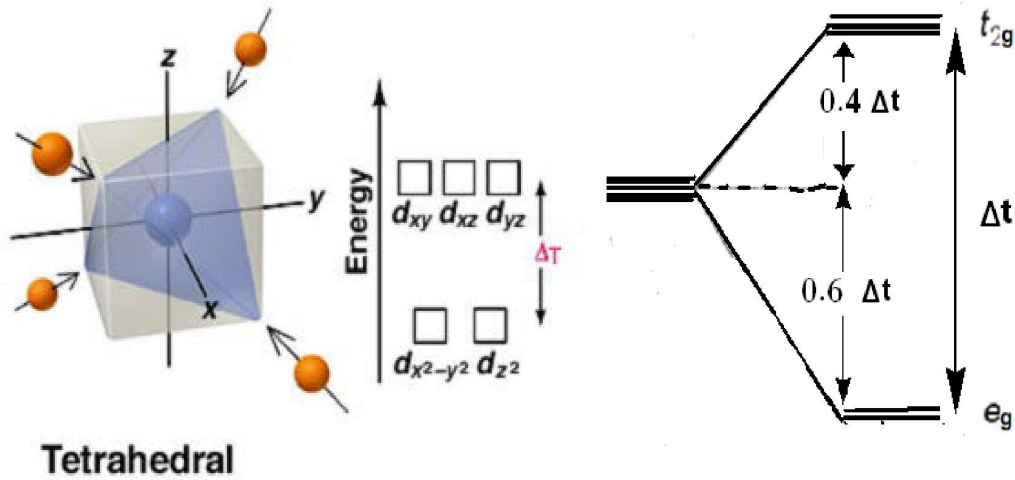


عدد أقل من الليكاندات لذلك فإن طاقة الانقسام في حالة رباعي السطوح تكون أقل مما هو عليه في حالة ثماني السطوح للأسباب التالية: أولاً: نظراً لوجود أربعة ليكاندات بدلاً من ستة ، ثانياً: أن أوربيبتالات d لاتتكيف بصورة جيدة مع التناظر الرباعي السطوح ، و هكذا فإن الإنقسام في رباعي الأوجه Δ_t سوف يساوي تقريبا $4/9$ الانقسام الموجود في ثماني الأوجه Δ_o ، و ذلك عند ثبات بقية العوامل.

$$\Delta_t = 4/9 \Delta_o$$



و نظراً لأن قيمة Δ_t في رباعي الأوجه دائماً أصغر من Δ_o في ثماني الأوجه ، فالمعقدات رباعية الأوجه دائماً ما تفضل عدم ازدواج الإلكترونات و يعطي معقدات برم عالي (High spin) مع جميع الليكاندات سواء كانت قوية أو ضعيفة ، حيث تكون طاقة الازدواج أكبر من قيمة طاقة المجال البلوري ($p > \Delta_o$). كما نجد أن قيمة CFSE في ثماني الأوجه سوف تكون أكبر من قيمة CFSE في رباعي الأوجه . ومن مقارنة قيم CFSE في كل من رباعي السطوح و ثماني السطوح في جدول أدناه ، فإنه يتبين بأن الترتيبات d^0 , d^5 , d^{10} سوف تساوي صفراً في كل من المعقدات رباعية السطوح و ثماني السطوح.

ويلاحظ في المعقدات الرباعية السطوح إن اعلي استقرارية يضيفها المجال الليكاندي هي في نظريami d^2, d^7 (high spin) ولهذا السبب يتخذ نظام d^2 أو d^7 الشكل المنتظم لرباعي السطوح. الجدول التالي يوضح قيمة (CFSE) للتشكيل (d^n) :-

D^n	High spin (HS)	Low spin (LS)	Tetrahedral
D	Octahedral	Octahedral	Complexes
d^1	-0.4	-0.4	-0.6
d^2	-0.8	-0.8	-1.2
d^3	-1.2	-1.2	-0.8

d^4	-0.6	-1.6	-0.4
d^5	0	-2.0	0
d^6	-0.4	-2.4	-0.6
d^7	-0.8	-1.8	-1.2
d^8	-1.2	-1.2	-0.8
d^9	-0.6	-0.6	-0.4
d^{10}	0	0	0

لوحظ تجريبياً أن أيوني d^3 و d^8 (Cr^{3+} , Ni^{2+}) يفضلان إلى حد كبير التناظر الثماني السطوح ، أما أيون d^7 (Co^{2+}) الذي يتخذ أحيانا التناظر الرباعي السطوح.

التشوه الرباعي في المعقدات ثمانية السطوح (تشوه جان : تيلر) :

التشوه يقصد به تحول الشكل الفراغي للمعقد الثماني السطوح المنتظم المتناظر إلى شكل ثنائي الهرم المربعي الأقل تناظراً بتحريك الليكاندات في وضع ترانس ، الشكل الثماني السطوح هو المفضل بالنسبة إلى أيون فلزي موجب محاط بست شحنات سالبة لكن إذا اختلف التوزيع لهذه الشحنات بسبب الترتيب الإلكتروني الغير متماثل لبعض ايونات الفلزات فيصبح الشكل الثماني غير مستقر ونظرية جان – تيللر تعالج هذه التغيرات .لتوضيح ذلك نأخذ مثال أيون النحاس الثماني (d^9) وتتوزع الإلكترونات بالصيغة $(eg)^3(t_2g)^6$ فيكون التوزيع باحتمالين :

$$(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^2 \quad (B)$$

$$(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1 \quad (A)$$

ففي الصيغة (A) أوربيتال $(d_{x^2-y^2})$ يكون غير ممتلئ ، فإن الليكاندات في المستوي xy تنجذب نحو نواة النحاس بشدة أقوى من انجذاب الليكاندات الموجودة على امتداد إحداثي Z ، ونتيجة لهذا التجاذب غير المتكافئ تكون المسافة بين فلز – ليكاند في المستوي XY اقصر من المسافة بين فلز- ليكاند على المحور Z ويعني ذلك وجود أربعة أواصر قصيرة في مستوي XY واصرتين طويلتين على امتداد المحور Z ، وهذا يمثل شكل ثماني السطوح منحرف **distorted** ، وإطالة الأواصر إلى مالا نهاية يؤدي إلى تكوين الشكل الرباعي المربع المستوي **square planer**.

حيث يظهر الترتيب المماثل في مركبات الايونات الاتية:

Electronic configuration	t_{2g}	eg	Examples
high spin d^4	$(t_{2g})^3$	$(eg)^1$	Cr(II).Mn(III)
low spin d^7	$(t_{2g})^6$	$(eg)^1$	Co(II).Ni(III)
d^9	$(t_{2g})^6$	$(eg)^3$	Cu(II),Ag(II)

و لو كان ترتيب إلكترونيات المدار d متماثلاً بالنسبة لمجال الليكاند ثماني الأوجه فإنها سوف تتنافر مع الليكاندات الستة بالتساوي، و عليه فإنه سوف يتكون شكل ثماني السطوح منتظم. حيث يظهر الترتيب المتماثل في الترتيبات الإلكترونية التالية :

Electronic configuration	t_{2g}	eg	Nature of ligand field	Examples
d^0			Strong or weak	$Ti^{IV}O_2$, $[Ti^{IV}F_6]^{2-}$
d^3	$(t_{2g})^3$	(eg)	Strong or weak	$[Cr^{III}(oxalate)_3]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
d^5	$(t_{2g})^3$	$(eg)^2$	Weak	$[Mn^{II}F_6]^{4-}$, $[Fe^{III}F_6]^{3-}$
d^6	$(t_{2g})^6$	(eg)	Strong	$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
d^8	$(t_{2g})^6$	$(eg)^2$	Weak	$[Ni^{II}F_6]^{4-}$, $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$
d^{10}	$(t_{2g})^6$	$(eg)^4$	Strong or weak	$[Zn^{II}(NH_3)_6]^{2+}$, $[Zn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$

إما الحالة (B) فهي عكس الحالة (A) وأيضا نادرة الحدوث.

إما الترتيب الغير متماثل الحاصل في اوربيبتالات (t_{2g}) يكون اقل أهمية ويسبب انحرافاً اصغر بكثير من الانحراف الذي يعزى للترتيب الغير متناظر في اوربتالي (eg) وذلك لأن اوربيبتالات (t_{2g}) اقل تأثراً بالليكاندات المحيطة من اوربيبتالي (eg) والتركيب الغير متماثل لاوربيبتالات (t_{2g}) نجده في :

Electronic configuration	t_{2g}	eg	Nature of Spin
d^1	$(t_{2g})^1$	(eg)	High spin
d^2	$(t_{2g})^2$	(eg)	High spin
d^4	$(t_{2g})^4$	(eg)	Low spin

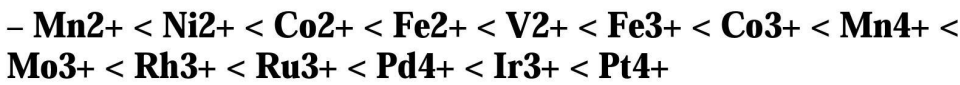
d^5	$(t_{2g})^5 (eg)$	Low spin
d^6	$(t_{2g})^4 (eg)^2$	High spin
d^7	$(t_{2g})^5 (eg)^2$	High spin

في المعقدات ذات الشكل ثماني الأوجه فإن التشوهات الناتجة من مستويات t_{2g} سوف تكون صغيرة جدا و لا يمكن اكتشافها ، و لكن التشوهات الناتجة من الامتلاء غير المتساوي لمدارات e_g ذات أهمية كبيرة.

العوامل المؤثرة على قيمة Δ_o :

(a) حالة الأكسدة لأيون الفلز . Oxidation state

تزداد قيمة Δ_o كلما زاد عدد تأكسد الفلز و صغر نصف قطره ، و على هذا فإن قيمة Δ_o للمعقدات المحتوية على M^{3+} تكون ذات قيمة مضاعفة تقريبا للقيمة الموجودة في حالة المعقدات المحتوية على M^{2+} ، كما يتضح من السلسلة الآتية:

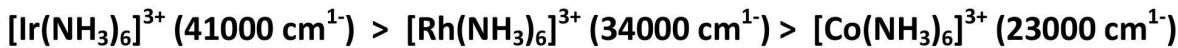


زيادة الشحنة على الأيون الفلزي يقلل حجم الأيون الفلزي و يؤدي ذلك الى جذب الليجاندات أكثر و جعلها أقرب من مدارات d للفلز، مما يزيد من قوة التنافر بين الليجاندات و المدارات أكثر، و يجعل المدارات أكثر تهيجا و تزداد بالتالي درجة انقسام مدارات d .

b - طبيعة الأيون الفلزي:

لا تتغير قيمة Δ_o كثيرا بين أيونات السلسلة الواحدة التي لها حالة تأكسد واحدة.

بينما تزداد قيمة Δ_o كلما اتجهنا أسفل المجموعة في العناصر الانتقالية كما يلي:



بحيث يكون الاختلاف فقط في رقم الغلاف الرئيسي. نلاحظ أن الليكاند يكون قريب من المدار 5d لأنه أكبر من 4d و 3d ، فيصبح تأثيره أكبر عليه مما يؤدي إلى قوة تنافر أعلى مع 5d و قيمة Δ_o تصبح أكبر.

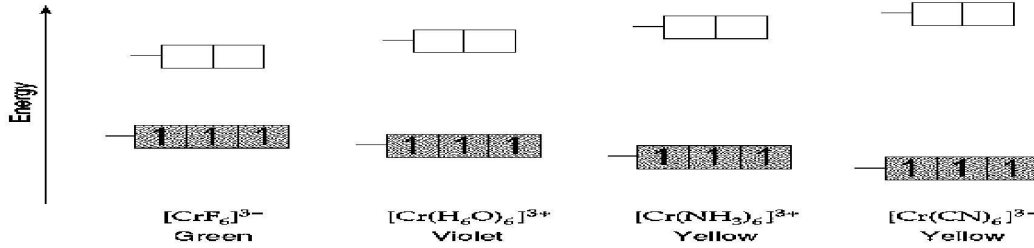
و هذا يفسر ظهور معقدات ذات برم واطى low spin بدون استثناء تقريبا مع عناصر السلسلة الثانية والثالثة ، مقارنة مع ظهور مركبات معقدة مع عناصر السلسلة الأولى ذات البرم العالي high spin.

c- الشكل الهندسي للمعقد .

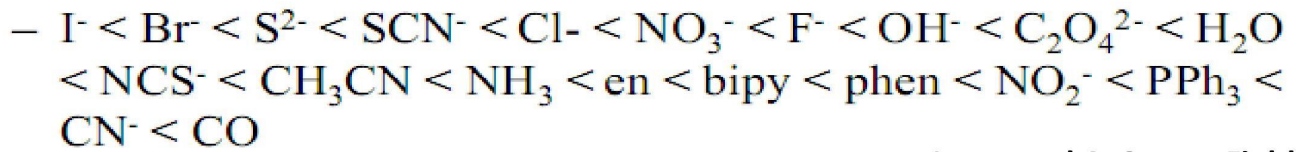
قيمة انقسام المجال البلوري في معقدات رباعي السطوح تساوي $\Delta_t = 4/9 \Delta_{oct}$ ، فيكون بالتالي قيمة Δ_o في رباعي السطوح أقل من ثماني السطوح لنفس الفلز و نفس الليكاندات المتصلة ، فوجود أربع ليكاندات بدلاً من ستة في المعقدات الثمانية السطوح يؤدي إلى انخفاض في المجال البلوري في حالة تساوي العوامل الأخرى.

d- طبيعة الليكاندات .

تؤثر طبيعة الليكاندات على درجة انقسام مدارات d و بالتالي على قيم Δ_o و تظهر بوضوح في أطياف الامتصاص . وبدراسة الطيف الالكتروني لسلسلة كاملة من معقدات الفلز الانتقالي ساعدت على إيجاد طاقة الانقسام Δ_o عملياً، و وجد أن قيمة Δ_o لأي أيون فلزي انتقالي تختلف حسب الليكاند المتصل بالفلز ، كما يتضح في المثال التالي:



و تسمى الليكاندات التي تسبب انقساما ضئيلا لمستويات المدار d بالليكاندات الضعيفة ؛ في حين أن التي تحدث انقساما كبيرا يطلق عليها الليكاندات القوية، و يمكن ترتيب الليكاندات الشائعة في سلسلة على حسب قوتها بالاعتماد على النتائج التجريبية ، وتسمى هذه السلسلة بالسلسلة الطيفوكيميائية (Spectrochemical Series)، و هي كالتالي:



→ Increased Δ , Strong Field

والجدول أدناه يبين قيم انقسام المجال البلوري Δ_o لبعض المعقدات الفلزية الثماني السطوح:

Table 6.5 Ligand field splitting parameters Δ_0 of ML_6 complexes*

	Ions	Ligands				
		Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
d^3	Cr^{3+}	13.7	17.4	21.5	21.9	26.6
d^5	Mn^{2+}	7.5	8.5		10.1	30
	Fe^{3+}	11.0	14.3			(35)
d^6	Fe^{2+}		10.4			(32.8)
	Co^{3+}		(20.7)	(22.9)	(23.2)	(34.8)
	Rh^{3+}	(20.4)	(27.0)	(34.0)	(34.6)	(45.5)
d^8	Ni^{2+}	7.5	8.5	10.8	11.5	

*Values are in multiples of 1000 cm^{-1} ; entries in parentheses are for low-spin complexes.
Source: H.B. Gray, *Electrons and chemical bonding*, Benjamin, Menlo Park (1965).

مثال: رتب المعقدات الآتية حسب تسلسل أزدیاد قيمة Δ_0 : $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[CrCl_6]^{3-}$, $[CrF_6]^{3-}$

الجواب: من ملاحظة السلسلة الطيفوكيميائية نجد أن المجال الليكاندي يقع حسب التسلسل $H_2O > F^- > Cl^-$ وبذلك فإن قيمة Δ_0 المعطاة في هذا المثال تتبع نفس التسلسل .

محاسن و عيوب نظرية المجال البلوري :

- قدرتها على إعطاء نتائج جيدة في تفسير تكون المركبات التناسقية .
 - قدرتها على تفسير أطياف الامتصاص.
 - قدرتها على تفسير تكون المعقدات البارا مغناطيسية و الدايا مغناطيسية.
 - أوجدت السلسلة الطيفوكيميائية التي استطاعت أن توضح الليجانادات القوية و الضعيفة ؛ و لكنها لم تستطع تفسير هذه السلسلة بناء على المعلومات القياسية المعتادة مثل (السالبية الكهربية ، الحجم ، الاستقطاب ، العزم القطبي) فمن المفترض بناء على فرضية النظرية أن تكون الليجانادات السالبة الشحنة أكثر قدرة على إحداث انفصام المدارات d بسبب التنافر الناشئ مع إلكترونات ذرة العنصر الانتقالي كما في ليكاند ايون الفلوريد.
 - موقع خطأ النظرية يعود إلى عدم اهتمامها بالتأثيرات التساهمية .
- وبالتالي فإن الفرضية الالكتروستاتيكية المستخدمة في هذه النظرية و اعتبار الليكاند كنقاط مشحونة تؤثر على أوربيتالات d للذرة المركزية و تؤدي إلى انفصامها فقط ؛ و لا تميز أوربيتالاتها مع أوربيتالات الليكاند و لا تشترك إلكتروناتها في حدوث الأصرة و التي اعتبرتها هذه النظرية بأنها رابطة أيونية) لا يتطابق مع حالات كثيرة ؛ نظرا لكون