المحاضرة الثامنة

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

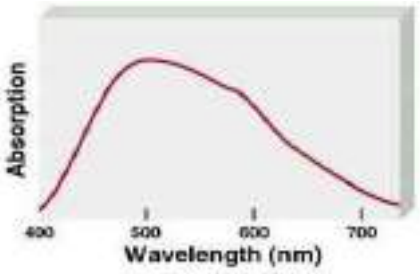
يمكن قياس قيمة المقدار عن طريق معرفة الطاقة اللازمة لإنتقال الكترون من المستوى (t_{2g}) الحالة المستقرة إلى (e_g) الحالة المثارة ومن المعروف أن الإلكترونات تميل لأن تستقر في المدارات الأقل في الطاقة وأيضاً تميل بأن تكون

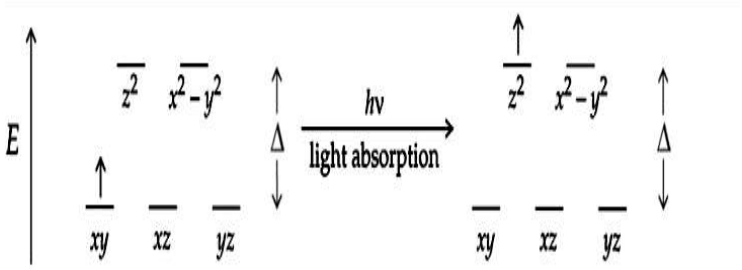
طليقة ومنفردة حسب قاعدة هوند .

ففي حالة المعقد $[Ti(H_2O)]^{3+}$ فإن أيون التيتانيوم ($Ti3+$) 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($Ti3+$) للبنفسجي نتيجة لامتصاص طاقة ضوئية لكي ينتقل هذا الالكترون الوحيد من اوربيتالات t2g الى احد اوربيتالات eg و يعطي طيف هذا المعقد حزمة امتصاص عند 20,400 سم -١ (500nm) التي تمثل قيمة Δ_o كما ممثل بالشكل.

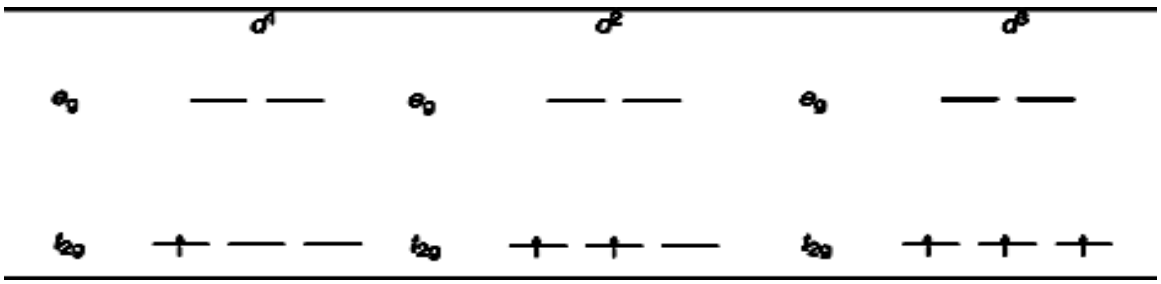




تميل الالكترونات في حالة السكون إلى إشغال اوربيتالات t2g قبل اوربيتالي eg وهذا الملئ التدريجي يعطي استقرارية إلى استقرارية الايون الدور وهذه الطاقة الاضافية تدعى طاقة استقرار المجال البلوري (Crystal field Stabilization Energy) ، و تحسب الطاقة الكلية لأستقرارية المجال البلوري من المعادلة :

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

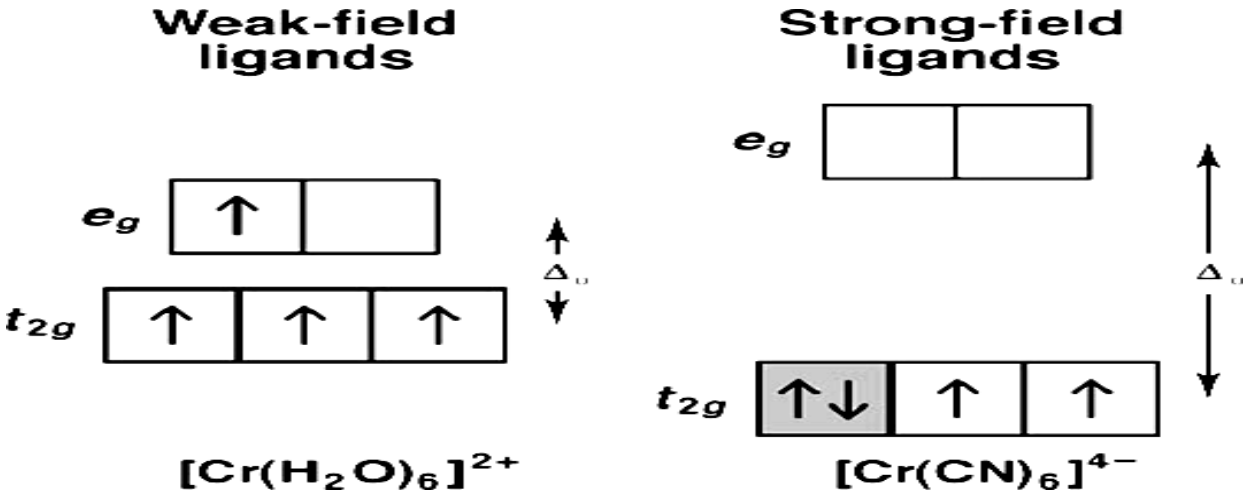
حيث n_{t2g} , n_{eg} هي عدد الاليكترونات التي تشغل المدارين t2g ، eg على التوالي.



و طاقة أستقرارية المجال البلوري تساوي صفرا في حالة الأيونات ذات التركيب ، d^{10} ، d0 ، في مجالات كل من الليكاندات الضعيفة و القوية .

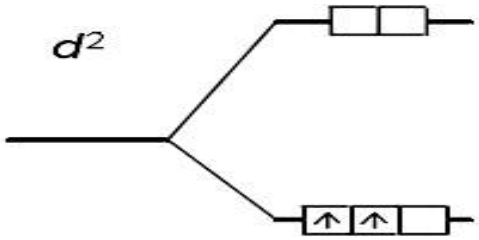
وللترتيب الالكتروني d4 يظهر احتمالان لهذه الحالة هي :- (1) المجال الضعيف(*weak field*) حيث الفرق بين طاقة المستويين (t2g),(eg) صغير اذا ماقورنت بطاقة الازدواج الالكتروني : (p) Electron pairing energy

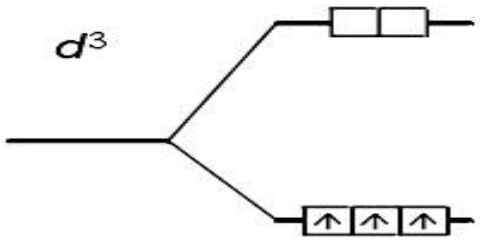
وهي الطاقة اللازمة لازدواج الكترونان في مدار واحد ، فإذا كانت كبيرة فالإلكترون الرابع سيدخل أحد المدارات الموجودة في المستوى (e_g) بدلاً من أن يزدوج في المدارات (t_{2g}) . وتكون طاقة الاستقرار للمجال الضعيف هي ($3x-4Dq+6Dq=-6Dq$) ويكون التوزيع الاليكتروني d4= (t^3_2 eg^1) . ويمكن حساب طاقة إستقرار المجال البلوري للتراكيب من (d^5) إلى (d^7) في حالة المجال الضعيف بنفس الطريقة .



(2) حالة المجال القوى *(strong field)* :حيث الفرق بين طاقة المستويين كبيرة بحيث تكون الطاقة اللازمة لانتقال الالكترون الى احدى مدارات eg اعلى من طاقة الازدواج (Δ_o > P) لهذا الالكترون يزدوج بدلاً من الانتقال الى اوربيتال eg .

أمثلة: 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 ؟



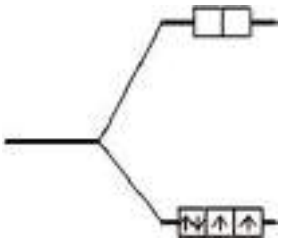


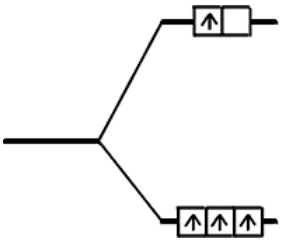
d^2 : $(t_{2g})^2(e_g)^0$

CFSE =2 x – 0.4Δ_o = -0.8 Δ_o

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

CFSE = 3 x – 0.4Δ_o = -1.2 Δ_o





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

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

CFSE = 4 * – 0.4Δ_o + p = -1.6Δ_o + **p** CFSE = 3x-0.4Δ_0 + 1x o.6 =-0.6Δ_0

Δ_o > p **Δ_o < p**

ويبين الجدول التالي ملخص لتركيب وطاقة استقرار المجال البلوري (CFSE) وعدد الالكترونات المزدوجة للتراكيب من d1→d10 في حالتي المجال الضعيف و المجال القوي :

Weak Field				Strong Field			
d	configrution	Unpaird electron	CFSE	d	configrution	Unpaird	CFSE
d^1	t_2g^1 eg^0	1	$-0.4\ \Delta_0$	d^1	t_2g^1 eg^0	1	$-0.4\ \Delta_0$
d^2	t_2g^2 eg^0	2	$-0.8\ \Delta_0$	d^2	t_2g^2 eg^0	2	$-0.8\ \Delta_0$
d^3	t_2g^3 eg^0	3	$-1.2\ \Delta_0$	d^3	t_2g^3 eg^0	3	$-1.2\ \Delta_0$
d^4	t_2g^3 eg^1	4	$-0.6\Delta_0$	d^4	t_2g^4 eg^0	2	$-1.6\Delta_0$ +p3
d^5	t_2g^3 eg^2	5	$0\Delta_0$	d^5	t_2g^5 eg^0	1	$-2\Delta_0$ +2p
d^6	t_2g^4 eg^2	4	$-0.4\Delta_0$ +p	d^6	t_2g^6 eg^0	0	$-2.4\Delta_0$ +3p
d^7	t_2g^5 eg^2	3	$-0.8\Delta_0$ +2p	d^7	t_2g^6 eg^1	1	$-1.8\Delta_0$ +3p
d^8	t_2g^6 eg^2	2	$-1.2\Delta_0$ +3p	d^8	t_2g^6 eg^2	2	$-1.2\Delta_0$ +3p
d^9	t_2g^6 eg^3	1	$-0.6\Delta_0$	d^9	t_2g^6 eg^3	1	$-0.6\Delta_0$ +3p
d^{10}	t_2g^6 eg^4	0	$-o\Delta_0$ +5p	d^{10}	t_2g^6 eg^4	0	$-o\Delta_0$ +5p

من الجدول نجد أن في التوزيعات الالكترونية d1 ,d2,d3,d8,d9,d10 متساوية في كلاً من المجال الضعيف و المجال القوي بغض النظر عن قيمة Δ .أما بالنسبة للتوزيع من d4 إلى d7 فأننا نستخدم قيمة CFSE بالإضافة إلى قيمة طاقة

الازدواج (P) لكي يتم توقع المعقد من النوع برم عالي (High spin) أو برم واطئ (Low spin).

مثـــــال :- أن قيمة Δ_0 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_0 هي: -

$$3 \times -0.4\Delta_0 = 1.2\Delta_0$$

وطاقة (CFSE) بوحدة cm-1 هي:

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

مثـــــــــال :- لديك القيم Δ_0 =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) ؟

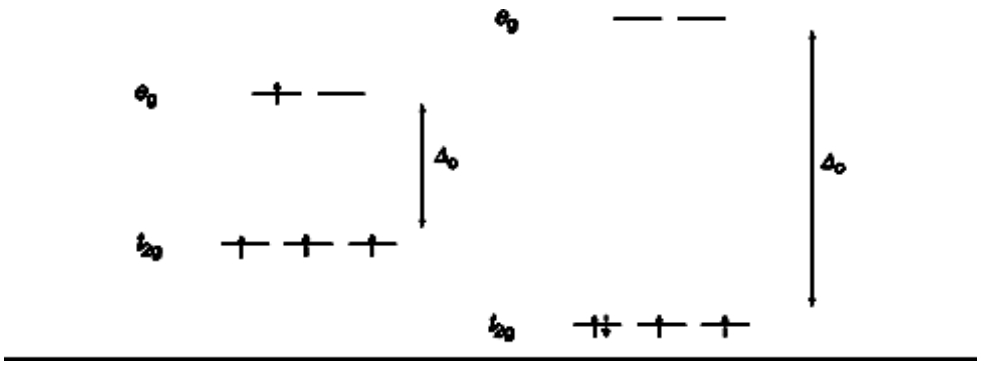
الحل:

$Mn^{3+}=[Ar]4S^{0}3$

$Mn_{25}= [Ar]\ 4S^{2}\ 3d^{5}$

d^{4}

تتوزع d4 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

لا يوجد 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 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 .

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