

الفصل الثاني

الفصل الثاني

٢- الترتيب الإلكتروني ونتائجه

٢ - ١ الترتيب الإلكتروني للعناصر*

يقصد بالترتيب أو التركيب الإلكتروني للعناصر الكيفية التي تتوزع بها الإلكترونات في المدارات الذرية. ويتم ذلك بالملء التدريجي لتحت الأغلفة في كل غلاف إلكتروني ابتداءً بالغلاف الأدنى طاقة بناءً على مبدأ باولي وقاعدة هوند كما سنرى.

تتكون الذرة من نواة (موجبة الشحنة) تمثل مركز الذرة محاطة بالإلكترونات (سالبة الشحنة) السابحة في الفراغ مرتبة في مستويات طاقة معينة تسمى بالأغلفة الإلكترونية (Electronic Shells) يعبر عنها بالرموز (K,L,M,N,O,.....ect) وبالأرقام (1,2,3,4,5,.....ect) التي هي أعداد الكم الرئيسية وفق نظرية بور (Bohr Theory)، كما تسمى بمستويات الطاقة (Energy Levels)، وينقسم كل مستوى طاقة (عدا الأول) إلى عدد من تحت الأغلفة (Sub Shells)، فالمستوى الرابع مثلاً ينقسم إلى أربعة تحت أغلفة يعبر عنها بالأحرف (s, p, d, f) وتحت الأغلفة* هذه (عدا s) تنقسم إلى عدد من المدارات (Orbitals) يساوي $(2\ell+1)$

* لمزيد من التفصيل انظر المرجع رقم (٧).

** هي رموز طيفية تحدد على أساس قيمة العدد الكمي الثانوي (L) أي أنه عندما يأخذ هذا العدد القيم: $\ell = 0, 1, 2, 3$

s, p, d, f

تكون الرموز المقابلة

f = fundamental, d = diffused, p = principal, s = sharp

وتعني الآتي:

حيث l العدد الكمي الثانوي، وعدد مدارات كل مستوى طاقة يساوي (n^2) ، حيث (n) مستوى الطاقة، أما الحد الأقصى لعدد الإلكترونات التي يستوعبها الغلاف الإلكتروني فيساوي $(2n^2)$. تتضح العلاقة بين مستويات الطاقة وتحت الأغلفة، والمدارات وعدد الإلكترونات من الجدول التالي:

جدول ٢ - ١ علاقة الأغلفة بالمدارات والإلكترونات*

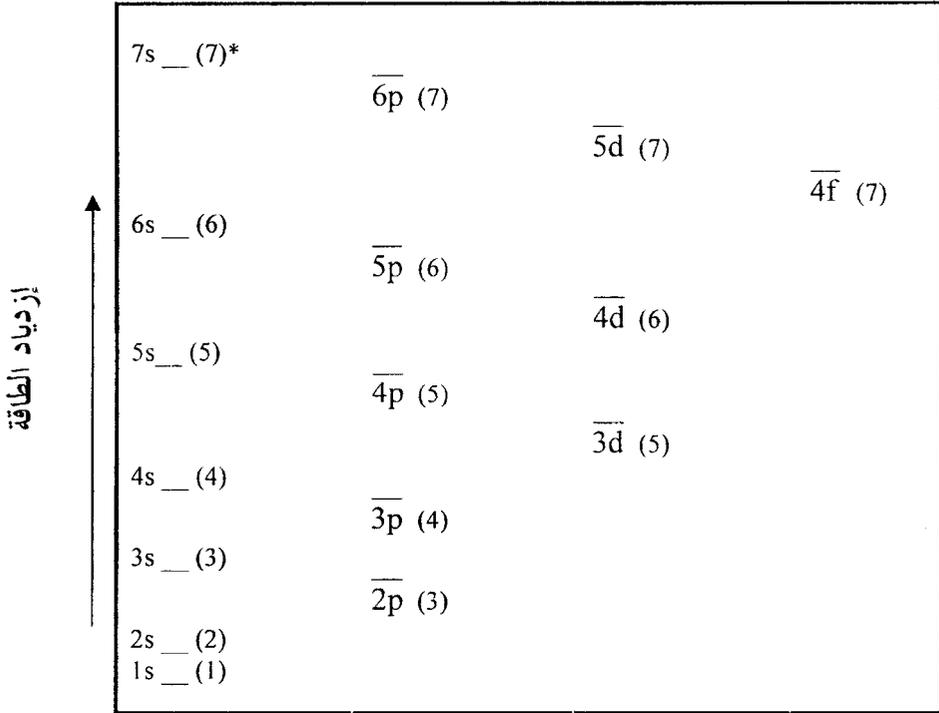
| الغلاف | | رقم الغلاف (n) | المدارات | | | عدد الإلكترونات | |
|--------|-----|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------|-----------------|
| رقم | رمز | | تحت الغلاف $(2l+1)$ | الغلاف (n^2) | نوعها (nl) | تحت الغلاف $(2l+1)2$ | الغلاف $(2n^2)$ |
| 1 | K | s(0) | One | One | 1s | 2 | 2 |
| 2 | L | s(0) p(1) | One Three | Four | 2s 2p | 2 6 | 8 |
| 3 | M | s(0) p(1) d(2) | One Three Five | Nine | 3s 3p 3d | 2 6 10 | 18 |
| 4 | N | s(0) p(1) d(2) f(3) | One Three Five Seven | Sixteen | 4s 4p 4d 4f | 2 6 10 14 | 32 |
| 5 | O | s(0) p(1) d(2) f(3) g(4) | One Three Five Seven nine | Twenty five | 5s 5p 5d 5f 5g | 2 6 10 14 18 | 50 |

* لاحظ أن تسمية المدارات (نوعها) مبني على قيمة (nl) .

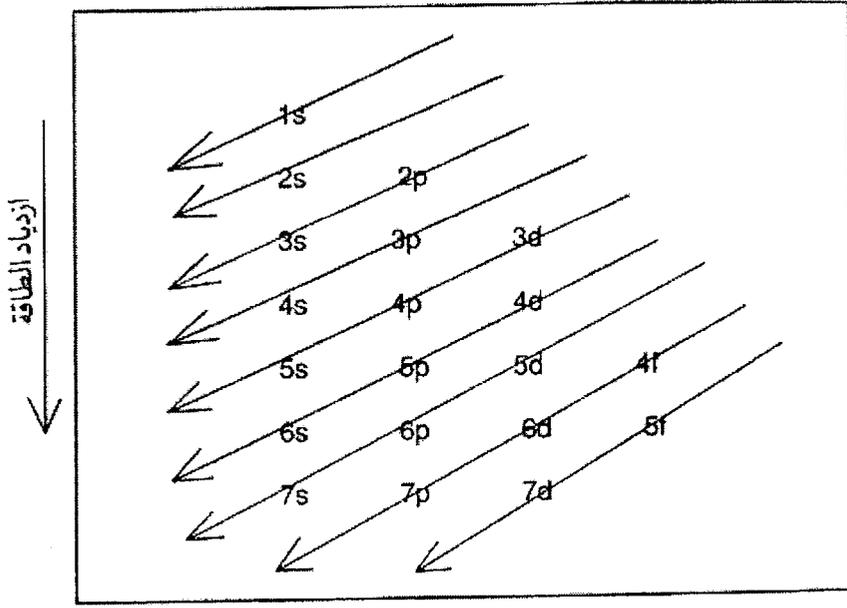
** الأعداد بين القوسين تمثل قيمة (nl) .

٢- ١ - ١ ترتيب ملء المدارات

يتحدد توزيع الكثافة الإلكترونية للذرات عديدة الإلكترونات بعددي الكم الرئيس (n) والثانوي (l)، ويعتمد ثبات إلكترون هذا النوع من الذرات على مدى التجاذب بين الإلكترون والنواة من ناحية، وعلى التنافر بين هذا الإلكترون وبقية إلكترونات الذرة من ناحية أخرى، ويعتمد مقدار التجاذب والتنافر على شكل المدار الذي توجد فيه الإلكترونات، ويمكن توضيح عملية الملء بالشكلين (٢-١ و ٢-٢):



شكل ٢-١: مستويات الطاقة في ذرة عديدة الإلكترونات.



شكل ٢-٢: ترتيب ملء المدارات بالإلكترونات (يتم الملء باتجاه الأسهم).

لعل من المناسب الإشارة للأعداد الكمية وقاعدتي باولي وهوند قبل كتابة الترتيب الإلكتروني لأي عنصر:

٢ - ١ - ٢ أعداد الكم Quantum Numbers *

هي أربعة أعداد يحدد الأول منها بعد الإلكترون عن النواة، ويسمى بعدد الكم الرئيسي (Principal Quantum Number)، ويرمز له بالرمز (n) ، أما العدد الكمي الثانوي (Secondary Quantum Number) فيحدد شكل المدار الذي يوجد فيه الإلكترون، ويرمز له بالرمز (l) ، والعدد الكمي الثالث يسمى بعدد الكم المغناطيسي

* انظر المرجع (٩).

(Magnetic quantum number)، ويرمز له بالرمز (m) أو (m_l) ويشير للاتجاه الفراغي بالنسبة لنواة الذرة، وهذه الأعداد الكمية الثلاثة مشتقة من الحل الرياضي لمعادلة شرودنجر (Schrödinger equation) التي توصل إليها سنة (1926) بالصيغة التالية:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{8\Pi^2 m}{h^2} (E - V) \right] \psi = 0 \dots \dots \dots (2-1)$$

حيث:

m كتلة الإلكترون

Π النسبة التقريبية

h ثابت بلانك

E طاقة الحركة للإلكترون

V طاقة الوضع للإلكترون

ψ الدالة الموجية الكلية

Z,Y,X المحاور الرئيسية الثلاثة

من ناحية أخرى تصف هذه الأعداد الكمية توزيع الإلكترونات في ذرة الهيدروجين والذرات الأخرى. بقي العدد الكمي الرابع، وهذا العدد يسمى بعدد الكم المغزلي (Spin Quantum Number) يرمز له بـ (s) أو (m_s)، ويصف اتجاه الغزل للإلكترون في الذرة، وفيما يلي القيم العددية لكل عدد كمي وعلاقته بالآخر.

أ - عدد الكم الرئيسي **The Principal Quantum Number (n)**

العدد الذي يصف بُعد الإلكترون عن النواة، ويزداد هذا البعد وكذا طاقة الإلكترون كلما ازدادت قيمة العدد (n) الذي تتراوح قيمته (بأعداد صحيحة) من الواحد إلى ما لا نهاية:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$$

ب - عدد الكم الثانوي **The Secondary Quantum Number**

لهذا العدد الرمز (ℓ):
وهو يأخذ القيم:

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$$

ج - عدد الكم المغناطيسي **The Magnetic Quantum Number (m)**

يشير هذا العدد كما سبقت الإشارة لذلك للاتجاه الفراغي الذي يدور فيه الإلكترون، ويحصل على عدد الاتجاهات الفراغية من العلاقة.

$$m = 2\ell + 1$$

وفي الوقت نفسه هي عدد المدارات لتحت الأغلفة، أما القيم التي يأخذها هذا العدد فهي:

$$m = -\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$$

د - عدد الكم المغزلي **The Spin Quantum Number (s)**

وهو العدد المحدد لاتجاه دوران الإلكترون هل هو مع عقارب الساعة أو بالاتجاه المضاد والقيم المحتملة لهذا العدد هي:

$$s = \pm 1/2$$

تطبيقات:

- a. $n = 2$
 $\ell = 0$ هذه القيمة محتملة عند وجود الإلكترون في الغلاف (2s)
 $\ell = 1$
 $m = 2\ell + 1$ أما هذه فمحتملة عند وجوده في الغلاف (p)
 $m = 1, (0)$ عندما يوجد الإلكترون في (s)
 $m = 3, (-1, 0, +1)$ عندما يوجد الإلكترون في (p)
 $s = \pm 1/2$
- b. $n = 4$
 $\ell = 0, 1, 2, 3$
 $m = 1, 3, 5, 7$
 $m = 1, (0)$
 $m = 3, (-1, 0, +1)$
 $m = 5, (-2, -1, 0, +1, +2)$
 $m = 7, (-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3)$

وتتضح العلاقة بين أعداد الكم والمدارات الذرية في الجدول أدناه:

جدول ٢ - ٢ علاقة أعداد الكم بالمدارات الذرية

| n | ℓ | $n\ell$ | m | عدد الاتجاهات الفراغية ($2\ell + 1$) |
|---|--------|----------|-----------------------|---|
| 1 | 0 | 1,0 = 1s | 0 | One |
| 2 | 0 | 2,0 = 2s | 0 | One |
| | 1 | 2,1 = 2p | -1,0,+1 | Three |
| 3 | 0 | 3,0 = 3s | 0 | One |
| | 1 | 3,1 = 3p | -1,0,+1 | Three |
| | 2 | 3,2 = 3d | -2, -1,0,+1,+2 | five |
| 4 | 0 | 4,0 = 4s | 0 | One |
| | 1 | 4,1 = 4p | -1,0,+1 | Three |
| | 2 | 4,2 = 4d | -2, -1,0,+1,+2 | Five |
| | 3 | 4,3 = 4f | -3, -2, -1,0,+1,+2,+3 | seven |

٢-١-٣ مبدأ باولي للاستبعاد The Pauli Exclusion Principle

ينص مبدأ باولي للاستبعاد على أن الأعداد الكمية الأربعة (n, ℓ, m, s) لا يمكن أن تتساوى لأي إلكترونين في ذرة واحدة، مما يعني أنه عند اختيار مجموعة من القيم للأعداد الكمية الثلاثة الأولى (n, ℓ, m) لغلاف معين وليكن $(3s)$.

| الإلكترون الثاني | الإلكترون الأول |
|------------------|-----------------|
| $n=3$ | $n=3$ |
| $\ell=0$ | $\ell=0$ |
| $m=0$ | $m=0$ |

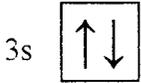
فيعني هذا أنه من الممكن وجود إلكترونين في $(3s)$ لهما قيم الأعداد الكمية الثلاثة نفسها، أما بالنسبة للعدد الكمي الرابع (s) فسيأخذ إحدى القيمتين:

$$s = + 1 / 2$$

$$s = - 1 / 2$$

واختلاف الإشارة هنا يدل على أن إلكتروني الغلاف يدوران باتجاهين

متضادين:



وبالتالي وبناء على هذا المبدأ لا يمكن وجود أكثر من إلكترونين في مدار واحد لهما العدد الكمي (s) نفسه.

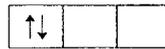
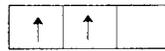
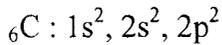
ويوضح جدول (٢-٣) الترتيب الإلكتروني بطريقة مخططات المدار:

جدول ٢-٣ الترتيب الإلكتروني بطريقة مخططات المدار

| العنصر | الترتيب الإلكتروني | | |
|--------------------|--------------------|----|----------|
| | $n \rightarrow 1$ | 2 | 2 |
| | $l \rightarrow 0$ | 0 | 1 |
| | 1s | 2s | 2p |
| 1^1H | ↑ | □ | □ □ □ |
| 2^2He | ↑↓ | □ | □ □ □ |
| 3^3Li | ↑↓ | ↑ | □ □ □ |
| 4^4Be | ↑↓ | ↑↓ | □ □ □ |
| 5^5B | ↑↓ | ↑↓ | ↑ □ □ |
| 6^6C | ↑↓ | ↑↓ | ↑ ↑ □ |
| 7^7N | ↑↓ | ↑↓ | ↑ ↑ ↑ |
| 8^8O | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ ↑ ↑ |
| 9^9F | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ ↑↓ ↑ |
| 10^{10}Ne | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ ↑↓ ↑↓ |

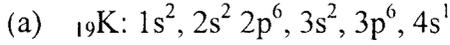
٢-١ -٤ قاعدة هوند Hund's Rule

تنص القاعدة على أن الإلكترونات تميل لأن تكون منفردة في المدار الذري (Atomic Orbital) ما لم يكن عددها أكبر من عدد المدارات، والمقصود بذلك أنه عند كتابة الترتيب الإلكتروني بطريقة مخططات المدار لعنصر مثل الكربون فإن الطريقة الصحيحة هي:



وليست

أي التوزيع بهدف الحصول على أكبر عدد من الإلكترونات المفردة، ولا بد من ملء تحت الغلاف الأدنى طاقة قبل الانتقال لآخر (جدول ٢-٣). وبعد الإشارة للقاعدتين يمكن الآن كتابة الترتيب الإلكتروني لبعض العناصر مثلاً:



الملاحظ هنا أن الإلكترون الأخير يشغل الغلاف (4s) بدلاً من (3d)، وهو الغلاف المتبقي في المستوى الطاقوي الثالث دون ملء، ويعود ذلك لإنخفاض طاقة الغلاف (4s) عن (3d)، ويمكن توضيح ذلك بطريقة أخرى من قاعدة الطاقة $(n+l)$ حيث:

n عدد الكم الرئيس

l عدد الكم الثانوي

المتاح للإلكترون الأخير اثنان من الغلافات هما (3d)، (4s)، ويمكن التمييز بينهما وفق القاعدة كما يلي:

$$4s$$

$$n = 4$$

$$l = 0$$

$$\therefore n + l = 4 + 0 = 4$$

وبالنسبة للغلاف (3d)

$$n = 3$$

$$l = 2$$

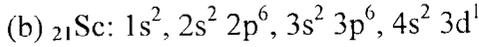
$$\therefore n + l = 3 + 2 = 5$$

ووفق هذه القاعدة فإن الإلكترون الأخير سيشغل الغلاف (4s) بدلاً من الغلاف (3d) أي يتم الملء حسب قاعدة الطاقة $(n+l)$ ، وعندما تتساوى قيم $(n+l)$ بغليفين مثل (3d, 4p):

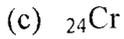
$$3d (3 + 2) = 5$$

$$4p (4 + 1) = 5$$

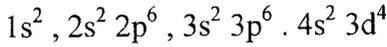
فيُملأ الغلاف الذي له أدنى قيمة لـ (n).



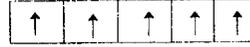
يوضح الترتيب الإلكتروني أعلاه للعنصر توزيع الإلكترونات الثلاثة الأخيرة بين كل من (4s) و (3d) فبعد امتلاء (4s) بالإلكترونين يضاف الإلكترون الثالث إلى الغلاف (3d)، وهو الغلاف الأعلى طاقة من (4s) كما أشير إلى ذلك مسبقاً.



المتوقع أن يكون الترتيب الإلكتروني للعنصر هو:



إلا أن الترتيب الإلكتروني الذي يحقق ثباتاً أكثر للعنصر هو بنصف امتلاء الغلاف (3d) حيث تتوزع الإلكترونات الخمسة بين مدارات (d) الفرعية كما يوضح ذلك الترتيب الإلكتروني بطريقة مخططات المدار:



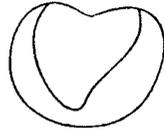
بدلاً من:



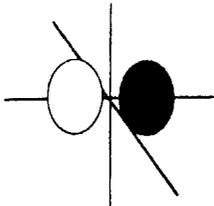
ويبين جدول (٢ - ٤) الترتيب الإلكتروني للعناصر، كما يبين شكل (٢ - ٣)، أشكال المدارات الأربعة (s, p, d, f).

جدول ٢-٤ الترتيب الإلكتروني للعناصر

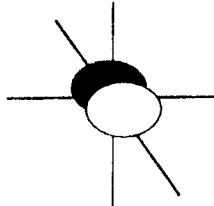
| العدد الذري | رمز العنصر | الترتيب الإلكتروني | العدد الذري | رمز العنصر | الترتيب الإلكتروني | العدد الذري | رمز العنصر | الترتيب الإلكتروني |
|-------------|------------|---------------------------------|-------------|------------|---------------------------------|-------------|------------|---|
| 1 | H | $1s^1$ | 37 | Rb | $[\text{Kr}] 5s^1$ | 73 | Ta | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^3$ |
| 2 | He | $1s^2$ | 38 | Sr | $[\text{Kr}] 5s^2$ | 74 | W | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^4$ |
| 3 | Li | $[\text{He}] 2s^1$ | 39 | Y | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^1$ | 75 | Re | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^5$ |
| 4 | Be | $[\text{He}] 2s^2$ | 40 | Zr | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^2$ | 76 | Os | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^6$ |
| 5 | B | $[\text{He}] 2s^2 2p^1$ | 41 | Nb | $[\text{Kr}] 5s^1 4d^4$ | 77 | Ir | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^7$ |
| 6 | C | $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ | 42 | Mo | $[\text{Kr}] 5s^1 4d^5$ | 78 | Pt | $[\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^9$ |
| 7 | N | $[\text{He}] 2s^2 2p^3$ | 43 | Tc | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^5$ | 79 | Au | $[\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$ |
| 8 | O | $[\text{He}] 2s^2 2p^4$ | 44 | Ru | $[\text{Kr}] 5s^1 4d^7$ | 80 | Hg | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$ |
| 9 | F | $[\text{He}] 2s^2 2p^5$ | 45 | Rh | $[\text{Kr}] 5s^1 4d^8$ | 81 | Tl | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$ |
| 10 | Ne | $[\text{He}] 2s^2 2p^6$ | 46 | Pd | $[\text{Kr}] 4d^{10}$ | 82 | Pb | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ |
| 11 | Na | $[\text{Ne}] 3s^1$ | 47 | Ag | $[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$ | 83 | Bi | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$ |
| 12 | Mg | $[\text{Ne}] 3s^2$ | 48 | Cd | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10}$ | 84 | Po | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$ |
| 13 | Al | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ | 49 | In | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^1$ | 85 | At | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5$ |
| 14 | Si | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ | 50 | Sn | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^2$ | 86 | Rn | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$ |
| 15 | P | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ | 51 | Sb | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^3$ | 87 | Fr | $[\text{Rn}] 7s^1$ |
| 16 | S | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ | 52 | Te | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^4$ | 88 | Ra | $[\text{Rn}] 7s^2$ |
| 17 | Cl | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$ | 53 | I | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^5$ | 89 | Ac | $[\text{Rn}] 7s^2 6d^1$ |
| 18 | Ar | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$ | 54 | Xe | $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^6$ | 90 | Th | $[\text{Rn}] 7s^2 6d^2$ |
| 19 | K | $[\text{Ar}] 4s^1$ | 55 | Cs | $[\text{Xe}] 6s^1$ | 91 | Pa | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^2 6d^1$ |
| 20 | Ca | $[\text{Ar}] 4s^2$ | 56 | Ba | $[\text{Xe}] 6s^2$ | 92 | U | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^3 6d^1$ |
| 21 | Sc | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$ | 57 | La | $[\text{Xe}] 6s^2 5d^1$ | 93 | Np | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^4 6d^1$ |
| 22 | Ti | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ | 58 | Ce | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^1 5d^1$ | 94 | Pu | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^6$ |
| 23 | V | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$ | 59 | Pr | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^3$ | 95 | Am | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^7$ |
| 24 | Cr | $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ | 60 | Nd | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^4$ | 96 | Cm | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^7 6d^1$ |
| 25 | Mn | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^5$ | 61 | Pm | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^5$ | 97 | Bk | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^9$ |
| 26 | Fe | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ | 62 | Sm | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$ | 98 | Cf | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{10}$ |
| 27 | Co | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^7$ | 63 | Eu | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$ | 99 | Es | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{11}$ |
| 28 | Ni | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$ | 64 | Gd | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^1$ | 100 | Fm | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{12}$ |
| 29 | Cu | $[\text{Ar}] 4s^1 3d^{10}$ | 65 | Tb | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^9$ | 101 | Md | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{13}$ |
| 30 | Zn | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$ | 66 | Dy | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{10}$ | 102 | No | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14}$ |
| 31 | Ga | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^1$ | 67 | Ho | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{11}$ | 103 | Lw | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^1$ |
| 32 | Ge | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^2$ | 68 | Er | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$ | 104 | Unq | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^2$ |
| 33 | As | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$ | 69 | Tm | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{13}$ | 105 | Unp | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^3$ |
| 34 | Se | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^4$ | 70 | Yb | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$ | 106 | Unh | $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^4$ |
| 35 | Br | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^5$ | 71 | Lu | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^1$ | | | |
| 36 | Kr | $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^6$ | 72 | Hf | $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^2$ | | | |



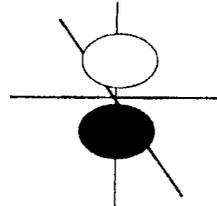
المدار (s)



P_x

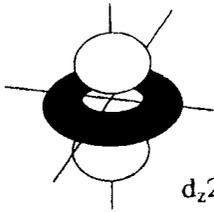


P_y

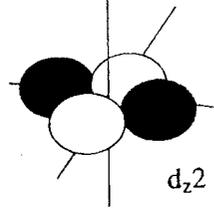


P_z

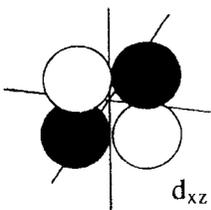
المدارات p



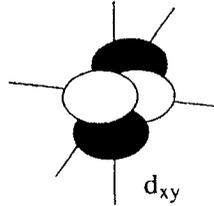
d_z^2



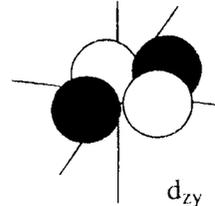
$d_z^2 - y^2$



d_{xz}



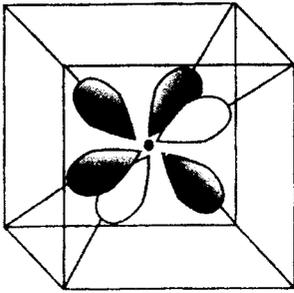
d_{xy}



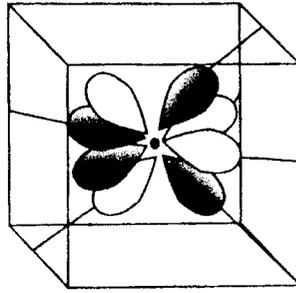
d_{yz}

المدارات (d)

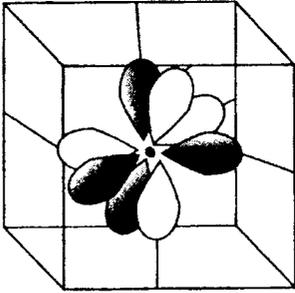
شكل ٢-٣ (أ) : أشكال المدارات (s, p, d)



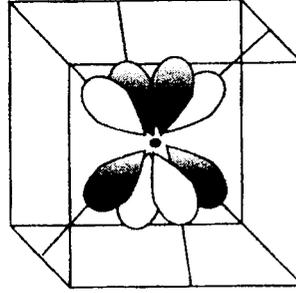
$$f_{xz^2}$$



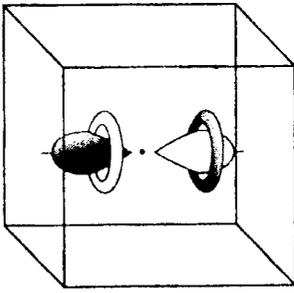
$$f_y(z^2 - x^2)$$



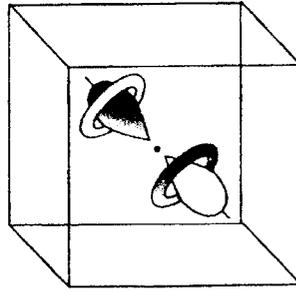
$$f_z(x^2 - y^2)$$



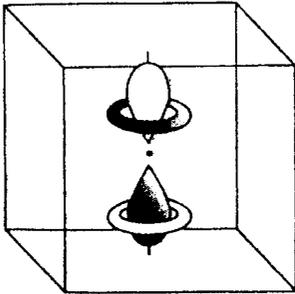
$$f_x(z^2 - y^2)$$



$$f_{x^3}$$



$$f_{y^3}$$



$$f_{z^3}$$

المدارات (f)

شكل ٢-٣ (ب): أشكال مدارات (f)

٢-٢ الحجب

٢-٢-١ تمهيد

تعد طاقة الإلكترون في ذرة ما دالة للمقدار $\left(\frac{z^2}{e^2}\right)$ في المعادلة:

$$E = f\left(\frac{z^2}{e^2}\right) \dots\dots\dots (2-2)$$

حيث:

z العدد الذري أو شحنة النواة

n عدد الكم الرئيس

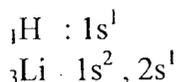
E طاقة الإلكترون

f دالة حالة

ولما كانت الزيادة في الشحنة النووية بين الذرات أكبر بكثير من زيادة عدد الكم الرئيس يمكن تصور أن طاقة التأين (وهي الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون من الذرة في الحالة الغازية) تزداد بزيادة العدد الذري والواقع خلاف ذلك، كما يتضح من مقارنة قيم طاقات التأين لبعض العناصر:

| | | |
|--------------------|-----------|----------------------------------|
| ${}^1\text{H}$ | $(n = 1)$ | $E = 1312 \text{ k.J.mol}^{-1}$ |
| ${}^3\text{Li}$ | $(n = 2)$ | $E = 250 \text{ k.J.mol}^{-1}$ |
| ${}^{11}\text{Na}$ | $(n = 3)$ | $E = 496 \text{ k.J.mol}^{-1}$ |
| ${}^{19}\text{K}$ | $(n = 4)$ | $E = 418.5 \text{ k.J.mol}^{-1}$ |

عند مقارنة قيم الطاقة لعنصري الهيدروجين والليثيوم يلاحظ التالي:



أ - وجود الإلكترون الثالث في ذرة الليثيوم وحيداً في الغلاف (2s) بمساحة كبيرة نسبياً.

ب - تتافر هذا الإلكترون مع إلكترون الغلاف (1s).

ج- أن إلكتروني (1s) تحجب إلكترون الغلاف (2s) عن النواة، ونتيجة لذلك يمكن القول إنه:

١ - تقل قيمة طاقة تأين ذرة الليثيوم عن القيمة المتوقعة.

٢ - تتفق القيمة الجديدة للطاقة مع شحنة نووية فعالة تحسب من المعادلة التالية:

$$z^* = z - s \quad (2-3)$$

حيث:

s ثابت الحجب

z الشحنة النووية

z^* الشحنة النووية الفعالة

٢ - ٢ - ٢ حساب الشحنة النووية الفعالة

يتم حساب الشحنة النووية الفعالة للذرة باتباع مجموعة من القواعد توصل إليها العالم سلاتر (J.Slater) للإلكترونات الموجودة في كل من الغلافات (s, p, d, f) وفق ما يلي:

أولاً: حسابها للإلكترونات في (ns و np):

يفضل قبل حساب الشحنة النووية الفعالة وفق هذه القواعد كتابة الترتيب الإلكتروني للعنصر بالطريقة التالية:

(1s) (2s 2p) (3s 3p) (3d)

أما القواعد فهي:

١ - إهمال الإلكترونات الواقعة على يمين مجموعة (ns, np) أي s (n+1) و (n+1) p إلخ .

٢ - تحجب الإلكترونات الموجودة في (np) أو (ns) بمقدار (0.35) لكل منهما.

٣- تحجب الإلكترونات الموجودة في s (n-1) أو p (n-1) بمقدار (0.85) لكل إلكترون.

٤ - تحجب الإلكترونات الموجودة في s (n-2) أو p (n-2) فما دونه بمقدار (1.0).

ثانياً : حسابها للإلكترونات في الغلافين (nd و nf):

١ - تبقى القاعدتان الأولى والثانية من أولاً كما هما، أما القاعدتان الثالثة والرابعة فتصبحان:

أ - تحجب إلكترونات الغلاف (nd) أو (nf) بمقدار (0.35).

ب - تساهم جميع الإلكترونات الواقعة على يسار المجموعة (nd) أو (nf) بمقدار (1.0)، بمعنى أن حجبها يكون تاماً.

مثال ٢-١: أوجد الشحنة النووية الفعالة (z) لأحد إلكترونات تكافؤ عنصر

الفسفور (P).

$${}_{15}P: (1s)^2 (2s 2p)^8 (3s 3p)^5$$

$$s = (4 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (2 \times 1.0)$$

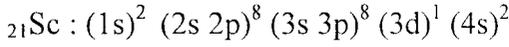
$$s = 10.2$$

$$z^* = z - s$$

$$z^* = 4.8$$

مثال ٢ - ٢ : أوجد قيمة z^* لأحد إلكترونات تكافؤ عنصر السكندنيوم (Sc)

في كل من (4s) و (3d).



لإيجاد z^* لإلكترون 4s

$$s = (1 \times 0.35) + (9 \times 0.85) + (10 \times 1.0)$$

$$s = 18$$

$$z^* = 21 - 18 = 3$$

وبالنسبة لإلكترون الغليف (3d)

$$s = (8 \times 0.35) + (10 \times 1.0)$$

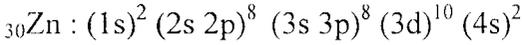
$$s = 16.8$$

$$z^* = 21 - 16.8 = 4.2$$

مثال ٢ - ٣ : أوجد الشحنة النووية الفعالة (z^*) لأحد إلكترونات تكافؤ عنصر

الخاصين (Zn) في الغليف (4s) ثم احسبها لأحد إلكترونات

الغليف (3d) للعنصر نفسه.



إيجاد (z) لإلكترون الغليف (4s):

$$s = (1 \times 0.35) + (18 \times 0.85) + (10 \times 1.0)$$

$$s = 25.65$$

$$z^* = 30 - 25.65 = 4.35$$

أما بالنسبة لإلكترون الغليف (3d) فتحسب كما يلي:

$$s = (17 \times 0.35) + (10 \times 1.0)$$

$$s = 15.95$$

$$z^* = 30 - 15.95 = 14.05$$

مثال ٢ - ٤ : أوجد قيمة (z^*) لأحد إلكترونات التكافؤ في الغلاف (4p) لعنصر

(Ge).

$${}_{32}\text{Ge} : (1s)^2 (2s 2p)^8 (3s 3p)^8 (3d)^{10} (4s 4p)^4$$

$$s = 3 \times 0.35 + 18 \times 0.85 + 10 \times 1.0$$

$$s = 26.35$$

$$z^* = 32 - 26.35 = 5.65$$

مثال ٢ - ٥ : أوجد z^* لأحد إلكترونات تكافؤ عنصر السيريوم (Ce) في

الغلافين (6s) و (4f) .

$${}_{58}\text{Ce} : (1s)^2 (2s 2p)^8 (3s 3p)^8 (3d)^{10} (4s 4p)^8 (4d)^{10} (4f)^2 (5s 5p)^8 (5d)^0 (6s)^2$$

في الغلاف 4f

$$s = 19 \times 0.35 + 28 \times 1 = 34.65$$

$$z^* = 58 - 34.65 = 23.35$$

في الغلاف 6s

$$s = (1 \times 0.35) + (8 \times 0.85) + (48 \times 1)$$

$$s = 55.15$$

$$z^* = 58 - 55.15 = 2.85$$

٢ - ٣ الترتيب الإلكتروني للثنائيات

درس كثير من العلماء الترتيب الإلكتروني لعناصر اللانثانيدات وأعطوه المزيد من الاهتمام لأهميته في فهم الكيفية التي يمكن للعنصر فيها أن يتحد مع العناصر والمركبات الأخرى، ويختلف الترتيب الإلكتروني لهذه العناصر عن العناصر الأخرى؛ لأنه لا يخضع لقاعدة محددة يمكن باتباعها كتابته للعنصر، والسبب في

ذلك إمكانية وجود إلكترون واحد أو أكثر في الغلاف (5f) لبعض العناصر اللانثانية. تتقارب مستويات الطاقة في كل من الغلاف (5d) و (4f) لكل من اللانثانيدات والعناصر التي تليها في الجدول الدوري. فجد أن الإلكترون السابع والخمسين في ذرة عنصر اللانثيوم ($57La$) يفضل الغلاف (5d) على الغلاف (4f)، وبالتالي لا تبدأ الإلكترونات بشغل الغلاف (4f) إلا بعد هذا العنصر، وهناك بعض العناصر التي يكون فيها الغلاف (5f) خالياً تماماً من الإلكترونات. وحقيقة يكاد ينعدم الفرق في الطاقة بين الترتيب الإلكتروني ($5d^{n+1} 4f^m$) و ($5d^n 4f^{m+1}$) مما يمكن من اعتماد الصيغة التالية للتوزيع الإلكتروني :

$$4f^n 5d^1 6s^2$$

وهذا بناء على عدد الأكسدة الشائع لهذه العناصر. وبمعنى آخر فإن أكثر أعداد الأكسدة ثباتاً هو الحالة الثلاثية (+3)، وهو العدد الذي ينتج من نزع ثلاثة إلكترونات من كل من الغلافين (6s) و (5d)، وهناك استثناءات لهذه القاعدة إلا أنها غير مهمة من وجهة النظر الكيميائية.

تجدر الإشارة إلى تأثير مستويات الطاقة للمدارات بالشحنة النووية، وبوجود الإلكترونات في المدارات المختلفة، وبالتالي فإن الترتيب الإلكتروني المفترض في (جدول ٢ - ٥) ليس مطلقاً خاصة بالنسبة لكاتيونات العناصر الثقيلة، فمثلاً ترتيب المستويات الطاقية التالي:

$$3d > 4s \quad \text{و} \quad 4d < 5p$$

$$4d < 5p$$

ليس بالضرورة صحيحاً للعناصر الثقيلة.

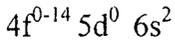
ويمكن إيجاز بعض النقاط المتعلقة بالترتيب الإلكتروني بما يلي:

١ - اتفاق مجموعة من العلماء الذين ساهموا بمجهودات كبيرة للتوصل إلى الترتيب الإلكتروني الصحيح للعناصر، ومن هؤلاء العلماء كل من هارسون (Harrison) ورسل (Russel) وألبرتسون (Albertson) وميقرز (Meggers) -

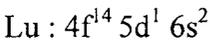
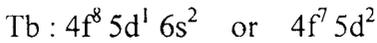
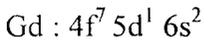
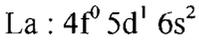
على بعض الأسس لكتابة الترتيب الإلكتروني لعناصر اللانثانيدات، ومنها:
أ - تحديد الترتيب الإلكتروني لكل من عناصر (Pm, Tp, Dy, Ho, Er) في الحالة المستقرة كما في الجدول (٢-٥).

ب - تحديد الترتيب الإلكتروني للأيونات الأحادية (Ln^+) لبقية العناصر الأخرى وهي عناصر (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tm, Yb, Lu).

٢ - توقع العالم هوند أن الترتيب الإلكتروني للذرات المتعادلة للعناصر اللانثانية هو:



ولقد اتضح فيما بعد أن الترتيب الإلكتروني لبعض العناصر بوجود إلكترون (أو ربما أكثر) في الغلاف (5d) هو:



ويمكن تبرير وجود هذا الإلكترون في (5d) لعنصر الجادولينيوم (Gd) مثلاً بأن توزع سبعة إلكترونات في (4f) يحقق له ثباتاً أكثر بنصف امتلاء الغلاف (4f) من توزع جميع الإلكترونات الثمانية بين مدارات الغلاف (4f) الفرعية، أما عنصر

(Lu) فوجود أربعة عشر إلكترونًا في المدارات الفرعية لـ (4f) جعل الإلكترون الخامس عشر يشغل الغلاف (5d).

٣ - يمكن أن تعزى بعض أوجه الشبه في الخواص الكيميائية بين عناصر المجموعة لوجود الغلاف (4f) بمداراته الفرعية السبعة التي تتسع لـ (14) إلكترونًا وإمكانية انتقال الإلكترونات بينها، وإن كان هذا الدور ثانويًا.

٤ - طبيعة مستويات الطاقة الناتجة هي بسهولة فقد ثلاثة إلكترونات من الغلافين (6s, 5d) لتكوين الحالة التأكسدية الثلاثية.

٥ - لا تدخل إلكترونات الغلاف (4f) في تكوين الروابط الكيميائية، ولكن يمكن أن تتأثر قليلاً بمجالات الذرات المجاورة.

٦ - تلعب إلكترونات الغلاف (4f) دوراً مهماً في الخواص الطبيعية كالمغناطيسية والظيفية لكثير من عناصر المجموعة.

يبين الجدول (٢-٥) الترتيب الإلكتروني لعناصر اللانثانيدات في الحالة المستقرة.

جدول (٢ - ٥) الترتيب الإلكتروني للثانيدات في الحالة المستقرة

| العنصر | العدد الذري | الترتيب الإلكتروني | | | |
|--------|----------------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|
| | | المفترض | | الملاحظ | |
| Sc | 21 | $18[\text{Ar}]4s^2$ | $3d^1$ | $18[\text{Ar}]4s^2$ | $3d^1$ |
| Y | 39 | $36[\text{Kr}]5s^2$ | $4d^1$ | $36[\text{Kr}]5s^2$ | $4d^1$ |
| La | 57 | $54[\text{Xe}]6s^2$ | $5d^1$ | $54[\text{Xe}]6s^2$ | $5d^1$ |
| Ce | 58 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^2$ | $5d^0$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^1$ | $5d^1$ |
| Pr | 59 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^2$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^3$ | $5d^0$ |
| Nd | 60 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^3$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^4$ | $5d^0$ |
| Pm | 61 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^4$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^5$ | $5d^0$ |
| Sm | 62 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^5$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^6$ | $5d^0$ |
| Eu | 63 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^6$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^7$ | $5d^0$ |
| Gd | 64 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^7$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^7$ | $5d^1$ |
| Tb | 65 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^8$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^9$ | $5d^0$ |
| Dy | 66 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^9$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^{10}$ | $5d^0$ |
| Ho | 67 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^{10}$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^{11}$ | $5d^0$ |
| Er | 68 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^{11}$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^{12}$ | $5d^0$ |
| Tm | 69 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^{12}$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^{13}$ | $5d^0$ |
| Yb | 70 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^{13}$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14}$ | $5d^0$ |
| Lu | 71 | $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14}$ | $5d^1$ | $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14}$ | $5d^1$ |

٢ - ٤ نتائج الترتيب الإلكتروني

يمكن تقسيم هذه النتائج إلى نوعين هما:

٢ - ٤ - ١ نتائج غير مباشرة

سيتم في هذا الجزء التطرق لبعض حالات الأكسدة المميزة للعناصر مثل (Ln^{2+} , Ln^{3+} , Ln^{4+} , Ln^{5+}) مع الإشارة لما تمتاز به كل حالة أكسدة من خواص وذكر أمثلة للمركبات التي يكون فيها عنصر اللانثانوم ثلاثياً، وكذلك لظاهرة الانكماش اللانثاني للعناصر، وأهم نتائج هذا الانكماش:

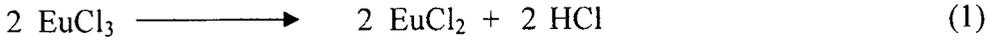
٢-٤-١-١ حالات الأكسدة

تُظهر العناصر اللانثانية حالات أكسدة مختلفة لميلها للوصول لأكثر الأوضاع استقراراً، ومن أهم هذه الحالات الثنائية والثلاثية والرابعة.

أولاً: حالات الأكسدة الثنائية The Divalent State

يكون عدد قليل من عناصر اللانثانيدات حالة الأكسدة الثنائية التي توصف بأنها حالة شاذة، وكانت البداية لتحضير أول عنصر بهذه الحالة التأكسدية في أوائل القرن العشرين (1906) على يد العالمين كاسيس (Cazes) وماتقنون (Matignon) اللذين تمكنا من تحضير أيون (Sm^{2+}) بعملية اختزال كلوريد السماريوم الثلاثي عند درجات حرارة عالية.

كما تمكن بعد ذلك كل من العالمين يوربان (Urbain) وبوريون (Bourion) سنة (1911) من تحضير كلوريد اليوروبيوم الثنائي بعملية اختزال الكلوريد الثلاثي بالهيدروجين:



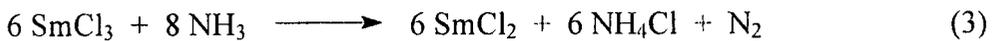
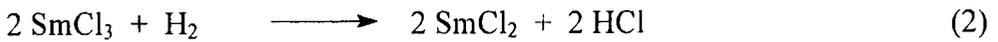
ولعل العمل الأكثر أهمية في هذا المجال هو الحصول على كلوريد اليتيربيوم الثنائي (YbCl_2) باختزال الكلوريد الثلاثي بالهيدروجين على يد كل من العالمين كليم (Klemm) وسكوتش (Schutch) سنة (1929)، وكذلك ما قام به بال (Ball) وينتيما (Yntema) اللذين تمكنا من تحضير أيوني (Eu^{2+} , Yb^{2+}) في المحلول المائي بعملية اختزال إلكتروليتي (Electrolytic Reduction).

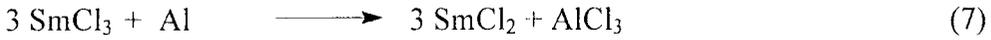
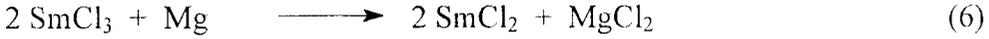
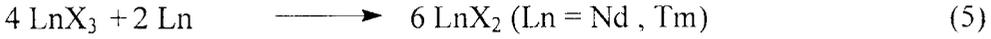
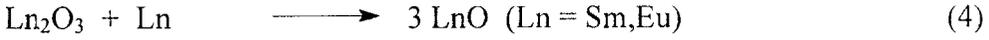
(1) تحضير مركبات اللانثانيدات ثنائية الأكسدة

أمكن تحضير مجموعة من المركبات ثنائية الأكسدة لعناصر اللانثانيدات بعملية الاختزال أو الأكسدة، شملت عناصر (Nd, Eu, Tm, Yb, Lu)، ومن أهم هذه الطرق ما يلي:

١ - اختزال الأملاح بالذرات الحرة والمركبات:

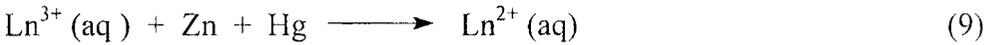
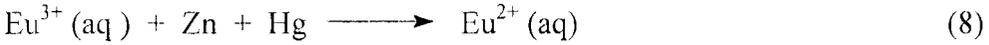
تستخدم هذه الطريقة مع أملاح الفلوريدات والكلوريدات والأكاسيد، ومن أمثلة هذه التفاعلات:



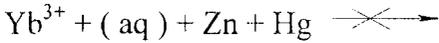
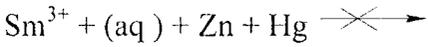


٢ - الاختزال في المحاليل بمملغم الخارصين

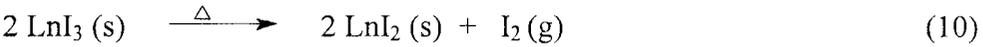
هذه الطريقة مناسبة مع اليوربيوم الثلاثي:



أما السماريوم واليوروبيوم فالاختزال غير ممكن



٣ - الاختزال الحراري لليوديدات اللامائية



(Ln = Sm, Eu, Yb)

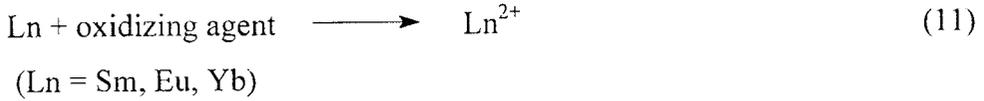
وتزداد قابلية الأكسدة للأيونات (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+}) وفق الترتيب

($\text{Sm}^{2+} < \text{Yb}^{2+} < \text{Eu}^{2+}$)، وبالنسبة للهالوجينات (Cl^- , Br^- , I^-) فإن ترتيبها هو

($\text{Eu}^{2+} > \text{Yb}^{2+} > \text{Sm}^{2+}$)، ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$)

٤ - الأكسدة:

تتم عملية الأكسدة هذه للعنصر الحر باستخدام العامل المؤكسد المناسب:

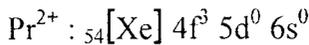


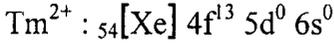
(٢) خواص الأيونات ثنائية الأكسدة

تمتاز الأيونات ثنائية الأكسدة لللانثانيدات بمجموعة من الخواص تميزها عن بقية الأيونات الأخرى للعناصر.

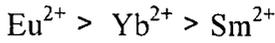
وتوضح قيم أنصاف أقطار البلورات للأيونات الثنائية (crystal radii) لكل من اللانثانيدات وبعض العناصر القلوية الأرضية (alkali Earth metals) وجود تشابه بين مركباتها في خاصتي الذوبانية والتركيب البلوري (crystal structure) لعنصري (Eu, Yb) وعنصري (Sr, Ba)؛ ولذا يستخدم أيونا (Sr^{2+} , Ba^{2+}) في عملية فصل اللانثانيدات عن بعضها كما سيتضح ذلك عند مناقشة موضوع فصل العناصر في الفصل الرابع.

تتصف بعض الأيونات ثنائية الأكسدة لعناصر اللانثانيدات بثبات مميز يعزى بالدرجة الأولى للترتيب الإلكتروني لهذه الأيونات، ويتميز بهذه الصفة أيونا اليوربيوم واليتربيوم الثنائيين، حيث يوجد في الغلاف (4f) لأيون (Eu^{2+}) سبعة إلكترونات، وهو نصف ما يستوعبه هذا الغلاف، أما أيون (Yb^{2+}) فيوجد في الغلاف (4f) أربعة عشر إلكترونًا، ويمثل هذا العدد كل ما يستوعبه هذا الغلاف. هناك مجموعة من العناصر اللانثانية التي تكون هذه الحالة التأكسدية بنسب متفاوتة من الثبات، وهذه العناصر هي (Pr, Nd, Sm, Tm)، ويمكن إرجاع ذلك الاختلاف في الثبات إلى أسباب حرارية، وحركية إضافة إلى الترتيب الإلكتروني لهذه الأيونات وهو :



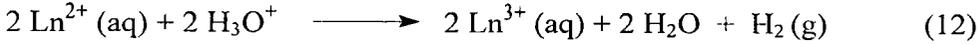


تعد هذه الأيونات عوامل مختزلة تتفاوت في قدرتها على الاختزال، ويمكن الإشارة إلى أن العوامل المختزلة القوية من بين الأيونات الثنائية هي (Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+}) وفق الترتيب التالي:



عدد الإلكترونات في f 7 14 6

لذا تتأكسد العوامل المختزلة (Sm^{2+} , Yb^{2+}) بوجود أيون الهيدرونيوم حسب التفاعل التالي:

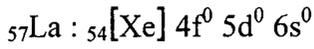


أما أيون (Eu^{2+}) وهو العامل المختزل الأقوى فتحتاج أكسدته لوجود الأكسجين إضافة إلى الهيدرونيوم:

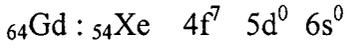


ثانياً: الحالة الثلاثية The Trivalent State

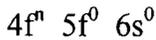
هي الحالة الأكثر ثباتاً، والأكثر شيوعاً لمجموعة العناصر اللانثانية، فتجد مثلاً أن عنصر اللانثانيوم (La) يكون الحالة التأكسدية الثلاثية الثابتة، وسبب الثبات هو أن إزالة ثلاثة إلكترونات تعطي الترتيب الإلكتروني لغاز الزينون الخامل.



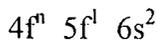
أما عنصريا (Gd, Lu) فيعطيان حالة أكسدة ثلاثية ثابتة بترتيب إلكتروني مميز بوجود سبعة إلكترونات في الغلاف (4f) لعنصر (Gd) [أي نصف ما يستوعبه (4f) من الإلكترونات] أو بامتلاء الغلاف (4f) بالإلكترونات بالنسبة للوتيتيوم في الحالة الثلاثية:



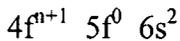
لا يمكن في العناصر الثلاثة السابقة إزالة أكثر من ثلاثة إلكترونات تحت ظروف كيميائية. ولأن نصف القطر للأيونين الأحادي والثنائي (Ln^+ , Ln^{++}) أكبر من الأيون الثلاثي (Ln^{3+})؛ لذا فإن الطاقة المحفوظة (Saved Energy) في عملية التأين أقل من طاقة الهدرجة أو الشبكة البلورية في الأملاح الصلبة للأيونات الثلاثية بالمقارنة بطاقة الشبكة أو التميؤ في الأيونات الأحادية والثنائية. وعلى أي حال فإن الترتيب الإلكتروني المميز لحالة الأكسدة الثلاثية للعنصر هو:



بغض النظر عن الترتيب الإلكتروني للعنصر هل هو من النوع:



أو من النوع:



(١) خواص مركبات اللانثانيدات ثلاثية الأكسدة

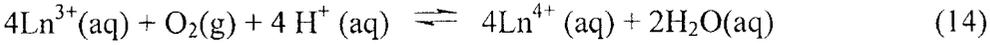
تمتاز مركبات العناصر ثلاثية الأكسدة بعدد من الخواص يمكن إجمالها فيما

يلي:

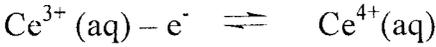
(أ) الأكسدة والاختزال

الأكسدة

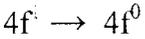
يمكن أكسدة الأيون الثلاثي لعنصر لانثاني بوجود عامل الأكسدة المناسب، ويعبر عن التفاعل بكمية الطاقة اللازمة لنزع الإلكترون لتكوين الأيون الرباعي كما يلي:



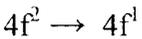
وتميل عناصر (Ce, Pr, Tb) لتكوين الأيون الرباعي:



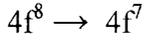
يعد هذا الأيون عاملاً مؤكسداً قوياً في المحاليل المائية (طاقة الاختزال تساوي 1.74 volt)، كما يمتاز بالثبات لأن فقده الإلكترون يجعله بوضع أكثر استقراراً يتحقق بعدم وجود إلكترون في الغلاف (4f):



أما عنصر (Pr) فيعطي الحالة الرباعية ولكنها أقل ثباتاً من الحالة الرباعية لعنصر (Ce)، والسبب هو الترتيب الإلكتروني (Pr^{4+}) الذي يمتاز بوجود إلكترون واحد في الغلاف (4f).

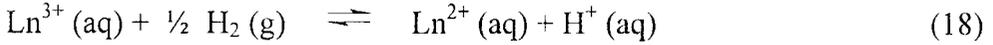


ويمتاز العنصر الثالث المكون للحالة التأكسدية الرباعية (Tb) بثبات الترتيب الإلكتروني للغلاف (4f) حيث توجد سبعة إلكترونات :

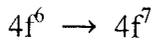


الاختزال:

يعبر عن تفاعل الاختزال بمقدار الطاقة المنطلقة عند اتحاد أيوني الغاز ليكونا المركب المائي، وهذه هي طاقة التميؤ:



وتقاوم عناصر اللانثانيدات الثلاثية التكافؤ الاختزال إلى حالة الأكسدة الثنائية عدا عناصر (Nd, Sm, Eu, Yb, Lu)، وقد أمكن من معرفة قيم حرارات التكوين لهذه العناصر الاستدلال على أنها عوامل مختزلة قوية جداً، ويلاحظ أن أيوني (Sm^{2+} , Lu^{2+}) غير ثابتين بالنسبة لأيوني (Eu^{2+} , Yb^{2+})، اللذين يمتازان بثبات سببه الترتيب الإلكتروني المميز لهما بهذه الحالة التأكسدية:



(ب) ثبات الحالة الثلاثية

يمكن أن يعزى ثبات الحالة الثلاثية للعوامل التالية:

١ - الانخفاض في طاقة التآين، أي الانخفاض في الطاقة اللازمة لتكوين الأيون الصلب بعد انتزاع الإلكترون من الذرة المتعادلة.

٢ - الارتفاع في طاقة الشبكة البلورية، أي الارتفاع في الطاقة الناتجة عن اتحاد الأيونين الصلبين لتكوين المركب الصلب.

٣ - الارتفاع في طاقة التميؤ

وهي الطاقة الناتجة عن اتحاد الأيونين المائيين لتكوين المركب المائي وتعطى بالمعادلة:

$$\Delta H = -\frac{N_A z^2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\sum} \frac{1}{\sum^2} \frac{\partial E}{T}\right) \quad (2-4)$$

حيث :

N_A عدد أفوقادرو

T درجة الحرارة

z الشحنة النووية

E شحنة الإلكترون

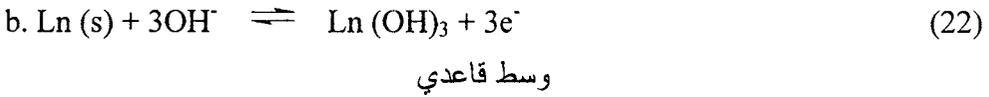
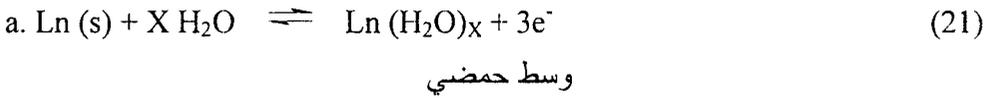
r نصف قطر الأيون

Σ ثابت العزل

٤- الترتيب الإلكتروني المميز

تمتاز مجموعة من العناصر بالحالة التأكسدية الثلاثية الثابتة، ويعزى هذا الثبات- كما أشير إلى ذلك سابقاً- إلى وصول العنصر بحالته الثلاثية إلى الترتيب الإلكتروني المميز للغاز الخامل؛ وذلك لعنصر (La) أو لترتيب إلكتروني مميز بنصف امتلاء كما في ($Gd^{3+}, 4f^7$) أو امتلاء كامل كما في ($Lu^{3+}, 4f^{14}$).

ويمكن القول إنه يسهل تحول المعدن إلى حالة الأكسدة الثلاثية في الوسطين الحمضي والقاعدي يؤكد ذلك التفاعلات التاليان:

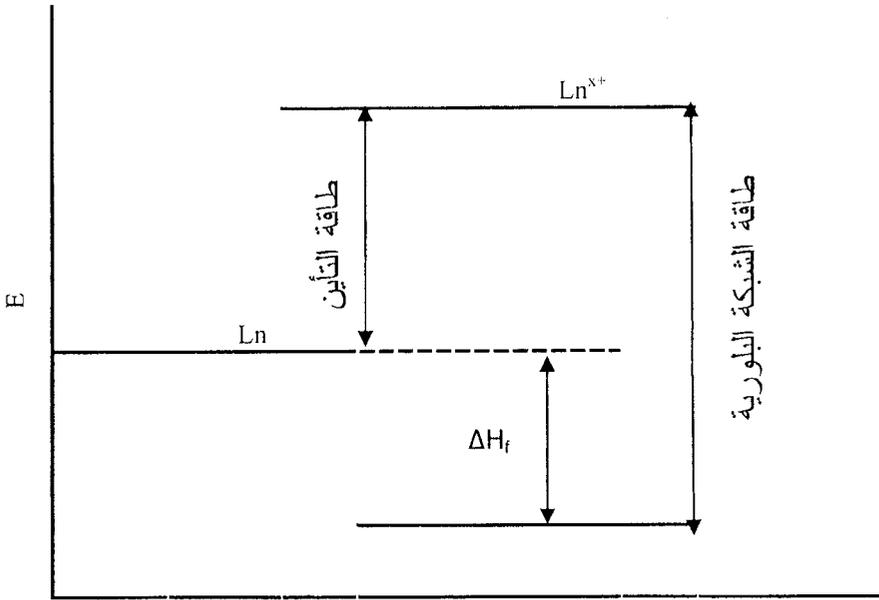


وهذا بدوره يؤكد قوة القدرة الاختزالية لهذه العناصر مما يقتضي انخفاض الطاقة المطلوبة لتكوين هذه الأيونات الثلاثية، وكذلك ارتفاع طاقة التميؤ المبتنة عندما تُمتأ الأيونات الثلاثية في الحالة الغازية. وتجدد الإشارة هنا إلى تحول كل العناصر من الحالة الرباعية عدا (Ce^{4+}) والثنائية عدا (Eu^{2+}) إلى الحالة الثلاثية في الوسط المائي.

(ج) الرابطة الأيونية The Ionic Bond

تمتاز مركبات هذه العناصر بدرجات انصهار وغلجان عالية، كما تمتاز بالتوصيل الكهربائي الجيد لمصهور هذه المركبات، وهذه يستدل بها على الرابطة

الأيونية التي تتميز بكم قيم طاقاتها، ويمكن أن يعزى تكوين الرابطة الأيونية لما تتميز به العناصر اللانثانية من خاصية معدنية (Electropositivity)، وبالتالي انخفاض طاقة التأين، وقوة تفاعل شبيهة بعنصر الكالسيوم . وإذا أخذنا في الاعتبار الارتفاع في طاقة الشبكة البلورية نجد أن العوامل مواتية لتكوين الرابطة الأيونية، بمعنى آخر فإن طاقة التكوين للمركب الأيوني (ΔH_f^0) عالية القيمة سلباً. انظر الشكل ٢-٤ :



شكل: ٢-٤ رسم يوضح قيمة طاقة التكوين (مجموع طاقة التأين الموجبة وطاقة الشبكة البلورية السالبة).

(د) الذوبانية في الماء

يمكن تصنيف مركبات اللانثانيدات ثلاثية الأكسدة من حيث الذوبان في الماء إلى نوعين هما:

- ذائبة في الماء

تضم مجموعة من مركبات المعادن ثلاثية الأكسدة تذوب في الماء، لعل أهمها الكلوريدات، والأيديدات، والنترات، والخلات، والبرومات، وعدد من النترات المزدوجة.

- غير ذائبة في الماء

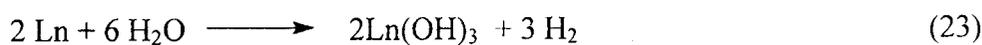
من أمثلة هذا النوع من المركبات الفلوريدات، والأكاسيد، والهيدروكسيدات، والكربونات، والفوسفات، والكرومات، والأكسالات، ولقد حاول العديد من العلماء تفسير صفة الذوبانية لمركبات اللانثانيدات وذلك على أساس الاختلاف في أنصاف الأقطار الأيونية، ولكن وجدوا صعوبة في ذلك، لأن صفة الإذابة تختلف من ملح لآخر، فالهيدروكسيدات $\text{Ln}(\text{OH})_3$ مثلاً تقل ذوبانيتها في الماء بنقص أنصاف أقطار أيوناتها، بينما تزداد ذوبانية أملاح الماجنسيوم المزدوجة $\text{LnMg}_3(\text{NO}_3)_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ بنقص نصف القطر الأيوني. كما لوحظ أيضاً أن هناك تفاوتاً في هذه الصفة بين أملاح اللانثانيدات نفسها حيث يلاحظ الاختلاف بين أملاح عناصر مجموعة السيريوم (cerium group) ومجموعة اليتريوم (ytterium group) يمكن إجماله فيما يلي:

١ - مجموعة السيريوم The Cerium Group

يطلق على هذه المجموعة أيضاً اسم العناصر الخفيفة أو المجموعة الأولى، وتضم عناصر (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)، والملاحظ على هذه المجموعة ما يلي:

- ذوبان نتراتها في الماء بسهولة.
- ذوبان نتراتها في حمض النتروجين بصعوبة مع التسخين.

- عدم ذوبان بقية أملاحها بالماء بينما تذوب أملاح العناصر القلوية الأرضية فيه.
- تتصف بقاعدية عالية مشابهة لقاعدية مركبات عنصري الكالسيوم والسترانشيوم القلويين الأرضيين، وبسهولة امتصاص أكاسيدها لغاز ثاني أكسيد الكربون من الهواء، كما إنها تتميز بتفاعلها الشديد مع الماء مطلقة الهيدروجين:



٢ - مجموعة اليتريوم The Yttrium Group

هي المجموعة الثانية من العناصر التي تسمى بالعناصر الثقيلة، وتضم العناصر التالية (Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ، والملاحظ على مركبات هذه المجموعة ما يلي:

- أنها لا تذوب في الأحماض حتى مع التسخين الشديد.
- أن كربوناتها لا تذوب بالماء، ولكن يسهل الذوبان بوجود أيون الكربونات.
- لا تذوب أكسالاتها في الماء، ويسهل هذا الذوبان بوجود أيون الأكسالات.
- أنها أقل قاعدية من المجموعة الأولى، وتشابه في قاعديتها عنصر الألمونيوم.

ويوضح الجدول (٢-٦) بعض أوجه الاختلاف بين مركبات المجموعتين.

جدول ٢ - ٦ الاختلاف في الذوبانية بين المجموعتين

| الأيون السالب | مجموعة السيريوم | مجموعة اليتريوم |
|------------------------------------|---------------------------|-----------------------|
| Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- | ذائب | ذائب |
| ClO_4^- , BrO_3^- | — | — |
| $C_2H_3O_2^-$ | — | — |
| F^- | غير ذائب | غير ذائب |
| OH^- | غير ذائب | غير ذائب |
| HCO_2^- | يذوب بنسبة قليلة | يذوب بنسبة قليلة |
| $C_2O_4^{2-}$ | غير ذائب في $C_2O_4^{2-}$ | يذوب في $C_2O_4^{2-}$ |
| CO_3^{2-} | غير ذائب في CO_3^{2-} | يذوب في CO_3^{2-} |
| NO_3^- | متوسط الذوبان | ذائب بنسبة قليلة |
| PO_4^{3-} | غير ذائب | غير ذائب |

والواقع أنه ليس هناك سبب محدد يمكن أن تعزى إليه عملية الذوبان للمركبات اللانثانية وإن بذلت جهود كبيرة لمعرفة المركبات الذائبة، ويوضح جدول (٢-٧) التالي بعضاً منها لعدد من المركبات اللانثانية عند درجات حرارة مختلفة:

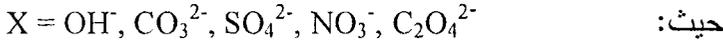
جدول ٢ - ٧ بعض الأملاح اللانثانية في (100 g) من الماء

| الكاتيون | $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (20°C) | $\text{Ln}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (25°C) | $\text{Ln}[(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25° C) | $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20°C) |
|------------------|--|---|---|---|
| Y^{3+} | 9.76 | - | 28 | 217.0 |
| La^{3+} | - | 462.1 | 103.7 | - |
| Ce^{3+} | 9.43 | - | 79.5 | - |
| Pr^{3+} | 12.74 | 196.1 | 64.1 | - |
| Nd^{3+} | 7.00 | 151.3 | 56.1 | 243.0 |
| Pm^{3+} | - | - | - | - |
| Sm^{3+} | 2.67 | 117.3 | 35.2 | 218.4 |
| Eu^{3+} | 2.56 | - | - | - |
| Gd^{3+} | 2.89 | 110.5 | 23.0 | - |
| Tb^{3+} | 3.56 | 133.2 | 12.6 | - |
| Dy^{3+} | 5.07 | - | 8.24 | - |
| Ho^{3+} | 8.18 | - | - | - |
| Er^{3+} | 16.00 | - | 1.78 | - |
| Tm^{3+} | - | - | - | - |
| Yb^{3+} | 34.78 | - | 1.2 | - |
| Lu^{3+} | 47.27 | - | - | - |

(٢) مركبات اللانثانيدات ثلاثية الأكسدة

The Trivalent Lanthanides Compounds

أمكن التعرف على الشكل البلوري لمركبات المعادن ثلاثية الأكسدة باستخدام جهاز أشعة إكس (X-rays)، واستدل به على وجود الأيون الثلاثي على هيئة مركبات بلورية صيغتها (LnX_3)



ومما تجدر الإشارة إليه هنا أن قاعدية المركبات الهيدروكسيدية تزداد بازدياد الوزن الذري للعنصر، ويمكن ترسيبها من المحاليل بإضافة محلول قلوي مخفف ولا تذوب في الكميات الفائضة من القاعدي إذا كانت على هيئة أملاح مثل (LnX_3) حيث $(X = F^-, Cl^-, Br^-, PO_4^{3-})$ ، وتتميز هذه الأيونات بمقاومتها للحرارة بشكل عام، كما تتميز الفلوريات بشكل خاص بعدم الذوبانية حتى في الوسط الحمضي، وتستخدم هذه الخاصية للكشف على هذه العناصر. يكون فلوريد الإسكانديوم (ScF_3) المعقد (ScF_6^{3-}) عند إضافة فائض من الفلوريد إليه وبالتالي يذوب في هذا الوسط، أما فلوريدات العناصر الأخرى فضعيفة الذوبان في حمض (HF) . من ناحية أخرى فإن الكلوريدات تترسب من محاليلها على هيئة الملح $(MOCl)$ عند التسخين ما عدا الإسكانديوم فهو يعطي الأكسيد مباشرة.

ثالثاً الحالة الرباعية The Tetravalent State

تكوّن مجموعة من العناصر اللانثانية حالة الأكسدة الرباعية، وهي عناصر (Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy) ، ومثل الحاليتين الثنائية و الثلاثية تميل بعض العناصر مثل (Ce, Tb) لتكوين هذه الحالة التأكسدية، لأن وصولها للثبات المنشود يتحقق

بترتيب إلكتروني مميز للغليف (4f). ومن ناحية أخرى فإن حالة الأكسدة الرباعية تشبه الثنائية في كونها حالة شاذة لعناصر اللانثانيدات.

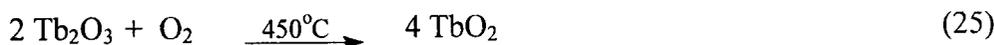
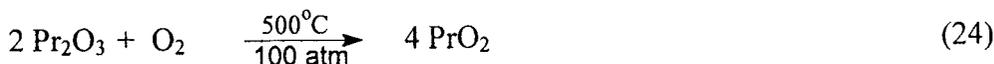
(١) تحضير مركبات اللانثانيدات رباعية الأكسدة

أمكن الحصول على المركبات بطرق مختلفة تعتمد على الأكسدة ، يمكن الإشارة إليها بشكل موجز فيما يلي:

(أ) الأكسدة

الأكسدة بالأكسجين

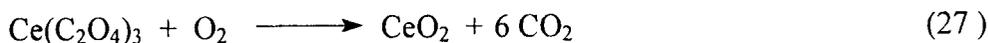
أمكن باستخدام هذه الطريقة الحصول على أكاسيد اللانثانيدات ذات الصيغة (LnO_2) لعناصر (Ce, Pr, Tb) وذلك عند التسخين لدرجات عالية للأكاسيد الثلاثية كما يتضح من المعادلتين التاليتين:



كما أمكن الحصول على أكسيد السيريوم (CeO_2) بعملية الحرق المباشر لمعدن السيريوم في الهواء:



أو من حرق أكسالات السيريوم في وجود الأكسجين كما في التفاعل التالي:

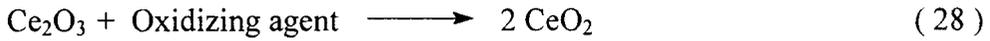


ويمتاز أكسيد السيريوم الناتج بأنه غير نشط، وبأنه لا يذوب في الأحماض القوية، ولكن يذوب في وجود عوامل مختزلة مثل (Sn^{II}) حيث يتحول السيريوم

الرباعي إلى السيريوم الثلاثي ثم يستعاد السيريوم الرباعي بعد ذلك عند معالجة الثلاثي بعوامل مؤكسدة قوية مثل (Persulphate).

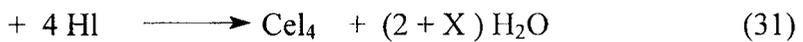
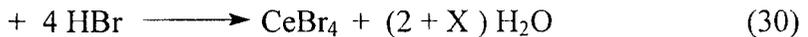
وتجدر الإشارة إلى أن أيون (Ce^{4+}) من أكثر الأيونات ثباتاً في الوسط المائي وفي الحالة الصلبة مقارنة بأيونات اللانثانيدات الأخرى.

كما تم الحصول على أكسيد السيريوم (CeO_2) من أكسيد المركب (Ce_2O_3) بمادة مؤكسدة مثل برمنجات البوتاسيوم في المحاليل المتعادلة أو بوجود (potassium persulphate) في الوسط الحمضي أو بوجود الأكسجين في الوسط القاعدي.

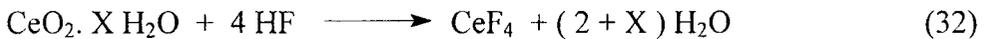


وهناك نوعان من أكاسيد السيريوم الرباعية، الأول: الأكسيد المائي ($CeO_2 \cdot XH_2O$)، ويمتاز بأنه:

- سهل الذوبان في الأحماض.
- ضعيف القاعدية إلا أنه يتفاعل مع الأحماض (HCl, HBr, HI) وفق التفاعلات التالية:



بينما يتفاعل الأكسيد مع HF مكوناً الفلوريد الرباعي:



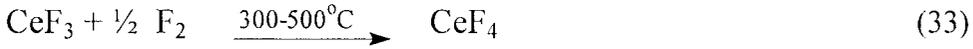
أما النوع الثاني (CeO_2) فمن صفاته:

- ١ - أنه أضعف قاعدية من الأكسيد ($CeO_2 \cdot X H_2O$) لذا لا يتفاعل مع حمضي (HCl, HNO_3).

٢ - أنه أضعف قاعدية من أكسيد السيريوم الثلاثي Ce_2O_3 لصغر نصف قطر الأيون الرباعي عن الثلاثي.

ب - الأكسدة باستخدام الفلورين

أمكن الحصول عند معاملة الفلورين مع الهاليد الثلاثي (CeF_3) عند درجات حرارة تتراوح بين $(300 - 500^\circ C)$ على الهاليد الرباعي (CeF_4) :



كما أمكن تحضيره في الوسط اللامائي نفسه بتفاعل الفلورين مع CeF_3 أو $CeCl_3$ عند درجة حرارة الغرفة، وأمكن أيضاً تحضير فلوريد البرازادوميوم (PrF_4) بطريقة مماثلة.

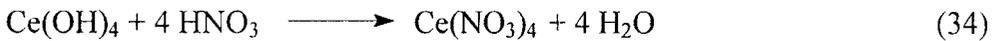
أما بخصوص حالات الأكسدة الأعلى من الرباعية فسيتم التطرق إليها عند الحديث عن الكيمياء التناسقية لعناصر اللانثانيدات*.

ب - التبادل

تستخدم هذه الطريقة لتحضير بعض المركبات اللانثانية باستخدام مجموعة من المركبات مثل:

١ - الهيدروكسيدات

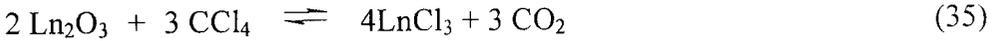
يتفاعل هيدروكسيد السيريوم مع حمض النتروجين ليكون نترات السيريوم وفق التفاعل التالي:



٢ - الأكاسيد

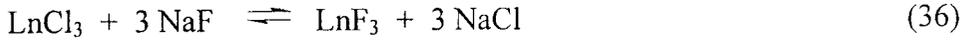
يتفاعل الأكاسيد اللانثاني مع رابع كلوريد الكربون ليتكون كلوريد اللانثانيوم وفق التفاعل التالي:

* أنظر الفصل الثالث.



٣- الهاليدات

يتفاعل الهاليد اللانثاني مع هاليد معدن آخر مثل فلوريد الصوديوم كما في التفاعل التالي:



٢-٤-١-٢ الانكماش اللانثاني The Lanthanides Contraction

يقصد بالانكماش اللانثاني النقص المعتبر والمتتابع في أنصاف أقطار الذرات أو الأيونات مع الزيادة في العدد الذري، أي أن (La) له نصف قطر أكبر من (Lu) بمقدار (0.143 Å)، وأن نصف قطر أيون (La³⁺) أكبر من نصف قطر أيون (Y³⁺) بما قيمته (0.18 Å)، وبالتالي يتوقع أن يصبح نصف قطر أيون (Hf⁴⁺) أكبر من قطر أيون (Zr⁴⁺) بمقدار (0.2 Å)، ولكن بسبب هذا الانكماش يتعادل نصف القطرين لكل من (Hf⁴⁺) و (Zr⁴⁺) والسبب الرئيس لهذا الانكماش هو عدم وجود حجب كاف للإلكترون عند جذبه بالنواة، فمن عنصر (La) إلى (Lu) تزداد الشحنة النووية، وتزداد الإلكترونات بوحدة واحدة في كل خطوة - إلا أنه بسبب الشكل الفراغي لمدارات (4f) - لا يجد الإلكترون المضاف غطاء من الإلكترونات الموجودة في هذا الغلاف فيزداد جذبه من قبل النواة مما يتسبب في انكماش حجم الغلاف (4f) ككل، وبتراكم هذا الانكماش ينتج الانكماش اللانثاني الكلي، وبالرغم من أن هذا الانكماش يستمر من عنصر لآخر إلا أنه غير منتظم كما سيتضح لاحقاً. وقد عرفت الظاهرة من قبل في العناصر الانتقالية وسيتم التطرق لهذه العناصر في عناصر اللانثانيدات وأيوناتها بحالة الأكسدة الثلاثية، وبعض الأمثلة للحالتين الشائبة والرابعة، ويوضح جدول (٢-٨) وشكل (٢-٥) قيم أنصاف أقطار ذرات العناصر اللانثانية والعلاقة بين أنصاف الأقطار وبين الأعداد الذرية.

(١) الانكماش الذري

بالرجوع إلى الجدول ٢-٨ والشكل ٢-٥ يلاحظ الآتي:

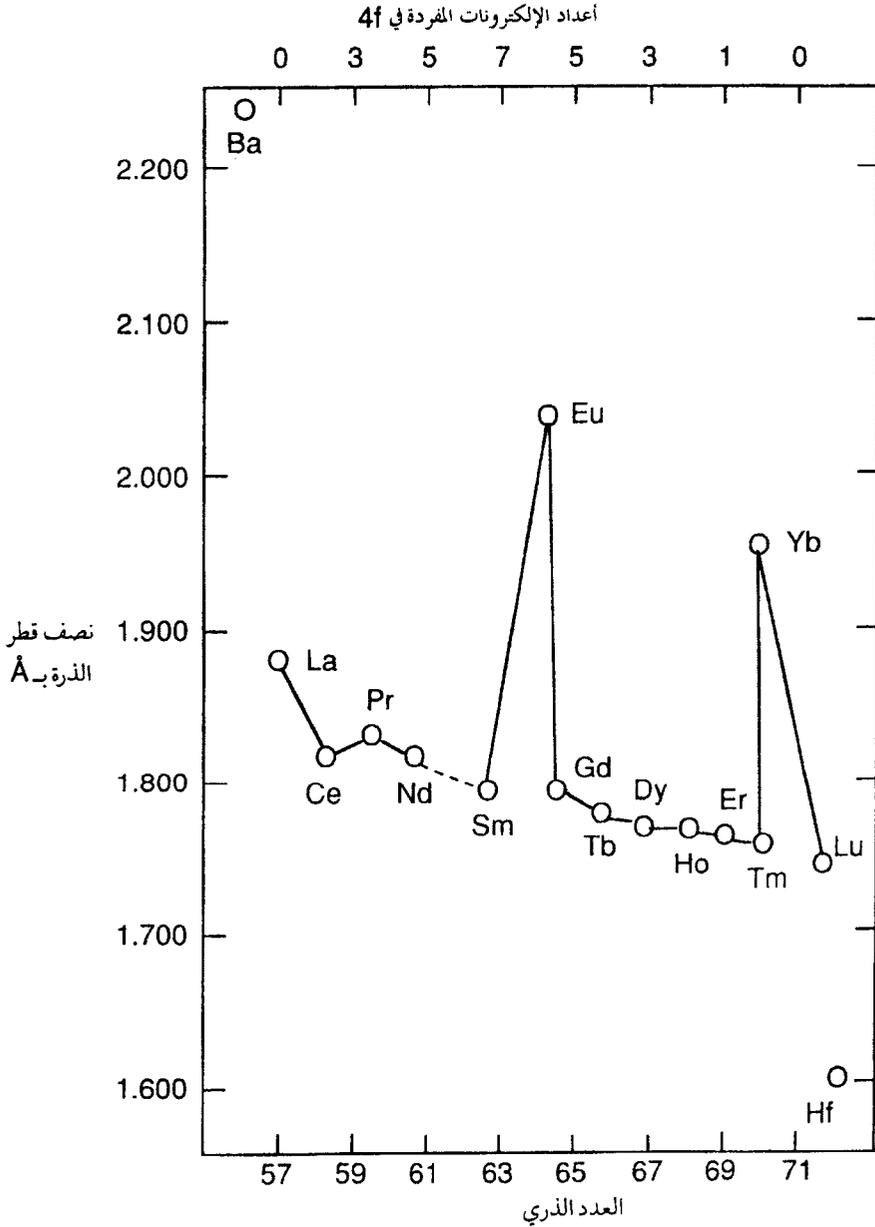
١ - أن نصف قطر ذرة السكندنيوم (1.641.Å) أقل من نصف قطر ذرة اليتيريوم (1.801 Å) حيث يزداد نصف القطر للعناصر في الجدول الدوري في المجموعة الواحدة من أعلى إلى أسفل.

٢ - يبلغ نصف قطر ذرة اللانثانيوم (1.877 Å)، ويبدأ النقص في نصف القطر من اللانثانيوم إلى السيريوم، ويعزى الانخفاض الحاد في نصف القطر عند عنصر السيريوم لميله لتكوين الحالة التأكسدية الرباعية الثابتة بسبب ترتيبها الإلكتروني المميز ($4f^0$).

جدول ٢ - ٨ أنصاف أقطار ذرات وأيونات اللانثانيدات

| الرمز | العدد الذري | نصف القطر الذري | أنصاف أقطار الأيونات A | | |
|-------|-------------|-----------------|------------------------|-----------|-----------|
| | | | Ln^{2+} | Ln^{3+} | Ln^{4+} |
| Sc | 21 | 1.641 | | 0.68 | |
| Y | 39 | 1.801 | | 0.88 | |
| La | 57 | 1.877 | | 1.061 | |
| Ce | 58 | 1.82 | | 1.034 | 0.92 |
| Pr | 59 | 1.828 | | 1.013 | 0.90 |
| Nd | 60 | 1.821 | | 0.995 | |
| Pm | 61 | - | | (0.979) | |
| Sm | 62 | 1.802 | 1.11 | 0.946 | |
| Eu | 63 | 2.042 | 1.09 | 0.950 | |
| Gd | 64 | 1.802 | | 0.938 | |
| Tb | 65 | 1.782 | | 0.923 | 0.84 |
| Dy | 66 | 1.773 | | 0.908 | |
| Ho | 67 | 1.766 | | 0.894 | |
| Er | 68 | 1.757 | | 0.881 | |
| Tm | 69 | 1.746 | 0.94 | 0.869 | |
| Yb | 70 | 1.940 | 0.93 | 0.858 | |
| Lu | 71 | 1.734 | | 0.848 | |

٣ - يعود الخط المتعرج إلى مساره عند عنصر البرازادميوم (Pr) الذي له نصف القطر (1.828 Å) لميله لتكوين حالة الأكسدة الثلاثية.



شكل ٢ - ٥ أنصاف أقطار اللانثانيدات والباريوم والهافنيوم.

٤ - يستمر التدرج في النقص من (Pr) إلى عنصر السماريوم (Sm)، وعند عنصر (Sm) يكون هناك حدة في انخفاض نصف القطر (1.802\AA) لميله لتكوين الأكسدة الرباعية.

٥ - يحصل ارتفاع مفاجئ وحاد (2.042\AA) عند اليوروبيوم (Eu)، والذي يعزى لميل العنصر لتكوين حالة الأكسدة الثنائية الثابتة المميزة بالترتيب الإلكتروني ($4f^7$).

٦ - ينخفض بحدّة نصف القطر من (Eu) إلى الجادولينيوم (Gd)، فنجد أن نصف قطر ذرة الجادولينيوم يساوي (1.802\AA)، ويمكن أن تعزى الحدة في الانخفاض لميل عنصر (Gd) لتكوين الحالة التأكسدية الثلاثية بترتيبها الإلكتروني المميز ($4f^7$).

٧ - يعود التدرج في الانخفاض في نصف القطر من (Gd) إلى الثولوم (Tm) حيث نجد أن نصف قطر عنصر (Tm) يساوي (1.746\AA).

٨ - يتكرر الارتفاع الحاد في نصف القطر مرة أخرى عند عنصر اليتيربيوم (1.940\AA) ومرد ذلك ميل عنصر (Yb) لتكوين حالة الأكسدة الثنائية الثابتة المميزة بترتيبها الإلكتروني ($4f^{14}$).

٩ - ينخفض بحدّة نصف قطر ذرة اللوتيتيوم (1.734\AA) لميل عنصر (Lu) لتكوين حالة الأكسدة الثلاثية الثابتة المميزة بالترتيب الإلكتروني ($4f^{14}$).

١٠ - يعزى الارتفاع البسيط الذي يطرأ على أنصاف أقطار كل من عنصر (Sm, Tm) لميلهما لتكوين حالة الأكسدة الثنائية.

ويمكن تفسير ظاهرة الانكماش اللانثاني بحصول التجاذب بين النواة والإلكترونات في العناصر اللانثانية، والمعلوم أن الغليف ($4f$) يستوعب أربعة عشر إلكترونًا دون أن يحدث تغير في الترتيب الإلكتروني الخارجي للذرات المتعادلة.

وعند مقارنة هذه الظاهرة بمثلها في العناصر الانتقالية يلاحظ أن العناصر اللانثانية تتكشأ بقدر أقل من العناصر الانتقالية، ولعل هذا يعزى لكون قوى التجاذب بين نويات ذرات عناصر اللانثانيدات وإلكترونات الغلاف (4f) أقل من قوى التجاذب بين النويات والإلكترونات في ذرات العناصر الانتقالية. ويمكن القول إن ظاهرة الانكماش اللانثاني وإن كانت ملاحظة في جميع عناصر اللانثانيدات إلا أن الانكماش:

أ - أكبر ما يكون عند إضافة أول إلكترون للغلاف (4f) في عنصر السيريوم ثم بعد وجود سبعة إلكترونات في الغلاف (4f) أي عند عنصري (Gd و Tb) وأخيراً بعد إضافة الإلكترون الرابع عشر للغلاف (4f) أي عند عنصر (Lu) .
ب - أقل ما يكون لعنصري (Eu, Yb) لميلهما لتكوين حالة الأكسدة الثنائية الثابتة.

(٢) انكماش الأيونات

أوضحت الدراسات التي أجريت لأنصاف أقطار أيونات العناصر اللانثانية وجود ظاهرة الانكماش اللانثاني للأيونات الثنائية والثلاثية والرابعة كما يتضح من شكل (٢-٦).

(أ) الأيونات الثنائية

يوجد عدد قليل من العناصر التي تكون حالة الأكسدة الثنائية، ويلاحظ على هذه الأيونات:

١ - كبر قيم أنصاف أقطار أيونات العناصر التي تكون الحالة الثنائية مقارنة بقيم أنصاف الأيونات الثلاثية والرابعة.

٢ - هناك تدرج في النقص في نصف القطر الأيوني من أيون السماريوم (1.11 \AA) إلى أيون اليوربيوم (1.09 \AA) ثم بين أيوني الثوليوم (0.94 \AA) واليثيربيوم (0.92 \AA).

٣ - يعزى ازدياد نصف قطر أيوني (Sm^{2+}) و (Eu^{2+}) لوجود ستة وسبعة إلكترونات في الغلاف (4f) لكل منهما على الترتيب.

٤ - يعزى نقص نصف قطر أيوني (Tm^{2+}) و (Yb^{2+}) لوجود ثلاثة عشر وأربعة عشر إلكترونات في الغلاف (4f) على الترتيب.

٥ - تتقارب قيم أنصاف أقطار أيونات (Sm) و (Eu) و (Tm) و (Yb) الثنائية مع أنصاف أقطار أيونات (Ba) و (Sr) و (Fe) و (Be) على الترتيب (جدول ٢-٨).

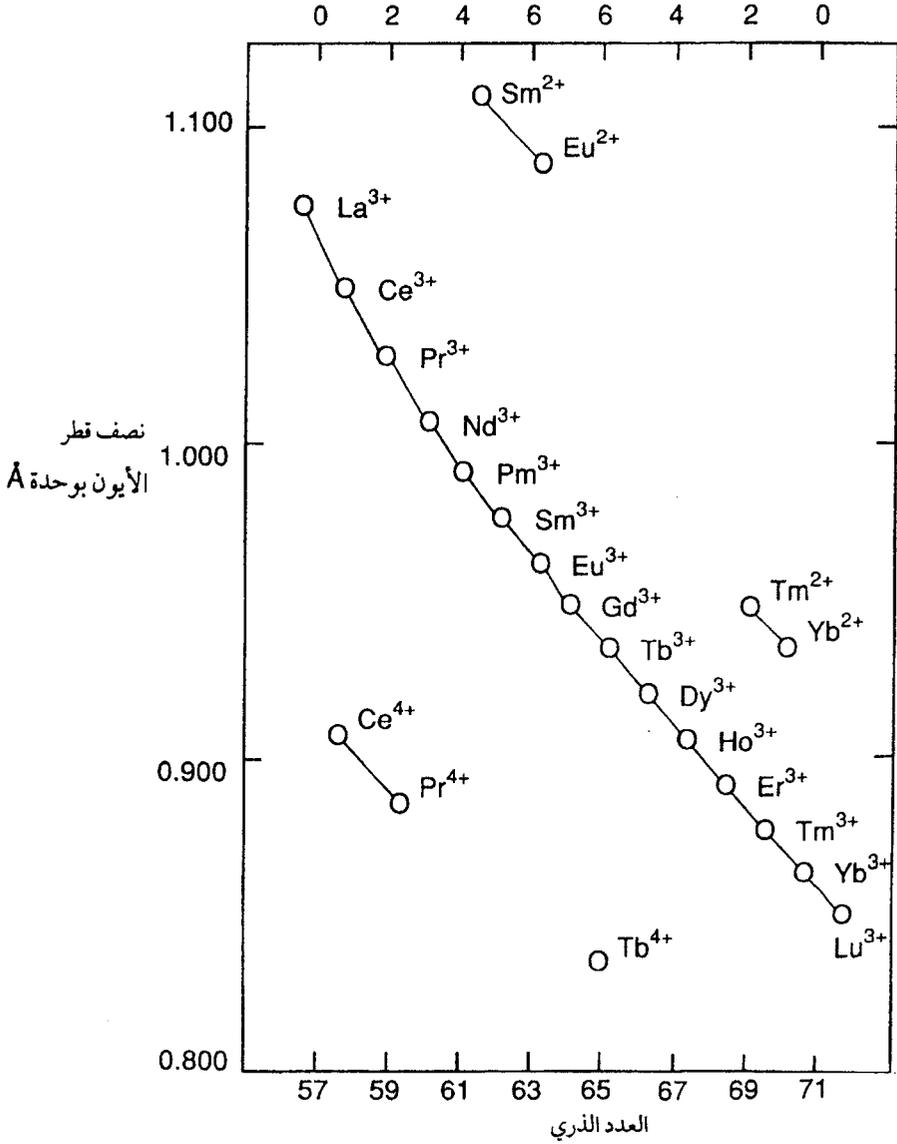
(ب) الأيونات الثلاثية

يلاحظ على هذه الأيونات التدرج في انخفاض أنصاف أقطار أيونات اللانثانيدات من أيون (La^{3+}) الذي يبلغ نصف قطره (1.061 \AA) إلى أيون (Lu^{3+}) الذي له نصف القطر (0.848 \AA)، وتقترب قيمة نصف قطر أيون (La^{3+}) من أيون (Ac^{3+}) التي تساوي (1.11 \AA).

(ج) الأيونات الرباعية

يتدرج النقص في أنصاف الأيونات الرباعية للعناصر اللانثانية من أيون السيريوم الرباعي (0.92 \AA)، إلى أيون التربيوم (0.84 \AA)، وتكون أكبر قيمة لنصف القطر لأيون (Ce^{4+}) حيث لا يحتوي الغلاف (4f) على أي إلكترون، وأصغر قيمة لأيون (Tb^{4+}) الذي يحتوي فيه الغلاف (4f) على سبعة إلكترونات مفردة.

أعداد الإلكترونات المفردة في 4f



شكل ٢-٦ أنصاف أقطار أيونات Ln²⁺, Ln³⁺, Ln⁴⁺

٢-٤-٢ نتائج الانكماش اللانثاني

نشأ عن الانكماش اللانثاني مجموعة من النتائج شملت الخواص الكيميائية (نتائج غير مباشرة)، والطبيعية (النتائج المباشرة) للعناصر اللانثانية:

٢-٤-٢-١ الخواص الكيميائية

هناك تغير تدريجي في الخواص الكيميائية للعناصر ومركباتها، فتزداد قدرة العناصر على تكوين المركبات المعقدة (Complex Compounds) بشحنات موجبة عالية إلا أن الطابع العام لهذه المركبات هو الصفة الأيونية؛ لأن أغلب المركبات تتكون في حالة الأكسدة الثلاثية (Ln^{3+})، ويتحكم حجم هذا الأيون بدعم هذه الصفة الأيونية.

٢-٤-٢-٢ الخواص الطبيعية

يلاحظ على الخواص الطبيعية ما يلي:

(أ) ازدياد درجة الانصهار بزيادة العدد الذري من ($920^{\circ}C$) لعنصر اللانثانيوم إلى ($1652^{\circ}C$) لعنصر اللوتيتيوم، ويشذ عن هذه القاعدة عنصرا اليوروبيوم (Eu)، واليتيربيوم (Yb) اللذان لهما حجم أكبر من بقية العناصر؛ لذا فإن درجتي انصهارهما هما ($826^{\circ}C$) و ($824^{\circ}C$) على الترتيب.

(ب) ازدياد الكثافة بزيادة العدد الذري من عنصر اللانثانيوم (6.17 g/cm^3) إلى عنصر اللوتيتيوم (9.84 g/cm^3)، أما عنصرا (Eu) و (Yb) فيشذان عن هذه القاعدة لكبر حجميهما بالنسبة لبقية العناصر، وتبلغ كثافتهما (5.26 g/cm^3) و (6.98 g/cm^3) على الترتيب.

وفيما يلي تفصيل للخواص الطبيعية للعناصر اللانثانية.

تشمل النتائج المباشرة للترتيب الإلكتروني الخواص الطبيعية للعناصر اللانثانية ومركباتها، ومنها الخواص اللونية، والطيفية، والمغناطيسية:

أولاً: الخواص اللونية

أوضحت الدراسات التي أجريت على أيونات العناصر اللانثانية بحالات الأكسدة الثنائية، والثلاثية، والرابعة وجود ظاهرة مميزة للكثير من هذه الأيونات هي تلون أيونات هذه العناصر بألوان مميزة، وأن لون المركب لا يتأثر بإضافة أو وجود مجموعات معقدة، مما يدل على أن اللون صفة مميزة للأيون، وتُظهر أيونات العناصر اللانثانية ألواناً معينة نتيجة انتقال الإلكترونات بين مدارات الغلاف (4f) الفرعية، وقد بُدلت محاولات عديدة لفهم هذه الظاهرة التي لوحظ فيها تكرار لألوان الأيونات من (La^{3+}) إلى (Lu^{3+}) بالنسبة لثلاثية الأكسدة، وكذا الحال مع تلك التي تكون حالتها الأكسدة الثنائية والرابعة، ويمكن إجمال الملاحظات بخصوص ظاهرة التلون بما يلي:

١ - تكرار ألوان الأيونات من (La^{3+}) إلى (Gd^{3+}) في الأيونات من (Lu^{3+}) إلى (Gd^{3+}) بمعنى أن لون الأيونات يتبع القاعدة:

$$(14 - n) \Rightarrow n$$

حيث يوجد أربعة عشر عنصراً لانثاني في القطاع (f)، فعند طرح الرقم (n) وليكن (3) مثلاً نصل للون الأيون الذي يوجد فيه أحد عشر إلكترونات في الغلاف (4f)، وبمعنى آخر فإن الأيونات التي يحتوي فيها الغلاف (4f) على نفس العدد من الإلكترونات المفردة يكون لها نفس اللون. كما يتضح من الجدول التالي:

جدول ٢-٩ ألوان الأيونات الثلاثية

| الأيون | عدد الإلكترونات المفردة | اللون | الأيون |
|------------------|-------------------------|------------|------------------|
| La ³⁺ | 0 | عديم اللون | Lu ³⁺ |
| Ce ³⁺ | 1 | عديم اللون | Yb ³⁺ |
| Pr ³⁺ | 2 | أخضر | Tm ³⁺ |
| Nd ³⁺ | 3 | أحمر | Lu ³⁺ |
| Pm ³⁺ | 4 | وردي | Ho ³⁺ |
| Sm ³⁺ | 5 | أصفر | Dy ³⁺ |
| Eu ³⁺ | 6 | وردي باهت | Tb ³⁺ |
| Gd ³⁺ | 7 | عديم اللون | Gd ³⁺ |

٢ - بذل عدد من العلماء جهوداً في محاولة لتفسير هذه الظاهرة، وكانت أولى المحاولات ربط ظاهرة التلون بعدد الإلكترونات المفردة في الغلاف (4f) والتي وإن كانت صحيحة في حالة الأيونات الثلاثية إلا أنها ليست كذلك في حالات الأكسدة الأخرى، فنجد مثلاً من الجدول (٢-٩) أن أيوني (Eu³⁺) و (Tb³⁺) لهما نفس اللون لاحتواء الغلاف (4f) فيهما على نفس العدد من الإلكترونات وهو (6)، بينما نجد أن لون أيون (Eu³⁺) هو الوردي الباهت، أما أيون (Sm³⁺) فلونه أحمر على الرغم من احتوائهما على نفس العدد من الإلكترونات في (4f) كما في جدول (٢-١٠):

جدول ٢ - ١٠ ألوان بعض الأيونات اللانثانية

| الأيون الثلاثي | اللون | عدد الإلكترونات المفردة في (4f) | اللون | الأيون غير الثلاثي |
|-------------------|------------|------------------------------------|--------------|-----------------------|
| La ³⁺ | عديم اللون | 0 | أحمر برتقالي | Ce ⁴⁺ |
| Eu ³⁺ | وردي باهت | 6 | أحمر | Sm ²⁺ |
| Gd ³⁺ | عديم اللون | 7 | أصفر | Eu ²⁺ |
| Lu ³⁺ | عديم اللون | 0 | أخضر | Yb ²⁺ |

٣ - أيونات (Ce³⁺, Gd³⁺, Yb³⁺) يحتوي فيها الغلاف (4f) على أيونات مفردة ومع ذلك فهي غير ملونة.

٤ - أيونا (Yb²⁺, Ce⁴⁺) ملونان على الرغم من عدم وجود إلكترونات في الغلاف (4f)، ولعل تلون (Ce⁴⁺) يعزى لإمكانية انتقال الشحنة بين الأيون والليجاند.

٥ - من المهم تحديد كمية الضوء والمنطقته التي يمتص بها كل أيون، وذلك لأن اللون ظهر نتيجة امتصاص الضوء بأطوال موجات معينة، وإشعاعه بأطوال موجات أخرى. وتمتص الأيونات الثلاثية الملونة من منطقتي الضوء فوق البنفسجي كما في حالة أيوني (Ce³⁺, Gd³⁺) ومنطقة الأشعة تحت الحمراء كما في حالة أيون (Yb³⁺)، أما الثنائية والرباعية فإن منطقة امتصاصها تكون في المنطقة فوق البنفسجية.

ثانياً: الخواص الطيفية The Spectroscopic Properties

تمتص أيونات اللانثانيدات في منطقة الطيف المرئي (visible region) وفوق البنفسجي القريب (near ultraviolet)، ويستثنى من ذلك أيونا (La^{3+}) و (Lu^{3+}) بسبب عدم وجود إلكترونات في مدارات (4f) لأيون (La^{3+})، وامتلاء مدارات (4f) بالإلكترونات في أيون (Lu^{3+}). ويمكن القول إن ألوان مركبات هذه الأيونات ترجع إلى الانتقال الإلكتروني من النوع ($f \rightarrow f$). تظهر حزم هذا الطيف على هيئة حزم امتصاصية حادة (sharp bands) كما في الشكل (٧-٢). والسبب في ذلك هو بُعد مدارات (4f) عن أثر مجال الليجاند (ligand field)، وهذه الظاهرة عكس ما نراه في الطيف الإلكتروني للعناصر الانتقالية حيث يظهر الطيف على هيئة شرائط عريضة (broad bands) للانتقالات ($d \rightarrow d$) الإلكترونية بسبب تعرض مدارات (d) لأثر مجال الليجاند، أما طاقة هذه الامتصاصات أو تردده (frequency) فإنها تتغير بتغير البنية الإلكترونية بمدارات (4f) كما يتضح من الجدول (١١-٢) أدناه، ويلاحظ التشابه في الألوان ما بين البنية (f^n) و ($4f^{14-n}$)، ويتضح السبب بمعرفة تفاصيل المستويات الطاقة والانتقالات الإلكترونية لكل بنية على حدة.

جدول ٢ - ١١ الألوان المميزة لمركبات اللانثانيدات

| الترتيب الإلكتروني | الأيون | اللون |
|---------------------|--|-----------------------------|
| f^1 or f^3 | Ce(III), Yb(III) | امتصاص الأشعة فوق البنفسجية |
| f^2 or f^{12} | Pr(III), Tm(III) | أخضر |
| f^3 | Nd(III) | أزرق - بنفجي |
| f^4 or f^{10} | Pm(III), Ho(III) | وردي أو أصفر |
| f^5 or f^9 | Sm(III), Dy(III) | كريمي |
| f^6, f^7 or f^8 | Eu ⁺ , Eu(II), Gd(III), Tb(III) | امتصاص الأشعة فوق البنفسجية |
| f^{11} | Er(III) | وردي |

(أ) الرموز الطيفية

يمكن استخدام طريقة راسيل وساندر (Russell-Saunders Scheme) بناءً على قيم العدد الكمي (L) بتحديد الرموز المختلفة للمستويات الطاقية المستقرة (Ground States) كما يلي:

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$$

الرمز S, P, D, F, G, H, I

وهي نفس الطريقة التي تستخدم للعناصر الانتقالية، إلا أن هناك فرقاً مهماً يجب أخذه بالاعتبار، هو أثر المجال البلوري (crystal field effect) على الأيون الحر في كل من اللانثانيدات (f-block) والعناصر الانتقالية (d-block). وتهتم طريقة راسيل وساندر في جانب بتزاوج العزوم المدارية للإلكترونات الذي ينتج عنه محصلة للعزوم المدارية، وفي الجانب الآخر تهتم بالتزاوج المغزلي. إلا أنه من المهم اعتبار التزاوج المغزلي، ويعني بذلك التداخل الذي يحدث بين الأثر

المغناطيسي الناتج من هذه العزوم المدارية والمغزلية التي لها أهمية قصوى بالنسبة للعناصر الثقيلة.

إن تزاوج محصلة العزوم المدارية والمغزلية بطريقة ساندر يعطي العزم الزاوي الكلي لمنظومة الإلكترونات، والقيمة العددية له تعطى بالمعادلة :

$$J = \sqrt{[j(j+1)]} \frac{h}{2\pi} \quad (2-5)$$

حيث:

J محصلة العزوم المدارية والمغزلية.
j العدد الكمي للعزم الزاوي.

فكما ذكر سابقاً فإن إلكترونات مدارات (d) في العناصر الانتقالية تتعرض تعرضاً مباشراً لأثر الليجاند والمجموعات المجاورة لها، وبالتالي لا بد من الأخذ بالاعتبار أثر المجال البلوري أولاً قبل الأثر المداري المغزلي (S+L, Spin-orbit coupling) أما إلكترونات الغليف (4f) لأيونات اللانثانيدات فهي محمية حماية كافية من تأثير الليجاند بما ينتج عنه اختلاط أكبر للمغزل، والمصدر (S+L) في حدود (2000 cm⁻¹) أكبر من المجال البلوري (100 cm⁻¹) بكثير.

هنا نجد أن العدد الكمي الكلي (J)، الذي يقابل المستوى الطاقوي، يأخذ القيم التالية:

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, L - S$$

$$(\text{أو } J = S - L \text{ في حالة ما إذا كان } S > L)$$

والمستوى الاستقرار يَأخذ القيمة $J = L - S$ أو $J = S - L$ [يكون هذا في حالة أن إلكترونات مدارات (4f) أقل من سبعة]، أما إذا كانت الإلكترونات في (4f) أكثر من ذلك، فيأخذ عندئذ هذا المستوى القيمة $(J = L + S)$ والرمز العام هو:

$$(2S + 1) \left\{ \begin{array}{l} \\ J \end{array} \right.$$

ويمثل لذلك بما يلي:

البنية الإلكترونية = $4f^1$

ومنه فإن $L = 3$

أما الرمز فهو F

$$2S + 1 = 2 \times \frac{1}{2} + 1 = 2$$

إذن الرمز هو 2F_J

ولكن

$$J = L - S$$

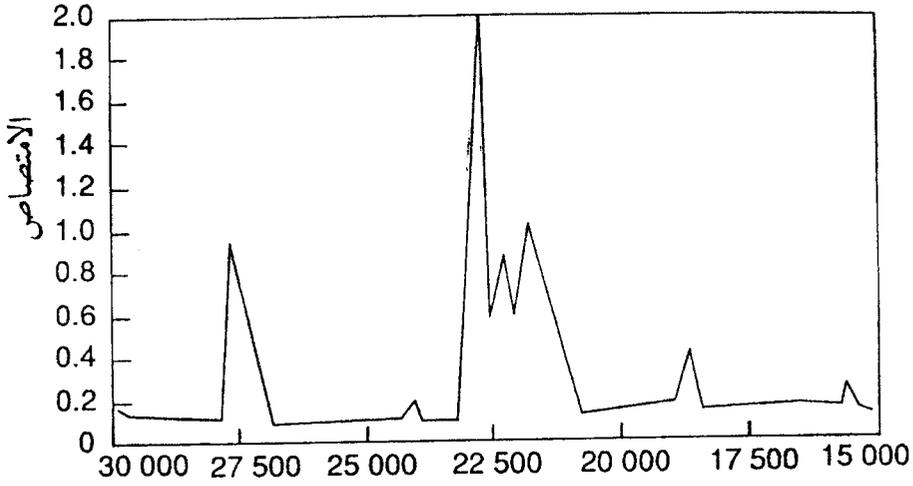
$$J = 3 - \left(+\frac{1}{2}\right) = 2\frac{1}{2}$$

$$J = 3 - \left(-\frac{1}{2}\right) = 3\frac{1}{2}$$

أما المستويات فهي ($2F_{7/2}$) و ($2F_{5/2}$)، وبالتالي فإن الطيف الإلكتروني لأيونات هذه العناصر ما هو إلا انتقال الإلكترونات من مستوى طاقة لآخر (أقل استقراراً) باستخدام الطاقة الإشعاعية أي انتقال ($4f \rightarrow 4f$) وبمعنى آخر ما هو إلا إعادة لتوزيع الإلكترونات داخل مدارات ($4f$)؛ ولأن المستويات الطاقية أقل تأثراً بالليجاند، كما ذكر آنفاً، ولأنها أقل تأثراً كذلك بالتغير الحراري، فإن الامتصاصات الطيفية تُظهر حدة أكثر مقارنة بالانتقالات ($d \rightarrow d$) في العناصر الانتقالية مما يمكن من استخدام هذه الظاهرة الطيفية في القياسات الكمية والنوعية لهذه العناصر.

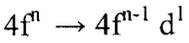
ذكر فيما سبق أن الأزواج المداري المغزلي (spin-orbit coupling) في أيونات هذه العناصر له أثر يفوق الأثر البلوري (يظهر ذلك في الفرق ما بين مستويين طاقيين) إلا أننا لا نستطيع أن نغفل أثر المجال البلوري كلية، وذلك لأن عدداً من الحزم الطيفية تظهر اعتماداً على نوعية الليجاند المرتبط بالأيون. وفي نفس الوقت فإن الأثر البلوري يؤثر على المستويات الطاقية برفع التعادل المداري ($2L + 1$, Orbit degeneracy) للبنية الإلكترونية (d^n) و ($2J + 1$) للبنية ($4f^n$) مما

ينتج عنه حزم طيفية دقيقة في الطيف الإلكتروني لعناصر اللانثانيدات (Ln^{3+}) كما يتضح من الشكل ٢-٧:



شكل ٢-٧: الطيف المرئي وفوق البنفسجي لأيون الهولميوم.

كما أن هناك بعض المركبات التي تعطي امتصاصاً ذا كثافة عالية غير متوقعة مثل مركبات السيريوم والترييوم الثلاثية في منطقة فوق البنفسجي، والسبب في ذلك الانتقال الإلكتروني من النوع المسموح به مدارياً وهو:



ويلاحظ هنا أن البنية الإلكترونية هي ($4f^1$) لأيون (Ce^{3+}) و ($4f^8$) لأيون (Tb^{3+}) بالنسبة لأيونين أي إلكترون واحد يزيد عن البنية الفارغة ($4f^0$) أو نصف ممتلئة ($4f^7$) مما يسهل انتقال الإلكترون من مدار لآخر.

وتجدر الإشارة هنا إلى أنه قد جرت دراسة للطيف الإلكتروني لمركبات أيونات (Ln^{2+})، وكان المتوقع أن يشبه طيفها طيف الأيونات (M^{3+}) في التسلسل الذي يليها من العناصر. ولكن بسبب انخفاض الشحنة الأيونية (Ln^{2+}) فإن مداراتها ($4f$) لا تكون ثابتة بالنسبة لمدارات ($5f$) بنفس القدر الذي نجده في الأيونات

(Ln^{3+})، وبالتالي فإن طيف (Ln^{2+}) يتكون من حزم طيفية عريضة ترجع للانتقالات المسموح بها مدارياً ($4f \rightarrow 5d$) متداخلة مع حزم طيفية للانتقالات ($f \rightarrow f$).

(ب) تفاصيل طيف أيونات (Ln^{3+})

يقع الانتقال الإلكتروني ($4f \rightarrow 4f$) لطيف امتصاص أيونات (Ln^{3+}) في مناطق الأشعة تحت الحمراء القريب (near i.r. region) والمرئي (visible region)، وفوق البنفسجي القريب (near ultra violet region)، ويقابل الانتقال الإلكتروني من المستوى الثابت للمستويات المثارة للبنية الإلكترونية، ويوضح جدول (٢-١١) أدناه المستويات الطاقةية للأيونات (Ln^{3+}) الثلاث عشرة. وكما هو واضح فإن هناك توأمة، كما أشرنا سابقاً ما بين البنيات ($4f^n$) و ($4f^{l4-n}$). لنستعرض بعض الأمثلة للأيونات اللانثانية:

Ce^{3+} ، ($4f^1$)

يحتوي الأيون الحر (Ce^{3+}) على إلكترون واحد ($4f^1$) يمكنه أن يوجد في مستويين هما :

مستوى الاستقرار $2F_{5/2}$

و

$2F_{7/2}$

والفرق في الطاقة ما بين هذين المستويين هو (2257 cm^{-1})؛ وبالتالي فإن الانتقال ($f \rightarrow f$) للأيون (Ce^{3+}) يقع في منطقة الأشعة تحت الحمراء وبالتحديد عند ($2200 - 2300 \text{ Cm}^{-1}$).

ويتميز أيون (Ce^{3+}) بالامتصاص في منطقة الأشعة فوق البنفسجي القريبة، وذلك بسبب الانتقال من النوع ($4f \rightarrow 5d$).

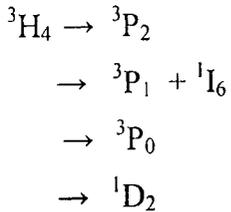
(4f²) ، (Pr³⁺)

ينتج عن هذه البنية (4f²) للأيون (Pr³⁺) ثلاث عشرة مستوى طاقي (انظر الجدول ٢-١٢) حيث المستوى المستقر الثابت هو ³H₄، ومنه تبدأ الانتقالات فيظهر طيف الامتصاص في منطقة الطيف المرئي.

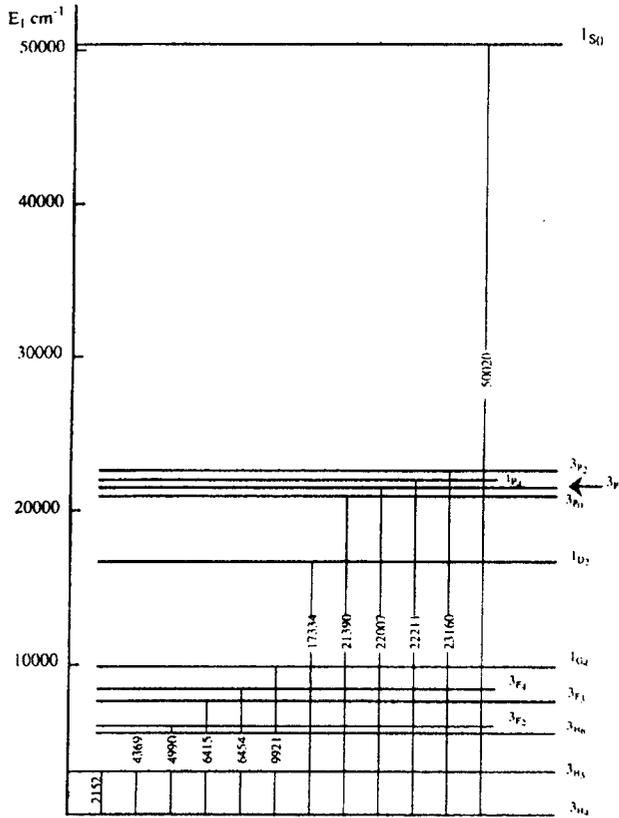
جدول ٢-١٢ الرموز المختلفة للبنيات الإلكترونية (fⁿ) للأيونات (Ln³⁺) الحرة

| الإلكتروني توزيع | Ln ³⁺ | الحدود | عدد مستويات الطاقة بقيم J المختلفة |
|----------------------------------|-------------------------------------|--|---|
| f ¹ , f ¹³ | Ce ³⁺ , Yb ³⁺ | ² F | 1 2 |
| f ² , f ¹² | Pr ³⁺ , Tm ³⁺ | ¹ SDGI ³ PFH | 7 13 |
| f ³ , f ¹¹ | Nd ³⁺ , Er ³⁺ | ² PDFGHKLN ⁴ SDFGI 2222 | 17 41 |
| f ⁴ , f ¹⁰ | Pm ³⁺ , Ho ³⁺ | ¹ SDFGHKLN ³ PDFGHKLM ³ SDFGI 24 423 2 3243422 | 47 107 |
| f ⁵ , f ⁹ | Sm ³⁺ , Dy ³⁺ | ² PDFGHKLMNO ⁴ SPDFGHKLM ⁶ PFH 457675532 659796633 ¹ SPDFGHKLMNOQ ³ PDFGHKLMNO 4 648473422 659796633 | 73 198 |
| f ⁶ , f ⁸ | Eu ³⁺ , Tb ³⁺ | ⁵ SPDFGHKLN ⁷ F 32322 | 119 295 |
| f ⁷ | Gd ³⁺ | ² SPDFGHKLMNOQ ⁴ SPDFGHKLMN 2571010997542 226575533 ⁶ PDFGHI ⁸ S | 119 327 |

لمحاليل الأيون (Pr³⁺) طيف على هيئة أربع حزم طيفية تقابل الانتقالات:



أما الانتقال $[^3H_2 \rightarrow ^1S_0]$ فيظهر في منطقة فوق البنفسجي القريبة ولا يمكن رؤية هذا الانتقال بسبب التغطية الكاملة له بتأثير انتقال إلكتروني $(4f \rightarrow 5d)$ الذي يحدث في المنطقة نفسها (شكل ٨-٢).



شكل ٨-٢: مخطط المستويات الطاقية للأيون (Pr^{3+}) الحر.

$(4f^3), Nd^{3+}$

يمكن أن نحسب واحداً وأربعين مستوى طاقياً لهذا الأيون (Nd^{3+}) - حيث المستوى الأدنى المستقر (ground state) هو $(^4I_{9/2})$ - كما يلي:

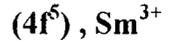


لعدم وجود نظائر مستقرة - لعنصر البرومثيوم (Pm) يستخدم النظير ^{147}Pm الذي يتميز بعمر نصف مقداره سنتان ($t_{1/2} = 2 \text{ years}$) في الأبحاث الكيميائية لخصائصه ، ويلاحظ في طيف هذا الأيون الانتقالات التالية:

$${}^5\text{I}_8 \leftarrow {}^5\text{I}_4 \text{ عند } 6670 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^5\text{I}_7 \leftarrow {}^5\text{I}_4 \text{ عند } 4990 \text{ cm}^{-1}$$

وكما نرى أيضاً انتقالات إلى المستويين (${}^5\text{G}_2$) و (${}^5\text{G}_3$) عند (17700 cm^{-1}) و (18260 cm^{-1}) بالترتيب.

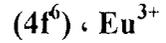


بالرجوع إلى الجدول (٢-١٢) فإن عدد المستويات يعادل (198) مستوى، حيث إن [${}^6\text{H}_{5/2}$] يمثل المستوى الأدنى استقراراً. ويتميز الامتصاص في طيف هذا الأيون بالكثافة، إلا أن القليل منها يُرى في طيف المحاليل، مثال ذلك الانتقالات:

$${}^6\text{F}_J \leftarrow {}^6\text{H}_{5/2}$$

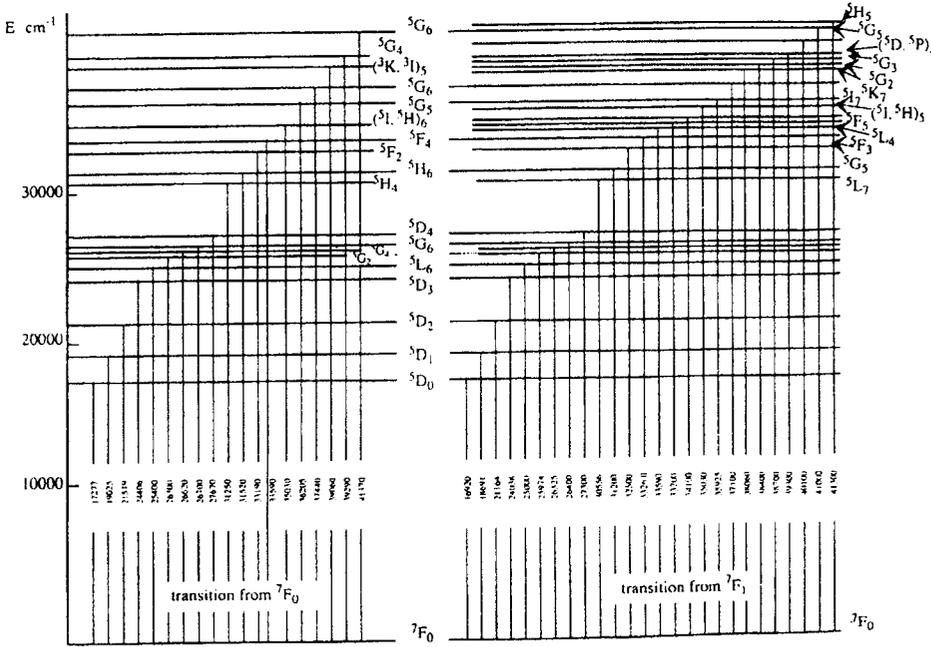
التي تُرى في منطقة الأشعة تحت الحمراء.

أما في منطقة الطيف المرئي فتتعدم الانتقالات التي تتأثر بها بالمؤثرات حول الأيون.



يوضح الشكل (٢-١٠) تفاصيل الانتقالات الإلكترونية لهذا الأيون. ويلاحظ أن تعددية المستوى المستقر (${}^7\text{F}$) لا تختلط مع المستويات المتعددة الأعلى (${}^5\text{D}$)، ويحدث انتقال بينهما (${}^7\text{F} \leftarrow {}^5\text{D}$) في منطقة الطيف المرئي، في حين أن الانتقال

بين المستويات المستقرة المتعددة لكل رمز يحدث عند منطقة الأشعة تحت الحمراء. أما المستويات المثارة (7F_1) و (7F_2) فتبدو أعلى طاقياً بما قيمته (360 cm^{-1}) و (1000 cm^{-1}) لكل، وبالتالي فإن احتمال حدوث الانتقالات الإلكترونية في منطقة الطيف المرئي، وفوق البنفسجي لأيون (Eu^{3+}) تبدو عالية جداً، إلا أن أغلبها يمنع ظهوره وفق قانون الانتقال (فردى $\neq A_r$).



شكل ٢ - ١٠: الطيف المرئي وفوق البنفسجي لأيون (Eu_{aq}^{3+}).

يلاحظ أن المستوى المستقر (7F_0) لا يتجزأ بسبب المجال الليجانددي، وبالتالي فإن الانتقال من هذا المستوى يظهر على هيئة حزم ضيقة (narrow bands)، أما الانتقال من المستويات (7F_1) و (7F_2) فيظهر على هيئة حزم متداخلة . فيلاحظ مثلاً في طيف المحاليل المائية لأيون (Eu^{3+}) التداخل التالي:

| | | |
|----------------------------|--|---------------------|
| 31250 cm ⁻¹ عند | ${}^3\text{H}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ | (أ) يتداخل الانتقال |
| 31162 cm ⁻¹ عند | ${}^5\text{H}_5 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ | مع الانتقال |
| 33190 cm ⁻¹ عند | ${}^5\text{H}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ | (ب) يتداخل الانتقال |
| 33400 cm ⁻¹ عند | ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{I}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_1$ | مع |

(4f⁷) ، Gd³⁺

لاحظ أن مدارات (4f) للأيون (Gd³⁺) نصف ممتلئة، وأن المستويات المستقرة والمثارة لا تتجزأ بالمجال الليجاندي. ولأن المستوى المستقر (⁸S_{7/2}) يقع في الداخل بعيداً عن المستويات المثارة، فإن طيف (Gd³⁺) يقع في منطقة الضوء فوق البنفسجي متكوناً من عدة أنواع من الحزم الضيقة التي تقابل الانتقالات الإلكترونية إلى المكونات المتعددة (⁶PIDG).

إن من أكثر المجموعات كثافة بين هذه الحزم هي الانتقالات إلى المستوى (⁶1) المتعدد عند (36000-37100 cm⁻¹) يتلوها في الكثافة تلك المجموعة عند (5000-51000 cm⁻¹)، وهي الانتقالات إلى المستوى (⁶G) المتعدد، ثم الانتقالات إلى ⁶P_{7/2} و ⁶P_{5/2}، ثم الأقل كثافة حيث يتم الانتقال فيها إلى المستوى (⁶D) المتعدد عند (39000-40000 cm⁻¹).

(4f⁸) ، Tb³⁺

يأخذ المستوى الأدنى لهذا الأيون (Tb³⁺) الرمز نفسه للأيون (Eu³⁺)، ولكن بفارق واحد وهو أننا نعكس الترتيب للمستويات (لماذا؟)، وبالتالي فإن المستوى المستقر يأخذ الرمز (⁷F₆) وله قيم متعددة. والفرق في الطاقة ما بين المستوى الأدنى والمستوى الأعلى هو (16000 cm⁻¹)، ومقارنة بـ (Eu³⁺) فإن المسافة ما بين المستوى الأدنى (⁷F₆) والمستوى الأول المثار (⁷F₅) هي (2080 cm⁻¹)، ونجد

أن حزم الامتصاص للأيون (Tb^{3+}) ما هي إلا انتقالات من المستوى (7F_6) للمستويات المتعددة والمثارة مثل (5D_4) و (5D_3).

$(4f^9)$ ، Dy^{3+}

الرموز المختلفة للمستويات الطاقة (ثلاث وسبعون في مجملها) تشابه رموز الأيون (Sm^{3+})، أما المستوى الأدنى المستقر فهو (${}^6H_{15/2}$).

يبدو الطيف الإلكتروني لمحاليل الأيون واضحاً حتى (40000 cm^{-1}) إلا أن الانتقالات ($f \rightarrow f$) عند طاقة أعلى من (36000 cm^{-1}) تكون مخفية تحت حزم الطيف للانتقالات ($f \rightarrow d$).

أما في منطقة الأشعة تحت الحمراء فبالإمكان رؤية الامتصاص:



وذلك عند (7700 cm^{-1}).

$(4f^{10})$ ، Ho^{3+}

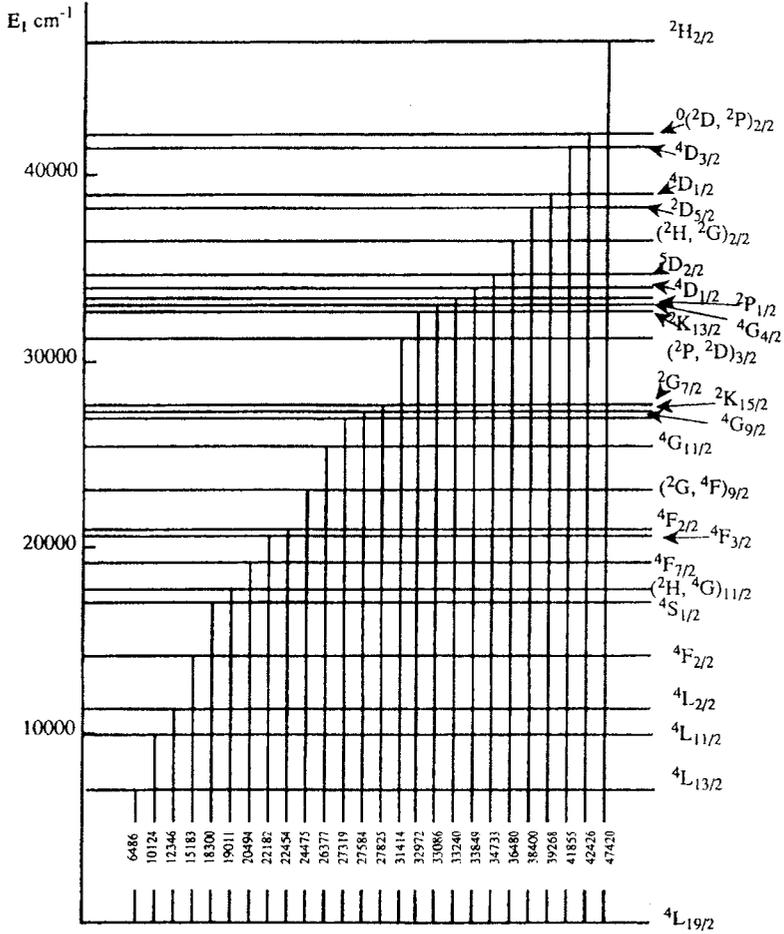
الرموز المتعددة للبنية ($4f^{10}$) تساوي سبعة وأربعين رمزاً مكونة مئة وسبعة مستويات بسبب الاختلاط المداري المغزلي حيث المستوى المستقر هو (5I_8).

وتجدر الإشارة إلى أنه قد أجريت الأبحاث الطيفية لبلورات الأيون (Ho^{3+}) حيث لم تشاهد حزم طيفية قوية في منطقة فوق البنفسجي القريبة مما مكن من التعرف على الحزم الأخرى حتى (50000 cm^{-1}) كما يتضح من الشكل ٢ - ٧.

$(4f^{11})$ ، Er^{3+}

تتميز البنية الإلكترونية ($4f^{11}$) بسبعة عشر رمزاً ينتج عنها واحد وأربعون مستوى بسبب الاختلاط المداري المغزلي، ومقارنة بالمستويات الطاقة للبنية ($4f^3$)،

نجد أن المستويات الطاقة لـ ($4f^{11}$) أكثر انفصلاً عن بعضها. ويبدو الرسم الطيفي
للأيون (Er^{3+}) مبسطاً نسبياً كما يظهر في الشكل (١١-٢):



شكل ١١-٢ مستويات الطاقة لأيون Er^{3+} الحر.

($4f^{12}$), Tm^{3+}

تتميز البنية الإلكترونية ($4f^{12}$) بنفس الرموز والمستويات الطاقة كما للبنية
($4f^2$) للأيون (Pr^{3+}). ولكن، بناء على قاعدة هوند فإن مستويات التعددية المستقرة
تكون معكوسة الترتيب، وبالتالي فإن أدنى مستوى هو (3H_6).

من هذا المستوى المستقر (3H_6) تحدث كل الانتقالات الإلكترونية إلى المستويات الأعلى، كما تظهر في طيف المحاليل والبلورات للأيون (Tm^{3+}) ماعدا المستوى (1S_0) عند قيمة أكبر من 70000 cm^{-1} .

($4f^{13}$) ، Yb^{3+}

تشابه الرموز للمستويات الطاقة للبنية الإلكترونية ($4f^{13}$) تلك للأيون ($4f^1$) (Ce^{3+}) ولأيون (Yb^{3+}) الرمز المزدوج (2F) حيث ($^2F_{7/2}$) هو المستوى المستقر الأدنى، ويختلف عن الرمز الآخر بما يعادل (10300 cm^{-1}).

(٣) الخواص المغناطيسية Magnetic Properties

(أ) البارامغناطيسية paramagnetism

يحتوي كل توزيع إلكتروني للعناصر اللانثانية عدا التوزيع (f^0) و (f^{14}) على إلكترونات منفردة، وبالتالي توصف بأنها ذات صفة بارامغناطيسية، وينحصر الفرق ما بين هذه العناصر اللانثانية وبين العناصر الانتقالية في أن العزم المغناطيسي للانثانية لا يوافق المعادلة المغزلية، أي أن قيمة هذا العزم لا تحسب بالمعادلة التالية:

$$U = 2\sqrt{S[S+1]} \quad (2-6)$$

حيث: U العزم المغناطيسي

S اللف المغزلي

ففي حالة اللانثانيدات، فإن الأثر المغناطيسي الناتج من حركة الإلكترون في مداره يساهم في البارامغناطيسية بجانب حركة الإلكترون المغزلية، أي أن قيم العزم المغناطيسي تحسب بالمعادلة التالية:

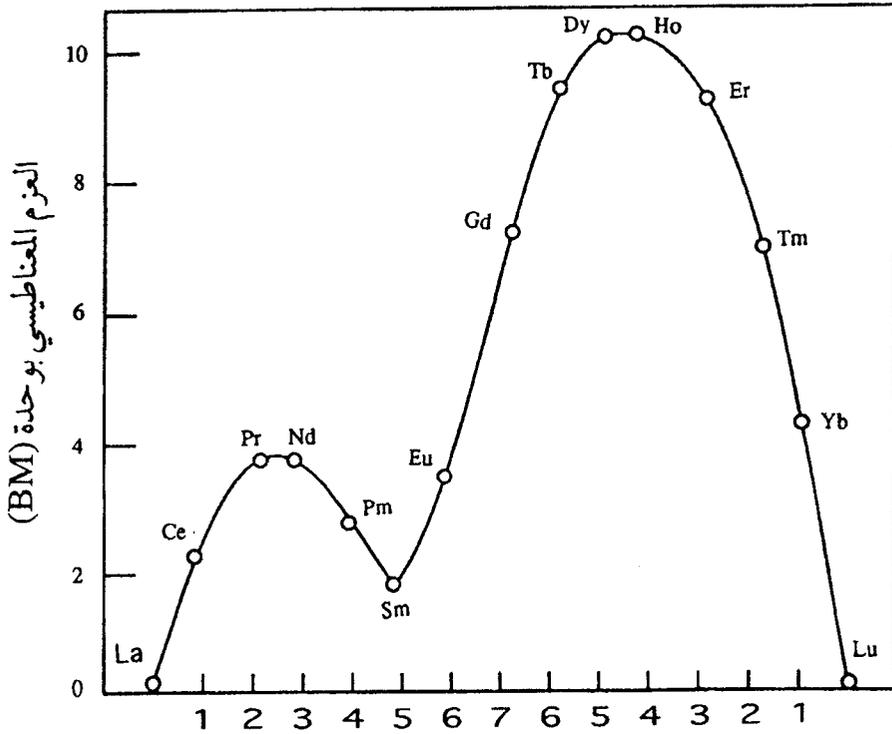
$$U = \sqrt{4S[S+1] + L(L-1)}$$

$$U_{\text{eff}} = g(J[J+1])^{1/2} \text{ BM}$$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{حيث :-} \quad (2-7)$$

أما في العناصر الانتقالية فإن مشاركة الحركة المدارية تهمل بسبب التداخل مع المجال الكهربائي للمحيط.

يوضح الشكل (٢ - ١٢) أدناه التغير في العزم المغناطيسي لأيونات العناصر اللانثانية الثلاثية:



عدد الإلكترونات المفردة في (4f)

شكل ١٢-٢ اختلاف العزم المغناطيسي لأيونات الثلاثية (Ln³⁺).

ويوضح الجدول (٢-١٣) قيمة العزم المغناطيسي المحسوبة بطريقتين مقارنة بالقيمة المعملية عند درجة حرارة (25°C).

جدول ٢-١٣ العزم المغناطيسي المحسوب والتجريبي بوحدة BM

| التجريبية | طريقة Van Vleck | طريقة Hund | الأيون |
|-----------|-----------------|------------|-------------------|
| 0 | 0 | 0 | La (3+), Ce(4+) |
| 0 | 0 | 0 | Ln (3+), Pr(4+) |
| 2.58 | 2.56 | 2.54 | Ce (3 +), Pr (4+) |
| 3.61 | 3.62 | 3.58 | Pr(3+) |
| 3.66 | 3.62 | 3.62 | Nd(3+) |
| - | 2.85 | 2.68 | Pm (3+) |
| 1.5 | 1.55 - 1.65 | 0.84 | Sm (3+) |
| 3.4 | 3.40 - 3.51 | 0 | Eu (3+), Sm(2+) |
| 7.9 | 7.9 | 7.9 | Gd (3+), Eu(2+) |
| 9.7 | 9.7 | 9.7 | Tb (3+) |
| 10.5 | 10.6 | 10.6 | Dy (3+) |
| 10.5 | 10.6 | 10.6 | Ho (3+) |
| 9.6 | 9.6 | 9.6 | Er (3+) |
| 7.3 | 7.6 | 7.6 | Tm (3+) |
| 4.6 | 4.6 | 4.5 | Yb (3+) |

والملاحظ أن أعلى قيمة للبارامغناطيسية هي لأیوني (Dy³⁺ و Ho³⁺) وتساوي (10.6 BM)، وهي أعلى قيمة معروفة للعزم المغناطيسي وتعادل (تقريباً) ضعف العزم لأیوني (Mn²⁺ و Fe³⁺)، وبعد أيون الحديد الثلاثي أقوى الأيونات المغناطيسية لمجموعته بوجود خمسة إلكترونات مفردة في الغلاف (3d).

عند المقارنة ما بين مغناطيسية (f^3, Nd^{3+}) و (f^{11}, Er^{3+}) نلاحظ أثر التداخل ما بين العزم المداري والمغزلي على هذه المغناطيسية. فالأيونان يعتبران مكملان لبعضهما البعض، بمعنى أن لهما نفس الأعداد الكمية المدارية والمغزلية [للحالة الأكثر استقراراً]:

$$S = 3/2 \quad \text{و} \quad L = 6$$

إلا أن مجموع العزم الزاوي (J) يختلف*:

$$Nd^{3+} : J = \frac{9}{2}$$

$$Er^{3+} : J = \frac{15}{2}$$

وبالتالي فإن المغناطيسية لكل تختلف بناء على المعادلة التالية :

$$\mu_{\text{eff}} = g [J (J + I)]^{1/2} \text{ BM}$$

أي أن

$$Nd^{3+} \mu_{\text{eff}} = 3.62 \text{ BM}$$

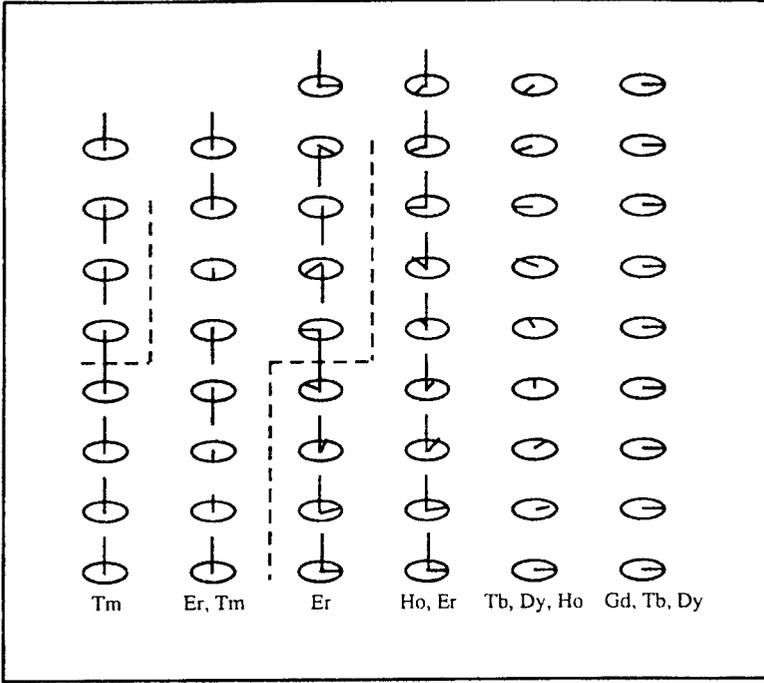
$$Er^{3+} \mu_{\text{eff}} = 9.58 \text{ BM}$$

(ب) مغناطيسية اللانثانيدات

كشفت الدراسات التي أجريت عند درجات حرارة مختلفة بتقنية الحيود النيتروني عما يعرف بالبنية المغناطيسية لمعادن اللانثانيدات كما يوضح ذلك الشكل أدناه (٢-١٣).

$$J = L - S \quad (n < 7) \quad *$$

$$J = L + S \quad (n \geq 7) \quad \text{حيث } n \text{ يساوي عدد الإلكترونات.}$$

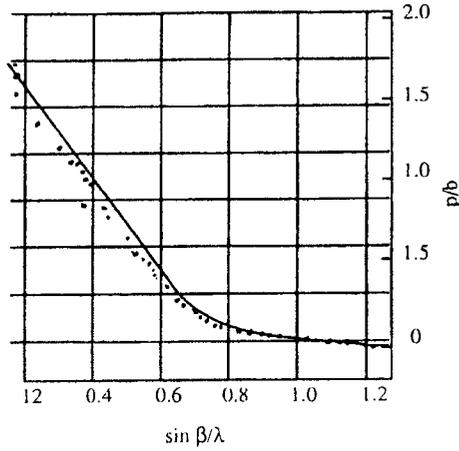


شكل ٢-١٣: البنية المغناطيسية للعناصر اللانثانية الثقيلة.

ومن الأمثلة التي درست تفصيلاً عنصر الجادولينيوم (Gd) الذي يعطي صورة
لكيفية توزيع إلكترونات (4f) وكثافتها.
ولقد أجريت الدراسة على بلورات المعدن وقيست المغناطيسية المقابلة للمتغير:

$$(\sin \theta) / \lambda$$

ويوضح الرسم ٢-١٤ القيم المثالية التي يمثلها المنحنى الخطي وكذلك القيم
المختبرية التي تمثلها النقاط الدائرية.



شكل ٢-١: كثافة التشتت المغناطيسي للعنصر ^{160}Gd عند درجة حرارة (96 K) حيث (p/b) هي النسبة ما بين التشتت المغناطيسي والنوي.

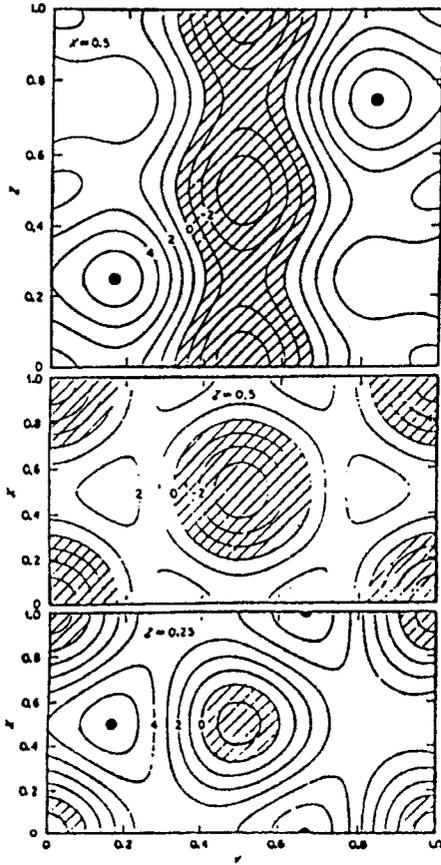
ونستطيع أن نقرأ من الرسم ما يلي:

(١) تقع كل القيم المختبرية تحت المنحنى المثالي ما عدا النقطتين الأوليين، وقد فسر ذلك على أساس الاختلاف بين الدوال الموجية الحقيقية والنظرية التي تصف إلكترونات (4f).

(٢) تتخفف قيم المغناطيسية مع ازدياد الزاوية θ ، وهذا يعني توزيعاً متناسقاً ومنتظراً للإلكترونات.

(٣) هناك تغير مفاجئ في الميل (slope) عند $[(\sin \theta)/\lambda = 0.18]$ ، وقد يقترن ذلك بإلكترونات التوصيل، وهي غالباً ما تكون إلكترونات مدارات (5d) وتعمل وسيطاً يساعد على التداخل المغناطيسي ما بين إلكترونات مدارات (4f).

هذه الكثافة المغناطيسية قد تظهر بوضوح في الشكل رقم ٢-١٥، حيث تكون الكثافة في قممها عند مواقع الذرات لتصل إلى $(0.056 \pm 0.012 \mu\text{B}^{0-3})$ وتقل كلما ابتعدنا من مواقع الذرات لتصل إلى أدنى قيمة هي $(-0.037 \pm 0.004 \mu\text{B}^{0-3})$



مناطق ذات كثافة سلبية :

مواقع الذرات :

الأرقام على الخطوط الكنتورية هي
مضاعفات للعدد $0.01 \mu BA^{-0.3}$

شكل ٢-١٥: خريطة «كنتورية» لكثافة العزم المغناطيسي.

ويُعطى التداخل المغناطيسي بالمعادلة:

$$T_{(r)} \propto -18 \pi 6^2 T_{sf}^{2/E} F[(\varepsilon \cos \varepsilon - \sin \varepsilon) / \varepsilon^4] \quad (2-8)$$

حيث :

$$\varepsilon = 2 K_{fr}$$

T_{sf} التداخل ما بين المغزل وإلكترونات التوصيل

S الشحنة

E_f طاقة فيرمي

K_{fr} متجه الموجة

وهناك ما يعرف بدرجة حرارة الانتقال المغناطيسي، وهي درجة حرارة كوري (T_C) أو نيل (T_N) وتعطى بالمعادلة:

$$T_{(C)} \text{ or } T_N = \alpha G^2 n^2 (g-1)^2 J (J + 1) \dots \quad (2-9)$$

حيث:

g عامل

G مكامل تبادل للتداخل ما بين (s) و (f)

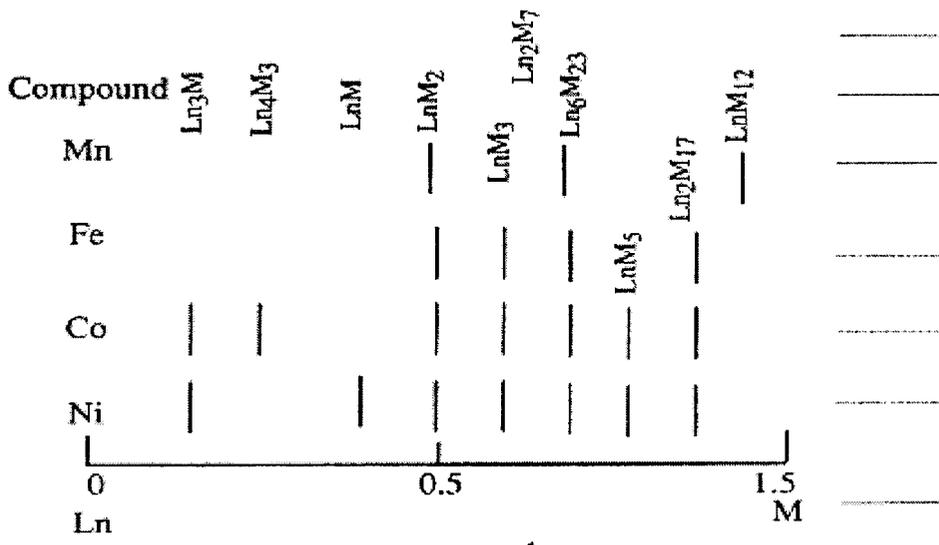
n الكثافة الإلكترونية

J المجموع الكلي للعدد الكمي للعزم الزاوي

هذه الدرجة الحرارية (T_C) أو (T_N) لعناصر اللانثانيدات منخفضة ولا تصلح للتطبيقات العلمية، إلا أنه يمكن تحسينها وزيادتها بإضافة عناصر انتقالية مثل (Fe)، (Co)، لتعطي مركبات ذات فوائد عظيمة تستخدم مواد مغناطيسية في كثير من المجالات، ومثال ذلك السبائك من النوع (Ln-M).

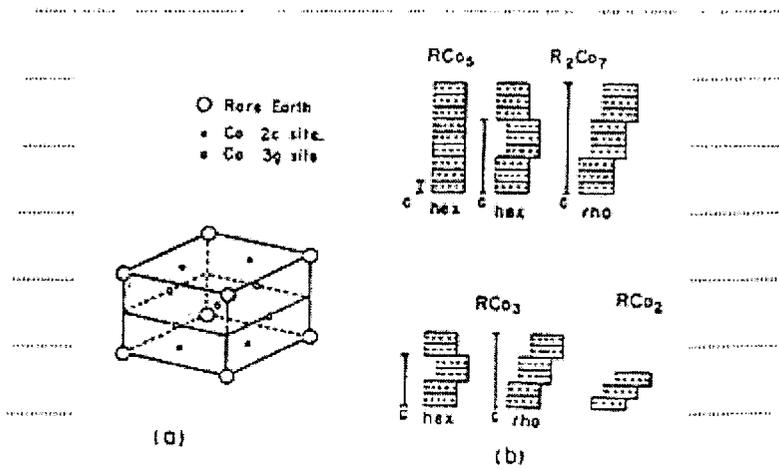
حيث $M = Mn, Fe, Co, Ni$.

الرسم (٢ - ١٦) أدناه يوضح الأطوار المختلفة لهذه المركبات:



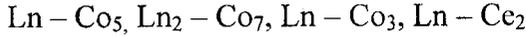
شكل ١٦-٢ الأطوار المختلفة للسبائك (Ln - M).

يوضح الرسم ١٧-٢ بنية البلورة لهذه السبائك:

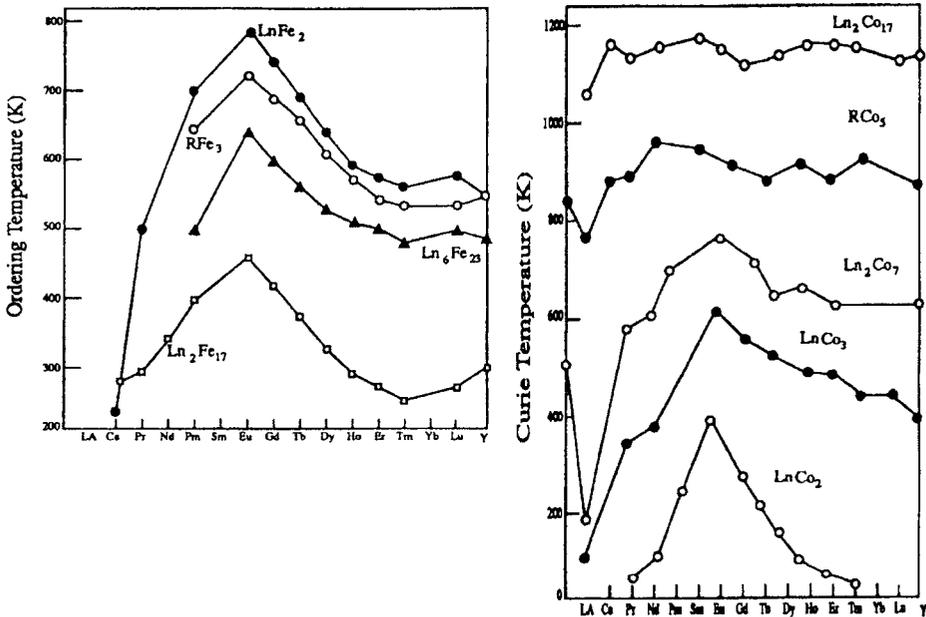


شكل ١٧-٢ : بنية بلورة السبيكة (Ln - G)

أما البنيات الأخرى لمركبات مثل:



فيمكن تكوينها باستبدال مواقع الذرات مع الأوجه المكونة للبلورة (شكل ٢-١٧ السابق)، أما الشكل ٢-١٨ أدناه فيوضح الازدياد في (T_c) للمركبات $[\text{Ln} - \text{Co}]$ حيث تزداد مع ازدياد تركيز الكوبالت، إلا أن العكس يحدث لمركبات $(\text{Ln} - \text{Fe})$.



شكل ٢-١٨ درجة حرارة كوري (T_c) للسبائك $[\text{Ln} - \text{Co}]$ و $(\text{Ln} - \text{Fe})$

(ج) استخدامات الخاصية المغناطيسية

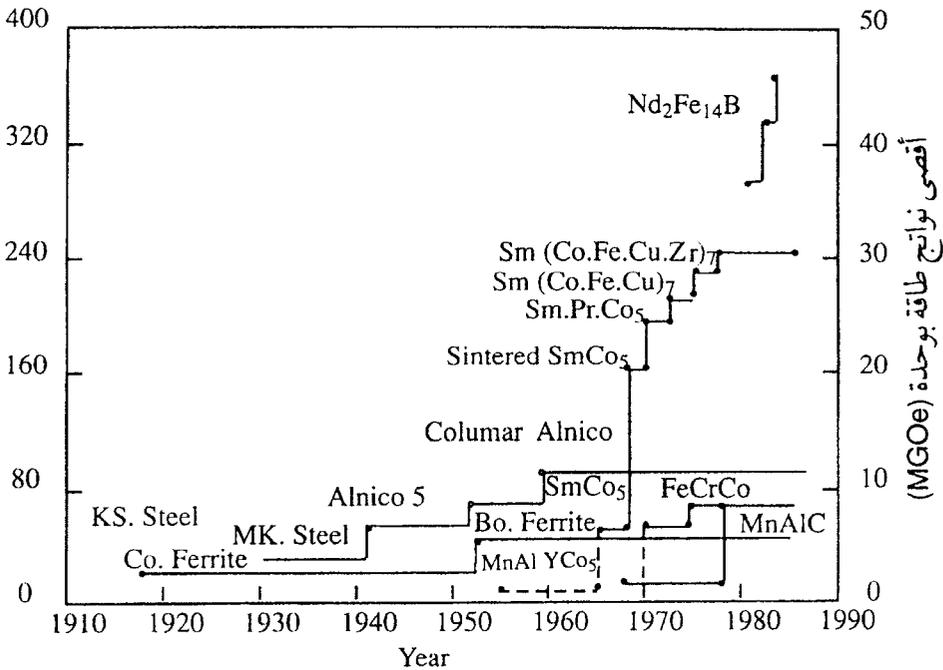
لا يمكن الاستغناء عن اللانثانيدات في مجال التصميمات الإلكترونية والمغناطيسية، وقد شهدت السنوات الأخيرة تقدماً ملحوظاً في التطبيق والاستفادة من

الخاصية المغناطيسية لعناصر اللانثانيدات، لاسيما وأن هذه الخاصية يمكن تطويعها والتحكم فيها باختيارنا للمواد المكونة للسبائك والمركبات، ومن الأمثلة: المغناطيس الدائم المكون من (Nd - Fe - B) أو الموصل [Y - Ba - Cu - O].

المغناطيس الدائم

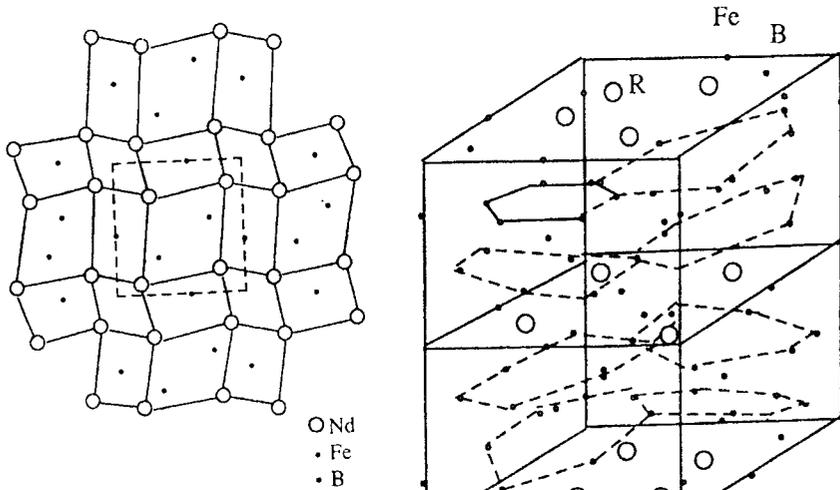
يستخدم المغناطيس الدائم في التصميمات الإلكترونية والمغناطيسية، ويظهر بمجال مغناطيسي دائم دون استخدامنا أي نوع من الطاقة، وتقاس قوة مثل هذا المغناطيس بما يسمى بناتج الطاقة.

ويوضح شكل (٢-١٩) التقدم في صناعة هذا النوع من المغناطيس. ومن الأنواع الرخيصة للمغناطيس الدائم الـ (ferrite).



شكل ٢-١٩ تاريخ التقدم في صناعة المغناطيس الدائم.

الشكل ٢٠-٢ أ يوضح البنية البلورية للمغناطيس [Nd₂ Fe₁₄ B] حيث تتكون الخلية الواحدة من الذرات [8Nd + 56Fe + 4B]، وتنظم الذرات في الطبقة الواحدة كما هو موضح في الشكل ٢٠-٢ ب.



(ب) انتظام الذرات في الطبقة الواحدة

(أ) البنية البلورية للمغناطيس

شكل ٢٠-٢ البنية البلورية للسبيكة [Nd₂ Fe₁₄ B].

الفقايع المغناطيسية

هي مركبات مثل (Ln - Fe₃ O₃) أو (Ln₃ - Fe₅ O₁₂) تستخدم كذاكرة فقاعية (bubble memory) وهي مواد شفافة، وكلما قل نصف قطر الفقاعة (d) في هذه المواد زادت الذاكرة لها، ويعطى نصف القطر (d) بالمعادلة:

$$d = c (h, H_g) [A H_k / (4 \pi M_s)]_{1/2} \quad (2-10)$$

حيث:

H_k المجال المغناطيسي

A ثابت التبادل

$4 \pi M_s$ التشبع للمغطة

c عامل يعتمد على السمك (h) والمجال (H_g)

والشرط لحماية الفقايع أن يتحقق الآتي:

$$H_k > 4 \pi M_s$$

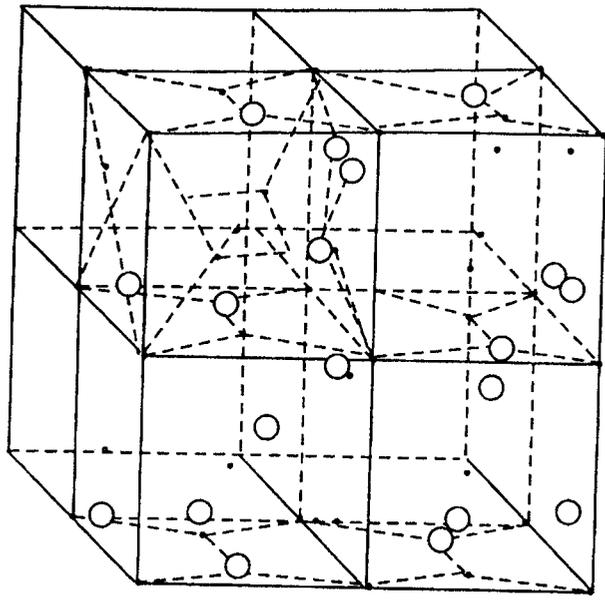
ويمكننا التحكم في قيمة ($4 M_s$) بالتحكم في تركيبة السبيكة ومكوناتها.

يوضح الجدول أدناه قيمة (d) لبعض المركبات:

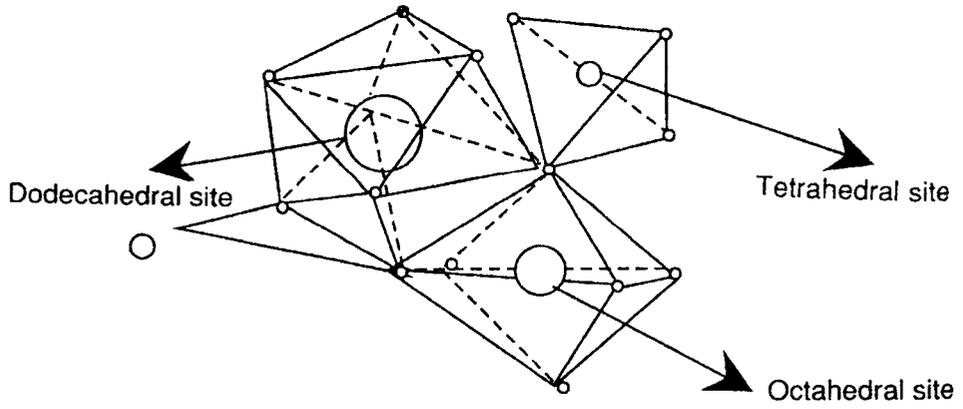
| (d) (μm) | المركب |
|-----------------|----------------------------------|
| 15 – 150 | $Ln - Fe_3 - O_3$ (orthodentite) |
| 0.3 – 15 | $Ln_3 - Fe_5 - O_{12}$ (garnet) |
| 37 | Amorphous alloy |

ومن قيمة (d) يتضح أن مركب (garnet) له أحسن الخواص، والرسم أدناه يوضح بنيته، (انظر الشكل ٢-٢١).

تعتمد هذه الخواص المغناطيسية على المركب وتركيز الأيونات المتبادلة، وتحدد قيمة التشبع ($4M_s$) أساساً من وجود أيونات (Fe^{3+}) على المواقع في البنية الرباعية والثمانية الأوجه، ويمكن مبادلة أيونات (Fe^{3+}) بـ (Ga^{3+}) أو (Al^{3+}) أو (Ge^{4+}) وذلك لتقليل المغناطيسية.



- Dodecahedral site
- Octahedral site
- Tetrahedral site



شكل ٢-٢١ البنية البلورية للقارنيت.

الذاكرة المغناطيسية - العدسية

هناك عدة أنواع من المواد المستخدمة في التسجيل المغناطيسي، والذاكرة المغناطيسية - العدسية هي واحدة من التقنيات التي تسجل المعلومات بالارتفاع الحراري للفيلم المغناطيسي، وينتج هذا الارتفاع في الحرارة عن امتصاص أشعة الليزر.

ومن الأمثلة المستخدمة في هذا المجال:

(Gd - Co), (Tb - Fe), (Gd - Tb - Fe), (Tb - Dy - Fe),...ect

المواد المغناطيسية المعاقدة

تنتج المواد المغناطيسية المعاقدة من أثر المجال المغناطيسي الخارجي، وتنشأ في الأصل من التداخل المداري- المغزلي، وتظهر هذه الخاصية بوضوح في العناصر الثقيلة مثل (Tb) و (Dy).

وتزداد قيمة هذه الخاصية عند درجات حرارة منخفضة (أقل من 25°C)، وقد درست مواد كثيرة (جدول ٢-١٤) لإيجاد درجة المغنطة عند درجة حرارة الغرفة، ويتضح أن $(\text{Ln}_1 \text{Fe}_2)$ ممثلة في (Tb Fe_2) و (Sm Fe_2) لهما أعلى قيمة، ويوضح الشكل (٢-٢٢) أثر المجال المغناطيسي الخارجي على بعض المركبات، ويتضح أن أعلى قيمة للأثر تظهر على (Tb Fe_2) .

جدول ٢-١٤ العزوم المغناطيسية لأيونات اللانثانيدات الثلاثية عند درجة حرارة الغرفة

| العنصر | F ⁿ | المستوي المستقر | نظري (B.M.) | عملي (B.M.) |
|--------|----------------|--------------------------------|-------------|-------------|
| La | 0 | ¹ S ₀ | 0 | 0 |
| Ce | 1 | ² F _{5/2} | 2.54 | 2.46 |
| Pr | 2 | ³ H ₄ | 3.62 | 3.48 - 3.60 |
| Nd | 3 | ⁴ I _{9/2} | 3.68 | 3.44 - 3.65 |
| Pm | 4 | ⁵ I ₄ | 2.83 | - |
| Sm | 5 | ⁶ H _{5/2} | 1.55 - 1.65 | 1.54 - 1.65 |
| Eu | 6 | ⁷ F ₀ | 3.40 - 3.51 | 3.32 - 3.54 |
| Gd | 7 | ⁸ S _{7/2} | 7.94 | 7.9 - 8.0 |
| Tb | 8 | ⁷ F ₆ | 9.72 | 9.69 - 9.81 |
| Dy | 9 | ⁶ H _{15/2} | 10.63 | 10.4 - 10.6 |
| Ho | 10 | ⁵ I ₈ | 10.60 | 10.4 - 10.7 |
| Er | 11 | ⁴ I _{15/2} | 9.59 | 9.4 - 9.5 |
| Tm | 12 | ³ H ₆ | 7.57 | 7.5 |
| Yb | 13 | ² F _{7/2} | 4.54 | 4.3 - 4.5 |
| Lu | 14 | ¹ S ₀ | 0 | 0 |

التبريد المغناطيسي:

تهتم الصناعات، والتقنية الحديثة بالتبريد عند درجات حرارة منخفضة جداً، وقد اقترحت طريقة التبريد المغناطيسي منذ زمن بعيد، ويوصف التغير الحراري في هذه التقنية بالمعادلة:

$$dT = - (T/C_H) (\partial M / \partial T) H dH \dots$$

(2-11)

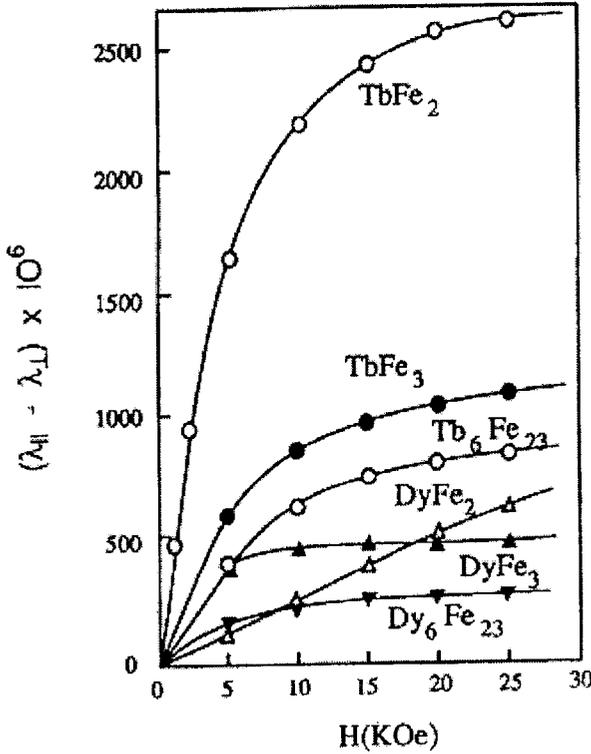
حيث:

T درجة الحرارة

C_M السعة الحرارية عند مجال ثابت

M المغنطة

H المجال المغناطيسي المستخدم



شكل ٢٢-٢ المغنطة للسبائك (Ln-Fe) عند درجة حرارة الغرفة.

ومن المواد المستخدمة مبردات مغناطيسية ما يرمز لها بـ [GGG] أي:

[Gadolinium - Gallium - Garnet], $Gd_3 Ga_5 O_{12}$

وللحصول على التغير الحراري المطلوب لابد من استخدام مادة مغناطيسية لها إنتروبيا مغناطيسية عالية تتأثر تأثراً ملحوظاً بالمجال المغناطيسي المستخدم، ويعطى هذا التأثير في الإنتروبيا بالمعادلة:

$$[\Delta S_m] = NK \ln (2J + 1) \dots\dots\dots (2-12)$$

حيث :

N أفوجادرو

K ثابت بولتزمان

J المغزل

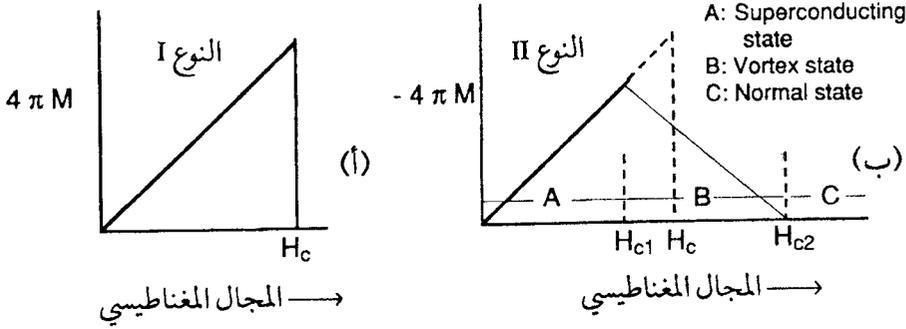
وبالتالي للحصول على إنتروبيا مغناطيسية عالية لابد للمبرد المغناطيسي من أن يحتوي على عنصر له مغزل عالٍ (J)، وهذا يتوافر في اللانثانيدات أكثر من العناصر الانتقالية.

الموصلات عالية التوصيل

تحتفظ المعادن (بسبب الشوائب والعيوب) بخاصية المقاومة حتى عند درجة حرارة قريبة من الصفر المطلق، ولكن الزئبق يفقد كل مقاومة عند درجة (4.2 K) وهذه الظاهرة تسمى التوصيل العالي (Super conductivity).

هناك معادن عديدة، وسبائك ومركبات لها هذه الخاصية، وتنقسم هذه الموصلات عالية التوصيل لنوعين هما (I) و (II). وفي كلا الحالتين أو النوعين تتحطم خاصية التوصيل عندما تتعرض لمجال مغناطيسي خارجي قوي.

يوضح الشكل (٢-٢٣ أ، ب) أدناه أثر المجال المغناطيسي الخارجي على قيمة المغنطة ($4 \pi M$) للنوعين من الموصلات.



شكل (٢-٢٣) أثر المجال المغناطيسي الخارجي على المغنطة للنوعين او II من الموصلات عالية التوصيل .

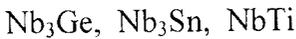
فالرسم (أ) يوضح النوع (I)، ويلاحظ أنه عند مجال مغناطيسي خارجي (H_c) يسمى بـ (القيمة الحرجة) يصبح الموصل موصلاً عادياً، والعلاقة ما بين (H_c) ودرجة الحرارة (T) هي:

$$H_c = H_{c0} [1 - (T/T_c)^2] \dots \dots \dots (2-13)$$

حيث :

T_c درجة الحرارة الحرجة عند مجال يعادل الصفر.
 H_{c0} المجال المغناطيسي الحرج عند الصفر المطلق.

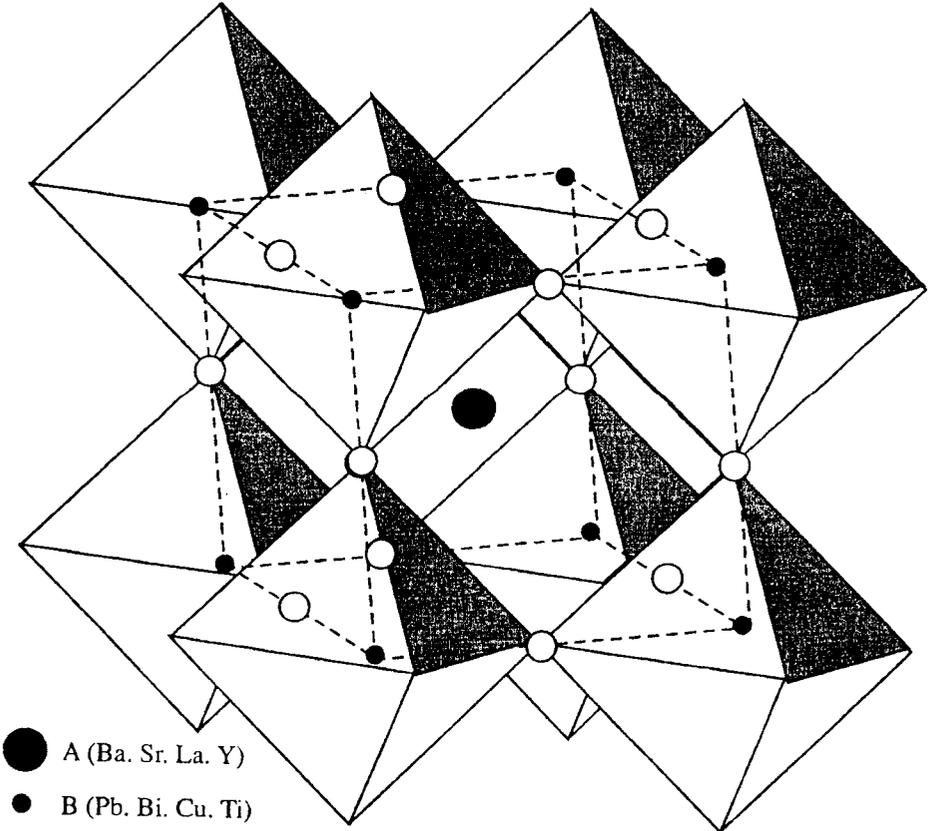
أما النوع (II) فهو المواد المغناطيسية التي يمثلها الرسم (ب).
لقد طورت في الوقت الحاضر عدة آلاف من هذه الموصلات عالية التوصيل، إلا أن اثنين أو ثلاثة منها وجدت استخداماً عملياً مثل:



واكتشفت الخاصية نفسها بالنسبة للمركبات من النوع $[La - Ba - Cu - O]$ فمثلاً $(YBa_2Cu_3O_{7-x})$ له درجة حرارة حرجة (T_c) تعادل (90K)، كما أن هناك

عدة مركبات من النوع ($RBa_2Cu_3O_{7-x}$) لها الخاصية نفسها، ولها البنية الموضحة بالشكل (٢٤-٢)، حيث تتكون الخلية المكعبة من ذرات (B)، وهي: (Pb, Bi, Cu, Ti) وذرات أوكسجين، وتحتل مركز المكعب الذرة (A) مثل (Ba) و (La) و (Y)، وتكوّن ذرات الأوكسجين مكعباً ثماني الأوجه حيث تحتل الذرة (B) مركزه.

تتأثر هذه الموصلات تأثراً واضحاً وسلبياً بالشوائب المغناطيسية، ولقد اقترحت عدة أشكال لتفسير ارتفاع درجة الحرارة الحرجة (Tc) لهذه الموصلات، إلا أنه ليس واضحاً حتى الآن أي منها هو الصحيح.



● A (Ba. Sr. La. Y)

● B (Pb. Bi. Cu. Ti)

○ O

شكل ٢٤-٢ بنية الموصلات من النوع $YBa_2Cu_3O_{7-x}$