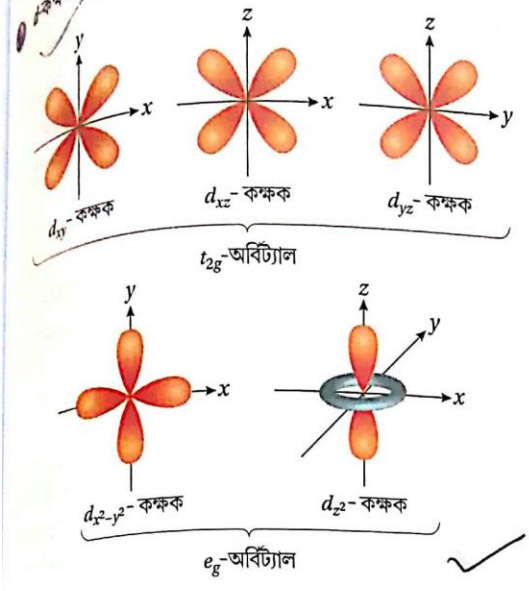
Name of the Teacher- Sutapa Chakrabarty
Subject: Chemistry
Class: Semester-4
Paper: DSC-1DT (CC-4)
Topic: Coordination Chemistry
Part 4

Comments: Go through the marked and underlined portions carefully.

Reference: Chhaya Rasayan, Dadwasi by Maiti, Tewari, Roy

কক্ষকসমূহের অভিবিন্যাস :



চিত্র থেকে দেখা যায় যে, সবকটি d-কক্ষক সদৃশ নয়। d_{xy}, d_{xz} ও d_{yz} কক্ষকগুলির মধ্যে সাদৃশ্য বর্তমান কারণ প্রতিটি কক্ষকের 4 টি করে লোব্ অক্ষগুলির মধ্যবর্তী নির্দিষ্ট দিক বরাবর বিন্যস্ত থাকে। যেমন, d_{xy} কক্ষকের লোব্গুলি x ও y অক্ষের ছেদবিন্দুতে উৎপন্ন 4 টি কোণের সমদ্বিখণ্ডক বরাবর প্রসারিত থাকে। কিন্তু $d_{x^2-y^2}$ কক্ষকের 4 টি লোব x ও y-অক্ষের ধনাত্মক ও ঋণাত্মক দিক বরাবর বিন্যস্ত থাকে। d_{z^2}-কক্ষকের ক্ষেত্রে z-অক্ষের ধনাত্মক ও ঋণাত্মক দিক বরাবর দুটি লোব্ প্রসারিত থাকে এবং সেই সঙ্গে অক্ষগুলির ছেদবিন্দুকে কেন্দ্র করে xy তলে একটি বেলাকার অংশ উপস্থিত থাকে।

i যেসব d-কক্ষকের কোনো লোব্-ই অক্ষ বরাবর প্রসারিত নেই তাদের t_{2g} (t_2)-অর্বিট্যাল বলে। অর্থাৎ, d_{xy}, d_{xz} ও d_{yz} এই তিনটি অর্বিট্যালের সেটকে সাধারণভাবে বলা হয় t_{2g} (t_2)- অর্বিট্যাল।

ii যেসব d-কক্ষকের অন্তত একজোড়া লোব্ অক্ষ বরাবর প্রসারিত থাকে সেগুলিকে e_g (e)-অর্বিট্যাল বলা হয়। অর্থাৎ, $d_{x^2-y^2}$ ও d_{z^2} এই দুটি অর্বিট্যালের সেটকে বলা হয় e_g (e)- অর্বিট্যাল।

9.10.1 ক্রিস্টাল ফিল্ড তত্ত্বের স্বীকার্যসমূহ (Assumptions of CFT)

i কোঅর্ডিনেশন যৌগে একটি কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণু বা আয়ন (সাধারণত সন্ধিগত মৌল থেকে উদ্ভূত) কতগুলি অ্যানায়ন বা ডাই-পোলার অণু (যেমন, $\overset{\delta+}{H}-\overset{\delta-}{O}-\overset{\delta+}{H}$) তথা লিগ্যান্ড দ্বারা সুষমভাবে পরিবেষ্টিত থাকে। ডাইপোলার অণুর ঋণাত্মক প্রান্ত কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের অভিমুখে বিন্যস্ত থাকে।

ii প্রতিটি লিগ্যান্ডকে ঋণাত্মক আধানযুক্ত এক-একটি বিন্দু আধানরূপে গণ্য করা হয়।

iii কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণু বা আয়নের নিউক্লিয়াসে উপস্থিত ধনাত্মক আধান ও লিগ্যান্ডের ঋণাত্মক আধানের মধ্যে যে তাড়িতিক আকর্ষণ বল ক্রিয়া করে তা ধাতু ও লিগ্যান্ডের মধ্যে বন্ধন সৃষ্টির জন্য দায়ী। অর্থাৎ, ধাতু—লিগ্যান্ড বন্ধনগুলি আয়নীয় প্রকৃতিবিশিষ্ট। ক্রিস্টাল-ফিল্ড তত্ত্বে ধাতব পরমাণু বা আয়নের অর্বিট্যালের সঙ্গে লিগ্যান্ডের অর্বিট্যালের অভিলেপনের ধারণাকে বিবেচনা করা হয় না।

iv ধাতব পরমাণু (বা আয়ন)-এর ইলেকট্রন ও লিগ্যান্ডের ইলেকট্রনসমূহের মধ্যে ক্রিয়াশীল বল সম্পূর্ণরূপে বিকর্ষণী ধর্মবিশিষ্ট।

v কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণু (বা আয়ন)-কে পরিবেষ্টন করে যে লিগ্যান্ডগুলি উপস্থিত থাকে তাদের ঋণাত্মক চার্জের প্রভাবে একটি তড়িৎক্ষেত্রের সৃষ্টি হয় যাকে বলা হয় ক্রিস্টাল-ফিল্ড।

vi ক্রিস্টাল-ফিল্ড-এর প্রভাবে কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণু (বা আয়ন)-এর d-অর্বিট্যালগুলির শক্তিমাত্রার মান বিশেষভাবে প্রভাবিত হয়।

vii কোনো মুক্ত ধাতব পরমাণু (বা আয়ন)-এ উপস্থিত d-অর্বিট্যালগুলি (কোনো একটি নির্দিষ্ট শক্তিস্তরের অন্তর্গত) সমশক্তিসম্পন্ন (*degenerate*)। ওই ধাতব পরমাণু (বা আয়ন)-কে পরিবেষ্টন করে গোলকাকার প্রতিসাম্যবিশিষ্ট একটি ঋণাত্মক তড়িৎক্ষেত্র সৃষ্টি করলে প্রতিটি d-অর্বিট্যালের শক্তিমাত্রার মান সমপরিমাণে বৃদ্ধি পায় কিন্তু তাদের নিজেদের মধ্যে শক্তির কোনো তারতম্য ঘটে না। অপরদিকে, ধাতব পরমাণু (বা আয়ন)-টি যদি কয়েকটি লিগ্যান্ড দ্বারা সুষমভাবে পরিবেষ্টিত হয় তবে ওই লিগ্যান্ডগুলির দ্বারা সৃষ্ট তড়িৎক্ষেত্রের (যাকে বলা হয় ক্রিস্টাল-ফিল্ড) গোলকাকার প্রতিসাম্য না থাকায় ধাতব পরমাণু (বা আয়ন)-এর বহিস্থ d-ইলেকট্রনগুলির শক্তির তারতম্য ঘটে এবং বলা হয় যে d-অর্বিট্যালগুলির বিভাজন (*splitting of d-orbitals*) ঘটেছে। এটিই ক্রিস্টাল-ফিল্ড বিভাজন (*crystal field splitting*) নামে পরিচিত।

viii ক্রিস্টাল-ফিল্ড বিভাজন এর ধরন কীরূপ তা নির্ভর করে লিগ্যান্ডগুলি দ্বারা সৃষ্ট ক্রিস্টাল ফিল্ড-এর উপর অর্থাৎ কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণুটি কতগুলি লিগ্যান্ড দ্বারা কীরূপে পরিবেষ্টিত আছে তার উপর।

9.10.2 অষ্টতলকীয় কোঅর্ডিনেশন এন্টিটি-র ক্রিস্টাল ফিল্ড বিভাজন (Crystal field splitting in octahedral coordination entity)

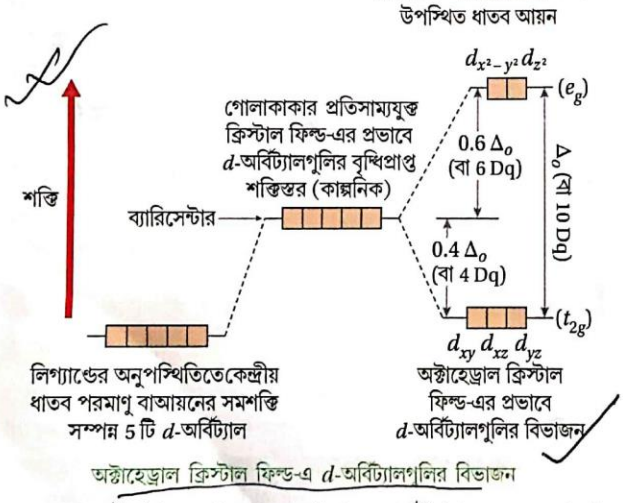
একটি মুক্ত ধাতব পরমাণু বা আয়নের কোনো নির্দিষ্ট শক্তিস্তরে উপস্থিত সবকটি d-অর্বিট্যালই সমশক্তিসম্পন্ন (*degenerate*)। কিন্তু ওই ধাতব পরমাণু বা আয়নের অভিমুখে x অক্ষ বা y-অক্ষ বরাবর একটি লিগ্যান্ডের আগমন ঘটলে লিগ্যান্ডের ঋণাত্মক আধান দ্বারা সৃষ্ট তড়িৎক্ষেত্রের ফলে $d_{x^2-y^2}$ অর্বিট্যালে উপস্থিত ইলেকট্রন সবচেয়ে বেশি পরিমাণে প্রভাবিত হয়। একইভাবে z-অক্ষ বরাবর লিগ্যান্ডের আগমন ঘটলে d_{z^2} অর্বিট্যালে উপস্থিত ইলেকট্রন সবচেয়ে বেশি পরিমাণে প্রভাবিত হয়। উপরিউক্ত ক্ষেত্রগুলিতে d_{xy}, d_{xz} ও d_{yz} অর্বিট্যালে উপস্থিত ইলেকট্রনগুলির উপর প্রভাব সবচেয়ে কম হয় কারণ ওই তিনটি অর্বিট্যালের কোনো লোব্ই x, y বা z-অক্ষ বরাবর বিন্যস্ত থাকে না।

6 সবর্গাঙ্কবিশিষ্ট জটিল যৌগে 6 টি লিগ্যান্ড দ্বারা সৃষ্ট অষ্টতলকীয় ক্রিস্টাল-ফিল্ড-এর প্রভাবে কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণু বা আয়নটির

Scanned with CamScanner

d-অর্বিট্যালগুলির সামগ্রিক শক্তিমাত্রার মান বৃদ্ধি পায় এবং সেই সঙ্গে তাদের শক্তিমাত্রার সমতা (*degeneracy*) বিনষ্ট হয়। প্রকৃতপক্ষে 5 টি d-অর্বিট্যাল পৃথক শক্তিসম্পন্ন 2 টি সেট-এ বিভাজিত হয়ে যায়। উচ্চতর শক্তিবিশিষ্ট $d_{x^2-y^2}$ ও d_{z^2} অর্বিট্যাল দুটির শক্তির মান সমান, এগুলিকে বলা হয় $d\gamma$ বা e_g অর্বিট্যাল। নিম্নতর শক্তিবিশিষ্ট d_{xy}, d_{xz} এবং d_{yz}-অর্বিট্যালগুলির শক্তির মান সমান, এগুলিকে বলা হয় $d\epsilon$ বা t_{2g} অর্বিট্যাল। লিগ্যান্ডের প্রভাবে কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণু বা আয়নের d-উপকক্ষের অন্তর্গত কক্ষকগুলির এরূপ বিভাজনকে বলা হয় ক্রিস্টাল-ফিল্ড বিভাজন।

ব্যারিসেন্টার (Barycentre): কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণু বা আয়নকে পরিবেষ্টন করে উপস্থিত লিগ্যান্ডগুলির মোট ঋণাত্মক আধানের পরিবর্তে যদি গোলকাকার প্রতিসাম্যবিশিষ্ট একটি সমতুল্য ঋণাত্মক আধান কল্পনা করা হয় তবে ওই আধান দ্বারা সৃষ্ট তড়িৎক্ষেত্রের প্রভাবে কেন্দ্রীয় ধাতব পরমাণুটির d-অর্বিট্যালগুলির শক্তিমাত্রা বৃদ্ধি পেয়ে যে উচ্চ শক্তিসম্পন্ন স্তরে উন্নীত হয়, কিন্তু d-উপকক্ষের অন্তর্গত কক্ষকগুলির বিভাজন ঘটে না, তাকে ব্যারিসেন্টার বলে।



অক্টাহেড্রাল ক্রিস্টাল ফিল্ড-এ d-অর্বিট্যালগুলির বিভাজন

t_{2g} সেট (d_{xy}, d_{xz} ও d_{yz}) ও e_g সেট ($d_{x^2-y^2}$ ও d_{z^2})-এর অর্বিট্যালগুলির মধ্যে শক্তির পার্থক্যকে **ক্রিস্টাল ফিল্ড বিভাজন শক্তি** (*crystal field splitting energy*) বলে। একে Δ_o বা 10Dq প্রতীক দ্বারা চিহ্নিত করা হয় ('o' পাদচিহ্নটি অষ্টতলকীয় জটিল যৌগকে নির্দেশ করে)।

উল্লেখ্য, ক্রিস্টাল ফিল্ড বিভাজন এরূপে ঘটে যে বিভাজনের পূর্বে ও পরে d-অর্বিট্যালগুলির গড়শক্তির মান অপরিবর্তিত থাকে। এটি ব্যারিসেন্টার নিয়ম (*barycentre rule*) নামে পরিচিত। পদার্থের ভরকেন্দ্র নির্ণয়ের ক্ষেত্রেও অনুরূপ নিয়ম প্রয়োগ করা হয়। সহজেই বোঝা যায় যে ক্রিস্টাল ফিল্ড বিভাজনের ফলে t_{2g} সেটের অন্তর্ভুক্ত 3 টি অর্বিট্যালের (d_{xy}, d_{xz} এবং d_{yz}) মোট যে পরিমাণ শক্তির হ্রাস ঘটে তার সঙ্গে e_g সেটের অন্তর্ভুক্ত 2 টি অর্বিট্যালের ($d_{x^2-y^2}$ ও d_{z^2}) মোট শক্তি বৃদ্ধির পরিমাণ সমান হবে। কাজেই **ব্যারিসেন্টার শক্তির** সাপেক্ষে প্রতিটি t_{2g} অর্বিট্যালের শক্তি $0.4\Delta_o$ (বা 4Dq) পরিমাণ হ্রাস পায় এবং প্রতিটি e_g অর্বিট্যালের শক্তি $0.6\Delta_o$ (বা 6Dq) পরিমাণ বৃদ্ধি পায়।

যদি ব্যারিসেন্টার শক্তির সাপেক্ষে প্রতিটি e_g অর্বিট্যালের শক্তি 'a' একক বৃদ্ধি পায় এবং প্রতিটি t_{2g} অর্বিট্যালের শক্তি 'b' একক হ্রাস পায় তবে, $a + b = \Delta_o$ এবং $2a = 3b$। এই দুটি সমীকরণ সমাধান করে পাওয়া যায়, $a = 0.6\Delta_o$ এবং $b = 0.4\Delta_o$।

ক্রিস্টাল ফিল্ড স্টেবিলাইজেশন এনার্জি (Crystal Field Stabilisation Energy, CFSE)

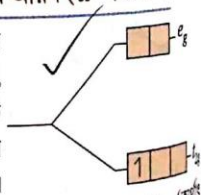
6 সবর্গাঙ্কবিশিষ্ট কোঅর্ডিনেশন এন্‌টিটি-তে অক্টাহেড্রাল ক্রিস্টাল ফিল্ডের প্রভাবে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের d-অর্বিট্যালগুলি উচ্চতর শক্তিবিশিষ্ট e_g অর্বিট্যাল ($d_{x^2-y^2}$ ও d_{z^2}) ও নিম্নতর শক্তিবিশিষ্ট t_{2g} অর্বিট্যালে (d_{xy}, d_{xz} ও d_{yz}) বিভাজিত হয়ে যায়। ধাতব আয়নটিতে উপস্থিত d-ইলেকট্রনগুলির স্বাভাবিক প্রবণতা হল নিম্নতর শক্তিবিশিষ্ট t_{2g} অর্বিট্যালগুলিতে স্থান গ্রহণ করে স্থিতিশীল হওয়া। t_{2g} অর্বিট্যালগুলির যে-কোনোটিতে 1 টি ইলেকট্রন স্থান পাওয়ার ফলে ব্যারিসেন্টারের সাপেক্ষে $0.4\Delta_o$ একক স্থিতিশীলতা বৃদ্ধি পায়। অপরদিকে e_g অর্বিট্যালে 1 টি ইলেকট্রন স্থান পাওয়ার ফলে ব্যারিসেন্টারের সাপেক্ষে $0.6\Delta_o$ একক স্থিতিশীলতা হ্রাস পায়। অন্যভাবে বলা যায়, t_{2g} অর্বিট্যালে 1 টি ইলেকট্রন স্থান পাওয়ার ফলে ব্যারিসেন্টারের সাপেক্ষে ওই ইলেকট্রনের শক্তির পরিমাণ $-0.4\Delta_o$ এবং e_g অর্বিট্যালে 1 টি ইলেকট্রন স্থান পাওয়ার ফলে ব্যারিসেন্টারের সাপেক্ষে ওই ইলেকট্রনের শক্তির পরিমাণ হয় $+0.6\Delta_o$।

সংজ্ঞা: কোঅর্ডিনেশন এন্‌টিটি-তে লিগ্যান্ডগুলি দ্বারা সৃষ্ট ক্রিস্টাল ফিল্ড-এর প্রভাবে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের d-অর্বিট্যালগুলির বিভাজন ঘটায় ওই অর্বিট্যালগুলিতে স্থানপ্রাপ্ত ইলেকট্রনসমূহ ব্যারিসেন্টারের সাপেক্ষে যে অতিরিক্ত স্থিতিশীলতা লাভ করে তাকে ক্রিস্টাল ফিল্ড স্টেবিলাইজেশন এনার্জি বলা হয়।

9.10.3 অষ্টতলকীয় কোঅর্ডিনেশন এন্‌টিটি-র কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের d-অর্বিট্যালে ইলেকট্রনের পূর্তি

d^1 ইলেকট্রন-বিন্যাসবিশিষ্ট ধাতব আয়ন (d^1-সিস্টেম)

কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের d-অর্বিট্যালে 1 টি মাত্র ইলেকট্রন থাকলে (যেমন, Ti^{3+}-এর ক্ষেত্রে) ওই ইলেকট্রনটি 3 টি t_{2g} অর্বিট্যালের যেকোনো একটিতে স্থান পায় অর্থাৎ ইলেকট্রন-বিন্যাস হল t_{2g}^1।

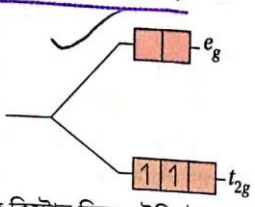


এক্ষেত্রে ক্রিস্টাল ফিল্ড স্টেবিলাইজেশন এনার্জি (CFSE) $= 0.4\Delta_o$ (ব্যারিসেন্টার-এর সাপেক্ষে উক্ত ইলেকট্রনের শক্তি $= -0.4\Delta_o$)

Scanned with CamScanner

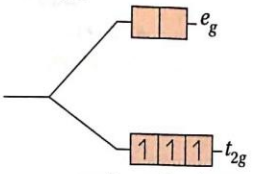
d^2 ইলেকট্রন-বিন্যাসবিশিষ্ট ধাতব আয়ন (d^2-সিস্টেম)

কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের d-অর্বিট্যালে 2টি ইলেকট্রন থাকলে (যেমন, V^{3+}) ওই ইলেকট্রনগুলি 3টি t_{2g} অর্বিট্যালের যে-কোনো 2টিতে অযুগ্ম ইলেকট্রনরূপে স্থান পায় এবং তাদের ঘূর্ণন একমুখী হয়। অর্থাৎ ইলেকট্রন-বিন্যাস হল t_{2g}^2। এক্ষেত্রে ক্রিস্টাল ফিল্ড স্টেবিলাইজেশন এনার্জি, CFSF $= 2 \times 0.4\Delta_o = 0.8\Delta_o$ (অর্থাৎ ব্যারিসেন্টারের সাপেক্ষে ইলেকট্রন দুটির মোট শক্তি $= -0.8\Delta_o$)।



d^3 ইলেকট্রন-বিন্যাসবিশিষ্ট ধাতব আয়ন (d^3-সিস্টেম)

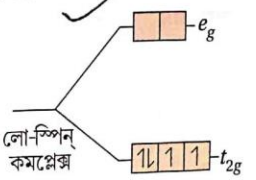
কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের d-অর্বিট্যালে 3টি ইলেকট্রন থাকলে (যেমন, Cr^{3+}) ওই ইলেকট্রনগুলি অযুগ্মভাবে 3টি t_{2g} অর্বিট্যালে স্থান পায় এবং তাদের ঘূর্ণন একমুখী হয়। অর্থাৎ ইলেকট্রন-বিন্যাস হল t_{2g}^3। এক্ষেত্রে CFSE $= 3 \times 0.4\Delta_o = 1.2\Delta_o$ (অর্থাৎ ব্যারিসেন্টারের সাপেক্ষে ইলেকট্রনগুলির মোট শক্তি $= -1.2\Delta_o$)।



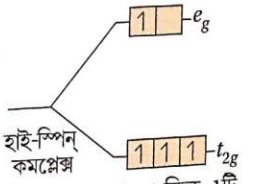
d^4 ইলেকট্রন-বিন্যাসবিশিষ্ট ধাতব আয়ন (d^4-সিস্টেম)

কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের d-অর্বিট্যালে 4টি ইলেকট্রন থাকলে (যেমন, Mn^{3+}) দুধরনের ইলেকট্রন-বিন্যাসের সম্ভাবনা দেখা যায়—

i) 4 টি ইলেকট্রনই t_{2g} অর্বিট্যালগুলিতে এরূপে স্থান পাবে যে একটিতে যুগ্ম ইলেকট্রন এবং অপর দুটিতে 1টি করে অযুগ্ম ইলেকট্রন থাকবে (অর্থাৎ $t_{2g}^4 e_g^0$)।



ii) 3টি ইলেকট্রন 3 টি t_{2g} অর্বিট্যালের প্রতিটিতে 1টি করে (অযুগ্ম অবস্থায়) এবং চতুর্থ ইলেকট্রনটি 2টি e_g অর্বিট্যালের যে-কোনো একটিতে অবস্থান করবে (অর্থাৎ $t_{2g}^3 e_g^1$)।



প্রথম ক্ষেত্রে ($t_{2g}^4 e_g^0$), CFSE $= 4 \times 0.4\Delta_o = 1.6\Delta_o$। কিন্তু 1টি t_{2g} অর্বিট্যালে যুগ্ম ইলেকট্রন থাকায় ওই 2 টি ইলেকট্রনের মধ্যে কুলম্বীয় বিকর্ষণ বল ক্রিয়া করে। অর্থাৎ, ইলেকট্রন- জোড় গঠনের জন্য কিছু পরিমাণ শক্তির ব্যয় হয়। যদি এই জোড়-গঠন শক্তি (*pairing energy*)-এর মান 'P' হয় তবে, নীট ক্রিস্টাল ফিল্ড স্টেবিলাইজেশন এনার্জি $= (1.6\Delta_o - P) = \{0.6\Delta_o + (\Delta_o - P)\}$

দ্বিতীয় ক্ষেত্রে ($t_{2g}^3 e_g^1$), CFSE $= 3 \times 0.4\Delta_o - 0.6\Delta_o = 0.6\Delta_o$। সুতরাং d^4-সিস্টেমের ক্ষেত্রে প্রকৃত ইলেকট্রন-বিন্যাস কীরূপ হবে তা নির্ভর করে $(1.6\Delta_o - P)$ এবং $0.6\Delta_o$-এর মধ্যে কোন্‌টি বৃহত্তর তার মানের উপর।

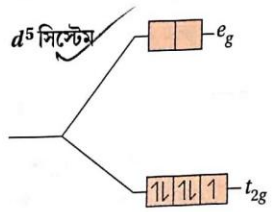
স্ট্রং ফিল্ড ও উইক ফিল্ড লিগ্যান্ড: ❶ যদি $\Delta_o > P$ হয় তবে $(1.6\Delta_o - P) > 0.6\Delta_o$। সেক্ষেত্রে প্রকৃত ইলেকট্রন-বিন্যাস হবে $t_{2g}^4 e_g^0$ অর্থাৎ কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নে **কম সংখ্যক অযুগ্ম ইলেকট্রন থাকবে**। যেহেতু ক্রিস্টাল ফিল্ড বিভাজন শক্তি (Δ_o) উচ্চ মানসম্পন্ন, তাই কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের d-অর্বিট্যালগুলির এরূপ উচ্চমাত্রায় বিভাজনের জন্য দায়ী লিগ্যান্ডগুলিকে স্ট্রং ফিল্ড লিগ্যান্ড (*strong field ligand*) বলে। সংশ্লিষ্ট জটিল যৌগে কম সংখ্যক অযুগ্ম ইলেকট্রন থাকায় এগুলিকে বলা হয় লো-স্পিন্ কমপ্লেক্স (*low-spin complex*)।

❷ যদি $\Delta_o < P$ হয় তবে $(1.6\Delta_o - P) < 0.6\Delta_o$। সেক্ষেত্রে প্রকৃত ইলেকট্রন-বিন্যাস হবে $t_{2g}^3 e_g^1$ অর্থাৎ কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নে অধিক সংখ্যক অযুগ্ম ইলেকট্রন থাকবে। যেহেতু ক্রিস্টাল ফিল্ড বিভাজন শক্তি (Δ_o) নিম্ন মানসম্পন্ন তাই কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের d-অর্বিট্যালগুলির এরূপ নিম্নমাত্রায় বিভাজন ঘটাবার জন্য দায়ী লিগ্যান্ডগুলিকে বলা হয় উইক ফিল্ড লিগ্যান্ড (*weak field ligand*)। সংশ্লিষ্ট জটিল যৌগে অধিক সংখ্যক অযুগ্ম ইলেকট্রন থাকায় এগুলিকে বলা হয় হাই-স্পিন কমপ্লেক্স (*high-spin complex*)।

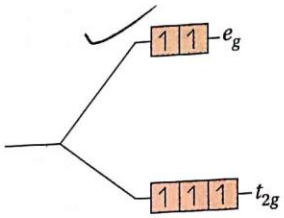
d^5, d^6 ও d^7 ইলেকট্রন-বিন্যাসবিশিষ্ট ধাতব আয়নসমূহ (d^5, d^6 এবং d^7 সিস্টেম)

d^5, d^6 ও d^7 ইলেকট্রন-বিন্যাসবিশিষ্ট সিস্টেমগুলির ক্ষেত্রে দুই ধরনের সম্ভাবনা পরিলক্ষিত হয়।

d^5 সিস্টেম

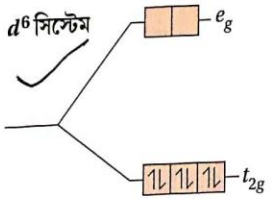


লো-স্পিন্ অবস্থা
(1 টি অযুগ্ম ইলেকট্রন)

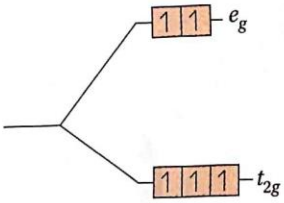


হাই-স্পিন্ অবস্থা
(5 টি অযুগ্ম ইলেকট্রন)

d^6 সিস্টেম

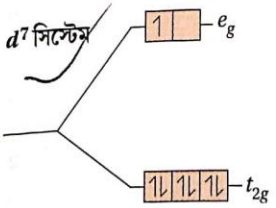


লো-স্পিন্ অবস্থা
(অযুগ্ম ইলেকট্রন অনুপস্থিত)

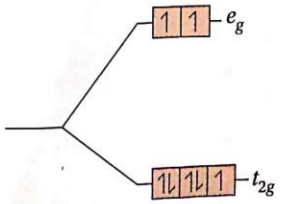


হাই-স্পিন্ অবস্থা
(4 টি অযুগ্ম ইলেকট্রন)

d^7 সিস্টেম



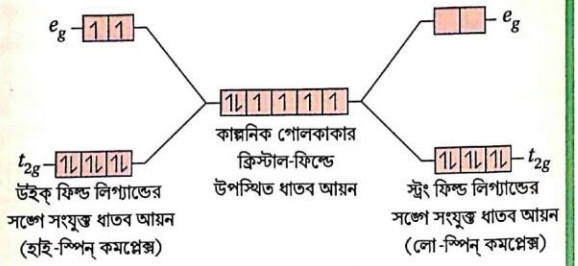
লো-স্পিন্ অবস্থা
(1 টি অযুগ্ম ইলেকট্রন)



হাই-স্পিন্ অবস্থা
(3 টি অযুগ্ম ইলেকট্রন)

Scanned with CamScanner

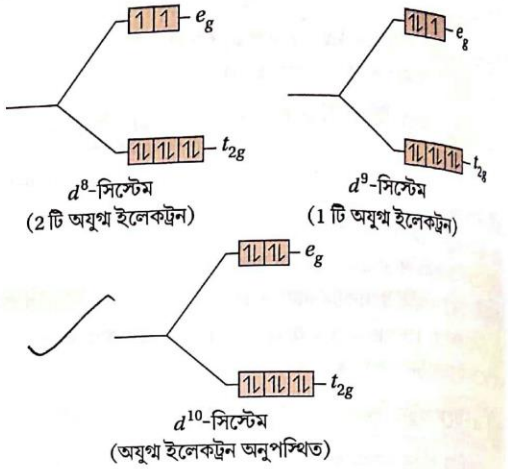
❶ d^6-সিস্টেমের হাই-স্পিন্ অবস্থায় নীট CFSE গণনার ক্ষেত্রে যুগ্মকরণ শক্তি (*pairing energy*)-এর কোনো ভূমিকা নেই। কারণ, কাল্পনিক গোলাকাকার ক্রিস্টাল ফিল্ড দ্বারা পরিবেষ্টিত ধাতব আয়ন বা হাই-স্পিন্ কমপ্লেক্স-এ উপস্থিত ধাতব আয়ন—এই দুই ক্ষেত্রেই সংশ্লিষ্ট d-অর্বিট্যালগুলিতে সমসংখ্যক ইলেকট্রন যুগ্ম অবস্থায় আছে। এক্ষেত্রে CFSE $= 4 \times 0.4\Delta_o - 2 \times 0.6\Delta_o = 0.4\Delta_o$। একটি নির্দিষ্ট ধাতব আয়ন ও লিগ্যান্ড জোড়-এর ক্ষেত্রে Δ_o-এর মান নির্দিষ্ট।



❷ কিন্তু d^6-সিস্টেমের লো-স্পিন্ অবস্থায় নীট CFSE গণনার ক্ষেত্রে যুগ্মকরণ শক্তির ভূমিকা আছে। কারণ, কাল্পনিক গোলকাকার ক্রিস্টাল ফিল্ড দ্বারা পরিবেষ্টিত মুক্ত ধাতব আয়ন অপেক্ষা লো-স্পিন্ কমপ্লেক্সে উপস্থিত ধাতব আয়নটিতে অতিরিক্ত 2 জোড়া d-ইলেকট্রন যুগ্ম অবস্থায় আছে। এক্ষেত্রে CFSE $= 6 \times 0.4\Delta_o - 2P = 2.4\Delta_o - 2P$। (যেখানে P= যুগ্মকরণ শক্তি)। একটি নির্দিষ্ট ধাতব আয়নের ক্ষেত্রে P-এর মান নির্দিষ্ট কিন্তু ভিন্ন ভিন্ন ধাতব আয়নের ক্ষেত্রে P-এর মান ভিন্ন হয়।

d^8, d^9 ও d^{10} ইলেকট্রন-বিন্যাসবিশিষ্ট ধাতব আয়নসমূহ (d^8, d^9 ও d^{10} সিস্টেম)

d^8, d^9 এবং d^{10} ইলেকট্রন-বিন্যাসবিশিষ্ট সিস্টেমগুলির ক্ষেত্রে কেবলমাত্র এক প্রকারের ইলেকট্রন-বিন্যাস পরিলক্ষিত হয়। নিম্নে প্রদর্শিত চিত্রে d^8, d^9 এবং d^{10}-বিন্যাসবিশিষ্ট ধাতব আয়নসমূহের ইলেকট্রন-বিন্যাস দেখানো হল—



অক্টাহেড্রাল কমপ্লেক্স-এর ক্ষেত্রে d^x সিস্টেমসমূহের ইলেকট্রন-বিন্যাস

d^x আয়ন	স্ট্রং ফিল্ড লিগ্যান্ড (লো-স্পিন্ কমপ্লেক্স, $\Delta_o > P$)			উইক্ ফিল্ড লিগ্যান্ড (হাই-স্পিন্ কমপ্লেক্স, $\Delta_o < P$)		
	ইলেকট্রন-বিন্যাস	অযুগ্ম ইলেকট্রন সংখ্যা	ঘূর্ণন	ইলেকট্রন-বিন্যাস	অযুগ্ম ইলেকট্রন সংখ্যা	ঘূর্ণন
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	$\frac{1}{2}$	$t_{2g}^1 e_g^0$	1	$\frac{1}{2}$
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	$2 \times \frac{1}{2} = 1$	$t_{2g}^2 e_g^0$	2	$2 \times \frac{1}{2} = 1$
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	$3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$	$t_{2g}^3 e_g^0$	3	$3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$
d^4	$t_{2g}^4 e_g^0$	2	$2 \times \frac{1}{2} = 1$	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	$4 \times \frac{1}{2} = 2$
d^5	$t_{2g}^5 e_g^0$	1	$\frac{1}{2}$	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	$5 \times \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$
d^6	$t_{2g}^6 e_g^0$	0	0	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	$4 \times \frac{1}{2} = 2$
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1	$\frac{1}{2}$	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	$3 \times \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$2 \times \frac{1}{2} = 1$	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	$2 \times \frac{1}{2} = 1$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$\frac{1}{2}$	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	$\frac{1}{2}$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	0

Scanned with CamScanner

তালিকা থেকে প্রাপ্ত সিদ্ধান্তসমূহ: ❶ d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 এবং d^{10} ইলেকট্রনবিশিষ্ট ধাতব আয়নগুলি স্ট্রং ফিল্ড বা উইক্ ফিল্ড যেকোনো প্রকারের লিগ্যান্ডের সঙ্গে যুক্ত হয়ে জটিল যৌগ গঠন করুক না কেন উভয় ক্ষেত্রেই t_{2g} ও e_g অর্বিট্যালগুলিতে ইলেকট্রন-বিন্যাস অভিন্ন থাকে।

❷ d^4, d^5, d^6 ও d^7 ইলেকট্রন বিশিষ্ট ধাতব আয়নগুলি স্ট্রং ফিল্ড ও উইক্ ফিল্ড লিগ্যান্ডের সঙ্গে পৃথকভাবে যুক্ত হয়ে জটিল যৌগ গঠন করলে দুটি ক্ষেত্রে t_{2g} ও e_g অর্বিট্যালগুলিতে ইলেকট্রন-বিন্যাসের ভিন্নতা দেখা যায়।

❸ d^4, d^5, d^6 ও d^7 ইলেকট্রনবিশিষ্ট ধাতব আয়নগুলি স্ট্রং ফিল্ড ও উইক্ ফিল্ড লিগ্যান্ডের সঙ্গে পৃথকভাবে যুক্ত হয়ে জটিল যৌগ গঠন করলে শেষোক্ত ক্ষেত্রে অধিক সংখ্যক অযুগ্ম ইলেকট্রন থাকে।

অষ্টতলকীয় কোঅর্ডিনেশন এন্টিটি-এর CFSE গণনা

ব্যারিসেন্টারের সাপেক্ষে t_{2g} অর্বিট্যালে উপস্থিত প্রতিটি ইলেকট্রনের শক্তি $0.4\Delta_o$ পরিমাণ হ্রাস পায়। অপরদিকে, ব্যারিসেন্টারের সাপেক্ষে e_g অর্বিট্যালে উপস্থিত প্রতিটি ইলেকট্রনের শক্তি $0.6\Delta_o$ পরিমাণ বৃদ্ধি পায়। যদি t_{2g} অর্বিট্যালে x সংখ্যক ইলেকট্রন এবং e_g অর্বিট্যালে y সংখ্যক ইলেকট্রন থাকে তবে ব্যারিসেন্টারের সাপেক্ষে ওই ইলেকট্রনগুলির মোট শক্তি $= -0.4\Delta_o \times x + 0.6\Delta_o \times y = (-0.4x + 0.6y)\Delta_o$। (যেখানে Δ_o হল t_{2g} সেট ও e_g সেট-এর d-অর্বিট্যালগুলির শক্তির পার্থক্য)।

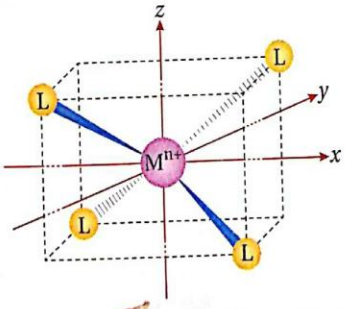
সুতরাং, **t_{2g} অর্বিট্যালে x সংখ্যক ও e_g অর্বিট্যালে y সংখ্যক ইলেকট্রনের উপস্থিতির ফলে ক্রিস্টাল-ফিল্ড স্টেবিলাইজেশন এনার্জি $= -0.4\Delta_o \times x + 0.6\Delta_o \times y$।**

d^1 থেকে d^{10} ইলেকট্রনবিশিষ্ট সিস্টেমগুলির ক্ষেত্রে CFSE গণনা

কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন	স্ট্রং ফিল্ড লিগ্যান্ড (লো-স্পিন্ কমপ্লেক্স)	CFSE (যুগ্মকরণ শক্তির অবদান ব্যতীত)	উইক্ ফিল্ড লিগ্যান্ড (হাই-স্পিন্ কমপ্লেক্স)	CFSE (যুগ্মকরণ শক্তির অবদান ব্যতীত)
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$	$-0.4\Delta_o$	$t_{2g}^1 e_g^0$	$-0.4\Delta_o$
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$	$2\times(-0.4\Delta_o) = -0.8\Delta_o$	$t_{2g}^2 e_g^0$	$2\times(-0.4\Delta_o) = -0.8\Delta_o$
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$	$3\times(-0.4\Delta_o) = -1.2\Delta_o$	$t_{2g}^3 e_g^0$	$3\times(-0.4\Delta_o) = -1.2\Delta_o$
d^4	$t_{2g}^4 e_g^0$	$4\times(-0.4\Delta_o) = -1.6\Delta_o$	$t_{2g}^3 e_g^1$	$3\times(-0.4\Delta_o) + 0.6\Delta_o = -0.6\Delta_o$
d^5	$t_{2g}^5 e_g^0$	$5\times(-0.4\Delta_o) = -2.0\Delta_o$	$t_{2g}^3 e_g^2$	$3\times(-0.4\Delta_o) + 2\times 0.6\Delta_o = 0$
d^6	$t_{2g}^6 e_g^0$	$6\times(-0.4\Delta_o) = -2.4\Delta_o$	$t_{2g}^4 e_g^2$	$4\times(-0.4\Delta_o) + 2\times 0.6\Delta_o = -0.4\Delta_o$
d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	$6\times(-0.4\Delta_o) + 0.6\Delta_o = -1.8\Delta_o$	$t_{2g}^5 e_g^2$	$5\times(-0.4\Delta_o) + 2\times 0.6\Delta_o = -0.8\Delta_o$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	$6\times(-0.4\Delta_o) + 2\times 0.6\Delta_o = -1.2\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$6\times(-0.4\Delta_o) + 2\times 0.6\Delta_o = -1.2\Delta_o$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	$6\times(-0.4\Delta_o) + 3\times 0.6\Delta_o = -0.6\Delta_o$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$6\times(-0.4\Delta_o) + 3\times 0.6\Delta_o = -0.6\Delta_o$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	$6\times(-0.4\Delta_o) + 4\times 0.6\Delta_o = 0$	$t_{2g}^6 e_g^4$	$6\times(-0.4\Delta_o) + 4\times 0.6\Delta_o = 0$

9.10.4 চতুস্তলকীয় কোঅর্ডিনেশন এন্টিটি-র ক্রিস্টাল-ফিল্ড বিভাজন (Crystal field splitting in tetrahedral coordination entity)

একটি ঘনকের কেন্দ্রে ধাতব আয়ন ও 4 টি একান্তর (*alternate*) কৌণিক বিন্দুতে 4 টি লিগ্যান্ড অবস্থান করলে চতুস্তলকীয় গঠনাকৃতিবিশিষ্ট জটিল আয়ন পাওয়া যায়। টেট্রাহেড্রাল ক্রিস্টাল ফিল্ডে d-অর্বিট্যালগুলির বিভাজনের মাত্রা অক্টাহেড্রাল ক্রিস্টাল ফিল্ড অপেক্ষা কম হয়। কারণ— ❶ টেট্রাহেড্রাল গঠনাকৃতিতে কোনো d-অর্বিট্যালই সরাসরি লিগ্যান্ডের অভিমুখে বিন্যস্ত নেই। তাই ধাতব আয়নের d ইলেকট্রনের সঙ্গে লিগ্যান্ডের ইলেকট্রনের কম বিকর্ষণ হয়।



❷ অক্টাহেড্রাল গঠনাকৃতিতে 6 টি লিগ্যান্ড থাকলেও টেট্রাহেড্রাল গঠনাকৃতিতে মাত্র 4 টি লিগ্যান্ডের ইলেকট্রন-জোড় দ্বারা কেন্দ্রীয় ধাতব আয়নের d-অর্বিট্যালের ইলেকট্রনগুলি বিকর্ষিত হয়।

যেহেতু x, y ও z অক্ষগুলির মধ্যে এক একটি অক্ষ ঘনকের একজোড়া বিপরীত তলের সঙ্গে লম্বভাবে অবস্থান করে, সুতরাং ধাতব আয়নের $d_{x^2-y^2}$ ও d_{z^2} অর্বিট্যালের লোব্‌গুলিও বিভিন্ন তলের মধ্যবিন্দুর অভিমুখে বিন্যস্ত থাকে। কিন্তু d_{xy}, d_{yz} ও d_{zx} অর্বিট্যালের লোব্‌গুলি ঘনকের বিভিন্ন প্রান্তিকী (*edge*)-এর মধ্যবিন্দুর অভিমুখে বিন্যস্ত থাকে।

'd' অর্বিট্যালগুলির এরূপ দিক্‌বিন্যাস থেকে বোঝা যায় যে টেট্রাহেড্রাল ক্রিস্টাল ফিল্ডে কেন্দ্রীয় ধাতব আয়ন থাকলে ওই আয়নের d_{xy}, d_{yz} এবং d_{zx}-অর্বিট্যালগুলিতে উপস্থিত ইলেকট্রনের সঙ্গে লিগ্যান্ডসমূহের ইলেকট্রন-জোড়ের বিকর্ষণ বেশি হয়। কিন্তু $d_{x^2-y^2}$ ও d_{z^2} অর্বিট্যালে উপস্থিত ইলেকট্রনের সঙ্গে লিগ্যান্ডসমূহের বিকর্ষণ কম হয়।

Scanned with CamScanner