الفصل الثالث عشر

أطياف d-d
d-d Spectra

إن أهم ما يميز مركبات عناصر القطاع $-d$ عن ما يقابلها من المجموعات الرئيسية، في الواقع، هو سيطرة الألوان على الأولى. ترتبط الألوان – الناتجة عن الانتقالات الإلكترونية في المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغنطيسي – أساساً بانتقالات d-d، أي بين مستويات الطاقة (الحدود) التي تمت مناقشتها في الفصل الأول، رغم أهمية أنواع أخرى من الانتقالات، مثل انتقال الشحنة. في أبسط الصور، ينشأ لون $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (d^1) الأرجواني من انتقال الإلكترون الوحيد $e_g \leftarrow t_{2g}$ عند حوالي 20.000 سم$^{-1}$ ، إلا أن تفسير أطياف هيئات d^n الأخرى عادة ما يكون أقل سهولة. وقد نتوقع مثلاً أن يكون لطيف أيون d^2 مثل $[V(H_2O)_6]^{3+}$ الأخضر حزمتان تعودان لانتقالات $e_g \leftarrow t_{2g}$ لأحد الإلكترونين أو كليهما. وتظهر في الواقع حزمتان في الطيف المرئي (17800 و25000 سم$^{-1}$) ولكن عند طاقات لا تساوي Δ_o و $2\Delta_o$ كما هو متوقع، بالإضافة إلى حزم أخرى أقل كثافة بكثير.

سوف نستغل نتائج الفصل الثاني عشر في هذا الفصل، والمتعلقة بالحدود المرتبطة بهيئات d^n في محاولة لتفسير تلك الأطياف، وذلك بقدر ما يكون ذلك ممكناً في حدود النص ومبنياً على نظرية الزمر.

(١٣,١) قانون بير – لامبرت

يتناسب مقدار الضوء الساقط (I_o) والنافذ (I_T) بالمرور عبر العينة مع كل من طول المسار (l) وتركيز العينة (C). يتم التعبير عن ذلك على أساس امتصاص العينة، حيث:

$$A = \log_{10} [(I_0) / (I_T)] \text{، الامتصاص}$$

$$A \propto l \times C$$

$$A = \varepsilon \times l \times C$$ معادلة رقم (١٣,١)

المعادلة رقم (١٣,١) هي **قانون بير – لامبرت**، وثابت التناسب ε هو **معامل الامتصاص المولي**. وحدات ε هي دسم^3 مول$^{-1}$ سم$^{-1}$ ويقاس عند أقصى امتصاص (الحزمة) λ_{max} لمحلول 1M وطول مسار 1سم. تتيح لنا قيم ε مقارنة إمكانية حدوث انتقال إلكتروني ما: كلما كان الامتصاص أكثر كثافة كان حدوث الانتقال أكثر إمكانية ويرتبط احتمال الانتقال بدوره أن الانتقال "مسموحٌ" أو ممكنٌ أو أن يتم بانتهاك أحد قوانين الانتقاء، وهو ما سوف نتطرق إليه بتعمق أكثر الآن.

(١٣,٢) قوانين الانتقاء والازدواج الانتقالي – الاهتزازي

ناقشنا قوانين الانتقاء التماثلي التي تحكم الانتقالات الإلكترونية في الجزء١١,٢ والتي تقتضي تكامل انتقال غير – صفري حتى يكون الانتقال مسموحاً:

$$\int \psi_i \mu \psi_f \, d\tau \neq 0 \quad \text{أي} \quad \psi_i \times \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \times \psi_f = \psi_i \times \begin{pmatrix} \mathbf{T_x} \\ \mathbf{T_y} \\ \mathbf{T_z} \end{pmatrix} \times \psi_f \neq 0$$

حيث تماثل $\mathbf{T_x}$، $\mathbf{T_y}$، $\mathbf{T_z}$ تحت تماثل O_h هو T_{1u} ويصبح:

$$\int \psi_i \mu \psi_f \, d\tau = \psi_i \times T_{1u} \times \psi_f$$

نعلم أن لدى كل من ψ_i و ψ_f تماثل *g* لجميع الحدود المنبثقة من الهيئة d^n، لذا، وبأخذ جانب u / g فقط من التكامل:

$$\psi_i \times T_{1u} \times \psi_f = g \times u \times g = u$$

وحتى يساوي التكامل قيمة غير صفرية، لابد أن يحتوي على التمثيل تام التماثل، وهو A_{1g} بالنسبة للزمرة النقطية O_h؛ إن ذلك مستحيل إذا كان ناتج $\psi_i \times T_{1u} \times \psi_f$ يحتوي التماثل u.

يستبعد هذا التحليل ذاته انتقالات $s \rightarrow s$ و$p \rightarrow p$. تذكر أن مدارات $s-$ دائما *g* ومدارات $p-$ تكون *u* في الزمرة النقطية التي تملك مركز انقلاب، وأن لدى μ تماثل $\mathbf{T_x}$، $\mathbf{T_y}$ و$\mathbf{T_z}$ والذي له تماثل مدارات $p-$ (*u*) بصرف النظر عن الزمرة النقطية لدينا:

$$\begin{aligned} s \rightarrow s &: \quad \psi_i \times \mu \times \psi_f = g \times u \times g = u \\ p \rightarrow p &: \quad \psi_i \times \mu \times \psi_f = u \times u \times u = u \end{aligned}$$

نستنتج من ذلك **قانون الانتقاء التعادلي**

- لابد أن يتضمن الانتقال تغيرًا في التعادلية؛ الانتقالات $g \rightarrow g$ و $u \rightarrow u$ محظورة تعادلياً.

يندرج هذا القانون ضمن **قانون لابورت** الأعم[1] والذي يتطلب تغيراً في الاندفاع المداري الزاوي لانتقال مسموح.

- لابد أن يملك الانتقال المسموح $\Delta l = \pm 1$.

---

(١) O Laporte and W F Meggers, *J. Opt. Soc. Am.*, **11**, 459 (1925).

لاحظ أنه من المتعارف عليه أن يتم التعامل مع قانوني التعادلية ولابورت على أنهما شيء واحد.

يعني ذلك أن:

- $s \rightarrow s$ ، $p \rightarrow p$ و $d \rightarrow d$ **محظورة** (Δl =0 ؛ لا تغير في التعادلية).
- انتقالات مثل $s \rightarrow p$ و $p \rightarrow d$ مسموحة (Δl = ±١) على أساس التعادلية.

إن الانتقالات $d \rightarrow d$ **محظورة** للأصناف ثمانية الأوجه على أساس كل من التعادلية وغياب التغير في الاندفاع المداري الزاوي (Δl = 0)، إلا أن تلون معظم معقدات الفلزات الانتقالية ثمانية الأوجه يقترح أن انتقالات $d \rightarrow d$ تتم ويُنتهك كلا القانونين، ولكن كيف يكون ذلك؟ ببساطة، لأن أشكالاً اهتزازية محددة في الجزيء تزيل تماثل الانقلاب وهو قلب موضوع التعادلية وتسمح للانتقال أن يتم، وتسمى العملية **الازدواج الانتقالي – الاهتزازي**. يمكننا تفسير ذلك بشكل أكثر وضوحاً بالطريقة التالية.

الانتقالات الإلكترونية بين مستويات الطاقة غير مستقلة تماماً عن الحركات الاهتزازية داخل الجزيء، رغم أنها تهمل عادة عند تحليل مماثل لما نحن مقبلون عليه. ومن الأفضل كتابة المعادلة رقم (١١,١) بالشكل:

$$\int \psi_i \mu \psi_f \, d\tau = \int (\psi_e \psi_v)_i \mu (\psi_e \psi_v)_f \, d\tau \qquad \text{معادلة رقم(١٣,٢)}$$

تساهم كل من الدوال الموجية الانتقالية والاهتزازية في الحالات المستقرة والمثارة. أي أن تماثل الحالة المستقرة (والمثارة) هو الناتج المباشر $\psi_e \times \psi_v$ ؛ يؤدي هذا الازدواج بين السلوك الإلكتروني والاهتزازي إلى المصطلح "انتقالي – اهتزازي". وتصبح النقاط التالية، والتي أشرنا إليها سابقاً، أكثر أهمية:

- الناتج المباشر للتمثيلات غير القابلة للاختزال غير – المتساوية مضروبا في نفسه هو دائماً التمثيل تام التماثل (الجزء ١١,٢).

- الناتج المباشر للتمثيل غير القابل للاختزال المتساوي مضروباً في نفسه هو تمثيل قابل للاختزال (الجزء ١١,٤) ويحتوي على التمثيل تام التماثل (الجدول رقم ١١,١).
- الحالة المستقرة الاهتزازية $(\psi_v)_i$ تامة التماثل دائماً.

يمكننا إضافة الحقيقة الواضحة التالية إلى ما سلف :

- في أي ناتج ثنائي مباشر يشترك فيه التمثيل تام التماثل يُبقِي الأخير المكون الآخر كما هو دون تغيير.

سؤال تقييم ذاتي ١٣,١ : أثبت أن $A_{1g} \times T_{1u} = T_{1u}$ تحت تماثل O_h وذلك بضرب قيم المميز لكل من التمثيلات غير القابلة للاختزال ببعضهما.
إجابات جميع أسئلة التقييم الذاتي في الملحق٣.

يمكننا الآن تبسيط المعادلة رقم (١٣,٢) :

$$\int(\psi_e\psi_v)_i\mu(\psi_e\psi_v)_f\, d\tau = \int(\psi_e)_i\mu(\psi_e)_f(\psi_v)_f\, d\tau$$

حيث $(\psi_v)_i$ هو التمثيل تام التماثل (A_{1g} تحت تماثل O_h).

نعلم أنه بالنسبة للزمرة O_h النقطية يكون حاصل الضرب $(\psi_e)_i \times \mu \times (\psi_e)_f$ ورمز التماثل u $(g \times u \times g)$ ، حيث يتطلب ذلك أن $(\psi_v)_f$ لابد أن تكون u لجعل الناتج المباشر الكامل g. كذلك، ولجعل الناتج المباشر مساوياً التمثيل تام التماثل أو محتوياً عليه، لابد أن يحتوي $(\psi_e)_i \times \mu \times (\psi_e)_f$ نفس تماثل الرموز كما في $(\psi_v)_f$. سيوضح المثال ذلك أكثر.

لنظام d^1، الانتقال المسموح - مغزلياً (ولكن محظور - لابورت) هو $^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$.
وبما أن μ يملك التماثل T_{1u} في مجال ثماني الأوجه.

$$\int(\psi_e)_i\mu(\psi_e)_f(\psi_v)_f\, d\tau = (T_{2g} \times T_{1u} \times E_g) \times (\psi_v)_f$$

باستخدام القواعد في الجدول رقم (١١،١) وتفكيك الناتج المباشر المتعدد إلى سلاسل من النواتج الثنائية :

$$(T_{2g} \times T_{1u} \times E_g) = (T_{2g} \times T_{1u}) \times E_g = (A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}) \times E_g$$
$$(A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}) \times E_g$$
$$= E_u + A_{1u} + A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$$
$$= A_{1u} + A_{2u} + 2E_u + 2T_{1u} + 2T_{2u}$$

وحيث إن الأشكال الاهتزازية لصنف ثماني الأوجه ML_6 هي (الفصل الرابع، السؤال ٤):

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

وهي ما نعنيه من $(\psi_v)_f$ في المعادلة رقم (١٣،٢). إذن :

$$(T_{2g} \times T_{1u} \times E_g) \times (\psi_v)_f =$$
$$(A_{1u} + A_{2u} + 2E_u + 2T_{1u} + 2T_{2u}) \times (A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u})$$

لاحاجة لتقييم هذه السلاسل المتعِبة من النواتج المباشرة، فنحن نعلم أن التمثيل تام التماثل A_{1g} المتطلب لجعل تكامل الانتقال غير – صفري، هو (أو موجود ضمن) ناتج تمثيلين متطابقين؛ يلزمنا فقط البحث عن متشابهات في نصفي عملية الضرب للوصول لهذه النتيجة. يحقق كل من T_{1u} و T_{2u} هذا المعيار ويصبح الانتقال مسموحًا انتقاليا – اهتزازياً. بل إنه عندما تتكرر الحدود $(\psi_e)_i \times \mu \times (\psi_e)_f$ التي تضم $\Gamma_{\text{هتزاز}}$ أكثر من مرة، فإن الإزدواج الانتقالي – الاهتزازي سوف يقسم الانتقال بمقدار يماثل طاقة اهتزاز رابطة فلز – متصلة (حوالي 200 سم$^{-1}$)، والذي يمثل السبب، جزئيًا، وراء تعرض اتساع الخطوط الطبيعي لمعظم أطياف *d-d*.

سؤال تقييم ذاتي١٣،٢ : لدى معقد Co^{3+} منخفض الغزل الحالة المستقرة $^1A_{1g}$ والحالات المثارة $^1T_{1g}$ و$^1T_{2g}$. هل يتيح الازدواج الانتقالي – الاهتزازي ظهور هذه الانتقالات؟

إن انتزاع مركز التماثل في معقد ثماني الأوجه يسمح بخلط مدارات $p-$ ومدارات $d-$ (ذلك محظور تحت تماثل O_h الصارم ؛ فلديها رموز تماثل مختلفة). يعني ذلك بأنه رغم كسر حالة التعادلية الصارمة ($g \rightarrow g$)، فإن الازدواج الانتقالي - الاهتزازي يعني أيضاً أن $\Delta l \neq 0$ حيث المدارات المعنية في الانتقالات ليست d نقية في طبيعتها.

إن مفهوم التعادلية ليس لديه أي أهمية، بالطبع، في الزمر النقطية التي تفتقر إلى مركز انقلاب، مثلاً T_d، رغم أن انتقالات $d \leftarrow d$ لا تزال محظورة حيث $\Delta l = 0$. على أي حال، خلط مدارات $p-$ و$d-$ مسموح - تماثلياً تحت تماثل T_d (لدى مدارات $p-$ التماثل t_2 مثل d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) مما يسمح باسترخاء قانون لابورت، أي لا تبقى الانتقالات بين مدارات $d-$ نقية. ونتيجة لعدم وجود موانع تعادلية، يصبح لون المعقدات رباعية الأوجه أكثر شدة (قيمة ε أكبر برتبة واحدة أو اثنتين) من تلك المعقدات ثمانية الأوجه حيث انتقالات $d \leftarrow d$ مسموحة - لابورت[٢].

(١٣,٣) قانون الانتقاء المغزلي

إن الاستفاضة في التحليل الذي يؤدي إلى قانون لابورت يثبت أيضاً أساس قانون الانتقاء المغزلي.

- لانتقال مسموح - مغزلياً تكون $\Delta S = 0$، أي لا تغير في غزل الإلكترون.

بما أن طاقة المستوى الإلكتروني تأتي من مساهمات من كل من اعتبارات مغزلية (S) ومدارية (L)، فإن المعادلة رقم (١٣,٢) لا بد أن تستكمل على النحو:

$$\int (\psi_e)_i \mu (\psi_e)_f (\psi_v)_f \, d\tau = \int (\psi_S)_i (\psi_L)_i \mu (\psi_S)_f (\psi_L)_f (\psi_v)_f \, d\tau$$ معادلة رقم (١٣,٣)

(٢) لا يعتبر ذلك صحيحاً إذا كان مصدر لون معقد ثماني الأوجه غير انتقالات d-d. فحزم انتقال الشحنة، كتلك التي تؤدي إلى لون أرجواني داكن لأيون البرمنجنات، $[MnO_4]^-$ (d^0)، مسموحة على أساس لابورت والتعادلية.

حيث استبدل ψ_e بـ $(\psi_S)(\psi_L)$ في الحالتين المستقرة والمثارة. وبما أننا نعلم أن لدى الانتقالات المسموحة – تماثلياً $(\psi_L)_i \times \mu \times (\psi_L)_f \times (\psi_v)_f$ والذي يضم التمثيلات القابلة للاختزال تامة التماثل قبل النظر إلى المغزلية، أي المكون $(\psi_S)_i \times (\psi_S)_f$، ولابد لهذا الناتج الأخير أن يكون نفسه تام التماثل حتى يحتفظ بناتج التماثل الكلتا للتكامل. يقضي ذلك بأن يكون $(\psi_S)_i = (\psi_S)_f$ والذي يكون صحيحاً فقط إذا كان لكلتا الحالتين المستقرة والمثارة نفس المغزل، *S*.

على أي حال، فأيون $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ وردي فاتح جداً، رغم حقيقة أنه d^5 مرتفع – الغزل والحد المستقر $^6A_{1g}$ لا ينقسم بمجال المتصلة ولا يوجد أي مستويات مثارة لها تعددية سداسية (الجدول رقم١٢,٣)، لذا فمن الواضح أن قانون الانتقاء المغزلي قد كُسر. وفي الجانب الآخر، نجد أن نقص كثافة اللون الناتج من أي من انتقال (انتقالات) *d-d* والذي أدى إلى ظهور اللون الوردي يقترح أنه من الصعب كسر هذه القاعدة. يقع انتهاك لقانون الانتقاء المغزلي لأنه لا يمكن فصل حركتي الإلكترونات المغزلية والمدارية، ويزدوجان بطريقة تشبه إلى حد كبير الازدواج الانتقالي– الاهتزازي مما يؤدي إلى استرخاء قانون لابورت. إن الازدواج المغزلي – المداري الذي تم تناوله مؤخراً في نهاية الجزء ١٢,١ ضعيف في عناصر السلسلة الأولى للعناصر الانتقالية مثل المنجنيز مما يتوافق مع مخطط راسل – ساندرز (*L*، S). أما بالنسبة لعناصر السلسلتين الثانية والثالثة الانتقالية فإن الدرجة التي يزداد بها الازدواج المداري – المعزلي تؤدي إلى مزيد من قيمة الاسترخاء لقانون الانتقاء المغزلي. في الواقع، يصبح مخطط ازدواج راسل – ساندرز لتلك العناصر غير مناسب بشكل كبير؛ الازدواج المغزلي المداري يهيمن ويضطرب الناتج بمجال – المتصلة، في حين تأثير مجال المتصلة يهيمن في مخطط راسل – ساندرز وأثر ازدواج *L*، *S* له تأثير ضعيف نسبياً. في العناصر الأثقل يصبح من

المناسب ازدواج كمية التحرك الزاوي المغزلي والمداري للإلكترونات الفردية (ازدواج -*j* *j*)، ومجموع قيم *j* الفردية تعطي J.

يلخص الجدول رقم (١٣,١) الكثافات النسبية للحزم مختلفة المنشأ في ضوء قوانين الانتقاء المختلفة. ويمكن لحزم انتقال الشحنة أن تنشأ من خلال منح الإلكترونات من مدار d– الممتلئ للفلز إلى مدار المتصلة الفارغ (أو شبه الفارغ) (**فلز – متصلة أو ا.ش.م.ل.**)، أو من مدار المتصلة الممتلئ إلى مدار الفلز الفارغ (أو شبه الفارغ) (**متصلة – فلز ا.ش.ل.م.**).إن ا.ش.م.ل. شائعة في المعقدات ذات المتصلات المستقبلة –π مثل CO وCN^-، حيث تستقبل مدارات المتصلة π^* الفارغة الشحنة المنتقلة.

الجدول رقم (١٣,١). كثافة الحزم وقوانين الانتقاء[a].

المنشأ	لابورت	التعادلية	المغزل	ε [b]
d-d (O_h)	X	x	X	0.1
d-d (T_d)	X	n/a	X	1
d-d (O_h)	X	x	✓	10
d-d (T_d)	X	n/a	✓	100
انتقال الشحنة	✓	✓	✓	1000 +

[a] X = محظور، ✓ = مسموح

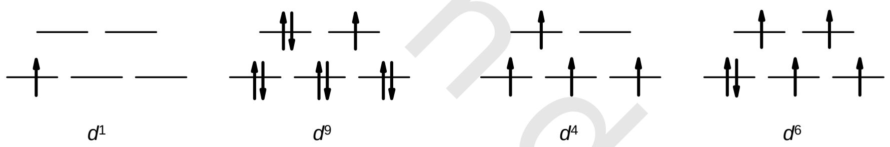
[b] = القيمة التقريبية، دسم^3 مول$^{-1}$ سم$^{-1}$

بالمثل، ينشأ لون $[MnO_4]^-$ الأرجواني الداكن من ا.ش.ل.م. إلى مدارات –*d* الفارغة على المنجنيز (VII) (d^0). وحيث إن مدارات المتصلة المعنية ليست مدارات –*d*، فإن قانون لابورت لا يُنتهك أبداً، ولا قانون الانتقاء المغزلي حيث ينتقل الإلكترون إلى موقع فارغ ويحتفظ بمغزله الأصلي. بناء على ذلك، فإن حزم انتقال الشحنة في الأغلب أكثر كثافة من حزم *d-d*.

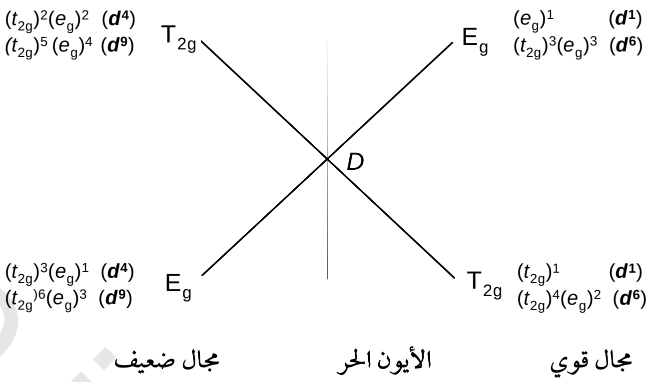
(١٣،٤) أطياف d-d – المعقدات ثمانية الأوجه مرتفعة الغزل

يمكننا الآن الشروع في تقييم الأطياف الإلكترونية الملاحَظة لمختلف أيونات الفلزات الانتقالية وذلك بمعرفة الحدود وتعددياتها لأي من هيئات d^n (الجدول رقم ١٢،٧) وتأثير قوانين الانتقاء على كثافة الانتقالات، مبتدئين بالمعقدات ثمانية الأوجه مرتفعة الغزل حيث تملك حدودًا مستقرة ذات أقصى تعددية.

يمكننا أن نبدأ بضم مجموعات هيئات d^n مع بعضها لكل الترتيبات مرتفعة الغزل، ونبدأ بـ d^1، d^9، d^4 وd^6 حيث جميعها تملك حد الأيون الحر المستقر D (الجدول رقم ١٢،٣). تنقسم هذه إلى الحدود T_{2g} وE_g في مجال المتصلة، وتنعكس الطاقات لكل من d^1 وd^9 . أي تنخفض طاقة مدارات t_{2g} في كلتا الحالتين، وتعكس اصطلاحية الثقب طاقات حدود مجال – المتصلة:



لدى المستوى المستقر $(t_{2g})^6(e_g)^3$ ثقبٌ في المستوى e_g لـ d^9، والذي يمكن أن يكون d_{z2} أو d_{x2-y2} إذن هو الحد E، أي E_g. بالمثل، تقابل الهيئة المثارة $(t_{2g})^5\ (e_g)^4$ الثقب في المستوى t_{2g} (تكافئ الإلكترون المنفرد d^1) والذي يمكن أن يوجد في أي من مدارات d– الثلاث وهو الحد T ($^2T_{2g}$). وباستخدام التشبيه نفسه، d^6 يتبع d^1 في أنه يملك إلكتروناً واحداً إضافة إلى نصف امتلاء مجموعة المدارات وهو بذلك $^5T_{2g}$ في مستواه المستقر، في حين لدى d^1 ثقب في الغلاف نصف الممتلئ (^5E_g) ويوازي d^9 ؛ تنعكس الحدود المستقرة لـ d^4 وd^6، وبالتحديد ^5E_g و$^5T_{2g}$ على التوالي. يمكن تمثيل هذه النتائج صورياً في الشكل رقم (١٣،٢)، حيث يلزم إضافة التعدديات المناسبة حسب حالة d^n المعنية.



الشكل رقم (١٣,١). انقسام الحد المستقر D لمعقدات d^1، d^4 ، d^6، وd^9 ثمانية الأوجه.

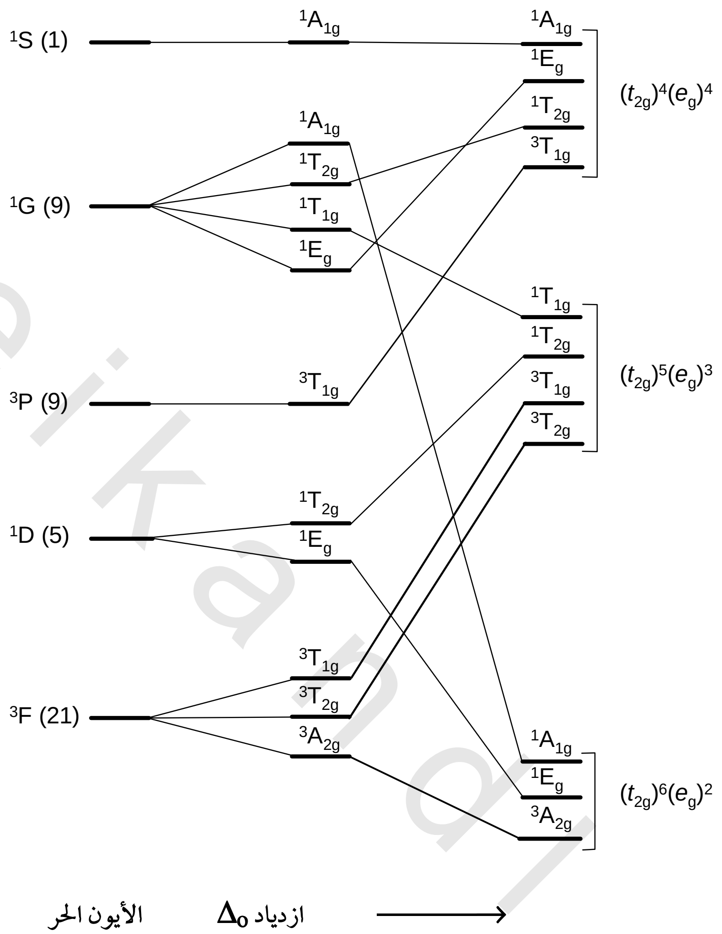
سؤال تقييم ذاتي١٣,٣ : ما هو الانتقال المسموح – مغزلياً لمعقد Co^{3+} مرتفع الغزل؟

يمكن وضع هيئات d^2، d^3، d^7 وd^8 في مجموعة بناء على اصطلاحية الثقب ذاتها والتي لها جميعاً حد الحالة المستقرة للأيون الحر F. لذا، فإنه في حين أن حدود d^2 ذات التعددية القصوى، تصاعدياً من حيث الطاقة، هي $^3T_{1g}$، $^3T_{2g}$، $^3A_{2g}$، ينعكس الترتيب بالنسبة لـ d^8: $^3A_{2g}$ الأدنى، ثم $^3T_{2g}$ وأخيراً $^3T_{1g}$. ويمكن الوصول إلى مخطط التعالق d^8 الكامل، في الواقع، بعكس الشكل رقم (١٢,٢). كما هو موضح في الشكل رقم (١٣,٣). لاحظ أن بعض الخطوط التي تصل الحدود $^3T_{1g}$ تغيرت لتمتثل لقاعدة عدم التقاطع.

لعلاقات ضمن عائلة d^2، d^3، d^7 وd^8 إذن:

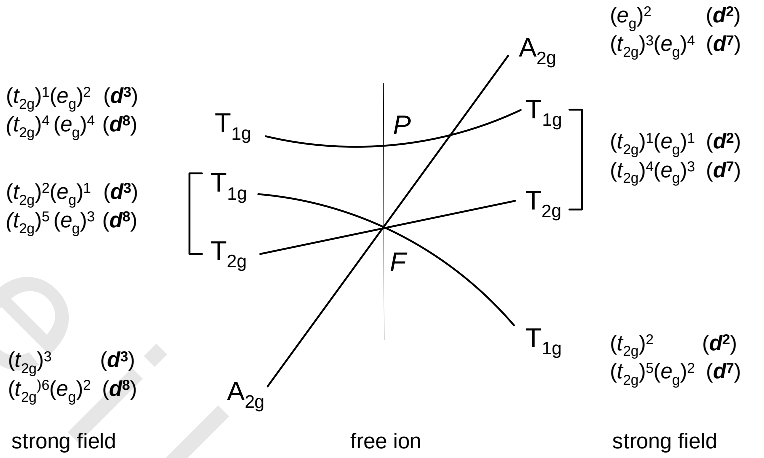
$$d^8 \equiv d^3 \text{ و } d^7 \equiv d^2$$

$$d^2 ،d^7 \text{ عكس } d^3 ،d^8$$



الشكل رقم (١٣,٢). انقسام حدود d^8 للأيون الحر تحت تأثير ازدياد مجال المتصلة.

بالمحاكاة، يلخص الشكل رقم (١٣,٣) ويبسّط مخطط تعالق d^2، d^3، d^7 و d^8، والتي تملك جميعها حدود F المستقرة وحد مثار P له نفس التعددية. إن انحناء الخطوط المرتبطة بالحدين T_{1g} هو نتيجة قاعدة عدم التقاطع، والتي تقضي بأن الحدود ذات التماثل والتعددية ذاتها تنفر من بعضها البعض ولا تتقاطع. وعلى أساس الشكل رقم (١٣,٣) سوف نتنبأ بثلاثة انتقالات مسموحة - مغزلياً لهيئات d^n الأربعة هذه.



الشكل رقم (١٣,٣). انقسام الحد المستقر F لمعقدات d^2، d^3، d^7 و d^8 ثمانية الأوجه.

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٤ : ما هي انتقالات $[V(H_2O)_6]^{3+}$ المسموحة مغزلياً؟

نجد، ومن الناحية العملية، أن واحداً من هذه الانتقالات ضعيف جداً وعند طاقة عالية (تقريباً 32000 سم$^{-1}$) حيث يتضمن إثارة متزامنة لإلكترونين، مثلاً في d^2 يعود الانتقال:

$$.(e_g)^2 \leftarrow (t_{2g})^2 \text{ إلى } {}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$$

يشار إلى الأشكال رقمي (١٣,١ و١٣,٣) على أنها **أشكال أورجل** Orgel. وهي توفر تحليل مباشر ولكن مبسطًا لأطياف *d-d* ولكنها تفشل في تفسير التفاصيل الطيفية الدقيقة بسبب تركيزها فقط على الانتقالات المسموحة – مغزلياً بين حدود ذات التعددية نفسها. مثلاً، يحتوي طيف $[V(H_2O)_6]^{3+}$ المرئي كذلك على عدد من الحزم الضعيفة جداً في المنطقة 20000–30000 سم$^{-1}$، والتي بناء على كثافتها ($\varepsilon \equiv 0.1$ دسم^3 مول$^{-1}$ سم$^{-1}$)، لابد وأنها نشأت من انتقالات محظورة – مغزلياً إلى حدود أحادية مثارة.

هذه الحدود المثارة ذات التعددية المخالفة للحد المستقر، والغائبة عن مخططات أورجل، واضحة بالكامل في مخططات التعالق الشكلان رقما (١٢,٢ و١٣,٢)، وهي بالإضافة إلى مخططات أخرى من هذا النوع، متوفرة بشكل معدل وكمي في ما يُعرف **بمخططات تانابي – سوجانو Tanabe-Sugano**.(٣)

أخيراً، سبق وأشرنا (الجزء ١٣,٣) إلى أنه بما أن معقدات d^5 ثمانية الأوجه مرتفعة – الغزل لا لون لها ظاهرياً حيث لا يمكن وجود انتقالات مسموحة – مغزلياً من المستوى المستقر: لابد لتنشيط إلكترون أن يقود إلى تغير في التعددية. ويتوافق ذلك مع حقيقة أنه لا انقسام للحد المستقر $^6A_{1g}$ ولا وجود لحدود سداسية مثارة. ولقد أُسند الانتقال الضعيف المسؤول عن لون $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ الوردي الباهت، ضمن أمور أخرى، إلى الانتقالات المحظورة – مغزلياً على أساس مخططات تنابي– سوجانو؛ $^4T_{1g}(G) \leftarrow {}^6A_{1g}$ و$^4T_{2g} \leftarrow {}^6A_{1g}$

(١٣,٥) أطياف *d-d* – المعقدات رباعية الأوجه

يمكننا الآن تعيين كيف سينقسم أي من حدود الأيون – الحر في مجال رباعي الأوجه باستخدام المعادلات رقم (١٢,٢ – ١٢,٦):

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
Γ_S	1	1	1	1	1	$= A_1$
Γ_P	3	0	-1	1	-1	$= T_1$
Γ_D	5	–1	1	-1	1	$= T_2 + E$
Γ_F	7	1	-1	-1	-1	$= A_2 + T_1 + T_2$

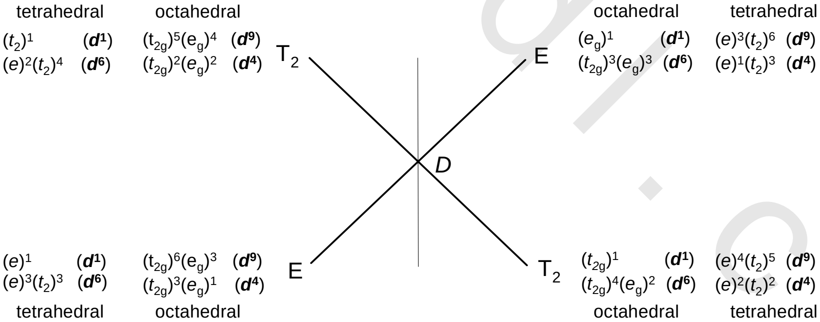
(٣) Y Tanabe and S Sugano, *J. Phys. Soc., Jpn*, 1954, **9**, 753; *ibid*., 766. تم إعادة إصدار تلك في معظم نصوص الكيمياء غير العضوية للمرحلة الجامعية.

يطابق الناتج حالة المجال ثماني الأجه، إلا أن الرموز السفلية g، u مفقودة حيث إنها لا توجد في الزمر النقطية التي تفتقر للتماثل i. على أي حال، لقد تغيرت الآن الطاقات النسبية للحدود. في المجال رباعي الأوجه، مدارا d– المكونان للمجموعة e ($d_{z2}, d_{x2\text{-}y2}$) أدنى في الطاقة من مجموعة مدارات d– الثلاث t_{2g} . ويتبع ذلك أن الحد المستقر بالنسبة للهيئة d^1 هو الحد E تحت تماثل T_d. وعلى العكس من ذلك، فإن الحد المستقر بالنسبة لـ d^9 هو T_2، وهو عكس ثماني الأوجه d^9. والخلاصة هي:

رباعي الأوجه $d^n \equiv$ ثماني الأوجه $d^{(10-n)}$

رباعي الأوجه $d^{(10-n)} \equiv$ ثماني الأوجه d^n

يمكن تعميم مخططات أورجل الشكلان رقما (١٣,١ و١٣,٣) لتغطي كلاً من حالات ثماني ورباعي الأوجه في نفس الوقت، موضحة هذه العلاقات. في كل من الشكلين رقمي (١٣,٤ و١٣,٥)، لا بد من إضافة التعدديات المناسبة للمعقدات ثمانية الأوجه الرمز السفلي g لرموز الحدود.



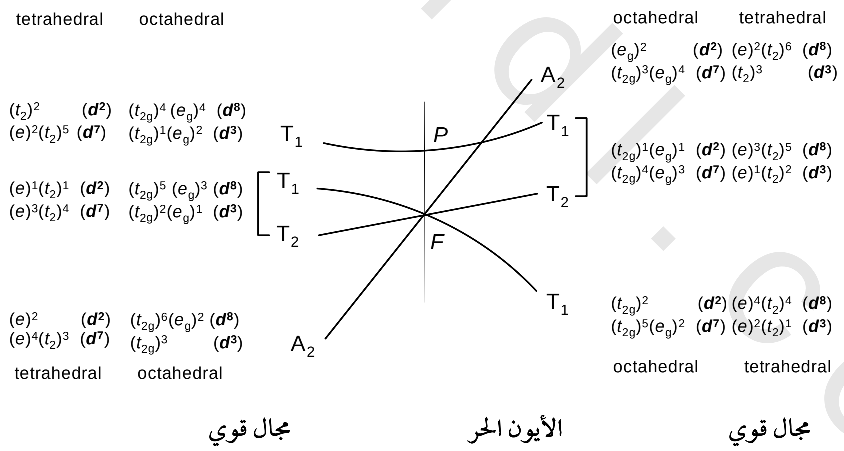
الشكل رقم (١٣,٤). انقسام الحد المستقر D لثماني ورباعي الأوجه d^1، d^4، d^6، وd^9 ؛ لابد من إضافة التعدديات المناسبة والرموز السفلية (للصنف O_h) إلى رموز الحدود.

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٥ : ما الانتقالات المسموحة – مغزلياً التي تتوقعها لـ $[FeCl_4]^{2-}$ ؟

لقد سبق وأشرنا إلى أن انتقالات *d-d* المسموحة – مغزلياً للمعقدات ثمانية الأوجه كما هي متوقعة بواسطة الشكلان رقما (١٣,٤) و(١٣,٥) مسموحة فقط عبر استرخاء قاعدة لابورت/التعادلية بالازدواج الاهتزازي – الانتقالي. أما بالنسبة للمعقدات رباعية الأوجه فيمكن افتراض أن جميع انتقالات *d-d* المتوقعة بواسطة هذه المخططات ستكون مسموحة، حيث قاعدة التعادلية لا تنطبق على الأنظمة غير المتماثلة – مركزياً، إلا أن الحال ليس كذلك، ولابد من تقييم طبيعة التكامل الصفري أو غير – الصفري، كما يصورها سؤال التقييم الذاتي التالي.

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٧ : لدى أيون d^2 رباعي الأوجه مثل $[VCl_4]^-$ ثلاث انتقالات ممكنة مسموحة – مغزلياً ترتبط بتنشيط إلكترون من $(e)^2$ إلى إحدى الحالات المثارة $(e)^1(t_2)^1$ أو $(t_2)^2$.

حدد هذه الحالات باستخدام الشكل رقم ١٣,٥ ، ثم قم بتقييم تكامل الانتقالات الثلاث المناسبة لتحدد أي منها مسموح – تماثلياً.



الشكل رقم (١٣,٥). انقسام الحد المستقر F لثماني ورباعي الأوجه d^2، d^3، d^7، وd^8 ؛ لابد من إضافة التعدديات المناسبة والرموز السفلية (للصنف O_h) إلى رموز الحدود.

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٦ : ما الانتقالات المسموحة – مغزلياً المتوقعة لـ $[NiCl_4]^{2-}$ ؟

(١٣,٦) انتقالات d-d – المعقدات منخفضة – الغزل

قبل الوصول إلى استنتاج لهذه المناقشة لابد من شرح وتوضيح مختصر للأطياف الإلكترونية للمعقدات منخفضة – الغزل، والتي يمكنها أن تنشأ من معقدات d^4 - d^7 ثمانية الأوجه في مجال متصلة قوي.

إن أهم ما يميز المعقدات ثمانية الأوجه منخفضة – الغزل هو ندرتها النسبية. توجد هذه مع المتصلات قوية – المجال فقط (أي، في الطرف الأعلى للسلسلة الكيميائية – الطيفية)، مثل CN^-. ولسوء الحظ، تملك مثل هذه المتصلات مدارات π^* فارغة متاحة لحزم ا.ش.م.ل. والتي، بسبب كثافتها نسبة إلى حزم d-d، غالباً ما تحجب الأخيرة في الطيف.

ومن منظور نظرية الزمر، يمكننا أن نبدأ تقدير التعقيدات الناشئة عن المعقدات منخفضة – الغزل ضمن مخططات تنابي – سوجانو المعنية، وذلك بالأخذ بعين الاعتبار الانتقالات المسموحة – مغزلياً المحتملة لمثل هذه الأصناف. القيود لمختلف هيئات d^n في الجدول رقم (١٢,٧) لا زالت قابلة للتطبيق، إلا أن الحد المستقر لم يعد الهيئة ذات أقصى تعددية. مثلاً، في حين لدى d^5 مرتفع – الغزل الهيئة $(t_{2g})^3(e_g)^2$ والحد المستقر $^6A_{1g}$، فإن d^5 منخفض الغزل هو $(t_{2g})^5$ والحد الأدنى طاقة $^2T_{2g}$. ولتقييم الانتقالات المسموحة – مغزلياً، لا بد من تعريف حدود الحالات – المثارة ذات التعددية مثيلة الحالة المستقرة وهو ما لم نفعله حتى الآن. ومرة أخرى، باستخدام d^5 كمثال، فإننا نتوقع على الأغلب أن يكون انتقال d-d هو $(t_{2g})^5 \leftarrow (t_{2g})^4(e_g)^1$، ولكن بالجدول رقم (١٢,٦) عُلمت لدينا حتى الآن الحدود $^4T_{1g}$ و$^4T_{2g}$ والتي تعود إلى $(t_{2g})^4$ $(e_g)^1$ حيث هي الحدود ذات التعددية القصوى. يلزمنا إيجاد الحدود الأخرى التي تنشأ

من $(t_{2g})^4(e_g)^1$ ولكن ذات تعددية ثنائية لتتماشى مع حد $(t_{2g})^5$ المستقر $^2T_{2g}$. وبالطبع فإن ذلك يتم بطريقة الناتج المباشر المعهودة (الجدول رقم ١٢,٦) :

$$(t_{2g})^4 \times (e_g)^1 = \quad (^3T_{1g} + {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{2g}) \times {}^2E_g$$

بداية سوف نتجاهل التعدديات المغزلية ونركّز على رموز التماثل وحدها. يمكن تفكيك الناتج المباشر إلى الأجزاء الثنائية التالية :

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

تتجمع التعدديات المغزلية المرتبطة بهذه الحدود متجهياً لتعطي :

$|S_1 - S_2|$ ... $S_1 + S_2, S_1 + S_2 - 1,$ ، كما هو ملخص في الجدول التالي :

الجدول رقم (١٣,٢). اتحادات تعدديات الحدود.

الحد 1 S_1	الحد 2 S_2	الحد 1 x الحد 2
أحادية	أحادية	ثنائية
أحادية	ثنائية	ثنائية
أحادية	ثلاثية	ثلاثية
أحادية	رباعية	رباعية
ثنائية	ثنائية	ثلاثية + أحادية
ثنائية	ثلاثية	رباعية + ثنائية
ثنائية	رباعية	خماسية + ثلاثية
ثلاثية	ثلاثية	خماسية + ثلاثية + أحادية
ثلاثية	رباعية	سداسية + رباعية + ثنائية

لتوضيح هذا الجدول، تأمل إدخال القيد الأخير الذي تتحد فيه الحدود $S_1 = 1$ (ثلاثية) مع $S_2 = \frac{3}{2}$ (رباعية). نجد أن S_2، $M_S = 1$، فإن S_2، $M_S = \frac{3}{2}$، $\frac{1}{2}$، $-\frac{1}{2}$، $-\frac{3}{2}$ (رباعية). إن اتحاد قيم M_S المنفردة هذه ينتج حاصل الجمع الآتي:

$$\begin{array}{ll} S_2 + 1 & : \ ^5/_2,\ ^3/_2,\ ^1/_2,\ -^1/_2 \\ S_2 + 0 & : \ ^3/_2,\ ^1/_2,\ -^1/_2,\ -^3/_2 \\ S_2 + (-1) & : \ ^1/_2,\ -^1/_2,\ -^3/_2,\ -^5/_2 \end{array}$$

يمكن تفكيك هذه الاتحادات إلى مجموعات بنفس الطريقة التي استخدمت لإيجاد رموز الحدود لتحت - المستويات (الملحق ٢). سوف نبدأ بأعلى $M_s = \frac{5}{2}$، وهو جزء من تعددية سداسية حيث $S = \frac{5}{2} (S_1 + S_2)$ والتي تتضمن كذلك $M_s = \frac{3}{2}$، $\frac{1}{2}$، $-\frac{1}{2}$، $-\frac{3}{2}$ و$\frac{5}{2}$. بإزالة تلك من المجموعة أعلاه يترك المتبقي الأعلى $M_s = (S_1 + S_2 - 1)$، والذي هو جزء من تعددية رباعية ($S = \frac{3}{2}$) والذي يتضمن كذلك، $M_S = \frac{1}{2}$، $-\frac{1}{2}$، $-\frac{3}{2}$. يتبقى لنا قيمتين من M_S ($\frac{1}{2}$، $-\frac{1}{2}$) والتي تفرض ثنائية ($S = {}^1/_2 = |S_1 - S_2|$).

وتصبح بناء على ذلك نواتج الحاصل الثنائي $(t_{2g})^4 \times (e_g)^1$ المباشر الثنائية:

$$\begin{array}{lll} {}^3T_{1g} \times {}^2E_g & = & {}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g} \\ {}^1A_{1g} \times {}^2E_g & = & {}^2E_g \\ {}^1E_g \times {}^2E_g & = & {}^2A_{1g} + {}^2A_{2g} + {}^2E_g \\ {}^1T_{2g} \times {}^2E_g & = & {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g} \end{array}$$

وككل:

$$\begin{aligned} &(t_{2g})^4 \times (e_g)^1 \\ &= {}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g} + {}^2E_g + {}^2A_{1g} + {}^2A_{2g} + {}^2E_g + {}^2T_{1g} + {}^2T_{2g} \\ &= {}^4T_{1g} + {}^4T_{2g} + 2\,{}^2T_{1g} + 2\,{}^2T_{2g} + 2\,{}^2E_g + {}^2A_{1g} + {}^2A_{2g} \end{aligned}$$

يمكن التأكد من ذلك بتأمل التساوي الكلي، حيث لدى $(t_{2g})^4$ و$(e_g)^1$ التساوي 15 و4 على التوالي (المعادلة رقم ١٢,١)، لذا نتوقع تساوي كلي يساوي 60 لـ $(t_{2g})^4(e_g)^1$، وهو ما حصلنا عليه:

$$[12 + 12 + (2 \times 6) + (2 \times 6) + (2 \times 4) + 2 + 2].$$

وتصبح الانتقالات المسموحة – مغزلياً من $(t_{2g})^5 \leftarrow (t_{2g})^4(e_g)^1$ بناء على ذلك :

$$^2T_{1g} \leftarrow {}^2T_{2g} \qquad {}^2A_{1g} \leftarrow {}^2T_{2g} \qquad {}^2T_{2g} \leftarrow {}^2T_{2g}$$
$$^2A_{2g} \leftarrow {}^2T_{2g} \qquad {}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$$

الطيف المشاهد أكثر تعقيداً من ذلك في الواقع، وهو محكوم بعدد من حزم انتقال الشحنة الكثيفة.

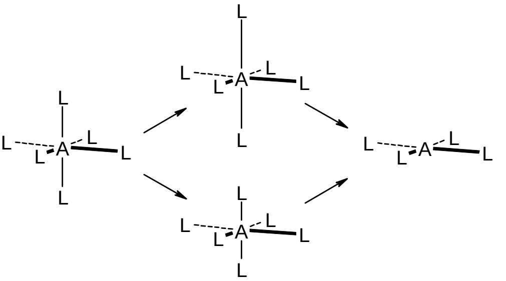
سؤال تقييم ذاتي ١٣,٨ : ما هي الانتقالات المسموحة تماثلياً المتوقعة لمعقد d^6 منخفض – الغزل $[(t_{2g})^5(e_g)^1 \leftarrow (t_{2g})^6]$؟

(١٣,٧) التماثل المتناقص

غالباً ما يكون لكل من المعقدات ثمانية ورباعية الأوجه تماثل أقل من O_h / T_d المثالي. يقع مثال لذلك التوزيع غير المتماثل للمتصلات حول الفلز، كما في الأمثلة التالية :

$$\underset{(O_h)}{Mo(CO)} \rightarrow \underset{(D_{4h})}{trans\text{-}Mo(CO)_4Cl_2} \rightarrow \underset{(C_{2v})}{cis\text{-}Mo(CO)_4Cl_2}$$
$$\underset{(T_d)}{[CoCl_4]^{2-}} \rightarrow \underset{(C_{3v})}{[CoCl_3Br]^{2-}} \rightarrow \underset{(C_{2v})}{[CoCl_2Br_2]^{2-}}$$

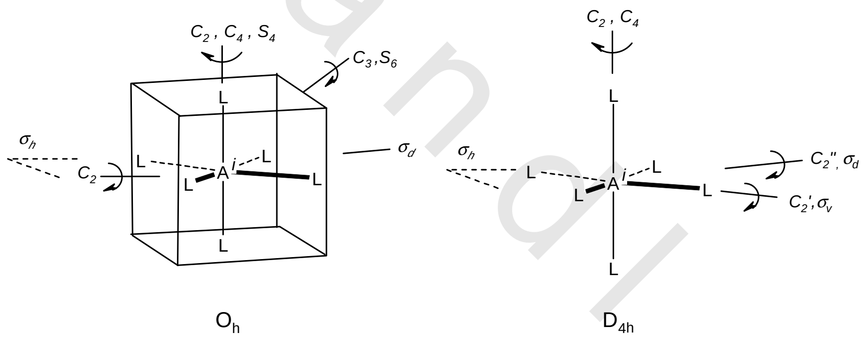
كما يمكن للتناقص في التماثل أن يقع بالتشوه البنائي، مثل :



O_h D_{4h} D_{4h}

يخفض أي من استطالة أو قصر الروابط المحورية التماثل من O_h إلى D_{4h} ؛ كما تولّد الإزالة التامة للمتصلات المحورية معقدًا رباعي – التناسق مربع – مستوي، ذو تماثل D_{4h} كذلك. إن هذه **الاستطالة الرباعية** أساس **أثر جان – تلر**، والتي سوف تشكل وما يترتب عليها للأطياف الإلكترونية محور هذا الجزء الأخير. وسوف تكون التقنيات التي سيتم وصفها قابلة للتطبيق عندما ينخفض التماثل عبر سلسلة من الأصناف المرتبطة مثلاً، تغيرات أشكال υ(CO) الاهتزازية لثلاثة معقدات للكوبالت والمذكورة آنفاً.

تكشف مقارنة جداول الصفات لكل من O_h و D_{4h} عدداً من الأمور المشتركة. أولاً، جميع العمليات التماثلية للزمرة النقطية D_{4h} موجودة في O_h ويمكننا اعتبار D_{4h} على أنه أحد تحت – مجموعاتها. وببساطة تُفقَد بعض عمليات O_h التماثلية (C_3, S_6) عند انخفاض التماثل، أما البعض الآخر فيتغير إلى أكثر من عملية جديدة:



كل C_2 منطبق على C_4 ($= C_4^2$) في O_h ويرتبط بـ C_2 أو C_2' في D_{4h}، حيث يقع محوران من C_4 في المستوى الأفقي (كما هو موضح بالرسم). أما محاور C_2 المتبقية في O_h (والتي تنصف $\angle$L-A-L) فيصبح C_2''، في حين تصبح الثلاثة مستويات σ_h مستوى σ_h واحد واثنين σ_v في D_{4h} .

إذا نظرنا إلى مميز التمثيلات غير القابلة للاختزال للعمليات المتشابهة (الجدول رقم١٣,٣) نجد التشابه بين الرموز التماثلية جلياً. يحتوي الجدول على العمليات

التماثلية المشتركة للزمرتين النقطيتين وتمثيلات O_h غير القابلة للاختزال ومميزاتها في متن الجدول. يمثل كل صف من المميزات رمزًا تماثليًّا واحدًا في O_h (اليسار) والرمز المقابل له في D_{4h} (اليمين). مثلاً، المميزات في تمثيل A_{2g} غير القابل للاختزال في O_h تمثل أيضاً B_{1g} في D_{4h}؛ ويمكننا أن نقول ان A_{2g} في O_h تقابل B_{1g} في D_{4h}. إن تطابقاً مباشراً غير ممكن دائماً على أي حال، فقيم المميز للتمثيل غير القابل للاختزال E_g في O_h لا يوجد ما يتوافق معها في جدول صفات D_{4h}، ولكنه تمثيل قابل للاختزال في هذا التماثل المنخفض؛ ويمكن الوصول إلى $E_g (O_h) \rightarrow A_{1g} + B_{1g} (D_{4h})$ بجمع الصفوف المناسبة في الجدول رقم (١٣,٣)، أو باستخدام صيغة الاختزال.

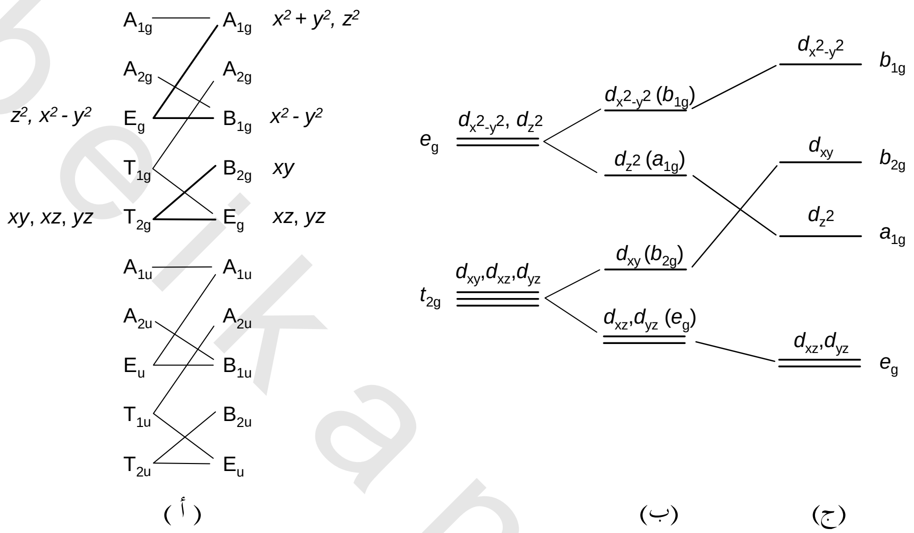
الجدول رقم (١٣,٣). جدول صفات O_h مبيناً اشتراكه مع D_{4h}.

O_h	E	$6C_4$		$3C_2$[b]	$6C_2$	I	$6S_4$	$3\sigma_h$		$6\sigma_d$	
	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	I	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	D_{4h}
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A_{1g}
A_{2g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	B_{1g}
E_g	2	0	2	2	0	2	0	2	2	0	$A_{1g} + B_{1g}$
T_{1g}	3	1	−1	−1	−1	3	1	−1	−1	−1	$A_{2g} + E_g$
T_{2g}	3	−1	−1	−1	1	3	−1	−1	−1	1	$B_{2g} + E_g$
A_{1u}	1	1	−1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	A_{1u}
A_{2u}	1	−1	−1	1	−1	−1	1	−1	−1	1	B_{1u}
E_u	2	0	2	2	0	−2	0	−2	−2	0	$A_{1u} + B_{1u}$
T_{1u}	3	1	−1	−1	−1	−3	−1	1	1	1	$A_{2u} + E_u$
T_{2u}	3	−1	−1	−1	1	−3	1	1	1	−1	$B_{2u} + E_u$

[a] ترتيب قائمة العمليات (*l-n*) كما هو في D_{4h}؛ تم إعادة ترتيب O_h ليسمح بالمقارنة المباشرة بين جداول الزمرتين النقطيتين.

سؤال تقييم ذاتي ١٣,٩ : أثبت أن $T_{2u} (O_h) \rightarrow B_{2u} + E_u (D_{4h})$

يمكن تبسيط الجدول رقم (١٣،٣) ليبين التعالق كما يلي، حيث يؤكد على تحولات تماثلات مدارات $-d$:

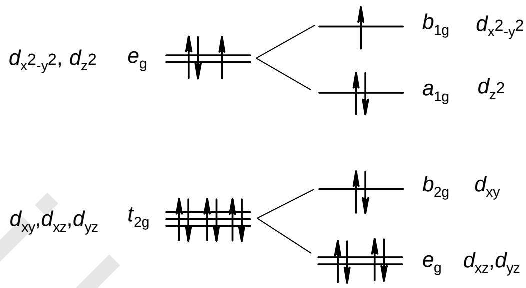


الشكل رقم (١٣،٦). (أ) مخطط تعالق O_h / D_{4h} وما تفرضه على انقسام مدارات $-d$ بعد (ب) تشوه رباعي و(ج) إزالة كلية لمتصلتين لينتج معقد مربع – مستوي.

تتم إزالة التساوي جزئياً أو كلياً، عموماً، عندما تتناقص الخواص التماثلية المتساوية. وفي حالة التشوه الرباعي والذي يخفض تماثل O_h إلى D_{4h}، تنقسم مجموعة t_{2g} المدارية إلى e_g وb_{2g}، في حين يتحول الزوج e_g إلى a_{1g} وb_{1g}.

تنص فرضية جان – تلر على أن أي نظام متساوٍ سوف يتشوه إلى أقل من تماثله وتتم إزالة التساوي، رغم أنه يُستبقى في حال وجود أي مركز انقلاب في الحالة المتساوية بعد التشوه. تحفظ هيئات d^n جميعها d^3، d^5 مرتفع – الغزل، d^6 منخفض الغزل d^8 وd^{10} (والذي يملك التماثل A غير ذي التساوي)، ولديها الرموز E أو T وتكون قابلة لمثل هذا التشوه. على أي حال، عملياً نجد تشوهات ملموسة للحالات

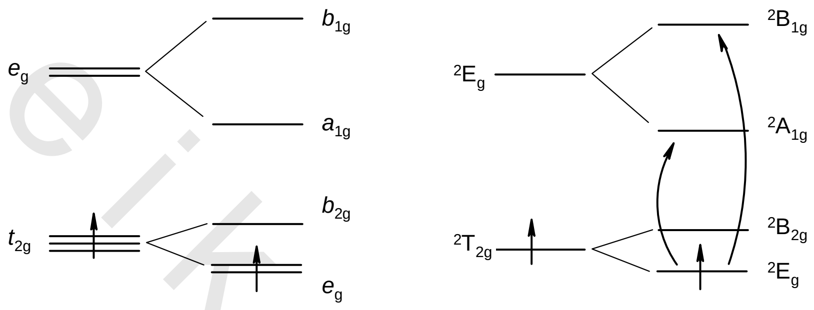
E ثنائية – التساوي فقط، أي عندما يكون في المستوى e_g إلكترون أو ثلاثة. إن القوة الدافعة لإزالة التساوي هي خفض طاقة النظام، والتي يكون لها قيمة في حالة d^9 :



لا يوجد حاصل في تغير الطاقة من إعادة توزيع إلكترونات $(t_{2g})^6$ ، ولكن ينتج عن $(e_g)^3 \rightarrow (a_{1g})^2\,(b_{1g})^1$ انخفاض في الطاقة لتلك في المستوى e_g. يتم ذلك بنائياً عبر استطالة رابطتين متقابلتين في المعقد ثماني الأوجه (عادة تؤخذ تلك على امتداد z) مع الاحتفاظ بمركز الانقلاب،[٤] مخفضاً التماثل إلى D_{4h}. وفي تحليل بسيط للمجال البلوري، يعاني مدار d_{z^2} الآن من تنافر أقل من المتصلة على امتداد z وبذلك تنخفض طاقته، في حين تزداد طاقة المدار $d_{x^2-y^2}$ (هو الآن الوحيد الذي يشير مباشرة إلى المتصلات القريبة) بنفس المقدار، وذلك لحفظ الطاقة الكلية لمدارات d– الخمسة. وبما أن إلكترونين يستفيدان من خفض طلقة مدار d_{z2} وتزداد طاقة واحد فقط حيث d_{x2-y2} يقل ثباته فهناك حاصل في انخفاض الطاقة. تنطبق مثل هذه المناقشة على d^4 مرتفع الغزل $[(t_{2g})^3\,(e_g)^1]$ وd^7 منخفض الغزل $[(t_{2g})^6(e_g)^1]$.

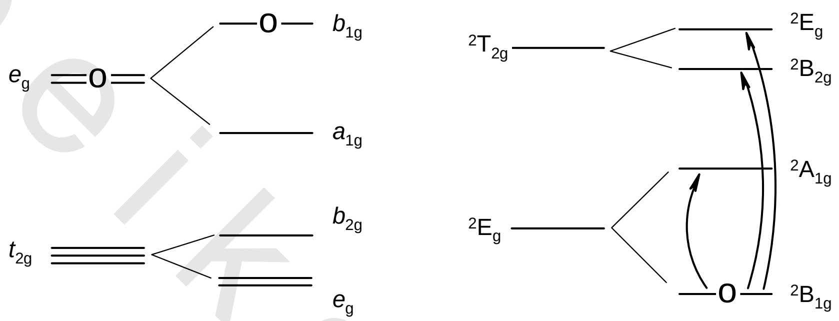
(٤) ينتج انكماش للرابطتين على امتداد z واستطالة للأربعة في المستوى xy تحت تماثل D_{4h}، رغم أن مشاهدة ذلك غير شائعة.

سوف تحدث تشوهات أقل في الهيئات ثلاثية – التساوي مثل $[(t_{2g})^1]$ d^1 حيث التمييز بين ثلاثة مدارات t_{2g}، والتي لا يشير أي منها إلى أي من المتصلات الستة، وهو أقل منه في زوج e_g المداري. مثل هذه التشوهات عادة من الصعب تعيينها تجريبياً.



إن عواقب أثر جان – تلر في المطيافية الإلكترونية هي انقسام الحزم عندما تتم إزالة التساوي المداري. فنظام d^1 في موضع النقاش (أعلاه) يتمثل بالأنيون – المائي $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ البنفسجي والذي يُظهر حزمة عريضة واحدة عند حوالي 20300 سم$^{-1}$ منقسمة بوضوح إلى اثنتين بحوالي 2000 سم$^{-1}$. على أي حال، فإن حالة d^1 أكثر تعقيدا مما تبدو عليه لأنه من غير المتوقع أن يكون انقسام جان – تلر لحالة $(t_{2g})^1$ المستقرة ذا قيمة كافية لتوليد مثل هذا الانقسام الكبير للحزمة. ولكن انقسام الحزمة في الحقيقة يبرز بسبب الاستطالة الرباعية للحالة المثارة $(e_g)^1$. إن حدود الهيئات $(t_{2g})^1$ و$(e_g)^1$ هي $^2T_{2g}$ و^2E_g، على التوالي، وهي تنقسم عند انخفاض التماثل من O_h إلى D_{4h} بنفس طريقة انخفاض تساوي مدارات d – : إن الامتصاصين المؤديين إلى الطيف هما $^2A_{1g} \leftarrow {}^2E_g$ و$^2B_{1g} \leftarrow {}^2E_g$ ويعود انقسام الحزمة إلى فرق الطاقة في $^2A_{1g}$ / $^2B_{1g}$.

إن تشوهات جان – تلر الملاحظة لأنظمة —d^9 مثل Cu(II) هي من بين الأكثر شيوعاً ويمكن إثباتها بسهولة على أساس اصطلاحية الثقب. سوف ينقسم مستوى ^2D المستقر لـ d^9 تحت تماثل O_h بتناقص التماثل إلى D_{4h} كما يلي :



يمكن النظر إلى الهيئة d^9 على أنها ثقب (o) في المستوى e_g، والذي سوف يتغير إلى b_{1g} عند التشوه إلى D_{4h}، أي بالتحديد مدار d_{x2-y2}. وبالمثل، يصبح الحد المستقر $^2B_{1g}$ (ليس للانقسام تأثير على التعددية المغزلية)، ويمكن تفسير الطيف الإلكتروني الملاحظ – غلاف عريض بنهاية قصوى عند حوالي 12000 سم$^{-1}$ – وذلك بتداخل $^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ (ينتقل الثقب إلى d_{z2}) والانتقالات غير المنفصلة $^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$ / $^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$.

سؤال تقييم ذاتي ١٣,١٠ : بمحاكاة الحالة d^9، اقترح انتقالات إلكترونية تفسر الحزمة العريضة عند حوالي 14000سم$^{-1}$ في طيف $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ الإلكتروني.

إن هذا التحليل للتماثل المتناقص ليس حكراً على مستويات الطاقة والأطياف الإلكترونية وحدها ولكنه ينطبق على أي خصائص للنظام، فالأطياف الاهتزازية التي تم تحليلها في القسم 2 من هذا الكتاب مناسبة بنفس القدر لمثل هذه المعالجة. مثال لذلك، كيف يتغير طيف CH_4 (T_d) الاهتزازي من حيث عدد الحزم الملاحظة عندما

ينخفض التماثل إلى C_{3v} (مثلاً CH_3D) أو C_{2v} (مثلاً CH_2D_2). تتنبأ نظرية الزمر في CH_4 ، وباستخدام التقنيات ذاتها :

$$\Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_1 + E + 2T_2$$

ويربط $T_d \rightarrow C_{3v} \rightarrow C_{2v}$ جدول التعالق التالي :

$T_d \rightarrow$	C_{3v}	C_{2v}
A_1	A_1	A_1
A_2	A_2	A_2
E	E	$A_1 + A_2$
T_1	$A_2 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$
T_2	$A_1 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$

وتصبح الأطياف الاهتزازية للأصناف المستبدلة بالديوتيريوم الأدنى تماثلاً، باستخدام الجدول أعلاه :

$$CH_3D\ (T_d \rightarrow C_{3v}),\ \Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_1 + E + 2(A_1 + E) = 3A_1 + 3E$$

(انظر الفصل الخامس، المسألة ٢)

$$CH_2D_2\ (T_d \rightarrow C_{2v}),\ \Gamma_{\text{اهتزاز}} = A_1 + (A_1 + A_2) + 2(A_1 + B_1 + B_2)$$
$$= 4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$$

ولقد تم إثبات هذه التنبؤات تجريبياً.

(١٣,٨) الخلاصة

- يقضي قانون بير – لامبرت بأن :

$A = \varepsilon \times l \times C$.

- يتطلب قانون لابورت للانتقاء أن تملك الانتقالات مسموحة – تماثلياً $\Delta l = \pm 1$.

- يحظر قانون التعادلية انتقالات $g \rightarrow g$ و $u \rightarrow u$.
- تُنتهَك قوانين كل من التعادلية ولابورت بالازدواج الاهتزازي - الإلكتروني، عندما يتوافق تماثل الاهتزاز الجزيئي (يضم)، ولو جزئياً، ذلك لتكامل الانتقال الإلكتروني.
- يُنتهَك قانون الانتقاء المغزلي بالازدواج المداري - المغزلي، ولكن كثافة الحزم الناشئة من مثل هذه الانتقالات ضعيفة.
- حدود المعقدات ثمانية ورباعية الأوجه مرتفعة - الغزل هي :

$$d^n \equiv d^{n\pm5}\ (d^1 \equiv d^6,\ d^2 \equiv d^7,\ d^3 \equiv d^8,\ d^4 \equiv d^9)$$

- حدود ثماني الأوجه $d^n \equiv$ رباعي الأوجه d^{10-n} والعكس صحيح.

ثماني الأوجه		رباعي الأوجه	الحد المستقر
d^1, d^6	$\equiv$	d^4, d^9	D
d^4, d^9	$\equiv$	d^1, d^6	D
d^2, d^7	$\equiv$	d^3, d^8	F
d^3, d^8	$\equiv$	d^2, d^7	F

- في مجال متصلة، انقسام حدود d^n عكس d^{10-n} (مثلاً d^1, d^9).
- لدى المعقدات منخفضة - الغزل حد مستقر ليس له أقصى تعددية.
- تنص فرضية جان - تلر على أن أي نظام متساوٍ سوف يتعرض للتشوه إلى أقل من تماثله وتتم إزالة التساوي.

مسائل

جميع إجابات المسائل التي تحمل العلامة * في الملحق ٤.

١*- أوجد تماثل الانتقالات للصنف d^1 وبأخذ النواتج المباشرة لتثبت أن الانتقال $^2E \leftarrow {}^2T_2$ مسموح للصنف رباعي الأوجه ولكن $^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$ محظور – تماثلياً لمعقد ثماني الأوجه.

٢- أثبت أن الانتقال الإلكتروني الأدنى طاقة لمعقد d^2 ثماني الأوجه، $^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$، محظور تماثلياً ولكنه مسموح اهتزازياً – انتقالياً.

٣*- يظهر لأصناف Co^{3+} منخفضة – الغزل حزمتان منخفضتا الطاقة في أطيافها الإلكترونية والتي تقابل الانتقال من $(t_{2g})^6$ إلى $(t_{2g})^5(e_g)^1$. أوجد تفسيراً لهاتين الحزمتين على أساس تماثلات الحالات المستقرة والمثارة.

٤*- الحد المستقر لأيون d^4 $[(t_{2g})^4]$ منخفض – الغزل في مجال ثماني الأوجه هو $^3T_{1g}$. باستخدام الجدول رقم (١٢،٦) في الجزء ١٢،٥، استنتج رموز التماثل لجميع الحدود المعنية بأول مستوى مثار $[(t_{2g})^3(e_g)^1]$ وتأكد من أن التساوي في إجابتك صحيح. ثم تنبأ بالانتقالات المسموحة – مغزلياً لـ d^4 منخفض – الغزل إلى أول هيئة مثارة.

٥- يتخذ أيون d^8 $[Pt(CN)_4]^{2-}$ بناء المربع المستوي (D_{4h}) يكون تماثل أ.م.ج.م. له b_{2g} ود.م.ج.غ. يكون b_{1g} الشكل رقم (١٣،٦ ج).

أ) ما تماثلات الحالات المستقرة والمثارة الأولى؟

ب) أثبت أن الانتقال بين هذه الحالات محظور– تماثلياً.

ج) إذا علمت أن:

$$\Gamma_{vib} = A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$$

هل هذا الانتقال مسموح إلكترونيا – اهتزازياً؟