

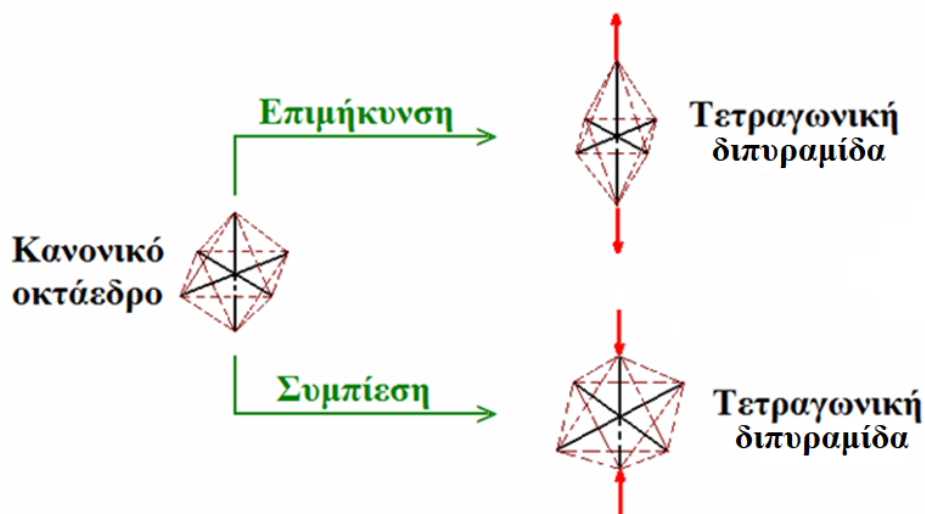
Θεώρημα Jahn–Teller: Μια Απλουστευμένη Προσέγγιση

1. Τι λέει το Θεώρημα Jahn–Teller;

Το φαινόμενο Jahn–Teller, γνωστό και ως παραμόρφωση Jahn–Teller, περιγράφει τη γεωμετρική παραμόρφωση που υφίστανται μη γραμμικά μόρια κάτω από ορισμένες συνθήκες. Το φαινόμενο ονομάστηκε έτσι προς τιμήν των Hermann Arthur Jahn και Edward Teller, οι οποίοι το πρότειναν σε ένα θεώρημά τους, το 1937. Σύμφωνα με το **Θεώρημα Jahn–Teller**, κάθε μη γραμμικό μόριο, που βρίσκεται σε μια εκφυλισμένη ηλεκτρονική κατάσταση, θα υπόκειται σε γεωμετρική παραμόρφωση, έτσι ώστε να σχηματισθεί ένα σύστημα χαμηλότερης συμμετρίας και χαμηλότερης ενέργειας, μέσω του οποίου θα αρθεί ο εκφυλισμός.

2. Πώς εκδηλώνεται το φαινόμενο Jahn–Teller στην περίπτωση των οκταεδρικών συμπλόκων των μεταβατικών μετάλλων;

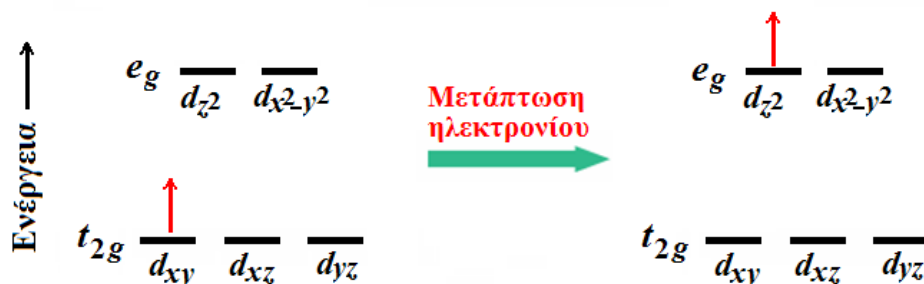
Το φαινόμενο Jahn–Teller το συναντούμε συχνά σε οκταεδρικά σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων (ML_6) ως παραμόρφωση του οκταέδρου προς μια τετραγωνική διπυραμίδα μέσω **επιμήκυνσης** ή **συμπίεσης** των δύο δεσμών M–L κατά μήκος του άξονα z (Σχήμα 1).



Σχήμα 1 Επιμήκυνση και συμπίεση ενός οκταέδρου, ως συνέπεια του φαινομένου Jahn–Teller.

3. Πώς εξηγείται η επιμήκυνση ή συμπίεση των δύο δεσμών M–L κατά μήκος του άξονα z;

Ας πάρουμε ως παράδειγμα ένα οκταεδρικό d^1 σύμπλοκο, το $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, του οποίου το ρόδινο χρώμα οφείλεται στη μετάπτωση του ηλεκτρονίου του, $t_{2g} \rightarrow e_g$ (Σχήμα 2).



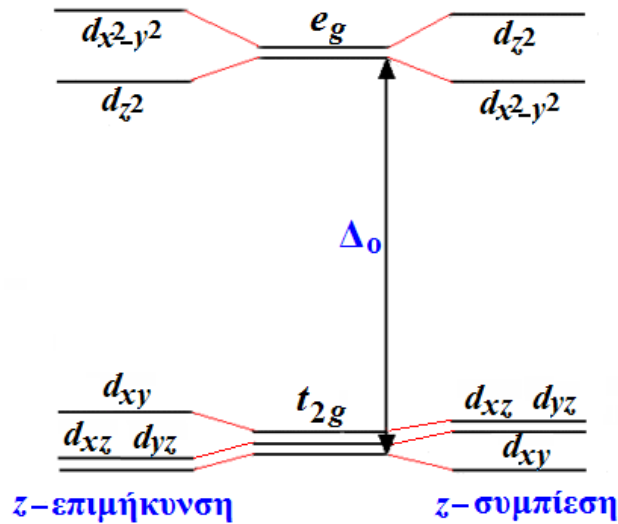
Σχήμα 2 Η μετάπτωση του ηλεκτρονίου που ευθύνεται για το ορατό φάσμα απορρόφησης του $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Ποιο όμως από τα δύο εκφυλισμένα e_g τροχιακά θα καταλάβει το ηλεκτρόνιο; το d_{z^2} ή το $d_{x^2-y^2}$; Αν υποθέσουμε ότι το ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το d_{z^2} τροχιακό, τότε οι υποκαταστάτες κατά μήκος του άξονα z θα απωθούνται κάπως από την παρουσία του μονήρους ηλεκτρονίου και θα απομακρύνονται, με αποτέλεσμα η έλξη του μεταλλικού ιόντος πάνω στα ηλεκτρόνια αυτών των υποκαταστατών να είναι μικρότερη, σε σχέση με τους άξονες x και y. Αυτό με τη σειρά του οδηγεί σε ισχυρότερους (άρα *μικρότερου μήκους*) δεσμούς M–L με τους τέσσερις υποκαταστάτες των αξόνων x και y και ασθενέστερους (άρα *μεγαλύτερου μήκους*) δεσμούς με τους δύο υποκαταστάτες του άξονα z. Η περιγραφή αυτή ισοδυναμεί με μια **επιμήκυνση** του οκταέδρου κατά μήκος του άξονα z. Αν το ηλεκτρόνιο καταλάβει το $d_{x^2-y^2}$ τροχιακό, η εικόνα αντιστρέφεται και η περιγραφή ισοδυναμεί με μια **συμπίεση** του οκταέδρου κατά μήκος του άξονα z. Να σημειώσουμε ότι το φαινόμενο Jahn–Teller, από μόνο του, δεν προβλέπει το είδος της παραμόρφωσης (επιμήκυνση ή συμπίεση).

4. Πώς επηρεάζεται η ενεργειακή κατάσταση των τροχιακών των ομάδων e_g και t_{2g} ;

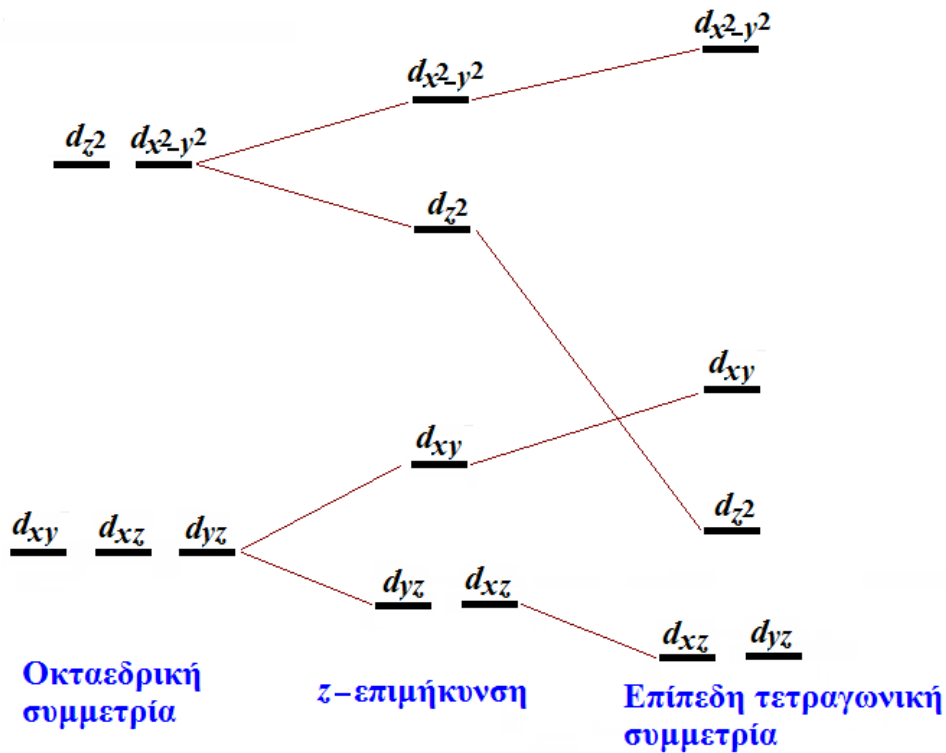
Στην περίπτωση της **επιμήκυνσης** του οκταέδρου (κατάληψη του d_{z^2} τροχιακού), οι υποκαταστάτες απομακρύνονται κατά μήκος του άξονα z, οπότε οι απώψεις ελαττώνονται και το τροχιακό d_{z^2} (κατά κύριο λόγο), καθώς και τα τροχιακά που επίσης σχετίζονται με τον άξονα z (d_{xz} , d_{yz}) γίνονται πτωχότερα σε ενέργεια. Ταυτόχρονα, επειδή η επίδραση των τεσσάρων υπολοίπων υποκαταστατών πάνω στα d τροχιακά των αξόνων x και y ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}) αυξάνεται, αυξάνεται και η ενέργεια αυτών των τροχιακών και κυρίως του $d_{x^2-y^2}$.

Στην περίπτωση της **συμπίεσης** του οκταέδρου (κατάληψη του $d_{x^2-y^2}$ τροχιακού), οι υποκαταστάτες πλησιάζουν κατά μήκος του άξονα z και η εικόνα αντιστρέφεται (Σχήμα 3).



Σχήμα 3 Η διάσπαση των e_g και t_{2g} τροχιακών, λόγω φαινομένου Jahn–Teller

Αν συγκρίνουμε το Σχήμα 3 με το επόμενο (Σχήμα 4) βλέπουμε ξεκάθαρα ότι το φαινόμενο Jahn–Teller δημιουργεί μια ενδιάμεση κατάσταση μεταξύ οκταεδρικής και τετραγωνικής διάσπασης.



Σχήμα 4 Από την οκταεδρική συμμετρία οδηγούμαστε στην επίπεδη τετραγωνική μέσω παραμόρφωσης Jahn–Teller

5. Σε ποια από τις δύο ομάδες τροχιακών (t_{2g} και e_g) το φαινόμενο Jahn – Teller εκδηλώνεται εντονότερα;

Το φαινόμενο Jahn-Teller είναι πιο έντονο για την ομάδα e_g και ο διαχωρισμός μεγαλύτερος απ' ό,τι στην ομάδα t_{2g} , με αποτέλεσμα η ισχυρή σταθεροποίηση Jahn – Teller να επικρατεί της μικρής σταθεροποίησης που έχουμε στην ομάδα t_{2g} . Αυτό συμβαίνει επειδή τα e_g τροχιακά που εμπλέκονται στον εκφυλισμό έχουν λοβούς που κατευθύνονται προς τους υποκαταστάτες, και έτσι η παραμόρφωση μπορεί να καταλήξει σε μεγάλη ενεργειακή σταθεροποίηση.

Ειδικότερα, για την ομάδα e_g , η παραμόρφωση Jahn–Teller είναι ισχυρή, όταν στα δύο e_g τροχιακά έχουμε ένα ή τρία ηλεκτρόνια, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των συμπλόκων d^4 (υψηλού spin) και των d^7 (χαμηλού spin), καθώς και των συμπλόκων d^9 . Για την ομάδα t_{2g} , μια ασθενής παραμόρφωση Jahn–Teller μπορεί να προκύψει από ένα διαχωρισμό του επιπέδου αυτής της τριπλά εκφυλισμένης κατάστασης. Όμως, τέτοιες παραμορφώσεις είναι συνήθως πολύ μικρές και δομικά δεν πιστοποιούνται.

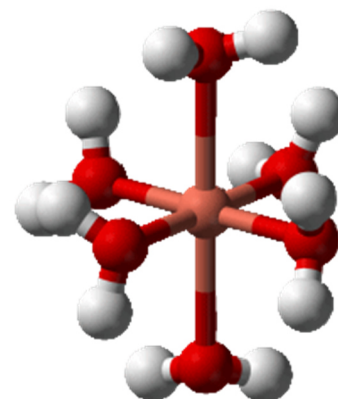
Αξίζει να σημειωθεί ότι παραμορφώσεις Jahn–Teller μπορεί να μένουν απαρατήρητες, αν υπάρχει ταχεία αλληλομετατροπή μεταξύ z-επιμηκυμένης και z-συμπιεσμένης κατάστασης. Σε ευνοϊκές περιπτώσεις είναι εφικτό ένα «πάγωμα» αυτής της αλληλομετατροπής σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται όλες οι περιπτώσεις παραμόρφωσης Jahn – Teller για οκταεδρικά σύμπλοκα:

Ηλεκτρονική διαμόρφωση	Κανονική	Υψηλού spin	Χαμηλού spin	Παραδείγματα σύμπλοκα των:
d^1	Ασθενής			Ti(III)
d^2	Ασθενής			V(III)
d^3	Μηδενική			Cr(III)
d^4		ισχυρή	Ασθενής	Cr(II), Mn(III)
d^5		Μηδενική	Ασθενής	Mn(II), Fe(III)
d^6		Ασθενής	Μηδενική	Fe(II), Co(III)
d^7		Ασθενής	ισχυρή	Co(II)
d^8	Μηδενική			Cu(III)
d^9	ισχυρό			Cu(II)
d^{10}	Μηδενική			Zn(II)

Το φαινόμενο Jahn–Teller είναι ιδιαίτερα τεκμηριωμένο για τις δομές των ενώσεων του χαλκού (II). Σ' αυτές έχουμε συνήθως επιμήκυνση κατά μήκος του άξονα z και σπάνια συμπίεση. Κλασικό παράδειγμα το σύμπλοκο του χαλκού(II), $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (Σχήμα 5).

Σχήμα 5 Το φαινόμενο Jahn–Teller ευθύνεται για την τετραγωνική παραμόρφωση του εξαΰδατο-συμπλόκου του χαλκού(II), $[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, το οποίο διαφορετικά, θα μπορούσε να έχει οκταεδρική γεωμετρία. Με κρυσταλλογραφική ανάλυση βρίσκουμε ότι οι δύο αξονικές αποστάσεις Cu–O είναι 238 pm, ενώ οι τέσσερις ισημερινές αποστάσεις Cu–O είναι ~195 pm.

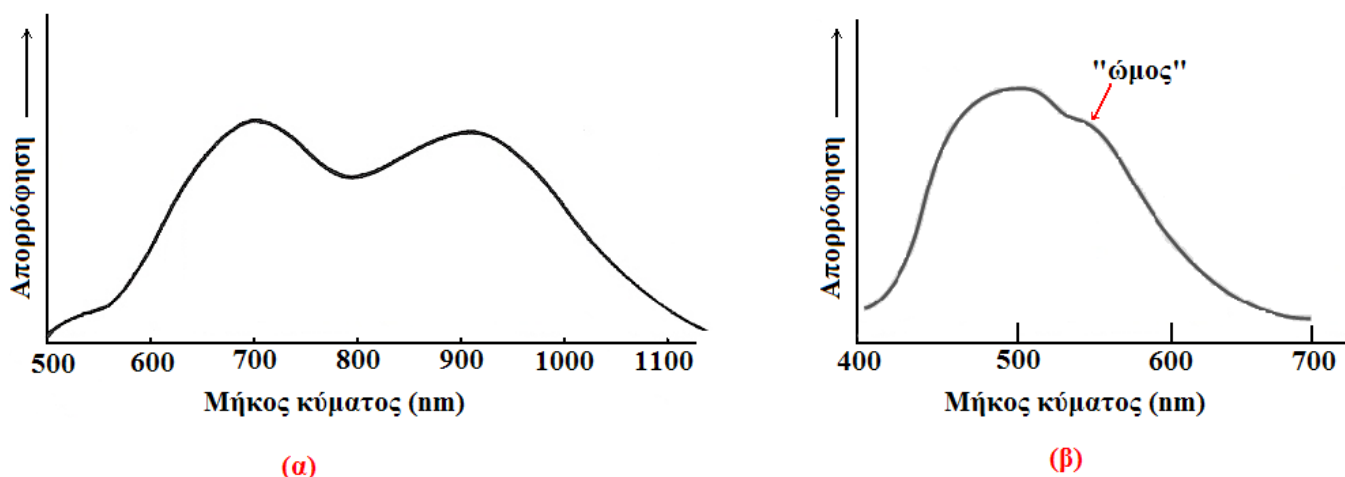


6. Έχουμε φαινόμενο Jahn–Teller στην περίπτωση των τετραεδρικών συμπλόκων των μεταβατικών μετάλλων;

Στα τετραεδρικά σύμπλοκα, η παραμόρφωση Jahn–Teller είναι μικρότερη, επειδή έχουμε μικρότερη σταθεροποίηση να κερδίσουμε, λόγω του ότι κανένα από τα πέντε d τροχιακά δεν έχει λοβούς που να κατευθύνονται προς τις κορυφές του τετραέδρου των υποκαταστατών.

7. Πώς αποδεικνύονται πειραματικά οι επιδράσεις του φαινομένου Jahn–Teller στις ενώσεις των μεταβατικών μετάλλων;

Την καλύτερη απόδειξη τέτοιων επιδράσεων παρέχουν οι δομικές μελέτες μέσω κρυσταλλογραφικής ανάλυσης (Σχήμα 5). Αλλά και τα φάσματα απορρόφησης υπεριώδους – ορατού βοηθούν στην πιστοποίηση των επιδράσεων του φαινομένου Jahn–Teller. Για παράδειγμα, το σύμπλοκο ιόν $[\text{CoF}_6]^{3-}$, αντί μιας απλής καμπύλης απορρόφησης που αναμένουμε για την περίπτωση μη παραμόρφωσης, μας δίνει δύο ξεχωριστές κορυφές στο φάσμα. Από αυτές, η μία οφείλεται στη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από τη θεμελιώδη κατάσταση προς τη χαμηλότερη, από τις δύο ενεργειακές στάθμες e_g , και η άλλη προς την υψηλότερη (Σχήμα 6α). Σε πολλές περιπτώσεις όμως, όπως και αυτή του ιόντος $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, επειδή η διαφορά ενέργειας μεταξύ των τροχιακών $d_{x^2-y^2}$ και d_{z^2} είναι μικρή, οι δύο κορυφές αλληλοεπικαλύπτονται και εμφανίζονται ως «ώμος» της καμπύλης απορρόφησης (Σχήμα 6β).



Σχήμα 6 Φάσματα απορρόφησης των συμπλόκων (α) $[\text{CoF}_6]^{3-}$ και (β) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Η ασυμμετρία της καμπύλης απορρόφησης, λόγω φαινομένου Jahn–Teller, εκδηλώνεται με δύο ξεχωριστές κορυφές στην περίπτωση (α), ενώ στην περίπτωση (β) με την εμφάνιση ενός «ώμου».