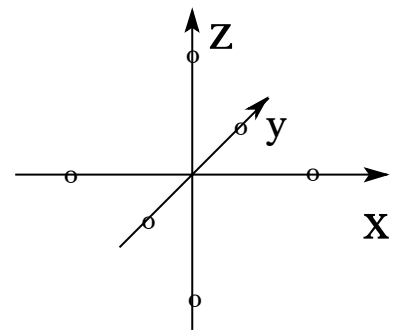
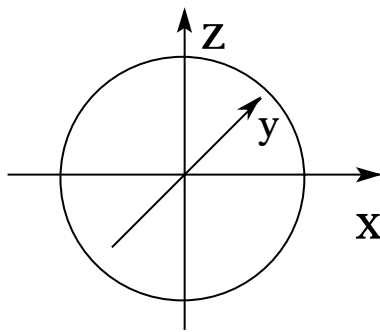
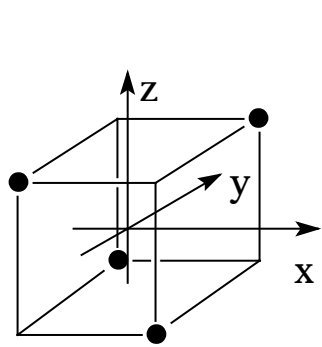
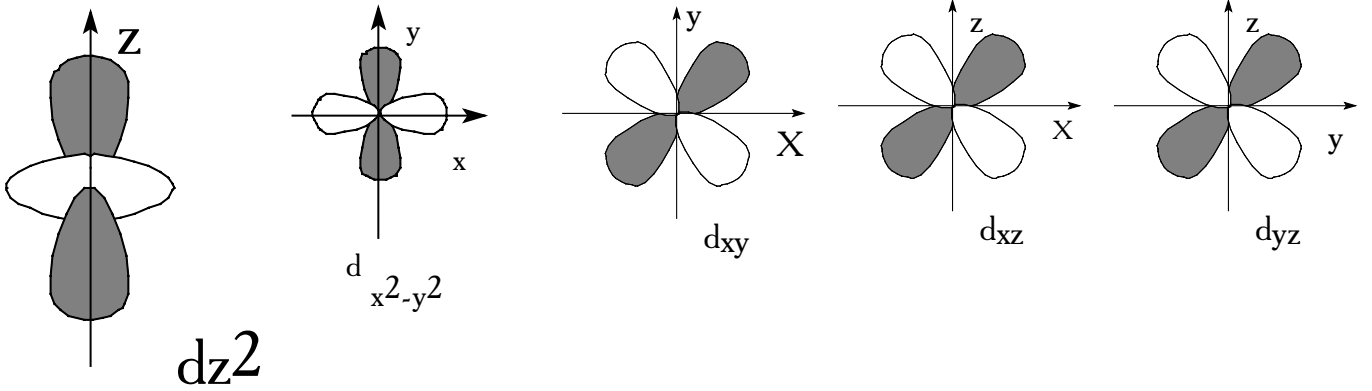


# 2Л7. Теория кристаллического поля.

1929 г Г.Бете (ФТТ)

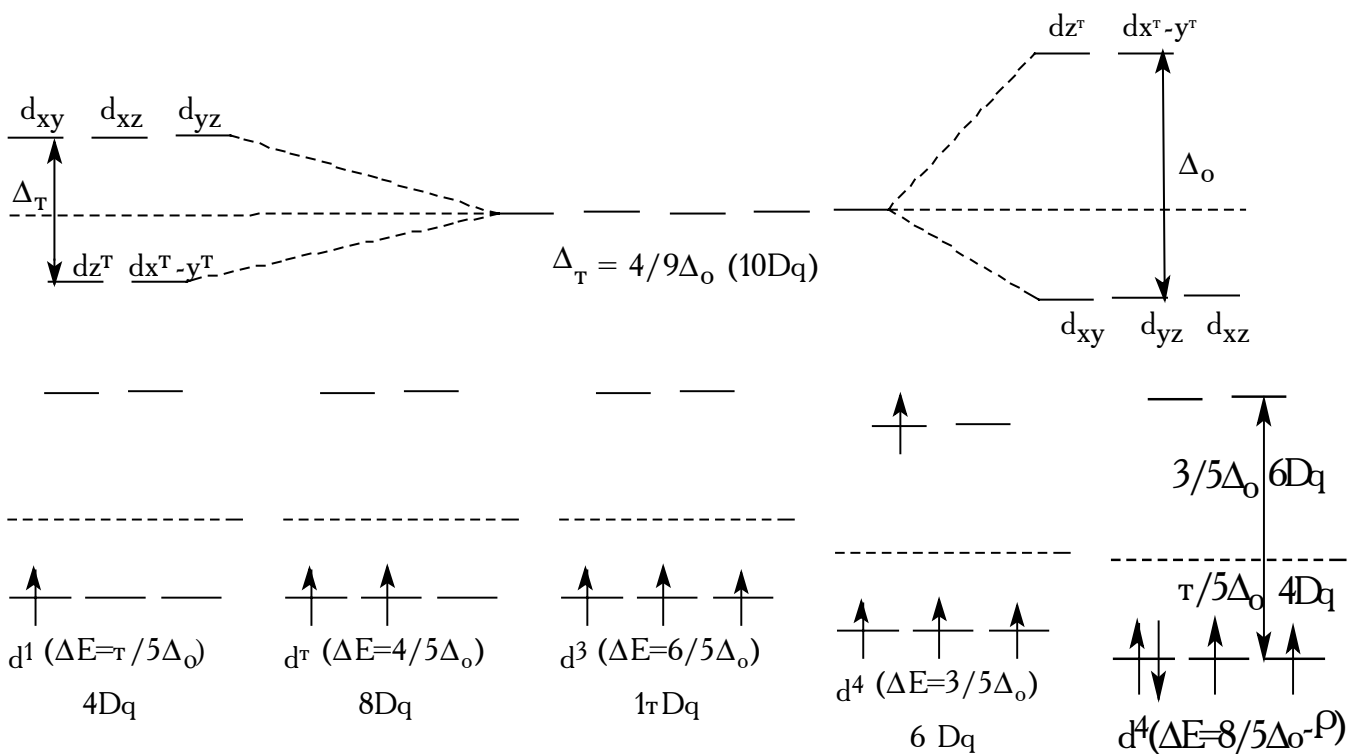
1953 г Ван Флек, ...



тетраэдрическое поле

сферическое поле

октаэдрическое поле



d <sup>4</sup>	высокоспиновое	t <sup>3</sup> <sub>2g</sub> e <sup>1</sup> <sub>g</sub>	3/5Δ <sub>o</sub> >8/5Δ <sub>o</sub> -P	P>Δ <sub>o</sub>
	низкоспиновое	t <sup>4</sup> <sub>2g</sub> e <sub>g</sub>	8/5Δ <sub>o</sub> -P>3/5Δ <sub>o</sub>	Δ <sub>o</sub> >P
d <sup>5</sup>	высокоспинове	t <sup>3</sup> <sub>2g</sub> e <sup>2</sup> <sub>g</sub>	6/5Δ <sub>o</sub> - 5/5Δ <sub>o</sub> =0	
	низкоспиновое	t <sup>5</sup> <sub>2g</sub> e <sub>g</sub>	10/5Δ <sub>o</sub> - 2P> 0	Δ <sub>o</sub> >P
d <sup>6</sup>	высокоспиновое	t <sup>4</sup> <sub>2g</sub> e <sup>2</sup> <sub>g</sub>	8/5Δ <sub>o</sub> -6/5Δ <sub>o</sub> -P	
	низкоспиновое	t <sup>6</sup> <sub>2g</sub> e <sub>g</sub>	12/5Δ <sub>o</sub> -3P>2/5Δ <sub>o</sub> -P	Δ <sub>o</sub> >P
d <sup>7</sup>	высокоспиновое	t <sup>5</sup> <sub>2g</sub> e <sup>2</sup> <sub>g</sub>	10/5Δ <sub>o</sub> -6/5Δ <sub>o</sub> -2P	
	низкоспиновое	t <sup>6</sup> <sub>2g</sub> e <sup>1</sup> <sub>g</sub>	9/5Δ <sub>o</sub> -3P>4/5Δ <sub>o</sub> -2P	Δ <sub>o</sub> >P
d <sup>8</sup>	высокоспиновое	t <sup>6</sup> <sub>2g</sub> e <sup>2</sup> <sub>g</sub>	6/5Δ <sub>o</sub> -3P	
d <sup>9</sup>	высокоспиновое	t <sup>6</sup> <sub>2g</sub> e <sup>3</sup> <sub>g</sub>	3/5Δ <sub>o</sub> -4P	
d <sup>10</sup>	высокоспиновое	t <sup>6</sup> <sub>2g</sub> e <sup>4</sup> <sub>g</sub>	ΔE = )	

Значения величин расщепления кристаллическим полем (Δ<sub>o</sub>) и энергии спаривания (P).

Эл.конфиг.	ион	лиганды	P, см <sup>-1</sup>	Δ <sub>o</sub> , см <sup>-1</sup>	СПИНОВ.СОСТ.
d <sup>4</sup>	Cr <sup>2+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	23 500	13 900	В.С.
	Mn <sup>3+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	28 000	21 000	В.С.
d <sup>5</sup>	Mn <sup>2+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	25 500	7 800	В.С.
	Fe <sup>3+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	30 000	13 700	В.С.
d <sup>6</sup>	Fe <sup>2+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	17 600	10 400	В.С.
		6 CN <sup>-</sup>		33 000	Н.С.
	Co <sup>3+</sup>	6 F <sup>-</sup>	21 000	13 000	В.С.
		6NH <sub>3</sub>		23 000	Н.С.
d <sup>7</sup>	Co <sup>2+</sup>	6 H <sub>2</sub> O	22 500	9 300	В.С.

## 2Л7. Теория поля лигандов (ТПЛ), ММО.)

Спектрохимический ряд лигандов:

**CN<sup>-</sup>>NO<sub>2</sub><sup>-</sup>>phen~bipy>en>NH<sub>3</sub>>ЭДТК>H<sub>2</sub>O>F<sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>Br<sup>-</sup>>I<sup>-</sup>**

(π-акцепторы, σ-доноры)

(σ-доноры)

(π-доноры, σ-доноры)

π-акцепторы, σ-доноры.

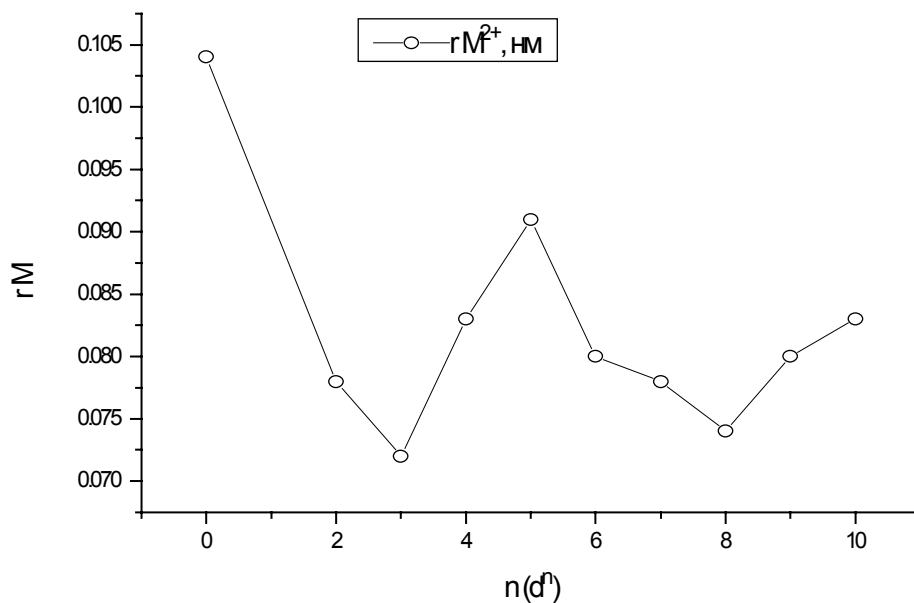
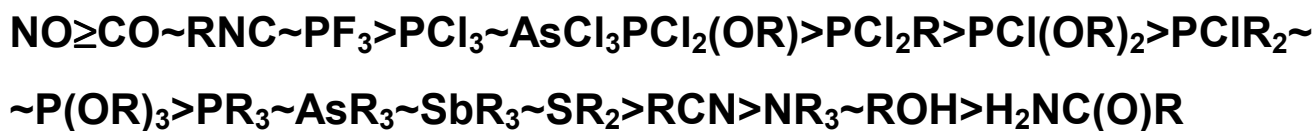


Рис.1. Изменение радиусов двухзарядных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{Zn}^{2+}$ ).

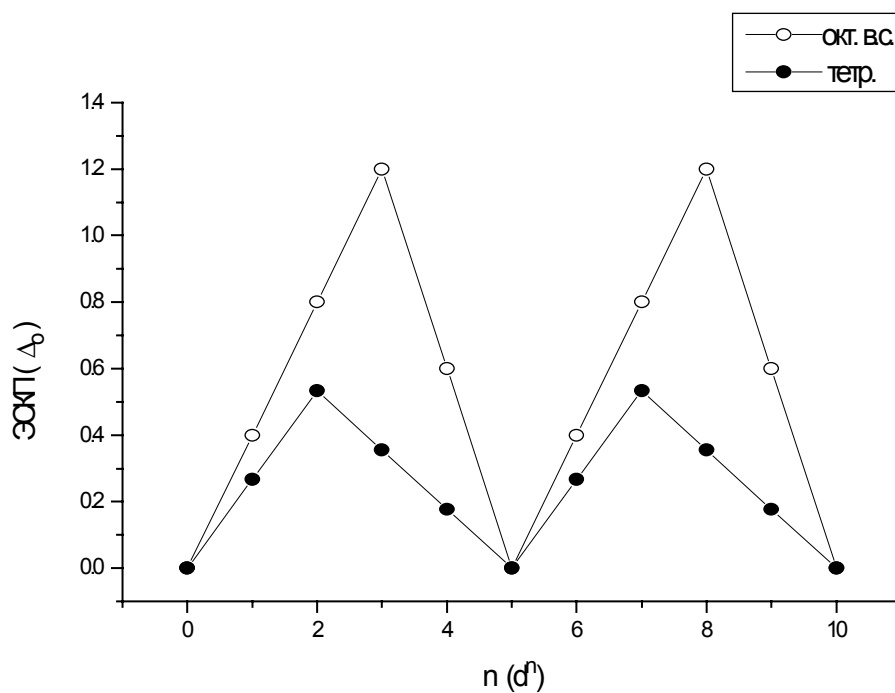


Рис.2. Энергия стабилизации кристаллическим полем ( $\Delta_0$ ).

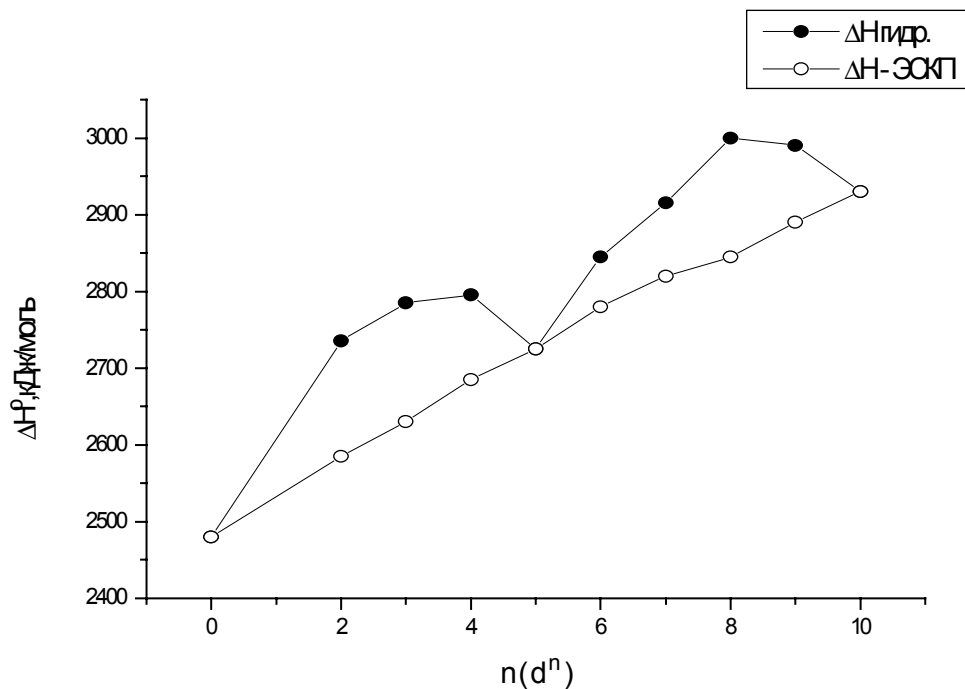
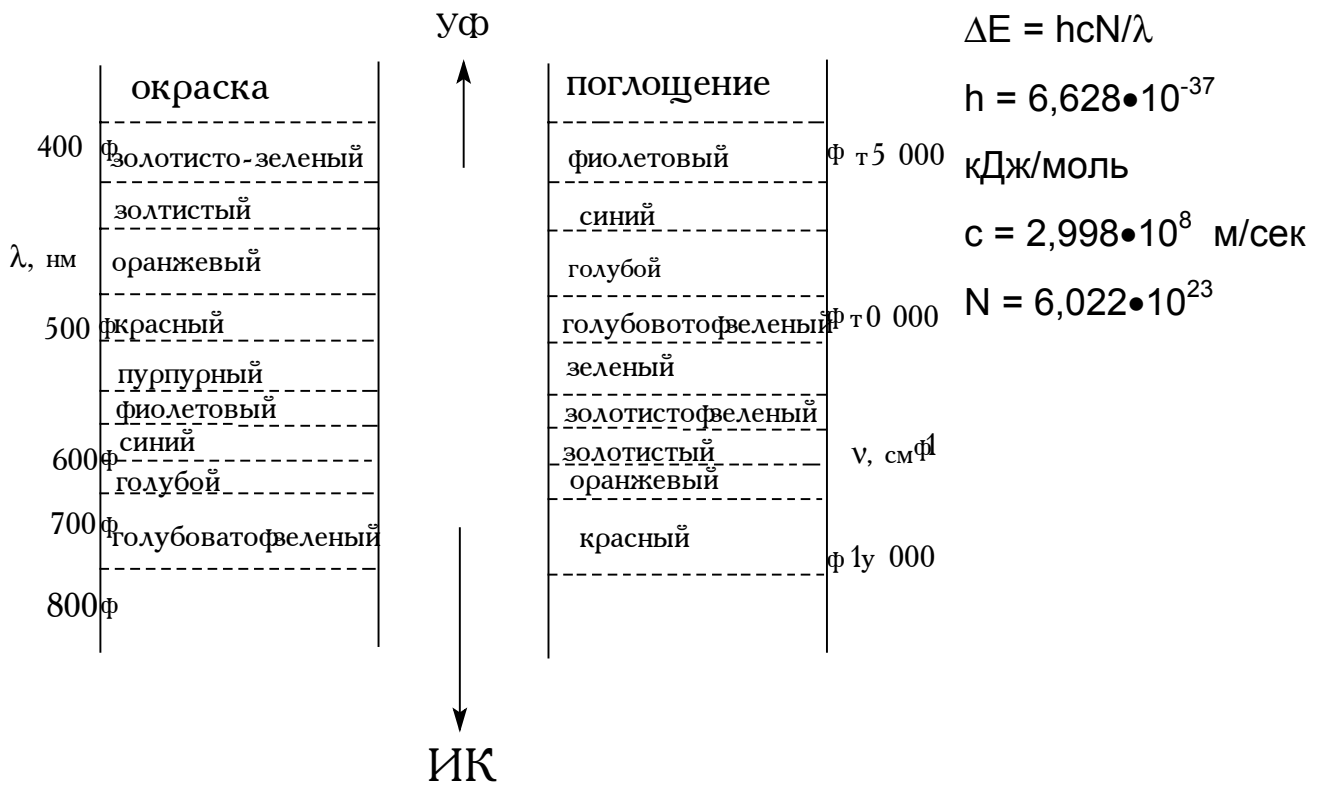


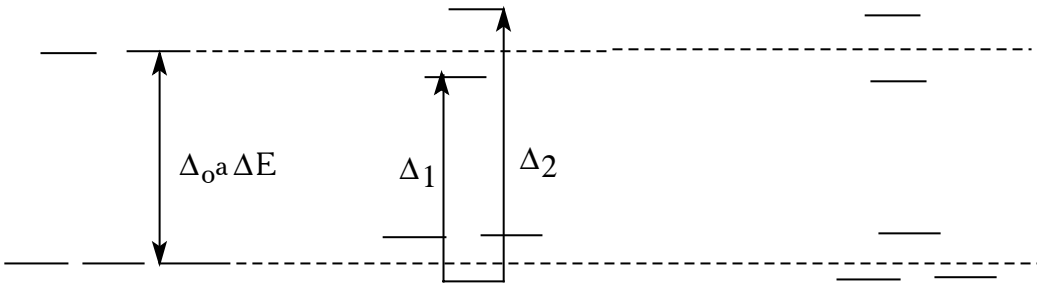
Рис.3. Энтальпия гидратации  $M^{2+}$ :  $M^{2+} + \infty H_2O \rightarrow M^{2+}_{aq}$ .

Спектральные характеристики соединений Ti(III) - d<sup>1</sup>.

Соединение	окраска	$\nu$ , см <sup>-1</sup>	μ, м.Б.
CsTi(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> •12H <sub>2</sub> O	фиолетовая	19 900, 16 000	1,79
[Ti(ur) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub>	голубая	17 550, 14 700	1,77
TiCl <sub>3</sub> •3CH <sub>3</sub> CN	голубая	17 100, 14 700	1,68
TiCl <sub>3</sub> •3Py	зеленая	16 600(assim.)	1,63
TiCl <sub>3</sub> •3THF	зел.-голубая	14 700, 13 500	1,76
TiCl <sub>3</sub> •(диоксан) <sub>3</sub>	зел.-голубая	15 500, 13 400	1,69
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> [TiF <sub>6</sub> ]	фиолетовая	19 000, 15 100	1,78
(PyH) <sub>3</sub> [TiBr <sub>6</sub> ]	оранжевая	11 400, 9 650	1,80
(Bu <sub>4</sub> N) <sub>3</sub> [Ti(CNS) <sub>6</sub> ]	темно-фиолетовая	18 400(assim.)	1,91



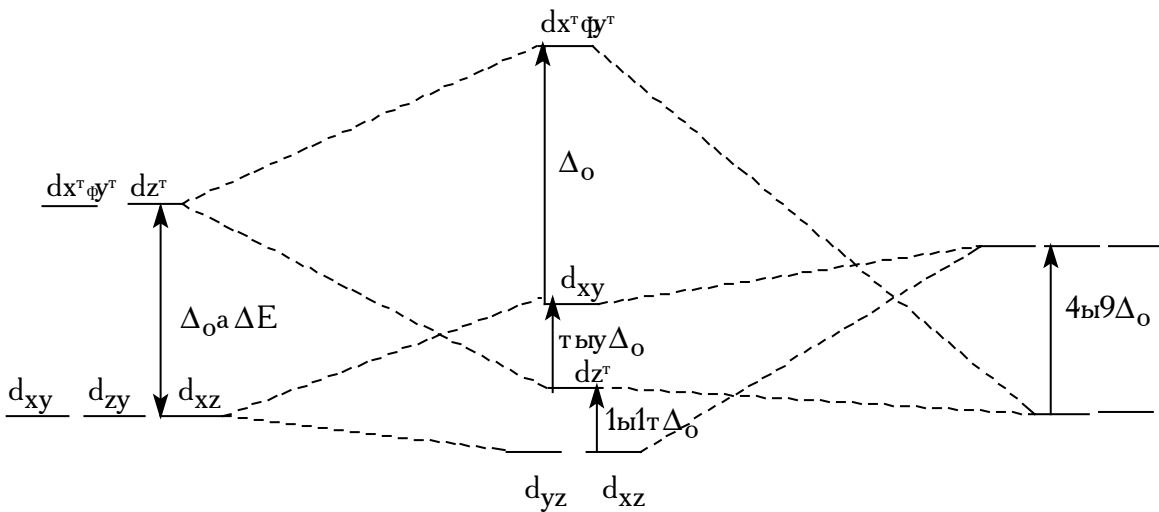
Эффект Яна-Теллера.

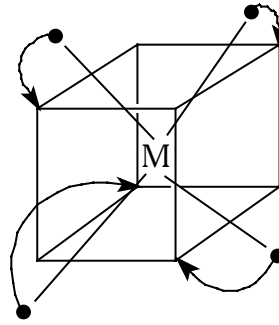
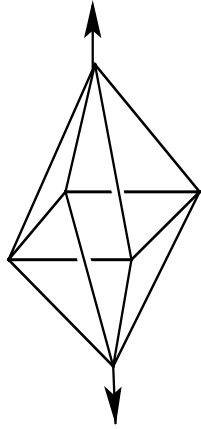


$d^1, d^2, d^4, d^6$  (в.с.),  $d^7$  (в.с.),  $d^8$  (в.с.),  $d^9$ .

Отсутствует  $d^3, d^6$  (н.с.).

Геометрическое искажение.





$(d^7, d^8, d^9)$

Термы: символы

$L = 0 \ 1 \ 2 \ 3$

S P D F

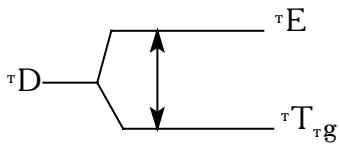
$d^x$ :  $x = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 6 \ 7 \ 8 \ 9$

${}^2D \ {}^3F \ {}^4F \ {}^5D \ {}^5D \ {}^4F \ {}^3F \ {}^2D$

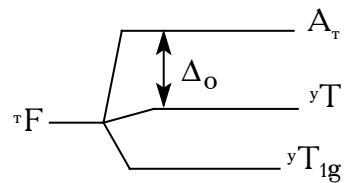
$x = 5 \quad {}^6S$

Расщепление термов в октаэдрическом поле.

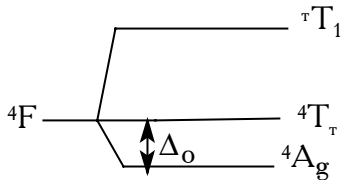
$d^1$



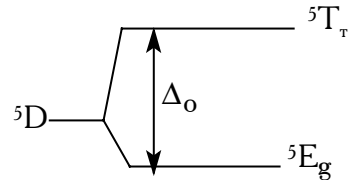
$d^2$



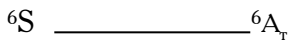
$d^3$



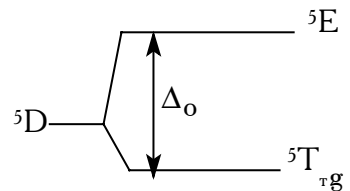
$d^4$



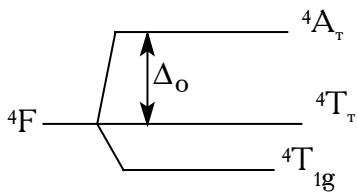
$d^5$



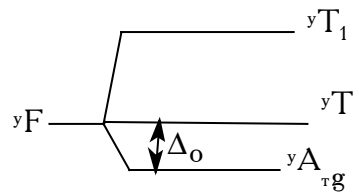
$d^6(B.C.)$



$d^7(B.C.)$



$d^8(B.C.)$



Молярные коэффициенты экстинкции (л/см•моль).

коэф.эк.	тип перехода	тип комплекса
$10^{-3}$ -1	запрещенный по спину и четности	$d^5$ окт; $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
1-10	-"- разр. по спину, запр. по четности	тетр. $d^5$ ; $[\text{MnBr}_4]^{2-}$ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
$10^{-1}$ - $10^2$	запрещенный по спину и четности запр. по спину, разр. по четности	ков.тетр. $d^5$ окт.комп. с орг.лиг., тетр.-квад. $[\text{PdCl}_4]^{2-}$
$10^2$ - $10^3$	разрешенные по спину, запр. по четности  разрешенные по спину и четности	тетр. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ; низкосим. квадратные полосы переноса заряда (ППЗ)
$10^2$ - $10^4$	разрешенные по спину, запр. по четности	низкосим. ков.(асас-..)
$10^3$ - $10^4$	разрешенные по спину и четности	переходы с переносом заряда