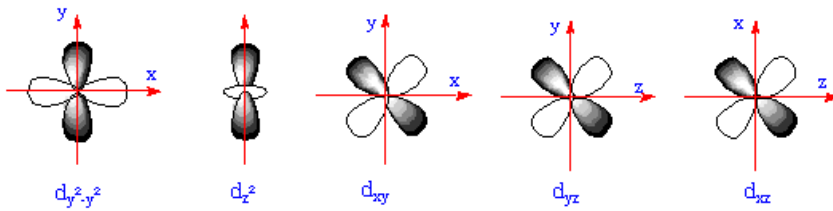


## ΘΕΩΡΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (ΘΚΠ)

Οι μορφές των d τροχιακών αποτελούν βασική έννοια στην κατανόηση της ΘΚΠ.

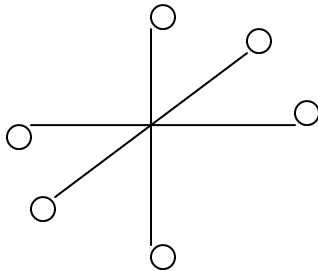


Η θεωρία κρυσταλλικού πεδίου αντικατέστησε την σθενοδεσμική θεωρία. Η ΘΚΠ δέχεται ότι η μόνη αλληλεπίδραση μεταξύ του  $M^{n+}$  και του υποκαταστάτη L είναι ηλεκτροστατικής φύσης.

### Οκταεδρικό Πεδίο Υποκαταστατών

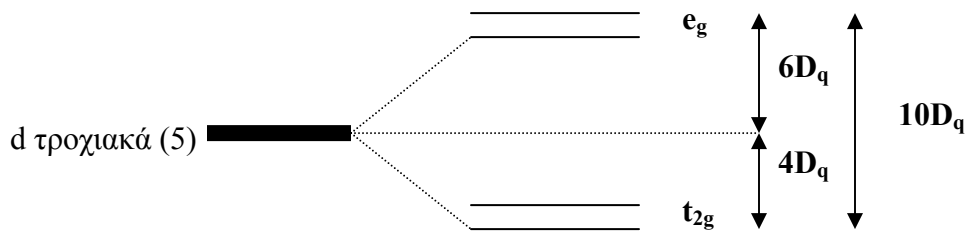
Οπότε θεωρούμε ότι το  $M^{n+}$  βρίσκεται σε σφαιρικό ηλεκτροστατικό πεδίο και ότι όλα τα τροχιακά ανυψώνονται ενεργειακά λόγω άπωσης.

Έστω 6 υποκαταστάτες L γύρω από το  $M^{n+}$  (οκταεδρική συμμετρία)



Οι 6 υποκαταστάτες L βρίσκονται πάνω στους άξονες x, y, z.

Τα d τροχιακά που αρχικά στο ελεύθερο ιόν είναι ενεργειακά εκφυλισμένα, διασχίζονται σε δύο ομάδες,  $e_g$  και  $t_{2g}$ , σύμφωνα με το παρακάτω σχήμα:



Στο παραπάνω σχήμα υπάρχει βαρύκεντρο. Η παρουσία ενός ηλεκτρονίου στα  $t_{2g}$  συνεισφέρει κατά  $-4D_q$  στην συνολική ενεργειακή σταθεροποίηση του συμπλόκου. Η παρουσία ενός ηλεκτρονίου στα  $e_g$  συνεισφέρει κατά  $+6D_q$  στην συνολική ενεργειακή

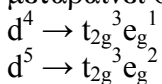
σταθεροποίηση του συμπλόκου. Με αυτό τον απλό τρόπο μπορούμε να υπολογίσουμε την «Ενέργεια Σταθεροποίησης Κρυσταλλικού Πεδίου».

Η τιμή του  $10Dq$  καθορίζεται (μεταξύ άλλων, βλ. παρακάτω) και από την φύση των υποκαταστατών. Έτσι, υπάρχουν υποκαταστάτες ασθενούς και ισχυρού πεδίου. Αυτό θα καθορίσει, εν τέλει, και αν το σύμπλοκο θα είναι υψηλού ή χαμηλού σπιν (για ιόντα με  $> 3$  d ηλεκτρόνια).

Θα πρέπει να λάβουμε υπ' όψη και την ενέργεια σύζευξης  $P$  που αντικατοπτρίζει την ενέργεια που χρειάζεται για να συζευχθούν δύο ηλεκτρόνια στο ίδιο τροχιακό.

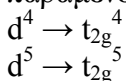
#### **$P > 10 Dq$ (Ασθενές πεδίο)**

Για μεταλλικά ιόντα με περισσότερα από 3 ηλεκτρόνια στα d τροχιακά, το 4<sup>ο</sup> ηλεκτρόνιο μεταβαίνει στα  $e_g$  τροχιακά.



#### **$P < 10 Dq$ (Ισχυρό πεδίο)**

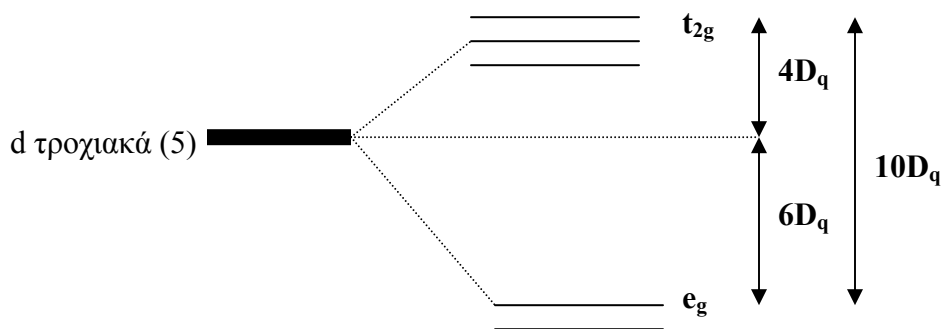
Για μεταλλικά ιόντα με περισσότερα από 3 ηλεκτρόνια στα d τροχιακά, το 4<sup>ο</sup> ηλεκτρόνιο παραμένει στα  $t_{2g}$  τροχιακά.



Βλέπε και Πίνακα 9.3, σελ. 374 στο Huheey.

### **Τετραεδρικό Πεδίο Υποκαταστατών**

Οι 4 υποκαταστάτες L υποχρεώνουν το μεταλλικό κέντρο να βρίσκεται σε τετραεδρικό πεδίο. Κανένας L δεν πλησιάζει ευθέως τα d τροχιακά. Η σχάση των ενεργειακά εκφυλισμένων d τροχιακών είναι ακριβώς η αντίστροφη από αυτή στο οκταεδρικό πεδίο.



Το  $10Dq$  της τετραεδρικής γεωμετρίας ισούται με  $4/9$  του  $10Dq$  της οκταεδρικής γεωμετρίας.

## Παράγοντες που επηρεάζουν το μέγεθος του $10Dq$

### 1. Οξειδωτική βαθμίδα του $M^{n+}$ .

Αυξημένο φορτίο στο  $M^{n+}$  έλκει τους υποκαταστάτες πιο κοντά, άρα αυξάνεται το  $10Dq$ .

### 2. Αριθμός και γεωμετρία των υποκαταστατών

Βλέπε τα παραπάνω σχήματα για σύγκριση Oh και Td γεωμετρίας.

### 3. Φύση των υποκαταστατών.

Βλέπε φασματοχημική σειρά σελ. 384 στο Huheey. Η φύση των υποκαταστατών επηρεάζει το μέγεθος του  $10Dq$ . Υποκαταστάτες ασθενούς (μικρό  $10Dq$ ) ή ισχυρού πεδίου (μεγάλο  $10Dq$ ).

### 4. Φύση του μεταλλικού ιόντος.

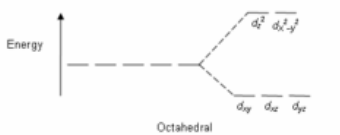
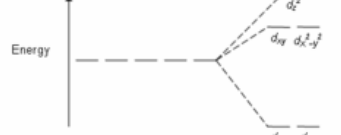
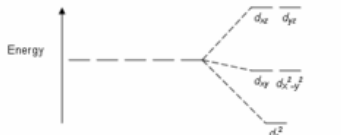

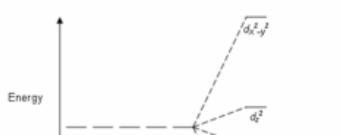


Το  $10Dq$  αυξάνεται πηγαίνοντας από μέταλλα 3d σε 4d σε 5d. Αποτέλεσμα αυτής της τάσης είναι τα 4d και 5d σύμπλοκα να είναι σχεδόν αποκλειστικά χαμηλού spin.

## Διασχίσεις d τροχιακών σε διάφορες γεωμετρίες

Στην παρακάτω εικόνα δίνονται διασχίσεις d τροχιακών σε διάφορα πεδία υποκαταστατών.

# Crystal field splitting diagrams

Crystal field splitting diagrams

Octahedral	Pentagonal bipyramidal	Square antiprismatic
 <p>Energy ↑</p> <p>Octahedral</p> <p>The diagram shows a central energy level splitting into two levels: a higher energy level with two orbitals (<math>d_{z^2}</math> and <math>d_{x^2-y^2}</math>) and a lower energy level with three orbitals (<math>d_{xy}</math>, <math>d_{xz}</math>, and <math>d_{yz}</math>).</p>	 <p>Energy ↑</p> <p>Pentagonal bipyramidal</p> <p>The diagram shows a central energy level splitting into three levels: a highest energy level with one orbital (<math>d_{z^2}</math>), a middle energy level with two orbitals (<math>d_{xy}</math> and <math>d_{x^2-y^2}</math>), and a lowest energy level with two orbitals (<math>d_{xz}</math> and <math>d_{yz}</math>).</p>	 <p>Energy ↑</p> <p>Square antiprismatic</p> <p>The diagram shows a central energy level splitting into three levels: a highest energy level with two orbitals (<math>d_{xz}</math> and <math>d_{yz}</math>), a middle energy level with two orbitals (<math>d_{xy}</math> and <math>d_{x^2-y^2}</math>), and a lowest energy level with one orbital (<math>d_{z^2}</math>).</p>
Square planar	Square pyramidal	Tetrahedral
 <p>Energy ↑</p> <p>Square planar</p> <p>The diagram shows a central energy level splitting into four levels: a highest energy level with one orbital (<math>d_{x^2-y^2}</math>), a second level with one orbital (<math>d_{xy}</math>), a third level with two orbitals (<math>d_{xz}</math> and <math>d_{yz}</math>), and a lowest energy level with two orbitals (<math>d_{z^2}</math>).</p>	 <p>Energy ↑</p> <p>Square pyramidal</p> <p>The diagram shows a central energy level splitting into four levels: a highest energy level with one orbital (<math>d_{x^2-y^2}</math>), a second level with two orbitals (<math>d_{xy}</math> and <math>d_{z^2}</math>), a third level with one orbital (<math>d_{xz}</math>), and a lowest energy level with two orbitals (<math>d_{yz}</math>).</p>	 <p>Energy ↑</p> <p>Tetrahedral</p> <p>The diagram shows a central energy level splitting into two levels: a higher energy level with three orbitals (<math>d_{xy}</math>, <math>d_{xz}</math>, and <math>d_{yz}</math>) and a lower energy level with two orbitals (<math>d_{x^2-y^2}</math> and <math>d_{z^2}</math>).</p>
Trigonal bipyramidal		
 <p>Energy ↑</p> <p>Trigonal bipyramidal</p> <p>The diagram shows a central energy level splitting into three levels: a highest energy level with one orbital (<math>d_{z^2}</math>), a middle energy level with two orbitals (<math>d_{xy}</math> and <math>d_{x^2-y^2}</math>), and a lowest energy level with two orbitals (<math>d_{xz}</math> and <math>d_{yz}</math>).</p>		