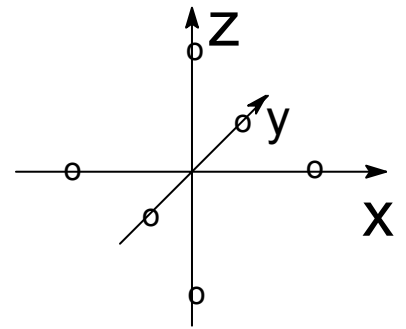
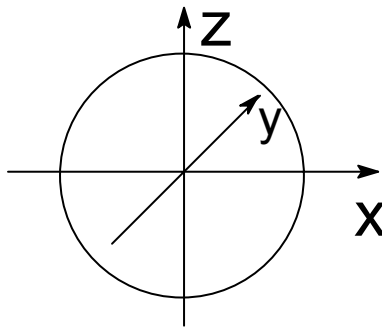
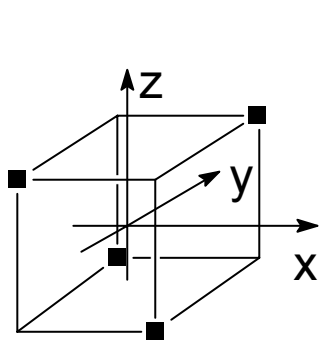
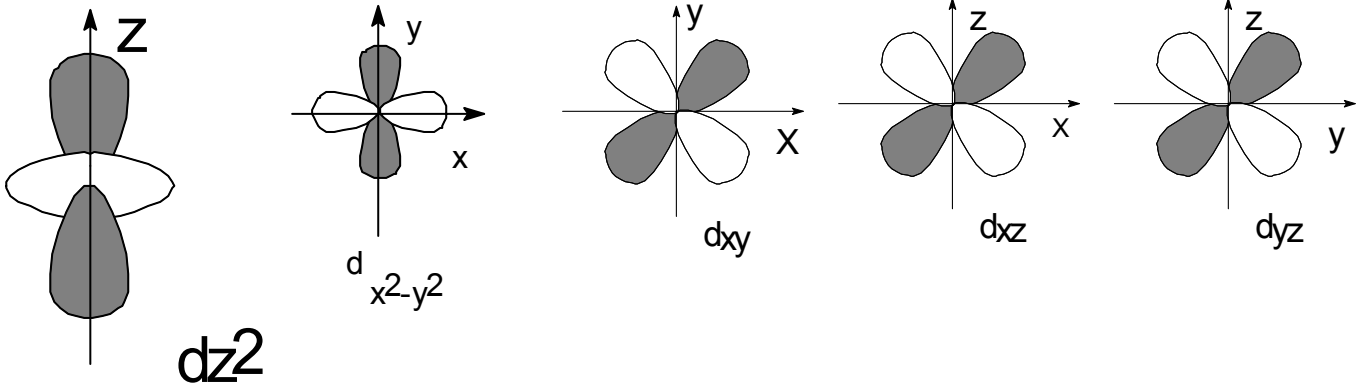


2Л7. Теория кристаллического поля.

1929 г Г.Бете (ФТТ)

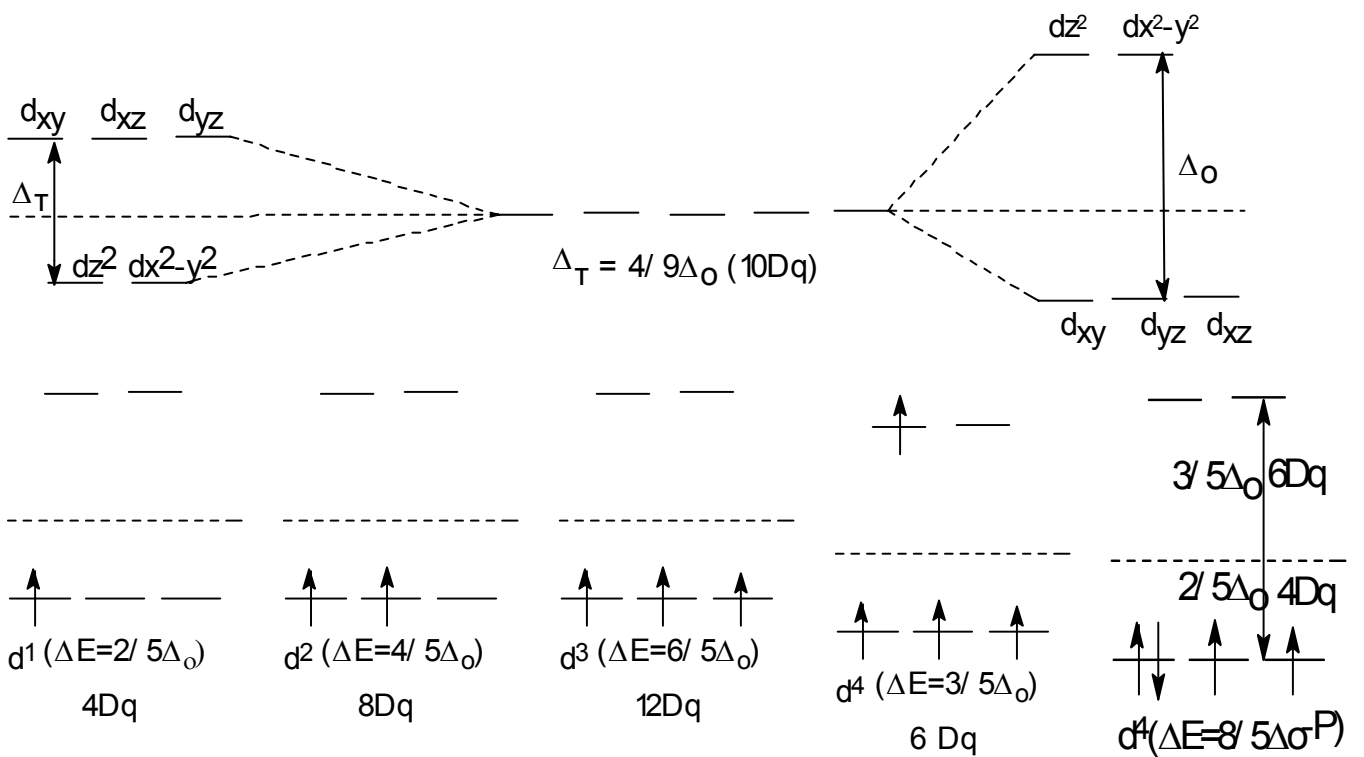
1953 г Ван Флек, ...



тетраэдрическое поле

сферическое поле

октаэдрическое поле



d ⁴	высокоспиновое	t ³ _{2g} e ¹ _g	3/5Δ _o >8/5Δ _o -P	P>Δ _o
	низкоспиновое	t ⁴ _{2g} e _g	8/5Δ _o -P>3/5Δ _o	Δ _o >P
d ⁵	высокоспинове	t ³ _{2g} e ² _g	6/5Δ _o - 5/5Δ _o =0	
	низкоспиновое	t ⁵ _{2g} e _g	10/5Δ _o - 2P> 0	Δ _o >P
d ⁶	высокоспиновое	t ⁴ _{2g} e ² _g	8/5Δ _o -6/5Δ _o -P	
	низкоспиновое	t ⁶ _{2g} e _g	12/5Δ _o -3P>2/5Δ _o -P	Δ _o >P
d ⁷	высокоспиновое	t ⁵ _{2g} e ² _g	10/5Δ _o -6/5Δ _o -2P	
	низкоспиновое	t ⁶ _{2g} e ¹ _g	9/5Δ _o -3P>4/5Δ _o -2P	Δ _o >P
d ⁸	высокоспиновое	t ⁶ _{2g} e ² _g	6/5Δ _o -3P	
d ⁹	высокоспиновое	t ⁶ _{2g} e ³ _g	3/5Δ _o -4P	
d ¹⁰	высокоспиновое	t ⁶ _{2g} e ⁴ _g	ΔE =)	

Значения величин расщепления кристаллическим полем (Δ_o) и энергии спаривания (P).

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

2Л7. Теория поля лигандов (ТПЛ), ММО.

Спектрохимический ряд лигандов:

CN⁻>NO₂⁻>phen~bipy>en>NH₃>ЭДТК>H₂O>F⁻>Cl⁻>Br⁻>I⁻

(π-акцепторы, σ-доноры)

(σ-доноры)

(π-доноры, σ-доноры)

π-акцепторы, σ-доноры.

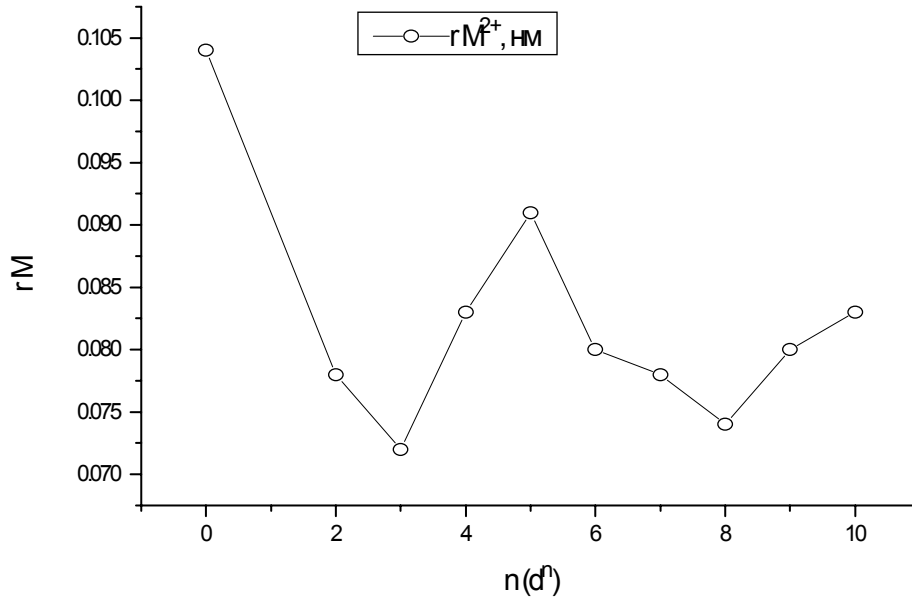
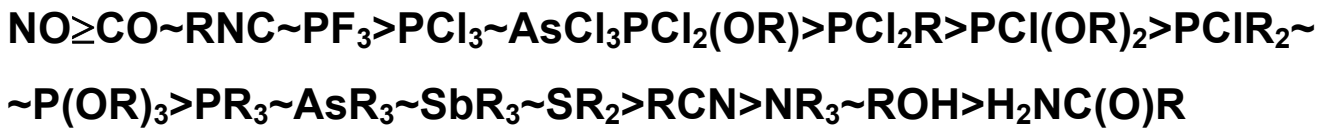


Рис.1. Изменение радиусов двухзарядных катионов (Ca^{2+} - Zn^{2+}).

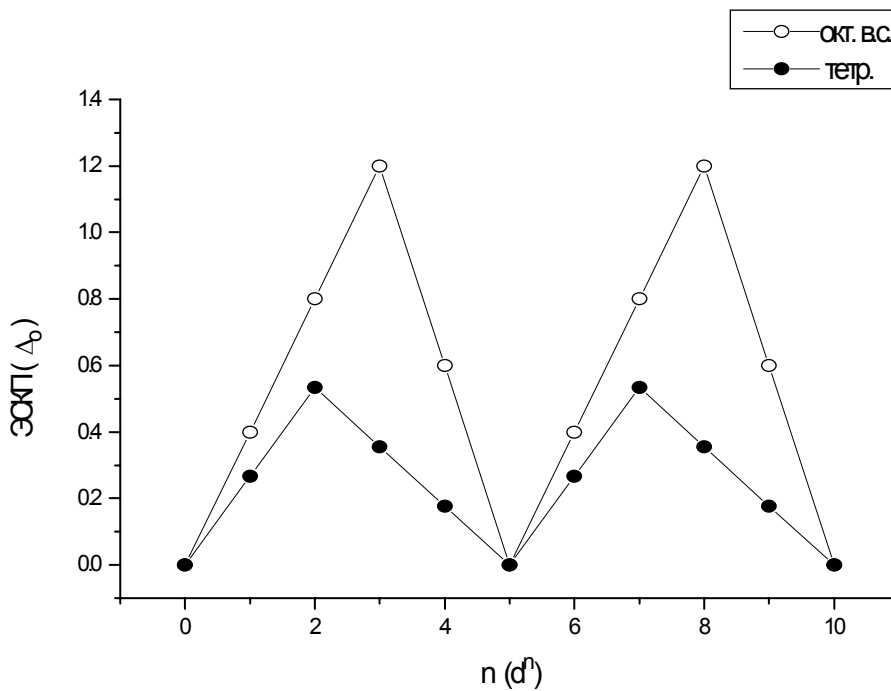


Рис.2. Энергия стабилизации кристаллическим полем (Δ_0).

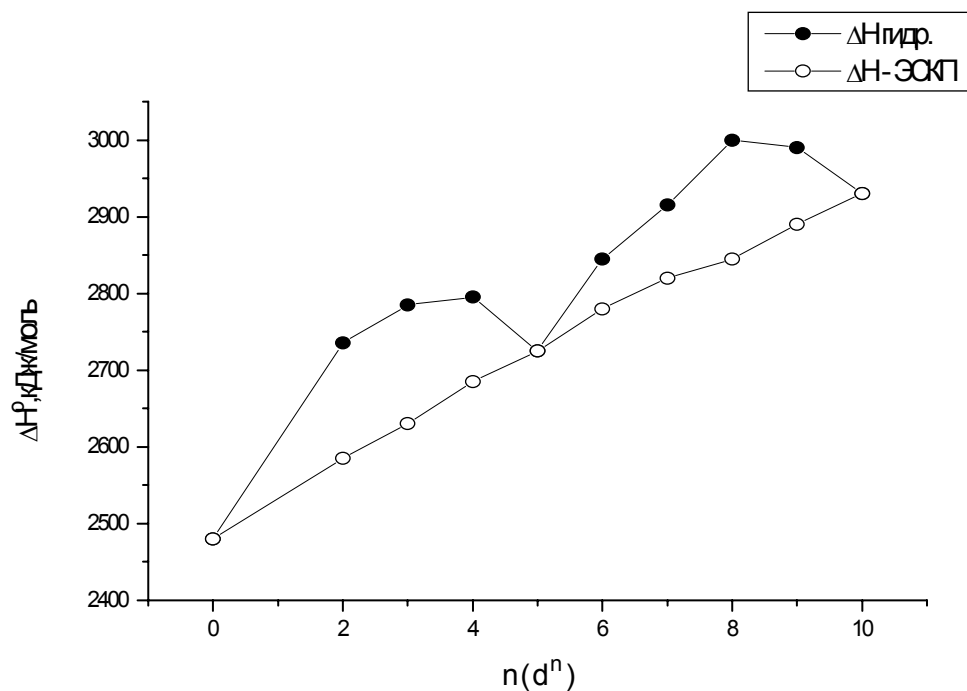
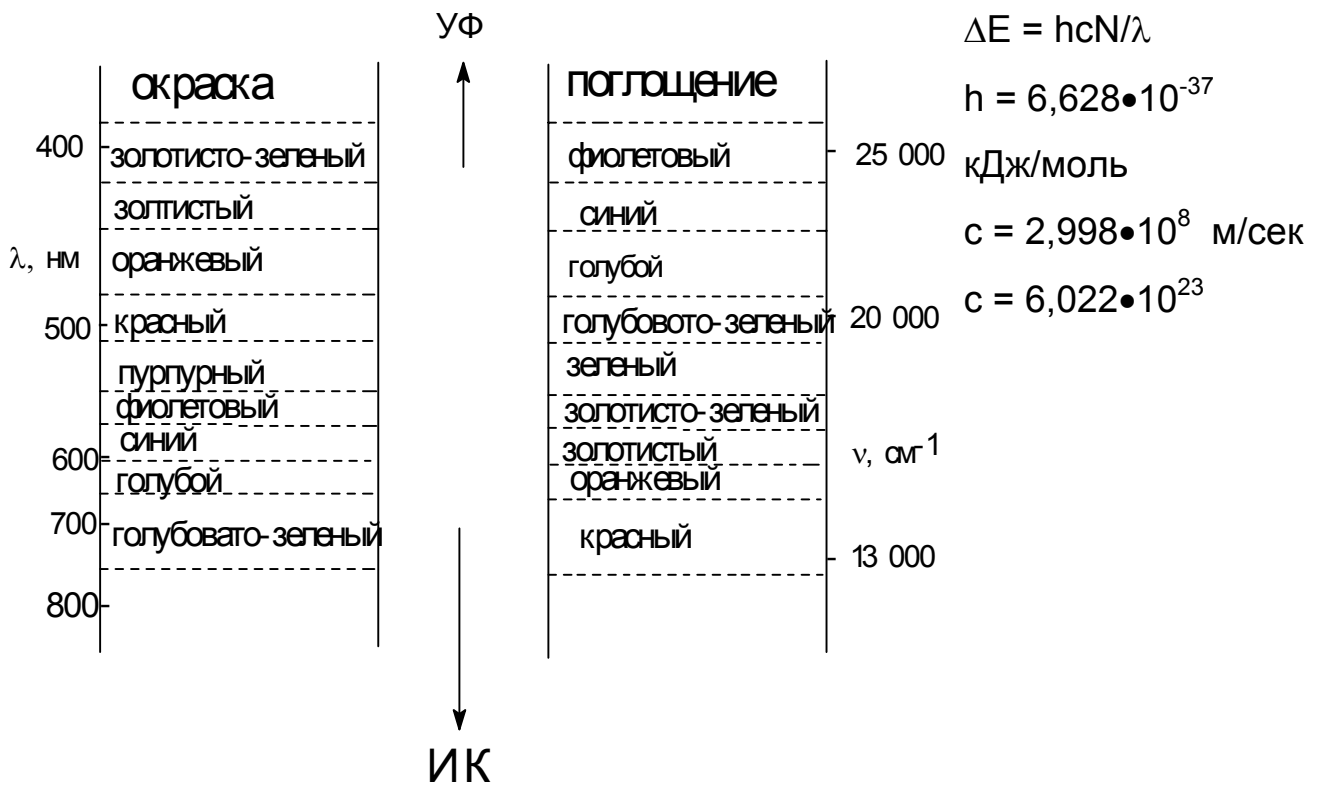


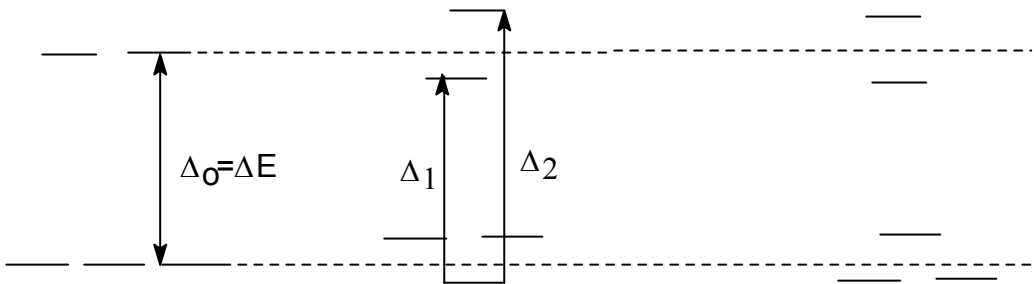
Рис.3. Энтальпия гидратации M^{2+} : $M^{2+} + \infty H_2O \rightarrow M^{2+}_{aq}$.

Спектральные характеристики соединений Ti(III) - d^1 .

Соединение	окраска	ν , cm^{-1}	μ , м.Б.
$CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	фиолетовая	19 900, 16 000	1,79
$[Ti(ur)_6]_3$	голубая	17 550, 14 700	1,77
$TiCl_3 \cdot 3CH_3CN$	голубая	17 100, 14 700	1,68
$TiCl_3 \cdot 3Py$	зеленая	16 600(assim.)	1,63
$TiCl_3 \cdot 3THF$	зел.-голубая	14 700, 13 500	1,76
$TiCl_3 \cdot (диоксан)_3$	зел.-голубая	15 500, 13 400	1,69
$(NH_4)_3[TiF_6]$	фиолетовая	19 000, 15 100	1,78
$(PyH)_3[TiBr_6]$	оранжевая	11 400, 9 650	1,80
$(Bu_4N)_3[Ti(CNS)_6]$	темно-фиолетовая	18 400(assim.)	1,91



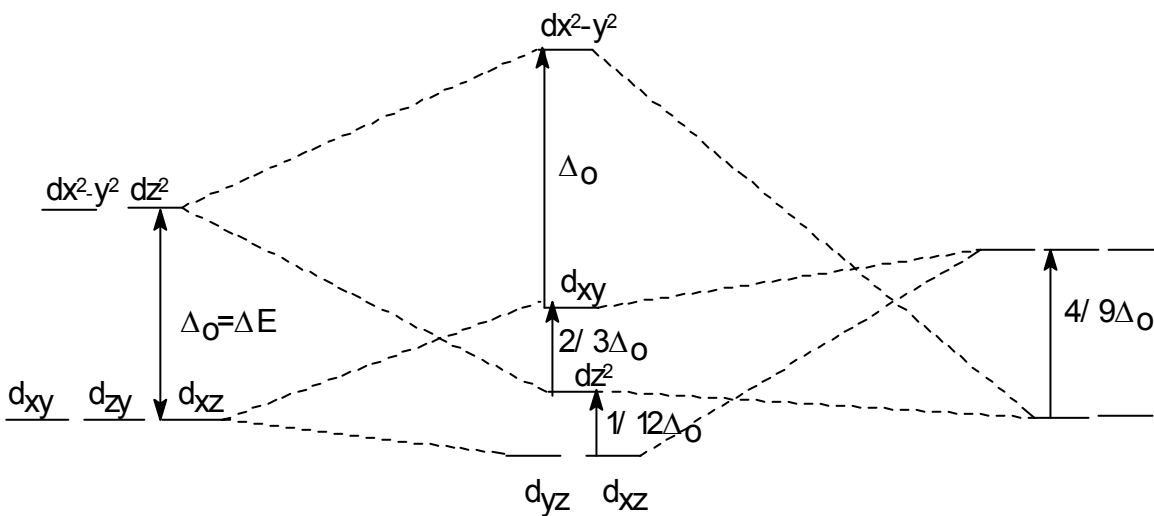
Эффект Яна-Теллера.

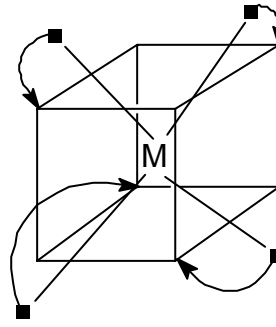
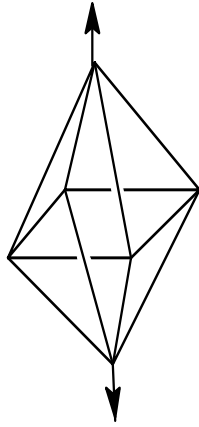


d^1, d^2, d^4, d^6 (в.с.), d^7 (в.с.), d^8 (в.с.), d^9 .

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

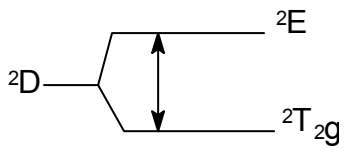
d^x : $x = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 6 \ 7 \ 8 \ 9$

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

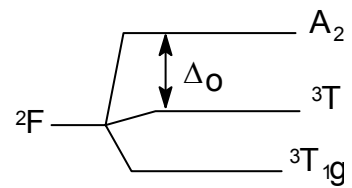
$x = 5 \quad ^6S$

Расщепление термов в октаэдрическом поле.

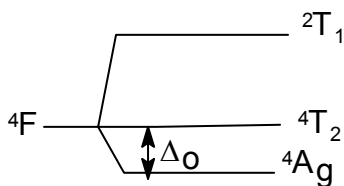
d^1



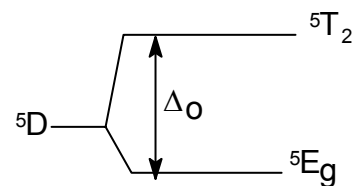
d^2



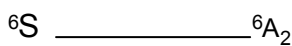
d^3



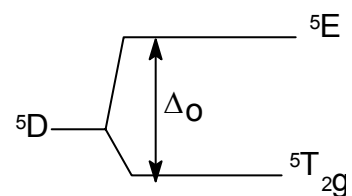
d^4



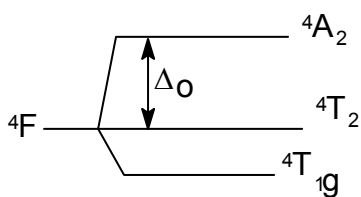
d^5



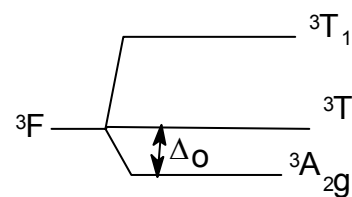
$d^6(B.C.)$



$d^7(B.C.)$



$d^8(B.C.)$



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