Terme fonamental en complexos de metalls de transició: determinació de la seua simetria espacial (completa)

En el llibre de Purcell de Química Inorgànica (K.F. Purcell i J.C. Kotz, ”Química Inorgànica”, Reverté, Barcelona 1979, pp 703ss) podem trobar una regla molt senzilla per determinar la degeneració del terme fonamental de complexos octaèdrics i tetraèdrics, cosa que ens proporciona part de l'etiquetatge de simetria espacial de la funció d'ona. Així, si el terme fonamental és no degenerat sabem que és de simetria A (A_1 o A_2 en T_d, no sabem quina de les dues, o alguna d'entre A_{1g}, A_{2g}, A_{1u} o A_{2u} en O_h. Ara be, atès que mai podem generar estats u a partir d'orbitals g, podem sempre descartar les simetries u en O_h. Aleshores, si el terme fonamental és no degenerat sabem que presentarà simetria A_{1g} o A_{2g} en O_h). Si és doblement degenerat sabem que és de simetria E. En aquest cas si que sabem que és E en T_d i E_g en O_h. Finalment si és triplement degenerat haurà de ser T (T_1 o T_2 en el grup T_d mentre que podrà ser T_{1g}, T_{2g} en el grup O_h). La regla que proporciona Purcell simplement es basa en l'acceptació de la regla de Hund (màxima multiplicitat) i que el nombre microestats associats a una configuració, sota la restricció de màxima multiplicitat, pertanyen a una mateixa representació irreduïble. Explícitament no es vol fer ús de la teoria de grups i no es pretén més que establir una regla per a la determinació de la degeneració del terme fonamental.

Podem però aplegar a determinar completament la simetria amb un ajut elemental de la teoria de grups. Hi ha prou a tenir en compte les següents fets:

1. La regla de Hund de màxima multiplicitat. Triarem la component amb major S_z.
2. El fet que si tots els electrons tenen espín α, la funció d'espín és òbviament totalment simètrica a l'intercanvi de partícules cosa que conjuntament amb el principi de Pauli obliga a que la part orbitàlica de la funció d'ona siga totalment antisimètrica.
3. Per als grups T_d i O_h sabem que[1]:
   (a) la part antisimètrica de la segona potencia de E: $\{e^2|[1^2]\} = A_2$
   (b) la part antisimètrica de la segona potencia de T_2: $\{t_2^2|[1^2]\} = T_1$
   (c) la part antisimètrica de la tercera potencia de T_2: $\{t_2^3|[1^3]\} = A_2$
4. Utilitzem les regles de multiplicació de representacions: $A \times B = B$, $2 \times 2 = 1$, etc. (vegeu la taula de multiplicació de representacions irreduïbles).

Considerem en primer lloc la configuracions t_{2g}^n i e_g^n separadament (si ens volem referir al grup T_d hi haurà prou en eliminar les etiquetes g/u). Comencem per les potencies de t_{2g}:

- t_{2g}^0: òbviament la simetria del buit és total i l' espín zero: $^1A_{1g}$
- t_{2g}^1: la simetria de l'estat monoelectrònic és el propi orbital: $^2T_{2g}$
- t_{2g}^2: si considerem la funció d'espín de màxima multiplicitat $\alpha(1)\alpha(2)$, aquesta és totalment simètrica, aleshores, el principi de Pauli ens diu que la part orbitàlica haurà de ser totalment antisimètrica. La part totalment antisimètrica de la segona potencia de t_{2g} és $\{t_{2g}^2|[1^2]\} = T_{1g}$. Aleshores el terme serà $^3T_{1g}$.
- t_{2g}^3: si considerem la funció d'espín de màxima multiplicitat $\alpha(1)\alpha(2)\alpha(3)$, aquesta és totalment simètrica, aleshores, el principi de Pauli ens diu que la part orbitàlica haurà de ser totalment antisimètrica. La part totalment antisimètrica de la tercera potencia de t_{2g} és $\{t_{2g}^3|[1^3]\} = A_{2g}$. Aleshores el terme serà $^4A_{2g}$.
- t_{2g}^4: Per simetria forat/partícula aquesta configuració ha de generar els mateixos termes que la configuració t_{2g}^2, és a dir $^3T_{1g}$.
- t_{2g}^5: Per simetria forat/partícula aquesta configuració ha de generar els mateixos termes que la configuració t_{2g}, és a dir $^2T_{2g}$.
- t_{2g}^6: Per simetria forat/partícula aquesta configuració ha de generar els mateixos termes que la configuració t_{2g}^0, és a dir $^1A_{1g}$.

[1]Vegeu e.g. la secció 12.2 del meu llibre de teoria de grups, J. Planelles ”Teoria de Grups de Simetria”, Col·lecció Material Docent, Publicacions de la Universitat Jaume I (Castelló) 1996.

Considerem ara les potències de e_g:

- e_g^0: òbviament la simetria del buit és total i l' espín zero: ${}^1A_{1g}$
- e_g^1: la simetria de l'estat monoelectrònic és el propi orbital: ${}^2E_g$
- e_g^2: si considerem la funció d'espín de màxima multiplicitat $\alpha(1)\alpha(2)$, aquesta és totalment simètrica, aleshores, el principi de Pauli ens diu que la part orbitàlica haurà de ser totalment antisimètrica. La part totalment antisimètrica de la segona potencia de e_g és $\{e_g^2|[1^2]\} = A_{2g}$. Aleshores el terme serà ${}^3A_{2g}$.
- e_g^3: Per simetria forat/partícula aquesta configuració ha de generar els mateixos termes que la configuració e_g^1, és a dir ${}^2E_g$.
- e_g^4: Per simetria forat/partícula aquesta configuració ha de generar els mateixos termes que la configuració e_g^0, és a dir ${}^1A_{1g}$.

Amb aquest bagatge podem fàcilment determinar el terme fonamental de qualsevol configuració electrònica de qualsevol complex octaèdric (en el cas de complexos tetraèdrics caldrà tenir en compte que els orbitals e són més estables que el t_2, just a l'inrevés que en O_h!). Tenim:

- d^0: es correspon amb t_{2g}^0 amb la qual cosa el terme és ${}^1A_{1g}$
- d^1: es correspon amb t_{2g}^1 amb la qual cosa el terme és ${}^2T_{2g}$
- d^2: es correspon amb t_{2g}^2 amb la qual cosa el terme és ${}^3T_{1g}$
- d^3: es correspon amb t_{2g}^3 amb la qual cosa el terme és ${}^4A_{2g}$
- d^4: tenim dues possibles configuracions $t_{2g}^3e_g$ (espín alt) t_{2g}^4 (espín baix)
  - $t_{2g}^3e_g$: t_{2g}^3 amb espín màxim dona lloc a ${}^4a_{2g}$ i e_g a ${}^2e_g$. La seua combinació amb espín màxim tindrà una simetria espacial $a_{2g} \times e_g = e_g$. Obtenim doncs el terme ${}^5E_g$
  - t_{2g}^4: Per simetria forat/partícula aquesta configuració ha de generar els mateixos termes que la configuració t_{2g}^2. Obtenim doncs el terme ${}^3T_{1g}$.
- d^5: tenim dues possibles configuracions $t_{2g}^3e_g^2$ (espín alt) t_{2g}^5 (espín baix)
  - $t_{2g}^3e_g^2$: t_{2g}^3 amb espín màxim dona lloc a ${}^4a_{2g}$ i la part e_g^2 amb espín màxim dona lloc a ${}^3a_{2g}$. La seua combinació amb espín màxim tindrà una simetria espacial $a_{2g} \times a_{2g} = a_{1g}$. Obtenim doncs el terme ${}^6A_{1g}$
  - t_{2g}^5: Per simetria forat/partícula aquesta configuració ha de generar els mateixos termes que la configuració t_{2g}^1. Obtenim doncs el terme ${}^2T_{2g}$.
- d^6 tenim dues possibles configuracions $t_{2g}^4e_g^2$ (espín alt) t_{2g}^6 (espín baix).
  - $t_{2g}^4e_g^2$: t_{2g}^4 amb espín màxim dona lloc a ${}^3t_{1g}$ i la part e_g^2 amb espín màxim dona lloc a ${}^3a_{2g}$. La seua combinació amb espín màxim tindrà una simetria espacial $t_{1g} \times a_{2g} = t_{2g}$. Obtenim doncs el terme ${}^5T_{2g}$.
  - t_{2g}^6: Per simetria forat/partícula aquesta configuració ha de generar els mateixos termes que la configuració t_{2g}^0. Obtenim doncs el terme ${}^1A_{1g}$.
- d^7 tenim dues possibles configuracions $t_{2g}^5e_g^2$ (espín alt) $t_{2g}^6e_g$ (espín baix).
  - $t_{2g}^5e_g^2$: t_{2g}^5 amb espín màxim dona lloc a ${}^2t_{2g}$ i la part e_g^2 amb espín màxim dona lloc a ${}^3a_{2g}$. La seua combinació amb espín màxim tindrà una simetria espacial $t_{2g} \times a_{2g} = t_{1g}$. Obtenim doncs el terme ${}^4T_{1g}$.
  - $t_{2g}^6e_g$: Aquesta configuració ha de generar els mateixos termes que la configuració e_g (atès que la primera subcapa està totalment plena i té aleshores simetria a_{1g}. Obtenim doncs el terme ${}^2E_g$.
- d^8: sols hi ha la possibilitat d'espín alt $t_{2g}^6e_g^2$. Aquesta configuració ha de generar els mateixos termes que la configuració e_g^2 (atès que la primera subcapa està totalment plena i té aleshores simetria a_{1g}. Obtenim doncs el terme ${}^3A_{2g}$.
- d^9: sols hi ha la possibilitat d'espín alt $t_{2g}^6e_g^3$. Per simetria forat/partícula i que la primera subcapa està totalment plena, aquesta configuració ha de generar els mateixos termes que la configuració e_g^1. Obtenim doncs el terme ${}^2E_g$.
- d^{10}: Capa completament plena. Obtenim doncs el terme ${}^1A_{1g}$.

En el cas del grup T_d no hi han complexes d'espin alt/baix per a una mateixa configuració d^n i obtenim en perfecta analogia els següents termes per a les configuracions $d^0 \cdots d^{10}$: ${}^1A_1$, ${}^2E$, ${}^3A_2$, ${}^4T_1$, ${}^5T_2$, ${}^6A_1$, ${}^5E$, ${}^4A_2$, ${}^3T_1$, ${}^2T_2$ i ${}^1A_1$.