
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

CLAUDIO FURLANI, VENANZIO VALENTI

**Teoria dei complessi pseudotetraedrici del nichel.
Trattazione completa secondo il modello del campo
cristallino**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.6, p.
942-949.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_6_942_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Teoria dei complessi pseudotetraedrici del nichel. Trattazione completa secondo il modello del campo cristallino* (*). Nota di CLAUDIO FURLANI e VENANZIO VALENTI, presentata (**) dal Socio V. CAGLIOTI.

La struttura elettronica dei complessi tetraedrici e pseudotetraedrici del Ni^{II} è stata studiata col metodo del campo cristallino da diversi Autori [1] [2] [3] [4] [5] [6], i cui risultati teorici hanno acquistato recentemente maggior significato in vista dell'interpretazione degli spettri e delle proprietà dei numerosi complessi tetracoordinati di nichel portati negli ultimi anni alla nostra conoscenza [3] [4] [7] [8] [9]. La situazione è soddisfacente per i complessi con quattro leganti eguali, ad esempio NiCl_4^- o NiBr_4^- , i cui spettri sono stati interpretati con la teoria del campo dei leganti in modo sufficientemente completo ed esatto, tranne dettagli minori sull'accordo quantitativo tra teoria ed esperienza [2] [3] [6]. Invece l'interpretazione delle proprietà dei complessi pseudotetraedrici, ad esempio del tipo NiX_2L_2 ($\text{X} = \text{alogeno}^-$, $\text{L} = \text{fosfina terziaria}$), è a tutt'oggi meno completa e meno dettagliata, poiché non è stato finora trattato sistematicamente l'effetto di simmetrie minori di T_d sulla struttura elettronica dei complessi del Ni^{II} .

Noi abbiamo calcolato, secondo la teoria del campo cristallino, il sistema di livelli energetici del Ni^{II} in complessi di struttura pseudotetraedrica del tipo NiX_2L_2 , dove cioè si può ammettere che i legami Ni-X e Ni-L siano diretti in direzioni tetraedriche, ma dove le forze come leganti di X e di L sono disuguali; in questi calcoli abbiamo tenuto conto non solo delle perturbazioni maggiori, cioè della repulsione elettrostatica interelettronica di accoppiamento Russell-Saunders (e. r. i.) e dell'effetto di un campo di leganti approssimativamente tetraedrico, ma anche delle perturbazioni minori, rappresentate dall'interazione spin-orbitale (s. o.) e dalle componenti di minore simmetria (C_{2v}) del campo dei leganti (c. l.). Il calcolo per realizzare questo trattamento, che rappresenta il massimo ottenibile dalla teoria del campo cristallino, è stato condotto secondo il formalismo corrispondente al gruppo C_{2v} , assumendo per le due coppie di leganti X ed L forza media costante, ma progressivamente sempre più discosta dalle forze individuali di L e di X , partendo dal caso limite in cui $f_{\text{X}} = f_{\text{L}} = f_{\text{media}}$ (simmetria esattamente tetraedrica), fino al caso in cui $f_{\text{X}} = 0,8 f_{\text{media}}$ e $f_{\text{L}} = 1,2 f_{\text{media}}$. Tutti i calcoli sono stati ripetuti secondo due schemi, cioè:

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Roma - Centro di Chimica del C.N.R. e nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Milano.

(**) Nella seduta del 12 giugno 1962.

a) quello del *campo debole*:

$$A(\psi_{nl} \dots) \xrightarrow{\text{e.r.i.}} \psi(\text{SLM}_S \text{M}_L) \xrightarrow{\text{s.o.}} \psi(\text{SLJM}_J) \xrightarrow{\text{c.l.}} \psi(\Gamma_{C_{2v}} \text{M}_\Gamma \text{M}_J)$$

che rende le matrici del problema secolare diagonali rispetto all'operatore della e. r. i., e ridotte al massimo rispetto agli altri operatori di perturbazione;

b) *metodo del campo forte*:

$$\psi_{nl} \xrightarrow{\text{c.l.}} A(\gamma_i m_{\gamma_i} m_{s_i} \dots) \xrightarrow{\text{e.r.i.}} \psi(\Gamma_{C_{2v}} \text{M}_\Gamma \text{M}_S) \xrightarrow{\text{s.o.}} \psi(\Gamma_{C_{2v}} \text{M}_\Gamma \text{M}_J)$$

che rende invece le matrici diagonali rispetto all'operatore della perturbazione dovuta al campo dei leganti.

Occasionalmente si sono controllati i risultati con un procedimento di *campo intermedio*:

$$A(\psi_{nl} \dots) \xrightarrow{\text{e.r.i.}} \psi(\text{SLM}_S \text{M}_L) \xrightarrow{\text{c.l.}} \psi(\text{SM}_S \Gamma_{C_{2v}} \text{M}_\Gamma) \xrightarrow{\text{s.o.}} \psi(\Gamma_{C_{2v}} \text{M}_\Gamma \text{M}_J)$$

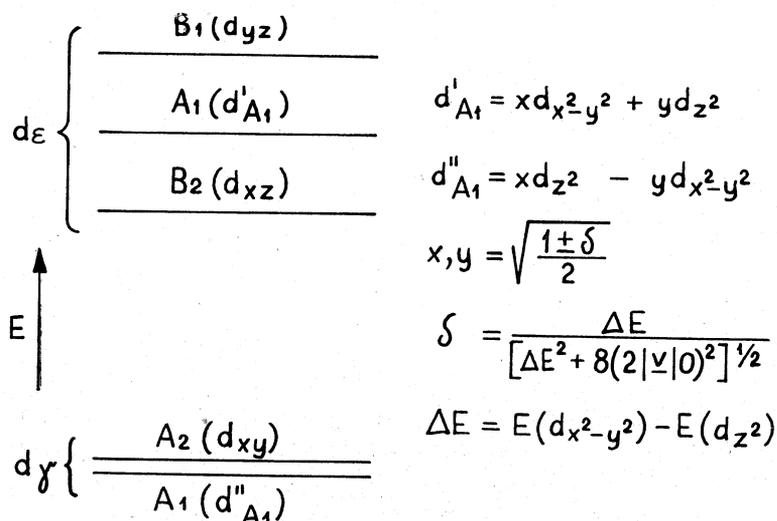


Fig. 1. - Schema di scissione degli orbitali *d* in un campo di leganti di simmetria C_{2v} .

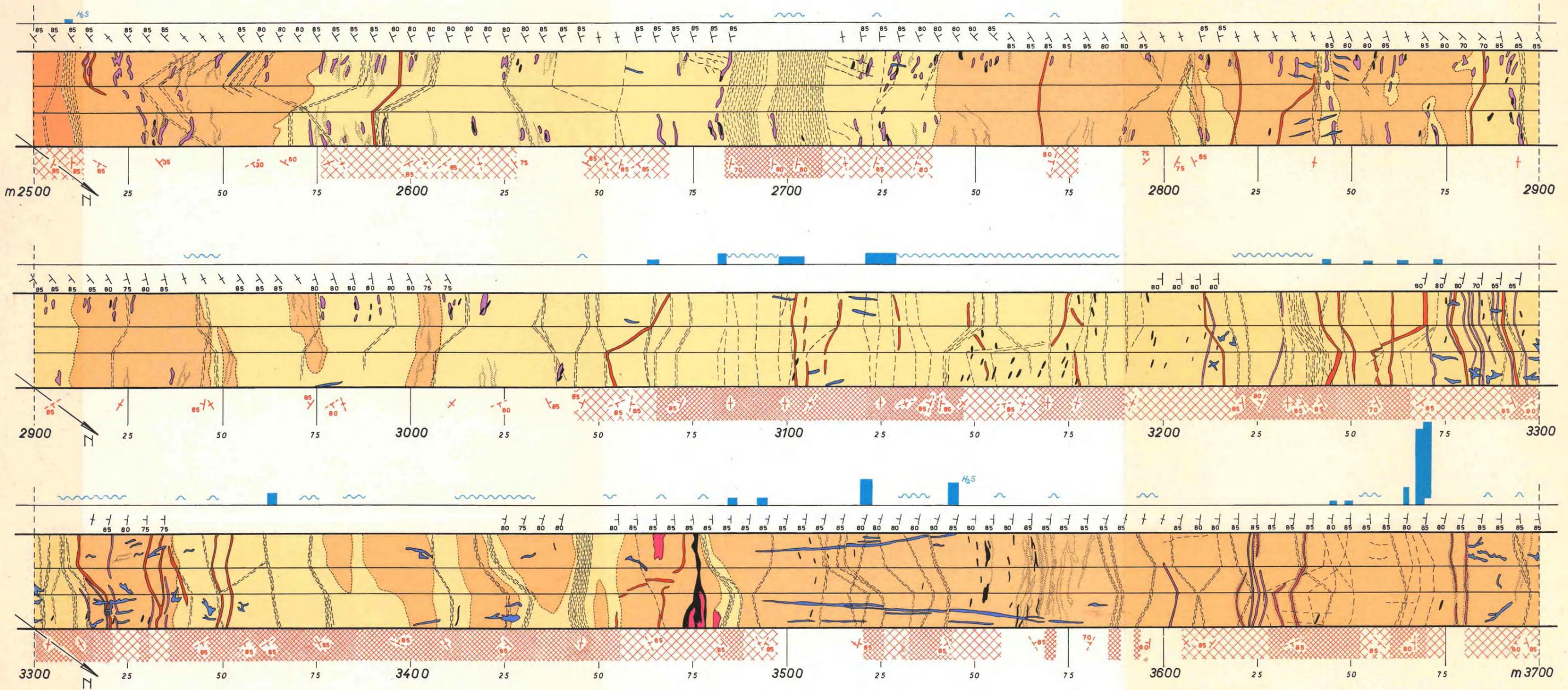
che risulta vantaggioso per far meglio risaltare l'effetto dell'accoppiamento spin-orbita sui livelli energetici calcolabili con l'applicazione normale della teoria del campo dei leganti, cioè senza tener conto dell'accoppiamento spin-orbita. Il controllo dell'esattezza dei risultati segue sia dall'accordo tra i calcoli eseguiti con tali tre differenti schemi, sia dalla degenerazione dei livelli calcolati con lo schema C_{2v} nei livelli energetici già noti per T_d , quando le forze dei quattro leganti vengano fatte coincidere. La scelta delle fasi nella impostazione delle autofunzioni di approssimazione zero è stata fatta con i criteri seguiti da Griffith [10], rispettivamente da Condon e Shortley [11]; gli integrali monoelettronici sono stati calcolati secondo le formule-chiave di Hartmann e König [12], più complete e più coerenti nella scelta delle fasi di formule analoghe precedentemente calcolate da uno di noi [13].

Lo schema di scissione dei livelli di energia monoelettronici è riportato in fig. 1; si vede che, nel gruppo C_{2v} (pseudo-tetraedro), d_{xy} induce A_2 , e d_{yz} e d_{zx} inducono rispettivamente B_1 e B_2 ; vi sono poi due rappresentazioni A_1 , le cui basi sono combinazioni lineari formate da d_{z^2} con $d_{x^2-y^2}$.

Riportiamo qui di seguito gli elementi di matrice per il calcolo dell'energia sia nello schema del campo debole che in quello del campo forte; a seconda della scelta delle fasi, alcuni elementi di matrice potrebbero risultare immaginari, pur restando le matrici dei determinanti secolari sempre autoaggiunte, ma noi abbiamo impiegato, come basi, semplici combinazioni lineari delle autofunzioni di approssimazione zero, tali da rendere reali tutti gli elementi di matrice. Gli integrali di campo dei leganti sono stati calcolati, per maggior semplicità, secondo il formalismo corrispondente a due positroni d , anziché ad otto elettroni d .

Nell'esecuzione dei calcoli numerici si è scelto per Δ_{medio} il valore -4750 cm^{-1} , che è alquanto superiore a quello sperimentalmente accertato per i leganti alogenici in $[\text{NiX}_4]^-$ (circa -3700 cm^{-1} [2] od anche meno [3]), ma che probabilmente si avvicina alla forza media tra quelle di uno ione alogenico e di una fosfina terziaria. I risultati riportati in fig. 6 sono stati ottenuti con $B = 875 \text{ cm}^{-1}$ (valore ridotto di $\sim 20\%$ rispetto allo ione libero), $C = 4,4 B = 3850 \text{ cm}^{-1}$, e $\lambda = -260 \text{ cm}^{-1}$ (valore ridotto del 20% rispetto allo ione libero); comunque, il sistema di livelli energetici di fig. 6 vale anche come diagramma tipo Tanabe-Sugano con $B/\Delta = -0,184$, e $B/\lambda = -3,37$, se l'unità di energia è posta eguale a $B/875$ anziché 1 cm^{-1} . In ascisse è riportata la differenza percentuale tra le forze individuali (misurate attraverso gli integrali $G(4)$ [14]) dei leganti X ed L; nel calcolo degli integrali monoelettronici di campo dei leganti secondo [12] si è assunto $G(2)/G(4) = 2,5$.

L'esame dei risultati dei calcoli esposti in fig. 6 conferma che, sotto l'azione combinata dell'interazione spin-orbita e della componente di simmetria assiale (C_{2v}) del campo dei leganti, i livelli energetici di tripletto calcolabili in base al modello tetraedrico si scindono in numerosi sottolivelli, con rimozione completa della degenerazione, tranne un paio di casi in cui permane degenerazione accidentale. Così il termine fondamentale 3T_1 del tetraedro si scinde in non meno di otto sottolivelli, col risultato che il vero stato fondamentale risulta depresso di alcune centinaia di cm^{-1} al di sotto del valore puramente tetraedrico. Egualmente scisso risulta il termine ${}^3T_2(T_d)$, al quale però corrispondono frequenze di transizione assai basse ($4-5000 \text{ cm}^{-1}$) che non sono state ancora osservate sperimentalmente. Invece il termine ${}^3A_2(T_d)$ resta sostanzialmente degenere, poiché la separazione tra le tre componenti del suo multipletto di spin rimane trascurabile. Infine il termine ${}^3T_1({}^3P, T_d)$ si scinde in numerosi sottolivelli, sparsi in una zona che può arrivare alla larghezza di $3-4000 \text{ cm}^{-1}$, dei quali i più bassi ed i più alti nella scala delle energie possono risultare sensibilmente mescolati ai termini di scissione derivanti da 1D e da 1G , rispettivamente. Si conferma quindi che la transizione a ${}^3T_1({}^3P, T_d)$ deve corrispondere ad una banda di involuppo assai largo (Cotton [3] riporta una larghezza $> 2000 \text{ cm}^{-1}$), eventualmente contenente diversi massimi, e con perdita del carattere ben definito del momento di spin totale S.



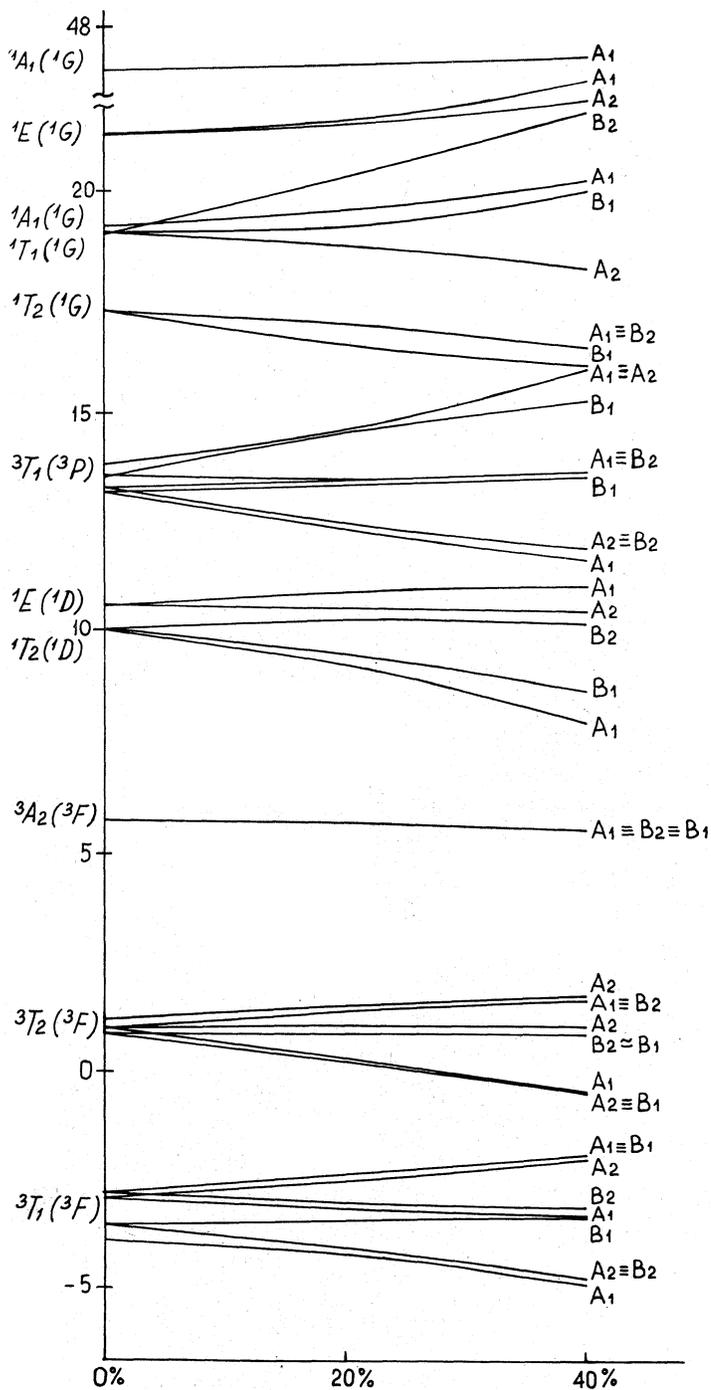


Fig. 6. - Schema dei livelli energetici della configurazione d^8 in un campo di leganti di simmetria C_{2v} , compresa l'interazione spin-orbita.

Per quanto riguarda l'accordo quantitativo tra i risultati dei nostri calcoli ed i dati spettroscopici sperimentali, osserviamo che tale accordo non potrà essere molto esatto, date le limitazioni congenite nel modello di cariche o dipoli puntiformi da noi impiegato, ma che proprio per tale motivo il confronto risulta interessante, in quanto mostra i limiti di attendibilità e di utilità del metodo di calcolo del campo cristallino, e comunque esso fornisce certamente dei criteri utili per l'interpretazione degli spettri dei complessi tetraordinati del Ni^{II} . Tra le cause di inadeguatezza del nostro modello, che impediscono un più esatto accordo coi dati dell'esperienza, possiamo annoverare: *a*) il non aver considerato in dettaglio la struttura vibrazionale delle transizioni elettroniche; *b*) l'aver considerato lo splitting di campo dei leganti degli orbitali $3d$ del nichel come derivante da sole interazioni elettrostatiche con i leganti, senza tener conto del ruolo svolto dalla formazione di legami coordinativi covalenti σ o π tra l'ione centrale e gruppi leganti (è possibile che in questo caso l'errore che così si compie sia piccolo, dato che il gruppo di orbitali di simmetria T_2 in T_d è innalzato nella scala delle energie della formazione di legami σ , ma è depresso dalla formazione di legami π dativi verso i leganti); *c*) l'aver considerato un solo set di valori per B, C e λ , anziché almeno due set di valori, uno per ognuno dei due sottolivelli tetraedrici dt_2 e de ; *d*) l'aver supposto sempre rigorosamente tetraedrici gli angoli di legame, facendo derivare la componente di minor simmetria del campo dei leganti solo da indebolimento o rafforzamento di coppie di leganti, fissi su posizioni tetraedriche. Cionostante, i nostri risultati danno indubbiamente il corretto ordine di successione degli orbitali molecolari nei complessi pseudotetraedrici a simmetria C_{2v} , nonché il corretto ordine di grandezza degli splittings dovuti alla componente di minor simmetria del campo dei leganti, e sono in accordo con la presenza, osservata sperimentalmente negli spettri di assorbimento dei complessi $[\text{NiL}_2\text{X}_2]$ nelle loro forme pseudotetraedriche, di una banda a $\sim 10.000 \text{ cm}^{-1}$ e di un'altra banda, per lo più abbastanza larga, verso i 16.000 cm^{-1} [3, 8]. Naturalmente, il nostro modello non è capace di dare informazioni sulla posizione degli orbitali π -antileganti del fosforo, cui deve presumibilmente corrispondere un'altra intensa transizione spettroscopica, e non consente quindi l'interpretazione completa dello spettro osservato; in compenso, esso fa prevedere una banda di assorbimento situata verso i 5.000 cm^{-1} , che non è stata finora rilevata sperimentalmente per la difficoltà di eseguire misure di spettroscopia di assorbimento in tale intervallo di frequenze, ma che forse potrà venir messa in evidenza da ricerche future.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] H. HARTMANN e H. FISCHER-WASELS, « Z. Phys. Chem. », N. F., 4, 297 (1955).
- [2] C. FURLANI e G. MORPURGO, « Z. Phys. Chem. », N. F., 28, 93 (1961).
- [3] F. A. COTTON e R. FRANCIS, « J. Am. Chem. Soc. », 82, 2979 (1960); F. A. COTTON, O. D. FAUST e D. M. L. GOODGAME, « J. Am. Chem. Soc. », 83, 344 (1961); D. M. L. GOODGAME, M. GOODGAME e F. A. COTTON, « Am. Chem. Soc. », 83, 4161 (1961).

-
- [4] A. TURCO e G. GIACOMETTI, « Ric. Sci. », 29, 1057 (1959); A. TURCO, V. SCATTURIN e G. GIACOMETTI, « Nature », 183, 601 (1959); G. GIACOMETTI ed A. TURCO, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 15, 242 (1960).
- [5] A. D. LIEHR e C. J. BALLHAUSEN, « Annals of Physics », 6, 134 (1959).
- [6] S. BUFFAGNI e T. M. DUNN, « Nature », 188, 937 (1960).
- [7] K. A. JENSEN, « Z. Allg. Anorg. Chem. », 229, 265 (1936).
- [8] L. M. VENANZI, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 8, 137 (1958); L. M. VENANZI, « J. Chem. Soc. », 1958, 719; C. R. C. COUSSMAKER, M. H. HUTCHINSON, J. R. MELLOR, L. E. SUTTON e L. M. VENANZI, « J. Chem. Soc. », 2705 (1961); M. C. BROWNING, A. G. DAVIES, D. J. MORGAN, L. E. SUTTON e L. M. MENANZI, « J. Chem. Soc. », 4816 (1961); M. C. BROWNING, J. R. MELLOR, D. J. MORGAN, S. S. J. PRATT, L. E. SUTTON e L. M. VENANZI, « J. Chem. Soc. », 693 (1962).
- [9] N. S. GILL, R. S. NYHOLM e P. PAULING, « Nature », 182 (1958); N. S. GILL e R. S. NYHOLM, « J. Chem. Soc. », 3997 (1959).
- [10] J. S. GRIFFITH, *The Theory of transition-metal ions*, Cambridge Univ. Press, 1961.
- [11] E. U. CONDON e G. H. SHORTLEY, *Theory of atomic spectra*, Cambridge Univ. Press, 1953.
- [12] H. HARTMANN ed E. KÖNIG, « Z. Phys. Chem. », N. F., 28, 425 (1961).
- [13] C. FURLANI, « Gazz. Chim. Ital. », 88, 279 (1958); C. FURLANI e G. SARTORI, « J. Inorg. Nucl. Chem. », 8, 126 (1958).
- [14] F. E. ILSE e H. HARTMANN, « Z. Phys. Chem. », 197 239, (1951).