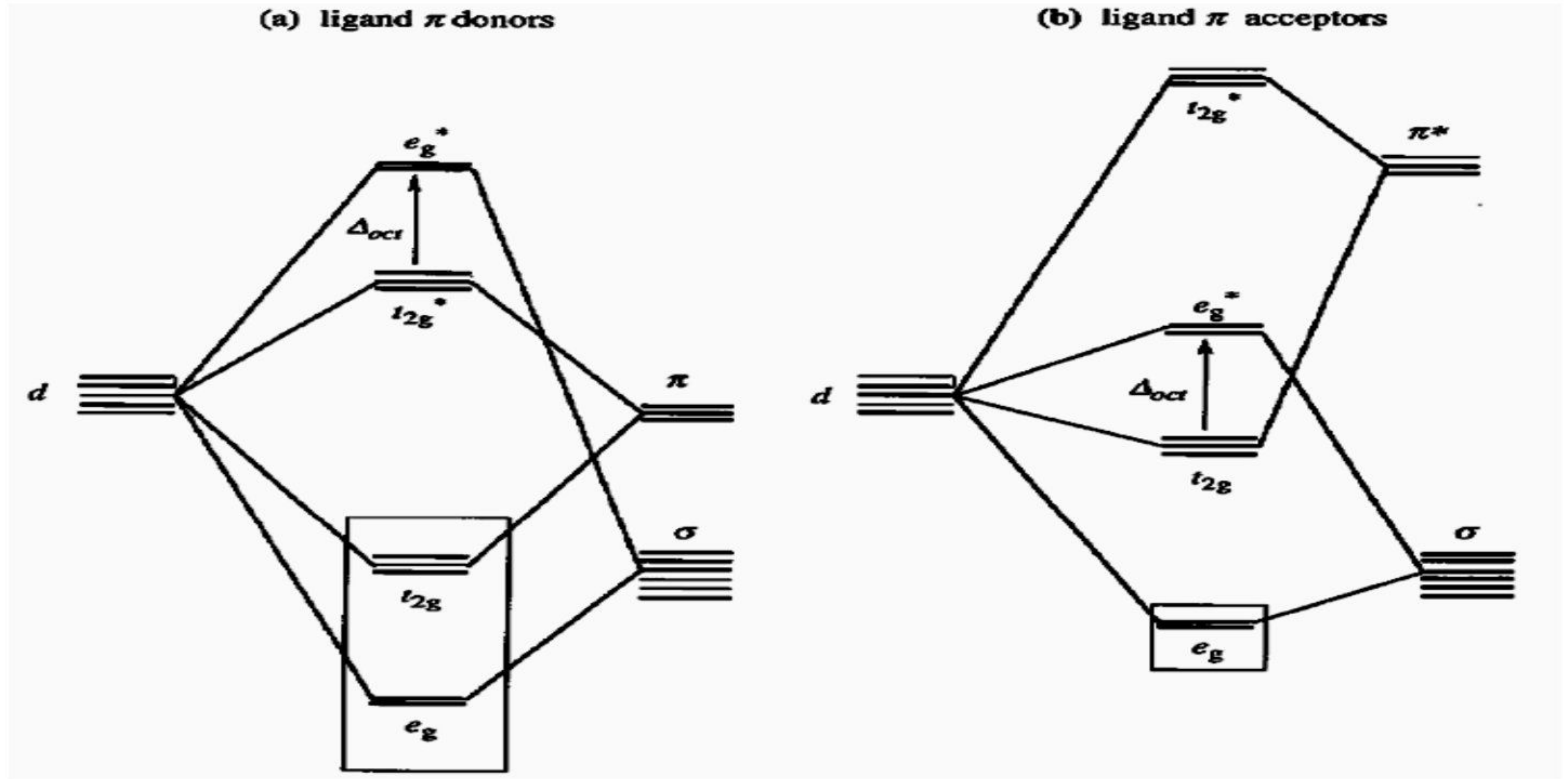


مثال/ كيف تفسر حقيقة أزدیاد Δ_0 حسب تسلسل كتابة المركبات الآتية:



برغم الشحنة السالبة لأيون Cl^{-1} نلاحظ Δ_0 لهذا الايون اصغر من Δ_0 لجزيئة NH_3 وذلك بسبب تأثيرات التنافر بين الكترونات $\text{P}\pi$ لأيون Cl^{-1} والكترونات $d\pi$ لأيون Cr^{3+} , Δ_0 لأيون السيانيد CN^{-1} كبيرة جداً وذلك بسبب التآصر الراجع $\text{Cr} \rightarrow \text{CN}$ ان الكثافة الالكترونية في اوربيتال $d\pi$ لأيون Cr^{3+} تنحرف نحو اوربيتال π^* النقيض التآصر في ايون CN^{-1} وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات $d\pi$ فيجعل Δ_0 كبيرة.



مثال/ قارن نتائج التأثير π المتبادل في معقدي $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ و $[\text{FeF}_6]^{-3}$.

ان ايون السيانييد في المركب الاول يمتلك اوربيتال π شاغراً مماثل لاوربيتال الحديد الممتلئ (اوربيتال t_{2g}) لكنه ذو طاقة اعلى. يمتلك ايون الفلوريد في المركب الثاني اوربيتالات غير تآصرية ممتلئة ذات تناظر مشابه لكنها ذات طاقة اوطأ من اوربيتالات الحديد.

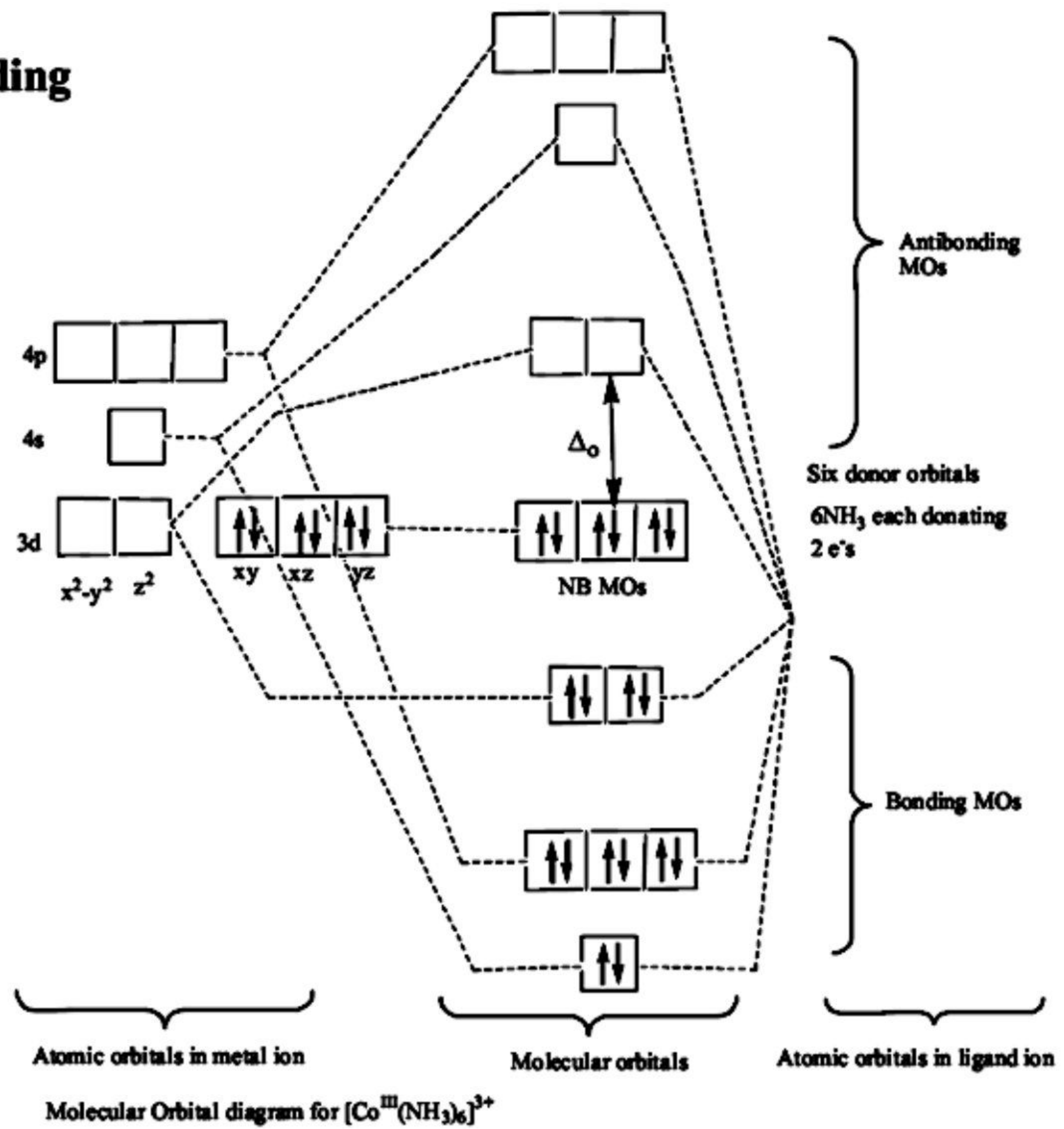
تمرين/ أرسم مخططين لمستويات الطاقة ببيان كيفية حصول هذه التأثيرات.

مثال/ قارن Δ_0 لمعقدي لأيون d^6 يحتوي الاول على ايون OH^- ويحتوي الثاني على جزيئة PH_3 .

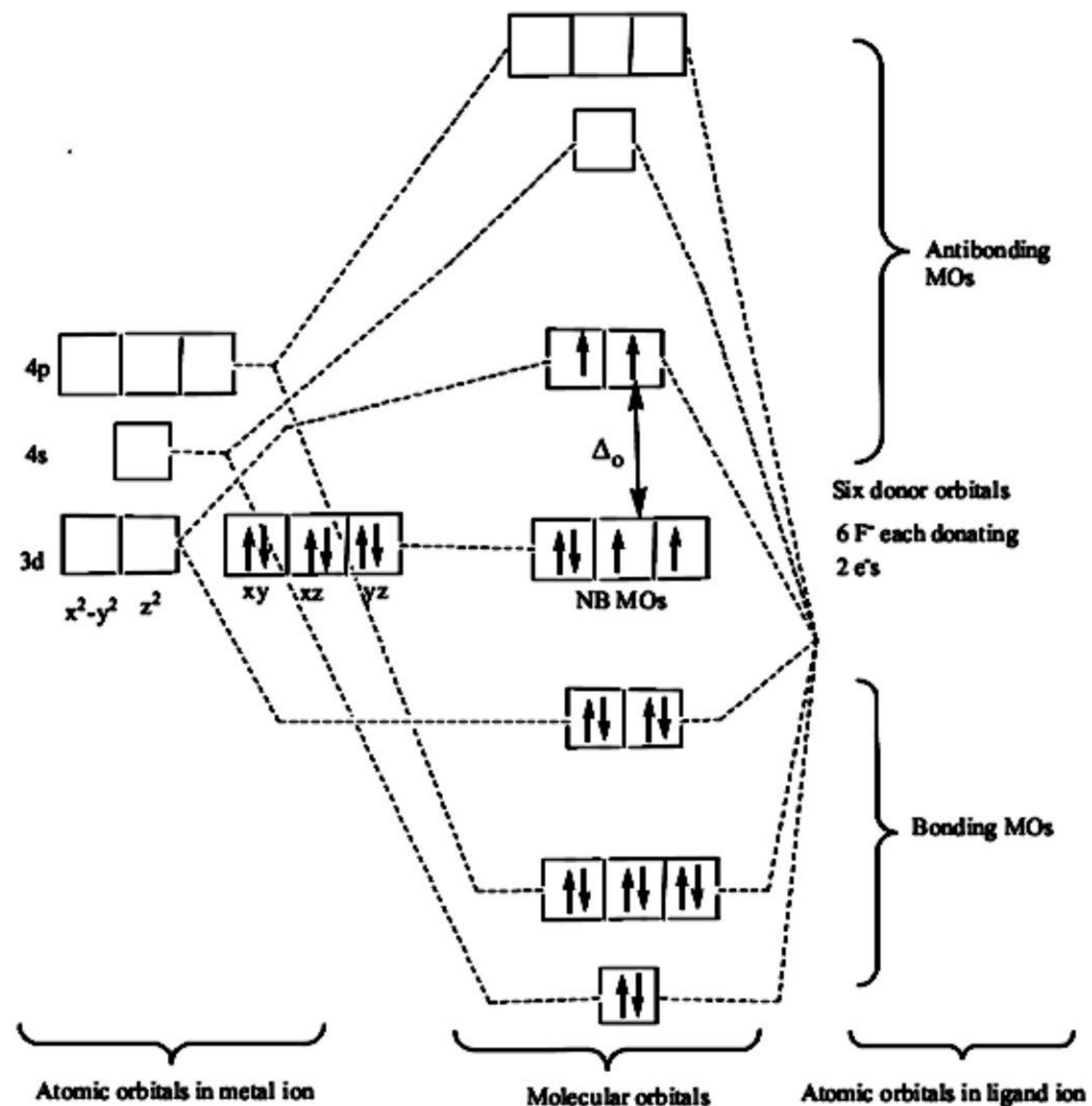
تحتوي اوربيتالات t_{2g} في هذا الايون على ستة الكترونات, المعقد الذي يحتوي على ايون OH^- يحتوي على اوربيتالات π ممتلئة ويعطي مع ايون الفلز التآصر $\text{OH}^- \leftarrow \text{M}$ وهذا التأثير يعمل على زيادة الكثافة الالكترونية في ايون الفلز ويقلل من استقرارية اوربيتالات t_{2g} فتصبح Δ_0 صغيرة.

المعقد الذي يحتوي على جزيئة PH_3 يحصل في هذه الحالة التآصر $\text{M} \rightarrow \text{L}$ الراجع وهذا التآصر يقلل من الشحنة السالبة على الفلز ويضعها في احد اوربيتالات PH_3 غير التآصرية الشاغرة وهذا التأثير يزيد من استقرارية اوربيتالات t_{2g} فتصبح Δ_0 كبيرة.

O_h σ bonding



مخطط مستويات طاقة الاوربيتالات الجزيئية في $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

O_h σ bondingمخطط مستويات طاقة الاوربيبتالات الجزيئية في [CoF₆]³⁻**تطبيق النظرية على معقد رباعي السطوح (tetrahedral):**

إذا اعتبرنا معقد رباعي السطوح ML₄ وافترضنا بأن ترابط σ هو المهم فقط.

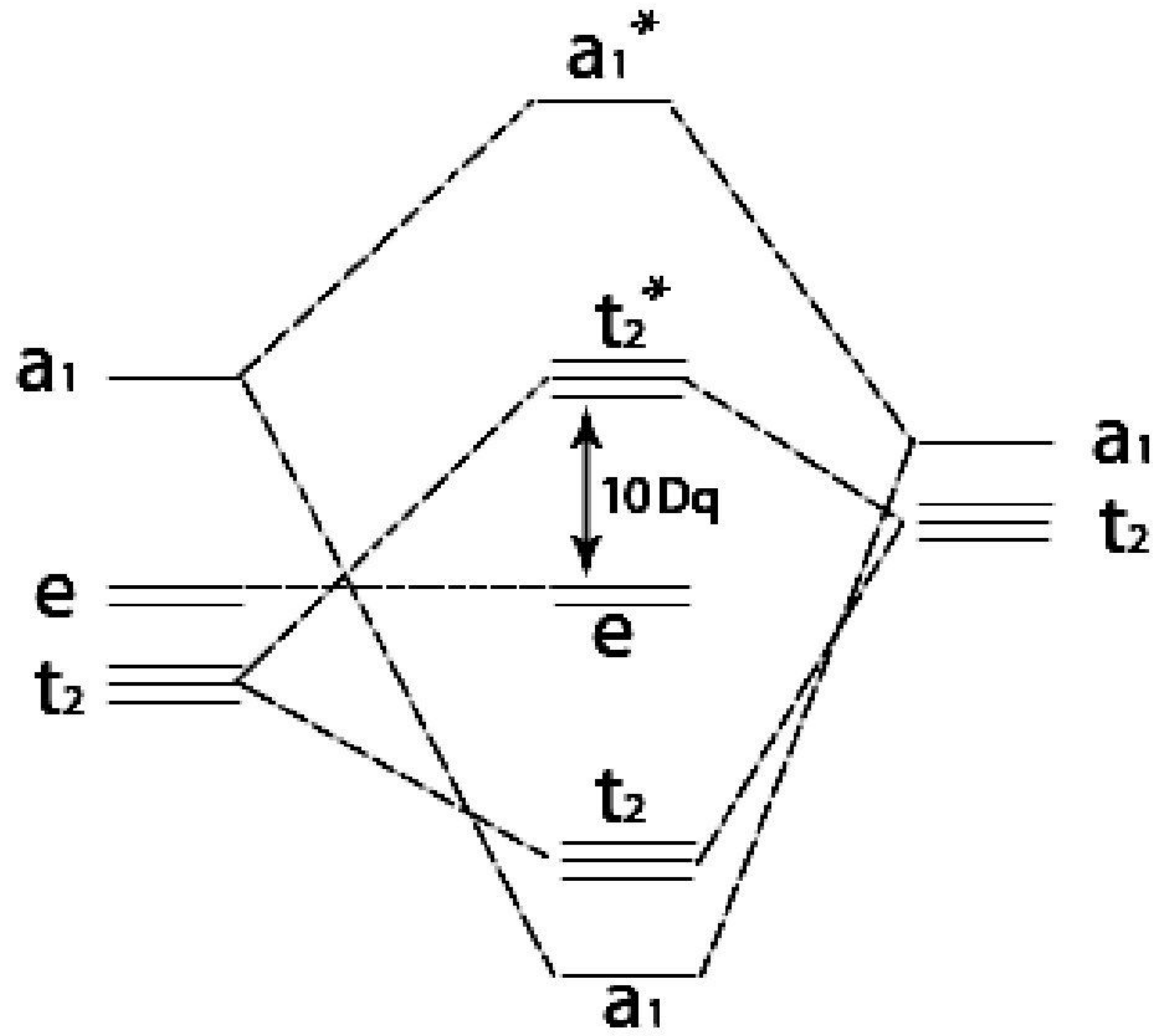
نجد أن الأوربيبتالات الذرية المناسبة لتكوين روابط من نوع σ كالتالي:

$$4s(a_{1g}), 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz} (t_{2g})$$

أما الأوربيبتالات (eg) $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$ فهما يستعملان للتأصر π فقط.

ولرسم مخطط الاوربيبتالات الجزيئية المتضمن التأصر σ فقط نستعمل الاوربيبتالات الفلزية اعلاه مع

الاوربيبتالات σ الخاصة بالليكاند كما مبين أدناه:



مخطط مستوى طاقة المعقد ML_4 للشكل الرباعي الأوجه

الملاحظات حول الشكل:

- الاوربيتالات الجزيئية ذات الطاقة الاوطأ هي اوربيتالات a_{1g} , t_{2g} التي تتسع لأربعة مزدوجات الكترونية التي يهبها الليكاند.
- اوربيتالات eg هي اوربيتالات غير تأصلية.
- توضع الكترونات d للفلز في اوربيتالات eg و t_{2g}^* وفرق الطاقة بين هذه الاوربيتالات صغير ولهذا يلاحظ تركيب البرم العالي لأغلب المعقدات الرباعية السطوح.