

Квантовохимични методи

ЛЕКЦИЯ 4

Теория на кристалното поле. Разцепване на d-АО в поле на лиганди с различна симетрия. Спектрохимичен ред на лигандите. Параметри на Рака.

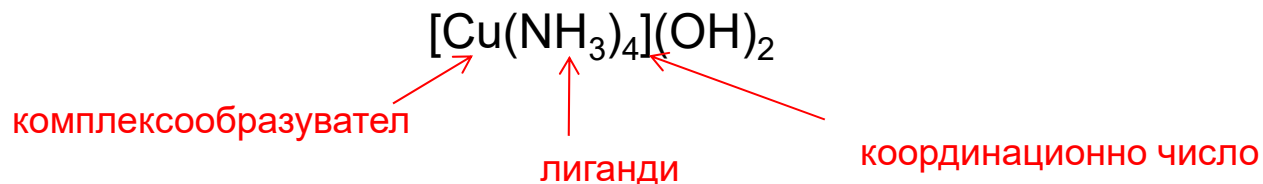


Точността на изчисленията нараства.

Времето за изчисленията нараства.

Големината на молекулите намалява.

Квантовохимични методи



Теорията на кристалното поле обяснява произхода на ивиците в експерименталните абсорбционни спектри на комплексите.

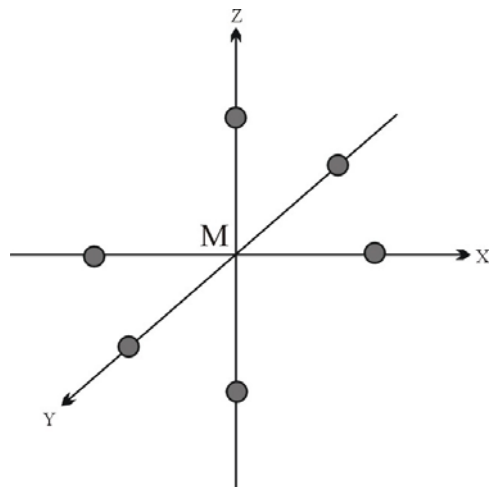
В теорията на кристалното поле: основна причина за стабилизацията на комплекса е електростатичното привличане между йоните или полярните лиганди и централния атом.

ДОПУСКАНИЯ:

1. Металният атом си взаимодейства електростатично с лигандите, като връзката метал – лиганд е **йонна**.
2. Лигандите в комплексното (координационното) съединение са **точкови заряди**, с нищожен обем.
3. Единствено електронната структура на централния атом се разглежда квантовохимично - отчитат се неговите орбитали.

Квантовохимични методи

Октаедричен комплекс от типа ML_6



Операторът на Хамилтон се съставя само за М, чието ядро е фиксирано в центъра на координатната система.

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_i V(r_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

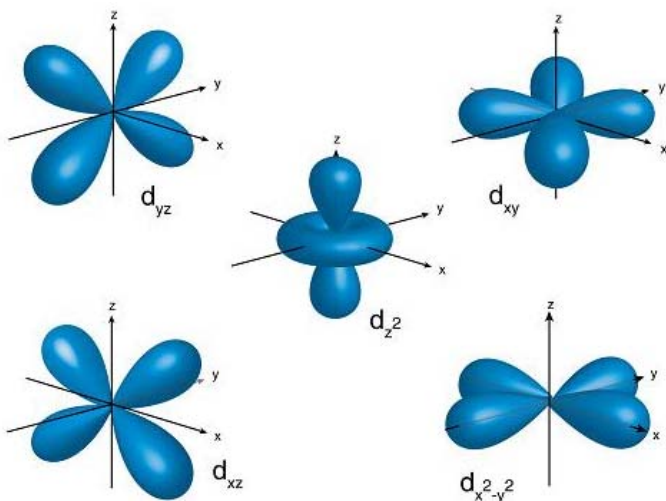
Потенциал на лигандното поле, действащ на i -тия електрон (потенциал на лигандното поле)

$$V(r_i) = \sum_n V_n(r_i)$$

Сумира се по броя на лигандите n .

Ефективен хамилтониан \hat{H}_{eff} :

$$\hat{H}_{eff} = \sum_i V(r_i) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$



d^1

В отсъствие на лигандно поле са петкратно изродени.

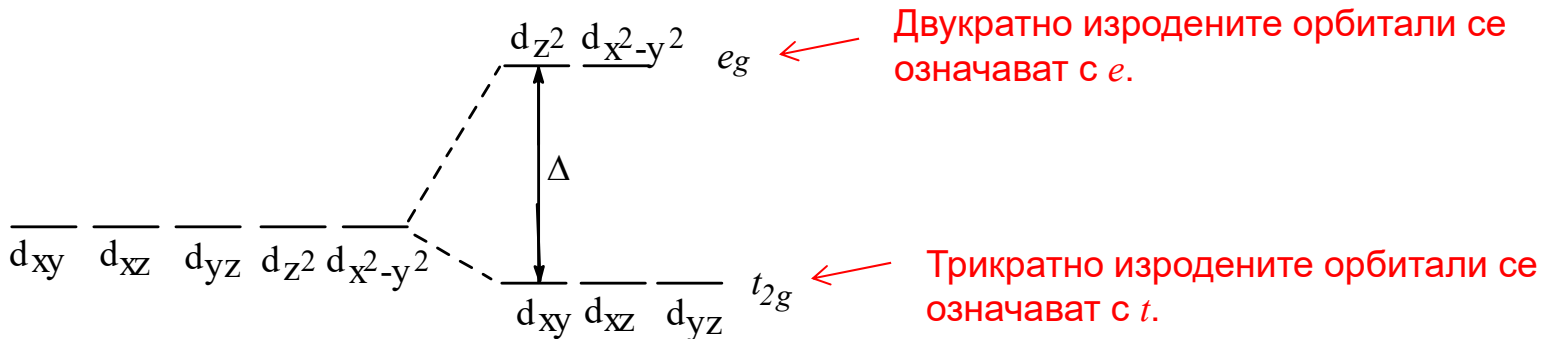
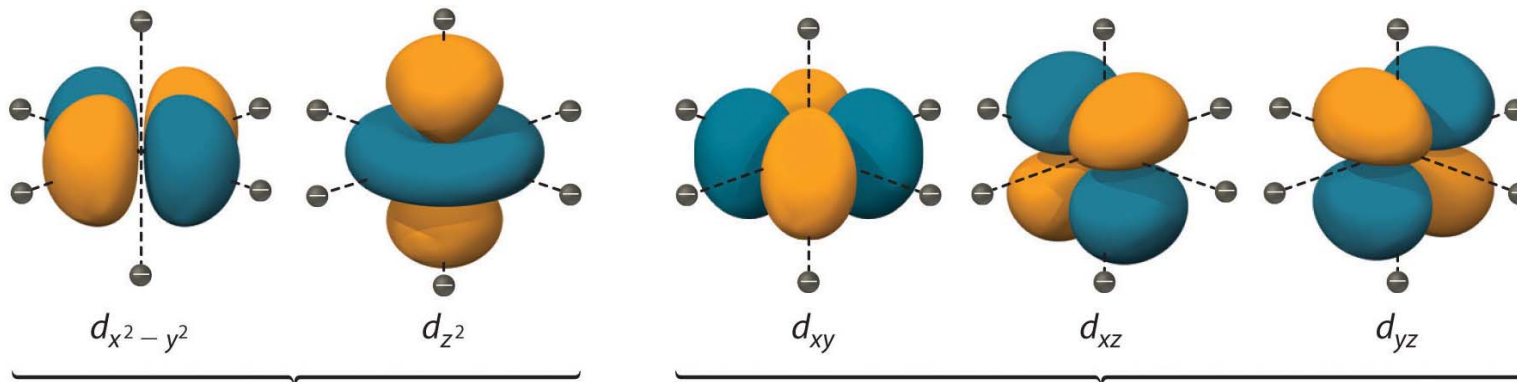
В октаедрично лигандно поле израждането се сменя и те се разделят на две групи:

$$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$$

$$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$$

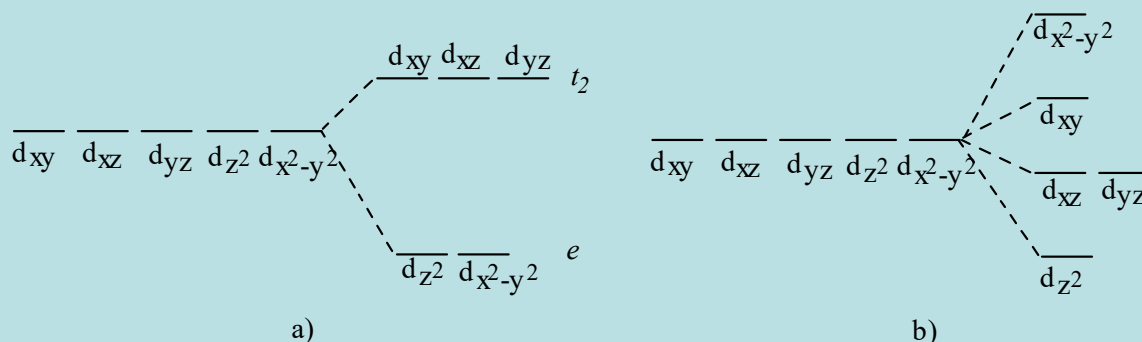
Фиг. 1. Графично изображение на d-АО

Квантовохимични методи



Δ - параметър на разцепване

$$\Delta = E(e_g) - E(t_{2g}) \quad (1)$$



Разцепване на d-орбиталите на металния атом в лигандно поле с различна симетрия: а) тетраедричен комплекс; б) плоско-квадратен комплекс

Квантовохимични методи

Теорема на барицентъра: при симетрично запълване (на всяка атомна орбитала с по един или с по два електрона) на разцепените нива печалбата на енергия е равна на загубата на енергия, сравнена с енергията на d-АО преди разцепването.

конфигурацията d¹⁰: $6.E(t_{2g}) + 4.E(e_g) = 0$ (2)

Колкото енергия се печели при запълване на t_{2g} орбиталите с шест електрона, толкова енергия се изразходва при запълване на e_g орбиталите с четири електрона.

След комбиниране на уравн. (1) и (2): $E(t_{2g}) = -0,4\Delta$ и $E(e_g) = 0,6\Delta$

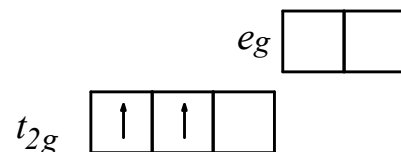
Таблица 1. Относителни стойности на енергиите на d-АО на металния йон (КЧ – координационно число).

КЧ	Симетрия	Енергия на орбиталите в единици Δ				
		$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
1	Линейна	-0,314	0,514	-0,314	0,570	0,570
2	Линейна	-0,628	1,028	-0,628	0,114	1,140
3	Триъгълна	0,546	-0,321	0,546	-0,386	-0,386
4	Тетраедрична	-0,267	-0,267	0,178	0,178	0,178
4	Плоско-квадратна	1,228	-0,428	0,228	-0,514	-0,514
5	Квадратна пирамида	0,914	0,086	-0,086	-0,457	-0,457
6	Октаедър	0,600	0,600	-0,400	-0,400	-0,400

Енергия на стабилизация на кристалното поле (E_S): сума от енергиите на заетите d-АО, умножени по броя на електроните.

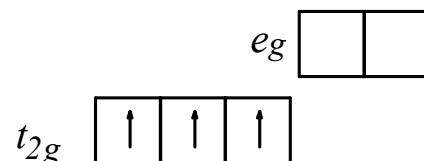
Квантовохимични методи

електронна конфигурация d^2 :



$$E_S = 2.(-0,4\Delta) = -0,8\Delta$$

електронна конфигурация d^3 :



$$E_S = 3.(-0,4\Delta) = -1,2\Delta$$

Енергия на сдвояване на спина (D): загубата на енергия при сдвояване на два електрона с противоположни спинове върху една и съща АО.

За преходните метали:
$$D = \frac{7}{6} \left(\frac{5}{2} B + C \right)$$

параметри на Рака

$$B = F_2 - 5F_4 \quad C = 35F_4$$

F_2 и F_4 - параметри на междуелектронно отблъскване (на Слейтър – Кондон)

Параметрите на Рака **нарастват слабо по Б групи** в ПС, с увеличаване броя на електроните при металния йон, докато при увеличаване на електроните **по периоди те намаляват силно**, тъй като с отдалечаване от ядрото отблъскването между електроните намалява също силно.

Квантовохимични методи



Таблица 2. Стабилизация на октаедрични комплекси в слабо поле на лигандите

d-електрони	Ел. конфигурация	E_S, Δ	d-електрони	Ел. конфигурация	E_S, Δ
1	t_{2g}^1	-0,4	6	$t_{2g}^4 e_g^2$	-0,4
2	t_{2g}^2	-0,8	7	$t_{2g}^5 e_g^2$	-0,8
3	t_{2g}^3	-1,2	8	$t_{2g}^6 e_g^2$	-1,2
4	$t_{2g}^3 e_g^1$	-0,6	9	$t_{2g}^6 e_g^3$	-0,6
5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	10	$t_{2g}^6 e_g^4$	0

Квантовохимични методи

параметър на разцепване на един октаедричен комплекс

абсорбционната ивица в спектъра

силата на лигандното поле

Спектрохимичен ред (ред на Фаянс): ред на лигандите, който позволява да се предвиди как се изменя цветът на един комплексен йон при замяна на лигандите му с други (зависи от силата на лигандното поле).

Редът от лиганди **не зависи** от природата на металния комплексообразувател.



Параметърът на разцепване нараства.

Силата на лигандното поле нараства.

Слабо поле – високоспинови комплекси

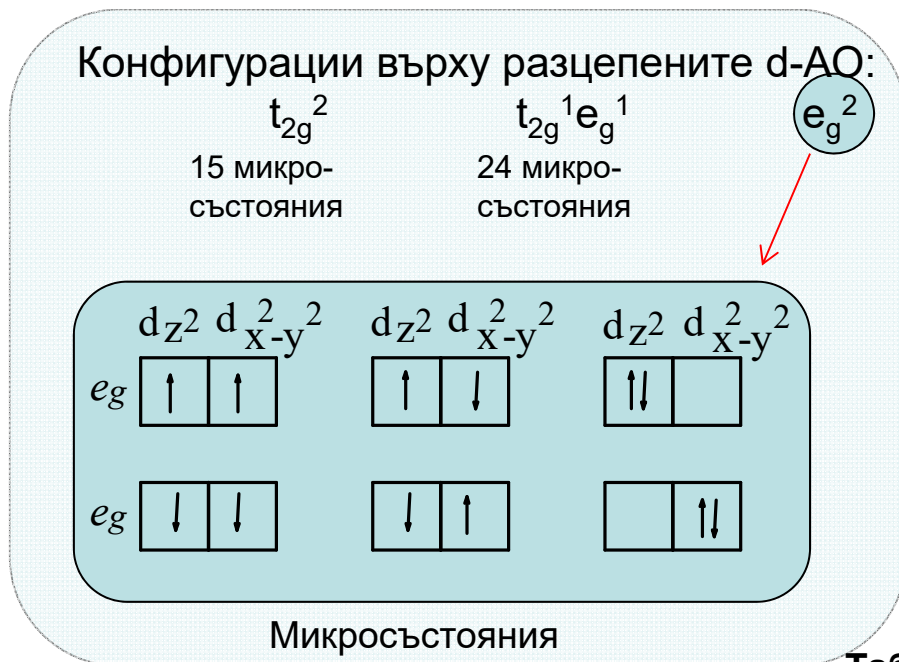
Силно поле – нискоспинови комплекси

Мястото на лиганда в спектрохимичния ред не зависи от заряда му: водните молекули създават по-силно поле, отколкото халогенните йони.

Квантовохимични методи

Няколко d-електрона в електростатичното поле на лигандите

Електронна конфигурация d^2 : проблем – междуелектронното отблъскване $\frac{e^2}{r_{12}}$



Електронна конфигурация t_{2g}^2

Петнадесетте микросъстояния водят до възникване на синглетни и триплетни електронни термове.

$$\psi(t_{2g}^2) = \psi(t_{2g}) \times \psi(t_{2g})$$

Съставя се пряко произведение от непреводими представяния $t_{2g} \times t_{2g}$ за точковата група O_h .

Таблица 3. Таблица с характеристиките на точковата група O_h

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0	x^2-y^2
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1	R_x, R_y, R_z
T_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1	xy, xz, yz
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1	T_x, T_y, T_z
T_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1	

Квантовохимични методи

$$t_{2g} \times t_{2g} \rightarrow 9 \ 0 \ 1 \ 1 \ 1 \ 9 \ 0 \ 1 \ 1 \ 1$$

Привеждане на приводимо представяне като сума от неприводими представяния:

$$\Gamma = a_1 \cdot \Gamma_1 + a_2 \cdot \Gamma_2 + \dots + a_m \cdot \Gamma_m$$

$$a_i = \frac{1}{b} \sum_j \chi_{\text{НП}_i}^j \chi_{\text{П}}^j$$

$\chi_{\text{НП}_i}^j$ и $\chi_{\text{П}}^j$ са съответно характеристиките на i -тото неприводимо представяне и на приводимото представяне за j -тата операция на симетрия.

b – брой операции на симетрия

$$t_{2g} \times t_{2g} \rightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

$$3 \times 3 = 1 + 2 + 3 + 3 = 9$$

A_{1g} , E_g и T_{2g} - симетрични по отношение на размяната на координатите на двата електрона

T_{1g} - антисиметрична

спиновите вълнови функции:

$$\sigma_1 = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\sigma_2 = \alpha(1)\beta(2)$$

$$\sigma_3 = \beta(1)\alpha(2)$$

$$\sigma_4 = \beta(1)\beta(2)$$

$$\hat{P}_{12}\sigma_1 = \hat{P}_{12}[\alpha(1)\alpha(2)] = +1\sigma_1$$

симетрична

$$\hat{P}_{12}\sigma_2 = \hat{P}_{12}[\alpha(1)\beta(2)] = +1\sigma_3$$

?

$$\hat{P}_{12}\sigma_3 = \hat{P}_{12}[\beta(1)\alpha(2)] = +1\sigma_2$$

?

$$\hat{P}_{12}\sigma_4 = \hat{P}_{12}[\beta(1)\beta(2)] = +1\sigma_4$$

симетрична

Квантовохимични методи

$$\sigma'_2 = \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$$

$$\sigma'_3 = \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)$$










$$\hat{P}_{12}\sigma'_2 = \hat{P}_{12}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] = \alpha(2)\beta(1) + \beta(2)\alpha(1) = +\sigma'_2$$

симетрична

$$\hat{P}_{12}\sigma'_3 = \hat{P}_{12}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] = \alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1) = -\sigma'_3$$

антисиметрична

Таблица 4. Термове на основните състояния на конфигурациите от d^1 до d^9

Електронна конфигурация	Терм	Спинова мултиплетност
d^1 $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$ 	2D	дублет
d^2 $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$ 	3F	триплет
d^3 $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$ 	4F	квартет
d^4 $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$ 	5D	квинтет
d^5 $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$ 	6S	секстет
d^6 $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$ 	5D	квинтет
d^7 $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$ 	4F	квартет
d^8 $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$ 	3F	триплет
d^9 $m_l = 2 \ 1 \ 0 \ -1 \ -2$ 	2D	дублет

Квантовохимични методи

Отнасяне на d-АО към операциите на симетрия на точковата група O_h

- Характерът на едно симетрично представяне представлява сумата от диагоналните елементи на матриците на преобразуване на операциите от точковата група.

⇒ операцията на идентичност \hat{E} : $\chi(\hat{E}) = 5$
 Петте d-АО не се изменят.

⇒ отразяване в център на симетрия \hat{i} : $\chi(\hat{E}) = 5$
 Петте d-АО не се изменят, тъй като са четни функции.

⇒ ротация на ъгъл α :

$$e^{2i\varphi} \quad e^{i\varphi} \quad e^{0i\varphi} \quad e^{-i\varphi} \quad e^{-2i\varphi}$$

Ротацията по оста z – променя се само ъгълът φ (сферични хармоници на d-АО).

$$e^{2i(\varphi+\alpha)} \quad e^{i(\varphi+\alpha)} \quad 1 \quad e^{-i(\varphi+\alpha)} \quad e^{-2i(\varphi+\alpha)}$$

$$\hat{R}_\alpha \cdot e^{2i\varphi} = e^{2i\alpha} \cdot e^{2i\varphi}$$

$$\hat{R}_\alpha \begin{pmatrix} e^{2i\varphi} \\ e^{i\varphi} \\ 1 \\ e^{-i\varphi} \\ e^{-2i\varphi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{2i\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2i\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{2i\varphi} \\ e^{i\varphi} \\ 1 \\ e^{-i\varphi} \\ e^{-2i\varphi} \end{pmatrix}$$

Характер на матрицата:

$$e^{2i\alpha} + e^{i\alpha} + 1 + e^{-i\alpha} + e^{-2i\alpha} = \frac{\sin \frac{5}{2}\alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$