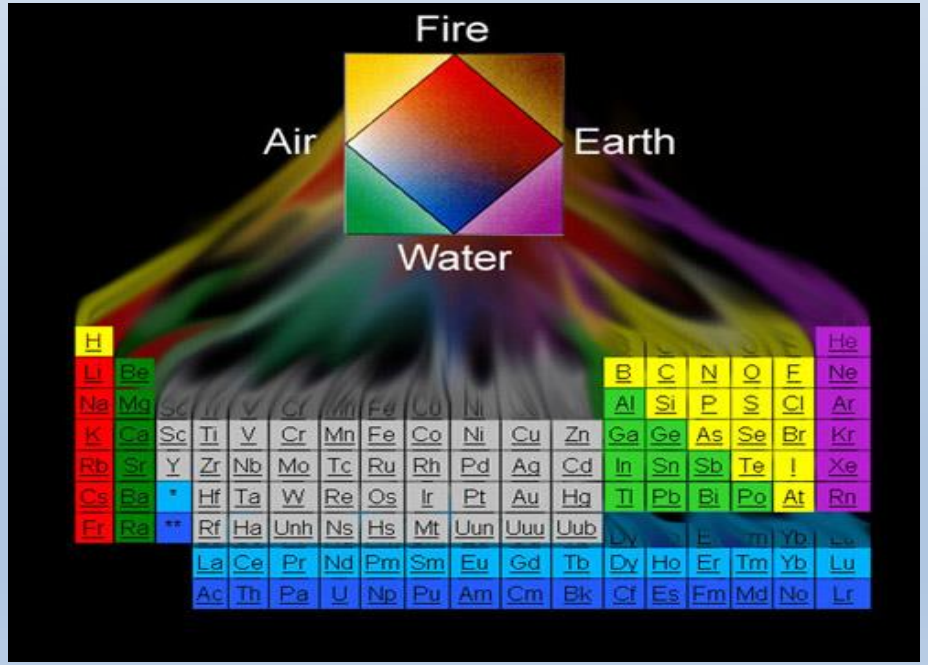
الكيمياء اللاعضوية IV
كيمياء العناصر الانتقالية



م.شيماء عادل محمد
مدرس المادة

نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory

- نظرية إلكتروستاتيكية تفترض أن التآصر (الترابط) في معقد ما : " هو نتيجة تجاذب الكتروستاتيكي نقي بين أيون الفلز المركزي الموجب و الليكاندات المحيطة بها كنقاط مشحونة " ، فيكون الترابط أيوني نقي .
- وضع هذه النظرية كل من العالمين Bethe , Vanflect

فرضيات النظرية

- تفترض النظرية الفروض الآتية

1 -أن الاصرة بين ال ذرة المركزية (ذرة الفلز) والليكاند هي اصرة ايونية بنسبة ١٠٠%.

2-تعتبر الليكاند (المجموعة المرتبطة) عبارة عن نقطة سالبة الشحنة (اي كتلة سالبة) وبناءا على ذلك عندما تحيط عدة كتل سالبة بأيون الفلز المركزي ينشأ مجال الكتروستاتيكي حول ذرة او ايون الفلز . هذا المجال يسمى (المجال الليكاندي).

- ٣-تعتبر اوربتالات (d) الخمسة لأيون الفلز الانتقالي في الحالة الغازية تكون متساوية في الطاقة ويكون تأثير ال مجال الناشئ عن المجموعات الليكاندي هو إزالة التساوي في الطاقة بين المدارات (d) الخمسة وبالتالي تنفصل هذه المدارات الخمس تبعا لنظام تناسق هذه المجموعات حول ذرة الفلز المركزية.
وبالتالي تنقسم الاوربتالات الخمسة الى قسمين احدهما (t2g)و (eg) وهذا يعتمد على موقع هذه المجاميع في الفراغ على المحاور او بين المحاور.

طاقة استقرار المجال البلوري

- إذا كان الفرق بين طاقتي المستويين (t2g) و (eg) كبيره بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون على إحدى مدارات المستوى (eg) أكثر من طاقة الازدواج(P

1. مدارات t2g و التي توجه فيها فصوص المدار d بين المحاور(x, y, z) و هي(dy-z , dx-z , dx-y):

الفرضيات التي تعتمدعليها نظرية المجال البلوري

- ١- تعامل الليكاندات كأنها شحنات متمركزة.
- ٢- لا يوجد تداخل بين مدارات الفلز و مدارات الليكاندات.
- ٣- التداخل الوحيد بين أيون الفلز و الليكاند هو تجاذب و تنافر الكتروستاتيكي نقي ، فيكون الترابط بين الفلز و الليكاند أيوني نقي ، (Ionic Interaction).

٤- نفترض أن هذا الأيون الفلزي قد تم وضعه في مركز كرة مشحون بشحنة سالبة ، فإن قيمة طاقة المدارات الخمس سترتفع نظرا للتنافر الموجود بين المجال الكروي سالب الشحنة و الالكترونات الموجودة على الفلز، و لكن تبقى مدارات d الخمس أيضا متساوية الطاقة و لكن عند مستوى أعلى من حالة الأيون الحر

الشكل التالي الذي يمثل octahedral

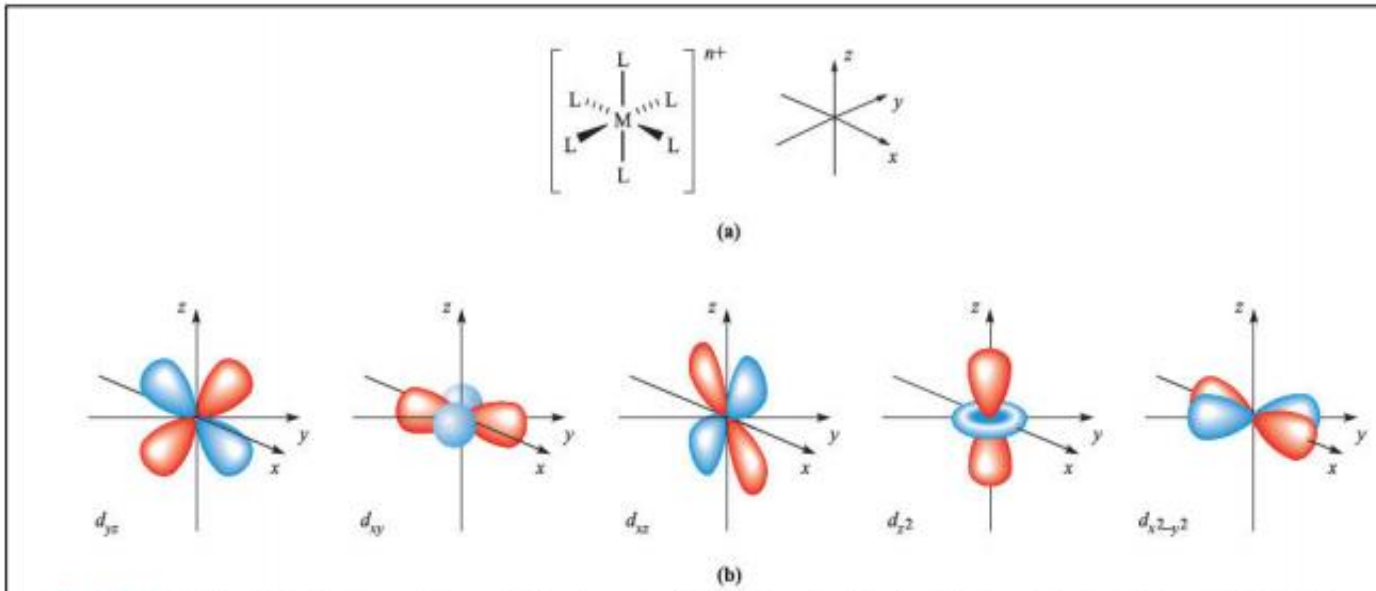
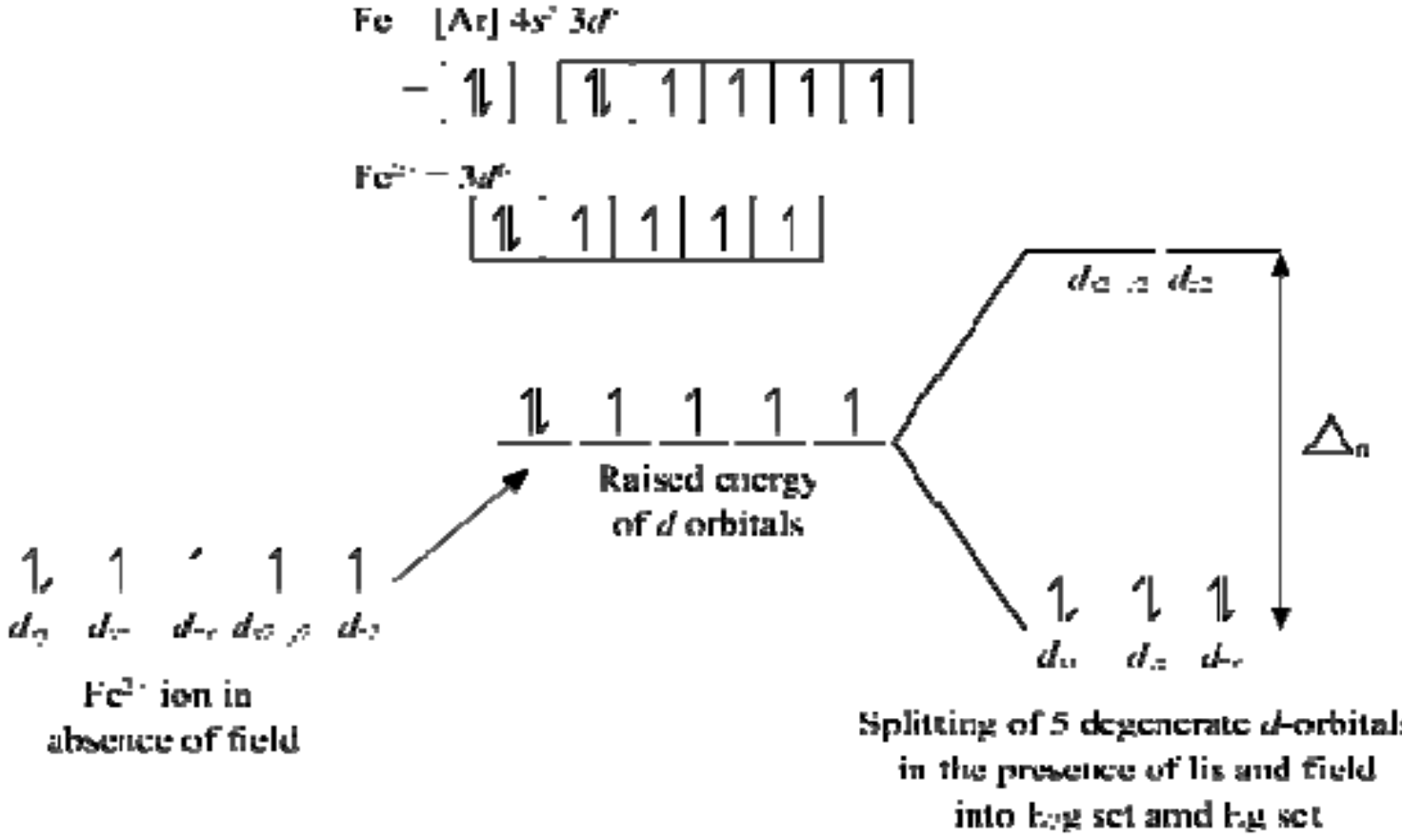


Fig. 20.1 (a) The six M–L vectors of an octahedral complex $[ML_6]^{n+}$ can be defined to lie along the x, y and z axes. (b) The five d orbitals; the d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ atomic orbitals point directly along the axes, but the d_{xy}, d_{yz} and d_{xz} atomic orbitals point between them.

- حيث تتواجد خمسة اوربيتالات ذرية نوع dفي الفلز المركزي ، ثلاثة اوربيالات منهاوهي (dxz ,dxy , dyz)تكون اتجاهاتها مابين محاور (z,y,x) والاثنان الباقية (dz^2 and dx^2-y^2) تكون اتجاهاتها بشكل مباشر وعلى طول المحاور ، عندما يحصل اقتراب لليكاندات الستة باتجاه الفلز فكل واحد من هذه الليكاندات يمتلك مركز لشحنة سالبة وتحصل حالة جذب الكتروساتيكي بين ايون الفلز المركزي والليكاندات الستة. في نفس الوقت هناك ايضا قوى تنافر تحصل بين الالكترونات الموجودة اصلا في غلاف dللفلز والمراكز السالبة لليكاندات ، فلو كانت اتجاهات اوربيتالات جميعها متجهة على امتداد المحاور (وليس بينها) فسيحصل تنافر قوي بين الليكاندات

- المتجهة على امتداد المحاور واوربيتالات dوسترتفع طاقة جميع هذه الاوربيتالات درجة واحدة ، ولكن واقع الحال ليس كذلك ، اذ ان وكما مبين اعلاه هناك ثلاث اوربتالات تكون اتجاهاتها اصلا بين المحاور لذلك ستكون حصيلة التنافر هو ارتفاع طاقة الاثنان التي تكون اتجاهاتها على امتداد المحاور وهي (dz^2 and dx^2-y^2) وهذا اكبر من الثلاثة الباقية (dxz ,dxy , dyz) بدرجة وهذا الفرق يسمى انفصام المجال البلوري وقيمتها ومقداره يعتمد على نوع الليكاندات وترتبها حول الفلز ،

- اما مستوى الطاقة الاسفل ان مقدار الفرق في الطاقة بين المستويين الاعلى والاسفل فيرمز لها Δoct أو يقاس عليها مقدار الارتفاع وكل واحد من اوربيتالات egالاثنين ترتفع ، اما الثلاثة الباقية فتنخفض بالمقدار -وهذا يعني ان الحصيلة النهائية بينما يكون حصيلة الانخفاض المتجهة على امتداد المحاور واوربيتالات d وسترتفع طاقة جميع هذه الاوربيتالات درجة واحدة

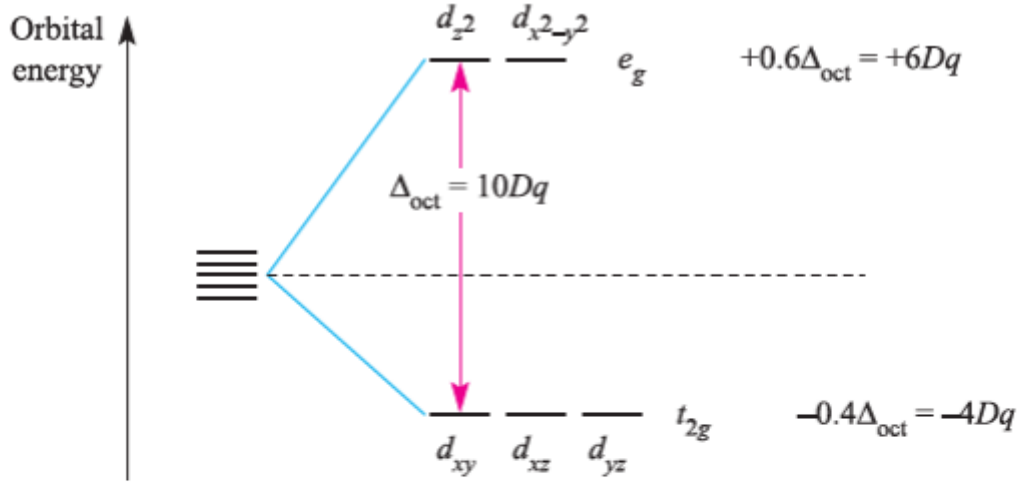


انفصام الشكل البلوري الى مستوين للطاقة الاعلى والأسفل له مسميات تناظرية ، فعندما يكون الشكل الهندسي للمعقد octahedral فان مستوى الطاقة الأعلى (أي الاوربيتالات d_z^2 , d_x^2- y^2) يكون e_g ، اما مستوى الطاقة الاسفل (أي d_{xz} ,d_{xy} , d_{yz})الاوربيتالات يكون t_{2g}.

- ان مقدار الفرق في الطاقة بين المستويين الاعلى والاسفل فيرمز لها Δoctأو هناك مستوى يسمى barycenter
- يقاس عليها مقدار الارتفاع والانخفاض لكلا المستويين t2g و eg وكل واحد من اوربيتالات الاثنين ترتفع عن بمقدار + 0.6 Δoct اما الثلاثة الباقية فتنخفض بالمقدار- 0. 4 عن الخط المركزي (barycenter)وهذا يعني ان الحصيلة النهائية لارتفاع جميع اوربيتالاتeg تعادل +1.2 Δoctبينما يكون حصيلة الانخفاض

- اي Δoct - 1.2للثلاث اوربيتالات في المستوى الاقل هي
- بمعنى تعادل قيم الانخفاض والارتفاع في طاقة المستويين t2g وeg
- ولكن باشارة متعاكسة

الشكل التالي يوضح هذه المفاهيم



ان مقدار **Δoct** يتحدد بقوة المجال البلوري فاما ان يكون المجال ضعيفا (weak field) أو مجالا قويا (strong field) وتكون العلاقة بينهما هي:

$$\Delta_{oct}(\text{weak field}) < \Delta_{oct}(\text{strong field})$$