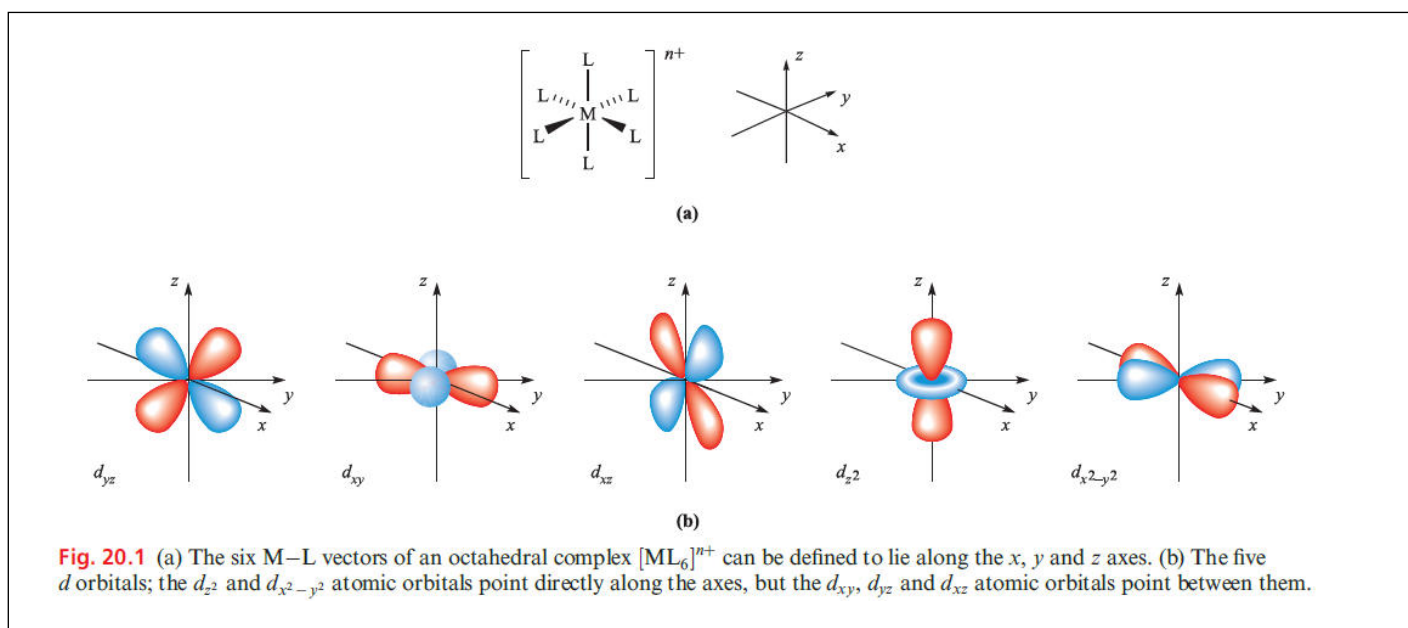


نظرية المجال البلوري Crystal field theory

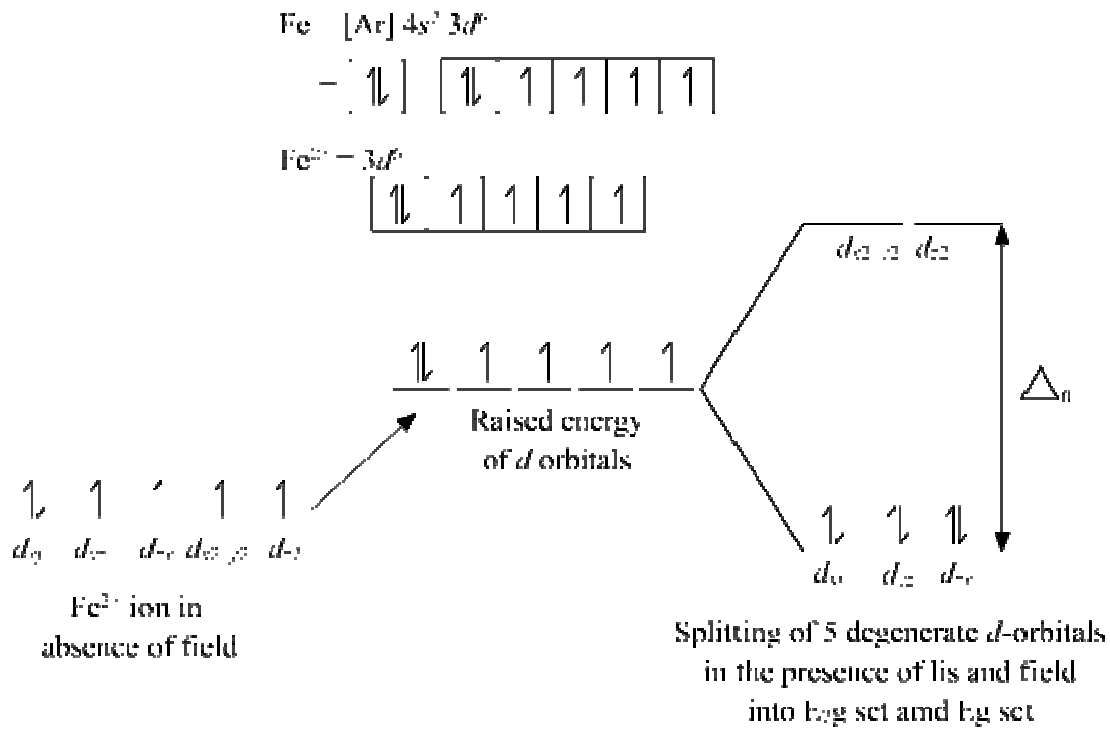
وتعتبر الافق الثاني في تصور التآصر في معقدات الركن d وتتبنى هذه النظرية النمط الالكتروستاتيكي في التأثر بين الليكاندات والفلز المركزي حيث تعتبر ان الكترونات الليكاندات بإمكانها تكوين مجال كهربائي حول الفلز ويكون الليكاند مصدر الشحنات وبالتالي ليس هناك تآصر تساهمي بين الليكاند والفلز.

لتوضيح مجموعة الأفكار هذه ، انظر الى الشكل التالي والذي يمثل octahedral



حيث تتواجد خمسة اوربيتالات ذرية نوع d في الفلز المركزي ، ثلاثة اوربيتالات منها وهي (d_{yz}, d_{xy}, d_{xz}) تكون اتجاهاتها ما بين محاور (x, y, z) والاثنان الباقية $(d_{z^2}$ and $d_{x^2-y^2})$ 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 الكتروستاتيكي بين ايون الفلز المركزي والليكاندات الستة. في نفس الوقت هناك ايضا قوى تنافر تحصل بين الالكترونات الموجودة اصلا في غلاف d للفلز والمراكز السالبة لليكاندات ، فلو كانت اتجاهات اوربيتالات جميعها متجهة على امتداد المحاور (وليس بينها) فسيحصل تنافر قوي بين الليكاندات

المتجهة على امتداد المحاور واوربيتالات d وسترتفع طاقة جميع هذه الاوربيتالات الى درجة واحدة ، ولكن واقع الحال ليس كذلك ، اذ ان وكما مبين اعلاه هناك ثلاث اوربتالات تكون اتجاهاتها اصلا بين المحاور لذلك ستكون حصيصة التنافر هو ارتفاع طاقة الاثنان التي تكون اتجاهاتها على امتداد المحاور وهي $d_x^2 - y^2$ و d_z^2 بدرجة اكبر من الثلاثة الباقية (d_{yz} , d_{xy} , d_{xz}) وهذا الفرق يسمى انفصام المجال البلوري وقيمه ومقداره يعتمد على نوع الليكاندات وترتيبها حول الفلز ، انظر الشكل التوضيحي التالي:

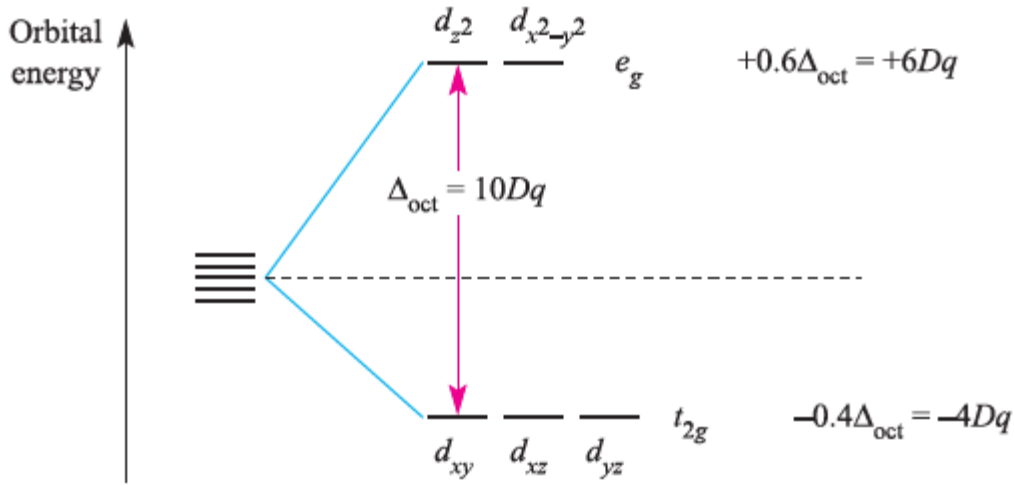


انفصام الشكل البلوري الى مستويين للطاقة الاعلى والاسفل له مسميات تناظرية ، فعندما يكون الشكل الهندسي للمعدن octahedral فان مستوى الطاقة الاعلى (أي الاوربيتالات $d_x^2 - y^2$, d_z^2) يكون e_g ، اما مستوى الطاقة الاسفل (أي الاوربيتالات d_{yz} , d_{xy} , d_{xz}) يكون t_{2g} .

ان مقدار الفرق في الطاقة بين المستويين الاعلى والاسفل فيرمز له Δ_{oct} أو $10Dq$ وان هناك مستوى يسمى barycenter يقاس عليه مقدار الارتفاع والانخفاض لكلا المستويين t_{2g} و e_g وكل واحد من اوربيتالات e_g الاثنان ترتفع عن barycenter بمقدار $+0.6 \Delta_{oct}$ ، اما الثلاثة الباقية فتتخفض بالمقدار $-0.4 \Delta_{oct}$ عن الخط المركزي (barycenter) وهذا يعني ان الحصيصة النهائية لارتفاع جميع اوربيتالات e_g تعادل $+1.2 \Delta_{oct}$ بينما يكون حصيصة الانخفاض

لثلاثاوربيتالات في المستوى الاقل هي $1.2 \Delta_{oct}$ - اي بمعنى تعادل قيم الانخفاض والارتفاع في طاقة المستويين t_{2g} و e_g ولكن باشارة متعاكسة.

الشكل التالي يوضح هذه المفاهيم:

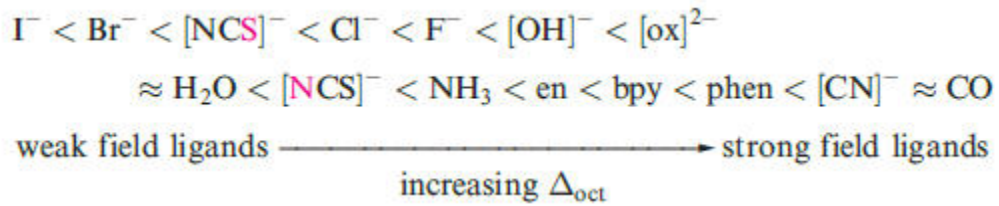


ان مقدار Δ_{oct} يتحدد بقوة المجال البلوري فاما ان يكون المجال ضعيفا (weak field) أو مجالا قويا (strong field) وتكون العلاقة بينهما هي:

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

وقوة المجال البلوري تعتمد على:

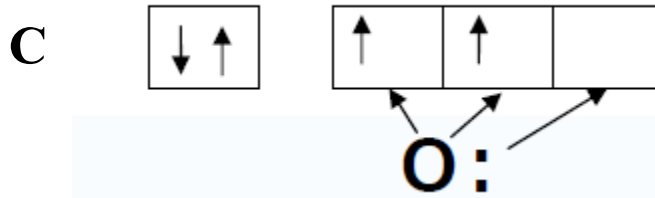
أولا- طبيعة الليكاند والتي يمكن تصنف على اساس مايسمى السلسلة الطيفوكيميائية spectrochemical series والمبينة ادناه:



حيث تزداد قيمة Δo_{ct} من يسار السلسلة الى يمينها أي ان CO يكون هو الاعلى قيمة في طاقة الانقسام البلوري ويسمى الليكاند القوي 0 بينما يعتبر I^- هو الاضعف ليكاند .

لاحظ في السلسلة الفقرات التالية:

- 1- ان الهاليدات (ايونات الهالوجينات) تكون الاضعف في السلسلة وان اليوديد I^- في نهاية سلسلة الهالوجينات هو الاضعف كليكاند (من بين ذرات مجموعة الهالوجينات)
 - 2- بعد الهالوجينات ، تكون الليكاندات الحاوية على الاوكسجين الأقوى.
 - 3- ثم تزداد قوة الليكاندات تدرجا عندما تكون الذرة المانحة هي النتروجين ، وللمقارنة بين هذه الليكاندات فان الامونيا هي الأضعف مقارنة بليكاندات اخرى .
 - 4- أما الليكاند الأقوى بين كل هذه الليكاندات هي عندما يكون هناك مزدوج الكتروني غير مشارك على ذرة الكربون او شحنة سالبة على ذرة الكربون ايضا مثل CN^- , CO
- للتذكير : CO تحتوي على مزدوج الكتروني على ذرة الكربون وحسب مامبين في الشكل التالي:



ويكون:



- أما CN^- فيمكن للطالب تشخيص موقع الشحنة السالبة على الكربون على اعتبار ان النتروجين له ثلاث ارتباطات بينما الكربون له اربع ارتباطات.
- 5- تكرار $(NCS)^-$ في السلسلة مرتين ، احداها قريبة من منطقة المجال الضعيف ، وهذه عندما يكون ارتباطها كليكاند من جهة ذرة الكبريت S ، والثانية عندما يكون الارتباط من جهة ذرة النتروجين وهذه تكون باتجاه المجال الأقوى والقريبة على الأمونيا.

ثانياً: تعتمد قوة المجال البلوري ايضاً على الحالة التأكسدية ، لفلز معين كلما زادت الحالة التأكسدية للأيون كلما زادت قيمة Δ_{oct} ، وهذا مرتبط بالحجم الأيوني ، فزيادة الحالة التأكسدية تعني نقصان الحجم الأيوني وهذا بدوره يزيد من قوة حامض لويس للأيون.

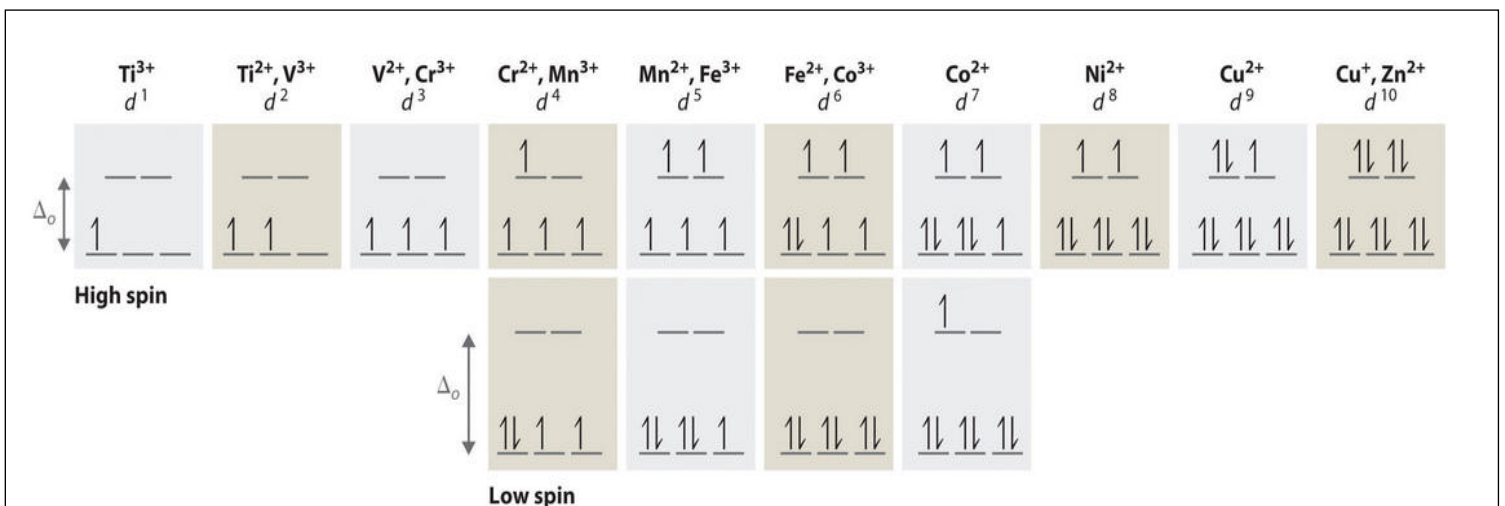
الجدول التالي يبين هذه المفاهيم:

Complex	Δ / cm^{-1}
$[\text{TiF}_6]^{3-}$	17 000
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20 300
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	15 000
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	17 400
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	14 100
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	21 600

Q- which is more Δ_{oct} , $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ or $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ and Why?

Exercise : discuss the following :

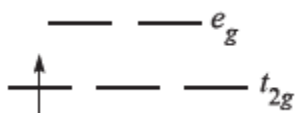
Complex	Δ / cm^{-1}
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	13 100
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	22 900
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	10 200
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$	24 000
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	18 200
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	9 300



Crystal field stabilization energy

For high- and low-spin octahedral complexes

For a d^1 system, the ground state corresponds to the configuration t_{2g}^1 . With respect to the barycentre, there is a stabilization energy of $-0.4 \Delta_{\text{oct}}$



$$\text{CFSE} = -(4 \times 0.4)\Delta_{\text{oct}} + (2 \times 0.6)\Delta_{\text{oct}} = -0.4\Delta_{\text{oct}}$$

$$\text{CFSE} = -(2 \times 0.4)\Delta_{\text{oct}} = -0.8\Delta_{\text{oct}}$$

For d^4 high spin:



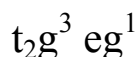
Exercise -1: give the electron configuration for the following **CFSE**

$$\text{CFSE} = -(3 \times 0.4)\Delta_{\text{oct}} + 0.6\Delta_{\text{oct}} = -0.6\Delta_{\text{oct}}$$

Exercise -2 : calculate **CFSE** for the following electron configuration

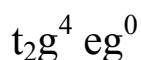


مثال على ذلك d^4 حيث يمتلك احتمالين للترتيب الالكتروني ، الاول ان يكون:



أي بمعنى high spin ،

والثاني يكون:



أي بمعنى low spin ، وان الاحتمال الافضل بينهما يعتمد على أي منهما يكون المفضل من ناحية الطاقة ، هل الافضلية لزوج الالكترون الرابع ونزوله الى المستوى t_{2g} أم بقاءه بشكل منفرد في المستوى الاعلى e_g .

هناك عاملين مؤثرين على طاقة الازدواج " P " والتي تعرف بانها الطاقة اللازمة لانتقال الكترونيين منفردين في اوربيتالين مختلفين الى الازدواج في اوربيتال واحد ، هذي العاملين هما:

- 1- فقدان في الطاقة التبادلية الناتجة عن ازدواج الكترونيين.
- 2- التنافر بين الالكترونات نتيجة وجود الكترونيين (شحنتين سالبتين) في اوربيتال واحد.

وبالعودة الى مثال d^4 فعندما يكون التوزيع الالكتروني $t_{2g}^3 e_g^1$ بمعنى high spin فستكون قيمة CFSE :

$$CFSE = -(3 \times 0.4)\Delta_{oct} + 0.6\Delta_{oct} = -0.6\Delta_{oct}$$

وعندما يكون low spin وبالتوزيع $t_{2g}^4 e_g^0$ اي هناك اوربيتال في المستوى الادنى تحتوي على مزدوج الكتروني فستكون قيمة CFSE هي $-\Delta_0 1.6$ مضاف لها عامل اخر وهو طاقة الازدواج " P " أي تكون الحصيلة:

$$-\Delta_0 1.6 + 1p$$

مثال اخر d^6 ، فان كان الترتيب high spin فهناك اربعة الكترونات في t_{2g} (اي احد اوربيتالات هذا المستوى يحتوي على مزدوج الكتروني) والكترونين متواجدة بشكل منفرد في المستوى eg وتكون قيمة CFSE :

$$CFSE = -(4 \times 0.4)\Delta_{oct} + (2 \times 0.6)\Delta_{oct} = -0.4\Delta_{oct}$$

وعلى الرغم من وجود مزدوج الكتروني في احد اوربيتالات المستوى t_{2g} فليس هناك ضرورة لادخال p ضمن الحسابات لان الالكترونات اصلا مترتبة ضمن القاعدة Abfu.

في حالة d^6 high spin فان هذه الحالة تقتضي نزول الالكترونات المنفردة في المستوى eg الى المستوى t_{2g} وهذا يعني بالضرورة اضافة 2P الى حسابات CFSE لتكون المحصلة :

$$CFSE = -\Delta_o 2.4 + 2P$$

وهنا تجدر الاشارة الى ان طاقة الازدواج P هي العامل المهم في تحديد ان كان الترتيب هو من نوع low spin or high spin وان هذا الامر يخضع الى القاعدة التالية:

For high-spin: $\Delta_{oct} < P$

For low-spin: $\Delta_{oct} > P$

وهنا يدخل الليكاند كعامل مهم في تحديد قيمة P فان كان الليكاند من نوع strong field ligand مثل CN^- فان المعقد يتجه الى ان يكون low spin.

اما ان كان الليكاند هاليد ، فان المعقد يتجه الى ان يكون high spin ، وعلى العموم لايمكن معرفة high low بشكل نظري الا بمعرفة قيمة Δ_o و P ولكن تجريبيا او عمليا بالامكان استنتاج ذلك من خلال مقدار المغناطيسية:

if we know from magnetic data that $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ is low-spin, then from the spectrochemical series we can say that $[Co(ox)_3]^{3-}$ and $[Co(CN)_6]^{3-}$ will be low-spin. The only common high-spin cobalt(III) complex is $[CoF_6]^{3-}$.

تنبية : كلما تقدم من ملاحظات يخص Octahedral crystal field.

لاحظ الجدول التالي:

Table 20.3 Octahedral crystal field stabilization energies (CFSE) for d^n configurations; pairing energy, P , terms are included where appropriate (see text). High- and low-spin octahedral complexes are shown only where the distinction is appropriate.

d^n	High-spin = weak field		Low-spin = strong field	
	Electronic configuration	CFSE	Electronic configuration	CFSE
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$	$-0.4\Delta_{oct}$		
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$	$-0.8\Delta_{oct}$		
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$	$-1.2\Delta_{oct}$		
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-0.6\Delta_{oct}$	$t_{2g}^4 e_g^0$	$-1.6\Delta_{oct} + P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$t_{2g}^5 e_g^0$	$-2.0\Delta_{oct} + 2P$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-0.4\Delta_{oct}$	$t_{2g}^6 e_g^0$	$-2.4\Delta_{oct} + 2P$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-0.8\Delta_{oct}$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$-1.8\Delta_{oct} + P$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-1.2\Delta_{oct}$		
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-0.6\Delta_{oct}$		
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0		

تأثير المجال الليكائدي للمعقدات الرباعية السطوح

Splitting of d orbitals in Tetrahedral Complexes

أحد الأشكال الهندسية التي تتخذها المعقدات ذات التناسق الرباعي هو شكل رباعي السطوح وفي هذا الترتيب تكون الليكاندات اقرب لاوربيتالات t_{2g} منها لاوربيتالات e_g وذلك فإن اوربيتالات t_{2g} سوف تعاني تنافرا اشد مما تعانيه اوربيتالات e_g بالتالي سترتفع الطاقة لاوربيتالات t_{2g} على عكس ما هو عليه في حالة ثماني السطوح لوجود عدد أقل من الليكاندات فإن طاقة الانقسام في حالة رباعي السطوح تكون اقل مما هو عليه في حالة ثماني السطوح للأسباب التالية :

أولا : نظرا لوجود أربعة ليكاندات بدلا من ستة .

ثانيا : أن أوربيتالات d لا تتكيف بصورة جيدة مع التناظر الرباعي السطوح.

و هكذا فإن الإنقسام في رباعي الأوجه Δ_t سوف يساوي تقريبا $4/9$ الانقسام الموجود في ثماني الأوجه Δ_o وذلك عند ثبات بقية العوامل

$$\Delta t = 4/9 \Delta_0$$

و نظرا لأن قيمة Δ_t في رباعي الأوجه دائما أصغر من Δ_0 في ثماني الأوجه ، فالمعقدات رباعية الأوجه دائما ما تفضل عدم ازدواج الإلكترونات و يعطي برم عالي (High spin) مع جميع الليكاندات سواء كانت قوية أو ضعيفة ، حيث تكون طاقة الازدواج أكبر من قيمة طاقة المجال البلوري ($p > \Delta_0$).

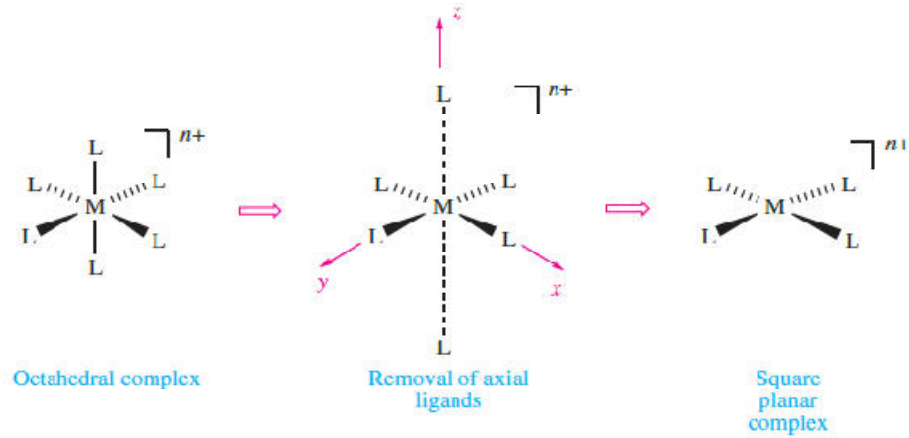
كما نجد أن قيمة CFSE في ثماني الأوجه سوف تكون أكبر من قيمة CFSE في رباعي الأوجه . ومن مقارنة قيم CFSE في كل من رباعي السطوح و ثماني السطوح في جدول أدناه ، فإنه يتبين بأن الترتيبات d^0 , d^5 , d^{10} سوف تساوي صفرا في كل من المعقدات رباعية السطوح و ثماني السطوح انظر الجدول التالي:

CFSE

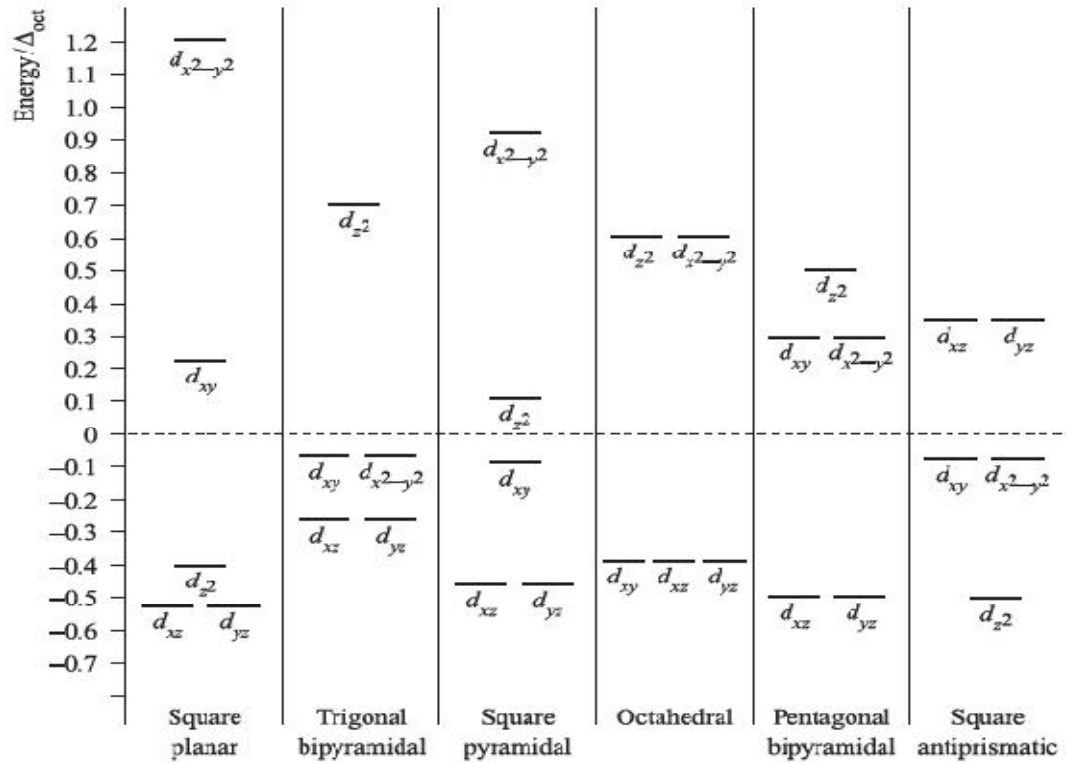
D^n	High spin (HS)	Low spin (LS)	Tetrahedral
D	Octahedral	Octahedral	Complexes
d^1	-0.4	-0.4	-0.6
d^2	-0.8	-0.8	-1.2
d^3	-1.2	-1.2	-0.8
d^4	-0.6	-1.6	-0.4
d^5	0	-2.0	0
d^6	-0.4	-2.4	-0.6
d^7	-0.8	-1.8	-1.2
d^8	-1.2	-1.2	-0.8
d^9	-0.6	-0.6	-0.4
d^{10}	0	0	0

The square planar المستوي المربع

الترتيب المربع المستوي لليكند يمكن ان يشتق من (octahedral) وذلك بحذف ليكندين بوضع ترانس ، في حالة حذف الليكندات على المحور Z ينتج عنه استقرار كبير للاوربيتال dz^2 وانخفاض طاقات الاوربيتالات dxz , dyz



وعلى العموم بالامكان توضيح مستويات الطاقة لانقسام الاشكال في نظرية المجال البلوري وفق المخطط التالي



Reference: CATHERINE E. HOUSECROFT AND ALAN G. SHARPE , INORGANIC CHEMISTRY, 2nd edition ,2005.