

КазНУ им аль-Фараби
Кафедра общей и неорганической химии

**Теория кристаллического поля.
Сильные и слабые поля. Случаи с
высоким и низким спином.
Энергия стабилизации
кристаллического поля, ее расчет.**

10 лекция

PhD Кеңес Қ.М.

Введение

Теория кристаллического поля (ТКП) — теория, созданная для описания и предсказания некоторых физических и химических свойств комплексных соединений, которая фактически является развитием простой модели электростатического взаимодействия при образовании комплексов.

Теория кристаллического поля основана на главном предположении, что каждый лиганд L представляет собой точечный заряд (отрицательный), который не обладает ни формой, ни размерами, ни особенностями химической природы.

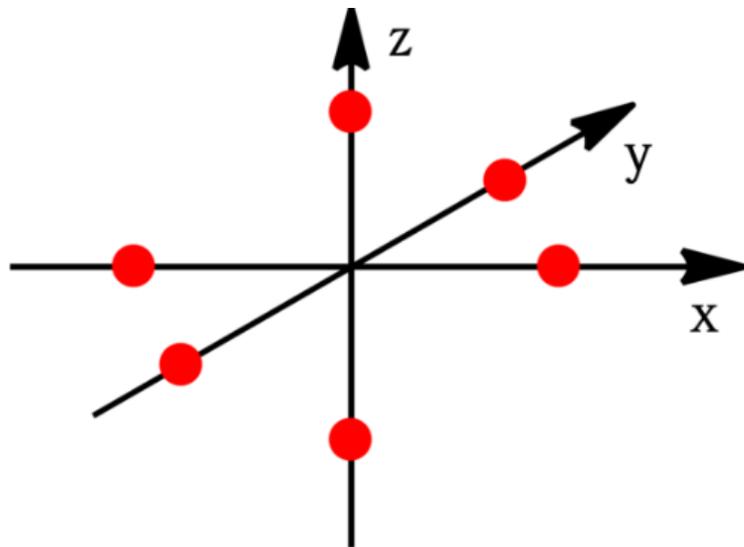
В ТКП рассматривается взаимодействие данных лигандов — точечных зарядов — с d-орбиталями металлов, пространственное расположение которых учитывается в рамках теории.

Теория кристаллического поля исходит из того, что природа лигандов и их расположение вокруг центрального иона (симметрия комплекса) уменьшают вырождение d-орбиталей и изменяют их энергию.

Началом описания строения комплексов в ТКП служит рассмотрение взаимодействия лигандов (точечных зарядов) с d-орбиталями центрального иона. Чаще всего теория кристаллического поля и её основные понятия рассматриваются на примере октаэдрических комплексов — наиболее распространённых в координационной химии.

Октаэдрические комплексы

Для удобства рассмотрения вводится трёхмерная декартова система координат, в которой по осям x, y, z располагаются лиганды, образующие октаэдрическое окружение. На рисунке ниже они обозначены красными точками:



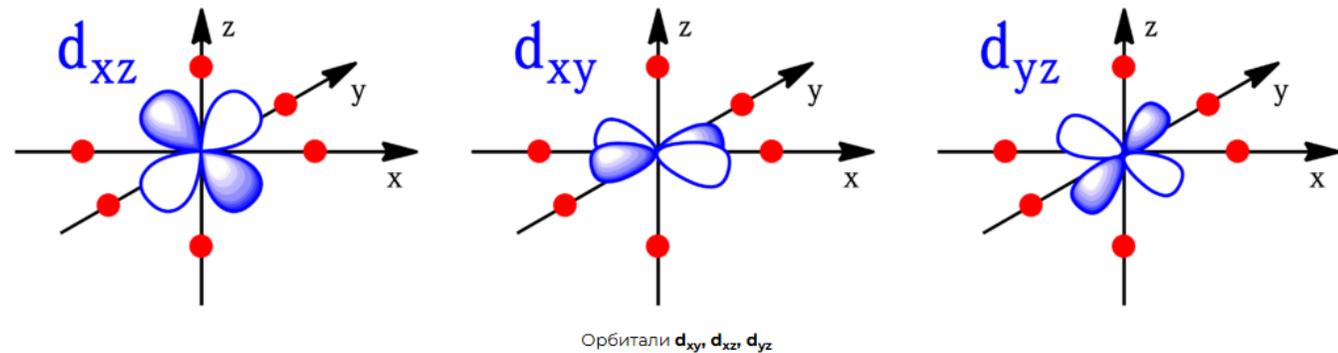
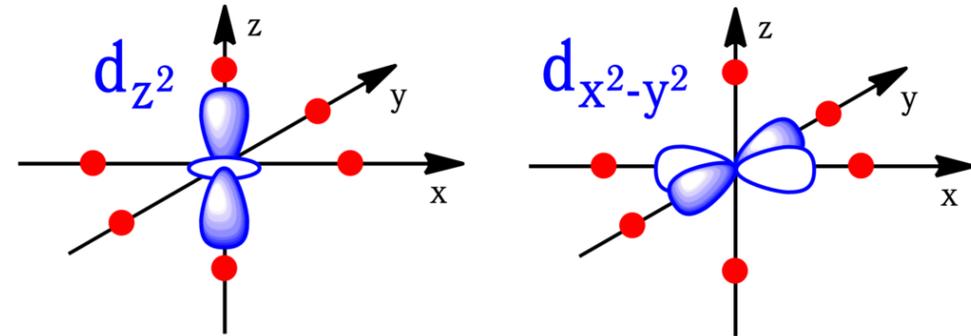
● = Ligand (L)

Лиганды несут в себе отрицательный заряд, также как и d -орбитали металла. Это означает, что чем ближе находятся лиганды и орбитали, тем сильнее становится их взаимодействие, и за счёт одинакового знака заряда по закону Кулона происходит отталкивание и, следовательно, повышается энергия орбитале

Октаэдрические комплексы

Две из пяти d-орбиталей — d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ — вследствие своей формы оказываются ближе к лигандам, так как они направлены вдоль координатных осей x, y, z . Следовательно, данные орбитали приобретают бóльшую энергию, чем остальные три.

В свою очередь, оставшиеся 3 орбитали d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} расположены так, что их «лопасти» находятся между координатными осями. Это делает их более удалёнными от лигандов (и менее направленными к ним), и обеспечивает меньшее взаимодействие с ними по сравнению с орбиталями d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$:

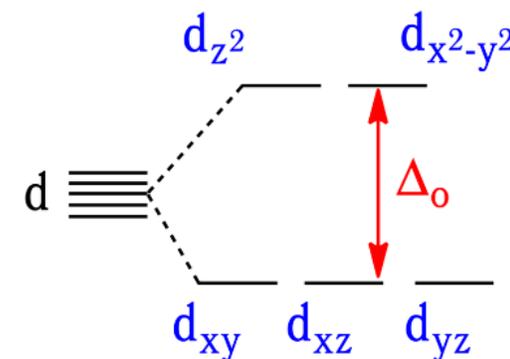


Октаэдрические комплексы

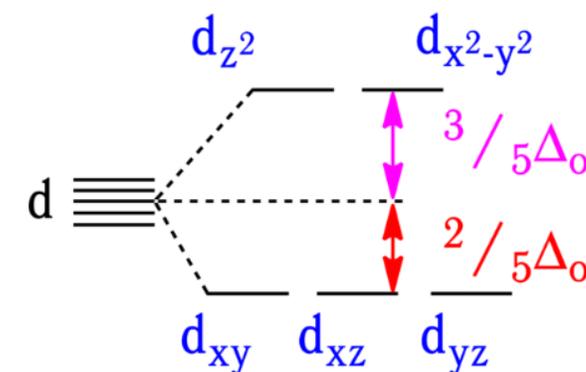
Вследствие вышеперечисленных эффектов орбитали, изначально (в отсутствие лигандов) имевшие одинаковую энергию, «расходятся» по энергии на определённую величину, называемую энергией **расщепления кристаллическим полем**, и обозначаемой как дельта октаэдрическое Δ_o (для октаэдрического расщепления). Также встречается обозначение **10Dq**.

Орбитали, находящиеся ниже по энергии, становятся выгоднее для заполнения электронами. Их «выигрыш» (разница) в энергии относительно начального уровня d-орбиталей составляет $2/5\Delta_o$, а, в свою очередь, «проигрыш» в энергии ставших невыгодными орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ составляет $3/5\Delta_o$.

Орбитали, находящиеся выше по энергии, имеют симметрию **e_g — дважды вырожденные**, симметричные относительно центра инверсии; в свою очередь лежащие ниже по энергии орбитали имеют **t_{2g} -симметрию (трижды вырожденные**, симметричные относительно центра инверсии и антисимметричные относительно побочной оси вращения).

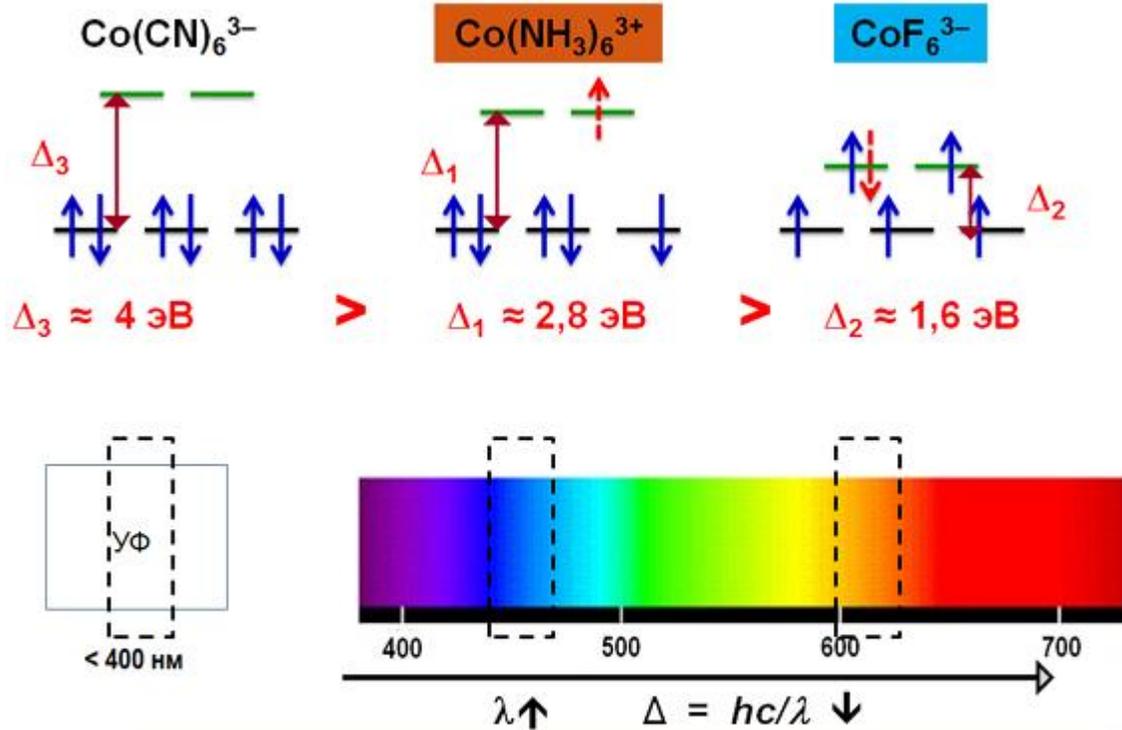


Расщепление d-орбиталей в октаэдрическом поле лигандов



Выигрыш и проигрыш в энергии орбиталей

Энергия расщепления Δ_o

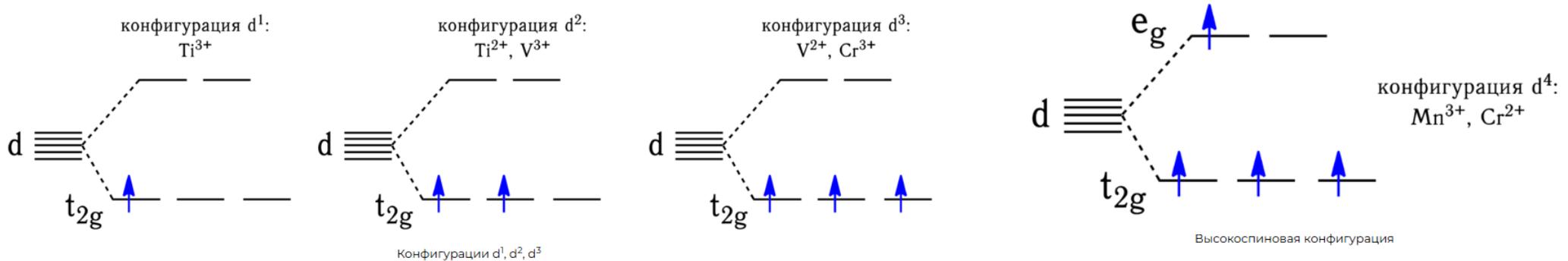


Устойчивость комплекса не связана с Δ
 Устойчивость определяется константой β

Фактор природы лигандов — главный фактор, влияющий на величину энергии расщепления. Однако, так как все лиганды в рамках теории кристаллического поля рассматриваются одинаково, ТКП не может указать причину такой зависимости величины расщепления от природы лиганда и эта причина рассматривается в рамках теории поля лигандов. Поэтому был эмпирически получен спектрохимический ряд лигандов, в котором перечислены некоторые лиганды слева направо по увеличению энергии расщепления кристаллическим полем

Низкоспиновые и высокоспиновые комплексы

При заполнении d-орбиталей (движении слева направо по периоду) электронами до конфигурации d^3 включительно выполняется правило Хунда о достижении максимального спина, и электроны располагаются на t_{2g} -орбиталях:



Когда атом или ион имеет конфигурацию d^4 , становятся возможными два варианта заполнения электронами орбиталей. Если энергия расщепления Δ_o небольшая, четвёртый электрон располагается на e_g -орбитали: приобретает бóльшую энергию, в отличие от t_{2g} -электронов, однако при этом выполняется правило Хунда о достижении максимального суммарного спина:

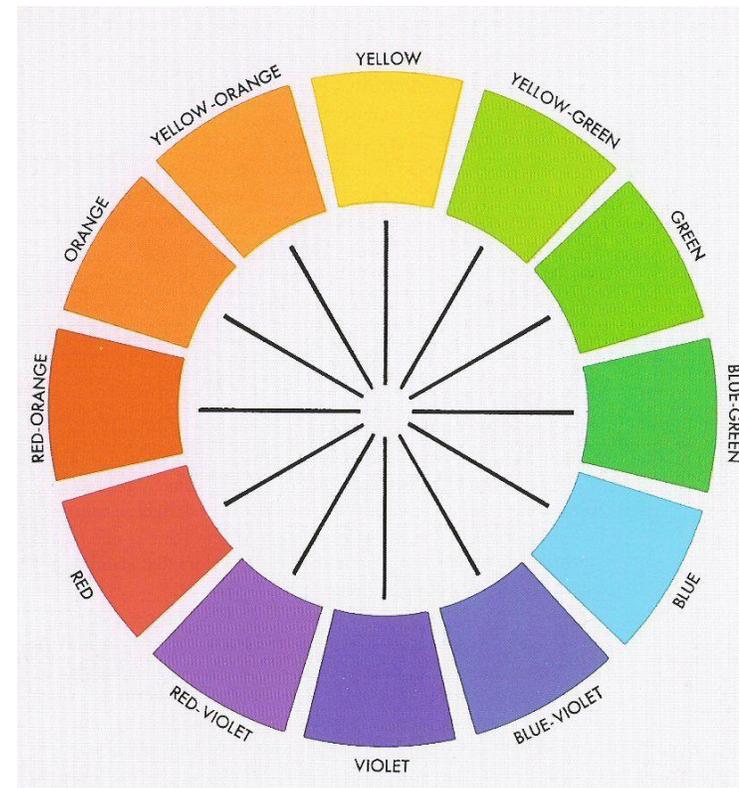
Такое состояние называют **высокоспиновым**, так как в данном случае выполняется правило Хунда и достигается максимальный (высокий) спин. Если же величина энергии расщепления достаточно большая, четвёртый электрон спаривается и располагается на t_{2g} -орбитали. При этом электрон должен преодолеть энергию спаривания, а значит: если энергия расщепления Δ_o оказывается больше энергии спаривания P , электрон спаривается и образуется **низкоспиновое состояние атома или иона**. При этом электрон выигрывает в энергии благодаря расположению на более низколежащей орбитали, и проигрывает за счёт преодоления энергии спаривания.

Окраска комплексов

Из химии известно, что довольно много комплексных соединений d-металлов — окрашенные соединения, то есть они свободны поглощать энергию света в видимой области спектра. При этом поглощаются частицы света такой энергии, которая соответствует энергии расщепления кристаллическим полем:

$$\Delta_o = E_{light} = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

При поглощении света определённой длины волны λ человеческий глаз видит дополнительный цвет. **Дополнительные цвета** (находятся напротив друг друга) достаточно наглядно отражены в колесе Ньютона:



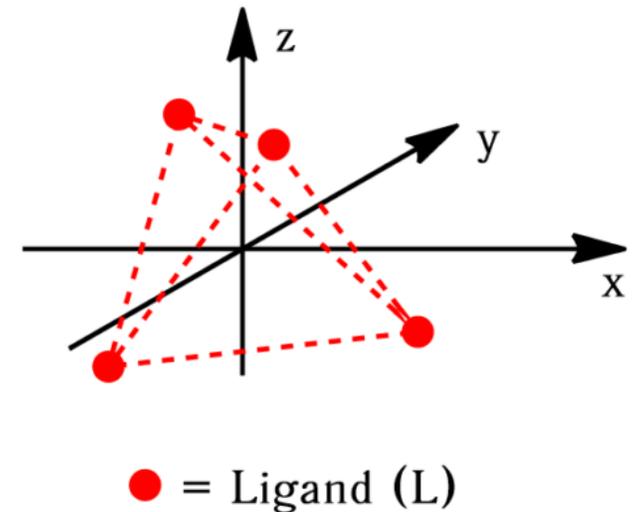
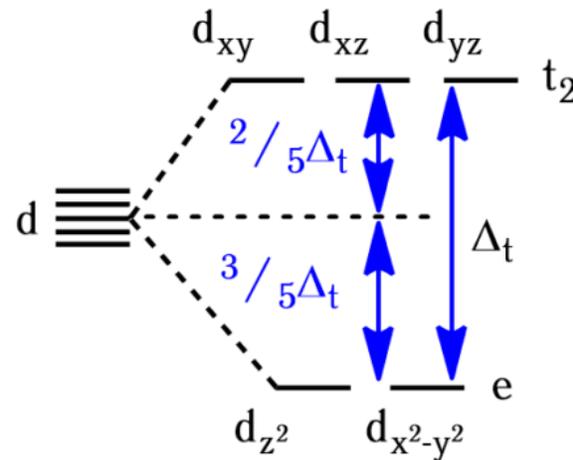
Тетраэдрическое окружение

При тетраэдрическом окружении картина расщепления выглядит противоположно октаэдрическому: выше по энергии располагаются орбитали t_2 -симметрии, ниже — e -симметрии:

При этом величина энергии расщепления тетраэдрическим полем Δ_t меньше величины расщепления октаэдрическим полем Δ_o , и связаны они при прочих равных соотношением:

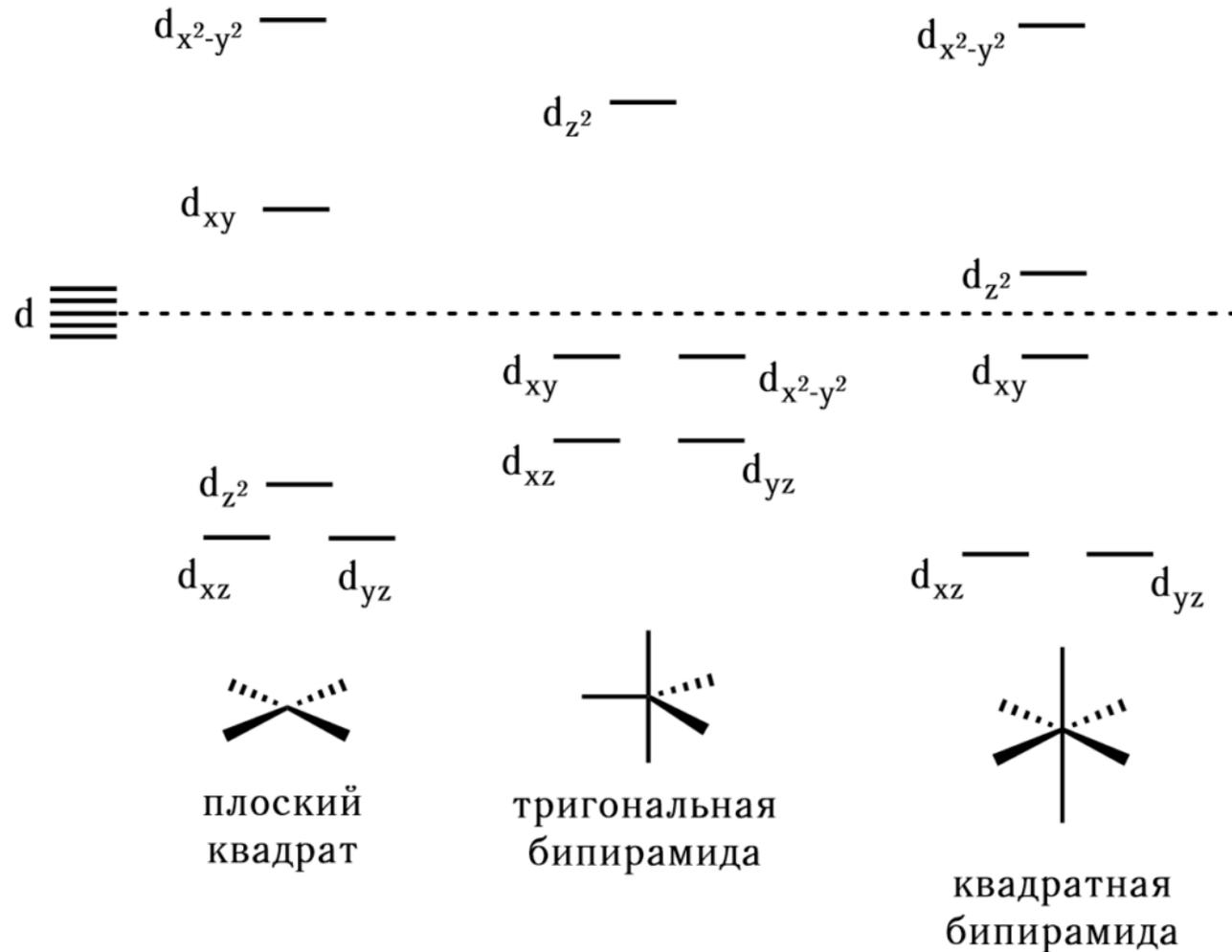
$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$$

Расщепление в тетраэдрическом поле меньше, чем в октаэдрическом за счёт нескольких факторов, в первую очередь — меньшего количества окружающих лигандов, и таким расположением d -орбиталей, при котором энергия взаимодействия оказывается ниже.



Тетраэдрическое окружение лигандов

Виды расщеплений



Теория кристаллического поля появилась как развитие простой модели электростатического взаимодействия между ионом (атомом) и лигандами и, как было упомянуто выше, не использует сведения о форме, природе и размере лигандов. Однако теория кристаллического поля по ходу истории своего становления была в дальнейшем объединена с **методом молекулярных орбиталей** (ММО) в общую теорию, позволяющую более подробно описывать свойства комплексных частиц — **теорию поля лигандов**