Orbitals moleculars

A la teoria TOM-CLOA els orbitals moleculars de molècules poliatòmiques s'expressen com combinacions lineals d'orbitals atòmics de tots els àtoms que formen la molècula.

① Només podem combinar orbitals atòmics de simetria idèntica i energies similars.

La combinació de N orbitals atòmics dóna N orbitals moleculars que poden ser:

- Enllaçants: els OM són funcions d'onda, si interaccionen en fase i de manera constructiva les seves intensitats es sumen i diuen que el solapament dels orbitals és positiu.
- Antienllaçants: interaccionen de manera destructiva, les funcions es restien, el solapament és negatiu.
- No enllaçant: un orbital atòmic no es pot solapar amb cap altre (per qüestions de simetria o energia).

Els OM enllaçants són menys energètics i, per tant, més estables, que els antienllaçants. La diferència d'energia entre OM - O.A és més gran pels enllaçants que pels no enllaçants. Els no enllaçants tenen la mateixa energia que l'OA.

Els orbitals moleculars són, també, una base de representacions irreductibles del grup puntual d'una molècula.

Funcions que descriuen els O.A → $s = x^2+y^2+z^2$, $px = x$, $py = y$, $pz = z$, $dz^2 = 2z^2-(x^2+y^2)$, $dx^2-y^2 = x^2-y^2$, $dxy = xy$, $dxz = xz$, $dyz = yz$.

>> CONSTRUCCIÓ D'ORBITALS MOLECULARS

① Determinar el grup puntual de la molècula. → Taula de caràcters del grup.

② Identificar la simetria dels orbitals atòmics de l'àtom central.

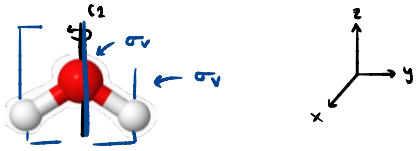
③ Generar una representació reductible dels orbitals de l'àtom terminal

④ Descomposar (= reduir) la representació reductible en representacions irreductibles per obtenir la simetria dels orbitals de grup.

⑤ Fer els operadors de projecció: agafar com a base de representació un orbital de l'àtom terminal i estudiar com canvia amb les diferents operacions de simetria del grup puntual.

⑥ Construir els orbitals de grup a partir dels operadors de projecció i les representacions irreductibles que els formen.

→ EXEMPLE 1 H_2O



① Determinar el grup puntual de la molècula. → Taula de caràcters del grup.

Elements de simetria: E, C2, σv (xz) i σv (yz)

↳ no té 2 C2 perpendiculars a l'eix principal = és C, té σv però no σh → grup puntual C2v.

② Identificar la simetria dels orbitals atòmics de l'àtom central.

↳ 2s = A1, 2pz = A1, 2px = B1 i 2py = B2.

③ Generar una representació reductible dels orbitals de l'àtom terminal:

↳ Hem de considerar els 2 H a l'hora ja que un, per si tal, no és simètric (si fem un C2 amb un únic H la molècula no és simètrica.) Per això hem construir orbitals de grup: N orbitals atòmics d'idèntica simetria es poden combinar per formar N orbitals de grup. N orbitals de grup i N orbitals atòmics de la mateixa simetria formen N orbitals moleculars.

C2v	E	C2 (z)	σxz	σyz
S1, S2	2	0	0	2

+ 0 per cada orbital alterat durant la operació de simetria

+ 1 per cada orbital inalterat durant l'operació de simetria

Els 2 canvien de posició

cap dels 2 canvia de posició

Taula de caràcters del C2v

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
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 Descomposar (= reduir) la representació reductible en representacions irreductibles per obtenir la simetria dels orbitals de grup.

$$a_i = \frac{1}{h} \cdot \sum_R \underbrace{\chi(R) \cdot \chi_i(R) \cdot C(R)}_{\text{Ho tens directament a la taula}} \qquad h = 4$$

C2v	E	C2 (z)	σxz	σyz
S1, S2	2	0	0	2
× C(R)	2	0	0	2
× A1	2	0	0	2
× A2	2	0	0	-2
× B1	2	0	0	-2
× B2	2	0	0	2

→ $\frac{1}{4}(2+2) = 1$ ☑ A1

→ $\frac{1}{4}(2-2) = 0$ ☒ A2

→ $\frac{1}{4}(2-2) = 0$ ☒ B1

→ $\frac{1}{4}(2+2) = 1$ ☑ B2

$\Gamma = A_1 + B_2$

⑤ Fer els operadors de projecció: agafar com a base de representació un orbital de l'àtom terminal i estudiar com canvia amb les diferents operacions de simetria del grup puntual.

C2v	E	C2 (z)	σxz	σyz
S1	S1	S2	S2	S1

→ Estudiem en quin orbital es transforma S1 en aplicar les diferents operacions de simetria.

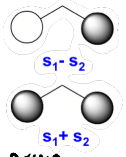
⑥ Construir els orbitals de grup a partir dels operadors de projecció i les representacions irreductibles que els formen.

C2v	E	C2 (z)	σxz	σyz		
S1	S1	S2	S2	S1		
× A1	S1	S2	S2	S1	→	2 S1 + 2 S2 ⇒ S1 + S2
× B2	S1	-S2	-S2	S1	→	2 S1 - 2 S2 ⇒ S1 - S2

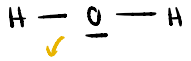
simetria B2.

simetria A1

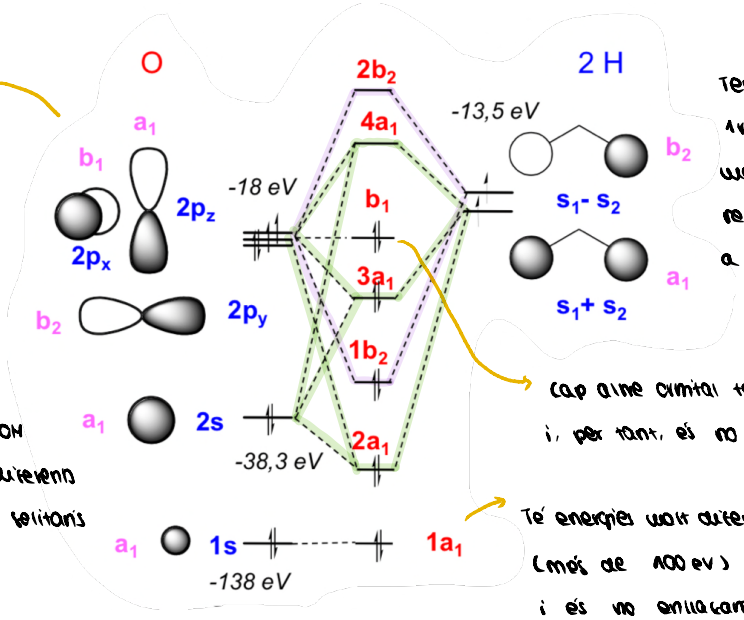
orbitals de grup



L'oxigen és més EN que l'hidrogen i, per tant, els O.A de l'oxigen són menys energètics, més estables.



2 parells e⁻ solitaris → OH no enllaçants, amb ↯ diferents
↳ els parells d'electrons solitaris no són equivalents.



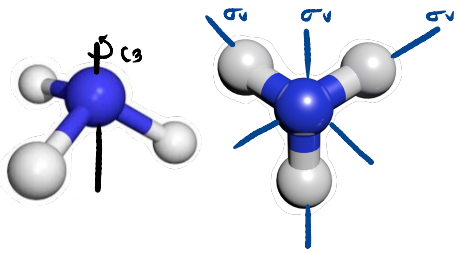
Tenim 3 orbitals amb simetria A1: 1s es combinen els 2 amb energies més semblants i, després, com l'OH resultant té una energia semblant a la de l'OA restant, es combinen.

Cap altre orbital té simetria B1, no per combinar-se i, per tant, és no enllaçant.

Té energies molt diferents a les dels altres orbitals A1 (més de 100 eV) i, per tant, no es pot combinar i és no enllaçant.

→ EXEMPLE 2 NH_3

① Determinar el grup puntual de la molècula. → Taula de caràcters del grup.
↳ Elements de simetria: E, C3, C3², 3 σv
Com que no té cap C2 ⊥ a C3 i té σv i no σh → grup puntual C3v



② Identificar la simetria dels orbitals atòmics de l'àtom central.
↳ 2s = A1, 2pz = A1, 2px i 2py = E → No són simètriques respecte les operacions del grup C3v però canvien de la mateixa manera → Les considerem junts.

③ Generar una representació reductible dels orbitals de l'àtom terminal:

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
S1, S2, S3	3	0	1

sempre hi ha un H que no canvia, el que conté el pla de reflexió.

④ Descomponde (= reduir) la representació reductible en representacions irreductibles per obtenir la simetria dels orbitals de grup.

$C_{3,v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
S1, S2, S3	3	0	1
↳ × nº classes	3	0	3
× A_1	3	0	3
× A_2	3	0	-3
× E	6	0	0

× C(R)

× A_2

× A_1

× E

→ $1/6 \cdot (3+3) = 1$ ☑ A_1

→ $1/6 \cdot (3-3) = 0$ ☒ A_2

→ $1/6 \cdot (6) = 1$ ☑ E

Γ = $A_1 + E$

identitat

E és un orbital molecular doblement degenerat, ja que $\chi(E) > 1$, és una representació irreductible d'ordre 2. Això implica que dels 3 orbitals de grup, 2 tindran simetria E i un A_1.

⑤ Fer els operadors de projecció: agafar com a base de representació un orbital de l'àtom terminal i estudiar com canvia amb les diferents operacions de simetria del grup puntual.

$C_{3,v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
S1	S1	S2	S1
		S3	S2
			S3
× A_1	S1	S2 + S3	S1+S2+S3

Hem de trobar els orbitals de grup: 1 amb simetria A_1 i 2 amb simetria E

↳ Per aquests 2 agafem els caràcters del rotacional C_3

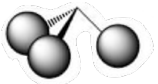
C_3	E	C_3	C_3^2
E_1	2	-1	-1
E_2	0	1	-1
S1	S1	S2	S3
× E_1	2S1	-S2	-S3
× E_2	0	S2	-S3

} ROTACIONAL C_3

⑥ Construir els orbitals de grup a partir dels operadors de projecció i les representacions irreductibles que els formen.

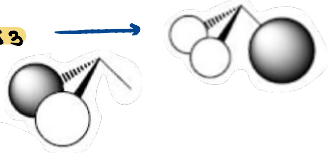
Orbitals de grup:

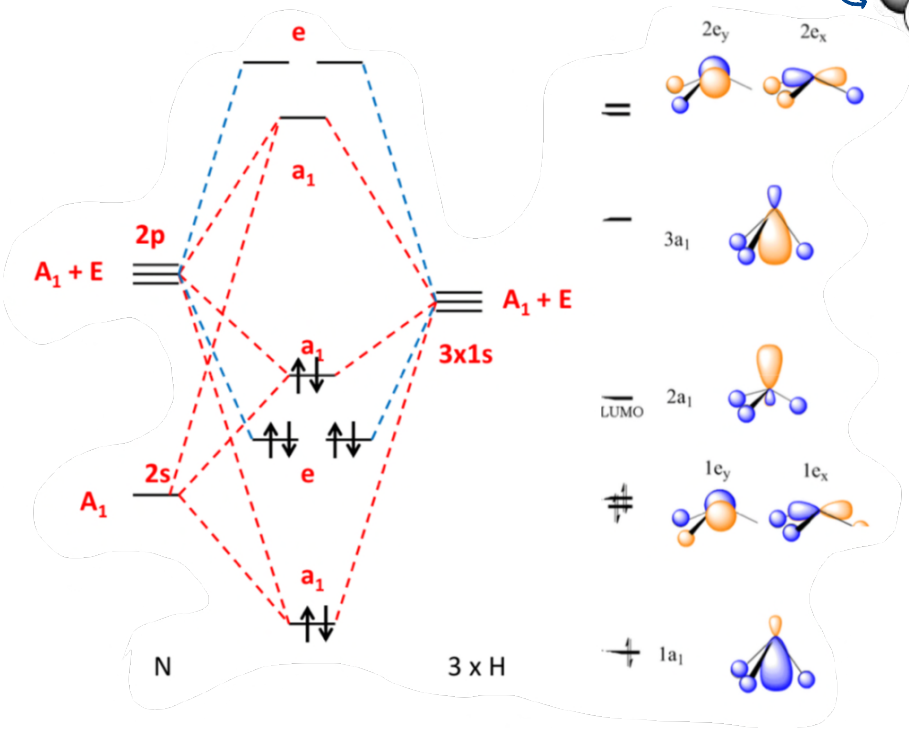
simetria A_1 → 2S1 + 2S2 + 2S3 = S1 + S2 + S3



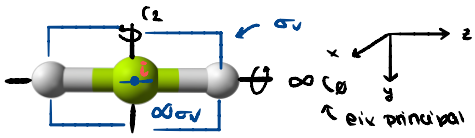
simetria E → 2S1 - S2 - S3

→ S2 - S3





→ EXEMPLE 3 BeH_2



① Determinar el grup puntual de la molècula. → Taula de caràcters del grup.

↳ És una molècula lineal amb centre d'inversió → Grup puntual $D_{\infty h}$

② Identificar la simetria dels orbitals atòmics de l'àtom central. → 2s: Σ^+g, 2px i 2py: Πu, 2pz: Σ^+u

③ Generar una representació reducible dels orbitals de l'àtom terminal:

$D_{\infty h}$	E	2 C(Ø)	∞ σv	i	2 S∞	∞ C2
S1, S2	2	2	2	0	0	0

④ Descomposar (= reduir) la representació reducible en representacions irreductibles per obtenir la simetria dels orbitals de grup.

↳ Com que l'ordre del grup és ∞, no podem aplicar el matrix mètode que en els altres dos casos. El que sí que podem fer és mirar la taula de caràcters i deduir la combinació de quines representacions irreductibles dóna la reducible:

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\Phi$	…	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\Phi$	…	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	…	1	1	1	…	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	…	−1	1	1	…	−1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\Phi$	…	0	2	$-2\cos\Phi$	…	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\Phi$	…	0	2	$2\cos 2\Phi$	…	0		(x^2-y^2, xy)
…	…	…	…	…	…	…	…	…		
Σ_u^+	1	1	…	1	−1	−1	…	−1	z	
Σ_u^-	1	1	…	−1	−1	−1	…	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$	…	0	−2	$2\cos\Phi$	…	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$	…	0	−2	$-2\cos 2\Phi$	…	0		
…	…	…	…	…	…	…	…	…		

→ Per tant, $\Gamma = \Sigma^+g + \Sigma^+u$.

① Una manera alternativa de resoldre-ho seria utilitzar la taula de caràcters del grup D_{2h}. Obtindríem el matrix resultat final.

⑤ Fer els operadors de projecció: agafar com a base de representació un orbital de l'àtom terminal i estudiar com canvia amb les diferents operacions de simetria del grup puntual.

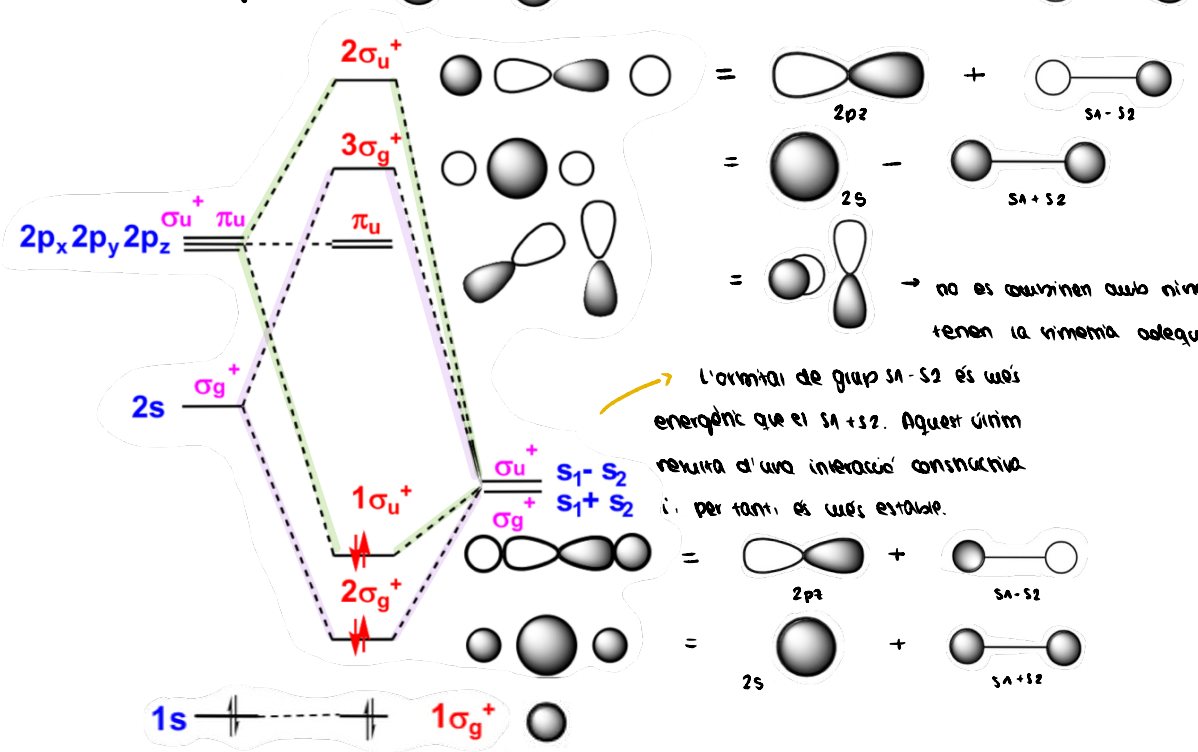
$D_{\infty h}$	E	2 C(Ø)	∞ σv	i	2 S∞	∞ C2
S1	S1	S1	S1	S2	S2	S2

⑥ Construir els orbitals de grup a partir dels operadors de projecció i les representacions irreductibles que els formen.

$D_{\infty h}$	E	2 C(Ø)	∞ σv	i	2 S∞	∞ C2	
S1 × Σ^+g	S1	S1	S1	S2	S2	S2	→ 3S1 + 3S2
S1 × Σ^+u	S1	S1	S1	−S2	−S2	−S2	→ 3S1 − 3S2

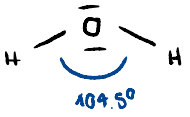
Orbitals de grup:

- simetria Σ^+g: S1 + S2
- simetria Σ^+u: S1 − S2:

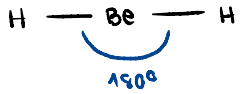


Els **diagrames de Walsh** són representacions de l'energia dels orbitals moleculars en funció de la distància de l'angle d'enllaç.

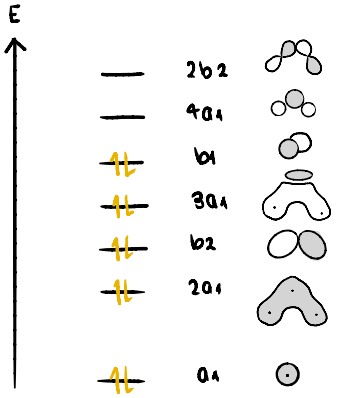
→ **EXEMPLE 4:** Diagrama de Walsh d'una molècula amb fórmula química AB_2 (per cada fórmula química hi ha un diagrama de Walsh).

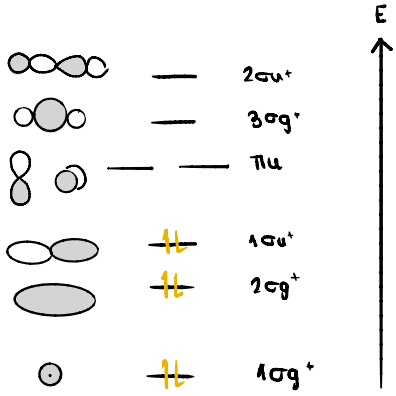


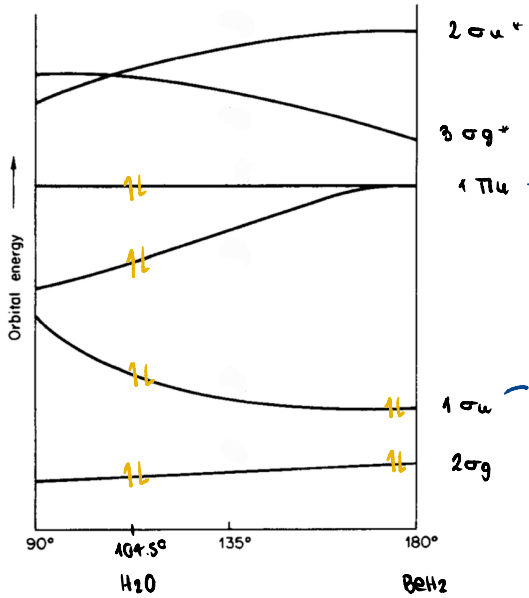
grup puntual C_{2v}
8 electrons de valència.



grup puntual $D_{\infty h}$
4 electrons de valència

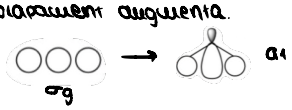






Decreix molt en energia perquè passa de ser no enllaçant (π_u) a enllaçant ($3a_1$)

Es torna menys energètic a mesura que la molècula es plega perquè l'àrea de contacte del solapament augmenta.



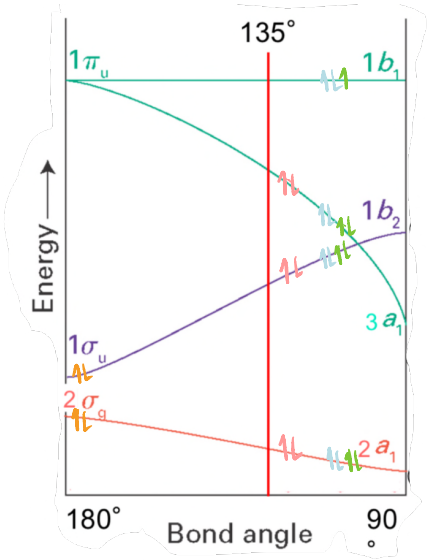
$1\pi_u$ → l'energia d'un dels 2 OM no varia, en els dos casos és no enllaçant.

Es torna més energètic a mesura que la molècula es plega perquè el solapament és menys eficaç.

Els diagrames de Walsh també ens proporcionen una manera alternativa a la teoria de Gillespie (VSEPR) per predir la geometria d'una molècula.

↳ Si sabem quants electrons de valència mirem a quin angle la suma de les energies dels OM serà menor.

- BH_2, 5 e^- valència $\alpha = 131°$
  ↳ $2a_1^2\, 1b_2^2\, 3a_1^1$
- NH_2, 7 e^- valència $\alpha = 103°$
  ↳ $2a_1^2\, 1b_2^2\, 3a_1^2\, 1b_1^1$
- H_2O, 8 e^- valència $\alpha = 104.5°$
  ↳ $2a_1^2\, 1b_2^2\, 3a_1^2\, 1b_1^2$
- BeH_2, 4 e^- valència $\alpha = 180°$
  ↳ $2\sigma_g^2\, 1\sigma_u^2$



→ Conèixer com canvia l'energia dels orbitals en funció de l'angle d'enllaç ens dóna una idea de per què algunes molècules tenen una forma i d'altres unes altres.