

Contributi ad uno sviluppo moderno del concetto di coordinazione

Nota VII. - Spettri elettronici di ioni complessi (*)

RIASSUNTO: Gli spettri di assorbimento u.v., da 2000 Å in su, degli ioni complessi, a simmetria diversa, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ tetraedrica, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ quadratica e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ottaedrica, che si comportano in modo anomalo alle previsioni della teoria del campo cristallino, sono stati interpretati per mezzo della teoria dell'orbitale molecolare. Le bande di assorbimento di ciascun ione che cadono alla minor lunghezza d'onda, sono attribuite alla eccitazione del legame triplo $-\text{C}\equiv\text{N}$, mentre le rimanenti sono proprie di transizioni monoelettroniche da orbitali atomici di non legame 3d dell'atomo coordinante, su orbitali molecolari di antilegame o fra l'atomo centrale e quelli di carbonio coordinati. Particolare interesse è stato mostrato per le regole di selezione delle transizioni in esame.

La teoria del campo cristallino, applicata recentemente da Orgel (1) allo studio di ioni complessi in genere, ben si adatta alla interpretazione dei loro spettri di assorbimento u.v. quando i legami dello ione complesso sono di natura ionico-dipolare. Le previsioni della teoria non concordano invece con i dati sperimentali se si considerano ioni complessi a legami non ionici, come è il caso di molti cianuri complessi di metalli del gruppo di transizione. Infatti la teoria del campo cristallino prevede in ogni caso uno sdoppiamento dei livelli energetici « d » dell'atomo centrale coordinante secondo la simmetria dello ione complesso e attribuisce le bande di assorbimento a transizioni monoelettroniche fra i livelli ad energia diversa. Così nello ione complesso $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, che ha disposizione tetraedrica, sotto l'azione del campo elettrico dei gruppi coordinati, i cinque orbitali di tipo « d » dello ione Cu^+ (che in questa valenza partecipa alla formazione del complesso) si scindono in due livelli: uno triplemente degenere (T_2), ad energia più alta, ed uno doppiamente degenere (E), ad energia inferiore. I livelli risultano però completamente riempiti dai 10 elettroni « d » dello ione Cu^+ , per cui non si dovrebbe riscontrare nello spettro alcuna banda di assorbimento. Così per lo ione complesso $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, i cinque orbitali « d » dell'atomo di ferro si scindono, sotto l'azione del campo elettrico dei gruppi coordinati, in due livelli ad energia diversa. Il più basso è triplemente

(*) Memoria presentata dall'Accademico Giovanni Battista Bonino.

degenere (F_{3g}), mentre quello ad energia più alta è doppiamente degenere (E_g). Date le caratteristiche diamagnetiche dello ione (³), il livello F_{3g} , secondo la teoria del campo cristallino, dovrebbe essere completamente riempito dai 6 elettroni « d » dello ione Fe^{2+} (che sotto questa valenza partecipa alla formazione di $[Fe(CN)_6]^{4-}$), per cui dovrebbe essere prevista nello spettro di assorbimento u.v. dello ione complesso una sola banda di assorbimento, corrispondente alla transizione monoelettronica $F_{3g} \rightarrow E_g$. Si è osservato però dagli spettri da noi eseguiti, ed in seguito alle misure di Kortüm (²), Sammel e Coll. (⁴) che le bande di assorbimento di questo ione complesso sono in realtà in numero diverso da quello previsto dalla teoria del campo cristallino. Nello ione complesso $[Ni(CN)_6]^{2-}$ quadratico, sotto l'azione del campo cristallino dei gruppi coordinati, i cinque orbitali « d » dell'atomo di nichel si scindono in quattro livelli, dei quali quello a valore energetico inferiore è doppiamente degenere (E_g), quello immediatamente superiore è semplice (B_{2g}) e così il seguente (A_{1g}) e così pure quello a valore energetico maggiore (B_{1g}). Gli 8 elettroni « d » dello ione Ni^{2+} riempiono i livelli E_g , B_{2g} , A_{1g} e lasciano libero quello B_{1g} , per cui si potrebbero prevedere tre bande di assorbimento negli spettri u.v. dello ione complesso. Il numero delle bande previste sembrerebbe coincidere con quello trovato sperimentalmente (⁵), ma ciò acquista carattere di casualità se si pensa alle previsioni nettamente discordanti dai fatti sperimentali che si hanno per il numero di bande di assorbimento degli ioni $[Cu(CN)_6]^{3-}$ e $[Fe(CN)_6]^{4-}$, quando essi vengono interpretati secondo la teoria del campo cristallino. Del fatto si era accorto lo stesso Orgel (¹) che giustificava il comportamento degli spettri di assorbimento u.v., riscontrati anomali alle previsioni della teoria del campo cristallino, ammettendo la formazione di un parziale doppio legame fra l'atomo centrale ed i carboni coordinati. $N \subset N$ sembrandoci completamente soddisfacente quest'ultima giustificazione, si è cercato, partendo da presupposti diversi da quelli della teoria del campo cristallino, di interpretare il comportamento degli spettri di assorbimento u.v. di ioni cianuri complessi di diversa simmetria, per ora in via del tutto qualitativa, riservandoci in un secondo tempo di trattare il problema in maniera più rigorosa. Particolare interesse sarà tuttavia posto al significato ed al calcolo delle regole di selezione delle transizioni monoelettroniche.

Nella teoria dell'orbitale molecolare, l'orbitale molecolare di legame dello ione complesso $[X(CN)_6]^{3-}$ viene ad essere espresso da j funzioni d'onda di legame della forma:

$$(1) \quad \psi = N (\psi_X + \lambda \psi_{CN})$$

dove ψ_X rappresenta un orbitale di legame dell'atomo centrale X e ψ_{CN} quello del gruppo coordinato CN. Il fattore N è un fattore di normalizzazione e la costante λ misura la polarità dell'orbitale. Secondo il metodo variazionale di Ritz, il valore della energia dell'orbitale molecolare è espresso dalle relazioni:

$$(2) \quad E = \sum_{i=1}^j \epsilon_i$$

$$\epsilon = \int \psi_i H \psi_i d\tau / \int \psi_i \psi_i d\tau$$

dove ψ_1 rappresenta la funzione d'onda dell'iesimo orbitale di legame della forma della (1) e H l'operatore Hamiltoniano. Gli spettri elettronici prendono origine dalle transizioni di elettroni da orbitali atomici di legame a più alta energia verso altri orbitali atomici, a valore energetico più basso in valore assoluto se lo zero dell'energia è preso alla completa ionizzazione dello ione complesso. Le transizioni sono permesse se è verificata la relazione:

$$(3) \quad \int \psi_1 M \psi_2 d\tau \neq 0$$

dove ψ_2 rappresenta la funzione d'onda dell'orbitale atomico allo stato eccitato a valore energetico più basso in valore assoluto, ψ_1 è la funzione d'onda dell'orbitale atomico di legame a più alta energia e M rappresenta il momento elettrico della molecola, scomponibile nelle tre direzioni ortogonali degli assi cartesiani di riferimento. Sono pertanto proibite le transizioni per le quali si verifica la relazione:

$$(4) \quad \int \psi_1 M \psi_2^2 d\tau = 0$$

Il valore sperimentale della frequenza di eccitazione è direttamente proporzionale alla differenza ΔE fra l'energia degli orbitali atomici allo stato fondamentale ed a quello eccitato, secondo la relazione:

$$(5) \quad \nu = h \Delta E$$

dove h è la costante di proporzionalità di Planck.

L'orbitale molecolare di una molecola biatomica è bicentrico; ovviamente policentrico sarà quello di una molecola poliatomiche. Il calcolo dell'orbitale molecolare e della corrispondente energia trova completa risoluzione nel caso di molecole biatomiche omonucleari; una soluzione di prima approssimazione, riguardo alle costanti molecolari, in quelle biatomiche eteronucleari e molte complicazioni in quelle poliatomiche. Avendo osservato che le costanti molecolari di una molecola poliatomiche, quali la lunghezza del legame, la sua costante di forza e polarità, variano ben poco allo scambio di un atomo nel legame vicino, Hund (*) è arrivato alla conclusione di sostituire gli orbitali molecolari previsti con orbitali localizzati. Ciò porta a concludere che in vicinanza del nucleo centrale l'orbitale molecolare assomiglia all'ibrido degli orbitali atomici formatisi nella simmetria molecolare della molecola considerata, e tale ibrido presenta la massima densità di carica elettronica nelle direzioni dei nuclei coordinati e densità nulla nelle altre direzioni. Nello stesso modo l'orbitale molecolare in vicinanza dei nuclei coordinati assomiglia all'ibrido degli orbitali atomici di legame dei nuclei stessi.

Pauling (*) ha da tempo calcolato, su basi quanto-meccaniche, la forma e la forza degli orbitali ibridi sp^3 , dsp^2 , d^2sp^3 di legame di un nucleo centrale, diretti rispettivamente secondo direzioni tetraedriche, quadrate ed ottaedriche. Questi calcoli, pur portando ad una iniziale interpretazione degli orbitali molecolari, sono insufficienti per un calcolo quantitativo degli spettri elettronici degli stessi, in quanto

viene ad essere trascurata la forma dell'orbitale molecolare sugli atomi coordinati ed il rispettivo contributo energetico all'energia dello orbitale molecolare in esame. Una più rigorosa descrizione degli orbitali molecolari deve essere impostata oltre che su considerazioni quanto meccaniche, anche su considerazioni di simmetria molecolare, come è stato fatto da Bonino (*). Questo Autore considera le varie possibilità di combinazione fra gli orbitali atomici di un atomo « coordinante » e quelli degli atomi ad esso « coordinati ». La possibilità di combinare fra loro i vari orbitali è fortemente limitata dalle proprietà di simmetria degli orbitali atomici da un lato e simmetria dell'edificio molecolare che deve ottenersi dall'altro. Più precisamente, noti gli orbitali atomici disponibili per la costruzione della molecola e le loro proprietà di simmetria, il problema si può ridurre ai seguenti termini :

1°) quali sono le simmetrie possibili della molecola che si intende costruire ?

2°) quali sono, corrispondentemente, le combinazioni lineari che realizzano orbitali di legame ?

Gli orbitali di legame di approssimazione zero si costruiscono associando ad ogni orbitale φ_0 degli elettroni di valenza dell'atomo centrale (« coordinante ») una combinazione lineare $\Sigma x_i \psi_i$ degli orbitali di legame degli atomi periferici « coordinati ». Il criterio fondamentale che regola l'associazione degli orbitali φ_0 agli orbitali $\Sigma x_i \psi_i$ è che questa può avvenire soltanto fra funzioni φ_0 ed una $\Sigma x_i \psi_i$ che appartengano alla medesima rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria considerato.

Definiti il numero e la specie degli orbitali di legame costruiti in siffatta maniera, il principio di esclusione di Pauli associa a ciascuno di essi due elettroni, se si tratta di orbitali non degeneri, ovvero, in caso di orbitali degeneri, un numero $2n$ di elettroni se n indica il relativo grado di degenerazione.

Alla luce di queste considerazioni, verranno, di seguito, presi in esame gli ioni complessi $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ di simmetria diversa; tetraedrica per il primo, quadratica per il secondo ed ottaedrica per il terzo.

a) IONE COMPLESSO TETRAEDRICO $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Lo ione complesso tetraedrico $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ appartiene alla simmetria del gruppo T_d che possiede le seguenti operazioni di simmetria: la identità (E), tre assi binari ($3C_2$), sei assi quaternari ($6S_4$), sei piani speculari ($6\sigma_d$) ed otto assi ternari ($8C_3$). Le rappresentazioni irriducibili del gruppo sono: due semplici (A_1 total-simmetrica, A_2), una doppiamente degenera (E) e due triplamente degeneri (T_1 , T_2). Di seguito viene dato il sistema dei caratteri per ciascuna rappresentazione o per ciascuna classe di operazioni di simmetria [tabella (I)].

In genere le tabelle dei gruppi di simmetria riportano anche indicata la rappresentazione irriducibile secondo la quale si comportano gli orbitali atomici s , p_x , p_y , p_z . Nel nostro caso l'orbitale « s » dell'atomo centrale Cu dello ione complesso $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ ha la simmetria espressa dalla rappresentazione irriducibile totalsim-

metrica A_1 , mentre gli orbitali atomici p_x, p_y, p_z si comportano secondo la triplamente degenero T_2 .

TABELLA I.

T_d	E	$8C_2$	$6C_3$	$6S_4$	$3C_2$	
A_1	1	1	1	1	1	s
A_2	1	1	-1	-1	1	
E	2	-1	0	0	2	
T_1	3	0	-1	1	-1	
T_2	3	0	1	-1	-1	p_x, p_y, p_z

Nella tabella (II) sono riportati, per ogni operazione di simmetria del gruppo, i caratteri degli orbitali atomici s, p_x, p_y, p_z degli atomi coordinati di carbonio ed azoto e le rispettive rappresentazioni irriducibili nelle quali si decompongono. Per comodità di calcolo si è supposto uno degli orbitali atomici di tipo «p» degli atomi di carbonio ed azoto diretto lungo la direzione di legame carbonio-atomo Cu; gli altri orbitali atomici di tipo «p» sugli atomi coordinati diventano pertanto perpendicolari a quello di legame e degeneri fra loro.

Il numero delle rappresentazioni irriducibili di scomposizione si trova dalla relazione:

$$(6) \quad \text{numero rappresentazioni irrid.} = \frac{1}{h} \sum_i R_i r_i$$

dove h indica il numero di elementi (operazioni) del gruppo di simmetria, R i caratteri calcolati, r quelli dati dalle rappresentazioni del gruppo, i l'operazione di simmetria.

TABELLA II.

T_d	E	$8C_2$	$6C_3$	$6S_4$	$3C_2$	
<i>4 atomi di C</i>						
4 orbit. at. s	4	1	2	0	0	$A_1 + T_1$
4 orbit. at. p_x	4	1	2	0	0	$A_1 + T_1$
8 orbit. at. p_y, p_z	8	-1	0	0	0	$E + T_1 + T_2$
<i>4 atomi di N</i>						
4 orbit. at. s	4	1	2	0	0	$A_1 + T_1$
4 orbit. at. p_x	4	1	2	0	0	$A_1 + T_1$
8 orbit. at. p_y, p_z	8	-1	0	0	0	$E + T_1 + T_2$

I legami σ hanno la rappresentazione irriducibile somma $A_1 + T_2$, sicché risulteranno formati sull'atomo centrale di rame dagli orbitali atomici s (A_1) e p_x, p_y, p_z (T_2) del rame. Un solo orbitale di legame Cu-C avrà pertanto (data l'uguaglianza dei quattro orbitali di legame Cu-C nello ione complesso $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$) la rappresentazione irriducibile corrispondente a $1/4 A_1 + 1/4 T_2$ e sarà formato, sull'atomo di rame, da un orbitale di legame ibridizzato della forma:

$$(7) \quad \psi_{\text{Cu-C}} = \sqrt{1/4} s + \sqrt{1/4} p_x + \sqrt{1/4} p_y + \sqrt{1/4} p_z$$

normalizzata ad 1, dove l'orbitale atomico «s» dell'atomo di rame, di rappresentazione irriducibile A_1 , partecipa al legame con la probabilità di $1/4$ e con quella di $3/4$ gli orbitali atomici di tipo «p», di rappresentazione irriducibile T_2 . Così l'orbitale di legame σ di un atomo coordinato di carbonio sarà formato da un orbitale di legame ibridizzato della forma:

$$(8) \quad \psi_{\text{C-Cu}} = \sqrt{a^2} s + \sqrt{1-a^2} p_x$$

in quanto gli orbitali atomici s e p_x di un atomo di carbonio si comportano ciascuno secondo la rappresentazione irriducibile $A_1 + T_2$.

Non è possibile assegnare, per mezzo della sola indagine di natura simmetrica, i valori di a^2 e $1-a^2$ in cui si ripartiscono gli orbitali atomici s e p_x per formare gli ibridi di legame σ sugli atomi di carbonio, in quanto l'energia associata ad un orbitale atomico «p» è diversa da quella di un orbitale atomico «s». I valori a^2 e $1-a^2$ non possono essere ulteriormente ed esattamente definiti, dipendendo essi da molti fattori energetici quali la forma e carica effettiva degli ibridi dell'atomo centrale Cu e dell'atomo N, ai quali il carbonio si lega. L'elettronegatività degli atomi coordinati, Cu e N, la distanza e la polarità dei legami che si originano fra detti atomi ed il carbonio sono una misura sperimentale di a^2 .

L'orbitale di legame σ fra l'atomo di carbonio e di azoto avrà pertanto la forma:

$$(9) \quad \psi_{\text{C-N}} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$$

che si ottiene facilmente dalla condizione di normalizzazione applicata alla autofunzione di legame (8), sopra definita. A sua volta la forma degli orbitali ibridi di legame σ sull'atomo di azoto sarà:

$$(10) \quad \psi_{\text{N-C}} = \sqrt{b^2} s + \sqrt{1-b^2} p_x$$

$$(11) \quad \psi_{\text{N}_x} = \sqrt{1-b^2} s + \sqrt{b^2} p_x$$

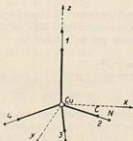
il primo dei quali è diretto verso l'atomo di carbonio ed il secondo è occupato da due elettroni e forma l'orbitale di non legame.

Dalla tabella (II) si può infine osservare come gli orbitali degeneri p_x degli atomi di carbonio ed azoto possano formare i legami π in numero di otto per l'intero

complesso, legandosi fra loro. Ciò è reso possibile dal fatto che gli orbitali di legame σ dei carboni mostrano la medesima rappresentazione irriducibile di quelli degli atomi di azoto.

L'orbitale molecolare dello ione complesso $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, disposto come in figura, sarà pertanto rappresentato dalle funzioni d'onda di legame, ortogonalizzate e normalizzate, espresse nella tabella (III).

TABELLA I.



orbitali di legame σ	{	$\sigma_{\text{Cu}-\text{C}_1}^{\psi} = \sqrt{1/4} s + \sqrt{3/4} p_x$	$\sigma_{\text{Cu}-\text{C}_6}^{\psi} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
		$\sigma_{\text{Cu}-\text{C}_2}^{\psi} = \sqrt{1/4} s - \sqrt{1/12} p_x + \sqrt{2/3} p_y$	$\sigma_{\text{Cu}-\text{C}_7}^{\psi} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
		$\sigma_{\text{Cu}-\text{C}_3}^{\psi} = \sqrt{1/4} s - \sqrt{1/12} p_x - \sqrt{1/6} p_y + \sqrt{1/2} p_z$	$\sigma_{\text{Cu}-\text{C}_8}^{\psi} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
		$\sigma_{\text{Cu}-\text{C}_4}^{\psi} = \sqrt{1/4} s - \sqrt{1/12} p_x - \sqrt{1/6} p_x - \sqrt{1/2} p_z$	$\sigma_{\text{Cu}-\text{C}_9}^{\psi} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
		$\sigma_{\text{Cl}-\text{N}_1}^{\psi} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma_{\text{N}_1-\text{C}_1}^{\psi} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$
		$\sigma_{\text{Cl}-\text{N}_2}^{\psi} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma_{\text{N}_2-\text{C}_2}^{\psi} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$
		$\sigma_{\text{Cl}-\text{N}_3}^{\psi} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma_{\text{N}_3-\text{C}_3}^{\psi} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$
		$\sigma_{\text{Cl}-\text{N}_4}^{\psi} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma_{\text{N}_4-\text{C}_4}^{\psi} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$
orbitali di non legame σ	{	$\psi_{\text{N}_1}^{\psi} = \sqrt{1-b^2} s + \sqrt{b^2} p_x$	$\psi_{\text{N}_2}^{\psi} = \sqrt{1-b^2} s + \sqrt{b^2} p_x$
		$\psi_{\text{N}_3}^{\psi} = \sqrt{1-b^2} s + \sqrt{b^2} p_x$	$\psi_{\text{N}_4}^{\psi} = \sqrt{1-b^2} s + \sqrt{b^2} p_x$
orbitali di legame π	{	$\pi_{\text{Cl}-\text{N}_1}^{\psi} = \sqrt{c^2} p_{\text{Cl}x} + \sqrt{1-c^2} p_{\text{N}_1x}$	$\pi_{\text{Cl}-\text{N}_1}^{\psi} = \sqrt{c^2} p_{\text{Cl}x} + \sqrt{1-c^2} p_{\text{N}_1x}$
		$\pi_{\text{Cl}-\text{N}_2}^{\psi} = \sqrt{c^2} p_{\text{Cl}y} + \sqrt{1-c^2} p_{\text{N}_2y}$	$\pi_{\text{Cl}-\text{N}_2}^{\psi} = \sqrt{c^2} p_{\text{Cl}y} + \sqrt{1-c^2} p_{\text{N}_2y}$
		$\pi_{\text{Cl}-\text{N}_3}^{\psi} = \sqrt{c^2} p_{\text{Cl}z} + \sqrt{1-c^2} p_{\text{N}_3z}$	$\pi_{\text{Cl}-\text{N}_3}^{\psi} = \sqrt{c^2} p_{\text{Cl}z} + \sqrt{1-c^2} p_{\text{N}_3z}$
		$\pi_{\text{Cl}-\text{N}_4}^{\psi} = \sqrt{c^2} p_{\text{Cl}z} + \sqrt{1-c^2} p_{\text{N}_4z}$	$\pi_{\text{Cl}-\text{N}_4}^{\psi} = \sqrt{c^2} p_{\text{Cl}z} + \sqrt{1-c^2} p_{\text{N}_4z}$

La forma dell'orbitale effettivo è data dai contorni della figura che si ottiene dalla sovrapposizione degli orbitali di legame sopra espressi; il grado della sovrapposizione è rappresentato dal valore λ espresso in (1).

L'energia dell'orbitale molecolare si ottiene dalla (2). L'energia associata agli ibridi tetraedrici dell'atomo centrale Cu, legato ai gruppi CN, è:

$$(12) \quad \bar{\epsilon}_{Cu-4CN} = 4 \epsilon_1$$

$$(13) \quad \epsilon_1 = f N (\psi_{Cu} + \lambda \psi_{CN}) H N (\psi_{Cu} + \lambda \psi_{CN}) d \tau / f N^2 (\psi_{Cu} + \lambda \psi_{CN})^2 d \tau$$

dove N è un fattore di normalizzazione e H l'operatore Hamiltoniano.

L'energia associata alla sovrapposizione degli orbitali p_z fra gli atomi di carbonio e di azoto viene espressa poi dalla relazione:

$$(14) \quad \bar{\epsilon}_{4C-4N} = 8 \epsilon_2$$

$$(15) \quad \epsilon_2 = f N' \psi_{C-N} H N' \psi_{C-N} d \tau / f N'^2 \psi_{C-N}^2 d \tau$$

dove ψ_{C-N} sono le autofunzioni di legame espresso nella tabella (III).

L'energia totale degli elettroni di valenza diventa:

$$(16) \quad E_0 = \bar{\epsilon}_{Cu-4CN} + \bar{\epsilon}_{4C-4N} + s^2 \epsilon_1 N_s^2 = 4 \epsilon_1 + 8 \epsilon_2 + 4 \epsilon_3$$

dove con ϵ_3 si intende l'energia associata ad un orbitale ibrido di non legame sp_2 dell'atomo di azoto. Si sono lasciati indicati i valori di ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 , senza darne una risoluzione matematica che risulta particolarmente difficoltosa ed incerta data la scarsità e la poca attendibilità dei dati strutturali riportati in bibliografia, dai quali è necessario risalire ai parametri a^2 , b^2 , c^2 , λ che stabiliscono ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 .

Una soluzione più semplice, ma sempre in via di prima approssimazione, delle energie degli orbitali di legame si può ottenere impostando il calcolo dal punto di vista degli orbitali non localizzati (*). In questo caso si fa corrispondere, all'orbitale atomico «s» dell'atomo centrale Cu, di rappresentazione A_1 , una combinazione lineare ($\psi_{1a} + \psi_{2a} + \psi_{3a} + \psi_{4a}$) di quattro orbitali atomici «s» degli atomi di carbonio coordinati, di medesima rappresentazione irriducibile, e così pure una combinazione lineare ($\psi_{1p} + \psi_{2p} + \psi_{3p} + \psi_{4p}$) dei quattro orbitali atomici p_z , sempre di rappresentazione irriducibile A_1 .

La tabella (IV) riporta indicati, per ogni rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria T_d , l'orbitale atomico corrispondente dell'atomo coordinante (1ª colonna) e la combinazione lineare degli orbitali atomici s e p_z , ad ugual simmetria, degli atomi coordinati (2ª e 3ª colonna).

Possiamo così formare gli orbitali molecolari per combinazione lineare degli orbitali atomici dell'atomo di rame con le corrispondenti combinazioni di orbitali atomici degli atomi di carbonio coordinati che rispecchiano la stessa simmetria. Tra gli orbitali di simmetria diversa nessuna combinazione è permessa. Per quanto detto in precedenza i « pesi » di partecipazione, ai vari orbitali molecolari, delle com-

TABELLA IV.

T _d	atomo di rame	4 atomi di carbonio	
	Orbitali atomici	orbitali atomici s	orbitali atomici p _x
A ₁	ψ _s	(ψ _{1s} + ψ _{2s} + ψ _{3s} + ψ _{4s})	(ψ _{1p_x} + ψ _{2p_x} + ψ _{3p_x} + ψ _{4p_x})
T ₂	$\left\{ \begin{array}{l} \psi_{px} \\ \psi_{py} \\ \psi_{pz} \end{array} \right.$	(ψ _{1s} + ψ _{2s} - ψ _{3s} - ψ _{4s})	(ψ _{1p_x} + ψ _{2p_x} - ψ _{3p_x} - ψ _{4p_x})
		(ψ _{1s} - ψ _{2s} + ψ _{3s} - ψ _{4s})	(ψ _{1p_y} - ψ _{2p_y} + ψ _{3p_y} - ψ _{4p_y})
		(ψ _{1s} - ψ _{2s} - ψ _{3s} + ψ _{4s})	(ψ _{1p_z} - ψ _{2p_z} - ψ _{3p_z} + ψ _{4p_z})
		(ψ _{1s} + ψ _{2s} - ψ _{3s} + ψ _{4s})	(ψ _{1p_x} - ψ _{2p_x} - ψ _{3p_x} + ψ _{4p_x})

binazioni di orbitali $\sum_i \psi_{is}$ e $\sum_i \psi_{ipx}$ sono diversi. Gli orbitali molecolari permessi diventano allora:

$$(17) \quad \begin{cases} \psi_A = s \pm [\mu_1 (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) + \mu_2 (p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4})] \\ \psi_{x^+} = p_x \pm [\vartheta_1^+ (s_1 + s_2 - s_3 - s_4) + \vartheta_2^+ (p_{y1} + p_{y2} - p_{y3} - p_{y4})] \\ \psi_{x^-} = p_x \pm [\vartheta_1^- (s_1 - s_2 + s_3 - s_4) + \vartheta_2^- (p_{y1} - p_{y2} + p_{y3} - p_{y4})] \\ \psi_{y^+} = p_y \pm [\vartheta_1^+ (s_1 - s_2 - s_3 + s_4) + \vartheta_2^+ (p_{x1} - p_{x2} - p_{x3} + p_{x4})] \\ \psi_{y^-} = p_y \pm [\vartheta_1^- (s_1 - s_2 - s_3 + s_4) + \vartheta_2^- (p_{x1} - p_{x2} - p_{x3} + p_{x4})] \end{cases}$$

dove μ_1 e ϑ_1 sono costanti dipendenti dalla elettronegatività degli atomi di carbonio e di rame. Le combinazioni lineari usate sono la somma e la differenza; la prima rappresenta l'orbitale molecolare di legame, la seconda quello di antilegame. Nella tabella (V) vengono esplicitate le funzioni d'onda degli orbitali molecolari di legame e di antilegame e vengono assegnate le rappresentazioni irriducibili corrispondenti del gruppo di simmetria T_d.

TABELLA V

Orbitali molecolari di legame:

$$\begin{aligned} \psi_{A1} &= s + [\mu_1 (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) + \mu_2 (p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4})] \\ \psi_{T2^+} &= p_x + [\vartheta_1^+ (s_1 + s_2 - s_3 - s_4) + \vartheta_2^+ (p_{y1} + p_{y2} - p_{y3} - p_{y4})] \\ \psi_{T2^-} &= p_y + [\vartheta_1^- (s_1 - s_2 + s_3 - s_4) + \vartheta_2^- (p_{x1} - p_{x2} + p_{x3} - p_{x4})] \\ \psi_{T2^+} &= p_z + [\vartheta_1^+ (s_1 - s_2 - s_3 + s_4) + \vartheta_2^+ (p_{x1} - p_{x2} - p_{x3} + p_{x4})] \end{aligned}$$

Orbitali molecolari di antilegame:

$$\psi_{A_2} = s - [\mu_1 (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) + \mu_2 (p_{01} + p_{02} + p_{03} + p_{04})]$$

$$\psi_{T_1}^x = p_x - [\theta_1^x (s_1 + s_2 - s_3 - s_4) + \theta_2^x (p_{01} + p_{02} - p_{03} - p_{04})]$$

$$\psi_{T_1}^y = p_y - [\theta_1^y (s_1 - s_2 + s_3 - s_4) + \theta_2^y (p_{01} - p_{02} + p_{03} - p_{04})]$$

$$\psi_{T_1}^z = p_z - [\theta_1^z (s_1 - s_2 - s_3 + s_4) + \theta_2^z (p_{01} - p_{02} - p_{03} + p_{04})]$$

Si potrebbero ora scrivere le equazioni secolari corrispondenti alle combinazioni lineari (17). Fatto questo ed eliminate le costanti μ e θ si potrebbe risalire ai determinanti secolari ed alle radici. In un calcolo del genere si dovrebbe però tener conto degli integrali di sovrapposizione S fra gli orbitali atomici di legame dell'atomo coordinante e le combinazioni lineari degli orbitali di legame degli atomi coordinati. Gli integrali di sovrapposizione S non sono facilmente calcolabili, in quanto dipendono direttamente dai parametri μ e θ che, per quanto detto in precedenza, non possono essere ulteriormente definiti. Mentre ci si riserva di approfondire questo problema in una prossima nota, si osserva che per una indagine qualitativa è sufficiente rappresentare schematicamente le soluzioni delle energie degli orbitali molecolari (17) nel modo seguente.

L'energia dell'orbitale molecolare ψ_A si scinde in due valori, dei quali il più basso corrisponde all'orbitale molecolare di legame ψ_{A_1} , mentre l'altro, a valore energetico maggiore, corrisponde all'orbitale molecolare di antilegame ψ_{A_2} . L'intervallo energetico fra i due orbitali molecolari è direttamente proporzionale all'integrale di risonanza:

$$(18) \quad \int sH (s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + p_{01} + p_{02} + p_{03} + p_{04}) d\tau$$

fra l'orbitale atomico s dell'atomo di rame, di rappresentazione irriducibile A_1 e la combinazione lineare $(s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + p_{01} + p_{02} + p_{03} + p_{04})$, di uguale rappresentazione irriducibile, degli orbitali atomici dei carboni. Per semplicità possiamo indicare con β_A il valore dell'integrale di risonanza. Alla stesso modo l'integrale di risonanza degli orbitali molecolari, di rappresentazione irriducibile T della (17), sarà triplamente degenere e della forma:

$$(19) \quad \int p_x H (s_1 + s_2 - s_3 - s_4 + p_{01} + p_{02} - p_{03} - p_{04}) d\tau$$

$$\int p_y H (s_1 - s_2 + s_3 - s_4 + p_{01} - p_{02} + p_{03} - p_{04}) d\tau$$

$$\int p_z H (s_1 - s_2 - s_3 + s_4 + p_{01} - p_{02} - p_{03} + p_{04}) d\tau$$

e verrà indicato β_T . La funzione d'onda dell'orbitale molecolare di legame è propria della rappresentazione irriducibile T_2 mentre quella dell'orbitale di antilegame corrisponde alla T_1 [tabella (V)].

Allo stesso modo si possono indicare gli integrali di risonanza degli orbitali molecolari di legame σ e π carbonio-azoto, espressi nella tabella (III). Alle autofunzioni degli orbitali molecolari di legame σ carbonio-azoto corrispondono le rappresentazioni irriducibili A_1, T_2 ; a quelle dei legami π le rappresentazioni irriducibili E, T_1, T_2 . Le rappresentazioni irriducibili delle autofunzioni degli orbitali molecolari di antilegame σ diventano A_2, T_1 , e E, T_2, T_1 , quelle degli orbitali molecolari di antilegame π .

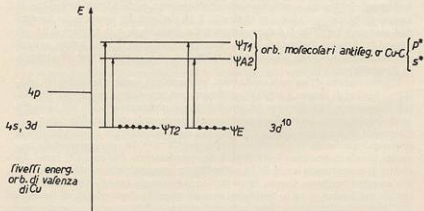
Si possono ora sistemare gli elettroni di valenza dello ione complesso $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ nei vari orbitali molecolari ricordando che gli orbitali molecolari energeticamente piú stabili sono quelli di legame e che, per il principio di Pauli, un orbitale molecolare semplice non può contenere piú di due elettroni ed un numero $2n$ di elettroni un orbitale molecolare n volte degenerare. Gli 8 elettroni dei legami σ fra l'atomo di rame ed i quattro carboni coordinati occupano gli orbitali molecolari di legame, sistemandosi 2 nell'orbitale ψ_{A_1} e 6 in quello triplemente degenerare ψ_{T_2} . Così gli 8 elettroni dei legami π carbonio-azoto si dispongono negli orbitali molecolari di legame ψ_{A_1} (2 elettroni) e ψ_{T_2} (8 elettroni). I 16 elettroni dei legami π in numero di 4 occupano l'orbitale di legame doppiamente degenerare ψ_E e in numero di 12 gli orbitali triplemente degeneri ψ_{T_1} e ψ_{T_2} . Infine gli 8 elettroni di non legame σ degli atomi di azoto occupano totalmente gli orbitali ψ_{A_1} e ψ_{T_2} , come vuole il principio di Pauli [Tabella (II)].

Sotto l'azione di un'onda eccitatrice, le transizioni monoelettroniche, da orbitali molecolari di legame a quelli di antilegame, piú probabili, si hanno per gli orbitali di legame π , dato il valore del loro integrale di risonanza che è il piú basso fra quelli definiti prima. La banda di assorbimento corrispondente dovrebbe cadere nell'intorno delle lunghezze d'onda a 220-230 m μ , essendo localizzata in quest'intorno la corrispondente banda di assorbimento dello ione CN^- (18). Lo spostamento della lunghezza d'onda in questione è attribuibile alla coordinazione dell'atomo di rame. Lo spettro di assorbimento u.v. dello ione $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ presenta tuttavia altre due bande, alle maggiori lunghezze d'onda, figura (1), che non possono essere attribuite ad eccitazione dei legami π , né a transizioni monoelettroniche dagli orbitali di legame σ agli orbitali di antilegame, presi in considerazione prima, essendo in questo caso l'intervallo energetico, — direttamente proporzionale all'integrale di risonanza ed alla frequenza della banda di assorbimento — piú grande. Poiché queste due nuove bande appaiono solamente nello spettro di assorbimento u.v. dello ione complesso $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ e non sono per niente presenti in quello dello ione CN^- , pare cosa logica attribuirle alla natura dell'atomo coordinante. Possiede infatti l'atomo coordinante di rame 10 elettroni di tipo s e d , che occupano totalmente i 5 orbitali $3d$ disponibili, ripartendosi 4 sull'orbitale doppiamente degenerare di rappresentazione irriducibile E e 6 su quello triplemente degenerare T_2 [Tabella (VI)]. Questi elettroni, sotto l'azione di una radiazione eccitatrice, possono dar luogo a transizioni monoelettroniche sugli orbitali di antilegame σ Cu-C, vuoti di elettroni, ad energia immediatamente superiore. Nella tabella (VI) si riportano — in scala schematica non essendo stato eseguito per ora alcun calcolo per determinarla — in ordine crescente di energia, i livelli energetici corrispondenti agli orbitali atomici $3d$ dell'atomo di rame e a quelli degli orbitali di antilegame σ Cu-C, definiti in prece-

denza. Non sono stati tracciati invece gli orbitali di legame σ Cu-C, che sono completamente occupati da elettroni e sono situati sotto il livello energetico corrispondente agli orbitali atomici 3d. L'orbitale molecolare di antilegame ψ_{T1} , che si origina dalla combinazione lineare degli orbitali atomici « p » del rame con l'ibrido sp_2

TABELLA VI.

T_d	E	$8C_2$	$6e_t$	$6S_x$	$3C_2$	
5 orbitali d	5	-1	1	-1	1	$E + T_2$



dei carboni, è localizzato su un livello ad energia più alta di quello corrispondente all'orbitale molecolare di antilegame ψ_{A1} , formatosi dalla combinazione lineare dell'orbitale « s » del rame con l'ibrido sp_2 dei carboni, trovandosi gli orbitali atomici « p », dell'atomo coordinante, ad energia più elevata di quello « s ». Pertanto le bande di assorbimento che appaiono alle maggiori lunghezze d'onda nello spettro di assorbimento u.v. dello ione complesso $[Cu(CN)_4]^{2-}$ possono essere attribuite a transizioni monoelettriche da orbitali atomici 3d a quelli molecolari di antilegame ψ_{A1} e ψ_{T1} . Le regole di selezione ci permettono infine di giustificare l'intensità e la forma delle bande in questione.

Si era precedentemente visto (3) che la funzione d'onda ψ_s dell'orbitale molecolare di antilegame sul quale si stabilisce un elettrone che sia stato eccitato, sotto

l'azione di una radiazione incidente, da un orbitale atomico ψ_1 , deve soddisfare la relazione:

$$(3) \quad \int \psi_1 M \psi_2 d\tau \neq 0.$$

Data la complessità dell'operazione di integrazione legata alla impossibilità matematica di conoscere con buona approssimazione il valore numerico delle funzioni ψ_1 e ψ_2 ed il valore del momento elettrico M della molecola, la relazione (3) sembrerebbe insolubile. È tuttavia possibile risalire alla forma dell'orbitale ψ_2 mediante una esemplificazione di calcolo basata sulle simmetrie della funzione d'onda ψ_1 e del momento elettrico M.

Il vettore momento elettrico è scomponibile nelle tre direzioni ortogonali x, y, z degeneri ed appartenenti alla rappresentazione irriducibile T_2 del gruppo di simmetria T_d . Nello stesso gruppo di simmetria la funzione d'onda ψ_1 degli orbitali atomici 3d del rame può essere rispettivamente rappresentata dalle rappresentazioni irriducibili E e T_2 , quando si considerino le transizioni monoelettroniche della tabella (VI), e dalle rappresentazioni irriducibili E, T_2 , T_1 , proprie degli orbitali di legame π , quando si prendano in esame le transizioni monoelettroniche dovute ad eccitazione del triplo legame — C \equiv N. Ora $(^{11})$, sotto l'influsso di una radiazione eccitatrice il cui vettore si trasforma secondo la rappresentazione irriducibile Γ_e , che è anche la rappresentazione del momento elettrico della molecola, una transizione elettronica fra due orbitali appartenenti alle rappresentazioni irriducibili Γ_a e Γ_e dello stesso gruppo di simmetria è possibile solo se il prodotto dei caratteri della rappresentazione irriducibile $\Gamma_a \Gamma_b$ contiene almeno una volta lo stesso carattere corrispondente alla Γ_e , oppure, che è la stessa cosa, se la rappresentazione del prodotto:

$$(20) \quad \Gamma_a \Gamma_e \Gamma_b$$

contiene almeno una volta la rappresentazione identità del gruppo. Nel nostro caso per un vettore elettrico con rappresentazione irriducibile Γ_e corrispondente alla T_2 del gruppo di simmetria T_d , è possibile calcolare le rappresentazioni irriducibili degli orbitali molecolari di antilegame σ Cu-C sui quali siano permesse transizioni

TABELLA VII.

T_d	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	A_1				
A_2	A_2	A_1			
E	E	E	$A_1 + A_2 + E$		
T_1	T_1	T_2	$T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	
T_2	T_2	T_1	$T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$

monoelettroniche dagli orbitali atomici 3d del rame, come pure le rappresentazioni degli orbitali molecolari di antilegame π sui quali si stabiliscono gli elettroni degli orbitali di legame quando siano eccitati da una radiazione incidente.

La tabella (VII) riporta specificate le rappresentazioni prodotte dalle rappresentazioni irriducibile del gruppo di simmetria T_d .

Nella tabella (VIII) vengono elencati i prodotti della relazione (20), quando si consideri le Γ_8 sulla prima colonna e le Γ_6 sulla prima riga. In questo caso Γ_6 coincide con T_2 .

Pertanto le transizioni monoelettroniche permesse sull'atomo centrale di rame, dagli orbitali atomici di tipo 3d a quelli molecolari di antilegame $\sigma \psi_{A_2}$ e ψ_{T_2} sono :

- da un orbitale atomico 3d, T_2 , ad un orbitale di antilegame σ Cu-C, T_1
- da un orbitale atomico 3d, E, ad un orbitale di antilegame σ Cu-C, T_1 .

Le transizioni monoelettroniche :

- da un orbitale atomico 3d, T_2 , ad un orbitale di antilegame σ Cu-C, A_2
- da un orbitale atomico 3d, E, ad un orbitale di antilegame σ Cu-C, A_2

non sono permesse dalle regole di selezione in quanto le rappresentazioni irriducibile prodotto $T_2 T_2 A_2$, $ET_2 A_2$ non contengono nemmeno una volta la rappresentazione totalsimmetrica A_1 del gruppo di simmetria T_d .

Così le transizioni monoelettroniche permesse sui legami π sono :

- da un orbitale di legame π , E, ad un orbitale di antilegame π , T_1
- da un orbitale di legame π , E, ad un orbitale di antilegame π , T_2
- da un orbitale di legame π , T_1 , ad un orbitale di antilegame π , E
- da un orbitale di legame π , T_1 , ad un orbitale di antilegame π , T_1
- da un orbitale di legame π , T_1 , ad un orbitale di antilegame π , T_2
- da un orbitale di legame π , T_2 , ad un orbitale di antilegame π , E
- da un orbitale di legame π , T_2 , ad un orbitale di antilegame π , T_1
- da un orbitale di legame π , T_2 , ad un orbitale di antilegame π , T_2 .

La transizione monoelettronica :

- da un orbitale di legame π , E, ad un orbitale di antilegame π , E

è invece proibita dalle regole di selezione come transizione elettronica pura. Infatti la rappresentazione irriducibile prodotto $ET_2 E$ della tabella (VIII) non contiene la rappresentazione totalsimmetrica irriducibile A_1 .

Un passaggio di elettroni può tuttavia avvenire fra questi livelli allorché avvenga contemporaneamente alla transizione elettronica una transizione vibrazionale dello ione complesso. In questo caso deve essere ⁽¹⁾ :

(21)

$\Gamma_6 \Gamma_6 \Gamma_8 \Gamma_8$

TABELLA VIII.

T_3	$A_1 T_1$	$A_1 T_2$	$E T_1$	$T_1 T_1$	$T_1 T_2$
A_1	T_1	T_1	$T_1 + T_1$	$A_1 + E + T_1 + T_1$	$A_1 + E + T_1 + T_1$
A_2	T_1	T_1	$T_1 + T_1$	$A_1 + E + T_1 + T_1$	$A_1 + E + T_1 + T_1$
E	$T_1 + T_1$	$T_1 + T_1$	$2(T_1 + T_1)$	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_1$	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_1$
T_1	$A_1 + E + T_1 + T_1$	$A_1 + E + T_1 + T_1$	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_1$	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 4T_1$	$A_1 + A_2 + 2E + 4T_1 + 4T_1$
T_2	$A_1 + E + T_1 + T_1$	$A_1 + E + T_1 + T_1$	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_1$	$A_1 + A_2 + 2E + 4T_1 + 4T_1$	$A_1 + A_2 + 2E + 4T_1 + 4T_1$

TABELLA IX.

$\Gamma_3 = A_1$	$A_1 T_1 A_1$	$A_2 T_1 A_2$	
A_1	T_1	T_1	
A_2	T_1	T_1	
E	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$	
T_1	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 +$
T_2	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 +$

$\Gamma_3 = E$	$A_1 T_1 E$	$A_2 T_1 E$	
A_1	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$	
A_2	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$	
E	$2(T_1 + T_2)$	$2(T_1 + T_2)$	
T_1	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_2$	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_2$	$2(A_1 +$
T_2	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_2$	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_2$	$2(A_1 +$

$\Gamma_3 = T_1$	$A_1 T_1 T_1$	$A_2 T_1 T_1$	
A_1	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 +$
A_2	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 +$
E	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_2$	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_2$	$2A_1 +$
T_1	$A_1 + A_2 + 2E + 3T_1 + 4T_2$	$A_1 + A_2 + 2E + 4T_1 + 3T_2$	$2A_1 +$
T_2	$A_1 + A_2 + 2E + 4T_1 + 3T_2$	$A_1 + A_2 + 2E + 3T_1 + 4T_2$	$2A_1 +$

$\Gamma_3 = T_2$	$A_1 T_1 T_2$	$A_2 T_1 T_2$	
A_1	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 +$
A_2	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 +$
E	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_2$	$A_1 + A_2 + 2E + 2T_1 + 2T_2$	$2A_1 +$
T_1	$A_1 + A_2 + 2E + 4T_1 + 3T_2$	$A_1 + A_2 + 2E + 3T_1 + 4T_2$	$2A_1 +$
T_2	$A_1 + A_2 + 2E + 3T_1 + 4T_2$	$A_1 + A_2 + 2E + 4T_1 + 3T_2$	$2A_1 +$

$E T_1 A_1$	$T_1 T_1 A_1$	$T_1 T_1 A_1$
$T_1 + T_1$ $T_1 + T_1$ $2(T_1 + T_1)$ $A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$	$A_1 + E + T_1 + T_1$ $A_1 + E + T_1 + T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 3T_1 + 4T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 4T_1 + 3T_1$	$A_1 + E + T_1 + T_1$ $A_1 + E + T_1 + T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 4T_1 + 3T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 3T_1 + 4T_1$

$E T_1 E$	$T_1 T_1 E$	$T_1 T_1 E$
$2(T_1 + T_1)$ $2(T_1 + T_1)$ $4(T_1 + T_1)$ $2(A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1)$ $2(A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1)$	$A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 4T_1 + 4T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$	$A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 4T_1 + 4T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$

$E T_1 T_1$	$T_1 T_1 T_1$	$T_1 T_1 T_1$
$A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 4T_1 + 4T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$	$A_1 + A_1 + 2E + 3T_1 + 4T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 4T_1 + 3T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$ $3A_1 + 4A_1 + 7E + 10T_1 + 10T_1$ $4A_1 + 3A_1 + 7E + 10T_1 + 10T_1$	$A_1 + A_1 + 2E + 4T_1 + 3T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 3T_1 + 4T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$ $4A_1 + 3A_1 + 7E + 10T_1 + 10T_1$ $3A_1 + 4A_1 + 7E + 10T_1 + 10T_1$

$E T_1 T_1$	$T_1 T_1 T_1$	$T_1 T_1 T_1$
$A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 2T_1 + 2T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 4T_1 + 4T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$	$A_1 + A_1 + 2E + 4T_1 + 3T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 3T_1 + 4T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$ $4A_1 + 3A_1 + 7E + 10T_1 + 10T_1$ $3A_1 + 4A_1 + 7E + 10T_1 + 10T_1$	$A_1 + A_1 + 2E + 3T_1 + 4T_1$ $A_1 + A_1 + 2E + 4T_1 + 3T_1$ $2A_1 + 2A_1 + 4E + 7T_1 + 7T_1$ $3A_1 + 4A_1 + 7E + 10T_1 + 10T_1$ $4A_1 + 3A_1 + 7E + 10T_1 + 10T_1$

una rappresentazione irriducibile prodotto contenente almeno una volta la rappresentazione irriducibile identità del gruppo. Anche qui, come per la (20), Γ_a indica la rappresentazione irriducibile dell'orbitale eccitato, Γ_b quella dell'orbitale sul quale avviene la transizione monoelettronica, Γ_c la rappresentazione irriducibile del momento elettrico della molecola e Γ_s le rappresentazioni irriducibili dei modi normali di vibrazione della molecola. I modi normali di vibrazione della molecola dello ione $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ sono 3N-6, dove N, numero degli atomi, è uguale a 9. I 21 modi normali di vibrazione sono espressi dalle rappresentazioni irriducibili:

$$(22) \quad 2A_1 + 2E + T_1 + 4T_2$$

calcolabili facilmente dal gruppo di simmetria T_2 della molecola.

La tabella (IX) riporta i prodotti della (21) quando si consideri Γ_b sulla prima colonna e Γ_a e Γ_s sulla prima riga, dove a Γ_s sono state successivamente sostituite le rappresentazioni irriducibili, sopra specificate, dei modi normali di vibrazione.

Le transizioni monoelettroniche:

- 1) da un orbitale atomico 3d, T_2 , ad un orbitale di antilegame σ Cu-C, A_2
- 2) da un orbitale 3d, E, ad un orbitale di antilegame σ Cu-C, A_2

che prima erano proibite come transizioni monoelettroniche pure, diventano ora permesse se avvengono contemporaneamente a transizioni vibrazionali della molecola dello ione $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ di rappresentazioni irriducibili E, T_1 , T_2 per la 1) e di rappresentazioni irriducibili T_1 , T_2 per la 2).

Così la transizione monoelettronica:

da un orbitale molecolare di legame π , E, ad un orbitale di antilegame π , E prima proibita come transizione monoelettronica pura, diventa permessa se si verifica contemporaneamente a transizioni vibrazionali di rappresentazioni irriducibili T_1 , T_2 . E ancora, le transizioni monoelettroniche:

- 3) da un orbitale atomico 3d, T_2 , ad un orbitale di antilegame σ Cu-C, T_1
- 4) da un orbitale atomico 3d, E, ad un orbitale di antilegame σ Cu-C, T_1
- 5) da un orbitale di legame π , E, ad un orbitale di antilegame π , T_1
- 6) da un orbitale di legame π , E, ad un orbitale di antilegame π , T_2
- 7) da un orbitale di legame π , T_1 , ad un orbitale di antilegame π , E
- 8) da un orbitale di legame π , T_1 , ad un orbitale di antilegame π , T_1
- 9) da un orbitale di legame π , T_1 , ad un orbitale di antilegame π , T_2
- 10) da un orbitale di legame π , T_2 , ad un orbitale di antilegame π , E
- 11) da un orbitale di legame π , T_2 , ad un orbitale di antilegame π , T_1
- 12) da un orbitale di legame π , T_2 , ad un orbitale di antilegame π , T_2

che prima erano permesse come transizioni monoelettroniche pure, lo sono anche se si verificano contemporaneamente a transizioni vibrazionali di rappresentazioni irriducibili A_1, E, T_1, T_2 per le 3), 4), 5), 6), 7), 8), 9), 10), 11), 12).

b) IONE COMPLESSO QUADRATICO $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

Lo ione complesso quadratico $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ appartiene alla simmetria del gruppo D_{4h} che possiede le operazioni di simmetria $E, 2C_4, C_2 = C_2', 2C_2, 2C_2', \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d, 2S_4, S_2 = I$, mentre le rappresentazioni irriducibili sono del tipo A_1, A_2, B_1, B_2, E delle quali la prima è la totalsimmetrica, le altre tre sono semplici e l'ultima, la E , doppiamente degenera. Ciascuna di queste rappresentazioni si scinde poi in due, a seconda che la rappresentazione è simmetrica (Γ_g) o antisimmetrica (Γ_u) al centro di simmetria. Di seguito viene dato il sistema dei caratteri del gruppo D_{4h} .

TABELLA X.

D_{4h}	E	$2C_4$	$C_2 = C_2'$	$2C_2$	$2C_2'$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2S_4$	$S_2 = I$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	s
A_{2g}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	p_x
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	
B_{2g}	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	
B_{1u}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
E_g	2	0	-2	0	0	-2	0	0	0	0	2
E_u	2	0	-2	0	0	2	0	0	0	0	p_x, p_y
$5d$	5	-1	1	1	1	1	1	1	-1	5	$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$

La tabella (X) riporta anche le rappresentazioni irriducibili secondo le quali si comportano gli orbitali $s (A_{1g}), p_x (A_{2u}), p_y (B_{2u}), p_z (E_u)$ e i cinque orbitali di tipo $3d (A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g)$ dell'atomo centrale di nichel. Nella tabella (XI) vengono riportati invece i caratteri, per ogni operazione di simmetria del gruppo D_{4h} , degli orbitali atomici s, p_x, p_y, p_z dei quattro atomi di carbonio e dei quattro atomi di azoto. Anche qui si è supposto, per comodità di calcolo, che uno degli orbitali « p » degli atomi di carbonio e di azoto sia diretto lungo la direzione dei legami dello ione complesso; in tal modo gli altri due orbitali di tipo « p », su ciascun atomo, risultano degeneri e perpendicolari a quello di legame σ .

TABELLA XI.

D_{4h}	E	$2C_4$	$C_4^2 = C_2$	$2C_2$	$2C_2'$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	$2S_4$	$S_2 = i$	
4 atomi di C											
4 orb. at s	4	0	0	2	0	4	2	0	0	0	$A_{1g} + B_{1g} + E_g$
4 orb. at p_{σ}	4	0	0	2	0	4	2	0	0	0	$A_{1g} + B_{1g} + E_g$
8 orb. at. p_{π}	8	0	0	-4	0	0	0	0	0	0	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} +$ $+ B_{2g} + E_g + E_g$
4 atomi di N											
4 orb. at s	4	0	0	2	0	4	2	0	0	0	$A_{1g} + B_{1g} + E_g$
4 orb. at. p_{σ}	4	0	0	2	0	4	2	0	0	0	$A_{1g} + B_{1g} + E_g$
8 orb. at. p_{π}	8	0	0	-4	0	0	0	0	0	0	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} +$ $+ B_{2g} + E_g + E_g$

I legami σ hanno la rappresentazione irriducibile somma $A_{1g} + B_{1g} + E_g$, sicché saranno formati sull'atomo centrale di nichel dagli orbitali atomici s (A_{1g}), d_{xy} (B_{1g}), p_x , p_y (E_g). L'orbitale atomico d_{xy} (A_{1g}), pur possedendo la rappresentazione irriducibile A_{1g} propria dei legami σ , non prende parte al legame in quanto è saturato completamente da elettroni a spin antiparallelo. Nessun altro orbitale atomico del nichel, sia di forma « p » che di forma « d », può prendere parte ai legami σ in quanto non viene a possedere le rappresentazioni irriducibili adatte. Un solo orbitale di legame σ Ni-C avrà pertanto, data l'uguaglianza dei quattro legami Ni-C nello ione complesso $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, la rappresentazione irriducibile corrispondente a $1/4 A_{1g} + 1/4 B_{1g} + 1/4 E_g$ e sarà formato, sull'atomo coordinante, da un orbitale di legame ibridizzato, della forma:

$$(23) \quad \psi_{\text{Ni-C}} = \sqrt{1/4} s + \sqrt{1/4} d_{xy} + \sqrt{1/4} p_x + \sqrt{1/4} p_y$$

normalizzata ad 1, dove l'orbitale atomico s dell'atomo di nichel, di rappresentazione irriducibile A_{1g} , partecipa al legame con la probabilità di 1/4. Con la stessa probabilità vi partecipa anche l'orbitale atomico d_{xy} dell'atomo di nichel, mentre i due orbitali atomici degeneri p_x e p_y vi partecipano con quella di 1/2 in totale. Anche qui, per quanto detto intorno agli ibridi di legame degli atomi coordinati nel caso dello ione complesso $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, il miglior orbitale di legame σ dell'atomo coordinato di carbonio sarà formato da un ibrido di legame sp_x della forma:

$$(24) \quad \psi_{\text{C-Ni}} = \sqrt{a^2} s + \sqrt{1-a^2} p_x$$

in quanto gli orbitali atomici s e p_x degli atomi di carbonio si comportano secondo la rappresentazione irriducibile somma $A_{1g} + B_{1g} + E_g$. Allo stesso modo si ottiene

l'orbitale di legame σ fra l'atomo di carbonio e di azoto e quello di non legame σ che contiene la coppia solitaria di elettroni dello azoto.

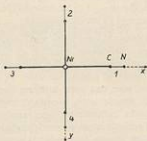
$$(25) \quad \psi_{C-N} = \sqrt{b^2 s + \sqrt{1-b^2}} p_x$$

$$(26) \quad \psi_{N^*} = \sqrt{1-b^2} s + \sqrt{b^2} p_x$$

Infine gli orbitali degeneri p_x degli atomi di carbonio ed azoto danno luogo ai legami π in numero di otto per l'intero complesso, in quanto posseggono le medesime rappresentazioni irriducibili.

Si possono così scrivere le funzioni d'onda di legame, normalizzate ed ortogonalizzate. La forma dell'orbitale molecolare effettivo dello ione complesso è data dai contorni della figura che si ottiene dalla sovrapposizione degli orbitali di legame espressi in tabella (XII).

TABELLA XII.



orbitali di legame σ	{	$\sigma \psi_{N-C1} = \sqrt{1/4} s + \sqrt{1/4} d_{xy} + \sqrt{1/2} p_x$	$\sigma \psi_{C1-N1} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
		$\sigma \psi_{N-C2} = \sqrt{1/4} s - \sqrt{1/4} d_{xy} - \sqrt{1/2} p_y$	$\sigma \psi_{C2-N1} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
		$\sigma \psi_{N-C3} = \sqrt{1/4} s + \sqrt{1/4} d_{xy} - \sqrt{1/2} p_x$	$\sigma \psi_{C3-N1} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
		$\sigma \psi_{N-C4} = \sqrt{1/4} s - \sqrt{1/4} d_{xy} + \sqrt{1/2} p_y$	$\sigma \psi_{C4-N1} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
	$\sigma \psi_{C1-N2} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma \psi_{N1-C1} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$	
	$\sigma \psi_{C2-N2} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma \psi_{N2-C2} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$	
	$\sigma \psi_{C3-N2} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma \psi_{N3-C3} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$	
	$\sigma \psi_{C4-N2} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma \psi_{N4-C4} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$	

$$\begin{array}{l}
 \text{orbitali di} \\
 \text{non} \\
 \text{legame } \sigma \\
 \\
 \text{orbitali} \\
 \text{di} \\
 \text{legame } \pi
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \psi_{N_1^2} = \sqrt{1-b^2} s + \sqrt{b^2} p_x \\
 \psi_{N_2^2} = \sqrt{1-b^2} s + \sqrt{b^2} p_x \\
 \psi_{N_3^2} = \sqrt{1-b^2} s + \sqrt{b^2} p_x \\
 \psi_{N_4^2} = \sqrt{1-b^2} s + \sqrt{b^2} p_x \\
 \\
 \pi\psi'_{Cl-N_1} = \sqrt{c^2} p_{Clz} + \sqrt{1-c^2} p'_{N_1z} \\
 \pi\psi'_{Cl-N_1} = \sqrt{c^2} p_{Clz} + \sqrt{1-c^2} p'_{N_1z} \\
 \pi\psi'_{Cl-N_2} = \sqrt{c^2} p_{Clz} + \sqrt{1-c^2} p'_{N_2z} \\
 \pi\psi'_{Cl-N_2} = \sqrt{c^2} p_{Clz} + \sqrt{1-c^2} p'_{N_2z} \\
 \pi\psi'_{Cl-N_3} = \sqrt{c^2} p_{Clz} + \sqrt{1-c^2} p'_{N_3z} \\
 \pi\psi'_{Cl-N_3} = \sqrt{c^2} p_{Clz} + \sqrt{1-c^2} p'_{N_3z} \\
 \pi\psi'_{Cl-N_4} = \sqrt{c^2} p_{Clz} + \sqrt{1-c^2} p'_{N_4z} \\
 \pi\psi'_{Cl-N_4} = \sqrt{c^2} p_{Clz} + \sqrt{1-c^2} p'_{N_4z}
 \end{array}
 \right.$$

Si può ora impostare il calcolo delle energie degli orbitali molecolari, nello stesso modo di quello applicato nel caso dello ione complesso $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$.

All'orbitale atomico e_{3s} dell'atomo centrale di nichel, di rappresentazione irriducibile A_{1g} , corrisponde sui quattro atomi di carbonio una combinazione lineare ($\psi_{1s} + \psi_{2s} + \psi_{3s} + \psi_{4s}$) dei quattro orbitali atomici e_{3s} , di uguale rappresentazione irriducibile A_{1g} , e così pure una combinazione lineare ($\psi_{1p} + \psi_{2p} + \psi_{3p} + \psi_{4p}$) dei quattro orbitali atomici e_{3p} , sempre di rappresentazione irriducibile A_{1g} . La tabella (XIII) riporta indicati, per ogni rappresentazione irriducibile del gruppo di simmetria D_{4h} , l'orbitale atomico corrispondente dell'atomo coordinante (1^a colonna) e la combinazione lineare degli orbitali atomici e_{3s} e e_{3p} degli atomi coordinati, con la stessa rappresentazione irriducibile (2^a e 3^a colonna).

TABELLA XIII.

D_{4h}	4 atomi di carbonio		
	orbitali atomici	orbitali atomici s	orbitali atomici p_x
A_{1g}	ψ_s	$(\psi_{1s} + \psi_{2s} + \psi_{3s} + \psi_{4s})$	$(\psi_{1p} + \psi_{2p} + \psi_{3p} + \psi_{4p})$
E_g	$\psi_{p\sigma x}$	$(\psi_{1s} - \psi_{2s})$	$(\psi_{1p} - \psi_{2p})$
	$\psi_{p\sigma y}$	$(\psi_{2s} - \psi_{4s})$	$(\psi_{2p} - \psi_{4p})$
B_{1g}	ψ_{dxy}	$(\psi_{1s} - \psi_{2s} + \psi_{3s} - \psi_{4s})$	$(\psi_{1p} - \psi_{2p} + \psi_{3p} - \psi_{4p})$

Si possono formare così gli orbitali molecolari per combinazione lineare degli orbitali atomici dell'atomo di nichel con le combinazioni di orbitali atomici degli atomi di carbonio coordinati che rispecchiano la stessa simmetria. Vi è da ricordare che ogni altra combinazione lineare non è permessa in quanto si dovrebbe verificare fra orbitali di simmetria diversa. Anche qui, per quanto detto in precedenza, i «pesi» di partecipazione degli orbitali atomici $\sum_{i, \sigma} \psi_{i, \sigma}$ e $\sum_{i, \sigma} \psi_{i, \sigma}$ agli orbitali di legame non sono uguali. Gli orbitali molecolari permessi diventano così:

$$(27) \quad \begin{aligned} \psi_A &= s \pm [\mu_1 (s_1 + s_2 + s_3 + s_4) + \mu_2 (p_{01} + p_{02} + p_{03} + p_{04})] \\ \begin{cases} \psi_{E^g} = p_x \pm [\theta_1^g (s_1 - s_2) + \theta_2^g (p_{01} - p_{02})] \\ \psi_{E^g} = p_y \pm [\theta_1^g (s_2 - s_4) + \theta_2^g (p_{02} - p_{04})] \end{cases} \\ \psi_B &= d_{xy} \pm [\gamma_1 (s_1 + s_2 - s_3 - s_4) + \gamma_2 (p_{01} + p_{03} - p_{02} - p_{04})] \end{aligned}$$

dove μ , θ , γ sono costanti dipendenti dalla elettronegatività degli atomi di nichel e carbonio. Le combinazioni lineari permesse sono la somma e la differenza; la prima rappresenta gli orbitali molecolari di legame σ Ni-C ψ_{A^g} , ψ_{E^g} , ψ_{B^g} , la seconda quelli di antilegame ψ_{A^u} , ψ_{E^u} , ψ_{B^u} . Gli orbitali di legame π fra gli atomi di carbonio e di azoto sono rappresentati dalle funzioni d'onda: ψ_{A^g} , ψ_{A^u} , ψ_{B^g} , ψ_{B^u} , ψ_{E^g} , ψ_{E^u} mentre quelle degli orbitali di antilegame diventano: ψ_{A^g} , ψ_{A^u} , ψ_{B^g} , ψ_{B^u} , ψ_{E^g} , ψ_{E^u} , ψ_{B^g} . In stretta analogia con quanto detto per lo ione complesso $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, anche nel caso dello ione $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ si devono considerare, per spiegare le bande di assor-

TABELLA XIV.

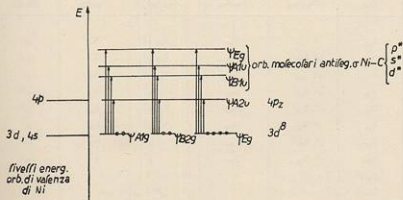


TABELLA XV.

D_{4b}	A_{1g}	A_{2g}	A_{3g}	A_{4g}	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}
A_{1g}	A_{1g}						
A_{2g}	A_{2g}	A_{1g}					
A_{3g}	A_{3g}	A_{2g}	A_{1g}				
A_{4g}	A_{4g}	A_{3g}	A_{2g}	A_{1g}			
B_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	B_{4g}	A_{1g}		
B_{2g}	B_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	A_{2g}	A_{1g}	A_{2g}
B_{3g}	B_{3g}	B_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	A_{3g}	A_{2g}	A_{3g}
B_{4g}	B_{4g}	B_{3g}	B_{2g}	B_{1g}	A_{4g}	A_{3g}	A_{4g}
E_g	E_g	E_a	E_g	E_a	E_g	E_a	E_g
E_u	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u

TABELLA XVI.

D_{4b}	$A_{1g} A_{2g}$	$A_{1g} A_{3g}$	$A_{2g} A_{3g}$	$A_{2g} A_{4g}$	$A_{3g} A_{4g}$	$B_{1g} A_{1g}$	$B_{2g} A_{2g}$
A_{1g}	A_{2g}	A_{3g}	A_{4g}	A_{1g}	A_{2g}		B_{1g}
A_{2g}	A_{1g}	A_{2g}	A_{3g}	A_{4g}	A_{1g}		B_{2g}
A_{3g}	A_{2g}	A_{1g}	A_{2g}	A_{3g}	A_{4g}		B_{3g}
B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	B_{4g}	B_{1g}	B_{2g}		A_{1g}
B_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	B_{4g}	B_{1g}		A_{2g}
B_{3g}	B_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	B_{3g}	B_{4g}		A_{3g}
E_g	E_u						E_u
E_u							E_g

	B_{12}	B_{21}	E_g	E_u
	A_{12}			
	A_{21}	A_{12}		
	E_g	E_u	$A_{12} + A_{21} + B_{12} + B_{21}$	
	E_u	E_g	$A_{12} + A_{21} + B_{12} + B_{21}$	$A_{12} + A_{21} + B_{12} + B_{21}$

	$B_{22} A_{21}$	$B_{21} A_{12}$	$E_g A_{21}$	$E_u A_{22}$
	B_{21}	B_{12}	E_u	E_g
	B_{12}	B_{21}	E_g	E_u
	B_{22}	B_{22}	E_u	E_g
	B_{21}	B_{21}	E_g	E_u
	A_{21}	A_{12}	E_u	E_g
	A_{12}	A_{21}	E_g	E_u
	A_{22}	A_{22}	E_u	E_g
	A_{21}	A_{21}	E_g	E_u
	E_u	E_g	$A_{21} + A_{22} + B_{21} + B_{22}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$
	E_g	E_u	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$

TABELLA XVII.

D_{gh}	$A_{1g} E_u$	$A_{1u} E_u$	$A_{2g} E_u$	$A_{2u} E_u$	$A_{3u} + A_{4u}$
A_{1g}	E_u	E_g	E_u	E_g	$A_{1u} + A_{2u}$
A_{1u}	E_g	E_u	E_g	E_u	$A_{1g} + A_{2g}$
A_{2g}	E_u	E_g	E_u	E_g	$A_{3u} + A_{4u}$
A_{2u}	E_g	E_u	E_g	E_u	$A_{3g} + A_{4g}$
B_{1g}	E_u	E_g	E_u	E_g	$A_{1u} + A_{2u}$
B_{1u}	E_g	E_u	E_g	E_u	$A_{1g} + A_{2g}$
B_{2g}	E_u	E_g	E_u	E_g	$A_{3u} + A_{4u}$
B_{2u}	E_g	E_u	E_g	E_u	$A_{3g} + A_{4g}$
E_g	$A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$	$A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$	$A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$
E_u	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$	$A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$	$A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$	$A_{1g} + A_{2g}$

$E_g E_u$	$E_u E_u$
$A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$
$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$	$A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$
$A_{3u} + A_{4u} + B_{3u} + B_{4u}$	$A_{3g} + A_{4g} + B_{3g} + B_{4g}$
$A_{3g} + A_{4g} + B_{3g} + B_{4g}$	$A_{3u} + A_{4u} + B_{3u} + B_{4u}$
$A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$	$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$
$A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g}$	$A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$
$A_{3u} + A_{4u} + B_{3u} + B_{4u}$	$A_{3g} + A_{4g} + B_{3g} + B_{4g}$
$A_{3g} + A_{4g} + B_{3g} + B_{4g}$	$A_{3u} + A_{4u} + B_{3u} + B_{4u}$
$4E_u$	$4E_g$
$4E_g$	$4E_u$

	$B_{12} E_u$	$B_{12} E_u$	$B_{22} E_u$	$B_{22} E_u$
	E_u	E_g	E_u	E_g
	E_g	E_u	E_g	E_u
	E_u	E_g	E_u	E_g
	E_g	E_u	E_g	E_u
	E_u	E_g	E_u	E_g
	E_g	E_u	E_g	E_u
	E_u	E_g	E_u	E_g
	E_g	E_u	E_g	E_u
$B_{12} + B_{22}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$
$B_{12} + B_{22}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$

bimento u.v. che appaiono a lunghezza d'onda maggiore di quella corrispondente alla eccitazione del triplo legame — C ≡ N, le transizioni monoelettroniche da orbitali atomici 3d dell'atomo di nichel (di simmetria A_{1g} , B_{1g} , E_g) sull'orbitale atomico di non legame p_z ($\psi_{A_{2u}}$) del nichel e su quelli di antilegame σ Ni-C ($\psi_{B_{1u}}$, $\psi_{A_{1u}}$, ψ_{E_g}).

La tabella (XIV) riporta, in scala schematica, l'ordine dei livelli energetici in questione.

Per individuare le transizioni monoelettroniche permesse si devono applicare, anche in questo caso, le regole di selezione viste in precedenza (20). Qui Γ_a indica la rappresentazione irriducibile dell'orbitale atomico 3d eccitato, Γ_b quella dell'orbitale molecolare di antilegame σ Ni-C sul quale avviene la transizione monoelettronica, Γ_e la rappresentazione irriducibile del momento elettrico della molecola che nel nostro caso può essere rispettivamente A_{2g} e E_g (A_{2g} corrisponde ad una componente del momento elettrico lungo l'asse z, E_g invece ad una componente che sta nel piano xy). Una transizione monoelettronica pura può avvenire solo se la rappresentazione irriducibile corrispondente al prodotto della (20) contiene almeno una volta la rappresentazione totalsimmetrica A_{1g} . La tabella (XV) considera i prodotti delle rappresentazioni irriducibili del gruppo di simmetria D_{2h} , quella (XVI) riporta invece i prodotti della (20) quando si consideri Γ_b sulla prima colonna ed il prodotto $\Gamma_e \Gamma_a$ sulla prima riga ($\Gamma_e = A_{2g}$). Infine la tabella (XVII) ha il medesimo significato della (XVI) solo che in questo caso $\Gamma_e = E_g$.

Pertanto le transizioni monoelettroniche permesse dagli orbitali atomici 3d dell'atomo di nichel su quello, ad energia superiore, di non legame ($\psi_{A_{2u}}$) e su quelli molecolari di antilegame σ Ni-C ($\psi_{A_{1u}}$, $\psi_{B_{1u}}$, ψ_{E_g}) sono:

da un orbitale atomico 3d, A_{1g} , ad un orbitale atomico 4p, A_{2u}

da un orbitale atomico 3d, E_g , ad un orbitale atomico 4p, A_{2u}

da un orbitale atomico 3d, B_{2g} , ad un orbitale di antilegame σ Ni-C, B_{2u}

da un orbitale atomico 3d, E_g , ad un orbitale di antilegame σ Ni-C, B_{2u}

da un orbitale atomico 3d, E_g , ad un orbitale di antilegame σ Ni-C, A_{1u}

Le transizioni monoelettroniche:

1) da un orbitale atomico 3d, A_{1g} , ad un orbitale di antilegame σ Ni-C, B_{1u}

2) da un orbitale atomico 3d, A_{1g} , ad un orbitale di antilegame σ Ni-C, A_{1u}

3) da un orbitale atomico 3d, A_{1g} , ad un orbitale di antilegame σ Ni-C, E_g

4) da un orbitale atomico 3d, B_{2g} , ad un orbitale atomico 4p, A_{2u}

5) da un orbitale atomico 3d, B_{2g} , ad un orbitale di antilegame σ Ni-C, A_{1u}

6) da un orbitale atomico 3d, B_{2g} , ad un orbitale di antilegame σ Ni-C, E_g

7) da un orbitale atomico 3d, E_g , ad un orbitale di antilegame σ Ni-C, E_g

sono invece proibite.

Così sono pure permesse le transizioni monoelettroniche:

- da un orbitale di legame π , A_{2g} , ad un orbitale di antilegame π , E_g
- da un orbitale di legame π , A_{2g} , ad un orbitale di antilegame π , E_g
- da un orbitale di legame π , B_{2g} , ad un orbitale di antilegame π , E_g
- da un orbitale di legame π , B_{2g} , ad un orbitale di antilegame π , E_g
- da un orbitale di legame π , E_g , ad un orbitale di antilegame π , E_g
- da un orbitale di legame π , E_g , ad un orbitale di antilegame π , A_{2g}
- da un orbitale di legame π , E_g , ad un orbitale di antilegame π , B_{2g}
- da un orbitale di legame π , E_g , ad un orbitale di antilegame π , E_g
- da un orbitale di legame π , E_g , ad un orbitale di antilegame π , A_{2g}
- da un orbitale di legame π , E_g , ad un orbitale di antilegame π , B_{2g}

Ogni altra transizione monoelettronica dagli orbitali di legame π a quelli di antilegame è proibita.

Un passaggio di elettroni può verificarsi tuttavia fra questi livelli, (e fra quelli proibiti di prima) quando la transizione monoelettronica è seguita contemporaneamente da una transizione vibrazionale. In questo caso deve essere:

$$(21) \quad \Gamma_a \Gamma_e \Gamma_s \Gamma_b$$

una rappresentazione irriducibile prodotto contenente almeno una volta la rappresentazione irriducibile identità del gruppo. Γ_a , Γ_e , Γ_b hanno il significato precedentemente visto; Γ_s indica invece le rappresentazioni irriducibili proprie dei modi normali di vibrazione dello ione complesso $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Questi modi normali di vibrazione sono 21 ($3N - 6$; $N = 9$) e sono espressi dalle rappresentazioni irriducibili:

$$(28) \quad \Gamma_s = 2A_{1g} + A_{2g} + 2A_{2g} + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{2g} + E_g + 4E_g$$

La tabella (XVIII) riporta i prodotti delle rappresentazioni irriducibili $\Gamma_a \Gamma_e \Gamma_s \Gamma_b$, quando si legga Γ_b sulla prima colonna e $\Gamma_a \Gamma_e \Gamma_s$ sulla prima riga. A turno Γ_e può essere A_{2g} , oppure E_g , mentre Γ_s diventa A_{2g} , A_{2g} , A_{2g} , B_{2g} , B_{2g} , B_{2g} , E_g e E_g .

Di qui si può facilmente osservare che le transizioni monoelettroniche prima proibite come transizioni monoelettroniche pure, diventano permesse se avvengono contemporaneamente a transizioni vibrazionali di ben determinata simmetria. Così la transizione monoelettronica 1) diventa permessa per $\Gamma_s = B_{2g}$, $\Gamma_e = A_{2g}$; $\Gamma_s = E_g$, $\Gamma_e = E_g$. La 2) per $\Gamma_s = A_{2g}$, $\Gamma_e = A_{2g}$; $\Gamma_s = E_g$, $\Gamma_e = E_g$. La 3) per $\Gamma_s = E_g$, $\Gamma_e = A_{2g}$; $\Gamma_s = A_{2g}$, B_{2g} , $\Gamma_e = E_g$. La 4) per $\Gamma_s = B_{2g}$, $\Gamma_e = A_{2g}$; $\Gamma_s = E_g$, $\Gamma_e = E_g$. La 5) per $\Gamma_s = B_{2g}$, $\Gamma_e = A_{2g}$; $\Gamma_s = E_g$, $\Gamma_e = E_g$. La 6) per $\Gamma_s = E_g$, $\Gamma_e = A_{2g}$; $\Gamma_s = A_{2g}$, B_{2g} , $\Gamma_e = E_g$. La 7) per $\Gamma_s = A_{2g}$, B_{2g} , $\Gamma_e = A_{2g}$; $\Gamma_s = E_g$, $\Gamma_e = E_g$. Allo stesso modo si possono calcolare le rappresentazioni irriducibili delle oscillazioni normali per le quali diventano possibili le transizioni mono-elettroniche da orbitali di legame π a quelli di antilegame, che prima erano proibite come transizioni monoelettroniche pure.

TABELLA XVIII.

$\Gamma_8 = A_{20}$

D_{4h}	$\Gamma_8 \Gamma_8 A_{1g}$	$\Gamma_8 \Gamma_8 A_{2g}$	$\Gamma_8 \Gamma_8 A_{1g}$	$\Gamma_8 \Gamma_8 A_{2g}$	$\Gamma_8 \Gamma_8 A_{2g}$	$\Gamma_8 \Gamma_8 B_{1g}$	$\Gamma_8 \Gamma_8 B_{2g}$	$\Gamma_8 \Gamma_8 B_{2g}$
$\Gamma_8 = A_{1g}$	A_{2g}	A_{1g}	A_{2g}	A_{1g}	B_{2g}	B_{2g}	B_{1g}	B_{1g}
$\Gamma_8 = A_{2g}$	A_{1g}	A_{2g}	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{1g}	B_{2g}	B_{2g}
$\Gamma_8 = A_{1u}$	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}
$\Gamma_8 = B_{1g}$	B_{2g}	B_{1g}	B_{1u}	B_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	A_{1g}	A_{1u}
$\Gamma_8 = B_{2g}$	B_{1g}	B_{2g}	B_{2u}	B_{2u}	A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}
$\Gamma_8 = B_{2u}$	B_{2g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	A_{1g}	A_{1u}	E_g	E_g
$\Gamma_8 = E_g$	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	E_g
$\Gamma_8 = E_u$	E_g	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u
A_{1g}	+	+		+	+	+		
A_{2g}	+	+	+		+	+	+	+
A_{1u}		+	+	+	+	+		+
A_{2u}	+		+	+	+	+	+	+
B_{1g}	+	+		+	+	+	+	+
B_{2g}	+	+	+	+	+	+	+	+
B_{1u}	+		+	+	+	+	+	+
B_{2u}	+	+	+	+	+	+	+	+
E_g	+	+	+	+	+	+	+	+
E_u	+	+	+	+	+	+	+	+

+ : indica una rappresentazione irriducibile prodotto contenente la totalsimmetrica A_{1g} .

$\Gamma_4 \Gamma_4 B_{10}$	$\Gamma_4 \Gamma_4 B_{12}$	$\Gamma_4 \Gamma_4 B_{20}$	$\Gamma_4 \Gamma_4 E_4$	$\Gamma_4 \Gamma_4 E_6$
B_{20}	B_{12}	B_{12}	E_6	E_6
B_{12}	B_{20}	B_{20}	E_6	E_6
B_{10}	B_{20}	B_{20}	E_6	E_6
A_{12}	A_{10}	A_{12}	E_6	E_6
A_{12}	A_{20}	A_{12}	E_6	E_6
A_{10}	A_{20}	A_{10}	E_6	E_6
E_6	E_6	E_6	$A_{10} + A_{20} + B_{10} + B_{20}$	$A_{12} + A_{20} + B_{12} + B_{20}$
E_6	E_6	E_6	$A_{12} + A_{20} + B_{12} + B_{20}$	$A_{10} + A_{20} + B_{10} + B_{20}$
+		+	+	+
+	+		+	+
+	+	+	+	+
	+	+	+	+
+	+	+	+	+
+	+	+	+	+
+	+	+	+	+
+	+	+	+	+
+	+	+	+	+

(segue)

TABELLA XVIII

$$\Gamma_6 = E_u$$

D_{gh}	$\Gamma_6 \Gamma_6 A_{12}$	$\Gamma_6 \Gamma_6 A_{20}$	$\Gamma_6 \Gamma_6 A_{22}$	$\Gamma_6 \Gamma_6 A_{20}$	$\Gamma_6 \Gamma_6 B_{12}$	
$\Gamma_6 = A_{12}$	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	
$\Gamma_6 = A_{22}$	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	
$\Gamma_6 = A_{20}$	E_g	E_u	E_g	E_u	E_g	
$\Gamma_6 = B_{12}$	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	
$\Gamma_6 = B_{22}$	E_u	E_g	E_u	E_g	E_u	
$\Gamma_6 = B_{20}$	E_g	E_u	E_g	E_u	E_g	
$\Gamma_6 = E_g$	$A_{10} + A_{12} + B_{10} + B_{20}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{10} + A_{20} + B_{10} + B_{20}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{10} + A_{20} + B_{10} + B_{20}$	$A_{12} +$
$\Gamma_6 = E_u$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{10} + A_{20} + B_{10} + B_{20}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{10} + A_{20} + B_{10} + B_{20}$	$A_{12} + A_{22} + B_{12} + B_{22}$	$A_{20} +$
A_{12}	+	+	+	+	+	
A_{22}	+	+	+	+	+	
A_{20}	+	+	+	+	+	
B_{12}	+	+	+	+	+	
B_{22}	+	+	+	+	+	
B_{20}	+	+	+	+	+	
E_g	+	+	+	+	+	
E_u	+	+	+	+	+	

+ : indica una rappresentazione irriducibile prodotto contenente la totalsimmetrica A_{12}

c) IONE COMPLESSO OTTAEDRICO $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Il complesso ottaedrico $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ appartiene alla simmetria del gruppo O_h (di operazioni: E, $8C_3$, $3C_2$, $6C_2'$, $6C_4$, i, $8iC_2$, $3iC_2'$, $6iC_2$, $6iC_4$; classi: A_{1g} , A_{1u} , A_{2g} , A_{2u} , E_g , E_u , F_{1g} , F_{1u} , F_{2g} , F_{2u}).

Di questo ione complesso si riportano i dati, espressi in tabelle, essenziali per l'interpretazione dello spettro.

TABELLA XIX.

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$	i	$8iC_2$	$3iC_2'$	$6iC_2$	$6iC_4$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	s
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
F_{1g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	
F_{1u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	P_x, P_y, P_z
F_{2g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	
F_{2u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	
5 orbitali d	5	-1	1	1	-1	5	-1	1	1	-1	$E_g + F_{2g}$
6 atomi di C											
6 orb. atom. s	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0	$A_{1g} + E_g + F_{1g}$
6 orb. atom. p_x	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0	$A_{1g} + E_g + F_{1g}$
12 orb. atom. p_z	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0	$F_{1u} + F_{2g} + F_{2u} + F_{3u}$
6 atomi di N											
6 orb. atom. s	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0	$A_{1g} + E_g + F_{1g}$
6 orb. atom. p_x	6	0	2	0	2	0	0	4	2	0	$A_{1g} + E_g + F_{1g}$
12 orb. atom. p_z	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0	$F_{1u} + F_{2g} + F_{2u} + F_{3u}$

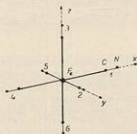
Le sei direzioni di legame σ hanno la rappresentazione irriducibile corrispondente a $A_{1g} + E_g + F_{1g}$, sicché ad ogni legame σ Fe-C, data l'uguaglianza dei sei legami, compete la rappresentazione $1/6 A_{1g} + 1/6 E_g + 1/6 F_{1g}$.

Sull'atomo di ferro ogni legame col carbonio coordinato è pertanto formato da un orbitale ibridizzato della forma:

$$(29) \quad \psi_{Fe-C} = \sqrt{1/6} s + \sqrt{1/6} d_x + \sqrt{1/6} d_{xy} + \sqrt{1/6} p_x + \sqrt{1/6} p_y + \sqrt{1/6} p_z$$

normalizzata ad 1, dove l'orbitale atomico «s» dell'atomo di ferro, di rappresentazione irriducibile A_{1g} , partecipa al legame con la probabilità di 1/6 e con ugual probabilità partecipano pure gli orbitali atomici del ferro d_x e d_{xy} , degeneri fra loro e quelli p_x, p_y, p_z , triplemente degeneri. Nella tabella (XX) vengono riportate le funzioni d'onda degli orbitali di legame σ , ortogonalizzate e normalizzate, dell'atomo

TABELLA XX



orbitali di legame σ

$\sigma \psi_{Fe-C1} = \sqrt{1/6} s + \sqrt{1/12} d_x + \sqrt{1/4} d_{xy} + \sqrt{1/2} p_x$	$\sigma \psi_{C1-Fe} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
$\sigma \psi_{Fe-C2} = \sqrt{1/6} s + \sqrt{1/12} d_x - \sqrt{1/4} d_{xy} - \sqrt{1/2} p_y$	$\sigma \psi_{C2-Fe} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_y$
$\sigma \psi_{Fe-C3} = \sqrt{1/6} s + \sqrt{1/12} p_x + \sqrt{1/3} d_x$	$\sigma \psi_{C3-Fe} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
$\sigma \psi_{Fe-C4} = \sqrt{1/6} s + \sqrt{1/12} d_x + \sqrt{1/4} d_{xy} - \sqrt{1/2} p_x$	$\sigma \psi_{C4-Fe} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
$\sigma \psi_{Fe-C5} = \sqrt{1/6} s + \sqrt{1/2} p_x - \sqrt{1/4} d_{xy} - \sqrt{1/2} p_y$	$\sigma \psi_{C5-Fe} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
$\sigma \psi_{Fe-C6} = \sqrt{1/6} s - \sqrt{1/2} p_x + \sqrt{1/3} d_x$	$\sigma \psi_{C6-Fe} = \sqrt{a^2} s - \sqrt{1-a^2} p_x$
$\sigma \psi_{C1-N1} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma \psi_{N1-C1} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$
$\sigma \psi_{C2-N2} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_y$	$\sigma \psi_{N2-C2} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_y$
$\sigma \psi_{C3-N3} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma \psi_{N3-C3} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$
$\sigma \psi_{C4-N4} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma \psi_{N4-C4} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$
$\sigma \psi_{C5-N5} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma \psi_{N5-C5} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$
$\sigma \psi_{C6-N6} = \sqrt{1-a^2} s + \sqrt{a^2} p_x$	$\sigma \psi_{N6-C6} = \sqrt{b^2} s - \sqrt{1-b^2} p_x$

(segue)

$$\begin{array}{l}
 \text{orbitali di} \\
 \text{non legame } \sigma
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \sigma \psi_{N_1 s} = \sqrt{b^2} + \sqrt{1-b^2} p_s \\
 \sigma \psi_{N_2 s} = \sqrt{b^2} + \sqrt{1-b^2} p_s \\
 \sigma \psi_{N_3 s} = \sqrt{b^2} + \sqrt{1-b^2} p_s
 \end{array}
 \right.
 \quad
 \begin{array}{l}
 \sigma \psi_{N_2 s} = \sqrt{b^2} s + \sqrt{1-b^2} p_s \\
 \sigma \psi_{N_4 s} = \sqrt{b^2} s + \sqrt{1-b^2} p_s \\
 \sigma \psi_{N_5 s} = \sqrt{b^2} s + \sqrt{1-b^2} p_s
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{orbitali di legame } \pi
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{l}
 \pi \psi'_{C_1-N_1} = \sqrt{c^2} p_{C1z} + \sqrt{1-c^2} p_{N1z} \\
 \pi \psi'_{C_2-N_2} = \sqrt{c^2} p_{C2z} + \sqrt{1-c^2} p_{N2z} \\
 \pi \psi'_{C_3-N_3} = \sqrt{c^2} p_{C3z} + \sqrt{1-c^2} p_{N3z} \\
 \pi \psi'_{C_4-N_4} = \sqrt{c^2} p_{C4z} + \sqrt{1-c^2} p_{N4z} \\
 \pi \psi'_{C_5-N_5} = \sqrt{c^2} p_{C5z} + \sqrt{1-c^2} p_{N5z} \\
 \pi \psi'_{C_6-N_6} = \sqrt{c^2} p_{C6z} + \sqrt{1-c^2} p_{N6z}
 \end{array}
 \right.
 \quad
 \begin{array}{l}
 \pi \psi'_{C_1-N_1} = \sqrt{c^2} p_{C1z} + \sqrt{1-c^2} p_{N1z} \\
 \pi \psi'_{C_2-N_2} = \sqrt{c^2} p_{C2z} + \sqrt{1-c^2} p_{N2z} \\
 \pi \psi'_{C_3-N_3} = \sqrt{c^2} p_{C3z} + \sqrt{1-c^2} p_{N3z} \\
 \pi \psi'_{C_4-N_4} = \sqrt{c^2} p_{C4z} + \sqrt{1-c^2} p_{N4z} \\
 \pi \psi'_{C_5-N_5} = \sqrt{c^2} p_{C5z} + \sqrt{1-c^2} p_{N5z} \\
 \pi \psi'_{C_6-N_6} = \sqrt{c^2} p_{C6z} + \sqrt{1-c^2} p_{N6z}
 \end{array}$$

coordinante di ferro e di quelli coordinati di carbonio ed azoto. Di seguito vengono riportate anche quelle degli orbitali di legame π . Anche qui, per quanto detto in precedenza nella discussione degli altri casi, i « pesi » di partecipazione degli orbitali atomici degli atomi di carbonio ed azoto agli ibridi di legame σ e π non possono, essere definiti con esattezza e vengono pertanto espressi mediante i parametri a^2 , b^2 , c^2 .

Nella tabella (XXI) vengono poi elencate le combinazioni lineari degli orbitali atomici « s » e p_x degli atomi coordinati di carbonio che hanno la medesima rap-

TABELLA XXI

O _h	atomo Fe	4 atomi di C	
		orbitali atomici s	orbitali atomici p _x
A _{1g}	ψ_s	$(\psi_{1s} + \psi_{2s} + \psi_{3s} + \psi_{4s} + \psi_{5s} + \psi_{6s})$	$(\psi_{1p_x} + \psi_{2p_x} + \psi_{3p_x} + \psi_{4p_x} + \psi_{5p_x} + \psi_{6p_x})$
F _{1u}	$\psi_{p_{1x}}$	$(\psi_{1s} - \psi_{2s})$	$(\psi_{1p_x} - \psi_{2p_x})$
	$\psi_{p_{2y}}$	$(\psi_{2s} - \psi_{3s})$	$(\psi_{2p_x} - \psi_{3p_x})$
	$\psi_{p_{3z}}$	$(\psi_{3s} - \psi_{4s})$	$(\psi_{3p_x} + \psi_{4p_x})$
E _g	$\psi_{d_{xy}}$	$(\psi_{1s} - \psi_{2s} + \psi_{3s} - \psi_{4s})$	$(\psi_{1p_x} - \psi_{2p_x} + \psi_{4p_x} - \psi_{5p_x})$
	$\psi_{d_{z^2}}$	$(2\psi_{5s} + 2\psi_{6s} - \psi_{1s} - \psi_{2s} - \psi_{3s} - \psi_{4s})$	$(2\psi_{5p_x} + 2\psi_{6p_x} - \psi_{1p_x} - \psi_{2p_x} - \psi_{3p_x} - \psi_{4p_x})$

presentazione irriducibile di ciascuno degli orbitali atomici di legame dell'atomo centrale.

Si possono così formare gli orbitali molecolari per combinazione lineare degli orbitali atomici dell'atomo di ferro con le corrispondenti combinazioni di orbitali atomici degli atomi di carbonio coordinati che rispecchiano la stessa simmetria. Gli orbitali molecolari diventano allora:

$$(30) \quad \psi_{A1} = s \pm [\mu_1 (s_1 + s_2 + s_3 + s_4 + s_5 + s_6) + \mu_2 (p_{01} + p_{02} + p_{03} + p_{04} + p_{05} + p_{06})]$$

$$\psi_{F1}^x = p_x \pm [\theta_1^x (s_1 - s_6) + \theta_2^x (p_{01} - p_{06})]$$

$$\psi_{F1}^y = p_y \pm [\theta_1^y (s_2 - s_5) + \theta_2^y (p_{02} - p_{05})]$$

$$\psi_{F1}^z = p_z \pm [\theta_1^z (s_3 - s_4) + \theta_2^z (p_{03} - p_{04})]$$

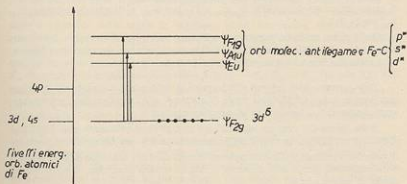
$$\psi_{E1}^{xy} = d_{xy} + [\eta_1^{xy} (s_1 - s_2 + s_4 - s_5) + \eta_2^{xy} (p_{01} - p_{02} + p_{04} - p_{05})]$$

$$\psi_{E1}^z = d_{z^2} \pm [\eta_1^z (2s_2 + 2s_4 - s_1 - s_3 - s_5 - s_6) + \eta_2^z (2p_{02} + 2p_{04} - p_{01} - p_{03} - p_{05} - p_{06})]$$

Con il segno positivo sono presi gli orbitali molecolari di legame le autofunzioni dei quali diventano: $\psi_{A1g}, \psi_{F1g}, \psi_{F1g}, \psi_{F1g}, \psi_{F1g}, \psi_{E1g}$. Con quello negativo vengono individuati gli orbitali molecolari di antilegame di autofunzione: $\psi_{A1g}, \psi_{F1g}, \psi_{F1g}, \psi_{F1g}, \psi_{E1g}, \psi_{E1g}, \psi_{E1g}$.

Procedendo come negli altri casi prima trattati, nella tabella (XXII) vengono schematizzati i livelli energetici corrispondenti agli orbitali atomici 3d, di non legame, dell'atomo di ferro, e quelli degli orbitali molecolari di antilegame Fe-C, ad energia immediatamente maggiore.

TABELLA XXII



Le tabelle (XXIII) e (XXIV) considerano infine le regole di selezione per le transizioni monoelettroniche pure (tabella XXIII) e per quelle monoelettroniche che si verificano assieme a transizioni vibrazionali di ben determinata simmetria (tabella XXIV). In questo caso $\Gamma_8 = 33$ ed è rappresentato successivamente dalle rappresentazioni irriducibili del gruppo O_h , $2A_{1g} + 2E_g + F_{1g} + 4F_{1u} + 2F_{2g} + 2F_{2u}$. Al momento elettrico della molecola corrisponde infine la rappresentazione irriducibile F_{1u} .

Nella molecola dello ione complesso $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, sotto azione di un'onda eccitatrice, le transizioni monoelettroniche pure permesse sono:

- da un orbitale atomico 3d del ferro, F_{3g} , ad uno di antilegame $\sigma \text{ Fe} - \text{C}$, E_g
- da un orbitale di legame π , F_{1g} , ad uno di antilegame π , F_{1u}
- da un orbitale di legame π , F_{1g} , ad uno di antilegame π , F_{2u}
- da un orbitale di legame π , F_{1g} , ad uno di antilegame π , F_{1g}
- da un orbitale di legame π , F_{1g} , ad uno di antilegame π , F_{2g}
- da un orbitale di legame π , F_{2g} , ad uno di antilegame π , F_{2u}
- da un orbitale di legame π , F_{2g} , ad uno di antilegame π , F_{1u}
- da un orbitale di legame π , F_{2g} , ad uno di antilegame π , F_{1g}
- da un orbitale di legame π , F_{2g} , ad uno di antilegame π , F_{2g}

Le altre transizioni da orbitali di legame π a quelli di antilegame, sono proibite come transizioni monoelettroniche pure. Così quelle:

- 1) da un orbitale atomico 3d, F_{3g} , ad uno di antilegame $\sigma \text{ Fe} - \text{C}$, A_{1u}
- 2) da un orbitale atomico 3d, F_{3g} , ad uno di antilegame $\sigma \text{ Fe} - \text{C}$, F_{1g} .

Non lo sono più se si verificano contemporaneamente a transizioni vibrazionali di rappresentazione irriducibile E_g , F_{1g} o F_{2g} per la 1) e di rappresentazione F_{1u} , F_{2u} per la 2).

Nello stesso modo, in seguito ad oscillazioni molecolari di simmetria ben determinata ricavabile dalla tabella (XXIV) diventano permesse le transizioni monoelettroniche dei legami π che prima erano proibite.

Dopo quanto detto intorno alle transizioni elettroniche più probabili degli ioni complessi in esame ed alle loro regole di selezione, si è ora in grado di interpretare convenientemente i loro spettri di assorbimento u.v.

Nella figura (1) vengono riportati gli spettri di assorbimento u.v. degli ioni $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in soluzione acquosa. Gli spettri in questione si estendono nell'intervallo di lunghezze d'onda da 2100 Å a 3800 Å, non essendo stata registrata, per valori superiori a questa ultima lunghezza d'onda, alcuna banda di assorbimento.

Le bande sono localizzate alle seguenti lunghezze d'onda, diminuendo, nell'ordine, progressivamente di intensità:

$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	2380 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	2850 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	3100 $\overset{\circ}{\text{Å}}$		
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$		2680 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	2850 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	3100 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	3250 $\overset{\circ}{\text{Å}}$ →
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	2170 $\overset{\circ}{\text{Å}}$		~ 2800 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	3000 $\overset{\circ}{\text{Å}}$	3240 $\overset{\circ}{\text{Å}}$

Le bande dello ione $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ sono molto allargate e di non facile localizzazione.

In bibliografia non è stato riscontrato alcun dato sperimentale inerente allo spettro di assorbimento u.v. dello ione complesso $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$.

Per lo ione $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, in soluzione acquosa, Samuel e Coll. (5) riscontrano le bande di assorbimento a 2665 Å, 2880 Å, 3100 Å, 3280 Å. Questa ultima banda appare tuttavia molto allargata in modo da coprire la banda meno intensa a 3470 Å, di non facile localizzazione nel nostro spettro, ma segnata da Samuel e Coll. (5).

Kortüm fa poi presente come « in seguito alle misure di Samuel e Coll (5) il cianuro complesso di Fe^{2+} abbia tre sole bande caratteristiche, visibili come punti di flesso, che cadono nell'intorno delle lunghezze d'onda a 3150 Å, 2900 Å, 2550 Å. Le esperienze di Kortüm non consideravano il massimo a 2170 Å, in quanto prendevano in esame lunghezze d'onda maggiori a 2300 Å.

Pertanto, per quanto esposto in precedenza, si può attribuire la banda a 3100 Å dello ione complesso $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ alla transizione monoelettronica da un orbitale atomico 3d del rame, su quello di antilegame σ , A_2 (tabella VI). Questa transizione monoelettronica è permessa solo se si verifica assieme a transizioni vibrazionali di rappresentazione irriducibile E, T_1 e T_2 per gli elettroni dell'orbitale atomico 3d di simmetria T_2 , e di rappresentazioni irriducibili T_1 e T_2 per gli elettroni dell'orbitale 3d, E.

La banda a 2850 Å può essere attribuita alla transizione monoelettronica da un orbitale 3d del rame, ad un orbitale di antilegame σ Cu — C, T_1 . Questa transizione è permessa dalle regole di selezione, come transizione elettronica pura, quando gli orbitali 3d eccitati sono quelli T_2 , E. (Tabella VIII). La banda ha infatti un profilo più spiccato che non la precedente. La transizione elettronica può anche prender luogo se contemporaneamente si verificano transizioni vibrazionali A_1 , E, T_1 , T_2 quando la transizione elettronica è la $E \rightarrow T_1$, $T_2 \rightarrow T_1$. (Tabella IX). Ciò spiega l'allargamento della banda. Infine la banda a 2380 Å che prende luogo in seguito ad eccitazione elettronica di energia più elevata, può essere attribuita alla eccitazione del legame — C = N, venendo a cadere in quest'intorno la banda corrispondente dello ione $\text{C} \equiv \text{N}^-$ (19).

Nello stesso modo per lo ione complesso $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ la transizione monoelettronica da un orbitale atomico 3d del nichel (di simmetria A_{1g} o E_g) all'orbitale di non legame $4 p_x$ (di simmetria A_{1g}) è permessa come transizione monoelettronica pura e cade verso le più alte lunghezze d'onda della banda, molto diffusa, il cui mas-

simo è a 3250 \AA (figura 1). Con ogni probabilità il massimo di questa banda, di non facile localizzazione nel nostro spettro, cade a 3470 \AA , come da misure di Samuel e Coll (⁴). Questa transizione ha pure luogo quando il livello $3d$ eccitato è quello B_{2g} e la transizione monoelettronica è seguita da transizione vibrazionale di simmetria B_{2g} ed E_g (Tabella XVIII).

Così pure a 3250 \AA possiamo localizzare la transizione monoelettronica da un orbitale atomico $3d$ del nichel ad uno di antilegame σ Ni—O, B_{1g} . La transizione monoelettronica pura è permessa se l'orbitale atomico $3d$ è quello B_{2g} o E_g , mentre lo diventa permessa per quello A_{2g} se si verifica anche transizione vibrazionale di simmetria B_{2g} o E_g (tabella XVIII).

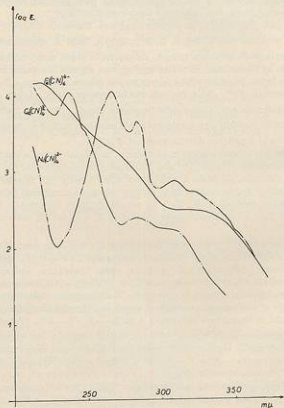


Fig. 1

TABLE XXIX

Ω	$\Gamma_1 \Gamma_2 A_0$	$\Gamma_1 \Gamma_3 A_0$	$\Gamma_1 \Gamma_4 A_0$	$\Gamma_1 \Gamma_5 A_0$	$\Gamma_1 \Gamma_6 A_0$	$\Gamma_1 \Gamma_7 A_0$	$\Gamma_1 \Gamma_8 A_0$	$\Gamma_1 \Gamma_9 A_0$	$\Gamma_1 \Gamma_{10} A_0$	$\Gamma_1 \Gamma_{11} A_0$	$\Gamma_1 \Gamma_{12} A_0$
$\Gamma_1 - A_0$	F_0	F_0	F_0	F_0	F_0	$F_0 + F_0$	$F_0 + F_0$	$F_0 + F_0$	$F_0 + F_0$	$F_0 + F_0$	$F_0 + F_0$
$\Gamma_1 - K_0$	$A_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0$	$2F_0 + 2F_0$	$2F_0 + 2F_0$	$2F_0 + 2F_0$	$2F_0 + 2F_0$	$2F_0 + 2F_0$	$2F_0 + 2F_0$
$\Gamma_1 - R_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$
$\Gamma_1 - P_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$
$\Gamma_1 - F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$
$\Gamma_1 - A_0$	F_0	F_0	F_0	F_0	F_0	$F_0 + F_0$	$F_0 + F_0$	$F_0 + F_0$	$F_0 + F_0$	$F_0 + F_0$	$F_0 + F_0$
$\Gamma_1 - K_0$	$A_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0$	$2F_0 + 2F_0$	$2F_0 + 2F_0$	$2F_0 + 2F_0$	$2F_0 + 2F_0$	$2F_0 + 2F_0$	$2F_0 + 2F_0$
$\Gamma_1 - R_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$
$\Gamma_1 - P_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$
$\Gamma_1 - F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + F_0 + F_0 + F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$	$A_0 + A_0 + 2F_0 + 2F_0 + 2F_0$

+ : indica una rappresentazione irriducibile prodotto tensoriale la cui simmetria è A_0

La banda a 3100 \AA può essere attribuita alla transizione monoelettronica da un orbitale 3d dell'atomo di nichel, ad uno di antilegame $\sigma \text{ Ni} - \text{C}$, A_{1g} .

Questa transizione è permessa come transizione monoelettronica pura se l'orbitale atomico 3d eccitato è quello E_g (tabella XVII), mentre per quello A_{1g} la transizione è permessa solo se avviene contemporaneamente a transizioni vibrazionali molecolari di rappresentazioni irriducibile A_{2g} , E_g ; per quello B_{2g} la transizione vibrazionale che deve attuarsi deve essere di rappresentazione B_{2g} , oppure, E_g (Tabella XVIII).

La banda a 2850 \AA può essere attribuita alla transizione monoelettronica da un orbitale atomico 3d del nichel a quello di antilegame $\sigma \text{ Ni} - \text{C}$, E_g (Tabella XIV). Questa transizione avviene con salto energetico maggiore delle precedenti e ciò giustifica la lunghezza d'onda intorno alla quale si localizza. La transizione non può esistere come transizione monoelettronica pura (Tabella XVI, XVII) ma solo come transizione monoelettronica permessa in seguito a transizioni vibrazionali di simmetria ben determinata. Esse sono di tipo A_{2g} , B_{2g} , E_g se l'orbitale 3d eccitato è A_{1g} , B_{2g} , E_g . Infine la banda a 2680 \AA è quella propria della eccitazione dei legami π fra i carboni e gli atomi di azoto.

Per lo ione complesso $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, la transizione monoelettronica da un orbitale 3d (F_{3g}) a quello di antilegame $\sigma \text{ Fe} - \text{C}$, E_g , è localizzata a 3240 \AA ed è permessa come transizione monoelettronica pura (tabella XXIII) e lo è pure se si verifica assieme a transizioni vibrazionali A_{1g} , E_g , F_{2g} , F_{3g} (Tabella XXIV). A 3000 \AA viene poi a cadere la banda corrispondente alla transizione monoelettronica da un orbitale 3d del ferro (F_{3g}) all'orbitale di antilegame $\sigma \text{ Fe} - \text{C}$, A_{1g} . Questa transizione non è permessa come transizione monoelettronica pura, (tabella XXIII) e ciò spiega la non facile localizzazione nello spettro della banda corrispondente. La transizione è permessa se si verifica contemporaneamente a transizioni vibrazionali di rappresentazione irriducibile E_g , F_{2g} o F_{3g} (tabella XXIV). La transizione mono-elettronica da un orbitale 3d del ferro (F_{3g}) a quello di antilegame $\sigma \text{ Fe} - \text{C}$, F_{1g} , dà luogo poi ad una banda che cade alla lunghezza d'onda di circa 2800 \AA , ed è proibita come transizione elettronica pura, (tabella XXIII), mentre diventa permessa se si verifica assieme a transizioni vibrazionali di rappresentazione F_{1g} , F_{2g} (tabella XXIV). Infine alla minor lunghezza d'onda, cioè a 2170 \AA , si stabilisce la banda corrispondente alla eccitazione del legame triplo $-\text{C} \equiv \text{N}$.

Ringrazio vivamente il Prof. G. B. Bonino per i consigli e l'interesse mostrato all'argomento trattato.

Bologna - Centro Studi di Chimica fisica del Consiglio Nazionale delle Ricerche presso l'Istituto Chimico « G. Ciamician » dell'Università.

BIBLIOGRAFIA

- (¹) L. E. OEGEL, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1819 (1955).
(²) L. SZEGÖ e P. OSTINELLI, *Gazz. chim. ital.*, **60**, 946 (1930).
(³) G. KORTUM, *Z. physik. Chem. B*, **33**, 243 (1936).
(⁴) R. SAMUEL, *Z. physik.* **70**, 43 (1931).
R. SAMUEL, A. ABDUL HAFIZ KHAN e NAZIR AHMAD, *Z. physik. Chem. (B)* **22**, 431 (1933).
R. SAMUEL e ADVI RAO R. DESPANDE, *Z. physik* **80**, 395 (1933).
R. SAMUEL e MOH. JUAN KHAN, *Z. physik* **84**, 87 (1933).
(⁵) R. SAMUEL, *Z. physik* **70**, 43 (1931).
R. SAMUEL, A. ABDUL HAFIZ KHAN e NAZIR AHMAD, *Z. physik. Chem. (B)* **22**, 431 (1933).
(⁶) F. HUND, *Zeit. f. Phys.*, **73**, 1, 565 (1931); **74**, 1, 429 (1932).
(⁷) L. PAULING, *J.A.C.S.*, **53**, 1367 (1931).
(⁸) G. B. BONINO, *Gazz. chim. ital.*, **69**, 765 (1939).
(⁹) J. H. VAN VLECK e A. SHEERMAN, *Rev. of modern Physic*, **7**, 167, (1935).
(¹⁰) J. C. BAILAR, *The chemistry of the coordination compounds*, London 1956, pag. 566.
(¹¹) F. E. ILSE e H. HARTMANN *Z. phys. Chem.*, **197**, 239 (1951).