

# Теория Кристаллического Поля (ТКП)

Метод ТКП прост и объясняет и предсказывает:

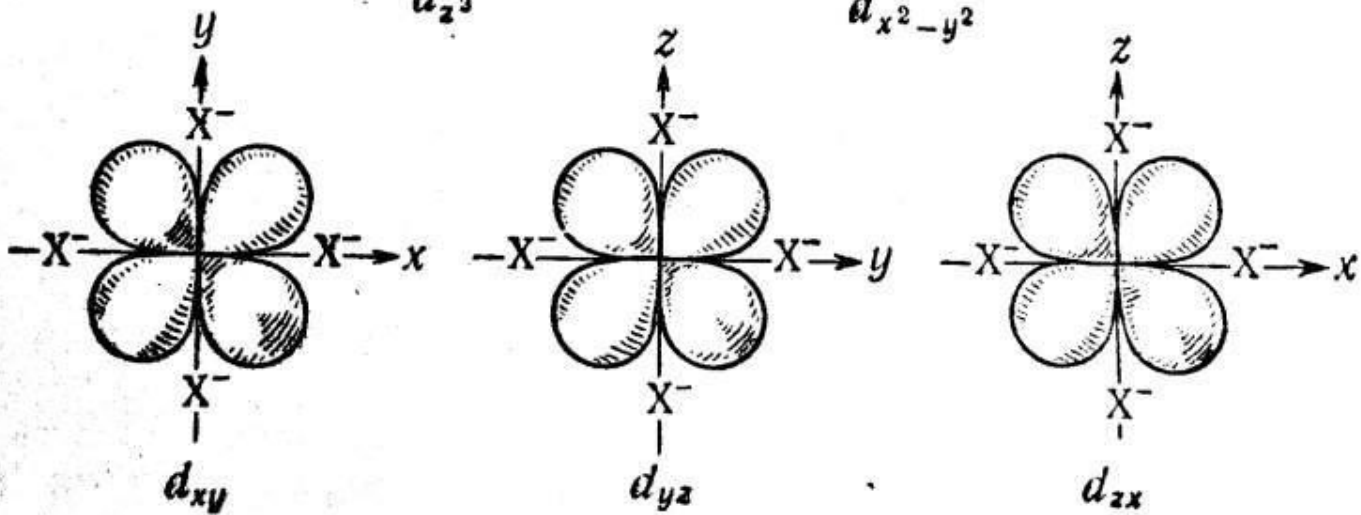
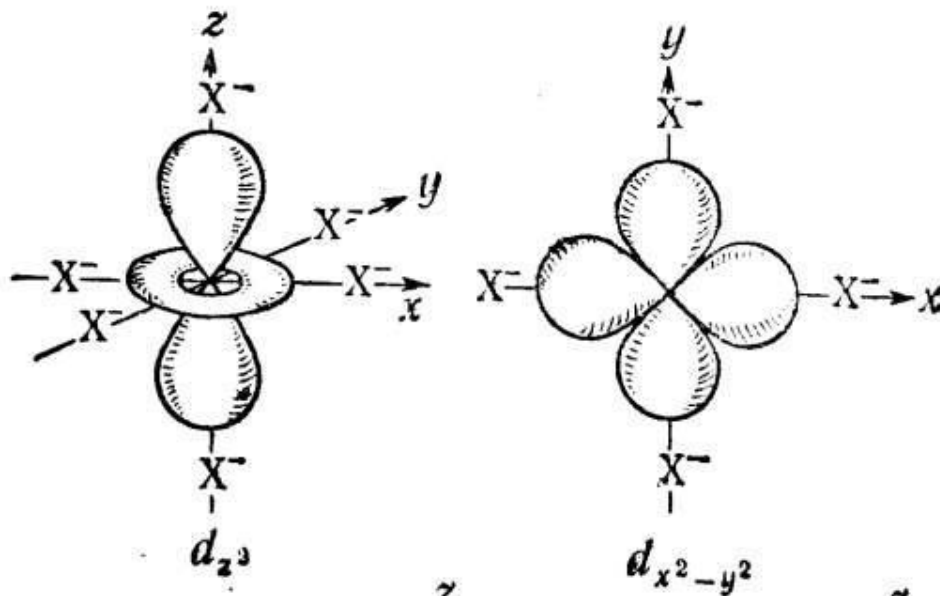
- 1) Геометрическое и электронное строение комплексов
- 2) Магнитные свойства комплексов
- 3) Окраску комплексов
- 4) Т\Д устойчивость комплексов

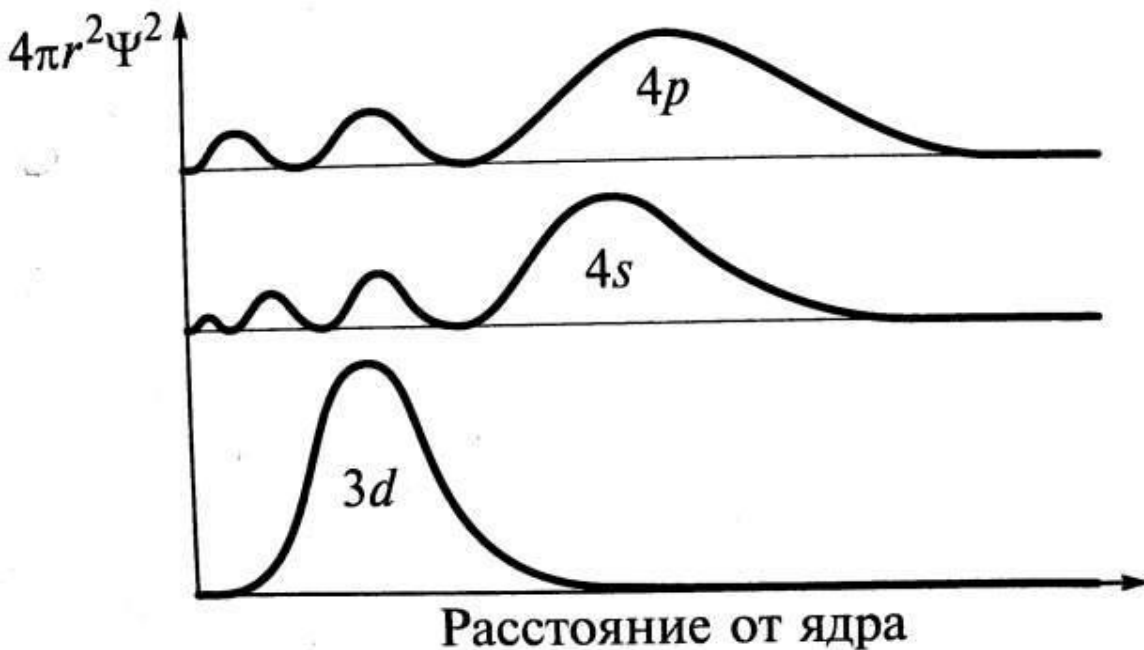
Не объясняет и не предсказывает:

- 1) Положение металлов и лигандов в спектрохимических рядах
- 2) Образование кратных связей М-М и М-L

ТКП не рассматривает особенности строения лигандов

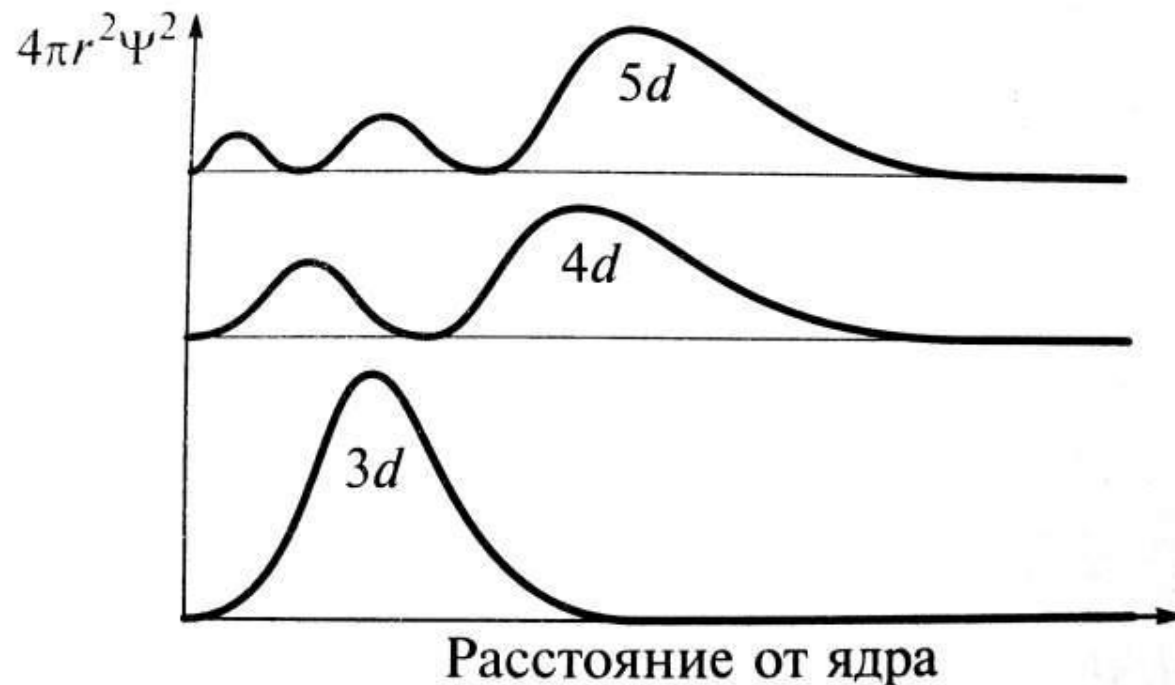
# d-орбитали





ация,  
 и  
 аются в  
 нстве

Локализация,  
 орбитали  
 простираются в  
 пространстве



Сильнее  
 взаимодействуют  
 с лигандами

# f - орбитали

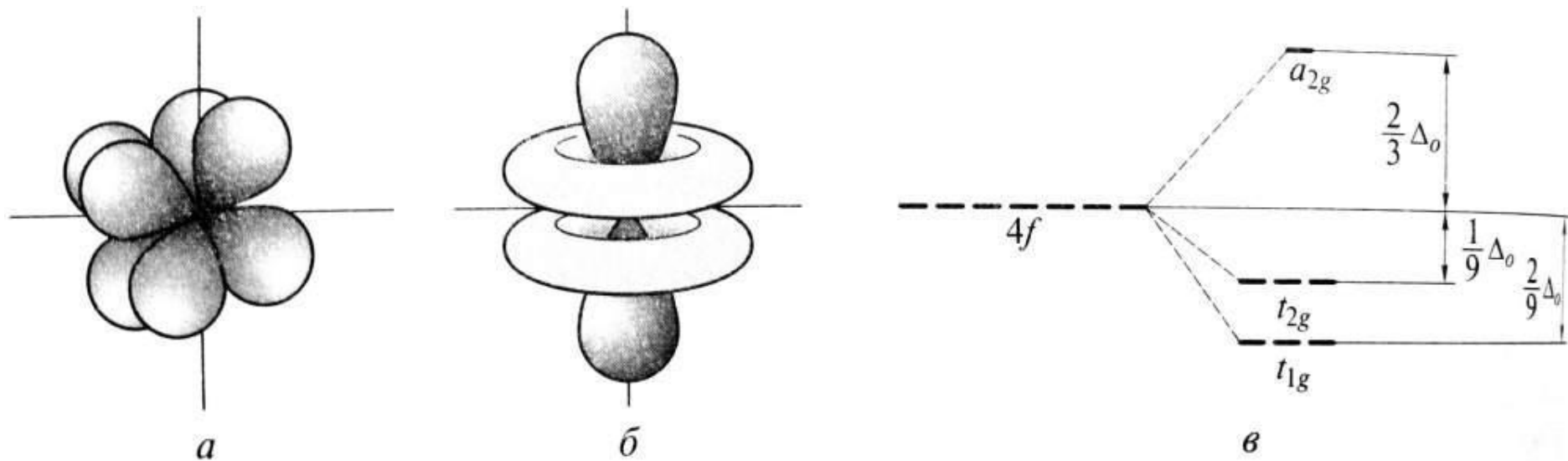


Рис. 1.24. Форма  $f$ -орбиталей:

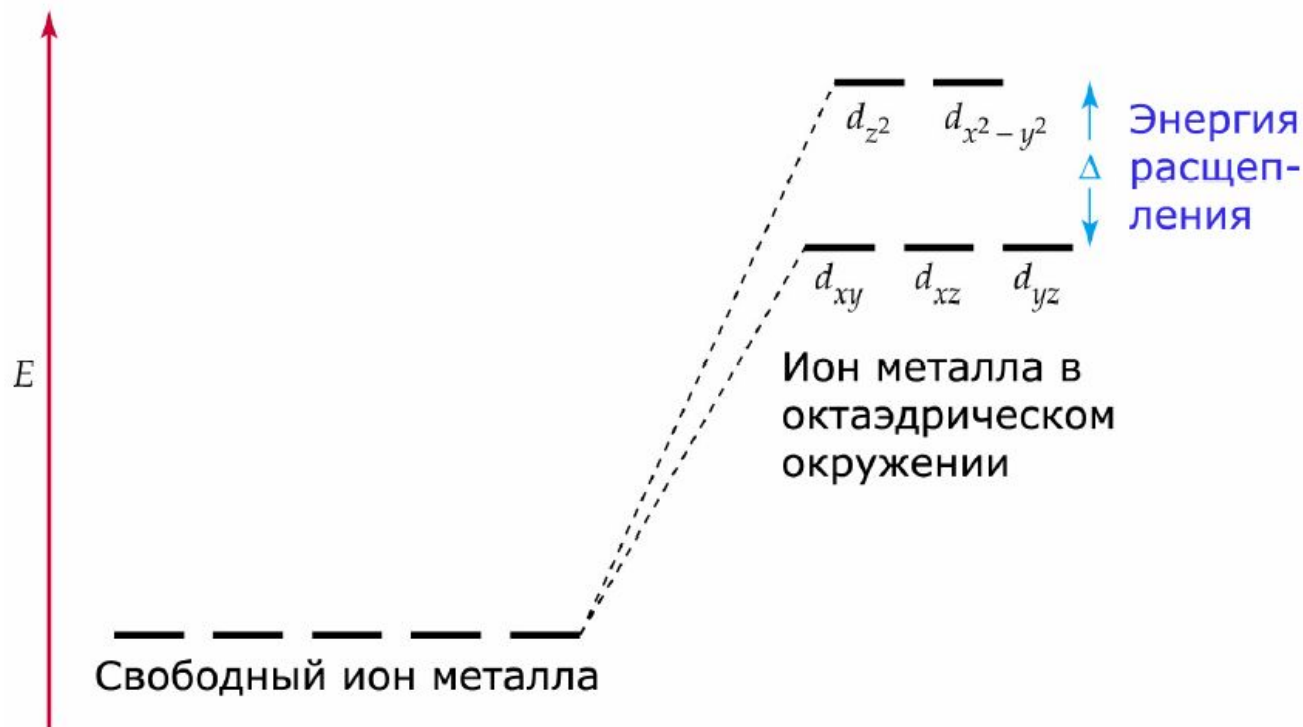
$a$  —  $xyz$ ,  $z(x^2 - y^2)$ ,  $y(z^2 - x^2)$ ,  $x(z^2 - y^2)$ ;  $б$  —  $x^3$ ,  $y^3$ ,  $z^3$ ;  $в$  — расщепление  $f$ -орбиталей в октаэдрическом поле

# Общие положения ТКП

1. Рассматриваются соединения, состоящие из катиона переходного металла и лигандов, связанных электростатическим взаимодействием
2. Лиганды рассматриваются как точечные заряды, являющиеся источником электростатического поля
3. Взаимодействие центрального атома с лигандами рассматривается с учетом всех особенностей d-орбиталей центрального атома и распределения электронов на них

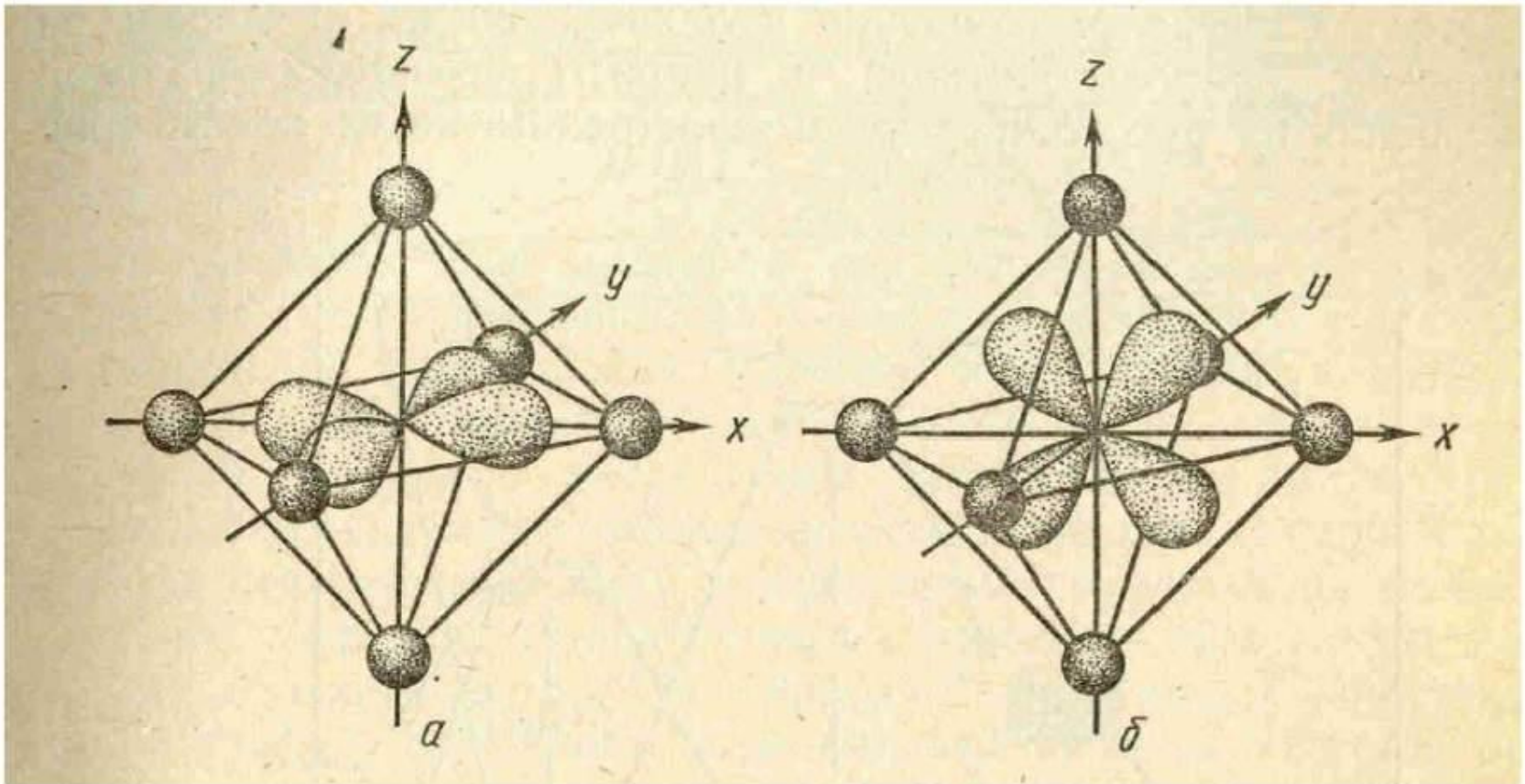
# Теория кристаллического поля

- ❑ Лиганды – точечные заряды (кристаллическое поле).
- ❑ Связь между лигандами и центральным атомом – чисто ионная.
- ❑ Вырожденный уровень  $d$ -состояний под действием поля лигандов расщепляется в соответствии с симметрией окружения.

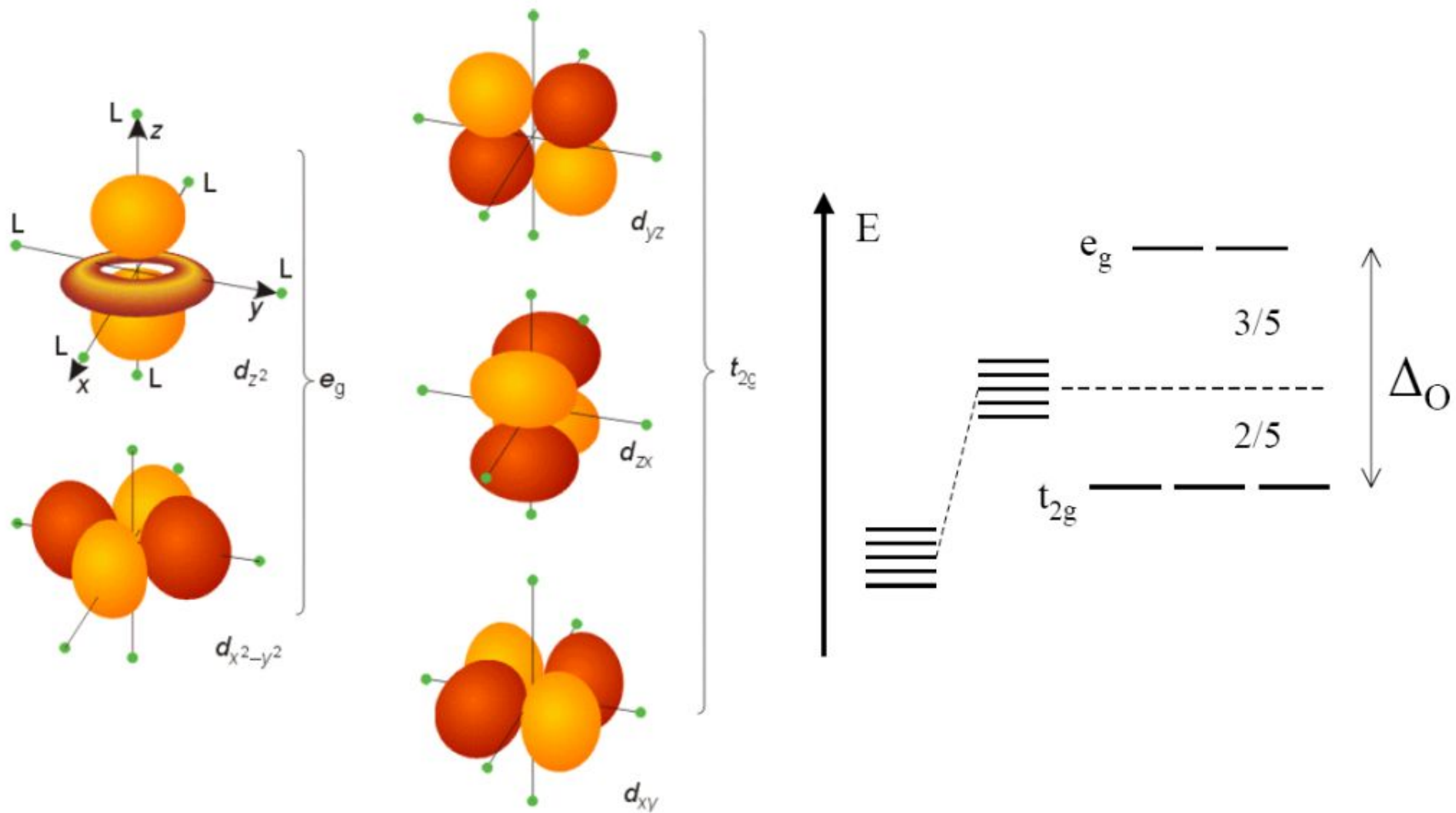


# Возникновение различий

Различные  $d$ -орбитали по-разному взаимодействуют с точечными зарядами 1-ой координационной сферы

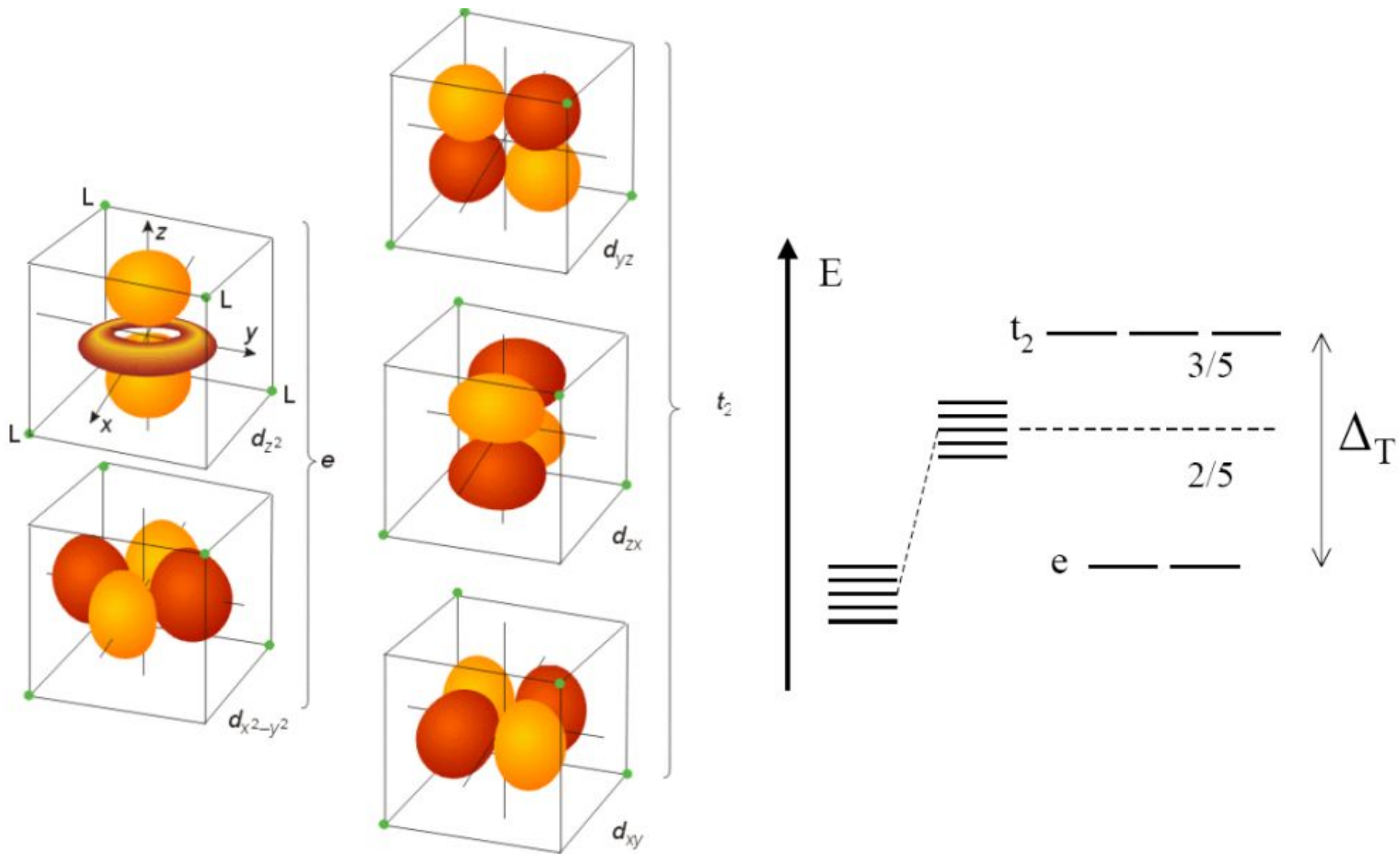


# Октаэдр

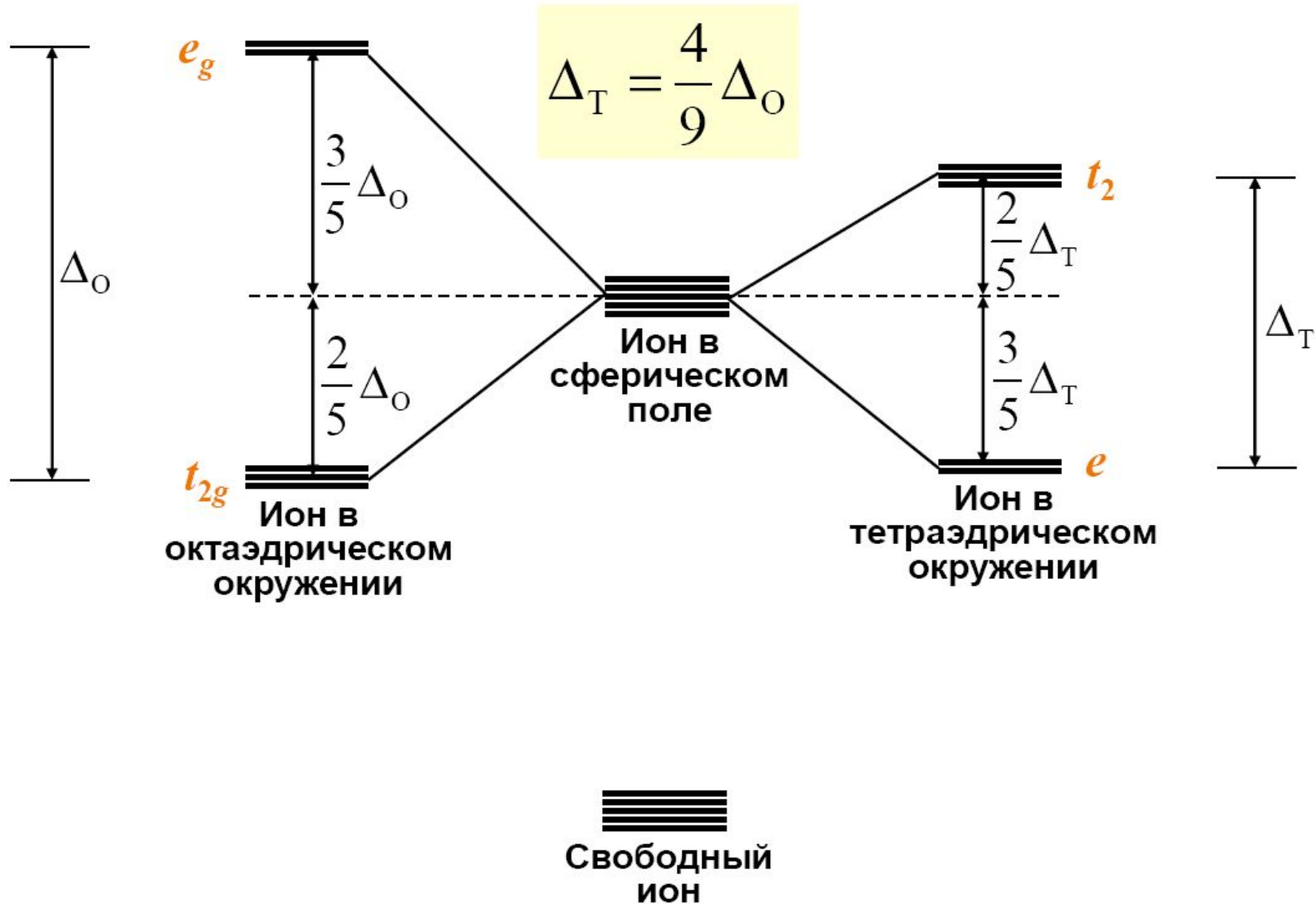




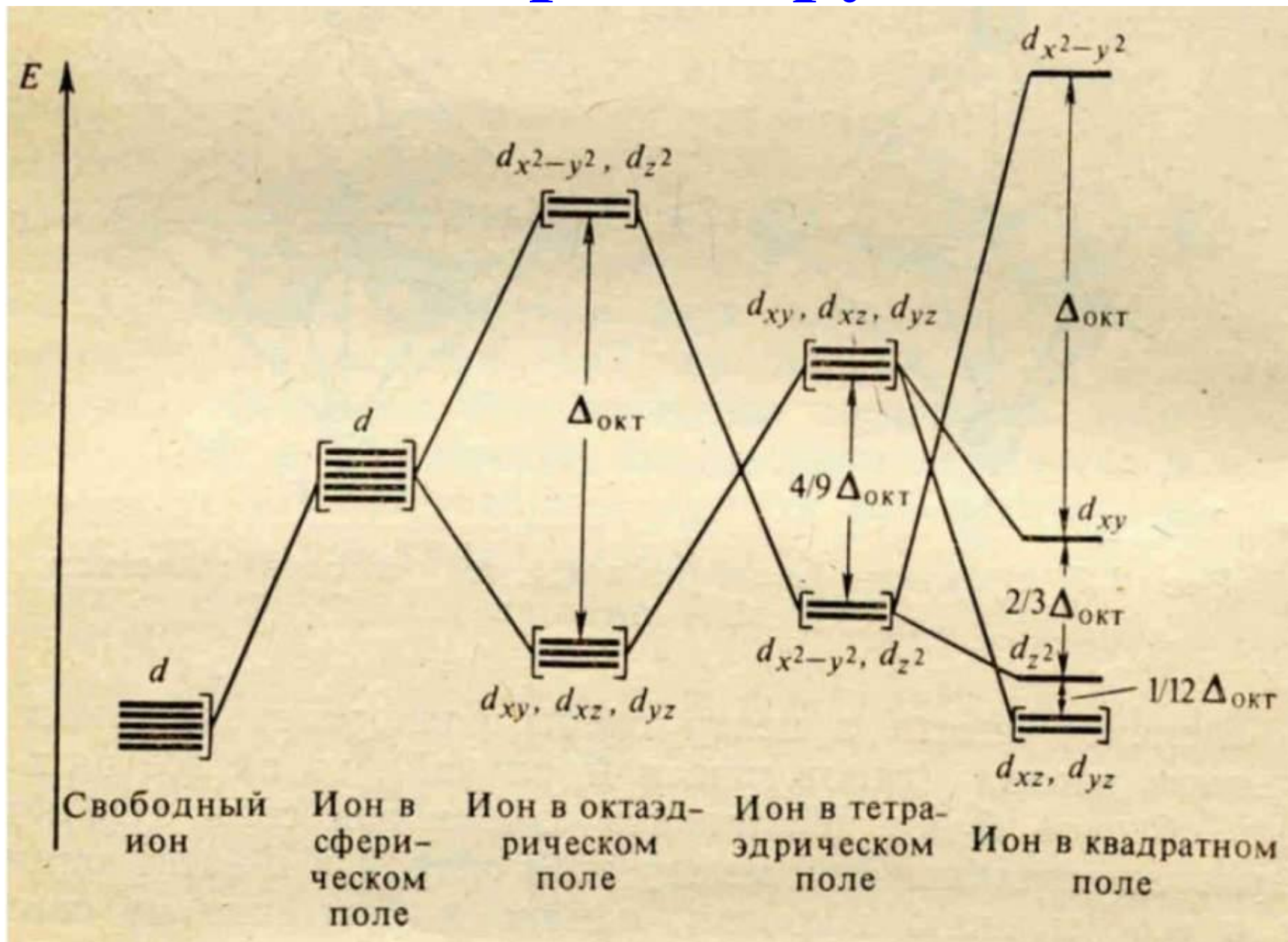
# Тетраэдр

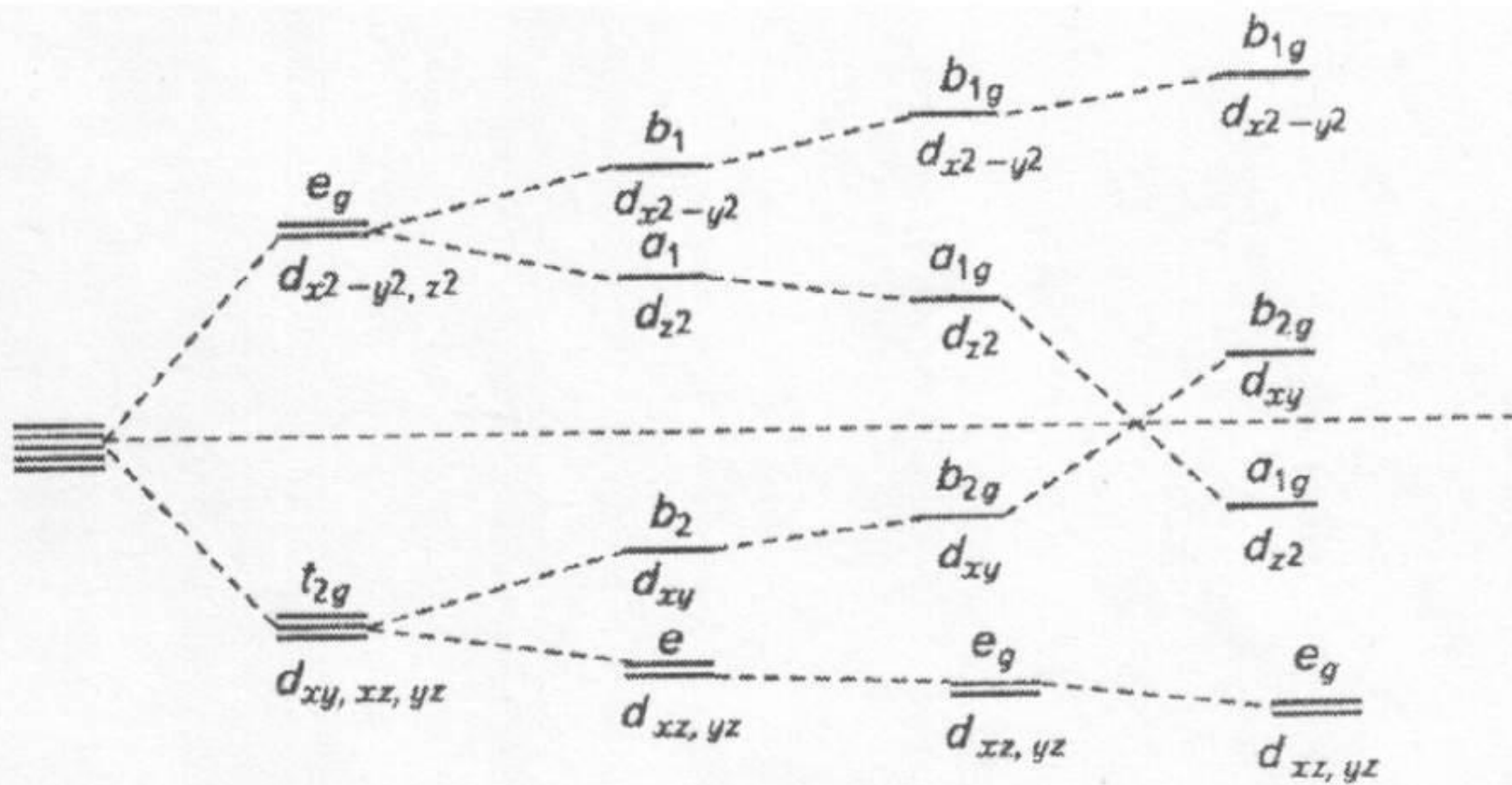


# Различное расположение лигандов



# Симметрия окружения





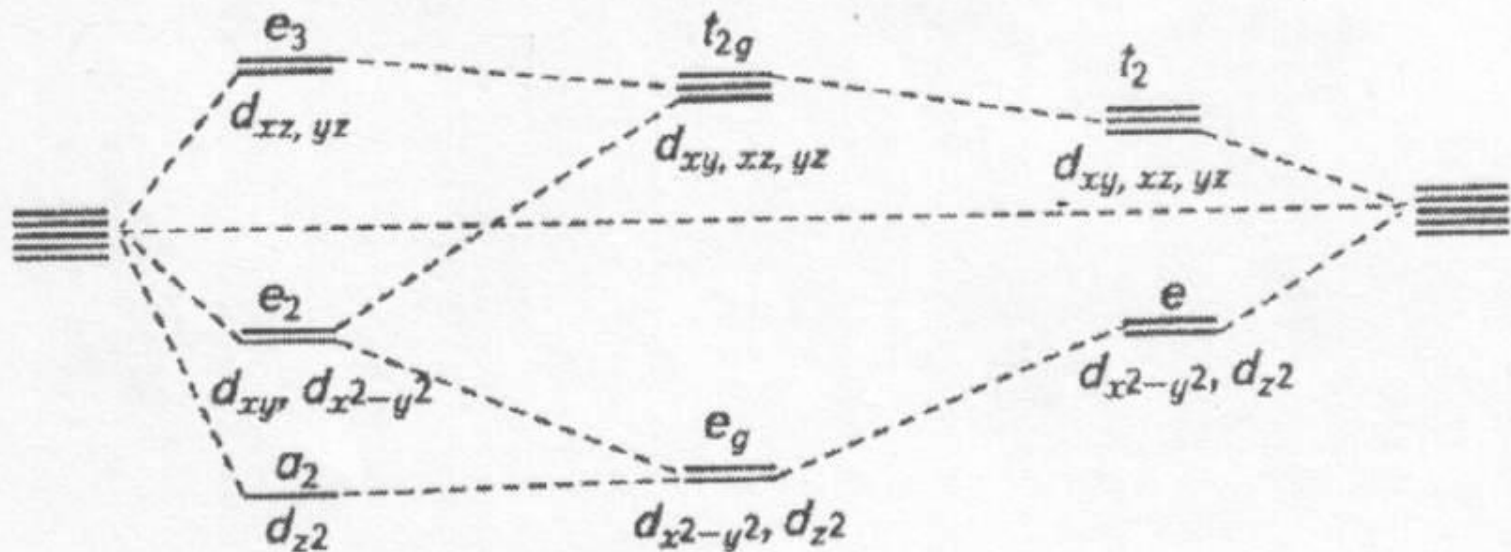
$[M^{n+}]$   
сфера

$O_h$   
 $[MX_6]$   
октаэдр

$C_{4v}$   
 $[MX_5Y]$   
тетрагональная  
бипирамида

$D_{4h}$   
 $[MX_4Y_2]$

$D_{4h}$   
 $[MX_4]$   
плоский  
квадрат



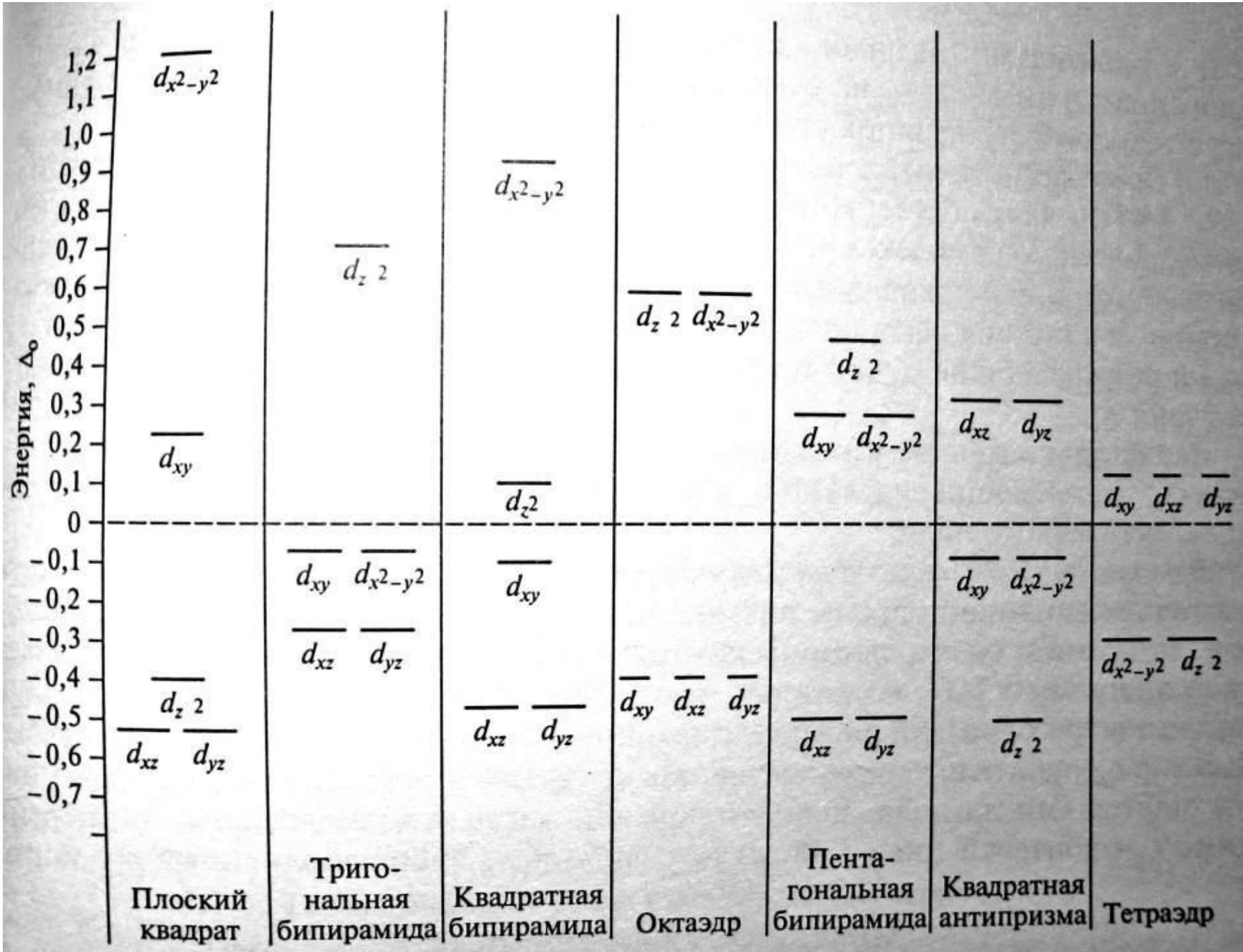
$K$   
[MX<sub>12</sub>]  
икосаэдр

$D_{4d}$   
[MX<sub>8</sub>]  
антипризма

$O_h$   
[MX<sub>6</sub>]  
куб

$T_d$   
[MX<sub>4</sub>]  
тетраэдр

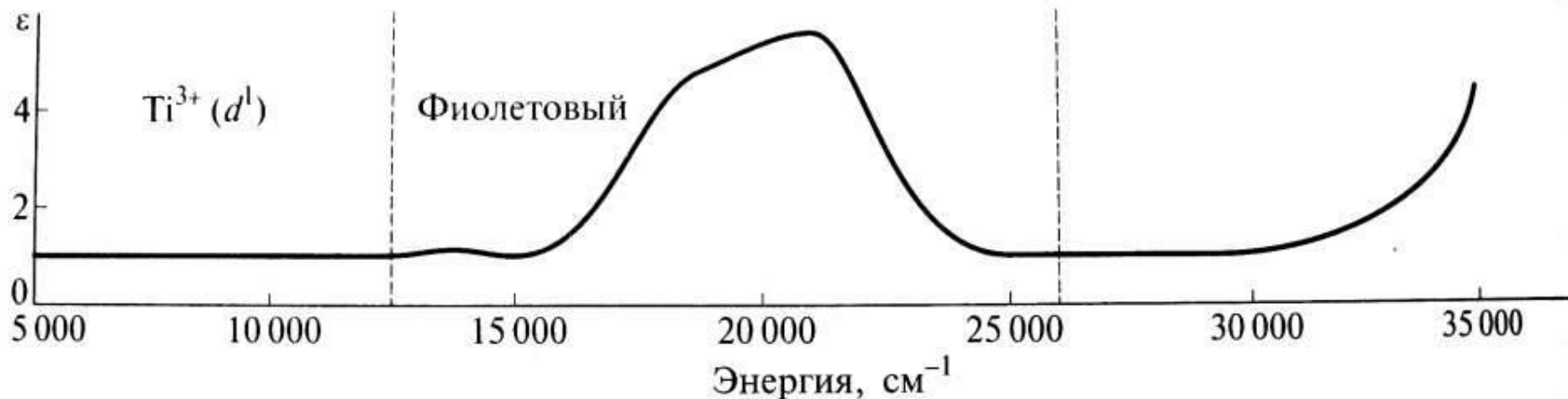
[M<sup>n+</sup>]  
сфера



# Спектры поглощения



*a*



*б*

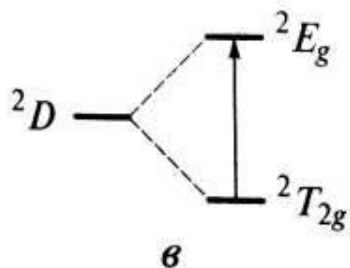
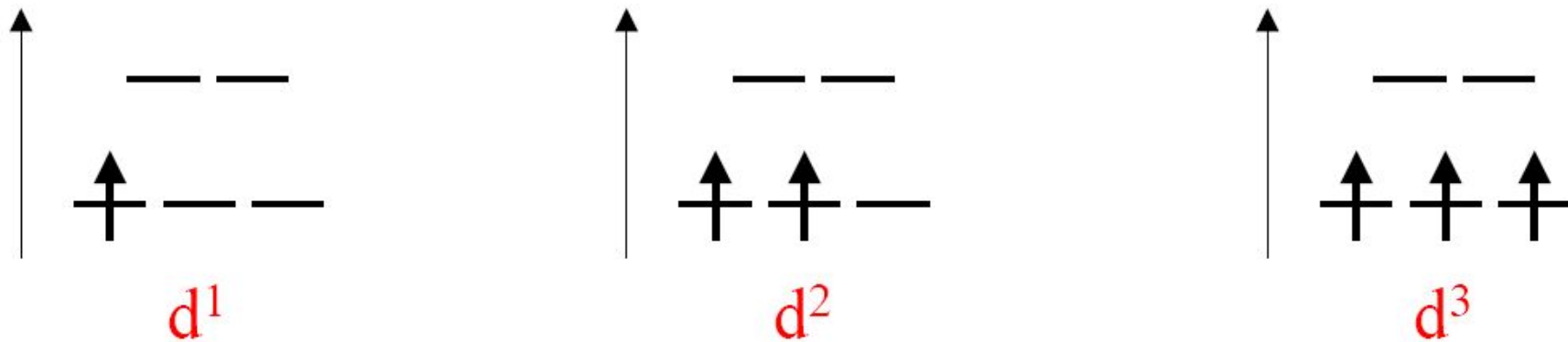


Рис. 1.35. Электромагнитная шкала (*a*); электронный спектр иона  $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$  (*б*); расщепление терма  $^2D$  (*в*) (переход электрона, вызывающий окраску, показан стрелкой)

# Сильное и слабое поле



1. Стремление к максимальному спину
2. Стремление к минимуму орбитальной энергии





# Магнитные свойства

$$\mu_{\text{эфф}} = 2 [S(S+1)]^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2} \quad (\text{магнетон Бора})$$

$S$  – суммарный спин

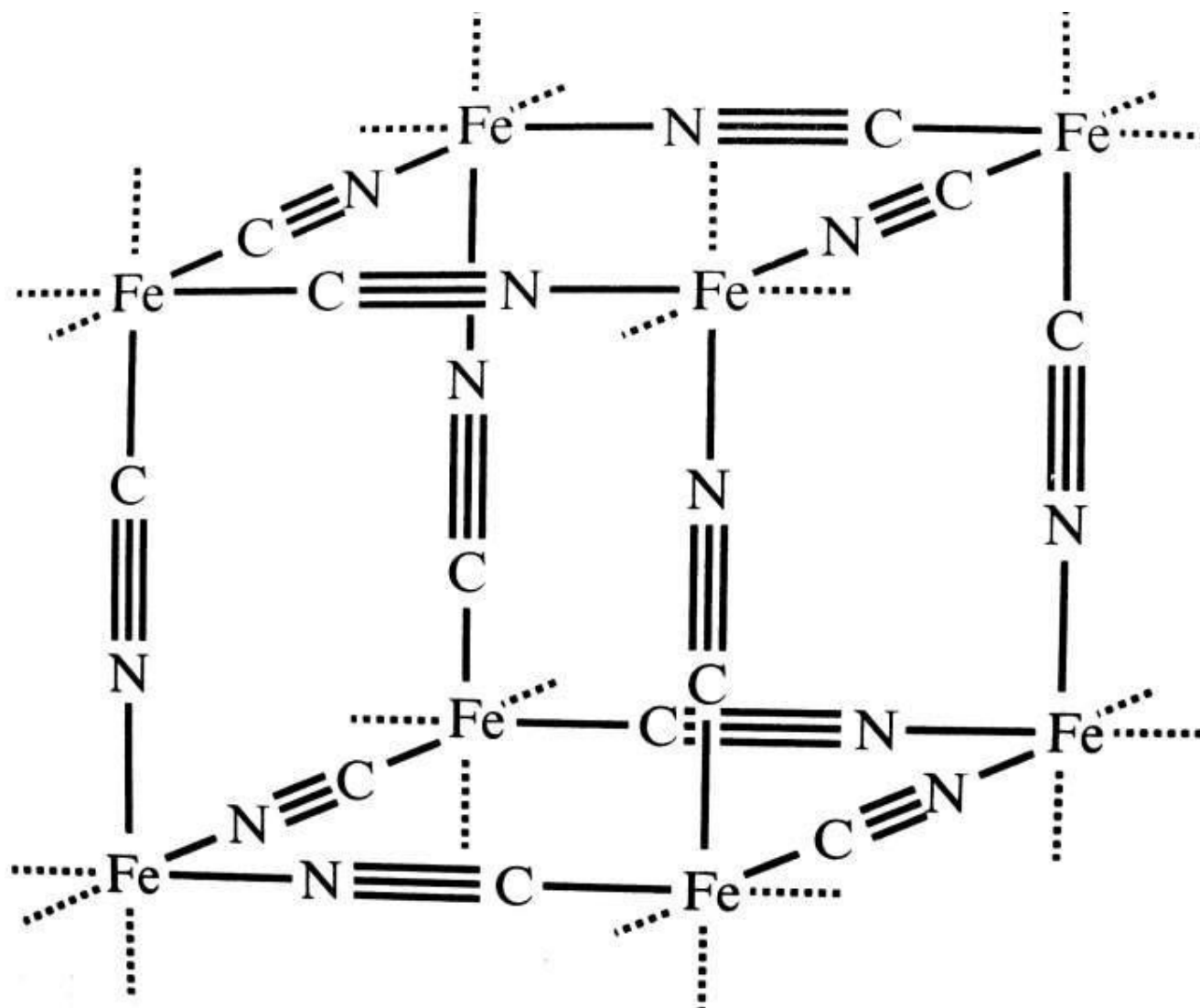
$n$  – число неспаренных электронов

$$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \quad \text{Ti}^{3+} \quad d^1 \quad \mu_{\text{эфф}} = 1.73 \text{ mB} \quad \mu_{\text{эксп}} = 1.70 \text{ mB}$$

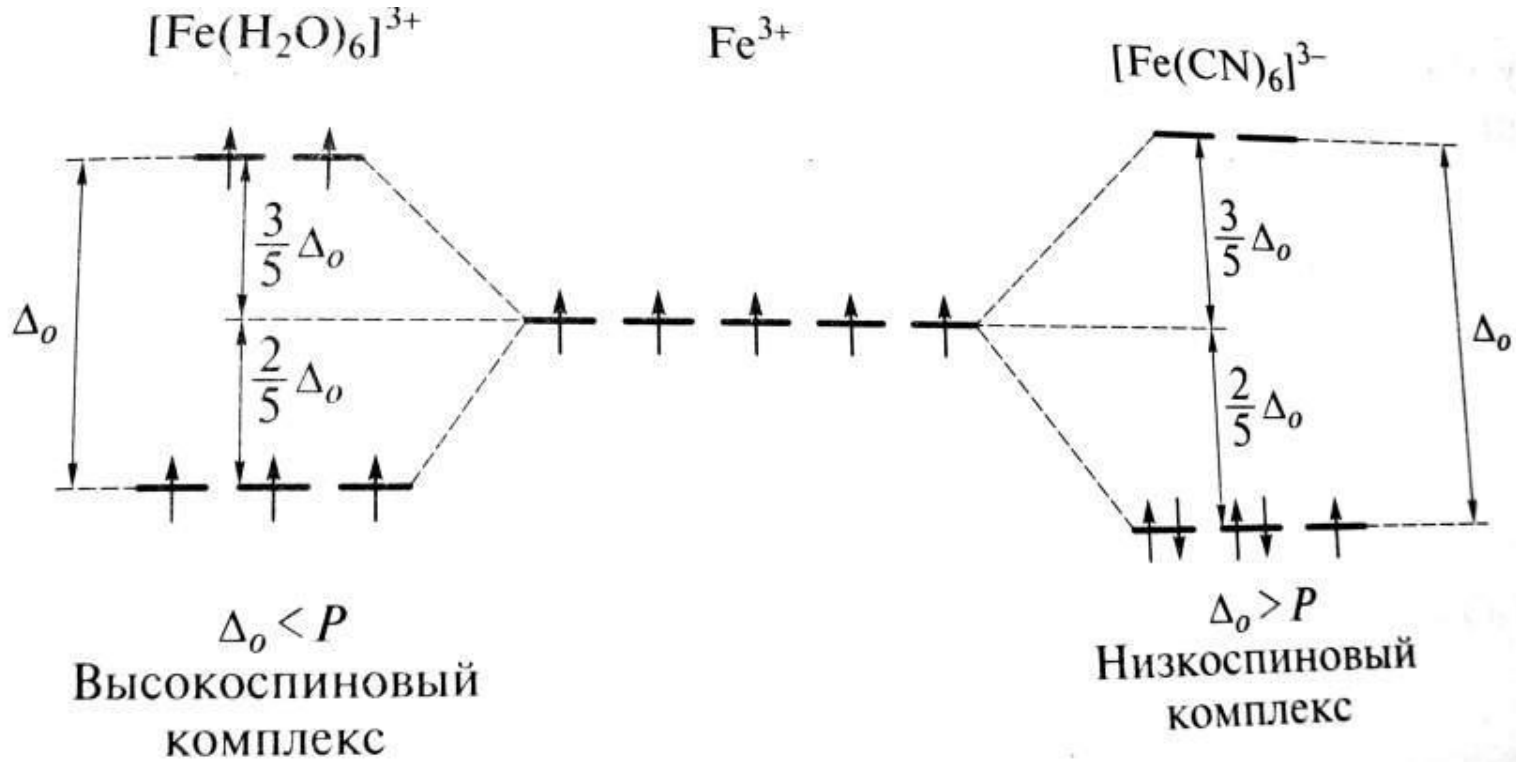
$$\text{K}_3[\text{MnF}_6] \quad \text{Mn}^{3+} \quad d^4 \quad \mu_{\text{эфф}} = 4.90 \text{ mB} \quad \mu_{\text{эксп}} = 4.95 \text{ mB}$$

$$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3 \quad \text{Ru}^{3+} \quad d^5 \quad \mu_{\text{эксп}} = 1.98 \text{ mB} \Rightarrow S = 1/2 \quad (t_{2g}^5 e_g^0)$$

# Берлинская лазурь



# Магнитные свойства



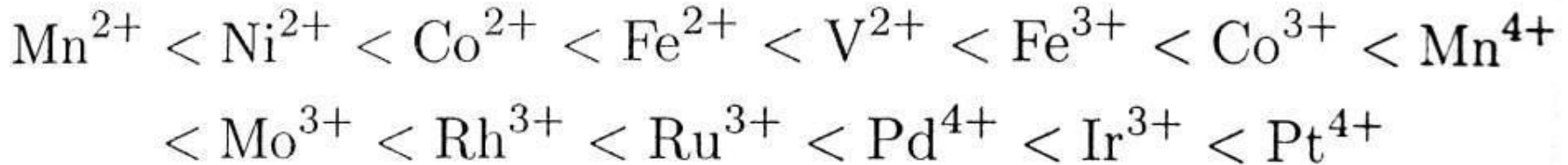
Δ возрастает

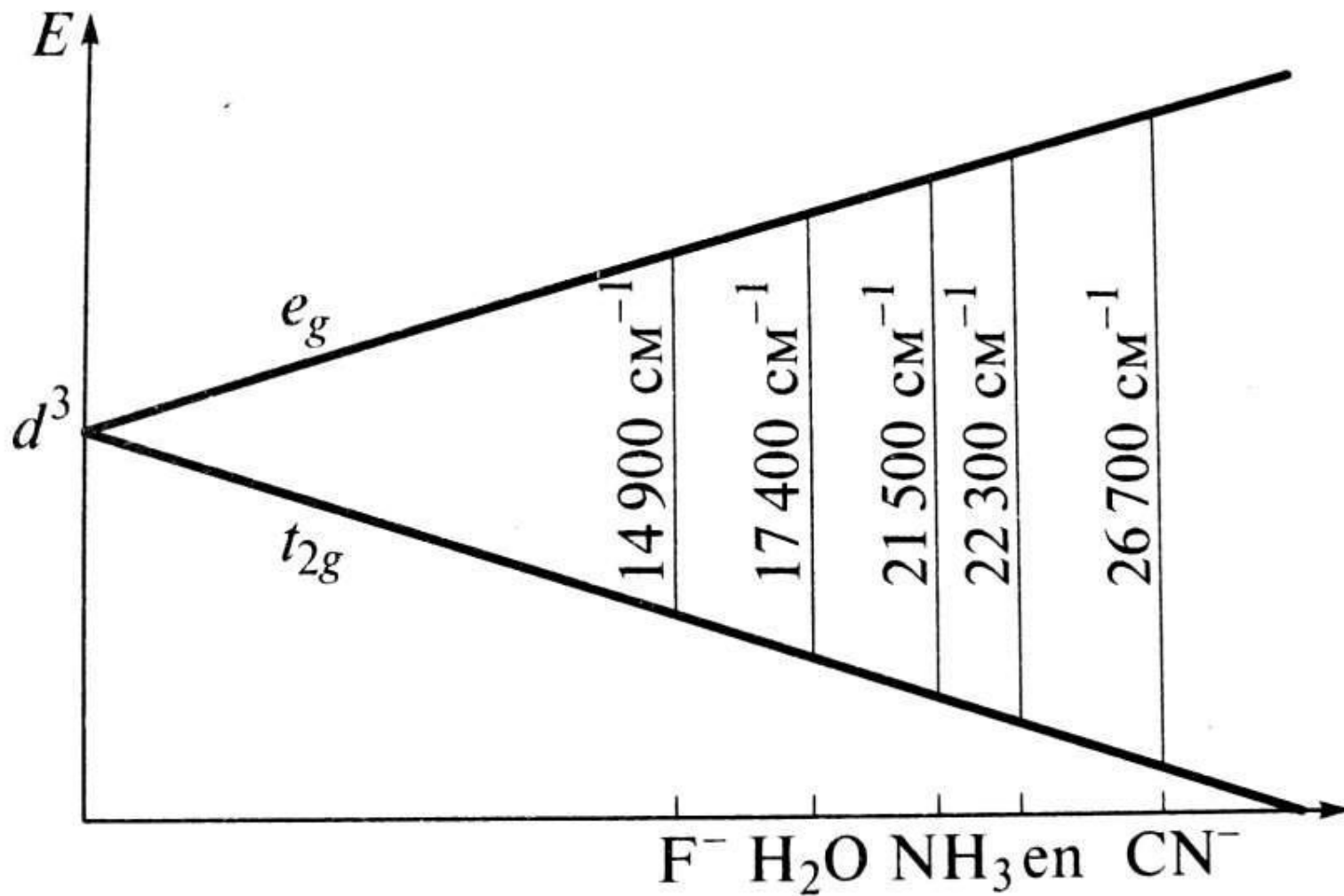


Лиганды слабого поля

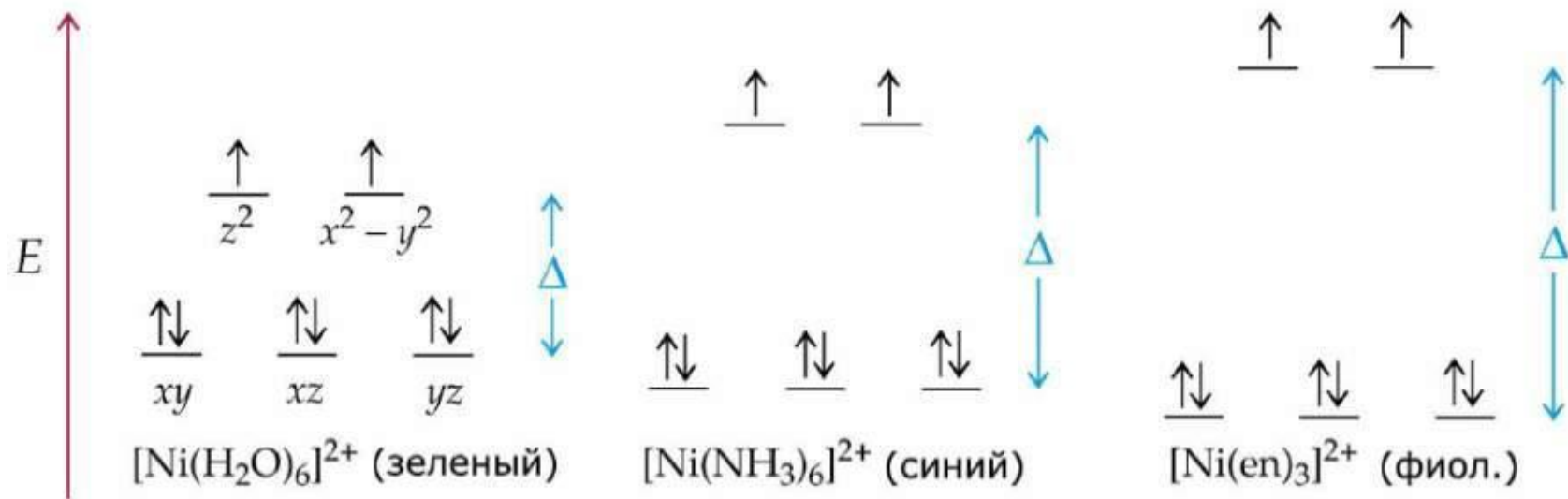
Лиганды среднего поля

Лиганды сильного поля





Сила лиганда



$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

# ЭСКП

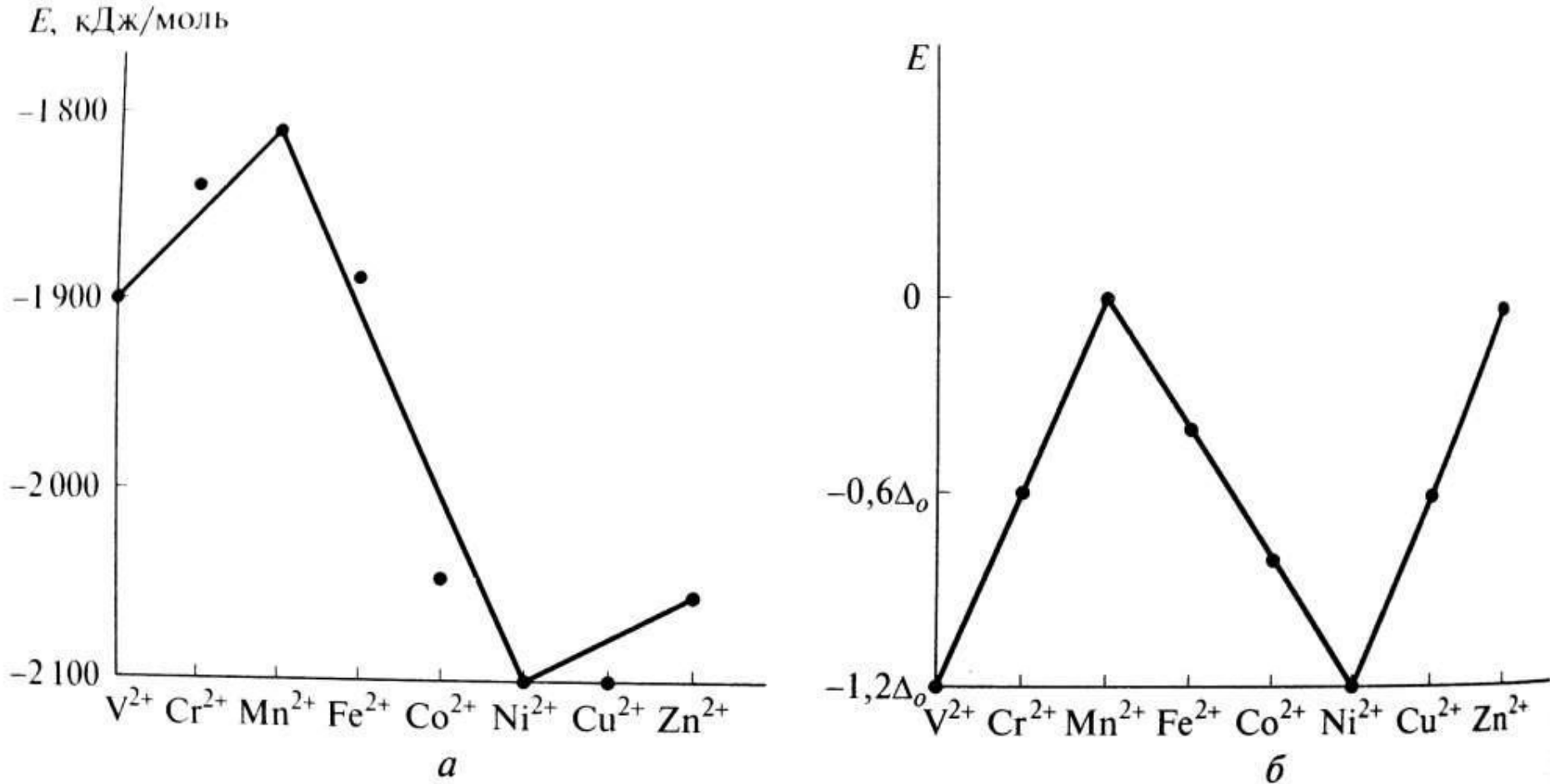


Рис. 1.33. Изменение энергии гидратации (а) двухзарядных катионов 3d-металлов и энергии стабилизации кристаллическим полем в высокоспиновых комплексах (б)

**ЭСКП – энергия стабилизации кристаллическим полем (по отношению к «сферическому» окружению лигандами)**

# ЭСКП

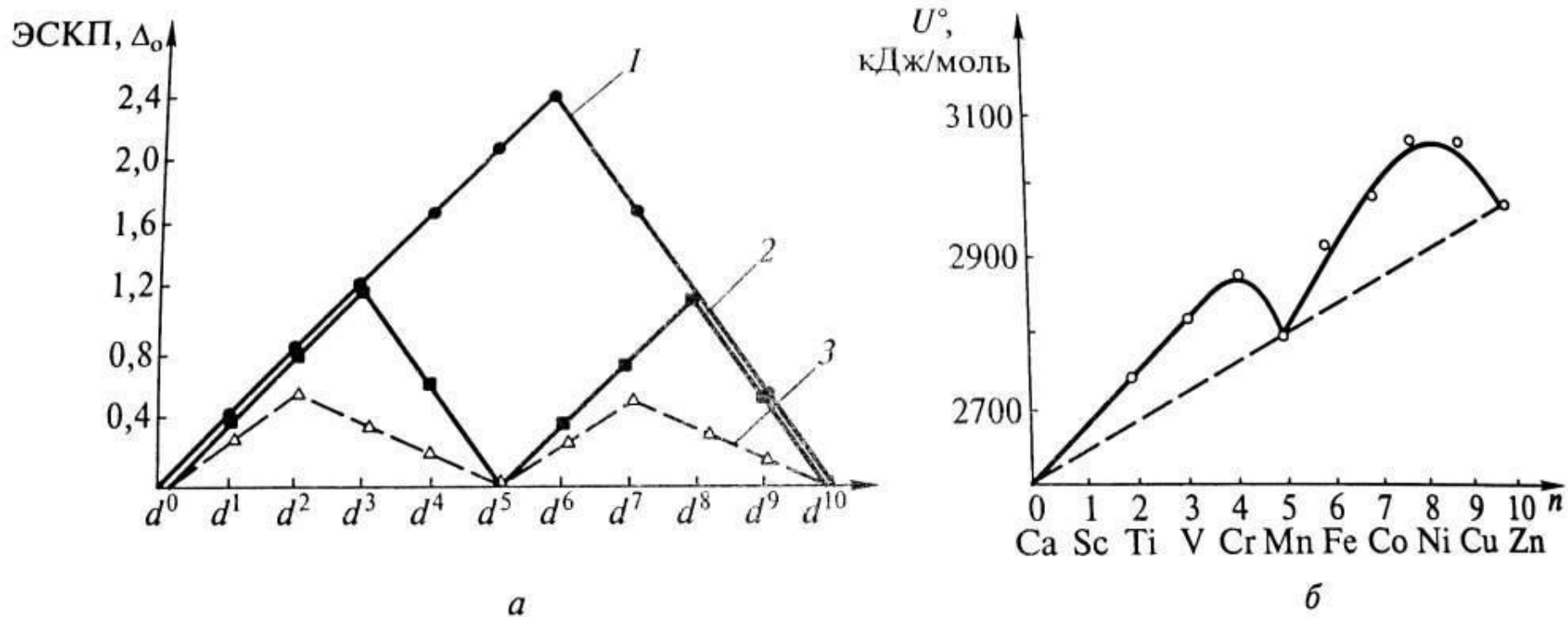


Рис. 4.42. Зависимости ЭСКП от электронной конфигурации центрального иона (а) и энергия кристаллической решетки фторидов 3d-элементов (б) ( $n$  — число 3d-электронов):

1 — сильное октаэдрическое поле (без учета энергии спаривания); 2 — слабое октаэдрическое поле; 3 — тетраэдрическое поле

# Параметры ЭСКП

В октаэдре: ЭСКП =  $[2/5 n(t_{2g}) - 3/5 n(e_g)]\Delta_o - P$

Энергия: Дж/моль, эВ или  $\text{см}^{-1}$

$\Delta_o$  – энергия расщепления октаэдрическим полем

$P$  – энергия спаривания электронов

$\Delta_o > P$                       сильное поле

$\Delta_o < P$                       слабое поле

$\Delta_o$  зависит от:

природы и заряда центрального атома и природы лиганда  
спектрохимический ряд – только для 3d металлов !

$P$  зависит от:

природы и заряда центрального атома



# Величины ЭСКП

$$d^1 t_{2g}^1 \quad 2/5\Delta_o$$

$$d^2 t_{2g}^2 \quad 4/5\Delta_o$$

$$d^3 t_{2g}^3 \quad 6/5\Delta_o$$

$$d^4 t_{2g}^4 \quad 8/5\Delta_o - P$$

$$d^5 t_{2g}^5 \quad 10/5\Delta_o - 2P$$

$$d^6 t_{2g}^6 \quad 12/5\Delta_o - 2P$$

$$d^7 t_{2g}^6 e_g^1 \quad 9/5\Delta_o - P$$

$$d^8 t_{2g}^6 e_g^2 \quad 6/5\Delta_o$$

$$d^9 t_{2g}^6 e_g^3 \quad 3/5\Delta_o$$

$$d^{10} t_{2g}^6 e_g^4 \quad 0$$

$$t_{2g}^3 e_g^1 \quad 3/5\Delta_o$$

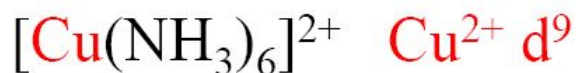
$$t_{2g}^3 e_g^2 \quad 0$$

$$t_{2g}^4 e_g^2 \quad 2/5\Delta_o$$

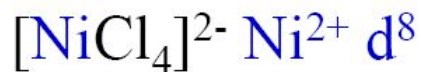
$$t_{2g}^5 e_g^2 \quad 4/5\Delta_o$$

# Энергия предпочтения

[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][NiCl<sub>4</sub>] или [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][CuCl<sub>4</sub>] ?



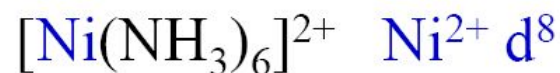
$$\text{ЭСКП} = 3/5 \Delta_{\text{O}}$$



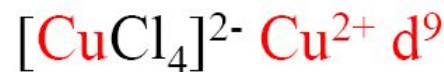
$$\text{ЭСКП} = 4/5 \Delta_{\text{T}}$$

$$\Delta E(\text{Cu}^{2+}) = 3/5 \Delta_{\text{O}} - 2/5 \Delta_{\text{T}} =$$

$$(3/5 - 2/5 \cdot 4/9) \Delta_{\text{O}} = 19/45 \Delta_{\text{O}}$$



$$\text{ЭСКП} = 6/5 \Delta_{\text{O}}$$

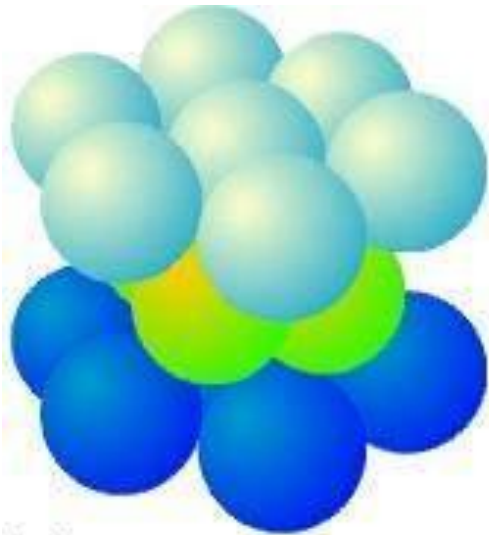


$$\text{ЭСКП} = 2/5 \Delta_{\text{T}}$$

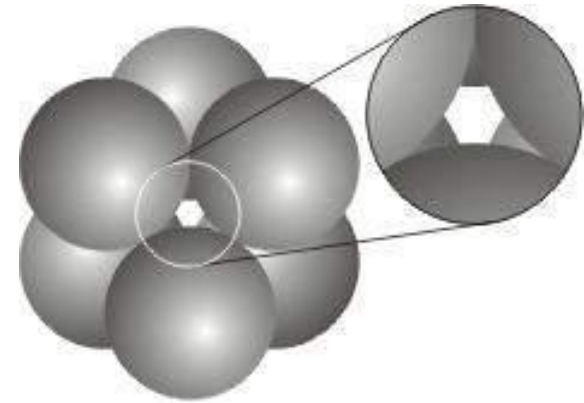
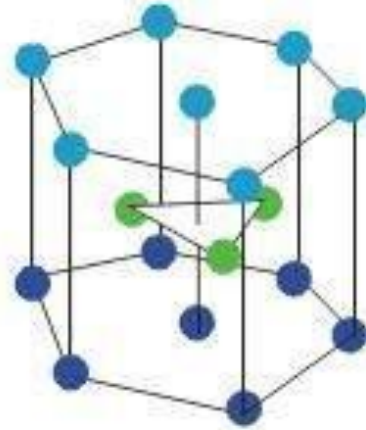
$$\Delta E(\text{Ni}^{2+}) = 6/5 \Delta_{\text{O}} - 4/5 \Delta_{\text{T}} =$$

$$(6/5 - 4/5 \cdot 4/9) \Delta_{\text{O}} = 28/45 \Delta_{\text{O}}$$

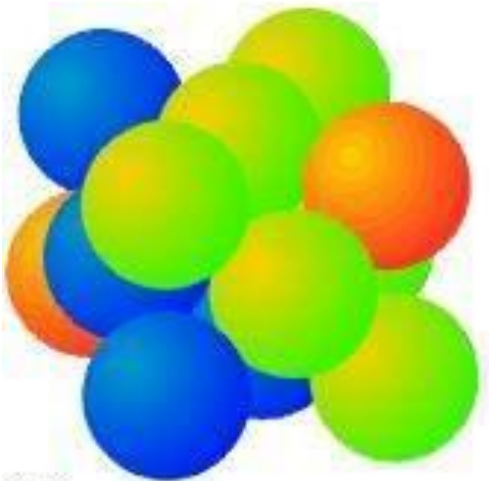
# Шаровые упаковки



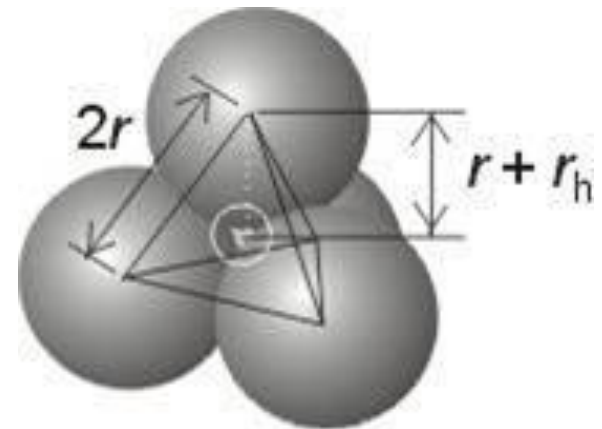
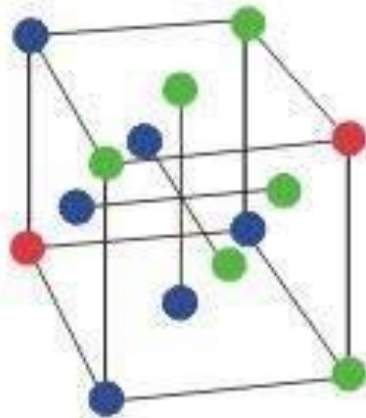
(a)



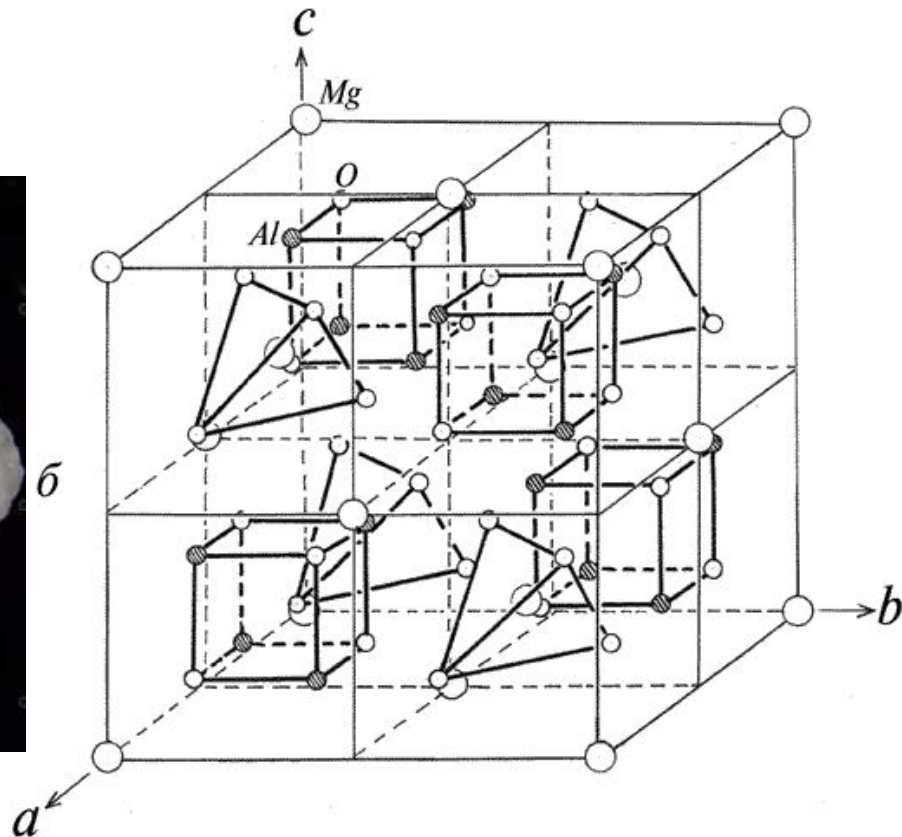
2 Octahedral hole



(b)

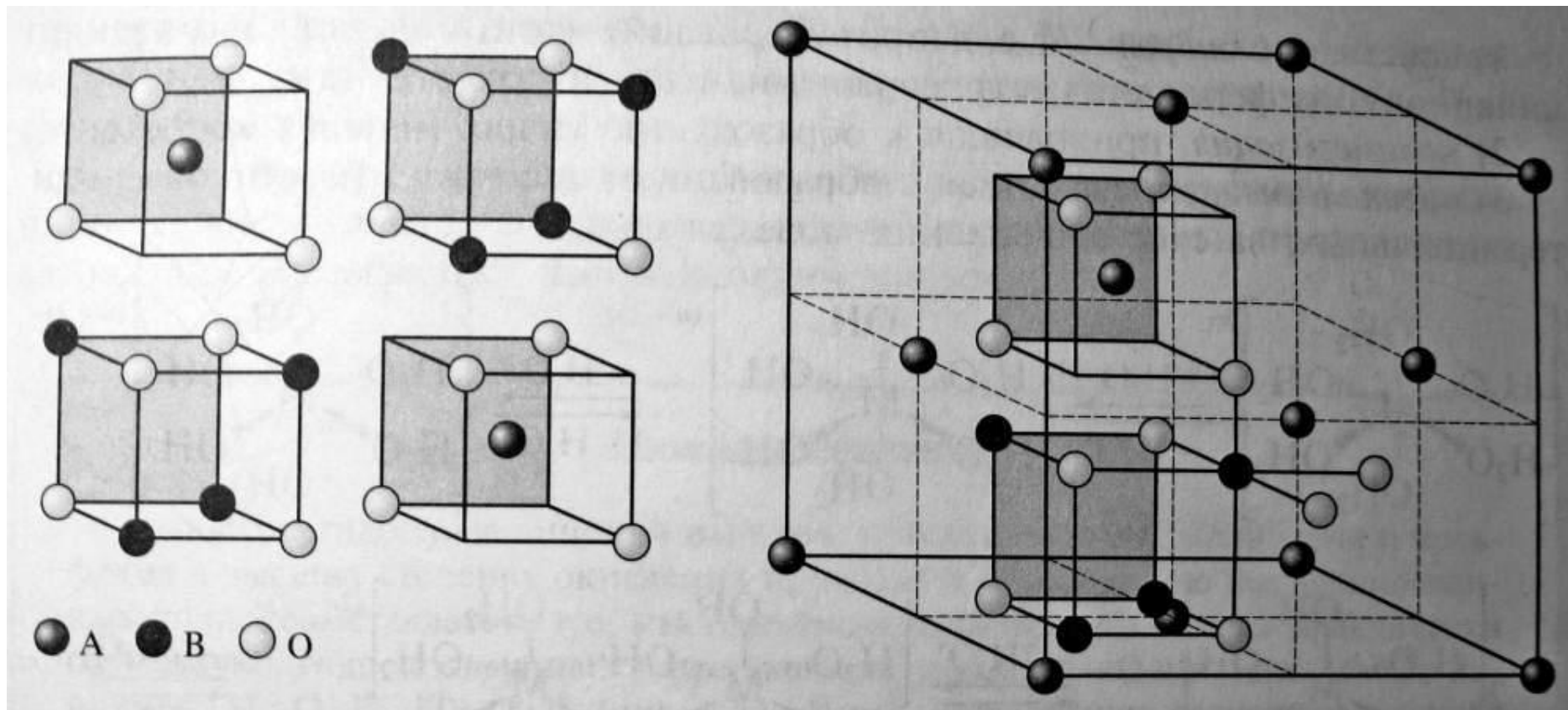


# Шпинель

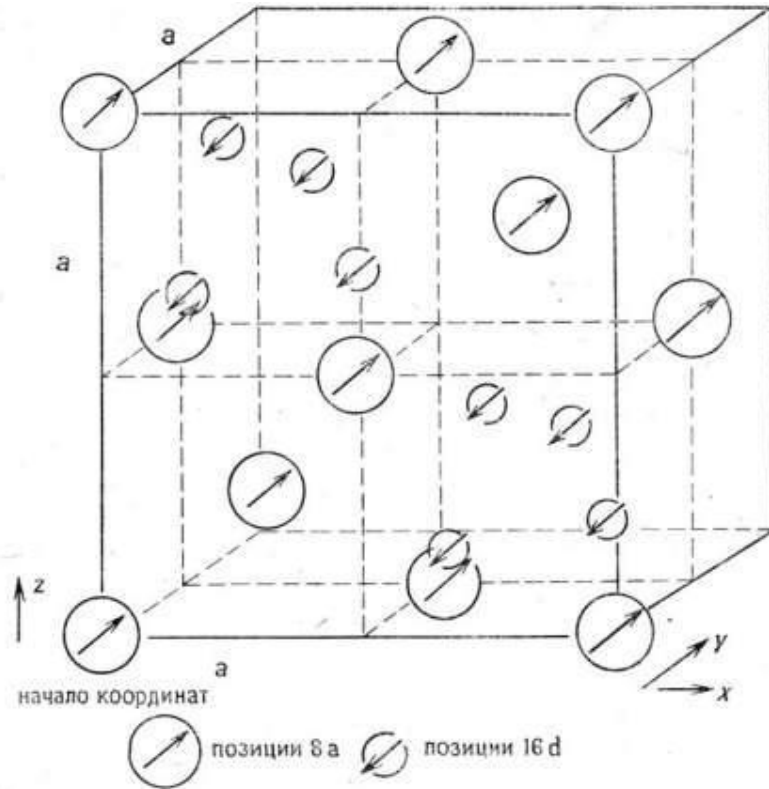


В элементарной ячейке структуры шпинели - 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку (трехслойная, ГЦК) с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях структуры выделяют: нормальные (8 тетраэдров занято катионами  $A^{2+}$ , 16 октаэдров - катионами  $B^{3+}$ ), обращенные (8 тетраэдров занято  $B^{3+}$ , 16 октаэдров - 8  $B^{3+}$  и 8  $A^{2+}$ , причём эти катионы в октаэдрических пустотах могут распределяться как статистически, так и упорядоченно) и промежуточные шпинели. Нормальная структура свойственна  $ZnFe_2O_4$ ,  $FeAl_2O_4$  и др. Обращенная структура характерна для  $FeFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $Fe_2TiO_4$  и др.

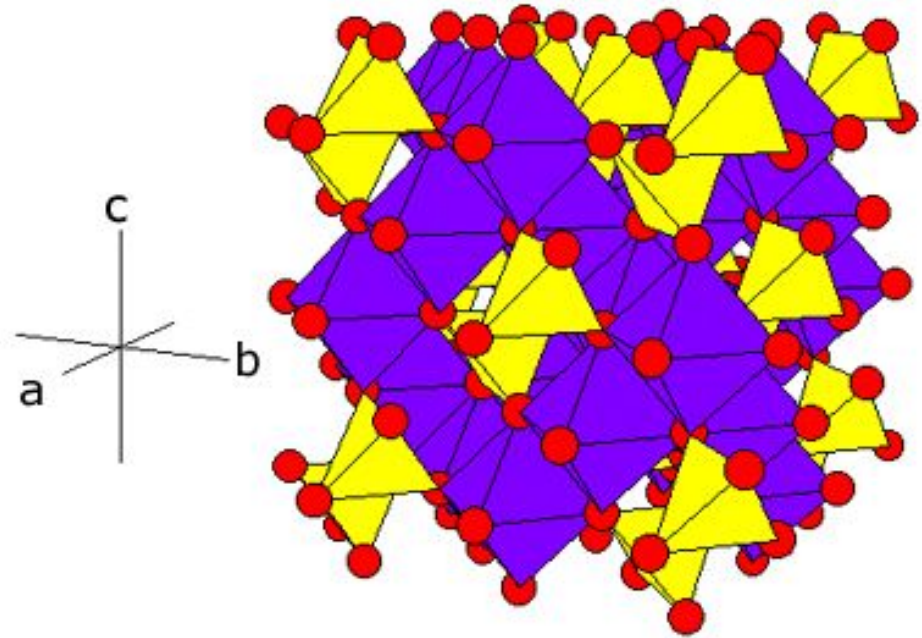
# Реконструкция структуры



# Пустоты



Магнитная структура антиферромагнитной и ферримагнитной шпинелей.



Кубические  $Fd\bar{3}m$ ,  $n = 8$ .

КПУ кислорода, в пустотах:  $\frac{1}{2}$  окт – В,  $\frac{1}{8}$  тетр. – А.

$[A_{1-\delta}B_{\delta}][A_{\delta}B_{2-\delta}]_0O_4$ ,  $\delta$  – степень обращения

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ :  $[\text{Fe}^{3+}]_T[\text{V}_{1/3}\text{Fe}_{1\ 2/3}^{3+}]_O O_4$

$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  - окт.,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  - люб.,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  -

тетр.,  $\mu = \mu_B - \mu_A$  (в магнетонах Бора, « $\mu_B$ ») 30

# Магнитные свойства шпинели

Феррит	Ст. обр.	$\mu_A$	$\mu_B$	$\mu_T$	$\mu_{\text{молн.}}$	$\lambda_s \cdot 10^6$	$K_L, \frac{\text{ЭРР}}{\text{СМ}^2}$	$T_C, ^\circ\text{C}$	$4\pi M_S, \text{ZC}$
$\text{MnFe}_2\text{O}_4$	0,2	5	5+5	5	4,6	-5	$-2,8 \cdot 10^4$	300	5000
$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	1	5	4+5	4	4,1	+40	$-1,1 \cdot 10^5$	580	6000
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	1	5	3+5	3	3,7	-110	$+0,9 \cdot 10^6$	520	5300
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$	1	5	2+5	2	2,3	-26	$-6,2 \cdot 10^4$	585	3400
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	1	5	1+5	1	1,3				
$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	1	5	0+5	0	1,1	-6	$-2,5 \cdot 10^4$	450	1500
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	1	5	0+7,5	2,5	2,6	-8	-	690	3900
$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$	0	0	5-5	0	0				

# Искажение окружения

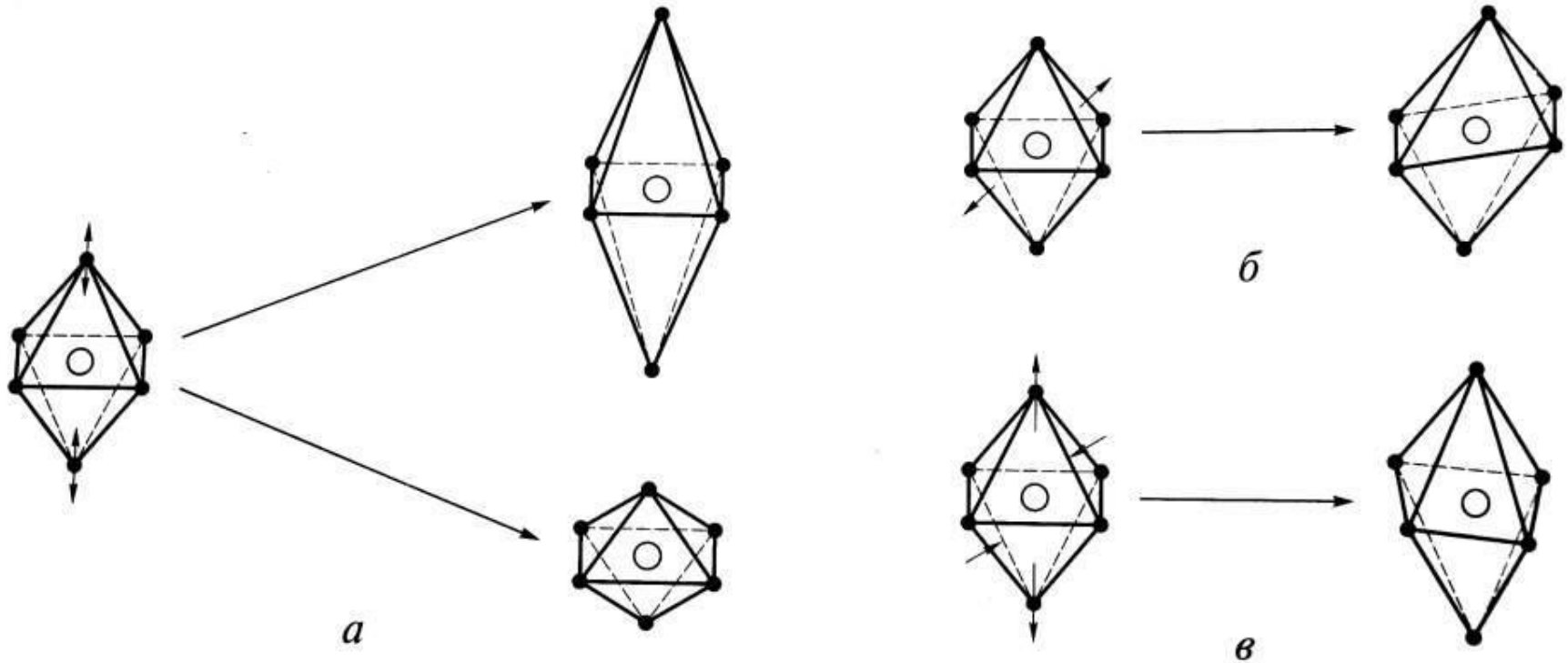
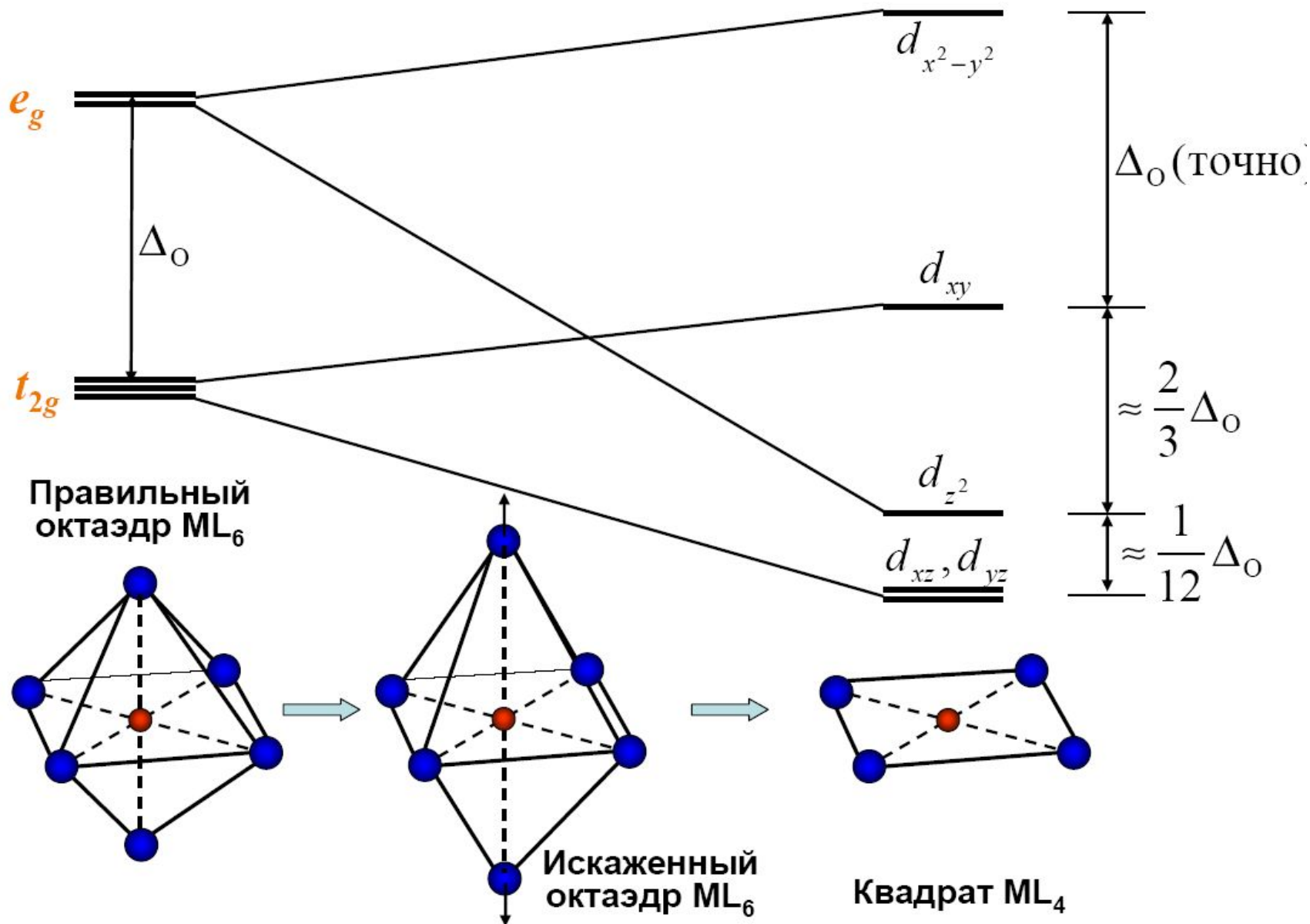


Рис. 1.6. Типы искажений октаэдра:

*a* — тетрагональное ( $O_h \rightarrow D_{4h}$ ); *б* — тригональное ( $O_h \rightarrow D_{3d}$ ); *в* — ромбическое ( $O_h \rightarrow D_{2h}$ )



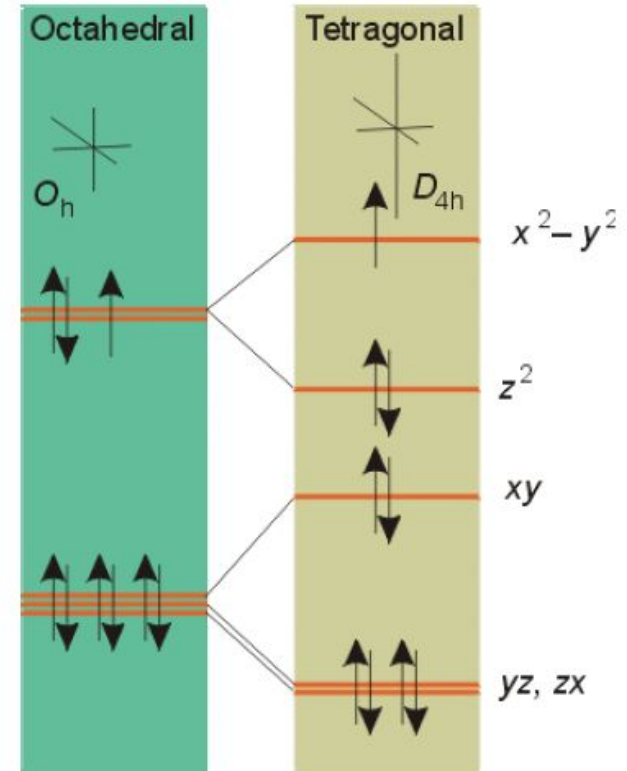
# Тетрагональное искажение



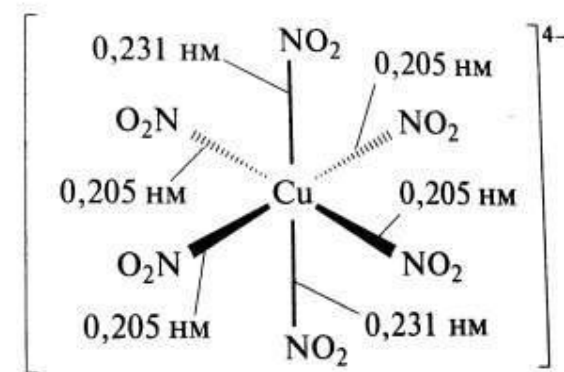
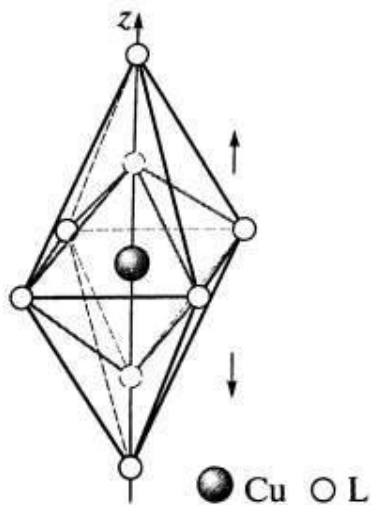
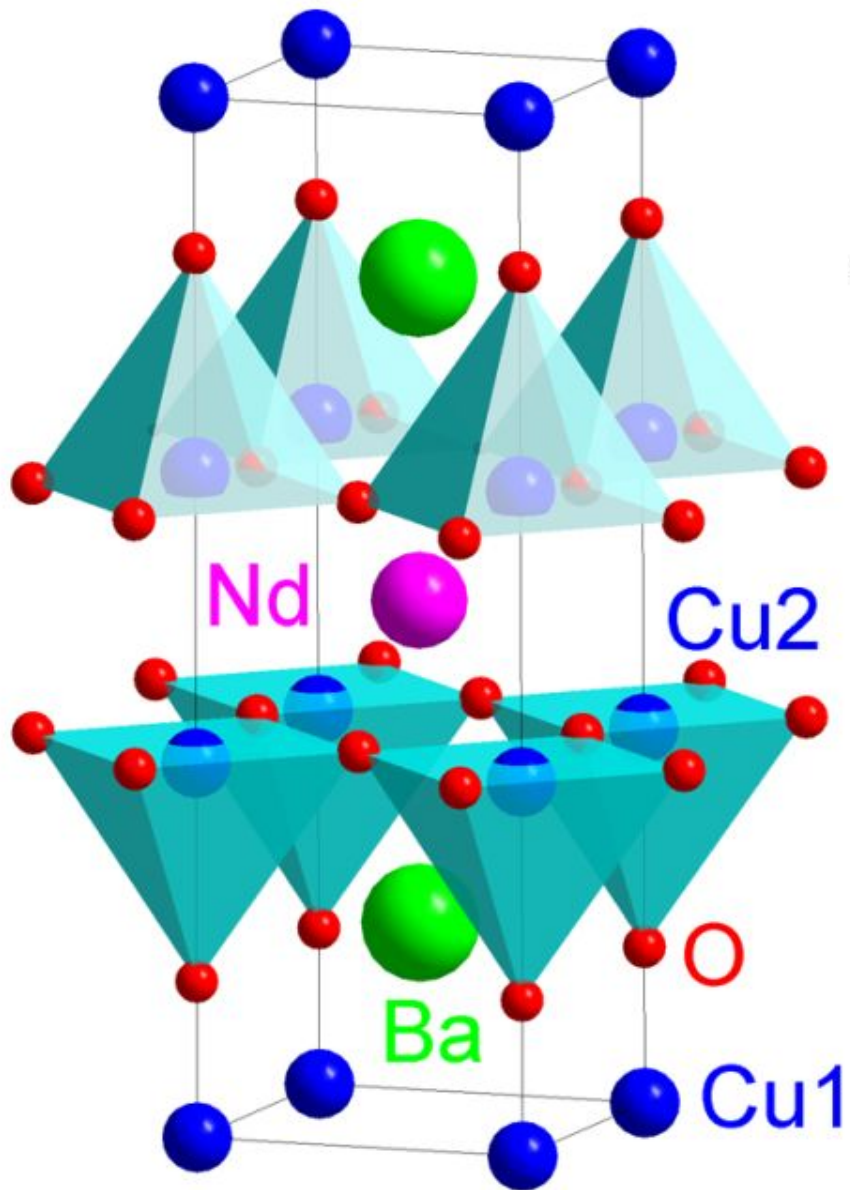
# Эффект Яна-Теллера

Любая нелинейная молекулярная система в вырожденном электронном состоянии будет искажаться с понижением симметрии, приводящим к снятию вырождения и понижению энергии системы

$\text{Cu}^{2+} (d^9)$   
в октаэдре



# Эффект Яна-Теллера



Высокотемпературные  
сверхпроводники

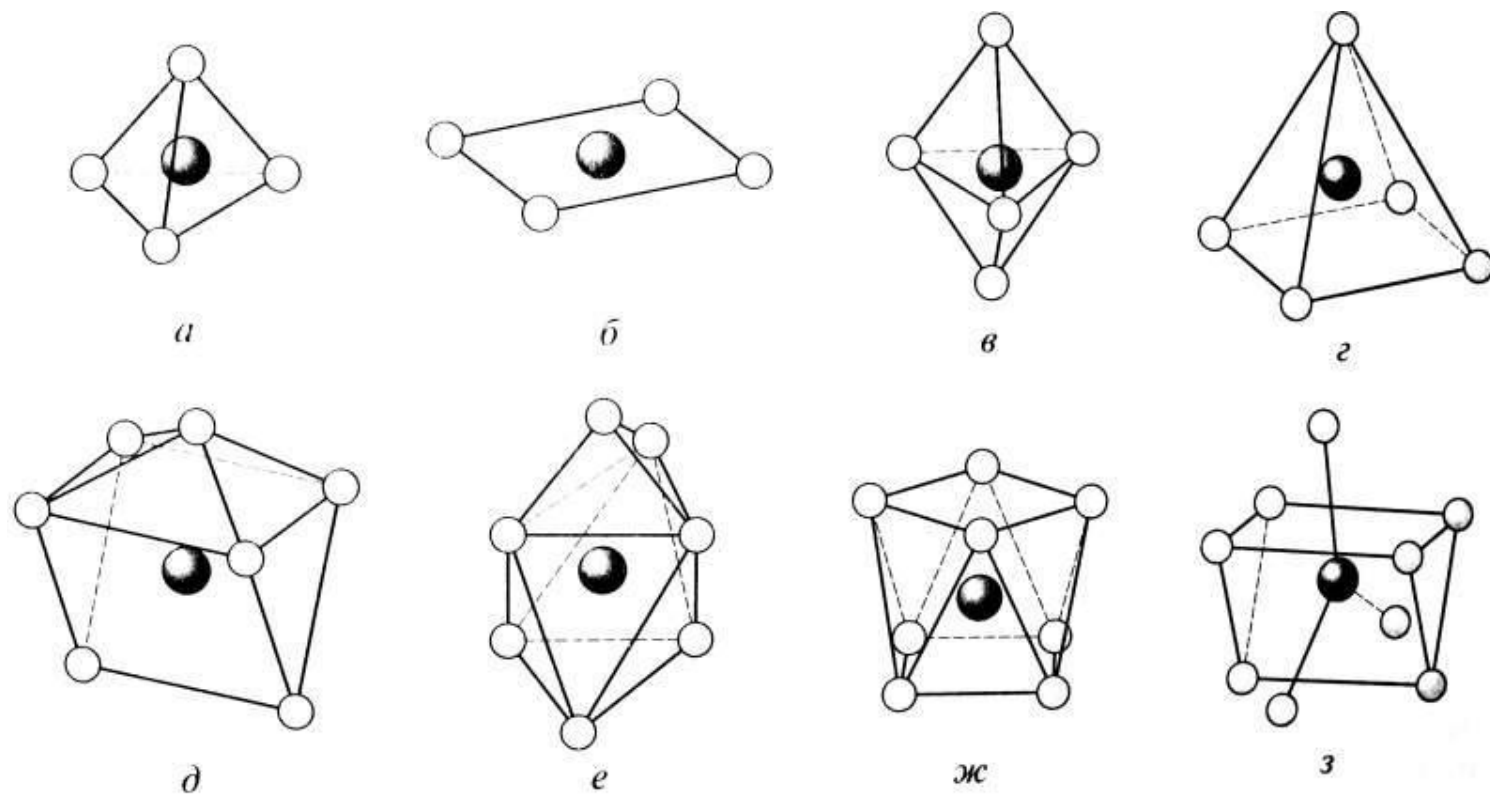


Рис. 1.5. Координационные полиэдры (многогранники) для комплексов с разными координационными числами (КЧ) ионов  $d$ -металлов:

$a$  — тетраэдр ( $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ , КЧ 4);  $b$  — плоский квадрат ( $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ , КЧ 4);  $v$  — тригональная бипирамида ( $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ , КЧ 5);  $z$  — квадратная пирамида ( $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ , КЧ 5);  $d$  — одношапочная тригональная призма ( $[\text{NbF}_7]^{2-}$ , КЧ 7);  $e$  — одношапочный октаэдр ( $[\text{W}(\text{CO})_4\text{Br}_3]^-$ , КЧ 7);  $ж$  — квадратная, или архимедова, антипризма ( $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ , КЧ 8);  $з$  — трехшапочная тригональная призма ( $[\text{ReH}_9]^{2-}$ , КЧ 9)

# Наноолимпиада

- С 12 апреля 2008 г.
- Сайт  
[www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru)
- Конкурс эмблем

