

الحدود والهيئات

Terms and Configurations

يحكم كيمياء الفلزات الانتقالية وجود مدارات d الممتلئة جزئياً. ولا يؤدي ذلك إلى ظهور حالات تأكسد مختلفة فحسب، بل ترتبط الخواص الأساسية - مثل المغنطيسية واللون - مباشرة بتوزيع الإلكترونات بين المدارات المتاحة. وسوف نستكشف في هذا الفصل والفصل الذي يليه دور التماثل في فهم الأطياف الإلكترونية لمركبات الفلزات الانتقالية. إن هذه المنطقة معقدة، وتهدف هذه الفصول إلى توفير رؤية حول كيفية استخدام التماثل لتفسير منشأ الأطياف المشاهدة. ولن نناقش هذه الأطياف بالكامل، حيث تصبح أمور أخرى غير التماثل مهمة، لأن ذلك خارج نطاق هذا الكتاب. يمكن لنظرية الزمر أن تقدم مفهوماً كيميائياً فقط - لا كيميائياً - لخلفية الانتقالات الإلكترونية.

لجعل الأمر أكثر بساطة، سوف نُؤخِّد المعقدات ثمانية واربعة الأوجه المثالية فقط بعين الاعتبار، حيث تقتصر المناقشة على الزمر النقطية O_h و T_d . المدارات المعنية هي المتمركزة على الفلز t_{2g} و e_g^* (O_h)، أو t_2^* و e (T_d) كما أسلفنا (الشكلان رقما ٩,٧ و ٩,٣ سؤال تقييم ذاتي)، ولكن لإيضاح ما سنقدمه في هذا الفصل سوف نقوم بتبسيط تلك إلى e/t_2 و e_g/t_{2g} ، كما في نظرية المجال البلوري البسيطة. وسوف تكون مقاربتنا: كيف نفسر استخدام رموز التماثل لوصف ترتيبات إلكترونات d^n في المدارات المتاحة

للمستويات المستقرة والمثارة، بنفس طريقة استنتاج رموز التماثل لتوزيع الإلكترونات على مدارات م.ج. في البنزين في الفصل الحادي عشر. تسمى هذه الترتيبات بالهياثات ويمكن تقسيمها إلى سلاسل من تحت - المستويات يتوزع فيها n إلكترون على مختلف مدارات d . يمكن جمع تحت - المستويات تلك للهياثة d^n متماثلة الطاقة مع بعضها ووصفها جميعاً برمز الحد.

يتطلب تحليلنا هذا:

- إيجاد رموز تماثل جميع ترتيبات الإلكترونات لكل هياثات d^n ، والتي سوف تضم المستويات المستقرة والمثارة لهذه الهياثات.
 - تحديد التعدديات المغزلية لهذه المستويات، حيث الانتقالات بين المستويات متماثلة التعددية المغزلية مسؤولة عن معظم الحزم الكثيفة في الطيف.
 - اختيار مجموعة من المستويات (الحدود) متماثلة التعددية المغزلية والتي تحتوي على الحد الأدنى طاقة (المستوى المستقر)، حيث سوف تشكل قاعدة الانتقالات الإلكترونية المسموحة - مغزلياً.
- سوف يركز النقاش على المعقدات ثمانية الأوجه وعلى تغطية المنهجية المعنية وتحديد التبسيطات، ولن ننظر في المعقدات رباعية الأوجه إلا بعد الانتهاء من ذلك. وقبل ذلك كله، من المهم إرساء بعض التوصيف الأساسي للمستويات الإلكترونية وسلوكها في بيئة من المتصلات.

(١٢,١) رموز الحدود

تأمل أيّاً من هياثات d^n . سوف تبقى مدارات d - الخمسة متساوية في الطاقة ما لم تحيط أي متصلات بالفلز (أيون حر)، ويمكن أن يستوعب أي منها أي عدد n من

الإلكترونات بمغزل $1/2$ أو $-1/2$. لذا فهناك عدة ترتيبات (تحت - مستويات) لإلكترونات n هذه، بعضها متماثل الطاقة، وأخرى مختلفة بسبب تداخلات $e-e$ غير المستحبة. يحدّد عدد الترتيبات الإلكترونية الممكنة بواسطة الصيغة:

$$D_t = N! / (N_e)!(N_h)!$$

معادلة رقم (١٢,١)

D_t = الحد الكلي لتحت - المستويات (التساوي الكلي للهيئة).

N = عدد المدارات المغزلية (أي، $2 \times$ عدد المدارات).

N_e = عدد الإلكترونات.

N_h = عدد الثقوب.

$N!$ يعني مضروب N وهو $1 \times 2 \times 3 \times \dots \times N$.

بالنسبة للهيئة d^1 ، $5 \times 2 = N$ ، $1 = N_e$ ، $9 = N_h$ ، إذن:

$$D_t = (2 \times 5)! / 1! \times 9! = 10! / 1! \times 9! = 10$$

أي أن هناك ١٠ طرق يمكن للإلكترون واحد أن يسكن بواسطتها في أي من المدارات الخمسة متساوية الطاقة بأحد المغزلين المحتملين.

سؤال تقييم ذاتي ١٢,١ ما عدد تحت - المستويات للهيئة d^2 ؟

إجابات جميع أسئلة التقييم الذاتي في الملحق ٣.

يزداد عدد تحت - المستويات حتى يصل d^5 ثم يقل كلما أصبحت التباديل

الوضعية محدودة بسبب الامتلاء الجزئي لكل المدارات. يوضح الجدول رقم (١٢,١)

هذه العلاقة، كما يُبين العلاقة بين الهيئات d^n و $d^{(10-n)}$ ، وهي واقع سوف نستفيد منه

بتقدمنا في هذا الموضوع.

الجدول رقم (١٢، ١). تحت - المستويات لمختلف هيئات d^n .

d^n	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
D_t	10	45	120	210	252	210	120	45	10	1

هل تتساوى جميع تحت - مستويات d^n في الطاقة؟ الجواب لا ، لأنه ومن بين عدة عوامل، يتنافر إلكترونان في المدار الواحد أكثر مما يتنافران في مدارات مختلفة. وتنقسم تحت- المستويات إلى عدة مجموعات حيث تختلف كل مجموعة في طاقتها عن الأخرى، ولكن تملك جميع تحت - المستويات للمجموعة نفسها العزوم المدارية والزاوية والمغزلية ذاتها. يوضح مثال مختصر في الملحق ٢ كيفية تعيين تحت - المستويات ووضعها في مجموعات، ولقد تمت معالجة ذلك في كثير من نصوص الكيمياء غير- العضوية على المستوى الجامعي.

كمثال، لدى d^2 45 تحت - مستوى مقسمة كما يلي، حيث يظهر عدد تحت - المستويات لكل مجموعة داخل أقواس:

$$d^2 = {}^1S(1), {}^1D(5), {}^1G(9), {}^3P(9), {}^3F(21)$$

يتم وسم كل مجموعة من تحت - المستويات بواسطة رمز الحد؛ تصف هذه الرموز الترتيبات متعددة - الإلكترونات المرتبطة بمجموعة من الأعداد الكمية التي توازي تماماً تسمية حالات الإلكترون المنفرد، أي المدارات الذرية. ويقابل كل حد (S, P, D, F, G) عدد الكم المداري الأقصى (L)، مجموع الأعداد الكمية m_l للإلكترونات المنفردة) حيث تنطبق رموز الحدود على L بنفس الطريقة التي تقابل فيها رموز المدارات الذرية قيم l ($l=0$ هو s ، $l=1$ هو p ... إلخ). لدى كل L عدد $2L+1$ من قيم M_L المرتبطة بها، تماماً كما تملك l عدد $2l+1$ من قيم m_l ، مثلاً لدى $l=1$ قيم

ثلاثية... إلخ) آنفاً في الجزء ١١,٣ وهي الرمز العلوي الأيسر في رمز الحد. $m_l = 1, 0, -1$ تعود إلى p_x, p_y, p_z . لقد تم توضيح التعددية المغزلية (أحادية،

الجدول رقم (٢, ١٢). توافق التسميات بين دوال الإلكترون - المنفرد (المدارات الذرية) والحدود متعددة - الإلكترونات.

التعددية	M_L	L	الحد	m_l	L	المدار
1	0	0	S	0	0	S
3	1, 0, -1	1	P	1, 0, -1	1	P
5	2, 1, 0, -1, -2	2	D	2, 1, 0, -1, -2	2	D
7	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	3	F	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	3	F
9	4, 3, ..., 0, ..., -3, -4	4	G	4, 3, ..., 0, ..., -3, -4	4	G

يُعبّر عن التساوي الكلي لكل حد (أي عدد تحت - المستويات التي يمثلها) بحاصل التساوي المغزلي $(2S + 1)$ والتساوي المداري $(2L + 1)$ ، وهو موضح داخل الأقواس (أعلاه) تحت - المستويات المرتبطة بـ d^2 . لاحظ أن حاصل العدد الكلي تحت مستويات d^2 يسوي 45، وهو المطلوب.

ما الطاقة النسبية لكل من هذه الحدود؟ هنا يتوجب علينا استخدام قواعد هوند، والتي تنص على أن الطاقة الأدنى تتطلب وجود الإلكترونات أبعد ما يمكن عن بعضها ضمن المدارات المتساوية لتقليل تنافر e-e (حد طاقة كولومب) وإبقاء المغازل متوازية أطول وقت ممكن (يجعل ذلك ما يعرف بطاقة التبادل أقصى ما يمكن). يتم ضم هذين معاً ويطلق عليهما طاقة الازدواج. يمكن إعادة صياغة هذه الأفكار باستخدام حدود كيمياء الكم:

- لدى المستوى الأدنى طاقة (المستقر) أقصى S (الأهم).
- للحدود التي لها نفس قيمة S ، الأدنى طاقة له أقصى L .

تملك مجموعة تحت - المستويات الأدنى طاقة الحد 3F في حالة الهيئة d^2 ، حيث الثلاثيات أدنى طاقة من الأحاديات (أقصى S)، و F أدنى طاقة من P (أقصى L). وحيث إن قانون الانتقاء المغزلي يسمح فقط بالانتقالات بين حدود لها نفس التعددية المغزلية، يبقى اهتمامنا الأساسي منصباً على الحدود التي لها المغزلية الكلية التي للحد المستقر؛ وهي 3F (مستقر) و 3P (مثار) في ما يخص d^2 .

لإتمام ذلك، وضعت الحدود المرتبطة بالأيونات الحرة لجميع هيئات d^n في قائمة بالجدول رقم (١٢،٣)، وقد تم توضيح حد الحالة المستقرة بالخط الداكن. لاحظ العلاقة بين هيئات d^n و $d^{(10-n)}$ وأن d^2 (d^8) و d^3 (d^7) فقط تملك حالات مثارة لها تعددية الأيون الحر.

الجدول رقم (١٢،٣). حدود الأيونات الحرة لهيئات d^n .

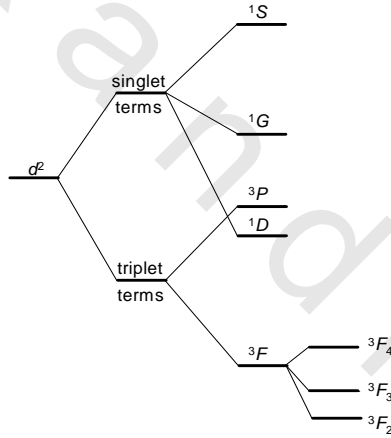
حدود الأيون الحر*	d^n
1S	d^0, d^{10}
2D	d^1, d^9
${}^1S, {}^1D, {}^1G, {}^3P, {}^3F$	d^2, d^8
${}^2P, {}^2D(2), {}^2F, {}^2G, {}^2H, {}^4P, {}^4F$	d^3, d^7
${}^1S(2), {}^1D(2), {}^1F, {}^1G(2), {}^1I, {}^3P(2), {}^3D, {}^3F(2), {}^3G, {}^3H, {}^5D$	d^4, d^6
${}^2S, {}^2P, {}^2D(3), {}^2F(2), {}^2G(2), {}^2H, {}^2I, {}^4P, {}^4D, {}^4F, {}^4G, {}^6S$	d^5

* عدد المرات التي يظهر فيها الحد في أقواس.

ولتلخيص ذلك:

- تنقسم هيئة إلكترونية ما إلى حدود ذات تعددية مختلفة بالاستناد إلى اصطفاغ المغازل متوازية أو متضادة. ويسمى ذلك ازدواج العزوم الزاوية المغزلية. تكافئ الطاقة الأدنى أقصى عدد من المغازل المتوازية، أي أقصى S .
- تنقسم الهيئة مجدداً حسب شغل المدارات وتأثيره على تنافرات $e-e$. يسمى ذلك ازدواج العزوم الزاوية المدارية. الطاقة الأدنى لقيمة L القصوى.
- أخيراً، إن تأثيرات الحركة المغزلية والمدارية غير مستقلة ولكنها تزودج مع بعضها (الازدواج المغزلي - المداري)؛ يؤدي ذلك إلى انقسام طاقة تحت-المستويات للحد نفسه.

يجمع الشكل رقم (١٢,١) (الصفحة التالية) هذه التأثيرات معاً حسب ترتيب أهميتها في مخطط للهيئة d^2 . الرمز السفلي الأيمن للحد هو القيمة J الناتجة عن الازدواج المغزلي - المداري وتأخذ القيم $L+S$ وحتى $L-S$ في مخطط راسل - ساندرز. إن مقدار الازدواج المغزلي - المداري ضئيل بالمقارنة مع تداخلات $e-e$ وسوف نتجاهله كثيراً في تحليلنا لأطياف $d-d$ ، إلا أنه يصبح ذا أهمية عند مناقشة كسر قانون الانتقاء المغزلي (الجزء ١٣,٣)^(١). إن نوعي تداخلات $e-e$ (الازدواج المغزلي، ازدواج العزوم الزاوية المدارية) له نفس المقدار، لذا فإنه في حين تعرف قواعد هوند الحد الأدنى طاقة، تتطلب الطاقات النسبية للحدود الأخرى حسابات مفصلة؛ بالنسبة لـ d^2 (الشكل رقم ١٢,١) يظهر الحد 3P بأنه أعلى طاقة من 1G رغم أن له تعددية أعلى.



ازدواج L-S ازدواج I-I ازدواج S-S

الشكل رقم (١٢,١). انقسام الحدود في الأنظمة متعددة - الإلكترونات ممثلاً بواسطة d^2 (يظهر ازدواج L-S للحد المستقر فقط).

(١) ينطبق ذلك على الدورة الأولى فقط من العناصر الانتقالية. لدى فلزات القطاع d - الأثقل ازدواج مغزلي - مداري ذو أهمية ويؤثر أكثر على الأطياف الإلكترونية. بل إن هناك آلية ازدواج بديلة (تعرف بازدواج $j-j$) أكثر ملاءمة من نظام راسل - ساندرز.

(١٢، ٢) تأثير مجال المتصلة - المدارات

يقترح توازي الحدود مع المدارات الذرية الموضح في الجدول رقم (١٢، ٢) أنه من المجدي الأخذ بالحسبان سلوك مختلف المدارات تحت تماثلات مختلفة كدليل لأثر ظروف بيئة المتصلات "العالم الحقيقي" على حدود الأيون الحر. ولقد قلنا سابقاً، وبدون إثبات (الجزء ٧، ٢ و ٩، ٢) أن:

• s متماثلة تماماً ولها رمز التماثل الموافق للصف العلوي من جدول الصفات المعني.

• لدى مدارات p - تماثل T_x ، T_y و T_z .

• لدى مدارات d - تماثل الدالة الثنائية، وتُقرأ من جدول الصفات.

يلزمنا الآن شيء من التفصيل لإثبات هذه الجمل. وكما استطعنا تدوين صيغ ل ذرة غير متزاحة χ لإيجاد التمثيلات القابلة للاختزال لمجموعة من إزاحات الذرات (الجزء ٣، ٤)، فإنه يمكننا بالمثل، وإن كان أكثر تعقيداً، أن نجد لها للمدارات غير المتزاحة. لن نقوم باشتقاقها وسوف نذكرها فقط:

$$\chi[E] = 2j + 1 \quad \text{معادلة رقم (١٢، ٢)}$$

$$\chi[C_n] = \sin[(j + \frac{1}{2})\theta] / \sin(\theta/2) \quad \text{معادلة رقم (١٢، ٣)}$$

$$\chi[i] = \pm (2j + 1) \quad \text{معادلة رقم (١٢، ٤)}$$

$$\chi[S_n] = \pm \sin[(j + \frac{1}{2})(180 + \theta)] / \sin[(180 + \theta)/2] \quad \text{معادلة رقم (١٢، ٥)}$$

$$\chi[\sigma] = \pm \sin[(j + \frac{1}{2})180] \quad \text{معادلة رقم (١٢، ٦)}$$

حيث $\theta = 360/n$. هناك ملاحظتان لإثبات هذه المعادلات. أولاً، j هنا عدد

كم عام يمكن تغييره، ولا يجب أن نخلط مع عدد الكم l والذي يمثل جزءاً من مخطط الازدواج المغزلي - المداري. يمكن تطبيق هذه المعادلات لإيجاد التمثيلات القابلة

للاختزال للمدارات بوضع 1 (العدد الكمي للعزم الزاوي) (مكان z)، للحدود (باستخدام L) أو مستويات الغزل (باستخدام S). ثانياً، تحتوي المعادلات ١٢,٤ - ١٢,٦ على "±"، والتي تتغير حسب الدالة المستخدمة. فإذا كانت الدالة g ، مثل أي من مدارات d - نستخدم الإشارة +، أما إذا كانت u مثلاً لمدارات p - أو f نستخدم الإشارة - . يصعب التعميم في حالة الحدود لأن ذلك يعتمد على منشئها. مثلاً، يؤدي إلكترون منفرد في مدار f - إلى الحد 2F ، وكذلك كل من المدار f - والحد المرافق u . وعلى العكس، فالحد 3F الناتج من الهيئة d^2 (الجدول رقم ١٢,٣) يكون g لأن إلكترونين d - المنتجين للحد لهما تماثل g .

الجدول رقم (١٢,٤). χ لكل زمرة للمدارات غير المتزاخة والحدود المرافقة الناتجة عن الهيئة d^2 .

	الحد F	مدار f -	الحد D	مدار d -	الحد P	مدار p -
E	7	7	5	5	3	3
C_2	-1	-1	1	1	-1	-1
C_3	1	1	-1	-1	0	0
C_4	-1	-1	-1	-1	1	1
I	7	-7	5	5	3	-3
S_4	-1	1	-1	-1	1	-1
S_6	1	-1	-1	-1	0	0
σ	-1	1	1	1	-1	1

* مثلاً، تساهم مدارات p - الثلاث معاً بمميز ١- للدوران C_2 لأي زمرة نقطية.

وحيث إننا مهتمون بمعقدات الفلزات الانتقالية فقط، فجميع الحدود الناتجة من الهيئة d^n لها تماثل g . وللتسهيل، فلقد تم إيجاد χ لعمليات التماثل الأساسية المطبقة على مدارات p -، d -، و f - والحدود المنبثقة من الهيئة d^n (F ، D ، P) ووضعت في الجدول رقم (١٢,٤).

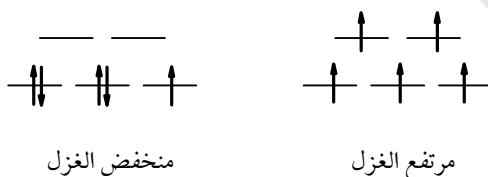
وباستخدام البيانات في الجدول رقم (١٢،٤) يمكننا أن نبين سهولة انقسام مدارات d - الخمسة تحت تماثل O_h .

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2^a$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
Γ_d -مدارات	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1	$= t_{2g} + e_g$

سؤال تقييم ذاتي ١٢،٢: استخدم الجدول لإيجاد تماثلات مدارات p - الثلاث تحت تماثل C_{2v} .

(١٢،٣) رموز تماثل هياكل d - افتتاحية

طاقات مدارات d - الخمسة في معقد ثماني الأوجه غير متكافئة، ولكنها تنقسم إلى مجموعتين؛ واحدة من ثلاثة مدارات أدنى في طاقتها ولها تماثل t_{2g} وزوج e_g أعلى طاقة. هناك عدد من الترتيبات الإلكترونية الممكنة لكل هيئة d^n كل منها له طاقة مختلفة. بل إن المعقدات ثمانية الأوجه ذات الهياكل $d^7 - d^8$ تحتل وضعين منخفضي الطاقة يمكن تبني أحدهما، حيث تعتمد الحالة المستقرة أساساً على القيم النسبية لكل من Δ_o وطاقة الاقتران. ويصبح كل من الغزل المنخفض والغزل المرتفع ترتيبات ممكنة، كما يظهر في المثال d^7 :



تظهر معقدات الغزل - المنخفض في مجالات المتصلة القوية (Δ_o كبيرة) حيث الطاقة اللازمة للتغلب على تنافر $e-e$ عند اقتران إلكترونات في نفس المدار أقل من Δ_o . وعلى العكس، عندما تكون Δ_o صغيرة، مجال المتصلة الضعيف، فإن وضع

الإلكترونات في مدار أعلى قليلاً فقط في طاقته يصبح مفضلاً وتنتج المعقدات مرتفعة - الغزل. نجد الأمر أبسط من ذلك في المعقدات رباعية الأوجه بواقع أن Δ_e صغيرة وتكافئ دائماً مجالاً ضعيفاً؛ المعقدات رباعية الأوجه مرتفعة الغزل دائماً.

يلزمنا الآن، على هذا الأساس، إيجاد رموز تماثل جميع البيئات الممكنة لمجموعة n من إلكترونات d . سيكون ذلك عملية على مرحلتين؛ أولاً، يلزمنا رموز التماثل ذاتها، ثم يجب علينا الوصول إلى التعددية المغزلية المرتبطة بكل رمز.

بالاستناد إلى طريقة النواتج المباشرة المشار إليها في الفصل الأول، يمكننا إيجاد

رمز التماثل لأي هيئة d^n لمعقد O_h . يجب مراعاة النقاط التالية كمراجعة:

- المدار أحادي - الشغل له تماثل المدار نفسه مثلاً،

$$(t_{2g})^1 = T_{2g}, (e_g)^1 = E_g$$

- أي مدار أو مجموعة مدارات متساوية ممتلئة تكون تامة التماثل، مثلاً

$$(t_{2g})^6 = A_{1g}, (e_g)^4 = A_{1g}$$

- المدارات المتساوية التي يمكنها استيعاب عدد n إلكترون ولكنهما مشغولة بعدد m فقط منها، تكون هيئات $(m)e$ و $(n-m)e$ متكافئة وذلك اصطلاحية الثقوب مثلاً:

$$(t_{2g})^1 \equiv (t_{2g})^5 = T_{2g}; (e_g)^1 \equiv (e_g)^3 = E_g$$

ولذلك أهمية خاصة في حالة المدارات أكثر من نصف الممتلئة.

تشمل هذه النقاط معظم هيئات d^n ، ولكن يلزم حالات $(t_{2g})^2$ ، $(t_{2g})^3$ و $(e_g)^2$ المزيد من التوضيح: يمكن إيجاد رموز تماثل $(t_{2g})^2$ و $(e_g)^2$ بأخذ النواتج المباشرة واستخدام القواعد الموضحة في الجدول رقم (١١،١). وبما أننا سوف نستخدم هذه القواعد بشكل متكرر، فلقد تم تلخيص النواتج الأساسية المرتبطة بالزمرة النقطية O_h في الجدول التالي؛ ويلزم إضافة الرموز السفلية g و u بالشكل المناسب باستخدام القواعد في الجدول رقم (١١،١).

الجدول رقم (٥، ١٢). جدول الناتج المباشر للتماثل ثماني الأوجه.

	A ₁	A ₂	E	T ₁	T ₂
A ₁	A ₁	A ₂	E	T ₁	T ₂
A ₂	A ₂	A ₁	E	T ₂	T ₁
E	E	E	A ₁ + A ₂ + E	T ₁ + T ₂	T ₁ + T ₂
T ₁	T ₁	T ₂	T ₁ + T ₂	A ₁ + E + T ₁ + T ₂	A ₂ + E + T ₁ + T ₂
T ₂	T ₂	T ₁	T ₁ + T ₂	A ₂ + E + T ₁ + T ₂	A ₁ + E + T ₁ + T ₂

ناتج $(t_{2g})^2$ المباشر، وكذلك $(t_{2g})^4$ حسب اصطلاحية الثقب هو:

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

لاحظ أنه عند هذا الحد لم نحدد تعدديات حدود مجال - المتصلة هذه (الحدود الناتجة عن هيئة d^n في بيئة من المتصلات). إن كل ما نعلمه حتى الآن هو أنه - وباستخدام المعادلة رقم (١١، ١) - هناك 15 تحت - مستوى تعود إلى الهيئة $(t_{2g})^2$ ($6=N_e$, $2=N_h$, $4=N_g$)، بعضها سيكون ثلاثيات (غزل متوازي) والآخر أحاديات (غزل مقترن). لاحظ أيضاً أن عدد تحت - المستويات هنا (15) يختلف عن تحت - المستويات الكلية المرتبطة بـ d^2 (45) حيث إننا نتعامل مع الإلكترونات في ثلاث t_{2g} فقط، وليس مدارات d - الخمسة.

سؤال تقييم ذاتي ١٢،٣ ما حدود مجال المتصلة للهيئة $(e_g)^2$ ، بإهمال التعدديات المغزلية؟ ما تساوي هذه الهيئة؟

إن مجموعة حدود مجال - المتصلة الأكثر إشكالاً في إيجادها هي المتعلقة بـ t_{2g} ، حيث يؤدي إيجاد النواتج المباشرة في هذه الحالة

$$\dots \text{إلخ} \rightarrow T_{2g} \times (A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}) = T_{2g} \times T_{2g} \times T_{2g}$$

لنفس السبب الذي تم مناقشته بالنسبة لـ $(e_{1g})^3$ في البنزين في الجزء ١١،٤. ولسوء الحظ،

وبخلاف الحالة اللاحقة حيث أمكننا تطبيق اصطلاحية الثقب لدعم ذلك ، فإنه ذلك غير ممكن لـ $(e_{1g})^3$ لترتيبات $(n-m)e$ و $(m)e$ هي ذاتها لكل من $n=6$ ، $m=3$ ، لذلك يلزمنا مقارنة أخرى. يجب تجنب وضع الإلكترونات الثلاث في مدار واحد (قاعدة باولي)، وإحدى طرق تحقيق ذلك تكون بأخذ الترتيب $(t_{2g})^2$ بحيث يبقى كلا الإلكترونين في مدارات منفصلة ، وعند إضافة الإلكترون الثالث لا يمكن إبقاء الثلاثة في نفس الموضع. وبإهمال الغزل، يكون هناك ثلاث طرق لوضع الإلكترونين (أو ثقب واحد!) للهيئة $(t_{2g})^2$ في ثلاثة مدارات ، لذا يلزم وصفها إما بالرمز T_{1g} أو T_{2g} وليس A_{1g} أو E_g . ويمكننا التمييز أي من T_{1g} أو T_{2g} هو الصحيح بأخذ التعددية المغزلية في الاعتبار، إلا أننا لم نصل بعد إلى المرحلة التي تمكننا من ذلك. يتضح لنا أنه سوف يكون الحد هو T_{1g} (حقيقة سوف نثبتها في الجزء ١٢,٤)، لذا فإن الناتج المباشر المقابل لـ $(t_{2g})^3$ هو، مع الأخذ بالاعتبار بأن الإلكترون في مدار أحادي - الشغل له تماثل ذلك المدار:

$$(t_{2g})^2 \times (t_{2g})^1 = T_{1g} \times T_{2g} = A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$$

تتلخص نتائج جميع تلك التمثيلات، مع افتقارها إلى أي ملاحظة حول التعدديات المغزلية، في الجدول رقم (١٢,٦).

الجدول رقم (١٢,٦). الهيئات رموز التماثل المرافقة.

الهيئات	تحت - المستويات	رموز الحدود	الهيئات	تحت - المستويات	رموز الحدود
$(t_{2g})^1$	6	T_{2g}	$(e_g)^1$	4	E_g
$(t_{2g})^2$	15	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	$(e_g)^2$	6	$A_{1g} + A_{2g} + E_g$
$(t_{2g})^3$	20	$A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	$(e_g)^3$	4	E_g
$(t_{2g})^4$	15	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$	$(e_g)^4$	1	A_{1g}
$(t_{2g})^5$	6	T_{2g}			
$(t_{2g})^6$	1	A_{1g}			

إن المهمة التالية هي تأمل التعدديات المغزلية للحدود في هذا الجدول، بعضها مباشر وبعضها أقل مباشرة، يمكن للهيئات $(t_{2g})^1$ و $(e_g)^1$ أن تكون ثنائية الغزل فقط $(2S + 1)$ ، لذا فرموز الحدود هي ${}^2T_{2g}$ كما في $(t_{2g})^5$ و 2E_g كما في $(e_g)^3$ ، على التوالي. تصف كلا الهيئتين $(t_{2g})^6$ و $(e_g)^4$ مدارات نصف ممتلئة وجميع مغازلها مقترنة، لذا فلا بد أن تكون حدود أحادية، أي كلاهما ${}^1A_{1g}$.

$(t_{2g})^3$ مباشر أيضاً، وإن كان لا بد من التفكير فيه قليلاً هنا. نحن نعلم بأن أقصى تعددية لثلاثة إلكترونات هي الرباعية ($S = 3/2$)، وأن الحدود $A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$ لابد أن تولد 20 تحت - مستوى. والطريقة الوحيدة التي يكون فيها لثلاثة إلكترونات غزل متواز هي تعددية رباعية تلك التي يحتل كل منها أحد مدارات t_{2g} الثلاث، حيث يتم ذلك بطريقة واحدة فقط، ولا بد أن تساوي الحد A ، أي ${}^4A_{2g}$. وإذا كان هناك أي اقتران ما بين هذه الإلكترونات الثلاث يتبقى لنا حالة ثنائية، وباقتران الغزل يصبح $S = 0$ حيث تؤدي أي إلكترونات مفردة إلى $S = 1/2$. هناك توفيق واحد يولد 20 تحت - المستوى المطلوبة، مع الأخذ بالاعتبار بأن عدد تحت - المستويات لحد ما هو ناتج تعددياته المغزلية المدارية، أي:

$$(t_{2g})^3 = {}^4A_{2g} + {}^2E_g + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g} (= 4 + 4 + 6 + 6 = 20 \text{ مستوى تحت -})$$

تنشأ الإشكالية الكبرى من التعامل مع تعدديات الحدود المرتبطة بـ $(t_{2g})^2$ [وبالتالي مع $(t_{2g})^4$ كذلك] وترتيبات $(e_g)^2$. كما يمكننا الاسترشاد بعدد من تحت - المستويات المرتبطة بكل هيئة، كما فعلنا في حالة $(t_{2g})^3$. مثلاً، هناك 6 تحت مستويات مرتبطة بـ $(e_g)^2$ ، ويمكن للإلكترونين أن يتوازيا (تعددية ثلاثية) أو أن يقترنا (أحادية). لذا:

$$(e_g)^2 = {}^{1,3}A_{1g} + {}^{1,3}A_{2g} + {}^{1,3}E_g$$

يمكننا استبعاد الحد 3E_g ، لأنه الوحيد الذي يؤدي إلى ست تحت - مستويات، ويجب أن ينتج لدينا:

$$(e_g)^2 = {}^1A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^1E_g \quad \text{أو} \quad {}^3A_{1g} + {}^1A_{2g} + {}^1E_g$$

أي أحادية أو ثلاثية A (لينتج 6 تحت مستويات ككل)، ولكننا لا نعلم كيف نلتف حول ذلك.

وبالنسبة لـ $(t_{2g})^2$ ، حيث يمكن تواجد كل من احتمالات الثلاثية والأحادية من بين 15 تحت - مستوى، أي يمكن للإلكترونين أن يتوازيا أو أن يقتربا، ويصبح لدينا:

$$(t_{2g})^2 = {}^1,3A_{1g} + {}^1,3E_g + {}^1,3T_{1g} + {}^1,3T_{2g}$$

تنشأ ثلاثة احتمالات لـ 15 تحت - مستوى:

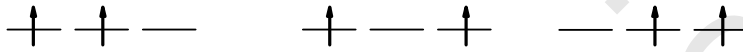
$$\text{(تحت - مستوى } 1 + 2 + 3 + 9 \text{): } {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^3T_{2g}$$

$$\text{(تحت - مستوى } 1 + 2 + 9 + 3 \text{): } {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g}$$

$$\text{(تحت - مستوى } 3 + 6 + 3 + 3 \text{): } {}^3A_{1g} + {}^3E_g + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$$

يمكن حذف التوافيق التي تضم الحد ${}^3A_{1g}$ ، حيث ترتيبات إلكترونين بغزل متوازٍ

عبر ثلاثة من مدارات d ، لا بد أن تتم بثلاث طرق وبالتالي فهو الحد T :



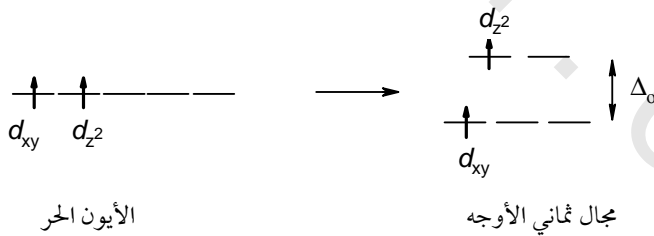
في هذه الحالة، يبقى أن نقرر أي من الحدود T_{1g} أم T_{2g} ثلاثي الغزل.

يلزمنا اتخاذ خطوة إلى الوراء للفصل في هذا اللبس المتبقي بخصوص $(t_{2g})^2$

و $(e_g)^2$ ، وذلك بالرجوع إلى حالة الأيون الحر لتكون مرشداً لنا.

(١٢,٤) مجالات المتصلة الضعيفة، الحدود ومخططات التعالق

تبقى مدارات d - الخمسة متساوية في غياب أي متصلات، ولقد أحقنا جميع رموز التماثل المرتبطة بمجموعات من تحت - المستويات المنبثقة من ترتيبات الإلكترونات ضمن هذه المدارات، وبالاستناد إلى أقصى تعددية فلقد تم إيجاد تحت- المستويات (الحدود) للمجموعة (المجموعات) الأدنى طاقة (الجزء ١٢,١، الجدول رقم ١٢,٣). ينخفض تماثل النظام عندما تحيط مجموعة من المتصلات بالأيون المركزي ويزول تساوي المدارات، وبالتالي تحت - المستويات، جزئياً على الأقل. من المهم البدء بتأثير مجال المتصلة الضعيف أي Δ صغيرة جداً، حيث يزول ذلك التساوي المداري دون تغيير المعيار الذي يقضي بأن الحد (الحدود) الأدنى طاقة تكافئ أقصى تعددية. وبعبارة أخرى، لن تتأثر تعددية الحدود المرتبطة بالأيون الحر. وبالطبع، تزداد طاقة بعض تحت - المستويات المرتبطة بأقصى تعددية بزيادة Δ ، كما تزداد طاقة المدارات التي يوجد بعضها ضمنها وبالتالي ستتغير الصورة. يقع مثلاً، في حالة d^2 ، إلكترونين في كل من d_{xy} و d_{z^2} ضمن مجموعة تحت - المستويات ذات التعددية القصوى للأيون الحر ولكن يتزايد ارتفاع طاقتها بازدياد Δ ، أي بالنسبة لمعقد ثنائي الأوجه:



يمكن إيجاد تأثير مجال المتصلة الضعيفة على حدود الأيون الحر المختلفة

بتطبيق المعادلات (١٢,٢) - (١٢,٦).

O _h	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂ ^a	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _d	
Γ _S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	= A _{1g}
Γ _P	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	= T _{1g}
Γ _D	5	-1	1	-1	1	5	-1	-1	1	1	= E _g + T _{2g}
Γ _F	7	1	-1	-1	-1	7	-1	1	-1	-1	= A _{2g} + T _{1g} + T _{2g}

لاحظ أن رموز التماثل لجميع الحدود الناتجة عن أثر مجال المتصلة على حد الأيون الحر هي g ، وهي خاصية سوف تزداد أهميتها عند اعتبار قوانين الانتقاء للانتقالات $d-d$. لقد أزيلت التعدديات المغزلية من رموز التماثل المشتقة أعلاه، ولكنها هي ذاتها لحد الأيون الحر. ويمكننا التعميم بأن:

• لدى حدود مجال المتصلة التعددية المغزلية لحد الأيون الحر الذي اشتق منه:

لذا ينقسم حد الحالة - المستقرة المنبثق من الهيئة d^2 (3F)؛ الجدول رقم (١٢،٣) إلى:

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

بل إن هذه الرموز، كما هو متوقع، تشمل نفس 21 تحت المستوى التي تعود إلى حد الأيون الحر 3F ، والتي تم إيجادها باتحاد التعددية المغزلية مع تساوي رمز التماثل:

$$^3A_{2g} = 3 \text{ (الرمز A)} \times 1 \text{ (التعددية المغزلية)} = 3$$

$$^3T_{1g} = 3 \times 3 = 9$$

$$^3T_{2g} = 3 \times 3 = 9$$

سؤال تقييم ذاتي ١٢،٤: ما عدد تحت - المستويات المرتبطة بالحد المستقر 4F للهيئة d^3 ؟ كيف تنقسم تلك في مجال ثنائي الأوجه؟

يمكننا الوصول إلى كيفية انقسام حدود الأيون الحر باتخاذ المقاربة ذاتها، في مجالات متصلة ضعيفة أخرى، وأهمها T_d . وسوف نعود إلى هذه النقطة في الجزء ١٣،٤.

سؤال تقييم ذاتي ١٢.٥ : باستخدام المعادلات 12.2 - 12.6 استنتج التمثيلات القابلة للاختزال للحد 1G المرتبطة بالهيئة d^2 في مجال ثماني الأوجه ثم اختزلها لتعيين الحدود المنبثقة من هذا الانقسام.

المشكلات المتبقية في الجزء ١٢.٣ هي تعدديات حدود الهيئات $(t_{2g})^2$ و $(e_g)^2$ ، حيث يمكن ربطهما بالنظام d^2 ، لذا سوف تصبح مركز اهتمامنا في ما تبقى من هذا الجزء. لقد رأينا أعلاه كيف انقسمت حدود d^2 للأيون الحر (الجدول رقم ١٢.٣) في مجال ثماني الأوجه الضعيف:

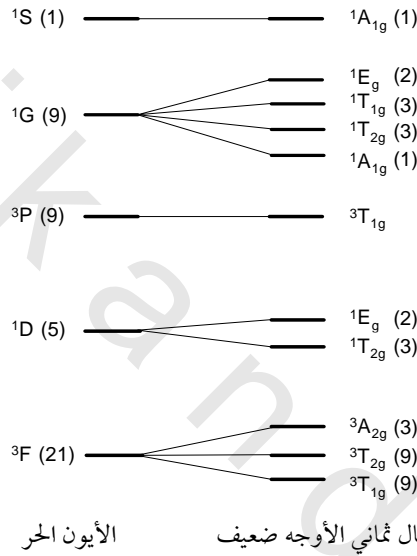
$$\begin{aligned} {}^1S &= {}^1A_{1g} \\ {}^3P &= {}^3T_{1g} \\ {}^1D &= {}^1E_g + {}^1T_{2g} \\ {}^3F &= {}^3A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} \\ {}^1G &= {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} \end{aligned}$$

لا يجب أن نقلق كثيراً عند هذه النقطة بخصوص الطاقات النسبية لحدود مجال المتصلة المرتبطة بأي حد للأيون الحر، رغم أنه يمكن ملاحظة الانقسام المداري بتجاهل تلك العلاقة. وبمثل انقسام مجموعة مدارات d - إلى المجموعات t_{2g} (أدنى طاقة) و e_g (أعلى طاقة) في مجال ثماني الأوجه، ينقسم الحد 1D إلى الحدود ${}^1T_{2g}$ الأدنى طاقة و 1E_g الأعلى طاقة^(٢). تنقسم بالمثل مجموعة مدارات f - في مجال ثماني الأوجه إلى مدار واحد منخفض الطاقة له تماثل a_{2u} (f_{xyz}) ومجموعة متوسطة من ثلاثة لها التماثل t_{2u} ($f_{x(yz)}$).

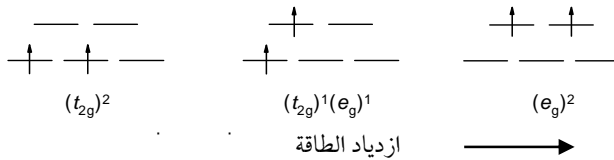
(٢) لاحظ أن ذلك غير صحيح بالنسبة لـ d^9 والذي يؤدي إلى انبثاق الحد 1D . وباصطلاحية الثقب يصبح 1E_g أدنى طاقة من ${}^1T_{2g}$. تنطبق نفس الملاحظات على الحد 3F للأنظمة d^8/d^2 . لقد تمت مناقشة ذلك باستفاضة في الجزء ١٣.٤.

طاقات نسبية لحدود مجال المتصلة المنبثقة من الحد 1F . ومجموعة مرتفعة الطاقة من ثلاثة تماثلها $t_{1u}(f_x3, f_y3, f_z3)$ ، وهي أيضاً $(f_y(z2-x2), f_z(x2-y2))$

يمكننا الآن الشروع في بناء مخطط تعالق يربط حدود الأيون الحر بتلك للمجال الضعيف ، وماذا يحدث في النهاية عندما تصبح Δ_0 أكبر (تظهر التعدديات بين أقواس) :



يزداد الفارق بين المستويات t_{2g} و e_g كلما ازدادت Δ_0 ، وتتغير بذلك طاقة تحت-المستويات المرتبطة بالمجال الضعيف. وعندما تصبح Δ_0 كبيرة جداً فإنها تحدد في النهاية طاقات التوزيعات المختلفة للإلكترونات بين مدارات d -المتاحة ، ويصبح من الواضح أن الحالات $d^7 - d^4$ بدائلها المرتفعة والمنخفضة الغزل مستويات مستقرة ممكنة. وبتصوير الهيئة d^7 نشهد ثلاث هيئات محتملة للإلكترونين عبر مدارات t_{2g} و e_g :



توضح المخططات ثلاث هيئات إلكترونية مختلفة تزداد طاقتها من اليسار إلى اليمين على مراحل من Δ_0 . تشكل كل حالة عدداً من تحت - المستويات يمكن تقسيمها إلى مجموعات، تماماً مثل انقسام تحت - المستويات لحد الأيون الحر إلى مجموعات في مجال المتصلة الضعيفة. تبقى تحت - المستويات ورموز حدودها الناتجة عن مجال المتصلة الضعيفة كما هي وذلك في المجال القوي إلا أن طاقتها تتغير كما صور لنا المثال في بداية هذا الجزء. يعيدنا فهم وتبرير هذه التغيرات إلى المعضلة التي بقيت دون حل في نهاية الجزء السابق: ما هي حدود مجال المتصلة المرتبطة بـ $(t_{2g})^2$ و $(e_g)^2$ ، وأكثر تحديداً، ما تعدديت هذه الحدود. وللعودة إلى ذلك، حيث تُركت حدود مجال المتصلة التالية مبهمة:

$$(t_{2g})^2 = {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^3T_{2g} \text{ or } {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} = (15 \text{ مستوى})$$

$$(e_g)^2 = {}^1A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^1E_g \text{ or } {}^3A_{1g} + {}^1A_{2g} + {}^1E_g = (6 \text{ مستويات})$$

لإتمام ذلك والتقدم في تحليل تعدديت الحدود $(t_{2g})^2$ و $(e_g)^2$ ، يجب إيجاد حدود الهيئة $(t_{2g})^1(e_g)^1$ أيضاً باستخدام طريقة الناتج المباشر، وتصبح:

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

يمكن للحدود T_{2g} و T_{1g} هذه أن تكون أحادية أو ثلاثية التعددية، في حين ينتج التساوي الكلي للمستوى $(t_{2g})^1(e_g)^1$ عن اتحاد تساوي المكونين المنفصلين (المعادلة رقم ١٢.١):

$$(t_{2g})^1 : D_t = (2 \times 3)! / 1! \times 5! = 6$$

$$(e_g)^1 : D_t = (2 \times 2)! / 1! \times 3! = 4$$

يصبح إذن التساوي الكلي للهيئة $(t_{2g})^1(e_g)^1$ هو $6 \times 4 = 24$ تحت - مستوى.

بوجود 15 تحت - مستوى لـ $(t_{2g})^2$ و 6 لـ $(e_g)^2$ نكون قد بررنا 45 تحت - مستوى لـ d^2 .

يلزمنا الآن إيجاد 24 تحت - مستوى تكافئ حدود مجال المتصلة ${}^1,{}^3T_{1g} + {}^1,{}^3T_{2g}$ والتي لها احتمال واحد فقط.

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

(تحت - مستوى $3 + 3 + 9 + 9 = 24$)

ترتبط أزواج الحدود T_{1g}/T_{2g} هذه بالإلكترونات الموزعة بين مستويات t_{2g} و e_g كل منها في مستوى مختلف، مثلاً $(d_{xy})^1(d_{z^2})^1$ (طاقة أقل) أو في نفس المستوى، مثلاً $(d_{xy})^1(d_{x^2-y^2})^1$ (طاقة أعلى). أي تتنافر الإلكترونات في نفس المنطقة من الفراغ وتصبح أعلى طاقة.

للعودة إلى موضوع تعدديات حدود مجال المتصلة المرتبطة بـ $(t_{2g})^2$ و $(e_g)^2$. ولتلخيص ما تم التوصل إليه حتى الآن:

حد مجال المتصلة	حد مجال المتصلة	هيئة d^n	حد مجال المتصلة
1S	${}^1A_{1g}$	$(t_{2g})^2$	${}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^3T_{2g}$ or ${}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g}$
3P	${}^3T_{1g}$	$(t_{2g})^1(e_g)^1$	${}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$
1D	${}^1E_g + {}^1T_{2g}$	$(e_g)^2$	${}^1A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^1E_g$ or ${}^3A_{1g} + {}^1A_{2g} + {}^1E_g$
3F	${}^3A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$		
1G	${}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$		

ينقسم حد d^2 للحالة المستقرة 3F في مجال المتصلة الضعيفة إلى ${}^3A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$. يظهر ${}^3A_{2g}$ مرة واحدة فقط في حدود مجال المتصلة بالنسبة لـ $(t_{2g})^2$ ، $(e_g)^2$ و $(e_g)^1(t_{2g})^1$. وحيث لا بد أن ترتبط الحدود في المجال الضعيف (تتعلق) مع تلك في المجال القوي (أي أن تكون موجودة في كلتا الحالتين) فإن ${}^3A_{2g}$ لا بد أن يظهر في الحالتين أيضاً. وعلى هذا الأساس لا بد أن تحتوي على حدود مجال المتصلة لـ $(e_g)^2$ على ${}^3A_{2g}$ وتكون:

$$(e_g)^2 = {}^1A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^1E_g$$

يتركنا ذلك الآن لنقرر أي من الحدين T_{1g} أم T_{2g} مرتبط بالهيئة $(t_{2g})^2$ هو الثلاثي الغزل. يحتوي 3F كلا من هذين الحدين $({}^3T_{1g} + {}^3T_{2g})$ ، ولقد أثبتنا سابقاً وجود الحد ${}^3T_{2g}$ ضمن تلك التابعة للهيئة $(t_{2g})^1(e_g)^1$. وبما أن ${}^3T_{2g}$ للمجال الضعيف يمكن أن يتعالق مع حد واحد فقط في المجال القوي وهو ما تم توضيحه، فإن ذلك يعني أن الحد المنبثق من الهيئة $(t_{2g})^2$ لا بد أن يكون ${}^3T_{2g}$ ، أي أن:

$$(t_{2g})^2 = {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g}$$

يمكن تلخيص هذه الاستنتاجات في مخطط تعالق d^2 متكامل (الشكل رقم ١٢،٢). ولتجنب اللبس في مناقشة هذا الشكل، تم تمييز الحدين ${}^3T_{1g}$ بالرموز ${}^3T_{1g}(P)$ و ${}^3T_{1g}(F)$ مما يعكس مصادرها. بل إنه عند ربط الحدود من المجال الضعيف بالقوي فالتعالق البديل لـ ${}^3T_{1g}(P)$ يصبح ${}^3T_{1g}$ من $(t_{2g})^2$ ، و ${}^3T_{1g}(F)$ الآخر يتعالق مع $(t_{2g})^1(e_g)^1$. إلا أن هذا غير صحيح بسبب قاعدة عدم التقاطع، والتي تقضي بأن الحدود ذات التماثل والتعددية نفسها تتنافر ويزداد الفاصل بينها. ينطبق ذلك على كل من حدود الحالة المستقرة والمثارة، ولكن لحسن الحظ لا يوجد إلا حد F مستقر واحد (d^2, d^3, d^7, d^8) يملك حداً مثاراً بنفس التعددية (وبالتالي حدود مجال المتصلة)^(٣).

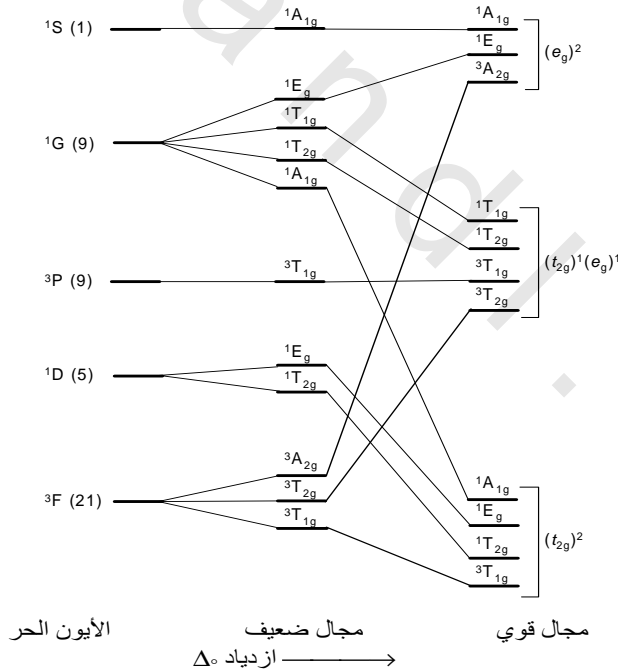
يمكن لمخططات التعالق مثل الموضح بالشكل رقم (١٢،٢) أن تكون مخيفة شيئاً ما وتضيق علاقتها الفعلية بالتوزيع الإلكتروني، لذا فإن الموجز التالي مع بعض الأمثلة يمكن أن يساهم في توضيح ما نخبرنا به هذا المخطط.

(٣) تنطبق هذه القاعدة على حالتين مئارتين لهما نفس الرمز للحدود، ولكنها أقل أهمية من الحدود التي

تشابه الحد المستقر.

أولاً: تلخيص ما يحدد الطاقة الكلية للتوزيع الإلكتروني:

- للأيون الحر، مدارات d - الخمسة متساوية: تحدد الطاقة بتداخلات $e-e$ فقط بحيث أقصى S لها أقل طاقة، ويظهر في أقصى يسار الشكل رقم (١٢,٢).
- ينخفض تساوي مدارات d - في مجال المتصلة ($0 < \Delta_0$) إلى t_{2g} و e_g .
- تزداد أهمية طاقة تداخلات $e-e$ في Δ_0 الصغيرة جداً (مجال ضعيف) عنها للفرق الضئيل في الطاقة بين مدارات d - المتاحة.
- في مجال ضعيف، يصبح لدى الحد الأدنى طاقة (مجموعة تحت مستويات) أقصى تعددية، كما في الأيون الحر؛ ويظهر ذلك على يمين الأيون الحر في الشكل رقم (١٢,٢).



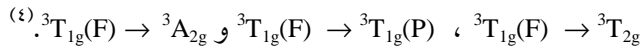
الشكل رقم (١٢,٢). انقسام حدود d^2 للأيون الحر تحت تأثير زيادة مجال المتصلة.

- عند ازدياد Δ_0 يبدأ فرق الطاقة بين المدارات بالتغلب على تداخلات $e-e$ والسيطرة على الطاقة الكلية للنظام.
 - عندما تصبح Δ_0 متناهية الكبر، يمكن تجاهل تداخلات $e-e$ ويصبح من الملائم ربط مجموعات تحت - المستويات بالهيئة $(t_{2g})^x(e_g)^y$ ؛ يظهر ذلك في أقصى يمين الشكل رقم (١٢،٢).
 - في المجال القوي، ولكن ليس لانتهائي المقدار، يحدد امتلاء المدار/المدارات مبدئياً الطاقات النسبية لمختلف التوزيعات الإلكترونية، بحيث تلعب التعددية المغزلية دوراً ثانوياً؛ يظهر ذلك يسار الهيئات الإلكترونية في الشكل رقم (١٢،٢).
- الحد ${}^3A_{2g}$ المنبثق من حد 3F المستقر للأيون الحر مثال بسيط يجسد هذه الأفكار. يقع الإلكترونان في المستوى ويؤدي ذلك إلى الحد 3A .



إن هذا زوج منخفض الطاقة من تحت - المستويات عندما تكون Δ_0 صغيرة لأن المغازل متوازية وتساهم التداخلات بين - الإلكترونات بشكل ملموس في الطاقة الكلية، ولكن عندما تزداد Δ_0 فإن طاقة تحت - المستويات تلك تزداد بسرعة بحيث يصبح نفوذ المتصلات أكثر تأثيراً (بزيادة Δ_0) وتزداد طاقة مدارات e_g .

إن الأهم في الشكل رقم (١٢،٢) هو الانتقالات المسموحة مغزلياً للحالة المستقرة، وهي، بصرف النظر عن قيمة Δ_0 ، فإن:



(٤) تتضمن مصطلحات الانتقالات الإلكترونية التي تقتضي امتصاص طاقة:

حالة منخفضة \rightarrow حالة مرتفعة.

لقد كان من الممكن الوصول إلى هذا الاستنتاج بدون مخطط التعالق الكامل، حيث تشتمل جميع هذه الانتقالات حدود منبثقة من انقسام الحد المستقر لأيون الحد بالإضافة إلى حد الأيون الحر المثار الوحيد ثلاثي التعددية؛ إن جميع الحدود الأخرى على الجهة اليمنى من الشكل رقم (١٢،٢) غير ضرورية للتنبؤ بالانتقالات الإلكترونية المسموحة مغزلياً، وإن كانت مكتملة للصورة. وكذلك هو الحال كذلك لجميع الأصناف التي تملك حالة مستقرة محددة بأقصى S ، أي جميع المعقدات رباعية وثمانية الأوجه غير منخفضة الغزل ($d^7 - d^4$ فقط). على أي حال، لا ينطبق هذا التبسيط على الأصناف منخفضة الغزل، التي سوف نناقشها بإسهاب في الجزء ١٣.٤، والتي لا يكون للحد المستقر فيها التعددية القصوى. أخيراً، لا بد من تحديد أي الانتقالات المسموحة مغزلياً والتي عرفناها أعلاه مسموحة أيضاً في قوانين الانتقاء التماثلية، وهو ما سوف نغطيه في الفصل التالي.

(١٢،٥) تقسيمات رموز التماثل لهيئات d^n - الاستنتاج

لقد اختتم الجزء ١٢،٣ بقائمة رموز ترتبط بكل التوزيعات للإلكترونات العشر على مدارات d الخمسة (الجدول رقم ١٢،٦) حيث تم تعريف بعض التعدديات المغزلية المرافقة وليس كلها. لقد فسرت المنهجية في الجزء ١٢،٤ هذه القضايا ويمكن تحديث الجدول رقم (١٢،٦) الآن ليشمل جميع التعدديات المغزلية، حيث تظهر الحدود المستقرة بالخط الداكن.

الهيئات	رموز الحدود	الهيئات	رموز الحدود
$(t_{2g})^1$	${}^2T_{2g}$	$(e_g)^1$	2E_g
$(t_{2g})^2$	${}^3T_{1g} + {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g}$	$(e_g)^2$	${}^3A_{2g} + {}^1A_{1g} + {}^1E_g$
$(t_{2g})^3$	${}^4A_{2g} + {}^2E_g + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g}$	$(e_g)^3$	2E_g
$(t_{2g})^4$	${}^3T_{1g} + {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g}$	$(e_g)^4$	${}^1A_{1g}$
$(t_{2g})^5$	${}^2T_{2g}$		
$(t_{2g})^6$	${}^1A_{1g}$		

يمكن بذلك إجازة تقييم رموز الحدود لجميع هيئات d^n الممكنة وذلك بأخذ النواتج المباشرة لأي اتحاد للهيئات في الجدول رقم (١٢،٦) (أعلاه). إلا أنه يلزمنا

التركيز فقط على النواتج المباشرة بين الحدود الأدنى طاقة لأي زوج من الهياثات لأنها سوف تؤدي إلى الحد (الحدود) الأدنى طاقة للنتائج. سيوضح ذلك مثالان :

$$d^8, (t_{2g})^6(e_g)^2 : {}^1A_{1g} \times {}^3A_{2g} = {}^3A_{2g}$$

$$d^4, (t_{2g})^3(e_g)^1 : {}^4A_{2g} \times {}^2E_g = {}^5E_g$$

لقد استُخدمت قواعد الجداول رقم (١٢,١) و (١٢,٥) في الحالتين، وتم إيجاد أقصى التعدديات المغزلية، ولكن بأخذ S لكل حد وجمعها، مثلاً في حالة $(t_{2g})^3(e_g)^1$ ، تدل الحدود ${}^4A_{2g}$ و 2E_g على أن S تساوي $3/2$ و $1/2$ على التوالي ($4 = 2S + 1$ أو 2)، لذا فإنه بالنسبة للنتائج المباشر $S = 2 = (4/2 + 1/2)$ و $5 = 2S + 1$. لاحظ أن الجمع هنا يعطي فقط أقصى غزل؛ وسوف يتم التعاطي مع التعدديات المغزلية المحتملة الأخرى كلما استدعت الحاجة في الفصل التالي (الجزء ٦,١٣).

سؤال تقييم ذاتي ١٢,٦: ما رموز التماثل للحدود المستقرة لكل من هياثات d^7 مرتفعة ومنخفضة الغزل في مجال متصل ثنائي الأوجه؟

تقود هذه العملية إلى الجدول ذي الشكل المخيف نوعاً 12.7، إلا أنه يمكن تقسيمه واستبداله بزواج من المخططات البسيطة التي سوف تُعرض في الجزء ١٣,٤. يمكننا جدول الحدود المستقرة لجميع هياثات d^n من فهم وتقييم الانتقالات المسموحة مغزلياً الممكنة للحالة العامة لمعقد انتقالي ثنائي الأوجه في مجال متصلة متوسطة، حيث تكون قيمة Δ_0 مماثلة لطاقات تنافر $e-e$.

(١٢,٦) الخلاصة

- يمكن إيجاد تساوي أي هيئة (عدد تحت - المستويات) بواسطة :

$$D_t = N! / (N_e)!(N_h)!$$
- الحد هو رمز يصف مجموعة من تحت - المستويات.
- حد الحالة المستقرة للأيون الحر له أقصى S وأقصى L .
- تنقسم الحدود في مجال من المتصلات كما تنقسم المدارات الذرية.
- تعددية الحد المستقر في مجال متصلة ضعيف (Δ_0 صغير) هي ذاتها للأيون الحر، إلا أن ذلك ليس بالضرورة صحيحاً في مجال المتصلة القوية.
- تتغير طاقات حدود مجال المتصلة بازدياد Δ_0 .
- تقضي قاعدة عدم التقاطع بأن الحدود التي تملك التماثل والتعددية ذاتها تنفر من بعضها البعض، وبالتالي يزداد الفاصل بينها بازدياد Δ_0 .
- يمكن إيجاد الحدود المستقرة لأي هيئة $(t_{2g})^x(e_g)^y$ بأخذ الناتج المباشر للحدود المستقرة للهيئات المفردة $(t_{2g})^x$ و $(e_g)^y$.

الجدول رقم (١٢,٧). الحدود المستقرة للهيئات $(t_{2g})^x(e_g)^y$.

	الهيئات	الحالة المستقرة	الهيئات	
d^1	$(t_{2g})^1$ $(e_g)^1$	${}^2T_{2g}$ 2E_g	$(t_{2g})^3(e_g)^4$ $(t_{2g})^6(e_g)^3$	d^9
d^2	$(t_{2g})^2$ $(t_{2g})^1(e_g)^1$ $(e_g)^2$	${}^3T_{1g}$ ${}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$ ${}^3A_{2g}$	$(t_{2g})^4(e_g)^4$ $(t_{2g})^5(e_g)^3$ $(t_{2g})^6(e_g)^2$	d^8
d^3	$(t_{2g})^3$ $(t_{2g})^2(e_g)^1$ $(t_{2g})^1(e_g)^2$ $(e_g)^3$	${}^4A_{2g}$ ${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$ ${}^4T_{1g}$ 2E_g	$(t_{2g})^3(e_g)^4$ $(t_{2g})^4(e_g)^3$ $(t_{2g})^5(e_g)^2$ $(t_{2g})^6(e_g)^1$	d^7

تابع الجدول رقم (١٢,٧).

	الهيايات	الحالة المستقرة	الهيايات	
d^4	$(t_{2g})^4$ $(t_{2g})^3 (e_g)^1$ $(t_{2g})^2 (e_g)^2$ $(t_{2g})^1 (e_g)^3$ $(e_g)^4$	${}^3T_{1g}$ 5E_g ${}^5T_{2g}$ ${}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$ ${}^1A_{1g}$	$(t_{2g})^2 (e_g)^4$ $(t_{2g})^3 (e_g)^3$ $(t_{2g})^4 (e_g)^2$ $(t_{2g})^5 (e_g)^1$ $(t_{2g})^6$	d^6
d^5	$(t_{2g})^5$ $(t_{2g})^4 (e_g)^1$ $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ $(t_{2g})^2 (e_g)^3$ $(t_{2g})^1 (e_g)^4$	${}^2T_{2g}$ ${}^2T_{2g}$ ${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$ ${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$ ${}^6A_{1g}$		

مسائل

جميع إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤.

١* - ما تساوي الهيئة $(p^1)(s^1)$ ؟ عيّن الحدود المرتبطة بهذه الهيئة وحدد أي منها الحد المستقر.

٢ - ما الحد المستقر للأيون الحر في d^5 ؟

٣ - باستخدام المعادلات رقم (12.2-12.6)، جد رموز التماثل لمدارات d -

تحت تماثل D_{4h} . قارن إجابتك مع جدول الصفات في الملحق ٥.

٤* - أثبت، باستخدام الناتج المباشر واتحاد التعدديات المغزلية الملائمين، بأن الحدود المستقرة لـ $(t_{2g})^4 (e_g)^1$ هي ${}^4T_{1g} + {}^4T_{2g}$ ولـ $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ هي ${}^6A_{1g}$.

٥* - لأيون Pr^{3+} الهيئة $[Xe](4f)^2$. ما الحد المستقر لهذا الأيون وكيف ينقسم هذا الحد في مجال ثماني الأوجه؟ استخدم المعادلات رقم (١٢,٢-١٢,٦).