المحاضرة الثامنة

حساب الطاقة Δ (10Dq) في نظرية المجال البلوري (CFT)

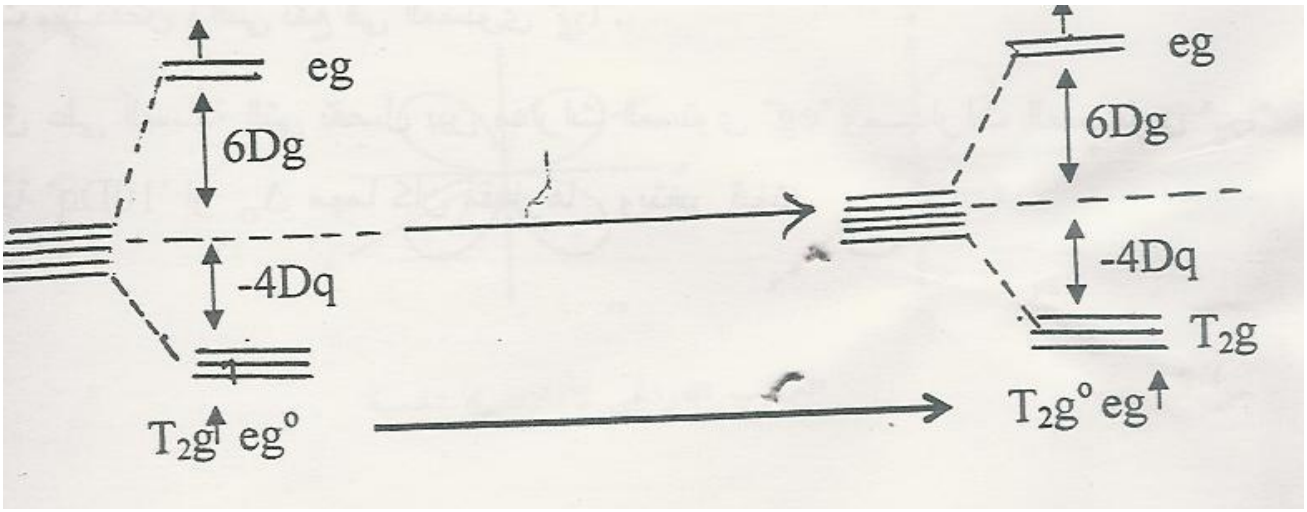
قياس مقدار (10Dq) :-

يمكن قياس قيمة المقدار عن طريق معرفة الطاقة اللازمة لإنتقال الكترون من المستوى (t2g) الحالة المستقرة إلى (eg) الحالة المثارة ومن المعروف أن الإلكترونات تميل لأن تستقر في المدارات الأقل في الطاقة وأيضاً تميل بأن تكون طليقة ومنفردة حسب قاعدة هوند .

مثال :-

ففي حالة المتراكب $[Ti(H_2O)]^{3+}$ فإن أيون التيتانيوم (Ti^{3+}) وتركيبه الإلكتروني (d1) الذي يحتل فيه الإلكترون المستوى الأقل في الطاقة وذلك يكون في المستوى(t2g) ، فنجد أن عملية انتقال الإلكترون من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة نراها في هذا الشكل ،

حيث يتحول لون المحلول (Ti^{3+}) للبنفسجي نتيجة هذا الانتقال الإلكتروني .



ولكي نعرف ما إذا كان المتراكب من النوع عال أو منخفض المغزل يجب علينا أولاً معرفة طاقة الثبات الناتجة عن تأثير المجال البلوري وطرق حسابها ولكي نحسب طاقة الثبات الناتجة عن وجود المجال البلوري الذي تحدثه المجموعات المتناسقة حول أيون الفلز نتبع الطريقة التالية :

كل إلكترون من إلكترونات الفلز يستقر في المدارات (t2g) فإنه يعمل على استقرار النظام بمقدار = $-4Dq$

) ومعنى سالب الشحنة أي استقرار ، وذلك نسبة إلى طاقة الأيون الحر ، وأي إلكترون يستقر في المدارات (eg) فإنه يعمل على عدم إستقرار النظام (ورفع طاقته) بمقدار = ($+6Dq$

١- ففي المثال السابق (Ti^{3+}) نجد أن طاقة إستقرار المجال البلوري تساوي ($-4Dq$

وفي حالة وجود إلكترونين في المدار (d2) تكون طاقة الاستقرار مساوية

$$2x-4Dq=-8Dq$$

٢- الترتيب الإلكتروني (d3) تصبح طاقة استقرار المجال البلوري ($3x-4Dq=-12Dq$

٣- أما المستوى (t2g) فإنه يصبح نصف ممتلئ عندما نصل للترتيب (d3) وللترتيب الإلكتروني (d4) يظهر احتمالان لهذه الحالة هي حالة المجال الضعيف وحالة المجال القوي .

أولاً في حالة المجال الضعيف

فالإلكترون الرابع سيدخل أحد المدارات الموجودة في المستوى (eg) بدلاً من أن يزدوج في المدارات (t2g) . وذلك يكون بفقد طاقة قليلة ما على شكل طاقة إستقرار مجال بلوري عند دخول الإلكترون الرابع أحد مدارات المستوى (eg) غير المستقر .

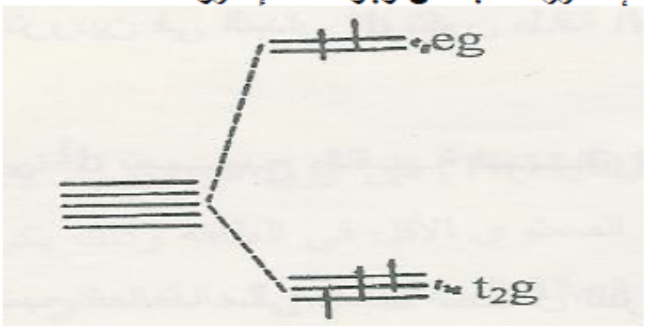
حيث الفرق بين طاقة المستويين (t2g) ، (eg) صغير إذا ماقورنت بطاقة ازدواج الإلكترونات (P) ،

وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي ($3x-4Dq+6Dq=-6Dq$

ويكون التوزيع الاليكتروني =($t^3_{2g}\ eg^1$) d^4.

مثال آخر :

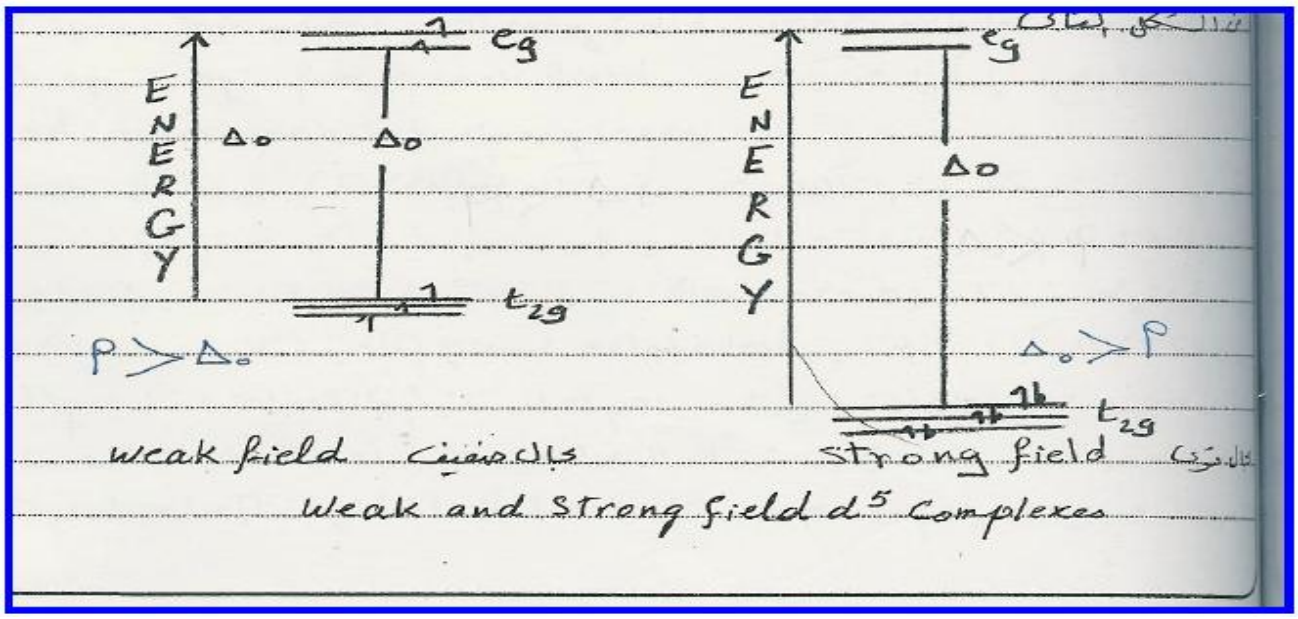
في حالة التوزيع الإلكتروني (d5) يكون ($t_{2g}{}^3\ eg^2$)بذلك تصبح طاقة المجال البلوري = صفر .
حيث وجود إلكترونين في مجال ضد الرابط يعادل عملية الإستقرار الناتجة من وجود ثلاث إلكترونات .



طاقة المجال البلوري

$$(3x-4Dq)+(2x6Dq)=0Dq$$

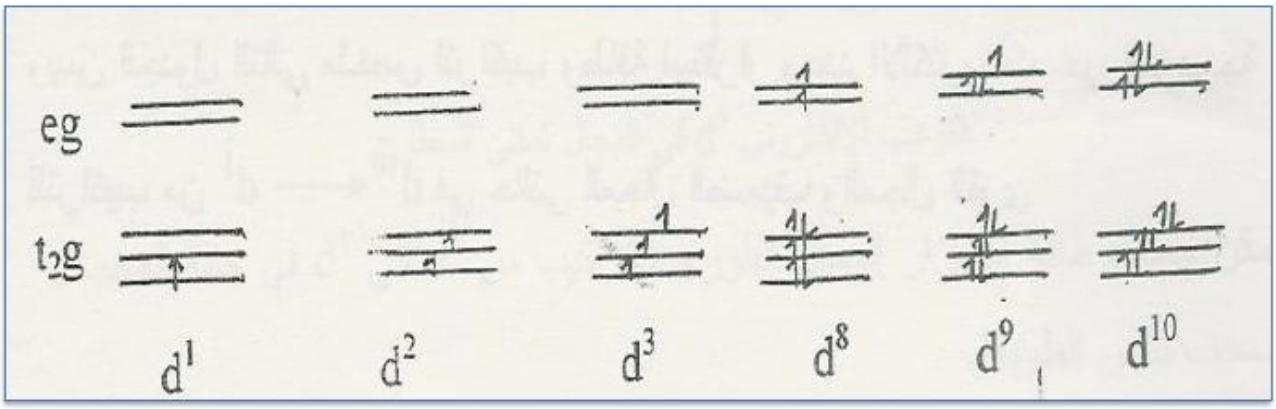
ويمكن حساب طاقة إستقرار المجال البلوري للتراكيب من (d6) إلى (d10) في حالة المجال الضعيف بنفس الطريقة .



الجدول التالي يوضح قيمة (CFSE) للتشكيل dn

d_n	High spin (HS)	Low spin (LS)	Tetrahedral
d	Octahedral complexes	Octahedral complexes	Complexes
d_1	−4	−4	−6
d_2	−8	−8	−12
d_3	−12	−12	−8
d_4	-6	16−	−4
d_5	0	−20	0
d_6	−4	−24	−6
d_7	−8	−18	−12
d_8	12−	−12	−8
d_9	−6	−6	−4
d_{10}	0	0	0

في حالة وجود (١ ، ٢ ، ٣ ، ٨ ، ٩، ١٠) إلكترون في تحت المدارات (d) كما هو موضح من الجدول يكون توزيع الإلكترونات في هذه المدارات في مجال ضعيف هو نفسه في مجال قوي بصرف النظر عن قيمة Δ أو الطاقة الناتجة عن تنافر الإلكترونات كما هو في الشكل التالي :



حساب طاقة استقرار المجال البلوري (في حالة المجال القوي) :-

إذا كان الفرق بين طاقتي المستويين (t2g) و (eg) كبيره بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون على إحدى مدارات المستوى (eg) أكثر من طاقة الازدواج (P > $10Dq$

) ، فإن الالكترونات ستزدوج في مدارات المستوى (t2g) بدلا من الدخول في مدارات المستوى (eg) الذي يحتاج إلى طاقة أكثر مقارنة بالطاقة اللازمة لازدواج الالكترونات في (t2g) ، إن هذه الحالة تعرف بالمجال القوي .

وعند توزيع الالكترونات في المدار (d4) نجد أن تتوزع ثلاث الكترونات في المستوى (t2g) و ولن يدخل في المستوى (eg) الذي يحتاج طاقة أعلى .

$$\text{CFSE} = (4x-4Dq)+P=-16Dq+P$$

وللترتيب الالكتروني (d5)

$$\text{CFSE} = 4*-4Dq*2P$$

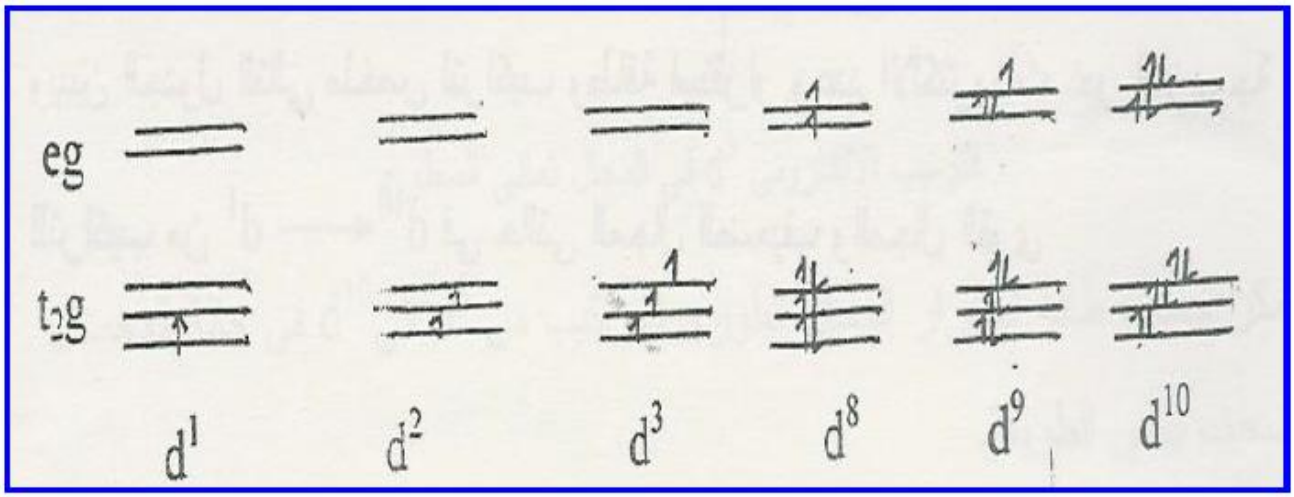
وللترتيب الالكتروني (d6)

$$\text{CFSE} = -24Dq+3P$$

وللترتيب الالكتروني (d7) يدخل الإلكترون السابع في المستوى غير المستقر (eg) وتصبح :

$$\text{CFSE} = -24Dq+6D+3P$$

التوزيعات الإلكترونية d1 ، d2 ، d3، d8، d9، d10 متساوية في كلاً من المجال الضعيف والمجال القوي بغض النظر عن قيمة $\triangle$ أو طاقة الناتجة من تنافر الإلكترونات كما يلي:



أما بالنسبة للتوزيع من d4 إلى d7 فإننا نستخدم قيمة CFSE بالإضافة على قيمة طاقة الإزدواج (P) لكي نتوقع ما إذا المتراكب من النوع عالي المغزل أو منخفض المغزل .

مثال:- $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$

هل نستطيع معرفة نوعه عالي البرم أم منخفض البرم ؟ وذلك بمعرفة قيمة

حيث القيمة الأخيرة هي قيمة طاقة الازدواج

الحل :-

$[Mn^{+3}]$ $Mn^{0}(25) = [Ar]\ 4s^2\ 3d^5$

$Mn^{+3} = 3d^4$

تتوزع d4 كما يلي :

(دوران برم منخفض) مجال قوي	H.s (دوران برم عالي) مجال ضعيف
CFSE = -16Dq + p = -16 × 2100 + 28000 = -5600 cm^{-1}	CFSE = -6 Dq cm^{-1} = 12600 = -6 × 2100

لا يوجد ازدواج

∴ **الفرق في طاقة النظامين هو (فرق طاقة المجال القوي عن المجال الضعيف)**

$$(E_{H.S} - E_{L.S}) = -7000 \quad cm^{-1}$$

أي أن المتراكب في حالة (المجال الضعيف العالي البرم) طاقته أقل عن ما هو في حالة (المجال القوي المنخفض البرم) بمقدار ٧٠٠٠ سم−١ ، ولهذا يفضل المتراكب المتواجد في حالة البرم العالي المنخفض الطاقة .

وفيما يلي جدول يبين قيم Dq ، p في المدارات d4، d5 ، d6،d7 :

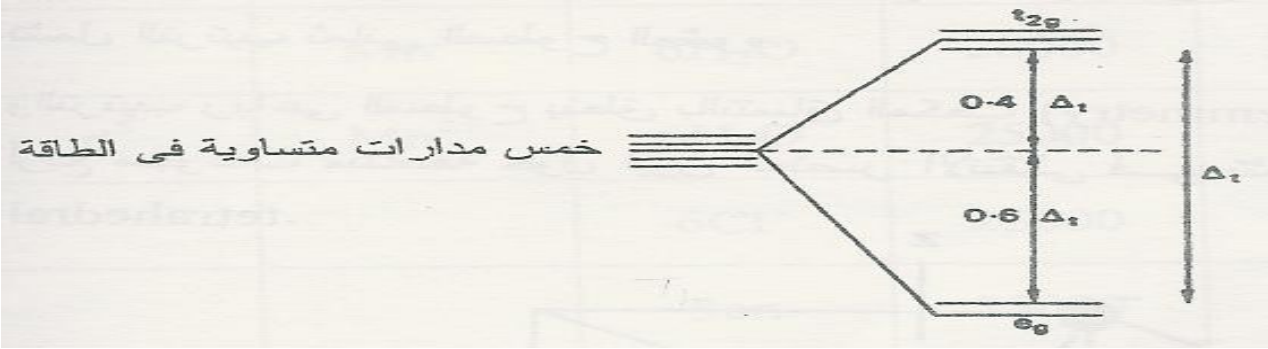
	الأيون	نوع الليجاند	طاقة الازدواج p	Dq	حالة الدوران المغزلي
d4	Cr^{2+}	$6H_2O$	23000	1400	دوران مغزلي عالي
-	Mn^{3+}	$6H_2O$	28000	2100	دوران مغزلي عالي
d5	Mn^{3+}	$6H_2O$	25000	850	دوران مغزلي عالي
-	-	$6Cl^-$	25000	750	دوران مغزلي عالي
-	-	$3en$	25000	1010	دوران مغزلي عالي
d5	Fe^{3+}	$6F^-$	30000	1400	دوران مغزلي عالي
-	-	$6H_2O$	——	1430	دوران مغزلي عالي
d6	Fe^{2+}	$6H_2O$	17600	1040	دوران مغزلي عالي
-	-	$6CN^-$	——	3140	دوران مغزلي منخفض
d7	Co^{2+}	$6H_2O$	22500	930	دوران مغزلي عالي

يلاحظ من هذا الجدول أن **Dq** تعتمد على نوع الليجاند كما في حالة Fe^{2+} عند إتحادها بالماء H_2O، $6CN^-$
ولكن قيمة **p** تعتمد على الأيون المركزي

تأثيرات المجال البلوري في المعقدات رباعية السطوح عدد التناسق (٤)

يكون كل من التركيب رباعي السطوح والترتيب المربع المستوى هما الشكلين الهندسين الشائعين للتساهم الرباعي . أن ترتيب المربع المستوى هو حالة خاصة للحالة العامة التي تشمل الترتيب ثماني السطوح المشوه .

ويمكن حساب طاقة الثبات الناتجة عن تأثير المجال الذي تحدثه المجموعات المتناسقة (CFSE) بنفس الطريقة المتبعة في حالة المتراكبات ثمانيه الأوجه السابق شرحها



اعتبار أن كل إلكترون يشغل المستوى (eg) فإنه يسبب إستقرار للنظام بمقدار ($6Dq$)

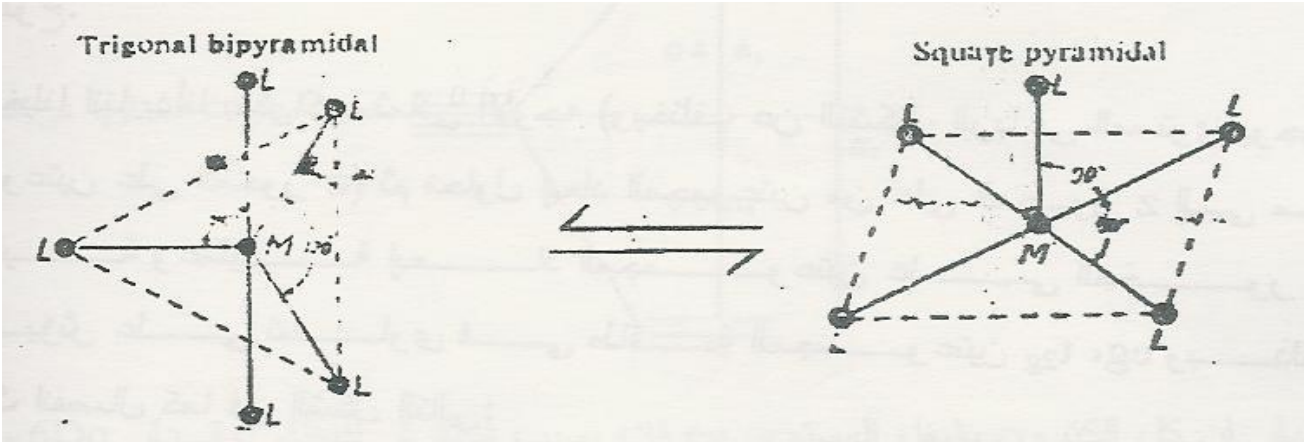
وأن أي إلكترون يشغل المستوى (t2g) فإنه يسبب عدم لإستقرار للنظام بمقدار 4Dq

تأثيرات المجال البلوري للمتراكبات الرباعية المستوية تناسق المربع المستوي

تتواجد المجموعات المتناسقة الأربع على المستوى (xy) فقط . ويتولد المعقد المربع المستوي إذا تقدم التشوه في الثماني السطوح إلى حد إبتعاد الليجاند على إمتداد محور (z) إلى اللانهاية . ولهذا فإن نظرية المجال البلوري لا تعتبر المعقدات المربعة المستوية نوعاً جديداً من المركبات التناسقية ولكنها تعتبرها حالة خاصة للتشوه الأقصى لثماني السطوح .

تطبيق نظرية المجال البلوري على نظام خماسي التناسق

يمكن أن تترتب الخمس مجموعات التناسقية في شكل هرم رباعي القاعدة (Squar Pyramidal) أو في تشكيل ثنائي الهرم الثلاثي القاعدة (Triagonal Bipyramidal) كما في الأشكال التالية :-



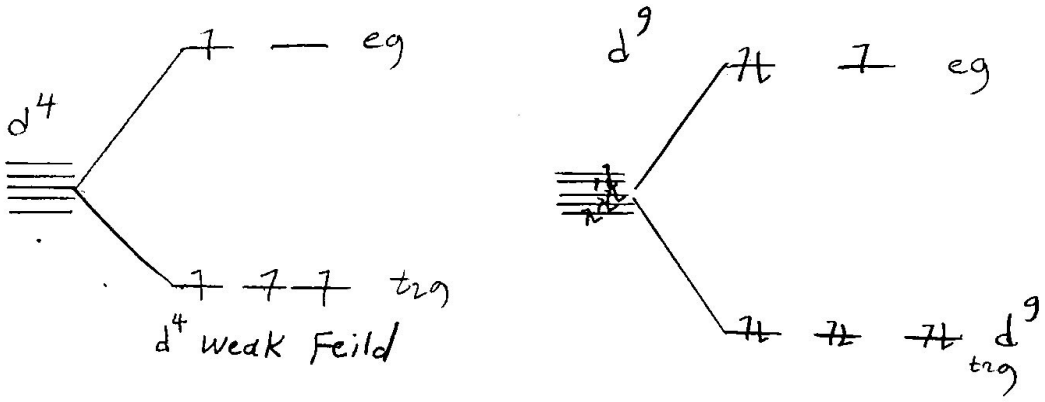
وهذا النوع من التناسق ليس شائع مثل ٤ ، ٦ ولا يختلف هذان الشكلان كثيرا في طاقتيهما ، ويمكن لأحدهما التحول للآخر .

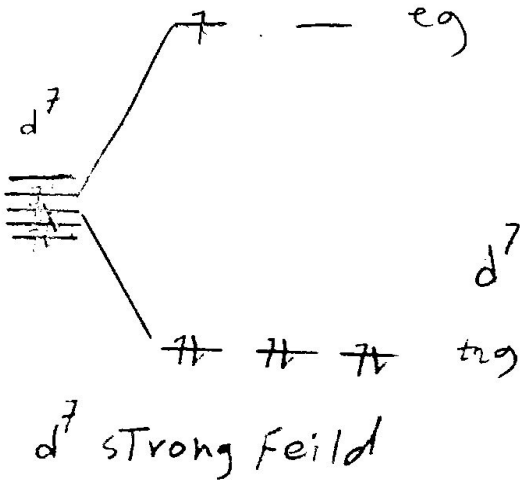
تاثير جان تيلر(Jan- teller effect) ودراسة تشوه المعقدت

متى يحث هذا التشوه ولماذا؟

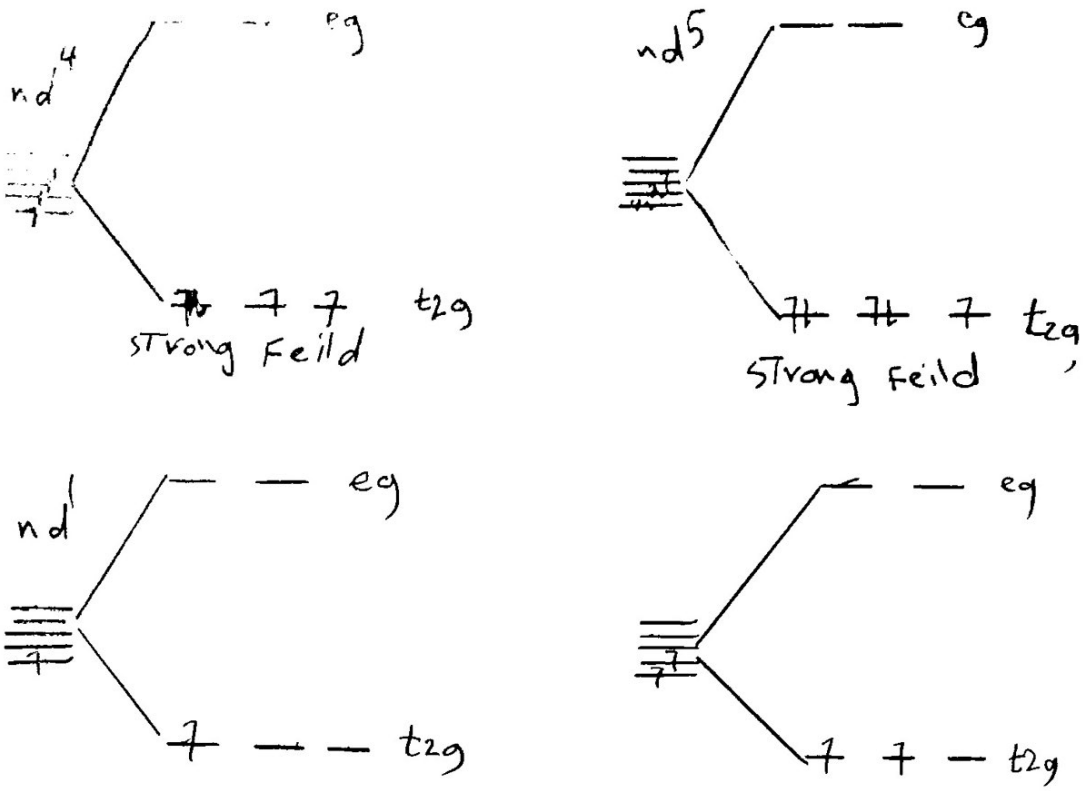
1- يحث هذا التشوه عند اختلاف عدد الالكترونات في كل من dz^2 و dx^2-y^2 (eg)

2- اي نظام جزيئي غير خطي(non-linear) لحالة الكترونية منحلة (Degnerate Electronic state) يكون غير ثابت ومن ثم يحث له تشوه حتى ينخفض التماثل)





3- يحث التشوه ايضا في عدم التماثل المنتظم للالكترونات في اوربيتالات t_{2g}



الحالات التي لا تظهر تشوه جان تيلر

d^3 , d^5 .(weak field) , d^6 (strong field)

التشوهات في الثماني السطوح او الرباعي السطوح هو ما يعرف بتاثير جان تيلر والتي تنص (اذا وجد مدار فراغي (eg or t2g) غير مشبع او نصف مشبع او فارغ فان فان التشوه يحث وينتج عن ذلك انفصال في المستويات التي لها نفس الطاقة)

وكثر الاختلافات في عدد الالكترونات يتم في مجموعة (eg) اما اذا حث اختلاف عدد الالكترونات في مجموعة مدارات (t2g) في التركيب ثماني الاوجه يحث تشوه بسيط وذلك لان الاوربيتالات (dxy , dxz , dyz) المكونة لمجموعة (t2g) تتجه الى مابين المحاور اي لا تتجه الى المجموعات التناسقية مباشرة ولذلك فان عدم التماثل في الكثافة الالكترونية لهذه الاوربيتالات لن يؤثر كثيرا في التركيب الفراغي للمعقد.