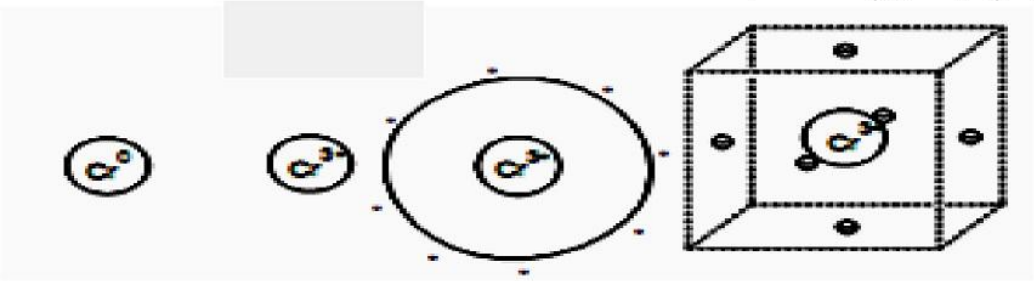
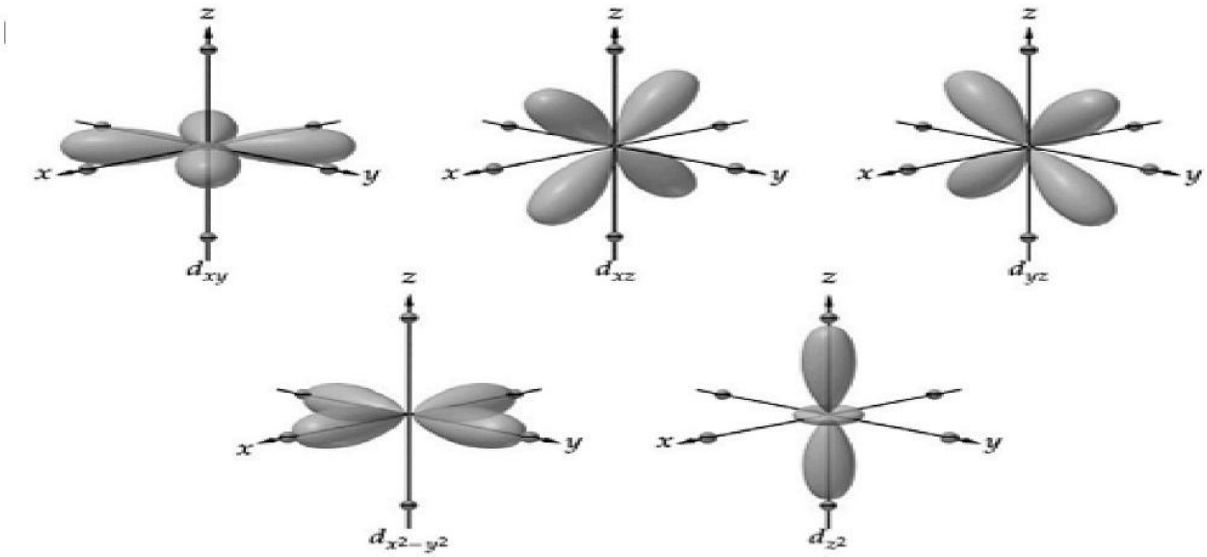
رقم المحاضره	السادسه
المرحلة	الثالثة
اسم المادة	اللاعضوية
اسم المحاضرة باللغة العربية	Crystal field theory
اسم المحاضرة باللغة الانكليزية	نظرية المجال البلوري

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

تفترض هذه النظرية على ان المعقدات الفلرية عبارة هن تداخل الكتروستاتيكي (يعني تآصر ايوني) بين الذرة المركزية (تعتبر كشحنة نقطية موجبة تحتوي على اوربيتالات d الخمسة) و الليكاندات المحيطة بها (كشحنة نقطية سالبة تنجذب نحو الشحنات الموجبة و يحدث التآصر ، وقد فسرت هذه النظرية الالوان و السلوك المغناطيسي و الطيفي للمعقدات.



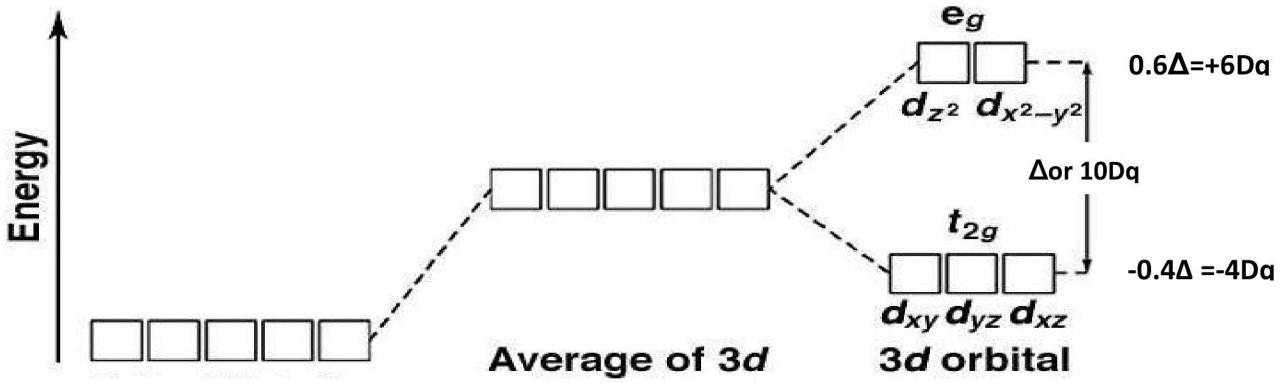
ولفهم نظرية المجال البلوري من الضروري معرفة الاتجاهات الفراغية لاوربيتالات d :-



من خلال تمثيل اوربيتالات d الخمسة نلاحظ أن اوربيتالات d_{yz},d_{xy},d_{xz} تقع مابين المحاور ،أما اوربيتالي d_{x2-y2} وd_{z2} تقع كثافتهما الالكترونية على المحاور لذلك عند اقتراب الليكاندات من اوربيتالات d الخمسة نتوقع حصول انفصام splitting أو انحلال و التأثير الدقيق لهذه الظاهرة على طاقات اوربيتالات d يعتمد ترتيب الليكاندات حول الايون الفلزي (الشكل الفراغي) .

☒ 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 نسبياً في الاوربيتالات d_{yz},d_{xy},d_{xz} و التي يطلق عليها (t_2g) لأن فصوصها تتجه مابين الاحداثيات ويحصل عكس ذلك لأوربيتالي d_{z2},d_{x2-y2} الذين يتجهان مباشرة نحو الشحنات السالبة و يطلق عليها بأوربيتالي (eg) .



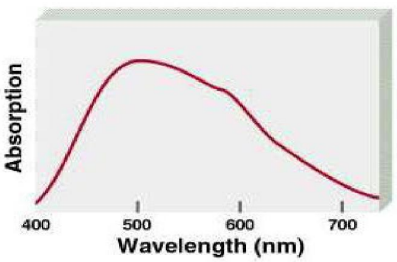
نلاحظ أن طاقة اوربيتالي eg ترتفع (1.5 مرة) بقدر انخفاض طاقة اوربيتال t_{2g} ويطلق على المسافة التي تفصل بين مدارات المستوى (e_g) ومدارات المستوى(t_{2g}) بالكمية ($10Dq$) أو (Δ_0) مهما كان مقدارها . وبتغيير قيمته من معقد لأخر معتمده على نوع الليكاندات ونوع الأيون الفلزي وشحنته ونصف قطره .

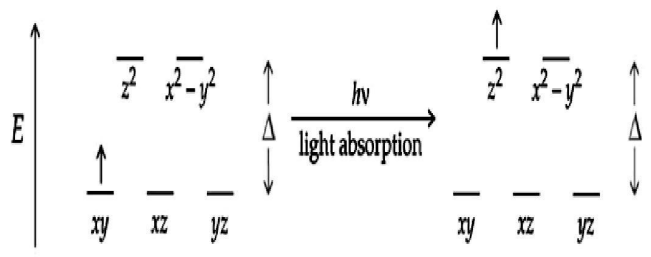
قياس مقدار طاقة انفصام المجال البلوري **Δ** ($10Dq$) :-

يمكن قياس قيمة المقدار عن طريق معرفة الطاقة اللازمة لإنتقال الكترون من المستوى (t_{2g}) الحالة المستقرة إلى (e_g) الحالة المثارة ومن المعروف أن الإلكترونات تميل لأن تستقر في المدارات الأقل في الطاقة وأيضاً 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 احد اوربيتالات eg و يعطي طيف هذا المعقد حزمة امتصاص عند 20,400 سم -١ (500nm) التي تمثل قيمة Δ_o كما ممثل بالشكل.

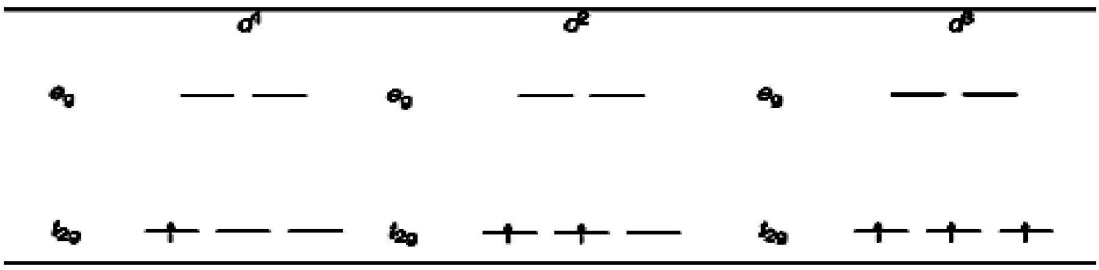




تميل الالكترونات في حالة السكون إلى إشغال اوربيتالات t_{2g} قبل اوربيتالي eg وهذا الملئ التدريجي يعطي استقرارية تضاف إلى استقرارية الايون الحر وهذه الطاقة الاضافية تدعى طاقة استقرار المجال البلوري (Crystal field Stabilization Energy) ، و تحسب الطاقة الكلية لأستقرارية المجال البلوري من المعادلة :

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

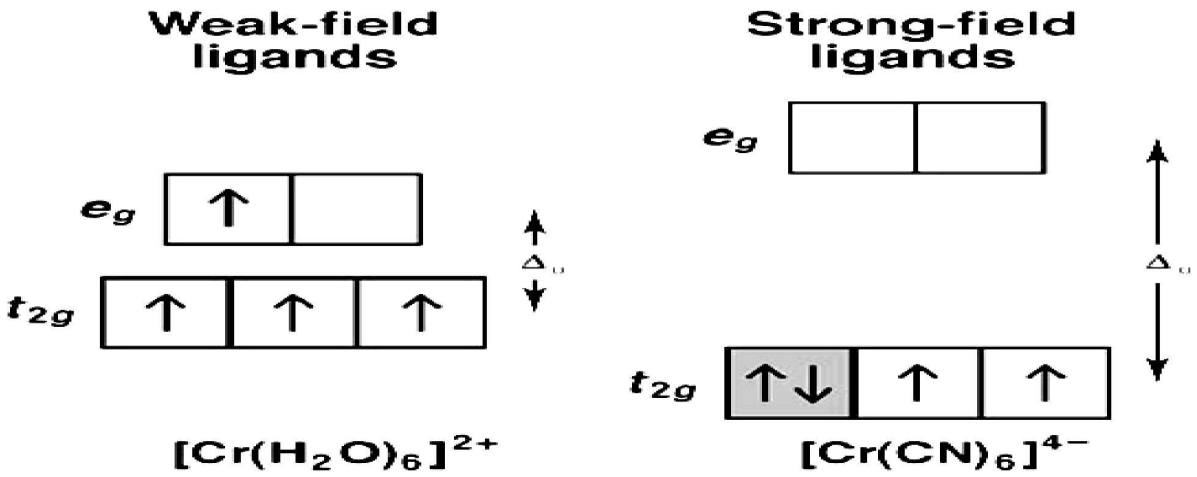
حيث n_{eg} , n_{t2g} هي عدد الاليكترونات التي تشغل المدارين e_g ، t_{2g} على التوالي.



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

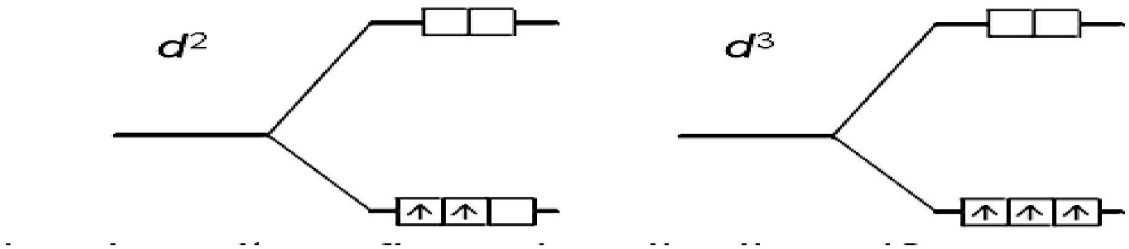
وللترتيب الالكتروني d^4 يظهر احتمالان لهذه الحالة هي :- (1) *المجال الضعيف*(*weak field*) حيث الفرق بين طاقة المستويين (eg),(t_{2g}) صغير اذا ماقورنت بطاقة الازدواج الالكتروني : **(p) Electron pairing energy**

وهي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونان في مدار واحد ، فإذا كانت كبيرة فالإلكترون الرابع سيدخل أحد المدارات الموجودة في المستوى (e_g) بدلاً من أن يزدوج في المدارات (t_{2g}) . وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي ($3x-4Dq+6Dq=-6Dq$) ويكون التوزيع الاليكتروني d^4 =(t^3_{2g} eg^1) . ويمكن حساب طاقة إستقرار 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 ($\Delta_o > P$) لهذا الالكترون يزدوج بدلاً من الانتقال الى اوربيتال eg .**

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



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

$CFSE = 3 x - 0.4\Delta_o = -1.2\ \Delta_o$

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

$CFSE = 2 x - 0.4\Delta_o = -0.8\ \Delta_o$

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

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

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

$CFSE = 4 * - 0.4\Delta_o + p = -1.6\Delta_o + p$

$\Delta_o < p$

$\Delta_o > p$

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

Weak Field				Strong Field			
d	configrution	Unpaird electron	CFSE	d	configrution	Unpaird	CFSE
d^1	t_2g^1 eg^0	1	-0.4 Δ_o	d^1	t_2g^1 eg^0	1	-0.4 Δ_o
d^2	t_2g^2 eg^0	2	-0.8 Δ_o	d^2	t_2g^2 eg^0	2	-0.8 Δ_o
d^3	t_2g^3 eg^0	3	-1.2 Δ_o	d^3	t_2g^3 eg^0	3	-1.2 Δ_o
d^4	t_2g^3 eg^1	4	-0.6Δ_o	d^4	t_2g^4 eg^0	2	-1.6Δ_o +p3
d^5	t_2g^3 eg^2	5	0Δ_o	d^5	t_2g^5 eg^0	1	-2Δ_o+2p
d^6	t_2g^4 eg^2	4	-0.4Δ_o+p	d^6	t_2g^6 eg^0	0	-2.4Δ_o +3p
d^7	t_2g^5 eg^2	3	-0.8Δ_o +2p	d^7	t_2g^6 eg^1	1	-1.8Δ_o +3p
d^8	t_2g^6 eg^2	2	-1.2Δ_o+3p	d^8	t_2g^6 eg^2	2	-1.2Δ_o +3p
d^9	t_2g^6 eg^3	1	-0.6Δ_o	d^9	t_2g^6 eg^3	1	-0.6Δ_o+3p
d^{10}	t_2g^6 eg^4	0	-oΔ_o+5p	d^{10}	t_2g^6 eg^4	0	-oΔ_o+5p

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

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

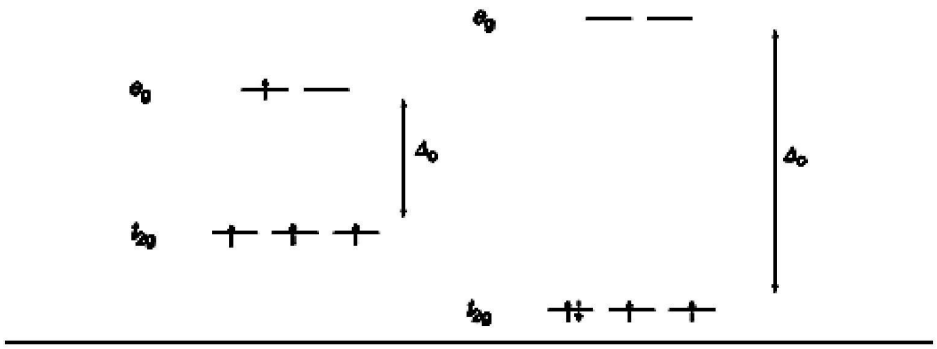
ايون Cr^{3+} يتخذ التركيب الالكتروني $(t_2g)^3$ وطاقة استقرار المجال البلوري بوحدة Δ_0 هي: $3 \times -0.4\Delta_0 = -1.2\Delta_0$

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

مثـــــال :- 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: $Mn^{3+}=[Ar]4S^03d^4$ $Mn_{25}= [Ar]\ 4S^2\ 3d^5$

تتوزع d^4 كما يلي



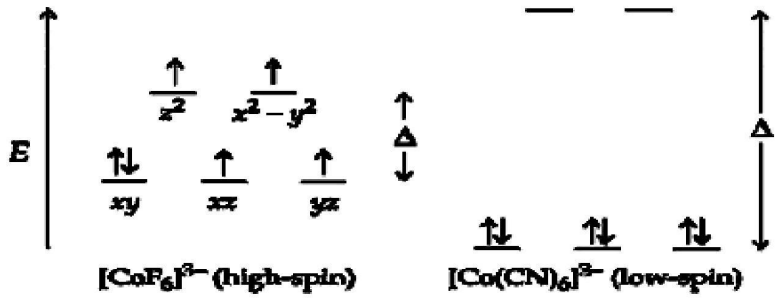
High Spin Weak field CFSE= -6Dq = -6 x 2100= - 12600 cm-1	Low Spin Strong field CFSE = -16Dq + p = -16 x 2100 + 28000 = -5600 cm-1

لا يوجد ازدواج للالكترونات لان الفرق بين طاقة المجال القوي و الضعيف 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 و معقدات الواطئة البرم).
- المعقدات العالية البرم(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.



☒ تأثيرالمجال الليكاندي للمعقدات الرباعية السطوح :-

Splitting of d orbitals in Tetrahedral Complexes

أحد الاشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح وفي هذا الترتيب تكون الليكاندات اقرب لاوربيتالات t_2g منها لاوربيتالات eg و بذلك فأن اوربيتالات t_2g سوف تعاني تنافراً اشد مما تعانيه اوربيتالات eg و بالتالي سترتفع الطاقة لاوربيتالات t_2g على عكس ماهو عليه في حالة ثماني السطوح ،و لكن لوجود