نظرية المجال البلوريCrystal Field Theory

كان تطور نظرية المجال البلوري مصاحبا لنظرية اصرة التكافؤ ، و أستخدمت على نطاق واسع من قبل الفيزيائيين ، و لكنها بقيت غير معروفة للكيميائيين حتى عام ١٩٥٠ .

هي نظرية إلكتروستاتيكية تفترض أن التآصر (الترابط) في معقد ما : " هو نتيجة تجاذب الكتروستاتيكي نقي بين أيون الفلز المركزي الموجب و الليكندات المحيطة بها كنقاط مشحونة " ، فيكون الترابط أيوني نقي . (إما تجاذب أيوني بين الأيونات الموجبة و السالبة لو أن الليكاندات أيونات سالبة ، أو تجاذب أيون – قطب لو أن الليكاندات عبارة عن جزيئة متعادلة) .

كما أستطاعت أن تعطي:

تفسير مقنع و واضح لظهور الألوان في معقدات الفلزات الانتقالية.

حيث بينت العلاقة بين ألوان المعقدات المتعددة و الواسعة النطاق و الفلز الأيوني .

تعد هذه النظرية نموذجا بسيطا و ليس حالا واقعيا لما يحدث في مدارات ذرات العناصر الانتقالية ، حيث أن كلا من نظرية اصرة التكافؤ و نظرية المجال البلوري هي حالة خاصة لنظرية الاوربتال الجزيئي .

و لمعرفة قوى التجاذب و التنافر المسؤولة عن تأثيرات المجال البلوري ،

فمن الضروري معرفة العلاقات الهندسية للأوربتالات "d" (شكلها و توزيعها في الفراغ).

يمكن كتابة ست دالات موجية للأوربتالات التي لها أربعة فصوص . و لكن في الحقيقة هناك خمسة أوربتالات : حيث أن الأوربتال الخامس dz^2 ناتج عن تلاحم دالتي موجهتين هما z^2-x^2 (الدالة الموجهة على الاحداثيين z,x) و z^2-y^2 (الدالة الموجهة على الاحداثيين z , y) . ان صفات الاوربتال dz^2 هي معدل صفات dz^2-x^2 و dz^2- y^2 و بما أن لهذين الأوربتالين كثافة الكترونية عالية على امتداد المحور z يصبح للأوربتال dz^2 كثافة الكترونية عالية مركزة حول المحور . و بما أن احدى مركبات الدالة الموجهة تكون عظيمة على طول محور x (في حالة dz^2- x^2) ، و الأخرى على طول محور y (في حالة dz^2-y^2) تكون للمحصلة dz^2 كثافة الكترونية حلقية في المستوى xy

أنواع المدار d : (مدارات d الخمسة ليست متماثلة)

A) مدارات t_{2g} و التي توجه فيها فصوص المدار d بين المحاور (x, y, z) . و هي :

$(d_{x-y}$, d_{x-z} , $d_{y-z})$

حيث تدل الرموز على مايلي:

ttriplet degenerate) أي ثلاثة مدارات متساوية في الطاقة ، بين المحاور بزاوية ٩٠°

ggrade) متماثل حول مركز المحاور.

2) غير متماثل حول المستوى .

B) مدارات e_g و فيها توجه الفصوص على طول المحاور.

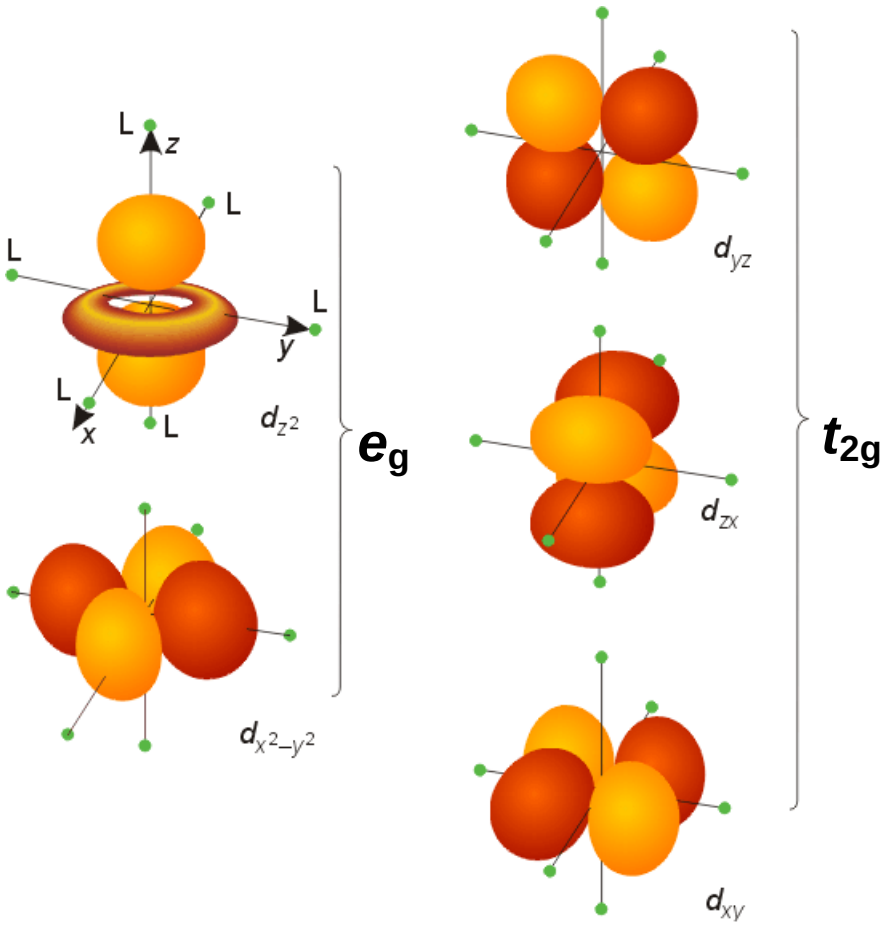
$(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$

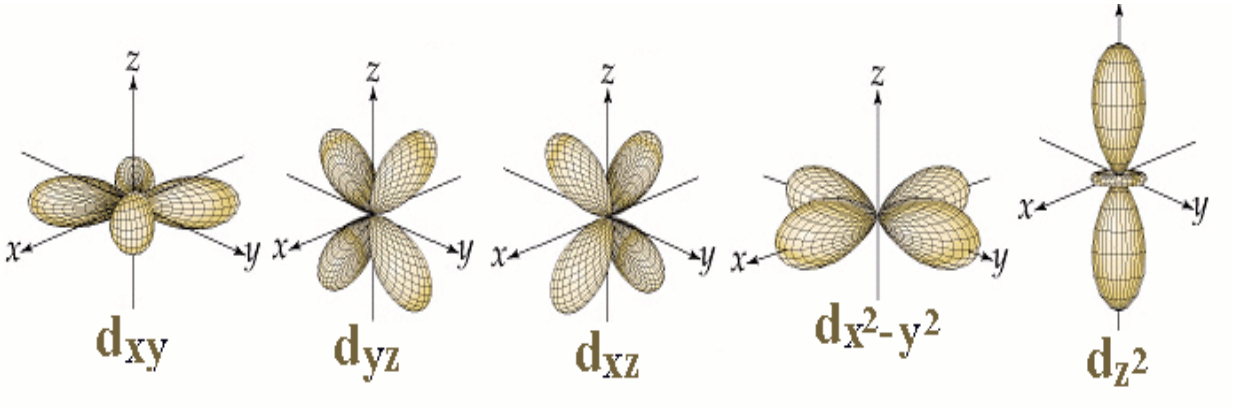
حيث تدل الرموز على مايلي:

edoublet degenerate) أي مدارين متساويين في الطاقة.

ggrade) متماثل حول مركز المحاور.

و يوضح الشكل التالي الأشكال الفراغية والهندسية لمدارات d الخمسة :



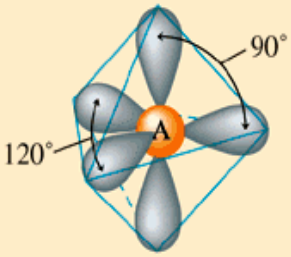


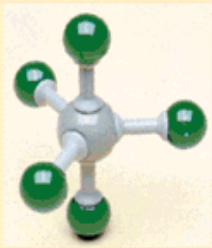
وفيما يلي التهجين في حالة تواجد مدارات d :

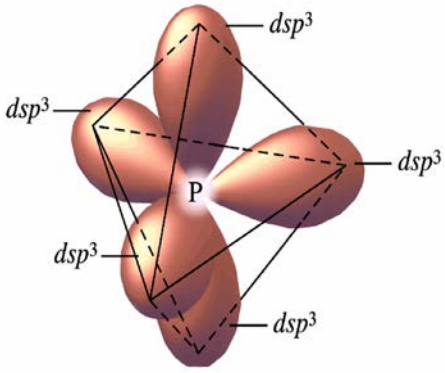
أولا: dsp^3 : ينشأ من تهجين مدار dz^2 + sp^3 ليعطي خمس مدارات هجينية ، مداران محوريان (يقعان على محور z و ثلاث تكون مستوية حول محور z و الزاوية بينها 120º .

و تظهر أحد المدارات المحورية المهجنة في الشكل السابق بينما تكون الآخرى على المحور z أسفل المستوى، كما تظهر أحد المدارات المستوية في الشكل السابق وستكون حولها المدارات الأخرى في نفس المستوى.

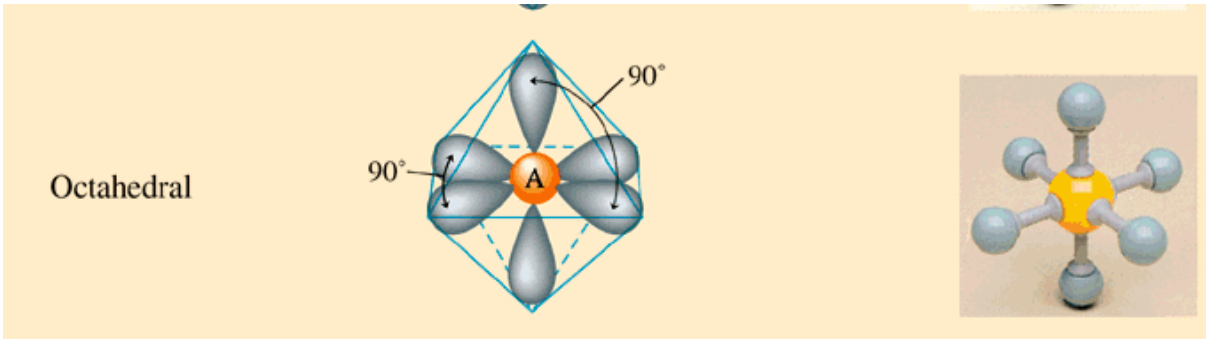
Trigonal bipyramidal

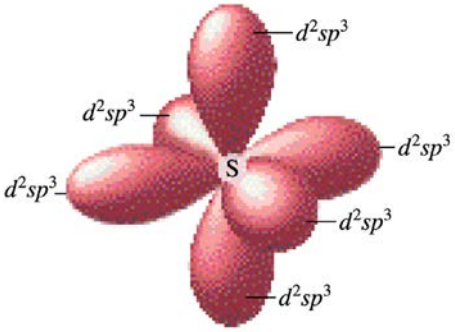






ثانيا: d^2sp^3 : و ينشأ من تهجين d_{x2-y2} مع الشكل الهجيني dsp^3.





اسس نظرية المجال البلوري:

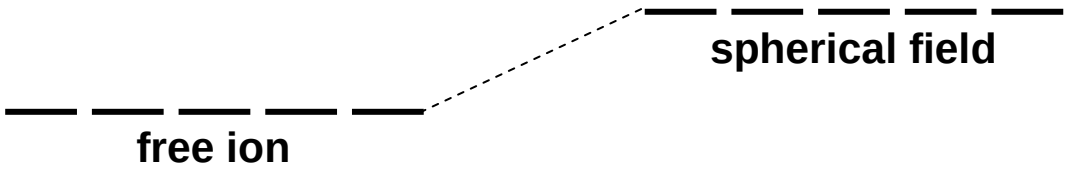
إن نظرية المجال البلوري تعتبرنظرية مبسطة لمعرفة و تعيين تأثير الليكاندات على مدارات d الخمسة في أيون الفلز الموجب.

و يمكن افتراض الآتي :

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. تمتلك المدارات الخمس (d) الموجودة في الفلز طاقة واحدة في الذرة الحرة ، ينقسم أو يُحطَم هذا التماثل في وجود الليكاندات حينما يتكون المعقد .

وفي أيون الفلز الغازي المفصول تكون مدارات d الخمس ذات طاقة متماثلة ، يُطلق عليها بأنها منحلة (degenerate)، بمعنى لو أنه وُجد الكترون واحد يمكنه أن يوجد في أي مدار منها لأنها متكافئة.

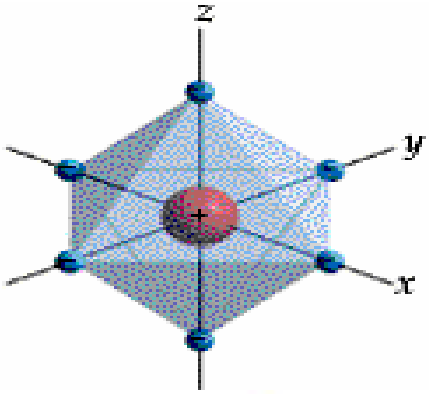
ونفترض أن هذا الأيون الفلزي قد تم وضعه في مركز كرة مشحون بشحنة سالبة ، فإن قيمة طاقة المدارات الخمس سترتفع نظرا للتنافر الموجود بين المجال الكروي سالب الشحنة و الالكترونات الموجودة على الفلز، و لكن تبقى مدارات d الخمس أيضا متساوية الطاقة و لكن عند مستوى أعلى من حالة الأيون الحر.

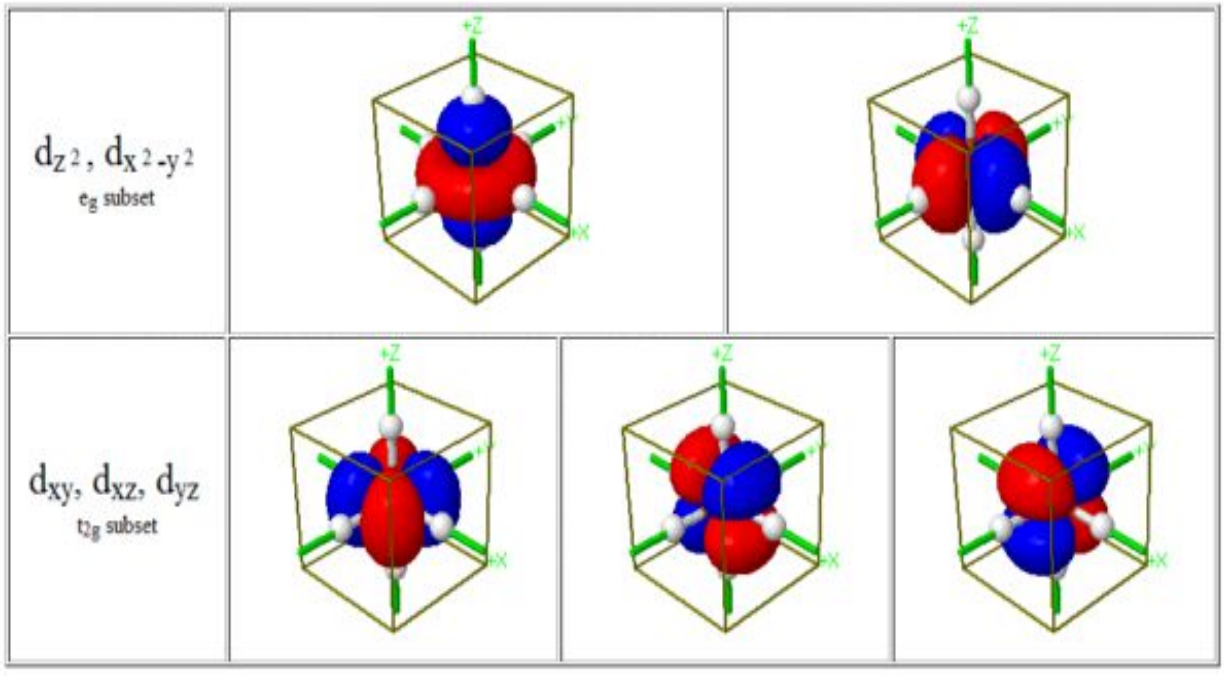


إلا أن المجال الناتج من تأثير الليكاندات الحقيقية غير متناظر كرويا ، لأن عدد الليكاندات يكون محددا ، ففي غالبية المعقدات تحيط أربعة أو ستة ليكاندات بالفلز ، و لذا فإن المدارات d لن تتأثر بمجال الليكاند بصورة متماثلة.

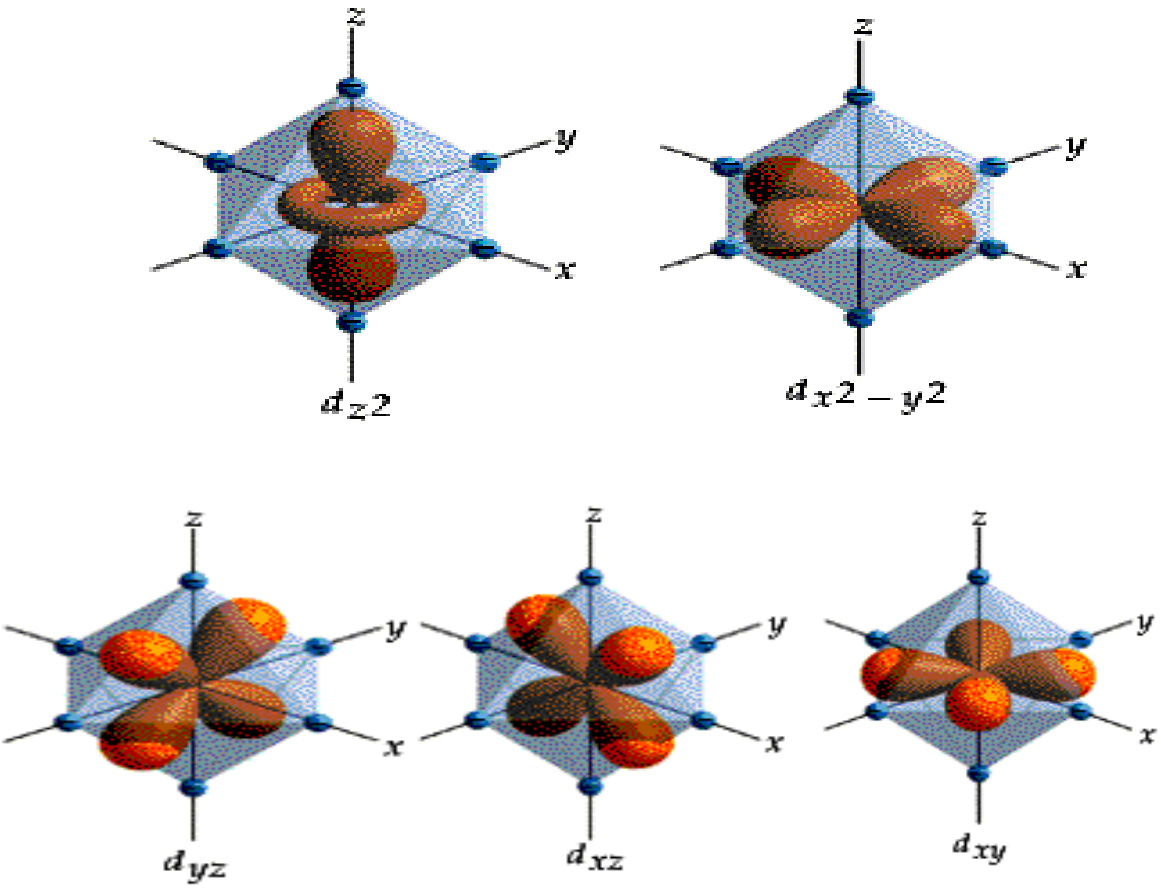
أولا: تأثير المجال البلوري في معقدات ثمانية الأوجه: (عدد التاسق ٦)

في المعقدات ثمانية الأوجه ، فإن الفلز سوف يكون في مركز ثماني الأوجه ، وسوف تكون الليكاندات الستة عند أركان هذا الشكل ، و لو وضع هذا الشكل في مكعب ، نجد أن الفلز يقع في مركز المكعب، و تقع الليكاندات في اركان الأسطح الستة لهذا المكعب.





حيث توجه مدارات ($e_g(d_{z^2} d_{x^2-y^2})$ في اتجاه ا لمحاور(اتجاه الليكاندات مباشرة) .في حين أن مدارات (t_{2g} d_{yz} d_{xz} d_{xy}) توجه بين المحاور x , y , z بزاوية 45^o.



يتبع ذلك أن اقتراب الليكاندات الستة على طول المحاور x , y, z يرفع طاقة المدارات ($e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ و(التي تتواجد على طول المحاور)**<u>بصورة أكبر</u>** عن طاقة المدارات (t_{2g} d_{xy} d_{xz} d_{yz}) و(التي تتواجد بين المحاور).

و هكذا فتحت تأثير مجال الليكاند في شكل ثماني الأوجه :

فإن المدار d سوف ينقسم إلى مجموعتين ذات طاقة مختلفة (غير أن مركز الثقل لهذه المدارات يبقى ثابتا خلال هذه المرحلة،حيث أنه مركزا لجاذبية طاقات المدارات في المعقد و لحفظ الطاقة) :

<u>أولا:</u> مجموعة المدارات ($e_g(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ذات الطاقة العالية ، و هما مداران وتكون مواجهة لليكاندات. و يكون ارتفاع كل مدار بمقدار $+٦D_q$ ، أو بمقدار $+0.6\ \Delta_o$ فتكون المحصلة :

$+0.6\Delta_o \times 2 = +12\Delta_o$

وبالتالي فإن الالكترون الموجود في مدارات e_g يقلل من ثبات المعقد و يسبب عدم استقرارية المعقد بمقدار $+0.6\Delta_o$ عن دخوله في أحد المدارات d الخمس غير المنفصمة في المجال الكروي .

ثانيا: مجموعة المدارات (d_{yz} d_{xz} d_{xy}) t_{2g} ذات الطاقة المنخفضة . و هي ثلاث مدارات تقع بين الليكاندات. و يكون انخفاض كل مدار بمقدار $-4D_q$ ، أو بمقدار $-0.4\ \Delta_o$ فتكون المحصلة:

$$-0.4\Delta_o \times 3 = -12\Delta_o$$

وبالتالي نجد أن الالكترون الموجود في أحد مدارات t_{2g} يزيد من ثبات المعقد و استقراريته بمقدار $-0.4\Delta_o$ عن دخوله في أحد المدارات d الخمس غير المنفصمة في المجال الكروي.

مما سبق نستطيع حساب قيمة Δ_o أو $10D_q$:

$$-12\Delta_o + 12\Delta_o = \Delta_o$$

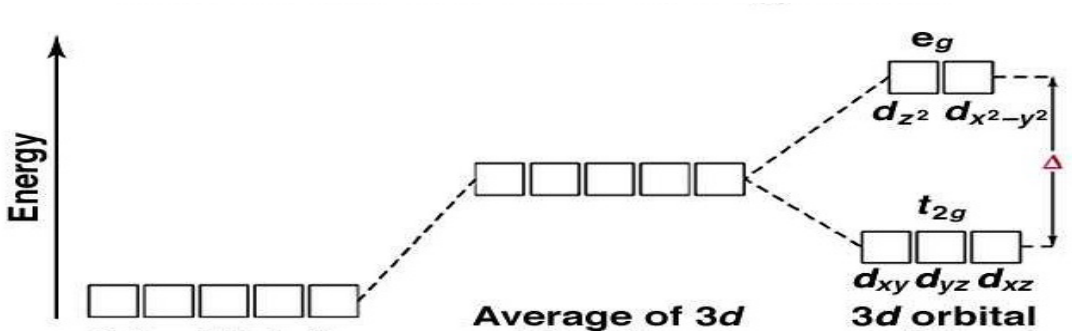
$$(+4D_q)+(+6D_q)= 10D_q$$

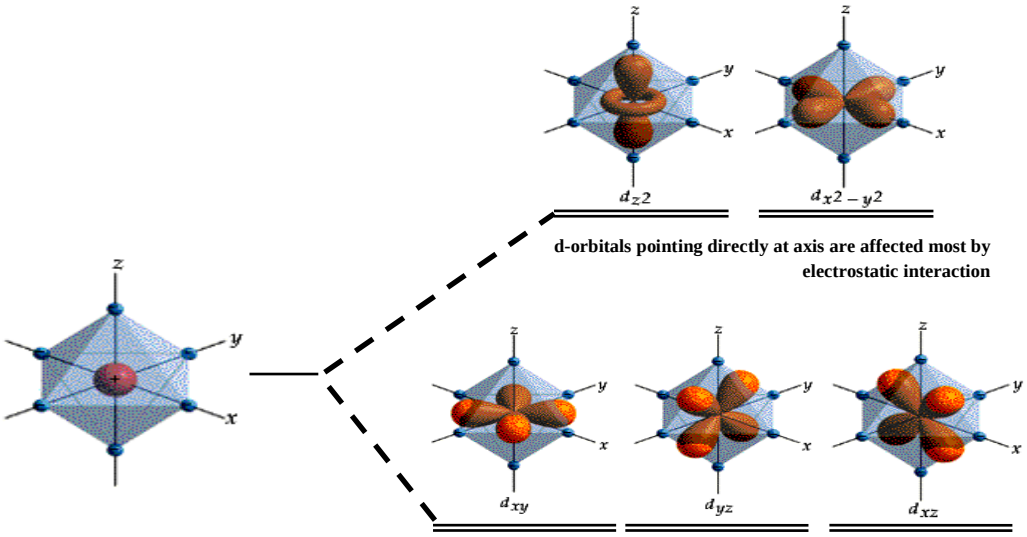
و يتضح أن مجموع طاقات أوربتالات d الخمسة يبقى ثابتا و يساوي Δ_o أو $10D_q$ و سوف يرمز للفرق في الطاقة بين مجموعتي المدار d بالرمز Δ_o أو $10D_q$ ، كما تسمى طاقة الانفصام هذه بطاقة استقرار المجال البلوري CFSE.فيكون المستوى t_{2g} أكثر استقرارا لأنه أقل طاقة .وتعطى الطاقة الكلية لثبات المجال البلوري من المعادلة :

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

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

وطاقة استقرار المجال البلوري تساوي صفرا في حالة الأيونات ذات التركيب ، d^{10} ، d^0 ، في مجالات كل من الليكاندات الضعيفة و القوية . في حين أن كل التركيبات الأخرى يكون لها طاقة استقرار للمجال البلوري ، و التي تزيد الثبات الثيرموديناميكي للمعقدات. و فيما يلي مخطط مستويات الطاقة للمدارات d في المجال ثماني الأوجه:




z
y
x
d_{z2}
d_{x2-y2}
d-orbitals pointing directly at axis are affected most by electrostatic interaction
d_{xy}
d_{yz}
d_{xz}