Advanced Inorganic Chemistry

به نظر شما عبارت معروف شکافتگی اربیتال ها از کجا حاصل شده است

؟

تقارن و گروه نقطه ای

بررسی وضعیت اربیتال های مختلف در گروه های نقطه ای متفاوت

هر اربیتال دارای تابع موجی به صورت زیر است

$$\Psi_{total} = \Psi_{space} \cdot \Psi_{spin}$$

وابسته به مختصات فضایی r θ ϕ

مستقل از مختصات فضایی

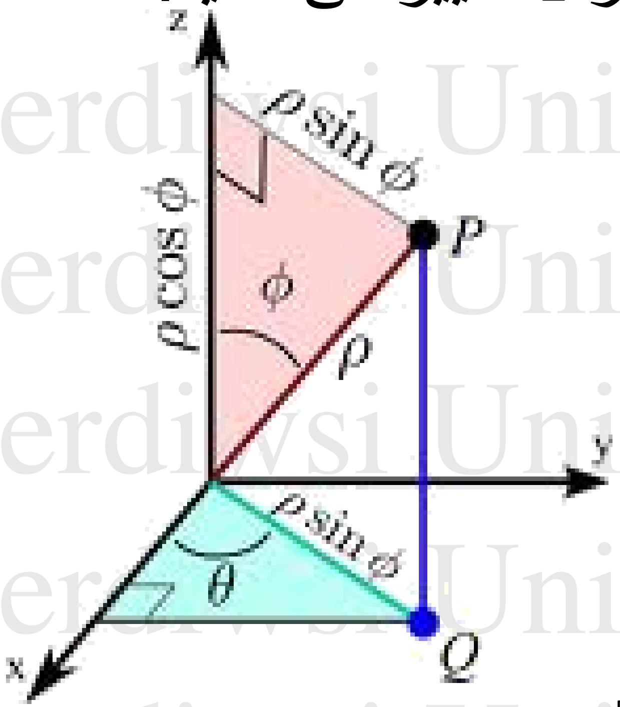
$$\Psi_{space} = \Psi_{(r,\theta,\phi)} = R(r).\Theta(\theta).\ \Phi(\phi)$$

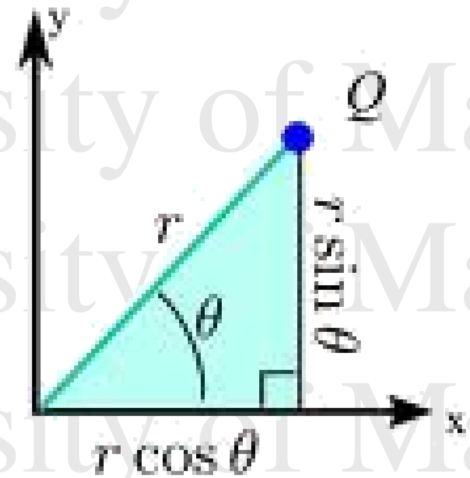
سه تابع زیر در نظر گرفته نمی شود:

۱- تابع اسپین: چون مستقل از زاویه است.

تابع شعاعی ((R(r)): چون مستقل از زاویه می باشد.

تابع $\Theta(\theta)$:چون در چرخش حول محور z تغییرنمی نماید.





پس فقط تابع $\Phi(\phi)$ باقی مانده که با حذف ثابت نرمالیز به صورت زیر می باشد..

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}$$

تعیین تابع $\Phi(\phi)$ در چرخش حول محور

با چرخش به اندازه α حول z داریم

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \qquad \Phi(\phi) = e^{im(\phi+\alpha)}$$

حال اگر این محاسبات را برای اربیتال d در نظر بگیریم چون داری پنج عدد کوانتایی مغناطیسی مختلف $(m=-2,-1,0,1,2)$ می باشد داریم:

$$\begin{pmatrix} e^{2i\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{1i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-1i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2i\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{1i\phi} \\ e^{0} \\ e^{-1i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{pmatrix} \xrightarrow{\alpha} \begin{pmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{1i\phi} \\ e^{0} \\ e^{-1i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{pmatrix}$$

$$x(C^{1}_{n}) = e^{2i\alpha} + e^{i\alpha} + e^{0} + e^{-1i\alpha} + e^{-2i\alpha}$$

ماهیت ماتریس

ماهیت ماتریس را به صورت Cos و Sin تبدیل می کنیم

$$e^{im\phi} = \mathrm{Cos}\, m\phi + i\, \mathrm{Sin}\, m\phi$$

$$e^{-im\phi} = \mathrm{Cos}\, m\phi - i\, \mathrm{Sin}\, m\phi$$

$$\chi(C^1_n) = \mathrm{Cos}\, 2\alpha + i\, \mathrm{Sin}\, 2\alpha + \mathrm{Cos}\, \alpha + i\, \mathrm{Sin}\, \alpha + e^0 + \mathrm{Cos}\, \alpha - i\, \mathrm{Sin}\, \alpha + \mathrm{Cos}\, 2\alpha - i\, \mathrm{Sin}\, 2\alpha = 2\mathrm{Cos}\, 2\alpha + 2\mathrm{Cos}\, \alpha + 1 = 2(2\mathrm{Cos}^2\alpha - 1) + 2\mathrm{Cos}\, \alpha + 1$$

$$= 4\mathrm{Cos}^2\alpha - 2 + 2\mathrm{Cos}\, \alpha + 1$$

$$\boxed{\chi(C^1_n) = 4\mathrm{Cos}^2\alpha + 2\mathrm{Cos}\, \alpha - 1}$$

با کمک این فرمول ماهیت هر چرخشی قابل تعیین می باشد

$$\boxed{\chi(C^1_n) = 4\cos^2\alpha + 2\cos\alpha - 1}$$

برای مثال

$$\chi(C_2) = 4(-1)^2 + 2(-1) - 1 = +1$$

$$\chi(C^1_3) = 4\left(\frac{-1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{-1}{2}\right) - 1 = -1$$

$$\chi(C^1_4) = 4(0) + 2(0) - 1 = -1$$

نکته : برای $\alpha=0$ از رابطه $2l+1$ استفاده می شود ، اوربیتال d که $l=2$ است $\chi(E)=5$

چون پنج اوربیتال d نسبت به مرکز تقارن i متقارن هستند، پس برای این اوربیتالها

$\chi(i)=+5$ می‌شود ماهیت $\chi(\sigma)=1$ و $\chi(S_n^1)=4\cos^2\alpha-2\cos\alpha-1$ می‌شود.

$$\chi(i)=+(2l+1)$$

برای اعداد کوانتمی سمتی زوج

l= 0 2 4

اگر این محاسبات را برای اربیتال p در نظر بگیریم (نا متقارن) چون داری پنج عدد کوانتایی مغناطیسی مختلف (m=-1,0,1) می باشد داریم:

با چرخش به اندازه α حول z سه تابع حاصل می شود

$\Phi(\phi) = e^{i(\phi+\alpha)}$ $\Phi(\phi) = e$ $\Phi(\phi) = e^{-i(\phi+\alpha)}$

$$\begin{pmatrix} e^{1i\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & e^{0} & 0 \\ 0 & 0 & e^{-1i\alpha} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{1i\phi} \\ e^{0} \\ e^{-1i\phi} \end{pmatrix} \xrightarrow{\alpha} \begin{pmatrix} e^{1i\phi} \\ e^{0} \\ e^{-1i\phi} \end{pmatrix}$$

$x(C^1_n) = e^{i\alpha} + e^{0} + e^{-1i\alpha}$ ماهیت ماتریس

$$\chi(C^{1}_{n}) = e^{i\alpha} + e^{0} + e^{-i\alpha} = \cos\alpha + \sin\alpha + ۱ + \cos\alpha - \sin\alpha = ۲\cos\alpha + ۱$$

$$\chi(C^{1}_{n}) = ۲\cos\alpha + ۱$$

$$\chi(i) = \pm(۲l + ۱)$$

برای اعداد کوانتمی سمتی فرد

$l =$ ۱ ۳ ۵

نمایش کاهش ناپذیر اربیتال ها در گروه نقطه ای O_h

برای تعیین نمایش کاهش ناپذیر اربیتال d و p داریم

O_h	E	$۸C_{۳}$	$۳C_{۲}$	$۶C_{۴}$	$۶C'_{۲}$	i	$۶S_{۴}$	$۸S_{۶}$	$۳\sigma_h$	$۶\sigma_d$
Γ_d	۵	-۱	۱	-۱	۱	۵	-۱	-۱	۱	۱
Γ_p	۳	۰	-۱	۱	-۱	-۳	-۱	۰	۱	۱

از کجا؟

About the Template

حال به ترتیب این نمایش های کاهش ناپذیر را کاهش می دهیم. خواهیم داشت

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1

A_{1g}	0
A_{2g}	0
E_g	1
T_{1g}	0
T_{2g}	1
A_{1u}	0
A_{2u}	0
E_u	0
T_{1u}	0
T_{2u}	0

$$n_\Gamma = 1/h \, \Sigma n_g \, \chi_R \chi_\Gamma$$

جواب حاصل از کاهش با استفاده از فرمول مقابل

$$\Gamma_d = E_g + T_{2g}$$

روش دیگر برای تعیین شکافتگی استفاده از Γ_{3N} می باشد

تمرین

شکافتگی اربیتال d را برای میدان O_h با استفاده از Γ_{3N} بدست آورید؟

برای تعیین نمایش کاهش ناپذیر اربیتال p از دو روش میتوان استفاده نمود

۱- با استفاده از فرمول های ثابت شده در اسلاید ۱۰

۲- استفاده از Γ_{3N} و سپس کاهش

از هر دو روش خواهیم داشت:

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_p	۳	۰	−۱	۱	−۱	−۳	−۱	۰	۱	۱

حال به ترتیب این نمایش های کاهش ناپذیر را کاهش می دهیم

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1

A_{1g}	0
A_{2g}	0
E_g	0
T_{1g}	0
T_{2g}	0
A_{1u}	0
A_{2u}	0
E_u	0
T_{1u}	1
T_{2u}	0

$$n_\Gamma = 1/h\ \Sigma n_g\ \chi_R \chi_\Gamma$$

جواب حاصل از کاهش با استفاده از فرمول مقابل

T_{1u}

شکافتگی اربیتال f را برای میدان O_h با استفاده از روش تدریس شده بدست آورید؟

نکته

برای نشان دادن حالتهای یک الکترونی در محیطهای مختلف تقارنی از حروف کوچک استفاده شده است، اما برای نشان دادن حالتهایی که دراثر شکافته شدن ترمهای یک یون آزاد در یک محیط تقارنی به وجود می آیند از حروف بزرگ استفاده خواهد شد.

s p d f

S P D F

برای نشان دادن حالتهای آنها در اتم آزاد از حروف کوچک استفاده نخواهد شد.

نوع سطح	l	X(E)	X(C2)	X(C3)	X(C4)	نمایشهای کاهش‌ناپذیر
s	0	1	1	1	1	A_{1g}
p	1	3	-1	0	1	T_{1u}
d	2	5	1	-1	-1	$E_g + T_{2g}$
f	3	7	-1	1	-1	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$
g	4	9	1	0	1	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
h	5	11	-1	-1	1	$E_u + 2T_{1u} + T_{2u}$
i	6	13	1	1	-1	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

شکافته شدن سطوح یک الکترونی در تقارنهای مختلف محیط

تقارن محیط	O_h	T_d
s	a_{1g}	a_1
p	t_{1u}	t_2
d	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$
f	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$
g	$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$
h	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + t_1 + 2t_2$
i	$a_{1g} + a_{2g} + e_g + t_{1g} + 2t_{2g}$	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$

حالتها در گروههای نقطه‌ای

جمله‌های طیفی یون آزاد	O_h	T_d	D_{4h}
^1S	$^1A_{1g}$	$^1A_1$	$^1A_{1g}$
^1G	$^1A_{1g}$ $^1T_{2g}$ ^1E_g $^1T_{1g}$	$^1A_1$ $^1T_2$ ^1E $^1T_1$	$2\,^1A_{1g}$ $^1B_{2g}$ $^1A_{2g}$ $2\,^1E_g$ $^1B_{1g}$
^3P	$^3T_{1g}$	$^3T_1$	$^3A_{2g}$ ^3E_g
^1D	^1E_g $^1T_{2g}$	^1E $^1T_2$	$^1A_{1g}$ ^1E_g $^1B_{1g}$ $^1B_{2g}$
^3F	$^3A_{2g}$ $^3T_{1g}$ $^3T_{2g}$	$^3A_2$ $^3T_1$ $^3T_2$	$^3A_{2g}$ $2\,^3E_g$ $^3B_{1g}$ $^3B_{2g}$

با استفاده از روابط $\chi(C^1_n)$ و $\chi(S^1_n)$ ، جدول نمایشهای کاهش‌پذیر Γ_σ را در محیطهای تقارنی، $C_{3v}, T_d, D_{3h}, C_{4v}$ تنظیم کرده، درضمن معین کنید که هریک از نمایشهای کاهش‌پذیر به دست آمده به چه نمایشهای کاهش‌ناپذیری تجزیه می‌شوند.

سبز باشید