

شیمی فیزیک معدنی (۱)

تألیف:

دکتر امیر شکوه سلجوقی

عضو هیأت علمی دانشگاه فردوسی مشهد

بسم الله الرحمن الرحيم

فهرست مطالب

پیش گفتار	۷
فصل اول: معادله شرودینگر، اعداد کوانتومی و اوربیتالها	۱۱
۱. تاریخچه نظریه میدان بلور	۱۱
۲. ساختار الکترونی اتمها و یونهای آزاد	۱۳
معادله شرودینگر	۱۳
توابع موجی و اعداد کوانتومی	۱۸
۳. توابع موج	۲۴
تابع موج شعاعی، $R_{n,l}(r)$	۲۴
گره و سطوح گرهی	۳۰
تابع موج زاویه ای، $Y_l^m(\theta, \phi)$	۳۲
۴. توابع هیدروژن مانند حقیقی	۴۴
مراجع	۵۴
فصل دوم: بررسی کیفی و کمی نظریه میدان بلور	۵۵
۱. بررسی کیفی نظریه میدان بلور	۵۵
شکل اوربیتالها	۵۶
توجیه شکافتگی اوربیتالهای تراز d اتم مرکزی در میدان هشت وجهی	۵۷
توجیه شکافتگی اوربیتالهای تراز d اتم مرکزی در میدان چهار وجهی	۶۰
۲. بررسی کمی نظریه میدان بلور	۶۱
محاسبه انرژی اوربیتالهای d در میدان بلور هشت وجهی	۷۱
مراجع	۹۳

برای هر چیز، زکاتی است و زکات علم نشر آن است.

در کتاب شیمی معدنی به قلم شیمیدان و نویسنده توانا، «جیمز هیوی» دربارهٔ نظریه میدان بلور می‌خوانیم:

«نظریه میدان بلور توسط بی. ه. فان فلک در سال ۱۹۲۹ توسعه یافت و با نظریهٔ پیوند والانس پاولینگ همزمان بود. هر چند این نظریه توسط فیزیکدانان ارائه گردید، نقش سازنده و پر اهمیت آن در توجیه خواص ترکیبات کنوردینانسیون، تقریباً تا دههٔ ۱۹۵۰ برای شیمیدانان نامکشوف ماند. ... جای تأسف است که شیمیدانان از کار پیشاهنگ بی‌ته، فان فلک و دیگران جهت توسعه شیمی کنوردینانسیون از هر دو دیدگاه استفاده بیشتری نکردند.»

متأسفانه نظریه‌ای چنین بنیادی و اساسی، در مورد شکافتگی سطوح انرژی ترکیبات کنوردینانسیون برای اغلب دانشجویان شیمی، همچنان ناشناخته و مهجور مانده و تاکنون هیچ ترجمه و تالیفی در این باره صورت نگرفته است. این موضوع بهانه و انگیزه‌ای شد تا به نوشتن جلد نخست این کتاب همت گمارم. بی‌شک مطالب و مباحث کتاب حاضر که به بررسی روشهای متفاوت شکافتگی سطوح انرژی اوربیتالهای d تحت اختلالات متعدد می‌پردازد، پوشش‌دهندهٔ تمامی سرفصلهای درس شیمی فیزیک معدنی نیست. امید است در مجلدهای بعدی که به مباحث مغناطیس پذیری ترکیبات کمپلکس و کاربردهای شیمی فیزیک معدنی می‌پردازند، بتواند تا حد امکان، گسترهٔ عمیق، وسیع و زیبای این علم را آشکار کند.

کتاب حاضر در شش فصل به رشتهٔ تحریر در آمده و به تشریح روشهایی می‌پردازد که به کمک آن می‌توان مقدار شکافتگی سطوح انرژی اوربیتالهای d ترکیبات کنوردینانسیون مختلف را که تحت اختلالات متعدد قرار می‌گیرند، به دست آورد. تلاش شده مطالب سطحی



غیر ضروری و اضافی و همچنین، محاسبات بیش از حد کوانتومی و ریاضی که از نگاه فیزیک کوانتومی به این نظریه می‌نگرد، مطرح نگردد.

درک کامل نظریه‌های این کتاب، به نظریه گروه و مکانیک کوانتومی نیاز دارد. از این رو، به منظور کمک در فهم کامل و صحیح مباحث و به فراخور موضوع، پیش‌نیازهای لازم از این دو ابزار قدرتمند آورده شده است.

اعتقاد دارم درک جزئیات نظریه میدان بلور بدون فهم عمیق و درست از ساختار اتمی، توابع موج اتمی و اعداد کوانتومی امکان‌پذیر نیست. در فصل اول کتاب حاضر، با بهره‌گیری از مبانی مکانیک کوانتومی، اصول اساسی و حیاتی‌ای که هر شیمیدان باید در ارتباط با ساختار اتمی، توابع موج اتمی و اعداد کوانتومی بداند، بررسی شده است. بدیهی است، بسیاری از مفاهیمی که در شیمی مدرن به کار می‌روند، از نظریه کوانتومی نشأت می‌گیرند. به هر حال، همانند هر نظام مستحکم دیگری، ریم آن می‌رود که مفهوم و اهمیت مبانی موجود در نظریه کوانتومی در پشت زبان ارائه آن پنهان نباشد. بدیهی پنداشته شود. نظریه کوانتومی موضوع مرکزی است، زیرا اساساً ماهیتی ریاضی گونه دارد بدون دانشی از ریاضیات، درک نکات باریک مفاهیم آن، نظیر آنچه مربوط به اوربیتال اتمی است، دشوار می‌گردد. در فصل اول سعی شده مباحث ضروری و تفسیر فیزیکی آنها که نظریه کوانتومی در کاربردش در شیمی به آنها متکی است، برای خواننده آورده شود. اغلب دانشجویان شیمی تمایل دارند مفاهیمی مانند توابع موج اتمی، اوربیتال‌ها، اسپین الکترون و ... را با ایجاد تجسمی فیزیکی و تصویری شهودی از اتم بیاموزند و همین عامل باعث شده است تا گاهی اوقات، تعبیرها و تفسیرهای نادرست از مفاهیم زیربنایی نظریه‌های اتمی در ذهن دانشجویان شکل گیرد. اعتقاد دارم آموزش درست و عمیق این مطالب، بزرگترین هدیه به دانشجویان شیمی است، زیرا ضربه اساسی‌تر در فهم مفاهیم زمانی وارد می‌شود که دانشجویان با چارچوب ذهنی نادرستی که از اتم دارد، به تفسیر و تحلیلهای بعدی در مورد بقیه موضوعات شیمی می‌پردازد.

در فصل دوم تلاش شده ضمن معرفی نظریه میدان بلور بی‌توجهی به نیازهای لازم نظری ثنوری اختلال، روش تغییر و روش اوربیتال مولکولی هوکل، سطوح انرژی اوربیتالهای d را با کمک مدل بار نقطه‌ای به دست آوریم. در این فصل، به این پرسش پاسخ داده می‌شود که چرا انرژی اوربیتالهای t_{2g} و e_g در میدان هشت وجهی به ترتیب برابر $-4Dq$ و $+6Dq$ می‌باشد. در فصل سوم، فرم پتانسیل برای میدانهای بلوری مختلف به منظور دستیابی به سطوح انرژی



اوریتالهای d با استفاده از نظریهٔ گروه و روش عملگر معادل بررسی می‌شود. همچنین، در این فصل به معرفی پارامترهای جدید Ds و Dt ، Cp می‌پردازیم که برای معرفی سطوح انرژی ساختمانهای انحراف یافته به کار می‌روند. در فصل چهارم، توابع موج ترمهای طیفی را با کمک عملگرهای بالابرنده و کاهنده به دست می‌آوریم.

بررسی یون آزاد در میدانهای بلوری ضعیف، متوسط و قوی از جمله مطالبی است که در فصل پنجم و ششم به آنها پرداخته می‌شود. همچنین، چگونگی رسم دیاگرامهای ارتباط برای آرایشهای الکترونی متفاوت با استفاده از روش کاهش تقارن و نیز معرفی گروههای دوگانه و کاربرد آنها، از دیگر مطالبی است که در این دو فصل بررسی می‌شوند. اذعان دارم با وجود دقت و حوصله بسیاری که در انتخاب و ترتیب مطالب و نیز شیوا و روان بودن جملات به کار بردم، متن کتاب عاری از نارسایی‌ها و اشکالات نیست. امیدوارم استادان و دانشجویان محترم در رفع این کاستیها به مؤلف یاری دهند. از استاد عزیزم، جناب آقای دکتر مهرجی خسروان که مبانی و اصول این علم را از ایشان آموختم، نهایت سپاس و قدردانی را دارم. لازم می‌دانم مراتب سپاس و امتنان خود را از ویراستار محترم علمی جناب آقای دکتر سید ابولفضل سید سجادی که با رهنمودهای ارزشمندشان بر غنای این کتاب افزودند، اعلام دارم. همچنین از کمکهای ارزشمند استادان ارجمندم، جناب آقای دکتر حسین اشتیاق حسینی و جناب آقای دکتر محمد رحیمی زاده، بی نهایت سپاسگزارم. در پایان، از کارکنان محترم انتشارات آستان قدس رضوی (به نشر) که موجبات چاپ و نشر این کتاب را فراهم آورده‌اند، صمیمانه سپاسگزارم.

امیر شکوه سلجوقی

مهر ماه ۱۳۹۱