

سلسلة كستورد لمبادئ الكيمياء

أساسيات الكيمياء غير العضوية ٢

Essentials of Inorganic Chemistry 2

تأليف

د. د. ب. منجوس

D.M.P. Mirza

ترجمة

أ. د. معتمد إبراهيم خليل

(منشورات كستورد العلمية)





سلسلة أكسفورد لمبادئ الكيمياء

أساسيات الكيمياء

غير العضوية ٢

Essentials of Inorganic Chemistry 2

تأليف

د. م. ب. منجوس

D.M.P. Mingos

ترجمة

أ.د. معتصم إبراهيم خليل

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة الملك سعود

(منشورات أكسفورد العلمية)

النشر العلمي والمطابع - جامعة الملك سعود

ص. ١٩٥٣ - الرياض ١١٤٧ - المملكة العربية السعودية



ح جامعة الملك سعود، ١٤٣٢هـ (٢٠١١م)

هذه الترجمة مصرح بها من مركز الترجمة بالجامعة لكتاب

"Essentials of Inorganic Chemistry 2"

By: D.M.P. Mingos

© Oxford University Press, 1998

فهرسة مكتبة الملك فهد الوطنية أثناء النشر

منجوس، د.م.ب

أساسيات الكيمياء غير العضوية ٢ / د.م.ب منجوس؛ معتمص إبراهيم خليل -

الرياض، ١٤٣١هـ

٢٣٠ ص، ١٧ × ٢٤ سم (سلسلة أكسفورد لمبادئ الكيمياء)

ردمك: ١-٧٤٤-٥٥-٩٩٦٠-٩٧٨

١- الكيمياء غير العضوية أ. خليل، معتمص إبراهيم (المترجم) ب. العنوان

ج. السلسلة

١٤٣١/٩٩٤٢

ديوي: ٥٤٦

رقم الإيداع: ١٤٣١/٩٩٤٢

ردمك: ١-٧٤٤-٥٥-٩٩٦٠-٩٧٨

حكمت هذا الكتاب لجنة شكلها المجلس العلمي بالجامعة، وقد وافق على نشره بعد اطلاعه

على تقارير المحكمين في اجتماعه الحادي والعشرين للعام الدراسي ١٤٣٠هـ / ١٤٣١هـ

المعقد بتاريخ ٢٣/٦/١٤٣١هـ الموافق ٦/٦/٢٠١٠م.

النشر العلمي والمطابع ١٤٣٢هـ



مقدمة المترجم

أحمد الله حمداً كثيراً عل نعمائه ، وأصلي وأسلم على رسوله محمداً وعلى آله وصحبه أجمعين. أما بعد :

كان لا بد من أن نستجيب ونتفاعل ونساهم في التوجه والنشاط والدعوة الكريمة الآتية من المسئولين بالملكة العربية السعودية ممثلة في مركز الترجمة بجامعة الملك سعود لنقل علوم الكيمياء للغة العربية. وقد كنت أول المبادرين من بين أساتذة قسم الكيمياء بكلية العلوم بجامعة الملك سعود، بترجمة كتاب "نظرية الزمر للكيميائيين" في عام ١٩٩٤م بواعز من نفسي وأيماناً بمقدرة اللغة العربية التعبير عن مضامين العلوم ودلالات مصطلحاتها الأجنبية حتى ينكسر ذلك الحاجز اللغوي الذي عاق استيعاب مجتمعاتنا العربية لجديد العلوم، وأبطأ من مسيرة التجويد والنبوغ لطلابنا. وقد برهنت تلك التجربة في الترجمة على نجاحها كما لمست من زيادة في استيعاب طلابي عبر السنين لذلك المجال في الكيمياء مقارنة مع نتائج سابقة لطلاب لم يتوافر لهم ذلك المرجع. لذا واصلت نقل كتب أخرى في الكيمياء للغتنا الحبيبة.

وقد رأيت في ترجمة كتاب "أساسيات الكيمياء غير العضوية ٢" الذي بين يدي القارئ وذلك لأنه يقع في مجال تخصصي الدقيق وثانياً، لما أتسمت به كتب سلسلة أكسفورد في الكيمياء من تسهيل وتبسيط لا يخل بمضمون المعلومات ومن عرض سلس

وواضح ومباشر للأسس في الكيمياء غير العضوية. وإنني أرحب كل الترحيب بما يأتي من أساتذة المادة الغيورين على اللغة من ملاحظات توضح غامضاً. ولا بد لي من أن أشكر الأستاذ عبدالرحمن بن سعد الطليحي على مجهوده وصبره في طباعة هذه الترجمة.

المترجم

مقدمة

PREFACE

لقد عمد كتاب أساسيات الكيمياء غير العضوية ١، الذي نشر سنة ١٩٩٥م إلى تأمين تفسير مختصر لتلك المفاهيم في الكيمياء غير العضوية التي كان يجب إما أن تعطي في المقررات قبل الجامعية أو قدمت في السنة الجامعية الأولى، ويتبنى "أساسيات الكيمياء غير العضوية ٢" نفس التشكيل والنمط لموضوعات تعطي عادة في السنة الثانية والثالثة لمقرر شهادة. لقد أدت تغطية موضوعات أكثر تقدماً إلى مدخلات أحادية وأكثر تفصيلاً وأكثر طولاً.

إن كتابي "أساسيات الكيمياء غير العضوية ١ أو ٢" يؤمنان كذلك الأساس النظري للاتجاهات الأساسية في الكيمياء غير العضوية والذاتان نشرتا عام ١٩٩٨م ويعطيان رصيماً تفصيلياً في خواص العناصر ومركباتها.

أود أن أشكر الزملاء الكثر الذين ساعدوني في إكمال هذا الكتاب إما بالمساهمة لإنتاجه معداً ومصوراً بالكاميرا أو لقراءة أجزاء من المسودة. أود أن أشكر بالأخص جون ابفانس الذي قرأ المسودة الأولى والنهائية والذي أقترح اقتراحات كثيرة مفيدة. لقد قرأ كل من بيل جريفيس ويول دايسون برنت ينق وجولييان قبل أجزاء من المسودة.

إن العبء الكبير لإنتاج النسخة المعدة بالكاميرا للمسودة وقع على عاتق جاك باريت. لا يمكنني أن أشكره بما يكفي لتفرغه وصبره وروحه المرحّة التي أبدأها بإكمال المهمة. إن المسئولية عن أي نقص أو عن مادة الموضوع تبقى مسئوليتي لوحدي على كل حال ، إن هذا الكتاب يكمل ثلاثية الأساسيات وأتمنى أن لا أشغل جاك وزملائي الآخرين لعدة سنين قادمة.

د. م. ب. م.

المحتويات

الصفحة

٥	مقدمة المترجم
ز	مقدمة
١	الفصل الأول: التداخلات الثانوية (الأوجستية)
٣	نموذج الائتلاف الزاوي
١٨	تبعات انقسامات مدار d في المعقدات ثمانية الأوجه
٢٣	أنصاف الأقطار التساهمية
٢٤	التبعات الهندسية
٢٧	خطوات مختصرة
٣٧	الفصل الثاني: نظرية الشريط
٥٢	أنصاف الأقطار الفلزية والكثافات
٥٣	أمثلة أخرى لتطبيقات نظرية الشريط
٥٨	التوصيل الضوئي
٥٩	أشباه الموصلات المطبوعة
٦٣	الفصل الثالث: العيوب البلورية
٦٣	عيوب تحافظ على نفس الصيغة (اتحاد العناصر بأعداد صحيحة)

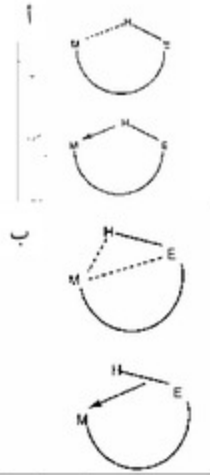
٦٥	التوصيل الأيوني
٦٩	الفصل الرابع: نموذج ديوار - شات - دنكانسن للارتباط
٧٣	الحواجز الدورانية
٧٩	الفصل الخامس: نظرية الزمر
٩١	اشتقاق معططات المدارات الجزيئية النوعية
٩٨	تحليل مماثل أنواع الشد
٩٩	نواتج الضرب المباشر (أو النواتج المباشرة)
١٠٢	نواتج الضرب المباشر وقواعد الانتقاء لطيف الأشعة تحت الحمراء والرامان
١١٠	مدارات π في الجزيئات التناسقية وعديدة الأوجه
١١١	أشكال الشد والانحناء
١١٣	الفصل السادس: تشابه التماثل الفصي
١١٧	الفصل السابع: تفاعلات استبدال الليجاند
١١٩	أمثلة محددة
١٢١	معدلات سرعة استبدال ليحاند المعقدات الفلزية
١٢٣	الفصل الثامن: الظاهرة المغناطيسية (تعاونية)
١٢٦	روابط مضاعفة بين الفلز والفلز
١٣٥	الفصل التاسع: نظرية الزوج الإلكتروني الهيكلية لعديد الأوجه
١٤٥	جزيئات عديدة الأوجه لعناصر انتقالية
١٤٧	عنقوديات وافرة الإلكترونات
١٤٩	الفصل العاشر: تفاعلات الأكسدة والاختزال
١٤٩	تفاعلات الأكسدة والاختزال للمحيط الكروي الخارجي
١٥٢	آلية المحيط الكروي الداخلي

١٥٥.....	الفصل الحادي عشر: اللاصلاية الكيميائية الفراغية
١٦٣.....	المواد مفرطة التوصيل
١٧٠.....	التماثل
١٧٠.....	عناصر وعمليات التماثل
١٧٨.....	زمرة النقطة
١٩٠.....	الارتباط التعاوني
١٩٥.....	الفصل الثاني عشر: زاوية مخروط تولمان
٢٠١.....	الفصل الثالث عشر: علاقات زينتل متساوية الإلكترونات
٢٠٩.....	ثبت المصطلحات
٢٠٩.....	أولاً: عربي - إنجليزي
٢١٨.....	إنجليزي - عربي
٢٢٧.....	كشاف الموضوعات

التداخلات الثانوية (الأوجستية) AGOSTIC INTERACTIONS

في معقدات الفلزات الانتقالية التي لها أقل من ١٨ إلكترون تكافؤ حيث تكون ذرة الفلز الكتروفيلية بمقدار مقبول قد تحدث تداخلات ثانوية بين الفلز وروابط C-H ، Si-H ، N-H (عامه E-H) المقترنة بالليجانند. هذه التداخلات الثانوية عامة أضعف من الروابط المعهودة بين الليجانند والفلز وقد ينتج منها الاتصالات M...H ، كما هو موضح في الشكل رقم (١.١)، وهي أقصر من مجموع أنصاف أقطار فان درفالس أو الاتصالات ثلاثية المركز حيث تساهم فيها كل من ذرة الفلز والهيدروجين والذرة E كما هو موضح في الشكل رقم (١.١ ب) مثل هذه التداخلات تعرف بالتداخلات الأوجستية.

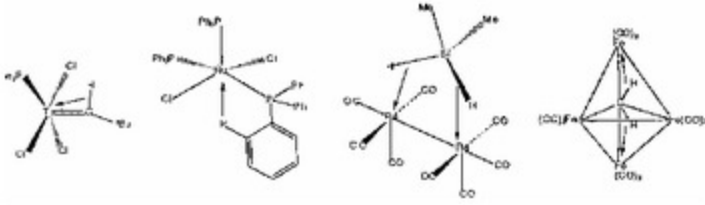
هذه التداخلات الثانوية الرابطة تمثل عموماً برابطة تناسقية إما من ذرة الهيدروجين إلى الفلز كما في (أ) أو من الرابطة E-H إلى الفلز كما في (ب). إن كل تداخل أوجستي يزيد رسمياً العدد الكلي للإلكترونات التكافؤ إثنين ويمكن اعتبار ذلك طريقة لجعل الجزيء ناقص الإلكترونات يطابق كثيراً قاعدة العدد الذري الفعّال. لهذا التداخل قوة تماثل تقريباً قوة الرابطة الهيدروجينية.



الشكل رقم (١،١). توضيحات لكل من (أ) تداخلات ثانوية مفتوحة و(ب) مغلقة

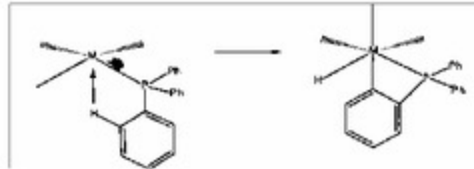
ويمكن عرض حدوث التداخلات الأوجستية بطريقة لا لبس فيها وذلك عن طريق دراسات حيود النيوترون (يعتمد حيود الأشعة السينية على تشتت الإلكترونات وبالتالي فإنه ليس جيداً لتحديد مواقع ذرات الهيدروجين في البلورات) أو بآليات عرضي قد يتراكم من معلومات طيفية مثلاً، بالنسبة لتداخلات C-H، التضامنية يخفض تردد شدة (C-H) إلى 2800 cm^{-1} تقريباً، ويترافح طيف الطنين النووي المغناطيسي لنواة ^1H ويحتمل أن يكون مصحوباً بانخفاض في ثابت الازدواج J_{H} . لقد أظهرت دراسات حيود النيوترون إطالة للرابطة C-H بمقدار (3-10 pm) مقارنة بالفلور المصهور الذي وجد لروابط C-H (110 pm) كما أن المسافة بين الفلز والهيدروجين أطول بمقدار معتبر من تلك التي وجدت في معقدات هيدريد الفلزات ولكن قريبة بقدر كاف لتظهر بعضاً من ارتباط الفلز والهيدروجين (220 - 300 pm).

يوضح الشكل رقم (١.٢) بعض الأمثلة النموذجية لمركبات بها تداخلات أوجهية.



الشكل رقم (١.٢). بعض المركبات التي يتم فيها الارتباط (موضح بالأشهم).

إذا كانت مدارات d للفلز ممتلئة فإنه بمقدورها منح كميات معتبرة من الكثافة الالكترونية إلى الرابطة $C-H$ ناهضة الربط فإن التداخلات المتعاوضة قد تقود إلى إضعاف كافٍ للرابطة $C-H$ بدرجة أن تنكسر في هذه الأوضاع فقد حدث تفاعل إضافة مؤكسد ليعطي معقداً حلقياً فلزياً كما هو ممثل بالتفاعل في الشكل رقم (١.٣).



الشكل رقم (١.٣). مثال لإنتاج معقد حلقى فلزي.

نموذج الالتفاف الزاوي

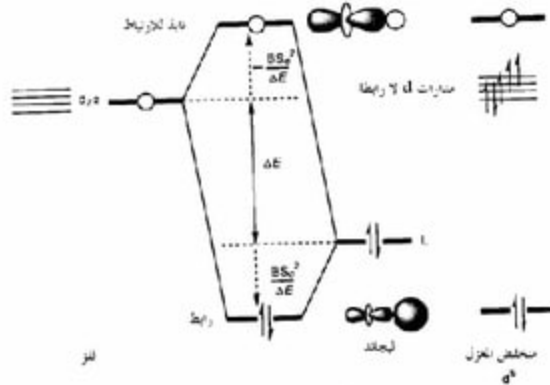
Angular overlap model

يؤسس نموذج الالتفاف الزاوي على شكل تقريبي جداً لنظرية المدارات الجزيئية ويركز الاهتمام على التداخلات بين مدارات nd التكافئية للفلز ومدارات الليجانيد. ولقد برهن ذلك على أنه مفيد بخاصة في تفسير الأشكال الهندسية لمعقدات الفلزات الانتقالية

والمواقع النسبية لليجاندات في السلسلات الطيفية. ويهمل هذا النموذج التدخلات بين مدارات الليجاند ومدارات التكافؤ $s(n+1)$ و $p(n+1)$ للفلز ولا يُضمن الأثار الناتجة من التنافر بين الالكترونات.

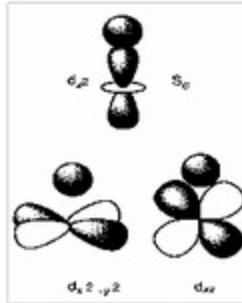
بناءً على نظرية التشويش من الرتبة الثانية فإن الائتلاف بين مدار الليجاند والفلز يقود إلى زوج من المدارات الجزئية الرابطة والنايذة للارتباط. فالمدار الرابط يتضمن الائتلاف المتطابق (البناء) بين مدارات الفلز والليجاند في حين أن المدار النايذ للارتباط يتضمن الائتلاف غير المتطابق.

استقرار هذه المدارات الجزئية أو عدم استقرارها تحدده $\pm BS^2 / \Delta E$ بالنسبة إلى طاقات المدارات الذرية المتعزلة كما هو موضح بالشكل رقم (١،٤). يمثل الرمز S مكامل الائتلاف للمدارات، ويمثل ΔE الطاقة الفاصلة بين المدارات و B هو ثابت التناسب. إن الليجاند بدون استثناءات أكثر كهروسالبية من الفلز وبالتالي فإن مداره المانح يقع أسفل مدار الفلز على مقياس الطاقة الموضح بالشكل رقم (١،٤):



الشكل رقم (١،٤). تحليل نظرية التشويش للارتباط في M-L.

يؤدي عدم التجانس في طاقات المدارات إلى تركيز المدارات الجزيئية الرابطة في الليجاند وتركيز المدارات النابذة في الفلز. ويعكس المدى لهذا التركيز الفرق في الكهروسالبيية بين الليجاند والفلز، بمعنى أن فرقاً كبيراً في الكهروسالبيية يؤدي إلى مدارات جزيئية أكثر تمركزاً. بالنسبة لمعقد بسيط مثل ML_4 ($M = \text{فلز}$ ، $L = \text{ليجاند}$) حيث يتمركز الليجاند على طول المحور Z فإن الليجاند يتألف حصرياً مع المدار d_{z^2} وله اثنتان صفرية مع مدارات d الأربعة المتبقية ويعرف مكامل الاثنان بين d_{z^2} و L بالرمز S_0 (الشكل رقم ١.٥) والتداخلات المدارية التي تنشأ من الاثنان موضحة في الشكل رقم (١.٤) والمدار الليجاند مكاملات اثنتان صفرية مع مدارات d الأربعة المتبقية لأنه يقع على سطوحها العقدية (الشكل رقم ١.٥). إذاً فإن طاقاتها تبقى غير متأثرة وتوصف بأنها غير رابطة.



الشكل رقم (١.٥). مكاملات اثنتان الفلز والليجاند.

الشكل الأعلى يوضح تعريف S_0 . ويوضح الشكل الأسفل أن مكاملات الاثنان صفر مع مدارات d الأخرى.

وطالما أن الليجاند قاعدي لوسية فإن مداره المانح يحتله زوج الكروني وينقل هذا الزوج الإلكتروني إلى المدار الرابط الأكثر استقراراً في المعقد ML_4 . فإذا كان الفلز لا يساهم بأي إلكترون، بمعنى أن بنيته الالكترونية هي d^0 ، فبالنتالي فإن طاقة الاستقرار

الكلية الناتجة من احتلال زوج الكتروني للمدار الرابط تساوي $2BS_{\sigma}^2 / \Delta E$ وإذا كان للفلز أي من البنيات d^1-d^8 الالكترونية فيمكن للالكترونات بالتالي السكن في المدارات اللرابطة الأربعة الموضحة بالشكل رقم (١.٤) بدون أن تؤثر على طاقة الاستقرار الكلية. وهذا يفترض بالطبع أنها تسكن هذه المدارات على طريقة أوفباو حيث يصبح كل مدار مسكوناً بزوج الكتروني في النهاية بمغزلين متعاكسين.

يحدث إسكان في المدار النابذ للارتباط عندما تكون للفلز البنية d^9 الالكترونية والاحتلال لهذا المدار النابذ للارتباط يؤدي إلى استقرار مقداره $BS_{\sigma}^2 / \Delta E$ فقط. فإذا احتل المدار النابذ ثنائياً (كما في معقد d^{10}) فإن طاقة الاستقرار الكلية تساوي الصفر طالما أن الآثار الرابطة والنابذة تلغي بعضها بعضاً.

يهمل نموذج الائتلاف الزاوي آثار التنافر الالكتروني وبالتالي فإنه يفضل ملء المدارات بطريقة أوفباو. ولكن، بالنسبة إلى مركبات الفلزات الانتقالية، وبالأخص تلك التي تتضمن الفلزات الانتقالية بالصف الأول، فإن آثار التنافر الالكتروني تقارن بطاقات الاستقرار الناشئة من آثار الارتباط التساهمي الموصوفة أعلاه، إذن يمكن لترتيب الكتروني عالي المغزل (الذي يتضمن الكترونات مدار d_{z^2} النابذ للارتباط) أن يحدث بالنسبة إلى البنيات الالكترونية d^3-d^9 . طاقات الاستقرار النسبية لهذه الترتيبات الإلكترونية عالية المغزل تقارن بتلك منخفضة المغزل بالجدول رقم (١.١) :

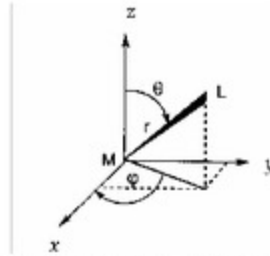
الجدول رقم (١.١). طاقات الاستقرار لمعدلات ML منخفضة المغزل.

البنية الالكترونية	طاقة الاستقرار بوحدات $BS_{\sigma}^2 / \Delta E$
d^0	2
d^1-d^8	2
d^9	1
d^{10}	0

الجدول رقم (١، ١). طاقات الاستقرار لمعدقات ML عالية الغزل.

البنية الإلكترونية	طاقات الاستقرار بوحدات $BS_{\sigma}^2 / \Delta E$
d^0	2
$d^1 - d^4$	2
d^5	1
$d^6 - d^9$	1
d^{10}	0

بالنسبة إلى المعقد ML_n الخططي حيث كلا الليجاندين يتمركزان على طول المحور z فإنه ينتج نفس مخطط المدارات وذلك بسبب أن الليجانندات تأتلف مرة أخرى حصرياً مع d_z^2 ، إلا أن طاقة الاستقرار المقترنة بالمدارات الرابطة والناطقة تساوي $2BS_{\sigma}^2 / \Delta E$ لأن كل ليجاند يتسبب في طاقة استقرار قدرها $BS_{\sigma}^2 / \Delta E$ ، إن الأثار تجميعية، بطريقة عامة في معقد مثل ML_n لذا فإن مجموع طاقات الاستقرار المدارية ي ساوي $nBS_{\sigma}^2 / \Delta E$. وفي المعقد ثلاثي الأبعاد فإن الليجانندات لن تعد مؤتلفة حصرياً مع d_z^2 ويجب تطوير طريقة لحساب مكاملات الاثتلاف بين الليجانند الموجود في أي موقع ومدارات d كل على انفراد فإذا تصور المرء أن الليجانندات تقع على سطح كروي والفلز في مركز الكرة فيصبح من السهل وصف مواقعها بحدود الإحداثيات القطبية الكروية r ، θ ، ϕ كما هو موضح بالشكل رقم (١.٦):



الشكل رقم (١.٦). مواقع ذرة الفلز M، والليجانند L، بحدود الإحداثيات القطبية r ، θ ، ϕ .

فإذا حوفظ على أطوال الرابطة بين الفلز والليجانند ثابتة فبالتالي تصبح المتغيرات الزاوية هي فقط ذات اعتبار ويؤسس مكامل الاثنلاف بين الليجانند العلاقة عند θ ، ϕ وبين مدارات d المحددة على الدوال المثلثية التي تعرف مدارات d . أي الدوال التوافقية الكروية. يلخص الجدول رقم (١.٢) مكاملات الاثنلاف ذات العلاقة كدالة في θ ، ϕ .

الجدول رقم (١.٢). مكاملات الاثنلاف محدود θ ، ϕ معبر عنها بمحدود S_{θ} .

مدارات مؤتلفة	مكامل الاثنلاف	مكاملات الاثنلاف محدود S_{θ}
d_{z^2}, σ	$S(d_{z^2}, \sigma)$	$[(1 + 3 \cos 2\theta) / 4] S_{\theta}$
d_{xz}, σ	$S(d_{xz}, \sigma)$	$[(\sqrt{3/4}) \cos 2\phi (1 - \cos 2\theta)] S_{\theta}$
d_{xy}, σ	$S(d_{xy}, \sigma)$	$[(\sqrt{3/4}) \sin 2\phi (1 - \cos 2\theta)] S_{\theta}$
d_{yz}, σ	$S(d_{yz}, \sigma)$	$[(\sqrt{3/2}) \cos \phi \sin 2\theta] S_{\theta}$
d_{zx}, σ	$S(d_{zx}, \sigma)$	$[(\sqrt{3/2}) \sin \phi \sin 2\theta] S_{\theta}$

إن مرجعية مكاملات الاثنلاف هي الليجانند الواقع في القطب الشمالي للكرة $\theta = 0^\circ$ و $\phi = 0^\circ$ بمعنى أن الليجانند الواقع على طول المحور Z المؤتلف مع d_z^2 ، أي بتعويض $\theta = 0^\circ$ و $\phi = 0^\circ$ في معاملات S المعطاة بالجدول رقم (١.٢) ينتج مكاملات الاثنلاف المحسوبة المعطاة في الهامش. وهذا يقابل للوضع المبين بالشكل رقم (١.٥) ومكامل الاثنلاف لليجانند الواقع في القطب الجنوبي ($\theta = 0^\circ$ ، $\phi = 180^\circ$) ويمائل ذلك للقطب الشمالي.

بالنسبة لليجانند الواقع على خط الكرة الاستوائي فإن $\theta = 0^\circ$ و ϕ متغيرة. فإذا اختيرت المواقع التالية $\phi = 0^\circ$ ، 90° ، 180° و 270° وهي مناسبة لمعقد ثماني الأوجه (الجدول رقم ١.٣ لإحداثيات الليجانند الديكارتية)، فينتج مكاملات الاثنلاف المعطاة بالجدول رقم (١.٤):

الجدول رقم (١,٣). الإحداثيات الديكارتية لليجاندات معقد ثنائي الأوجه. يقع الفلز في المركز.

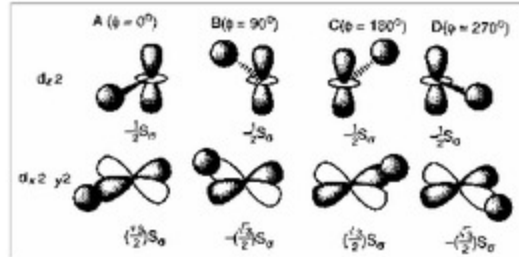
الموضع الملائم	θ°	ϕ°
1	0	0
2	90	0
3	90	90
4	90	180
5	90	270
6	180	0

الجدول رقم (١,٤). مكاملات الاثلاف لمعقد ثنائي الأوجه.

الموقع ϕ°	A 0	B 90	C 180	D 270
$S(d_{z^2}, \sigma)$	$-1/2S_0$	$-1/2S_0$	$-1/2S_0$	$-1/2S_0$
$S(d_{x^2-y^2}, \sigma)$	$\sqrt{3}/2S_0$	$-\sqrt{3}/2S_0$	$-\sqrt{3}/2S_0$	$-\sqrt{3}/2S_0$
$S(d_{xy}, \sigma)$	0	0	0	0
$S(d_{xz}, \sigma)$	0	0	0	0
$S(d_{yz}, \sigma)$	0	0	0	0

التوضيحات المبينة في الشكل رقم (١,٧) تدعم بطريقة تصويرية نتائج الحسابات. يتألف الليجاند الموضع على خط الاستواء مع (الباقة) مدار d_{z^2} ونتيجة لذلك فإن إشارة مكامل الاثلاف ومقداره يتغيران بطريقة تناسبية مع تلك المحسوبة بموقع قطبي. وبما أن مدار d_{z^2} متماثل دورانياً حول المحور z فإن مكاملات الاثلاف مستقلة عن ϕ وتساوي $-\frac{1}{2}S_0$. مدار $d_{x^2-y^2}$ - y^2 سطحان عقديان يتطابقان على المحور z وبالتالي فإن اثلاف المدارات الواقعة على خط الاستواء يعتمد على ϕ وخصوصاً فإن لفصوص المدار قمم عند $\phi = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$. إذن عند هذه المواقع تتساوي مكاملات الاثلاف ومقدارها يساوي $\frac{\sqrt{3}}{2}S_0$ ، إلا أن إشارتها تتغير كل 90° بسبب وجود السطوح العقدية عند $\phi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$.

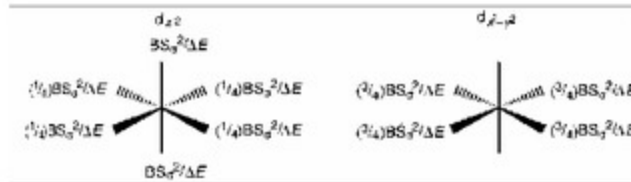
أي أن بالنسبة لهذه الزوايا فإن مكاملات الاثتلاف المحسوبة تساوي الصفر. وللمدارات d_{yz} , d_{xz} , d_{xy} اثتلاف صفري مع الليجاندا في معقد ثماني الأوجه (الجدول رقم ١.٤).



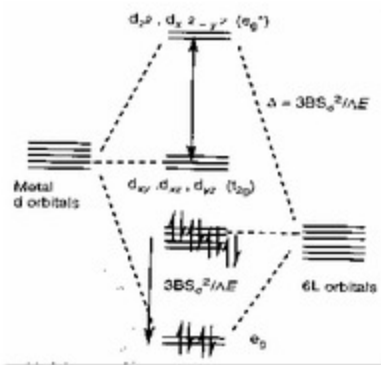
الشكل رقم (١,٧). مواقع مدارات الليجاندا ومدار d_z^2 بذرة الفلز وقيم مكامل الاثتلاف.

إذن، فإن الصيغة الرياضية المعطاة في الجدول رقم (١.٢) تعرف مواقع السطوح العقدية وبشكل فصوص المدارات وبالتالي نمدنا بطرق مثلثية لحساب كيفية تغير مكاملات الاثتلاف بين الليجاندا ومدارات d بالفلز حين يتحرك الليجاندا على طول سطح كرة الليجاندا التخيلية.

بالنسبة لمعقد ثماني الأوجه فإن طاقات التداخل المداري ذات العلاقة يمكن حسابها من صيغ الاثتلاف المعطاة بالجدول رقم (١.٤) وتلخص النتائج في الشكل رقم (١.٨) وتكون الأساس لمخطط المدارات الجزيئية التفصيلية الموضحة بالشكل رقم (١.٩).



الشكل رقم (١,٨). طاقات الاستقرار الكلية للمدارات الجزيئية الرابطة الناشئة من اثتلاف مدارات $d_x^2 - y^2$ و d_z^2 مع مدارات الليجاندا في معقد ثماني الأوجه. الأزواج الباقية للارتباط موضحة على الفلز منخفضة الاستقرار بمقدار $-3BS_0^2 / \Delta E$.



الشكل رقم (١,٩). محطط المدارات الجزيئية لمعدن ثنائي الأوجه يوضح مواقع الأزواج الستة للإلكترونات للجناد.

ينخفض استقرار المدارات $d_x^2-y^2$ و d_z^2 بمقدار $3BS_0^2/2E$ بالنسبة إلى المدارات d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} التي تظل غير رابطة. وتجدد الإشارة إلى أن التساوي الطاقي للمدارات dx^2y^2 و dz^2 يحافظ عليه طالما أنهما يتداخلان بمقدار متساوٍ مع مدارات الليجاند في المعقد ثنائي الأوجه. وبالحدود النظرية للزمر فإنهما يوصفان بأنهما زوج مداري تماثله e_g . والمدارات d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} غير الرابطة تقابل مجموعة متساوية ثلاثياً في الطاقة تماثلها t_{2g} . كذلك فإن الاختلافات الخطئية لليجاند التي تتجانس مع المدارات $d_x^2-y^2$ و d_z^2 فإن استقرارها يكون بمقدار $3BS_0^2/\Delta E$.

إن احتلال المدارات الجزيئية الستة الواقعة أساساً على الليجاندا من الإلكترونات التي عرفت ابتداءً كأزواج إلكترونية يؤدي إلى طاقة استقرار كلية مقدارها $BS_0^2/\Delta E$ أي $2nBS_0^2/\Delta E$. لمعدن d^9 وبالنسبة للأيونات الفلزية ذات الترتيب الإلكتروني d^9-d^10 فإن المدارات الموضوعة أصلاً في الفلز، أي e_g و t_{2g} ممتلئة. إن الطاقات الشبيهة المقترنة بالارتباط التساهمي بين مدار d للفلز والليجاندا، وكذلك طاقات التنافر بين الإلكترونات، فهي

مرة أخرى تؤدي إلى احتمالات مغزلية عالية ومنخفضة. ويلخص الجدول رقم (١.٥) طاقات الاستقرار الكلية النسبية.

الجدول رقم (١.٥). طاقات الاستقرار (بوحدة $BS_G^2/\Delta E$) لمعدّات ثمانية الأوجه ML_n منخفضة المغزل.

الترتيب الإلكتروني	طاقات الاستقرار
d^0	12
$d^1 - d^6$	12
d^7	9
d^8	6
d^9	3
d^{10}	0

الجدول رقم (١.٥) (ب). طاقات الاستقرار (بوحدة $BS_G^2/\Delta E$) لمعدّات ثمانية الأوجه ML_n عالية المغزل.

الترتيب الإلكتروني	طاقات الاستقرار
d^0	12
$d^1 - d^3$	12
d^5	6
$d^6 - d^8$	6
d^9	3
d^{10}	0

إن حدوث ترتيب عالٍ أو منخفض المغزل في معقد بعينه يعتمد على مقدار طاقة انقسام مدار d ، $3BS_G^2/\Delta E$ ، بالنسبة إلى طاقة التزاوج اللازمة لتحريك الإلكترون من e_g إلى أحد مدارات t_{2g} .

بعض من نماذج طاقات المزاوجة وطاقات الانقسام المداري للمعدّات المائية ملخصة بالجدولين رقمي (١.٦ ، ١.٧). من الواضح أنه بالنسبة إلى معدّات الماء فإن طاقات المزاوجة أكبر من طاقات الانقسام للمجال الليجاندي. وإذا فإن من النادر أن

نلاحظ معقدات منخفضة المغزل بين المعقدات المائية لفلزات الصف الأول الانتقالية. بالنسبة لليجانيدات التي تحدث انقسامات أكبر من طاقات المزاوجة نلاحظ معقدات منخفضة المغزل. الليجانيد CN الذي بالذات يحدث انقسامات كبيرة فإنها دائماً تكون معقدات منخفضة المغزل (الجدول رقم ١.٧).

إن طاقات الانقسام لمدارات d في سلسلة من المعقدات يمكن أن تحدد عملياً بقياس التغير في الطاقة اللازمة لانتقال الإلكترون من مدارات d_0 إلى d_5 .

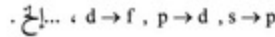
الجدول رقم (١,٦). طاقات التزاوج لبعض الأيونات kJ mol^{-1} .

Cr^{2+}	281
Mn^{2+}	305
Fe^{2+}	211
Co^{2+}	269
Fe^{3+}	359
Co^{3+}	251

الجدول رقم (١,٧). طاقات الانقسام المداري / kJ mol^{-1} .

$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	141
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	167
$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	93
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	124
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$	111
$[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	215
$[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	214
$[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	251
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	164
$[\text{Co}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$	218
$[\text{Ti}(\text{CN})_6]^{3-}$	280
$[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$	318
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	419
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	416
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	404

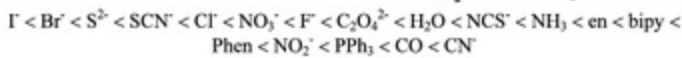
وتحدث طاقات انقسام مدارات d في المنطقة المرئية تقريباً من الطيف الكهرومغناطيسي وبالتالي يمكن الحصول عليها من معطيات الطيف الإلكتروني. تتضمن الانتقالات الإلكترونية ترقية الإلكترونات داخل غلاف d، وبالتالي فإنها متنوعة بقانون لا بورت الانتقائي، بمعنى أنه من أجل السماح للانتقال الإلكتروني فلا بد أن يكون $\Delta l = \pm 1$ ، أي:



قانون الانتقاء هذا ينطبق على المعقدات الفلزية بقدر ما تحتفظ بمركز تماثل، بمعنى أن مركز الانقلاب يحفظ التمييز بين s و p ومدارات p و d... إلخ وقانون الانتقاء الثاني. المهم هو انتقاء المغزل الذي ينص على أن $\Delta s = 0$. وبصورة عامة فإن قانون الانتقاء هذا يمكن التقيده به في حالة الإلكترونات الانتقالية من نوع d-d لكل أيونات العناصر الانتقالية ما عدا d^0 عالية المغزل.

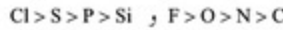
يلاحظ انتقالات من نوع d-d ضعيفة لمجموعة كبيرة من معقدات العناصر الانتقالية في المنطقة المرئية، وبالرغم من أن الانتقالات تمنع منعاً كهروقطبياً، فإن السبب هو أن الاهتزازات المقترنة بروابط الفلز والليجاندا يمكنها تحطيم مركز التماثل في الجزيئات ثمانية الأوجه عند لحظة الانتقال وبالتالي فإن الانتقالات ليست ممنوعة كلياً.

إذا غيرنا الليجاندا بالنسبة لفلز معين فإن السلسلة الناتجة توصف بالسلسلات الطيفية الكيميائية. ولقد وجد أن هذه السلسلات شبيهة لكل أيونات العناصر الانتقالية ويمكن تلخيصها بشكل مختصر كما يلي:



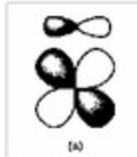
لا يمكن تفسير هذه السلاسل ببساطة بناءً على التأثيرات الالكتروستاتيكية، أي نموذج المجال البلوري، طالما أن ليجاندا مثل CO و NH_3 تظهر في السلسلة الطيفية الكيميائية في موقع أعلى من الليجاندا الأنيونية الصغيرة مثل F^- . وبناءً على نموذج

الاتلاف الزاوي فإن قوة الارتباط التساهمي في مثل هذه المعقدات تعتمد أساساً على كهروسالبية الذرة المانحة (كلما قلت الكهروسالبية زادت كفاءة المنح) للزوج الإلكتروني في رابطة M-L التناسقية وعلى صفة الارتباط من نوع π للليجانند. وتزداد طاقة انقسام مدارات d أي كلما أصبحت طاقات مدارات الفلز والليجانند متقاربة في الطاقة فإن ΔE تقل وتصبح طاقة الانقسام $BS_0^2/\Delta E$ أكبر. اتجاهات الكهروسالبية هي:

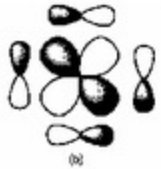


مؤدية إلى زيادة في $BS_0^2/\Delta E$ كلما قلت الكهروسالبية. إن زيادة عدد الأكسدة للفلز تزيد كثيراً كهروسالبية الفلز وبالتالي تقلل من الفرق في الكهروسالبية بين الفلز والليجانند ولهذا أيضاً أثر في زيادة طاقة الانقسام.

وبالرغم من أن الرابطة σ بين الفلز والليجانند تحدث من خلال المدارات d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ ، إلا أن مقدرة الليجانند للارتباط برابطة من نوع π مهمة لأن لمدارات الفلز d_{xy} ، d_{yz} ، d_{zx} خواص التماثل الصحيح للاتلاف مع مدارات π لليجانندات كما هو موضح في الشكل رقم (١.١٠).



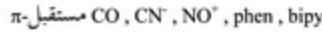
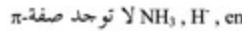
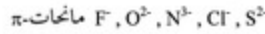
الشكل رقم (١.١٠). تعريف مكامل الاتلاف π بين مدار الفلز d_{z^2} ومدار p لليجانند.



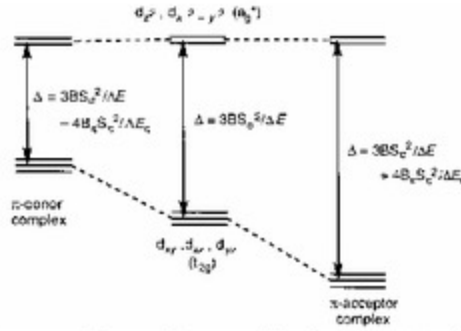
الشكل رقم (١.١٠). تداخل الارتباط بين مدار الفلز d_{xy} وأربعة من مدارات p لليجانند.

يعرف مكامل الاثتلاف π -القياسي، $\sigma\pi$ بطريقة مشابهة لذلك التعريف الموصوف سابقاً ل: S_0 (الشكل رقم ١.١٠). هذا الاستقرار الناتج من الاثتلاف بين مدارات π لليجاند ومدار واحد من مدارات t_{2g} للفلز ينتج عنه طاقة استقرار كلية قدرها $4B \frac{S_0^2}{\Delta E}$ حيث B_2 تمثل ثابت التناسب.

إن أثر الاثتلاف بين مدارات π لليجاند ومدارات d_{xy} ، d_{xz} للفلز يعتمد على إذا ما كان اليجاند مانحاً لـ π أم مستقبلاً. لمانحات π مدارات ممتلئة تقع أسفل مدارات d_{xy} ، d_{yz} ، d_{xz} ، وبالتالي لهم اثر تقليل طاقة الانقسام في حين أن لمستقبلات π مدارات فارغة تقع أعلى مدارات d_{xy} ، d_{yz} ، d_{xz} ولها أثر زيادة طاقة الانقسام. التداخلات المدارية المستولة عن هذه الآثار موضحة بالشكل رقم (١.١١)، ومانحات ومستقبلات π هما:

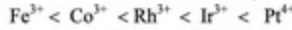


إن اليجاندات الواقعة في أعلى السلاسل الطيفية الكيميائية إما أن تكون مانحاً جيداً لسجما ومستقبلاً لباي، أو مانحاً ضعيفاً لسجما ولكن مستقبلاً جيداً لباي (مثل CO). وتلك التي تقع أدنى السلسلة الطيفية الكيميائية مانحة ضعيفة لسجما ومانحة جيدة لباي. كما أن طاقة الانقسام تزداد بتحسن الاثتلاف بين الفلز واليجاند ويظهر هذا الأثر واضحاً كلما غيرنا ذرة الفلز. وبالتحديد فإن طاقة الانقسام تزداد بالترتيب $3d < 4d < 5d$ لأن الزيادة في عدد الكم الرئيس تقود إلى تضخم مدارات d التي لها المقدرة على الاثتلاف بطريقة أفضل مع مدارات اليجاند أي أن S_0 و S_1 تزداد في الحد $BS_0^2/\Delta E$.

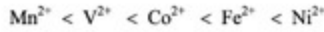


الشكل رقم (١١، ١). تأثيرات الارتباط من نوع π على Δ من معقد مانح π ومستقبل π .

إذن تلاحظ الاتجاهات التالية في Δ :



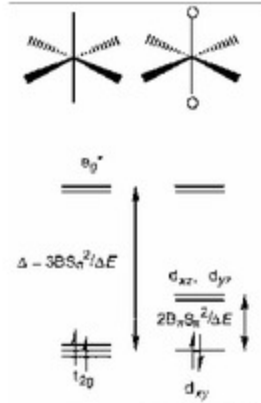
والتساهمية الزائدة في ربط الفلز مع الليجاند تقود كذلك إلى زيادة في Δ على طول السلاسل الانتقالية:



قد يستخدم نموذج الالتلاف الزاوي لتقييم تأثير وجود واحد أو اثنين من مانحي π أو مستقبلها في معقد ثماني الأوجه مثلاً، في ترانس $[MO_2(OH_2)_4]$ و $[MO(OH_2)_5]$ فإن مدارات p لليجاندا الأكسيدية تأتلف كلية مع d_{xy} و d_{xz} و d_{yz} ويبقى d_{xy} مداراً لا رابطاً.

مخطط الانقسام المداري ذو الصلة للمعقد $[MO_2(OH_2)_4]$ موضح بالشكل رقم (١١، ١٢) ويفترض أن S_0 لكل من الليجاندا المائي والأكسيدي متساوٍ. من الواضح، إذا كانت قيمة B_2S_2 كبيرة، أي أن الليجاندا الأكسيدي مانح جيد لباي، فإن تأثيرات الارتباط من نوع π تدخل فجوة ثانوية في طيف المدارات الجزيئية داخل مجموعة t_{2g} .

فإذا كانت الفجوة أكبر من طاقة التزاوج فيفضل ترتيب منخفض المغزل، والمعقدات الترانس $[MO_2(OH_2)_4]$ بترتيب الكتروني d^2 شائعة ودائماً دياً مغناطيسية. ويمكن تطبيق تحليل مماثل على معقدات d^2 أحادية الأكسيد وهي دياً مغناطيسية كذلك.

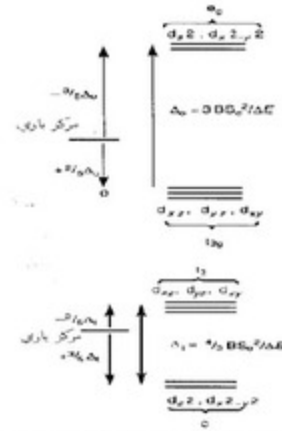


الشكل رقم (١،١٢). معطى الانقسام المداري لترانس $(\text{MO}_2(\text{OH})_2)$ موضحاً أثر الارتباط من نوع π .

تبعات انقسامات مدار d في المعقدات ثمانية الأوجه

يحتاج تفسير السلسلات الطيفية الكيميائية إدراك لقوة التداخلات التساهمية في المتغيرات. ولكن، هناك كثير من الخواص المرتبطة بمعقدات العناصر الانتقالية التي تحتاج فقط لمعرفة أن هناك انقسام لمدارات d ومعرفة تجريبية للسلسلات الطيفية الكيميائية. لمخطط المدارات الجزيئية الموضح بالشكل رقم (١،١٣) مقياس للطاقة مرجعيته مدارات d اللارابطة. ولكن، هذا اختياري ويكون في بعض الأحيان أكثر سهولة لتعريف نقطة الصفر متوسط موزون لطاقات كل مدارات d .

إن المدارات الموضحة بالشكل رقم (١،١٣) تقابل لتلك المدارات التي لها نسب عالية من صفة مدارات d . إن فرق الطاقة بقيمة $3BS\pi^2/\Delta E$ بين مجموعة هذه المدارات يمكن أن يمثل بـ: Δ . بالنسبة لنقطة الصفر الموزونة على مقياس الطاقة (تعرف باسم مركز باري) فإن الطاقات ذات الصلة لمدارات d هي $(\frac{2}{5}\Delta(e_g) + \frac{3}{5}\Delta(t_{2g}))$ كما هو موضح بالشكل رقم (١،١٣):



الشكل رقم (١٣، ١). الانقسامات ثمانية الأوجه ورباعية الأوجه لمدارات d. لاحظ أن نسبة الانقسامات

$$\frac{9}{4} \text{ المدارية تساوي}$$

يمكن استنتاج مخطط انقسام مداري مماثل وذلك من نظرية المجال البلوري الألكتروستاتيكي وينتج هذا لأن كلا النموذجين يتضمنان مناحي التماثل الأساسية للمسالة.

الخواص المغناطيسية

طالما أن الترتيبات الالكترونية عالية ومنخفضة المغزل لها عدد كلي من المغازل غير المتزاوجة مختلفة (مثلاً الترتيب الالكتروني t_{2g}^4 منخفض المغزل يقترن بمغزل كلي قدره $S = 1$ ، ولكن الترتيب الالكتروني e_g^1 و t_{2g}^3 يعطي مغزلاً كلياً قدره $S = 2$). يمكن التمييز بينها بعزومها البارامغناطيسية التي تتناسب مع $\sqrt{4S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$ ، إذا أهملت آثار العزم الزاوي المداري. يعطي الجدول رقم (١.٨) بعض الأمثلة لمعدقات ثمانية الأوجه عالية ومنخفضة المغزل.

الجدول رقم (١،٨). بعض أمثلة لمعقدات ثمانية الأوجه عالية ومنخفضة المغزل.

	عالية المغزل	منخفضة المغزل
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$ [MnF ₆] ³⁻	t_{2g}^4 [Mn(CN) ₆] ³⁻
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$ [Fe(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻	t_{2g}^5 [Fe(CN) ₆] ³⁻
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$ [Fe(OH ₂) ₆] ²⁺	t_{2g}^6 [Fe(CN) ₆] ⁴⁻

يلخص الجدول رقم (١،٩) العزوم المغناطيسية لمعقدات الفلزات الانتقالية ثمانية الأوجه ذات الترتيب الإلكتروني d^1-d^8 . تبين الأمثلة بوضوح البدائل الممكنة عالية المغزل (ع م) ومنخفضة المغزل (م م) للترتيبات الإلكترونية d^4 و d^5 و d^6 و d^7 . من المجددي ملاحظة أنه بالنسبة لهذه الأمثلة فإن المتغير عالي المغزل يقترن بليجانادات تقع في الجانب الأدنى من السلسلة الطيفية الكيميائية مثل F^- ، وتلك منخفضة المغزل تقترن بليجانادات مثل CN^- . يقترح الجدول رقم (١،٩) أن معادلة المغزل فقط التي تهمل المساهمة في العزوم المغناطيسية تعمل جيداً بالنسبة لأغلب المعقدات. تماماً، فإن الاختلافات الملاحظة بالنسبة إلى d^4 (م م) و d^5 (م م) و d^6 (ع م) و d^7 (ع م) و d^8 قد تنسب للمساهمة المارئة التي أهملت هنا.

الجدول رقم (١،٩). الخواص المغناطيسية لبعض المعقدات ثمانية الأوجه ($n =$ عدد المغازل غير المتزاوجة).

	بنية d الإلكترونية	$S = 1/2n$	$\mu_{eff} = 2\sqrt{S(S+1)}$	مثال	μ_{eff} ملاحظ
d^1	$(t_{2g})^1$	1/2	1.73	K_2TiF_6	1.70
d^2	$(t_{2g})^2$	1	2.83	K_2VF_6	2.79
d^3	$(t_{2g})^3$	3/2	3.87	$[Cr(NH_3)_6Cl_3]$	3.85
d^4 hs	$(t_{2g})^3 (e_g)^1$	2	4.90	K_2MnF_6	4.95

تابع الجدول رقم (١،٩).

بنية d الإلكترونية	S= 1/2η	$\mu_{\text{eff}} = 2\sqrt{S(S+1)}$	مثال	μ_{eff} ملاحظ	
d ⁴ ls	(t _{2g}) ⁴ (e _g) ²	1	2.83	K ₃ Mn(CN) ₆	3.2
d ⁵ hs	(e _g) ⁵	5/2	5.92	Na ₃ FeF ₆	5.85
d ⁵ is	(t _{2g}) ⁵	1/2	1.73	K ₃ Fe(CN) ₆	2.4
d ⁵ hs	(t _{2g}) ⁴ (e _g) ²	2	4.90	K ₃ CoF ₆	5.53
d ⁶ is	(t _{2g}) ⁶	0	0	K ₄ Fe(CN) ₆	0
d ⁷ hs	(t _{2g}) ⁵ (e _g) ²	3/2	3.87	CoCl ₂	5.03
d ⁷ is	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ¹	1/2	1.73	[Co(diars) ₃](ClO ₄) ₂	1.92
d ⁸	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ²	1	2.83	[Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	2.8
d ⁹	(t _{2g}) ⁶ (e _g) ³	1/2	1.73	[Cu(OH) ₂] ₈ ²⁺	1.9

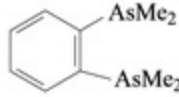
الآثار الترموديناميكية

يلخص الجدول رقم (١،١٠) طاقات الاستقرار للمعقدات ثمانية الأوجه عالية المغزل d⁰-d¹⁰. يرتفع الأثر من d⁰ و d⁵ إلى قمته عند d³ و d⁸. هذه الفروقات في طاقات الاستقرار كدالة في ترتيب الكترولونات d تنعكس في مدى من المعلومات الترموديناميكية. إن اثنائي التمهيه بالنسبة إلى أيونات M²⁺ و M³⁺ و اثنائي التكوين لهاليدات أيونات MX₃ و MX₂ يتوقع لها أن تصبح أكثر سالبية على طول السلسلة بسبب التقلص في نصف القطر الذي ينتج من زيادة الشحنة النووية الفعالة.

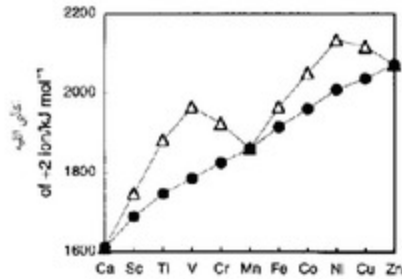
هذا هو تماماً الملاحظ كما هو موضح في الشكلين رقمي (١،١٤ ، ١،١٥) ولكن هناك تشويشات متراكبة على المنحنيات الملساء المتوقعة والتي تعطي المنحنيات مظهر المحدوب الثنائي.

الجدول رقم (١٠١). طاقات استقرار المقدرات ثمانية الأوجه عالية المغزل.

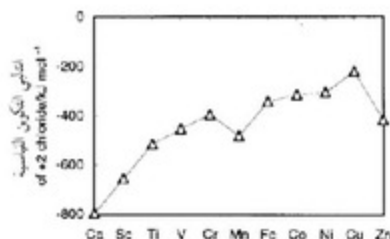
بنية d الإلكترونية	طاقة الاستقرار
d^0	0
d^1, d^6	$2/5 \Delta$
d^2, d^7	$4/5 \Delta$
d^3, d^8	$6/5 \Delta$
d^4, d^9	$3/5 \Delta$
d^5, d^{10}	0



يمكن إرجاع المساهمة الإضافية التي ينبثق منها هذا المظهر لطاقات الاستقرار المعطاة بالجدول رقم (١٠١). فإذا خصمنا هذه الطاقات الاستقرارية، فإن النقاط الناتجة توائم بطريقة أكثر قرباً بمنحنى أملساً يمر من خلال النقاط للترتيبات الإلكترونية d^0, d^5, d^{10} التي لها طاقات استقرار صفرية (الشكل رقم ١٠٤):



الشكل رقم (١٠٤). التالي التنبه (المثلثات هي القيم الملاحظة، والدوائر المملوءة هي القيم الناتجة من خصم طاقات استقرار مدارات d) لأيونات M^{2+} بالسلسلة الأولى للعناصر الانتقالية.

الشكل رقم (١،١٥). انثالي التكوين للمركب MCl_2 بالسلسلة الأولى الانتقالية.

أنصاف الأقطار التساهمية

يعرض الجدول رقم (١.١١) أنصاف الأقطار التساهمية للفلزات الانتقالية في حالات الأكسدة II و III. وينتج الانكماش الكلي في أنصاف الأقطار على طول السلسلة من الزيادة في الشحنة النووية الفعالة، ولكن متراكبة عليها آثار الانقسام المداري. المدارات e_g نابذة للارتباط وبالتالي فإن احتلالها يقود إلى روابط طويلة بين الفلز والليجانند. أي أن أنصاف الأقطار ترتفع بالنسبة إلى معقدات d^4 و d^9 عالية المغزل حيث أن مدارات e_g تكون مسكونة.

الجدول رقم (١،١١). أنصاف الأقطار للأيونات M^{II} و M^{III} بالسلسلة الأولى الانتقالية.

فلز	الترتيب الإلكتروني وأنصاف الأقطار التساهمية	
	M^{II}	M^{III}
Ti	$166(t_{2g})^2$	$147(t_{2g})^1$
V	$159(t_{2g})^3$	$144(t_{2g})^2$
Cr	$160(t_{2g})^3(e_g)^1$	$142(t_{2g})^3$
Mn	$163(t_{2g})^3(e_g)^2$	$145(t_{2g})^3(e_g)^1$
Fe	$158(t_{2g})^4(e_g)^2$	$145(t_{2g})^3(e_g)^2$
Co	$155(t_{2g})^5(e_g)^2$	$141(t_{2g})^4(e_g)^2$
Ni	$149(t_{2g})^6(e_g)^2$	$140(t_{2g})^5(e_g)^2$
Cu	$153(t_{2g})^6(e_g)^3$	

تقود الصفات المختلفة للمدارات t_{2g} و e_g كذلك إلى فروق دراماتيكية في أنصاف الأقطار بين المعقدات عالية ومنخفضة المغزل. بعض الأمثلة النموذجية ملخصة بالجدول رقم (١٢، ١). الجدير بالملاحظة هو أن للمعقدات منخفضة المغزل دائماً أنصاف الأقطار الأصغر، وذلك بسبب أن تفريغ مدارات e_g النابذة للارتباط ينتج منه تقوية للروابط بين الفلز والليجاندا.

الجدول رقم (١٢، ١). أنصاف الأقطار للأيونات الفلزية ذات الترتيب الإلكتروني d^{4-7} عالية ومنخفضة المغزل.

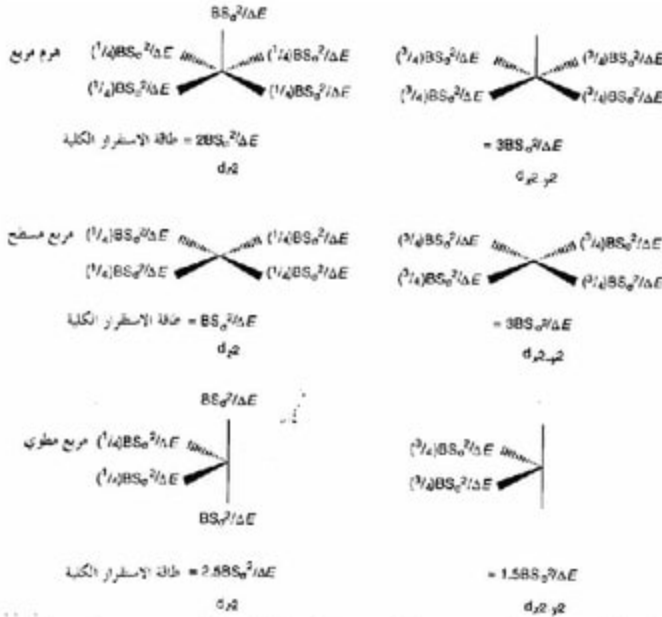
نصف القطر	منخفض المغزل	/pm نصف القطر	عالي المغزل	بنية d الإلكترونية
150	$(t_{2g})^4$	160	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	$d^4 Cr^{2+}$
147	$(t_{2g})^5$	163	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$d^5 Mn^{2+}$
141	$(t_{2g})^6$	158	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	$d^6 Fe^{2+}$
145	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	155	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	$d^7 Co^{2+}$

التبعات الهندسية

بمدنا نموذج الائتلاف الزاوي بطريقة مريحة لحساب انقسامات مدارات d في معقدات العناصر الانتقالية لذا فإنه مفيد جداً في تقدير الاستقرار النسبية للبنات الهندسية التناسقية البديلة وتتبع الأثر على الأشكال لمدارات d عند إزاحة وإضافة الليجاندا. إن الطبيعة التزاوجية لطاقة الاستقرار المتضمنة لليجاندا ومدار d للفلز تجعل عملية تقييم أثر إزاحة الليجاندا من المحيط التناسقي سهلة عملياً.

في الشكل رقم (١١٦) يتتبع أثر إزاحة الليجاندا بطريقة تناوبية من ثماني الأوجه. فقدان ليجانداً واحداً على طول المحور z الشيء الذي يولد هراً مربع القاعدة، يتلخص عنه فقدان طاقة استقرار قدرها $BS_{\text{OH}}^2/\Delta E$ بالنسبة لمدار d_{z^2} ، ولكن ليس له أثر على $d_{x^2-y^2}$ لأنه لا يوجد أي ائتلاف بين ليجاندا موضع على المحور z و $d_{x^2-y^2}$.

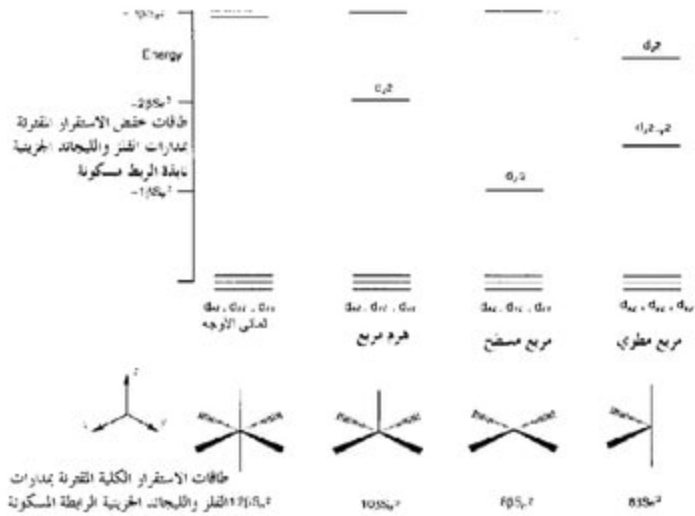
كذلك يشير الشكل رقم (١.١٦) إلى أن إزاحة ليجانداً ثانياً من المحور z ، الشيء الذي ينتج عنه بنية هندسية مربعة مسطحة، تتسبب في تخفيض أكثر قدره $BS_0^2/\Delta E$ في طاقة الاستقرار المقترنة بالمدار d_x^2 ، ولكنها لا تؤثر على $d_x^2 y^2$. ولكن إذا أزيح اثنان من الليجانداً من الموقع سيس من ثماني الأوجه ليولد مربع مطوي رباعي التناسق، وبالتالي فإن فقدان الاستقرار بالنسبة إلى dx^2 هو فقط $0.5 BS_0^2/\Delta E$ ، لأن الليجانداً تتداخل فقط مع (ياقة) مدار dx^2 في حين أن الفقد بالنسبة إلى $d_x^2 y^2$ هو $1.5 BS_0^2/\Delta E$.



الشكل رقم (١.١٦). طاقات الاستقرار للمدارات الجزئية الرابطة الناتجة من مدارات d_x^2 و $d_x^2 y^2$ في بيئة هرم القاعدة، ومربع مسطح ومربع مطوي.

يمكن أن تستخدم طاقات الاستقرار هذه لإنشاء مخطط مستويات الطاقة المبين في الشكل رقم (١,١٧). يقتضي هذا الشكل الأثر الناتج من فقدان الليجانند على طاقات مدارات d في أشكالها المتعددة وكذلك طاقات الاستقرار المقترنة بالمدارات الجزيئية الرابطة والجدير بالملاحظة خاصة هو أن فقداً ما قدره $2 BS_0^2/\Delta E$ بالنسبة للأخير في كل مرة يعيد فيها ليجانند من المحيط التناسقي.

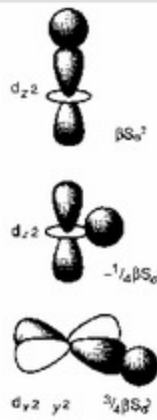
لقد استبدلت $B/\Delta E$ في الشكل رقم (١,١٧) بـ β لأنه لو افترض أن كل المعقدات في سلسلة ما لها نفس الليجانندات وأطوال روابط متساوية فإنه سيكون ليس هناك اختلاف في ثابت التناسب وفرق الطاقة ΔE ، بين الفلز والليجانند.



الشكل رقم (١,١٧). الانقسامات المدارية في معقدات ثمانية الأوجه.

خطوات مختصرة

انقسامات مدارات d بالنسبة لهذه الأجزاء التي أساسها البنية ثمانية الأوجه يمكن اشتقاقها بسرعة بتذكر مساهمات طاقة الاستقرار الرئيسية.



إن طاقة الاستقرار المقترنة بمدار معين من d هي مجموع المساهمات الفردية من كل رابطة بين الفلز والليجانند. يمكن تدقيق طاقات الانقسام لمدارات d النهائية بمعرفة أن في معقد مثل ML_n فإن المجموع الكلي لطاقات مدارات d يجب أن تساوي $-nBS_o^2$.
البيئات الهندسية المربعة المطلوبة توصف أيضاً كبنية هندسية.

إن طاقة الاستقرار الكلية المقترنة بمدارات جزئية رابطة للفلز والليجانند مسكونة ثنائياً في معقد من النوع ML_n تساوي دائماً $2nBS_o^2 / \Delta E(2nBS_o^2)$

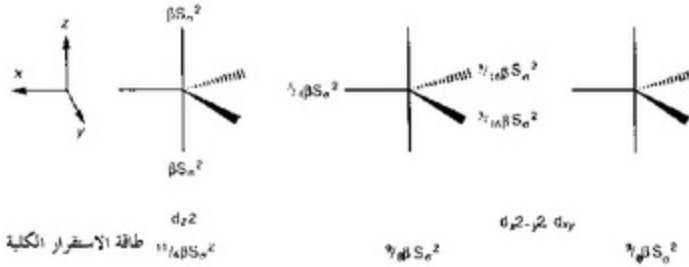
إن الطريقة التي تنشأ بها طاقات انقسام مدارات d لسلسلة من المعقدات بالإزاحة المتتابعة لليجانندات يمكن أن تمدد لسلاسل أخرى من الجزيئات. مثلاً، بالنسبة إلى ثنائي الهرم المثلث فإن الإحداثيات القطبية ذات الصلة ومكاملات الالتلاف المحسوبة من الجدول رقم (١.٢) بالنسبة لليجانندات الاستوائية معطاة بالجدولين رقمي (١.١٣ ، ١.١٤). طاقات الاستقرار ومختططات انقسام مدار d موضحة بالشكلين رقمي (١.١٨ ، ١.١٩).

الجدول رقم (١.١٣). إحداثيات قطبية (*) لمعقد ثنائي الهرم مثلث.

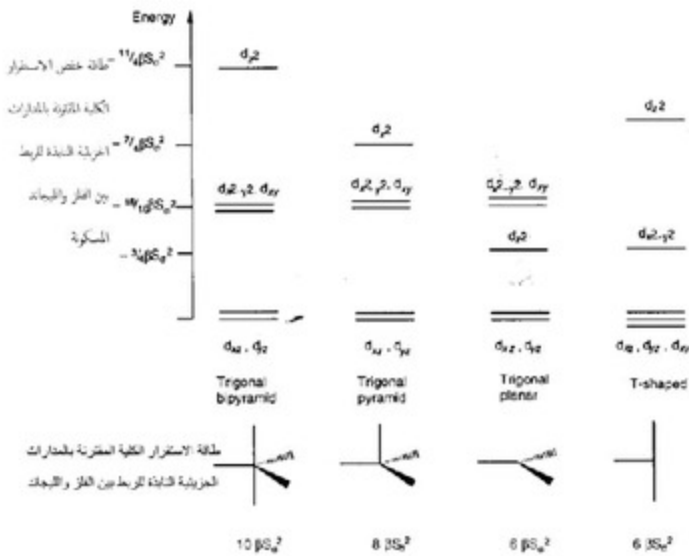
موقع اليجانند	θ	ϕ
1	0	0
2	90	0
3	90	120
4	90	240
5	180	0

الجدول رقم (١.١٤). مكاملات الالتلاف المحسوبة لليجانندات الاستوائية في ثنائي الهرم المثلث.

الموقع	2	3	4
$\phi(0)$	0	120	240
$S(d_{z^2}, \sigma)$	$-1/2S_0$	$-1/2S_0$	$-1/2S_0$
$S(d_{x^2-y^2}, \sigma)$	$\sqrt{3/4}S_0$	$-\sqrt{3/4}S_0$	$\sqrt{3/4}S_0$
$S(d_{xy}, \sigma)$	0	$3/4S_0$	$3/4S_0$
$S(d_{xz}, \sigma)$	0	0	0
$S(d_{yz}, \sigma)$	0	0	0



الشكل رقم (١, ١٨). طاقات الاقتران الكلية لمدارات d المشاركة في السطح الاسوائي في معقد ثنائي الهرم مثلث.



الشكل رقم (١, ١٩). الانقسامات المدارية لمعدقات تنسب إلى الهرم الثاني المثلث.

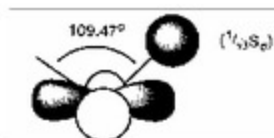
بالنسبة إلى معقد رباعي الأوجه ، فإن الإحداثيات القطبية لليجانندات معطاة بالجدول رقم (١.١٥) ومكاملات الاثنلاف المحسوبة بالنسبة لصيغ حساب المثلثات في الجدول رقم (١.٢) ملخصة بالجدول رقم (١.١٦). ويوضح الاثنلاف بين مدارات الليجانند ومدار d_{xy} للفلز لمعقد رباعي الأوجه في الشكل رقم (١.٢٠).

الجدول رقم (١.١٥). إحداثيات قطبية (°) لمعقد رباعي الأوجه.

موقع الليجانند	θ	ϕ
1	109.47/2	45
2	109.47/2	225
3	180-109.47/2	135
4	180-109.47/2	315

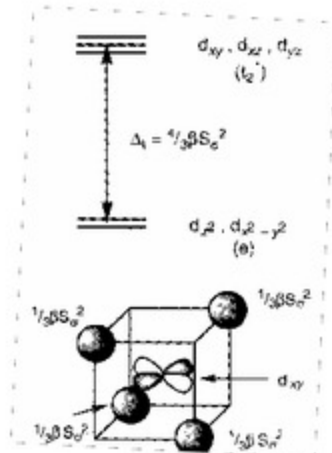
الجدول رقم (١.١٦). مكاملات الاثنلاف لمعقد رباعي الأوجه.

الموقع	1	2	3	4
ϕ (°)	45	225	135	315
$S(d_{z^2}, \sigma)$	0	$0\sqrt{3}$	0	0
$S(d_{xy}, \sigma)$	$1/\sqrt{3}\sigma$	$1/\sqrt{3}\sigma$	$-1/\sqrt{3}\sigma$	$-1/\sqrt{3}\sigma$
$S(d_{xz}, \sigma)$	$1/\sqrt{3}\sigma$	$-1/\sqrt{3}\sigma$	$1/\sqrt{3}\sigma$	$-1/\sqrt{3}\sigma$
$S(d_{yz}, \sigma)$	$1/\sqrt{3}\sigma$	$-1/\sqrt{3}\sigma$	$-1/\sqrt{3}\sigma$	$1/\sqrt{3}\sigma$



الشكل رقم (١.٢٠). الاثنلاف بين مدار الليجانند ومدار d_{xy} بالفلز في معقد رباعي الأوجه.

مخططات التداخل ذات الصلة والانتلافات مبيئة في الشكل رقم (١.٢١). في معقد ثماني الأوجه فإن الطاقات المدارية للمدارات d_{xy} ، d_{yz} ، d_{zx} و $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} معكوسة بالنسبة إلى تلك ذات ثماني الأوجه والانقسام المداري هو $\frac{4}{9}\Delta$.



الشكل رقم (١.٢١). طاقات التداخل المداري ومخطط الطاقة في معقد رباعي الأوجه.

يمكن أن تستخدم مخططات الانقسام المداري المحسوبة أعلاه لتعطي رؤية داخلية للمرجعيات الهندسية بالنسبة لأعداد تناسق معينة. يلخص الجدول رقم (١.١٧) المعلومات ذات الصلة بالنسبة لمعقدات رباعية الأوجه، ومربعة مسطحة ومربعة مطوية وهرمية مثلثة.

ويشار إلى إسكان الإلكترونات في مدارات d في العمود على اليسار بالجدول.

الجدول رقم (١٠، ١٧). ملخص لطاقات الاستقرار الصافية (بوحدة βS_0^2) لمعقدات رباعية التناسق.

هرم مثلث	مربع مطوي	مربع مسطح	رباعي الأوجه	(a) الترتيب	الالكترونات d
0	0	0	0	22222	d^{10}
1.75	2.50	3.00	1.33	22221	d^9
3.50	5.00	6.00	2.67	22220	d^8
2.875	4.00	4.00	2.67	22211	d^8
4.00	4.00	4.00	4.00	22111	d^7
5.75	8.00	8.00	5.33	22200	d^6
4.00	4.00	4.00	4.00	11111	d^5
8.00	8.00	8.00	8.00	00000	d^0

(a) هذه الإشارات تمثل احتلال مدارات d وأكثر المدارات استقراراً ممثلاً في اليسار.

للمعقدات $d^0(00000)$ ، $d^5(11111)$ ، عالية المغزل $d^5(11111)$ ، $d^{10}(22222)$ طاقات استقرار متساوية وبالتالي، فإن بنياتها الهندسية المفضلة لا تتأثر بانقسامات مدارات d ذات الصلة. وطاقات الاستقرار هي $8 \beta S_0^2$ ، $4 \beta S_0^2$ ، و $0 \beta S_0^2$ بالترتيب. نحصل على أعلى طاقات استقرار عندما تكون مدارات d فارغة ويتحقق أعلى استقرار مقترن بالمدارات الجزئية للفلز والليجانند ($2n \beta S_0^2$ حيث $4=n$ في هذه الحالة).

يعطي الغلاف نصف الممتلئ ارتفاعاً إلى $n \beta S_0^2$ فقط لأن المدارات النابذة للارتباط الموضوعة على الفلز نصف ممتلئة وليس لـ d^{10} محصلة طاقات استقرار لأن هذه المدارات ممتلئة ثنائياً.

في هذه الحالات، فإن البنيات الهندسية للمعقدات تحدد بطاقات التنافر بين الليجانند والليجانند. وهذه ملخصة بالنسبة إلى رباعي الأوجه الذي يوضع الليجانندات متباعدة أكثر عن المتوسط.

يعطي الجدول رقم (١٠، ١٨) أمثلة لمعقدات رباعية الأوجه محددة تقترن بالبنيات الإلكترونية d^0 و d^5 (عالية المغزل) و d^{10} .

الجدول رقم (١٨، ١). أمثلة لمعدّات عناصر انتقالية رباعية الأوجه.

d^0	d^4 (عالية المغزل)	d^{10}
$TiCl_4$	$[MnCl_4]^{2-}$	$Ni(CO)_4$
OsO_4	$[FeCl_4]^-$	$[Cu(NCCH_3)_4]^+$
$[OsO_3N]$		$Pt(PMe_3)_4$

يتضح كذلك من الجدول رقم (١٧، ١) أن ليس للمعدّات التي لها البنية الإلكترونية (22111)، أي حيث تكون المدارات d_{xy} ، d_{yz} ، d_{zx} في رباعي الأوجه نصف ممتلئة، خيارات مفضلة.

يتوقع أن تكون هذه المعدّات رباعية الأوجه، ويمدنا الكوبالت (II) بعدة أمثلة مثل هذه المعدّات رباعية الأوجه، مثال، $[CoCl_4]^{2-}$ و $[Co(NCS)_4]^{2-}$.

تظهر المعدّات d^8 (22220) منخفضة المغزل ميلاً واضحاً نحو البنية الهندسية المربعة المسطحة وبالتالي، فإنه ليس من المستغرب أن توجد كثير من هذه المعدّات وبالذات لفلزات الصف الثاني والثالث الانتقالية حيث βS_0^2 كبيرة نتيجة لكبر مكاملات ائتلاف الفلز والليجاندا. بالنسبة إلى فلزات الصف الأول الانتقالية فإن βS_0^2 ليست بذلك الكبر وموازنة جيدة تنتج بالنسبة للبنية الهندسية رباعية الأوجه والمربعة المسطحة. وبما أن الآثار الإلكترونية تفضل بنية هندسية مربعة مسطحة والتنافر بين الليجاندا والليجاندا وبالتالي، فإن البنية الهندسية رباعية الأوجه يزداد ميولها نحو البنية رباعية الأوجه حين يزداد التنافر بين الليجاندا والآخر. مثلاً معدّات $[NiCl_2(PR_3)_2]$ حيث للفوسفينات زاوية مخروطية صغيرة تفضل البنية الهندسية المربعة المسطحة في حين أن الفوسفينات الكبيرة تفضل بنية رباعية الأوجه. وملفت للاهتمام أن معدّات d^8 ذات البنية المربعة المسطحة تتبنى بغير استثناء ترتيباً منخفض المغزل لأن ذلك يقود إلى طاقة استقرار عالية. وهكذا، فإن تحويل البنية من بنية مربعة مسطحة إلى رباعية الأوجه قد صاحبه تغيراً في حالة المغزل طالما أن للأخير إلكترونين منفردين في مدارات t_{2g} (d_{xy} ، d_{yz} ، d_{zx}). علماً بأن المعدّات رباعية الأوجه تُفضل بالنسبة

إلى d^{10} والمربع المسطح بالنسبة إلى d^8 وبالتالي لن يكون مستغرباً كثيراً أن تظهر معقدات d^8 مدى واسعاً للبنيات الهندسية التي تقع بين هذين النموذجين الهندسيين. بالنسبة إلى معقدات d^8 منخفضة المغزل (22200) فإن للبنيات المربعة المسطحة والمربعات المطوية طاقات متساوية وكلاهما أكثر استقراراً بكثير من رباعي الأوجه أو الهرم المثلث.

إن المعطيات البنائية العملية المتاحة تقترح أن المربع المطوي هو أكثر بنية هندسية مستقرة. إن التحليل أعلاه قد أهمل أشار الارتباط من نوع π فإذا أخذت هذه في الاعتبار فبالتالي فإن المربع المطوي القادر على أن يستخدم مدارات d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} فعالية أكبر في الارتباط من نوع π يقود إلى بنية هندسية أكثر استقراراً. ويمدنا $Cr(CO)_6$ الذي درس في نسيج غاز خامل بمثال محدد لمثل هذا المعقد d^8 .

يلخص الجدول رقم (١.١٩) انقسامات مدارات d لبنيات هندسية تناسقية عامة أخرى حسب استخدام نفس المبادئ كتلك التي وضحت أعلاه.

الجدول رقم (١.١٩). طاقات المدارات d الخمسة في معقدات مختلفة البنات الهندسية وأعداد التناقص وطاقاتها الكلية بوحدات β_{SO} .

البنية	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{yz}	d_{zx}	الطاقات الكلية في مدارات d للفهر
منشور مثلث ثلاثي العطاء	-1.2796	-1.6191	-2.2441	-2.22441	-1.6191	-9.0000
مربع منشوري معكوس	0.0000	-1.3333	-2.6667	-2.6667	-1.3333	-8.0000
عشريني الأوجه	-1.3873	0.0000	-1.8551	-1.8551	-2.9026	-8.0000
منشور مثلث ثنائي العطاء	-1.0296	-1.4316	-2.2411	-2.2411	-1.0566	-8.0000
ثنائي الهرم خماسي الأوجه	-3.2500	-1.8750	0.0000	0.0000	-1.8750	-7.0000
منشور مثلث مغطي	-0.7796	-0.6816	-2.2411	-2.2411	-1.0566	-7.0000
منشور مثلث	-0.5296	-0.4941	-2.2411	-2.2411	-0.4941	-6.0000



ثلاثي الأوجه



ثنائي المرم خماسي الأوجه



ذو الأوجه العشرة

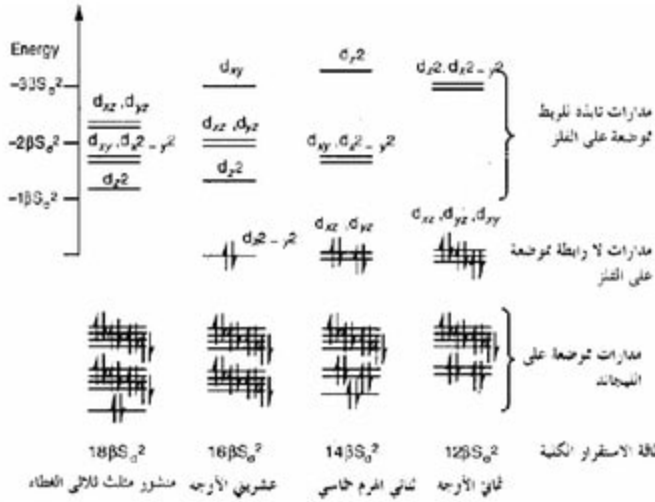


منشور ثلاثي الأوجه ثلاثي الغطاء

إن هذه المعطيات مفيدة لتعميم التحليل الهندسي لأعداد تناسق أخرى. كما أنها يمكن أن تستخدم أيضاً لتطوير تعميماً أوسع. مثلاً، إن انقسامات مدارات h الموضحة بالشكل رقم (١.٢٢) تمدنا برؤية عن العوامل الالكترونية المسئولة عن قاعدة العدد الذري الفعّال. هذه التابعية تزداد في عدد المدارات اللارابطة الموضوعة على الفلز كلما قل عدد الليجانندات من 9 إلى 6. بالنسبة إلى أعداد التناسق المنخفضة، فإن الالتزام بقاعدة العدد الذري الفعّال قد يتحقق فقط إذا كانت المدارات نابذة للارتباط على

طول الروابط بين الفلز والليجاند ممتلئة. إن هذه الآثار للارتباط النابذ تخفف بآثار المنح الراجع من نوع π واختلاط مدارات d و p .

إن مدارات p الواقعة في الأعلى لا تعتبر في التبسيط للاختلاف الزاوي. ولكن بالنسبة إلى ثنائي الهرم المثلث ورباعي الأوجه والمثلث المسطح، فإن البعض أو الكل من مدارات p يوائم تماثل مدارات d النابذة للارتباط، واختلاط مدارات d و p يختزل صفحتها النابذة للارتباط.



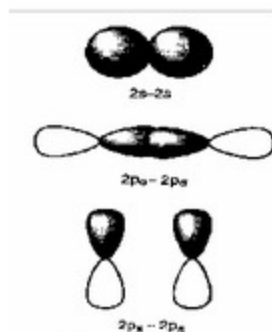
الشكل رقم (١، ٢٢). نشوء المدارات الجزيئية للمعقدات ذات العدد التناسقي 9 - 6 التي توضح تطبيق قاعدة العدد الذري الفعال (١٨ إلكترون).

نظرية الشريط BAND THEORY

توسع نظرية الشريط أفكار نظرية المدارات الجزيئية التي طورت لمعالجة جزيئات بسيطة، إلى المواد الصلبة اللامتناهية. إنها مفيدة بالأخص لمناقشة التوصيل الكهربى والخواص المغناطيسية للمركبات حيث التداخلات بين المكونات المختلفة، ذرات كانت أم جزيئات، مهمة. وبالتالي فهي مفيدة للمسح الموجز للمفاهيم الأساسية الموضحة لتحليل المدار الجزيئى للارتباط في جزيئات ثنائية الذرات بسيطة مشتقة من ذرات الصف الثانى مثل B_2 ، C_2 ، N_2 ، O_2 . ففي حالة أن ذرتي الجزيء ثنائي الذرات المنعزلة في الأساس قريبت من بعضها تنشأ مدارات جزيئية كانت ممرزة على كل الجزيء وذلك عن طريق ائتلاف المدارات الذرية المتوائمة التماثل. الائتلافات $2s-2s$ و $2p_x-2p_x$ و $2p_y-2p_y$ التي تقع في هذه المجموعة موضحة بالشكل رقم (٢.١). المدارات الجزيئية الناتجة عند مسافة الاتزان مبينة بالشكل رقم (٢.٢). طالما أن هناك في الأصل 8 مدارات تكافؤ ذرية فتتولد 8 مدارات جزيئية في تماثلاتها مبينة في الشكل رقم (٢.٢). الطاقات النسبية للمدارات تُحدد أساساً بأشبيبات القياس التالية :

١ - كفاءة الائتلاف المداري بين ذرتين أي $2s-2s$ ، $2p_x-2p_x$ ، $2p_y-2p_y$.

كلما كبر الائتلاف كبر الفرق في الطاقة بين الاندماج الرابط والنايذ للارتباط،
 $\sigma_g - \sigma_g^*$ و $\pi_u - \pi_g^*$

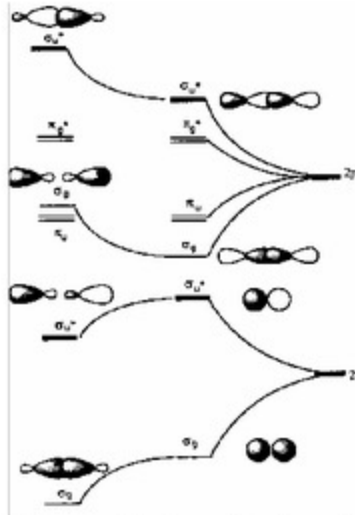


الشكل رقم (٢،١). الائلاف زوجي بين مدارات التكافؤ في جزيء ثنائي الذرات.

تعطي أدناه البنيات الالكترونية للجزيئات ثنائية الذرات بالصف الثاني - لكل
 منها البنية الالكترونية المركزية $\sigma_g - \sigma_g$

B ₂	1π _u ²		
C ₂	1π _u ⁴		
N ₂	1π _u ⁴	2σ _g ²	
O ₂	2σ _g ²	1π _u ⁴	1π _g ²
F ₂	2σ _g ²	1π _u ⁴	1π _g ⁴

يفسر الاختلاط s-p ملء المدارات في الحالات المستقرة للجزيئات ثنائية الذرات
 بالنسبة إلى O₂ و F₂ ، فإن الاختلاط s-p ينخفض لأن الفاصل الكبير في s-p مثلاً
 مدارات 2σ_g و 1π_u يكون معكوساً.



الشكل رقم (٢،٢). تكوين المدارات الجزيئية في جزيء ثنائي الذرات توضح طاقات مدارات التكافؤ للذرات المفصلة في الجانب الأيمن. تبين مستويات الطاقة في المركز تلك المدارات الجزيئية التي تنتج إذا أخذت المدارات البينية (بين الذرات) بطريقة زوجية أي s مع s و p مع p. يوضح في الجانب الأيسر أثر الاختلاط s-p، وتفرع المدارات الجزيئية المتوالة المتماثل تفرع من بعضها البعض.

٢- طاقات مدارات s و p للذرات المنعزلة مهمة لأن طاقات الاستقرار التي نوقشت في ١ أشير إليها منسوبة لطاقات مدارات s و p.

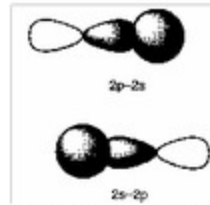
لقد أهمل مخطط المدارات الجزيئية الناتج في الشكل رقم (٢،٢) إمكانية اختلاط مدار s في ذرة مع مدار p في ذرة أخرى والعكس بالعكس، وهي مسموح بها تماثلياً. يعتمد المدى للتداخل على الاختلافات الداخلة والفصل بين مدارات 2p و 2s. هذا التداخل الملحق قد أدخل في مخطط المدار الجزيئي بالسماح للمدارات الجزيئية التي لها

نفس التماثل لتداخل بطريقة ما بحيث أن المكون الرابط يكون قد استقر وأن المكون النابذ للارتباط يكون قد أثير. لقد وضحت هذه التداخلات في الجانب الأيسر من الشكل رقم (٢.٢) والاتلافات المدارية الذرية المساهمة في اختلاط صفة s و p موضحة بالشكل رقم (٢.٣).

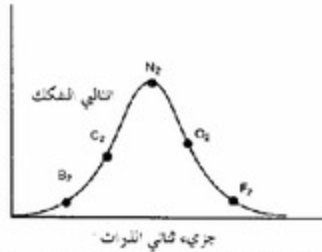
إن هذا التحليل للمدار الجزيئي البسيط نسبياً مفيد لأنه يمدنا بتبرير للمظاهر التجريبية التالية :

١- الترتيب الإلكتروني للجزيئات في الحالة المستقرة التي تنتج عن ملء المدارات الجزيئية بناءً على قانون أوفباو (قاعدة البناء). إن التوسيم الصحيح للترتيبات الإلكترونية للحالة المستقرة يتطلب أن نأخذ بعين الاعتبار الاختلاط بين مدارات s و p الذي نوقش أعلاه.

٢- تصل طاقات التفكك للجزيئات ثنائية الذرات الموضحة بالشكل رقم (٢.٤) إلى قيمتها عند N_2 . بالنسبة إلى هذا الجزيء، فإن المدارات الجزيئية المولدة من غلاف p هي بالتأكيد نصف ممتلئة حيث مكونات الربط σ و π مساهمة في رتبة الرابطة الأعلى الثلاثية. هذه الأفكار يمكن أن يتوسع لصلب لا متناهي حيث كل الذرات منظممة بشكل تعبئة مقفلة بالتعديلات التالية. إذا جلبت أعداد كبيرة من الذرات بقرب بعضها البعض تولد مجموعة مدارات جزيئية متقاربة المسافات جداً، وليس مدارات قليلة متباعدة.

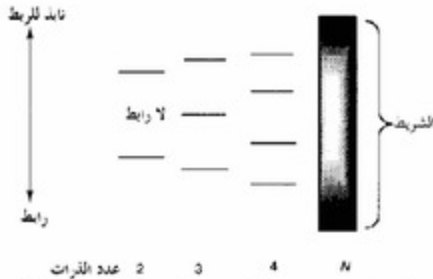


الشكل رقم (٢.٣). الاتلاف المداري $s-p$ المستول عن الاختلاط $s-p$ في ثنائية الذرات.



الشكل رقم (٢،٤). التالي تفكك الرابطة في الجزيئات ثنائية الذرات لذرات الصف الثاني.

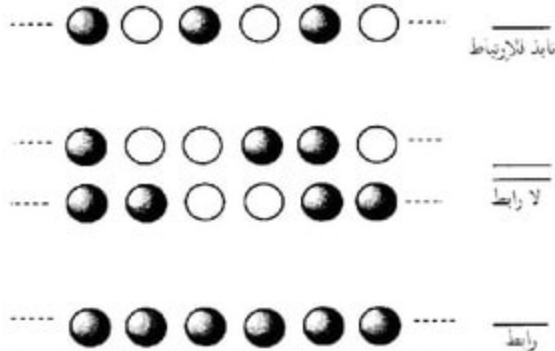
يوضح الشكل رقم (٢،٥) نشوء المدارات الجزيئية كلما زاد عدد الذرات. هذه الصورة البسيطة أسست على سلسلة لذرات عناصر قلوية. والطيف الناتج للمدارات الجزيئية المتقاربة جداً يسمى الشريط. يقرر عرض شريط المدارات الجزيئية أساساً بمدى الالتلاف بين المدارات. يقود الالتلاف الفعّال بين المدارات إلى شريط عريض في حين أن الالتلاف غير الفعّال يقود إلى شريط ضيق.



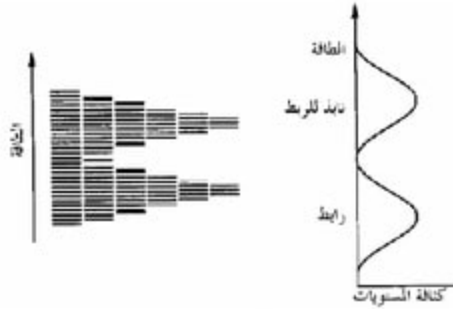
الشكل رقم (٢،٥). نشوء شريط المدارات الجزيئية كلما زاد عدد الذرات المساهمة.

يقترح الشكل رقم (٢،٥) أن كل مستوى للطاقة يقترن مع مدار جزيئي واحد ولكن هذا تبسيط مبالغ فيه.

فإذا درست سلسلة ذرات الفلزات القلوية بتفصيل أكثر يتضح أن هناك اندماجاً واحداً لمدارات s المتطابقة تماماً. وهذا هو المدار الجزيئي الأكثر استقراراً. وبالمثل فإن هناك اندماجاً واحداً فقط غير متطابق بالمرّة وهذا هو المدار الجزيئي الأقل استقراراً. ولكن، بالنسبة إلى المدارات الجزيئية الواقعة بين هذين المتطرفين هناك عدداً من التعديلات الترتيبية في المدارات المتطابقة وغير المتطابقة التي لها طاقات متماثلة. مثلاً، الاندماجان اللارابطان المتكافئان الموضحان في وسط الشكل رقم (٢.٦) لهما طاقات متساوية ولكن موقع الجعرات (العقد) الدقيق يختلف. لتلك المدارات الجزيئية الواقعة بين المستويات اللارابطة وقاع وقمة الشريط تعديلات ترتيبية متكافئة أكثر. إذاً، فإن الشروط تمثل أحسن بالرسم الخطي الموضحة يسار الشكل رقم (٢.٧).



الشكل رقم (٢.٦). العلاقات التوافقية في شريط المدارات الجزيئية. لاحظ أنه ليس للمدار الأكثر استقراراً جعرات (عقد) وللاقل استقراراً جعرة (عقدة) بين كل ذرة. وهناك اندماجان عظيمان يشعان مسدودات عظيمة لا رابط.



الشكل رقم (٢،٧). بالنسبة لتنظيم لا متناه من الذرات فيستحسن تمثيل بنية الشريط دالة رياضية بدلاً عن هيستوغرام.

طالما أن عدد الذرات في فلز نموذجي يقترب من عدد لا متناه، فإن الهيستوغرام الممثل لمستويات الطاقة يمكن أن يستبدل بكثافة رسم المستويات مثل ذلك الموضح في الجانب الأيمن للشكل رقم (٢،٧). يمثل المحور الأفقي عدد مستويات الطاقة بين E و $E + \delta E$. إن عدد المستويات داخل كل شريط يساوي مجموع كل المدارات التي ساهمت بها الذرات N وكل مستوى طاقة يمكن أن يملأ بزواج الكتروني معكوس المغزل وفقاً لبدأ بولي للاستبعاد، وتملئ المستويات على نمط أوفباو. تحتوي الشرائط عامة الإلكترونات التي استقرت في المدارات الذرية الأم، ويمكن لهذه أن تنتج مدارات فارغة، أو نصف ممتلئة أو ممتلئة تماماً، إضافة إلى أنه يمكن للشرائط أن تتألف بنفس الطريقة التي تختلط بها المدارات p و s الذرية في الجزيئات ثنائية الذرات.

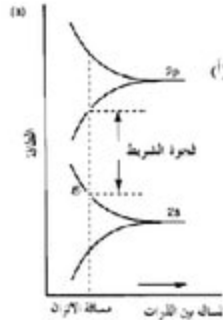
يعتمد المدى الذي تبقى فيه الشرائط متباينة على الفصل بين مدارات p و s والانتلافات - فإذا كان البعد الفاصل بين p و s كبيراً والانتلافات صغيرة فبالتالي تبقى الشرائط متباينة (الشكل رقم ١٢،٨)، ولكن إذا كان البعد الفاصل بين s و p صغيراً والانتلافات كبيرة فيحدث بالتالي خلط شامل للشرائط.

في الشكل رقم (٢.٨) بالنسبة للفلزات الأرضية القلوية وفلزات عناصر المجموعة الرئيسة فإن مدى الالتلاف بين شرائط s و p كبير، أي أن الوضع شبيه بذلك الموضح في الجانب الأيمن من الشكل رقم (٢.٨).

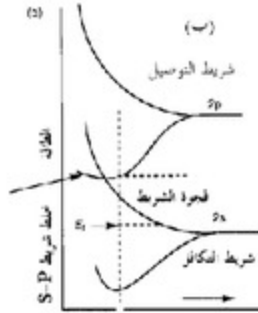
إن الخواص الالكترونية للصلب مرتبطة كثيراً ببنية الشريط. والشريط المحتوي على الالكترونات ذات الطاقة الأعلى يسمى شريط التكافؤ، والمستويات الطاقية الأولى غير الممتلئة الواقعة أعلى من هذه توصف بشريط التوصيل. هناك أربعة أنواع أساسية لبنية الشريط وموضحة بالشكل رقم (٢.٩).

في (أ) فإن شريط التكافؤ ممتلئ فقط جزئياً بالإلكترونات وتوصف الطاقة المقابلة لأعلى مستوى ممتلئ عند OK بطاقة فيرمي، E_f .

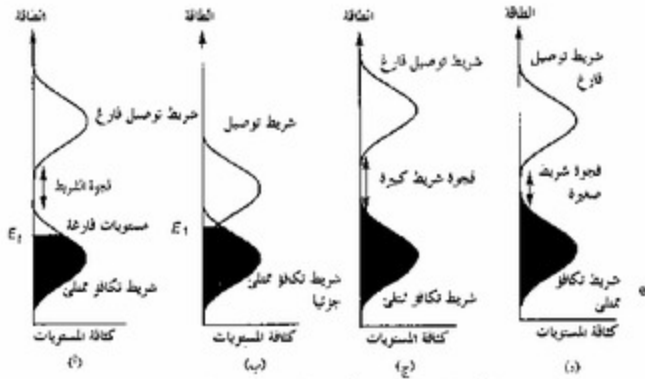
إن فلزات مثل الصوديوم والنحاس التي لها شريط s نصف ممتلئ تمثل جيداً بمثل هذا الرسم. والفلزات القلوية الأرضية والزنك والكاديوم والزرنيق لها العدد المضبوط من الإلكترونات تماماً لتملأ شريط s . ولكن الخلط بين شرائط s و p من النوع الموضح في الشكل رقم (٢.٨) يحدث وتبقى بنية الشريط الناتجة من الاندماج ناقصة الامتلاء. وهذه العناصر موصلات فلزية. إن الرسم في الشكل رقم (٢.٩) يعد تمثيلاً معقولاً لهذا الوضع. إن نظرية الشريط دائماً تقرن التوصيل بوجود شرائط ممتلئة جزئياً.



الشكل رقم (٢.٨). تمثيلات تخطيطية لنشأة بنية الشريط. أ) في غياب اختلاط $s-p$ شامل.



تابع الشكل رقم (٢،٨). (ب) في وجود اختلاط s-p.



الشكل رقم (٢،٩). الكثافة الرئيسية لحالات المستويات.

أ) فلزات بدون شرائط مؤتلفة، ب) فلزات بشرائط مؤتلفة، ج) عازل، د) شبه الموصل.

إذا كانت مستويات التكافؤ ممتلئة تماماً وشريط التوصيل فارغاً يصبح الصلب ذا خواص توصيلية ضعيفة. فإذا كانت الفجوة الشريطية كبيرة (الشكل رقم ٢.٩ ج) يكون الصلب شبه موصل (الشكل رقم ٢.٩ د).

تحتاج العلاقة بين بنية الشريط والتوصيل الكهربائي إسهاب أكثر. فمن أجل أن يكون التوصيل الكهربائي حراً بما فيه الكفاية يُسرع بالمجال الكهربائي الخارجي لا بد أن تكون له مستويات طاقة فارغة قريبة جداً من المستوى المرتبط بطاقة فيرمي. فبمجرد أن يرتفع الإلكترون لهذه المستويات فإنه يتعرض لجذب أقل حدة بالأنوية المجاورة ويمكنه الارتحال من خلال الصلب حين يعمل المجال الكهربائي. إذاً، يمكن اقتران التوصيل إما بشريط تكافؤ ممتلئ جزئياً أو بوجود فجوة شريطية صغيرة جداً بين شريط التكافؤ وشريط التوصيل. إن لكل الفلزات والسبائك شرائط تكافؤ ممتلئة جزئياً. بمدنا الجرافيت بمثال مثير للاهتمام مادة موصلة لها شريط تكافؤ ممتلئ ولكن بفجوة شريطية صفراء بين مستوى فيرمي وشريط التوصيل.

إن مقاومة الفلز تتأثر بالعيوب في الشبكة البلورية بسبب ذرات الشوائب والفراغات والذرات البينية، والتفككات والإهتزازات الحرارية للذرات. كل هذه تشتت الإلكترون وتدفعه لتغير اتجاهه. إن تحول الإلكترون خلال السبيكة هو بالتالي أشبه بقياس مهم في تأثيره على مقاومته.

إن عدد حاملات الإلكترون، أي، عدد الإلكترونات الحرة، مهم كذلك. تزداد مقاومة الفلز مع درجة الحرارة أساساً بسبب ازدياد عدد العيوب والاتساعات الكبيرة لمركز ذرات الفلز في السبيكة.

يعرض الشكلين رقمي (٢٠٩، أ، ٢٠٩، ب) بنيات شريطية مناسبة لفلزات ومقترنة بنيات شريطية ممتلئة جزئياً. تمثل البنيات الشريطية في الشكلين رقمي (٢٠٩، ج، ٢٠٩، د) حالات حيث يكون شريط التكافؤ ممتلئ وهناك فجوة شريطية معتبرة تفصل شريط التوصيل. فإذا كانت الفجوة الشريطية أكبر من $3eV$ فإن المادة بالتالي تكون عازلة.

ويعمل الماس مثلاً جيداً لهذه الحالة. ولكن إذا كانت الفجوة الشريطية أقل من $3eV$ فتوصف المادة النقية بأنها شبه موصل حقيقي. تزداد توصيلية المادة شبيهة الموصل

مع درجة الحرارة لأن الالكترونات ستكون أكثر طاقة كافية لترفع إلى داخل شريط التوصيل. كما أن التوصيل يزداد كذلك كلما قلت الفجوة الشريطية. فمثلاً، فإن Ge له فجوة شريطية تقريباً نصف فجوة Si، فإن له توصيلية أربعة أضعاف أكبر.

لا تعتمد الفجوة الشريطية فقط على التركيب الكيميائي للمادة، ولكن أيضاً على حالته الفيزيائية. فمثلاً، يكون للمادة غير المتبلورة فجوة شريطية أصغر من تلك للمتبورة. ويجب التأكيد على أن التوصيل الفعال يتحقق في شبه الموصل حتى لو ارتفعت أعداد قليلة من الالكترونات. فمثلاً، في السيلكون النقي قد قدر أن هناك تقريباً 1×10^{16} من حاملات الشحنة لكل متر مكعب حيث مجموع عدد الذرات يساوي 5×10^{23} . من المهم ملاحظة أن ترفع الالكترون من شريط التكافؤ إلى داخل شريط التوصيل لا ينشئ فقط حاملاً للشحنة في شريط التوصيل إنما يخلق أيضاً ثقباً في شريط التكافؤ. هذا الثقب يمنح مكاناً يمكنه تعزيز حركة الالكترونات في شريط التوصيل.

إن تحرك الالكترون إلى داخل هذا الثقب ينشئ ثقباً آخر في الموقع الأصلي للالكترون والوضع يشبه طاولة للعب الورق. فإذا امتلأت كل الثقوب بسدادات فمن المستحيل بالتالي بدء اللعبة ولكن بمجرد نشوء ثقب واحد في المركز يصبح هناك عدد نقلات تسمح بتحريك السدادات حول الطاولة. وباستمرار اللعبة فإن عدد الاحتمالات لتحريك السدادات يزداد سريعاً. وهذا هو الذي يعطي التحدي للاعب الراغب في حبك الترتيب الصحيح للنقالات ليترك سداً واحدة فقط.

إن توصيلات شبه الموصلات حساسة جداً كذلك لوجود الشوائب. فإذا كانت الشوائب تؤدي إما إلى مستوى ممتلئ في الفجوة الشريطية الواقعة مباشرة أسفل شريط التوصيل أو إلى مستوى فارغ يقع مباشرة فوق شريط التكافؤ، فإن مثل هذه المواد تعرف بأنها شبيهات موصلات عرضية غير حقيقية.

الجدول رقم (٢،١). توصيلات بعض الفلزات وشبهات الموصلات والعوازل.

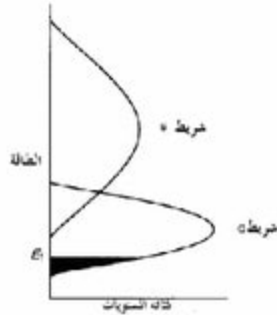
مثال	التوصيل ^١ (Ωm)	فجوة الشريط (eV)
فلزات		
نحاس	6×10^7	0
صوديوم	2.4×10^7	0
مغنسيوم	2.2×10^7	0
ألومنيوم	3.8×10^7	0
فجوة شريطية صفراء		
شبه موصلات		
جرافيت	2×10^4	0
شبه موصل		
سيليكون	4×10^4	1.11
جرمانيوم	2.2	0.67
جاليوم-أرسين	1.0×10^4	1.42
عوازل		
ماس	1×10^{14}	5.47
بولي إيثيلين	10^{15}	

يعطي الجدول رقم (٢،١) ملخصاً للتوصيلات الكهربائية لبعض المواد الصلبة التي تقع ضمن المجموعات الأربعة الموضحة بالشكل رقم (٢،٩).

إن نموذج الشريط المنشأ أعلاه مفيد لتفسير الحرات المختلفة لتذرية العناصر على طول صفوف الجدول الدوري (انظر الشكل رقم ٢،١٠) الجدير بالملاحظة أنه لكل صف، فإن القمة تحدث بالنسبة لعنصر المجموعة ١٤ الذي له أربعة إلكترونات تكافؤ. وهذا هو بالضبط العدد المناسب لتصف امتلاء البنية الشريطية التي تنشأ من وجود أربعة من مدارات s و p لكل ذرة. وملفت للاهتمام أن التوجه يبدو غير حساس إلى ما إذا كان الفلز يكون بنية فلزية أو تساهمية لا متناهية أو جزئية في الحالة الصلبة. والمظهر الآخر المهم للشكل رقم (٢،١٠) هو أنه في العموم تقع حرارة التذريات عند

بالنسبة إلى الفلزات الانتقالية فإن بنية الشريط يهيمن عليها ائتلاف شرائط d, s كما هو موضح بالشكل رقم (٢.١١).

إذا كانت المدارات الجزئية لشريط d مملوءة على طريقة أوفباو فيجب أن تزداد Δ_{sp} من قيمة ابتدائية قليلة بالنسبة لـ d^{10} إلى القيمة القصوى عند d^5 (الغلاف النصف ممتلئ) وإلى القيمة الدنيا بالنسبة إلى غلاف ممتلئ كلياً (d^{10}). كما أن مدارات s تنشئ أيضاً شريطاً يعطي طاقات ربط قصوى بالنسبة إلى الترتيب الالكتروني s^1 . إذاً، بالنسبة للعناصر الانتقالية، فإن طاقات الربط القصوى (وقيم Δ_{sp} كذلك) يجب أن تتحقق بالنسبة للترتيب الالكتروني $4s^1 3d^5$ والدنيا بالنسبة إلى الترتيب الالكتروني $4s^2 3d^{10}$ (هذا إذا أهملت آثار الاختلاط $d-s$).



الشكل رقم (٢.١١). كثافة رسم المستويات لفلز انتقالي.

بالرغم من أن للزنك أصغر Δ_{sp} ، فإن القيمة القصوى تتحقق في الواقع للفضة الذي له خمسة إلكترونات تكافؤ ثم تعوض عند الكروم والمنجنيز. وبالنسبة للعناصر الانتقالية، فإن لالكترونات $3d$ بالأخص طاقات تنافر بين الالكترونات عالية ونتيجة لذلك فإن الملء المثالي للشريط على طريقة أوفباو لا يتحقق دائماً. بعض من المدارات الجزئية

الرابطه للفلز والآخر تكون ممتلئة فقط بالككترونات مفردة. وهذا يجبر الالككترونات الإضافية لتحتل أكثر مدارات فلز- فلز النابذة للارتباط.

وبالرغم من أن احتلال هذه المدارات يخفض الارتباط بين الفلز والفلز، فإن احتلالها مفضل بسبب أن آثار التنافر بين الالككترونات أقل من حالة إجبار الالككترونات لتحتل المدار الرابط الذي يحتوي مسبقاً على إلكترون مفرد.

لمثل هذه العناصر بالتالي قيم $\Delta_{\text{H}}H^{\circ}$ أقل من تلك المتوقعة. هذه الامتلاءات على طريقة أوفباو وبغيرها للشرائط المدارية للفلز مبينة تحظيطياً بالشكل رقم (٢،١٢). تقود طاقات التبادل العالية المتعلقة بالترتيبات الالككترونية $4s^1 3d^5$ (Cr) و $4s^2 3d^5$ (Mn) هذه العناصر لتبني ترتيبات الكترونية على غير طريقة أوفباو عندما تكون البنيات الشريطية الفلزية مسكونة وبالتالي تكون قيم $\Delta_{\text{H}}H^{\circ}$ منخفضة موضحة بالشكل رقم (٢،١٣):

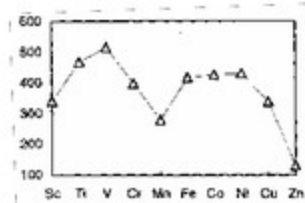


ملء شريط على غير طريقة أوفباو واحتلال أكثر لمستويات نابذة للارتباط ذات طاقة عالية. وهذا يؤدي إلى إضعاف الارتباط بين الفلز والفلز.



ملء شريط بطريقة أوفباو لشريط d تبقى بعض المغازل متوازية.

الشكل رقم (٢،١٢). امتلاء على طريقة أوفباو وبدونها لمدارات شريط d للفلز.

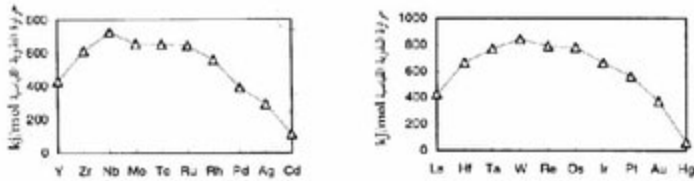


الشكل رقم (٢،١٣). حرارت التفرية القياسية لعناصر الصف الاول الانتقالية، Sc-Zn.

يبين الشكل رقم (٢،١٤) قيم $\Delta_{\text{H}}^{\circ}$ لعناصر الصف الثاني والثالث الانتقالية بالترتيب. وبالنسبة إلى هذه العناصر فإن الأحجام الكبيرة لمدارات 4d و 5d (مقارنة مع تلك لمدارات 3d) تخفض من اتساع قوى التنافر الالكتروني ويتم بطريقة أكثر ملء البنيات الشريطية على طريقة أوفباو أكثر. وبناءً على ذلك، فإن قيم $\Delta_{\text{H}}^{\circ}$ تتبع المنحنى النظري بطريقة أكثر قرباً. بالنسبة للصف الثاني، فإن القيمة القصوى تحدث عند Nb (5 إلكترونات تكافؤ) وعند W (6 إلكترونات تكافؤ) بالنسبة إلى الصف الثالث ويلاحظ انخفاض صغير في الرسم بالنسبة للعنصر التالي. كما أنه جدير بالملاحظة أن درجات التذرية تتبع الترتيب التالي:

الصف الأول (الصف الثاني (الصف الثالث

تعكس هذه الفروقات الائتلافات النسبية بين مدارات d التكافئية للفلز، أي:

$$5d-5d > 4d-4d > 3d-3d$$


الشكل رقم (٢،١٤). درجات التذرية القياسية لعناصر الصف الثاني (Y-Cd) والصف الثالث (La-Hg) الانتقالية.

أنصاف الأقطار الفلزية والكثافات

تقل أحجام الذرات عامة على طول الصف بالجدول الدوري بسبب زيادة الشحنة النووية الفعالة للذرات، تؤكد المعطيات بالجدول رقم (٢،٣) على أن هذا التوجه يتكرر بالنسبة لأنصاف الأقطار الفلزية للعناصر قبل الانتقالية والعناصر الانتقالية باستثناء المنجنيز والنحاس اللذين لهما أنصاف أقطار أكبر مما هو متوقع.

كما أشير إليه أعلاه فإن طاقات التنافر بين الالكترونات بالنسبة لالكترونات d لعناصر الصف الأول الانتقالية تكون عالية وبالتالي ملء البنية الشريطية الممثلة للمدارات الجزئية اللاموضعة في الفلز لا تتبع دوماً طريقة أوفباو البسيطة. البنيات الالكترونية $4s^2 3d^5$ و $4s^1 3d^{10}$ للمنجيز والنحاس بالترتيب وطاقتاهما التبادلية المقترنة تتمخض في إسكان أقسام نابذة للارتباط بالبنية الشريطية أكثر وينتج من ذلك روابط طويلة بين الفلز والفلز. إن نقصان أنصاف الأقطار وزيادة الكتل الذرية النسبية يقود إلى زيادة في الكثافات عبر السلاسل.

الجدول رقم (٢، ٣). أنصاف الأقطار الفلزية والكثافات للعناصر K-Se بالصف الرابع في الجدول الدوري.

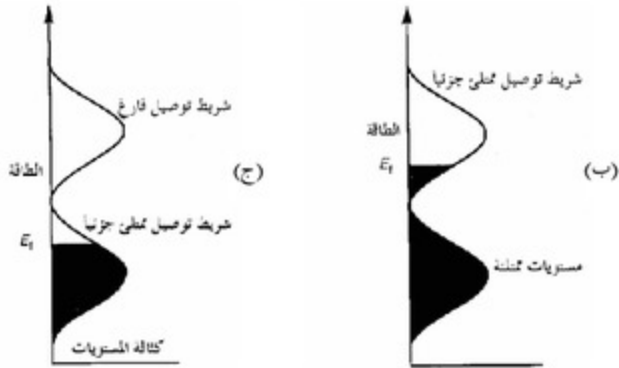
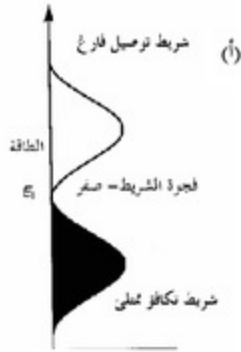
	K	Ca	Se	Ti	V	Cr	Mn	Fe
نصف القطر الفلزي pm	235	197	164	147	135	130	135	126
الكثافة kgm^{-3}	860	1540	3000	4500	6100	7200	7440	7860
نصف القطر	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
الفلزي pm	125	125	128	137	141	137	139	140
الكثافة kgm^{-3}	8860	8900	8920	7130	5910	5320	5730	4790

أمثلة أخرى لتطبيقات نظرية الشريط

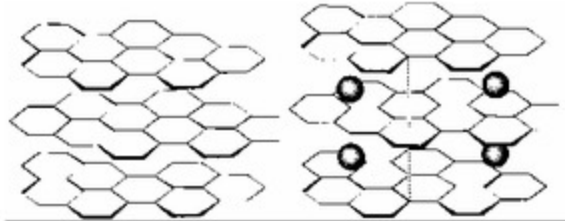
الجرافيت

تشير البنية الشريطية للجرافيت إلى أنه شبه موصل ذا فجوة شريطية صفرية، أي أن قمة الشريط الناتج من المدارات الجزئية من نوع π الرابطة بالكاد تلامس قاع الشريط الناشئ من المدارات الجزئية من نوع π النابذة للارتباط (انظر الشكل رقم ١٢، ١٥) هذه الفجوة الحرارية أصغر بكثير من الطاقات الحرارية وبالتالي، فإن قليلاً من الالكترونات تتأثر من شريط التكافؤ إلى داخل شريط التوصيل مما يعني أن للجرافيت

توصيل معتبر. إذا أزيحت أو أضيفت الإلكترونات من البنية الشريطية المقترنة بالجرافيت فإن مستوى فيرمي يتحرك إلى أسفل إلى داخل شريط التكافؤ أو للأعلى إلى داخل شريط التوصيل وتكون هناك الآن مستويات عديدة متاحة حرارياً للإلكترونات.



الشكل رقم (٢، ١٥). البنية الشريطية للجرافيت ومنذاحلاتها. أ) كثافة مستويات الجرافيت، ب) كثافة مستويات C_6K ، ج) كثافة مستويات C_6Br .



الشكل رقم (٢،١٦). توضيح لمخططي لعملية التداخل بالجرافيت.

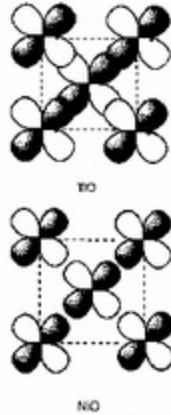
بعبارة كيميائية، فإن ذلك يتحقق بالأيونات المتداخلة بين طبقات ذرات الكربون في الجرافيت. توضح عملية التداخل في مخطط بالشكل رقم (٢،١٦)، مثلاً تفاعل الجرافيت مع البوتاسيوم يعطي C_8K الذي على ضوء الطبيعة الكهربائية الموجبة للبوتاسيوم: يمثل بطريقة أفضل C_8K^+ وهذا يعني أن ثمن إلكترون لكل ذرة كربون يدخل إلى داخل شريط التوصيل وتشبه كثافة الحالات ذلك الموضح بالشكل (٢،١٥ب) ينتج منه اقتران Br^- بين الطبقات الجرافيتية وتكون مركباً بالصيغة $C_8^+Br^-$ وفقدان ثمن إلكترون من شريط التكافؤ بالجرافيت كما هو مبين بالشكل رقم (٢،١٥ج) وبالعكس للجرافيت نفسه، فإن كلا هذين المشتقين المتداخلين فلزات حقيقية وتوصيلاتهما أكبر بمقادير مضاعفة من تلك للمادة الجرافيتية الأم.

أكاسيد الفلزات الانتقالية

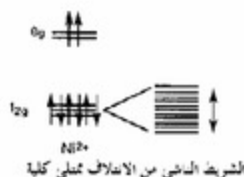
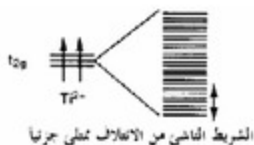
لأكاسيد الفلزات، MO، عامة بنية كلوريد الصوديوم بالرغم من أنها في بعض الأحيان ليست مركبات كميات قياسية بسيطة. في بنية كلوريد الصوديوم، فإن المحيط ثماني الأوجه حول الفلز يقود إلى الانقسام المعهود $t_{2g} - e_g$ (انظر نموذج الانتلاف الزاوي). تمتد المجموعة t_{2g} اللارابطة نحو المدارات الملائمة في أيونات الفلز المجاور والانتلاف بين مدارات t_{2g} صغير لكنه معتبر بما يكفي لنشوء بنية شريطية. إن البنية

الشريطية واسعة بالنسبة للفلزات الأولى في السلسلات الانتقالية لأن الشحنة النووية الفعالة التي تتعرض لها صغيرة والمدارات كبيرة وتأتلف بكفاءة أكثر. هذه الآثار موضحة بالنسبة إلى TiO و NiO بالشكلين رقمي (٢،١٧ ، ٢،١٨).

إن الشريط الناتج قادر على إيواء ما مجموعه 6 إلكترونات وبالتالي، فإن أيونات مثل Ti^{2+} ممتلئ جزئياً والأكسيد الناتج موصل كهربائي تساوي توصيلته $10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. إن أكاسيد الفلزات الأولى الانتقالية هي موصلات كذلك لأن عرض الشريط كبير بما يكفي لتوفير عدم تمرکز فعال لكثافة الإلكترون خلال الشبكة والشرائط ممتلئة جزئياً. وعلى كل حال، فبالنسبة إلى Ni^{2+} ، فإن عرض الشريط ضيق أكثر (اتلافات مدارية صغيرة) وشريط t_{2g} ممتلئ كلية. تعطي مدارات e_g التي تحتوي على إلكترونين بالنسبة إلى أيون Ni^{2+} كذلك بنية شريطية ولكن طالما أن هذه المدارات تتوجه نحو الفلزات المجاورة فإنها لا تنشئ شريطاً يكون لا مركزاً بفعالية فوق كل ذرات الفلز. وبالتالي فإن NiO لا يظهر خواص توصيل فلزية ويسلك سلوك العازل.

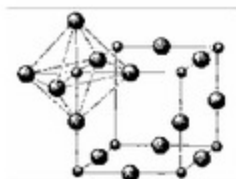


الشكل رقم (٢،١٧). رسم يوضح الفروقات في الاتلاف بين مدارات d للفلز في TiO و NiO.

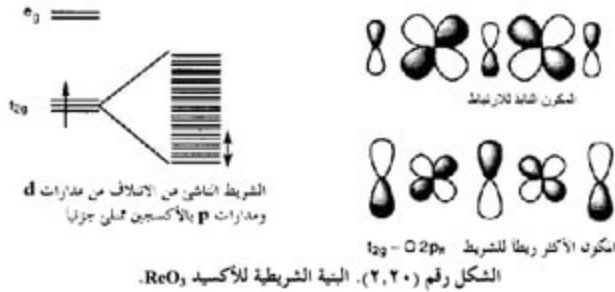


الشكل رقم (٢،١٨). تكوين شريط d والاحتلال في Ti^{2+} و Ni^{2+} .

تظهر الأكاسيد الثلاثية الفلزاتية للفلزات الانتقالية بعض الخواص التوصيلية المشيرة للاهتمام. إن WO_3 عازل لونه أصفر باهت، له بنية ReO_3 على أساس ثماني الأوجه متشارك رأسياً موضحة بالشكل رقم (٢،١٩). تنشئ البنية فراغاً في مركز ثماني الأوجه منظمة عند رؤوس المكعب. في هذه المواد، فإن للفلز بنية هندسية ثماني التناسق وتنقسم مدارات d إلى المجموعات e_g ، t_{2g} المصهورة. ولكن، في بنية ReO_3 فإن الفلزات متباعدة جداً فلا تأتلف مباشرة. إن مدارات t_{2g} تأتلف فعلاً بقوة مع مدارات p لأيونات الأكسيد لتولد بنية شريطية ذات عرض معتبر. إن التداخلات المدارية ذات العلاقة موضحة بالشكل رقم (٢،٢٠).



الشكل رقم (٢،١٩). بنية ReO_3 موضحة لثماني الأوجه المتشارك رأسياً.



إن المكون الرابط بالشريط يكون ممركزاً أساساً على ذرات الأكسجين والمكون النايبذ للتربيط ممركز أكثر على ذرات الفلز، في WO_3 ($d^0 - \text{W}^{VI}$). المكون الرابط ممتلئ وهناك فجوة شريطية معتبرة بين شريط التكافؤ الممتلئ هذا وشريط التوصيل الفارغ وبالتالي فهو عازل. وبالعكس، فإن ReO_3 ($d^1 - \text{Re}^{VI}$) له إلكترون واحد يحتل الشريط وبالتالي فإنه موصل فلزي. إن المركب المختزل $\text{Na}_0.5\text{WO}_3$ موصل كذلك لأن الالكترونات التي تساهم بها ذرات الصوديوم تدخل داخل هذا الشريط. إن أيونات الصوديوم مسكنة في داخل الفراغ ثماني الأوجه المكعب لبنية ReO_3 وتعرف هذه المركبات باسم برونزات التاجستن بسبب مظهرها.

التوصيل الضوئي

لقد تركز النقاش عن شبيهات الموصلات الوارد أعلاه حول إثارة الالكترونات إلى داخل شريط التوصيل بالأشعة الحرارية. ويمكن إثارتها كذلك بامتصاص الضوء لتعطي ظاهرة التوصيل الضوئي. مثلاً، طيف GaAs المرئي يظهر قمة مميزة عند 1.5eV (قارن القيمة 1.42 eV للفجوة الشريطية المعطاة بالجدول رقم ٢٠١) التي يمكن أن تقرن بمثل هذه الإثارة. إن ترقية الالكترونات إلى داخل شريط التوصيل تنشئ أزواجاً للالكترونات وثقوباً متماسكة مع بعضها البعض بتجاذبيها الطبيعي. إن إعمال مجال كهربائي يجعلها ترحل في

الاتجاهات المعاكسة فينتج التوصيل. تستخدم المواد الموصلية ضوئياً بتوسع في عمليات النسخ الضوئي.

إن للسيليونيوم الرمادي بنية أساسها سلاسل من الذرات لولبية وفي هيئتها البلورية فهي شبيهة موصل بفجوة شريطية قدرها 2.6 eV. تنخفض الفجوة الشريطية في البهات غير المتبلورة إلى 1.8 eV. يطرح السيليونيوم بسلك 50 μm على صفيحة فلز الألمونيوم بعملية الترسيب البخاري وتستحث شحنة موجبة الكترولستاتيكية بمفرغ الكليبي على سطح الصفيحة.

ولشبه الموصل توصيل ضعيف في الظلام والشحنة لا تتبدد وعندما يقع الضوء على الصفيحة بطريقة تعكس الأجزاء البيضاء والسوداء للورقة المراد نسخها ضوئياً. فتصبح تلك المساحات للسيليونيوم المعرضة أكثر للضوء الساطع موصلية ضوئياً. وتفرغ الشحنة فقط عمودياً على السطح وهكذا فإن الصورة يعاد إنشائها بمحدود مساحات جسيمات السيليونيوم المشحونة وغير المشحونة. ويلتصق الحبر المسحوق لتلك الأجزاء من الصفيحة التي أبتت على شحنة الكترولستاتيكية. ويحول الحبر المسحوق إلى قطعة ورق جديد وتثبت الصورة حرارياً.

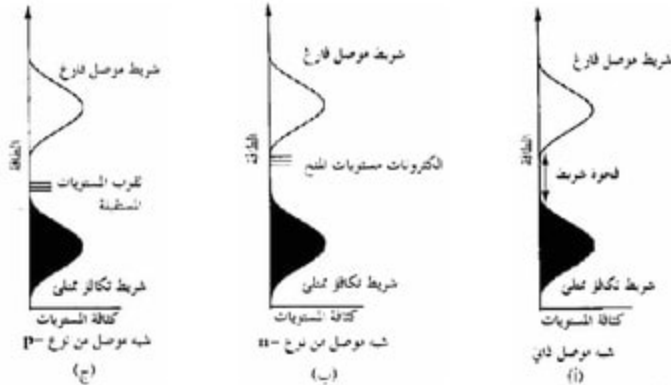
أشياء الموصلات المظلمة

لقد أشير سابقاً إلى أن السيليكون النقي هو شبه موصل. فعندما تطمر الفوسفور داخل سبيكة السيليكون تستطيع ذرة الفوسفور أن تحتل بعضاً من مواقع رباعي الأوجه المحتملة أساساً بالسيليكون، إن شريط التكافؤ للفوسفور الإضافي يجب أن يذهب إلى مكان ما كختمين أولي. يستطيع المرء أن يقول بأن الإلكترون الإضافي يذهب مباشرة إلى داخل شريط التوصيل، ولكن هذا تبسيط مفرط. فذرة الفوسفور التي لها الآن شحنة رسمية قدرها +1، تمارس قوة جذب قوية تجاه الإلكترون أقوى من السيليكون وهكذا فإن هذا الإلكترون أقل حرية بقدر طفيف من الكترولونات التوصيل حول السيليكون وبالتالي ينشأ مستوى كما هو موضح بالشكل رقم (٢.٢١).

بديلاً لذلك يمكن إدخال ذرة ألومنيوم إلى داخل بنية السيليكون وتحتل موقعاً رباعي الأوجه وطالما أن للألمونيوم إلكترون واحد أقل من السيليكون فينشأ ثقب في شريط التكافؤ.

مرة أخرى، فإن الثقب لا يحدث في مركز شريط التكافؤ، ولكن أعلى فئة بقليل لأنه رسمياً قد (استبدل الألمونيوم موضح بالشكل رقم ٢.٢١ ج لأشباه الموصلات ذات الشريط الضيق مثل $PbTe$ و $GaAs$, Ge , Si) فإن المستويات المانحة والمستقبلة الناشئة بهذه الطريقة قريبة جداً من أطراف الشرائط وهكذا يمكننا المساهمة بفعالية في عمليات التوصيل. في أشباه موصلات كثيرة أخرى التي لها ثوابت عزل أقل، فإن الوضع أقل مواتاة للتوصيل.

تحدد الخواص الالكترونية لأشباه الموصلات بترانكيز ناقلات الشحنة، أي الالكترونات والثقوب في شبيه الموصل الحقيقي حيث عدد الثقوب والالكترونات متساوي تماماً، ولكن في أشباه الموصلات غير الحقيقية، فإن إدخال الشوائب يؤدي إلى فائض من إما مواقع المنح أو الاستقبال. لأشباه الموصلات من النوع (n) الالكترونات إضافية توفرها مستويات المنح ولأشباه الموصلات من النوع (p) ثقوب إضافية تنشأ من المستويات المانحة.



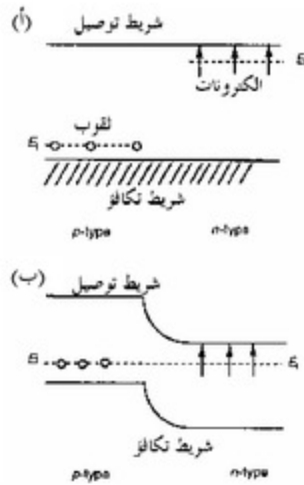
الشكل رقم (٢،٢١). رسوم كثافة المستويات لـ: (أ) شبه موصل حقيق. (ب) شبه موصل من النوع -ii. (ج) شبه موصل من النوع -p.

من أجل نقاش واسع لنظرية الشريط انظر:

P. A. Cox, The Electronic Structure and Chemistry of Solids, Oup, Oxford, 1987.

إن نقطة الاتصال p-n شيء أساس لأعمال التصميمات الالكترونية للحالة الصلبة. هذه الوصلات أو نقاط الاتصال تُصنَع بنشر معجون من أحد النوعين في داخل طبقة شبه موصل من النوع الأخر. تنتقل الالكترونات من مناطق النوع n-p إلى مناطق النوع p مكونة منطقة شحنة حيزية حيث لا توجد ناقلات. تتسبب الشحنة غير الموزونة للشوائب المؤينة في انحناء الشرائط كما هو موضح بالشكل رقم (٢.٢٢) حتى الوصول إلى نقطة تكافؤ عندها مستويات فيرمي.

إن أهم خاصية لنقطة الاتصال p-n هي التصحيح أو التويم، أي يسهل كثيراً للتيار أن يمر في اتجاه أكثر من الآخر.



الشكل رقم (٢.٢٢). مخطط توضيحي لنقطة الاتصال p-n.

يكون استنفاد الناقلات لنقطة الاتصال بفعالية حاجزاً عازلاً، فإذا أعمل جهد موجب على جانب النوع n فالحالة تعرف بالمائل المعكوس وتزاح كثيراً من الناقلات ويصبح الحاجز أكثر اتساعاً. ولكن تحت مائل أمامي يصبح النوع n أكثر سالبية مقارنة بالجانب p وتنخفض طاقة الحاجز وهكذا قد تنساب الناقلات من خلاله. تعيد الالكترونات المارة داخل شبه الموصل من النوع p اندماجها مع الثقوب والعكس بالعكس في الجانب الآخر.

العيوب البلورية CRYSTAL DEFECTS

البلورة غير العضوية الصغيرة بكتلة قدرها 0.1 جرام من المحتمل احتواؤها على 10^{23} من الأيونات وستكون حقيقة مقلقة، التفكير في أن نمو البلورة من محلول يمكن أن يتم بطريقة لا تمكن من تضمين الشوائب والتشوهات. بالطبع يمكن إزالة الشوائب بخطوات تقنية متتابة، ولكن حتى من أنقى البلورات فإن بعضاً من التشوهات (العيوب) تبقى. إن أنواع العيوب الملاحظة عامة يمكن تصنيفها عيوب حقيقية وهي مكاملة للبلورة وعيوب دخيلة، وهي التي تنشأ بإدخال أيونات غريبة في داخل الشبكة. عيوب تحافظ على نفس الصيغة (اتحاد العناصر بأعداد صحيحة)

إزاحة في المواد البلورية الأيونية إما الكاتيون أو الأنيون تخلف وراءها شحنة جزئية على البلورة، فإذا كان للكاتيون أو الأنيون حالة أكسدة مفردة عامة موجودة مثل: Na^+ أو F^- ، فهذه ليست مفضلة. ولكن، إذا أزيحت أيونات بشحنات متعاكسة بطريقة زوجية فتظل البلورة بالتالي متعادلة الكترونياً. عيوب بلورية: أمثلة لمركبات تبيّن عيوب سكوتكي CaO , MgO وهاليدات الفلزات القلوية.

أمثلة لمركبات تبين عيوب فرنكل : ZrO_2 , UO_2 , $\beta-AgI$, $AgBr$, $AgCl$, SrF_2 ,

CaF_2 .

والفراغات الناشئة في الشبيكة يعرفان بالاسم (عيوب سكوتكي) (Schottky defects) وقد يتواجدان سوياً في مواقع متجاورة، أو الأكثر احتمالاً في مواقع متباعدة بمسافات طويلة في الشبيكة. تؤدي تنظيمات كولومية بسيطة إلى عيوب أكثر استقراراً في حالة كونها متجاورة - ويعتمد ميول هذه للانفصال على ثابت العزل. بالتحديد، لذا فإن الأيونات في الغلاف الأول ستوجه للتحرك بعيداً عن مراكز الفراغات من أجل تقليل التنافرات بين الأيونات متشابهة الشحنات.

بديلاً لذلك، قد يترحل أيون من موقعة النظامي في الشبيكة إلى داخل موقع بديل في الشبيكة لا يكون في العادة مسكوناً. ترنخي الشبيكة لإيواء الذرة البينية الإضافية. ولكي يتم ذلك يجب إيجاد موقع له تقريباً نفس الأبعاد وهذا من المحتمل أن يحدث إذا كان للكاتيون والأيون أحجام مختلفة. تنشأ البنية المعبأة بأحكام بأيونات متساوية الأحجام تقريباً فقط فراغات صغيرة بين الذرات، وبالرغم من أن تنشئة العيب يتضمن اترحال أيون مفرد يمكن كذلك اعتبارها إضافة زوجية لذرة بينية جديدة وتنشئة لفراغ. هذه العيوب بالاسم (عيوب فرنكل) (Frenkel defects) وقد تحدث كذلك في مواقع متجاورة أو غير متجاورة في الشبيكة توصف الأولى بأنها بنيات انقسام. إن عيوب سكوتكي وفرنكل عامة ما تلاحظ أكثر في أملاح الفلزات القلوية والفلزات الأرضية القلوية.

مراكز اللون - المراكز F: تنتج مراكز اللون عامة من إلكترون في فراغ الأنيون بهاليدات الفلزات القلوية أو الأرضية القلوية. يمكن تكوينها بتشعيع البلورة بالأشعة السينية (x-ray) أو أشعة جاما أو النيوترونات أو بتسخين البلورة في بخار الفلز القلوي أو الأرضي القلوي.

تنتشر ذرات الفلز إلى داخل البلورة وتحتل مواقع كاتيوناً وينشأ عدد مساوٍ من فراغات الأنيون. وهذه يحتلها الإلكترون المتفك عندما تتأين ذرة الفلز الداخلة يصبح KCl بنفسجي و KBr أزرق مخضر و $NaCl$ أصفر عميق. نظرياً يمكن تفسير الانتقالات المستولة على أساس جسيم (في هذه الحالة هي الإلكترون) في صندوق.

مراكز H : هذه تتكون عندما يسخن هاليد الفلز القلوي في بخار الهالوجين X_2 يحتل الأنيون X موقع أنيون واحد.

من عيوب تنتج تغيرات في الصيغة (إتمام العناصر بأعداد صحيحة)

إن فقدان كاتيون أو أنيون قد يمكن استيعابه إذا كان للأيون المتبقي بدليل حالات أكسدة بديلة بإمكانها تعويض الشحنة الناشئة من إزاحتها.

مثلاً إذا كان للمركب صيغة ابتدائية MY (فلز = M ، أنيون = Y) يمكنه احتواء أنيونات إضافية في داخل البنية إذا كان بالإمكان إيجاد فراغات مناسبة لهم وإذا كان للفلز هيئة مؤكسدة بإمكانها معادلة الشحنات السالبة الإضافية المدخلة. مثلاً، إذا كان الفلز هو Fe^{III} فالمعلومات الكيميائية تقترح أن أكسدة بعضاً من الحديد إلى الحديد Fe^{III} سيعوض الشحنات السالبة الإضافية الناتجة من إدخال أنيونات إضافية بالتحديد. فإن كل أكسيد يبنى يحتاج إلى ذرتي حديد ليتأكسد من Fe^{II} إلى Fe^{III} . بديلاً لذلك فإن بعضاً من ذرات الفلز يمكن أن تزال لتنتش فراغات في الشبيكة إذا كان عدد الأيونات المتبقية الملائمة يزيد في حالة أكسدتها لتعوض عن التغير في الشحنة.

التوصيل الأيوني

إن إنشاء الفراغات في البنية مشابه لاستحداث ثيوب سدادة فارغة في طاولة لعب. كل منها له أثر على ترقية الحركة. بالنسبة إلى البلورة الأيونية، تؤدي حركة الأيونات من خلال الفراغات إلى التوصيل الأيوني. إن طاقة التقسيط اللازمة لوذب

الأيونات عامة كبيرة جداً نتيجة لذلك، فإن التوصيل الأيوني لأكثر الأملاح أقل بكثير من تلك. للموصلات الالكترونية الفلزية هناك بعضاً من الأيونات الموصلة السريعة، مثلاً، $\alpha\text{-AgCl}$ (عند أعلى من 147°C)، RbAgI_3 ، CaO/ZrO_2 و β -ألومينا حيث أن طاقة التنشيط برتبة مقدار أقل لأن للشبيكة بنية مفتوحة أكثر التي يمكن الكاتيونات للارتحال للفراغات بسهولة أكثر.

يمكن أن يكون للاتحاد العنصري غير النسبي تأثير دراماتيكي على التوصيل الالكتروني، مثلاً، $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ عازل في حين أن $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ موصل عالي مع $T_c = 93\text{ K}$ (انظر نظرية الشريط والموصلات العالية).

لتقاش أكثر تفصيلاً انظر:

L. Smart and E. Moore, Solid State Chemistry, 2nd edn. Chapman and Hall, London, 1995 and M. T. Weller, Inorganic Materials Chemistry, OUP, Oxford, 1994.

الجدول رقم (٣، ١). صيغ عدة يلاحظ فيها مركبات غير كمية - قياسية.

الفلز لازم أكسدته		فلز لازم اختزاله	
فراغات الفلز	فراغات الفلز	فراغات أيونات الفلز M	فراغات الأيونون
M_{1-x}Y	M_{1-x}Y	M_{1+x+y}	M_{1-x}Y
UO_{2+x}	Fe_{1-x}O	Zn_{1+x}O	WO_{2-x}

إن مدى عدم التكمية (اتحاد العناصر بنسب كمية) كما عرف به: X في الصيغة العامة أعلاه يعتمد على التفاعل المصقول للآثار البنائية والثيرموديناميكية. بشكل عام إن إزالة أنيونات من البنية المثبلورة سيبتج عنه فقدان طاقة شبكية. الطبيعة الزوجية للتداخلات الالكتروستاتيكية بين الكاتيونات والأنيونات تعني أن هذا الانخفاض سيكون تقريباً متناسباً مع أعداد لأيونات المزالة شريطة أن لا تكون آثار الارتخاء كبيرة جداً. يعوض عن هذا الفقد في الانتالبي بالزيادة في المساهمة الأنتروبية

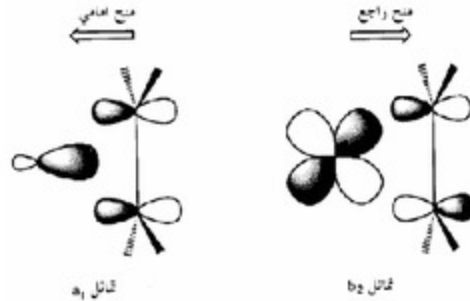
للطاقة الحرة الكلية للمنظومة. إن الإدخال لفراغ في داخل شبيكة مثالية يزيد من عدم الانتظام في المنظومة لأنه يمكن وضع ذلك الفراغ عند أي واحد من المواقع الـ: 10^{20} في البلورة مع ازدياد عدد الفراغات فيمكن تنقلها حول البنية ولكن يوصل إلى نقطة قصوى بعدها تفشل مساهمة الانتروبي في الحفاظ على مسايرة المساهمة الانتالبية وهكذا، يتحقق تركيز اتزان للعيوب فإذا كان للملح طاقة شبيكة عالية، فبالنتالي، فإن انتالبي الشبيكة الضائع لا يسمح بعدد كبير من العيوب. مثلاً، NaCl بلا عيوب في الغالب. ولكن، إذا كانت انتالبيات الشبيكة صغيرة فبالنتالي فإن تركيز الاتزان للعيوب على أي مدى تكون الشبيكة قادرة لإيواء الفراغات والبنيات بطرق الارتخاء. بالنسبة لبنية تتضمن تركيز عيبي عالي قد تحدث تغيرات بنائية موزعة في كل الشبيكة لتقليل تبعات العيوب، مثلاً، بتشققات بلورية بحتة.

كذلك يمكن إدخال الفراغات في داخل البلورة عن طريق عجنها مع مركب له نسب كمية مختلفة. مثلاً، إذا أضيف CaCl_2 إلى NaCl ، فإن كل ايون من Ca^{2+} يحل محل أيونين من Na^+ وينشأ فراغ كاتيون للحفاظ على التعادل وهذه توصف بأنها غير حقيقية. وقد يمكن إنتاج فراغات أنيونية غير حقيقية إما بإحلال Y^{2-} مكان X^- أو M^+ مكان M^{2+} .

نموذج ديوار - شات - دنكانسن للارتباط

DEWAR - CHATT - DUNCANSON BONDING MODEL

توصف الرابطة بين الفلز والليجانند في معقدات فارنز التناسقية الكلاسيكية بحدود المنح من زوج حر على الليجانند إلى مدار فارغ على الفلز. ليس للألكينات والألكينات أزواج حرة وتكون فقط معقدات ضعيفة جداً مع أحماض لويسية تقليدية مثل BF_3 ، ولكنها تكون معقدات ثابتة فعلاً مع فلزات انتقالية في حالات الأكسدة المنخفضة. يبرر نموذج ديوار - شات - دنكانسن (DCD) هذه الملاحظات باقتراح أن الارتباط في معقدات الفلز والألكينات يعتمد على الموجودة في معقدات كاربونيلات الفلزات. وبالتحديد، فإن مكوني المنح الأمامي يتضمن منحاً من مدار π الممتلئ بالألكين إلى مدار فارغ بالفلز. ويعوض هذا بمنح راجع من مدارات ممتلئة بالفلز إلى مدارات π^* فارغة بالألكين. إن لهذه المساهمات الفعالة من هذه المكونات تقييدات تماثلية طالما أنه يجب أن تكون للمدارات المتولفة خواص تماثل ملائمة وهذه تتحقق فقط إذا ارتبط الألكين للفلز بطريقة جانبية (π) موضحة في الشكل رقم (٤.١).



الشكل رقم (٤، ١). مكونات المنح الأمامي والراجع في نموذج ديوار-شات - دنكانسن.

إن لنموذج DCD المتضمنات البنائية والطيفية التالية :

١- يفقد الألكين مركز تماثله عند تكوّن المعقد بطريقة π وبالتالي ، فإن تردد الشد $\nu(\text{C}=\text{C})$ غير النشط في منطقة الأشعة تحت الحمراء بالألكين الأم يصبح نشطاً في المعقد.

٢- إن منح كثافة الكترونية من مدار π الممتلئ بالألكين واستقبال الكثافة الالكترونية من الفلز إلى مدارات π^* بالألكين كلاهما يخفضان قوة الرابطة C-C ويتمثل هذا بمسافة للرابطة C-C أطول في المعقد وتردد شد $\nu(\text{C}=\text{C})$ وثابت قوى أقل. وتوضح المعطيات بالجدولين رقمي (٤، ١ ، ٤.٢) هذه التبعات.

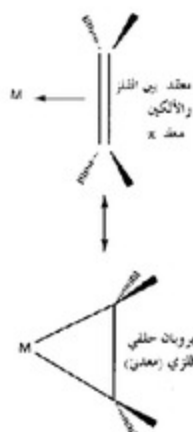
الجدول رقم (٤، ١). ترددات الشد $\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ cm}^{-1}$ للإين ومعداته.

	$\nu(\text{C}=\text{C})$
C_2H_4	1623
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$	1584
$[(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	1493

الجدول رقم (٤، ٢). طول الرابطة C=C (pm) للإثنين ومعقداته وطول الرابطة C-C في الإيثان.

	C=C
C ₂ H ₄	133.5
K(PtCl ₃)(C ₂ H ₄)	137.5
[(Ph ₃ P) ₂ Ni(C ₂ H ₄)]	146
[(Ph ₃ P) ₂ Pt(C ₂ H ₄)]	143
[Os(CO) ₂ (C ₂ H ₄)]	149
C ₂ H ₆	153.2

٣- إن مكونات المنح الأمامي والراجع تغير التهجين عند مدارات الكربون من sp² إلى sp³ ولهذا أثر في تغيير زوايا الروابط H-C-H و C-C-H والمدى لانحناء ذرات الهيدروجين للخلف بعيداً عن الفلز.

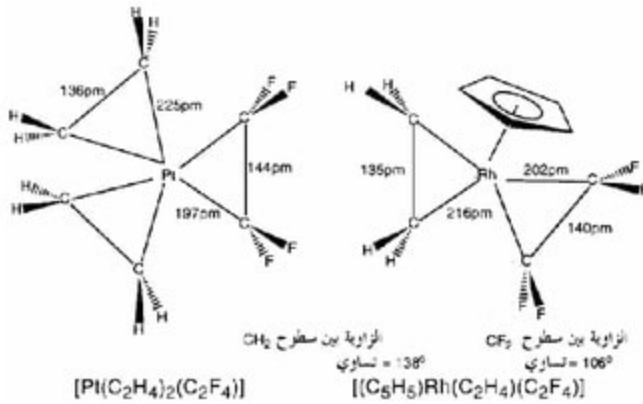


الشكل رقم (٤، ٢). تمثيلات مفرطة بديلة للإرتباط في معقدات الفلز والألكين.

إن حالة الأكسدة للفلز والليجانندات المرتبطة تناسقياً بالفلز وأثار الاستبدال على الألكينات لها أثر كبير على مكون المنح الراجع أكثر من أثرها على مكون المنح الأمامي.

يمكن وفقاً رابطة التكافؤ أن يوصف الارتباط بمحدود هيئات الرنين المعروضة في الشكل رقم (٤.٢) مع هيمنة بنية البرويان الحلقي للفلز والمعدنات حيث مدى المنح الراجع واسع. تعتمد الأهمية النسبية لمكونات المنح الأمامي والراجع على سلسلة من العوامل وتنتج من دراسات موسعة للبنية التصميمات التالية.

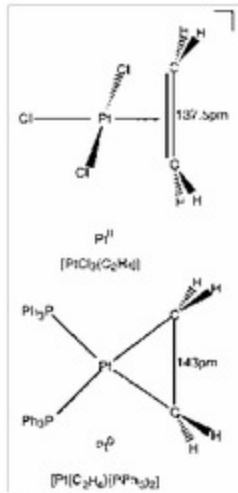
يعزز آثار السحب على الألكين من درجة المنح الراجع، وبالتالي يقود على معدنات ألكين حيث أطوال الرابطة C-C تكون أطول وتكون أطوال الرابطة بين الفلز والكربون أقصر. يعطي الشكل رقم (٤.٣) بعض الأمثلة المحددة لهذه الآثار:



الشكل رقم (٤.٣). مقارنة لأطوال الروابط في معدنات الاين والايين الفلور ذات العلاقة. إن ذرات الفلور صاحب قوي للإلكترون.

يعزز تخفيض حالة الأكسدة للفلز أو إدخال مبادلات أكثر منحاً للإلكترون على الفلز آثار المنح الراجع. انظر الشكل رقم (٤.٤) مثلاً، الذي يوضح أثر التخفيض في حالة الأكسدة وإدخال ليجانندات أكثر منحاً للإلكترون بطريقة متزامنة.

يؤثر الارتباط التناسقي للألكين كذلك على تفاعله على نحو النيكلوفيلات والألكتروفيلات. مثلاً، إن ارتباط الألكين تناسقياً مع أجزاء من الفلز والليجاند موجبة الشحنة يدفع الألكين ليصبح أكثر عرضة لهجوم النيكلوفيلات.

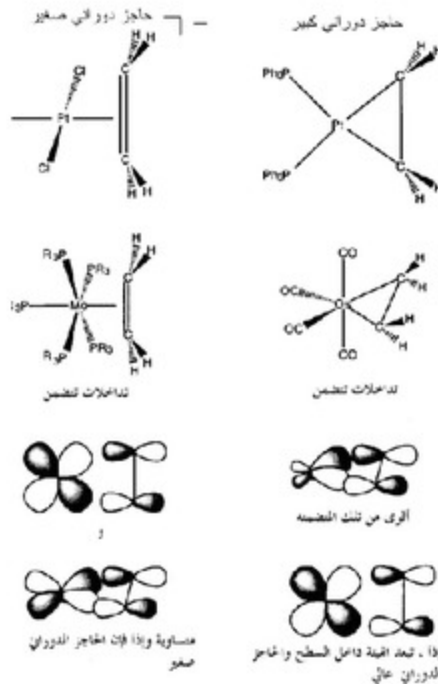


الشكل رقم (4، 4). يوضح أطوال الروابط في معقد Pt(II)، Pt(0) - الإينين.

الحواجز الدورانية

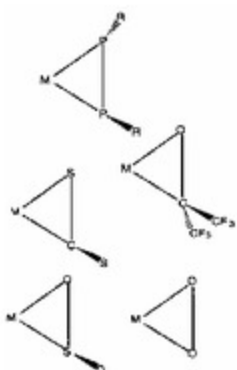
بمقدور الألكين الدوران حول المتجمعة من الفلز إلى مركز الألكين. ولكن فإن طاقة التنشيط للعملية معتمدة كثيراً على مقدرات الجزء من الفلز - الليجاند للمنع الرجوع وعلى الآثار الفراغية. فإذا كان للفلز - الليجاند زوج من المدارات المتساوية في الطاقة d_{xy} و d_{yz} فإن الحاجز الدوراني بالتالي منخفض جداً ($< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$). ولكن، إذا كان لهما طاقات مختلفة جداً بالتالي فإن واحداً من هذه الأزواج سيكون قادراً أكثر

على المنح الراجع مقارنة بالثاني وإذا هناك شكلاً للحالة المستقرة يكون مفضلاً ويكون الحاجز الدوراني كبير ($>80 \text{ kJ mol}^{-1}$) يوضح الشكل رقم (٤.٥) بعض الأمثلة العينة للمعقدات بحواجز دورانية صغيرة وكبيرة.



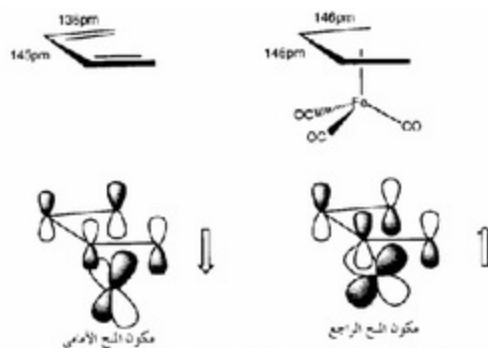
الشكل رقم (٤.٥). العلاقات بين التداخلات المدارية والحواجز الدورانية في معقدات الفلز والأكسين.

إن النموذج DCD تطبيقي على مدى واسع من الليجانندات الأخرى التي لها مدارات π المانحة و π^* المستقبلية وبعض الأمثلة ذات العلاقة موضحة في الشكل رقم (٤.٦).



الشكل رقم (٤,٦). ليجاندات أخرى حيث يكون النموذج BCD مناسباً.

يمكن تطويره لمعالجة الخواص البنائية لمعقدات البولي ألكين . مثلاً ، ارتباط البيوتاديين تناسقياً بمعقد فلز انتقالي يؤدي لمساواة أطوال الروابط C-C ويمكن أن يفسر هذا بمحدود الخواص العقدية للمدارات المانحة والمستقبلة الأساسية للدايين الموضح في الشكل رقم (٤,٧).

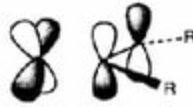


الشكل رقم (٤,٧). مكونات الشح الأمامي والراجع في معقدات فلز-بيوتاديين.

إذا كان لليجانند تماثل أسطواني، مثلاً، الألكينات، هناك مداران π و π^* يجب الاهتمام بهما. البدائل العضوية على الألكاين تنحني بعيداً عن الفلز بنفس الطريقة التي وضعت أعلاه للألكينات ومكونات المنح الأمامي والراجع في سطح فلز C-C- موضح في الشكل رقم (٤.٨) يتضمن تداخلات ارتباط جداً شبيهة لتلك الموصوفة أعلاه. هناك مدار π إضافي تمتلئ على سطح متعامد بإمكانه منح كثافة الكترونية لمدار فارغ على الفلز، ولكن مكونة π^* تماثل من النوع δ بالنسبة إلى الفلز وبالتالي فإن الالتلاف ليس كبيراً بما يكفي ليؤدي إلى مكون منح راجع كبير.



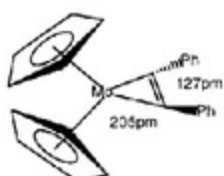
منح أمامي



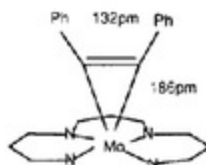
منح راجع

الشكل رقم (٤.٨). مدارات ذرة فلز وتلك الألكين مساهمة في المنح الأمامي والراجع.

إذاً، فإن الألكينات قادرة لتعمل إما ليجاند ذي إلكترونين في المعقدات الفلزية مهاماً كليجانند ذي أربعة الكترونات اعتماداً على ما إذا كان للفلز مدارات فارغة مناسبة متاحة. توضح الأمثلة المعروضة في الشكل رقم (٤.٩) أشكال الارتباط البديلة هذه لزوج من معقدات المليونوم.



الكابن مانح لإلكترونين مؤدياً لعقد ثمانية عشرية إلكترون



الكابن مانح لأربعة إلكترونات في عقد بورفيريناتو الموليبدينوم

الشكل رقم (٩، ٤). معقدات الكابن حيث يمكن للجاند أن يعمل إما مانحاً لإلكترونين أو أربعة.

إن :

M. Bochmann, Organometallics 2; Complexes with Transition metal Carbon π -bonds, OUP, Oxford, 1994.

يعطي معالجة تفصيلية لهذا الموضوع.

نظرية الزمر GROUP THEORY

تذكير:

سيكون من المفيد قراءة جزء التماثل قبل قراءة هذا الجزء.

يوصف تصنيف الجزئيات بناءً على صفاتها التماثلية في التماثل بالصفحة ١٨٢ (باتباع الطرق الموصوفة في ذلك الجزء) بالإمكان وبكل وضوح تحديد نقطة زمرة لأي جزئ وتخصص لها رمزاً من رموز سكوفلانيز. هذا الأسلوب من التصنيف للجزئيات يمكنه تأكيد إذا ما كان للجزئ عزم قطبي أو ممكن أن يكون نشطاً بصرياً ولكن في حد ذاتها فإنها لا توفر أي معلومات عن البنية الالكترونية والخواص الطيفية للجزئ.

وتعرف العلاقات البيئية بين الخواص التماثلية وهذه الخواص الملاحظة باستخدام صيغة رياضية توصف باسم نظرية الزمر. إن الأسس الرياضية لنظرية الزمر بعيدة عن اختصاص هذا الكتاب، ولكن قد يعاد الاهتمام بالمبادئ الأساسية.

إن خواص الجزئ الحائزة على اهتمام الكيميائي مثل طاقته الكلية، عدد أشكال الاهتزاز في منطقة الأشعة تحت الحمراء، عدد الانتقالات الالكترونية... إلخ، يجب أن تكون ثابتة عند إجراء عمليات التماثل، سيكون هراءً واضحاً إذا كانت طاقة الجزئ ستتغير عند إعمال عملية تماثل التي تبدل فقط مواقع الذرات المشابهة. ثانياً إذ يؤدي حل معادلة شرودنغر لذرة الهيدروجين إلى مجموعة من الدارات المتساوية.

وهي حاسمة للكيميائي، لأن عددها وشكلها، وطاقتها لا تحدد فقط شكل الجدول الدوري ولكن أيضاً عدد ونوع الروابط بالجزئيات. للذرة المعزولة تماثل كروي، ولكن يحيط الذرة داخل الجزيء أقل تماثلاً، وبالتالي، فإن التساويات المقترنة بالذرة الحرة ستفقد جزئياً أو كلياً في الجزيء. بالنسبة لذرة موصولة في مركز نقطة الزمرة، حيث تتقاطع كل عمليات التماثل، فإن فقدان التساوي قد يعزى مباشرة إلى نقطة الزمرة للجزيء.

يتابع الجدول رقم (٥.١) هذا الفقد للتساوي بالنسبة للمدارات p و d في I_h (العشري الوجوه) O_h (ثمانى الوجوه)، D_{6h} (مربع مسطح)، و C_{2v} (زاوي) من الزمر النقطية، حيث يصطف المحور الرئيس على طول Z.

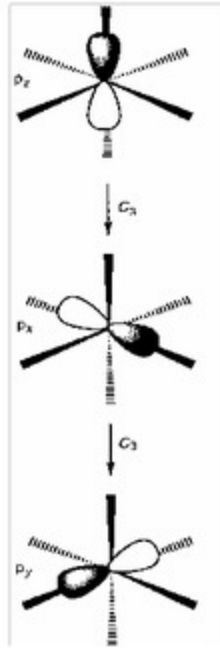
الجدول رقم (٥.١). فقد التساويات في زمر نقطية محددة. توضح مجموعات مدارات متساوية في صناديق.

كروي	عشري الوجوه	ثمانى الوجوه	مربع مسطح
	L_h	O_h	D_{6h}
s	s	s	s
p	P_x, P_y, P_z	P_x, P_y, P_z	P_x, P_y P_z
d	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	d_{xz}, d_{yz} d_{z^2} $d_{x^2-y^2}$ d_{xy}

من الجدير الإشارة إلى أنه طالما أن مدار s الكروي ليس منقسماً بالتساوي، فإنه سيبقى غير متأثر بتناقص التماثل عبر الجدول. تحتفظ مدارات p المتساوية ثلاثياً بتساوياتها الثلاثية في الزمر النقطية العشرية الوجوه والثمانية الوجوه. ولكن في الزمرة D_{6h} النقطية فإنها تفقد تساوياتها.

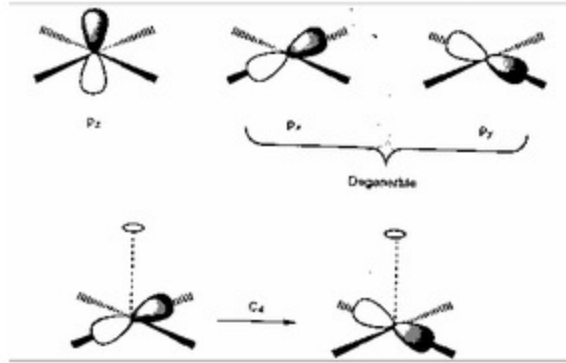
تبقى المدارات d متساوية في الزمرة النقطية I_h العشرينية الأوجه ، ولكنها تنجزاً إلى مجموعتين في الزمرة النقطية O_h ثمانية الأوجه ، وإلى أربعة مجموعات في الزمرة D_{6h} النقطية المسطحة. من الواضح أنه كلما أصبح المحيط حول الذرة أقل كروية كلما أصبح بالتالي تزداد إزالة التساوي.

تنجّه في معقد ثماني الأوجه نقطة مدارات p مباشرة نحو الليجانندات ولا يمكن التمييز بينها لأن الدوران المتتابع بزاوية قدرها 120° (C_3 , C_3^2) على طول المحور ثلاثي الطيات يبادلهم (انظر الشكل أدناه).



المحور C_3 متعامد مع الصفحة

إن معقداً ببنية هندسية تناسقية مربعة مسطحة ينتمي إلى الزمرة النقطية D_{4h} . اثنان من مدارات p (p_y, p_x) يتجهان نحو الليجانندات. في حين أن p_z يتجه على طول المحور رباعي الطيات وبعيداً عن الليجانندات. ويمكن أن يعبر عن الفرق النوعي بطريقة رياضية أكثر دقة، وذلك بإدراك أن العمليات التماثلية للزمرة النقطية D_{4h} تبادّل p_y و p_x ولكنها لا تبادّل p_z مع p_x أو p_y .



مثلاً، إن إعمال دوران بزاوية قدرها 90° (C_4) على طول المحور z يترك p_z كما هو ويبادل p_x و p_y . ويمكن تمثيل ذلك جبرياً بالعلاقات التالية:

$$\begin{aligned} C_4 \times p_z &= p_z \\ C_4 \times p_x &= p_y \\ C_4 \times p_y &= p_x \end{aligned}$$

بديلاً لذلك يمكن تمثيل العملية C_4 بمصفوفة كما يلي:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_z \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_z \\ p_y \\ p_x \end{bmatrix}$$

إن المصفوفة المقابلة بالنسبة للدوران بزواوية 120° حول المحور ثلاثي الطيات لدوران مدارات p في معقد ثماني الأوجه هي :

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_z \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_x \\ p_z \\ p_y \end{bmatrix}$$

تؤكد هذه المصفوفة بوضوح تبادلية هذه المدارات الثلاثة التي تحتفظ بتساوياتها. إن تساوي التمثيل يحكم أبعاد المصفوفات المستخدمة لوصف عمليات التماثل. وتساوي المدارات واضح من المصفوفات طالما أن للمدارات المتساوية عناصر خارج القطر. إن مصفوفة الدوران بزواوية 90° من معقد D_{4h} المربع المسطح يمكن ... وهي طريقة تؤكد على تساوياتها كما يلي :

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} [p_z] = [p_z] \\ \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_y \\ p_x \end{bmatrix}$$

تذكر أن: ضرب المصفوفة يتضمن الضرب المتتابع للمصفوفة في المصفوفة الأولى في أعمدة المصفوفة الثانية.
بطريقة أكثر تعميماً فإنه بالنسبة للدوران بالزاوية θ حول المحور z تأخذ المصفوفة الشكل التالي :

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix}$$

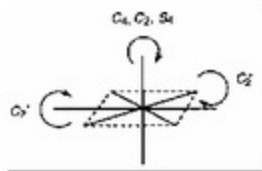
أثر المصفوفة هو $1+2\cos\theta$. (انظر التماثل لتعريف الصنف).

قد يبدو تمثيل عمليات التماثل بمصفوفات لأول وهلة طريقة متعبة، ولكن دقيقة رياضياً لتسجيل اثر عمليات التماثل. لحسن الحظ، ليس ضرورياً الإبقاء على كل المعلومات المحتوية داخل المصفوفة. بالتحديد، فإن العناصر القطرية للمصفوفة تحتوي على كل المعلومات اللازمة للحصول على أهم أكثر الاستنتاجات المهمة. إن مجموع العناصر القطرية بالمصفوفة وتسمى أثر وصفة المصفوفة يحتوي على المعلومات التماثلية. بالنسبة لصف من عمليات التماثل، فإن آثار المصفوفات متشابهة. تماماً، إذاً، بمجرد التأكد من اثر عملية تماثل معينة فليس من المهم بعد ذلك النظر في العمليات الأخرى في الزمرة النقطية المنتمية لنفس الصف. مثلاً، يوجد بشماني الأوجه $8C_3$ من العمليات في صف، ولكن آثار المصفوفات المحتملة لهذه العمليات متشابهة وتساوي تلك المعطاة في المصفوفة أعلاه. أي صفر طالما أن التوسيمات s, p, d, f لم تعد توصف بدقة الخواص التماثلية للمدارات في الحالات غير الكروية، فمن الضروري استحداث دلالات مختلفة. إن التسمية التي أقترحها (R. S. Mulliken) موليكين، الذي منحه جائزة نوبل في الكيمياء بعمله الرائد في نظرية المدارات الجزيئية تستخدم عالمياً:

كل التمثيلات أحادية التساوي أعطيت إما الرمز A أو B، وأعطيت التمثيلات ثنائية التساوي الرمز E وثلثية التساوي الرمز T.
 أعطيت التمثيلات أحادية الأبعاد المتماثلة بالنسبة إلى الدوران بزواوية $360^\circ/n$ حول المحور C، الرئيس أعطيت الرمز A، في حين أن تلك غير التماثلية مثلت بالرمز B. ألحقت دلالات بحية بكل من A و B لتشير إلى ما إذا كانوا متماثلين أو غير متماثلين بالنسبة إلى المحور C؛ المتعامد مع المحور الرئيس. أو إذا لم يوجد مثل هذا المحور – متعامد مع سطح المرأة الرأسى.

تضاف الدلالات التحتية 9 و 11 للتمثيلات المتماثلة أو غير المتماثلة بالنسبة إلى عملية الانقلاب في زمر نقطية لها مركز تماثل.

نستخدم الإشارات (I) و (II) لتشير إلى ما إذا كانت التمثيلات متماثلة أو غير متماثلة بالنسبة إلى سطح مرآة أفقي في الزمرة النقطية.
يوضح الجدول رقم (٥.٢) تطبيق لتسميات موليكان للمدارات s و p و d التكافئية لذرة واقعة في مركز عدد من الزمرات النقطية المختلفة.



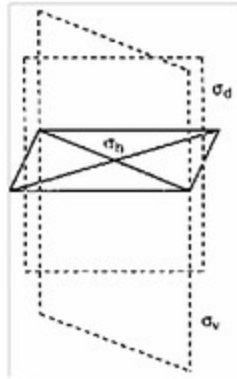
الشكل رقم (٥.١). محاور التماثل لمعد مربع سطح ينتمي إلى الزمرة النقطية D_{4h}.

الجدول رقم (٥.٢). التدوين الزمري لمدارات s و p و d في سلسلة من الزمر النقطية.

ذرة	مربع مستوي planar, D _{4h}	ثنائي الأوجه O _h	عشرون الأوجه I _h	ذرة
s	a _{1g}	a _{1g}	a _{1g}	a ₁
p _x	} a _u a _{2u}	} t _{1u}	} t _{1u}	b ₁
p _y				b ₂
p _z				a ₁
d _{z²}	} e _g a _{1g} b _{1g} b _{2g} e _g	} e _g	} t _{2g}	a ₁
d _{x²-y²}				a ₁
d _{xy}				a ₂
d _{xz}				b ₁
d _{yz}				b ₂

من الواضح أن هناك بالنسبة لكل زمرة نقطية مجموعة من التمثيلات المميزة التي تمثل ائتلافات بديلة لأثار مصفوفات التحول التماثلية. بعض منها يلاءم خواص التحول للدوال المدارية على ذرة متموضعة عند المركز. تلخص هذه المعلومة في جدول

صفة. والمقدرة على التعامل مع المعلومة المحتوية داخل جدول الصفة شيء أساس لحل مدى واسع من المسائل الطيفية ومسائل الارتباط في الكيمياء.



الشكل رقم (٥,٢). سطوح التماثل في الزمرة D_{4h} النقطية.

جدول صفة نموذجي، ذلك للزمرة النقطية D_{4h} ، موضح بالجدول رقم (٥,٣). إن رمز سكوفلايز لجدول الصفة موضح في الركن الأيسر الأعلى وتحتته ويشكل عمود توجد رموز موليكان التي قدمت أعلاه بالرغم من أن رموز موليكان قد أعطيت بالحروف الكبيرة في جدول الصفة، إلا أن هناك عُرف لاستخدام رموز بحرف صغيرة للمدرات وبالحروف الكبيرة للمستويات الإلكترونية. للزمرة النقطية D_{4h} مركز تماثل وبالتالي هناك الدلالات g و u التحتية تدل على ما إذا كانت الدالة متماثلة أو غير متماثلة بالنسبة لمركز التماثل.

يدون الصف الأعلى من الجدول أصناف العمليات التماثلية. والمجموع الكلي لعدد عمليات التماثل في الزمرة النقطية هو مجموع أعداد العمليات الخاصة في كل صف. في هذه الحالة الخاصة هناك ما مجموعه 16 من عمليات التماثل في 10 أصناف. تعطي الصفات (الأثار) أسفل عمليات التماثل. يبرهن التحليل النظري للزمرة أن عدد الصفوف في جدول D_{4h} يساوي عدد أصناف عمليات التماثل. مثل هذه الصفوف وتوصف بأنها تمثيلات غير قابلة للاختزال. كما توصف بأنها غير قابلة للاختزال لأنها تمثل أبسط التمثيلات لخواص الدوال التحويلية البديلة التي تنشأ من دمج العمليات المقترنة بالأصناف المميزة. يمثل الصف الأول بالجدول دالة متماثلة تماماً بالنسبة لكل عمليات التماثل بالزمرة النقطية. وبالتالي فإن لكل إدخال +1 مرتبط به. وهذه لأسباب واضحة يوصف بأنها تمثيل كامل التماثل.

عند الجانب الأيمن بالجدول هناك مجموعة من الدوال الجبرية التي تعكس الخواص التحويلية للتمثيل غير القابل للاختزال. مثلاً، بالنسبة للزمرة D_{4h} النقطية فإن مدار p_x والذي يتحول إلى x تماثل بالنسبة إلى C_4 ولكنه غير متماثل بالنسبة إلى المحور C_2 المتعامد معه. وبالتالي، فإن الإدخالات هي +1 ، -1 ، -1 تحت الترويسات $2C_4$ ، $2C_2'$ و $2C_2''$.

الجدول رقم (٣، ٥). جدول الصفة للزمرة D_{4h} النقطية.

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2\sigma_h$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z$
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1		$z^2 - xy$
B_{1g}	1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1		xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xy, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

إن لصفات التمثيلات غير القابلة للاختزال بمجاول مثل الجدول رقم (٥.٣) الخواص التالية:

مجموع تربيع أبعاد التمثيلات غير القابلة للاختزال لزمرة يساوي رتبة الزمرة. كمثل لهذه القاعدة العامة، فإن التمثيلات غير القابلة للاختزال للزمرة النقطية انقسامات تساوي الصفات الموضحة في عمود E بمجدول الصفة. (الجدول رقم ٥.٣):
١، ١، ١، ١، ٢، ١، ١، ١، ١، ١، ١، ٢ و ٢ بالترتيب ومجموع تربيعاتها يساوي 16 وهي رتبة الزمرة D_{4h} النقطية.

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

و

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

مصفوفات عمليات التماثل، E؛ لتمثيلات منقسمة أحادياً وثنائياً وثلاثياً

بالنسبة إلى التمثيلات المنقسمة أحادياً في الزمرة D_{4h} النقطية فهذا يعني أن كل الصفات يجب أن تكون إما +1 أو -1 بالنسبة للتمثيلات المنقسمة ثنائياً فهذه تتحقق بوضع بعض الصفات مساوية إلى 2 وأخرى مساوية للصفر. بالنسبة إلى التمثيلات ثلاثية الانقسام فيمكن أن تكون الصفات هي ± 3 ، ± 2 ، ± 1 أو صفر. إن صفة التمثيل المقترن بالعملية E يجب أن تقابل انقسام العملية طالما، إذا تكونت العملية من عمل لاشيء والصفة هي مجموع العناصر القطرية، إن المصفوفات ذات الصلة بتمثيلات الانقسامات الأحادية والثنائية والثلاثية موضحة بالهامش. أي هي ببساطة مصفوفات وحدة.

تكون المتجهات متعامدة إذا كانت مكوناتها هي صفات تمثيلين غير قابلين للاختزال. لقد قدمت جداول الصفة سابقاً كتناقص في التماثل من الحالة الكروية ويمكن استذكار أن الدوال المتوافقة الكروية متعامدة وبالتالي فإن هذه الخاصية التعامدية محفوظة في التمثيلات غير القابلة للاختزال.

إن مدارات d في ذرة كروية متساوية، ولكن في جزيء بتماثل D_{4h} فإنه تقع في أربعة مجموعات. فإذا أضفنا الصفات Γ ، للتمثيلات غير القابلة للاختزال لمدارات d الخمسة بالزمرة D_{4h} النقطية فإننا نحصل على النتيجة التالية:

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$\Gamma(d_{xy})$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	d_{xy}
$\Gamma(d_{yz})$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	d_{yz}
$\Gamma(d_{zx})$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	d_{zx}
$\Gamma(d_{x^2-y^2})$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$d_{x^2-y^2}$
Γ_g	5	-1	1	1	1	5	-1	1	1	1	

يوصف الخط النهائي بأنه تمثيل قابل للاختزال طالما أنه يمثل مجموع التمثيلات الأربعة غير القابلة للاختزال. يمكن إنشاء تمثيلات قابلة للاختزال ليس فقط لمدارات ذرية متركزة على الذرة المركزية ولكن أيضاً لانتلافات خطية للمدارات الموجودة أيضاً بالذرات الطرفية بالجزيء. إن متجهات الإزاحة للذرات وهي مهمة في تحليل عدداً من الأشكال النشطة في منطقة الأشعة تحت الحمراء والرامان... إلخ قد تكون أيضاً أساساً للتمثيلات القابلة للاختزال. إذاً، فإن المقدرة على حل المكونات غير القابلة للاختزال لتمثيل قابلة للاختزال مهارة أساسية لا بد من اكتسابها في دراسة نظرية الزمر. وهناك معادلة أساسية جوهرية تختبر التمثيل القابل للاختزال من أجل التعرف على ما إذا كان يحتوي على تمثيل معين غير قابل للاختزال. ويمكن تأكيد إذا ما كان تمثيلاً غير قابل

للاختزال موجوداً داخل واحداً قابلاً للاختزال. وذلك بمعاملتهم لمتجهات واعتماد الناتج النقطي مقسوماً على الرتبة باستخدام المعادلة:

$$(٥.١) \quad a_i = \frac{1}{h} \sum_g g_R \chi(R) \chi_i(R)$$

حيث h هو رتبة الزمرة - وهي المجموع لعمليات التماثل، g_R هو عدد عمليات التماثل في الصنف، $\chi_i(R)$ هو صفة التمثيل غير القابل للاختزال، $\chi(R)$ هو صفة التمثيل القابل للاختزال.

مثلاً، لتأكيد أن التمثيل غير القابل للاختزال d_{2g} قد ساهم في Γ_R أعلاه فإن الصيغة تعمل كالتالي:

	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
χ_R	5	-1	1	1	1	5	-1	1	1	1
$\chi_{i/d_{2g}}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1

$h = 16$

إن الناتج النقطي لمتجهين:

$$\text{هو } a'x + b'y + c'z + d'e$$

$$a \ x \ a + b \ x \ b + c \ x \ c + d \ x \ d$$

يكون المتجهين متعامدين إذا كان هذا الناتج النقطي صفراً.

$$a(b_{2g}) = \frac{1}{16} \left[1.5.1 + 2.(-1.(-1) + 1.1.1 + 2.1.1 + 1 + 2.1.(-1) \right] = \frac{16}{16} = 1$$

بينما، بالنسبة إلى p_g الذي ينتمي إلى التمثيل غير القابل للاختزال، فإن الصيغة تعطي:

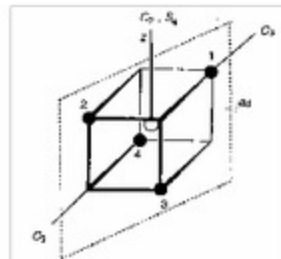
$$a(a_{2u}) = \frac{1}{16} \left[1.5.1 + 2.(-1.1 + 1.1.1 + 2.1.(-1) + 2.1.(-1) + 1.5. \right] = 0$$

وهذا يؤكد أن التمثيل القابل للاختزال لا يحتوي على مساهمة من a_{2u} .

توضح الأقسام التالية كيف أن جدول الصفة والمعادلة (٥.١) يمكن أن يستخدم لحل سلسلة من مسائل الارتباط والمسائل الطيفية. اشتقاق معططات المدارات الجزيئية النوعية ينتمي الجزيء EH_4 رباعي الأوجه ($E =$ ذرة من مجموعة رئيسية) إلى الزمرة T_d النقطية ويعطى جدول الصفة الخاص بالأسفل.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2 (s)$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2$
T_1	3	0	-1	1	-1	R_x, R_y, R_z
T_2	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z) (xz, yz, xy)$

توضح بالشكل رقم (٥.٣) موقع أمثلة محددة لأصناف عملية التماثل. يمكن الحصول على خواص التحويل للمدارات الذرية بالذرة المركزية مباشرة من جدول الصفة. وهذه هي $ns - a_1(x^2 + y^2 + z^2)$ و $np - b_2(x, y, z)$. يمكن تمثيل خواص التحويل لتماثل مدارات $1s$ بذرات الهيدروجين بالمصفوفات بالهامش المقابل التي تعمل على المتجه المحتوية أرقام الذرة. وبالتالي تبين كيف أن مدارات $1s$ تتحرك نتيجة لعمليات التماثل الموضحة بالشكل رقم (٥.٣) وأثار المصفوفات موضحة تحت كل واحدة.



الشكل رقم (٥.٣). مواقع عمليات التماثل للزمرة T_d النقطية.

هذه الآثار تقابل صفات تمثيل قابل للاختزال، Γ_R الذي يشمل خواص تحويل تماثل مدارات 1s لذرات الهيدروجين الأربعة.

	E	C ₃	C ₂	S ₄	σ_d
Γ_R , الأثر	4	1	0	0	2

اصطلاحات لرموز نظرية الزمر:

رموز بحروف صغيرة تستخدم ل:

(أ) أشكال اهتزازية عادية و

(ب) دوال موجية للإلكترون مفرد.

تستخدم الحروف الكبيرة ل:

(أ) الدوال الموجية للمستويات الاهتزازية.

(ب) الدوال الموجية للمستويات الإلكترونية

و: (ج) الدوال الموجية للمستويات المهتزة.

وقد يتم الحصول على صفات التمثيل القابل للاختزال عن طريق طرح الأسئلة

التالية لكل عملية:

كم ذرة هيدروجين تبقى في نفس موقعها بعد تنفيذ عملية التماثل؟ هذا العدد يقابل أثر

المصفوفة، لأن فقط الذرات التي تبقى في نفس الموقع تساهم في العناصر القطرية بالمصفوفة.

يمكن الحصول على التمثيلات غير القابلة للاختزال Γ_i التي تساهم في Γ_R عن طريق

تطبيق الصيغة المعطاة في المعادلة (١، ٥):

$$a(a_1) = \frac{1}{24}[1.4.1 + 8.1.1 + 3.0.1 + 6.0.1 + 6.2.1] = \frac{24}{24} = 1$$

$$a(a_2) = \frac{1}{24}[1.4.1 + 8.1.1 + 3.0.1 + 6.0.-1 + 6.2.-1] = \frac{0}{24} = 0$$

$$a(e) = \frac{1}{24}[1.4.2 + 8.1. -1 + 3.0.2 + 6.0.0 + 6.2.0] = \frac{0}{24} = 0$$

$$a(t_1) = \frac{1}{24}[1.4.3 + 8.1.0 + 3.0. -1 + 6.0.1 + 6.2. -1] = \frac{0}{24} = 0$$

$$a(t_2) = \frac{1}{24}[1.4.3 + 8.1.0 + 3.0. -1 + 6.0. -1 + 6.2.1] = \frac{24}{24} = 1$$

$$\Gamma_{\sigma} = a_1 + t_2$$

إذاً، فإن مدارات 1s الهيدروجينية تتحول إلى $t_2 + a_1$. الجدير بالملاحظة أن مجموع انقسامات هذه التمثيلات هو أربعة الذي يقابل عدد مدارات 1s بذرات الهيدروجين التي تكون أساس التمثيل القابل للاختزال. وهذا هو الذي يجب أن يكون دائماً وتوفر طريقة تدقيق مفيدة للعملية. وكذلك، فإن تطبيق الصيغة يجب أن ينتج دائماً حلولاً بأعداد صحيحة.. النتيجة الكسرية مؤشر أكيد بوجود خطأ ما عند مرحلة أولى في تطبيق عمليات التماثل.

مصفوفة E

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

أثر (E) = 4

مصفوفة C₃

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

أثر (C₃) = 1

مصفوفة C_2

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

أثر $C_2 = 0$ مصفوفة S_4

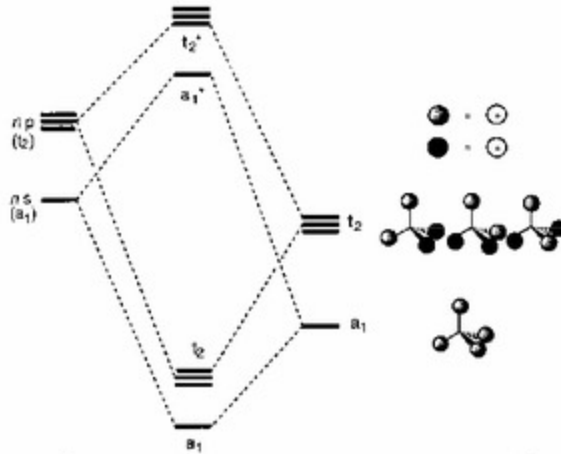
$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

أثر $S_4 = 0$ مصفوفة σ_4

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

أثر $\sigma_4 = 2$

يكون تحليل التماثل الذي وضع بالتفصيل أعلاه الأسس لاقتراح مخطط مدار جزيئي نوعي للجزيء EH_4 رباعي الأوجه. مثل هذا المخطط مبين بالشكل رقم (٥.٤) في الجانب الأيسر موضحة المدارات الذرية لذرة مركزية من مجموعة رئيسية (ns , np) وتمثيلات الائتلافات الخطية لمدارات $1s$ الهيدروجينية موضحة في الجانب الأيمن. وقد وضعت الأخيرة في مستوى أدنى من الأولى بافتراض أن H أكثر كهروسالبية من E .



الشكل رقم (٥، ٤). مخطط المدار الجزيئي النوعي للجزيء EH_4 رباعي الأوجه.

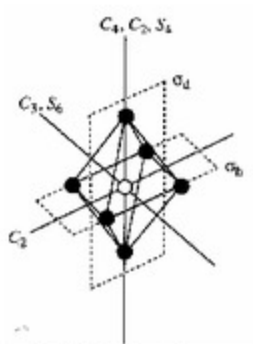
ينشأ مخطط المدار الجزيئي على أساس أن فقط المدارات ذات التماثلات المتلائمة هي التي تتألف لتكوين اثتلافاً متطابقاً (رابطاً) أو غير متطابق (نايذ للارتباط). وبالتالي، فإن هناك ما مجموعه أربعة مدارات جزيئية رابطة $(a_1 + t_2)$ وأربعة مدارات جزيئية نايذة للارتباط $(a_1^* + t_2^*)$. إذاً، فإن الجزيء الناتج يستطيع إيواء ما مجموعه 8 من الكترونات التكافؤ في المدارات الجزيئية a_1 و t_2 الرابطة، ويوفر مخطط المدار الجزيئي توضيحاً محدداً للعدد الذري الفعّال (EAN) أو القاعدة الثمانية لجزيئات المجموعة الرئيسة.

إن جزيئات أو أيونات مثل CH_4 ، NH_4^+ ، BH_4^- ، SiH_4 التي لها جميعاً ثمانية الكترونات تكافؤ تعطي أمثلة حية لوثاقفة صلة مثل هذا التحليل.

ويمكن أن توضح الطريقة أيضاً لمعقد ثماني الأوجه ويبين جدول الصفة (O_h) المناسب أدناه.

O _h	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂ (=C ₄ ²)	i	6S ₆	8S ₆	3C _{2v}	6σ _d	
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	ت _{2g} + ت _{2g} + ت _{2g} (g)
A _{2g}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1
E _g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	ت _{2g} - ت _{2g} - ت _{2g} - ت _{2g} (g)
T _{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	R _x , R _y , R _z
T _{2g}	3	0	1	-1	1	3	-1	0	-1	1	xz, yz, xy
A _{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A _{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	
E _u	2	-1	0	0	2	2	0	1	-2	0	
T _{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	x, y, z
T _{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

إن مواقع عمليات التماثل المحددة موضحة بالشكل رقم (٥.٥).



الشكل رقم (٥.٥). مواقع عمليات التماثل للزمرة O_h النقطية.

في جزيء مثل MH₆ (حيث M فلز انتقالي)، فإن خواص التحويل لمدارات التكافؤ (n+1)p، (n+1)s، nd إن الائتلافات الخطية لمدارات 1s الهيدروجينية قد تشتق بتقدير كم منها يظل في الموقع بعد تنفيذ عملية التماثل ذات الصلة.

	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d
Γ _R	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

إن تطبيق الصيغة الاختبارية المعطاة في المعادلة (1) تنتج الحلول غير الصفرية التالية :

$$a(a_{1g}) = \frac{1}{48} [1.6.1 + 8.0.1 + 6.0.1 + 6.2.1 + 3.2.1 + 1.0.1 + 6.0.1 + 8.0.1 + 3.4.1 + 6.2.1] = \frac{48}{48} = 1$$

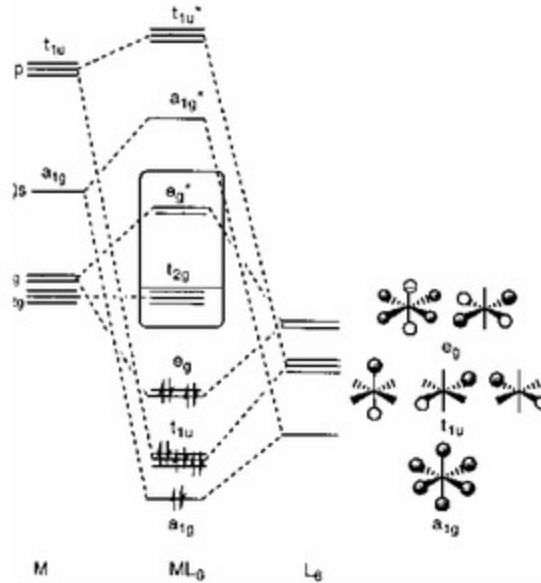
$$a(e_g) = \frac{1}{48} [1.6.2 + 8.0. -1 + 6.0.0 + 6.2.0 + 3.2.2 + 1.0.2 + 6.0.0 + 8.0. -1 + 3.4.2 + 6.2.0] = \frac{48}{48} = 1$$

$$a(t_{1u}) = \frac{1}{48} [1.6.3 + 8.0.0 + 6.0. -1 + 6.2.1 + 3.2. -1 + 1.0. -3 + 6.0. -1 + 8.0.0 + 3.4.1 + 6.2.1] = \frac{48}{48} = 1$$

$$\Gamma_o = a_{1g} + e_g + t_{1u}$$

إذاً ، فإن المدارات 1s الهيدروجينية تتحول إلى $a_{1g} + e_g + t_{1u}$ والنتائج تكون الأساس لمخطط المدار الجزيئي النوعي الموضح في الشكل رقم (٥.٦). إن تلاؤم المدارات ذات التماثلات المتشابهة جانب أساس في إنشاء مخطط المدار الجزيئي. والجدير بالملاحظة أن المدارات t_{2g} بالفلز لا تجد تماثلاً ملائماً وسط الائتلافات الخطية للهيدروجين وتبقى مدارات موضوعة على الفلز لا رابطة. مرة أخرى ، فإن مدارات 1s الهيدروجينية توضع في مستوى أدنى من مدارات التكافؤ للفلز من أجل تأكيد الفرق في الكهروسالبية.

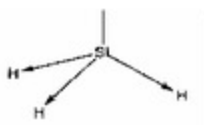
إن احتلال كل المدارات الرابطة والنايذة للارتباط في معقد ثماني الأوجه مثل $[FeH_6]^{4+}$ يؤدي إلى حساب كلي لإلكترونات التكافؤ قدره 18 ، أي أن هذا يقابل ذلك الذي تتنبأ به قاعدة العدد الذري الفعّال (EAN).



الشكل رقم (٥,٦). مخطط المدار الجزيئي النوعي لجزيء ثنائي الأوجه. المدارات الموضحة أساساً على الفيلسز موضحة في الصندوق.

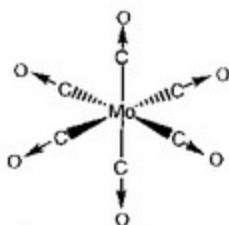
تحليل تماثل أنواع الشد

إن تحليل تماثلات أنواع الشد في الجزيئات من المعطيات الطيفية للأشعة تحت الحمراء والرامان. ونوع التحليل شبيه جداً بذلك الذي موضح بالتفصيل أعلاه. مثلاً، للجزيء رباعي الأوجه الموضح بالشكل رقم (٥,٧) أربعة متجهات تمثل الانزياحات المقترنة بأنواع الشد، في الزمرة T_d ، النقطة فإن المتجهات تتحول إلى $t_2 + a_1$.

الشكل رقم (٥,٧). الجزيء SiH_4 رباعي الأوجه.

يمكن أن يوسع نوع التحليل لتحليل عدد من أنواع الشد في منطقة الكاربونيل لمعقد فلز - كاربونيل ثماني الأوجه وذلك بالنظر في الخواص التحويلية لمتجهات CO، انظر الشكل رقم (٥,٨) لذلك مثال. لهذه المتجهات خواص تحويل للتماثل شبيهة لمسألة MH_6 التي عوملت أعلاه، أي $a_{1g} + e_g + t_{2g}$.

تكون الأنواع نشطة في منطقة الأشعة تحت الحمراء إذا كان لها نفس خواص x, y, z التحويلية ونشطة رامانياً إذا كان لها نفس خواص x^2, y^2, z^2, xz, yz أو xy في جدول الصفة.

الشكل رقم (٥,٨). الجزيء Mo(CO)_6 ثماني الأوجه.

نواتج الضرب المباشر (أو النواتج المباشرة)

لتجد توضيحاً مفصلاً لمقدمة متبحرة في هذا الموضوع انظر

F. A. COTTON, CHEMICAL APPLICATION OF GROUP THEORY, 3rd Ed., J. Wiley and Sons, New York, 1990.

تتضمن كثير من المسائل الطيفية ومسائل الارتباط مكاملات من الأنواع التالية:

$$\int \psi_a \psi_b d\tau \text{ and } \int \psi_a O \psi_b d\tau$$

حيث ψ_a و ψ_b دوال موجية و O مؤثر.

تجري التكاملات لكل الفراغ، و مقدار مركب $dx dy dz$ ، هذه المكاملات تساوي الصفر إلا إذا كانوا ثوابت بالنسبة لكل عمليات التماثل بالزمرة النقطية. بالصيغة النظرية للزمرة، فإن هذا مقابل للتكامل المنتمي إلى التمثيل الكلي التماثلي للزمرة النقطية ذات الصلة. وتعمكس الخواص التماثلية للدوال الموجية تلك للتمثيلات غير القابلة للاختزال وبالتالي، فإن التكامل $\int \psi_a \psi_b d\tau$ يقابل بلغة التماثل. ناتج الضرب المباشر (الناتج المباشر) لصفات التمثيل غير القابل للاختزال والمقابل: ψ_a و ψ_b ، أي Γ_a و Γ_b . بالتحديد، فإن صفات تمثيلات الناتج المباشر تساوي نواتج ضرب التمثيلات بناءً على المجموعة الفردية للدوال. مثلاً، بالنسبة إلى الزمرة C_{3v} النقطية فإن الجزء ذا الصلة من جدول الصفة هو:

$3\sigma_v$	$2C_3$	E	C_3v
1	1	1	A_1
-1	1	1	A_2
0	-1	2	E

ويمكن إنشاء جدول ناتج الضرب المباشر من عمليات الضرب التالية:

$3\sigma_v$	$2C_3$	E	
$1 \times 1 = 1 = A_2$	$1 \times 1 = 1$	$1 \times 1 = 1$	$A_1 \times A_2$
$0 \times 1 = 0 = E$	$1 \times -1 = -1$	$1 \times 2 = 2$	$A_2 \times E$
$0 \times 0 = 0 = A_1 + A_2 + E$	$-1 \times -1 = 1$	$2 \times 2 = 4$	$E \times E$

يمكن اشتقاق التمثيلات غير القابلة للاختزال التي تساهم في التمثيلات القابلة للاختزال والناجمة من الضرب المباشر باستخدام المعادلة (٥.١) بديلاً لذلك يمكن إنشاء جدول للنتائج المباشر مثل ذلك المعطى أدناه:

E	A_2	A_1	C_{3V}
E	A_2	A_1	A_1
E	A_1	A_2	A_2
$A_1 + A_2 + E$	E	E	E

الخواص التحويلية للمؤثرات:

المؤثر p	يتحول إلى
الزمر ثنائي القطبية الكهربي (متجهة)	x, y, z
الاستقطابية الكهربية	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
الزمر ثنائي القطبية المغناطيسي (متجهة محور)	R_x, R_y, R_z
الزمر رباعي القطبية الكهربي	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$
	$x^2 + y^2 + z^2 = 0$ شرطه أن

خواص التحويل للانتقالات والدورانات الجزئية: تتحول الانتقالات الجزئية

إلى x, y, z تتحول الدورانات الجزئية إلى: R_x, R_y, R_z .

تؤدي مثل هذه الجداول للنتائج المباشر للتعميمات التالية:

يحتوي التمثيل لنتائج مباشر على تمثيل التماثل الكلي فقط إذا كان كل من Γ_A

و Γ_B ينتميان إلى نفس التمثيل غير القابل للاختزال.

ويتبع ذلك أن $\int \Psi_A \Psi_B \neq 0$ إذا اتمى كل من Γ_A و Γ_B إلى نفس التمثيل

غير القابل للاختزال.

إن التكامل $\int \Psi_A \Psi_B d\tau$ لا يساوي الصفر فقط إذا كان تمثيل الناتج المباشر لأي دالتين يشبه تمثيل مكون ثالث.

متضمنات الارتباط لنواتج الضرب المباشر

من الواضح أن التكاملات $\int \Psi_A H \Psi_B d\tau$ و $\int \Psi_A \Psi_B d\tau$ في الجزيء تكون فقط صفراً إذا اتسمى Ψ_B و Ψ_A إلى نفس التمثيل غير القابل للاختزال. إن المؤثر الهاملتوني، H ، وهو مؤثر الطاقة ينتمي إلى التمثيل كامل التماثل طالما أنه إذا كانت ψ دالة محافظة لـ: H ، وبالتالي $H\psi = E\psi$ و $\Gamma(H) \times \Gamma(\psi) = \Gamma(E) \times \Gamma(\psi)$ ويجب أن تكون $\Gamma(H)$ هي نفس $\Gamma(E)$ الكاملة التماثل، أي يجب أن تكون طاقة الجزيء ثابتة بالنسبة إلى عمليات التماثل. إن التعميم بأن المدارات المنتمية لنفس التمثيل غير القابل للاختزال هي فقط التي تأتلف وتتداخل لتكوّن مدارات جزيئية غير متمركزة فوق كلا المركزين ينبع مباشرة من هذا التحليل. لقد أنشئت المخططات للمدارات الجزيئية في الشكلين رقمي (٥.٥، ٥.٦). على أساس هذا الافتراض

نواتج الضرب المباشر وقواعد الانتقاء لطيف الأشعة تحت الحمراء والرامان

بالنسبة للمهتز التوافقي البسيط، فإن مستويات الطاقة المسموح بها تعطى بـ:

$$E_i(n_i) = (n_i + \frac{1}{2})h\nu_i$$

حيث ν_i تردد الاهتزاز الرئيس و n_i عدد الكم في المهتز، وتعطى الدالة الموجية التي تصف مستوى الاهتزاز للجزيء بالتالي $\Psi_{vib} = \sum_{n_i=1}^k \Psi_i(n_i)$ (بالنسبة إلى جزيء غير خطي $x=3N-6$) وبالنسبة إلى جزيء خطي فإنه $x=3N-5$ عندما يكون $n_i = 0$ لكل واحد من الأنواع في مستوياتها المستقرة فإن التمثيل المقترن بـ Ψ_{vib} يكون كامل التماثل. بناءً على تقريب بورن - أو بنهايمر، فإن الدوال الموجية الالكترونية والاهتزازية والدورانية قابلة للفصل ويصح أن نعتبر الدالة الموجية الاهتزازية بمعزل. إن الاحتمالية p لانتقال

من مستوى اهتزازي إلى آخر يعطي بمربع التكامل $\int \Psi_A p \Psi_B d\tau$ حيث p هو المؤثر المستول عن الانتقال بين Ψ_1 (الحالة المستقرة) و Ψ_2 (الحالة المثارة) سواء كان التكامل صفراً أو غير صفري فهذا يحدد من نظرية التماثل عن طريق اشتقاق الصفة لنتائج الضرب الثلاثي للصفات الفردية لمكونات التكامل: يمكن أن يعبر عن ناتج الضرب الثلاثي كالتالي:

$$\Gamma = \Gamma(\Psi_1) \times \Gamma(p) \times \Gamma(\Psi_2) \text{ (مكامل)}$$

إن انتقالاً مستحثاً في منطقة الأشعة تحت الحمراء يحكم بمؤثر المتجهة الكهربائية الذي له نفس خواص التحويل كما لـ: x, y, z . إذاً،

$$\Gamma(p, i, r) = \Gamma(x, y, z)$$

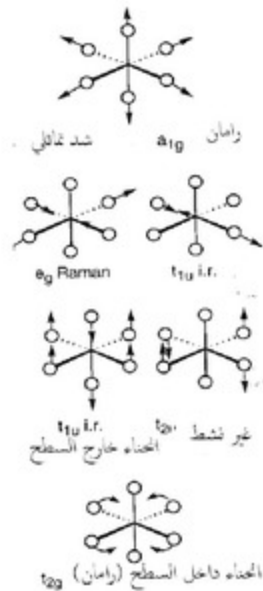
والانتقال المستحث الراماني يعتمد على تغير استقطابية الجزيء الواقع تحت تأثير الضوء المرئي و:

$$\Gamma(p, \text{رامان}) = \Gamma(x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz)$$

ويتبع من ذلك أن نوع اهتزازي معين لجزيء يكون نشطاً في منطقة الأشعة تحت الحمراء (أي هناك قيمة غير صفرية للتكامل للانتقالات من الحالات المستقرة) إذا كان ينتمي إلى نفس التمثيل غير القابل للاختزال كما لـ: x, y, z ونشط رامانياً إذا كان ينتمي إلى نفس التمثيلات غير القابلة للاختزال المقترنة بـ: $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$.

إذا كان للجزيء مركز تماثل، فإن كل التمثيلات المقترنة بـ: x, y, z غير تماثلية (u) وتلك المقترنة بـ: $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ تماثلية (g). إذاً، فقط الاهتزازات غير التماثلية للجزيء يحتمل أن تكون نشطة في منطقة الأشعة تحت الحمراء والتماثلية نشطة رامانياً، إذاً، لا توجد امتصاصات مقابلة لاهتزازات رئيسة نشطة في كل من منطقة الأشعة تحت الحمراء والرامان.

هذه هي أسس قاعدة الاستثناء الطبيعية . لقد ذكر في صفحة (١٠٣) أن أنواع الشد في CO بالجزيء Mo(CO)_6 المماثل مركزياً تتحول إلى $t_{1u} + e_g + a_{1g}$ وتبعاً لذلك فإن الأنواع a_{1g} و e_g حصرياً نشطة رامانياً. والنوع t_{1u} نشط حصرياً في منطقة الأشعة تحت الحمراء. بالنسبة إلى الجزيء رباعي الأوجه فإن أشكال الشد للرابطة E-H تتحول لـ: $a_1 + t_2$. النوع a_1 نشط رامانياً حصراً طالما أن $x^2 + y^2 + z^2$ يتحول لـ: a_1 (انظر صفحة ٩٨ - ٩٩). النوع t_2 نشط في كل من منطقة الأشعة تحت الحمراء والرامان طالما أن x, y, z و xy, yz, xz تتحول لـ: t_2 .



توضح للأنواع الاهتزازية العادية للمعقد ML_6 ثمان الأوجه. النشاط في منطقة i.r. والرامان موضح أيضاً لهذه الأنواع لاحظ أنه طالما هذا الجزيء مركز تماثل فإن الأنواع الرامانية وأنواع i.r. مقصورة طبيعياً.

نواتج الضرب المباشر وقواعد الانتقاء للانتقالات الإلكترونية

تحدد المتجهة الكهربائية ما إذا كان الامتصاص للأشعة الكهرومغناطيسية مسموح به تماثلياً أم ممنوع. يعطي احتمالية الانتقال بمربع التكامل.

$$\int \Psi_{ex} p \Psi_g dt$$

حيث Ψ_{ex} و Ψ_g هي الدوال الموجية للحالة المستقرة والمثارة بالترتيب و p مؤثر المتجهة الكهربائية المسئولة عن الانتقال. وبلغت التماثل فإن ناتج الضرب المباشر ذو الصلة هو:

$$\Gamma(\Psi_g) \times \Gamma(p) \times \Gamma(\Psi_{ex})$$

لانتقال مسموح به يجب أن يكون ناتج الضرب الثلاثي يحتوي على تمثيل كامل التماثل. أي يتحول $\Gamma(p)$ إلى x, y, z طالما أنه هو مؤثر المتجهة الكهربائية.

يمكن اشتقاق التمثيلات غير القابلة للاختزال المقترنة بالدوال Ψ_{ex} و Ψ_g من تماثلات المدارات المعنية المختلة. ويقابل تمثيل الإلكترون في المدار تمثيل ذلك المدار. وتمثيل الدالة الموجية لعدد من الإلكترونات هو ناتج ضرب مباشر لتمثيلات الإلكترونات الفردية.

إذا كان للجزيء حالة مستقرة حيث كل الإلكترونات متزاوجة وكل المدارات ممثلة تماماً فإن Ψ_g بالتالي تقابل لتمثيل كامل التماثل. بالتالي، يمكن إهمال المدارات الممتلئة تماماً، عند تحديدنا لتمثيل المستوى. مثلاً، أن الترتيب الإلكتروني $(\psi_1)^2 (\psi_2)^2 (\psi_3)^1$ للحالة المستقرة يقابل ناتج الضرب المباشر التالي:

$$\Gamma(\psi_1) \times \Gamma(\psi_1) \times \Gamma(\psi_2) \times \Gamma(\psi_2) \times \Gamma(\psi_3)$$

ولكن طالما أن ψ_1 و ψ_2 ممثلة كلية يمكن أن يختصر ناتج الضرب إلى $\Gamma(\psi_3)$.

لثقب في مجموعة مدارية خواص تحويل للتماثل كما للإلكترون وحيد يحتل تلك المجموعة من المدارات، إذن، ومثال، وبصيغة التماثل فإن t_2^1 يمكن أن تستبدل بـ: t_2^1 و e^1 تستبدل بـ: e^1 .

إن للجزيء EH_4 رباعي الأوجه بثمانية إلكترونات تكافؤ، مثلاً، مستوى مستقر يقابل $(t_2)^3 (e)^1$ الذي ينتمي إلى تمثيل كامل التماثل: بناءً على المخطط المداري الجزئي النووي، فإن أدنى مستويات مثارة ستكون مقترنة بالإثارة الإلكترونية التالية:

$$\Psi_{ex}(1) = (a_1)^2 (t_2)^2 (a_1^*)^1$$

و

$$\Psi_{ex}(2) = (a_1)^2 (t_2)^2 (t_2^*)^1$$

وتقابل خواصها التحويلية ما يلي:

$$\Gamma(\Psi_{ex}(1)) = \Gamma(t_2) \times \Gamma(a_1) = \Gamma(t_2)$$

و

$$\Gamma(\Psi_{ex}(2)) = \Gamma(t_2) \times \Gamma(t_2) = \Gamma(t_2) + \Gamma(t_1) + \Gamma(e) + \Gamma(a_1)$$

إن احتمالية الانتقال بالنسبة للإثارة الأولى هي:

$$\int \Psi_{ex}(1) p \Psi_g d\tau$$

$$\Gamma(\Psi_{ex}(1)) \times \Gamma(p) \times \Gamma(\Psi_g) = t_2 \times t_2 \times a_1$$

طالما أن p يتحول إلى $x, y, z, (t_2)$.

لنتائج الضرب مكون كامل التماثل لأن $t_2 \times t_2 = a_1 + e + t_1 + t_2$ و $a_1 \times a_1 = a_1$ وهو إذاً انتقال مسموح.

للانتقال الثاني المكون t_2 كذلك مسموح أيضاً. نتيجة لذلك فكلا الانتقالين مسموحين تماثلياً. إن قاعدة الانتقاء المغزلية تملئ بأن ذلك الانتقال يجب أن يحافظ على نفس التعددية المغزلية وبالتالي فإن الانتقالات المسموح بها تماثلياً الموصوفة أعلاه يمكن أن تعرف كما يلي:

$${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(t_2 + a_1^*)$$

$${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2(t_2 + t_2^*)$$

شيء اصطلاحي أن نصف المستويات الإلكترونية برموز سكونتقليز الكبيرة والمدارات بالرموز الصغيرة.

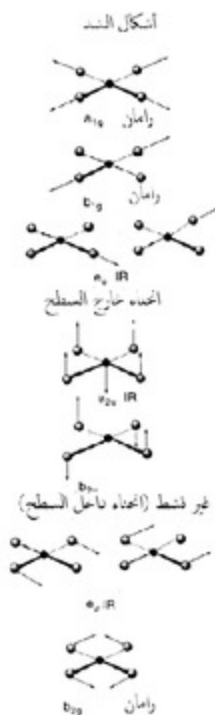
بعض الانتقالات، رغم أنها ممنوعة، تلاحظ وإن يكن بكثافات منخفضة لأسباب الازدواج المهتز. يفصل تقريب بورن - أوبنهايمر الأجزاء الإلكترونية والاهتزازية للدالة الموجية، ولكن إذا كان هناك شيء من الازدواج بينهما، فإن نتائج الضرب المباشر الأكثر ملائمة للتعزم الانتقالي هو:

$$\Gamma(\Psi_g(\text{elec.})) \times \Gamma(\Psi_g(\text{vib})) \times \Gamma(\Psi_{ex}(\text{elec.})) \times \Gamma(\Psi_{ex}(\text{vib.}))$$

حيث (elec.) = الكتروني و (vib) = اهتزازي يمثلان الدوال الموجية الالكترونية والاهتزازية. إذا كان الجزيء في حالته المستقرة الالكترونية والاهتزازية في وقت واحد فإن الازدواج المهتز سيؤدي فقط لاحتمالية انتقال إذا كان:

$$\Gamma(p) \times \Gamma(\psi_{\text{elec.}}) \times \Gamma(\psi_{\text{vib.}})$$

كامل التماثل.



توضيح للأنواع الاهتزازية للمعقد ML_4 المربع المسطح. كذلك موضحة النشاطات في $i.r$ والرأمان للأشكال. لاحظ أنه طالما للجزيء مركز تماثل فإن الأشكال الرأمانية و $i.r$ مقصورة طبيعياً.



توضح للأشكال الاهتزازية العادية للمعقد ML_4 رباعي الأوجه. كذلك موضحة النشاطات الرامانية و i_2 للأشكال. طالما أن ليس لرباعي الأوجه مركز تماثل، فإن الأشكال e_2 نشطة رامانياً وفي منطقة i_2 سواء بسواء.

مثلاً بالنسبة لمعقد فلز انتقالي ثماني الأوجه بنيته الإلكترونية d^6 منخفضة المغزل، فإن الاسكانات الإلكترونية المناسبة للحالة المستقرة تشتق من الشكل ٦، هـ وهي:

$$(a_{1g})^2 (t_{1g})^6 (e_g)^4 (t_{2g})^6$$

وبالتالي فإن الدالة الموجية الجزيئية تكون كاملة التماثل وبمغازل متزاوجه، أي $^1A_{1g}$.
إن الانتقالات الأدنى طاقة إلى المدارات e_g الجزيئية تقود إلى المستويات التالية:

$$^1T_{1g}, ^1T_{2g}, ^3T_{1g}, ^3T_{2g} ((t_{2g})^2 \times (e_g)^1) = (t_{2g} \times e_g) = t_{1g} + t_{2g}$$

طلالما أن ثقباً في مجموعة مدارية له نفس خواص تحويل التماثل كما لإلكترون وحيد في المجموعة، إذاً، فإن الانتقالات المسموح بها مغزلياً للمعقد ثنائي الأوجه هي:

$$\begin{aligned} ^1A_{1g} &\rightarrow ^1T_{1g} \\ ^1A_{1g} &\rightarrow ^1T_{2g} \end{aligned}$$

هذه الانتقالات ممنوعة على أساس مؤثر المتجهة الكهربائية طالما أن:

$$\Gamma(\psi_p) \times \Gamma(p) \times \Gamma(\psi_{ex}) = A_{1g} \times T_{1g} \times T_{1g} (T_{2g}, \text{ أو } T_{2g})$$

لا تحتوي على مكون كامل التماثل.

إذا كان الانتقال متقارناً اهتزازياً معطياً تماثلاً من النوع t_{1u} فإن ناتج الضرب المباشر:

$$\Gamma(\psi_p) \times \Gamma(p) \times \Gamma(\psi_{ex}(elec.)) \times \Gamma(\psi_{ex}(vib)) = A_{1g} \times T_{1g} \times T_{1g} (T_{2g}) \times T_{1u}$$

بالتأكيد له مكون كامل التماثل طالما أن:

$$T_{1u} \times T_{1u} = A_{1g} + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$$

و

$$A_{1g} \times T_{1g} \times T_{1g} \text{ و } A_{1g} \times T_{2g} \times T_{2g}$$

لكليهما مكونات كاملة التماثل في ناتج ضربهما المباشر:

إذاً، تلاحظ مثل هذه الانتقالات لأن ازدواج الأشكال الاهتزازية مع الدوال الموجية الالكترونية فعال بما يكفي لإزالة مركز التماثل بالجزيء عند لحظة حدوث الانتقال الالكتروني. إن معاملات الامتصاص للانتقالات، التي تنسب إلى الاحتمالات الانتقالية، تظل أصغر من تلك للانتقالات المسموح بها إلكترونياً.

مدارات π في الجزيئات التناسقية عديدة الأوجه

على الصفحات (٩٥-٩٧) تم الحصول على اشتقاق تماثلات المدارات من النوع - σ وذلك باستخدام جداول الصفة المناسبة. ويمكن استخدام نواتج الضرب المباشر لإنشاء تماثلات الاندماجات الخطية لمدارات الليجاند من النوع - π . بالذات فإن عمليات الضرب المباشر التالية تُعرّف تماثلات مدارات - π للليجاند:

$$\Gamma_{\sigma} + \Gamma_{\pi} = \Gamma_{\sigma} \times \Gamma_{x,y,z}$$

و

$$\Gamma_{\pi} = \Gamma_{\sigma} \times \Gamma_{x,y,z} - \Gamma_{\sigma}$$

حيث يقابل $\Gamma_{x,y,z}$ التمثيل غير القابل للاختزال للمتجهات x, y, z ويقابل كل من Γ_{σ} و Γ_{π} التمثيلات غير القابلة للاختزال للاندماجات σ و π الخطية للمدارات الذرية. بالنسبة إلى معقد ثماني الأوجه:

$$\Gamma_{\sigma} = a_{1g} + e_g + t_{1u}$$

و

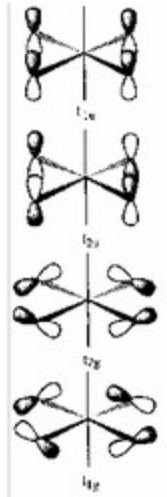
$$\begin{aligned} \Gamma_{x,y,z} &= t_{1u} \\ \Gamma_{\sigma} + \Gamma_{\pi} &= (a_{1g} + e_g + t_{1u}) \times t_{1u} = t_{1u} + (t_{1u} + t_{2u}) + (t_{1g} + t_{2g} + a_{1g} + e_g) \\ \Gamma_{\pi} &= t_{1u} + t_{2u} + t_{1g} + t_{2g} \end{aligned}$$

موضحة بالشكل رقم (٥.٩) أمثلة تمثيلية للاندماجات الخطية للمدارات الذرية التي لها هذه الخواص التحويلية للتماثل.

يؤدي تطبيق ناتج الضرب المباشر على المعقد ML_6 رباعي الأوجه، حيث $\Gamma_{\sigma} = a_1 + t_2$

إلى التمثيلات التالية بالنسبة إلى Γ_{π} :

$$\begin{aligned} \Gamma_{\sigma} + \Gamma_{\pi} &= (a_1 + t_2) \times t_2 = t_2 + a_1 + t_2 + t_1 + e \\ \Gamma_{\pi} &= t_2 + t_1 + e \end{aligned}$$



الشكل رقم (٩، ٥). أمثلة لاندماجات خطية لمدارات من نوع π في معقد ثنائي الأوجه. للمدارات الماسة في جزئ، ثنائي الأوجه عديد الوجوه نفس خواص تحويل التماثل.

أشكال الشد والانحناء

يمكن كذلك استخدام نواتج الضرب المباشر لإجراء تحليل اهتزازي كامل لأشكال الشد والانحناء الاهتزازية بالجزئي.

لأشكال الشد نفس خواص التحويل للتماثل مثل Γ_0 وبالتالي، فإن متجهات الانزياح $3N$ (موضحة بالشكل رقم ٥، ١٠ لجزئ ثنائي الأوجه) للانتقالات المحتملة للذرات الواقعة في أطراف الجزئ تعطى ب: $\Gamma_0 + \Gamma_\pi = \Gamma_0 \times \Gamma_{xyz}$. تتحول متجهات الانزياح للذرة المركزية إلى x, y, z وبالتالي وبالنسبة للجزئ فإن خواص التحويل لكل متجهات الانزياح هي:

$$\Gamma_0 \times \Gamma_{xyz} + \Gamma_{xyz}$$

مثلاً بالنسبة لثمانية الأوجه :

$$\Gamma_O \times \Gamma_{x,y,z} + \Gamma_{x,y,z} = t_{1u} + (t_{1u} + t_{2u}) + (t_{1g} + t_{2g} + a_{1g} + e_g) + t_{1g}$$

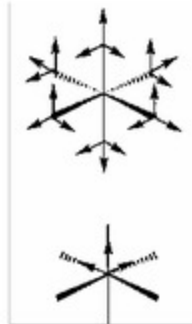
يمكن الحصول على أنواع الاهتزازات (3N-6) من هذه وذلك بطرح أشكال الانتقال والدوران ذات الصلة لكل الجزيء. تتحول أشكال الانتقال ك: $\Gamma_{x,y,z}$ في جدول الصفة وأشكال الدوران ك: Γ_{R_x, R_y, R_z} . بالنسبة إلى ثمانية الأوجه فإن هذه هي بالتحديد t_{1u} و t_{1g} بالترتيب، إذن، فإن الأشكال الاهتزازية الفعلية تتحول إلى:

$$t_{1u} + t_{2u} + t_{2g} + a_{1g} + e_g + t_{1u}$$

أشكال الشد هي: (رامان) a_{1g} + (رامان) e_g + (تحت الحمراء) t_{1u}

أشكال الانحناء هي: (تحت الحمراء) t_{1u} ، t_{1u} ليست نشطة لا في منطقة الأشعة تحت الحمراء ولا في الرامان و t_{2g} (نشطة رامانياً).

مخططات الأشكال الاهتزازية لجزيئات ثمانية الأوجه (ص ١٠٤)، مربعة مسطحة (ص ١٠٧) ورباعية الأوجه (ص ١٠٨) موضحة على هوامش الصفحات المشار إليها.



الشكل رقم (١٠، ٥). متجهات الانزياح لذرات مائحة بالليجانند (بالأعلى) وأيون الفلز المركزي (بالأسفل) لعقد ثماني الأوجه.

تشابه التماثل الفصبي

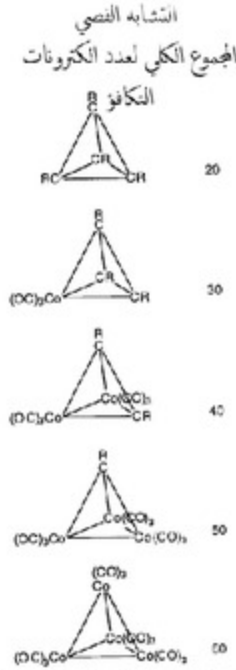
ISOLOBAL ANALOGY

يمدنا تشابه التماثل الفصبي بطريقة جد مفيدة لتفسير بنيات الجزيئات عديد الوجوه التي لها جزأين من مجموعة رئيسية والأخر ومن فلز انتقالي.

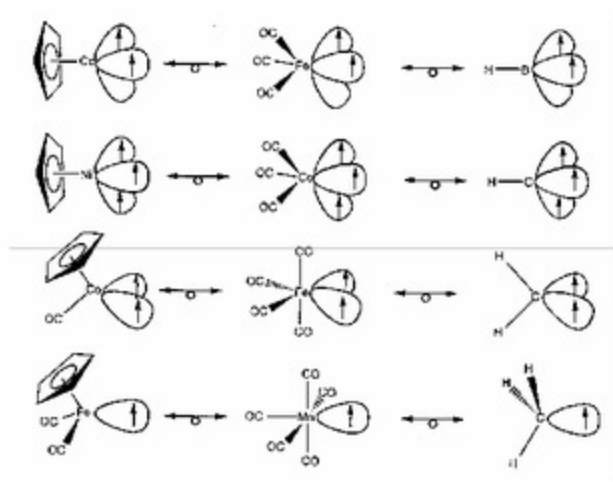
يوضح الشكل رقم (٦.١) سلسلة من جزيئات رباعية الأوجه حيث الأجزاء من C-H تستبدل باستمرار بالأجزاء $\text{Co}(\text{CO})_3$. إذاً، يجب أن يكون للجزأين مقدرات ارتباط متشابهة. بالتحديد، فلكل جزء ثلاث مدارات هجينة متوجهة للخارج، بالنسبة إلى C-H فهي مؤسسة على التهجين sp^3 وبالنسبة إلى $\text{Co}(\text{CO})_3$ فهي مؤسسة على التهجين d^3sp^3 وكل واحد منها مشغول بالكترون وحيد. توصف الأجزاء التي تظهر مقدرات ارتباط متشابهة بأنها متماثلة فصياً ويستخدم الرمز \leftrightarrow ليبدل على هذا التشابه.

أمثلة أكثر لمثل هذه العلاقات للتماثل الفصبي موضحة بالشكل رقم (٦.٢). من المهم أنه مع هذه الأجزاء لكاربونيل الفلز المتسمي للعناصر الانتقالية اللاحقة، فإن المدارات d_{σ} لا تستخدم وبالتالي، فإنها تكون بحد أقصى ثلاث من الهجين المتوجهة خارجياً، وهكذا تجعلها شبيهة لأجزاء المجموعة الرئيسية. تشمل الأجزاء الموضحة بالشكل رقم (٦.٢) أمثلة حيث أنها توفر اثنين أو واحداً من المدارات للارتباط.

الجدير بالملاحظة أن الفرق بين المجموع الكلي لعدد الكترونات التكافؤ في هذه الأجزاء المتماثلة فصياً يساوي عشرة. وبالتالي، فإن سلسلة من الجزئيات عديدة الأوجه المتماثلة بنائياً مثل تلك الموضحة بالشكل رقم (٦.١) تظهر ازدياداً متشابهاً كلما زاد عدد ذرات الفلز.



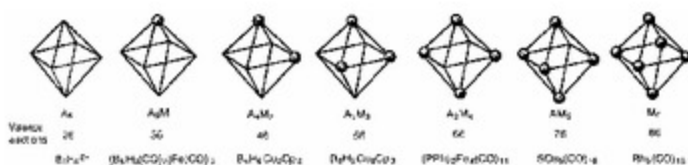
الشكل رقم (٦.١). سلسلة من البنى المتماثلة بنائياً بأجزاء من المجموعة الرئيسية والفلز الانتقالي عند رؤوس رباعي الأوجه.



الشكل رقم (٦،٢). أمثلة لتشابه التماثل الفصي.

أمثلة أكثر لتطبيق تشابه التماثل الفصي على الجزئيات عديدة الوجوه معطاة في

الشكل رقم (٦،٣).



الشكل رقم (٦،٣). أمثلة لسلسلة من المركبات العنقودية ثمانية الأوجه المغلقة ابتداءً بـ $B_6H_6^{2-}$ وانتهاءً

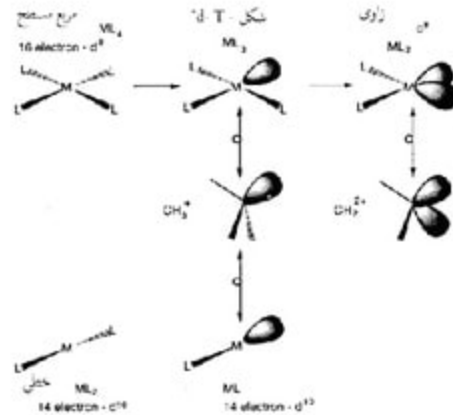
بـ $Rh_6(CO)_{16}$ إن الزيادة بما قدره عشرة إلكترونات في كل مرة تدخل فيها ذرة

فلز إلى داخل القفص شيء خاص جدير بالملاحظة.

طالما أن تشابه التماثل الفصبي مرتبط بوضوح بقاعدة العدد الذري الفعّال فيجب أن يعدل وبالفعل يُهَجَّر في بعض الحالات بالنسبة لأصناف من المعقدات حيث لا ينطبق القانون. ومثلاً، البلاينيوم (البلاتين) وفلزات العملة التي تظهر ميولاً لتكوين معقدات ذات 16 و 14 إلكترون في حالاتها التأكسدية الدنيا، لها علاقات تماثل فصبي تعكس هذه الميولات. فالمعقد $d^8 ML_2$ بالشكل T يكون بذلك متماثلاً فصبياً مع CH_3^- والجزء $d^8 ML_2$ الزاوي متماثل فصبياً مع CH_2^{2+} . بالمثل فإن الجزء $d^{10} ML$ مثلاً، $Au(PPh_3)^+$ متماثل فصبياً مع CH_3^+ و H^+ . هذه العلاقات موضحة بالشكل رقم (٦،٤). إن تشابه التماثل الفصبي لا ينطبق على الأجزاء للفلز المنتمي إلى الفلزات الانتقالية الأولى بليجندات ماحتة - π ، مثلاً، $ReCl_4^-$ حيث يستخدم الفلز مدارات d_{π} في الارتباط.

لوصف شامل لتشابه التماثل الفصبي وتحليل جزء المدار الجزيئي انظر:

T. A. Albright, J. K. Burdett, and M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, 1985.



الشكل رقم (٦،٤). علاقات التماثل الفصبي لمعقدات فلزية ذات 16 و 14 إلكترون.

تفاعلات استبدال الليجان

LIGND SUBSTITUTION REACTIONS

تصنف تفاعلات الاستبدال في التفاعلات غير العضوية بالتجميعة (A) والتبادلية (I) والتفككية (D) بإتباع التسمية التي اقترحها كل من لانغفورد وجراي.

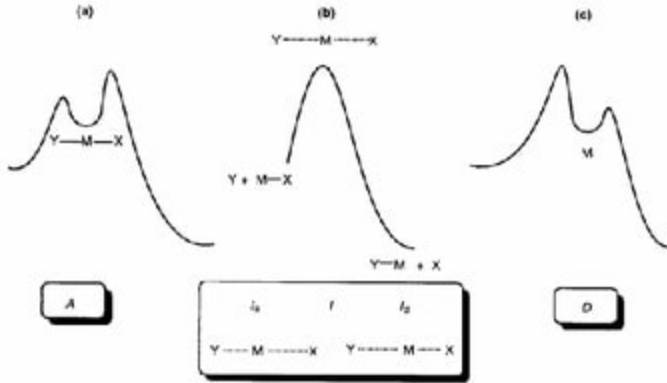
يرتبط في الآلية التجميعة (A)، فإن الليجان الداخل، y بالذرة المركزية M، قبل أن يحدث أي إضعاف معتبر لرابطة المجموعة الراحلة X. (الشكل رقم ١، ٧).

و يعطي تكوين الرابطة M-Y الجديدة ناتجاً وسطياً بعدد تناسق أعلى ويتضمن شكل التفاعل حالتين انتقاليين - تؤدي الأولى إلى تكوين الناتج الوسيط وتؤدي الثانية إلى فقدان X لتكوّن ناتج الإحلال أو الاستبدال MX. بالنسبة للآلية التفككية D، فإن الليجان X، يرحل قبل أن تكوّن المجموعة الداخلة، Y، أي رابطة مع M. وبذا يتكون ناتج وسيط بعدد تناسق أقل. إن تكوين مثل هذا الوسيط ينتج كذلك قمتين في شكل التفاعل (الشكل رقم ٢، ٧)، ولكن طاقة التنشيط المؤدية إلى الناتج الوسيط أكبر من طاقة تكسره. إن عمق المنخفض بين القمتين يحدد تركيز الحالة الثابتة للناتج الوسيط وإذا كان معتبراً فيمكن استبيان أو كشف الناتج الوسيط بالطرق الطيفية.

عملياً فإن كشف الناتج الوسيط مهم للتعرف على الآلية إما A أو D.

إذا كانت عمليات تكوين وكسر الرابطة تحدث تزامنياً فبالتالي توصف الآلية التفاعل المتناغم الناتج تفاعل تبادلي I.

يتضمن شكل التفاعل (الشكل رقم ١، ٧ب) قمة وحيدة فقط ولا يتكون ناتج وسيط.



الشكل رقم (١, ٧). تسوية تفاعلات الاستبدال: $Y+M-X \rightarrow Y-M+X$.

في الممارسة فإن دراسة التفاعلات غير العضوية قد قادت إلى طيف سلوكي كامل من A إلى I وإلى D، وافترضت الحاجة إلى تقسيم جزئي للفئة I. إذا كانت عملية تكوين وكسر الرابطة ليست متزامنة تماماً فقد ينشأ ناتج وسيط ولكن قد لا تكون طاقة استقراره كبيرة بما يكفي ليتكون بتركيز وافرة تسمح بكشفه طيفياً. إذا حدث تكوين الرابطة بطريقة ما أكثر سرعة من كسرها فإن الآلية تعرف بـ: I_1 ، في حين أنه إذا حدث كسر الرابطة بسرعة أكثر من تكوينها فإن الآلية تعرف بـ: I_2 .

بجانب كشف الناتج الوسيط، فإن حجم التنشيط للتفاعل الذي يتم الحصول عليه بدراسة أثر الضغط على معدل سرعة التفاعل، قد يوفر دلالة إذا ما كانت الآلية تصنف أحسن كـ: A، I_1 ، I، I_2 أو D. للتفاعلات التفككية أحجام تنشيط موجبة كبيرة لأن تكوين الناتج الوسيط يستلزم تحرير ليجاند، في حين أن للتفاعلات التجميعية أحجام تنشيط سالبة، بالنسبة إلى تفاعلات التبادل فإن أحجام التنشيط قريبة من الصفر، مع I_2 موجبة قليلاً و I_1 سالبة قليلاً.

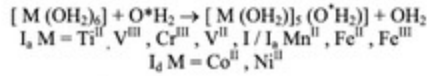
يمكن أن توفر إن إنتروبيا التنشيط طريقة للتمييز بين الآليات (الجدول رقم ٧.١ للأمثلة).

الجدول رقم (٧.١). بعض إنتروبيا التنشيط ($\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$) وأحجام ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) التنشيط لمادة ثنائي ميثيل الفورماميد (DMF) في معقدات ثمانية الأوجه عالية المغزل.

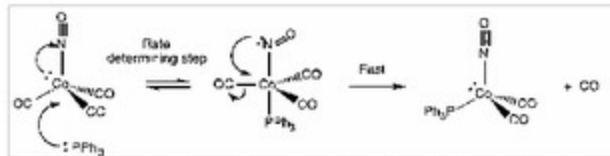
	ΔS^{\ddagger}	ΔV^{\ddagger}
$[\text{Al}(\text{dmf})_6]^{3+}$	28	+13.7
$[\text{Cr}(\text{dmf})_6]^{3+}$	-43	-6.3
$[\text{Fe}(\text{dmf})_6]^{3+}$	-69	-0.9
$[\text{Fe}(\text{dmf})_6]^{2+}$	+14	+8.5
$[\text{Ni}(\text{dmf})_6]^{2+}$	+34	+9.1

أمثلة محددة

تفاعل التبادل التالي:



يتم من خلال آلية تبادلية، ولكن حجم التنشيط يختلف تماثلياً على طول السلسلة الانتقالية الأولى من $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ -12 بالنسبة إلى أيونات فلزية على الجانب اليسار من السلسلة الانتقالية (مقترحة الآلية I_d) إلى $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ +7 لأيونات فلزية على الجانب الأيمن من السلسلة الانتقالية (مقترحة الآلية I_a). انظر الشكل رقم (٧.٢) لتفسير هذا التغير في الآلية.



الشكل رقم (٧.٢). الاستبدال النيكلوفيلي بجزء الماء الموسم بفضل على طول اقنور ثلاثي الطيات بتماسي الأوجه لأسباب تعوقية.

تتوجه المدارات d_{z^2} و d_{xy} بالفلز مباشرة نحو الليجانندات وللمدارات d_{xz} ، d_{yz} ، d_{xy} قمة بين المحاور. إذا كان مداراً واحداً أو أكثر من هذا المدارات فارغة فإن الزوج الحر على جزئيء الماء الداخل يستطيع أن يدخل في تداخل مفضل استقرارياً بمدارين وإلكترونين. هذا يشجع على الآلية I_e . ولكن إذا كانت ممتلئة تماماً فسيكون بالتالي تداخلاً تنافرياً من الزوج الحر والمدار d الممتلئ وتصبح الآلية I_a أقل تفضيلاً.

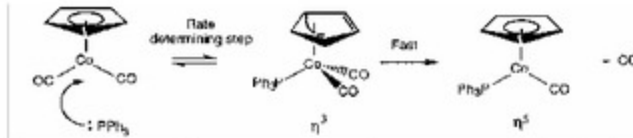
تفاعلات تجميعية

تتم تفاعلات الاستبدال للمركبات رباعية الأوجه لعناصر المجموعة 14 و 15 مثل MR_3Cl ($M=Si, Ge, Sn$) وتفاعلات استبدال الفوسفين لمعدقات الفلزات الانتقالية رباعية الأوجه مثل $MCl_2(PR_3)_2$ ($M=Co, Ni$) بطريقة آلية تجميعية.

تفاعلات الاستبدال لمعدقات d^8 المربعة المسطحة

قد تتضمن هذه إما هجوماً مباشراً بالليجاند أو جزئيء المذيب النيكلوفيلي. والنتيجة الوسيط خماسي التناسق قد يُتبع كآلية A . والشائع أكثر أنه ليس كآلية I_a . وتقع أحجام التنشيط في المدى بين 10- إلى $5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

وتقوم معدقات الفلزات الانتقالية العضوية ذات الـ 18 إلكترون التي لها ليجانندات قادرة أن تعمل إما كماغحة n أو $(n-2)$ إلكترون مثل NO و C_3H_3 بتفاعلات استبدال تجميعية.



وبتلك الوسيلة فإن المعقد الابتدائي والنتيجة النهائي ومعقد الحالة الانتقالية يعمل وفق قاعدة (EAN) العدد الذري الفعال.

تفاعلات تفككية

تتم تفاعلات الاستبدال لمعدلات الفلزات الانتقالية العضوية ذات الـ 18 إلكترون ويصفات منح الكتروني غير مكتسبة مثل CO ، PR_3 ، NH_3 ، عن طريق آلية تفككية، مثلاً، فإن تفاعلات $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ، $\text{Ni}(\text{P}(\text{OEt})_2)_4$ ، $\text{Cr}(\text{CO})_6$ و $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ لها عامة قانون معدل سرعة من الرتبة الأولى (معدل السرعة = K (معدل).

إذا وجد ناتج وسيط بعدد تناسق منخفض وهناك حجم تنشيط موجب كبير فإن الآلية هي D. إن غياب الناتج الوسيط ويقانون لمعدل السرعة من النوع: معدل السرعة = K [معدل] [ليجاند] سويماً مع حجم تنشيط موجب قليل، كل ذلك يقترح الآلية Ia. معدلات سرعة استبدال ليجاند المعقدات الفلزية

يلخص الجدول رقم (٧.٢) ثوابت معدل السرعة لتبادل الماء في سلسلة من المعقدات. من الواضح أن الأيونات M^{2+} (المائية) أكثر قابلية بكثير من الأيونات M^{3+} (المائية)، وتزداد معدلات السرعة مع ازدياد حجم الأيون بالنسبة للعناصر غير الفلزية. وتعتمد معدلات السرعة داخل السلسلة M^{2+} (المائية) كثيراً جداً على الترتيب d الالكتروني للأيونات.

إن أكثر الأيونات خمولاً هو Ni^{2+} (المائي)، d^8 ، الذي له أعلى طاقات استقرار المجال الليجاندي لمعد عالي المغزل. إن إضافة الليجاند أو فقده سيؤدي إلى بعض الفقد لطاقة الاستقرار هذه. إن المعقدات d^9 و منخفض المغزل d^8 كذلك خاملة بسبب فقد طاقة الاستقرار عند تحقيق الحالة الانتقالية.

للأيونات d^5 ، d^6 و d^7 معدلات سرعة تبادلية بقيمة $10^7 - 10^8 \text{ s}^{-1}$ تقريباً وهي في المدى المتوقع للأيونات M^{2+} المائية بناءً على حجم الأثار.

بالنسبة لهذه الأيونات فإن طاقات استقرار المجال الليجاندي لثمانية الأوجه هي صفر (d^5 ، Mn^{2+}) أو صغيرة (d^6 ، Co^{2+} ، d^7 ، Fe^{2+}). وعلى العكس فبالنسبة إلى معقدات

d^0 ، d^4 ، Cu^{2+} ، Cr^{2+} فهي بالذات قابلة (معدلات سرعة $\approx 10^9 s^{-1}$) لأن معقدات بمثل هذا الترتيب الالكتروني معروفة لها بنيات هندسية ثمانية الأوجه غير منتظمة. عموماً، فإن لهذه المعقدات بنيات هندسية رباعية الأوجه مشوهة. ينشأ هذا التشوه من استقرار مدار d^2 في مجموعة e_g لمدارات ثماني الأوجه.

يمكن استخدام نموذج الالتلاف الزاوي لحساب طاقات البنيات الهندسية ثمانية الأوجه المغطاة. إن الفرق في الطاقة أصغر بالنسبة إلى معقدات d^2 ومعقدات d^4 منخفضة المغزل.

الجدول رقم (٧،٢). ثوابت معدلات السرعة، k لمبادلة OH_2 عند $25^\circ C$.

Metal Ion	D°	k/s^{-1}
$[Na(OH_2)_6]^+$	0	8×10^9
$[Mg(OH_2)_6]^{2+}$	0	1×10^5
$[Ca(OH_2)_6]^{2+}$	0	2×10^8
$[Sr(OH_2)_6]^{2+}$	0	4×10^8
$[Al(OH_2)_6]^{3+}$	0	1.8
$[Ga(OH_2)_6]^{3+}$	0	1×10^3
$[In(OH_2)_6]^{3+}$	0	2×10^5
$[Cr(OH_2)_6]^{3+}$	3	3×10^{-6}
$[Cr(OH_2)_6]^{2+}$	4	7×10^9
$[Mn(OH_2)_6]^{2+}$	5	3×10^7
$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$	5	3×10^3
$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$	6	3×10^6
$[Co(OH_2)_6]^{2+}$	7	1×10^6
$[Ni(OH_2)_6]^{2+}$	8	3×10^4
$[Cu(OH_2)_6]^{2+}$	9	8×10^9
$[Zn(OH_2)_6]^{2+}$	10	2×10^7

لنقاش أكمل لطاقات استقرار المجال الليحاندي انظر صفحة ١٩ و ٢٠:

R. A. Henderson, The Mechanism of Reaction at Transition Metal Sites, OUP, Oxford, 1993, p 27-28.

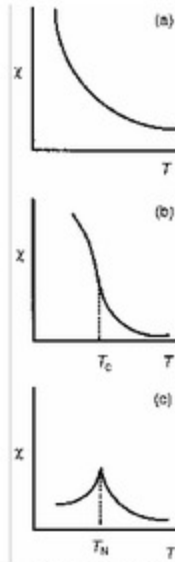
الظاهرة المغناطيسية (تعاونية)

MAGNETIC PHENOMENA (CO-OPERATIVE)

إن مناهب الديامغناطيسية والبارامغناطيسية قد نوقشت في أساسيات الكيمياء غير العضوية ١ ، وأن مثل هذه الخواص المغناطيسية لمعقد مفرد يمكن أن تنسب إلى تلك الملاحظة لعينة صلبة محتوية على بلايين الجزيئات. ولكن ، هناك مركبات أخرى حيث تتأثر مغازل الإلكترون على أي جزيء بعينه بتلك الموجودة على جزيئات مجاورة وبالتالي فإن السلوك المغناطيسي الملاحظ هو ظاهرة تراكمية.

إن مادة بارامغناطيسية تقليدية قابلة مولارية ، χ ، تتناسب عكساً مع الحرارة (نص قانون كوري على $\chi = C / T$ حيث C هو ثابت كوري) تؤدي إلى الرسم البياني الموضح في (الشكل رقم ٨.١ أ). في مادة فيرومغناطيسية فإن المغازل المغناطيسية على أحد الجزيئات تفضل أن تصطف موازية إلى تلك بالجزيئات المجاورة. هذا التفضيل يمكن أن يثبت فوق عدة آلاف من وحدات الخلايا لينشئ حقلاً مغناطيسياً. للعينة الفيرومغناطيسية رسم بياني ل: χ مقابل T يميز موضح في (الشكل رقم ٨.١ ب) ، حيث أسفل حرارة كوري T_c فإن قابلية العينة تزداد مقارنة بتلك المتوقعة بناءً على قانون كوري ، بسبب اصطفاغ المغازل. في المادة مضادة الفيرومغناطيسية فإن المغازل المغناطيسية على أحد الجزيئات ، تفضل أن تضطجع في توازي منعكس مع تلك للجزيئات المجاورة ويترتب على ذلك أن القابلية أسفل حرارة نيل تنخفض مقارنة بتلك المتوقعة من قانون كوري (الشكل رقم ٨.١ ب).

الظاهرة المغناطيسية لروابط فلز - فلز المضاعفة



الشكل رقم (٨، ١). رسوم بيانية مميزة للقابلية المولارية مقابل درجة الحرارة لمواد (a) بارامغناطيسية. (b) فيرومغناطيسية و(c) مضادة الفيرومغناطيسية. في (b) يحدث السلوك الفيرومغناطيس تحت درجة حرارة كوري T_c ، وفي (c) يحدث السلوك المضاد للفيرومغناطيسية تحت درجة حرارة نيل T_N .

لنفاش أكثر تفصيلاً انظر:

P. R. Cox, Transition Metal Oxides, Clarendon Press, Oxford, 1992.

يلاحظ ترتيباً مغناطيسياً صافياً في المواد الفيرومغناطيسية وذلك تحت درجة حرارة نيل، لأن المغازل تصطف بطريقة التوازي المتعاكس، ولكن طالما أن هناك أكثر من نوع واحد من المراكز المغناطيسية في المادة فإن المغازل لا تلغى كلية. وبالتالي فإن العينة لها صافي قابلية مغناطيسية حتى عند درجة الصفر المطلق.

لكل أكاسيد الفلزات الانتقالية، MO، بنية كلوريد الصوديوم مع أن في بعض الأوقات ليست بمركبات تكافئية بسيطة. في بنية كلوريد الصوديوم فإن المحيط ثماني الأوجه حول الفلز يؤدي إلى الانقسام $t_{2g} - e_g$ الذي نوقش سابقاً (ص ١٢). تتجه المجموعة t_{2g} غير الرابطة نحو المدارات الملائمة على أيونات الفلز المجاور والانتلاف بين المدارات t_{2g} صغير لكنه معتبر بما يكفي لتنشأ بنية شريطية.

إذا كان الترتيب يحدث بطريقة تتموضع فيها كل المغازل الالكترونية على الفلزات مفضلة الوضع المتوازي فإن الفرومغناطيسية هي الناتج. إذا فضلت أن تصطف المغازل الالكترونية على الفلزات بطريقة التوازي المتعاكس، كما هو موضح بالشكل رقم (٨،٢) فيتبع الفرومغناطيسية المضادة.

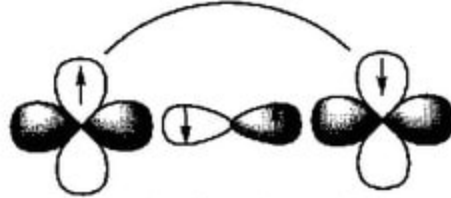
فإذا كانت التداخلات التي تنتج في هذه الاصطفاات قوية فإن الانتقال من السلوك الفرومغناطيسي أو الفرومغناطيسي المضاد إلى البارامغناطيس يحدث عند درجات حرارة عالية، وفي حين كونها ضعيفة فتلزم درجات حرارة منخفضة لهذا الانتقال.

الآلية المهمة التي بتصطف بها مغازل الأيونات الفلزية في المواد الصلبة هي آلية التبادل الفائقة. في الأكاسيد الفلزية MO التي لها بنيات كلوريد الصوديوم فإن الالكترونات بالمدارات e_g يمكنها أن تتداخل مع الزوج المداري في مدارات p على أيون الفلز المجاور بطريقة التوازي المتعاكس، أي مؤدية إلى تداخل فيرومغناطيسي معاكس. نتيجة لذلك فإن الأكاسيد الفلزية MnO، $Fe_{1-x}O$ ، CoO و NiO التي لها الكترونات تحتل مدارات e_g تظهر تداخلات فيرومغناطيسية مضادة ودرجات حرارة نيل المقابلة هي:

MnO	$Fe_{1-x}O$	CaO	NiO
122 K	198 K	293 K	523 K

تعكس الزيادة في درجة حرارة نيل عبر سلسلة التداخلات القوية بين الفلز والليجانند عبر السلسلة كلما تقلصت الأيونات الفلزية في حجمها.

متداخلة بطريقة التضدية القوية ومغناطيسية

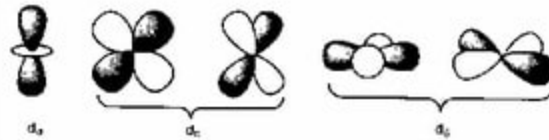


الشكل رقم (٨،٢). يوضح المخطط الاندماج القويومغناطيسي المتضاد لمدارات الفلز من خلال استقطاب المغزل للإلكترونات في مدار 2p بالأكسجين.

روابط مضاعفة بين الفلز والفلز

Multiple metal-metal bonds

تكون الفلزات الانتقالية مدى واسع من المركبات التي تحتوي على أكثر من ذرة فلزية واحدة. بالذات، وتشير المسافات القصيرة بين الفلز والآخر في بعض هذه المركبات إلى وجود الارتباط المباشر بين الفلز والفلز. يتطلب تكوين الروابط المضاعفة بين الفلز والفلز الائتلاف الفعّال بين مدارات d لذرات الفلز. فكلما ازدادت حالة الأكسدة للفلز انكمشت المدارات وتضاءلت ائتلافاتها مع مدارات d بالذرات القريبة. تسمح الخواص العقدية لمدارات d، كما هو موضح بالشكل رقم (٨،٣) بائتلافات بين مدارات d لذرتي فلز التي يمكن أن يكون نتاجها أقصى رتبة رابطة بين الفلز والفلز قدرها خمسة أي σ واثنان π واثنان δ من الروابط.



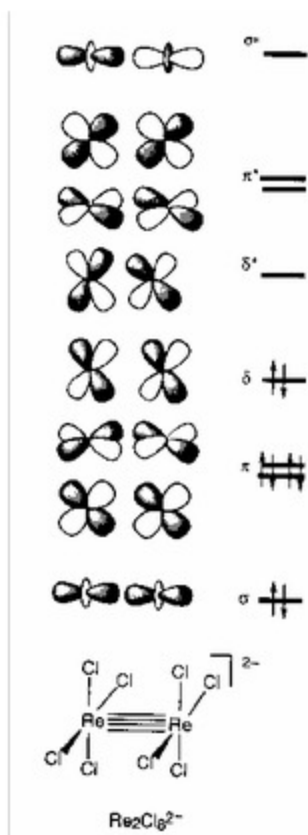
الشكل رقم (٨،٣). الخواص العقدية لمدارات d المنتسبة إلى المحور x.

في المركبات ثنائية البلورة فإن أقصى رتبة رابطة لا تلاحظ لأن واحداً أو أكثر من مدارات d يستخدم في تكوين الروابط بين الفلز والليجاندا ولا تتوفر لتكوين روابط مضاعفة بين الفلز والفلز. مثلاً، في $[Re_2Cl_8]^{2-}$ ، حيث للفلزات حالات أكسدة رسمية قدرها +3 (أي أن الترتيب الإلكتروني لأيون الفلز هو d^4). يستخدم المدار d_{xy}^2 بالفلز في تكوين الهجائن dsp^2 التي في مقدورها استقبال أزواج الكترونية حرة من الليجاندا الأربعة عند تكوين مجموعات $ReCl_4$ - المربعة المسطحة.

تألف مدارات d الأربعة بالفلز الباقية لتكوين رابطة رباعية بين الفلز والفلز. المدارات الجزئية الرابطة والنايذة للارتباط المقترنة بمثل هذه الرابطة الرباعية، موضحة بالشكل رقم (٨.٤). يحتاج المكون d أن تتبنى أجزاء $ReCl_4$ - بنية مكسوفة لتحقيق أعلى ائتلاف بين مدارات d_{xy} .

هناك سلاسل لجزيئات ثنائية البلورة ذات صلة، تتغير فيها رتبة الرابطة بين الفلز والفلز الرسمية مع إسكان المدارات النايذة للارتباط الموضحة بالشكل رقم (٨.٤). أمثلة لمثل هذه المركبات بعدد من الإلكترونات يتراوح بين 8-16، معطاة بالجدول رقم (٨.١).

يزداد طول الرابطة بين الفلز والفلز بطريقة استمرارية كلما قلت رتبة الرابطة الرسمية بين الفلز والفلز. تتحدد رتبة الرابطة بين الفلز والفلز أساساً للفلزات الانتقالية الأولى بعدد الكترونات d المقترنة بأيون الفلز في حالة أكسدته الرسمية. الأيون الفلزي d^4 ، مثل Mo^{2+} ، Te^{3+} أو Re^{3+} يقدر أن يكون ما مجموعه أربعة من الروابط بين الفلز والفلز.



الشكل رقم (٤، ٨). المدارات الجزيئية والبنية للأيون $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$.

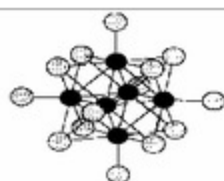
الجدول رقم (١، ٨). أمثلة لمركبات ثنائية البلمرة بارتباط بين الفلز والفلز.

البنية الالكترونية	المسافة M - M/ pm	رتبة الرابطة الرسمية	المركب وعدد الكترولونات d الداخلة في الارتباط بين الفلز والفلز
$\sigma^2\pi^4\delta^2$	224.1(7)	4	$[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$
$\sigma^2\pi^4\delta^2$	222.8(4)	4	$[\text{Re}_2\text{Br}_8]^{2-}$
$\sigma^2\pi^4\delta^2$	214.7(4)	4	$[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]^{2-}$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$	224.7(1)	3	$\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2)_4$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$	212.8(1)	3	$\text{Tc}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$	219.5(2)	3	$[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*1}$	224.8(1)	2.5	$[\text{Ru}_2(\mu_2\text{-acetato})_4(\text{OH}_2)_2]^+$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$	226.1(3)	2	$[\text{Ru}_2(\mu_2\text{-acetato})_4(\text{thf})_2]$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$	241.3(1)	1	$[\text{Ru}_2(\mu_2\text{-acetato})_4(\text{S-thf})_2]$
$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}\sigma^{*2}$	257.8(2)	0	$[\text{Pd}_2(\mu_2\text{-acetate})_4(\text{OH}_2)_2]^{2+}$

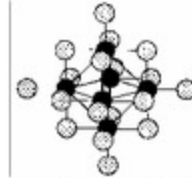
يمكن تكوين الروابط الأربعة بين الفلز والفلز بالطرق التالية :

١ - أربعة روابط أحادية بين الفلز والفلز :

في الأنيون العنقودي $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$ ثماني الأوجه فإن كل أيون من Mo^{II} يكون أربعة روابط فلز - فلز على طول أطراف ثماني الأوجه. وفي الأيون العنقودي $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}\text{Cl}_6]^{4-}$ ذي الصلة فإن كل ذرة فلز تكون أربعة روابط ثلاثية المركز ثنائية الالكترولونات على وجوه ثماني الأوجه. وهذا يؤدي إلى ما مجموعه ثمانية روابط ثلاثية المركز ثنائية الالكترولونات على الوجوه الثمانية لثماني الأوجه. توضح أدناه بنيت الأنيونات العنقودية $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ و $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$.



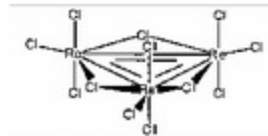
بنية الأيون $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$



بنية الأيون $[Ta_6Cl_{12}]^{4+}$

٢- زوجان من الروابط الثنائية:

في الأيون العنقودي $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ المثلث (توضح البنية أدناه) فإن كل أيون من $Re^{IV}(d^4)$ يكون زوجاً من الروابط الثنائية مع ذرات الفلز المتاخمة.



بنية الأيون $[Re_3Cl_{12}]^{3-}$

Re - Re = 246 - 247 pm.

٣- رابطة رباعية:

في $[Re_2Cl_8]^{2-}$ فإن الأيونات $Re^{IV}d^4$ تكون رابطة مضاعفة رتبها أربعة، وذلك بالاستفادة من تداخلات الارتباط بين σ ، 2π ، δ (اتلاف $d_{xy} - d_{xy}$) الموضحة بالشكل رقم (٨.٤).

٤- رابطة ثلاثية وأحادية:

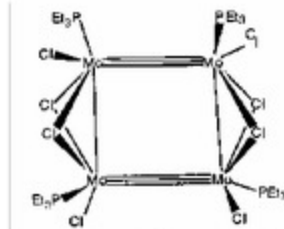
يوفر المركب العنقودي $[Mo_6Cl_8(PEt_3)_4]$ مثلاً لهذا التنظيم الارتباطي (انظر

الشكل رقم (٨.٥).

في هذه المركبات فإن تنظيمات الربط بين الفلز والفلز التي ليس لها شبيه في كيمياء المجموعة الرئيسة تنشأ بسبب أن أيونات الفلز قادرة على الاستفادة من مدارات d الفلزية بالإضافة إلى d_0 و d_{10} .

تكون العناصر الانتقالية الأولى ذات البنية d^0 الالكترونية مركبات مرتبطة ثلاثياً مثل: $Mo_2(OR)_6$ ، و $[W_2Cl_6]^{2-}$ ، التي تستخدم مدار d_0 و مدار d_{10} الفلزية.

بالنسبة إلى معقدات العناصر الانتقالية الأخيرة ذات الليجانندات الحمضية من نوع π فإن رتبة الرابطة بين الفلز والفلز تحدد بعدد الكترولونات التكافؤ الكلية، أي بقاعدة العدد الذري الفعال. بالنسبة إلى مركب ثنائي البلمرة به رابطة فلز- فلز فإن هذا يعني بأن 34 من الكترولونات التكافؤ تقترن برتبة رابطة فلز- فلز رسمية قدرها 1، وتقترن 32 من الكترولونات التكافؤ برتبة رابطة قدرها 2، و 30 تقترن برتبة رابطة قدرها 3. الأمثلة المحدودة لمثل هذه الجزئيات موضحة بالشكل رقم (٨،٦) في هذه المركبات ليس هناك أي ربط رسمي بين عدد الكترولونات d وعدد الروابط بين الفلز والفلز التي تكونها ذرات الفلز.



الشكل رقم (٨،٥). بنية العنقود $[Mo_4Cl_8(PEt_3)_6]$.

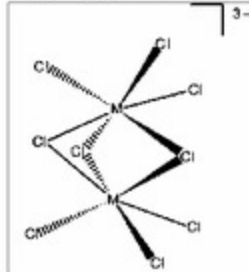


تؤدي الزيادة في العدد الكمي الرئيس عند الاتجاه من أعلى إلى أسفل لعمود الذرات الفلزية الانتقالية إلى أقصى حد في ابتعاد دالة التوزيع القطرية من النواة مما يترتب عليه ازدياد الائتلاف بالترتيب $5d < 4d < 3d$ - لهذا أثر عميق على القوة النسبية للارتباط بين الفلز والفلز.

إن الأيونات $[M_2Cl_6]^{2-}$ ($M = W, Mo, Cr$) لها بنيات مؤسسة على تقاسم وجوه ثماني الأوجه كما هو موضح بالشكل رقم (٨,٧).

فمركب التنغستن الذي له أقوى ارتباط بين الفلز والفلز ديامغنتيس والمسافة بين الفلز والفلز تساوي 242 pm. ولا يتغير كثيراً طول الرابطة بين الفلز والفلز إذا تغير الكاتيون المضاد. بالعكس تظهر مركبات الموليبيديوم مسافات قدرها 252- 282 pm بين Mo و Mo اعتماداً على الكاتيون، ويمكن تفسير خواصها المغناطيسية إما بمحدود المستوى المستقر الديامغنتيسي بمستويات مشاركة بارامغناطيسية واقعة في الأسفل في وفاق مع مخطط المدارات الجزيئية. حيث الانقسامات (بين المدارات الفلزية الرابطة والنايذة للارتباط) ليست كبيرة أو كأيونين فلزيين بينية d^3 الكترونية متزاوجة بقوة بطريقة الفيرومغناطيسية المضادة. هذان التفسيران يشيران إلى أن الارتباط بين الفلز والفلز ليس بالقوي جداً.

في $[Cr_2Cl_6]^{3-}$ فإن المسافة بين الفلز والفلز أكثر طولاً (312 pm) وتتوافق الخواص المغناطيسية مع وجود اثنين من Cr^{3+} اللذين ليسا متزاوجين مغناطيسياً. إذاً، فإن المعطيات البنوية والمغناطيسية تؤكد غياب تداخلات الارتباط بين الفلز والفلز.



الشكل رقم (٨،٧). بنية ثنائية ثمانية الأوجه متقاسمة الوجوه للمركب $[M_2Cl_6]^{3-}$.

لتقاش أكثر عمقاً في الارتباط المضاعف انظر :

F. A. Cotton and R. A. Walton, Multiple Bonds Between Metal Atoms, Clarendon Press, Oxford, 1993 and Structural and Electronic Paradigms In Cluster Chemistry, Ed. D. M. P. Mingos, Springer-verlag, Berlin, 1997.

نظرية الزوج الإلكتروني

الهيكليّة لعدد الأوجه

POLYHEDRAL SKELETAL ELECTRON PAIR THEORY (PSEPT)

تقرن نظرية الزوج الإلكتروني الهيكليّة لعدد الأوجه البنيات ثلاثية الأبعاد للجزيئات عديدة الأوجه (PSEPT) بعدد الكتلونات التكافؤ الكلي. إنها تمثل شبيهاً لنظرية الزوج الإلكتروني لغلاف التكافؤ لجزيئات قفصية ثلاثية الأبعاد (VSEPR). إن كل رأس في أبسط البنيات القفصية ثلاثية الأبعاد موصول لثلاثة رؤوس أخرى.

بعض البنيات الهندسية الهيكليّة النموذجية للموصل الثلاثي موضحة بالشكل

رقم (٩.١).

يمكن وصف مثل هذه الجزيئات باستخدام مخظطات تقليدية للارتباط ثنائي

المركز ثنائي الإلكترونيات على أساس قاعدة العدد الذري الفعّال.



الشكل رقم (٩، ١). أمثلة لعديدات الأوجه.

طالما أن كل ذرة رأسية في جزيء عديد الأوجه موصول ثلاثياً فإن E_n أو E_nH_n يستخدم ثلاثة إلكترونات لتكوين روابط طرفية وله إما الرابطة E-H أو زوج حر موجه بعيداً من مركز عديد الأوجه. وبالتالي، فإن الجزيء العنقودي مقترن بما مجموعه $5n$ من الإلكترونات التكافؤ (n هو عدد الذرات الرأسية). إن أجزاء المجموعة الرئيسة B-H، و C-H و N-H و ذرات المجموعة الرئيسة P، Si و S هي مكونات رأس عامة وتستخدم ثلاثة مدارات هجينة (تقريباً sp^3) للارتباط بذرات أخرى داخل عديد الأوجه وهجيناً واحداً إما لتكوين رابطة خارجية أو لإيواء زوج حر كما هو موضح أدناه.

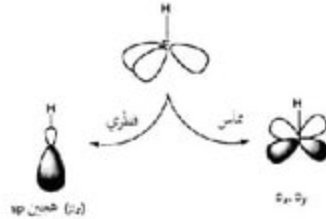


بعض الأمثلة لجزيئات عديدة الأوجه موصولة ثلاثياً لعناصر المجموعة الرئيسية
معطاة بالجدول رقم (٩،١).

الجدول رقم (٩،١). أمثلة لجزيئات عديدة الأوجه موصولة ثلاثياً.

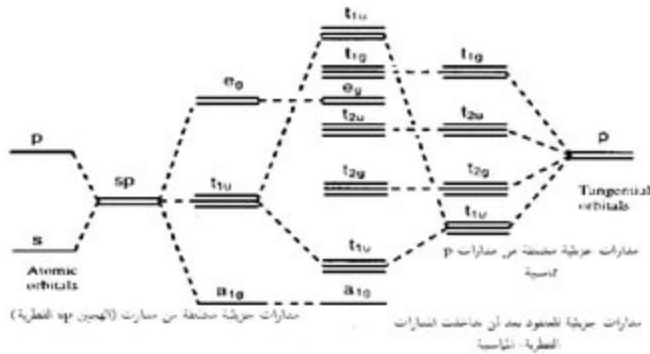
البنية الهندسية	أمثلة	عدد الكبرونات التكافؤ (5n)
رباعي الأوجه	P_4	20
	C_4R_4	20
	Si_4^{4+}	20
مثلث	C_6R_6	30
منشوري	Si_6R_6	30
مكعب	C_8H_8	40
	Si_8R_8	40
	$Si_4O_8R_4$	40
	$Al_4N_4R_8$	40
هرمي	C_4H_4	40
عشري الأوجه	$C_{20}H_{20}$	100

إذا كان هيكل عديد الأوجه موصول رباعياً فليس بإمكان الأجزاء E-H بعد ذلك أن تكون روابط ثنائية المركز ثنائية الالكترونات حصرياً. وبالتالي لا بد أن يستخدم نظاماً للارتباط غير ممرکز. مثلاً، في $[B_6H_6]^{2-}$ ثماني الأوجه فإن المدارات الجزيئية غير الممركرة قد تشتق عن طريق تجزئة المدارات الثلاثة الهجينة المتوجهة خارجياً إلى مكونات قطرية ومماسية كما هو موضح بالشكل رقم (٩،٢):



الشكل رقم (٩،٢). المكونات القطرية والمماسية للمدارات المساهمة في المدارات الجزيئية الهيكلية للجزيئات ثلاثية الأوجه.

يتحول الهجين sp في $[B_6H_6]^{2-}$ ثماني الأوجه إلى a_{1g} و e_g و t_{1u} . إن الاندماج a_{1g} الخطي رابط قوي لأن كل الائتلافات متطابقة، والاندماج e_g نابذ قوي للارتباط لأن الائتلافات المجاورة التالية غير متطابقة ولكن t_{1u} غير رابطة لأنه ليس هناك مساهمات من المدارات على الذرات القريبة. توضح بالشكل رقم (٩،٣) الطاقات النسبية للمدارات الجزيئية القطرية للأيون $[B_6H_6]^{2-}$.



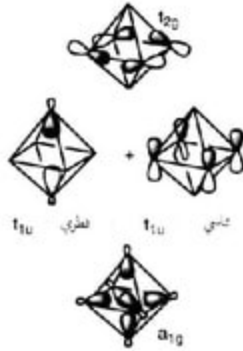
الشكل رقم (٩،٣). تكوين المدارات الجزيئية لعنقود من الهجين sp القطري المتوجه إلى داخل العنقود ومن مدارات p المماسية في $[B_6H_6]^{2-}$ ثماني أوجه المجموعة الأخرى من المدارات الهجين sp بين ذرات البورون وذرات الهيدروجين.

تتحول الأزواج الستة من المدارات (p_x, p_y, p_z) المماسية في الزمرة التقطية لثماني الأوجه إلى t_{2g}, t_{1g}, e_g, e_g . إن شكل المدارات متماثل حول المستوى غير الرابط بمدارات ستة جزيئية قوية الربط وستة ناهضة بقوة للارتباط.

إذا أدمجت المكونات الفرعية القطرية والمماسية بمخططات المدارات الجزيئية (أي إذا سمح للمدارات t_{1g} القطرية و e_g المماسية للاندماج) فمن الثابت أن الارتباط في $[B_6H_6]^{2-}$ يميز بمدار جزيئي قطري واحد ثابت جداً له التماثل a_{1g} وبسته مدارات جزيئية مماسية رابطة تماثلها t_{1g} و t_{2g} .

هذا يكون ما مجموعه سبعة (أي $n+1$) من المدارات الجزيئية الهيكلية الرابطة.

إن مخططات التداخل المداري الرابط الكلي a_{1g} ، والاندماج الرابط t_{1g} القطري / المماسي، وواحد من مدارات t_{2g} الرابطة موضحة بالشكل أدناه:



يمكن لتوعية التحليل أن تتسع لجزيئات أخرى عديدة الأوجه موصولة رباعياً وتتبع الاستنتاجات منهجاً شبيهاً، أي لجميعها مدار واحد جزيئي رابط قطري مستقر جداً وما عدده n من المدارات الجزيئية الهيكلية المماسية الرابطة.

أمثلة أخرى لهياكل عديدة الأوجه موصولة رباعياً موضحة بالشكل رقم (٩.٤).
 إذا ضُمنَت الالكترونات المساهمة في الارتباط E-H، فإن الجزئيات الموصولة
 رباعياً والموصوفة أعلاه تتميز بما مجموعه $4n + 2$ من الكترونات التكافؤ، أي أن $2n$
 مقترنة بالروابط E-H النهائية وتحتل الالكترونات $2n+2$ من الأزواج الالكترونية)
 المدارات الجزئية الرابطة القطرية والمماسية.



ثنائي الأوجه



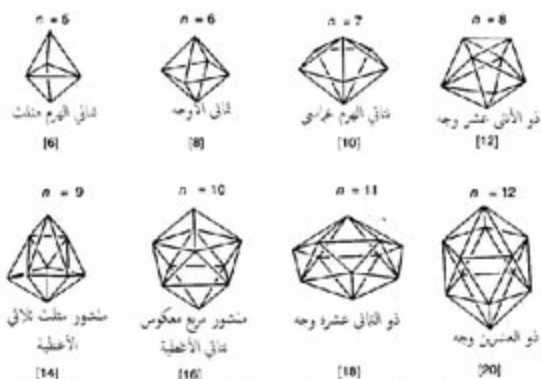
منشور مربع معكوس



مكعب ثنائي الأوجه

الشكل رقم (٩.٤). أمثلة لهياكل عديدة الأوجه موصولة رباعياً.

بالإضافة إلى الجزئيات عديدة الأوجه الموصولة رباعياً والموصوفة أعلاه، فإن
 عناصر القطاع P تكون سلسلة من الجزئيات القفصية التي تتخذ البنيات الهندسية
 عديدة الأوجه التي لها حصرياً وجوه مثلثة: هذه العديدة الأوجه توصف بمثلثة
 الوجوه (الحرف Δ الإغريقي يعني مثلث) كما هو موضح بالشكل رقم (٩.٥):



الشكل رقم (٩،٥). تشير هياكل المثلثات عديدة الوجوه والأرقام داخل الأقواس المربعة إلى عدد الوجوه المثلثة.

تمثل رؤوس عديدة الوجوه، عندما تسقط على سطح كروي، أكثر الطرق كفاءة لتغطية السطح الكروي ولها كذلك أقصى عدد من التوصيلات بين الرؤوس لأي من عديدات الوجوه الكروية. وتجعل الخاصية الأخيرة هياكل نموذجية لعديدات الوجوه ناقصة الإلكترونات لأنها تزيد مدى عدم التمرکز إلى الحد الأعلى وذلك بتقاسم الإلكترونات بقدر الإمكان.

إن جزيئات عديدة الوجوه E_nH_n الموضحة بالشكل رقم (٩،٥) نمط للمدارات الجزيئية الهيكلية شبيه بتلك للجزيئات عديدة الوجوه الموصولة رباعياً. ولها كلها ما عدده $(n + 1)$ من المدارات الجزيئية الهيكلية الرابطة واحد قطري و n مماسي. مثل هذه الجزيئات تتميز بما مجموعه $4n + 2$ من الكترولونات التكافؤ - $2n + 2$ منها يحتل المدارات الجزيئية الهيكلية و $2n$ منها تحتل الروابط E-H النهائية (الطرفية). إن الأمثلة للجزيئات مثلثة الوجوه التي تستوفي الطلب الإلكتروني ملخصة بالجداول رقم (٩،٥). إن الأمثلة الأكثر أهمية لهذا الصنف من الجزيئات هي أنيونات البورون $[B_nH_n]^-$ ($n = 6-12$) والكاربورينات الشبيهة كترونيا $C_2B_nH_{n+2}$ ($n = 3-10$).

هناك أيضاً أمثلة لعنقوديات مثلثة الوجوه "عارية" التي ليس لها الروابط E-H الطرفية مثل، Sn_3^{2+} .

تسمى الجزئيات مثلثة الوجوه المخصصة بالجدول رقم (٩.٢) بالمغلقة لأن لها هيكل متكامل يمكن أن يسقط على غلاف كروي. بالإضافة هناك سلاسل أخرى من الجزئيات عديدة الوجوه ذات الصلة التي لها أغلفة ليست بالكامل. إن لمثلثات الوجوه العُشبية واحد من الرؤوس هو في العادة أكثرها اتصالاً أزيلت من البنيات المغلقة. بعض الأمثلة لمثلثات الوجوه العُشبية موضحة بالشكل رقم (٩.٦) (إن الوصف - عشبية - يأتي من مظهر غلاف عديدة الوجوه الذي يشبه العش. الكلمة *nidus* اللاتينية تعني عش *nest*).

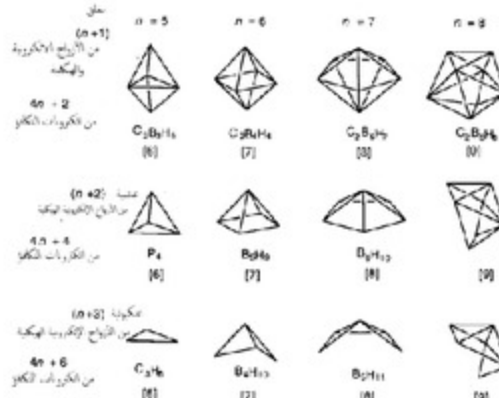
الجدول رقم (٩.٢). أمثلة لجزئيات قفصية مثلثة الوجوه.

البنية الهندسية	أمثلة	عدد الكترولونات التكافؤ
مثلث	$[\text{B}_3\text{H}_3]^{2+}$	22
ثنائي الهرم	$\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_4$ Sn_2^{2+} Pb_2^{2+} Ti_2^{3+}	
ثماني الأوجه	$[\text{B}_6\text{H}_6]^{2+}$ $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_4$ Ti_6^{4+}	26
خماسي الأوجه	$[\text{B}_5\text{H}_5]^{2+}$	30
ثنائي الهرم	$\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_4$	
ذو الأثنى عشر وجه	$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2+}$ $\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_4$	34
منشور مثلث	$[\text{B}_6\text{H}_6]^{2+}$	38
ثلاثي الأغطية	TiSn_3^{2+}	
منشور	$\text{C}_2\text{B}_2\text{H}_4$	

تابع الجدول رقم (٩،٢).

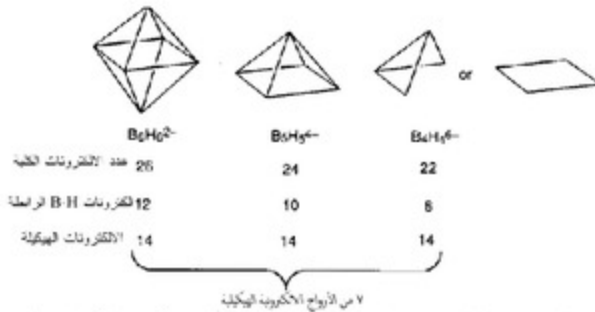
البنية الهندسية	أمثلة	عدد الكروونات التكافؤ
ثنائي الغطاء	$[B_{10}H_{10}]^{2-}$	42
مربع معكوس	$C_2B_4H_{10}$	
ثنائي الأغطية	Ge_{10}^{2-}	
ثماني الأوجه	$[B_{12}H_{12}]^{2-}$	46
	$C_2B_8H_{11}$	
عشري الأوجه	$[B_{12}H_{12}]^{2-}$	50
	$C_2B_{10}H_{12}$	
	$[Al_{12}R_{12}]^{2-}$	

يمكن اشتقاق سلسلة ثانية من هياكل عديدة الوجوه الجزئية وذلك بإزاحة رأسين من مثلث الوجوه الأم. بالنسبة لجزئيات البورون عديدة الوجوه يزاح رأسان متجاوران. يستخدم الأول منهما لإنشاء العش بالإضافة إلى واحدًا مجاوراً. توفر الجزئيات القفصية العارية للمجموعة الرئيسة أمثلة لبنيات قفصية حيث أزيحت رؤوس غير متجاورة. يعطي الشكل رقم (٩،٦) بعض الأمثلة لمثل هذه الهياكل عديدة الوجوه، التي تسمى عنكبوتية نسبة لشبهها للأشكال الملاحظة في شبكة العناكب (الكلمة arachno الإغريقية تعني عنكبوت spider). إن السلسلة من الجزئيات عديدة الوجوه المغلقة والعُشبية والعنكبوتية التي أسست على نفس الأم لها نفس عدد الأزواج الإلكترونية الرابطة الهيكلية.



الشكل رقم (٩،٦). أمثلة للهياكل المغلقة والعشبية والعنكبوتية عديدة الوجود. الأرقام داخل الأقواس المربعة تشير إلى عدد الأزواج الإلكترونية الرابطة الهيكلية.

كمثال، فإن الأيونات $[B_5H_6]^{2-}$ و $[B_5H_5]^+$ و $[B_5H_6]^+$ يمكن أن تعتبر بنياتها الهندسية مشتقة من ثماني الأوجه. إن بنيات هذه الأيونات وعلاقتها الإلكترونية موضحة بالشكل رقم (٩،٧).



الشكل رقم (٩،٧). العلاقات الهندسية والإلكترونية للهياكل المغلقة والعشبية والعنكبوتية - للبورون.

للبوران $[B_4H_4]^+$ العنكبوتي بنيتان هندسيتان بديلتان مبنية إما على فقد رؤوس متجاورة أو متقابلة. كل واحدة مقترنة بسبعة أزواج الكترونية هيكلية رابطة. أنيونات البوران $[B_3H_3]^+$ و $[B_4H_4]^+$ قاعدية جداً لدرجة لا يمكن فصلها كجسيمات مستقلة، ولكنها موثقة تماماً في هياثها البروتونية B_3H_9 ، B_4H_{10} التي تحتفظ بنفس الهياكل عند هدرجتها (إضافة البروتونات). للمركب B_4H_{10} بنية هندسية مبنية على فقد رأسين متجاورين، في حين أن للأيون Se_4^{2+} ، وهو شبيه الكترونياً، بنية مربعة مشتقة من ثماني الأوجه وذلك بفقد رأسين متقابلين.

جزينات عديدة الأوجه لعناصر انتقالية

تكون الفلزات الانتقالية مدى واسعاً من المركبات بأعداد أكسدة منخفضة التي تمثل لقاعدة العدد الذري الفعّال والجزئات عديدة الوجوه التي تنشأ تحت هذه الظروف تمثل كذلك لنظرية الزوج الالكتروني الهيكلية عديدة الوجوه، ولكن، بما أن قاعدة العدد الذري الفعّال لمركبات الفلزات الانتقالية مؤسسة على 18 وليس على الـ 8 المقترنة بذرات المجموعة الرئيسة فإن العدد الكلي للالكترونات الذي يميز بنيات عديدة الوجوه بعينها يزداد بعشرة. تلخص هذه العلاقات في الجدول رقم (٩.٣) وتوضح بالشكل رقم (٩.٨).

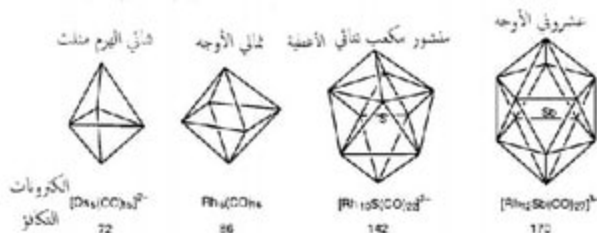
الجدول رقم (٩.٣). الأعداد الكلية للالكترونات التكافؤ في المركبات العنقودية لفلزات المجموعة الرئيسة والفلزات الانتقالية، n هو عدد الذرات الرأسية في الهيكل العنقودي.

صنف المركب	العدد الكلي للالكترونات التكافؤ:	
	مثال من المجموعة الرئيسة	مثال من الفلزات الانتقالية
سلسلة	$6n + 2$	$16n + 2$
حلقة	$6n$	$16n$
ثلاث من عديدات الوجوه مرتبطة	$5n$	$15n$
أربعة من عديدات الوجوه مرتبطة	$4n + 2$	$14n + 2$
ثلاثية الوجوه مغلقة	$4n + 2$	$14n + 2$
ثلاثية الوجوه عشية	$4n + 4$	$14n + 4$
ثلاثية الوجوه عنكبوتية	$4n + 6$	$14n + 6$

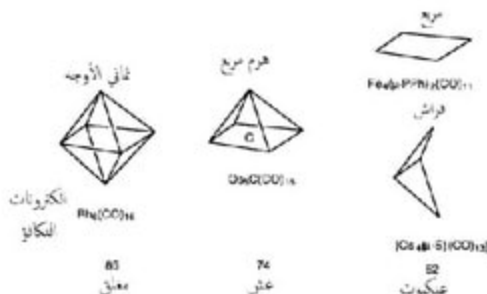


الشكل رقم (٩،٨). أمثلة لعنقوديات فلزية توضح المدخلات بالجدول رقم (٩،٣).

لقد حضرت سلسلة واسعة من البورانات والكاربورانات مثلثة الوجوه التي تتميز بما عدده $4n + 2$ من الكبريتات التكافؤ. هناك أمثلة شبيهة من العنقوديات الكاربونيلية الفلزية مثلثة الوجوه عدد الكبريتات تكافؤها هو $4n + 2$ ، وتوضح بعض الأمثلة بالشكل رقم (٩،٩). أمثلة ذات صلة من العنقوديات الكاربونيلية الفلزية العُشبية والعنكبوتية المشتقة من مثلثة الوجوه المغلقة عن طريق فقد الرؤوس موضحة بالشكل رقم (٩،١٠).



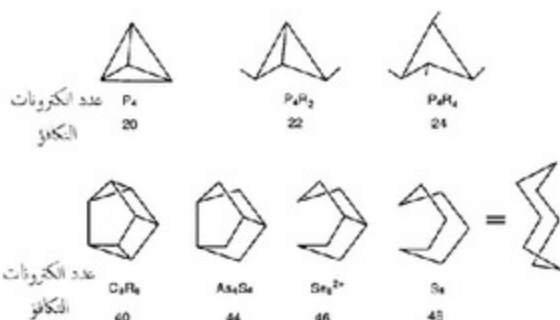
الشكل رقم (٩، ٩). أمثلة لمركبات عشقودية كاربونيلية فلزية مثلثة الوجود. مواقع الفترات البينية موضحة.



الشكل رقم (٩، ١٠). أمثلة لعشقيات عشبية وعشكيات لكاربونيلات فلزية مشققة من مثلثة الوجود بفقد رؤوس.

عشقيات والفرة الالكترونات

الجزئيات عديدة الأوجه للمجموعة الرئيسية التي لها ما بين $5n$ و $6n$ من الكروونات التكافؤ $15n$ ، $16n$ لشيبياتها من الفلزات الانتقالية) لها بنيات وسطية بين المركبات عديدة الوجوه الموصولة ثلاثياً ($5n$) والحلقية ($6n$). عموماً ، تكسر رابطة واحدة من عديد الوجوه المتصل ثلاثياً مقابل كل زوج فائض عن $5n$. أمثلة لمثل هذه الجزئيات موضحة بالشكل رقم (٩، ١١).



الشكل رقم (٩،١١). أمثلة جزيئات لها بنيات وسيطة بين عديد الوجوه المتصل ثلاثياً والحلقات.

لنقاش أكثر تفصيلاً لهذه المفاهيم للارتباط انظر:

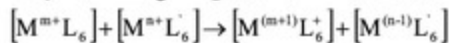
D. M. P. Mingos and D. J. Wales, Introduction to Cluster Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1990, and C. E. Housecroft, Cluster Molecules of the p-Block Elements, OUP, Oxford, 1994.

تفاعلات الأكسدة والاختزال REDOX REACTIONS

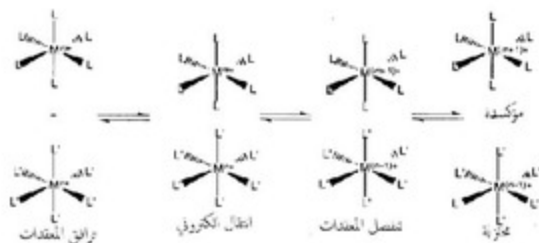
إن تفاعلات الأكسدة والاختزال لمعدّات الفلزّات الانتقالية تأخذ طريقها عبر مسارين آليين أساسيين هما:
تفاعلات المحيط الكروي الخارجي والداخلي.

تفاعلات الأكسدة والاختزال للمحيط الكروي الخارجي

تحدث آلية المحيط الخارجي عندما ينتقل إلكترون بين معقدين تساهميين في محلول ويبقى كلا المحيطين الكرويين التناسقيين سليمين ولا يوجد ليجاند منقول بينهما. وبالإمكان ترسيخ مثل هذه الآلية بوضوح فقط عندما يكون كلا المعقدين التناسقيين خاملة تجاه الاستبدال. الآلية العامة بالنسبة إلى تفاعل أكسدة واختزال:



موضحة بالشكل رقم (١٠.١):



يعتمد معدل سرعة التفاعل على الطاقة اللازمة لجمع المعقدات المشحونة في الحالة الانتقالية معاً مع الطاقات المقترنة اللازمة لإعادة تنظيم أغلفتها التميوية (ΔG^\ddagger) ومعدل سرعة عملية انتقال الإلكترون.

إذا تم النظر إلى عملية انتقال الإلكترون وكأنها عملية أنبوية، فإن معامل البث لعملية انتقال الإلكترون، K ، تظهر في معادلة ثابت معدل السرعة:

$$K_{obs} = KZe^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

في المعادلة فإن K هو معامل البث و Z هو تردد الاصطدام الفعال.

لقد تم الحصول على رؤية معتبرة داخل هذه الآلية عن طريق دراسة التفاعلات حيث أن ΔH للتفاعل يكون صفر وتحكم ثيرموديناميكية التفاعل بالحدود الأنتروبية. أمثلة لمثل هذه التفاعلات من أزواج من المركبات التي لها ليجاندات متماثلة ولكن بأعداد أكسدة مختلفة هي:



حيث يمثل Fe^+ نظيراً مشعاً:



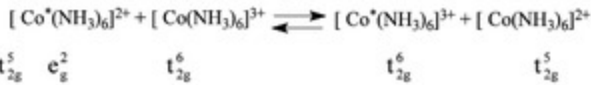
يؤدي تفاعل الأكسدة والاختزال إلى الراسيمية (recomization) الذي يمكن أن يتبع في جهاز المقطاب.

إن مثل هذه التفاعلات محكومة بقيود فرانك - كوندون، لأن عملية انتقال الإلكترون تحدث عند معدل سرعة عالي (10^{15} s) مقارنة بذلك اللازم للاهتزازات الذرية (10^{13} s). وهذا يعني أنه يجب أن يكون للمعقدين بنيات هندسية متشابهة في الحالة الانتقالية. كذلك طالما أن ليس هناك اندفاع زاوي قد نقل في الحالة الانتقالية فلا يمكن أن يقرن انتقال الإلكترون بتغير في الحالة المغزلية.

مثال لذلك، فإن التفاعل:



له ثابت معدل سرعه. بمضروب قدره 10^4 أسرع من ذلك للتفاعل:



وهذا لأنه في الحالة الأولى ينتقل الإلكترون من المدار e_g لواحد من المدارات إلى المدار e_g للمعقد الآخر، في حين أن التفاعل الثاني يتطلب تغييراً في التعددية المغزلية. عموماً فإن المعقدات ثمانية الأوجه التي لها بنية كترونية تتضمن فقط تغيرات في الكثافة السكانية لمدارات t_{2g} تميل إلى أن تكون لها البنيات الهندسية ذات الروابط المتقاربة الأطوال وبالتالي لها طاقات تنشيط منخفضة. ولكن، إذا كانت تختلف في الكثافة السكانية بمدارات e_g فإن بنيتها الهندسية تتضمن فروق عالية في أطوال الروابط والطاقات تنشيط عالية. إن معدلات السرعة المعطاة بالجدول رقم (١٠١) قد تفسر بتوظيف تبعات قيود فرانك-كوندون. تشير المعطيات في الجدول أيضاً إلى أن التآرجح الموقعي للليجانداً شيئاً مهماً أيضاً لأن الكثافة الالكترونية في مركز الفلز يجب أن تنتقل إلى سطح الليجانداً قبل الانتقال الالكتروني.

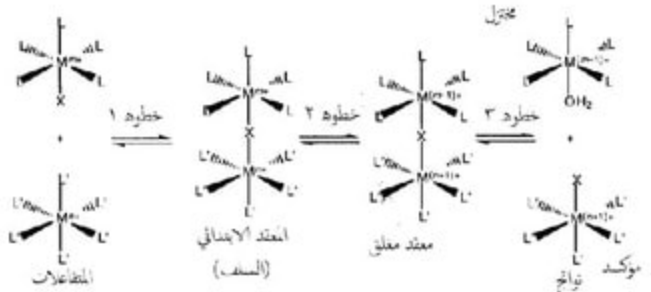
الجدول رقم (١٠١). بعض معطيات معدل السرعة لتفاعلات الأكسدة والاختزال للمحيط الخارجي.

الزوج المتفاعل	الترتيب الالكتروني	k 25 °C / dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	الناتج المداري	M-L الفرق / pm
[Ru(bipy) ₃] ^{2+/3+}	$t_{2g}^6 e_g^2$	4.2×10^8	$t_{2g} \rightarrow t_{2g}$	V. small
[Os(bipy) ₃] ^{2+/3+}	$t_{2g}^6 e_g^2$	2.2×10^7	$t_{2g} \rightarrow t_{2g}$	V. small
[Fe(bipy) ₃] ^{2+/3+}	$t_{2g}^6 e_g^2$	3.7×10^6	$t_{2g} \rightarrow t_{2g}$	V. small
[IrCl ₆] ^{2-/3-}	$t_{2g}^6 e_g^2$	2.3×10^5	$t_{2g} \rightarrow t_{2g}$	V. small
[Ru(NH ₃) ₆] ^{2+/3+}	$t_{2g}^6 e_g^2$	4.0×10^3	$t_{2g} \rightarrow t_{2g}$	4
[Ru(OH ₂) ₆] ^{2+/3+}	$t_{2g}^6 e_g^2$	20.0	$t_{2g} \rightarrow t_{2g}$	9
[Fe(OH ₂) ₆] ^{2+/3+}	$t_{2g}^6 e_g^2$	4.0	$t_{2g} \rightarrow t_{2g}$	13
[Co(phen) ₃] ^{2+/3+}	$t_{2g}^6 e_g^2 / t_{2g}^6$	4.4×10^2	$e_g \rightarrow e_g$	19
[Co(en) ₃] ^{2+/3+}	$t_{2g}^6 e_g^2 / t_{2g}^6$	7.7×10^3	$e_g \rightarrow e_g$	18
[Co(NH ₃) ₆] ^{2+/3+}	$t_{2g}^6 e_g^2 / t_{2g}^6$	8.0×10^4	$e_g \rightarrow e_g$	18

* التغير في التعددية المغزلية يتبع الانتقال.

آلية المحيط الكروي الداخلي

في آلية المحيط الكروي الداخلي فإن انتقال (تحويل) الإلكترون يسوى بليجانند ثنائي المخلب قادر عمل جسرين مركزيين فلزيين في الحالة الانتقالية ويحول أو ينقل من معقد إلى آخر أثناء مسيرة التفاعل. الليجانندات، X ثنائية المخلب القادرة أن تعمل بهذه الطريقة تشمل F^- ، Cl^- ، Br^- ، I^- ، NCS^- ، CN^- و NC_3H_4Y (حيث Y مجموعة قادرة أن تعمل ليجاند). هذه الآلية النوعية لتفاعل المحيط الكروي الداخلي موضحة بالشكل (١٠.٢) قد يمكن التحكم فيها بواسطة طاقات التنشيط النسبية للتفاعلات المساهمة الثلاثة.



الشكل رقم (١٠.٢). آلية لتفاعل الأكسدة والاختزال للمحيط الكروي الداخلي.

الخطوة ١:

معدل سرعة تكوين المعقد الابتدائي أو التمهيدي (السلف). إذا كانت الأيونات الفلزية M^{n+} و $M^{(n+1)+}$ خاملة استبدالياً، أي لها الترتيب الالكتروني d^0 ، d^1 أو d^8 منخفض المغزل، فإنه يصعب بالتالي على الليجانند ثنائي المخلب أن يحل محل واحداً من

الليجانادات 1. من أجل أن يكون المعقد التمهيدي (السلف) وتبعاً لذلك فإن هذه هي الخطوة المحددة لمعدل السرعة.

الخطوة ٢:

إذا كان تكوين المعقد السلف وتفكك المعقد المتعاقب (الخلف) سريعين، وبالتالي فإن الخطوة المحددة لمعدل السرعة هي مرحلة انتقال أو تحول الإلكترون. معدل السرعة هذا يعتمد بدرجة حاسمة على المسافة بين الأيونات الفلزية في الحالة الانتقالية.

الخطوة ٣:

إذا كانت المعقدات المتكونة نتيجة لخطوة انتقال الإلكترون غير قابلة للاستبدال وبالتالي، فإن تفكك المعقد المتعاقب هو الخطوة المحددة لمعدل السرعة، مثلاً، إذا كان المعقد المتعاقب هو $[Co(NH_3)_5NC-Fe(CN)_6]^{4-}$ فبالناتالي فإن كلا الأيونين لهما الترتيب d^6 الالكتروني منخفض المغزل وكلاهما غير قابل للاستبدال.

يعطي الجدول رقم (١٠،٢) بعضاً من ثوابت معدلات السرعة لتفاعل $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ مع الأيون $[V(H_2O)_6]^{2+}$ ويؤكد على كيف يتأثر تفاعل المحيط الداخلي بنكليوفيلية الليجانند X. إن معدل السرعة المنخفض للبريدين و NH_3 وكلاهما ليسا ثنائي المخالب، هو بالذات ملفت للانتباه ويؤشر إلى أنهما يتمان بألية بديلة هي آلية المحيط الكروي الخارجي.

الجدول رقم (١٠،٢). ثوابت معدلات السرعة لتفاعلات الأكسدة والاختزال بين مدى من المعقدات، $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ مع الأيون $[V(H_2O)_6]^{2+}$ يستخدم الحظ النحوي ليشير إلى ذرات الليجانند المتأخرة.

الليجانند X،	K / M^4s^{-1}
I ⁻	120
Br ⁻	25
Cl ⁻	10
SCN ⁻	30
NCS ⁻	0.3
N ₃ ⁻	13
MeCO ₂ ⁻	1.2
H ₂ O	0.53
Pyridine	4.1×10^{-3}
NH ₃	8×10^{-6}

لنقاش متكامل لتفاعلات الأكسدة والاختزال وآلياتها ، انظر :

R. A. Henderson, The Mechanisms of Reactions at Transition Metal Sites, OUP, Oxford, 1993, p 46-60.

الاصطلاحات الكيميائية الفراغية

STEREOCHEMICAL NON-RIGIDITY

مبدئياً يعتقد المرء أن البنية الهندسية التناسقية الملاحظة في الحالة الصلبة محافظ عليها في المحلول. ونعرف بعد ذلك من الكيمياء العضوية أن البنية رباعية الأوجه هي البنية العامة السائدة على الأرجح لكل ذرات الكربون المشبعة، ولكن، بينت القياسات الطيفية بأن في كثير من المركبات غير العضوية لا يكون عديد الأوجه التناسقي صلباً وتتغير بنية المعقد مع الزمن. سواء كانت هذه التغيرات يمكن رصدها تقنية طيفية، تعتمد هذا على المقياس الزمني للتجربة مقارنة بالزمن اللازم ليعيد الجزيء تنظيم عديد وجوهه التناسقي.

تعتمد الطاقات المقترنة بإعادة تنظيم البنيات الهندسية التناسقية جزئياً على القدر الذي تتحرك فيه الذرات لكي تكمل التحول وكذلك ثنائيات المدارات المستخدمة. مثلاً، مركبات الكربون رباعية الأوجه صلبة من ناحية التجسيم الكيميائي لأن التحول البيني يتطلب بنية هندسية مربعة مسطحة وسيطة التي تتطلب تكوين الهجين dsp^2 بدلاً من الهجين sp^3 المميز لرباعي الأوجه.

وبما أن مدارات d تقع في مستوى عالي فإن ذلك يلقي بمشاكل على الجزيئات المؤسسة على الكربون وعلى ذرات مجموعة رئيسة أخرى هناك، عكس ذلك، توجد عدة أمثلة من معقدات النيكل (II) رباعية الأوجه ومربعة مسطحة وكذلك في المحاليل تتبادل فيما بينها سريعاً بمعدل زمن الطنين النووي المغناطيسي. إن لأيونات $Ni(II)$

بينتها الالكترونية $3d^4 4s^0 4p^0$ للحالة المستقرة مدارات تكافؤ متاحة بسهولة لتكوين بنيات هندسية رابطة لكل من رباعي الأوجه والمربع المسطح. إن كثيراً من المركبات خماسية وسباعية وثمانية وتسعية التناسق غير صلبة من ناحية الفراغ الكيميائي على المقياس الزمني للطنين النووي المغناطيسي (NMR) انظر الجدول أدناه.

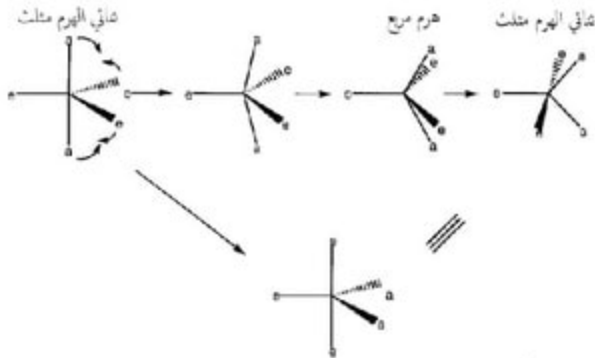
الظبية	زمن التداخل / ثانية
الأشعة السينية ، تشتت النيوترون، وإلكترون	10^{18}
مطيافية الميكروويف	10^{10} -
مطيافية الأشعة تحت الحمراء	10^{11}
مطيافية الرامان	10^{14}
الظيف الالكتروني	10^{15}
مطيافية الطنين النووي المغناطيسي (NMR)	10^{-1} - 10^9

بالنسبة لأعداد التناسق هذه فإن هناك بدائل عدة من عديد الأوجه التناسقي بطاقات شبيهة جداً وبالتالي فإن تغيرات زاوية طفيفة فقط لازمة لتغييرها تبادلياً. تأخذ كل التقنيات سابقاً لقياس الخواص الجزيئية (ما عدا مطيافية NMR) أزماناً قصيرة جداً لا يمكن معها رصد الحركات الجزيئية. من أجل نقاش أوفر انظر:

J. W. Fuller in Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Ed., R. B. King, p. 3914, John Wiley and Sons, Chichester, 1994.

مثلاً، بالنسبة إلى جزيء مثلث ثنائي الهرم (D_{3h}) - هناك موقعان متباينان وغير متكافئين تماثلياً - هما محوري (a) واستوائي (c) بنسب تساوي 2(a) : 3(c). فإذا أزرنا واحدة من الذرات المحورية وأثنين من الذرات الاستوائية - كما هو موضح في الشكل رقم (١١.١) فإن الزاوية a-M-a تنخفض عن 180° والزاوية c-M-c ترتفع إلى أعلى من 120° . ونصل لنقطة حيث تتساوى كلاً من هاتين الزاويتين. عند هذه النقطة فإن البنية

التناسقية تقابل هرم مربع (C_{4v}) حيث تبقى الذرة e ثابتة وواقعة على محور التماثل رباعي الطيات.



الشكل رقم (١١،١). آلية لتبادل الليجندات في مركبات مثلث ثنائي الهرم.

بالرغم من أن الذرات a و e في المثلث ثنائي الهرم الأم متباينة تماثلياً إلا أن أربعة منهم متكافئة تماثلياً في الهرم المربع الوسيط. إذا استمرت حركات الذرات a و e، فبالتالي عند نهاية المطاف يتكون المثلث ثنائي الهرم مرة أخرى، ولكنه يكون قد أدير 90° بالنسبة إلى المثلث ثنائي الهرم الأصل. تكون في هذا المثلث ثنائي الهرم الذرات المحورية محتلة الآن المواقع الاستوائية واثنان من الذرات الاستوائية الابتدائية محتلة المواقع المحورية. إذن، فإن الحركات البسيطة الموضحة أعلاه تمدنا بألية إيجاد متوسط البيئات الاستوائية والمحورية.

توصف هذه العملية باسم الدوران الكاذب لبيري (Berry) لأن R. S. Berry من جامعة شيكاغو كان أول من أقترح بأن الحركات الداخلية داخل الجزيء الموصوف سابقاً أنتجت دوراناً للجزيء بزاوية 90° في المحصلة العامة. هناك عدة أمثلة من

المعقدات خماسية التناسق غير صلبة من ناحية الفراغ الكيميائي بالذات في مركبات الفوسفور الخماسي ومعقدات الفلزات d^8 . في بعض الحالات، مثل PF_5 و $Fe(CO)_5$ ، فإن طاقة التنشيط لعملية إعادة التنظيم صغيرة للحد الذي لا يمكن معه إبطاء العملية بما يكفي عند درجات حرارة منخفضة لكي تلاحظ البيئات غير المتكافئة تماثلياً في تجارب الطنين النووي المغناطيسي. عندما تؤدي العوامل الالكترونية إلى فرق معتبر في الطاقة بين المثلث ثنائي الهرم وبنية الهرم المربع (مثلاً: بالنسبة لمعقدات الفلزات الانتقالية منخفضة المغزل d^8 ، انظر ص ٢٦) فإن طاقة التنشيط تكون أكبر بقدر معتبر وعند درجة حرارة الغرفة فإن المعقدات تبدو صلبة من ناحية الفراغ الكيميائي.

وبخلاصة ذلك، فإن المعقدات خماسية التناسق عامة غير صلبة من الناحية الفراغية الكيميائية لأن هناك بنيتان تناسقيتان بديلتان بطاقات متساوية. والتبادل الداخلي لعديديات الأوجه هذه تمهدنا بآلية لإعادة ترتيب الذرات غير المتكافئة تماثلياً. والعملية هي عملية داخل الجزيء ويمكن دراستها بدقة بالقياسات للطنين النووي المغناطيسي عند درجات حرارة مختلفة، إذا كان لتردد تبديل الأنوية غير المتكافئة نفس القدر من الرتبة كما للفرق في ترددات الطنين للأنوية غير المتكافئة تماثلياً.

بالنسبة إلى التناسق السباعي والثماني والتسعوي فإن وجود بنيت تناسقية بديلة بطاقات متساوية يقود إلى عدة أمثلة من الجزئيات غير الصلبة من ناحية الفراغ الكيميائي. إن عديديات الأوجه التناسقية التالية عادة ما تتضمن:

7 ثماني الأوجه مغطى، منشور مثلث مغطى، خماسي الأوجه ثنائي الهرم

8 ذو الاثنا عشر وجه، منشور معكوس مربع، منشور مثلث ثنائي الغطاء

9 منشور مثلث، ثلاثي الغطاء، منشور مربع معكوس مغطى.

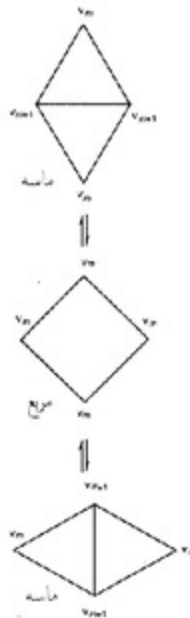
تكون المعقدات ثمانية الأوجه بلجنندات بسيطة في الأعم صلبة من الناحية الفراغية الكيميائية، لأن الفرق في الطاقة بين البيئات التناسقية ثمانية الأوجه والمنشورية

المثلثة كبير جداً. والتنافرات بين الليجانندات كبيرة جداً في الأول (بنية ثمانية الأوجه)، وهذا يساهم بقدر كبير في فرق الطاقة. ولكن، المعقدات المحتوية على ليجانندات ثنائية المخلسب، حيث تجبر ذرات الليجانند الداخلة في الربط على البقاء متباعده بمسافات متساوية تقريباً، تعيد التنظيم بسهولة. والعملية الموضحة بالشكل رقم (١١.٢) توصف باسم (Bailor twist) وتجدر الملاحظة أنه بالنسبة للنظام الموضح بالشكل رقم (١١.٢)، فإن لولبة بيلر (Bailor twist) ينتج عنها تبادل داخلي للمركبات المنتقاة فراغياً، وبالتالي فإذا كان المعقد الابتدائي تقيماً من حيث الانتقاء الفراغي ويتلولب في المحلول بطريقة بيلر فإن فقد نشاطه البصري يؤمن طريقة لبرهان معدل سرعة العملية.



الشكل رقم (١١.٢). تعرف الآلية باسم (Bailor twist).

إن كثيراً من هذه العمليات التنظيمية هي أمثلة لعملية طوبوغرافية توصف باسم إعادة التنظيم "diamond-square-diamond" (DSD) أي حاسة الماسة المربعة. وتوضح العملية بالشكل رقم (١١،٣) فبالنسبة إلى عديد أوجه بوجهين مثلثين متجاورين، فبالتالي، إذا كسر الطرف المشترك بين المثلثين وأعيد تكوينه باستخدام الرأسين الآخرين فإن العملية تغير شكل ماسة واحدة إلى أخرى أديرت بزاوية 90° مروراً بوسيط مربع. إن هذه العملية إما أن تغير عديد الأوجه الابتدائي إلى عديد أوجه مختلف أو إلى نفس عديد الأوجه برؤوس مستبدلة.



الشكل رقم (١١،٣). آلية DSD.

في هذه العملية فإن الروابط الاتصالية (V_m, V_{m+1}) للرؤوس هي التي تحدد تغير الماسة. فتلك التي متصلة أساساً تقلل من اتصالها بمعدل الوحدة والاثنان الآخران يزيدان من اتصالها بوحدة واحدة. إذن، إذا كان لعدد الأوجه وجوه مثلثة حصرياً فيمكن له فقط إعادة تنظيمه إلى عديد أوجه شبيه من خلال عملية DSD واحدة. إذا كان هناك أزواج من الرؤوس تختلف في روابطها الاتصالية بمقدار واحد. (الشكل رقم ١١.٣).

يلخص الجدول رقم (١١.١) الروابط الاتصالية لعديد الأوجه المثلث، أي، عديد أوجه بوجوه مثلثة حصرياً، وهذا يؤمن أساساً لاختيار عديد أوجه قادر على أداء مثل هذا التنظيم. ويمدنا ثنائي الهرم المثلث بمثل هذا المثال طالما أن رؤوساً بروابط اتصال عددها ٣ أو ٤ يمكن اختيارها لتعريف الماسة كما هو موضح بالشكل رقم (١١.٤).

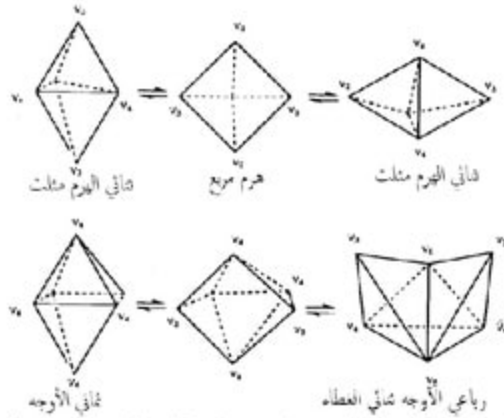
إن العملية DSD الموضحة بالشكل رقم (١١.٤) هي مطابقة لدوران بيرري الزائف الذي نوقش مسبقاً ولكن عرف على أساس عديد الأوجه التناسقي وليس على أساس التغيرات في زوايا الروابط بين الفلز والليجانند ومعين بديل لثنائي الهرم المثلث مبني على V_3 و $3V_4$ لن يعود إلى ثنائي الهرم المثلث المعاد تنظيمه، ولكن إلى عديد أوجه بديل صعب التحقيق لأن روابط الاتصال بعد إعادة التنظيم ستكون V_2 أو V_3 أو $2V_4$.

الجدول رقم (١١.١). روابط الاتصال V_m لثلث الأوجه برؤوس ٤-١٢.

V_6	V_5	V_4	V_3	
			4	رباعي الأوجه
		3	2	ثنائي الهرم مثلث
		6		ثماني الأوجه
	2	5		ثنائي الهرم خماسي
	4	4		أثنا عشري الوجوه
	6	3		منشور مثلث مغطى ثلاثياً
	8	2		منشور معكوس مغطى ثنائياً
1	8	2		الثمانى عشر وجه
	12			العشرون وجهاً

بالنسبة إلى ثماني الأوجه فإن الرؤوس كلها متصلة رباعياً ومن المستحيل استخدام عملية واحدة DSD لتوليد ثماني أوجه مكافئ.

إن عملية واحدة DSD ينتج عنها تحول ثماني الأوجه ($6 v_6$) إلى ثماني أوجه مختلف تماماً له $2v_6$ ، $2v_6$ ، و $2v_6$ وهو رباعي الأوجه مغطى ثنائياً (الشكل رقم ١١.٤). ثمانية الأوجه الأخرى القادرة على إعادة التنظيم من خلال العملية DSD الواحدة هي ذات ١٢ وجهاً والمنشور المثلث ثلاثي الغطاء و١٨ وجوه.



الشكل رقم (١١.٤). تطبيق العملية DSD على ثماني الهرم المثلث وثمانى الأوجه ذات الوجوه المثلثة.

إن عديدات الأوجه غير القادرة على إعادة التنظيم إلى عديد أوجه مطابق بعملية DSD الواحدة تحتاج مضاعفة أو ربما مزامنة العملية DSD لتفسير الخاصية غير الصلبة. مثلاً، فإن لولبة بيكر الموضحة بالشكل رقم (١١.٢) تقابل ثلاثة من العمليات DSD المتزامنة.

قد يكون النقاش قد ترك انطباعاً بأن كل المركبات التناسقية في حالتها الصلبة تتبنى بنيات عديدة الأوجه مثالية. ولكن، بالنسبة إلى تلك المركبات حيث سطح طاقة الوضع الذي يربط البنيات عديدة الأوجه المتبادلة ليناً فبالتالي قد تفضل آثار الترتيب الالكتروني تبني بنيات منتظمة. وغالباً ما يوضح اختبار دقيق لبنيات سلسلة من المعقدات ذات الصلة أن لها بنيات تقع قريبة من إحداثي التفاعل (المسار الأدنى في الطاقة) الذي يوصل داخلياً البنيات المثالية. إذن، تعطي هذه البنيات لقطات أو لمحات سريعة لعملية إعادة التنظيم وتوثق إجمالاً المسار المفضل لإعادة التنظيم.

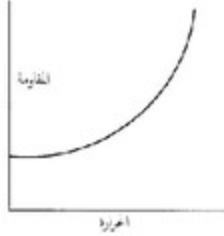
إن وجود سطح طاقة وضع لين قد يقود أيضاً إلى ملاحظة بنيات تناسقية بديلة لنفس الأيون داخل بلورة واحدة. مثلاً، قد لوحظ الأيون $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{3-}$ في هياكل ثنائي الهرم المثلث والهرم المربع داخل بلورة واحدة.

المواد مفرطة التوصيل

Superconductors

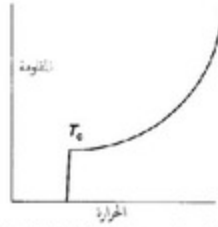
تنشأ المقاومة الكهربائية في المعادن (الفلزات) إما من الشوائب في الشبكية وإما من اهتزاز ذرات المعدن (الفلز) التي تنتج عدم نظامية لحظية لا توجد في الشبكية النظامية ثلاثية الأبعاد. كلا الأثران هذان يعوقان الحركة السهلة للإلكترونات خلال الشبكية.

قد يقلل أثر الشوائب عن طريق تنقية الفلز وأثرها مستقل عن الحرارة. وتقل اهتزازات ذرات الفلز كلما انخفضت درجة الحرارة. وبالتالي فإن مقاومة المعدن في العموم تنخفض كما هو موضح بالشكل رقم (١١.٥).



الشكل رقم (١١،٥). سلوك المعدن.

بالنسبة لفلزات معينة تظهر المقاومة انخفاضاً دراماتيكياً ومفاجئاً عند درجات حرارة حرجة، T_c ، قريباً من الصفر المطلق. تسقط المقاومة فجأة إلى الصفر كما هو موضح بالشكل رقم (١١،٦). ويصبح الفلز مفرط التوصيلية. بعض قيم T_c النموذجية للفلزات والسبائك معطاة بالجدول رقم (١١،٢).



الشكل رقم (١١،٦). مفرط التوصيلية.

الجدول رقم (١١،٢). قيم T_c لبعض الفلزات والسبائك.

T_c (K)	الفلز / السبيكة
4.2	Hg
3.7	Sn
7.2	Pb
17	V/Si
18	Nb ₃ Sn
23.2	Nb ₃ Ge

عادة ما يفسر وجود فرط التوصيلية في الفلزات والسبائك باستخدام النظرية BCS (نظرية: Bardeen , Cooper and Schieffers التي تنسب المقاومة الصفرية إلى الحركة التزاوجية للإلكترونات. توصف هذه الزوجات أو الأزواج الالكترونية باسم أزواج كوبر (Coopers Pairs). قد تكون المقارنة التالية مفيدة.

في سباق السيارات الذي يجري في ممرات أو مسارات مكتوبة فبالإمكان تحقيق سرعات أعلى بكثير عندما يكون هناك شخصان في السيارة أحدهما السائق والآخر الملاح.... أعلى من السرعات التي تحققها السيارات بشخص واحد.

عند درجات الحرارة العادية تقاوم حركة الإلكترون من خلال الشبكية بالحركات الاهتزازية العالية للذرات، ولكن كلما انخفضت درجة الحرارة، يصبح اتساع هذه الحركات صغيراً مما يسهل مرور الإلكترون خلال التجمع الذري المنتظم في هذه الظروف وموقع الإلكترون يمكنه زعزعة الشبكية. فمثلاً، إلكترون في منطقة الارتباط بين الذرات. يمكنه أن يجعل ذرات الفلز تتحرك متقاربة مع بعضها البعض. عندما يتحرك الإلكترون فإنه يترك فراغاً في شبكية الفلز وهذا وضع جاذب جداً للإلكترون آخر. إذن، فإن الإلكترون الأول قد استحث تأثيراً ذاكري يسهل حركة الإلكترون الثاني. وعليه، فإن الحركات التعاونية للإلكترونات والأنوية يمكنها تعجيل حركات الالكترونات. ليست هناك مقاومة واقعة على الالكترونات في حركتها خلال الشبكية، إذا كان الاندماج مؤثراً فعلاً. تسهل الحركات النووية انسياب الالكترونات بنفس الطريقة التي تحرك بها إبرة الحياطة خلال اسطوانة ضيقة من المادة وذلك عن طريق سلسلة متناغمة من الحركات العاصرة.

إن متوسط المسافات بين أزواج كوبر من الالكترونات حسب لتكون كبيرة في حدود 100,000 pm، بمعنى أن التداخلات شبه ضعيفة. نتيجة لذلك أي أنها فقط مفيدة عندما تعتبر كزوج عند درجات حرارة متدنية عندما تكون طاقات الاهتزاز المقترنة بحركات الذرات لا تزيل الآثار.

بالرغم من الطبيعة الضعيفة للتداخل فمن المفيد اعتبار زوج كوبر (Coopers Pair) شبيهاً لجسيم بشحنة وكتلة ضعف شحنة وكتلة الإلكترون. تصنف الالكترونات المفردة كفيرميونات (Fermions)، وإذن يجب أن توافق مبدأ أوفباو ولا يمكن للإلكترونين أن يحتلا نفس المستوى الميكانيكي الكمي (مبدأ بولي للاستبعاد). في الجانب الآخر فإن الزوج الكوبري يصنف كبوسون (boson) والملاء الأوفباوي الطبيعي لمستويات الطاقة لا يصلح لأن الأزواج الكوبرية يمكنها احتلال مستوى أكثر طاقة مستقر. وهذا يؤمن آلية لتفسير التغير الدرامي في المقاومة عند T_c ، وعندما تصبح طاقات الحركات الاهتزازية للذرات أصغر من الطاقات المصاحبة لتكوين الأزواج الكوبرية فإنه بالتالي تتغير بنية شريط الفلز فجأة لأنه بدلاً من ملء كثير من مستويات الطاقة بأزواج الكوبرية متعاكسة المغزل فإنه يتكون مستوى طاقة واحد ممتلئ تماماً بزواج كوبري. إن مستوى الطاقة منفصل تماماً عن ذلك الذي يليه، وبالتالي تتحرك الأزواج الكوبرية خلال الشبكية كحشد مسرع متجاهلة كل الأنوية المبعثرة التي يمكن أن تسبب مقاومة لحركتها.

إن المقاومة الصفرية المقترنة بإفراط الموصلية من الصعب جداً قياسها عملياً وبالتالي فإن حرارة T_c ، تحدد بقياسات مغناطيسية الوسيط للتيار المباشر. إن مفرط الموصلية هو مغناطيس ثنائي تام والتيارات المستمرة على سطح المادة تقذف بعيداً تدفق المغناطيس. أيضاً فإن الخواص الدينامغناطيسية تظهر بعض الآثار الهستيرية المحددة.

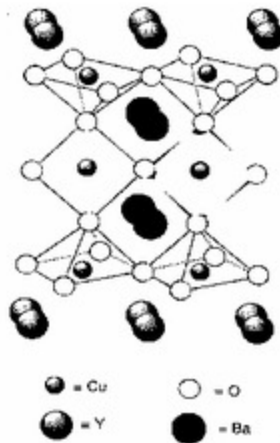
يمكن أن تصنف الجسيمات النووية كفيرميونات أو بوسونات وينسب عزمها الزاوي لمغزلها النووي. إن الالكترونات والبروتونات والنيوترونات هي فيرميونات وهي عموماً مقترنة بعزم زاوي قدره $\frac{nh}{2\pi}$ ($n =$ عامل ضرب نصف عددي) وتوافق مبدأ بولي للاستبعاد. للبوسونات، مثلاً الميسونات، عزم زاوي صفر أو $\frac{nh}{2\pi}$ ($n =$ عامل ضرب صحيح) ولا توافق مبدأ بولي للاستبعاد.

تبريد عينة مفرطة التوصيل في غياب مجال مغناطيس عند درجة حرارة أدنى من T_c ومن ثم قياس الديامغناطيسية بوجود المجال المغناطيسي مع التسخين يعرف بتجربة المجال الصفري (ZFC). يظهر مفرط المغناطيسية ديامغناطيسية تامة. فإذا قيست الديامغناطيسية أثناء التبريد مروراً بدرجة الحرارة T_c وتلي ذلك قياسات مع التدفئة فإن هذه العمليات توصف باسم قياسات مجال مبرد (FC). يحبس التدفق المغناطيسي الموجود داخل العينة عند درجة حرارة أعلى من T_c داخل التيارات الحاجزة على السطح عند درجة حرارة أدنى من T_c . تكون الاستجابة المغناطيسية FC بالتالي أصغر من الاستجابة ZFC. هذا الأثر الهستيرتي يعرف باسم اثر ميسنر (Meissner effect) وهو البرهان القاطع لمفرط التوصيل (الموصلية). اكتشفت العديد من المواد في السنين الأخيرة (ليست السبائك ولا الفلزات) ورغم ذلك تظهر T_c عالية القيم، وفي بعض الأحيان أعلى من تلك للنتروجين السائل المغلي. بعض من هذه المركبات غير العضوية والعضوية ملخصة بالجدول رقم (١١.٣) إن العاملين الوحيدين المشتركين بينها أن لكل منهم بنيت غير متناهية في الحالة الصلبة وأن واحداً من الأيونات ليس حالة أكسدة بعدد صحيح.

الجدول رقم (١١.٣). درجات الحرارة الحرجة لبعض المواد مفرطة التوصيل.

المركب	T_c / K
$PbMo_6S_8$	13
Ba_6C_{60}	7
Rb_7C_{60}	29
BEDT-TTF[Cu(NCS) ₂]	10
K_7C_{60}	19
$Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$	22
$Ba_{0.8}K_{0.4}BiO_3$	30
$La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$	40
$YBa_2Cu_3O_7$	90
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	125
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8.5}$	133

لقد حقق هذا المجال قفزة كبيرة للأمام في سنة ١٩٨٦ م عندما أعلن بدنورز (Bednorz) و مولر (Muller) (IBM Zurich) أن مادة سيراميكية أساسها أكسيد الألومنيوم والباريوم والنحاس (الشكل رقم ١١.٧) صارت مفرطة التوصيلية عند 35 K. لقد أوضح هذا الاكتشاف للمركب أن مدى كاملاً من الكيمياء الاحلالية يمكن استخدامه لإدخال تغييرات في صيغة المركبات وبنيتها. وفعالاً، وفي سنة أعلن شو (Chu) (من جامعة تكساس بهيوسطن) أن لأكسيد البتريوم والباريوم والنحاس T_c أعلى من درجة حرارة النيتروجين السائل (77.4 K). إذن، فإن هذه المواد السيراميكية مفرطة التوصيلية عند درجة حرارة عالية تبرز أثر ميزنر (Meisner) إبرازاً دراماتيكياً. فإذا وضعت كُريه من مفرط التوصيلية على مغناطيس وتبع ذلك تبريد للعينة والمغناطيس بسكب نيتروجين سائل فوقهما فسنلاحظ أن الكريه قد ارتفعت فوق المغناطيس عندما تنخفض حرارتها تحت T_c .



الشكل رقم (١١,٧). بنية $YBa_2Cu_3O_7$.

إن النحاس مهم لملاحظة خواص الإفراط في الموصلية في هذه المواد ولإدخال الأيونات المبادلة البديلة آثار قليلة على المسافات بين النحاس والنحاس وعلى البنيات، ويبدو أن هذه مهمة جداً في التأثير على T_c . ويمكن التأثير على المسافات بين النحاس والنحاس بوضع كريات السيراميك تحت ضغط، وعمامة فإن أثر ذلك هو زيادة T_c . إن لنظرية (BCS) الموصوفة سابقاً التي تنتج تبعات من تداخلات أزواج كوبر عند درجات حرارة متدنية عندما تكون الاهتزازات الذرية في أدنى قيمة من الواضح ليست ملائمة لهذا السيراميك النحاسي مفرط الموصلية.

إن التداخلات المتضمنة أزواج كوبر من الواضح أنها أقوى وقد تأكد ذلك من متوسط المسافة بين زوج الإلكترونات الذي يقع في حدود 3000 pm. كان المظنون أن اندماج المضاد الفيرومغناطيسي بين أيونات كوبر مهم جداً لتكوين أزواج كوبر في هذه المنظومات. إن مستوى الأكسدة للنحاس أمر حاسم في تحديد إذا ما كانوا مفرطي الموصلية وكذلك قيم T_c لهم. ومن أجل أن يكون المركب إما أكبر من أو أقل من اثنين ولكن ليست متساوية لأثنين. مثلاً، فإن $LaCuO_4$ عازل مضاد الفيرومغناطيسية في حين $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ موصل فلزي ويصبح مفرط الموصلية عند 40 K.

أدخلت تعديلات كيميائية واسعة النطاق في هذه المنظومات ورفعت T_c إلى 133K في مشتق للزئبق (الجدول رقم ١١.٣ لقيم T_c) لبعض المركبات غير العضوية.

يحتوي الجدول رقم (١١.٣) أيضاً على بعض المركبات مفرطة التوصيل الأخرى التي درست بتوسع في السنين الأخيرة. بعضها قد أسس على أنيونات (Buckminster fullerene) ثبتت بكتايون الفلز قلوي أو فلز قلوي أرضي. T_c لهذه المركبات تتراوح قيمتها بين 7 و 29 K. من الواضح أن هذه المركبات ليست جاذبة من النظرة الاستكشافية، ولكن، ومع ذلك، فقد أمنت بعض التبصيرات لمحدودية النظرية BCS.

يعطي المرجع :

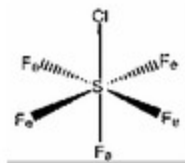
M. T. Weller. Inorganic Materials Chemistry, OUP. Oxford. 1994.

نقاشاً تفصيلياً لهذا الموضوع.

التماثل

Symmetry

يستخدم الكيميائي التماثل بدهاءة في عملية التعرف على أي الذرات متكافئة في الجزيء. مثلاً، في SF_5Cl (الشكل رقم ١١.٨) من السهل رؤية مجموعتين من ذرات الفلورين متكافئتين بنسبة 1 : 4. إن التعرف على عدد المواقع المتكافئة في الجزيء شيء مهم لغرض تحليل طيف nmr وتحديد عدد الأيسومرات الموجودة. يلعب التماثل بالذات دوراً مهماً في تحديد بنية الجزيئات بالطرق الطيفية. إن تفسير المعلومات من أطيااف الأشعة تحت الحمراء (IR) و UV، والعزوم ثنائية القطبية، والأنشطة البصرية كلها تعتمد على التماثل الجزيئي.



الشكل رقم (١١،٨). بنية الجزيء SF_5Cl . ذرات الفلورين استوائية، و F_a ذرة فلورين محورية.

عناصر وعمليات التماثل

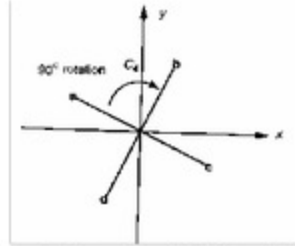
من الواضح أن التماثل يتعلق بفكرة التكافؤ ولكن تعريف التماثل وبطريقة أكثر دقة يجب أن يؤسس للعمليات الذهنية اللازمة لتبيان هذه التكافؤات. من المفيد وضع تمييز واضح بين عمليات التماثل وعناصر التماثل.

تعرف عملية التماثل كحركة للجزيء نحو موضع جديد تكون فيه كل نقطة في الجزيء متطابقة مع نقطة مكافئة (أو نفس النقطة) بالجزيء في موضعها الأصل.
عنصر التماثل شيء هندسي مثل السطح، نقطة أو خط تجري عمليات التماثل مقرونة به عناصر وعمليات التماثل تعرف التماثل الجزئي، وهي ملخصة بالجدول رقم (١١.٤).

الجدول رقم (١١.٤). عناصر التماثل وعمليات التماثل المقترنة.

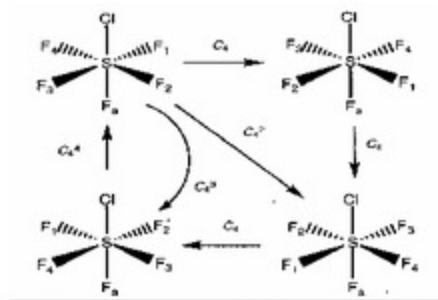
عنصر التماثل	عملية التماثل
١- مركز التماثل	انقلاب كل النقاط من خلال مركز التماثل (i)
٢- سطح	انعكاس على سطح (σ)
٣- محور تام	دوران بزواوية $\left(\frac{360^\circ}{n}\right)$ حول المحور C_n
٤- محور غير تام	دوران بزواوية $\left(\frac{360^\circ}{n}\right)$ يتبعها انعكاس على سطح متعامد مع محور الدوران (S_n).

ويلفت النظر أن العمليات النهائية هي دمج لاثنتين من عمليات التماثل الأولي وبالرغم من ذلك تمثل عملية مستقلة. هذا بالتالي شبيه لحركة فارس على طاولة الشطرنج تتضمن دمج الحركات شمال-جنوب وشرق-غرب بطريقة فريدة.
يمكن أن توضح عمليات التماثل باستخدام بعض الأمثلة المحددة. يعرض الشكل رقم (١١.٩) أثر عمليات التماثل المتتابعة على نقطة عامة a. إن دوراناً بزواوية 90° في اتجاه عقارب الساعة حول المحور z الموجه داخل سطح الصفحة ومتعامد معه، ينشئ النقطة الجديدة b. دوران بزواوية 180° ينشئ النقطة c، ودوران بزواوية 270° ينشئ النقطة d. بناءً على التعريف، فإن هذه النقاط الأربعة يجب أن تقرر بعمليات التماثل C_4 (دوران بزواوية 90°)، C_2^2 (دوران بزواوية $2 \times 90^\circ = 180^\circ$)، C_4^3 (دوران بزواوية 270°) حول محور z.

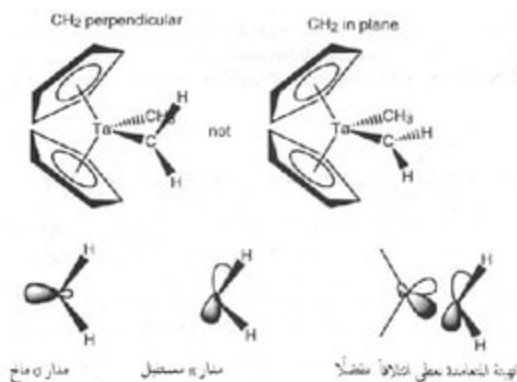


الشكل رقم (١١,٩). تبيان لأثر الدوران C_4 حول المحور x على النقطة a .

يجب أن تقرر ذرات الفلورين الأربعة الاستوائية في SF_5Cl (الشكل رقم ١١,٨).
 يمثل عمليات التماثل هذه ويقال بالتالي أن للجزيء محور دوران رباعي الطيات (C_4).
 إن دوران SF_5Cl بزاوية 90° حول محور التماثل (C_4) يبادل ذرات الفلورين الاستوائية
 معطياً هيئة لـ (SF_5Cl) متكافئة كلية كما هو موضح بالشكل رقم (١١,١٠) ولكن،
 دوران بزاوية 360° ، التي يمكن أن ترمز C_4^4 ، يعطي ترتيباً لذرات الفلورين مطابقة
 للهيئة الأصل. وبالتالي ترقى إلى عمل لا شيء للجزيء.

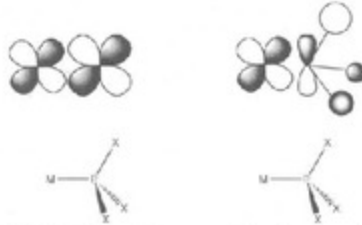


الشكل رقم (١١,١٠). آثار الدورانات C_4 حول المحور C_4 لـ SF_5Cl للجزيء SF_5Cl . رقت ذرات الفلورين
 الاستوائية الأربعة لتمييزها عندما يدور الجزيء.



الشكل رقم (١١،٢٥). أيسومرات دورانيه تبادلية في معقد كاربيني.

في الحالات حيث يكون CO غير قادر على الدخول في تداخلات الربط π لأن ليس له مدارات d ممتلئة، فإن تردد الشد لـ CO يكون أعلى من ذلك في CO الحر، مثلاً $(\eta^5-C_5H_5)Ca(CO)(2158\text{ cm}^{-1})HCO^+(2184)$ ، $Me_3AlCO(2185\text{ cm}^{-1})$ (H. H. Angew. Chem. Int. Ed. Brintzinger et al. 1995, 34, 791.) كذلك فإن الفوسفينات قادرة لتعمل كليجانندات مستقبلية π بالرغم من أن هناك بعض الجدل فيما يخص الآلية الحقيقية. لقد اقترح أساساً أن الفوسفينات قادرة على العمل مستقبلات π من خلال مداراتها 3d الفارغة كما هو موضح في الجهة اليسرى بالشكل رقم (١١،٢٦). ولكن، هذه المدارات تقع عند طاقات عالية جداً والتفسير الأكثر قبولاً حالياً هو أنهم يعملون مستقبلات π من خلال مدارات P-X الجزئية النابذة للارتباط. كما هو موضح أسفل الشكل رقم (١١،٢٦).



الشكل رقم (١١، ٢٦). قد يتضمن المانح الراجع من مدارات d الفاربية الممتلئة إما مسدورات $3d$ علىى الفوسفور (يسار) وإما مدارات $\sigma^*(P-X)$ النابذة للارتباط (يمين).

وإن تماثلات المدارات المضمنة متشابهة وبالتالي هناك تجارب بسيطة قليلة يمكنها التمييز بين المساهمات النسبية للتداخلات البديلة .

مهما تكن الآلية الحقيقية والأكيدة فإن الترتيبات النسبية التالية لمقدرات المنح

والاستقبال يمكن أن تقترح :

المقدرة على المنح σ -



المقدرة على الاستقبال π :



أخذين الأثرين في كليهما فإن PF_3 يؤول إلى ليجاند بخواص شبيهة جداً بتلك

لـ: CO ويمكن اعتبارها ليجاند مستقبل π - جيد جداً الذي يمكنه تثبيت أعداد

الأكسدة المنخفضة في حين أن PMe_3 مستقبل π - ضعيف جداً ويجب أن ينظر إليه أساساً

ليجاند مانح σ جيد. وهكذا فإن PMe_3 يوجد في معقدات حيث يتراوح عدد أكسدة

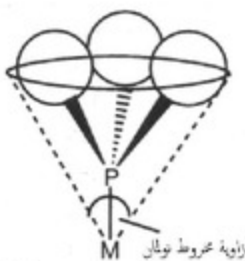
الفلز من الصفر إلى ستة.

زاوية مخروط تولمان

TOLMAN CONE ANGLE

لا تحدد خواص الليجانندات بخواصها الالكترونية بل بشروطها التزاحمية (Steric) ويمثل مفهوم زاوية المخروط لتولمان محاولة لوضع هذه الآثار التزاحمية في أسس كمية أكثر. بالنسبة لمعقدات الليجانندات العضو فوسفونية ، فإن الفراغ الذي يحتله الليجانند يقدر على أساس مخروط تخيلي يبدأ من الفلز ويلامس فقط السطوح الفندرفالية لذرات الهيدروجين على سطح الليجانند كما هو موضح بالشكل رقم (١٢.١). يمكن تمديد هذه المنهجية إلى ليجانندات عامة أخرى مستخدمة ، والمعلومات ذات الصلة معطاة في الجدول رقم (١٢.١).

أنصاف أقطار فاندرفالس لذرات الهيدروجين



الشكل رقم (١٢.١). توضيح الزاوية لمخروط تولمان واعتمادها على أنصاف أقطار فاندرفالس لليجانندات.

الجدول رقم (١٢،١). زوايا محروط تولمان (°) لبعض الليجانندات الشائعة.

H	75
F	92
Cl	102
Br	105
I	107
Me	90
Et	102
Pr'	114
Bu'	126
C ₆ H ₅	136
CO	95

إن بدائل في ليجاند فوسفين لا يحدد محروط تام وزاوية تولمان تعتمد على التمركزات النسبية للحلقة أو لمجموعات الكيل وبالتالي يمكن أن تتغير من معقد إلى لآخر. ولأن البدائل العضوية الاحلالية لليجانندات الفوسفين تغير الخواص الالكترونية للجنندات و تؤثر على شروطها التزاحمية فقد جرت محاولات لفصل هذه الآثار. تؤمن قيم pK_a للحموض المرافقة المقابلة [HPR₃] تقديراً لخواص المنح الليجانندات وتقدر زاوية محروط تولمان الشروط التزاحمية لليجانندات.

من المهم أن يلاحظ من المعلومات في الجدول رقم (١٢،٢) بأن زاوية المخروط لليجانندات الفوسفين قد تتضاعف عن طريق تغيير المجموعة العضوية (OMe) من 107° إلى (2,4,6-Me₃C₆H₃) 212° وتغيير قيم pK_a من 2.00- بالنسبة إلى P(OPh)₃ إلى 11.40 (PBu₃) لقد مكنت هذه التغيرات الكيميائيين ليعدلوا بطريقة أكثر تحكماً تفاعلات المعقدات الفلزية.

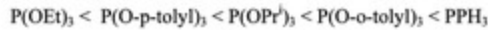
الجدول رقم (١٢,٢). زوايا مخروط تولمان (°) للليجانادات الفوسفين والأمين.

Phosphine/amine	Cone angle	pK _a	Phosphine/amine	Cone angle	pK _a
P(OMe) ₃	107	2.6	PMe ₃	118	8.65
P(OPh) ₃	128	-2.00	P(OPr ⁱ) ₃	130	4.08
PEt ₃	132	8.43	PBu ^t ₃	132	8.43
PPh ₃	145	2.73	P(<i>p</i> -MeC ₆ H ₄) ₃	145	3.84
PPr ⁱ ₃	160	-	PCy ₃	170	9.70
PBu ^t ₃	182	11.40	P(2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂) ₃	212	7.3
NH ₃	94	16.46	NH ₂ Ph	111	10.56
NH ₂ Bu ^t	123	18.14	NMe ₃	132	17.61
NEt ₃	150	18.46	NPh ₃	166	--

مثلاً ، يبدو أن تفكك ليجانادات الفوسفين في Ni(PR₃)₄ تحكمه الآثار التزاممية وثابت التفكك المعروف أدناه.

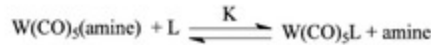


يزداد بالترتيب :



موجياً بأن الآثار التزاممية هي المتحكم مسبقاً .

إن هذا التوجه لليجانادات المجموعة 15 تحمل محل الأمينات قد قدر بقياس K للتفاعل التالي :



وتزداد K بالترتيب :

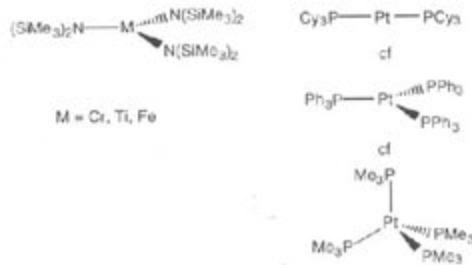


وهذا يوحي بأن معقدات الفوسفين المستقرة تفضلها الليجانادات الصغيرة المحتوية على بدائل إحلال مانحة.

ويمكن استخدام الليجانادات المتطلبية لشروط التزامم في ترفيع الخواص التالية.

١ - أعداد تناسق منخفضة

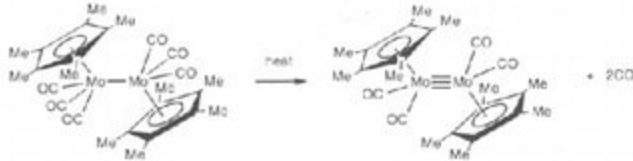
إن الليجاندينين $N(SiMe_3)_2$ و PCy_3 بالأخص مؤثران بفعالية لتربيع أعداد التناسق المنخفضة وبعض الأمثلة ذات الصلة موضحة بالشكل رقم (١٢.٢).



الشكل رقم (١٢.٢). بعض معقدات بأعداد تناسق منخفضة.

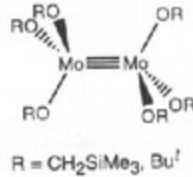
٢ - روابط مضاعفة

تحمي بدائل الإحلال الكبيرة الرابطة المضاعفة من النيكلوبويات وهكذا، تجعل المركب أكثر حياداً أو خمولاً عن تلك بليجانينات صغيرة. يحدث التفاعل الموضح في الشكل رقم (١٢.٣) بسهولة ولكن هذا ليس هو الحال مع التفاعل المقابل بالنسبة للمركب خماسي الدينيل الحلقي (Cyclopentadienyl) غير مستبدل المجموعات.



الشكل رقم (١٢.٣). تكون الرابطة فلز- فلز المضاعفة.

إن الليجانادات الألكوكسيدية متطلبة التزاحم، $\text{OCH}_2\text{SiMe}_3$ و OBu^t قد استخدمت
بالمثل لتثبيت مركبات مثل تلك الموضحة أدناه:

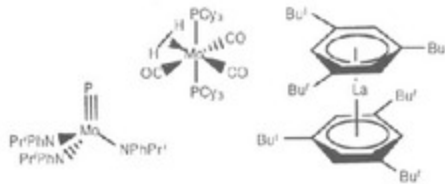


٣- حماية الليجانادات النشطة على مركز الفلز

إن لليجاناد - الفوسفيدو P^+ - قد ثبت حديثاً في البيئات المحمية المؤمنة بواسطة
باليجانادات NPhPr^t .

بالمثل، فإن المعقد ثنائي الهيدروجين قد فصل لأول مرة في مركب موليبدينوم
حيث أنه قد حُميً بالليجانادات PCy_3 . (انظر المركبات أدناه)
٤- تثبيت حالات أكسدة شاذة

لقد استخدمت حلقات البنزين المحتوية على بدائل إحلال كبيرة لتكوين مركبات
مستقرة جداً من اللانثيدات بعدد أكسدة صفر (انظر المثال أدناه).



لنقاش أكمل انظر:

F. G. N. Cloke, Chem. Soc. Rev., 1993, 22, 17, D. White and N. J. Coville. Adv. Organometal. Chem., 1994, 25, 36 and T. E. Müller and D. M. P. Mingos, Trans. Metal. Chem., 1995, 26, 1.

علاقات زينتل متساوية الإلكترونات ZINTL ISOELECTRONIC RELATIONSHIPS

تتكون كثير من المركبات الثنائية بين عناصر المجموعة 1 و 2 والمجموعات 13-15 مثلاً CaIn_2 ، Na_3As . يستفيد مفهوم زينتل من علاقات متساويات الإلكترونات من أجل تأمين رؤية عميقة في بنيت الحالة الصلبة تتبناها من هذه المركبات. إن فروق الكهروسالبية بين الذرات كبيرة بما يكفي في هذه المركبات ، بحيث ، ومن أول تقدير فإن الصيغة الأيونية مناسبة ، مثلاً ، يمكن كتابة Na_3As كما يلي $3\text{Na}^+\text{As}^{3-}$. ومن ثم تستخدم علاقة متساويات الإلكترونات أساساً لتبرير الطريقة التي تتجمع فيها عناصر المجموعات 13-15 في الحالة الصلبة. فمثلاً ، NaSi يكتب Na^+Si^- والعلاقة في التساوي الإلكتروني بين P و S^{2-} توحي بأن ذرات السيليكون في NaSi قد تكون رباعيات الأوجه Si_4^{4-} شبيهة لرباعيات الأوجه P_4 في الفوسفور الأبيض العنصري. هذه البنية هي التي يلاحظها المرء فعلاً في البنية البلورية مستخدمين نفس المنطق ، يمكن أن يجادل بأن أنيونات الفوسفور في $\text{LiP}=\text{Li}^+\text{P}^{3-}$ متساوية إلكترونياً وبالتالي يجب أن يمتلك LiP تيجان (P_4^{6-}) شبيهة بوحدات S_8 الملاحظة في الكبريت أحادي البناء (monoclinic). في الواقع ، فإن ذرات الفوسفور تكون حلزونات لولبية شبيهة بتلك الملاحظة في عناصر السيلينيوم والتيلوريوم. وبالتالي ، لا تلاحظ علاقة تساوي الكتروني أكيدة ، ولكن مفهوم زينتل يقترح بنيت مجموعة ممكنة. مثال آخر يعطينا إيها CaSi_2 وفيه أن المكون $[\text{Si}_2]^{4-}$ يكون بنية طبقية تشبه تلك في عنصر الزرنيخ.

يمكن استخدام عدد الالكترونات الكلي بوحدة الصيغة في M_nA_x لتقدير نوع الحلقة أو الجزيء عديد الأوجه الموجود في بنية الذرات A. إذا كانت لا تكون روابط بين العنصر والعنصر، فإن عدد الكترونات التكافؤ تكون إلى 8، ولكن بانخفاض عدد الالكترونات من 8 فيمكن استخدامها مؤشراً إلى عدد الروابط A-A الموجودة في المكون الأنيوني.

يبين الجدول رقم (١٣.١) أنه عندما يكون عدد الكترونات التكافؤ سبعة، تتكون جزيئات A-A ثنائية البلورة، وعندما يكون ستة، تلاحظ مركبات حلقيّة، وللعدد خمسة تنتج جزيئات عديدة الأوجه ثلاثية متصلة. تلاحظ شبكيات شبه معينية بالنسبة إلى أنيونات In^- ، Ga^- و Tl^- في التالي:

$BaTi_2$ ، $LiIn$ ، $LiGa$ ، $NaTi$ وذلك بسبب علاقات التساوي الالكتروني بينهم وبين ذرات المجموعة 14، Ge ، Sn و Pb .

الجدول رقم (١٣.١). أمثلة لتطبيق علاقات زينتل.

الصيغة	عدد الكترونات التكافؤ الكلي	بنية الأيون	ملاحظات
Na_3P	8	P^{3-}	--
Na_2S	8	S^{2-}	--
$[Li_2Si_2]$	7	Si_2^{2-}	شبيهة البنية مع Cl_2
$Fe^{II}S_2$	7	S_2^{2-}	شبيهة البنية مع Cl
$LiAs$	6	As_4^{4-} حلقي	حلقات أو
$(InP)_4$	6	P_4^{4-} حلقي	سلسلات لا متناهية
$(CaSi)$	6	زقزاق أو سلسلة لولبية	Se و S قارن
$(BaSi_2)$	5	رباعي الأوجه Si_4^{4-}	شبيه البنية مع P_4
(CaC_2)	5	C_2^{2-} أزواج	شبيه البنية مع N_2
$(CuSi_2)$	5	طبقات موجه	شبيه البنية مع $\alpha-As$
$NaTi$	4	بنية الماسة	

إن الكثير من الأجسام الأنيونية المشاهدة في الأطوار الزيتيلية في حالتها الصلبة لا تشاهد كأجسام مستقرة في المحاليل ، لأن شحنتها السالبة الكبيرة تجعل منها نيكليوفيلات قوية وبالتالي حساسة تجاه أقل قدر من الرطوبة. إن تشييدها بحالة صلبة (الذي يتضمن خلط أو تسخين تحت ظروف جافة النسب الصحيحة من العناصر) عملية مثالية لإنشاء البيئة الجافة اللامائية اللازمة لفصل مثل هذه الأجسام نشطة التفاعل.

لنقاش أكثر تفصيلاً لمركبات زيتل انظر:

U. Müller, Inorganic Structural Chemistry, John Wiley and Sons, Chichester, 1993.

بعض جداول الضرب المباشر

For $C_2, C_3, C_6, D_3, C_{2v}, C_{3v}, C_{6v}, C_{2h}, C_{3h}, C_{6h}, D_{3h}, D_{6h}, D_{3d}, S_6$

	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
A_2		A_1	B_2	B_1	E_2	E_1
B_1			A_2	A_1	E_2	E_1
B_2				A_2	E_1	E_2
E_1					$A_1 + [A_2] + E_2$	$B_1 + B_2 + E_1$
						$A_1 + [A_2] + E_2$

For $C_4, D_4, C_{6v}, C_{4h}, D_{4h}, D_{2d}, S_4$

	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2	E
A_2		A_1	B_2	B_1	E
B_1			A_1	A_2	E
B_2				A_2	E
E					$A_1 + [A_2] + B_1 + B_2$

For T, O, T_h, O_h, T_d

	A_1	A	E	T_1	T_2
A_1	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_2		A_1	E	T_2	T_1
E			$A_1 + (A_2) + E$	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$
T_1				$A_1 + E + (T_1) + T_2$	$A_1 + E + [T_1] + A_2$
T_2					$A_1 + E + [T_1] + T_2$

ملاحظة: عموماً، $A \times A = A$, $A \times B = B$, $A \times T = T$, $B \times B = A$; $B \times E_k = E_k$.
تستخدم الأقواس المربعة [] لتشير إلى التمثيل الذي يعطيه ناتج الضرب غير التماثلي لتمثيل ثنائي مع نفسه ناتج من مفهوم بولي وعدم التباين للإلكترونين يحتلان نفس المدار.
أمثلة:

بالنسبة إلى مستويات t_{2g} الالكترونية في معقد فلز انتقالي ثماني الأوجه فإن ناتج الضرب المباشر هو:

$$t_{2g} \times t_{2g} = a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$$

ليعطي المستويات:

$${}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g}$$

بالنسبة إلى $e_g^1 e_g^1$ فإن ناتج الضرب المباشر هو:

$$t_{2g} \times e_g = t_{1g} + t_{2g}$$

معطياً المستويات:

$${}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$$

بالنسبة إلى e_g^2 فإن ناتج الضرب المباشر هو:

$$e_g \times e_g = a_{1g} + a_{2g} + e_g$$

معطياً المستويات:

$${}^1A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^1E_g$$

بعض جداول الصفة

جداول الصفة لـ D_{4h} (صفحة ٨٧) T_d (صفحة ٩١) و O_h (صفحة ٩٦) مضمنة في المتن

الأساسي:

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_x	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$3C_2$	$3\sigma_v(xz)$		
A_1	1	1	1	z	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	-1	R_x	
E	2	-1	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2)(xz,yz)$

D_{3h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	Rz
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Ry
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	yz
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$3S_6$	$3\sigma_v$	
A_1'	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2'	1	1	-1	1	1	-1	Rz
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x,y) (x^2-y^2,xy)
A_1''	1	1	1	-1	-1	-1	
A_2''	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x,R_y) (xz,yz)

D_{3d}	E	$2S_6$	C_2	$2C_3$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_x
B_1	1	-1	1	1	-1	x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1	z
E	2	0	-2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$ (xz,yz)

C_{6v}	E	$2C_3$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_x
B_1	1	-1	1	1	-1	x^2-y^2
B_2	1	-1	1	-1	1	xy
E	2	0	-2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$

ثبت المصطلحات

أولاً: عربي - إنجليزي



Overlap	اتتلاف
Destabilization	إثارة، تظليل الاستقرار
agostic	أجوستيه
Coordinate	إحداثي
Substitution	إحلال
Primary	أساسي
Essentials	أساسيات
Exclusive	استبعاد
Parameters	إسقاطات
Horizontal	أفقي
Oxidation	أكسدة
Translation	انتقال
Transition	انتقالي

Enthalpy	انثاليبي
Descent	انخفاض ، نزول ، تناقص
Manifold	اندفاع
Reflection	انعكاس
Degeneracy	انقسام
Splitting	انقسام ، تجزئة
Inversion	انقلاب
Vibration	اهتزاز
Aufbau	أوفباو
Ionic	أيوني



Paramagnetic	بارا مغناطيس
Optical	بصري
Bosons	بوسونات



Consequence	تبعه
Infra red (IR)	تحت الحمراء
Transformation	تحول
Interaction	تداخل
Atomization	تذرية
Trans	ترانس

Systematic	ترتيبى
Frequency	تردد
Covalent	تساهمى
Covalency	تساهمىة
Similarity	تشابه
Classification	تصنيف
Co-operative	تعاونى
Synergic	تعاونى ، تشاركى
Redox reactions	تفاعلات الاكسدة والاختزال
Dissociation	تفكك
Valence	تكافؤ
Summetry	تماثل
Representation	تمثيل
Hydration	تميه ، بلل
Coordination	تناسق
Array	تنظيم
Photoconductivity	توصيل ضوئى

ث

Tricapped	ثلاثى الغطاء
Octahedral	ثمانى الأوجه
Diatomic	ثنائى الذرات

Electrical dipole

ثنائي القطبية الكهربي

ج

Graphite

جرافيت

Molecular

جزيئي

ح

Barrier

حاجز

Cyclo

حلقي

خ

Liner

خطي

Pentagonal

خماسي الأوجه

د

Function

دالة

Melting point

درجة الانصهار

Rotation

دوران

Periodic

دوري

ر

Bonding

رابط، ربط

Multiple bond

رابطة مضاعفة

Raman

رامان

Tetrahedral	رباعي الأوجه
Quadrupole	رباعي القطبية
angular	زاوي
Cone angle	زاوية المخروط
Transition series	السلسلة الانتقالية
cys	سيس
Semiconductor	شبيه الموصل
Stretch	شد
Band	شريط
Conduction band	شريط التوصيل
Character	صفة، ميزة
Rigid	صلب
Direct product	الضرب المباشر

ط

Stabilization energy	طاقة الاستقرار
Phase	طور
Spectrum	طيف

ظ

Magnetic phenomenon	ظاهرة مغناطيسية
---------------------	-----------------

ع

Insulator	عازل
Nido	عشي
Organo-metallic	عضو - معدني
Operation	عملية
Cluster	عنقود
Archano	عنكبوتي
Crystal defects	عيوب بلورية

غ

Doped	غمر، طمر
Irreducible	غير قابل للاختزال (نهائي)
Delocalized	غير مومضع

ف

Cavity	فجوة
--------	------

Band gap	فجوة الشريط
Ferromagnetic	فيرومغناطيس
Ferrimagnetic	فيري مغناطيس
Femions	فيونات
ق	
Reducible	قابل للاختزال
Polar	قطبي
Alkaline	قلوي
Standard	قياس
ك	
Density	كثافة
Eclipsed	كسوفي
ل	
Non-bonding	لا رابط
Fold	لفة ، طيه
Ligand	ليجانند
م	
Donor	مانح
Zintl concept	مبدأ زنتل
Vector	متجه

Isoelectronic	متساوي (متشابه إلكترونياً)
Isolobal	متساوي ، متشابه فضياً
isostructural	متشابه بنائياً
Trigonal bipyramidal	مثلث ثنائي الهرم
Point group	مجموعة (زمرة) النقطة
Axis	محور
Diagram	مخطط
Orbital	مدار
Acceptor	مستقبل
State	مستوى ، حالة
Matrix	مصفوفة
complex	معقد
Spin	مغزل
Closo	مغلق
Magnetic	مغناطيس
Associated	مقترن
Equivalent	مكافئ
Integral	مكامل
Cubic	مكعب
Isomer	مماكب
Metallated	معدن

Localized	موضع
Back donation	منح ارتجاعي
Forward donation	منح أمامي
Prism	منشور
Antiprism	منشور معكوس
Superconductor	موصلات فائقة

ن

anti-bonding	نايذ للارتباط
activity	نشاط
Radius , radii	نصف قطر، أنصاف أقطار
Group theory	نظرية الزمر
Band theory	نظرية الشريط
Model	نموذج

هـ

Geometric	هندسي
Conformation	هيئة
Configuration	هيئة، ترتيب

ي

Degenerate	ينقسم
Assign	يوسم

ثانياً: إنجليزي - عربي

A

agostic	أجوستيه
angular	زاوي
anti-bonding	نايذ للارتباط
Acceptor	مستقبل
Associated	مقترن
Antiprism	منشور معكوس
Aufbau	أوفباو
Array	تنظيم
Axis	محور
Alkaline	قلوي
Atomization	تذرية
Archano	عنكبوتي
Assign	يوسم
activity	نشاط

B

Bonding	رابط ، ربط
Band	شريط
Band theory	نظرية الشريط

Band gap	فجوة الشريط
Back donation	منح ارتجاعي
Barrier	حاجز
Bosons	بوسونات



Cyclo	حلقي
complex	معقد
Configuration	هيئة ، ترتيب
Coordinate	إحداثي
Character	صفة ، ميزة
Consequence	تبعه
cys	سيس
Covalent	تساهمي
Covalency	تساهمية
Conduction band	شريط التوصيل
Cavity	فجوة
Crystal defects	عيوب بلورية
Conformation	هيئة
Coordination	تناسق
Co-operative	تعاوني
Closo	مغلق

Cluster	عنقود
Classification	تصنيف
Cubic	مكعب
Cone angle	زاوية المخروط

D

Degenerate	ينقسم
Degeneracy	انقسام
Diagram	مخطط
Direct product	الضرب المباشر
Descent	انخفاض، نزول، تناقض
Donor	مانح
Destabilization	إثارة، تظليل الاستقرار
Delocalized	غير مومضع
Diatomic	ثنائي الذرات
Dissociation	تفكك
Density	كثافة
Doped	غمر، طمر

E

Essentials	أساسيات
Enthalpy	انثاليبي
Electrical dipole	ثنائي القطبية الكهربائي

Eclipsed	كسوفي
Exclusive	استبعاد
Equivalent	مكافئ

F

Function	دالة
Forward donation	منح أمامي
Fold	لفة ، طيه
Ferromagnetic	فيرومغناطيس
Ferrimagnetic	فيرمي مغناطيس
Femions	فيمونات
Frequency	تردد

G

Geometric	هندسي
Graphite	جرافيت
Group theory	نظرية الزمر

H

Hydration	تميه ، بلل
Horizontal	أفقي

I

Interaction	تداخل
-------------	-------

Integral	مكامل
Infra red (IR)	تحت الحمراء
Insulator	عازل
Irreducible	غير قابل للاختزال (نهائي)
Isolobal	متساوي ، متشابه فصياً
Inversion	انقلاب
Isomer	مماكب
Isoelectronic	متساوي (متشابه إلكترونياً)
Ionic	أيوني
isostructural	متشابه بنائياً

L

Ligand	ليجاند
Localized	موضوع
Liner	خطي

M

Model	نموذج
Metallated	معدن
Magnetic	مغناطيس
Manifold	اندفاع
Molecular	جزيئي
Melting point	درجة الانصهار

Matrix	مصفوفة
Magnetic phenomenon	ظاهرة مغناطيسية
Multiple bond	رابطة مضاعفة
N	
Non-bonding	لا رابط
Nido	عشي
O	
Overlap	اتتلاف
Organo-metallic	عضو - معدني
Octahedral	ثمانى الأوجه
Orbital	مدار
Oxidation	أكسدة
Operation	عملية
Optical	بصري
P	
Polar	قطبي
Paramagnetic	بارا مغناطيس
Prism	منشور
Pentagonal	خماسى الأوجه
Parameters	إسقاطات

Phase	طور
Primary	أساسي
Periodic	دوري
Photoconductivity	توصيل ضوئي
Point group	مجموعة (زمرة) النقطة

Q

Quadrupole	رباعي القطبية
------------	---------------

R

Radius , radii	نصف قطر ، أنصاف أقطار
Rotation	دوران
Raman	رامان
Representation	تمثيل
Reducible	قابل للاختزال
Redox reactions	تفاعلات الاكسدة والاختزال
Rigid	صلب
Reflection	انعكاس

S

Stabilization energy	طاقة الاستقرار
Splitting	انقسام ، تجزئة
Spin	مغزل

Semiconductor	شبيه الموصل
Standard	قياس
State	مستوى ، حالة
Summetry	تماثل
Stretch	شد
Substitution	إحلال
Superconductor	موصلات فائقة
Systematic	ترتيبي
Spectrum	طيف
Similarity	تشابه
Synergic	تعاوني ، تشاركي

T

Trans	ترانس
Transition	انتقالي
Transition series	السلسلة الانتقالية
Tetrahedral	رباعي الأوجه
Trigonal bipyramidal	مثلث ثنائي الهرم
Tricapped	ثلاثي الغطاء
Transformation	تحول
Translation	انتقال



Valence

تكافؤ

Vector

متجه

Vibration

اهتزاز



Zintl concept

مبدأ زنتل

كشاف الموضوعات

أوجستيه ١، ٣

أوقباو ٨

ب

باي ١٧٦

بلمرة ١٢٧، ١٢٩

البنية الالكترونية ٣٤، ٣٨

ت

التداخلات الثانوية ١

ترانس ١٨، ١٩

تردد ١٩٢

تعاونية ١٢٣

تفاعلات تجميعية ١١٨، ١٢٠

تفاعلات تفكيكية ١٢١

تماثل ١، ١٥، ٣٧

أ

الائتلاف الزاوي ٤، ١٦، ١٨، ٢٥،

١٢٢، ٥٦

الآثار الترموديناميكية ٢٢

إحداثيات ديكرتية ٩

اختزال ١٥٠، ١٥٢

استبدال ١١٧، ١١٩، ١٢٠، ١٢١

أشباه الموصلات ٦٠

أشعة تحت الحمراء ٧٠، ٧٩، ٨٩

أعداد التناسق ٣٥

أكاسيد ٥٦

أكسدة ١٤٩، ١٥٠

انتقالات الكترونية ١٥، ٧٩

أنصاف الأقطار ٢٤

انعكاس ١٧٣، ١٧٥

انقلاب ١٧١، ١٧٣

ر

رباعي الأوجه ٣١

روابط ١٥ ، ٢٤ ، ٢٥ ، ٢٧ ، ٥٣ ،
 ٧١ ، ٧٢ ، ٧٣ ، ٧٥ ، ٨٠ ، ١٢٤ ،
 ١٢٦ ، ١٢٧ ، ١٢٨ ، ١٢٩ ، ١٣٠ ،
 ١٣١ ، ١٣٦ ، ١٣٧ ، ١٤٠ ، ١٤١ ،
 ١٤٢ ، ١٥١ ، ١٦١ ، ١٩٣ ، ١٩٨ ،

٢٠٢

روابط مضاعفة ١٩٨

ز

زمر ١٢ ، ٧٩ ، ٨٠

زوج الكتروني ١٣٥

س

سياتك ١٦٤ ، ١٦٥

سطح ٨ ، ٥٩

سيس ٢٦

ش

شبكة ١٦٥ ، ١٦٦

التنافر الالكتروني ٧ ، ٥٢

التوصيل الأيوني ٦٥

ث

ثمانية الأوجه ١٩ ، ٢٠ ، ٢١

ج

جدول الصفة ٨٦ ، ٨٧

جرافيت ٤٦

ح

حرارة التذرية ٤٨

حمض لويس ١٩١

حواجز دورانية ٧٣

خ

خواص مغناطيسية ٢٠

د

دوران ١٧١ ، ١٧٢

ق

قواعد الانتقاء ١٠٢، ١٠٥

ك

كثافة الكترونية ٣، ٧٠، ٧٦
كيمياء فراغية ١٥٥

ل

ليجانده ٤

م

مؤثر ١٠١، ١٠٢، ١٠٣
مانح ١٨، ٧٤
محور ٥، ٧، ٩، ٤٣
محيط كروي ١٥٢
مخروط ١٩٥، ١٩٦
مخطط المدارات الجزيئية ١١، ١٩
مستقبل ١٧، ١٨
مستويات التكافؤ ٤٥
مصنوفة ٨٢، ٨٣، ٨٤
معقدات ١

شدة ٧٠، ٩٨، ٩٩

شريط التوصيل ٤٥

ض

ضرب مباشر ١٠٥

ط

طاقة الاستقرار ٦، ٢٥، ٢٨
طاقة التزاوج ١٣، ١٨

ع

عديد الأوجه ١٣٥، ١٣٦
عمليات التماثل ١٧٠
عناصر التماثل ١٧٠
عناصر انتقالية ١٤٥
عنقوديات ١٤٦، ١٤٧
عيوب بلورية ٦٣

ف

فجوة ١٨

فصي ١١٣، ١١٥

٧، ١٣، ١٤، ١٥، ١٨، ٢٠،	المغزل
٢١، ٢٢، ٢٣، ٢٤، ٢٥، ٣٢، ٣٤،	نشاط بصري ١٨٨
٣٥، ٤٣، ١٠٨، ١١٩، ١٢١،	نظرية الشريط ٣٧
١٢٢، ١٢٢، ١٥٢، ١٥٣، ١٥٨،	نقطة ١٧٣
١٦٦	
١٦٣	مفرطة التوصيل
٤، ٥، ٨	مكامل الائتلاف

كتب أكسفورد التمهيدية في الكيمياء

محري السلسلة ستيفن ج. ديفيس، ريتشارد كومبتون، جون إيفانس، لين ف. جلادن. تعطي هذه السلسلة من الكتب تفسيراً متاحاً لمدى من المواضيع والأساسيات في الكيمياء وفي الهندسة الكيميائية، إن كتب أكسفورد التمهيدية التي كتبت وفي الذهن احتياجات الطالب تمنح المستوى الصحيح المضبوط التفاصيل للدراسة الجامعية وستكون كمصدر للمعلومات المطروحة عامة في محاضرات المقررات ذا قيمة، ولكنها ليست مغطاة بما يكفي في المراجع الموجودة. إن كل المبادئ الأساسية والحقائق في ميدان بعينة معروضة بطريقة واضحة ومباشرة لتعطي تفسيراً مختصراً ولكنه متكامل للمواضيع المغطاة في كل من المسارات والمقررات التخصصية.

إن أساسيات الكيمياء غير العضوية ٢ يعطي مجموعة متاحة من الموضوعات الرئيسة لطلاب المستوى الأعلى في الكيمياء غير العضوية الجامعيين. إن هذا المرجع المختصر بطريقته المنظمة أنفأ بآء لتسهيل الرجوع إليه يعطي معلومات تفصيلية لموضوعات تتراوح بين التداخلات الثانوية الأوجستيه إلى علاقات زنتل متساوية الالكترونات. كما هو الحال مع "أساسيات الكيمياء غير العضوية ١" وهو جزء الشهير المصاحب الخاص لطلاب بالسنوات الأولى الجامعيين، فإن "أساسيات الكيمياء غير

العضوية ٢ سيكون ذا قيمة للكيميائيين بالسنة الثانية والثالثة والرابعة، لبحثوا عن ميادين غير معتادة وليراجعوا الموضوعات استعداداً للاختبارات. هناك مذكرات، موضحة في كل المتن، من أجل قراءات إضافية للطلاب الراغبين في الحصول على رؤية ثابتة لمواضيع جاذبة.

إن د. م. ب. منجوس - هوسير إدوارد فرانكلاند أستاذ دكتور في الكيمياء غير العضوية في قسم الكيمياء بالكلية الإمبراطورية للعلوم والتقنية والطب بلندن، عميد الكلية الملكية للعلوم. مطبعة جامعة أوكسفورد.

د. م. ب. منجوس

إن السير إدوارد فرانكلاند أستاذ دكتور في الكيمياء غير العضوية بالكلية الإمبراطورية للعلوم والتقنية والطبية. لندن، وعميد كلية العلوم الملكية.
ممول السلسلة زينيكا (ZENECA): إن زينيكا شركة عالمية رئيسة تنشط في أربعة مجالات علمية هي: الصيدلانيات الزراعية والحبوب، والكيمياءويات المتخصصة والمنتجات البيولوجية.

إن مواهب وأفكار زينيكا الإبداعية في الكيمياء العضوية والعلوم الحيوية تشيد منتجات وخدمات تحسن من صحة وتغذية بيئة العالم ونوعية الحياة. إن زينيكا ملتزمة بدعم تعليم الكيمياء والهندسة الكيميائية.

أكسفورد، نيويورك، طوكيو

مطبعة جامعة أكسفورد

١٩٩٨م