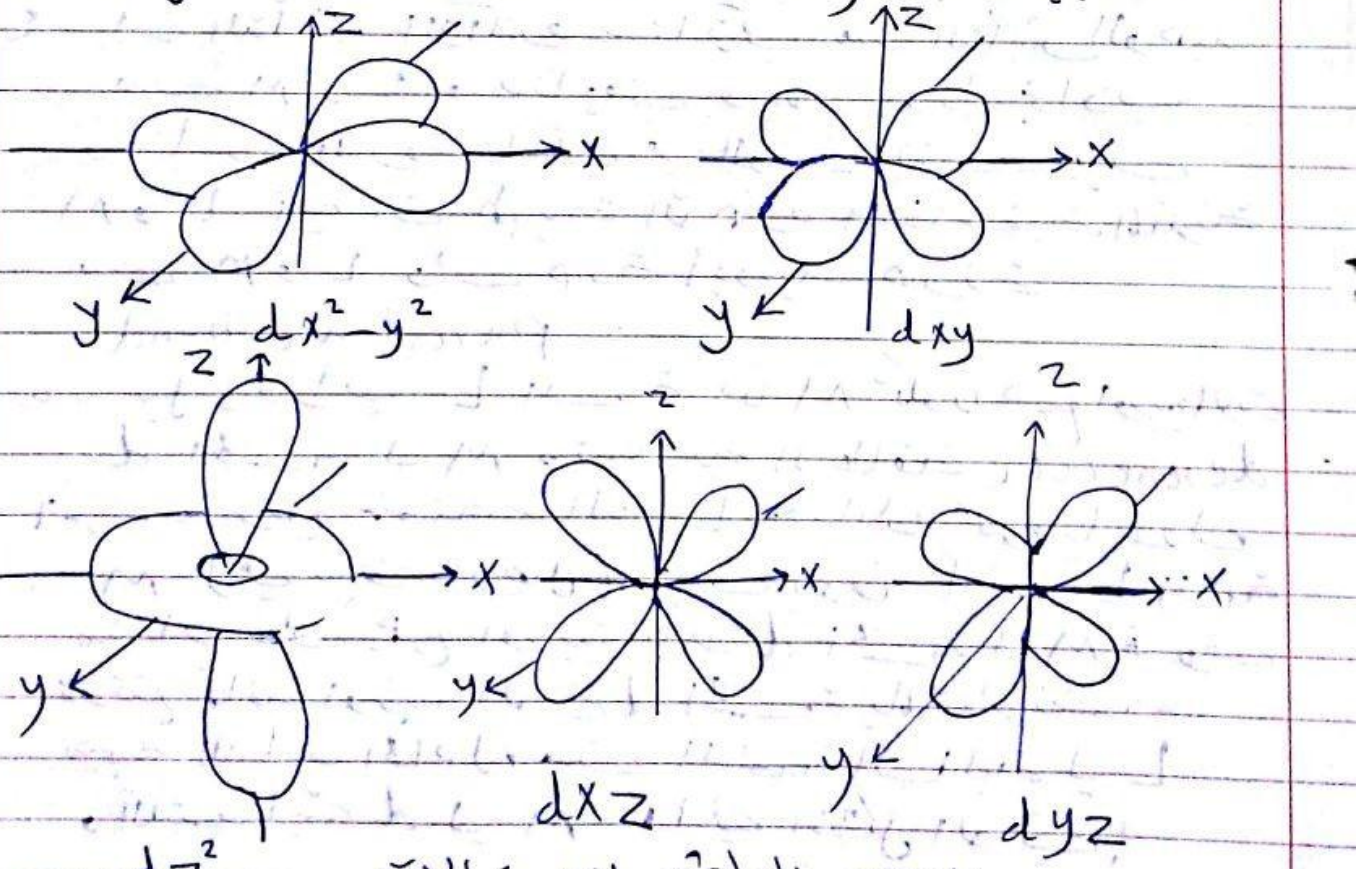
= نظرية المجال البلوري =
Crystal field theory (CFT)

لقد تم التوصل الى هذه النظرية CFT من قبل العالمين بيث Bethe وفان فليك Van vleck في الوقت نفسه التي ظهرت فيه نظرية VBT للعالم بولنك. وقد استعملت نظرية CFT على نطاق واسع من قبل الفيزيائيين ولكنها بقيت غير معروفة للكيمائيين حتى عام 1950.

ولمعرفة قوى التجاذب والتنافر المؤولة عن تأثيرات المجال البلوري فمن الضروري معرفة العلاقات الهندسية لاوربيتالات d. وفي الحقيقة هناك خمسة اوربيتالات للغلاف الثانوي d وهي:

أ- الاوربيتالات التي تقع على المحاور أي تخترقها المحاور وهما اوربيتالين: $d_{x^2-y^2}$ ، d_{z^2} وتدعى هذه eg

ب- الاوربيتالات التي تقع بين المحاور وهي ثلاثة اوربيتالات d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} وتدعى t_{2g}

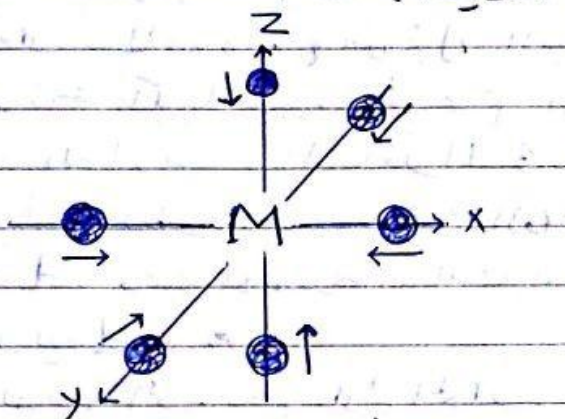


الترتيب الفراغي لاوربيتالات d الخمسة

تفترض نظرية CFT ما يأتي:

١- الايون الفلزي الموجب الشحنة M^+ دائماً يقع في نقطة الاصل.

٢- تتحرك الليكاندات السالبة L في حالة الملقد ثنائي السطوح OH بأتجاه المحاور X، Y، Z فقط وكما في الشكل الاتي:



٣- الايون الفلزي دائماً موجب الشحنة وان كان عدد تاكسده + ٦، ٥، ٤ والليكاندات L دائماً سالبة الشحنة وإن كانت متعادلة مثل H_2O أو سالبة.

٤- إن التآثر الالكتروستاتيكي هو التآثر الوحيد بين M و L وهذا يعني وجود قوى تجاذب وتنافر الكتروستاتيكي في الوقت نفسه بين M و L أي أن طبيعة الآصره التناسقية المتكونة بين M و L ذات صفة أيونية صرفة pure ionic bond.

٥- قبل إقتراب L السالبة من M تكون جميع اوربيتالات d الخمسة لـ M متساوية الطاقة degenerate

٦- عند وضع شحنة سالبة L متناظرة كروياً حول M (في نقطة الاصل) بحيث يكون تأثير L السالبة متساوٍ على جميع اوربيتالات d الخمسة لـ M فوق ترتفع طاقة اوربيتالات d الخمسة بالمقدار نفسه نتيجة التنافر الحاصل بين الشحنة السالبة لـ L والكترونات d لـ M كما في الشكل الاتي:

Class

$d_{xz}\ d_{yz}\ d_{xy}\ d_{z^2}\ d_{x^2-y^2}$

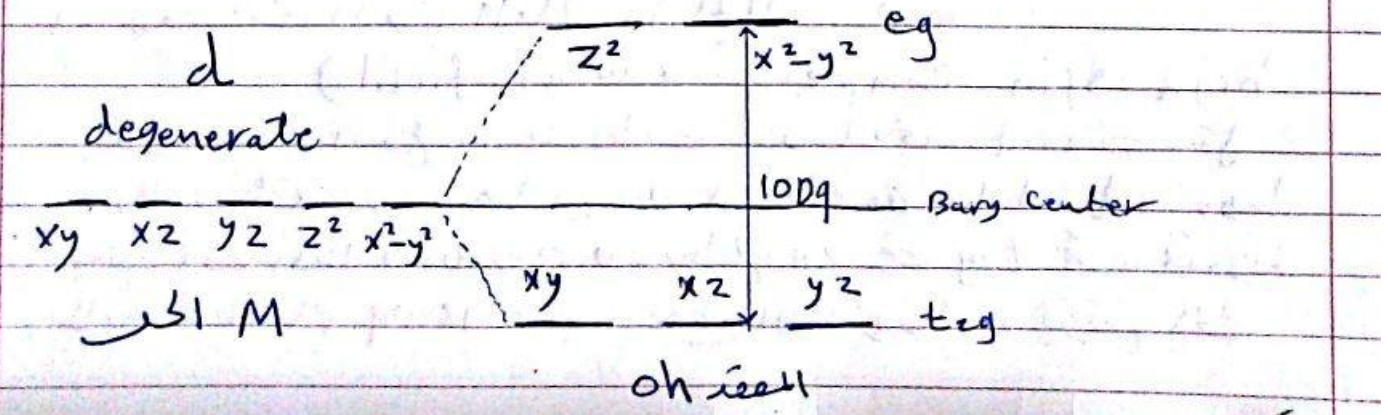
$d_{xz}\ d_{yz}\ d_{xy}\ d_{z^2}\ d_{x^2-y^2}$ يعد وضع الـ ligand ذات التأثير المتساوي قبل اقتراب الـ ligand

٧- عند إقتراب الـ ligand أكثر من M يحصل ما يأتي لاوربيتالات d الخمسة في حالة تكوين المعقد ثماني السطوح oh :

م- يكون التنافر شديد بين الـ ligand واوربيتالات d الواقعة على المحاور eg ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) لان هذه الاوربيتالات متجهة مباشرة باتجاه الـ ligand لذلك سوف ترتفع طاقة الاوربيتالين المذكورين eg بالمقدار نفسه عن مركز الثقل Bary center وهذا المقدار يساوي 6 Dq .

ب- الاوربيتالات d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} وتمثل t_{2g} وهذه تقع بين المحاور لذلك يكون التنافر اقل بينها وبين الـ ligand لانها تقع بين المحاور وليس باتجاه الـ ligand ولهذا فان طاقة هذه الاوربيتالات سوف تنخفض بالمقدار نفسه عن مركز الثقل وهذا المقدار يساوي 4 Dq .

* تمثل Dq وحدة طاقة تناسبية cm^{-1} ، K Cal ، ev يمكن تمثيل ما يحصل لاوربيتالات d لـ M عند إقتراب الـ ligand وتكوين المعقد oh بالمخطط الاتي الذي يمثل إنقسام (انفصام) اوربيتالات d للمعقد oh



يطلق على المسافة بين المستوى العالي الطاقة eg والمستوى الواطئ الطاقة t2g بالمقدار 10Dq أو Δo وهذه المسافة 10Dq تمثل طاقة تقاس بالوحدات السابقة وتختلف هذه المسافة (الطاقة) من معقد لاخر فمثلا 10Dq تمثل القيمة في الطاقة بين المستوى eg والمستوى t2g وهذه الخاصية تدعى انقسام (انشطار) المجال البلوري وكما في المخطط البياني 10Dq crystal field splitting

عند تطبيق هذه النظرية يجب معرفة L القوية (ضاغطة) والضعيفة (غير الضاغطة) وحسب الترتيب الآتي الذي يدعى سلسلة الطيف الكيميائية Spectrochemical series

$$CO > CN^- > NO_2^- > phen > dipy > en > NH_3 >$$

$$CH_3CN > NCS^- > H_2O > OX^{-2} > OH^- > F^- > NO_3^- >$$

$$Cl^- > SCN^- > S^{-2} > Br^- > I^-$$

H_2O ضعيفة لذلك تأتي جميع L التي تقع يمينه تعتبر ضعيفة منه.

وفيما يلي طاقة استقرار المجال البلوري
Crystel field stabilization Energy
(CFSE)

هناك نوعين من المعقدات ثمانية السطوح إعتماداً على قوة المجال الميكانيكي (قوة L):

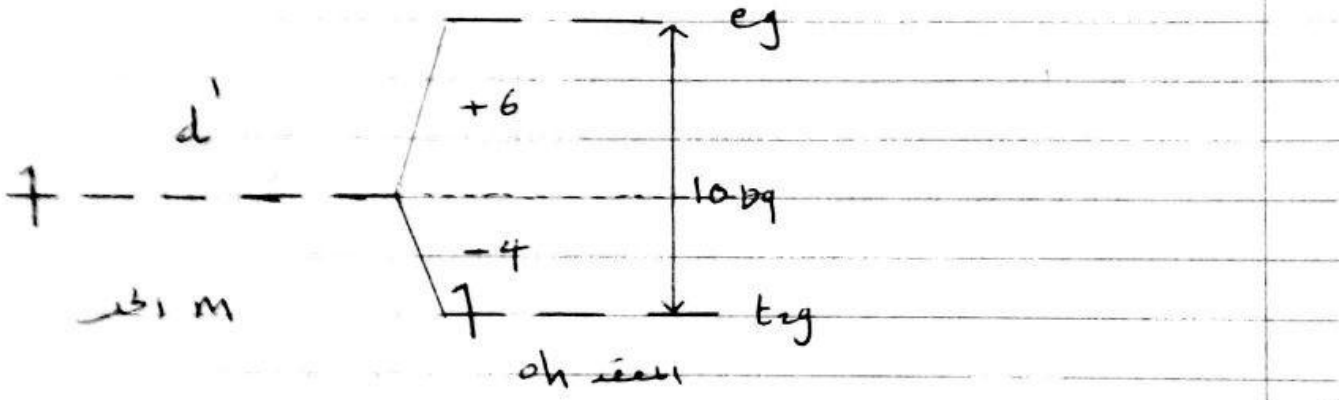
1- معقدات البرم العالي (المجال الضعيف)
high spin complexes (weak field)

يتكون هذا النوع من المعقدات عندما يتحد L ضعيف مثل H_2O ، OX^{-2} وغيرها مع فلز انتقالي من سلسلة 3d وهذا يعني أن الطاقة اللازمة لازدواج 2e في t2g تكون أكبر من طاقة الانقسام 10Dq أي يستطيع الالكترون أن يرتفع الى

المستوى eg ولا يستطيع أن يزدوج في t_{2g} وهذا يعني أن الالكترون الرابع تأكثر (حسب قواعد هوند)
يدعى الى طاقة الازدواج بالحرف P أي Pairing Energy أي تفضل حالة البرم العالي (المجال الضعيف) عندما تكون $10Dq < P$ أي أن الفرق بين طاقة eg و t_{2g} تكون قليل (الطاقة 10Dq قليلة).

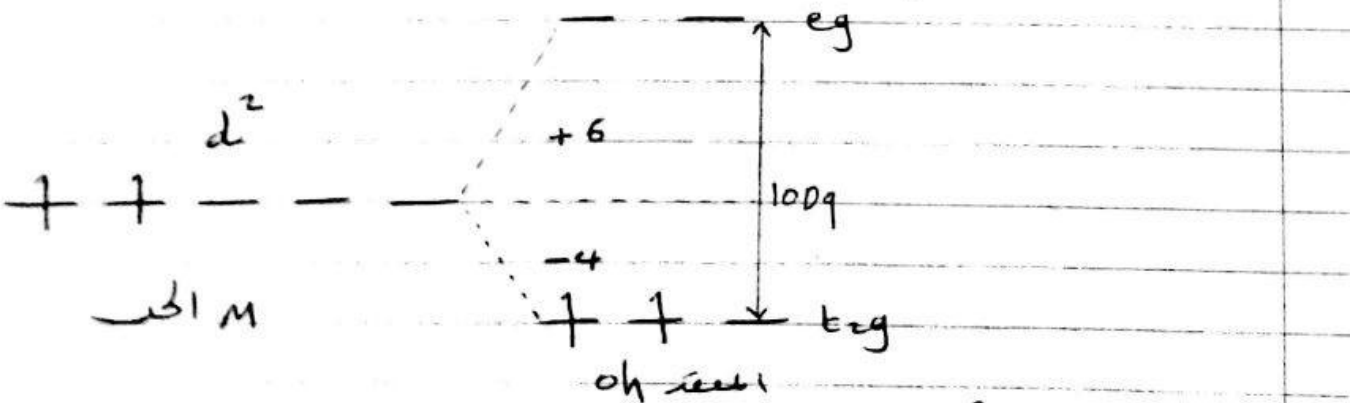
* أي الكترون في المستوى t_{2g} طاقته $-4Dq$
$+6Dq$ " eg " " " "

وهناك عشر حالات لمفردات البرم العالي وتشمل التراتيب الالكترونية لـ M من d^1 وحتى d^{10} وكما في التراتيب الالكترونية الاتية (الاحظة العشرة) :-

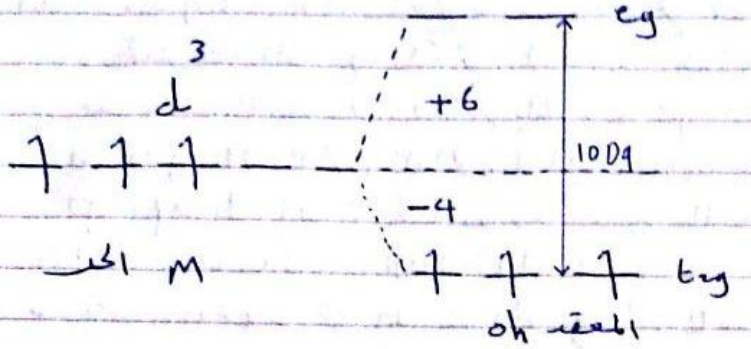


$CFSE = 1(-4) = -4Dq$

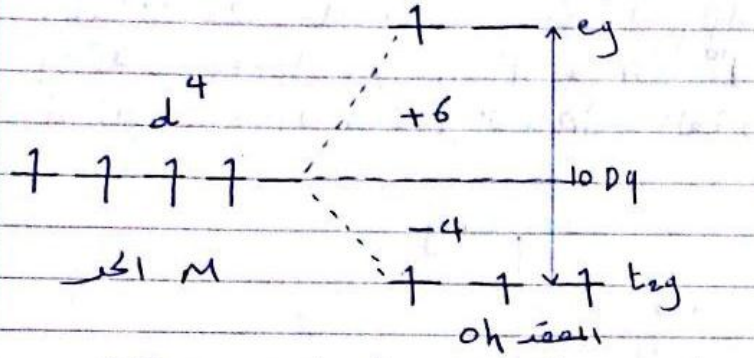
الترتيب الالكتروني $t_{2g}^1 eg^0$



$CFSE = 2(-4) = -8Dq$ $t_{2g}^2 eg^0$

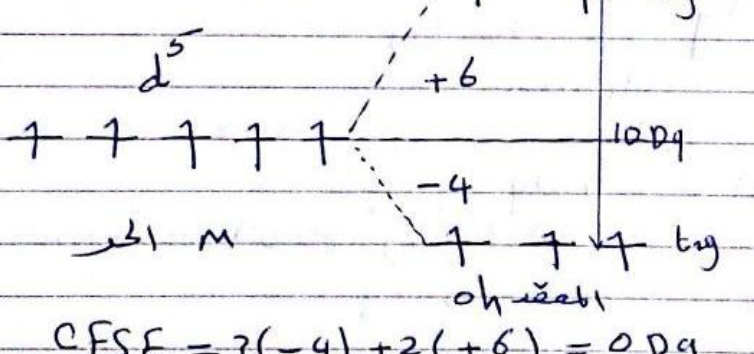


$CFSE = 3(-4) = -12Dq$ $\quad t_{2g}^3 eg^0$

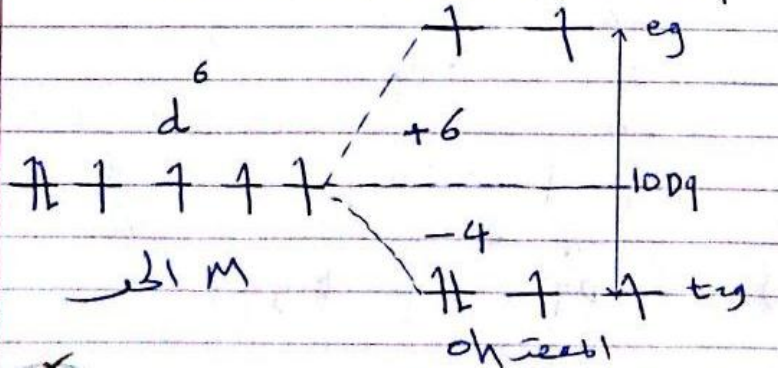


$CFSE = 3(-4) + 1(+6) = -6Dq$ $\quad t_{2g}^3 eg^1$

$=$



$CFSE = 3(-4) + 2(+6) = 0Dq$ $\quad t_{2g}^3 eg^2$



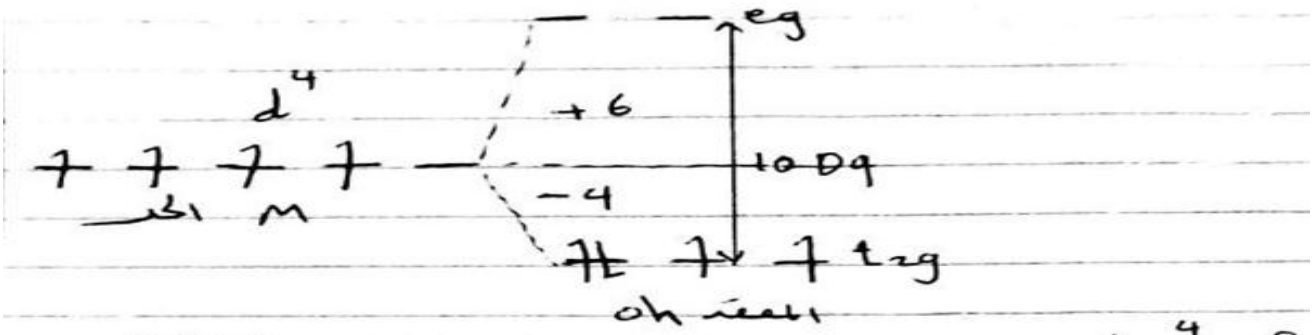
$CFSE = 4(-4) + 2(+6) + 1P$

$= -4Dq + 1P$ $\quad t_{2g}^4 eg^2$

٤- معقدات البرم الواطئ (المجال القوي)
low spin complexes (strong field)

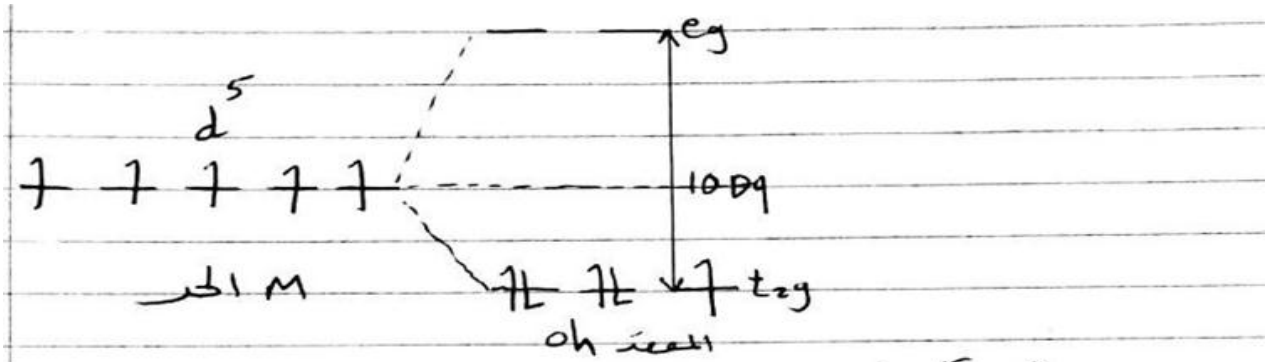
يتكون هذا النوع من المعقدات عندما يتحد الفلز القوي مع فلز انتقالي من سلسلة 3d أو يتحد الفلز الضعيف مع قوي مع فلز انتقالي من سلسلة 4d أو 5d حيث يكون الفلز قوي بسبب سهولة استيعاب الاوربيتال 4d أو 5d للالكترونيزات وذلك لسعة انتشار كل منها في الفراغ. وحالة البرم الواطئ تعني أن الطاقة اللازمة للازدواج p تكون اقل من طاقة 10Dq أي يستطيع الالكترون أن يزدوج في المستوى t_{2g} ولا يستطيع أن يرتفع الى المستوى eg وهذا يسهل من الالكترون الرابع وحتى السادس. اي تسهل حالة البرم الواطئ عندما $p < 10Dq$ أي أن الفرق في الطاقة بين المستوى t_{2g} والمستوى eg يكون كبير (الطاقة 10Dq كبيرة).

والمخططات الاتية تمثل الاتظمة المختلفة لمعقدات البرم الواطئ من d^4 وحتى d^{10} ويجب أن نعلم أن الاتظمة d^1 d^2 d^3 d^8 d^9 d^{10} هي نفسها البرم العالي والبرم الواطئ. أما الاتظمة d^4 d^5 d^6 d^7 الخاصة بالبرم الواطئ فهي كالاتي في المخططات الاتية:-



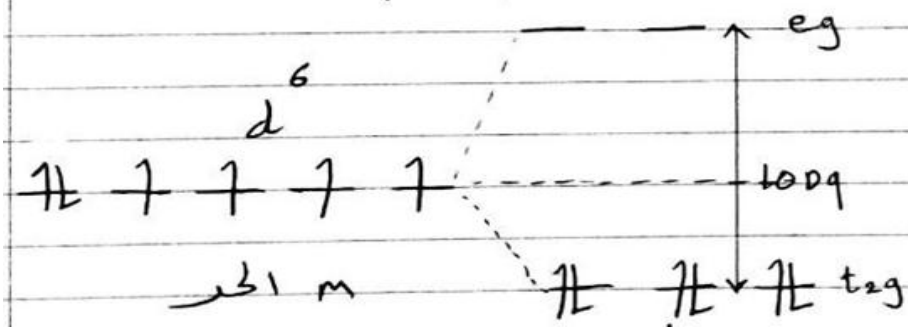
$CFSE = 4(-4) + 1P$ $\quad t_{2g}^4\ eg^0$

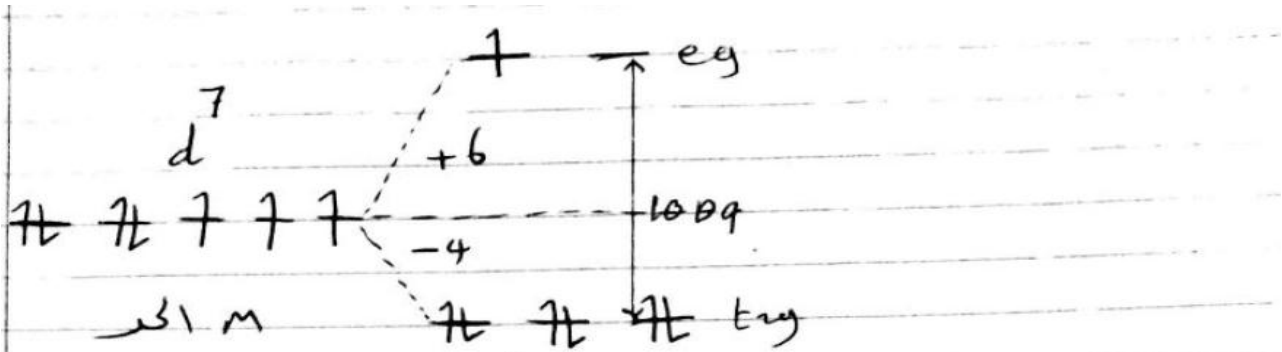
$= -16Dq + 1P$



$CFSE = 5(-4) + 2P$
$= -20Dq + 2P$

$t_{2g}^5\ e_g^0$





$CFSE = 6(-4) + 1(+6) + 3P$
$= -18Dq + 3P$

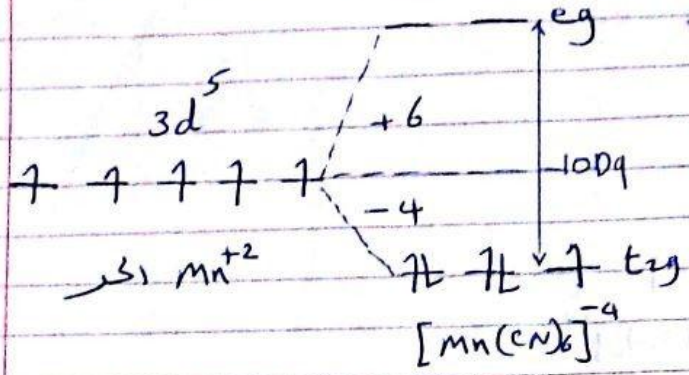
$t_{2g}^6\ e_g^1$

مثال: $[Mn(CN)_6]^{-4}$ الحقل oh CN ليكاند قوي

احادي السن

والعنصر Mn تسلسلة 3d

$_{25}Mn = [Ar]\ 3d^5\ 4s^0$ ← الحقل قوي واطئ.



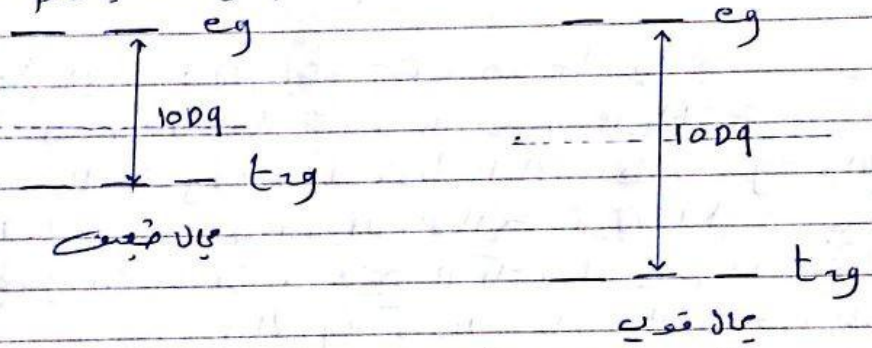
اكبر Mn^{+2}

$CFSE = 5(-4) + 2P$

$= -20\,Dq + 2P$

$t_{2g}^5\, e_g^0$

* في حالة المجال الضعيف يكون الانفصال قليل (10Dq قصيرة)
اما في حالة المجال القوي فأن الانفصال يكون كبير (10Dq طويلة)



لذلك فأن 10Dq للمجال القوي > 10Dq للمجال الضعيف

معلومات مفيدة:

$1\,ev = 23\,K\,cal$

$1\,ev = 8070\,cm^{-}$

$1\,K\,cal = 350\,cm^{-}$

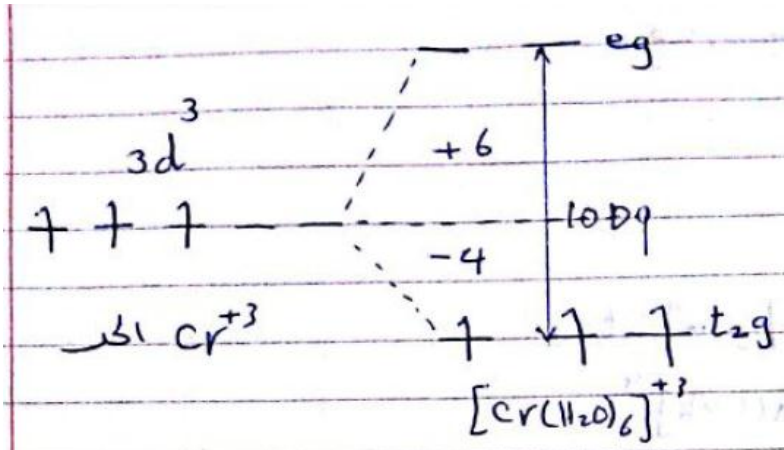
مثال: قيمة 10Dq بالايون $[Cr(H_2O)_6]^{+3}$ هي $17400\,cm^{-1}$
كم تكون طاقة استقرار المجال البلوري له

ج: المعقد ثماني السطوح Oh

المعقد يدرس عالي لان H_2O ليكاند ضعيف احادي السن

$_{24}Cr = [Ar]\,3d^5\,4s^1$ و Cr من سلسلة $3d$

$Cr^{+3} = \; ? \; 3d^3\,4s^0$



$$CFSE = 3(-4) = -12Dq$$

$$= \frac{-12}{10} \times 17400 = -20880\ cm^{-1}$$

« العوامل المؤثرة في مقدار 10Dq »

يتوقف مقدار 10Dq (الطاقة بـ cm^{-1}) على مجموعة من العوامل التي تؤثر في درجة الانقسام (انفصام) أوربيتالات d من قبل الليكاندات. وهذه العوامل هي:

١- الشحنة الايونية: Ionic charge .

ان للشحنة الايونية الموجبة لـ M تأثير مباشر على قيمة 10Dq . فزيادة الشحنة الموجبة لـ M تؤدي الى سحب L وتجعلها أقرب من أوربيتالات d لـ M وهذا يزيد قوة التنافر بين L وأوربيتالات d ويجعل هذه الأوربيتالات أكثر تهيجاً وبذلك تزداد درجة الانقسام بين t_{2g} و e_g . إن التغير في الشحنة من +2 الى +3 يحدث زيادة في 10Dq بمقدار 50% .

$$[Mn(H_2O)_6]^{+3} > [Mn(H_2O)_6]^{+2}$$

$10Dq = 21000\ cm^{-1}$ $\qquad$ $10Dq = 750\ cm^{-1}$

* عند المقارنة يجب ان يكون M نفسه، L نفسه، عدد التناسق نفسه لكن حالة M مختلفة.

$M^{+3} > M^{+2} > M^{+}$

عموماً كلما 10Dq اكبر كلما 10Dq اقل

٢- نوع التناسق Type of coordinated

إن مقدار الانقسام في حالة المعقد ثماني السطوح oh يكون اكثر من ضعف مقدار الانقسام في حالة المعقد رباعي السطوح td للايون M نفسه والليكاندات نفسها والشحنة الايونية لـ M نفسها. ويرجع السبب في ذلك الى عاملين:

أ- إن وجود 4 ليكاندات في حالة td بدلاً من 6 ليكاندات في حالة oh يؤدي إلى انخفاض في عدد الجاميو ولذلك يكون التناقد اقل بين L الاربعة وبين اوربيتالات d لذلك يقل الانقسام وتقل 10Dq في حالة td.

ب- تكون L الستة في حالة oh بنفس اتجاه المستوى eg لهذا يكون التأثير كبير على اوربيتالات dx^2-y^2، dz^2 وقليل على الاوربيتالات t2g لذلك يزداد التنافر ويزداد مقدار 10Dq. اما في المعقد td فان L الاربعة لا تقع بنفس اتجاه الاوربيتالات eg ولا t2g وكذلك تكون

Class

قريبة من t2g وبعيدة عن eg لذلك يكون التنافر قليل ومقدار الانقسام قليل أي تقل مقدار 10Dq في حالة المعقد td. وقد وجد ان العلاقة بين 10Dq لمعقد oh ومعقد td بالشكل الاتي:

$$10Dq\ oh = \frac{9}{4}\ 10Dq\ td$$

مثال:

$MnCl_6^{-4}$ $10Dq = 750\ cm^{-1}$ $>$ $MnCl_4^{-2}$ $10Dq = 330\ cm^{-1}$

٢- طبيعة الليكاندات Nature of ligands وتدعى قوة المجال الليكاندي:

تؤثر طبيعة L على درجة انقسام اوربيتالات d أي على قيمة 10Dq، وهذا يعتمد على قوة L وكما في التسلسل الاتي الذي يدعى سلسلة الطيف الكيميائية التي تبين ازدياد قوة المجال الليكاندي لمجموعة من L:

$$CO > CN^- > NO_2^- > phen > dipy > en > NH_3 >$$

$$CH_3CN > NCS^- > H_2O > OX^{-2} > OH^- > F^- > NO_3^- >$$

(قوي) (ضعيف)

$$Cl^- > SCN^- > S^{-2} > Br^- > I^-$$

لذلك نلاحظ ازدياد في درجة الانقسام (مقدار 10Dq) لمعقدات CrL_6^{+3} حسب التسلسل الاتي:

$$[Cr(en)_3]^{+3} > [Cr(ox)_3]^{-3} > [CrF_6]^{-3}$$

اكبر 10Dq — اقل 10Dq

وذلك لان قوة L تكون حسب التسلسل الاتي:

$$en > OX^{-2} > F^-$$

اقوى مجال — اقل مجال

٤- طبيعة الايون الفلزي

إن مقدار انقسام الحمال البلوري (مقدار 10Dq) يتأثر بطبيعة الايون الفلزي M - إن الفرق لبست كبيرة بين عناصر السلسلة الواحدة الانتقالية مثل سلسلة 3d وتكاد تكون الزيادة في 10Dq بين عناصر الزمرة الانتقالية الواحدة حسب التسلسل الآتي:

5d > 4d > 3d

10Dq يكبر 10Dq يقل

وذلك لان اوربيتالات 5d تتبعها 4d تمتد الى مسافة أبعد في الفراغ أي أكثر سعة وانتشاراً في الفراغ ولذلك تتفاعل بشدة مع L أي من السهولة أن تستوعب 2e

أي بسهولة تزدوج فيها 2e . أما الاوربيتال 3d فان سعة انتشاره في الفراغ (حجمه) تكون قليلة لذلك لا تزدوج فيه الالكترونات بسهولة إلا إذا اضطرت الى ذلك (حسب قواعد هوند) . لذلك ترى أن مقدات السلسلتين 4d ، 5d الانتقاليتين تكون ذات برم واطئ سوا كان L ضعيف ام قوي اما مقدات عناصر السلسلة 3d الانتقالية فتكون ذات برم عالي مع L ضعيفة وذات برم واطئ مع L قوية.

مثال: $Ir(NH_3)_6^{+3}$ > $Rh(NH_3)_6^{+3}$ > $Co(NH_3)_6^{+3}$

$10Dq = 41000\ cm^{-1}$ $34100\ cm^{-1}$ $22900\ cm^{-1}$