

1. Dades
2. Objectius generals
3. Continguts
4. Temari
5. Bibliografia
6. Avaluació



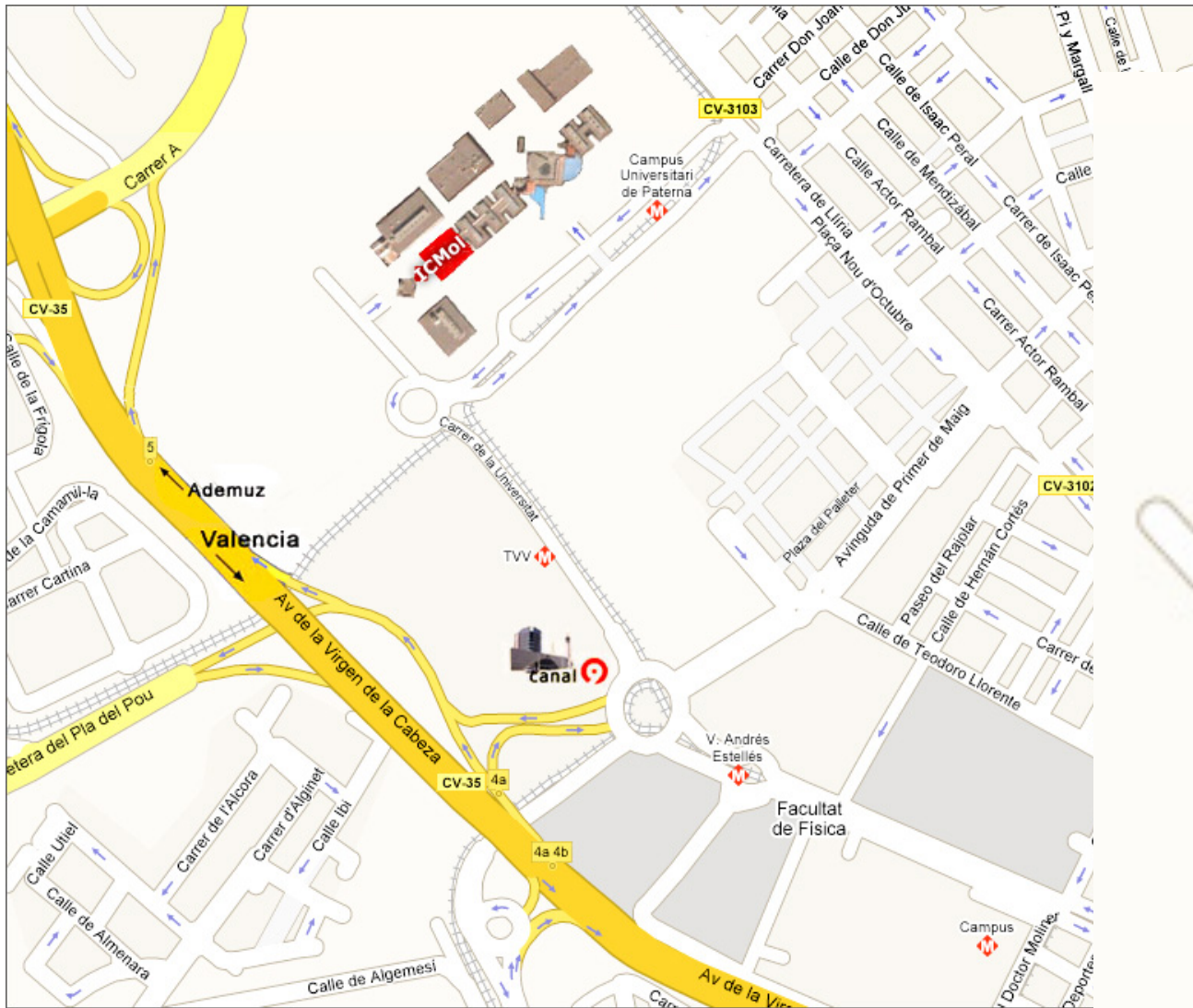


Programa de Química Inorgànica Avançada  
1. Dades (1)

<b>Nom:</b>	Química Inorgànica Avançada
<b>Caràcter:</b>	Troncal
<b>Titulació:</b>	Llicenciatura en Química
<b>Curs / cicle:</b>	4t curs / 2n cicle
<b>Departament:</b>	Química Inorgànica
<b>Professor:</b>	Francisco M. Romero
<b>A/e:</b>	<a href="mailto:fmrm@uv.es">fmrm@uv.es</a>
<b>Adreça:</b>	Despatx 2.9.2 Segon pis, edifici de l'Institut de Ciència Molecular (ICMol) Parc Científic, 46980 Paterna
<b>Telèfon:</b>	963544405

# Programa de Química Inorgànica Avançada

## 1. Dades (2)



1. Estudiar els aspectes pràctics de la **simetria**: grups puntuals i taules de caràcters.
2. Estudiar amb detall **l'enllaç, l'estructura electrònica i molecular** dels compostos de **coordinació dels metalls de transició**.
3. Estudiar les **tècniques físiques i químiques** més importants per a la **caracterització** dels compostos de coordinació.
4. **Estudiar la reactivitat dels compostos de coordinació des del punt de vista sintètic, termodinàmic i cinètic.**
5. Estudiar amb detall els aspectes més importants de la **química de l'estat sòlid** (enllaç i estructura electrònica).
6. Estudiar les **reaccions** dels **sòlids inorgànics**.
7. Estudiar alguns **sòlids inorgànics d'interès actual**.

1. Compostos de coordinació dels metalls de transició.
2. Estructura electrònica dels compostos de coordinació.
3. Conceptes de simetria.
4. Aplicacions de la simetria.
5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació.
6. Tècniques físiques en la caracterització dels complexos de metalls de transició.
7. Estructura molecular dels compostos de coordinació.
8. Reaccions dels complexos metàl·lics - I: reaccions de substitució, redox i dels lligands coordinats.
9. Reaccions dels complexos metàl·lics - II: síntesi i catàlisi.
10. Introducció a la química de l'estat sòlid.
11. Enllaç químic i estructura electrònica dels sòlids.
12. Reaccions dels sòlids inorgànics.
13. Estudi d'alguns sòlids inorgànics d'interès actual.

**Tema    Contingut**

**1**    **Compostos de coordinació dels metalls de transició.** Introducció a la química de coordinació. Evolució del concepte de *compost de coordinació* (complex metàl·lic). Trets generals. Estat d'oxidació. Índex i geometria de coordinació. Regla dels 16 i 18 electrons. Tipus de lligands: classificació.

**2**    **Estructura electrònica dels compostos de coordinació.** Perspectiva històrica. Estructura electrònica d'àtoms polieletrònics. Acoblament Russell-Saunders. Configuracions, termes, nivells d'energia i microestats (mètode de la factorització d'espín). Acoblament Russell-Saunders en elements pesants (*JJ*).

**3**    **Conceptes de simetria.** Elements i operacions de simetria. Determinació de grups puntuals. Representacions reductibles i irreductibles. Descomposició de representacions reductibles. Mètode de l'operador projecció. Taules de caràcters.

**4**    **Aplicacions de la simetria.** Aplicacions de les taules de caràcters: diagrames d'orbitals moleculars, determinació dels modes vibracionals.

**Tema    Contingut**

**5**    **Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació.** Teoria de l'orbital molecular. Diagrama d'orbitals moleculars i configuració electrònica dels complexos octaèdrics, tetraèdrics i planoquadrats. Enllaç  $\sigma$  i enllaç  $\pi$ . Complexos d'espín alt i espín baix. Estats excitats: tipus de transicions electròniques. Model del solapament angular. Diagrames de desdoblament energètic dels orbitals  $d$  en complexos de simetries diferents. Teoria del camp cristal·lí. Aproximacions de camp fort i camp feble. Diagrames de nivells d'energia: diagrames d'Orgel, diagrames de Tanabe-Sugano.

**6**    **Tècniques físiques en la caracterització dels complexos de metalls de transició.** Espectres electrònics. Anàlisi de l'espectre visible: nombre, posició, amplària i intensitat de les bandes d'absorció. Estudi de les propietats magnètiques. Susceptibilitat magnètica i moment magnètic. Contribucions orbital i d'espín al moment magnètic. Propietats magnètiques i natura de l'estat electrònic fonamental. Ressonància d'espín electrònic.

**7**    **Estructura molecular dels compostos de coordinació.** Factors que determinen l'estructura molecular d'un complex metàl·lic. Predicció de l'estructura molecular mitjançant el model de solapament angular i el model VSEPR. Estereoquímica dels compostos organometàl·lics. Estudi dels diferents índexs de coordinació i geometries de coordinació dels complexos metàl·lics.

**Tema Contingut**

**8**

**Reaccions dels complexos metàl·lics - I: reaccions de substitució, redox i dels lligands coordinats.** Reaccions dels complexos metàl·lics: classificació. Reaccions de substitució de lligands. Ions metàl·lics en solució aquosa; reaccions de bescanvi d'aigua: ions làbils i inerts. Equilibris de formació de complexos metàl·lics en dissolució. Constants d'estabilitat. Factors que determinen l'estabilitat dels compostos de coordinació. Ions durs i tous. Sèrie d'Irving-Williams. Efecte quelat. Cinètica i mecanisme de les reaccions de substitució de lligands: complexos planoquadrats i octaèdrics. Reaccions redox. Reaccions de transferència electrònica. Espontaneïtat de les reaccions redox. Mecanisme de les reaccions redox. Reaccions d'addició oxidant. Addició oxidant d'hidrogen, oxigen, halògens, halurs d'hidrogen i halurs d'alquil. Reaccions d'eliminació reductora. Reaccions dels lligands coordinats. Efecte de la coordinació sobre la reactivitat dels lligands. Hidròlisi. Efecte emmotllador o plantilla. Reaccions d'inserció. Reaccions d'inserció de CO i olefines en enllaços M–C i M–H. Reaccions de desinserció. Mecanisme.

**Tema    Contingut**

**9**

**Reaccions dels complexos metàl·lics - II: síntesi i catàlisi.** Síntesi de complexos metàl·lics. Reaccions de substitució de lligand, reaccions redox. Control cinètic del producte de la reacció: síntesi de complexos de platí (II). Mètodes específics de síntesi de compostos organometàl·lics. Reaccions de síntesi directa. Reaccions de bescanvi metall-halogen i metall-hidrogen. Estabilitat dels compostos organometàl·lics. Consideracions termodinàmiques. Energies d'enllaç. Consideracions cinètiques. Mecanismes de descomposició. Aplicacions dels compostos de coordinació en catàlisi homogènia i heterogènia. Els complexos metàl·lics com a catalitzadors. Activació de  $H_2$ ,  $O_2$  i  $N_2$ . Reaccions d'hidrogenació d'alquens: catalitzador de Wilkinson. Carbonilació del metanol (procés Monsanto). Reaccions d'hidroformilació.



**Tema      Contingut**

**10**      **Introducció a la química de l'estat sòlid.** Classificació estructural dels sòlids. Descripció de l'estructura cristal·lina. Classificació dels sòlids segons la natura de l'enllaç químic: validesa i limitacions.

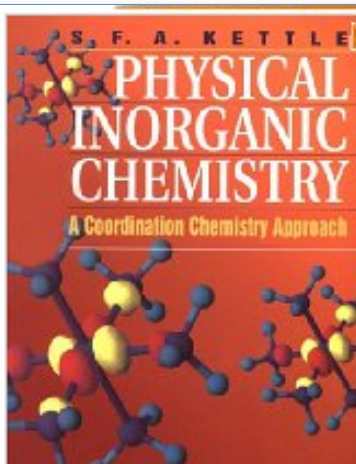
**11**      **Enllaç químic i estructura electrònica dels sòlids.** Orbitals cristal·lins. Zones de Brillouin. Bandes de nivells d'energia. Estructura de bandes. Nivell de Fermi. Corbes de densitat d'estats (DOS). Corbes COOP. Bandes de nivells d'energia en diferents tipus de sòlids inorgànics. Estudi experimental de l'estructura electrònica dels sòlids. Compostos no estequiomètrics. Defectes puntuals. Defectes puntuals i no estequiometria. No estequiometria en els òxids dels metalls de transició. Agregació de defectes. Ordenació de defectes: superestructures. Eliminació de defectes: plans cristal·logràfics de lliscament.

**12**      **Reaccions dels sòlids inorgànics.** Mètodes de síntesi. Tipus de reaccions: classificació. Equilibri químic i diagrames de fases. Reactivitat: defectes cristal·lins, transport de matèria i velocitat de reacció. Mètodes de síntesi de sòlids inorgànics.

**13**      **Estudi d'alguns sòlids inorgànics d'interès actual.** Conductors superiònics. Compostos d'intercalació. Superconductors d'alta temperatura.

# Programa de Química Inorgànica Avançada

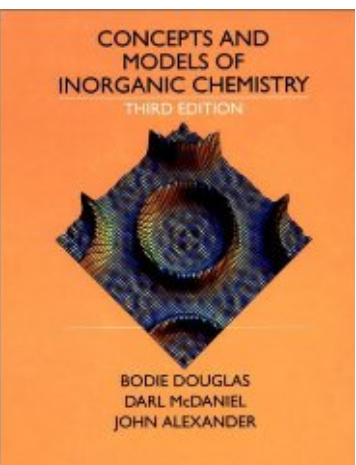
## 5. Bibliografia



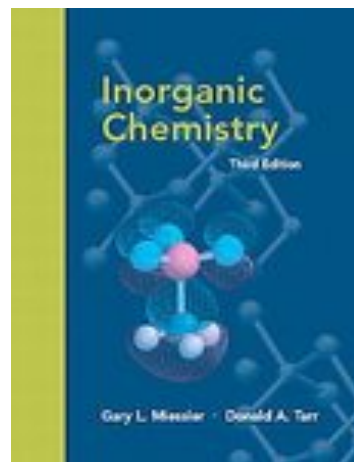
**S. F. A. Kettle:** *Physical Inorganic Chemistry. A Coordination Chemistry Approach.* Oxford University Press, 2000.



**G. E. Rodgers:** *Química Inorgánica: Introducción a la química de coordinación, del estado sólido y descriptiva.* Ed. McGraw-Hill, 1995.



**B. Douglas, D. McDaniel i J. Alexander:** *Concepts and models of inorganic chemistry.* John Willey and Sons, 1993.



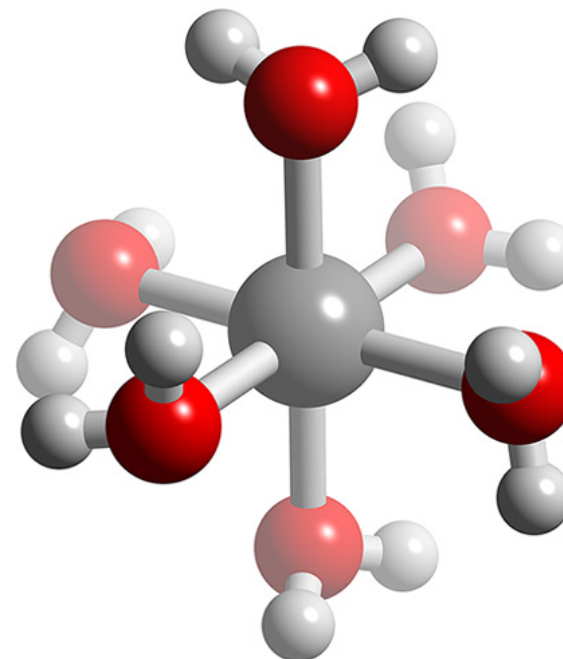
**G. L. Miessler i D. A. Tarr:** *Inorganic Chemistry.* Prentice Hall International, 1999.



**I. S. Butler, J. F. Harrod:** *Química inorgánica: principios y aplicaciones.* Ed. Addison-Wesley, 1994.

- ✓ **Examen parcial** (dijous **26/01/2011**, a les 08.30 h) que inclourà la matèria impartida fins aqueix moment i que permetrà eliminar-la de l'examen final (quan la nota siga superior o igual a 4).
- ✓ **Examen final** (divendres **15/06/2011**, a les 08.30 h) que inclourà la segona part de l'assignatura (per a tothom) més la matèria corresponent a l'examen parcial per als que no hagen superat la nota de 4.
- ✓ La nota final serà la mitjana dels dos exàmens. La **segona convocatòria** (dimecres **11/07/2011**, a les 15.00) inclourà tota la matèria per a tots els alumnes suspesos en primera convocatòria.

1. Introducció a la química de coordinació. Evolució del concepte de *compost de coordinació*.  
Definicions generals
2. Regla dels 16 i 18 electrons
3. Tipus de lligands: classificació
4. Repàs a la nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació



# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Introducció a la química de coordinació (1)



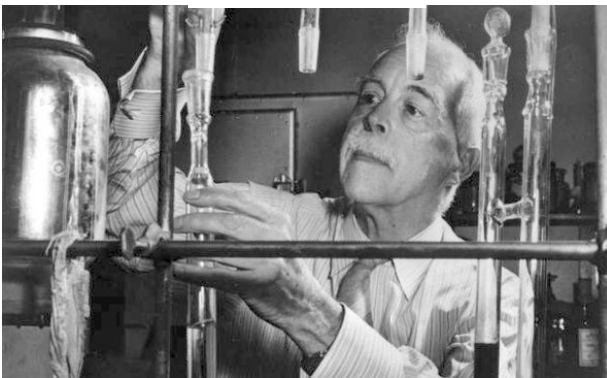
A. Werner  
(1866-1919)

La química de coordinació (QC) està basada en dos grans avanços que van ocórrer de manera independent:

La **teoria de la coordinació d'Alfred Werner** (NQ-1913). Basada en estudis sistemàtics realitzats amb complexos de metalls de transició.

El concepte **d'enllaç datiu** de **Lewis, Sidwick** i **Langmuir** (NQ-1932). Concepte que s'ajustava millor als elements del grups representatius a causa de les idees que hi havia sobre la gran estabilitat de la configuració de gas noble (regla de l'octet). Aquesta regla tenia un gran nombre d'excepcions en la QC dels metalls de transició (MT).

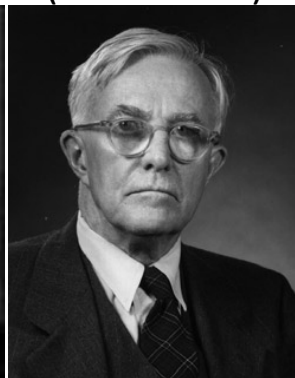
G. N. Lewis  
(1875-1946)



N. V. Sidwick  
(1873-1952)



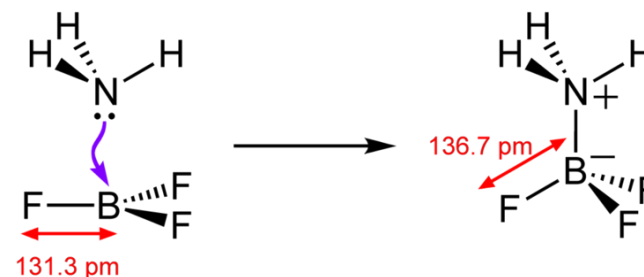
I. Langmuir  
(1881-1957)



## Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

### Introducció a la química de coordinació (2)

El terme **compost de coordinació** deriva de l'**enllaç de coordinació** o **enllaç covalent datiu** (enllaç covalent de dos centres i dos electrons que provenen del mateix centre). L'**adducte** entre el  $\text{BF}_3$  i el  $\text{NH}_3$  n'és un exemple. Formalment, l'enllaç es forma per donació d'un parell d'electrons de l'àtom de nitrogen a l'àtom de bor (**complex donador-acceptor**). Direm que el donador d'electrons està **coordinat** a l'acceptor.



Els grups coordinats (ions o molècules) s'anomenen **l·ligands**. Ex:  $\text{F}^-$  en  $[\text{BF}_4]^-$

**Complex de coordinació (metà·lic)**: àtom o ió (metà·lic) central unit a una sèrie de l·ligands. Poden ser compostos neutres o **ions complexos**.

Podem descriure els complexos de coordinació com a adductes àcid-base.

**Base de Lewis**: àtom o conjunt d'àtoms capaços de cedir densitat electrònica.

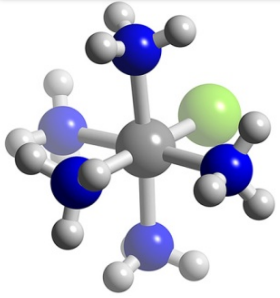
**Àcid de Lewis**: àtom o conjunt d'àtoms capaços d'acceptar densitat electrònica.

*En una definició restrictiva, els compostos de coordinació són els que contenen almenys un complex de coordinació.*

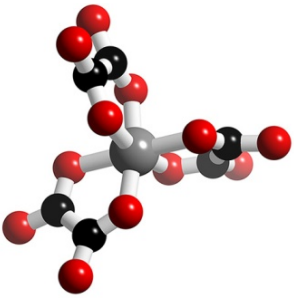


# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Introducció a la química de coordinació (3)



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$



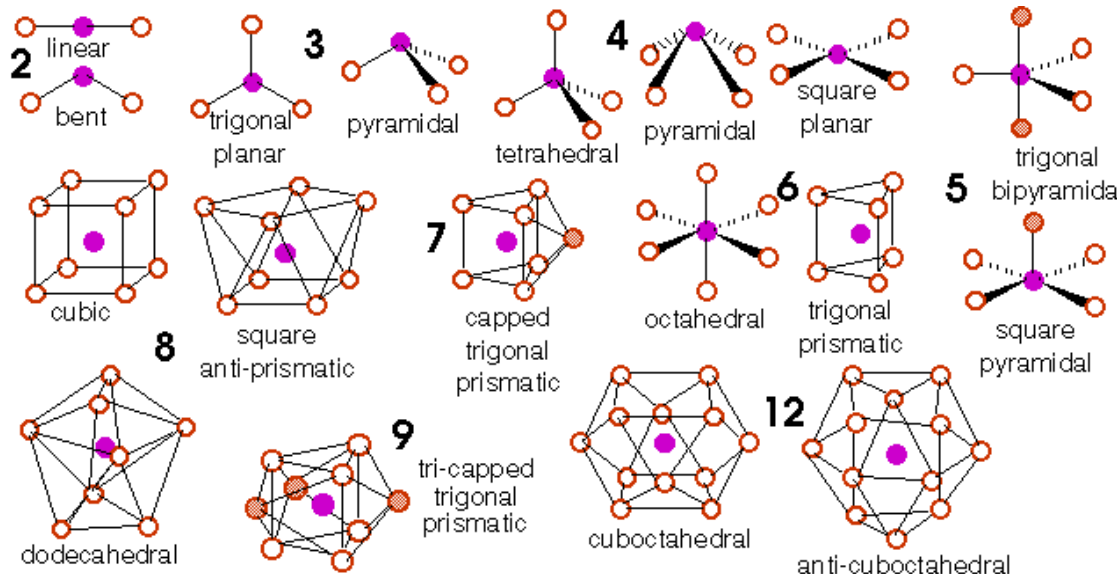
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

**Esfera de coordinació (interna):** conjunt de lligands units directament al metall.

**Esfera de coordinació externa:** associació d'un complex (generalment carregat) amb altres ions (de càrrega oposada) o molècules (solvent) sense que es produísca substitució de lligands.

**Nombre (índex) de coordinació:** nombre de lligands en l'esfera de coordinació (interna).

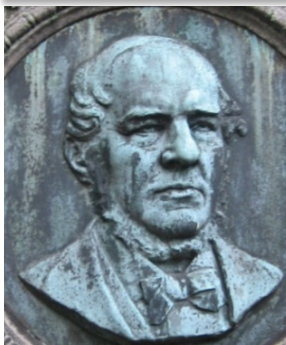
**Estat (nombre d'oxidació):** càrrega que tindria l'àtom central si s'eliminaren tots els lligands amb els electrons que comparteixen amb aquest. No indica necessàriament la distribució electrònica del complex.



**Políedre (polígon) de coordinació:** políedre o polígon definit pels àtoms dels lligands que estan units directament a l'àtom central.

# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Introducció a la química de coordinació (4)



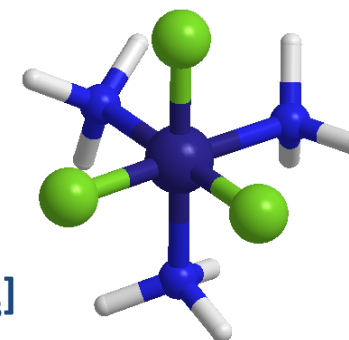
C. W. Blomstrand  
(1826-1894)



S. M. Jørgensen  
(1837-1914)

Al principi del segle xx, els avanços en la teoria de l'enllaç (compostos orgànics, concepte de *valència*) no eren prou per explicar nombroses reaccions dels metalls de transició.

Werner va mostrar que l'oxidació de  $\text{CoCl}_2$  en presència de  $\text{NH}_3$  donava diferent compostos de fórmula:  $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 1-6$ ).



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$

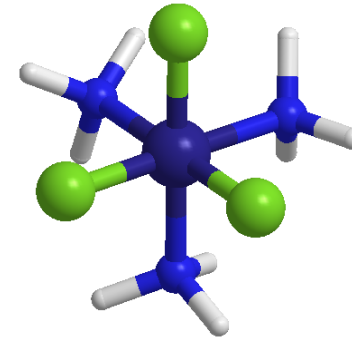
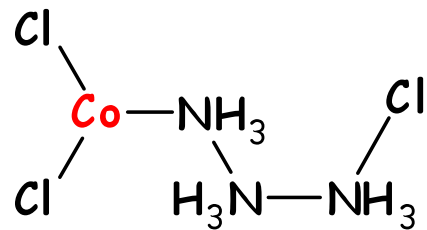
La gran inèrcia química d'aquests compostos implicava que les molècules de  $\text{NH}_3$  havien de participar també en l'enllaç, en contra de les idees establertes (si la valència del Co era 3, llavors el Co només hauria d'estar unit a 3 àtoms).

Blomstrand el 1869 i Jørgensen el 1884 proposen que els àtoms de N poden formar cadenes per assolir una valència de 5 (teoria de la concatenació). D'aquesta manera, el nombre d'àtoms units al Co(III) és igual a 3.



# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Introducció a la química de coordinació (5)



Postulen que els àtoms de Cl units al **Co(III)** no són ionitzables, mentre que els units al  $\text{NH}_3$  sí que ho són.

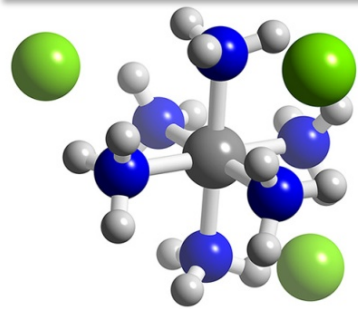
**Alfred Werner**, el 1893, inclou també la possible existència de dos tipus de Cl, però proposa que el Co(III) pot lligar-se en total a 6 àtoms en el que ell denomina la **valència secundària** (davant la valència primària o estat d'oxidació, que és igual a 3).

Hom pot formular els distints compostos del sistema  $\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_n$  d'acord amb la taula 1.1 que recull les fórmules proposades per **Werner** i **Blomstrand-Jørgensen** (B-J) per als clorocomplexos amoniacals de cobalt, així com el nombre d'ions en solució previst per a cada formulació.

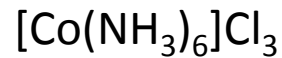
# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Introducció a la química de coordinació (6)

Taula 1.1



**Fórmula de Werner**

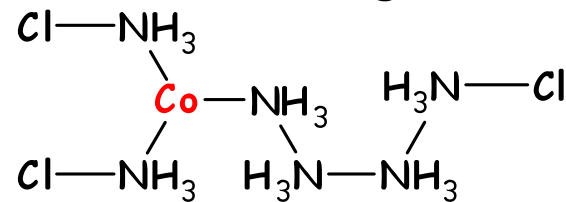


**Nre. d'ions**

4

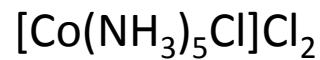
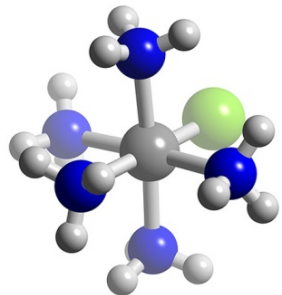
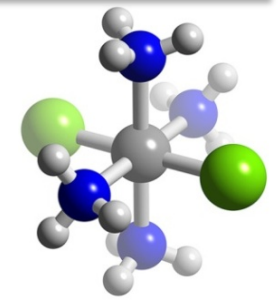
**Fórmula de**

**Blomstrand-Jørgensen**

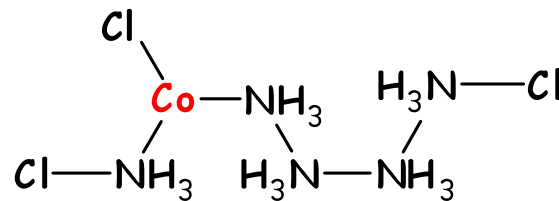


**Nre. d'ions**

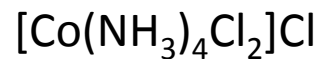
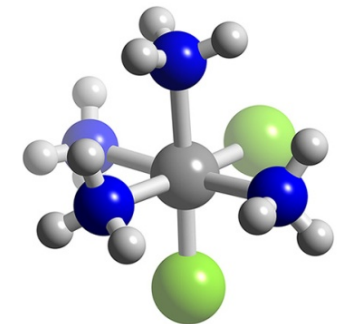
4



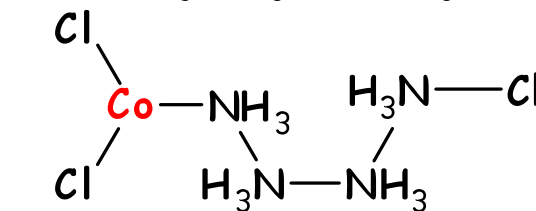
3



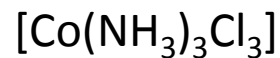
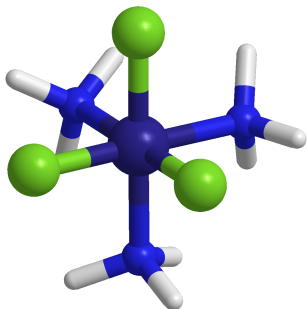
3



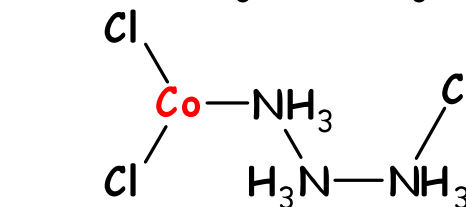
2



2



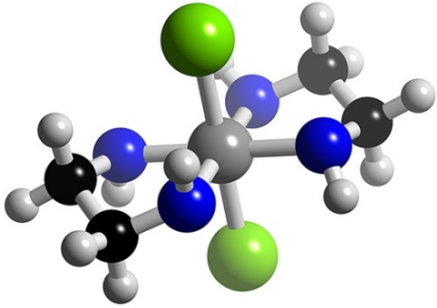
0



2

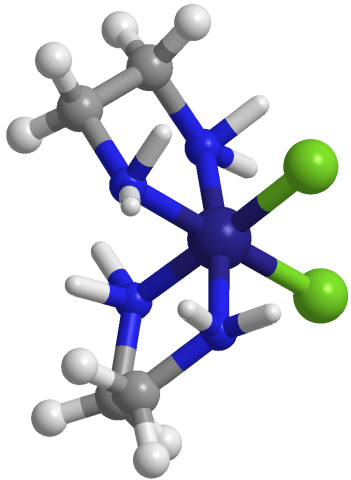
# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Introducció a la química de coordinació (7)



*trans*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

Les mesures de conductivitat iònica semblen indicar que el darrer compost de la taula no formava ions, però la manca de puresa en les mostres feia que no fóra possible determinar sense ambigüitat quina n'era la formulació (i per tant, la teoria) correcta.



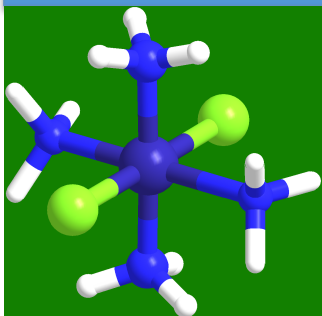
*cis*-[Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>

L'ímpetu amb què **Jørgensen** defensava la seua teoria va fer que **Werner** sintetitzara nous compostos per comprovar les seues idees. Va proposar que els 6 àtoms lligats al Co(III) havien de trobar-se en un entorn octaèdric i, per tant, el compost [Co(en)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl podria presentar dos isòmers: *cis* i *trans*, segons la posició dels dos àtoms de Cl units al Co(III).

**Werner** va aïllar ambdós isòmers, però **Blomstrand** i **Jørgensen** van ser capaços de proposar-ne estructures alternatives seguint la teoria de la concatenació.

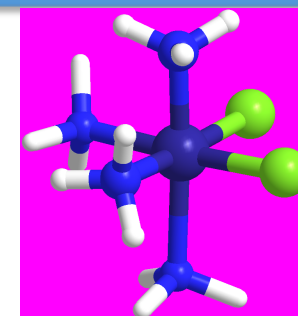
# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Introducció a la química de coordinació (8)

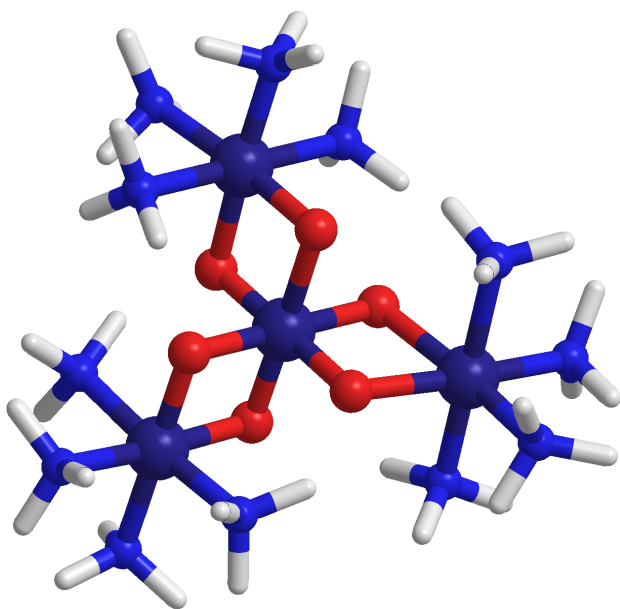


$trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

Finalment, el 1907 **Werner** va aïllar els isòmers *cis* i *trans* del complex  $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ , l'existència dels quals no podia ser explicada per la teoria de **Blomstrand** i **Jørgensen**.



$cis-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



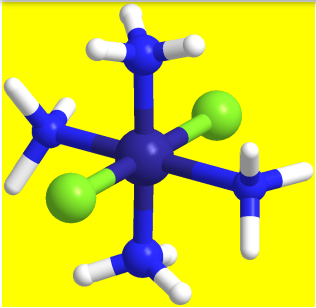
$[Co\{Co(NH_3)_4(OH)_2\}_3]^{6+}$   
**hexol**

No obstant això, la teoria no va ser totalment acceptada ni tan sols quan **Werner** va predir i va confirmar l'existència d'activitat òptica en els complexos  $[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$  i  $[Co(en)_3]^{3+}$ .

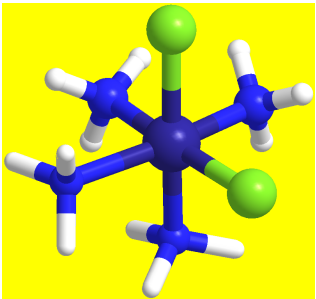
L'activitat òptica es va associar a la presència dels lligands orgànics (es pensava que la quiralitat només podia provenir del carboni tetravalent), i Werner va haver d'aportar-ne la prova definitiva: la síntesi i resolució òptica del complex  $[Co\{Co(NH_3)_4(OH)_2\}_3]Br_6$ , en què el complex  $[Co(NH_3)_4(OH)_2]^+$  actua com a lligand bidentat amb els dos àtoms d'oxigen dels grups  $(OH)^-$ .

# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Introducció a la química de coordinació (9)



$trans-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$



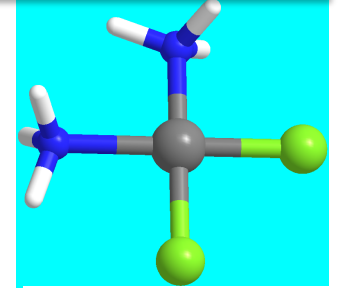
$cis-[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

Cal destacar la confiança de **Werner** en la seua teoria, fins al punt que va considerar que l'existència de només **dos isòmers** del complex  $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$  indicava que la geometria havia de ser **octaèdrica** (ja que les altres possibles geometries donarien tres isòmers).

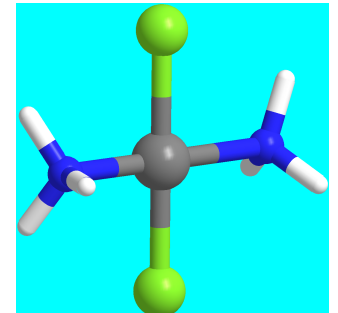
Per descomptat, ningú no podia excloure en aquella època la possibilitat que n'hi haguera un tercer.

Anàlogament, l'existència de **dos isòmers** en el complex  $[PtCl_2(NH_3)_2]$  va induir **Werner** a afirmar que aquest complex tenia una geometria **planoquadrada** (que presenta els isòmers *cis* i *trans*) davant la tetraèdrica (que no en presenta cap).

El 1913 **Alfred Werner** va rebre el premi Nobel de Química.



$cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$



$trans-[PtCl_2(NH_3)_2]$



# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Introducció a la química de coordinació (10)



Les hipòtesis estructurals de Werner són encara vàlides un segle després (*Inorg. Chem.*, 40, 2001, 1065).

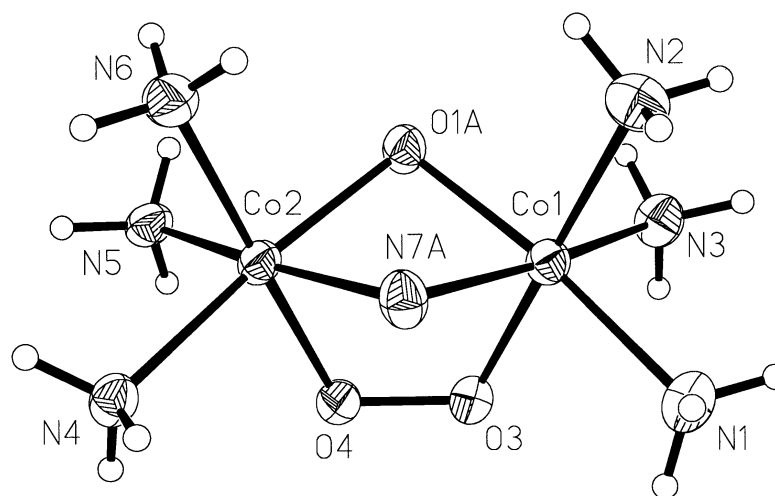
*Inorg. Chem.* 200

### Crystal Structure Determination of a $(\mu\text{-Amido})(\mu\text{-hydroxo})(\mu\text{-superoxo})$ dicobalt(III) Complex from the Werner Collection

Bernhard Spingler,<sup>†</sup> Marie Scanavy-Grigorieff,<sup>‡,§</sup> Alfred Werner,<sup>||,§</sup> Heinz Berke,<sup>\*,§</sup> and Stephen J. Lippard<sup>\*,†</sup>

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, and the Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, CH-8057 Zürich, Switzerland

Received October 16, 2000



## Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

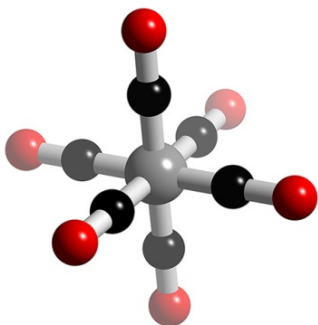
### Regla dels 16 i 18 electrons (1)

**Compostos dels elements representatius:** 4 orbitals (1  $s$  + 3  $p$ ). 8 electrons.

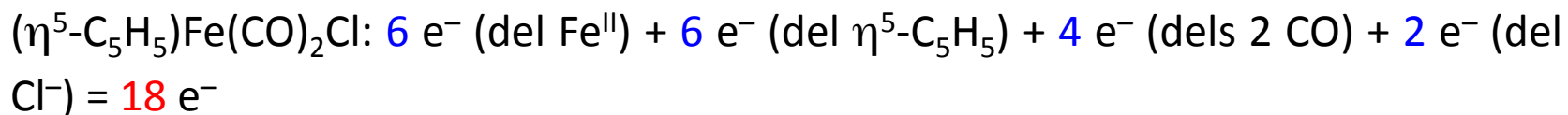
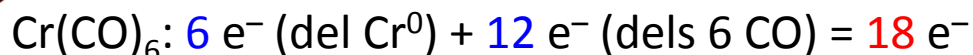
**REGLA DE L'OCTET.** Excepcions: “ampliació de l'octet”.

**Compostos de coordinació:** 9 orbitals (1  $s$  + 3  $p$  + 5  $d$ ). 18 electrons.

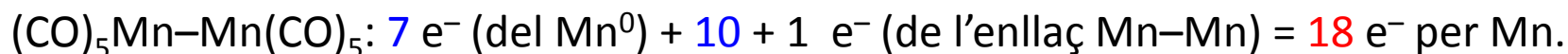
No segueixen la teoria simple de Lewis. **Sidwick** va observar el 1927 que hi ha una tendència a més estabilitat termodinàmica en els complexos metàl·lics que tenen 18 electrons. **REGLA DELS 18 e<sup>-</sup>.**



Per calcular el nombre d'electrons hem de considerar els que pertanyen a l'àtom central (tenint en compte l'estat d'oxidació) i els parells aportats pels lligands.



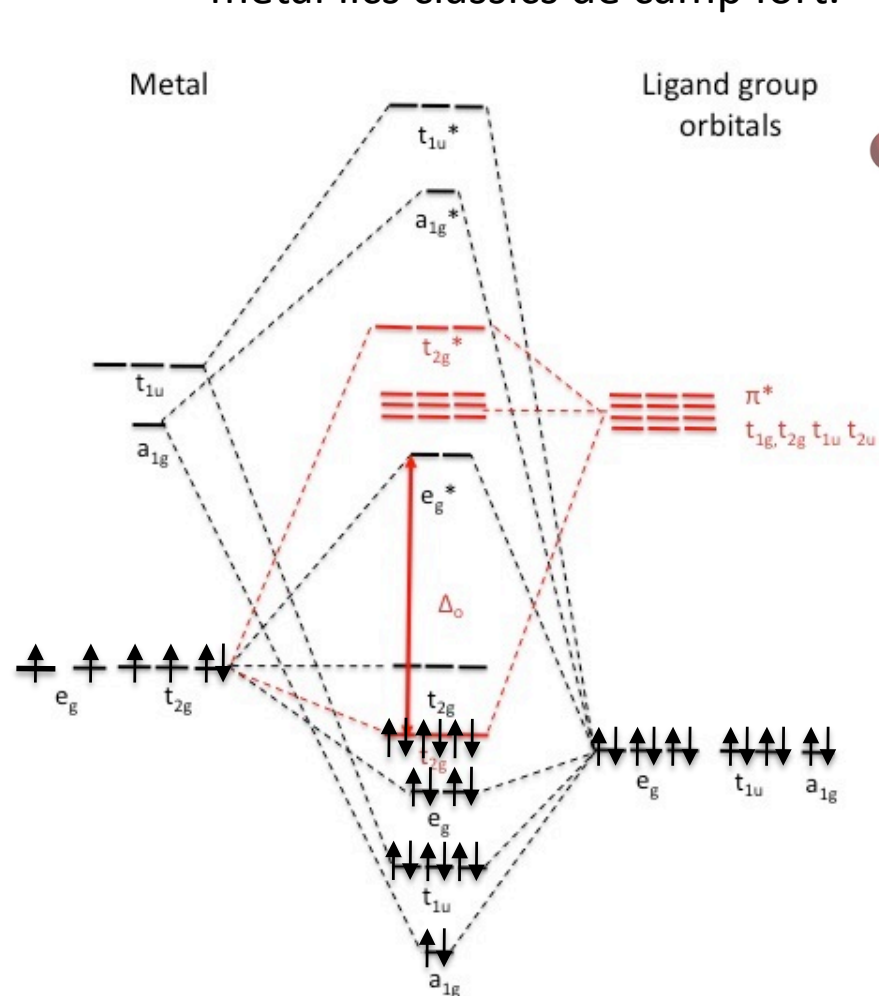
Els enllaços metall-metall aporten a cada àtom un nombre d'electrons igual a l'ordre de l'enllaç. Ex.:  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$



# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Regla dels 16 i 18 electrons (2)

Aquesta regla té nombroses excepcions. Es compleix principalment en els compostos organometàl·lics amb lligands  $\pi$ -acceptors i en alguns complexos metàl·lics clàssics de camp fort.



El caràcter  $\pi$ -acceptor baixa l'energia dels orbitals  $t_{2g}$ .

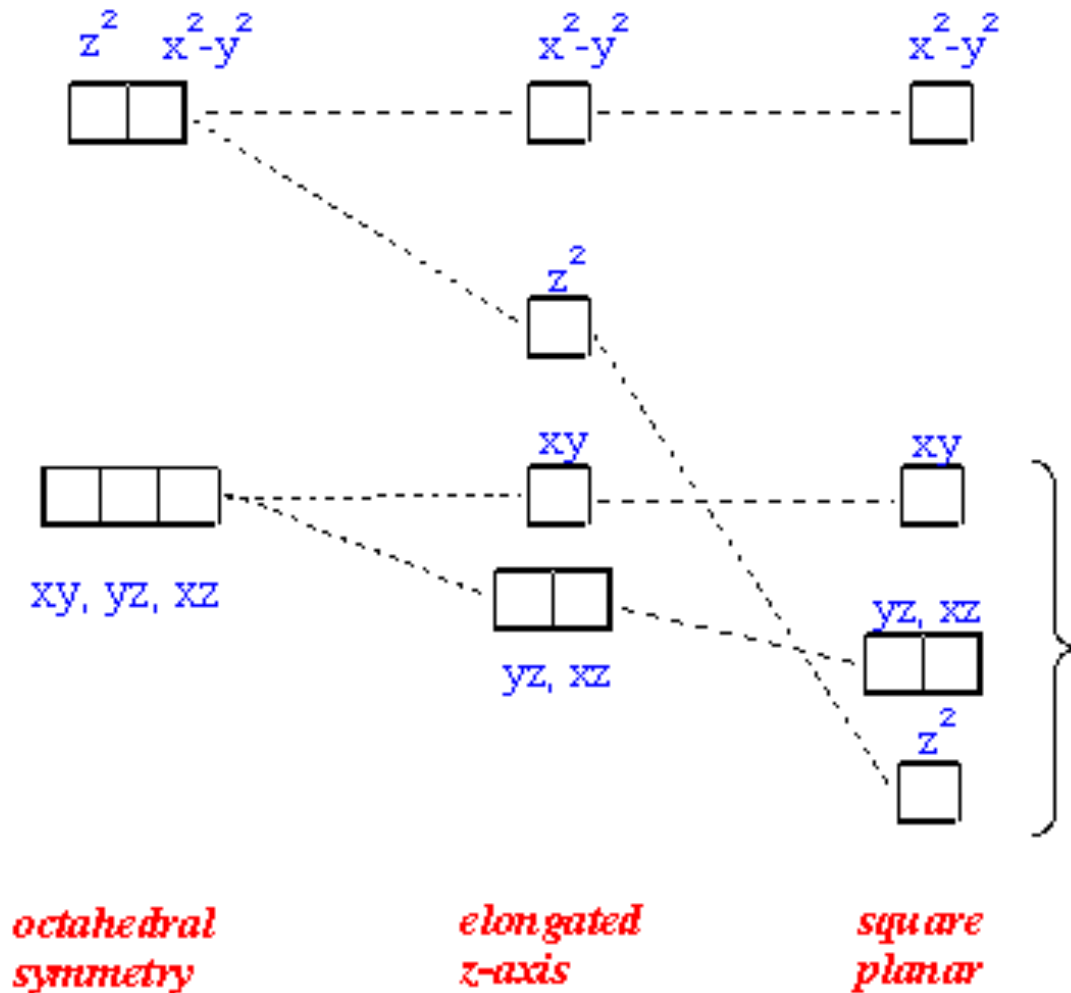
Els electrons  $\sigma$  del CO s'estabilitzen interaccionant amb el metall i fan que els orbitals  $e_g$  siguin antienllaçants.



# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

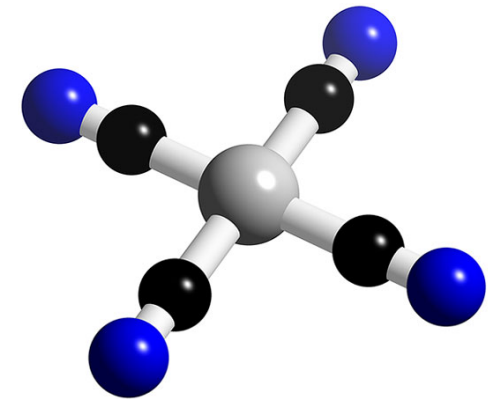
## Regla dels 16 i 18 electrons (3)

En els complexos **planoquadrats** ( $D_{4h}$ ) amb configuració electrònica  $d^8$  s'observa una **major estabilitat** termodinàmica quan el nombre d'electrons és **16**.



En aquests complexos, l'orbital  $d_{x^2-y^2}$  és fortament antienllaçant. Només s'omplien els altres 4 orbitals, de manera que el nombre total d'electrons serà  $4 \times 2$  (l·ligands) + 8 (at. central) = **16**.

good  
for  
 $d^8$



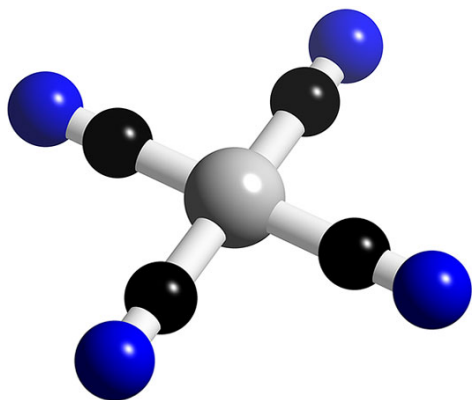
# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Tipus de lligands i classificació (1)

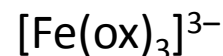
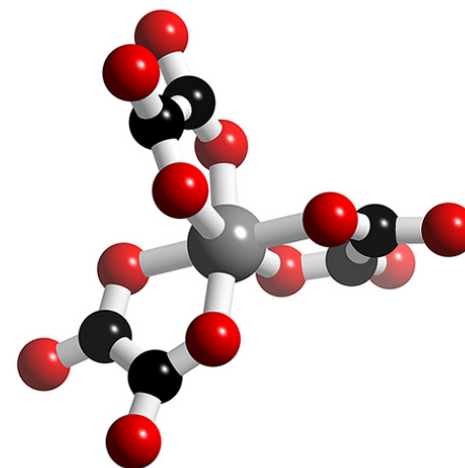
Encara que en principi no hi ha una classificació definitiva i exclouent per als lligands, podem utilitzar principalment dos criteris: **estructural i electrònic**.

Des del punt de vista **estructural**, els lligands poden classificar-se **segons el nombre d'àtoms donadors** que coordinen al centre metàl·lic:

– **MONODENTATS**: aquells que coordinen amb un àtom donador. *Poden tenir-ne més d'un, però només n'utilitzen un en l'enllaç.*

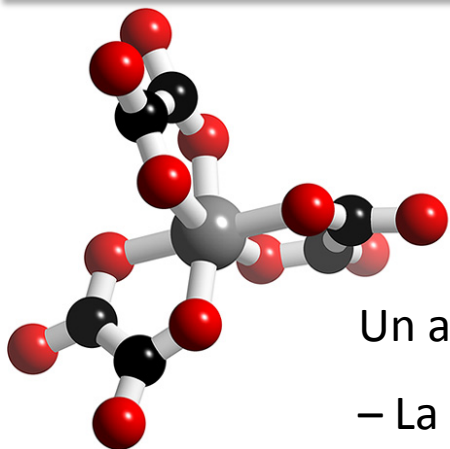


– **POLIDENTATS** (bi, tri, tetra...): aquells que coordinen al metall amb dos o més àtoms  $\sigma$ -donadors no adjacents (agents quelants). Formen complexos anomenats **quelats** (gr. *chele*: pinça), en què el lligand junt amb el metall defineixen un **anell** anomenat **anell quelat**.



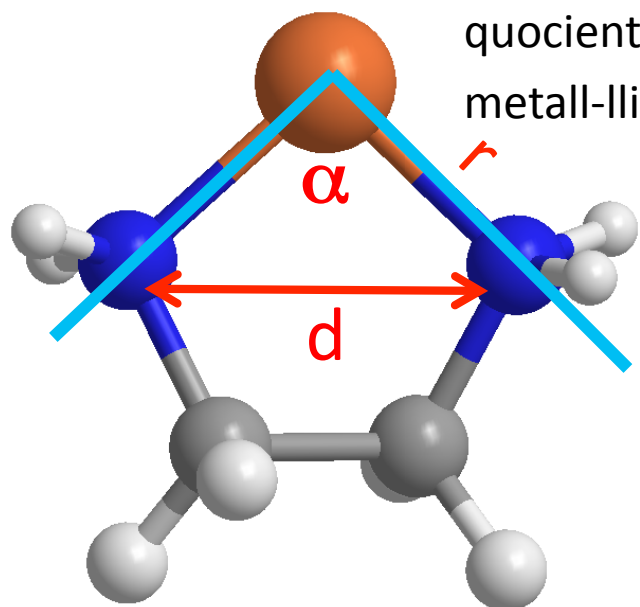
## Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

### Tipus de lligands i classificació (2)



Un anell quelat es caracteritza pels paràmetres següents:

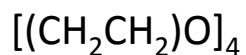
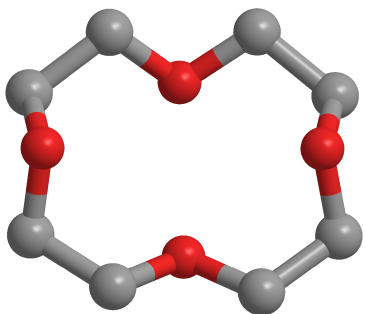
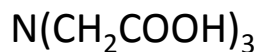
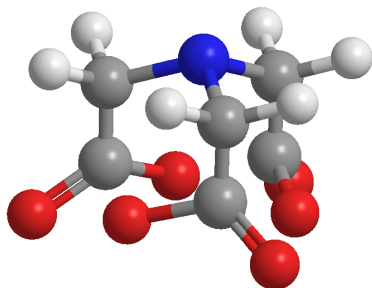
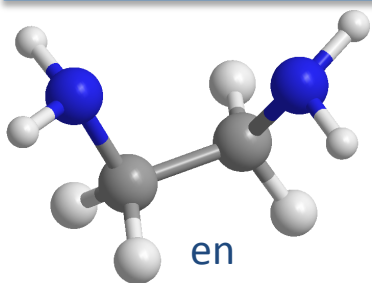
- La **mossegada**: distància mínima ( $d$ ) entre els dos àtoms donadors de l'anell.
- **L'angle de mossegada** (*bite angle* =  $\alpha$ ): l'angle definit pels dos àtoms donadors i el centre metàl·lic (situat en el vèrtex de l'angle).
- La **mossegada normalitzada** (*bite parameter* =  $d/r$ ), que es defineix com el quocient entre la distància que separa els àtoms donadors i la distància metall-ligand.



Aquests paràmetres determinen que el lligand hi actue com a quelat o com a lligand pont.

# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Tipus de lligands i classificació (3)



12-corona-4

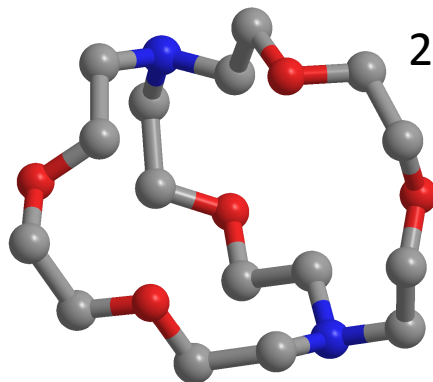
Entre els **ligands polidentats**, podem destacar-ne:

**Oberts**: l'estructura dels quals és una cadena oberta (en).

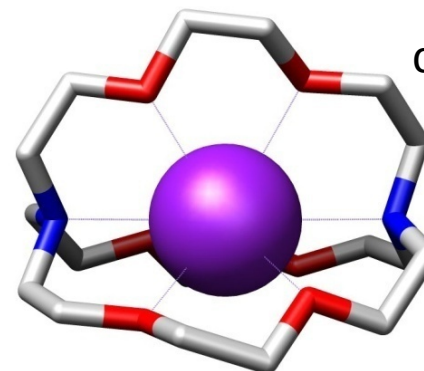
**Oberts polipodals**: en què tots els àtoms donadors estan units (mitjançant una cadena) a un únic àtom (N, C, B) o a una molècula (àcid iminotriacètic  $N(CH_2COOH)_3$ , EDTA...).

**Tancats (macrocicles)**: en què els àtoms donadors es troben situats en un anell tancat. Si els àtoms donadors són d'oxigen, són anomenats èters corona. Si són de nitrogen, hom els anomena poliazamacrocicles. També hi ha macrocicles amb diferents àtoms donadors.

**Criptands**: són lligands multidentats i policíclics que contenen diversos anells interconnectats (amb almenys dos àtoms en comú).



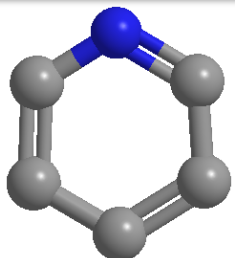
2.2.2-criptand



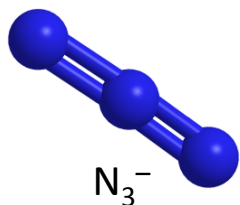
criptat

# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

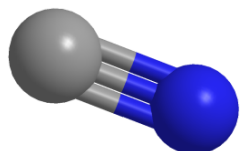
## Tipus de lligands i classificació (4)



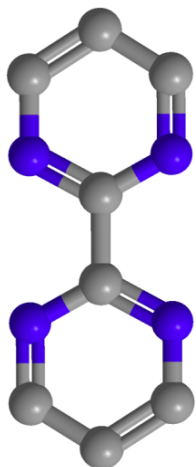
py



N<sub>3</sub><sup>-</sup>



CN<sup>-</sup>



bpym

Els lligands es classifiquen també segons el **caràcter nucleant** en:

– **MONONUCLEANTS**: formen complexos mononuclears, amb un sol àtom metàl·lic (F<sup>-</sup>, py, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>...).

– **POLINUCLEANTS** (di, tri, tetra...): mostren una gran tendència a formar complexos polinuclears (amb més d'un àtom metàl·lic). Aquesta capacitat obeeix a distintes raons, de manera que aquests lligands poden classificar-se en tres tipus principals:

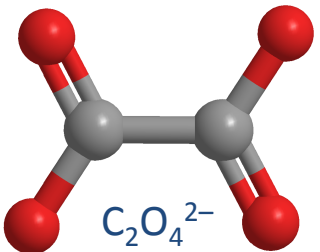
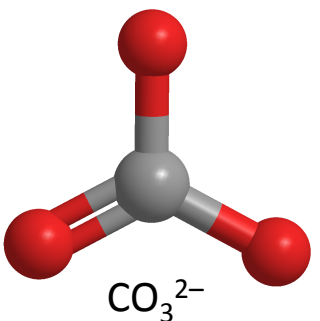
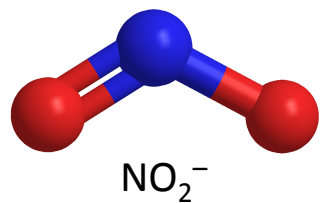
**Lligands pont senzill**: són lligands simples que hi poden actuar de pont (CN<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>...).

**Lligands pont polidentats**: són lligands polidentats que hi actuen com a pont, perquè la situació dels àtoms donadors (generalment en posicions oposades i separades per estructures rígides o molt curtes) impedeix que tots puguin coordinar un únic ió metàl·lic (C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, bpym...).

**Lligands pont compartimentals**: lligands di(poli)nucleants que contenen dues cavitats de coordinació adjacents. Poden ser macrocíclics o acíclics (*end-off* i *side-off*).

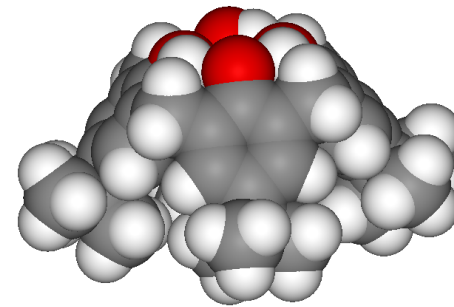
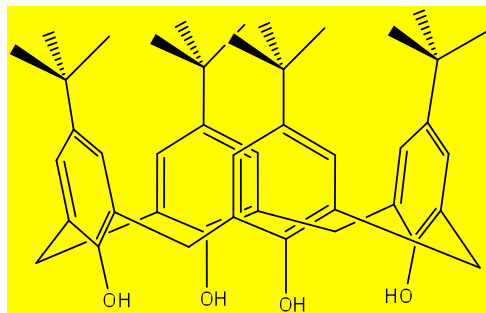
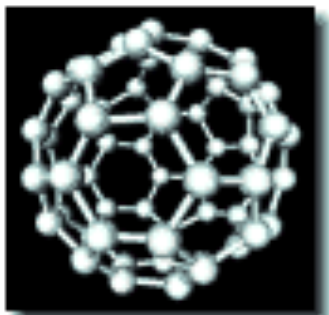
## Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

### Tipus de lligands i classificació (5)



Hi ha també una sèrie de lligands anomenats **VERSÀTILS** (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ...) que hi **poden actuar amb un gran nombre de diferents modes de coordinació**. Així, per exemple, els lligands carbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) i nitrit (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) són capaços d'actuar de 12 i 11 maneres distintes, respectivament.

Finalment, hi ha lligands especials com els **ful·lerens** (C<sub>60</sub>) i els **calixarens**.



Des del **punt de vista electrònic**, els lligands poden classificar-se en (considerem que tots són donadors  $\sigma$ ):

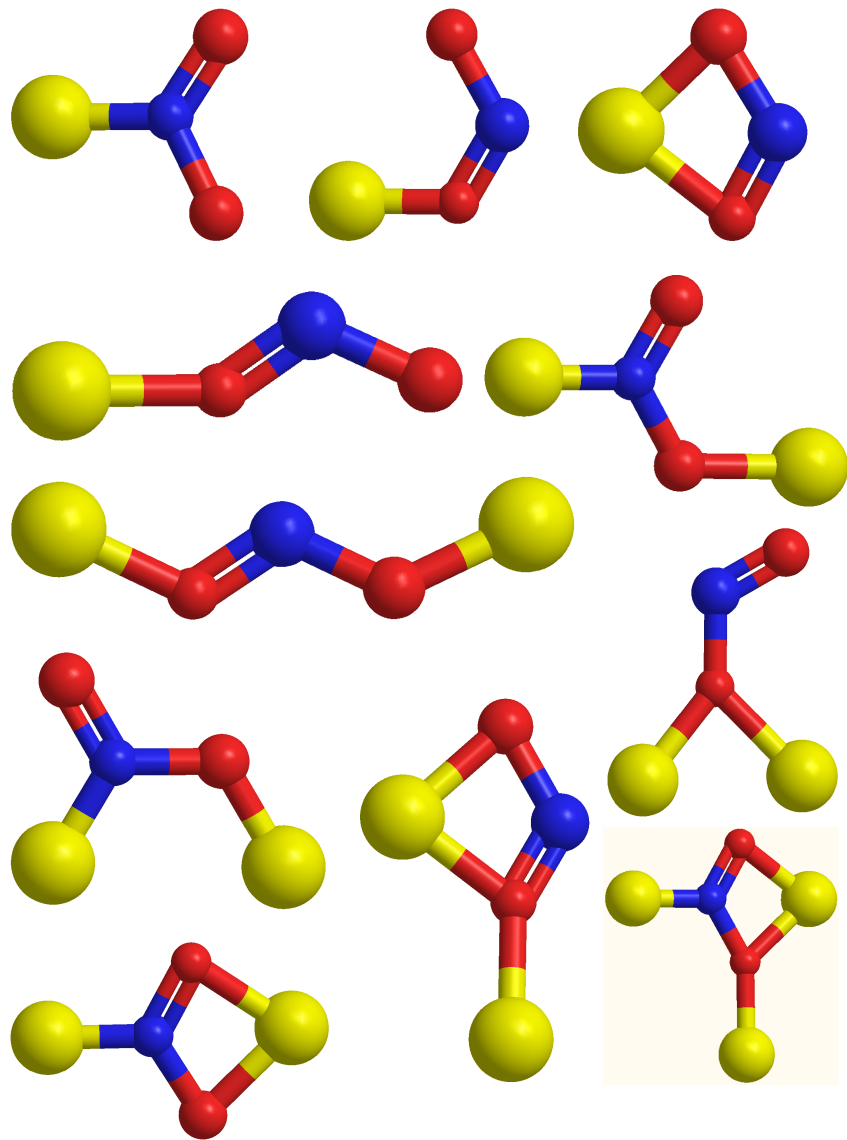
**DONADORS  $\pi$** : aquells que cedeixen densitat electrònica al metall per via  $\pi$ , a més de la via  $\sigma$ . Fan que el camp de lligands del complex metàl·lic **disminuísca**. Ex.: I<sup>-</sup>.

**ACCEPTORS  $\pi$** : aquells que accepten densitat electrònica del metall per via  $\pi$ . Fan que el camp de lligands del complex metàl·lic **augmente**. Ex.: CN<sup>-</sup>, CO.

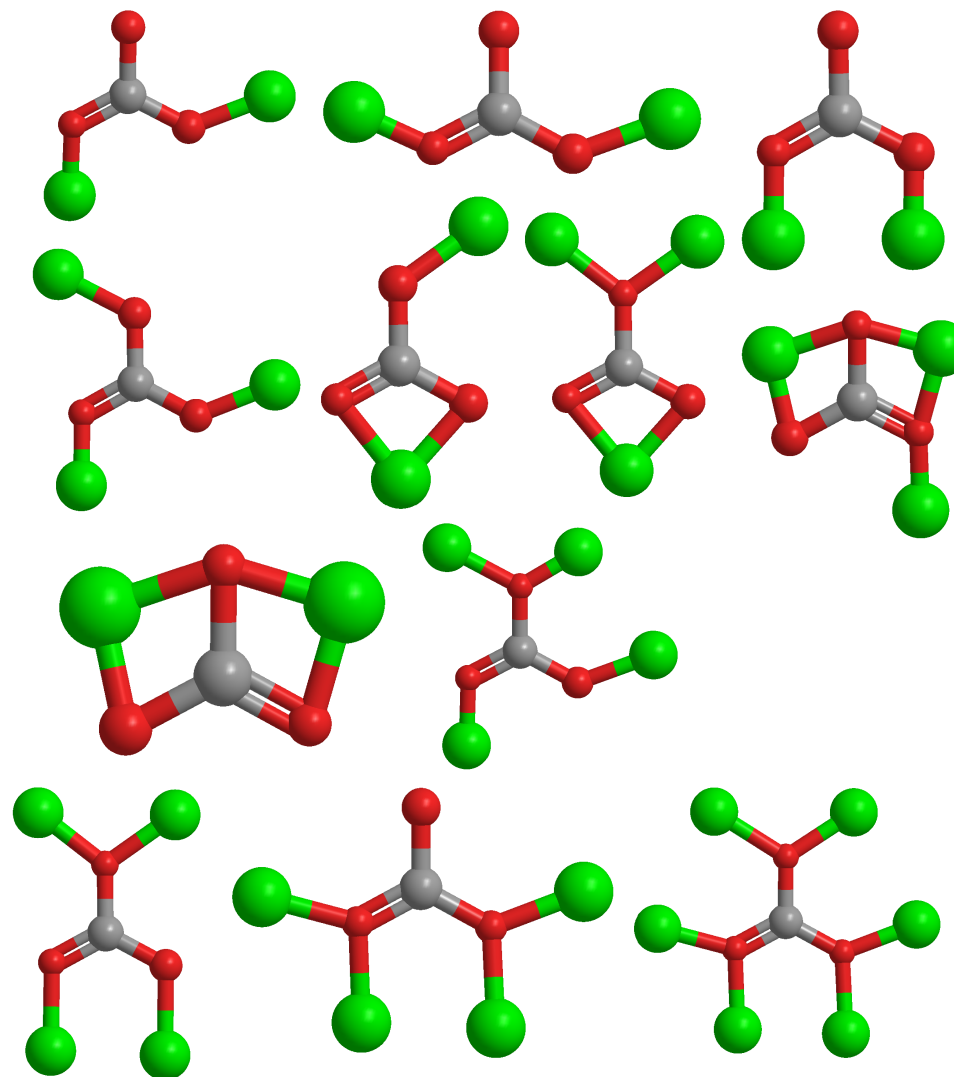
# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Tipus de lligands i classificació (6)

$\text{NO}_2^-$



$\text{CO}_3^{2-}$



## Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

### Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (1)

Les **entitats de coordinació** poden ser neutres, catióniques o aniòniques:

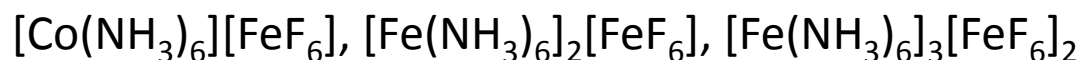
**NEUTRES:**  $[\text{CoCl}_3(\text{OH}_2)_3]$ ,  $[\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2]$ .

**CATIÒNIQUES:**  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ ,  $[\text{FeBr}_2(\text{OH}_2)_4]^+$       SEMPRE ENTRE  $[\ ]^q$

**ANIÒNIQUES:**  $[\text{CoCl}_4(\text{NH}_3)_2]^-$ ,  $[\text{NiBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$

S'escriu a l'esquerra el símbol de l'àtom central i, a continuació, els lligands **per l'ordre alfabètic del símbol de l'àtom donador (coordinant)**. No importa si els lligands tenen càrrega o no. Pel que fa a la fórmula del lligand, la IUPAC recomana posar l'àtom coordinant sempre a l'esquerra. Així, escriurem  $\text{OH}_2$  i no pas  $\text{H}_2\text{O}$ .

Els compostos de coordinació formats per entitats de coordinació catióniques o aniòniques són sals que es formulen igual que qualsevol sal (**el catió a l'esquerra i l'anió a la dreta**). Ex.:



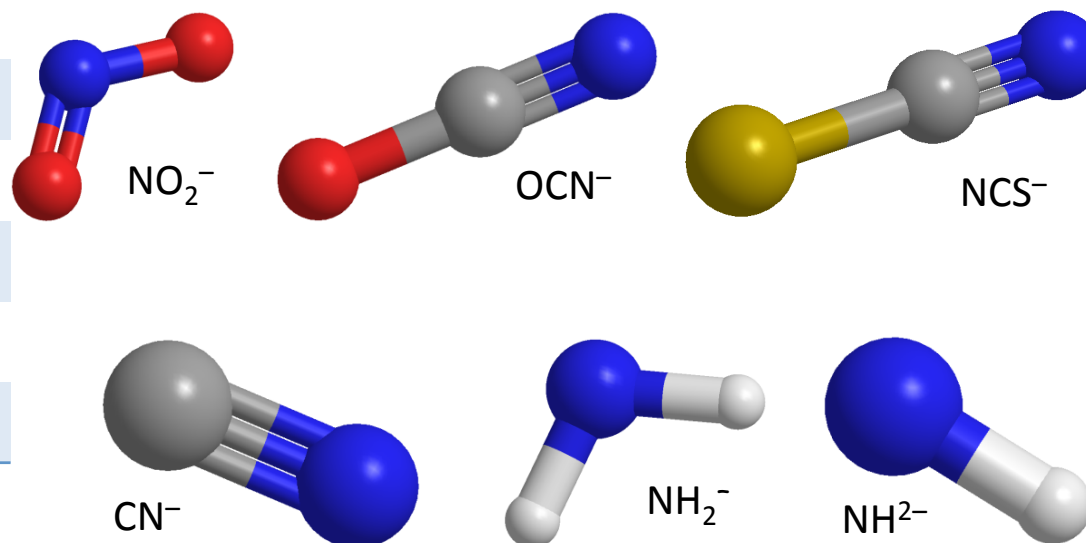


# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (2)

<b>Lligand</b>	<b>Nom CA</b>	<b>Nom IUPAC</b>
H <sup>-</sup>	hidro	hidruro
F <sup>-</sup>	fluoro	fluoruro
Cl <sup>-</sup>	cloro	cloruro
Br <sup>-</sup>	bromo	bromuro
I <sup>-</sup>	iodo	ioduro
-CN <sup>-</sup>	ciano	cianuro
OH <sup>-</sup>	hidroxio	hidroxido
NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	amido	amiduro
NH <sup>2-</sup>	imido	imiduro
O <sup>2-</sup>	oxo	oxido
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	peroxo	peroxido
S <sup>2-</sup>	tioxo	sulfuro
HS <sup>-</sup>	mercapto	hidrogenosulfuro

En la nova nomenclatura de la IUPAC (2005), els **ligands aniònics se citen com a anions afegint-los la terminació -o**: nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), cianato (-OCN), tiocianato (-SCN), isotiocianato (-NCS)..., incloent-hi els anions senzills que tenien un nom curt en la nomenclatura anterior, que és la que encara s'empra en els articles i les bases de dades com *Chemical Abstracts* (CA).

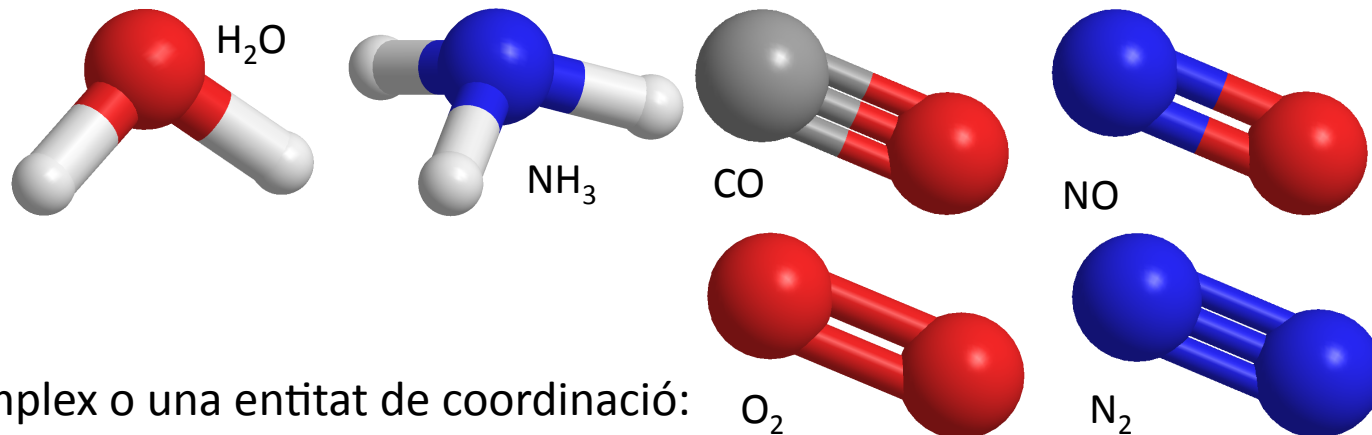


# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (3)

Lligand	Nom
O <sub>2</sub>	dioxigen
N <sub>2</sub>	dinitrogen
NH <sub>3</sub>	ammina
H <sub>2</sub> O	aqua
CO	carbonil
NO	nitrosil

Els lligands neutres i catiónics s'anomenen segons el seu nom corrent excepte NH<sub>3</sub>(ammina) i H<sub>2</sub>O (aqua). CO i NO s'anomenen carbonil i nitrosil, respectivament.



Per anomenar un complex o una entitat de coordinació:

1r) **S'esmenten els lligands per l'ordre alfabètic del seu nom** (no del seu símbol), obviant els prefixos multiplicatius.

2n) **S'esmenta, sense deixar-hi espai, el nom de l'àtom central.**

Si el complex és una molècula **neutra** o **catiònica**, no s'hi afegeix **cap terminació**. Pot afegir-s'hi l'estat d'oxidació o la càrrega global, per aclarir.

Si el complex és un **anió**, s'hi afegeix la **terminació -at** i s'hi indica l'estat d'oxidació de l'àtom central o la càrrega global.

# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (4)

- $[\text{CoCl}_3(\text{OH}_2)_3]$  triaquatriclorocobalt (CA)  
**triquatriclorurocobalt(III)** o  
triquatriclorurocobalt (IUPAC)
- $[\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2]$  diamminadibromocoure (CA)  
**diamminadibromurocoure(II)** o  
diamminadibromurocoure (IUPAC)
- $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  pentaamminaclorocobalt(2+) (CA)  
**pentaamminaclorurocobalt(III)** o  
pentaamminaclorurocobalt(2+) (IUPAC)
- $[\text{FeBr}_2(\text{OH}_2)_4]^+$  tetraaquadibromoferro(1+) (CA)  
**tetraaquadibromuroferro(III)** o  
tetraaquadibromuroferro(1+) (IUPAC)
- $[\text{CoCl}_4(\text{NH}_3)_2]^-$  diamminatetraclorocobaltat(1-) (CA)  
**diamminatetraclorurocobaltat(III)** o  
diamminatetraclorurocobaltat(1-) (IUPAC)
- $[\text{NiBr}_2\text{Cl}_2]^{2-}$  dibromodicloroniquelat(2-) (CA)  
**dibromurodicloruroniquelat(II)** o  
dibromurodicloruroniquelat(2-) (IUPAC)

# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (5)

En els metalls clàssics es manté el nom llatí: *ferrat*, *cuprat*, *aurat*, *argentat*...

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  **dicianuroargentat(I)**

$[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$  **tetracianuroaurat(III)**

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  **hexacianuroferrat(II)**

$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$  **pentacianuronitrosilferrat(II)**

Els compostos de coordinació formats per entitats de coordinació catióniques o aniòniques s'anomenen seguint el procediment per a la resta de sals: **nom de l'anió + de + nom del catió**. Ex.:

$[\text{MnCl}(\text{OH}_2)_5]\text{NO}_3$  **nitrat de pentaquacloromanganès(1+)** (CA)  
**nitrat de pentaquacloromanganès(II)** o  
mononitrat de pentaquacloromanganès (IUPAC)

$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  **tetracloroplatinat(2-)** de potassi (CA)  
**tetracloroplatinat(II) de potassi** o  
tetracloroplatinat de dipotassi (IUPAC)

$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_3[\text{FeF}_6]_2$  **hexafluoroferrat(3-)** de hexaamminaferró(2+) (CA)  
**hexafluoroferrat(III) de hexaamminaferró(II)** o  
bis(hexafluoroferrat) de tris(hexaamminaferró) (IUPAC)

## Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (6)

El **nombre de lligands** s'indica amb els prefixos *di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-*... si el lligand és simple.

En el cas dels **ligands més complicats**, el nom apareix entre **parèntesis** després del prefix *bis-, tris-, tetraquis-, pentaquis-, hexaquis-*...

En els **compostos polinuclears**, el nombre de vegades que apareix un **metall** s'indica també amb els prefixos *di-, tri-, tetra-*...

Tots aquests prefixos no modifiquen l'ordre alfabètic dels lligands.

<b>Nre.</b>	<b>Lligands simples</b>	<b>Lligands complicats</b>	<b>Metalls</b>
2	di	bis	di
3	tri	tris	tri
4	tetra	tetraquis	tetra
5	penta	pentaquis	penta
6	hexa	hexaquis	hexa

## Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

### Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (7)

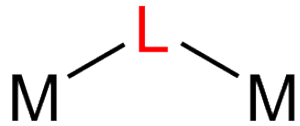
Els **l·ligands ambidentats** (que poden coordinar de dues maneres distintes) s'anomenaven tradicionalment amb un nom propi per a cada mode de coordinació o anteposant al nom comú del l·ligand el símbol de l'àtom donador.

En l'actualitat, la IUPAC ha adoptat el **conveni  $\kappa$  (kappa)**. Per distingir els dos compostos (isòmers) s'ha d'afegir al final del nom del l·ligand la lletra grega  $\kappa$  (kappa) seguida del símbol de l'àtom donador en cursiva. La lletra  $\kappa$  pot dur un superíndex ( $\kappa^n$ ) per tal d'indicar el nombre d'àtoms donadors d'un mateix tipus.

<b>Lligand</b>	<b>Nom</b>	<b>A-Nom</b>	<b>Nom-<math>\kappa</math>-A</b>
-SCN <sup>-</sup>	tiocianato	S-tiocianato	tiocianato- $\kappa$ S
-NCS <sup>-</sup>	isotiocianato	N-tiocianato	tiocianato- $\kappa$ N
-OCN <sup>-</sup>	cianato	O-cianato	cianato- $\kappa$ O
-NCO <sup>-</sup>	isocianato	N-cianato	cianato- $\kappa$ N
-ONO	nitrito	O-nitrito	nitrito- $\kappa$ O
-NO <sub>2</sub>	nitro	N-nitrito	nitrito- $\kappa$ N

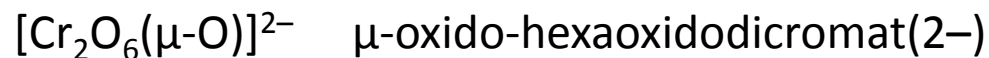
# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (8)



La formulació/nomenclatura dels **ligands pont** es fa anteposant la lletra grega  $\mu$ - (mu) al símbol/nom del lligand en qüestió. En nomenclatura, el lligand pont s'assenyala entre la resta de lligands mitjançant guionets. Ex.: ammina- $\mu$ -cloruro-cloruro.

Si el lligand pont apareix més d'una vegada, s'han d'emprar els prefixos multiplicadors. Ex.: tri- $\mu$ -cloruro-cloruro. Els lligands pont s'anomenen respectant l'ordre alfabètic. Un lligand pont s'anomena abans que el corresponent lligand terminal. En canvi, en la fórmula, el lligand pont apareix després del lligand terminal corresponent. Ex.:



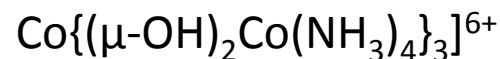
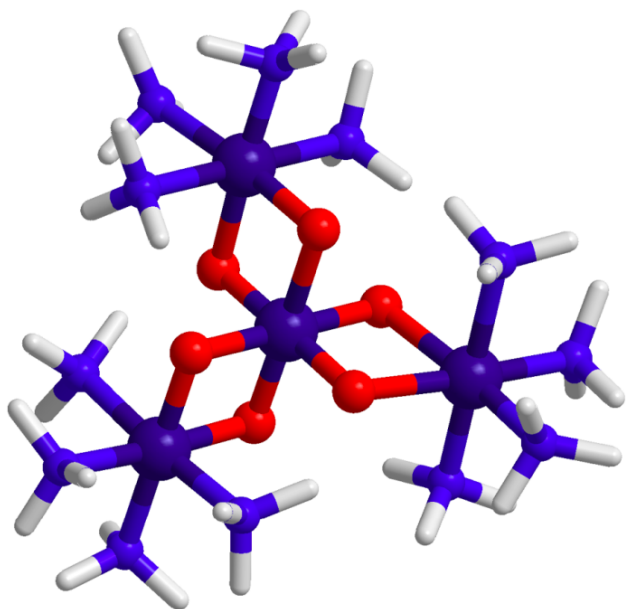
Quan el lligand pont connecta **més de dos metalls**, el nombre de metalls units s'ha d'indicar amb un **subíndex**. Ex.:  $\mu_3$ -oxido-di- $\mu$ -oxido-trioxido. S'anomenen en ordre de complexitat decreixent.



# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (9)

El conveni  $\kappa$  s'utilitza junt amb la lletra  $\mu$  quan és necessari especificar-hi quins àtoms centrals estan connectats i a través de quins lligands. Ex.:

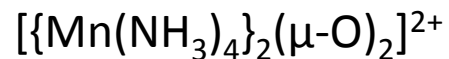
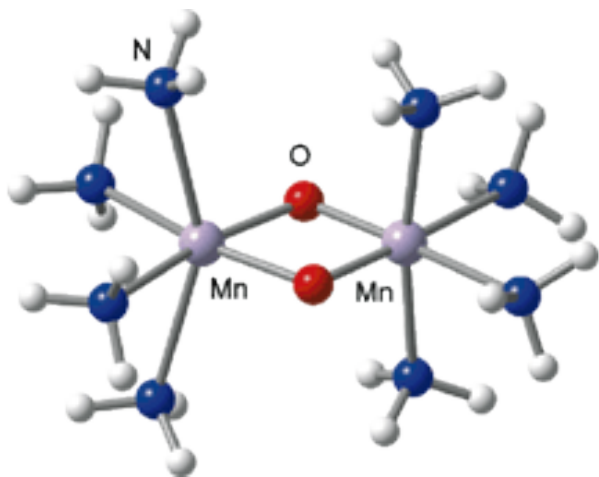


dodecaammina-1 $\kappa^4\text{N}$ ,2 $\kappa^4\text{N}$ ,3 $\kappa^4\text{N}$ -hexa- $\mu$ -hidroxido-1:4 $\kappa^4\text{O}$ -2:4 $\kappa^4\text{O}$ -3:4 $\kappa^4\text{O}$ -tetracobalt(6+)

# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (10)

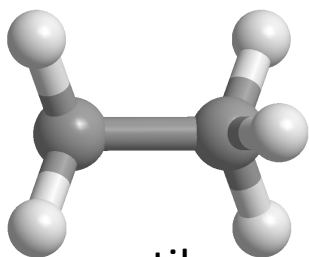
En el cas particular de **complexos centrosimètrics**, es pot **anomenar només una meitat** i anteposar el **prefix *bis-*** al nom. Ex.:



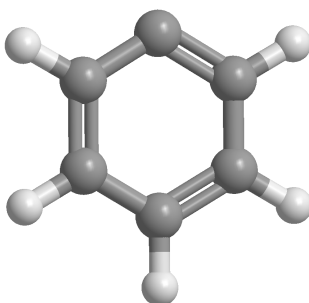
di- $\mu$ -oxido-bis(tetraamminemanganès)(2+)

# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

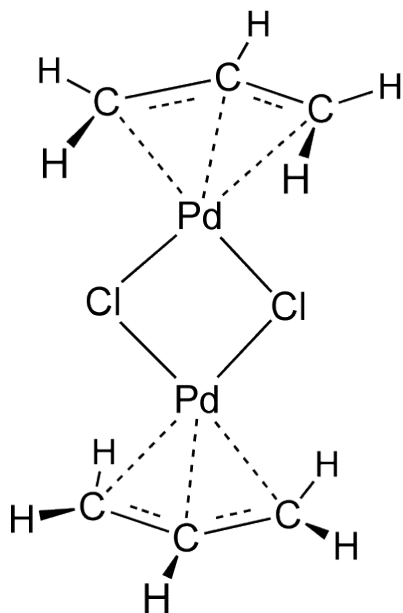
## Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (11)



etil



fenil



Els **radicals** derivats dels hidrocarburs es consideren **negatiu** en el càlcul del nombre d'oxidació. Es poden anomenar, però, sense la terminació -o.

En els **complexos organometàl·lics** l'**hapticitat** (del grec *hapto* = agarrar) és el **nombre d'àtoms contigus d'un lligand connectats al metall**. S'indica amb **un superíndex sobre la lletra grega eta,  $\eta^n$** . Ex.:

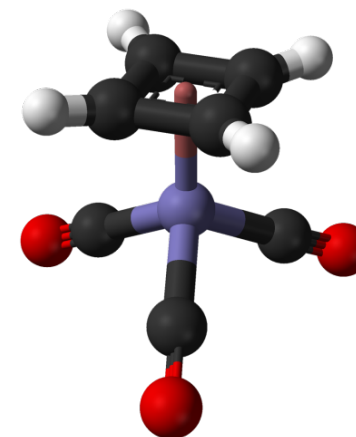
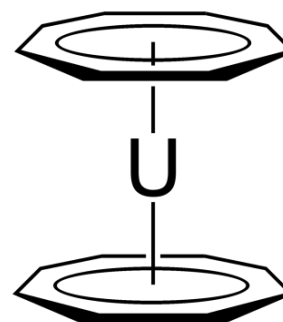
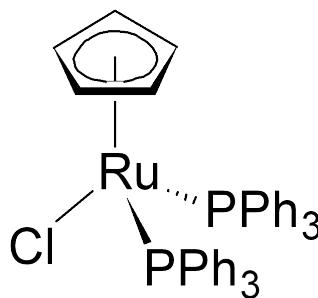
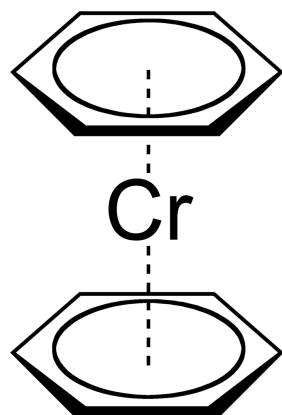
di- $\mu$ -cloruro-bis( $\eta^3$ -al·lil)pal·ladi

bis( $\eta^6$ -benzè)crom

( $\eta^5$ -ciclopentadienil)clorobis(trifenilfosfà)ruteni

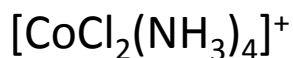
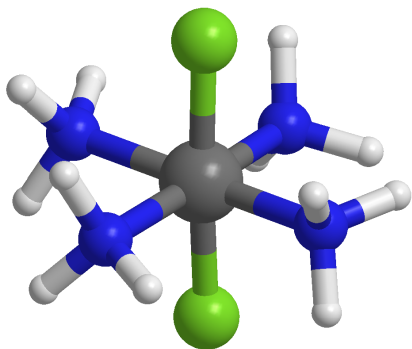
bis( $\eta^8$ -ciclooctatetraè)urani

tricarbonil( $\eta^4$ -ciclobutadienil)ferro(1+)



# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (12)



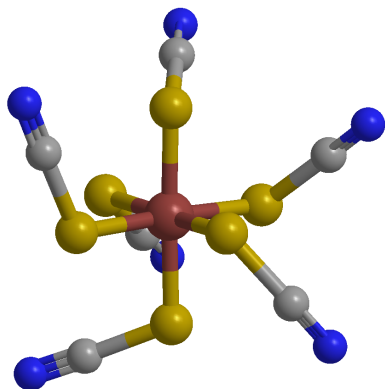
### Exemples:

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  = clorur de tetraamminadiclorurocobalt(III)

$(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{NCS})_6]$  = hexa(tiocianato- $\kappa\text{N}$ )platí(IV) d'amoni

$[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4$  = sulfat de bis(etilendiamina)cobre(II)

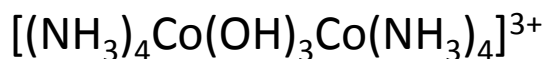
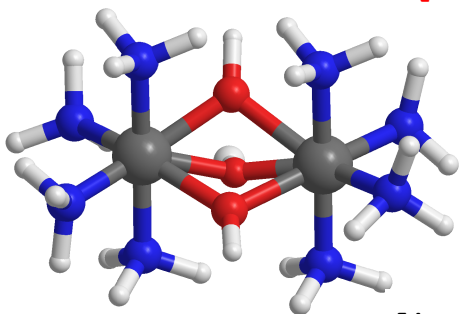
$[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2][\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  = diaquabis(oxalato)manganat(III) de bis(metilamina)argent(I)



$[(\text{NH}_3)_4\text{Co}-(\text{OH})_3-\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$  = nitrat de tris-( $\mu$ -hidroxido)-bis(tetraamminacobalt)(3+)

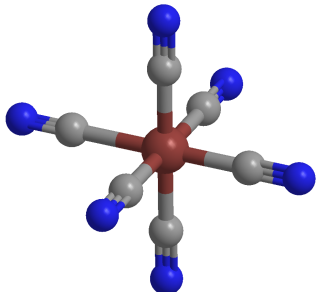
$[\text{Co}(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$  = clorur de (acetilacetato)tetraaquacobalt(II)

$[\text{PtClNO}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NH}_3)_3]_3(\text{PO}_4)_2$  = fosfat de triamminacloruroetilènitrito- $\kappa\text{N}$ -platí(IV)



# Tema 1. Compostos de coordinació dels metalls de transició

## Nomenclatura i formulació dels compostos de coordinació (13)

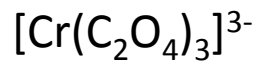
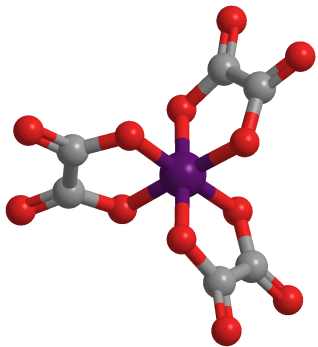


$[(\text{NH}_3)_4\text{Cr}-\text{OH}-\text{Fe}(\text{en})_2](\text{SO}_4)_2$  = sulfat de tetraamminacrom(III)- $\mu$ -hidroxido-bis(etilendiamina)ferro(II)

sulfat de tetraammina- $1\kappa^4N$ -bis(etilendiamina- $2\kappa^2N,N'$ )- $\mu$ -hidroxido-ferro(II)

$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  = hexacianuroferrat(III) de sodi (ferricianur de sodi)

$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  = hexacianuroferrat(II) de sodi (ferrocianur de sodi)

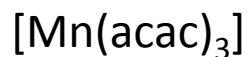
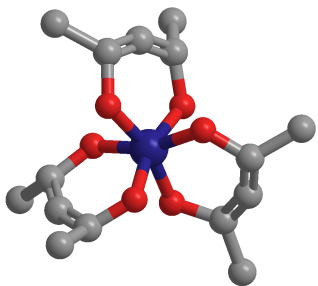


$\text{Li}_2[\text{PtCl}_6]$  = hexacloruroplatinat(IV) de liti

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  = tris(oxalato)cromat(III) de potassi

$[\text{Mn}(\text{acac})_3]$  = tris(acetilacetonato)manganès(III)

$[\text{VO}(\text{acac})_2]$  = bis(acetilacetonato)vanadil = bis(acetilacetonato)oxidovanadi(IV)



$[\text{CpFe}(\text{CO})-(\text{CO})_2-\text{Fe}(\text{CO})\text{Cp}]$  = di- $\mu$ -carbonil-bis[carbonil-( $\eta^5$ -ciclopentadienil)ferro]

hydrogen 1 <b>H</b> 1.0079																	helium 2 <b>He</b> 4.0026	
lithium 3 <b>Li</b> 6.941	beryllium 4 <b>Be</b> 9.0122										boron 5 <b>B</b> 10.811	carbon 6 <b>C</b> 12.011	nitrogen 7 <b>N</b> 14.007	oxygen 8 <b>O</b> 15.999	fluorine 9 <b>F</b> 18.998	neon 10 <b>Ne</b> 20.180		
sodium 11 <b>Na</b> 22.990	magnesium 12 <b>Mg</b> 24.305										aluminium 13 <b>Al</b> 26.982	silicon 14 <b>Si</b> 28.086	phosphorus 15 <b>P</b> 30.974	sulfur 16 <b>S</b> 32.065	chlorine 17 <b>Cl</b> 35.453	argon 18 <b>Ar</b> 39.948		
potassium 19 <b>K</b> 39.098	calcium 20 <b>Ca</b> 40.078	scandium 21 <b>Sc</b> 44.956	titanium 22 <b>Ti</b> 47.867	vanadium 23 <b>V</b> 50.942	chromium 24 <b>Cr</b> 51.996	manganese 25 <b>Mn</b> 54.938	iron 26 <b>Fe</b> 55.845	cobalt 27 <b>Co</b> 58.933	nickel 28 <b>Ni</b> 58.693	copper 29 <b>Cu</b> 63.546	zinc 30 <b>Zn</b> 65.39	gallium 31 <b>Ga</b> 69.723	germanium 32 <b>Ge</b> 72.61	arsenic 33 <b>As</b> 74.922	selenium 34 <b>Se</b> 78.96	bromine 35 <b>Br</b> 79.904	krypton 36 <b>Kr</b> 83.80	
rubidium 37 <b>Rb</b> 85.468	strontium 38 <b>Sr</b> 87.62	yttrium 39 <b>Y</b> 88.906	zirconium 40 <b>Zr</b> 91.224	niobium 41 <b>Nb</b> 92.906	molybdenum 42 <b>Mo</b> 95.94	technetium 43 <b>Tc</b> [98]	ruthenium 44 <b>Ru</b> 101.07	rhodium 45 <b>Rh</b> 102.91	palladium 46 <b>Pd</b> 106.42	silver 47 <b>Ag</b> 107.87	cadmium 48 <b>Cd</b> 112.41	indium 49 <b>In</b> 114.82	tin 50 <b>Sn</b> 118.71	antimony 51 <b>Sb</b> 121.76	tellurium 52 <b>Te</b> 127.60	iodine 53 <b>I</b> 126.90	xenon 54 <b>Xe</b> 131.29	
caesium 55 <b>Cs</b> 132.91	barium 56 <b>Ba</b> 137.33	57-70 *	lutetium 71 <b>Lu</b> 174.97	hafnium 72 <b>Hf</b> 178.49	tantalum 73 <b>Ta</b> 180.95	tungsten 74 <b>W</b> 183.84	rhenium 75 <b>Re</b> 186.21	osmium 76 <b>Os</b> 190.23	iridium 77 <b>Ir</b> 192.22	platinum 78 <b>Pt</b> 195.08	gold 79 <b>Au</b> 196.97	mercury 80 <b>Hg</b> 200.59	thallium 81 <b>Tl</b> 204.38	lead 82 <b>Pb</b> 207.2	bismuth 83 <b>Bi</b> 208.98	polonium 84 <b>Po</b> [209]	astatine 85 <b>At</b> [210]	radon 86 <b>Rn</b> [222]
francium 87 <b>Fr</b> [223]	radium 88 <b>Ra</b> [226]	89-102 * *	lawrencium 103 <b>Lr</b> [262]	rutherfordium 104 <b>Rf</b> [261]	dubnium 105 <b>Db</b> [262]	seaborgium 106 <b>Sg</b> [266]	bohrium 107 <b>Bh</b> [264]	hassium 108 <b>Hs</b> [269]	meitnerium 109 <b>Mt</b> [268]	ununnilium 110 <b>Uun</b> [271]	unununium 111 <b>Uuu</b> [272]	ununbium 112 <b>Uub</b> [277]		ununquadium 114 <b>Uuq</b> [289]				

\* Lanthanide series

\*\* Actinide series

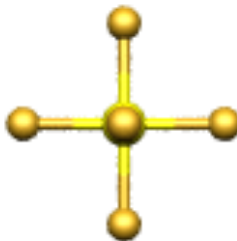
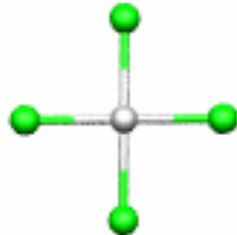
lanthanum 57 <b>La</b> 138.91	cerium 58 <b>Ce</b> 140.12	praseodymium 59 <b>Pr</b> 140.91	neodymium 60 <b>Nd</b> 144.24	promethium 61 <b>Pm</b> [145]	samarium 62 <b>Sm</b> 150.36	europium 63 <b>Eu</b> 151.96	gadolinium 64 <b>Gd</b> 157.25	terbium 65 <b>Tb</b> 158.93	dysprosium 66 <b>Dy</b> 162.50	holmium 67 <b>Ho</b> 164.93	erbium 68 <b>Er</b> 167.26	thulium 69 <b>Tm</b> 168.93	ytterbium 70 <b>Yb</b> 173.04
actinium 89 <b>Ac</b> [227]	thorium 90 <b>Th</b> 232.04	protactinium 91 <b>Pa</b> 231.04	uranium 92 <b>U</b> 238.03	neptunium 93 <b>Np</b> [237]	plutonium 94 <b>Pu</b> [244]	americium 95 <b>Am</b> [243]	curium 96 <b>Cm</b> [247]	berkelium 97 <b>Bk</b> [247]	californium 98 <b>Cf</b> [251]	einsteinium 99 <b>Es</b> [252]	fermium 100 <b>Fm</b> [257]	mendelevium 101 <b>Md</b> [258]	nobelium 102 <b>No</b> [259]



1. Repàs de conceptes bàsics
2. Acoblament Russell-Saunders.  
Acoblament  $JJ$



3. Configuracions, termes, nivells d'energia i microestats
4. Mètode de la factorització d'espín
5. Regles de Hund
6. Paràmetres de repulsió interelectrònica
7. Acoblament en elements pesants ( $JJ$ )





## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Conceptes bàsics (1)

La **configuració electrònica** dels àtoms polieletrònics consisteix en l'**enumeració ordenada dels orbitals ocupats i semioocupats**, i la indicació del nombre d'electrons.

L'ordre d'ompliment està basat en l'energia dels orbitals. Els orbitals s'omplinen de menor a major energia (**principi de construcció o *aufbau***).

Considerarem els **orbitals hidrogenoides**, és a dir, els obtinguts a partir de la solució de l'equació de Schrödinger per l'àtom d'hidrogen.

En el cas dels àtoms polieletrònics, hem d'introduir-hi una sèrie d'**aproximacions** que tinguin en compte que **l'àtom posseeix altres electrons que interaccionaran amb l'electró considerat** (l'energia del qual volem calcular).

Aquestes aproximacions modifiquen les energies dels orbitals hidrogenoides originals.

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Conceptes bàsics (2)

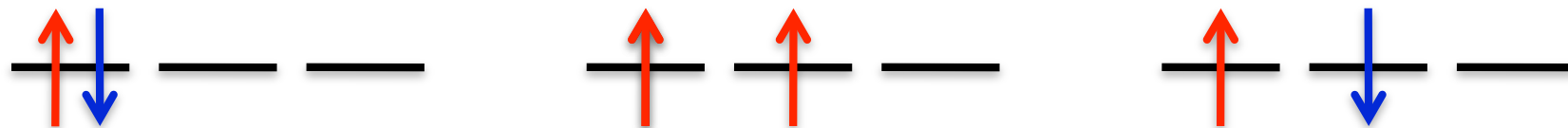
Les **interaccions coulombianes intereletròniques són de caràcter repulsiu** i faran que **l'energia de l'electró** (i, per tant, de l'orbital on aquest es trobe) **augmente**.

Per tal de quantificar les repulsions intereletròniques s'ha introduït l'**aproximació de l'apantallament**, és a dir, es considera que **la càrrega nuclear efectiva ha disminuït en un valor que és una funció del nombre i tipus d'electrons situats en nivells per davall de l'electró considerat**.

A més, hem de tenir en compte que **per a una determinada configuració electrònica hi ha diferents maneres de distribuir els electrons en els orbitals semioocupats**.

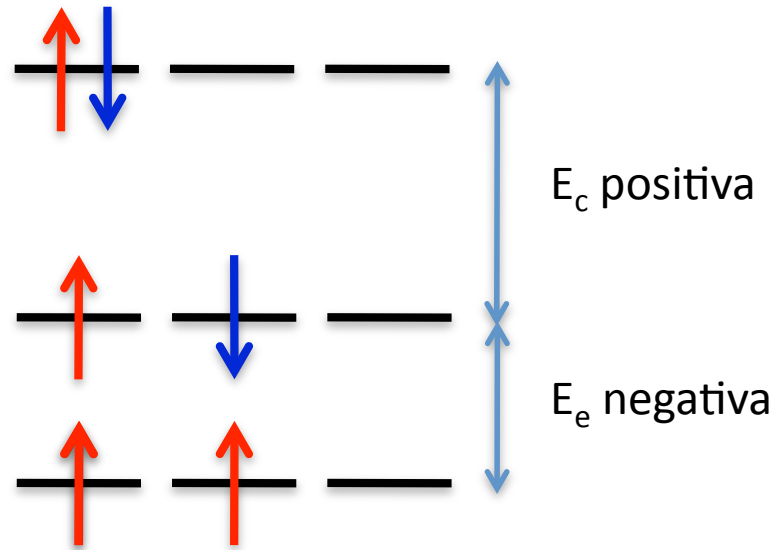
Aquestes formes de distribuir els electrons poden tenir **diferents energies** a causa de les interaccions coulombianes i de la correlació d'espín.

Així, si volem distribuir dos electrons en tres orbitals  $p$  degenerats ( $p_x$ ,  $p_y$  i  $p_z$ ), hem de considerar que **les repulsions coulombianes són majors si ambdós electrons ocupen el mateix orbital**.



## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Conceptes bàsics (3)



Tanmateix, si ambdós electrons se situen amb els **espins paral·lels**, tindrem una **configuració de menor energia** que si ambdós espins són antiparalels (per l'**energia de correlació d'espín** o **energia de bescanvi**).

La conclusió és que **no totes les maneres que hi ha de distribuir dos electrons en tres orbitals  $p$  degenerats tenen la mateixa energia**.

A **cada energia diferent la denominarem terme atòmic**. Cada terme atòmic pot estar format per **una o diverses formes de distribuir els electrons**.

A **cada forma de distribució dels electrons la denominarem microestat**.

#### Model vectorial de l'àtom

Aquest model assumeix que l'energia de cada microestat està determinada per la suma dels moments angulars dels electrons que es distribueixen en aquest microestat.

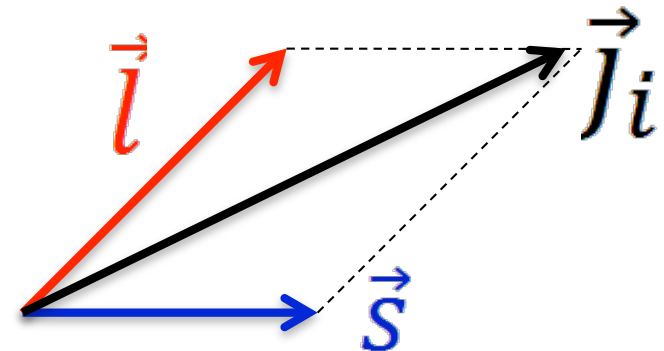
Cada electró posseeix dos moments angulars (ambdues són magnituds vectorials):

- 1) El moment angular orbital  $(\vec{l}_i)$
- 2) El moment angular d'espín  $(\vec{s}_i)$

L'energia total de l'àtom s'obté per acoblament (suma) dels dos moments angulars de tots els electrons.

L'acoblament dels dos moments angulars (orbital i d'espín) donarà lloc a un moment angular total:

$$(\vec{J}_i) \quad \vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$$



## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Conceptes bàsics (5)

Els moments angulars orbital ( $l$ ) i d'espín ( $s$ ) de cada electró estan quantitzats:

mòdul:  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$  ;  $\sqrt{s(s+1)}\hbar$

direcció (component z):  $m_l\hbar$  ;  $m_s\hbar$

$m_l = +l, l-1, \dots, 0, \dots, -l$ ;  $m_s = +s, s-1, \dots, 0, \dots, -s$

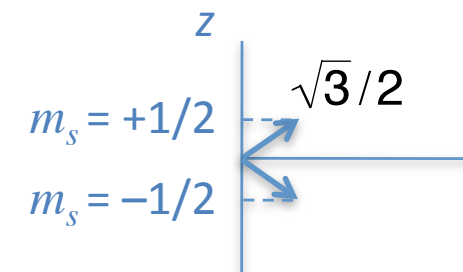
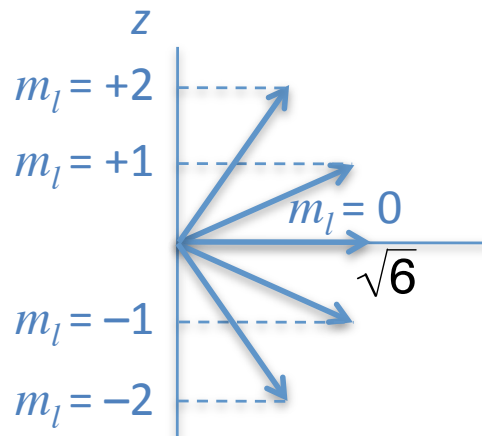
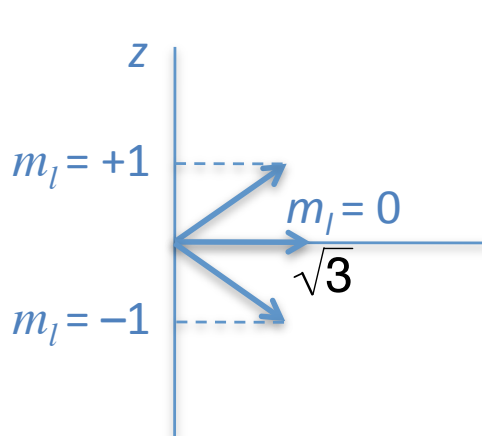
orbital s:  $l = 0$ ;  $m_l = 0$ ;

orbital p:  $l = 1$ ;  $m_l = +1, 0, -1$ ;

orbital d:  $l = 2$ ;  $m_l = +2, +1, 0, -1, -2$ ;

### Taules de multiplicitat

$l$	Símbol	$2l+1$	$s$	$2s+1$
0	s	1	0	1
1	p	3	1/2	2
2	d	5	1	3
3	f	7	3/2	4
			2	5
			5/2	6
			3	7
			7/2	8



## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Acoblament Russell-Saunders



H. N. Russell  
(1877-1957)

#### Acoblament dels moments angulars

Hi ha **dues situacions límit** en el càlcul del moment angular total d'un àtom:

**Acoblament LS (Russell-Saunders)**: els moments angulars (orbital i d'espín) de cada electró s'acoblen per separat per donar un moment angular total.

Tindrem un **moment angular orbital de l'àtom** ( $\vec{L}$ ), que serà la **suma dels moments angulars orbitals de cada electró** ( $\vec{l}_i$ ), i un **moment angular d'espín total** ( $\vec{S}$ ), que serà la **suma dels moments angulars d'espín de cada electró** ( $\vec{s}_i$ ):

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \qquad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

Finalment, els moments angulars totals orbital ( $\vec{L}$ ) i d'espín ( $\vec{S}$ ) s'acoblen per donar el moment angular total de l'àtom ( $\vec{J}$ ):

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Aquest tipus d'acoblament s'anomena Russell-Saunders o LS i és el que presenten els **àtoms lleugers** (fins al Br).



F. A. Saunders  
(1875-1963)

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Acoblament $JJ$

**Acoblament  $JJ$** : els moments angulars orbital ( $\vec{l}_i$ ) i d'espín ( $\vec{s}_i$ ) de cada electró s'acoblen per donar un moment angular total individual de cada electró ( $\vec{J}_i$ ):

$$\vec{J} = \vec{l} + \vec{s}$$

A continuació, els moments angulars totals individuals de cada electró ( $\vec{J}_i$ ) s'acoblen per donar el moment angular total de l'àtom ( $\vec{J}$ ):

$$\vec{J} = \sum_i \vec{J}_i$$

Aquest tipus d'acoblament s'anomena *acoblament  $JJ$*  i és el que presenten els **àtoms pesants** (a partir del Br). El tractament d'aquest acoblament es veurà al final d'aquest capítol.



## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

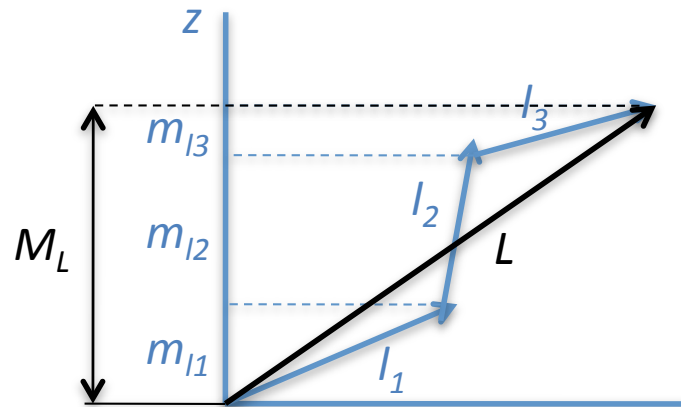
### Moment angular total

Com que els moments angulars orbital i d'espín de cada  $e^-$  estan quantitzats, els moments angulars totals també ho estaran:

$$L = \sum (l_i) \text{ amb } M_L = \sum (m_{l_i}) = L, L-1, \dots, 0, \dots, -L \quad (\text{multiplicitat} = 2L + 1)$$

$$S = \sum (s_i) \text{ amb } M_S = \sum (m_{s_i}) = S, S-1, \dots, 0, \dots, -S \quad (\text{multiplicitat} = 2S + 1)$$

$$J = L + S \text{ amb } M_J = |L + S| \dots |L - S| \text{ i } M_J = J, J-1, \dots, -J \quad (\text{multiplicitat} = 2J + 1)$$



## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Termes i nivells energètics (1)

$$2S+1L_J$$

Un **terme electrònic** es representa indicant els seus valors de  $L$  i de  $S$ . Hom assigna una lletra a cada valor de  $L$ , segons la taula 1.

Fins a  $L = 3$  els termes es representen amb les mateixes lletres (però en majúscules) que les dels orbitals atòmics ( $s$ ,  $p$ ,  $d$  i  $f$ ).

A partir de  $L = 4$  s'empren les lletres de l'alfabet a partir de la  $F$  (la lletra  $J$  no s'utilitza per evitar confusions).

El valor de  $S$  es representa mitjançant un superíndex que s'anteposa a la lletra del terme. El superíndex representa la multiplicitat d'espín:  $(2S + 1)$ .

Cada terme es representa com a:  $^{2S+1}L$  i la seua multiplicitat total, és a dir, el nombre de **microestats** que el componen serà  $(2S + 1) \cdot (2L + 1)$ .

Finalment, l'acoblament  $LS$  ens desdoblarà els termes en **nivells d'energia**.

Cada nivell d'energia posseeix un valor de  $J$ , que pot prendre els valors compresos entre  $|L + S| \dots |L - S|$ .

$L$	Símbol
0	$S$
1	$P$
2	$D$
3	$F$
4	$G$
5	$H$
6	$I$

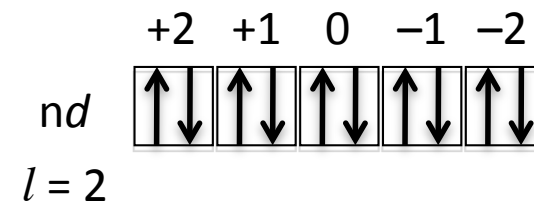
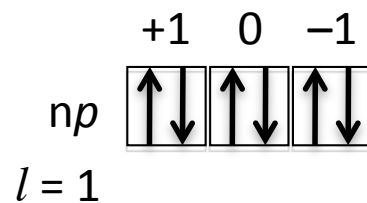
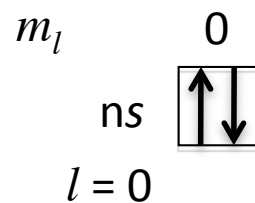
Taula 1

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Termes i nivells energètics (2)

Per **calcular els termes i nivells d'energia d'un àtom polieletrònic** hauríem de veure **totes les maneres possibles de distribuir tots els electrons** de l'àtom en tots els orbitals que tinga disponibles. Pot ser un treball molt llarg quan tenim àtoms amb molts electrons, ja que el nombre de possibilitats (és a dir, de microestats) seria molt gran.

Per sort, **els electrons d'una capa que està totalment ocupada, donen un únic terme amb  $L = 0$  i  $S = 0$** , és a dir, un terme  $^1S$ , i per tant s'exclouen del càlcul.

En un àtom polieletrònic **només hem de calcular els termes i nivells resultants de l'ocupació parcial dels orbitals situats en la capa de valència**.



en els tres casos:

$$M_L = \sum m_l = 0 \longrightarrow L = 0$$

$$M_S = \sum m_s = 0 \longrightarrow S = 0$$

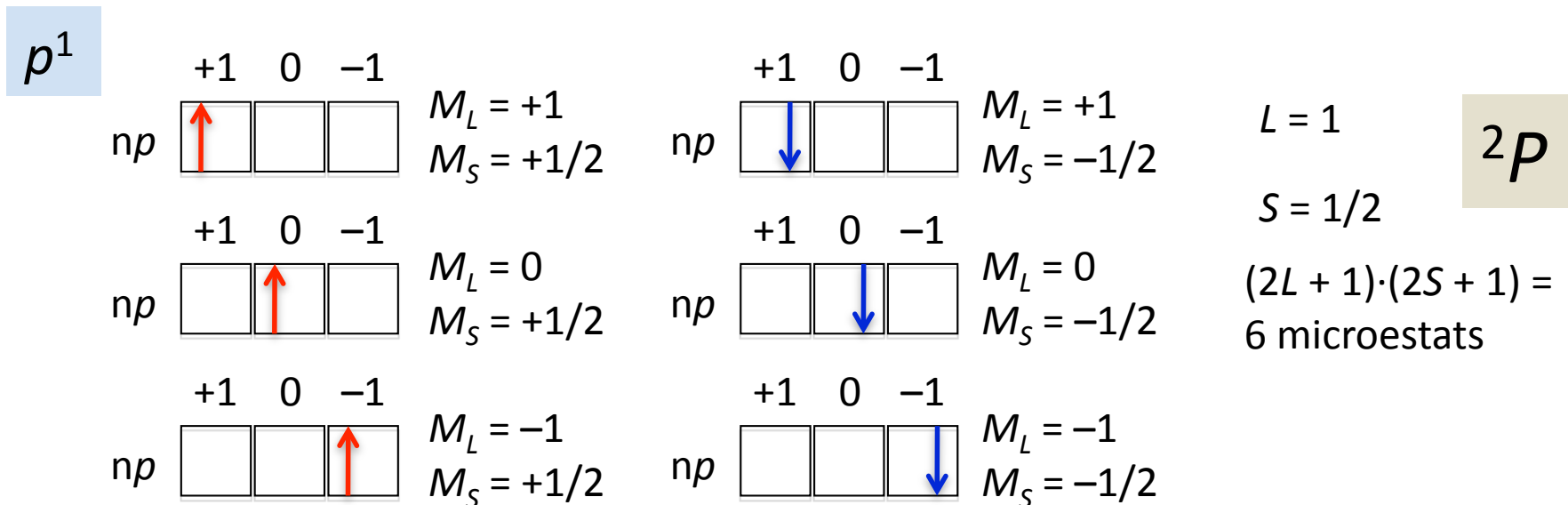
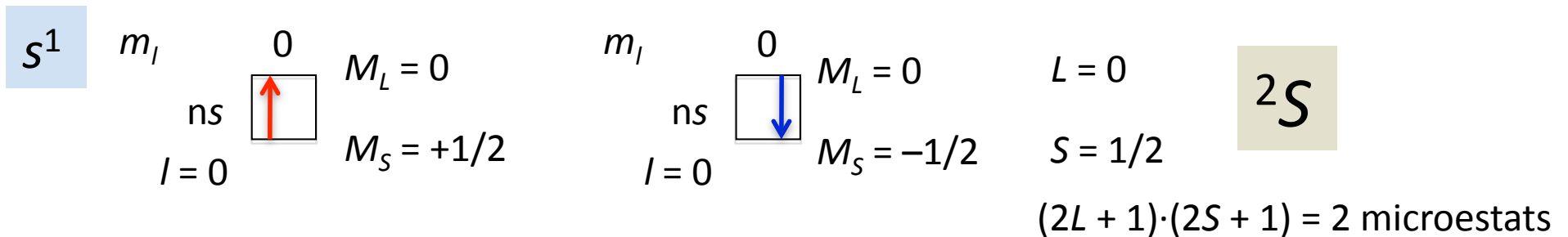
$^1S$

$$(2L + 1) \cdot (2S + 1) = 1 \text{ microestat}$$

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Termes i nivells energètics (3)

El **nombre de microestats** es defineix com el **nombre de possibles distribucions dels electrons en els orbitals disponibles** (respectant el **principi d'exclusió de Pauli**, és a dir, no poden haver-hi dos electrons amb els mateixos nombres quàntics).

Si només tenim un electró en la capa de valència,



## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Termes i nivells energètics (4)

**Conf. elect.**   **Símbol terme**

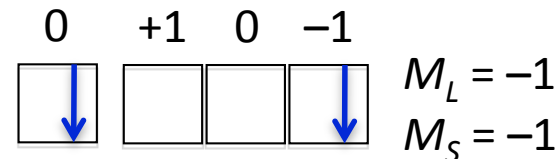
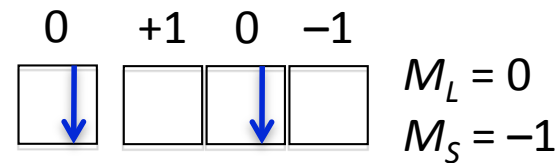
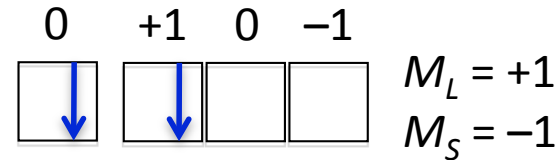
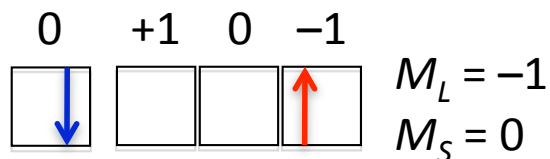
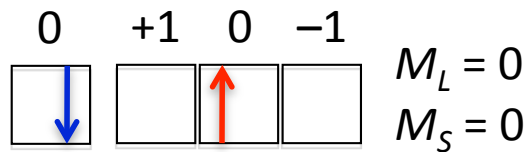
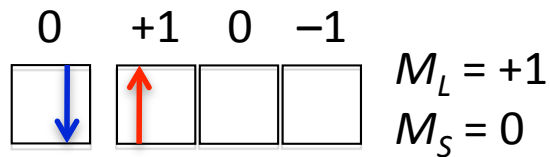
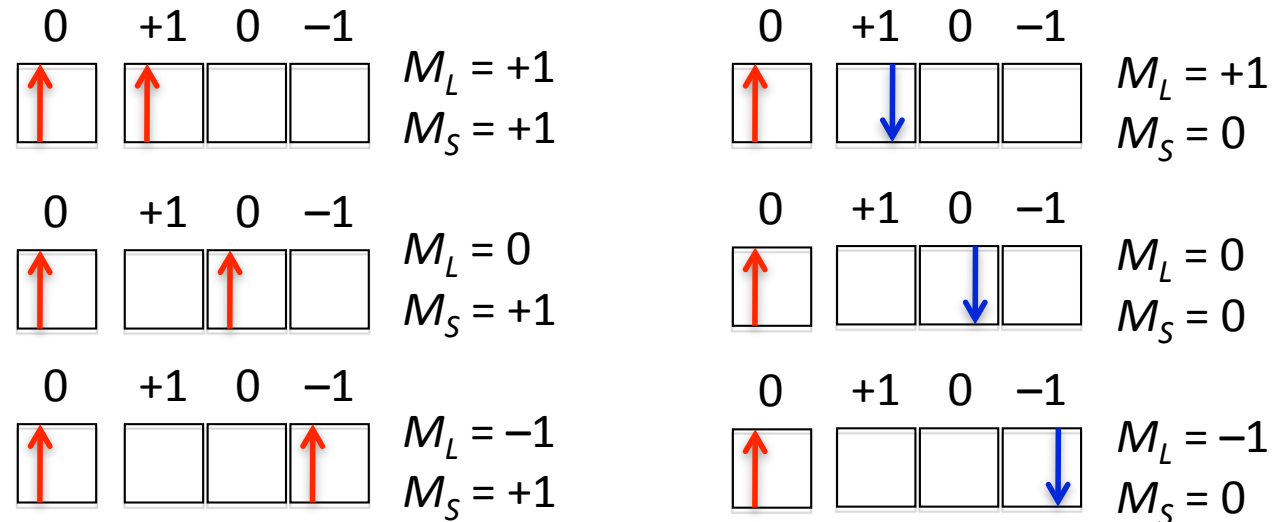
$s^1$	$^2S$
$p^1$	$^2P$
$d^1$	$^2D$
$f^1$	$^2F$

Taula 2

De la mateixa manera, es pot comprovar que per a una configuració electrònica  $d^1$  tindrem un terme  $^2D$ , etc. (taula 2).

Si tenim **dos electrons no equivalents** (situats en diferents capes),

$s^1p^1$



## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Termes i nivells energètics (5)

Per calcular els diferents termes energètics, agrupem les diferents combinacions en **una taula de microestats**.

		$M_S$					$M_S$					$M_S$			
			+1	0	-1			+1	0	-1			+1	0	-1
	+1	1	2	1		+1	1	1	1		+1		1		
$M_L$	0	1	2	1	=	0	1	1	1	+	0		1		
	-1	1	2	1		-1	1	1	1		-1		1		
		$2S$	×	$2P$	=		$3P$	+		$1P$					

La configuració electrònica  $s^1p^1$  dona els termes  $^3P$  i  $^1P$ . El nombre de microestats total s'expressa com segueix:

$$\sum (2L + 1) \cdot (2S + 1) = 3 \cdot 3 + 3 \cdot 1 = 12 \text{ microestats}$$

Si els electrons no són equivalents, el nombre de microestats és el producte del nombre de microestats de cada electró per separat:  $2 \cdot 6 = 12$ .

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Termes i nivells energètics (6)

Si tenim **dos electrons equivalents** (situats en la mateixa subcapa), alguns **microestats no seran possibles pel principi d'exclusió de Pauli**. Ex.: àtom de C (conf. elect.  $1s^2 2s^2 2p^2$ )

		$M_S$		
		+1	0	-1
$M_L$	+2		1	
	+1	1	2	1
	0	1	3	1
	-1	1	2	1
	-2		1	

TOTAL: 15 MICROESTATS

$p^2$	+1	0	-1	$M_L$	$M_S$
	↑	↑		+1	+1
	↑		↑	0	+1
		↑	↑	-1	+1
	↓		↓	+1	-1
	↓		↓	0	-1
		↓	↓	-1	-1
	↑↓			+2	0
	↑		↓	+1	0
	↑		↓	0	0
	↓	↑		+1	0
		↑↓		0	0
		↑	↓	-1	0
	↓		↑	0	0
		↓	↑	-1	0
			↑↓	-2	0



## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Termes i nivells energètics (7)

$p^2$

		$M_S$					$M_S$					$M_S$					
			+1	0				+1	0				+1	0			-1
	+2			1			+2		1			+2					
	+1	1	2	1			+1		1			+1	1	1	1		
$M_L$	0	1	3	1	=	0		1		+	0	1	2	1			
	-1	1	2	1		-1		1			-1	1	1	1			
	-2		1			-2		1			-2						

$(M_L)_{\max} = +2 \rightarrow L = 2; (M_S)_{\max} = 0 \rightarrow S = 0$   $^1D$

		$M_S$					$M_S$					$M_S$					
			+1	0				+1	0				+1	0			-1
	+2						+2					+2					
	+1	1	1	1			+1	1	1	1		+1					
$M_L$	0	1	2	1	=	0	1	1	1	+	0		1				
	-1	1	1	1		-1	1	1	1		-1						
	-2					-2					-2						

$(M_L)_{\max} = +1 \rightarrow L = 1; (M_S)_{\max} = +1 \rightarrow S = 1$   $^3P$

$^1S$

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Termes i nivells energètics (8)

Els termes derivats de la configuració electrònica  $p^2$  seran, per tant,  $^1D + ^3P + ^1S$ . Podem verificar-ne el resultat calculant la multiplicitat total:

$$\Sigma(2L + 1) \cdot (2S + 1) = 5 \cdot 1 + 3 \cdot 3 + 1 \cdot 1 = 15 \text{ microestats}$$

En general, és possible calcular el **nombre de microestats** com el **nombre de possibles maneres de distribuir  $n$  electrons en  $m$  buits** (en què  $m = 2 \times$  nombre d'orbitals degenerats, ja que en cada orbital l'electró pot entrar en dues posicions: amb l'espín  $+1/2$  o  $-1/2$ ). La **combinatòria** ens diu que aquest nombre és el coeficient binomial:

$$\binom{m}{n} = \frac{m!}{(m-n)!n!}$$

Per a les configuracions electròniques  $p^2$  i  $p^3$ , les combinacions són:

$$\binom{6}{2} = \frac{6!}{4!2!} = \frac{6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{4 \times 3 \times 2 \times 1 \times 2 \times 1} = 6 \times \frac{5}{2} = 15$$

$$\binom{6}{3} = \frac{6!}{3!3!} = \frac{6 \times 5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{3 \times 2 \times 1 \times 3 \times 2 \times 1} = 6 \times \frac{5}{2} \times \frac{4}{3} = 20$$

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Termes i nivells energètics (9)

### Identitat de simetria

Podem demostrar fàcilment que

$$\binom{m}{n} = \binom{m}{m-n}$$

i, per tant, les configuracions  $p^4$  i  $p^5$  són equivalents a les configuracions  $p^2$  i  $p^1$ , respectivament (**formalisme dels buits**).

Per la configuració electrònica  $d^2$  tenim 45 microestats:

$$\binom{10}{2} = \frac{10!}{8!2!} = 10 \times \frac{9}{2} = 45$$

El nombre de microestats pot ser prou gran (taula 3).

Necessitem un mètode per calcular d'una manera més ràpida els diferents termes energètics. Aquest mètode s'anomena **factorització d'espín**, perquè **divideix els microestats en grups** (subconfiguracions d'espín) **que tenen el mateix valor de  $M_S$** , és a dir, el mateix nombre d'electrons desaparellats.

<b>Conf.</b>	<b>Microestats elect.</b>
$p^1, p^5$	6
$p^2, p^4$	15
$p^3$	20
$d^1, d^9$	10
$d^2, d^8$	45
$d^3, d^7$	120
$d^4, d^6$	210
$d^5$	252

Taula 3

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Mètode de la factorització d'espín (1)

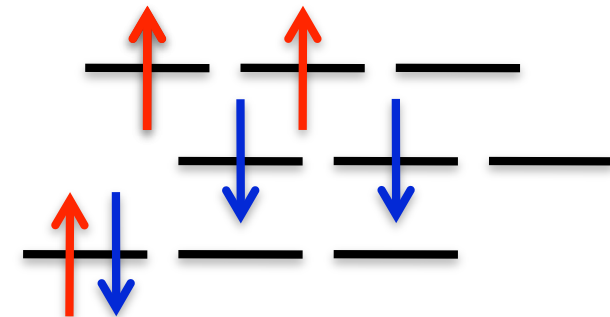
Els passos que cal seguir per determinar els termes i nivells d'energia pel mètode de factorització d'espín són els següents:

1. **Es divideixen els microestats en subconfiguracions amb el mateix valor de  $M_S$ .** En el cas de 2 electrons en 3 orbitals  $p$  degenerats, les possibles subconfiguracions d'espín serien:

Els dos electrons amb l'espín  $+1/2$  ( $p_\alpha^2$ )

Els dos electrons amb l'espín  $-1/2$  ( $p_\beta^2$ )

Un  $+1/2$  i l'altre  $-1/2$  ( $p_\alpha p_\beta$ )



Els valors de  $M_S (= \sum m_s)$  per a cada subconfiguració seran, per tant:  $M_S = 1, -1$  i  $0$ , respectivament.

2. **Es calcula el nombre de microestats de cada subconfiguració d'espín** (per descomptat, la suma del nombre de microestats de totes les subconfiguracions ha de ser igual al nombre total de microestats).

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Mètode de la factorització d'espín (2)

Per la **configuració  $p^2$**  (2 electrons i 6 bits; **15 microestats**) tindrem:

nombre de microestats de les subconfiguracions  $p_\alpha^2$  i  $p_\beta^2$ :

$$\binom{3}{2} = \frac{3!}{1! \cdot 2!} = \frac{3 \cdot 2}{2} = 3$$

perquè **tenim 2 electrons** i **tres possibles bits** per ocupar (recordem que **en aquestes subconfiguracions els electrons tenen fixat el seu espín  $+1/2$  o  $-1/2$** , respectivament).

Finalment, en la **subconfiguració  $p_\alpha p_\beta$**  tindrem:

$$\binom{3}{1} * \binom{3}{1} = \frac{3!}{2! \cdot 1!} * \frac{3!}{2! \cdot 1!} = 3 * 3 = 9$$

Podem comprovar fàcilment que el nombre de microestats total (15) és igual a la suma de microestats de cada subconfiguració ( $3 + 3 + 9 = 15$ ).

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Mètode de la factorització d'espín (3)

3. Es determinen **tots els valors possibles de  $M_L$  per a cada subconfiguració d'espín**. Si els agrupem, obtindrem els valors de  $L$ .

És necessari construir **totes les possibles distribucions de cada subconfiguració** i calcular-ne **el valor de  $M_L$  per a cadascuna d'aquestes** ( $M_L = \sum m_l$ ).

Així, per a la subconfiguració  $p_\alpha^2$  hi ha **3 formes** (3 microestats) **de distribuir els 2 electrons** (sempre amb l'espín +1/2).

+1	0	-1	$M_L$	$M_S$	+1	0	-1	$M_L$	$M_S$
↑	↑	□	+1	+1	↓	↓	□	+1	-1
↑	□	↑	0	+1	↓	□	↓	0	-1
□	↑	↑	-1	+1	□	↓	↓	-1	-1

Aquests microestats posseeixen un valor de  $M_L$  de: 1, 0 i -1. Aquests tres valors de  $M_L$  impliquen l'existència d'un terme parcial amb  $L = 1$  (és a dir, un terme parcial  $P$ ), ja que  $M_L = L, \dots, 0, \dots, L$ .

La subconfiguració  $p_\beta^2$  és anàloga a la  $p_\alpha^2$ , ja que els valors de  $m_l$  de cada electró no depenen del seu espín i, per tant, els valors de  $M_L$  que obtindrem seran els mateixos i el terme parcial serà  $P$  igualment.

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Mètode de la factorització d'espín (4)

Finalment, encara que la subconfiguració  $p_\alpha p_\beta$  planteja un major nombre de possibilitats (9 en total) podem calcular-les simplement **multiplicant els termes parcials d'una subconfiguració ( $p_\alpha$ ) pels de l'altra ( $p_\beta$ )**.

Ambdues subconfiguracions ( $p_\alpha$  i  $p_\beta$ ) tenen tres microestats cadascuna amb valors de  $M_L$  igual a 1, 0 i  $-1$ , és a dir, ambdues tenen  $L = 1$ .



Si multipliquem un terme parcial amb  $L = 1$  per un altre amb  $L' = 1$ , obtindrem els termes amb valors de  $L$  compresos entre  $|L + L'| \dots |L - L'|$ . En el cas que ens ocupa,  $L = 2, 1$  i  $0$ , que correspon als termes  $D, P$  i  $S$ , respectivament.

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Mètode de la factorització d'espín (5)

Una vegada calculats els valors de  $M_S$  i  $L$  per a cada subconfiguració d'espín, construïm la taula 4:

<b>Subconfiguració (microestats)</b>	$M_S$	$L$
$p_\alpha^2 (3)$	1	$P$
$p_\alpha p_\beta (9)$	0	$D, P, S$
$p_\beta^2 (3)$	-1	$P$

Taula 4

En aquesta taula podem veure que hi ha tres termes parcials  $P$  amb valors de  $M_S = 1, 0$  i  $-1$ , és a dir, amb valors de  $M_S$  compresos entre  $S$  i  $-S$  (en què  $S = 1$ ). Aquests termes parcials s'agrupen, per tant, en un terme  $^3P$ .

Els termes parcials  $D$  i  $S$  només hi apareixen amb el valor de  $M_S = 0$  i, per tant, són termes amb  $S = 0$  i es representaran com a  $^1D$  i  $^1S$ , respectivament.

Per aplicar el mètode de la factorització d'espín d'una manera general podem construir una taula que ens done els termes parcials resultants de l'ocupació dels diferents orbitals per una sèrie d'espín senzill ( $e_\alpha^n$  o  $e_\beta^n$ ).

$n$	0	1	2	3	4	5	6	7
orbital $s$	$S$	$S$						
orbital $p$	$S$	$P$	$P$	$S$				
orbital $d$	$S$	$D$	$PF$	$PF$	$D$	$S$		
orbital $f$	$S$	$F$	$PFH$	$SDFGI$	$SDFGI$	$PFH$	$F$	$S$

Taula 5



## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Mètode de la factorització d'espín (6)

Passem ara a calcular els termes de la configuració electrònica  $d^2$  (45 microestats):  
nombre de microestats de les subconfiguracions  $d_\alpha^2$  i  $d_\beta^2$ :

$$\binom{5}{2} = \frac{5!}{3! \times 2!} = \frac{5 \times 4 \times 3 \times 2 \times 1}{3 \times 2 \times 1 \times 2 \times 1} = 10$$

nombre de microestats de la subconfiguració  $d_\alpha d_\beta$ :  $\binom{5}{1} \times \binom{5}{1} = 5 \times 5 = 25$

termes parcials derivats de les subconfiguracions  $d_\alpha^2$  i  $d_\beta^2$  (taula 5):  $P, F$

termes parcials derivats de la subconfiguració  $d_\alpha d_\beta$  (taula 5):  $D \times D = S, P, D, F, G$

Per tant, la conf. elect.  $d^2$  dona els termes  ${}^3P + {}^3F + {}^1S + {}^1D + {}^1G$ .

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Regles de Hund (1)

Per determinar el terme energètic de més baixa energia (fonamental) s'han establert **tres regles**:

- 1) El **terme de menor energia és el que posseeix la màxima multiplicitat d'espín** (valor màxim de  $2S + 1$ , que correspon a un valor màxim de  $S$ , és a dir, un **nombre màxim d'electrons desaparellats**).
- 2) Si dos termes tenen **el mateix valor de  $S$** , el de menor energia serà el que **tinga un valor màxim de  $L$** .
- 3) Quan s'introdueix l'acoblament  $LS$ , **el nivell de menor energia serà el que tinga el valor màxim (mínim) de  $J$**  quan el nombre d'electrons siga major (menor) que els de la configuració de capa semiplena.

En el cas d'una **capa semiplena el valor de  $L$  és sempre 0** per al terme fonamental i, per tant, no existeix acoblament  $LS$  (és nul quan  $L$  o  $S$  són nuls).

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Regles de Hund (2)

Retornem al cas  $p^2$  per **aplicar l'acoblament  $LS$  a cada terme i calcular els nivells d'energia en què es desdoblen.**

Com ja vam esmentar, **l'acoblament  $LS$**  resultarà en un moment angular total de l'àtom, ( $J$ ), els valors del qual estaran compresos entre  $|L + S| \dots |L - S|$ .

Així, el **terme  $^3P$  ( $S = 1$  i  $L = 1$ )** donarà els valors de  $J = 2, 1$  i  $0$ . Això produirà que el **terme  $^3P$**  es desdoble en els **nivells  $^3P_2$ ,  $^3P_1$  i  $^3P_0$** . El nombre de microestats de cada nivell seria  $(2J+1)$ , és a dir, 5, 3 i 1, respectivament. Per descomptat, es verifica que la suma de les multiplicitats de cada nivell és igual al nombre de microestats del terme:  $5 + 3 + 1 = 3 \times 3 = 9$ .

Els termes  **$^1S$  i  $^1D$**  no es desdoblen, perquè en ambdós casos  $S = 0$ .

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Regles de Hund (3)

Per resumir l'esquema energètic de la configuració  $2p^2$ , direm que aquesta posseeix **15 microestats degenerats** que es divideixen en **tres termes energètics** ( $^3P$ ,  $^1D$  i  $^1S$ ) quan apliquem les **repulsions intereletròniques**.

El terme  $^3P$  es desdobra en **3 nivells** ( $^3P_2$ ,  $^3P_1$  i  $^3P_0$ ) si apliquem l'**acoblament LS** i els altres dos no es desdoblen.

Finalment, per determinar el **terme fonamental** (el de menor energia) aplicarem les regles de Hund:

**El terme fonamental serà el  $^3P$**  (el de major multiplicitat). El nivell fonamental serà el  $^3P_0$  (perquè és el de menor  $J$ , ja que la configuració  $2p^2$  no arriba a ser de capa semiplena).

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Regles de Hund (4)

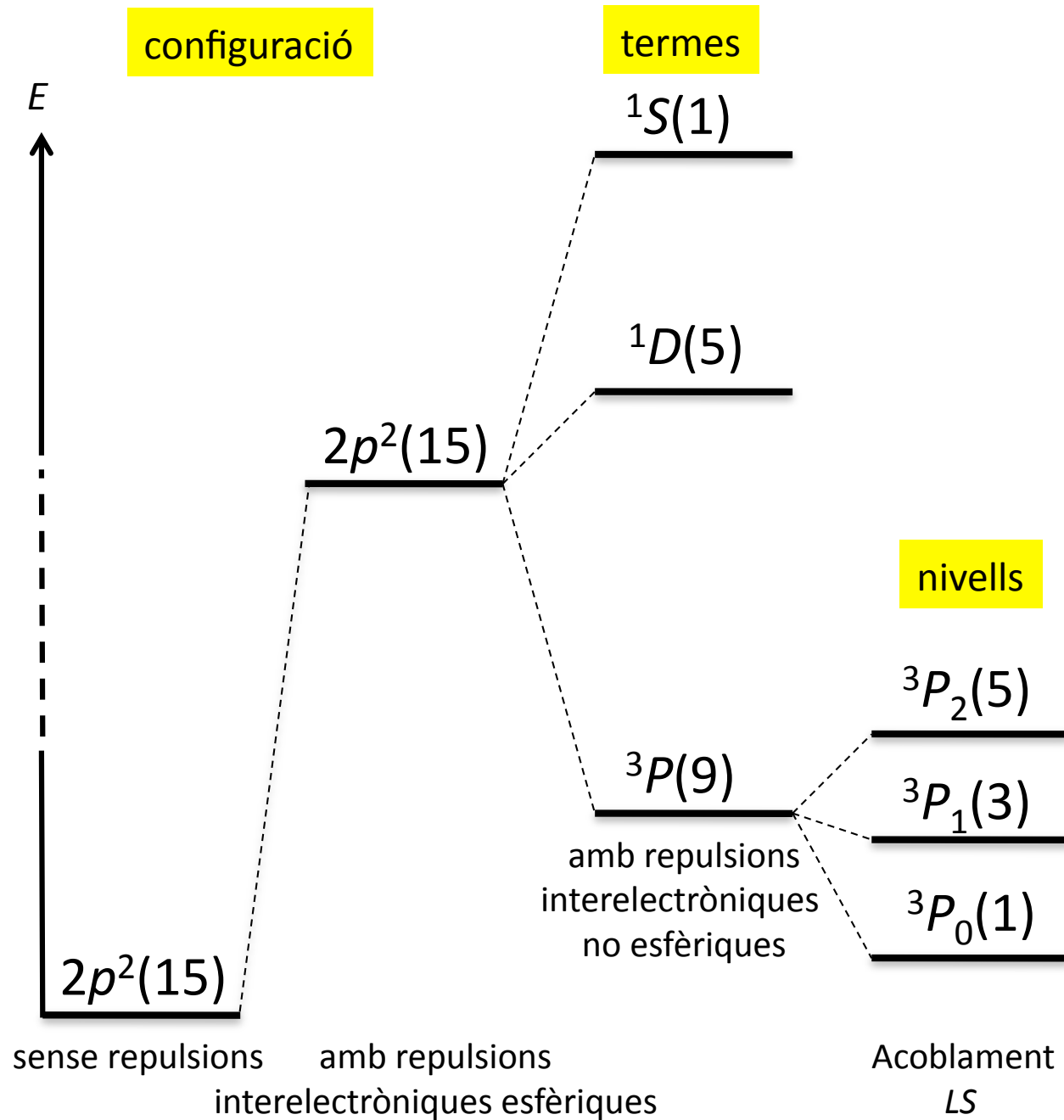


Figura 1

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Regles de Hund (5)

La configuració  $2d^2$  tindrà 45 microestats degenerats que es divideixen en cinc termes energètics ( ${}^3P + {}^3F + {}^1S + {}^1D + {}^1G$ ) en aplicar les repulsions interelectròniques.

De nou, el terme  ${}^3P$  ( $S = 1$  i  $L = 1$ ) es desdoblarà en els nivells  ${}^3P_2$ ,  ${}^3P_1$  i  ${}^3P_0$ .

El terme  ${}^3F$  ( $S = 1$  i  $L = 3$ ) es desdoblarà en els nivells  ${}^3F_4$ ,  ${}^3F_3$  i  ${}^3F_2$ .

El nombre de microestats de cada nivell d'aquest terme serà  $(2J+1)$ , és a dir, 9, 7 i 5, respectivament. S'ha de verificar que la suma de les multiplicitats de cada nivell és igual al nombre de microestats del terme:  $9 + 7 + 5 = 7 \times 3 = 21$ .

Els termes  ${}^1S$ ,  ${}^1D$  i  ${}^1G$  no es desdoblen, perquè en els tres casos  $S = 0$ .

Segons les regles de Hund, el terme fonamental serà el  ${}^3F$  (el de major multiplicitat d'espín i orbital). El nivell fonamental serà el  ${}^3F_2$  (per ser el de menor  $J$  ja que la configuració  $2d^2$  no arriba a ser de capa semiplena).

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Regles de Hund (6)

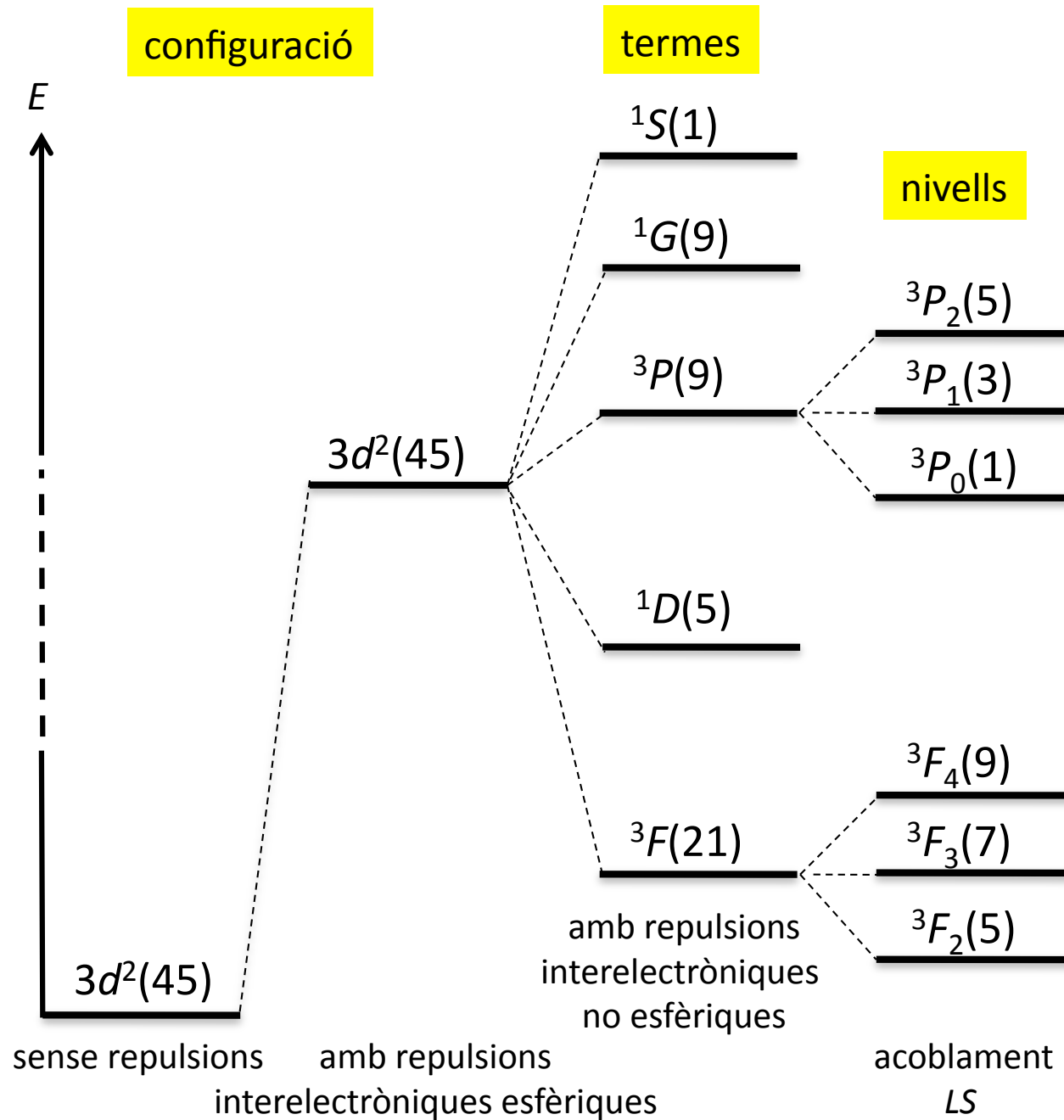


Figura 2

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Termes i nivells energètics

***Termes energètics que deriven de les configuracions electròniques  $s^n$ ,  $p^n$  i  $d^n$***

<b>n</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>s</b>	$^1S$	$^2S$				
<b>p</b>	$^1S$	$^2P$	$^3P$	$^4S$		
			$^1(S,D)$	$^2(P,D)$		
<b>d</b>	$^1S$	$^2D$	$^3(P,F)$	$^4(P,F)$	$^5D$	$^6S$
			$^1(S,D,G)$	$^2(P,2D,F,G,H)$	$^3(2P,D,2F,G,H)$	$^4(P,D,F,G)$
					$^1(2S,2D,F,2G,I)$	$^2(S,P,3D,2F,2G,H,I)$

Taula 6

Els termes de la mateixa multiciplitat s'han agrupat entre parèntesis.

El terme fonamental apareix en verd.



**Taula 7. Termes energètics que deriven de les configuracions electròniques  $f^n$**

$f^0$	$^1S$
$f^1$	$^2F$
$f^2$	$^3(P,F,H)$ $^1(S,D,G,I)$
$f^3$	$^4(S,D,F,G,I)$ $^2(P,2D,2F,2G,3H,I,K,L)$
$f^4$	$^5(S,D,F,G,I)$ $^3(3P,2D,4F,3G,4H,2I,2K,L,M)$ $^1(2S,4D,F,4G,2H,3I,K,2L,N)$
$f^5$	$^6(P,F,H)$ $^4(S,2P,3D,4F,4G,3H,3I,2K,L,M)$ $2(4P,5D,7F,6G,7H,5I,5K,3L,2M,N,O)$
$f^6$	$^7F$ $^5(S,P,3D,2F,3G,2H,2I,K,L)$ $^3(6P,5D,9F,7G,9H,6I,6K,3L,3M,N,O)$ $^1(4S,P,6D,4F,8G,4H,7I,3K,4L,2M,2N,Q)$
$f^7$	$^8S$ $^6(P,D,F,G,H,I)$ $^4(2S,2P,6D,5F,7G,5H,5I,3K,3L,M,N)$ $^2(2S,5P,7D,10F,10G,9H,9I,7K,5L,4M,2N,O)$

Els termes de la mateixa multiplicitat s'han agrupat entre parèntesis.

El terme fonamental hi apareix en verd.

Què podem dir sobre l'ordre energètic de la resta d'estats (**estats excitats**)?

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Paràmetres de repulsió intereletrònica (1)

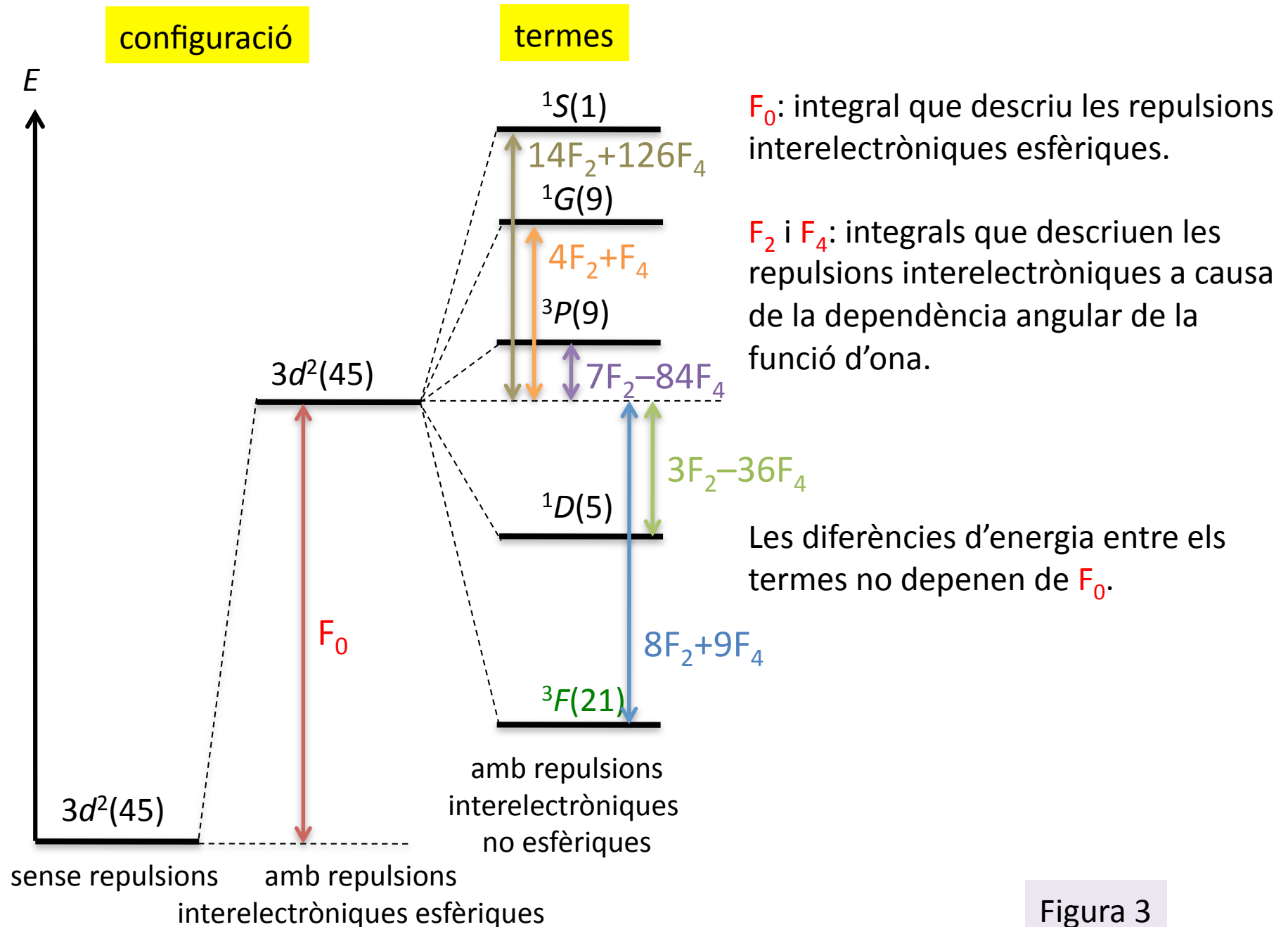


Figura 3

<i>Conf.</i>	<i>Termes</i>	<i>Dif. energia</i>
$d^2, d^8$	$^1S - ^3F$	$22B + 7C$
	$^1G - ^3F$	$12B + 2C$
	$^3P - ^3F$	$15B$
	$^1D - ^3F$	$5B + 2C$
	$^1S - ^1D$	$17B + 5C$
	$^3P - ^1D$	$10B - 2C$
$d^3, d^7$	$^2P - ^4F$	$9B + 3C$
	$^2G - ^4F$	$4B + 3C$
	$^2H - ^4F$	$9B + 3C$
	$^4P - ^4F$	$15B$
	$^2G - ^2H$	$-5B$
$d^4, d^6$	$^3D - ^5D$	$16B + 4C$
	$^3G - ^5D$	$9B + 4C$
	$^3H - ^5D$	$4B + 4C$
	$^3D - ^3H$	$12B$
	$^3G - ^3H$	$5B$
$d^5$	$^4G - ^6S$	$10B + 5C$
	$^4F - ^6S$	$22B + 7C$
	$^4D - ^6S$	$17B + 5C$
	$^4P - ^6S$	$7B + 7C$
	$^2I - ^6S$	$11B + 8C$
	$^2H - ^6S$	$13B + 10C$

## PARÀMETRES DE RACAH

Racah recomana l'ús d'uns altres paràmetres que simplifiquen les expressions de les diferències d'energia entre els distints termes. La taula 8 dona les diferències d'energia entre els termes de les configuracions  $d^n$ .

Els paràmetres de Racah estan relacionats amb els paràmetres  $F$ :

$$A = F_0 - 49F_4 \quad B = F_2 - 5F_4 \quad C = 35F_4$$

Podem veure que **la diferència d'energia entre l'estat fonamental i els estats excitats de la mateixa multiplicitat només és funció de  $B$ .**

Els paràmetres  $B$  i  $C$  es determinen experimentalment a partir de l'espectre dels àtoms o ions en fase gas. Es constata que  $C \approx 4B$ .

**Taula 8. Diferència d'energia entre els termes que deriven de les configuracions electròniques  $d^n$**

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Paràmetres de repulsió intereletrònica (2)

	<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>
0	380 2,4	436 2,4	790 3,2	720 4,3	805 4,4	780 5,3	1025 4,1	
+1	583 3,4	585 4,2	655 4,1	680 4,6	764 4,5	798 5,5	1040 4,2	1220 4,0
+2	714 3,7	760 3,8	796 4,2	859 4,1	897 4,3	989 4,3	1042 4,4	1240 3,8
+3		886 4,0	933 4,0	950 4,3	1029 4,1	1080 4,2	1149 4,2	
+4			1038 4,1	1088 4,1	1122 4,2	1185 4,2	1238 4,2	

**Taula 9. Paràmetres de Racah ( $B$   $C/B$ ) per als ions lliures dels elements de transició**

Els paràmetres de Racah augmenten d'esquerra a dreta en la primera sèrie dels metalls de transició. Això és degut a l'augment de les repulsions intereletròniques com a conseqüència d'una major càrrega efectiva (menor radi iònic).

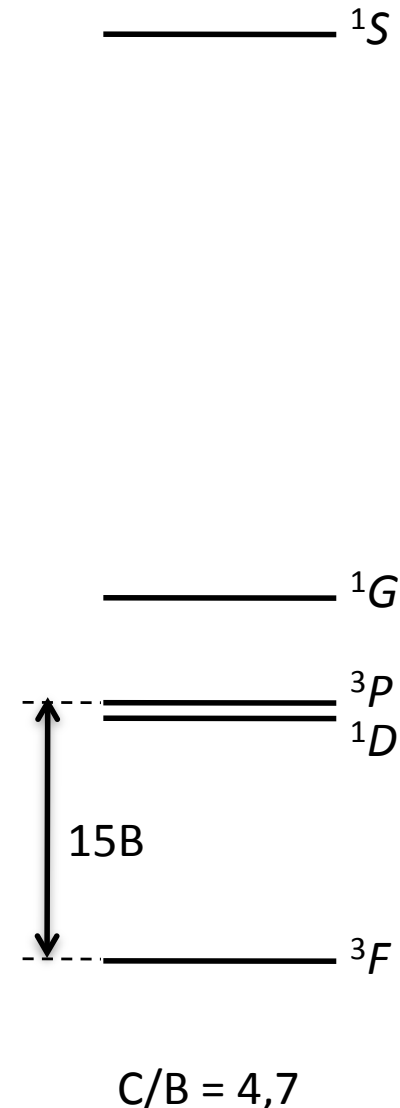
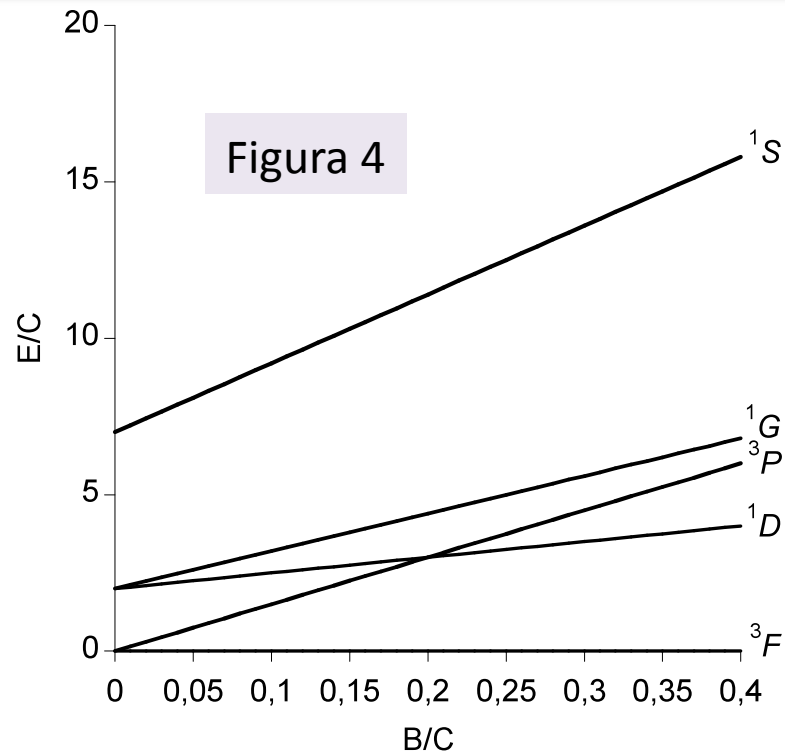
L'augment dels paràmetres amb la càrrega del catió metàl·lic també és degut a la disminució del radi.

Noteu que la relació  $C/B$  és pròxima a 4, sobretot pels cations divalents i trivalents.

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Paràmetres de repulsió intereletrònica (3)

$d^2$



La figura 4 mostra l'evolució de l'energia dels diferents termes amb el quocient  $B/C$ . Noteu que l'ordre d'energia dels estats excitats pot variar en funció d'aquest quocient.

Quan representem un diagrama d'energia amb tots els termes derivats d'una configuració  $d^n$ , hem d'indicar-hi el valor de  $B/C$  per al qual ha estat representat.

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Acoblament espín-òrbita (1)

En electromagnetisme clàssic, l'energia associada a la interacció entre dos moments magnètics  $\mu_1$  i  $\mu_2$  s'expressa com el seu producte escalar ( $E = -\mu_1 \cdot \mu_2$ ).

En quàntica, els moments angulars orbital ( $\vec{l}_i$ ) i d'espín ( $\vec{s}_i$ ) **de cada electró** són operadors que actuen sobre la funció d'ona. Ja hem vist que només  $l^2$  ( $s^2$ ) i  $l_z$  ( $s_z$ ) donen lloc a valors propis. De la mateixa manera actua el moment angular total ( $\vec{j}_i$ ) de l'àtom:

$$\hat{l}_i^2 \Psi = l_i(l_i + 1)\hbar\Psi$$

$$\hat{s}_i^2 \Psi = s_i(s_i + 1)\hbar\Psi$$

$$\hat{j}_i^2 \Psi = j_i(j_i + 1)\hbar\Psi$$

$$\hat{l}_{z_i} \Psi = m_{l_z} \hbar\Psi$$

$$\hat{s}_{z_i} \Psi = m_{s_z} \hbar\Psi$$

$$\hat{j}_{z_i} \Psi = m_{j_z} \hbar\Psi$$

L'energia associada a l'acoblament espín-òrbita ve de l'expressió:

$$\hat{H}_i = \zeta \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i$$

En què  $\zeta$  és el **paràmetre d'acoblament espín-òrbita** que està relacionat amb constants fonamentals tal com segueix:

$$\zeta = \left( Z_{\text{eff}} e^2 / 2m^2 c^2 \right) r^{-3}$$

$\zeta$  té sempre un valor **positiu**.

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Acoblament espín-òrbita (2)

Les mateixes equacions de valors propis són vàlides per als moments angular orbital ( $\vec{L}$ ), d'espín ( $\vec{S}$ ) i total ( $\vec{J}$ ) **de l'àtom**:

$$\hat{L}^2 \Psi = L(L+1)\hbar\Psi$$

$$\hat{S}^2 \Psi = S(S+1)\hbar\Psi$$

$$\hat{J}^2 \Psi = J(J+1)\hbar\Psi$$

$$\hat{L}_z \Psi = M_L \hbar \Psi$$

$$\hat{S}_z \Psi = M_S \hbar \Psi$$

$$\hat{J}_z \Psi = M_J \hbar \Psi$$

i l'hamiltonià associat a l'acoblament espín-òrbita total del l'àtom serà:

$$\hat{H} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S}$$

en què  $\lambda$  és el paràmetre d'acoblament espín-òrbita **definit per a cada terme**. Es demostra que:

$$\lambda = \pm \frac{\xi}{2S}$$

El signe + (-) val per a una configuració de capa menys (**més**) que semiplena. Els paràmetres  $\xi$  i  $\lambda$  són proporcionals a  $Z^4$ .

Per calcular-ne l'energia d'interacció, tindrem en compte que:

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} \Psi &= \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \Psi = E \Psi \\ \hat{L} \cdot \hat{S} &= \frac{1}{2} \left[ \left( \hat{L} + \hat{S} \right)^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \right] = \frac{1}{2} \left[ \hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \right] \end{aligned} \right\} E(J) = \frac{1}{2} \lambda [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]$$

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Acoblament espín-òrbita (3)

La diferència d'energia entre dos nivells adjacents  $J$  i  $(J - 1)$  serà aleshores:

$$\Delta E = E(J) - E(J - 1) = \frac{1}{2} \lambda [J(J + 1) - (J - 1)J] = \frac{1}{2} \lambda J [2] \Rightarrow \Delta E = \lambda J \Rightarrow |\Delta E| = \frac{\xi}{2S} J$$

Aquesta relació és la **regla de separació de Landé**.

També podem demostrar que l'energia del component de valor de  $J$  més gran és:

$$E(J_{\max}) = E(L + S) = \frac{1}{2} \lambda [(L + S)(L + S + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]$$

$$E(J_{\max}) = \frac{1}{2} \lambda [LS + L(L + 1) + SL + S(S + 1) - L(L + 1) - S(S + 1)]$$

$$E(J_{\max}) = \lambda LS \Rightarrow |E(J_{\max})| = \frac{1}{2} \xi L$$

Un valor de  $\lambda$  **positiu (capa menys que semiplena)** estabilitza el nivell electrònic amb  $J$  **més petit (multiplet normal)**, mentre que un valor de  $\lambda$  **negatiu (capa més que semiplena)** estabilitza el nivell electrònic amb  $J$  **més gran (multiplet invertit)**.



## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Acoblament espín-òrbita (4)

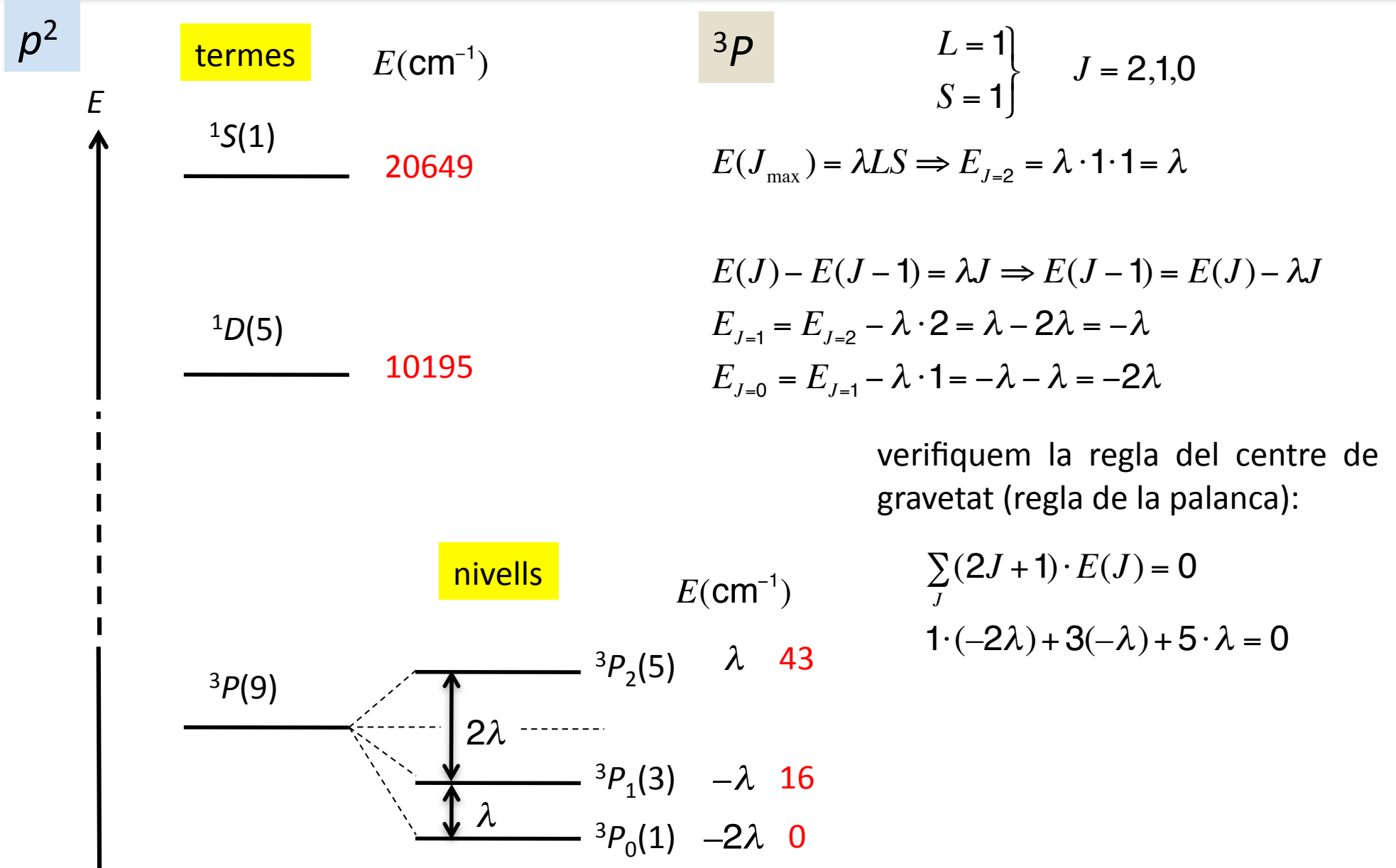
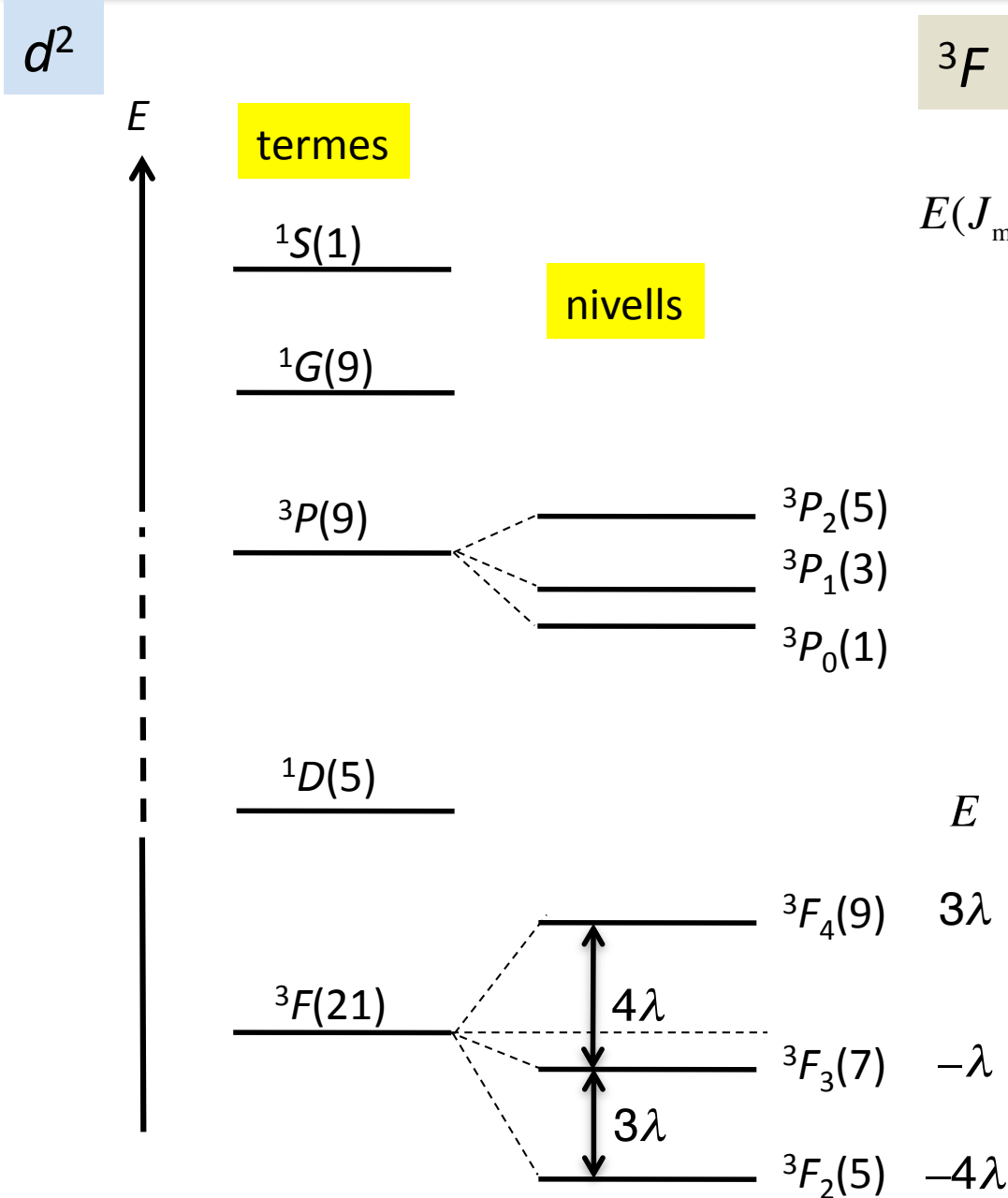


Figura 4 40

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Acoblament espín-òrbita (5)



$${}^3F \quad \left. \begin{array}{l} L = 3 \\ S = 1 \end{array} \right\} J = 4, 3, 2$$

$$E(J_{\max}) = \lambda LS \Rightarrow E_{J=4} = \lambda \cdot 3 \cdot 1 = 3\lambda$$

$$E_{J=3} = E_{J=4} - \lambda \cdot 4 = 3\lambda - 4\lambda = -\lambda$$

$$E_{J=2} = E_{J=3} - \lambda \cdot 3 = -\lambda - 3\lambda = -4\lambda$$

verifiquem la regla del centre de gravetat (regla de la palanca):

$$E \quad \sum_J (2J+1) \cdot E(J) = 0$$

$$5 \cdot (-4\lambda) + 7 \cdot (-\lambda) + 9 \cdot 3\lambda = 0$$

Figura 5

# Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

## Acoblament espín-òrbita (6)

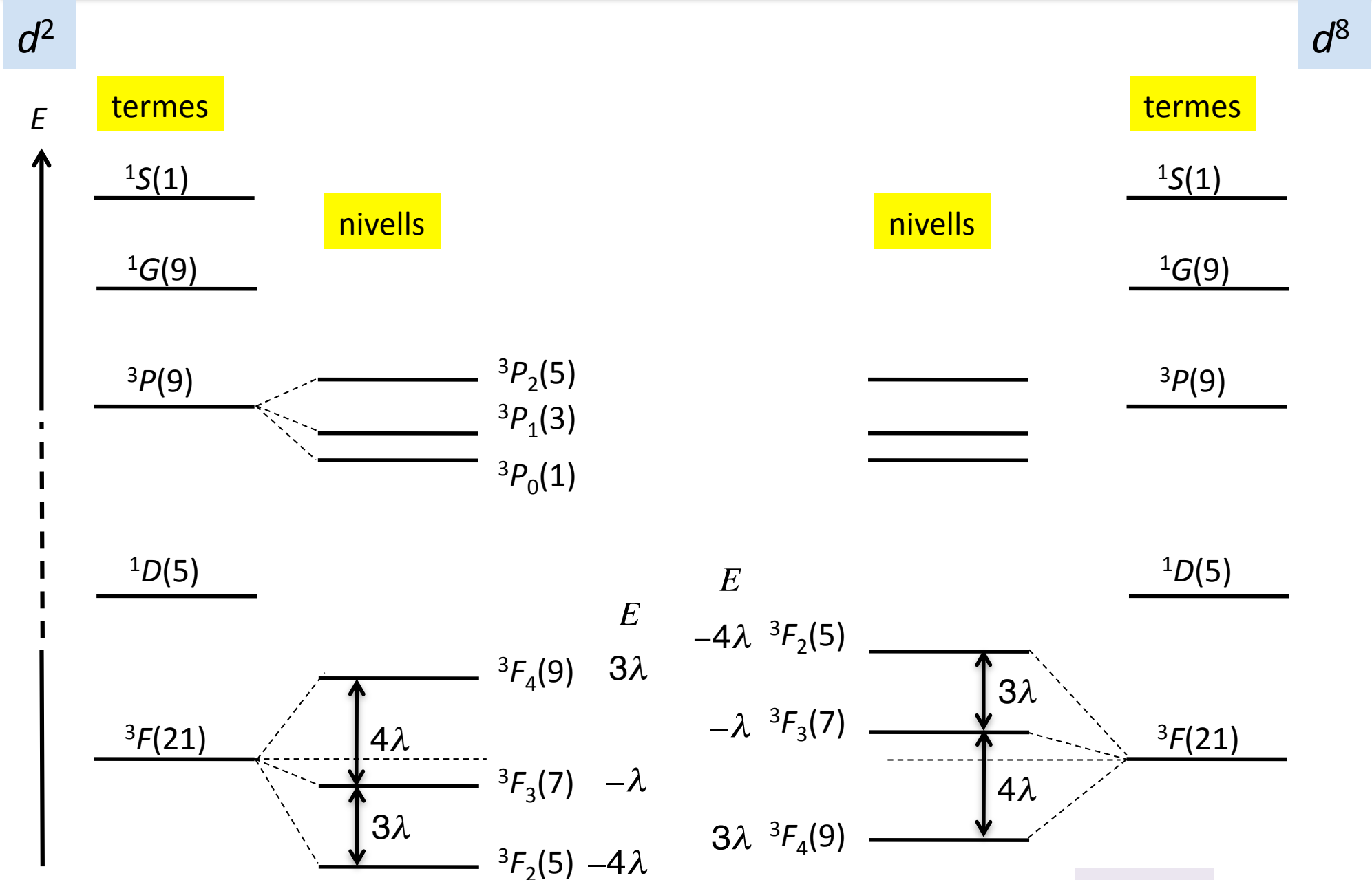


Figura 6

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics Acoblament $JJ$ (1)

$p^2$

### Acoblament en elements pesants ( $JJ$ )

- 1) Calculem el **nombre de microestats** de la configuració. Ex.: configuració electrònica  $p^2 = 15$  microestats.
- 2) Calculem els **valors possibles de  $j_i$**  (per a cada electró). Considerem que:

$$j_i = l_i + s_i \qquad j_i = |l_i + s_i|, \dots, |l_i - s_i|$$

En el cas d'una **configuració  $p^2$** , els valors de  $l$  i  $s$  per ambdós electrons són  $l = 1$  (per estar en un orbital  $p$ ) i  $s = 1/2$ . Per tant, els **valors de  $j_i$  seran  $3/2$  i  $1/2$** .

- 3) Ara sumem els valors de  $j_i$  per calcular  $J$ . Tindrem quatre combinacions:

$j_1$	$j_2$	<b>Combinació</b>
1/2	1/2	$[(p_{1/2})^2]$
1/2	3/2	$[(p_{1/2})(p_{3/2})]$
3/2	1/2	---
3/2	3/2	$[(p_{3/2})^2]$

La segona combinació i la tercera són equivalents (**electrons indistingibles**).

L'exponent denota el **nombre d'electrons amb el mateix valor de  $j_i$** .

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Acoblament $JJ$ (2)

4) Per a cada combinació calculem els valors possibles de  $M_J$ .

$$M_J = \sum (m_j)_i$$

Simplement, sumem els valors de  $m_j$  per a cada combinació (recordem que  $m_j$  pren tots els valors  $m_j = j, j-1, \dots, -j$ ).

		[( $p_{1/2}$ ) <sup>2</sup> ]	
		$m_{j2}$	
		+1/2	-1/2
$m_{j1}$	+1/2	1	0
	-1/2	0	-1

Quan els dos valors de  $j$  siguin iguals, no considerarem la diagonal, ja que no poden haver-hi dos electrons amb el mateix valor de  $j$  i  $m_j$  (principi d'exclusió de Pauli).

A més, els estats  $(m_{j1}, m_{j2})$  i  $(m_{j2}, m_{j1})$  són idèntics i, per tant, **només hem de considerar la meitat de la matriu simètrica.**

La combinació [( $p_{1/2}$ )<sup>2</sup>] dóna  $M_J = 0$  i, per tant,  $J = 0$ .

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Acoblament $JJ$ (3)

$[(p_{1/2})(p_{3/2})]$

$m_{j2}$

		+3/2	+1/2	-1/2	-3/2
$m_{j1}$	+1/2	2	1	0	-1
$m_{j1}$	-1/2	1	0	-1	-2

En la combinació  $[(p_{1/2})(p_{3/2})]$  els electrons no són equivalents i estaran permesos tots els sumatoris.

Tenim:  $M_J = 2, 1, 0, -1, -2$  ( $J = 2$ ).

$M_J = 1, 0, -1$  ( $J = 1$ ).

$[(p_{3/2})^2]$

$m_{j2}$

		+3/2	+1/2	-1/2	-3/2
$m_{j1}$	+3/2	3	2	1	0
$m_{j1}$	+1/2	2	1	0	-1
$m_{j1}$	-1/2	1	0	-1	-2
$m_{j1}$	-3/2	0	-1	-2	-3

Per la combinació  $[(p_{3/2})^2]$ , tindrem:

$M_J = 2, 1, 0, -1, -2$  ( $J = 2$ ).

$M_J = 0$  ( $J = 0$ ).

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Acoblament $JJ$ (4)

De manera general podem dir que quan els valors de  $j$  siguin iguals, obtindrem  $(n-1) + (n-2) + \dots + 1$  valors possibles de  $M_J$  (en què  $n = 2j + 1$ ) si s'acobla cada valor de  $m_{j1}$  amb tots els valors de  $m_{j2}$  que siguin inferiors.

Quan els valors de  $j$  siguin distints, obtindrem  $n_1 \times n_2$  valors possibles de  $M_J$  (en què  $n_1 = 2j_1 + 1$ ;  $n_2 = 2j_2 + 1$ ) si s'acobla cada valor de  $m_{j1}$  amb tots els valors de  $m_{j2}$ .

Una vegada obtinguts els valors de  $J$ , els indicarem en forma de subíndex a la dreta de la combinació  $[(j_1)(j_2)]$ . Per la configuració electrònica  $p^2$ , tindrem la taula següent:

<i>Combinació</i>	<i>J</i>	<i>Nivell</i>
$[(1/2)^2]$	0	$[(p_{1/2})^2]_0$
$[(1/2)(3/2)]$	2	$[(p_{1/2})(p_{3/2})]_2$
	1	$[(p_{1/2})(p_{3/2})]_1$
$[(3/2)^2]$	2	$[(p_{3/2})^2]_2$
	0	$[(p_{3/2})^2]_0$

En la figura següent es mostra el diagrama de nivells de la configuració electrònica  $p^2$  obtingut per acoblament  $JJ$ , així com la correlació que hi ha entre ambdós esquemes d'acoblament. **Noteu que el nombre de nivells és constant i independent del tipus d'acoblament.**

# Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

## Acoblament $JJ$ (5)

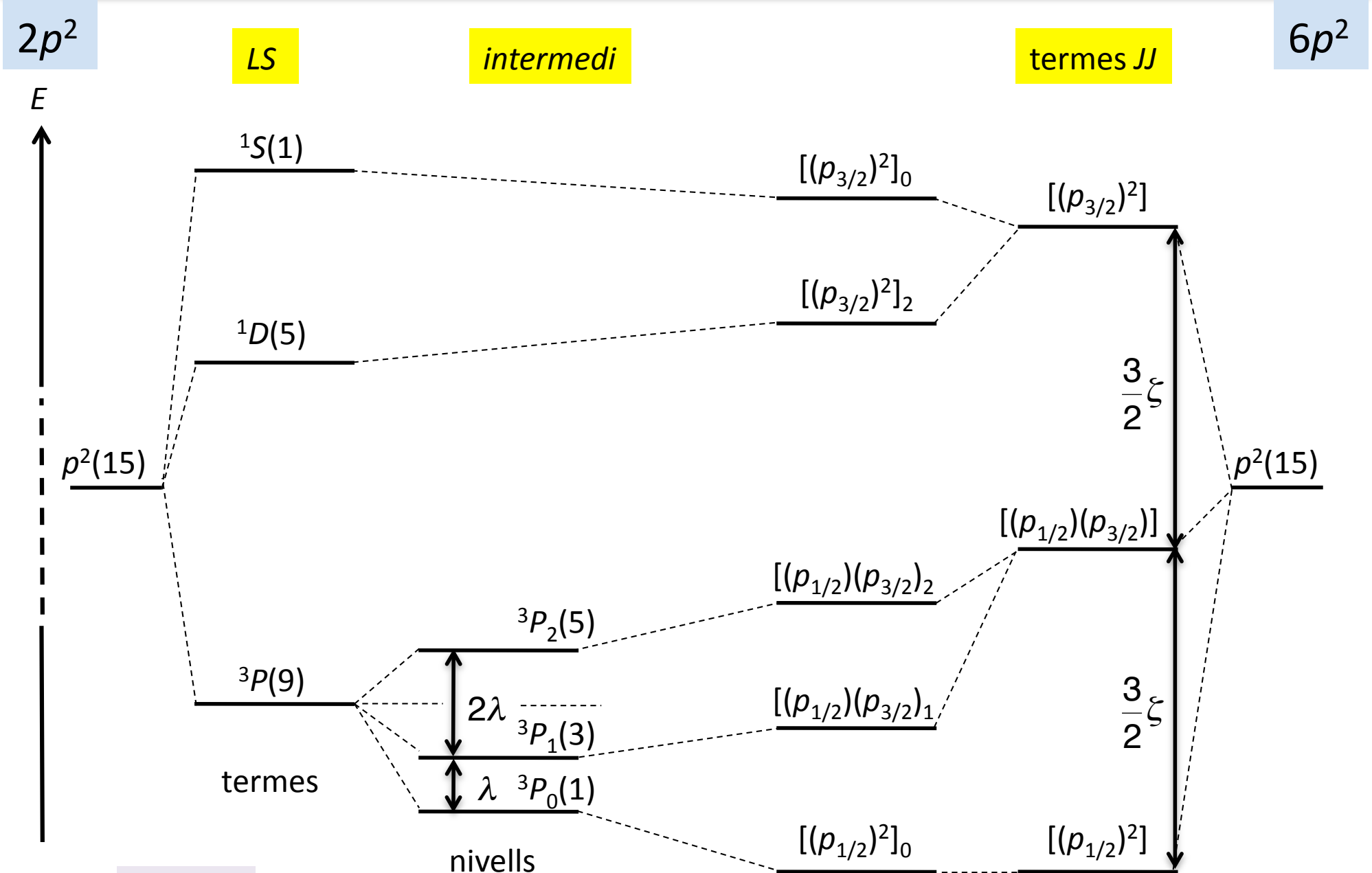


Figura 7



## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Acoblament $JJ$ (6)

$d^2$

Nombre de microestats de la configuració electrònica  $d^2 = 15$  microestats.

Per la **configuració  $d^2$** , els valors de  $l$  i  $s$  per a ambdós electrons són  $l = 2$  (per estar en un orbital  $d$ ) i  $s = 1/2$ . Per tant, els **valors de  $j_i$  seran  $5/2$  i  $3/2$** .

Ara sumem els valors de  $j_i$  per calcular  $J$ . Tindrem quatre combinacions:

$j_1$	$j_2$	<i>Combinació</i>
3/2	3/2	$[(d_{3/2})^2]$
3/2	5/2	$[(d_{3/2})(d_{5/2})]$
5/2	3/2	---
5/2	5/2	$[(d_{5/2})^2]$

Ja hem calculat que per la combinació  $[(d_{3/2})^2]$  els valors de  $J$  eren 2 i 0.

La combinació  $[(d_{3/2})(d_{5/2})]$  dóna:

$J = 4, 3, 2, 1$ .

		$[(d_{3/2})(d_{5/2})]$					
		$m_{j2}$					
		+5/2	+3/2	+1/2	-1/2	-3/2	-5/2
$m_{j1}$	+3/2	4	3	2	1	0	-1
	+1/2	3	2	1	0	-1	-2
	-1/2	2	1	0	-1	-2	-3
	-3/2	1	0	-1	-2	-3	-4

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Acoblament $JJ$ (7)

$[(d_{5/2})^2]$

$m_{j2}$

	+5/2	+3/2	+1/2	-1/2	-3/2	-5/2
$m_{j1}$ +5/2	5	4	3	2	1	0
+3/2	4	3	2	1	0	-1
+1/2	3	2	1	0	-1	-2
-1/2	2	1	0	-1	-2	-3
-3/2	1	0	-1	-2	-3	-4
-5/2	0	-1	-2	-3	-4	-5

Per la combinació  $[(d_{5/2})^2]$ , tindrem:

$$J = 4$$

$$J = 2$$

$$J = 0$$

Podem calcular el nombre de microestats per a cada combinació amb la fórmula  $\sum_J (2J + 1)$

$[(d_{3/2})^2]$  conté  $2 \cdot 2 + 1 + 2 \cdot 0 + 1 = 6$  microestats =  $3 + 2 + 1$

$[(d_{3/2})(d_{5/2})]$  conté  $2 \cdot 4 + 1 + 2 \cdot 3 + 1 + 2 \cdot 2 + 1 + 2 \cdot 1 + 1 = 24$  microestats =  $4 \cdot 6$

$[(d_{5/2})^2]$  conté  $2 \cdot 4 + 1 + 2 \cdot 2 + 1 + 2 \cdot 0 + 1 = 15$  microestats =  $5 + 4 + 3 + 2 + 1$

**TOTAL: 45 MICROESTATS**

## Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

### Acoblament $JJ$ (8)

La taula següent mostra els diferents nivells que resulten de la configuració electrònica  $d^2$ :

<i>Combinació</i>	<i>J</i>	<i>Nivell</i>
$[(d_{3/2})^2]$	2	$[(d_{3/2})^2]_2$
	0	$[(d_{3/2})^2]_0$
$[(d_{3/2})(d_{5/2})]$	4	$[(d_{3/2})(d_{5/2})]_4$
	3	$[(d_{3/2})(d_{5/2})]_3$
	2	$[(d_{3/2})(d_{5/2})]_2$
	1	$[(d_{3/2})(d_{5/2})]_1$
$[(d_{5/2})^2]$	4	$[(d_{5/2})^2]_4$
	2	$[(d_{5/2})^2]_2$
	0	$[(d_{5/2})^2]_0$

Quan representem el diagrama de correlació entre els dos esquemes d'acoblament ( $LS$  i  $JJ$ ) hem de tenir en compte que els nivells energètics no s'han d'encreuar.

Dins del **terme fonamental**, el **nivell de més baixa energia** és el de **major valor de  $J$** .

# Tema 2. Estructura electrònica dels àtoms polieletrònics

## Acoblament $JJ$ (9)

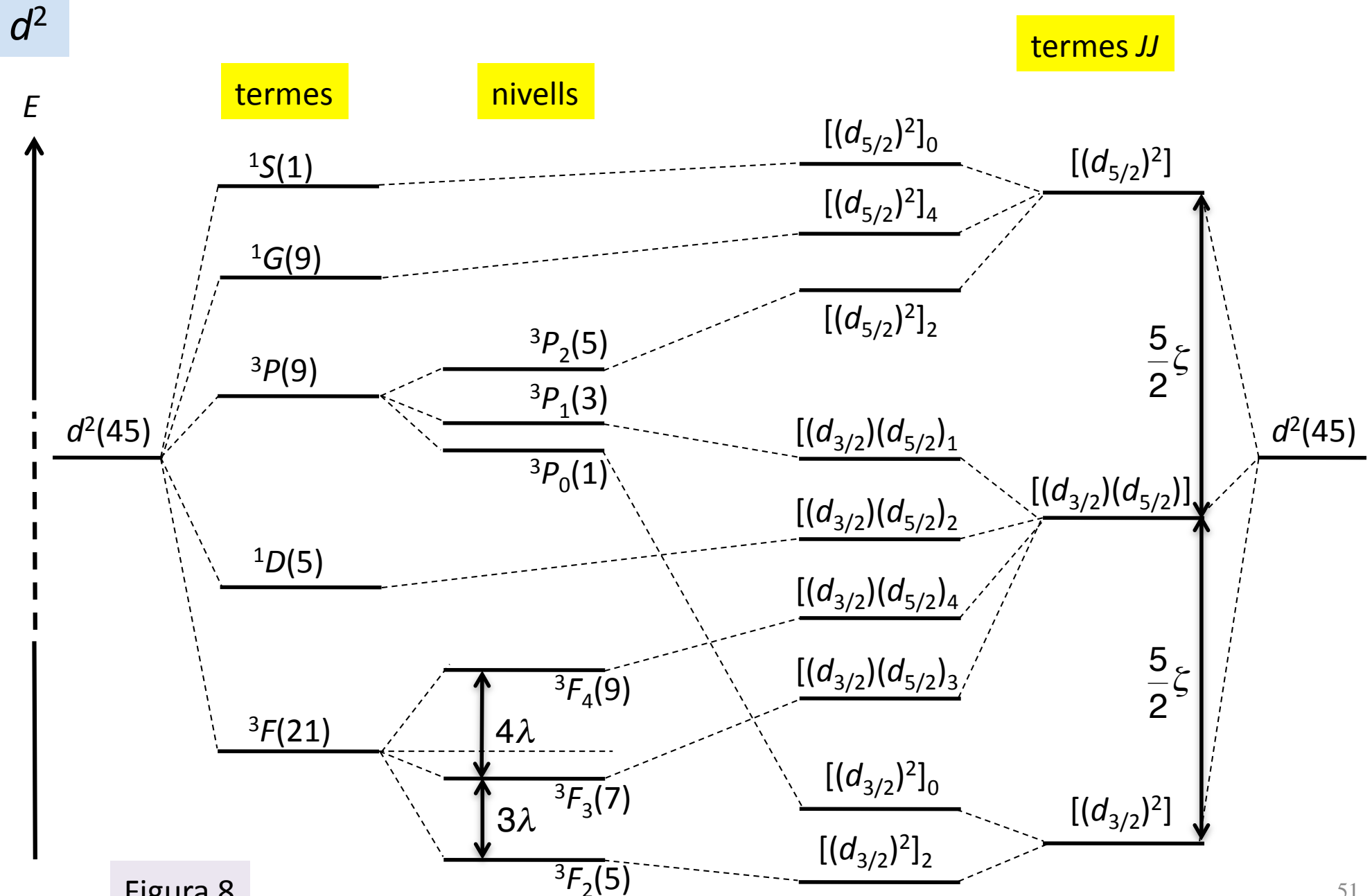
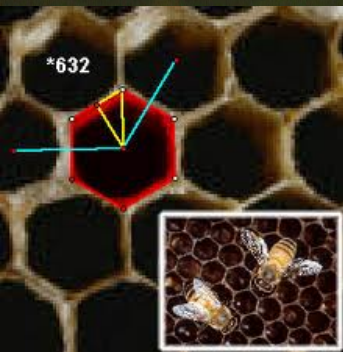


Figura 8

1. Elements i operacions de simetria
2. Determinació de grups puntuals
3. Representacions reductibles i irreductibles
4. Taules de caràcters
5. Reducció de representacions reductibles



## Elements i operacions de simetria (1)



La simetria és un fenomen present en el món natural. En la **natura** hi ha molts objectes que presenten diferents tipus de simetria, com els flocs de neu, que presenten generalment una simetria hexagonal, i un gran nombre de flors i d'espècies vegetals.

Els conceptes de simetria són d'una gran utilitat en química. L'ús de la simetria acurta considerablement el treball necessari per realitzar càlculs sobre l'estructura electrònica de les molècules. Veurem que la simetria ens ajuda a predir moltes de les propietats fisicoquímiques, com els espectres IR, el tipus d'enllaç, l'activitat òptica, els espectres electrònics...

Podem definir la **simetria** com la **invariabilitat d'un objecte davant una transformació**. Una transformació que deixa invariable l'objecte rep el nom d'**operació de simetria**.

Les molècules es classifiquen segons el nombre i la natura de les operacions de simetria que actuen sobre aquestes.

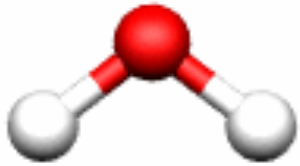
## Elements i operacions de simetria (2)

Els *elements de simetria* són construccions geomètriques (plans, línies o punts) que permeten la generació d'operacions de simetria.

Els elements de simetria poden classificar-se en tres tipus: **eixos**, **plans** i **centres**. Les operacions de simetria que aquests elements generen s'anomenen, respectivament, **rotacions** (n'hi ha de dos tipus: simples i rotacions-reflexions; o, també, **pròpies** i **impròpies**), **reflexions** i **inversions**.

Hi ha una operació addicional i és l'anomenada **identitat** (*no fer-hi res deixa invariable la molècula*).

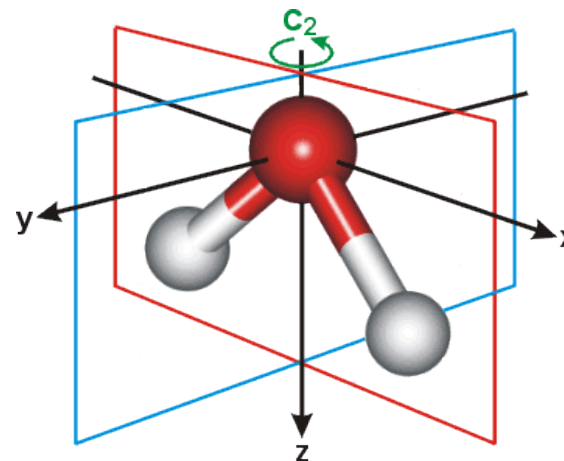
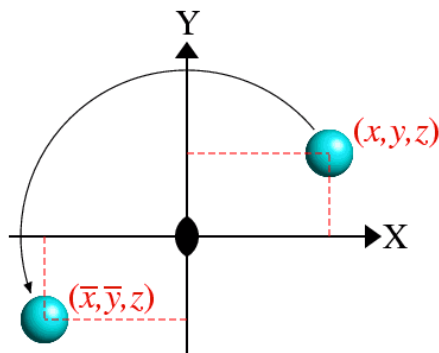
<b>Element de simetria</b>	<b>Operació de simetria</b>	<b>Símbol</b>
Pla	Reflexió en el pla	$\sigma$
Centre de simetria o centre d'inversió	Inversió de tots els àtoms a través del centre	$i$
Eix de rotació o eix propi	Una o més rotacions al voltant de l'eix	$C$
Eix de rotació-reflexió o eix impropri	Una o més repeticions de la seqüència: 1) Rotació 2) Reflexió en un pla perpendicular a l'eix de rotació	$S$

Rotacions

Un objecte posseeix **simetria axial** quan és invariant a una rotació d'un **submúltiple de  $360^\circ$**  (o  $2\pi$  radians). Direm que l'objecte té un **eix de simetria  $n$ -ari** (binari, ternari, quaternari...) o un eix de rotació d'ordre  $n$  si és invariant a una **rotació de  $2\pi/n$** .

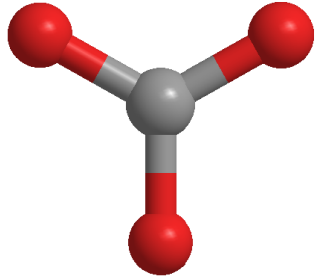
Un eix  $n$ -ari i l'operació que en resulta d'aplicar-lo es representen amb el símbol  $C_n$  (de *cyclic*). Per conveni, la rotació s'efectua sempre **en el sentit contrari a les agulles del rellotge**.

Així, una molècula té un eix d'ordre 2 si és invariant a la rotació de  $360/2 = 180^\circ$  al voltant d'aquest eix.





## Elements i operacions de simetria (4)

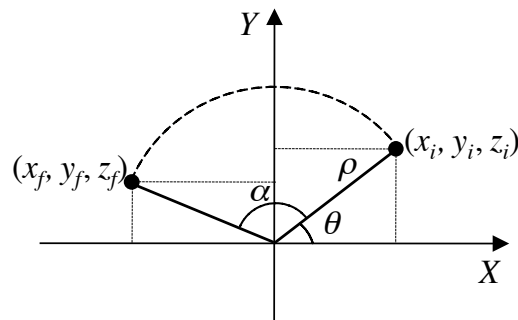


Hi ha eixos d'ordre 3, 4, 5, 6, 7, 8..., encara que els més habituals en química són els eixos d'ordre **2, 3, 4 i 6**.

L'operació consistent en una rotació de  $(360/n)^\circ$  al voltant d'un eix d'ordre  $n$  s'anomena  $C_n^1$ . Si es produeix una segona rotació, l'anomenem  $C_n^2$ .

En general, les rotacions successives al voltant d'un eix d'ordre  $n$  es representen com a  $C_n^m$  ( $m < n$ ).

Podem calcular fàcilment la relació entre les coordenades inicials d'un motiu i les resultants després d'aplicar-hi l'operació de rotació  $n$ -ària.



$$x_i = \rho \cos \theta \quad x_f = \rho \cos(\theta + \alpha) = \rho \cos \theta \cos \alpha - \rho \sin \theta \sin \alpha$$

$$y_i = \rho \sin \theta \quad y_f = \rho \sin(\theta + \alpha) = \rho \sin \theta \cos \alpha + \rho \cos \theta \sin \alpha$$

Per tant,

$$\begin{cases} x_f = x_i \cos \alpha - y_i \sin \alpha \\ y_f = y_i \cos \alpha + x_i \sin \alpha \end{cases} \begin{pmatrix} x_f \\ y_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha \\ \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \end{pmatrix}$$

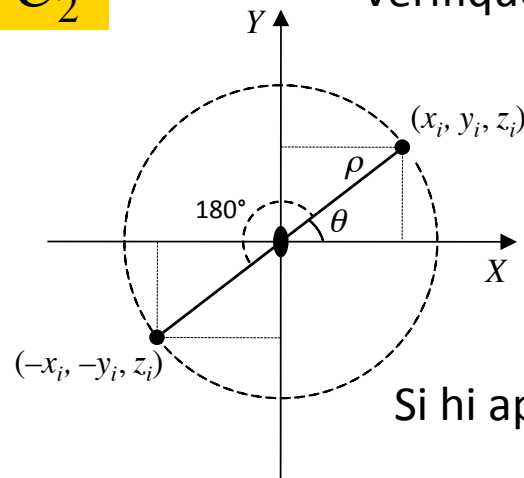
o en 3D:

$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

**MATRIU DE  
TRANSFORMACIÓ**

$C_2$ 

Verifiquem que en el cas d'una rotació binària ( $\alpha = 180^\circ$ ;  $\cos \alpha = -1$ ;  $\sin \alpha = 0$ ):



$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} x_f &= -x_i \\ y_f &= -y_i \\ z_f &= z_i \end{aligned}$$

Si hi apliquem la rotació dues vegades, tindrem:  $C_2^2 = E$

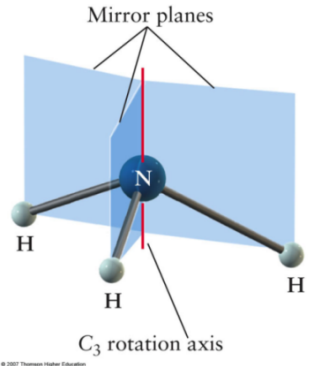
$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} x_f &= x_i \\ y_f &= y_i \\ z_f &= z_i \end{aligned}$$

$C_2 \qquad C_2 \qquad E$

en què  $E$  és la matriu **IDENTITAT** (de l'alemany, *einheit*). En general, podem demostrar que:

$$C_n^n = E$$

**C<sub>3</sub>**



Per la rotació al voltant d'un eix ternari:

$$\alpha = 120^\circ$$

$$\sin \alpha = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\cos \alpha = -\frac{1}{2}$$

$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

$$x_f = -\frac{1}{2} x_i - \frac{\sqrt{3}}{2} y_i$$

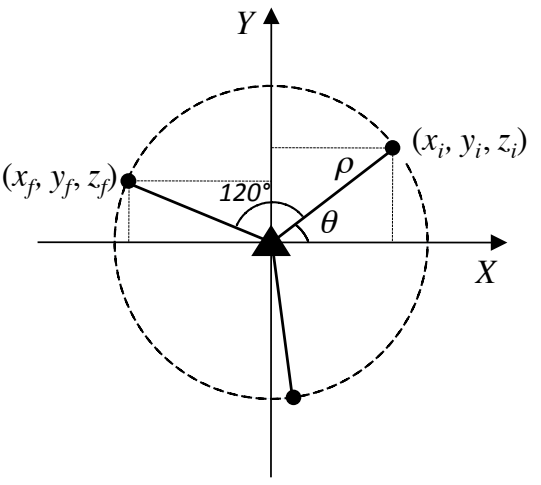
$$y_f = \frac{\sqrt{3}}{2} x_i - \frac{1}{2} y_i$$

$$z_f = z_i$$

Si hi apliquem la rotació dues vegades, tindrem:  $C_3^2 = C_3^{-1}$

$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

$C_3 \qquad C_3 \qquad C_3^2$

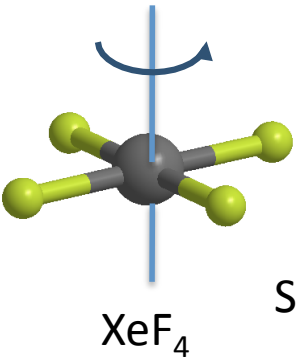


Podem verificar en general que ( $m < n$ ):

$$C_n^m = C_n^{m-n}$$

$$C_n^n = E \Rightarrow C_n^n \cdot C_n^{m-n} = C_n^{m-n} \Rightarrow C_n^m = C_n^{m-n}$$

$C_4$



Per la rotació al voltant d'un eix quaternari:

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\sin \alpha = 1$$

$$\cos \alpha = 0$$

$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

$$x_f = -y_i$$

$$y_f = x_i$$

$$z_f = z_i$$

Si hi apliquem la rotació dues vegades, tenim l'equivalent d'una rotació binària:

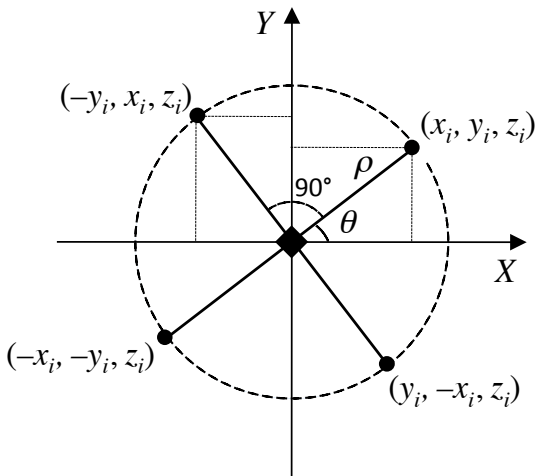
$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

$C_4$

$C_4$

$C_4^2 = C_2$

$$C_4^3 = C_4^{-1} \quad C_4^4 = E$$

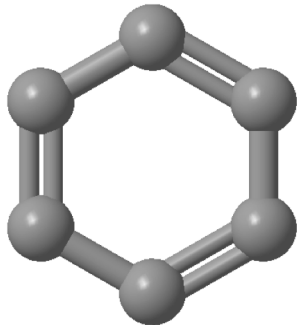


Si  $m$  i  $n$  són múltiples d'un mateix nombre enter  $p$ :

$$C_n^m = C_{n/p}^{m/p}$$

$C_6$

Abordem ara la rotació al voltant d'un eix d'ordre 6:



$$\alpha = 60^\circ$$

$$\sin \alpha = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\cos \alpha = \frac{1}{2}$$

$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

$$x_f = \frac{1}{2} x_i - \frac{\sqrt{3}}{2} y_i$$

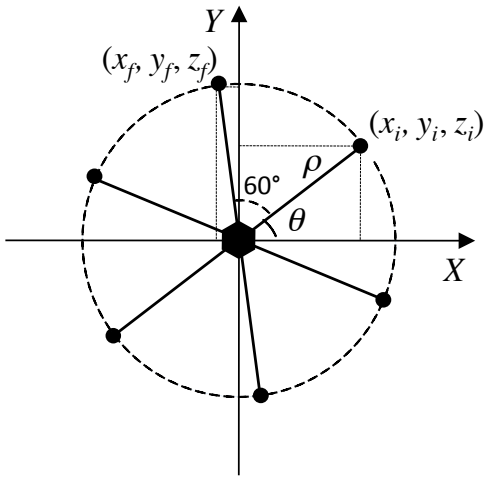
$$y_f = \frac{\sqrt{3}}{2} x_i + \frac{1}{2} y_i$$

$$z_f = z_i$$

$C_6$

$$C_6^2 = C_3 \qquad C_6^4 = C_3^2 = C_3^{-1}$$

$$C_6^3 = C_2 \qquad C_6^5 = C_6^{-1} \qquad C_6^6 = E$$



Un eix de rotació d'ordre  $n$  genera  $n$  operacions de simetria (rotacions pròpies), incloent-hi la identitat.

### Reflexions

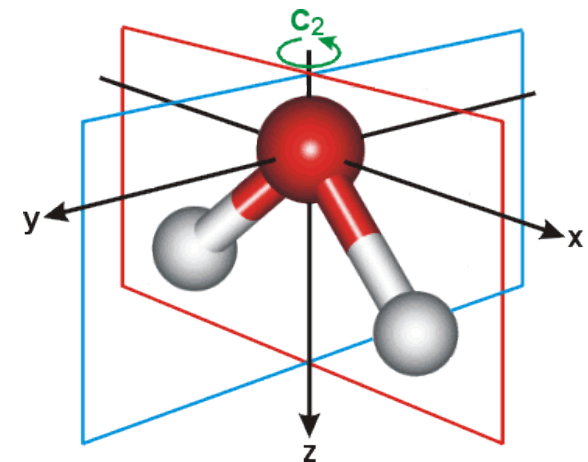
Les *reflexions* són operacions de simetria generades pels **plans de simetria**. Consisteix en la translació de tots els punts d'un motiu a un lloc equidistant a l'altra banda del pla de simetria seguint una trajectòria perpendicular a aquest.

Un pla de simetria actua exactament com un **espill pla**.

Una molècula que tinga un pla de simetria serà invariant respecte a la reflexió sobre aquest pla.

Tant l'operació com l'element es representen amb la lletra grega  $\sigma$  (**sigma**).

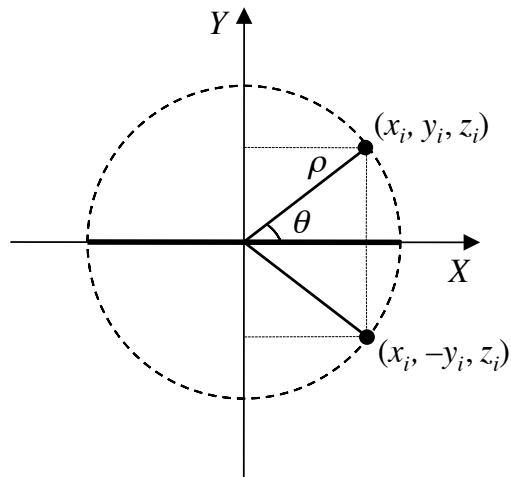
Hi ha diferents tipus de plans. Els que **inclouen l'eix de rotació de major ordre** (o eix principal que, per conveni, es fa coincidir amb la direcció z) s'anomenen **plans verticals** ( $\sigma_v$ ). Ex.: els dos plans de simetria  $\sigma(xz)$  i  $\sigma(yz)$  de la molècula de  $H_2O$ .



# Tema 3. Conceptes de simetria

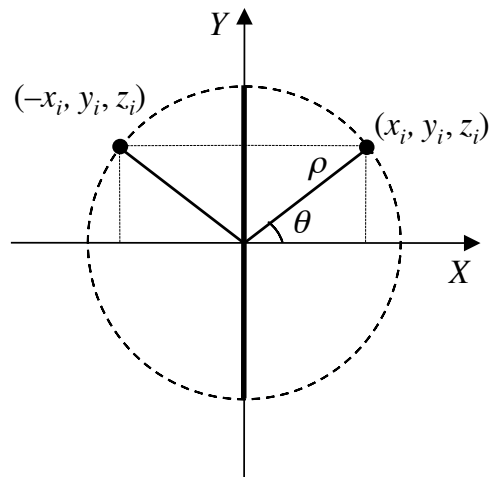
## Elements i operacions de simetria (10)

Hom pot deduir-ne fàcilment les matrius de transformació corresponents.



$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} x_f &= x_i \\ y_f &= -y_i \\ z_f &= z_i \end{aligned}$$

$\sigma_{xz}$

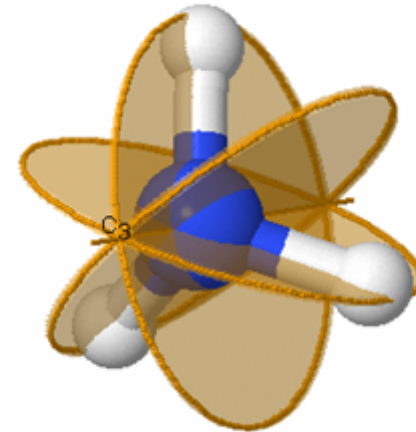
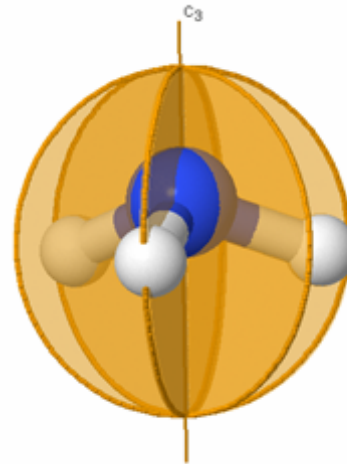
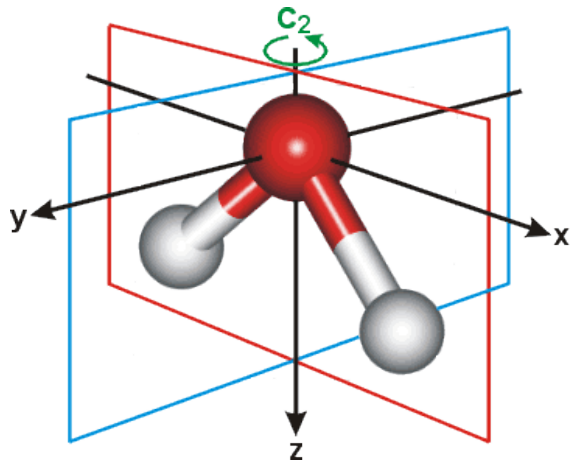


$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} x_f &= -x_i \\ y_f &= y_i \\ z_f &= z_i \end{aligned}$$

$\sigma_{yz}$

Propietat dels plans de simetria verticals:

Si un pla de simetria conté un eix de simetria d'ordre  $n$ , aquest generarà  $n$  plans de simetria al seu voltant.

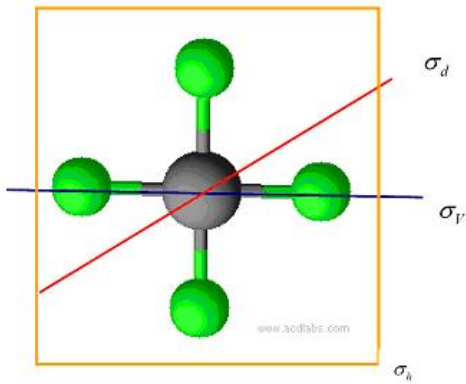


Per la repetició consecutiva de  $n$  reflexions sobre qualsevol pla de simetria s'ha de complir que:

$$(n \text{ parell}) \quad \sigma^n = E$$

$$(n \text{ imparell}) \quad \sigma^n = \sigma$$

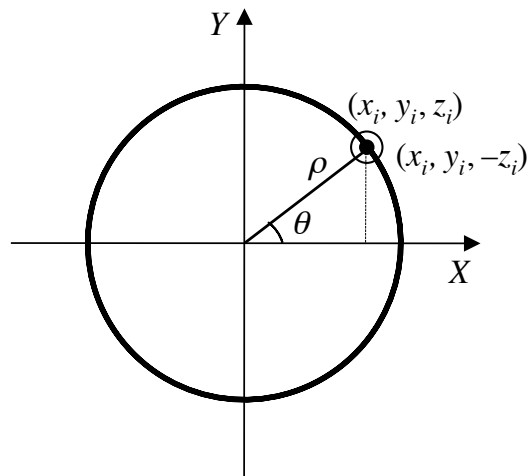




En les molècules en què coexisteixen **dos plans verticals no equivalents** (és a dir, que no poden ser generats l'un a partir de l'altre per una rotació al voltant de l'eix principal), introduïrem el concepte de **pla díedre** ( $\sigma_d$  o  $\sigma''$ ) per anomenar els plans que **bisequen** l'angle format pels plans verticals ( $\sigma_v$  o  $\sigma'$ ) que contenen un major nombre d'àtoms.

Els plans de simetria horitzontals són els perpendiculars a l'eix de rotació principal.

**Només pot haver-hi un pla horitzontal per molècula.** Es representa pel símbol  $\sigma_h$ .



$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} x_f = x_i \\ y_f = y_i \\ z_f = -z_i \end{matrix}$$

$\sigma_{xy}$

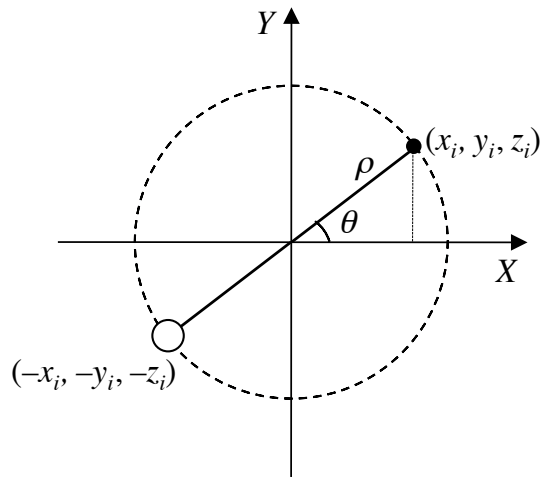
La notació  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{yz}$  és més precisa.

Inversions

La *inversió* és generada per un element de simetria que és un **punt** i que s'anomena *centre d'inversió* o *centre de simetria*. Consisteix en la translació de tots els punts d'un motiu seguint una trajectòria que passa pel centre d'inversió i que arriba a un lloc equidistant i oposat en l'espai respecte d'aquest centre.

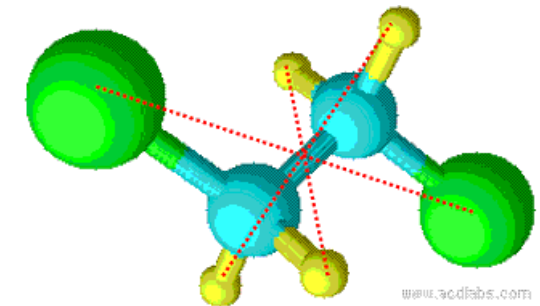
Una molècula que tinga un centre de simetria serà invariant respecte a la inversió sobre aquest centre.

Tant l'operació com l'element es representen amb la lletra *i*.



$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad \begin{aligned} x_f &= -x_i \\ y_f &= -y_i \\ z_f &= -z_i \end{aligned}$$

*i*



$$(n \text{ parell}) \quad i^n = E$$

$$(n \text{ imparell}) \quad i^n = i$$

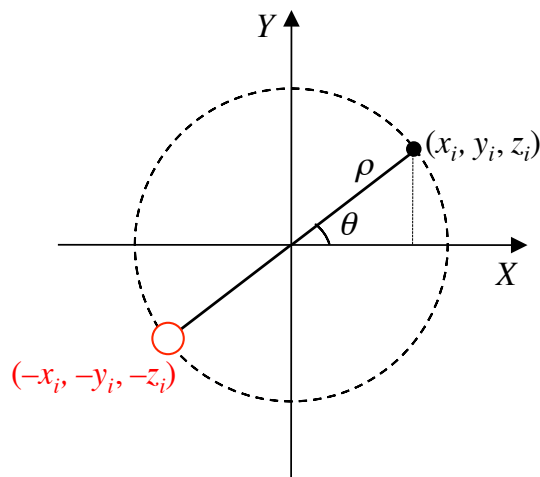
El centre d'inversió coincideix amb el centre de la molècula (origen del sistema de coordenades).

Rotacions-reflexions

Les *rotacions-reflexions* (o *rotacions impròpies*) són les operacions de simetria generades pels eixos de rotació-reflexió o eixos de rotació impròpia. Consisteixen en una **rotació** seguida d'una **reflexió sobre un pla perpendicular a l'eix de rotació**.

Una molècula que tinga un eix de rotació impròpia serà invariant respecte a la rotació-reflexió.

Les rotacions impròpies es representen amb la lletra  $S$  (de l'alemany *spiegel*, «espill»). Com en el cas de les rotacions pròpies, hi afegim un subíndex per designar l'ordre de rotació i un superíndex que indica el nombre d'operacions consecutives:  $S_n^m$ . La rotació impròpia més simple és  $S_2^1 = i$ .

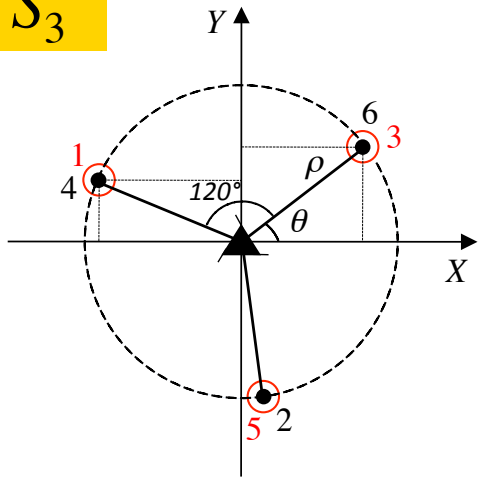


$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

$C_2^1 \qquad \sigma_h \qquad S_2^1 = i$

$$S_2^2 = E$$

$S_3$



La matriu de transformació associada a una rotació impròpia és:

$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

$C_n \qquad \qquad \sigma_h \qquad \qquad S_n$

Les operacions  $C_n$  i  $\sigma_h$  són commutatives:  $S_n = C_n \cdot \sigma_h = \sigma_h \cdot C_n$

En el cas d'un eix  $S_3$  comprovem que els elements generadors  $C_3$  i  $\sigma_h$  també hi són presents.

$S_3^1$        $S_3^2 = C_3^2$        $S_3^3 = \sigma_h$        $S_3^4 = C_3^1$        $S_3^5$        $S_3^6 = E$

Podem verificar en general que ( $n$  imparell):  $S_n^n = \sigma_h$

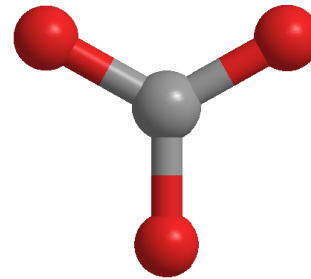
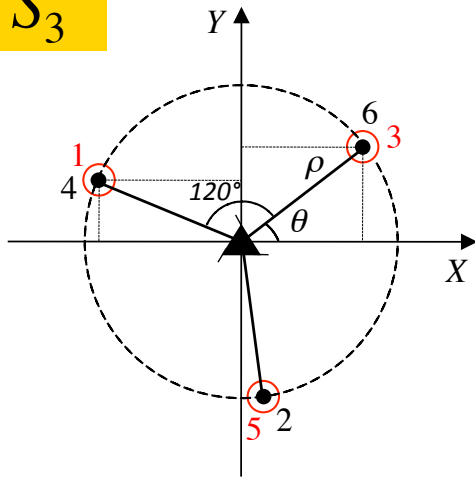
També que el conjunt de rotacions impròpies  $S_n^m$  ( $n$  imparell,  $m$  parell) genera les rotacions equivalents a  $C_n^m$ .

$$S_n^m \Rightarrow C_n^m$$

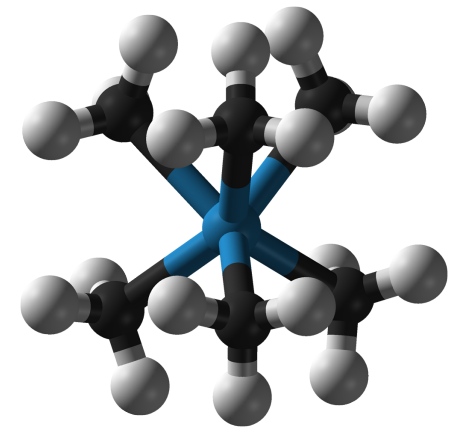
**L'existència d'un eix de rotació impròpia imparell  $S_n$  implica la presència de  $C_n$  i  $\sigma_h$  i, per tant, de  $2n$  operacions de simetria.**

$S_3$ 

Les molècules planes triangulars tenen un eix  $S_3$ :



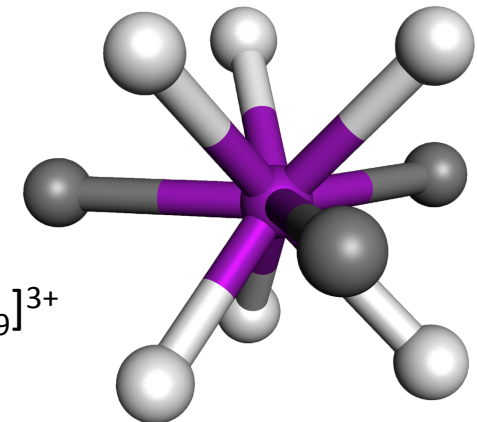
La majoria dels compostos de coordinació amb nombre de coordinació 6 tenen una geometria octaèdrica. Alguns compostos organometàl·lics, però, presenten una geometria de tipus prisma trigonal amb els elements de simetria  $C_3$  i  $\sigma_h$  (i, per tant,  $S_3$ ).



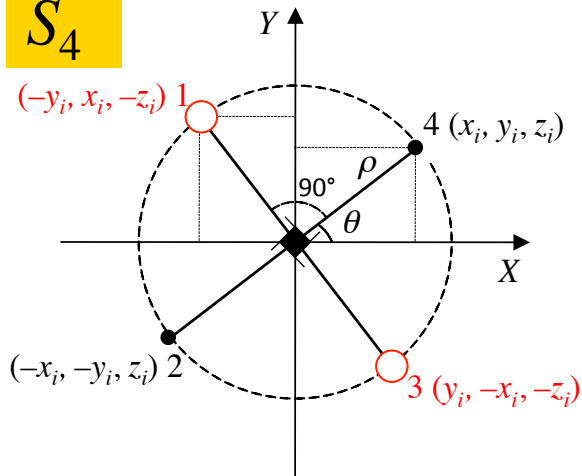
$W(CH_3)_6$

També presenten un eix  $S_3$  els compostos de tipus prisma trigonal triapuntat, una geometria molt freqüent en els complexos d'ions lantanoides/actinoides amb nombre de coordinació 9.

Ex.:  $[Pu(H_2O)_9]^{3+}$



$S_4$



En canvi, **l'existència d'un eix de rotació impròpia parell  $S_n$  no implica necessàriament la presència de  $C_n$  i  $\sigma_h$ .**

En el cas d'un eix  $S_4$ , els elements generadors  $C_4$  i  $\sigma_h$  no hi són presents.

$$S_4^1 \quad S_4^2 = C_4^2 = C_2 \quad S_4^3 = S_4^{-1} \quad S_4^4 = E$$

Podem verificar en general que ( **$n$  parell**):  $S_n^n = E$

Per tant, un eix de rotació impròpia  $S_n$  ( **$n$  parell**) només genera  $n$  operacions de simetria.

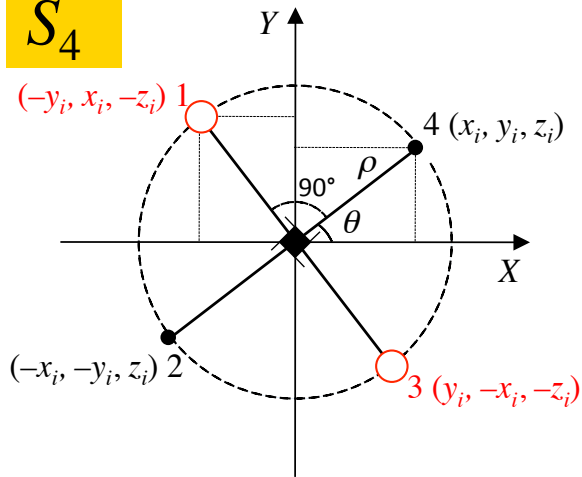
L'existència d'un eix de rotació impròpia ( **$n$  parell**) sí que implica la presència d'un eix col·lineal d'ordre  $n/2$ .

$$S_n \Rightarrow C_{n/2}$$

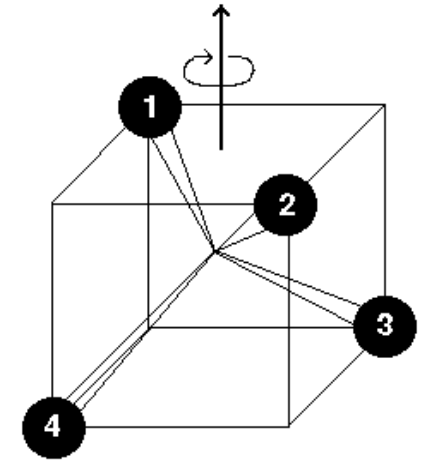
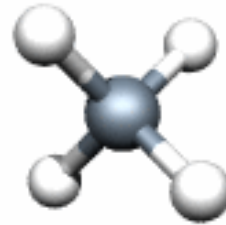
La matriu de transformació associada a l'operació  $S_4^1$ :

$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad \begin{matrix} x_f = -y_i \\ y_f = x_i \\ z_f = -z_i \end{matrix}$$

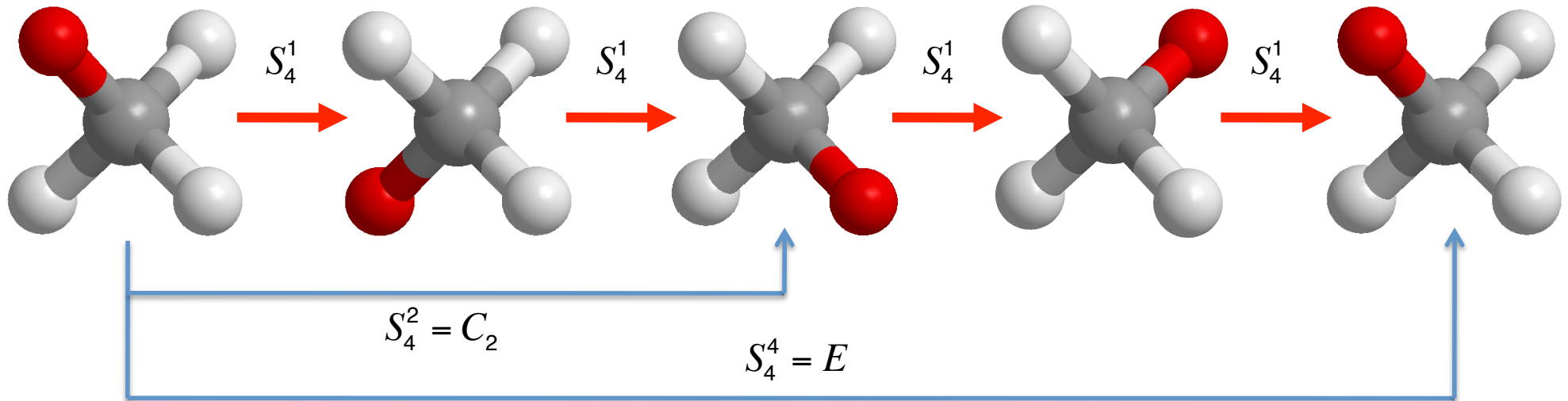
$S_4$



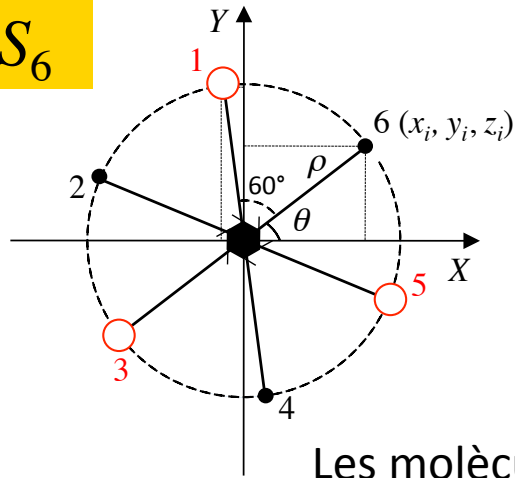
Les molècules tetraèdriques presenten un eix  $S_4$ . No tenen ni  $C_4$  ni  $\sigma_h$ .



Ex.:  $\text{CH}_4$ , en què l'eix  $S_4$  bisecta l'angle H-C-H.



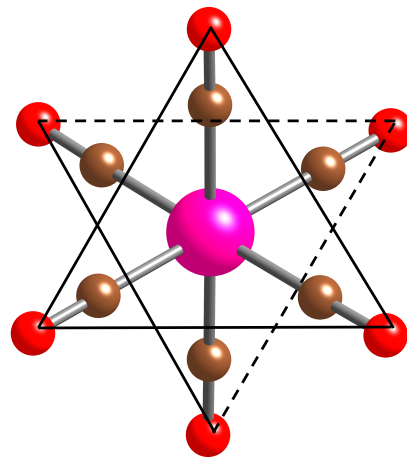
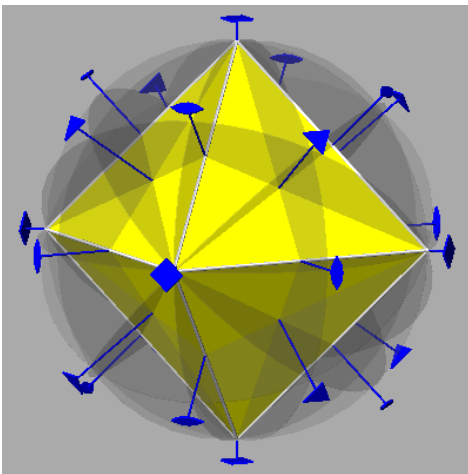
$S_6$



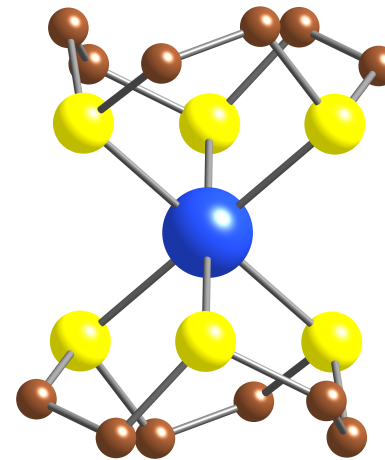
Abordem ara la rotació impròpia d'ordre 6. De nou,  $n$  és parell i els elements generadors  $C_6$  i  $\sigma_h$  no hi són presents.

$$S_6^1 \quad S_6^2 = C_3^1 \quad S_6^3 \quad S_6^4 = C_3^2 \quad S_6^5 = S_6^{-1} \quad S_6^6 = E$$

Les molècules octaèdriques tenen quatre eixos impropis  $S_6$  perpendiculars a les cares triangulars. Evidentment, en aquestes posicions també es troben els quatre eixos  $C_3$ . Alguns lligands, com el tritriacilononà, són capaços de coordinar les tres posicions d'una cara triangular i deixar-hi un únic eix  $S_6$ .



$\text{Cr}(\text{CO})_6$



$[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3)_2]^{2+}$



Teoria de grups

En àlgebra, un *grup* és un conjunt d'elements  $A$  sobre els quals es defineix una operació binària (que afecta dos elements)  $\circ$  que ha de satisfer una sèrie de propietats:

1. **Operació interna**: el producte de dos elements del grup condueix sempre a un altre element del grup.

$$\forall x, y \in A : x \circ y \in A$$

2. **Element neutre**: per a tot element  $x$  del conjunt  $A$  hi ha un únic element  $E$  que deixa invariant  $x$  en aplicar-hi l'operació.

$$\forall x \in A : \exists! E : x \circ E = E \circ x = x$$

3. **Propietat associativa**: el producte de  $n$  elements del grup dóna sempre el mateix resultat, independentment de l'ordre en què s'operen les parelles d'elements, sempre que s'hi mantinga l'ordre dels elements.

$$\forall x, y, z \in A : x \circ (y \circ z) = (x \circ y) \circ z$$

4. **Element simètric**: per a tot element  $x$  del conjunt  $A$  hi ha un element  $\bar{x}$  que, combinat amb aquell, dóna l'element neutre.

$$\forall x \in A : \exists \bar{x} \in A : x \circ \bar{x} = \bar{x} \circ x = E$$



N. H. Abel  
(1802-1829)

A més, si es compleix la **propietat commutativa**, hom dirà que el grup és un grup **commutatiu** o **abelià**.

**El conjunt d'operacions de simetria en qualsevol molècula constitueix un grup, encara que no siga necessàriament commutatiu o abelià:**

Aquests grups s'anomenen **grups puntuals**, ja que sempre hi ha **almenys un punt de la molècula** (que no ha de ser forçosament un àtom) **que no es desplaça**. De fet, si tots els punts de la molècula es desplaçaren, la configuració final no podria ser equivalent a la inicial.

**Quan en una molècula hi haja àtoms únics (d'un sol element), tots els elements de simetria han de contenir aquests àtoms.**

En els cristalls, a més dels grups puntuals, hom considera també la simetria translacional. Els grups que contenen tots els elements de simetria puntual més les translacions s'anomenen **grups espacials** i no seran tractats en el present curs.



A. M. Schönflies  
(1853-1928)

### Assignació de simetria en les molècules

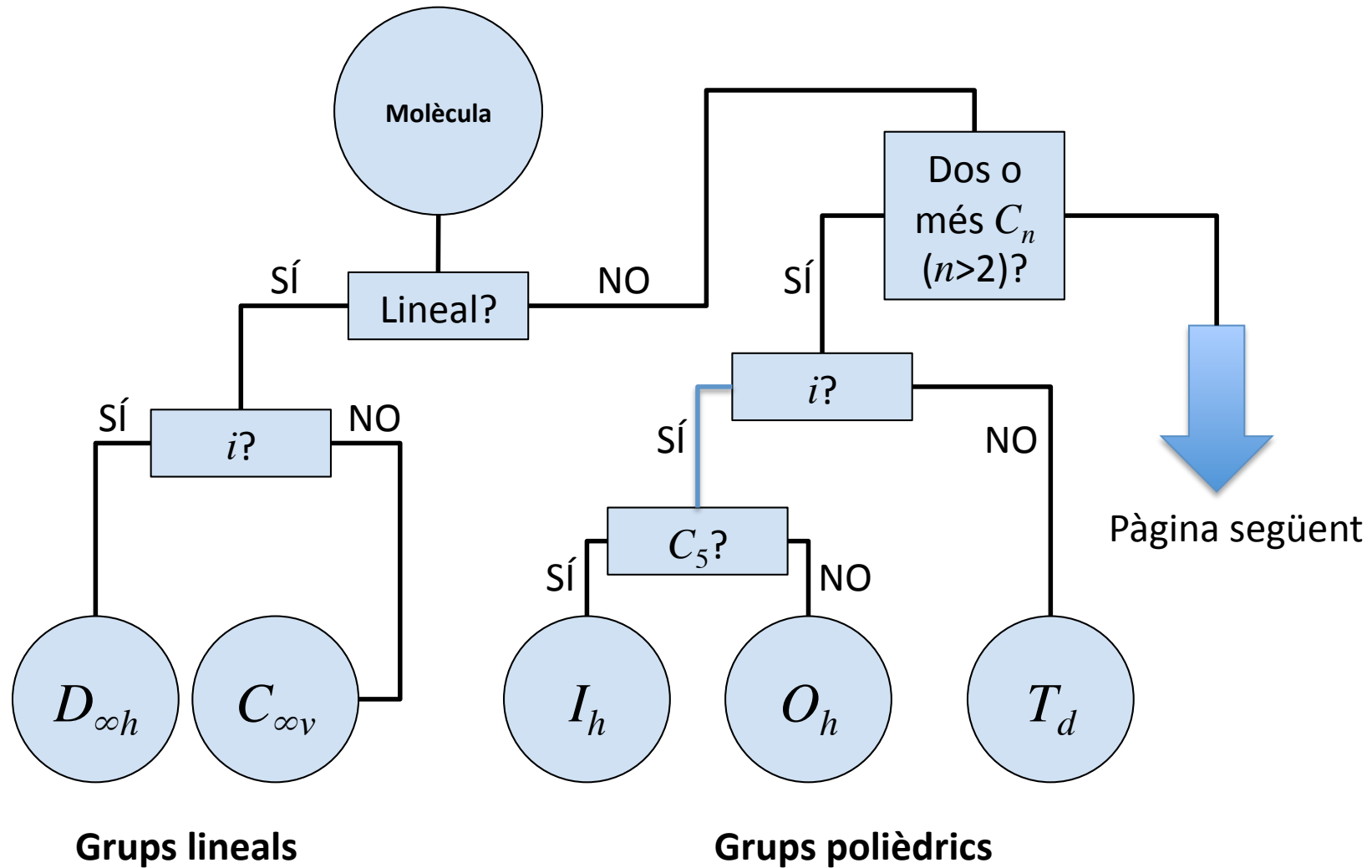
Podem classificar les molècules en grups puntuals tenint en compte els seus elements de simetria.

Aquesta classificació és de gran importància, ja que ens permetrà **quantificar la simetria** que posseeix una molècula per posteriorment poder determinar-ne els modes de vibració, el diagrama d'orbitals moleculars, la reactivitat...

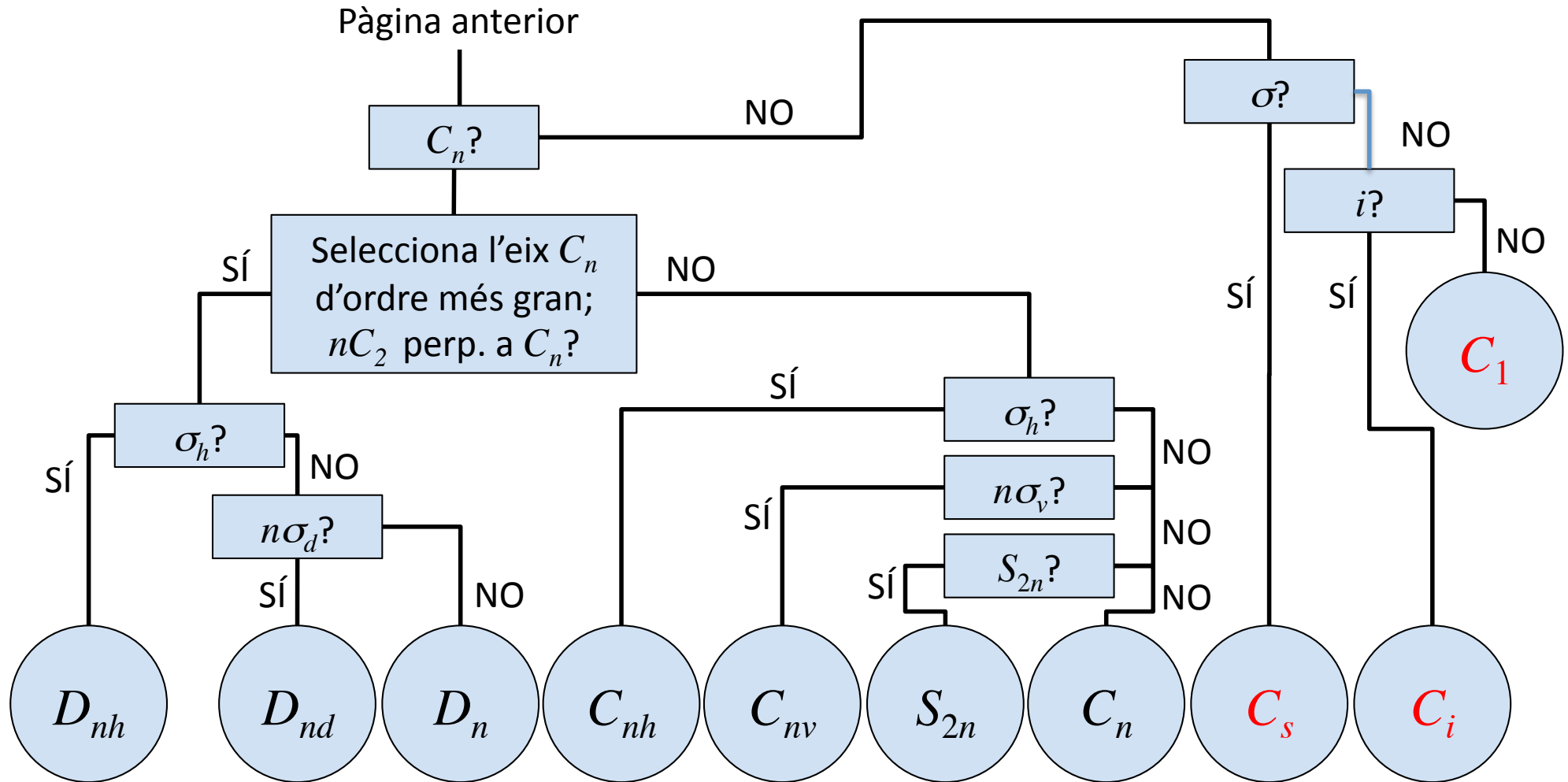
Els grups puntuals ací descrits segueixen l'anomenada **notació de Schönflies**, que és una de les dues convencions més usuals.

Per realitzar aquesta classificació hem de seguir un algoritme. Primer, tractarem d'esbrinar si la molècula pertany a un grup d'alta simetria (lineal o cúbica):

## GRUPS D'ALTA SIMETRIA



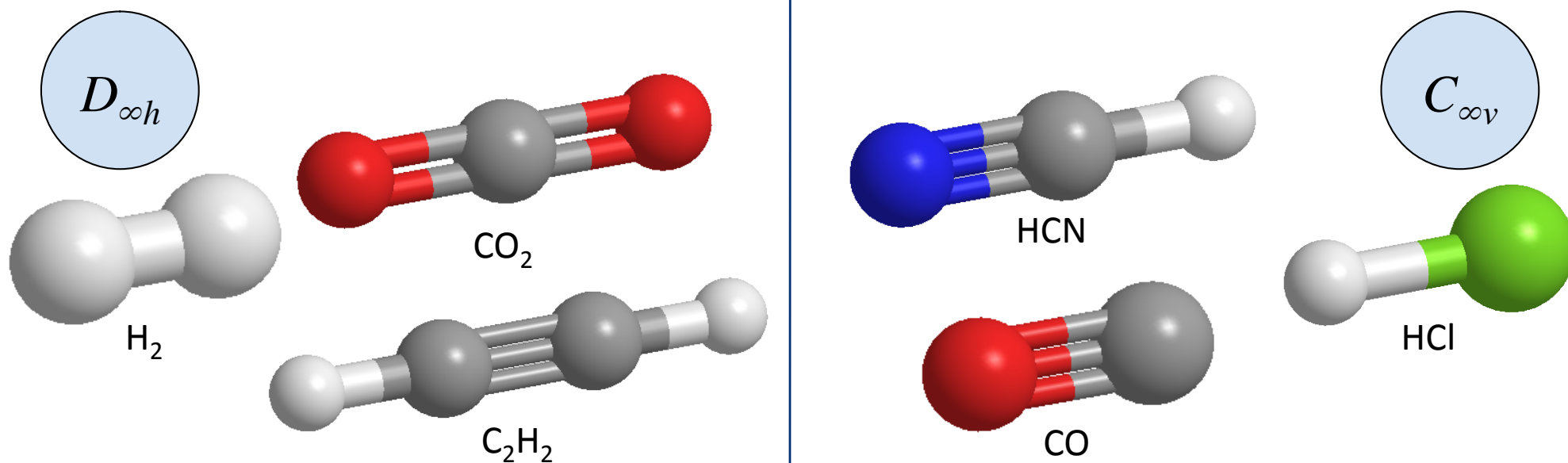
**GRUPS DE BAIXA SIMETRIA**



1. Les molècules lineals tenen **un eix d'ordre  $\infty$** , que conté tota la molècula. Qualsevol rotació al voltant d'aquest eix donarà una configuració indistingible de l'original.

Si la molècula és **lineal**, només haurem de **buscar** l'existència d'un centre d'inversió ( $i$ ) o d'un pla perpendicular ( $\sigma_h$ ) a l'eix de la molècula (la presència d'un d'aquests elements implica la de l'altre).

Si la molècula **és centrosimètrica** (té un centre d'inversió), pertany al grup  $D_{\infty h}$ . Si **no és centrosimètrica**, pertany al grup  $C_{\infty v}$ .

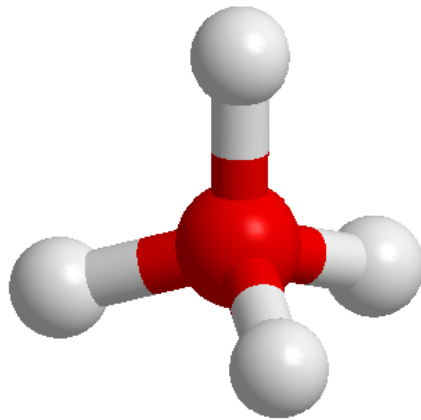
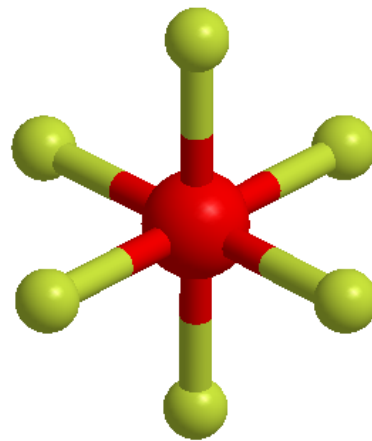
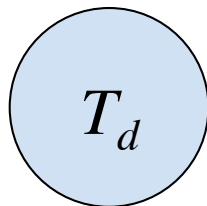
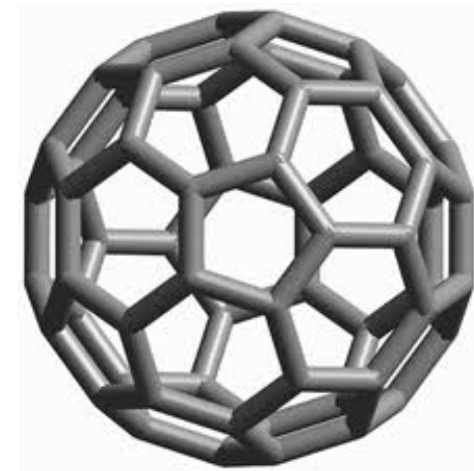
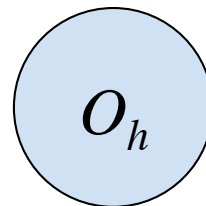
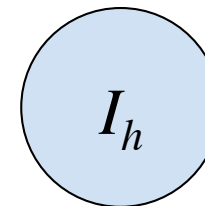


2. Si la molècula **no és lineal** i té **més de 2 eixos  $C_n$  ( $n > 2$ )**, aleshores pertany a un dels **grups d'alta simetria**, com  $O_h$ ,  $T_d$  o  $I_h$ .

Si **no és centrosimètrica**, pertany al grup  $T_d$ .

Si **és centrosimètrica i no té un eix  $C_5$** , llavors pertany al grup  $O_h$ .

Si **és centrosimètrica i té un eix  $C_5$** , pertany al grup  $I_h$ .


 $AX_4$ 

 $AX_6$ 

 $C_{60}$ 


## Determinació de grups puntuals (8)

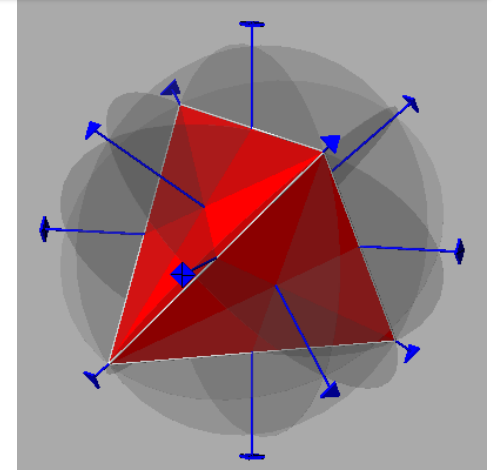
Hi ha tres grups principals d'alta simetria:

El **tetraèdric**,  $T_d$ , que presenta 4 eixos  $C_3$ , 3 eixos  $C_2$ , 3 eixos  $S_4$  i 6 plans  $\sigma_d$ .

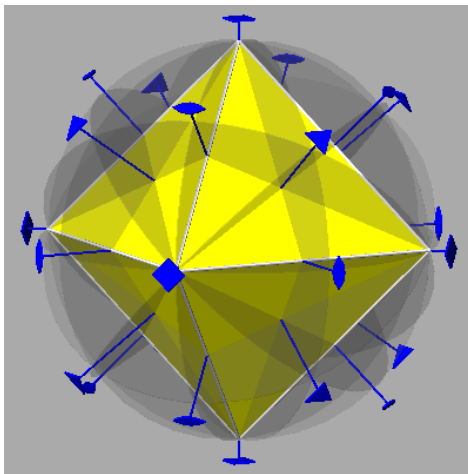
L'**octaèdric**,  $O_h$ , que presenta 4 eixos  $C_3$ , 3 eixos  $C_4$  i (mínim) un centre d'inversió.

L'**icosaèdric**,  $I_h$ , que presenta 120 operacions de simetria, i que és fàcilment reconegut per l'existència de 6 eixos  $C_5$ .

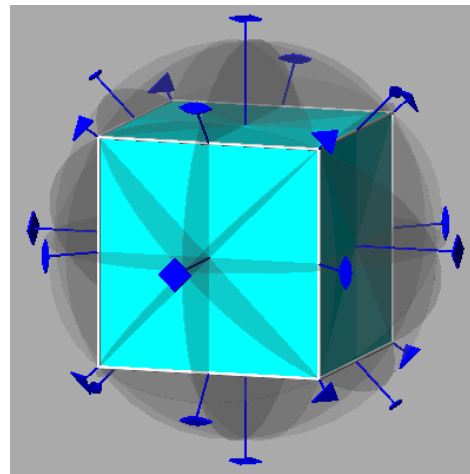
A més d'aquests grups n'hi ha altres, com ara  $T$ ,  $T_h$ ,  $O$  i  $I$ , que deriven dels anteriors per l'eliminació d'alguns elements de simetria.



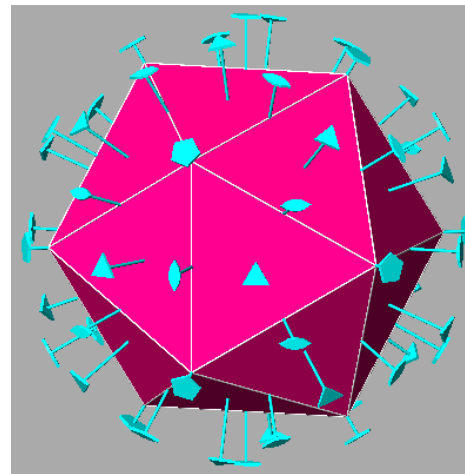
tetraèdre



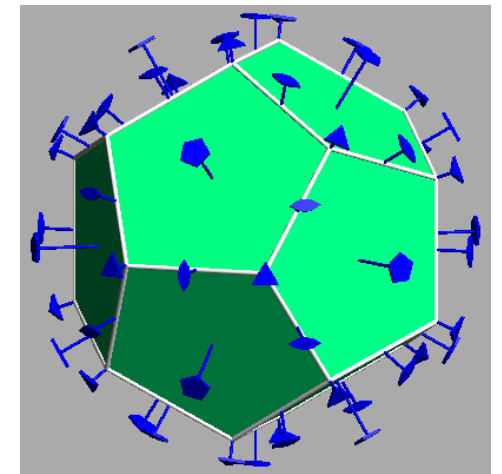
octaedre



cub



icosaedre



dodecaedre



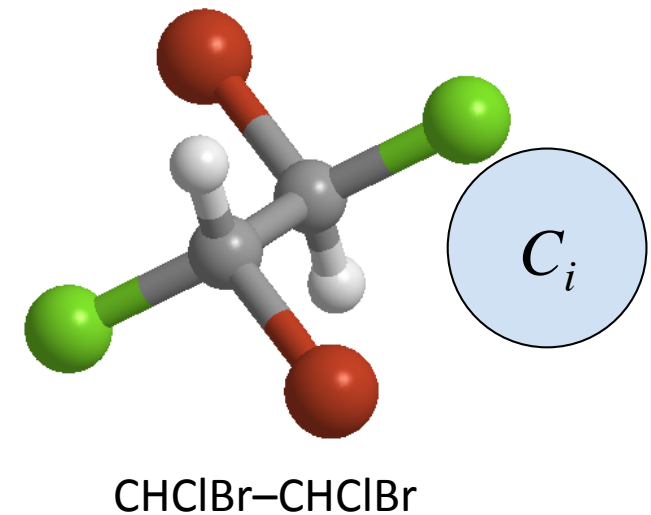
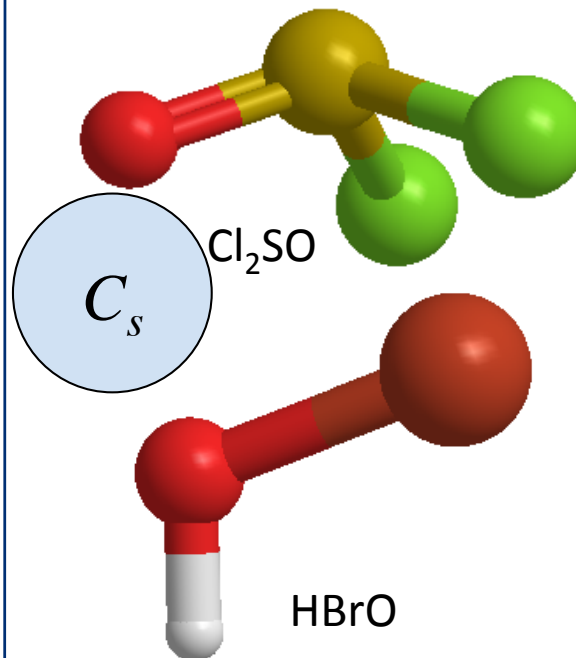
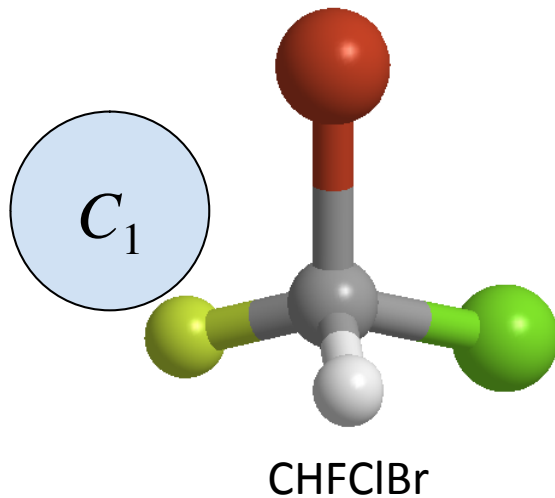
3. Si la **molècula no és lineal ni d'alta simetria i no posseeix cap eix  $C_n$  ( $n \geq 2$ )**, aleshores la molècula pertany a un **grup de baixa simetria**.

Els grups de baixa simetria poden presentar, a més de l'operació identitat ( $E$ ):

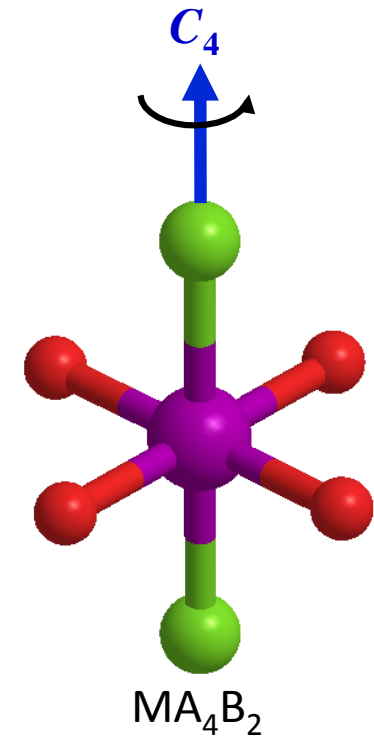
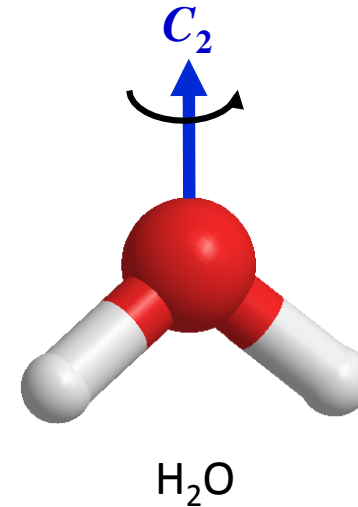
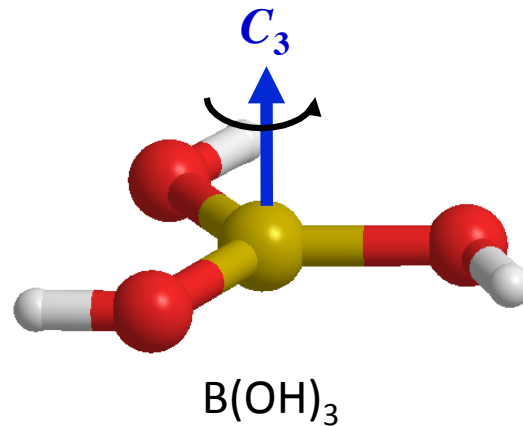
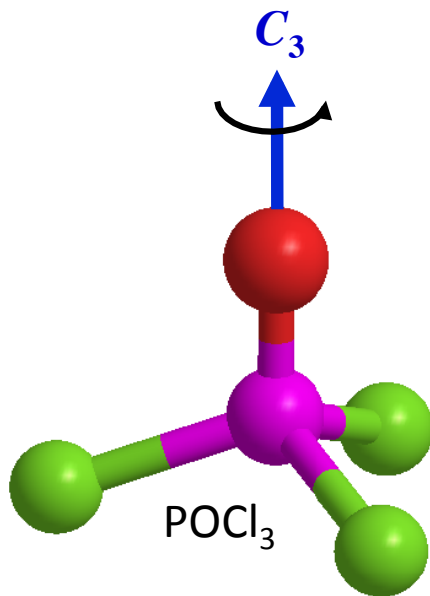
**Cap altre element de simetria** ( $C_1$ ).

**Només un pla de simetria** ( $C_s$ ).

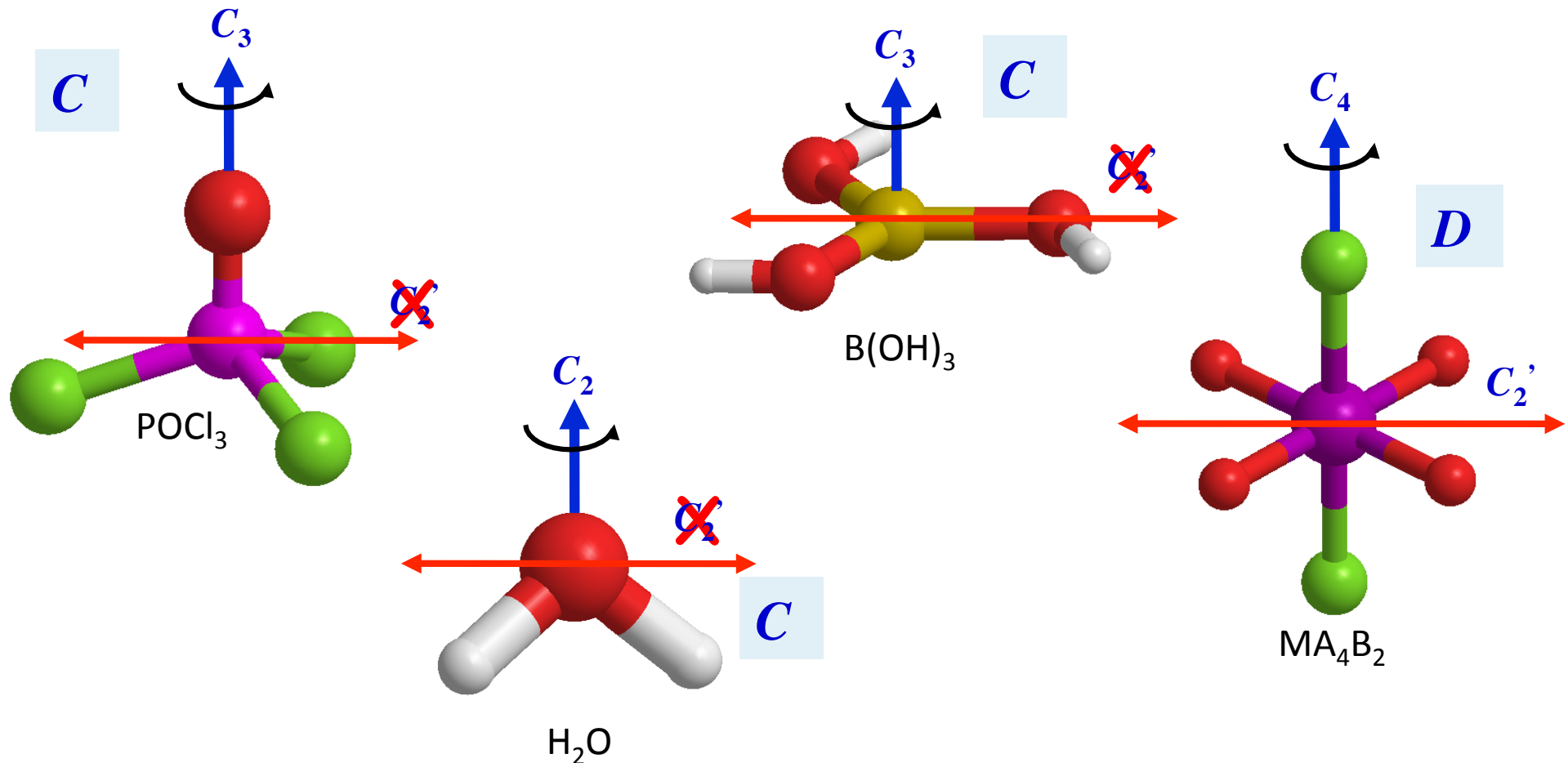
**Només un centre d'inversió** ( $C_i$ ).



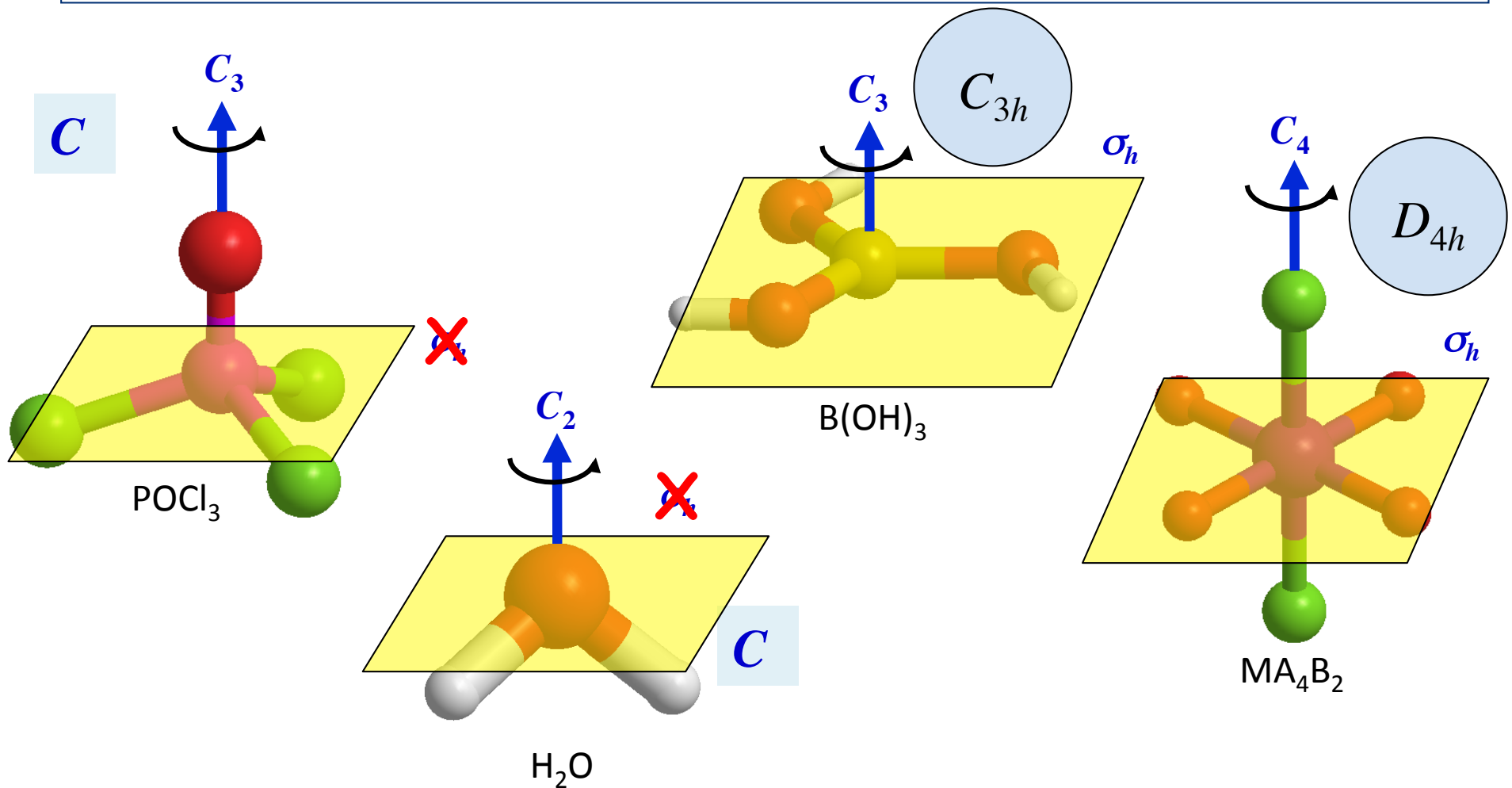
4. Si la molècula no és lineal ni pertany a un grup d'alta/baixa simetria, el següent pas és determinar-ne l'eix de rotació d'ordre més gran,  $C_n$ .



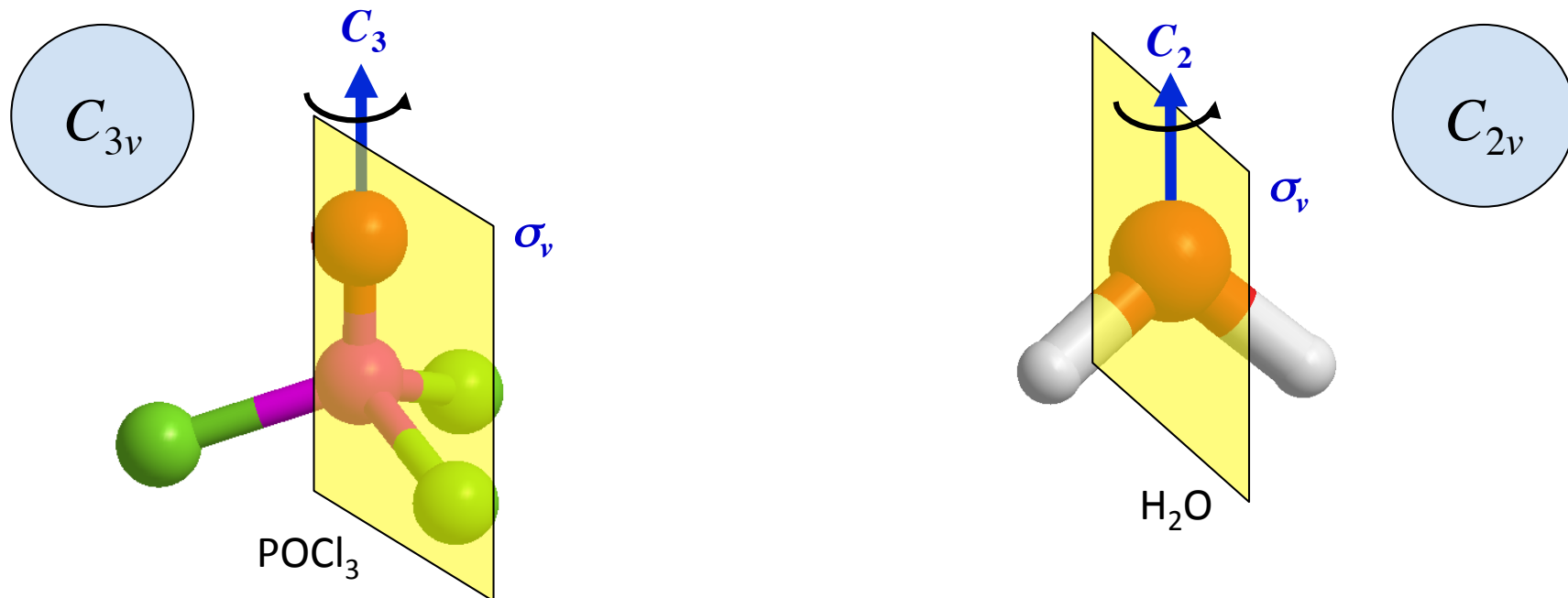
5. Determineu si **hi ha  $n$  eixos  $C_2'$**  (eixos  $C_2$  perpendiculars a l'eix principal  $C_n$ ). En cas d'**afirmativa**, la molècula pertany a un **grup  $D$** . En cas de **negativa**, pertany a un **grup  $C$  o  $S$** .



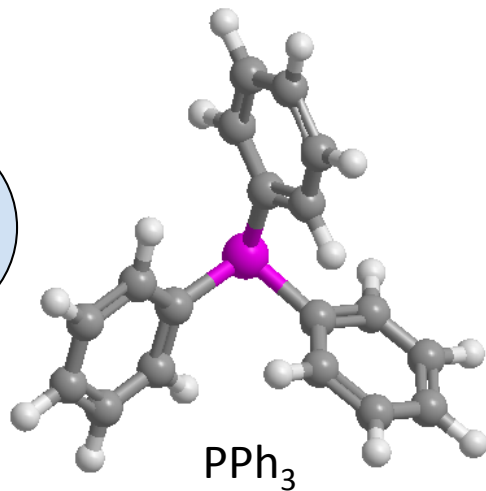
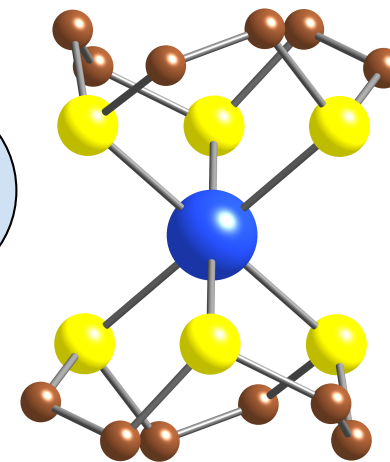
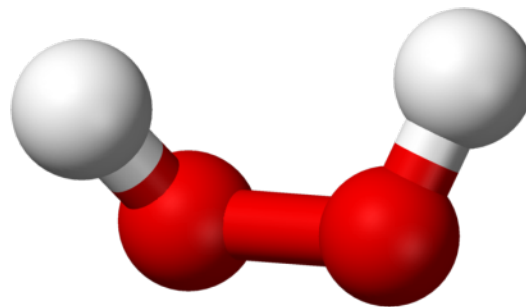
6. Determineu si **hi ha un pla de simetria perpendicular a  $C_n$  ( $\sigma_h$ )**. En cas d'**afirmativa**, la molècula pertany **al grup  $C_{nh}$  o al grup  $D_{nh}$** . En cas de **negativa**, continuem l'algoritme...

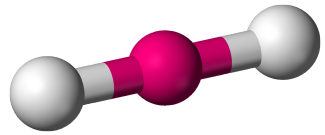


7. Determineu si **hi ha  $n$  plans de simetria verticals** ( $\sigma_v$ ). En cas d'**afirmativa**, la molècula pertany **al grup  $C_{nv}$  o al grup  $D_{nd}$** . En cas de **negativa**, **les molècules del grup D** pertanyen **al grup  $D_n$** . Per a la resta, continuem l'algoritme...

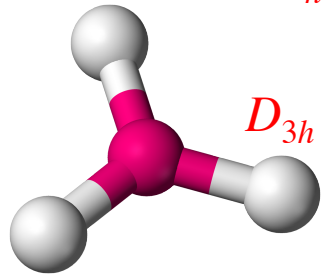


8. Determineu si **hi ha un eix  $S_{2n}$**  col·lineal amb l'eix  $C_n$ . En cas d'**afirmativa**, la molècula pertany **al grup  $S_{2n}$** . En cas de **negativa**, es tracta del **grup  $C_n$** .

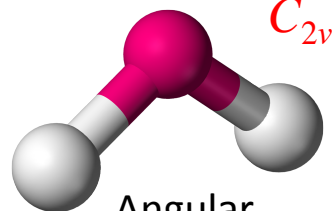
 $C_3$  $S_6$  $C_2$ 



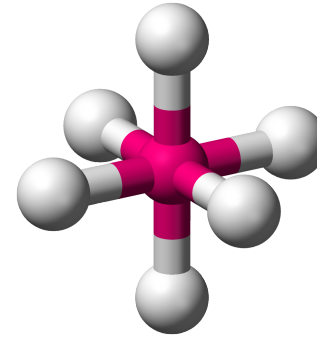
Lineal  $D_{\infty h}$



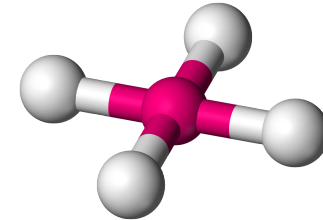
Triangular plana  $D_{3h}$



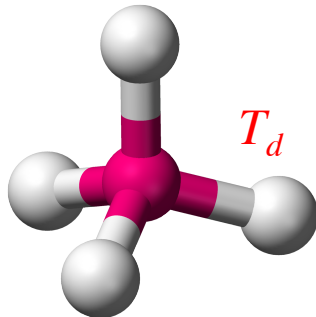
Angular  $C_{2v}$



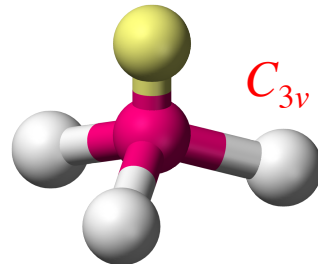
Octaèdrica  $O_h$



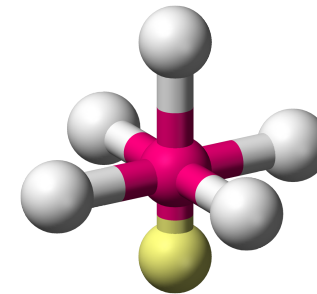
Planoquadrada  $D_{4h}$



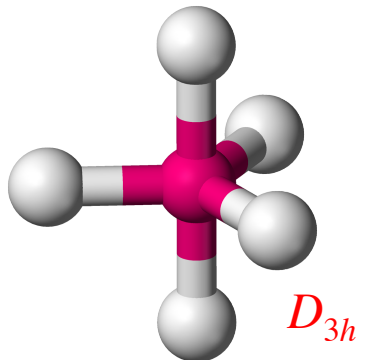
Tetraèdrica  $T_d$



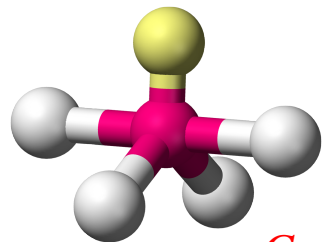
Piràmide trigonal  $C_{3v}$



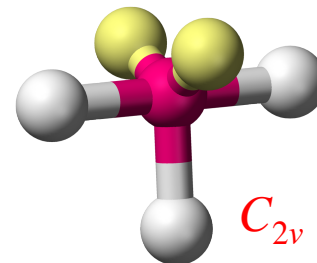
Piràmide de base quadrada  $C_{4v}$



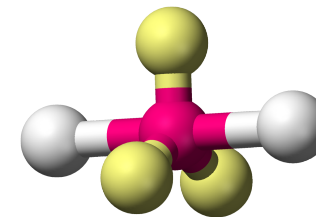
Bipiràmide trigonal  $D_{3h}$



"Sella"  $C_{2v}$



forma de "T"  $C_{2v}$



Lineal  $D_{\infty h}$

Matemàticament, hi ha **14 tipus** de grups puntuals: **7 sèries infinites** de grups amb (màxim) un eix de rotació d'ordre superior a 2 (**grups axials**) + **7 grups** d'alta simetria o grups **polièdrics** (amb més d'un eix d'ordre superior a 3).

**Grups axials:**  $C_n, C_{nv}, C_{nh}, S_{2n}, D_n, D_{nh}, D_{nd}$

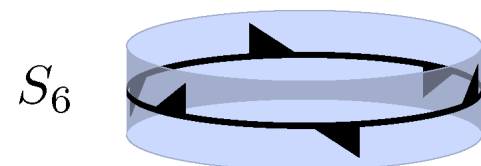
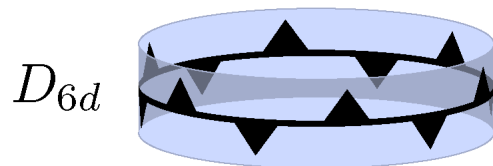
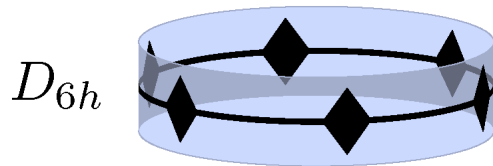
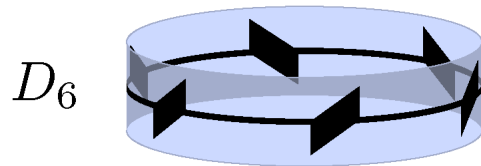
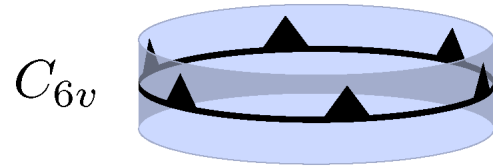
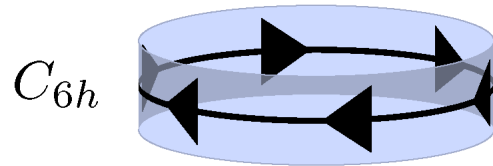
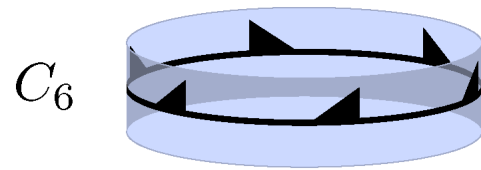
**Grups polièdrics:**  $T, T_h, T_d, O, O_h, I, I_h$

En la família de grups axials s'hi inclouen els grups lineals ( $C_{\infty v}, D_{\infty h}$ ) i els grups de baixa simetria  $C_1, C_i = S_2, C_s = C_{1v} = C_{1h}$ .

Els grups  $C$  i  $S$  són de **simetria cíclica** perquè tenen simetria rotacional al voltant **d'un sol eix**. El símbol  $C_n$  indica que el grup **només** té simetria rotacional d'ordre  $n$  (**grup cíclic**). Són, per tant, grups **quirals**. Totes les operacions d'un grup  $C_n$  commuten entre si. Si, a més, hi ha un pla **horitzontal** (perpendicular a l'eix) el grup s'anomena  $C_{nh}$ . Per contra, si hi ha  $n$  plans **verticals**, es tracta del grup  $C_{nv}$ . Aquests són els grups de les piràmides regulars (**grups piramidals**). El símbol  $S_{2n}$  denota un grup que **només** té un eix de rotació-reflexió d'ordre  $2n$ .



## Determinació de grups puntuals (17)



Els grups  $D$  són de **simetria dièdrica** (diedre = dues cares). Són els grups de simetria dels polígons regulars. Tenen un eix de rotació d'ordre  $n$  i  $n$  eixos binaris perpendiculars a l'eix principal. Els grups  $D_n$  són **quirals** (no posseeixen plans ni centres de simetria) i s'anomenen **grups dièdrics**. Els  $D_{nh}$  tenen un pla de simetria horitzontal. Són els grups dels prismes i bipiràmides regulars (**grups prismàtics**). Els  $D_{nd}$  tenen plans de simetria verticals entre els eixos binaris horitzontals. Són els grups dels antiprismes regulars (**grups antiprismàtics**).

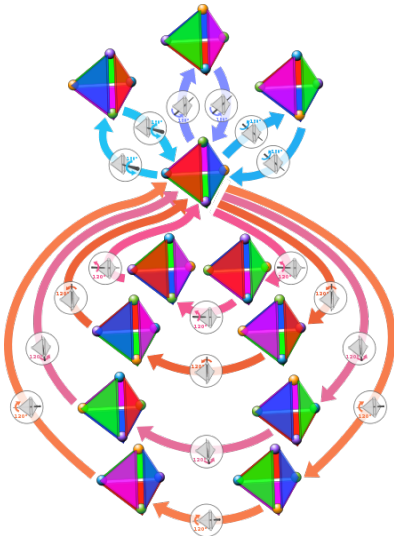
Els grups següents de simetria cíclica tenen **centre d'inversió**:

$n$  parell:  $C_{nh}, D_{nh}$ ;  $n$  imparell:  $S_{2n}, D_{nd}$ .

L'**ordre** d'un grup ( $h$ ) es defineix com el **nombre de posicions equivalents generades per tots els seus elements de simetria**.

És igual al nombre total d'operacions de simetria del grup.

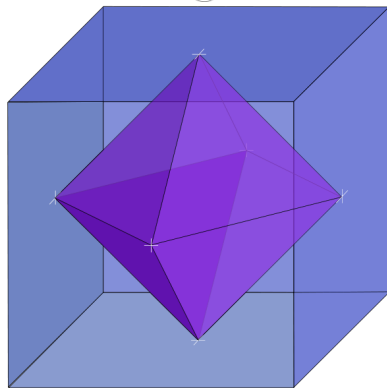
## Determinació de grups puntuals (18)



Els 7 grups restants són de **simetria polièdrica**. Es poden classificar en **grups icosaèdrics** i **grups cúbics** segons presenten o no eixos de rotació pròpia d'ordre 5.

Els grups cúbics poden ser de dos tipus: **tetraèdrics** ( $T$ ) i **octaèdrics** ( $O$ ).

El tetraedre pertany al grup  $T_d$ . És la màxima simetria possible (**simetria completa**) per a un grup tetraèdric (ordre = 24). Consta de  $4C_3$ ,  $3C_2$ ,  $3S_4$  i  $6\sigma_d$ .



Si eliminem les reflexions i rotacions-reflexions, s'obté el grup  $T$  (**simetria tetraèdrica quiral**). El grup  $T_h$  conté la **simetria pròpia** (rotacional) de  $T$  més 3 plans perpendiculars als eixos  $3C_2$ . En resulten 4 eixos  $3S_6$  i el grup és centrosimètric.

L'octaedre i el cub pertanyen al grup de simetria completa  $O_h$ . És un grup centrosimètric que consta de  $6C_2$ ,  $4C_3$ ,  $3C_4$ ,  $3S_4$ ,  $4S_6$ ,  $6\sigma_d$ ,  $3\sigma_h$  i  $i$ . Si eliminem les reflexions, s'obté el grup  $O$  (**simetria octaèdrica quiral**).



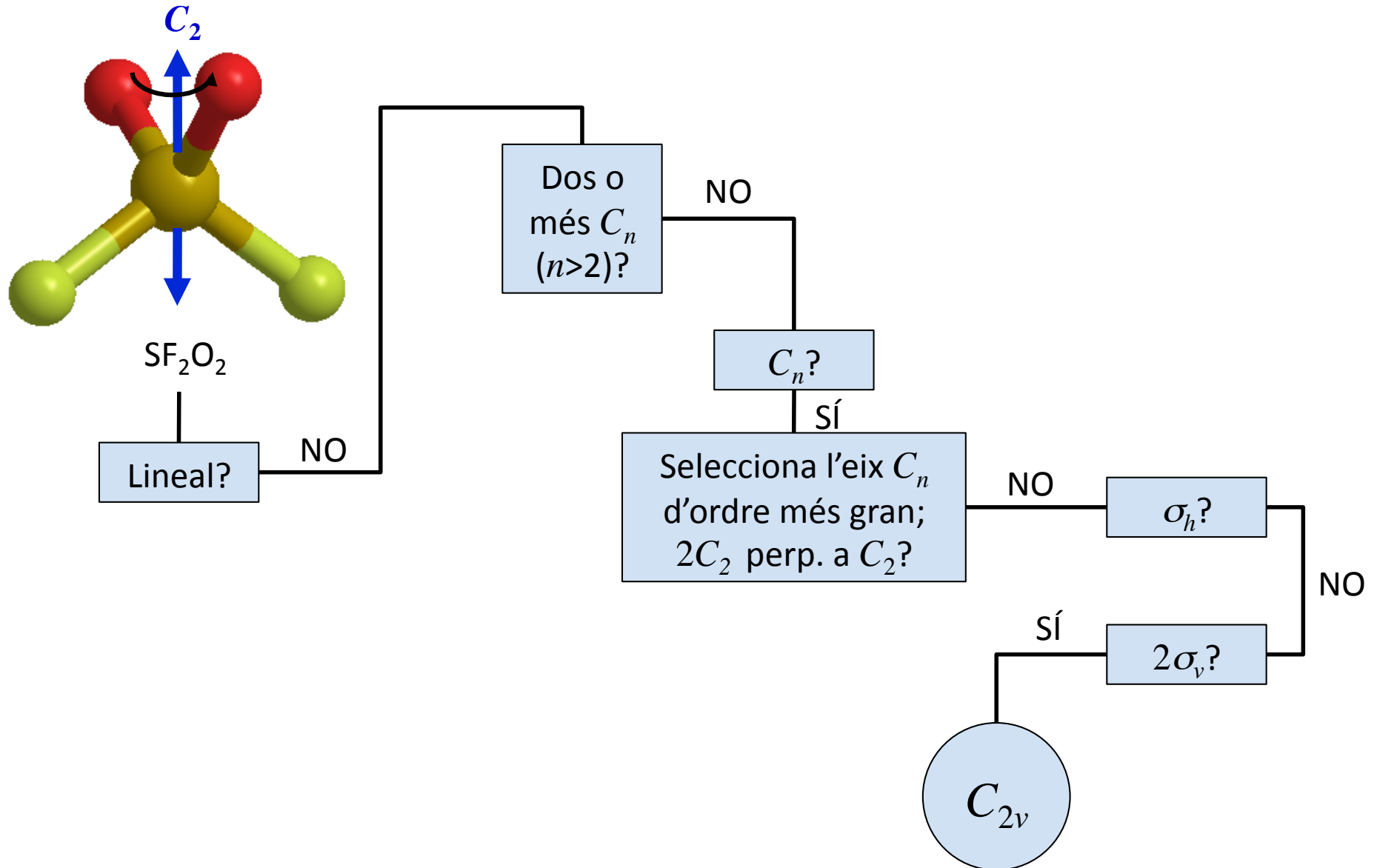
L'icosaedre i el dodecaedre pertanyen al grup de simetria completa  $I_h$ . És un grup centrosimètric que consta de  $15C_2$ ,  $10C_3$ ,  $6C_5$ ,  $10S_6$ ,  $6S_{10}$ ,  $15\sigma$  i  $i$ . També hi ha una simetria icosaèdrica quiral.

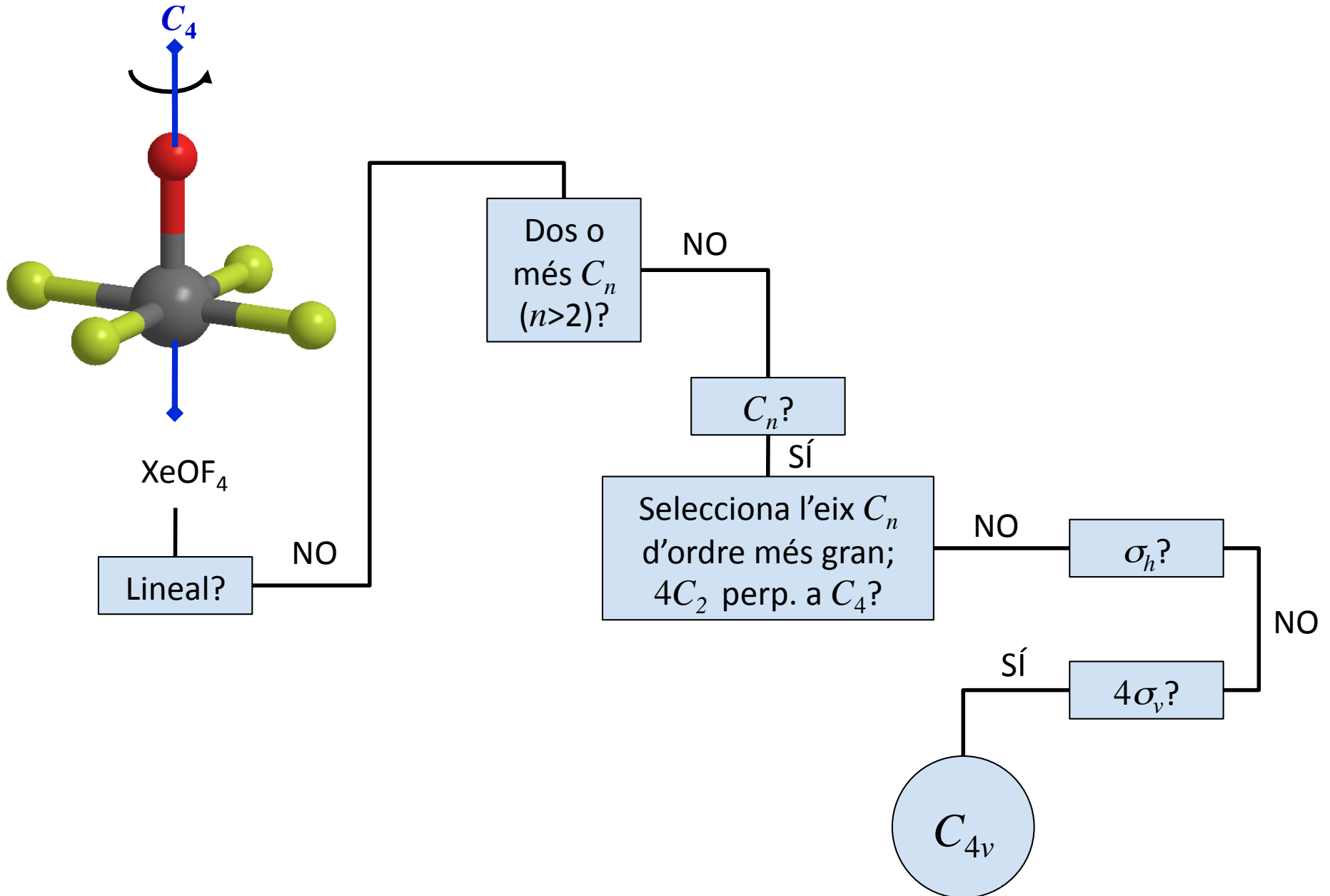
Tema 3. Conceptes de simetria

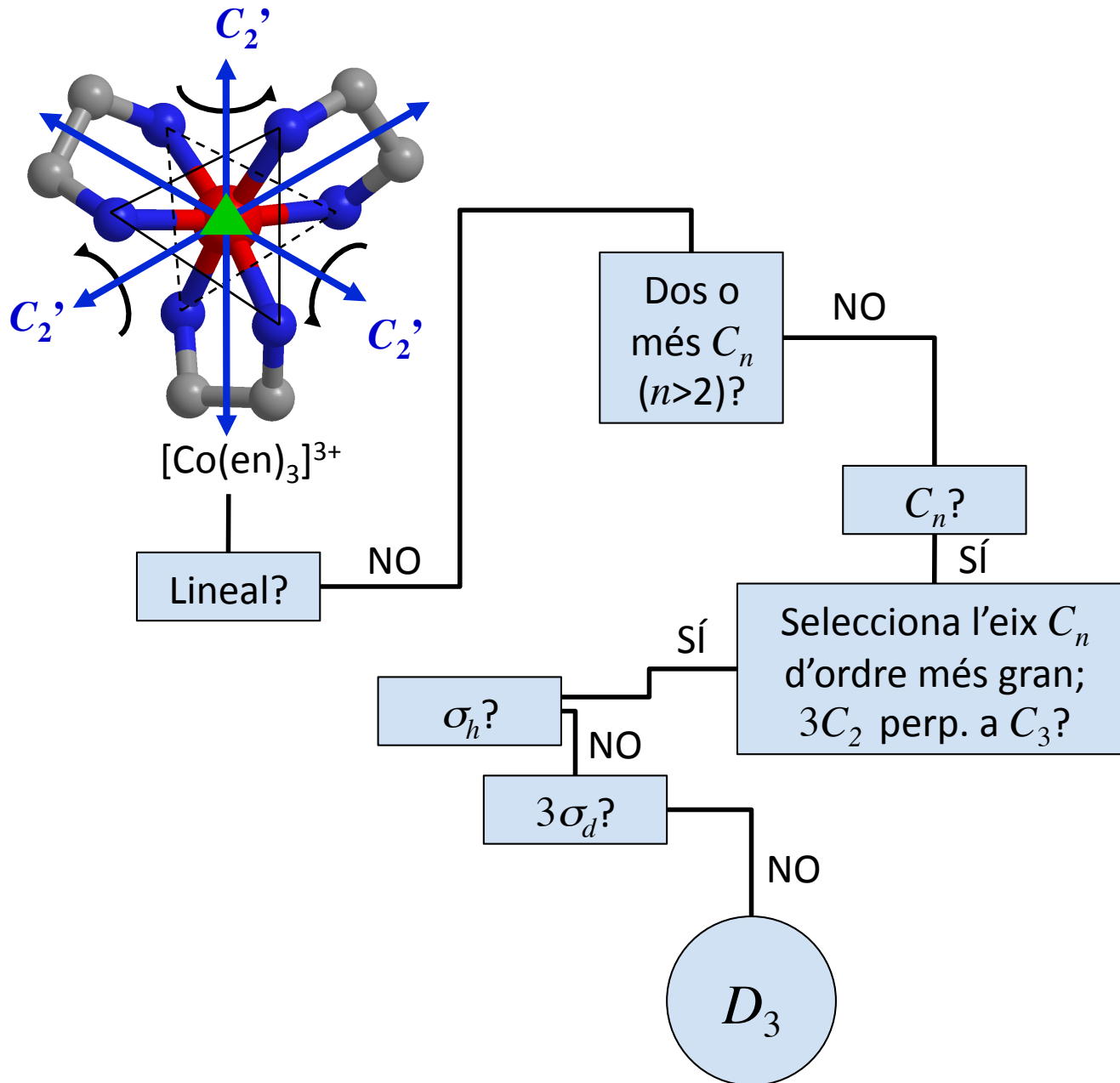
Determinació de grups puntuals (19)

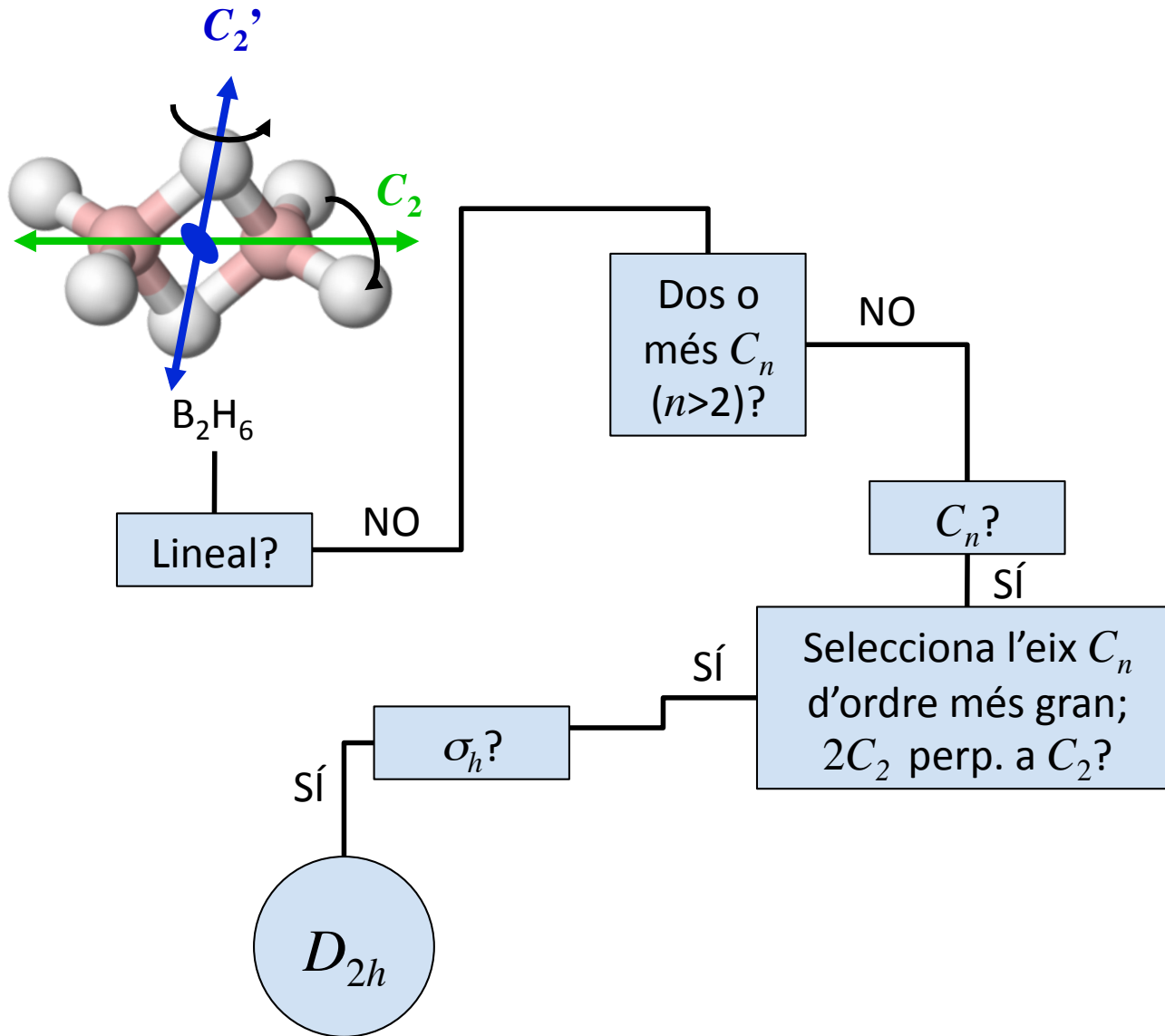
<b>Tipus</b>	<b>Grup</b>	<b>Elements de simetria</b>	<b>Ordre</b>	<b>Exemple</b>
Baixa simetria	$C_1$	$E$	1	CHBrClF
	$C_i$	$E, i$	2	$C_2H_2Br_2Cl_2$
	$C_s$	$E, \sigma$	2	$CH_2BrCl, C_2H_2BrCl$
Cíclica	$C_n$	$E, C_n$	$n$	$PPh_3$
	$C_{nv}$	$E, C_n, n\sigma_v$	$2n$	$NH_3, BrF_5$
	$C_{nh}$	$E, C_n, \sigma_h, i$ ( $n$ parell)	$2n$	$[Cu(N_3)_4]^{2-}$
	$S_{2n}$	$E, S_{2n}, i$ ( $n$ imparell)	$n$	$[Cu(C_6H_{12}S_3)_2]^{2+}$
Dièdrica	$D_n$	$E, C_n, nC_2'$	$2n$	$[Co(en)_3]^{3+}, [Fe(ox)_3]^{3+}$
	$D_{nh}$	$E, C_n, \sigma_h, nC_2', i$ ( $n$ parell)	$4n$	$[Re_2Cl_8]^{2-}, [PtCl_4]^{2-}$
	$D_{nd}$	$E, C_n, \sigma_d, nC_2', i$ ( $n$ imparell)	$4n$	$[W(CN)_8]^{2-}$
Polièdrica	$T$	$E, 3C_2, 4C_3$	12	$[Ca(THF)_6]^{2+}$
	$T_h$	$E, 3C_2, 4C_3, 4S_6, 3\sigma_h, i$	24	$[Fe(py)_6]^{2+}$
	$T_d$	$E, 3C_2, 4C_3, 3S_4, 6\sigma_d$	24	$CH_4$
	$O$	$E, 6C_2, 4C_3, 3C_4, 3S_4, 4S_6$	24	$C_{12}H_{24}N_8$
	$O_h$	$E, 6C_2, 4C_3, 3C_4, 3S_4, 4S_6, 6\sigma_d, 3\sigma_h, i$	48	$Cr(CO)_6$
	$I$	$E, 15C_2, 10C_3, 6C_5$	60	
	$I_h$	$E, 15C_2, 10C_3, 6C_5, 10S_6, 6S_{10}, 15\sigma$	120	$C_{60}$

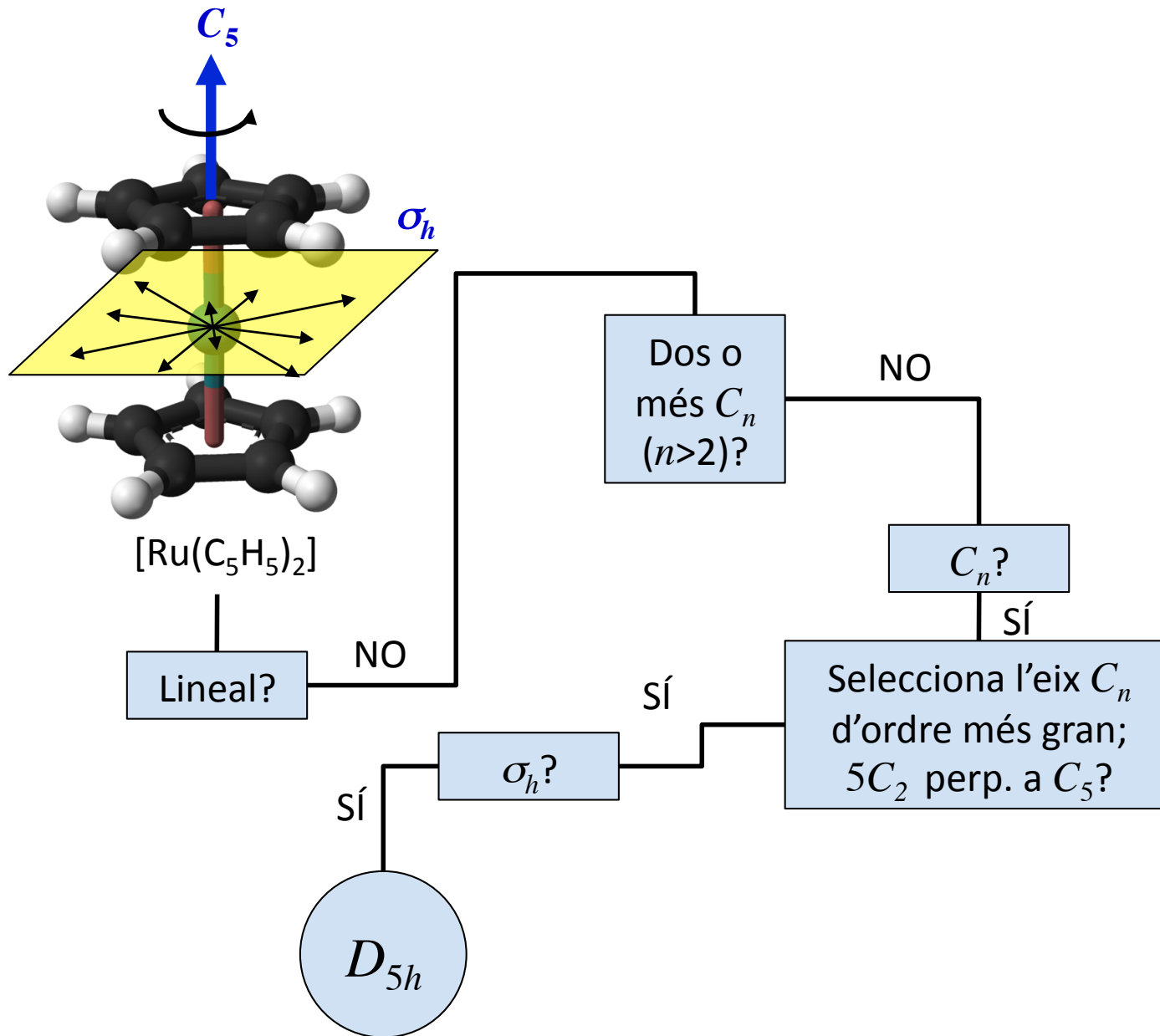
Vegem-ne alguns exemples:



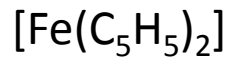
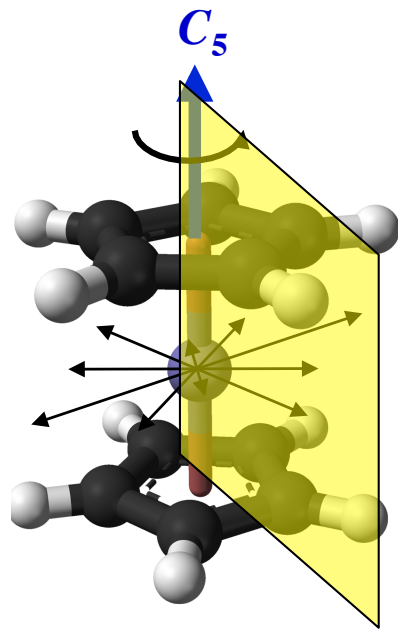












Lineal?

NO

Dos o més C<sub>n</sub> (n>2)?

NO

C<sub>n</sub>?

SÍ

Selecciona l'eix C<sub>n</sub> d'ordre més gran; 5C<sub>2</sub> perp. a C<sub>5</sub>?

SÍ

σ<sub>h</sub>?

NO

5σ<sub>d</sub>?

SÍ

D<sub>5d</sub>

Taules de multiplicació dels grups

Hem vist que les operacions de simetria d'un grup puntual han d'obeir a una sèrie de propietats. S'ha de verificar sempre la **lei de composició interna** (el producte de dues operacions d'un grup dóna una operació del grup). Aquesta propietat permet l'ús de **taules de multiplicació** en què apareixen tots els productes binaris entre totes les operacions. Ex.:

$C_3$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$C_{2h}$	$E$	$C_2$	$\sigma_h$	$i$
$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_h$	$i$
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$C_2$	$C_2$	$E$	$i$	$\sigma_h$
$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$E$	$C_2$	$\sigma_h$	$\sigma_h$	$i$	$E$	$C_2$
				$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$C_2$	$E$	$i$	$i$	$\sigma_h$	$C_2$	$E$

En **cada fila o columna** de les taules de multiplicació apareixen **totes** les operacions de simetria **una sola vegada**. Els grups  $C_{2v}$  i  $C_{2h}$  són **isomorfs** (hi ha una correspondència unívoca entre els elements d'un grup i els de l'altre). La taula de multiplicació també mostra l'existència de subgrups d'ordre inferior  $g$  ( $h/g = \text{nombre enter}$ ).

## Transformació de similitud (1)

Siguen  $A$  i  $B$  dos elements d'un grup, hom diu que  $A$  i  $B$  són **elements conjugats** si hi ha un tercer element  $X$  del grup tal que  $X^{-1}AX = B$ . La transformació  $X^{-1}AX = B$  rep el nom de **transformació de similitud**. Direm, per tant, que  $B$  és el transformat per similitud de  $A$ . Els elements conjugats tenen una sèrie de propietats:

1) Tot element és conjugat de si mateix. ( $A = E^{-1}AE$ )

2) Si  $A$  és conjugat de  $B$ , aleshores  $B$  és conjugat de  $A$ .  $X^{-1}AX = B \rightarrow A = XBX^{-1}$

3) Si  $A$  és conjugat de  $B$  i  $B$  és conjugat de  $C$ , aleshores  $A$  és conjugat de  $C$ .

$$X^{-1}AX = B; Y^{-1}BY = C \rightarrow Y^{-1}X^{-1}AXY = C = Z^{-1}AZ$$

Transformació de similitud (2)

A partir de la taula de multiplicació d'un grup és possible calcular-ne les transformacions de similitud per veure els elements que hi estan conjugats.

		X			
		<b><math>C_3</math></b>	$E$	$C_3$	$C_3^2$
		$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$
A		$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$
		$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$

$$E^{-1} = E$$

$$C_3^{-1} = C_3^2$$

$$(C_3^2)^{-1} = C_3$$

		X			
		<b><math>C_3</math></b>	$E$	$C_3$	$C_3^2$
		$E$	$E$	$E$	$E$
A		$C_3$	$C_3$	$C_3$	$C_3$
		$C_3^2$	$C_3^2$	$C_3^2$	$C_3^2$

Taules de multiplicació AX

Taules de conjugació AB

		X				
		<b><math>C_{2v}</math></b>	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
		$E$	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
A		$C_2$	$C_2$	$E$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$
		$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$E$	$C_2$
		$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$C_2$	$E$

$$E^{-1} = E$$

$$C_2^{-1} = C_2$$

$$\sigma_v^{-1} = \sigma_v$$

$$\sigma'_v^{-1} = \sigma'_v$$

		X				
		<b><math>C_{2v}</math></b>	$E$	$C_2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$
		$E$	$E$	$E$	$E$	$E$
A		$C_2$	$C_2$	$C_2$	$C_2$	$C_2$
		$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma_v$
		$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma'_v$

## Classes d'elements conjugats (1)

Una **classe d'equivalència** o **classe d'elements conjugats** és un conjunt complet d'elements d'un grup conjugats els uns amb els altres. Les classes tenen les propietats següents:

1) L'element neutre forma sempre una classe en solitari.  $A = X^{-1}EX = E$

2) El grup és abelià si, i només si, hi ha tantes classes com elements.

$$B = X^{-1}AX = A$$

3) Tots els elements d'una mateixa classe són del mateix ordre.

$$B = X^{-1}AX \rightarrow B^n = X^{-1}A^n X$$

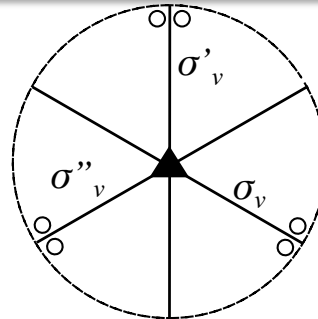
4) L'ordre de la classe  $c$  és tal que  $h/c = \text{nombre enter}$ .

En els grups  $C_3$  i  $C_{2v}$  hi ha quatre classes i quatre operacions de simetria, ja que es tracta de grups abelians.

Classes d'elements conjugats (2)

Analitzem ara el grup  $C_{3v}$ .

Fem servir la projecció estereogràfica.



	$X$						
	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	
$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	
$E$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	
$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	$\sigma''_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	
$C_3^2$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	$\sigma_v$	
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	
$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	$\sigma_v$	$C_3^2$	$E$	$C_3$	
$\sigma''_v$	$\sigma''_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$C_3$	$C_3^2$	$E$	

Taula de multiplicació  $AX$

	$E$	$C_3^2$	$C_3$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	$X^{-1}$
$C_{3v}$	$E$	$C_3$	$C_3^2$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma''_v$	$X$
$E$	$E$	$E$	$E$	$E$	$E$	$E$	
$C_3$	$C_3$	$C_3$	$C_3$	$C_3^2$	$C_3^2$	$C_3^2$	
$C_3^2$	$C_3^2$	$C_3^2$	$C_3^2$	$C_3$	$C_3$	$C_3$	
$\sigma_v$	$\sigma_v$	$\sigma''_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$\sigma''_v$	$\sigma'_v$	
$\sigma'_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$\sigma''_v$	$\sigma''_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	
$\sigma''_v$	$\sigma''_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$\sigma'_v$	$\sigma_v$	$\sigma''_v$	

Taula de conjugació  $X^{-1}AX$

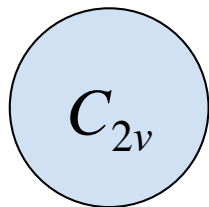
El grup  $C_{3v}$  té 3 classes de conjugació:  $\{E\}$ ,  $\{C_3, C_3^2\}$  i  $\{\sigma_v, \sigma'_v, \sigma''_v\}$ . Dins de cada classe, les operacions de simetria són equivalents. Noteu que  $C_3$  i  $C_3^2$  no pertanyien a la mateixa classe en el grup  $C_3$ . La presència dels plans de simetria fan que ara no importe el sentit de rotació.

## Representacions reductibles i irreductibles (1)

Fins ara hem vist que és possible **representar amb matrius** les distintes **operacions de simetria** d'un grup puntual.

Aquesta equivalència suposa des del punt de vista matemàtic una gran simplificació, ja que **ara podem combinar operacions de simetria com a simples multiplicacions de matrius** i obtenir-ne l'operació resultant sense necessitat de realitzar diagrames de les molècules (recordeu que tota combinació d'operacions de simetria dóna com a resultat una altra operació de simetria, segons la llei de composició interna).

Aquesta equivalència entre matrius i operacions de simetria implica que **un grup puntual pot ser representat per un conjunt de matrius**.



$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$E$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$C_2$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\sigma_{xz}$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\sigma_{yz}$

## Representacions reductibles i irreductibles (2)

Una de les aplicacions de les transformacions de similitud és la **diagonalització de matrius**. Siguen  $A$ ,  $B$  i  $C = AB$  les matrius que representen les operacions de simetria d'un grup puntual, sempre hi haurà una transformació de similitud  $A' = Q^{-1}AQ$ ;  $B' = Q^{-1}BQ$ ;  $C' = Q^{-1}CQ$

tal que les matrius resultants  $A'$ ,  $B'$  i  $C'$  siguin diagonals en blocs. És fàcil verificar que  $A'$ ,  $B'$  i  $C'$  obeeixen a la mateixa taula de multiplicació que  $A$ ,  $B$  i  $C$ . El nou conjunt de matrius també serà una representació del grup.

Ara bé, si les matrius són diagonals en blocs, cada conjunt de blocs per separat serà també una representació (de dimensió més reduïda) del grup, ja que si  $A' \cdot B' = C'$ , aleshores  $A_1 \cdot B_1 = C_1$ ;  $A_2 \cdot B_2 = C_2$ ;  $A_3 \cdot B_3 = C_3$ .

$$\begin{pmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 \\ 0 & 0 & A_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} B_1 & 0 & 0 \\ 0 & B_2 & 0 \\ 0 & 0 & B_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_1 & 0 & 0 \\ 0 & C_2 & 0 \\ 0 & 0 & C_3 \end{pmatrix}$$

$A' \qquad B' \qquad C'$



Si hi apliquem successivament les transformacions de similitud, serà possible l'obtenció d'un conjunt de matrius de la dimensió més petita possible. Aquest conjunt s'anomenarà *representació irreductible* del grup. El nombre de representacions irreductibles d'un grup és finit i és igual al nombre de classes de conjugació.

Hi ha infinits conjunts de funcions que poden ser considerats com a representacions d'un grup puntual. El més habitual és utilitzar com a *caràcters de les representacions d'un grup puntual les traces de les matrius associades a les diferents operacions de simetria*. A continuació es demostra que si  $A$ ,  $B$  i  $C = AB$ , pertanyen a un grup,  $Tr(C) = Tr(AB) = Tr(BA)$ .

Representacions reductibles i irreductibles (4)

Recordem que la traça d'una matriu quadrada és la suma dels seus elements diagonals.

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \cdots & b_{nn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nn} \end{pmatrix}$$

$$\left. \begin{aligned} c_{11} &= a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} + \cdots + a_{1n}b_{n1} \\ c_{12} &= a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} + \cdots + a_{1n}b_{n2} \\ c_{21} &= a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} + \cdots + a_{2n}b_{n1} \\ c_{22} &= a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} + \cdots + a_{2n}b_{n2} \end{aligned} \right\} \rightarrow c_{ij} = \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{kj}$$

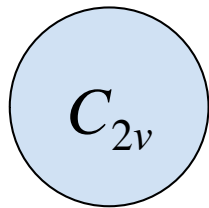
$$Tr(AB) = Tr(C) = \sum_{i=1}^n c_{ii} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n a_{ik} b_{ki} = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n b_{ik} a_{ki} = Tr(BA)$$

La commutativitat de la traça fa que siga **invariant respecte a la transformació de similitud**. Això és el que fa possible que la traça siga caràcter de la representació. **Totes les operacions d'una mateixa classe tindran el mateix caràcter.**

$$Tr(X^{-1}AX) = Tr(X^{-1}(AX)) = Tr((AX)X^{-1}) = Tr(A(XX^{-1})) = Tr(A)$$

## Representacions reducibles i irreductibles (5)

Per exemple, el grup puntual  $C_{2v}$  tindrà una representació  $\Gamma$  amb els caràcters següents:



$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$E$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$C_2$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\sigma_{xz}$

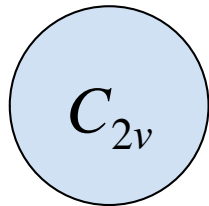
$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\sigma_{yz}$

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$\Gamma$	3	-1	1	1

Aquesta representació pot ser **reduïda a una combinació lineal de representacions irreductibles**. Per exemple, les matrius de transformació de les diferents operacions de simetria del grup  $C_{2v}$  poden dividir-se en **blocs eliminant els elements nuls**. Com que les matrius són diagonals, cadascuna de les matrius  $3 \times 3$  pot dividir-se en tres matrius  $1 \times 1$ . Aquesta divisió equival a considerar les coordenades  $x, y, z$  per separat.

Representacions reducibles i irreducibles (6)



$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$E$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$C_2$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\sigma_{xz}$

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$\sigma_{yz}$

Tenim, per tant, 3 conjunts de matrius corresponents a les quatre operacions de simetria. Cadascun d'aquests conjunts forma una representació del grup:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	<i>coordenada</i>
$\Gamma_1$	1	-1	1	-1	$x$
$\Gamma_2$	1	-1	-1	1	$y$
$\Gamma_3$	1	1	1	1	$z$

Aquestes tres representacions són **representacions irreducibles**. Notem que la suma de les tres representacions  $\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 = \Gamma$  i, per tant,  $\Gamma$  és una representació reducible. **Una representació reducible pot ser sempre reduïda a una combinació lineal de representacions irreducibles**. Hom diu que  $x, y, z$  es transformen, respectivament, segons  $\Gamma_1, \Gamma_2$  i  $\Gamma_3$ . També podem dir que  $x, y, z$  són funcions de base, respectivament, de  $\Gamma_1, \Gamma_2$  i  $\Gamma_3$ .

## Taules de caràcters (1)

Cada grup puntual posseeix un **nombre limitat de representacions irreductibles** que es troben tabulades en les **taules de caràcters**. La taula de caràcters també ens informa sobre la simetria de determinades funcions d'interès. A continuació es mostra la taula de caràcters del grup  $C_{2v}$ . Veiem que hi apareixen 4 representacions irreductibles.

	$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$\Gamma_3$	$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
	$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$\Gamma_1$	$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$\Gamma_2$	$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Hom pot calcular el nombre i l'expressió de les diferents representacions irreductibles d'un grup atenent a una sèrie de propietats dels seus caràcters.

Propietats de les representacions irreductibles

1. El **nombre total d'operacions del grup** (que no ha de coincidir necessàriament amb el nombre d'elements de simetria) s'anomena **ordre del grup** ( $h$ ) ( $h = 4$  en el grup  $C_{2v}$ ).
2. Les operacions de simetria s'agrupen en **classes**. **Totes les operacions d'una mateixa classe tenen el mateix caràcter** i s'agrupen en la mateixa columna ( $E$ ,  $C_2$ ,  $\sigma_{xz}$ ,  $\sigma_{yz}$ ).
3. El **nombre de representacions irreductibles és igual al nombre de classes del grup**. Per tant, **totes les taules de caràcters seran quadrades** (4 classes i 4 representacions en  $C_{2v}$ ).
4. La **suma dels quadrats de les dimensions** (caràcters de la identitat,  $E$ ) **de les representacions irreductibles és igual a l'ordre del grup**:

$$h = \sum \chi(E)^2$$

$$= 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4 \text{ en } C_{2v}.$$

Taules de caràcters (3)

5. La **suma dels quadrats dels caràcters** de cada representació irreductible és **igual a l'ordre del grup**:

$$h = \sum \chi(\Gamma)^2$$

=  $1^2 + 1^2 + (-1)^2 + (-1)^2 = 4$  per la representació  $A_2$  en  $C_{2v}$ .

**ATENCIÓ:** Cada columna correspon a una classe de simetria i cal tenir en compte el nombre d'operacions de cada classe per determinar l'ordre del grup.

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=C_4^2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$A_{1g}$	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

$$1 \cdot 3^2 + 6 \cdot 1^2 + 6 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot (-1)^2 + 1 \cdot 3^2 + 6 \cdot (-1)^2 + 3 \cdot (-1)^2 + 6 \cdot 1^2 = 48$$

Taules de caràcters (4)

6. Les **representacions irreductibles són ortogonals** (la suma dels productes dels caràcters per qualsevol parell de representacions irreductibles és 0):

(per a  $i \neq j$ ) 
$$\sum \chi(\Gamma_i)\chi(\Gamma_j) = 0$$

$$A_{1g} \cdot T_{2g} = 3 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 1 \cdot 3 + 6 \cdot 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1 \cdot (-1) + 6 \cdot 1 \cdot 1 = 0$$

7. Sempre hi ha una representació totalment simètrica (els caràcters de la qual són la unitat per a totes les operacions del grup). Ex.:  $A_{1g}$  en el grup  $C_{2v}$ .

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=C_4^2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$A_{1g}$	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



## Taules de caràcters (5)

A partir d'aquestes propietats és fàcil deduir que el nombre de representacions irreductibles en el grup  $C_{2v}$  ha de ser 4 (l'ordre del grup és 4 perquè hi ha 4 classes) i que, per tant, encara ens quedava una per deduir.

Per calcular la quarta representació hem d'aplicar les altres propietats. Així, sabem que el caràcter de la representació que hi manca ha de ser 1 per l'operació  $E$  (per la propietat quarta).

La propietat cinquena ens indica que la resta dels caràcters han de ser +1 o -1, ja que la suma dels seus quadrats ha de ser 4.

	$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	<i>coordenada</i>
$\Gamma_3$	$A_1$	1	1	1	1	$z$
$\Gamma_4 ?$	$A_2$	1	1 o -1	1 o -1	1 o -1	<i>nova</i>
$\Gamma_1$	$B_1$	1	-1	1	-1	$x$
$\Gamma_2$	$B_2$	1	-1	-1	1	$y$

La propietat sisena ens indica que només un caràcter pot tenir valor +1 i dos caràcters han de tenir valor -1 (el producte de la nova representació per la representació simètrica ha de ser zero, ja que són ortogonals).

## Taules de caràcters (6)

Hans Bethe  
(1906-2005)László Tisza  
(1907-2009)

És clar que **la representació nova ha de tenir el caràcter +1 en l'operació  $C_{2v}$** , perquè si estiguera en qualsevol de les altres dues operacions,  $\sigma_{xz}$  o  $\sigma_{yz}$ , hi hauria dues representacions idèntiques. Per tant, la taula de caràcters del grup puntual  $C_{2v}$  amb les quatre representacions serà la següent:

	$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$\Gamma_3$	$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$\Gamma_4$	$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$\Gamma_1$	$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$\Gamma_2$	$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

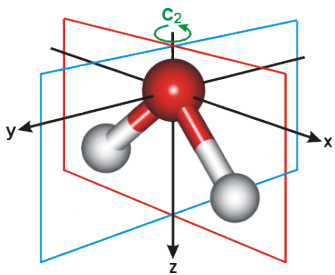
Les taules de caràcters ja van ser utilitzades per **H. Bethe** el 1929 per explicar la teoria del camp de lligands. La primera recopilació és de **L. Tisza** (1933).

Les taules de caràcters per a la resta de grups es generen de forma similar i recullen **els caràcters de totes les representacions irreductibles de cada grup puntual**.

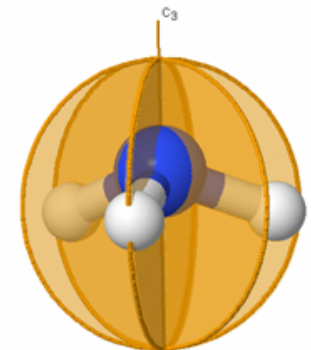
Taules de caràcters (7)

Les **operacions s'agrupen en classes d'equivalència**, és a dir, operacions que tenen el mateix conjunt de caràcters. Així, **els plans de simetria que són generats per un mateix eix (plans equivalents) pertanyen a la mateixa classe de simetria**.

**ATENCIÓ:** els **dos plans verticals de la molècula de H<sub>2</sub>O** no poden ser generats l'un a partir de l'altre si apliquem l'operació  $C_2$ , ja que l'angle entre aquests és de  $90^\circ$  (no de  $180^\circ$ , que és l'angle corresponent a l'eix  $C_2$ ). Per tant, **pertanyen a classes de simetria diferents**.



$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$



$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)$ $(R_x, R_y)$	$xz$

## Taules de caràcters (8)

<i>A</i>	<i>B</i>	...		
<i>F</i>	<i>C</i>	...	<i>D</i>	<i>E</i>

*A* = **símbol** del grup puntual en la notació de **Schönflies**. ( $C_{3v}$ )

*B* = llista de les **operacions de simetria** del grup **agrupades per classes**. ( $E$ ,  $2C_3$  i  $3\sigma_v$ )

*C* = llista dels **caràcters** de les representacions **irreductibles** per les operacions **de cada classe**. (1, 1, 1 en la representació irreductible  $A_1$ )

*D* = funcions simples que generen la representació irreductible corresponent. (translacions:  $x$ ,  $y$ ,  $z$  i rotacions:  $R_x$ ,  $R_y$  i  $R_z$ )

*E* = funcions complexes que generen la representació irreductible corresponent. (combinacions binàries de funcions simples:  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xy$ ,  $xz$ ,  $yz$  i les seues combinacions lineals:  $x^2-y^2$ ,  $x^2+y^2+z^2$ ...)

*F* = **símbol de Mulliken**: etiqueta de simetria de la representació irreductible ( $A_1$ ,  $A_2$  i  $E$ )

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)$ $(R_x, R_y)$	$x^2-y^2, xy$ $(xz, yz)$

## Taules de caràcters (9)

Els **símbols de Mulliken** són molt útils. El seu codi aporta la informació següent:

1. La **lletra indica la dimensió** de la representació irreductible: **A** o **B** quan la representació és de **dimensió 1** (caràcter de l'operació  $E$ ) i **simètrica (A)** o **antisimètrica (B)** respecte a la rotació principal). **E** quan la representació irreductible és de **dimensió 2** i **T** quan és de **dimensió 3**.
2. El **subíndex 1 (o 2) aplicat a les representacions A o B** indica que la representació **és simètrica (o antisimètrica) respecte als  $n C_2'$**  (perpendiculars a  $C_2$ ) o respecte als  $n \sigma_v$  (quan no hi haja  $n C_2'$ ).
3. El **subíndex g/u** (*gerade/ungerade* en alemany = parell/imparell) indica que la representació és **simètrica (antisimètrica) respecte a la inversió**.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

4. L'**índex ' ("**) indica que la representació és **simètrica (antisimètrica) respecte al pla  $\sigma_h$** .

## Taules de caràcters (10)

En els grups  $D_{nd}$  i  $S_{2n}$ , hom considera l'eix de rotació impròpia d'ordre més gran com a l'eix principal.

En el grup  $O_h$  considerem per convenció l'eix  $C_3$  com a eix principal. Els subíndexs 1 i 2 es refereixen a l'operació  $C_4$ .

Finalment, els subíndexs 1 i 2 del grup  $T_d$  es refereixen a l'operació  $S_4$ .

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$A_{1g}$	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

$T_d$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$A_{1g}$	1	1	1	1	1
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1
$E_g$	2	-1	2	0	0
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1
$T_{2g}$	3	0	-1	-1	1

## Taules de caràcters (11)

Finalment, a la dreta apareixen les funcions que han generat cada representació irreductible.

Hi ha moltes funcions que poden generar cada representació irreductible, però les més útils per les aplicacions que veurem posteriorment són les que apareixen en les taules de caràcters.

Per exemple, la representació irreductible  $A_1$  és generada per la coordenada  $z$ . Això implica que si hom pren un vector o un orbital orientat segons l'eix  $z$  (orbital  $p_z$ ), la seua representació irreductible (que indica el resultat d'aplicar cada operació de simetria del grup a aquest orbital o vector) serà la  $A_1$ .

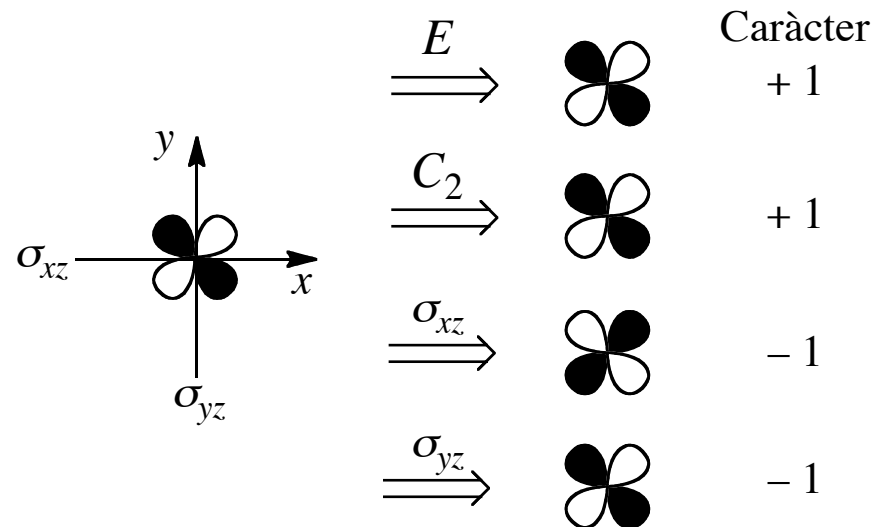
$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

## Taules de caràcters (12)

És evident que la funció  $x^2 + y^2 + z^2$  i, per tant, els orbitals de simetria esfèrica (orbitals  $s$ ) **de l'àtom central tindran la simetria de la representació totalment simètrica**, els caràcters de la qual són tots igual a +1 (la primera de la taula).

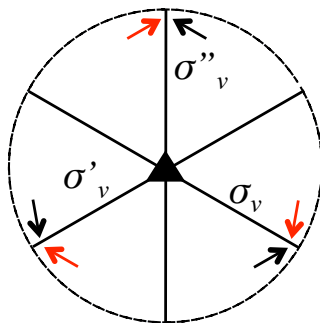
És conseqüència del fet que qualsevol operació de simetria sobre una esfera situada en el centre de la molècula donarà una esfera idèntica.

Prenem ara com a funció de base el producte  $xy$ . L'orbital  $d_{xy}$  es transformarà segons la mateixa representació ( $A_2$ ).





A més de les funcions  $x$ ,  $y$ ,  $z$  i dels seus productes apareixen també les **funcions**  $R_x$ ,  $R_y$  i  $R_z$ , **que impliquen les rotacions al voltant dels eixos corresponents.**



Per exemple, en el grup  $C_{3v}$ , si hom pren com a funció base la rotació al voltant de l'eix  $z$  ( $R_z$ ), es genera la representació següent:

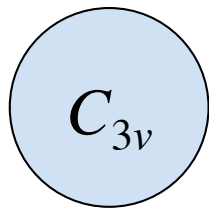
$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma_1$	1	1	-1

Si comparem amb la taula de caràcters, veiem que  $\Gamma_1 = A_2$ .

## Taules de caràcters (14)

Abordem ara, com un altre exemple, la construcció de la taula de caràcters del **grup puntual  $C_{3v}$**  (molècula de  $\text{NH}_3$ ).

Recordem que per a aquest grup la matriu corresponent a l'operació  $C_3$  no és una matriu diagonal.



$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

 $E$ 

$$\begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

 $C_3$ 

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

 $\sigma_{yz}$ 

Això és degut al fet que **les coordenades  $x$  i  $y$  ja no són independents** com en el grup  $C_{2v}$ . Per tant, hem de considerar **matrius de dimensió  $2 \times 2$**  per a les coordenades  $x$  i  $y$  **conjuntament** i **matrius  $1 \times 1$**  per a la **coordenada  $z$** , que és independent.

$$\begin{pmatrix} x_f \\ y_f \\ z_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$$

$$x_f = -\frac{1}{2}x_i - \frac{\sqrt{3}}{2}y_i$$

$$y_f = \frac{\sqrt{3}}{2}x_i - \frac{1}{2}y_i$$

$$z_f = z_i$$

## Taules de caràcters (15)

Com a resultat tindrem les matrius de transformació següents:

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} E \\ \begin{pmatrix} x_f \\ y_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \end{pmatrix} \\ (z_f) = (\mathbf{1}) \cdot (z_i) \end{array} &
 \begin{array}{c} C_3 \\ \begin{pmatrix} x_f \\ y_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \end{pmatrix} \\ (z_f) = (\mathbf{1}) \cdot (z_i) \end{array} &
 \begin{array}{c} \sigma_{yz} \\ \begin{pmatrix} x_f \\ y_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \end{pmatrix} \\ (z_f) = (\mathbf{1}) \cdot (z_i) \end{array}
 \end{array}$$

Els caràcters de les dues representacions seran els següents:

	$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$	
$A_1$	1	1	1	1	$z$
$E$	2	-1	0	0	$(x, y)$

Aquestes dues representacions són irreductibles. La representació  $E$  és **doblement degenerada**: les coordenades  $x$  i  $y$  es transformen segons  $E$ . Com que el nombre de classes de simetria és igual a 3, hi haurà tres representacions irreductibles.

## Taules de caràcters (16)

Hom pot calcular la tercera representació aplicant les propietats de les representacions irreductibles:

De la **propietat 4**, hom pot deduir-ne que el caràcter de la tercera representació ha de **ser +1 per l'operació E** (així,  $2^2 + 1^2 + 1^2 = 6$ , ordre del grup  $C_{3v}$ ).

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	
	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>-1</b>		
$E$	2	-1	0	$(x, y)$	

De la **propietat 5**, podem deduir-ne que els caràcters de  $C_3$  i  $\sigma_v$  han de ser **+1 o -1** (la suma dels quadrats dels caràcters és igual a 6).

Finalment, la propietat d'ortogonalitat ens diu que el caràcter de  $C_3$  ha de ser **+1** i el de  $\sigma_v$  ha de ser **-1** ( $1 \cdot 1 + 2 \cdot 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1 \cdot (-1) = 0$ ).

Aquestes tres representacions són irreductibles i formen la taula de caràcters del grup  $C_{3v}$ .

## Reducció de representacions reducibles (1)

Una transformació que es realitza amb freqüència utilitzant les taules de caràcters és la **reducció de les representacions reducibles** de les funcions a una **suma de representacions irreductibles**.

Per fer-ne la reducció hi aplicarem la fórmula següent:

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_j [m_j \chi(\Gamma_{red}) \chi(\Gamma_i)]$$

$n(\Gamma_i)$  és el **nombre de vegades** que la representació irreductible  $\Gamma_i$  apareix en la reducible.

$h$  és l'**ordre** del grup.

$m_j$  és el **nombre d'operacions de cada classe** de simetria.

$\chi(\Gamma_{red})$  i  $\chi(\Gamma_i)$  són els caràcters de la representació reducible i irreductible.

El sumatori s'estén per totes les classes de simetria  $j$  del grup puntual.

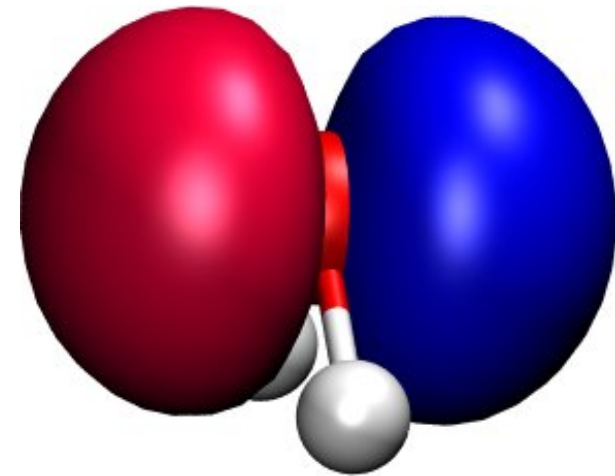
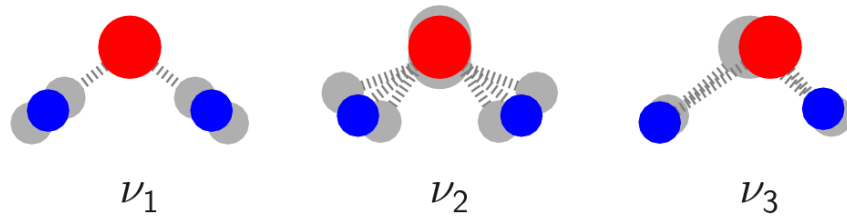
Reducció de representacions reductibles (2)

Reducció de la representació:

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{py}$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$n(A_{1g}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 4 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1] = 1$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$n(A_{2g}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 4 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1)] = 0$
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$n(E_g) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 2 + 6 \cdot 2 \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot 2 + 3 \cdot 4 \cdot 2 + 6 \cdot 2 \cdot 0] = 1$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$n(T_{1g}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 3 + 6 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 4 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot (-1)] = 0$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$n(T_{2g}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 3 + 6 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 4 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot 1] = 0$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$n(A_{1u}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 4 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot (-1)] = 0$
$A_{2u}$	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	$n(A_{2u}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 4 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot 1] = 0$
$E_u$	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	$n(E_u) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 2 + 6 \cdot 2 \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot 2 + 3 \cdot 4 \cdot (-2) + 6 \cdot 2 \cdot 0] = 0$
$T_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	$n(T_{1u}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 3 + 6 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 4 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1] = 1$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	$n(T_{2u}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 3 + 6 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 4 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1)] = 0$

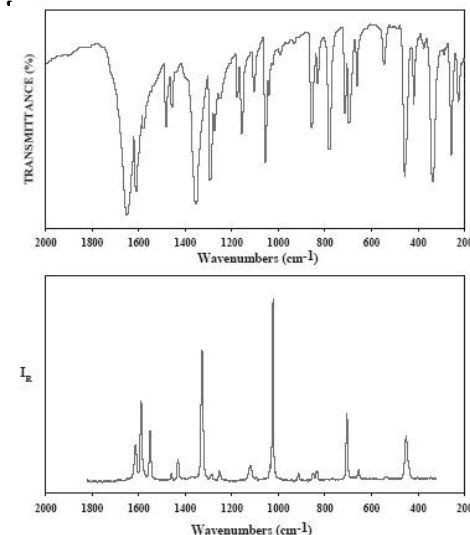
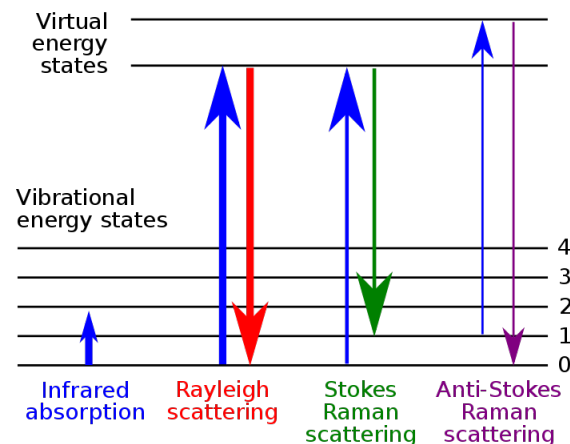
1. Determinació dels modes vibracionals
2. Diagrames d'orbitals moleculars



## Espectroscòpia vibracional (1)

Tracta de la regió **infraroja** de l'espectre electromagnètic ( $100\text{-}5.000\text{ cm}^{-1}$ ). Energia suficient ( $1,2\text{-}60\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) per excitar les **vibracions** de les molècules.

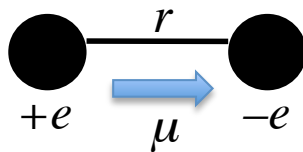
Dues tècniques diferents: **IR** i **Raman**. L'espectroscòpia **IR** és una tècnica de **transmissió** en què es fa passar una llum infraroja de diferents freqüències a través d'una mostra, mentre que l'espectroscòpia **Raman** és una tècnica basada en la **dispersió** inelàstica de la llum monocromàtica. Si hom irradia una mostra en solució amb una llum de freqüència  $\nu_0$ , una fracció ( $1/1.000$ ) de la intensitat de la radiació incident es dispersa en totes direccions (dispersió Rayleigh) sense pèrdua d'energia. Una fracció ( $1/1.000$ ) d'aquesta llum presenta freqüències  $\nu_i$  tal que  $\Delta E = h|\nu_0 - \nu_i|$  és una energia vibracional.  $\nu_i$  pot ser menor o major que  $\nu_0$  (fluorescència Stokes i anti-Stokes, respectivament).





Bases moleculars de l'absorció infraroja

**Moment dipolar permanent:**  $\mu = er = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \times 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 4,803 \cdot 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{m}$



**Debye (D)**

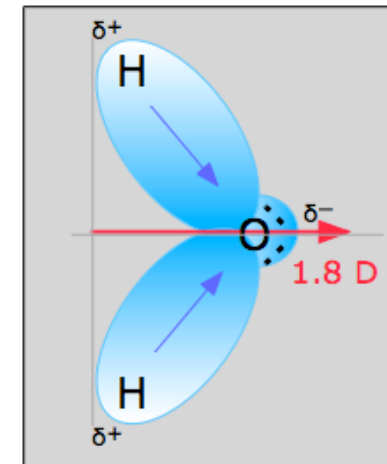
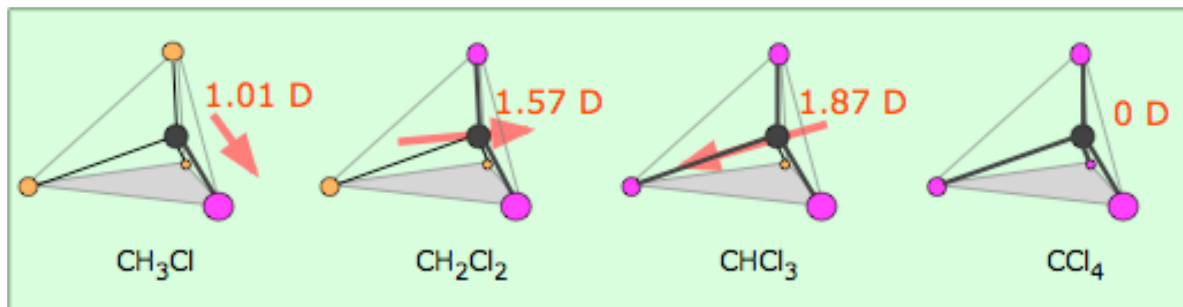
1 D =  $10^{-18}$  esu·m

**NO** tenen moment dipolar permanent:

- Molècules homodiatòmiques.
- Molècules centrosimètriques.

**SÍ** que tenen moment dipolar permanent:

- Molècules heterodiatòmiques.
- La majoria de les molècules no centrosimètriques.



**Espectroscòpia IR: absorció d'energia d'una ona electromagnètica per part d'un dipol permanent oscil·lant.**

Bases moleculars de la dispersió de Raman

**Polaritzabilitat** ( $\alpha$ ). El dipol induït en un camp elèctric pren l'expressió:

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha \varepsilon \quad \alpha \text{ en } \text{Å}^3$$

**Tots els àtoms i les molècules** tenen una polaritzabilitat no nul·la, encara que no tinguen un moment dipolar permanent. En un camp elèctric oscil·lant en un punt determinat de l'espai tindrem:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos 2\pi \nu t \Rightarrow \mu_{\text{ind}} = \alpha \varepsilon_0 \cos 2\pi \nu t$$

Ara bé, la polaritzabilitat varia també a mesura que la molècula oscil·la amb la seua freqüència  $\nu_0$ :

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi \nu_0 t$$

Per tant:

$$\mu_{\text{ind}} = [\alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi \nu_0 t][\varepsilon_0 \cos 2\pi \nu t]$$

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha_0 \varepsilon_0 \cos 2\pi \nu t + (1/2)(\Delta\alpha) \varepsilon_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_0)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_0)t]$$

**Rayleigh**

**anti-Stokes**

**Stokes**

***Espectroscòpia Raman: irradiació d'energia per interacció de dipols elèctric induïts amb un camp elèctric.***

Oscil·lador harmònic

**Model simple** de la vibració d'una molècula diatòmica.

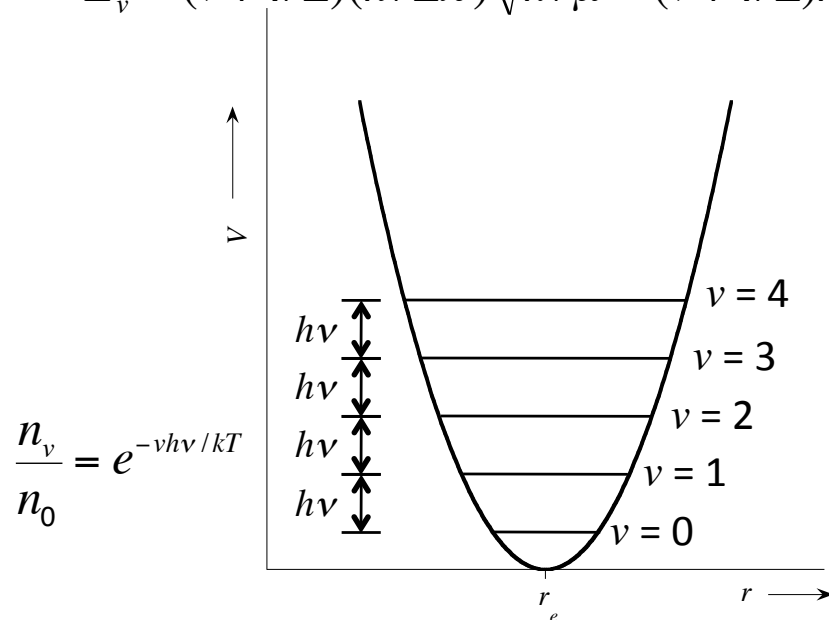
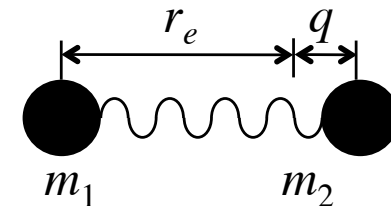
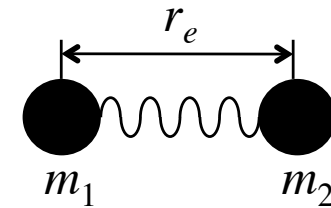
Llei de Hooke:  $f = -kq$  ;  $dV = -f dq = +kq dq$  ;  $V = (1/2) kq^2$

**Tractament mecanoquàntic:**

$$E_v = (v + 1/2)(h/2\pi)\sqrt{k/\mu} = (v + 1/2)h\nu$$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu}$$



$k$  (constant de força) és una mesura de l'energia d'un enllaç.

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

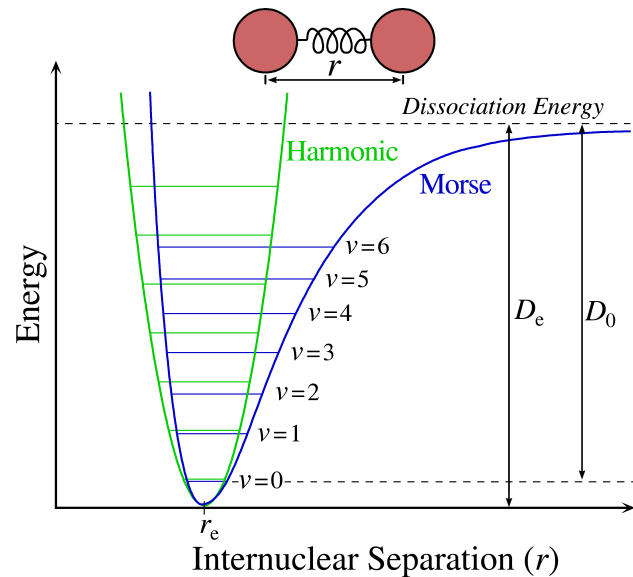
**Energia del punt zero.**

Molècula	$E$ (cm <sup>-1</sup> )	$n_1/n_0$
H <sub>2</sub>	4159,5	2,17·10 <sup>-9</sup>
O <sub>2</sub>	1556,2	5,73·10 <sup>-4</sup>
Cl <sub>2</sub>	556,9	6,92·10 <sup>-2</sup>
I <sub>2</sub>	213,4	3,59·10 <sup>-1</sup>

*Espectres IR: resulten normalment d'excitacions del nivell fonamental al nivell  $v = 1$ .*

Oscil·lador anharmònic

A mesura que  $q$  disminueix, es manifesta la repulsió internuclear. D'altra banda, quan  $q$  augmenta, la constant de força disminueix i, eventualment, la molècula es dissocia.



**Potencial de Morse** (funció empírica):  $V = D_e(1 - e^{-\beta q})^2$

$$\bar{E}_v = (v + 1/2)\bar{\nu}_e - \bar{\nu}_e x_e (v + 1/2)^2$$

$$\Delta \bar{E} = \bar{E}_v - \bar{E}_0 = \bar{\nu}_e v - \bar{\nu}_e x_e v(v + 1)$$

**Energia de dissociació**

$$\bar{D}_0 = \bar{D}_e - \bar{E}_0 = \bar{D}_e - (1/2)\bar{\nu}_e + (1/4)\bar{\nu}_e x_e$$

$$\beta = \sqrt{k_e / 2D_e} \quad k_e \text{ (constant anharmònica de força)}$$

*L'anharmonicitat fa que les transicions amb  $\Delta v \neq \pm 1$  estiguen permeses.*

Funcions d'ona de l'oscil·lador harmònic

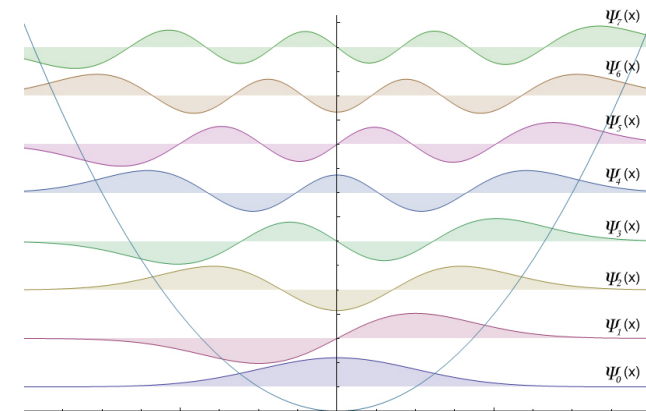
Es pot resoldre de manera exacta l'equació de Schrödinger d'un oscil·lador harmònic en 3D. La funció d'ona resultant és el producte de la funció radial  $R(r)$  i les funcions angulars  $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  (**harmònics esfèrics**). La forma de la funció radial depèn del tipus de potencial (quadràtic *versus* Morse). En el cas de l'oscil·lador harmònic pren la forma següent:

$$\psi_v(q) = N_v H_v e^{-\alpha q^2 / 2} \quad \alpha = \sqrt{\mu k} / \hbar$$

en què  $N_v$  és una constant de normalització i  $H_v$  és el polinomi d'**Hermite** d'ordre  $v$ , el nombre quàntic vibracional. Les funcions d'ona dels quatre primers nivells són:

$$\begin{aligned} \psi_0(q) &= (\alpha/\pi)^{1/4} e^{-\alpha q^2 / 2} & \psi_2(q) &= (\alpha/4\pi)^{1/4} (2\alpha q^2 - 1) e^{-\alpha q^2 / 2} \\ \psi_1(q) &= (4\alpha^3/\pi)^{1/4} q e^{-\alpha q^2 / 2} & \psi_3(q) &= (\alpha^3/9\pi)^{1/4} (2\alpha q^3 - 3q) e^{-\alpha q^2 / 2} \end{aligned}$$

*Les funcions d'ona resultants són funcions parells o imparells de  $q$ . La paritat és igual a la paritat de  $v$ . Aquest resultat s'aplica també a l'oscil·lador anharmònic.*



Transicions entre estats estacionaris

Siga un oscil·lador harmònic 1D de massa  $m$  i càrrega  $e$  en l'estat fonamental  $\Psi_0$ . Busquem l'expressió per la probabilitat de transició  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$  estimulada per la radiació electromagnètica. Suposem que la funció d'ona total pren la forma:  $c_0(t=0) = 1$

$$\Psi(x,t) = c_0 \Psi_0(x,t) + c_1 \Psi_1(x,t) \quad c_1(t=0) = 0$$

Per canviar d'estat, necessitem un potencial dependent del temps:  $V = e\epsilon x$ . Assumim una solució per l'equació de Schrödinger de tipus  $\Psi = c_0 \psi_0 e^{-iE_0 t/\hbar} + c_1 \psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar}$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 + e\epsilon x \right) \Psi(x,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t}$$

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 + e\epsilon x \right) (c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) (c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1) + e\epsilon x (c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1)$$

$$= c_0 \Psi_0 E_0 + c_1 \Psi_1 E_1 + e\epsilon x (c_0 \Psi_0 + c_1 \Psi_1)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (c_0 \psi_0 e^{-iE_0 t/\hbar} + c_1 \psi_1 e^{-iE_1 t/\hbar}) = i\hbar \left( \Psi_0 \frac{dc_0}{dt} + \Psi_1 \frac{dc_1}{dt} \right) + c_0 \Psi_0 E_0 + c_1 \Psi_1 E_1$$

Si igualem els dos termes de l'equació:

$$e \epsilon x (c_0 \Psi_0 E_0 + c_1 \Psi_1 E_1) = i \hbar \left( \Psi_0 \frac{dc_0}{dt} + \Psi_1 \frac{dc_1}{dt} \right)$$

Si multipliquem els dos termes per  $\Psi_1^*$  i integrem:

$$\epsilon \int_{-\infty}^{\infty} e x (c_0 \Psi_1^* \Psi_0 + c_1 \Psi_1^* \Psi_1) dx = i \hbar \left( \frac{dc_0}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \cancel{\Psi_1^* \Psi_0} dx + \frac{dc_1}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \cancel{\Psi_1^* \Psi_1} dx \right)$$

0
1

$$\epsilon \int_{-\infty}^{\infty} e x (c_0 \Psi_1^* \Psi_0 + c_1 \Psi_1^* \Psi_1) dx = i \hbar \frac{dc_1}{dt}$$

A temps zero ( $c_1 = 0$ ;  $c_0 = 1$ ) i si utilitzem la notació exponencial per al camp elèctric:

$$\frac{1}{2} \epsilon_0 (e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}) \int_{-\infty}^{\infty} e x \psi_1^* e^{iE_1 t / \hbar} \psi_0 e^{-iE_0 t / \hbar} dx = i \hbar \frac{dc_1}{dt}$$

Reordenem i tenim en compte que  $2\pi = h/\hbar$ :

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{\epsilon_0}{2i\hbar} (e^{2\pi i \nu t} + e^{-2\pi i \nu t}) (e^{i(E_1 - E_0)t/\hbar}) \int_{-\infty}^{\infty} e x \psi_1^* \psi_0 dx = \frac{\epsilon_0}{2i\hbar} (e^{i(E_1 - E_0 + h\nu)t/\hbar} + e^{i(E_1 - E_0 - h\nu)t/\hbar}) \int_{-\infty}^{\infty} e x \psi_1^* \psi_0 dx$$

*La integral  $\int_{-\infty}^{\infty} e x \psi_1^* \psi_0 dx$  rep el nom de moment dipolar de transició de l'estat  $\nu = 0$  a l'estat  $\nu = 1$  ( $M_{01}$ ).*

Si integrem en un curt interval de temps:

$$c_1 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 M_{01} \left[ \frac{1 - e^{i(E_1 - E_0 + h\nu)t/\hbar}}{E_1 - E_0 + h\nu} + \frac{1 - e^{i(E_1 - E_0 - h\nu)t/\hbar}}{E_1 - E_0 - h\nu} \right]$$

Prop de la condició de ressonància el primer terme és menyspreable. Ens interessa la probabilitat de trobar el sistema en l'estat excitat, donada per  $c_1^* c_1$ :

$$c_1^* c_1 = \frac{\varepsilon_0^2}{4} M_{01}^2 \left[ \frac{2 - e^{i(E_1 - E_0 - h\nu)t/\hbar} - e^{-i(E_1 - E_0 - h\nu)t/\hbar}}{(E_1 - E_0 - h\nu)^2} \right] = \frac{\varepsilon_0^2 M_{01}^2 \sin^2[(E_1 - E_0 - h\nu)t/2\hbar]}{(E_1 - E_0 - h\nu)^2}$$

Si integrem per a tots els valors de freqüència de la radiació incident:

$$c_1^* c_1 = \frac{\varepsilon_0^2 M_{01}^2 t}{4\hbar^2} \Rightarrow \frac{d(c_1^* c_1)}{dt} = \varepsilon_0^2 M_{01}^2$$

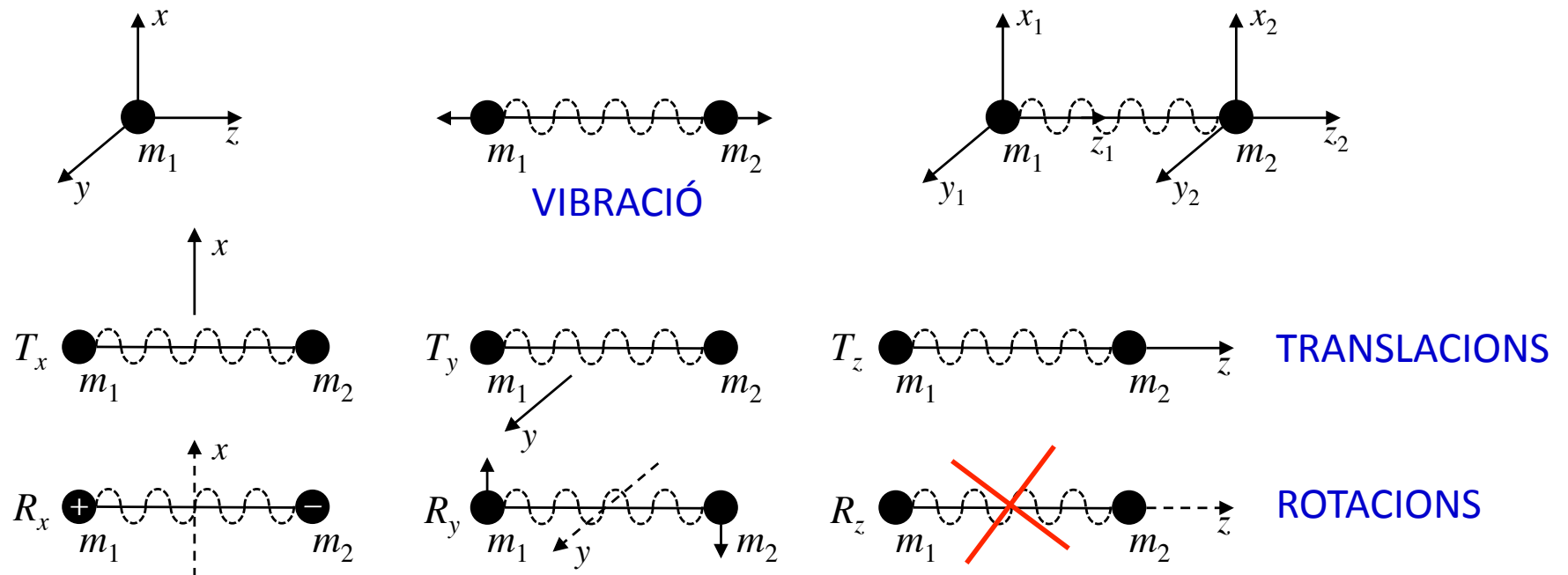
*La velocitat de població de l'estat excitat és proporcional al quadrat de la integral del moment de transició i a la intensitat (quadrat de l'amplitud) de la radiació electromagnètica. La probabilitat de transició serà nul·la si el moment de transició és zero.*



Modes normals de vibració (1)

Les molècules diatòmiques presenten una única vibració. Les molècules poliatòmiques presenten vibracions molt complexes que hom pot descompondre en una superposició d'un nombre limitat de moviments que hom anomena *modos normals de vibració*.

El moviment d'una partícula en l'espai pot ser descrit per tres coordenades  $x, y, z$ . Hom diu que la partícula té tres **graus de llibertat**. Un sistema format per dues partícules (molècula diatòmica) tindrà sis graus de llibertat: tres translacionals, dos rotacionals (la rotació al voltant de  $z$  no és un moviment) i un grau vibracional.



## Tema 4. Aplicacions de la simetria

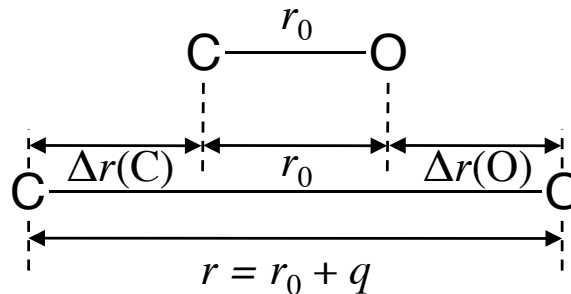
### Modes normals de vibració (2)

En general, una molècula amb  $n$  àtoms tindrà  $3n - 6$  modes normals de vibració ( $3n - 5$  si la molècula és **lineal**).

Una **coordenada normal** és una coordenada  $q$  al llarg de la qual és possible seguir l'evolució d'un mode normal de vibració. **No hi ha moviment del centre de masses.**

Ex.:  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i q_i^2$$



$$q = r - r_0 = \Delta r(\text{C}) + \Delta r(\text{O})$$

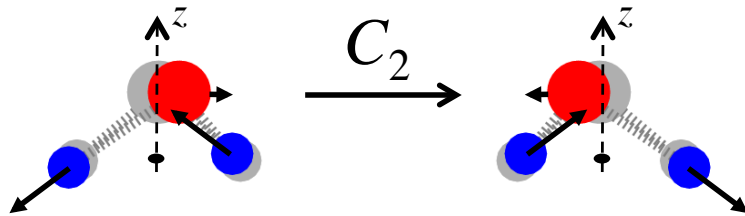
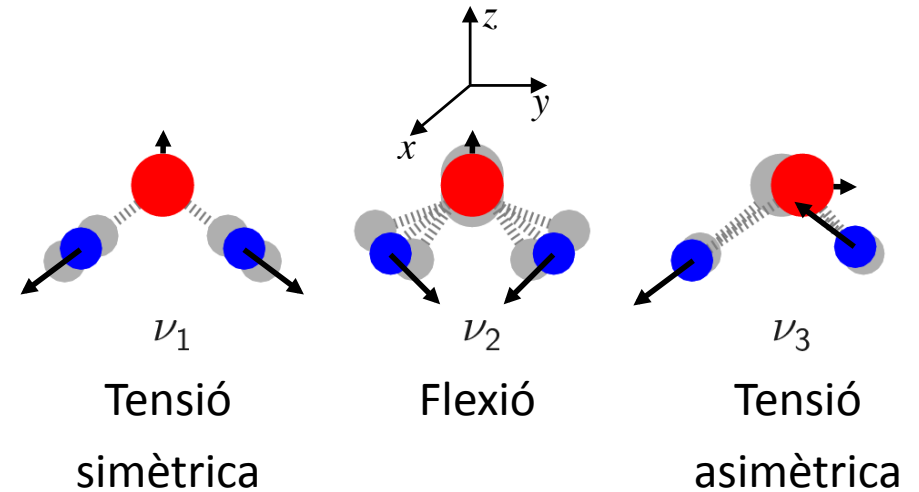
$$m_{\text{C}} \Delta r(\text{C}) = m_{\text{O}} \Delta r(\text{O})$$

$$\frac{\Delta r(\text{C})}{\Delta r(\text{O})} = \frac{m_{\text{O}}}{m_{\text{C}}} = \frac{15,995}{12,000}$$

*Cada mode normal de vibració formarà una base d'una representació irreductible del grup puntual de la molècula.*

Modes normals de vibració (3)

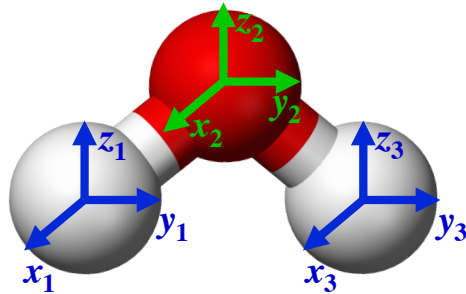
Ex.: molècula de H<sub>2</sub>O. Tres modes vibracionals.  
 Grup puntual C<sub>2v</sub>. És fàcil veure que tant  $\nu_1$  com  $\nu_2$  són completament simètriques i es transformen segons  $a_1$ . Per contra,  $\nu_3$  és antisimètrica respecte a C<sub>2</sub> i  $\sigma_{xz}$ . Es transforma segons  $b_2$ .



$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$	
$\nu_1$	1	1	1	1	$a_1$
$\nu_2$	1	1	1	1	$a_1$
$\nu_3$	1	-1	-1	1	$b_2$

Ara veurem d'una manera sistemàtica el càlcul dels diferents modes normals de vibració d'una molècula poliatòmica.

Modes normals de vibració (4)



Considerem com afecta la simetria a **tots** els graus de llibertat. Així, per les operacions  $E$  i  $C_2$ :

$$\begin{aligned} x_1 &\rightarrow x_1 & x_2 &\rightarrow x_2 & x_3 &\rightarrow x_3 \\ y_1 &\rightarrow y_1 & y_2 &\rightarrow y_2 & y_3 &\rightarrow y_3 \\ z_1 &\rightarrow z_1 & z_2 &\rightarrow z_2 & z_3 &\rightarrow z_3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_1 &\rightarrow -x_3 & x_2 &\rightarrow -x_2 & x_3 &\rightarrow -x_1 \\ y_1 &\rightarrow -y_3 & y_2 &\rightarrow -y_2 & y_3 &\rightarrow -y_1 \\ z_1 &\rightarrow +z_3 & z_2 &\rightarrow +z_2 & z_3 &\rightarrow +z_1 \end{aligned}$$

$$E \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}$$

$$C_2 \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ x_2 \\ y_2 \\ z_2 \\ x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{pmatrix}$$

Modes normals de vibració (5)

Podem simplificar el procediment per a la resta d'operacions si ens adonem del fet que **un vector només pot contribuir a la traça de la matriu si l'àtom sobre el qual està fixat no canvia de posició durant l'operació de simetria**. Per tant, la representació reductible ( $\Gamma_{tot}$ ) que correspon a tots els graus de llibertat d'una molècula pot ser calculada **multiplicant el nombre d'àtoms que romanen en la seua posició per la traça de les matrius de transformació de cada operació de simetria** (caràcter de  $\Gamma_{x,y,z}$ ).

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	-1	1	1
àtoms fixos	3	1	1	3
$\Gamma_{tot}$	9	-1	1	3

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

Ara hem de descompondre  $\Gamma_{tot}$  en combinació lineal de representacions irreductibles.

$$n(A_1) = 1/4 [9 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 + 1 \cdot 1 + 3 \cdot 1] = 3$$

$$n(A_2) = 1/4 [9 \cdot 1 + (-1) \cdot 1 + 1 \cdot (-1) + 3 \cdot (-1)] = 1$$

$$n(B_1) = 1/4 [9 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot 1 + 3 \cdot (-1)] = 2$$

$$n(B_2) = 1/4 [9 \cdot 1 + (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) + 3 \cdot 1] = 3$$

$$\Gamma_{tot} = 3a_1 + a_2 + 2b_1 + 3b_2$$

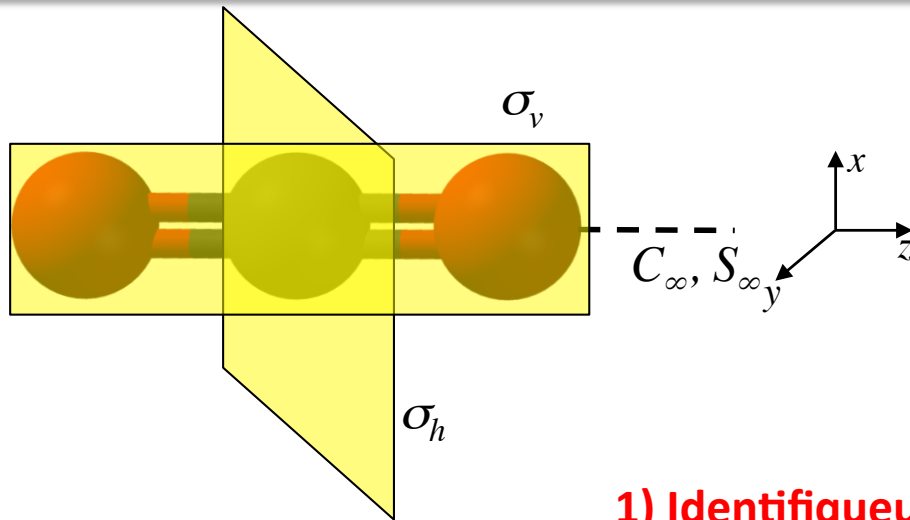
$\Gamma_{tot} = 3a_1 + a_2 + 2b_1 + 3b_2$  Finalment, s'han de restar les **translacions** i les **rotacions**.

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot} = (3a_1 + a_2 + 2b_1 + 3b_2) - (a_1 + b_1 + b_2) - (a_2 + b_1 + b_2) = 2a_1 + b_2$$

*Noteu que el caràcter de  $\Gamma_{x,y,z}$  per a cada operació de simetria és independent del grup puntual. En  $C_{2v}$ ,  $\Gamma_{x,y,z} = \Gamma_x + \Gamma_y + \Gamma_z$ . En altres grups,  $\Gamma_{x,y,z} = \Gamma_{x,y} + \Gamma_z$ . En els grups d'alta simetria  $\Gamma_{x,y,z} = \Gamma_{x,y,z}$ .*

Modes normals de vibració (7)



Per a les molècules lineals el procediment és idèntic però hem de tenir en compte que tenen  $3n - 5$  modes normals i que l'ordre del grup és  $\infty$ .

1) Identifiqueu el grup puntual de la molècula:  $D_{\infty h}$

2) Calculeu  $\Gamma_{x,y,z}$  a partir de la taula de caràcters. En  $D_{\infty h}$ ,  $\Gamma_{x,y,z} = \Gamma_{x,y} + \Gamma_z = \Pi_u + \Sigma_u^+$ .

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}$	$\infty C'_2$	
$A_{1g} = \Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1	
$A_{2g} = \Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$
$E_{1g} = \Pi_g$	2	$2\cos(\phi)$	0	2	$-2\cos(\phi)$	0	$(R_x, R_y)$
$E_{2g} = \Delta_g$	2	$2\cos(2\phi)$	0	2	$2\cos(2\phi)$	0	
$E_{3g} = \Phi_g$	2	$2\cos(3\phi)$	0	2	$-2\cos(3\phi)$	0	
$A_{1u} = \Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$
$A_{2u} = \Sigma_u^-$	1	1	-1	-1	-1	1	
$E_{1u} = \Pi_u$	2	$2\cos(\phi)$	0	-2	$2\cos(\phi)$	0	$(x, y)$
$E_{2u} = \Delta_u$	2	$2\cos(2\phi)$	0	-2	$-2\cos(2\phi)$	0	
$E_{3u} = \Phi_u$	2	$2\cos(3\phi)$	0	-2	$2\cos(3\phi)$	0	

3) Multipliqueu pel nombre d'àtoms invariants sota cada operació per calcular-ne  $\Gamma_{tot}$ .

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}$	$\infty C'_2$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	$1+2\cos(\phi)$	1	-3	$-1+2\cos(\phi)$	-1
<b>àtoms fixos</b>	3	3	3	1	1	1
$\Gamma_{tot}$	9	$3+6\cos(\phi)$	3	-3	$-1+2\cos(\phi)$	-1

Modes normals de vibració (8)

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}$	$\infty C'_2$	
$A_{1g}=\Sigma_g^+$	1	1	1	1	1	1	
$A_{2g}=\Sigma_g^-$	1	1	-1	1	1	-1	$R_z$
$E_{1g}=\Pi_g$	2	$2\cos(\phi)$	0	2	$-2\cos(\phi)$	0	$(R_x, R_y)$
$E_{2g}=\Delta_g$	2	$2\cos(2\phi)$	0	2	$2\cos(2\phi)$	0	
$E_{3g}=\Phi_g$	2	$2\cos(3\phi)$	0	2	$-2\cos(3\phi)$	0	
$A_{1u}=\Sigma_u^+$	1	1	1	-1	-1	-1	$z$
$A_{2u}=\Sigma_u^-$	1	1	-1	-1	-1	1	
$E_{1u}=\Pi_u$	2	$2\cos(\phi)$	0	-2	$2\cos(\phi)$	0	$(x, y)$
$E_{2u}=\Delta_u$	2	$2\cos(2\phi)$	0	-2	$-2\cos(2\phi)$	0	
$E_{3u}=\Phi_u$	2	$2\cos(3\phi)$	0	-2	$2\cos(3\phi)$	0	

4) Resteu les rotacions i translacions per calcular-ne  $\Gamma_{vib}$ .

Per les molècules lineals, l'ordre del grup és  $\infty$  i hem de fer la reducció per inspecció de la taula de caràcters. Convé, per tant, restar ara les translacions i rotacions.

$$\Gamma_{vib} = \Gamma_{tot} - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot}$$

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}$	$\infty C'_2$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	$1+2\cos(\phi)$	1	-3	$-1+2\cos(\phi)$	-1
àtoms fixos	3	3	3	1	1	1
$\Gamma_{tot}$	9	$3+6\cos(\phi)$	3	-3	$-1+2\cos(\phi)$	-1
$\Gamma_{vib}$	4	$2+2\cos(\phi)$	2	-2	$2\cos(\phi)$	0
$\Gamma_{vib}-\Pi_u$	2	2	2	0	0	0

5) Descomponeu  $\Gamma_{vib}$  en combinació lineal de representacions irreductibles.

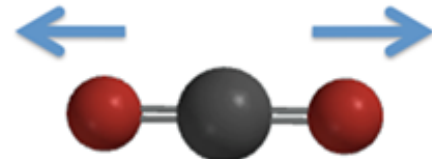
Sembla clar que  $\Pi_u$  hi està implicada. Si restem  $\Pi_u$ , apareix la suma de  $\Sigma_g^+$  i  $\Sigma_u^+$ .

Per tant, tenim tres modes normals de vibració.

$$\Gamma_{vib} = \pi_u + \sigma_g^+ + \sigma_u^+$$

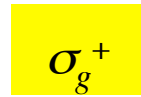


Modes normals de vibració (9)

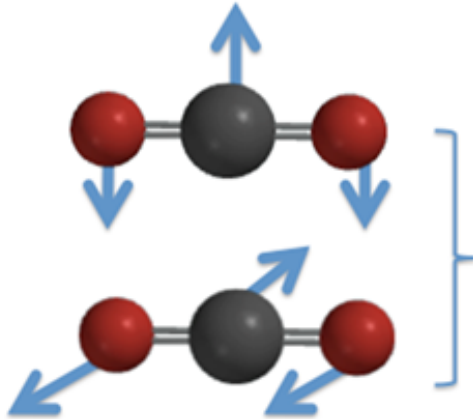


$\nu_1$

Symmetric C-O  
Stretch

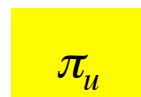


El nombre de vibracions de tensió és igual al nombre d'enllaços.

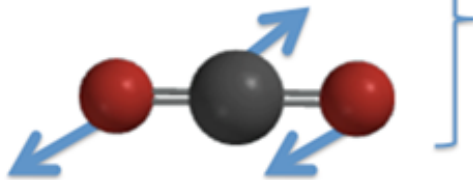


$\nu_s$

Bend



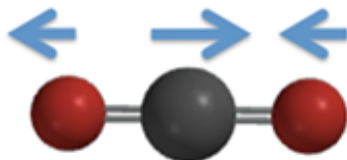
Les vibracions de tensió tenen una energia superior a les vibracions de flexió que impliquen els mateixos àtoms.



$\nu_2$

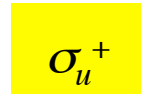
$\delta_d$

Les vibracions asimètriques apareixen, en general, a freqüències més altes que les vibracions simètriques equivalents.



$\nu_3$

Asymmetric  
C-O stretch



$\nu_{as}$

## Regles de selecció (1)

La funció d'ona que descriu la vibració d'una molècula poliatòmica és el producte de les funcions d'ona corresponents als diferents modes normals de vibració.

$$\psi_{vib} = \prod_i \psi_i(v_i)$$

Considerem que la molècula es troba a temperatura ambient en el nivell vibracional més baix ( $v_i = 0$ ) i que només un mode normal de vibració és excitat  $\psi_i(0) \rightarrow \psi_i(1)$

*Un mode normal de vibració és actiu (la transició està permesa) en l'infraroig si el moment dipolar de la molècula canvia durant la vibració.*

$$\int_{-\infty}^{\infty} ex \psi_1^* \psi_0 dx \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(1) \hat{\mu} \psi_i(0) d\tau \quad \hat{\mu} = \sum_i (e_i x_i + e_i y_i + e_i z_i)$$

*Un mode normal de vibració és actiu (la transició està permesa) en el Raman si la polaritzabilitat de la molècula canvia durant la vibració.*

$$\mu_{ind} = \alpha_0 \varepsilon_0 \cos 2\pi\nu t + (1/2)(\Delta\alpha)\varepsilon_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_0)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_0)t]$$

**Rayleigh**

**anti-Stokes**

**Stokes**

$$\begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix}_{ind} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}$$

## Regles de selecció (2)

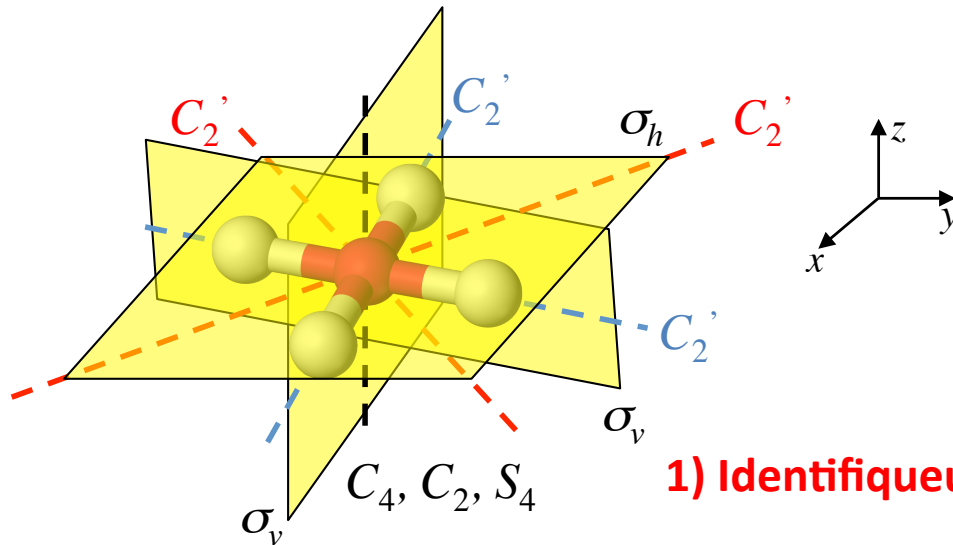
Un mode normal de vibració serà actiu en l'IR si la integral  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(1) \hat{\mu} \psi_i(0) d\tau$  és no nul·la. Això implica que el producte  $\psi_i^*(1) \hat{\mu} \psi_i(0)$  ha de donar una funció parell.

La funció d'ona de l'estat fonamental  $\psi_i(0)$  és sempre parell (depèn de  $q^2$ ). Per tant, es transformarà segons la representació completament simètrica del grup puntual. El producte  $\psi_i^*(1) \hat{\mu}$  ha de ser parell i seguir necessàriament la mateixa representació. Com que  $\hat{\mu}$  és imparell i es transforma segons les coordenades  $x, y, z$ ,  $\psi_i^*(1)$ , també haurà de ser imparell i transformar-se segons les mateixes coordenades.

*Un mode normal de vibració és actiu en l'infraroig si la seua representació es transforma com alguna de les coordenades  $x, y, z$ .*

Igualment, un mode serà actiu en el Raman si la integral  $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(1) \hat{\alpha} \psi_i(0) d\tau$  és no nul·la. Com que  $\hat{\alpha}$  es transforma segons els productes binaris  $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$  (i les seues combinacions lineals),  $\psi_i^*(1)$  també haurà de transformar-se segons les mateixes coordenades.

*Un mode normal de vibració és actiu en el Raman si la seua representació es transforma com algun dels productes binaris  $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$  (o les seues combinacions lineals).*



Il·lustrem ara les regles de selecció amb un exemple. Calculem els modes actius en IR i Raman d'una molècula planoquadrada ( $\text{XeF}_4$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ...).

1) Identifiqueu el grup puntual de la molècula: ,  $D_{4h}$

2) Calculeu  $\Gamma_{x,y,z}$  a partir de la taula de caràcters. En  $D_{4h}$ ,  $\Gamma_{x,y,z} = \Gamma_{x,y} + \Gamma_z = E_u + A_{2u}$ .

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2-y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$ ( $xz, yz$ )
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$

## Regles de selecció (4)

3) Multipliqueu pel nombre d'àtoms invariants sota cada operació per calcular-ne  $\Gamma_{tot}$ .

	$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_{x,y,z}$		3	1	-1	-1	-1	-3	-1	1	1	1
àtoms fixos		5	1	1	3	1	1	1	5	3	1
$\Gamma_{tot}$		15	1	-1	-3	-1	-3	-1	5	3	1

4) Descomposeu  $\Gamma_{tot}$  en combinació lineal de representacions irreductibles. L'ordre del grup és igual a 16.

$$n(A_{1g}) = 1/16 [15 + 2 + (-1) + (-6) + (-2) + (-3) + (-2) + 5 + 6 + 2] = 1$$

$$n(A_{2g}) = 1/16 [15 + 2 + (-1) + 6 + 2 + (-3) + (-2) + 5 + (-6) + (-2)] = 1$$

$$n(B_{1g}) = 1/16 [15 + (-2) + (-1) + (-6) + 2 + (-3) + 2 + 5 + 6 + (-2)] = 1$$

$$n(B_{2g}) = 1/16 [15 + (-2) + (-1) + 6 + (-2) + (-3) + 2 + 5 + (-6) + 2] = 1$$

$$n(E_g) = 1/16 [30 + 2 + (-6) + (-10)] = 1$$

$$n(A_{1u}) = 1/16 [15 + 2 + (-1) + (-6) + (-2) + 3 + 2 + (-5) + (-6) + (-2)] = 0$$

$$n(A_{2u}) = 1/16 [15 + 2 + (-1) + 6 + 2 + 3 + 2 + (-5) + 6 + 2] = 2$$

$$n(B_{1u}) = 1/16 [15 + (-2) + (-1) + (-6) + 2 + 3 + (-2) + (-5) + (-6) + 2] = 0$$

$$n(B_{2u}) = 1/16 [15 + (-2) + (-1) + 6 + (-2) + 3 + (-2) + (-5) + 6 + (-2)] = 1$$

$$n(E_u) = 1/16 [30 + 2 + 6 + 10] = 3$$

$$\Gamma_{tot} = a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g + 2a_{2u} + b_{2u} + 3e_u \quad \text{suma de dimensions} = 15 = \text{dimensió de } \Gamma_{tot}$$

**5) Resteu les rotacions i translacions per calcular-ne  $\Gamma_{vib}$ .**

$$\Gamma_{vib} = a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g + 2a_{2u} + b_{2u} + 3e_u - (a_{2u} + e_u) - (a_{2g} + e_g)$$

translacions    rotacions

$$\Gamma_{vib} = a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + a_{2u} + b_{2u} + 2e_u$$

La suma de dimensions de les representacions ( $1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 4 = 9$ ) és igual al nombre de modes normals de vibració de la molècula ( $3n - 6 = 15 - 6 = 9$ ).

**6) Calculeu els modes actius en IR.** Són aquells que es transformen segons les coordenades. En aquest cas, el mode  $a_{2u}$  i els dos modes  $e_u$ .

**7) Calculeu els modes actius en Raman.** Són aquells que es transformen segons els productes binaris de coordenades. En aquest cas, els modes  $a_{1g}$ ,  $b_{1g}$  i  $b_{2g}$ .

El mode  $b_{2u}$  no és un mode actiu ni en IR ni en Raman.

*Es verifica la regla d'exclusió mútua: en una molècula centrosimètrica els modes normals de vibració actius en IR no ho són en Raman i viceversa ( $\mu$  tindrà sempre simetria  $u$  i  $\alpha$  tindrà sempre simetria  $g$ ).*

## Coordenades de simetria (1)

Ens interessa ara deduir una representació gràfica dels diferents modes normals de vibració. Una aproximació vàlida quan no hi ha mescla de nivells és representar les **coordenades de simetria**, que són combinacions lineals de moviments de tensió (o de torsió). Com que les energies dels modes de tensió són molt més altes que les dels modes de flexió, és possible separar-ne els dos moviments.

Per calcular els **modes de tensió**, construirem la **representació dels enllaços** de la molècula. Simplement, hem de calcular el nombre d'enllaços invariants sota les diferents operacions de simetria. Continuem amb l'exemple de la simetria  $D_{4h}$ .

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
<b>enllaços fixos</b>	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

La reducció d'aquesta representació ens dóna  $\Gamma_{tensió} = a_{1g} + b_{1g} + e_u$ .

Com que  $\Gamma_{vib} = a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + a_{2u} + b_{2u} + 2e_u$ , tindrem  $\Gamma_{flexió} = b_{2g} + a_{2u} + b_{2u} + e_u$ .

## Coordenades de simetria (2)

Per construir les coordenades de simetria d'una molècula amb simetria axial (grups  $C$  i  $D$ ), només necessitem la taula de caràcters del grup puntual  $C_n$ . Com que en aquestes taules apareixen nombres complexos, s'han de fer les combinacions lineals corresponents per obtenir-ne caràcters reals. En el cas del grup puntual  $D_{4h}$ , farem servir la taula del grup  $C_4$ .

$C_4$	$E$	$C_4$	$C_2$	$(C_4)^3$		
$A$	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2+y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1		$x^2-y^2, xy$
$E$	1	$i$	-1	$-i$	$x+iy; R_x+iR_y$	$(yz, xz)$
	1	$-i$	-1	$i$	$x-iy; R_x-iR_y$	

$C_4$	$E$	$C_4$	$C_2$	$(C_4)^3$		
$A$	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2+y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1		$x^2-y^2, xy$
$E$	1	0	-1	0	$x; R_x$	$(yz, xz)$
	0	1	0	-1	$y; R_y$	

Per generar les coordenades de simetria a partir del vector de tensió de l'enllaç  $\Delta s$ , utilitzem el **mètode de l'operador projector**:

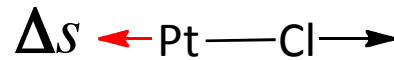
$$S_i \propto \sum_R R \cdot \chi_i^R \cdot \Delta s$$

en què  $R$  és una operació del grup puntual  $C_4$  i  $\chi_i^R$  és el caràcter d'aquesta operació en la representació irreductible  $i$ .

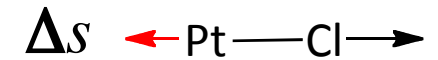


Coordenades de simetria (3)

$$E \cdot \chi_A^E \cdot \Delta s = E \cdot 1 \cdot \Delta s$$



$$E \cdot \chi_B^E \cdot \Delta s = E \cdot 1 \cdot \Delta s$$



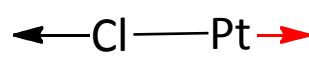
$$C_4 \cdot \chi_A^{C_4} \cdot \Delta s = C_4 \cdot 1 \cdot \Delta s$$



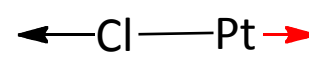
$$C_4 \cdot \chi_B^{C_4} \cdot \Delta s = C_4 \cdot (-1) \cdot \Delta s$$



$$C_2 \cdot \chi_A^{C_2} \cdot \Delta s = C_2 \cdot 1 \cdot \Delta s$$



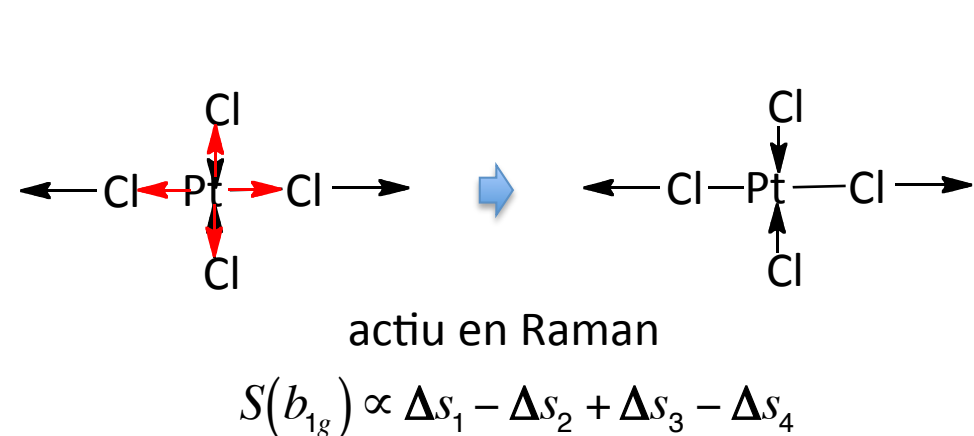
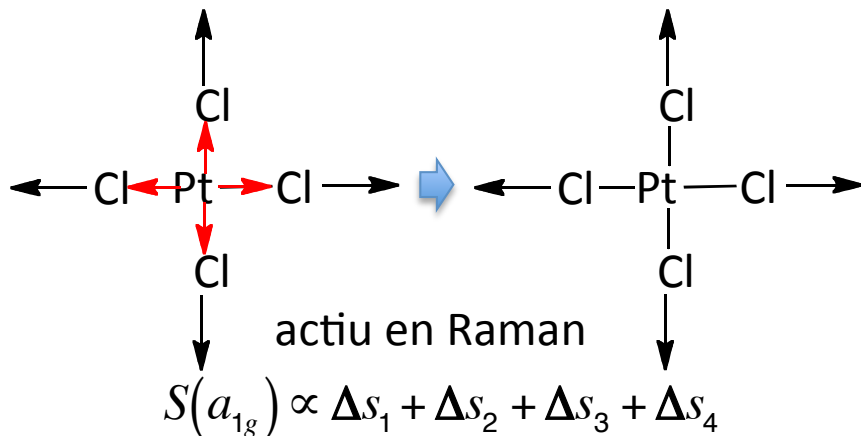
$$C_2 \cdot \chi_B^{C_2} \cdot \Delta s = C_2 \cdot 1 \cdot \Delta s$$



$$C_4^3 \cdot \chi_A^{C_4^3} \cdot \Delta s = C_4^3 \cdot 1 \cdot \Delta s$$

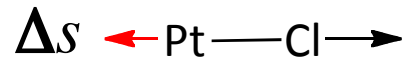


$$C_4^3 \cdot \chi_B^{C_4^3} \cdot \Delta s = C_4^3 \cdot (-1) \cdot \Delta s$$

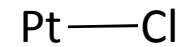


Coordenades de simetria (4)

$$E \cdot \chi_E^E \cdot \Delta s = E \cdot 1 \cdot \Delta s$$



$$E \cdot \chi_E^E \cdot \Delta s = E \cdot 0 \cdot \Delta s$$



$$C_4 \cdot \chi_E^{C_4} \cdot \Delta s = C_4 \cdot 0 \cdot \Delta s$$



$$C_4 \cdot \chi_E^{C_4} \cdot \Delta s = C_4 \cdot 1 \cdot \Delta s$$



$$C_2 \cdot \chi_E^{C_2} \cdot \Delta s = C_2 \cdot (-1) \cdot \Delta s$$



$$C_2 \cdot \chi_E^{C_2} \cdot \Delta s = C_2 \cdot 0 \cdot \Delta s$$



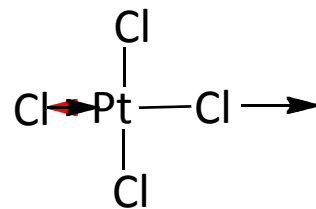
$$C_4^3 \cdot \chi_E^{C_4^3} \cdot \Delta s = C_4^3 \cdot 0 \cdot \Delta s$$



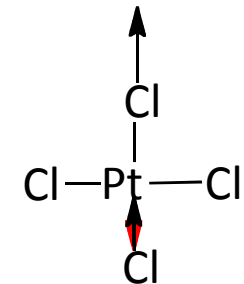
$$C_4^3 \cdot \chi_E^{C_4^3} \cdot \Delta s = C_4^3 \cdot (-1) \cdot \Delta s$$



$$S_{e_u}(1) \propto \Delta s_1 - \Delta s_3$$



$$S_{e_u}(2) \propto \Delta s_2 - \Delta s_4$$

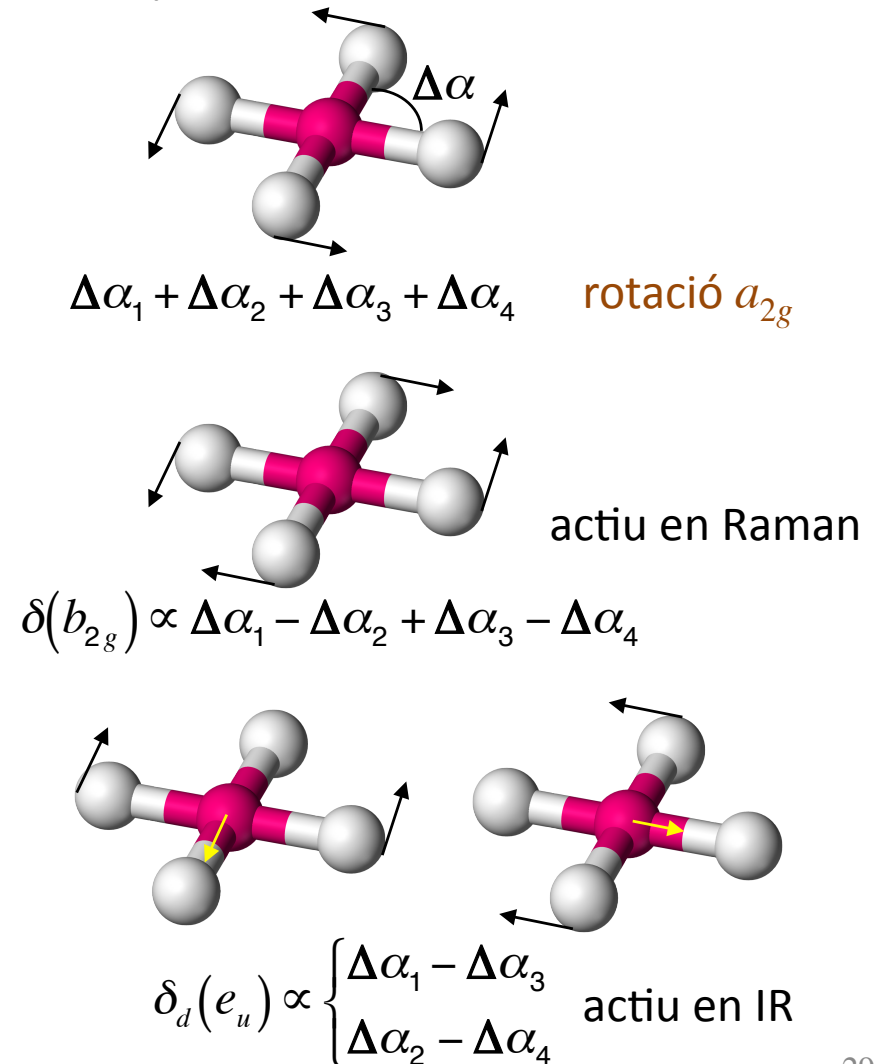
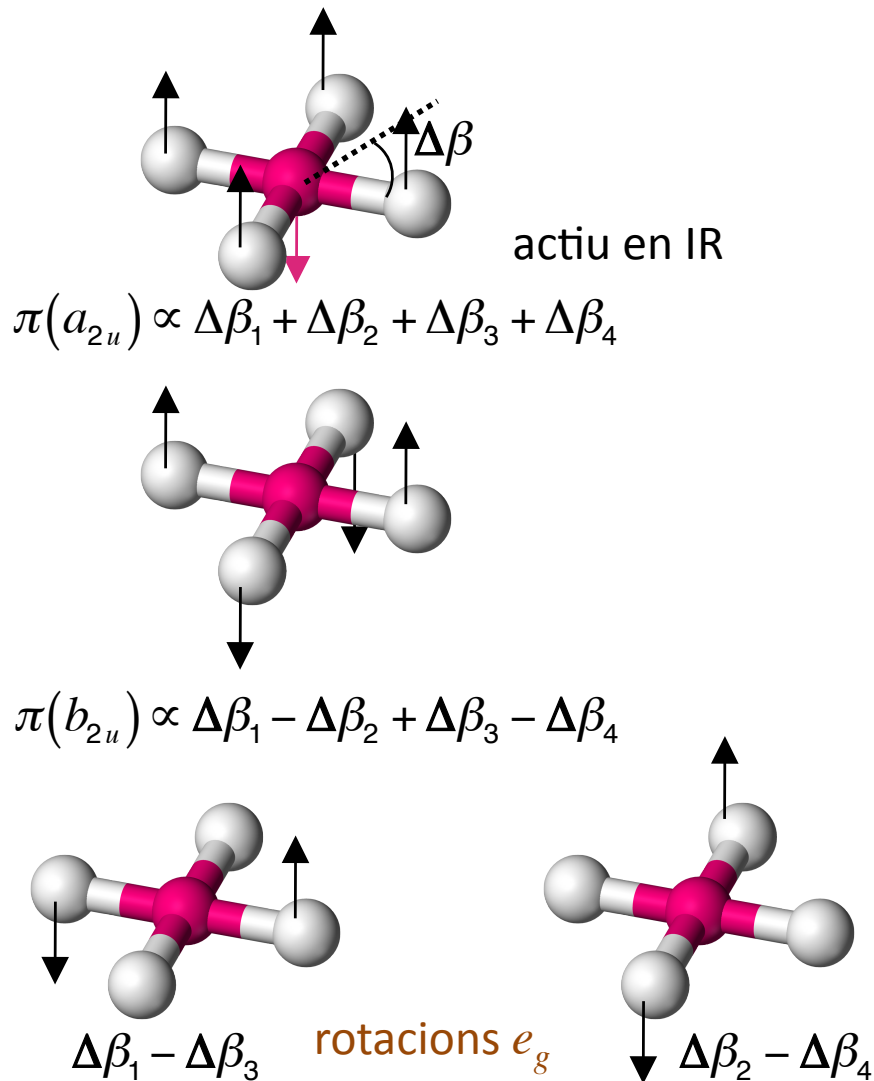


$$v_d(e_u) \begin{cases} S_{e_u}(1) \propto \Delta s_1 - \Delta s_3 \\ S_{e_u}(2) \propto \Delta s_2 - \Delta s_4 \end{cases} \text{ actiu en IR}$$

# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Coordenades de simetria (5)

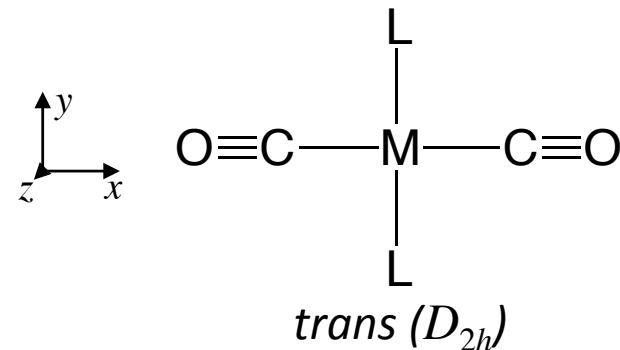
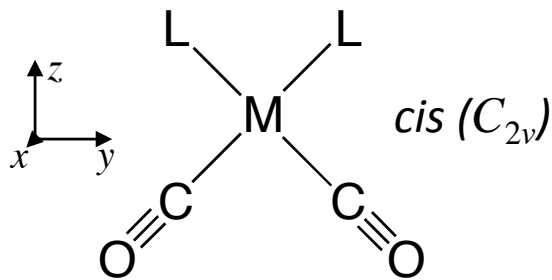
Per abordar la representació dels modes normals de vibració de flexió, els dividirem en dos grups: vibració fora del pla (modes  $\pi$ ) i vibració en el pla (modes  $\delta$ ). Utilitzem ara com a funcions de base els angles de flexió ( $\Delta\beta$  i  $\Delta\alpha$ , respectivament).



## Tema 4. Aplicacions de la simetria

### Caracterització d'isòmers (1)

L'espectroscòpia vibracional és utilitzada sovint per caracteritzar isòmers fent una simple **anàlisi dels modes de tensió d'un enllaç particular**. Aquesta anàlisi és vàlida quan no hi ha mescles de nivells vibracionals, com en el cas dels modes de tensió C–O dels carbonilcomplexos. Per exemple, els complexos planoquadrats  $ML_2(CO)_2$  poden trobar-se en dues geometries: *cis* i *trans*.



Hom pot generar les representacions reductibles en les dues geometries prenent com a base els enllaços C–O (nombre d'enllaços invariants sota les operacions de simetria).

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\Gamma_{cis}$	2	0	0	2

$$\Gamma_{cis} = a_1 + b_2$$

2 modes actius en IR

2 modes actius en Raman

$D_{2h}$	$E$	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	$i$	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma_{trans}$	2	0	0	2	0	2	2	0

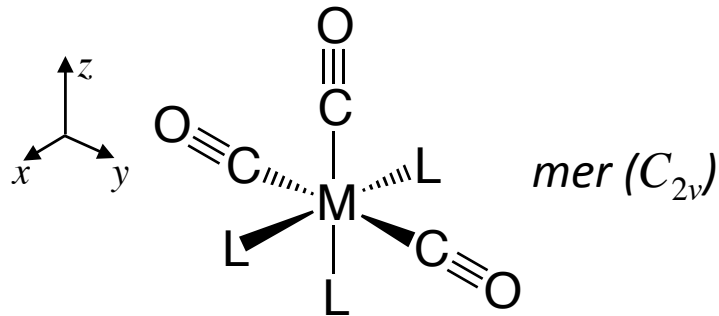
$$\Gamma_{trans} = a_g + b_{3u}$$

1 mode actiu en IR

1 mode actiu en Raman

## Caracterització d'isòmers (2)

Un altre exemple n'és la caracterització dels isòmers *mer* i *fac* dels complexos octaèdrics  $ML_3(CO)_3$ :

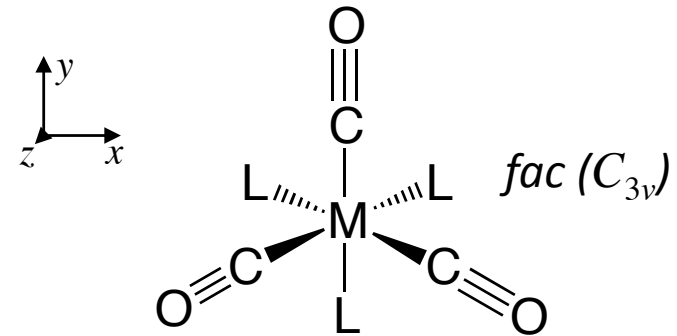


$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$\Gamma_{cis}$	3	1	1	3

$$\Gamma_{mer} = 2a_1 + b_2$$

3 modes actius en IR

3 modes actius en Raman



$C_{3v}$	$E$	$2C_3(z)$	$3\sigma_v$
$\Gamma_{trans}$	3	0	1

$$\Gamma_{trans} = a_1 + e$$

2 modes actius en IR

2 modes actius en Raman

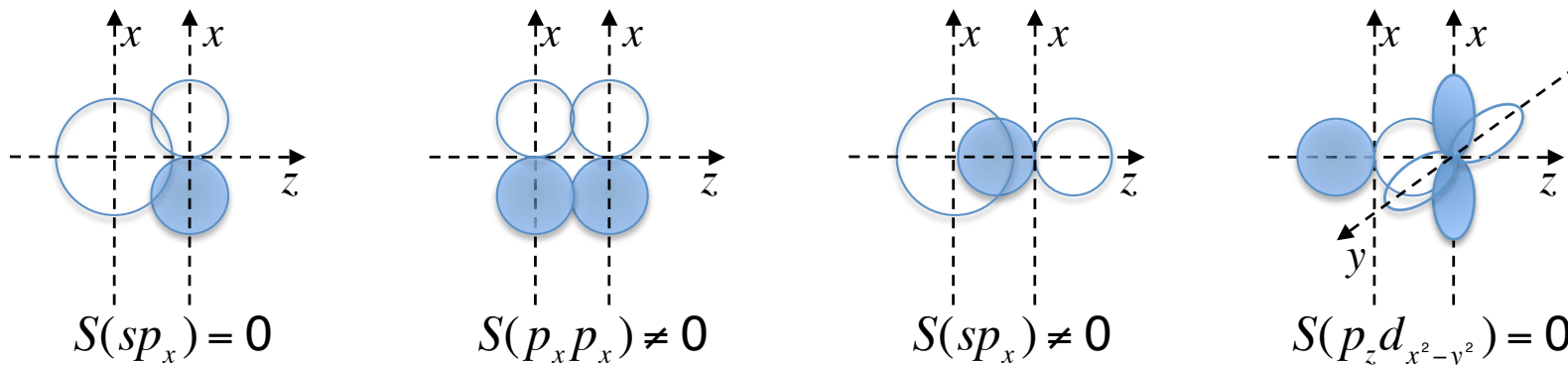
## Diagrames d'orbitals moleculars (1)

Sabem que podem obtenir solucions aproximades de l'equació de Schrödinger d'una molècula a partir de funcions d'ona que són **combinacions lineals dels orbitals atòmics**. Per una molècula diatòmica tindrem orbitals moleculars descrits per la funció d'ona:

$$\Psi = c_a \psi_a + c_b \psi_b$$

Es donarà una interacció entre orbitals atòmics quan es compleixen tres requisits:

**IGUAL SIMETRIA**: dos orbitals atòmics formaran un orbital molecular (OM) si tenen la mateixa simetria respecte a l'eix internuclear. Ex.:



**ENERGIA SIMILAR**: a mesura que la diferència d'energia entre  $\psi_a$  i  $\psi_b$  augmenta, l'energia d'estabilització (desestabilització) de l'orbital molecular disminueix.

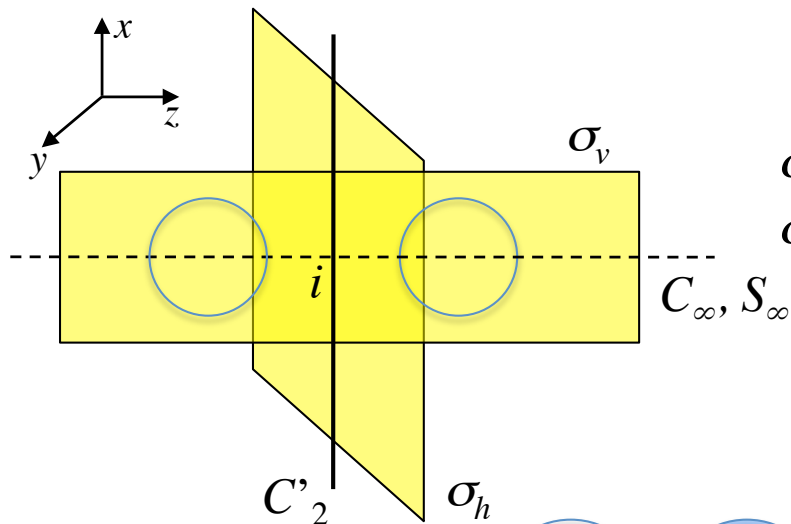
**DISTÀNCIA ÒPTIMA**: suficientment curta per produir solapament sense que hi predominin les forces repulsives.

# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (2)

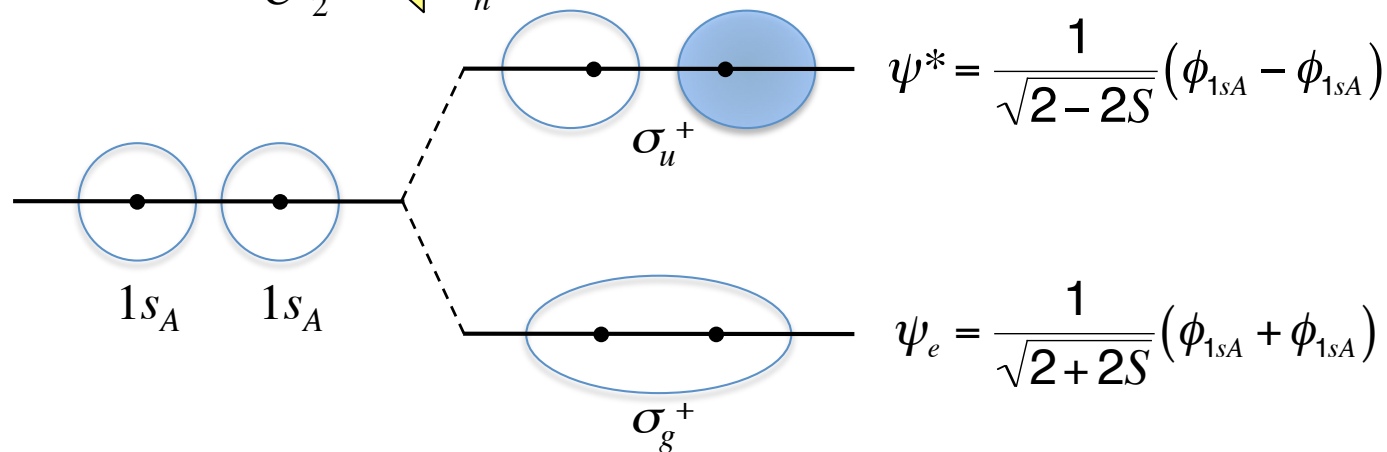
**CONCEPTE CLAU:** cada orbital molecular (igual que cada mode normal de vibració) forma una base d'una representació irreductible del grup puntual de la molècula. A més, el nombre d'orbitals moleculars és igual al nombre d'orbitals atòmics inicials.

Ex.: dihidrogen ( $H_2$ ). Partim de dos orbitals  $1s$ . El grup puntual és  $D_{\infty h}$ . Construïm una representació reductible prenent aquests orbitals com a funcions base:



	$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}$	$\infty C'_2$	
$\Gamma(1s)$		2	2	2	0	0	0	$= \sigma_g^+ + \sigma_u^+$
$\sigma_g^+$	$\psi_e$	1	1	1	1	1	1	
$\sigma_u^+$	$\psi^*$	1	1	1	-1	-1	-1	

Els orbitals enllaçant ( $\psi_e$ ) i antienllaçant ( $\psi^*$ ) del  $H_2$  formen, respectivament, una base de les representacions irreductibles  $\sigma_g^+$  i  $\sigma_u^+$ .

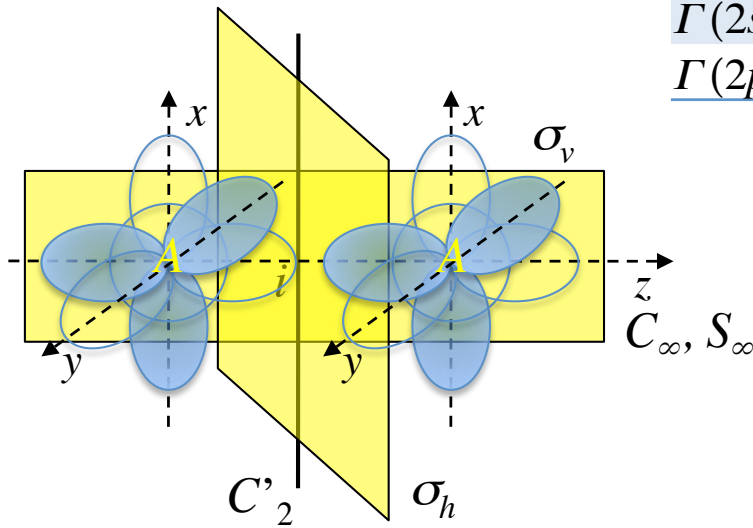


# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (3)

Continuem amb la resta de molècules homodiatòmiques del segon període. En la capa de valència tenim dos orbitals  $2s$  i sis orbitals  $3p$ . Construïm la representació reductible corresponent:

$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}$	$\infty C'_2$	
$\Gamma(2s, 2p)$	8	$4+4\cos(\phi)$	4	0	0	0	
$\Gamma(2s, 2p_z)$	4	4	4	0	0	0	$= 2\sigma_g^+ + 2\sigma_u^+$
$\Gamma(2p_x, 2p_y)$	4	$4\cos(\phi)$	0	0	0	0	$= \pi_g + \pi_u$



Noteu que un àtom que no roman en la seua posició en aplicar l'operació de simetria no contribueix al caràcter d'aquesta operació. Per tant, les contribucions possibles dels diferents orbitals són:

- +1 (si l'orbital es transforma en si mateix)
- 1 (si canvia de signe)
- 0 (si canvia de posició).

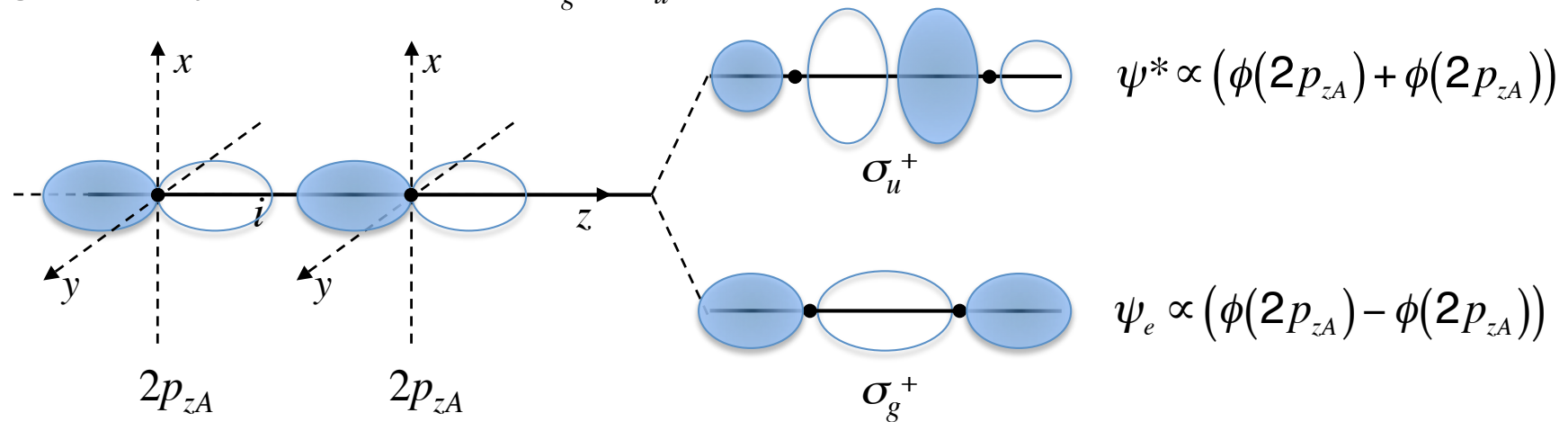
L'eix principal deixa inalterats els dos orbitals  $s$  i els dos  $p_z$  (caràcter = 4). D'altra banda,  $p_x$  i  $p_y$  es transformen conjuntament i contribueixen cadascun en  $2 \cos(\phi)$  (caràcter de la matriu de rotació). Si reduïm la representació total, aquests dos conjunts d'orbitals apareixen espontàniament: els primers són de simetria  $\sigma$  i els segons, de simetria  $\pi$ .



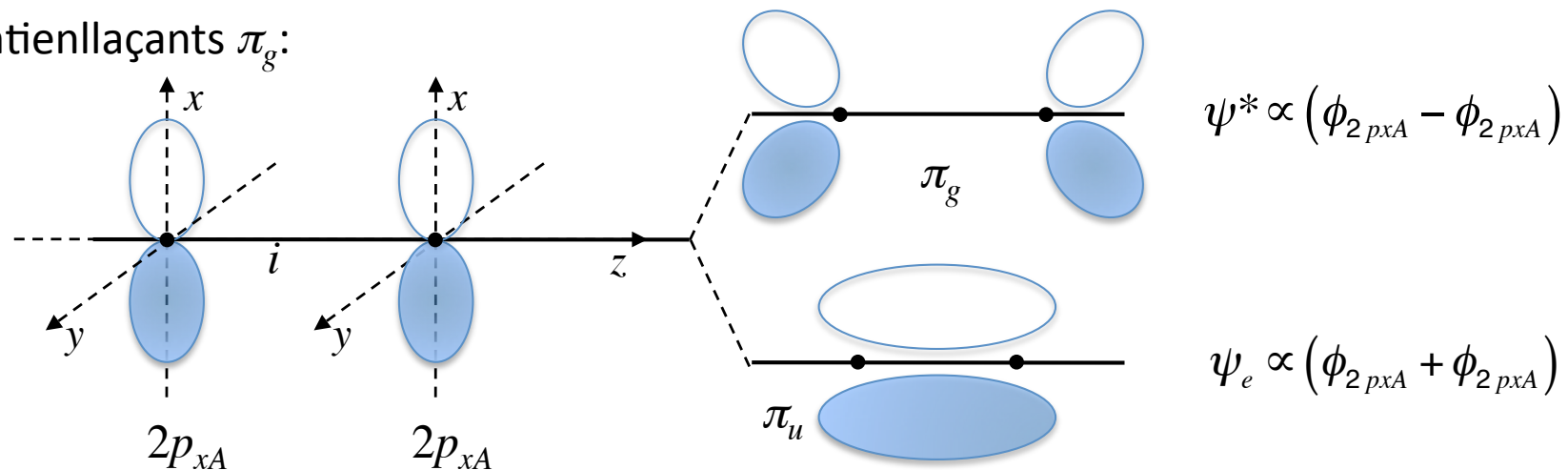
# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (4)

Com en el cas dels orbitals  $1s$  del  $H_2$ , els orbitals  $2s$  interaccionen entre si per donar els OM  $\sigma_g^+$  i  $\sigma_u^+$ . Els dos orbitals  $2p_z$  són de la mateixa simetria i hi interaccionen igualment per donar dos OM  $\sigma_g^+$  i  $\sigma_u^+$ :

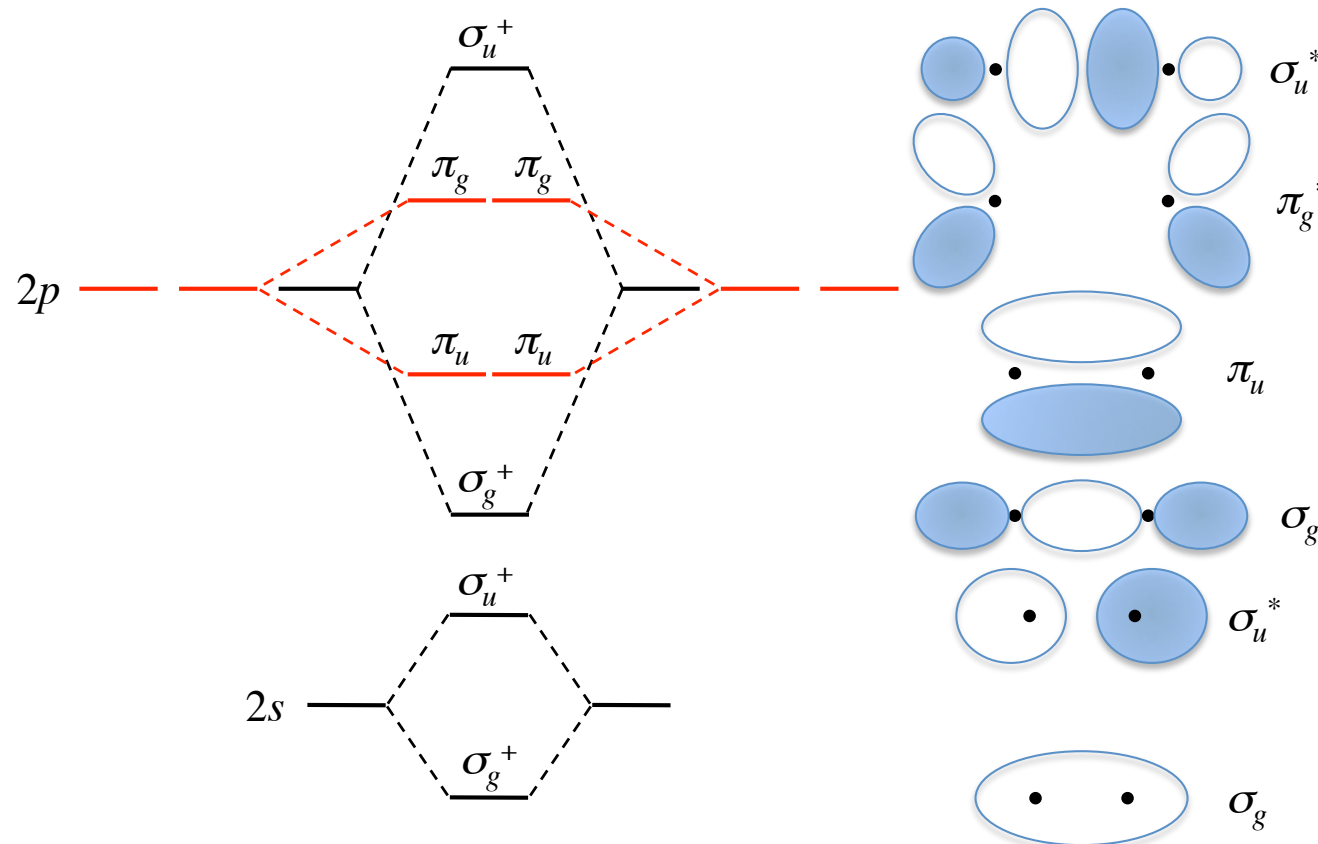


Els orbitals  $2p_x$  i  $2p_y$  són equivalents, ja que tenen la mateixa simetria i la mateixa energia. Hi interaccionen per separat per donar dos OM enllaçants  $\pi_u$  i dos OM antienllaçants  $\pi_g$ :



Diagrames d'orbitals moleculars (5)

A partir dels 8 orbitals atòmics en la capa de valència, hem obtingut 8 OM. El diagrama d'orbitals moleculars **qualitatiu** serà el següent:



Hem suposat que:

$$E(2s) \ll E(2p).$$

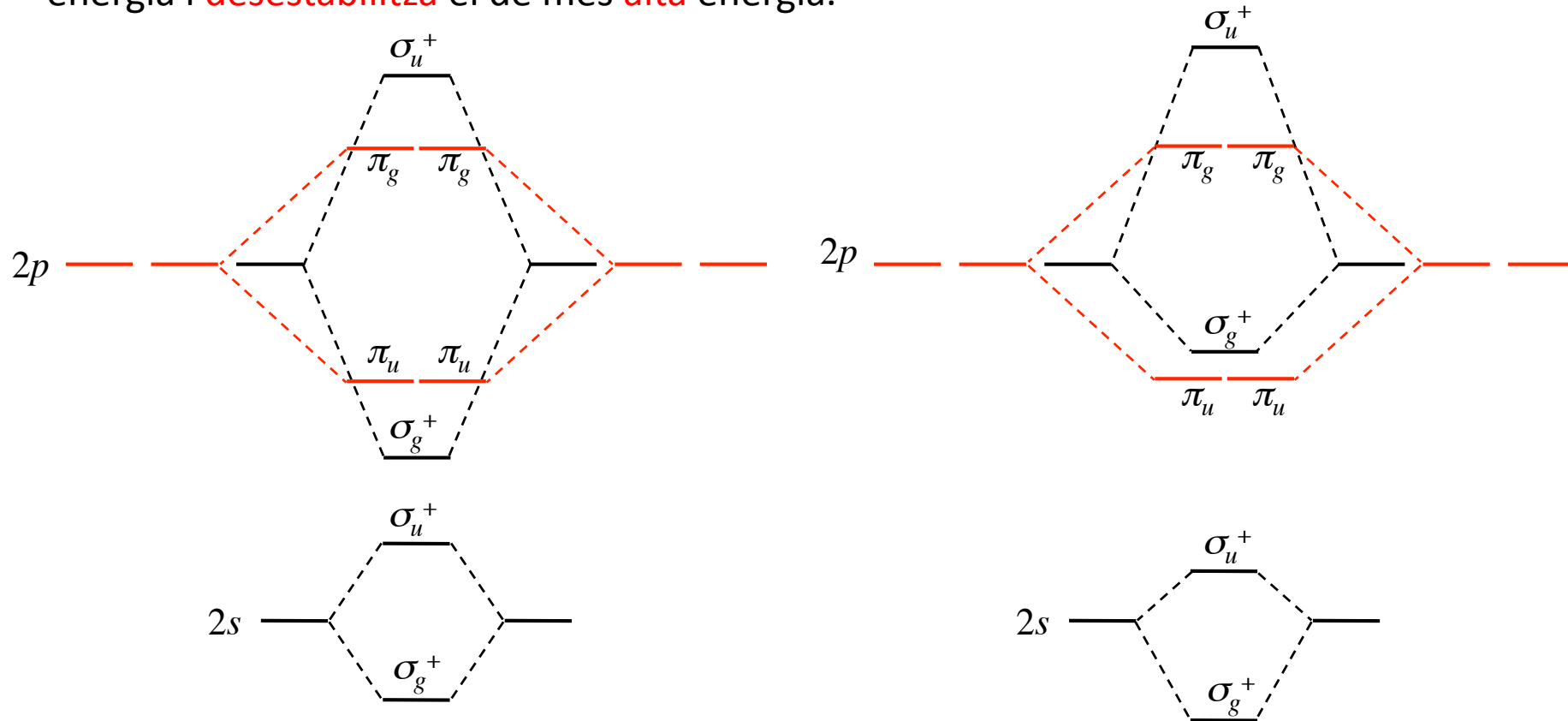
i dins d'una subcapa:

$$E(\pi) < E(\sigma)$$

Ja sabeu que aquest model explica el paramagnetisme de la molècula de  $O_2$  i s'equivoca en la predicció del paramagnetisme de la molècula de  $B_2$ . Aquesta errada és deguda a la mescla d'orbitals  $\sigma_g^+$ .

## Diagrames d'orbitals moleculars (6)

La mescla de dos orbitals d'igual simetria i energia similar **estabilitza** el de més **baixa** energia i **desestabilitza** el de més **alta** energia.

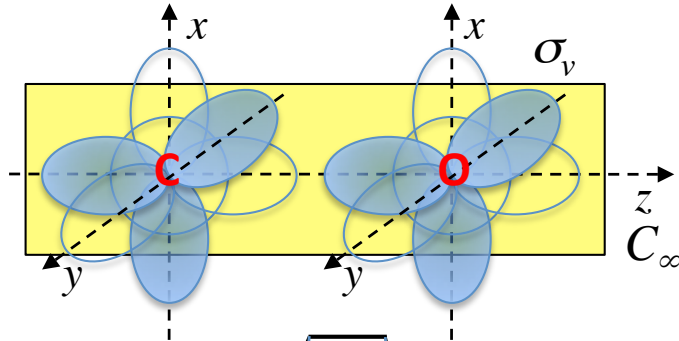


La mescla es dona a l'esquerra del període, en què la càrrega nuclear efectiva és més feble i la diferència d'energia entre els nivells  $2s$  i  $2p$  és menor.

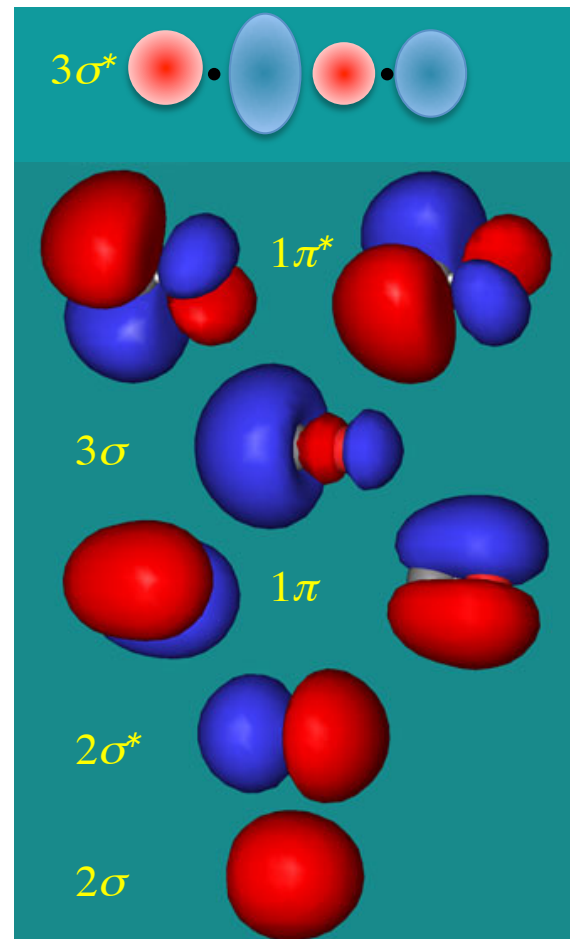
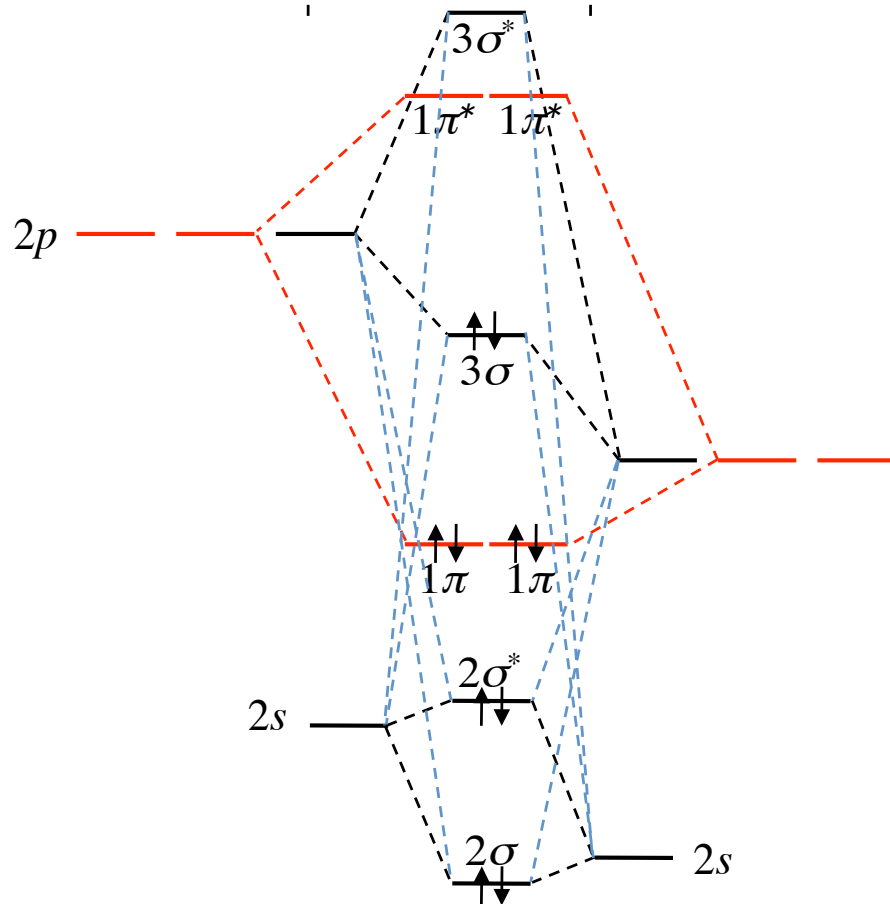
# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (7)

Si la molècula és heterodiatòmica, el grup puntual és  $C_{\infty v}$ . Ex.: CO



$C_{\infty v}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	
$\Gamma(2s, 2p)$	8	$4+4\cos(\phi)$	4	
$\Gamma(2s, 2p_z)$	4	4	4	$= 4\sigma$
$\Gamma(2p_x, 2p_y)$	4	$4\cos(\phi)$	0	$= 2\pi$



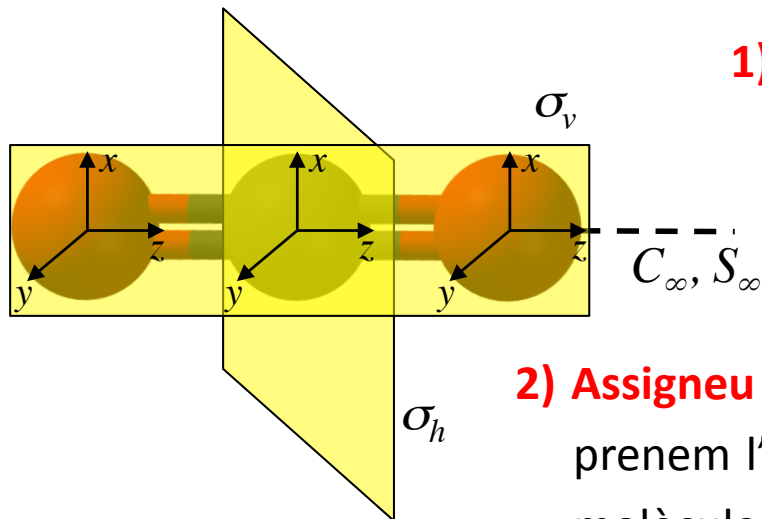
Mescla completa  
d'orbitals s

LUMO =  $1\pi$   
Caràcter  $\pi$ -acceptor

HOMO =  $3\sigma$   
Caràcter  $\sigma$ -donador  
de l'àtom de C

## Tema 4. Aplicacions de la simetria Diagrames d'orbitals moleculars (8)

Per calcular el diagrama d'orbitals moleculars de les molècules poliatòmiques, utilitzarem sempre la mateixa metodologia. Prenem l'exemple del  $\text{CO}_2$ .



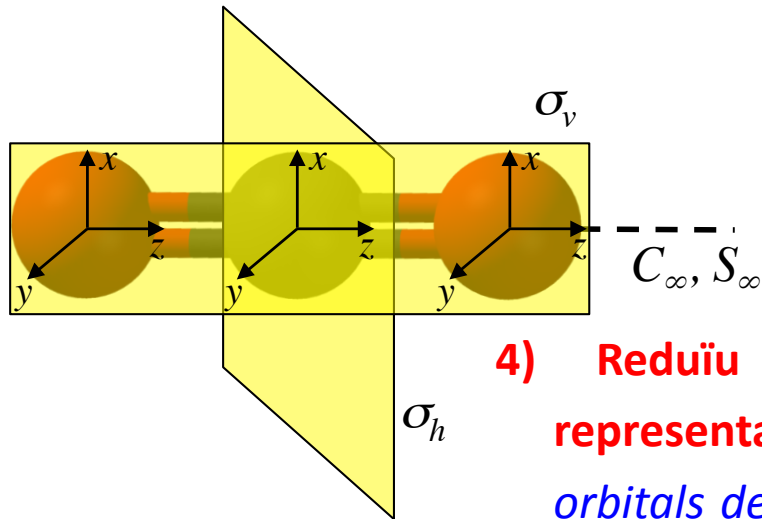
**1) Identifiqueu el grup puntual de la molècula:** ,  $D_{\infty h}$ .

Si la molècula és lineal, podem substituir els grups infinits per grups finits que retenen la simetria dels orbitals. Ex.:  $D_{2h}$  per  $D_{\infty h}$  i  $C_{2v}$  per  $C_{\infty v}$ .

**2) Assigneu un sistema de coordenades als àtoms:** normalment, prenem l'eix de rotació principal com a direcció  $z$ . En el cas de molècules no lineals, l'eix  $y$  apunta cap a l'àtom central.

**3) Determineu les representacions reductibles corresponents als orbitals dels àtoms perifèrics o lligands:** es tracta de prendre conjunts d'orbitals de tots els àtoms perifèrics ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  i  $p_z$ , separadament) i aplicar-hi les distintes operacions de simetria. Penseu que si només voleu considerar els enllaços  $\sigma$ , haureu de construir només les representacions prenent com a base els orbitals  $p_y$  i  $s$  (si aquests darrers tenen energia similar a la de l'àtom central). Hom pot considerar després els enllaços  $\pi$ , prenent com a base les funcions  $p_x$  i  $p_z$ .

Diagrames d'orbitals moleculars (9)



$D_{\infty h}$	$E$	$2C_{\infty}^{\phi}$	$\infty\sigma_v$	$i$	$2S_{\infty}$	$\infty C_2'$
$\Gamma(2s)_O$	2	2	2	0	0	0
$\Gamma(2p_z)_O$	2	2	2	0	0	0
$\Gamma(2p_x, 2p_y)_O$	4	$4\cos(\phi)$	0	0	0	0

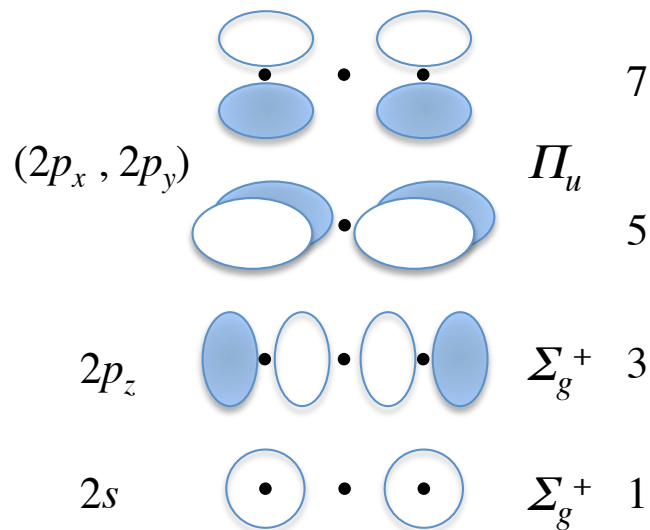
4) Reduïu aquestes representacions a una suma de representacions irreductibles: això ens dóna la simetria dels orbitals de grup dels lligands (considerats com un conjunt). En el cas del CO<sub>2</sub>:

$$\Gamma(2s)_O = \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$$

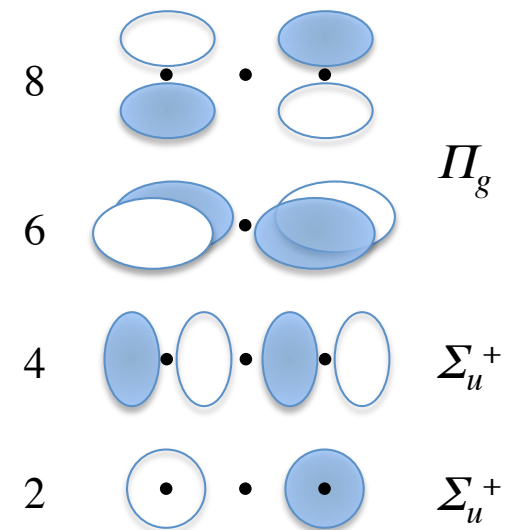
$$\Gamma(2p_z)_O = \Sigma_g^+ + \Sigma_u^+$$

$$\Gamma(2p_x, 2p_y)_O = \Pi_u + \Pi_g$$

Només tenim dos àtoms perifèrics i dues possibilitats: simètrica o antisimètrica.



orbitals de grup dels lligands (OGL)



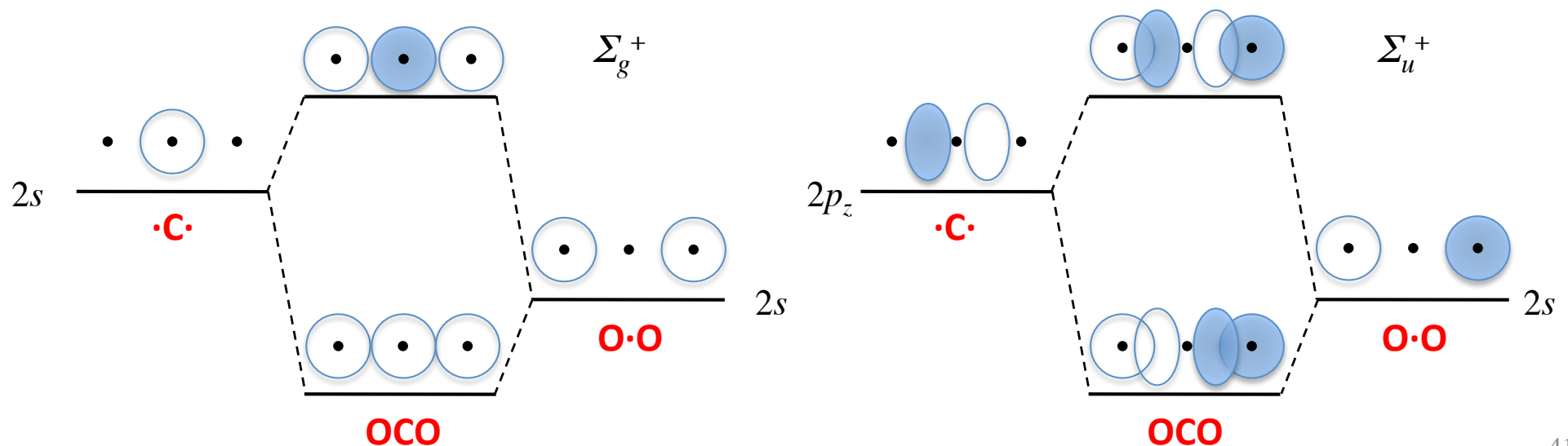
5) **Determineu la simetria dels orbitals de l'àtom central** que intervenen en l'enllaç. *Aquest pas es resol per simple inspecció de la taula de caràcters.* Els orbitals  $s$  es transformen com la representació totalment simètrica, els orbitals  $p$  es transformen com les translacions corresponents i els orbitals  $d$ , com els productes binaris de coordenades. En el cas del  $\text{CO}_2$ , l'àtom central és l'àtom de C i tindrem:

$$\Gamma(2s)_C = \Sigma_g^+$$

$$\Gamma(2p_z)_C = \Sigma_u^+$$

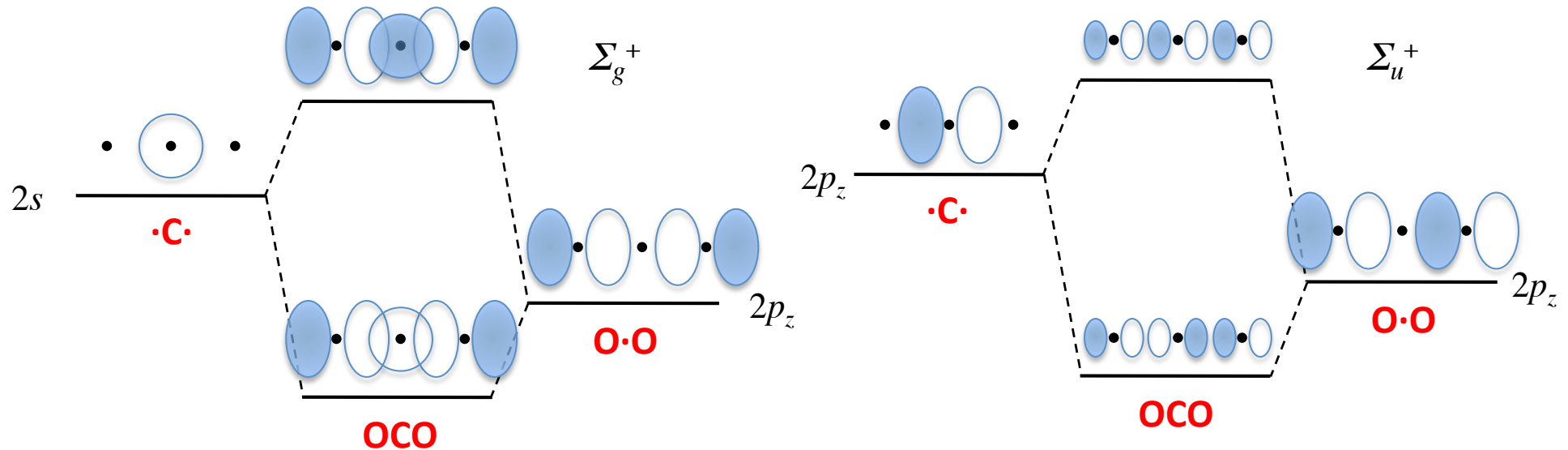
$$\Gamma(2p_x, 2p_y)_C = \Pi_u$$

6) **Formeu els orbitals moleculars per combinació dels orbitals atòmics de l'àtom central amb els orbitals de grup dels lligands.** Ex.: l'orbital de grup 1 interacciona amb l'orbital  $2s$  del C (tots dos són de simetria  $\Sigma_g^+$ ). L'orbital de grup 2 interacciona amb l'orbital  $2p_z$  del C (tots dos són de simetria  $\Sigma_u^+$ ).

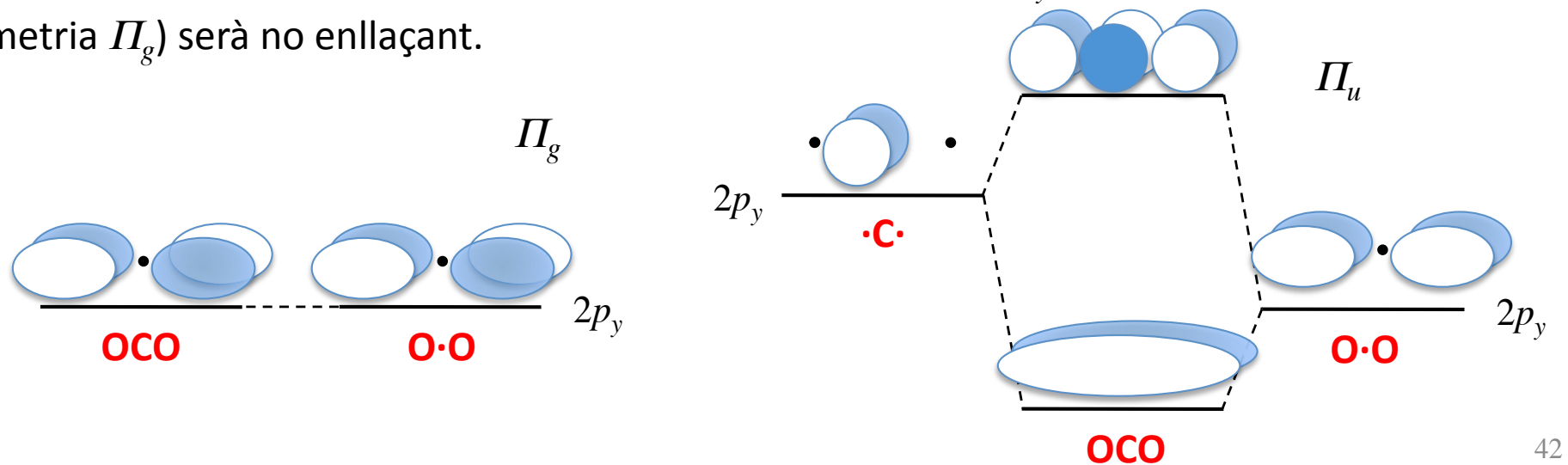


Diagrames d'orbitals moleculars (11)

De nou, els orbitals de grup 3 (simetria  $\Sigma_g^+$ ) i 4 (simetria  $\Sigma_u^+$ ) interaccionen, respectivament, amb els orbitals  $2s$  i  $2p_z$  del C.



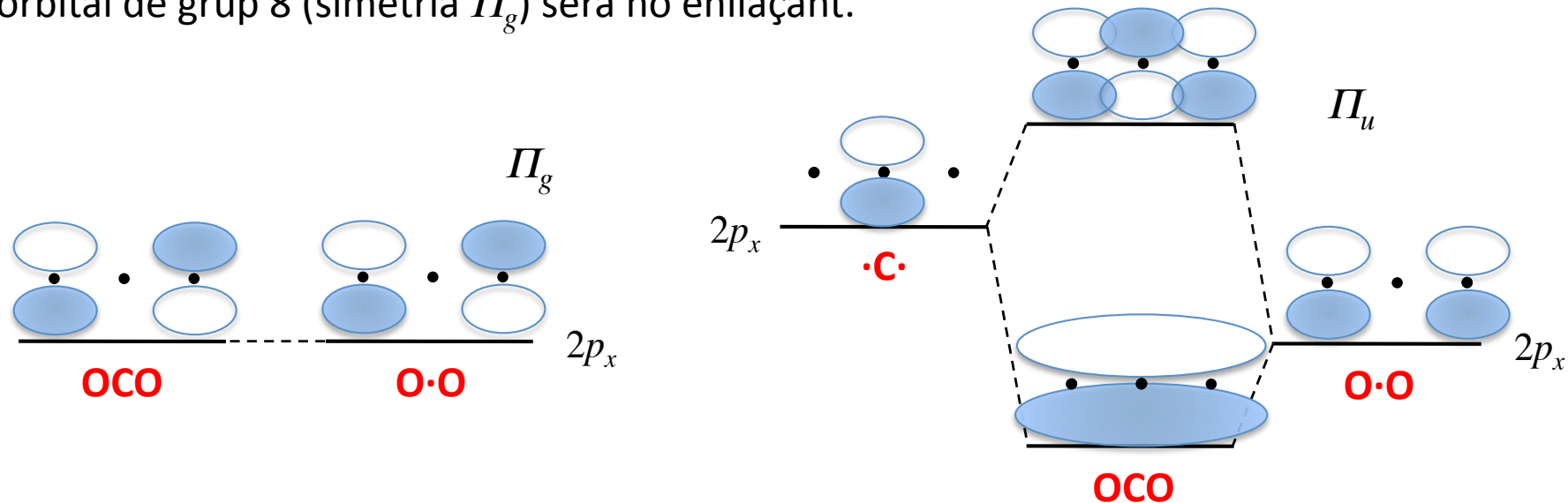
L'orbital de grup 5 (simetria  $\Pi_u$ ) interacciona amb l'orbital  $2p_y$  del C. L'orbital de grup 6 (simetria  $\Pi_g$ ) serà no enllaçant.





## Diagrames d'orbitals moleculars (12)

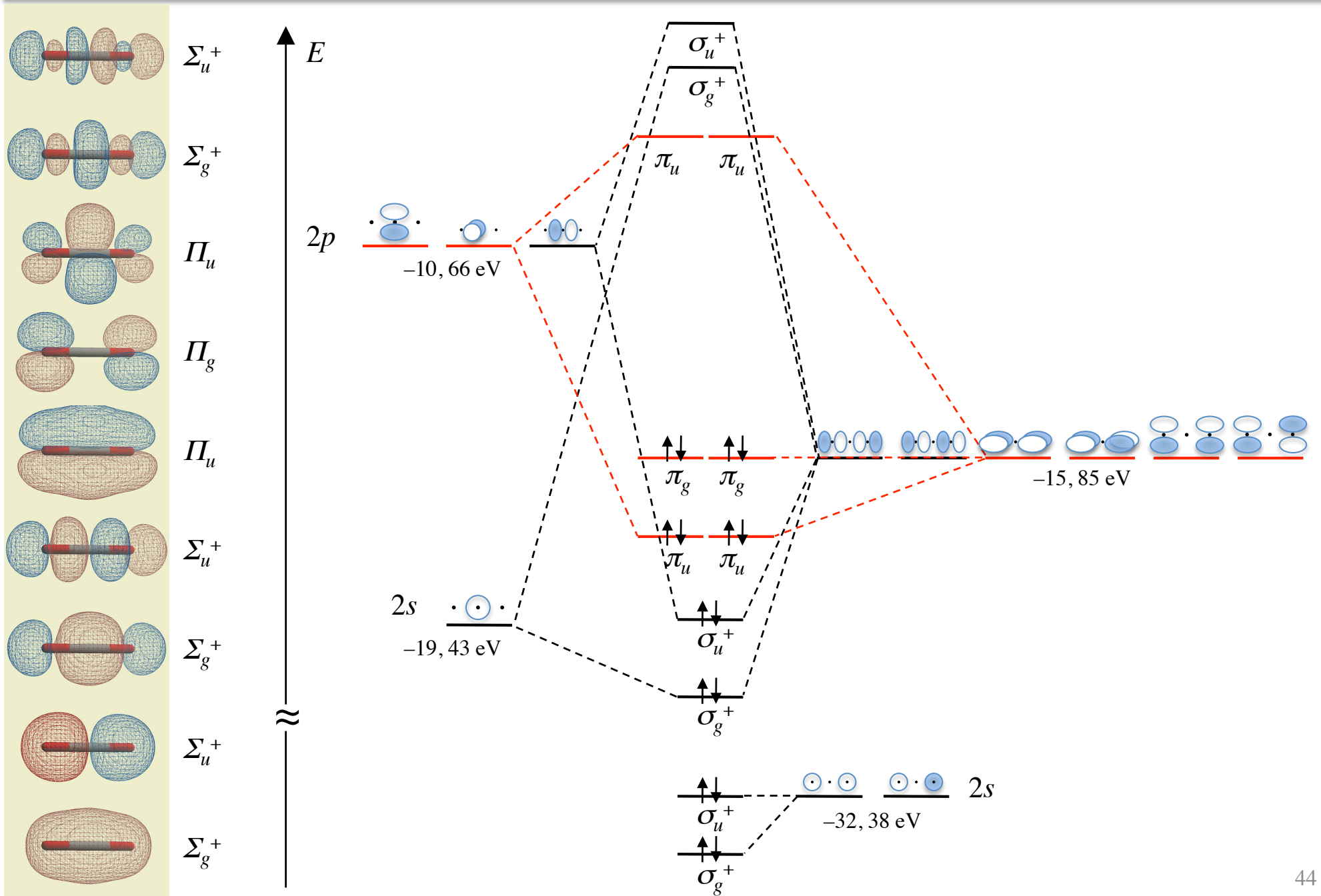
De la mateixa manera, l'orbital de grup 7 (simetria  $\Pi_u$ ) interacciona amb l'orbital  $2p_x$  del C. L'orbital de grup 8 (simetria  $\Pi_g$ ) serà no enllaçant.



Noteu que hem construït 14 orbitals moleculars a partir de 12 orbitals atòmics. Això és degut a que hem fet intervindre dues vegades els orbitals  $2s$  i  $2p_z$  del C. Aquests dos orbitals no poden, però, interaccionar amb els orbitals de grup 1 i 2 a causa de la diferència gran d'energies. El diagrama d'orbitals moleculars del CO<sub>2</sub> quedaria així:

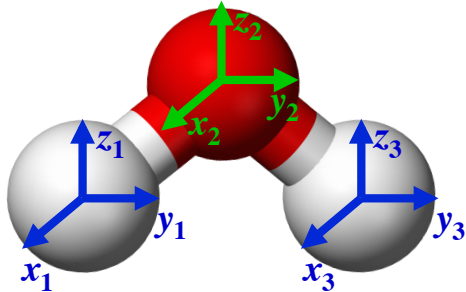
[http://www.youtube.com/watch?feature=player\\_detailpage&v=UbgkMV867II](http://www.youtube.com/watch?feature=player_detailpage&v=UbgkMV867II)

Diagrames d'orbitals moleculars (13)



Diagrames d'orbitals moleculars (14)

Calculem ara el diagrama d'orbitals moleculars de la molècula de H<sub>2</sub>O.



1) Identifiqueu el grup puntual de la molècula: ,  $C_{2v}$ .

2) Assigneu un sistema de coordenades als àtoms: l'eix de rotació  $C_2$  serà la direcció  $z$ . Tornem a triar el pla  $yz$  com el pla de la molècula.

3) Determineu les representacions reductibles corresponents als orbitals dels àtoms perifèrics o lligands: tenim només els orbitals  $1s$  dels dos àtoms d'hidrogen.

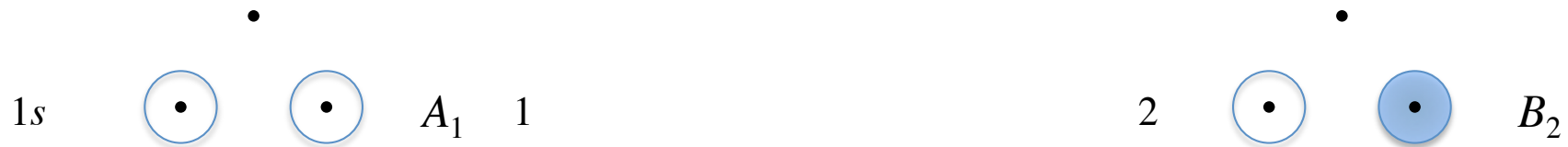
$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$
$\Gamma(1s)_H$	2	0	0	2

4) Reduïu aquestes representacions a una suma de representacions irreductibles:

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_{xz}$	$\sigma_{yz}$		
$A_1$	1	1	1	1	$z$	$x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$	$xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$	$xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$	$yz$

$$\Gamma(1s)_H = A_1 + B_2$$

De nou, amb dos àtoms perifèrics només tenim dues possibilitats: simètrica o antisimètrica.



5) **Determineu la simetria dels orbitals de l'àtom central** que intervenen en l'enllaç (*per simple inspecció de la taula de caràcters*).

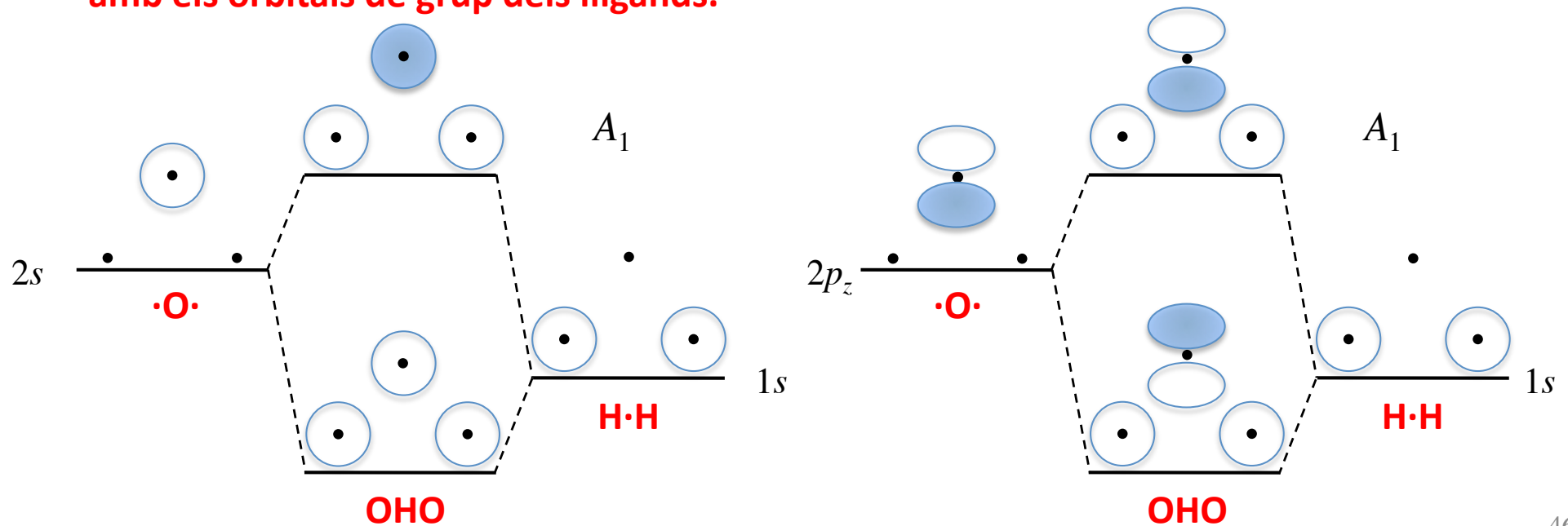
$$\Gamma(2s)_O = A_1$$

$$\Gamma(2p_z)_O = A_1$$

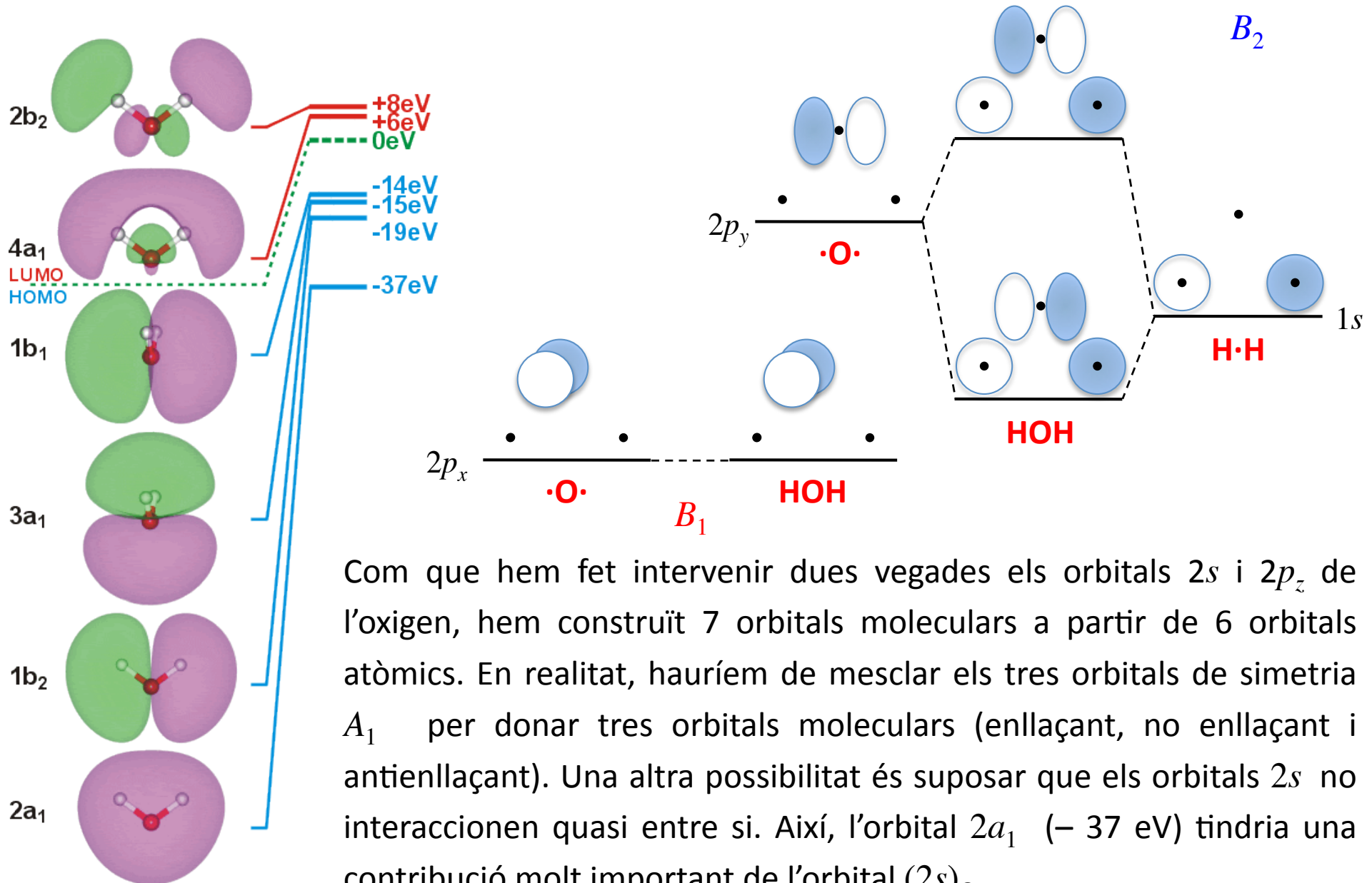
$$\Gamma(2p_x)_O = B_1$$

$$\Gamma(2p_y)_O = B_2$$

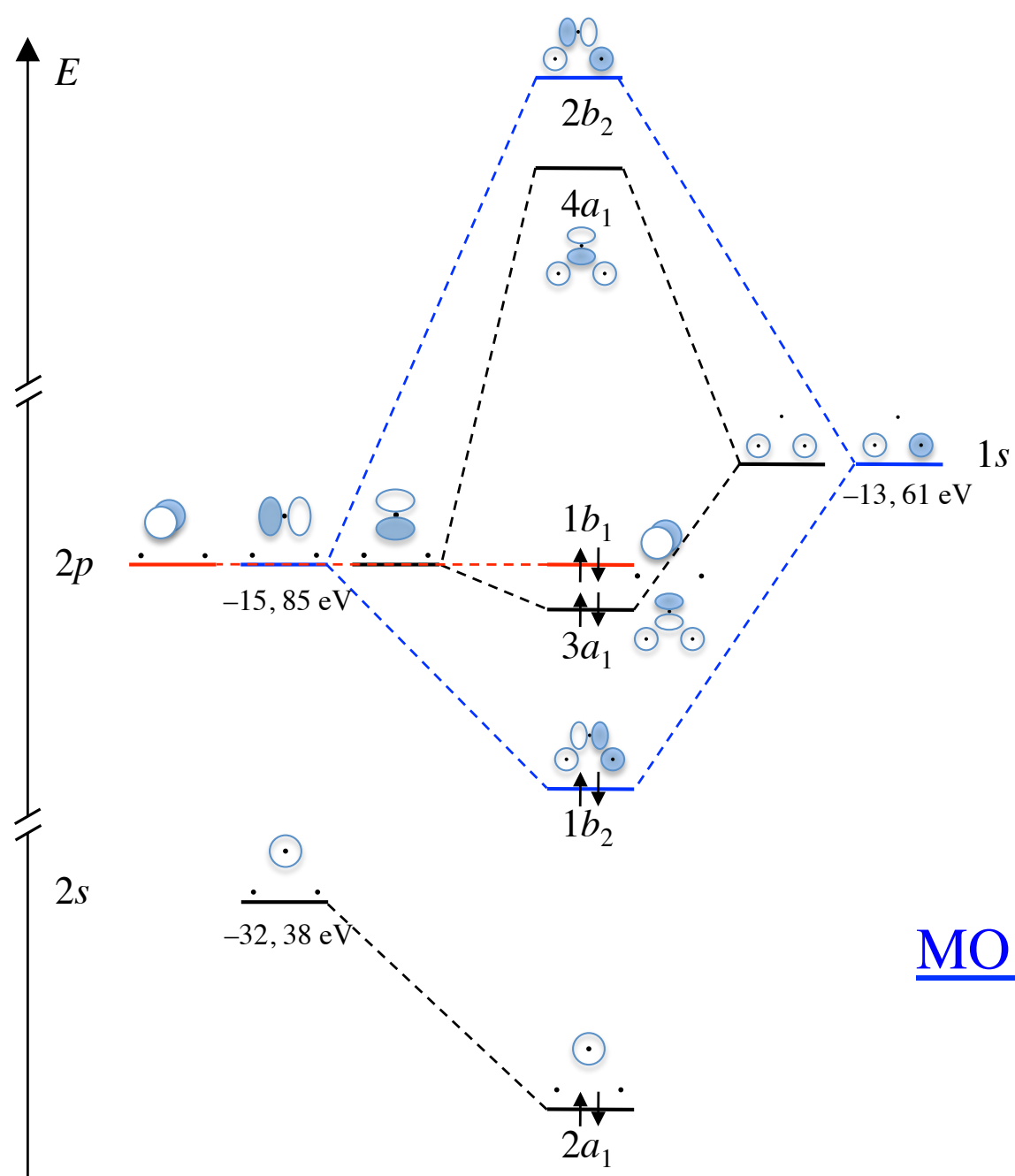
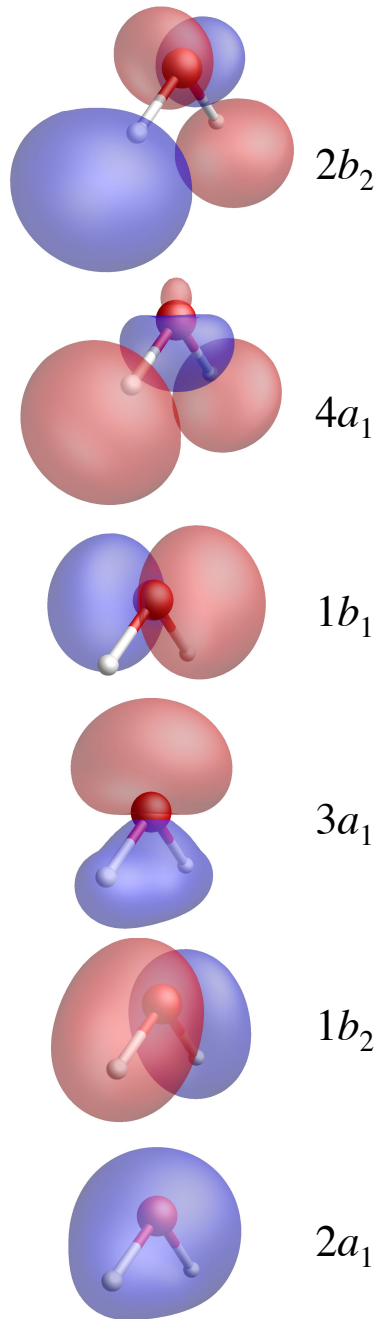
6) **Formeu els orbitals moleculars per combinació dels orbitals atòmics de l'àtom central amb els orbitals de grup dels lligands.**



Diagrames d'orbitals moleculars (16)

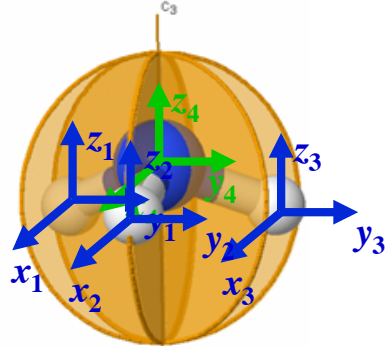


Com que hem fet intervenir dues vegades els orbitals  $2s$  i  $2p_z$  de l'oxigen, hem construït 7 orbitals moleculars a partir de 6 orbitals atòmics. En realitat, hauríem de mesclar els tres orbitals de simetria  $A_1$  per donar tres orbitals moleculars (enllaçant, no enllaçant i antienllaçant). Una altra possibilitat és suposar que els orbitals  $2s$  no interaccionen quasi entre si. Així, l'orbital  $2a_1$  ( $-37$  eV) tindria una contribució molt important de l'orbital  $(2s)_O$ .



MO H<sub>2</sub>O

Ataquem ara el diagrama d'orbitals moleculars de la molècula de  $\text{NH}_3$ , en què utilitzarem *el mètode de l'operador projector per calcular-ne els OGL*.



1) **Identifiqueu el grup puntual de la molècula:** ,  $C_{3v}$ .

2) **Assigneu un sistema de coordenades als àtoms:** l'eix de rotació  $C_3$  serà la direcció  $z$ . Triem el pla  $yz$ , de manera que continga un dels enllaços de la molècula.

3) **Determineu les representacions reductibles corresponents als orbitals dels àtoms perifèrics o lligands:** són els orbitals  $1s$  dels tres àtoms d'hidrogen.

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma(1s)_H$	3	0	1

4) **Reduïu aquestes representacions a una suma de representacions irreductibles:**

$C_{3v}$	$E$	$2C_3$	$3\sigma_v$		
$A_1$	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	$R_z$	
$E$	2	-1	0	$(x, y)$ $(R_x, R_y)$	$xz$

$$\Gamma(1s)_H = A_1 + E$$

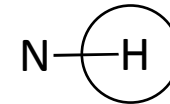
5) Calculeu els orbitals de grup dels lligands pel mètode de l'operador projector: necessitem la taula de caràcters reals del grup rotacional pur corresponent ( $C_3$ ).

$C_3$	$E$	$C_3$	$(C_3)^2$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
$A$	1	1	1		$z, R_z$ $x^2+y^2, z^2$
$E$	1	$\varepsilon$	$\varepsilon^*$		$x+iy; R_x+iR_y$ $(x^2-y^2, xy)$
	1	$\varepsilon^*$	$\varepsilon$		$x-iy; R_x-iR_y$ $(yz, xz)$

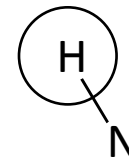


$C_3$	$E$	$C_3$	$(C_3)^2$	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$	
$A$	1	1	1		$z, R_z$ $x^2+y^2, z^2$
$E$	2	-1	-1		$2x; 2R_x$ $(x^2-y^2, xy)$
	0	1	-1		$(2/\sqrt{3})y; (2/\sqrt{3})R_y$ $(yz, xz)$

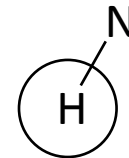
$$E \cdot \chi_A^E \cdot (1s)_H = E \cdot 1 \cdot (1s)_H$$



$$C_3 \cdot \chi_A^{C_3} \cdot (1s)_H = C_3 \cdot 1 \cdot (1s)_H$$

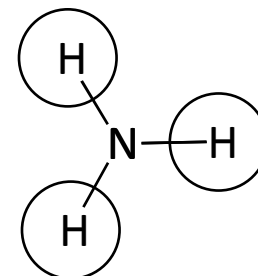


$$C_3^2 \cdot \chi_A^{C_3^2} \cdot (1s)_H = C_3^2 \cdot 1 \cdot (1s)_H$$



$$\Psi(a_1) \propto \psi(H_a) + \psi(H_b) + \psi(H_c)$$

$$\Psi(a_1) = \frac{1}{\sqrt{3}} [\psi(H_a) + \psi(H_b) + \psi(H_c)]$$



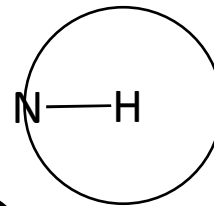


$C_3$	$E$	$C_3$	$(C_3)^2$	$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1		$z, R_z$ $x^2+y^2, z^2$
E	1	$\epsilon$	$\epsilon^*$		$x+iy; R_x+iR_y$ $(x^2-y^2, xy)$
	1	$\epsilon^*$	$\epsilon$		$x-iy; R_x-iR_y$ $(yz, xz)$

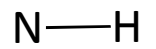


$C_3$	$E$	$C_3$	$(C_3)^2$	$\epsilon = \exp(2\pi i/3)$	
A	1	1	1		$z, R_z$ $x^2+y^2, z^2$
E	2	-1	-1		$2x; 2R_x$ $(x^2-y^2, xy)$
	0	1	-1		$(2/\sqrt{3})y; (2/\sqrt{3})R_y$ $(yz, xz)$

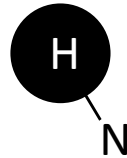
$$E \cdot \chi_E^E \cdot (1s)_H = E \cdot 2 \cdot (1s)_H$$



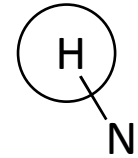
$$E \cdot \chi_E^E \cdot (1s)_H = E \cdot 0 \cdot (1s)_H$$



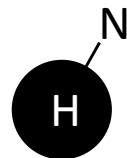
$$C_3 \cdot \chi_E^{C_3} \cdot (1s)_H = C_3 \cdot (-1) \cdot (1s)_H$$



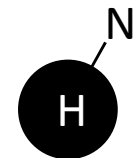
$$C_3 \cdot \chi_E^{C_3} \cdot (1s)_H = C_3 \cdot 1 \cdot (1s)_H$$



$$C_3^2 \cdot \chi_E^{C_3^2} \cdot (1s)_H = C_3^2 \cdot (-1) \cdot (1s)_H$$

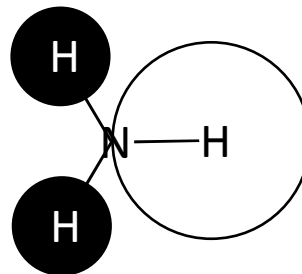


$$C_3^2 \cdot \chi_E^{C_3^2} \cdot (1s)_H = C_3^2 \cdot (-1) \cdot (1s)_H$$



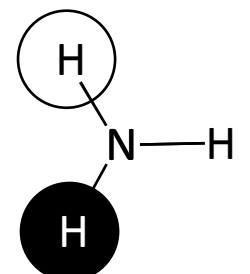
$$\Psi(e) \propto 2\psi(H_a) - \psi(H_b) - \psi(H_c)$$

$$\Psi(e) = \frac{1}{\sqrt{6}} [2\psi(H_a) - \psi(H_b) - \psi(H_c)]$$



$$\Psi(e) \propto \psi(H_b) - \psi(H_c)$$

$$\Psi(e) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(H_b) - \psi(H_c)]$$



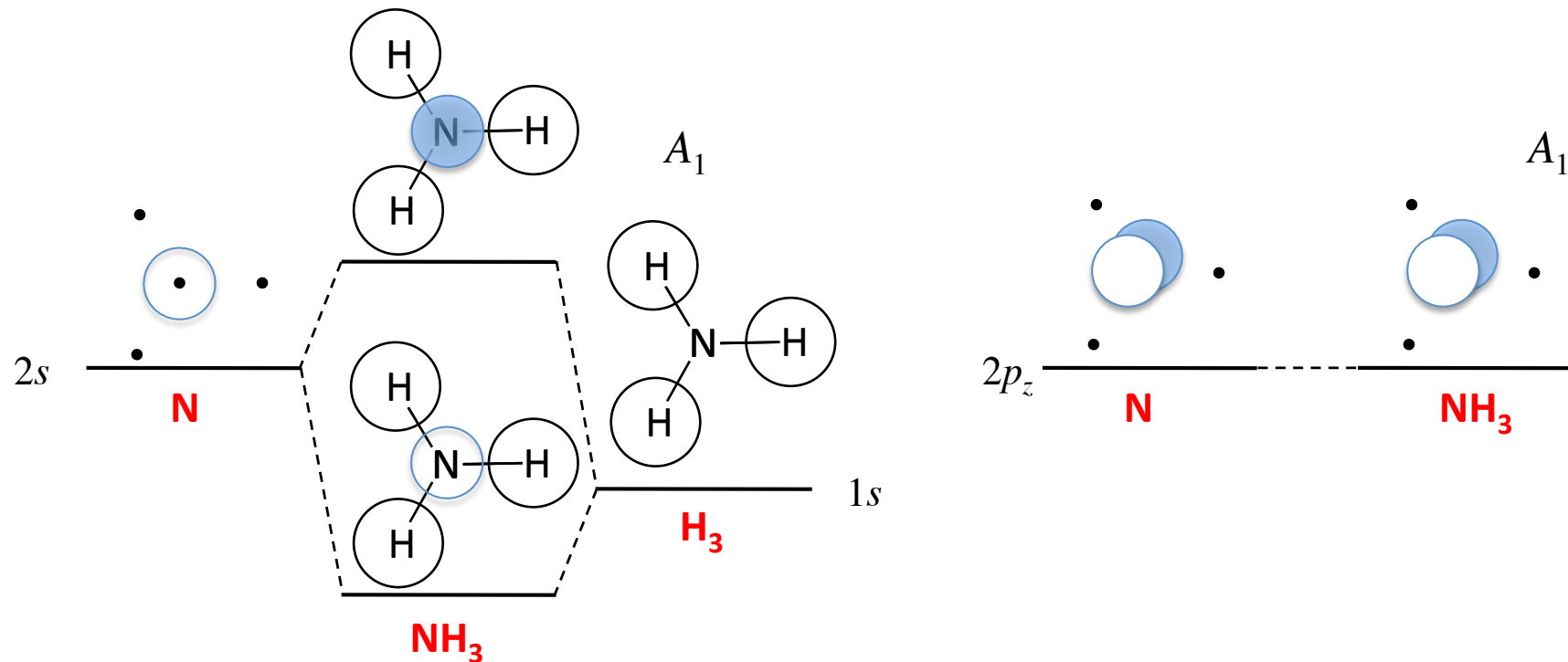
- 6) **Determineu la simetria dels orbitals de l'àtom central** que intervenen en l'enllaç (*per simple inspecció de la taula de caràcters*).

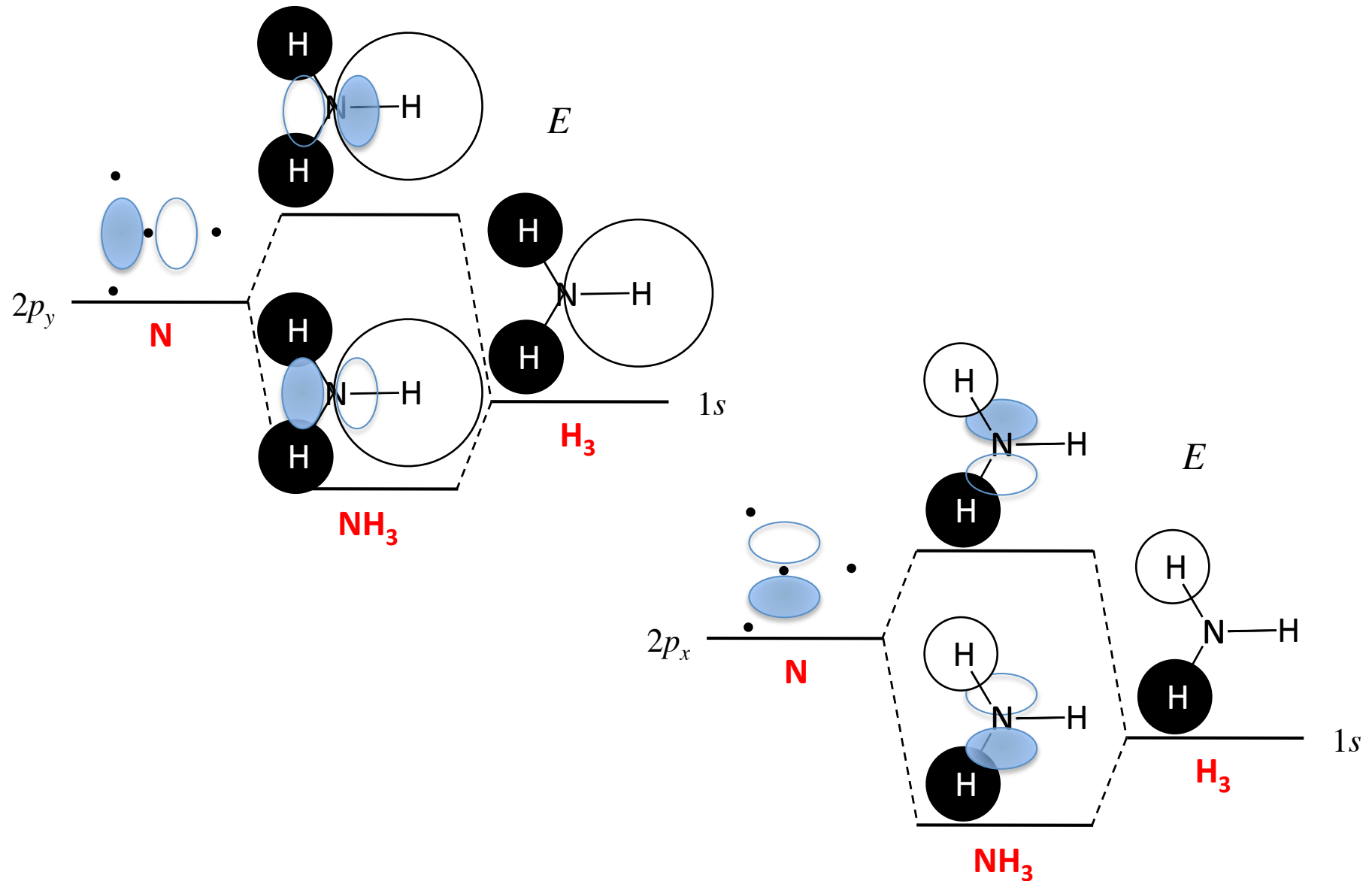
$$\Gamma(2s)_N = A_1$$

$$\Gamma(2p_z)_N = A_1$$

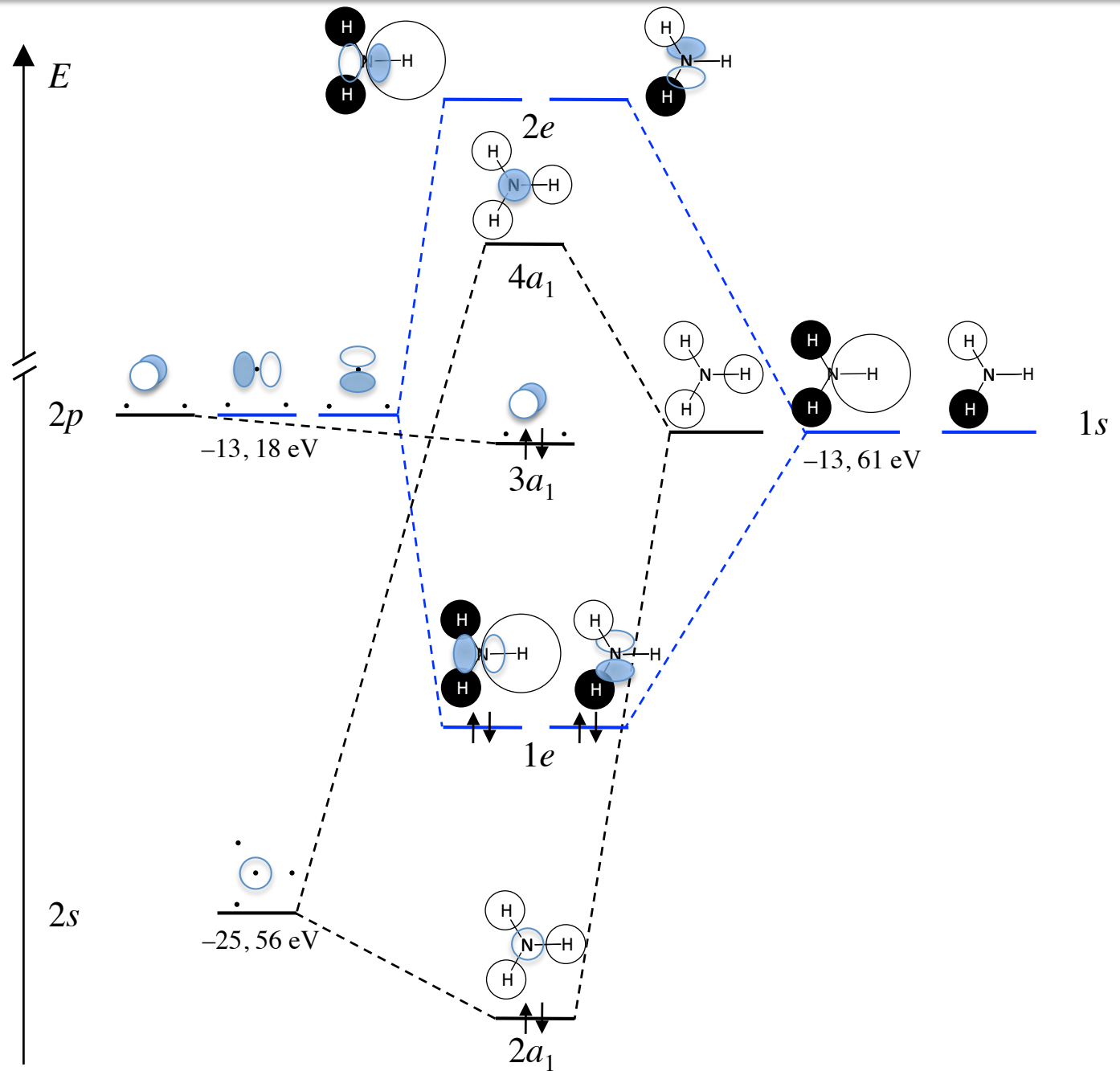
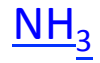
$$\Gamma(2p_x, 2p_y)_N = E$$

- 7) **Formeu els orbitals moleculars per combinació dels orbitals atòmics de l'àtom central amb els orbitals de grup dels lligands.** Noteu que l'orbital  $(2p_z)_N$  és quasi no enllaçant.



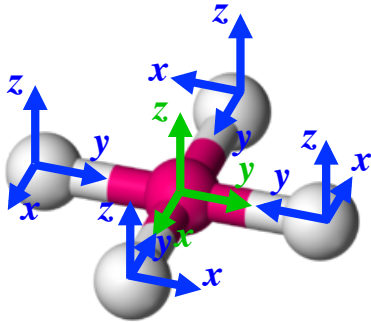


ORBITALS MOLECULARS



## Diagrames d'orbitals moleculars (24)

Considerem el diagrama d'orbitals moleculars d'un complex planoquadrat.



- 1) Identifiqueu el grup puntual de la molècula: ,  $D_{4h}$ .
- 2) Assigneu un sistema de coordenades als àtoms: l'eix de rotació  $C_4$  serà la direcció  $z$ . L'eix  $y$  apunta sempre cap a l'àtom central.

- 3) Determineu les representacions reductibles corresponents als orbitals dels àtoms perifèrics o lligands:

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$\Gamma(s)_L$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0	} enllaços $\sigma$
$\Gamma(p_y)_L$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0	
$\Gamma(p_x)_L$	4	0	0	-2	0	0	0	4	-2	0	} enllaços $\pi$
$\Gamma(p_z)_L$	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0	

Normalment, els orbitals  $s$  dels lligands no intervenen en l'enllaç.

Tema 4. Aplicacions de la simetria

Diagrames d'orbitals moleculars (25)

**4) Reduïu aquestes representacions a una suma de representacions irreductibles:**

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$\Gamma(p_y)_L$	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0	$A_{1g} + B_{1g} + E_u$
$\Gamma(p_x)_L$	4	0	0	-2	0	0	0	4	-2	0	$A_{2g} + B_{2g} + E_u$
$\Gamma(p_z)_L$	4	0	0	-2	0	0	0	-4	2	0	$A_{2u} + B_{2u} + E_g$

$D_{4h}$	$E$	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C''_2$	$i$	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2, z^2$
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$R_z$
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$x^2-y^2$
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$xy$
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$(R_x, R_y)$ $(xz, yz)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$z$
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$(x, y)$

**5) Calculeu els orbitals de grup dels lligands pel mètode de l'operador projector:**

necessitem la taula de caràcters reals del grup rotacional pur corresponent ( $C_4$ ).

$C_4$	$E$	$C_4$	$C_2$	$(C_4)^3$		
$A$	1	1	1	1	$z, R_z$	$x^2+y^2, z^2$
$B$	1	-1	1	-1		$x^2-y^2, xy$
$E$	1	0	-1	0	$x; R_x$	$(yz, xz)$
	0	1	0	-1	$y; R_y$	

Considerem primer els orbitals de grup formats per combinació lineal dels orbitals atòmics  $p_y$ . Aquests orbitals que, per convenció, estan dirigits cap al centre metàl·lic, són els que intervindran en la formació d'enllaços  $\sigma$  amb el metall.

$$E \cdot \chi_A^E \cdot (p_y)_L = E \cdot 1 \cdot (p_y)_L$$



$$C_4 \cdot \chi_A^{C_4} \cdot (p_y)_L = C_4 \cdot 1 \cdot (p_y)_L$$



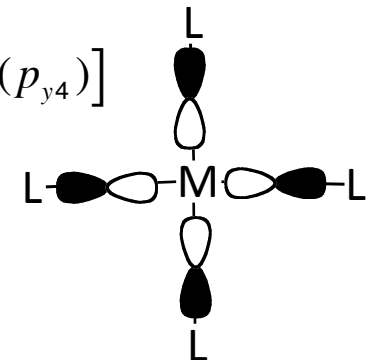
$$C_2 \cdot \chi_A^{C_2} \cdot (p_y)_L = C_2 \cdot 1 \cdot (p_y)_L$$



$$C_4^3 \cdot \chi_A^{C_4^3} \cdot (p_y)_L = C_4^3 \cdot 1 \cdot (p_y)_L$$



$$\Psi(a_{1g}) = \frac{1}{2} [\psi(p_{y1}) + \psi(p_{y2}) + \psi(p_{y3}) + \psi(p_{y4})]$$



$$E \cdot \chi_A^E \cdot (p_y)_L = E \cdot 1 \cdot (p_y)_L$$



$$E \cdot \chi_A^E \cdot (p_y)_L = E \cdot 1 \cdot (p_y)_L$$



$$C_4 \cdot \chi_A^{C_4} \cdot (p_y)_L = C_4 \cdot (-1) \cdot (p_y)_L$$



$$C_4 \cdot \chi_A^{C_4} \cdot (p_y)_L = C_4 \cdot 0 \cdot (p_y)_L$$



$$C_2 \cdot \chi_A^{C_2} \cdot (p_y)_L = C_2 \cdot 1 \cdot (p_y)_L$$



$$C_2 \cdot \chi_A^{C_2} \cdot (p_y)_L = C_2 \cdot (-1) \cdot (p_y)_L$$



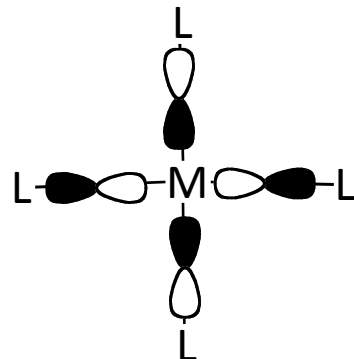
$$C_4^3 \cdot \chi_A^{C_4^3} \cdot (p_y)_L = C_4^3 \cdot (-1) \cdot (p_y)_L$$



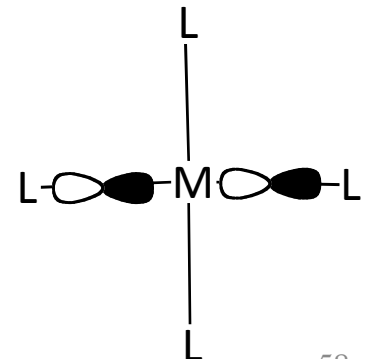
$$C_4^3 \cdot \chi_A^{C_4^3} \cdot (p_y)_L = C_4^3 \cdot 0 \cdot (p_y)_L$$



$$\Psi(b_{1g}) = \frac{1}{2} [\psi(p_{y1}) - \psi(p_{y2}) + \psi(p_{y3}) - \psi(p_{y4})]$$

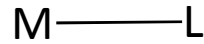


$$\Psi(e_u) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(p_{y1}) - \psi(p_{y3})]$$





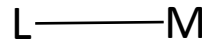
$$E \cdot \chi_A^E \cdot (p_y)_L = E \cdot 0 \cdot (p_y)_L$$



$$C_4 \cdot \chi_A^{C_4} \cdot (p_y)_L = C_4 \cdot 1 \cdot (p_y)_L$$



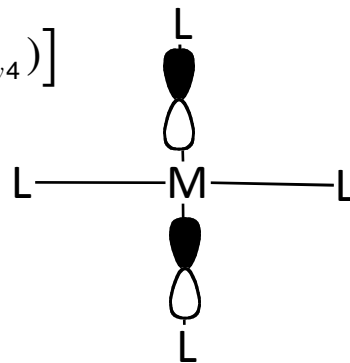
$$C_2 \cdot \chi_A^{C_2} \cdot (p_y)_L = C_2 \cdot 0 \cdot (p_y)_L$$



$$C_4^3 \cdot \chi_A^{C_4^3} \cdot (p_y)_L = C_4^3 \cdot (-1) \cdot (p_y)_L$$



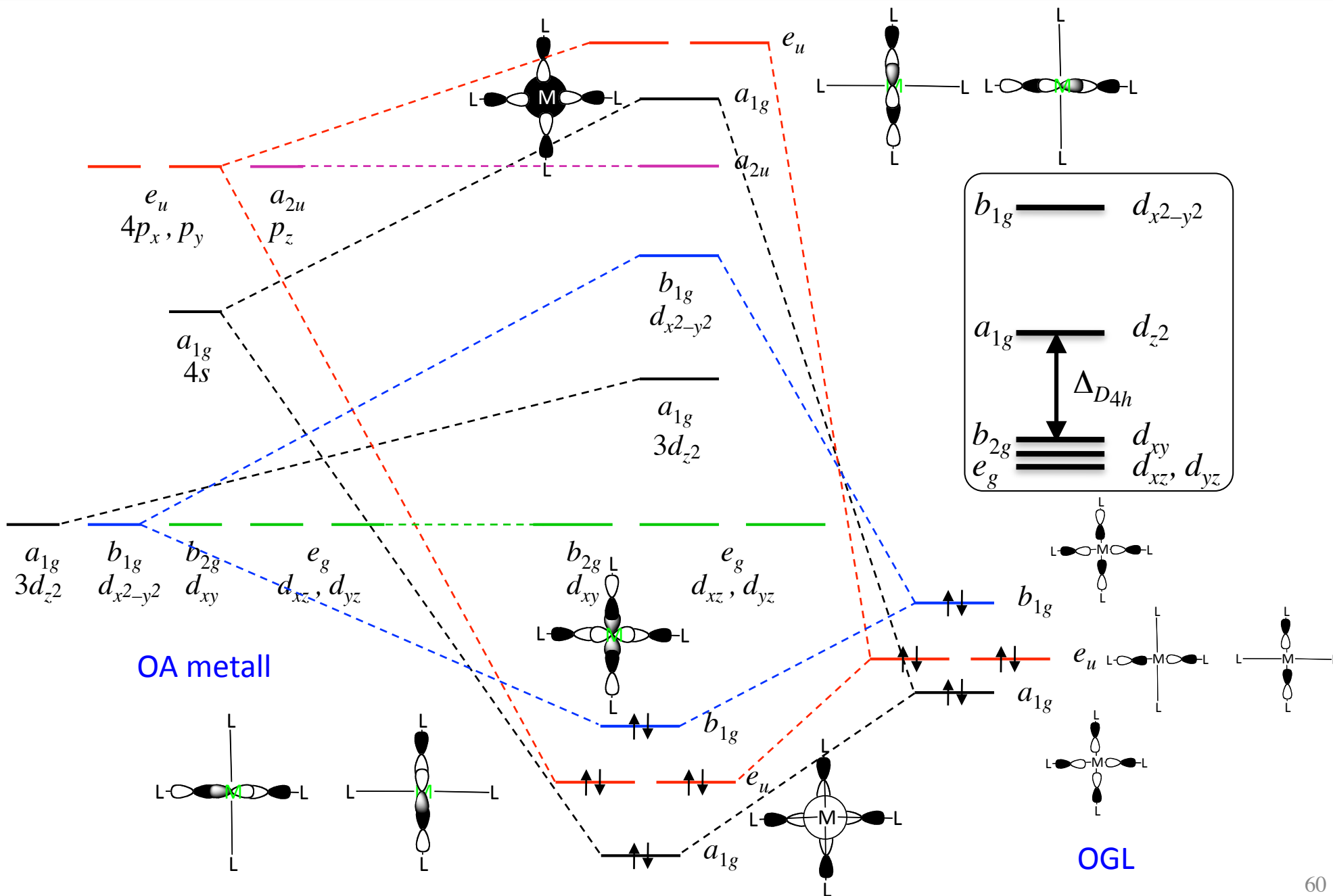
$$\Psi(e_u) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(p_{y2}) - \psi(p_{y4})]$$



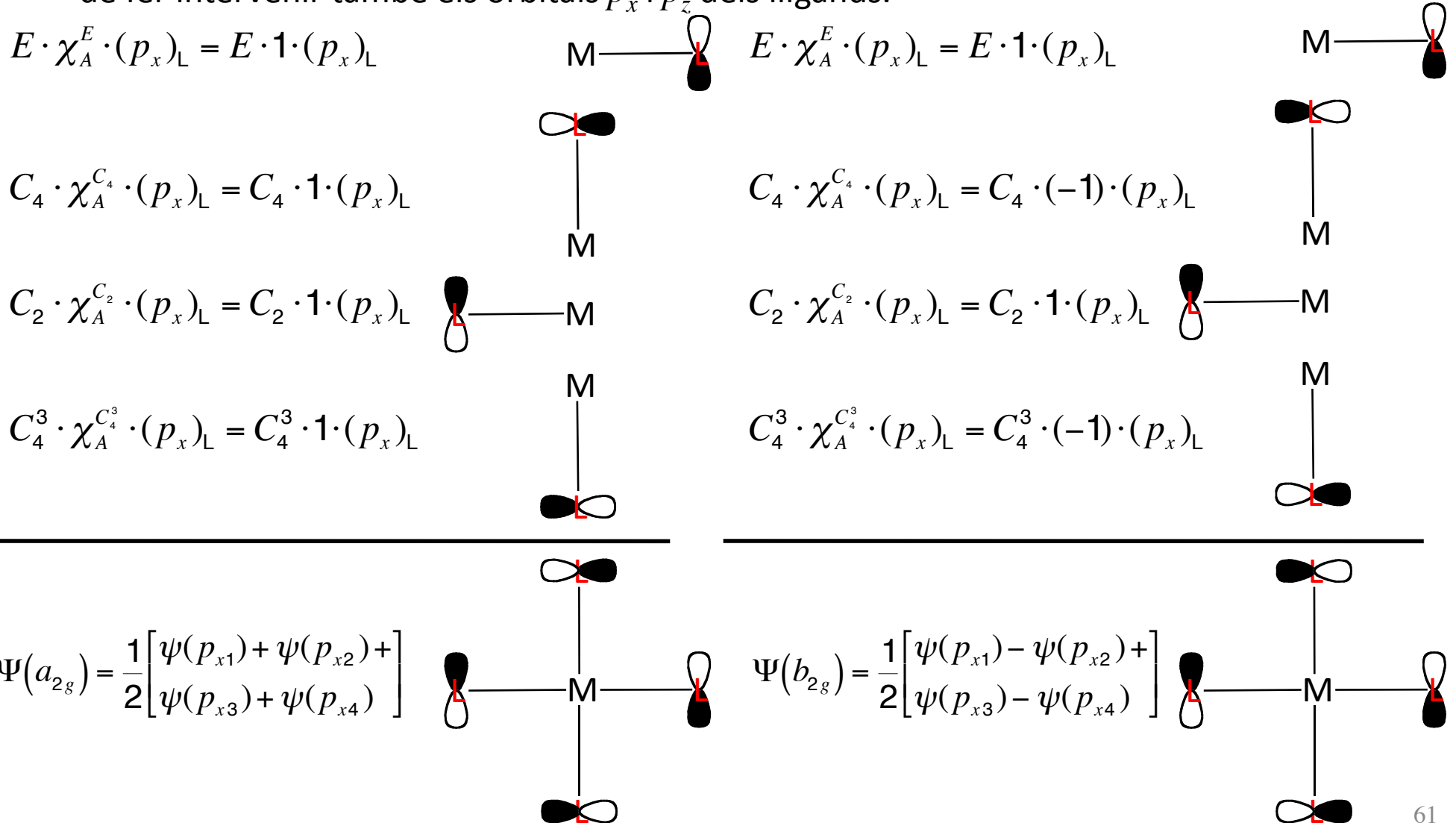
6) Determineu la simetria dels orbitals de l'àtom central.

OA M	Sim	OGL en $D_{4h}$
$s, d_{z^2}$	$a_{1g}$	$p_{y1} + p_{y2} + p_{y3} + p_{y4}$
$(p_x, p_y)$	$e_u$	$p_{y1} - p_{y3}$ $p_{y2} - p_{y4}$
$d_{x^2-y^2}$	$b_{1g}$	$p_{y1} - p_{y2} + p_{y3} - p_{y4}$
$(d_{xz}, d_{yz})$	$e_g$	
$d_{xy}$	$b_{2g}$	
$p_z$	$a_{2u}$	

Diagrames d'orbitals moleculars (29)

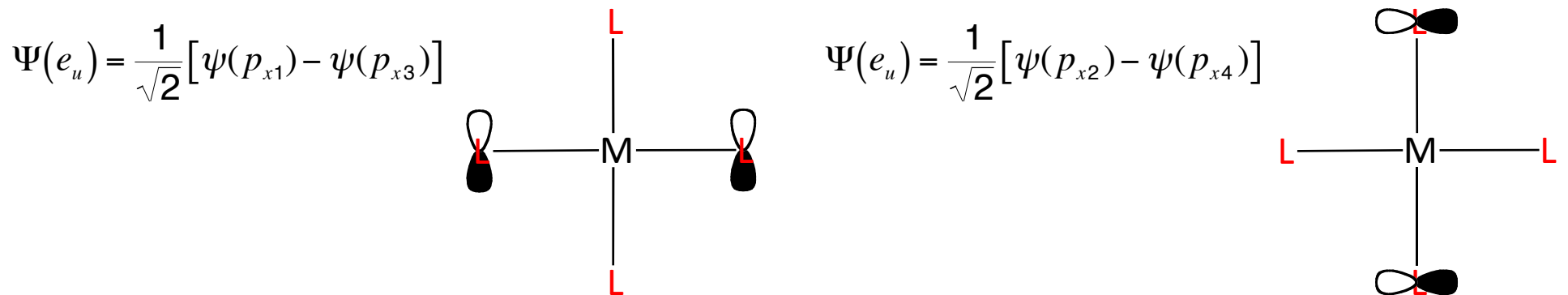
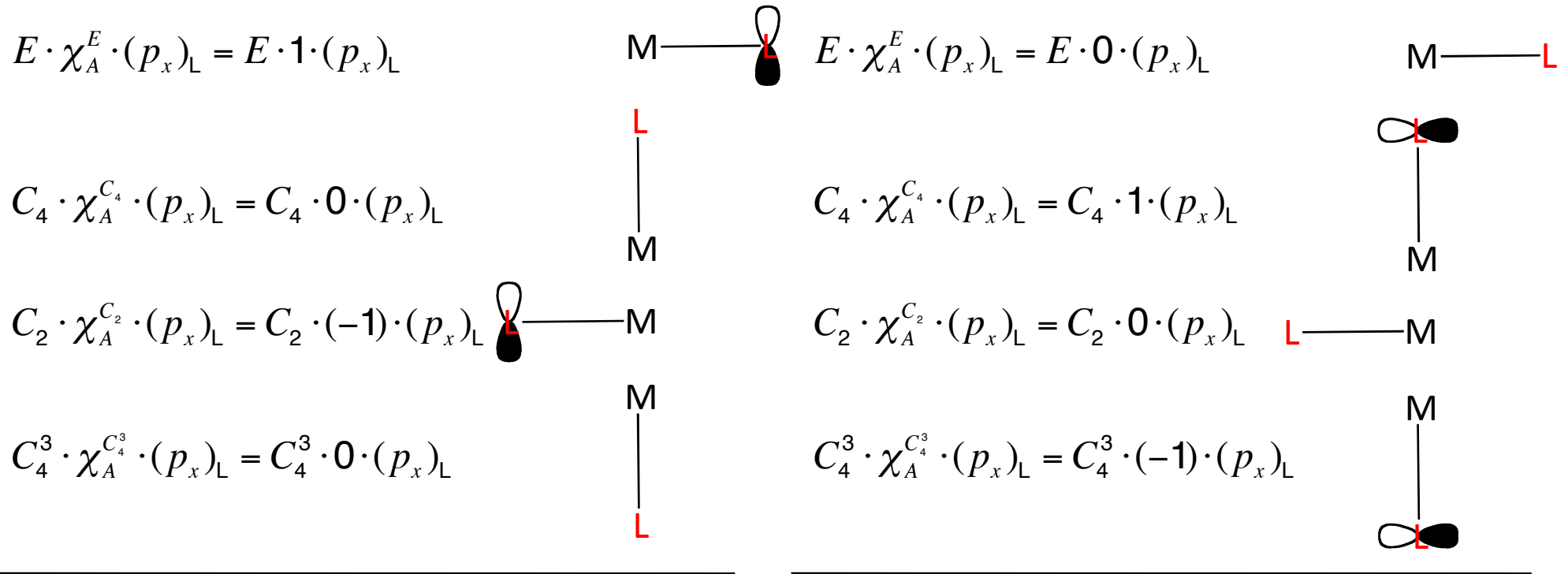


**Aquest diagrama d'orbitals només inclou els enllaços  $\sigma$**  (és l'equivalent a les vibracions de tensió en espectroscòpia vibracional). Quan interessa introduir-hi els enllaços  $\pi$ , hem de fer intervenir també els orbitals  $p_x$  i  $p_z$  dels lligands.



# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (31)



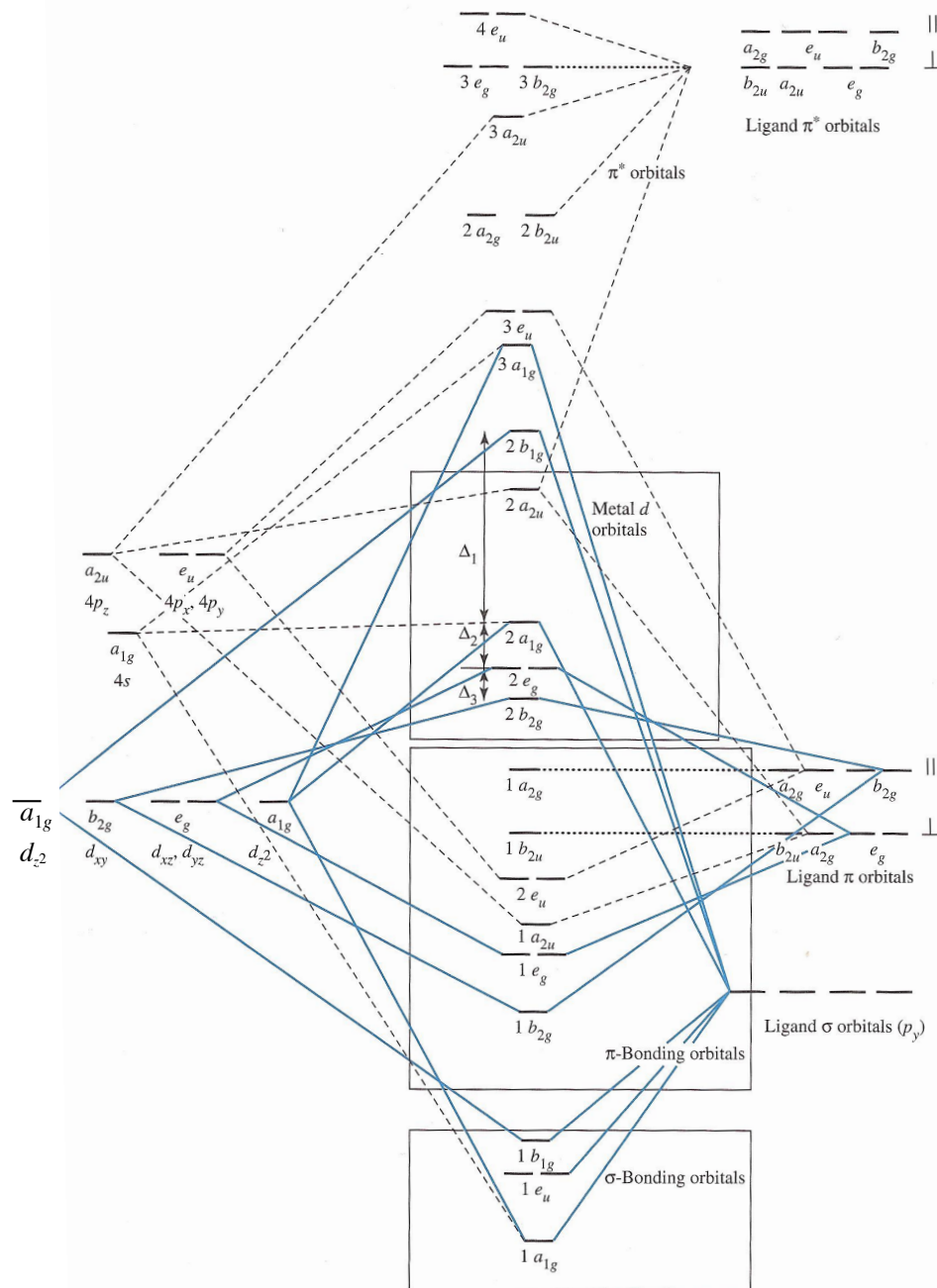
Caldria procedir de la mateixa manera amb els orbitals  $p_z$

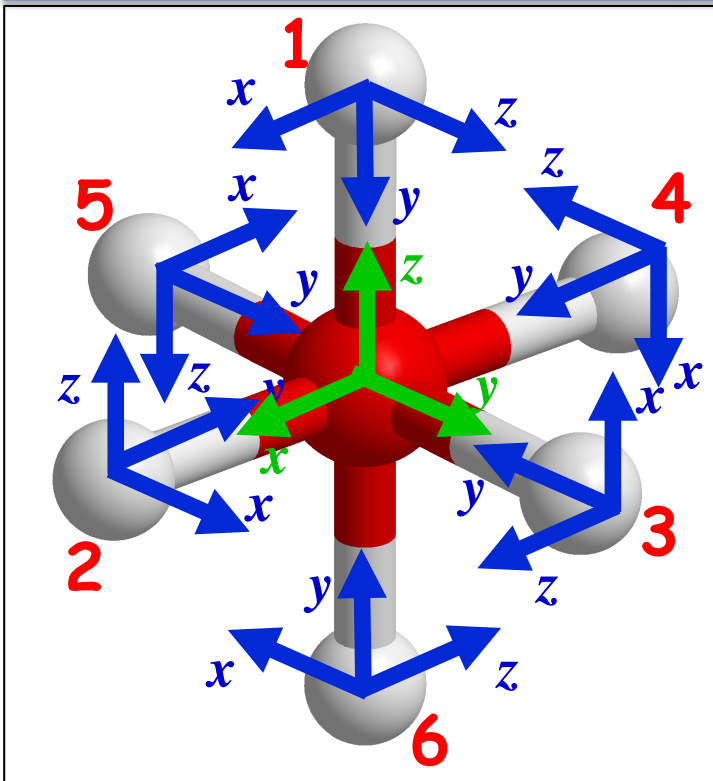
# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (32)

OA M	Sim	OGI en $D_{4h}$
	$a_{2g}$	$p_{x1} + p_{x2} + p_{x3} + p_{x4}$
$s, d_{z^2}$	$a_{1g}$	
$(p_x, p_y)$	$e_u$	$p_{x1} - p_{x3}$ $p_{x2} - p_{x4}$
$d_{x^2-y^2}$	$b_{1g}$	
$(d_{xz}, d_{yz})$	$e_g$	
$d_{xy}$	$b_{2g}$	$p_{x1} - p_{x2} + p_{x3} - p_{x4}$
$p_z$	$a_{2u}$	

OA M	Sim	OGI en $D_{4h}$
	$b_{2u}$	$p_{z1} - p_{z2} + p_{z3} - p_{z4}$
$s, d_{z^2}$	$a_{1g}$	
$(p_x, p_y)$	$e_u$	$p_{z1} - p_{z3}$ $p_{z2} - p_{z4}$
$d_{x^2-y^2}$	$b_{1g}$	
$(d_{xz}, d_{yz})$	$e_g$	
$d_{xy}$	$b_{2g}$	
$p_z$	$a_{2u}$	$p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4}$





Ataquem per fi el diagrama d'orbitals moleculars d'un complex octaèdric. El **grup puntual de simetria** serà  $O_h$ . És crucial triar un **bon sistema de coordenades** que reproduïska la simetria al voltant d'un eix de rotació. En el cas de l'octaedre, l'eix de rotació ha de ser l'eix  $S_6$ , perquè és l'única simetria rotacional que pot generar els sis enllaços. Recordeu que les representacions  $A$  i  $B$  (simètrica i antisimètrica) es definien respecte a l'eix ternari de la molècula.

Determinem ara la **representació reductible** corresponent als **enllaços  $\sigma$**  (orbitals  $p_y$ ).

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=(C_4)^2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma(p_y)_L$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

4) Reduïu aquestes representacions a una suma de representacions irreductibles:

$$n(\Gamma_i) = \frac{1}{h} \sum_j [m_j \chi(\Gamma_{red}) \chi(\Gamma_i)]$$

## Diagrames d'orbitals moleculars (34)

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=(C_4)^2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
$A_{2g}$	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
$E_g$	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
$T_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$(xz, yz, xy)$
$A_{1u}$	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	$(x, y, z)$
$T_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

$$n(A_{1g}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 4 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1] = 1$$

$$n(A_{2g}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 4 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1)] = 0$$

$$n(E_g) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 2 + 6 \cdot 2 \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot 2 + 3 \cdot 4 \cdot 2 + 6 \cdot 2 \cdot 0] = 1$$

$$n(T_{1g}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 3 + 6 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 4 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot (-1)] = 0$$

$$n(T_{2g}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 3 + 6 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 4 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot 1] = 0$$

$$n(A_{1u}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 4 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot (-1)] = 0$$

$$n(A_{2u}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 4 \cdot (-1) + 6 \cdot 2 \cdot 1] = 0$$

$$n(E_u) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 2 + 6 \cdot 2 \cdot 0 + 3 \cdot 2 \cdot 2 + 3 \cdot 4 \cdot (-2) + 6 \cdot 2 \cdot 0] = 0$$

$$n(T_{1u}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 3 + 6 \cdot 2 \cdot 1 + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 4 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1] = 1$$

$$n(T_{2u}) = 1/48 [1 \cdot 6 \cdot 3 + 6 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 4 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1)] = 0$$

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=(C_4)^2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma(p_y)_L$	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

$$\Gamma(p_y) = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

- 5) **Calculeu els orbitals de grup dels lligands pel mètode de l'operador projector:** no ens val la taula de caràcters reals del grup rotacional  $C_4$ , perquè no podem generar sis posicions equivalents amb aquesta operació de simetria. Hem de trobar el conjunt més petit d'operacions (agrupades en classes, incloent-hi sempre la identitat), de manera que el nombre d'operacions ( $o$ ) siga un múltiple del nombre de posicions equivalents ( $n = 6$ ) que volem generar i que l'ordre del grup ( $h = 48$ ) siga un múltiple de  $n$ .

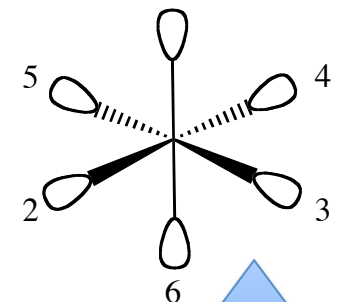
En el cas del grup  $O_h$ , aquest conjunt està format per les classes  $E$ ,  $8C_3$  i  $3C_2$ . Hi apliquem el mètode de l'operador projector a l'orbital  $p_{y1}$  per calcular-ne els orbitals de grup.<sup>1</sup>

La identitat ( $E$ ) dóna  $p_{y1}$ .

Les  $8C_3$  donen:  $2 p_{y2} + 2 p_{y3} + 2 p_{y4} + 2 p_{y5}$ .

Les  $3C_2$  donen:  $p_{y1} + 2 p_{y6}$ .

$O_h$	$E$	$8C_3$	$3C_2=(C_4)^2$
$A_{1g}$	1	1	1
$E_g$	2	-1	2
$T_{1u}$	3	0	-1



Si multipliquem cada operació pel seu caràcter i sumem (i normalitzem), obtenim les funcions d'ona. Comencem amb la simetria  $A_{1g}$  (combinen amb els orbitals  $s$  del metall).

$$\Psi(a_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [\psi(p_{y1}) + \psi(p_{y2}) + \psi(p_{y3}) + \psi(p_{y4}) + \psi(p_{y5}) + \psi(p_{y6})]$$



Diagrames d'orbitals moleculars (36)

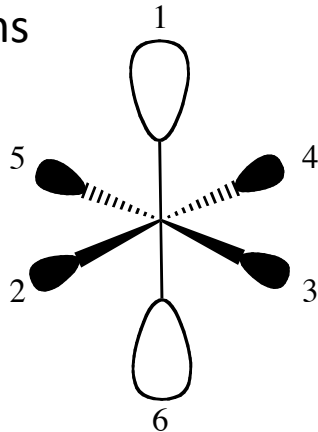
$O_h$	$E$	$8C_3$	$3C_2=(C_4)^2$
$A_{1g}$	1	1	1
$E_g$	2	-1	2
$T_{1u}$	3	0	-1

Per la simetria  $E_g$ :  $2 p_{y1} - (2 p_{y2} + 2 p_{y3} + 2 p_{y4} + 2 p_{y5}) + 2 (p_{y1} + 2 p_{y6})$   
 $= 4 p_{y1} - 2 p_{y2} - 2 p_{y3} - 2 p_{y4} - 2 p_{y5} + 4 p_{y6}$

Si normalitzem:

$$\Psi(e_g) = \frac{1}{\sqrt{12}} [2\psi(p_{y1}) - \psi(p_{y2}) - \psi(p_{y3}) - \psi(p_{y4}) - \psi(p_{y5}) + 2\psi(p_{y6})]$$

És fàcil comprovar que aquest OGL combina amb l'orbital  $d_{z^2}$  del metall. Tanmateix, les funcions

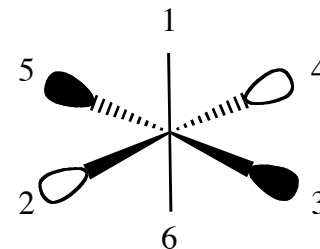


$$\Psi(e_g) = \frac{1}{\sqrt{12}} [2\psi(p_{y2}) - \psi(p_{y1}) - \psi(p_{y5}) - \psi(p_{y6}) - \psi(p_{y3}) + 2\psi(p_{y4})]$$

$$\Psi(e_g) = \frac{1}{\sqrt{12}} [2\psi(p_{y3}) - \psi(p_{y1}) - \psi(p_{y2}) - \psi(p_{y6}) - \psi(p_{y4}) + 2\psi(p_{y5})]$$

generades, respectivament, a partir de  $p_{y2}$  i  $p_{y3}$  combinen amb els orbitals  $d_{x^2}$  i  $d_{y^2}$ . La diferència entre aquestes funcions donarà el OGL que combina amb l'orbital  $d_{x^2-y^2}$  metàl·lic.

$$\Psi(e_g) = \frac{1}{2} [\psi(p_{y2}) - \psi(p_{y3}) + \psi(p_{y4}) - \psi(p_{y5})]$$



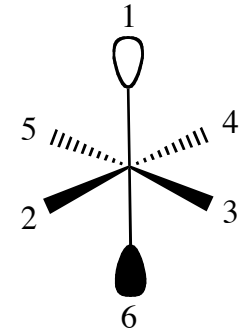
Diagrames d'orbitals moleculars (37)

$O_h$	$E$	$8C_3$	$3C_2=(C_4)^2$
$A_{1g}$	1	1	1
$E_g$	2	-1	2
$T_{1u}$	3	0	-1

Per la simetria  $T_{1u}$ :  $3 p_{y1} - (p_{y1} + 2 p_{y6}) = 2 p_{y1} - 2 p_{y6}$

Si normalitzem:

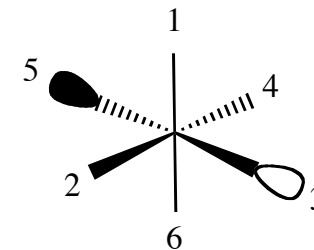
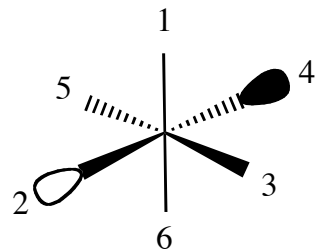
$$\Psi(t_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(p_{y1}) - \psi(p_{y6})]$$



Aquest OGL combina amb l'orbital  $p_z$  del metall. Si partim de  $p_{y2}$  i  $p_{y3}$ , hom pot obtenir les altres dues funcions de la representació triplement degenerada que combinen, respectivament, amb els orbitals  $p_x$  i  $p_y$ .

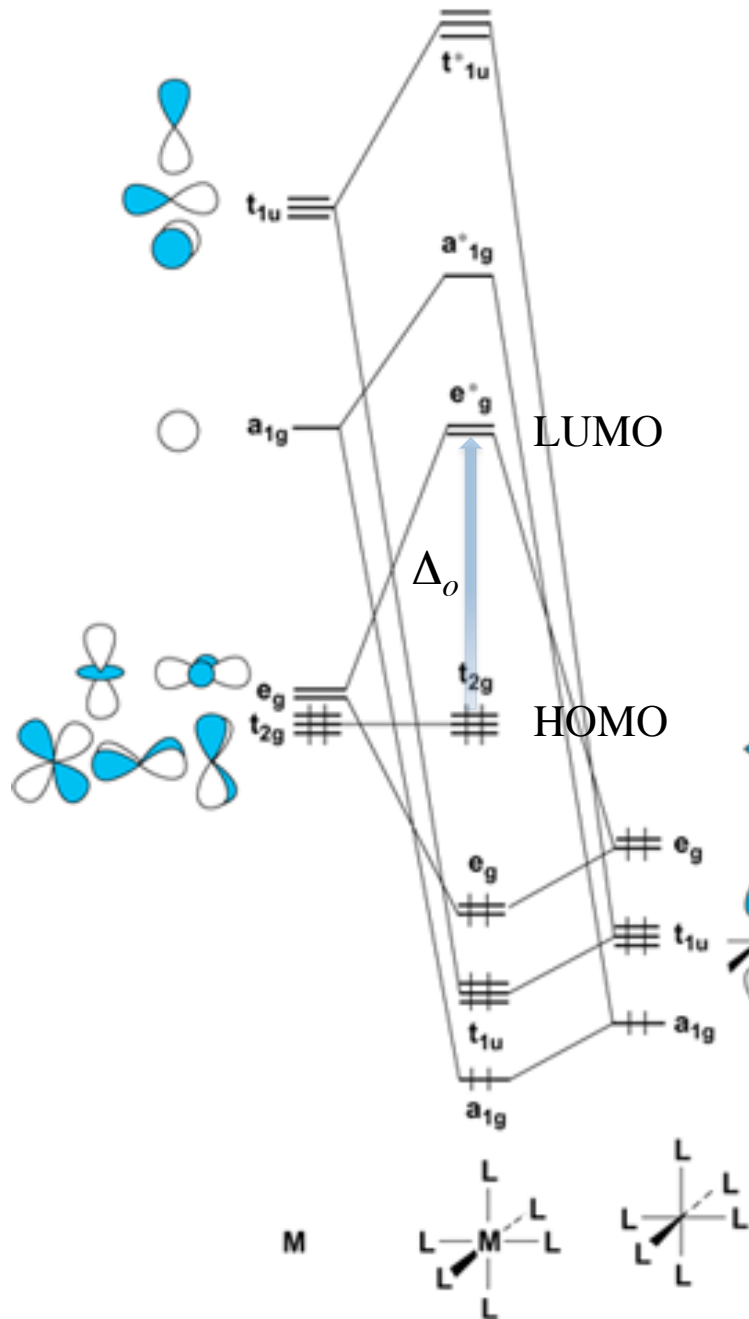
$$\Psi(t_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(p_{y2}) - \psi(p_{y4})]$$

$$\Psi(t_{1u}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi(p_{y3}) - \psi(p_{y5})]$$

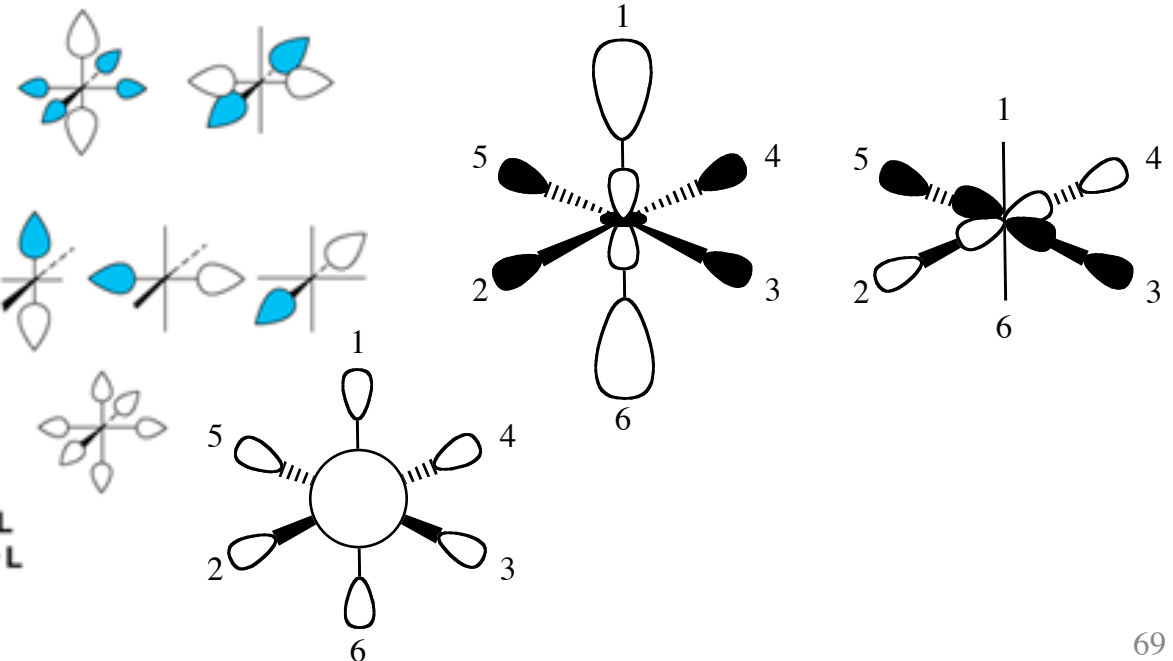


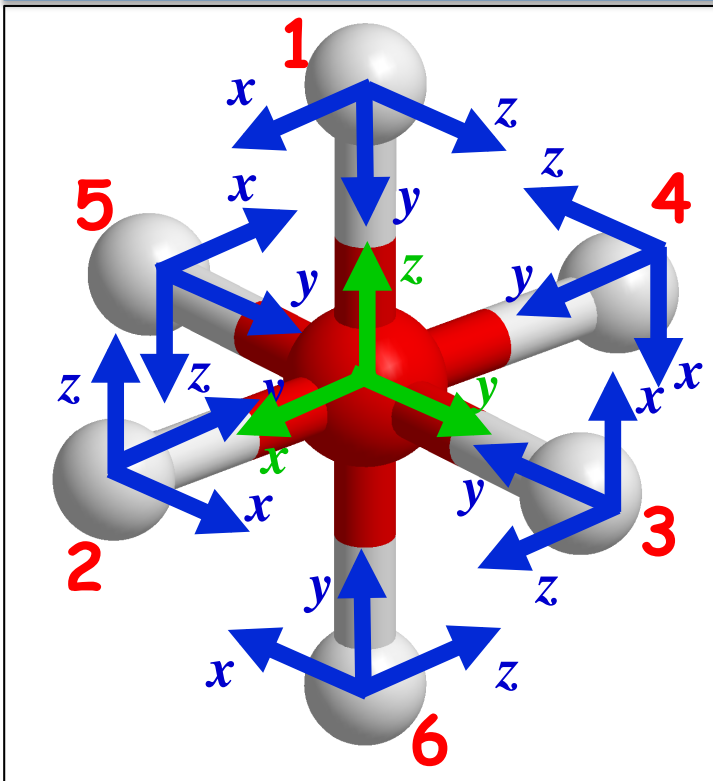
# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (38)



OA M	Sim	OGL en $O_h$
$s$	$a_{1g}$	$p_{y1} + p_{y2} + p_{y3} + p_{y4} + p_{y5} + p_{y6}$
$(p_x, p_y, p_z)$	$t_{1u}$	$p_{y1} - p_{y6}$ $p_{y2} - p_{y4}$ $p_{y3} - p_{y5}$
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$e_g$	$2p_{y1} - p_{y2} - p_{y3} - p_{y4} - p_{y5} + 2p_{y6}$ $p_{y2} - p_{y3} + p_{y4} - p_{y5}$
$(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})$	$t_{2g}$	





El pas següent és determinar les **representacions reductibles** corresponent als **enllaços  $\pi$**  (orbitals  $p_x, p_z$ ).

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=(C_4)^2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma(p_x, p_z)_L$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0

**Reduïu aquestes representacions a una suma de representacions irreductibles:**

$$\Gamma(p_x, p_z) = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

$$n(A_{1g}) = 1/48 [1 \cdot 12 \cdot 1 + 3 \cdot (-4) \cdot 1] = 0$$

$$n(A_{2g}) = 1/48 [1 \cdot 12 \cdot 1 + 3 \cdot (-4) \cdot 1] = 0$$

$$n(E_g) = 1/48 [1 \cdot 12 \cdot 2 + 3 \cdot (-4) \cdot 2] = 0$$

$$n(T_{1g}) = 1/48 [1 \cdot 12 \cdot 3 + 3 \cdot (-4) \cdot (-1)] = 1$$

$$n(T_{2g}) = 1/48 [1 \cdot 12 \cdot 3 + 3 \cdot (-4) \cdot (-1)] = 1$$

$$n(A_{1u}) = 1/48 [1 \cdot 12 \cdot 1 + 3 \cdot (-4) \cdot 1] = 0$$

$$n(A_{2u}) = 1/48 [1 \cdot 12 \cdot 1 + 3 \cdot (-4) \cdot 1] = 0$$

$$n(E_u) = 1/48 [1 \cdot 12 \cdot 2 + 3 \cdot (-4) \cdot 2] = 0$$

$$n(T_{1u}) = 1/48 [1 \cdot 12 \cdot 3 + 3 \cdot (-4) \cdot (-1)] = 1$$

$$n(T_{2u}) = 1/48 [1 \cdot 12 \cdot 3 + 3 \cdot (-4) \cdot (-1)] = 1$$

$O_h$	$E$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=(C_4)^2$	$i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
$\Gamma(p_x, p_z)_L$	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	$\Gamma(p_x, p_z) = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$

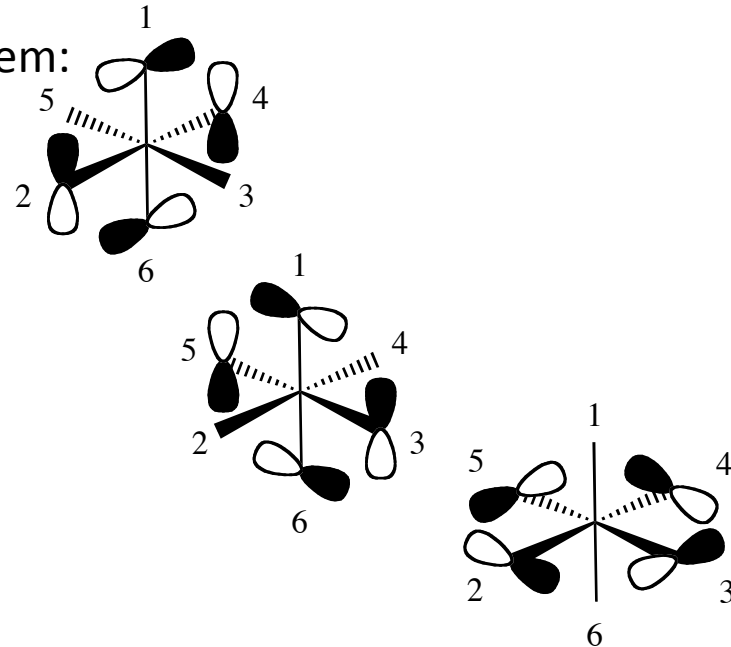
**5) Calculeu els orbitals de grup dels lligands pel mètode de l'operador projector:** hi apliquem el mètode de l'operador projector als orbitals  $p_x$  i  $p_z$  per calcular-ne els orbitals de grup. El procediment és molt llarg, però podem simplificar-lo si ens adonem del fet que el caràcter de l'operació  $C_3$  és sempre zero per a les quatre representacions  $i$ , per tant, tots els OGL estan formats per quatre orbitals dels àtoms situats en els plans basals de l'octaedre. Hi apliquem, per tant, l'eix quaternari a tres orbitals perpendiculars ( $p_{x1}, p_{z1}$  i  $p_{z3}$ ) per tal d'obtenir tres funcions independents de les representacions triplement degenerades.

Per generar els OGL de simetria  $T_{1g}$ ,  $\chi(C_4) = 1$  i tindrem:

$$\Psi(t_{1g}) = \frac{1}{2} [\psi(p_{x1}) - \psi(p_{z2}) + \psi(p_{z6}) - \psi(p_{x4})]$$

$$\Psi(t_{1g}) = \frac{1}{2} [\psi(p_{z1}) - \psi(p_{x3}) + \psi(p_{x6}) - \psi(p_{z5})]$$

$$\Psi(t_{1g}) = \frac{1}{2} [\psi(p_{z3}) - \psi(p_{x2}) + \psi(p_{x5}) - \psi(p_{z4})]$$

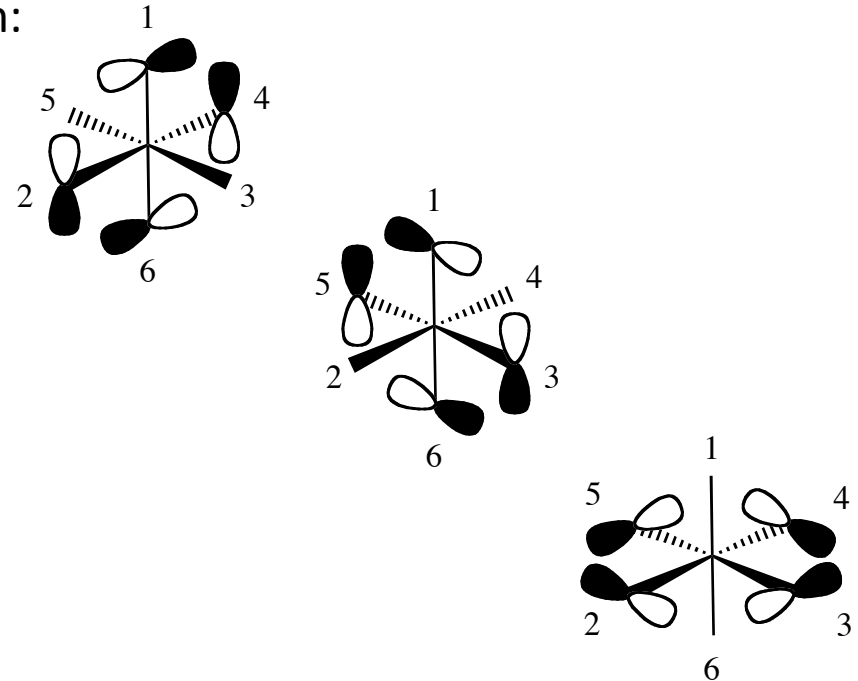


Igualment, els OGL de simetria  $T_{2g}$ ,  $\chi(C_4) = -1$  seran:

$$\Psi(t_{2g}) = \frac{1}{2}[\psi(p_{x1}) + \psi(p_{z2}) + \psi(p_{z6}) + \psi(p_{x4})]$$

$$\Psi(t_{2g}) = \frac{1}{2}[\psi(p_{z1}) + \psi(p_{x3}) + \psi(p_{x6}) + \psi(p_{z5})]$$

$$\Psi(t_{2g}) = \frac{1}{2}[\psi(p_{z3}) + \psi(p_{x2}) + \psi(p_{x5}) + \psi(p_{z4})]$$



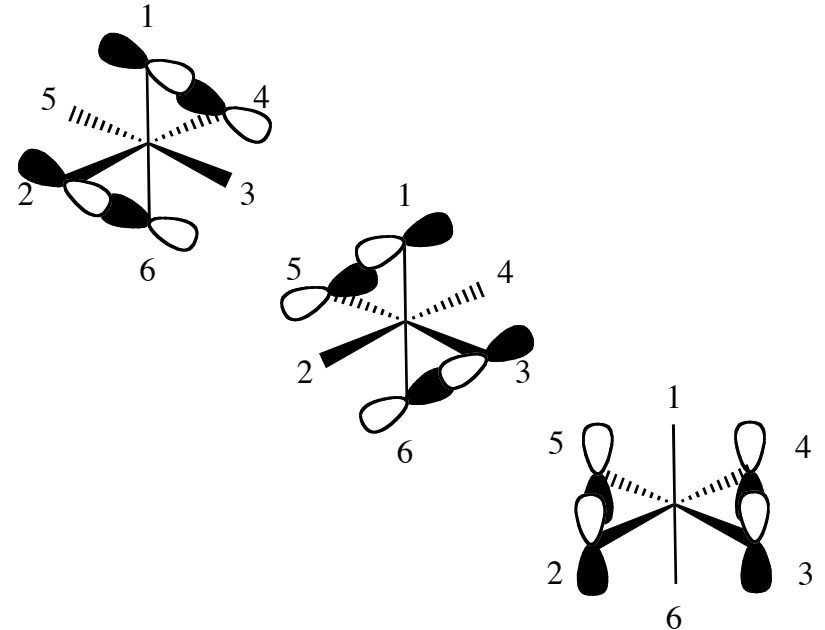
Noteu que els OGL de simetria  $T_{1g}$  són no enllaçants i que els de simetria  $T_{2g}$  combinen perfectament amb els orbitals  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  i  $d_{xy}$  del metall. Noteu també que hem triat les funcions base perpendiculars a l'eix de rotació (*in-plane*). Hom pot generar els OGL corresponent a les simetries  $T_{1u}$  i  $T_{2u}$  prenent tres funcions base independents i paral·leles a l'eix de rotació (*out-of-plane*). Ex: els orbitals  $p_{z1}$ ,  $p_{x1}$  i  $p_{x3}$ .

Diagrames d'orbitals moleculars (42)

$$\Psi(t_{1u}) = \frac{1}{2}[\psi(p_{z1}) + \psi(p_{x2}) - \psi(p_{x6}) - \psi(p_{z4})]$$

$$\Psi(t_{1u}) = \frac{1}{2}[\psi(p_{x1}) + \psi(p_{z3}) - \psi(p_{z6}) - \psi(p_{x5})]$$

$$\Psi(t_{1u}) = \frac{1}{2}[\psi(p_{x3}) + \psi(p_{z2}) - \psi(p_{z5}) - \psi(p_{x4})]$$

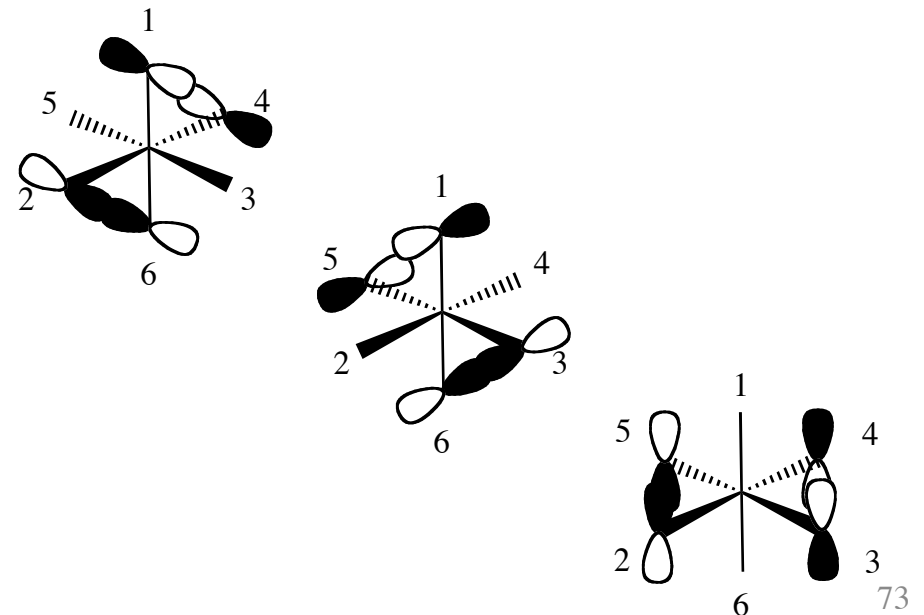


Els OGL de simetria  $T_{1u}$  combinen amb els orbitals  $p_y$ ,  $p_x$  i  $p_z$  del metall. Els de simetria  $T_{2u}$  són no enllaçants.

$$\Psi(t_{2u}) = \frac{1}{2}[\psi(p_{z1}) - \psi(p_{x2}) - \psi(p_{x6}) + \psi(p_{z4})]$$

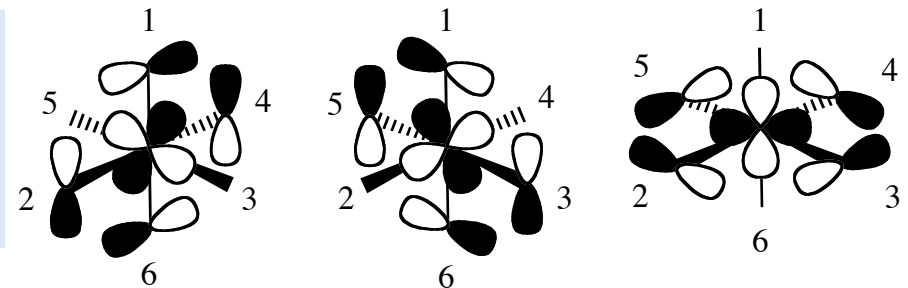
$$\Psi(t_{2u}) = \frac{1}{2}[\psi(p_{x1}) - \psi(p_{z3}) - \psi(p_{z6}) + \psi(p_{x5})]$$

$$\Psi(t_{2u}) = \frac{1}{2}[\psi(p_{x3}) - \psi(p_{z2}) - \psi(p_{z5}) + \psi(p_{x4})]$$



**Resum dels OGL i les interaccions amb el centre metàl·lic**

OA M	Sim	OGL en $D_{4h}$
	$t_{1g}$	$p_{x1} - p_{z2} + p_{z6} - p_{x4}$ $p_{z1} - p_{x3} + p_{x6} - p_{z5}$ $p_{z3} - p_{x2} + p_{x5} - p_{z4}$
$(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})$	$t_{2g}$	$p_{x1} + p_{z2} + p_{z6} + p_{x4}$ $p_{z1} + p_{x3} + p_{x6} + p_{z5}$ $p_{z3} + p_{x2} + p_{x5} + p_{z4}$
$(p_x, p_y, p_z)$	$t_{1u}$	$p_{z1} + p_{x2} - p_{x6} - p_{z4}$ $p_{x1} + p_{z3} - p_{z6} - p_{x5}$ $p_{x3} + p_{z2} - p_{z5} - p_{x4}$
	$t_{2u}$	$p_{z1} - p_{x2} - p_{x6} + p_{z4}$ $p_{x1} - p_{z3} - p_{z6} + p_{x5}$ $p_{x3} - p_{z2} - p_{z5} + p_{x4}$

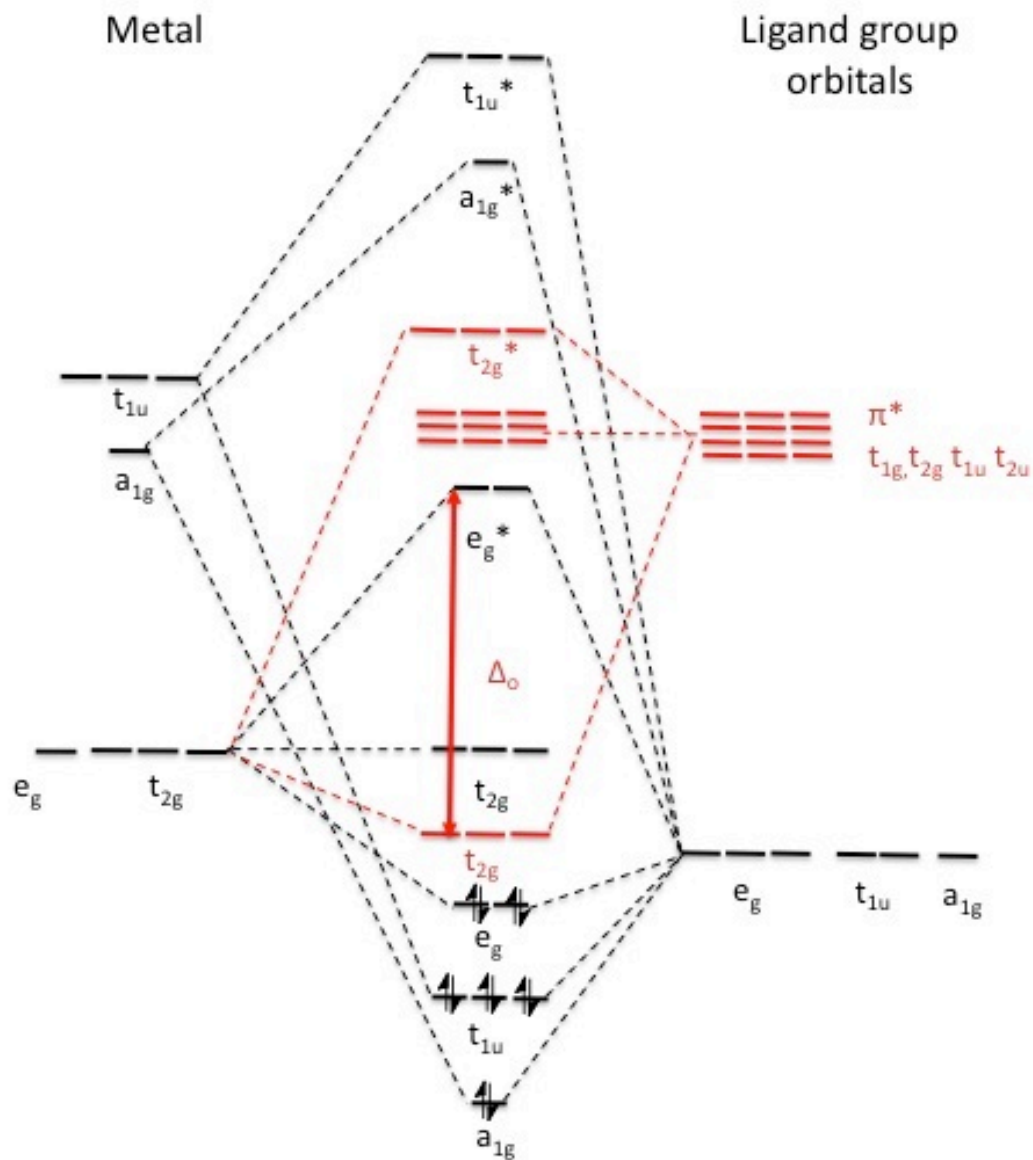


**NOMÉS EL GRUP D'ORBITALS  $t_{2g}$  DEL METALL ESTARÀ AFECTAT PER LA FORMACIÓ D'ENLLAÇOS  $\pi$ .**



# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (44)



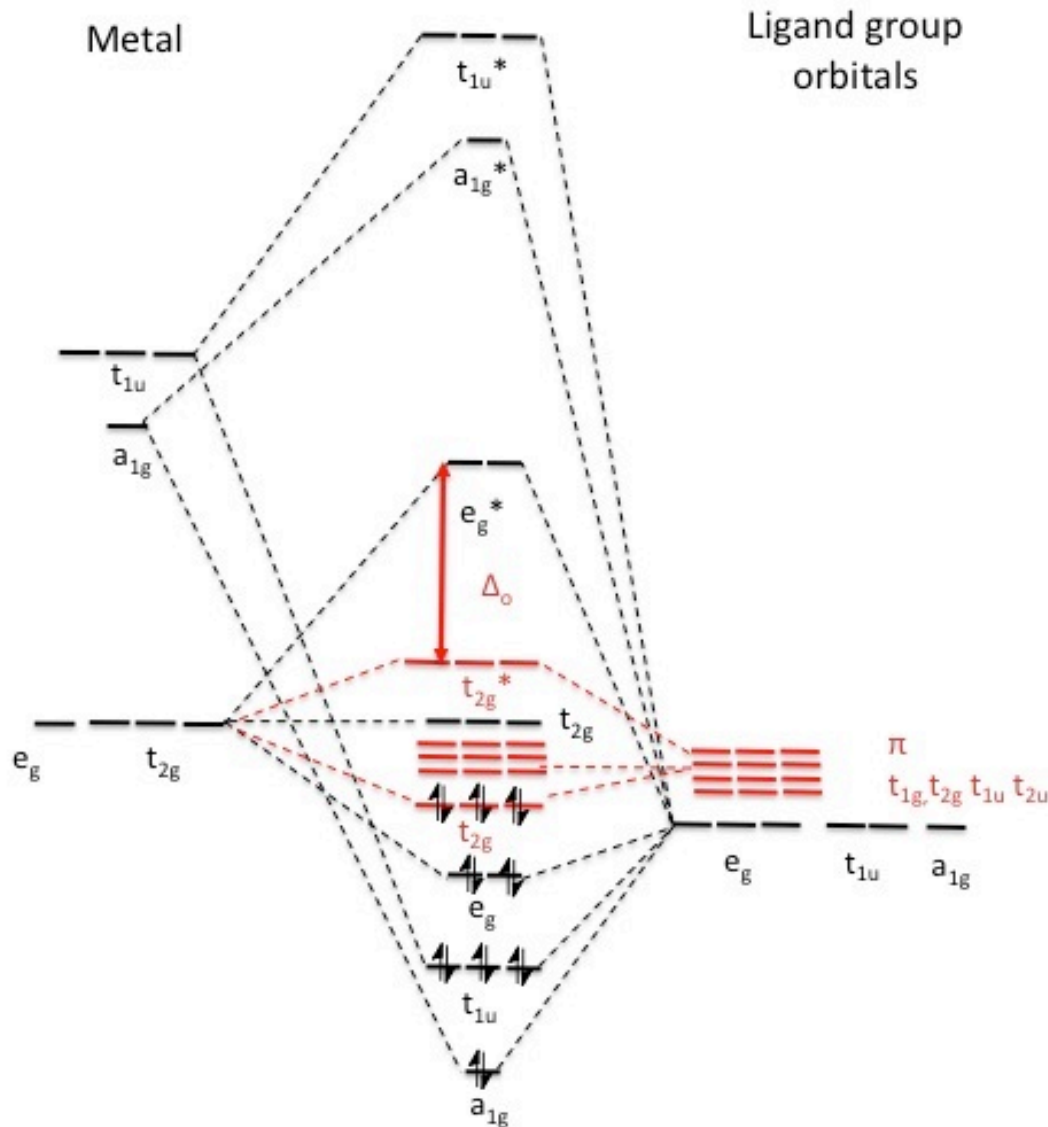
Els OGL de simetria  $t_{1g}$  i  $t_{2u}$  són, com hem vist, no enllaçants. Els de simetria  $t_{1u}$  interaccionen amb els orbitals  $p$  del metall i s'hi produeix una estabilització feble de l'OM  $t_{1u}$  que no modifica l'ocupació dels orbitals.

Més important, els OGL de simetria  $t_{2g}$  interaccionen amb els orbitals  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  i  $d_{xy}$  del metall. La natura de la interacció dependrà de l'energia relativa d'aquests dos conjunts de funcions.

En el present cas (ligands  $\pi$ -acceptors amb orbitals  $p$  no ocupats d'alta energia, típicament orbitals  $\pi$  de lligands com CO,  $\text{CN}^-$ ...) tindrem una estabilització dels orbitals  $t_{2g}$  i, per tant, un augment del desdoblament de camp cristal·lí,  $\Delta_o$ .

# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (45)

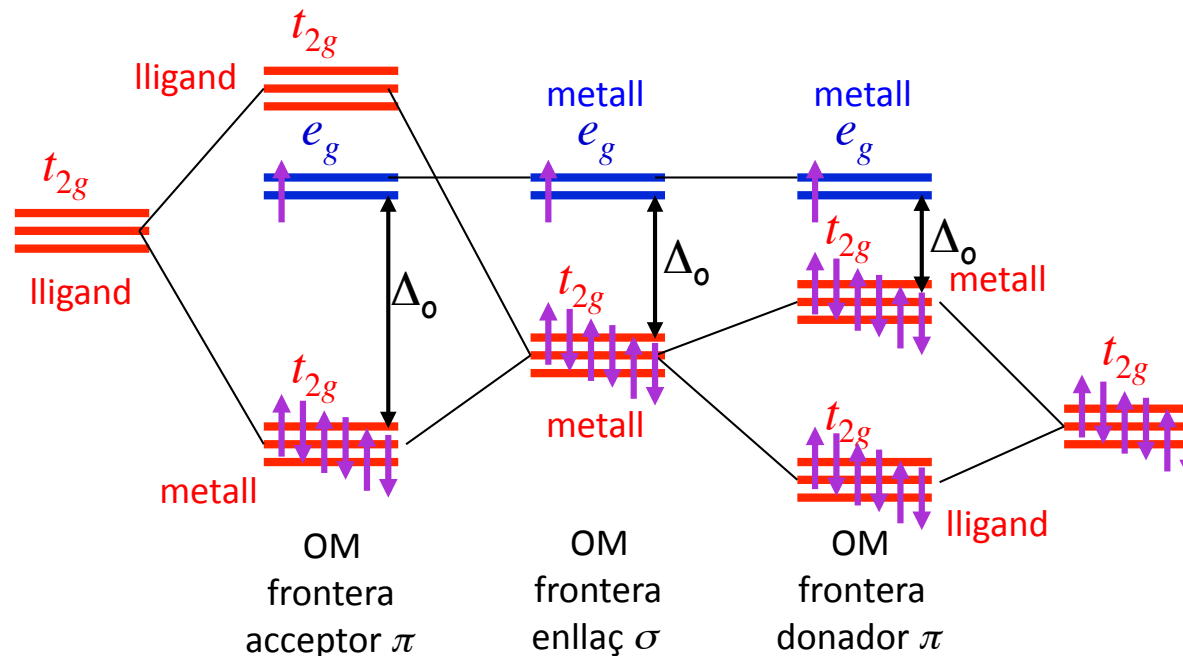


En canvi, quan es tracta de **ligands  $\pi$ -donadors** (amb orbitals  $p$  ocupats molt accessibles, típicament parells solitaris en orbitals  $p$  de lligands com  $F^-$ ,  $Cl^-$ ...) tindrem una **desestabilització dels orbitals  $t_{2g}$**  i, per tant, una **disminució del desdoblament de camp cristal·lí,  $\Delta_o$** .

En general, si una funció  $M$  interacciona amb una altra  $L$  d'energia més baixa, tindrem desestabilització de  $M$  i estabilització de  $L$ . Físicament, la interacció del metall amb els OGL donadors ( $s$  o  $p$ ) implica una estabilització d'aquests (amb la deslocalització de la seua càrrega sobre el catió metàl·lic) i una desestabilització dels nivells del metall a causa de la repulsió electrònica.

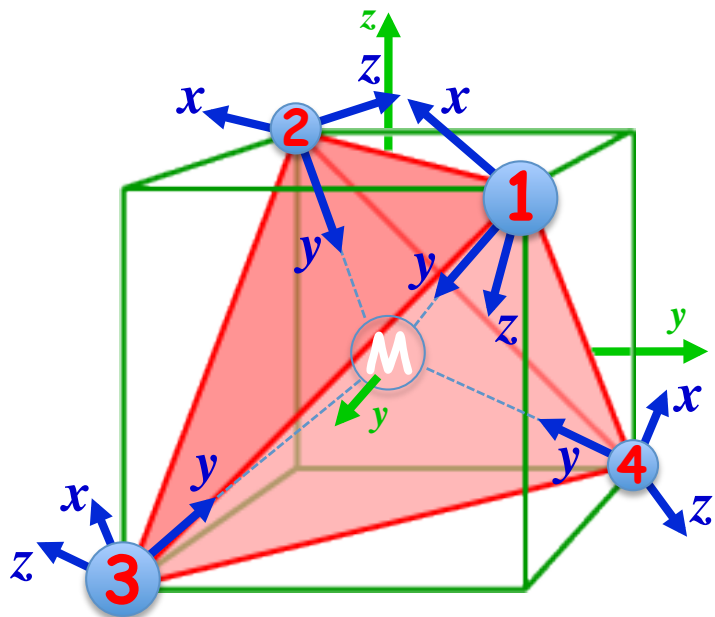
En el cas de **ligands  $\pi$ -acceptors**, hi ha una **estabilització dels orbitals  $t_{2g}$**  per deslocalització de la densitat electrònica del metall sobre els lligands. Aquesta interacció és un **enllaç  $\pi$  del metall al lligand**. Aquest tipus d'enllaç permet de reenviar cap als lligands (**retrodonació  $\pi$  o  $\pi$  back bonding**) la densitat electrònica que rep el metall per via  $\sigma$ , **augmentant** l'energia dels enllaços i l'**estabilitat termodinàmica** del complex. Hom parla aleshores d'**efecte sinèrgic**.

Inversament, els **ligands  $\pi$ -donadors** formen **enllaços  $\pi$  del lligand al metall**. Els lligands estan donant densitat electrònica al metall per via  $\sigma$  i  $\pi$ . El metall té massa càrrega negativa i l'**estabilitat termodinàmica disminueix**.



Tema 4. Aplicacions de la simetria

Diagrames d'orbitals moleculars (47)



El problema en un complex tetraèdric és més difícil d'abordar. El **grup puntual de simetria** serà  $T_d$ . El **sistema de coordenades** triat reproduïx en aquest cas la simetria al voltant de l'eix  $S_4$ . Pot semblar arbitrari l'elecció del sistema de coordenades, però aquesta elecció permet simplificar-ne enormement els càlculs. Determinem ara la **representació reductible** corresponent als **enllaços  $\sigma$**  (orbitals  $p_y$ ).

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma(p_y)_L$	4	1	0	0	2

A continuació, es tracta de reduir aquesta representació a una suma d'irreductibles.

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$E$	2	-1	2	0	0
$T_1$	3	0	-1	1	-1
$T_2$	3	0	-1	-1	1

$$n(A_1) = 1/24 [1 \cdot 4 \cdot 1 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot 1] = 1$$

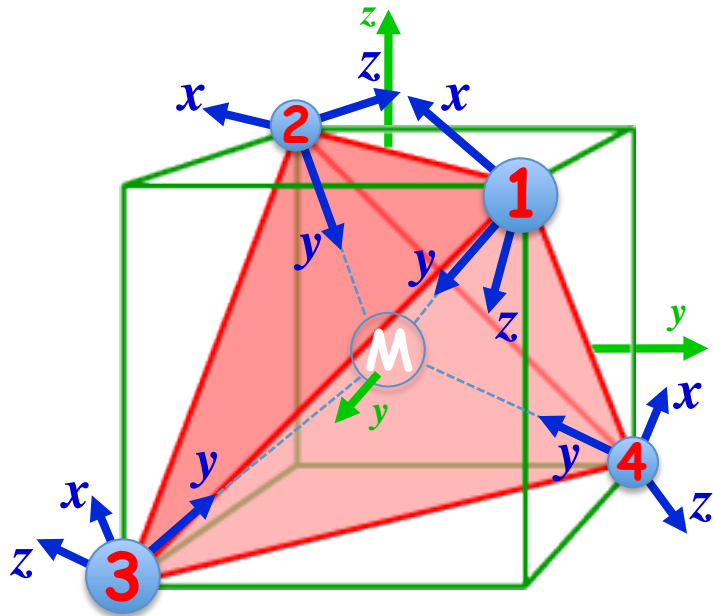
$$n(A_2) = 1/24 [1 \cdot 4 \cdot 1 + 8 \cdot 1 \cdot 1 + 6 \cdot 2 \cdot (-1)] = 0$$

$$n(E) = 1/24 [1 \cdot 4 \cdot 2 + 8 \cdot 1 \cdot (-1)] = 0$$

$$n(T_1) = 1/24 [1 \cdot 4 \cdot 3 + 6 \cdot 2 \cdot (-1)] = 0$$

$$n(T_2) = 1/24 [1 \cdot 4 \cdot 3 + 6 \cdot 2 \cdot 1] = 1$$

$$\Gamma(p_y)_L = A_1 + T_2$$



$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$E$	2	-1	2	0	0
$T_1$	3	0	-1	1	-1
$T_2$	3	0	-1	-1	1

$$\Psi(a_1) = \frac{1}{2} [\psi(p_{y1}) + \psi(p_{y2}) + \psi(p_{y3}) + \psi(p_{y4})]$$

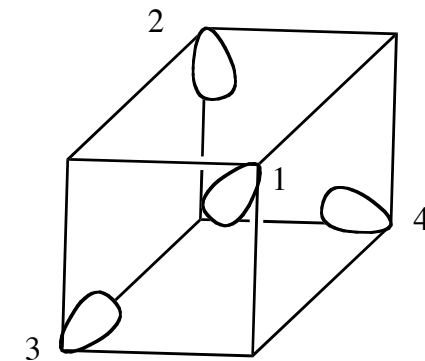
En el cas del grup  $T_d$ , el mínim conjunt d'operacions està format per les classes  $E$ ,  $8C_3$  i  $3C_2$ . Apliquem el mètode de l'operador projector a l'orbital  $p_{y1}$  per calcular-ne els orbitals de grup.

La identitat ( $E$ ) dóna  $p_{y1}$ .

Les  $8C_3$  donen:  $2 p_{y1} + 2 p_{y2} + 2 p_{y3} + 2 p_{y4}$ .

Les  $3C_2$  donen:  $p_{y2} + p_{y3} + p_{y4}$ .

Si multipliquem cada operació pel seu caràcter i sumem (i normalitzem), hom obté les funcions d'ona. Comencem amb la simetria  $A_1$  (combinen amb els orbitals  $s$  del metall).



# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (49)

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$A_1$	1	1	1	1	1
$A_2$	1	1	1	-1	-1
$E$	2	-1	2	0	0
$T_1$	3	0	-1	1	-1
$T_2$	3	0	-1	-1	1

Per la simetria  $T_2$ :  $3 p_{y1} - p_{y2} - p_{y3} - p_{y4}$  (a)

Prenem ara  $p_{y2}$ ,  $p_{y3}$  i  $p_{y4}$  com a funcions base per obtenir-ne:

$3 p_{y2} - p_{y3} - p_{y4} - p_{y1}$  (b)

$3 p_{y3} - p_{y4} - p_{y1} - p_{y2}$  (c)

$3 p_{y4} - p_{y1} - p_{y2} - p_{y3}$  (d)

Els tres OGL de simetria  $T_2$  s'obtenen per combinació lineal de les funcions (a)-(d).

(a) + (b):  $2 p_{y1} + 2 p_{y2} - 2 p_{y3} - 2 p_{y4}$   $\rightarrow$

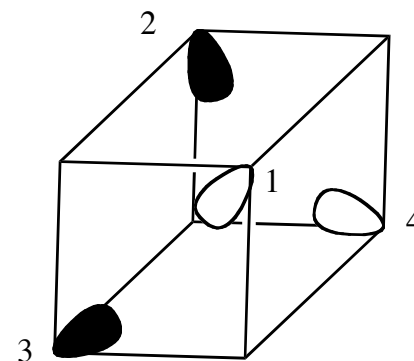
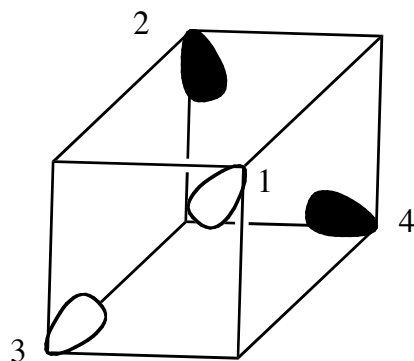
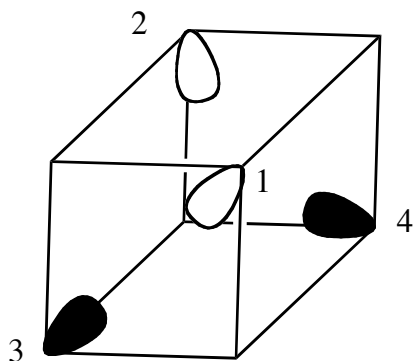
$$\Psi(t_2) = \frac{1}{2} [\psi(p_{y1}) + \psi(p_{y2}) - \psi(p_{y3}) - \psi(p_{y4})]$$

(a) + (c):  $2 p_{y1} - 2 p_{y2} + 2 p_{y3} - 2 p_{y4}$   $\rightarrow$

$$\Psi(t_2) = \frac{1}{2} [\psi(p_{y1}) - \psi(p_{y2}) + \psi(p_{y3}) - \psi(p_{y4})]$$

(a) + (d):  $2 p_{y1} - 2 p_{y2} - 2 p_{y3} + 2 p_{y4}$   $\rightarrow$

$$\Psi(t_2) = \frac{1}{2} [\psi(p_{y1}) - \psi(p_{y2}) - \psi(p_{y3}) + \psi(p_{y4})]$$



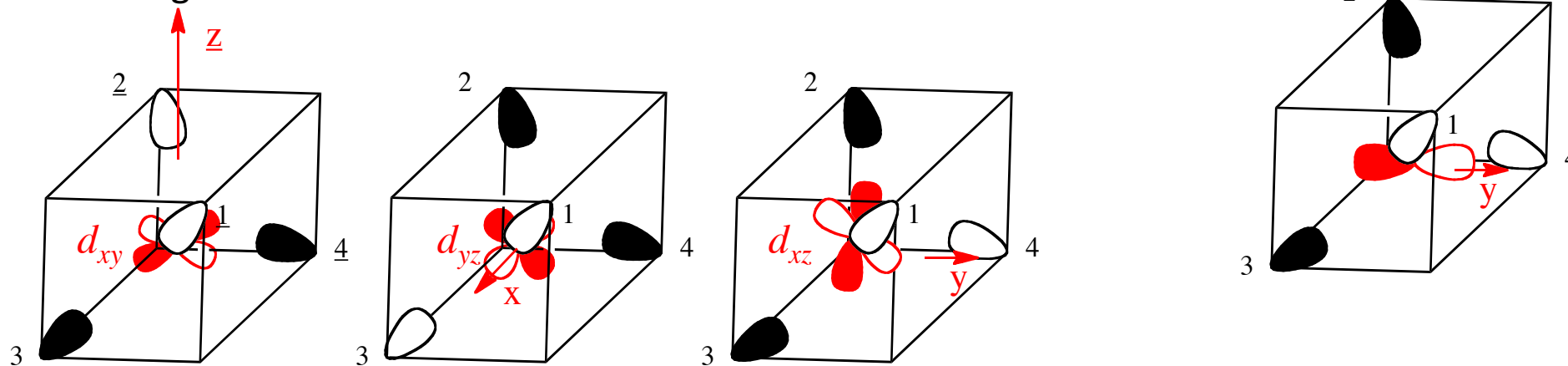
# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (50)

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
$A_1$	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
$A_2$	1	1	1	-1	-1	
$E$	2	-1	2	0	0	$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
$T_1$	3	0	-1	1	-1	$(R_x, R_y, R_z)$
$T_2$	3	0	-1	-1	1	$(x, y, z)$ $(xy, xz, yz)$

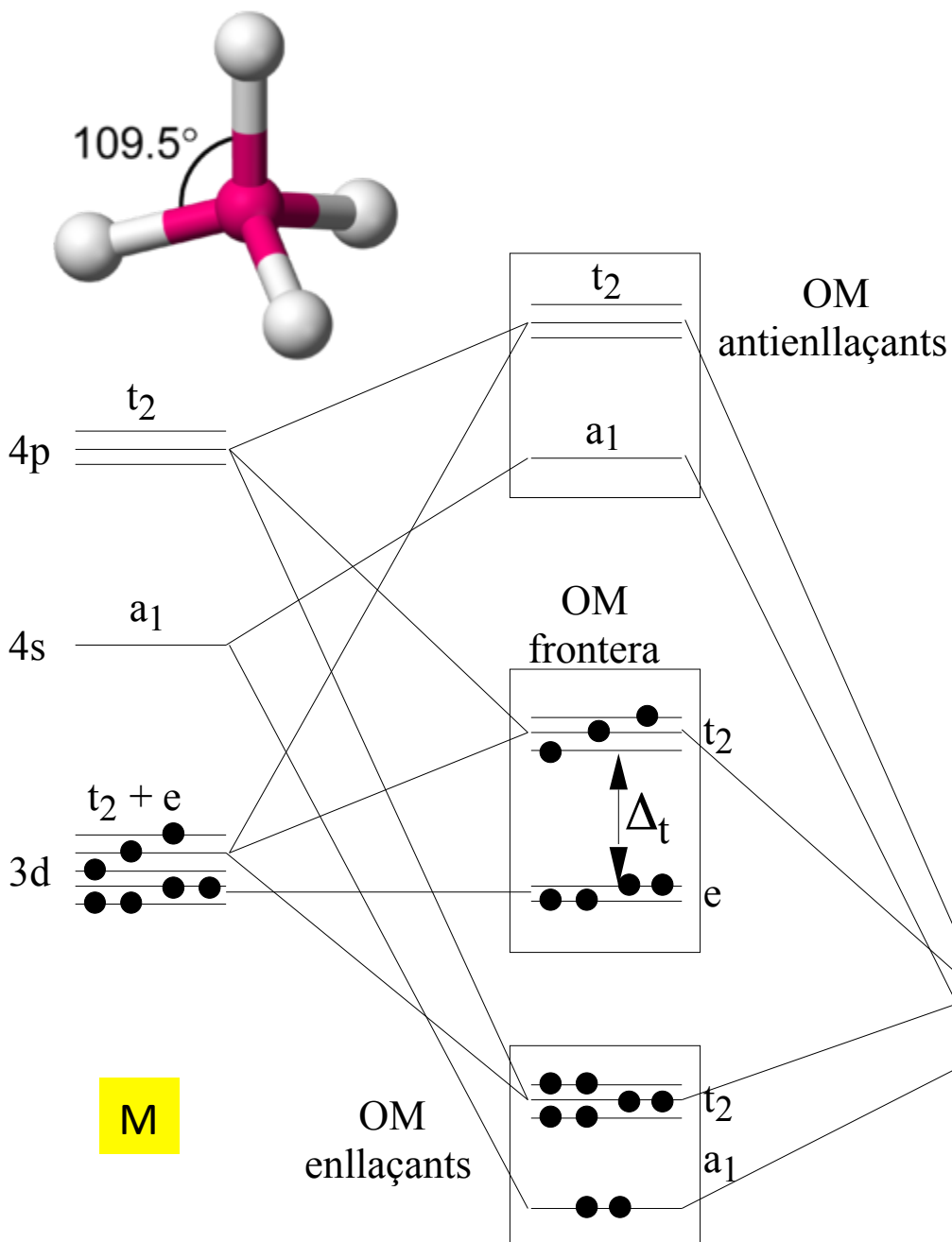
Noteu que en el cas del grup puntual  $T_d$ , els orbitals  $p$  i els orbitals  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  i  $d_{xy}$  del metall tenen la mateixa simetria ( $T_2$ ). Aquest fet és la base de nombroses propietats dels complexos tetraèdrics, com el seu color intens.

Els tres OGL de simetria  $T_2$  combinen amb els tres orbitals  $p$  i els tres orbitals  $d$  del metall per donar 9 OM: tres enllaçants amb caràcter de lligand, tres feblement antienllaçants amb caràcter de metall i tres antienllaçants a més alta energia.



# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (51)



OA M	Sim	OGL en $T_d$
$s$	$a_1$	$P_{y1} + P_{y2} + P_{y3} + P_{y4}$
$(p_x, p_y, p_z)$ $(d_{xz}, d_{yz}, d_{xy})$	$t_2$	$P_{y1} + P_{y2} - P_{y3} - P_{y4}$ $P_{y1} - P_{y2} + P_{y3} - P_{y4}$ $P_{y1} - P_{y2} - P_{y3} + P_{y4}$
$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$	$e$	

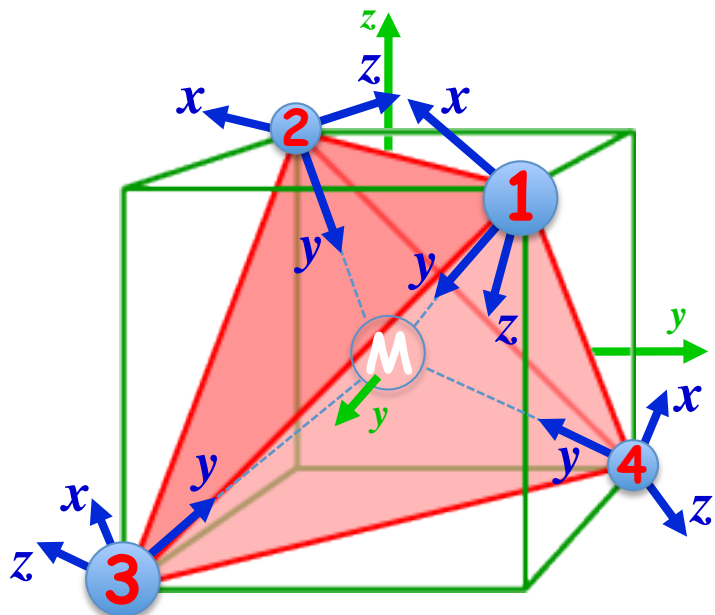
Els orbitals  $e$  són no enllaçants. Noteu la inversió dels nivells energètics dels orbitals frontera (HOMO i LUMO).

<http://wetche.cmbi.ru.nl/organic/srm4/tetrah.html>



# Tema 4. Aplicacions de la simetria

## Diagrames d'orbitals moleculars (52)



Determinem ara la **representació reductible** corresponent als **enllaços  $\pi$**  (orbitals  $p_x$  i  $p_z$ ).

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma(p_x, p_z)_L$	8	-1	0	0	0

El caràcter  $-1$  de la classe  $8C_3$  deriva de la traça de la matriu de transformació de l'operació  $C_3$  en dues dimensions:  $2\cos(120) = -1$ .

Una manera més senzilla d'accedir a la representació reductible dels orbitals  $p_x$  i  $p_z$  consisteix a calcular  $\Gamma_{tot} = \Gamma(p_x, p_y, p_z)_L$  a partir de  $\Gamma_{x,y,z}$  (com es feia en vibracional) i restar-ne la representació dels orbitals  $p_y$ . A continuació, es redueix la representació:

$T_d$	$E$	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma_{x,y,z}$	3	0	-1	-1	1
<b>àtoms fixos</b>	4	1	0	0	2
$\Gamma_{tot}$	12	0	0	0	2
$\Gamma(p_y)_L$	4	1	0	0	2
<b><math>\Gamma(p_x, p_z)_L</math></b>	<b>8</b>	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>

$$n(A_1) = 1/24 [1 \cdot 8 \cdot 1 + 8 \cdot (-1) \cdot 1] = 0$$

$$n(A_2) = 1/24 [1 \cdot 8 \cdot 1 + 8 \cdot (-1) \cdot 1] = 0$$

$$n(E) = 1/24 [1 \cdot 8 \cdot 2 + 8 \cdot (-1) \cdot (-1)] = 1$$

$$n(T_1) = 1/24 [1 \cdot 8 \cdot 3] = 1$$

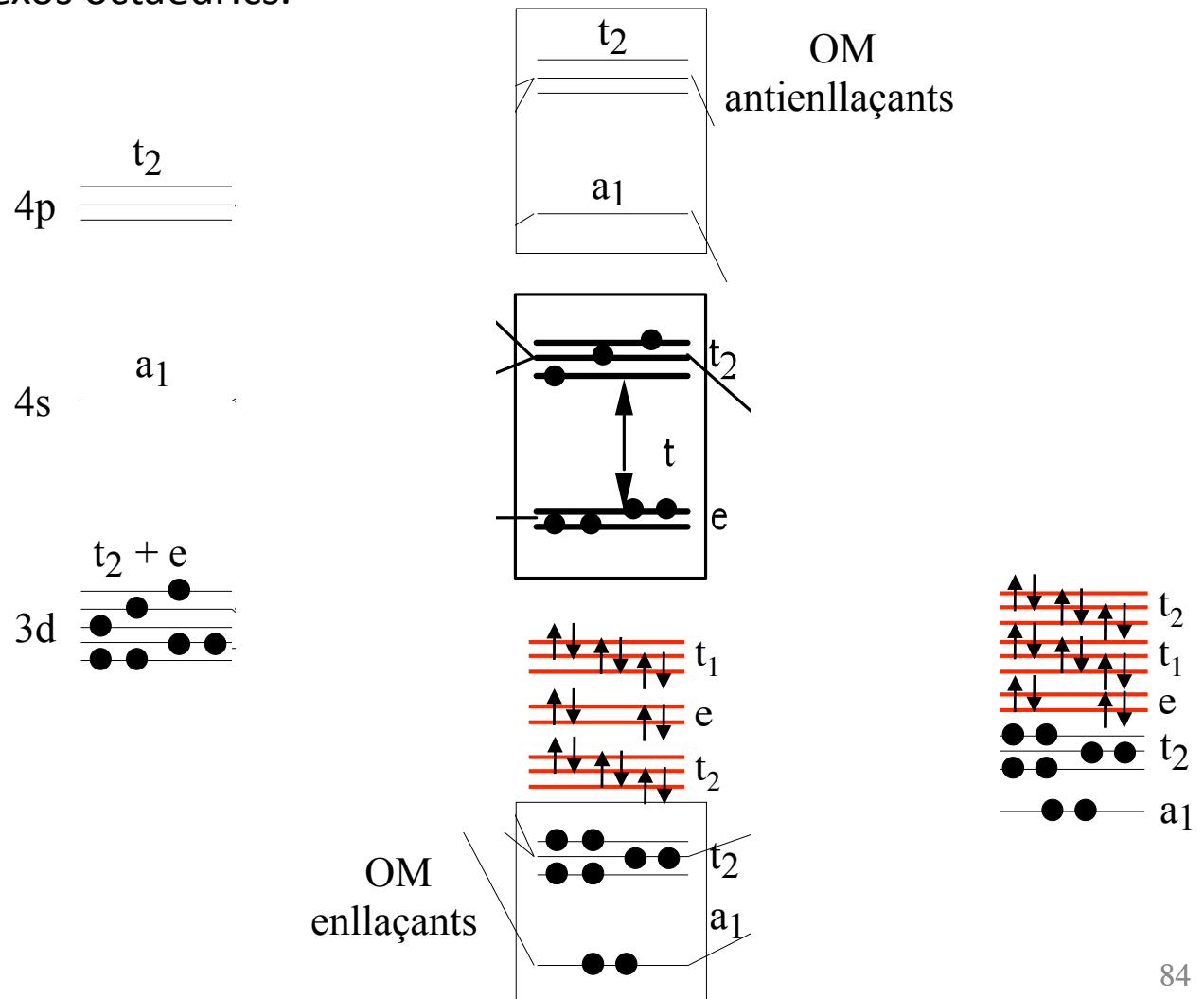
$$n(T_2) = 1/24 [1 \cdot 8 \cdot 3] = 1$$

$$\Gamma(p_x, p_z)_L = E + T_1 + T_2$$

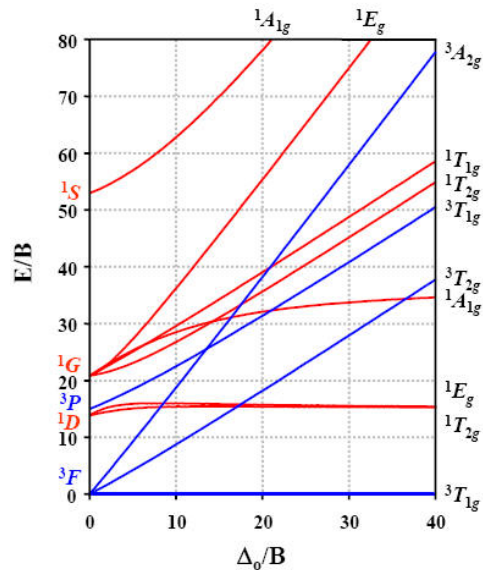
Cal assenyalar que tant els orbitals  $e$  com els orbitals  $t_2$  intervenen en la formació d'enllaços  $\pi$  amb els OGL de la mateixa simetria. Serà, per tant, difícil de predir l'efecte de l'enllaç  $\pi$  sobre el desdoblament del camp de lligands. En tot cas, l'efecte serà més feble que en el cas dels complexos octaèdrics.

Els orbitals  $t_1$  són no enllaçants.

La deducció de l'expressió de les funcions d'ona mitjançant el mètode de l'operador projecteur és un exercici més llarg i complicat, perquè els orbitals  $p_x$  i  $p_z$ , en general, no es transformen entre si, sinó en una combinació lineal de tots dos.



1. Perspectiva històrica
2. Teories del camp cristallí i del camp de lligands
3. Aproximació del camp feble
4. Aproximació del camp fort
5. Diagrames de correlació. Diagrames d'Orgel i Tanabe-Sugano
6. Model del solapament angular



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació

### Perspectiva històrica (1)



N. V. Sidwick  
(1873-1952)

La teoria de la coordinació de Werner suposà un gran avanç per explicar l'estructura de nombrosos compostos de coordinació. Tot i això, és a partir dels anys 1930 quan es van establir les bases de les distintes teories que han tractat d'explicar la natura de l'enllaç en els compostos de coordinació. Penseu que Werner va elaborar la seua teoria *abans de que l'electró fóra descobert* (1902, Thomson, NF-1906) i quan encara no es coneixia res sobre la natura electrònica de l'enllaç.

Un avanç important en aquest terreny va ser l'aportació de **Sidwick**, que el 1927 va aplicar el concepte d'àcid i base de Lewis als compostos de coordinació.

Així, va establir que l'enllaç entre el metall i el lligand és similar al que es produeix en un adducte de Lewis i va definir el que avui dia anomenem **enllaç datiu o enllaç de coordinació, en què un sol àtom** (en aquest cas, el lligand) **aporta els dos electrons**. El catió metàl·lic hi actua, per tant, com un àcid de Lewis i el lligand com una base.

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Perspectiva històrica (2)



H. A. Bethe  
(1906-2005)

En els anys 1930 es van introduir tres teories per explicar l'enllaç i les propietats dels compostos de coordinació:

La **teoria del camp cristal·lí** (CFT = *crystal field theory*). Considera els lligands que coordinen el metall com a càrregues puntuals (o dipols elèctrics) que creen un camp electrostàtic semblant al que apareix en els compostos iònics.

Va ser desenvolupada a partir del treball que va fer Hans Bethe (NF-1967) el 1929. Bethe es va interessar per calcular què passava amb els termes electrònics d'un catió  $\text{Na}^+$  quan es trobava en la xarxa cristal·lina del NaCl. El 1931, Garrick va explicar amb aquest model purament iònic les entalpies de formació de complexos metàl·lics i Van Vleck (NF-1977) va deduir-ne nombroses propietats.

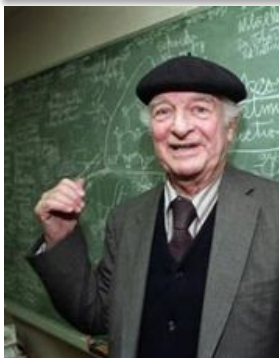
L'inconvenient d'aquesta teoria és que considera la interacció entre el metall i els lligands com a purament electrostàtica.

La **teoria del camp de lligands** (LFT = *ligand field theory*) pren com a base la teoria CFT i introdueix la covalència. La teoria LFT és avui dia la més utilitzada a nivell elemental per la seua simplicitat i el seu caràcter intuïtiu.



J. H. Van Vleck  
(1899-1980)

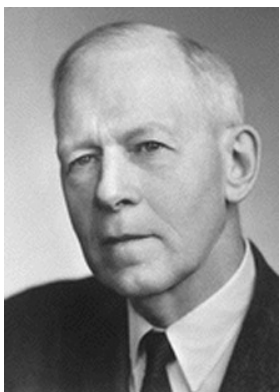
## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Perspectiva històrica (3)



Linus Pauling



J. S. Slater



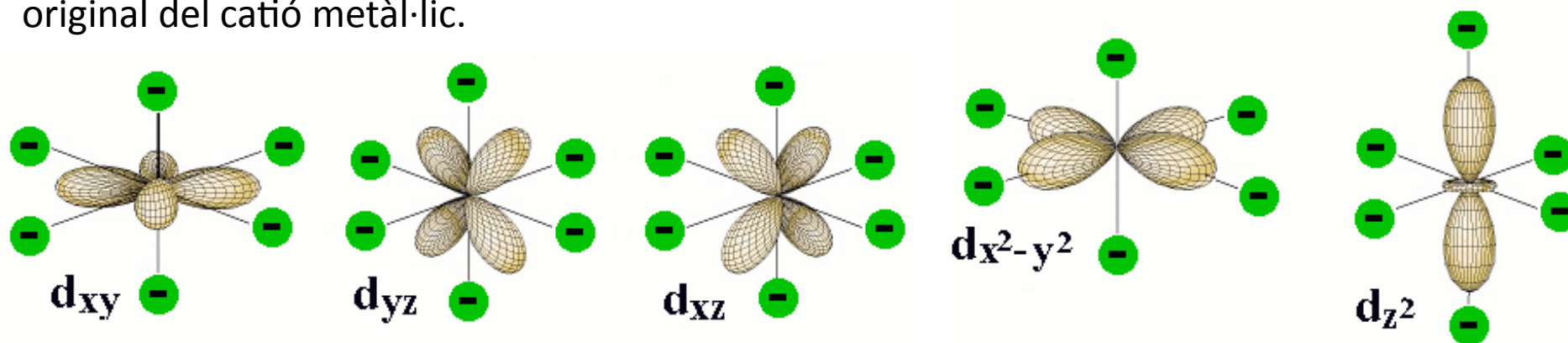
R. Mulliken

La **teoria de l'enllaç de valència** (VBT = *valence bond theory*) va ser proposada per Pauling el 1931 i va ser desenvolupada per London, Heitler i Slater. Està basada en el concepte d'**hibridació orbital** (combinació lineal dels orbitals atòmics originals o nadius). La hibridació orbital implica en aquest cas els orbitals  $d$ , i així parlarem d'hibridació  $sp^3d^2$  en un complex octaèdric,  $sp^3d$  en un complex amb geometria de bipiràmide trigonal, etc. Aquesta aproximació és utilitzada per racionalitzar les estructures dels compostos orgànics, però no encerta en la predicció de moltes propietats, particularment quan l'enllaç implica els orbitals  $d$ . Exagera el grau de localització dels electrons en l'enllaç i no s'adapta a la simetria molecular.

La **teoria de l'orbital molecular** (MOT = *molecular orbital theory*), desenvolupada per F. Hund, R. Mulliken, J. C. Slater i J. Lennard-Jones uns anys després de la teoria VBT. Considera que els electrons s'allotgen en uns orbitals que pertanyen a tota la molècula (**orbitals moleculars**, OM, concepte introduït per Mulliken el 1932) i que es formen per combinació lineal dels orbitals atòmics (OA) que formen la molècula. L'ocupació dels diferents OM es fa seguint el **principi d'Aufbau**, igual que en el cas dels OA. Ja hem vist en el tema anterior que aquesta teoria permet d'explicar les propietats dels complexos metàl·lics. És, però, menys intuïtiva que els models electrostàtics.

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Teoria del camp cristal·lí (1)

En la teoria del camp cristal·lí (CFT), un complex és un catió metàl·lic central envoltat de lligands que s'aproximen com a càrregues puntuals o dipols elèctrics. La interacció entre els electrons del catió i els dels lligands és **repulsiva**. El primer efecte d'aquesta interacció és la desestabilització energètica dels cinc orbitals  $d$  del metall. Aquesta desestabilització no hauria de comportar cap desdoblament de nivells si es conservara la simetria esfèrica original del catió metàl·lic.



En coordinació octaèdrica, però, la desestabilització dels orbitals  $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$  (que es dirigeixen cap als lligands) és superior a la dels orbitals  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  (que bisequen els angles d'enllaç). Ja sabem, per teoria de grups, que aquests dos conjunts d'orbitals pertanyen a *espècies de simetria* diferents,  $e_g$  i  $t_{2g}$ , respectivament. Mentre que la teoria de grups no ens permet de quantificar l'energia d'aquests dos conjunts d'orbitals, la teoria CFT ens diu que la seua separació energètica és igual a  $\Delta_o$ , el **paràmetre de desdoblament del camp cristal·lí octaèdric**.



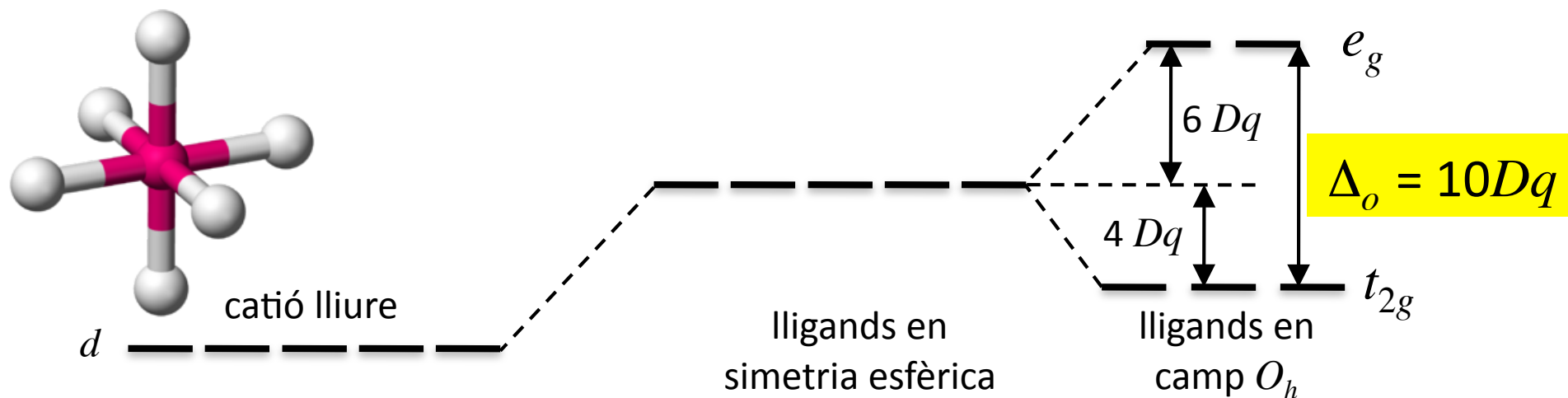
## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Teoria del camp cristal·lí (2)

Per fer el càlcul de  $\Delta_o$  hem de considerar el potencial creat per sis càrregues puntuals dirigides al llarg dels eixos cartesianes. Trobem que:

$$\Delta_o = 10Dq$$

en què  $Dq = \frac{ze^2r^4}{6a^5}$ , amb  $z$  = càrrega del lligand;  $e$  = càrrega de l'electró;  $r$  = radi mitjà de l'electró en un orbital  $d$ ;  $a$  = distància internuclear.

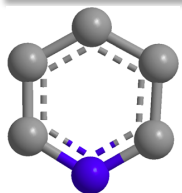
S'ha de complir el principi de conservació de l'energia i, per tant, els orbitals  $t_{2g}$  disminueixen la seua energia en  $4Dq$ , mentre que els orbitals  $e_g$  es desestabilitzen addicionalment en  $6Dq$ . S'ha de dir que el valor experimental de  $\Delta_o$  dista molt del valor calculat de  $10Dq$ . Això és degut als efectes de covalència. **En la teoria del camp de lligands,  $\Delta_o$  es tracta com un paràmetre que cal ajustar amb les dades experimentals** (espectres d'absorció electrònica, per exemple).



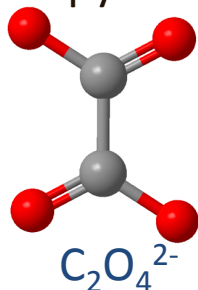


## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació

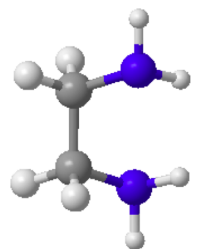
### Teoria del camp cristal·lí (3)



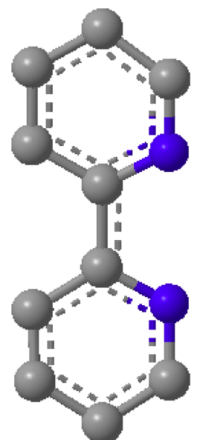
py



C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>



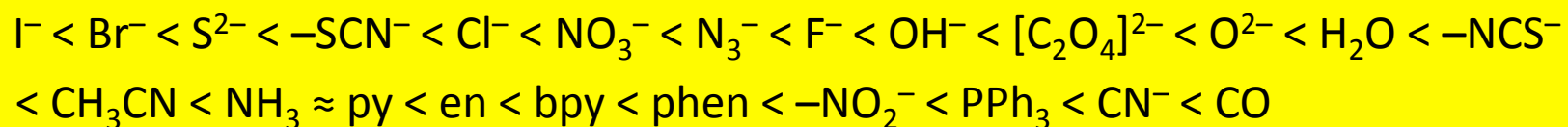
en



bpy

S'ha comprovat que el valor de  $\Delta_o$  varia amb el tipus de lligand i catió central.

L'estudi sistemàtic d'un gran nombre de complexos amb diferents cations centrals i lligands ha permès d'ordenar els lligands segons valors creixents de  $\Delta_o$ , en l'anomenada **sèrie espectroquímica**:



Un dels grans problemes de la CFT és que no explica completament la sèrie espectroquímica.

Per exemple, sí que explica la situació relativa dels lligands halurs ( $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^-$ ), ja que com menor siga la grandària de l'halur, més gran serà la densitat de càrrega i, per tant, hi haurà una major repulsió entre el lligand i els electrons del catió central (o, en altres paraules, un augment del camp de lligands).

No explica, però, per què el lligand neutre  $\text{H}_2\text{O}$  produeix un camp més gran que el lligand aniónic  $\text{OH}^-$  (cal esperar que un lligand carregat negativament produísca una major repulsió amb els electrons del catió central). Tampoc no explica per què els lligands  $\text{CN}^-$  i  $\text{CO}$  es troben en l'extrem d'aquesta sèrie.

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Teoria del camp cristal·lí (4)

Les variacions del valor de  $\Delta_o$  amb la natura del catió central són les següents:

$\Delta_o$  augmenta en augmentar l'estat d'oxidació del catió central.

$\Delta_o$  augmenta a mesura que baixem en un grup. Així, augmenta en un 50% en passar de la primera a la segona sèrie de transició, i en un 25% en passar de la segona a la tercera.

<b>Complex</b>	<b><math>\Delta_o</math> (<math>cm^{-1}</math>)</b>
$[Cr^{III}F_6]^{3-}$	22.000
$[Cr^{II}F_6]^{4-}$	15.060
$[Co^{III}F_6]^{3-}$	20.300
$[Co^{II}F_6]^{4-}$	13.100
$[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$	35.000
$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$	32.200

<b>Complex</b>	<b><math>\Delta_o</math> (<math>cm^{-1}</math>)</b>	<b>Complex</b>	<b><math>\Delta_o</math> (<math>cm^{-1}</math>)</b>
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	17.400	$[Fe(ox)_3]^{3-}$	14.410
$[Mo(H_2O)_6]^{3+}$	26.000	$[Ru(ox)_3]^{3-}$	28.700
$[MnF_6]^{2-}$	21.800	$[CoF_6]^{2-}$	20.300
$[TcF_6]^{2-}$	28.400	$[RhF_6]^{2-}$	20.500
$[ReF_6]^{2-}$	32.800	$[IrF_6]^{2-}$	27.000
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	14.000	$[Rh(NH_3)_6]^{3+}$	34.100
$[Ru(H_2O)_6]^{3+}$	28.600	$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$	41.200

A partir dels valors experimentals de  $\Delta_o$  s'ha establert una relació empírica de tipus lineal que permet calcular de manera aproximada el valor de  $\Delta_o$  per qualsevol complex a partir de les contribucions del metall i dels lligands:

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Teoria del camp cristal·lí (5)

$$\Delta_o = M \times \Sigma (n_i L_i) \times 10^3 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

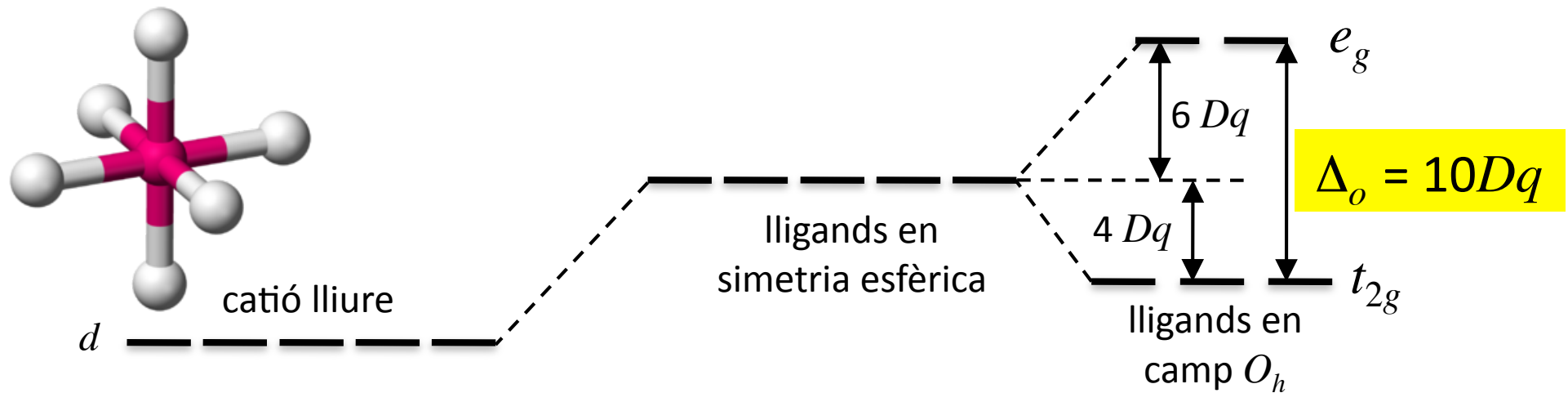
A continuació es recullen els valors de les contribucions de diferents metalls i lligands. També es donen, per comparació, els valors de  $\Delta_o$  per alguns complexos.

Metall	M	Lligand	$L_i$
Mn <sup>2+</sup>	0,80	Br <sup>-</sup>	1,27
Ni <sup>2+</sup>	0,89	Cl <sup>-</sup>	1,33
Co <sup>2+</sup>	0,93	F <sup>-</sup>	1,50
Fe <sup>2+</sup>	1,00	OH <sup>-</sup>	1,57
Cu <sup>2+</sup>	1,20	H <sub>2</sub> O	1,67
V <sup>2+</sup>	1,23	SCN <sup>-</sup>	1,72
Cr <sup>3+</sup>	1,74	NH <sub>3</sub>	2,08
V <sup>3+</sup>	1,86	bpy	2,38
Co <sup>3+</sup>	1,90	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	2,50
Ti <sup>3+</sup>	2,03	CN <sup>-</sup>	2,83
Mn <sup>3+</sup>	2,10		
Mn <sup>4+</sup>	2,30		
Rh <sup>3+</sup>	2,70		
Ir <sup>3+</sup>	3,20		
Pt <sup>4+</sup>	3,60		

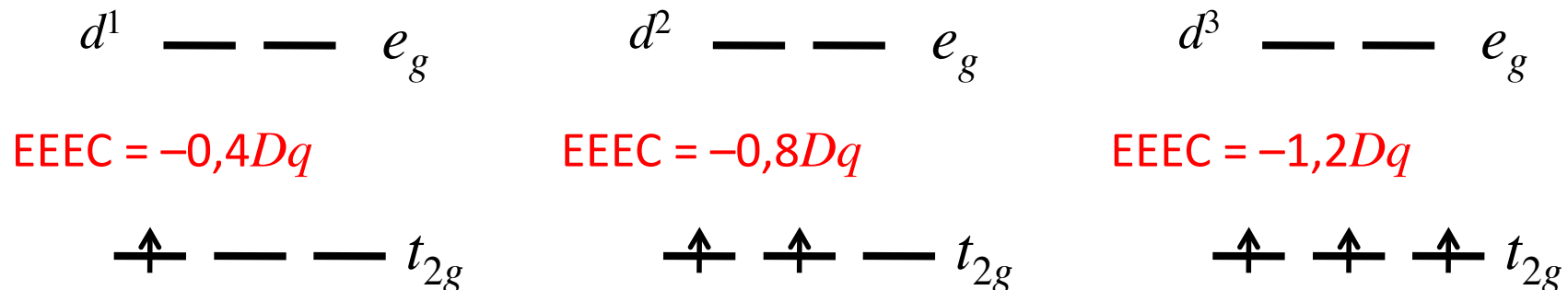
Complex	$\Delta_o \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Complex	$\Delta_o \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
[VCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	15.400	[Ru(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	28.600
[CrF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	22.000	[Ru(ox) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	28.700
[CrF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	15.060	[Ru(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	33.800
[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	17.400	[CoF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	20.300
[Cr(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	22.300	[CoF <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	13.100
[Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	26.600	[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	9.200
[Mo(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	26.000	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	22.870
[MnF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	21.800	[Co(en) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup>	23.160
[TcF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	28.400	[RhF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	20.500
[ReF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	32.800	[Rh(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	27.200
[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	14.000	[Rh(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	34.100
[Fe(ox) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	14.410	[IrF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	27.000
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	35.000	[Ir(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	41.200
[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup>	32.200		

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Teoria del camp cristal·lí (6)

A partir de l'esquema de desdoblament dels orbitals  $d$  en el camp octaèdric, és possible calcular **l'energia d'estabilització del camp cristal·lí (EECC)**. És simplement el guany d'energia electrònica a causa de les interaccions electrostàtiques amb els lligands en la simetria corresponent i respecte a la simetria esfèrica.



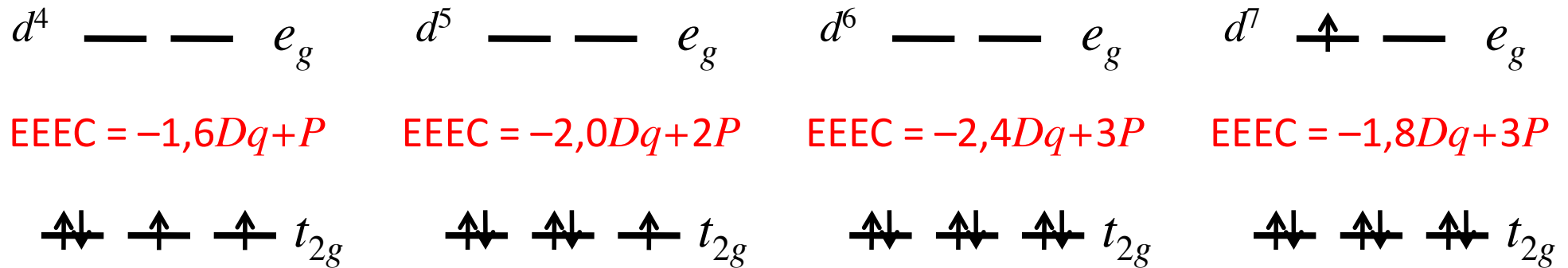
Per a les configuracions electròniques  $d^1$  a  $d^3$ , l'energia d'estabilització serà cada vegada més gran.



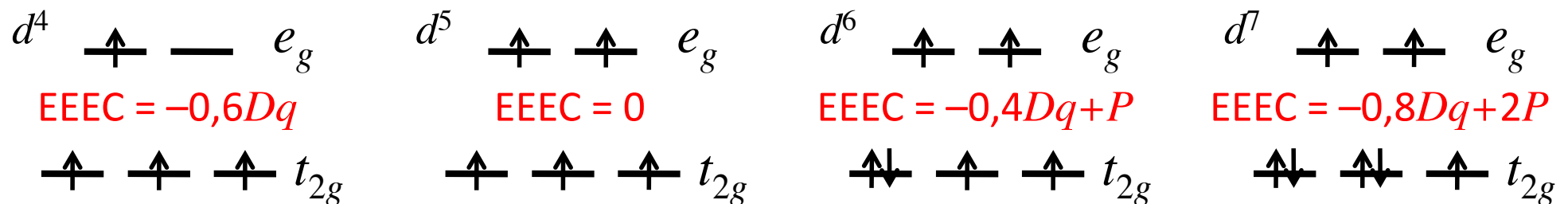
## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Teoria del camp cristal·lí (7)

En el cas de les configuracions electròniques  $d^4$  a  $d^7$ , tindrem dues possibilitats:

a) Els electrons ocupen primer els orbitals de més baixa energia ( $t_{2g}$ ) aparellant els electrons i, per tant, pagant l'energia  $P$  corresponent ( $P = \text{pairing}$ ).  $P$  és deguda a les repulsions interelectròniques (interaccions coulombianes i de bescanvi). Aquesta possibilitat es donarà quan  $\Delta_o > P$  i per això s'anomena **configuració de camp fort o de baix espín** (els electrons estan aparellats al màxim).

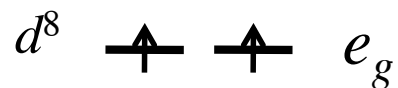


b) Els electrons es distribueixen completament entre els orbitals  $t_{2g}$  i  $e_g$  seguint el principi de màxima multiplicitat. Aquesta possibilitat es donarà quan  $\Delta_o < P$  i, per tant, s'anomena **configuració de camp feble o d'alt espín** (els electrons estan desaparellats al màxim).

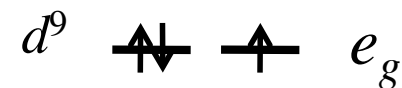


## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Teoria del camp cristal·lí (8)

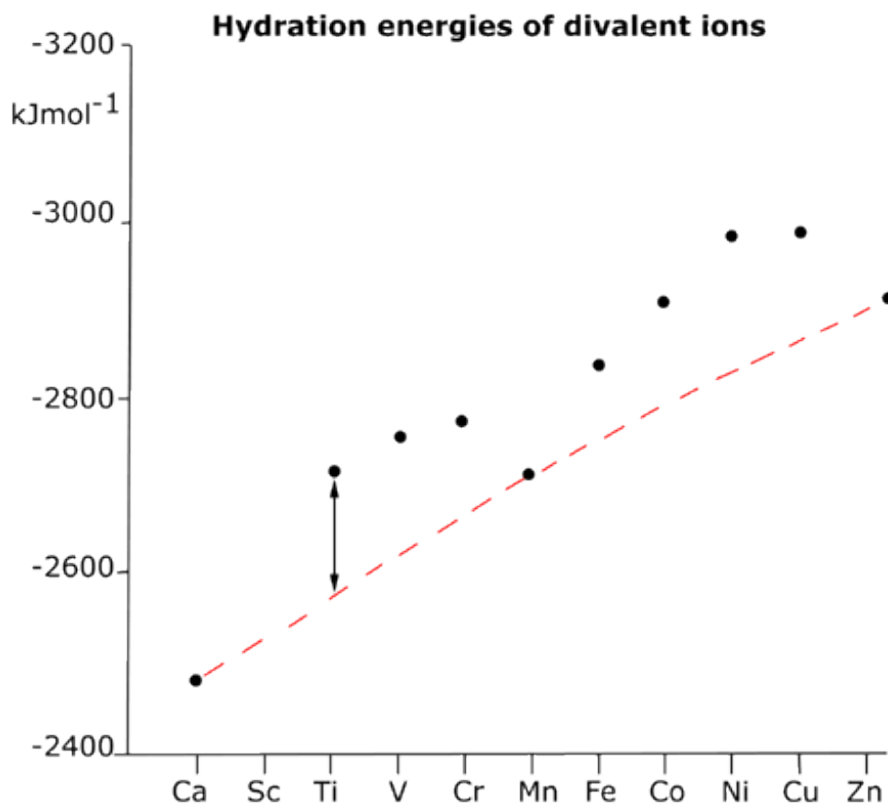
Finalment, per a les configuracions electròniques  $d^8$  i  $d^9$ :



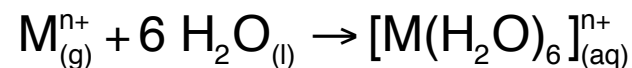
$$EEEC = -1,2Dq + 3P$$



$$EEEC = -0,6Dq + 4P$$



L'EECC permet d'explicar algunes propietats dels complexos, com les seues **energies d'hidratació**. Noteu que, en principi, l'energia de la reacció:



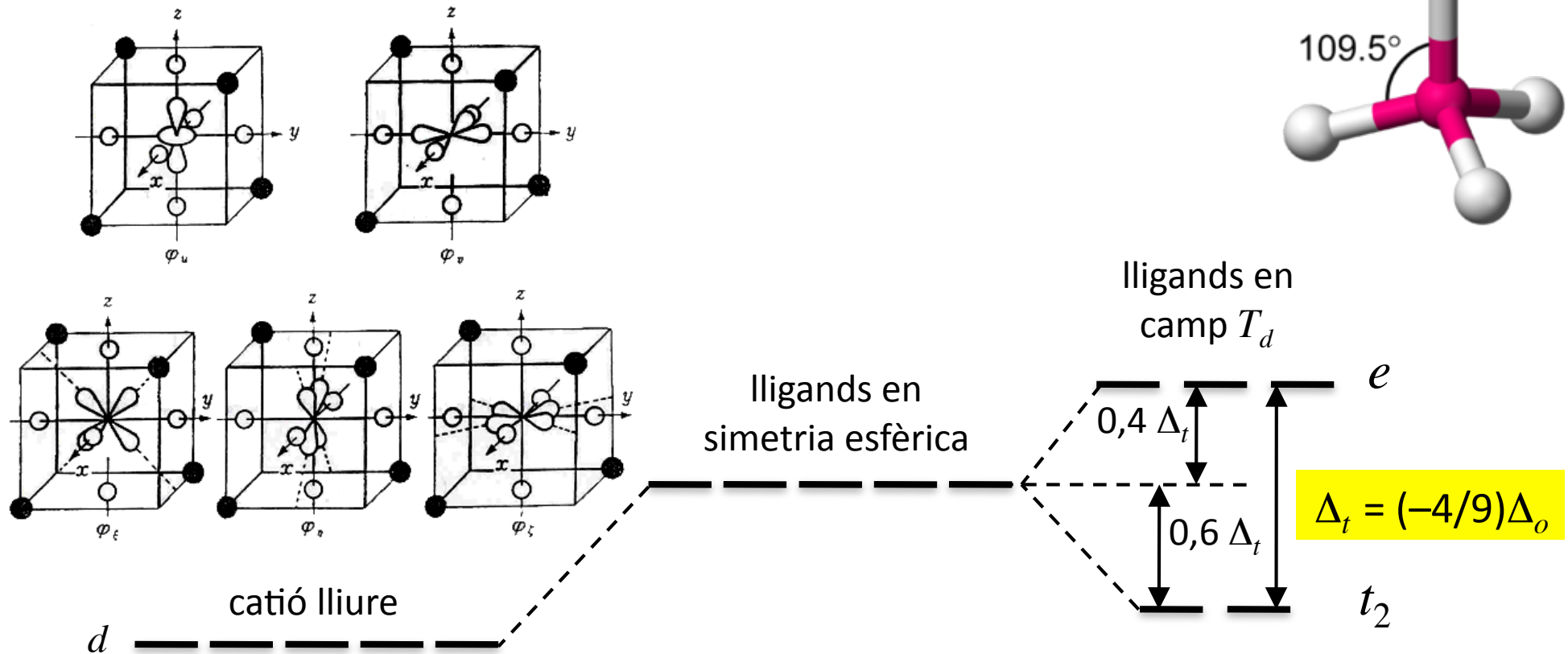
hauria d'augmentar de manera contínua amb el nombre atòmic (augment de la càrrega nuclear efectiva). La desviació d'aquesta tendència (línia roja) és deguda a l'efecte del camp cristal·lí, que és nul per a cations de configuració electrònica  $d^5$ , com ara el  $Mn^{2+}$ .

# Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació

## Teoria del camp cristal·lí (9)

En geometria tetraèdrica ( $T_d$ ), també trobem un desdoblament dels orbitals  $d$  en dos conjunts (anomenats  $t_2$  i  $e$ ). Els orbitals  $t_2$  apunten cap a les arestes del cub en el qual s'inscriu el tetraedre i, per tant, s'aproximen més als lligands que els orbitals  $e$ , que apunten cap al centre de les cares del cub.

Això ens dóna un esquema de desdoblament (invers al de l'octaedre) en què els orbitals  $e$  es troben a menor energia que els orbitals  $t_2$ .



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Teoria del camp cristal·lí (10)

És interessant remarcar que la relació  $\Delta_t = (-4/9)\Delta_o$  només és vàlida si hom conserva *el mateix tipus de lligand i a la mateixa distància*. Tot i això, és possible comparar les dues geometries i calcular-ne la preferència d'un catió metàl·lic per la coordinació octaèdrica respecte a la tetraèdrica. Simplement, hem d'expressar  $\Delta_t$  en funció de  $\Delta_o$  i calcular-ne la diferència d'energia  $\Delta E = \text{EECC}(\text{oct.}) - \text{EECC}(\text{tet.})$ . Trobem sempre que **EECC(oct.) < EECC(tet.)** (*els complexos octaèdrics són més estables*) excepte per la configuració electrònica  $d^5$ , en què  $\text{EECC}(\text{oct.}) = \text{EECC}(\text{tet.}) = 0$ .

Conf. electrònica	$\Delta E$
$d^1$	$-(6/45)\Delta_o$
$d^2$	$-(12/45)\Delta_o$
$d^3$	$-(38/45)\Delta_o$
$d^4$	$-(19/45)\Delta_o$
$d^5$	0
$d^6$	$-(6/45)\Delta_o$
$d^7$	$-(12/45)\Delta_o$
$d^8$	$-(38/45)\Delta_o$
$d^9$	$-(19/45)\Delta_o$

De la taula es desprèn que els cations metàl·lics amb configuracions electròniques  $d^3$ ,  $d^4$ ,  $d^8$  i  $d^9$  tindran **molt poca tendència a formar complexos tetraèdrics**.

De manera general, la relació  $\Delta_t = (-4/9)\Delta_o$  implica que **el camp tetraèdric és feble** i, per tant, **no hi ha complexos tetraèdrics d'espín baix**.



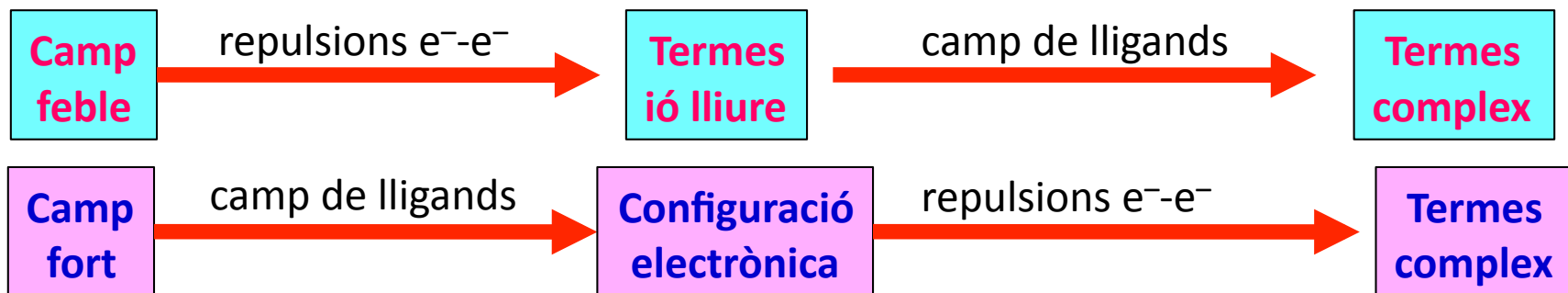
## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Teoria del camp cristal·lí (11)

Fins ara hem calculat l'energia del sistema a partir de les conf. electròniques  $(t_{2g})^n(e_g)^m$  sense considerar les repulsions interelectròniques. Hem vist en el tema 2 que una conf. electrònica  $d^n$  de l'àtom d'hidrogen origina (a causa de les repulsions) una sèrie de termes energètics en l'àtom polieletrònic lliure. Tanmateix, **en un complex es generaran una sèrie de termes**. Ara, però, **a més de les repulsions interelectròniques s'ha de considerar la interacció amb els lligands**, és a dir, l'efecte del camp cristal·lí.

Emprarem **una aproximació pertorbacional**. Primer tractarem la interacció més important i, a continuació, introduïrem el segon efecte com una pertorbació sobre el primer. Depenent de quina interacció siga més important, tindrem dues aproximacions:

**APROXIMACIÓ DE CAMP FEBLE:** *considerem primer les repulsions interelectròniques per obtenir-ne els termes (tema 2) i després hi apliquem el camp de lligands.*

**APROXIMACIÓ DE CAMP FORT:** *obtenim primer les conf. electròniques  $(t_{2g})^n(e_g)^m$  i després considerem les repulsions interelectròniques per obtenir-ne els termes.*



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (1)

Aquest model suposa que **les repulsions interelectròniques són més fortes que el camp de lligands**. Per tant, primer hem d'obtenir els termes derivats de les configuracions electròniques  $d^n$  (taula 6 del tema 2):

<b>n</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<i>d</i>	$^1S$	$^2D$	$^3(P,F)$	$^4(P,F)$	$^5D$	$^6S$
			$^1(S,D,G)$	$^2(P,2D,F,G,H)$	$^3(2P,D,2F,G,H)$	$^4(P,D,F,G)$
					$^1(2S,2D,F,2G,I)$	$^2(S,P,3D,2F,2G,H,I)$

Recordeu que **els termes fonamentals són els de màxima multiplicitat d'espín (en verd)** i que, seguint el formalisme buit-electró, **els termes derivats de les configuracions electròniques  $d^{10-n}$  són els mateixos que els derivats de  $d^n$** .

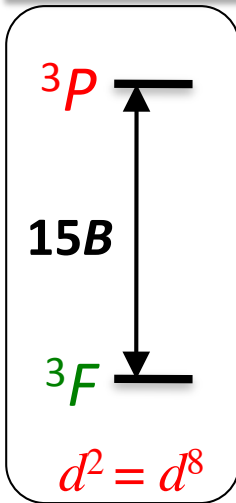
En el context de l'assignatura, només ens interessen els termes fonamentals i els termes excitats de la mateixa multiplicitat d'espín ( $^3P$  en les configuracions  $d^2$ ,  $d^8$  i  $^4P$  en les configuracions  $d^3$ ,  $d^7$ ). Aquests termes són els implicats en les transicions electròniques que originen els espectres d'absorció dels complexos metàl·lics (les transicions entre termes de diferent multiplicitat d'espín estan prohibides en una primera aproximació).

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (2)

Recordeu que per calcular *els termes fonamentals*, simplement hem de disposar els electrons de manera que  $M_L$  i  $M_S$  tinguin un valor màxim (màxima multiplicitat orbital i d'espín).

	+2	+1	0	-1	-2	$L$	$S$	Terme
$d^0$						0	0	$^1S$
$d^1$	↑					2	1/2	$^2D$
$d^2$	↑↑	↑				3	1	$^3F$
$d^3$	↑↑	↑	↑			3	3/2	$^4F$
$d^4$	↑↑	↑	↑	↑		2	2	$^5D$
$d^5$	↑↑	↑	↑	↑	↑	0	5/2	$^6S$
$d^6$	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	$^5D$
$d^7$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3	3/2	$^4F$
$d^8$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	3	1	$^3F$
$d^9$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	2	1/2	$^2D$
$d^{10}$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	$^1S$

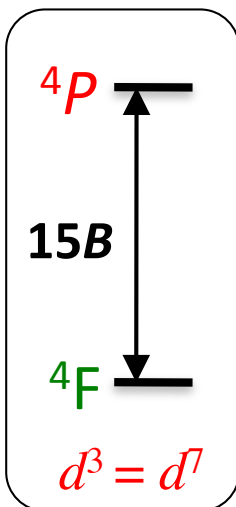
## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (3)



Pel que fa a l'energia dels termes excitats, s'apliquen els paràmetres de Racah. Recordeu que aquesta parametrització **permet d'expressar la diferència d'energia entre un terme fonamental i un terme excitat de la mateixa multiplicitat en funció d'un sol paràmetre  $B$**  (taula 8 del tema 2).

En concret, la diferència d'energia entre els termes  ${}^3F$  i  ${}^3P$  derivats de les configuracions electròniques  $d^2$  ( $d^8$ ) és igual a  $15B$  i és idèntica a la diferència d'energia entre els termes  ${}^4F$  i  ${}^4P$  derivats de les configuracions electròniques  $d^2$  ( $d^7$ ).

El pas següent és calcular el desdoblament dels diferents termes originat pel camp de lligands en una simetria determinada. Sabem que els termes (excloent-ne la part d'espín i segons el model vectorial de l'àtom) es defineixen pel seu moment angular ( $L = 0, 1, 2, 3\dots$ ), de manera que **la simetria dels termes  $S, P, D$  i  $F$  és la mateixa, respectivament, que la dels orbitals  $s, p, d$  i  $f$** . Penseu que és la part angular de les funcions d'ona la que serà susceptible de veure's afectada per la simetria del sistema.



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (4)

Traduït al llenguatge de la teoria de grups, podem dir que els orbitals *s*, *p*, *d* i *f* i els seus termes *homònims* es transformen segons les mateixes representacions irreductibles en simetria esfèrica. De fet, *S*, *P*, *D*, *F*... són les notacions de les representacions irreductibles del grup puntual esfèric *K*, format per infinits eixos de simetria d'ordre infinit.

<i>K</i>	<i>E</i>	$\infty C_{\infty}^{\phi}$	
<i>S</i>	1	1	$x^2+y^2+z^2$
<i>P</i>	3	$1+2\cos(\phi)$	$(R_x, R_y, R_z)$ $(x, y, z)$
<i>D</i>	5	$1+2\cos(\phi)+2\cos(2\phi)$	$(2z^2-x^2-y^2, xz, yz,$ $xy, x^2-y^2)$
<i>F</i>	7	$1+2\cos(\phi)+2\cos(2\phi)+2\cos(3\phi)$	$[z^3, xz^2, yz^2, xyz,$ $z(x^2-y^2), x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$
<i>G</i>	9	$1+2\cos(\phi)+2\cos(2\phi)+2\cos(3\phi)+2\cos(4\phi)$	

El caràcter de l'operació identitat és simplement la degeneració orbital ( $2l+1$ ). Per a cada orbital, el caràcter de l'operació  $C_{\infty}^{\phi}$  és:  $\left(1 + \sum_{n=1}^l 2\cos n\phi\right)$

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (5)

Es pot demostrar que:

$$\left(1 + \sum_{n=1}^l 2 \cos n\phi\right) = \frac{\left[\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi\right]}{\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)}$$

Per tant, el caràcter d'un orbital sota qualsevol operació de rotació que impliqui un gir d'un angle  $\phi$  serà:

$$\chi(\phi) = \frac{\left[\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi\right]}{\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)}$$

Per calcular el desdoblament dels orbitals en una simetria determinada, hauríem de calcular els caràcters  $\chi(\phi)$  sota totes les operacions de simetria rotacional del grup puntual i reduir la representació obtinguda. En el grup  $O$ :

<b>Orbital</b>	<b><math>E</math></b>	<b><math>8C_3</math></b>	<b><math>6C_2</math></b>	<b><math>6C_4</math></b>	<b><math>3C_2=(C_4)^2</math></b>	
<b><math>s</math></b>	1	1	1	1	1	<b><math>a_1</math></b>
<b><math>p</math></b>	3	0	-1	1	-1	<b><math>t_1</math></b>
<b><math>d</math></b>	5	-1	1	-1	1	<b><math>t_2 + e</math></b>
<b><math>f</math></b>	7	1	-1	-1	-1	<b><math>a_2 + t_1 + t_2</math></b>
<b><math>g</math></b>	9	0	1	1	1	<b><math>a_1 + e + t_1 + t_2</math></b>

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (6)

Ara bé, si hom treballa en geometria  $O_h$ , haurà de considerar altres elements de simetria no rotacional, com el centre d'inversió. Sabem, però, que els orbitals ***s* i *d* són simètrics respecte al centre d'inversió (*gerade*)** i que els orbitals ***p* i *f* són antisimètrics (*ungerade*)**. Si hi apliquem aquests criteris, podem calcular el desdoblament dels orbitals en qualsevol geometria.

<b><i>Orbital</i></b>	<b><math>O_h</math></b>	<b><math>T_d</math></b>	<b><math>D_{4h}</math></b>	<b><math>D_3</math></b>	<b><math>D_{2d}</math></b>
<b><i>s</i></b>	$a_{1g}$	$a_1$	$a_{1g}$	$a_1$	$a_1$
<b><i>p</i></b>	$t_{1u}$	$t_2$	$a_{2u} + e_u$	$a_2 + e$	$b_2 + e$
<b><i>d</i></b>	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$	$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$	$a_1 + 2e$	$a_1 + b_1 + b_2 + e$
<b><i>f</i></b>	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$	$a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 2e_u$	$a_1 + 2a_2 + 2e$	$a_1 + a_2 + b_2 + 2e$

**La suma de dimensions de les representacions és igual a la degeneració orbital ( $2l+1$ ).**

**Els orbitals *s* es transformen segons la representació totalment simètrica.**

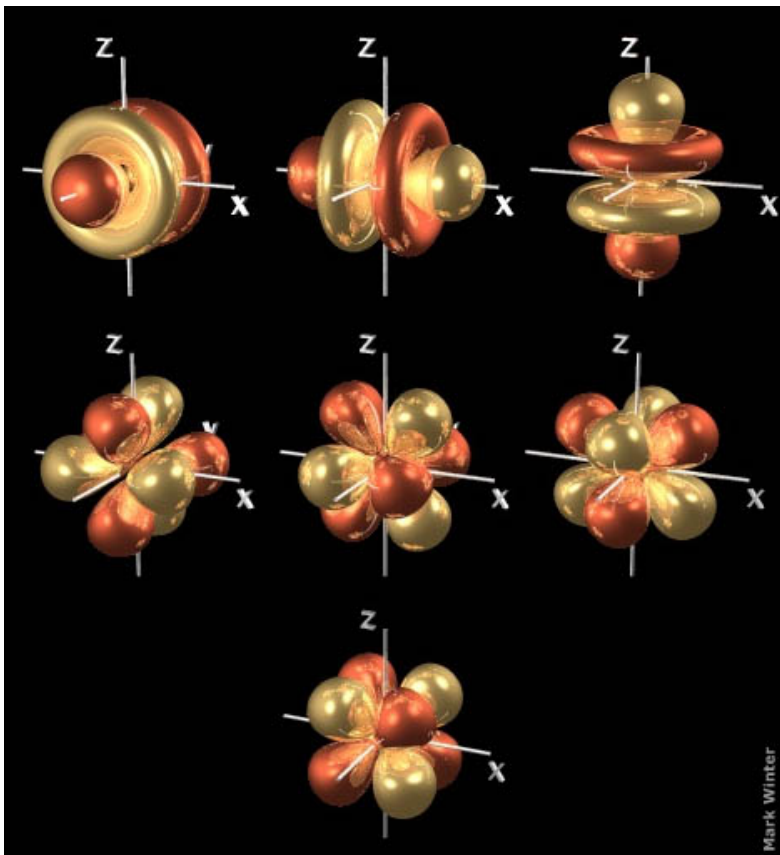
**Els orbitals *p* es transformen segons la representació de les coordenades  $x, y, z$ .**

**Els orbitals *d* es transformen segons la representació del productes binaris de coordenades  $x^2-y^2, z^2, xy, xz$  i  $yz$ .**

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (7)

Tant les coordenades com les funcions es troben en les taules de caràcters. Per tant, **per simple inspecció de la taula de caràcters és possible calcular el desdoblament dels orbitals en qualsevol tipus de simetria.**

Algunes taules també recopilen les funcions dels orbitals  $f[x^3, y^3, z^3, x(z^2-y^2), y(z^2-x^2), z(x^2-y^2), xyz]$ . En el camp octaèdric, és possible obtenir de manera qualitativa el desdoblament examinant la forma dels diferents orbitals:



Veiem clarament tres tipus d'orbitals. Els tres primers ( $y^3, x^3, z^3$ ) tenen simetria cilíndrica respecte als eixos de coordenades i es transformen segons  $T_{1u}$ . L'orbital  $z(x^2-y^2)$  pot considerar-se com dos orbitals  $d_{x^2-y^2}$  canviats de signe i situats a una i l'altra banda del pla nodal  $xy$ . Els orbitals  $x(z^2-y^2)$  i  $y(z^2-x^2)$  són equivalents per simetria. Tots tres es transformen segons  $T_{2u}$ .

Finalment, l'orbital  $xyz$  pot considerar-se com dos orbitals  $d_{xy}$  canviats de signe i situats a una i l'altra banda del pla nodal  $xy$ . Es transforma segons  $A_{2u}$ .



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (8)

Per calcular el desdoblament dels **termes**, s'ha de tenir en compte que aquests **tenen la mateixa simetria rotacional que els orbitals**. Això no vol dir que tinguen el mateix comportament respecte a altres elements de simetria. És important assenyalar que **els termes que deriven de configuracions electròniques  $d^n$  (orbitals centrosimètrics) són parells respecte a la inversió. Aquests termes duren, per tant, el sufix  $g$  (gerade)**.

<i>Terme</i>	$O_h$	$T_d$	$D_{4h}$	$D_3$	$D_{2d}$
<b>S</b>	$A_{1g}$	$A_1$	$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$
<b>P</b>	$T_{1g}$	$T_1$	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$	$A_2 + E$
<b>D</b>	$E_g + T_{2g}$	$E + T_2$	$A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$	$A_1 + 2E$	$A_1 + B_1 + B_2 + E$
<b>F</b>	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$	$A_2 + T_1 + T_2$	$A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_g$	$A_1 + 2A_2 + 2E$	$A_2 + B_1 + B_2 + 2E$

Així, el terme  $P$  provinent d'una configuració electrònica  $d^n$  **serà  $T_{1g}$  en simetria  $O_h$ , encara que els orbitals  $p$  siguen de simetria  $t_{1u}$** . En simetria tetraèdrica, la notació d'aquest terme serà  $T_1$ , encara que els orbitals  $p$  tinguen simetria  $t_2$ , etc.

**Podem dir que els termes es desdoblaran de la mateixa manera que els orbitals, però no podem predir fàcilment les etiquetes de les diferents representacions.**

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (9)

Hi ha **taules de correlació** que permeten relacionar les representacions irreductibles d'un grup puntual amb les representacions irreductibles d'un grup de més baixa simetria. Un exemple n'és la taula de correlació del grup  $O_h$ :

$O_h$	$O$	$T_d$	$T_h$	$D_{4h}$	$D_{3d}$
$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$	$A_g$	$A_{1g}$	$A_{1g}$
$A_{2g}$	$A_2$	$A_2$	$A_g$	$B_{1g}$	$A_{2g}$
$E_g$	$E$	$E$	$E_g$	$A_{1g}+B_{1g}$	$E_g$
$T_{1g}$	$T_1$	$T_1$	$T_g$	$A_{2g}+E_g$	$A_{2g}+E_g$
$T_{2g}$	$T_2$	$T_2$	$T_g$	$B_{2g}+E_g$	$A_{1g}+E_g$
$A_{1u}$	$A_1$	$A_2$	$A_u$	$A_{1u}$	$A_{1u}$
$A_{2u}$	$A_2$	$A_1$	$A_u$	$B_{1u}$	$A_{2u}$
$E_u$	$E$	$E$	$E_u$	$A_{1u}+B_{1u}$	$E_u$
$T_{1u}$	$T_1$	$T_2$	$T_u$	$A_{2u}+E_u$	$A_{2u}+E_u$
$T_{2u}$	$T_2$	$T_1$	$T_u$	$B_{2u}+E_u$	$A_{1u}+E_u$

Així, els termes  $E_g$  i  $T_{2g}$  en simetria  $O_h$  corresponen als termes  $E_g$ ,  $A_{1g}$  i  $E_g$  en simetria  $D_{3d}$ . Per tant, un terme  $D$  provinent d'una configuració electrònica  $d^n$  es desdobra en tres termes  $A_{1g}$  i  $2E_g$  en simetria  $D_{3d}$ .

Igualment, un terme  $P$  provinent d'una configuració electrònica  $d^n$  ( $T_{2g}$  en el camp octaèdric) es desdobra en dos termes  $A_{2g}$  i  $E_g$  en simetria  $D_{3d}$ .

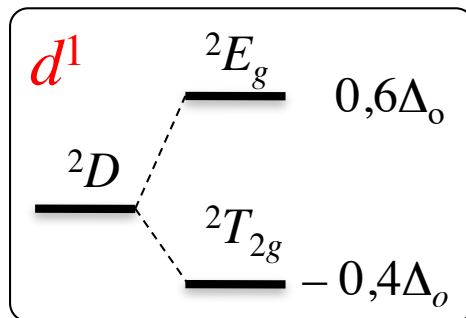
<http://www.staff.ncl.ac.uk/j.p.goss/symmetry/Correlation.html> ofereix un bon grapat de taules de correlació. Les més importants estan recopilades al final d'aquest tema.

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (10)

Una darrera consideració és que *el camp de lligands no afecta la part d'espín de la funció d'ona, de manera que la multiplicitat d'espín es conserva en els termes després del desdoblament produït pel camp de lligands.*

Per determinar el **terme fonamental en simetria octaèdrica**, considerarem les diferents configuracions electròniques:

**CONFIGURACIÓ ELECTRÒNICA  $d^1$** : el terme fonamental és un terme  ${}^2D$ . Aquest terme es desdoblarà (igual que els orbitals  $d$ ) en els termes  ${}^2T_{2g}$  i  ${}^2E_g$ . **El terme  ${}^2T_{2g}$  serà el terme fonamental i el terme  ${}^2E_g$  es trobarà situat a energia  $\Delta_o$ .**

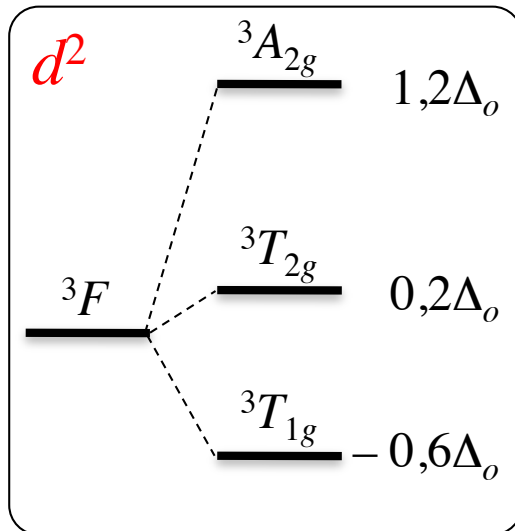


El resultat és coherent, perquè, en el límit a camp fort, la configuració electrònica  $(t_{2g})^1$  ha de donar un terme  ${}^2T_{2g}$  (de la mateixa manera que la configuració  $d^1$  dona un terme  ${}^2D$ , la  $p^1$  un terme  ${}^2P$ , etc.)

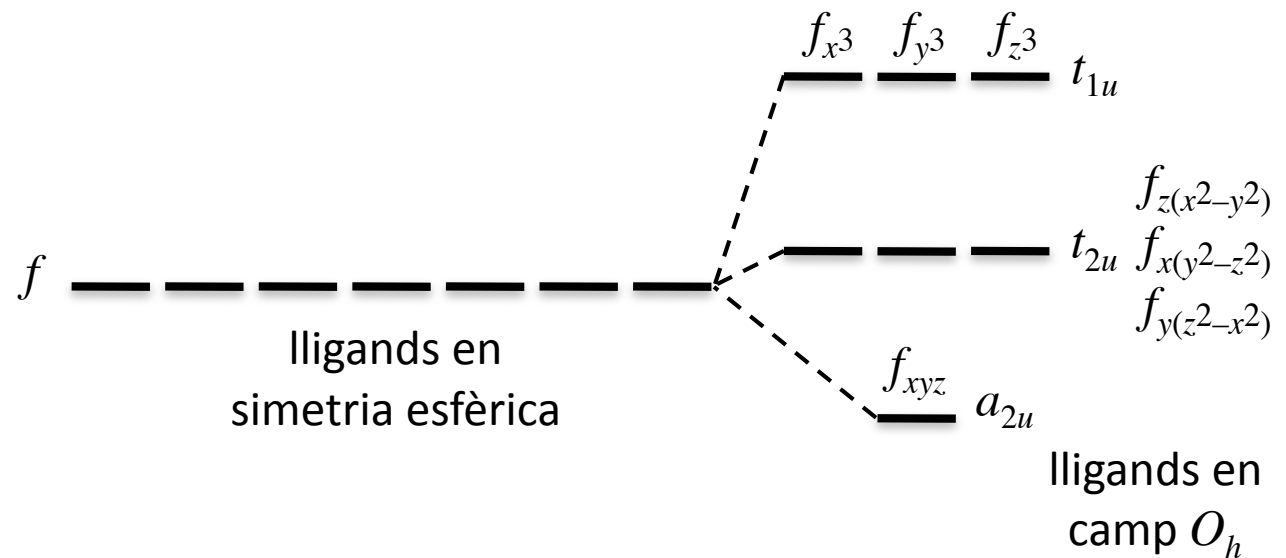
## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (11)

**CONFIGURACIÓ ELECTRÒNICA  $d^2$** : el terme fonamental és un terme  ${}^3F$ . Aquest terme es desdoblarà (com els orbitals  $f$  però amb simetria parell) en els termes  ${}^3A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$ . Més endavant mostrarem que **el terme  ${}^3T_{1g}$  és el terme fonamental**. El terme  ${}^3T_{2g}$  es troba situat a energia  $0,8\Delta_o$  i el terme  ${}^3A_{2g}$  es troba situat a energia  $1,8\Delta_o$ .

Com que el terme  $F$  deriva d'una configuració electrònica  $d^2$  i no pas d'una configuració  $f^1$ , l'ordre d'energies dels termes no ha de ser igual a l'ordre d'energies dels orbitals. En aquest cas, és l'invers.



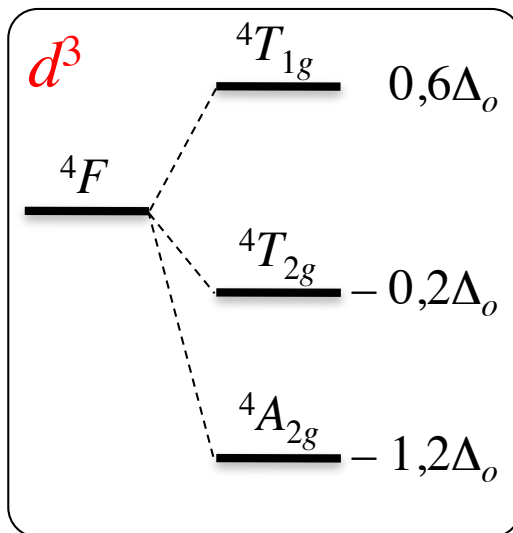
**DESDOBLAMENT DEL TERME  ${}^3F$**



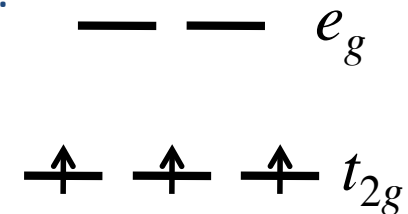
**DESDOBLAMENT DELS ORBITALS  $f$**

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (12)

**CONFIGURACIÓ ELECTRÒNICA  $d^3$** : el terme fonamental és un terme  $^4F$ . Aquest terme es desdoblarà igualment en els termes  $^4A_{2g} + ^4T_{1g} + ^4T_{2g}$ . **L'ordre d'energies està invertit respecte al cas  $d^2$**  (tenim dos buits: hi manquen dos electrons per tenir la capa semiplena) i ara **el terme  $^4A_{2g}$  és el terme fonamental**. El terme  $^4T_{2g}$  es troba situat a energia  $\Delta_o$  i el terme  $^4T_{1g}$  es troba situat a energia  $1,8\Delta_o$ .



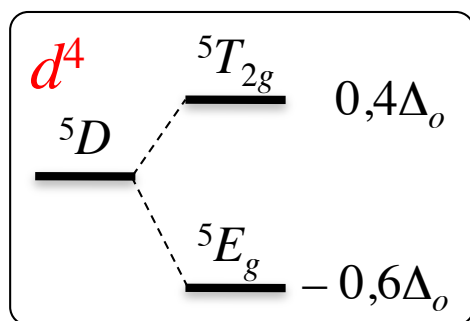
El desdoblament dels termes és coherent amb el límit del camp fort. En efecte, la configuració electrònica  $(t_{2g})^3$  ha de ser necessàriament un terme  $A$  (no degenerat), ja que només hi ha una manera de disposar els tres electrons desaparellats en la subcapa semiplena.



El càlcul de les energies en funció de  $\Delta_o$  per a aquests casos (terme fonamental  $F$ ) no és trivial com en el cas dels termes  $D$ . S'han de calcular les integrals de repulsió electrostàtica a partir de les expressions de les funcions d'ona, que són combinacions lineals de les funcions  $|M_L, M_S\rangle$ .

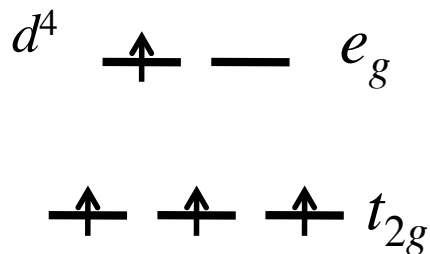
## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (13)

**CONFIGURACIÓ ELECTRÒNICA  $d^4$ :** el terme fonamental és un terme  $^5D$ , que es desdobra en els termes  $^5T_{2g}$  i  $^5E_g$ . **L'ordre d'energies estarà invertit respecte al cas  $d^1$**  (hi manca un electró per tenir la capa semiplena) i ara **el terme  $^5E_g$  serà el terme fonamental**. El terme  $^5T_{2g}$  estarà situat a energia  $\Delta_o$ .

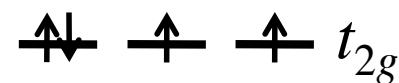
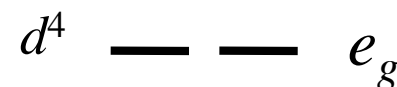


Noteu que, en el cas de la conf. electrònica  $d^1$ , el terme  $^2D$  era l'únic terme existent, mentre que ara hi són presents molts termes excitats del catió lliure que també es desdoblaran pel camp de lligands. En un camp fort, aquests termes excitats podran ser més estables i forçaran l'aparellament dels electrons.

Més endavant veurem que, en un camp fort, el terme fonamental és  $^3T_{1g}$ , que deriva del terme excitat del catió lliure  $^3H$ .



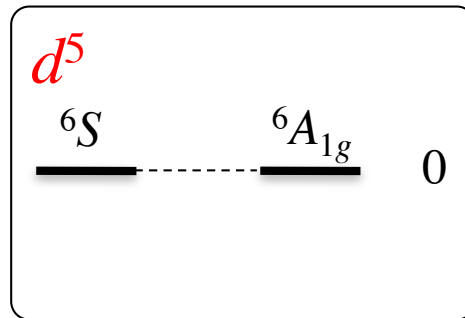
**CAMP FEBLE: terme fonamental  $^5E_g$**



**CAMP FORT: terme fonamental  $^3T_{1g}$**

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (14)

**CONFIGURACIÓ ELECTRÒNICA  $d^5$** : el terme fonamental és un terme  ${}^6S$  (capa semiplena) sense degeneració orbital. En simetria octaèdrica, es transformarà com una representació totalment simètrica i, per tant, **el terme fonamental serà el terme  ${}^6A_{1g}$** .



A partir de la conf. electrònica  $d^5$  és possible calcular els termes fonamentals de les configuracions  $d^6$ - $d^9$ . En efecte, la conf. electrònica  $d^{5+n}$  pot considerar-se com la suma de la configuració  $d^5$  més la configuració  $d^n$ . El terme fonamental de la configuració  $d^{5+n}$  serà el producte directe dels termes corresponents. Com que el producte directe de qualsevol representació per  $A_{1g}$  dóna la representació mateixa, podem dir que **els termes fonamentals de les configuracions electròniques  $d^{5+n}$  i  $d^n$  seran els mateixos**.

$$d^{5+n} = d^n$$

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (15)

Termes fonamentals de les distintes configuracions electròniques en simetria  $O_h$ :

<i>Configuració</i>	<i>Terme fonamental</i>
$d^1 (d^6)$	${}^2T_{2g} ({}^5T_{2g})$
$d^2 (d^7)$	${}^3T_{1g} ({}^4T_{1g})$
$d^3 (d^8)$	${}^4A_{2g} ({}^3A_{2g})$
$d^4 (d^9)$	${}^5E_g ({}^2E_g)$
$d^5 (d^{10})$	${}^6A_{1g} ({}^1A_{1g})$

Noteu que **la multiplicitat d'espín és diferent per a  $d^{5+n}$  i  $d^n$**  (diferent nombre d'electrons desaparellats).

En resum:

a) Els termes  $D$  derivats de les conf. electròniques  $d^1(d^6)$  i  $d^4(d^9)$  es desdoblen en dos termes  $T_{2g}$  i  $E_g$ . Per  $d^4(d^9)$ , l'ordre d'energia dels termes és l'invers del que hem calculat per a  $d^1(d^6)$ . **La inversió s'explica pel formalisme buit-electró.** Els buits estaran més estabilitzats si es dirigeixen cap als lligands (en orbitals  $e_g$ ).

b) Els termes  $F$  derivats de les conf. electròniques  $d^2(d^7)$  i  $d^3(d^8)$  es desdoblen en tres termes  $A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$ . Pel formalisme buit-electró, l'ordre d'energia dels termes derivats de  $d^3(d^8)$  serà l'invers del que hem calculat per a  $d^2(d^7)$ . **El terme  ${}^3T_{2g}$  sempre ocupa una posició central (no serà mai el terme fonamental).**

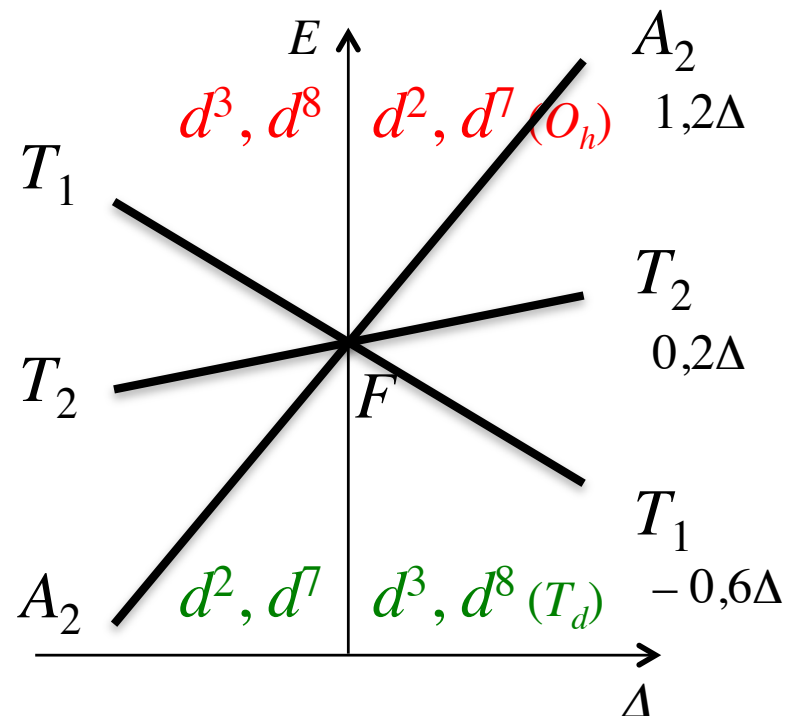
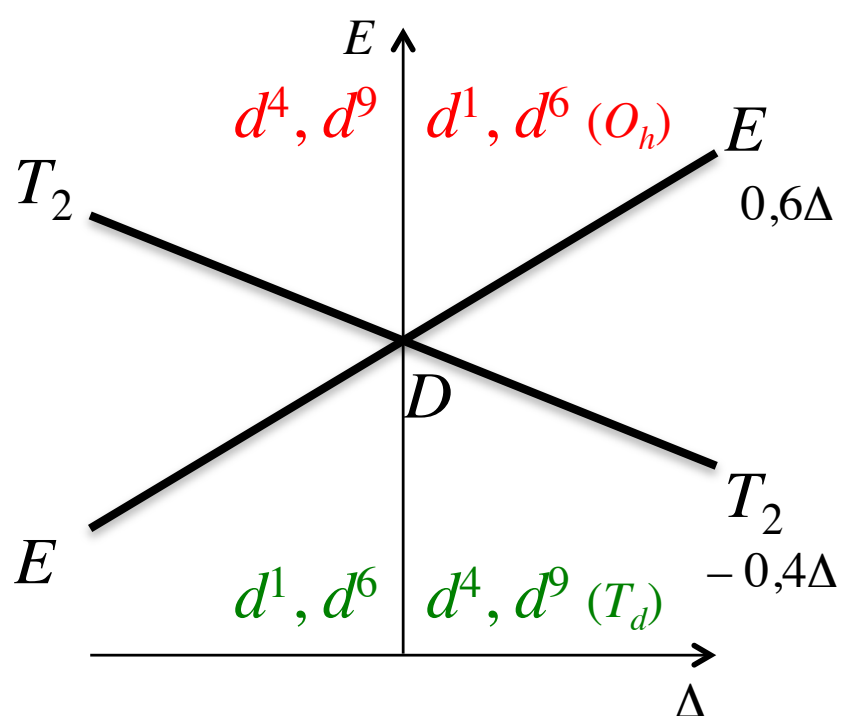
c) El terme  $S$  derivat de la conf. electrònica  $d^5$  és  ${}^6A_{1g}$ .



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (16)

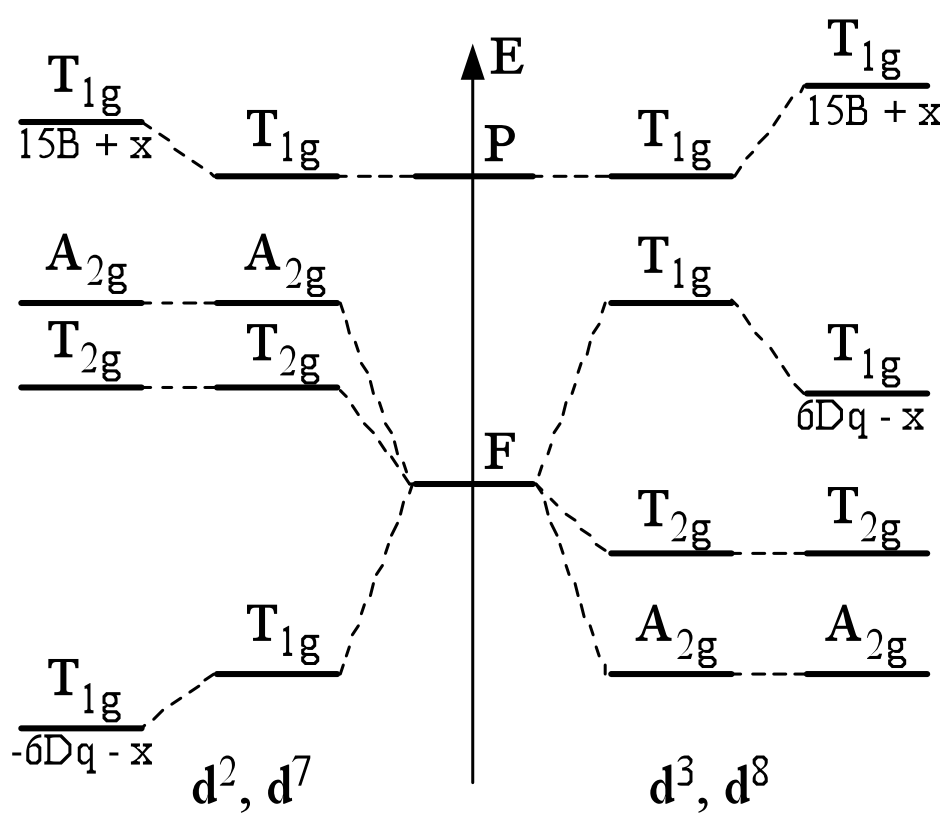
Tenint en compte les consideracions anteriors, podem recopilar els desdoblaments **en el camp feble** de tots els termes fonamentals en dues gràfiques. **Substituir electrons per buits produeix una inversió dels nivells i això és equivalent a emprar un valor de  $\Delta$  negatiu.** Les mateixes gràfiques són vàlides tant en simetria **octaèdrica** ( $\Delta_o$ ) com en **tetraèdrica** ( $\Delta_t = -(4/9) \Delta_o$ ), fet pel qual ometem el subíndex  $g$  dels termes.

Evidentment, no considerarem tampoc la multiplicitat d'espín, que sí que variarà amb la configuració electrònica.



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (17)

Considerem ara **el desdoblament dels termes excitats de la mateixa multiplicitat d'espín que el terme fonamental**. Són els termes  $P$  derivats de les conf. electròniques  $d^2(d^7)$  i  $d^3(d^8)$ . En simetria octaèdrica, aquests termes es transformen segons  $T_{1g}$  ( $T_1$  en simetria tetraèdrica) i no presenten desdoblament. Hauríem d'observar, per tant, una línia horitzontal per la funció  $E(\Delta_o)$ . Ara bé:



Els termes  $T_{1g}$  que deriven dels termes  $F$  i  $P$  del catió lliure [ $T_{1g}(F)$  i  $T_{1g}(P)$ ] tenen **la mateixa simetria i multiplicitat d'espín**. Per tant, **interaccionen i modifiquen les seues energies** (l'estat fonamental s'estabilitza i l'estat excitat es desestabilitza en una energia  $x$ ). Aquesta interacció és de segon ordre i rep el nom d'**interacció de configuracions**, perquè inclou la funció d'ona del terme excitat en el terme fonamental. **La interacció de configuracions és inversament proporcional a la diferència d'energia entre els termes.**

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (18)

Podem calcular exactament la interacció si hi apliquem la teoria de les pertorbacions. Les solucions a l'energia del sistema per la configuració electrònica  $d^2$  (també  $d^1$ ) estan donades pel determinant secular següent:

$$\begin{array}{c} | \Psi[{}^3T_{1g}(F)] \rangle \quad | \Psi[{}^3T_{1g}(P)] \rangle \\ \langle \Psi[{}^3T_{1g}(F)] | \quad \langle \Psi[{}^3T_{1g}(P)] | \end{array} \begin{vmatrix} -6Dq - E & x \\ x & 15B - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (-6Dq - E)(15B - E) = x^2$$

En el límit de camp fort, els dos termes corresponen a les configuracions electròniques  $(t_{2g})^2$  i  $(t_{2g})^1(e_g)^1$ , d'energies  $-8Dq$  i  $2Dq$ . Si substituïm els valors d'energia en l'equació i menyspreem  $B$ , hom obté l'expressió  $x = 4Dq$ . El següent pas és substituir el valor de  $x$  i resoldre l'equació de segon grau per l'energia:

$$(-6Dq - E)(15B - E) = (4Dq)^2 \Rightarrow E^2 + (6Dq - 15B)E - (90BDq + 16Dq^2) = 0$$

Les dues arrels de l'equació són:

$$E[{}^3T_{1g}(F)] = 7,5B - 3Dq - \frac{1}{2} \sqrt{100Dq^2 + 180BDq + 225B^2}$$

$$E[{}^3T_{1g}(P)] = 7,5B - 3Dq + \frac{1}{2} \sqrt{100Dq^2 + 180BDq + 225B^2}$$

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (19)

Igualment, és possible calcular l'energia del sistema per la configuració electrònica  $d^3$  (o  $d^8$ ):

$$\begin{array}{c} |\Psi[{}^4T_{1g}(F)]\rangle \quad |\Psi[{}^4T_{1g}(P)]\rangle \\ \left\langle \Psi[{}^4T_{1g}(F)] \right| \begin{vmatrix} 6Dq - E & x \\ x & 15B - E \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow (6Dq - E)(15B - E) = x^2 \\ \left\langle \Psi[{}^4T_{1g}(P)] \right| \end{array}$$

En el límit de camp fort, els dos termes corresponen a les configuracions electròniques  $(t_{2g})^2(e_g)^1$ , i  $(t_{2g})^1(e_g)^2$ , d'energies  $-2Dq$  i  $8Dq$ . Seguint el mateix procediment:

$$(6Dq - E)(15B - E) = (4Dq)^2 \Rightarrow E^2 - (6Dq + 15B)E + (90BDq - 16Dq^2) = 0$$

Les dues arrels de l'equació són ara:

$$E[{}^4T_{1g}(F)] = 7,5B + 3Dq - \frac{1}{2}\sqrt{100Dq^2 - 180BDq + 225B^2}$$

$$E[{}^4T_{1g}(P)] = 7,5B + 3Dq + \frac{1}{2}\sqrt{100Dq^2 - 180BDq + 225B^2}$$

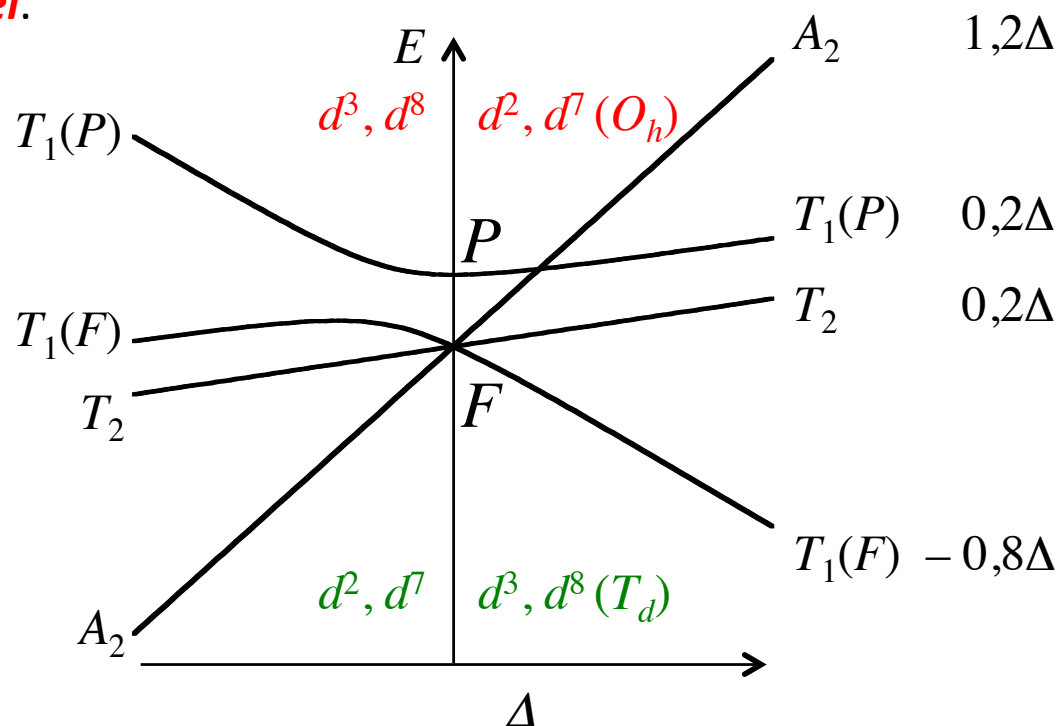
És possible obtenir també aquestes equacions simplement canviant el signe de  $Dq$  (formalisme buit-electró).

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp feble (20)

La forma quadràtica de les funcions fan que els gràfics per  $d^2(d^7)$  i  $d^3(d^8)$  ja no siguin simètrics. Tot i així, és possible representar-los en el mateix diagrama, anomenat **diagrama d'Orgel**.



L. E. Orgel  
(1927-2007)



Els valors d'energia corresponen al límit de camp fort. Els termes  $T_1(P)$  i  $T_2$  convergiran en l'infinit i, per tant, estan correlacionats amb la mateixa conf. electrònica a camp fort  $(t_{2g})^1(e_g)^1$ .

Els diagrames d'Orgel utilitzen l'aproximació del camp feble i no són capaços de predir els termes de les configuracions  $d^4-d^7$  en el camp fort.

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp fort (1)

En aquest model suposem que **el camp de lligands és més fort que les repulsions interelectròniques**. Per tant, primer, hem d'obtenir les configuracions electròniques a camp fort. En simetria octaèdrica, aquestes seran de tipus  $(t_{2g})^m(e_g)^p$  ( $m \leq 6$  tindrà un valor màxim per la configuració electrònica més estable). La taula següent recopila totes les configuracions electròniques possibles:

$d^n$	<b>Configuracions del camp fort</b>				
	Fonamental	Excitades			
$d^1$	$(t_{2g})^1$	$(e_g)^1$			
$d^2$	$(t_{2g})^2$	$(t_{2g})^1(e_g)^1$	$(e_g)^2$		
$d^3$	$(t_{2g})^3$	$(t_{2g})^2(e_g)^1$	$(t_{2g})^1(e_g)^2$	$(e_g)^3$	
$d^4$	$(t_{2g})^4$	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	$(t_{2g})^2(e_g)^2$	$(t_{2g})^1(e_g)^3$	$(e_g)^4$
$d^5$	$(t_{2g})^5$	$(t_{2g})^4(e_g)^1$	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	$(t_{2g})^2(e_g)^3$	$(t_{2g})^1(e_g)^4$
$d^6$	$(t_{2g})^6$	$(t_{2g})^5(e_g)^1$	$(t_{2g})^4(e_g)^2$	$(t_{2g})^3(e_g)^3$	$(t_{2g})^2(e_g)^4$
$d^7$	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	$(t_{2g})^4(e_g)^3$	$(t_{2g})^3(e_g)^4$	
$d^8$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	$(t_{2g})^5(e_g)^3$	$(t_{2g})^4(e_g)^4$		
$d^9$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	$(t_{2g})^5(e_g)^4$			

Si substituïm electrons per buits, les configuracions d'un catió  $d^n$  són les mateixes que les d'un catió  $d^{10-n}$ .

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp fort (2)

Si considerem que l'energia dels orbitals  $t_{2g}$  és  $-0,4\Delta$  i l'energia dels orbitals  $e_g$  és  $0,6\Delta$ , l'energia de cada configuració electrònica  $(t_{2g})^m(e_g)^p$  serà:  **$E = (-0,4m+0,6p)\Delta$**

Ex.: configuració electrònica  $d^2$ . Tindrem tres configuracions d'energies:

$$E[(t_{2g})^2] = -0,4 \cdot 2\Delta = -0,8\Delta$$

$$E[(t_{2g})^1(e_g)^1] = -0,4\Delta + 0,6\Delta = 0,2\Delta$$

$$E[(e_g)^2] = 0,6 \cdot 2\Delta = 1,2\Delta$$

El pas següent és introduir les repulsions interelectròniques per determinar-ne els termes energètics a camp fort. El mètode consisteix a **determinar el producte directe de les representacions irreductibles de cada configuració en la simetria corresponent**.

**En un sistema polieletrònic, qualsevol propietat del sistema s'expressa com el producte directe de les representacions irreductibles (espècies de simetria) de cada electró.**

Equival a multiplicar les funcions d'ona. Ja hem vist productes directes quan hem parlat de probabilitat de transició. **Una transició electrònica, en general, estarà permesa si el producte directe de les espècies de simetria dels estats fonamental i excitat conté la representació d'alguna de les coordenades  $(x, y, z)$ .** Només en aquests casos s'obté una funció parell quan multipliquem per l'operador moment dipolar.

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp fort (3)

*El producte directe de dues representacions es calcula multiplicant, un a un, els seus caràcters. És commutatiu:*

$$\chi(\Gamma_A \times \Gamma_B)_i = \chi(\Gamma_A)_i \cdot \chi(\Gamma_B)_i = \chi(\Gamma_B)_i \cdot \chi(\Gamma_A)_i = \chi(\Gamma_B \times \Gamma_A)_i$$

El resultat serà una altra representació que podrà ser irreductible o reductible (caldrà, doncs, reduir-la a suma de representacions irreductibles).

Encara que hi ha taules de productes directes, el càlcul pot simplificar-se aplicant certes regles:

*El producte de les dimensions de les dues representacions és igual a la suma de les dimensions de les representacions irreductibles resultants.*

*El producte de dues representacions de la mateixa paritat respecte a un element de simetria serà parell. Si les paritats són diferents, el producte serà imparell.* Així:

<i>Tots els grups*</i>	$A(g) (\prime) (1)$	$B(u) (\prime\prime) (2)$
$A(g) (\prime) (1)$	$A(g) (\prime) (1)$	$B(u) (\prime\prime) (2)$
$B(u) (\prime\prime) (2)$	$A(g) (\prime) (1)$	

\* Els subíndexs 1 i 2 corresponen a representacions de tipus A o B. En el cas dels grups  $D_2$  i  $D_{2h}$ , les regles del producte són:  $1 \times 2 = 3$ ,  $2 \times 3 = 1$  i  $1 \times 3 = 2$ .



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp fort (4)

El producte directe de representacions doblement o triplement degenerades (de tipus  $E$  o  $T$ ) dóna representacions reductibles. Segueixen les regles següents:

1. En els grups  $C_n, C_{nv}, C_{nh}, D_n, D_{nh}, D_{nd}$  ( $n = 3$  o  $6$ , excepte el  $D_{6d}$ ) i  $S_6$  els productes de les representacions de tipus  $E$  són:

	$E_1$	$E_2$
$E_1$	$A_1 + [A_2] + E_2$	$B_1 + B_2 + E_1$
$E_2$		$A_1 + [A_2] + E_2$

2. En els grups  $C_4, C_{4v}, C_{4h}, D_4, D_{4h}, D_{2d}$  i  $S_4$ :  $E \times E = A_1 + [A_2] + B_1 + B_2$

3. En els grups  $T_d$  i  $O_h$ , els productes de les representacions degenerades són:

	$E$	$T_1$	$T_2$
$E$	$A_1 + [A_2] + E$	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$
$T_1$		$A_1 + E + [T_1] + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$
$T_2$			$A_1 + E + [T_1] + T_2$

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp fort (5)

Quan en les taules de caràcters dels grups anteriors no apareixen subíndexs, s'entén que:  $A_1 = A_2 = A$  ;  $B_1 = B_2 = B$  ;  $E_1 = E_2 = E$ .

Els termes que hi apareixen **entre claudàtors** (signes [ ]) corresponen a **funcions d'ona** (part orbital) **antisimètriques respecte al bescanvi de dos electrons**.

Per calcular els termes de les diferents configuracions:

1. **Només es consideren els orbitals parcialment ocupats.**
2. Si hi ha un **únic electró** en els orbitals  $t_{2g}$  o  $e_g$ , **la simetria del terme serà la mateixa que la de l'orbital** i la multiplicitat d'espín serà 2. En resultarà un terme  ${}^2T_{2g}$  (o  ${}^2E_g$ ).
3. Si hi ha **dos electrons** en els orbitals  $t_{2g}$  o  $e_g$ , hem de fer el **producte directe** corresponent. Ex: dos electrons en els orbitals  $t_{2g}$ :  $T_{2g} \times T_{2g} = A_{1g} + E_g + [T_{1g}] + T_{2g}$ .
4. La part d'espín pot ser **simètrica** ( $S = 1/2 + 1/2 = 1$ ;  $2S+1 = 3$ : els **dos electrons amb els espins paral·lels**) o **antisimètrica** ( $S = 1/2 - 1/2 = 0$ ;  $2S+1 = 1$ : els **dos electrons amb els espins antiparal·lels**).

Els electrons són fermions i han de respectar el **principi d'asimetria de Pauli**: només podem **combinar la funció simètrica d'espín (triplet)** amb el terme antisimètric  $T_{1g}$  i la funció antisimètrica d'espín (**singlet**) amb els termes simètrics  $A_{1g}$ ,  $E_g$  i  $T_{2g}$ .

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp fort (6)

Per tant:  ${}^2T_{2g} \times {}^2T_{2g} = {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g}$ . Noteu que la degeneració total ( $1 \times 1 + 1 \times 2 + 3 \times 3 + 1 \times 3 = 15$ ) és igual al nombre de microestats de la conf.  $(t_{2g})^2$  ( $6 \times 5/2$ ).

Un altre exemple: configuració electrònica  $(e_g)^2$ :  $E_g \times E_g = A_{1g} + [A_{2g}] + E_g$

Hom combina la funció simètrica d'espín (**triplet**) amb el terme antisimètric  $A_{2g}$  i la funció antisimètrica d'espín (**singlet**) amb els termes simètrics  $A_{1g}$  i  $E_g$ .

Per tant:  $E_g \times E_g = {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^3A_{2g}$ . De nou, la degeneració total ( $1 \times 1 + 1 \times 2 + 3 \times 1 = 6$ ) és igual al nombre de microestats de la configuració  $(e_g)^2$  ( $4 \times 3/2$ ).

#### 4. *Quan es tracta d'electrons desaparellats en orbitals de diferent simetria, es calculen separatament els termes de cada grup d'orbitals i després es fa el producte directe.*

Pel que fa a la part d'espín, hem de considerar sense restriccions (**no es trenca mai el principi d'asimetria perquè els electrons estan en orbitals diferents**) que l'espín resultant del producte  $S_A \times S_B = S_A + S_B, S_A + S_B - 1, \dots, |S_A - S_B|$ .

Ex: conf. electrònica  $(t_{2g})^1(e_g)^1$ :  ${}^2T_{2g} \times {}^2E_g = {}^{2S+1}T_{1g} + {}^{2S+1}T_{2g}$ .  $S = S_A \times S_B = 1, 0$ . Per tant, quatre termes són possibles:  ${}^2T_{2g} \times {}^2T_{2g} = {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$ .

**La degeneració total del sistema** ( $1 \times 3 + 1 \times 3 + 3 \times 3 + 3 \times 3 = 24$ ) és igual al nombre de microestats de la configuració electrònica  $(t_{2g})^1(e_g)^1$  ( $6 \times 4$ ).

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp fort (7)

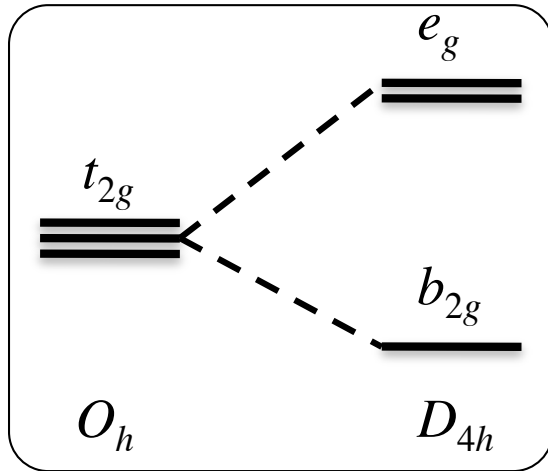
5. **Quan es tracta de  $m$  electrons en  $m$  orbitals degenerats, hom utilitza el mètode de la simetria decreixent.** Pel que fa a la part d'espín, considerarem l'acoblament d'espín (ex: 3 electrons donaran valors de  $S = 3/2, 1/2$ ; 4 electrons donaran valors de  $S = 2, 1, 0...$ ) però amb les restriccions derivades del **principi d'asimetria**.

### Mètode de la simetria decreixent

Suposem que tenim una configuració electrònica  $(t_{2g})^3$ . Podríem pensar que els termes derivats d'aquesta configuració estan donats pel producte  $T_{2g} \times T_{2g} \times T_{2g}$ . Noteu, però, que la degeneració orbital d'aquest producte és  $3 \times 3 \times 3 = 27$ , mentre que el nombre de microestats ha de ser inferior, **ja que no podem posar tres electrons en el mateix orbital**.

El mètode de la simetria decreixent ens ajuda a discriminar aquestes "falses configuracions". Es tracta de **reduir la simetria del sistema** per simplificar-ne el problema. En el nostre exemple, si reduïm la simetria de  $O_h$  a  $D_{4h}$ , trenquem la degeneració dels orbitals  $t_{2g}$  en un de simetria  $b_{2g}$  (de menor energia) i dos de simetria  $e_g$ .

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp fort (8)



La configuració electrònica fonamental serà ara  $(b_{2g})^2(e_g)^1$  i donarà un terme  ${}^2E_g$  (l'orbital  $b_{2g}$  es troba ple i no computa). Les configuracions excitades seran  $(b_{2g})^1(e_g)^2$  i  $(e_g)^3$ . La configuració  $(e_g)^3$  donarà un terme  ${}^2E_g$  (pel formalisme electró-buit, aquesta configuració és equivalent a  $(e_g)^1$ ).

Els termes de la configuració  $(b_{2g})^1(e_g)^2$  estan donats pel producte directe  ${}^2B_{2g} \times \{{}^2E_g \times {}^2E_g\}$ .

${}^2B_{2g} \times \{{}^2E_g \times {}^2E_g\} = {}^2B_{2g} \times \{{}^1A_{1g} + {}^3A_{2g} + {}^1B_{1g} + {}^1B_{2g}\}$  (hem tingut en compte que  $A_{2g}$  és l'únic terme antisimètric respecte al bescanvi de dos electrons).

$$= {}^2B_{2g} \times {}^1A_{1g} + {}^2B_{2g} \times {}^3A_{2g} + {}^2B_{2g} \times {}^1B_{1g} + {}^2B_{2g} \times {}^1B_{2g} = {}^2B_{2g} + {}^4B_{1g} + {}^2B_{1g} + {}^2A_{2g} + {}^2A_{1g}.$$

Finalment, haurem de correlacionar els termes en simetria  $D_{4h}$  amb els termes corresponents en el camp octaèdric mitjançant la **taula de correlació** (pàgina 24).

$${}^4B_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g} \quad {}^2B_{1g} \not\longrightarrow {}^2A_{2g} \quad (\text{terme } A_{2g} \text{ és antisimètric})$$

$${}^2B_{1g} + {}^2A_{1g} \longrightarrow {}^2E_{2g}$$

$${}^2A_{2g} + {}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{1g}$$

$${}^2B_{2g} + {}^2E_g \longrightarrow {}^2T_{2g}$$

degeneració total:  $4 \times 1 + 2 \times 2 + 2 \times 3 + 2 \times 3 = 20$

nombre de microestats:  $6 \times 5/2 \times 4/3 = 20$

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp fort (9)

És possible calcular així tots els termes energètics provinents de totes les configuracions de **camp fort** (**fonamental** i excitades). Per als ions de configuracions electròniques  $d^1$ ,  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^8$  i  $d^9$ , els **termes fonamentals** són els mateixos que a camp feble:

<i>Configuració electrònica</i>		<i>Termes energètics</i>	
Íon lliure	Simetria $O_h$		
$d^1, d^9$	$(e_g)^1$	$(t_{2g})^6(e_g)^3$	${}^2E_g$
	$(t_{2g})^1$	$(t_{2g})^5(e_g)^4$	${}^2T_{2g}$
$d^2, d^8$	$(e_g)^2$	$(t_{2g})^6(e_g)^2$	${}^3A_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g$
	$(t_{2g})^1(e_g)^1$	$(t_{2g})^5(e_g)^3$	${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$
	$(t_{2g})^2$	$(t_{2g})^4(e_g)^4$	${}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}$
$d^3, d^7$	$(e_g)^3$	$(t_{2g})^6(e_g)^1$	${}^2E_g$
	$(t_{2g})^1(e_g)^2$	$(t_{2g})^5(e_g)^2$	${}^4T_{1g}, 2 {}^2T_{1g}, 2 {}^2T_{2g}$
	$(t_{2g})^2(e_g)^1$	$(t_{2g})^4(e_g)^3$	${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{2g}, 2 {}^2T_{1g}, 2 {}^2T_{2g}, 2 {}^2E_g, {}^2A_{1g}$
	$(t_{2g})^3$	$(t_{2g})^3(e_g)^4$	${}^4A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp fort (10)

En canvi, per als ions  $d^7$ , els termes fonamentals a camp feble ( ${}^4T_{1g}$ ) i a camp fort ( ${}^2E_g$ ) són diferents. El mateix passa amb els ions de configuracions electròniques  $d^4$ ,  $d^5$  i  $d^6$ :

Configuració electrònica		Termes energètics
Íon lliure	Simetria $O_h$	
	$(e_g)^4$	$(t_{2g})^6$ ${}^1A_{1g}$
	$(t_{2g})^1(e_g)^3$	${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$
$d^4, d^6$	$(t_{2g})^2(e_g)^2$	${}^5T_{2g}, {}^3E_g, 3 {}^3T_{1g}, 2 {}^3T_{2g}, 2 {}^1A_{1g}, {}^1A_{2g}, 3 {}^1E_g, {}^1T_{1g}, 3 {}^1T_{2g}, {}^3A_{2g}$
	$(t_{2g})^3(e_g)^1$	${}^5E_g, {}^3A_{1g}, {}^3A_{2g}, 2 {}^3E_g, 2 {}^3T_{1g}, 2 {}^3T_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1A_{2g}, {}^1E_g, 2 {}^1T_{1g}, 2 {}^1T_{2g}$
	$(t_{2g})^4$	$(t_{2g})^2(e_g)^4$ ${}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}$
	$(t_{2g})^3(e_g)^2$	${}^6A_{1g}, {}^4T_{1g}, {}^4A_{2g}, 2 {}^4E_g, {}^4A_{1g}, {}^4T_{2g}, 2 {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, 3 {}^2E_g, 4 {}^2T_{1g}, 4 {}^2T_{2g}$
$d^5$	$(t_{2g})^4(e_g)^1$	${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, 2 {}^2E_g, 2 {}^2T_{1g}, 2 {}^2T_{2g}$
	$(t_{2g})^5$	$(t_{2g})^1(e_g)^4$ ${}^2T_{2g}$

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Aproximació del camp fort (11)

*Els termes fonamentals a camp fort seran els de màxima multiplicitat, però tenint en compte que les configuracions electròniques són de tipus  $(t_{2g})^m(e_g)^p$  (amb valors màxims de  $m \leq 6$ ).*

Per als **ions  $d^4$** , la configuració electrònica a camp fort és  $(t_{2g})^4$ . Tenim dos electrons desaparellats en els orbitals  $t_{2g}$ . Els termes han de ser els mateixos que per la configuració  $(t_{2g})^2$ . Per tant, el terme fonamental és  ${}^3T_{1g}$ .

Per als **ions  $d^5$** , la configuració electrònica a camp fort és  $(t_{2g})^5$ . Tenim un sol electró desaparellat en els orbitals  $t_{2g}$ . Per tant, l'únic terme possible és  ${}^2T_{2g}$ .

Per als **ions  $d^6$** , la configuració electrònica a camp fort és  $(t_{2g})^6$ . Tots els electrons dels orbitals  $t_{2g}$  estan aparellats. El terme fonamental és totalment simètric  ${}^1A_{1g}$ .

Per als **ions  $d^7$** , la configuració electrònica a camp fort és  $(t_{2g})^6(e_g)^1$ . Tenim un sol electró desaparellat en els orbitals  $e_g$ . Per tant, l'únic terme possible és  ${}^2E_g$ .



# Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació

## Aproximació del camp fort (12)

La taula següent dóna els termes fonamentals a camp feble i a camp fort per a les diferents configuracions electròniques:

<b>Camp feble</b>	<i>d<sup>n</sup></i>		<i>Camp fort</i>		<b>Camp fort</b>
	Terme fonamental ió lliure	Terme fonamental complex	Configuració	Terme fonamental	
<div style="text-align: center; margin-bottom: 20px;">                  repulsions e<sup>-</sup>-e<sup>-</sup> </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 20px;">                  camp de lligands             </div>	<i>d</i> <sup>1</sup>	<i>2T</i> <sub>2g</sub>	<i>(t</i> <sub>2g</sub> <i>)</i> <sup>1</sup>	<i>2T</i> <sub>2g</sub>	<div style="text-align: center; margin-bottom: 20px;">                  repulsions e<sup>-</sup>-e<sup>-</sup> </div> <div style="text-align: center; margin-bottom: 20px;">                  camp de lligands             </div>
	<i>d</i> <sup>2</sup>	<i>3T</i> <sub>1g</sub>	<i>(t</i> <sub>2g</sub> <i>)</i> <sup>2</sup>	<i>3T</i> <sub>1g</sub>	
	<i>d</i> <sup>3</sup>	<i>4A</i> <sub>2g</sub>	<i>(t</i> <sub>2g</sub> <i>)</i> <sup>3</sup>	<i>4A</i> <sub>2g</sub>	
	<i>d</i> <sup>4</sup>	<i>5E</i> <sub>g</sub>	<i>(t</i> <sub>2g</sub> <i>)</i> <sup>4</sup>	<i>3T</i> <sub>1g</sub>	
	<i>d</i> <sup>5</sup>	<i>6A</i> <sub>1g</sub>	<i>(t</i> <sub>2g</sub> <i>)</i> <sup>5</sup>	<i>2T</i> <sub>2g</sub>	
	<i>d</i> <sup>6</sup>	<i>5T</i> <sub>2g</sub>	<i>(t</i> <sub>2g</sub> <i>)</i> <sup>6</sup>	<i>1A</i> <sub>1g</sub>	
	<i>d</i> <sup>7</sup>	<i>4T</i> <sub>1g</sub>	<i>(t</i> <sub>2g</sub> <i>)</i> <sup>6</sup> <i>(e</i> <sub>g</sub> <i>)</i> <sup>1</sup>	<i>2E</i> <sub>g</sub>	
	<i>d</i> <sup>8</sup>	<i>3A</i> <sub>2g</sub>	<i>(t</i> <sub>2g</sub> <i>)</i> <sup>6</sup> <i>(e</i> <sub>g</sub> <i>)</i> <sup>2</sup>	<i>3A</i> <sub>2g</sub>	
	<i>d</i> <sup>9</sup>	<i>2E</i> <sub>g</sub>	<i>(t</i> <sub>2g</sub> <i>)</i> <sup>6</sup> <i>(e</i> <sub>g</sub> <i>)</i> <sup>3</sup>	<i>2E</i> <sub>g</sub>	

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Diagrames de correlació (1)

*En la majoria dels complexos l'energia associada a les repulsions interelectròniques és del mateix ordre de magnitud que el camp de lligands. Per tant, en un cas real estem en una situació intermèdia entre les dues aproximacions.*

Ja hem vist en el capítol dedicat a la interacció espín-òrbita que la millor manera de tractar la situació intermèdia, en què els acoblaments  $L-S$  i  $J-J$  són del mateix ordre de magnitud, era establir un diagrama de correlació entre els dos casos extrems (acoblament  $L-S$  pur i acoblament  $J-J$  pur).

Hem de construir, per tant, diagrames de correlació entre els termes a camp feble i els termes a camp fort, i calcular l'energia d'aquests termes en les dues aproximacions.

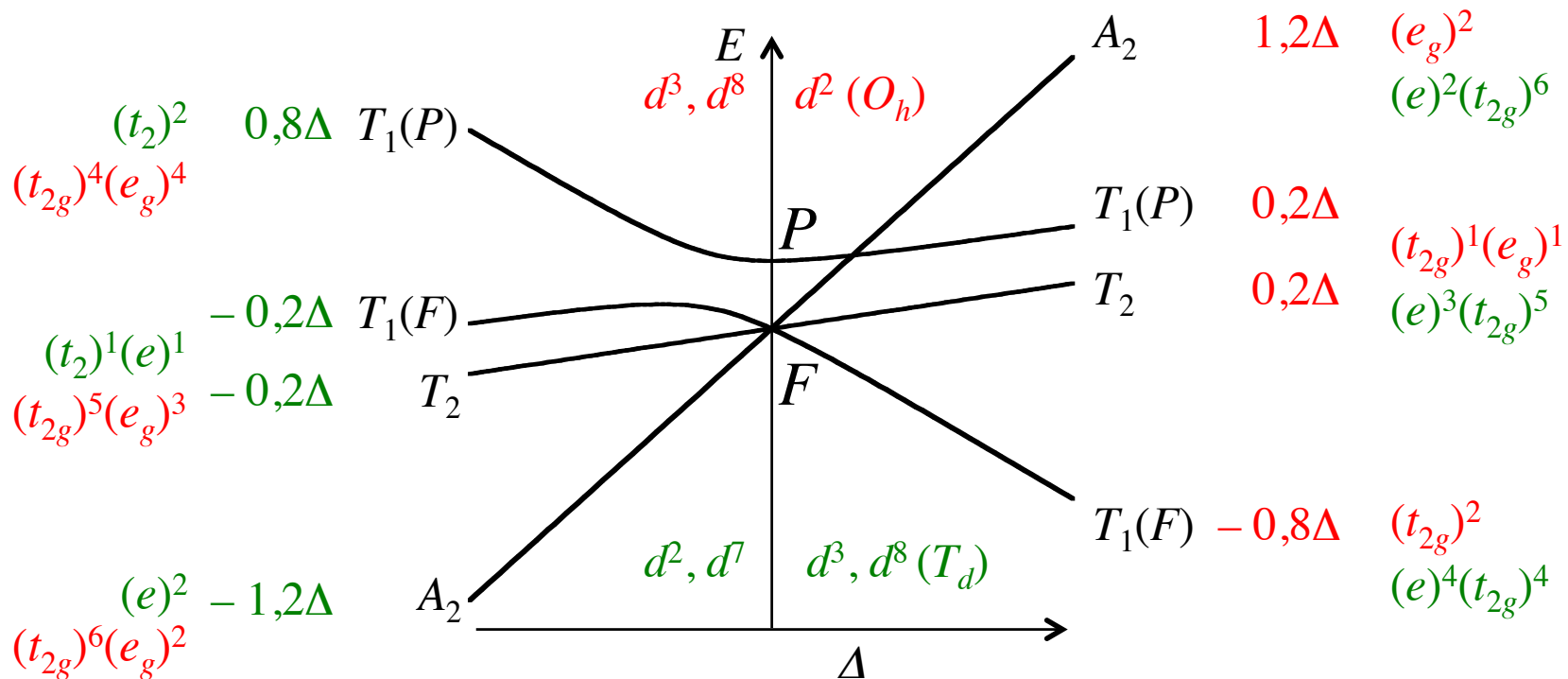
Evidentment, **els termes que hom obté amb una o l'altra aproximació han de ser els mateixos. Només variarà el seu ordre d'energia relatiu** (per exemple, el terme fonamental de les configuracions  $d^4$  a  $d^7$  en camp fort és diferent al del camp feble).

Ex: configuració electrònica  $d^2$ , amb un total de 45 microestats ( $10 \times 9/2$ ):

A camp feble, aquesta configuració dóna els termes  ${}^3F$ ,  ${}^3P$ ,  ${}^1G$ ,  ${}^1D$  i  ${}^1S$  (pàgina 16). En principi, hauríem de conèixer els paràmetres de Racah per calcular l'ordre energètic d'aquests termes. Si només considerem els termes de màxima multiplicitat d'espín, tindrem el **diagrama d'Orgel** ja conegut:

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Diagrames de correlació. Orgel (2)

A camp feble,  $\Delta \approx 0$ , els termes  $T_1(F)$ ,  $T_2$  i  $A_2$  tenen, respectivament, energies  $-0,6\Delta$ ,  $-0,2\Delta$  i  $1,2\Delta$ . Aquestes energies es veuen modificades en un camp no nul per la **interacció de configuracions**. En el límit de camp fort,  $\Delta \approx \infty$ , l'energia dels termes és la indicada en la figura següent. Deliberadament, s'ha omès la conf.  $d^7 (O_h)$  (*vide infra*).



Com que l'energia dels termes a camp fort també s'expressa segons  $E = (-0,4m + 0,6p)\Delta$ , és possible correlacionar els termes del complex amb les configuracions electròniques a camp fort.

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Diagrames de correlació (3)

Inversament, podríem partir de les energies dels termes a camp fort **que no es veuen afectats per la interacció de configuracions**  $T_2 (0,2\Delta)$  i  $A_2 (1,2\Delta)$  per calcular, a camp feble, l'energia del terme  $T_1(F)$ .

$$-3E[T_1(F)] = 1,2\Delta + 3 \cdot 0,2\Delta \quad \longrightarrow \quad E[T_1(F)] = (-0,6\Delta)$$

Això implica que el terme  $T_1(F)$  s'estabilitza en una energia igual a  $0,2\Delta$ , que ha de ser exactament igual a l'energia de desestabilització de  $T_1(P)$ . Per això,  $E[T_1(P)] = (0,2\Delta)$

Quina és l'ocupació dels orbitals  $d$  en un catió de configuració electrònica  $d^2$  a camp feble?

L'estat fonamental és  $T_1(F)$  i  $E[T_1(F)] = (-0,6\Delta)$ . Si considerem  $E = (-0,4m+0,6p)\Delta$ , amb  $m$  variable i  $m+p = 2$ :

$$-0,6\Delta = [-0,4m+0,6(2-m)]\Delta = (1,2-m)\Delta \quad \longrightarrow \quad m = 1,8; p = 0,2.$$

La configuració electrònica d'un catió  $d^2$  a camp feble és  $(t_{2g})^{1,8}(e_g)^{0,2}$ . Significa que les repulsions interelectròniques fan que un 10% de la densitat electrònica es trobe deslocalitzada en els orbitals  $e_g$ , en què la repulsió és menor.

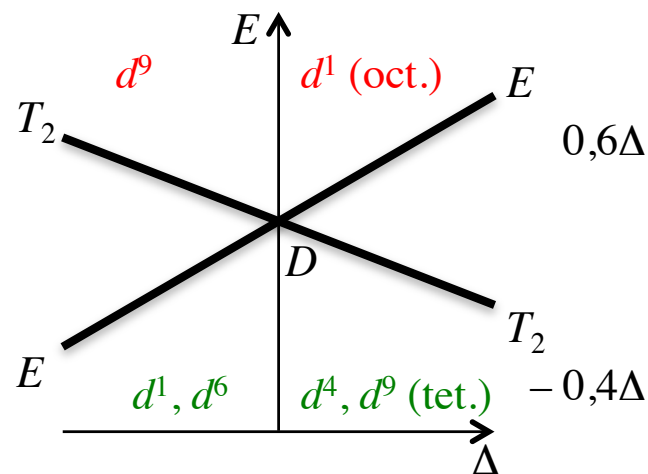
## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Diagrames de correlació. Orgel (4)

Els diagrames d'Orgel només contenen els termes de màxima multiplicitat d'espín a camp feble. Són molt utilitzats en simetria tetraèdrica, ja que no hi ha canvi de multiplicitat (els complexos són sempre d'espín alt). No són vàlids per explicar els termes fonamentals de les configuracions electròniques  $d^4$  a  $d^7$  en camp octaèdric fort. Aquests termes contenen més electrons aparellats i, per tant, tenen una multiplicitat d'espín menor. Seran termes excitats a camp feble.

Així, el terme fonamental d'un catió  $d^7$  en camp octaèdric feble ( ${}^4T_{1g}$ ) es correlaciona amb una configuració electrònica excitada  $(t_{2g})^5(e_g)^2$  a camp fort i no pas amb la configuració correcta, més estable  $(t_{2g})^6(e_g)^1$ .

Igualment, el terme fonamental d'un catió  $d^4$  en camp octaèdric feble ( ${}^5E_g$ ) es correlaciona amb una configuració electrònica excitada  $(t_{2g})^3(e_g)^1$  a camp fort i no pas amb la configuració correcta, més estable  $(t_{2g})^4$ .

En complexos octaèdrics, el diagrama d'Orgel de la pàg. 31 només és vàlid per a les configuracions  $d^1$  i  $d^9$ .



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Diagrames de correlació. Tanabe-Sugano (5)

La correlació completa passa per implicar-hi **tots els termes excitats** de l'ió lliure, desdoblar-los en el camp feble dels lligands i calcular els valors de les energies dels termes obtinguts.

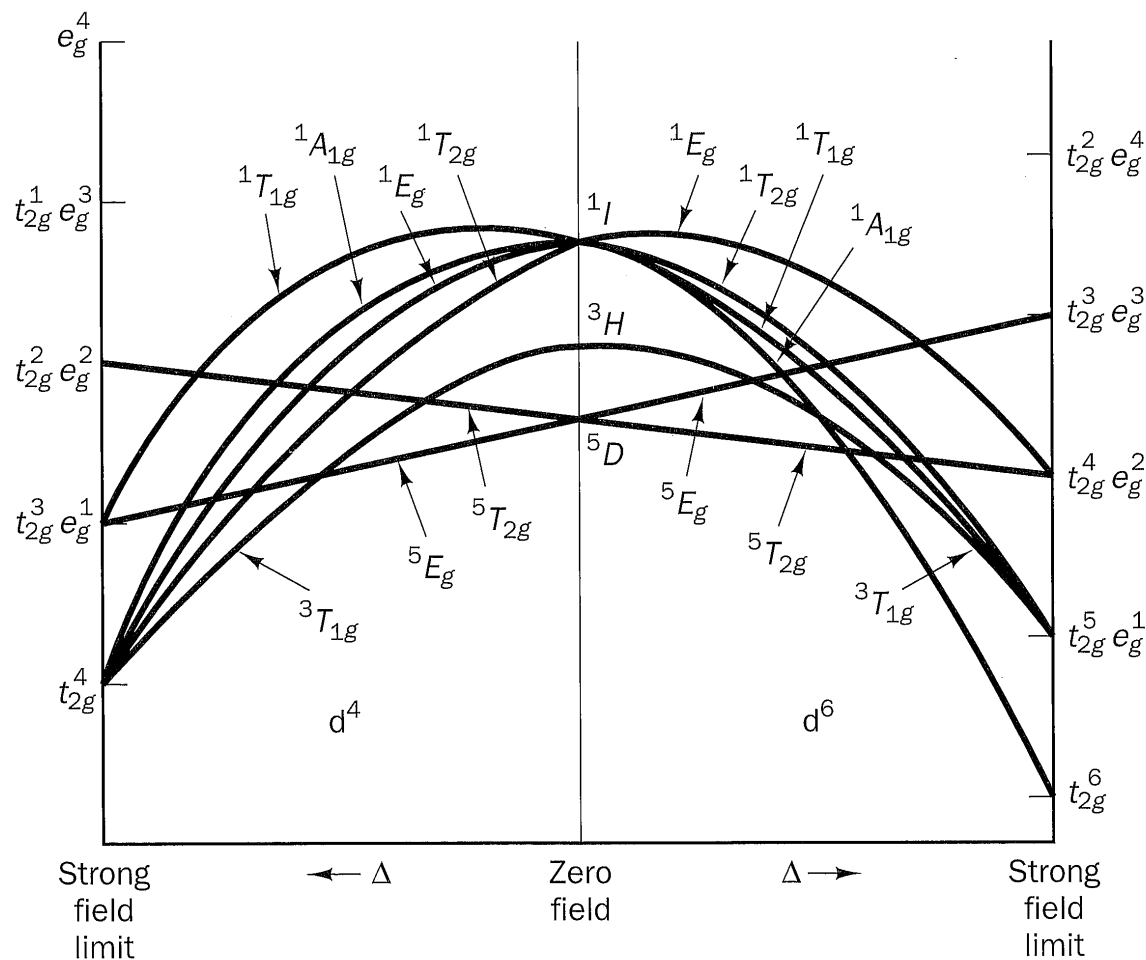
Considerem un catió  $d^4$ . El terme fonamental de l'ió lliure ( ${}^5D$ ) es desdobla en dos termes:  ${}^5E_g$  ( $E = -0,6\Delta$ ) i  ${}^5T_{2g}$  ( $E = 0,4\Delta$ ). Aquests termes es correlacionen, respectivament, amb les configuracions electròniques excitades a camp fort  $(t_{2g})^3(e_g)^1$  ( $E = -0,6\Delta$ ) i  $(t_{2g})^2(e_g)^2$  ( $E = 0,4\Delta$ ). La configuració més estable  $(t_{2g})^4$  es desdobla en quatre termes ( $T_{2g} \times T_{2g} = {}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}$ ). El terme fonamental a camp fort  ${}^3T_{1g}$  es correlaciona amb el terme  ${}^3H$  de l'ió lliure. La seua energia serà  $E = -1,6\Delta$ .

Considerem ara un catió  $d^6$ . Pel formalisme buit-electró, el terme fonamental de l'ió lliure és el mateix ( ${}^5D$ ). Ara el terme  ${}^5T_{2g}$  ( $E = -0,4\Delta$ ) és el de menor energia i  ${}^5E_g$  ( $E = 0,6\Delta$ ) és l'excitat. Aquests termes es correlacionen, respectivament, amb les configuracions electròniques excitades a camp fort  $(t_{2g})^4(e_g)^2$  ( $E = -0,4\Delta$ ) i  $(t_{2g})^3(e_g)^3$  ( $E = 0,6\Delta$ ). La configuració més estable  $(t_{2g})^6$  es transforma segons  ${}^1A_{1g}$ . El terme fonamental és un singlet i es correlaciona amb el terme  ${}^1I$  de l'ió lliure. La seua energia serà  $E = -2,4\Delta$ .

# Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació

## Diagrames de correlació. Tanabe-Sugano (6)

Podem resumir aquesta informació en un diagrama en què es representen només les energies dels termes implicats en funció de  $\Delta$ .



KETTLE, S. F. A.: *Physical Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1998.

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Diagrames de correlació. Tanabe-Sugano (7)

Per un catió  $d^7$ , el terme fonamental de l'ió lliure ( ${}^4F$ ) es desdobra en tres termes:  ${}^4T_{1g}$  ( $E = -0,6\Delta$ ),  ${}^4T_{2g}$  ( $E = 0,2\Delta$ ) i  ${}^4A_{2g}$  ( $E = 1,2\Delta$ ). Aquests termes es correlacionen, respectivament, amb les configuracions electròniques excitades a camp fort  $(t_{2g})^5(e_g)^2$  ( $E = -0,8\Delta$ ),  $(t_{2g})^4(e_g)^3$  ( $E = 0,2\Delta$ ) i  $(t_{2g})^3(e_g)^4$  ( $E = 1,2\Delta$ ). La diferència d'energia entre camp feble i camp fort del terme  ${}^4T_{1g}$  ( $\Delta E = 0,2\Delta$ ) correspon a la interacció de configuracions amb el terme  ${}^4T_{1g}(P)$  i és igual a la seua energia a camp fort. Per tant, el terme  ${}^4T_{1g}(P)$  es correlaciona també amb la configuració  $(t_{2g})^4(e_g)^3$ . La configuració més estable  $(t_{2g})^6(e_g)^1$  es transforma segons  ${}^2E_g$ . El terme fonamental és un doblet i es correlaciona amb el terme  ${}^2G$  de l'ió lliure. La seua energia serà  $E = -1,8\Delta$ .

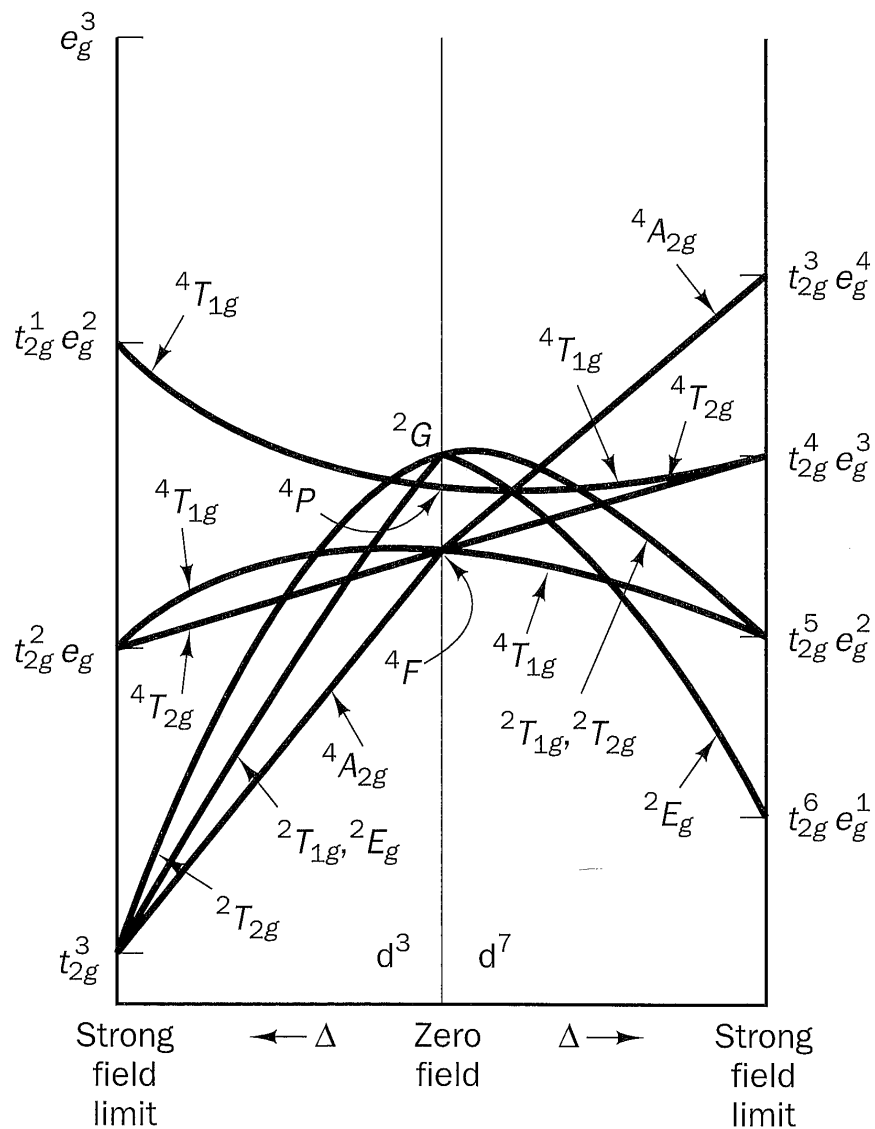
La figura següent mostra també els mateixos termes per la configuració  $d^3$ . En aquest cas no tenim canvi de multiplicitat d'espín i el terme  ${}^4A_{2g}$  ( $E = -1,2\Delta$ ) és sempre el terme fonamental. Es correlaciona amb la conf. electrònica  $(t_{2g})^3$  ( $E = -1,2\Delta$ ). Aquesta configuració, com hem vist, es desdobra en els termes  ${}^4A_{2g}$ ,  ${}^2E_g$ ,  ${}^2T_{1g}$ ,  ${}^2T_{2g}$ . El terme  ${}^4T_{2g}$  manté la seua energia ( $E = -0,2\Delta$ ) en tot l'interval, mentre que el terme  ${}^4T_{1g}$  ( $E = 0,6\Delta$  en el camp feble) interacciona amb el terme  ${}^4T_{1g}(P)$  i s'estabilitza. La seua energia és la corresponent a la configuració electrònica  $(t_{2g})^2(e_g)^1$  ( $E = -0,2\Delta$ ). La diferència d'energies entre camp feble i camp fort ( $E = 0,8\Delta$ ) correspon a l'energia del terme  ${}^4T_{1g}(P)$  a camp fort. Aquest terme, per tant, es correlaciona amb la conf.  $(t_{2g})^1(e_g)^2$ .



# Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació

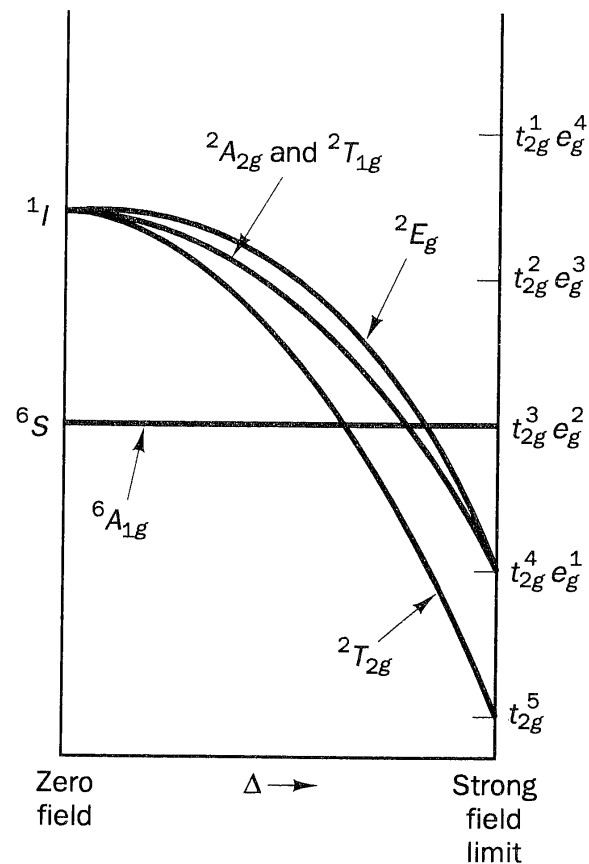
## Diagrames de correlació. Tanabe-Sugano (8)

Recollim ara el diagrama corresponent a aquestes dues configuracions:



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Diagrames de correlació. Tanabe-Sugano (9)

Per la configuració  $d^5$ , el terme fonamental de l'ió lliure ( ${}^6F$ ) es transforma segons  ${}^6A_{1g}$  i la seua energia ( $E = 0$ ) no depèn de  $\Delta$ . Es correlaciona amb la configuració electrònica excitada a camp fort  $(t_{2g})^3(e_g)^2$  ( $E = 0$ ). En canvi, la configuració més estable  $(t_{2g})^5$  ( $E = -2\Delta$ ) correspon a un terme doblet  ${}^2T_{2g}$  que es correlaciona amb el terme  ${}^2I$  de l'ió lliure.



KETTLE, S. F. A.: *Physical Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1998.

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Diagrames de correlació. Tanabe-Sugano (10)

En aquests diagrames, l'escala de  $\Delta$  va de 0 a  $\infty$ . No és, per tant, una escala lineal. Això implica que les línies que convergeixen en  $\Delta = \infty$  són, en realitat, línies paral·leles. Hi ha, però, diagrames similars en què l'escala és lineal. Són els **diagrames de Tanabe-Sugano**.

En els diagrames de Tanabe-Sugano **el zero d'energies correspon sempre a l'energia del terme fonamental**. En les configuracions  $d^4$  a  $d^7$ , hi ha un canvi en el terme fonamental i, per tant, **els diagrames de Tanabe-Sugano presenten una discontinuïtat en el punt d'encreuament dels dos termes**.

L'energia dels termes depèn de  $\Delta$  i també depèn dels paràmetres de Racah,  $B$  i  $C$ . Com que la relació  $\gamma = B/C \approx 4,5$  és aproximadament constant, **considerem només  $B$  com a paràmetre** (sovint el valor de  $\gamma = B/C$  apareix en el diagrama).

***Normalment, estem interessats en els termes fonamentals i en els termes excitats que tenen la mateixa multiplicitat d'espín i que són els implicats en els processos d'absorció electrònica.***

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Diagrames de correlació. Tanabe-Sugano (11)

És senzill veure que l'energia dels termes expressada en unitats de  $B$  depèn del quocient  $\Delta/B$ . Per una configuració  $d^2$ , hem vist que l'energia dels termes, expressada en funció de  $\Delta$ , és:

$$E[{}^3T_{1g}(F)] = 7,5B - 0,3\Delta - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 18B\Delta + 225B^2} \quad E[{}^3A_{2g}] = 1,2\Delta \quad E[{}^3T_{2g}] = 0,2\Delta$$

$$E[{}^3T_{1g}(P)] = 7,5B - 0,3\Delta + \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 18B\Delta + 225B^2}$$

Si hom pren com a energia zero l'energia del terme  ${}^4T_{1g}$  i divideix per  $B$ :

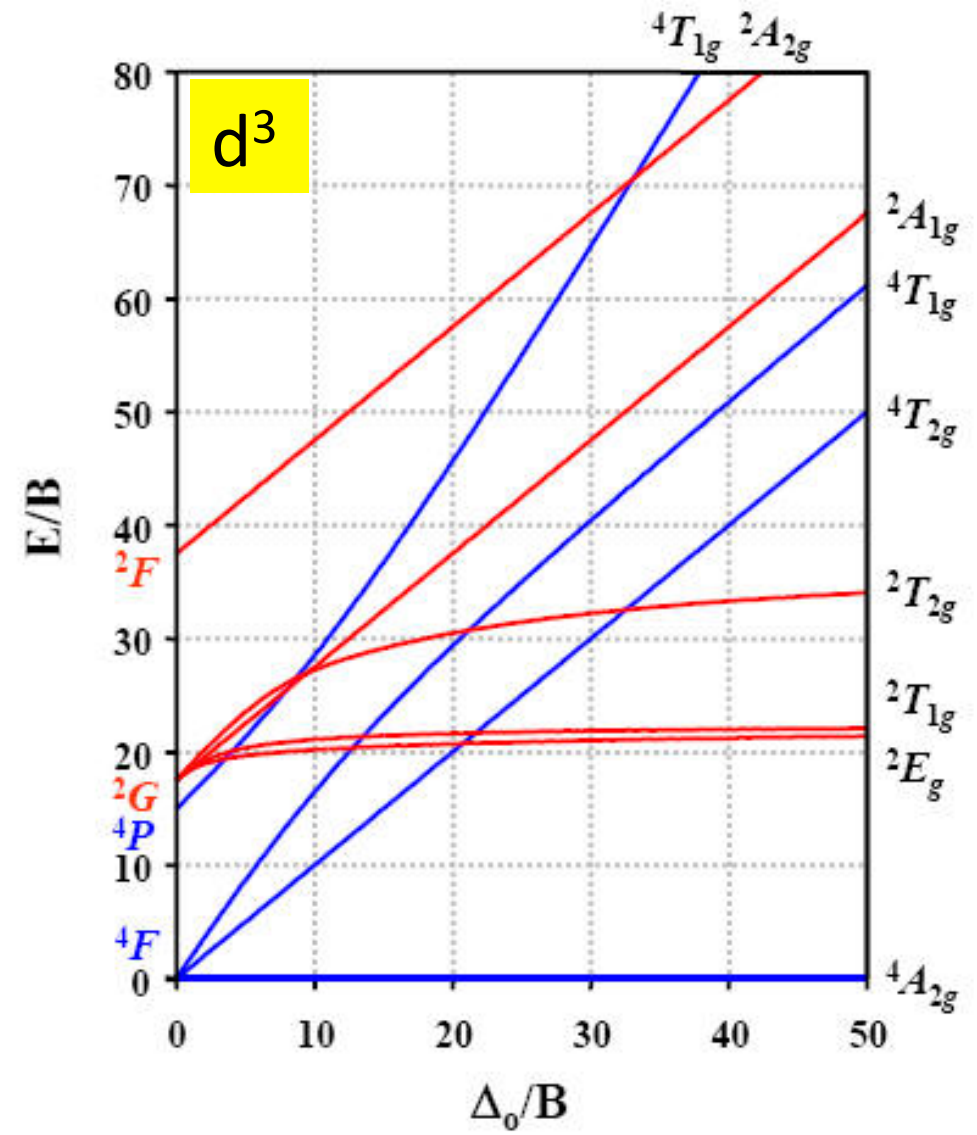
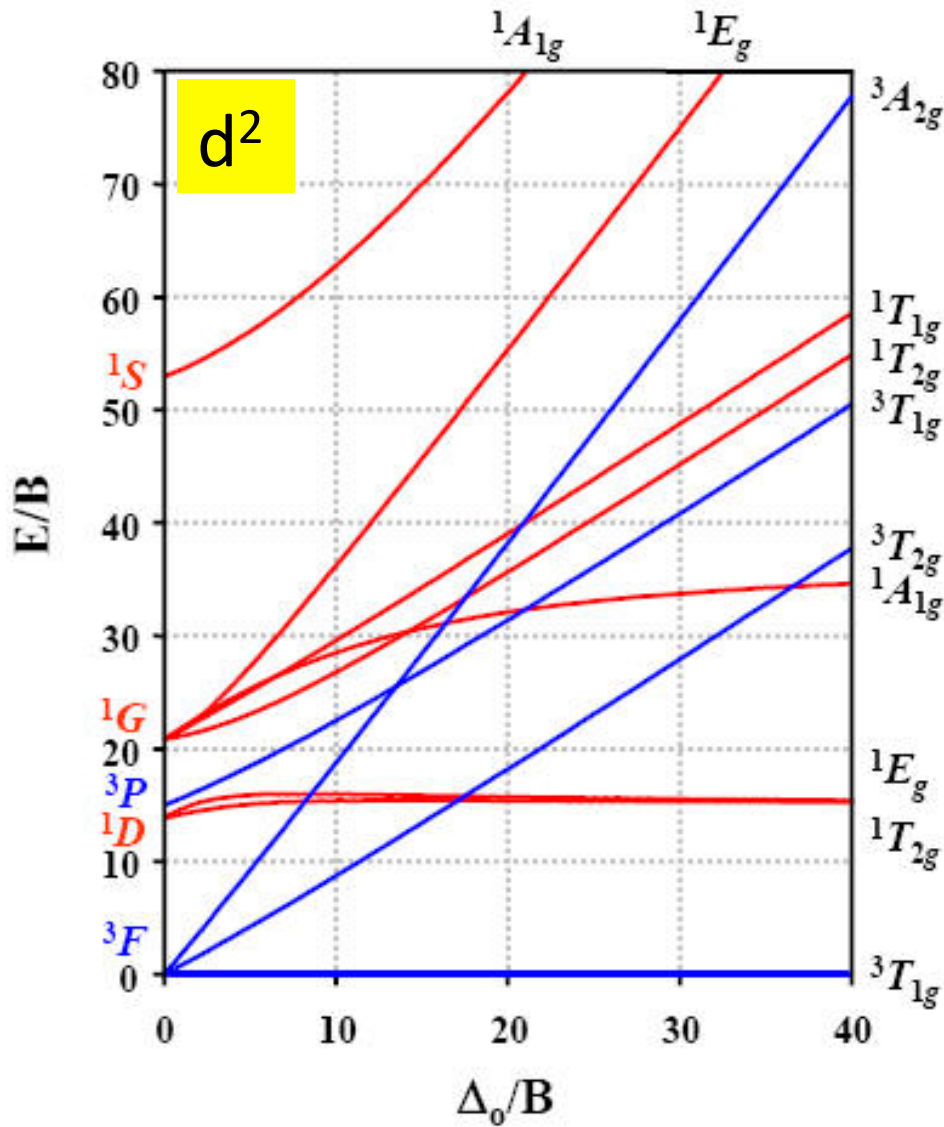
$$\frac{E[{}^3T_{1g}(F)]}{B} = 0 \quad \frac{E[{}^3A_{2g}]}{B} = -7,5 + 1,5\frac{\Delta}{B} + \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{\Delta}{B}\right)^2 + 18\frac{\Delta}{B} + 225}$$

$$\frac{E[{}^3T_{1g}(P)]}{B} = \sqrt{\left(\frac{\Delta}{B}\right)^2 + 18\frac{\Delta}{B} + 225} \quad \frac{E[{}^3T_{2g}]}{B} = -7,5 + 0,5\frac{\Delta}{B} + \frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{\Delta}{B}\right)^2 + 18\frac{\Delta}{B} + 225}$$

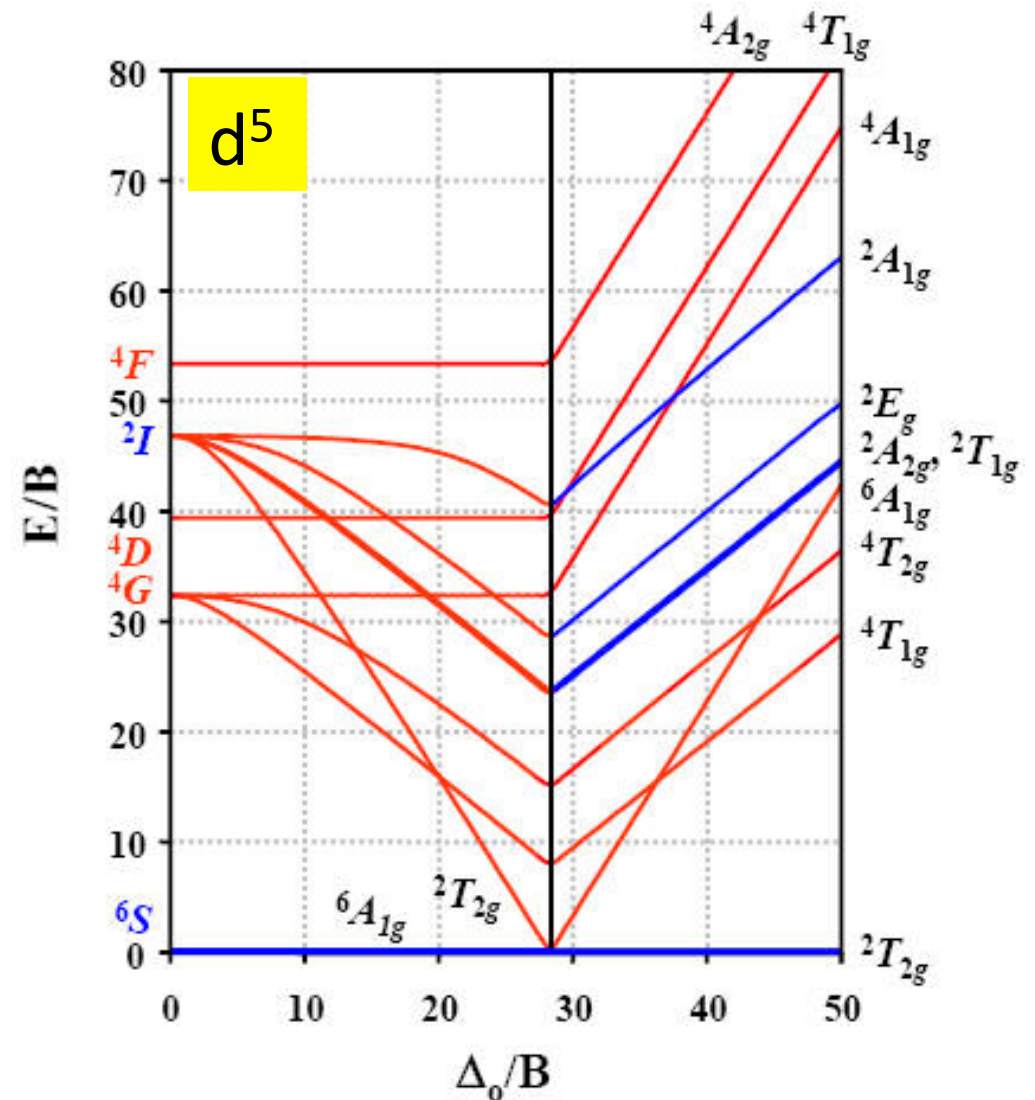
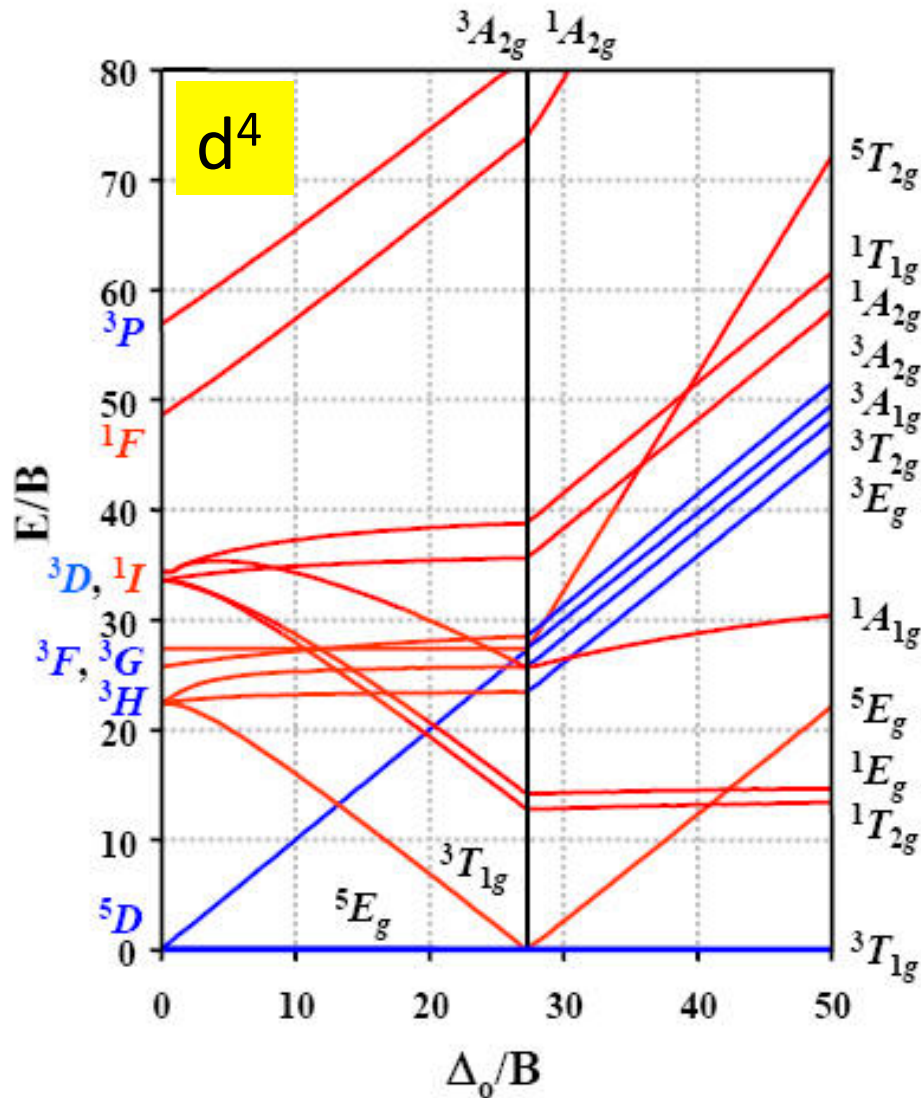
Igualment podríem deduir les equacions per una configuració  $d^2$ .

No és d'estranyar, per tant, que **els diagrames de Tanabe-Sugano siguin representacions de tipus  $E/B = f(\Delta/B)$ .**

Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació  
 Diagrames de correlació. Tanabe-Sugano (12)

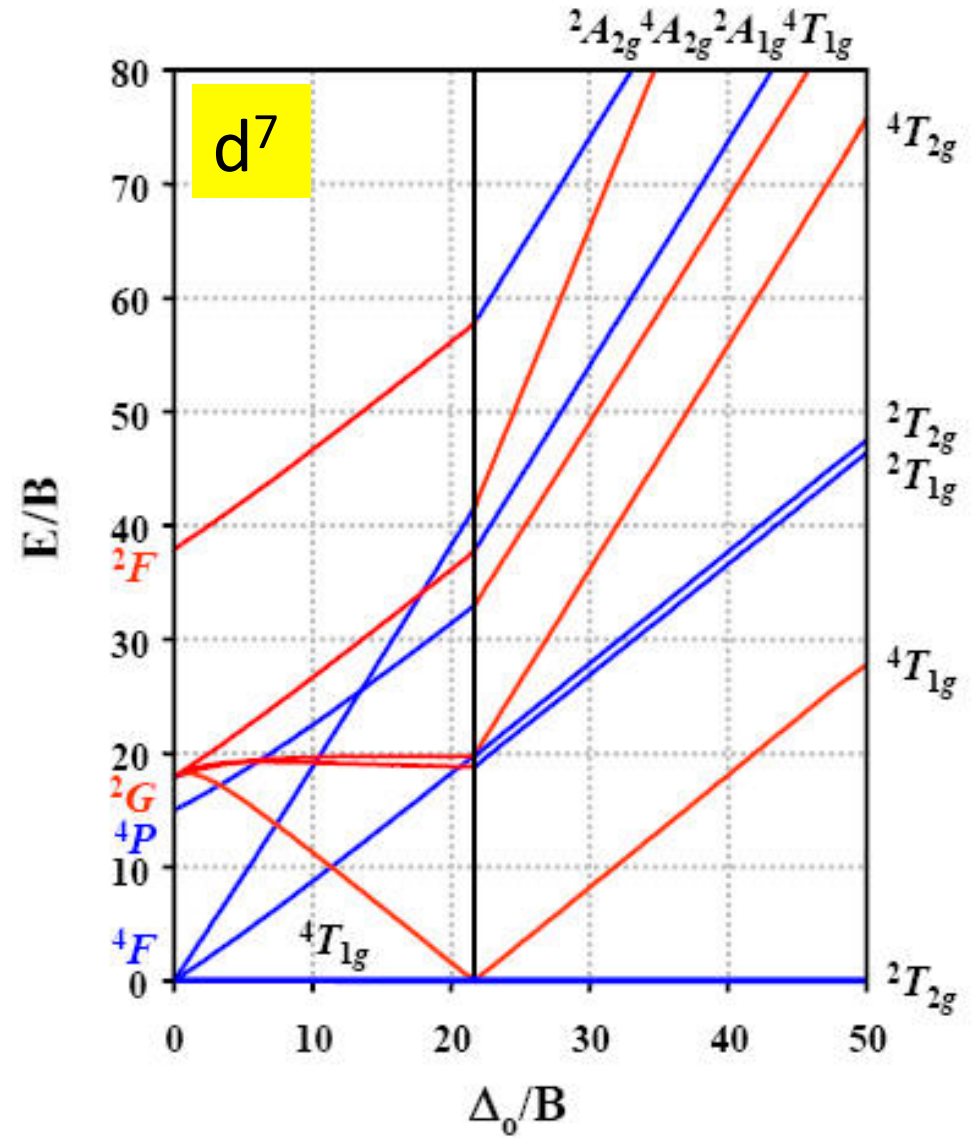
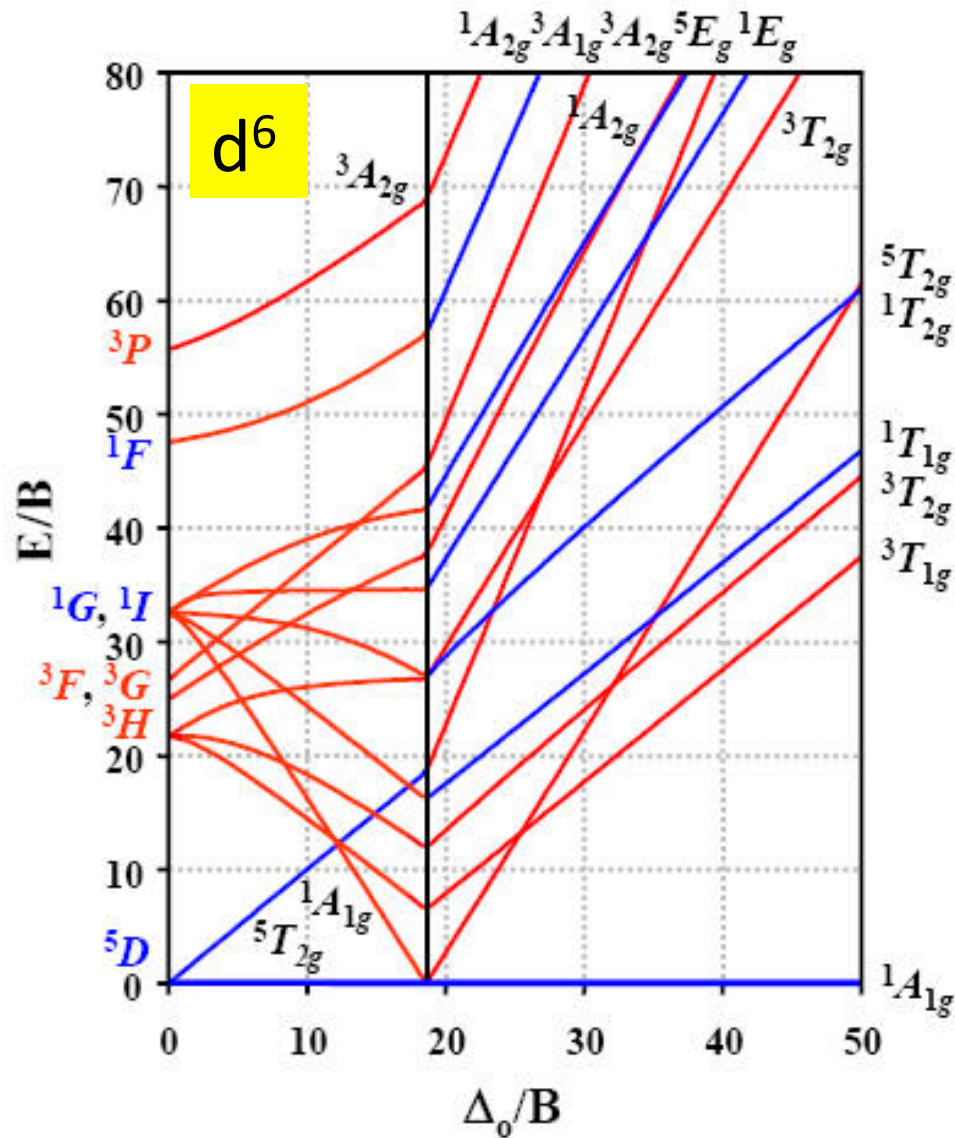


Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació  
 Diagrames de correlació. Tanabe-Sugano (13)

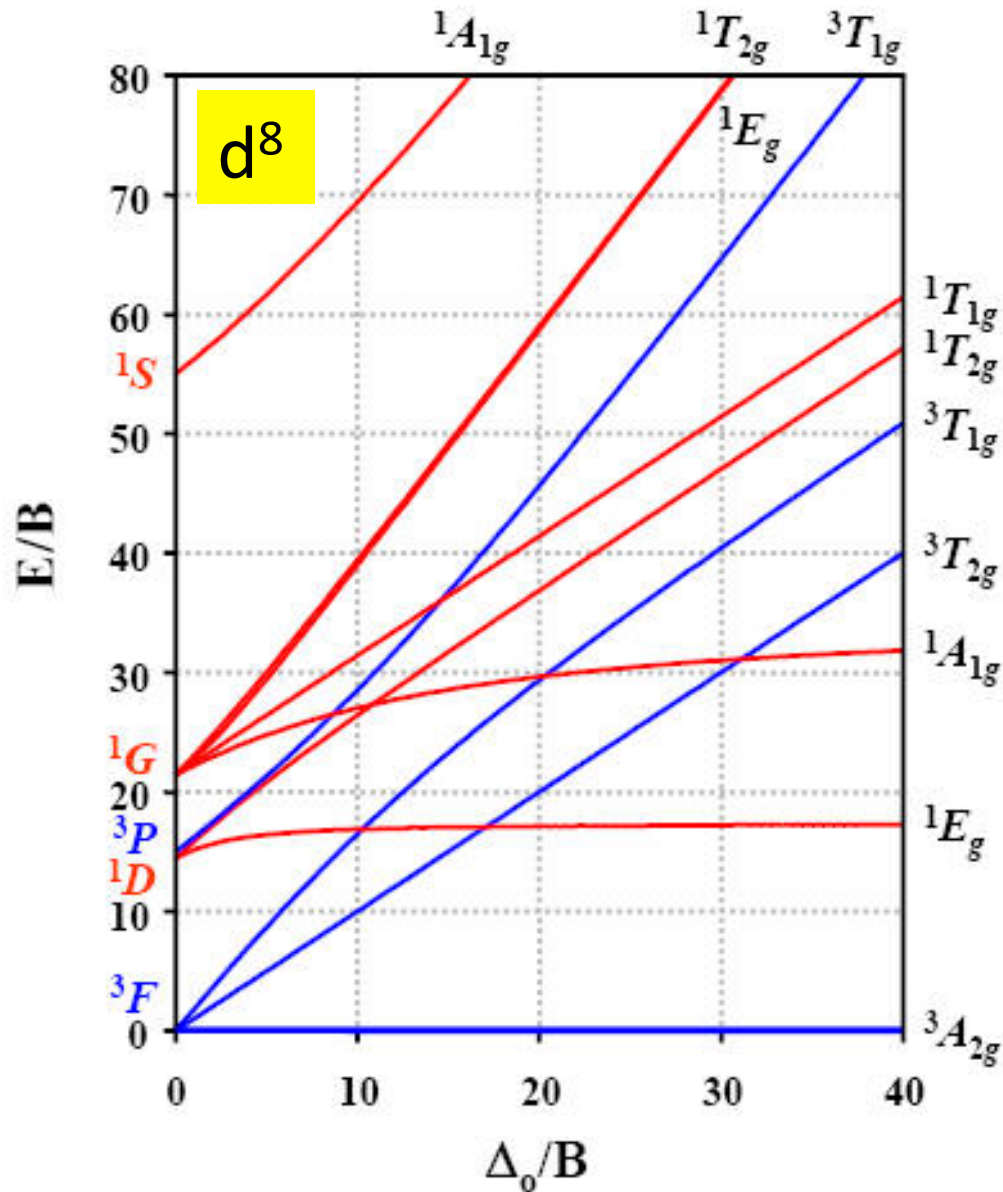




Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació  
 Diagrames de correlació. Tanabe-Sugano (14)



Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació  
 Diagrames de correlació. Tanabe-Sugano (15)



*Noteu que a cada configuració electrònica correspon un diagrama de Tanabe-Sugano diferent, encara que a camp feble el comportament dels ions  $d^3$  i  $d^8$  (o  $d^2$  i  $d^7$ ) siga el mateix.*



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (1)

En el tema 4 hem vist que és possible construir diagrames d'orbitals moleculars qualitativament per complexos metàl·lics de diferents geometries. El **model del solapament angular** ens permet de **quantificar** l'energia dels orbitals d'una manera senzilla.

*La hipòtesi de partida d'aquest model és que la interacció entre els orbitals atòmics (OA) del metall i del lligand és proporcional al quadrat de la integral del solapament.*

Per avaluar aquestes integrals, només hem de considerar **la part angular** de les funcions d'ona corresponent als diferents orbitals implicats en l'enllaç. Aquestes funcions d'ona són conegudes i les integrals es troben tabulades en la literatura (el lector curiós pot consultar *J. Chem. Ed.*, 51, **1974**, 633). Només són importants tres regles:

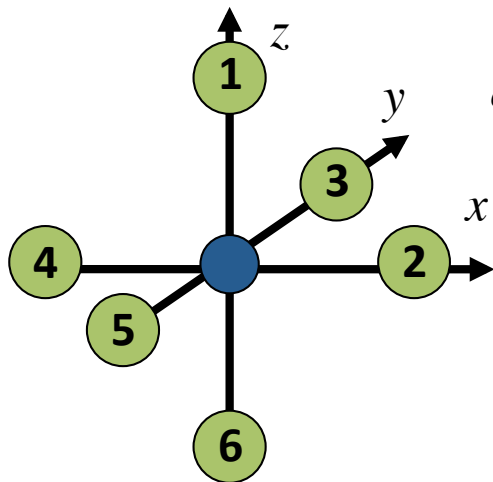
1. El canvi d'energia que experimenta un orbital  $d$  en presència de  $N$  lligands és la **suma de les interaccions amb els diferents lligands**.
2. Per calcular el canvi d'energia que experimenta un orbital  $d$  en interacció amb un lligand, hem de considerar la **suma de les contribucions  $\sigma$  i  $\pi$  al solapament**.
3. **L'energia d'estabilització de l'orbital molecular (OM) enllaçant és igual a l'energia de desestabilització de l'OM antienllaçant.**

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (2)

Els valors de les integrals del solapament poden ser normalitzats prenent com a referència el valor de la interacció més forta. En el cas d'enllaços  $\sigma$ , es tracta del solapament entre un orbital  $p_z$  del lligand i l'orbital  $d_{z^2}$  del metall central. L'energia associada a aquesta interacció és  $e_\sigma$ .

Sobre aquesta base, és possible calcular el solapament dels orbitals amb diferents lligands situats en posicions ideals dels políedres de coordinació més característics (octàedre, tetràedre, quadrat, bipiràmide trigonal, etc.).

Si considerem les sis posicions de l'octàedre, la interacció  $\sigma$  amb els lligands **1** i **6** serà, per definició, igual a  $1e_\sigma$  per a l'orbital  $d_{z^2}$  i zero per a la resta. Hom pot calcular les interaccions amb els lligands **2-4** tenint en compte que la posició  $x$  ( $y$ ) del lligand interaccionaria amb l'orbital  $d_{x^2}$  ( $d_{y^2}$ ) i que:



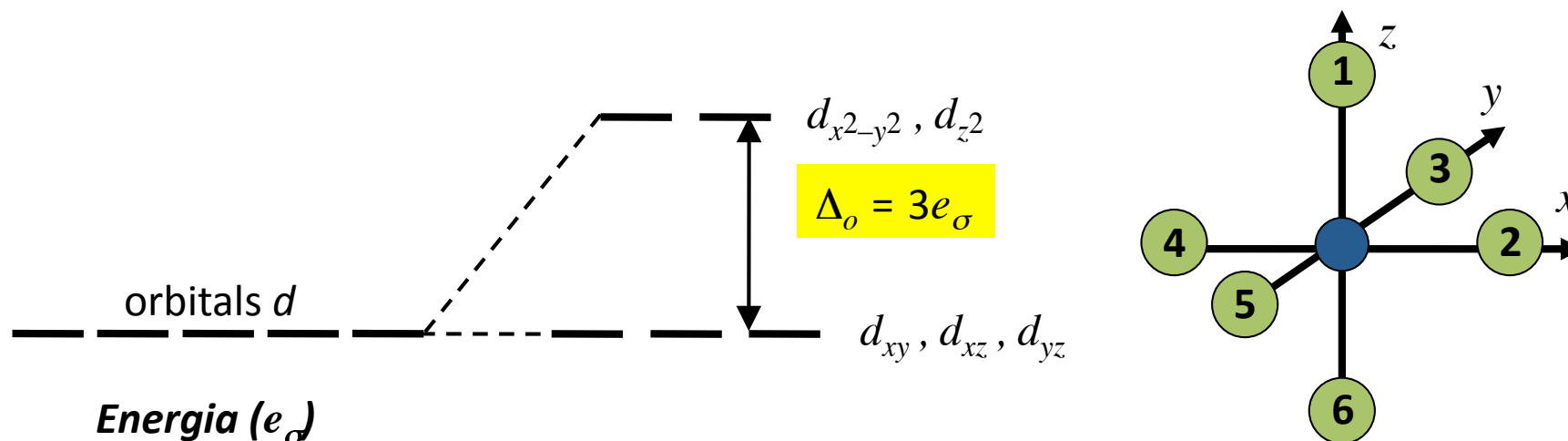
$$d_{x^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} d_{x^2-y^2} - \frac{1}{2} d_{z^2}$$

### *Interaccions $\sigma$ amb els orbitals $d$ ( $e_\sigma$ )*

	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
<b>1</b>	1	0	0	0	0
<b>2</b>	1/4	3/4	0	0	0
<b>3</b>	1/4	3/4	0	0	0
<b>4</b>	1/4	3/4	0	0	0
<b>5</b>	1/4	3/4	0	0	0
<b>6</b>	1	0	0	0	0

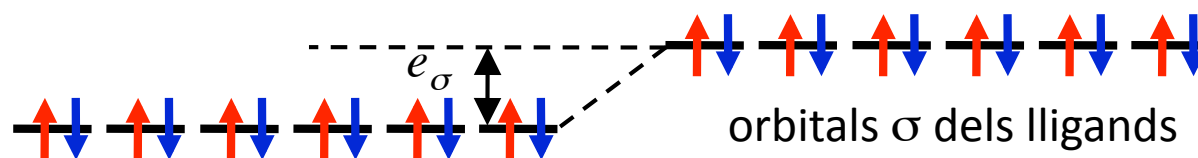
## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (3)

Per calcular les energies dels diferents orbitals  $d$ , simplement hem de sumar les contribucions de tots els lligands (sumar per columnes en la taula corresponent). Així, l'energia de l'orbital  $d_{z^2}$  serà:  $1 + 4 \times (1/4) + 1 = 3e_\sigma$ . Tanmateix, l'energia de l'orbital  $d_{x^2-y^2}$  serà:  $4 \times (3/4) = 3e_\sigma$ . La resta d'orbitals tindran energia zero. El diagrama d'orbitals moleculars obtingut és similar al que ja havíem estudiat en el tema anterior:



Posició del lligand

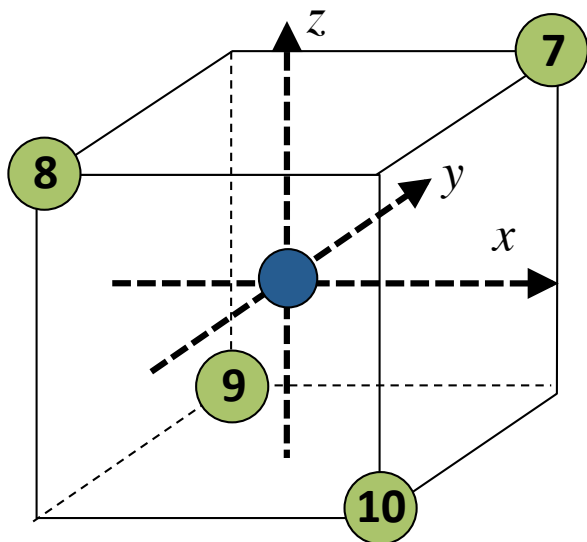
		Energia ( $e_\sigma$ )				
		$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
<b>1</b>		1	0	0	0	0
<b>2</b>		1/4	3/4	0	0	0
<b>3</b>		1/4	3/4	0	0	0
<b>4</b>		1/4	3/4	0	0	0
<b>5</b>		1/4	3/4	0	0	0
<b>6</b>		1	0	0	0	0



Sumeu ara files per veure que cada orbital  $\sigma$  dels lligands s'estabilitza en una energia igual a  $e_\sigma$ . Es verifica la **regla 3**:  $2 \times 3e_\sigma = 6 \times 1e_\sigma$ .

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (4)

Abordem ara les quatre posicions del tetràedre. La interacció  $\sigma$  amb els lligands **7-10** és zero pels orbitals  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$  (aquests són no enllaçants en simetria  $T_d$ ). Els orbitals  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  són equivalents per simetria i contribuiran cadascun en  $(1/3)e_\sigma$ .



### *Interaccions $\sigma$ amb els orbitals $d$ ( $e_\sigma$ )*

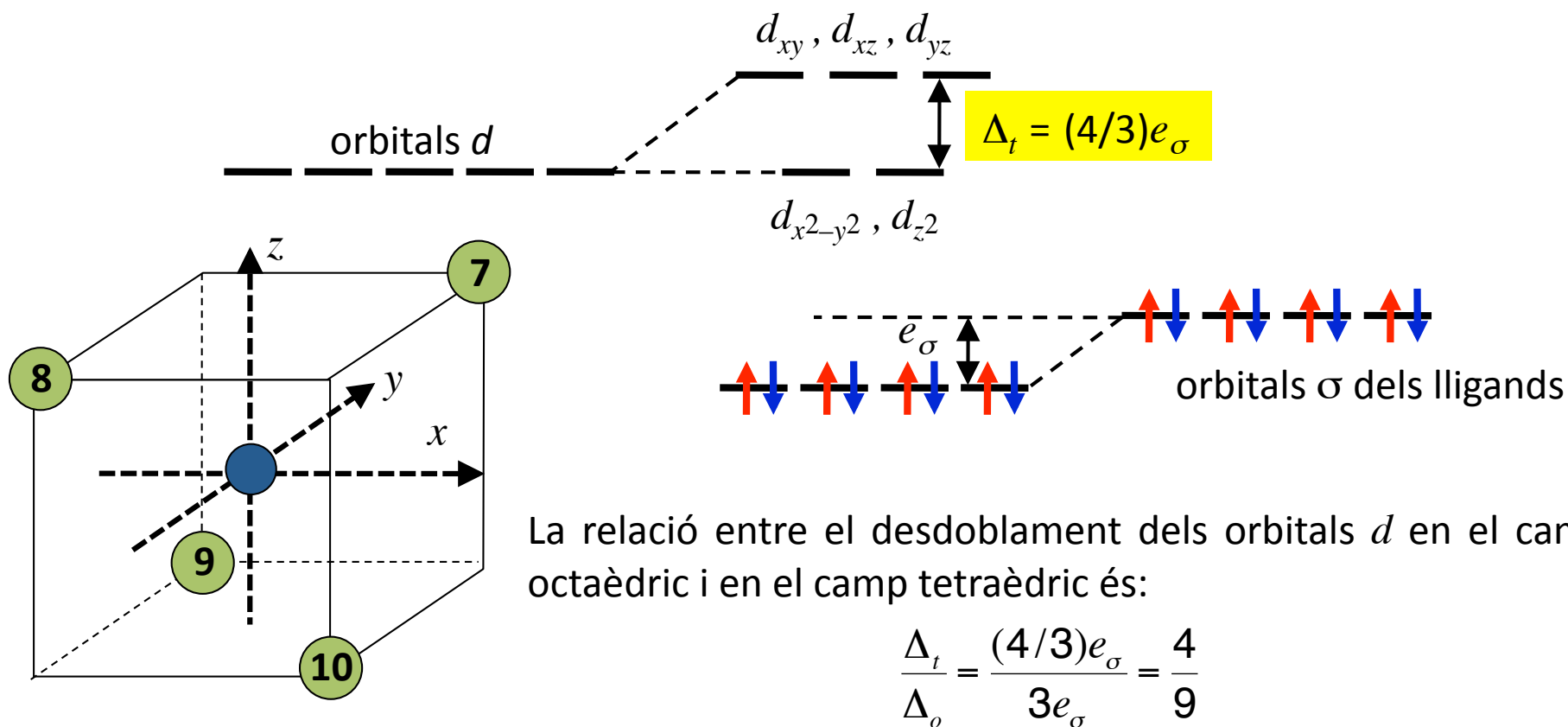
	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
<b>7</b>	0	0	1/3	1/3	1/3
<b>8</b>	0	0	1/3	1/3	1/3
<b>9</b>	0	0	1/3	1/3	1/3
<b>10</b>	0	0	1/3	1/3	1/3

Hem de sumar ara per columnes per calcular l'energia de cada orbital. Els orbitals  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$  tenen  $E = 0$ , mentre que els orbitals  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  tenen  $E = 4 \times (1/3)e_\sigma = (4/3)e_\sigma$ .

És fàcil veure que cada lligand s'estabilitzarà en  $E = e_\sigma$  i que la regla 3 es verifica:  
 $3 \times (4/3)e_\sigma = 4 \times 1e_\sigma$ .

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (5)

L'esquema energètic és similar al que vam obtenir en el tema 4 quan vam estudiar el diagrama d'orbitals moleculars de complexos tetraèdrics:

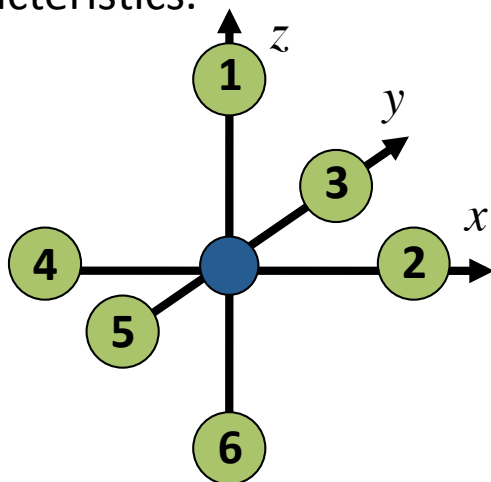


El desdoblament en el camp tetraèdric és molt més feble que en el camp octaèdric. És per això que **no hi ha complexos tetraèdrics d'espín baix** (el terme fonamental sempre és el de màxima multiplicitat en aquests complexos).

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (6)

Seguint la mateixa metodologia, és possible calcular els valors de les integrals del solapament per als **enllaços  $\pi$** . De nou, aquestes integrals s'han de normalitzar prenent com a referència el valor de la interacció més forta. En aquest cas, es tracta del solapament entre un orbital  $d_{xz}$  del metall central i un orbital  $\pi^*$  del lligand de simetria adequada. L'energia associada a aquesta interacció és  $e_{\pi}$ .

Com en el cas dels enllaços  $\sigma$ , situarem els lligands en posicions ideals dels políedres de coordinació més característics.



### *Interaccions $\pi$ amb els orbitals $d$ ( $e_{\pi}$ )*

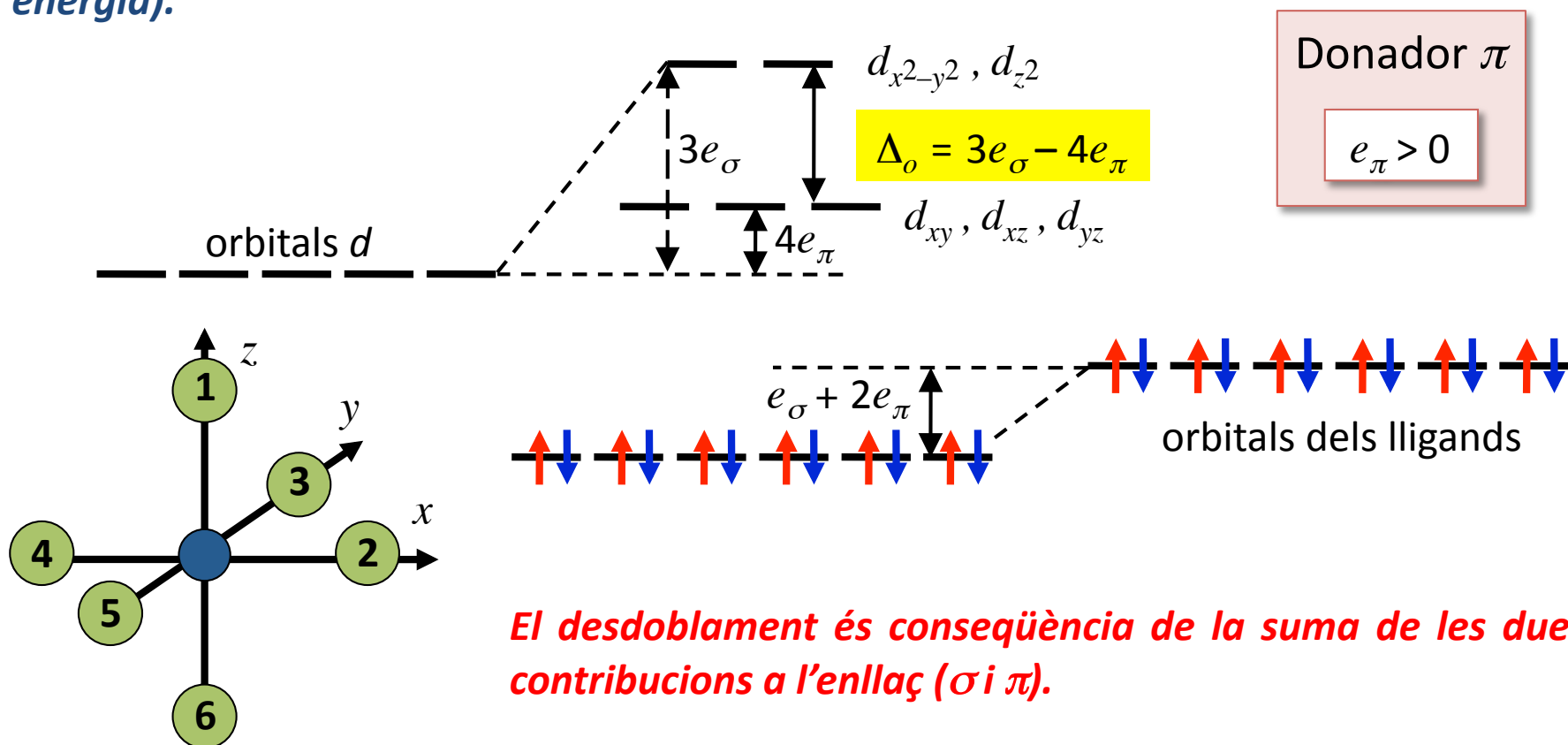
	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
<b>1</b>	0	0	0	1	1
<b>2</b>	0	0	1	1	0
<b>3</b>	0	0	1	0	1
<b>4</b>	0	0	1	1	0
<b>5</b>	0	0	1	0	1
<b>6</b>	0	0	0	1	1

Si considerem l'octaedre, l'orbital  $d_{xz}$  del metall central interaccionarà amb els lligands **1, 2, 4 i 6** situats en el pla  $xz$ . El valor de la interacció és, per definició,  $e_{\pi}$ . Igualment, l'orbital  $d_{yz}$  interaccionarà amb els lligands **1, 3, 5 i 6**, situats en el pla  $yz$ , i l'orbital  $d_{xy}$  interaccionarà amb els lligands **2, 3, 4 i 5**, situats en el pla  $xy$ .

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (7)

En el camp octaèdric, els orbitals  $d_{z^2}$  i  $d_{x^2-y^2}$  només contribueixen a l'enllaç per via  $\sigma$  i, per tant, la seua energia és zero. L'energia dels altres orbitals  $d$  serà:  $4 \times 1 = 4e_\pi$ . Cada lligand s'estabilitza en una energia  $E = 2e_\pi$ . S'ha de complir que:  $3 \times 4e_\pi = 6 \times 2e_\pi$ .

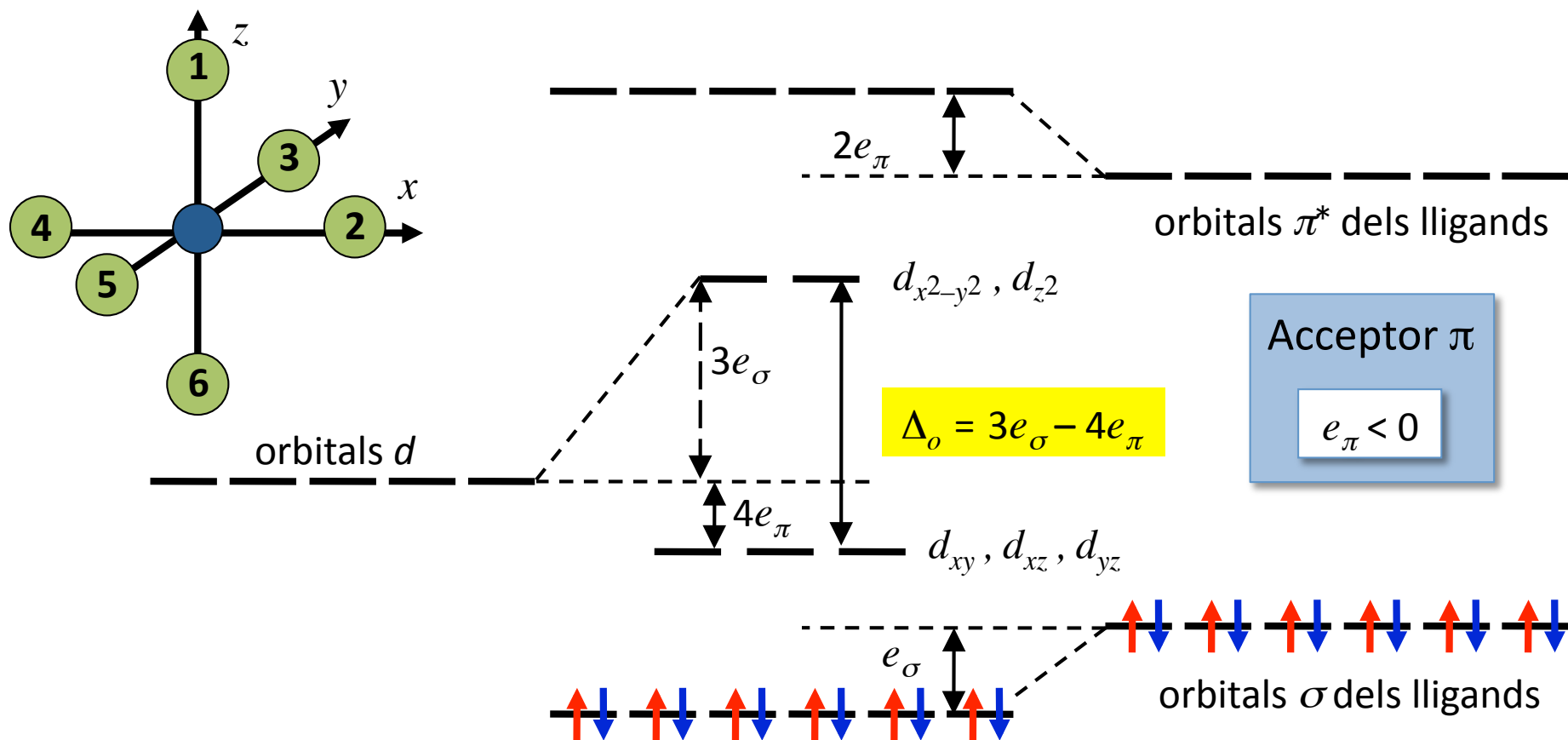
*El signe de la interacció  $\pi$  dependrà de si el lligand és donador (té orbitals plens de simetria  $\pi$ , baixos en energia) o acceptor (té orbitals buits de simetria  $\pi$ , alts en energia).*



## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (8)

En el cas d'un lligand  $\pi$ -donador, els orbitals dels lligands s'estabilitzen i els orbitals  $t_{2g}$  del metall es desestabilitzen ( $e_{\pi} > 0$ ): el desdoblament  $\Delta_o$  serà més petit.

En el cas d'un lligand  $\pi$ -acceptor, els orbitals  $t_{2g}$  del metall s'estabilitzen ( $e_{\pi} < 0$ ) i els orbitals dels lligands es desestabilitzen: el desdoblament  $\Delta_o$  serà més gran.

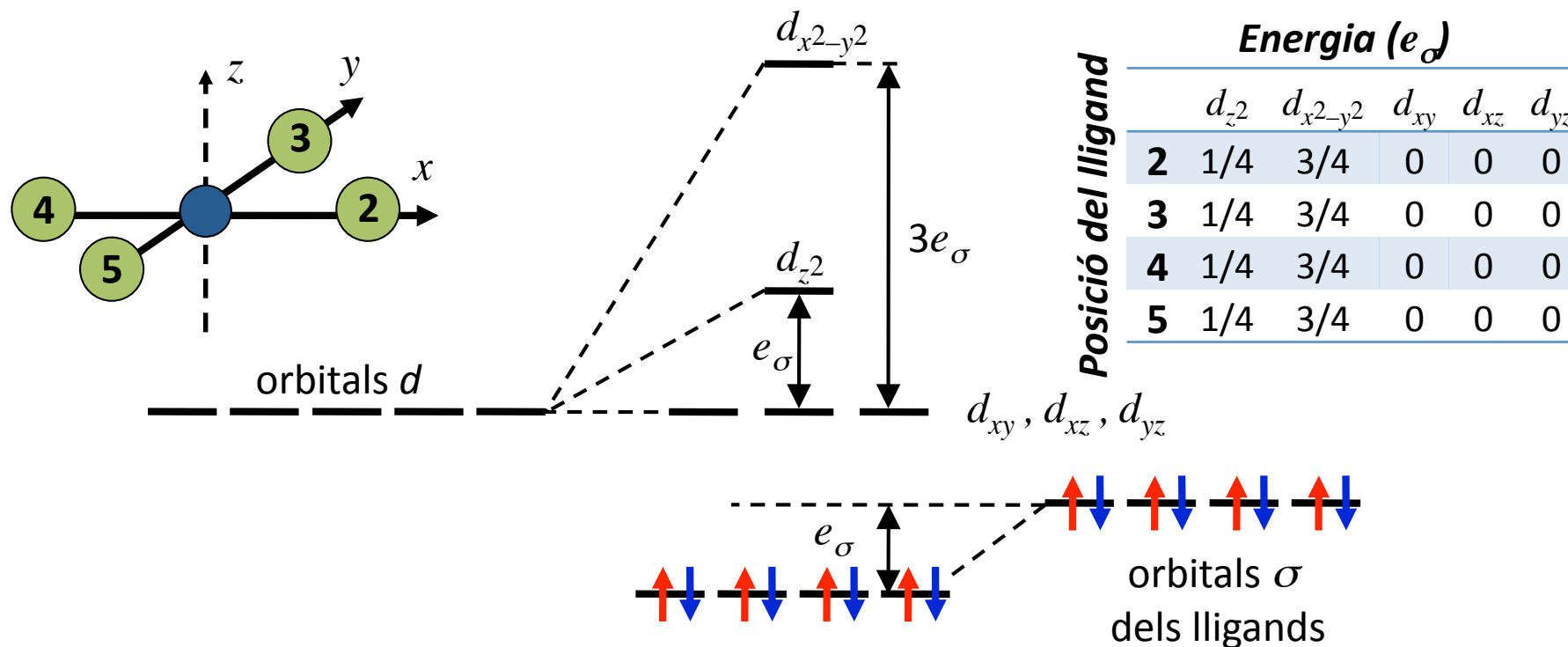




## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (9)

### Càlcul d'energia dels orbitals per un complex planoquadrat (simetria $D_{4h}$ )

Hom considera les posicions **2**, **3**, **4**, i **5** de la figura. L'energia de l'orbital  $d_{z^2}$  serà  $1e_\sigma$ ; l'orbital  $d_{x^2-y^2}$  tindrà energia  $E = 3e_\sigma$  i la resta d'orbitals seran no enllaçants.

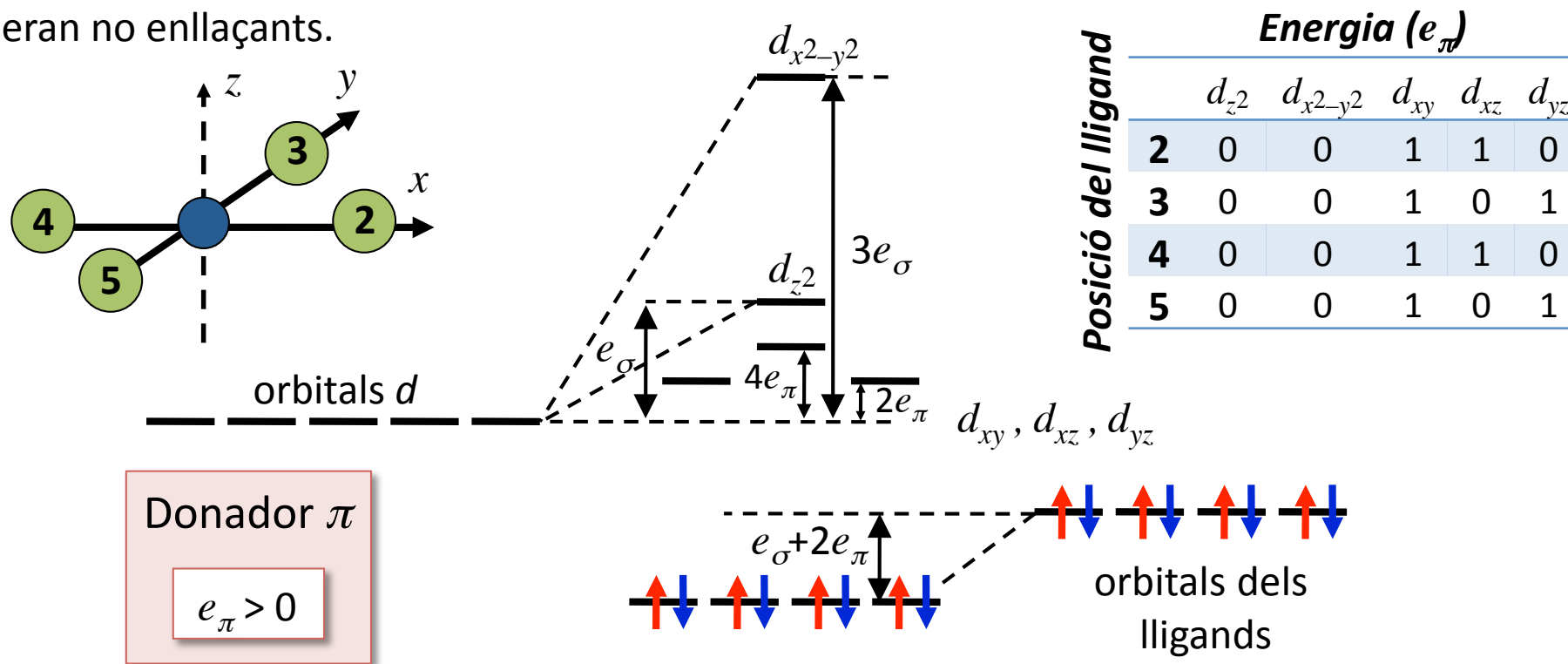


L'esquema és idèntic al que hem vist en el tema 4 i mostra discrepàncies amb el que hem obtingut a partir de consideracions purament electrostàtiques.

**Conclusió: hem de considerar també les interaccions  $\pi$ .**

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (10)

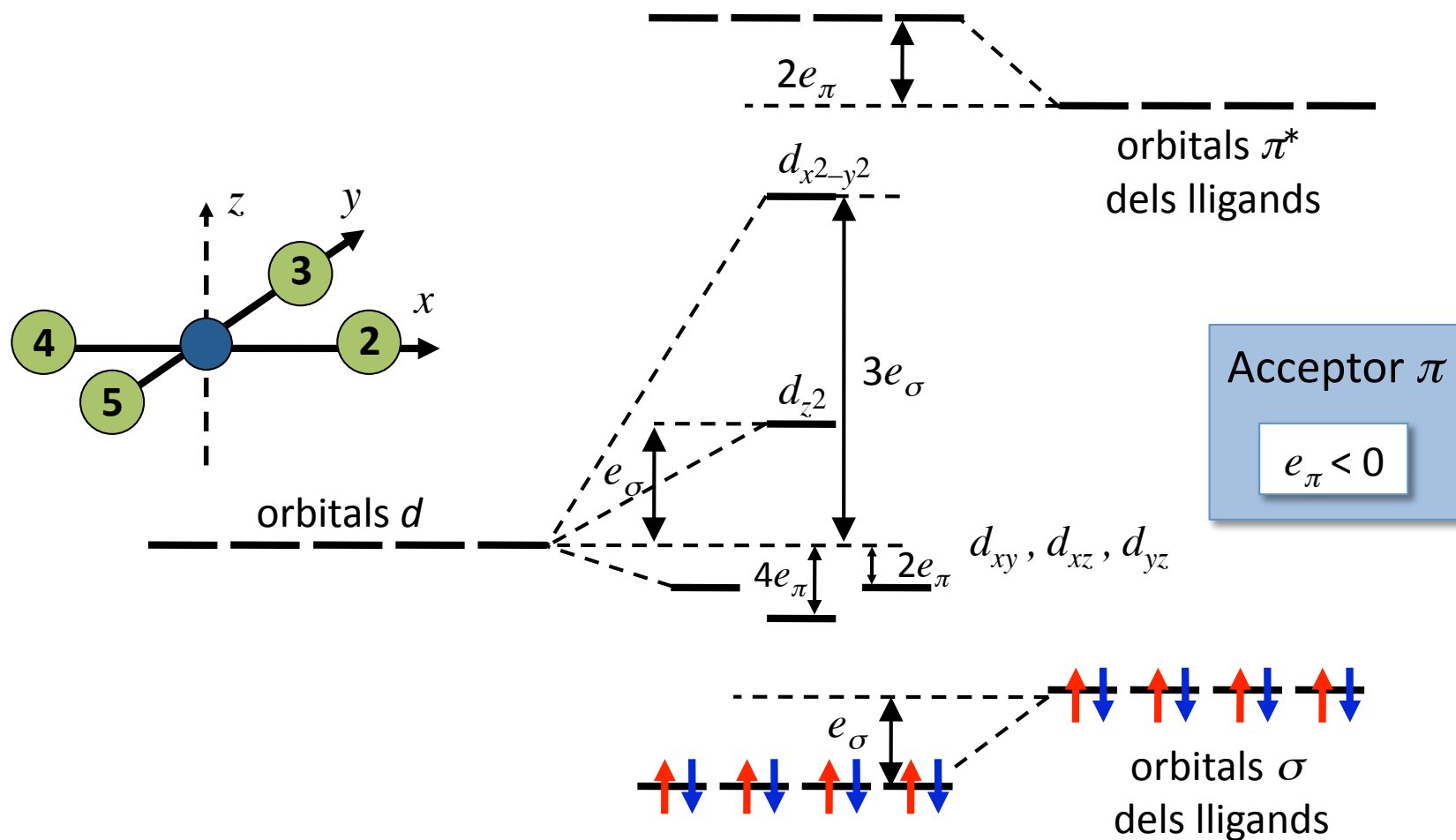
L'efecte de les interaccions  $\pi$  pot ser també calculat a partir de la taula que hem construït pel complex octaèdric, considerant només les posicions **2**, **3**, **4**, i **5**. L'energia dels orbitals  $d_{xz}$  i  $d_{yz}$  serà  $2e_\pi$ ; l'orbital  $d_{xy}$  tindrà energia  $E = 4e_\pi$  i la resta d'orbitals seran no enllaçants.



*Les interaccions  $\pi$  en un complex planoquadrat trenquen la degeneració dels orbitals  $t_{2g}$ . Quan els lligands són  $\pi$ -donadors ( $e_\pi > 0$ ), obtenim l'esquema calculat per interaccions electrostàtiques.*

# Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (11)

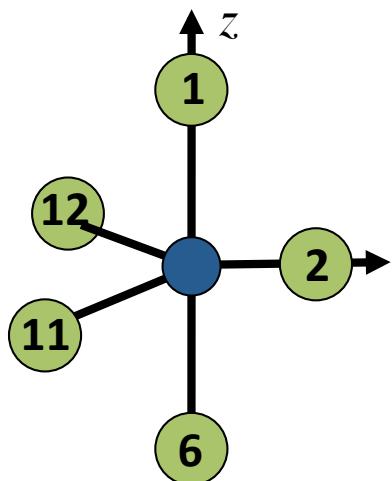
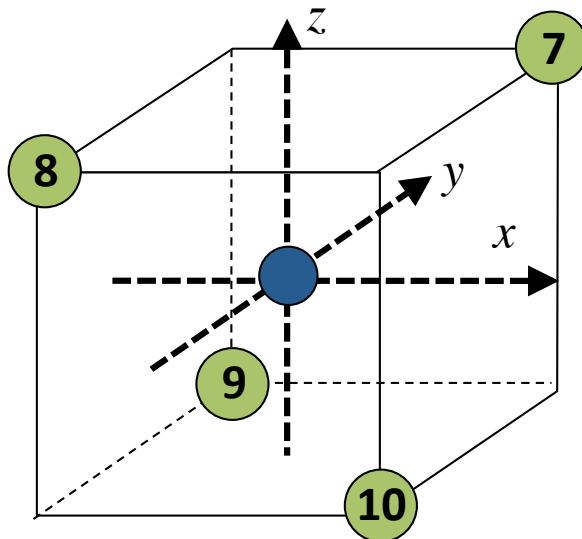
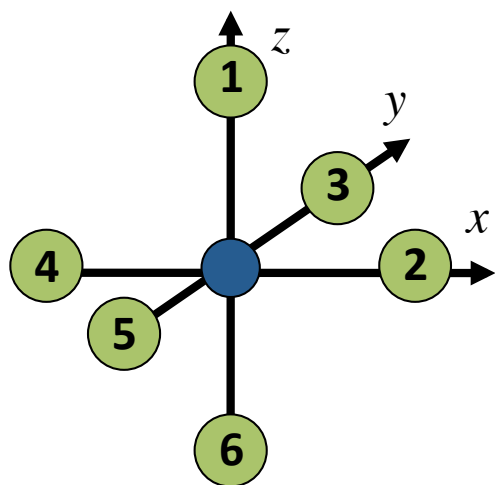
Quan els lligands són  $\pi$ -acceptors ( $e_\pi < 0$ ), obtindrem un esquema invertit. De nou, és clar que els ions amb configuració electrònica  $d^8$  i els lligands  $\pi$ -acceptors tindran tendència a formar **complexos planoquadrats** amb un total de  $16 e^-$ .



# Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació

## Model del solapament angular (12)

És possible calcular qualsevol geometria. Les més comunes poden deduir-se a partir de les 12 posicions següents mitjançant la taula adjunta:



Lineal: **1, 6**

Trigonal: **2, 11, 12**

Forma de T: **1, 3, 5**

Tetraèdrica: **7, 8, 9, 10**

Planoquadrada: **2, 3, 4, 5**

Bipiràmide trigonal: **1, 2, 6, 11, 12**

Piràmide de base quadrada: **1, 2, 3, 4, 5**

Octaèdrica: **1, 2, 3, 4, 5, 6**

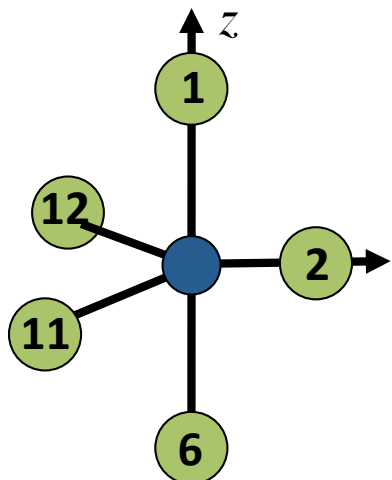
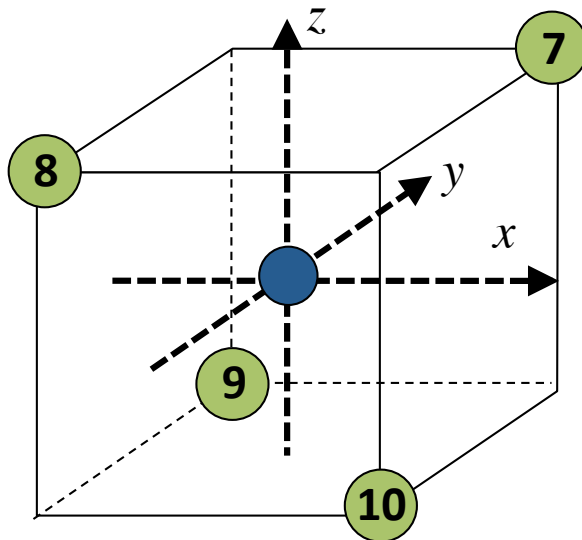
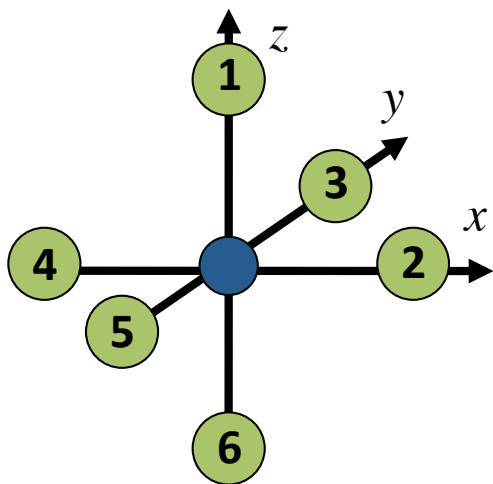
	<i>Energia (<math>e_d</math>)</i>				
	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
<b>1</b>	1	0	0	0	0
<b>2</b>	1/4	3/4	0	0	0
<b>3</b>	1/4	3/4	0	0	0
<b>4</b>	1/4	3/4	0	0	0
<b>5</b>	1/4	3/4	0	0	0
<b>6</b>	1	0	0	0	0
<b>7</b>	0	0	1/3	1/3	1/3
<b>8</b>	0	0	1/3	1/3	1/3
<b>9</b>	0	0	1/3	1/3	1/3
<b>10</b>	0	0	1/3	1/3	1/3
<b>11</b>	1/4	3/16	9/16	0	0
<b>12</b>	1/4	3/16	9/16	0	0

Posició del lligand

# Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació

## Model del solapament angular (13)

Evidentment, també hem de sumar les contribucions  $\pi$  a l'enllaç:



Lineal: **1, 6**

Trigonal: **2, 11, 12**

Forma de T: **1, 3, 5**

Tetraèdrica: **7, 8, 9, 10**

Planoquadrada: **2, 3, 4, 5**

Bipiràmide trigonal: **1, 2, 6, 11, 12**

Piràmide de base quadrada: **1, 2, 3, 4, 5**

Octaèdrica: **1, 2, 3, 4, 5, 6**

	<i>Energia (<math>e_{\pi}</math>)</i>				
	$d_{z^2}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$
<b>1</b>	0	0	0	1	1
<b>2</b>	0	0	1	1	0
<b>3</b>	0	0	1	0	1
<b>4</b>	0	0	1	1	0
<b>5</b>	0	0	1	0	1
<b>6</b>	0	0	0	1	1
<b>7</b>	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
<b>8</b>	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
<b>9</b>	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
<b>10</b>	2/3	2/3	2/9	2/9	2/9
<b>11</b>	0	3/4	1/4	1/4	3/4
<b>12</b>	0	3/4	1/4	1/4	3/4

Posició del lligand

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació Model del solapament angular (14)

En la pàgina web <http://www.wellesley.edu/Chemistry/Flick/chem341/angoverlap1.xls> trobareu una eina molt senzilla (Excel) per calcular el desdoblament dels orbitals  $d$  en funció de l'ocupació d'aquestes 12 posicions. Podeu variar  $e_{\sigma}$  i  $e_{\pi}$  per comprovar l'efecte dels diferents tipus de lligands (donadors i/o acceptors) sobre el diagrama energètic.

En la pàgina següent hi ha tabulades les geometries més representatives.

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació

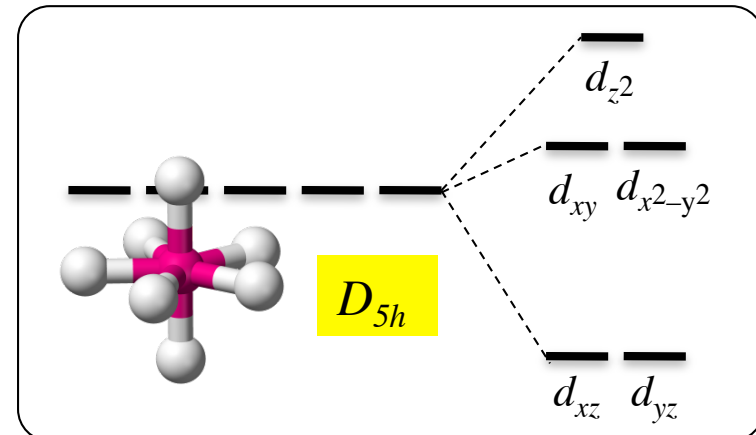
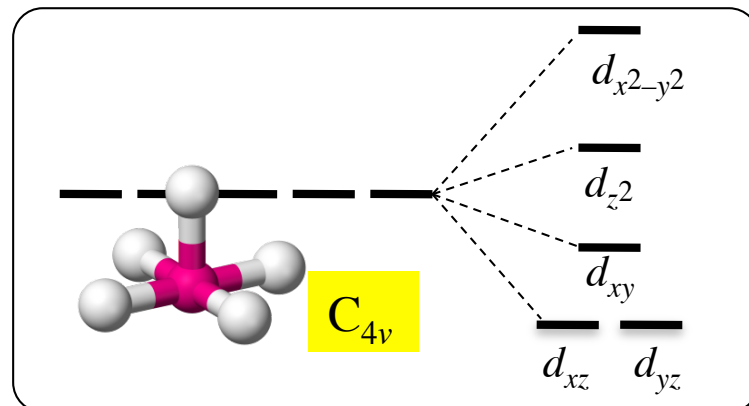
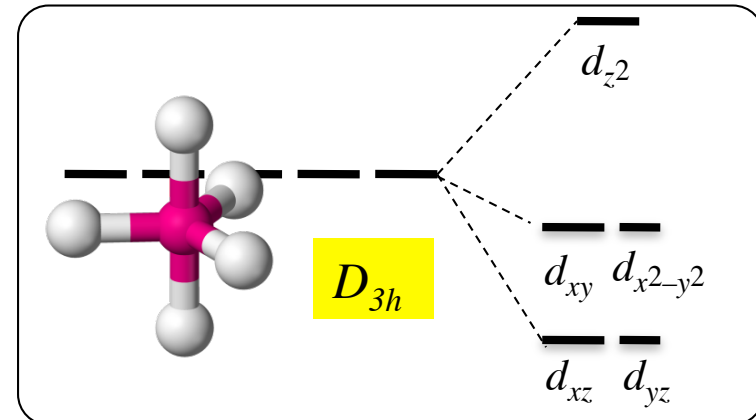
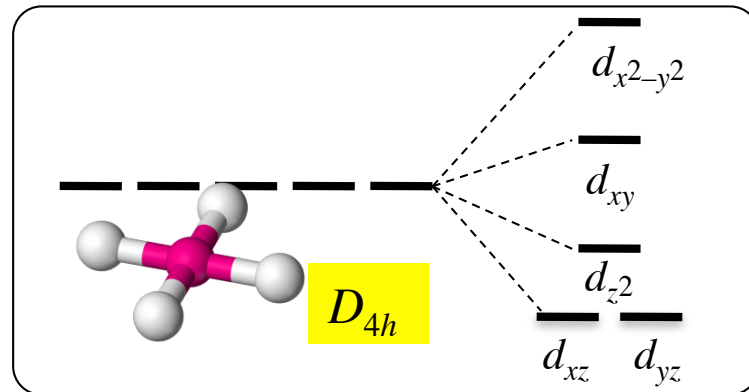
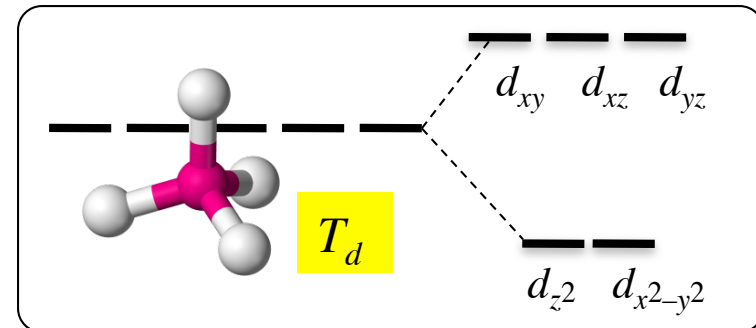
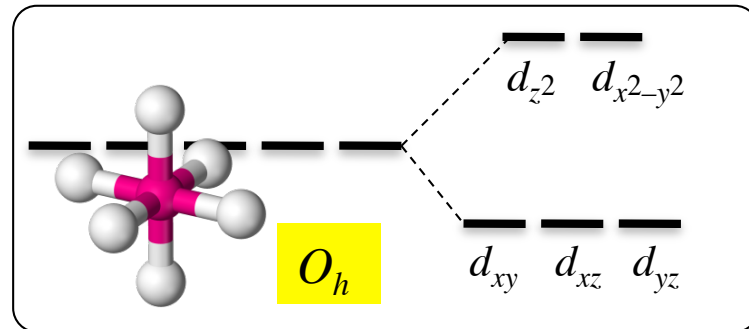
### Model del solapament angular (15)

$ML_n$	GEOMETRIA	$dz^2$		$dx^2-y^2$		$dxy$		$dxz$		$dyz$	
		$\sigma$	$\pi$	$\sigma$	$\pi$	$\sigma$	$\pi$	$\sigma$	$\pi$	$\sigma$	$\pi$
<b>ML</b>	lineal, $C_{\infty v}$	1	0	0	0	0	0	0	1	0	1
<b>ML<sub>2</sub></b>	lineal, $D_{\infty h}$	2	0	0	0	0	0	0	2	0	2
	angular, $C_{2v}$	1/2	0	3/2	0	0	2	0	1	0	1
<b>ML<sub>3</sub></b>	fac-trivacant, $C_{3v}$	3/2	0	3/2	0	0	2	0	2	0	2
	triangular, $D_{3h}$	3/4	0	9/8	3/2	9/8	3/2	0	3/2	0	3/2
	forma T, $C_{2v}$	3/2	0	3/2	0	0	2	0	3	0	1
<b>ML<sub>4</sub></b>	tetràedre, $T_d$	0	8/3	0	8/3	4/3	8/9	4/3	8/9	4/3	8/9
	planoquadrat, $D_{4h}$	1	0	3	0	0	4	0	2	0	2
	piràmide trigonal, $C_{3v}$	7/4	0	9/8	3/2	9/8	3/2	0	5/2	0	5/2
	cis-divacant, $C_{2v}$	5/2	0	3/2	0	0	2	0	3	0	3
<b>ML<sub>5</sub></b>	bipiràmide trigonal, $D_{3h}$	11/4	0	9/8	3/2	9/8	3/2	0	7/2	0	7/2
	piràmide base quadrada, $C_{4v}$	2	0	3	0	0	4	0	3	0	3
<b>ML<sub>6</sub></b>	octàedre, $O_h$	3	0	3	0	0	4	0	4	0	4
	piràmide pentagonal, $C_{5v}$	9/4	0	15/8	5/2	15/8	5/2	0	7/2	0	7/2
<b>ML<sub>7</sub></b>	bipiràmide pentagonal, $D_{5h}$	13/4	0	15/8	5/2	15/8	5/2	0	9/2	0	9/2
<b>ML<sub>8</sub></b>	cub, $O_h$	0	16/3	0	16/3	8/3	16/9	8/3	16/9	8/3	16/9
	antiprisma quadrat, $D_{4d}$	0	2/3	4/3	32/9	4/3	32/9	8/3	37/9	8/3	37/9
<b>ML<sub>12</sub></b>	icosàedre, $I_h$	12/5	24/5	12/5	24/5	12/5	24/5	12/5	24/5	12/5	24/5

# Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació

## Model del solapament angular (16)

Amb aquestes dades, és possible construir l'esquema de desdoblament dels orbitals  $d$  per qualsevol geometria:





Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació  
Annexos. Taules de correlació (1)

$C_{2v}$ $C_2$ $C_s(xz)$ $C_s(yz)$										$O_h$ $O$ $T_d$ $T_h$ $D_{4h}$ $D_{3d}$					
$A_1$	$A$	$A'$	$A'$	$A_1'$	$A'$	$A_1$	$A_1$	$A'$	$A'$	$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$	$A_g$	$A_{1g}$	$A_{1g}$
$A_2$	$A$	$A''$	$A''$	$A_2'$	$A'$	$A_2$	$B_2$	$A'$	$A''$	$A_{2g}$	$A_2$	$A_2$	$A_g$	$B_{1g}$	$A_{2g}$
$B_1$	$B$	$A'$	$A''$	$E'$	$E'$	$E$	$A_1+B_2$	$2A'$	$A'+A''$	$E_g$	$E$	$E$	$E_g$	$A_{1g}+B_{1g}$	$E_g$
$B_2$	$B$	$A''$	$A'$	$A_1''$	$A''$	$A_2$	$A_2$	$A''$	$A''$	$T_{1g}$	$T_1$	$T_1$	$T_g$	$A_{2g}+E_g$	$A_{2g}+E_g$
$C_{3v}$ $C_3$ $C_s$				$A_2''$	$A''$	$A_1$	$B_1$	$A''$	$A'$	$T_{2g}$	$T_2$	$T_2$	$T_g$	$B_{2g}+E_g$	$A_{2g}+E_g$
$A_1$	$A$	$A'$	$E''$	$E''$	$E$	$A_2+B_1$	$2A''$	$A'+A''$	$A_{1u}$	$A_1$	$A_2$	$A_u$	$A_{1u}$	$A_{1u}$	
$A_2$	$A$	$A''$							$A_{2u}$	$A_2$	$A_1$	$A_u$	$B_{1u}$	$B_{1u}$	
$E$	$E$	$A'+A''$							$E_u$	$E$	$E$	$E_u$	$A_{1u}+B_{1u}$	$E_u$	
$C_{4v}$ $C_{2v}(\sigma_v)$ $C_{2v}(\sigma_d)$				$T_d$ $T$ $D_{2d}$ $C_{3v}$ $C_{2v}$						$T_{1u}$	$T_1$	$T_2$	$T_u$	$A_{2u}+E_u$	$A_{2u}+E_u$
$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$T_{2u}$	$T_2$	$T_1$	$T_u$	$B_{2u}+E_u$	$A_{1u}+E_u$	
$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A_2$	$A$	$B_1$	$A_2$	$A_2$	$A_2$							
$B_1$	$A_1$	$A_2$	$E$	$E$	$A_1+B_1$	$E$	$A_1+A_2$								
$B_2$	$A_2$	$A_1$	$T_1$	$T$	$A_2+E$	$A_2+E$	$A_2+B_1+B_2$								
$E$	$B_1+B_2$	$B_1+B_2$	$T_2$	$T$	$B_2+E$	$A_1+E$	$A_1+B_1+B_2$								

Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació  
Annexos. Taules de correlació (2)

$D_{4h}$	$D_{2d}(C_2')$	$D_{2d}(C_2'')$	$D_{2h}(C_2')$	$D_{2h}(C_2'')$	$D_2(C_2')$	$D_2(C_2'')$	$C_{4h}$	$C_{4v}$	$C_{2v}(\sigma_v)$	$C_{2v}(\sigma_d)$
$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$	$A_g$	$A_g$	$A$	$A$	$A_g$	$A_1$	$A_1$	$A_1$
$A_{2g}$	$A_2$	$A_2$	$B_{1g}$	$B_{1g}$	$B_1$	$B_1$	$A_g$	$A_2$	$A_2$	$A_2$
$B_{1g}$	$B_1$	$B_2$	$A_g$	$B_{1g}$	$A$	$B_1$	$B_g$	$B_1$	$A_1$	$A_2$
$B_{2g}$	$B_2$	$B_1$	$B_{1g}$	$A_g$	$B_1$	$A$	$B_g$	$B_2$	$A_2$	$A_1$
$E_g$	$E$	$E$	$B_{2g}+B_{3g}$	$B_{2g}+B_{3g}$	$B_2+B_3$	$B_2+B_3$	$E_g$	$E$	$B_1+B_2$	$B_1+B_2$
$A_{1u}$	$B_1$	$B_1$	$A_u$	$A_u$	$A$	$A$	$A_u$	$A_2$	$A_2$	$A_2$
$A_{2u}$	$B_2$	$B_2$	$B_{1u}$	$B_{1u}$	$B_1$	$B_1$	$A_u$	$A_1$	$A_1$	$A_1$
$B_{1u}$	$A_1$	$A_2$	$A_u$	$B_{1u}$	$A$	$B_1$	$B_u$	$B_2$	$A_2$	$A_1$
$B_{2u}$	$A_2$	$A_1$	$B_{1u}$	$A_u$	$B_1$	$A$	$B_u$	$B_1$	$A_1$	$A_2$
$E_u$	$E$	$E$	$B_{2u}+B_{3u}$	$B_{2u}+B_{3u}$	$B_2+B_3$	$B_2+B_3$	$E_u$	$E$	$B_1+B_2$	$B_1+B_2$

## Tema 5. Natura de l'enllaç en els compostos de coordinació

### Annexos. Taules de productes directes

Grups  $C_2, C_3, C_6, D_3, D_6, C_{2v}, C_{3v}, C_{6v}, C_{2h}, C_{3h}, C_{6h}, D_{3h}, D_{6h}, D_{3d}$  i  $S_6$

$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E_1$	$E_2$	
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E_1$	$E_2$
$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$	$E_1$	$E_2$	
$B_1$		$A_1$	$A_2$	$E_2$	$E_1$	
$B_2$		$A_1$	$E_2$	$E_2$	$E_1$	
$E_1$			$A_1+[A_2]+E_2$	$B_1+B_2+E_1$		
$E_2$				$A_1+[A_2]+E_1$		

Grups  $C_4, D_4, C_{2v}, C_{4v}, C_{4h}, D_{4h}, D_{2d}$  i  $S_4$

$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$	
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E$
$A_2$	$A_1$	$B_2$	$B_1$	$E$	$E$
$B_1$		$A_1$	$A_2$	$E$	$E$
$B_2$			$A_1$	$E$	$E$
$E$			$A_1+[A_2]+B_1+B_2$		

Grups  $T, O, T_h, O_h$  i  $T_d$

$A_1$	$A_2$	$E$	$T_1$	$T_2$	
$A_1$	$A_1$	$A_2$	$E$	$T_1$	$T_2$
$A_2$	$A_1$	$E$	$T_2$	$T_2$	$T_1$
$E$		$A_1+[A_2]+E$	$T_1+T_2$	$T_1+T_2$	$T_1+T_2$
$T_1$			$A_1+E+[T_1]+T_2$	$A_2+E+T_1+T_2$	$A_2+E+T_1+T_2$
$T_2$				$A_1+E+[T_1]+T_2$	$A_1+E+[T_1]+T_2$