

Теория Кристаллического Поля (ТКП)

Метод ТКП прост и объясняет и предсказывает:

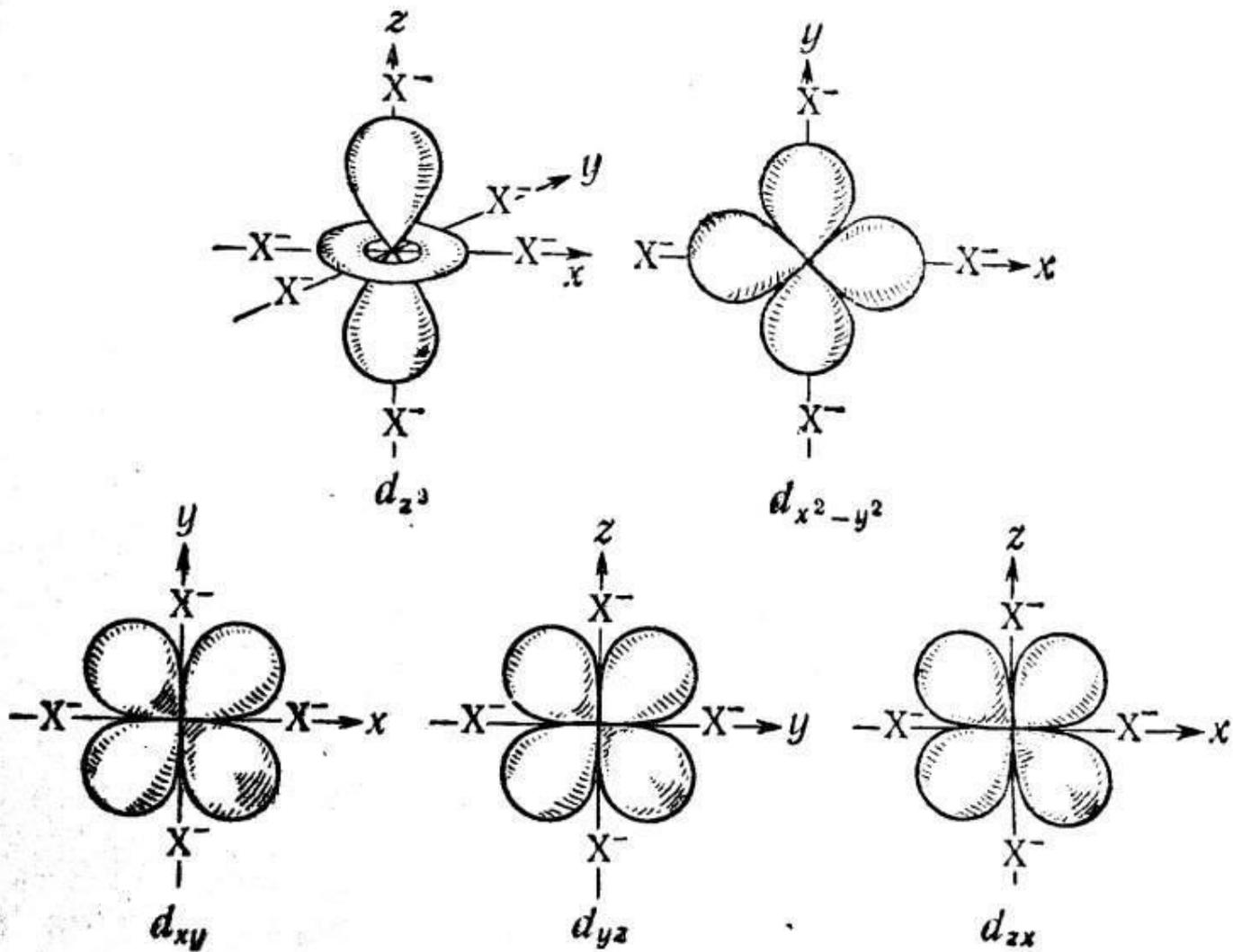
- 1) Геометрическое и электронное строение комплексов
- 2) Магнитные свойства комплексов
- 3) Окраску комплексов
- 4) Т\Д устойчивость комплексов

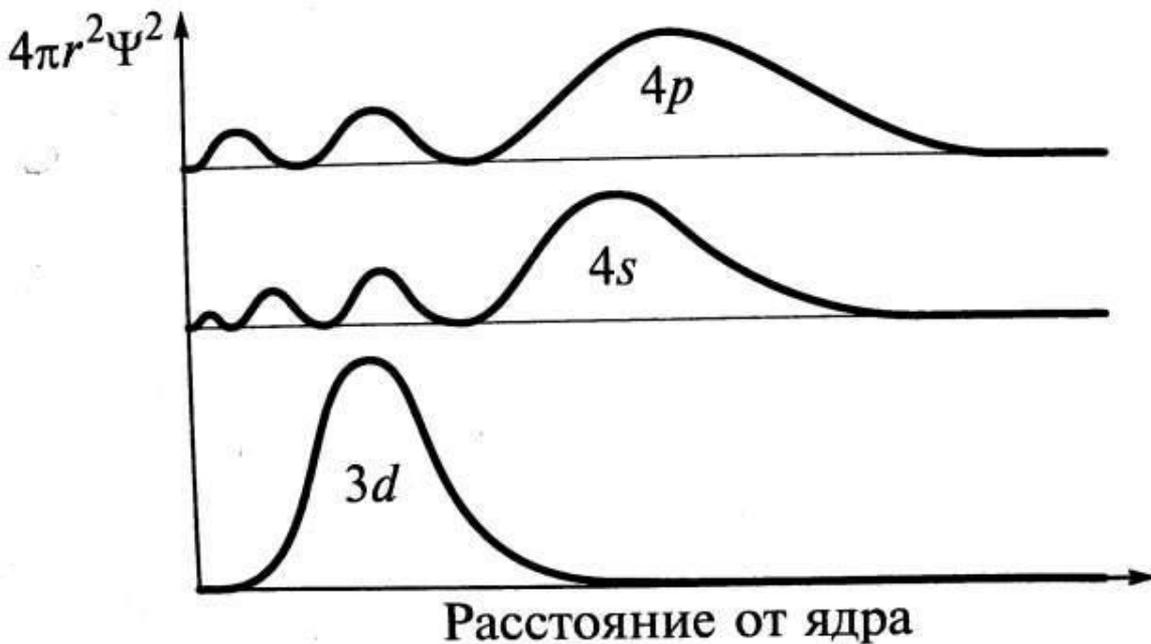
Не объясняет и не предсказывает:

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

ТКП не рассматривает особенности строения лигандов

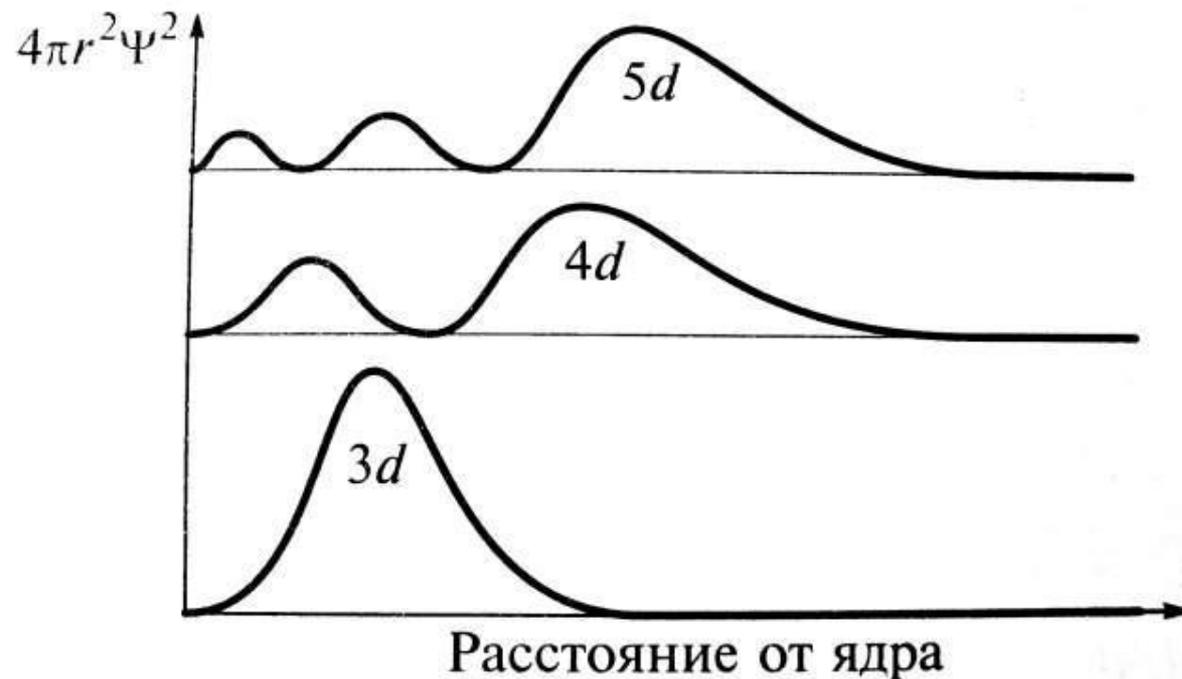
d-орбитали





зация,
и
аются в
нстве

Локализация,
орбитали
простираются в
пространстве



Сильнее
взаимодействуют
с лигандами

f - орбитали

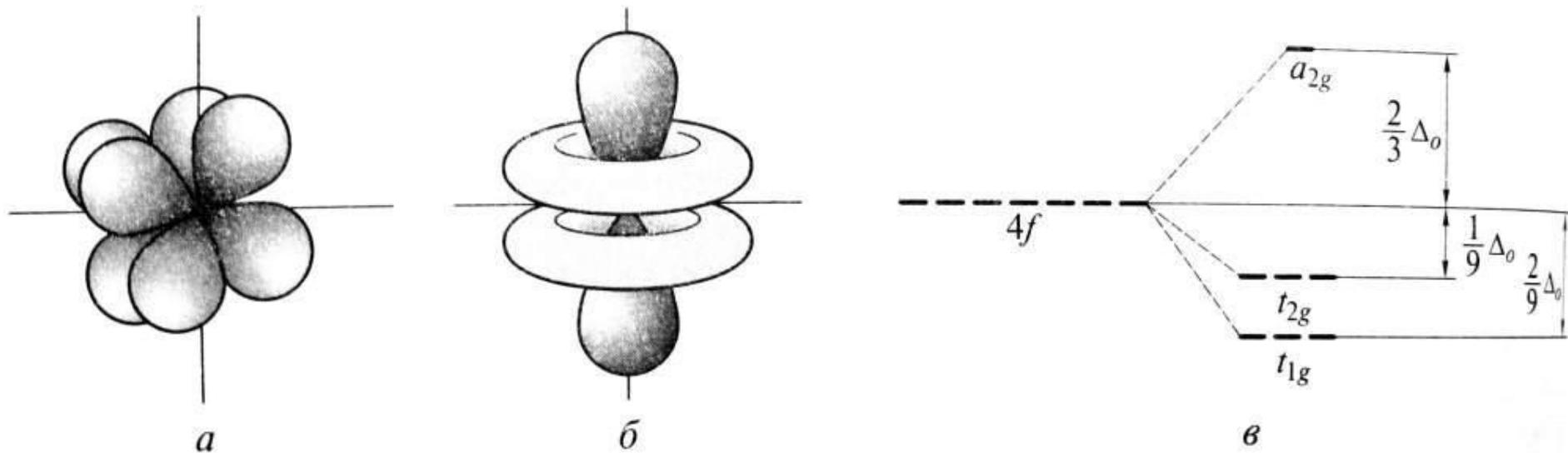


Рис. 1.24. Форма f -орбиталей:

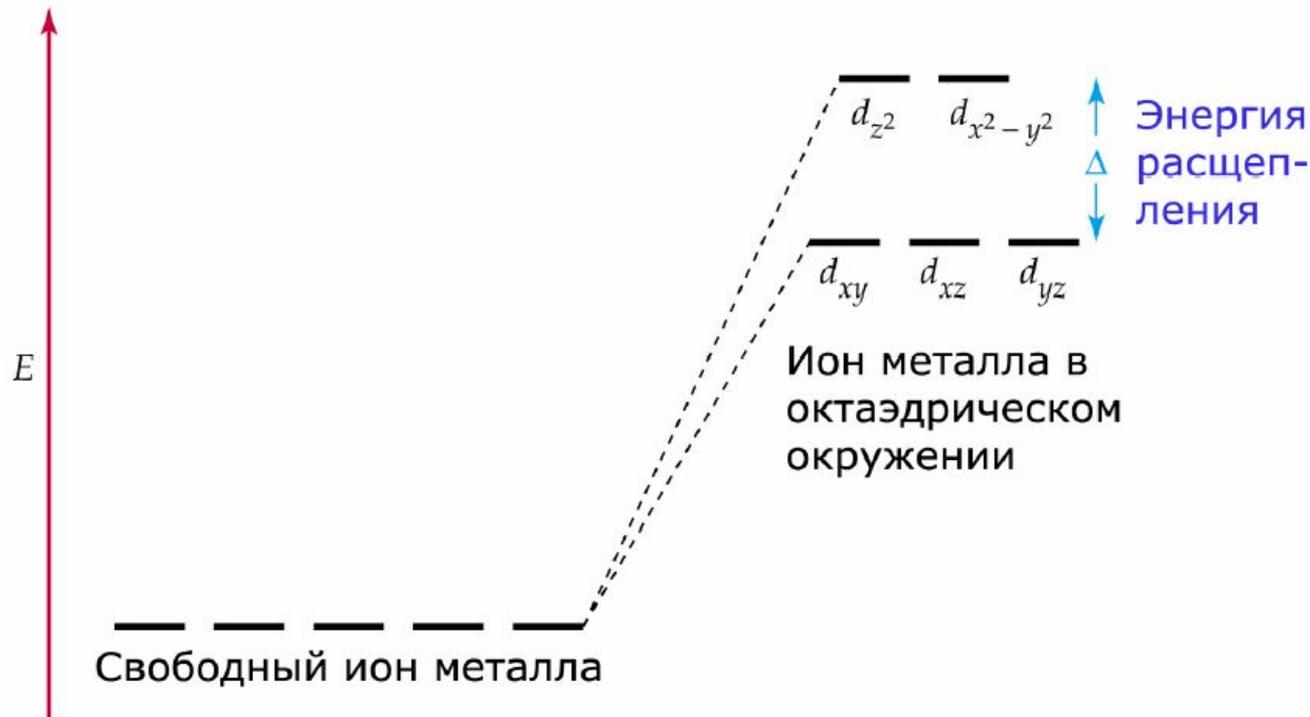
a — xy_z , $z(x^2 - y^2)$, $y(z^2 - x^2)$, $x(z^2 - y^2)$; $б$ — x^3 , y^3 , z^3 ; $в$ — расщепление f -орбиталей в октаэдрическом поле

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

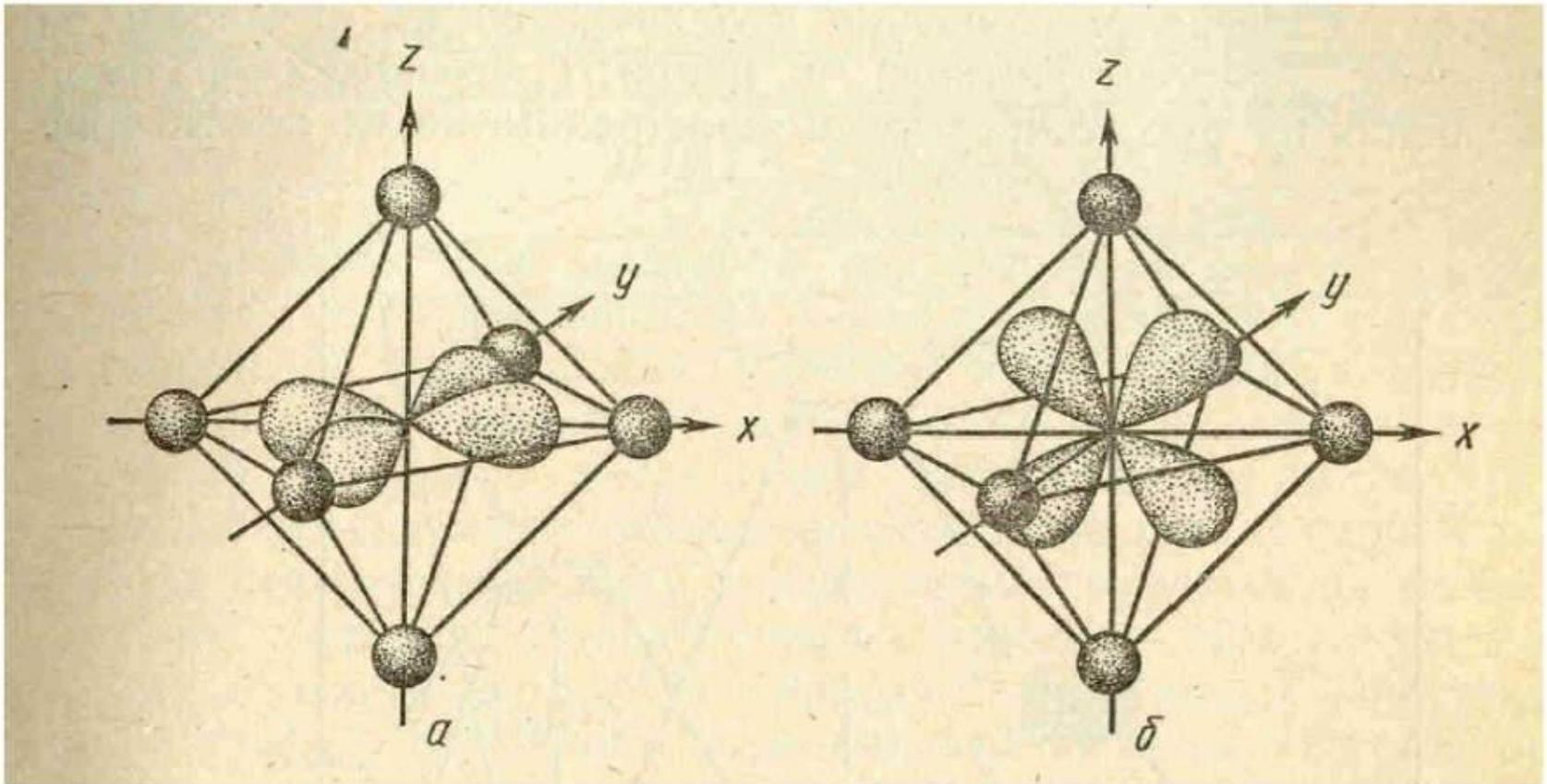
Теория кристаллического поля

- ❑ 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.

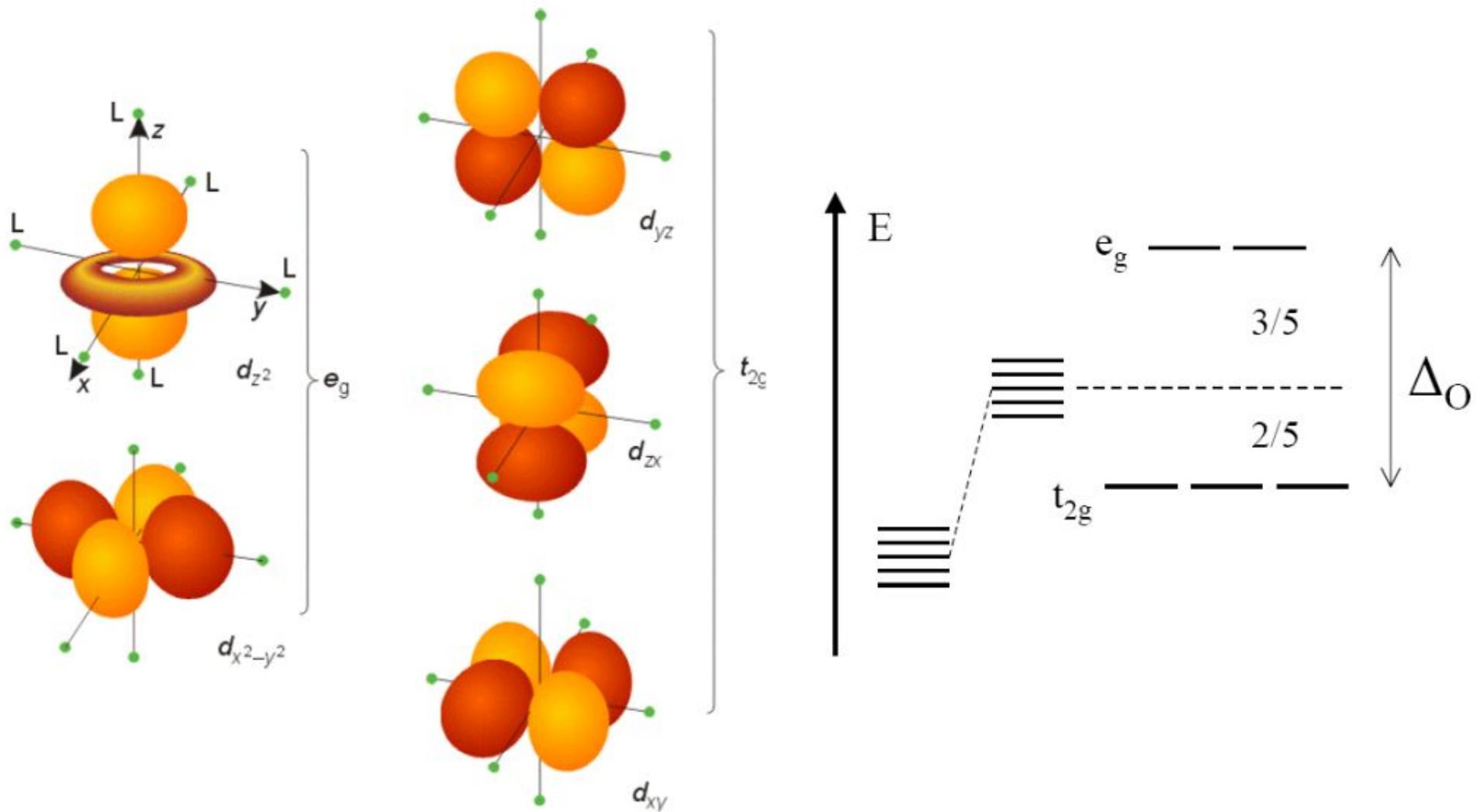


Возникновение различий

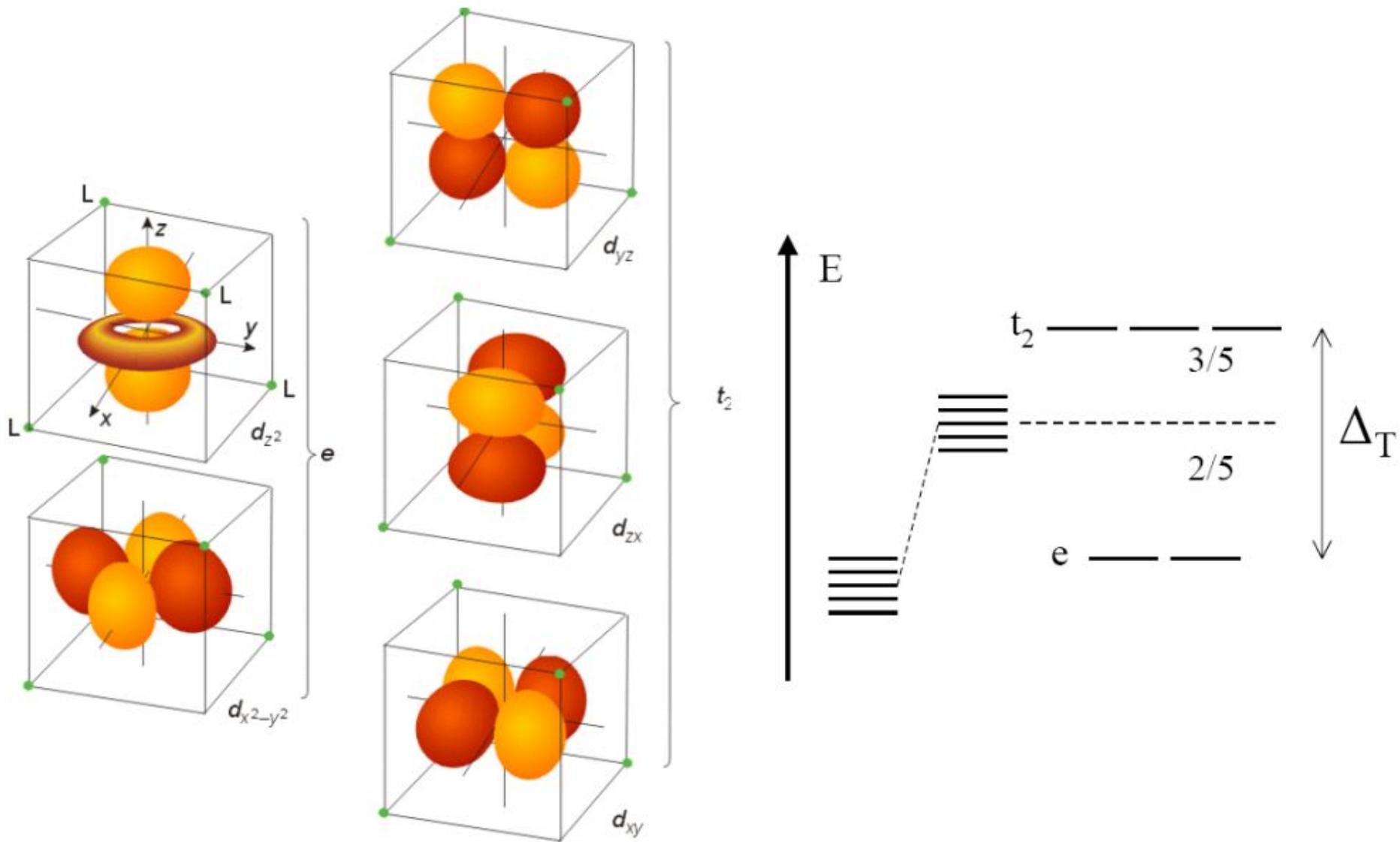
Различные d -орбитали по-разному взаимодействуют с точечными зарядами 1-ой координационной сферы



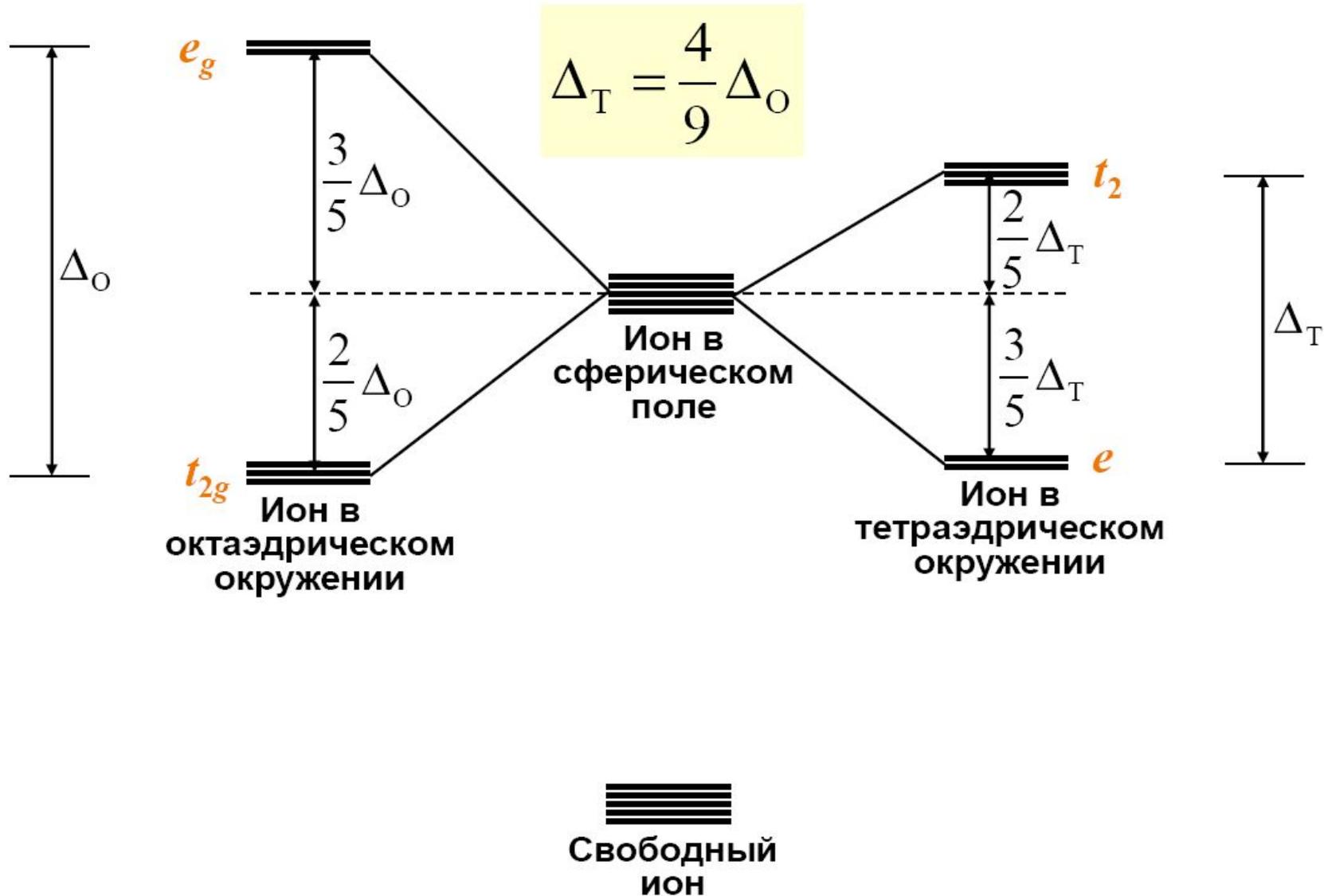
Октаэдр



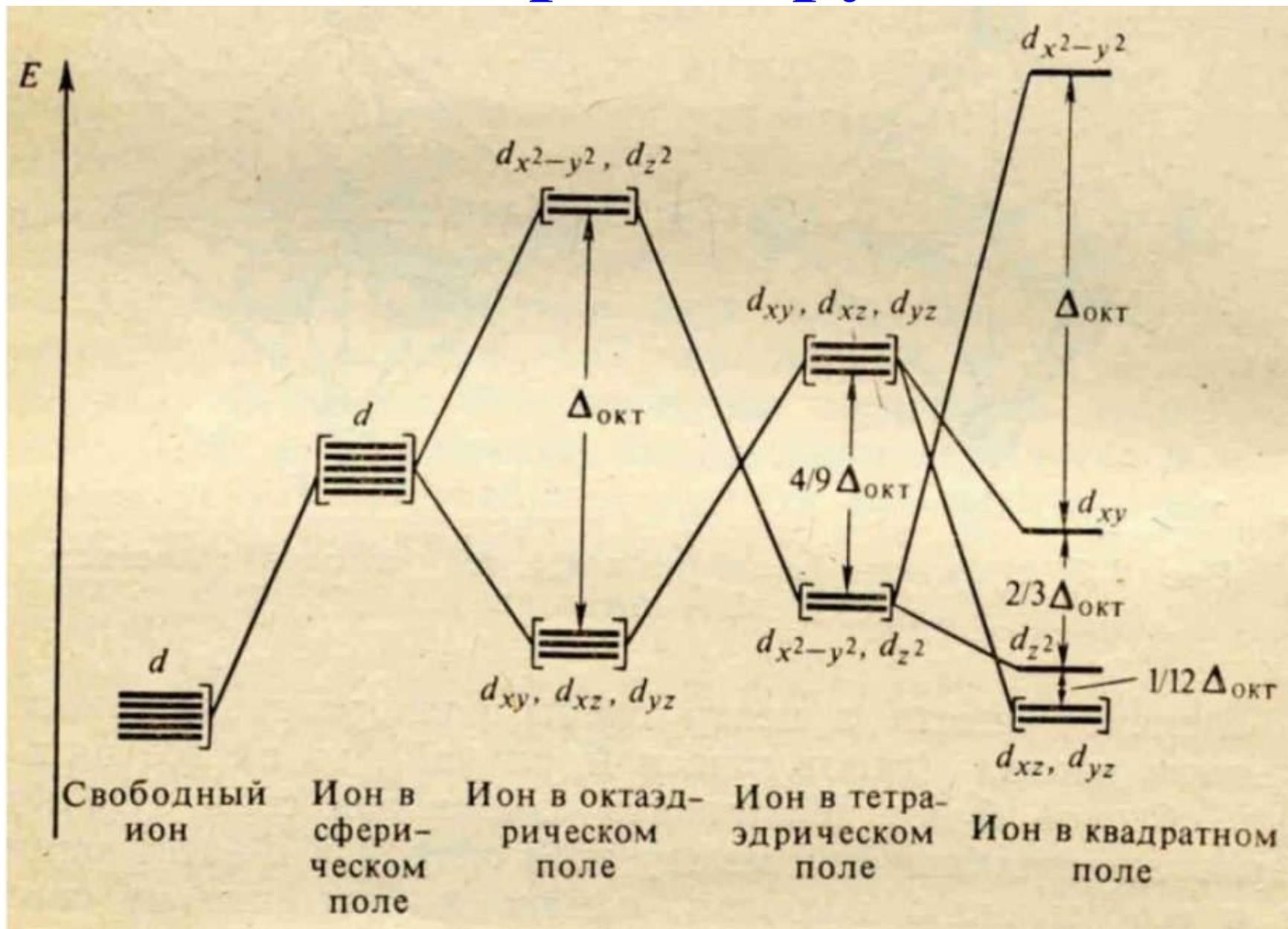
Тетраэдр

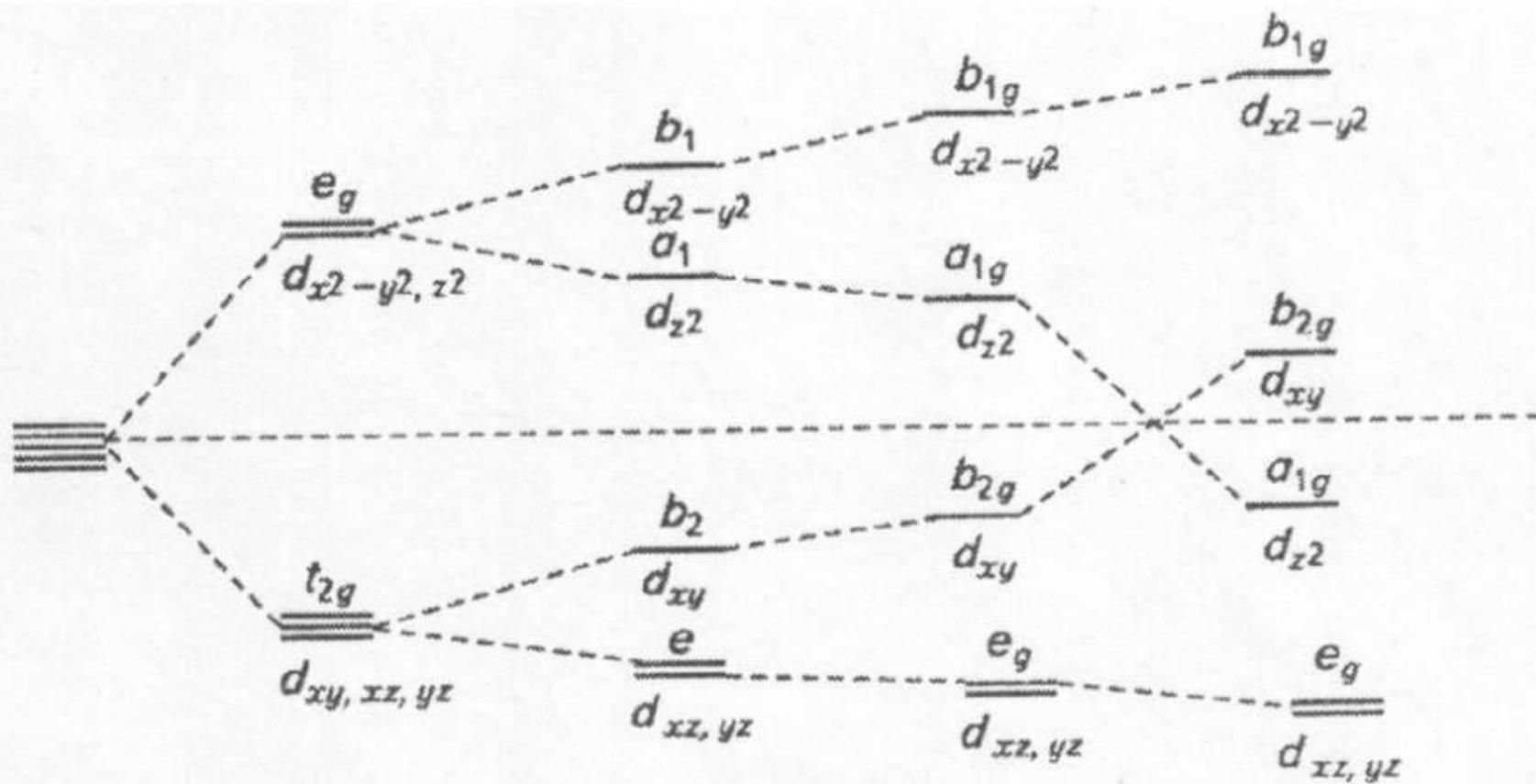


Различное расположение лигандов



Симметрия окружения





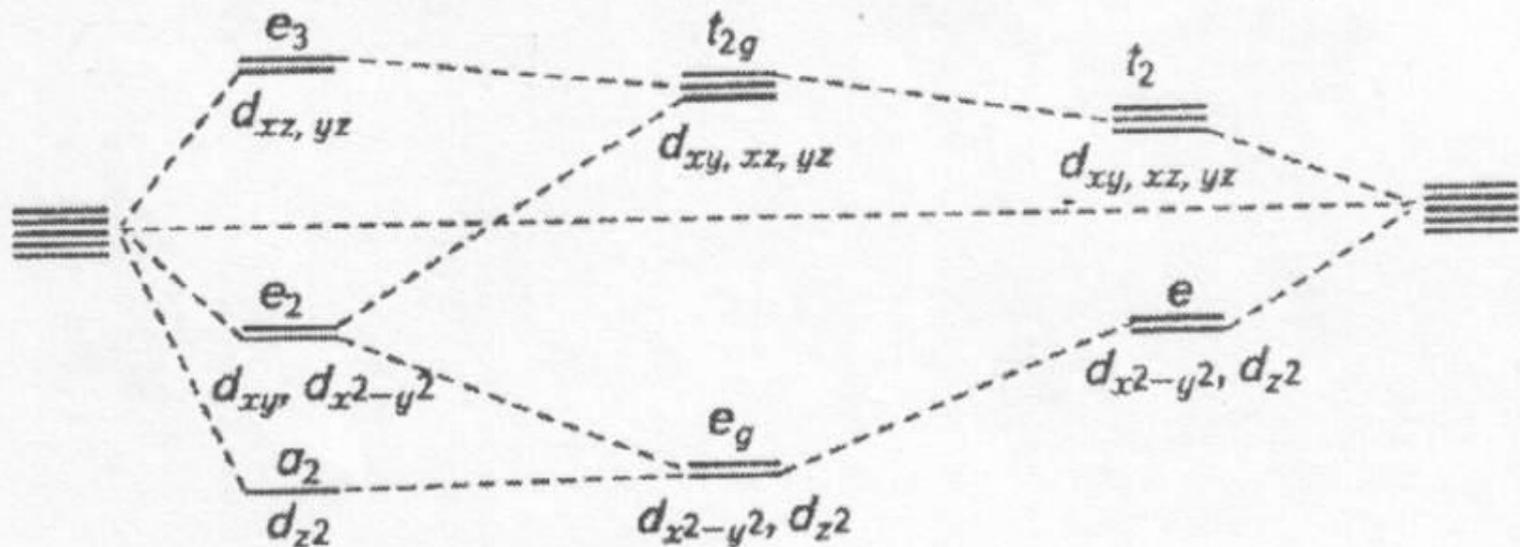
$[M^{n+}]$
сфера

O_h
 $[MX_6]$
октаэдр

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

D_{4h}
 $[MX_4Y_2]$

D_{4h}
 $[MX_4]$
плоский
квадрат



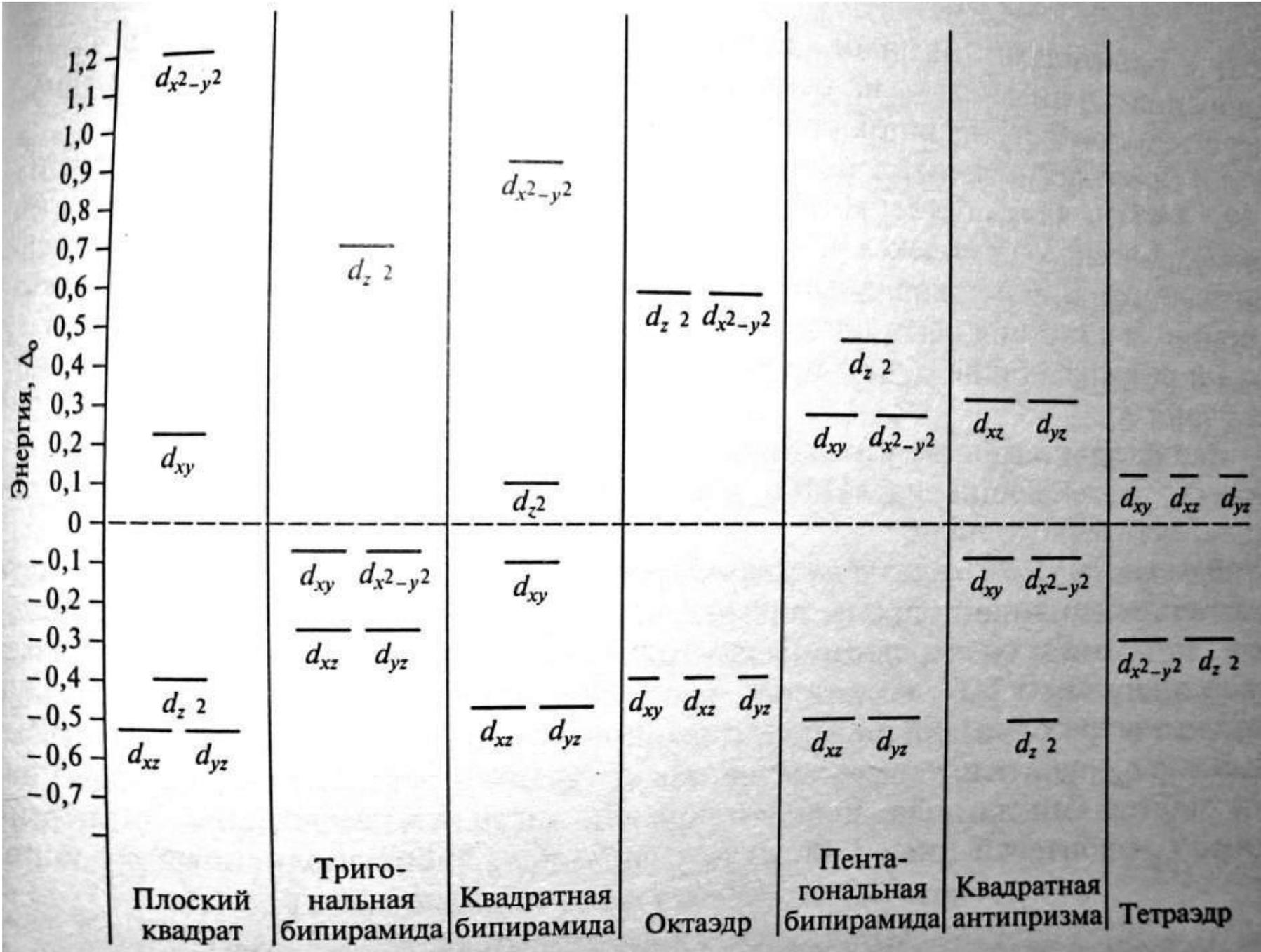
K
 $[MX_{12}]$
 икосаэдр

D_{4d}
 $[MX_8]$
 антипризма

O_h
 $[MX_6]$
 куб

T_d
 $[MX_4]$
 тетраэдр

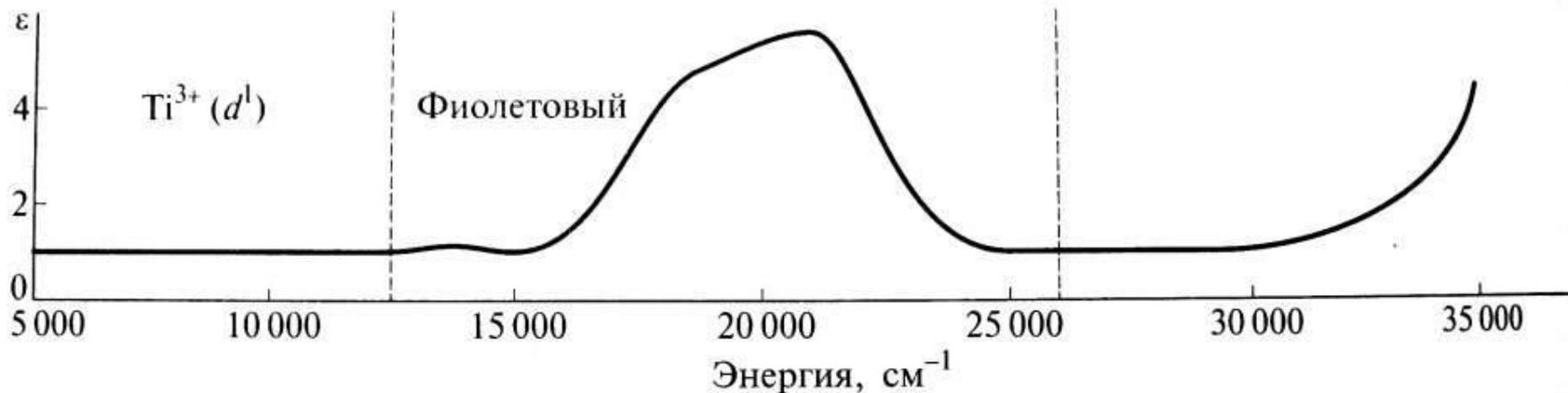
$[M^{n+}]$
 сфера



Спектры поглощения



a



б

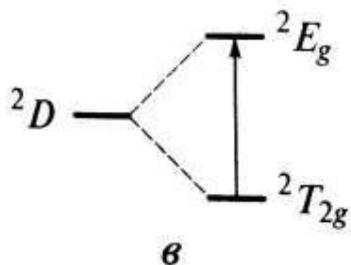
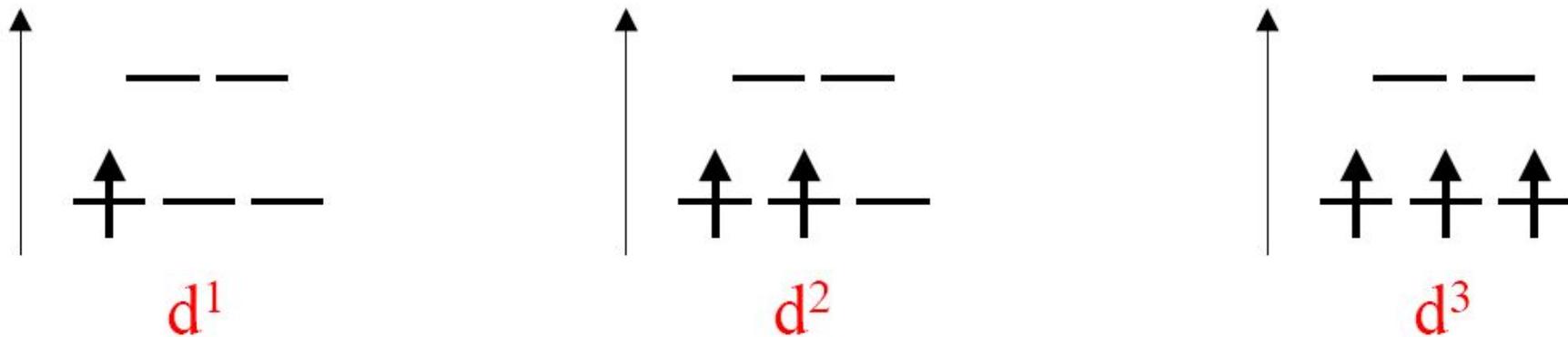
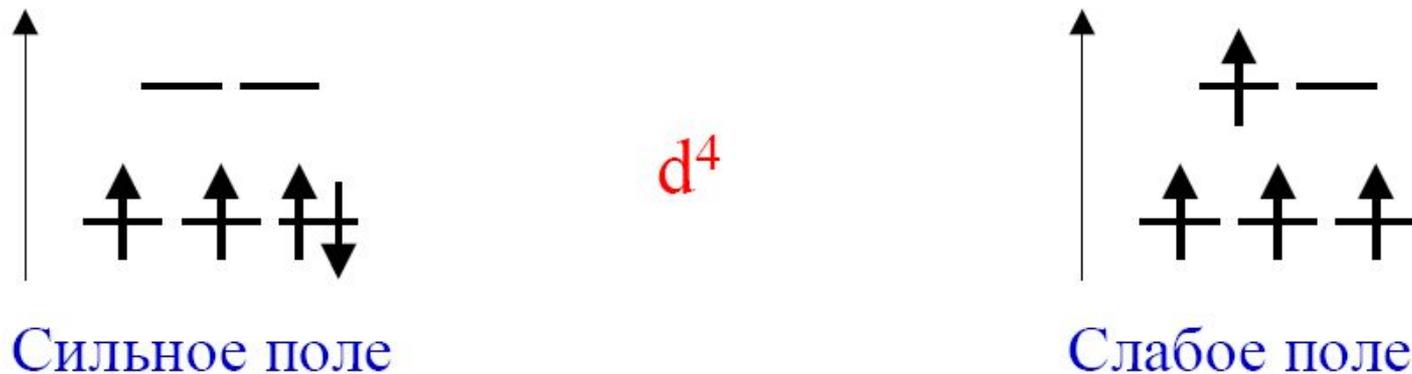


Рис. 1.35. Электромагнитная шкала (*a*); электронный спектр иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (*б*); расщепление терма 2D (*в*) (переход электрона, вызывающий окраску, показан стрелкой)

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

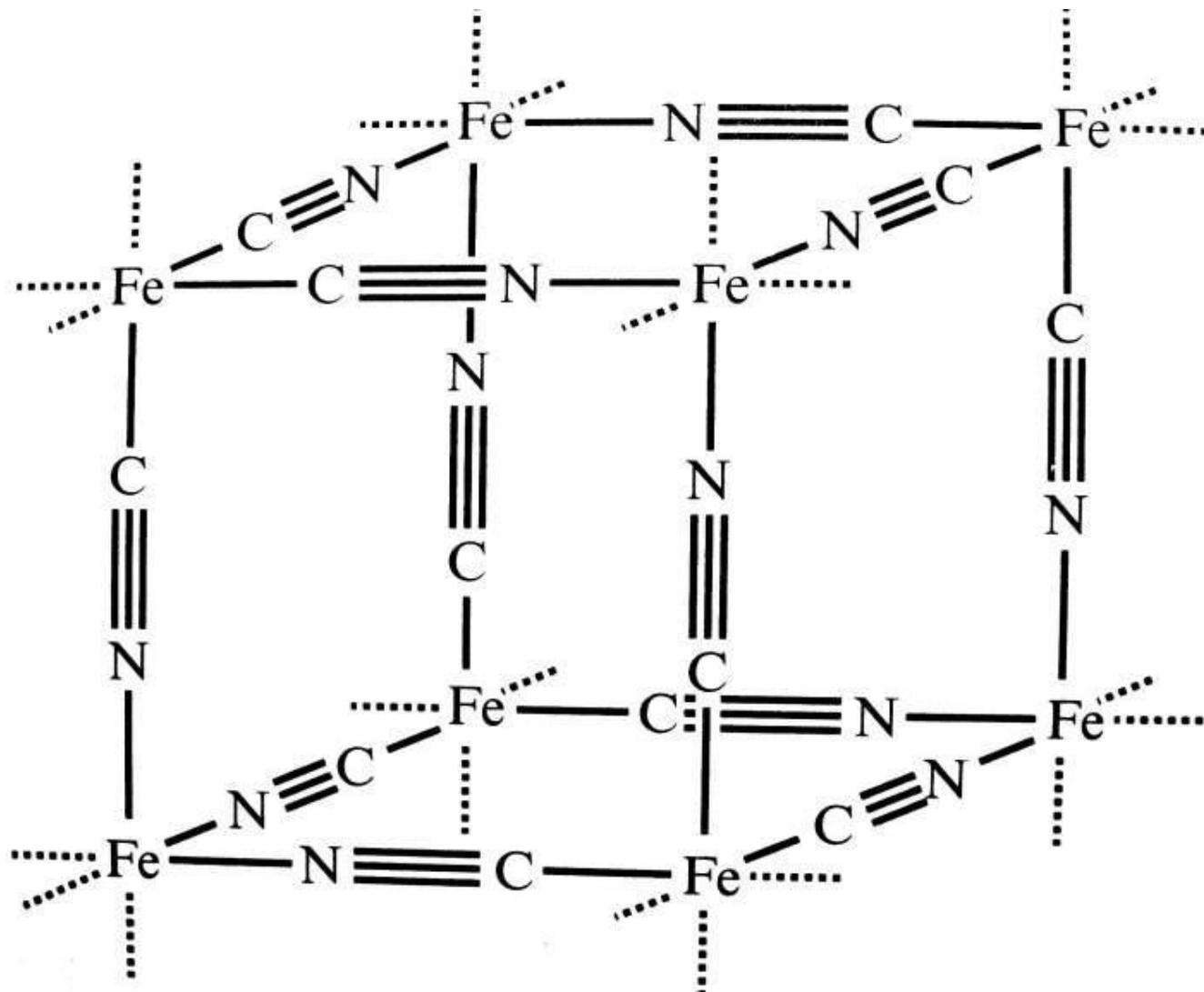
n – число неспаренных электронов

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

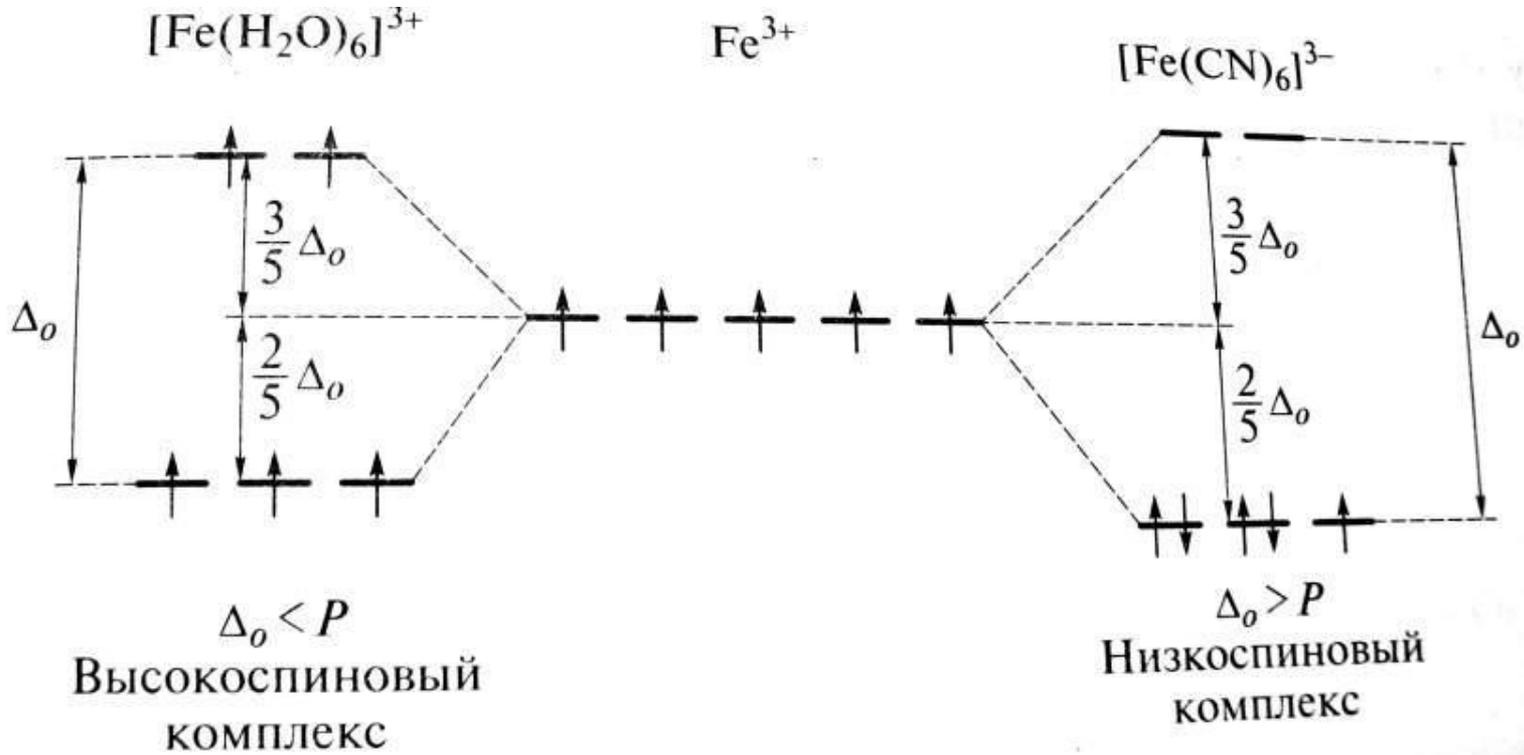
$$\text{K}_3[\text{MnF}_6] \quad \text{Mn}^{3+} \quad d^4 \quad \mu_{\text{эфф}} = 4.90 \text{ mB} \quad \mu_{\text{эксп}} = 4.95 \text{ mB}$$

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

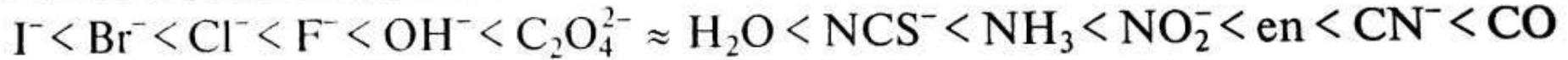
Берлинская лазурь



Магнитные свойства



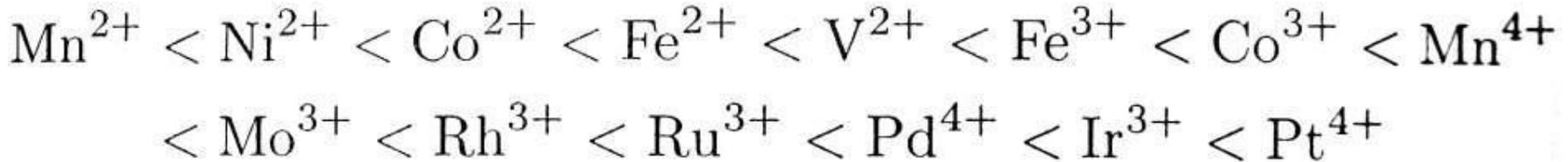
Δ возрастает

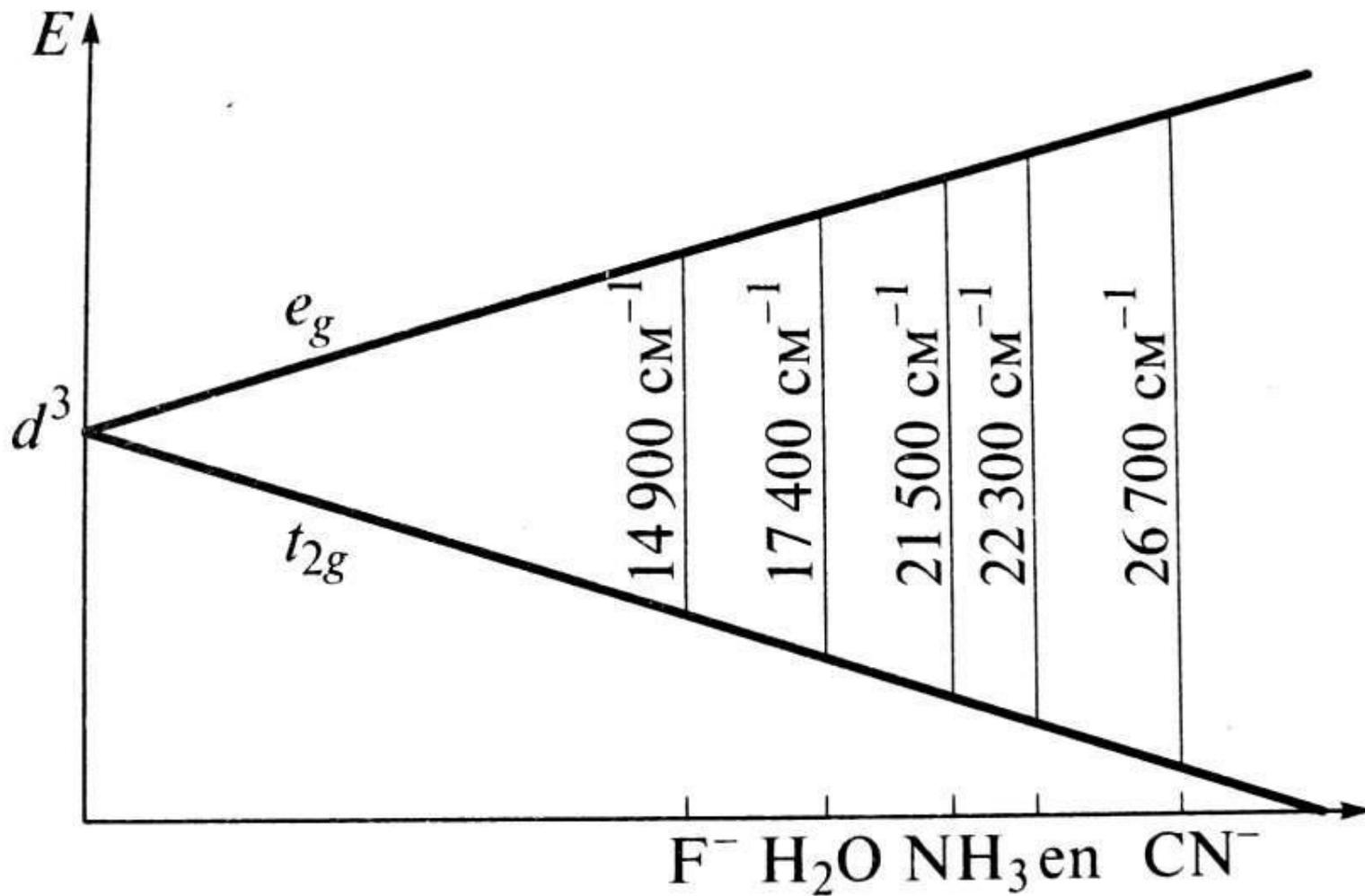


Лиганды слабого поля

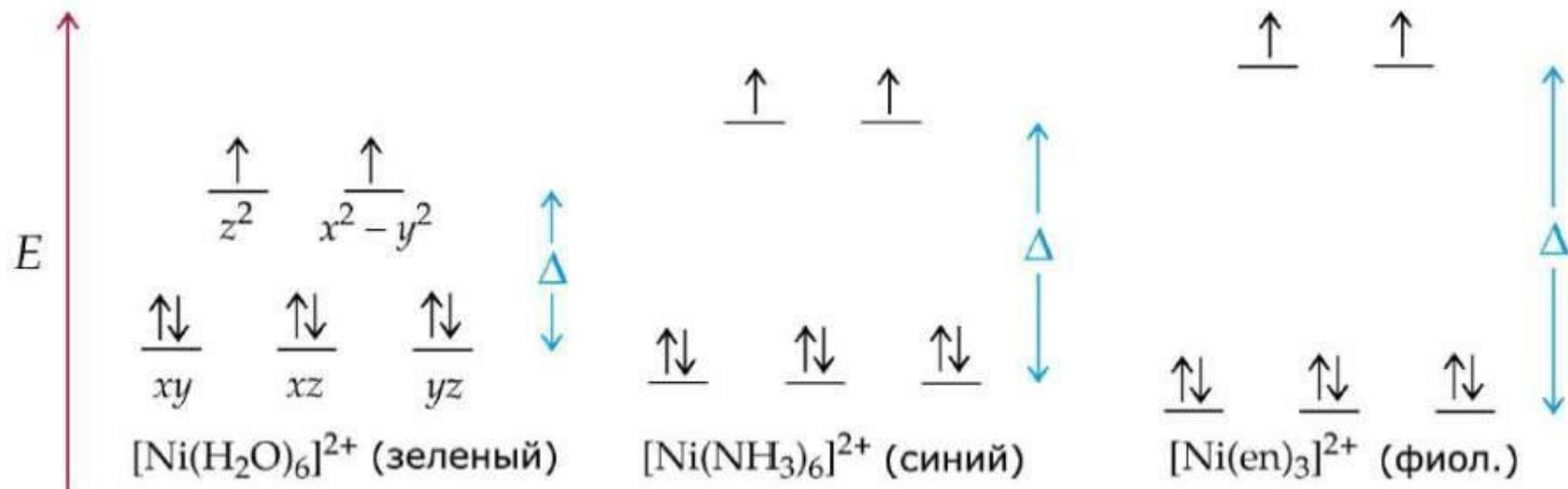
Лиганды среднего поля

Лиганды сильного поля





Сила лиганда



$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$



$[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$

ЭСКП

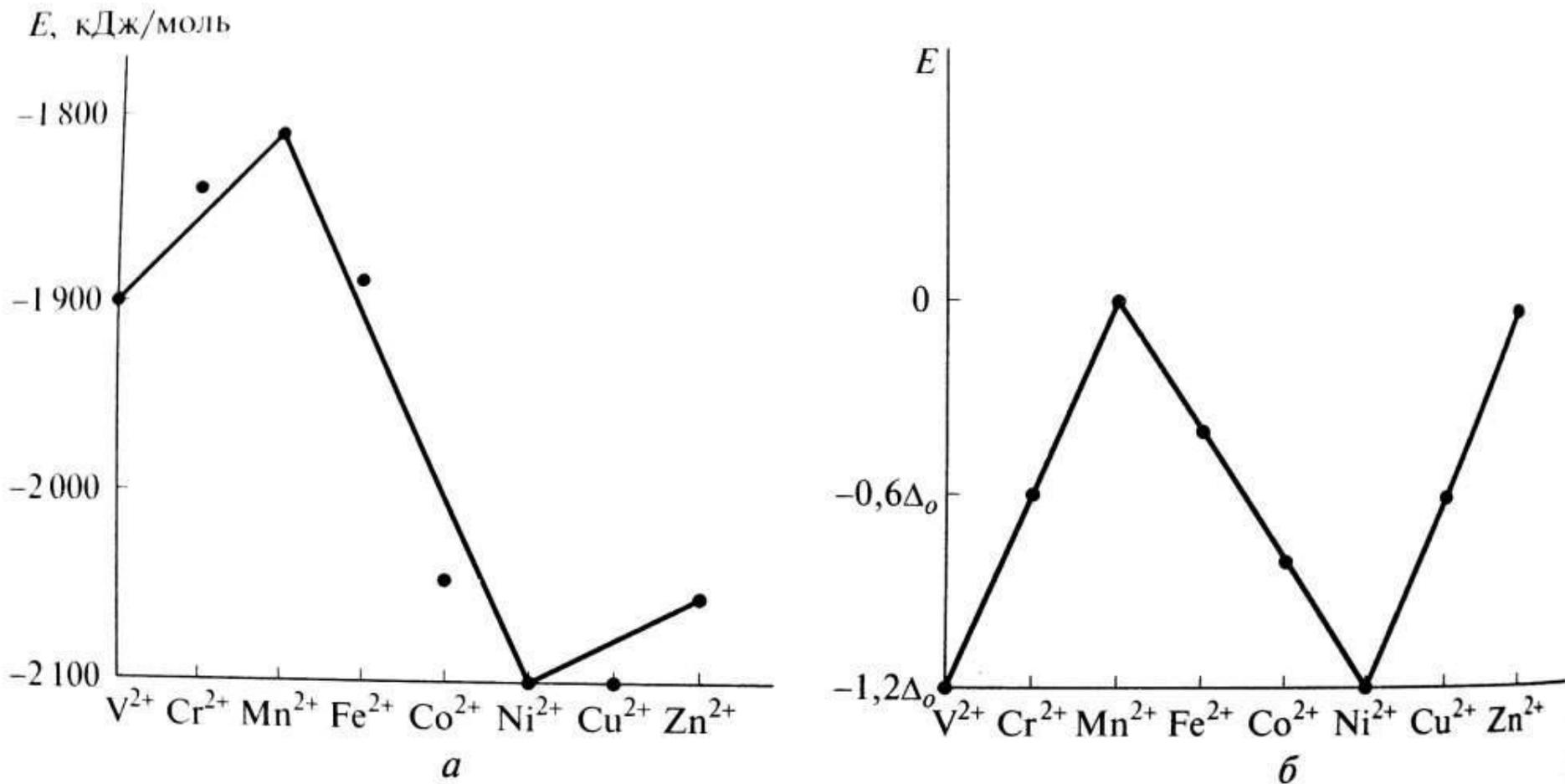


Рис. 1.33. Изменение энергии гидратации (а) двухзарядных катионов 3d-металлов и энергии стабилизации кристаллическим полем в высокоспиновых комплексах (б)

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

ЭСКП

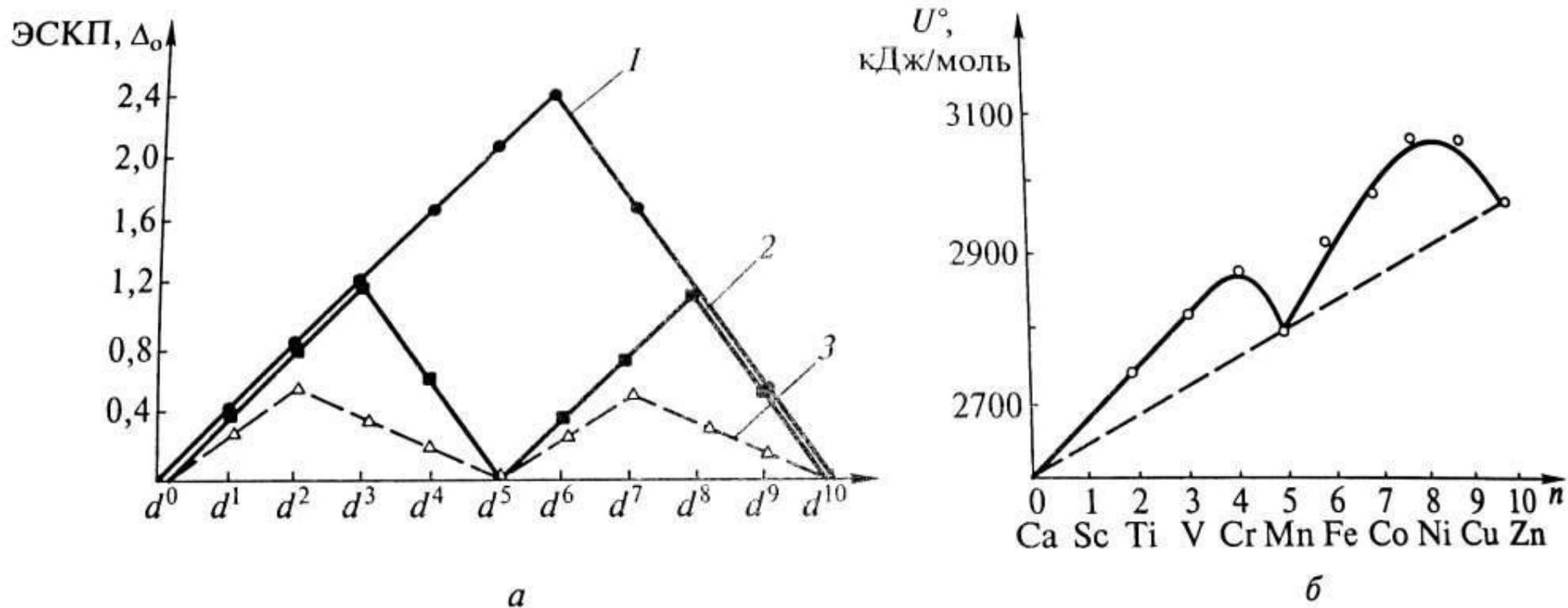


Рис. 4.42. Зависимости ЭСКП от электронной конфигурации центрального иона (а) и энергия кристаллической решетки фторидов 3d-элементов (б) (n — число 3d-электронов):

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 см^{-1}

Δ_o – энергия расщепления октаэдрическим полем

P – энергия спаривания электронов

$\Delta_o > P$ сильное поле

$\Delta_o < P$ слабое поле

Δ_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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

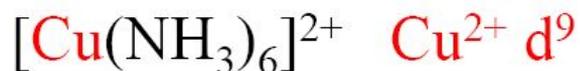
$$t_{2g}^3 e_g^2 \quad 0$$

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

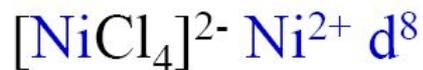
$$t_{2g}^5 e_g^2 \quad 4/5\Delta_o$$

Энергия предпочтения

[Cu(NH₃)₆][NiCl₄] или [Ni(NH₃)₆][CuCl₄] ?



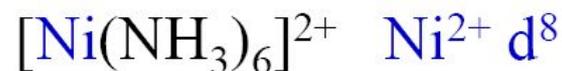
$$\text{ЭСКП} = 3/5 \Delta_{\text{O}}$$



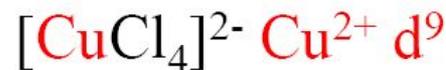
$$\text{ЭСКП} = 4/5 \Delta_{\text{T}}$$

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

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



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

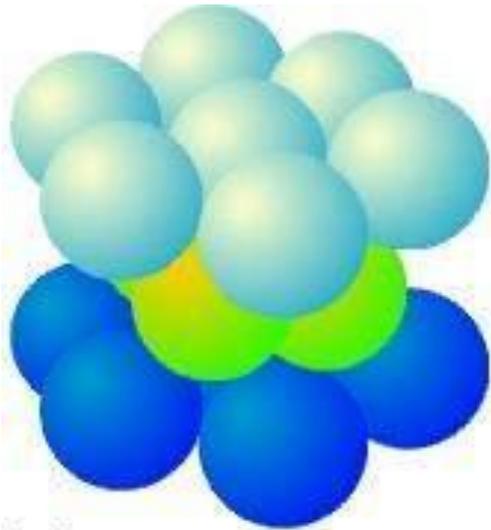


$$\text{ЭСКП} = 2/5 \Delta_{\text{T}}$$

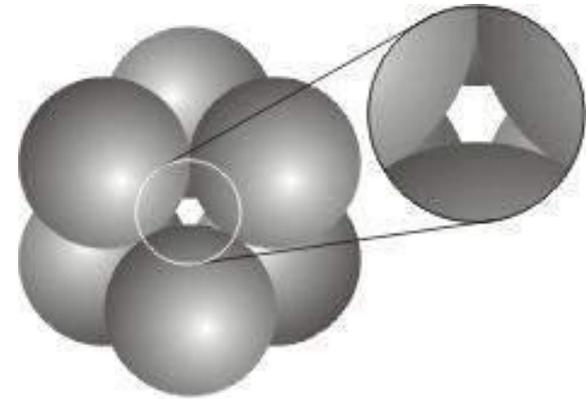
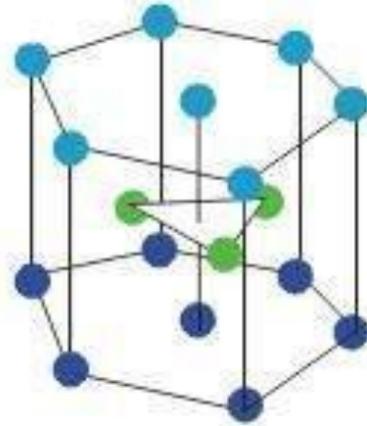
$$\Delta E(\text{Ni}^{2+}) = 6/5 \Delta_{\text{O}} - 4/5 \Delta_{\text{T}} =$$

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

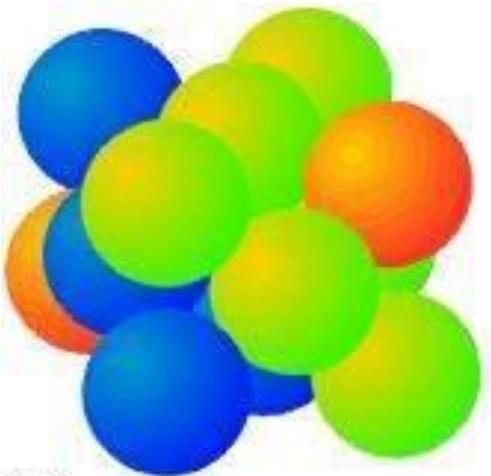
Шаровые упаковки



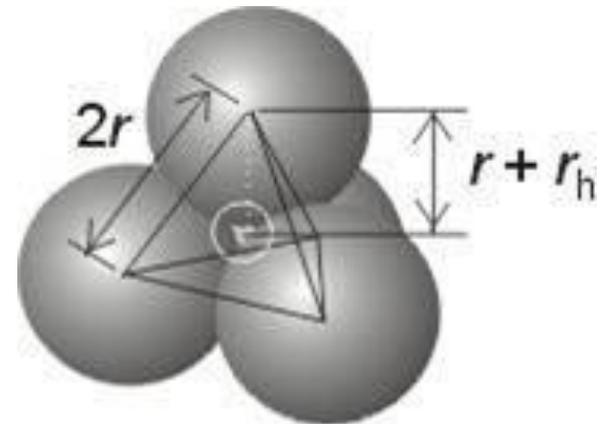
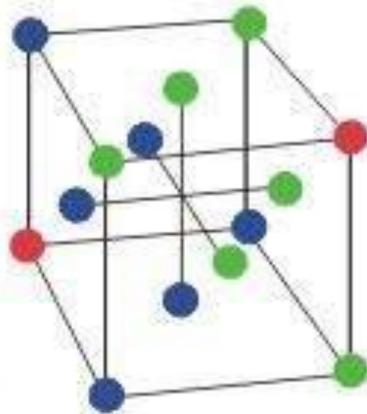
(a)



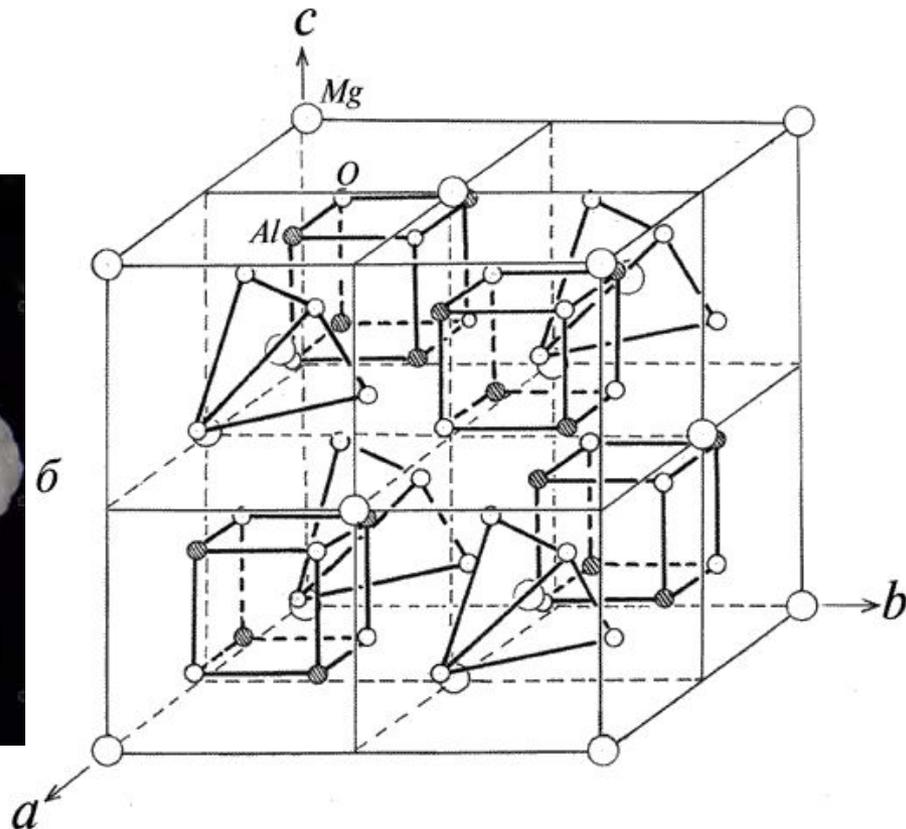
2 Octahedral hole



(b)

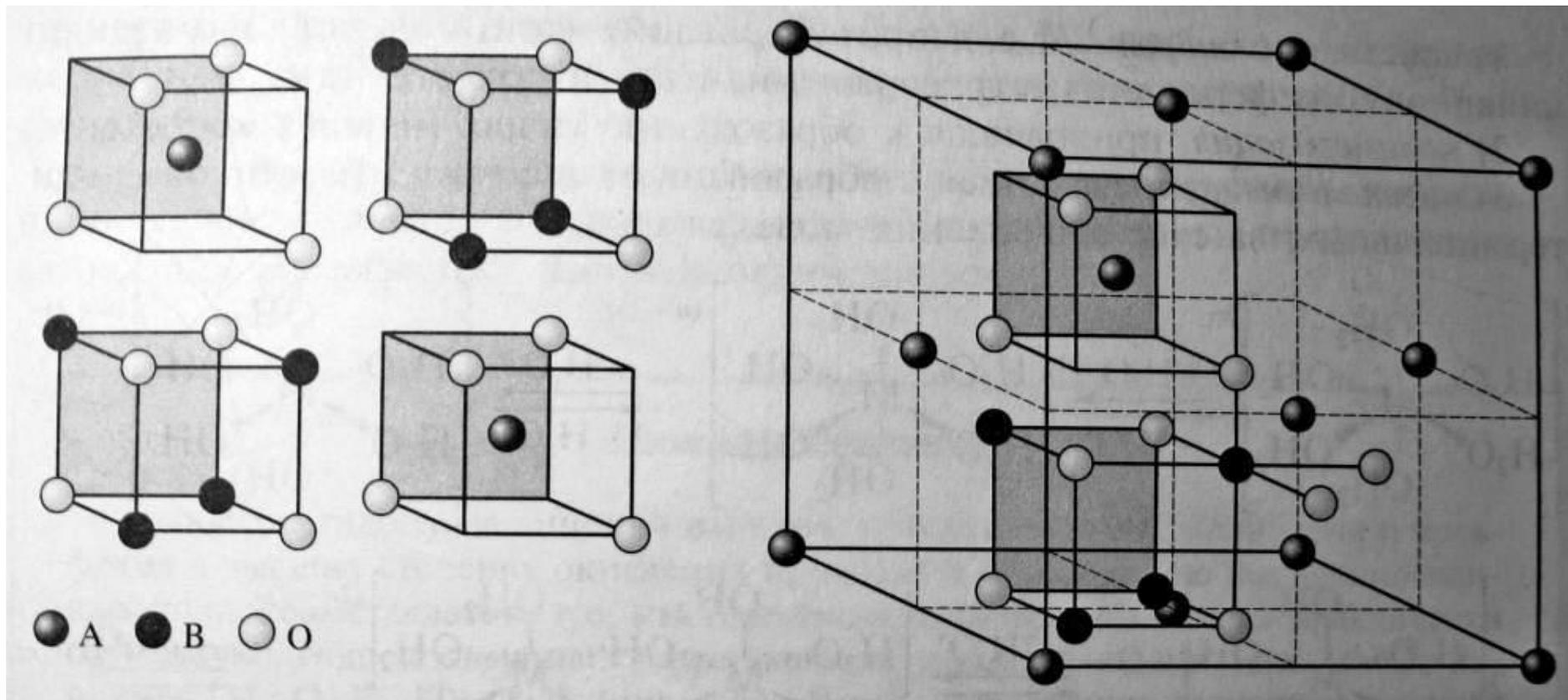


Шпинель

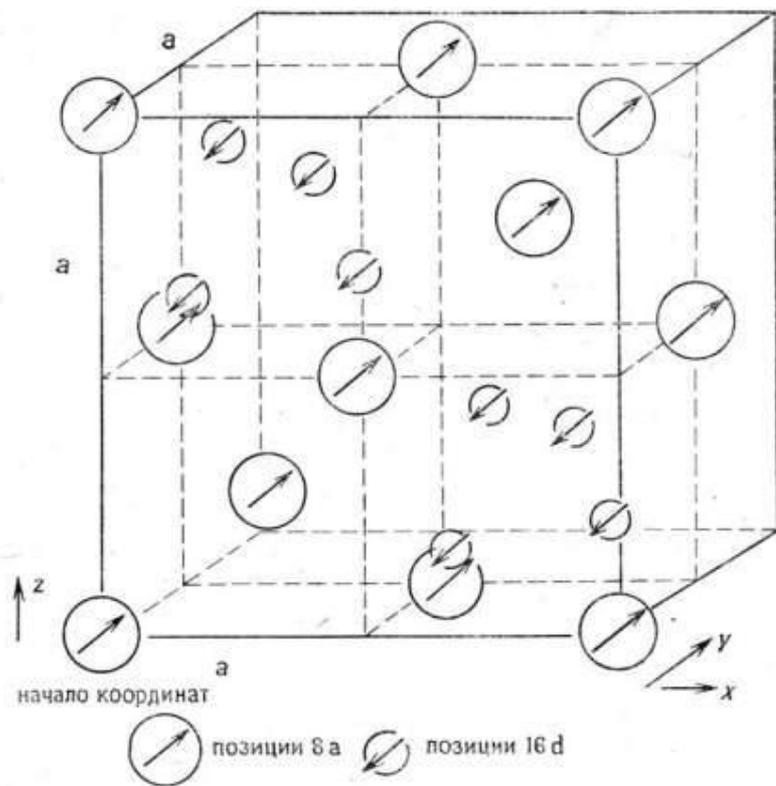


В элементарной ячейке структуры шпинели - 32 аниона кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку (трехслойная, ГЦК) с 64 тетраэдрическими пустотами (катионами занято 8) и 32 октаэдрическими (катионами занято 16). По характеру распределения катионов в занятых тетраэдрических и октаэдрических позициях 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.

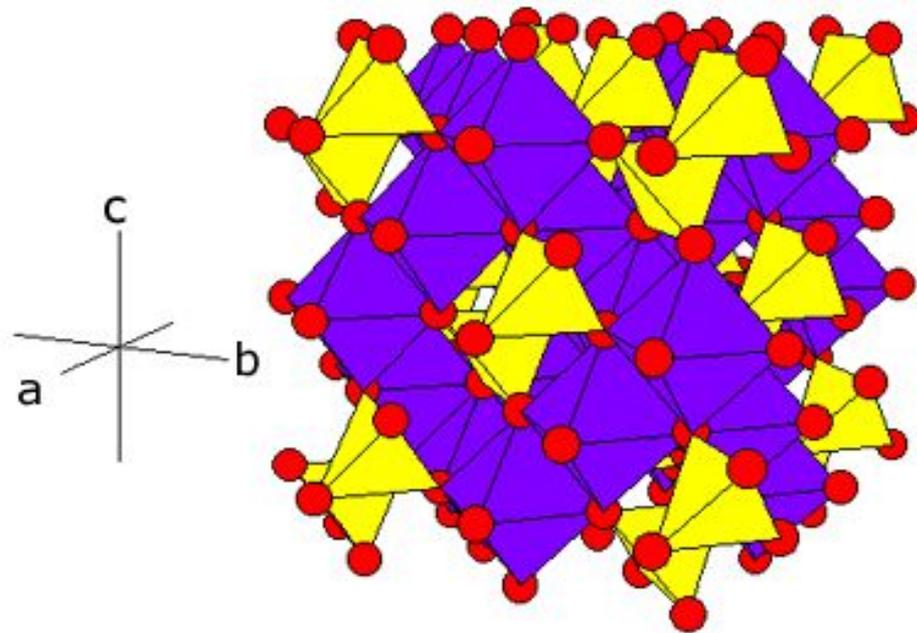
Реконструкция структуры



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.

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

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

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

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

Магнитные свойства шпинели

Феррит	Ст.обр.	μ_A	μ_B	μ_T	$\mu_{\text{молн.}}$	$\lambda_s \cdot 10^6$	$K_L, \frac{\text{OPE}}{\text{CMB}}$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$4\pi M_s, \text{ZC}$
MnFe_2O_4	0,2	5	5+5	5	4,6	-5	$-2,8 \cdot 10^4$	300	5000
FeFe_2O_4	1	5	4+5	4	4,1	+40	$-1,1 \cdot 10^5$	580	6000
CoFe_2O_4	1	5	3+5	3	3,7	-110	$+0,9 \cdot 10^6$	520	5300
NiFe_2O_4	1	5	2+5	2	2,3	-26	$-6,2 \cdot 10^4$	585	3400
CuFe_2O_4	1	5	1+5	1	1,3				
MgFe_2O_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
ZnFe_2O_4	0	0	5-5	0	0				

Искажение окружения

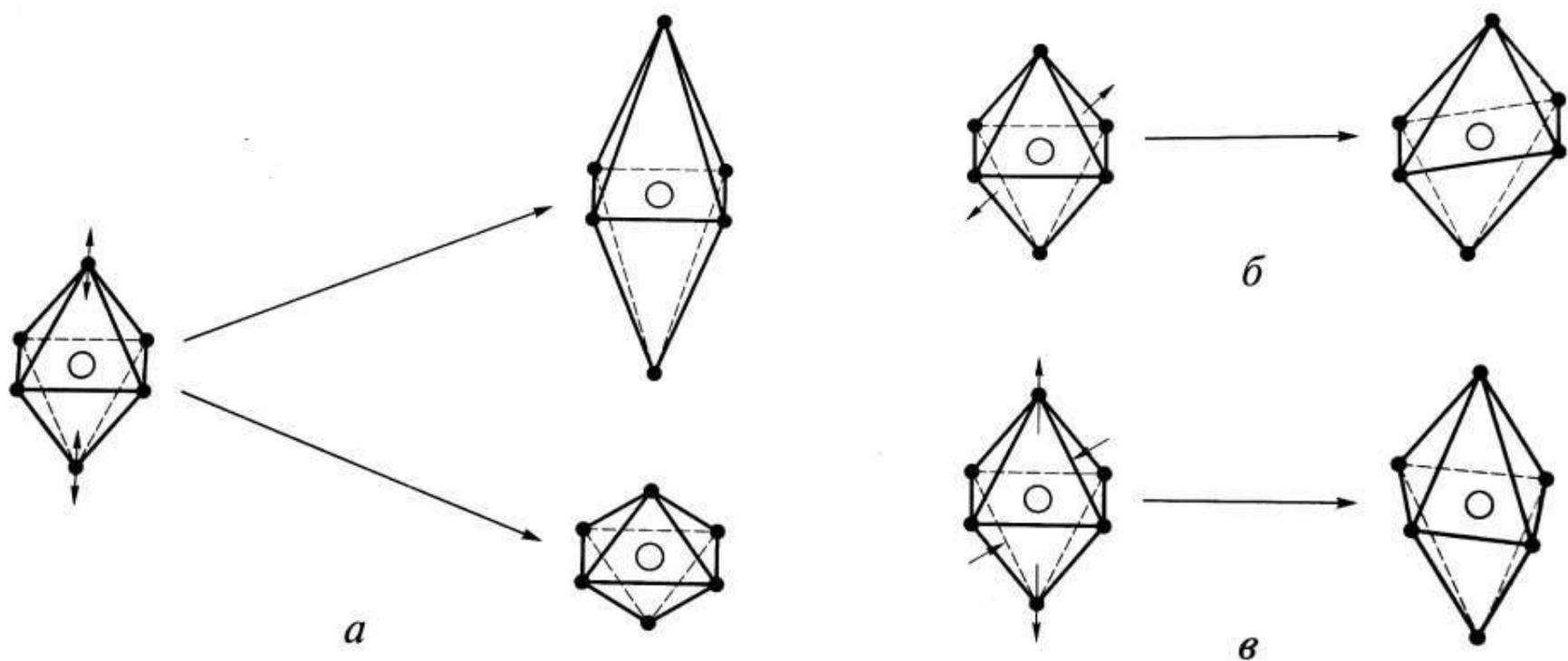
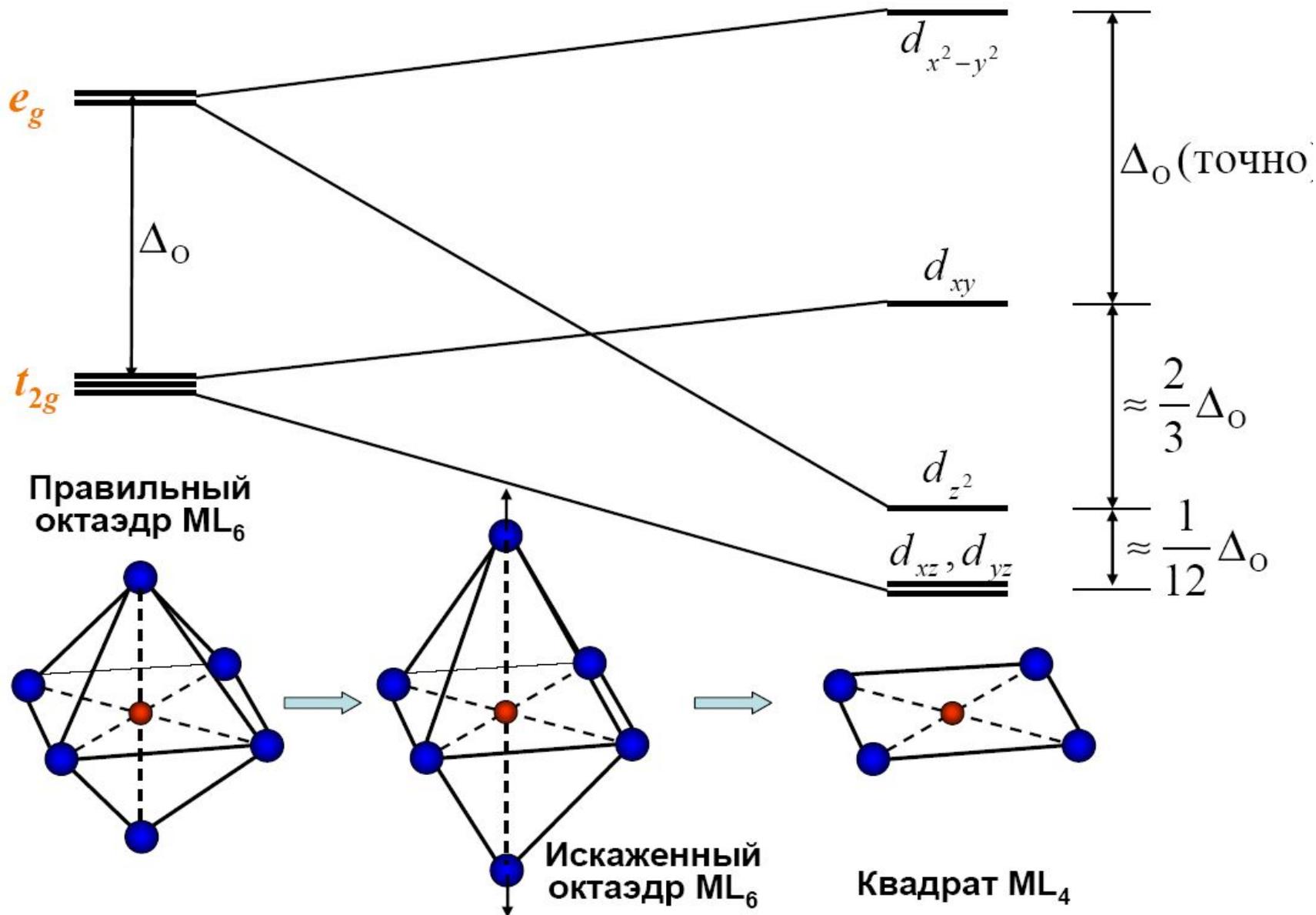


Рис. 1.6. Типы искажений октаэдра:

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

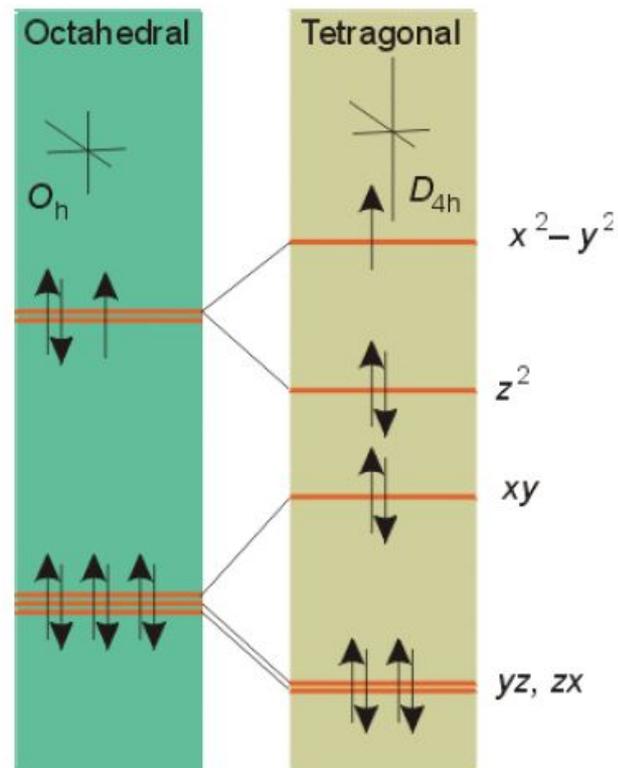
Тетрагональное искажение



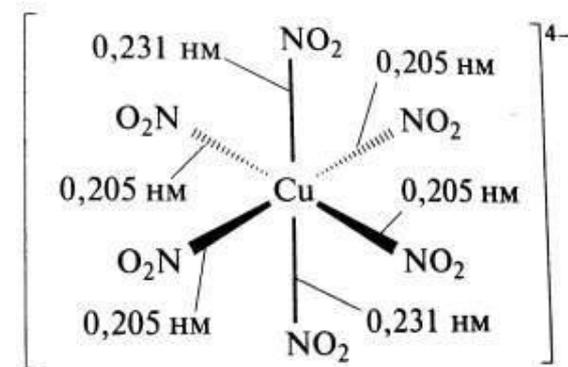
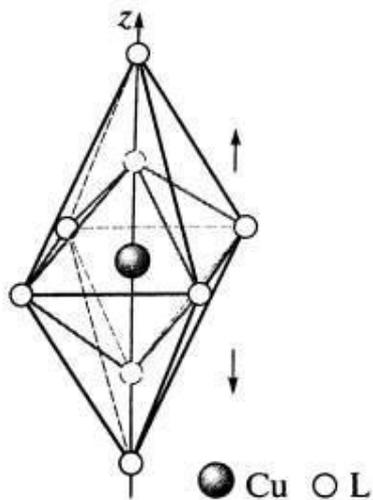
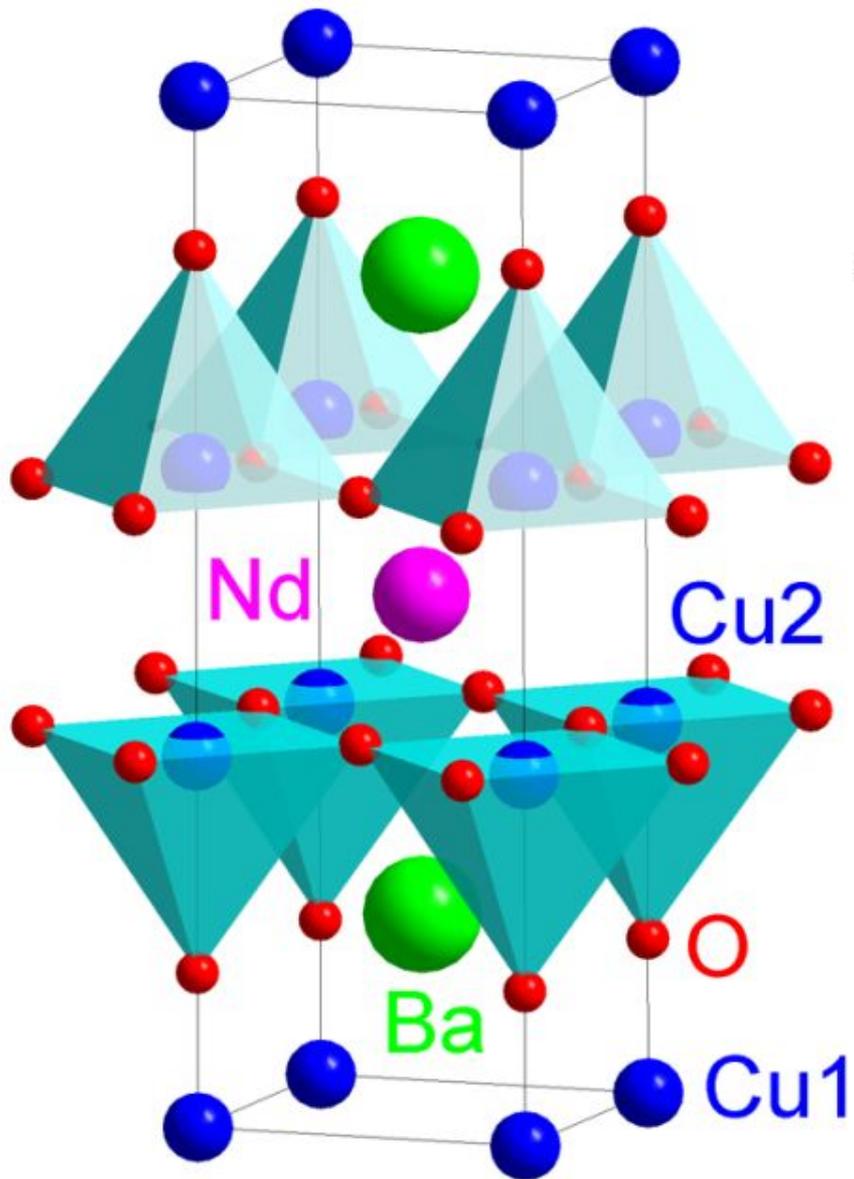
Эффект Яна-Теллера

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

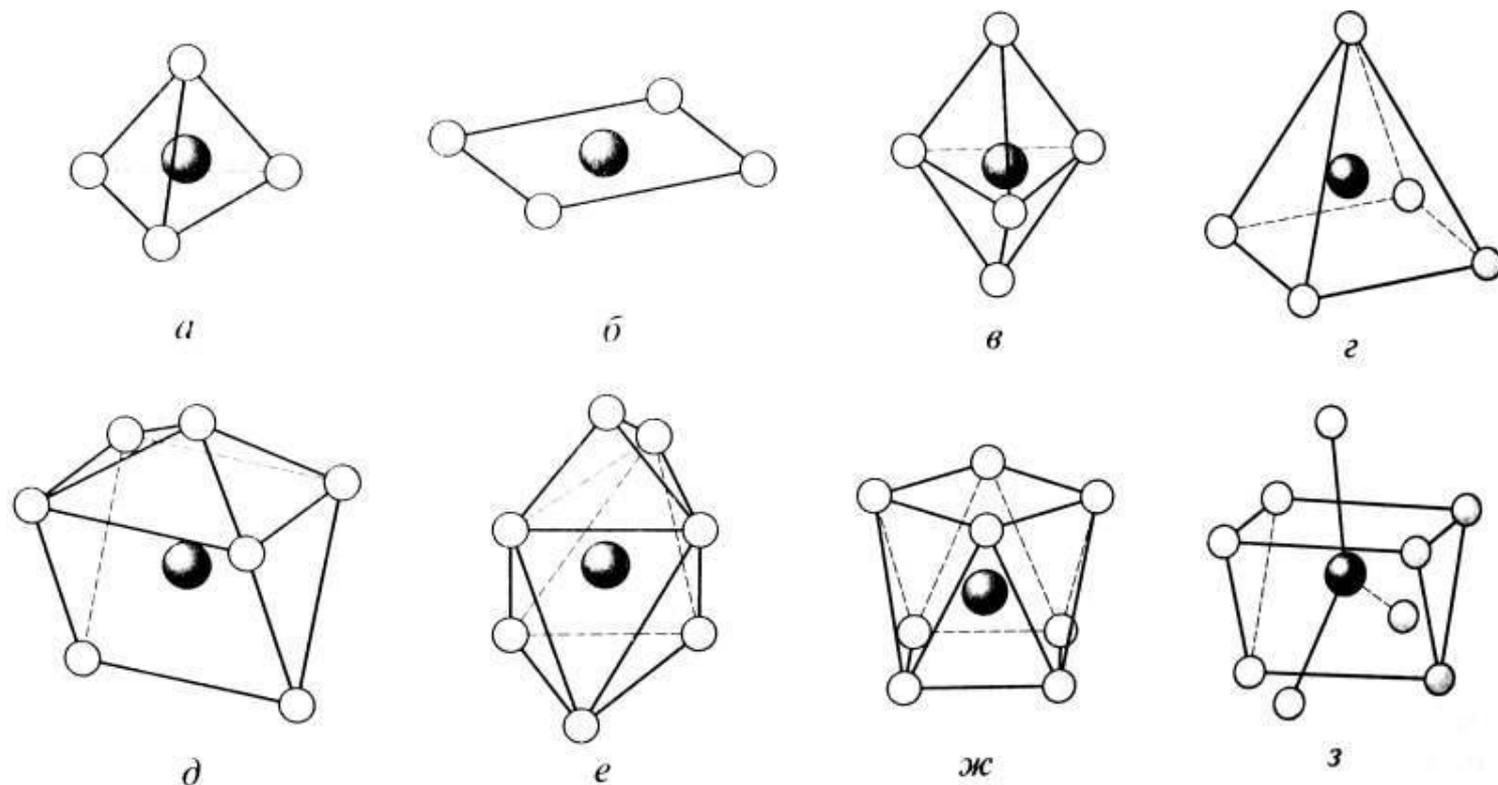


Рис. 1.5. Координационные полиэдры (многогранники) для комплексов с разными координационными числами (КЧ) ионов *d*-металлов:

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
- Конкурс эмблем

