

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
INSTITUT ZA FIZIKU

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Примљено: 24. X. 1980			
Орг. јед.	Број	Примљено	Одобрено
03	10/57		

LUKIĆ SVETLANA

ELEKTRONSKI SPEKTAR KOMPLEKSA $\text{NiN}_8\text{C}_{36}\text{C}_{12}\text{O}_9\text{H}_{38}$

DIPLOMSKI RAD

NOVI SAD, 1980.

*Najiskrenije se zahvaljujem dr Dragoslavu Petroviću,
mentoru ovog rada, na uputstvima i dragocenoj pomoći.*

S A D R Ž A J

I	U V O D	1
	1.1. CILJ RADA	1
II	TEORIJSKI DEO	
	A. PRIMENA TEORIJE KRISTALNOG POLJA I LIGANDNOG POLJA NA KRISTALNE KOMPLEKSE	3
	2.1. KOMPLEKSNA JEDINJENJA. TEORIJA KOORDINACIJE. LIGANDI	3
	2.2. TEORIJA KRISTALNOG POLJA	4
	2.2.1. Simetrija	4
	2.2.2. Uticaj simetrije kristalnog polja na atomske orbitale i termove atoma	4
	2.2.3. Podela kristalnih polja po jačini	8
	2.2.4. Odredjivanje D, B i C parametara iz optičkih apsorpcionih spektara	10
	2.3. TEORIJA LIGANDNOG POLJA (TEORIJA MOLEKULSKIH ORBITALA)	11
	2.3.1. Opšte osnove	11
	2.3.2. Uslovi formiranja i karakter molekulskih orbitala	12
	2.3.3. Molekulske orbitale kompleksa sa prelaznim 3d-elementima	15
	B. JON Ni(II) KAO CENTRALNI JON U KOMPLEKSNIM JEDINJENJIMA	18
	2.4. NIKAL	18
	2.4.1. Cepanje 3d-nivoa Ni(II) u oktaedarskom kristalnom polju	19

2.4.2.	Cepanje 3d-nivoa Ni(II) u tetraedarskom polju	21
2.5.	ELEKTRONSKI PRELAZI I IZBORNA PRAVILA	23
2.6.	SPEKTRI PRENOSA NAELEKTRISANJA	23
2.7.	SPEKTRI d-d TIPA	24
C.	PRIMENA DIFRAKCIJE X-ZRAKA U ODREĐIVANJU KRISTALOGRAFSKIH PODATAKA	24
a.	Opšti uslovi difrakcije	24
b.	Oscilatorna metoda	26
c.	Weissenbergova metoda	29
d.	Indiciranje Weissenbergovih snimaka	31
e.	Eksperimentalno određivanje gustine kristala	32
f.	Broj stehiometrijskih jedinica po elementarnoj ćeliji i rentgenska gustina	32
g.	Zakoni gašenja	33
D.	SPEKTROSKOPIJA	34
a.	Refleksiona - transparentna spektroskopija	34
b.	Osnovi teorije difuzne refleksije	35
III	EKSPERIMENTALNI DEO	38
3.1.	OPŠTE FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE UZORKA $\text{NiL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	38
3.2.	ISPITIVANJE KOMPLEKSA PRIMENOM DIFRAKCIJE X-ZRAKA	39
3.2.1.	Određivanje parametara elementarne ćelije	39
3.2.2.	Identifikacija refleksa	43
3.2.3.	Gustina. Broj molekula po elementarnoj ćeliji	44
3.2.4.	Prostorna grupa	45
3.3.	SPEKTROSKOPSKA MERENJA	47
3.3.1.	Elektronski spektri	47
3.4.	INTERPRETACIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA	50
IV	ZAKLJUČAK	55
V	LITERATURA	56

Koordinaciona jedinjenja prelaznih elemenata predstavljaju veoma zanimljiv objekt istraživanja. Veliki broj savremenih radova posvećen je toj temi.

Elektronski spektar novosintetizovanog kristalnog kompleksa Ni(II) je bio cilj istraživanja u ovom radu. On je trebao da omogući određivanje dozvoljenih elektronskih prelaza i energije tih prelaza, a time i način koordinacije Ni u kompleksu $\text{NiL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kao preduslov trebalo je odrediti punu molekulsku težinu, parametre elementarne ćelije, broj molekula u njoj i prostornu grupu novosintetizovanog kristala.

Rentgenostruktorna analiza i elektronska spektroskopija su izabrane kao najpogodnije metode istraživanja da bi se do postavljenog cilja došlo.

Pod elektronskom spektroskopijom podrazumevaju se istraživanja u bliskoj infracrvenoj, vidljivoj i ultraljubičastoj oblasti spektra⁹. Ona je vrlo efikasna u istraživanjima kompleksa sa prelaznim metalima, pošto se bez teškoća detektuju i prelazi d-d tipa (odgovorni su za boju jedinjenja, a funkcija su geometrije okruženja centralnog jona i vrste koordiniranih atoma) i prelazi prenosa naelektrisanja (oni su posledica prelaza naelektrisanja sa orbitala liganda na metal, odnosno, sa metala na ligand ili prelaza naelektrisanja unutar liganda).

Istraživanja ovog novog kristala, sintetizovanog u Plovdivu, vršena su rentgenskom analizom (difrakcija x-zraka na monokristalu) i snimanjem difuzno refleksionog spektra razblaženog uzorka.

Pošto je uzorak plave boje, malo je verovatno da je koordinacija kvadratna, jer se u literaturi nalazi da su kompleksi Ni(II) ove koordinacije dijamagnetični crvene, narandžaste, žute ili smeđe boje. Kako visokospinski dvovalentni nikel u kompleksnim jedinjenjima može biti tetrakoordinovan (tetraedar), pentakoordinovan (trigonalna bipiramida ili kvadratna piramida) i heksakoordinovan (oktaedar)³, sledi da je koordinacija ovog kompleksa tetraedarska ili oktaedarska. Poznato je da su kompleksi sa tetraedarskom i oktaedarskom koordinacijom paramagnetični i obično su ljubičaste ili plave boje.

Ispitivanja u ovom radu dala su jednoznačan odgovor na ova pitanja.

II TEORIJSKI DEO

A. PRIMENA TEORIJE KRISTALNOG POLJA I LIGANDNOG POLJA NA KRISTALNE KOMPLEKSE

2.1. KOMPLEKSNA JEDINJENJA. TEORIJA KOORDINACIJE. LIGANDI

Složeni joni ili molekuli grade kompleksna jedinjenja kod kojih je karakteristično da postoji trodimenzionalna delokalizacija elektronskih stanja nekih centralnih atoma¹. Ova delokalizacija pruža mogućnost da se uz takve atome vezuju novi atomi, joni ili molekuli u specifičnom prostornom razmeštaju.

Klasičnu teoriju koordinacije postavio je 1893. godine A. Werner. Sposobnost atoma da ostvaruje dodatne veze, on je nazvao sporednom valencom³. Kako je, prema teoriji koordinacije, glavna valenca, valenca elementa kojom on pravi nekompleksna jedinjenja, znači da kompleksna jedinjenja nastaju kao rezultat težnje metala da zasiti glavnu i sporednu valencu.

Atomi ili atomske grupe, koji se vezuju za centralni atom, (atom koji čini kompleks), nazivaju se ligandi.

Koordinacioni broj pokazuje broj atoma vezanih neposredno za centralni atom (jon), što znači da predstavlja koordinacijsku sposobnost centralnog atoma.

2.2. TEORIJA KRISTALNOG POLJA

Izučavajući cepanje termova u poljima različite simetrije, H. Bethe je 1929. godine dao osnovne postavke teorije kristalnog polja⁹.

Osnovna pretpostavka od koje polazi ova teorija je da su atomi u kompleksu zadržali svoju individualnost, odnosno da nema prekrivanja elektronskih oblaka centralnog atoma i liganda. Ligandi se tretiraju kao tačkasta naelektrisanja koja se smeštaju u rogljeve koordinacionog poliedra i stvaraju elektrostatičko polje (kristalno polje). Zavisno od jačine i simetrije, ovo polje otklanja degeneraciju d ili f orbitale centralnog jona i daje elektronske nivoe karakteristične za kompleks⁶.

Teorija kristalnog polja je teorija jona prelaznih elemenata sa nepopunjenim d i f orbitalama u kristalima.

2.2.1. Simetrija

Simetrija kristala opisuje se sa 32 tačkaste grupe simetrije i 230 prostornih grupa.

Kao zakonitost javlja se tačno podudaranje simetrije kristalnog polja sa tačkastom grupom simetrije u rasporedu datog jona. Zbog toga je opis stanja elektrona i atoma u kristalu, sistematika njihovih energetske nivoa, određivanje dozvoljenih prelaza između nivoa u apsorpcionim spektrima, usko povezan sa simetrijom⁶.

Pregled karakteristika koje opisuju ponašanje date orbitale pod dejstvom svih operacija simetrije date tačkaste grupe, određuje tip simetrije.

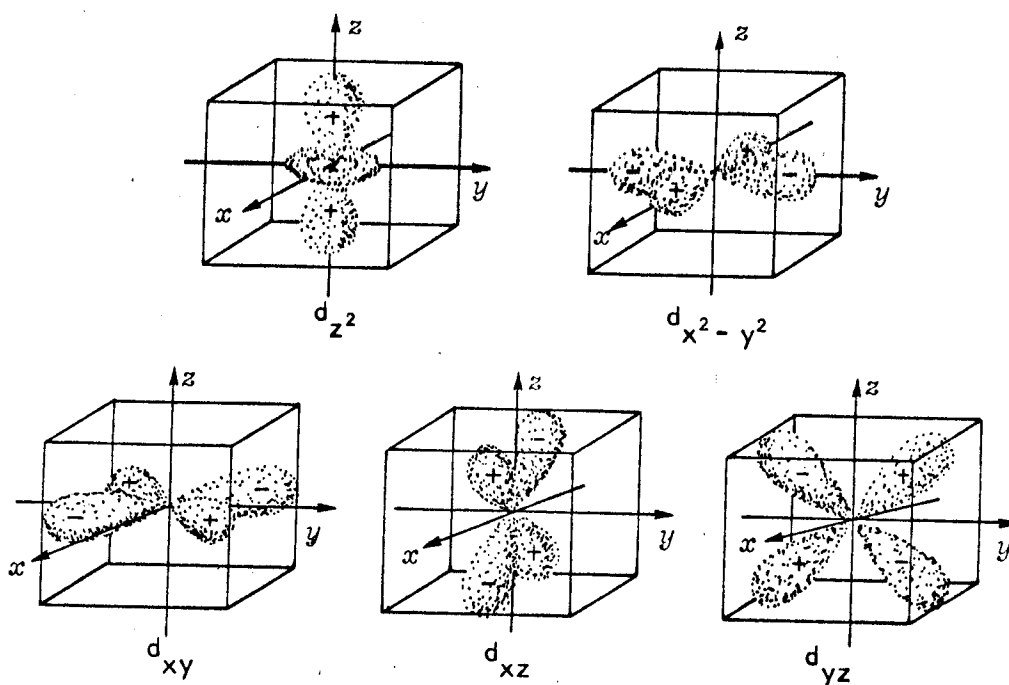
2.2.2. Uticaj simetrije kristalnog polja na atomske orbitale i termove atoma

Talasnou funkcijom $\psi(\vec{r}, \theta, \phi)$ opisuje se kvantno-mehaničko stanje elektrona u atomu u određenom trenutku.

$$\psi_{nml} = R_{nl}(r)\Theta_{ml}(\theta)\Phi_m(\phi) \quad (1)$$

Radijalni deo talasne funkcije $R_{nl}(r)$ predstavlja zavisnost stanja elektrona od rastojanja od jezgra, a proizvod $Y_{ml}(\theta, \phi) = \Theta_{ml}(\theta)\Phi_m(\phi)$ daje ugaonu zavisnost, što znači da pokazuje usmerenost hemijske veze i određuje oblik orbitala.

Vrednosti orbitalnog kvantnog broja $l=0$, odgovara jedna talasna funkcija i jedna orbitala - s. Za $l=1$, javljaju se tri orijentisane orbitale: p_x , p_y i p_z . Kvantnom broju $l=2$, odgovaraju pet jednakih d orbitala u slobodnom atomu, jer je m (za $l=2$) = $\pm 2, \pm 1, 0$: d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$.



Sl. 1.: d-orbitale centralnog jona metala

Do neekvivalentnosti d-orbitala dolazi kada su joni sa d-elektronima okruženi jonima liganda, tj. u kristalu ili rastvoru.

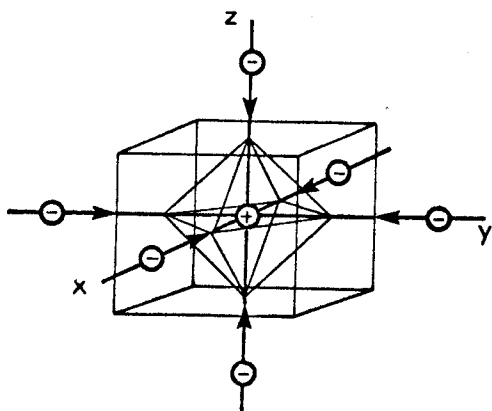
a. Cepanje d-nivoa u oktaedarskom kristalnom polju

Do potpunog ili delimičnog otklanjanja degeneracije d-nivoa, dolazi zbog interakcije između elektrona u d-orbitalama i elektrona u ligandu, jer je različit uticaj liganda na svaku orbitalu.

Oktaedarsku koordinaciju karakteriše 6 jona liganda smeštenih na vrhovima oktaedra. Pošto ligandi svojim naelektrisanjem više utiču na elektrone u orbitalama d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$, koje su usmerene ka vrhovima oktaedra, nego na elektrone u d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} orbitalama, (jer su im oni bliži), energija elektrona iz d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$ orbitala se povećava. Na taj način se dobija dvostruko degenerisani nivo više energije i tripletni nivo niže energije, kao posledica uticaja liganda na orbitale d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} .

Ako se pravilan oktaedar deformiše, dolazi do daljeg cepanja energetskih nivoa d-orbitala.

Relativna visina nivoa u oktaedarskom polju se određuje prema zamišljenom nivou koji bi svih pet orbitala imalo da je polje sferno simetrično.

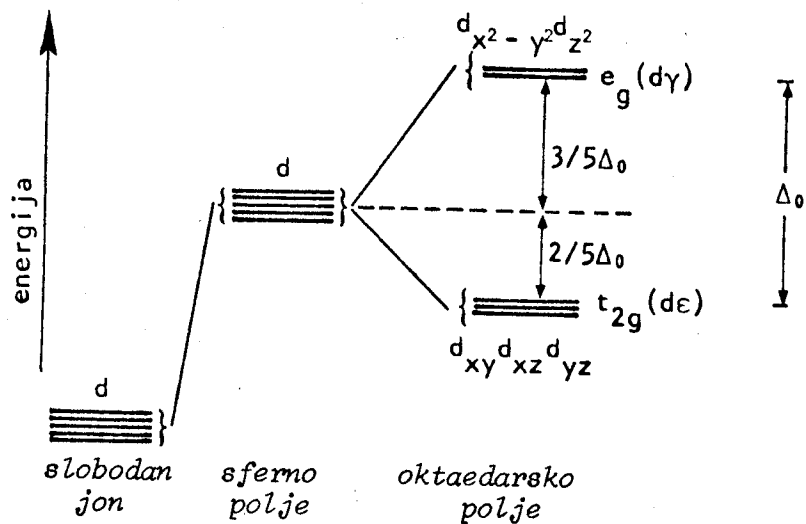


Sl. 2. : Oktaedarsko kristalno polje

Energetska razlika između nižeg i višeg nivoa t_{2g} i e_g naziva se rascep ili cepanje d-orbitala i označava se sa Δ_0 ili $10D_q$.

Nivoi e_g imaju energiju $+3/5 \Delta$ ili $+6D_q$, a nivoi t_{2g} $-2/5 \Delta$ ili $-4D_q$ (sl. 3.)

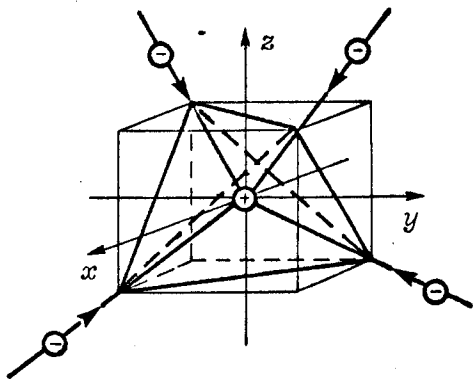
Veličina D_q je sila kristalnog polja; ona se menja za različite komplekse i predstavlja važnu spektroskopsku konstantu kristala koja se određuje iz optičkog apsorpcionog spektra.



Sl. 3.: Capanje d-nivoa u oktaedarskom polju liganda

b. Capanje d-nivoa u tetraedarskom polju

Kada se 4 ligandna jona nalaze u temenima tetraedra, za polje koje ovi ligandi daju, kaže se da ima tetraedarsku koordinaciju.

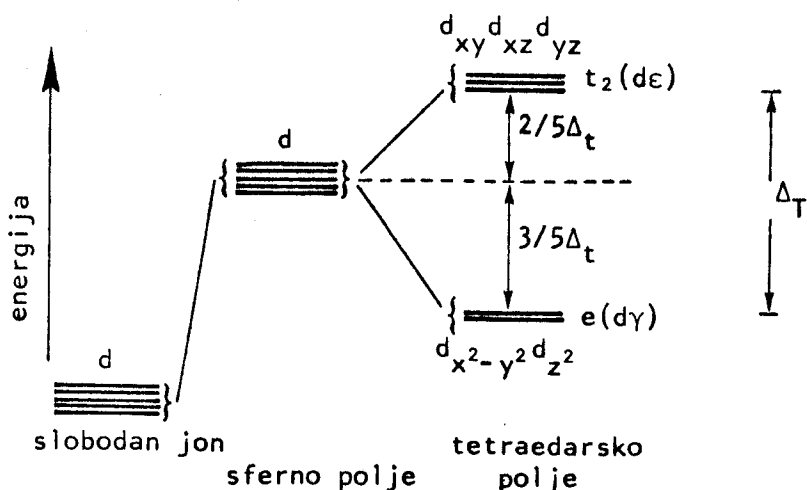


Sl. 4.: Tetraedarsko kristalno polje

Ligandi manje utiču na orbitale d_{z^2} i $d_{x^2-y^2}$, nego na d_{xy} , d_{xz} i d_{yz} , pa je trostruko degenerisani nivo t_2 viši od dvostrukog nivoa e . Capanje je manje nego u oktaedarskom polju i važi da je:

$$D_q^{\text{tetr.}} = \frac{4}{9} D_q^{\text{okt.}}$$

Nivovi t_2 imaju energiju $+ \frac{3}{5} \Delta_T$ ili $+ 6D_q^{\text{tetr.}}$, a nivovi e $- \frac{2}{5} \Delta_T$ ili $- 4D_q^{\text{tetr.}}$ (sl. 5.).



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

2.2.3. Podela kristalnih polja po jačini

Kristalno polje se klasifikuje na osnovu medjusobnog odnosa hamiltonijana medjuelektronske interakcije (H_{ee}), spin-orbitalne interakcije (H_{LS}) i hamiltonijana kristalnog polja (H_{KP}), i prema toj podeli polje može biti slabo, srednje i jako⁹.

Slabo kristalno polje

Kada je odnos hamiltonijana

$$H_{ee} \gg H_{LS} \gg H_{KP} \quad (2)$$

za polje se kaže da je slabo. Po pravilu se ovakvo polje javlja kod jona sa 4f i 5f elektronima (retke zemlje i aktinidi). Cepanje u ovakvom polju je reda $50 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

Srednje kristalno polje

$$H_{ee} \gg H_{KP} \gg H_{LS} \quad (3)$$

Razdvajanje koje ovo polje uzrokuje je 10000 - 20000 cm^{-1} , odnosno odgovara energiji elektromagnetnog zračenja iz vidljive i infracrvene oblasti. Karakteristično je za 3d elemente (grupa Fe).

Jako kristalno polje

$$H_{\text{KP}} \geq H_{\text{ee}} \gg H_{\text{LS}} \quad (4)$$

Javlja se kod jona sa 4d i 5d elektronima (grupa Pd i Pt), a retko i kod niskospinskih jedinjenja grupe Fe.

Pošto je u slabom kristalnom polju širina cepanja mala, višeelektronski sistemi se raspoređuju sa maksimalnim brojem nesparenih spinova (tzv. Hundovo pravilo), što predstavlja viskospinsko stanje. U jakim kristalnim poljima moguće je da elektron ostane na nižem nivou, na kome se već nalazi jedan elektron, zbog čega mora zauzeti antiparalelan spin - niskospinsko stanje. Ovakvo popunjavanje nivoa elektronima sa antiparalelnim spinovima je u skladu sa Paulijevim principom.

Da bi se dala potpuna interpretacija d^n ($n \neq 1$ i 9) sistema, neophodni su dijagrami tipa Tanabe-Sugano koji pokazuju zavisnost rasporeda nivoa od ukupnog cepanja. Za opisivanje stanja ovakvih sistema potrebno je pronaći i parametre Racaha¹.

Parametri Racaha B i C predstavljaju parametre medjuelektronske interakcije, a dobijaju se pri interpretaciji optičkih apsorpcionih spektara. Energije termova iste multipletnosti ($^3F - ^3P, ^1D - ^1G$), određuju se samo parametrom B, a energije termova različitog multipliciteta ($^1D \rightarrow ^3F$), parametrima B i C.

Ako se smatra da su parametri B i C mera medjuelektronske interakcije u slobodnom jonu, onda su u kristalu takođe mera kovalentnosti veze, što predstavlja empirijsko odstupanje od modela tačkastih naelektrisanja⁶. Za slobodan jon i jon u kristalu, medjuelektronska interakcija zavisi od veličine jona (veličine 3d-orbitale). Što je veći jon, to su elektro- ni medjusobno više udaljeni, pa je slabija interakcija medju

njima, i obrnuto.

Sila kristalnog polja D_q određuje se iz apsorpcijskih spektara i predstavlja karakteristiku jona u datom kristalu.

2.2.4. Odredjivanje D_q , B i C parametara iz optičkih apsorpcijskih spektara

Broj elektrona u atomu jednoznačno određuje elektronsku konfiguraciju. Iz nje proizilaze mogući termovi osnovnog i pobudjenog stanja, a iz termova se određuje šema njihovog cepanja u kristalnom polju.

Dva elektrona iznad d^0 , d^{10} ili d^5 oblaka daju konfiguracije sa orbitalama F - stanja: d^2 , d^3 , d^7 i d^8 . Joni sa jednakom elektronskom konfiguracijom imaju jednake termove i jednake šeme cepanja u kristalnom polju.

Pripisivanjem apsorpcijskih traka određenim prelazima između nivoa koji se dobijaju cepanjem terma osnovnog stanja u kubnom polju, određuju se parametri D_q , B i C.

Za konfiguraciju d^8 (osnovno stanje 3F) određuju se $\Delta = 10D_q$ i B:

$$d^8 (^3F): \quad ^3A_2 \rightarrow ^3T_2 = \Delta \quad (5)$$

$$^3A_2 \rightarrow ^3T_1 = 7,5B + 1,5\Delta - (b^-) \quad (6)$$

$$^3A_2 \rightarrow ^3T_1 (^3P) = 7,5B + 1,5\Delta + (b^-) \quad (7)$$

$$^3T_1 (^3F) \rightarrow ^3T_1 (^3P) = 2(b^-) \quad (8)$$

gde je

$$(b^-) = \frac{1}{2} \left[(9B - \Delta)^2 + 144B^2 \right]^{1/2} \quad (9)$$

Dijagrami Tanabe-Sugano daju sliku ponašanja nivoa svih termova d^n -konfiguracije u kubnom polju: za dati odnos C/B prikazuje se promena energije nivoa u zavisnosti od sile

kristalnog polja $10D_q$ (apscisi odgovara nivo osnovnog stanja).

Sem što daju opšti oblik ponašanja svih nivoa jona u kristalnom polju, uzajamni raspored nivoa, njihove preseke, promene pravca sa promenom sile kristalnog polja, oni daju rezultate za dalje cepanje polja niže simetrije⁶.

Prelazi sa osnovnog stanja na pobudjena mogu biti dozvoljeni po spinu ili zabranjeni.

1. Dozvoljeni-prelazi između stanja iste multipletnosti ($\Delta s = 0$) (tj. obično između nivoa dobijenih cepanjem jednog istog osnovnog terma).
2. Zabranjeni-prelazi između stanja različitog multipliciteta.

Šema nivoa u tetraedarskom polju je obrnuta od šeme u oktaedarskom polju, tj. za d^n -konfiguraciju u tetraedarskoj koordinaciji može poslužiti Tanabe-Sugano dijagram d^{10-n} -konfiguracije u oktaedarskoj koordinaciji.

2.3. TEORIJA LIGANDNOG POLJA (TEORIJA MOLEKULSKIH ORBITALA)

2.3.1. Opšte osnove

Teorija molekulskih orbitala daje potpuniju energijsku situaciju kod kompleksnih jedinjenja, ali je metod složeniji od teorije kristalnog polja. Ova teorija odbacuje osnovnu ograničavajuću pretpostavku teorije kristalnog polja da su ligandi bezstrukturni stalni izvori elektrostatičkog polja, nego uzima u obzir njihove elektronske konfiguracije i promene tih konfiguracija pri obrazovanju kompleksa, tj. razmatra elektronsku strukturu svih sastavnih delova kompleksa.

Osnovna razlika ove dve teorije je u tome što u teoriji kristalnog polja atomi ili atomske grupe u kompleksu čuvaju svoju individualnost i trpe samo neke promene usled interakcije sa ligandima, a u metodi molekulskih orbitala, kompleks se, u principu, posmatra kao jedinstvena celina u kojoj pojedini atomi ili molekuli gube svoje individualne crte. Predpostavlja

se da se svaki elektron kreće nezavisno u nekom srednjem efektivnom polju, kojeg grade jezgro i ostali elektroni, pa se složeni kompleks opisuje jednoelektronskim stanjima ψ -oblaka, koja se prostiru preko celog sistema, te se zovu molekulske orbitale¹.

Dalja uprošćavanja, neophodna za proračun efektivnog polja, zasnivaju se na postavci da većina elektrona ne učestvuje u obrazovanju molekulskih orbitala, nego su lokalizovani u blizini jezgra, popunjavajući unutrašnje slojeve atoma. Molekulske orbitale obrazuju samo spoljašnji, valentni, ili deo valentnih elektrona. Orbitale nisu jednocentrične, jer opisuju kretanje bar oko dva jezgra⁹.

Talasna funkcija jednoelektronske molekulske orbitale predstavlja se u vidu linearne kombinacije atomskih orbitala (Hund, Müliken):

$$\psi_{MO} = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \dots + C_n\psi_n \quad (10)$$

gde je n broj atoma u sistemu.

Koeficijenti C_n pokazuju sa kolikim udelom atomska orbitala učestvuje u formiranju molekulskih orbitala. Oni se odredjuju preko varijacionog principa, tj. uslova minimuma totalne energije sistema u osnovnom stanju¹.

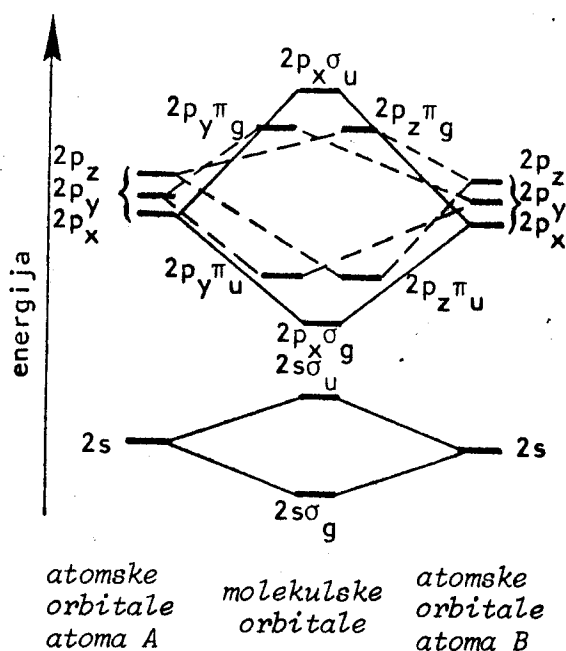
2.3.2. Uslovi formiranja i karakter molekulskih orbitala

Uslovi koji moraju biti ispunjeni da bi date atomske orbitale mogle formirati molekulske orbitale su⁶:

1. Atomske orbitale moraju imati bliske energije
2. Prekrivanje atomskih orbitala mora biti znatno
3. Kombinovati se mogu samo atomske orbitale iste simetrije.

Kada se prekrivaju s , p i d - orbitale, mogu nastati dva različita tipa molekulskih orbitala (slika 6.):

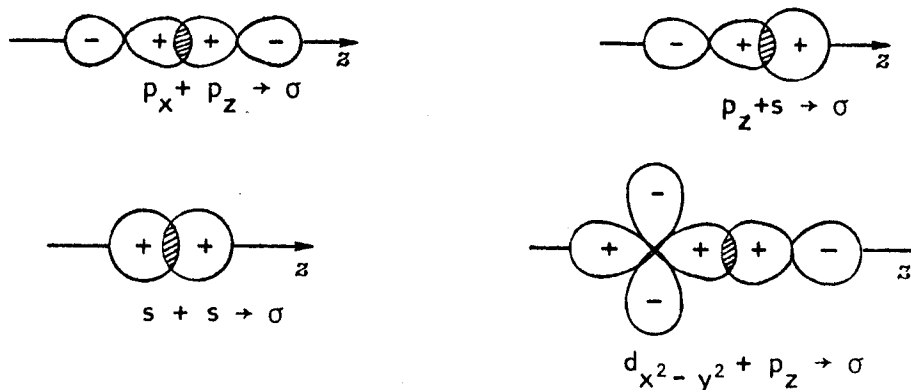
a. σ -molekulske orbitale - nastaju pri čeonom prekrivanju atomskih orbitala i imaju cilindričnu simetriju čija



Slika 6.

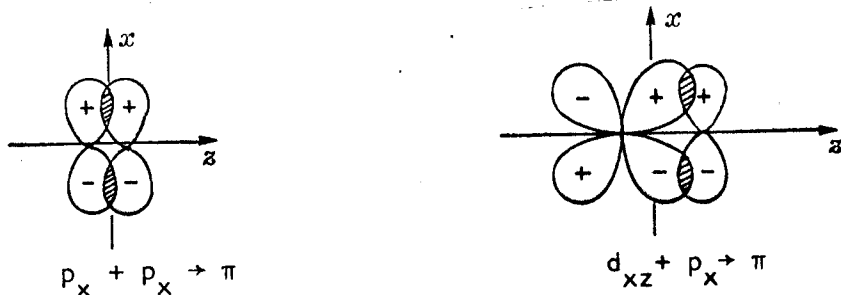
se osa rotacije poklapa sa linijom veze (slika 7.).

Atomske orbitale s-tipa uvek obrazuju σ -vezu. Ovu vezu obrazuju $s - p_z$, $s - d_{x^2-y^2}$, $s - d_{z^2}$, $p_z - p_z$, $p_z - d_{z^2}$, $p_z - d_{x^2-y^2}$.



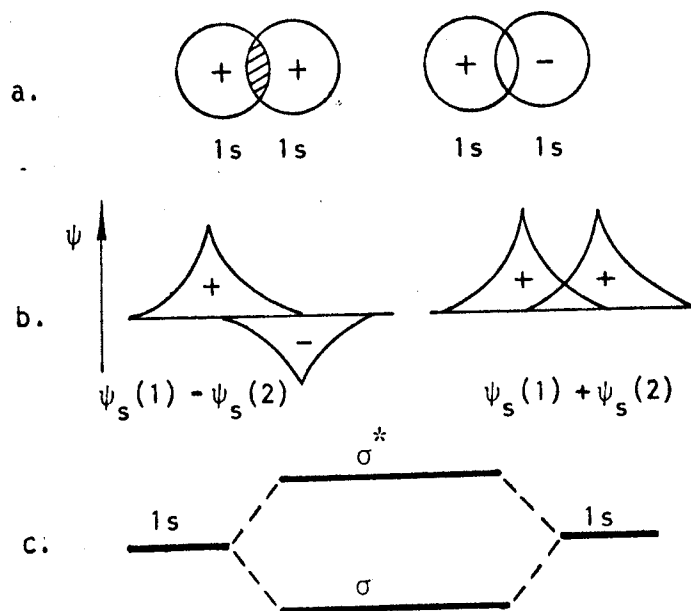
Sl. 7.: Obrazovanje σ -molekulskih orbitala od atomskih s-, p-, d-orbitala (z-osa je u pravcu linije veze)

b. π -molekulske orbitale - nastaju prilikom bočnog prekrivanja atomskih orbitala, $p_x - p_x$, $p_x - p_y$, $p_z - d_{xz}$, a pravac prekrivanja je normalan na liniju veze. Ove orbitale nemaju cilindričnu simetriju, a π -veze su slabije od σ -veza, jer je kod njih prekrivanje manje (slika 8.).



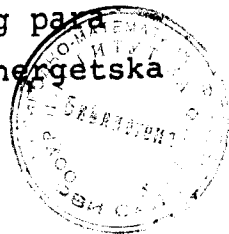
Sl. 8.: Obrazovanje π -molekulskih orbitala od atomskih p-, d-orbitala

Znači, svi mogući tipovi vezivanja s-, p- i d-orbitala se svode samo na dva tipa orbitala: σ - i π -orbitale. Svaka od ovih molekulskih orbitala može biti vezujuća (σ, π) ili razvezujuća (σ^*, π^*). Razvezujuće σ^* i π^* molekulske orbitale obrazuju se iz istih parova atomskih orbitala, ali ne kao rezultat slaganja, već kao rezultat oduzimanja (slika 9.).



Sl. 9.: Vezujuće (σ^{vez}) i razvezujuće (σ^*) σ -orbitale
a. prekrivanje s-orbitala dva atoma,
b. prekrivanje talasnih funkcija (el. gustina),
c. šema molekulskih orbitala

Obrazovanje dve molekulske orbitale od svakog para atomskih orbitala, odražava se na pojavljivanju dva energetska



nivoa: nižeg, koji odgovara σ ili π , i višeg, koji odgovara σ^* ili π^* orbitali. U normalnim uslovima vezujuće orbitale su popunjene elektronima (po sistemu sparivanja), a razvezujuće su prazne ili samo delimično popunjene.

U ukupnoj energetske šemi molekula javljaju se i tzv. nevezujuće orbitale. To su atomske orbitale koje ne formiraju molekulske orbitale u smislu formiranja kvalitativno nove orbitale, kao posledicu interakcije konstituenata molekula. Javljaju se u slučajevima kada do prekrivanja uopšte ne dolazi, ili je prekrivanje takvo da je ukupan efekat jednak nuli¹.

Parne (g) i neparne (u) molekulske orbitale

σ^{vez} -orbitale, koje se formiraju od jednakih atomskih orbitala, imaju centar simetrije i nazivaju se parne (σ_g) orbitale.

σ^* -orbitale nemaju centar simetrije, pa su neparne (σ_u).

Suprotno ovome, π^{vez} -orbitale su neparne (π_u), a π^* -orbitale - parne (π_g).

Parnost-neparnost u teoriji molekulskih orbitala (kao i u teoriji kristalnog polja) određuje pravila izbora optičkih prelaza. Kada se molekulske orbitale obrazuju od različitih atomskih orbitala, podela na g- i u- orbitale ne postoji.

2.3.3. Molekulske orbitale kompleksa sa prelaznim 3d-metalima

Obrazovanje nelinearnih molekula uslovljeno je tačkastom grupom simetrije, pa σ i π orbitale karakterišu samo način prekrivanja, a ne i simetriju⁹.

Da bi se napravila šema molekulskih orbitala kod kompleksnih jedinjenja, potrebno je odrediti tačkastu grupu simetrije molekula i njene elemente simetrije, obrazovati grupne orbitale za atome liganda i analizirati njihovo ponašanje pod-

dejstvom elemenata simetrije tačkaste grupe; zatim odrediti tip simetrije kojem pripada svaka od orbitala i tek se tada mogu obrazovati molekulske orbitale, kao kombinacije atomskih orbitala centralnog atoma i grupnih orbitala liganda.

Sve orbitale iste simetrije interaguju i formiraju molekulske orbitale. Bitan je doprinos samo onih orbitala koje se energetski neznatno razlikuju

Način obeležavanja molekulskih orbitala (po Müllikenu)

U zavisnosti od tipa simetrije, orbitale se označavaju sa A, B, E i T. Indeksi 1 ili 2 govore da li su orbitale simetrične ili asimetrične u odnosu na određene elemente simetrije, a g ili u, da li su parne ili neparne.

Kada su u pitanju 3d-elementi, polazne orbitale koje daju molekulske orbitale su 3d, 4s i 4p.¹ One su blizu jedna drugoj i u valentnom stanju energija nivoa je: $E(3d) < E(4s) < E(4p)$. Pri istim uslovima, s ligandnim orbitalama najviše se prekrivaju 4s i 4p, a manje 3d-orbitale, te su i obrazovane molekulske orbitale manje vezujuće (ili razvezujuće), nego kada su u pitanju 4s i 4p orbitale.

U oktaedarskom okruženju primenom osnovnih simetrijskih preobražaja dobijaju se orbitale :

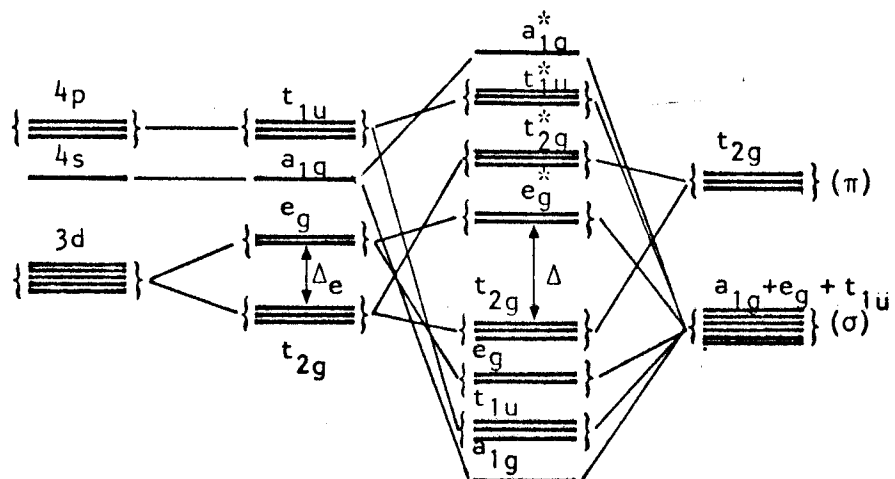
$$s \rightarrow A_{1g} ; p \rightarrow T_{1u} ; d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} \rightarrow T_{2g} ; d_{x^2-y^2}, d_{z^2} \rightarrow E_g$$

Orbitale A_{1g} i E_g mogu formirati molekulske orbitale samo preko σ -tipa, T_{2g} samo preko π -tipa, a T_{1u} preko σ - i π -tipa.

U pogledu ostvarivanja prelaza d-d tipa dobijaju se potpuno isti rezultati kao kada se primenjuje teorija kristalnog polja (razmak između t_{2g} i e_g^* odgovara parametru kristalnog polja $10D_q(\Delta)$).

Za slučaj tetraedarskog okruženja, razmeštanje d-elektrona centralnog atoma je takodje analogno kao kod teorije kris-

talnog polja.



Sl. 10.: Najverovatnija šema molekularskih orbitala za oktaedarski kompleks prelaznog metala

Parametar razdvajanja Δ i niz efekata koji se dobijaju interpretacijom optičkih spektara, ne razlikuju se mnogo ako su dobijeni primenom teorije molekularskih orbitala ili teorije kristalnog polja. Raspored, multipletnost i simetrija termova je, takodje, podudarna ili slična. Identičnost rezultata je logična, pošto je teorija molekularskih orbitala nadgradnja teorije kristalnog polja, uz uzimanje u obzir efekta prekrivanja elektronskih oblaka.

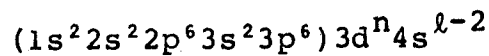
B. JON Ni(II) KAO CENTRALNI JON
U KOMPLEKSNIM JEDINJENJIMA

2.4. NIKAL

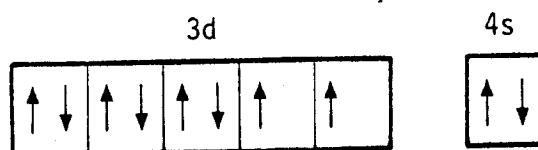
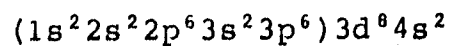
Dvovalentni nikal je karakterističan po mogućnosti obrazovanja velikog broja pravilnih koordinacionih poliedara, te poseduje sposobnost stvaranja stabilnih kompleksnih soli, kako bezvodnih, tako i higroskopskih¹⁰.

Ni pripada grupi elemenata nazvanoj prema Fe, a u čijem su sastavu Ti (titan), V (vanadijum), Cr (hrom), Mn (mangan), Fe (gvoždje) i Ni (nikal). Svi ovi elementi, a i njihova jedinjenja, su jaki paramagnetici.

Nikal je rednog broja 28 i atomske težine 58,69. Nalazi se u osmoj grupi periodnog sistema. 3d-nivo neutralnog atoma Ni zauzimaju 8 elektrona, a 2 elektrona popunjavaju 4s-nivo. Elektronska konfiguracija Fe grupe (3d-orbitala nije popunjena) je:



a konfiguracija Ni je:



Dvovalentni slobodni jon Ni ima elektronsku konfiguraciju $3d^8$. Osnovni term je 3F , a pobudjeni termovi su $^3P, ^1D, ^1G, ^1S$.

Sve do 1955-56. godine paramagnetnim kompleksima Ni pripisivana je tetraedarska koordinacija, a tada je pokazano (strukturnim radovima) da je za Ni najtipičnija oktaedarska koordinacija. Poslednjih godina videlo se da postoje određene klase jedinjenja kod kojih tetraedarsko okruženje preovladava¹⁰.

Iz poznatih struktura Ni(II) dobija se da Ni(II) može imati koordinacioni broj 4, 5 ili 6 i odgovarajuće koordinacione poliedre: kvadrat i tetraedar, tetragonalnu piramidu i oktaedar.

Ni daje dijamagnetična jedinjenja sa kvadratnom konfiguracijom kompleksa samo sa ligandima koji obrazuju najviše kovalentne veze (cijanidi). Ostali kompleksi Ni su paramagnetični i po pravilu imaju oktaedarsku koordinaciju¹⁰.

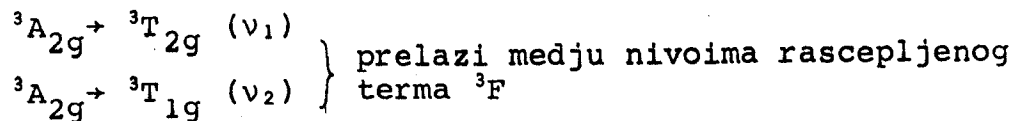
2.4.1. Cepenje 3d-nivoa Ni(II) u oktaedarskom kristalnom polju

Osnovni term slobodnog d^8 -jona cepa se u oktaedarskom kristalnom polju na nedegenerisani term ${}^3A_{2g}$ i dva trostruko degenerisana terma: ${}^3T_{2g}$ i ${}^3T_{1g}$. Konfiguracija osnovnog stanja terma ${}^3A_{2g}$ je $t_{2g}^6 e_g^1$, a terma 3T je $t_{2g}^5 e_g^2$. Tripletni term (pobudjeni) 3P prelazi u ${}^3T_{1g}(t_{2g}^4 e_g^4)$.

Energije terma slobodnih jona u aproksimaciji slabog kristalnog polja oktaedarske simetrije su jednake:

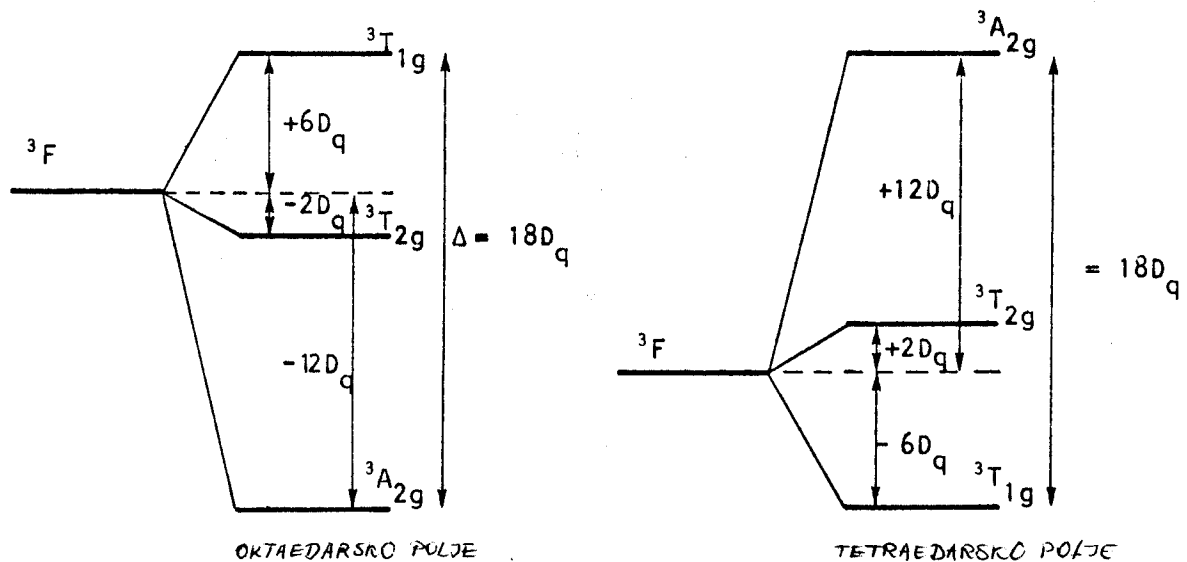
$$E({}^3T_{1g}) = 6D_q; \quad E({}^3T_{2g}) = -2D_q; \quad E({}^3A_{2g}) = -12D_q$$

Kako je term osnovnog stanja slobodnog jona Ni(II) 3F , a istu multipletnost ima još samo term 3P , u kristalnom polju dobijaju se tri prelaza dozvoljena po spinu (pravilo izbora zahteva da je $\Delta s = 0$):



${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ (ν_3) prelaz na nivou dobijenom od 3P

Slabe, uske trake u spektru se javljaju kao rezultat prelaza ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$ i ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ (iz 1D), jer su zabranjeni po spinu, a slabe široke trake su posledica prelaza na ostale singletne nivoe.



Sl. 11.: Cepanje osnovnog 3F terma Ni(II) u kristalnom polju

Uračunavanjem konfiguracionog uzajamnog dejstva dobija se da su dozvoljeni po spinu prelazi:

$$\nu_1 = 10D_q \quad (11)$$

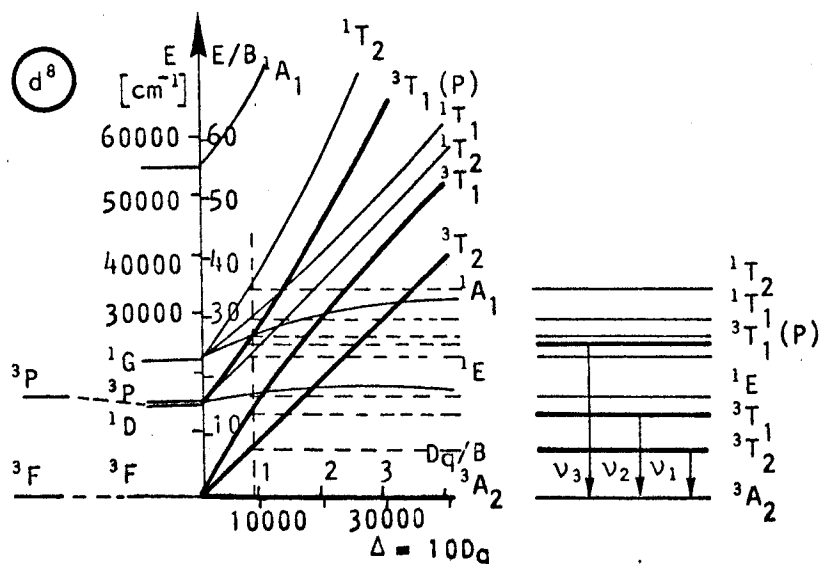
$$\nu_2 = \frac{1}{2} \left[(15B + 30D_q) - \delta \right] \quad (12)$$

$$\nu_3 = \frac{1}{2} \left[(15B + 30D_q) + \delta \right] \quad (13)$$

a

$$\delta = \left[(15B - 10D_q)^2 + 120BD_q \right]^{1/2} \quad (14)$$

Parametri D_q i B se određuju iz optičkih spektara. Realni uslovi diktiraju varijantu izračunavanja ovih parameta-



Sl. 12.: Dijagram energetskih nivoa d^8 -konfiguracije u oktaedarskom polju

ra. Eksperimenti su potvrdili da se najbolji rezultati dobijaju korišćenjem izraza:

$$10D_q = \nu_1 \quad (15)$$

$$B = \frac{(\nu_2 + \nu_3 - 3\nu_1)}{15} \quad (16)$$

Parametar Racaha C se izračunava iz internkombinacionih prelaza ako se javljaju spinski zabranjeni prelazi na komponente termova slobodnog jona 1D i 1G .

2.4.2. Cepenjanje 3d-nivoa Ni(II) u tetraedarskom polju

Dijagram nivoa Ni(II) u tetraedarskoj koordinaciji podudara se sa dijagramom nivoa $v^{3+}(d^2)$ u oktaedarskom polju ($d_{\text{tetr.}}^n = d_{\text{okt.}}^{10-n}$).

Osnovno stanje je 3T_1 , pa su dozvoljeni prelazi:

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

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

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

Energije ovih prelaza su:

$$\nu_1 = \frac{1}{2}(10D_q - 15B) + \frac{1}{2}\delta \quad (17)$$

$$\nu_2 = \frac{1}{2}(30D_q - 15B) + \frac{1}{2}\delta \quad (18)$$

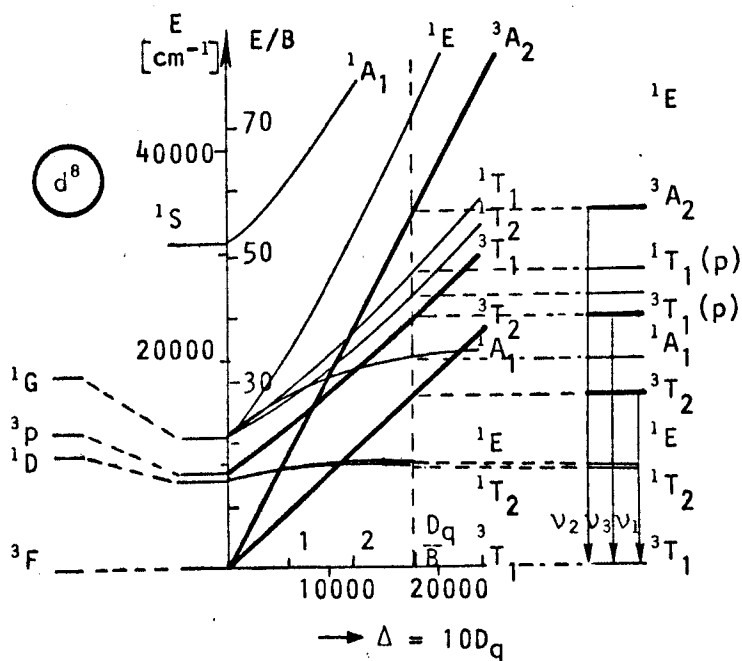
$$\nu_3 = \delta \quad (19)$$

$$\delta = \left[(10D_q + 15B)^2 - 120BD_q \right]^{1/2} \quad (20)$$

Za određivanje parametara D_q , B koriste se izrazi:

$$10D_q = \nu_2 - \nu_1 \quad (21)$$

$$B = \frac{2\nu_1^2 - \nu_1\nu_3}{12\nu_2 - 27\nu_1} \quad (22)$$



Sl. 12.: Dijagram energetskih nivoa jona sa konfiguracijom d^8 u tetraedarskom kristalnom polju

Odsustvo centra simetrije u tetraedarskom okruženju, dovodi do zabranjenosti prelaza po parnosti, pa je apsorpcija intenzivnija kada je Ni(II) u tetraedru, nego kada je u oktaedru.

2.5. ELEKTRONSKI PRELAZI I IZBORNA PRAVILA

U kristalnim kompleksima 3d elemenata mogući su prelazi različitih tipova, a kao rezultat javljaju se elektronski spektri⁹.

a. d-d prelazi ostvaruju se između nivoa nastalih razdvajanjem degenerisanih 3d-orbitala metalnog jona u kristalnom polju..

b. Prelazi sa prenosom naelektrisanja sa nivoa ligandnog na nivo metalnog jona i obrnuto.

c. Prelazi između d i p, odnosno d i s nivoa metalnog jona.

d. Prelazi vezani za eksitacije unutar samog liganda.

Optički prelaz između dva stanja karakteriše se frekvencijom prelaza određenom razlikom energija tih nivoa i intenzitetom prelaza.

Izborna pravila:

1. Izborno pravilo po parnosti zahteva da se ostvaruju samo prelazi između orbitala različite parnosti. U kristalima niz faktora utiču na slabljenje ovog pravila.
2. Izborno pravilo po spinu - prelaz se može ostvariti samo između stanja iste multipletnosti, tj. mora biti $\Delta s = 0$.

2.6. SPEKTRI, PRENOSA NAELEKTRISANJA

Ovi spektri su vezani za prelaze sa ligandnih orbitala na orbitale centralnog jona, ili obrnuto. Kako teorija molekulskih orbitala ne pravi strogu granicu između ovih orbitala, pod spektrom prenosa naelektrisanja podrazumevaju se efekti vezani

za prelaz sa pretežno metalnih na pretežno ligandne orbitale.

Intenzitet ovih spektara je velik u odnosu na druge tipove zato što se prelazi odigravaju između orbitala različitih orbitalnih brojeva, te su dozvoljeni i po parnosti.

2.7. SPEKTRI d-d TIPA

Eksperimenti pokazuju da se spektri d-d tipa javljaju iako su zabranjeni izbornim pravilom po parnosti. Naime, ove spektre čine prelazi između nivoa koji nastaju cepanjem petostruko degenerisanog d-nivoa u kristalnom polju, što znači da su svi iste parnosti (jedinstvena orbitala). Kako prelazi postoje, sledi da u realnom kristalu dolazi do slabljenja Laporteovog pravila po parnosti, a razlozi koji do ovoga dovode su:

a. odsustvo centara simetrije (spektar tetraedarske koordinacije je intenzivniji u odnosu na koordinaciju pravilnog oktaedra).

b. mešanje d i p orbitala.

Ostvareni d-d prelazi daju apsorpcione trake u bliskom infracrvenom, vidljivom ili ultravioletnom delu spektra, pa obično određuju boju kompleksa.

C. PRIMENA DIFRAKCIJE X-ZRAKA U ODREĐIVANJU KRISTALOGRAFSKIH PODATAKA

a. Opšti uslovi difrakcije

Rentgenski zraci su elektromagnetne prirode, vrlo kratkih talasnih dužina ($100 - 0,1 \text{ \AA}$). Nastaju pri padu brzih elektrona na čvrstim telima na kojima bivaju naglo zaustavljeni, tj. usporavanjem elektrona u metalnoj anodi ili pri neelastičnoj ekscitaciji unutrašnjih elektronima u atomima anode.

Pošto su x-zraci talasi, realno je očekivati njihovu difrakciju na optičkoj rešeci. Ako se optička rešetka posmatra

kao prostor čija se transmisiona (ili refleksiona) sposobnost duž istog pravca periodično menja i ponavlja, a svetlost, čija je distribucija određena talasnom funkcijom, prolazi kroz taj prostor i difrakuje se, poznato je da je uslov za ovu pojavu taj da je talasna dužina svetlosti istog reda veličine kao i konstanta rešetke². Ovaj stav mora važiti za bilo koju periodičnu sredinu i bilo koje zračenje.

Znači, da bi došlo do difrakcije x-zraka na kristalnoj rešeci, moraju biti ispunjeni uslovi:

1. X-zračenje mora imati talasnu dužinu reda veličine perioda translacije kristalne rešetke.

2. Na toj talasnoj dužini zračenje mora imati dovoljnu prodornu moć da prodje kroz kristal.

Podela metoda rešavanja kristalne strukture na osnovu difrakcije x-zraka proizilazi iz podele kristala po formi na monokristale i kristalni prah. Rezultati difrakcije se razlikuju, pa su i metode drugačije.

Snimanje difrakcije na monokristalnim formama vrši se metodom Lauea (polihromatsko zračenje, uzorak i detektor miruju), oscilatornom metodom (monohromatsko zračenje, uzorak osciluje, detektor je nepokretan) ili metodom Weissenberga (monohromatsko zračenje, uzorak i detektor pokretni).

Difrakcija na nizu

Polazna pretpostavka da je kristal uredjena sredina u kojoj svaki element gradje ima svoje mesto koje se unapred može odrediti, jer kristal nastaje periodičnim ponavljanjem motiva. Dalje se aproksimira da je sistem idealno uredjen, da su atomi u stanju mirovanja i da se ponašaju kao tačke.

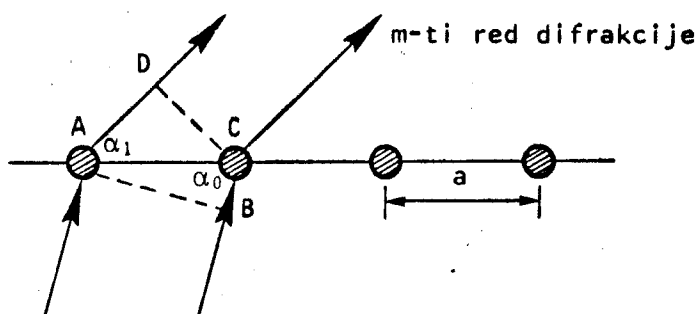
Neka na niz atoma, sa određenom translatornom periodom a , pada snop paralelnih monohromatskih x-zraka talasne dužine λ .

Da bi se u difraktovanom talasu m -tog reda ponovo uspostavio talasni front, putna razlika dva talasa mora biti jednaka celobrojnom umnošku talasnih dužina, pa je tzv. Laueov uslov za pozitivnu interferenciju na čvornom nizu:

$$\overline{AD} - \overline{BC} = m\lambda \quad (23)$$

$$a \cos\alpha_1 - a \cos\alpha_0 = m\lambda \quad (24)$$

Kada zrak padne na niz atoma, ne postoji prioritetni pravac difrakcije već se oko ishodišne tačke na nizu formira oko ose niza konus maksimalnog pojačanja u prostornom uglu α_1 .



Sl. 13.: Difrakcija x-zraka na nizu

Pošto je kristalna rešetka trodimenzionalna, odnosno može se smatrati da je čine tri niza atoma posmatranih kao tačke, Laueovi uslovi difrakcije su:

$$\begin{aligned} a_1 (\cos\alpha_1 - \cos\alpha_{01}) &= m\lambda \\ a_2 (\cos\alpha_2 - \cos\alpha_{02}) &= n\lambda \\ a_3 (\cos\alpha_3 - \cos\alpha_{03}) &= p\lambda \end{aligned} \quad (25)$$

Geometrijska interpretacija ovih jednačina su tri familije konusa, čije se ose poklapaju sa pravcima perioda rešetke: \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , \vec{a}_3 .

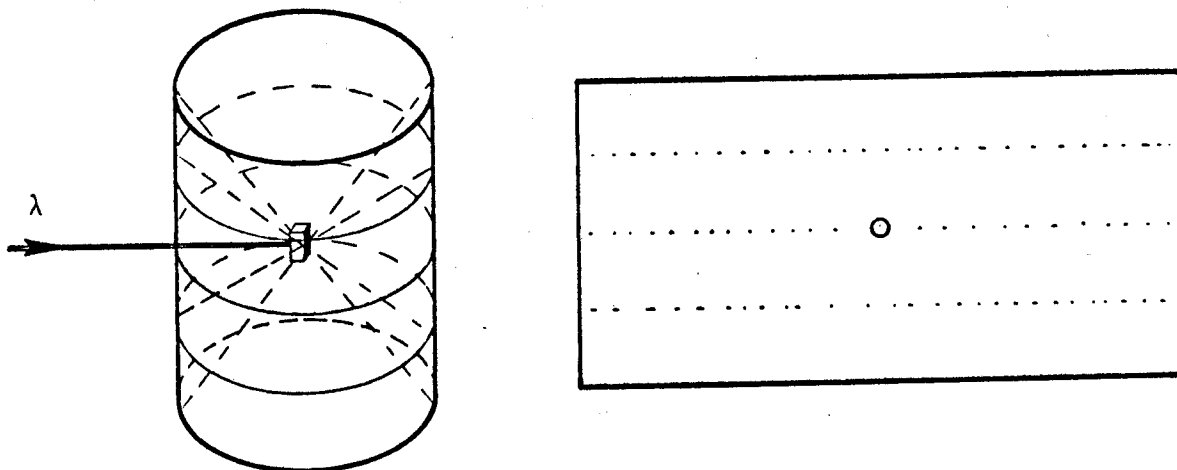
Pozitivna interferencija će biti duž zajedničke izvornice ova tri konusa.

b. Oscilatorna metoda

Metod obrtnog kristala je postupak u kome se monokristal obrće oko nepomične ose u snopu monoenergijskih x-zraka.

Pri promeni upadnog ugla zračenja, dovode se različite ravni atoma u položaj za refleksiju.

Monokristal se orijentiše tako da se jedna od kristalografskih osa poklapa sa obrtnom osom, odnosno osom kamere u kojoj se vrši snimanje. Perioda koja se ovim putem određuje, normalna je na snop x-zraka. Niz konusa difrakcije imaće osu koja se poklapa sa osom obrtanja. Presek tih konusa sa filmom u cilindričnoj kameri je niz krugova, koji kada se film raširi, prelaze u niz paralelnih linija (slika 14.). Te paralelne linije (tzv. slojne linije) su ustvari niz ^{diskretno} direktno raspoređenih tačaka, jer se pozitivna interferencija dobija samo po nekim izvodnicama konusa, a ne po celoj konusnoj površini.



Sl. 14.: Princip snimanja difrakcije na obrtnom monokristalu

Ako je na dobro orijentisan uzorak primaran snop zračenja upravljen normalno na osu kristala, koja se poklapa sa osom obrtanja, tada je zbog ugla $\alpha_0 = 90^\circ$ i $\cos\alpha_0 = 0$, lako odrediti parametar kristalne rešetke.

Za slučaj da se osa a_3 poklapa sa osom obrtanja, sledi Laueov uslov:

$$a_3 (\cos\alpha_3 - \cos 90^\circ) = p\lambda \quad (26)$$

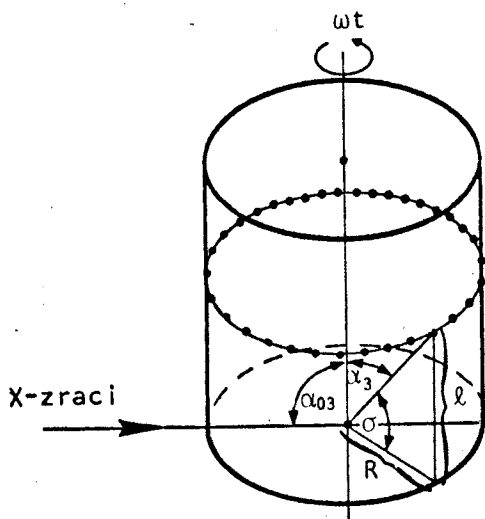
Oдавде se dobija:

$$a_3 = \frac{p\lambda}{\cos\alpha_3} \quad (27)$$

Duž jedne slojne linije α_3 je konstantno, pa kako su λ i a_3 takodje konstantni, onda je i $p = \text{const}$. Pošto se α_3 menja od jedne do druge slojne linije, sledi da se i p menja i to za jedinicu.

Za ekvatorijalnu liniju ($\alpha_3 = 0$, $a_3 \neq 0$, $\lambda \neq 0$) je $p = 0$ a za prve slojne linije je $p = \pm 1$, za druge je $p = \pm 2$, itd.

Perioda se sa oscilatornog snimka lako odredjuje prostim merenjem rastojanja izmedju ekvatorijalne i slojnih linija. Naime, kada se osa kristala poklapa sa osom obrtanja iz odnosa rastojanja ℓ izmedju nulte i p -te slojne linije i radijusa kamere R , odredjuje se ugao α_3 a time i a_3 (slika 15.).



Slika 15.

$$\operatorname{tg}\sigma = \frac{\ell}{R}; \quad \sigma = 90^\circ - \alpha_3 \quad (28)$$

$$a_3 = \frac{p\lambda}{\cos\alpha_3} = \frac{p\lambda}{\cos(90^\circ - \sigma)} = \frac{p\lambda}{\sin\sigma} \quad (29)$$

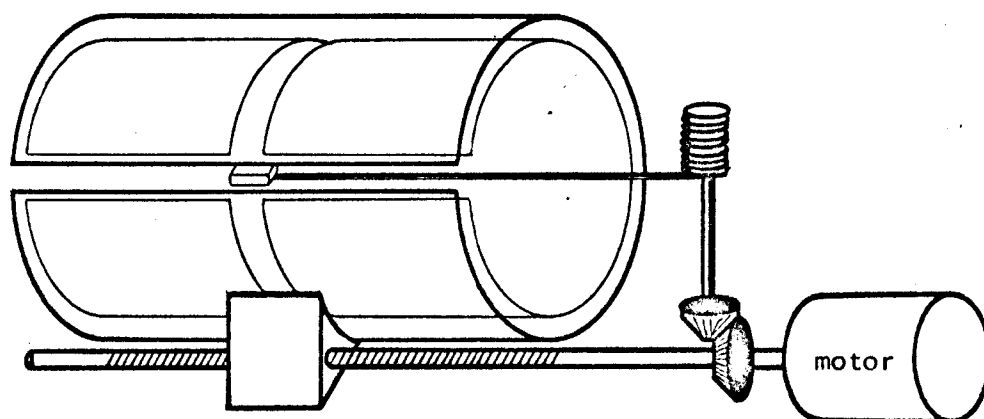
Znači, treba sa snimka izmeriti rastojanje ℓ i iz odnosa ℓ i R naći $\operatorname{tg}\sigma$, a zatim iz tablica pročitati σ , odnosno $\sin\sigma$ i izračunati a_3 po formuli (29).

U ovom radu periode su odredjivane uz pomoć tablica koje sadrže podatke o direktnoj vezi periode i $\operatorname{tg}\sigma$, te se ne mora računati $\sin\sigma$.

Na kraju treba pomenuti da se pored odredjivanja jedne periode, sa oscilatornog snimka mogu odrediti i pet elemenata simetrije (ℓ , \bar{i} , m_x , m_y , mm).

c. Weissenbergova metoda

Na oscilatornom snimku monokristala svaki refleks je posledica difrakcije na nizu paralelnih ravni, jer je kamera nepomična. Metod pokretnog kristala i pokretne kamere omogućuje da se dobiju odvojeni refleksi od svake ravni ponaosob. To se postiže primenom Weissenbergovog uređaja (slika 16.), koji se sastoji od cilindrične kamere duž čije se ose postavlja goniometrijska glava sa kristalom koja može da osciluje. Kamera se ujedno pomera duž svoje ose, pri čemu je pomeranje kamere sinhronizovano sa obrtanjem kristala.



Sl. 16.: Šema Weissenbergovog uređaja

Specijalna prstenasta pukotina omogućava da na film padnu samo refleksi koji leže na jednoj, izabranoj, slojnoj liniji. Zbog pomeranja kamere sa filmom ti refleksi se više ne nalaze duž jedne linije, kao kod običnog oscilatornog snimka, već su raspoređeni po celoj površini filma.

Neka se, na primer, snima oko c -ose, a širina prstenova dozvoljava da se na filmu dobijaju samo oni refleksi koji leže na nultoj slojnoj liniji. U tom će slučaju Weissenbergov snimak činiti samo refleksi od ravni koje su paralelne izabranoj c -osi, tj. od ravni sa indeksima $(hk0)$.

Refleksi koji potiču od ravni koje su paralelne još i nekoj drugoj osi kristala sem ose c , recimo neka su paralelne

još i osi b , (to su ravni sa indeksima $(h00)$), ležaće duž jedne prave. Ovo se može objasniti na sledeći način: zbog oscilovanja kamere reflektovani snop će imati pomak u pravcu njenog kretanja koji iznosi:

$$x = ct \quad (30)$$

gde je c brzina linearnog pomeranja kamere.

Pošto kristal istovremeno osciluje, reflektovani x zrak će imati i pomeranje normalno na pravac kretanja kamere. Ako je R poluprečnik kamere, a w uglovna brzina obrtanja reflektovanog snopa, pomeranje se može izraziti kao

$$y = w R t \quad (31)$$

Kada su c i w konstantne veličine, jednačine (30) i (31) karakterišu pravu u parametarskom obliku.

To znači, da će refleksi kojima možemo pridružiti indekse: $(h00)$, $(0k0)$ i $(00l)$, tj. refleksi koji odgovaraju kristalografskim osama, biti na pravim linijama. Te prave linije javljaju se na Weissenbergovom snimku ponovo posle 180° . Kako je rastojanje između tačaka proporcionalno recipročnoj vrednosti periode, obično se kaže da se na Weissenbergovom snimku vide recipročne periode. Jasno je da se na svakom snimku vide dve recipročne periode (one oko kojih kristal ne osciluje). Te dve periode se sa ovakvog snimka mogu i odrediti.

Najgrublje se periode određuju upoređivanjem dobijenog snimka oko nulte slojne linije sa standardnom Weissenbergovom mrežom, tako što se direktno čitaju vrednosti recipročne periode (praktično se određuju rastojanja tačaka na upadljivim pravcima koji odgovaraju osama).

Sem za određivanje dve periode, Weissenbergovim snimkom se proveravaju kristalna struktura i monokristalna forma, a takodje on služi i za određivanje ugla između perioda i intenziteta svake nezavisne refleksije.

d. Indiciranje Weissenbergovih snimaka

Pomoću Weissenbergovih snimaka može se identifikovati svaki pojedini refleks, tj. odrediti njegov indeks.

Recimo, za ortorombičnu singoniju, kvadratna formula je data izrazom:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (32)$$

gde je: λ talasna dužina monohromatskog zračenja, h, k, l su Müllerovi indeksi i a, b, c su periode kristala.

U slučaju da kristal osciluje, na primer oko ose c , i izdvoji se nulta slojna linija, indeks l će biti ravan nuli, pa je kvadratna forma:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right) \quad (33)$$

Zbog same konstrukcije Weissenbergove aparature, moraju biti zadovoljene relacije

$$\theta = \omega t \quad \text{i} \quad s = vt$$

gde je θ ugao između x -zraka i određene ravni, ω je ugaona brzina obrtanja kristala, v brzina kretanja kamere a s je veličina pomaka kamere.

Eliminacijom vremena dobija se da je $\theta = \frac{\omega}{v} s$, odnosno

$$\sin^2 \left(\frac{\omega}{v} \cdot s \right) = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} \right) \quad (34)$$

Ako se u izrazu (34) smatra da je h parametar koji uzima vrednosti celih brojeva, dobija se familija krivih (duž svake krive iz familije h je konstantno.). U slučaju da se uzme da je k parametar, a s se menja, dobija se druga familija krivih (k je konstantno duž određene krive).

Krive parametra h presecaju recipročnu a -osu u tačkama čija je vrednost k jednaka nuli, dok krive kod kojih je in-

deks k uzet za parametar seku recipročnu b -osu u $h = 0$. Ove dve familije krivih čine Weissenbergovu mrežu.

Preseci linija na mreži zadovoljavaju oba parametra, što znači da se svakom preseku može pridružiti određen par indeksa.

e. Eksperimentalno određivanje
gustine kristala

Pošto su uzorci kristala, ispitivanog u ovom radu, bili veoma sitni, a raspoloživa količina veoma mala, gustina kristala se mogla odrediti jedino metodom lebdenja.

Za ovaj postupak korišćeni su etar i bromoform (u prvom uzorci tonu, a u drugom plivaju), jer ove tečnosti ne reaguju sa ispitivanim kristalom, a međusobno se mešaju.

Sam postupak određivanja gustine kristala svodi se na dobijanje mešavine tečnosti u kojoj kristalni uzorak lebdi, a tada se gustina takve tečnosti određuje piknometrijski.

f. Broj stehiometrijskih jedinica po
elementarnoj ćeliji i rentgenska gustina

Zapremina elementarne ćelije kristala (V) izračunava se na osnovu perioda elementarne ćelije (a, b, c) i karakterističnih uglova (α, β, γ) u datom kristalografskom sistemu, preko izraza

$$V = 2abc \{ \sin s - \sin(s-\alpha) \sin(s-\beta) \sin(s-\gamma) \}^{1/2} \quad (35)$$

$$2s = \alpha + \beta + \gamma \quad (\text{triklinični sistem})$$

$$V = abc \sin \beta \quad (\text{monoklinični sistem}) \quad (36)$$

$$V = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2} \quad (\text{heksagonalni sistem}) \quad (37)$$

Ako se gustina izrazi preko veličina koje karakterišu elementarnu ćeliju, onda se odatle može odrediti broj stehiometrijskih jedinica. Naime, gustina kristala je:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Z \cdot M}{V N_A} \quad (38)$$

gde je M molekulska masa jedinjenja, Z je broj molekula po elementarnoj ćeliji, a N_A Avogadrov broj.

Iz (38) se dobija

$$Z = \frac{\rho V}{M} N_A \quad (39)$$

Koristeći eksperimentalno dobijenu vrednost gustine, iz ovog izraza se dobija broj stehiometrijskih jedinica po elementarnoj ćeliji (taj broj je veoma blizak celom broju).

Ako se uzme da je Z poznat ceo broj,, iz izraza (39) se određuje nova vrednost gustine (rentgenska gustina ρ_R).

g. Zakoni gašenja

Kristalnu rešetku u kojoj se nalaze složeni motivi moguće je podeliti na više podrešetki, tako da svaka od njih u svojim čvorovima ima atome iste vrste. Tada se može smatrati da se difrakcija vrši na svakoj podrešeci posebno, a interferencijom talasa difraktovanih na podrešetkama nastaje rezultujući talas.

Intenzitet zraka koji izaziva zacrnjenje na filmu je proporcionalan kvadratu modula amplitude rezultujućeg talasa

$$I_{(hkl)} = k |F_{(hkl)}|^2 \quad (40)$$

gde je k faktor proporcionalnosti, a F strukturni faktor (strukturna amplituda).

Strukturna amplituda je karakteristična za svaku kombinaciju indeksa (hkl) i data je izrazom

$$|F_{(hkl)}| = \left(\left[\sum_{i=1}^n f_{oi} \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \right]^2 + \left[\sum_{i=1}^n f_{oi} \sin 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \right]^2 \right)^{1/2} \quad (41)$$

gde je f_{oi} atomski faktor rasejanja, i on zavisi od vrste atoma i pravca difraktovanog zraka. x_i , y_i i z_i su koordinate atoma koji pripadaju istoj ravni sa indeksima (hkl).

Intenzitet refleksa zavisi od rasporeda atoma. Za određeni raspored pojedini refleksi će biti intenzivniji, za druge slabiji, a moguće je da se neki refleksi potpuno ugase. Zakonitosti koje se javljaju u gašenju refleksa su odraz simetrije kristala.

Kako se svi kristali svrstavaju u 230 tzv. prostornih grupa simetrije, zakoni gašenja omogućuju da se tačno utvrdi kojoj prostornoj grupi pripada dati kristal.

Zakoni gašenja koji odgovaraju svim prostornim grupama sredjeni su i dati u International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 1.

D. SPEKTROSKOPIJA

a. Refleksiona - transparentna spektroskopija

Refleksija, apsorpcija i transparentcija su efekti do kojih dolazi u interakciji upadnog zračenja i materije. Intenziteti upadnog, reflektovanog, apsorbovanog i propuštenog zračenja su povezani Draperovim zakonom:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R \quad (42)$$

odnosno

$$I = A + T + R \quad (43)$$

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.).

U slučaju da intenzitet transparentnog zračenja teži

nuli, ($I_T \rightarrow 0$), snimaju se refleksioni spektri uzoraka (direktno merljiva veličina je I_R).

Metodom refleksione spektroskopije vrše se snimanja reflektovanog zračenja na neprovidnim (vrlo debelim) praškastim uzorcima i na uzorcima sa ispucanom ili vrlo neravnom površinom.

Na pretpostavci da intenzitet reflektovanog zračenja $I_R \rightarrow 0$, a time i $R \rightarrow 0$, baziraju snimanja u okviru transparentne spektroskopije. Ovaj metod se koristi pri snimanju uzorka koji su providni ili koji se mogu rastvoriti u nekom indiferentnom rastvaraču.

Ova snimanja imaju za cilj da odrede apsorpcioni spektar uzorka koji je posledica određene elektronske konfiguracije.

Apsorbanca uzorka $F(R_\infty)$, koja se dobija kao rezultat obrade refleksionog spektra i ekstinkcija ($E = -\log T$), odnosno apsorbanca dobijena iz neutralnog rastvora, su potpuno analogni rezultati (što je dokazano eksperimentima), pa se metod rada može birati prema stanju uzorka koji se ispituje.

U ovom radu korišćena su oba tipa snimanja apsorpcionog spektra.

Metod refleksione spektroskopije je veoma pogodan za proučavanje efekta dejstva kristalnog polja u kompleksnim jedinjenjima. Refleksioni spektri dopuštaju izučavanje strukture kristalnih kompleksa, jer tretiraju supstancu sa nenarušenim razmacima metal-ligand⁹. Spektar dobijen refleksionom spektroskopijom je bolje definisan od spektra snimljene apsorpcije u neutralnom rastvaraču.

b. Osnovi teorije difuzne refleksije

Reflektanca R je po definiciji odnos reflektovanog (I_R) i upadnog zračenja (I_0).

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (44)$$

Realnu refleksiju čine ogledalska (regularna) i difuzna refleksija.

Ogledalska refleksija nastaje na glatkoj površini, a reflektanca je data Frenelovom formulom:

$$R = \frac{(n-1)^2 + n^2\gamma^2}{(n+1)^2 + n^2\gamma^2} \quad (45)$$

gde je n indeks prelamanja, a γ je koeficijent apsorpcije uzorka.

Difuzna komponenta se odlikuje izotropnom raspodelom reflektovanog zračenja i javlja se u čistoj formi pri uslovu da je veličina delića sredine reda veličine talasne dužine upadnog zračenja⁹. Opisuje se izrazom:

$$R_{\infty} = \frac{1 - \sqrt{\frac{K}{K+2S}}}{1 + \sqrt{\frac{K}{K-2S}}} \quad (46)$$

gde je R_{∞} reflektanca dovoljno debelog uzorka, K koeficijent apsorpcije, a S koeficijent rasejanja sredine.

Remisiona, ili Kubelka-Munkova funkcija $F(R_{\infty})$, je relacija koja direktno povezuje refleksione i apsorpcione osobine, te je veoma značajna:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (47)$$

Ona je jedna u nizu bitnih relacija dobijenih teorijom Kubelka-Munka, koja bazira na pretpostavkama:

1. Lambertov zakon kosinusa se smatra važećim (ogledalski rasejano zračenje se zanemaruje).

2. Delići ozračenog sloja su statistički ravnomerno raspoređeni i mnogo su manjih dimenzija od ukupne dužine ispitivanog uzorka.

3. Sloj se difuzno ozračuje.

Refleksioni spektri se određuju relativnom metodom u odnosu na supstance koje se mogu smatrati belim standardima, jer je merenje apsolutne vrednosti reflektance praktično neizvodljivo. Beli standardi su supstance čija je reflektansa približno jednaka jedinici.

U ovom radu kao beli standard korišćen je MgO.

U praksi difuznu reflektancu uzorka određuje odnos intenziteta struje ispitivane supstance (I_U) i belog standarda (I_S) uz aproksimaciju da I_S odgovara inicijalnom zračenju (I_0).⁸ Tako se dobija veličina

$$r_\infty = \frac{R_{\infty U}}{R_{\infty S}} \approx \frac{I_U/I_0}{I_S/I_0} = \frac{I_U}{I_S} \quad (48)$$

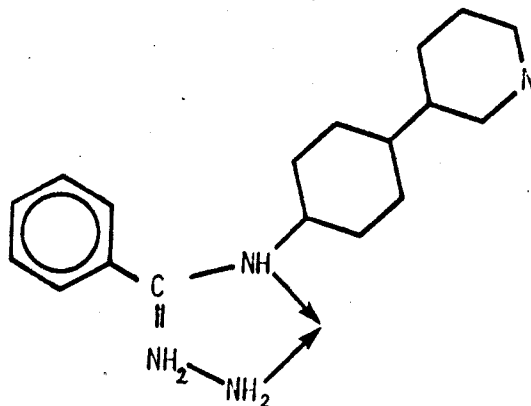
pa se remisiona funkcija računa kao

$$F(r_\infty) = \frac{(1 - r_\infty)^2}{2r_\infty} \quad (49)$$

III EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. OPŠTE FIZIČKO-HEMIJSKE OSOBINE UZORKA $\text{NiL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$

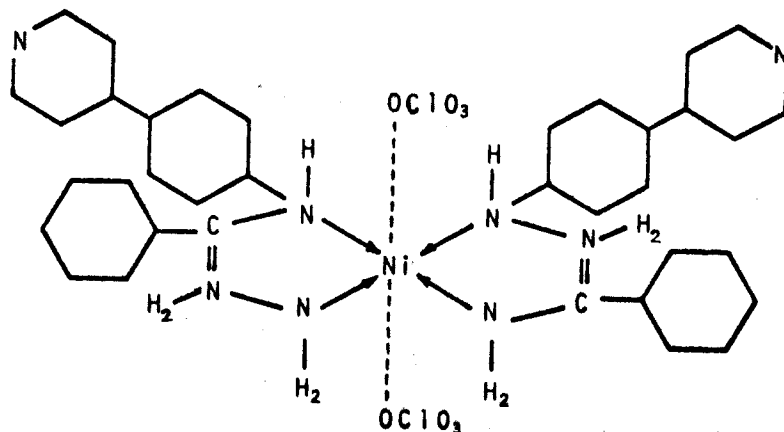
Uzorak predstavlja novosintetizovano koordinaciono jedinjenje Ni(II). Ligand L se može predstaviti formulom:



$\text{NiL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ je jedinjenje u obliku igličastih plavo-ljubičastih kristalića. Rastvara se u etil alkoholu a ne rastvara se u etru.

Kompleks je stabilan na vazduhu.

Najverovatnija strukturna formula jedinjenja je oblika:



3.2. ISPITIVANJE KOMPLEKSA PRIMENOM DIFRAKCIJE X - ZRAKA

3.2.1. Odredjivanje parametara elementarne ćelije

Pri rentgenskim snimanjima korišćen je generator PW 1120/00 (PHILIPS) sa bakarnom antikatodom i režimom rada 30 kV i 25 mA ili sa kobaltnom antikatodom pri istim radnim uslovima.

Monohromatizacija $\text{Cu}_{K\alpha}$ linije talasne dužine $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ se postiže niklenim filterom, a $\text{Co}_{K\alpha}$ ($\lambda = 1.7901 \text{ \AA}$) pomoću filtera od gvoždja.

Orijentacija kristala je vršena na osnovu probnih oscilatornih snimaka. Perioda b je odredjena, takodje, na osnovu oscilatornih snimaka, a ostale dve (a i c) u kombinaciji sa Vjasenbergovim snimcima nulte slojne linije.

1. Izračunavanje periode b

Merenjem rastojanja izmedju većeg broja tačaka na oscilatornom snimku, dobijena je vrednost za ovu periodu,

$b = 15.22 \text{ \AA}$. Na slici 17. data je fotografija oscilatornog snimka kristala sa kojeg su dobijeni podaci svrstani u tabelu I, a koji su neophodni za izračunavanje periode. Snimanje je vršeno $\text{CuK}\alpha$ zračenjem u kameri prečnika $R = 5,73 \text{ cm}$.



Slika 17.

TABELA I

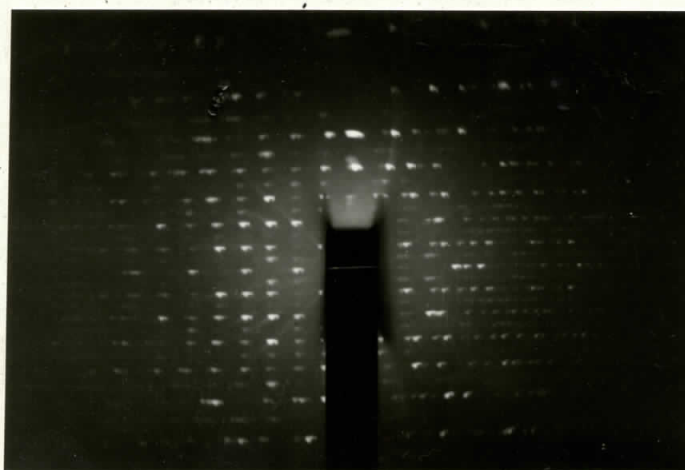
slojna linija	l [mm]	b [\AA]
1	5.7	15.575
	5.6	11.851
	5.7	15.575
	5.8	15.309
	5.8	15.309
2	11.5	15.671
	11.4	15.803
	11.5	15.671
	11.6	15.541
	11.5	15.671
3	18.6	14.981
	18.7	14.908
	18.6	14.981
4	24.5	15.687
	24.4	15.741
$\bar{b} = 15.218 \text{ \AA}$		

UZORKA

Sa jednog snimka ozračenog $\text{CuK}\alpha$ zračenjem, za ovu periodu dobija se vrednost od 15.67 Å, te se za pravu veličinu b uzima srednja vrednost ove dve veličine, tj. $\bar{b} = 15.44$ Å.

2. Izračunavanje periode a

Oscilatorni snimak uzorka, dobijen $\text{CoK}\alpha$ zračenjem, dat je na slici 18, a iz podataka u tabeli II dobija se da je $\bar{a} = 33.91$ Å.



Slika 18.

TABELA II

slojna linija	l [mm]	a [Å]
1	2.58	34.276
	2.58	34.276
2	5.332	33.293
	5.246	33.860
	5.246	33.860
	$\bar{a} = 33.91$ Å	

Uporedjivanjem Vajsenbergovog snimka nulte slojne linije (slika 19.) sa standardnom Vajsenbergovom mrežom, dobijaju se približne vrednosti za recipročnu periodu a^* , a tada se pomoću veze $a^* = n\lambda/a$ izračunava perioda a .

Iz podataka svrstanih u tabelu III, dobija se da je $\bar{a} = 33.19 \text{ \AA}$.

TABELA III

h	a^*	$a \text{ [\AA]}$
2	0.095	32.40
4	0.19	32.42
6	0.27	34.22
8	0.365	33.75
$a = 33.197 \text{ \AA}$		

Srednja vrednost veličina, dobijenih oscilatornom i metodom Vajsenberga, određuje periodu a :

$$\bar{a} = 33.55 \text{ \AA}$$

3. Proračun c - ose

Sa istog snimka dobijenog Vajsenbergovim postupkom (slika 19.), može se odrediti i perioda c :

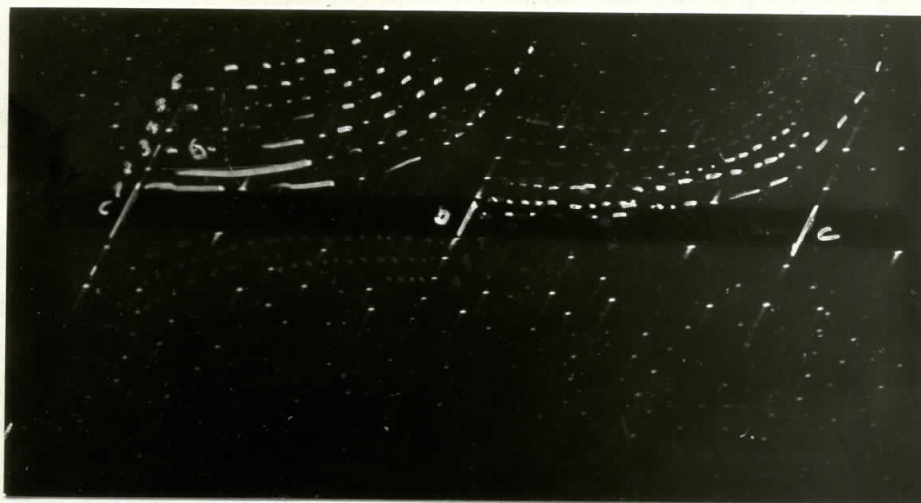
TABELA IV

l	c^*	$c \text{ [\AA]}$
2	0.18	17.11
4	0.36	17.11
5	0.45	17.11
6	0.54	17.11
$c = 17.11 \text{ \AA}$		

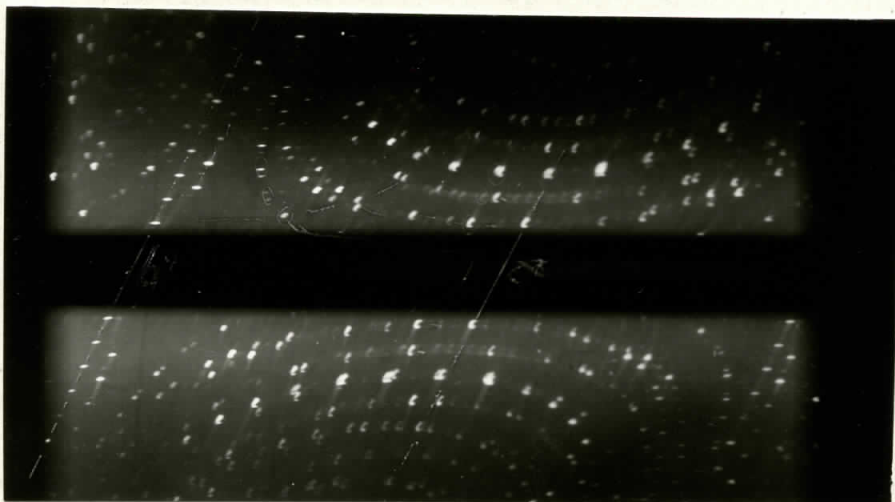
Ovaj snimak nulte slojne linije pruža i podatak o uglu između osa a i c. Njegova vrednost je $\beta \approx 91^\circ$.

3.2.2. Identifikacija refleksa

Sa Vajsenbergovih snimaka (slike 19. i 20.) nulnih slojnih linija oko b i a ose i prve slojne linije oko a ose, određeni su zakoni ekstinkcije.



Slika 19.



Slika 20.

<i>indeks</i>	<i>mogući refleksi</i>
hkl	$h + l = 2n$
0kl	svi
h0l	svi
hk0	$k = 2n$ ($h = 2n$)
h00	$h = 2n$
0k0	svi
00l	$l = 2n$

3.2.3. Gustina. Broj molekula po elementarnoj ćeliji

Gustina kristala je određena eksperimentalno metodom lebdenja. Njena vrednost je

$$\rho = 1,268 \text{ g/cm}^3$$

Zapremina elementrane ćelije se izračunava pomoću parametara određenih rentgenskim metodama:

$$\begin{array}{l} a = 33.55 \text{ \AA} \\ b = 15.44 \text{ \AA} \\ c = 17.11 \text{ \AA} \end{array} \quad \beta = 91^\circ \quad \begin{array}{l} V = abc \cdot \sin\beta \\ V = 8.86 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \end{array}$$

Težina gram-molekula jednaka je zbiru težina gram-atoma pojedinih elemenata u kompleksu $\text{NiL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Atomske težine su:

$$\begin{array}{lll} A(\text{Ni}) = 58,7 & A(\text{Cl}) = 35,5 & A(\text{O}) = 16 \\ A(\text{H}) = 1 & A(\text{N}) = 14 & A(\text{C}) = 12 \end{array}$$

Za molekulsku težinu dobijena je vrednost

$$M = 855,7$$

Broj stehiometrijskih jedinica izračunat po formuli

(39) je:

$$Z = 7,92 \approx 8$$

Uzimajući da je Z ceo broj ($Z = 8$), za rentgensku gustinu se dobija

$$\rho = 1,283 \text{ g/cm}^3$$

Kako je ovaj rad trebao da pruži odgovor kakva je simetrija, a i puna molekulska težina ovog kristala, neophodno je proveriti kako se menja broj molekula po elementarnoj ćeliji u zavisnosti od toga da li se u kompleksu nalaze dva radikala, ili oni nisu prisutni. Pošto je bio nepoznat i broj ClO_4 - grupa, značajno je proveriti kako ta veličina utiče na rezultat.

U slučaju da u ligandu nije prisutan radikal, njegovo mesto bi zauzimala CH_3 - grupa ($>\text{C} - \text{CH}_3$), te bi zbog molekulske težine $M_1 = 729,7$ bilo $Z_1 = 9,27$.

Pod pretpostavkom da se u kompleks vezuje samo jedna grupa ClO_4 , a u ligandu se sadrži radikal, molekulska težina je $M_2 = 756,2$ pa je $Z_2 = 8,95 \approx 9$.

Na osnovu poznatih okruženja koja se javljaju kod kristalnih kompleksa, sledi zaključak da je najveća verovatnoća da će broj molekula u elementarnoj ćeliji biti $Z = 8$.

3.2.4. Prostorna grupa

Rentgenska ispitivanja su pokazala da su sve tri periode elementarne ćelije različite. Takođe je utvrđeno da su dva ugla od 90° , a da se treći nešto malo ralikuje od ove vrednosti. On vrlo malo utiče na vrednost zapremine elementarne ćelije, ali je veoma bitan pri određivanju simetrije.

Dobijeni rezultati $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$ su karakteristični za monokliničan sistem, pa znači da je kristal kompleksa $\text{NiL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ monoklinik.

Na osnovu dobijenih zakona gašenja i broja stehiometrijskih jedinica, iz internacionalnih tablica je utvrđeno da ovaj kristalni kompleks pripada prostornoj grupi $B2/b$.

TABELA V

KRISTALOGRAFSKI PODACI ZA $\text{NiL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

<i>hemijska formula</i>	$\text{Ni N}_8\text{C}_{36}\text{Cl}_{20}\text{O}_9\text{H}_{38}$
<i>molekulska težina</i>	$M = 855.7$
<i>kristalografski sistem</i>	monokliničan
<i>parametri elementarne ćelije</i>	$a = 33.55 \text{ \AA}$ $b = 15.44 \text{ \AA}$ $c = 17.11 \text{ \AA}$ $\beta = 91^\circ$
<i>zapremina elementarne ćelije</i>	$V = 8865.677 \text{ \AA}^3$
<i>izmerena gustina</i>	$\rho_m = 1.268 \text{ g/cm}^3$
<i>rentgenska gustina</i>	$\rho_r = 1.283 \text{ g/cm}^3$
<i>broj molekula u elementarnoj ćeliji</i>	$Z = 8$
<i>zakoni gašenja</i>	$hkl : h + l = 2n$ $hk0 : k = 2n, (h = 2n)$ $00l : l = 2n$
<i>prostorna grupa</i>	$B2/b$
<i>simetrijski položaji</i>	$x \quad y \quad z$ $\bar{x} \quad \bar{y} \quad \bar{z}$ $\bar{x} \quad \frac{1}{2} - y \quad z$ $x \quad \frac{1}{2} + y \quad \bar{z}$

3.3. SPEKTROSKOPSKA MERENJA

3.3.1. Elektronski spektri

U ovom radu d - d prelazi su određeni iz spektra snimljenog metodom difuzne refleksione spektroskopije.

Apsorpcioni spektar rastvora kompleksa u etanolu sniman je da bi se utvrdila mogućnost razdvajanja intraligandnog, od ukupnog apsorpcionog spektra kompleksa.

a. Uredjaj za snimanje difuznog refleksionog spektra

Za snimanje spektra korišćen je sistem koji čine:

1. svetlosni izvor
2. filter
3. monohromator
4. ćelija za difuznu refleksiju
5. fotomultiplikator
6. jednosmerni ispravljač viskog napona
7. merni instrument

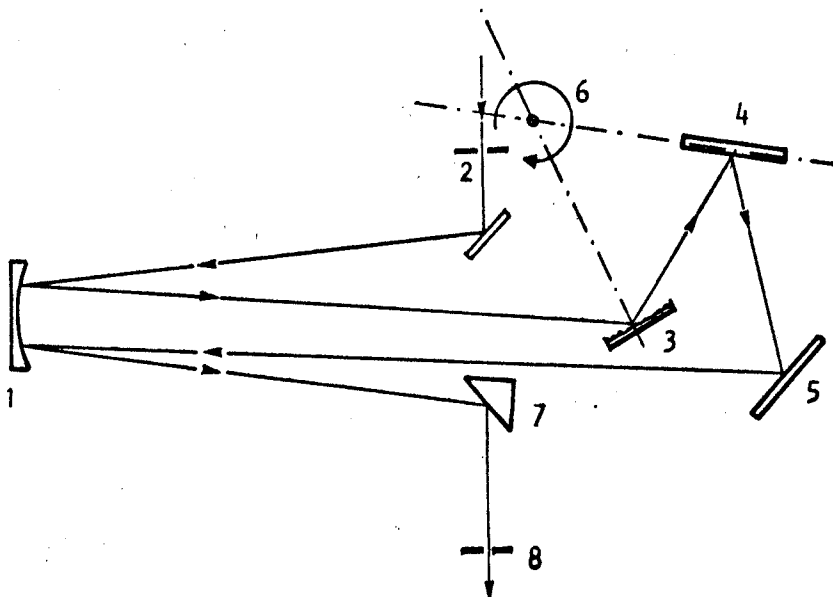
Kao svetlosni izvor za ultraljubičasto područje (do 380 nm) korišćena je vodonična lampa, a u oblasti većih talasnih dužina sijalica sa vlaknom od volframa.

Pri merenju korišćeni su filtri:

UG-2	za interval	200 - 380 nm
WG-5	za interval	380 - 580 nm
OG-5	za interval	580 - 1000 nm.

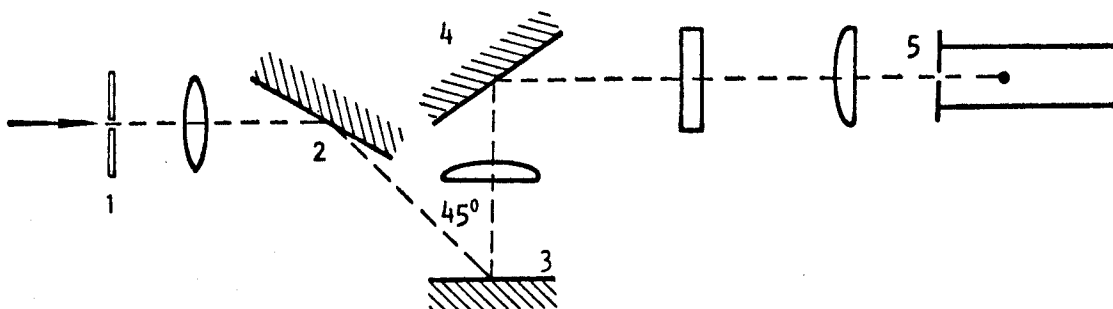
Kao izvor monohromatske svetlosti u celom intervalu (200 - 1000 nm) korišćen je monohromator SPM-2 (ZEISS, Jena) sa optičkom rešetkom od 650 zarezova po milimetru. Optička šema monohromatora data je na slici 21. Otvor izlazne pukotine monohromatora je tokom snimanja iznosio 0.35 mm.

Refleksiona ćelija, korišćena kao adapter za snimanje difuzne spektroskopije bila je geometrijskog tipa R 45/0 (prva



S1. 21.: Optička šema monohromatora SPM-2
 1. parabolično ogledalo, 2. ulazna pukotina, 3. refleksijska rešetka, 4. Vučsvortovo ogledalo, 5. autokolimaciono ogledalo, 6. zajednička obrtna osa za rešetku i Vučsvortovo ogledalo, 7. refleksijska prizma, 8. izlazna pukotina

vrednost predstavlja iskaz o uglu pravca osvetljenja, a druga uglu pravca posmatranja, pa ova oznaka znači da se uzorak osvetljava pod uglom od 45° , u odnosu na normaluna površinu i da se pod uglom od 0° (uspravno) posmatra, odnosno meri). Optička šema ćelije data je na slici 22.



S1. 22.: Optička šema refleksione ćelije R45/0
 1. ulazna dijafragma, 2. ogledalo, 3. uzorak, 4. ogledalo, 5. detektor (fotomultiplikator)

Optički delovi su smešteni u metalno kućište sa zatamnjenim unutrašnjim zidovima. Sa donje strane kućišta je otvor prečnika 15 mm, na koji se pomoću opruge prislanja uzorak, (koji se nalazi u specijalnom držaču), tako da se na taj način onemogućuje prodor spoljašnjeg svetla u kućište.

Dve fotoćelije, jedna osetljiva u ultravioletnom, a druga u vidljivom području, predstavljale su detektor.

Radni napon od 1 kV izvora visokog napona (model 205-03, BERTAN ASSOCIATES, INC) za fotomultiplikatorske cevi je izabran kao najoptimalniji odnos između osetljivosti i tamne struje fotomultiplikatora.

Struja fotomultiplikatora je merena univerzalnim mer-
nim instrumentom tipa DC microvoltmeter PM-2436/06 (PHILIPS).
To je uređaj velike stabilnosti i izuzetne preciznosti.

b. Dodatni deo za snimanje ekstinkcije

EK-1 je dodatni deo za monohromator sa ugradjenim selenskim fotoelementom, a odredjen je za merenje ekstinkcije ili transparentije rastvora uzorka smeštenih u kivete koje omogućuju snimanje debljine sloja od 1 cm.

c. Pripremanje uzoraka

1. Za snimanje difuzione refleksije

Pošto je raspoloživa količina kristala bila veoma mala, prah dobijen mrvljenjem uzorka je pomešan sa belim standardom (MgO). Tako dobijen preparat je utapkan u plastičan kalup, a nakon toga je gornja površina uzorka poravnata staklenom pločicom.

2. Za snimanje ekstinkcije (transparentije)

Proizvoljna količina uzorka rastvorena je u proizvoljnoj zapremini 95% alkohola, ali tako da je transparentija dobijenog rastvora bila optimalna. Rastvor je sipan u kivetu, tako da je njegova debljina iznosila 1 cm. U tom slučaju je prostor u kiveti homogeno ispunjen, jer se prilikom snimanja u rastvoru ne smeju nalaziti mehurići vazduha.

d. Rezultati merenja

1. Reflektanca kristala i apsorbanca

Reflektanca kristala $\text{NiL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ snimana je na sobnoj temperaturi i na normalnom pritisku uz pomoć već opisane aparature. Snimanje je izvršeno u intervalu 10000 - 43000 cm^{-1} sa korakom od $\Delta\tilde{\nu} = 200 \text{ cm}^{-1}$. Kao beli standard korišćen je MgO. Korišćenjem relacija (48) i (49) nadjena su reflektanca i apsorbanca uzorka kao funkcije od talasne dužine svetlosti (λ), odnosno talasnog broja ($\tilde{\nu}$). Dobijeni rezultati prikazani su na grafiku br. 1.

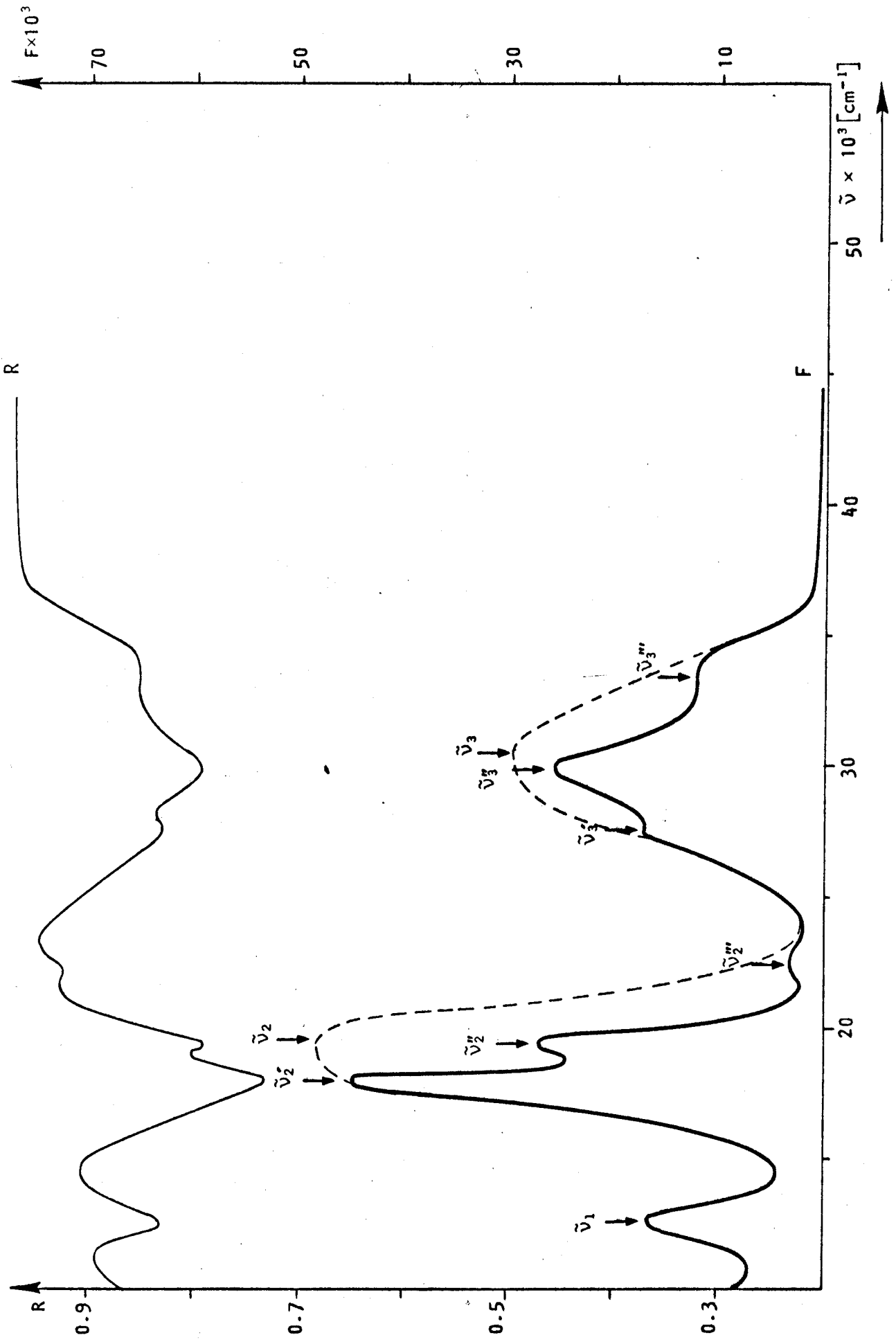
2. Ekstinkcija

Merenje ekstinkcije na sobnoj temperaturi izvršeno je u intervalu talasnih dužina od 350 - 850 nm sa korakom od 5 nm. Rezultati snimanja ekstinkcije uzorka rastvorenog u etanolu naspram čistog etanola kao reference, prikazani su na grafiku br. 2.

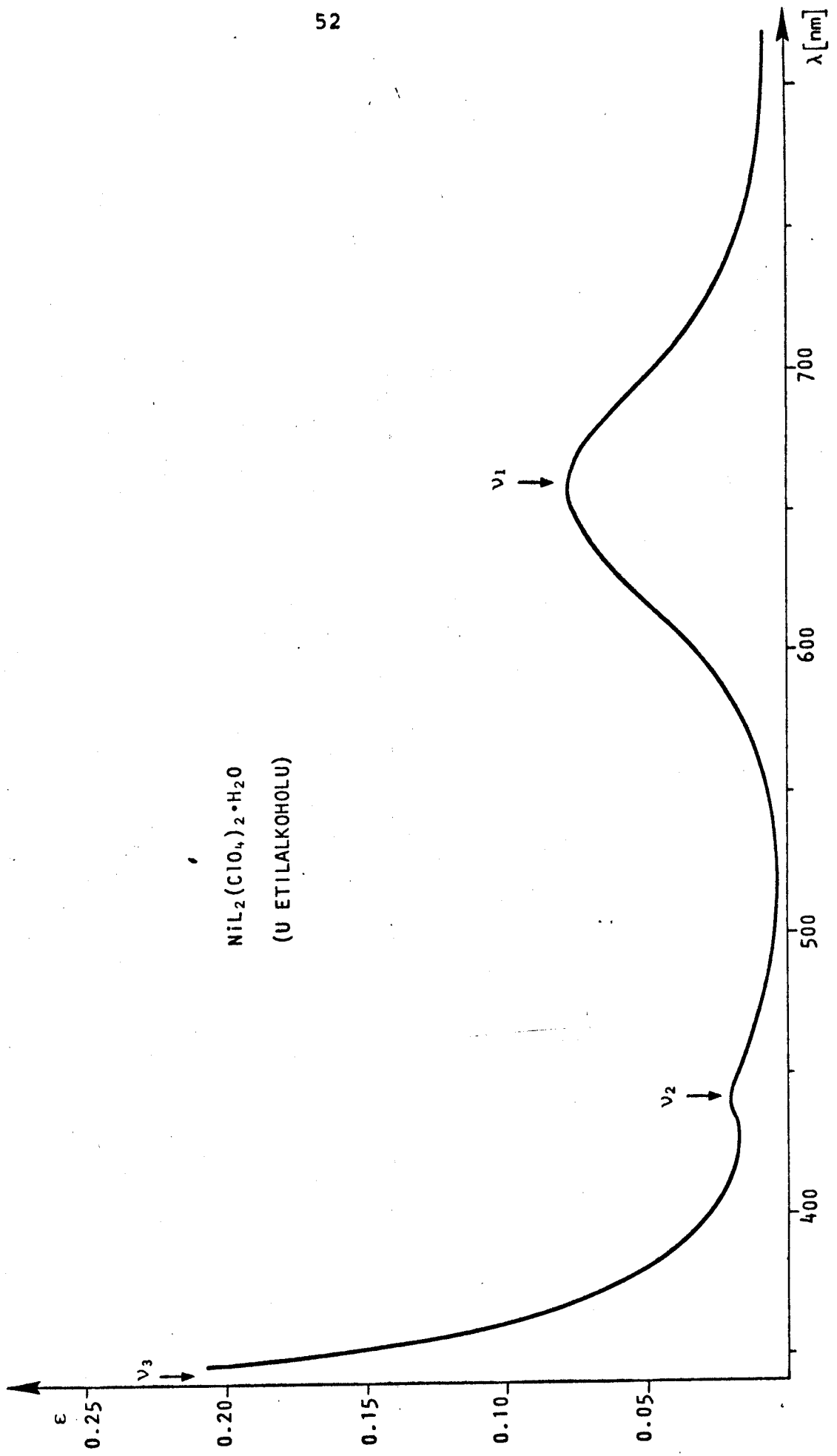
3.4. INTERPRETACIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

Polazne pretpostavke koje je ovaj rad trebao da potvrdi ili opovrgne, bile su da kompleks $\text{NiL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ima tetraedarsku ili oktaedarsku koordinaciju. Na osnovu rezultata dobijenih rentgenskim merenjima utvrđeno je da je $Z = 8$, što jasno ukazuje na koordinaciju 6.

Teorija iznosi da maksimumi apsorbanansi ukazuju na apsorpcione elektronske prelaze, koji su kod ovog kompleksa posledica cepanja petostruko degenerisanog 3d-nivoa jona Ni(II).

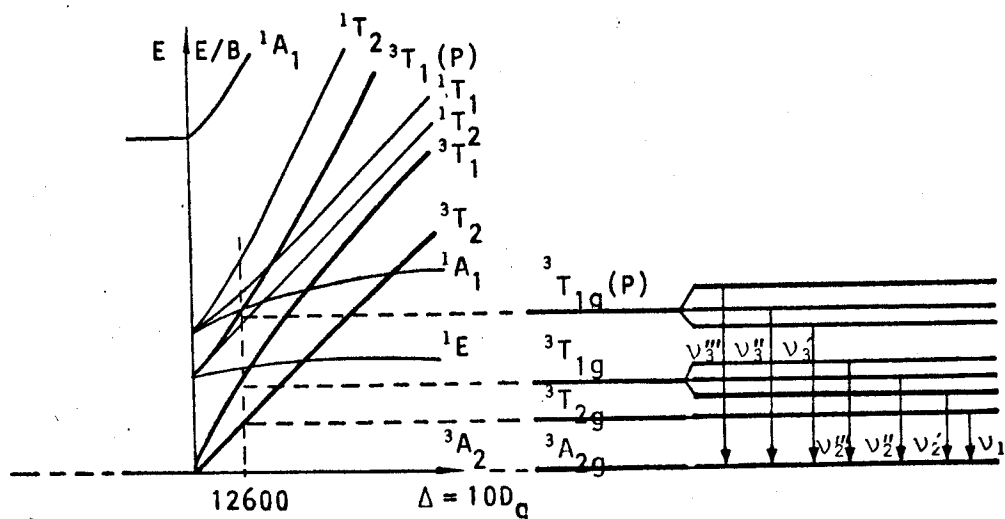


Grafik br. 1.



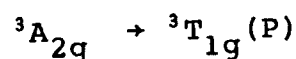
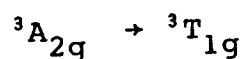
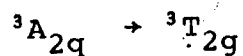
Grafik br. 2.

Na bazi dijagrama Tanabe-Sugano za oktaedarski kompleks na slici 23. i jednačine (15), sa grafika br. 1. moguće je odrediti energetske prelaze koji se javljaju i energije odgovarajućih prelaza, a pomoću jednačine (16) i parametar Raka B.



Sl. 23.: Dijagram energetskih nivoa d^8 -konfiguracije $Ni(II)$ u kompleksu $NiL_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$

Pošto pravilo izbora po spinu dozvoljava samo prelaze kod kojih se spin ne menja, to će se u oktaedarskoj koordinaciji za d^8 -konfiguraciju $Ni(II)$ javiti samo tri spinski dozvoljena prelaza. Ovu teorijsku pretpostavku potvrđuju i prelazi koji su se javili u spektru kompleksa $NiL_2(ClO_4)_2 \cdot H_2O$. To su prelazi:



Refleksioni spektar (grafik br. 1.) pokazuje veoma dobru rezoluciju ($\tilde{\nu}_2'$, $\tilde{\nu}_2''$, $\tilde{\nu}_2'''$, $\tilde{\nu}_3'$, $\tilde{\nu}_3''$, $\tilde{\nu}_3'''$). Ovo cepanje je najverovatnije posledica spin-orbitalne interakcije. Za energiju

prelaza uzeta je vrednost na kojoj bi se pik apsorpcije verovatno pojavio da cepanje nije tako dobro definisano (ispredkidana linija na grafiku).

U literaturi se nalazi da se parametar Raka B za Ni(II) kreće u granicama od 600 do 1030 cm^{-1} , pa se, prema tome, dobijena vrednost od 813,33 cm^{-1} dobro uklapa u predviđeni interval.

U tabeli VI date su energije dozvoljenih prelaza, rasep i parametar Raka.

TABELA VI

redni broj	dozvoljeni prelazi	srednja energija prelaza E [cm^{-1}] · 10 ³
1	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	12,600
2	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$	19,500
3	${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	30,500

$$D_q = \frac{1}{10} \nu_1 = 1260 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = \frac{\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2 - 3\tilde{\nu}_1}{15} = 813,33 \text{ cm}^{-1}$$

Poredjenjem apsorbanse dobijene Kubelka-Munkovom obradom refleksionog spektra (grafik br. 1.) i apsorbanse dobijene iz neutralnog rastvora (grafik br. 2.), može se utvrditi puna analogija, što dokazuje da je metod snimanja apsorpcionog spektra moguće izabrati u zavisnosti od stanja datog uzorka.

Ideja rada je bila i u tome da se pokuša razdvajanje intraligandnog spektra u odnosu na ukupan spektar, ali su verovatno svi detektovani prelazi d-d tipa.

IV

ZAKLJUČAK

U ovom radu su vršena istraživanja kristalnog kompleksa Ni(II) u jedinjenju $\text{NiL}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Na bazi rentgenskog ispitivanja uzoraka, utvrđena je kristalna struktura i određeni su parametri elementarne ćelije. Izračunavanje broja molekula u elementarnoj ćeliji verificovalo je pravu varijantu molekulske težine i direktno ukazalo na verovatnu koordinaciju centralnog jona.

Korespondiran apsorpcioni spektar ultraljubičaste, vidljive i infracrvene oblasti potvrdio je pretpostavljenu heksakoordinaciju i ukazao na cepanje primarnih energetskih nivoa, što je verovatno posledica spin-orbitalne interakcije.

V L I T E R A T U R A

1. И.Б. Берсукер
Строение и свойства координационных соединений, Изд. "ХИМИЯ", Ленинградское отделение, (1971).
2. S. Carić
Uvod u fiziku čvrstog stanja, Univerzitet u Novom Sadu, PMF Novi Sad, (1977).
3. D. Grdenić
Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, (1973).
4. I. Janić
Ekperimentalne vežbe iz atomske fizike, Univerzitet u Novom Sadu, PMF, Novi Sad, (1976).
5. C. Kittel
Uvod u fiziku čvrstog stanja, Savremena administracija, Beograd, (1970).
6. А.С. Марфунин
Введение в физику минералов, Изд. "НЕДРА", Москва, (1974).
7. M. Napijalo
Optički spektri jona prelaznih 3d-metala u kristalima kompleksnih jedinjenja, Doktorska disertacija, PMF u Beogradu, (1978).
8. M. Paić
Spektri difuzno reflektovanog zračenje na čvrstim tvarima i njihova primjena, "Fizika kondenzirane materije", izd. Studentski servis Univerziteta Sarajevo (1977).
9. D. Petrović
Elektronski spektri i strukture kristalnih kompleksa Cu(II) sa S-metiltiosemikarbazonima, Doktorska disertacija, PMF Novi Sad, (1980).
10. М.А. Порай-Кошиц, Э.А. Гиблинская
Кристаллохимия, Москва, Изд. Академия наук СССР, (1966).

