نظرية الاوربيتال الجزيئي للمعقدات (Molecular Orbital Theory):

إن نظرية الاوربيتال الجزيئي تعطي وصفا أكثر دقة للترابط الكيميائي في معقدات العناصر الانتقالية. ففي هذه النظرية ننشئ سلسلة من مدارات جزيئية (وهي التي تمثل مدارات المعقد) وذلك باستخدام طريقة الإتحاد الخطي للمدارات من مدارات ذرية على أيون الفلز والليكاندات (Linear Compination of Atomic Orbitals(LCAO))

إن أول ما ينبغي معرفته عند تطبيق نظرية الأوربيتالات الجزيئية على نوع معين من المعقدات الفلزية (هو تحديد أي الأوربيتالات التي يمكنها أن تتداخل وأي المدارات التي لا يمكنها أن تتداخل). بدايةً يتم شرح تداخل أوربيتالات الفلز والليكاند التي تمتلك الخواص المتماثلة تداخلا خطيا (تـآصر محوري) لتكوين أوربيتالات الترابط (σ) التساهمية (bonding molecular orbital).

التأصر σ في المعقدات الثمانية السطوح :-

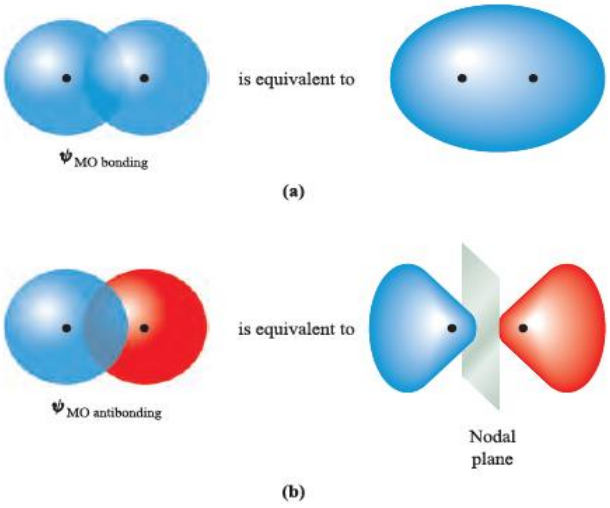
فإذا اعتبرنا معقد ثماني السطوح ML_6(octahedral) و افترضنا بأن ترابط σ سيكما هو المهم فقط (حيث يحدث التداخل بين مدارات التكافؤ الخارجي). فإننا نجد أن مدارات غلاف تكافؤ الفلز الانتقالي في السلسلة الأولى هي:(3d 4s 4p) وهي تسعة مدارات، ومن بينها نجد أن ستاً منها فقط لها فصوص تتجه نحو أركان ثماني السطوح (على طول الرابطة M-L) و هي مدارات ذرية مناسبة لتكوين روابط من نوع سيجما وهي كالتالي ($3d_{x^2-y^2}$, $4p_z$, $4p_y$, $4p_x$, $4s$, $3d_{z^2}$) حيث يرمز لها حسب نظرية المجموعة (Group Theory) على التوالي

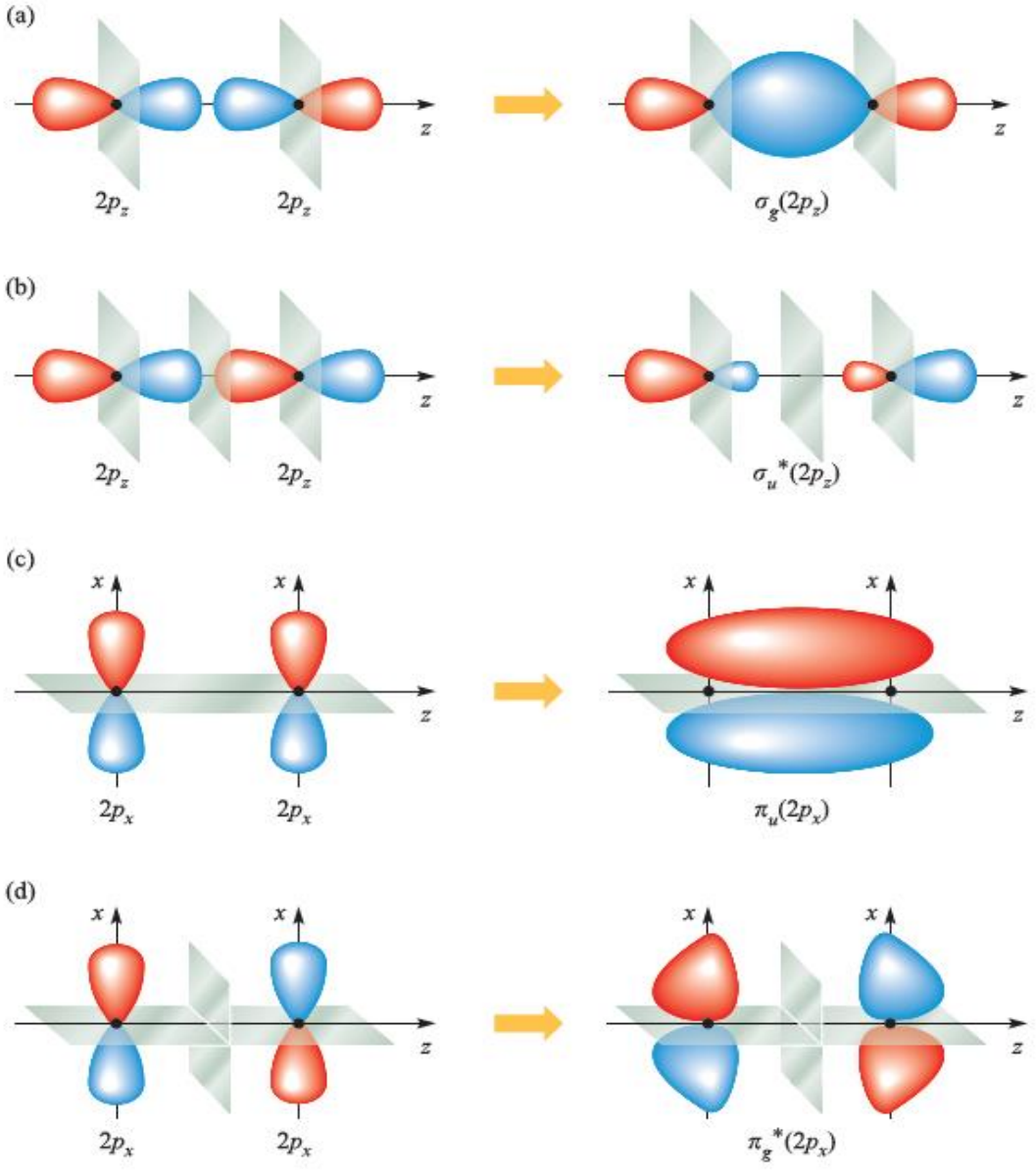
الاوربيتال	رمزية التناظر
($4p_z$, $4p_y$, $4p_x$)	**t_{1u}**
(4s)	**a_{1g}**
($3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$)	**e_g**
(d_{xy},d_{yz},d_{xz})	**t_{2g}**

أما الأوربيتالات الثلاثة الأخرى و هي ((t_{2g})$3d_{zy}$, $3d_{xz}$, $3d_{xy}$) فإن فصوصها تقع بين الإحداثيات الديكارتية x,y,z و بالتالي فهي لا تناسب من حيث شكلها الترابط سيكما لذلك فأنها تعد غير آصرية (non-bonding).

أما مدارات غلاف تكافؤ الليكاندات فهي تتركب غالبا في معظم الليكاندات من مدارات s , p , d و تعطي مدارات ذات تماثل مماثل لمدارات الفلز لتكوين روابط σ .

أشكال الاتحاد الخطي للمدارات الذرية :

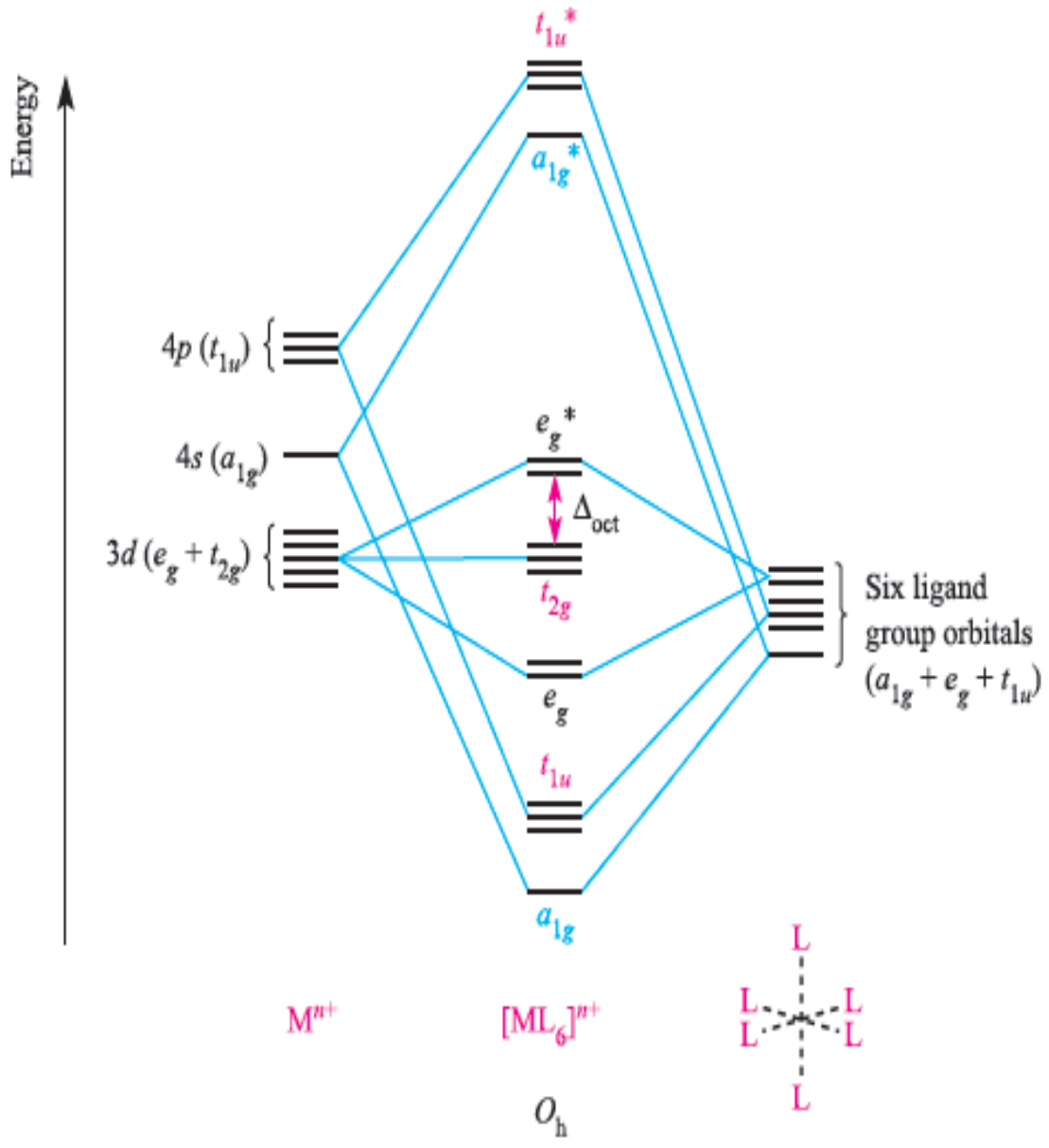




تفترض نظرية الأوربيتالات الجزيئية بصورة عامة أن للأوربيتالات الجزيئية الرابطة (bonding molecular orbital) لها طاقة أوطأ من طاقة الاوربيتالات التي أسهمت في تكوينها و المعاكسة للارتباط (antibonding molecular orbital) لها طاقة اعلى من طاقة الاوربيتالات التي أسهمت في تكوينها , إما الاوربيتالات غير الاصرية لها نفس طاقة الاوربيتالات العائدة لها ، و ينتج عن ذلك ما يسمى بمخطط مستوى الطاقة (Energy level diagram) المتمثل بالشكل أدناه.

1- تملأ الاوربيتالات التأصرية (وهي eg,t_{1u},a_{1g}) باثني عشر إلكترون (الكترونات الليكاندات الستة) لتكوين الأواصر سكما في المعقدات الثمانية السطوح.

2- أما الكترونات ايون الفلز الخاصة به فتشغل الاوربيتالات غير الاصرية (t_2g)وإذا اقتضى الأمر يملأ الاوربيتالين (eg*) .كما في المثال التالي :



مثـــــــال: باستخدام نظرية الاوربيتال الجزيئي ، أكتب التوزيع الالكتروني لمعقد سداسي مائي التيتانيوم(III) $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. ثم أذكر لماذا يعتبر بارامغناطيسي و بنفسجي اللون.

الحل :

Ti : $[Ar]3d^2 4s^2$

Ti^{3+}: $[Ar]3d^1$

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$: $(a_{1g})^2(t_{1u})^6(e_g)^4(t_{2g})^1(e_g^*)^0$

من فحص التركيب الالكتروني نجد أن المعقد يحتوي على الكترون واحد منفرد ؛ فيكون بارا مغناطيسي . واللون البنفسجي للمعقد نتيجة الانتقال الإلكتروني $t_{2g} \rightarrow e_g^*$ حيث أن طاقة هذا الانتقال تقع في منطقة الضوء المرئي.