Crystal field theory نظرية المجال البلوري

تعريف:- نظرية المجال البلوري تستخدم لدراسة التأثير على مركبات التناسقية وأساس هذه النظرية يعتمد على انقلاق الاوربيتالات (d) للعناصر الانتقالية. وان هذا الانقلاق يعتمد على نوع التأثير اي كم ليكاند يرتبط بالايون المركزي.

فمثلاً اذا كان عدد الليكاندات (٤) فالشكل هو رباعي السطوح. واذا كان عدد الليكاندات (٦) فالشكل هو ثماني السطوح.

السطوح - $\mathrm{O_h}$ (C.F.T)

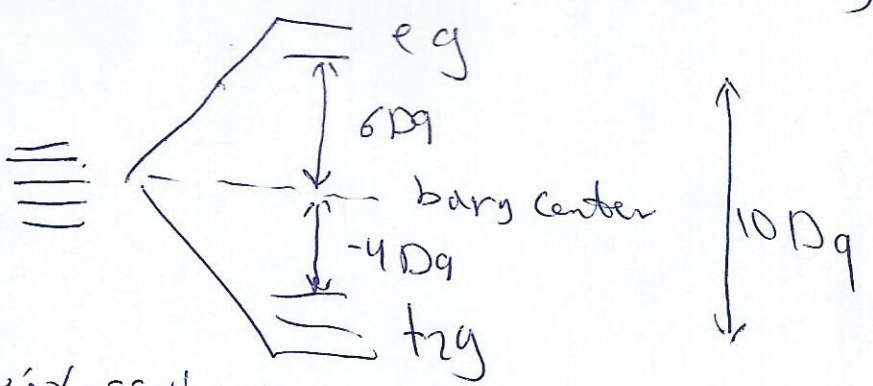
تكون الاوربيتالات المهمة في نظرية $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ - d_{yz}, d_{xz}, d_{xy} حيث

$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ واقعة على المحاور

اما d_{yz}, d_{xz}, d_{xy} فواقعة بين المحاور

* في التناسق الثماني:-

عندما تأثر الاوربيتالات المهمة بالمجال الليكاندي فالاوربيتالات الواقعة على المحاور ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$) ترتفع طاقتها وتسمى (e_g) اما الاوربيتالات الواقعة بين المحاور t_{2g} تنخفض طاقتها وتسمى d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}



بالاضافة اي $10Dq$ تسمى طاقة الاوربيتال p_z تزدحم الالكترونات

(15 B)

ان اوربيتالات (d) المحيطة في ايون العنصر الانتقالي تكون ذات طاقة متشابهة، اي انها متساوية الانحلال وان الالكترونات تشغلها وفقاً لقاعدة باولي وهوند اي بما يحقق اعلى تحديد لايون العنصر.
اما في المعقدات فأن اوربيتالات d للفلز تتأثر بالمجال الكهربائي الذي تسلطه الليكاندات الموجودة حول ايون الفلز حيث

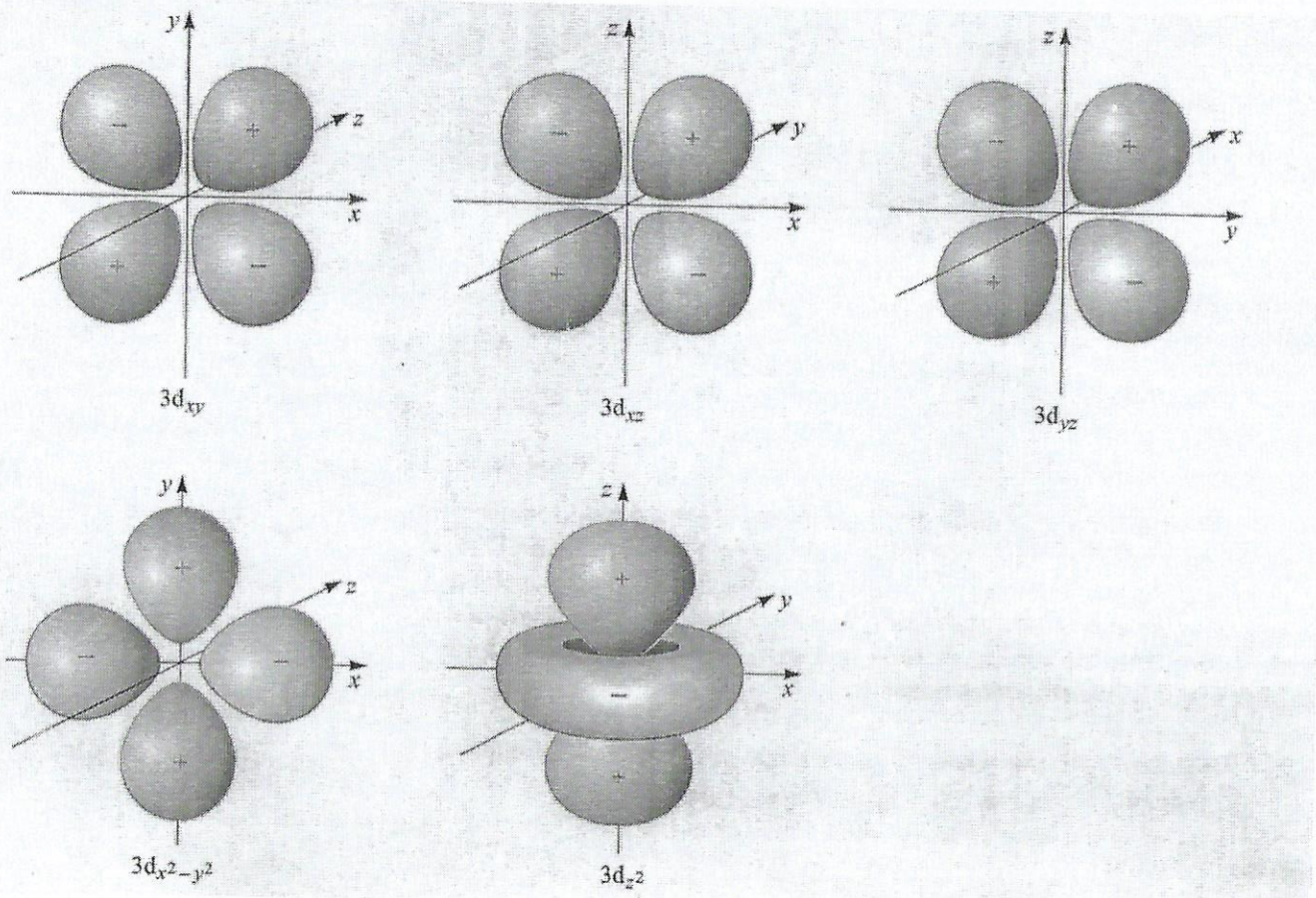
(A) في المجال ثماني السطوح تتأثر اوربيتالات d الثلاثة t_{2g} وهي تختلف عن اوربيتالات e_g حيث تزداد استقرارية ~~اوربيتالات~~ اوربيتالات t_{2g} اي تكون في مستوى طاقة اقل. اما اوربيتالات e_g فتقل استقراريتها اي تكون تكون في مستوى طاقة اعلى.

يسمى فاصل الطاقة بين هاتين المجموعتين (طاقة المجال الليكاندي) ويعتمد مقدار هذه الطاقة على طبيعة الليكاند وطبيعة ايون العنصر المركزي فمثلاً Cl^- يضعف بينما تختلف الليكاندات في قوة المجال الذي تسلطه CO فوي و H_2O و NH_3 وبالتالي تختلف مقدار قيمة فاصل الطاقة هذه تعد ذات مدلول مهم لانها تقرر مقدار الطاقة الضوئية التي يمتصها الالكترون في انتقاله من احد اوربيتالات t_{2g} الى احد اوربيتالات e_g. وان مقدار طاقة هذه يفسر الالوان المختلفة لمركبات العناصر الانتقالية.

(B) في المجال رباعي السطوح $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ مثلاً ان فاصل الطاقة بين (t_2 و e) في المعقد يتناسب مع مقدار الطاقة اللازمة لاستحثاث الهبوط الاعزم من قبل الالكترون المنتقل لذلك يسبب المعقدات ازرق اما في ايون $[Cu(CN)_4]$ فأن فاصل الطاقة بين t_2 و e كبير - حيث ان الالكترون المنتقل لا يمتص هو مرئي وانما يمتص طاقة في (U.V) لذلك لا يسبب المعقد ملوناً

~~النيكل~~ الزنك مورفس :- فلزات متشابهة بالحجم والشحنة

are strictly those for an electron in a hydrogen atom, but those for electrons in to orbital.



* عندما تقترب (6) ليكاندات من الفلز فإن اوربيتالات (d) للفلز الواقعة على المحاور تتأثر تأثر مباشر بينما التي تقع على المحاور فإنها لا تتأثر نهائياً.

pt هي طاقة الازدواج

$$Pt = P_{exchang} + P_{coluom}$$

$P_{exchang}$ التي تعني كم الكترون موجود

$$P_{exchang} = \frac{n(n-1)k}{2}$$

n عدد الالكترونات المنفردة.

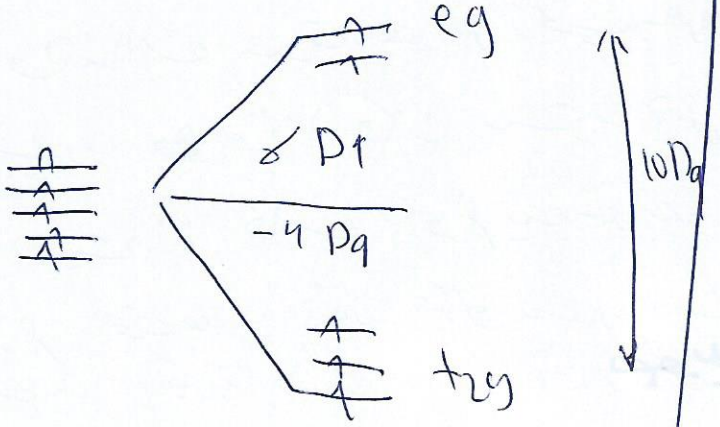
P_{coluom} تمثل طاقة التولوم وتعتمد على حجم الاوربيتال فهي تمثل التنافر بين شحنتين متنافرتين فتتناسب مع حاصل ضرب الشحنتين وعكسياً مع ~~حاصل~~ المسافة بينهما.

حيث P_{coluom} تقل كلما كبر حجم الايون.

* نلاحظ انه كلما كان التنافرين للليكاند والفلز اكبر كلما كان الانفلاق اكبر فمثلاً $[Fe(H_2O)_6]^{+3}$ انزوج الالكترونات بأي من الاوكسجين ويكون ايجد عزم لحديد فلذلك فإن الاوربيتال $Fe-O$ تكون اطول والتنافر اقل

$$Fe = [Ar]_{18}\ 3d^6\ 4s^2$$

$$Fe^{+3} = [Ar]_{18}\ 3d^5$$



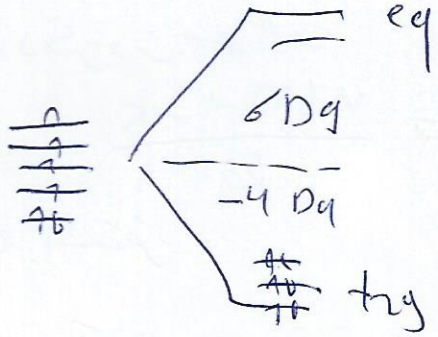
10Dq < pt لاستوزج الالكترونات

$[Fe(CN)_6]$ في العقد *

يكون نوع الليكاند اقرب الى الحديد والاوربتال اقصر والتاثير اكبر والتهجين اكبر والانقسام اكبر.

$[Fe(CN)_6]^{-3}$

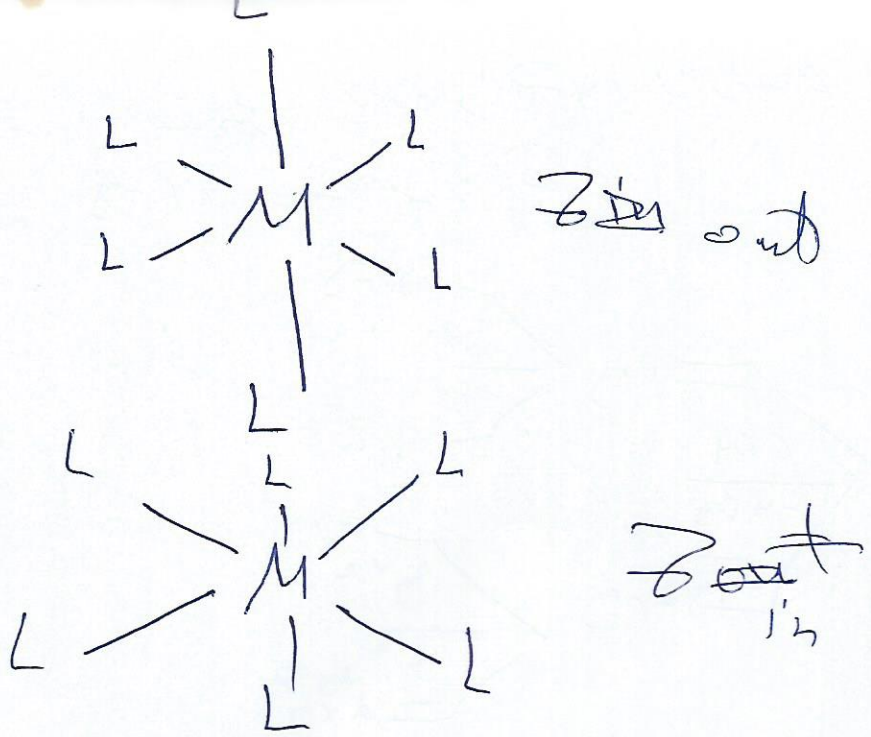
$Fe^{+3} = [Ar]_{18}\ 3d^5$



* ان قرب وبعد الالكترونات عن اوربتالات (d) للفلز يحدده قوة الليكاند وحجم الاوربتال فكلما كان الليكاند قوي والاوربتال كبير تزدوج الالكترونات مثلاً الاوه Ni—El لاتزدوج (e) بينما Pt—El تزدوج الالكترونات.

* هنالك نوعين من التشوه هما Δ_{out} , Δ_{in}

عند تأتي (G) ليكاندات وتقترب من الفلز فأن اوربتالات (d) للفلز الواقعة على امحاور تتأثر تأثر مباشر بينما الواقعة بين امحاور لاتتأثر وهنالك عدة عوامل يجب معرفتها لمعرفة هل المعقد منتظم او مشوه واذا كان مشوه هل هو Δ_{in} ام Δ_{out} حيث اذا كانت الاواصر متساوية الطول فهو منتظم واذا كانت الاواصر مختلفة الطول فهو مشوه حيث اذا كانت (2) قصير و(4) طويل يكون Δ_{in} واذا (2) طويل



Z_{in} ...

Z_{in} ...

Z_{in} ...

1- ...
2- ...

Z_{in} ... $(3,2)$ ...

Z_{in} ...

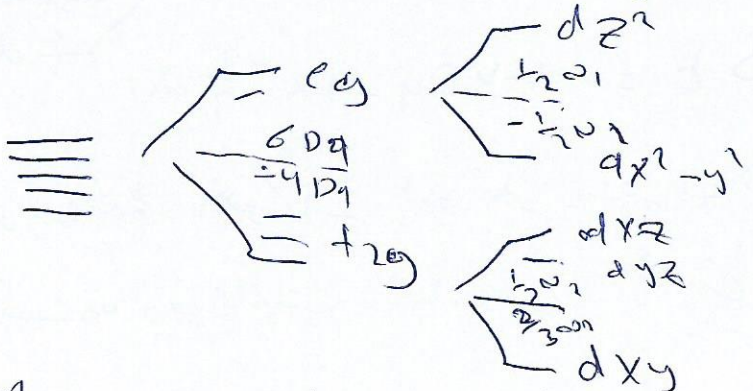
Z_{in} ...

Z_{in} ...

(M) ... (t_{2g}) ...

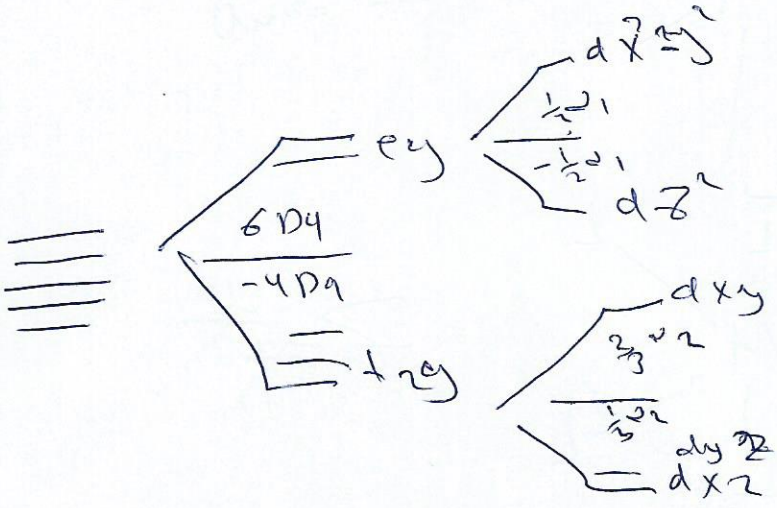
dz^2 ... dx^2-y^2

dxz, dyz, dxy



dx^2-y^2 ... dxy ...

يرتفع dx^2-y^2 و dz^2 ويتخفض



* بسبب التناسق :-

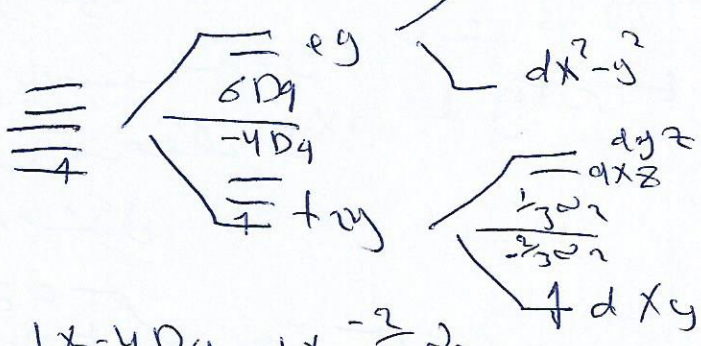
يمكن الاعتماد على النظرية التالية في معرفة تشوه الاوكتاهدرا فقط.

اذا كان السالب (3,2) فتجيه الالكترونات تكون ثابت.

* d^1 :- مثال

Ti^{+3} $[Ar]_{18}$ $3d^1$

Ti $[Ar]_{18}$ $4s^2$ $3d^2$



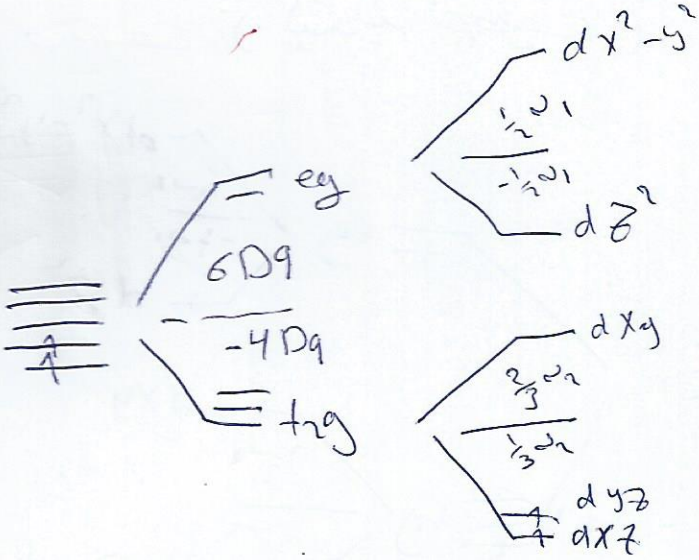
$C.F.S.E = 1 \times -4Dq - 1 \times -\frac{2}{7}\Delta_2$

وذا يفسر بنظرية عائلة الالكترون الوحيد في (d^1) يكون معقده

Zn الجسيم ونوع التشوه (التماثل)

ملاحظة ١: شرط حصول الانضغاط (تأثير جان-تيلر) هو التوزيع غير العادل في اوربيالات (t_{2g} او e_g) ② اختلاف الميكانيك

* مثل: d^2 ، Ti^{+2} ، V^{+3}



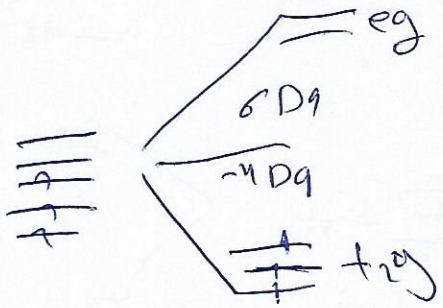
$C.F.S.E = -4Dq * 2 + 2 * -\frac{1}{3}\omega_2$

$= -8Dq - \frac{2}{3}\omega_2$

ملاحظة: يقف التنافر نوع الميكانيك اي عكس او ايون يتكافأ د d^2 يكون

قوة ونوع الشوه هو (δ_{out}) خروج و استقبال

* Cr^{+3} -: d^3



$C.F.S.E = 3 * -4Dq$

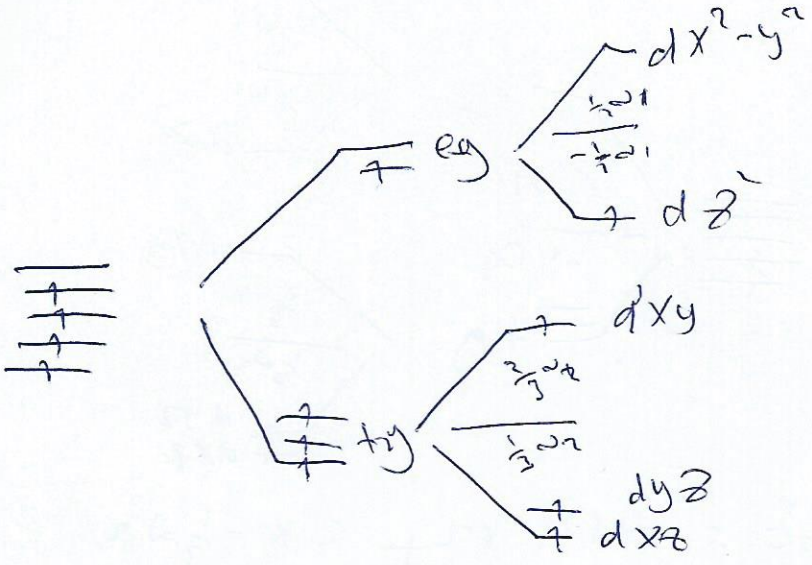
$= -12Dq$

* d :- هنا يعتمد على نوع الليجاند

① اذا كان الليجاند ضعيف يكون مجهود (Zout)

② = = قوي = مضغوط (Zin)

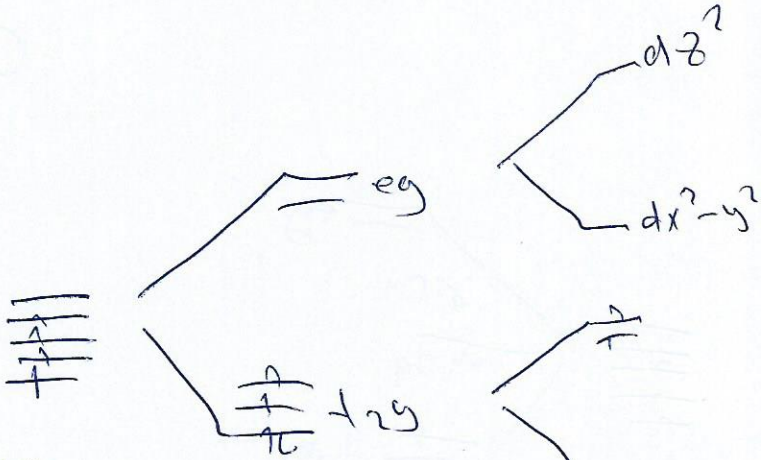
① مجال ضعيف (ليجاند ضعيف) برا ماي



$C.f.S.E = 3 * -4Dq + 1 * 6Dq + 2 * -\frac{1}{3}\Delta_2 + \frac{2}{3}\Delta_2 - 1 * \frac{1}{2}\Delta_1$

$= -6Dq - \frac{1}{2}\Delta_1$

② مجال قوي (ليجاند قوي) محـ :-

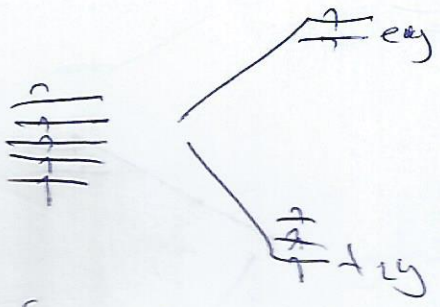


$C.f.S.E = 4 * -4Dq + P + 2 * \frac{2}{3}\Delta_2 + 2 * \frac{1}{3}\Delta_1$

$E.f.t = -16Dq - \frac{2}{3}$

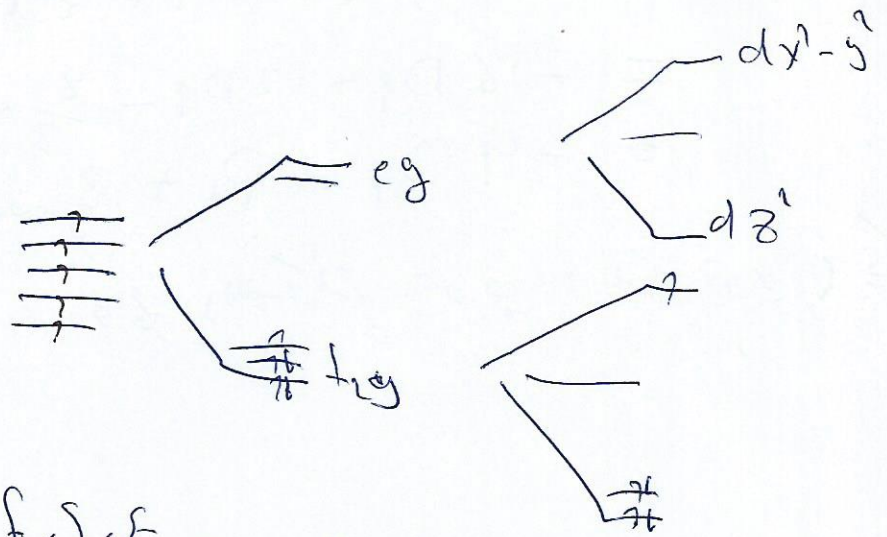
d :- حسب نوع

① اذا كان الليكاند ضعيف يكون شكل منتظم حيث يكون توزيع الالكترونات عادل في t_{2g} و e_g



$$C.F.S.E = 3 * -4Dq + 2 * 6Dq = 0Dq$$

② ليكاند قوي (مجال قوي) يرتبط

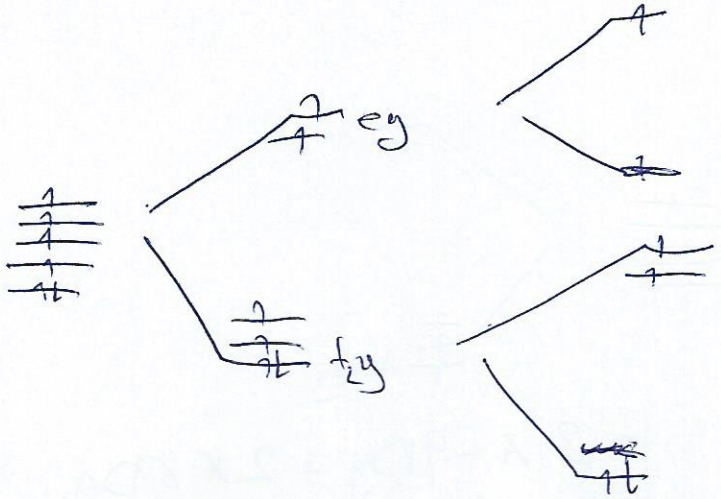


$$C.F.S.E = -20Dq + 2p - \frac{4}{3}\nu_2 - \frac{2}{3}\nu_2$$

$$= -20Dq - \frac{6}{3}\nu_2 + 2p$$

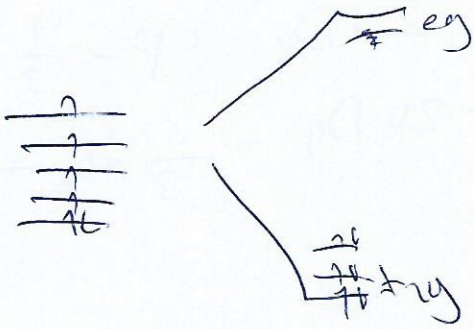
Co^{+3} , Fe^{+2} ← : d ⁶ ✱✱

① اذا كان الليكاند ضعيف يكون نوع البنشوه (Zin) ضعوط



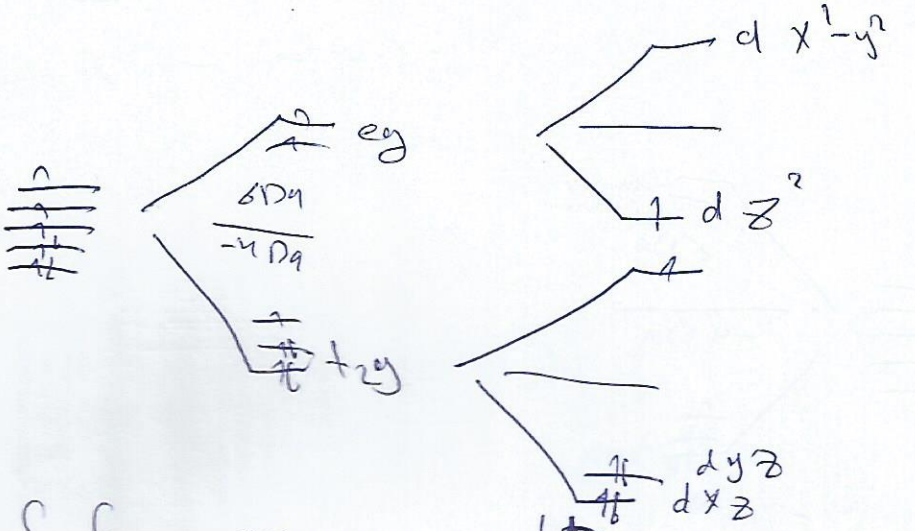
C.F.S.E = 4 * -4Dq + 6 * 2D + P = 2 × $\frac{2}{3}\omega_2$
+ 2 × $\frac{1}{3}\omega_2 - \frac{1}{2}\omega_1 + \frac{1}{2}\omega_1$
= -16 Dq + 12 Dq - $\frac{2}{3}\omega_1$ + P
= -4 Dq + P_t + $\frac{2}{3}\omega_2$

② اذا كان نوع الليكاند قوي (مجال قوي) يكون البنشوه
Zout



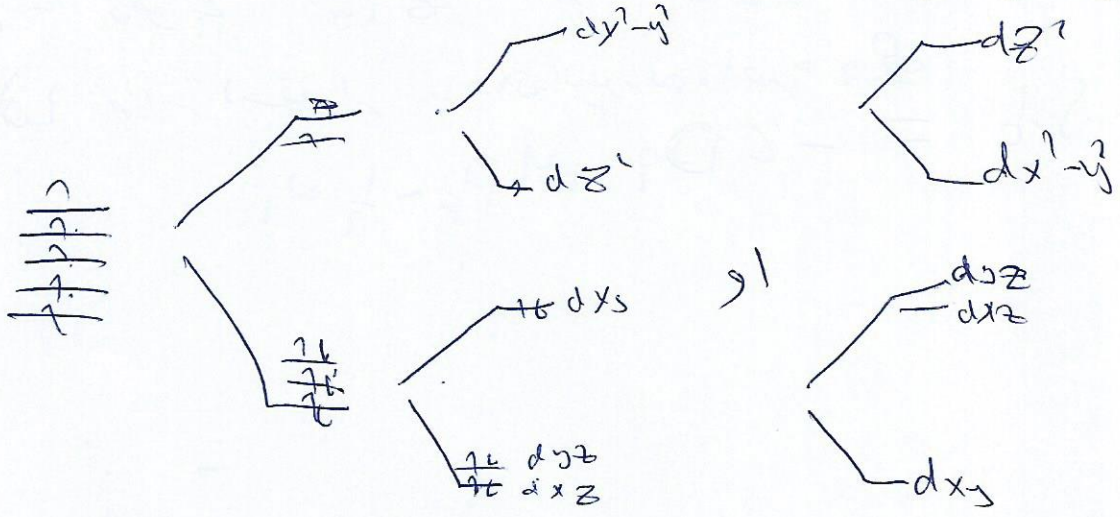
* d :-

① اذا كان الليكاند ضعيف يكون يشبه Zout



$$C.F.S.E = -8Dq + 2pt - \frac{2}{3}\nu_2 + \frac{2}{3}\nu_2 - \frac{1}{2}\nu_1$$
$$= -8Dq + 2pt - \frac{2}{3}\nu_2 - \frac{1}{2}\nu_1$$

② اذا كان الليكاند قوي يكون يشبه الـ (Zin) مضغوط او (Zout) وهذا لايكون تعبئة غير ، وعليه



او

كذلك له C.F.S.E يساوي

$$C.F.S.E = -18\,Dq + 3\,pt - \frac{1}{2}\nu_1$$

* d⁴ :- تكون Zout او Zin حسب نوع الليجاند
وتكون هذه الحالة عالية استقرار لاحتواء الليجاند على ايون واحد قوي
C.f.S.E = -6 Dq + 4 Pt - ½ Δ1

* d⁵ :- تكون Zout او Zin حسب نوع الليجاند
وتكون هذه الحالة عالية استقرار لاحتواء الليجاند على ايون واحد قوي
C.f.S.E = -10 Dq + 5 Pt - Δ1

* d⁶ :- تكون Zout او Zin حسب نوع الليجاند
وتكون هذه الحالة عالية استقرار لاحتواء الليجاند على ايون واحد قوي
C.f.S.E = -12 Dq + 3 Pt - Δ1

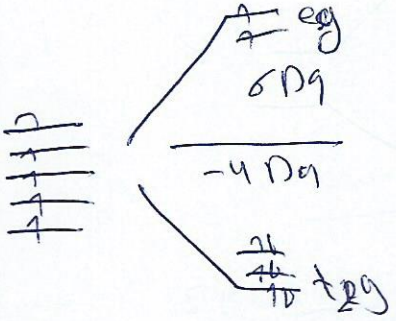
* d⁷ :- تكون Zout او Zin حسب نوع الليجاند
وتكون هذه الحالة عالية استقرار لاحتواء الليجاند على ايون واحد قوي
C.f.S.E = -9 Dq + 2 Pt - ½ Δ1

* d⁸ :- تكون Zout او Zin حسب نوع الليجاند
وتكون هذه الحالة عالية استقرار لاحتواء الليجاند على ايون واحد قوي
C.f.S.E = -6 Dq + Pt - Δ1

* d⁹ :- تكون Zout او Zin حسب نوع الليجاند
وتكون هذه الحالة عالية استقرار لاحتواء الليجاند على ايون واحد قوي
C.f.S.E = -3 Dq - ½ Δ1

* d¹⁰ :- تكون Zout او Zin حسب نوع الليجاند
وتكون هذه الحالة عالية استقرار لاحتواء الليجاند على ايون واحد قوي
C.f.S.E = 0

* ملاحظة :- تكون الحالة عالية استقرار لاحتواء الليجاند على ايون واحد قوي
يكون شكل متناظم غير مشوه لذلك لا يحدث انقطار.



C.f.S.E = 6 * -4 Dq + 3 Pt + 2 * 6 Dq
= -12 Dq + 3 Pt

* رباعي السطوح

① رباعي السطوح tetrahedral

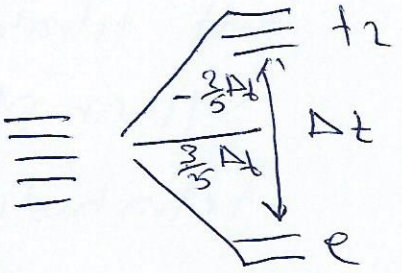
في رباعي الاوجه يشغل الليكاند اربعة اوجه من شكل المكعب (حيث نرسمها مكعب) تشغل الليكاند في رباعي الاوجه اربعة اركان حيث نرسمها اذا اخذ سوف تكون اوربيتالات d بين المحاور (d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}) تحديدا عكس الليكاند هذا يؤدي الى ارتفاع طاقتها بينما الاوربيتالات التي المحاور (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$) تتأثر بالليكاند فتنخفض طاقتها

الاوربيتالات d_{yz}, d_{xz}, d_{xy} تسمى (t_2)

$e = d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$

لاتكتب و في رباعي السطوح لان رباعي السطوح ليس له مركز تماثل. وفرق الطاقة بين t_2 و e تسمى Δ_t

$$\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o$$



* كل المعقدات رباعية السطوح في عالجنا ابرام قاعدا بعض الاستثناءات حيث جزء معقد رباعي التأكد بكوبلت مع ليكاند عضوي فكا وذا يم (tetrakis(1-norbornyl)Co(IV).) Cobalt-alkyl complex واحد

bicyclo-[2,2,1]heptanyl

e t_2

الوان المعقدات ربما تعود تكون اكثر شده من المعقدات
ثمانية السطوح البسيطة
① اذا ربما السطوح لا يمتلك مركز تماثل
② اذا قاعدة لبورد لا تطابق فيها
مثال/ لو اضفنا حامض HCl المركز اي المحلول اي مركبات
الثنائي سوف يتحول لون الوردي الى ازرق لتطابق

$$\{Co(H_2O)_6\}^{2+}_{(aq)} + HCl^-_{(aq)} \rightleftharpoons \{CoCl_4\}^{2-}_{(aq)} + 6H_2O$$

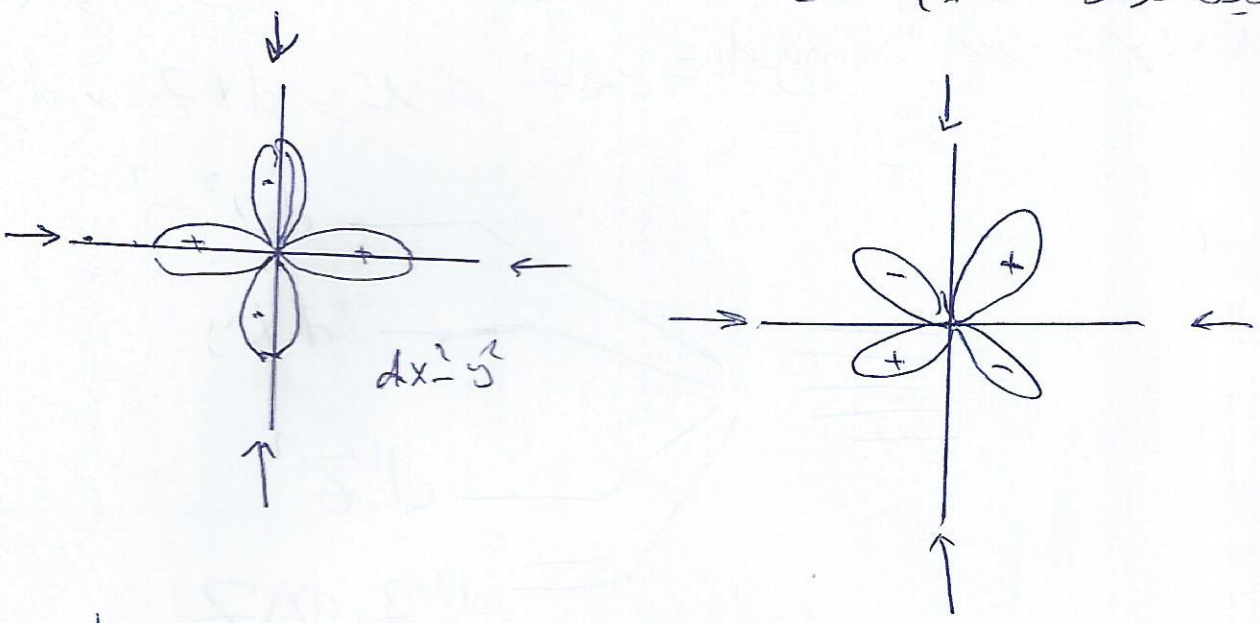
Pink blue

* هذه ربما السطوح في طيف UV-Vis تظهر عند اطوال
موجية اعلى من ثمانية السطوح (تردد اقل)
* بعض المعقدات ربما التناسق سطح الايونات المشهورة

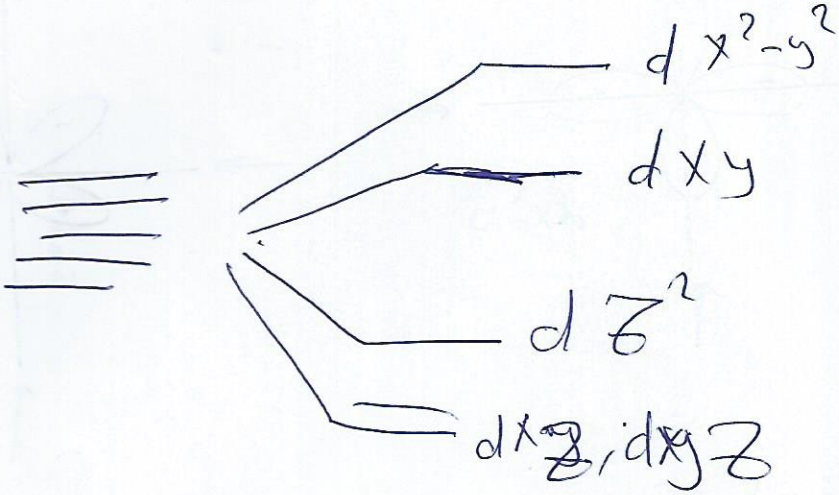
Co(II)	tetrahedral
Ni(II)	squar planar ant tetrahedral
Cu(II)	squar planar
Cu(I)	tetrahedral
Zn(II)	tetrahedral

(2) ، ريامي لتناسق مع مستوي :-

تتصور ان ايوناموجب يتوضع على الكترونات في (d) وتحيط ليكاندات اربع تقع على الاحداثي x, y



وبما ان الليكاندات هي اما ايونات سالبة او تناثيات قطب تتجه فتطم مناطقها السالبة نحو ايون الفلز فتولد مجال كهروستاتيكي فتطم مناطقها السالبة نحو ايون الفلز فتولد مجال الكهروستاتيكي للتنافر مع الكترونات ايون الفلز يميل هذا المجال الكهروستاتيكي للتنافر مع الكترونات dx^2-y^2 تتجه صوب الاحداثي x,y وبما ان الكترونات في هذا الاوربتال يجب ان يجابي نحو الليكاندات فان الكترونات في هذا الاوربتال تجب ان يجابي تنافراً كهروستاتيكياً كبيراً مع الليكاند فترتفع طاقته.

لكن الكترونات في ~~اوربتال~~ اوربتال dxy يميل ويشغل الفضاء الواقعين الاحداثيات وبذا فان ارتفاع طاقة هذا الاوربتال dx^2-y^2 نتيجة للتنافر مع (e) الليكاندات يكون اقل مما عليه لـ dx^2-y^2 فيكون اقل اما اوربتال dz^2 تأثر بشكل اقل من لـ dxy فيكون اقل منه قليلاً واعلى قليلاً من لـ dxz, dyz

ونتيجة هذه التغيرات في طاقات الأوربيتالات، في أحد هذه الحالات
الهيدروستاتيكي يزال الانحلال الحاصل الأوربيتالات
(d) وذلك بالمقارنة اي ثنائية doublt تمثل بأوربيتالي
dyz ، dxz وثلاثي احادية singlet للأوربيتالات الثلاثة الأخرى