prof. dr. hab. J. G. Małecki

Teoria pola krystalicznego i pola ligandów

Spis treści

Teoria pola krystalicznego	2
Obliczanie elementów macierzowych – układy sześcienne	10
Elementy macierzowe układu tetragonalnego	15
Układ trygonalny	17
Diagramy rozszczepienia w polu krystalicznym	20
Teoria pola ligandów	27
Konstrukcja hamiltonianiu w metodzie NSH	29
Konstrukcja diagramów orbitali cząsteczkowych	33
Kompleksy tetraedryczne	45
Wiązania π w kompleksie tetraedrycznym	48
Kwadratowy planarny kompleks metalu przejściowego z czwartego okresu	52
Uzupełnienia	60

Teoria pola krystalicznego



Orbitale atomowe (s, p, d, f itd.) są rozwiązaniami jednoelektronowego równania Schrödingera:

$$\nabla^2 \psi + \left(\frac{8\pi^2 m}{h^2}\right)(E - V)\psi = 0$$

gdzie *E* oznacza energię całkowitą, *V* energię potencjalną, a ∇^2 jest operatorem Laplace'a $(\partial^2/\partial x + \partial^2/\partial y + \partial^2/\partial z)$. Równanie o można zapisać w formie:

$$\left[V - \left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right)\nabla^2\right]\psi = E\psi$$

lub

$$H\psi = E\psi$$

gdzie H jest operatorem Hamiltona.

Dla atomu wodoru, pomijając sprzężenie spinowo-orbitalne, hamiltonian ma postać:

$$H = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right)\nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

gdzie pierwszy czynnik wyraża energię kinetyczną, a drugi energię potencjalną elektronu. Dla atomów wieloelektronowych równanie falowe $H\psi = E\psi$ jest spełnione, ale hamiltonian ma postać:

$$H = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right) \nabla_i^2 - \sum Z \frac{e^2}{r} + \sum \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \zeta_i(r_i) l_i s_i; \quad i > j$$

gdzie Z jest "efektywnym" ładunkiem jądrowym, r_i odległością i-tego elektronu od jądra, a r_{ij} . jest odległością między *i*-tym i *j*-tym elektronem. Pierwszy człon sumuje energię kinetyczną wszystkich elektronów, drugi sumuje przyciąganie wszystkich elektronów przez jądro, a trzeci sumuje wzajemne odpychanie między każdą parą elektronów. Czwarty człon opisuje sprzężenie między spinem a orbitalnym momentem magnetycznym (sprzężenie spinowoorbitalne).

Aby otrzymać całkowitą energię funkcji falowej należy przemnożyć obydwie strony równania Schrödingera przez w otrzymując:

$$E = \frac{\psi H \psi}{\psi^2}$$

Ponieważ ψ jest funkcją współrzędnych przestrzennych, a *E* nie, zarówno licznik, jak i mianownik po prawej stronie równania można scałkować po całej przestrzeni, otrzymując:

$$E = \frac{\int \psi^* H \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

gdzie ψ^* jest funkcją sprzężoną do ψ . Mianownik jest równy jedności ($\int \psi^* \psi d\tau = 1$) jeżeli funkcja falowa jest unormowana, zatem:

$$E=\int\psi^*H\psi d\tau$$

Równanie to ma fundamentalne znaczenie dla dyskusji o energiach funkcji falowych i stanów cząsteczek (złożonych z liniowych kombinacji funkcji falowych), ponieważ umożliwia określenie energii funkcji falowej, lub stanu, pod wpływem zaburzeń wywoływanych przez pewne pole zdefiniowane hamiltonianem *H*.

Wracając do równania na hamiltonian układu wieloelektronowego widzimy, że pierwsze dwa człony są wspólne dla wszystkich elektronów i niezależne od ich konfiguracji, a zatem nie wpływają na różnice energii stanów mierzone w widmie elektronowym. Trzeci człon, opisujący odpychanie między elektronami, opisuje stany spektroskopowe. Dla jonu d^1 jedynym możliwym stanem jest term ²D obejmujący dziesięć różnych stanów konfiguracji d^1 ($m_1 = 2, 1, 0, -1, -2$, każdy z $m_s = +\frac{1}{2}$ lub $-\frac{1}{2}$). Ponieważ na powłoce walencyjnej znajduje się tylko jeden elektron, odpychanie z elektronami wewnętrznych powłok jest stałe i nie przyczyni się do obserwowanych różnic energii termów.

Gdy jon swobodny zostaje skompleksowany, energie układu określa zmodyfikowana postać hamiltonianu:

$$H = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right) \nabla_i^2 - \sum Z \frac{e^2}{r} + \sum \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \zeta_i(r_i) l_i s_i + V_i; \quad i > j$$

w którym pojawia się dodatkowy czynnik V_i, energia potencjalna w polu krystalicznym czyli energia oddziaływania elektronów z polem krystalicznym.

Teoria pola krystalicznego traktuje cząsteczkę tak, jakby składała się z dodatniego jonu metalu otoczonego ujemnie naładowanymi jonami (ligandami). Podejście to zostało zapoczątkowane przez Bethego i van Vlecka i było podstawą udanej analizy widm elektronowych oktaedrycznych jonów metali przejściowych. Teoria okazała się nieskuteczna w przewidywaniu bezwzględnej wielkości energii przejścia. To niepowodzenie nie jest zaskakujące, ponieważ kompleksy metali przejściowych niewątpliwie wykazują pewien stopień charakteru kowalencyjnego, a prosty model ładunku punktowego jest nieadekwatny do opisu tego typu układów. Niemniej jednak spektroskopia związków nieorganicznych (koordynacyjnych) rozwineła się szybko po tym jak po raz pierwszy w roku 1951 (A. B. P. Lever) prawidłowo zidentyfikowano przejścia d-d na widmie absorpcyjnym. Rozwój ten wynikał w niemałej mierze z sukcesu, jaki odniosła teoria pola krystalicznego w przewidywaniu zarówno liczby przejść d-d, jak i ich względnych energii. Sukces ten wynikał z faktu, że teoria pola krystalicznego jest mocno oparta na geometrii, a raczej symetrii cząsteczki danego związku koordynacyjnego. Liczba stanów wzbudzonych, które generuje dana konfiguracja d^n , zależy wyłącznie od symetrii cząsteczki i jest całkowicie niezależna od jakiegokolwiek modelu używanego do opisu wiązań metal-ligand. Korzystając z symetrii, można obliczyć liczbę stanów wzbudzonych, a zatem ogólnie liczbę przejść elektronowych. Co więcej, korzystając z teorii pola krystalicznego można empirycznie określić ich względne energie. Chociaż ta prosta teoria nie daje możliwości określenia absolutnych wartości energii, dane eksperymentalne można wstawić do teorii w celu uzyskania półempirycznych parametrów radialnych, które odzwierciedlają oddziaływanie między metalem a ligandem. W układach wieloelektronowych, parametry odpychania elektronowego (parametry B i C Racah) pozwalają na dobre oszacowanie wyników eksperymentalnych.



Rysunek 1. Współrzędne elektronu j oraz liganda i w modelu ładunków punktowych

Energia związana z elektronem j w odległości r_{ij} od ujemnie naładowanego liganda i jest wyrażona jako:

$$V_i = \frac{Z_i e^2}{r_{ij}}$$

gdzie Z_i jest ładunkiem liganda. Zsumowanie potencjału wszystkich ligandów pozwala określić wypadkowy potencjał jaki działa na elektron w dowolnym polu cząsteczkowym. Teoria pola krystalicznego zakłada, że ligandy są ładunkami punktowymi lub dipolami punktowymi, a orbitale *d* są całkowicie niewiążące. Dla każdego elektronu *d* dodawana jest energia potencjalna wynikająca z pola krystalicznego i w ten sposób określane jest rozszczepienie tych orbitali. Jasnym jest, że rozszczepienie można przewidzieć jakościowo na podstawie teorii grup, ale znalezienie wartości energii rozszczepienia wymaga szczegółowego obliczenia potencjałów. Potencjał *Ze*/ r_{ij} można zapisać w postaci harmonik sferycznych $Y_{kq}(\theta,\phi)$.¹ Ponieważ orbitale *d* można opisać w kategoriach harmonik sferycznych o źródle w jądrze metalu, wygodnie jest wyśrodkować harmoniki opisujące 1/ r_{ij} w jądrze metalu. Wyrażenie na potencjał przyjmuje wówczas postać:

$$\sum_{i} \frac{Ze}{r_{i} - r_{j}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^{l} \left| \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{i} ZeY_{k}^{q^{*}}(\theta_{i}, \phi_{i}) \right| \frac{r^{l}}{r'^{l+1}}Y_{k}^{q}(\theta_{j}, \phi_{j})$$

gdzie $Y_k^q(\theta_i, \phi_i)$ odnosi się do ładunku liganda, a $Y_k^q(\theta_j, \phi_j)$ do elektronu. Odległości radialne *r*' i *r* są krótszym i dłuższym wektorem wodzącym łączącym źródło pola, w którym znajduje się elektron w atomie oraz odległość między elektronem a ładunkiem określającym ligand. Zwykle przyjmuje się, że elektron nie przemieszcza się zbyt daleko od jądra atomu metalu, tak że *r* odnosi się do odległości elektron-jądro. Pierwsza harmonika w powyższym równaniu opisuje współrzędne kątowe ładunku (liganda) i jest liczbą, którą można wyznaczyć określając odpowiednie wartości θ_i i ϕ_i na podstawie konkretnej budowy geometrycznej układu. Druga opisuje współrzędne kątowe elektronu, i z tego powodu jest związana z kątową częścią funkcji falowej danego elektronu. Harmoniki sferyczne można traktować jako funkcje opisujące fale stojące powstające na kuli zalanej wodą o jednakowej głębokości na całym obszarze. Harmoniczne i ich składowe mają zarówno wielkość, jak i kierunek, a dzięki

¹ Harmoniki sferyczne (funkcje kuliste) są funkcjami zmiennych rzeczywistych θ , ϕ będącymi rozwiązaniami równania różniczkowego Laplace'a zapisanego w układzie współrzędnych sferycznych: $\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + 1\right]$

 $\frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \lambda \bigg] f(\theta, \phi) = 0, \text{ gdzie parametr równania } \lambda \text{ przyjmuje wartości } \lambda = k(k+1), k = 0, 1, 2, \dots$

Nieosobliwe rozwiązania równania oznacza się symbolem $Y_{
m kq}(heta,\!\phi).$

odpowiedniej kombinacji dowolna geometria może być symulowana jako fala stojąca. Jednocześnie zestaw harmonik sferycznych może opisywać geometrię dowolnej cząsteczki.

Korzystając z powyższego równania można skonstruować operator Hamiltona, pozwalający na określenie energii danej konfiguracji elektronowej w dowolnym polu krystalicznym. Jako przykład wyprowadzimy hamiltonian dla pola o geometrii płaskiego kwadratu. Na początek zwróćmy uwagę, że w równaniu znajduje się suma od k = 0 do $k = \infty$. Ze względu na nieskończone sumowanie należy najpierw określić czy któreś ze składników sumy się zerują.

Gdy znana jest postać hamiltonianu, energię dowolnej funkcji falowej można uzyskać poprzez obliczenie całki typu $E = \int \psi^* H \psi d\tau$. Ogólnie rzecz biorąc, interesują nas różnice energii obserwowane w widmie elektronowym, a dla konfiguracji d^1 wystarczy wziąć pod uwagę udział V_i w H (pomijamy sprzężenie spinowo-orbitalne). Ponieważ funkcja falowa składa się zarówno z części radialnej, określającej odległość elektronu od jądra, jak i składowej kątowej, determinującej symetrię jego orbity, to postać całki określającej energię będzie zawierała składową radialną, która będzie skalarem i czynnik kątowy. Operator pola krystalicznego opisujący określoną geometrię jest liniową kombinacją harmonik sferycznych, które przekształcają się jako całkowicie symetryczna reprezentacja w danej grupie. Wynika to z faktu, że kształt cząsteczki jest niezależny od tego, czy jest odbijana w płaszczyźnie, czy też obracana wokół osi symetrii, a zatem wszystkie charaktery poszczególnych operacji symetrii danej grupy są jednostkowe, czyli mamy do czynienia z reprezentacją pełnosymetryczną. Jest to szczególnie istotna cecha operatora pola krystalicznego.

Energia funkcji ψ zaburzonej przez operator pola krystalicznego jest określona przez całkę $\int \psi^* H \psi d\tau$. Wartość (wartość oczekiwana) całki jest liczbą, która również musi ulegać przekształceniom jako całkowicie symetryczna reprezentacja grupy. Liczba nie ulega zmianie przy obrotach lub odbiciu. Zatem iloczyn prosty reprezentacji $\psi \times H \times \psi$ musi zawierać reprezentację pełnosymetryczną. To nakłada ścisłe warunki na charakter funkcji falowych, które mogą zostać sprzężone, oraz na postać samego hamiltonianu. Przykładowo, ponieważ orbitale *d* są symetryczne pod działaniem inwersji, tylko parzyste harmoniczne mogą mieć udział w hamiltonianie, czyli istotne są tylko harmoniki, których wartości *k* są parzyste. Harmoniczne z nieparzystą wartością *k* są typu *ungerade*; włączenie takich harmonicznych do hamiltonianu sprawi, że będzie on nieparzysty w odniesieniu do inwersji, a zatem nie będzie w stanie połączyć parzystych funkcji *d*, tym samym całka nie będzie już przekształcać się jako całkowicie symetryczna reprezentacja danej grupy. Ponadto funkcje o wartościach *k*

większych niż 4 nie mogą łączyć dwóch orbitali *d* odpowiadających pobocznej liczbie kwantowej l=2. Dla funkcji orbitalnych *f* konieczne jest rozszerzenie hamiltonianu do k = 6.

W ten sposób suma w hamiltonianie zostaje zredukowana, dla orbitali *d*, do k = 0, 2 i 4. Wartość *q* reprezentuje rzut wektora *k* na oś *z*, tak jak magnetyczna liczba kwantowa *m_l* jest składowa *z* kątowej liczby kwantowej *l*. Należy teraz zastanowić się która z wartości *q* będzie wchodzić do hamiltonianu. W zasadzie mogą to być wszystkie wartości *q*. Jednak tam, gdzie główna oś symetrii jest parzysta w grupie punktowej symetrii cząsteczki, nieparzyste wartości składowej *q* nie wpływają na całkowicie symetryczną reprezentację. Składowe takie mają swój udział tylko w hamiltonianach obejmujących grupy, których oś główna jest nieparzysta, szczególnie w przypadku grup z główną osią trójkrotną. Powyższe stwierdzenie jest prawdziwe tylko wtedy, gdy główna oś symetrii jest zdefiniowana wzdłuż osi *z*, czyli osi wzdłuż której funkcje są kwantowane. Utworzenie hamiltonianu dla związku o kwadratowej (płaskiej) geometrii (D_{4h}) odbywa się poprzez obliczenie wyrażenia $H = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right)\nabla_i^2 \sum Z \frac{e^2}{r} + \sum \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \zeta_i(r_i)l_is_i + V_i$ dla harmonik k = 2 (q = -2, 0, 2) i k = 4 (q = -4, -2, 0, 2, 4). Harmonika z k = 0 nie musi być brana pod uwagę, ponieważ jej działanie powoduje jedynie przesunięcie wszystkich poziomów *d* o tę samą wielkość, a tym samym nie przyczynia się do

Używając reprezentacji współrzędnych biegunowych, cztery ligandy leżą w płaszczyźnie *xy* pod kątem 90° do osi *z* ($\theta = 90$ °). Wartości ϕ (kąt względem osi *x*, gdy ligand jest rzutowany na płaszczyznę *xy*) dla czterech ligandów będą wynosić odpowiednio 0°, 90°, 180° i 270°.



dyskusji na temat przejść elektronowych w obrębie orbitali d.

Hamiltonian (potencjał) przyjmuje postać:

$$V = \sum \frac{Ze}{r_{ij}} = c_2^0 R_2(r) Y_2^0 + c_2^2 R_2(r) (Y_2^2 + Y_2^{-2}) + c_4^0 R_4(r) Y_4^0 + c_4^2 R_4(r) (Y_4^2 + Y_4^{-2}) + c_4^4 R_4(r) (Y_4^4 + Y_4^{-4})$$

gdzie $c_k^q = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right) Ze \sum Y_k^q(\theta, \phi); R_k = \frac{r^k}{r^{k+1}}$, a wkłady od składowych -2, +2 oraz -4, +4 jako równoważne zgrupowano ze sobą. Wartości c_k^q szacuje się sumując wkłady poszczególnych ligandów w sposób następujący:

$$c_2^0 = Ze\left(\frac{4\pi}{5}\right)\sqrt{\frac{5}{8}}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}(3\cos^2\theta_i - 1) = Ze\left(\frac{4\pi}{5}\right)\sqrt{\frac{5}{8}}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}(-4) = -4Ze\sqrt{\frac{\pi}{5}}$$

gdzie (-4) wynika z sumowaniu wkładów czterech ligandów dla których $\cos 90 = 0$;

$$c_2^{\pm 2} = Ze\left(\frac{4\pi}{5}\right)\frac{\sqrt{15}}{\sqrt{16}}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sin^2\theta_i e^{\pm 2i\phi}$$

ligand	θ_i	φ _i	$c_{2}^{\pm 2}$	$c_4^{\pm 2}$	$\mathcal{C}_4^{\pm 4}$
			$\sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi}$	$\sin^2 \theta e^{\pm 4i\phi}$	$\sin^4 \theta e^{\pm 2i\phi}$
1	90	0	1	1	1
2	90	90	-1	-1	1
3	90	180	1	1	1
4	90	270	-1	-1	1
		Razem:	0	0	4

sumowanie po czterech ligandach prowadzi do:

Sumy dla $c_2^{\pm 2}$ oraz $c_4^{\pm 2}$ są zerowe, nie wpływają one na hamiltonian układu.

$$c_4^0 = Ze\left(\frac{4\pi}{9}\right) \sqrt{\frac{9}{128}} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} (35\cos^4\theta_i - 30\cos^2\theta_i + 3) = Ze\left(\frac{4\pi}{9}\right) \sqrt{\frac{9}{128}} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} (+12)$$
$$= Ze\sqrt{\pi}$$

W tym przypadku, tak jak poprzednio, wyrazy zawierające cosθ wnoszą zerowe udziały.

$$c_4^{\pm 4} = Ze\left(\frac{4\pi}{9}\right)\sqrt{\frac{315}{256}}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sin^4\theta_i \, e^{+4i\phi} = Ze\left(\frac{4\pi}{9}\right)\sqrt{\frac{315}{256}}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}(+4) = Ze\sqrt{\pi}\sqrt{\frac{35}{18}}$$

Łącząc poszczególne wyrażenia otrzymujemy hamiltonian dla geometrii płaskiego kwadratu (D_{4h}) w postaci:

$$V_{kwadrat} = Ze\sqrt{\pi} \left[-4\left(\frac{1}{\sqrt{5}}\right) \left(\frac{r^2}{a^3}\right) Y_2^0 + \left(\frac{r^4}{a^5}\right) \left(Y_4^0 + \sqrt{\frac{35}{18}}\left(Y_4^4 + Y_4^{-4}\right)\right) \right]$$

zawierającej wyrażenia radialne, a odległość między metalem a ligandem w płaszczyźnie jest oznaczona jako a.

Hamiltoniany dla innych geometrii związków koordynacyjnych są tworzone dokładnie w ten sam sposób, poprzez wstawienie współrzędnych kątowych ligandów i zsumowanie wyników. Hamiltonian dla kompleksu o geometrii oktaedrycznej (Oh) można otrzymać przez dodanie dwóch równoważnych ligandów, wzdłuż osi z czyli o współrzędnych (θ , ϕ) równych (0,0) i (180,0). Włączenie tych dwóch dodatkowych ligandów osiowych powoduje zerowanie sumowania c_2^0 , pozostawiając wyrażenia rzędu 4, a mianowicie:

$$V_{oktaedr} = \sqrt{\frac{49}{18}} \sqrt{2\pi} \left(\frac{Zer^4}{a^5}\right) \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} \left(Y_4^4 + Y_4^{-4}\right)\right]$$

Jeśli dwa ligandy wprowadzone w pozycjach aksjalnych nie są takie same jak te w płaszczyźnie ekwatorialnej i/lub leżą w różnych odległościach, to związek nadal należy do grupy D_{4h} (zakładając zachowanie kątów 90° i równoważność ligandów osiowych) będąc przedstawicielem powszechnie występującej klasy tetragonalnych związków typu trans- ML_4Z_2 . Długość wiązania metal–ligand dla ligandów na osi z, o współrzędnych (0,0) i (180,0) oznaczymy jako b, co prowadzi do hamiltonianu postaci:

$$V_{D_{4h}} = Ze2\sqrt{\pi} \left[-\sqrt{\frac{2}{5}} \left(\frac{r^2}{a^3} - \frac{r^2}{b^3} \right) Y_2^0 + \sqrt{\frac{1}{72}} \left(\frac{3r^4}{a^5} + \frac{4r^4}{b^5} \right) Y_4^0 + \sqrt{\frac{35}{144}} \frac{r^4}{a^5} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right]$$

Ten hamiltonian przekształca się do równania opisującego płaski kwadrat przez pominięcie wyrażeń z b, oraz do wyrażenia na $V_{oktaedr}$ gdy a = b. Często wygodnie jest traktować cząsteczkę trans-ML₄Z₂ jako oktaedr zaburzony tetragonalnie. W takim wypadku równanie powyższe można przekształcić wydzielając hamiltonian dla oktaedru w następujący sposób:

IJZ

$$V_{D_{4h}} = V_{O_{h}} + V_{tetragonal}$$

$$V_{D_{4h}} = \sqrt{\frac{49}{18}} \sqrt{2\pi} \left(\frac{Zer^{4}}{a^{5}}\right) \left[Y_{4}^{0} + \sqrt{\frac{5}{14}}(Y_{4}^{4} + Y_{4}^{-4})\right] = 2Ze\sqrt{2\pi} \left[\sqrt{\frac{2}{5}} \left(\frac{r^{2}}{a^{3}} - \frac{r^{2}}{b^{3}}\right)Y_{2}^{0}\right]$$

$$= 2Ze\sqrt{2\pi} \left[\sqrt{\frac{2}{9}} \left(\frac{r^{4}}{a^{5}} - \frac{r^{4}}{b^{5}}\right)Y_{4}^{0}\right]$$

Przed zastosowaniem powyższych hamiltonianów warto rozpatrzeć symetrię co pozwoli na pominięcie pewnych obliczeń. Użyte harmoniki należą do grupy sferycznej R_3 i obejmują w niej termy S, P, D, F itd., zgodnie z ich wartościami *k* (lub, jak zazwyczaj zapisujemy *L*, czyli całkowity orbitalny moment pędu). W rzeczywistych cząsteczkach harmoniczne będą obejmować reprezentacje w ramach odpowiedniej grupy punktowej. Do hamiltonianu mogą zatem wejść tylko te harmoniki, które obejmują całkowicie symetryczną reprezentację w danej grupie punktowej. W związku z tym dla oktaedru termy w grupie O_h korelują z wymienionymi termami w grupie R₃ (symboli parzystości "g", "u" nie zapisujemy, ponieważ zależą od tego, czy zaangażowane są orbitale *d* lub *p*):

L = 0	A_1
L = 1	T_1
L = 2	$T_2 + E$
L = 3	$A_2 + T_1 +$
	L = 0 $L = 1$ $L = 2$ $L = 3$

 $G \qquad \qquad L=4 \qquad \qquad A_1+E+T_1+T_2$

co pokazuje, że jedynie harmoniki L = 0 i L = 4 wchodzą do hamiltonianu pola o symetrii oktaedrycznej.

Obliczanie elementów macierzowych - układy sześcienne

 T_2

Istnieją bardzo wydajne i stosunkowo proste metody oceny całek pola krystalicznego. Zanim przejdziemy do omówienia tematu warto przedstawić zagadnienia dotyczące pojęcia elementu macierzowego w kontekście rozważanego problemu. Rozważmy funkcję falową ψ , która może być składnikiem bazy ψ_i (i = 1, 2, 3, ..., n) służącej do opisu funkcji w jakimś ogólnym układzie. Funkcją może być orbital atomowy opisany przez jego liczbę kwantową l i magnetyczną liczbę kwantową m_l ; przykładowo funkcja w notacji $|l,m_l>$, postaci |2,2> opisuje orbital d. Funkcją taką może być składowa termu opisana liczbami kwantowymi $|LSM_LM_S>^2$, np. term ³F zapisany w formie |3,1,1,1>, może to być orbital |xz> lub liniowa kombinacją kilku z tych możliwości. Przykładowo ψ_i może zostać przedstawiona jako:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|xz\rangle + |yz\rangle)$$

Wygodny jest zapis całek w postaci wprowadzonej przez Diraca, zgodnie z którym

² Małe litery *I*, $m_{\rm l}$, odnoszą się do pojedynczego elektronu, natomiast duże litery L, M_L oznaczają sumę wektorową po wszystkich elektronach.

$\int \psi_{nlm}^* V \psi_{n'l'm'} d\tau = C \langle nlm | lm | n'l'm' \rangle$

gdzie składowe radialne i kątowe całki po lewej stronie zostały rozdzielone na skalar (liczbę) C, która zawiera informacje radialne, oraz symbol, który zawiera wszystkie informacje kątowe. Zwróćmy uwagę, że nawias bra, <nlm|, określa sprzężenie funkcji falowej o liczbach kwantowych n, l i m, podczas gdy ket |n'l'm'> zawiera funkcję falową z liczbami kwantowymi n', l' i m' (odpowiednio główna, orbitalna i magnetyczna). Ponadto, ponieważ operator pola krystalicznego jest wyrażony w postaci harmonik sferycznych, można je również zdefiniować za pomocą odpowiadającym im wartości l i m. Zauważmy, że zapis Schrödingera po lewej stronie równania jest wyrażony w przestrzeni położeń, podczas gdy symbol Diraca po stronie prawej jest zdefiniowany w przestrzeni pędów. Wartość liczbową symbolu Diraca można obliczyć łącząc momenty kątowe wyrażone przez kwantowe liczby kątowe funkcji falowych i operatora. Całka po lewej stronie jest zdefiniowana w jednostkach energii (hamiltonian), podczas gdy w zapisie Diraca po stronie prawej energia jest zawarta w C, a funkcja w nawiasach jest pozbawionym jednostki współczynnikiem kątowym, czyli bezwymiarowym skalarem. Wartości oczekiwane całek pola krystalicznego potraktujemy jako elementy formalizmu macierzowego Diraca i przedstawimy w postaci parametrów radialnych. Ponadto, dla uproszczenia, wielkości tych elementów przedstawimy w postaci takiej jak $\langle 2|V|2 \rangle = Dq$, co nie jest ściśle poprawne, ponieważ wielkość <2|H|2> jest po prostu liczbą. Natomiast stosujemy skróconą notację poprawnego zapisu postaci $C < 2|V| \ge Dq \times 1$. Należy również zwrócić uwagę na symetrię funkcji. Orbital $|x^2 - y^2\rangle$ ze względu na symetrię stanowi odrębny element w grupie D_{4h} (przekształca się jako b_1), ponieważ brak jest w tej grupie operacji, które przekształcają ten orbital w inny. Podobnie para orbitali d opisanych funkcjami falowymi $|xz,yz\rangle$ (przekształcająca się jak e_g) pod względem symetrii stanowi element grupy D_{4h}, ponieważ żaden operator tej grupy nie może przekształcić ich w inne orbitale. Jednak funkcja orbitalna |xz> nie stanowi elementu nieprzywiedlnego grupy D_{4h}, ponieważ operator C4. przekształca ją w |yz>. Jeśli dana funkcja ma symetrię zgodną z nieprzywiedlnym elementem grupy, przykładowo $x^2 - y^2$, to danej reprezentacji odpowiada tylko jedna taka funkcja, a jej energia w polu krystalicznym, V, jest bezpośrednio określana przez wartość tej funkcji. Można to napisać w postaci:

$$E(x^2 - y^2) = \langle x^2 - y^2 | V | x^2 - y^2 \rangle$$

Załóżmy, że mamy do czynienia z grupą C_{2v} . W tabeli charakterów grupy znajdujemy, że $x^2 - y^2$ (a_1) przekształca się w taki sam sposób jak z^2 (a_1). Zatem funkcja $\langle x^2 - y^2 | V | z^2 \rangle$ również przekształca się jako a_1 (pamiętajmy, że V również musi mieć symetrię a_1) i dlatego jej wartość nie musi być zerowa i generalnie nie będzie równe zero. W tym przypadku pole krystaliczne łączy dwa orbitale tworząc poziom dwukrotnie zdegenerowany. Aby ocenić stopień degeneracji i energie powstałych orbitali konieczne jest skonstruowanie wyznacznika sekularnego postaci:

$$\begin{vmatrix} \langle x^2 - y^2 | V | x^2 - y^2 \rangle & \langle x^2 - y^2 | V | z^2 \rangle \\ \langle x^2 - y^2 | V | z^2 \rangle & \langle x^2 - y^2 | V | x^2 - y^2 \rangle \end{vmatrix} = 0$$

Pierwiastki tego wyznacznika to dwie wartości *E* odpowiadające w tym przypadku energiom dwóch par orbitali będących kombinacją $x^2 - y^2$ z pewnym udziałem z^2 oraz z^2 z pewnym udziałem $x^2 - y^2$. Określenie stopnia zmieszania orbitali jest możliwe po wprowadzeniu energii do pary równań wyrażonych w wyznaczniku. Generalnie dążymy do tego aby wyrazy na przekątnej macierzy były niezerowe przy jednoczesnym zerowaniu wyrazów niediagonalnych. Diagonalizacja macierzy daje nam bezpośredni dostęp do pierwiastków wyznacznika. Funkcje typu $\langle \psi_i | V | \psi_i \rangle$ znajdujące się na przekątnej noszą nazwę elementów diagonalnych, a typu $\langle \psi_i | V | \psi_i \rangle$ niediagonalnych (pozadiagonalnych).

Na przykład, aby określić, jak pięć orbitali *d* opisanych wyrażeniem $|2,m_l\rangle$ gdzie $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ zachowuje się w oktaedrycznym polu krystalicznym, konieczne jest obliczenie zbioru elementów macierzy $\langle m_l | V | m'_l \rangle$ ponieważ te pięć funkcji w różny sposób reaguje na symetrię pola oktaedrycznego, i operator pola krystalicznego powoduje ich rozdzielenie. W notacji Diraca macierz przyjmuje postać:

 $\begin{array}{c|c} -1 & & 4Dq - E \\ -2 & 5Dq & & Dq - E \end{array}$

z czego można wywnioskować, że funkcje d | 2,1>, | 2,-1> i | 2,0> są pod względem symetrii zgodne z symetrią oktaedrycznego pola krystalicznego i mają energie <1|V|1> = <-1|V|-1> = -4Dq i <0|V|0> = 6Dq. Nie występują niezerowe elementy typu <1|V|-1> lub <1|V|0>, które mieszałyby te funkcje. Z drugiej strony istnienie niezerowej wartości dla <2|V|-2> wymaga zmieszania orbitali d |2,2> i | 2,-2>, dla którego funkcje falowe mają postać $\frac{1}{\sqrt{2}}[|2,2> + |2,-2>]$ i $\frac{1}{\sqrt{2}}[|2,2> - |2,-2>]$ z energiami odpowiadającymi pozostałym dwóm pierwiastkom wyznacznika, odpowiednio 6Dq i -4Dq. Ten wynik uzyskuje się diagonalizując podwyznacznik:

$$2 -2 2 -2 -2$$

$$2 \langle 2|V|2 \rangle - E \langle 2|V|-2 \rangle = 2 Dq -E 5Dq$$

$$= -2 \langle -2|V|2 \rangle \langle -2|V|-2 \rangle - E = -2 5Dq Dq -E$$

$$= 0$$
czyli wyznacznik 2 x 2 postaci:

$$\begin{array}{ccc} \phi_1 & \phi_2 \\ H_{11} - E & H_{12} \\ & & \\ H_{12} & H_{22} - E \end{array} \end{array} = 0$$

w przypadku którego wartości energii są równe:

 $E = H_{11} - H_{12} \cot\theta \text{ i } E = H_{22} - H_{12}, \text{ a funkcje falowe (wektory własne) postaci: } \psi_1 = \sin\theta\psi_1 - \cos\theta\psi_2 \text{ i } \psi_2 = \cos\theta\psi_1 + \sin\theta\psi_2, \text{ gdzie } \text{tg}2\theta = \frac{2H_{12}}{H_{11} - H_{22}}.$

Ogólnie każdy problem wymaga skonstruowania i diagonalizacji jednego lub więcej wyznaczników sekularnych zawierających zbiór elementów macierzowych obejmujących odpowiedni operator i zbiór funkcji bazowych. W celu opracowywanie metod oceny wielkości elementów macierzy, konieczne jest bliższe przyjrzenie się postaci analitycznej funkcji bazowych i operatora. Chcemy wyprowadzić działanie hamiltonianu pola oktaedru na orbitale *d*, czyli oszacować wielkości elementów macierzowych $\langle m|V|m'\rangle$. Szczegółowe oszacowanie elementu macierzowego można rozpatrywać na dwa sposoby. Można je traktować jako całkę Schrödingera będącą całką iloczynu trzech funkcji, z których każda może być zapisana jako kombinacja harmonik sferycznych. Alternatywnie można rozpatrywać to zagadnienie w przestrzeni pędów w notacji Diraca, jako sprzężenie dwóch pędów kątowych w celu uzyskania wypadkowej. Pierwsze, klasyczne, podejście można przedstawić następująco. Hamiltonian *H* zawiera, przedstawione powyżej, hamiltoniany pola

krystalicznego i przyjmuje, że pole elektryczne doświadczane przez elektrony jest zdefiniowane przez H = ev. Orbitale *d* przestawiają formy analityczne:

$$d_{m_{l}=0} = R_{nl} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} (3\cos^{2}\theta - 1)$$
$$d_{m_{l}=\pm 1} = -R_{nl} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{4}} \cos\theta \sin\theta \ e^{\pm i\phi}$$
$$d_{m_{l}=\pm 2} = R_{nl} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{15}{16}} \sin^{2}\theta \ e^{\pm 2i\phi}$$

Rozważmy energię orbitalu *d* o $m_1 = 0$, co odpowiada d_z^2 , w polu oktaedrycznym. Jeśli hamiltonian pola oktaedrycznego rozbijemy na składowe Y_4^0 i Y_4^4 , to składnik Y_4^0 można zapisać jako:

$$\langle 2,0|H(Y_4^0)|2,0 \rangle$$

$$= R_{nl} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} \left[\sqrt{\frac{49}{18}} \sqrt{2\pi} Z e^2 \frac{r^4}{a^5} \right] \times R_{nl} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{5}{8}} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \sqrt{\frac{9}{128}} \int_0^{2\pi} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta) + 3) (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta \, d\theta$$

$$= \alpha_1 \frac{5}{8} \sqrt{\frac{49}{18}} \sqrt{\frac{9}{128}} \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \int_0^{2\pi} (35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta) + 3) (3 \cos^2 \theta - 1)^2 \sin \theta \, d\theta$$

gdzie dla elektronów 3*d* mamy $\alpha_l = Ze^2 \frac{\overline{r^l}}{r^{l+1}}, \alpha_4 = Ze^2 \frac{\overline{r^4}}{a^5}$ i $D_q = Ze^2 \frac{\overline{r^4}}{\frac{a^5}{6}}$.

Obliczenia dla wszystkich typowych geometrii związków koordynacyjnych zostały oczywiście opublikowane, a w tym fragmencie stanowią przykład możliwości oszacowania struktury elektronowej związku bez konieczności wykorzystania obliczeń numerycznych. Energie funkcji falowych zaburzone polem krystalicznym są generalnie zapisywane w postaci parametrów radialnych pola, których wyrazy czwartego rzędu (α_4) są zawarte w powyższym równaniu. Parametr r^4/a^5 wyraża promień funkcji radialnej elektronu metalu, a mianownik i licznik są nierozłączne. Zdefiniowano kilka parametrów pola krystalicznego, z których najbardziej znanym jest *Dq*.

W przypadku d^1 konieczne jest jedynie odczytanie z widma eksperymentalnego energii dla rozszczepionych orbitali d, a tym samym uzyskanie wartości parametrów radialnych, które można wykorzystać jako parametry empiryczne, które jednak przekazują stosunkowo niewiele informacji chemicznych. Energie układów wieloelektronowych można również sparametryzować w kategoriach układów jednoelektronowych, a zatem w kategoriach różnych całek radialnych. Wartości oczekiwane elementów macierzy dla pozostałych orbitali d są wyrażone przez:

$$\langle 0|V|0\rangle = \alpha_4 = 6Dq$$

$$\langle 1|V|1\rangle = \langle -1|V|-1\rangle = -\frac{2}{3}\alpha_4 = -4Dq$$

$$\langle 2|V|2\rangle = \langle -2|V|-2\rangle = \frac{\alpha_4}{6} = Dq$$

$$\langle 2|V|-2\rangle = \frac{5}{6}\alpha_4 = 5Dq$$

Należy zauważyć, że skoro składowe oktaedrycznego hamiltonianu (q) wynoszą 0, 4 i –4, to hamiltonian może łączyć tylko funkcje falowe, których wartości *m* różnią się o 0, 4 lub –4. To wyjaśnia fakt, że elementy macierzy, takie jak <1|V|0> i <1|V|-1> itd., z konieczności są równe zero, gdy *V* jest operatorem hamiltonianu pola oktaedrycznego. Zastosowanie powyższych rozważań do konkretnych orbitali *d*:

$$e_g \qquad x^2 - y^2 \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle + |-2\rangle)$$

$$z^2 \qquad |0\rangle$$

$$xy \qquad \frac{1}{i\sqrt{2}}(|2\rangle - |-2\rangle)$$

$$t_{2g} \qquad xz \qquad -\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |-1\rangle)$$

$$yz \qquad -\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |-1\rangle)$$

pokazuje znane rozszczepienie pięciu orbitali d w polu krystalicznym o symetrii oktaedrycznej czyli poziom t_{2g} o energii –4Dq i poziom e_g o energii 6Dq.

Elementy macierzowe układu tetragonalnego

Gdy rozpatrujemy hamiltonian dla pola o symetrii D_{4h} , całki radialne należy zdefiniować z uwzględnieniem wyrazów drugiego rzędu, oraz dla dwóch różnych odległości metal-ligand, aksjalnych (*Ax*) (*b*) i ekwatorialnych (*Eq*) (*a*), zatem:

$$\alpha_{2}(Eq) = Ze^{2} \frac{\overline{r^{2}}}{a^{3}} \qquad \alpha_{2}(Ax) = Ze^{2} \frac{\overline{r^{2}}}{b^{3}}$$
$$\alpha_{4}(Eq) = Ze^{2} \frac{\overline{r^{4}}}{a^{5}} \qquad \alpha_{4}(Ax) = Ze^{2} \frac{\overline{r^{4}}}{b^{5}}$$

W widmie elektronowym na ogół nie ma wystarczających informacji, aby zidentyfikować wszystkie te parametry, więc zazwyczaj są one grupowane razem poprzez określenie nowej całki radialnej drugiego rzędu *Ds* i nowej całki rzędu czwartego *Dt*, zdefiniowanych jako:

$$Ds = \frac{2}{7} [\alpha_2(Eq) - \alpha_2(Ax)]$$
$$Dt = \frac{2}{21} [\alpha_4(Eq) - \alpha_4(Ax)]$$

Współczynniki 2/7 i 2/21 występują często w obliczeniach, a ich uwzględnienie w definicjach upraszcza wzory opisujące energię. W ten sposób elementy macierzy orbitali d w polu o symetrii D_{4h} są określone jako:

$$\langle 0|V|0 \rangle = 6Dq - 2Ds - 6Dt$$

$$\langle 1|V|1 \rangle = \langle -1|V|-1 \rangle = -4Dq - Ds + 4Dt$$

$$\langle 2|V|2 \rangle = \langle -2|V|-2 \rangle = Dq + 2Ds - Dt$$

$$\langle 2|V|-2 \rangle = 5Dq$$

i dla konkretnych orbitali d:

$$\langle x^2 - y^2 | V | x^2 - y^2 \rangle = 6Dq + 2Ds - Dt \qquad b_{1g}$$

$$\langle z^2 | V | z^2 \rangle = 6Dq - 2Ds - 6Dt \qquad a_{1g}$$

$$\langle xy | V | xy \rangle = -4Dq + 2Ds - Dt \qquad b_{2g}$$

$$\langle xz | V | xz \rangle = \langle yz | V | yz \rangle = -4Dq - Ds + 4Dt \qquad e_g$$

Ponieważ Dq zależy tylko od (*a*), która jest odległością wiązania metal-ligand w płaszczyźnie ekwatorialnej, wartość Dq w kompleksie o symetrii D_{4h} odnosi się tylko do ligandów w pozycjach ekwatorialnych. Zauważmy, że Dq ma dokładnie taką samą definicję jak w kompleksach o symetrii oktaedrycznej. Często okazuje się, że przechodząc od oktaedrycznego ML₆ do tetragonalnego *trans*-ML₄Z₂, wartość Dq (L) pozostaje w przybliżeniu stała. Dt jest różnicą dwóch parametrów czwartego rzędu i przez porównanie z definicją dla Dq jest oczywiste, że w polu o symetrii D_{4h} Dt można wyrazić poprzez ekwatorialne i aksjalne czynniki Dq, a mianowicie:

$$Dt(D_{4h}) = \frac{4}{7} [Dq(Eq) - Dq(Ax)]$$
$$Dt(C_{4v}) = \frac{2}{7} [Dq(Eq) - Dq(Ax)]$$

gdzie druga zależność opisuje kompleksy z jednym ligandem aksjalnym ML₅ (C_{4v}).

Układ trygonalny

Wiele związków koordynacyjnych, poczynając od związków z ligandami dwukleszczowymi typu $[M(en)_3]^{2+}$ do związków o geometrii bipiramidy trygonalnej typu ML₅ posiada trójkrotną oś symetrii. Sposobem opisu kompleksów oktaedrycznych zaburzonych trygonalnie jest użycie trójkrotnej osi symetrii w oktaedrze jako osi kwantyzacji. W takim przypadku następuje zmieszanie orbitali *d* i powstają następujące hybrydy:

Przekształcające się jako t_{2g} :

$$|z^{2}\rangle$$

$$\sqrt{\frac{2}{3}}|x^{2}-y^{2}\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}}|xz\rangle$$

$$\sqrt{\frac{2}{3}}|xy\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}|yz\rangle$$

Przekształcające się jako e_g :

$$\sqrt{\frac{1}{3}} |x^2 - y^2\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |xz\rangle$$
$$\sqrt{\frac{1}{3}} |xy\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |yz\rangle$$

Zniekształcenie wzdłuż osi trójkrotnej znosi degenerację poziomu t_{2g} tworząc $e + a_1$; jednak poziom e_g pozostaje dwukrotnie zdegenerowany. W związku z tym w tego typu związkach pojawiają się trzy poziomy związane z orbitalami *d*, czyli $a_1 + 2e$. Definiuje się dwa dodatkowe parametry rozszczepienia związane ze zniekształceniem trygonalnym D σ i D τ , co prowadzi do rzeczywistych i urojonych elementów macierzy orbitali *d* dla składowej zniekształcenia trygonalnego pola:

$$\langle \pm 2|V|\pm 2\rangle = -\frac{2}{3}Dq + 2D\sigma - D\tau$$
$$\langle \pm 1|V|\pm 1\rangle = \frac{8}{3}Dq - D\sigma + 4D\tau$$
$$\langle 0|V|0\rangle = -4Dq - 2D\sigma - 6D\tau$$
$$\langle \pm 2|V|\pm 1\rangle = \pm \frac{10}{3}\sqrt{2}Dq$$

czyli

$$\langle e(t_{2g}) | V | e(t_{2g}) \rangle = D\sigma + \frac{2}{3}D\tau - 4Dq$$

$$\langle a_1(t_{2g}) | V | a_1(t_{2g}) \rangle = -2D\sigma - 6D\tau - 4Dq$$

$$\langle e(e_g) | V | e(e_g) \rangle = \frac{7}{3}D\tau + 6Dq$$

$$\langle e(e_g) | V | e(t_{2g}) \rangle = \sqrt{2}D\sigma - \frac{5\sqrt{2}}{3}D\tau$$

W przypadku bipiramidy trygonalnej (D_{3h}) energie orbitali *d* dane są wyrażeniami:

$$\langle 0|V|0\rangle = \langle z^{2}|V|z^{2}\rangle = 2Ds + 6Dt$$

$$\langle \pm 1|V|\pm 1\rangle = \langle xz, yz|V|xz, yz\rangle = Ds - 4Dt$$

$$\langle \pm 2|V|\pm 2\rangle = \langle xy, x^{2} - y^{2}|V|xy, x^{2} - y^{2}\rangle = -2Ds + Dt$$

$$e''$$

W poniższej tabeli zebrano energie orbitali d w różnych polach krystalicznych wyrażone za pomocą całek radialnych α_2 i α_4 . Dla przypomnienia odpowiednie parametry rozszczepienia dane są wzorami:

$$Ds = \frac{2}{7} [\alpha_2(Eq) - \alpha_2(Ax)]; Dt = \frac{2}{21} [\alpha_4(Eq) - \alpha_4(Ax)]; Dt = \frac{1}{28} [16Dq(Ax) + 9Dq(Eq)]$$

bipiramida trygonalna; $Dq = \frac{1}{6} \alpha_4(O_h) = \frac{1}{4} \alpha_4^{Eq}(C_{4v}; D_{4h} \text{ etc.})$

symetria	grupa	orbital	l. k.	α_2		α_4	
sześcienna	O _h	t_{2g}	8	0		16/27	
		eg		0		-8/9	
sześcienna	D _{4d}	e_3	8	0		16/27	
zdeformowana		e_2		0		-4/27	
tetragonalnie		a_1		0		-8/9	
antypryzmat	D _{4d}	e_2	8	21/85		-7/60	
kwadratowy		e_3		-47/380		21/45	
-		a_1		-21/85		-65/93	
dodekaedr	D _{2d}	е	8	8/95		15/79	
		a_1		15/89		55/193	
		b_1		-15/89		7/10	
		b_2		-15/89		-31/39	
oktaedr	O _h	e_{q}	6	0		1	
		t_{2g}		0		-2/3	
tetraedr	T _d	<i>t</i> ₂	4	0		8/27	
		е		0		-4/9	
płaski kwadrat	D _{4h}	b_{1g}	4	4/7		19/21	
-		b_{2g}		4/7		-16/21	
		eg		-2/7		-2/7	
		a_{1g}		-4/7		2/7	
płaski trójkąt	D _{3h}	e'	3	3/7		3/56	
		<i>e</i> "		-3/14		-3/14	
		a_1		-3/7		9/28	
liniowa	$D_{\infty h}$	$\sum_{\mathbf{g}}$	2	4/7		4/7	
		Π_{g}		2/7		-8/21	
		Δ_{σ}°		-4/7		2/21	
Układy typu ML _n ^{eq} L _m ^{ax}			n;m	α_2 (Eq)	$\alpha_2(Ax)$	α_4 (Eq)	α_4 (Ax)
tetragonalna	D _{4h}	b_{1g}	4;2	4/7	-4/7	19/21	2/21
		a_{1g}		_4/7	4/7	3/7	4/7

		b_{2g}		4/7	-4/7	-16/21	2/21
		eg		-2/7	4/7	-2/7	-8/21
piramida o	C_{4v}	b_1	4;1	4/7	-2/7	19/21	1/21
podstawie		b_2		4/7	-2/7	-16/21	1/21
kwadratu		a_1		-4/7	2/7	3/7	2/7
		е		-2/7	1/7	-2/7	-4/21
bipiramida	D _{3h}	a_1 '	3;2	-3/7	4/7	9/28	4/7
trygonalna		<i>e</i> '		3/7	-4/7	3/56	2/21
		<i>e</i> "		-3/14	2/7	-3/14	-8/21

Na podstawie danych zawartych w powyższej tabeli łatwo zauważyć, że grupy sześcienne (kubiczna O_h , oktaedryczna O_h i tetraedryczna T_d) generują zasadniczo ten sam rodzaj rozszczepiania, trójkrotnie zdegenerowany układ t_2 i dwukrotnie zdegenerowany poziom *e*, z wyjątkiem tego, że tetraedryczne i sześcienne rozdzielenie energii poziomów wynosi –4/9 i –8/9 wielkości odpowiadającej symetrii oktaedrycznej. Znak minus wskazuje, że mamy do czynienia z inwersją poziomów. Ponieważ rozszczepienie w tetraedrycznym kompleksie jest zwykle określane jako $10Dq_{(tet)}$, oczywistym jest oczekiwanie, że dla tetraedrycznego kompleksu ML₄ wartość Dq będzie wynosić około 4/9 wielkości odpowiadającej oktaedrycznemu kompleksowi ML₆. Pomimo prostoty podejścia jest to generalnie prawda.

Skuteczności teorii pola krystalicznego wynika z podstaw opartych na symetrii cząsteczkowej. Gdy odejdziemy od regularnej symetrii sześciennej, liczba parametrów radialnych niezbędnych do przeanalizowania widma elektronowego wzrasta, ale znaczenie chemiczne tych parametrów jest znikome. Na przykład w kompleksie tetragonalnym widmo można dopasować za pomocą parametrów Dq, Ds i Dt, gdzie znak Dt dostarcza informacji o względnych wielkościach pól aksjalnych i ekwatorialnych. Jednak niewiele, lub wcale, informacji chemicznych uzyskuje się bezpośrednio z wartości Ds jako funkcji albo jonu metalu lub liganda. Nie można obliczyć parametrów radialnych "ab initio", ponieważ u podstaw tej teorii leży oddziaływanie ładunku punktowego metalu, co jest założeniem zgrubnym. Ogólne dopasowanie, w sensie półempirycznym, między przewidywaniami teorii a danymi eksperymentalnymi pogarsza się, gdy wiązanie metal-ligand staje się bardziej kowalencyjne. Inne podejścia, w szczególności użycie znormalizowanych hamiltonianów harmonicznych sferycznych i modelu nakładania kątowego, zapewniają bardziej użyteczną chemicznie procedurę manipulowania danymi eksperymentalnymi. Niemniej jednak te aspekty teorii pola krystalicznego, które całkowicie opierają się na symetrii, pozostają aktualne i użyteczne. W szczególności tak zwane diagramy rozszczepiania pola krystalicznego mają dużą wartość, ponieważ pozwalają przewidzieć ilość spodziewanych

przejść elektronowych i rodzaj magnetyzmu jaki powinna wykazywać cząsteczka o określonej geometrii. Niestety wartości liczbowe różnych całek radialnych, które można wyprowadzić z dopasowania widma, mają, z wyjątkiem *Dq*, niewielkie znaczenie chemiczne.

Diagramy rozszczepienia w polu krystalicznym

Zastosowanie przedstawionej teorii różnych związków do stereochemii kompleksowych prowadzi do diagramów rozszczepienia orbitali d, które można wykorzystać do przewidywania absorpcyjnego widma elektronowego jonu metalu przejściowego w danym otoczeniu. Diagramy tego rodzaju można zwykle uzyskać odwołując się do prostych zależności wynikających z teorii grup jeżeli nie potrzebujemy wartości liczbowych parametrów energii i rozszczepienia. W związku z tym w niezaburzonym kompleksie oktaedrycznym (grupa punktowa Oh), w którym nie ma zróżnicowania między współrzędnymi x, y i z, orbitale xz, yz i xy leżące między tymi współrzędnymi muszą być nierozróżnialne, a zatem zdegenerowane (o równej energii). Dlatego też stanowią bazę trójwymiarowej reprezentacji w grupie punktowej Oh, czyli t2g. W dalszej dyskusji zakładana jest ogólna znajomość teorii grup. Tabele charakterów grup podane zostały w Uzupełnieniu U.4. Kolejne dwa orbitale d, czyli z^2 i x^2-y^2 , leżą wzdłuż osi x, y i z. Ponieważ te osie są nierozróżnialne, wynika z tego, że te dwa orbitale są również nierozróżnialne i dlatego stanowią podstawę dla dwuwymiarowej reprezentacji, mianowicie e_{g} . Dwa zestawy orbitali można rozróżnić ponieważ pierwszy leży między osiami, a drugi wzdłuż nich. Elektron na poziomie eg jest skierowany bezpośrednio na ligand reprezentowany w teorii pola krystalicznego przez ładunek punktowy, dlatego ulegałby większej destabilizacji niż elektron na poziomie t_{2g} , który znajduje się pomiędzy ligandami; dlatego poziom e_g ma wyższą energię niż t2g. Taki sam jakościowy wynik uzyskuje się w wyniku analitycznego rozwiązania równań pola krystalicznego, ale rozważenie symetrii pozwala uzyskać rezultat szybciej i mniejszym nakładem pracy.



Rysunek 2. Rozszczepienie w polu krystalicznym o symetrii D_{3h} (bipiramida trygonalna u góry) i C_{4v} (piramida kwadratowa, u dołu)

Rozważmy cząsteczkę ML₅ o geometrii bipiramidy trygonalnej. Oś główną (oś trójkrotna) oznaczymy jako *z*, i w takim razie jest ona wyraźnie różna od osi *x* i *y* znajdujących się w płaszczyźnie cząsteczki. W związku z tym orbital d_z^2 jest orbitalem wyróżnionym w stosunku do pozostałych czterech orbitali (a_1 ' w grupie D_{3h}). Wybierzmy jedno z wiązań metal–ligand w płaszczyźnie cząsteczki jako oś *x*; oś *y* w takim układzie staje się wektorem ułożonym pod kątem 90° do osi *x*, ale nie leży wzdłuż wiązania metal–ligand. Teraz względem tych osi można zdefiniować orbitale d_{x2-y2} i d_{xy} . Teraz obróćmy cząsteczkę wokół osi *z*. Po obrocie nie można określić, które wiązanie metal–ligand znajdowało się na osi *x* (a zatem i na *y*). Nie jest też możliwe rozróżnienie, gdzie znajdowały się orbitale d_{xy} i

 d_{x2-y2} , dlatego muszą one reprezentować nierozróżnialną (zdegenerowaną) parę orbitali (e' w D_{3h}) leżących w płaszczyźnie *xy* cząsteczki, a ponadto symetrycznych w stosunku do odbicia. Orbitale d_{xz} i d_{yz} mogą się różnić od dwóch rozpatrywanych wcześniej orbitali (e'), ponieważ d_{xz} i d_{yz} leżą powyżej i poniżej płaszczyzny *xy* cząsteczki. Jednak d_{xz} i d_{yz} nie mogą zostać rozróżnione między sobą, gdy, jak ma to miejsce w tym przypadku, *x* jest nieodróżnialne od *y*. W ten sposób orbitale d_{xz} i d_{yz} tworzą bazę dla dwuwymiarowej reprezentacji antysymetrycznej w odniesieniu do odbicia w płaszczyźnie *xy*, czyli e" w D_{3h}.



Rysunek 3. Poziomy energetyczne: (a) sferycznie zaburzona powłoka d, (b) zaburzenie oktaedryczne, (c) oktaedr ze słabym odkształceniem tetragonalnym, (wydłużenie wzdłuż osi z), (d) silne zniekształcenie tetragonalne lub planarny układ kwadratowy, (e) zaburzenie tetraedryczne (sferyczny term $4\alpha_0$).

Dlatego w trygonalnym bipiramidalnym polu symetrii, pięć orbitali d ulega rozdzieleniu na trzy poziomy, a_1 ', e' i e''. Ich względna kolejność jest mniej wyraźna, ale orbital d_z^2 ulegnie największej destabilizacji (leży przy najwyższej energii), ponieważ jest skierowany bezpośrednio na dwa ligandy. Orbitale w płaszczyźnie cząsteczki powinny być bardziej odpychane niż orbitale poza płaszczyzną, co prowadzi do sekwencji poziomów pokazanej na rysunku 2. Ponieważ nie ma teoretycznego wymogu w grupie punktowej, aby wiązania metal–ligand w płaszczyźnie i poza płaszczyzną były równej długości (lub nawet, aby cząsteczka miała identyczne ligandy wzdłuż osi z i w płaszczyźnie xy), sekwencja pokazana na rys. 2 może się różnić w zależności od rozpatrywanej cząsteczki. Następnie orbitale e'' powinny mieć bardzie zaznaczony charakter π -antywiążacy niż orbitale e', tak więc w kowalencyjnej cząsteczce, w której odgrywa rolę wiązanie π , kolejność poziomów może być odwrócona. Zauważmy jednak, że jeżeli symetria cząsteczki jest ściśle określona jako D_{3h}, orbitale *d* muszą rozdzielić się na orbitalny singlet i dwa orbitalne dublety.

Zastosujmy ten sam tok rozumowania do teragonalnego (D_{4h}) związku typu ML₄Z₂ (L leżą w płaszczyźnie *xy*, wszystkie kąty wynoszą 90°). Teraz ułożymy jedno wiązanie M–L na osi *x*, drugie na osi *y*, a jedno z wiązań M–Z na osi *z*. W związku z tym rozpatrując cząsteczkę nie ma problemu z określeniem osi *z* układu współrzędnych. Natomiast z perspektywy samej cząsteczki możemy jedynie stwierdzić, że *x* i *y* znajdują się w płaszczyźnie ML₄ rozpostartej na tych osiach, ale nie ma możliwości na ich jednoznaczne rozróżnienie. Na tej podstawie widzimy, że da się odróżnić d_{z2} od d_{x2-y2} i d_{xy} od d_{xy} , d_{yz} . W rozpatrywanym przypadku d_{xy} można odróżnić od d_{x2-y2} (w przeciwieństwie do symetrii D_{3h}), ponieważ chociaż osi *x* nie można jednoznacznie zidentyfikować, wiadomo, że leży ona wzdłuż wiązania M–L. Zatem d_{xy} znajdujące się między wektorami wiązań jest odróżnialne od d_{x2-y2} leżącego wzdłuż wiązań.



Rysunek 4. Diagram rozszczepienia w polu o symetrii D_{3h} (płaski trójkąt).



Rysunek 5. Diagram rozszczepienia orbitali d dla cząsteczki liniowej.

Należy zwrócić uwagę, że skrajna prawa kolumna tabel charakterów grup (podane w uzupełnieniach) zawiera reprezentacje dla różnych współrzędnych kartezjańskich i ich iloczynów. Iloczyny takie jak *xy*, *xz* itp., zachowują się tak samo pod względem symetrii, jak przekształcają się odpowiadające im orbitale *d*. Dlatego rozszczepienie orbitali *d* można wywnioskować rozważając prawą kolumnę tabeli charakterów dla danej grupy. Na przykład w grupie C_{4v} , odpowiedniej dla wielościanu o geometrii piramidy kwadratowej pięciokoordynacyjnego związku, *xz*, *yz* są nieodróżnialne i przekształcają się jako zdegenerowana reprezentacja *e*, podczas gdy pozostałe trzy orbitale mają różne energie, ponieważ przekształcają się jako trzy różne reprezentacje, a mianowicie *xy* jako b_2 , x^2-y^2 jako b_1 i z^2 jako a_1 . Nic dziwnego, że charakter rozszczepienia dla pięciokoordynacyjnej cząsteczki o geometrii bipiramidy trygonalnej jest podobny do rozszczepienia dla trygonalnego płaskiego kompleksu o liczbie koordynacyjnej równej trzy, ale w tym drugim przypadku orbital d_{z2} będzie najbardziej stabilny (najniższa energia).

Czterokoordynacyjne płaskie cząsteczki, pięciokoordynacyjne związki o geometrii piramidy o podstawie kwadratu oraz sześciokoordynacyjne związki typu ML₄Z₂ można wyprowadzić z oktaedru. W oktaedrze zamieniamy dwa ligandy L w pozycji trans na ligandy Z, o których zakładamy, że wywołują słabsze pole. Teraz oś z staje się wyróżniona, co powoduje utratę degeneracji d_{z2} i d_{x2-y2} ; podobnie xz, yz można teraz odróżnić od xy, co znosi degenerację dubletu i tripletu w oktaedrze. Natomiast całkowity ładunek wzdłuż osi określa energie orbitali d. Kompleks o pięciu ligandach z jednym ligandem Z o dwukrotnie większym natężeniu pola niż ten sam ligand w związku sześciokoordynacyjnym ML₄Z₂ miałby takie same energie orbitalne rozszczepionej podpowłoki d (należy pamiętać, że teoria pola krystalicznego przybliżeniem jednoelektronowym, zaniedbując operuje wzajemne oddziaływanie elektronów na orbitalach d). Zatem prawa strona rysunku 6 jest również odpowiednia dla pięciokoordynacyjnych związków i pokazuje, zasadniczo, co się stanie, gdy natężenie pola wzdłuż osi z ulegnie zmniejszeniu (wydłużenie osiowe). Energia orbitalu d_{x2-y2} rośnie wraz z obniżaniem się energii d_{z2} , ponieważ w rzeczywistej cząsteczce, gdy pole wzdłuż osi z maleje, dodatni ładunek pozostający na metalu wzrasta, co powoduje zwiększone przyciąganie ligandów w płaszczyźnie xy.



Rysunek 6. Diagram rozszczepienia orbitali d w różnych polach ośmiokoordynacyjnych: (a) wolny jon, (b) sferycznie zaburzony poziom d, (c) sześcian (O_h), (d) sześcian zdeformowany tetragonalnie (D_{4d}), (e) antypryzmat kwadratowy (D_{4d}), (f) dodekaedr (D_{2d}).



Rysunek 7. Wpływ zniekształcenia tetragonalnego na poziomy energii w polu oktaedrycznym, (a) wydłużenie wzdłuż osi z; (b) wydłużenie w płaszczyźnie xy.

W granicy słabego pola wzdłuż osi z (braku pola) powstaje kwadratowa geometria planarna, której poziomy energetyczne znajdują się po skrajnej prawej stronie rysunku 7. Lewa strona odpowiada zbliżaniu się ligandów wzdłuż osi z, w którym pole wzdłuż tej osi jest silniejsze niż pole w płaszczyźnie xy albo dlatego, że ligand Z wywiera silniejsze natężenie pola niż L, lub wiązanie M–Z jest krótsze niż wiązanie M–L. Granica zbliżania się ligandów wzdłuż osi zbiega się do cząsteczki liniowej. Jeśli ligandy w płaszczyźnie xy zostaną usunięte, orbitale d_{xy} i d_{x2-y2} stają się zdegenerowane i powstanie diagram rozszczepienia dla cząsteczki liniowej zaprezentowany na rysunku 5.

Diagramy w przybliżeniu jednoelektronowym są odpowiednie dla układów, w których nie uwzględniamy odpychania międzyelektronowego. Diagramy te nie są odpowiednie dla układów wieloelektronowych, w których oddziaływanie elektronowe powoduje powstawanie dodatkowych poziomów energii. Jednak te przybliżone diagramy są kluczowe dla generowania diagramów układów wieloelektronowych, czyli diagramów obrazujących rozszczepienia termów.

Teoria pola ligandów



W teorii pola krystalicznego orbitale *d* są niewiążące. Ogólny termin teoria pola ligandów stosuje się do rozszerzenia teorii pola krystalicznego, dopuszczającego pewien udział charakteru kowalencyjnego w wiązaniu metal–ligand. Kiedy bierze się pod uwagę nakładanie orbitali metalu i ligandu, wówczas orbitale metalu mogą w zasadzie mieć charakter wiążący lub antywiążący typu σ lub π . Problem można opisać w sposób jakościowy interpretując parametry radialne, generowane przez pole krystaliczne, pod względem pewnego stopnia kowalencyjności w wiązaniach, lub można go potraktować półempirycznie lub empirycznie przez rozpatrywanie różnych modeli orbitali cząsteczkowych.

Problem jaki może zaistnieć przy posługiwaniu się modelem pola krystalicznego jest związany z wyborem układu współrzędnych. Rozpatrzmy w modelu pola krystalicznego oktaedryczną cząsteczkę ML₆ ustawioną w kartezjańskim układzie współrzędnych, gdzie oś z jest czterokrotną osią symetrii oktaedru.



Na podstawie danych eksperymentalnych możemy wyznaczyć pewną wartość Dq, którą oznaczymy jako ⁴Dq. Teraz przyjmijmy, że oś *z* przechodzi przez ścianę oktaedru, zgodnie z osią potrójną, a ligandy aksjalne nie znajdują się na tej osi. W takim wypadku hamiltonian pola krystalicznego wygląda inaczej, a mianowicie:

$$V_{oct} = -\sqrt{\frac{98}{81}}\sqrt{2\pi} \left(\frac{Zer^4}{a^5}\right) \left(Y_4^0 + \sqrt{\frac{10}{7}}\right) (Y_4^3 + Y_4^{-3})$$

Co istotniejsze, wielkość Dq w tym układzie, nazwijmy ją ${}^{3}Dq$, jest związana z ${}^{4}Dq$ zależnością:

$${}^{3}Dq = \left(-\frac{2}{3}\right) {}^{4}Dq$$

W tym układzie rzeczywista postać energii, jako funkcji ${}^{3}Dq$ i *B* (parametr Racah opisujący oddziaływanie elektronowe), będzie inna niż w standardowym podejściu z czterokrotną osią symetrii ustawioną wzdłuż osi *z*. Wartość *Dq* najwyraźniej ulega zmianie. Oczywiście jest to zabieg czysto techniczny polegający na zmianie definicji *Dq*. Tego typu techniczny wybieg może być mylący, ale, na szczęście, w przeszłości większość badaczy stosowała konwencjonalną strukturę oktaedryczną, w której przez ligandy aksjalne przechodzi oś czterokrotna, dzięki czemu dane z różnych pomiarów eksperymentalnych łatwo można porównać. Niemniej jednak cechą konwencjonalnej teorii pola krystalicznego jest to, że wielkości parametrów radialnych pola krystalicznego mogą zależeć od wyboru ułożenia cząsteczki na osiach układu współrzędnych. Parametry radialne nie są skalarne, zależą od

geometrii i osi symetrii ustalonych dla danej cząsteczki. Problem ten jest szczególnie istotny dla układów o niższej niż sześcienna (regularna) geometrii. Układy tetragonalne zostały dogłębnie zbadane, gdyż badacze jednomyślnie stosowali "oczywisty" wybór $x = y \neq z$. Jest to jeden z powodów, dla których opracowano podejście NSH (Normalised Spherical Harmonic Hamiltonians), oparte na znormalizowanych harmonikach sferycznych, których wielkości są niezależne od wyboru osi w cząsteczce. Podejście takie pozwala na wykorzystanie teorii grup w znacznie mocniejszy sposób, zarówno przy ustalaniu i rozwiązywaniu wyznaczników sekularnych, jak i przy stosowaniu reguł wyboru do poszczególnych obserwabli.

Konstrukcja hamiltonianiu w metodzie NSH

Można przyjąć, że wiele geometrii sześcio–, pięcio– i czterokoordynacyjnych związków koordynacyjnych powstaje w wyniku zniekształcenia oktaedru; istnieją również grupy kompleksów o liczbie koordynacyjnej cztery, które można wyprowadzić przez deformację tetraedru. Oktaedr i tetraedr to tak zwane grupy macierzyste lub generatywne, a odkształcone wielościany koordynacyjne należą do podgrup grup O_h lub T_d. Zestaw operatorów symetrii wspólnych dla grupy macierzystej i podgrupy służy do tworzenia, na podstawie funkcji bazowych grup, generatywnej reprezentacji, która przekształca się jako A₁ w podgrupie.

Rozważmy cząsteczkę należącą do grupy punktowej $C_{2v}(III)$ (geometrię odpowiadającą oznakowaniu w nawiasie przedstawiono na poniższym rysunku). Używając konwencjonalnej procedury obniżania symetrii, można na przykład wykazać, że T_{2g} (w O_h) obejmuje A₁ + B₁ + B₂ w C_{2v}(III). Ponieważ kątowa część funkcji T_{2g} może być zapisana w formie harmonik sferycznych (w pełnosymetrycznej grupie R₃), jest oczywiste, że składowa przekształcająca się jak A₁ w C_{2v}(III) może być również zapisana w kategoriach harmonik sferycznych w grupie R₃. Rzeczywiście, ponieważ trzy funkcje zawierające T_{2g} (w O_h) można łączyć liniowo na dowolny sposób, z pewnością rozsądnym jest wybranie kombinacji liniowych, które są funkcjami własnymi operatorów grupy C_{2v}(III), i które przekształcają się jako A₁ + B₁ + B₂. Z tego wynika, że po dokonaniu takiego wyboru funkcje te są jednocześnie funkcjami własnymi wszystkich operatorów we wszystkich grupach łączących R₃ z C_{2v}(III). Jeśli hamiltonian jest skonstruowany tak, aby przekształcające się jako A₁ przy odwzorowaniu funkcji z pełnego zestawu harmonik sferycznych (do 1 = 4 dla orbitali *d*), przy użyciu operatora odwzorowania A₁, to składowe T_{2g} przekształcające się jako A₁ w C_{2v}(III) będą

zawarte w tym zestawie. Rzeczywiście, hamiltonian dla C_{2v}(III) można najprościej skonstruować używając funkcji w R_3 lub prościej w O_h , które obejmują A_1 w $C_{2v}(III)$. Odwołując się do procedury obniżania symetrii w tabelach grup widzimy, że T_{2g} , A_{1g} i składowa Eg zawierająca A1 występuje w grupie C2v(III). Funkcje te mogą zostać skonstruowane przy użyciu znormalizowanych harmonik sferycznych w taki sposób, że są one jednocześnie funkcjami własnymi R3, Oh i wszystkich podgrup aż do C2v(III). Stąd hamiltonian dla grupy C_{2v}(III) jest uzyskiwany przez połączenie ze sobą funkcji w grupie O_h, które transformują się jako A1 w C2v(III). Właściwości symetrii i reguły wyboru właściwe dla wysoko symetrycznych grup R3 i Oh są zasadniczo zachowane w grupach o niższych symetriach. Nie wydaje się celowe bardziej szczegółowe rozpatrywanie postaci hamiltonianów dla poszczególnych symetrii (wprowadzanie kolejnych operatorów zaburzeń) i metod ich konstrukcji. Jasnym jest, że jeżeli wszystkie operatory występujące w danej podgrupie znajdują się we wszystkich grupach wyżej symetrycznych, z których daną podgrupę wyprowadzamy. Przykładowo cztery zestawy podgrup można zdefiniować obniżając symetrię względem czterech różnych osi obrotu w oktaedrze, czyli C4z, C2z, C2x i C3^{xyz}. Należy jednak pamiętać, że niektóre pojawiają się w różnych wersjach w zależności od osi względem której następuje obniżenie symetrii. Przykłady podgrup wywodzących się z oktaedru zostały przedstawione na poniższym rysunku.



Przykłady geometrii cząsteczek należących do podgrup układu oktaedrycznego.

Weźmy pod uwagę grupę C_{2v} , którą możemy wyprowadzić z symetrii oktaedrycznej na trzy sposoby:

$$C_{2v}(X) \qquad X = (I) = [E, C_2^z, \sigma_h(xz), \sigma_h(yz)]$$
$$X = (II) = [E, C_2^z, \sigma_h(\bar{x}y), \sigma_h(xy)]$$
$$X = (III) = [E, C_2(xy), \sigma_h(xy), \sigma_h(xy)]$$

W podobny sposób możemy wygenerować dwie grupy D_{2h}:

D_{2h}(X)
$$X = (I) = [E, 3C_2, i, 3\sigma_h]$$

 $X = (II) = [E, C_2^z, C_2(xy), C_2(\bar{x}y), \sigma_h(xy), \sigma_d(xy), \sigma_d(\bar{x}y)]$

Jeżeli w którejś grupie z łańcucha podgrup występuje całkowicie symetryczna reprezentacja to występuje ona również we wszystkich pozostałych grupach. Jedna lub więcej operacji przekształcających się jako całkowicie symetryczna reprezentacja w grupie pochodzi z operacji w wyższych grupach, które nie są całkowicie symetryczne. Reprezentacje wielowymiarowe tracą degenerację w grupach o niższej symetrii. Zależność pomiędzy grupami wynikającą z obniżania symetrii względem osi cztero–, trój– i dwukrotnych można przedstawić schematycznie:



Termy atomowe S, P, D, F i G, odpowiadające L = 0, 1, 2, 3 i 4 wolnych jonów, należą do termów spektroskopowych w grupie R_3 , które przekształcają się w niżej symetrycznych grupach punktowych następująco:

R ₃	O _h	D _{4h}	$C_{2v}(I)$	C _{2v} (III)
S	A _{1g}	A_{1g}	A_1	A_1
D	T _{2g}	Eg	$B_1 + B_2$	$A_2 + B_2$
	-	B_{2g}	A_2	A_1
D	Eg	A_{1g}	A_1	A_1
	-	B_{1g}	A_1	B_1
G	A _{1g}	A_{1g}	A_1	A_1
G	Eg	A _{1g}	A_1	A_1

		B _{1g}	A ₁	B_1
P, F, G	T _{1g}	Eg	$B_1 + B_2$	$A_2 + B_2$
	-	A _{2g}	A_2	B_1
F, G	T _{2g}	Eg	$B_1 + B_2$	$A_2 + B_2$
	-	B_{2g}	A_2	A_1
F	A _{2g}	B _{1g}	A_1	B_1

O _h	T _d	D _{4h}	D _{3d}
A _{1g}	A_1	A_{1g}	A_{1g}
A _{2g}	A ₂	B_{1g}	A_{2g}
Eg	Е	$A_{1g} + B_{1g}$	Eg
T _{1g}	T ₁	$A_{2g} + E_g$	$A_{2g} + E_g$
T _{2g}	T ₂	$B_{2g} + E_g$	$A_{1g} + E_g$
A _{1u}	A ₂	A _{1u}	A _{1u}
A _{2u}	A ₁	B _{1u}	A _{2u}
Eu	Е	$A_{1u} + B_{1u}$	Eu
T _{1u}	T ₂	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$
T _{2u}	T ₁	$B_{2u} + E_u$	$A_{1u} + E_u$

T _d	D _{2d}	C _{3v}	C_{2v}
A_1	A_1	A_1	A_1
A_2	B ₁	A_2	A_2
Е	$A_1 + B_1$	Е	$A_1 + A_2$
T ₁	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$
T ₂	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$B_1 + B_2 + A_1$

D _{3d}	C _{3v}	C _{2h}	D ₃
A _{1g}	A ₁	Ag	A ₁
A _{2g}	A ₂	Bg	A ₂
Eg	Е	$A_g + B_g$	Е
A _{1u}	A ₂	Au	A ₁
A _{2u}	A ₁	B _u	A ₂
Eu	Е	$A_u + B_u$	Е

D _{2d}	D ₂	C _{2v}
A ₁	A ₁	A ₁
A ₂	B ₁	A ₂
B ₁	A_1	A ₂
B ₂	B ₁	A_1
Е	$B_2 + B_3$	$B_1 + B_2$

 B_3 antysymetria C_2 względem z i y oraz symetria przy obrocie C_2 względem x

Konstrukcja diagramów orbitali cząsteczkowych

Teoria pola ligandów jest zasadniczo teorią orbitali cząsteczkowych zastosowaną do związków koordynacyjnych, na gruncie której jest możliwe wyjaśnienie wiązania kowalencyjnego w związkach koordynacyjnych, jak również analiza widm elektronowych związków koordynacyjnych. Ponadto teoria umożliwia wyjaśnienie stabilności związków koordynacyjnych, w szczególności daje podstawy teoretyczne do reguły 18-elektronów łącznie z wyjaśnieniem występowania odstępstw od tej empirycznej reguły. Podobnie jak w teorii orbitali cząsteczkowych, stosujemy tutaj liniową kombinację orbitali atomowych opartą na symetrii przy konstruowania orbitali cząsteczkowych związków koordynacyjnych. Jednak podejście to jest nieco zmodyfikowane. W pierwszym kroku określamy grupę punktową cząsteczki i przypisujemy osie układu współrzędnych w sposób najbardziej użyteczny. W drugim kroku określamy orbitale walencyjne, zwane także orbitalami granicznymi metalu. Na przykład, dla metalu przejściowego z czwartego okresu rozważymy orbitale 4s, 4p i 3d jako graniczne. Następnie określamy symetrię tych orbitali. Możemy to zrobić posługując się tabelami charakterów odpowiedniej grupy punktowej. W kolejnym kroku wybieramy orbitale ligandów o najwyższej energii, które są odpowiednie do utworzenia wiązania o. W przypadku ligandów, które są cząsteczkami lub jonami wieloatomowymi, są to orbitale HOMO o symetrii odpowiedniej do utworzenia wiązania σ. W przypadku prostych jonów, takich jak ligandy halogenowe, są to najwyższe zajęte orbitale atomowe. Następnie grupujemy wybrane orbitale ligandów w celu utworzenia odpowiednich orbitali (LGO – grupa orbitali ligandów) i określamy ich typy symetrii. Aby to zrobić, określamy reprezentację i doprowadzamy ją do reprezentacji nieredukowalnej. To daje nam typy symetrii orbitali grup ligandów. Następnie łączymy orbitale graniczne metalu i orbitale ligandów o tym samym typie symetrii, aby utworzyć orbitale cząsteczkowe. Mając skonstruowane wszystkie orbitale cząsteczkowe odpowiednie do utworzenia wiązania σ możemy narysować diagram orbitali cząsteczkowych obejmujący wiązania σ w związku koordynacyjnym. Następnie szukamy orbitali ligandów, które są odpowiednie do utworzenia wiązania π z metalem. Określamy typy symetrii grup orbitali ligandów. Orbitale ligandów i orbitale metalu o tej samej symetrii łączymy, aby utworzyć orbitale cząsteczkowe, które reprezentują wiązanie π w cząsteczce. Orbitale te wprowadzamy do diagramu orbitali cząsteczkowych związku. Na koniec sprawdzamy, czy istnieją orbitale ligandów odpowiednie do utworzenia wiązania δ z metalem. Jeśli tak, tworzymy dla nich również grupę orbitali ligandów, określamy ich typy symetrii i łączymy orbitale ligandów i orbitale metalu o tej samej symetrii, aby utworzyć orbitale cząsteczkowe. W ostatnim kroku dodajemy je do diagramu orbitali cząsteczkowych.

Zastosujmy teorię pola ligandów do oktaedrycznego kompleksu metalu przejściowego czwartego okresu. Zgodnie z regułami musimy najpierw określić grupę punktową i zdefiniować układ współrzędnych; grupa punktowa to oczywiście O_h.



Kontury orbitali atomu metalu oraz tabela charakterów grupy punktowej O_h.

Układ współrzędnych zdefiniujemy tak, aby ligandy leżały na osiach *x*, *y* i *z*. Graniczne (walencyjne) orbitale metalu to 4*s*, 4*p* i 3*d*, musimy zatem określić ich symetrię. W tym celu wykorzystamy tabelę charakterów grupy O_h. Orbital *s* jest oczywiście sferycznie symetryczny, w tabeli charakterów ten typ symetrii zawsze znajduje się na pierwszej pozycji, a w grupie O_h odpowiada mu symetria A_{1g}. Zobaczmy jakiego rodzaju symetria opisuje orbitale 4*p*. Symbole *x*, *y* i *z* znajdują się w nawiasie przy nieprzywiedlnej reprezentacji typu symetrii T_{1u}. Oznacza to, że trzy orbitale 4*p* są potrójnie zdegenerowane i mają symetrię typu T_{1u}. Na koniec musimy określić typy symetrii orbitali 3*d*. Znajdujemy *xy*, *xz* i *yz* przy nieprzywiedlnej reprezentacji T_{2g}. Zatem te orbitale mają symetrię typu T_{2g}. Dalej znajdujemy $2z^2-x^2-y^2$ i x^2-y^2 przy reprezentacji E_g, zatem orbitale d_{z2} i d_{x2-y} są zdegenerowane i mają typ symetrii E_g. Wyrażenie $2z^2-x^2-y^2$ matematycznie opisuje stożek, a orbital d_{z2} ma węzeł w wierzchołku stożka, zatem znaleźliśmy wszystkie typy symetrii orbitali granicznych atomu centralnego. Następnie musimy rozpatrzeć ligand i znaleźć najwyższy zajęty orbital cząsteczkowy lub atomowy zdolny do utworzenia wiązania σ . Oczywiście zależy to od rodzaju liganda. Jako przykład weźmy pod uwagę tlenek węgla(II), czyli ligand karbonylowy CO. Aby określić jego poziom HOMO odpowiedni do utworzenia wiązania σ z metalem, najpierw będziemy musieli skonstruować diagram orbitali cząsteczkowych tlenku węgla(II). Cząsteczka CO jest liniową, polarną cząsteczką należącą do grupy punktowej C_{∞v}.

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^{2} - y^{2}$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x,y)(R_x,R_y)$	(xz, yz)

Tabela charakterów grupy punktowej C_{4v}.

Tablica charakterów grupy punktowej $C_{\infty v}$ jest kłopotliwa w użyciu ze względu na nieskończoną krotność osi głównej i nieskończoną liczbę płaszczyzn symetrii. Dlatego zamiast tego użyjemy podgrupy C_{4v} . Podgrupa grupy to grupa, która powstaje, gdy usuniemy pewne elementy symetrii z grupy nadrzędnej. Przy tym działaniu należy zachować ostrożność aby nie przeoczyć degeneracji orbitali cząsteczkowych, co może zajść, gdy zbytnio zmniejszymy symetrię. Grupa punktowa C_{4v} to grupa punktowa o najniższej symetrii, jaką możemy wybrać bez przeoczenia degeneracji. Zasadniczo jest to spowodowane tym, że orbitale atomowe C i O mają na powłoce walencyjnej tylko orbitale 2s i 2p, a orbitale 2p prostopadłe do osi wiązania C-O przy obrocie o 90° przekształcają się wzajemnie w siebie. Takie przekształcenie wymaga osi obrotu rzędu czwartego. Gdybyśmy wybrali grupę punktową C_{2v}, która ma niższą symetrię, nadal bylibyśmy w stanie skonstruować diagram orbitali cząsteczkowych, ale nie bylibyśmy w stanie wykazać degeneracji orbitali $2p_x$ i $2p_y$. W celu określenia typów symetrii orbitali walencyjnych C i O posiłkujemy się tabelą charakterów grupy C_{4v} . Łatwo stwierdzić, że orbitale 2s i $2p_z$ mają symetrię typu A₁, a orbitale $2p_x$ i $2p_y$ są zdegenerowane i mają symetrię typu E. Teraz możemy połączyć orbitale atomowe, tworząc orbitale cząsteczkowe.


Diagram orbitali cząsteczkowych CO

Aby skonstruować diagram orbitali cząsteczkowych, musimy wziąć pod uwagę, że O jest znacznie bardziej elektroujemny niż C, a zatem orbital 2*s* O ma mniejszą energię niż 2*s* węgla. Orbitale 2*p* O mają niższą energię niż 2*p* węgla. Po określeniu symetrii łączymy orbitale o tym samym typie symetrii tworząc diagram orbitali cząsteczkowych. Skonstruowany diagram wypełniamy elektronami. Cztery elektrony pochodzą od węgla a sześć od tlenu, co daje w sumie dziesięć elektronów. Oznacza to, że orbitale cząsteczkowe $1a_1, 2a_1, 1e_1$ i $3a_1$ są zapełnione. Zatem HOMO jest umiejscowiony na poziomie $3a_1$, który ze względu na symetrię może tworzyć wiązanie σ z metalem.

W następnym kroku musimy zgrupować sześć orbitali HOMO tlenku węgla, aby utworzyć orbitale grupy ligandów i określić ich typy symetrii. Odbywa się to poprzez najpierw określenie przywiedlnej reprezentacji orbitali, a następnie określenie liczby nieprzywiedlnych reprezentacji danego typu za pomocą procedury redukcyjnej teorii grup. Nie wnikając w szczegóły uzyskujemy jeden orbital o symetrii a_{1g}, dwa dwukrotnie zdegenerowane orbitale ligandów o symetrii e_g, i trzy trójkrotnie zdegenerowane orbitale ligandów o symetrii t_{1u}. Orbital a_{1g} jest całkowicie symetryczny. Orbitale t_{1u} mają jeden węzeł, a e_g dwa węzły. Znając typy symetrii orbitali granicznych atomu centralnego (metal) i orbitale grupy ligandów możemy skonstruować jakościowy diagram cząsteczki ML6 o oktaedrycznej geometrii wielościanu koordynacyjnego.



Diagram orbitali cząsteczkowych dla kompleksu oktaedrycznego metalu przejściowego z IV okresu (tylko wiązanie σ).

Dla metalu przejściowego czwartego okresu kolejność energii poziomów jest następująca 3d < 4s < 4p. Rozsądne jest założenie, że orbitale grupy ligandów mają mniej więcej taką samą energię jak orbitale 3d metalu. Następnie możemy przypisać orbitalom ich wcześniej określone typy symetrii i połączyć orbitale o tych samych typach symetrii w celu utworzenia orbitali cząsteczkowych. Możemy zacząć od orbitali o symetrii typu A₁. Orbital 4*s* ma ten typ symetrii. Również jeden orbital grupy ligandów jest tego typu. Dlatego spodziewalibyśmy się jednego wiążącego i jednego antywiążącego orbitalu cząsteczkowego; oznaczymy je odpowiednio $1a_{1g}$ i $2a_{1g}$. Następnie rozważmy orbitale o symetrii E_g. Istnieją dwa orbitale *d* metalu i dwa orbitale grupy ligandów o tej symetrii. Dlatego tworzymy dwa dwukrotnie zdegenerowane wiążące i dwa dwukrotnie zdegenerowane antywiążące poziomy, odpowiednio $1e_g$ i $2e_g$. Istnieją trzy orbitale 4*p* metalu o symetrii T_{1u}, które możemy połączyć z orbitalami ligandów o tej samej symetrii. Otrzymujemy trójkrotnie zdegenerowane orbitale wiążące i antywiążące o symetrii t_{1u}. Wreszcie pozostają orbitale metalu T_{2g}, ale brak jest orbitali ligandów o tej samej symetrii, dlatego orbitale T_{2g} pozostają niewiążące.

Mamy już diagram orbitali cząsteczkowych, ale nadal musimy wypełnić go elektronami. Traktujemy wiązanie metal-ligand jako donorowo-akceptorowe, przy czym pary elektronów są pochodzą z HOMO liganda. Oznacza to, że mamy do rozważenia ogółem 6x2 = 12 elektronów. Teraz wszystko zależy od tego, jaki mamy jon metalu. Załóżmy, że mamy

jon metalu d^0 . Oznacza to, że w sumie mamy 12 elektronów, które lokalizujemy na orbitalach $1a_{1g}$, t_{1u} i $1e_g$. Teraz załóżmy, że mamy jonu metalu o konfiguracji d^{10} . Wtedy zajmowane są orbitale t_{2g} i $2e_g$. Orbitale t_{2g} to niewiążące orbitale d_{xz} , d_{xy} i d_{yz} metalu. Orbitale $2e_g$ to orbitale cząsteczkowe, w których dominują orbitale d_{z2} i d_{x2-y2} . Możemy zatem powiedzieć, że orbitale t_{2g} i $2e_g$ są orbitalami d poddanymi wpływowi oktaedrycznego pola ligandów. Ze względu na obecność pola ligandów energie orbitali d netalu rozszczepiają się, a różnica w ich energii jest energią rozszczepienia oktaedrycznego pola ligandów Δ . Widać tutaj analogię do teorii pola krystalicznego.



Diagram orbitali cząsteczkowych CO z zaznaczeniem (kolor zielony) orbitali mogących tworzyć wiązania π z metalem

Rozważmy wiązanie π w kompleksie oktaedrycznym. Musimy w tym celu znaleźć orbitale liganda mające odpowiednią symetrię, i energię, do utworzenia wiązania π z metalem. Dalej rozważamy ligand karbonylowy, dlatego musimy ponownie przyjrzeć się diagramowi orbitali cząsteczkowych CO i sprawdzić, czy istnieją orbitale molekularne odpowiednie do utworzenia wiązania π . W cząsteczce CO orbitale 1e i 2e są orbitalami wiążącymi i antywiążącymi π , co wynika z ich konstrukcji opartej na orbitalach $2p_x$ i $2p_y$. Każdy ligand ma dwa orbitale 1e i dwa 2e, co daje w sumie cztery orbitale. Te orbitale są energetycznie zbliżone do HOMO, zatem można przypuszczać, że ich energie odpowiadają energii orbitali *d* jonu centralnego. Orbitale 1e to wiążące orbitale π , a 2e to orbitale antywiążące π^* .



Wiązanie π w oktaedrycznym kompleksie karbonylowym metalu przejściowego z 4 okresu

Grupujemy dwanaście orbitali wiążących (6 ligandów po jednym, dwukrotnie zdegenerowanym poziomie 1e), aby utworzyć jeden zestaw orbitali ligandów, i grupujemy dwanaście orbitali antywiążących, aby utworzyć drugi zestaw orbitali ligandów. Określamy typy symetrii każdego zbioru znajdując, że dwanaście orbitali wiążących ligandów ma symetrię T_{1g} , T_{2g} , T_{1u} i T_{2u} . Dwanaście orbitali antywiążących ligandów ma te same typy symetrii.



Inne możliwości tworzenia wiązań π



MO wiążące π dla oktaedrycznego kompleksu metalu przejściowego z czwartego okresu

Teraz, gdy określiliśmy typy symetrii orbitali grup ligandów dostępnych do wiązania π , musimy wybrać te orbitale grup ligandów, które mają odpowiednią symetrię, aby utworzyć orbitale cząsteczkowe z orbitalami *d* metalu w oktaedrycznym polu ligandów. Są to poziomy 2eg i t_{2g}. Orbitale ligandów mają odpowiednio symetrię T_{1g}, T_{2g}, T_{1u} i T_{2u}. Oznacza to, że możemy połączyć orbitale metalu t_{2g} i orbitale ligandów o symetrii T_{2g}, aby utworzyć orbitale cząsteczkowe. Orbitale eg metalu i orbitale ligandów o symetrii T_{1g}, T_{1u} i T_{2u} pozostają niewiążące. Trzy wiążące orbitale T_{2g} ligandów utworzą sześć orbitali cząsteczkowych z trzema orbitalami t_{2g} metalu. Musimy wziąć pod uwagę, że istnieją również trzy antywiążące orbitale ligandów o symetrii T_{1u}^{*}, T_{1g}^{*} i T_{2u}^{*} są niewiążące.

Przeanalizujmy dwa skrajne przypadki oddziaływania poziomu t_{2g} metalu z orbitalami ligandów o symetrii T_{2g} i T_{2g}^* . W pierwszym przypadku orbitale T_{2g} ligandów mają energię zbliżoną do energii orbitali t_{2g} metalu, a T_{2g}^* ligandów mają energię znacznie wyższą niż poziom t_{2g} metalu. W tym przypadku możemy pominąć oddziaływanie kowalencyjne między orbitalami T_{2g}^* ligandów i poziomem t_{2g} metalu, a orbitale T_{2g}^* pozostają niewiążące.

Bierzemy pod uwagę tylko oddziaływanie między T_{2g} ligandów i t_{2g} metalu w celu utworzenia trzech wiążących i trzech antywiążących orbitali cząsteczkowych o symetrii t_{2g} . Teraz rozważmy elektrony. Orbitale T_{2g} ligandów są zapełnione, dlatego należy wziąć pod uwagę łącznie sześć elektronów. Te sześć elektronów trafiłoby do trzech wiążących orbitali cząsteczkowych t_{2g} . Dalej możemy mieć do dziesięciu elektronów *d* metalu. Sześć z nich trafi na orbitale t_{2g} zlokalizowane na metalu, a pozostałe cztery na orbitale e_g . Po utworzeniu wiązania π , elektrony atomu centralnego t_{2g} pozostaną niewiążące. Zatem wiązania π obniżają energię elektronów ligandów, ale zwiększają energię elektronów *d*. Tak długo, jak będzie mniej niż sześć elektronów *d*, będziemy obserwować stabilizację, jeśli będzie ich więcej, nastąpi ogólna destabilizacja. Możemy również zapytać, jaki wpływ ma wiązanie π na wielkość rozszczepienia Δ , i łatwo się zorientować, że wiązanie π zmniejsza wielkość parametru Δ .





Wpływ liganda π -donorowego na Δ na przykładzie jonu d¹⁰.

Ligand, który posiada orbitale T_{2g} o energii zbliżonej do energii orbitali t_{2g} metalu, a orbitale T_{2g}^* o znacznie większej energii niż orbitale t_{2g} metalu ligandem π -donorowym π lub π -donorem.





Rozważmy teraz odwrotny przypadek, w którym orbitale antywiążące T_{2g}^* ligandów mają energię zbliżoną do energii poziomu t_{2g} metalu, a orbitale wiążące T_{2g} ligandów są na tyle nisko energetyczne aby znacząco oddziaływać z orbitalami t_{2g} . Oznacza to, że orbitale T_{2g} pozostają praktycznie niewiążące. Orbitale ligandów T_{2g}^* i orbitale t_{2g} metalu tworzą potrójnie zdegenerowane orbitale cząsteczkowe wiążące i odpowiadające im orbitale cząsteczkowe antywiążące. Orbitale ligandów T_{2g}^* są pozbawione elektronów, więc na wiążące orbitale cząsteczkowe o symetrii t_{2g} można wprowadzić do sześciu elektronów *d* metalu. Wszelkie pozostałe elektrony podpowłoki *d* metalu zostają zlokalizowane na poziomie eg. Widzimy, że w przeciwieństwie do poprzedniego przypadku, możemy obniżyć energię elektronów *d* metalu w wyniku utworzenia wiązania π . Ponieważ elektrony wiążące t_{2g} są współdzielone między metalem a ligandem, gęstość elektronowa zostaje przeniesiona

od metalu do ligandów. Dlatego ligand, który głównie wykorzystuje swoje antywiążace orbitale T_{2g}^* do tworzenia wiązania π , nazywany jest ligandem π -akceptorowym, przyjmuje on gęstość elektronową *d* od metalu. Przykładem liganda π -akceptorowego jest ligand karbonylowy.

Omówiliśmy dwa skrajne przypadki, jednak istnieje spektrum ligandów o właściwościach od silnie π -donorowych do silnie π -akceptorowych. Możliwe jest również, że efekty π -donorowe i π -akceptorowe znoszą się wzajemnie. Dzieje się tak, gdy orbitale T_{2g} i T_{2g}^* ligandów znajdują się na skali energii w przybliżeniu w równej odległości od orbitali t_{2g} metalu. Niektóre ligandy w ogóle nie mają orbitali zdolnych do tworzenia wiązania π .

Wpływ wiązania π na parametr rozszczepienia Δ obrazuje szereg spektrochemiczny ligandów. Ponieważ ligandy π -akceptorowe zwiększają Δ , kompleksy metali z takimi ligandami absorbują światło o krótszej długości fali i wyższej energii. Ligandy π -donorowe zmniejszają wartość Δ , a tym samym kompleksy z nimi pochłaniają światło o niższej energii. Zmiany wielkości parametru rozszczepienia w polu ligandów są skorelowane z właściwościami magnetycznymi związków koordynacyjnych. Zgodnie z teorią pola ligandów π -akceptory tworzą kompleksy o niskim spinie, a π -donory tworzą kompleksy o wysokim spinie.

Inną cechą teorii pola ligandów jest to, że może ona wyjaśnić regułę 18 elektronów oraz wyjątki od tej reguły. Na przykład oktaedryczny kompleks heksakarbonylochromu jest kompleksem 18-elektronowym. Skonstruujmy jakościowy molekularny diagram orbitalny i zobaczmy, czy diagram MO potwierdza stabilność kompleksu. Diagram MO uwzględniający tylko oddziaływania σ przedstawiono wyżej. Widzimy, że wszystkie dwanaście elektronów ligandów znajduje się w wiążących orbitalach cząsteczkowych 1_{a1}, 1t_u i 1e_g. Ponadto chrom ma sześć elektronów walencyjnych. Te elektrony pozostają niewiążące, gdy rozważa się tylko wiązania σ . Jednak sytuacja ulega zmianie, gdy weźmiemy pod uwagę wiązania π . Ligand CO jest silnym ligandem π -akceptorowym, dlatego w wiązaniu rozważamy tylko orbitale ligandów T_{2g}* o symetrii π . Znajdują się one energetycznie powyżej orbitali ligandów tworzących wiązania σ . Orbitale *d* metalu, o symetrii T_{2g}, tworzą trzy wiążące cząsteczkowe orbitale t_{2g} i trzy antywiążące. Ponieważ możemy wprowadzić elektrony *d* metalu na wiążące orbitale cząsteczkowe, stan elektronów *d* zmienia się z niewiążącego na wiążący. Widzimy teraz, że wszystkie 18 elektronów znajduje się na orbitalach cząsteczkowych wiążących cząsteczka związku jest stabilna. To wyjaśnia, dlaczego kompleksy 18-elektronowe są stabilne.



Jakościowy diagram MO oktaedrycznego kompleksu heksakarbonylchrom(0) z uwzględnieniem wiązania π .

Teraz skonstruujmy diagram orbitali cząsteczkowych dla WCl₆. To nie jest kompleks 18-elektronowy, ma tylko dwanaście elektronów pochodzących z sześciu ligandów chlorowych. Wolfram jest na +6 stopniu utlenienia, i nie posiada elektronów na podpowłoce d. Zobaczmy jak teoria pola ligandów może wyjaśnić ten wyjątek od reguły 18 elektronów. Zacznijmy ponownie od diagramu MO z uwzględnieniem tylko wiązania σ. Dwanaście elektronów ligandów umieszczamy na orbitalach wiążących 1a1g, 1tu i 1eg. Niewiążące orbitale t_{2g} i antywiążące orbitale 2eg pozostają puste z powodu braku elektronów d metalu. Widzimy, że wszystkie wiążące orbitale cząsteczkowe są zapełnione, a wszystkie pozostałe puste, co wyjaśnia stabilność cząsteczki, a tym samym wyjątek od reguły 18 elektronów. Rozważmy teraz dodatkowo wiązanie π . Ligand chlorowy jest typowym donorem π , który wykorzystuje elektrony 3p, z orbitali o symetrii odpowiedniej do utworzenia wiązania π . Z tego powodu rozważamy tylko orbitale $T_{1g}\ grupy$ ligandów. Te orbitale są zapełnione elektronami, ponieważ anion chlorkowy ma pełną podpowłokę 3p. Interakcja LGO T_{2g} z orbitalami t_{2g} metalu tworzy wiążący t_{2g} i antywiążący t_{2g}^* orbital cząsteczkowy. Elektrony π ligandów mają teraz mniejszą energię niż w przypadku gdy wiązanie π z metalem nie istnieje. Z tego powodu wiązanie π dodatkowo ustabilizowało kompleks. W pewnym sensie możemy teraz stwierdzić, że mamy kompleks 18-elektronowy, ponieważ kiedy dodamy 6 elektronów π do 12 elektronów σ , otrzymamy w sumie 18 elektronów wiążących. Te dodatkowe 6 elektronów nie są uwzględniane w zliczaniu elektronów, ponieważ procedura zliczania elektronów traktuje wiązanie W–Cl jako pojedyncze i bierze pod uwagę tylko odziaływanie σ między W i Cl.



Jakościowy diagram orbitali cząsteczkowych WCl6 z uwzględnieniem wiązania π .

Kompleksy tetraedryczne

Rozważmy związek o tetraedrycznej geometrii wielościanu koordynacyjnego. Grupa punktowa dla tetraedru to T_d i potrzebujemy tabeli charakterów tej grupy punktowej.

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1			$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	-1	1	-1			
Ε	2	-1	2	0			$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1		(R_x, R_y, R_z)	
<i>T</i> ₂	3	0	-1	-1		(x, y, z)	(xy, yz, xz)
Γ_{σ}	4	1	0	0		$A_1 + T_2$	
Γ_{π}	8	-1	0	0		$E + T_1 + T_2$	

Tabela charakterów grupy T_d.

Wybieramy układ współrzędnych wpisując czworościan w sześcian i wstawiając w co drugi wierzchołek sześcianu ligand. Osie współrzędnych przebiegają prostopadle do ścian sześcianu.

Teraz musimy określić typy symetrii orbitali granicznych metalu. W przypadku czwartego okresu orbitalami walencyjnymi są 3*d*, 4*s* i 4*p*. Orbital 4*s* jest pełnosymetryny typu A₁, Znajdujemy litery *x*, *y* i *z* w nawiasach w niprzywiedlnej reprezentacji typu T₂, a to oznacza, że orbitale 4*p* są potrójnie zdegenerowane i mają typ symetrii T₂. Orbitale $3d_{xy}$, $3d_{yz}$ i $3d_{xz}$ znajdują się w tej samej reprezentacji, są również potrójnie zdegenerowane i też mają symetrię T₂. Orbitale $3d_{x2-y2}$ i $3d_{z2}$ mają symetrię typu E zgodnie z tabelą charakterów dla tej grupy punktowej.



Orbitale metalu w polu o symetrii tetraedrycznej

Teraz zajmiemy się ligandami. Ponieważ najpierw musimy rozważyć wiązanie σ , należy znaleźć HOMO liganda odpowiednie do utworzenia wiązania σ . Wybierzemy ligand karbonylowy jako przykładowy, w tym przypadku HOMO ligandów CO powinny być w stanie uczestniczyć w wiązaniach σ z metalem. W rzeczywistości nie jest to od razu oczywiste. Gdybyśmy wybrali ten sam układ współrzędnych metalu i ligandów, to oś wiązania CO, którą zdefiniowaliśmy jako oś *z*, nie wskazywałaby na metal i żadne nakładanie typu σ z orbitalami metalu nie mogłoby zajść. Dlatego musimy nadać każdemu ligandowi inny układ współrzędnych z osiami z skierowanymi w stronę metalu, jak na powyższym schemacie. Dopiero wtedy cząsteczka CO byłaby zorientowana tak, aby utworzyć wiązanie σ

z metalem. Generalnie, konstruując MO, ligandy powinny być zawsze zorientowane w taki sposób aby umożliwić maksymalne nakładanie orbitali.

Ponieważ mamy cztery ligandy, będziemy mieć cztery orbitale HOMO ligandów, które grupujemy i określamy typ symetrii znajdując, że orbitale HOMO czterech ligandów rozkładają się na dwie grupy: A₁ i T₂.



Diagram MO odzwierciedlający wiązanie σ w tetraedrycznym kompleksie metalu przejściowego czwartego okresu

Możemy teraz skonstruować molekularny diagram orbitalny dla wiązania σ . Orbital 4*s* i jeden z orbitali grupy ligandów mają symetrię A₁, co po połączeniu daje wiążący orbital 1a₁ i orbital antywiążący 2a₁. Orbitale 4*p* i trzy orbitale *d* metalu mają typ symetrii T₂, tak jak trzy orbitale grupy ligandów. Daje to w sumie dziewięć orbitali, co oznacza, że musimy skonstruować dziewięć orbitali cząsteczkowych o symetrii t₂. Z powodu trójkrotnej degeneracji tych orbitali muszą istnieć trzy zestawy potrójnie zdegenerowanych orbitali cząsteczkowych. Możemy założyć, że jedna ich grupa będzie wiążąca, jedna w przybliżeniu niewiążąca, a jedna antywiążąca. Możemy je nazwać odpowiednio 1t₂, 2t₂ i 3t₂. 2t₂ ma właściwie charakter antywiążący. Pozostały nam orbitale metalu o symetrii e, które ze względu na symetrię nie oddziałują z orbitalami ligandów pozostając niewiążące. Pozostaje umiejscowienie elektronami orbitali cząsteczkowych. Orbitale HOMO ligandów są zapełnione, co daje 4 × 2 = 8 elektronów. Elektrony te lokalizują się na 1t₂ i 1a₁ co pokazuje istnienie czterech wiązań σ metal-ligand. Wszystkie elektrony *d* metalu, których może być do dziesięciu, musiałyby znaleźć się na orbitalu e i/lub t₂. Poziom e w tetraedrze to niewiążące orbitale d_{z2} i d_{x2-y2} , a poziom 2t₂ jest słabo antywiążący o silnie zaznaczonym charakterze orbitali *d* metalu (d_{xy} , d_{yz} i d_{xz}). Możemy zatem powiedzieć, że poziomy e i 2t₂ są orbitalami metalu w tetraedrycznym polu ligandów. Różnica energii między orbitalami e i 2t₂ to energia stabilizacji pola ligandów tetraedru Δ_t .

Wiązania πw kompleksie tetraedrycznym



Wiązania π w kompleksie tetraedrycznym

Najpierw musimy zdecydować, czy istnieją orbitale ligandów, które są zorientowane tak, aby nakładały się na orbitale atomu metalu na sposób π . Widzimy, że żaden orbital liganda nie zachodzi na orbital *d* metalu dokładnie w sposób umożliwiający powstanie wiązania π , jednak orbitale e typu π metalu i 2e typu π^* ligandów nakładają się na siebie

umożliwiając powstanie oddziaływania typu π . Z tego powodu możemy określić to oddziaływanie jako wiązanie π . Musimy jednak wziąć pod uwagę, że ze względu na mniejsze nakładanie się orbitali, wiązanie π w kompleksach tetraedrycznych jest słabsze niż w związkach o oktaedrycznym wielościanie koordynacyjnym. Ponieważ rozpatrujemy związek z CO jako ligandem, orbitali o symetrii π będzie cztery na każdy ligand, a zatem w sumie 4 × 4 = 16. Spośród nich będzie osiem orbitali wiążących e_{π} i osiem antywiążących e_{π}^* . Grupujemy orbitale wiążące i antywiążące, aby utworzyć dwa zestawy po osiem orbitali, i określamy ich symetrie. W każdej grupie orbitali ligandów mamy dwa orbitale typu E, trzy orbitale typu T₁ i trzy orbitale typu T₂.



Diagram MO tetraedrycznego kompleksu metalu przejściowego IV okresu (z ligandem π -akceptorowym)

Ponieważ znamy teraz symetrię orbitali grup ligandów, możemy połączyć je z orbitalami metalu o tej samej symetrii w tetraedrycznym polu ligandów, tworząc orbitale cząsteczkowe typu π . Zróbmy to na przykładzie tetrakarbonylkuniklu(0). Użyjemy diagramu MO układu z wiązaniami σ jako punktu wyjścia i zmodyfikować go tak, aby uwzględniał wiązanie π . Dodając do diagramu nowe orbitale grupy ligandów bierzemy pod uwagę tylko e o symetrii E i T₂ pomijając T₁ ponieważ żaden orbital metalu nie ma symetrii t₁. Następnie musimy wziąć pod uwagę, że ligand CO jest silnym ligandem π -akceptorowym. Oznacza to, że należy brać pod uwagę tylko orbitale antywiążące π^* ligandów (LUMO cząsteczki CO).

Teraz łączymy orbitale typu π grupy ligandów i orbitale *d* metalu o tej samej symetrii, aby utworzyć orbitale cząsteczkowe typu π . Możemy połączyć orbitale ligandów typu e z niewiążącymi orbitalami typu e $(d_{z2} i d_{x2-y2})$ metalu, tworząc parę wiążących MO i parę antywiążacych orbitali o symetrii e, która oznaczamy odpowiednio 1e i 2e. Teraz musimy zastanowić się nad wpływem orbitali typu π grupy ligandów czyli T₂. Najpierw musimy zdać sobie sprawę, że mamy już trzy zestawy potrójnie zdegenerowanych orbitali cząsteczkowych t₂ powstałych w wyniku oddziaływania σ. Teraz oddziaływanie orbitali T₂ grupy ligandów z orbitalami cząsteczkowymi t₂ typu σ musi stworzyć inny zestaw potrójnie zdegenerowanych orbitali, tak aby całkowita liczba orbitali o symetrii t2 pozostała taka sama. Oddziaływanie zachodzi głównie między cząsteczkowym 2t₂ i T₂ grupy ligandów, ponieważ energia poziomu 2t₂ jest zbliżona do energii orbitali T₂ ligandów. Prowadzi to do obniżenia energii 2t₂, w wyniku czego wcześniej słabo antywiążące orbitale stają się słabo wiążącymi. Dodatkowo powstają słabo antywiążące orbitale t2. Możemy je nazwać 3t2. Dawny orbital antywiążący 3t2 oznaczymy jako 4t₂. Aby się upewnić czy poprawnie skonstruowaliśmy cząsteczkowe poziomy o symetrii t₂ sprawdzamy, czy liczba orbitali T₂ grupy ligandów, w tym σ i π , plus liczba orbitali T2 metalu równa się liczbie orbitali cząsteczkowych t2. Suma orbitali T2 metalu + liczba orbitali o symetrii T_2 grupy ligandów wynosi 6 + 6 = 12. Liczba cząsteczkowych orbitali t₂ wynosi 4 × 3, czyli również 12.

Pozostaje wypełnienie poziomów elektronami. Orbitale π grupy ligandów, jako LUMO, są puste, a zatem ligand nie wnosi żadnych elektronów do wiązania π . Nikiel jest na zerowym stopniu utlenienia, a zatem wnosi 10 elektronów. Konfiguracja elektronowa atomu Ni(0) to $3d^{8}4s^{2}$. Poziomy 1t₁ i 1a₁ są już zapełnione elektronami ligandów co wynika z wiązania σ . Zatem elektrony metalu znaleźć się na orbitalach cząsteczkowych 2e i 2t₂. Zarówno orbitale e, jak i $2t_2$ są wiążące, a zatem możemy stwierdzić, że elektrony d metalu doznały stabilizacji w wyniku π -akceptorowych właściwości liganda. Widzimy tutaj analogie do oktaedrycznego pola ligandów. Podobnie jak w oktaedrycznym polu ligandów, ligandy π akceptorowe mają tendencję do obniżania energii elektronów d metalu. Podobnie parametr rozszczepienia Δ_t rośnie w tetraedrycznym polu ligandów π -akceptorowych. Jednak wzrost jest znacznie mniejszy w porównaniu z polem oktaedrycznym. Dzieje się tak dlatego, że w oktaedrycznym polu ligandów energia poziomu e_g nie zmienia się w wyniku odziaływania π akceptorowego, a jedynie energia orbitali t2g ulega obniżeniu. W przypadku tetraedrycznego pola ligandów obniża się zarówno energia orbitali e, jak i t₂, przy czym energia poziomu e ulega tylko nieznacznie większemu obniżeniu niż energia orbitali t2. Fakt ten może również służyć jako dodatkowe wyjaśnienie, dlaczego kompleksy tetraedryczne nigdy nie tworzą kompleksów niskospinowych, nawet z ligandami o silnie zaznaczonych właściwościach π - akceptorowych. Wpływ liganda na wartość Δ_t jest zbyt mały, ponieważ zarówno energia orbitali e, jak i t₂ ulega obniżeniu.



Diagram MO tetraedrycznego kompleksu metalu przejściowego IV okresu (π -donor)

Zastanówmy się teraz, jak ligand będący π -donorem wpływa na wielkość parametru rozszczepienia Δ_t . W tym przypadku musimy tylko wziąć pod uwagę wiążące orbitale ligandów o symetrii E i T₂, jeśli ligand tworzy wiązania π . Te orbitale będą energetycznie znajdować się poniżej orbitali grupy ligandów tworzących wiązanie σ. Jeśli ligand jest prostym jonem, takim jak Cl⁻, rozważymy orbitale grupy ligandów składające się z zapełnionych orbitali p o symetrii odpowiedniej do nakładania się typu π z orbitalami metalu. Orbitale grupy ligandów miałyby zasadniczo taką samą energię jak orbitale σ LGO. Skonstruujmy diagram MO TiCl₄, czyli dla układu z ligandami chlorkowymi jako typowymi ligandami π -donorowymi. Ponownie zaczniemy od diagramu MO obejmującego tylko wiązania σ , a następnie go zmodyfikujemy. Orbitale grupy ligandów E będą teraz oddziaływać z orbitalami e metalu. Ta interakcja prowadzi do pary wiążących i pary antywiążących MO o symetrii e. Oznacza to, że efektywnie, niewiążące orbitale e metalu stają się antywiążącymi i przemieszczają się w górę na skali energii. Dodatkowy poziom wiażący e musi mieć mniejszą energię niż orbitale π grupy ligandów o symetrii E. Oddziaływanie orbitali o symetrii T₂ grupy ligandów z orbitalami t₂ metalu tworzy dodatkowy zestaw wiążących orbitali t2. Energia orbitali 2t2 rośnie i stają się one w konsekwencji bardziej antywiążące. Teraz wprowadzamy elektrony na orbitale cząsteczkowe.

Orbitale typu π grupy ligandów mają w sumie osiem elektronów. Te elektrony trafią do nowo utworzonych orbitali cząsteczkowych wiążących le i 1t₂, c prowadzi do ich stabilizacji. Tytan w TiCl₄ jest na +4 stopniu utlenienia, więc formalnie mamy tutaj konfigurację d^0 , czyli metal nie dostarcza elektronów. To wyjaśnia stabilność TiCl₄, który nie spełnia reguły 18 elektronów. Mamy tylko 8 elektronów, ale wszystkie wiążące orbitale cząsteczkowe są zapełnione elektronami, a wszystkie pozostałe są puste. Gdyby atom Ti miał elektrony d, musiałby znaleźć się na orbitalach 2e i 3t₂, które są antywiążące, co zdestabilizowałoby cząsteczkę związku. Ogólnie ligandy będące donorami π zwiększają energię elektronów dmetalu i jest to kolejna analogia do oktaedrycznego pola ligandów. Zastanówmy się jaki jest wpływ liganda π -donorowego na wartość parametru rozszczepienia Δ_t . Energie orbitali granicznych metalu, e i t₂, wzrosły, ale energia poziomy e wzrosła bardziej niż poziomu t₂. Oznacza to, że Δ_t ogólnie zmalało, czyli ligandy π -donorowe prowadzą do zmniejszenia parametru rozszczepienia.

Kwadratowy planarny kompleks metalu przejściowego z czwartego okresu

Jako ostatni przykład omówimy teraz molekularny diagram orbitalny kwadratowego kompleksu płaskiego. Będzie to najbardziej skomplikowany diagram MO, jaki omówimy. Większa złożoność wynika z niższej symetrii związku, który należy do grupy punktowej D_{4h} , natomiast kompleksy tetraedryczne i oktaedryczne należą do grup punktowych o wysokiej symetrii T_d i O_h .

D _{4h}	E	2C ₄ (z)	c ₂	2C'2	2C"2	i	2S4	σ_{h}	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	linear functions, rotations	quadratic functions	$4p_z$
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	Rz	-	$4p_x 4p_y$
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	$3d_{xy}$
Eg	+2	0	-2	0	0	+2	0	-2	0	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)	Ny
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	-	$3d_{xz}$ $3d_{vz}$
B _{1u}	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	+1	-	-	,
B _{2u}	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-	-	2.1
Eu	+2	0	-2	0	0	-2	0	+2	0	0	(x, y)	-	$3d_{z2}$

 $3d_{x2-v2}$ B_{1g}

 A_{1g}

 A_{2u}

 E_u

 B_{2g}

Eg

 A_{1g}

4s

Tabela charakterów dla grupy punktowej D_{4h} i symetria orbitali metalu.

Niższa symetria prowadzi do większego zniesienia degeneracji orbitali cząsteczkowych. Na początek zdefiniujmy osie układu współrzędnych. Rozsądnie byłoby zdefiniować płaszczyznę *xy* jako płaszczyznę cząsteczki ze współrzędnymi *x* i *y* przechodzącymi przez wiązania. Oś *z* byłaby prostopadła do płaszczyzny cząsteczki. Zakładając, że mamy kompleks metalu przejściowego czwartego okresu, orbitale 3*d*, 4*s* i 4*p* są orbitalami granicznymi. Tabela charakterów grupy punktowej D_{4h} pokazuje, że symetria orbitalu 4*s* to A_{1g}, orbitali 4*p* to A_{2u} dla orbitalu 4*p_z* i e_u dla orbitali 4*p_x* i 4*p_y*. Orbitale *d* mają typy symetrii A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} i E_g odpowiednio dla 3*d_z*, *d_{x2-y2}*, 3*d_{xy}* i 3*d_{xz}*, 3*d_{yz}*.



Diagram orbitali cząsteczkowych jonu CN⁻.

W kolejnym kroku określamy poziomy HOMO ligandów zdolne tworzyć wiązania σ. Nie istnieją kwadratowe planarne kompleksy karbonylowe, dlatego zamiast CO użyjemy liganda cyjanowego. Ligand cyjanowy jest izoelektronowy z ligandem karbonylowym, ale ponieważ azot ma o jeden elektron mniej niż O, musimy dodać jeden elektron do liganda cyjanowego tworząc anion CN⁻. Liczba, symetria i kolejność energii MO dla CN⁻ i CO są takie same. Dlatego ligand cyjanowy ma orbitale HOMO odpowiednie do utworzenia wiązania σ i możemy je użyć do budowy wiązań cząsteczkowych σ . Każdy ligand ma jedno HOMO, dlatego mamy w sumie cztery HOMO, które wykazują symetrię: $\Gamma_{\sigma} = A_{1g} + E_u + B_{1g}$. mamy zatem orbital grupy ligandów o symetrii A_{1g} , dwa o symetrii E_u i jeden o symetrii B_{1g} .



Diagram MO dla kwadratowego płaskiego kompleksu metali przejściowych czwartego okresu (wiązania σ)

Mamy teraz wszystkie informacje niezbędne do skonstruowania diagramu orbitali cząsteczkowych dla związku z wiązaniami σ . Orbitale 4*s* i 3*d*_{z2} mają typ symetrii A_{1g}, taki sam jak jeden z orbitali grupy ligandów. Otrzymamy zatem trzy orbitale cząsteczkowe tego typu symetrii, jeden wiążący, jeden niewiążący i jeden antywiążący, oznaczymy je odpowiednio 1a_{1g}, 2a_{1g} i 3a_{1g}. Symetrię B_{1g} mają orbital 3*d*_{x2-y2} i jeden z orbitali grupy ligandów, a zatem ich kombinacja utworzy cząsteczkowy orbital wiążący i antywiążący. Orbitale 4*p*_x i 4*p*_y mają symetrię E_u, jak pozostałe dwa orbitale grupy ligandów. W wyniku kombinacji otrzymujemy dwa dwukrotnie zdegenerowane wiążące i dwa antywiążące orbitale cząsteczkowe o symetrii e_u. Pozostały nam orbitale *d*_{xy}, *d*_{xz} i *d*_{yz} o symetrii odpowiednio B_{2g} i E_g. Ponadto mamy orbital *p*_z metalu o symetrii a_{2u}. Te orbitale metalu nie mają odpowiedników co do symetrii wśród orbitali grupy ligandów. Dlatego pozostają jako niewiążące na diagramie MO. Wypełnijmy elektronami orbitale cząsteczkowe. Orbitale HOMO ligandów są zajęte przez elektrony, a ponieważ mamy cztery ligandy, musimy wziąć pod uwagę osiem elektronów. Elektrony te będą wypełniać orbitale cząsteczkowe 1_{a1}, 1b_{1g} i 1e_u. Wszystkie te orbitale są wiążące. Zatem teoria pola ligandów jest w stanie wyjaśnić cztery wiązania i kwadratowy płaski kształt cząsteczki. Pora na elektrony jonu centralnego. Możemy mieć do dziesięciu elektronów d, w zależności od jonu metalu, a te dziesięć elektronów zajmie niewiążące orbitale b_{2g} i e_g oraz niewiążący orbital 2a_{1g} i antywiążący 2b_{1g}. Te orbitale możemy rozpatrywać jako orbitale metalu w kwadratowym płaskim polu ligandów. Orbital b_{2g} to d_{xy} w kwadratowym planarnym polu ligandów, e_g to d_{xz} i d_{yz} , poziom 2a_{1g} to d_{z2} , a 2b_{1g} to d_{x2-y2} . W teorii pola krystalicznego największą energię miał orbital d_{x2-y2} . Orbital d_{z2} miał mniejszą energię niż d_{xy} , który nie był zdegenerowany z orbitalami d_{xz} i d_{yz} , Różnica wynika z faktu, że w teorii pola ligandów orbital d_{xy} jest uważany za niewiążący, w ogóle nie oddziałujący z ligandami, podczas gdy w teorii pola krystalicznego zakłada się silne odpychanie elektrostatyczne między d_{xy} a ligandami, ponieważ orbital d_{xy} znajduje się w płaszczyźnie cząsteczki.

Przyjrzyjmy się teraz wiązaniu π w kwadratowym płaskim kompleksie metalu przejściowego. Dla liganda CN⁻ orbitale, które mają odpowiednią symetrię, aby nakładać się z orbitalami metalu tworząc wiązanie π to orbitale 1e i 2e (π i π^*) na diagramie MO dla CO. Ponieważ mamy cztery ligandy, w sumie mamy osiem orbitali π i osiem π^* . Teraz musimy wziąć pod uwagę, że cztery z orbitali π znajdują się w płaszczyźnie *xy*, podczas gdy pozostałe cztery znajdują się powyżej i poniżej płaszczyzny *xy*. Te pierwsze nazywamy orbitalami równoległymi, a drugie prostopadłymi, ponieważ są zorientowane odpowiednio równolegle i prostopadle do płaszczyzny *xy*. Musimy je rozróżnić, ponieważ mają inną symetrię i inaczej nakładają się z orbitalami *d* metalu.



Analogicznie zachowują się orbitale antywiążące. Zgrupujemy orbitale, aby utworzyć cztery zestawy orbitali ligandów $\pi \perp$, $\pi \parallel$, $\pi^* \perp$ i $\pi^* \parallel$. Naszym następnym zadaniem jest

określenie typów symetrii tych orbitali. Zarówno $\pi \perp$, jak i $\pi^* \perp$ zawierają jeden orbital o symetrii A_{2u}, dwa E_g i jeden B_{2u}; $\pi \parallel$ i $\pi^* \parallel$ przekształcają się jako jeden A_{2g}, dwa E_u i jeden B_{2g}.

Teraz musimy wprowadzić orbitale cząsteczkowe π do diagramu uwzględniającego jedynie wiązania σ . Po pierwsze, musimy rozważyć, które z orbitali π ligandów mają odpowiednią symetrię do kombinacji z orbitalami *d* metalu.

	$3d_{xy}$	\mathbf{B}_{2g}	\mathbf{B}_{2g}	
	$3d_{xz}$ $3d_{yz}$	E_g		E_g
4s	$3d_{z2}$	A_{1g}		
	$3d_{x2-y2}$	\mathbf{B}_{1g}		
	$4p_x \ 4p_y$	E_u	$\mathbf{E}_{\mathbf{u}}$	
			$\mathbf{A}_{2\mathbf{g}}$	
	$4p_z$	A_{2u}		A_{2u}
				\mathbf{B}_{2u}

ligand: równoległe prostopadłe

Typy symetrii orbitali granicznych metalu, oraz orbitali ligandów zdolnych do tworzenia wiązań π

metal

Widzimy, że wśród orbitali ligandów leżących w płaszczyźnie *xy* tylko A_{1g} i B_{1g} , a wśród prostopadłych do płaszczyzny *xy* tylko orbitale E_g mają odpowiednią symetrię. Dlatego bierzemy pod uwagę tylko A_{1g} , B_{1g} i E_g grupy ligandów. W celu uzyskania właściwego diagram dla kwadratowego kompleksu z ligandami cyjanowymi, konieczne jest rozważenie oddziaływania orbitali 4*s* i 4*p* z orbitalami π ligandów. Orbital 4*s* przekształca się jako A_{1g} , a 4*p* jako A_{2u} i E_u .

Skonstruujmy teraz diagram MO dla kompleksu o symetrii D_{4h} z ligandami cyjanowymi, biorąc pod uwagę zarówno wiązania σ , jak i π na przykładzie anionu kompleksowego $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Ze względu na złożoność diagramu nie będziemy modyfikować diagramu MO dla wiązania σ , jak to zrobiliśmy wcześniej, ale skonstruujemy kompletny diagram od podstaw. W przypadku kompleksu $[Ni(CN)_4]^{2-}$ orbitale σ grupy ligandów są energetycznie umiejscowione poniżej orbitali *d* niklu, orbitale π ligandów mają mniej więcej taką samą energię jak orbitale *d*, a antywiążące orbitale π^* ligandów mają energię znacznie wyższa niż orbitale 4*p* niklu. Widzimy, że jest tylko jeden orbital σ ligandów, o symetrii A_{1g} ,

może kombinować z 4s i $3d_{z2}$, które również mają ten sam typ symetrii. Prowadzi to do utworzenia poziomów wiążącego, nie wiążącego i antywiążącego a1g, które możemy oznaczyć odpowiednio 1a1g, 2a1g i 3a1g. Następnie weźmy pod uwagę orbitale B2g. Jest jeden orbital d o takiej symetrii, i dwa orbitale grupy ligandów (LGO). Oddziaływanie zachodzi praktycznie tylko z wiążącym orbitalem B_{2g} ligandów ponieważ energie d_{xy} i orbitalu wiążącego ligandów są podobne. Prowadzi to do cząsteczkowego orbitalu wiążącego i anty wiążącego typu π o symetrii B_{2g}. Energia antywiążącego orbitalu o symetrii B_{2g} ligandów jest zbyt duża aby w znaczący sposób oddziaływać z orbitalem d_{xy} metalu. Dlatego pozostaje na diagramie z niemal niezmienioną energią. Przejdźmy teraz do orbitali B_{1g} . Mamy orbital d_{x2-y2} o symetrii B_{1g} i orbital σ ligandów o symetrii B_{1g} . Daje to wiążący i antywiążący orbital cząsteczkowy o symetrii B_{1g} . Dalej rozpatrujemy orbitale E_g . Istnieją dwa orbitale d, dwa π i dwa π^* ligandów o tej symetrii. Ponownie, π^* ligandów mają zbyt dużą energię, tak że oddziaływanie występuje głównie między d_{xz} , d_{yz} metalu a π ligandów. Prowadzi to do pary wiążących i pary antywiążących orbitali cząsteczkowych; π^* ligandów pozostawiamy z niezmienioną energią. Orbitale 4p metalu mają typy symetrii, których jeszcze nie rozważaliśmy: A_{2u} i E_u. Zacznijmy od orbitali E_u. Istnieją dwa orbitale σ , dwa π i dwa π^* ligandów o symetrii Eu. Ogólnie mamy cztery pary orbitali o tej symetrii i spodziewamy się czterech par orbitali cząsteczkowych o symetrii E_u. Możemy przyjąć, że będą to poziomy wiążący, słabo wiążący, słabo antywiążący i silnie antywiążący. Możemy je nazwać odpowiednio 1 e_u , 2 e_u , 3 e_u i 4 e_u . 4 e_u ma prawie wyłącznie charakter antywiążącego orbitalu π^* -E_U ligandów ze względu na energię. Przejdźmy teraz do orbitali A_{2u}: istnieją orbitale π i π^* ligandów o symetrii A_{2u}, które mogą kombinować z orbitalami 4p o symetrii A_{2u}. Prowadzi to ogólnie do trzech MO A_{2u}, jednego wiążącego, jednego w przybliżeniu niewiążącego i jednego antywiążącego wiązaniu. Wykorzystaliśmy wszystkie orbitale d metalu. Zauważamy, że nadal istnieją pewne niewykorzystane orbitale ligandów, są to π i π^* o symetrii A_{2g} oraz B_{2u}, pozostają one niewiążące.



Diagram OM kompleksu płaskokwadratowego z ligandami cyjanowymi z uwzględnieniem wiązania π.

Teraz musimy wypełnić diagram elektronami. Po pierwsze, należy wziąć pod uwagę elektrony σ . W sumie jest osiem elektronów pochodzących z czterech zajętych orbitali σ ligandów. Umieszczamy je na orbitalach cząsteczkowych o najniższej energii, czyli 1a₁, 1e_u i 1b₁. W ten sposób mamy cztery wiązania σ w cząsteczce kompleksu (blok wiązań σ). Następnie musimy rozważyć elektrony π ligandów. W sumie jest osiem takich orbitali zawierających 16 elektronów. Umieszczamy je na diagramie na kolejnych orbitalach 1b_{2g}, 1eg, 1a_{2u}, 2e_u, 1b_{2u} i 1a_{2g}. Orbitale te są albo wiążące, albo niewiążące, a zatem ogólnie elektrony π liganda ulegają stabilizacji dzięki oddziaływaniom π metal-ligand. Pozostają nam elektrony d metalu. Konfiguracja jonu Ni²⁺ to d^8 , te elektrony trafiają na orbitale 2b_{2g}, 2e_g i 2a1g, które są albo niewiążące, albo antywiążące. Oznacza to, że elektrony metalu są ogólnie zdestabilizowane. Takie zachowanie jest zgodne z charakterem liganda cyjanowego będącym donorem π . Wyjaśnia to również fakt, że płaskokwadratowe kompleksy są najczęściej 16– a nie 18-elektronowe. Gdybyśmy mieli jeszcze dwa elektrony, musiałyby one znaleźć się na znacznie wyżej energetycznym orbitalu 2a_{2u}. Różnica energii między orbitalami 2a_{2u} i 2a_{1g} jest znacznie większa niż między orbitalami 1a1g, 2b2g i 2eg. Ogólnie rzecz biorąc, możemy nazwać orbitale 2a_u, 2a_{1g}, 2e_g i 2b_g rozszczepionymi orbitalami d w kwadratowym płaskim

polu ligandów. W takim polu ligandów mamy trzy parametry rozszczepienia Δ . Δ_3 to różnica energii między orbitali $2b_{2g}$ i $2e_g$, Δ_2 to różnica energii między orbitali $2e_g$ i $2a_{1g}$, a Δ_1 to różnica energii między orbitali $2a_{1g}$ i $2a_{2u}$. Δ_1 jest znacznie większe niż pozostałe dwa. Jest również prawie zawsze większa niż energia sparowania spinów, dlatego kompleksy w płaskokwadratowe są prawie zawsze kompleksami niskospinowymi. Ogólnie widzimy, że diagram MO może stać się bardzo złożony, nawet dla stosunkowo prostej cząsteczki o stosunkowo wysokiej symetrii.

Uzupełnienia

Y_0^0	$\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
<i>Y</i> ₁ ⁰	$\frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2}}}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\cos\theta$
$Y_1^{\pm 1}$	$\pm \frac{1}{\sqrt{\frac{3}{4}}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sin \theta \ e^{\pm i\phi}$
<i>Y</i> ⁰ ₂	$\sqrt{\frac{5}{8}}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}(3\cos^2\theta - 1)$
$Y_2^{\pm 1}$	$\pm \sqrt{\frac{15}{4}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sin \theta \cos \theta \ e^{\pm i\phi}$
$Y_{2}^{\pm 2}$	$\pm \sqrt{\frac{15}{16}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta \ e^{\pm 2i\phi}$
<i>Y</i> ₃ ⁰	$\sqrt{\frac{7}{8}}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
$Y_3^{\pm 1}$	$\pm \sqrt{\frac{21}{32}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (5\cos^3\theta - 1)\sin\theta \ e^{\pm i\phi}$
$Y_{3}^{\pm 2}$	$\pm \sqrt{\frac{105}{16}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}$
$Y_{3}^{\pm 3}$	$\pm \sqrt{\frac{35}{32}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sin^3 \theta \ e^{\pm 3i\phi}$
<i>Y</i> ⁰ ₄	$\sqrt{\frac{9}{128}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$
$Y_4^{\pm 1}$	$\pm \sqrt{\frac{45}{32}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sin \theta (7 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) e^{\pm i\phi}$

U.1. Harmoniki sferyczne Y_l^m do l = 4 we współrzędnych sferycznych



- Przykładowe harmoniki sferyczne dla l = 0, ..., 3 oraz m = -l, ..., l. Kolor czerwony obrazuje część dodatnią funkcji harmonik, a kolor zielony część ujemną.
- U. 3. Wybrane hamiltoniany pola krystalicznego.

V _{oct} tetragona	lny $\sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{49}{18}} Ze \frac{r^4}{a^5} \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right]$
V _{oct} trygonalı	$-\sqrt{2\pi}\sqrt{\frac{98}{81}}Ze\frac{r^4}{a^5}\left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{10}{7}}(Y_4^3 + Y_4^{-3})\right]$

$$\begin{array}{c} V_{\text{D4h}} \\ r[\text{ML}_{4Z_2}] \\ r[\text{ML}_{$$

C ₁	Ε	
А	1	

C _s	Ε	σ_h			
A`	1	1	x, y, R _z	x^{2}, y^{2}, z^{2}, xy	$xz^2, yz^2, x^2y, xy^2, x^3, y^3$
A``	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz	x^3 , xyz, y^2z , x^2z

Ci	Ε	i			
$\begin{array}{c} A_g \\ A_u \end{array}$	1 1	1 -1	$\begin{array}{c} R_x, R_y, R_z \\ x, y, z \end{array}$	$x^{2}, y^{2}, z^{2}, xy, xz, yz$	x ³ , y ³ , z ³ , x ² y, x ² z, y ² x, y ² z, z ² x, z ² y, xyz

C_2	Ε	C_2			
A	1	1	z, R _z	x ² , y ² , z ² , xy	z ³ , xyz, y ² z, x ² z
B	1	-1	x, y, R _x , R _y	yz, xz	xz ² , yz ² , x ² y, xy ² , x ³ , y ³

C ₃	Ε	C_3	$(C_3)^2$			
Α	1	1	1	z, R _z	$x^2 + y^2, z^2$	z^3 , y(3x ² -y ²), x(x ² -3y ²), z(x ² +y ²)
Е	1	3	°33	x+iy, R _x +iR _y	$(x^2 + y^2, xy), (yz, xz)$	$(xz^{2}, yz^{2}) [xyz, z(x^{2}-y^{2})] [x(x^{2}+y^{2}), y(x^{2}+y^{2})]$
	1	ε*	3	x-iy, R _x -iR _y		
	2 <i>π</i> i/	, 				
6=3	e /3					

C_4	Ε	C_4	C_2	$(C_4)^3$			
Α	1	1	1	1	z, R _z	$x^2 + y^2, z^2$	$z^{3}, z(x^{2}+y^{2})$
В	1	-1	1	-1	R _z	$x^2 - y^2$, xy	xyz, $z(x^2-y^2)$
Е	1 1	i -i	-1 -1	—i i	$x + iy, R_x + iR_y$ x-iy, R_x-iR_y	(yz, xz)	$(xz^{2}, yz^{2}) (xy^{2}, x^{2}y) (x^{3}, y^{3})$

C5	Ε	C_5	$(C_{5})^{2}$	$(C_{5})^{3}$	$(C_{5})^{4}$			
А	1	1	1	1	1	z, R _z	$x^2 + y^2, z^2$	$z^{3}, z(x^{2}+y^{2})$
E_1	1 1	з г	$\epsilon^2 \ \epsilon^{2*}$	ϵ^{2*} ϵ^2	*3 3	x+iy, R _x +iR _y x-iy, R _x -iR _y	(yz, xz)	$(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$
E_2	1 1	$\epsilon^2 \ \epsilon^{2*}$	[*] з з	з з	ϵ^{2*} ϵ^2		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)] [y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2)]$
ε= <i>e</i>	$2\pi i/_{5}$							

C ₆	Ε	<i>C</i> ₆	C₃	<i>C</i> ₂	$(C_3)^2$	$(C_{6})^{2}$			
A	1	1	1	1	1	1	z, R _z	x ² +y ² , z ²	z^{3} , $z(x^{2}+y^{2})$
В	1	-1	1	-1	1	-1			y(3x ² -y ²), x(x ² -3y ²)
F	1	3	- ε*	-1	-е	°*3	x+iy; R _x +iR _y	(27.27)	(1, 2, -2) $(1, 1, 2, -2)$ $(1, 2, -2)$
L 1	1	°	3–	-1	-8*	3	х-іу; к _х -ік _у	(x2, y2)	(xz , yz) [x(x +y), y(x +y)]
F	1	-8*	3–	1	-8*	3-		(x^2, x^2, x_0)	$[x_{1}, y_{1}, y_{2}, y_{1}]$
E ₂	1	-8	-8*	1	3–	-8*		(x -y , xy)	[xyz, z(x -y)]
с= (2 <i>π</i> ί/	5							I

D ₂	Ε	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)			
A	1	1	1	1		x^{2}, y^{2}, z^{2}	х,ү,z
B_1	1	1	-1	-1	z, R _z	ху	z ³ , y ² z, x ² z
B ₂	1	-1	1	-1	y, R _y	xz	yz ² , x ² y, y ³
B ₃	1	-e*	-8	1		yz	xz ² , xy ² , x ³

D ₃	Ε	2C₃(z)	3C ₂ `			
A ₁	1	1	1		$x^{2}+y^{2}, z^{2}$	$x(x^2-3y^2)$
A ₂	1	1	-1	z, R _z		z^{3} , y(3x ² -y ²), z(x ² +y ²)
E	2	-1	0	(x,y) (R _x , R _y)	(x ² -y ² , xy) (xz, yz)	(xz ² , yz ²) [xyz, z(x ² -y ²)] [x(x ² +y ²), y(x ² +y ²)]

D ₄	Ε	2C4(z)	<i>C</i> ₂ (z)	2C`2	2C`` ₂			
A ₁	1	1	1	1	1		x ² +y ² , z ²	
A ₂	1	1	1	-1	-1	z, R _z		z^{3} , $z(x^{2}+y^{2})$
B_1	1	-1	1	1	-1		x ² -y ²	х,ү,z
B ₂	1	-1	1	-1	1		ху	$z(x^2-y^2)$
Е	2	0	-2	0	0	(x, y) (R _x , R _y)	(xz, yz)	(xz ² , yz ²) (xy ² , x ² y) (x ³ , y ³)
						l		I
D₅	Ε	2C5(z)	2	$2(C_5)^2$	5	C`2		

D₅ $E 2C_5(z) 2(C_5)^2$

$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	A ₁	1	1	1		1			x²+y²	, Z ²		
$ \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	A ₂	1	1	1		-1	z, R _z				z ³ , z(x ² +y ²)
E_2 2 $2\cos(4\pi/5)$ $2\cos(2\pi/5)$ 0 (x^2-y^2, xy) $[xyz, z(x^2-y^2)][y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2)]$ D_6 E $2C_6(z)$ $2(C_3)(z)$ $C_2(z)$ $3C_2$ $3C_2^{-2}$ x^2 x^2+y^2, z^2 A_1 1 1 1 1 x^2, R_2 x^2+y^2, z^2 $z^3, z(x^2+y^2)$ B_1 1 1 1 1 1 x^2, R_2 $x(x^2-3y^2)$ B_1 1 1 1 1 1 x^2, R_2 $x(x^2-3y^2)$ B_2 1 1 1 1 1 1 $y(3x^2-y^2)$ B_2 1 -1 2 0 0 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, y, z) $(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$ E_2 2 -1 -1 2 0 0 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, y, z) $(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$	E1	2	2cos(2τ	t/5) 2c	os(4π/5)	0	(x, y)	(R _x , R _y)	(xz, y	z)	(xz ² ,	yz ²) [x(x ² +y ²), y(x ² +y ²)]
D_6 E $2C_6(z)$ $2(C_3)(z)$ $C_2(z)$ $3C_2$ $3C_2^{\circ}$ $3C_2^{\circ}$ x^2 A_1 11111 x^2 x^2 A_2 1111-1 z , R_z x^2 z^3 , $z(x^2+y^2)$ B_1 1-11-1 $(x, y) (R_x, R_y)$ $x(x^2-3y^2)$ B_2 1-11-11 $y(3x^2-y^2)$ E_1 21-1-200 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, y, z) $(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$ E_2 2-1-1200 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, y, z) $(xz, y, z(x^2-y^2)]$	E ₂	2	2cos(47	t/5) 2c	os(2π/5)	0			(x ² -y ²	², xy)	[xyz,	z(x ² -y ²)] [y(3x ² -y ²), x(x ² -3y ²)]
\mathbf{D}_6 E $2C_6(z)$ $2(C_3)(z)$ $C_2(z)$ $3C_2$ $3C_2^{\circ}$ $3C_2^{\circ}$ x^2 A_1 11111 $x^2 + y^2, z^2$ A_2 111-1 z, R_z $z^3, z(x^2 + y^2)$ B_1 1-11 z, R_z $x(x^2 - 3y^2)$ B_1 1-11 z, R_z $x(x^2 - 3y^2)$ B_2 1-11 z^2 z^2 B_1 1-1 z^2 z^2 z^2 B_2 1-1 z^2 z^2 z^2 B_1 2 z^2 z^2 z^2 z^2 B_2 z^2 z^2 <th>ļ</th> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>I</td> <td></td> <td></td> <td>I</td> <td></td> <td></td>	ļ						I			I		
A1111111 x^2+y^2, z^2 A21111-1-1 z, R_z $z^3, z(x^2+y^2)$ B11-11-11 $x, y) (R_x, R_y)$ $x(x^2-3y^2)$ B21-11-11 $y(3x^2-y^2)$ E121-1-200 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, y, z) E22-1-1200	D ₆	Ε	2C ₆ (z)	2(C₃)(z)	C ₂ (z)	3C`2	3C``2					
A_2 111-1-1 z, R_z $z^3, z(x^2+y^2)$ B_1 1-11-1 $(x, y) (R_x, R_y)$ $x(x^2-3y^2)$ B_2 1-11-11 $y(3x^2-y^2)$ E_1 21-1-200 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, y, z) $(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$ E_2 2-1-1200 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, y, z) $(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$	A ₁	1	1	1	1	1	1			x ² +y ²	, z ²	
B_1 1-11-1 $(x, y) (R_x, R_y)$ $x(x^2-3y^2)$ B_2 1-11-11 $y(3x^2-y^2)$ E_1 21-1-200 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, y, z) $(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$ E_2 2-1-1200 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz^2-y^2, xy) $[xyz, z(x^2-y^2)]$	A ₂	1	1	1	1	-1	-1	z, R _z				z ³ , z(x ² +y ²)
B_2 1 -1 1 -1 1 $y(3x^2-y^2)$ E_1 2 1 -1 -2 0 0 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, y, z) $(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$ E_2 2 -1 -1 2 0 0 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, y, z) $(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$	B ₁	1	-1	1	-1	1	-1	(x, y) (R	., R _y)			x(x ² -3y ²)
E_1 21-200 $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, y, z) $(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$ E_2 2-1-1200 (x^2-y^2, xy) $[xyz, z(x^2-y^2)]$	B ₂	1	-1	1	-1	-1	1					y(3x ² -y ²)
E_2 2 -1 2 0 0 (x^2-y^2, xy) $[xyz, z(x^2-y^2)]$	E1	2	1	-1	-2	0	0	(x, y) (R	., R _y)	(xz, y	,z)	$(xz^{2}, yz^{2}) [x(x^{2}+y^{2}), y(x^{2}+y^{2})]$
	E ₂	2	-1	-1	2	0	0			(x ² -y ²	² , xy)	[xyz, z(x ² -y ²)]

$C_{2v} \\$	Ε	C_2	$\sigma_{v}(xz)$	$\sigma_{v}(yz)$			
A_1	1	1	1	1	Z	x^2, y^2, z^2	z^3 , x^2z , y^2z
A_2	1	1	-1	-1	Rz	xy	x,y,z
\mathbf{B}_1	1	-1	1	-1	x, R _y	XZ	xz^2, x^3, xy^2
B_2	1	-1	-1	1	y, R _z	yz	$yz^{2}, y^{3}, x^{2}y$

C_{3v}	Ε	$2C_3(z)$	σ_{v}			
A ₁	1	1	1	Z	x^2+y^2, z^2	z^3 , x(x ² -3y ²), z(x ² +y ²)
A_2	1	1	-1	R _z		$y(3x^2-y^2)$
Е	2	-1	0	$(x,y) (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy) (xz, yz)$	$(xz^2, yz^2) [xyz, z(x^2-y^2)] [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$

C_{4v}	Ε	$2C_4(z)$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
A_1	1	1	1	1	1	Z	x^2+y^2, z^2	z^3 , $z(x^2+y^2)$
A_2	1	1	1	-1	-1	R _z		
\mathbf{B}_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2	$z(x^2-y^2)$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy	x,y,z
Е	2	0	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2) (xy^2, x^2y) (x^3, y^3)$

C_{5v}	Ε	$2C_{5}(z)$	$2(C_5)^2$	$5\sigma_v$			
A_1	1	1	1	1	Z	x^2+y^2, z^2	$z^{3}, z(x^{2}+y^{2})$
						65	

A_2	1	1	1	-1	R _z		
E_1	2	$2\cos(2\pi/5)$	$2\cos(4\pi/5)$	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$
E_2	2	$2\cos(4\pi/5)$	$2\cos(2\pi/5)$	0		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)] [y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2)]$

C _{6v}	Ε	$2C_6(z)$	$2C_{3}(z)$	$C_2(z)$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$			
A_1	1	1	1	1	1	1	Z	x^2+y^2, z^2	z^3 , $z(x^2+y^2)$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R _z		
\mathbf{B}_1	1	-1	1	-1	1	-1	$(x, y) (R_x, R_y)$		$x(x^2-3y^2)$
B_2	1	-1	1	-1	-1	1			$y(3x^2-y^2)$
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2) [x(x^2+y^2), y(x^2+y^2)]$
E_2	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)]$

C_{2h}	Ε	$C_2(z)$	i	σ_h			
Ag	1	1	1	1	Rz	x^{2}, y^{2}, z^{2}, xy	z^3 , $z(x^2+y^2)$
$\mathbf{B}_{\mathbf{g}}$	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz	
A_u	1	1	-1	-1	z		z^3 , xyz, x^2z , y^2z
\mathbf{B}_{u}	1	-1	-1	1	х, у		$xz^{2}, yz^{2}, x^{2}y, xy^{2}, x^{3}, y^{3}$

C_{3h}	Ε	$C_3(z)$	$(C_3)^2$	σ_h	S_3	$(S_3)^5$			
A`	1	1	1	1	1	1	Rz	x^2+y^2, z^2	$y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2)$
E`	1	3	* [*] 3	1	3	ε*	x+iy	$(\mathbf{x}^2 \mathbf{y}^2 \mathbf{y}^2)$	$(x \sigma^2 x \sigma^2) [x (x^2 + x^2) x (x^2 + x^2)]$
	1	* 3	3	1	* 3	3	x-iy	(x -y , xy)	(xz, yz) [x(x + y), y(x + y)]
A``	1	1	1	-1	-1	-1	Z		z^3 , $z(x^2+y^2)$
E``	1	3	* 3	-1	-8	-8*	$R_x + iR_y$	()	$[(^2^2)]$
	1	* 3	3	-1	-e*	3–	R _x -iR _y	(XZ, YZ)	[XYZ, Z(X - Y)]
2 8= 0	2 <i>π</i> ί/ /3						I	I	I

C_{4h}	Ε	$C_4(z)$	C_2	$(C_4)^3$	i	$(S_4)^3$	σ_h	S_4			
Ag	1	1	1	1	1	1	1	1	Rz	x^2+y^2, z^2	
\mathbf{B}_{g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		x^2-y^2 , xy	
Б	1	i	-1	i	1	i	-1	—i	R _x +iR _y	(xz, yz)	
Lg	1	—i	-1	i	1	—i	-1	i	R _x -iR _y		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	Z		z^{3} , $z(x^{2}+y^{2})$
\mathbf{B}_{u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1			xyz, $z(x^2-y^2)$
Б	1	i	-1	—i	-1	—i	1	i	x+iy		(m^2, m^2) (m^2, m^2) (m^3, m^3)
Ľu	1	—i	-1	i	-1	i	1	—i	x-iy		(xz, yz)(xy, xy)(x, y)

C_{5h}	E	C_5	$(C_{5})^{2}$	$(C_{5})^{3}$	$(C_{5})^{4}$	σ_h	S_5	$(S_5)^7$	$(S_5)^3$	$(S_5)^9$			
A`	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Rz	x^2+y^2, z^2	
E,	1	3	ϵ^2	ϵ^{2*}	°33	1	3	ϵ^2	ϵ^{2*}	8*	x+iy		$(yz^2, yz^2) [y(y^2+y^2), y(y^2+y^2)]$
\mathbf{L}_1	1	ε*	ϵ^{2*}	ϵ^2	3	1	ε*	ϵ^{2*}	ϵ^2	3	x-iy		(xz, yz) [x(x + y), y(x + y)]
E '	1	ϵ^2	ε*	3	ϵ^{2*}	1	ϵ^2	*	3	ϵ^{2*}		(x^2-y^2, xy)	$[y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2)]$
E ₂	1	ϵ^{2*}	3	ε*	ϵ^2	1	ϵ^{2*}	3	ε*	ϵ^2			
A``	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z		$z^{3}, z(x^{2}+y^{2})$
Е ``	1	3	ϵ^2	ϵ^{2*}	ε*	-1	- 2	$-\epsilon^2$	-ε ^{2*}	-8*	R _x +iR	-y	
\mathbf{L}_1	1	ε*	ϵ^{2*}	ϵ^2	3	-1	-ε ^{2*}	-ε ^{2*}	$-\epsilon^2$	-8	R _x -iR	(XZ, YZ)	
Е ``	1	ϵ^2	ε*	3	ϵ^{2*}	-1	- 8*	-8*	-8	-ε ^{2*}			$[uura = a(u^2 + u^2)]$
\mathbf{L}_2	1	ϵ^{2*}	3	ε*	ϵ^2	-1	-ε ^{2*}	3-	-8*	-ε ²			[xyz, z(x - y)]
E= e	2 <i>π</i> i/	5									I	I	I
D _{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(2)$	y) $C_{2}($	x) i	$\sigma_{(xy)}$	σ_{c}	$\sigma_{(yz)}$)		<u> </u>		_
Ag	1	1	1	1	1	1	1	1		x ² , y	y^{2}, z^{2}		
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	Rz	ху			
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Ry	XZ			
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R _x	yz			
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1				xyz	
B _{1u}	1	1	-1	-1	-l 1	-l	1	1	х			$z^{3}, y^{2}z, xz^{2}$	
B_{2u}	1	-1	I	-1	-1 1	1	-1	1	У			yz^2, x^2y, y^3	
\mathbf{B}_{3u}	I	-1	-1	I	-1	1	I	-1	Z			xz ² , xy ² , x ³	
D_{3h}	Ε	2C	$_{3}(z)$ 3	$C_2 \sigma_l$	$h_{(xy)}$ 25	53 3	σ_{v}						
A_1	1	1	1	1	1	1			x ² -	$+y^2, z^2$	X((x^2-3y^2)	
A_2	1	1	-]	1	1	1	I	Rz			y($3x^2 - y^2$)	
E,	2	-1	0	2	-1	-1	(x, y)	(x ²	$-y^2$, xy	/) (x	z^{2} , yz^{2}) [x(z)	$x^{2}+y^{2}),$
L											y($[x^2+y^2)]$	
A^{1}_{1}	1	1	1	-1	-1	-1	I	R _x					
A``2	1	1	-]	l -1	-1	-1	Z	Z			z^3	$, z(x^2+y^2)$	
E``	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y) (xz	z, yz)	[x	yz, $z(x^2-y^2)$]	

C₂` wzdłuż osi x

D ₄	h I	$E 2C_4(z)$	C_2	2 <i>C</i> `2	2C	2	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$				ĺ		
A_1	_g 1	1	1	1	1		1	1	1	1	1		x ² .	$+y^{2}, z^{2}$			
A_{2}	g 1	1	1	-1	-1		1	1	1	-1	-1	Rz					
B_{1g}	, 1	-1	1	1	-1		1	-1	1	1	-1		\mathbf{x}^2	-y ²			
B_{2g}	, 1	-1	1	-1	1		1	-1	1	-1	1		x,	у			
E_{g}	2	2 0	-2	0	0		2	0	-2	0	0	(R_x, R_y))				
A_1	u 1	. 1	1	1	1		-1	-1	-1	-1	-1		(x:	z, yz)			
A_{2}	u 1	. 1	-1	-1	-1		-1	-1	-1	1	1				z^3	$, z(x^2+y^2)$	
B_{1u}	1	-1	-1	1	-1		-1	1	-1	-1	1				x,	y, z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	1		-1	1	-1	1	-1				z(:	$x^{2}-y^{2}$)	
E_{u}	2	2 0	-2	0	0		-2	0	2	0	0	(x, y)			(x	$z^{2}, yz^{2}) (x)$	$y^2, x^2y), (x^3, y^3)$
C ₂ `	wz	zdłuż osi x										•			•		
	,														,		
\mathbf{D}_{5h}	Ε	2 <i>C</i> ₅		$2(C_5)^2$		5 <i>C</i>	$_2 \sigma_{h}$	25	5		$2(S_5)^3$		$5\sigma_{v}$				
-	÷	-		-		-	-	-			-		-	ļ	ļ	2 2 2	
A' ₁	1	1		1		1	1	1			1		1			x²+y², z²	
Δ'ء	1	1		1		-1	1	1			1		-1	R			
~ 2	-	-		-		-	-	-			-		-				
E'1	2	2cos(2π/	5)	2cos(4)	π/5)	0	2	20	cos(2	!π/5)	2cos(4	4π/5)	0	(x, y)			$(xz^{2}, yz^{2}) [x(x^{2}+y^{2}), y(x^{2}+y^{2})]$
E'_2	2	2cos(4π/	5)	2cos(27	π/5)	0	2	20	cos(4	π/5)	2cos(2	2π/5)	0			(x ² -y ² , xy)	$[y(3x^2-y^2), x(x^2-3y^2)]$
A'' ₁	1	1		1		1	-1	-1			-1		-1				
A''2	1	1		1		-1	-1	-1			-1		1	z			z^{3} , $z(x^{2}+y^{2})$
														ļ			
E''1	2	2cos(2π/	5)	2cos(4)	π/5)	0	-2	-2	cos(2π/5)	-2cos	(4π/5)	0	(R _x , R _y	,)	(xz, yz)	
E''2	+2	+2cos(4π	/5)	2cos(2	π/5)	0	-2	-2	cos(4π/5)	-2cos	(2π/5)	0				[xyz, z(x ² -y ²)]
c `														ļ			
C_2	WZ	załuz osi x															

-

D _{6h}	Ε	2C ₆ (z)	2 <i>C</i> ₃	<i>C</i> ₂	3C'2	3 <i>C</i> ″2	i	2 <i>S</i> ₃	2 <i>S</i> ₆	σ _h (xy)	$3\sigma_d$	3 <i>o</i> v			
A_{1g}	1	1	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	-1	-1	R _z		
B_{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			
B _{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-		
E_{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)	
E_{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		(x ² -y ² , xy)	
A _{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1			
A_{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z		z ³ , z(x ² +y ²)
B _{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1			x(x ² -3y ²)
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1			y(3x ² -y ²)
E _{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)		$(xz^{2}, yz^{2}) [x(x^{2}+y^{2}), y(x^{2}+y^{2})]$
E_{2u}	2	-1	-1	+2	0	0	-2	1	1	-2	0	0			[xyz, z(x ² -y ²)]

 \mathbf{D}_{2d} E 2S₄ C₂(z) 2C'₂ 2 σ_d $x^{2}+y^{2}, z^{2}$ A_1 xyz 1 1 1 1 1 z(x²-y²) 1 1 $\mathbf{R}_{\mathbf{z}}$ 1 A_2 -1 -1 x²-y² 1 -1 B_1 1 -1 1 z^{3} , $z(x^{2}+y^{2})$ B_2 1 -1 1 -1 1 z ху (xz², yz²) (xy², x²y) (x³, y³) 0 Е $(x, y) (R_x, R_y)$ (xz, yz) 2 0 -2 0 C₂` wzdłuż osi x

	D ₃₀	E	2 <i>C</i> ₃	3 <i>C</i> ′ ₂	i	2 <i>S</i> 6	$3\sigma_d$						
	A _{1g}	1	1	1	1	1	1			x ² +y	y ² , z ²		
	A _{2g}	1	1	-1	1	1	-1	Rz					
	E_g	2	-1	0	2	-1	0	(R _x ,	R _y)	(x ² -'	y ² , xy) (x	z, yz)	
	A _{1u}	1	1	1	-1	-1	-1						x(x ² -3y ²)
	A _{2u}	1	1	-1	-1	-1	1	z					y(3x ² -y ²), z ³ , z(x ² +y ²)
	Eu	2	-1	0	-2	1	0	(x, y	()				$(xz^{2}, yz^{2}) [xyz, z(x^{2}-y^{2})] [x(x^{2}+y^{2}), y(x^{2}+y^{2})]$
C ₂ ` v	wzdł	uż os	іx					ļ					
D_{4d}	Ε	2 <i>S</i> 8	2 <i>C</i> ,	4 2(S	8) ³	<i>C</i> ₂	4 <i>C</i> ′ ₂	$4\sigma_{d}$					
A ₁	1	1	1	1	-	1	1	1			x ² +y ² , z	2	-
A ₂	1	1	1	1		1	-1	-1	Rz				
B ₁	1	-1	1	-1		1	1	-1					
B ₂	1	-1	1	-1		1	-1	1	z			z	³ , z(x ² +y ²)
E1	2	+(2) ^½	0	-(2) ^{1/2}	-2	0	0	(x, y	()		()	xz ² , yz ²) [x(x ² +y ²), y(x ² +y ²)]
E ₂	2	0	-2	0		+2	0	0			(x ² -y ² , x	y) [ː	xyz, z(x ² -y ²)]
E ₃	2	-(2) ^½	0	+(2) ^{1/2}	-2	0	0	(R _x ,	R _y)	(xz, yz)	['	y(3x ² -y ²), x(x ² -3y ²)]
C ₂ `v	wzdł	uż os	іx							ļ		ļ	

D_{5d} <i>E</i> 2 <i>C</i> ₅	$2(C_5)^2$	5C';	$(2 i 2(S_{10})^3)$	2 <i>S</i> ₁₀	$5\sigma_{d}$			
A _{1g} 11	1	1	1 1	1	1		$x^{2}+y^{2}, z^{2}$	
A _{2g} 11	1	-1	1 1	1	-1	Rz	r	
E_{1g} 2 2cos(2 π /5)) 2cos(4π/5)	0	2 2cos(2π/5)	2cos(4π/5)	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)	
E_{2g} 2 2cos(4 π /5)) 2cos(2π/5)	0	2 2cos(4π/5)	2cos(2π/5)	0		(x ² -y ² , xy)	
$$A_{1u}$$
 11
 1
 1 -1
 -1
 -1
 z^{1}
 A_{2u}
 11
 1
 -1
 -1
 -1
 z^{3}
 $z(x^{2}+y^{2})$
 E_{1u}
 2 2cos(2\pi/5)
 2cos(4\pi/5)
 0
 -2 - 2cos(2\pi/5)
 -2cos(4\pi/5)
 0
 (x, y)
 $(xz^{2}, yz^{2}) [x(x^{2}+y^{2}), y(x^{2}+y^{2})]$
 E_{2u}
 2 2cos(4\pi/5)
 2 cos(2\pi/5)
 0
 -2 - 2cos(4\pi/5)
 0
 (x, y)
 $[xyz, z(x^{2}-y^{2})] [y(3x^{2}-y^{2}), x(x^{2}-y^{2})] [y(3x^{2}$

C₂` wzdłuż osi x

Th	Ε	4 <i>C</i> ₃	$4(C_3)^2$	3 <i>C</i> ₂	i	4(<i>S</i> ₆) ⁵	4S ₆	$3\sigma_h$			
Ag	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$	
Eg	1 1	3 * 3	* 3 3	1 1	1 1	3 * 3	* 3 3	1 1		(x ² -y ² , 2z ² -x ² -y ²)	
Tg	3	0	0	-1	3	0	0	-1	(R _x , R _y , R _z)	(xy, xz, yz)	
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1			хуz
Eu	1 1	3 * 3	* 8 8	1 1	-1 -1	3- * 3-	*3- 3-	-1 -1			
Tu	3	0	0	-1	-3	0	0	+1	(x, y, z)		$(x^{3}, y^{3}, z^{3}) (xy^{2}, x^{2}z, yz^{2}) (xz^{2}, x^{2}y, y^{2}z)$
									73		

 $\varepsilon = e^{2\pi i/3}$

		Td	E	BC₃	3 <i>C</i> 2	2 6S ₄	$6\sigma_{d}$									
		A ₁	1 :	1	1	1	1			x ² +	y ² +z ²		хуz			
		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 (D	-1	1	-1	(R _x , F	R _y , R _z)				[x(z ² -y ²),	y(z²-x²), z(x ² -y ²)]	
		T ₂	3 (D	-1	-1	1	(x, y,	z)	(xy	, xz <i>,</i> yz)		(x ³ , y ³ , z ³) [x(z ² +	·y²), y(z²+x²), z	[x ² +y ²)]
	ľ	i					2			1		1	,	r		
0	E	8 <i>C</i> ₃	6C	' ₂ (5 <i>C</i> 4	3 <i>C</i> ₂ =(0	C ₄) ²									
A ₁	1	1	1	-	1	1						x ² +	·y ² +z ²			
A ₂	1	1	-1	-	-1	1								xyz		
E	2	-1	0	(D	2						(x ² - x ² -	-y ² , 2z ² - y ²)			
T ₁	3	0	-1	-	1	-1		(x,	, y, z)	(R _x , F	R _y , R _z)			(x ³ , y ³ z(x ² +y	³ , z ³) [x(z ² +y ²), ⁷)]	y(z ² +x ²),
T ₂	3	0	1	-	-1	-1						(xy	, xz, γz)	[x(z ² -	y²), y(z²-x²), z(x	² -y ²)]
								·				•	ł			
O _h	Ε	80	5₃ 6	C ₂	6 <i>C</i> 4	$3C_2 = (C_4)^2$:	i	6 <i>S</i> ₄	8 <i>S</i> 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	- <u>:</u>	L	-1	1		1	-1	1	1	-1				
Eg	2	-1	0		0	2		2	0	-1	2	0			$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$	
T _{1g}	3	0	- <u>-</u>	L	1	-1		3	1	0	-1	-1	(R _x , R _y , F	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				
													1		I l	

A _{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1		хуz
Eu	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)	$\begin{array}{l} (x^{3}, y^{3}, z^{3}) \\ [x(z^{2}+y^{2}), \\ y(z^{2}+x^{2}), \\ z(x^{2}+y^{2})] \end{array}$
T _{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1		[x(z ² -y ²), y(z ² - x ²), z(x ² -y ²)]

Tabele korelacji

$\mathbf{O}_{\mathbf{h}}$	T_d	D_{4h}	D _{3d}	T_d	D_{2d}	C_{3v}	C_{2v}
A _{1g}	A_1	A _{1g}	A _{1g}	A_1	A_1	A_1	A_1
A_{2g}	A_2	\mathbf{B}_{1g}	A_{2g}	A_2	\mathbf{B}_1	A_2	A_2
Eg	E	$A_{1g} + B_{1g} \\$	Eg	E	$A_1 + B$	1 E	$A_1 + A_2$
T_{1g}	T_1	$A_{2g} + E_g \\$	$A_{2g} + E_g \\$	T_1	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$\mathbf{A}_2 + \mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2$
T_{2g}	T_2	$\mathbf{B}_{2g} + \mathbf{E}_g$	$A_{1g} + E_g \\$	T_2	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$\mathbf{B}_1 + \mathbf{B}_2 + \mathbf{A}_1$
A_{1u}	A_2	A_{1u}	A_{1u}				
A_{2u}	A_1	B_{1u}	A_{2u}				
E_u	Е	$A_{1u} + B_{1u}$	E_u				
T_{1u}	T_2	$A_{2u} + E_u \\$	$A_{2u}+E_u \\$				
T_{2u}	T_1	$\mathbf{B}_{2u} + \mathbf{E}_{u}$	$A_{1u} + E_u$				
D_{3d}	C_{3v}	C _{2h} E	D ₃	D_{2d}	D_2	C_{2v}	
A _{1g}	A_1	A _g A	Λ_1	A_1	А	A_1	-
A_{2g}	A_2	B _g A	h ₂	A_2	\mathbf{B}_1	A_2	
Eg	E	$A_g + B_g = E$		B_1	А	A_2	
A_{1u}	A_2	A _u A	X ₁	B_2	\mathbf{B}_1	A_1	
A_{2u}	A_1	B _u A	A ₂	Е	$B_1 + B_2$	$\mathbf{B_1} + \mathbf{B_2}$	
Eu	Е	$A_u + B_u$ E	E				-