
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GUIDO SARTORI, ELENA CERVONE, PAOLA CANCELLIERI

La struttura elettronica dei complessi della configurazione d^3 nella teoria del campo dei leganti

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 35 (1963), n.5, p. 226–232.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_35_5_226_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. — *La struttura elettronica dei complessi della configurazione d^3 nella teoria del campo dei leganti* (*). Nota di GUIDO SARTORI, ELENA CERVONE e PAOLA CANCELLIERI, presentata (**) dal Corrisp. G. SARTORI.

Gli spettri di assorbimento dei complessi della configurazione d^3 sono stati studiati finora soprattutto nel caso di Cr^{3+} , dove la teoria del campo dei leganti nella sua forma più semplice permette una interpretazione apparentemente soddisfacente della forma degli spettri osservati. Inoltre l'esame delle transizioni spin-proibite o righe del rubino consente di applicare il primo stadio di miglioramento della teoria del campo cristallino, cioè l'uso di autofunzioni radiali espanse in misura diversa per i due tipi di orbitali ottaedrici e_g e t_{2g} . Anzi questa situazione sembrava così soddisfacente che la si è spesso portata ad esempio delle capacità interpretative della teoria del campo dei leganti, e su di essa si sono impostati dei tentativi più o meno ambiziosi e ben giustificati di dedurre dai parametri elettronici B e C indicazioni sul grado di covalenza del legame coordinativo o addirittura per distinguere fra legami coordinativi σ e π [1, 2]. Tuttavia la situazione in realtà non è così soddisfacente e la buona corrispondenza tra forma sperimentale degli spettri e la forma semplice della teoria del campo dei leganti dovrebbe essere fortuita, come farebbero pensare due considerazioni: 1°, delle tre transizioni spin-permesse prevedibili negli spettri dei complessi ottaedrici del Cr^{3+} solo le prime due sono realmente osservate, e su di esse si fa il confronto con la teoria, ma nei pochi casi in cui anche la terza banda, cioè quella ad alta frequenza si è potuta osservare, l'accordo con le previsioni teoriche è meno buono [3]; 2°, i valori di Δ , B_{35} e B_{55} sono soltanto tre, cioè le frequenze delle prime transizioni spin-permesse e (non sempre) la frequenza delle righe del rubino, e manca quindi qualunque possibilità di ulteriore controllo, mentre al contrario, come è stato messo in evidenza recentemente da Liehr [4], non è possibile parlare di un accordo sicuro fra teoria ed esperienza se questo accordo non è verificato nella posizione osservata sperimentalmente di molti livelli appartenenti a diverse molteplicità di spin. Qui si è tentato di esaminare criticamente e a fondo le proprietà elettroniche dei complessi della configurazione d^3 , per vedere fino a che punto l'accordo con la teoria del campo dei leganti in forma semplice sussiste e fin dove è soddisfacente.

Abbiamo eseguito misure sperimentali di spettri di assorbimento di complessi approssimativamente ottaedrici non solo del Cr^{3+} ma anche del V^{2+} e Mn^{4+} , e ne abbiamo misurato anche spettri di luminescenza, che possono

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Roma e Centro dello studio della chimica dei composti di coordinazione ed elemento-organici del C.N.R.

(**) Nella seduta del 9 novembre 1963.

essere di grande aiuto nel localizzare le transizioni spin-proibite non sempre chiaramente discernibili negli spettri di assorbimento.

Con questo materiale sperimentale a disposizione si è potuto controllare che l'accordo con le previsioni teoriche del campo dei leganti non è sempre così fortunato come per la massima parte dei complessi del Cr^{3+} , il che richiama l'attenzione sull'esistenza di diversi fattori correttivi di cui non si tien conto nella teoria semplice, e riporta la teoria del campo cristallino al suo ruolo di modello approssimato e limitato al quale non si può chiedere una spiegazione così completa e precisa dei fattori sperimentali, come alcuni Autori della letteratura sembrano ammettere.

MISURE SPERIMENTALI.

Si sono misurati spettri di assorbimento di: $\text{V}(\text{dip})_3\text{I}_2$ preparato secondo S. Herzog [5] e disciolto in acqua; $\text{Cr}(\text{etilxant})_3$ preparato secondo J. V. Dubsky [6] e disciolto in piridina o acetonitrile; K_2MnCl_6 preparato secondo

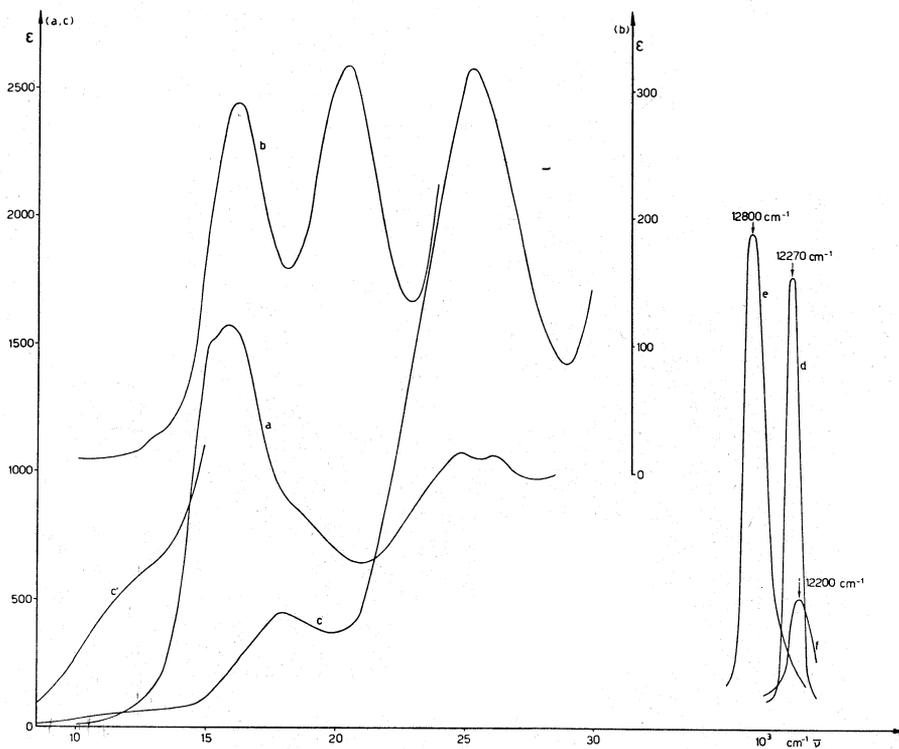


Fig. 1.

SPETTRI DI ASSORBIMENTO DI: *a*) $\text{V}(\text{dip})_3\text{I}_2$ in acqua (scala delle ordinate arbitraria); *b*) $\text{Cr}(\text{etilxant})_3$ in piridina (scala delle ordinate a destra); *c*) K_2MnCl_6 in HCl conc. (scala delle ordinate a sinistra); *c'*) K_2MnCl_6 in HCl conc. (scala ordinate ingrandita 10 volte rispetto alla precedente).

SPETTRI DI LUMINESCENZA DI: *d*) $\text{V}(\text{dip})_3\text{I}_2$ in alcool etilico; *e*) $\text{Cr}(\text{etilxant})_3$ in alcool etilico; *f*) K_2MnCl_6 in alcool etilico.

R. F. Weinland e P. Dinkelacker [7] e disciolto in acido cloridrico concentrato o acetonitrile. Gli spettri relativi ai vari complessi studiati sono riportati in fig. 1, i dati principali in Tabella I.

TABELLA I.

Caratteristiche spettroscopiche di complessi della configurazione d^3 .

	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ kK	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ kK	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2\Gamma$ kK		Δ kK	Δ_{corr} kK	$B_{35 \text{ corr}}$ cm^{-1}	β_{35}	$B_{55 \text{ corr}}$ cm^{-1}	β_{55}	Letteratura
			assorb.	fluor.							
$V(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	${}^{\circ}7,600$	${}^{\circ}12,200$	—	—	${}^{\circ}7,600$	*8,000	*690	*0,93	*730	*0,97	${}^{\circ}[16]$ $\Delta_V[15]$
$V(\text{dipy})_3^{2+}$	$15,930$ ($15,600$)	$25,000$ ($26,140$)	—	$12,270$	$15,930$	—	1110	$1,47$	635	$0,84$	
$Cr(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	${}^{\circ}17,420$	${}^{\circ}24,600$	${}^{\circ}14,950$	—	${}^{\circ}17,420$	*18,150	*725	*0,79	*798	*0,87	${}^{\circ}[17]$
Cr in Al_2O_3	${}^{\circ}18,420$	${}^{\circ}25,000$	${}^{\circ}14,400$ $14,450$	—	${}^{\circ}18,420$	*19,970	*645	*0,70	*800	*0,87	${}^{\circ}[18]$ ${}^*[51]$
$Cr(\text{xant})_3$	$16,120$	$20,500$	$13,330$	$12,820$	$16,120$	$18,620$	405	$0,44$	655	$0,72$	
$[\text{MnF}_6]^{2-}$	${}^{\circ}21,750$	${}^{\circ}28,200$	${}^{\circ}16,200$	—	${}^{\circ}21,750$	*24,750	*600	*0,56	*900	*0,84	${}^{\circ}[13]$ ${}^*[15]$
$[\text{MnCl}_6]^{2-}$	$17,850$	$25,160$	$12,500$	$12,190$	$17,850$	—	735	$0,69$	620	$0,58$	

Le misure di spettri di assorbimento sono state integrate da misure di spettri di luminescenza con le quali si è localizzata la frequenza corrispondente alla transizione ${}^2\Gamma \rightarrow {}^4A_{2g}$, cioè la frequenza delle righe dette del rubino che spesso sono poco visibili negli spettri di assorbimento [8]. Questa emissione si osserva soprattutto in mezzi rigidi a bassa temperatura [2, 9, 10].

L'importanza di queste misure oltre che nel fornire ulteriori dati sperimentali non sempre ottenibili dagli spettri di assorbimento, consiste nel permettere talvolta l'osservazione di bande di fluorescenza molto rapida corrispondenti alla transizione spin-permessa ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ e nella discussione accenneremo alle importanti conclusioni che possono venir tratte dalla posizione di tali bande di fluorescenza rispetto alle transizioni spin-proibite.

Nel nostro caso non abbiamo osservato però queste bande (spin-permesse), ma solo quelle di fluorescenza ritardata. L'aspetto degli spettri di luminescenza e i dati numerici relativi sono riportati anche essi in fig. 1 e Tabella I, e ci limitiamo per ora a far notare che le frequenze di transizione delle bande di luminescenza sono risultate praticamente uguali a quelle delle stesse transizioni spin-proibite in assorbimento quando queste ultime si sono potute osservare.

INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI.

La parte accessibile alle nostre misure spettroscopiche del sistema di livelli energetici della configurazione d^3 è riportata in fig. 2, dove i livelli sono descritti secondo l'approssimazione del campo forte.

Ad una prima interpretazione appare ragionevole identificare il valore del parametro Δ con la frequenza della transizione prima, e, una volta fatta la ragionevole ipotesi $C = 4B$, dedurre il valore di B_{35} dalla differenza di energia ${}^4T_{2g} - {}^4T_{1g}$ e B_{55} dalla frequenza della transizione spin-proibita, che in buona approssimazione corrisponde ad un semplice appaiamento degli spin entro la configurazione d^3 .

Questi valori sono anch'essi riportati nella Tabella I, e osserviamo che le correzioni da perturbazione di 2° ordine per il calcolo dei valori di B sono state apportate usando le matrici complete di campo forte come riportate ad esempio nel Griffith [11] e non secondo le formule un po' troppo sacrificate riportate da Jørgensen [12].

Tuttavia ad una più attenta considerazione risultano importanti alcune ulteriori correzioni. Così la differenza ${}^4T_{2g} - {}^4A_{2g}$ non è esattamente Δ ma piuttosto $\Delta + (10B_{35} - 10B_{55})$ e quindi Δ va calcolato dalla frequenza della transizione osservata $+ 10(B_{35} - B_{55})$. I valori così corretti appaiono in Tabella I. Questa correzione che è generalmente trascurata nella letteratura può risultare considerevole ($1000-2000 \text{ cm}^{-1}$).

Bisogna ancora ricordare che la teoria di Slater-Condon-Shortley, che è il presupposto della teoria del campo cristallino non descrive perfettamente la struttura elettronica degli ioni liberi (ad esempio B per Cr^{3+} gassoso è 915 cm^{-1} se ricavato dalla distanza ${}^4P - {}^4F = 15B$ ma diventa 985 cm^{-1} se

calcolato da ${}^2H - {}^4F = 9B + 3C = 21B$ e non ci si può quindi aspettare nello ione perturbato dal campo cristallino un accordo con la teoria migliore che nello ione gassoso di partenza.

Qualitativamente l'andamento dei dati di Tabella I è in accordo con le previsioni più semplici della teoria, così varia nel senso $Mn^{4+} > Cr^{3+} > V^{2+}$; nel V^{2+} Δ per il complesso dipiridilico è $>$ che per il complesso con l'acqua [8], Δ per il $Cr(ethylxant)_3$ è $<$ ad esempio di $Cr(H_2O)_6^{3+}$ e $\Delta MnCl_6^- < \Delta MnF_6^-$ [13] e confrontabile con quello di altri leganti solforati, ad esempio $Cr(ditiofosfato)_3$ [14].

Per quanto riguarda i parametri di repulsione interelettronica mancano, per V^{2+} e Mn^{4+} , dati di letteratura da confrontare con i nostri risultati mentre i β del $Cr(ethylxant)_3$ sono fra i più piccoli osservati per complessi del cromo, in

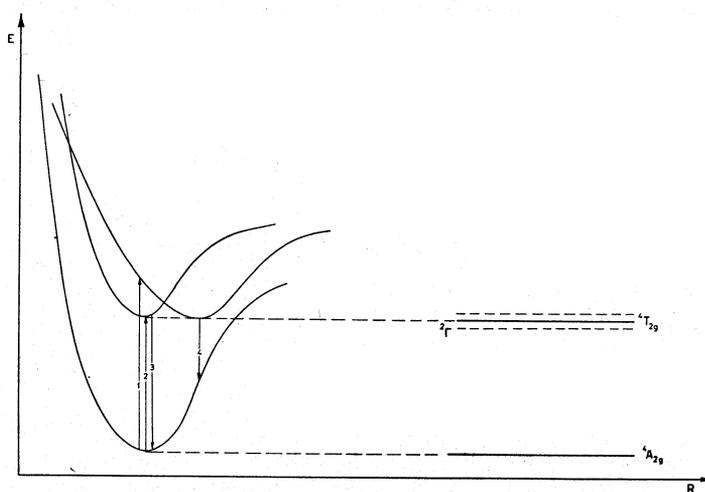


Fig. 2. - Curva di Morse per stati interessati alle variazioni spettroscopiche osservate in complessi di configurazione d^3 , di simmetria ottaedrica.

- 1) transizione spin - permessa - assorbimento;
- 2) transizione spin - proibita - assorbimento;
- 3) transizione spin - proibita - fluorescenza;
- 4) transizione spin - permessa - fluorescenza.

accordo con la posizione dello zolfo nella serie nefelauxetica. Mentre per il $Cr(ethylxant)_3$ è $\beta_{55} > \beta_{35}$ (come in tutti gli altri casi dei complessi del cromo finora noti), per $V(dip)_3^{2+}$ si verifica l'insolita situazione $\beta_{55} < \beta_{35}$, il che, se si vuole far credito alla interpretazione più semplice [1] indicherebbe maggior formazione di legami covalenti π che σ ; questa situazione appare insolita ma non ingiustificabile se si pensa alle forti possibilità di coniugazioni π nell'anello chelato offerte dalla molecola del dipiridile.

È invece inspiegabile nel quadro della teoria del campo cristallino il fatto che nel complesso $V(dip)_3^{2+}$ β_{35} nello ione complesso appaia addirittura maggiore che nello ione V^{2+} libero e che in $MnCl_6^{2-}$ sia $\beta_{55} < \beta_{35}$, per quanto nell'ultimo caso sia logico cercare di individuare la causa della discrepanza nella interazione dei livelli elettronici di campo dei leganti con qualcuno dei numerosi e vicini stati di *charge-transfer*.

DISCUSSIONE.

L'interpretazione dei dati sperimentali ora proposta mostra chiaramente come in base alla forma oggi corrente della teoria del campo dei leganti non si possa spingere l'accordo fra previsioni teoriche e dati sperimentali fino ai dettagli minori della forma degli spettri, e che d'altra parte, essendo i dati sperimentali a disposizione troppo pochi per un controllo completo della teoria, e non potendosi superare l'accuratezza delle previsioni della teoria di Slater-Condon e Shortley per gli ioni liberi, non è neanche possibile realizzare al momento attuale un miglioramento della teoria del campo dei leganti che consenta un accordo quantitativo migliore.

Vogliamo ancora accennare ad un'altra causa di inadeguatezza del modello convenzionale del campo dei leganti, cioè alle conseguenze che derivano dal trascurare la concomitanza di moti vibrazionali e quindi l'effetto Franck-Condon nelle transizioni di campo dei leganti. Nel caso della configurazione d^3 , la prima transizione spin-proibita avviene all'interno del campo $d(t_2)^3$ quindi senza apprezzabile variazione della distanza interatomica di equilibrio e in accordo col principio di Franck-Condon, transizioni in assorbimento e in fluorescenza avvengono all'incirca con la stessa frequenza. Ciò è confermato sperimentalmente: le righe del rubino compaiono in posizioni quasi uguali negli spettri di assorbimento e in quelli di fluorescenza (Tabella I). Al contrario, la prima transizione spin-permessa ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ è essenzialmente una transizione $d(t_{2g})^3 \rightarrow d(t_{2g})^2 d(e_g)^1$ e quindi comporta un aumento di popolazione dello stato antilegante e_g con conseguente aumento della distanza interatomica; perciò le curve di Morse dei due stati non sono più nella stessa verticale, e le frequenze di transizione in assorbimento e in fluorescenza sono da attendersi alquanto differenti, come nello schema di fig. 2. Questa situazione è stata verificata sperimentalmente da Schläfer e Porter, i quali hanno trovato in qualche caso che la banda di fluorescenza ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$, quando la si può osservare cade addirittura a frequenze minori della transizione spin-proibita anziché a frequenze maggiori come nello spettro di assorbimento, il che fa supporre che i livelli di energia puramente elettronica ${}^4T_{2g}$ e ${}^2\Gamma$ siano in questi casi presso a poco coincidenti, anziché separati nel senso che si potrebbe dedurre dai soli spettri di assorbimento, come appare ancora dalla fig. 2. Questa circostanza osservata e interpretata per la prima volta da Schläfer e Porter, fa sorgere ulteriori dubbi sull'accuratezza dell'interpretazione raggiungibile con la teoria del campo cristallino. Anche se non è spesso possibile osservare l'inversione per la posizione dei massimi della transizione spin-proibita e della prima spin-permessa tra assorbimento e fluorescenza, ciò non toglie che il fenomeno sussista, e che sia anzi una caratteristica probabilmente generale dei complessi del cromo, e ne consegue che alla luce di questi nuovi fatti sperimentali persino la successione qualitativa dei livelli energetici eccitati, come prevista dalla teoria del campo dei leganti debba ritenersi discutibile. Con ciò la teoria del campo dei leganti risulta confinata al ruolo che

realmente le spetta, cioè di un modello necessariamente incompleto e non perfettamente aderente alla reale struttura fisica degli ioni complessi, che rappresenta una felice approssimazione per l'interpretazione delle caratteristiche principali delle configurazioni elettroniche nei complessi, ma che dovrà venir superato da nuove teorie per poter spiegare anche le caratteristiche minori della struttura elettronica dei complessi.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] S. KOIDE, M. H. L. PRYCE, « Phil. Mag. », 3, 607 (1958).
- [2] L. S. FORSTER, K. DE ARMOND, Proceed. Seventh International Conference on Coordination Chemistry, Stockholm and Uppsala-Sweden, p. 20, 1 B 3 (1962).
- [3] C. E. SCHÄFFER, C. K. JØRGENSEN, Convegno Internazionale sulla Chimica dei Composti di coordinazione, Roma – 1957, Suppl. « Ricerca Sci. », 28, 143 (1958).
- [4] A. D. LIEHR, « J. Phys. Chem. », 67, 1314 (1963).
- [5] S. HERZOG, « Z. anorg. allg. chem. », 294, 155 (1958).
- [6] J. V. DUBSKY, « J. Prakt. Chem. », 90, 118 (1914).
- [7] R. F. WEINLAND e P. DINKELACKER, « Z. Anorg. allg. chem. », 60, 173 (1908).
- [8] C. K. JØRGENSEN, « Acta Chem. Scand. », 12, 1537 (1958).
- [9] L. FORSTER, K. DE ARMOND, « J. Chem. Phys. », 34, 2193 (1961).
- [10] G. B. PORTER, H. L. SCHLÄFER, « Zeit. für Physik. Chemie », N.F. 37, 109 (1963).
- [11] J. S. GRIFFITH, *The theory of transition metal ions*, Cambridge University Press, pag. 411 (1961).
- [12] C. K. JØRGENSEN, *Spectroscopy of transition group complexes*, « Adv. in Chem. Phys. », V, 72 (1963).
- [13] C. K. JØRGENSEN, « Acta Chem. Scand. », 12, 1539 (1958).
- [14] C. K. JØRGENSEN, « Adv. in Chem. Phys. », V, 89 (1963).
- [15] C. K. JØRGENSEN, « Adv. Chem. Phys. », V, 63 (1963).
- [16] J. OWEN, « Proc. Roy. Soc. (London) », A 227, 183 (1955).
- [17] H. L. SCHLÄFER, « Zeit. Phys. Chemie », N.F. 11 (8), 65 (1957).
- [18] S. SUGANO, Y. TANABE, « J. Phys. Soc. Japan », 13, (8) 880 (1958).