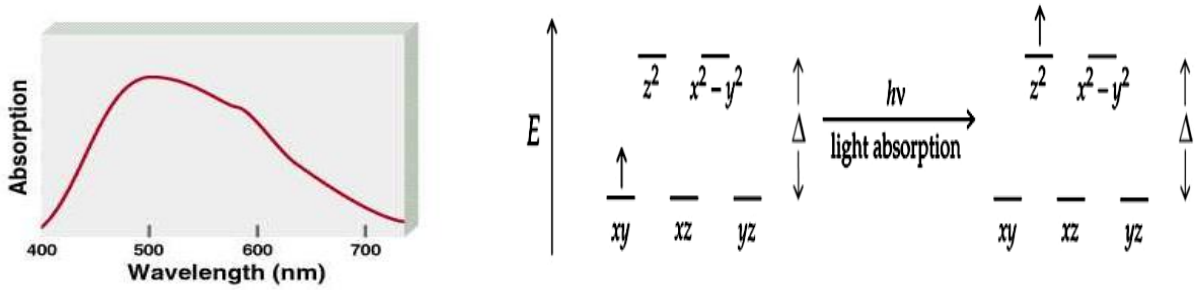
حساب مقدار طاقة انفصام المجال البلوري ($10Dq$) :-

يمكن قياس قيمة المقدارعن طريق معرفة الطاقة اللازمة لإنتقال الكترون من المستوى (t_{2g}) الحالة المستقرة إلى(e_g)الحالة المثارة ومن المعروف أن الإلكترونات تميل لأن تستقر في المدارات الأقل في الطاقة وأيضاً تميل بأن تكون طليقة ومنفردة حسب قاعدة هوند .

ففي حالة المعقد $[Ti(H_2O)]^{3+}$ فإن أيون التيتانيوم (Ti^{3+}) وتركيبه الإلكتروني (d^1) الذي يحتل فيه الإلكترون المستوى الأقل في الطاقة المستوى(t_{2g}) ، فنجد أن عملية انتقال الإلكترون من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة

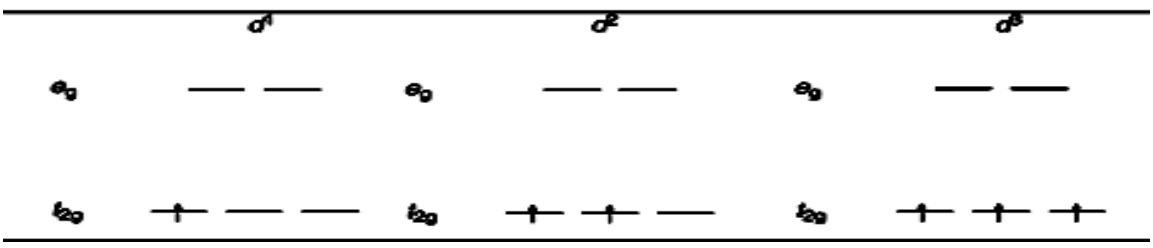
حيث يتحول لون المحلول ايون التيتانيوم(Ti^{3+}) للبنفسجي نتيجة لامتصاص طاقة ضوئية لكي ينتقل هذا الالكترون الوحيد من اوربيتالات t_{2g} الى احد اوربيتالات eg و يعطي طيف هذا المعقد حزمة امتصاص عند 20,400سم$^{-1}$ (500nm)التي تمثل قيمة Δ_o كما ممثل بالشكل.



تميل الالكترونات في حالة السكون إلى إشغال اوربيتالات t_{2g} قبل اوربيتالي eg وهذا الملئ التدريجي يعطي استقرارية تضاف إلى استقرارية الايون الحر وهذه الطاقة الاضافية تدعى طاقة استقرار المجال البلوري (Crystal field Stabilization Energy), و تحسب الطاقة الكلية لأستقرارية المجال البلوري من المعادلة :

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

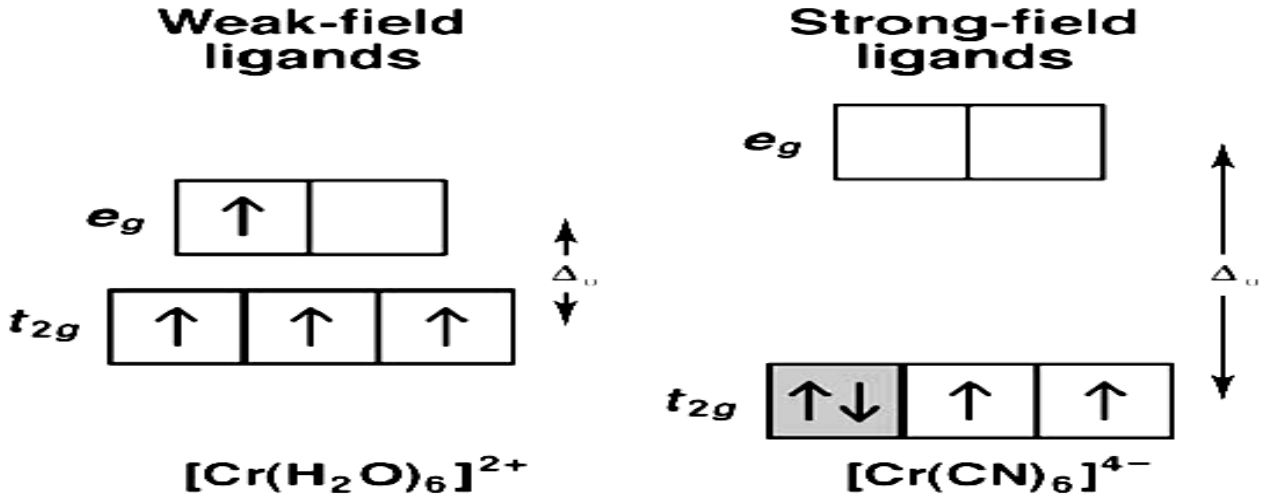
حيث n_{t2g}, n_{eg} هي عدد الاليكترونات التي تشغل المدارين e_g ، t_{2g} على التوالي.



و طاقة أستقرارية المجال البلوري تساوي صفرا في حالة الأيونات ذات التركيب ، d^{10} ، d^0 ، في مجالات كل من الليكاندات الضعيفة و القوية .

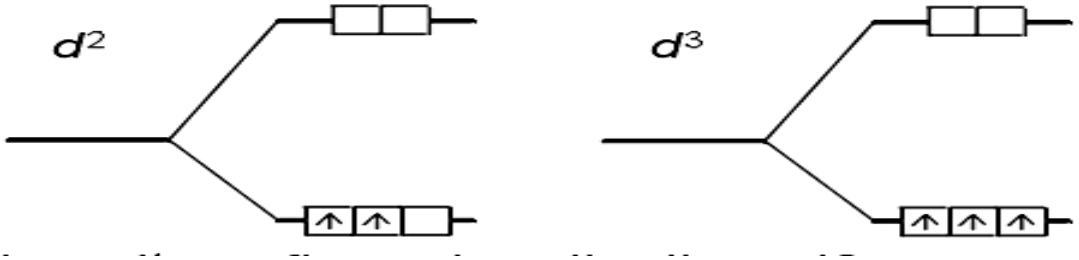
وللترتيب الالكتروني d^4 يظهر احتمالان لهذه الحالة هي حالة :-

(1)*المجال الضعيف*(*weak field*) حيث الفرق بين طاقة المستويين (eg),(t_2g) صغير اذا ماقورنت بطاقة الازدواج الالكتروني : (p) Electron pairing energy وهي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونان في مدار واحد ، فإذا كانت كبيرة فالإلكترون الرابع سيدخل أحد المدارات الموجودة في المستوى (e_g) بدلاً من أن يزدوج في المدارات (t_{2g}) . وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي ($3x-4Dq+6Dq=-6Dq$) ويكون التوزيع الاليكتروني=$d^4(t^3_{2g}\ eg^1)$. ويمكن حساب طاقة إستقرار المجال البلوري للتراكيب من (d^5) إلى (d^7) في حالة المجال الضعيف بنفس الطريقة .



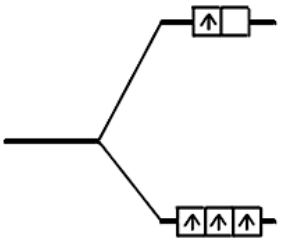
(2) حالة المجال القوي (strong field):حيث الفرق بين طاقة المستويين كبيرة بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال الالكترون الى احدى مدارات egاعلى من طاقة الازدواج ($\Delta_o > P$) لهذا الالكترون يزدوج بدلاً من الانتقال الى اوربيتال eg .

أمثلة:اكتب التوزيع الالكتروني للأيونات d^4 , d^3 , d^2 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 =3 x – 0.4Δ_o = -1.2 Δ_o

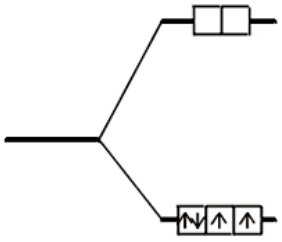


d^4 : $(t_{2g})^3(e_g)^1$ (high spin)

CFSE = 3x-0.4Δ_o + 1x o.6 =-0.6Δ_o

Δ_o< p

CFSE =2 x – 0.4Δ_o = -0.8 Δ_o



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

CFSE =4 x – 0.4Δ_o + p = -1.6Δ_o

Δ_o > p

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 Δ_o	d^1	t_2g^1 eg^0	1	-0.4 Δ_o
d^2	t_2g^2 eg^0	2	-0.8 Δ_o	d^2	t_2g^2 eg^0	2	-0.8 Δ_o
d^3	t_2g^3 eg^0	3	-1.2 Δ_o	d^3	t_2g^3 eg^0	3	-1.2 Δ_o
d^4	t_2g^3 eg^1	4	-0.6Δ_o	d^4	t_2g^4 eg^0	2	-1.6Δ_o +p
d^5	t_2g^3 eg^2	5	0Δ_o	d^5	t_2g^5 eg^0	1	-2Δ_o+2p
d^6	t_2g^4 eg^2	4	-0.4Δ_o+p	d^6	t_2g^6 eg^0	0	-2.4Δ_o +3p
d^7	t_2g^5 eg^2	3	-0.8Δ_o +2p	d^7	t_2g^6 eg^1	1	-1.8Δ_o +3p
d^8	t_2g^6 eg^2	2	-1.2Δ_o+3p	d^8	t_2g^6 eg^2	2	-1.2Δ_o +3p
d^9	t_2g^6 eg^3	1	-0.6Δ_o+4p	d^9	t_2g^6 eg^3	1	-0.6Δ_o+4p
d^{10}	t_2g^6 eg^4	0	-oΔ_o+5p	d^{10}	t_2g^6 eg^4	0	-oΔ_o+5p

من الجدول نجد أن في التوزيعات الالكترونية d^1 ,d^2,d^3,d^8,d^9,d^{10} متساوية في كلاً من المجال الضعيف و المجال القوي بغض النظر عن قيمة Δ .أما بالنسبة للتوزيع من d^4إلىd^7 فأننا نستخدم قيمة CFSEبالإضافةإلى قيمة طاقة الازدواج (P) لكي يتم توقع المعقد من النوع برم عالي (High spin) أو برم واطئ (Low spin).

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

ايون Cr^{3+} يتخذ التركيب الالكتروني $(t_2g)^3$ وطاقة استقرار المجال البلوري بوحدة Δ_o هي:

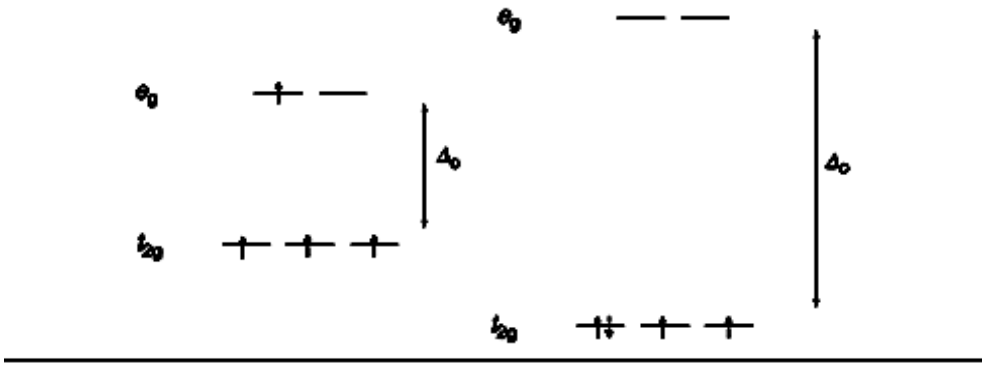
$$3 \times -0.4\Delta_o = -1.2\Delta_o$$

وطاقة (CFSE) بوحدة cm^{-1} هي: $-1.2 \times 17400 = -20880\ cm^{-1}$

مثـــــــــال :- لديك القيم Dq= 2100 cm^{-1} , P=28000 cm^{-1}. للمعقد $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ بين هل المعقد عالي البرم (High spin) ام واطئ البرم (Low spin) ؟

الحل: $Mn^{3+}=[Ar]4S^0 3d^4$ $Mn_{25}= [Ar]\ 4S^2\ 3d^5$

تتوزع d^4 كما يلي



High Spin Weak field CFSE= -6Dq =-6 x 2100= - 12600 cm-1	Low Spin Strong field CFSE =-16Dq + p =-16 x 2100 + 28000 =-5600 cm-1

لايوجد ازدواج للالكترونات لان الفرق بين طاقة المجال القوي و الضعيف مساوية الى (-7000 cm-1) .أي أن المعقد يفضل التواجد بحالة البرم العالي .

نستنتج من الملاحظات والجدول أعلاه أنه :

- 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 .

- ***Weak-field ligands*** lead to ***high-spin paramagnetic*** systems.
- ***Strong-field ligands*** lead to ***low-spin diamagnetic*** systems.