المحاضرة السابعة

الخصائص الطيفية للمعقدات التناسقية ـالجزء الثاني

رمز التيرمTerm symbols

If we know

(2S+1)

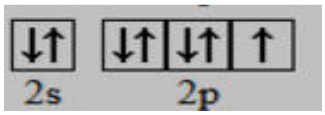
L

J

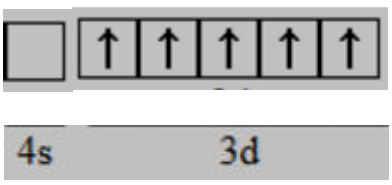
For an energy state, we canwrite the full term symbol.

بالنسبة للحد الاول multiplicity(2S+1) فقد تمت الاشارة اليه في المحاضرة السابقة ، ولغرض الزيادة في التفاصيل ، فان S ممكن ان يكون بحالتين ، اما 1/2+(وهذا يكون عندما يتواجد الالكترون بشكل منفرد في الاوربيتال ويرمز له بالسهم الصاعد)أو 1/2-(وهذا المقدار يكون فقط عندما يزدوج الكترونين في اوربيتال واحد ويرمز له بالسهم النازل او منفردا في الحالة المثارة)اي بمعنى اخر تكون محصلة قيمة S تساوي صفرفي حالة ازدواج الالكترونات:

وتكون قيمة Sللكلور تساوي 1/2+ وقيمة multiplicity تساوي 2



وتكون قيمة Sلايون Mn^{+2} تساوي 5/2 وقيمة multiplicity تساوي 6 بشرط ان يكون high spin



اما ان كان من نوع low spin (في حالة Mn^{+2}فتكونقيمة multiplicity تساوي ؟؟؟ (يتمرن الطالب على استخراج هذه القيمة بعد رسم الاوربيتالات)

اذن في المعقدات التناسقية تعتمد هذه القيمة على الحالة التأكسديةللأيون وعلى نوع الليكاند ان كان قويا او ضعيفا.

يصطلح على كل قيمة من قيم multiplicity بالمصطلحات الموجودة في الجدول التالي:

No. of unpaired e	S	Multiplicity 2S+1	symbole
0	0	1	Singlet
1	1/2	2	Doublet
2	2/2	3	Triplet
3	3/2	4	Quartet
4	4/2	5	Quintet
5	5/2	6	Sextet
6	6/2	7	Septet
7	7/2	8	Octet

2. What is the d^n configuration and the spin multiplicity of the ground state of a (a) Ti^{3+} and (b) V^{3+} ion?
[*Ans.* (a) d^1; doublet; (b) d^2; triplet]

في هذا المثال فان عدد الالكترونات في كل من ايونات التتنايوم والفناديوم هي اقل من ثلاثة الكترونات لذلك لاتخضع لتأثير قوة الليكاند

الحد الثانيL ويصطلح عليه (Orbital quantum number) يعتمد مقداره على

طبيعة اشغال اوربيتالات غلاف معين بالالكترونات ، في حالة اشغالالاوربيتالS

تكون قيمة L تساوي صفر:

S orbital

ℓ 0 L=0

اما في حالة الغلاف p فتتوزع اوربيتالاته وفق مايلي:

ℓ+1 0 -1

فمثلا تكون قيمة L للحالات التالية :

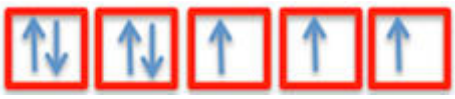
$2^{\times}(+1)$ $2^{\times}0$ $1^{\times}(-1)$L=1

$1^{\times}(+1)$ $1^{\times}0$ $1^{\times}(-1)$ L=0

في حالة الغلاف d يكون الترتيب كما يلي:

ℓ +2 +1 0 -1 -2

وتكون قيمة L للحالات التالية



$2^{\times}(+2)$ $2^{\times}(+1)$ $1^{\times}0$ $1^{\times}(-1)$ $1^{\times}(-2)$ L=3

? ? ? ? ? **L=0**

The resultant L may be once again 0, 1, 2, 3, 4…. which are referred to as S, P, D, F G,… respectively

0	1	2	3	4	5
S	P	D	F	G	H

والجدول التالي يوضح رمز التيرمTerm symbols للحالات المستقرة

Configuration	m_l					M_L	M_S	Ground Term
	2	1	0	-1	-2			
d^1	?					2	1/2	^2D
d^2	?	?				3	1	^3F
d^3	?	?	?			3	3/2	^4F
d^4	?	?	?	?		2	2	^5D
d^5	?	?	?	?	?	0	5/2	^6S
d^6	??	?	?	?	?	2	2	^5D
d^7	??	??	?	?	?	3	3/2	^4F
d^8	??	??	??	?	?	3	1	^3F
d^9	??	??	??	??	?	2	1/2	^2D

Exerxise:

For ^3F: $L = 3$ and $S = 1$

For ^3P: $L = 1$ and $S = 1$

For ^1G: $L = 4$ and $S = 0$

For ^1D: $L = 2$ and $S = 0$

For ^1S: $L = 0$ and $S = 0$

والجدول التالي يوضح الحالات المثارة لالكترونات الغلاف p (للاطلاع فقط)

m_l															
-1		↑	↑		↓	↓		↓	↓			↑			↑↓
0	↑		↑	↓		↓	↓		↑	↑	↑	↓		↑↓	
+1	↑	↑		↓	↓		↑	↑		↓	↓		↑↓		
m_L	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	+1	-1	+2	0	

Number of microstates for p^2 configuration

ولغرض تحديد العلاقة بين رمز التيرم والاطياف الالكترونية ، فالجدول التالي يوضح مستويات الطاقة التي تظهر لرموز التيرم المختلفة للمعقدات من نوع octahedral ، فعندما يكون رمز التيرمF فهناك ثلاث مستويات للطاقة وهي :$T_1g + T_2g + A_1g$

Atomic Term	Terms in O_h Symmetry
S	A_{1g}
P	T_{1g}
D	$T_{2g} + E_g$
F	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

وللتوضيح اكثر ، فان رمز التيرم F يعني ان قيمة L تساوي 3 أي ان توزيع الالكترونات ممكن ان يكون في غلاف dوتحديدا في الترتيبات الالكترونية $(d^2, d^3, d^7, d^8$ باعتبار ان الحالة تخص معقدات العناصر الانتقالية نوع octahedral) وكمثال على ذلك في حالة d^2 يكون توزيع الالكترونات:

تكون قيمة L=3 اي ان رمز التيرم يكون F وهكذا بالنسبة لبقية الحالات (لاحظ الجدول اعلاه) ، وهذا يعني ان قيمة L لهذه الترتيبات الاربعة هي F ولكن تختلف فيما بينها بمقدار multiplicity ، فعندما يكون d^2 فهناك الكترونات عدد 2 منفردة وان multiplicity والتي هي (2S+1)ستكون 3 حيث تم حسابها وفق ما يلي:

$$(2S+1) = 2*2/2+1=3$$

وبذلك سيكون رمز التيرم هو ^3F (يتمرن الطالب على حساب الترتيبات الباقية وهي $(d^3, d^7, d^8$.

اذن وحسب ما تم ذكره فان :

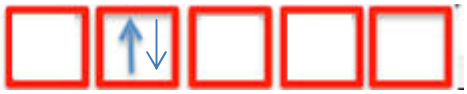
F	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$

وعند الربط مع multiplicityفانها تكون $^3T_1g + {}^3T_2g + {}^3A_1g$ ، واحدة مستقرة والاثنان الاخرى هي حالة مثارة اضافة الى ظهور رموز التيرم التالية:

$$^3p, {}^1G, {}^2F, {}^1D, {}^1S$$

فكيف تم الحصول على هذه الرموز من d^2 ، انظر االى الحالة المستقرة وهي ^3F:

اما الحالة ^1D فستكون:



وتكون $\ell = 2$

L=2

=D

اما multiplicity فتكون 1 لماذا لان الالكترونات مزدوجة وبذلك ستكون قيمة S تساوي صفر

والحالة المثارة هي خروج عن قاعدة هوند التي تفترض:

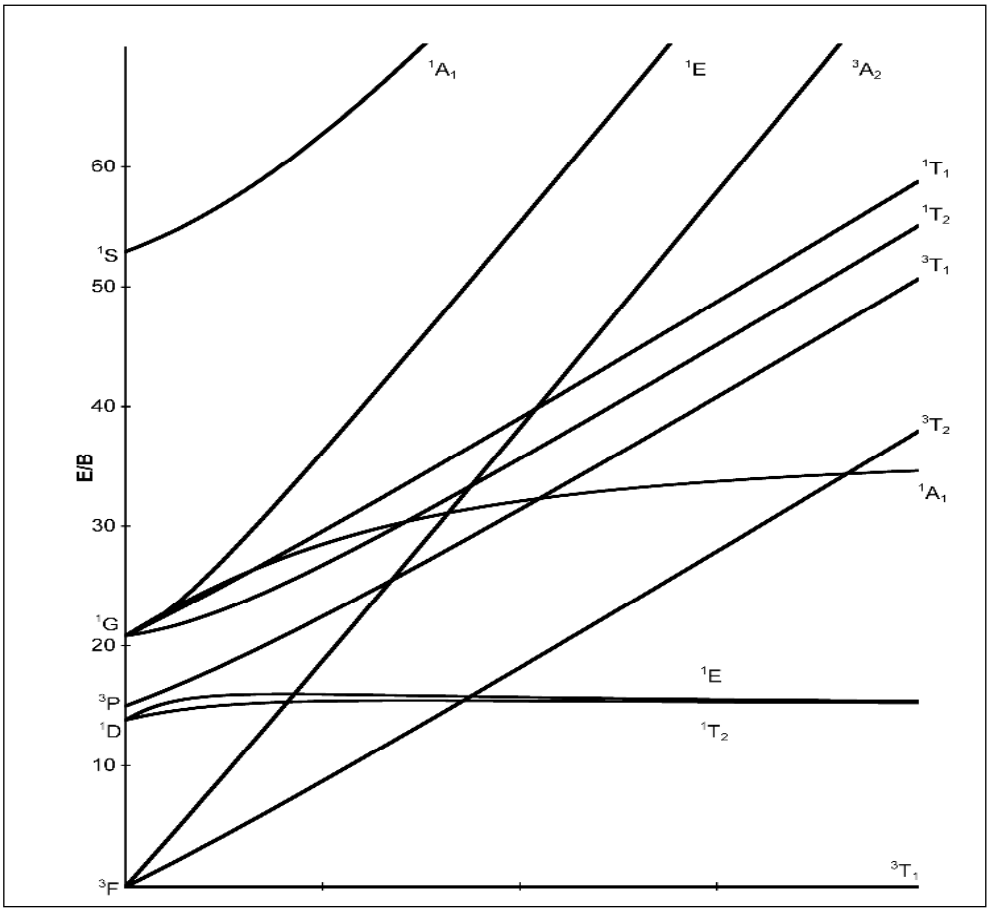
Hund's rule states that:

Every orbital in a sublevel is singly occupied before any orbital is doubly occupied.

انظر المخطط التالي الذي يوضح الحالات المستقرة والمثارة للترتيب من نوع d^2

والتي تظهر تسلسل هذه الرموز بالتسلسل المبين في الشكل من الاسفل الى الاعلى

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



لاحظ القاعدة التالية

Hund's Rules #1 and 2 allow us to order the terms according to increasing energy:

$$^3F < ^3P < ^1G < ^1D < ^1S.$$

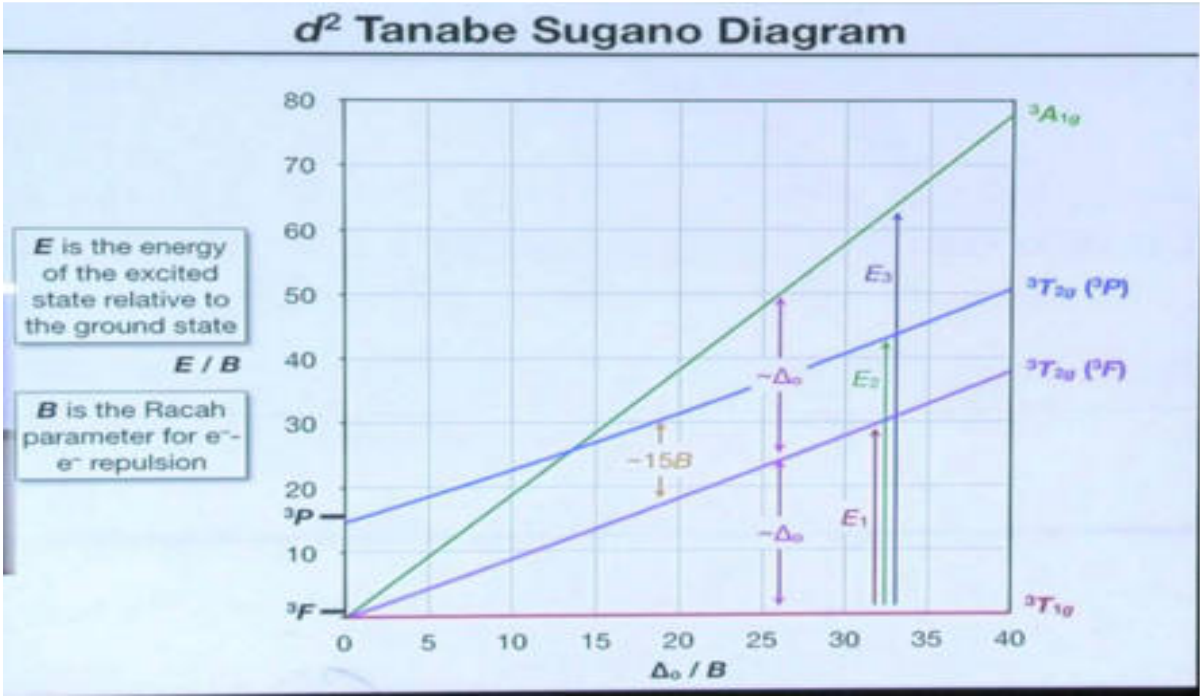
Hund's Rule #1 tells us that both the triplet terms (^3P and ^3F) will be lower in energy than the singlet terms (^1S, ^1D, and ^1G). Hund's Rule #2 tells us that among the triplets, the one with the highest L value will be lowest energy ($^3F < ^3P$), and similarly among the singlets, the one with the highest L will have the lowest energy ($^1G < ^1D < ^1S$).

وأخيرا سوف تكون الانتقالات المسموحة بين هذه المستويات هي من نوع spin allowed وكما مبين في الشكل التالي حيث تكون كل من ^3P , ^3F على نفس النمط من البرم (spin) وبذلك تحدث الانتقالات كما في المخطط التالي وهي:

v_1: $^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$

v_2: $^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$

v_3: $^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F)$



عندما يكون الترتيب الالكتروني من نوع d^3 فيكون رمز التيرم للحالة المستقرة هو ^4F (يتمرن الطالب على كيفية ايجاده) وبالتاكيد تكون هناك ثلاث مستويات للطاقة وثلاث انتقالات الا ان الفرق بين الحالتين ^4F و ^3F هو الاختلاف في ترتب الانتقالات حيث تكون في حالة ^4F كما يلي:

$^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F) v_1$:

v_2: $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$

v_3: $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$

(i) Divalent vanadium (V^{2+}) of d^3 configuration, containing halide and other ions in aqueous solutions, gives three transitions, i.e., $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ and $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ in an octahedral geometry. In $\left[V(H_2O)_6^{2+}\right]$, the three bands are observed at 11400, 17100 and 24000 cm^{-1} along with some weak shoulders at about 20000 and 22000 cm^{-1}. The bands observed at 11400, 17100 and 24000 cm^{-1} are assigned to the transitions $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, $^4T_{1g}(F)$ and $^4T_{1g}(P)$ respectively.

انظر الى الحزم الثلاث في طيف Uv – Visible للرمز ^4F من الترتيب d^3