نظرية المجال البلوري Crystal 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 1950 .

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:

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

g) grade متماثل حول مركز المحاور.

2) غير متماثل حول المستوى .

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

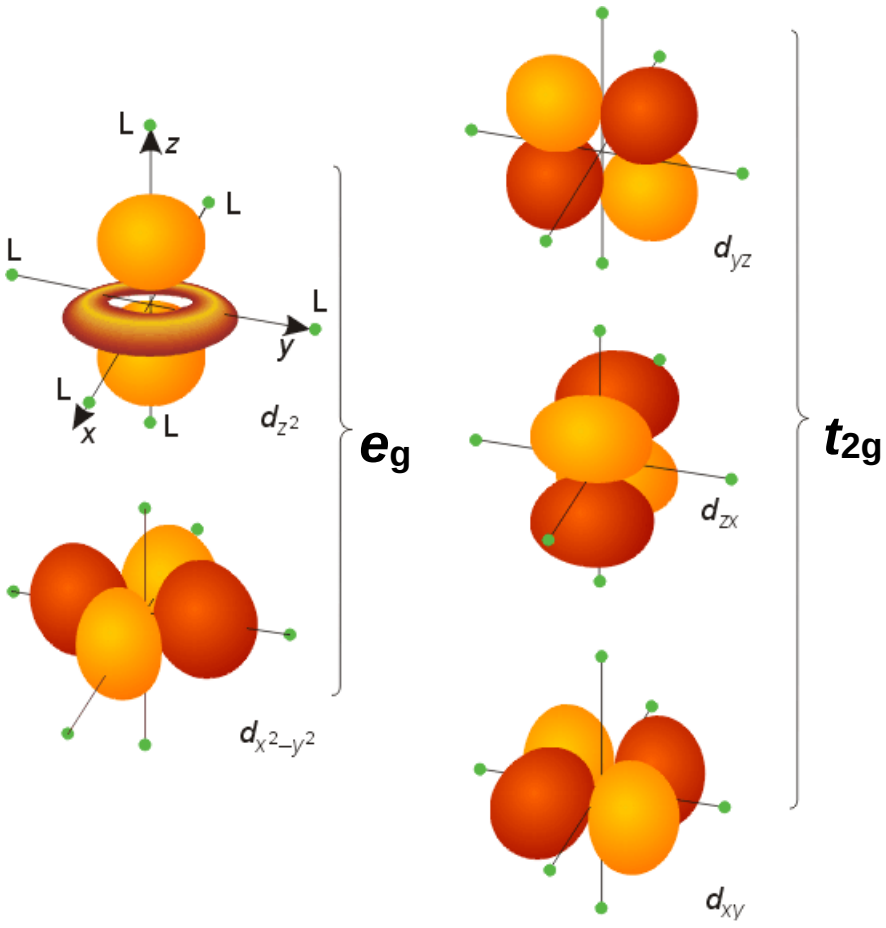
$(d_{x^2-y^2}\ ,\ d_{z^2})$

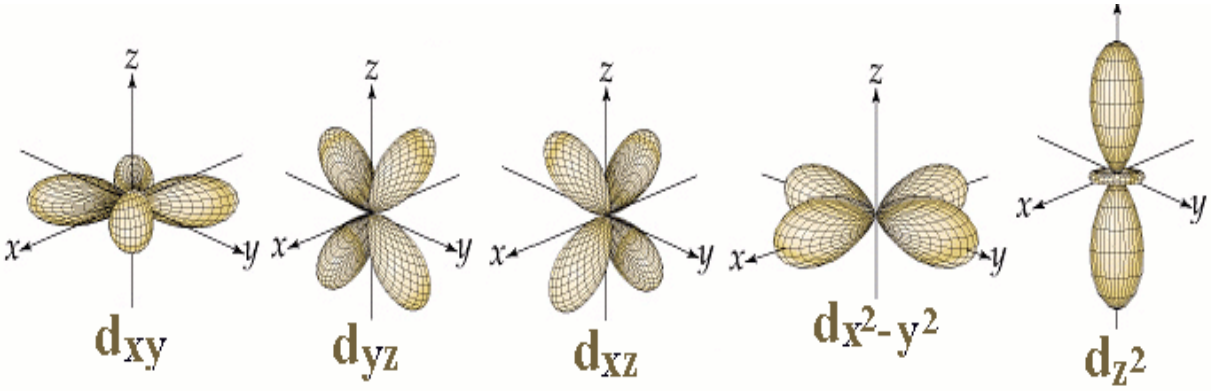
حيث تدل الرموز على مايلي:

e) doublet degenerate أي مدارين متساويين في الطاقة.

g) grade متماثل حول مركز المحاور.

و يوضح الشكل التالي الأشكال الفراغية والهندسية لمدارات d الخمسة :

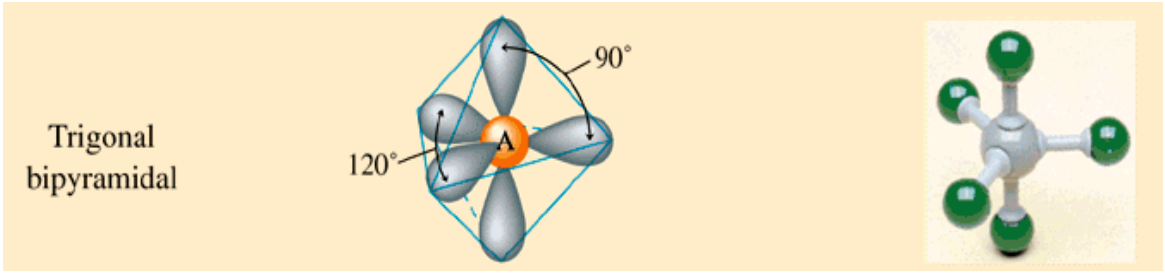


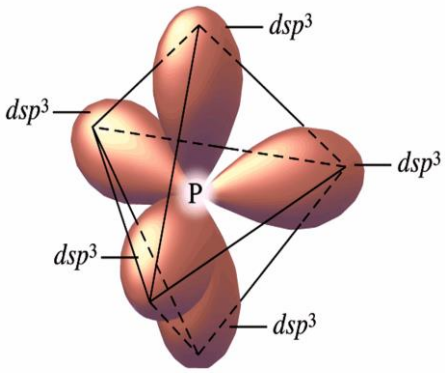


وفيما يلي التهجين في حالة تواجد مدارات d :

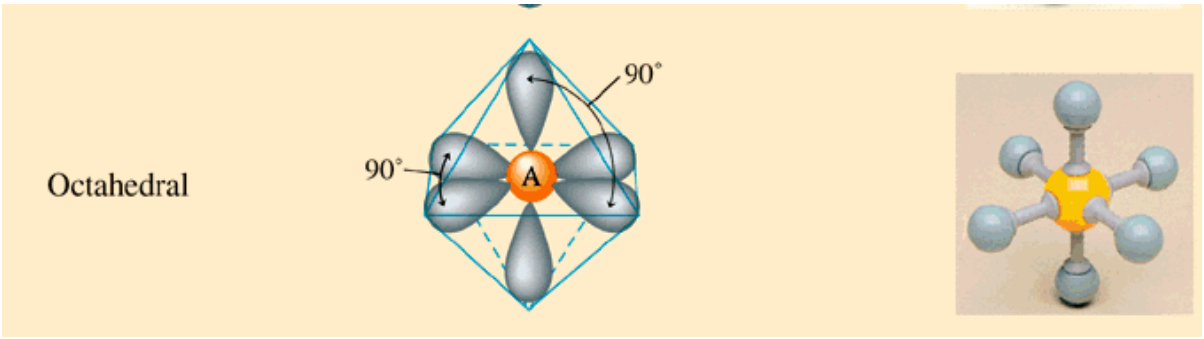
أولا: dsp^3 : ينشأ من تهجين مدار $sp^3 + dz^2$ ليعطي خمس مدارات هجينية ، مداران محوريان (يقعان على محور z و ثلاث تكون مستوية حول محور z و الزاوية بينها 120^o .

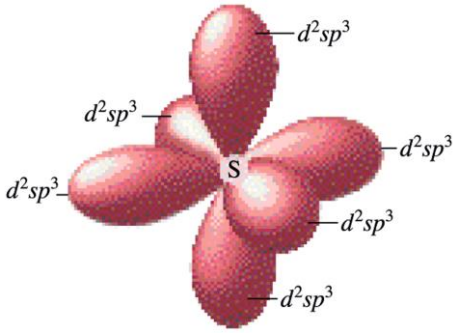
و تظهر أحد المدارات المحورية المهجنة في الشكل السابق بينما تكون الآخرى على المحور z أسفل المستوى، كما تظهر أحد المدارات المستوية في الشكل السابق وستكون حولها المدارات الأخرى في نفس المستوى.





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





اسس نظرية المجال البلوري:

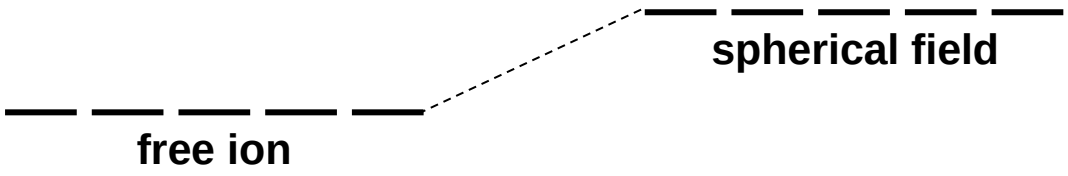
إن نظرية المجال البلوري تعتبرنظرية مبسطة لمعرفة و تعيين تأثير الليكاندات على مدارات d الخمسة في أيون الفلز الموجب.

و يمكن افتراض الآتي :

1. تعامل الليكاندات كأنها شحنات متمركزة .
2. لا يوجد تداخل بين مدارات الفلز و مدارات الليكاندات .
3. التداخل الوحيد بين أيون الفلز و الليكاند هو تجاذب و تنافر الكتروستاتيكي نقي ، فيكون الترابط بين الفلز و الليكاند أيوني نقي ، (Ionic Interaction)
4. 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.

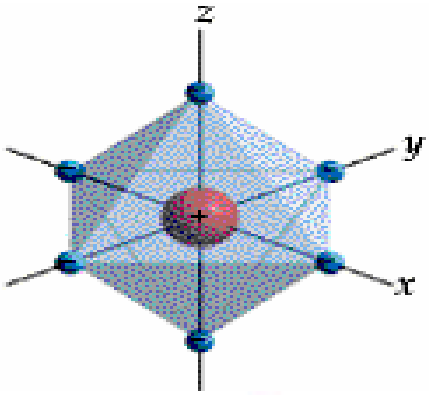
ونفترض أن هذا الأيون الفلزي قد تم وضعه في مركز كرة مشحون بشحنة سالبة ، فإن قيمة طاقة المدارات الخمس سترتفع نظرا للتنافر الموجود بين المجال الكروي سالب الشحنة و الالكترونات الموجودة على الفلز، و لكن تبقى مدارات d الخمس أيضا متساوية الطاقة و لكن عند مستوى أعلى من حالة الأيون الحر.

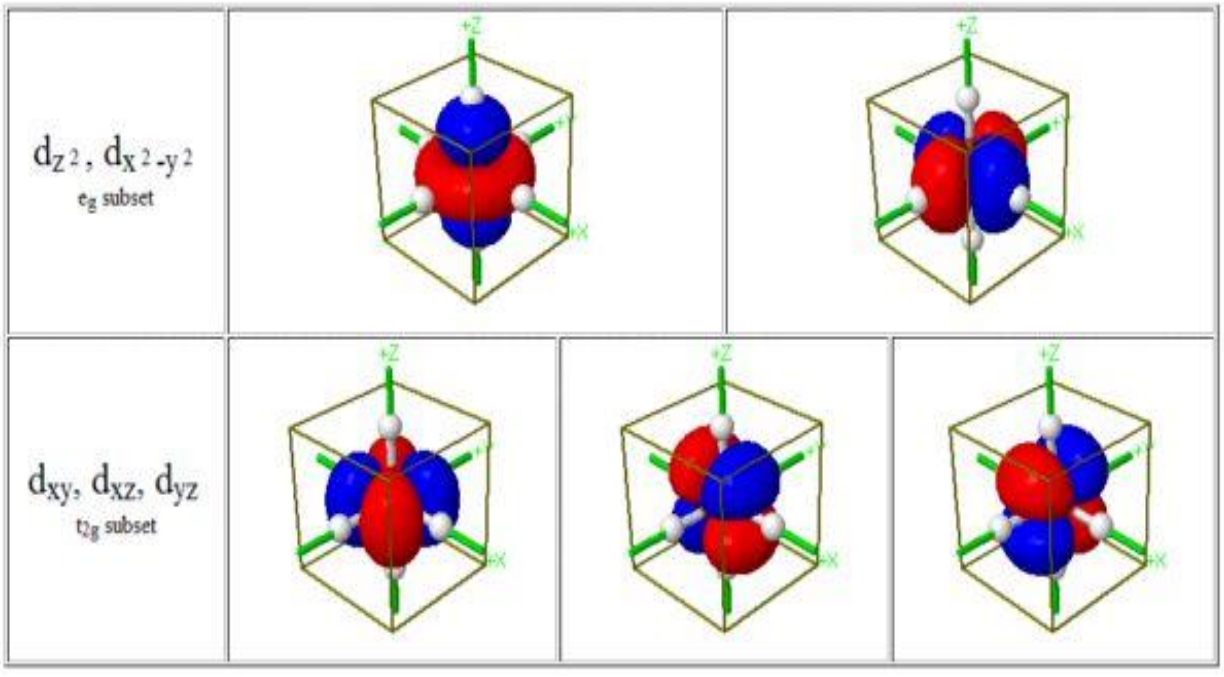


إلا أن المجال الناتج من تأثير الليكاندات الحقيقية غير متناظر كرويا ، لأن عدد الليكاندات يكون محددا ، ففي غالبية المعقدات تحيط أربعة أو ستة ليكاندات بالفلز ، و لذا فإن المدارات d لن تتأثر بمجال الليكاند بصورة متماثلة.

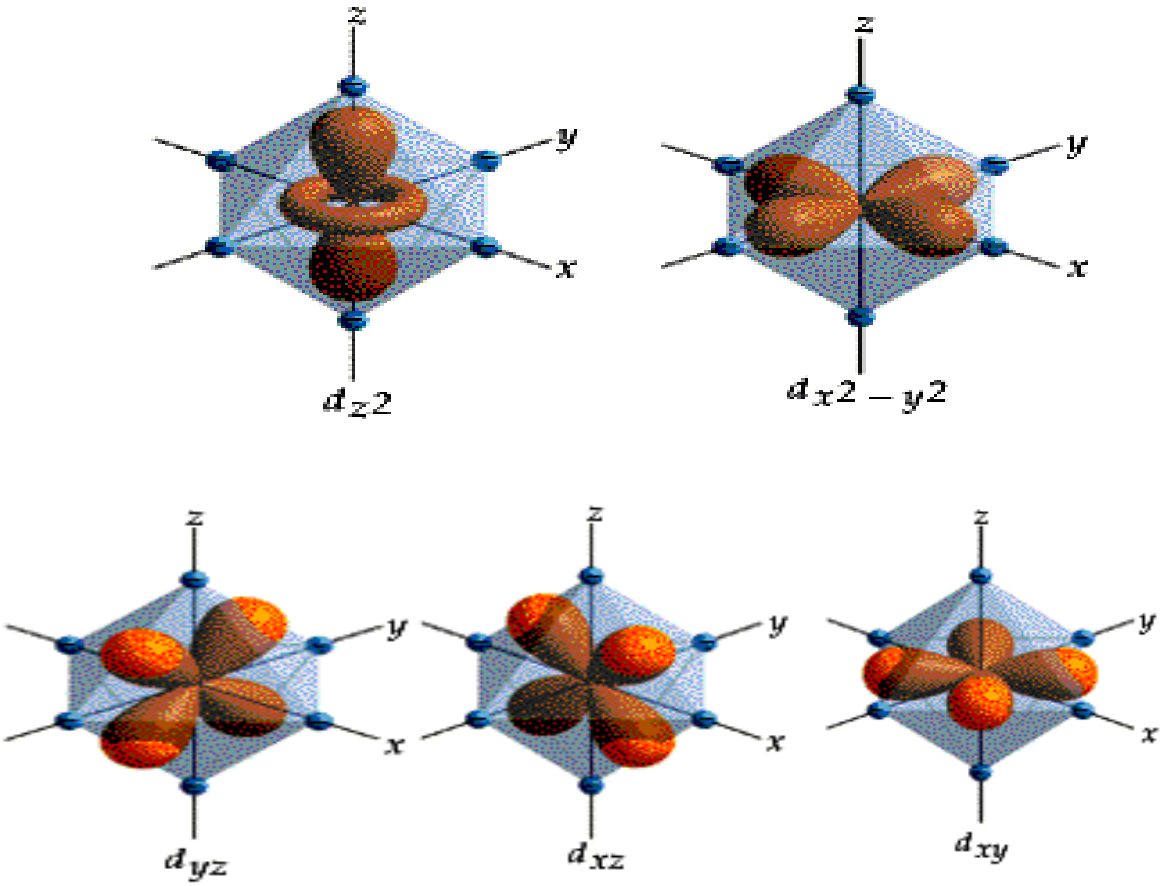
أولا: تأثير المجال البلوري في معقدات ثمانية الأوجه: (عدد التاسق 6)

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°.



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_{yz} d_{xz} d_{xy}) 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 (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) e_g ذات الطاقة العالية ، و هما مداران وتكون مواجهة لليكاندات. و يكون ارتفاع كل مدار بمقدار $+6D_q$ ، 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 $10D_q$:

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

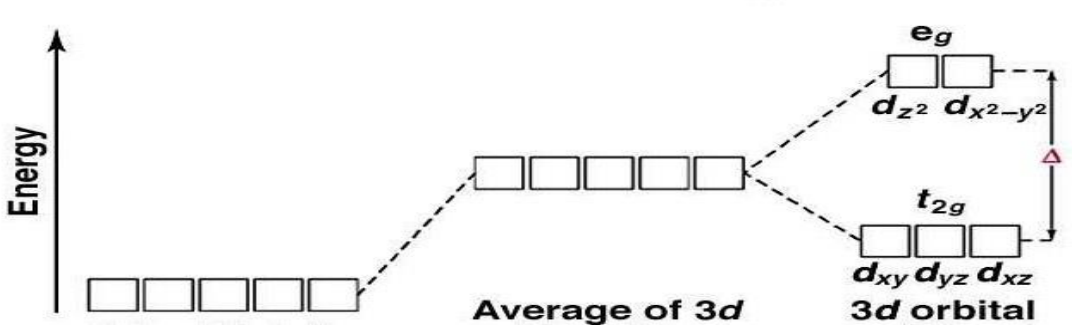
$$(+4D_q) + (+6D_q) = 10D_q$$

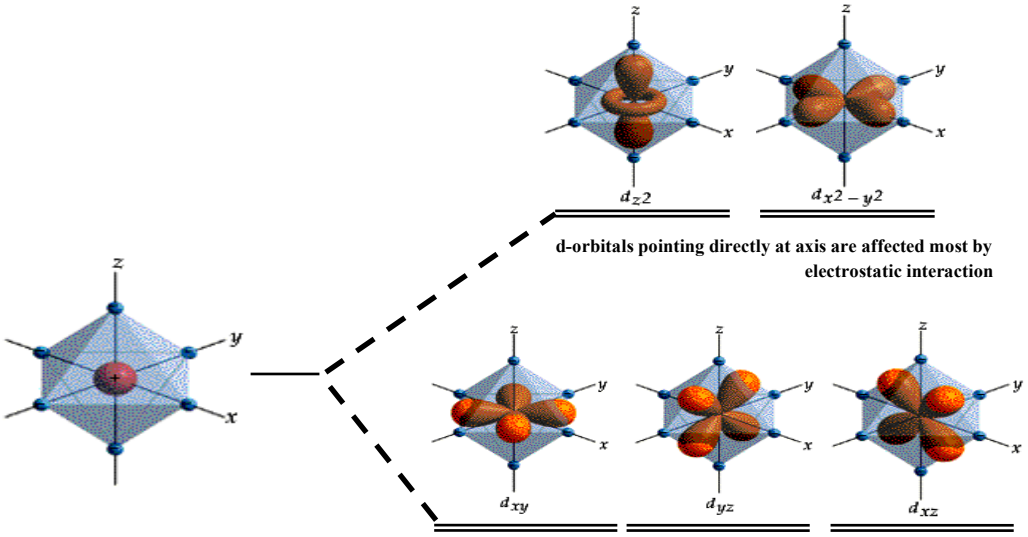
و يتضح أن مجموع طاقات أوربتالات d الخمسة يبقى ثابتا و يساوي Δ_o أو $10D_q$ و سوف يرمز للفرق في الطاقة بين مجموعتي المدار d بالرمز Δ_o أو $10D_q$ ، كما تسمى طاقة الانفصام هذه بطاقة استقرار المجال البلوري CFSE.فيكون المستوى t_{2g} أكثر استقرارا لأنه أقل طاقة .وتعطى الطاقة الكلية لثبات المجال البلوري من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

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

حيث n_{eg} n_{t2g} 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}