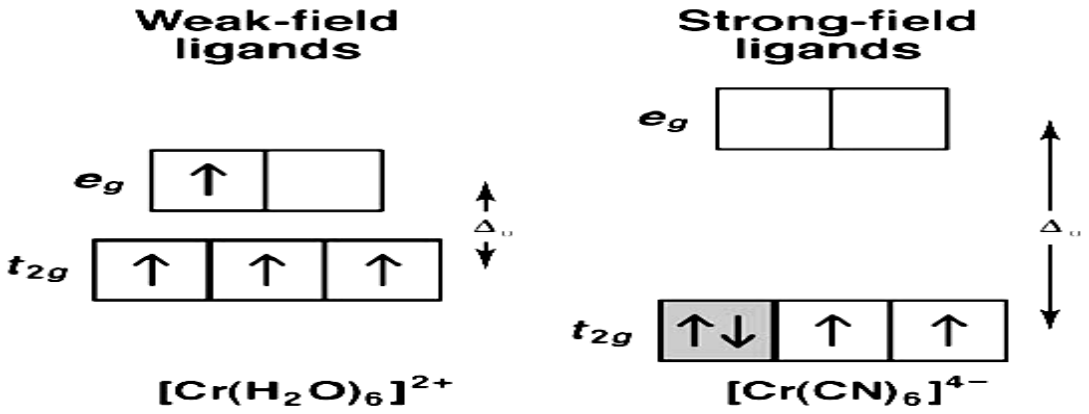
١ – المجال الضعيف (weak field)

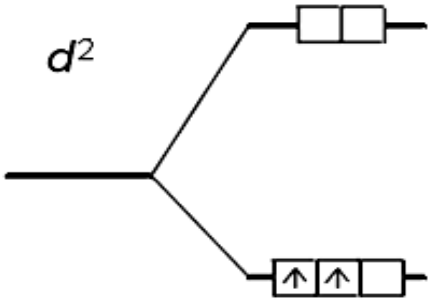
حيث الفرق بين طاقة المستويين (e_g)، (t_{2g}) صغير اذا ما قورنت **بطاقة الازدواج الالكتروني** : **Electron pairing energy** (p) وهي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونان في مدار واحد ، فاذا كانت كبيرة فالالكترون الرابع سيدخل احد المدارات الموجودة في المستوي (e_g) بدلا من ان يزدوج في المدارات (t_{2g}) . وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي **3x−4Dq+6Dq = −6Dq** ويكون التوزيع الالكتروني (t^3_{2g} e_g^1) = **d4** . ويمكن حساب طاقة استقرار المجال البلوري للتراكيب من (d^5) الى (d^7) في حالة المجال الضعيف بنفس الطريقة .

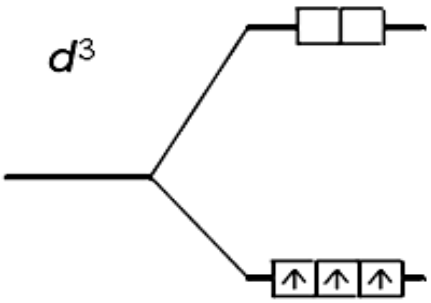


2–حالة المجال القوي (strong field)

حيث الفرق بين طاقة المستويين كبيرة بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال الالكترون الى احدى مدارات e_g اعلى من طاقة الازدواج($\Delta_0 > P$) لهذا الالكترون يزدوج بدلا من الانتقال الى اوربيتال e_g .

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



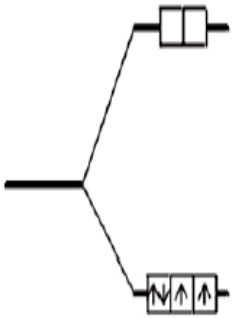


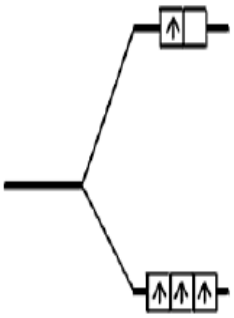
$d^2(t_{2g})^2(e_g)^0$

CFSE =2 x –4Dq = -8 Dq

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

CFSE = 3 x – 4Dq = -12 Dq





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

CFSE = 4 x – 4Dq + p = -16Dq + p

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

CFSE = 3x -4Dq + 1x 6 = -6Dq

Δo > p

Δo < 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 و المجال القوي:

Weak Field	Strong Field

d	configrution	Unpaird electron	CFSE	d	configrution	Unpaird electron	CFSE
d^1	$t2g^1\ eg^0$	1	−4Dq	d^1	$t2g^2\ eg^0$	1	−4Dq
d^2	$t2g^2\ eg^0$	2	−8 Dq	d^2	$t2g^2\ eg^0$	2	−8 Dq
d^3	$t2g^3\ eg^0$	3	−12 Dq	d^3	$t2g^3\ eg^0$	3	−12 Dq
d^4	$t2g^3\ eg^1$	4	−6 Dq	d^4	$t2g^4\ eg^0$	2	−16 Dq+p
d^5	$t2g^3\ eg^2$	5	0 Dq	d^5	$t2g^5\ eg^0$	1	−20 Dq+2p
d^6	$t2g^4\ eg^2$	4	−4Dq+p	d^6	$t2g^6\ eg^0$	0	−24 Dq+3p
d^7	$t2g^5\ eg^2$	3	−8 Dq+2p	d^7	$t2g^6\ eg^1$	1	−18 Dq+3p
d^8	$t2g^6\ eg^2$	2	−12 Dq+3p	d^8	$t2g^6\ eg^2$	2	−12 Dq+3p
d^9	$t2g^6\ eg^3$	1	−6 Dq+4p	d^9	$t2g^6\ eg^3$	1	−6 Dq+4p
d^{10}	$t2g^6\ eg^4$	0	0 Dq+5p	d^{10}	$t2g^6\ eg^4$	0	0 Dq+5p

من الجدول نجد أن في التوزيعات الالكترونية d^1 ,d^2,d^3,d^8,d^9,d^{10} متساوية في كلا من المجال الضعيف و المجال 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).

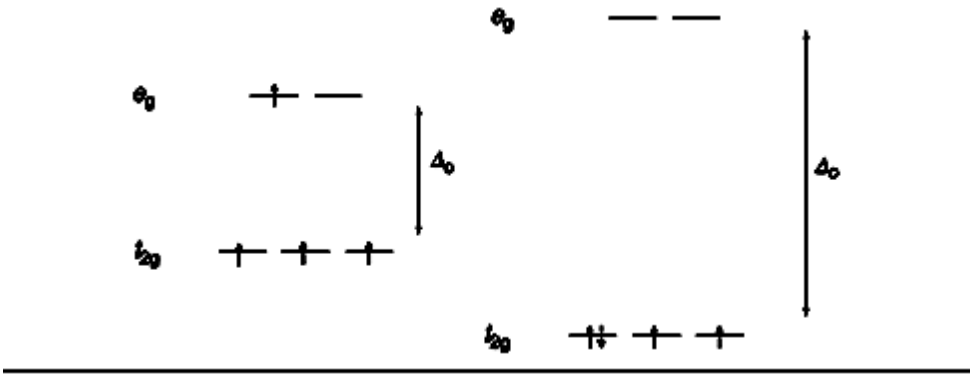
مثال1: أن قيمة Δ_0 للايون $[Cr(H2O)_6]^{+3}$ تساوي $1740\ cm^{-1}$ ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون Cr^{3+} يتخذ التركيب الالكتروني $(t_{2g})^3$ وطاقة استقرار المجال البلوري بوحدة هي : $3x -0.4\ \Delta_0 = -1.2\ \Delta_0$

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

مثال 2 : لديك القيم $\Delta_0 = 2100\ cm^{-1}$,$P = 28000\ cm^{-1}$ للمعقد $[Mn(H2O)6]^{+3}$ بين هل المعقد عالي البرم(High spin) ام واطئ البرم(Low spin)؟

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

تتوزع d^4 كما يلي



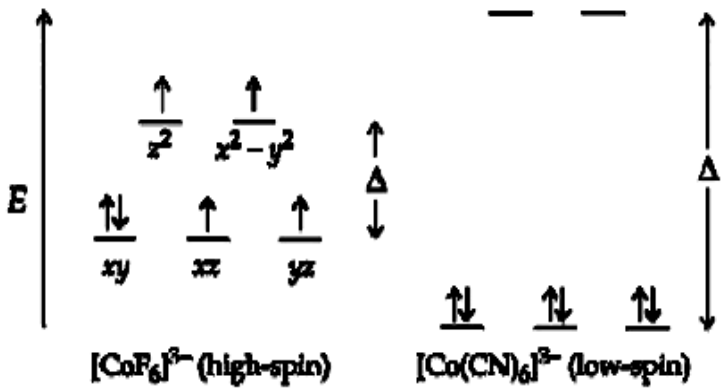
High Spin Weak field CFSE = −6Dq = −6 x 2100 = − 12600 cm^{-1}	Low Spin Strong field CFSE = −16Dq + p = −16 x2100 + 28000 = − 5600 cm^{-1}

لا يوجد ازدواج للالكترونات لان الفرق بين طاقة المجال القوي و الضعيف مساوية الى (−7000 cm−1) ، اي ان المعقد يفضل التواجد بحالة البرم العالي .

نستنتج من الملاحظات والجدول أعلاه أن:

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

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



العوامل المؤثرة على قيمةΔo :

i. **حالة الأكسدة لأيون الفلز**

تزداد قيمة Δo كلما زاد عدد تأكسد الفلز وصغر نصف قطره وعلى هذا فإن قيمة Δo للمعقدات المحتوية على M^{+3} ، تكون ذات قيمة مضاعفة تقريبا للقيمة الموجودة في حالة المعقدات المحتوية علىM^{+2}

فزيادة الشحنة على الأيون الفلزي يقلل حجم الأيون الفلزي و يؤدي ذلك الى جذب الليكاندات أكثر و جعلها أقرب من مدارات للفلز، مما يزيد من قوة التنافر بين الليكاندات والمدارات أكثر، و يجعل المدارات أكثر تهيجا و تزداد بالتالي درجة انقسام مدارات d .

ii. **طبيعة الأيون الفلزي:**

لا تتغير قيمةΔo كثيرا بين أيونات السلسلة الواحدة التي لها حالة تأكسد واحدة.

بينما تزداد قيمΔo كلما اتجهنا أسفل المجموعة في العناصر الانتقالية كما يلي:

$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ (41000 cm^{-1}) > $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ (34000 cm^{-1}) > $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (23000 cm^{-1})

$5d^6$ > $4d^6$ > $3d^6$

iii. الشكل الهندسي للمعقد:

قيمة انفصام المجال البلوري في معقدات رباعي السطوح تساوي .$\Delta t = 4/9\ \Delta oct$ فيكون بالتالي قيمة Δo في رباعي السطوح أقل من ثماني السطوح لنفس الفلز و نفس الليكاندات المتصلة .

iv. طبيعة الليكاندات

تؤثر طبيعة الليكاندات على درجة انقسام مدارات d و بالتالي على قيم Δo و تظهر بوضوح في أطياف الامتصاص. و وُجد أن قيمة Δo لأي أيون فلزي انتقالي تختلف حسب الليكاند المتصل بالفلز و تسمى الليكاندات التي تسبب انقساما ضئيلا لمستويات المدار d بالليكاندات الضعيفة ؛ في حين أن التي تحدث انقساما كبيرا يطلق عليها الليكاندات القوية و يمكن ترتيب الليكاندات الشائعة في سلسلة على حسب قوتها بالاعتماد على النتائج التجريبية وتسمى هذه السلسلة بالسلسلة الطيفوكيميائي (Spectrochemical Series) وهي كالتالي :

- $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

Increased Δ strong field ⟶

محاسن و عيوب نظرية المجال البلوري:

A. قدرتها على إعطاء نتائج جيدة في تفسير تكون المركبات التناسقية
B. قدرتها على تفسير أطياف الامتصاص.
C. قدرتها على تفسير تكون المعقدات البارا مغناطيسية و الدايا مغناطيسية.
D. أوجدت السلسلة الطيفوكيميائية التي استطاعت أن توضح الليجاندات القوية و الضعيفة و لكنها لم تستطع تفسير هذه السلسلة
E. موقع خطأ النظرية يعود إلى عدم اهتمامها بالتأثيرات التساهمية.