العوامل المؤثرة على قيمة Δ_o:

a- حالة الأكسدة لأيون الفلز:

تزداد قيمة Δ_o كلما زاد عدد تأكسد الفلز وصغر نصف قطره، وعلى 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:

$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Pt^{4+}$

فزيادة الشحنة على الأيون الفلزي يقلل حجم الأيون الفلزي ويؤدي ذلك الى جذب الليكاندات أكثر وجعلها أقرب من مدارات d للفلز، مما يزيد من قوة التنافر بين الليكاندات والمدارات أكثر، ويجعل المدارات أكثر تهيجا وتزداد بالتالي درجة انقسام مدارات d.

b- طبيعة الأيون الفلزي:

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

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

$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ (41000 cm^{1-}) > $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ (34000 cm^{1-}) > $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (23000 cm^{1-})

$5d^6$ > $4d^6$ > $3d^6$

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 وقيمة Δ_o تصبح أكبر.

و هذا يفسر ظهور معقدات ذات برم واطئ 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:

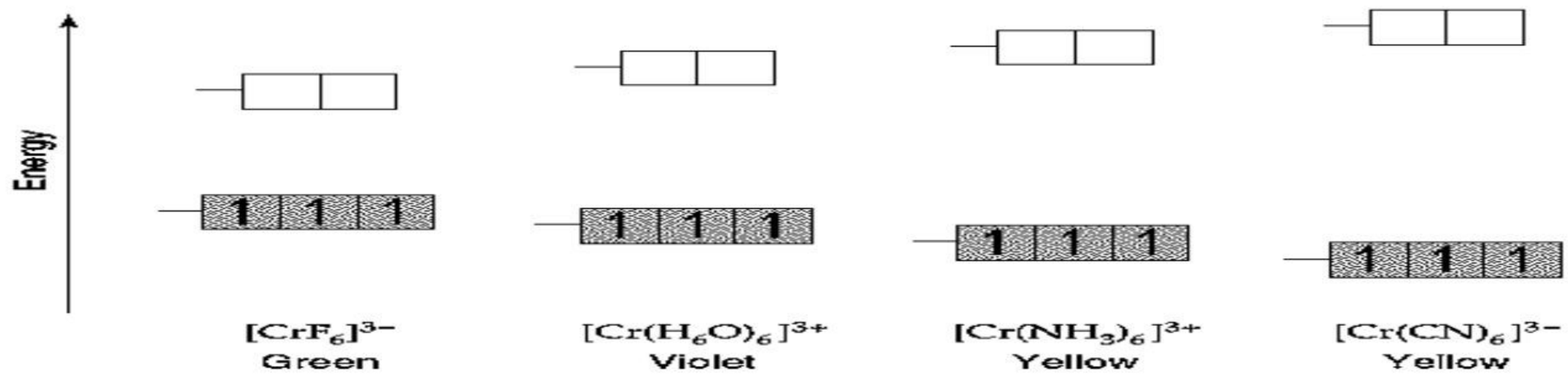
قيمة انفصام المجال البلوري في معقدات رباعي السطوح تساوي $\Delta_t = 4/9\ \Delta_o$، فيكون بالتالي قيمة Δ_o في رباعي السطوح أقل من ثماني السطوح لنفس الفلز ونفس الليكاندات المتصلة, فوجود أربع ليكاندات بدلاً من ستة في المعقدات الثمانية السطوح يؤدي إلى انخفاض في المجال البلوري في حالة تساوي العوامل الأخرى.

d-طبيعة الليكاندات:

تؤثر طبيعة الليكاندات على درجة انقسام مدارات d وبالتالي على قيم Δ_o وتظهر بوضوح في أطياف الامتصاص. وبدراسة الطيف الالكتروني لسلسلة كاملة من معقدات الفلز الانتقالي ساعدت على إيجاد طاقة

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

الانفصام Δ_o عملياً، و وُجد أن قيمة Δ_o لأي أيون فلزي انتقالي تختلف حسب الليكاند المتصل بالفلز، كما يتضح في المثال التالي:



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

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$$

Increased Δ ,Strong Field ⟵

والجدول أدناه يبين قيم انفصام المجال البلوريΔ_0 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).

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner

مثال/ رتب المعقدات الاتية حسب تسلسل أزدياد قيمة Δ_o : $[CrF_6]^{3-}$,$[CrCl_6]^{3-}$,$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$

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

محاسن وعيوب نظرية المجال البلوري:

A. قدرتها على إعطاء نتائج جيدة في تفسير تكون المركبات التناسقية.
B. قدرتها على تفسير أطياف الامتصاص.
C. قدرتها على تفسير تكون المعقدات البارا مغناطيسية و الدايا مغناطيسية.
D. أوجدت السلسلة الطيفوكيميائية التي استطاعت أن توضح الليكاندات القوية والضعيفة؛ و لكنها لم تستطع تفسير هذه السلسلة بناءا على المعلومات القياسية المعتادة مثل (السالبية الكهربائية، الحجم، الاستقطاب، العزم القطبي) فمن المفترض بناءا على فرضية النظرية أن تكون الليكاندات السالبة الشحنة أكثر قدرة على إحداث انفصام المدارات d بسبب التنافر الناشئ مع إلكترونات ذرة العنصر الانتقالي كما في ليكاند ايون الفلوريد.
E. موقع خطأ النظرية يعود إلى عدم اهتمامها بالتأثيرات التساهمية.

وبالتالى فإن الفرضية الالكتروستاتيكية المستخدمة فى هذه النظرية واعتبار الليكاند كنقاط مشحونة تؤثر على أوربيتالات d للذرة المركزية وتؤدي إلى انقسامها فقط؛ ولا تمتزج أوربيتالاتها مع أوربيتلات الليكاند ولا تشترك الكتروناتها في حدوث الأصرة والتي اعتبرتها هذه النظرية بأنها رابطة أيونية لا يتطابق مع حالات كثيرة؛ نظرا لكون الليكاندات تمتلك أوربيتالات كترونات وحجوما مختلفة مقارنة مع الذرات الفلزية تتداخل مع مدارات الفلز، أدى كل ذلك إلى ظهور نظرية المدار الجزيئي.

الممسوحة ضوئيا بـ CamScanner