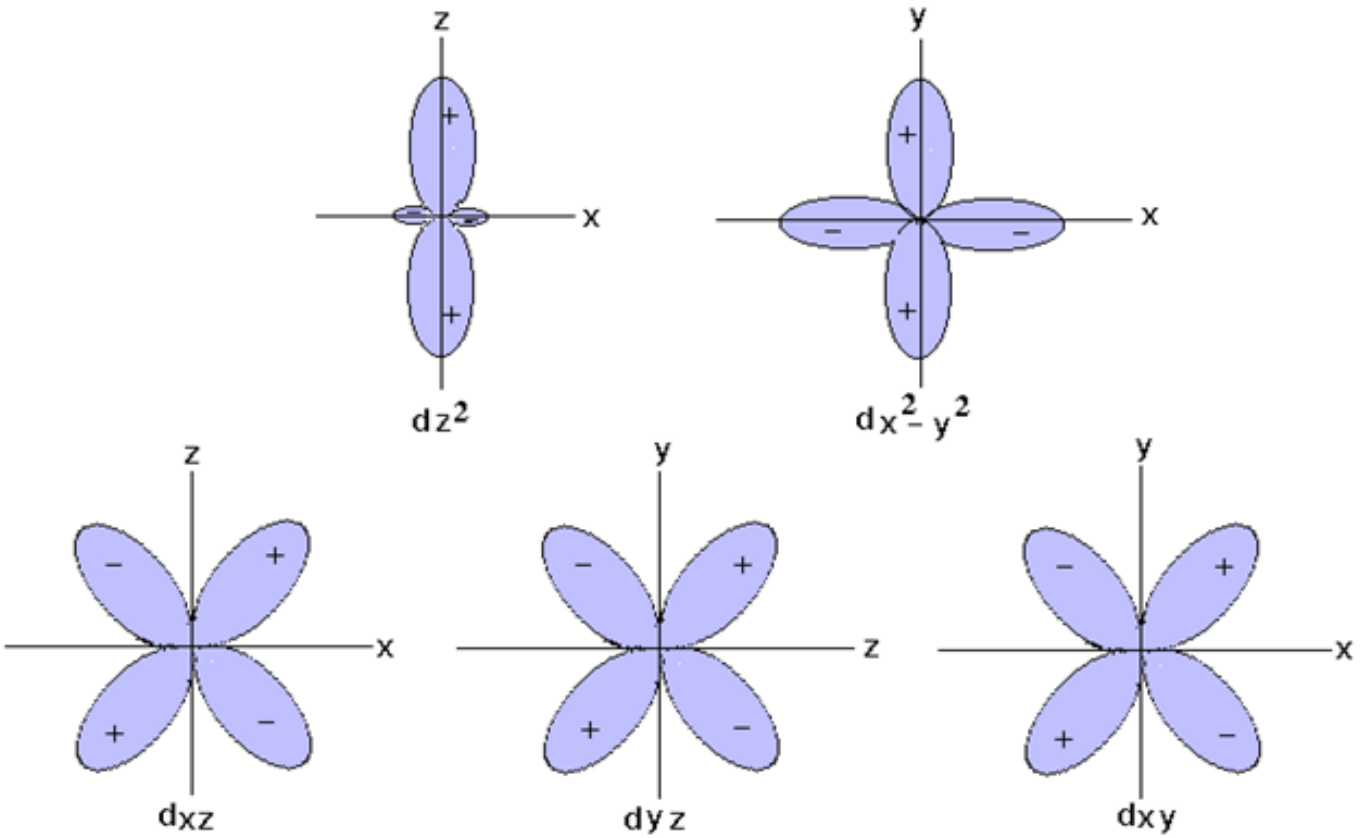
نظرية المجال البلوري Crystal Field Theory (CFT)

هي 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 .

من اجل فهم التداخلات المتكونة نتيجة تأثير المجال البلوري، فمن الضروري بداية معرفة اشكال اوربيتالات **d** الهندسية.

هناك خمسة اوربيتالات**d** فرعية موضحة في الشكل التالي، هي **dxy ،dxz ،dyz ،dx^2-y^2 ،dz^2.**



رسم تخطيطي يوضح اشكال اوربيتالات d الفرعية الخمسة

أنواع اوربيتالات d : (اوربيتالات d الخمسة ليست متماثلة) وهي صنفين:

1. اوربيتالات t_{2g} و التي توجه فيها فصوص الاوربيتال d بين المحاور (x, y, z) .

و هي : (d_{x-y} , d_{x-z} , d_{y-z})

- حيث تدل الرموز على ما يلي:

t) triplet degenerate أي ثلاثة اوربيتالات متساوية في الطاقة ، بين المحاور بزاوية 45°

g) grade متماثل حول مركز المحاور.

2) غير متماثل حول المستوى.

2. اوربيتالات e_g و فيها توجه الفصوص على طول المحاور.

و هي : ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2})

- حيث تدل الرموز على ما يلي:

e) doublet degenerate أي مدارين متساويين في الطاقة.

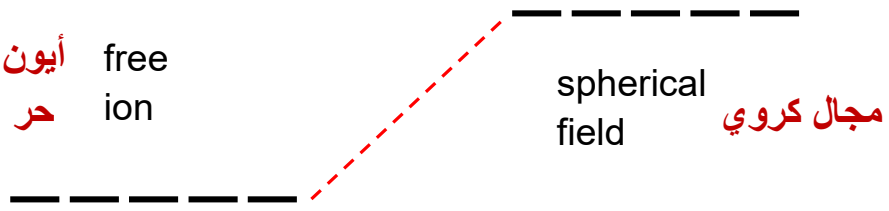
g) grade متماثل حول مركز المحاور.

❖ **وتعتمد النظرية على الافتراض الآتي :**

1. تعامل الليكاندات كأنها شحنات متمركزة .
2. لا يوجد تداخل بين اوربيتالات الفلز و اوربيتالات الليكاندات .

التداخل الوحيد بين أيون الفلز و الليكاند هو تجاذب و تنافر الكتروستاتيكي نقي ، فيكون الترابط بين الفلز و الليجاند أيوني نقي (Ionic Interaction)

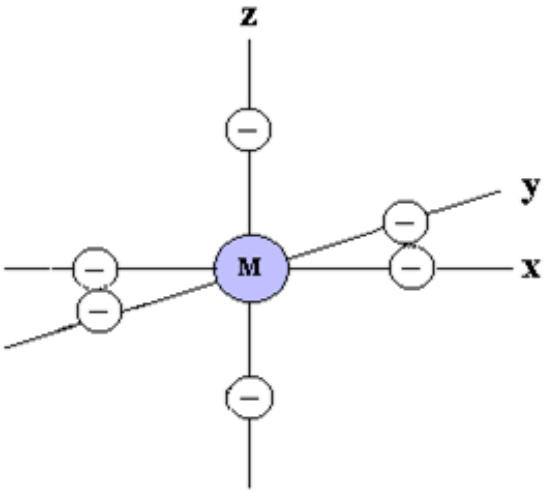
❖ نفترض أن هذا الأيون الفلزي قد تم وضعه في مركز كرة مشحون بشحنة سالبة ، فإن قيمة طاقة الاوربيتالات الخمس سترتفع نظرا للتنافر الموجود بين المجال الكروي سالب الشحنة و الالكترونات الموجودة على الفلز، و لكن تبقى اوربيتالات d الخمس أيضا متساوية الطاقة و لكن عند مستوى أعلى من حالة الأيون الحر.

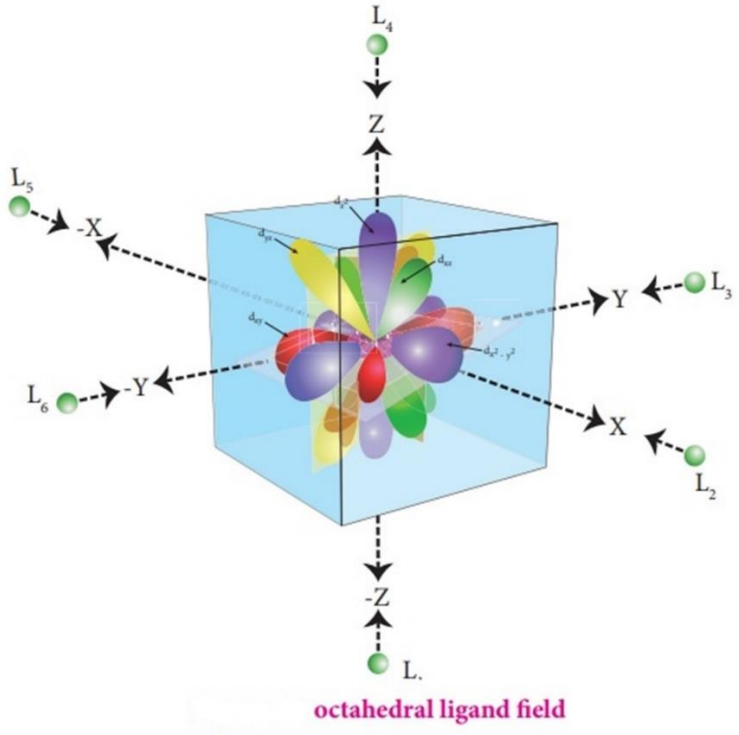


انشطار مدار d بواسطة المجال الالكتروستاتيكي Splitting of d Orbital by Electrostatic Field

1- الانشطار في مجال ثماني السطوح Octahedral

لو أخذنا بنظر الاعتبار ذرة مركزية M محاطة بستة ليكاندات على المحاور x، y و z، فأن هذه الليكاندات والتي تمثل نقاطاً مشحونة، تحتل مواقع على زوايا ثماني السطوح. و لو وضع هذا الشكل في مكعب ، نجد أن الفلز يقع في مركز المكعب، و تقع الليكاندات في مركز الأسطح الستة لهذا المكعب.





سوف ينقسم المدار d إلى مجموعتين ذات طاقة :

- مجموعة الاوربيتالات e_g $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$: ذات الطاقة العالية .

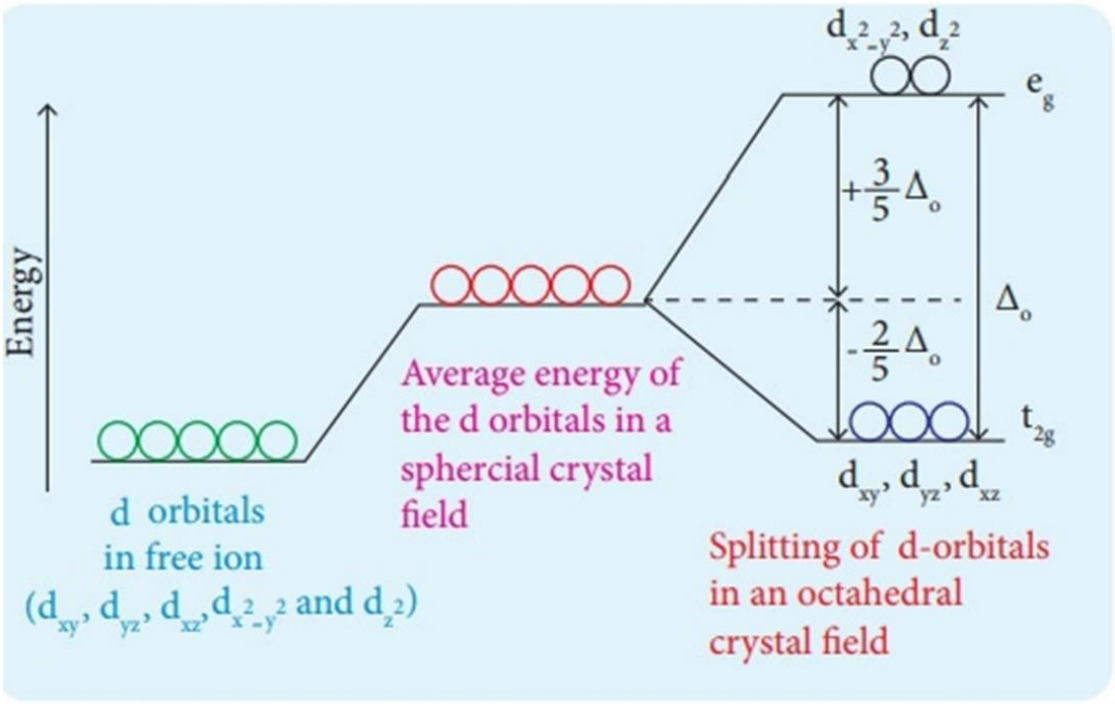
و هما اوربيتالين، وتكون مواجهة لليكاندات. و يكون ارتفاع كل مدار بمقدار **+0.6 Δ_o**.

- مجموعة الاوربيتالات t_{2g} $(d_{yz}\ d_{xz}\ d_{xy})$: ذات الطاقة المنخفضة .

و هي ثلاث اوربيتالات تقع بين الليكاندات. و يكون انخفاض كل مدار بمقدار **-0.4 Δ_o**.

Δ_o: هي طاقة المجال البلوري. وحدتها نفس وحدة الطاقة (الجول و الكالوري أو cm^{-1})

والمخطط التالي يمثل مستويات الطاقة للاوربيتالات d في المجال ثماني السطوح



Crystal field splitting in octahedral field

طاقة استقرار المجال البلوري في معقدات ثمانية السطوح Crystal Field Stabilization energy

و هي طاقة الإستقرار التي يستفيد بها المعقد نتيجة وضع الاوربيتالات d في مجال بلوري ما بالنسبة للمجال الكروي. وهو المجموع الجبري لطاقات جميع الالكترونات في الاوربيتالات الخمس d في ذلك المجال. و يرمز لها بالرمز (**CFSE**).

حساب طاقة الاستقرار المجال البلوري : يكون المستوى t_{2g} أكثر استقرارا لأنه أقل طاقة .

و تعطى الطاقة الكلية لثبات المجال البلوري من المعادلة :

$$CFSE = -0.4\ \Delta_o\ nt_{2g} + 0.6\ \Delta_o\ ne_g + mP$$

(n: عدد الألكترونات , m : عدد أزواج الألكترونات , P : طاقة تكوين زوج من الألكترون او طاقة الازدواج)

- **طاقة الازدواج الالكتروني (p) :** هي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونين في مدار واحد ، فإذا كانت كبيرة ، فإن الالكترون يفضل أن يقفز إلى مدار أعلى في الطاقة .

فإذا كان $\Delta_o > p$ أي طاقة الانفصام البلوري اكبر من طاقة الازدواج ، يكون المجال قوي (low spin).

أما إذا كان $\Delta_o < p$ أي طاقة الانفصام البلوري اصغر من طاقة الازدواج ، يكون المجال ضعيف (high spin)

$I^- < Br^- < [NCS]^- < Cl^- < F^- < OH^- < H2O < NH3 < en < CN^- < CO$

Weak field
مجال ضعيف

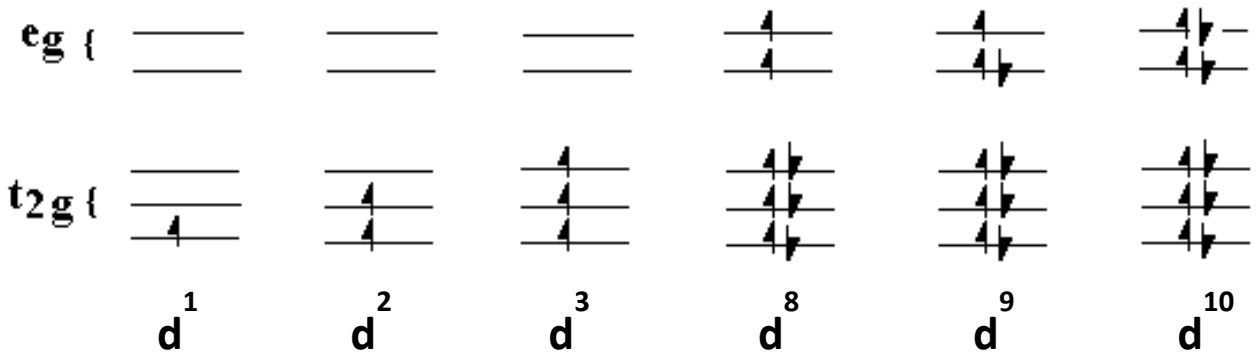
Strong field
مجال قوي

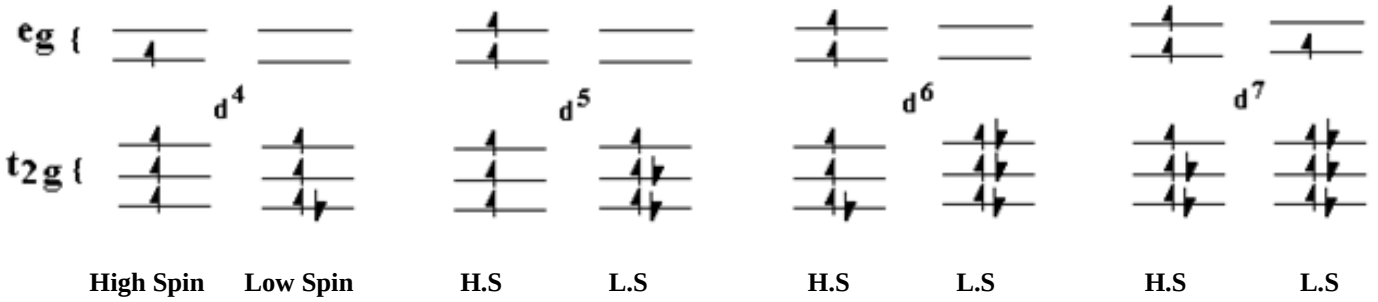
س / قارن المجال بين $[Fe(CN)_6]^{3-}$ وَ $[Fe\ F_6]^{3-}$ هل هو قوي أو ضعيف؟

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ ➔ مجال قوي. طاقة الازدواج اقل من طاقة الانفصام البلوري

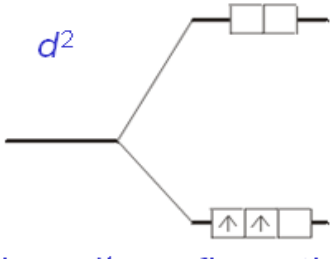
$[Fe\ F_6]$ ➔ مجال ضعيف. طاقة الازدواج اكبر من طاقة الانفصام البلوري

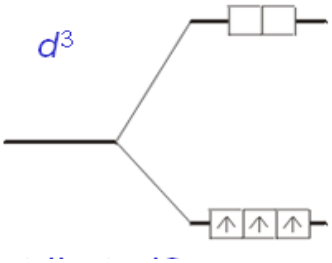
توزيع الإلكترونات حسب نظرية المجال البلوري في نظام Oh





مثال: اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ليكاندي ثماني الأوجه (Octahedral) قوي و ضعيف ، ثم أحسب طاقة استقرار المجال البلوري **CFSE**



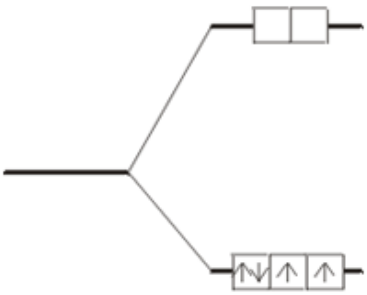


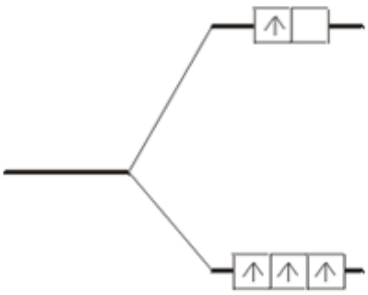
$d^2 : (t_{2g})^2 (e_g)^0$

$d^3 : (t_{2g})^3 (e_g)^0$

$CFSE = 2 * -0.4\Delta_o = -0.8\,\Delta_o$

$CFSE = 3 * -0.4\Delta_o = -1.2$





$d^4 : (t_{2g})^4 (e_g)^0$ (low spin)

$d^4 : (t_{2g})^3 (e_g)^1$ (high spin)

CFSE $= 4 * -0.4\Delta_o + p = -1.6\Delta_o + p$

CFSE $= 3 * -0.4\Delta_o + 1 * +0.6\Delta_o = -0.6\Delta_o$

طاقة الازدواج > طاقة انفصام المجال البلوري

طاقة الازدواج < طاقة انفصام المجال البلوري

ويبين الجدول التالي ملخص لتركيب وطاقة استقرار المجال البلوري (**CFSE**)وعدد الالكترونات المزدوجة للتراكيب من $d^1 \rightarrow d^{10}$ في حالتي المجال الضعيف و المجال القوي:

Weak Field				Strong Field			
d	configrution	Unpaird electron	CFSE	d	configrution	Unpair electro	CFSE
d^1	$t_2g^1 \ eg^0$	1	$-0.4\ \Delta_o$	d^1	$t_2g^1 \ eg^0$	1	$-0.4\ \Delta_o$
d^2	$t_2g^2 \ eg^0$	2	$-0.8\ \Delta_o$	d^2	$t_2g^2 \ eg^0$	2	$-0.8\ \Delta_o$
d^3	$t_2g^3 \ eg^0$	3	$-1.2\ \Delta_o$	d^3	$t_2g^3 \ eg^0$	3	$-1.2\ \Delta_o$
d^4	$t_2g^3 \ eg^1$	4	$-0.6\Delta_o$	d^4	$t_2g^4 \ eg^0$	2	$-1.6\Delta_o + p$
d^5	$t_2g^3 \ eg^2$	5	$0\Delta_o$	d^5	$t_2g^5 \ eg^0$	1	$-2\Delta_o + 2p$
d^6	$t_2g^4 \ eg^2$	4	$-0.4\Delta_o + p$	d^6	$t_2g^6 \ eg^0$	0	$-2.4\Delta_o + 3p$
d^7	$t_2g^5 \ eg^2$	3	$-0.8\Delta_o + 2p$	d^7	$t_2g^6 \ eg^1$	1	$-1.8\Delta_o + 3p$
d^8	$t_2g^6 \ eg^2$	2	$-1.2\Delta_o + 3p$	d^8	$t_2g^6 \ eg^2$	2	$-1.2\Delta_o + 3p$
d^9	$t_2g^6 \ eg^3$	1	$-0.6\Delta_o + 4p$	d^9	$t_2g^6 \ eg^3$	1	$-0.6\Delta_o + 4p$
d^{10}	$t_2g^6 \ eg^4$	0	$-o\Delta_o + 5p$	d^{10}	$t_2g^6 \ eg^4$	0	$-o\Delta_o + 5p$

من الجدول نجد أن في التوزيعات الالكترونية $d^1, d^2, d^3, d^8, d^9, d^{10}$ متساوية في كلا من المجال الضعيف و المجال القوي بغض النظر عن قيمة Δ_o. أما بالنسبة للتوزيع من d^4 الى d^7 فأننا نستخدم قيمة **CFSE** بالإضافة إلى قيمة طاقة الأزدواج (**p**) لكي يتم توقع المعقد من النوع برم عالي (high spin) أو برم واطئ (low spin).

نستنتج من الملاحظات والجدول أعلاه أن :

- إن انفصام المجال البلوري يقود الى معرفة الخواص المغناطيسية (معقدات عالية البرم و معقدات الواطئة البرم).
- المعقدات العالية البرم (high spin) هي ذات خواص بارامغناطيسية و المعقدات الواطئة البرم (low spin) ذات خواص دايامغناطيسية.

مثال :أن قيمة Δ_o للايون $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ تساوي $17400\ cm^{-1}$، ماهي طاقة استقرار المجال البلوري لهذا الايون؟

أيون Cr^{3+} يتخذ التركيب الألكتروني $(t_{2g})^3$ و طاقة استقرار المجال البلوري بوحدة Δ_o هي:

$$3 \times -0.4\ \Delta_o = -1.2\Delta_o$$

و طاقة (CFSE) بوحدة cm^{-1} هي:

$$-1.2 \times 17400 = -20880\ cm^{-1}$$

مثال : لديك القيم $\Delta_o = 2100\ cm^{-1}$، $P = 28000\ cm^{-1}$ للمعقد $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ بين هل المعقد عالي البرم (high spin) أو واطئ البرم (low spin)؟ ثم احسب قيمة طاقة استقرار المجال البلوري.

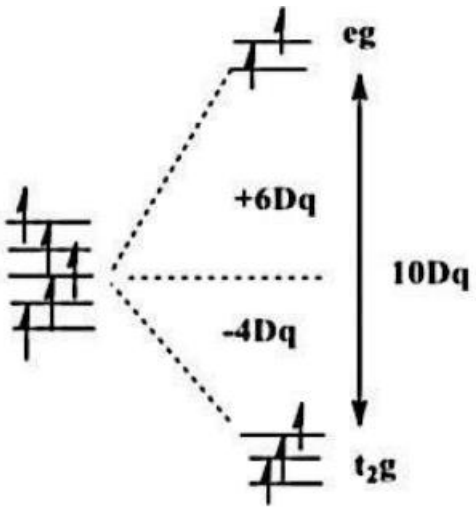
الحل :

$$_{25}Mn = [Ar]\ 4S^2\ 3d^5 \qquad Mn^{3+} = [Ar]4S^0 3d^4$$

وبما ان طاقة الازدواج هي اكبر من طاقة الانفصام البلوري ، اذن سوف يفضل المعقد حالة البرم العالي (عدم ازدواج الالكترونات) وسوف يكون التوزيع الالكتروني لهذه الالكترونات في اوربيتال **d** كما يلي : $(t_{2g}^3\ e_g)^1$

$$\mathbf{CFSE} = -0.6\ \Delta_o$$
$$= -0.6 \times 2100 = -1260\ cm^{-1}$$

مثال: المعقد $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ الثماني السطوح ، احسب CFSE بوحدة Dq .



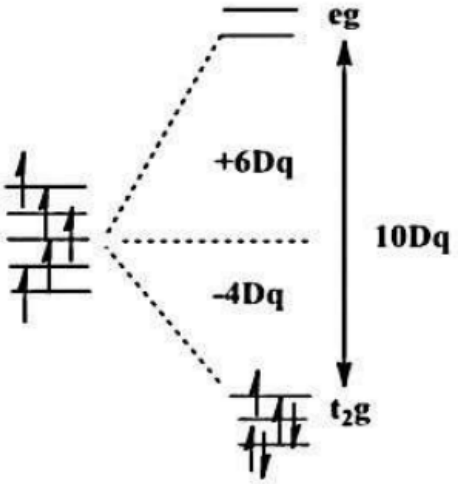
Mn^{+2}:[Ar] $3d^5 4s^0$

:$t_2g^3\ eg^2$

CFSE = -4(3)+6(2)

=0Dq

احسب طاقة استقرار المجال البلوري CFSE للمعقد $[Mn(CN)_6]^{-4}$



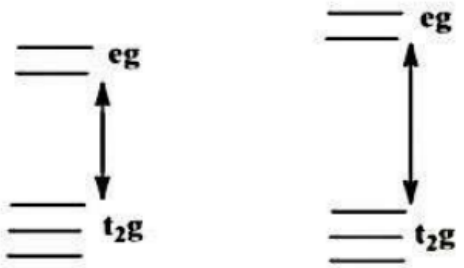
Mn^{+2}:[Ar] $3d^5 4s^0$

:$t_2g^5\ eg^0$

CFSE = -4(5)+6(0)

=-20Dq+2p

ملاحظة: في حالة المجال الضعيف تكون المسافة 10Dq قصيرة ، اما في حالة المجال القوي تكون المسافة 10Dq طويلة وهذا يدل على ان الانقسام صغير في حالة المجال الضعيف بينما يكون الانقسام كبير في حالة المجال القوي:

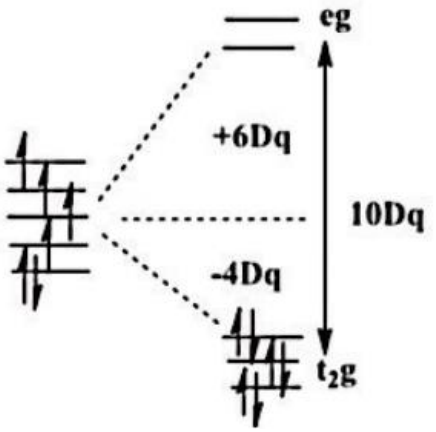


weak-feild ligand strong-feild ligand

نستنتج بأن (مجال قوي)10Dq>10Dq(مجال ضعيف)

مثـال: ارسم مخطط انقسام اوربيتالات d للمعقد $[PtCl_6]^{-2}$ حسب نظرية المجال البلوري

ليكاند الكلوريد ضعيف المجال ، اما البلاتين فيقع ضمن السلسلة الانتقالية الثالثة 5d وفيها تزدوج الالكترونات حتى لو كان الليكاند ضعيف المجال وتهجين الايون المركزي سيكون d^2sp^3 والشكل الهندسي هو ثماني السطوح :



^{78}Pt:[^{54}Xe] $4f^{14}\ 5d^8\ 6s^2\ 6p^0$

Pt^{+4}: $4f^{14}\ 5d^6\ 6s^0\ 6p^0$

Pt^{+4}: $t_2g^6\ eg^0$

CFSE = -4(6)+6(0)

=-24Dq+3P

امثلة غير محلولة

س1/ أرسم مخطط يوضح أنفصام أوربيتالات d عند 1- الآيون الحر

2- المجال الكروي 3- عند تكوين المعقد ثماني السطوح

س2/ أحسب طاقة الأستقرار المجال البلوري للمعقد $Na_3[Co(C_2O_4)_3]$

س3/ ارسم الترتيبات الالكترونية المحتملة لمعقدات d^7, d^6, d^5, d^4 في معقدات ثماني السطوح، واحسب طاقة الاستقرار لكل منها.

العوامل المؤثرة على قيمة Δo : يتأثر بنوع الليكند و الذرة المركزية .

a) حالة الأكسدة لأيون الفلز . Oxidation state

تزداد قيمة Δ_o كلما زاد عدد تأكسد الفلز و صغر نصف قطره ، و على هذا فإن قيمة Δ_o للمعقدات المحتوية على M^{3+} تكون ذات قيمة مضاعفة تقريبا للقيمة الموجودة في حالة المعقدات المحتوية على M^{2+} ،، كما يتضح من السلسلة الآتية:

$$Pt^{4+} > Ir^{3+} > Rh^{3+} > Co^{3+} > Cr^{3+} > Fe^{3+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+}$$

فزيادة الشحنة على الأيون الفلزي يقلل حجم الأيون الفلزي و يؤدي ذلك الى جذب الليجاندات أكثر و جعلها أقرب من مدارات d للفلز، مما يزيد من قوة التنافر بين الليجاندات و المدارات أكثر، و يجعل المدارات أكثر تهيجا و تزداد بالتالي درجة انقسام مدارات d .

b - طبيعة الأيون الفلزي:

لا تتغير قيمة Δ_o كثيرا بين أيونات السلسة الواحدة التي لها حالة تأكسد واحدة.

بينما تزداد قيمة Δ_o كلما اتجهنا أسفل المجموعة في العناصر الانتقالية كما يلي:

$$[Ir(NH_3)_6]^{3+} (41000\ cm^{-1}) > [Rh(NH_3)_6]^{3+} (34000\ cm^{-1}) > [Co(NH_3)_6]^{3+} (23000\ cm^{-1})$$

$$5d^6 \quad > \quad 4d^6 \quad > \quad 3d^6$$

بحيث يكون الاختلاف فقط في رقم الغلاف الرئيسي. نلاحظ أن الليكاند يكون قريب من المدار 5d لأنه أكبر من 4d و 3d ، فيصبح تأثيره أكبر عليه مما يؤدي إلى قوة تنافر أعلى مع 5d و قيمة Δ_o تصبح أكبر.

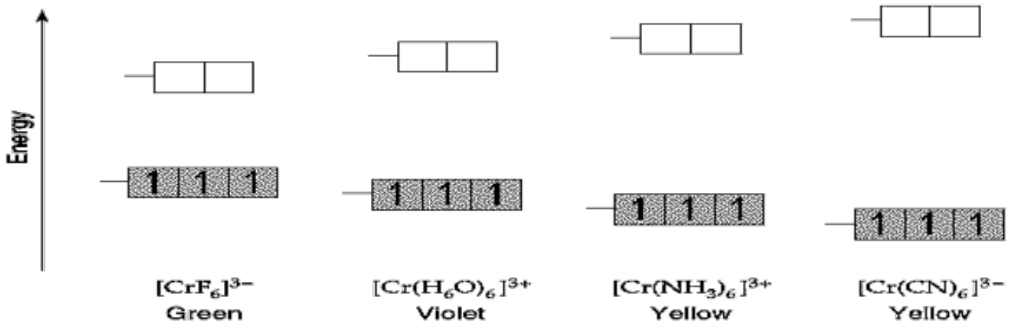
و هذا يفسر ظهور معقدات ذات برم واطئ low spin بدون استثناء تقريبا مع عناصر السلسلة الثانية والثالثة ، مقارنة مع ظهور مركبات معقدة مع عناصر السلسلة الأولى ذات البرم العالي high spin.

c- الشكل الهندسي للمعقد .

قيمة انفصام المجال البلوري في معقدات رباعي السطوح تساوي $\Delta_t = 4/9\ \Delta_{oct.}$ ، فيكون بالتالي قيمة Δ_o في رباعي السطوح أقل من ثماني السطوح لنفس الفلز و نفس الليكاندات المتصلة ، فوجود أربع ليكاندات بدلاً من ستة في المعقدات الثمانية السطوح يؤدي إلى انخفاض في المجال البلوري في حالة تساوي العوامل الأخرى.

d- طبيعة الليكاندات .

تؤثر طبيعة الليكاندات على درجة انقسام مدارات d و بالتالي على قيم Δ_o و تظهر بوضوح في أطياف الامتصاص . وبدراسة الطيف الالكتروني لسلسلة كاملة من معقدات الفلز الانتقالي ساعدت على إيجاد طاقة الانفصام Δ_o عملياً، و وُجد أن قيمة Δ_o لأي أيون فلزي انتقالي تختلف حسب الليكاند المتصل بالفلز ، كما يتضح في المثال التالي:



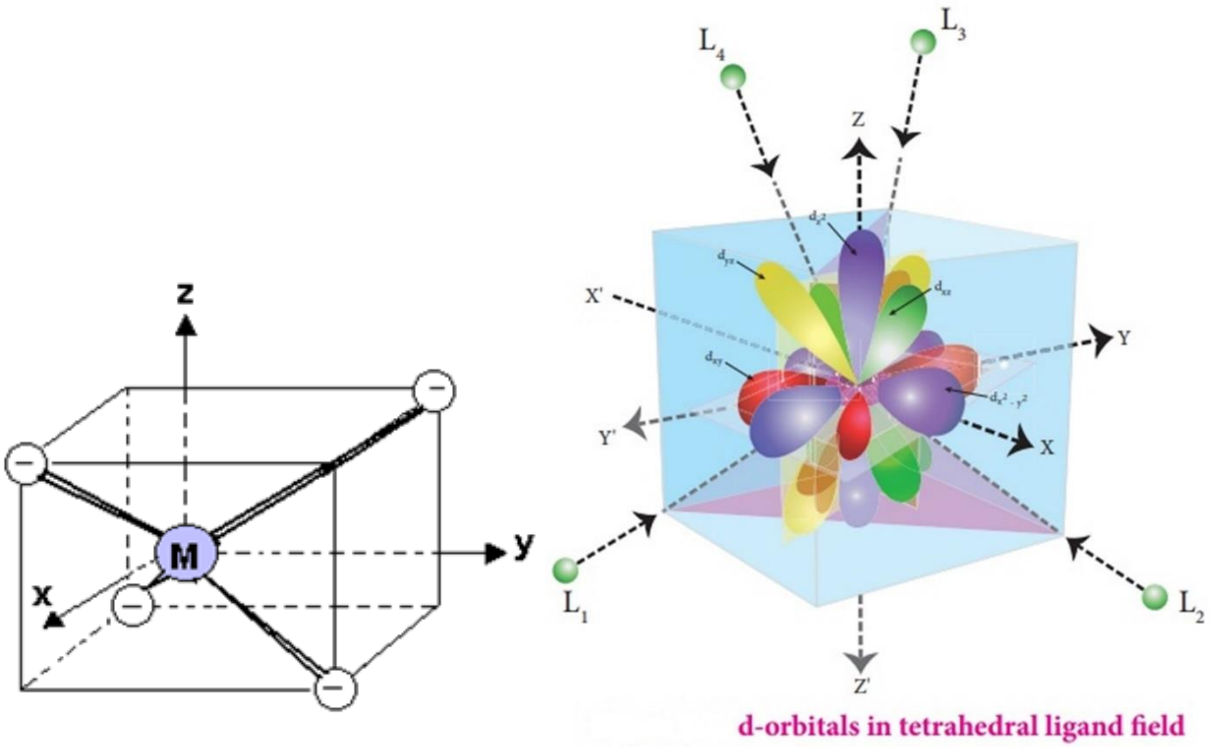
و تسمى الليكاندات التي تسبب انقساما ضئيلا لمستويات المدار d بالليكاندات الضعيفة ؛ في حين أن التي تحدث انقساما كبيرا يطلق عليها الليكاندات القوية، و يمكن ترتيب الليكاندات الشائعة في سلسلة على حسب قوتها بالاعتماد على النتائج التجريبية ، وتسمى هذه السلسلة بالسلسلة الطيفوكيميائية (Spectrochemical Series)، و هي كالتالي:

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$$

Increased Δ ,Strong Field

الانشطار في مجال رباعي السطوح Tetrahedral

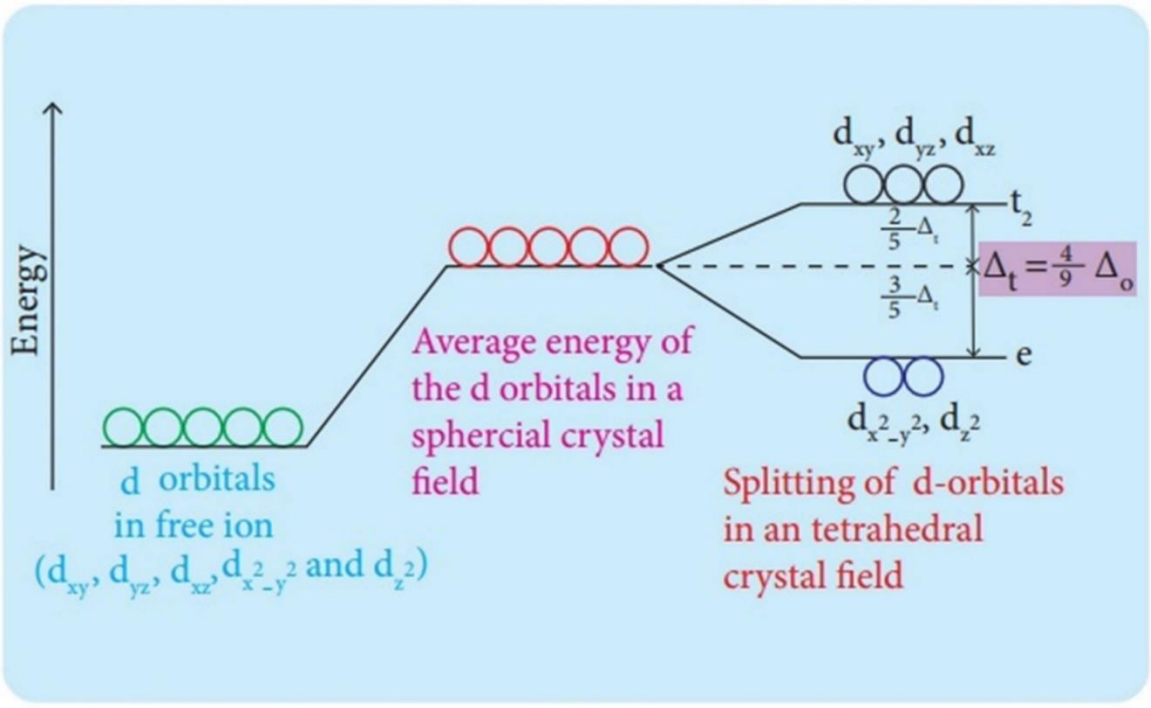
في معقدات رباعية السطوح يكون هنالك اربع شحنات محيطة بالايون الفلزي موجودة على زوايا رباعي السطوح كما هو واضح في الشكل:



d-orbitals in tetrahedral ligand field

- في هذه الحالة لا يوجد اي من اوربيتالات d الخمسة موجها بصورة مقابلة نحو الليكاندات، لكن اوربيتالات $\mathbf{d_{xy}}$ و $\mathbf{d_{xz}}$ و $\mathbf{d_{yz}}$ تقترب منها لذلك تكون اقل استقراراً (طاقة عالية) من مداري $\mathbf{d_{z2}}$ و $\mathbf{d_{x2-y2}}$
- في هذه الحالة فأن اوربيتالات $\mathbf{t_{2g}}$ تكون عالية الطاقة لانها تعاني تنافرا اكثرمن واوربيتالات $\mathbf{e_g}$ التي واطئة الطاقة، والفرق بين الطاقتين هو $\mathbf{\Delta_t}$ طاقة انشطار المجال البلوري لرباعي السطوح Tetrahedral.
- تكون اوربيتالات $\mathbf{t_{2g}}$ اعلى طاقة بمقدار $\mathbf{0.4\ \Delta_t}$ من الحالة الافتراضية، واوربيتالات $\mathbf{e_g}$ اوطأ طاقة بمقدار **0.6** $\mathbf{\Delta_t}$ من الحالة الافتراضية، اي ان انشطار الاوربيتالات في حالة رباعي السطوح يكون عكس ثماني السطوح.
- $\mathbf{\Delta_t = (4/9)\Delta_o}$

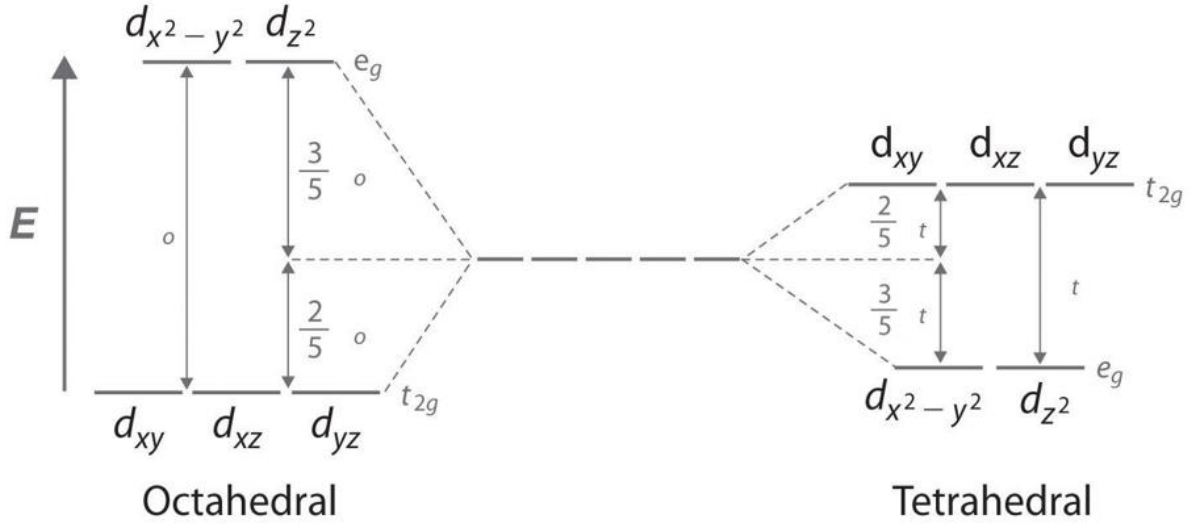
والشكل التالي يمثل مخطط الانقسام لمستويات الطاقة للاوربيتالات d في المجال رباعي السطوح



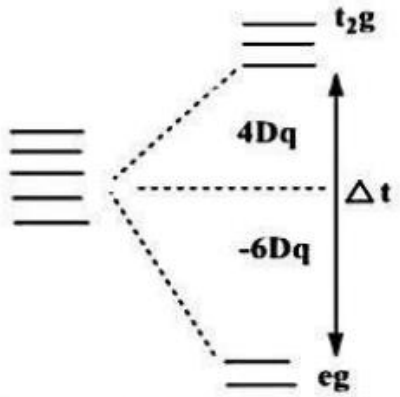
Crystal field splitting in tetrahedral field

و نظراً لأن قيمة Δ_t في رباعي السطوح دائما أصغر من Δ_o في ثماني السطوح، فالمعقدات رباعية السطوح دائماً ما تفضل عدم ازدواج الإلكترونات و يعطي معقدات برم عالي (High spin) مع جميع الليكاندات سواء كانت قوية أو ضعيفة، حيث تكون طاقة الازدواج أكبر من قيمة طاقة المجال البلوري ($\mathbf{p > \Delta_t}$). كما نجد أن قيمة CFSE في ثماني السطوح سوف تكون أكبر من قيمة CFSE في رباعي السطوح.

و تعطى الطاقة الكلية لاستقرار المجال البلوري من المعادلة: $\mathbf{CFSE\ (T_d) = -0.6\ \Delta_t\ ne_g + 0.4\ \Delta_t\ nt_{2g} + mP}$



اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^2 , d^3 , d^4 في مجال ليكاندي رباعي السطوح (Tetrahedral) قوي و ضعيف ، ثم أحسب طاقة استقرار المجال البلوري **CFSE**

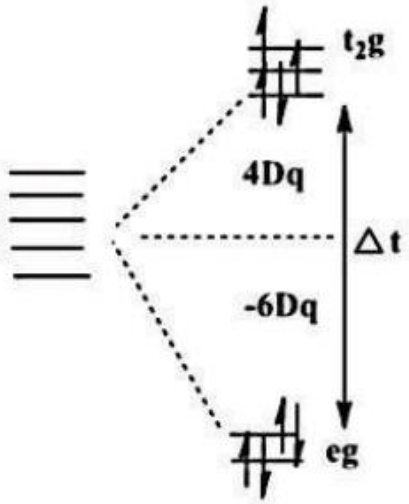


d^n	Configration	CFSE
d^1	$eg^1\ t_2g^0$	-6Dq
d^2	$eg^2\ t_2g^0$	-12Dq
d^3	$eg^2\ t_2g^1$	-8Dq
d^4	$eg^2\ t_2g^2$	-4Dq
d^5	$eg^2\ t_2g^3$	0Dq
d^6	$eg^3\ t_2g^3$	-6Dq+1p
d^7	$eg^4\ t_2g^3$	-12Dq+2p
d^8	$eg^4\ t_2g^4$	-8Dq+3p
d^9	$eg^4\ t_2g^5$	-4Dq+4p
d^{10}	$eg^4\ t_2g^6$	0Dq+5p

لوحظ تجريبياً ان ايوني (Cr^{+3}, Ni^{+2}) d^3, d^8 يفضلان الى حد كبير التناظر ثماني السطوح ، اما ايون Co^{+2}:d^7 يتخذ الشكل رباعي السطوح .

مثـــال: ارسم مخططاً لإنفصام اوربيتالات d في المعقد $[NiCl_4]^{-2}$ حسب نظرية المجال البلوري ثم احسب CFSE علماً ان العدد الذري للنيكل 28.

ان العدد التناسقي يساوي 4 ، ليكاند الكلوريد ليكاند ضعيف المجال اي عالي البرم والنيكل ضمن السلسلة الانتقالية الاولى لذلك يكون المعقد رباعي السطوح Td :



^{28}Ni :$[^{18}Ar]\ 3d^8\ 4s^2$

Ni^{+2}: $3d^8\ 4s^0$

Ni^{+2}: $eg^4\ t_2g^4$

CFSE= 4×-6+4×4

=-8Dq+3P

واجب: ارسم مخططاً يبين مستويات الطاقة للمعقد $[CoCl_4]^-$ حسب نظرية المجال البلوري واحسب مقدار CFSE لهذا المعقد علماً ان العدد الذري للكوبلت 27 .

التشوه الرباعي في معقدات ثماني السطوح (تشوه جان- تيلر)Distorted Octahedral

التشوه يقصد به تحول الشكل الفراغي للمعقد الثماني السطوح المنتظم المتناظر إلى شكل ثنائي الهرم ألمربعي الأقل تناظراً بتحرك الليكاندات في وضع ترانس ، الشكل الثماني السطوح هو المفضل بالنسبة إلى ايون فلزي موجب محاط بست شحنات سالبة لكن إذا أختلف التوزيع لهذه الشحنات بسبب الترتيب الالكتروني الغير متماثل لبعض ايونات الفلزات فيصبح الشكل الثماني غير مستقر ونظرية جان – تيللر تعالج هذه التغيرات .لتوضيح ذلك نأخذ مثال أيون النحاس الثنائي (d^9) وتتوزع الالكترونات بالصيغة $(t_2g)^6_(eg)^3$فيكون التوزيع باحتمالين :

$(d_{z2})^2(d_{x2-y2})^1$ (A) $(d_{z2})^1(d_{x2-y2})^2$ (B)

ففي الصيغة (A) أوربيتال (d_{x2-y2})يكون غير ممتلئ ، فأن الليكاندات في المستوي xy تنجذب نحو نواة النحاس بشدة أقوى من انجذاب الليكاندات الموجودة على امتداد إحداثي Z ،ونتيجة لهذا التجاذب غير المتكافئ تكون المسافة بين فلز – ليكاند في المستوي XY اقصر من المسافة بين فلز- ليكاند على المحور Z ويعني ذلك وجود أربعة أواصر قصيرة في مستوي XY واصرتين طويلتين على امتداد المحور Z، وهذا يمثل شكل ثماني السطوح منحرف distorted ، وإطالة الأواصر إلى مالا نهاية يؤدي إلى تكوين الشكل الرباعي المربع المستوي square planer.

حيث يظهر الترتيب المماثل في مركبات الايونات الاتية:

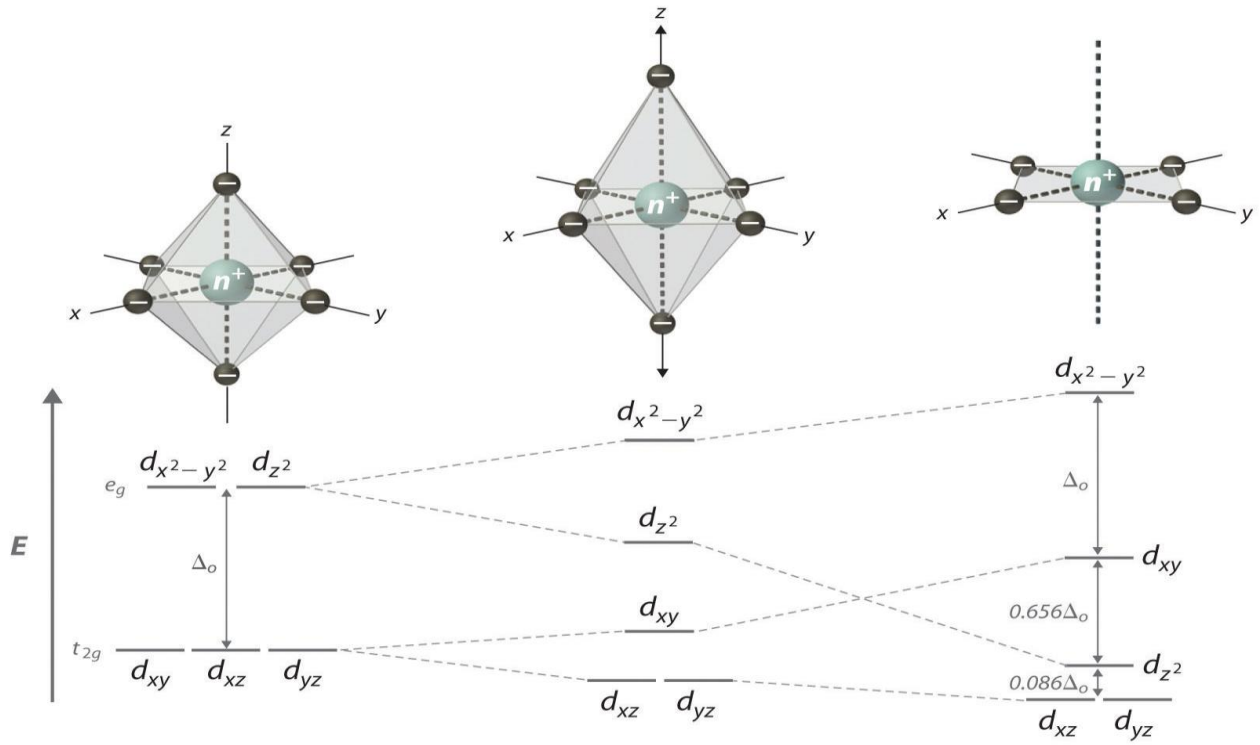
Electronic configuration	t_{2g} eg	Examples
high spin d^4	$(t_2g)^3$ $(eg)^1$	Cr(II).Mn(III)
low spin d^7	$(t_2g)^6$ $(eg)^1$	Co(II).Ni(III)
d^9	$(t_2g)^6$ $(eg)^3$	Cu(II),Ag(II)

والحالة B تكون نادرة الحدوث.

إما الترتيب الغير متماثل الحاصل في اوربيتالات (t_2g) يكون اقل أهمية ويسبب انحرافاً اصغر بكثير من الانحراف الذي يعزى للترتيب الغير متناظر في اوربتالي (eg) وذلك لأن اوربيتالات (t_2g) اقل تأثراً بالليكاندات المحيطة من اوربيتالي (eg) والتركيب الغير متماثل لاوربيتالات (t_2g) نجده في :

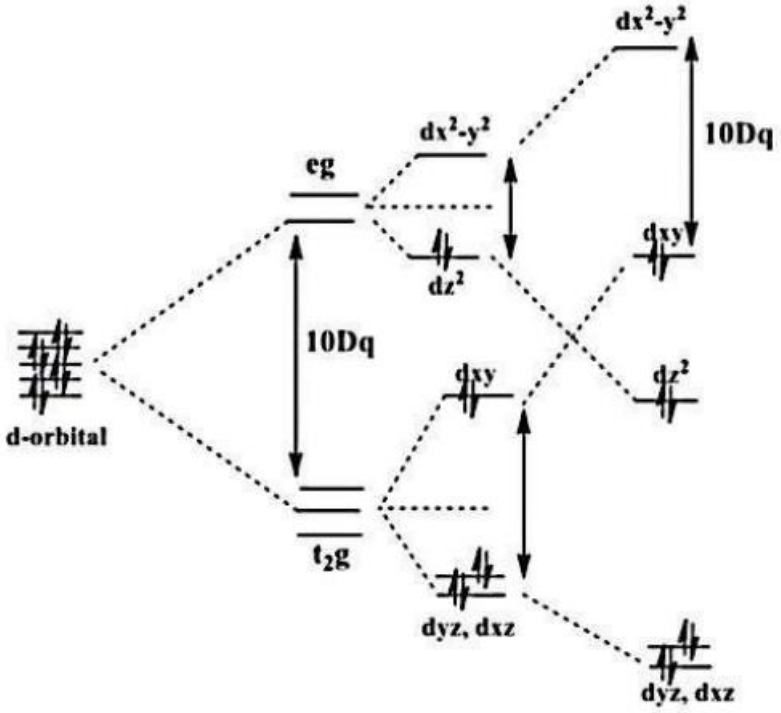
Electronicconfiguration	t_{2g} eg	Nature of Spin
d^1	$(t_2g)^1$ (eg)	High spin
d^2	$(t_2g)^2$ (eg)	High spin
d^4	$(t_2g)^4$ (eg)	Low spin
d^5	$(t_2g)^5$ (eg)	Low spin
d^6	$(t_2g)^4$ $(eg)^2$	High spin
d^7	$(t_2g)^5$ $(eg)^2$	High spin

في هذه الحالة يصبح مخطط الطاقة لانحراف قليل، رباعي الجوانب، في بنية ثماني السطوح، وبالتالي أربعة شحنات متجهه نحو الذرة المركزية. يكون تأثير الشحنات باتجاه x و y ، و بسبب التنافر بين شحنة الليكاندات و الأوربيتالات تزداد طاقة الاوربتالات **dxy** و $\mathbf{d_{x^2-y^2}}$ و تنخفض طاقة $\mathbf{d_{z^2}}$ لتكون أعلى بقليل عن طاقة كلاً من **dxz** و **dyz**. وهذا الترتيب هو نفس ترتيب انقسامات اوربيتالات d في معقدات المربع المستوي. لهذا السبب لا تعتبر نظرية الاوربيتال الجزيئي معقدات المربع المستوي نوعا جديدا من المعقدات بل هي حالة خاصة للتشوه الأقصى لمعقدات ثمانية السطوح كما في الشكل التالي الذي يوضح انفصام اوربيتالات d لهذا النظام:



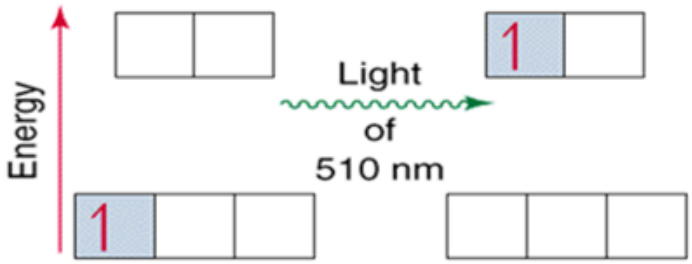
رباعي السطوح رباعي الاضلاع (ثماني السطوح المشوه) ثماني السطوح

وكمثال على هذا النوع من المعقدات (المربع المستوي) هو $[PtCl_4]^{2-}$ و $[PdCl_4]^{2-}$ حيث يكون توزيع الالكترونات في الاوربيتالات المنقسمة كما يلي:



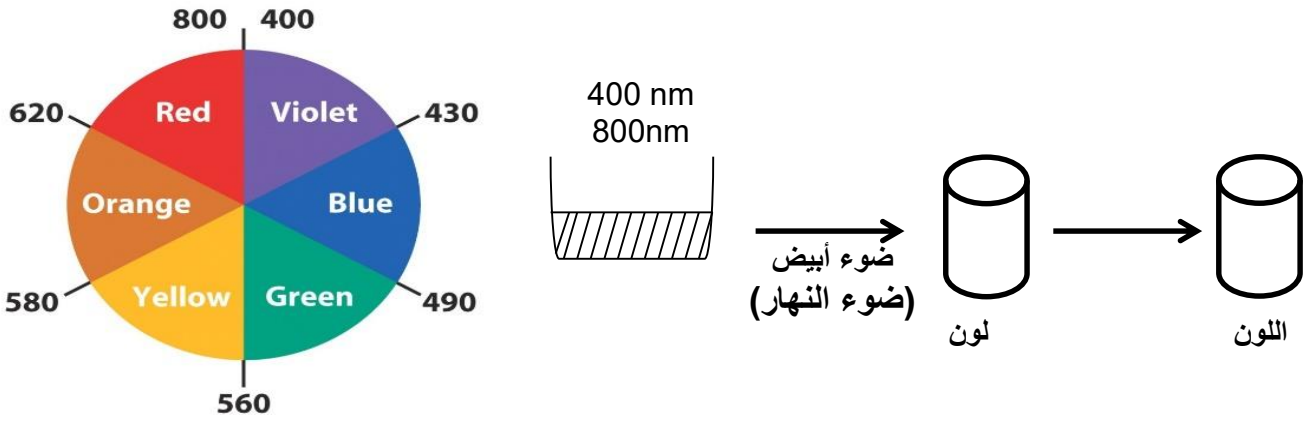
تفسير الألوان حسب نظرية المجال البلوري

أستطاعت نظرية المجال البلوري 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. وذلك بتحول الألكترون المنفرد من المجموعة t_{2g} إلى مجموعة e_g ثم يعود و عند عودته يطلق موجة في المجال المرئي .



معقد رباعي أمين النحاس (II) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ **يكون لونه أزرق، ماهو اللون الممتص إذا ؟**

عندما نمرر اللون الأبيض عبر كأس يحتوي على المعقد المذكور فإن اللون الممتص هو أعتماداً على دائرة الألون هو **برتقالي**.



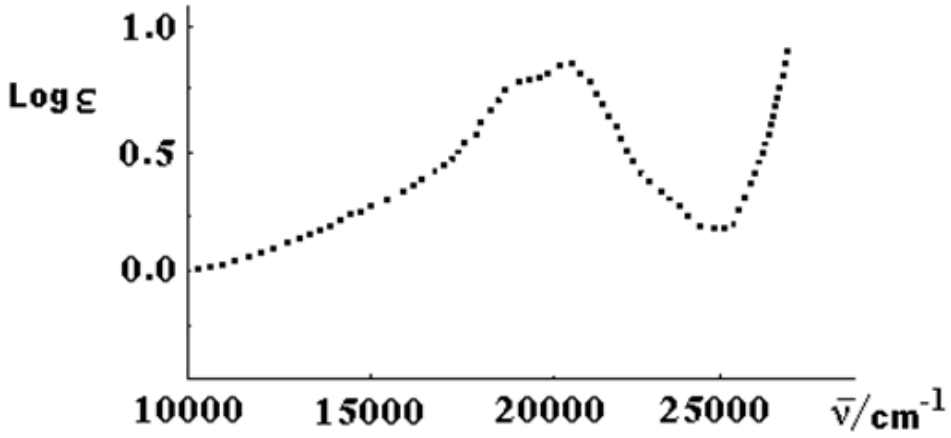
❑ **توضيح :**

اذا كان اللون المرئي أحمر فيكون اللون الممتص هو أخضر .

أما اذا كان اللون المرئي أصفر فيكون اللون الممتص هو بنفسجي .

و اذا كان اللون المرئي أزرق فيكون اللون الممتص هو برتقالي .

ان مقدار فرق الطاقة Δ_o بين مستويات t_{2g} و e_g يمكن قياسه من طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. فآيون Ti^{3+} يحتوي على الكترون واحد في t_{2g} وعند امتصاصه للضوء، فأن هذا الالكترون ينتقل من مستوى t_{2g} الى e_g ويعطي طيفا كما هو واضح في الشكل هنالك حزمة عريضة مفردة عند $20400\ cm^{-1}$ تعود الى انتقال الكترون واحد من اوربيتالات t_{2g} الى اوربيتالات e_g ، وهو يمثل Δ_o ، ويظهر لون المعقد بنفسجي اللون لان الانتقال يحدث في المنطقة المرئية من الطيف.



محاسن وعيوب نظرية المجال البلوري

A. قدرتها على إعطاء نتائج جيدة في تفسير تكون المركبات التناسقية .

B. قدرتها على تفسير أطياف الامتصاص.

C. قدرتها على تفسير تكون المعقدات البارا مغناطيسية و الدايا مغناطيسية.

D. أوجدت السلسلة الطيفوكيميائية التي استطاعت أن توضح الليجاندات القوية و الضعيفة ؛ و لكنها لم تستطع تفسير هذه السلسلة بناءا على المعلومات القياسية المعتادة مثل (السالبية الكهربية ، الحجم ، الاستقطاب ،العزم القطبي) فمن المفترض بناءا على فرضية النظرية أن تكون الليجاندات السالبة الشحنة أكثر قدرة على إحداث انفصام المدارات d بسبب التنافر الناشئ مع إلكترونات ذرة العنصر الانتقالي كما في ليكاند ايون الفلوريد.

E. موقع خطأ النظرية يعود إلى عدم اهتمامها بالتأثيرات التساهمية .

وبالتالي فإن الفرضية الالكتروستاتيكية المستخدمة في هذه النظرية و اعتبار الليكاند كنقاط مشحونة تؤثر على أوربيتالات d للذرة المركزية و تؤدي إلى انقسامها فقط ؛ و لا تمتزج أوربيتالاتها مع أوربيتلات الليكاند و لا تشترك الكتروناتها في حدوث الأصرة و التي اعتبرتها هذه النظرية بأنها رابطة أيونية) لا يتطابق مع حالات كثيرة