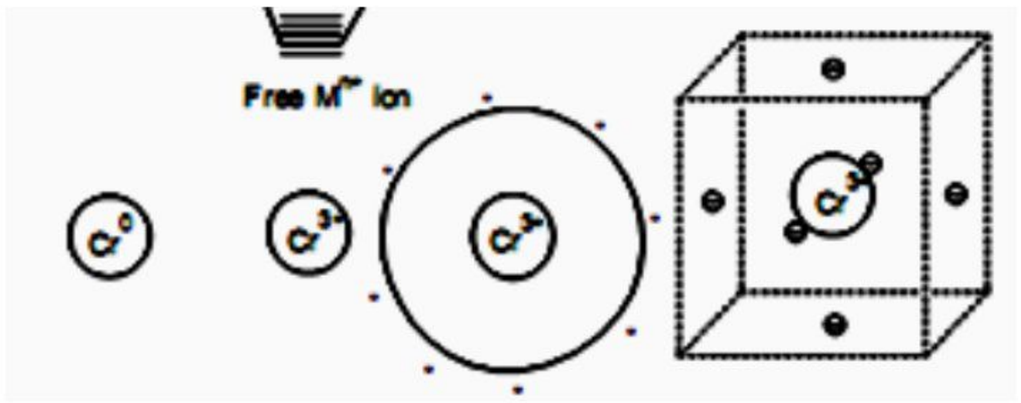
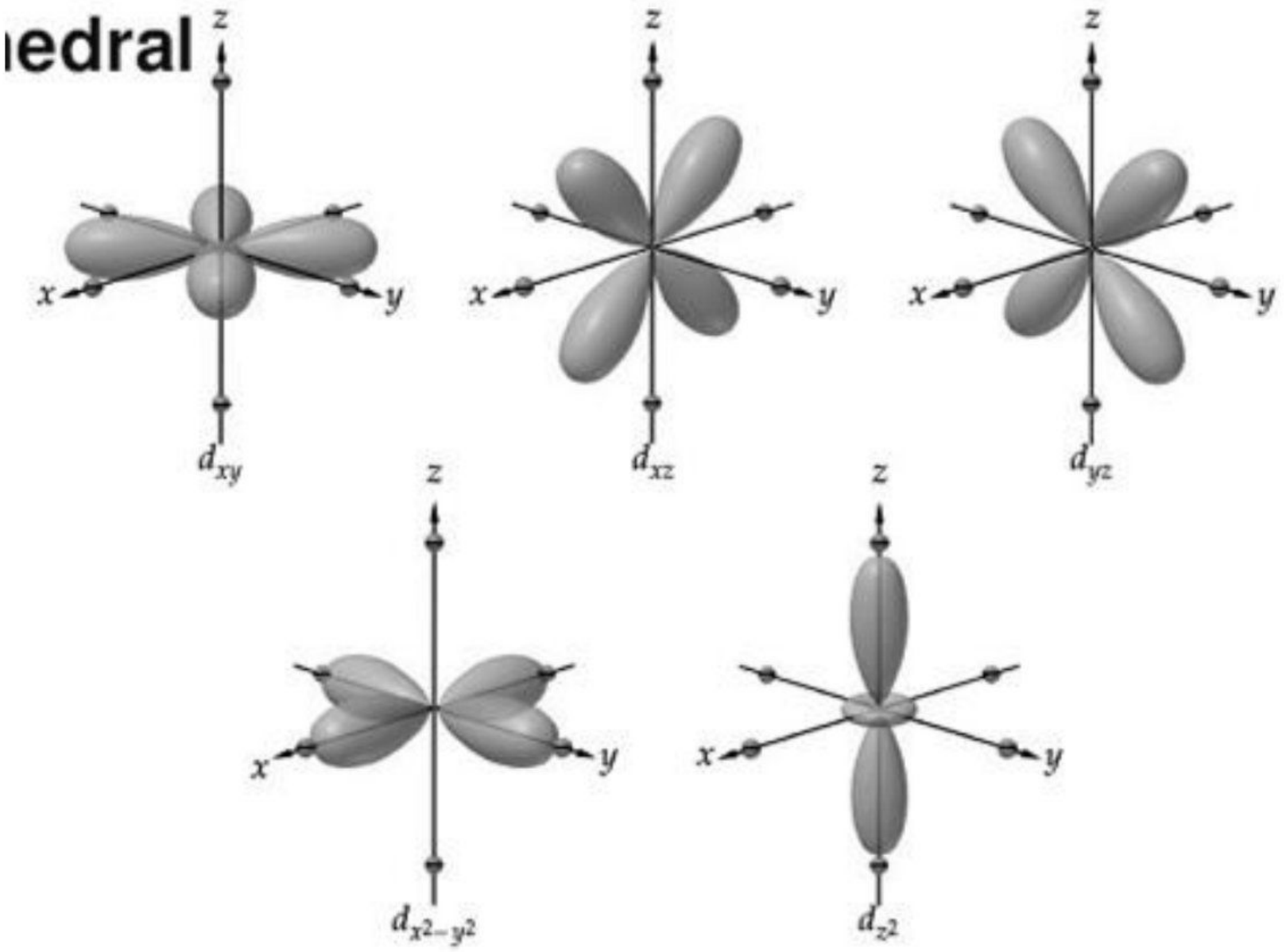
نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory (C.F.T)

تفترض هذه النظرية على ان المعقدات الفلزية عبارة عن تداخل الكتروستاتيكي (تآصر ايوني) بين الذرة المركزية (تعتبر كشحنة نقطية موجبة تحتوي على اوربيتالات d الخمسة) والليكاندات المحيطة بها (كشحنة نقطية سالبة تنجذب نحو الشحنات الموجبة ويحدث التآصر)، وقد فسرت هذه النظرية الالوان والسلوك المغناطيسي والطيفي للمعقدات.



ولفهم نظرية المجال البلوري من الضروري معرفة الاتجاهات الفراغية لاوربيتالات d:-



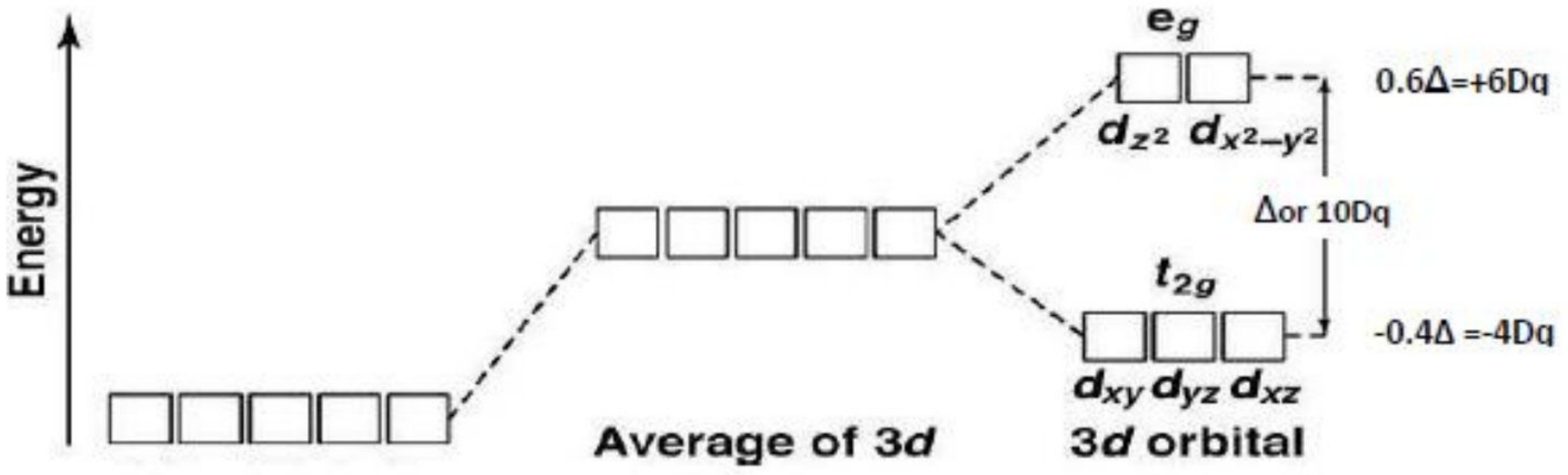
من خلال تمثيل اوربيتالات d الخمسة نلاحظ أن اوربيتالات d_{yz}, d_{xy}, d_{xz} تقع مابين المحاور, أما اوربيتالي $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} تقع كثافتهما الالكترونية على المحاور لذلك عند اقتراب الليكاندات من اوربيتالات d الخمسة نتوقع حصول انفصام splitting أو انحلال والتأثير الدقيق لهذه الظاهرة على طاقات اوربيتالات d يعتمد ترتيب الليكاندات حول الايون الفلزي (الشكل الفراغي).

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

تأثير المجال البلوري للمعقدات الثمانية السطوح

splitting of d orbitals in octahedral complexes

لنأخذ ذرة مركزية M محاطة بست نقاط مشحونة المتمثلة بالليكاندات وبسبب التداخل الالكتروستاتيكي على الاحداثيات X,Y,Z لذا فأن الالكترونات تكتسب استقرارا نسبيا في الاوربيتالات d_{yz},d_{xy},d_{xz} والتي يطلق عليها (t_2g) لأن فصوصها تتجه مابين الاحداثيات ويحصل عكس ذلك لأوربيتالي $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} الذين يتجهان مباشرة نحو الشحنات السالبة ويطلق عليها بأوربيتالي (eg).



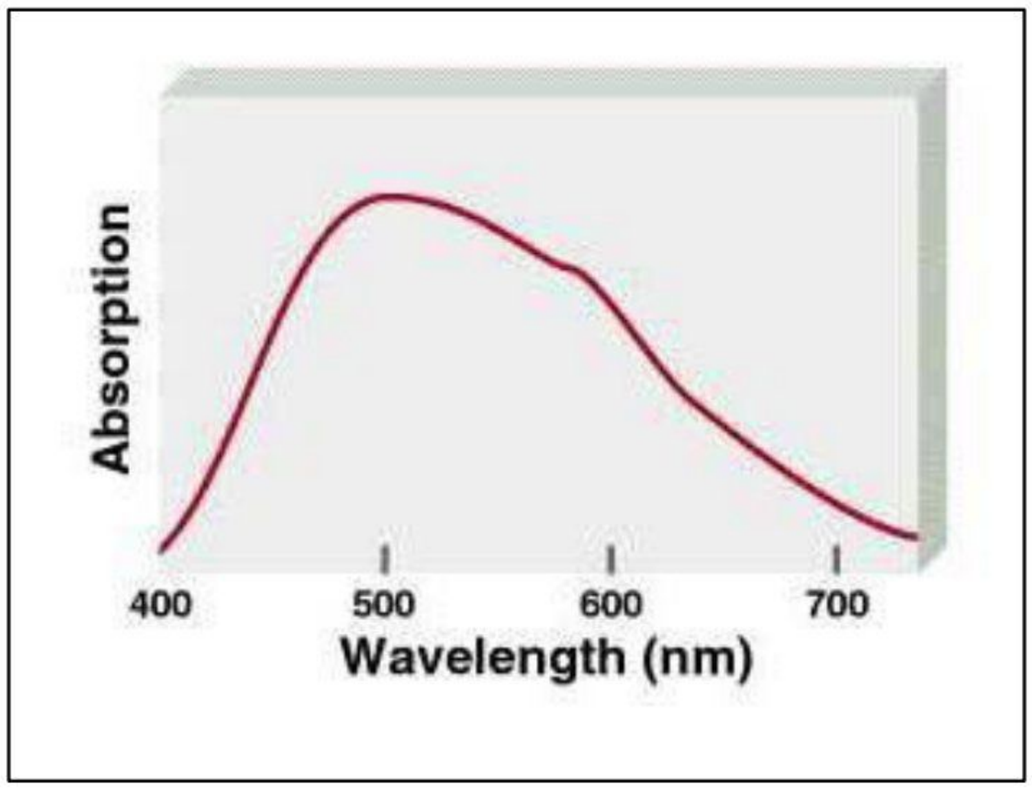
نلاحظ أن طاقة اوربيتالي eg ترتفع (1.5 مرة) بقدر انخفاض طاقة اوربيتال t_2g ويطلق على المسافة التي تفصل بين مدارات المستوى (eg) ومدارات المستوى (t_{2g}) بالكمية ($10\ Dq$) او ($\Delta 0$) مهما كان مقدارها. وبتغيير قيمته من معقد لأخر معتمده على نوع الليكاندات ونوع الأيون الفلزي وشحنته ونصف قطره.

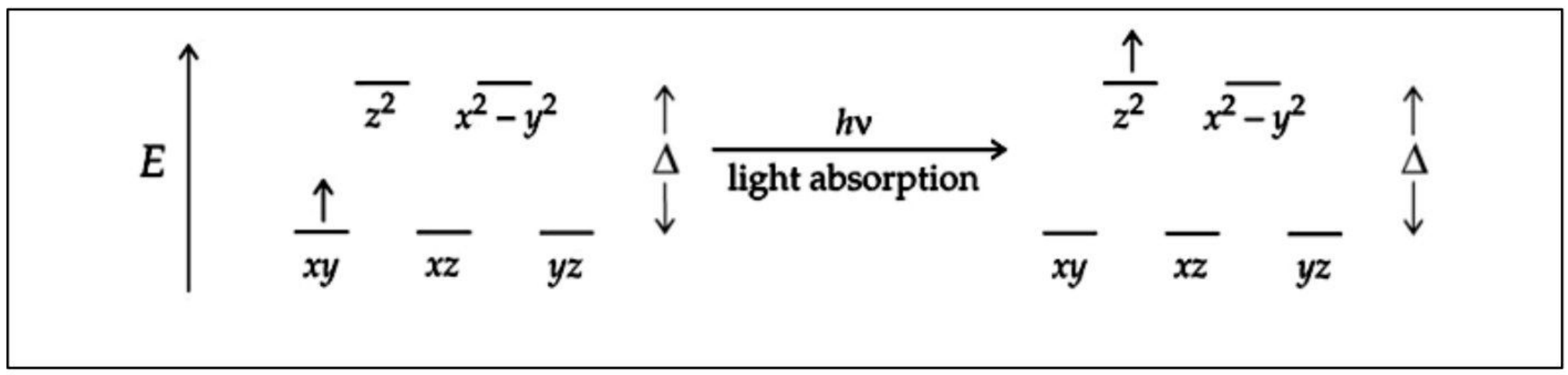
قياس مقدار طاقة انفصام المجال البلوري Δ ($10Dq$):-

يمكن قياس قيمة المقدار عن طريق معرفة الطاقة اللازمة لإنتقال الكترون من المستوى (t_2g) الحالة المستقرة إلى (eg) الحالة المثارة ومن المعروف أن الإلكترونات تميل لأن تستقر في المدارات الأقل في الطاقة وأيضا تميل بأن تكون طليقة ومنفردة حسب قاعدة هوند.

ففي حالة المعقد $[Ti(H_2O)]^{+3}$ فإن أيون التيتانيوم (Ti^{+3}) وتركيبه الإلكتروني (d^1) الذي يحتل فيه الإلكترون المستوى الأقل في الطاقة المستوى (t_2g), فنجد أن عملية انتقال الإلكترون من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة.حيث يتحول لون المحلول ايون التيتانيوم (Ti^{+3}) للبنفسجي نتيجة لامتصاص طاقة ضوئية لكي ينتقل هذا الالكترون الوحيد من اوربيتالات t_2g الى eg ويعطي طيف هذا المعقد حزمة امتصاص عند 20.400 سم$^{-1}$ (500 nm) التي تمثل قيمة Δ_o كما ممثل بالشكل.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

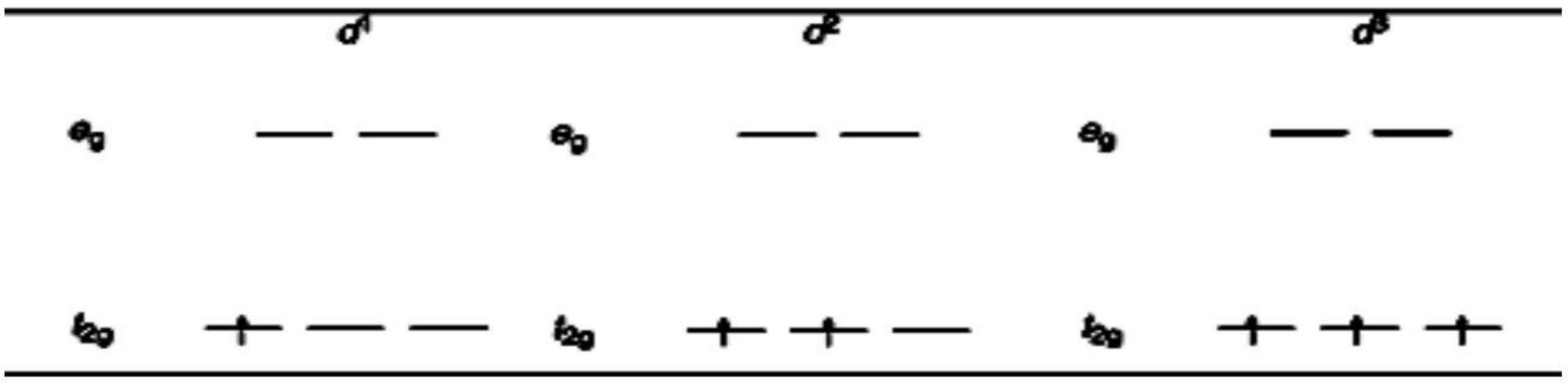




تميل الالكترونات في حالة السكون إلى إشغال اوربيتالات t_2g قبل اوربيتالي eg وهذا الملئ التدريجي يعطي استقرارية تضاف إلى استقرارية الايون الحر وهذه الطاقة الاضافية تدعى طاقة استقرار المجال البلوري(Crystal field Stabilization Energy), وتحسب الطاقة الكلية لأستقرارية المجال البلوري من المعادلة:

$$\mathbf{CFSE = -0.4\ \Delta_o\ n_{t2g} + 0.6\ \Delta_o\ n_{eg}}$$

حيث n_{eg} , n_{t2g} هي عدد الالكترونات التي تشغل المدارين eg ، t_2g على التوالي.

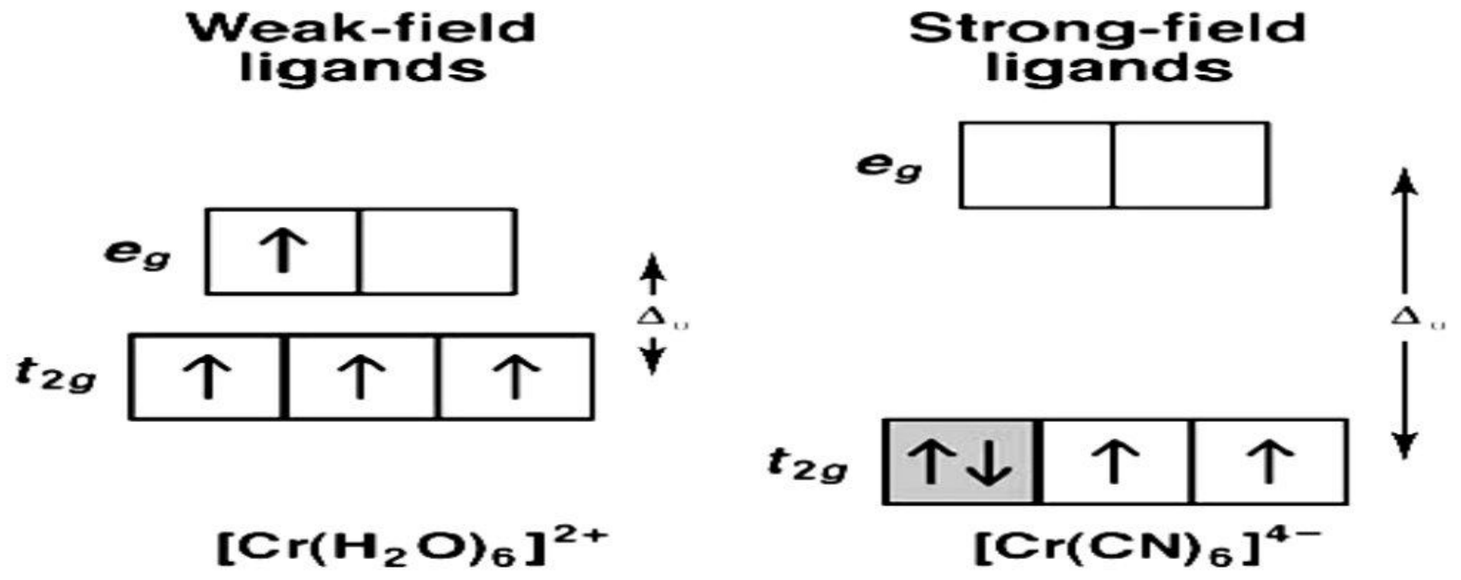


و طاقة أستقرارية المجال البلوري تساوي صفرا في حالة الأيونات ذات التركيب، d^{10} ، d^0 في مجالات كل من الليكاندات الضعيفة والقوية.

وللترتيب الالكتروني d^4 يظهر احتمالان لهذه الحالة هي حالة :-

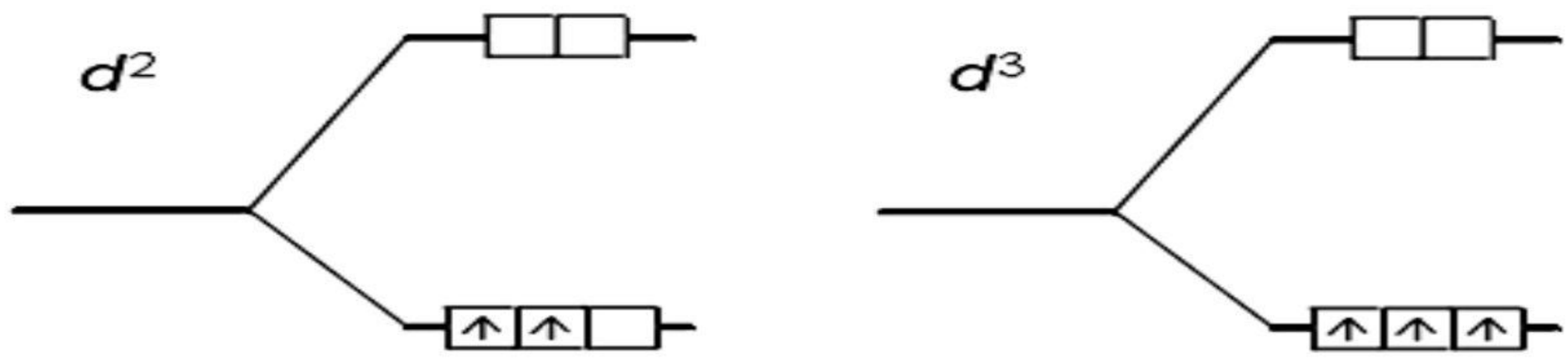
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

(1) المجال الضعيف(weak field): حيث الفرق بين طاقة المستويين (eg),(t_2g) صغير اذا ماقورنت بطاقة الازدواج الالكتروني : Electron pairing energy (p) وهي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونان في مدار واحد، فإذا كانت كبيرة فالإلكترون الرابع سيدخل أحد المدارات الموجودة في المستوى (eg) بدلاً من أن يزدوج في المدارات (t_2g). وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي $(3x- 4Dq + 6Dq =$ $6Dq-$) ويكون التوزيع الالكتروني $d^4 =(t^3_{2g}\ eg^1)$. ويمكن حساب طاقة استقرار المجال البلوري للتراكيب من (d^5) إلى (d^7) في حالة المجال الضعيف بنفس الطريقة.



(2) حالة المجال القوي (strong field): حيث الفرق بين طاقة المستويين كبيرة بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال الالكترون الى احدى مدارات eg اعلى من طاقة الازدواج ($\Delta_0 > P$) لهذا الالكترون يزدوج بدلاً من الانتقال الى اوربيتال eg.

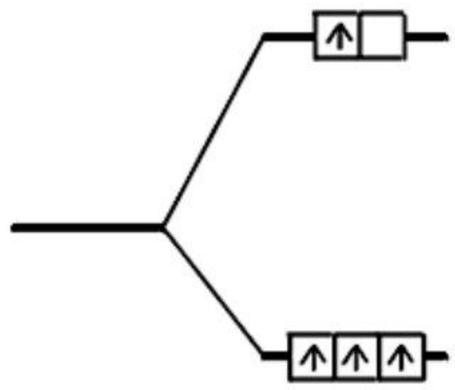
أمثلة: اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^4 , d^3 , d^2 في مجال ليكاندي ثماني الأوجه (octahedral) قوي وضعيف، ثم أحسب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE ؟



$d^2 : (t_{2g})^2(eg)^0$ **$d^3 : (t_{2g})^3(eg)^0$**

$CFSE = 2x - 0.4\Delta_o = -0.8\ \Delta_o$ **$CFSE = 3x - 0.4\Delta_o = -1.2\ \Delta_o$**

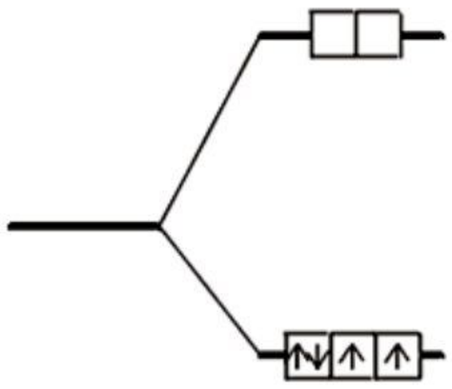
الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner



$d^4 : (t_{2g})^3(eg)^1$ (high spin)

$CFSE = 3x\text{-}0.4\Delta_o + 1x\ o.6 = \text{-}0.6\Delta_o$

$\Delta_o < p$



$d^4 : (t_{2g})^4(eg)^0$ (low spin)

$CFSE = 4\ x - 0.4\Delta_o + p = \text{-}1.6\Delta_o + p$

$\Delta_o > p$

ويبين الجدول التالي ملخص لتركيب وطاقة استقرار المجال البلوري (CFSE) وعدد الالكترونات المزدوجة للتراكيب من $d^1 \rightarrow d^{10}$ في حالتي المجال الضعيف والمجال القوي :

Weak Field				Strong Field			
d	configrution	Unpaird electrons	CFSE	d	configrution	Unpaird electron	CFSE
d^1	$t_2g^1 \quad eg^0$	1	$-0.4\ \Delta_0$	d^1	$t_2g^1 \quad eg^0$	1	$-0.4\ \Delta_0$
d^2	$t_2g^2 \quad eg^0$	2	$-0.8\ \Delta_0$	d^2	$t_2g^2 \quad eg^0$	2	$-0.8\ \Delta_0$
d^3	$t_2g^3 \quad eg^0$	3	$-1.2\ \Delta_0$	d^3	$t_2g^3 \quad eg^0$	3	$-1.2\ \Delta_0$
d^4	$t_2g^3 \quad eg^1$	4	$-0.6\Delta_0$	d^4	$t_2g^4 \quad eg^0$	2	$-1.6\Delta_0 +p$
d^5	$t_2g^3 \quad eg^2$	5	$0\Delta_0$	d^5	$t_2g^5 \quad eg^0$	1	$-2\Delta_0+2p$
d^6	$t_2g^4 \quad eg^2$	4	$-0.4\Delta_0+p$	d^6	$t_2g^6 \quad eg^0$	0	$-2.4\Delta_0 +3p$
d^7	$t_2g^5 \quad eg^2$	3	$-0.8\Delta_0 +2p$	d^7	$t_2g^6 \quad eg^1$	1	$-1.8\Delta_0 +3p$
d^8	$t_2g^6 \quad eg^2$	2	$-1.2\Delta_0+3p$	d^8	$t_2g^6 \quad eg^2$	2	$-1.2\Delta_0 +4p$
d^9	$t_2g^6 \quad eg^3$	1	$-0.6\Delta_0+4p$	d^9	$t_2g^6 \quad eg^3$	1	$-0.6\Delta_0+4p$
d^{10}	$t_2g^6 \quad eg^4$	0	$-0\Delta_0+5p$	d^{10}	$t_2g^6 \quad eg^4$	0	$-0\Delta_0+5p$

من الجدول نجد أن في التوزيعات الالكترونية $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$ متساوية في كلاً من المجال الضعيف والمجال القوي بغض النظر عن قيمة Δ. أما بالنسبة للتوزيع من d^4 إلى d^7 فأننا نستخدم قيمة CFSE بالإضافة إلى قيمة طاقة الازدواج (P) لكي يتم توقع المعقد من النوع برم عالي (High spin) أو برم واطئ (Low spin).

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

مثال:- أن قيمة Δ_0 للايون $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ تساوي $17400\ cm^{-1}$,ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون؟

الحل: ايون Cr^{3+} يتخذ التركيب الالكتروني $(t_2g)^3$ وطاقة استقرار المجال البلوري بوحدة Δ_0 هي:

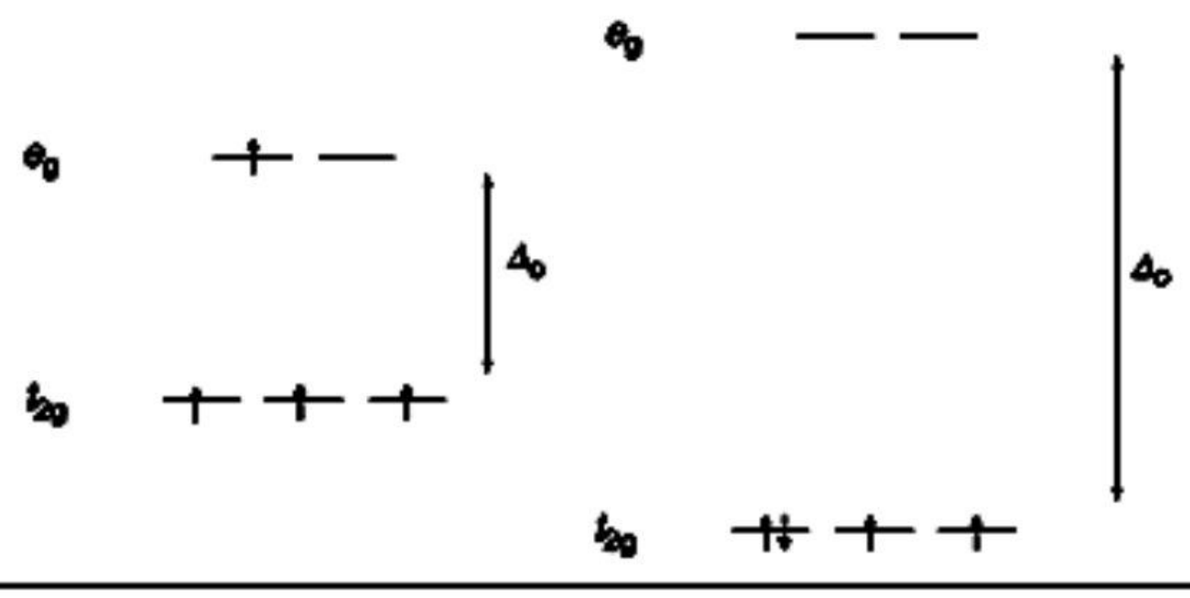
$$3x - 0.4\Delta_0 = -1.2\Delta_0$$

وطاقة (CFSE) بوحدة cm^{-1} هي: $-1.2 \times 17400 = -20880\ cm^{-1}$

مثال :- لديك القيم $\Delta_0 = 2100\ cm^{-1}$, $P = 28000\ cm^{-1}$. للمعقد $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ بين هل المعقد عالي البرم (High spin) ام واطئ البرم (Low spin) ؟

الحل: $Mn^{3+}=[Ar]4S^0 3d^4$ $Mn_{25}= [Ar]\ 4S^2\ 3d^5$

تتوزع d^4 كما يلي



High Spin Weak field CFSE= -6Dq = -6 x 2100= - 12600 cm^{-1}	Low Spin Strong field CFSE = -16Dq + p = -16 x 2100 + 28000 = -5600 cm^{-1}

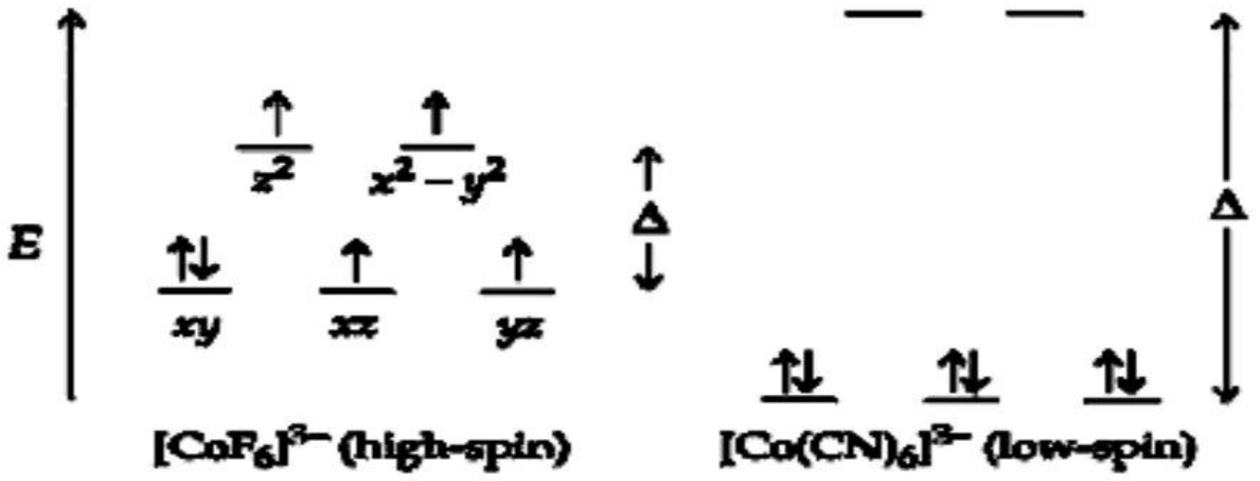
لا يوجد ازدواج للإلكترونات لان الفرق بين طاقة المجال القوي والضعيف مساوية الى ($-7000\ cm^{-1}$). أي أن المعقد يفضل التواجد بحالة البرم العالي.

نستنتج من الملاحظات والجدول أعلاه أن:

- إن انفصام المجال البلوري يقود الى معرفة الخواص المغناطيسية (معقدات عالية البرم ومعقدات واطئة البرم).
- المعقدات العالية البرم (high spin) هي ذات خواص بارامغناطيسية والمعقدات الواطئة البرم (low spin) ذات خواص دايامغناطيسية.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

- *Weak-field ligands* lead to *high-spin paramagnetic* systems.
- *Strong-field ligands* lead to *low-spin diamagnetic* systems.



الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner