جامعة تكريت
كلية التربية للبنات
قسم: الكيمياء
المرحلة: الثالثة
المادة: الكيمياء التناسقية

عنوان المحاضرة: نظرية المجال البلوري (C.F.T)

اسم التدريسي: م.د. دينا سعدي محمدصبحي

الايميل الجامعي: deena3@tu.edu.iq

نظرية المجال البلوري (Crystal Field Theory) (C.F.T)

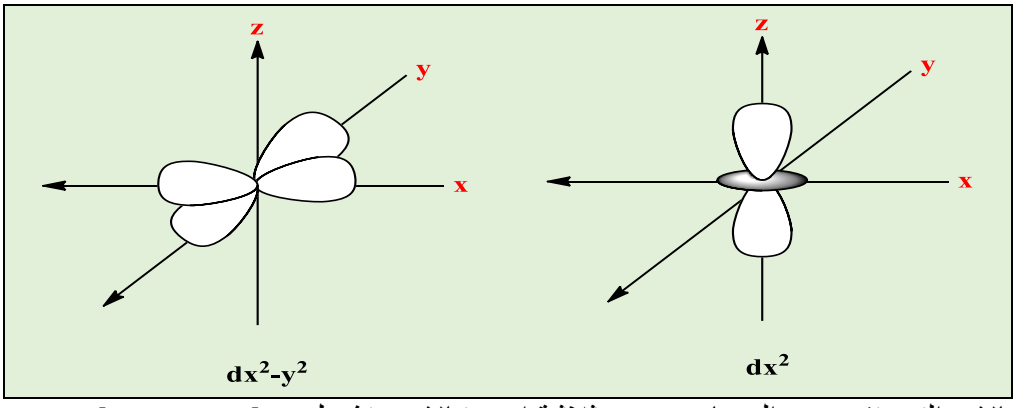
تم التوصل الى هذه النظرية من قبل العالمان Bethe & Van Vleck في الوقت الذي ظهرت فيه نظرية اصرة التكافؤ من قبل العالم باولنك، وقد استعملت هذه النظرية على نطاق واسع من قبل الفيزيائيين ولكنها بقيت غير معروفة للكيميائيين حتى عام 1950.

تفترض هذه النظرية:

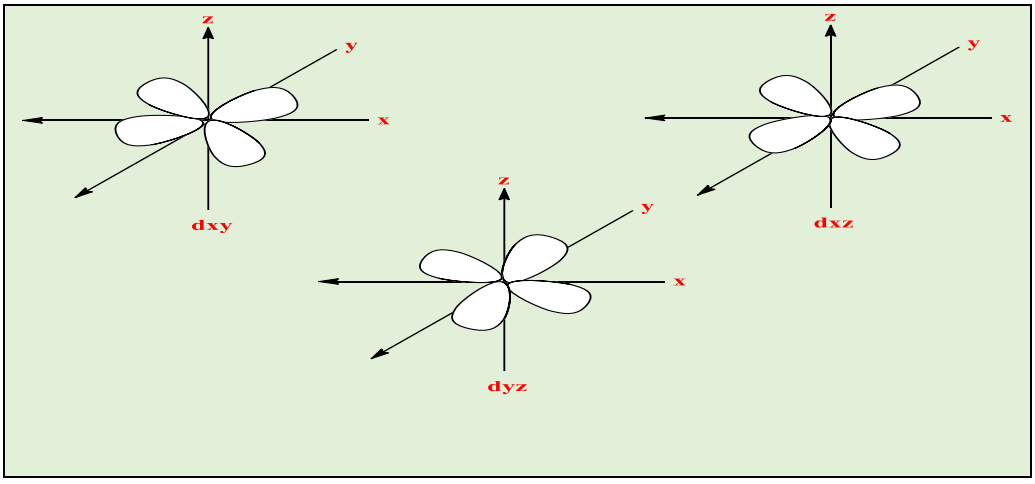
ان تكوين المعقدات الفلزية هو عبارة عن تداخل الكتروستاتيكي (تآصر ايوني) ما بين الذرة المركزية (التي افترضها على انها عباره عن شحنة نقطية موجبة تحتوي على اوربيتالات d الخمسة) والليكاندات المحيطة بها (والتي عباره عن شحنة نقطية سالبة تنجذب نحو الشحنات الموجبة ويحدث بينهما التآصر) كما فسرت هذه النظرية الألوان والسلوك المغناطيسي وطيف المعقدات.

ولمعرفة قوة التجاذب والتنافر المسؤولة عن تأثيرات المجال البلوري، فمن الضروري معرفة العلاقات الهندسية للاوربيتالات d، يحتوي الغلاف الثانوي d على خمسة اوربيتالات حسب الاتجاهات الفراغية ووقوعها على المحاور او بين المحاور وهي:

1- الاوربيتالات التي تقع على المحاور وهما الاوربيتالان dz^2 , dx^2-y^2 وتدعى (eg).

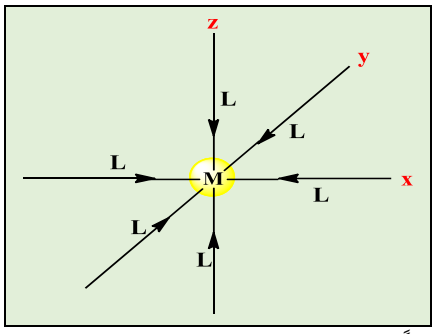


2- الاوربيتالات التي تقع بين المحاور وهي ثلاثة اوربيتالات وتشمل dyz , dxz , dxy وتدعى (t_2g).

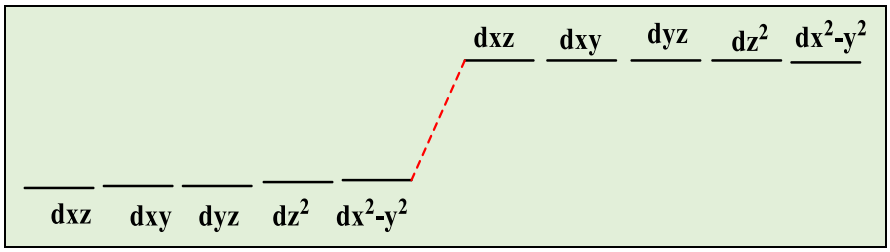


***فرضيات نظرية المجال البلوري للمعقدات ثمانية السطوح:**

- الايون المركزي الموجب الشحنة M^{+} يقع في نقطه الأصل (أي في الوسط).
- تتحرك الليكاندات الستة L في حالة المعقد ثماني السطوح باتجاه المحاور (x , y , z) فقط كما موضح:



- ان الايون الفلزي M دائماً يكون موجب الشحنة وان كان عدد تأكسدهُ موجباً او سالباً او صفراً اما الليكاندات L دائماً تكون سالبه الشحنة حتى وان كانت متعادلة او سالبة او موجبة.
- يكون التأثير الالكتروستاتيكي هو التأثير الوحيد ما بين الفلز والليكاند مما يعني وجود قوى تجاذب وتنافر بين الفلز والليكاند، أي ان طبيعة الاصرة التناسقية المتكونة بينهما تكون ايونية.
- قبل اقتراب الليكاندات الستة من الفلز تكون جميع اوربيتالات d الخمسة متساوية الطاقة.
- عند وضع الليكاندات ذات الشحنة السالبة متناظرة كروياً حول الفلز بحيث تأثير الليكاندات متساوي على جميع اوربيتالات d الخمسة للأيون الفلزي وبذلك سوف ترتفع طاقة الاوربيتالات d الخمسة بنفس المقدار نتيجة التنافر بين الشحنة السالبة لليكانند والكترونات d للفلز وتكوين مجال يسمى بالمجال الكروي الفرضي وكما موضح في الشكل:



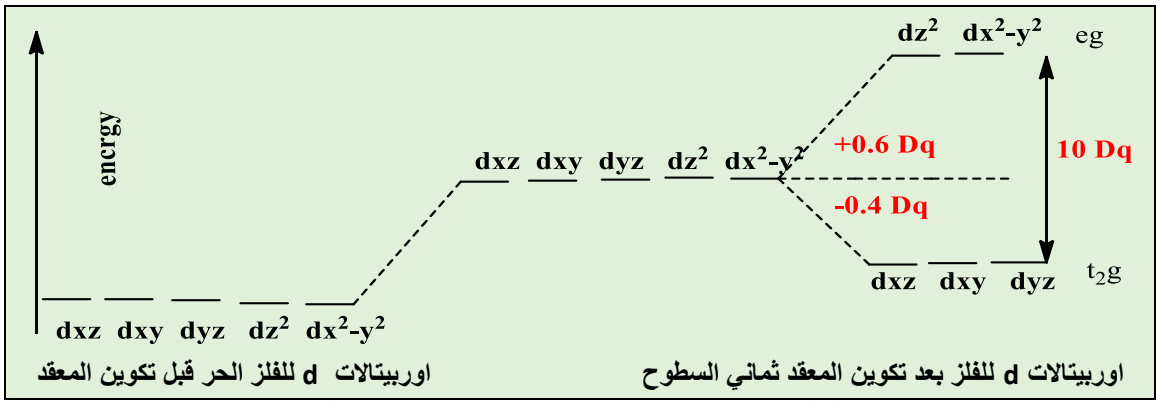
- عند اقتراب الليكاندات الستة أكثر من الايون الفلزي M يحصل ما يأتي لاوربيتالات d الخمسة في حالة المعقد الثماني السطوح:

a) يكون التنافر شديد ما بين الليكاندات L الستة واوربيتالات d للفلز الواقعة على المحاور وتشمل (dx^2-y^2 , dz^2) وتدعى eg لان هذه الاوربيتالات متجهة مباشرة باتجاه الليكاندات لذلك سوف

ترتفع طاقة الاوربيتالين (dx^2-y^2 , dz^2) بالمقدار نفسهُ عن مركز الثقل وهذا المقدار يساوي 6Dq .

b) اوربيتالات (dxz , dxy , dyz) t_2g وهذه تقع ما بين المحاور لذلك يكون التنافر اقل بينهما ةبين الليكاندات الستة لأنها تتجه ما بين المحاور وليس باتجاه الليكاندات الستة ولهذا فأن طاقة هذه الاوربيتالات سوف تنخفض بالمقدار نفسهُ عن مركز الثقل بمقدار 4Dq.

*تمثل Dq / وحدة الطاقة وتقاس cm^{-1} or Kcal , ev ويمكن تمثيل ما يحصل لاوربيتالات d الخمسة للأيون الفلزي عند اقتراب الليكاندات وتكوين المعقد ثماني السطوح بالمخطط الاتي والذي يسمى انفصام اوربيتالات d للمعقد ثماني السطوح:



مخطط (انفصام اوربيتالات d لمعقد ثماني السطوح)

*يطلق على المسافة بين المستوى العالي الطاقة (eg) والمستوى الواطئ للطاقة (t_2g) بالمقدار 10Dq او Δo او CFSE، وهذه المسافة 10Dq تختلف من معقد ثماني السطوح لأخر، كما تمثل 10Dq الفرق بين المستوى eg والمستوى t_2g وهذه الخاصية تدعى انفصام المجال البلوري.

*عند تطبيق هذه النظرية يجب معرفة الليكاندات القوية المجال (ضاغط) وضعيفة المجال (غير ضاغط) وحسب ترتيب الليكاندات المسمى بالسلسلة الكيمو طيفية Spectro chemical series.

$CO > CN^- > NO_2^- > Phen > diPy > en > NH_3 > CH_3CN > NCS^- > H_2O > Ox^{-2} > OH^- > F^- > NO_3^- > Cl^- > SCN^- > Br^- > I^-$

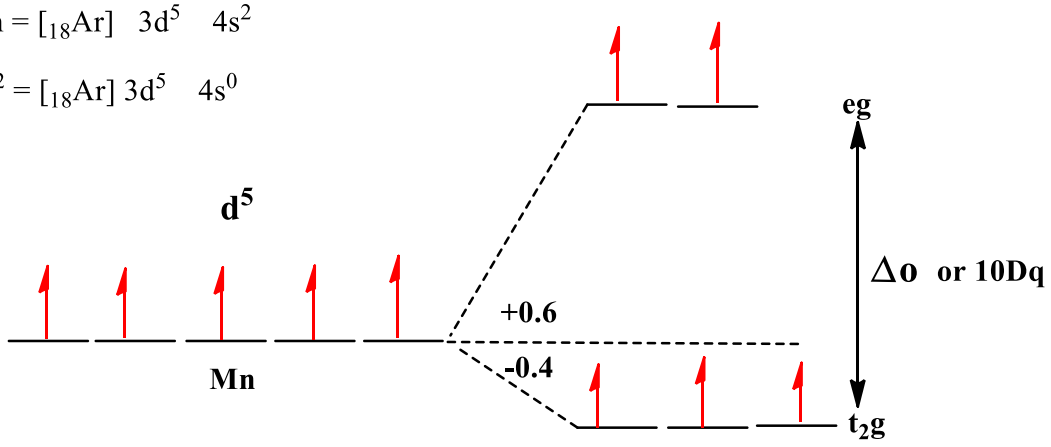
*جدي CFSE للمعقد $[Mn(H_2O)_6]^{+2}$ ؟

$[Mn(H_2O)_6]^{+2}$

$Mn + (0)6 = +2 \longrightarrow Mn = +2$

$_{25}Mn = [_{18}Ar]\ \ 3d^5\ \ 4s^2$

$Mn^{+2} = [_{18}Ar]\ 3d^5\ \ 4s^0$



ترتيب الطاقة = $(t_2g)^3(eg)^2$

$CFSE = n(-0.4\Delta_o) + n(+0.6\Delta_o)$

$= 3(-0.4) + 2(+0.6) \rightarrow 0\Delta_o$