Ferdowsi University of Mashhad

ترم های طیفی

contoso

جفت شدن

اندرکنش اعداد کوانتومی الکترون های لایه ظرفیت بر روی یکدیگر جفت شدن می باشد. این اثرات در انتقالات الکترونی موثر هستند.

اعداد کوانتومی

عدد کوانتومی اصلی	n
عدد کوانتومی فرعی	l
عدد کوانتومی مغناطیسی	m_e
عدد کوانتومی اسپین	m_s

مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی

اولین بار دو پدیده فوتو الکتریک و نشر خطی اتم، وجود دنیایی ناپیوسته ای از انرژی را نشان داده و مکانیک کوانتوم سعی بر شناخت این نوع فیزیک نمود.

Ferdowsi University of Mashhad

The Wave Behavior of Matter

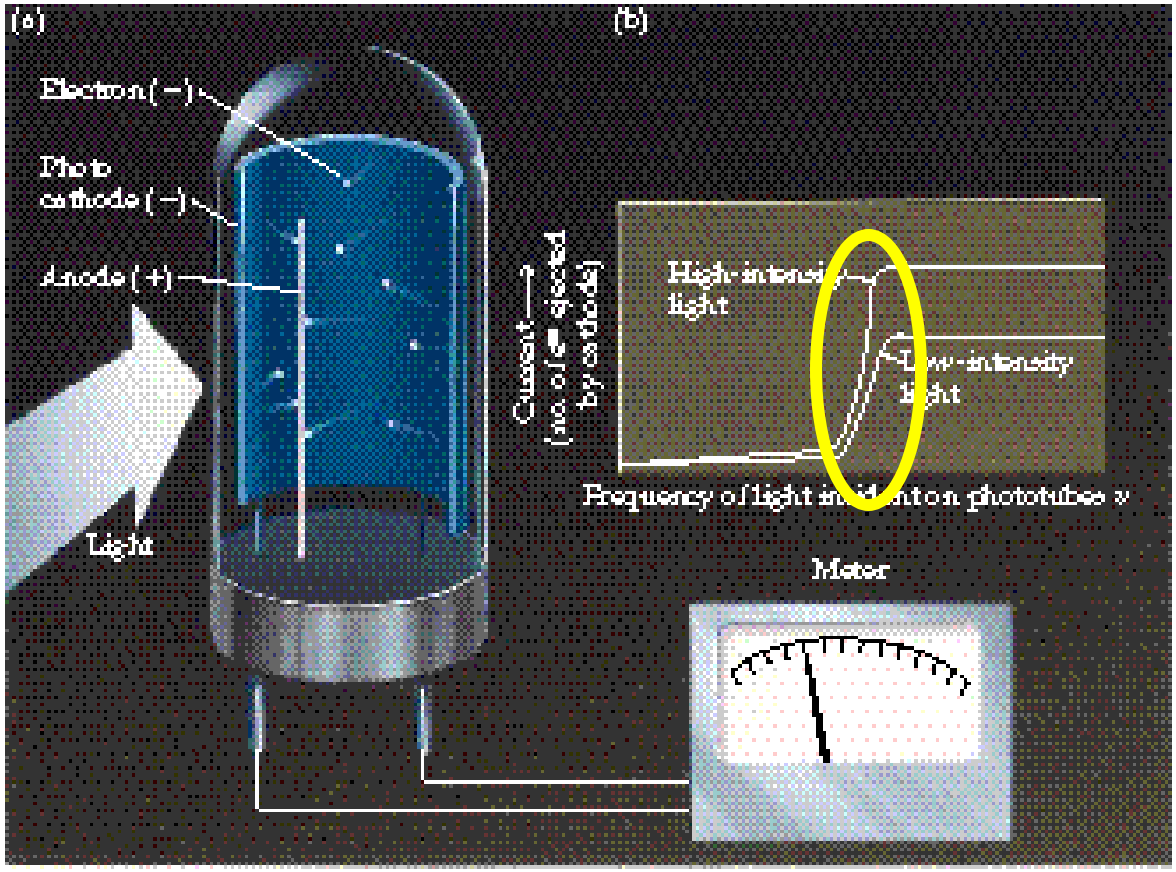
$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

L. de Broglie
(1892-1987)

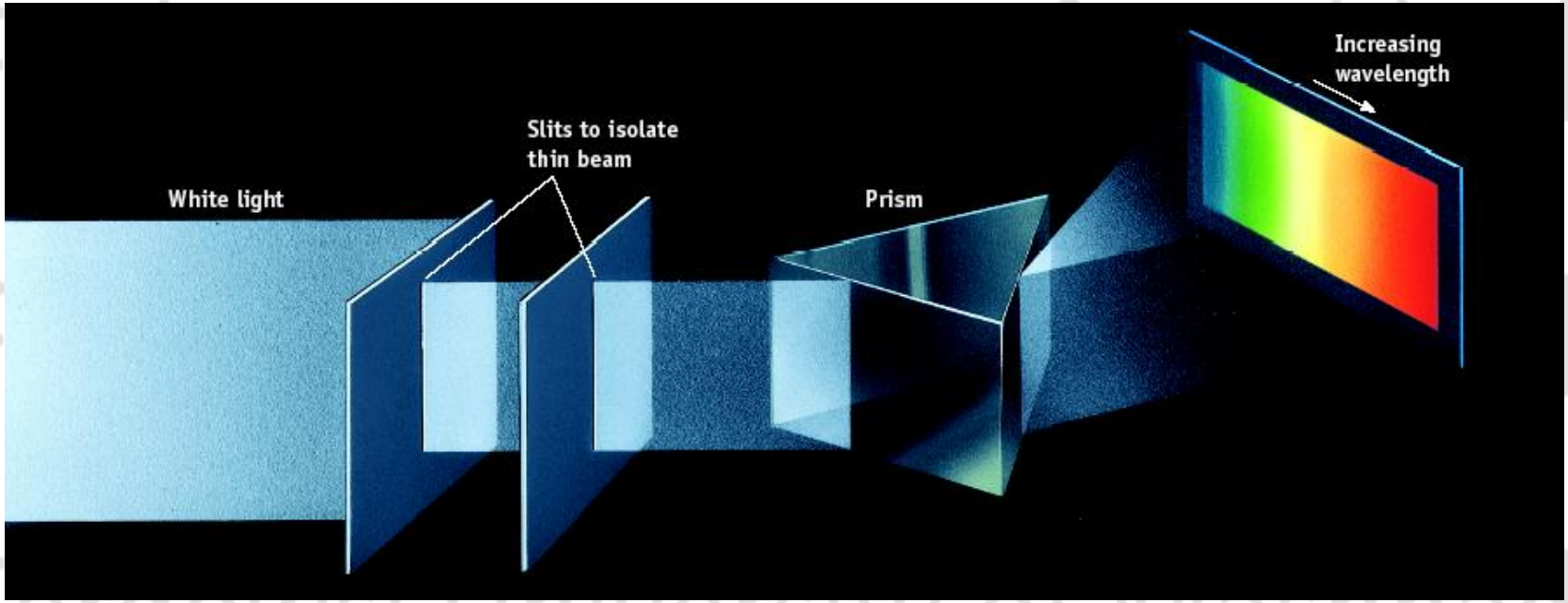
Ferdowsi University of Mashhad

contoso

PHOTOELECTRIC EFFECT

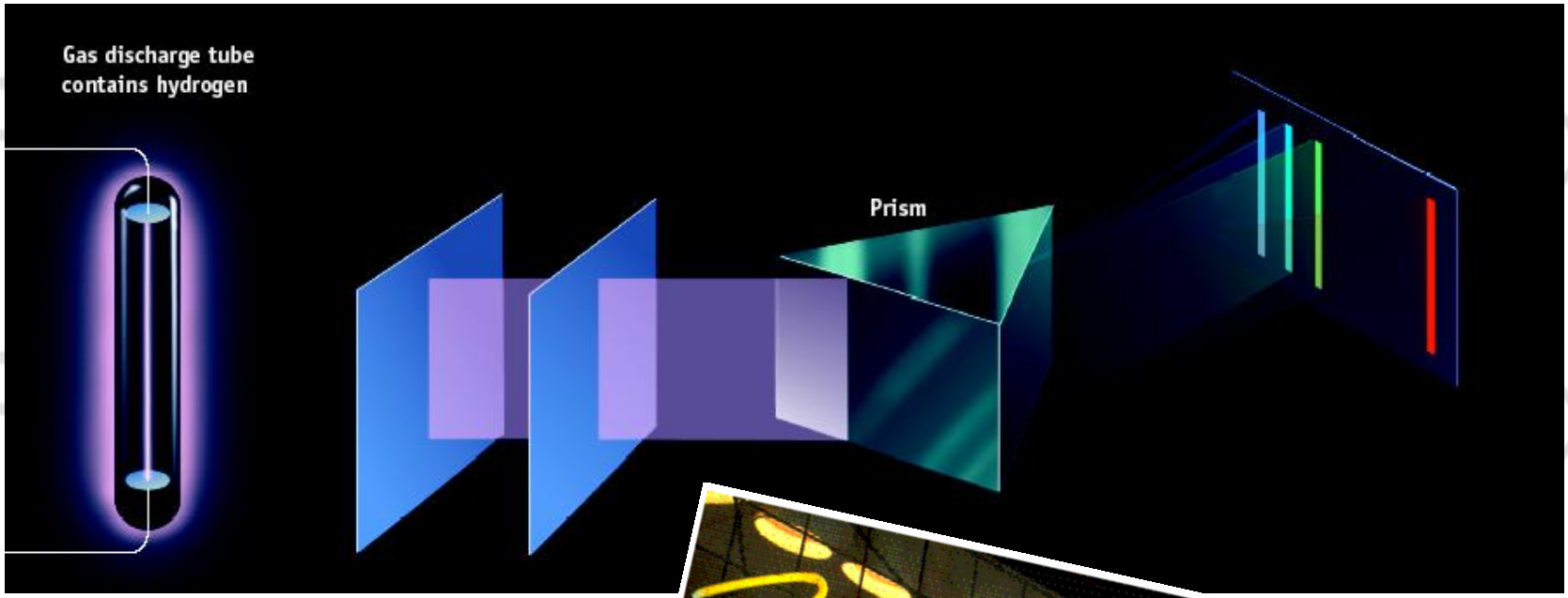


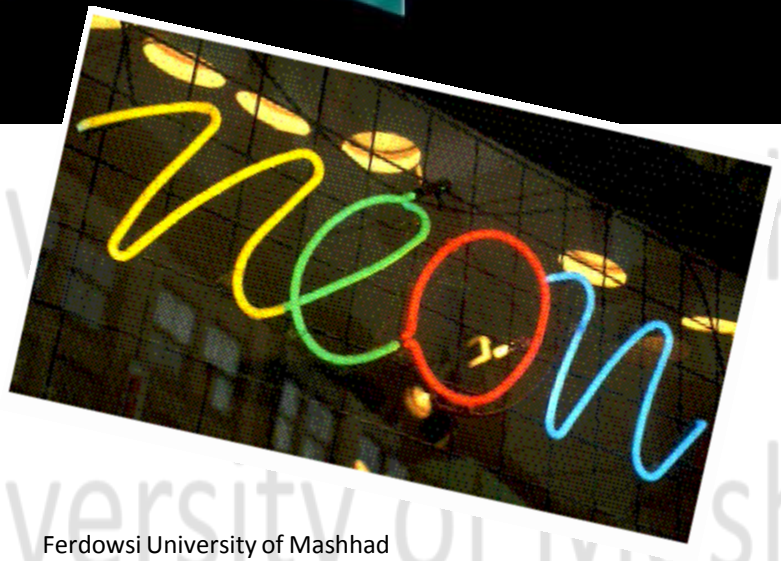
مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی



Ferdowsi University of Mashhad

مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی

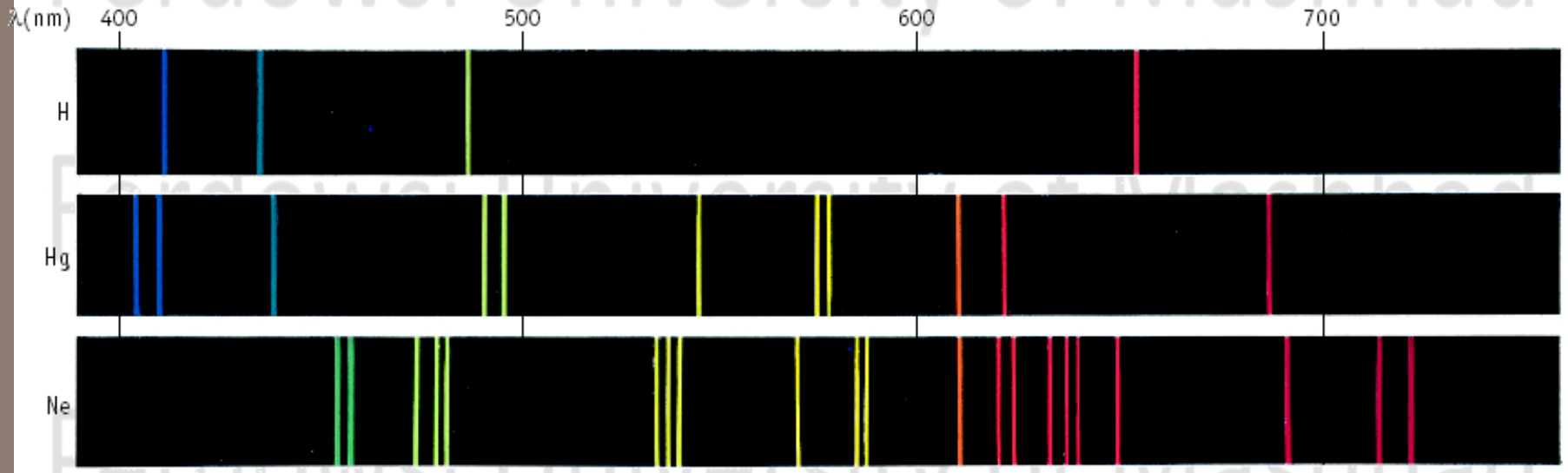




Ferdowsi University of Mashhad

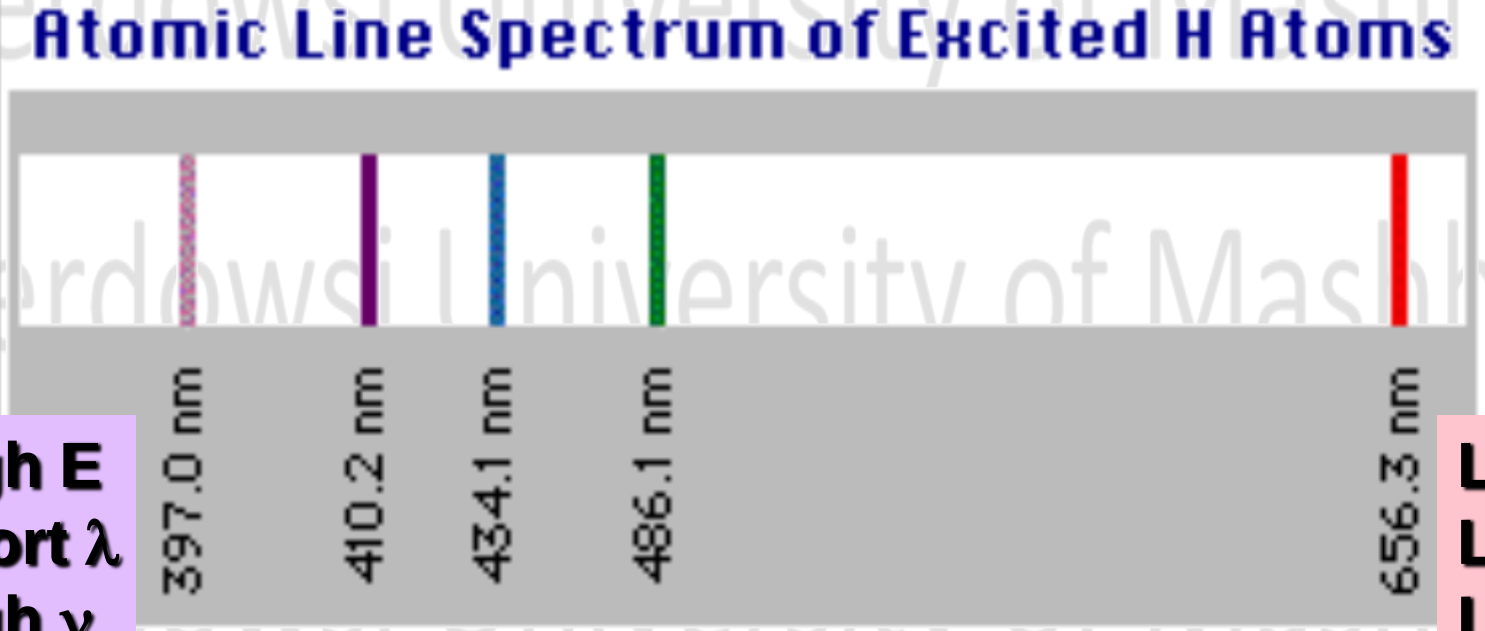
مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی

Line Spectra of some Elements



Ferdowsi University of Mashhad
contoso

مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی



High E
Short λ
High ν

Low E
Long λ
Low ν

خطوط ناحیه مرئی در طیف اتم هیدروژن سری بالمر BALMER نامیده می شوند.

Ferdowsi University of Mashhad

مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی

BALMER MODEL

Joseph Balmer (1885) first noticed that the frequency of visible lines in the H atom spectrum could be reproduced by:

$$\nu \propto \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \qquad n = 3, 4, 5, \ldots..$$

Ferdowsi University of Mashhad

RYDBERG MODEL

Johann Rydberg extends the Balmer model by finding more emission lines outside the visible region of the spectrum:

$$\nu = R_y\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

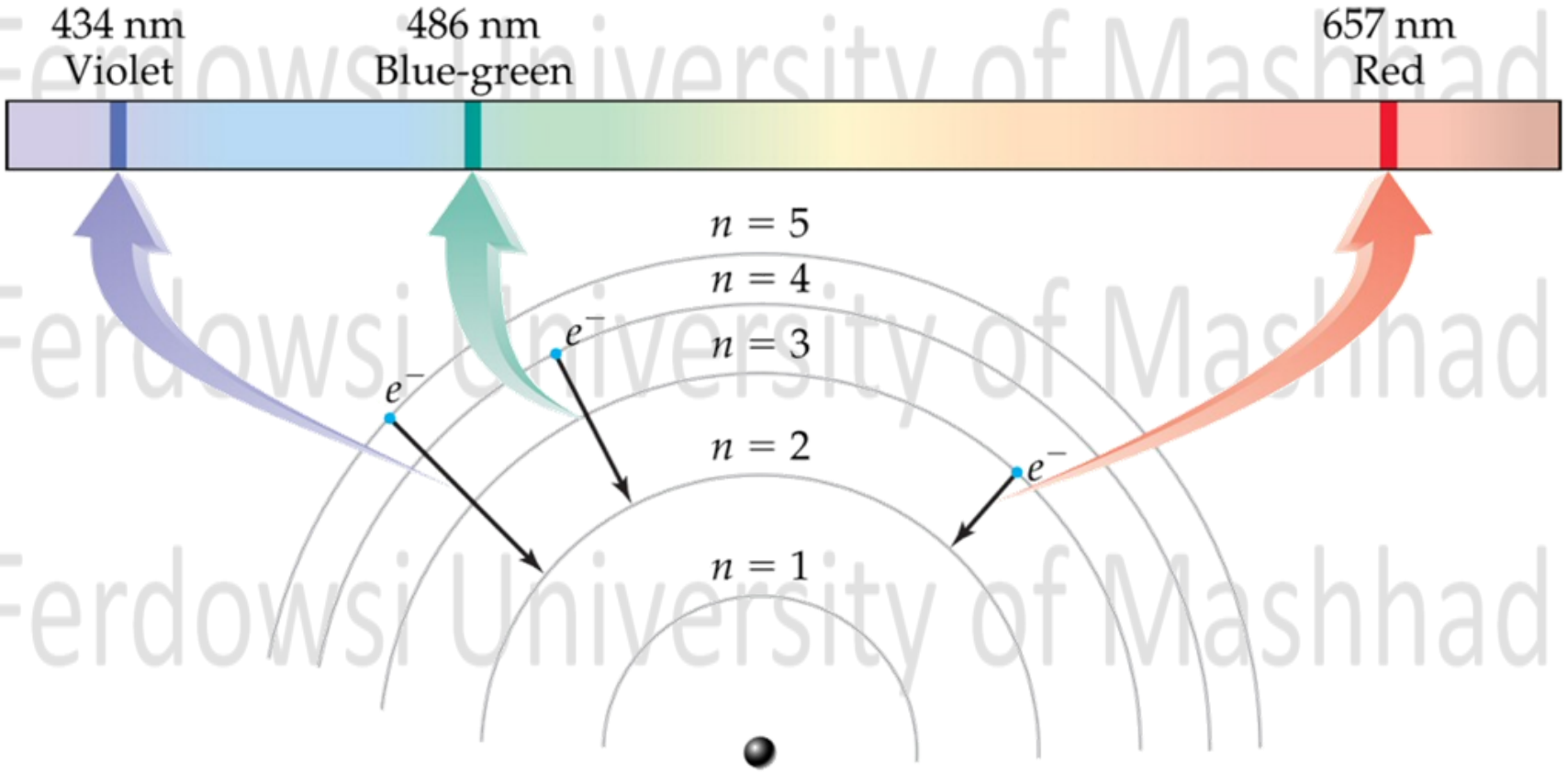
$n_1 = 1, 2, 3, \ldots..$

$n_2 = n_1+1, n_1+2, \ldots$

$R_y = 3.29 \times 10^{15}$ 1/s

Ferdowsi University of Mashhad

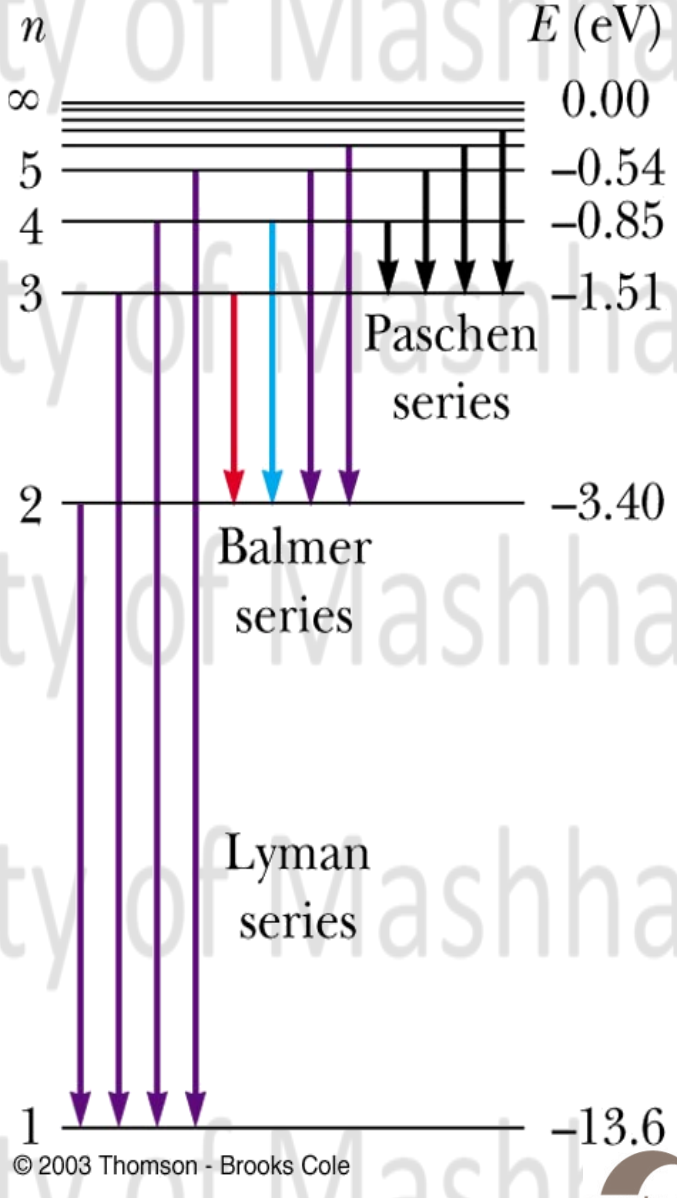
مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

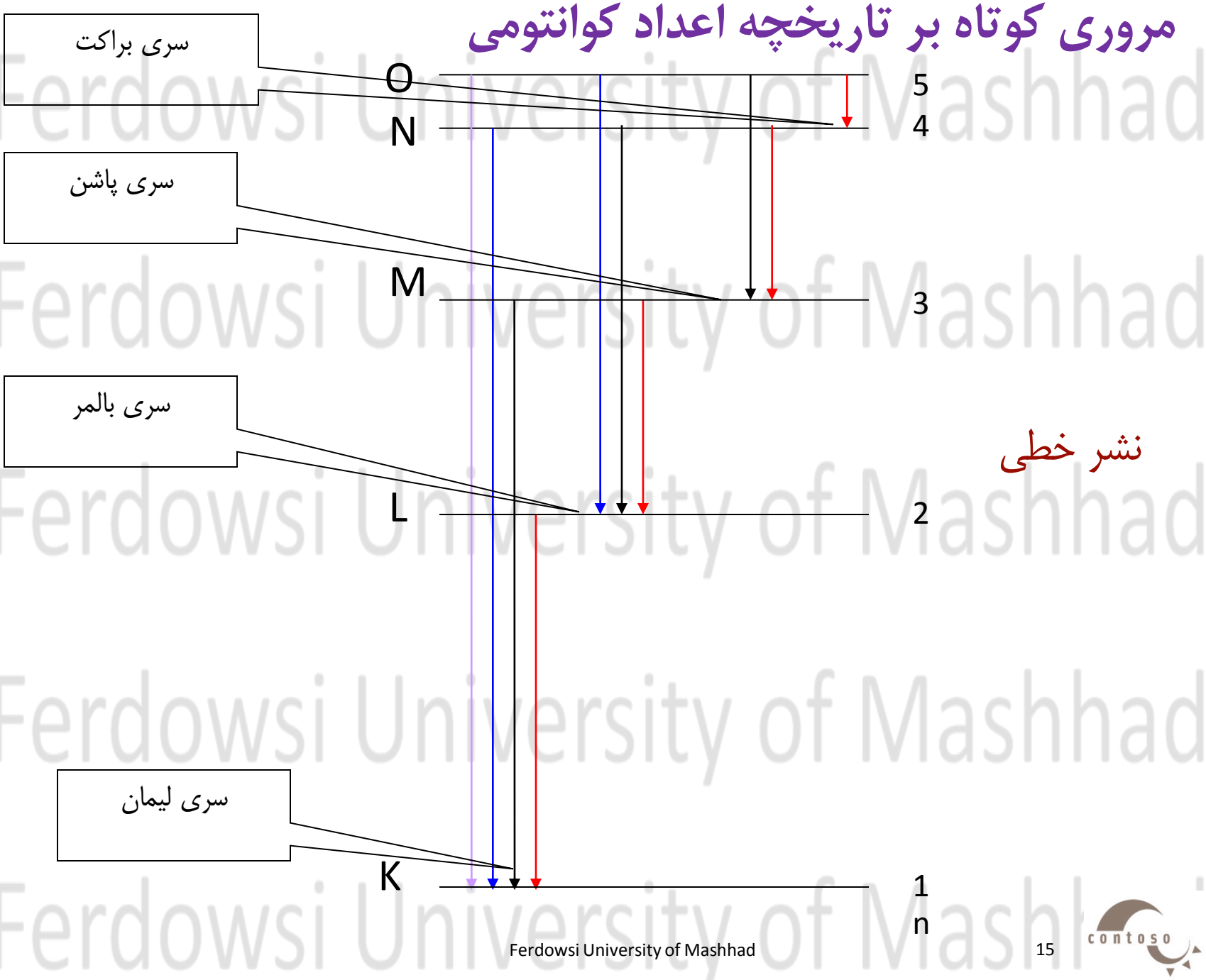
مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی

ENERGY LEVEL DIAGRAM



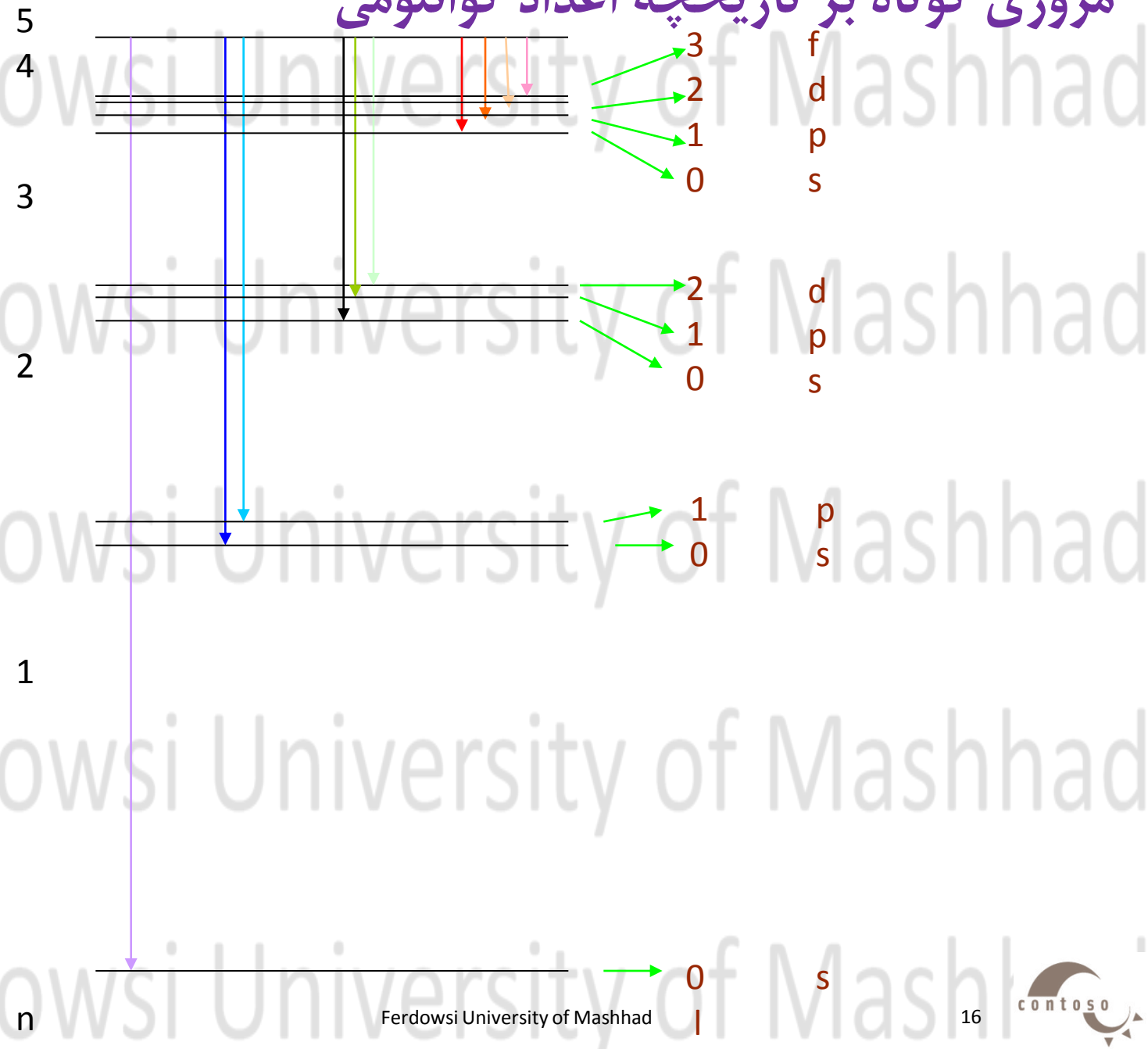
Ferdowsi University of Mashhad

مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی



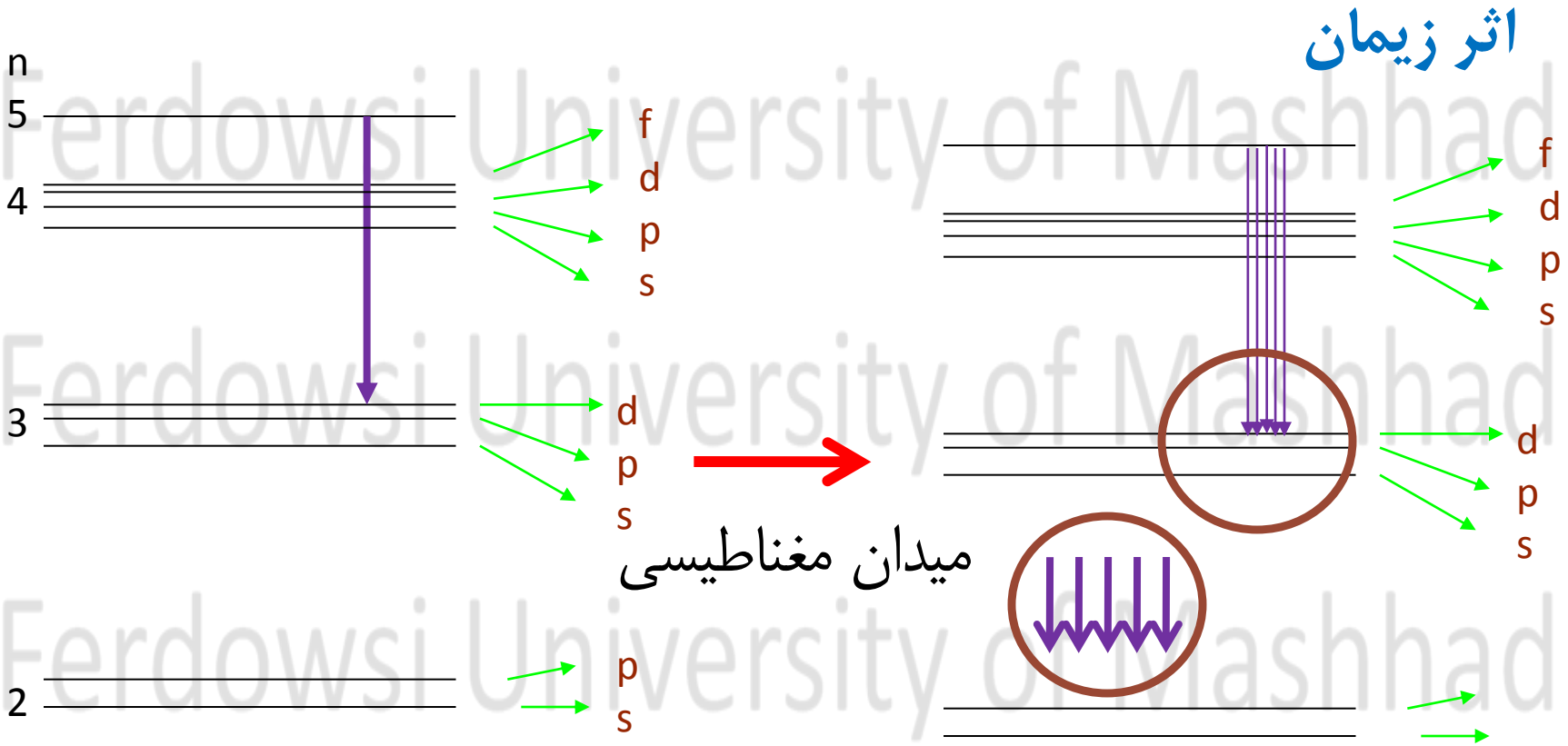
Ferdowsi University of Mashhad

مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی



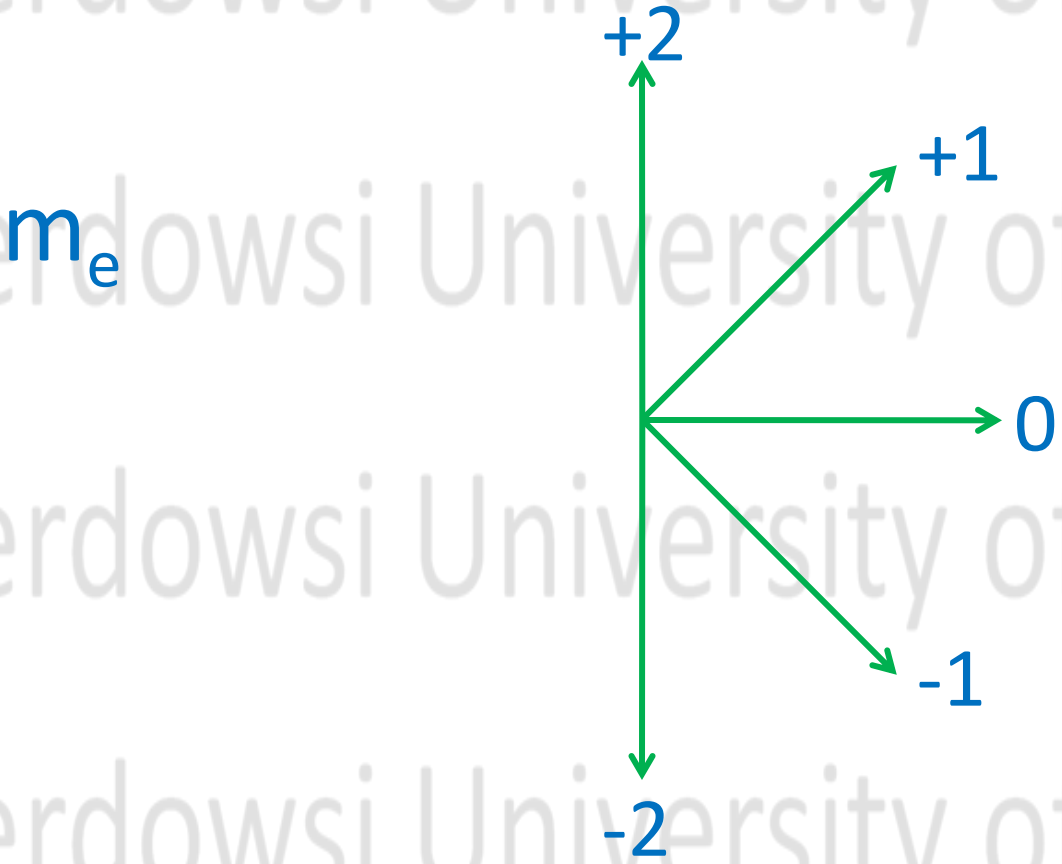
Ferdowsi University of Mashhad

مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی



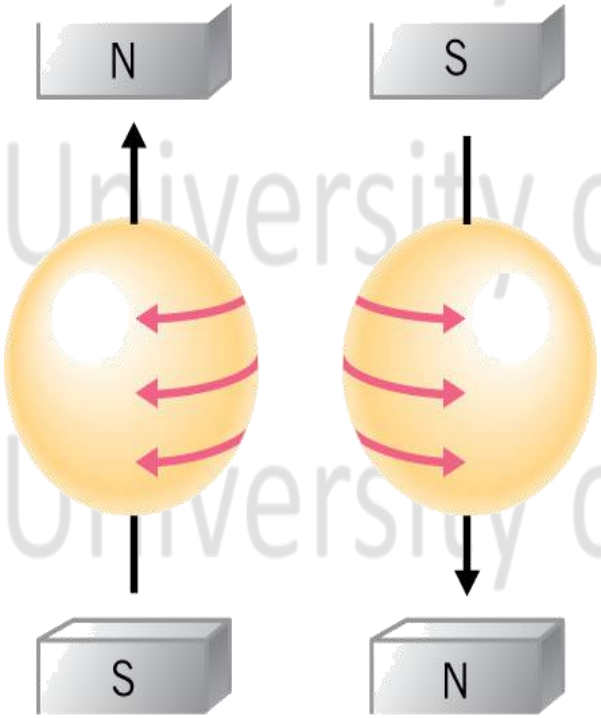
Ferdowsi University of Mashhad

مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی



Ferdowsi University of Mashhad

مروری کوتاه بر تاریخچه اعداد کوانتومی



$m_s = -1/2; +1/2$

Ferdowsi University of Mashhad

جفت شدن

اندرکنش اعداد کوانتومی الکترون های لایه ظرفیت بر روی یکدیگر جفت شدن می باشد. این اثرات در انتقالات الکترونی موثر هستند.

اعداد کوانتومی

عدد کوانتومی اصلی	n
عدد کوانتومی فرعی	l
عدد کوانتومی مغناطیسی	m_e
عدد کوانتومی اسپین	m_s

نکته: زمانی که به آرایش الکترونی یک اتم نگاه می کنید سطح انرژی الکترون ها فقط با دو عدد از چهار عدد کوانتومی نشان داده می شوند. به عبارت بهتر n و l به صورت ns ، np ، nd و ... تشکیل یک آرایش الکترونی را می دهند. اما سوال اینجاست که اثر الکترونها در تعیین سطح انرژی به چه صورت می باشد.

همیشه برای تعیین دقیق سطح انرژی الکترون باید اثر دافعه الکترواستاتیک آنها بر یکدیکر را نیز مد نظر داشت این اثرات به دو شکل اثر اسپین–اسپین و اثر اسپین–اربیت میباشند که در ادامه تحت عنوان جفت شدن ممان اندازه حرکت اسپین–اسپین و اسپین–اربیت بررسی می شوند.

زمانی که در یک لایه ظرفیت بیش از یک الکترون باشد این الکترون ها به صورت های مختلف بر یکدیگر اثر گذاشته (دافعه) که به آن جفت شدن گفته می شود.

جفت شدن اسپین – اسپین

جفت شدن اربیت – اربیت

جفت شدن اسپین – اربیت

ترتیب تاثیر متقابل اعداد کوانتومی به همین صورت می باشد

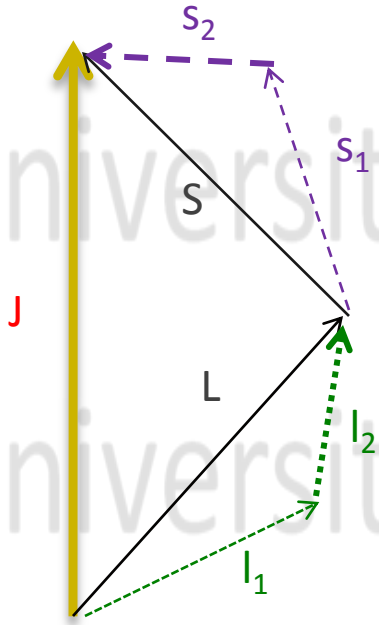
یکی از روش های تعیین اثرات اعداد کوانتومی بر یکدیگر روش راسل–ساندرز (جفت شدن L-S) است

جفت شدن ممان ها در میدان های ضعیف رخ داده و اثر اسپین – مدار ناچیز است و افزایش عدد اتمی اثر آن تشدید می نماید این فرآیند، در اتم های سبک تا عنصر ۳۴ رخ می دهد.

بردار های مختلف اندازه حرکت زاویه ای اسپین ها (s) با یکدیگر جفت و تشکیل بردار اندازه حرکت اسپینی کل (S) را می دهند .

بردار های مختلف اندازه زاویه ای حرکت اربیتال (l) با یکدیگر جفت شده و تشکیل بردار اندازه حرکت اربیتالی کل (L) را می دهند.

در نهایت دو بردار برآیند اسپین (S) و اربیتال (L) تشکیل یک بردار برآیند اندازه حرکت زاویه ای کل (J = عدد کوانتومی کل) نظیر شکل زیر می دهند. به این نحوه جفت شدن، جفت شدن (L-S) یا راسل–ساندرز می گویند.



Ferdowsi University of Mashhad

نکته: S ، L و J اعداد کوانتومی ثابتی هستند و رابطه زیر بین آنها بر قرار است.

J: L-S, ... , L+S

Ferdowsi University of Mashhad

جفت شدن ممان ها در میدان های قوی

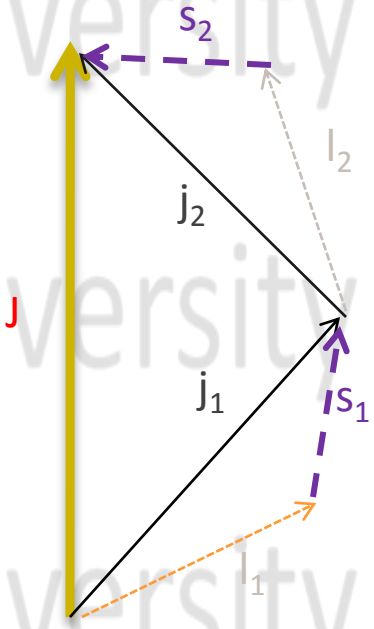
این جفت شدن در اتم های سنگین دوره پنجم به بعد اتفاق می افتد. در اینجا تعداد لایه های الکترونی قابل توجه بوده لذا جفت شدن اسپین – مدار اهمیت می یابد.

در مقابل فاصله الکترون ها نسبت به یکدیگر افزایش و در نتیجه اثر دافعه آنها در یک لایه کاهش یافته است

Ferdowsi University of Mashhad

جفت شدن ممان ها در میدان های قوی

در این اتم ها ابتدا هر بردار اندازه زاویه ای حرکت اسپینی (s) با اربیتال اندازه حرکت زاویه ای اربیتالی (l) مربوطه جفت شده و بردار برآیند اندازه حرکت (j) را می سازند. در نهایت بردار های اندازه حرکت بر آیند با یکدیگر جفت شده و بردار اندازه حرکت زاویه ای کل (J= عدد کوانتومی کل) را ایجاد می نمایند. به این نحوه جفت شدن، **جفت شدن (j-j)** می گویند.



Ferdowsi University of Mashhad

نماد ترم طیفی

نشان دهنده حالت انرژی الکترون های یک اتم یا یون می باشد.

حالت انرژی

آرایش الکترونی متفاوتی که در هر اتم یا یون (حالت پایه یا برانگیخته) قابل تصور میباشد را حالت انرژی یا حالت اتمی می گویند.

Ferdowsi University of Mashhad

به آرایش های مختلفی الکترون ها می توانند در اربیتال قرار گیرنـد، ریز حالت گفته می شود.

Ferdowsi University of Mashhad

هر اربیتال ظرفیت دو الکترون را دارد. الکترون اول این امکان را دارد که با هر اسپینی (۱/۲− و ۱/۲+) وارد یک اربیتال شود ولی الکترون دوم فقط می تواند با اسپینی مخالف الکترون اول به اربیتال وارد شود.

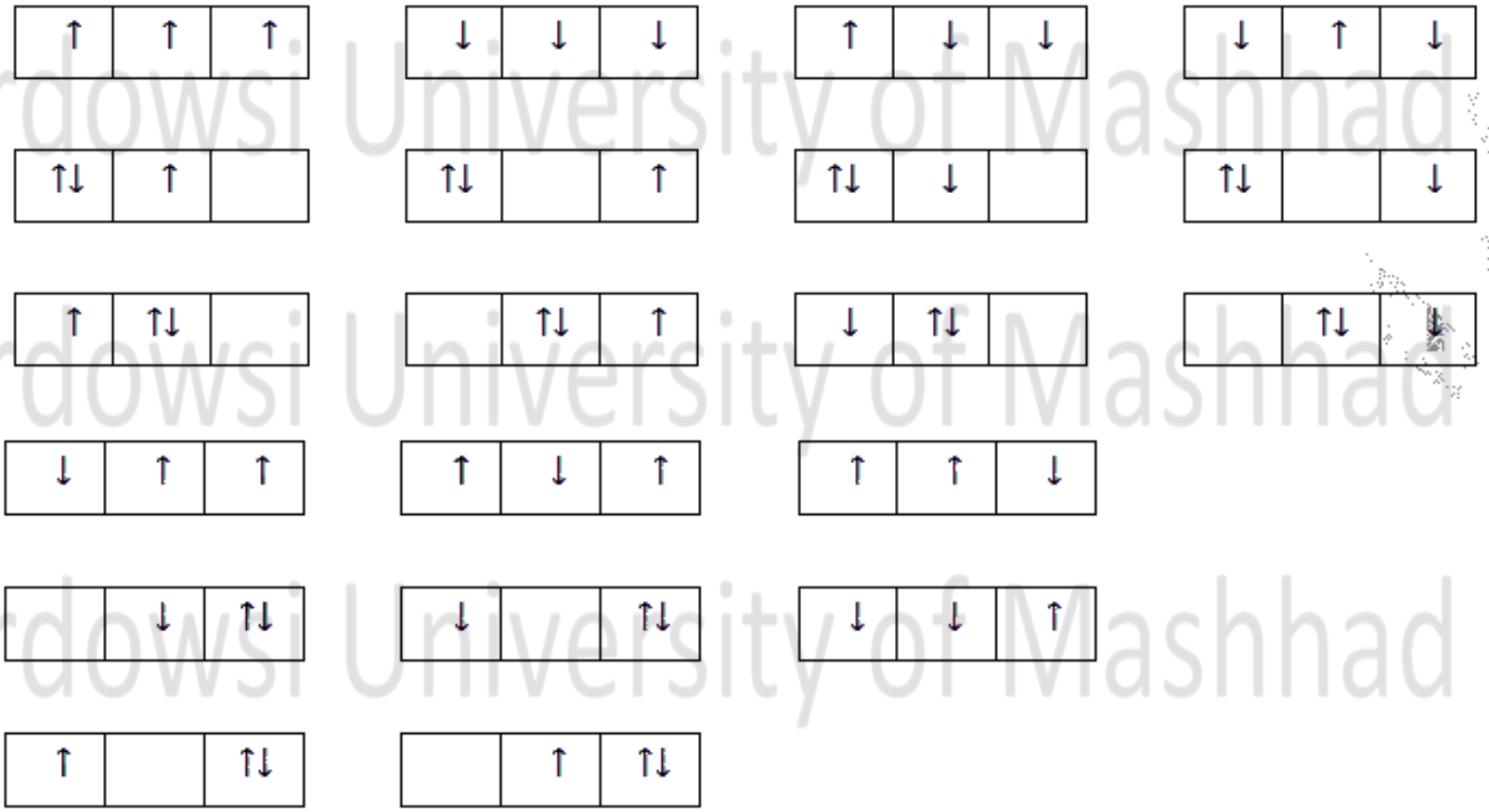
سوال: یک الکترون به چند شکل در اربیتال های s، p ، d و f وارد می شود؟ با رسم شکل

Ferdowsi University of Mashhad

m_l					$M_L=\Sigma m_l$	$M_S=\Sigma m_s$
+2	+1	0	-1	-2		
↑					+2	½
	↑				+1	½
		↑			0	½
			↑		-1	½
				↑	-2	½
↓					+2	-½
	↓				+1	-½
		↓			0	-½
			↓		-1	-½
				↓	-2	-½

Ferdowsi University of Mashhad

شیوه های مختلف استقرار سه الکترون در اربتال p



Ferdowsi University of Mashhad

$$n = \frac{2Z!}{q!\,(2Z - q)!}$$

Ferdowsi University of Mashhad

مرور چند مفهوم کلیدی:

m_l : عـدد کوانتـومی مغناطیسـی کـه مقـادیر صـحیح بـین $-l \leq m_l \leq +l$ را دارا می باشد (کلا $2L+1$ مقدار)

$$M_L = -L,-L+1,-L+2, \dots , 0 , \dots , L-2, L-1, L$$

M_L : مجموع مقادیر m_l

$$M_L = \sum m_l$$

L : برآیند بردار های اندازه حرکت زاویه ای اربیتالی که معادل بـا بـالاترین مقـدار M_L می باشد.

m_s : عدد کوانتومی اسپینی

$$M_S = -S,-S+1,-S+2, \dots , 0 , \dots , S-2, S-1, S$$

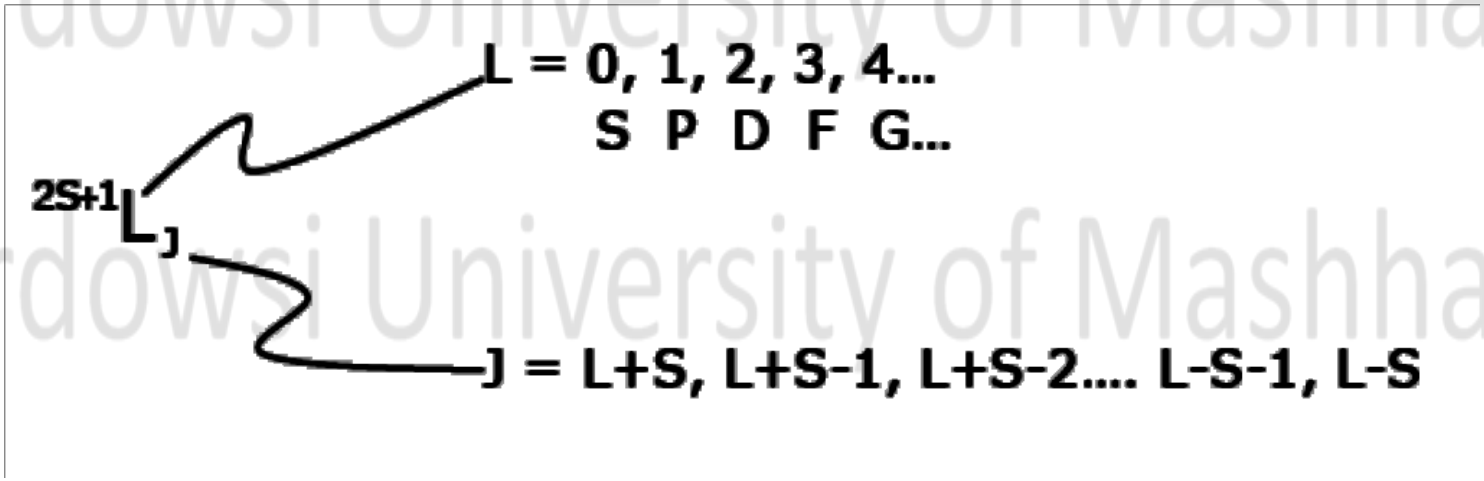
M_S : مجموع مقادیر m_s

$$M_S = \sum m_s$$

S : برآیند بردار های اندازه حرکت زاویه ای اسپین که معادل با بالاترین مقدار M_S میباشد.

J : اندازه حرکت زاویه ای کل که مقادیر مثبت L+S تا L-S را دارا می باشد.

ترم طیفی بدین شکل نمایش داده می شود $^{2S+1}L_J$



برای تعیین ترم طیفی دو الکترون در اربیتالp ، ابتدا جدول نمایش آرایش های الکترونی متفاوت دو الکترون در اربیتال p را رسم می نماییم

Ferdowsi University of Mashhad

m_l			$M_L=\sum m_l$	$M_S=\sum m_s$	
+1	0	-1			
↑↓			+2	0	✠
↑	↑		+1	+1	✙
↑	↓		+1	0	✠
↓	↑		+1	0	✙
↓	↓		+1	-1	✙
↑		↑	0	+1	✙
↑		↓	0	0	✠
↓		↑	0	0	✙
↓		↓	0	-1	✙
	↑↓		0	0	☼
	↑	↑	-1	+1	✙
	↑	↓	-1	0	✠
	↓	↑	-1	0	✙
	↓	↓	-1	-1	✙
		↑↓	-2	0	✠

M_L \ M_S	1	0	-1
2		1	
1	1	2	1
0	1	3	1
-1	1	2	1
-2		1	

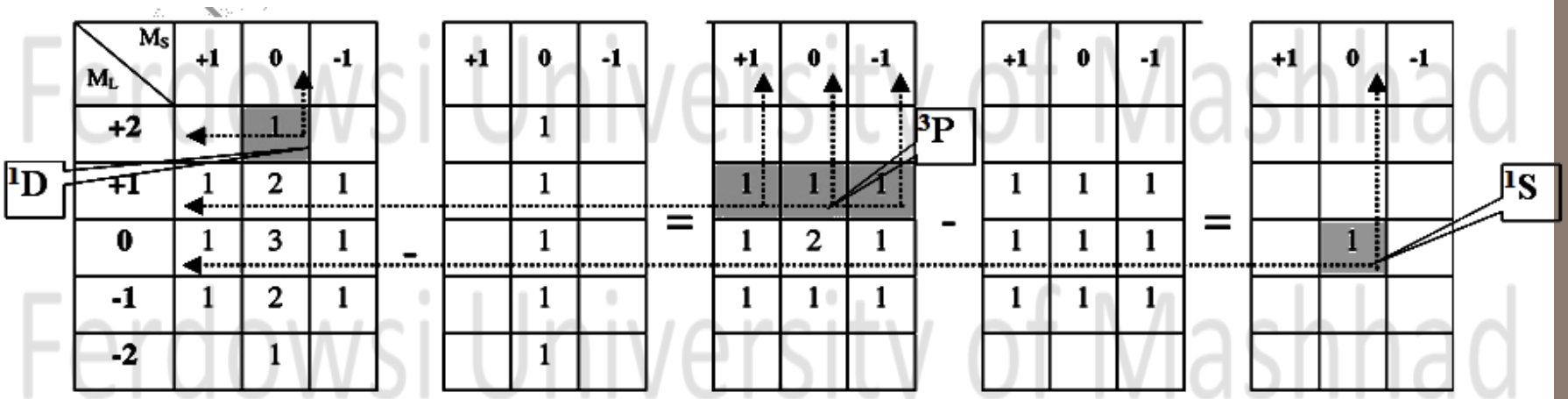
M_L \ M_S	1	0	-1
2		(1, 1)	
1	$^{+\square}_{+\square}$(1, 0)	$^{+\square}_{-}$(1, 0) $^{-}_{+\square}$(1, 0)	$^{-}_{-}$(1, 0)
0	$^{+\square}_{+\square}$(1, −1)	$^{+\square}_{-}$(0, 0) $^{+\square}_{-}$(1, −1) $^{-}_{+\square}$(1, −1)	$^{-}_{-}$(1, −1)
-1	$^{+\square}_{+\square}$(0, −1)	$^{+\square}_{-}$(0, −1) $^{-}_{+\square}$(0, −1)	$^{-}_{-}$(0, −1)
-2		$^{+\square}_{-}$(−1, −1)	

Ferdowsi University of Mashhad

m_l			$M_L=\sum m_l$	$M_S=\sum m_s$	
+1	0	-1			
↑↓			+2	0	✠
↑	↑		+1	+1	✙
↑	↓		+1	0	✠
↓	↑		+1	0	✙
↓	↓		+1	-1	✙
↑		↑	0	+1	✙
↑		↓	0	0	✠
↓		↑	0	0	✙
↓		↓	0	-1	✙

M_L \ M_S	1	0	-1
2		1	
1	1	2	1
0	1	3	1
-1	1	2	1
-2		1	

Ferdowsi University of Mashhad



Ferdowsi University of Mashhad

روشی دیگر

$L = 2 \Rightarrow M_L = 2,1,0,-1,-2$

$S = 0 \Rightarrow M_S = 0$

$J = L+S , \dots , |L-S|$

$^1D_2$

$2J+1 = 2*2+1=5$ ریز حالت

$L = 1 \Rightarrow M_L = 1,0,-1$

$S = 1 \Rightarrow M_S = 1,0,-1$

$J = L+S , \dots , |L-S|$

$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$

$2J+1 = 2*2+1=5$

$2J+1 = 2*1+1=4$

$2J+1 = 2*0+1=1$

9 ریز حالت

$L = 0 \Rightarrow M_L = 0$

$S = 0 \Rightarrow M_S = 0$

$J = L+S , \dots , |L-S|$

$^1S_0$

$2J+1 = 2*0+1=1$ ریز حالت

$(2L+1)(2S+1)=$
$(2*2+1)(2*0+1)= 5$

$(2L+1)(2S+1)=$
$(2*1+1)(2*1+1)= 9$

$(2L+1)(2S+1)=$
$(2*0+1)(2*0+1)= 1$

$(2L+1)(2S+1)$

Ferdowsi University of Mashhad

m_l					$M_L=\sum m_l$	$M_S=\sum m_s$
+2	+1	0	-1	-2		
↑↓					4	0
	↑↓				2	0
		↑↓			0	0
			↑↓		-2	0
				↑↓	-4	0
↑	↑				3	1,0,0,-1
↑		↑			2	1,0,0,-1
↑			↑		1	1,0,0,-1
↑				↑	0	1,0,0,-1
	↑	↑			1	1,0,0,-1
	↑		↑		0	1,0,0,-1
	↑			↑	-1	1,0,0,-1
		↑	↑		-1	1,0,0,-1
		↑		↑	-2	1,0,0,-1
			↑	↑	-3	1,0,0,-1

M_L \ M_s	1	0	-1
4		$(\overset{+}{2},\overset{-}{2})$	
3	$(\overset{+}{2},\overset{+}{1})$	$(\overset{+}{2},\overset{-}{1})(\overset{-}{2},\overset{+}{1})$	$(\overset{-}{2},\overset{-}{1})$
2	$(\overset{+}{2},\overset{+}{0})$	$(\overset{+}{2},\overset{-}{0})(\overset{+}{1},\overset{-}{1})$ $(\overset{-}{2},\overset{+}{0})$	$(\overset{-}{2},\overset{-}{0})$
1	$(\overset{+}{2},\overset{+}{-1})(\overset{+}{1},\overset{+}{0})$	$(\overset{+}{2},\overset{-}{-1})(\overset{+}{1},\overset{-}{0})$ $(\overset{-}{1},\overset{+}{0})(\overset{-}{2},\overset{+}{-1})$	$(\overset{-}{2},\overset{-}{-1})(\overset{-}{1},\overset{-}{0})$
0	$(\overset{+}{2},\overset{+}{-2})(\overset{+}{1},\overset{+}{-1})$	$(\overset{+}{2},\overset{-}{-2})(\overset{+}{1},\overset{-}{-1})$ $(\overset{-}{2},\overset{+}{-2})(\overset{-}{1},\overset{+}{-1})$ $(\overset{-}{0},\overset{+}{0})$	$(\overset{-}{2},\overset{-}{-2})(\overset{-}{1},\overset{-}{-1})$

M_S	+1	0	-1
+4		1	
+3	1	2	1
+2	1	3	1
+1	2	4	2
0	2	5	2
-1	2	4	2
-2	1	3	1
-3	1	2	1
-4		1	

+1	0	-1
1	1	1
1	2	1
1	3	1
1	4	1
1	3	1
1	2	1
1	1	1

+1	0	-1
	1	
1	2	1
1	3	1
1	2	1
	1	

+1	0	-1
1	1	1
1	2	1
1	1	1

+1	0	-1
	1	

برای d^2 جمله های طیفی ^1G، ^3F، ^1D، ^3P و ^1S حاصل می شود.

تعداد ریز حالت و نماد ترم طیفی p^3 و d^5 را تعیین کنید؟

Ferdowsi University of Mashhad

مثال: ترم طیفی عنصر Ne را تعیین نمایید

$_{10}Ne: 1S^2\ 2S^2\ 2P^6$

ترم طیفی برای تراز های در حال پر شدن محاسبه می شود چراکه برای لایه های پر مانند Ne داریم:

$1S^2: \quad M_L=\sum_i m_{li}=0 \quad M_S=\sum_i m_{si}=0$ ↑↓ $^1S_0$

$1S^2: \quad M_L=\sum_i m_{li}=0 \quad M_S=\sum_i m_{si}=0$ ↑↓ $^1S_0$

$2P^6: \quad M_L=\sum_i m_{li}=0 \quad M_S=\sum_i m_{si}=0$ ↑↓ ↑↓ ↑↓ $^1S_0$

نکته:تمام ترازهای پر دارای جمله طیفی $^1S_0$ می باشند.

Ferdowsi University of Mashhad

مثال: ترم های طیفی یون V^{2+} را تعیین نمایید.

$_{23}V^{3+}$: $\underline{1s^2\ 2s^2\ 2pP^6\ 3s^2\ 3p^6}\ 3d^2$

با توجه به مطالب گفته شده، برای تعیین ترم طیفی به لایه در حال پر شدن تمرکز می نماییم.دو الکترون موجود در اربیتال d هم ارز هستند.

(الکترون هم ارز دارای n و l یکسان و در یک تراز قرار دارند.)

$3d^2$: $M_L=\sum_i m_{li} = +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3, -4$ $\quad L=4$

$M_S=\sum_i m_{si} = +1, 0, -1$ $\quad S=1$

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

Ferdowsi University of Mashhad

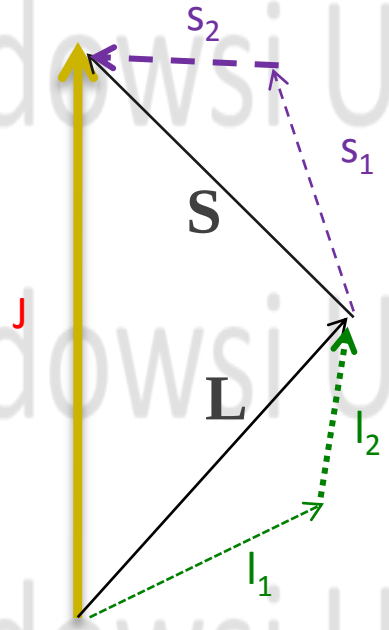
قواعد هوند در ترتیب نسبی حالت های انرژی

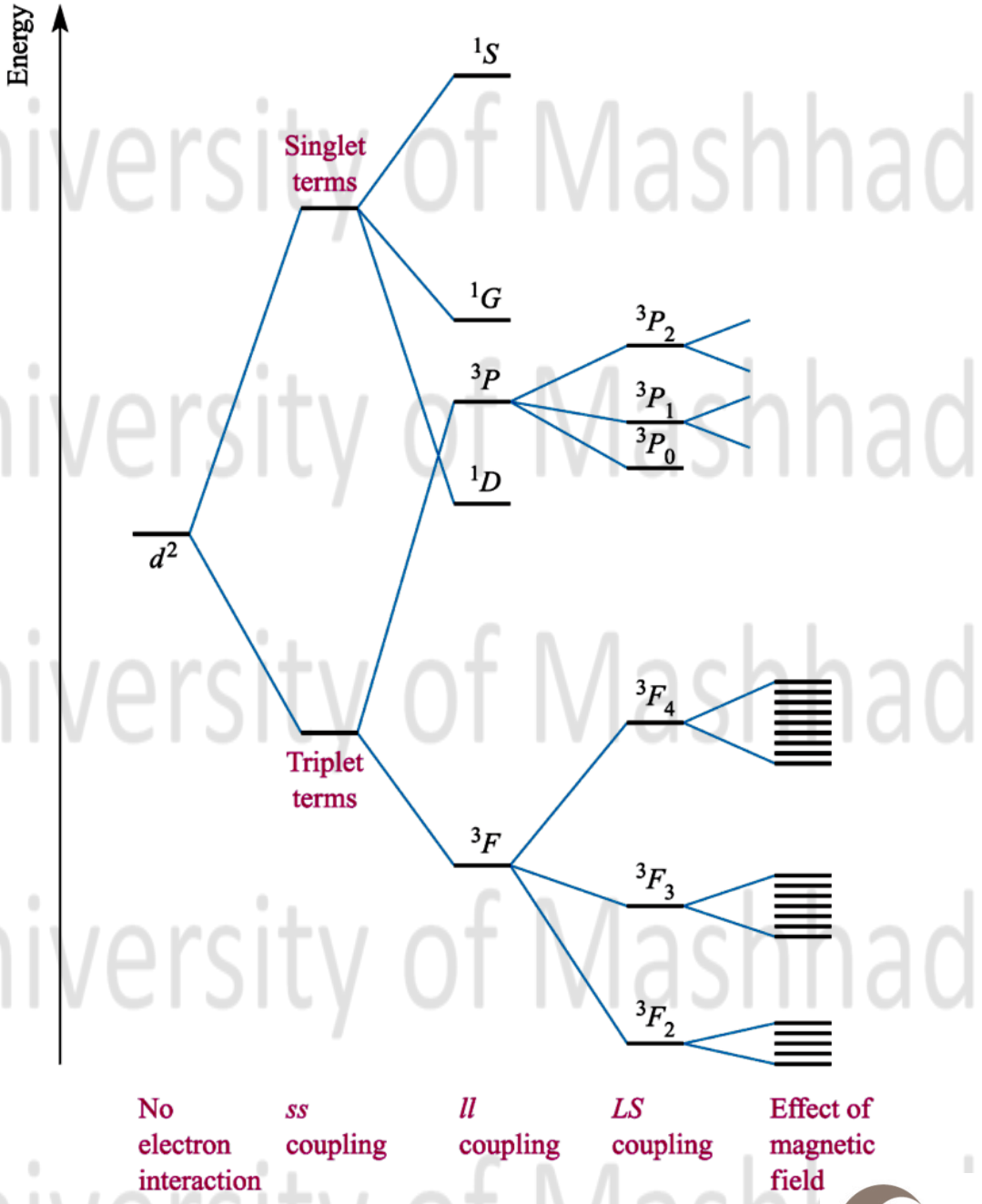
در حالت های انرژی الکترون های هم ارز آنکه چندگانگی بیشتری دارد ، پایدارتر است.

در حالت های انرژی الکترون های هم ارز که چندگانگی آنها یکسان است، آنکه L بیشتری دارد ، پایدارتر است.

در حالت های انرژی الکترون های هم ارز که چندگانگی و L آنها یکسان است، برای آرایش های کمتر از نیمه پر آنکه J کمتری دارد و برای آرایش های بیشتر از نیمه پر آنکه J بیشتری دارد ، پایدارتر است.

Ferdowsi University of Mashhad





Ferdowsi University of Mashhad

تعیین ریز حالت ها برای الکترون های ناهم ارز

الکترون های ناهم ارز به اربیتال های متفاوت تعلق دارند (n و l متفاوت دارند). روش تقریبا همانند الکترون های هم ارز می باشد.

برای مثال تعداد ریز حالت های p^1p^1 را تعیین می نماییم.

$$P^1 : \frac{(2*3)!}{1!|(2*3-1)!} = 6$$

$$P^1 P^1 \qquad 6*6=36$$

Ferdowsi University of Mashhad

روش اول

m_l						M_L	M_S
+1	0	-1	+1	0	-1		
↑			↑			2	1,0,0,-1
↑				↑		1	1,0,0,-1
↑					↑	0	1,0,0,-1
	↑		↑			1	1,0,0,-1
	↑			↑		0	1,0,0,-1
	↑				↑	-1	1,0,0,-1
		↑	↑			0	1,0,0,-1
		↑		↑		-1	1,0,0,-1
		↑			↑	-2	1,0,0,-1

Ferdowsi University of Mashhad

روش دوم

$$\begin{cases} L=2 \Longrightarrow M_L=2,1,0,-1,-2 \\ S=1 \Longrightarrow M_S=1,0,-1 \end{cases} \Longrightarrow {}^3D \text{ (۱۵ حالت ریز)}$$

$$\begin{cases} L=2 \Longrightarrow M_L=2,1,0,-1,-2 \\ S=0 \Longrightarrow M_S=0 \end{cases} \Longrightarrow {}^1D \text{ (۵ حالت ریز)}$$

$$\begin{cases} L=1 \Longrightarrow M_L=1,0,-1 \\ S=1 \Longrightarrow M_S=1,0,-1 \end{cases} \Longrightarrow {}^3P \text{ (۹ حالت ریز)}$$

$$\begin{cases} L=1 \Longrightarrow M_L=1,0,-1 \\ S=0 \Longrightarrow M_S=0 \end{cases} \Longrightarrow {}^1P \text{ (۳ حالت ریز)}$$

$$\begin{cases} L=0 \Longrightarrow M_L=0 \\ S=1 \Longrightarrow M_S=1,0,-1 \end{cases} \Longrightarrow {}^3S \text{ (۳ حالت ریز)}$$

$$\begin{cases} L=0 \Longrightarrow M_L=0 \\ S=0 \Longrightarrow M_S=0 \end{cases} \Longrightarrow {}^1S \text{ (یك حالت ریز)}$$

Ferdowsi University of Mashhad

نکته: در الکترون های ناهم ارز اصل طرد پائولی وجود ندارد

مثال: ترم های طیفی d^1d^1 را تعیین نمایید.

Ferdowsi University of Mashhad

روش فاکتور گیری از اسپین

تعداد حفره یا الکترون								
تراز انرژی	0	1	2	3	4	5	6	7
s	S	S						
p	S	P	P	S				
d	S	D	PF	PF	D	S		
f	S	F	PFH	SDFGI	SDFGI	PFH	F	S

Ferdowsi University of Mashhad

برای نمونه d^2 را در نظر می گیریم.

در این روش ابتدا آرایش الکترون‌ها را در در اربیتال‌های مربوطه رسم می نماییم. تعداد الکترون های با اسپین ۱/۲+ را با و ۱/۲- را با نمایش می دهیم، داریم:

(۱) $d_\alpha^2 d_\beta^0$

(۲) $d_\alpha^1 d_\beta^1$

با توجه به جدول مربوط به فاکتورگیری از اسپین داریم:

(1) $d_\alpha^2 d_\beta^0 = (P \times F)S = PS+FS = P+F \rightarrow {}^3P, {}^3F$

نکته: همیشه چندگانگی (2S+1) معدل با تعداد الکترون‌های فرد بعلاوه یک می باشد.

(2) $d_\alpha^1 d_\beta^1 = D \times D = S+P+D+F+G \rightarrow {}^1S, {}^1P, {}^1D, {}^1F, {}^1G$ D+D=2+2 .....2-2= 4,3,2,1,0= S,P,D,F,G

^1P و ^1F به دلیل اینکه ^3P و ^3F قبلا تعیین شده‌اند وچندگانگی کمتری دارند، حذف می گردد.

سوال: با کمک روش فاکتورگیری از اسپین p^3 و d^4 را تعیین ترم طیفی نمایید؟