

# اطياف المجال الليكائدي

ينشأ اللون في العناصر الانتقالية من:

1. انتقال الالكترونات بين مدارات d: وتسمى انتقالات المجال الليكائدي : و التي تتفصل تحت تأثير

المجال الليكائدي ويطلق عليها (d-d transition) و هو الأساس في ظهور الألوان

2. انتقال الشحنة: و يظهر بوضوح مع الأيونات التي تحتوي على  $d^0$  ,  $d^{10}$  حيث لا توجد الكترونات

في مدار d قابلة للانتقال تؤدي الى ظهور اللون، و الأمثلة كثيرة كما درست في طيف انتقال

الشحنة ومنها :  $Mn^{7+}$  في المعقد  $KMnO_4$  و لونه بنفسجي .

$Cr^{6+}$  في المعقد  $K_2Cr_2O_7$  و لونه برتقالي .

3. وجود عيوب في الشبكة البلورية: (distortion in crystal lattice)

و يظهر نتيجة لعدم التماثل و التشوه الذي يؤدي الى تشتت الضوء.

أنواع انتقالات المجال الليجاندی (في مدارات d) في المعقدات ثمانية الأوجه و رباعية

الأوجه المسموحة و الممنوعة حسب قواعد الاختيار:

1 مع معقدات ثمانية الأوجه (Oh.):

نظرا لأن هذا الشكل الهندسي يحتوي على مستويات تماثل و محور تماثل فتكون مداراتها جميعا من النوع المتماثل grade و يرمز لها بالرمز g ، فتكون الانتقالات الالكترونية بالتالي بين مدارات لها صفات التماثل.

أي من مدار متماثل ← مدار متماثل ( $g \rightarrow g$ )

(فتكون هذه انتقالات ممنوعة حسب قواعد الاختيار في ثماني الوجه).

## 2 : مع معقدات رباعي الأوجه (Th.) :

تفقد هذه المعقدات سمات التماثل ( $g$ ) لأوربتالات  $d$  التآصيرية و التي تعطي الترابط من نوع  $\sigma$  و هي مجموعة  $t_2$  . أما أوربتالات  $d$  من النوع  $e$  و التي ترتبط برابطة  $\pi$  مع الليجاند ، فتبقى محافظة على سمات التماثل  $g$  العائدة لأوربتالات  $d$  النقية. فتتكون انتقالات الكترونية بين مدارات محافظة على سمات التماثل  $e$  و مدارات تفقد سمات التماثل  $t_2$  .

أي من مدار متماثل ← مدار غير متماثل ( $g \rightarrow \text{ungrade}$ ) ( $e \rightarrow t_2$ )

(فتكون هذه انتقالات مسموحة جزئيا في معقدات رباعية الأوجه). و من المعروف أن المعقدات رباعية الأوجه لها حزم امتصاص أقوى من المعقدات ثمانية الأوجه لهذا السبب .

## قواعد الاختيار: Selection Rules

نتحدث قواعد الاختيار عن مدى السماح للإلكترونات بالانتقال بين المدارات مغزليا ومداريا .

القاعدة الأولى: الانتقالات المحظورة مغزليا (Spin forbidden)

و الانتقالات المسموح بها مغزليا (Spin allowed)

للسماح بحدوث الانتقالات إلا لكترونية بين المدارات المختلفة و لكي يعطي الانتقال امتصاصا بصريا

يجب أن تكون :

$\Delta s = 0$  فتصبح (Spin allowed) و في هذه الحالة يجب أن تكون عدد الإلكترونات غير المزدوجة في

الحالات الابتدائية تساوي عدد الإلكترونات غير المزدوجة في الحالات النهائية.

$$\Delta s = s_1 - s_2 \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) = 0$$

أما إذا كانت قيمة  $\Delta s \neq 0$  فإنها تعتبر محظورة مغزليا (Spin forbidden).

$$\Delta s = s_1 - s_2 = (+1/2) - (-1/2) = 1$$

القاعدة الثانية: الانتقالات المحظورة مداريا (orbitally forbidden)

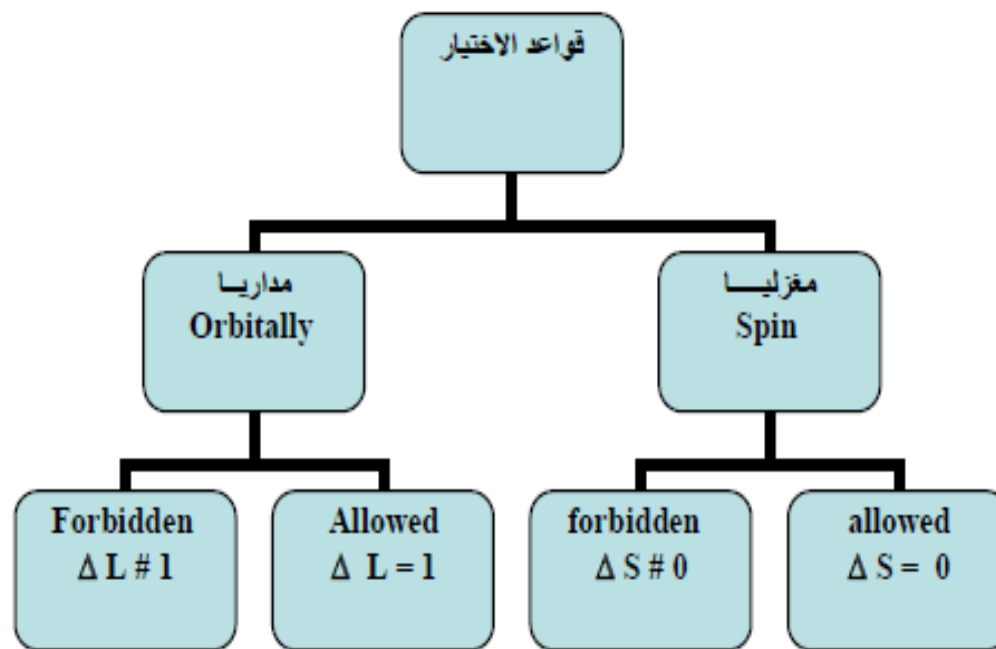
و الانتقالات المسموحة مداريا (orbitally allowed)

لكي يكون الانتقال مسموح به مداريا , لابد أن تكون  $\Delta l = \pm 1$  مثال:

$$s \rightarrow p, p \rightarrow d, d \rightarrow f$$

$$0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$$

أما إذا كانت  $\Delta l \neq 1$  فتكون انتقالات محظورة مداريا مثال:  $p \rightarrow p, d \rightarrow d, f \rightarrow f$



و هناك انتقالات مسموح بها جزئيا : من مدار به مركز تماثل الى مدار ليس به مركز تماثل كما يحدث

في معقدات رباعية الأوجه. و تعطي المعقدات رباعية الشكل ألوان أعمق الأشكال السداسية وذلك لأنها

انتقالة مسموحة جزئيا حسب قواعد الاختيار.

## تفسير حدوث الانتقالات الممنوعة وتحولها إلى مسموحة في المعقدات الثمانية الأوجه:

يمكن تفسيرها بطريقتين:

1. باستخدام ميكانيكية الفايبرونيك vibronic : اشتقت هذه الكلمة من vibration و electronic

**Vibration:** تنشأ عدد من أطوار اعتيادية من الذبذبات (normal modes of vibration) في

المعقدات ثمانية الأوجه، ويكون بعضها تماثلي بالنسبة لمركز الانقلاب (symmetric) ويكون البعض لا

تماثلي بالنسبة لمركز الانقلاب (anti symmetric) .

**Electronic:** و هي تعبر عن الالكترونات الموجودة في المدارات ، و يعبر عن هذه المدارات بالدالة

الموجية  $\Psi$  (wave function) . عند تداخل المدارين الجزيئيين  $\psi_1 + \psi_2$  تتكون المدارات الجزيئية

الرابطية و اللارابطية كما يلي:

1- anti-bonding (ex. State)  $\Psi_1 - \Psi_2$

2- bonding (ground state)  $\psi_1 + \psi_2$

وميكانيكية الفايبرونيك هو اقتران أو مزج الدالة الموجية مع أطوار الذبذبات ويحدث التالي :

- يمتزج تيرم الاستقرار (bonding) مع ذبذبات من نوع متمائل (g)
- يمتزج تيرم الإثارة (anti – bonding) مع ذبذبات من النوع الغير متمائل (u) .

فتصبح انتقالات جزئية من (g  $\Rightarrow$  u) ، بدلا من (g  $\Rightarrow$  g)

2. باستخدام نظرية المدار الاوربتالي M.O T.

في معقدات ثمانية الأوجه تصبح الانتقالة مسموحة جزئيا كما يلي :

هناك نوعان من الترابط بين الليجند والميتال:



• رابطة  $\sigma$  : تتربط الاوربتالات eg من الميتال مع مدارات متمائلة معها من الليجند بترابط

$\sigma$  (انطباق محوري) ويتكون المدار  $(\sigma^*eg) + (\sigma eg)$  فتحافظ اوربتالات  $eg^*$  على سمات d

التمائلية النقية , أما اوربتالات  $t_{2g}$  فهي لا رابط في هذا النوع وتكون محافظة على سمات

التمائل اوربتالات d النقية فتصبح الانتقال من  $eg^* \Rightarrow t_{2g}$  من  $g \Rightarrow g$  .

∴ الانتقال ممنوعة مع روابط  $\sigma$  في الجزيء .

• رابطة  $\pi$  : بعد الترابط من نوع  $\sigma$  وفي حالة وجود مدارات مناسبة للترابط برابط  $\pi$  في

الليجند مثل: (مدار p أو مدار d أو مدار ضد الربط ) فإنه ينشأ مدار جزيئي  $\pi$  من هذه

المدارات في الليجند مع مدارات  $t_{2g}$  من الفلز (تداخل جانبي ) ويكون من نوع  $p - d$

(mixing) حيث تفقد سمات التماثل وبذلك تصبح الانتقالات من

$(p - d) \text{ mixing} \Leftrightarrow d$

$\pi \Leftrightarrow \sigma^* \text{ eg}$

$\text{ungrade} \Leftrightarrow \text{grade}$

∴ تصبح الانتقالات مسموحة جزئياً في حالة الجزيئات التي ترتبط برابطة  $\pi$  .

---

أنواع الانتقالات وأثرها على معامل الامتصاص المولاري وقوانين الاختيار وارتباطها بشدة الحزمة .

معامل الامتصاص المولاري :

تقاس شدة حزم الامتصاص عملياً بدلالة معامل الامتصاص المولاري . حيث تقيس أجهزة الطيف أساساً

الكثافة البصري (D) بوصفها دالة لطول الموجة وتحسب من العلاقة التالية :

$$A = D = \log I_0 / I = \epsilon c l$$

A = absorbance , D = Optical density , c = g/l التركيز بالمولارية

## أهمية معامل الامتصاص المولاري :

- تعتبر مقياس لمعرفة الانتقالات المسموحة كليا وجزئيا
- نستطيع من خلالها تحديد طبيعة المتراكبات .

و يمكن إيضاح القيم النموذجية لمعامل الامتصاص المولاري ( $\epsilon$ ) لأنواع الامتصاص في جدول مع أنواع الانتقالات :

Example	أنواع الانتقالات	$\epsilon$
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $\text{Mn}^{+2} \Rightarrow d^5$	$\Delta S \neq 0$ spin forbidden , (d-d) transition Orbitally forbidden الليجند ماء فلا يكون روابط من نوع $\pi$ . و الماء يعتبر ليجند ضعيف high spin $\leftarrow t_{2g}^3 e_g^2$ فتتكون مدارات جزيئية من نوع $\sigma$ فقط وتحفظ بمدارات d النقية ∴ الانتقالات ممنوعة مداريا لأنها d-d	<b>0.1</b> قيمة صغيرة

$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$  $\text{Ti}^{+3} \Rightarrow d^1$	$\Delta S = 0 \therefore \text{spin allowed}$ Orbitally forbidden الماء ليجند ضعيف فيكون برم عالي والماء لا يرتبط برباط من نوع $\pi$ ويرتبط فقط برباط من نوع $\sigma$ ولذلك تبقى مدارات d نقية فتصبح الانتقالات من نوع d-d وهي انتقالات ممنوعة أصلا. ولذلك تعطي قيمة $\epsilon$ صغيرة و أكبر من النوع الأول ، لأنها مسموحة مغزليا.	10
$[\text{Co Cl}_4]^{-2}$  $\text{Co}^{+2} = d^7$	1- $\Delta S = 0 \therefore \text{spin allowed}$ 2- Orbitally partially allowed لأسباب التالية: • الشكل رباعي فتكون الانتقالات المدارية مسموحة وهي انتقاله من المتماثل إلى غير متماثل أي من $e \rightarrow t_2$ . • لأن الليجند Cl يعمل تداخل جانبي ويرتبط برباط $\pi$ بين الاوربتال $p^5$ والمدار e من الفلز حيث تكون لا رابط بالنسبة لـ $\sigma$ وبذلك يتكون مدار مختلط من نوع p-d ، و بذلك يكون الانتقال $p-d \rightarrow d$ (انتقالة مسموحة) من غير متماثل الى متماثل.	500

$[\text{Ti Cl}_6]^{-2}$  $\text{Ti}^{4+} = d^0$	Spin allowed ,Orbitally allowed مدارات d فارغة تماما لأنه انتقال كامل للشحنة من الليجند (مؤكسد جيد) إلى الميتال (مختزل جيد) .∴ امتصاص عالي. و هي انتقالة مسموحة مغزليا ومداريا.	$10^4$
---	--	--------

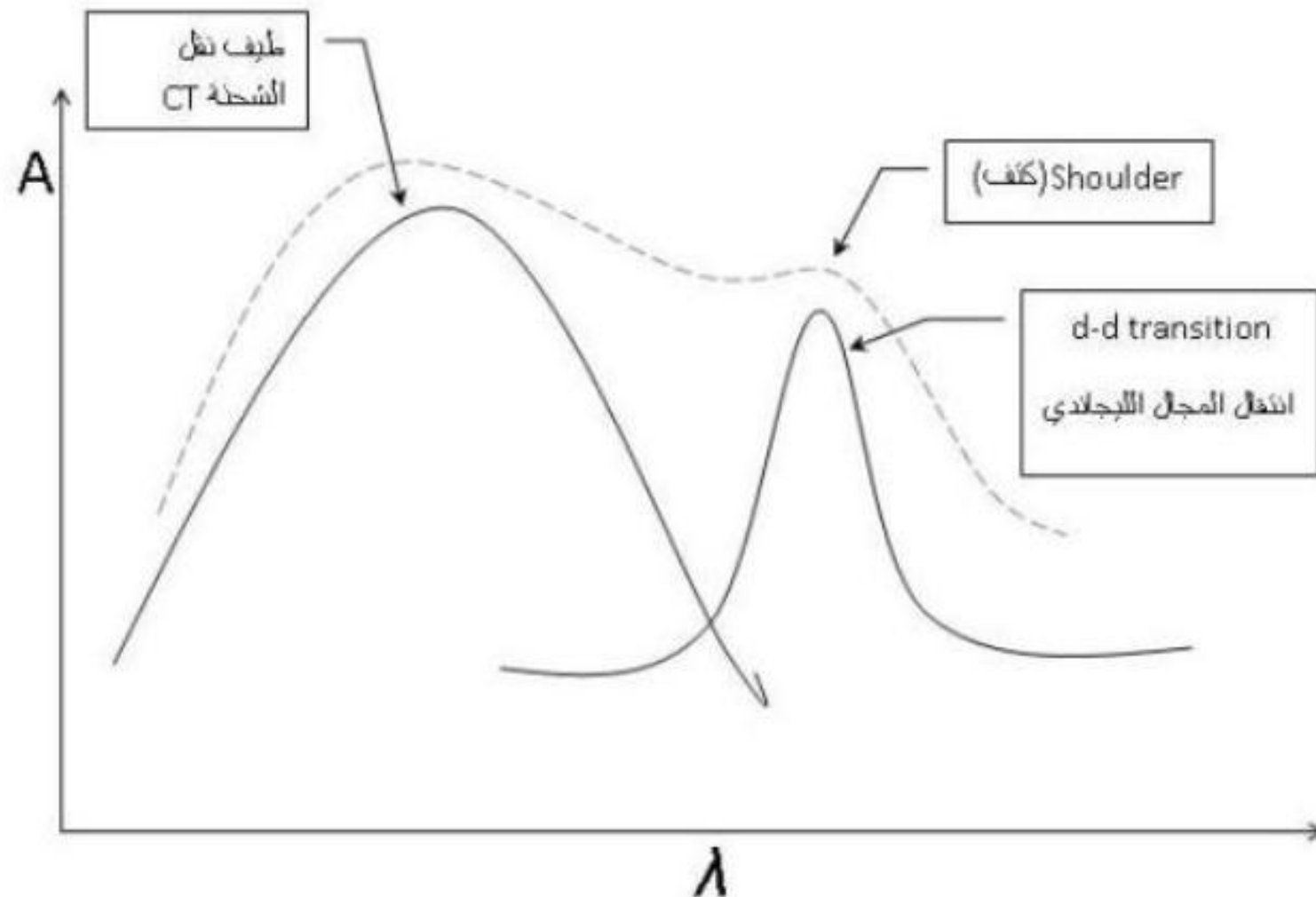
## ظاهرة سلب الشدة:

عند تواجد حزم انتقال مجال الليجند قريبا من حزم نقل الشحنة فإن حزمة نقل الشحنة تزداد في الغالب لدرجة كبيرة لأنها تسلب شدة حزم انتقال المجال الليجندي .

حيث أن قيم معامل الامتصاص المولاري لطيف نقل الشحنة أكبر من قيم معامل الامتصاص المولاري لطيف انتقالات (d-d) فتقوم حزمة (CT) بسلب شدة طيف (d - d) وتخفيها فتظهر وكأنها كتف .

والسبب يعود إلى امتزاج دالات الموجة الالكترونية من طاقة التهيج المحظورة في الإنتقاله من نوع d-d مع المستويات المسموح بها في نقل الشحنة مسببة انتقالات الكترونية نحو طاقة تهيج يسمح بها لدرجة أكبر .

و تقل هذه الظاهرة بسرعة مع زيادة الفصل بين الحزم المسموح بها و تلك المحظورة.



## و لتفسير ظهور الألوان نتيجة (d-d transition) :

أولاً: في حالة وجود الكترون واحد مفرد في مدارات d فإنه يمكن و بسهولة تفسير ظهور الألوان

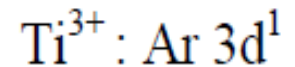
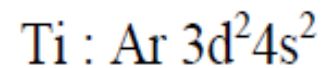
(والأطياف التي تنشأ) نتيجة حدوث انتقال الالكترونات بين مدارات d من الحالة الأرضية الى الحالة

المثارة و ذلك باستخدام نظرية المجال البللوري و نظرية المدارات الجزيئية.

مثال:  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  نجد أن لون المعقد بنفسجي أي أنه يمتص اللون الأصفر من منطقة الطيف

المرئي فيؤدي انعكاس اللونين المحيطين به (الأحمر و الأزرق) الى ظهور اللون البنفسجي المحمر.

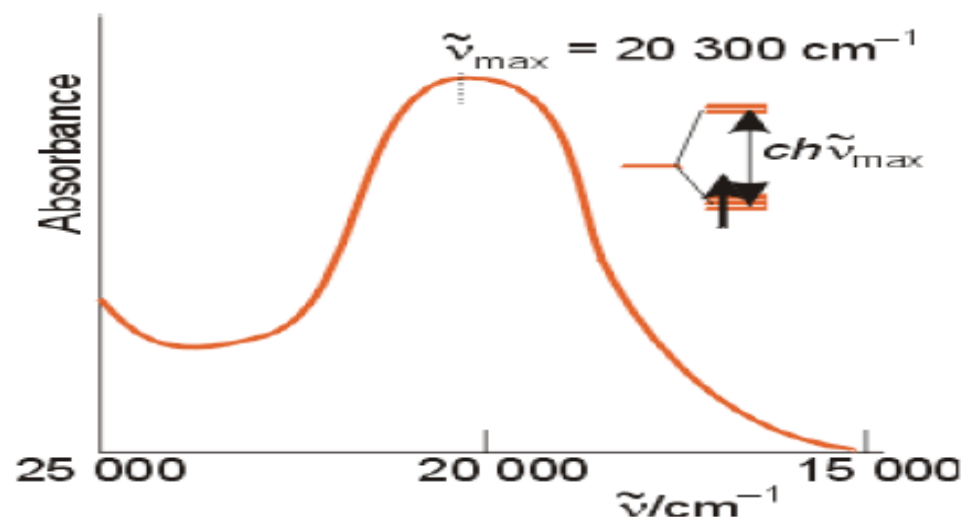
التوزيع الالكتروني للتيتانيوم:



يحتوي  $\text{Ti}^{3+}$  على الكترون واحد في المدار d ، نتوقع ظهور حزمة امتصاص واحدة نتيجة لانتقال

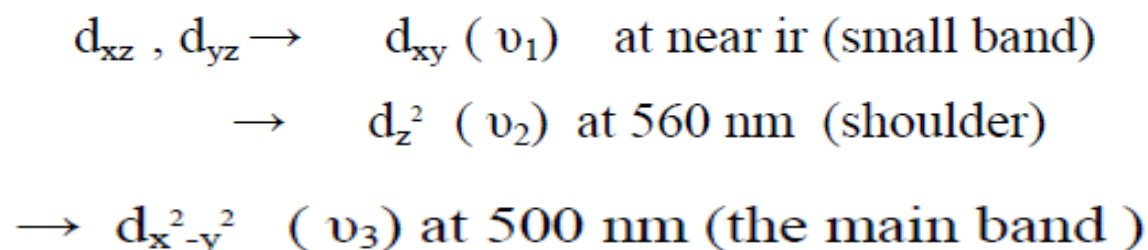


الالكترون الواحد بين مدارات d من الحالة المستقرة الى الحالة المثارة  $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$  ،

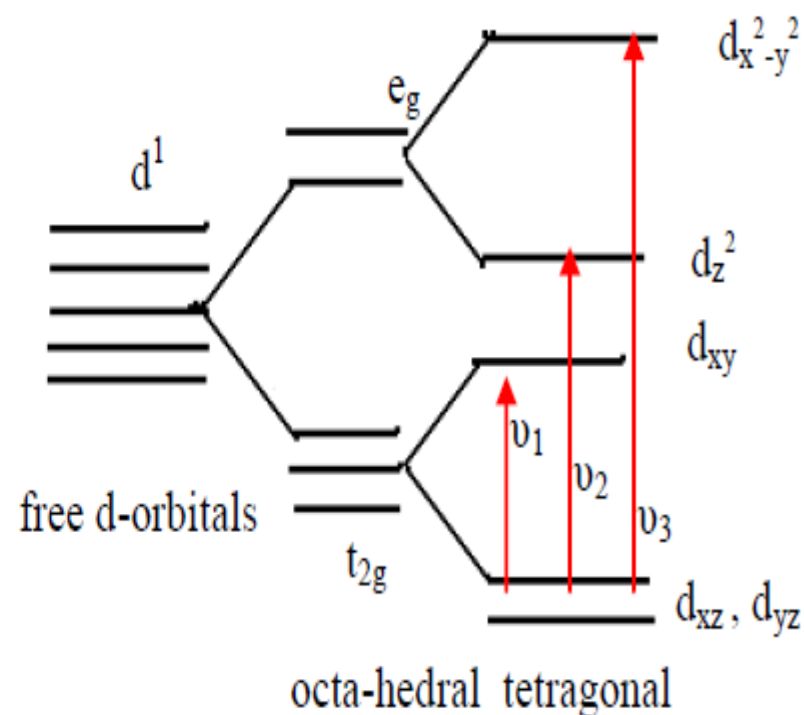
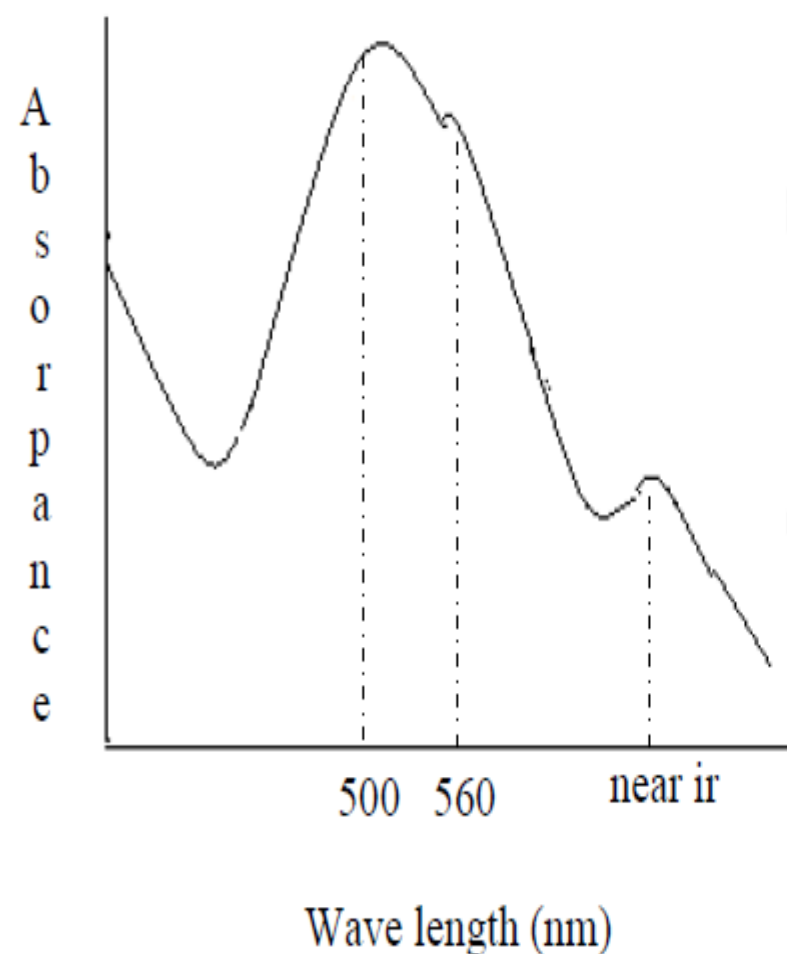


و بدراسة طيف الامتصاص وجدت ثلاث منحنيات امتصاص نتيجة حدوث ثلاث انتقالات وهي كالتالي

حسب الزيادة في الطاقة



حيث يحصل تشوه (جان تيلر) في الحالة المثارة (و يسمى تشوه انضغاط على المحور  $d_z^2$  حيث ينحرف الشكل من ثماني الأوجه إلى رباعي الأضلاع) و ذلك عند انتقال الإلكترون إلى المستوى  $(d_{x^2-y^2})$  يحدث تنافر كبير في المدار  $(d_{x^2-y^2})$  نتيجة وجود الإلكترون فتزداد نتيجة لذلك طاقته و تصبح الروابط فيه طويلة، و لا يوجد تنافر في المدار  $d_z^2$  لأنه فارغ فتتخفض طاقته و تصبح الروابط قصيرة و يحدث تقلص على المحور  $d_z^2$  كما يظهر في المخطط التالي:



ثانيا: في حالة وجود أكثر من الكترون واحد في الذرة المركزية:

نظرا لأن كلا من مدارات  $d$  و مدارات  $P$  متساوية في الطاقة فإن الالكترونات الفردية الموجودة فيها يحدث بينها تنافر الكتروستاتيكي إلى مدى معين . و الأمر الهام جدا هو حدوث ازدواج أو تداخل (Interactions of coupling) بين أعداد الكم بالنسبة لهذه الالكترونات الفردية حيث أن عزم الالكترونات المزدوجة يلغي بعضها بعضا . وينشأ نتيجة لهذا التداخل مستويات طاقة جديدة في المعقد تحدث فيها الانتقالات الالكترونية.

يتم تعريف أي الكترون بواسطة أعداد الكم الأربعة: Quantum numbers

• العدد الكمي الرئيسي ( $n$ ) : يأخذ أرقام صحيحة  $n = 1,2,3,4,.....$

و يعبر عن المسافة التقريبية (مبدأ الشك لهايزنبرج) بين الالكترون و النواة، حيث يساوي تقريبا نصف

القطر . و يحدد رقم الغلاف المتواجد فيه الالكترون.

• عدد الكم الثانوي ( $l$ ) أو المداري : يبدأ من الصفر  $l = 0, 1, \dots, n-1$

و هو عدد الكم الذي يصف شكل المدار (السحابة الالكترونية). حيث 0 شكل المدار S و 1 شكل المدار P ,  
و 2 شكل المدار d , 3 شكل المدار F , 4 شكل المدار g , فلأرقام تدل على الشكل و على قيمة كل  
الكترن موجود في هذا المدار وليس على قيمة المدار .

• عدد الكم المغناطيسي "الزاوي" ( $m_l$ ): و يأخذ قيم من:  $m_l = (+l), (l-1), \dots, (0), \dots, (-l)$

و يدل على اتجاه المدار في الفراغ. مثال للمدار p ثلاث اتجاهات:  $p_x(+1), p_y(0), p_z(-1)$

للمدار d خمس اتجاهات:  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_z^2, d_{x^2-y^2}$

• عدد الكم الدوراني "المغزلي" ( $s$ ) :  $s = +1/2 \text{ or } -1/2$

لوصف حركة الالكترون إما في اتجاه عقارب الساعة أو عكسها.

## يوجد ثلاث انواع من ازدواج الالكترونات المفردة:

1. s-s coupling (ازدواج العزم المغزلي الزاوي). حيث يحدث تداخل للمجالات المغناطيسية الناتجة من مغزليات الالكترونات، و يتكون المدار  $S$  و هو عدد كم جديد.
  2.  $l-l$  coupling (ازدواج العزم المداري الزاوي) . حيث يحدث تداخل المجالات الناتجة من حركة المدارات، و يتكون المدار  $L$  و هو عدد كم جديد .
  3. S-L coupling (ازدواج محصلة العزم المغزلي الزاوي و محصلة العزم المداري الزاوي).  
و نتيجة لهذه الازدواجات بين أعداد الكم الجديدة تنشأ مستويات طاقة جديدة للمعقد تحدث بينها الانتقالات الالكترونية .
- و هذا النوع الأخير من الازدواج وضعه و وضح القواعد الخاصة به العالمان راسيل و ساندرس و تمكنوا من ايجاد ما يعرف برموز الحالة الطيفية التى تشير الى مخطط مستوى الطاقة نتيجة لتلك الازدواجات

و التي تصف الحالة الالكترونية لذرة ما للأيون الحر.

و وجد أن هذا الترتيب يمكن تطبيقه في حالة العناصر التي يتراوح عددها الذري من (Sc)-21(Zn)

30. أما العناصر ذات العدد الذري الأكبر فلا يمكن تطبيقه للآن.

### لتوزيع الإلكترونات في الذرة توجد 3 قواعد لابد من تطبيقها :

1. تطبيق مبدأ أوفبارو: تحتل الإلكترونات المدار ذو الطاقة المنخفضة .

2. تطبيق قاعدة هندو هو : قانون التعددية ( عندما تتواجد عدة مدارات لها الطاقة نفسها، فإن

الإلكترونات لا تزوج إن أمكن ذلك )، ففي الحالة غير المثارة فإن الذرة تحتوي على الحد

الأقصى من الالكترونات غير المزدوجة، و تفضل أن تكون في أقصى برم لها.

3. تطبيق قاعدة باولي للاستبعاد (لا يوجد الكترونان في نفس الذرة لهما نفس أعداد الكم الأربعة )

## مخطط الطاقة لأيونات $d^8$ الحرة نتيجة ازدواج الغزوم الزاوية المختلفة في ذراتها :

مدارات  $d$  الخمسة متساوية الطاقة ، و نطبق القواعد الثلاث عند توزيع الالكترونات ، فيكون الترتيب

الالكتروني لأيونات  $d^8$  في الأيون الحر كما يلي:

بما أن نوع المدار  $d$  ، فتكون له قيمة  $l = 2$  ، و كل الكترون فيه له قيمة  $2 =$

$$m_l = +2, +1, 0, -1, -2$$

+2	+1	0	-1	-2
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

حيث تدل قيمة  $l$  على نوع المدار و العكس ، و تدل كذلك على قيمة كل الكترون في هذا المدار.

### I) According to $l-l$ coupling :

$$L = \sum l_i = l_1 + l_2, (l_1 + l_2) - 1, (l_1 + l_2) - 2 \dots\dots\dots 0$$

$$L = \sum l_i = 2 + 2, (2 + 2) - 1 \dots\dots\dots 0$$



$$L = 4, 3, 2, 1, 0$$

و تقابلها التيرمات التالية:

**G F D P S**

و قيم  $L$  تعني أعداد الكم الجديدة الناتجة من ازدواج العزوم الاوربتالية الزاوية للألكترونين المنفردة و هي حالات الطاقة الجديدة لنظام معين من الالكترونات.

## II) According to s – s coupling :

$$S = \sum s_i$$

و قيم  $S$  هي محصلة العزوم المغزلية الزاوية أو محصلة عدد الكم المغزلي، و تكون لمجموعة من الالكترونات المنفردة و تُهمل مع الالكترون الواحد.

و هناك احتمالات مختلفة للجمع:

## الاحتمال الأول : الالكترونان يأخذان الاتجاه نفسه $\uparrow\uparrow$

$$S = +s_1 + s_2 \\ = 1/2 + 1/2 = 1$$

و بتطبيق قاعدة هوند لإيجاد التعددية :

و التعددية تمثل عدد مستويات الطاقة الموجودة في هذه الحالة.

$$M = 2S + 1$$

$$M = 2 \times 1 + 1 = 3$$

**Triplet state**

إذا التيرمات المقابلة:

$$^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^3S$$

## الاحتمال الثاني : الالكترونان يأخذان الاتجاه المعاكس لبعضهما $\downarrow\uparrow$

$$S = +s - (+s)$$

$$S = +1/2 - 1/2 = 0 \quad S = 0$$

$$M = 2S + 1$$

$$M = 2 \times 0 + 1 = 1 \quad \text{Singlet state}$$

$$^1G, ^1F, ^1D, ^1P, ^1S$$

بتطبيق القواعد الثلاث لتوزيع الالكترونات على مدارات الفلز لإيجاد الحالات المسموح توزيع

الالكترونات فيها في كل تعددية:

يمكن توضيح توزيع الالكترونات (باتباع القواعد الثلاث) و ذلك بإستخدام الصناديق لتمثيل المدارات و

الأسهم للإلكترونات، فالسهم إلى أعلى ↑ يشير إلى أن قيمة  $m_s = +1/2$  و السهم إلى الأسفل ↓ يشير إلى

أن قيمة  $m_s = -1/2$  .

Triplet state(  $M=3, S=1$ ) : (↑↑) أولاً:

-2	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↓↑	↓↑	↑	↓↑	↑	↑
-1	↓↑	↓↑	↑	↓↑	↓↑	↑	↓↑	↑	↓↑	↑
0	↓↑	↑	↓↑	↓↑	↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↓↑
+1	↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↓↑	↓↑	↓↑
+2	↑	↑	↑	↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
ml	+3	+2	+1	0	+1	0	-1	-1	-2	-3

$ml=+3,+2,+1,0,-1,-2,-3,$

$L=3 \Rightarrow F$

$ml=+1,0,-1$

$L=1 \Rightarrow P$

الحالات المسموح توزيع الإلكترونات فيها في حالة التعددية Triplet هي:  $^3F, ^3P$ .

Singlet state : (M = 1 , S = 0 ) :  $\downarrow\uparrow$

ثانيا : .

-2	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	.	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	.	$\downarrow\uparrow$
-1	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
0	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
+1	$\downarrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
+2	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\uparrow\downarrow$	.	.	$\downarrow\uparrow$	.
ml	+3	+2	+1	0	+1	0	-1	-1	-2	-3	+4	+2	0	-2	-4

ml=+4,+3,+2,+1,0,-1,-2,-3,-4

L = 4  $\Rightarrow$  G

ml=+2,+1,0,-1,-2

L = 2  $\Rightarrow$  D

ml=0

L = 0  $\Rightarrow$  S

الحالات المسموح بتوزيع الالكترونات فيها في حالة التعددية Singlet هي :  $^1G, ^1D, ^1S$  .

الحالات المسموح بتوزيع الالكترونات فيها في حالة الأيون الحر هي :

$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$

### III) According to L – S coupling:

و هو ازدواج راسل – ساندروز .

ينشأ رقم كم جديد نتيجة هذا النوع من الازدواج و يسمى  $J$  = عدد كم الزخم الزاوي الكلي.

$J$  = The total angular quantum no.

الاحتمال الأول:  $L \geq S$ :

$$J = (L + S), (L + S - 1) \dots (L - S).$$

الاحتمال الثاني:  $S = 0$ :

$$J = L$$

و لإيجاد قيم  $J$  في التيرمات الناتجة:

a)  $^3F$   $L = 3, S = 1$   
 $L > S$

$$J = (L + S), (L + S - 1) \dots (L - S).$$

$$J = 4, 3, 2$$

$$\boxed{^3F_4, ^3F_3, ^3F_2}$$

b)  $^3P$   $L = 1, S = 1$   
 $L = S$

$$J = (L + S), (L + S - 1) \dots (L - S).$$

$$J = 2, 1, 0$$

$$\boxed{{}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0}$$

$$\text{c) } {}^1G \quad L = 4, S = 0$$

$$J = L$$

$$J = 4$$

$$\boxed{{}^1G_4}$$

$$\text{d) } {}^1D \quad L = 2, S = 0$$

$$J = L$$

$$J = 2$$

$$\boxed{{}^1D_2}$$

$$\text{e) } {}^1S \quad L = 0, S = 0$$

$$J = L$$

$$J = 0$$

$$\boxed{{}^1S_0}$$

الحدود أو الرموز الطيفية الجديدة : و هي مستويات الطاقة لأيون الفلز الحر  $d^8$  نتيجة حدوث أنواع

الازدواج المختلفة. S-S , L-L ,L-S Coupling

$${}^3F_4, {}^3F_3, {}^3F_2, {}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^1G_4, {}^1D_2, {}^1S_0$$

إن جميع المعلومات الواردة أعلاه يمكن جمعها برمز واحد يُعرف برمز التيرم.

$$\text{Term symbol} = {}^{2s+1}L_J$$

$2s+1$ (s-s coupling)= multiplicity

L = l-l coupling

J = S-L coupling

و أفترض ساندرز أن الطاقة تتبع الترتيب التالي:  $s-s > l-l > S-L$

قاعدة عامة :

$$d^n = d^{10-n}$$

$$d^2 = d^8$$

$$d^1 = d^9$$

$$d^3 = d^7$$

$$d^4 = d^6$$

$$d^5$$

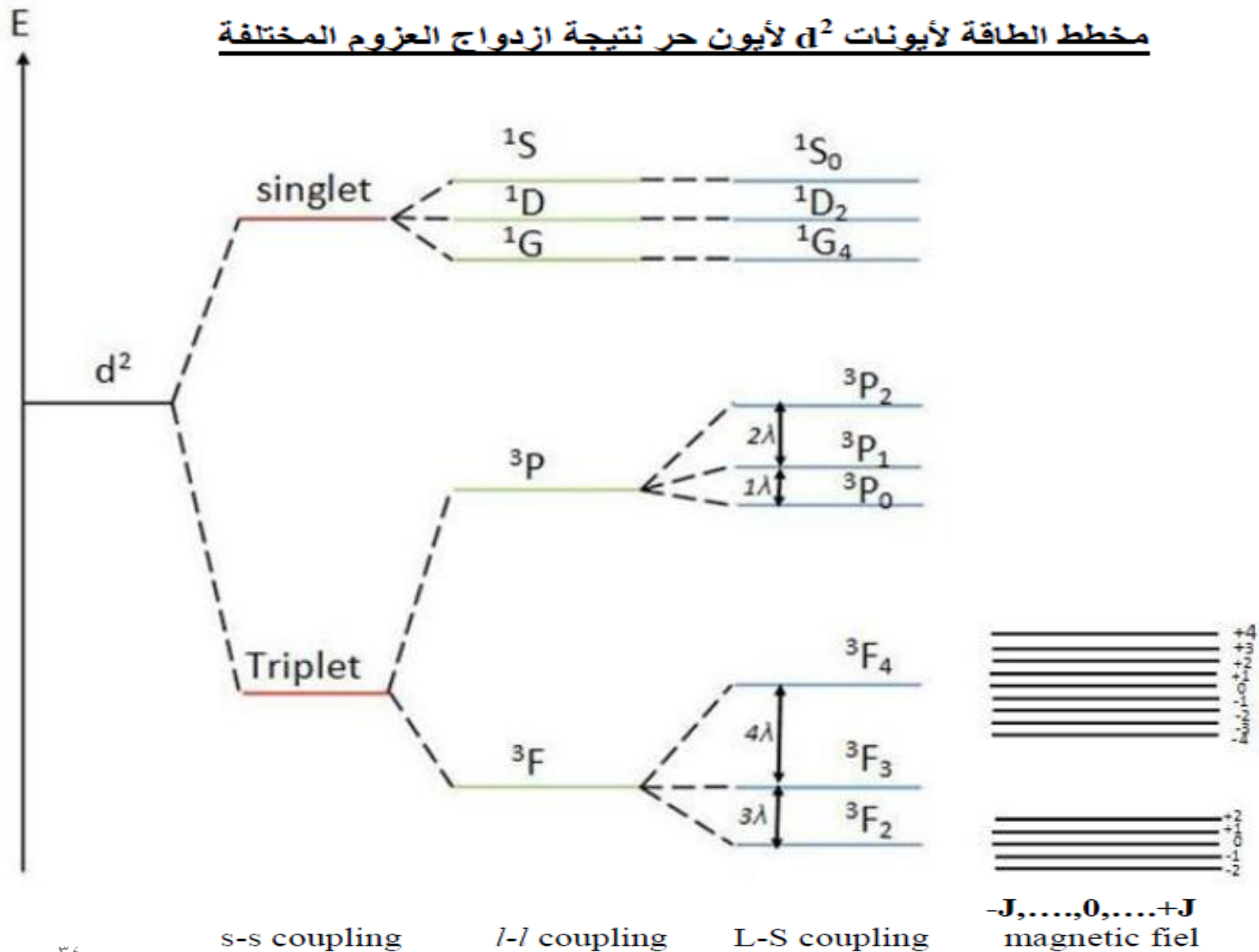


## لرسم مخطط مستويات الطاقة للتيرمات الجديدة:

لتعبن أوطأ طاقة من هذه التيرمات (المستويات) بالاستعانة بقانوني هوند :

- التيرم الأكثر استقرارا هو الذي له أقصى تعدد .
  - التيرم الأكثر استقرارا ضمن مجموعة لها نفس التعدد يكون أكبر قيمة للـ  $L$  .
  - التيرم الأكثر استقرارا ضمن مجموعة لها نفس التعدد وقيمة  $L$  نفسها يكون اقل قيمة للـ  $J$  في حالة ما اذا كان المدار يحتوي على عدد الكترونات أقل من النصف ، أما إذا أحتوى المدار على عدد الكترونات أكثر من النصف فيصبح التيرم الأكثر استقرارا أكبر قيمة للـ  $J$  .
- مثال: يحتوي المدار  $^3P$  على الكترونين فقط فيكون التيرم الأكثر استقرارا كما يلي:  $^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2$
- أما إذا أحتوى المدار  $^3P$  على 4 الكترونات فيكون التيرم الأكثر استقرارا كما يلي:  $^3P_0 < ^3P_1 < ^3P_2$

## مخطط الطاقة لأيونات $d^2$ لأيون حر نتيجة ازدواج العزوم المختلفة



## لدراسة طاقة الانفصال بين التيرمات المختلفة:

أولاً: تُقاس طاقة الانفصال في النوع ( s-s coupling ) بالمجموع الكلي (للمعاملي تنافر الالكترون) المعروفان بمعاملي راکا (B+C) و النسبة C/B لأيونات السلسلة الانتقالية الأولى هي 4.

ثانياً: تُقاس طاقة الانفصال في النوع ( l-l coupling ) بدلالة معاملي راکا. و في حالة الانفصال الذي لها برم واحد أو تعددية واحدة ، فإن فرق الطاقة يعود إلى المعامل B فقط.

ثالثاً: تُقاس طاقة الانفصال في النوع (L-S coupling) بدلالة ثابت ازدواج L-S و قيمته  $(J+1)\lambda =$  مثال: الانفصام بين  $^3F_3, ^3F_2$   $3\lambda = (2+1)\lambda$

الانفصام بين  $^3F_4, ^3F_3$   $4\lambda = (3+1)\lambda$

رابعاً: تنقسم مستويات J بصورة متساوية و تأخذ القيم -J,0,+J و تُعرف بقيمة g و تتبع القانون  $(2J+1)$  و هو عامل انفصام لاندي (gBH) أي أن القيمة بين كل مدارين ناتج عن الانفصام تحت

تأثير مجال مغناطيسي خارجي له قيمة  $gBH$

$g$ = Landi splitting factor

$B$ = Bohr magneton

$H$ = شدة المجال المغناطيس المستخدم

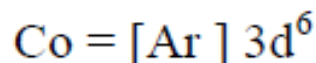
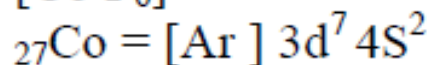
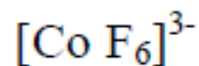
$$g = 3/2 + S(S+1) - L(L+1) / 2J(J+1) \quad BH.$$

## طريقة تعيين الحد الأرضي ((GROUND STATE)):

للحصول على حد الاستقرار أو التيرم الأقل طاقة من كل نظام من  $d^n$  .

1. لابد من معرفة حالة التأكسد للفلز. مثال:  $[CoF_6]^{3-}$

2. معرفة عدد الالكترونات الموجودة في المدار d للفلز في المتراكب المدروس .



توجد 6 الكترونات في المدار d

3. نوزع الالكترونات على مدارات d في حالة البرم العالي دائما ( لأنه يجب أن يكون الحد الأرضي

حسب قاعدة هوند هو الذي يحتوي على عدد أكبر من الالكترونات المفردة و لذلك نستخدم

الاحتمال الذي تكون فيه الالكترونات غير مزدوجة)

و في هذا المثال نبدأ بازدواج الالكترون بعد الالكترون الخامس

+2   +1   0   -1   -2

↑↓	↑	↑	↑	↑
----	---	---	---	---

1. بالجمع الجبري لقيمة الالكترونات حسب وجودها في الاوربتالات ml نحصل على قيمة L .

قيمة  $ml = +2$  إذا يقابلها المدار **D** .

2. إيجاد التعددية .

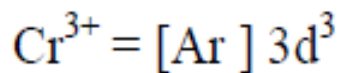
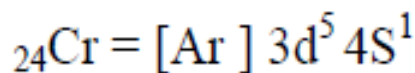
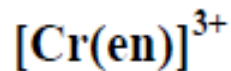
$$S = \sum s_i = 4 \times 1/2 = 2$$

$$M = 2S + 1$$

$$= 2 \times 2 + 1 = 5$$

إذا التيرم الأرضي  $^5D$  .

مثال:



توجد 3 الكترونات في المدار d

+2    +1    0    -1    -2

↑	↑	↑		
---	---	---	--	--

إذا يقابله المدار  $^4F$   $ml=+3$

$$M = 2 \times 3/2 + 1 = 4 \rightarrow ^4F$$

## التيرمات الناتجة من مجالات الليجاند.

بعد أن حصلنا على مخطط الطاقة لنظام  $d^n$  لأيون حر نتيجة لازدواج العزوم المختلفة فيه .

لا بد أن نتعرف على التيرمات الناتجة من دخول الليجند إلي هذا الأيون الفلزي .

بناءً على نظرية المجال البلوري (CFT) والتي ننظر إلى المدار  $d$  على أنه يتكون من خمسة أوربتالات متساوية للطاقة ، ونتيجة لدخول الليجند فإن هذه الأوربتالات الخمسة تتأثر مع الليجندات وتتقسم بناءً على تواجدها في اتجاه الليجند أو بينه إلى مستويين مختلفين في الطاقة  $t_{2g} + e_g$  .

و سنناقش تأثير المجال الليجندي على مستويات الطاقة الجديدة التي تصف الحالة الالكترونية لذرة ما في الفلز الحر والتي نشأت من التداخل أو الازدواج بين العزوم المختلفة نتيجة وجود أكثر من إلكترون مفرد في الذرة المركزية.

### تأثير المجال الليجندي على مستويات الطاقة الجديدة

يوجد نوعان من المجال الليجندي ( القوي و الضعيف ) و يؤثران على طريقة توزيع الالكترونات على مدارات  $d$  بعد دخول الليجاند على الفلز.

#### • المجال القوي (low spin):

حيث تزدوج الالكترونات فيص بح المجال البلوري أكثر أهمية من قوى ازدواج العزوم (أو التداخل الالكتروني بين الالكترونات المنفردة. ففي هذه الحالة لا بد من شرح انفصام البللوري ثم عرض التأثيرات الناتجة من تتأثر التداخل الالكتروني ، و قد أوضح هذه الحالة العالمان Tanabo and Sugane .

## • المجال الضعيف (high spin):

تكون طاقة تثبيت المجال البلوري صغيرة، فيصبح اضطراب المجال البلوري قليلا مقارنة مع قوى تنافر التداخل الإلكتروني للإلكترونات المفردة أي أقل من قوى ازدواج (s-s) و (l-l) ولكنه أكبر من قوى ازدواج برم \_ أوربتال (S-L). و بالتالي تُشتق مستويات الطاقة الناتجة من عملية الازدواج في الأيون الحر بين

(s-s)، (l-l).

ثم عرض تأثير المجال الليجاندي على مستويات الطاقة الجديدة المشتقة . حيث ينتج عن هذا التأثير مستويات طاقة جديدة (تيرمات جديدة) موضحة في جدول وتعرف برموز الحالات مُمثلة برموز مليكان و التي يعود أصلها إلى نظرية المجموعات (Group Theory) . حيث وجد العالم مليكان أن كل مدار ينقسم إلى عدة مدارات تبعا لنظرية المجموعات . و هذه التيرمات مشتقة في حالة معقد رباعي السطوح ، و في حالة المعقد ثماني السطوح لابد من إضافة حرف g لأن لها مركز تماثل.

و فيما بعد درس العالم أوركل مستويات الطاقة الجديدة هذه والتي تنتج تحت تأثير المجال الليجاندي و حسب طاقة الانفصال بين مستوياتها المختلفة و وضع مخطط لها.

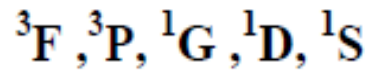


و فيما يلي توضيح لرموز مليكان (Mulleken Symbols)

عدد المدارات	الرموز الحدية (في حالة الفلز الحر)	رموز مليكان
1	S	$A_1$
3	P	$T_1$
5	D	$E + T_2$
7	F	$A_2 + T_1 + T_2$
9	G	$A_1 + E + T_1 + T_2$

(مخطط مستوى الطاقة لأيونات  $d^8$  بعد دخول الليجند) و الأطياف الالكترونية الناتجة عنها:

التيرمات أو الرموز الطيفية (مستويات الطاقة) الناتجة لأيون  $d^8$  نتيجة إزدواج (s-s) و (l-l) في الأيون الحرة:

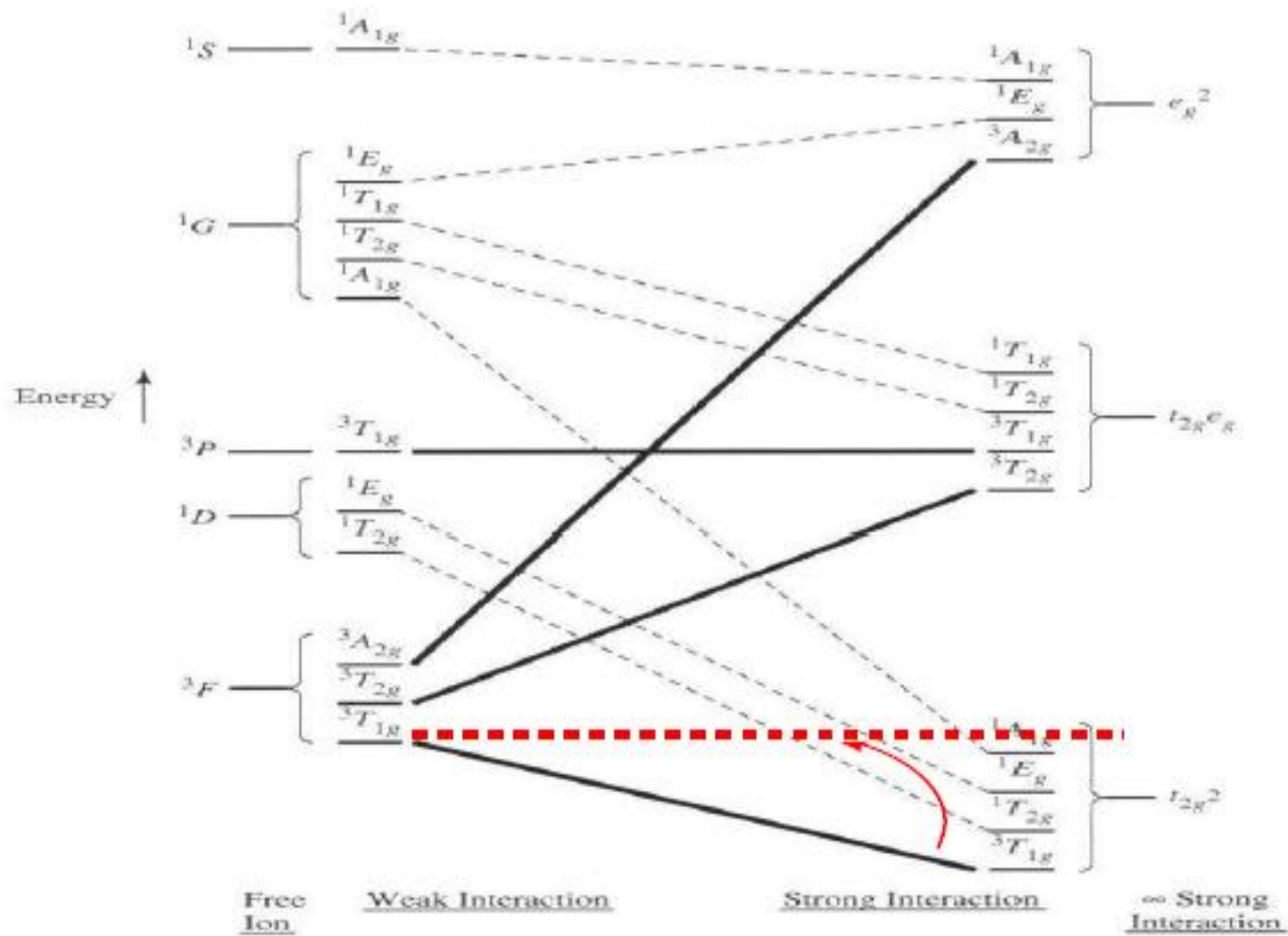


و تحت تأثير المجال الليجندي الضعيف يحدث الانقسام الموضح بمخطط أوركل التالي (في حالة النظام

$d^2$  لمعقد ثنائي الأوجه): و يظهر فيها انقسام هذه التيرمات تحت تأثير المجال الليجندي مولدة حالات

جديدة تبعاً لرموز مليكان. و من الواضح أن التيرم الأساسي هو  $^3F$

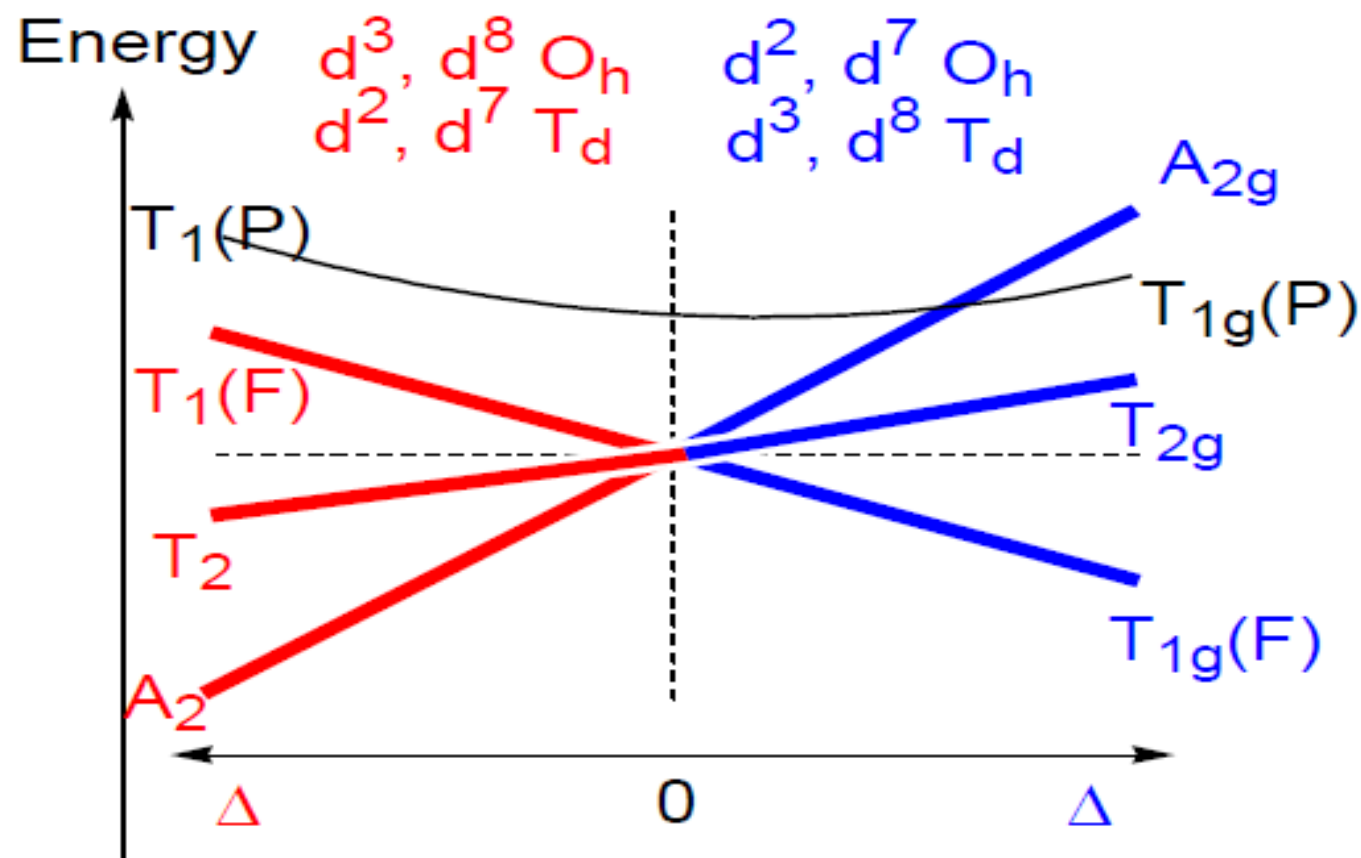




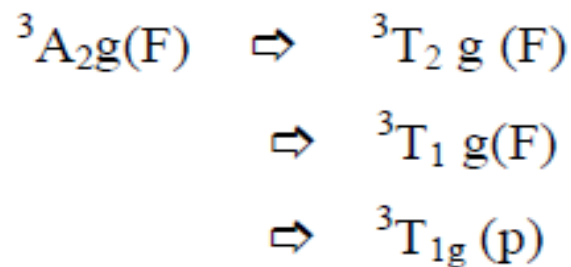
و لابد من تطبيق قواعد الاختيار للتعرف على الانتقالات المسموح حدوثها بين الحالات الجديدة لمستويات الطاقة تحت تأثير المجال اليجندي : فتكون الانتقالات من التيرم الأساسي triplet state ( $^3F$ ) الى مستويات الطاقة الأعلى . و بذلك تصبح الانتقالات من triplet state ( $^3F$ ) حيث قيمة  $(s=1)$   $\leftarrow ^1G$   $^1D, ^1S$  (singlet state) وحيث قيمة  $(s=0)$  ممنوعة لأن  $\Delta S \neq 0$  ، وقد نلاحظ كحزم ضعفيه جدا .

أما الانتقالات المسموح حدوثها فتكون من  $^3F$  إلى  $^3P$  حيث  $\Delta S = 0$

و يمكن تبسيط مخطط أوركل السابق بتوضيح المستويات التي تحدث فيها الانتقالات فقط  $^3F, ^3P$  بالمخطط التالي:



بدراسة المخطط تظهر ثلاث انتقالات حيث يكون  $^3A_{2g}(F)$  هو المستوى الأرضي و هي كالتالي:



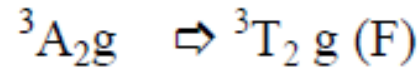
ونستطيع الآن تحديد الانتقالات الأساسية وذلك بمطايقها بـ  $\Delta_0$  . و من حسابات العالم أوركل في حالة

المجال ثماني الأوجه نجد أنه ينخفض مستوى  $^3A_{2g}(F)$  (ground state) بمقدار  $6 / 5 \Delta_0 -$

و ينخفض قيمة المستوى  ${}^3T_2 g (F)$  بمقدار  $1/5 \Delta_0$  -

و ترتفع قيمة المستوى  ${}^3T_{1g} (p)$  بمقدار  $3/5 \Delta_0$  +

و تكون الانتقالات الاساسية بين المستويين



حيث أن الفرق بين بين طاقتهم يساوي  $1\Delta_0$  كما هو يتضح من المعادلة الآتية:

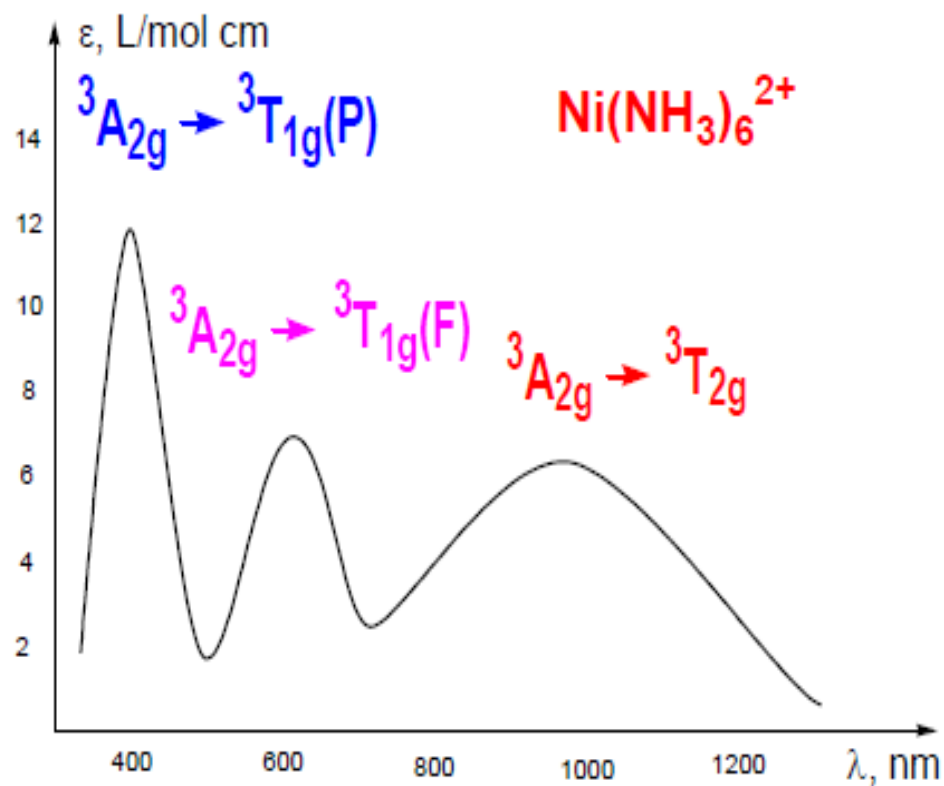
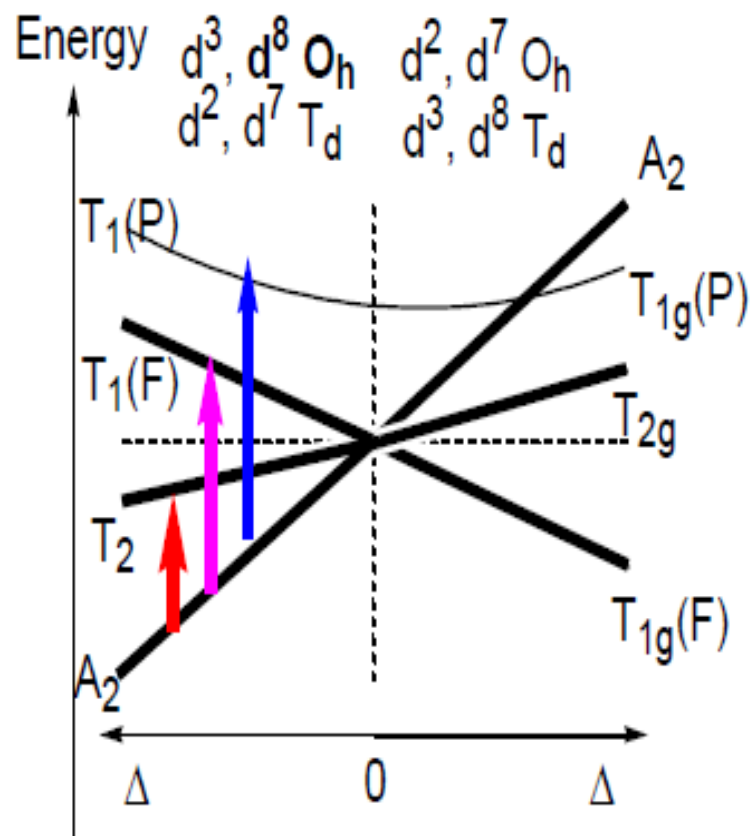
$$= -6/5\Delta_0 - (-1/5\Delta_0) = -5/5 \Delta_0 = 1\Delta_0$$

أما الأطياف الالكترونية:

أولاً: المعقدات ثمانية الأوجه:

تظهر 3 قمم لتعبر عن 3 إنتقالات الكترونية في المنطقة المرئية وقرب المنطقة فوق البنفسجية وكلما زادت قيمة  $\Delta_0$  يتحرك حزم الامتصاص إلى جهة المنطقة فوق البنفسجية . أما إذا قلت قيمة  $\Delta_0$  فإن حزم الامتصاص تتحرك إلى جهة المنطقة near infra red .

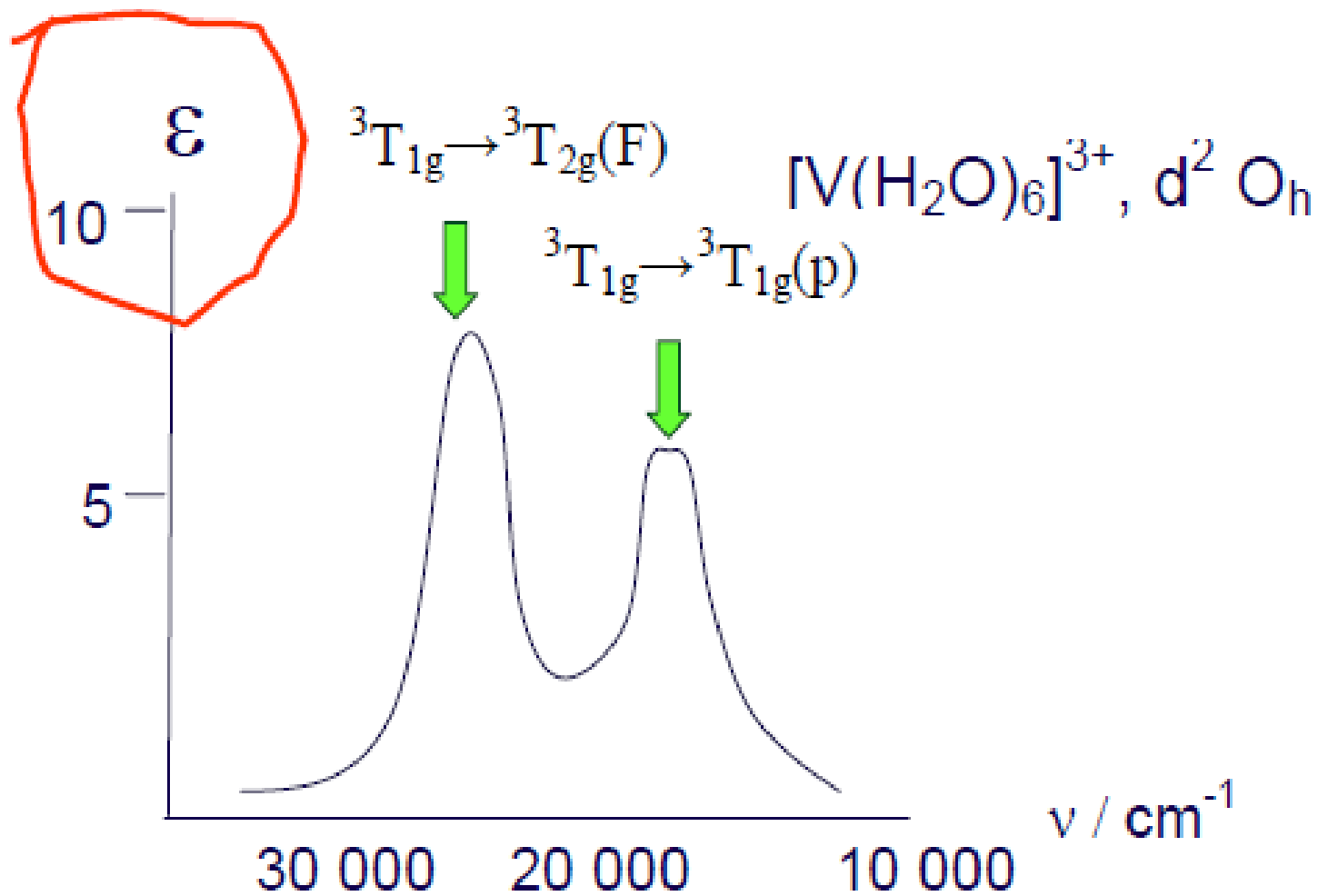
وكلما كان المجال الليجندي قوى فإن حزم الامتصاص تظهر قريبة من المنطقة فوق البنفسجية لأن طاقة تثبيت المجال البلوري كبيرة و فرق الطاقة بين مستويات الانتقال كبيرة و قد يحدث له تداخل مع طيف انتقال الشحنة الذي يظهر في هذه المنطقة (والعكس).



يعطي الفضاء  $d^2$  التيرم الأساسي  $^3F$  مع تيرمات أعلى في الطاقة مثل  $d^8$  و هي :  $^3P, ^1G, ^1D, ^1S$  و يحدث الانفصام في هذه المستويات كما سبق شرحه مع  $d^8$  .

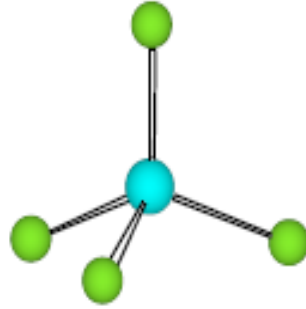
التيرم الأساسي بعد دخول الليجاند عليه في مجال ثماني السطوح هو  $^3T_{1g}(F)$  و الانتقالات المسموحة برما لأن  $\Delta S = 0$  فتكون من البرم الثلاثي الى البرم الثلاثي . أما الانتقالات المحظورة برما لأن  $\Delta S \neq 0$  فتكون من البرم الثلاثي الى البرم الأحادي .

فتكون الانتقالات المسموحة فقط من  $^3F \rightarrow ^3P$  و لابد ان تظهر ثلاث حزم امتصاص كما يظهر في مخطط أوركل، و لكن لا يظهر فعليا في الأطياف سوى حزمتين امتصاص في المنطقتين المرئية و قرب منطقة فوق البنفسجية و هما الأوطأ في الطاقة و تتداخل الحزمة القوية و القريبة من منطقة فوق البنفسجية مع حزم انتقال الشحنة. و تكون شدة الحزمة ضعيفة حيث أن معامل الامتصاص المولاري يكون منخفض لأنها انتقالات ممنوعة مداريا و مسموحة برما فقط .









• هذه المعقدات ليس لها مركز تماثل

إذن ستكون امتصاصاتها أكثر شدة من Oh لأن الانتقال  $g \Rightarrow u$   
 1. الانفصام يكون أصغر

إذن قيم  $\Delta_0$  تكون صغيرة و بذلك فالانتقالات تكون قريبة من بعضها و الانتقال الأوطا طاقة يعطى في الغالب امتصاصا في المنطقة تحت الحمراء.

و تظهر قمم حزم الامتصاص قوية في الشدة عند أطوال موجية قريبة من المنطقة تحت الحمراء و متقاربة بعضها من بعض و احتمال ظهور رأس القمة فقط نتيجة تداخل الحزمتين . و لها معامل امتصاص عالي .