



مروری بر اثرات یان-تالر (یان-تالر، رنر-تالر و شبه یان-تالر): منشا اصلی ناپایداری و شکست تقارن سیستم‌های مولکولی

غزاله کوچک زاده

واحد خرم آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، خرم آباد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۱/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۱۲/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۱/۲۲

چکیده

مطالعه منشا ساختار هندسی تعادلی سیستم‌ها پیشینه‌ای طولانی دارد. هر سیستم تمایل دارد به حالت پایدار خود برسد، بنابراین حالت‌های ناپایدار سیستم‌های مولکولی با پیکربندی تقارن بالا به سمت تقارن پایین سوق پیدا کرده و پایدار می‌شوند. منشا ناپایداری سیستم‌ها به اثر یان-تالر نسبت داده می‌شود. در واقع اثر یان-تالر شامل خاصیت یان-تالر (در سیستم‌های هم تراز الکترونی)، شبه یان-تالر (در همه سیستم‌ها) یا رنر-تالر (در سیستم‌های خطی) است و عامل مهم شکست تقارن در مولکول‌ها و سیستم‌های حالت جامد می‌باشد. جفت شدن و ابرونیکیک بین حالت پایه و حالت‌های برانگیخته در امتداد جابه‌جایی‌های هسته به عنوان اختلال فرض شده که باعث تغییر پیکربندی سیستم‌ها از ساختار هندسی مسطح با تقارن بالا به ساختار تعادلی کج‌شکل با تقارن پایین تر می‌شود. کج‌شکلی بر روی پیش‌بینی طیف و خواص مولکولی سیستم‌ها تاثیر بسزایی دارد، به طوری که خواص الکتریکی، خواص مغناطیسی، هدایت پذیری و برخی خواص دیگر مولکولی می‌تواند دستخوش تغییر شود.

واژه های کلیدی: شکست تقارن، اثر یان-تالر، اثر شبه یان-تالر، اثر رنر-تالر، جفت شدن و ابرونیکیک، خواص مولکولی.

۱. مقدمه

در علم شیمی وقتی به طور تخصصی از پایداری شیمیایی سخن گفته می‌شود، منظور پایداری ترمودینامیکی است. پایداری ترمودینامیکی زمانی اتفاق می‌افتد که یک سیستم در پایین‌ترین حالت انرژی خود یا در حالت تعادل شیمیایی با محیط اطراف خود باشد. تعادل شیمیایی ممکن است دینامیکی باشد، به طوری که طول پیوندها و زاویه‌ها در مولکول چنان تغییر کند تا مولکول با کمترین مقدار انرژی به حالت تعادل برسد [۱]. هر سیستم تمایل دارد این نوع تعادل را تا زمان نامحدودی حفظ کند مگر این که تغییراتی به سیستم اعمال شود. در این صورت سیستم از حالت تعادل خارج می‌شود و طبیعتاً تمایل دارد دوباره به حالت پایدار دست یابد.

*عهده دار مکاتبات: غزاله کوچک زاده

نشانی: واحد خرم آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، خرم آباد، ایران

پست الکترونیک: E-mail: gh_kouchakzadeh@yahoo.com

تلفن: ۰۶۶۳۳۱۲۰۳۹۹

یک مولکول می‌تواند شکل‌های مختلفی به خود بگیرد. اهمیت عمومی تغییر شکل‌ها در شیمی و زیست‌شناسی به خوبی شناخته شده است. از لحاظ ساختار الکترونی، تغییر شکل در یک سیستم مولکولی می‌تواند به سطوح مختلف حداقل انرژی‌های پتانسیل آن نسبت داده شود که توسط سدهای انرژی از هم جدا شده‌اند. حالت‌های گذار بین این ساختارها معمولاً تحت اختلال‌های خارجی جا به جا می‌شوند، اما ممکن است توسط جمعیت حرارتی نیز هدایت شود. در بیشتر سیستم‌ها انواع ساختارهای متفاوت، اطراف پیوند-های دوگانه تشکیل می‌شوند.

با توجه به مساله‌ی فعالیت و تغییر شکل مولکول است که سطح انرژی پتانسیل آدیاباتیک^۱ در طول مراحل واکنش توسط محاسبات شیمی کوانتم توصیف می‌شود که در آن موقعیت کمینه‌های انرژی، سدهای انرژی و مسیری که ساختارها به هم متصل می‌شوند، نمایان است [۲]. در این مقاله به بررسی منشا ناپایداری سیستم‌هایی پرداخته شده است، که در حالت تقارن بالا پایدار نبوده و تحت شرایطی به تقارن‌های پایین‌تر رسیده و پایدار می‌شوند. منشا ناپایداری پیکربندی‌های تقارن بالای سیستم‌های مولکولی و جامدات از اهمیت زیادی برخوردار است. منشا شکست تقارن در پیکربندی‌های مولکول به دلیل اثر یان-تلا^۲ است. این اثر شامل چندین ویژگی به شرح زیر می‌باشد؛ یان-تلا^۲: برای سیستم‌هایی که از لحاظ الکترونی هم تراز^۳ انرژی هستند. رنر-تلا^۴: برای مولکول‌های خطی و شبه یان-تلا^۵: برای همه سیستم‌ها [۶-۲]. هر سیستم می‌تواند تقارن واقعی یا تقریبی داشته باشد یا متحمل شکست تقارن شود. تقارن واقعی بدون قید و شرط اعتبار دارد. تقارن تقریبی تحت شرایط معین برقرار است و شکست تقارن می‌تواند با توجه به سیستم مورد نظر دلایل متفاوتی داشته باشد. مطالعه شکست تقارن را می‌توان به پیرکوری^۶ نسبت داد. بر اساس نظر کوری، برای رخ دادن یک پدیده در محیط، بایستی گروه تقارنی اصلی، با عمل برخی عوامل به زیر گروه تقارنی آن پدیده کاهش یابد. در واقع شکست تقارن که با ایجاد یک پدیده همراه است، موقعیتی از سیستم را بیان می‌کند که تقارن پایین‌تر نسبت به تقارن اصلی مولکول برتری دارد. استوارت^۷ و گلوبیتسکی^۸، اولین کسانی بودند که این سوال در ذهنشان ایجاد شد، که در شکست تقارن، هر تقارن اصلی به چه زیرگروهی تبدیل می‌شود. بر این اساس دو نوع متفاوت قوانین شکست تقارن به صورت صریح^۹ و خودبه خودی^{۱۰} به وجود آمد. شکست تقارن صریح زمانی اتفاق می‌افتد که جمله یا دستوراتی به هامیلتونی سیستم تحمیل شود یا بار سیستم تغییر کند، اما شکست تقارن خودبه خودی زمانی است که یکی از پارامترهای سیستم به مقدار بحرانی برسد، به طوری که سیستم در راستای اعمال آن پارامتر، به تقارنی دست یابد که کمترین انرژی را دارد [۷]. از اواسط قرن بیستم در بیشتر مقالات، مهم‌ترین و اصلی‌ترین عامل و منشا شکست تقارن و کج شکلی در پیکربندی مولکول‌ها با تقارن بالا، به اثر شبه یان-تلا^۲ نسبت داده شده است.

در سال ۱۹۵۷ میلادی اوپیک^{۱۱} و پریس^۱ روشی را برای محاسبه کج شکلی‌های ممکن یان-تلا ارائه دادند. آن‌ها تعداد و نوع کمینه و بیشینه سطح انرژی پتانسیل آدیاباتیک برای برهم کنش حالت‌های هم تراز سه تایی با دو ارتعاش هم تراز سه تایی، t_2 و e را

¹ Adiabatic Potential Energy Surface

² Jahn-Teller

³ degenerate

⁴ Renner-Teller

⁵ Pseudo Jahn-Teller

⁶ Pierre Curie

⁷ Stewart

⁸ Golubitsky

⁹ explicit

¹⁰ spontaneous

¹¹ Öpik

در مساله‌ی خطی $T \otimes (e + t_2)$ بیان کردند. همچنین نشان دادند که کج شکلی‌های چهاروجهی و سه وجهی هر دو امکان پذیر است. مساله‌ی شبه یان-تالر برای نخستین بار توسط آن‌ها ارائه شد. در طی سال‌های ۱۹۵۷ تا ۱۹۵۸ میلادی لانگوئست-هیگینس^۲ و همکارانش، همچنین موفیت^۳ و تورسن^۴ به طور جداگانه ترازهای انرژی وایبرونیک سیستم‌ها را با مساله‌ی خطی $E \otimes e$ محاسبه کردند و حالت‌های گذار بین این حالت‌ها هم چنین شکل نوارهای طیف نوری، شامل این حالت‌های هم تراز را بررسی کردند. لیر^۵ و بالهوسن^۶ مساله‌ی $E \otimes e$ یان-تالر را با حالت‌های درجه دوم برهم کنش وایبرونیک مورد مطالعه قرار دادند و نوعی انحراف سطح انرژی پتانسیل موسوم به کلاه مکزیکی را بیان کردند. برسوکر^۷ بین سال‌های ۱۹۶۱ تا ۱۹۶۳ میلادی اظهار داشت، شکافتگی پایین‌ترین ترازهای انرژی وایبرونیک منجر به پدیده‌ی تونل زدن^۸ سیستم بین صورت‌بندی‌های معادل می‌شود و بر طیف ESR اثر می‌گذارد، به دنبال آن تا سال ۱۹۷۹ میلادی انقلاب بزرگی در زمینه انتشار مقالات درباره اثر یان-تالر به وجود آمد [۸]. پیشرفت مهم در تئوری اثر یان-تالر، بررسی رفتار برهم کنشی مراکز یان-تالر بود، مخصوصاً مراکز منظم یان-تالر در کریستال‌ها، که به عنوان اثر تعاونی یان-تالر^۹ شناخته شد. نخستین بار کاناموری^{۱۰} در سال ۱۹۶۰ پدیده‌ی تعاونی در کریستال‌های یان-تالر را صریحاً بیان کرد. در سال ۱۹۶۶ برسوکر تئوری وایبرونیک فروالکتريسيته را به عنوان اثر تعاونی یان-تالر پیشنهاد داد. در حالی که عقیده برهم کنش بین مراکز یان-تالر در کریستال‌ها و نتیجه عمل انحراف‌های یان-تالر ظاهراً شفاف به نظر می‌رسید ولی در آن زمان درک آن سخت بود. در آن زمان امکان اثر شبه یان-تالر در مرکز کریستال‌های دی‌الکتريک با اختلاف انرژی نسبتاً بزرگ، و برهم کنش بین آن‌ها که منجر به گذار فاز فروالکتريک (و دیگر فازها) شد، یک سوال بود.

کتاب انگلمان^{۱۱} با عنوان اثر یان-تالر در مولکول‌ها و کریستال‌ها در ۱۹۷۲ میلادی به بررسی جامع این موضوع پرداخت. با استناد به این کتاب اولین مرحله‌ی درک اساس تئوری یان-تالر صورت گرفت [۹]. در ادامه تلاش‌ها و پیشرفت‌های بیشتری درباره اثر یان-تالر انجام پذیرفت و کنفرانس‌های متعددی جهت تبادل نظر درباره این موضوع برگزار شد.

در دهه‌ی ۱۹۷۰ بیشترین پیشنهادات در این زمینه به نتایج طیف سنجی اثر یان-تالر و پدیده‌ی تعاونی در کریستال‌ها اختصاص یافت. در طول دهه‌ی ۱۹۸۰، در امتداد کاربردهای اثر یان-تالر با پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی، پیشرفت‌های جدیدی در تئوری اتفاق افتاد. در این راستا محاسبات عددی اثرات جفت شدن وایبرونیک بسیار گسترش یافت که جزئیات بیشتری را در مورد اثر یان-تالر بیان می‌کرد. کار بزرگ و مهم این تئوری پرداختن به اثر شبه یان-تالر بود. به طوری که هم به بررسی ناپایداری ساختاری سیستم‌ها در حالت‌های الکترونی شبه هم تراز می‌پردازد و هم به منشأ ناپایداری این سیستم‌ها توجه شده است. به علاوه مشخص می‌شود هر ناپایداری صورت بندی مولکول با تقارن بالا در هر سیستم به دلیل اثر یان-تالر (در حالت‌های هم تراز)، اثر شبه یان-تالر (در حالت-

¹ Pryce

² Longuet-Higgins

³ Moffit

⁴ Thorson

⁵ Liehr

⁶ Ballhausen

⁷ Bersuiker

⁸ tunneling

⁹ Cooperative Jahn-Teller Effect (CJTE)

¹⁰ Kanamori

¹¹ Englman

های غیر هم تراز) یا اثر رنر-تالر (در سیستم‌های خطی) رخ می‌دهد. با این نتیجه همه سیستم‌های چنداتمی در معرض اثرات جفت شدن وایبرونیک-یان-تالر قرار داشته و هر انحراف خودبه‌خودی آن‌ها منشا یان-تالر، شبه یان-تالر یا رنر-تالر دارد [۳].

موج جدید افزایش توجه به ظهور اثر یان-تالر در اواخر دهه‌ی ۱۹۸۰ میلادی و اوایل دهه ۱۹۹۰ به دلیل کشف ابر رساناها در دمای بالا و الهام گرفته از اثر یان-تالر بود. هم چنین اثر یان-تالر را منشا مقاومت مغناطیسی زیاد می‌دانستند. اثر یان-تالر در توصیف خواص فولرن‌ها^۱ مثل خاصیت ابررسانایی آن‌ها نیز مفید شناخته شد. کارهای بزرگ‌تر اثر یان-تالر به رفتار گذار فازی به صورت اثر تعاونی یان-تالر مربوط می‌شود. زمینه دیگر کاربردهای آن در فعالیت و مکانیسم‌های واکنش‌های شیمیایی است. بنابراین ارزیابی درک اثر یان-تالر از یک عقیده‌ی ساده‌ی انحراف‌های خود به خودی سیستم‌های خاص، به یک روش عمومی حل مسایل مولکولی و کریستالی از طریق دینامیک یان-تالر^۲، شکافتگی تونل زدن^۳ و پدیده تعاونی تبدیل شد و اثر شبه یان-تالر برای همه‌ی سیستم‌های چند اتمی به صورت جفت شدن وایبرونیک^۴ یان-تالر نقش مهمی پیدا کرد.

۲. روشهای محاسباتی

۲-۱. جفت شدن وایبرونیک

جفت شدن وایبرونیک، جفت شدن غیر آدیاباتیک یا جفت شدن انشقاقی در یک مولکول، شامل برهم کنش بین حرکت ارتعاشی هسته و الکترونی است [۱۱-۱۰]. کلمه vibronic از ترکیب دو کلمه vibrational و electronic سرچشمه می‌گیرد. کلمه coupling در مولکول، دلالت بر این دارد که برهم کنش‌های ارتعاشی و الکترونی وابسته به هم و با هم در حال جریانند و بزرگی جفت شدن وایبرونیک به درجه این وابستگی برمی‌گردد. برای هر موقعیت آنی Q هسته‌ها یک توزیع پایدار ابر الکترونی $\Psi(r, Q)$ (مختصات الکترون‌ها می‌باشد) حاصل می‌شود به طوری که هسته‌ها در میدان میانگین الکترون‌ها حرکت می‌کنند بنابراین الکترون‌ها تابع مختصات هسته هستند. در شیمی نظری، جفت شدن وایبرونیک در حضور تقریب بورن-اپنهايمر که بیانگر پایدار بودن حالت الکترونی است، نادیده گرفته می‌شود؛ اما زمانی که دو حالت الکترونی هم تراز هستند یا از لحاظ انرژی بسیار به هم نزدیک می‌باشند (حالت‌های شبه هم تراز) تقریب بورن-اپنهايمر معتبر نبوده و جفت شدن وایبرونیک بررسی می‌شود. جایی که دو سطح انرژی آدیاباتیک نزدیک هم می‌شوند، جفت شدن وایبرونیک بزرگی به وجود می‌آید. این اتفاق در نزدیکی مقطع دورشونده‌ی^۵ سطح انرژی پتانسیل آدیاباتیک، دارای حالت‌های الکترونی مجزا با تقارن اسپین یکسان، رخ می‌دهد (شکل ۱ را مشاهده کنید). در نزدیکی تقاطع مخروطی جایی که سطوح انرژی پتانسیل تقارن‌های هم اسپین از هم دور می‌شوند، مقدار جفت شدن وایبرونیک بینهایت می‌شود [۱۲]. جفت شدن وایبرونیک باعث فهم بهتر فرآیند غیر آدیاباتیک، مخصوصاً در نقاط نزدیک تقاطع مخروطی می‌شود [۱۳]. ارزیابی جفت شدن وایبرونیک اغلب به فرآیند پیچیده ریاضی نیاز دارد.

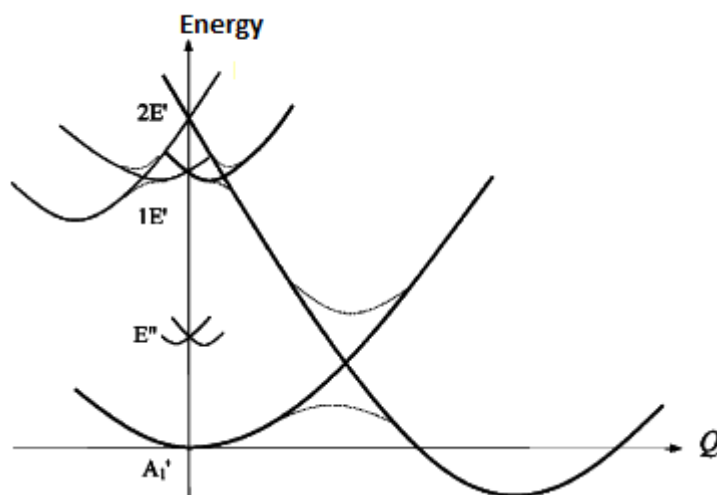
¹ fullerenes

² JT dynamics

³ tunneling splitting

⁴ vibronic coupling

⁵ avoided crossing



شکل ۱. چهار تراز حالت برانگیخته به همراه حالت پایه مولکول CO_3 در نمودار سطح انرژی پتانسیل آدیاباتیک در راستای شیوه Q_6 . نمایش بزرگی جفت شدن وایبرونیک یان- تله و سطوح مخروطی مربوط به آن [۱۴]

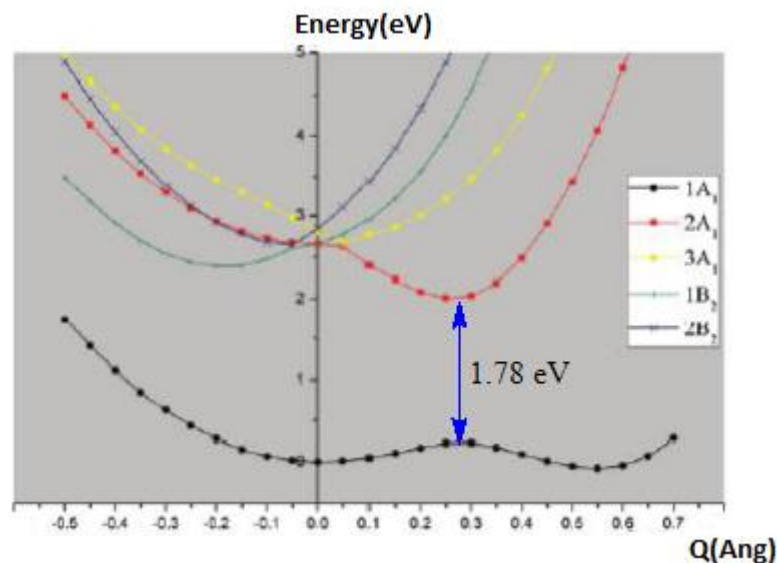
برهم کنش های ناشی از جفت شدن وایبرونیک قوی مولکول CO_3 توسط یانگ لیو^۱، برسوکر، ونلی زو^۲ و باگز^۳ (۲۰۰۹) در سطح محاسباتی CASSCF/cc-pVTZ مطالعه شد. این بررسی به صورت مساله ی پیچیده برهم کنش هفت حالت الکترونی در چهار حالت $1A_1'$ ، $1E'$ ، $2E'$ با شش شیوه ارتعاشی a_1' ، a_2' ، e' و e' بود که ترکیب دو شیوه اثر یان- تله به علاوه دو شیوه اثر شبه یان- تله و تعیین ساختار مولکول CO_3 را به صورت مساله کلی $(a_1' + 1e' + 2e')$ \otimes $(A_1' + 1E' + 2E')$ شامل می شود. اما از آن جایی که تنها یک شیوه ارتعاشی e' یان- تله فعال و دیگری غیر فعال است، باعث اثرات جفت شدن ضعیفی می شود که دو شیوه- ی یان- تله به یک شیوه کاهش یافت. بنابراین مساله به صورت $(a_1' + e')$ \otimes $(A_1' + 1E' + 2E')$ کاهش یافته و ماتریس سکولار^۴ اثر یان- تله به همراه اثر شبه یان- تله ساده شد. اثر یان- تله در حالت برانگیخته شدیداً بر حالت پایه اثر گذاشته و باعث ایجاد ساختار کج شکل C_{2v} شده است. مساله ی یان- تله بیان شده در این مطالعه به صورت $(a_1' + e')$ \otimes $2E'$ است. قوی ترین اثر شبه یان- تله ناشی از جفت شدن وایبرونیک و برهم کنش حالت برانگیخته $2E'$ با حالت پایه A_1' ، دارای جدایی انرژی معادل 1.78 eV است (شکل ۲). گرچه علاوه بر اثر شبه یان- تله، اثر یان- تله قوی نیز در $2E'$ دیده شد، اما نمی توان برهم کنش بین حالت پایه با $1E'$ را نادیده گرفت. در مجموع حضور هم زمان ساختارهای تعادلی D_{3h} و C_{2v} در مولکول CO_3 و شکست تقارن، از ساختار با تقارن بالای D_{3h} به ساختار با تقارن پایین C_{2v} ، نتیجه ی ترکیب اثرات یان- تله و شبه یان- تله است، که یک نمونه از برهم کنش جفت شدن وایبرونیک را نشان می دهد [۱۴].

¹ Yang Liu

² Wenli Zou

³ Boggs

⁴ secular matrix



شکل ۲. چهار تراز حالت برانگیخته به همراه حالت پایه مولکول CO_3 در نمودار سطح انرژی پتانسیل آدیاباتیک در راستای شیوه Q_6 که توسط روش MRCI+Q//SA-CASSCF (16/13) انجام شده است [۱۴]

۲-۲. اثر رنر- تله و شبه یان- تله

اثر رنر- تله ناشی از جفت شدن وایبرونیک روی طیف الکترونی مولکول‌های سه اتمی خطی در حالت‌های الکترونی هم‌تراز (π, Δ, \dots) است. اثر رنر- تله در واقع جفت شدن وایبرونیک بین حرکت‌های الکترونی و ارتعاشات هسته در مولکول‌های خطی سه اتمی است. نخستین بار رادولف رنر^۱ اثرات دینامیکی را فراتر از تقریب بورن- اپنهایمر در نظر گرفت، به طوری که هسته و حرکت‌های الکترونی در مولکول جدا از هم باشند، هر چند در بیشتر مولکول‌های خطی، حالت‌های الکترونی تحت تقارن‌های $C_{\infty v}$ یا $D_{\infty h}$ به صورت دوتایی هم‌تراز هستند و تقریب بورن- اپنهایمر از بین می‌رود. رنر به عنوان مدلی برای مطالعه حالت‌های برانگیخته مولکول CO_2 را که به صورت حالت هم‌تراز الکترونی Π بود، در نظر گرفت، این مولکول در حالت پایه غیر هم‌تراز است. در مطالعه رنر حاصل ضرب حالت‌های محض ارتعاشی هسته و الکترونی به عنوان توابع موج درجه صفر (بدون برهم‌کنش وایبرونیک) و جفت شدن وایبرونیک به عنوان اختلال در نظر گرفته شد. در سال ۱۹۳۴ میلادی رنر نخستین نویسنده این اثر بود که با عنوان اثر رنر- تله معروف شد [۱۵-۱۶]. گرچه در سال ۱۹۳۳ میلادی جرهارد هرزبرگ^۲ و ادوارد تله^۳ مشخص کردند که پتانسیل یک مولکول خطی سه اتمی در حالت الکترونی هم‌تراز به دو حالت شکافته می‌شود به طوری که ساختار هندسی مولکول خمیده می‌شود [۱۷]. با توجه به قدمت مطالعات انجام شده بهتر بود این پدیده به نام اثر رنر- هرزبرگ یا اثر رنر- هرزبرگ- تله معرفی می‌شد. در سال^۴ و رامسی^۵ (۱۹۵۹) ساختار هندسی حالت برانگیخته مولکول سه اتمی NH_2 را با مشاهده طیف جذبی الکترونی آن بررسی کردند و ساختار وایبرونیک غیر معمول مشاهده شده را به اثر رنر نسبت دادند [۱۵-۱۸]. رادیکال NH_2 یک الکترون در اوربیتال π

¹ Rudolf Renner

² Gerhard Herzberg

³ Edward Teller

⁴ Dressler

⁵ Ramsay

خود دارد، بنابراین حالت الکترونی پایه آن Π است و به همین علت مولکول خمیده است، اما در حالت برانگیخته غیر هم تراز و ساختاری خطی دارد [۱۵].

در طی چندین دهه خمیدگی مولکول های خطی در حالت های هم تراز ناشی از اثر رنر-تلا فرض شده و اثر شبه یان-تلا کاملاً نادیده گرفته می شد. اما یانگ لیو، ایزاک برسوکر، ونلی زو و جامز باگز (۲۰۱۰) به بررسی مقایسه اثر شبه یان-تلا و رنر-تلا در ناپایداری مولکول های خطی پرداختند. ابتدا از پیکربندی خطی تقارن بالای یک سیستم مولکولی در یک ترم الکترونی هم تراز با دو تابع موج $|\pi_x\rangle$ و $|\pi_y\rangle$ شروع کردند و جفت شدن وایبرونیک با جابه جایی های هم تراز Q_x و Q_y هسته به عنوان اختلال فرض شد. آن ها ماتریس انرژی پتانسیل را به صورت معادله (۱) به دست آوردند:

$$\bar{U} = \frac{1}{2}K_0(Q_x^2 + Q_y^2)\sigma_0 + V(Q_x\sigma_z - Q_y\sigma_x) + g[(Q_x^2 - Q_y^2)\sigma_z + 2Q_xQ_y\sigma_x] \quad \text{معادله (۱)}$$

در این معادله K_0 ثابت نیروی اولیه خمشی (ثابت نیرو بدون جفت شدن وایبرونیک)، V ثابت جفت شدن وایبرونیک خطی و g ثابت جفت شدن درجه دوم است که به صورت معادله (۲) تعریف شد:

$$g = \frac{1}{2} \left\langle \pi_x \left| \left(\frac{\partial^2 H}{\partial Q_x \partial Q_y} \right)_0 \right| \pi_y \right\rangle \quad \text{معادله (۲)}$$

در این معادله H هامیلتونین، σ_0 ، σ_x و σ_z ماتریس پائولی 2×2 بر اساس روابط (۳) می باشند،

$$\sigma_0 = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad \sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{معادله (۳)}$$

در مولکول های خطی $V=0$ است و معادله سکولار به شکل معادله (۴) می باشد:

$$\bar{U} - \varepsilon\sigma_0 = 0 \quad \text{معادله (۴)}$$

دو ریشه محاسبه شده ای این معادله را می توان به صورت معادله (۵) نوشت:

$$\varepsilon_{1,2}(\rho) = \left(\frac{1}{2}K_0 \pm |g| \right) \rho^2 \quad \text{معادله (۵)}$$

مختصات قطبی در این جا $Q_x = \rho \cos \varphi$ و $Q_y = \rho \sin \varphi$ در نظر گرفته شد. معادله (۵) شامل جملات درجه دوم جفت شدن وایبرونیک ناشی از تئوری اختلال درجه دوم است. این ماتریس اختلال اضافی، حالت الکترونی را، با چندین حالت الکترونی برانگیخته در نظر می گیرد که مبین واقعیت اثر شبه یان-تلا است و نشان می دهد در سیستم، اثر شبه یان-تلا قوی وجود دارد. اگر چند حالت برانگیخته با حالت پایه توسط جفت شدن وایبرونیک مخلوط شوند، اثر آن ها بایستی جمع شود. همچنین لیو و همکارانش (۲۰۱۰) با اندازه گیری مقدار K_0 توانستند دریابند اثر رنر-تلا همه ی برهم کنش ها را در نظر نگرفته و مقدار K_0 بایستی همواره مثبت باشد، هر چند محاسبات روش آغازین در این جا نشان دهنده مقدار منفی K_0 بود، که از لحاظ فیزیکی اشتباه می باشد،

آن‌ها با در نظر گرفتن برهم کنش شبه یان- تدر در معادله (۱) به عنوان اختلال درجه دوم، W ، برای دو حالت پایه Π ، عنصر ماتریس برهم کنش الکترونی وایرونیک را به شکل معادله (۶) تعریف کردند:

$$W_{xx} = - \sum_n \frac{\left| \langle \pi_x | \left(\frac{\partial H}{\partial Q_x} \right)_0 | n \rangle \right|^2}{E_n - E_0} Q_x^2 = -p Q_x^2$$

(۶) معادله

$$W_{xy} = -p Q_y^2$$

$$W_{xy} = -p Q_x Q_y$$

هم‌چنین انرژی حالت‌های برانگیخته‌ی $|n\rangle$ ، به شکل E_n نشان داده شد به طوری که:

$$\langle \pi_x | \left(\frac{\partial H}{\partial Q_x} \right)_0 | n \rangle = \langle \pi_y | \left(\frac{\partial H}{\partial Q_y} \right)_0 | n \rangle \neq 0$$

و p مثبت است. معادله (۱) با استفاده از عناصر ماتریس معادله (۶)، برای مساله مخلوط رنر- تدر به علاوه شبه یان- تدر به شکل معادله (۷) بازنویسی شد:

$$\bar{U} = \frac{1}{2} (K_0 - p) (Q_x^2 + Q_y^2) \sigma_0 + \left(g - \frac{1}{2} p \right) [(Q_x^2 - Q_y^2) \sigma_z + 2 Q_x Q_y \sigma_x]$$

(۷) معادله

با استفاده از عملگر معادله (۷) و حل معادله (۴) ریشه‌های معادله به صورت زیر به دست آمد:

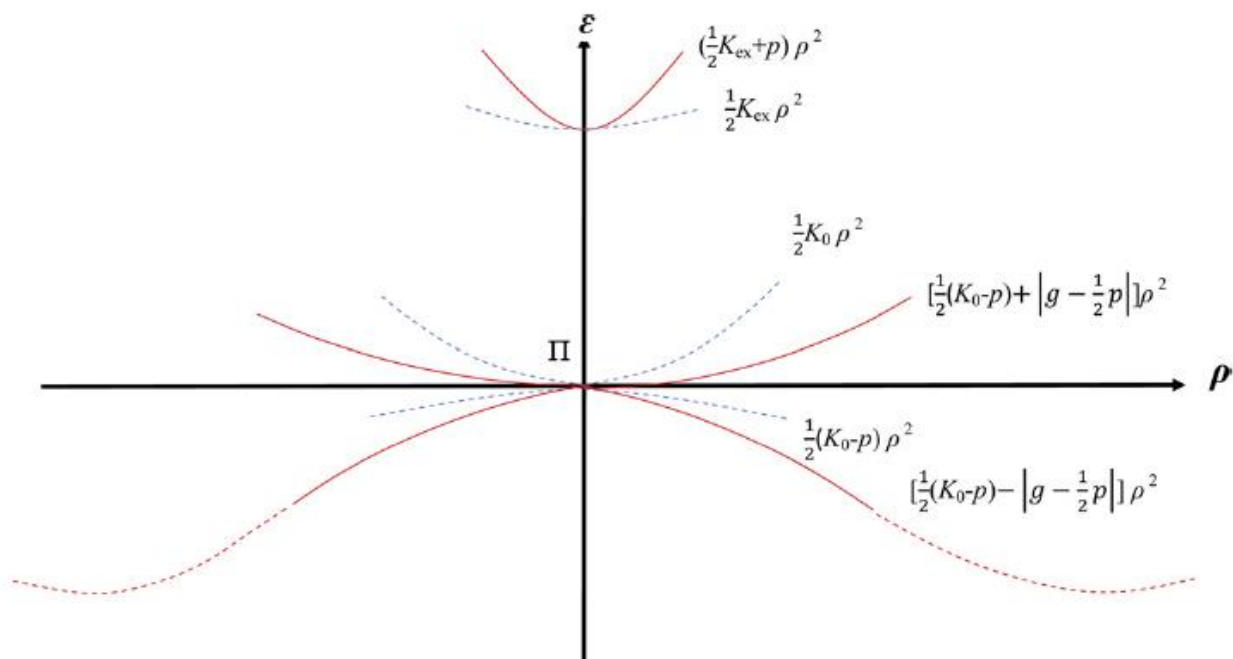
$$\varepsilon_{1,2}(\rho) = \left[\frac{1}{2} (K_0 - p) \pm \left[\frac{1}{2} p - g \right] \right] \rho^2$$

(۸) معادله

سپس مطابق شکل ۳ سهم ترم‌های متفاوت معادله (۷) نشان داده شد. در نهایت مشخص شد، ناپایداری مولکول‌های خطی در حالت‌های هم‌تراز الکترونی تنها ناشی از اثر رنر- تدر نمی باشد بلکه بزرگترین سهم در کج‌شکلی مولکول‌ها اثر شبه یان- تدر است و این اثرات بر روی خواص مولکولی سیستم‌ها تاثیر بسزایی دارد [۱۹]. در مقاله‌ای دیگر هاگان کایی^۱، برسوکر و باگز با استفاده از محاسبات روش آغازین^۲ و سطح نظری SA-CASSCF³/aug-cc-pVTZ بر روی مجموعه‌ای از مولکول‌های سه اتمی، مشخص کردند سهم اثر شبه یان- تدر در ناپایداری خمشی بیشتر از اثر رنر- تدر است. از آن جایی که اثر شبه یان- تدر به بررسی ترکیب حالت‌های برانگیخته با تقارن‌های مختلف با حالت پایه می پردازد، به طرز چشمگیری خواص طیف‌سنجی ترکیبات را تحت تاثیر قرار می‌دهد؛ و می‌تواند به خوبی برای توجیه مشاهدات آزمایشگاهی، محاسبه‌ی روش آغازین و تفسیر صحیح طیف آن‌ها، مورد استفاده قرار گیرد. در این پژوهش یک دسته از مولکول‌ها و یون مولکول‌های سه اتمی شامل CH_2^+ و H_2O^+ ، SiH_2^+ ، PH_2 ، HNF که دارای حالت هم‌ترازی ${}^2\Pi$ در پیکربندی خطی خود بودند، انتخاب شدند؛ در حالی که این سیستم‌ها در ساختار هندسی تعادلی خود خمیده بودند. برای سیستم‌های خطی دو منشأ ناپایداری وجود دارد که عبارتند از: اثر رنر- تدر و اثر شبه یان- تدر. در هر کدام از ساختارها میزان ثابت نیروی اولیه، K_0 ، ثابت جفت شدن وایرونیک شبه یان- تدر، p ، و ثابت جفت شدن وایرونیک رنر- تدر، g ،

¹ Hakan Kayi² ab initio calculations³ state- averaged complete active space self- consistent field

نیز از طریق محاسبات روش آغازین تعیین شد. در همه ساختارها مطابق جدول ۱ مقدار p بیشتر از مقدار g است که نشان دهنده این واقعیت بود که اثر شبه یان-تلاز اهمیت بیشتری نسبت به اثر رنر-تلاز دارد. در بیشتر مقالات خمیدگی^۱ ساختارهای مولکول های سه اتمی را به اثر رنر-تلاز نسبت داده اند، در حالی که در این پژوهش سهم بیشتر اثر شبه یان-تلاز در ناپایداری این ساختارها نشان داده شده است کایی و همکارانش با استفاده از یافته های قبلی اثر شبه یان-تلاز را تنها منشأ ناپایداری مولکول های خطی در حالت های غیر هم تراز بیان کردند، همچنین با یافته های این پژوهش احتمال نقش منحصر به فرد اثر شبه یان-تلاز در ناپایداری همه سیستم های مولکولی خطی امکان پذیر شد [۲۰].



شکل ۳. حضور ترازهای انرژی مورد انتظار برای حالت پایه هم تراز Π و حالت برانگیخته مولکول خطی در راستای مختصات خمش برای مقادیر K_0 ، g و p نتیجه شده از مخلوط اثرات رنر-تلاز و شبه یان-تلاز. خطوط هاشور قرمز در منحنی حالت پایه و کمینه اصلی مربوط به زمانی است که جملات درجه چهارم به معادله (۷) اضافه می شود [۲۰].

جدول ۱. مقادیر K_0 ، p و g بر حسب $eV/\text{\AA}^2$ برای مولکول های مورد مطالعه، تعیین شده از طریق محاسبات روش آغازین [۲۰]

p	g	K_0	مولکول
۱۷/۴	۶/۳	۱۸/۴	CH_2^+
۲۸/۹	۱۰/۹	۲۳/۹	H_2O^+
۱۳/۸	۳/۵	۹/۱	SiH_2^+
۱۰/۶	۳/۸	۴/۵	PH_2
۳۶/۰	۱۱/۰	۱۵/۷	HNF

۲-۳. اثر شبه یان-تلاز تنها عامل ناپایداری سیستمها

¹ bending

همان طور که قبلا اشاره شد، اثر شبه یان- تدر عامل ناپایداری سیستم‌های مولکولی می‌باشد. این اثر می‌تواند به عنوان تنها منشأ ناپایداری پیکربندی‌های تقارن بالا در سیستم‌های خطی و غیر خطی و تبدیل آن‌ها به پیکربندی با تقارن پایین معرفی شود. عقیده اصلی که اثر شبه یان- تدر بر اساس آن بنا شده است، بیان‌کننده این است که وجود اثر شبه یان- تدر نیازمند هم‌ترازی واقعی در ترازهای الکترونی سیستم‌ها، مانند اثر یان- تدر نمی‌باشد، بلکه حالت‌های شبه هم‌تراز باعث ایجاد ناپایداری می‌شوند. فاصله انرژی^۱ بین ترازهای مخلوط شده‌ی این حالت‌های شبه هم‌تراز بایستی به اندازه کافی کوچک باشد تا اثر شبه یان- تدر مهم‌ترین عامل ناپایداری صورت‌بندی‌های با تقارن بالای سیستم‌های چنداتمی، در حالت‌های غیرهم‌تراز محسوب شود. در واقع اثر شبه یان- تدر، اثرات ناشی از مخلوط‌شدن وایبرونیک^۲ دو حالت الکترونی غیر هم‌تراز تحت جابه‌جایی‌های هسته تعریف می‌شود؛ به طوری که جفت‌شدن وایبرونیک بسیار قوی حالت پایه با حالت‌های برانگیخته منجر به ناپایداری حالت پایه می‌شود [۳]. این اثر پدیده مقطع دورشونده را در نمودارهای سطح انرژی پتانسیل آدیاباتیک^۳ به وجود می‌آورد [۳، ۲۱] و برای دو یا چند حالت الکترونی که با هم بر- هم‌کنش دارند، کاربرد دارد. نخستین بار اوپیک^۴ و پرایس^۴ در سال ۱۹۵۷ میلادی با گسترش اثر یان- تدر، وجود اثر شبه یان- تدر را بیان کردند. در سال ۱۹۶۶ میلادی ایزاک برسوکر روشی متفاوت درباره‌ی این اثر پیشنهاد کرد؛ این تئوری جدید تئوری وایبرونیک بود که گاهی تئوری دو تراز نیز نامیده می‌شد.

پابلو گارسیا فرناندز^۵، لیو و برسوکر (۲۰۱۱) بر اساس تئوری شبه یان- تدر تخمین زدند، صورت‌بندی و تغییرات صورت‌بندی در سیستم‌های مولکولی که پیوند دوگانه دارند، الگوی مشترک دارند. گارسیا فرناندز و همکارانش تغییرات صورت‌بندی‌های متفاوت اطراف پیوند دوگانه با هدف شناسایی طبیعت حالت‌های الکترونی در مکانیسم فرآیند، مختصه‌های انحراف اصلی که مساله شبه یان- تدر با آن توصیف می‌شود و اثر متقابل جابه‌جایی‌های هسته با حالت‌های الکترونی را بررسی کردند. آن‌ها با استفاده از محاسبات نظری سطح CASSCF تایید کردند، ساختار هندسی تقارن بالای D_{2d} ، پیکربندی الکترونی e^2 دارد که تنوع کج شکلی‌ها را باعث می‌شود. موضوع اصلی، تبدیل تقارن D_{2d} به D_{2h} تحت جابه‌جایی چرخشی b_1 همراه با تشکیل پیوند دوگانه است (شکل ۴). برهم‌کنش‌های بیشتر شبه یان- تدر با حالت‌های الکترونی E دارای انرژی بالاتر، باعث ظهور کج شکلی‌های اضافی در تقارن D_{2h} می‌شود؛ به عنوان مثال، ارتعاش در امتداد شیوه‌ی متعارف e_i درون صفحه‌ای، باعث کج شکلی‌های سیس و ترانس و در امتداد شیوه‌ی e_o خارج از صفحه‌ای موجب کج شکلی‌های صندلی^۶ و قایق^۷ می‌شود (شکل ۵). شناسایی این کج شکلی‌ها بستگی به موقعیت‌های حالت‌های برانگیخته E و مقادیر پارامتر شبه یان- تدر دارد.

دو مساله‌ی پدیدآمده از اثر شبه یان- تدر، (e_i+e_o) \otimes $({}^3A_2 + {}^3E_1 + {}^3E_2)$ و $(b_1+e_i+e_o)$ \otimes $({}^1A_1 + {}^1B_1 + {}^1B_2 + {}^1E_1 + {}^1E_2)$ ، به صورت ماتریس فرمول نویسی شده و تصویری کلی از سطح انرژی پتانسیل آدیاباتیک پایه و برانگیخته را فراهم می‌کند [۲].

¹ energy gap

² vibronic mixing

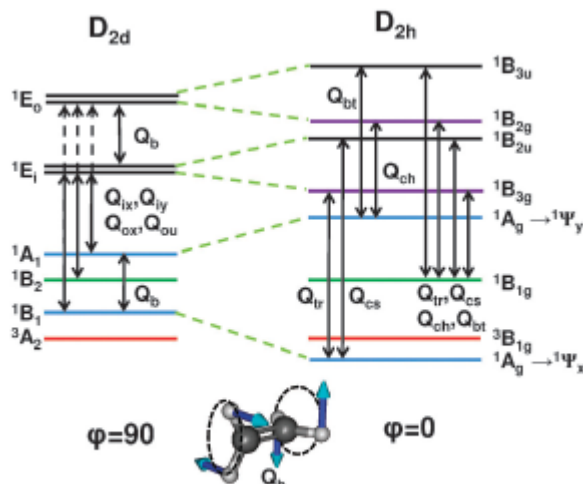
³ Opik

⁴ Price

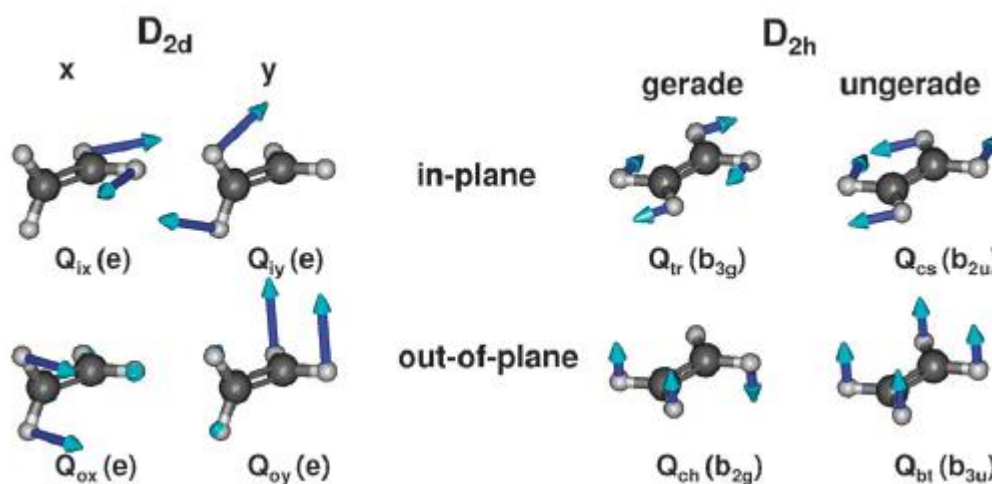
⁵ Pablo Garcia- Fernandez

⁶ chair

⁷ boat



شکل ۴- دیاگرام حالت الکترونی برای جفت شدن شبه یان- تله مولکول اتیلن، چرخش حول زاویه φ در تبدیل D_{2d} به D_{2h} ، نتیجه‌ی مخلوط شدن شبه یان- تله $[^1A_1-^1B_1]$



شکل ۵- انحراف‌های نوع e داخل و خارج صفحه‌ای ساختار هندسی D_{2d} که در برهم کنش‌های شبه یان- تله با حالت‌های برانگیخته‌ی E سیستم‌ها با پیوند دوگانه شرکت می‌کنند، در تقارن D_{2h} انحراف‌های ترانس (b_{3g} ، سیس (b_{2u})، صندلی (b_{2g}) و قایق (b_{3u}) نشان داده شده است [۲]

فرناندز و برسوکر (۲۰۱۱) سیستم‌های مولکولی و جامدات با پیکربندی‌های پایدار و انرژی نزدیک به هم که از لحاظ ساختاری و مغناطیسی با هم متفاوت بوده و قابلیت تبدیل به هم داشتند را مطالعه کردند که به این خاصیت سیستم‌ها، دو پایداری^۱ گویند. این خاصیت جالبی است که کارایی مواد را در وسایل الکترونیکی و سنسورها افزایش می‌دهد.

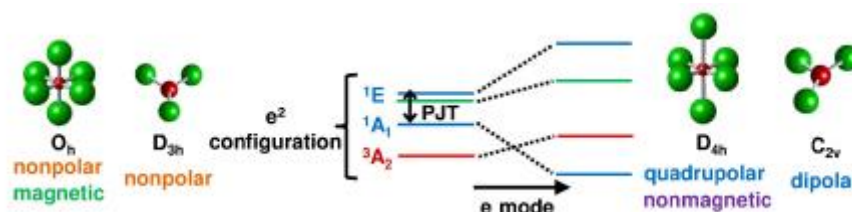
در سیستم‌هایی با حداقل یک تقارن سه تایی و اوربیتال‌های هم تراز نیمه پر (آرایش اوربیتالی ظرفیت e^2 یا t^3) در پوسته‌ی ظرفیت، اثر دو پایداری جابه‌جا می‌شود. در این آرایش‌ها پخش بار در تمام جهات به طور کامل و متقارن صورت گرفته، بدون اثر یان- تله اما اثر شبه یان- تله پنهان^۲ را نیز دارا می‌باشد. طبق قاعده‌ی هوند^۳ دو الکترون در e^2 و سه الکترون در t^3 در حالت پایه باید اسپین موازی

¹ bistability

² hidden pseudo Jahn- Teller effect

³ Hund's rule

داشته باشند، اما به دلیل اثر شبه یان-تلمر، ترکیب دو حالت برانگیخته‌ی کم اسپین پایین ایجاد یک حالت کم اسپین اضافی همراه با کج شکلی‌های ساختاری می‌کند. دو آرایش تعادلی ایجاد شده در سیستم‌های مولکولی انرژی نزدیک به هم ولی مقادیر اسپین و ساختار هندسی متمایز از هم دارند. مثال‌هایی در این زمینه در ادامه آورده شده است. مولکول CuF_3 جامدی با سیستم لایه‌ی نیمه پر^۱ است که پیکربندی تقارن بالا (D_{3h})، مسطح مثلثی منتظم، با آرایش الکترونی e^2 را دارا می‌باشد. مولکول در حالت پایه‌ی ${}^3A'_2$ به صورت مثلث متساوی الاضلاع با پایین‌ترین حالت‌های برانگیخته‌ی ${}^1A'_1$ و ${}^1E'$ برهم کنش دارد که نمونه‌ای از هم‌پایه‌ی آرایش‌های الکترونی e^2 است. محاسبات روش آغازین برای این مولکول نشان می‌دهد که در تقارن D_{3h} ، حالت پایه‌ی ${}^3A'_2$ پایدار است؛ اما یک مخلوط شدن شبه یان-تلمر قوی^۲ بین دو حالت برانگیخته‌ی ${}^1A'_1$ و ${}^1E'$ با تغییر شکل در امتداد شیوه متعارف^۳ ارتعاشی e^2 منجر به حالت پایین‌تر و پایدارتر ${}^1A'_1$ می‌شود. بنابراین تقارن D_{3h} با حالت پایه‌ی ${}^3A'_2$ به تقارن پایین‌تر C_{2v} با حالت پایه‌ی ${}^1A'_1$ کاهش می‌یابد. نتیجه این که مولکول CuF_3 دو حالت پایدار دارد؛ اگر اسپین بالا باشد، حالت سه تایی با ممان مغناطیسی $1/82 \text{ MB}^f$ و ممان دوقطبی صفر، پایدار است؛ ولی در صورتی که در حالت کم اسپین باشد، حالت یکتایی با ممان مغناطیسی صفر و ممان دوقطبی $1/62$ دمای پایدار می‌شود. با توجه به این که سد انرژی تبدیل دو ساختار مقدار بسیار کمی در حدود 0.33 eV است (شکل ۶)، دو ساختار خاصیت دوپایداری داشته یعنی خواص مغناطیسی و دی‌الکتریکی (دوقطبی) را هم زمان دارا می‌باشند. اصطلاحاً به این دسته مولکول‌ها مولتی فروئیک گویند [۲۲].



$D \approx 338.3 \times 10^{-30}$ Meter Cholon

شکل ۶- ساختارهای با تقارن D_{3h} و C_{2v} مربوط به مولکول CuF_3 و ساختارها با تقارن O_h و D_{4h} مربوط به LiCuO_2 است [۲۲].

مثال دیگر خاصیت دو پایداری، شامل یون Ni^{2+} با ساختار مسطح-مربعی به صورت کمپلکس نیکل تتراکیس (پنتافلوروفیل) پرفیرین^۵ در محلول است. آرایش الکترونی حالت پایه‌ی این یون e^2 بوده و جامدی با سیستم لایه‌ی نیمه پر است. این مولکول با حالت کم اسپین ($S=0$) پیکربندی مسطح-مربعی با خاصیت غیر مغناطیسی و به صورت پر اسپین ($S=1$) به سمت ساختار پنتا-کتوردینه ای (هشت وجهی) انحراف داشته و خاصیت مغناطیسی پیدا می‌کند. این دو ساختار با تابش دهی مجدد، به هم تبدیل می‌شوند. همچنین خواص ساختاری دو مولکول LiCuO_2 و NaCuO_2 با آرایش الکترونی e^2 بررسی شد. محاسبات تئوری تابعی دانسته با کاربرد تابع هیبریدی BIWC برای بهینه کردن ساختار هندسی دو مولکول در حالت پر اسپین (فرومغناطیسی و آنتی فرومغناطیسی)، هم چنین کم اسپین (دیامغناطیس) انجام شد. نتایج این محاسبات برای مولکول LiCuO_2 بیان می‌کند؛ در آرایش پر اسپین، این کریستال بدون انحراف است و ساختار هندسی هشت وجهی منتظم را دارد؛ در حالی که در حالت کم اسپین با خاصیت دیامغناطیسی، هشت وجهی‌های CuO_6 کشیدگی بسیار قوی دارند و کج شکلی به سمت آرایش مسطح-مربعی است (شکل ۶). در

¹ half- filled- shell

² strong PJT coupling

³ normal mode

⁴ Magneton Bohr

⁵ Ni-tetrakis (pentafluorophenyl) porphyrin

کریستال NaCuO_2 ، همین الگو دیده می‌شود در حالی که پارامتر شبکه و انحراف ها حدود ۱۰٪ بزرگ تر از LiCuO_2 به دست آمد [۲۲].

در ادامه بیان تئوری وایرونیک فروالکتریسته به عنوان اثر تعاونی یان-تالر توسط برسوکر، ایزاک برسوکر (۲۰۱۲) شرایط مولتی فروسیتی در پروسکیت ها با پیکربندی d^n را که منشا شبه یان-تالر داشت، مورد مطالعه قرار داد. او دریافت جابه‌جایی فروالکتریک توسط جفت شدن وایرونیک بین حالت‌های پایه و برانگیخته‌ی الکترونی با زوجیت مخالف^۱ و هم‌ترازی یکسان، صورت می‌گیرد. اصطلاح مولتی فروئیک یا چندفروئیک توصیف‌کننده‌ی موادی است که به طور هم‌زمان دو ویژگی فروئیک یا بیشتر را نشان می‌دهند، مانند: فرومغناطیس، فروالاستیسته و فروالکتریسته.

در ترکیبات پروسکیت اثر گذار از حالت پر اسپین به کم اسپین^۲ پدیده‌ی تازه‌ای به نام گذار مغناطیس-فروالکتریک را ایجاد می‌کند. این پدیده شامل اثرات مگنتو الکترونیک با حضور عواملی مانند مغناطیسی شدن و غیرمغناطیسی شدن الکترونیک است. منشا خواص فروالکتریک براساس دو نظریه است: برای فرو الکترونیک های نامتعارف^۳ فرض می‌شود که مرکز وارونگی توسط آنیزوتروپی مغناطیسی^۴ حذف شود که این مورد باعث پلاریزه شدن از طریق برهم‌کنش اسپین-اوربیت می‌شود. در این حالت انرژی شبکه ضعیف‌تر از جفت شدن وایرونیک است. برخی از تئوری‌های اولیه این موضوع توسط کانچران-آندرسون-جینزبرگ-لانده^۵ ارائه شده است. تئوری اولیه بیان می‌کند، پلاریزه شدن خودبه‌خودی کریستال در نتیجه‌ی موازنه‌ی دافعه محلی بین یون‌ها توسط جذب دوربرد برهم‌کنش‌های دوقطبی-دوقطبی در جابه‌جایی فونون نوری مرزی زیرشبکه، اتفاق می‌افتد. برسوکر (۱۹۶۶) یک روش متفاوت درباره‌ی این مسئله پیشنهاد کرد؛ این تئوری جدید، تئوری وایرونیک بود که گاهی تئوری دوترازی^۶ نیز نامیده می‌شود. در این روش بر خلاف نظریه‌های پیشین، تحت شرایط معین دافعه‌ی محلی در جابه‌جایی‌های خارج از مرکز بعضی یون‌ها در سلول واحد وجود ندارد. برعکس جفت شدن وایرونیک محلی بین حالت‌های پایه و برانگیخته با زوجیت مخالف، اثر شبه یان-تالر، ممکن است منجر به جابه‌جایی خودبه‌خودی ممان‌های دوقطبی محلی شود. در آن زمان عقاید برسوکر توسط دیگران به خوبی استقبال نشد؛ اما وقتی نتایج به دست آمده از تئوری او با روش‌های تجربی اثبات شد، تئوری وایرونیک، شبه یان-تالر، تا حدی مورد پذیرش قرار گرفت. منشا مولتی فروئیک پروسکیت‌ها با این دو نظریه بررسی شده است. در معادله (۹) سهم برهم‌کنش دور برد با K_0 و سهم وایرونیک محلی، شبه یان-تالر، با K_v نشان داده می‌شود، آن‌گاه انحنا^۷ $K(q)$ شبکه، منفی می‌شود.

$$K_{(q)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \right)_0 < 0 \quad \text{و} \quad K_{(q)} = K_0 + K_v$$

(معادله ۹)

¹ opposite parity

² high-spin-low-spin crossover

³ improper ferroelectrics

⁴ magnetic anisotropy

⁵ Cochran-Anderson- Ginsburg- Landau

⁶ two-band theory

⁷ curvature

برای هر سیستم چند اتمی در پیکربندی تقارن بالا، وقتی پیکربندی تعادلی در جهت q برابر صفر باشد، $K_0 > 0$ ، $\left(\frac{\partial E(q)}{\partial q} = 0\right)$ است، بنابراین سهم وایبرونیک محلی تنها منشا ناپایداری ساختاری هر سیستم چند اتمی در حالت غیر هم تراز است؛ یعنی پلاریزه شدن خودبه خودی کریستال منشا محلی دارد. اما پلاریزه شدن به بر هم کنش دوربرد نیز وابسته است؛ بنابراین هر دو سهم برهم-کنش دوربرد و سهم محلی منفی، باعث پلاریزه شدن خودبه خودی کریستال می شود. ماهیت محلی اثر شبه یان-تلا بیشتر اثر را بر تغییر خواص مگنتوالکتریک کریستال دارد. شرایط مولتی فروئیک از اثر شبه یان-تلا برای یون ها با پیکربندی d^n با $(n=3, 4, 5, 6, 7)$ ناشی می شود. وقتی فلز واسطه، از اسپین بالا به اسپین پایین گذار انجام می دهد، حضور هم زمان سه پدیده نتیجه می شود؛ فرو الکتریسیته^۱ (FE)، مغناطیسی^۲ (M) و گذار اسپین^۳ (SCO). این همان پدیده ی گذار مغناطیس-فروالکتریک است [۲۳].

لیو، برسوکر، گارسیا فرناندز و باگز (۲۰۱۲) اثر شبه یان-تلا را در ناپایداری پیکربندی سطح حلقه چهارعضوی تترا فلوروسیکلوبوتادین، C_4F_4 ، با توجه به ساختار پیچشی و انحراف ساختار مربعی به مستطیلی حلقه کربن و تفاوت های آن نسبت به ساختار هندسی سطح-مستطیلی C_4H_4 و ساختار غیر مستطیل یا چین خورده Si_4H_4 بررسی کردند. ساختار هندسی سطح مربعی با تقارن بالای D_{4h} که آرایش الکترونی آن به e^2 ختم می شود، ناپایدار بوده و در راستای چند شیوه ارتعاشی به ساختارهای رومییک (در راستای b_{1g})، حلقه مستطیلی (در راستای b_{2g}) و ساختار چین خورده سیس و ترانس (در راستای e_g شامل b_{2g} و b_{3g}) تبدیل می شود، همان طور که در شکل ۷ آمده است. در واقع جفت شدن وایبرونیک سه حالت برانگیخته با حالت پایه، سه نوع ناپایداری شبه یان-تلا را به وجود می آورد و مساله ی اثر شبه یان-تلا به صورت $(b_{1g} + b_{2g} + e_g) \otimes ({}^1B_{2g} + {}^1A_{1g} + {}^1B_{1g} + {}^1E_g)$ گزارش شد [۵].

نوری شرق و موسوی (۲۰۱۲) با سطوح محاسباتی $MP4/def2-TZVPP$ و $CCSD(T)/def2-TZVPP$ ، $B3LYP/def2-TZVPP$ نشان دادند ساختار حالت پایه اتیلن مستطیل است در حالی که ساختارهای حالت پایه دی سایلن (Si_2H_4)، دی ژرمن (Ge_2H_4) و دی استانن (Sn_2H_4) بر خلاف اتیلن حالت خمیده دارند. انحراف از پیکربندی های تقارن بالا در این ترکیبات به دلیل وجود اثر شبه یان-تلا است که تنها منشا ناپایداری پیکربندی های تقارن بالای حالت های غیر هم تراز در مولکول ها می باشد. انحراف سیستم ها از حالت تقارن بالا (D_{2h})، ناشی از مخلوط شدن حالت پایه A_g و حالت برانگیخته B_{2g} می باشد (شکل ۸). اختلاف انرژی بین حالت های مرجع در پیکربندی ها از اتیلن به دی استانن کاهش یافته در حالی که انرژی های پایداری شبه یان-تلا افزایش دارد. بنابراین، ثابت نیروی اولیه حالت پایه در راستای $Q(b_{2g})$ از اتیلن به دی استانن کاهش می یابد. برای شفافیت بیشتر، تحلیل NBO، اوربیتال های پیوندی طبیعی^۴، انجام شد، و وابستگی آن به برهم کنش های شبه یان-تلا آشکار گردید. تحلیل NBO نشان داد که انرژی پایداری انتقال $\pi_{M-H} \rightarrow \sigma_{M=M}^*$ برای الکترون های غیرمستقر (مانند مخلوط شدن اوربیتال مولکولی منحرف شده b_{1g} در راستای انحراف های خمشی b_{2g}) از ترکیب اتیلن به دی استانن افزایش می یابد. نوری شرق و همکاران با استفاده از اوربیتال های هیبریدی و تحلیل NBO، درصد اوربیتال p را که در پیوند دو گانه سهم دارد، تعیین کردند. در پژوهش فوق، همبستگی بین انرژی های پایداری شبه یان-تلا،

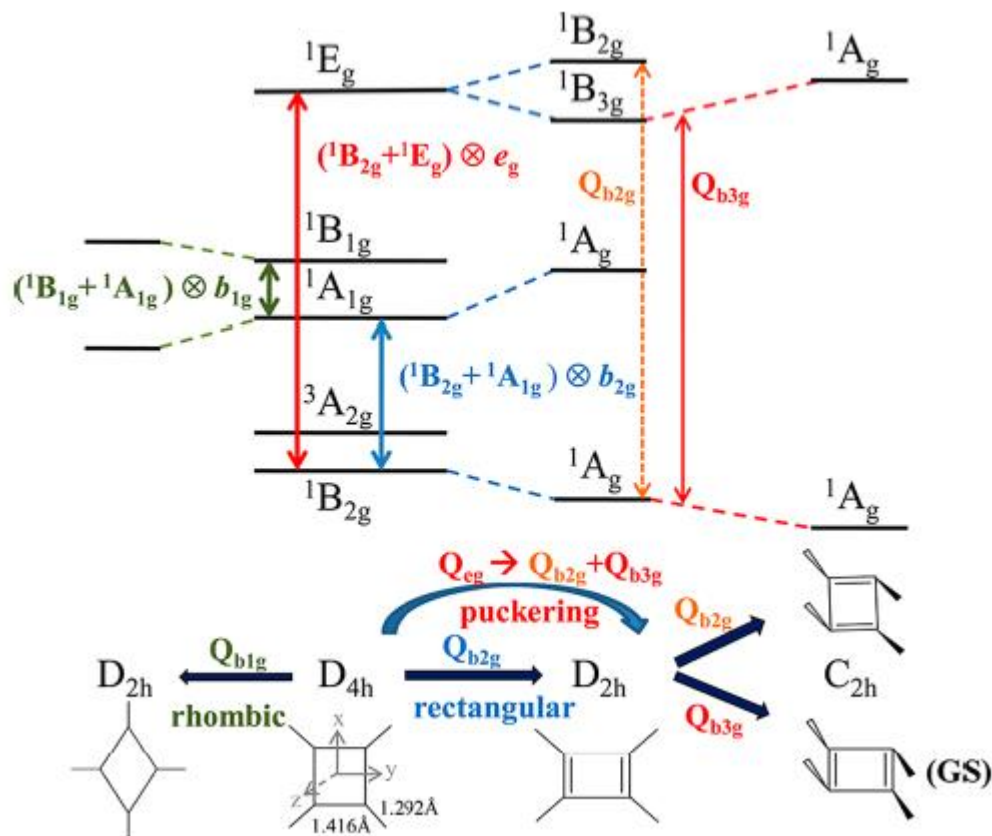
¹ FerroElectricity

² Magnetism

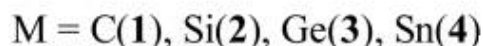
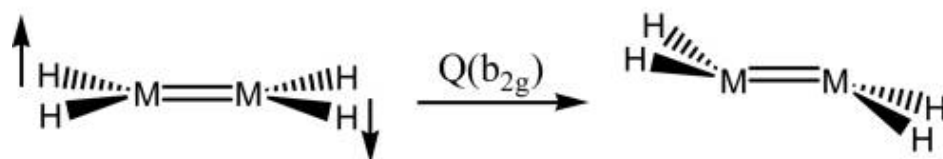
³ Spin Crossover

⁴ Natural Bond Orbital

درجات پیوند، سهم اوربیتال p، غیر مستقری الکترون در انتقال $\pi_{M-H} \rightarrow \sigma_{M=M}^*$ و شاخص‌های ساختاری ترکیبات اتیلن، دی سایلن، دی ژرمن و دی استانتن بررسی شده است [۲۴].

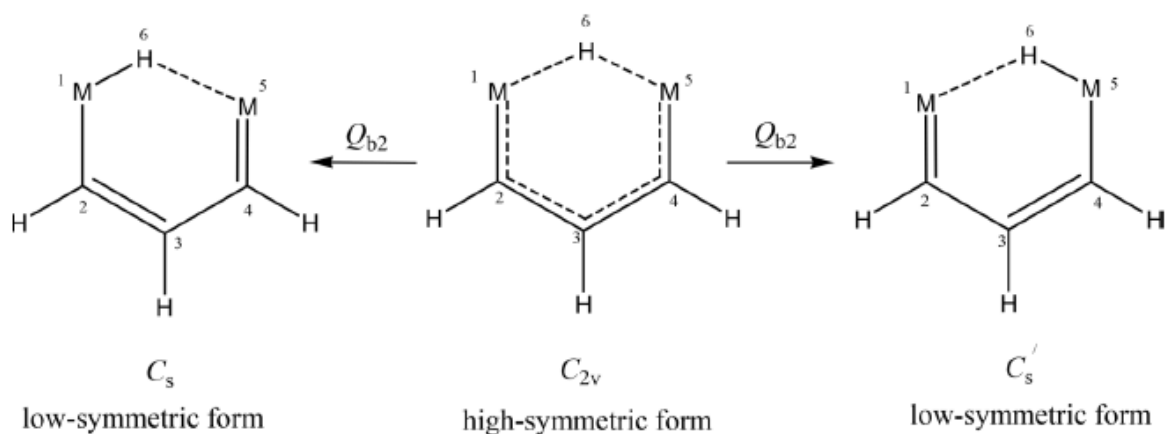


شکل ۷. دیاگرام ترازهای انرژی D_{3h} با در نظر گرفتن نتایج جفت شدن اثر شبه یان-تلر به همراه انحراف‌های ساختاری ممکن [۵].



شکل ۸. نمایش شماتیک صورت‌بندی‌های مسطح و خمیده در $[2\epsilon](M = C, Si, Ge, Sn) M_2H_4$

نوری شرق و جلالی (۲۰۱۵) خواص ساختاری و پیوند هیدورژنی در پروپان دی آل، پروپان دی تیال و پروپان دی سلنال را با به کارگیری تئوری تابعی هیبرید دانسیته (DFT: B3LYP/def2-TZVPP) مورد بررسی قرار دادند. سهم اصلی انحراف از پیکربندی C_{2v} این ترکیبات به C_s ناشی از اثر شبه یان-تلر مخلوط شدن حالت‌های پایه A_1 و دومین حالت برانگیخته B_2 است که به صورت مسئله شبه یان-تلر $(A_1 + B_2) \otimes b_2$ می‌باشد (شکل ۹). اختلاف انرژی‌ها بین حالت‌های مرجع ذکر شده، از پروپان دی آل به پروپان دی سلنال کاهش یافت، بنابراین انرژی پایداری شبه یان-تلر از پروپان دی آل به پروپان دی سلنال افزایش داشت [۲۵].



M=O (1), S (2), Se (3)

شکل ۹. نمایش شماتیک تبدیل صورت‌بندی‌های متقارن محوری (C_{2v}) و متقارن مسطح (C_s) در راستای شیوه ارتعاشی b_{2g} [۲۵].

کوچک زاده و نوری شرق (۲۰۱۵) با بررسی عوامل موثر بر خواص ساختاری تترا هالو دی سایلین (هالو = F, Cl, Br, I)، در سطح محاسباتی B3LYP/def2-TZVPP، عامل اصلی انحراف از پیکربندی D_{2h} به C_{2h} این ساختارها را ناشی از اثر شبه یان-تلا مخلوط شدن حالت الکترونی پایه A_g و حالت برانگیخته B_{2g} با شیوه ارتعاشی b_{2g} بیان کردند. هر فرکانس مجازی که از بهینه کردن ساختار اولیه حاصل می‌شود باعث ایجاد یک کج شکلی در مولکول می‌شود و مولکول برای رسیدن به حالت گذار واقعی که منتهی به ساختاری پایدار می‌شود، بایستی آن فرکانس مجازی را از دست دهد، در نتیجه ساختاری با تقارن پایین و پایدارتر ایجاد می‌شود. برای تخمین کمی مقدار قابل قبول برهم‌کنش‌های فوق‌مزدوج شدن اوربیتال‌های دهنده-پذیرنده، تحلیل NBO با سطح محاسباتی B3LYP/ def2-TZVPP برای حالت‌های تقارن بالا و تقارن پایین انواع ترکیبات انجام شد. در این تحقیق مسئله‌ی دو تراز ی اثر شبه یان-تلا مربوط به ترازهای حالت پایه و برانگیخته الکترونی که متقابلاً اورتوگونال هستند، مطرح است. به طوری که دو تراز تحت جابه‌جایی‌های هسته با هم مخلوط می‌شوند. این مخلوط شدن بستگی به توابع موج حالت پایه و برانگیخته و تقارن آن‌ها تحت جابه‌جایی‌های هسته دارد. می‌توان ثابت نیروی اولیه، K_0 و ثابت وایبرونیک، F را برای این انتقال به صورت زیر بیان کرد.

$$K_0 = \left\langle A_g \left| H_{Q_{b_{2g}}} \right| A_g \right\rangle \quad \text{معادله (۱۰)}$$

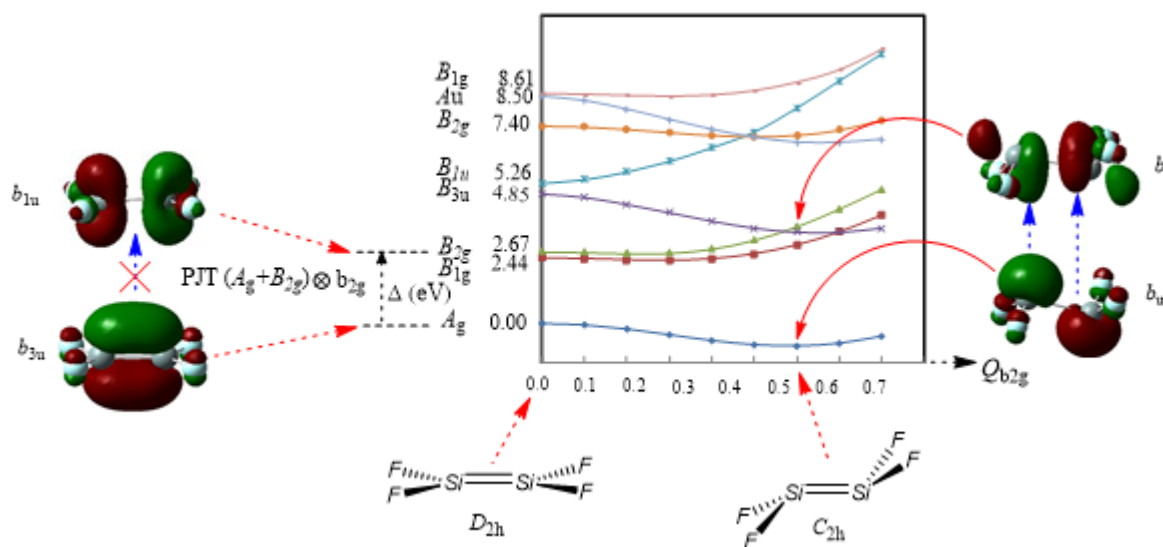
$$F = \left\langle A_g \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q_{b_{2g}}} \right)_0 \right| B_{2g} \right\rangle \quad \text{معادله (۱۱)}$$

و با توجه به معادله (۹) $K = K_0 + K_v$ یا $K = K_0 + \frac{-|F|^2}{\Delta}$ است و سهم وایبرونیک را می‌توان به صورت معادله (۱۲) نوشت:

$$K_v = 2 \frac{\left\langle A_g \left| \left(\frac{\partial H}{\partial Q_{b_{2g}}} \right)_0 \right| B_{2g} \right\rangle^2}{E_{A_g} - E_{B_{2g}}} \quad \text{معادله (۱۲)}$$

چون $E_{B_{2g}} > E_{A_g}$ می باشد، عبارت معادله (۱۲) منفی است. معادله (۱۱) معادل با سهم های PJT حالت برانگیخته ای است که حالت پایه را ناپایدار می کند. وقتی $K_v < 0$ است، ناپایداری $K < 0$ ، ممکن است منجر به یا $K_0 > 0$ و $|K_v| > K_0$ یا $K_0 < 0$ شود. محاسبات روش آغازین برای حالت های پایه و برانگیخته ی ترکیبات مورد نظر در فرم مسطح آن ها با تقارن D_{2h} به عنوان تابعی از انحراف های Q انجام شد. در ترکیبات Si_2Cl_4 ، Si_2F_4 ، Si_2Br_4 و Si_2I_4 کاهش $\Delta = E_{A_g} - E_{B_{2g}}$ از راست به چپ باعث افزایش اثر شبه یان- تله گردید که این خود منجر به تشکیل فرم های کج شکل از این ترکیبات با تقارن C_{2h} شد. مانند شکل ۱۰ منحنی های انرژی حالت پایه و حالت های برانگیخته با استفاده از محاسبات (B3LYP/def2-TZVPP) در جهت انحراف یا به عبارتی در راستای $Q_{b_{2g}}$ رسم شدند [۶].

ایلخانی و منجمی (۲۰۱۵) ناپایداری ساختارهای حلقوی غیراشباع پنتا تومیک (C_4AE_5 , $A=N, P, As, E=H, F, Cl$) در پیکربندی مسطح آن ها را به اثر شبه یان- تله نسبت دادند. بهینه سازی ساختار و محاسبه فرکانس با استفاده از محاسبات روش آغازین و سطح نظری B3LYP و برهم کنش حالت پایه و حالت های برانگیخته توسط روش CASSCF انجام گرفت. مطالعه پیکربندی ساختار مسطح، نه ترکیب C_4AE_5 را با تقارن بالای C_{2v} نشان داد. C_4NH_5 و C_4NCl_5 در ساختار هندسی حالت پایه مسطح خود، پایدار بوده، در حالی که در ترکیب C_4NF_5 و سری آنالوگ C_4PE_5 و C_4AsE_5 ($E=H, F, Cl$) شکست تقارن رخ می دهد و ساختارهای چین خورده ی حاصل به تقارن پایین تر C_s رسیده اند. برهم کنش ناشی از جفت شدن وایرونیک حالت پایه 1A_1 و حالت های برانگیخته 1A_1 و 1B_1 ، با مسئله ی شبه یان- تله $b_1 \otimes (^1A_1 + ^1A_1 + ^1B_1)$ باعث شکست تقارن و غیر مسطح شدن این ترکیبات



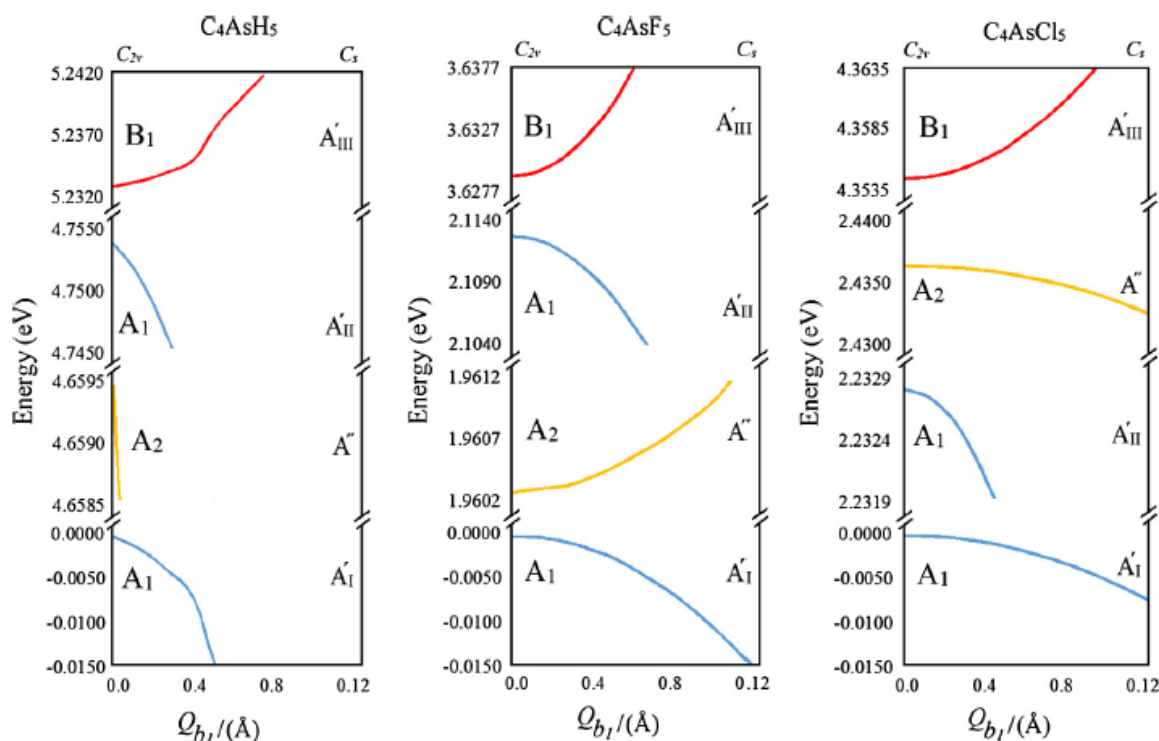
شکل ۱۰. نمودار انرژی حالت پایه و حالت های برانگیخته بر حسب eV در راستای شیوه ارتعاشی $Q_{b_{2g}}$ برای مولکول Si_2F_4 [۶].

حلقوی غیر اشباع شد. با توجه به شکل (۱۱) بین حالت پایه 1A_1 و حالت برانگیخته 1B_1 ، یک حالت برانگیخته با ترم الکترونی 1A_2 وجود دارد که با توجه به محدودیت تقارن در راستای Q_{b_1} ، برهم کنش وایرونیک بین این حالت برانگیخته و پایه صفر است. Δ_1 و Δ_2 به ترتیب جدایی انرژی بین حالت پایه و دو حالت برانگیخته 1A_1 و 1B_1 می باشد. جفت شدن وایرونیک بین حالت پایه و

برانگیخته A_1' و B_1 به ترتیب باعث کاهش و افزایش مقدار Δ می‌شود. با استفاده از معادله (۹)، انحنا ی سطح انرژی پتانسیل آدیاباتیکی حالت پایه A_1' در راستای Q_{b1} منفی بوده در حالی که این انحنا برای حالت برانگیخته B_1 مثبت است [۲۶].

۴. نتیجه گیری

در این مبحث اثر یان-تالر به صورت سه خاصیت یان-تالر (برای حالت‌های هم‌تراز الکترونی)، رنر-تالر (برای سیستم‌های خطی) و شبه یان-تالر (برای همه سیستم‌ها) بیان شد. مشاهده شده است وقتی دو اثر رنر-تالر و شبه یان-تالر در سیستم‌های خطی با هم حضور دارند، اثر شبه یان-تالر نقش مهم‌تری را ایفا می‌کند و به عنوان اختلال درجه دوم منظور می‌شود. همچنین در حضور هم‌زمان اثر یان-تالر و شبه یان-تالر در سیستم‌های غیر خطی، این اثر شبه یان-تالر است که باعث تغییرات بیشتر در سیستم‌ها می‌شود. باید توجه داشت که یان-تالر خاصیتی است که جفت شدن درون حالت‌های A_1' الکترونی را بیان می‌کند در حالی که شبه یان-تالر به جفت شدن بین حالت‌های A_1' الکترونی می‌پردازد. در واقع از نظر کمی وجود اثر شبه یان-تالر در فرمول‌ها به صورت مساله اختلال است، وقتی دو یا چند حالت الکترونی غیر هم‌تراز فعال به صورت جفت شدن و ایبرونیک با یک‌دیگر مخلوط می‌شوند؛ در این حالت جا-به‌جایی‌های هسته به عنوان اختلال در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۱۱. نمودار سطح انرژی پتانسیل آدیاباتیکی در راستای شیوه ارتعاشی Q_{b1} برای C_4AsE_5 ($E = H, F, Cl$) محاسبه شده با روش CASSCF [۲۶].

¹ inter- state coupling

² intra- state coupling

بررسی اثرات یان-تالر شامل خاصیت یان-تالر، رنر-تالر و شبه یان-تالر، یک ابزار عمومی برای فهم و حل بهتر مسایل ساختار و خواص مولکولها و کریستالها می باشد. این اثرات بر روی ساختار الکترونی مولکولها و آرایش الکترونی آنها موثر بوده و خواص مولکولی را دستخوش تغییر می کند. وقتی اثرات یان-تالر، رنر-تالر و شبه یان-تالر، به خصوص اثر شبه یان-تالر بر روی حالت های برانگیخته تاثیر می گذارند، جابه جایی تقارن باعث شکست تقارن شده و دو حالت به وجود می آید: ۱- دو آرایش الکترونی پایدار با انرژی نزدیک به هم ایجاد می شود که خواص متفاوت اعم از ساختاری و مغناطیسی از خود نشان می دهند، به طوری که این ساختارها قابلیت تبدیل به هم را دارند و به آن خاصیت دو پایداری گویند. ۲- دو آرایش الکترونی انرژی نزدیک به هم ندارند، در نتیجه ساختار الکترونی با تقارن بالاتر ناپایدار بوده و ساختار الکترونی تقارن پایین تر پایدار می شود. در نهایت می توان نتیجه گرفت اثر شبه یان-تالر که به صورت مخلوط شدن وایرونیک حالت الکترونی پایه و حالت های برانگیخته در سیستم های چند اتمی ظاهر می شود، تنها منبع ناپایداری و شکست تقارن خودبه خودی در پیکربندی ساختارهای تقارن بالا در حالت های غیرهم تراز الکترونی است و به عنوان یک ابزار عمومی برای فهم بهتر منشا ساختار و خواص مولکولی سیستم ها به کار می رود.

۵. مراجع

- [1] IUPAC Compendium of Chemical Terminology Gold Book (2014), 2.3.3.
- [2] Garcia- Fernandez, P., Liu, Y., Bersuker, I. B., Boggs, J. E., Pseudo jahn-Teller origin of cis-trans and other conformational changes. The role of double bonds, Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2011) 3502-3513.
- [3] Bersuker, I. B., The Jahn- Teller Effect, Cambridge University Press, (2006).
- [4] Liu, Y., Bersuker, I. B., Boggs, J. E., Pseudo jahn-Teller origin of puckering in $C_4H_4^+$, $Si_4H_4^+$, and $C_4F_4^+$ dications, Chemical Physics, 417 (2013) 26-29.
- [5] Liu, Y., Bersuker, I. B., Garcia- Fernandez, P., Boggs, J. E., Pseudo jahn-Teller origin of Nonplanarity and Rectangular- Ring Structure of Tetrafluorocyclobutadiene, Physical Chemistry A, 116 (2012) 7564-7570.
- [6] Kouchakzadeh, G., Nori- shargh, D., Symmetry breaking in the planar configurations of disilicon tetrahalides: Pseudo-Jahn-Teller effect parameters, hardness and electronegativity, Physical Chemistry Chemical Physics, 17(43) (2015) 29251-61.
- [7] Brading, K., Castellani, E., Symmetries in physics Phylosophical Reflections, Cambridge University Press, (2003).
- [8] Bersuker, I. B., Critical Review of Contributions to the Jahn- Teller Symposium JT 2010 and Beyond, Institute for Theoretical Chemistry, The University of Texas at Austin, USA (2010).
- [9] Englman, R., The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals, Wiley-Interscience, (1972).
- [10] Yarkony, D. R., "Nonadiabatic Derivative Couplings". In Paul von Ragué Schleyer et al, (1998).
- [11] Azumi, T., Matsuzaki, K., What Does The Term "Vibronic Coupling" Mean?, Photochemistry And Photobiology, 25(3) (1977) 315- 326.
- [12] Fischer, G., Vibronic Coupling: The Interaction between the Electronic and Nuclear Motions. New York, (1984).

- [13] Levine, I. N., QUANTUM CHEMISTRY, Sixth Edition, PRENTICE HALL, (2009).
- [14] Liu, Y., Bersuker, I. B., Zou, W., Boggs, J. E., Combined Jahn- Teller and Pseudo- Jahn- Teller Effect in the CO₃ Molecule: A Seven-State Six- Mode Problem, Journal of Chemical Theory and Computation, 5 (2009) 2679-2686.
- [15] Hargittai, M., Hargittai, I., Hermann Jahn and Rudolf Renner of the Jahn–Teller and Renner–Teller effects, Structural Chemistry, 20(4) (2009) 537–540.
- [16] Renner, R., Z. Phys. vol. 92, 172 (1934) (in German). English translation in H. Hettema, Quantum Chemistry, Classic Scientific Papers, World Scientific, Singapore (2000).
- [17] Herzberg, G., Teller, E., Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge bei mehratomigen Molekülen, Zeitschrift für Physikalische Chemie, B21 (1933) 410–446.
- [18] Dressler, K., Ramsay, D. A., The Electronic Absorption Spectra of NH₂ and ND₂, Philosophical Transactions of the Royal Society London A, 251 (1959) 553-602.
- [19] Liu, Y., Bersuker, I. B., Zou, W., Boggs, J. E., Pseudo- Jahn- Teller versus Renner-Teller effects in the instability of linear molecules, Journal of Chemical Physics, 376 (2010) 30-35.
- [20] Kayi, H., Bersuker, I. B., Boggs, J. E., Pseudo Jahn- Teller origin of bending instability of triatomic molecules, THEOCHEM, 1023 (2012) 108-114.
- [21] Neugebauer, J., Jan, Baerends, E., Nooijen, M., Vibronic structure of the permanganate absorption spectrum from time-dependent density functional calculations, Journal of Physical Chemistry A, 109(6) (2005) 1168-1179.
- [22] Garcia-Fernandez, P., Bersuker, I. B., Class of Molecular and Solid State Systems with Correlated Magnetic and Dielectric Bistabilities Induced by the Pseudo Jahn- Teller Effect, Physical Review Letters, 106(24) (2011) 246406(1)-246406(4).
- [23] Bersuker, I. B., Pseudo Jahn- Teller origin of Perovskite Multiferroics, Magnetic-Ferroelectric Crossover, and Magnetoelectric Effect: The d⁰-d¹⁰ Problem, Physical Review Letters, 108 (2012) 137202(1) - 137202 (5).
- [24] Nori-shargh, D., Mousavi, S. N., Boggs, J., Pseudo Jahn- Teller Effect and Natural Bond Orbital Analysis of Structural Properties of Tetrahydridodimetalenes M₂H₄, (M=Si, Ge and Sn), Journal of Physical Chemistry A, 17(2013)1621-1631.
- [25] Nori-shargh, D., Jalali, E., Symmetry breaking in the axial symmetrical configurations of enolic propanedial, propanedithial, and propanediselenal: Pseudo Jahn- Teller Effect versus the resonance- assisted hydrogen bond theory, Canadian Journal of Chemistry, 93 (2015) 1-12.
- [26] Ilkhani, A. R., Monajjemi, M., The Pseudo Jahn–Teller effect of puckering in pentatomic unsaturated rings C₄AE₅, A= N, P, As, E= H, F, Cl, Computational and Theoretical Chemistry, 1074 (2015) 19-25.