^{-1} \quad (13)$$

$$E({}^3F) = 0$$

Jednoelektronska konstanta spin-orbitalnog uzajamnog dejstva (ξ_{3d}) za kulonovski potencijal sa radijalnim funkcijama sličnim kao kod vodonika definiše se jednačinom

$$\xi_{3d} = 1,44 \cdot 10^{-2} z^4 \text{ cm}^{-1} \quad (14)$$

i za Ni(II) iznosi 670 cm^{-1} . Za osnovno stanje ($S = 1$) konstanta spin-orbitalnog uzajamnog dejstva je jednaka

$$\lambda_0 = - \frac{\xi_{3d}}{2S} = - 355 \text{ cm}^{-1} \quad (15)$$

U zavisnosti od simetrije sila kristalnog polja (KP) termovi slobodnog jona su podložni daljem cepanju.

2.4.a. Oktaedarska simetrija kristalnog polja

U oktaedarskom kristalnom polju term 3F cepa se na ${}^3A_{2g}$ (osnovno stanje konfiguracija $t_{2g}^6 e_g^1$), $2{}^3T_{1g}$ i ${}^3T_{1g}$ (konfi-

guracija $t_{2g}^5 e_g^2$), a drugi tripletni term 3P se transformiše u ${}^3T_{1g}$ ($t_{2g}^4 e_g^4$). Ponašanje tih nivoa, a takodje i nivoa koji nastaju iz singletnih termova prikazano je na slici , (koja je priložena u rezultatima merenja).

Energije termova slobodnih jona u aproksimaciji slabog KP oktaedarske simetrije su jednake.

$$E({}^3T_{1g}) = 6D_q ; \quad E({}^3T_{2g}) = - 2D_q ; \quad E({}^3A_{2g}) = - 12D_q$$

Kao i za sve jone sa osnovnim F stanjem slobodnog jona (3F , u Cr(III) i Ni(II); 4F u V(III) i Co(II)) postoji samo jedan term iste multipletnosti 3P (ili 4P) zbog čega se u kristalnom polju dobijaju u svim tim slučajevima tri spinski dozvoljena prelaza:

- dva medju rascepljenim nivoima 3F :

$${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}(\nu_1) ; \quad {}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\nu_2)$$

- i još jedan na nivou koji se obrazuje od 3P nivoa:

$${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(\nu_3)$$

Jedna od važnih karakteristika elektronskih spektara kompleksa nikla je odnos ν_2/ν_1 . U stvarnosti taj odnos je obično mali, što je povezano sa uzajamnim odbijanjem termova jednake simetrije:

$${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$$

Uračunavanje konfiguracionog uzajamnog dejstva dovodi do sledećih spin-dozvoljenih prelaza:

$$\nu_1 = 10 D_q \quad (16)$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2} [(15B + 30D_q) - \delta] \quad (17)$$

$$v_3 = \frac{1}{2} [(15B + 30D_q) + \delta] \quad (18)$$

gde je:
$$\delta = [(15B - 10D_q)^2 + 120BD_q]^{1/2} \quad (19)$$

Na taj način za nalaženje parametara D_q i B postoje tri jednakosti, što unapred određuje neku proizvoljnost u izboru polaznih podataka za račun. Kao što pokazuje eksperiment, moguće kombinacije traka prelaza koje se koriste u računu ne dovode uvek do jednoznačnog spiska izračunatih parametara. Kao prvo, to je povezano sa pojavom fine strukture cepanja apsorpcionih traka na račun spin-orbitalnog uzajamnog dejstva i deformacije kubne simetrije. Drugi uzrok je različita vrednost parametara D_q i B u osnovnom i pobudjenim stanjima. Osim toga, mora se primetiti da se ne mogu svi prelazi posmatrati ili jednoznačno ustanoviti.

Kao rezultat prelaza: ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ i ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ iz (1D) koji su zabranjeni po spinu, javljaju se slabe uske trake. Slabe široke trake javljaju se kao rezultat prelaza na ostale singletne nivoe (koji padaju u ultra-violetnu oblast).

Pri interpretaciji spektara, u zavisnosti od realnih uslova njihove dozvoljenosti, koristi se više varijanti za određivanje D_q i B . Analiza eksperimentalnih podataka pokazuje da najbolje rezultate dobijamo pri korišćenju:

$$10D_q = v_1 \quad (20)$$

$$B = (v_2 + v_3 - 3v_1)/15 \quad (21)$$

a najlošije pri korišćenju varijante:

$$10D_q = v_1 \quad (22)$$

$$B = \frac{2v_1^3 + v_2^3 - 3v_1v_2}{15v_2 - 27v_1} \quad (23)$$

Kako je već pomenuto, javljaju se i spinski zabranjeni prelazi na komponente termova slobodnog jona 1D , 1G , u tom slučaju drugi parametar Raka C izračunavamo iz interkombinacionih pre-

laza:

$${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E(D) = 17B/2 + 2C + 10D_q - \frac{1}{2}[(B + 20D_q)^2 + 48B^2]^{1/2} \quad (24)$$

$${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_2(D) = 17B/2 + 2C + 10D_q - \frac{1}{2}[(B + 10D_q)^2 + 48B^2]^{1/2} \quad (25)$$

$${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1A_1(G) = 17B/2 + 9C/2 + 10D_q - \frac{1}{2}[(2B + C + 20D_q)^2 + 24(2B + C)^2]^{1/2} \quad (26)$$

Parametri B, C i D_q mogu se odrediti ako se energija elektronskih prelaza predstavi u obliku:

$$E = a(\Delta \cdot BC) + b(BC) + c(B \cdot \Delta) + d(C \cdot \Delta) + cB + fC + g\Delta + h \quad (27)$$

Vrednosti koeficijenata (a, ..., h) nalaze se iz dijagrama Tanabe-Sugano i za njih su napravljene tabele u oblastima

$$5000 < \Delta < 1500; \quad 1 < \Delta < 11; \quad 3 < C/B < 6 \quad \text{i} \\ 10000 < \Delta < 35000; \quad 10 < \frac{\Delta}{B} < 6; \quad 4 < C/B < 7$$

Za orbitalno nedegenerisan term ${}^3A_{2g}$ pri $g = 2$ efektivni magnetni moment μ_{ef} jednak je čisto spinskoj vrednosti 2,83 BM. Dodavanje pobudjenog terma ${}^3T_{2g}(F)$ posredstvom spin-orbitalne interakcije se uračunava množiocem

$$(1 - 4\lambda/10D_q)$$

Tada je

$$\mu_{ef} = 2,83(1 - 4\lambda/10D_q) \quad (28)$$

Temperaturna zavisnost magnetne susceptibilnosti sa uračunavanjem temperaturno-nezavisnog paramagnetizma data je jednačinom:

$$\chi_M = g^2(4T + 2,03)10D_q \quad (29)$$

Za realne vrednosti λ i $10D_q$ efektivni magnetni moment se menja od $\sim 2,90$ do $\sim 3,30$ BM.

Spektri Ni(II) su pruženi u velikom broju hemijskih jedinjenja u različitim stereochemijskim formama. Medjutim, detaljno ispitivani spektri Ni(II) u oksidima, haloidima itd., određeni su sa uračunavanjem samo oktaedarskog polja i spin-orbitalne interakcije, mada su u mnogima od njih Ni oktaedri deformisani.

2.4.b. Tetraedarska deformacija oktaedarske simetrije

Deformacija kubne simetrije dovodi do dopunskog smanjenja orbitalne deformacije. Odgovarajući raspored komponenta cepanja zavisi od karaktera deformacije i u slučaju tetragonalne deformacije se određuje parametrima D_t i D_s (tabela 4).

Kod ekvivalentnih aksijalnih i ekvatorijalnih liganada negativne vrednosti D_t i D_s odgovaraju sabijanju kompleksa duž aksijalne ose, a pozitivne istezanju. U komplikovanijim slučajevima su mogući i suprotni znaci D_s i D_t , do čega dolazi usled efekta kovalentnosti [7].

Zavisnost energije nivoa od odnosa D_s/D_t može se grafički prikazati. Na taj način posmatrani prelazi i veličine cepanja spin-orbitalno deformisanih termova omogućuju da se pri obračunu spin-orbitalne interakcije odrede parametri kristalnog polja. Prema priloženoj tabeli vidimo da su veličine cepanja termova u aproksimaciji slabog polja

$$\Delta^3T_{2g}(F) = [35/4 D_t] \quad (30)$$

$$\Delta^3T_{1g}(F) = [6/5 D_s - 15/4 D_t] \quad (31)$$

$$\Delta^3T_{1g}(P) = [21/5 D_s] \quad (32)$$

a u aproksimaciji jakog polja:

$$\Delta^3T_{2g}(F) = [35/4 D_t] \quad (33)$$

$$\Delta^3T_{1g}(F) = [6D_s - 5/4 D_t] \quad (34)$$

$$\Delta^3T_{1g}(P) = [3D_s - 5D_t] \quad (35)$$

Kao što se vidi iz relacija (30, 31, 32) i (33, 34, 35) ako za izračunavanje parametara D_s i D_t koristimo samo dijagonalne članove možemo doći do suštinski različitih vrednosti tih parametara. To se može izbeći ako uzmemo u obzir uzajamno dejstvo termova jednake simetrije. Pri takvom računu u aproksimaciji slabog polja simetrije D_{4h} energetske nivoi su karakteristične vrednosti date u obliku matrica.

simetrija kompleksa				dijagonalni matricni elementi	
O_h	D_{4h}	C_{4v}	C_4	clabo polje	jako polje
${}^3A_{2g}(F)$	${}^3B_{1g}$	3B	3B	$7D_t$	$7D_t$
${}^3T_{2g}(F)$	${}^3B_{2g}$	3B_2	3B	$7D_t$	$7D_t$
	3E_g	3E	3E	$-7/4D_t$	$-7/4D_t$
${}^3T_{1g}(F)$	${}^3A_{2g}$	3A_2	3A	$4/5D_s - 6D_t$	$-4D_s + 2D_t$
	3E_g	3E	3E	$-2/5D_s - 9/4D_t$	$2D_s + 3/4D_t$
${}^3T_{1g}(P)$	${}^3A_{2g}$	3A_2	3A	$-14/5D_s$	$2D_s - 8D_t$
	3E_g	3E	3E	$7/5D_s$	$-D_s - 3D_t$

Tada je:

$$\Delta^3 T_{1g}(F) = [4,9D_s - 0,5D_t] \quad (36)$$

$$\Delta^3 T_{1g}(P) = [-1,9D_s + 4,3D_t] \quad (37)$$

Prelaz ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$ određuje veličinu sile KP u ekvatorijalnoj ravni D_q^{XY} , tj. veličinu D_q nedeformisanog kompleksa, a D_q^Z se određuje iz jednakosti:

$$D_t = 4/7(D_q^{XY} - D_q^Z) \quad (38)$$

Veza parametara KP i parametara teorije MO se ostvaruje preko relacija:

$$\delta_\pi = \frac{-3D_s + 5D_t}{2} \quad (39)$$

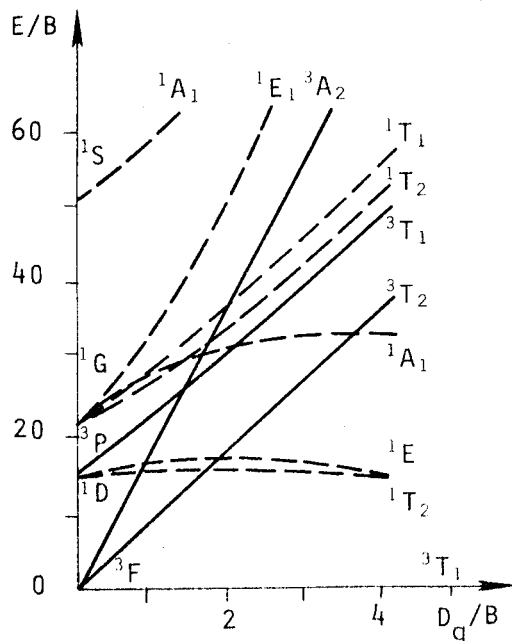
$$\delta_\sigma = \frac{-12D_s - 15D_t}{8} \quad (40)$$

Treba primetiti da ocena parametara veze metal-ligand na osnovu ovih relacija ostaje približna, budući da na eksperimentalni spektar mogu uticati faktori koji nisu uračunati u gore razmatranim računima.

2.4.c. Tetraedarski kompleksi

Cepanje termova slobodnog jona u poljima tetraedarske simetrije (T_d) predstavljeno je na dijagramu.

Iz energetskog dijagrama se vidi da su dozvoljeni po spinu sledeći prelazi:



$${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2 (\nu_1)$$

$${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2 (\nu_2)$$

$${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1 (P) (\nu_3)$$

čije su energije jednake:

$$\nu_1 = \frac{1}{2}(10D_q - 15B) + \frac{1}{2}\delta \quad (41)$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2}(30D_q - 15B) + \frac{1}{2}\delta \quad (42)$$

$$\nu_3 = \delta$$

gde je

$$\delta = [(10D_q + 15B)^2 - 120B D_q]^{1/2} \quad (43)$$

Kao i za oktaedarske komplekse imamo više varijanti za određivanje D_q i B .

Analiza eksperimentalnih podataka pokazuje da primenom sledećih varijanti:

$$10 D_q = \nu_2 - \nu_1 \quad (44)$$

$$B = \frac{2\nu_1^2 - \nu_1\nu_3}{12\nu_2 - 27\nu_1} \quad (45)$$

dolazimo do prihvatljivih rezultata za parametar B .

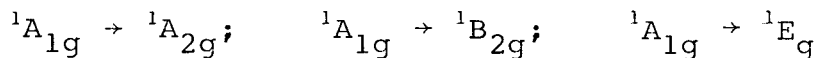
Osobnost spektra je jaka zavisnost položaja trake i njenog cepanja od deformacije kubne simetrije, što može biti kriterijum kvalitativnog određivanja tetraedarske simetrije kompleksa Ni(II). S druge strane, ta osobina otežava tačno iz-

računavanje prelaza ν_1 , budući da se jedna njegova komponenta ($\sim 7000 \text{ cm}^{-1}$) nalazi u oblasti spin-zabranjenog prelaza. Stoga se parametri D_q i B obično određuju iz položaja traka $\nu_2 \sim 9000 \text{ cm}^{-1}$ i $\nu_3 \sim 16000 \text{ cm}^{-1}$.

U aproksimaciji idealne tetraedarske simetrije temperaturna zavisnost μ_{eff} je uslovljena cepanjem osnovnog terma 3T_1 spin-orbitalnom interakcijom. U većini slučajeva tetraedarske simetrije na temperaturnu zavisnost χ utiče dopunsko cepanje termova niskosimetrične komponente KP. Osim toga, nju uslovljava i deformacija kubne simetrije.

Granični slučaj deformacije koordinacionog tetraedra je kvadratno-planarna simetrija okruženja centralnog jona.

Kod kvadratno-planarnih kompleksa Ni(II) mogu se uočiti tri prelaza



U većini slučajeva u vidljivoj oblasti se posmatraju prelazi: slab $\approx 17000 \text{ cm}^{-1}$ i jak na $\approx 23000 \text{ cm}^{-1}$. Kvadratno-planarni kompleksi Ni(II) su obično dijamagnetični. Paramagnetizam ovih kompleksa se može objasniti termičkom ravnotežom niskospinskog i visokospinskog stanja, ili u većini slučajeva deformacijom kvadratno-planarne strukture na stranu tetraedarske simetrije.

2.5. Jan - Telerov efekat

Jan i Teler su 1937. godine dokazali dosta značajnu teoremu koja tvrdi da je svaki nelinearan molekularan sistem u degenerisanom elektronskom stanju nestabilan i da se podvrgava nekoj vrsti distorzije koja smanjuje njegovu simetriju i razara degenerisano stanje. Iako to može zazvučati malo apstraktno, ova jednostavna teorema ima veliki praktičan značaj u razumevanju strukturalne hemije izvesnih jona tranzitivnih metala. Da bi smo to ilustrovali, počecemo sa jonom Cu^{2+} . Predpostavimo da se ovaj jon nalazi u centru oktadra liganada. (Kao što je

pokazano, o ovom jonu se može misliti kao o rupi u e_g orbitali i stoga je elektronsko stanje jona degenerisano, E_g stanje). Prema Jan-Telerovoj teoremi tada oktaedar ne može ostati savršen u ravnoteži, već mora postati iskrivljen na neki način.

Dinamički razlog za iskrivljenje je ustvari mnogo lakše uvažiti sa stanovišta jednostavnog fizikalnog rezonovanja. Predpostavimo da je, od dve e_g orbitale, $(x^2 - y^2)$ orbitala duplo zauzeta, dok je z^2 orbitala jednostruko zauzeta. To mora značiti da će četiri negativna naelektrisanja negativnih krajeva dipola u xy ravni biti više zaštićena od elektrostatičke privlačnosti Cu^{2+} jona, nego dva naelektrisanja na z -osi. Prirodno, tada će poslednja dva liganda biti privučena nešto bliže nego ostala četiri. Ako je, naprotiv, z^2 orbitala duplo zauzeta, a $x^2 - y^2$ orbitala samo jednostruko zauzeta, četiri liganda u xy ravni će biti privučena bliže katjonu nego preostala dva na z osi. Takođe je moguće da neki nespareni elektron bude na nekoj orbitali koja je neka linearna kombinacija od $(x^2 - y^2)$ i z^2 u kom slučaju će rezultujuća distorzija biti odgovarajuća kombinacija gore posmatranih jednostavnih.

Ova jednostavna razmatranja skreću pažnju na nekoliko značajnih činjenica koje se odnose na delovanje Jan-Telerove teoreme.

1. Teorema samo predviđa da se kod degenerisanih stanja mora javiti neka distorzija. Ona ne daje nikakve informacije o geometrijskoj prirodi i veličini distorzije.

2. Da bi se predvidela veličina i priroda distorzije, detaljne kalkulacije se mogu napraviti za energiju celog kompleksa kao funkciju svih mogućih tipova i stepena distorzije. Za konfiguraciju koja od svih ima najnižu energiju se može predvideti da će biti ravnotežna. Medjutim, takvi proračuni unapred su izuzetno teški i malo ih je do sada pokušano.

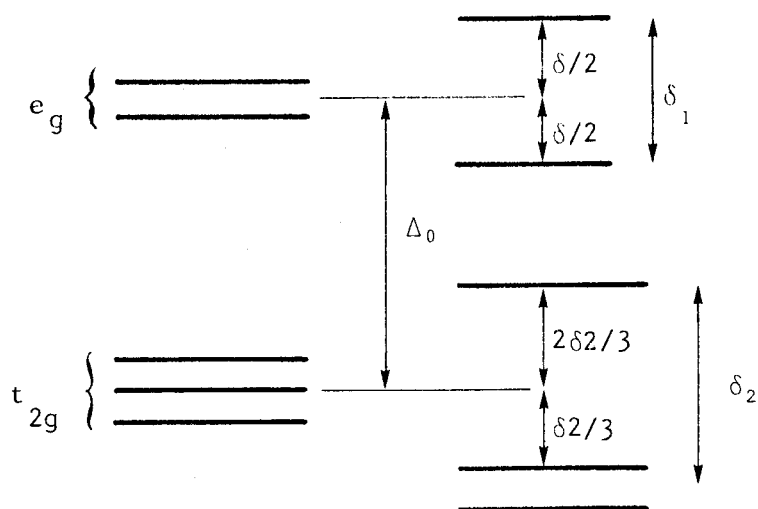
3. Mora se primetiti da postoji jedno opšte ograničenje za prirodu distorzije. Naime, ako neiskrivljena konfiguracija ima centar simetrije, tada taj centar mora imati iskrivljena ravnotežna konfiguracija.

Da bi se dao malo bolji uvid u energijski problem (zapisan pod 2), posmatrajmo šta se dešava energijama d -orbitala

kada se desi mala distorzija, takva da se oktaedar rastegne duž svoje z-ose. Efekti su pokazani na slici 7. Radi preglednosti, cepanja usled distorzije nisu prikazana u istoj razmeri, ni medjusobno, ni u odnosu na Δ_0 , budući da važi:

$$\Delta_0 \ll \delta_1 \ll \delta_2$$

Treba takodje primetiti da se svaki od ova dva rascepa vlada po pravilu centra gravitacije. Dve e_g orbitale se razdvajaju tako da jedna ide gore tačno toliko koliko druga ide dole; t_{2g} orbitale se razdvajaju tako da duplo degenerisani par ide dole samo upola koliko jednostruka orbitala ide gore. Može se videti da u slučaju d^9 nema energetske zamene za t_{2g} elektrone, budući da $\delta_2/3$ stabilizuje četiri, dok $2\delta_2/3$ destabilizuje dva. Medjutim, kod e_g elektrona dolazi do čiste stabilizacije budući da se energija jednog elektrona povećava za $\delta_1/2$, ali se energija dva elektrona umanjuje za istu veličinu.



Sl. 7.: Šematski dijagram cepanja prouzrokovanih izduživanjem oktaedrona duž jedne ose. Različita cepanja nisu na istoj skali. δ_1 i δ_2 su mnogo manja u odnosu na Δ_0 nego što je to na šemi naznačeno.

Ukupno smanjenje elektronske energije tako iznosi $\delta_1/2$. Upravo ova stabilizacija obezbedjuje (pokretačku) snagu za distorziju.

Lako je sa slike 7. videti da će za obe konfiguracije $t_{2g}^6 e_g$ i $t_{2g}^6 e_g^3$, distorzija oktaedra uzrokovati stabilizaciju; tako mi predviđamo, kao što se i može direktno izvesti iz Jan-Telero-ve teoreme, da treba očekivati distorzije u oktaedralnim kompleksima jona sa ovim konfiguracijama, ali i ne kod jona sa t_{2g}^6 , $t_{2g}^6 e_g^2$, ili $t_{2g}^6 e_g^4$ konfiguracijama. Pored toga, takodje treba da je očito prema prethodnim razmatranjima da će i kod visokospinskog d^4 jona, koji ima konfiguraciju $t_{2g}^3 e_g$, doći do distorzije.

Neki od postojećih jona koji imaju ove konfiguracije i kod kojih dolazi do distorzije su:

$t_{2g}^3 e_g$: visokospinski Cr(II) i Mn(III)

$t_{2g}^6 e_g$: niskospinski Co(II) i Ni(III)

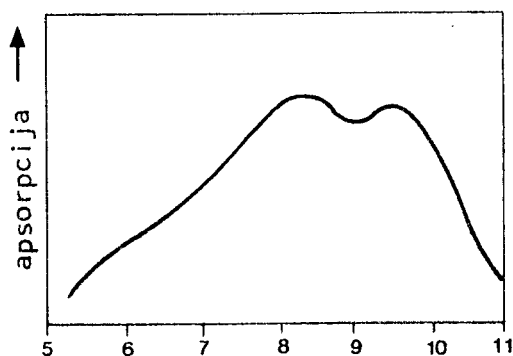
$t_{2g}^6 e_g^3$: Cu(II).

Za niskospinski Co(II) nije utvrđen ni jedan zadovoljavajući strukturni podatak, ali u ostala četiri slučaja postoje obilni podaci koji pokazuju da se distorzije zaista dešavaju i da imaju oblik izduživanja oktaedra duž jedne ose. Zaista, kod izvesnih jedinjenja Cu(II) distorzije oktaedra oko bakarnog jona su tako ekstremalne, da je koordinaciju najbolje smatrati stvarno kvadratnom i naravno, Cu(II) formira mnoge kvadratne komplekse.

Može se primetiti da se Jan-Telero-va teorema primenjuje na pobudjena, kao i osnovna stanja, iako u takvim slučajevima imamo komplikovan dinamički efekat, zato što kratko trajanje elektronski pobudjenog stanja ne dozvoljava postojanje ravnotežne konfiguracije kompleksa.

Da ilustrujemo efekat na pobudjenim stanjima možemo posmatrati jone $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, i $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Prvi od ovih jona ima konfiguraciju pobudjenog stanja e_g . Prisustvo jednog (samo jednog) e_g elektrona dovodi do cepanja pobudjenog stanja i baš to objašnjava široku ravnu konturu apsorpcione trake $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ i kod $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Osnovno stanje

ima konfiguraciju $t_{2g}^4 e_g^2$, a pobudjeno stanje sa istim brojem nesparenih elektrona ima konfiguraciju $t_{2g}^3 e_g^3$. Tako kod pobudjenih stanja ovih jona dolazi do Jan-Telerovog cepanja na dve komponente i to se pokazuje vrlo upadljivo u njihovom apsorpcionom spektru, kao što pokazuje slika 8. za $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Jan-Telerove



Sl. 8.: Apsorpcioni spektar od $[\text{CoF}_6]^{3-}$ jona u $\text{K}_2\text{Na} \cdot [\text{CoF}_6]$ pokazuje cepanje zbog Jan-Telerove distorzije u pobudjenom stanju sa konfiguracijom $t_{2g}^3 e_g^3$.

distorzije može prouzrokovati i prisustvo jednog, dva, četiri ili pet elektrona u t_{2g} orbitalama oktaedralnog koordiniranog jona. To se lako može videti posmatranjem donjeg dela slike 7. Ako je prisutan jedan t_{2g} elektron, distorzija izduživanjem duž jedne ose će prouzrokovati stabilizaciju sa $\delta_2/3$. Distorzija spljoštavanjem duž jedne ose će pruzrokovati cepanje t_{2g} orbitala, što je obratno od onog što

je pokazano na slici 7. za slučaj izduživanja, i tako će prouzrokovati dvaput veću stabilizaciju, naime $2\delta_2/3$. Ista predviđanja se mogu napraviti za slučaj t_{2g}^4 . Za t_{2g}^2 konfiguraciju, ako pretpostavimo, sa dobrim razlogom, zato što će δ_2 biti mnogo manje nego energija elektronskog sparivanja, da neće doći do sparivanja elektrona - uzdužna distorzija će biti favorizovana, zato što ona daje ukupnu stabilizaciju od:

$$2 \times \delta_2/3 = 2\delta_2/3$$

dok spljoštavanje daje ukupno stabilizacionu energiju od samo

$$2\delta_2/3 - \delta_2/3 = \delta_2/3.$$

Za slučaj t_{2g}^5 se opet predviđa da spljoštavanje prouzrokuje veću stabilizaciju.

Medjutim, postoji mala eksperimentalna potvrda ovih predviđanja Jan-Telerovih efekata kod delimično pobudjenih t_{2g} ljuski. To je uglavnom posledica činjenice da se teoretski očekivalo da efekti budu mnogo manji nego oni kod delimično popunjenih e_g ljuski. Što se tiče slike 7., teorija pokazuje da je data količina distorzije δ_2 mnogo manja, nego δ_1 . Tako stabilizacione energije, koje su pokretačke snage za distorzije, su očito nedovoljno velike da prouzrokuju dobro definisane, jasno primetne distorzije u slučajevima delimično zauzetih t_{2g} orbitala. Sa CFT tačke gledišta relacije $\delta_2 \ll \delta_1$ je lako razumljiva. Kako su e_g orbitale usmerene tačno na ligande, prisustvo elektrona u jednoj e_g orbitali, ali ne i u drugoj će prouzrokovati mnogo veću nejednakost u razdaljinama metal-ligand, nego što će to učiniti nejednaka zauzetost t_{2g} orbitala, koje koncentrišu svoje elektrone medju vezama metala i liganda gde je njihov uticaj na razdaljine metal-ligand mnogo manji.

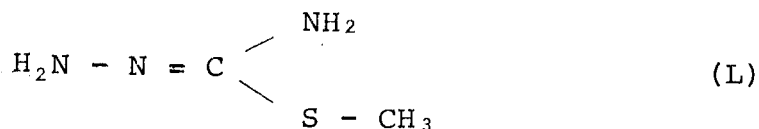
Prema teoriji molekulskih orbitala, razlog za $\delta_2 \ll \delta_1$ je takodje veoma jednostavan, e_g orbitale su antipovezujuće u odnosu na metal-ligand σ veze, tako da promena naseljenja ovih orbitala treba jako da utiče na jačinu veze metal-ligand. S druge strane, t_{2g} orbitale su nepovezane u odnosu na metal-ligand σ interakciju, iako one mogu imati antipovezujući ili povezujući karakter u odnosu na metal-ligand- π -vezu. Medjutim, kako je σ -veza obično daleko važnija od π -veze, promene u naseljenju t_{2g} orbitala imaju mnogo manji uticaj na jačine veza metal-ligand.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Snimanja u okviru ovoga rada obuhvataju reflektance uzoraka $[\text{NiL}_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ i $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2]$ na sobnoj temperaturi.

3.1. UZORCI

$[\text{NiL}_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ i $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2]$ su dva novosintetizovana jedinjenja na bazi nikla i spadaju u grupu koordinacionih jedinjenja Ni(II) sa S-metiltiosemikarbazidom. Grpa L u jedinjenjima predstavlja S-metiltiosemikarbazid koji se može predstaviti formulom



$[\text{NiL}_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ - je jedinjenje u obliku plavoljubičastih kristala. Dobija se reakcijom toplog alkoholnog rastvora Ni(II) acetata i S-metiltiosemikarbazid-hidrogenjodida u prisustvu viška litijum nitrata (4).

Supstanca je rastvorljiva u vodi, slabije u metanolu i etanolu, a nerastvorljiva u etru.

Molarna provodljivost $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ rastvora kompleksa u metanolu na 25 °C iznosi $174 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$.

Kompleks $[\text{NiL}_2\text{NO}_3]\text{NO}_3$ je paramagnetičan i njegov efektivni magnetni momenat na 296⁰K iznosi $3,05 \pm 0,01$ BM.

$[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2]$ - je jedinjenje plavoljubičastih kristala. Dobija se reakcijom $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ uz zagrevanje i tome se dodaje topli S-metiltiosemikarbazid-hidrogenjodida i NH_4NCS u etanolu. Dobijeni kompleks je visokospinski.

Supstanca je slabo rastvorljiva u etanolu, bolje u metanolu, a nerastvorljiva je u etru.

Molarna provodljivost $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ rastvora kompleksa u metanolu na 25°C iznosi $135 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Kompleks $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2]$ je paramagnetičan i njegov efektivni magnetni momenat na 296°K iznosi $3,57 \pm 0,05 \text{ BM}$.

3.2. KORISĆENA APARATURA

Boja nekog neprovidnog tela potiče neposredno od njegovog difuznog povratnog zračenja svetla, koje zavisi od talasne dužine.

Ako teo osvetlimo npr. belim svetlom, i povratne komponente boja zrače različitim intenzitetom, mi to zapažamo kao šareno. Telo je belo, crno ili sivo kada ono povratno zrači sve komponente belog svetla istim intenzitetom, pri čemu je apsolutna veličina tog intenziteta merodavna za stepene sivog. Mnogi instrumenti imaju za zadatak merenje stepena remisije (označavanje boje) nekog tela u datom talasnom opsegu.

Zbog različite strukture površina tela koja se mere neophodno je menjati geometriju osvetljenja. Najčešće upotrebljavana geometrija je R 45/0, i d/0, 0/ ∞ ; pri čemu prva vrednost predstavlja iskaz o pravcu osvetljenja, a druga o pravcu posmatranja. Geometrija merenja R 45/0 znači da se probni uzorak osvetljava pod uglom od 45° u odnosu na normalu na površinu i da se pod uglom od 0° (uspravno) posmatra, odnosno meri. Pomoću geometrije R 45/0 obično se mere glatki ili skoro bezstrukturni probni uzorci.

Oznaka d/0 znači difuzno osvetljavanje (sa svih strana

iz jedne belo obložene kugle - Ulbrichtove kugle), a 0 opet pravac posmatranja u stepenima. Ovakva geometrija se upotrebljava ako imamo uzorke sa svojstvima sjajnosti (svilenkasta tkanja) ili uzorke sa neravnom ili ispucalom površinom (celuloza, štof, koža i sl.). Kod poslednjih uzoraka zbog jednostranog osvetljenja dobijamo senke ako merimo pomoću geometrije R 45/0.

Zahvaćen prečnik uzorka iznosi 18 mm. Kao uporedne veličine služe barijumsulfatna ploča (baritno belilo) ili standard od magnezijum oksida.

Korisnik Spekola ima mogućnost da za potrebe merenja koristi geometriju R 45/0 ili d/0 u vidu dodatnih delova.

Za potrebe merenja u ovom radu korišćeni su sledeći instrumenti:

1. SPEKOL - glavni aparat (monohromator)
2. SPEKOL - dodatni pojačavač "ZV"
3. Dodatni deo za merenje remisije R 45/0
4. Dodatni deo za merenje remisije d/0
5. Fotoćelijsko kućište sa dovodima
6. Statron I 220/0, 45 W
7. Spannungskonstanthalter 6 V, 30 W
8. Philips DC-MICROMETER PM-2436/06
9. Izvor visokog napona za fotomultiplikator 205-03
10. Fotomultiplikator
11. SPIEGEL MONOCHROMATOR SPM-2

1. SPEKOL - glavni aparat (monohromator)

Spekol je radijacioni spektralni jednokanalni fotometar sa skrenom iglom. Glavni aparat zajedno sa stabilizatorom napona, predodredjen je isključivo za merenje ekstinkcije i fotometrijske titracije, pomoću sijalice ili stabilizovane Hg lampe. Ukoliko su na spekol priključeni fotoćelijsko kućište i dodatni pojačavač "ZV", tada je omogućeno i priključivanje raznih dodatnih uređaja za merenje ekstinkcije, mutnoće, fluorescencije, remisije, fotometrijske titracije.

a. Tehnički podaci

Monohromator je sa rešetkom. Preciznost rešetke je 650 zarezova po milimetru. Merni opseg instrumenta je od 365 nm do 760 nm (glavni aparat sa Hg lampom). Opseg 420 - 750 ima glavni aparat sa sijalicom. Opseg 380 - 850 nm (višenamenski aparat). U merenju smo koristili poslednji opseg.

Spektralna širina polovične vrednosti 11 nm.

Relativni otpor 1 : 3,4.

Reproduktivnost 0,2%.

Interval skale u bubnju dužine talasa 1 nm.

Prijemnik radijacije je selenski (elemenat) fotoelemenat tipa SeF sa kompenzacionim filterom. Fotoćelije EGS za opseg 330 - 630 (osetljiva na plavo). Fotoćelija EG za opseg 630 - 850 nm (osetljiva je na crveno) ugrađene su u fotoćelij-sko kućište.

Instrument za pokazivanje - je ampermetar 100 μ A klase kvaliteta 0,5 i dužine skale 100 nm. Pokazivanje 0 - 100% čiste transmisije i 2 ... 0 ekstinkcije.

Tranzistoriki pojačavač - daje pojačanje \geq 55 puta sa tranzistorima 2 \times OC 75 (Valvo).

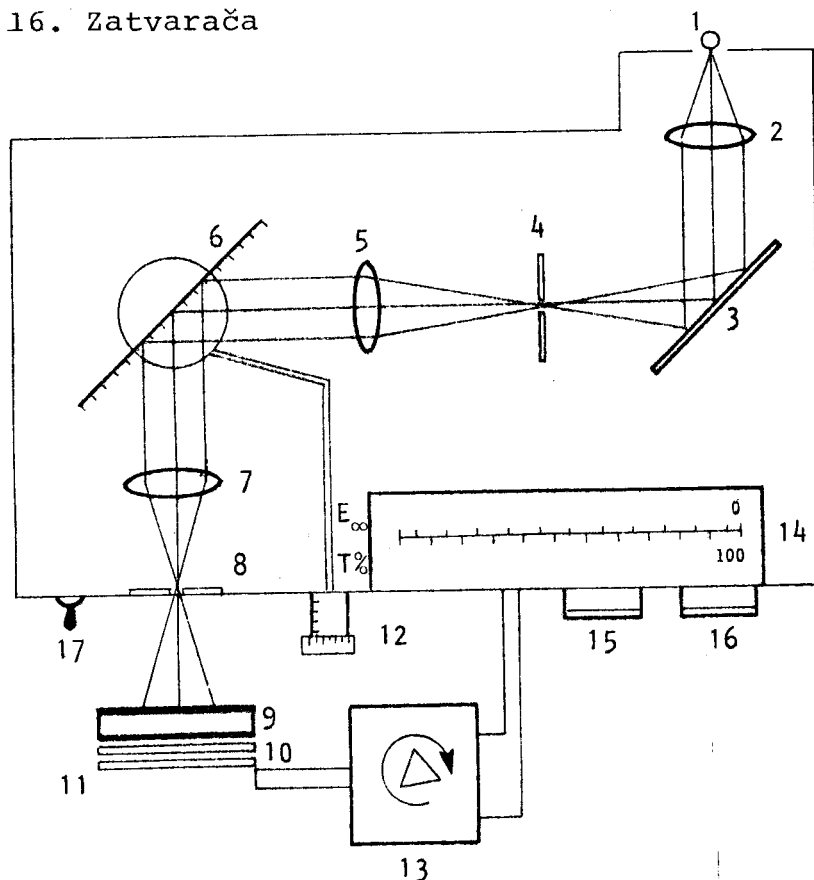
Izvor svetlosti - jesijalica 6V, 30W ili živina lampa koja je stabilizovana.

b. Šema spekola

Spekol se sastoji od:

1. Izvora svetlosti
2. Kondenzorskog sočiva
3. Ogledala
4. Ulaznog otvora
5. Kolimatoskog objektiva
6. Refleksione rešetke
7. Kolimatorskog objektiva
8. Izlaznog otvora
9. Uzorka

10. Filtra boja
11. Selenskog fotoelementa
12. Doboša
13. Tranzistorskog pojačavača
14. Skale
15. Dugmeta za korekciju nule
16. Zatvarača



Slika 9.: Šema SPEKOL-a

c. Princip rada

Priključenje spekula vrši se preko magnetnog stabilizatora napona koji je istovremeno i izvor energije, a u njemu je ugradjen i tranzistorizovani pojačavač. Svetlost iz izvora (1) preko sistema ogledala (3) i sočiva (2) i (5) pada kao paralelan snop na preciznu difrakcionu rešetku (6). Svetlo, prelomljeno na rešetki sakuplja sočivo (7) i usmerava se na izlazni otvor (8). Ovo sada monohromatsko zračenje, posle interakcije sa uzorkom, pa-

da na prijemnik radijacije (11) čija se fotostruja prenosi preko tranzistorizovanog pojačavača (13) na instrument za pokazivanje. Očitavanje talasne dužine monohromatskog zračenja vrši se na bubnju (12) baždarenog sa podeocima u nm.

Intenzitet difuznog reflektovanog zračenja snimljenog na spekolu može se definisati preko izraza

$$I_0 = I_i S$$

gde je:

- I_i - intenzitet upadne svetlosti
- I_0 - intenzitet difuznog reflektovanog zračenja
- S - osetljivost (na "ZV").

2. SPEKOL - dodatni pojačavač "ZV"

Spekol dodatni pojačavač je cevni pojačavač koji fotostruju pojačava do odprilike 10^6 puta. On se koristi kao dodatni aparat koji se priključuje na spekol glavni aparat, pri čemu ovaj tada postaje upotrebljiv za merenja gde je potrebna veća osetljivost i preciznost. U kolo se povezuje preko stabilizatora mrežnog napona.

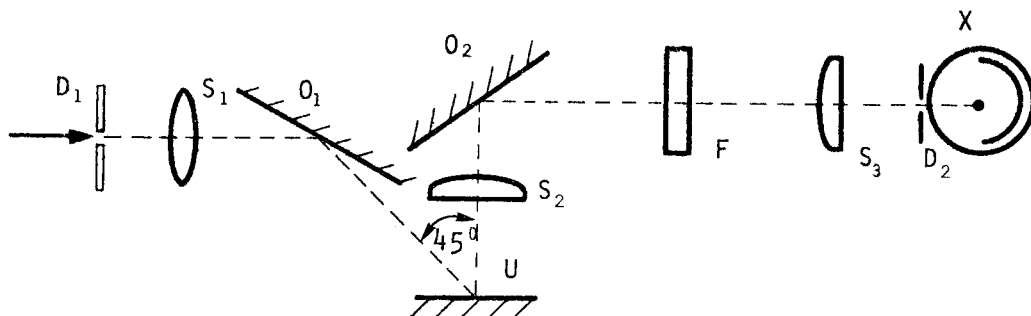
3. Dodatni uredjaj za merenje difuzne refleksije difuzne refleksije R 45/0

Značenje geometrije R 45/0 objašnjeno je u uvodnom delu ovog poglavlja. Uredjaj je prikazan na slici 10.

On se sastoji od:

1. Ulazne dijafragme D_1
2. Izlazne dijafragme D_2
3. Uzorka U
4. Ogledala O_1 i O_2
5. Sočiva S_1 , S_2 i S_3
6. Filtera boja F
7. Detektora (fotoćelije)

Svi ovi delovi smešteni su u metalno kućište čiji je unutrašnji zid taman (da bi se izbegli refleksi od zidova kućišta koje bi prouzrokovali zraci reflektovani od uzorka pod uglom različitim od 0°). Sa donje strane kućišta je otvor prečnika 15 mm. Na njega se prislanja uzorak koji sa druge strane pritiska opružni žig. Na taj način uzorak dobro naleže, a time je onemogućen i prodor spoljašnjeg svetla u kućište. Između kućišta i fotočelije postavlja se dodatni filter (F), pri čemu se isključuje mogućnost merenja eventualnog sekundarnog zračenja (npr. kod fluorescirajućih uzoraka).



Slika 10.

5. Fotočelijsko kućište sa dovodima

Fotočelijsko kućište se nadovezuje na razne dodatne uređaje za snimanje pomoću priključne spone, a preko dva dodatna kabla sa spekolom "ZV", preko kojeg je povezan sa skalom spekola glavnog uređaja. U fotočelijskom kućištu smeštene su dve fotočelije: EGS - osetljiva na plavo za opseg snimanja od 330 - 630 nm, i EG - osetljiva na crveno za opseg snimanja od 630 - 850 nm.

6. Statron I 220/0, 45 W

Statron I je elektronski ispravljač, koji služi kao stabilizator mrežnog napona za spekol - dodatni uređaj "ZV".

7. Stabilizator napona 6V/30W

To je elektronski uređaj za stabilizaciju sijalice spekola, koja služi kao izvor zračenja.

8. Philips DC - microvoltmeter PM-2436/06

To je univerzalni uređaj za merenje direktnih napona, jačina struje i visokoomskih otpora. Tehnički podaci:

- rasponi merenja su za napon od 1 μ V do 1000 V
- za struju 1 pA - 1 A
- za otpor 5 k Ω do 5 T Ω .

Uređaj je velike stabilnosti i izuzetne preciznosti.

9. Izvor visokog napona za fotomultiplikator
model 205 - 03

To je precizan izvor napona. Izlazni napon se može podesiti pomoću kalibrisanih kontrola napona intaliranih na prenoj ploči instrumenta.

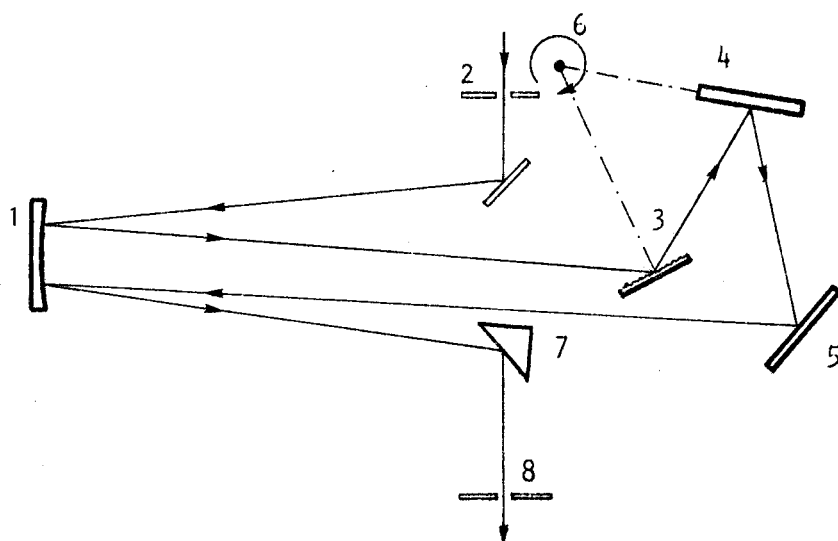
Ulazna naizmenična struja se najpre transformiše u jednosmernu struju niskog napona, a zatim se jednosmerna struja ponovo transformiše u jednosmernu struju visokog napona.

Karakteristike:

- ulazna struja: 220 V \pm 10% 50 - 60 Hz
- izlazna struja: 0 - 3000 V, 0 - 10 mA
- talasanje pri maksimalnom opterećenju 60 mV -pk-pk.

10. Spiegel monochromator SPM-2

Ovaj monohromator je šematski prikazan na slici 11. Koristimo ga kada želimo da postignemo veći merni opseg od 200 - 1020 nm. To je ogledalski monohromator velike moći razlaganja. Kretanje svetlosnog zraka u monohromatoru prikazano je na slici.



Slika 11.: Šematski prikaz SPM-2

gde je :

1. parabolično ogledalo
2. ulazna pukotina
3. disperziona rešetka
4. Vadsvortovo ogledalo
5. autokolimatorsko ogledalo
6. zajednička obrtna osa za rešetku i Vadsvortovo ogledalo
7. refleksiona prizma
8. izlazna pukotina

Zrak ulazi kroz ulaznu pukotinu (2), odbija se na kateti prizme (7) i pada na parabolično ogledalo (1). Pomoću njega dobijamo paralelan snop koji pada na disperzionu prizmu (3), a posle refleksije na Vadsvortovom i autokolimatorskom ogledalu (4) i (5) snop zrakova pada na ogledalo (1) i reflektuje se od prizme (7) i izlazi kroz izlaznu pukotinu (8).

SPM-2 se sa svojom konstrukcijom pokazuje kao pogodan instrument. Na prednjem delu aparata se nalazi projekcioni

prozor kroz koji se vidi skala uvećana 100 puta. Jedna dodatna podela sa nonijusom na skali omogućuje brzo i tačno očitavanje talasnih dužina.

Otvor pukotine je 1,2 nm.

Pri radu su korišćeni sledeći filtri:

UG-11 200 - 380 nm

WG-1 380 - 680 nm

OG-1 680 - 1020 nm

Pomoću njih se odsecaju nepoželjni delovi spektra (refleksija II reda, fluorescencija itd.).

3.3. PRIPREMANJE UZORKA

Uzorak u obliku praha se utapkava sloj po sloj u plastični kalup sa ciljem da se dobije što homogenija struktura. Gornja površina uzorka poravnava se staklenom pločicom. Mora se paziti da ne dodje do zagadjenja uzorka i da u njemu ne postoje pukotine.

3.4. REZULTATI MERENJA

3.4.a. Refleksioni spektri

Izvršeno je snimanje reflektance $|\text{NiL}_2\text{NO}_3|/\text{NO}_3$ i $|\text{NiL}_2(\text{NCS})_2|$ na sobnoj temperaturi $t = 20^\circ\text{C}$ uz pomoć opisane aparature. Interval snimanja pomoću SPEKOL MONOCHROMATORA SPM-2 je iznosio $3350 - 8300 \text{ \AA}$, a pomoću SPIEGELMONOCHROMATORA SPM-2₀ $2000 - 10200 \text{ \AA}$. U oba slučaja korak pri merenju je iznosio 50 \AA (5 nm). Kao beli standard korišćen je MgO. Pomoću relacije (6) nalazimo reflektancu R_∞ uzorka kao funkciju talasne dužine i prikazujemo je grafički (od 1 do 2)

3.4.b. Apsorbanca

Pošto naši uzorci zadovoljavaju uslove K-M teorije, pomoću relacije (5) možemo iz rezultata merenja izračunati $F(R_{\infty})$ (apsorbancu uzorka). Grafički prikaz apsorbance u zavisnosti od talasne dužine i talasnog broja dat je na graficima (3 - 6) priloženim u radu.

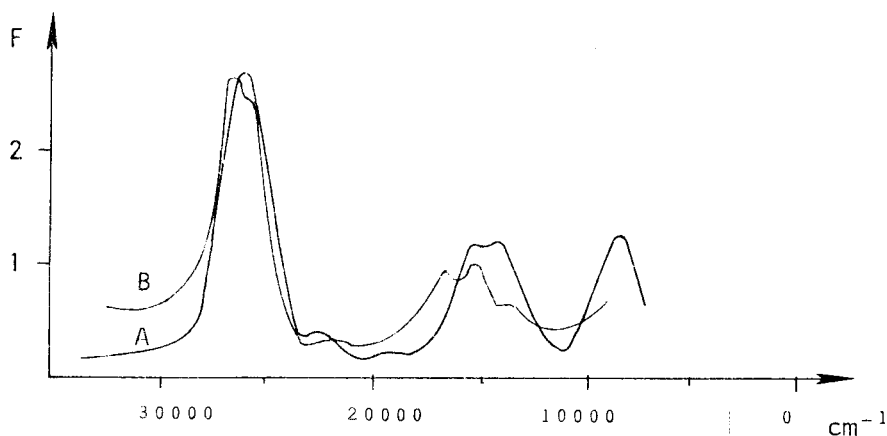
D I S K U S I J A

4.1. Odredjivanje energetskih prelaza i parametara Raka

Još u uvodu je rečeno da postoji veliki broj metoda za odredjivanje kristalne strukture. Jedna od tih metoda je merenje magnetnih momenata, ali nikako se ne može samo na osnovu nje tvrditi da kristal ima odredjenu strukturu. Merenjem su dobijene vrednosti srednjih magnetnih momenata $|4|$, koje ukazuju na to da jedinjenje $[\text{NiL}_2\text{NO}_3]|\text{NO}_3$ ima tetraedarsku ili jako deformisanu oktaedarsku koordinaciju, a jedinjenje $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2]$ je oktaedarski kompleks. Ove rezultate uzimamo kao polazne u radu i oni će zajedno sa rezultatima dobijenim refleksionom spektroskopijom dati preciznije zaključke o koordinaciji, odnosno strukturi kompleksa.

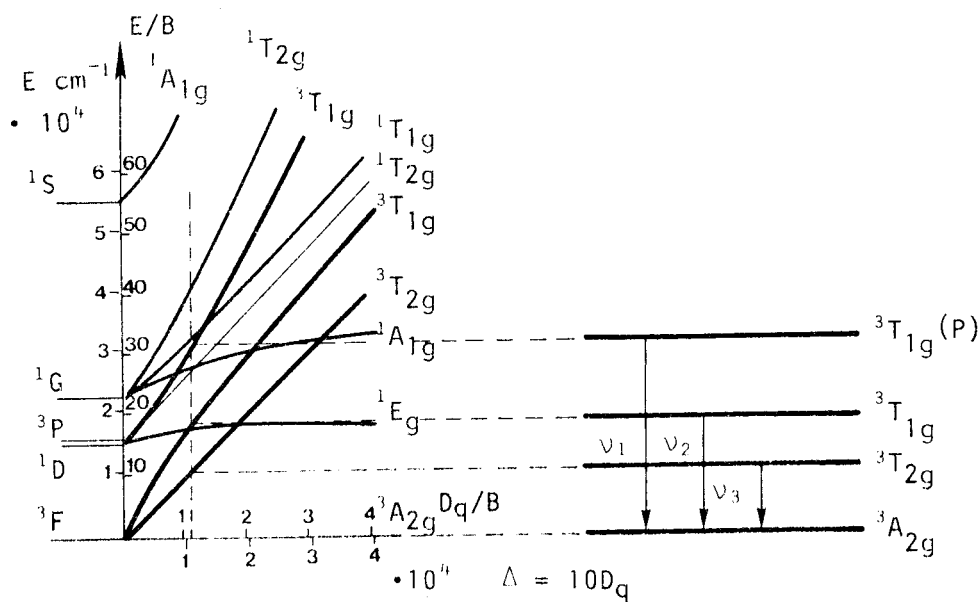
Uporedjivanjem rezultata izloženih u odeljku (2.4.) i grafika prikazanog na slici 12., sa graficima apsorbaneci priloženim u radu (3 - 6), vidimo da položaj, visina i broj maksimuma apsorbaneci govori u prilog oktaedarske koordinacije. Iz teorije znamo da maksimumi apsorbaneci ukazuju na apsorpcione elektronske prelaze. Kod ispitivanih jedinjenja oni su posledica cepanja petostruko degenerisanog 3d-nivoa jona Ni(II). Teorija kristalnog polja očekuje cepanje na dva nivoa, a dalje cepanje (koje se na našim graficima vidi) verovatno je posledica spin-orbitalne interakcije i Jan-Teletovog efekta.

Iz grafika koji prikazuju apsorbanecu uzoraka (3-6) priloženih u radu možemo na osnovu dijagrama Tanabe-Sugano za



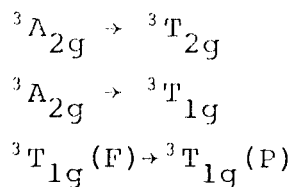
Slika 12.: Uporedni apsorpcioni spektri $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (označen sa A) i $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2]$ (označen sa B)

oktaedarski kompleks Ni(II), slika 13., i jednačine (20), odrediti koji se energetske prelazi javljaju i koliko iznose energije odgovarajućih prelaza. Pomoću jednačine (21) određujemo vrednost parametara Raka B.



Slika 13.: Dijagram energetskih nivoa d^8 -konfiguracije

Prema rezultatima izloženim u odeljku (2.4.a), u oktaedarskoj konfiguraciji Ni(II) javljaju se tri spinski dozvoljena prelaza (koje i mi dobijamo):



Vrednosti energije ovih prelaza date su u tabeli 4. za $[\text{NiL}_2\text{NO}_3] \cdot \text{NO}_3$ i u tabeli 5. za $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2]$.

TABELA 4.

red. br.	dozvoljeni prelazi	energija prelaza $E[\text{cm}^{-1}]10^3$
1	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	$10,880 \pm 0,029$
2	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	$16,300 \pm 0,660$
3	${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	$27,150 \pm 0,180$

$$D_q = \frac{1}{10} \nu_1 = 1088 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{\nu_3 + \nu_2 - 3\nu_1}{15} = 720,67 \text{ cm}^{-1}$$

TABELA 5.

red. br.	dozvoljeni prelazi	energija prelaza $E[\text{cm}^{-1}]10^3$
1	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	$11,460 \pm 0,032$
2	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	$17,550 \pm 0,076$
3	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	$27,350 \pm 0,187$

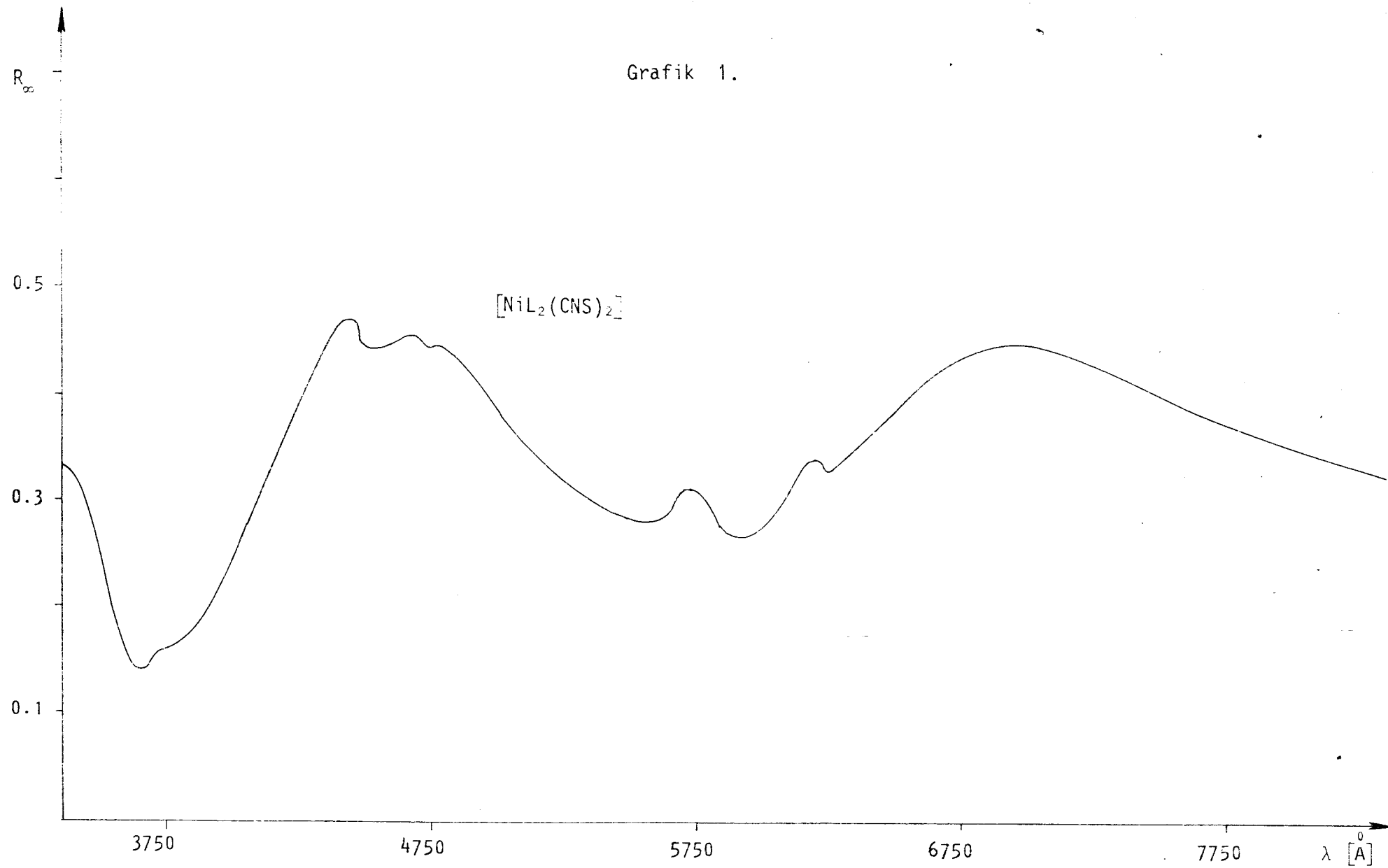
$$D_q = \frac{1}{10} \nu_1 = 1146 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{\nu_1 + \nu_2 - 3\nu_1}{15} = 701,33 \text{ cm}^{-1}$$

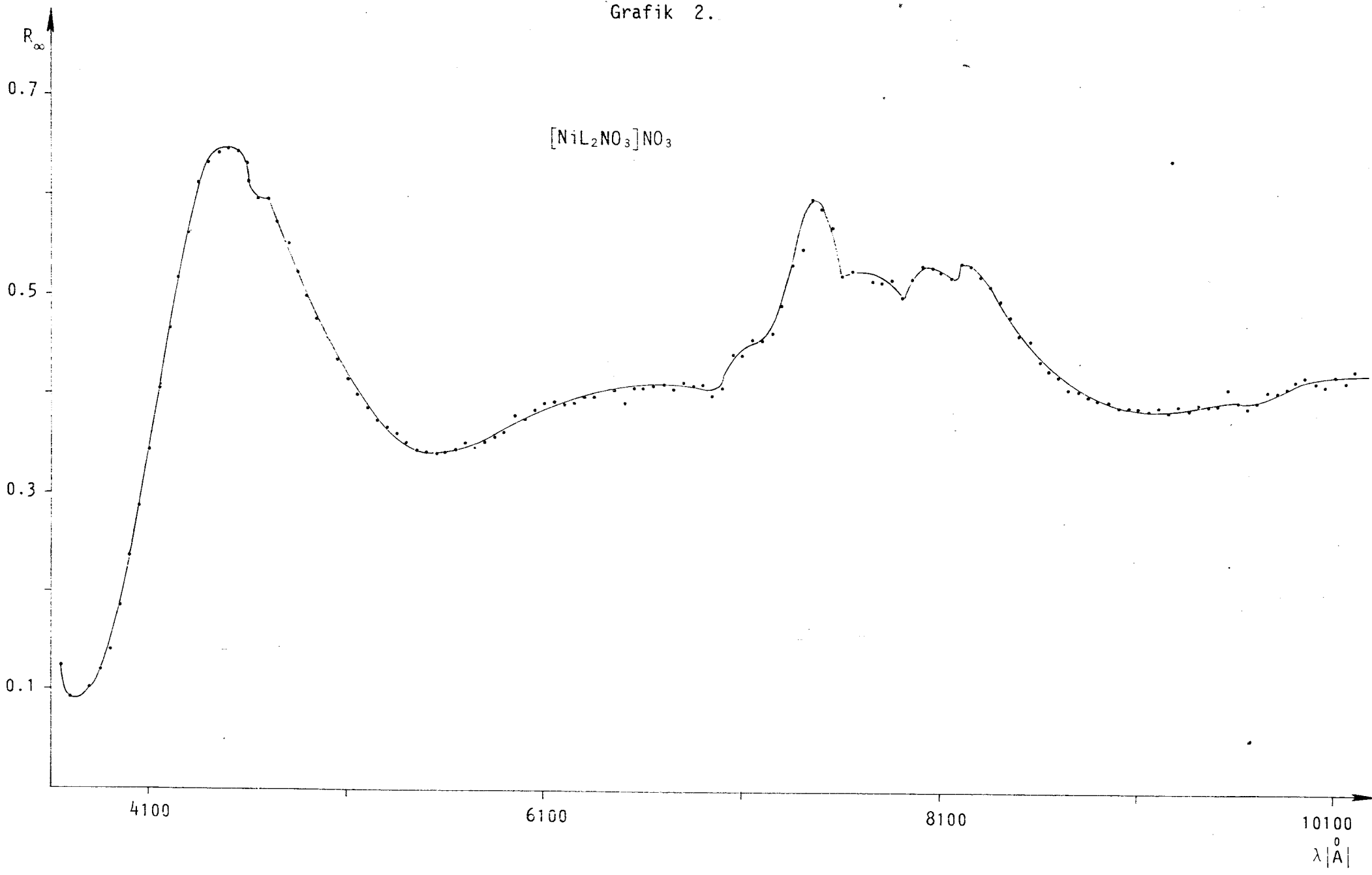
Iz dobijenih rezultata za parametar Raka $B = 720,67$ odnosno $701,33 \text{ cm}^{-1}$ vidimo da se oni slažu sa literaturnim podacima koji govore da se ovaj parametar za Ni(II) kreće od $600 - 1030 \text{ cm}^{-1}$.

Dobijeni energetska prelazi takodje pokazuju dobro slaganje sa literaturnim podacima.

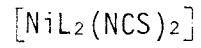
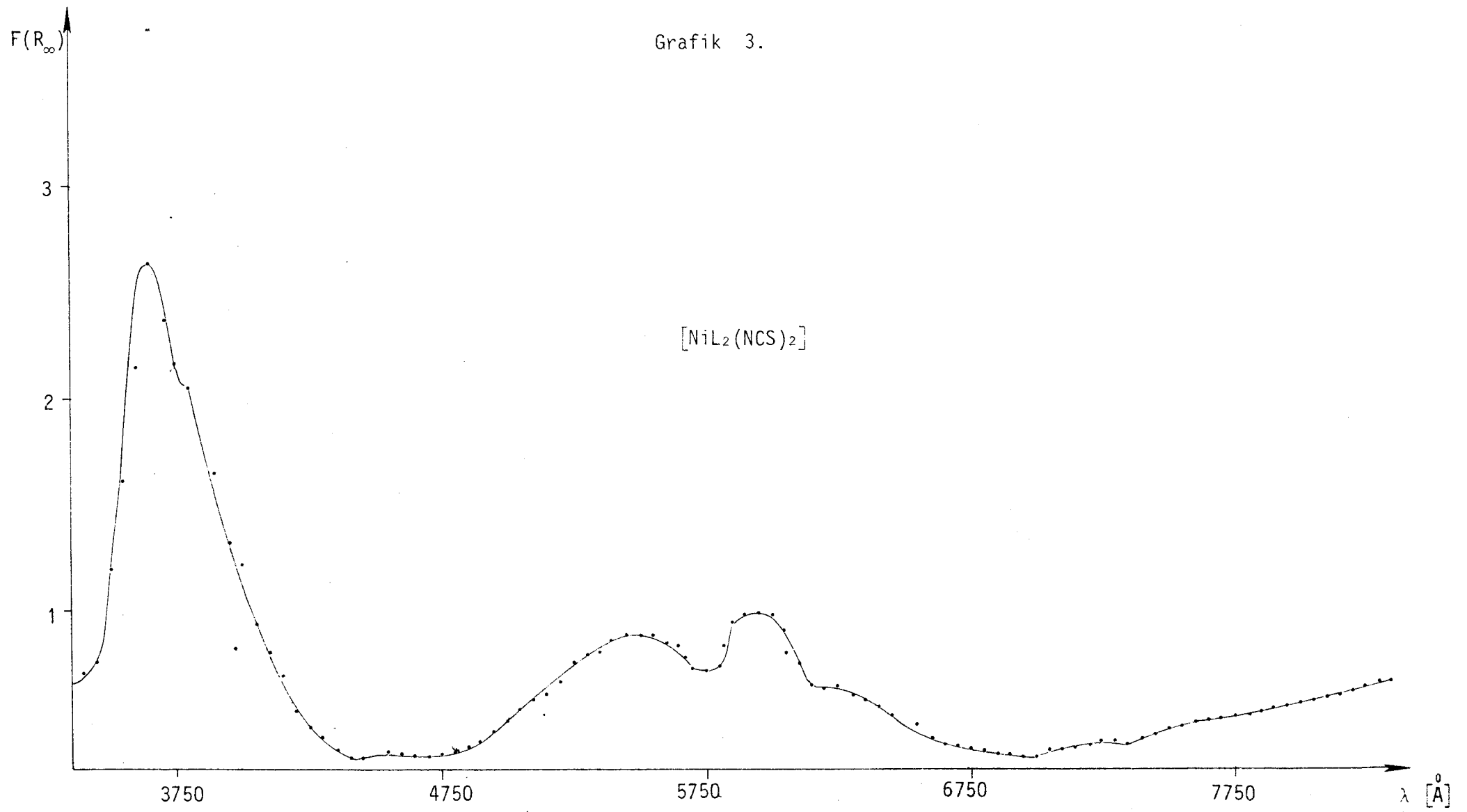
Grafik 1.



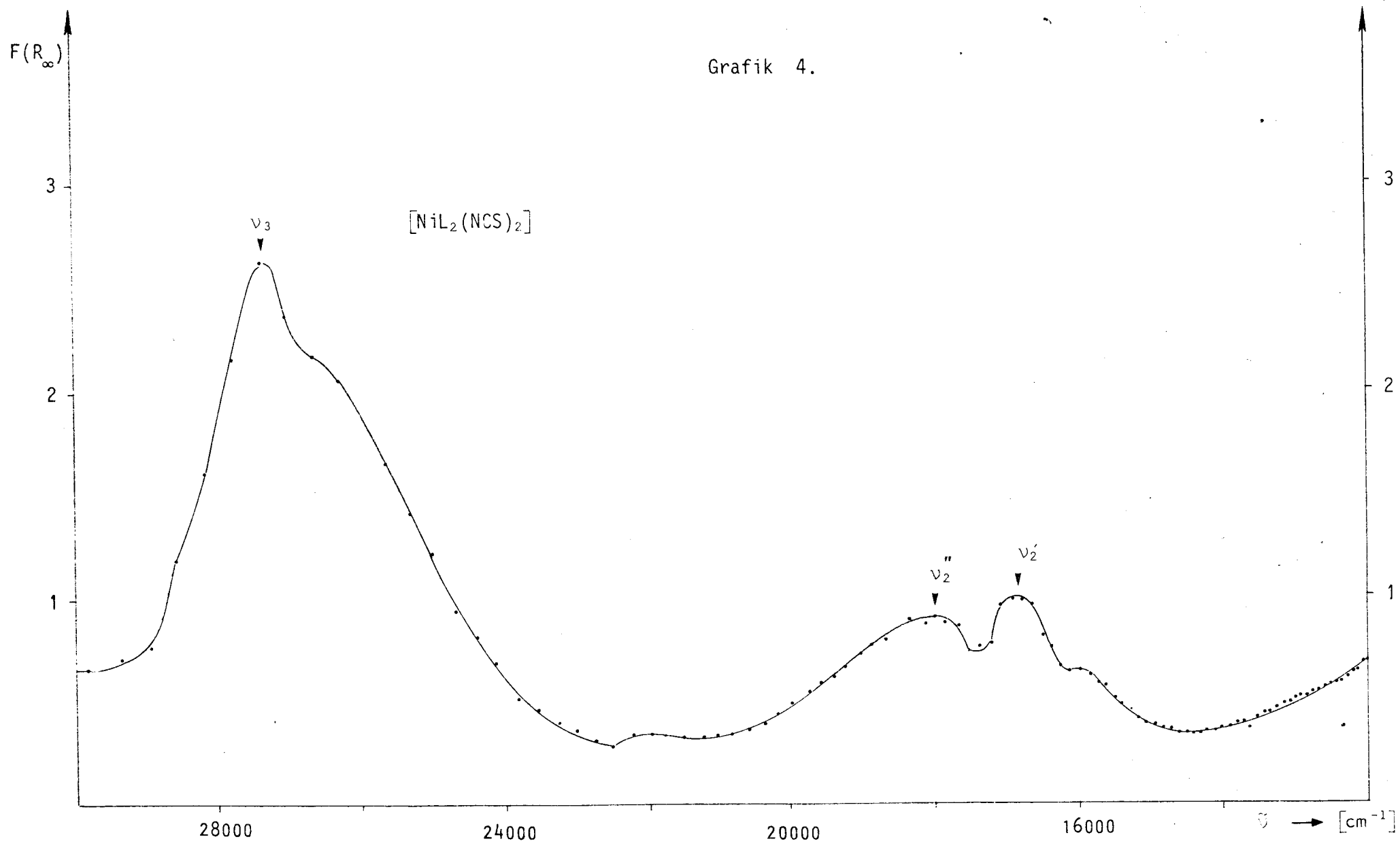
Grafik 2.



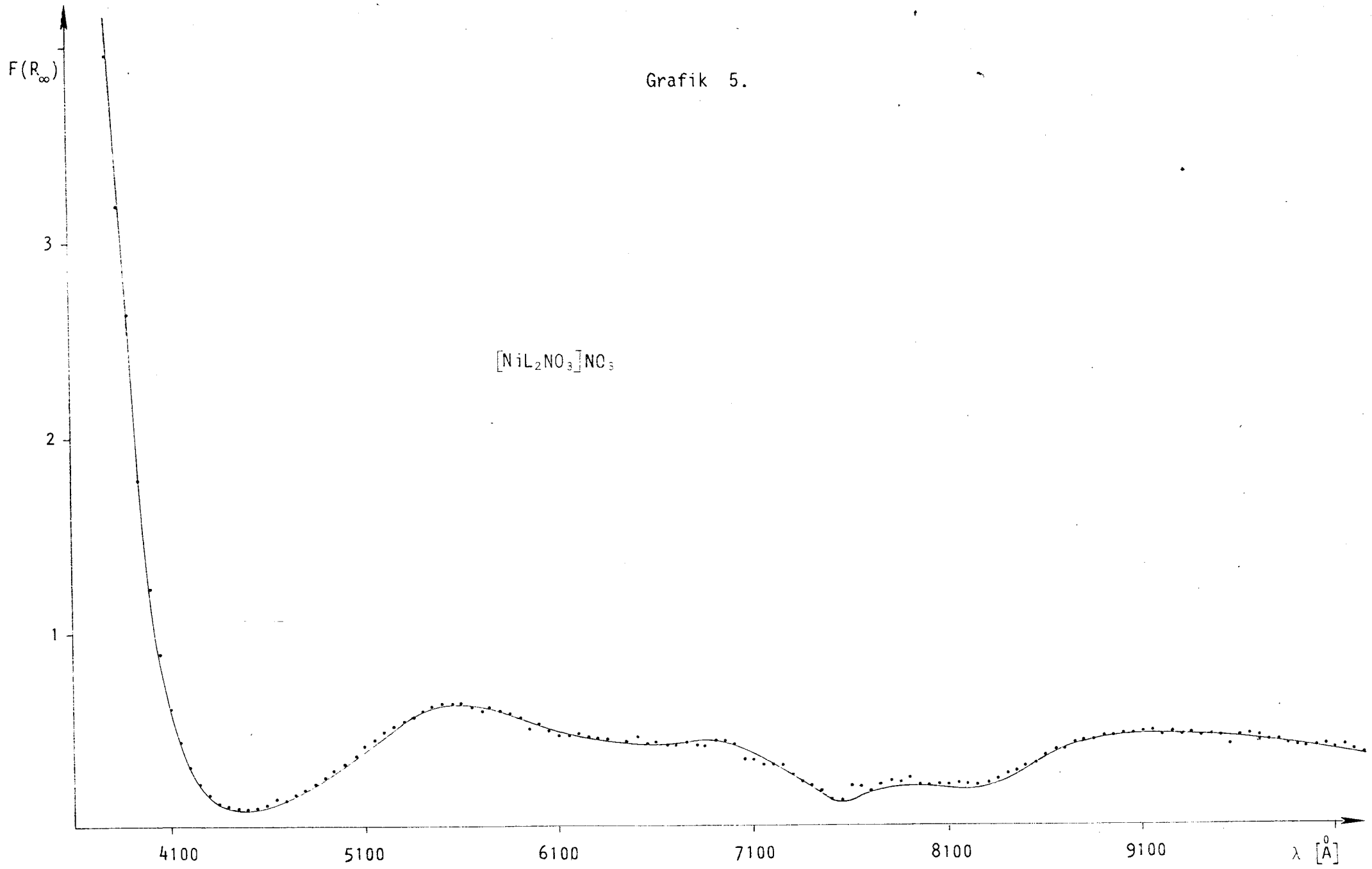
Grafik 3.



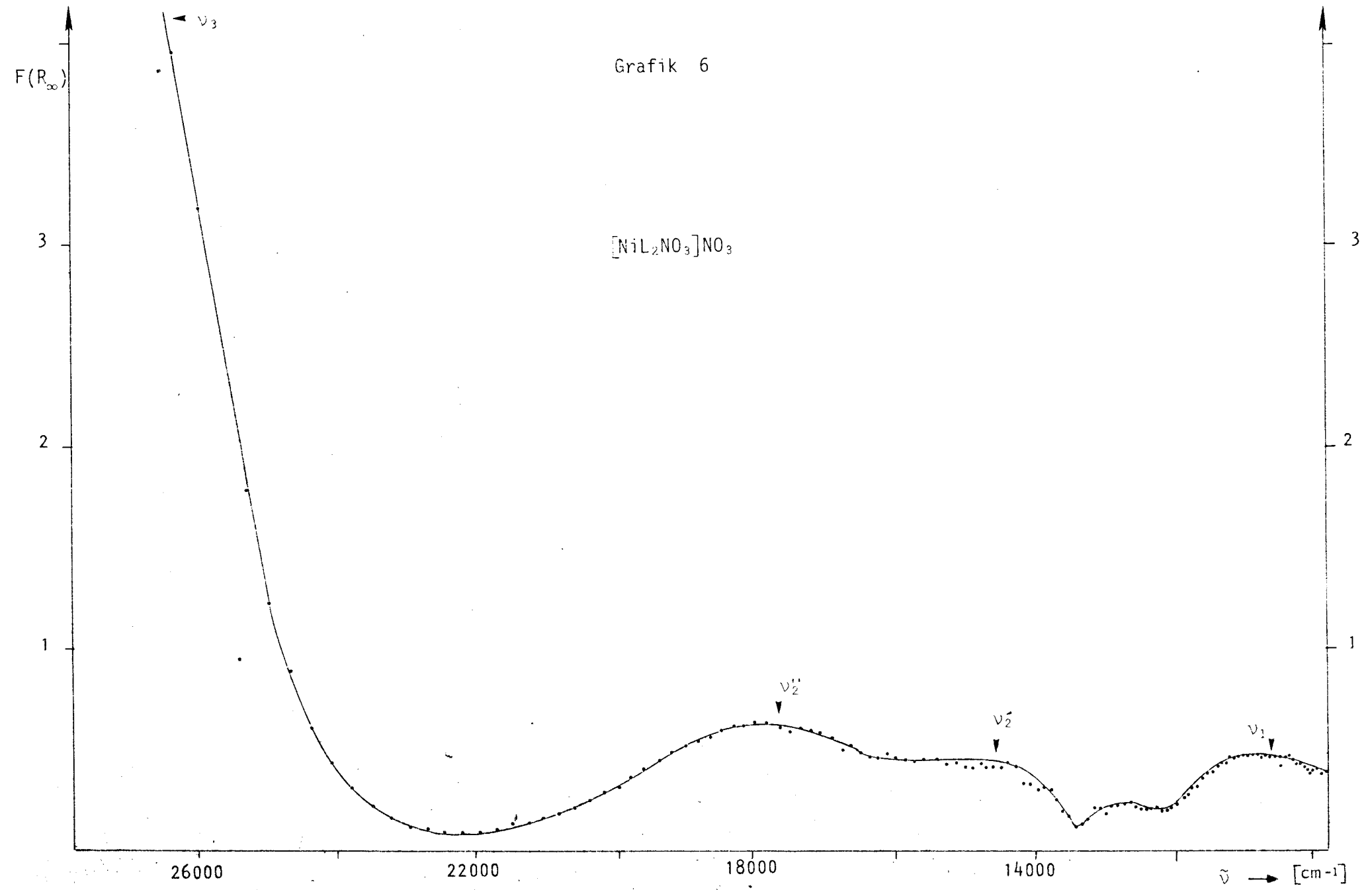
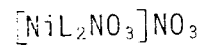
Grafik 4.



Grafik 5.



Grafik 6



5. ZAKLJUČAK

U ovom radu korišćena je metoda refleksione spektroskopije. Eksperimentalnim putem dobili smo difuzne refleksione spektre kompleksnih jedinjenja $[\text{NiL}_2\text{NO}_3]_0[\text{NO}_3]$, $[\text{NiL}_2(\text{NCS})_2]_0$, u oblasti od 3350 - 8500 Å, odnosno 3600 - 10200 Å. Kubelka-Munk-ova obrada ovih spektara daje apsorpcione spektre.

Maksimumi apsorpcionih spektara ukazuju na apsorpcione elektronske prelaze. Računskom obradom ovih spektara dobijamo vrednosti energija ovih prelaza, i veličinu cepanja u ligandnom polju D_q . Vrednosti talasnog broja na kojima se prelazi javljaju i veličina parametara D_q omogućavaju da izračunamo parametar Raka B.

Na taj način metodom refleksione spektroskopije možemo odrediti tip strukture datih kompleksnih jedinjenja (koja je u našem slučaju oktaedarska), energetske nivoe, veličinu cepanja u oktaedarskom ligandnom polju D_q i parametar Raka B.

6. L I T E R A T U R A

- | 1 | D. Grdenić:
Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb (1973).
- | 2 | I. Janić:
Eksperimentalne vežbe iz atomske fizike, Univerzitet u Novom Sadu, PMF, Novi Sad, (1976).
- | 3 | J. Prodanov:
Mogućnosti odredjivanja konfiguracije spoljašnjih energetskih nivoa na osnovu difuzne refleksije na kristalnom prahu, Diplomski rad, Univerzitet u Novom adu, PMF, Novi sad, (1979).
- | 4 | V. Leovac:
Sinteza i ispitivanje koordinacionih jedinjenja 3d-elemenata sa S-metiltiosemikarbazidom i S-metiltiosemikarbazonom, Doktorska disertacija, Novi Sad (1978).
- | 5 | A. Marafunin:
Vvedenije v fiziku mineralov, izd. "Mir", Moskva (1970).
- | 6 | A. B. Neiding:
Magnetohimija kompleksnih soedinenij perehodnih metalov, Moskva, (1970).
- | 7 | A.P. Bogdanov, V.V. Zelencov, V.M. Padalko:
Magnetohimija i elektronaja spektroskopija koordinacionih soedineniji nikelja(II), Žur. neorg. himiji, Tom XII (1977).
- | 8 | I. B. Berkuser:
Strjenije i svojstva koordinacionih soedineniji, izd. "Himija", Leningradskoje otdelenije, (1971).
- | 9 | V. Divjaković, V. Leovac:
III Congreso Italo-Yugoslavo di Cristalografia, The Crystal and Molecular Structure the (S-methylthiosemicarbazide) Nickel(II) iodide
- | 10 | F. Abbert Cotton and Geoffrey Wilkinson:
Advanced inorganic chemistry (a comprehensive text third edition).

