

الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در میدان بلور

علیرضا بدیعی

آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی معدنی، پردیس علوم، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران

تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۱۰/۲۳

تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۴/۴

چکیده:

در دوره کارشناسی دانشجویان مباحث شکافتگی اوربیتالهای d را بر اساس دافعه لیگاند با اوربیتالها در میدانهای متنوع مورد بررسی قرار می دهند و تعداد محدودی از دانشجویان در دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد اصول شکافتگی اوربیتالها را بر اساس نظریه گروه و تقارن مطالعه می کنند. در این مقاله برای تعیین الگوهای شکافتگی میدان بلور در مدل یونی بدون استفاده از فرمولهای نظریه گروه روشی بنیادی را معرفی می کنیم. فرمولهای ارائه شده برای آرایش الکترونی d^1 در میدانهایی شامل هر تعداد لیگاند و در هر نوع آرایش هندسی مفید است. نتایج حاصل حتی برای شیمیدانان که آشنایی کمی با کوانتوم مکانیک دارند، قابل استفاده است.

واژگان کلیدی: اوربیتال های d، شکافتگی، نظریه میدان بلور

مقدمه

شکافتگی اوربیتالهای d در میدانهای مختلف در کتابهایی که اخیراً چاپ شده است، بطور ساده مورد بحث قرار گرفته است^{۱،۶}. همچنین مقاله ها و کتابهایی به زبان فارسی^{۷،۸} و انگلیسی^{۹،۱۲} بر اساس نظریه گروه و تقارن این مباحث را بررسی کرده اند.

برای اکثر دانشجویان همواره این سؤال وجود دارد که مفاهیم اصلی شکافتگی میدان بلور از کجا ناشی می شود؟ و این حقیقت مبهم که نظریه میدان بلور به طور ساده کاربرد نظریه اختلال^۱ در کوانتوم مکانیک است. هر چند که نظریه گروه وسیله ای فوق العاده قوی برای ساده سازی چنین مسائلی است و در آن نیازی به فهم اصول نظریه اختلال در کوانتوم مکانیک ندارد ولی در مسائلی که تقارن گروهها پایین باشد، نظریه گروه کاملاً پیچیده می شود.

^۱ . Perturbation theory

الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در میدان بلور

در این مقاله روشی را برای تعیین الگوهای شکافتگی اوربیتالهای d در میدان بلور بر اساس مدل یونی بدون استفاده از فرمول نظریه گروه معرفی می کنیم. فرمولهای ارائه شده، برای آرایش d^1 در میدانهایی با چندین لیگاند و آرایشهای مختلف قابل کاربرد است و نتایج به دست آمده حتی برای کسانیکه آشنایی مختصری با کوانتوم مکانیک دارند، سودمند می باشد ^{۱۳}.

نظریه میدان بلور

در میدان بلور که لیگاندها به صورت بار نقطه ای در نظر گرفته می شوند به هنگام نزدیکی به اتم مرکزی، تراز انرژی اوربیتال های d اتم مرکزی را تغییر می دهند و همترازی پنج گانه اوربیتالهای d را به طور جزئی یا کامل بر هم می زنند و موجب شکافتگی اوربیتالهای d به چند تراز می شوند. این مسئله به درجه تقارن یا آرایش لیگاندها بستگی دارد. اندازه و نوع شکافتگی بر اساس اولین نظریه اختلال برای سیستمهای همتراز تعیین می شود ^{۱۴} و هر کدام از این حالتها را می توان بر اساس پتانسیل اختلالی الکتروستاتیک (V) مربوط به هر لیگاند فرموله کرد. اگر توابع موج الکترونی ψ_i اوربیتالهای d قبل از اختلال باشد، در این صورت انرژی اوربیتالها در این تراز E_k ، بر اساس معادله دترمینان سکولار ^۳ قابل محاسبه است. شکل ساده ای از این معادله در زیر داده شده است.

$$| H_{pq} - S_{pq} E_k | = 0 \quad (1)$$

که در اینجا:

$$H_{pq} = H_{qp} = \int \psi_p^* V \psi_q d\tau \quad (2)$$

$$S_{pq} = \int \psi_p^* \psi_q d\tau \quad (3)$$

از آنجا که اکثر شیمیدانان با شکل واقعی اوربیتالهای d آشنا هستند، لذا در اینجا اوربیتالهای واقعی d را به عنوان دسته اصلی (Ψ_i) در نظر می گیریم.

توابع موج حقیقی اوربیتال های d بر حسب توابع شعاعی نرمالیزه شده $R_{3d}(r)$ و هارمونیکهای کروی نرمالیزه شده $Y_{lm}(\theta, \phi)$ به صورت زیر است:

$$\Psi_{\gamma} = dx^2 - y^2 = R_{\gamma d}(\gamma/\sqrt{2})[Y_{22} + Y_{22}^*]$$

$$\Psi_{\gamma} = d_{xz} = R_{\gamma d}(\gamma/\sqrt{2})[Y_{21} + Y_{21}^*]$$

². Electrostatic Perturbing potential

³. Determinantal Equation

$$\Psi_{\gamma} = d_{z\gamma} = R_{\gamma d} Y_{\gamma}. \quad (4)$$

$$\Psi_{\varphi} = d_{yz} = R_{\gamma d} (-j\sqrt{2}) [Y_{\gamma 1} - Y_{\gamma 1}^*]$$

$$\Psi_{\delta} = d_{xy} = R_{\gamma d} (-i/\sqrt{2}) [Y_{\gamma 2} - Y_{\gamma 2}^*]$$

از آنجا که اوربیتالهای واقعی d مجموعه ای اورتونرمال هستند، انتگرال S_{pq} در حالت $q=p$ برابر یک و در بقیه موارد صفر است. لذا معادله دترمینان سکولار (معادله ۱) به صورت زیر در می آید:

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - E_k) & H_{12} & H_{13} & H_{14} & H_{15} \\ H_{12} & (H_{22} - E_k) & H_{23} & H_{24} & H_{25} \\ H_{13} & H_{23} & (H_{33} - E_k) & H_{34} & H_{35} \\ H_{14} & H_{24} & H_{34} & (H_{44} - E_k) & H_{45} \\ H_{15} & H_{25} & H_{35} & H_{45} & (H_{55} - E_k) \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

بنابراین از حل معادله ۵ با محاسبه به ۵ ریشه برای E_k می رسیم. در نظریه گروه بررسی بر روی سری اصلی توابع موجی (که به صورت ترکیب خطی از سریها قابل بیان است) انجام می شود، که برای سیستم شیمیایی با تقارن ویژه، تعداد عناصر H_{pq} غیر صفر در معادله ۵ می نیمم شده و در نتیجه معادله ۵ به پنج معادله کوچکتر ساده می شود. در این روش تقارن سیستم را برای مجموعه های اصلی اوربیتالهای d در نظر نمی گیریم و در صورت لزوم معادله ۵ را به روشهای عددی حل می کنیم. حل معادله دترمینان به کمک برنامه های ریاضی موجود انجام می گیرد.

مسئله با ارزیابی انتگرالهایی از نوع H_{pq} و استفاده از پتانسیل اختلال V مربوط به لیگاند قابل حل است. اگر لیگاند مختل کننده i ، که به صورت بار منفی نقطه ای در نظر گرفته می شود و الکترون j موجود در اوربیتال d یون فلزی در کنار هم قرار گیرند، اثر دافعه لیگاند به صورت زیر به دست می آید:

$$V_i = Z_i e^{\lambda} / r_{ij} \quad (6)$$

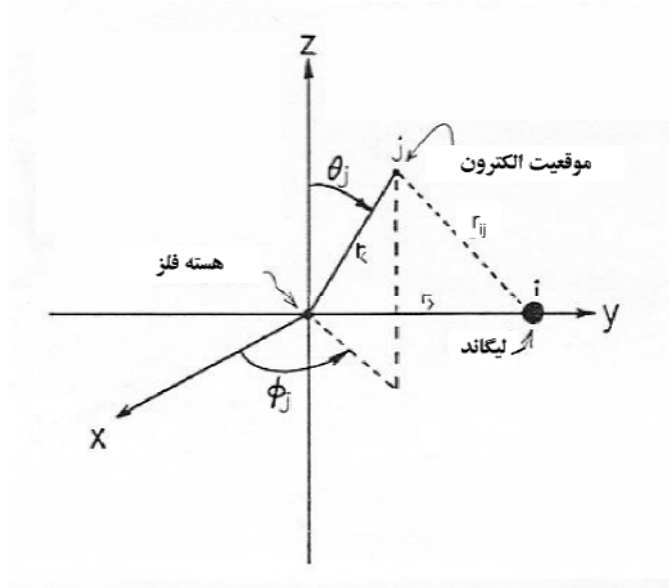
که در اینجا Z_i بار منفی روی لیگاند و r_{ij} فاصله بین لیگاند و الکترون است (شکل ۱-).

$\frac{1}{r_{ij}}$ تابع پتانسیلی است که به سادگی بر حسب هارمونیکهای کروی $Y_{lm}(\theta, \phi)$ قابل بیان می باشد (۱۵). از آنجا

که الکترون d به وسیله تابع موجی شامل هارمونیکهای کروی در فلز مرکزی بیان می شود، لذا این مسئله مناسبی برای بسط پتانسیل می باشد. رابطه بسط یافته پتانسیل به صورت زیر است:

الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در میدان بلور

$$1/r_{ij} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} \frac{4\pi}{2l+1} \left(\frac{r <^l}{r >^{l-1}} \right) Y_{lm}(\theta_i, \phi_i) Y_{lm}(\theta_j, \phi_j) \quad (7)$$



شکل ۱ - سیستم کئوردینه برای یون فلز و لیگاند با بار نقطه ای

از آنجا که $Y_{lm}(\theta_j, \phi_j)$ تمام موقعیتهای زاویه ای الکترونیهای d را توصیف می کند، بدین معنی است که قسمت زاویه ای توابع موج الکترونی d یکسانند. لذا از این به بعد زیرنویس j را نمی نویسیم. در نتیجه تابع $Y_{lm}(\theta_i, \phi_i)$ با اعداد به دست آمده θ و ϕ مشخصه ای از لیگاند i است.

شعاعهای $I <$ و $I >$ به ترتیب فاصله بردارهای شعاعی کوتاهتر و بلندتر متصل از مبدا به لیگاند را نشان می دهند. اگر چه فاصله لیگاند ثابت است اما فاصله شعاعی الکترون از 0 تا ∞ متغیر است، در نتیجه نماد $I <$ ممکن است بعضی

اوقات به لیگاند و گاهی بر الکترون ترجیح داده شود. شکل ۱ دومین مورد را نشان می دهد. پتانسیل اختلال کل V_{\sim}

مجموع سهم کلی N لیگاند است:

$$V_{\sim} = \sum_{i=1}^N V_i \quad (8)$$

با ترکیب معادله های ۲ و ۶ و ۷ و ۸ برای انتگرال H_{pq} می توان نوشت:

$$H_{pq} = \sum_{i=1}^N \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{m=l} \frac{4\pi Z_i e^{\gamma}}{2l+1} \times Y_{lm}(\theta_i, \phi_i) \int \psi_p^* [r_{<^l} / r_{>^l} + 1]_i Y_{lm}(\theta, \phi) \psi_q d\tau \quad (9)$$

این معادله سهمگین با در نظر گرفتن این حقیقت که برای اوربیتالهای d فقط جملاتی غیر صفراند که در سری نامحدود ۴ و ۲ و ۰ قرار دارند، ساده می شود.

محاسبات انجام شده برای H_{qp} در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است.

به عنوان نمونه H_{33} را بررسی می کنیم. بر اساس معادله ۴ برای Ψ_3 خواهیم داشت:

$$H_{rr} = \sum_{i=1}^N \sum_{l=0,2,4}^{\infty} \sum_{m=l}^{m=-l} \frac{4\pi Z_i e^{\chi}}{2l+1} Y_{lm}^*(\theta_i, \phi_i) \int_0^{\infty} R_{rd}(r) \times \left[\begin{array}{l} r < l \\ r > l+1 \end{array} \right]_i R_{rd}(r) r^{\chi} dr \times \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} Y_{\nu}^*(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{\nu}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (10)$$

جدول ۱- توابع موقعیت لیگاند G_{lm}^i و D_{lm}^i

$$D_{00}^i = \alpha_i^i$$

$$D_{20}^i = \alpha_i^i (3 \cos^2 \theta_i - 1)$$

$$D_{40}^i = \alpha_i^i (35/3 \cos^4 \theta_i - 10 \cos^2 \theta_i + 1)$$

$$D_{21}^i = \alpha_i^i \sin \theta_i \cos \theta_i \cos \phi_i$$

$$D_{22}^i = \alpha_i^i \sin^2 \theta_i \cos 2\phi_i$$

$$D_{41}^i = \alpha_i^i \sin \theta_i \cos \theta_i (7/3 \cos^2 \theta_i - 1) \cos \phi_i$$

$$D_{42}^i = \alpha_i^i \sin^2 \theta_i (7 \cos^2 \theta_i - 1) \cos 2\phi_i$$

$$D_{43}^i = \alpha_i^i \sin^3 \theta_i \cos \theta_i \cos 3\phi_i$$

$$D_{44}^i = \alpha_i^i \sin^4 \theta_i \cos 4\phi_i$$

$$G_{21}^i = \alpha_i^i \sin \theta_i \cos \theta_i \sin 2\phi_i$$

$$G_{22}^i = \alpha_i^i \sin^2 \theta_i \sin 2\phi_i$$

$$G_{41}^i = \alpha_i^i \sin \theta_i \cos \theta_i (7/3 \cos^2 \theta_i - 1) \sin \phi_i$$

$$G_{42}^i = \alpha_i^i \sin^2 \theta_i (7 \cos^2 \theta_i - 1) \sin 2\phi_i$$

$$G_{43}^i = \alpha_i^i \sin^3 \theta_i \cos \theta_i \sin 3\phi_i$$

$$G_{44}^i = \alpha_i^i \sin^4 \theta_i \sin 4\phi_i$$

جدول ۲- انتگرال H_{pq} بر حسب D_{lm} و G_{lm}

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= D_{00} - 1/7D_{20} + 1/56D_{40} + 5/24D_{44} \\
 H_{22} &= D_{00} + 1/14D_{20} - 1/14D_{40} + 3/14D_{22} + 5/42D_{42} \\
 H_{33} &= D_{00} + 1/7D_{20} + 3/28D_{40} \\
 H_{44} &= D_{00} + 1/14D_{20} - 1/14D_{40} - 3/14D_{22} - 5/42D_{42} \\
 H_{55} &= D_{00} - 1/7D_{20} + 1/56D_{40} - 5/24D_{44} \\
 H_{12} &= 3/7D_{21} - 5/28D_{41} + 5/12D_{43} \\
 H_{13} &= -\sqrt{3}/7D_{22} + 5\sqrt{3}/84D_{42} \\
 H_{14} &= -3/7G_{21} + 5/28G_{41} + 5/12G_{43} \\
 H_{15} &= 5/24G_{44} \\
 H_{23} &= \sqrt{3}/7D_{21} + 5\sqrt{3}/14D_{41} \\
 H_{24} &= 3/14G_{22} + 5/42G_{42} \\
 H_{25} &= 3/7G_{21} - 5/28G_{41} + 5/12G_{43} \\
 H_{34} &= \sqrt{3}/7G_{21} + 5\sqrt{3}/14G_{41} \\
 H_{35} &= -\sqrt{3}/7G_{22} + 5\sqrt{3}/84G_{42} \\
 H_{45} &= 3/7D_{21} - 5/28D_{41} - 5/12D_{43}
 \end{aligned}$$

در انتگرال معادله ۱۰ تنها توابعی از Y_{lm} که مقادیر غیر صفر را برای H_{33} دارند، Y_{00} ، Y_{20} و Y_{40} است و سهم هر

کدام به ترتیب $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ و $\frac{\sqrt{5}}{2}\sqrt{\pi}$ و $\frac{3}{2}\sqrt{\pi}$ می باشد.

به منظور سادگی در نوشتار، انتگرال شعاعی را به صورت زیر معرفی می کنیم:

$$\alpha_l^i = Z_i e^{\chi} \int_0^{\infty} (R_{\chi d})^{\chi} [r < l / r > l + 1]_i r^{\chi} dr \quad (11)$$

بنابراین می توان معادله ۱۰ را بصورت زیر نوشت:

$$\begin{aligned}
 H_{\chi\chi} &= \sum_{i=0}^N \left[\frac{3}{2}\sqrt{\pi} Y_{00} * (\theta_i, \phi_i) \alpha_0^i + \frac{4\sqrt{5}\pi}{35} Y_{20} * (\theta_i, \phi_i) \alpha_2^i \right. \\
 &+ \left. \frac{4\sqrt{\pi}}{21} Y_{40} * (\theta_i, \phi_i) \alpha_4^i \right] \quad (12)
 \end{aligned}$$

توابع هارمونیک کروی Y_{00}^* و Y_{γ}^* و Y_{ϕ}^* به صورت زیر هستند:

$$\begin{aligned} Y_{00}^*(\theta_i, \phi_i) &= 1/\sqrt{4\pi} \\ Y_{\gamma}^*(\theta_i, \phi_i) &= (\sqrt{5/4\pi})(3 \cos^2 \theta_i - 1) \\ Y_{\phi}^*(\theta_i, \phi_i) &= (9/16\sqrt{\pi})[(35/3) \cos^4 \theta_i - 10 \cos^2 \theta_i + 1] \end{aligned} \quad (13)$$

حال با جایگزینی هارمونیک های کروی معادله ۱۳ در معادله ۱۲ می توان تابع موقعیت لیگاند (یعنی D_{00}^i و D_{γ}^i و

D_{ϕ}^i) را به دست آورد. این توابع در جدول ۱ تعریف شده اند. بر اساس معادله H_{33} ، مقادیر انتگرال های H_{pq} در

جدول ۲ بر حسب D_{lm} و G_{lm} بیان شده است. در این جا هر یک از توابع D_{lm}^i و G_{lm}^i ویژگی از لیگاند و

کتوردیناسیون آن را می دهند و مجموع D_{lm} و G_{lm} ویژگی کل لیگاندها را در سیستم مورد توجه قرار می دهد.

$$D_{lm} = \sum_{i=1}^N D_{lm}^i \quad (14)$$

محاسبه نظریه انتگرال های شعاعی α_l^i ، به صورتی که در معادله ۱۱ بیان شد، نیاز به شناخت کافی از توابع موج

شعاعی R_{nl} برای الکترون های $3d$ را دارد. به منظور به دست آوردن توابع موج خودسازگار به راحتی می توان از دو

دسته توابع ذکر شده در مقاله ها استفاده کرد.

الف) توابع هارتری-فک با هشت پارامتر واتسون^۴ (۱۶).

ب) با چهار پارامتر تقریبی که توسط ریچاردسون^۵ و همکارانش پیشنهاد شده است (۱۷).

به هر حال هر کدام از توابع را که انتخاب کنیم، روش محاسبه α_l^i به صورت زیر است:

$$\alpha_l^i = Z_i e^{\gamma} \left[\frac{1}{R_i^{l+1}} \int_0^{R_i} (R_{rd})^{\gamma} r^l r^{\gamma} dr + R_i^l \int_{R_i}^{\infty} (R_{rd})^{\gamma} \left(\frac{1}{r^{l+1}} \right) r^{\gamma} dr \right] \quad (15)$$

در فاصله ۰ تا R_i خواهیم داشت:

$$r_{<} = r \quad r_{>} = R_i$$

و بعد از R_i خواهیم داشت:

$$r_{>} = r \quad r_{>} = R_i$$

⁴. Watson eight-parameter Hartree-Fock functions

⁵. Richardson

الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در میدان بلور

با توجه به این مسئله اگر فرض کنیم که اوربیتال های فلز - لیگاند به طور محسوس همپوشانی نکنند، در آن صورت

انتگرال دوم در معادله ۱۵ قابل صرف نظر است و α_l^i با عکس R^{l+1} تغییر می کند. باید توجه داشت که کلیه

انتگرالها در معادله ۱۵ ذاتاً مثبت هستند، لذا هنگامی که بر روی دافعه لیگاند و الکترون موجود در اوربیتال d بحث

می شود، مقدار α_l مثبت است.

در محاسبات میدان بلور مقادیر α_l از نظر نظریه به خوبی کارآیی ندارد. معمولاً انتگرال های بسیار کوچک قادر اند

که شکافتگی را به طور عملی توجیه نمایند (۱۸)، حتی نسبت پیش بینی شده α_p / α_f به وسیله انتگرال های

نظریه میدان بلور همیشه با واقعیت سازگار نمی باشد. برای مثال مک کلر^۶ دریافت، که می توان از نسبتهای تعیین شده

عملاً استفاده کرد^{۱۵}. در مثال های که در این بخش متذکر می شویم نسبت تقریبی $\alpha_p / \alpha_f = 3$ بکار می رود، که

این نسبت با نسبت محاسبه شده به روش SCF (توسط پیپر^۷ و کارلین^۸) و نتایج آزمایشگاهی که توسط هوکن^۹ و

همکارانش^{۱۵} به دست آمده است، تقریباً نزدیک است. در عمل α_l^i و همچنین اکثر نسبت های آن معمولاً به صورت

پارامترهای نظریه لیگاند Dq، Dt، و Ds که از مطالعه طیف های جذبی الکترونی به دست می آیند، تعریف می شود.

در بخش بعدی α_f و Dq را توضیح می دهیم. رابطه بین α_p و α_f با Ds و Dq توسط پیپر و کارلین (۱۸) در

بعضی از سیستم های ویژه داده شده است.

میدان هشت وجهی

در این میدان شش لیگاند با بار ze و فاصله یکسان تا مبدا وجود دارد. زاویه های کئوردینه شده در شکل ۲ لیست

شده است. بر این اساس توابع بالا D_{lm} و G_{lm} را محاسبه می کنیم. بنابراین با در نظر گرفتن معادله ۱۴ خواهیم

داشت:

$$D_{\phi.} = \sum D_{\phi.}^i \quad (16)$$

که i لیگاندهایی هستند که با حروف A, B, C, D, E, F مشخص شده اند. بنابراین با توجه به جدول ۱ و زاویه های

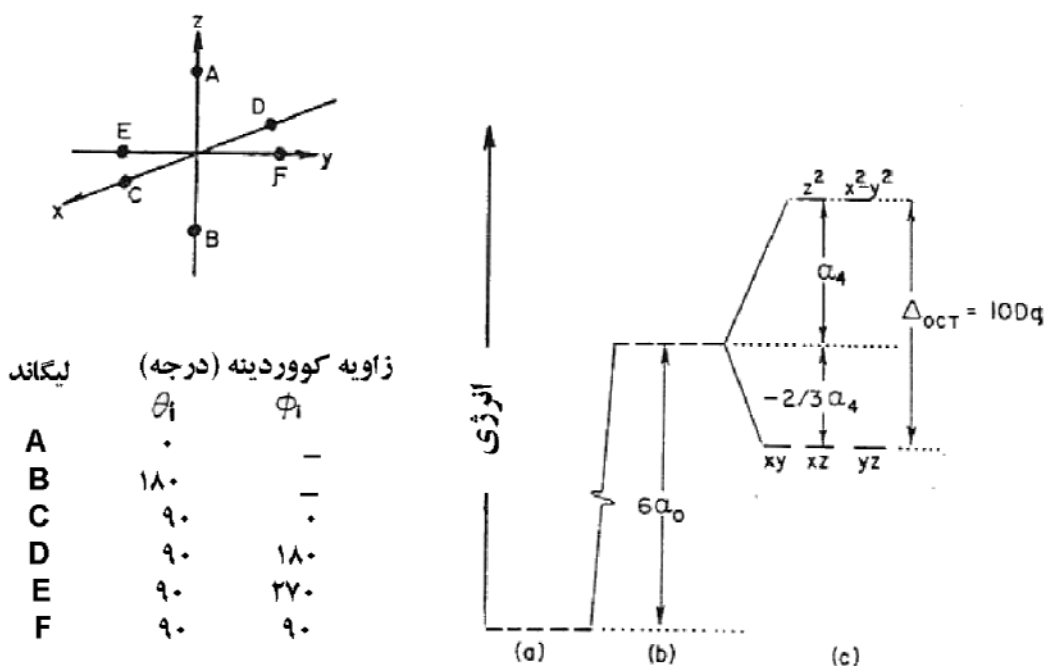
ارائه شده در شکل ۲ خواهیم داشت:

⁶. Mc clure

⁷. Piper

⁸. Carlin

⁹. Hoygen



شکل ۲- میدان هشت وجهی کامل: (a) تراز الکترون d یون فلز در حالت آزاد (b) اختلال در اثر میدان کروی (c)

شکافتگی اوربیتالهای d در میدان هشت وجهی

$$D_{\phi}^A = D_{\phi}^B = \frac{4}{3} \alpha_{\phi} \quad (17)$$

$$D_{\phi}^C = D_{\phi}^D = D_{\phi}^E = D_{\phi}^F = \alpha_{\phi}$$

از آنجا که لیگاندها فاصله یکسانی را تا مبداء دارند، لذا تمام α_i^j برابر ۱ می‌شوند از این به بعد بالاوند \bar{i} را حذف می‌کنیم، بنابراین:

$$D_{\phi} = \frac{28}{3} \alpha_{\phi} \quad (18)$$

و به طور مشابه خواهیم داشت:

$$D_{oo} = 6\alpha_o \text{ و } D_{\phi\phi} = 4\alpha_{\phi} \quad (19)$$

با در نظر گرفتن زاویه های ارائه شده و همچنین معادله های داده شده در جدول ۱ مقادیر D_{lm} ها و G_{lm} های دیگر صفر خواهد شد. بنابراین با توجه به جدول ۲ خواهیم داشت:

$$H_{11} = 6\alpha_o + \alpha_{\phi} \quad H_{\phi\phi} = 6\alpha_o - \frac{2}{3} \alpha_{\phi}$$

الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در میدان بلور

$$H_{\gamma\gamma} = 6\alpha_o - \frac{2}{3}\alpha_f \quad H_{\delta\delta} = 6\alpha_o - \frac{2}{3}\alpha_f \quad (20)$$

$$H_{\gamma\gamma} = 6\alpha_o + \alpha_f$$

به غیر از عناصر قطری دترمینان صفر می باشند، در نتیجه عناصر قطری دترمینان با توجه به معادله ۲۰ به طور مستقیم ریشه های معادله E_k می باشند. (این مسئله را قبلاً نظریه گروه بدون در نظر گرفتن چنین محاسباتی بیان کرده بود). در این جا مقادیر $H_{\gamma\gamma}$ و $H_{\delta\delta}$ و $H_{\epsilon\epsilon}$ برابر اند و یک سه تایی همتراز را تشکیل می دهند که با توابع Ψ_2 و Ψ_4 و Ψ_5 (d_{yz} و d_{xz} و d_{xy}) توصیف می شوند. این توابع همان اوربیتال های t_{2g} هستند که نظریه گروه معرفی می کند. هم چنین در معادله ۲۰ مقادیر $H_{\gamma\gamma}$ و $H_{\delta\delta}$ نیز یکسان اند که در یک سطح قرار می گیرند و با توابع Ψ_3 و Ψ_1 (d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$) توصیف می شوند این ها نیز همان اوربیتال های e_g هستند. از آنجا که انتگرال های α_o که شامل D_{oo}^i هستند، مستقل از زاویه قرارگیری لیگاند نسبت به مبداء می باشند، یعنی دارای تقارن کروی هستند، لذا در میدان هشت وجهی انرژی اوربیتال ها قبل از شکافته شدن به اندازه $6\alpha_o$ افزایش می یابد. در این حالت جاذبه زیاد بین لیگاند و بار مثبت هسته باعث تفکیک انرژی اوربیتال های d می شود.

پارامتر شکافتگی میدان هشت وجهی یعنی Δ_{oct} برابر $\frac{5}{3}\alpha_o$ خواهد شد. پارامتر معادل با Δ_{oct} یعنی Dq ۱۰ از رابطه زیر به دست می آید:

$$Dq = \frac{1}{6}\alpha_f \quad (21)$$

و یا از معادله زیر حاصل می شود :

$$Dq = \frac{1}{6}Ze^2 \int_0^\infty (R_{\gamma d})^2 [r <^4 / r >^5] r^2 dr \quad (22)$$

میدان مسطح مربع

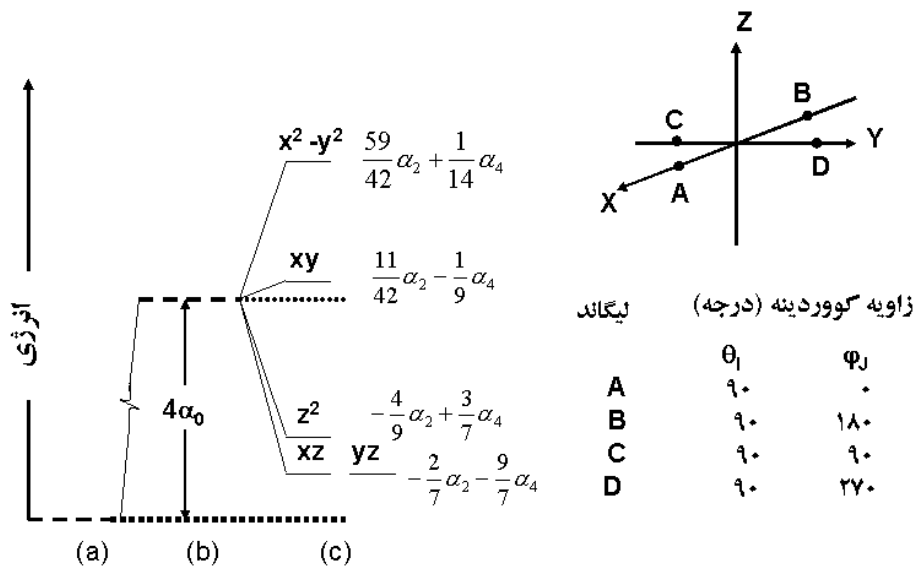
در این میدان چهار لیگاند با بار Ze و فاصله یکسان تا مبداء وجود دارد. زاویه های کنوردینه شده در شکل ۳ لیست شده است. مقادیر D_{lm} و G_{lm} را با توجه جدول یک محاسبه می کنیم، نتایج زیر به دست می آید :

$$D_{oo} = 4\alpha_o \quad D_{\gamma\gamma} = -4\alpha_\gamma \quad D_{\delta\delta} = 4\alpha_\delta \quad D_{\epsilon\epsilon} = \alpha_\epsilon \quad (23)$$

تمام D_{lm} و G_{lm} های دیگر صفر هستند. بنابراین با توجه به جدول ۲ خواهیم داشت:

$$\begin{aligned}
 H_{11} &= 4\alpha_0 + \frac{59}{42}\alpha_2 + \frac{1}{14}\alpha_4 \\
 H_{22} &= 4\alpha_0 - \frac{2}{7}\alpha_2 - \frac{2}{7}\alpha_4 \\
 H_{33} &= 4\alpha_0 - \frac{4}{7}\alpha_2 - \frac{3}{7}\alpha_4 \\
 H_{44} &= 4\alpha_0 - \frac{2}{7}\alpha_2 - \frac{9}{7}\alpha_4 \\
 H_{55} &= 4\alpha_0 - \frac{11}{42}\alpha_2 - \frac{1}{9}\alpha_4
 \end{aligned}
 \tag{24}$$

بقیه H_{pq} های ذکر شده در معادله 5 به غیر از عناصر قطری قطر دترمینان صفر هستند. لذا H_{pp} ها به چهار دسته تقسیم می شوند که در شکل 3 نشان داده شده است.



شکل 3- میدان چهار وجهی: (a) تراز الکترون d یون فلز در حالت آزاد (b) اختلال میدان کروی (c) شکافتگی

اوربیتالهای d در میدان میدان مثلثی، میدان دو هرمی مثلثی، میدان خطی

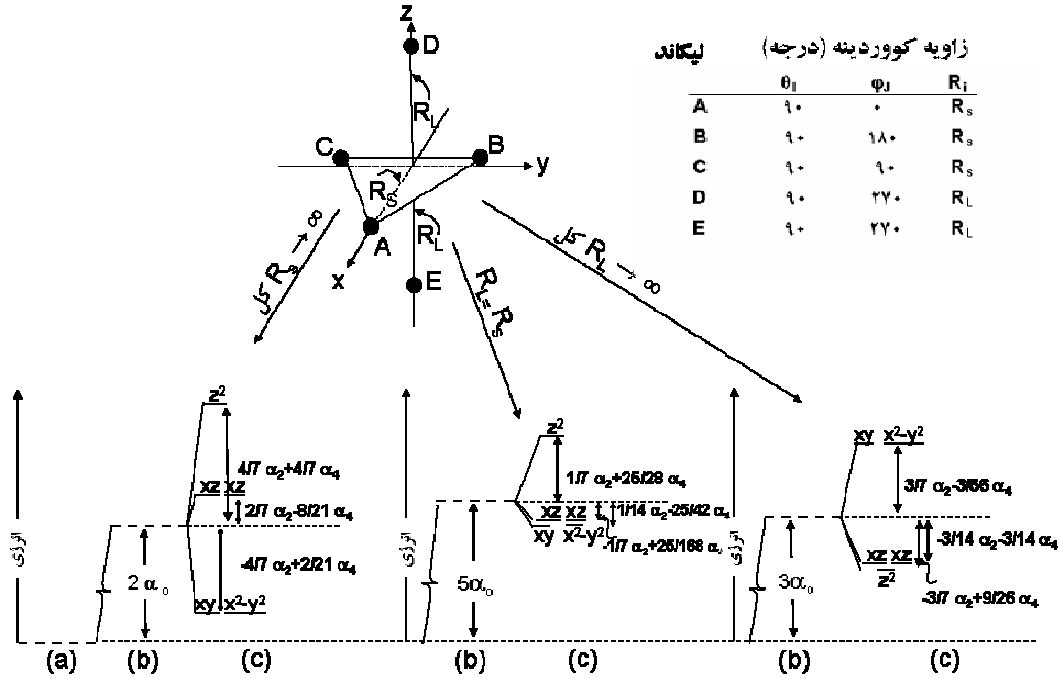
میدان دو هرمی مثلثی

برای این سیستم بار لیگاند Ze و اثر پنج لیگاند در میدان یکسان است. نحوه گوردینه شدن در شکل 4 نشان داده شده است. فاصله لیگاند با فلز در روی محور Z را با R_L نشان می دهیم. این فاصله نسبت به فاصله لیگاند - فلز در

الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در میدان بلور

صفحه $(R_s)xy$ بلند تر فرض می‌شود. بنابراین در اینجا L را برای دو نوع انتگرال α_l^L و α_l^S خواهیم داشت. به

صورتیکه قبلاً ذکر شد، مقادیر D_{lm} و G_{lm} را محاسبه می‌کنیم. مقادیر به دست آمده به صورت زیر است:



شکل ۴ - دو هرمی مثلثی و میدانهای وابسته به آن: (a) سطح انرژی الکترون d برای یون فلزی آزاد (b) اختلال تقارن

کروی (c) شکافتگی اجزاء در تقارن مورد نظر

$$D_{00} = 2\alpha_0^L + 3\alpha_0^S$$

$$D_{20} = 4\alpha_2^L - 3\alpha_2^S \quad (25)$$

$$D_{40} = 16/3\alpha_4^L + 3\alpha_4^S$$

تمام D_{lm} ها و G_{lm} های دیگر صفر هستند، در معادله دترمینان ۵ تنها عناصر قطری باقی می‌ماند و در اینجا

برای H_{pp} دو سطح انرژی با همترازی دو و یک سطح دیگر مشاهده می‌شود:

$$\begin{aligned}
 E_{x^2-y^2} = E_{xy} = H_{11} = H_{55} &= 3\alpha_o^S + 2\alpha_o^L + \\
 & 3/7\alpha_\gamma^S - 4/7\alpha_\gamma^L + 3/56\alpha_\phi^S + 2/21\alpha_\phi^L \\
 E_{xz} = E_{yz} = H_{22} = H_{\phi\phi} &= 3\alpha_o^S + 2\alpha_o^L - \\
 & 3/14\alpha_\gamma^S + 2/7\alpha_\gamma^L - 3/14\alpha_\phi^S - 8/21\alpha_\phi^L \\
 E_{z^2} = H_{33} &= 3\alpha_o^S + 2\alpha_o^L - 3/7\alpha_\gamma^S + \\
 & 4/7\alpha_\gamma^L + 9/28\alpha_\phi^S + 4/7\alpha_\phi^L
 \end{aligned} \tag{26}$$

میزان پایداری این ترازها به بزرگی انتگرال α_l بستگی دارد. حال بعضی از موارد ویژه را بررسی می کنیم.

از آنجا که α_l با R^{l+1} به طور معکوس تغییر می کند و هم چنین α_l^S بزرگتر از α_l^L است. اگر فاصله لیگاند فلز در موقعیت محوری (محور Z)، R_L ، بینهایت شود، یعنی لیگاندهای D و E را برداریم در این صورت انتگرال های α_l^L به صفر نزدیک می شوند. در این صورت میدان به شکل مثلث (در صفحه XY) تبدیل می شود و انرژی ترازها در این حال به صورت زیر است:

$$\begin{aligned}
 E_{x^2-y^2, xy} &= 3\alpha_o^S + 3/7\alpha_\gamma^S + 3/56\alpha_\phi^S \\
 E_{xz, yz} &= 3\alpha_o^S - 3/14\alpha_\gamma^S - 3/14\alpha_\phi^S \\
 E_{z^2} &= 3\alpha_o^S - 3/7\alpha_\gamma^S + 9/28\alpha_\phi^S
 \end{aligned} \tag{27}$$

ملاحظه می شود که پایداری d_{z^2} و جفتاوربیتال های d_{xz} ، d_{yz} به بزرگی α_γ^S و α_ϕ^S بستگی دارد و برای هر دو $\alpha_\gamma = 4\alpha_\phi$ و $\alpha_\phi = 3\alpha_\gamma$ اغلب پایدار است. الگوی شکافتگی برای این حالت در شکل ۴ رسم شده است (مقیاس در اینجا تقریباً $\alpha_\gamma = 3\alpha_\phi$ در نظر گرفته شده است).

اگر تمام لیگاندها در سیستم اصلی از مبداء فاصله یکسانی داشته باشند، در این صورت در معادله ۲۶

$$\alpha_l^L = \alpha_l^S = \alpha_l$$

است و خواهیم داشت:

$$\begin{aligned}
 E_{x^2-y^2, xy} &= 5\alpha_o. - 1/7\alpha_\gamma + 25/168\alpha_\phi \\
 E_{xz, yz} &= 5\alpha_o. + 1/14\alpha_\gamma - 25/42\alpha_\phi \\
 E_{z^2} &= 5\alpha_o. + 1/7\alpha_\gamma + 25/28\alpha_\phi
 \end{aligned} \tag{28}$$

الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در میدان بلور

آن چه که مشهود است در چنین حالتی d_{z^2} کمترین پایداری را دارد و جفت d_{yz} و d_{xz} بیشترین پایداری را به خود اختصاص داده اند. اگر $\alpha_p = 3\alpha_f$ باشد در این صورت عکس مسئله را خواهیم داشت و اگر α_p کمی بزرگتر از α_f باشد d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$ در پایین ترین سطح قرار می گیرند.

حال تصور کنید که سه لیگاند در صفحه XY برداشته شود. در این صورت α_l^S را نخواهیم داشت و سطح انرژی برای یک سیستم خطی با دو لیگاند به صورت زیر می شود:

$$\begin{aligned} E_{x^2-y^2, xy} &= 2\alpha_o^L - 4/7\alpha_p^L + 2/21\alpha_f^L \\ E_{xz, yz} &= 2\alpha_o^L + 2/7\alpha_p^L - 8/21\alpha_f^L \\ E_{z^2} &= 2\alpha_o^L + 4/7\alpha_p^L + 4/7\alpha_f^L \end{aligned} \quad (29)$$

الگوی شکافتگی در این حالت در شکل ۳ نشان داده شده است.

میدان هایی با تقارن دیگر

در شکل ۵ و ۶ الگوی شکافتگی اوربیتال های d در میدان های مکعبی، ضد منشور مکعبی و کلیه ساختارهای وابسته به ضد منشور مثلثی بر اساس فرمول های ارائه شده محاسبه و رسم شده اند. در شکل ۵ جزئیات ساختارهای گوناگون مورد بحث قرار گرفته است.

میدان انحراف تری گونال^{۱۰} در اثر فشردن یا کشیدن بارهای لیگاند حول محور C_3 در یک هشت وجهی حاصل می شود. در اینجا فاصله لیگاند فلز حفظ می شود. در حالت فشردگی، زاویه آزیموتال^{۱۱} یعنی β نسبت به زاویه هشت

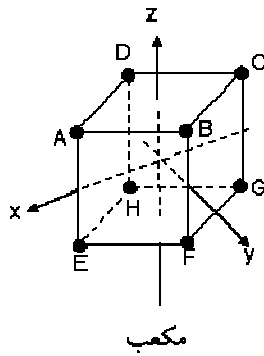
وجهی کامل $(\arccos \frac{1}{\sqrt{3}})$ بزرگتر است و در حالت کشیدگی زاویه β کوچکتر می شود. شکل ۶ با در نظر

گرفتن تقریب $\alpha_p = 3\alpha_f$ ، الگوی شکافتگی را با تغییر β از ۹۰ تا صفر رسم کرده است. در حالتی که $\beta = 90^\circ$ باشد، لیگاند ها در یک صفحه قرار گرفته و یک شش گوشه ای را تشکیل می دهند و در حالت $\beta = 0$ میدانی با تقارن شش گوشه ای را می سازند.

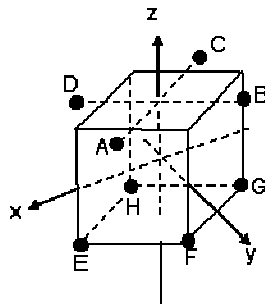
برای همه انتگرالها به غیر از ۰ و ۹۰ درجه، عناصر H_{45} و H_{12} صفر نیستند از آنجا که توابع اوربیتالی در واقع مخلوط شده Ψ_1 و Ψ_2 ، Ψ_4 و Ψ_5 هستند و تنها اوربیتال d_{z^2} دست نخورده باقی می ماند.

¹⁰ . Trigonal

¹¹ . Azimuthal



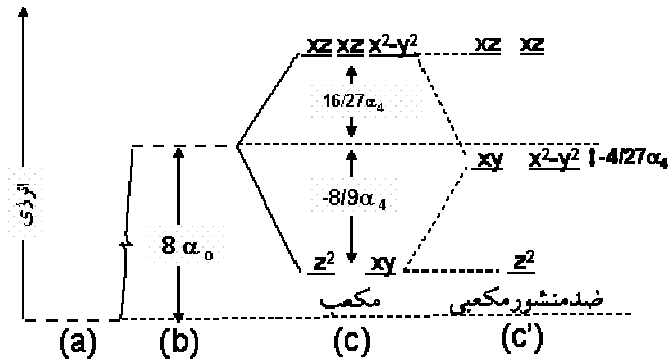
مکعب



ضدمنشور مکعبی

لیگندهای کووردینه

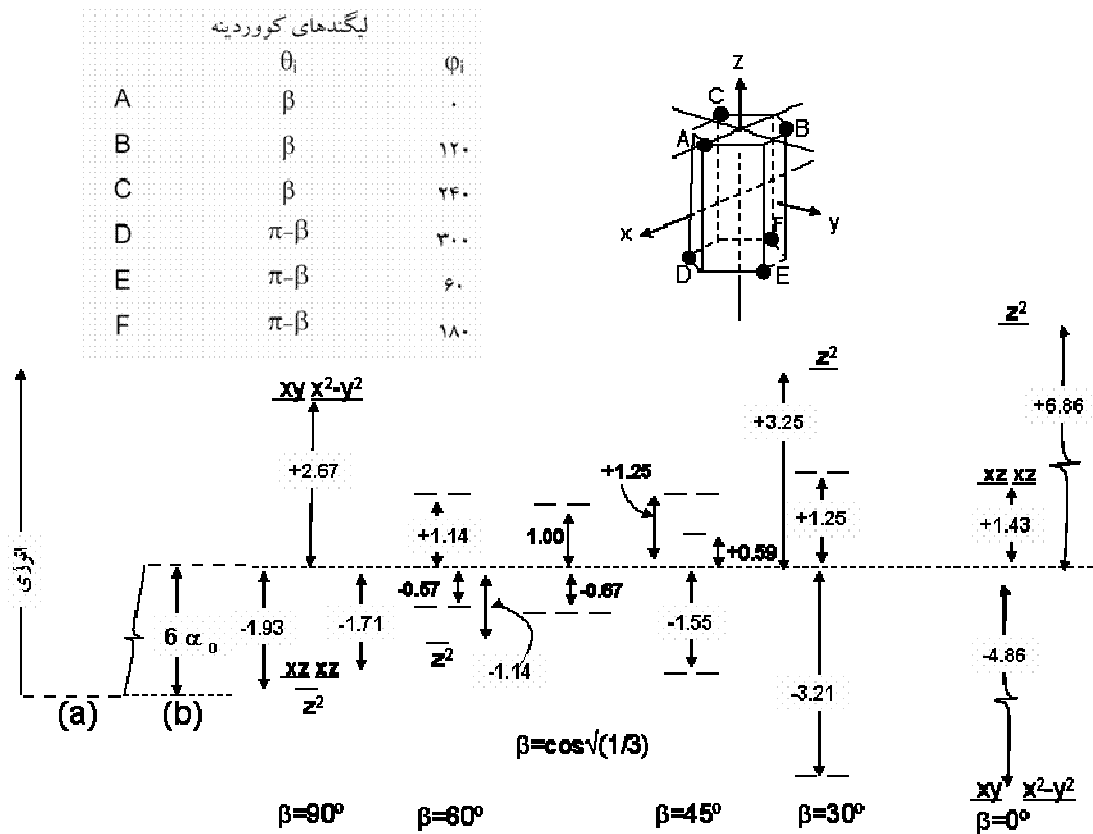
	$\sin \theta_i$	$\cos \theta_i$	مکعب	ضدمنشور مکعبی
A	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	0°	45°
B	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	90°	135°
C	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	180°	225°
D	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	270°	315°
E	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	0°	0°
F	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	90°	90°
G	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	180°	180°
H	$\sqrt{\frac{1}{3}}$	$-\sqrt{\frac{1}{3}}$	270°	270°



شکل ۵- میدانهای مکعبی و ضدمنشور مکعبی. فاصله لیگاندها تا مبدأ یکسان است.

(a) انرژی الکترون d برای یون فلزی (b) اختلال تقارن گروهی (c) شکافتگی اجزاء در تقارن مورد نظر

الگوی شکافتگی اوربیتالهای d در میدان بلور



شکل ۶- میدان ضد منشور مثلثی و میدانهای وابسته به آن، فاصله لیگاندها تا مبدا تا یکسان است. (a) انرژی الکترون d برای یون فلزی (b) اختلال تقارن گروهی (c) شکافتگی اجزاء در تقارن مورد نظر. تقارن میدانها به مقادیر β بستگی دارد که β برابر است با: 90° (مسطح مربع)، 70° (ضد منشور مثلثی)، $\text{Arccos} \sqrt{1/3}$ (هشت وجهی)، 45° (ضد منشور مثلثی)، 30° (ضد منشور مثلثی) و 0° (خطی).

مقدار این مخلوط شدن به راحتی با روشهای اختلال محاسبه می شود^{۱۴}. برای مثال، مورد هشت وجهی را در شکل ۶ در نظر می گیریم، در اینجا به اجبار محورهای دکارتی را باید در محاسبات قرار دهیم. الگو شکافتگی که در شکل ۶ مشاهده می شود هم از نظر انرژی و هم از نظر نوع اوربیتالها با الگویی که در شکل ۲ اوربیتالهای اصلی d را با سطح انرژی مرحله به مرحله تشخیص می دهند اما در شکل ۶ اولاً سطوح پایین تر با d_{z^2} خالص در کنار هم قرار می گیرند و ثانیاً Ψ_3 و Ψ_4 و Ψ_5 مخلوط می شوند و ثالثاً Ψ_1 و Ψ_2 نیز مخلوط خواهند شد. ضرایب برای جملات محاسبه شده و نتایج زیر از جدول های ۱ و ۲ برای حالت هشت وجهی به دست آمده است:

$$H_{11} = -\frac{1}{9}\alpha_f \quad H_{22} = +\frac{4}{9}\alpha_f \quad H_{12} = +\frac{5\sqrt{2}}{9}\alpha_f \quad (30)$$

معادله ترمینان 2×2 کوچکی از H_{pq} با ریشه های $E = \alpha_4$ و $-\frac{2}{3}\alpha_4$ به دست می آید. ضرایب C_1 و C_2

توصیف کننده ترکیب خطی Ψ_1 و Ψ_2 برای انرژی پایینتر هستند که با جایگزینی $E = -\frac{2}{3}\alpha_4$ در معادلات زیر

همراه با مقادیر H_{11} و H_{12} و H_{22} حاصل می شود.

$$C_1(H_{11} - E) + C_2 H_{12} = 0$$

$$C_1 H_{12} + C_2(H_{22} - E) = 0$$

(۳۱)

با حل این معادله خواهیم داشت:

$$C_1 = -\sqrt{2}C_2$$

(۳۲)

لازمه این ترکیب خطی نرمالیزه بودن است یعنی:

$$C_1^2 + C_2^2 = 1 \quad \Rightarrow \quad C_2 = \sqrt{1/3}, \quad C_1 = \sqrt{2/3} \quad (۳۳)$$

بنابر این ترکیب خطی اوربیتالهای حقیقی d با انرژی $E = -\frac{2}{3}\alpha_4$ مربوط به

$$\sqrt{1/3}d_{xy} - \sqrt{2/3}d_{x^2-y^2}$$

است. توابع دیگر نیز به طریق مشابه محاسبه می شوند.

نتیجه:

امیدواریم که بخشهای ارائه شده اطلاعات مختصری را در رابطه با ریشه اصلی الگوی شکافتگی، به خوانندگان داده باشد و انگیزه ای را برای فهم دقیقتر مطالب در شما ایجاد کرده باشد. اما در اینجا یادآور می شویم که هدف این مقاله نادیده گرفتن قدرت نظریه گروه در ساده سازی مسائل میدان بلور نیست بلکه مقصود آشنایی و ایجاد انگیزه دقیقتر در فهم مطالب است.

مراجع:

- ۱- «شیمی معدنی ۲»، تألیف دکتر منصور عابدینی و دکتر حسین آقا بزرگ، جلد اول، انتشارات پیام نور، مهر ۱۳۷۲.
 - ۲- «شیمی معدنی ۲»، تألیف دکتر محمد رضا ملاردی، جلد دوم، انتشارات مبتکران بهار ۱۳۷۳.
 - ۳- «شیمی معدنی پیشرفته» تألیف دکتر حسین آقا بزرگ و دکتر محمد رضا ملاردی، جلد دوم، انتشارات جهاد دانشگاهی تربیت معلم، بهار ۱۳۷۰.
 - ۴- «شیمی کئوردیناسیون» تألیف فرد با سلوورونالدسن. جانسون، ترجمه اعظم رحیمی، انتشارات مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۶۳.
 - ۵- «شیمی معدنی اصول ساختار و واکنش پذیری» تألیف جیمز هیویی، ترجمه دکتر مهدی رشیدی، دکتر منصور عابدینی و دکتر داریوش مهاجر، جلد دوم، انتشارات مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۷۲.
 - ۶- «شیمی کمپلکسها»، تألیف دکتر مسعود رفیع زاده، انتشارات دانشگاه آزاد ۱۳۷۱.
 - ۷- دکتر حسین آقا بزرگ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، قسمت ب، شماره ۹، صفحه ۲۷، (۱۳۶۶).
 - ۸- «نظریه گروه وتقارن» دکتر حسین آقا بزرگ و دکتر منصور عابدینی، انتشارات جهاد دانشگاهی دانشگاه تهران، زمستان ۱۳۶۸.
- 9- A. D. Liehr, *J. Chem. Educ.*, 39, 135 (1962).
 - 10- D.E.O,Reilly, *J. Chem. Educ.*, 38, 312 (1961).
 - 11- L.D. Sutton. *J. Chem. Educ.*, 37, 498 (1960).
 - 12- G. Willkinson, "Comprehensive coordination chemistry", Vol.1, pergaman Press, Inc., U, K, 1987.
 - 13- A.L. Compainion, and M.A, Komarysky, *J. Chem. Educ.*, 41, 257 (1964).
 - 14- L. Pavling, and E.B.Wilson, "Introduction to Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill Book co., Inc., Newyork,1935
 - 15- H. Eyriny, J.walter, and G.Kimbell, "Quantum chmistry" John willy and sons, Inc., Newyork, 1944.
 - 16- R.E. Watson, *Phys. Rev.*, 118, 1036 (1960); *Phys. Rev.*, 119, 1934 (1960).
 - 17- J.W. Richardson and *et al*, *J. Chem. Phys.*, 36, 1057 (1962).
 - 18- T.S, Piper, and R.L. Carlin, *J.Chem. Phys.*, 33 1208 (1960).
 - 19- D.S Mcclure, *J. Chem. Phys.*, 36, 2757 (1962).