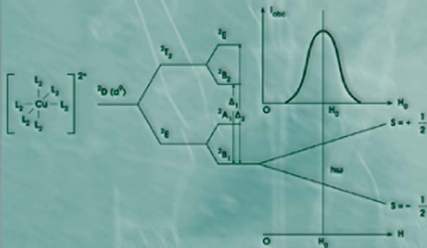


ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

εργαστήριο ανόργανης χημείας ΙΙΙ



Κάθε γνήσιο αντίτυπο υπογράφεται από τους συγγραφείς

ISBN 960-431-514-5

© Copyright: Π. Ακρίβος, Π. Ασλανίδης, Π. Καραγιαννίδης, Εκδόσεις Ζήτη, Μάρτιος 1999, Θεσσαλονίκη

Η κατά οποιονδήποτε τρόπο και μέσο αναπαραγωγή, δημοσίευση ή χρησιμοποίηση όλου ή μερών του βιβλίου αυτού απαγορεύεται χωρίς την έγγραφη άδεια των συγγραφέων και εκδότη.



**Φωτοστοιχειοθεσία
- Εκτύπωση**

Βιβλιοπωλείο

Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ

18^ο χλμ. Θεσ/νίκης-Περαιάς (στροφή Τριλόφου) ● Τ.Θ. 170 57
Θεσσαλονίκη 542 10 ● ☎ & Fax (0392) 72 222 (3 γραμμές)

ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ

Αρμενοπούλου 27 ● ☎ (031) 203 720
Θεσσαλονίκη 546 35 ● Fax (031) 211 305

e-mail: ziti@hyper.gr

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΘΕΩΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ	9
Στοιχεία Συμμετρίας	9
Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου (Crystal Field Theory).....	15
Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών (Molecular Orbital Theory).....	18
Θεωρία του Πεδίου των Συναρμοτών (Ligand Field Theory).....	22
ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΛΕΤΗΣ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ	25
Α. Φασματοσκοπικές μέθοδοι	25
1. Φασματοσκοπία υπερύθρου (infrared, IR).....	28
2. Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (ultraviolet-visible, UV-Vis).....	43
3. Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (nuclear magnetic resonance, NMR)	59
4. Κρυσταλλογραφική μελέτη με ακτίνες X (X-ray crystallography).....	71
Β. Άλλες μέθοδοι	
1. Μέτρηση μαγνητικής επιδεικτικότητας (magnetic susceptibility)	76
2. Μέτρηση αγωγιμότητας (electric conductivity).....	89
3. Προσδιορισμός μοριακού βάρους (molecular weight measurement).....	92
4. Προσδιορισμός σημείου τήξεως ή ζέσεως (melting point, boiling point).....	93

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Μέθοδοι χημικής ανάλυσης.....	95
2. Πειραματικές μέθοδοι και τεχνικές.....	96
Πορεία Εργασίας	98
3. Η ασφάλεια στο εργαστήριο	99

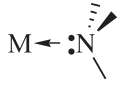
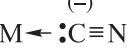
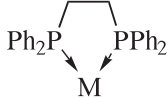
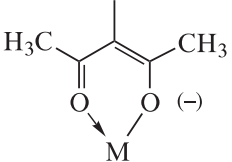
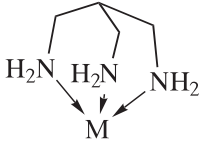
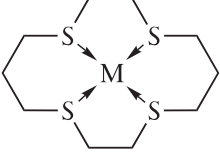
4. Σύνθεση Ανόργανων Ενώσεων.....	104
Πείραμα 1 ^ο	105
Πείραμα 2 ^ο	108
Πείραμα 3 ^ο	114
Πείραμα 4 ^ο	119
Πείραμα 5 ^ο	122
Πείραμα 6 ^ο	130
Πείραμα 7 ^ο	135
Πείραμα 8 ^ο	137
5. Τελική εργασία.....	139

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

A Βιβλιογραφική Ενημέρωση.....	143
B Στοιχεία Ονοματολογίας Ανοργάνων Ενώσεων	151
Γ Καθορισμός Διαλυτών και Αντιδραστηρίων.....	154
Δ Χαρακτηριστικές Απορροφήσεις Ομάδων στα Φάσματα Υπερύθρου	159
E Πίνακες Χαρακτήρων των Ομάδων Συμμετρίας στις οποίες Ανήκουν Συνήθως Σύμπλοκες Ενώσεις.....	165
Βιβλιογραφία.....	167

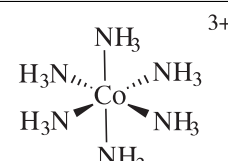
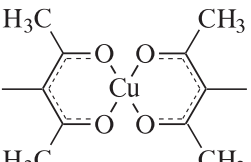
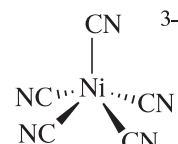
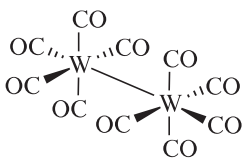
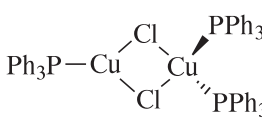
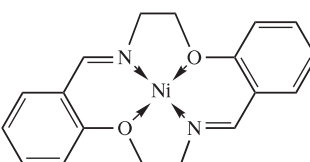
Ως σύμπλοκες ενώσεις (complex compounds) ή ενώσεις συναρμογής (coordination compounds) θεωρούνται όλες εκείνες οι ενώσεις, στις οποίες χημικές οντότητες (μόριο, ιόντα, άτομα, ρίζες κ.λπ.) σχηματίζουν δεσμό με κάποιο άτομο ή ιόν μετάλλου. Τα οργανικά αυτά μόρια, που συναρμόζονται με το μέταλλο, ονομάζονται συναρμοτές (ligands). Για να δράσει ως συναρμοτής ένα οργανικό μόριο, πρέπει να έχει ένα άτομο, που να φέρει τουλάχιστον ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων, μέσω του οποίου να μπορεί να σχηματισθεί ο δεσμός συναρμοτή - μέταλλου.

Οι ενώσεις συναρμογής κατατάσσονται σε κατηγορίες, ανάλογα με το είδος του συναρμοτή και τον τρόπο συναρμογής. Μερικές από τις πιο γενικές διακρίσεις τόσο στους συναρμοτές όσο και στα σύμπλοκα δίνονται στη συνέχεια.

<i>Είδος συναρμογής</i>	<i>Χαρακτηρισμός συναρμοτή</i>
 (–)	ουδέτερος μονοδραστικός (ή μονοδότης)
	ανιονικός μονοδραστικός
	ουδέτερος διδραστικός
	ανιονικός διδραστικός
	πολυδραστικός
	μακροκυκλικός

Η κατάταξη των συμπλόκων ενώσεων σε κατηγορίες μπορεί επίσης να γίνει είτε με τον αριθμό των ατόμων μετάλλου που υπάρχουν σε κάθε μόριο, είτε με το συνολικό φορτίο του συμπλόκου, ή τέλος, σύμφωνα με την τοπική γεωμετρία γύρω από το μέταλλο. Έτσι υπάρχουν διακρίσεις σε μονοπυρηνικά (mononuclear), δι-

πυρηνικά (binuclear) ή πολυπυρηνικά (polynuclear) σύμπλοκα, σε σύμπλοκα κατιονικά (cationic), ουδέτερα (neutral) ή ανιονικά (anionic). Ακόμη τα σύμπλοκα διακρίνονται σε τετραγωνικά (square planar), τετραεδρική (tetrahedral), ή οκταεδρική (octahedral) αντίστοιχα. Οι διακρίσεις αυτές βοηθούν στην απλοποίηση και συστηματική ταξινόμηση της μελέτης των συμπλόκων ενώσεων και φυσικά, ένα συγκεκριμένο σύμπλοκο μπορεί ταυτόχρονα να ανήκει σε πολλές από τις κατηγορίες αυτές. Μπορεί επίσης, σε ένα σύμπλοκο να συνυπάρχουν περισσότερα από ένα είδη μετάλλων ή συναρμοτών. Ορισμένα χαρακτηριστικά παραδείγματα δίνονται στη συνέχεια.

Σύμπλοκο	Χαρακτηρισμός συμπλόκου
	<p>μονοπυρηνικό κατιονικό οκταεδρικό</p>
	<p>μονοπυρηνικό ουδέτερο τετραγωνικό</p>
	<p>μονοπυρηνικό ανιονικό τετραγωνική πυραμίδα</p>
	<p>διπυρηνικό ουδέτερο οκταεδρικό με δεσμό μετάλλου -μετάλλου</p>
	<p>διπυρηνικό ουδέτερο τριγωνικό - τετραεδρικό με σχηματισμό γέφυρας μεταξύ των μετάλλων</p>
	<p>μονοπυρηνικό μακροκυκλικό ουδέτερο τετραγωνικό</p>

ΘΕΩΡΙΕΣ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΜΟΓΗΣ

Στην προσπάθεια για εξοικείωση με τη σύνθεση και τη μελέτη των ενώσεων συναρμογής, είναι απαραίτητο να αναπτυχθούν, ώστε να γίνουν κατανοητές οι θεωρίες που αναφέρονται στο σχηματισμό του δεσμού μεταξύ των ατόμων ή ιόντων των κεντρικών μετάλλων και των περιφερειακών συναρμοτών. Οι θεωρίες αυτές κάνουν εκτεταμένη χρήση των όρων της συμμετρίας, για το λόγο αυτό, προτάσεται μια περιληπτική αναφορά στη συμμετρία.

Στοιχεία Συμμετρίας

Η έννοια της συμμετρίας είναι πολύ απλή και γενική, αλλά ταυτόχρονα και πολύ σύνθετη και εξειδικευμένη. Χρησιμοποιείται σε διάφορες εκδηλώσεις της καθημερινής ζωής, για παράδειγμα στην κίνηση μιας ομάδας χορευτών, ή στην κατασκευή ενός αντικειμένου καθημερινής χρήσης. Φυσικά, για κάθε είδος εφαρμογής της, η έννοια αποκτά διαφορετική σημασία και η χρήση της πρέπει να γίνεται με προσοχή.

Στη Χημεία, η Συμμετρία χρησιμοποιείται για τον εντοπισμό ισοδύναμων ατόμων ή ομάδων, τον καθορισμό της μορφής των κυματοσυναρτήσεων και του βαθμού εκφυλισμού (πολλαπλότητας) των ενεργειακών σταθμών στα διάφορα χημικά συστήματα. Η συμμετρία, με την κατάλληλη χρήση, δίνει πληροφορίες σχετικά με τα μόρια των χημικών ουσιών.

Μερικές μαθηματικές έννοιες

Ομάδα: Ομάδα ονομάζεται, γενικότερα, ένα σύνολο από στοιχεία που συνδέονται μεταξύ τους με ορισμένες καθορισμένες σχέσεις. Στην περίπτωση της εφαρμογής των διαφόρων συσχετίσεων της θεωρίας των ομάδων στη χημεία, οι σχέσεις αυτές είναι οι λεγόμενες διαδικασίες συμμετρίας. Οι διαδικασίες αυτές εξετάζονται σε σχέση με τα λεγόμενα στοιχεία συμμετρίας.

Απαραίτητες προϋποθέσεις για να αποτελούν κάποια στοιχεία (έστω $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots, \Sigma_n$) ομάδα, είναι:

- 1 Το στοιχείο που προκύπτει από την εφαρμογή μιας καθορισμένης διαδικασίας μεταξύ δύο στοιχείων της ομάδας, πρέπει να ανήκει επίσης στα στοιχεία της ομάδας, δηλαδή, $\Sigma_1(\text{διεργασία})\Sigma_2 = \Sigma_3$, όπου Σ_3 στοιχείο της ομάδας.

Επίσης, $\Sigma_1(\text{διεργασία})\Sigma_1 = \Sigma_4$, όπου Σ_4 στοιχείο της ομάδας.



Προσοχή: $\Sigma_1(\text{διεργασία})\Sigma_2 = \Sigma_3$, ενώ $\Sigma_2(\text{διεργασία})\Sigma_1 = \Sigma_4$,
όπου γενικά $\Sigma_3 \neq \Sigma_4$.

- 2 Υπάρχει ένα στοιχείο, για το οποίο ισχύει $\Sigma_1(\text{διεργασία})\Sigma_2 = \Sigma_2$. Το στοιχείο αυτό ονομάζεται μοναδιαίο, γιατί η επίδρασή του πάνω στα άλλα στοιχεία της ομάδας μοιάζει μ' αυτήν της μονάδας στον πολλαπλασιασμό.
- 3 Πρέπει να ισχύει η επιμεριστική ιδιότητα μεταξύ των στοιχείων της ομάδας, δηλαδή $[\Sigma_1(\text{διεργασία})\Sigma_2](\text{διεργασία})\Sigma_3 = \Sigma_1(\text{διεργασία})[\Sigma_2(\text{διεργασία})\Sigma_3]$.
- 4 Για κάθε στοιχείο Σ_1 υπάρχει ένα άλλο στοιχείο Σ_2 της ομάδας, τέτοιο ώστε $\Sigma_1(\text{σχέση})\Sigma_2 = \Sigma_2(\text{σχέση})\Sigma_1$. Το Σ_2 ονομάζεται αντίστροφο του Σ_1 και συμβολίζεται Σ_1^{-1} .

Πίνακας πολλαπλασιασμού ομάδας:

Είναι ένας πίνακας που παριστάνει το αποτέλεσμα της επίδρασης κάθε στοιχείου της ομάδας στα υπόλοιπα. Φυσικά, παρουσιάζεται με τη μορφή τετραγωνικού πίνακα που έχει διαστάσεις, όσα ακριβώς είναι και τα στοιχεία της ομάδας (αν κάποιο στοιχείο εμφανίζεται με ορισμένη πολλαπλότητα, τότε, φυσικά, οι διαστάσεις του πίνακα ισούνται με το άθροισμα των πολλαπλοτήτων αυτών). Κάθε στοιχείο της ομάδας περιλαμβάνεται μια σε κάθε σειρά και κάθε στήλη από μία μόνο φορά. Αυτό σημαίνει ότι δεν μπορεί δύο σειρές ή δύο στήλες του πίνακα να είναι ίδιες. Αν A , B και Γ είναι τα στοιχεία μιας ομάδας, ο πίνακας πολλαπλασιασμού της ομάδας θα έχει τη μορφή:

	A	B	Γ
A	A	B	Γ
B	B		
Γ	Γ		

όπου θεωρήθηκε ότι το μοναδιαίο στοιχείο είναι το A . Εάν τώρα θεωρηθεί ότι $BB = A$, θα πρέπει η δεύτερη σειρά να γίνει: $B A \Gamma$. Τότε όμως η 3η στήλη εμφανίζει δύο φορές το στοιχείο Γ . Άρα, πρέπει $BB = \Gamma$. Με τη λογική αυτή, ο πίνακας συμπληρώνεται ως εξής:

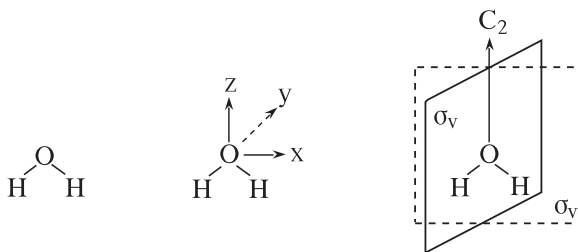
	A	B	Γ
A	A	B	Γ
B	B	Γ	A
Γ	Γ	A	B

Στην περίπτωση που εφαρμόζεται η συμμετρία σε χημικές ενώσεις, τα στοιχεία

συμμετρίας που ενδιαφέρουν, καθώς και οι αντίστοιχες διαδικασίες συμμετρίας είναι τα ακόλουθα:

Στοιχείο συμμετρίας	Διαδικασία συμμετρίας
Κέντρο συμμετρίας	Αναστροφή των ατόμων ως προς το κέντρο
Άξονας συμμετρίας	Περιστροφή γύρω από τον άξονα. Η περιστροφή γίνεται κατά ορισμένο αριθμό μοιρών τόξου που καθορίζεται από τη συμμετρία του μορίου, ή όπως αυτή εκφράζεται πάνω στον άξονα, από τη λεγόμενη τάξη του άξονα και είναι $360/n$ όπου n η τάξη του άξονα περιστροφής.
Επίπεδο συμμετρίας	Κατοπτρισμός ως προς το επίπεδο αυτό.

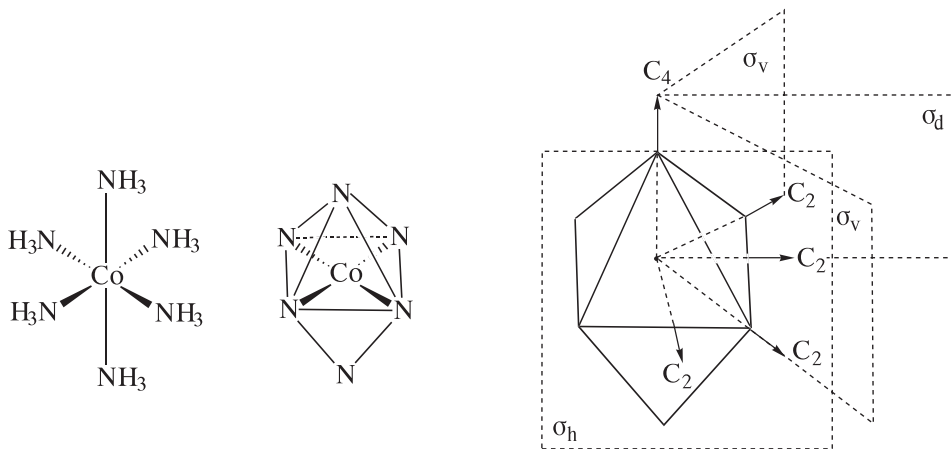
Παράδειγμα: η ένωση H_2O



Η τοποθέτηση της ένωσης σε καρτεσιανές συντεταγμένες γίνεται κατά τρόπο ώστε το άτομο του οξυγόνου να βρίσκεται στην αρχή του συστήματος αυτού και των ατόμων υδρογόνου στο επίπεδο xz . Είναι προφανές ότι υπάρχει ένας άξονας συμμετρίας του μορίου, που διέρχεται από το O και είναι άξονας περιστροφής δεύτερης τάξης (C_2). Ο άξονας αυτός είναι ο άξονας μεγαλύτερης τάξης και κατά σύμβαση θεωρείται ο άξονας z του καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων του μορίου. Περιστροφή του μορίου γύρω από τον άξονα αυτό κατά $360/2 = 180^\circ$ θα φέρει το ένα άτομο H στη θέση του άλλου. Κατά συνέπεια, λόγω της ισοτιμίας των δύο ατόμων, το μόριο θεωρείται ότι παραμένει αμετάβλητο κατά τη διαδικασία αυτή.

Τα υπόλοιπα στοιχεία συμμετρίας του μορίου φαίνονται στο παραπάνω σχήμα και συμβολίζονται σύμφωνα με τα διεθνώς παραδεκτά. Για παράδειγμα, σ_h και σ_v παριστάνουν επίπεδα οριζόντια και κατακόρυφα αντίστοιχα. Ο όρος οριζόντιο ή κατακόρυφο έχει έννοια σε σχέση με τον καθορισμό του άξονα z , εδώ του άξονα δεύτερης τάξεως, που θεωρείται ότι είναι κατακόρυφος.

Παράδειγμα σύμπλοξης ένωσης: $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

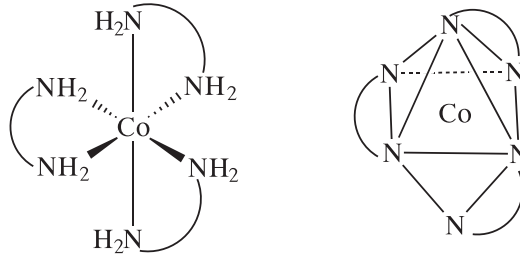


Στο σχήμα δίνεται τόσο η στερεοχημική παράσταση της ένωσης, όσο και το οκτάεδρο που δημιουργείται από τα έξι άτομα αζώτου γύρω από το μεταλλικό ιόν. Το άτομο του κοβαλτίου αποτελεί το κέντρο του οκτάεδρου. Το οκτάεδρο θεωρείται ιδανικό, δηλαδή τα αξονικά μόρια αμμωνίας, ή αντίστοιχα, τα άτομα αζώτου στο απλοποιημένο σχήμα έχουν την ίδια απόσταση από το κεντρικό μέταλλο όπως και τα ισημερινά. Τέλος δίνεται ένα ακόμη πιο απλοποιημένο σχήμα, όπου κανένα άτομο δεν παριστάνεται με το σύμβολό του, παριστάνονται όμως τα στοιχεία συμμετρίας του συμπλόκου, που είναι εμφανή. Ο άξονας C_4 που είναι ο μεγαλύτερης τάξης θεωρείται ως άξονας z του συστήματος. Το κεντρικό άτομο του μετάλλου κατέχει την αρχή των αξόνων.

Μετά τον εντοπισμό καταρχήν ορισμένων στοιχείων συμμετρίας, εξετάζεται η περίπτωση αν αυτά αποτελούν ομάδα. Για παράδειγμα, η ύπαρξη κέντρου συμμετρίας προϋποθέτει την ύπαρξη 4 αξόνων κάθετων στον κύριο άξονα, δηλαδή τον άξονα 4ης τάξης. Πρέπει ακόμη μια διαδικασία συμμετρίας εφαρμοζόμενη σε συνέχεια κάποιας άλλης, να δίνει αποτέλεσμα ίδιο με το αποτέλεσμα μιας διαδικασίας συμμετρίας της ομάδας, διάφορης από τις δύο θεωρούμενες. Για παράδειγμα, περιστροφή γύρω από δύο άξονες 2ης τάξης πρέπει να ισοδυναμεί με κατοπτρισμό ως προς επίπεδο συμμετρίας. Με τον τρόπο αυτό, μπορεί να εντοπισθούν στοιχεία συμμετρίας που ίσως έχουν διαφύγει από την αρχική προσέγγιση που έγινε.

Εφαρμογή:

Να βρεθούν τα στοιχεία συμμετρίας (άρα και η ομάδα συμμετρίας) όπου ανήκει η ένωση $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$, en = αιθυλενοδιαμίνη, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$.



Η επίδραση ενός στοιχείου συμμετρίας πάνω σε ένα σημείο (άτομο, ομάδα) συμβαίνει, καταρχήν, σε σχέση με τις συντεταγμένες του σημείου αυτού. Αυτό αποδίδεται πολύ εύκολα με τον πολλαπλασιασμό μητρών. Επειδή οι καρτεσιανές συντεταγμένες είναι τρεις, είναι πιο κατανοητή η διαδικασία αν χρησιμοποιηθούν μήτρες τρίτης τάξης, δηλαδή 3×3 . Έτσι, π.χ. στην ομάδα C_{2v} το στοιχείο ταυτότητας E, μπορεί να αποδοθεί με τη μήτρα:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

επειδή το στοιχείο με συντεταγμένες x, y, z μένει αμετάβλητο.

Πράγματι, ακολουθώντας τους κανόνες πολλαπλασιασμού μητρών αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα νέο διάνυσμα με στοιχεία x, y, z . Παρόμοια, στην ίδια ομάδα, τα άλλα στοιχεία συμμετρίας, δηλαδή $C_2(z)$, $\sigma_v(xz)$ και $\sigma_v(yz)$ αποδίδονται με αντίστοιχες μήτρες, που είναι οι εξής:

$$\begin{matrix} C_2 & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \sigma_v & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \sigma_v & \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

Ο πίνακας πολλαπλασιασμού της ομάδας, αποδεικνύεται ότι είναι:

	E	C_2	σ_v	σ_v
E	E	C_2	σ_v	σ_v
C_2	C_2	E	σ_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ_v	E	C_2
σ_v	σ_v	σ_v	C_2	E

Η εκπροσώπηση των διαφόρων διαδικασιών συμμετρίας στις καρτεσιανές συντεταγμένες έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνισή τους με μορφή μητρών που συχνά είναι μεγάλων διαστάσεων και οπωσδήποτε δύσκολες στη χρήση τους. Συνήθως,

λοιπόν, χρησιμοποιούνται απλούστερες εκπροσωπήσεις που έχουν ως βάση τους το ίχνος της αντίστοιχης μήτρας, δηλαδή το άθροισμα των στοιχείων της κύριας διαγωνίου της. Μήτρες που έχουν ταυτόσημο ίχνος ομαδοποιούνται κι έτσι εμφανίζονται, στους τελικούς πίνακες χαρακτήρων, π.χ. $2C_3$, $3\sigma_v$ κ.λ.π. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν δύο "διαφορετικοί" άξονες τρίτης τάξης και τρία "διαφορετικά" κατακόρυφα επίπεδα που αντιμετωπίζονται όμως ως μια ολότητα, και αποτελούν μια **κλάση** της ομάδας αυτής. Οι αριθμοί που εμφανίζονται στους πίνακες χαρακτήρων είναι $\pm k$ (όπου k ακέραιος) και 0.

Κάθε σειρά ενός πίνακα χαρακτήρων παριστάνει ένα **πρότυπα συμμετρίας**, που ο συμβολισμός του εμφανίζεται στο αριστερό άκρο της σειράς. Το πρότυπο αυτό μπορεί να συμβολίζεται ως A , B , E ή T και μπορεί να φέρει ενδεικτικούς δείκτες 1 ή 2. Οι δείκτες αυτοί μπορεί να συνοδεύονται, κατά περίπτωση, από τα γράμματα g ή u . Ακόμη, σε ορισμένες περιπτώσεις στο συμβολισμό υπάρχει τόνος () ή δίς-τονο ().

Συμβολισμός A ή B σημαίνει μονοδιάστατη εκπροσώπηση (τα ίχνη των μητρών που προαναφέρθηκε και άρα και οι αριθμοί στον πίνακα θα είναι 0 ή το πολύ ± 1). Το A σημαίνει ότι το συγκεκριμένο πρότυπο συμμετρίας είναι συμμετρικό ως προς τον κύριο άξονα n τάξης της ομάδας, ενώ το B ότι είναι μη συμμετρικό. Ο δείκτης 1 δηλώνει συμμετρικό πρότυπο ως προς τον άξονα C_2 που είναι κάθετος στον κύριο άξονα, ενώ αντίστοιχα το 2, δηλώνει ασύμμετρο πρότυπο. Φυσικά, ομάδες συμμετρίας που δεν έχουν άξονες C_2 κάθετους στον κύριο άξονα έχουν πρότυπα συμμετρίας A ή B , ενώ εάν υπάρχουν τέτοιοι άξονες τα αντίστοιχα πρότυπα συμβολίζονται A_1 , A_2 , B_1 ή B_2 .

Ομάδες που έχουν κέντρο συμμετρίας, εμφανίζουν πρότυπα συμμετρίας συμμετρικά ή ασύμμετρα ως προς το κέντρο αυτό. Αυτά τα πρότυπα συμβολίζονται με δείκτες τα γράμματα g ή u αντίστοιχα. Έτσι, στις ομάδες αυτές τα μονοδιάστατα πρότυπα συμμετρίας μπορεί να είναι A_{1g} , A_{1u} , A_{2g} , A_{2u} , B_{1g} , B_{1u} , B_{2g} ή B_{2u} .

Η κύρια εφαρμογή της συμμετρίας στη χημεία των ενώσεων συναρμογής βρίσκεται στην διατύπωση της πρότασης πως όταν ένα μόριο ανήκει σε μια ομάδα συμμετρίας τότε οι κυματοσυναρτήσεις του πρέπει να μετασχηματίζονται με βάση τις διεργασίες συμμετρίας της συγκεκριμένης ομάδας, όπως ακριβώς μετασχηματίζονται και οι μη αναγώγιμες εκπροσωπίσεις της ομάδας αυτής.

Οι θεωρίες που σχετίζονται με τις ενώσεις συναρμογής, κάνουν εφαρμογή της συμμετρίας, άλλοτε για ν' απλοποιήσουν τη διατύπωση κάποιων σχέσεων ή υπολογισμών, κι άλλοτε για ν' απλοποιήσουν τα συμπεράσματα που προκύπτουν από κάποιες σχέσεις ή υπολογισμούς. Οι θεωρίες αυτές, σε συντομία, περιλαμβάνουν τα εξής:

Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου (Crystal Field Theory)

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου προτάθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1920 και έχει ως στόχο τη διευκρίνιση του τρόπου με τον οποίο διαφοροποιούνται (σχάζονται) τα τροχιακά του μεταλλικού ιόντος κάτω από την επίδραση της παρουσίας των συναρμοτών, επειδή αυτά παίζουν τον κύριο ρόλο για τη δημιουργία της ένωσης συναρμογής. Η θεωρία αντιμετωπίζει τους συναρμοτές ως σημειακά φορτία και το σχηματισμό του συμπλόκου μορίου σαν αποτέλεσμα ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του θετικά φορτισμένου μετάλλου και των αρνητικών φορτίων των συναρμοτών. Ωστόσο, η διαφοροποίηση των d (ή f αν το μέταλλο ανήκει στην τρίτη περίοδο των μεταβατικών στοιχείων) τροχιακών ποικίλλει σε μέτρο και μορφή, ανάλογα με το είδος του πεδίου που δημιουργούν οι συναρμοτές. Το είδος του πεδίου, σχετίζεται άμεσα με τη γεωμετρία του συμπλόκου, για το λόγο αυτό άλλωστε, και οι διάφοροι όροι και καταστάσεις που προκύπτουν από την κατανομή των ηλεκτρονίων του μετάλλου στις διαφοροποιημένες d (ή f) ενεργειακές στάθμες του φέρουν σύμβολα που αντιστοιχούν σε πρότυπα συμμετρίας της ομάδας στην οποία ανήκει το σύμπλοκο.

Φυσικά, οι απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων επιτρέπουν ορισμένους μόνο από τους δυνατούς συνδυασμούς τους. Οι διαμορφώσεις που προκύπτουν, καθορίζονται με βάση δύο κβαντικούς αριθμούς, τους L και S που αναφέρονται στην τροχιακή ορμή και στροφορμή των ηλεκτρονίων αντίστοιχα. Στην περίπτωση που υπάρχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο στις ενεργειακές στάθμες (ατομικά τροχιακά) του μετάλλου, φυσικά $L=1$ και $S=1/2$. Στη γενική περίπτωση που υπάρχουν n ηλεκτρόνια, τότε τα L και S είναι άθροισμα n όρων, έναν για κάθε ηλεκτρόνιο. Οι L και S είναι θετικοί αριθμοί, οι προβολές τους όμως πάνω στον άξονα z του μορίου (που ορίζεται με βάση τη συμμετρία του) είναι οι M_L και M_S αντίστοιχα και η κβάντωσή τους καθορίζει ότι παίρνουν τιμές από $-L$ έως $+L$ και από $-S$ έως $+S$ αντίστοιχα. Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρονίων αποδίδεται με τον όρο σύζευξη Russell-Saunders ή, βάσει των κβαντικών αριθμών που την καθορίζουν, ως σύζευξη LS . Στα μόρια όμως υπάρχει δυνατότητα σύζευξης των διπλών της τροχιακής ορμής και της στροφορμής των ηλεκτρονίων. Ως αποτέλεσμα της σύζευξης αυτής, που είναι γνωστή ως σύζευξη σπιν-τροχιάς (spin-orbit coupling) συμβαίνει σχάση των όρων που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση LS σε επίπεδα τα οποία χαρακτηρίζονται από το νέο κβαντικό αριθμό της ολικής γωνιακής ορμής, που ορίζεται από τον τύπο:

$$J = L + S.$$

Οι ενέργειες των όρων που προκύπτουν σε ένα κρυσταλλικό πεδίο, υπολογίζονται με τη χρήση μιας ορίζουσας Slater που περιγράφει το σύστημα. Η βασική ιδιότητα που έχει η ορίζουσα αυτή είναι πως το άθροισμα των ριζών της, είναι ίσο με το άθροισμα των διαγωνίων στοιχείων της H_{ii} . Η ορίζουσα αυτή έχει τη γενική μορφή:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & \dots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22}-E & \dots & H_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1} & H_{n2} & \dots & H_{nn}-E \end{vmatrix} = 0$$

Τα στοιχεία H_{ij} καταρχήν δεν είναι πάρα πολλά, αφού δεν νοείται αλληλεπίδραση μεταξύ καταστάσεων που έχουν διαφορετικό M_L ή M_S . Τα υπόλοιπα στοιχεία υπολογίζονται με μαθηματικές εκφράσεις που περιέχουν ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής (συμβολισμός J και K αντίστοιχα) μεταξύ ηλεκτρονίων. Επειδή τα ολοκληρώματα αυτά είναι περίπλοκα, προτιμάται η εμπειρική προσέγγισή τους μέσω των παραμέτρων F_0 , F_2 και F_4 που είναι γνωστές ως παράμετροι Condon-Shortley και που η τιμή τους προσδιορίζεται με βάση πειραματικά δεδομένα για μεγάλες ομάδες ενώσεων.

Το σύνολο των παραπάνω εξισώσεων μπορεί να αποδοθεί συνοπτικά με τη μορφή:

$$|\mathbb{H} - E| = 0$$

όπου \mathbb{H} είναι ένας ενεργειακός τελεστής Hamilton για το σύστημα. Αν είναι γνωστός ο αντίστοιχος τελεστής για το ελεύθερο ιόν, έστω $H_{ελ}$, τότε για το σύμπλοκο μπορεί να γραφεί:

$$\mathbb{H} = H_{ελ} + \mathbb{V},$$

όπου το \mathbb{V} παριστάνει την επίδραση του πεδίου που δημιουργείται από τα σημειακά φορτία γύρω από το μεταλλικό ιόν. Αυτή η κατά κάποιον τρόπο θεωρούμενη ως διατάραξη του ατομικού τελεστή, μπορεί να είναι είτε εντονότερη από τις ενδοηλεκτρονιακές απώσεις, οπότε τα σύμπλοκα χαρακτηρίζονται ως **ισχυρού πεδίου**, είτε ενδιάμεση μεταξύ των ενδοηλεκτρονιακών απώσεων και της σύζευξης σπιν-τροχιάς, οπότε τα σύμπλοκα χαρακτηρίζονται ως **ασθενούς πεδίου**.

Περίπτωση ασθενούς πεδίου

Ανάλογα με τον αριθμό των d ηλεκτρονίων προκύπτει ένας όρος με τη μικρότερη ενέργεια, ο οποίος καλείται **βασικός όρος**. Ο συμβολισμός των όρων αντιστοιχίζεται στην τιμή του κβαντικού αριθμού L , με τον τρόπο:

L	0	1	2	3	4	5
σύμβολο όρου	S	P	D	F	G	H

Η πολλαπλότητα του σπιν για τον κάθε όρο, δηλαδή η τιμή $2S+1$ παριστάνεται ως εκθέτης στο αριστερό μέρος του συμβόλου του όρου. Εκείνο που ενδιαφέρει κυρίως είναι να προσδιορισθεί η σχέση του βασικού όρου. Η σχέση αυτή, σε οκταεδρικό πεδίο είναι η ακόλουθη:

ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	βασικός όρος	προκύπτοντες όροι (κατά αύξουσα ενέργεια)
d^1	2D	$^2T_{2g}$ 2E_g
d^2	3F	$^3T_{1g}$ $^3T_{2g}$ $^3A_{2g}$
d^3	4F	$^4A_{1g}$ $^4T_{2g}$ $^4T_{1g}$
d^4	5D	5E_g $^5T_{2g}$
d^5	6S	$^6A_{1g}$
d^6	5D	$^5T_{2g}$ 5E_g
d^7	4F	$^4T_{1g}$ $^4T_{2g}$ $^4A_{1g}$
d^8	3F	$^3A_{2g}$ $^3T_{2g}$ $^3T_{1g}$
d^9	2D	2E_g $^2T_{2g}$

Παρατηρείται ότι συμπληρωματικές διαμορφώσεις, δηλαδή d^n και d^{10-n} εμφανίζουν τον ίδιο βασικό όρο, ενώ αυτοί που προκύπτουν από τησχάση του όρου αυτού έχουν αντίστροφη ενεργειακή κατάταξη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ύπαρξη ενός ηλεκτρονίου ή ενός κενού (οπής) στην d τροχιά (περίπτωση των διαμορφώσεων d^1 και d^{10}) είναι μεν μαθηματικά ισοδύναμη, αλλά η αλληλεπίδραση ενός ηλεκτρονίου με ένα άλλο δημιουργεί κάποια άπωση, πράγμα που δεν συμβαίνει με την αλληλεπίδραση δύο οπών.

Περίπτωση ισχυρού πεδίου

Στην περίπτωση αυτή η κίνηση του ηλεκτρονίου καθορίζεται κατά κύριο λόγο από το πεδίο των σημειακών φορτίων των συναρμοστών και πολύ λιγότερο από τις ενδοηλεκτρονιακές απώσεις. Για το λόγο αυτό, το σχήμα LS δεν ισχύει πλέον, αλλά εκείνο που ενδιαφέρει είναι η κατοχή των d τροχιακών του μετάλλου. Σε οκταεδρικό πεδίο ησχάση αυτή οδηγεί στη δημιουργία δύο ομάδων τροχιακών, με συμμετρίες e_g και t_{2g} αντίστοιχα. Η συμμετρία των όρων που προκύπτουν σε ισχυρό πεδίο είναι η εξής:

ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	κατοχή των d τροχιακών	βασικός όρος
d^1	$(t_{2g})^1$	$^2T_{2g}$
d^2	$(t_{2g})^2$	$^3T_{1g}$
d^3	$(t_{2g})^3$	$^4A_{1g}$
d^4	$(t_{2g})^4$	$^3T_{1g}$
d^5	$(t_{2g})^5$	$^2T_{2g}$
d^6	$(t_{2g})^6$	$^1A_{2g}$
d^7	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	2E_g
d^8	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$^3A_{2g}$
d^9	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	2E_g

Φυσικά δεν υπάρχουν μόνο τα κυβικά (οκταεδρικά και τετραεδρικά) κρυσταλλικά πεδία, αυτά όμως αποτελούν τη βάση για την ανάπτυξη των θεωριών και για τα υπόλοιπα. Μια συχνά απαντώμενη περίπτωση π.χ. είναι εκείνη του τριγωνικού πεδίου, που μπορεί να θεωρηθεί σαν μια παραμόρφωση του οκταεδρικού πεδίου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα ένωσης που ανήκει στην κατηγορία αυτή είναι το σύμπλοκο $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$. Αν θεωρηθούν μόνο τα σημεία συναρμογής, δηλαδή τα άτομα αζώτου, το κρυσταλλικό πεδίο είναι οκταεδρικό, ενώ η συνολική συμμετρία του συμπλόκου είναι D_{3d} . Η γνώση όμως των όρων του αντίστοιχου οκταεδρικού συμπλόκου επιτρέπει την πρόβλεψη των όρων του πραγματικού συμπλόκου με βάση το ακόλουθο σχήμα διαφοροποίησης όρων μεταξύ των δύο ομάδων συμμετρίας.

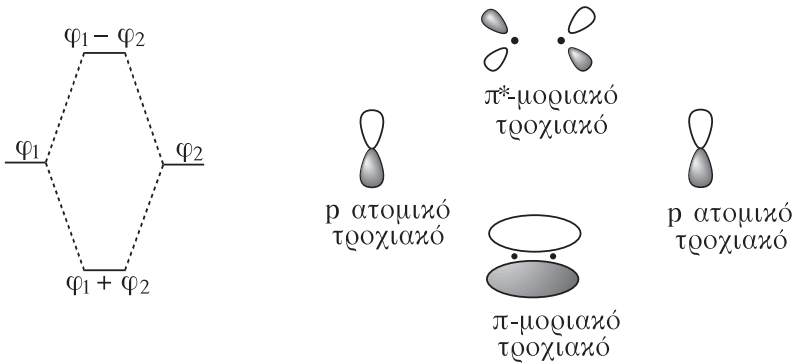
Ομάδα O_h	Ομάδα D_{3d}
A_1	A_1
A_2	A_2
E	E
T_1	$A_2 + E$
T_2	$A_1 + E$

Η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου, με τις προσεγγίσεις που δέχεται, δεν αποτελεί παρά ένα ποιοτικό σχήμα θεώρησης τηςσχάσης των τροχιακών του μετάλλου σε ένα σύμπλοκο. Η βασική της παραδοχή είναι αδύνατο να αποδίδει την πραγματικότητα, αφού ένα σύνολο από φορτία αποκλείεται να βρεθού μεταξύ τους σε θέση ισορροπίας. Στην άποψη αυτή συνηγορεί εξάλλου το γεγονός ότι, έχει διαπιστωθεί η ύπαρξη ομοιοπολικών δεσμών στα σύμπλοκα. Ακόμη, αρκετές φορές η προσπάθεια εφαρμογής των σχέσεων που προκύπτουν στον υπολογισμό της ενέργειας των όρων σε ορισμένης γεωμετρίας σύμπλοκα έδωσε εσφαλμένες τιμές για τηνσχάση των τροχιακών, που στα οκταεδρικά σύμπλοκα αποδίδεται με το $10Dq$.

Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών (Molecular Orbital Theory)

Είναι, από τυπική άποψη πιο ακριβής αν και μαθηματικά πιο περίπλοκη στην εφαρμογή της από τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου και θεωρείται πιο λογική, από την άποψη πως αποτελεί τη φυσική επέκταση της θεωρίας των ατομικών τροχιακών, η οποία έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα με την εφαρμογή της στη δομή του ατόμου. Κατ' αντιστοιχία λοιπόν με τη θεωρία των ατομικών τροχιακών θεωρείται ότι τα ηλεκτρόνια του συστήματος κινούνται στα λεγόμενα μοριακά τροχιακά, που καλύπτουν όλο το μόριο. Εννοείται, φυσικά, πως η κίνηση ενός

ηλεκτρονίου κοντά σε κάποιο πυρήνα θα πρέπει να το φέρνει σε άμεση συσχέτιση με το πεδίο του πυρήνα αυτού και κατά συνέπεια, κοντά στον πυρήνα αυτό, το μοριακό τροχιακό θα πρέπει να μοιάζει πάρα πολύ με κάποιο από τα ατομικά τροχιακά του συγκεκριμένου ατόμου. Για το λόγο αυτό, εκείνη η προσέγγιση που χρησιμοποιείται συνήθως στη θεωρία των μοριακών τροχιακών είναι η λεγόμενη “Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών” (Linear Combination of Atomic Orbitals) και η αντίστοιχη θεωρία είναι γνωστή με τα αρχικά LCAO MO.



Στη θεωρία των μοριακών τροχιακών σημαντικό ρόλο παίζει η διάκριση των τροχιακών σε δεσμικά και αντιδεσμικά, δηλαδή σε εκείνα που συνεισφέρουν θετικά ή αρνητικά, αντίστοιχα, στη δημιουργία δεσμού. Δεσμικά θεωρούνται τα τροχιακά εκείνα στα οποία η ηλεκτρονιακή πυκνότητα είναι αυξημένη στο χώρο μεταξύ των δύο γειτονικών πυρήνων, ενώ αντιδεσμικά εκείνα στα οποία η πυκνότητα αυτή είναι μειωμένη. Για παράδειγμα, στο προηγούμενο σχήμα δίνεται ενεργειακή και σχηματική παράσταση αντίστοιχα του σχηματισμού δεσμικού και αντιδεσμικού τροχιακού από την αλληλεπικάλυψη δύο γειτονικών p ατομικών τροχιακών.

Για ένα απλό διατομικό σύστημα, όπως αυτό που δόθηκε στο παραπάνω σχήμα, αρκεί η χρήση της συμμετρίας για τον προσδιορισμό του είδους των τροχιακών που θα προκύψουν. Για μεγαλύτερα συστήματα όμως, πρέπει να θεωρηθεί η αναλυτική μορφή του κάθε πιθανού μοριακού τροχιακού, δηλαδή

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

όπου φ_i ένα από τα ατομικά τροχιακά και c_i ο συντελεστής συμμετοχής του στο συγκεκριμένο γραμμικό συνδυασμό που αποτελεί το μοριακό τροχιακό Ψ . Κατά συνέπεια η ενέργεια του συγκεκριμένου τροχιακού δίνεται από τη σχέση:

$$E = \int \Psi H \Psi dv$$

όπου \mathbb{H} είναι ένας τελεστής Hamilton που τα στοιχεία του ορίζονται ως:

$$H_{ij} = \varphi_i \mathbb{H} \varphi_j \, dv$$

Φυσικά, πρέπει να λυθεί μια τέτοια εξίσωση για κάθε δυνατό μοριακό τροχιακό, το σύνολο δε των εξισώσεων αυτών παριστάνεται με μια εξίσωση του τύπου

$$\mathbb{H}\Psi = E\Psi$$

ή ισοδύναμα ως

$$c_i (\mathbb{H} - E) \Psi = 0$$

i

Εκείνο που πρέπει να υπολογιστεί ακόμη, είναι η συμμετοχή του κάθε ατομικού τροχιακού, που παριστάνεται με το συντελεστή του c_i . Για το σκοπό αυτό, πολλαπλασιάζεται η παραπάνω σχέση από αριστερά με το τροχιακό φ_j και καταλήγει να διαμορφωθεί ως:

$$c_i (H_{ij} - S_{ij}E) = 0$$

i

όπου τα H_{ij} και S_{ij} παριστάνουν αντίστοιχα τα:

$$H_{ij} = \varphi_i \mathbb{H} \varphi_j \, dv \quad \text{και} \quad S_{ij} = \varphi_i \varphi_j \, dv$$

Για το σύστημα αυτών των εξισώσεων υπάρχει η προφανής λύση, δηλαδή όλα τα c_i να είναι μηδέν. Για κάθε μοριακό τροχιακό υπάρχει όμως και μια άλλη λύση, που δίνεται από την επίλυση της εξίσωσης

$$|\mathbb{H}_{ij} - S_{ij}E| = 0.$$

Εφόσον το μοριακό σύστημα περιλαμβάνει n ατομικά τροχιακά, οι γραμμικοί τους συνδυασμοί θα δώσουν n μοριακά τροχιακά που οι ενέργειές τους υπολογίζονται από τη λύση της παραπάνω εξίσωσης, κατά την οποία προκύπτουν n λύσεις. Η επίλυση της εξίσωσης αυτής εμφανίζει προβλήματα, αφού τα στοιχεία του τελεστή \mathbb{H} είναι γνωστά μόνο όταν είναι γνωστή η μορφή των μοριακών τροχιακών. Αυτό συμβαίνει, επειδή η αναλυτική έκφραση για τα στοιχεία αυτά περιλαμβάνει τους ενεργειακούς όρους που προκύπτουν από τις απώσεις μεταξύ των πυρήνων, τις έλξεις μεταξύ πυρήνων και ηλεκτρονίων, αλλά και τις απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων. Αφού όμως τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται σ' όλη την έκταση του μορίου, συνεπάγεται ότι πρέπει να περιληφθούν οι απώσεις μεταξύ ηλεκτρονίων σε οποιοδήποτε ζευγάρι των ατομικών τροχιακών που συνιστούν τα μοριακά τροχιακά, αλλά αφού ληφθεί υπόψη ο συντελεστής c_i συμμετοχής τους στο κάθε μοριακό τροχιακό. Αυτό το πρόβλημα λύνεται με μια κυκλική διαδικασία υπολογισμών, όπου η αρχική μορφή των τροχιακών χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ενός τελεστή \mathbb{H} και στη συνέχεια η λύση της εξίσωσης προσδιορίζει

ένα νέο "πεδίο δυναμικού" μέσα στο οποίο πρέπει να κινούνται τα ηλεκτρόνια, με συνέπεια τη μεταβολή της μορφής των προκύπτόντων μοριακών τροχιακών. Αυτά τα νέα τροχιακά χρησιμοποιούνται για την επόμενη κατάστρωση της παραπάνω εξίσωσης και η διαδικασία συνεχίζεται μέχρις ότου μια σειρά μοριακών τροχιακών που προέκυψαν να δημιουργήσουν ένα "πεδίο" που οι λύσεις του να είναι αυτά τα ίδια τα τροχιακά. Η διαδικασία αυτή τελειώνει, αφού έχει δημιουργηθεί ένα αυτοσυνεπές πεδίο (Self Consistent Field, SCF) και τα τροχιακά που έχουν προκύψει λέγονται μοριακά τροχιακά αυτοσυνεπούς πεδίου (SCF MO).

Τα τροχιακά αυτά έχουν ορισμένες πολύ χρήσιμες ιδιότητες. Για παράδειγμα, επειδή πρέπει τα ατομικά τροχιακά που τα αποτελούν να είναι ορθογωνικά μεταξύ τους (δηλαδή να έχουν ολοκλήρωμα αλληλεπικάλυψης μηδέν, $S_{ij} = 0$) και επειδή τα ίδια τα μοριακά τροχιακά πρέπει να είναι ορθογωνικά μεταξύ τους (εφαρμογή της αρχής του Pauli σε μοριακά τροχιακά) η κυματοσυνάρτηση Ψ του συστήματος είναι αντισυμμετρική, οπότε το τετράγωνό της, Ψ^2 δίνει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου σε συγκεκριμένο σημείο του μορίου, δηλαδή την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Αυτό αποδίδεται με την ακόλουθη σχέση:

$$\rho = \sum_k n_k \Psi_k^2$$

όπου n_k ο αριθμός κατοχής (0, 1 ή 2) του τροχιακού k . Αν στη σχέση αυτή αντικατασταθεί η Ψ με την αναλυτική της μορφή, $\Psi = \sum_j c_j \phi_j$, τότε στην έκφραση

του ρ προκύπτουν όροι του τύπου $c_i^2 \phi_i^2$ που παριστάνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε ορισμένο ατομικό τροχιακό (i), καθώς και όροι του τύπου $c_i c_j \phi_i \phi_j$ που παριστάνουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των τροχιακών i και j , δηλαδή αποτελούν ένα μέτρο της αλληλεπικάλυψης των ατομικών τροχιακών i και j .

Δεν είναι πάντα σίγουρο ότι η κυματοσυνάρτηση Ψ που επιλέχθηκε, ή που προέκυψε από μια διαδικασία αυτοσυνεπούς πεδίου είναι η πλέον ικανοποιητική για το σύστημα που μελετάται, πολύ περισσότερο που η ίδια η θεωρία προβλέπει πως η ιδανική κυματοσυνάρτηση θα περιείχε άπειρες συνιστώσες, δηλαδή άπειρες συναρτήσεις ατομικών τροχιακών. Έτσι, αν υποθεθεί ότι υπάρχει μια κυματοσυνάρτηση Ψ που δίνει την απόλυτη περιγραφή του μοριακού συστήματος, μπορεί να θεωρηθεί σαν $\Psi = \Psi + c_\delta \Psi_\delta$, όπου Ψ_δ μια "διορθωτική" πρόσθετη κυματοσυνάρτηση που αν συνυπολογιστεί με την υπάρχουσα Ψ θα μας δώσει την πλήρη περιγραφή του μοριακού συστήματος. Φυσικά, όσο μικρότερος είναι ο συντελεστής c_δ , τόσο η συμμετοχή της πρόσθετης αυτής συνάρτησης Ψ_δ είναι μειωμένη, άρα τόσο η συνάρτησή μας προσεγγίζει την ιδανική. Μπορεί συνεπώς να ορισθεί ο παράγοντας F :

$$F_{\alpha\delta} = \int \Psi_\alpha \mathbb{H} \Psi_\delta \, dv$$

όπου Ψ_α η αρχική μας συνάρτηση. Ο παράγοντας αυτός θα πρέπει να υπολογίζεται με τον ίδιο τρόπο για όλα τα μοριακά τροχιακά που περιλαμβάνει η Ψ_α . Κατά συνέπεια, βρίσκεται η εξίσωση του τύπου:

$$F = H + \text{πρόσθετοι όροι}$$

όπου ο τελεστής F ονομάζεται τελεστής Fock, στην τιμήν του Ρώσου Φυσικού που τον προσδιόρισε. Οι πρόσθετοι όροι της εξίσωσης παριστάνονται με μια σειρά από ολοκληρώματα Coulomb και ανταλλαγής, που υπολογίζονται με βάση τα ατομικά τροχιακά που έχουν επιλεγεί για να παραστήσουν το μοριακό σύστημα. Η εφαρμογή ενός τελεστή Fock στην προτεινόμενη κυματοσυνάρτηση Ψ έχει σαν αποτέλεσμα τον προσδιορισμό ενός νέου τελεστή διορθώσεως, ο οποίος επιδρά πάνω στη διορθωμένη κυματοσυνάρτηση κ.ο.κ. Ακολουθείται δηλαδή μια διαδικασία όπως εκείνη του αυτοσυνεπούς πεδίου, που μπορεί να συνοψισθεί με την εξίσωση:

$$|F_{ij} - S_{ij}E| = 0.$$

Το σύνολο των εξισώσεων που παριστάνονται με τον τρόπο αυτό ονομάζονται εξισώσεις Roothan, αν και παρόμοιες εξισώσεις πρότειναν, ανεξάρτητα και οι Hall και Lennard-Jones. Τα τροχιακά που προκύπτουν από μια τέτοια διαδικασία, είναι τα λεγόμενα τροχιακά Hartree-Fock και είναι εκείνα που χρησιμοποιούνται σχεδόν σ' όλες τις υπολογιστικές μεθόδους που στηρίζονται στη θεωρία των μοριακών τροχιακών.

Η θεωρία των μοριακών τροχιακών, αποτελεί μια πρόοδο σε σχέση με τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου, με την έννοια ότι εισάγει την ομοιοπολικότητα στο δεσμό που αναπτύσσεται μεταξύ του κεντρικού μεταλλικού ιόντος και των συναρμοτών. Ωστόσο, δεν ξεφεύγει από τον ποιοτικό χαρακτήρα, ειδικά όταν γίνεται χρήση περιορισμένου αριθμού ατομικών τροχιακών για την περιγραφή των κυματοσυναρτήσεων καθώς και όταν γίνονται παραμετροποιήσεις ορισμένων ολοκληρωμάτων, με σκοπό την επιτάχυνση των υπολογισμών ή τη δυνατότητα να αντιμετωπιστούν μεγάλα μόρια.

Θεωρία του Πεδίου των Συναρμοτών (Ligand Field Theory)

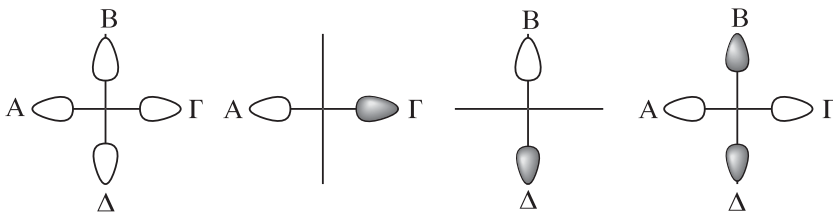
Αποτελεί, κατά κάποιο τρόπο, το συγκεκρισμό των δύο προηγούμενων, με την έννοια ότι η ενέργεια των όρων που προκύπτουν από τη θεώρηση της σχάσης του βασικού όρου στο κρυσταλλικό πεδίο, υπολογίζεται με αναλυτικό τρόπο, κάνοντας χρήση των ενεργειών και των ολοκληρωμάτων που προκύπτουν θεωρώντας όλα τα μοριακά τροχιακά του συστήματος. Η θεωρία αυτή είναι εκείνη που χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στην πράξη γύρω από τις ενώσεις συναρμογής και η ορολογία της είναι εκείνη που επικρατεί στην εκτίμηση και απόδοση των ιδιοτή-

των των ενώσεων αυτών, όπως π.χ. τα ηλεκτρονιακά τους φάσματα και οι μαγνητικές τους ιδιότητες.

Για να γίνει κατανοητή η εφαρμογή της θεωρίας, θα αναπτυχθεί σε συντομία η περίπτωση της δημιουργίας του δεσμού σε ένα τετραγωνικό σύμπλοκο. Για το σύμπλοκο αυτό, η κλασική άποψη του κρυσταλλικού πεδίου θεωρεί τα τέσσερα σημειακά φορτία που εκπροσωπούν τους συναρμοτές, στις κορυφές ενός κανονικού τετραγώνου, στο κέντρο του οποίου βρίσκεται το μεταλλικό ιόν. Από άποψη συμμετρίας, το σύστημα ανήκει στην D_{4h} ομάδα συμμετρίας.

Τα τροχιακά s , p_x , p_y , d_{z^2} και $d_{x^2-y^2}$, του κεντρικού μετάλλου εμφανίζουν κατεύθυνση στο χώρο τέτοια ώστε να έχουν άμεση αλληλεπικάλυψη με τα τροχιακά των συναρμοτών. Το πρόβλημα που πρέπει να λυθεί είναι, ποιοι συνδυασμοί τροχιακών των συναρμοτών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ώστε, με την αλληλεπικάλυψή τους με τα παραπάνω τροχιακά του κεντρικού μετάλλου να δημιουργήσουν τα μοριακά τροχιακά του συστήματος.

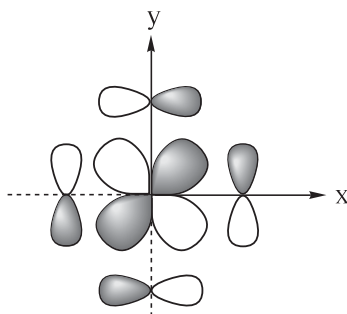
Τα τροχιακά που είναι διαθέσιμα από τους συναρμοτές, φαίνονται διαγραμματικά στο σχήμα και πρόκειται, είτε για ατομικά τροχιακά, είτε, συνηθέστερα, για κάποια υβρίδια. Εάν θεωρηθούν τα παραπάνω τροχιακά ισότιμα και ονομαστούν A , B , Γ και Δ , μπορεί σχετικά εύκολα να αποδειχθεί ότι προκύπτουν οι εξής γραμμικοί συνδυασμοί τροχιακών των συναρμοτών, κατάλληλοι για δημιουργία σ -δεσμού



τροχιακό μέταλλου	συνδυασμός τροχιακών των συναρμοτών	μορφή του μοριακού τροχιακού	συμμετρία του μοριακού τροχιακού
$s + d_{z^2}$	$A + B + \Gamma + \Delta$	$\kappa s + \lambda d_{z^2} + (A+B+\Gamma+\Delta)$	a_{1g}
p_x	$A - \Gamma$	$\mu p_x + (A-\Gamma)$	e_u
p_y	$B - \Delta$	$\mu p_y + (B-\Delta)$	e_u
$d_{x^2-y^2}$	$A - B - \Gamma - \Delta$	$\nu d_{x^2-y^2} + (A-B+\Gamma-\Delta)$	b_{1g}

Ιδιαίτερη σημασία, για ποσοτικές μελέτες, έχει ο υπολογισμός των συντελεστών κ , λ , μ και ν . Τα παραπάνω ισχύουν στην περίπτωση που οι συναρμοτές σχηματίζουν μόνο σ -δεσμούς με το μεταλλικό ιόν.

Στις περιπτώσεις κατά τις οποίες σχηματίζονται και π-τύπου δεσμοί, η λογική που ακολουθείται είναι εντελώς ανάλογη. Για παράδειγμα, σε ένα τετραγωνικό σύμπλοκο, το τροχιακό του κεντρικού μετάλλου που είναι σε θέση να σχηματίσει π-δεσμούς είναι το d_{xy} και ο γραμμικός συνδυασμός που σχηματίζει τον π-δεσμό στο σύμπλοκο αυτό είναι ο εξής:



Σχετική βιβλιογραφία

- 1 F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley, New York, 1973.
- 2 Murrell, S.F.A. Kettle and Tedder, *Valence Theory*, Wiley, 1966.
- 3 C.J. Ballhausen, *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes*, McGraw-Hill, New York, 1979.
- 4 B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, Wiley, New York, 1966.