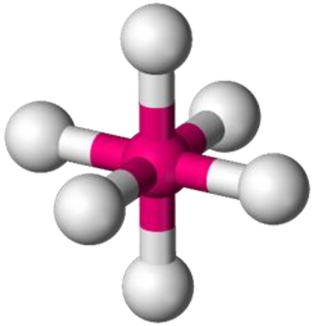
Table A9.1 *The solutions for the angular equation, Equation (A9.11), for angular momentum quantum number l from 0 to 2. For $m_l \neq 0$ the linear combinations can be taken to give real functions whose Cartesian forms follow the familiar orbital labels.*

l	m_l	$Y_{lm_l}(\theta,\phi)$	Real combinations of $Y_{lm_l}(\theta,\phi)$	Equivalent real combinations in Cartesian coordinates
0	0	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$
1	0	$\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\cos(\theta)$	$\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\cos(\theta)$	$\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\frac{\boxed{z}}{r}$
	±1	$\mp\frac{1}{2}\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2}\sin(\theta)\exp(\pm i\phi)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,-1}-Y_{1,1})=\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\sin(\theta)\cos(\phi)$	$\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\frac{\boxed{x}}{r}$
			$\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{1,-1}+Y_{1,1})=\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\sin(\theta)\sin(\phi)$	$\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\frac{\boxed{y}}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$
2	0	$\frac{1}{4}\left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2}[3\cos^2(\theta)-1]$	$\frac{1}{4}\left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2}[3\cos^2(\theta)-1]$	$\frac{1}{4}\left(\frac{5}{\pi}\right)^{1/2}\frac{\boxed{2z^2-x^2-y^2}}{x^2+y^2+z^2}$
	±1	$\mp\frac{1}{2}\left(\frac{15}{2\pi}\right)^{1/2}\cos(\theta)\sin(\theta)\exp(\pm i\phi)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,-1}-Y_{2,1})=\frac{1}{2}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}\cos(\theta)\sin(\theta)\cos(\phi)$	$\frac{1}{2}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}\frac{\boxed{xz}}{r^2}$
			$\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2,-1}+Y_{2,1})=\frac{1}{2}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}\cos(\theta)\sin(\theta)\sin(\phi)$	$\frac{1}{2}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}\frac{\boxed{yz}}{r^2}$
	±2	$\frac{1}{4}\left(\frac{15}{2\pi}\right)^{1/2}\sin^2(\theta)\exp(\pm 2i\phi)$	$\frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{2,-2}-Y_{2,2})=\frac{1}{4}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}\sin^2(\theta)\sin(2\phi)$	$\frac{1}{2}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}\frac{\boxed{xy}}{r^2}$
			$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{2,-2}+Y_{2,2})=\frac{1}{4}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}\sin^2(\theta)\cos(2\phi)$	$\frac{1}{4}\left(\frac{15}{\pi}\right)^{1/2}\frac{\boxed{(x^2-y^2)}}{r^2}$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

Nota: el “nombre” de un orbital está directamente relacionado con la forma cartesiana de la función correspondiente; el de el d_{z2} está abreviado

O_h character table

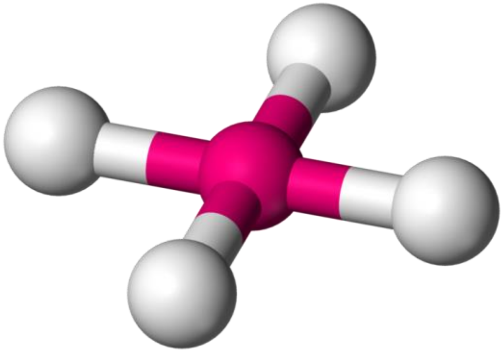


O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	$(x^2-y^2), z^2$
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	(xy, yz, zx)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

En la última columna se muestran las funciones (orbitales) que tienen cada simetría dentro de este grupo (revisar el ejemplo del agua, C_{2v})

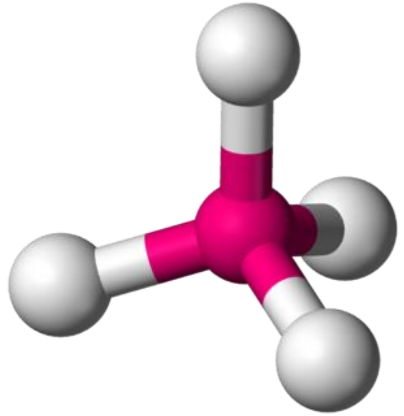
x2+ y2 + z2 es la ecuación de una esfera; se refiere al orbital s

IGNORAR Rx, Ry, Rz



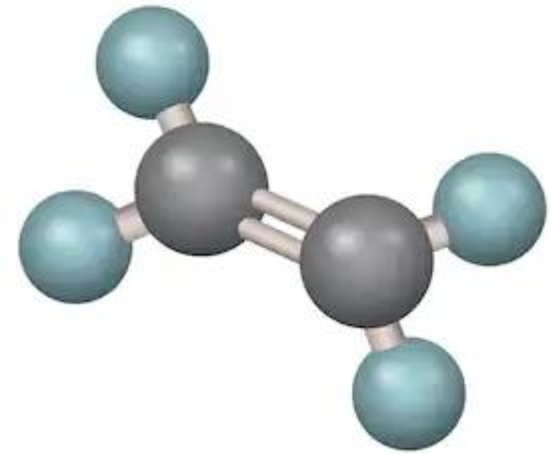
Character table for D_{4h} point group

	E	$2C_4$ (z)	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	linears, rotations	quadratic
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	



Character table for T_d point group

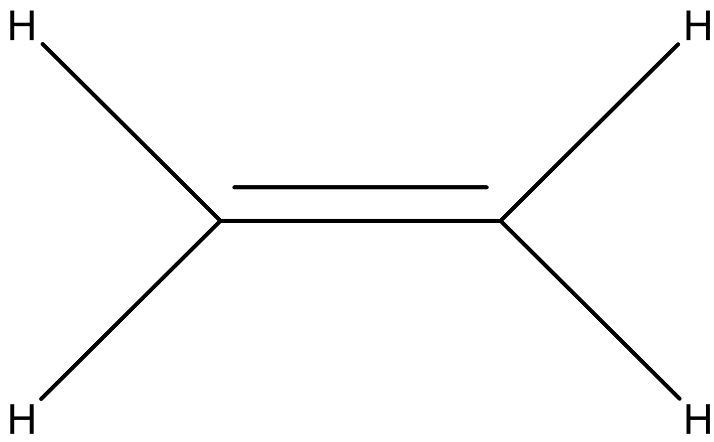
	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)



Character table for D_{2h} point group

	E	C_2 (z)	C_2 (y)	C_2 (x)	i	σ (xy)	σ (xz)	σ (yz)	linear, rotations	quadratic
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	R_y	xz
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y	
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x	

ETILENO



¿Qué elementos de simetría tiene?

¿Cuántos OA participan en la construcción de los OM?

$\{s_1, s_2, x_1, x_2, y_1, y_2, z_1, z_2, h_1, h_2, h_3, h_4\}$ =12 OA

¿Cuántos OM se pueden construir?

C.L.A.S

- Vamos a hacer combinaciones lineales con orbitales atómicos que "*estén relacionados por simetría*"

$\rightarrow$ Dos O.A. están "relacionados por simetría si al aplicar alguna(s) operaciones de simetría del grupo, uno se convierte en el otro.

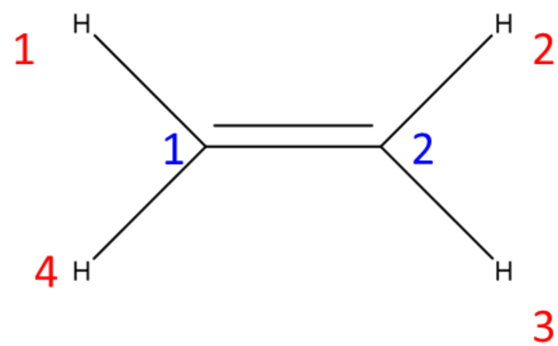
Ejemplos de conjuntos de orbitales que **SÍ** están relacionados por simetría:
s_1 , s_2
x_1, x_2
h_1, h_2, h_3, h_4

Ejemplos de conjuntos de orbitales que **NO** están relacionados por simetría:
s_1 , x_1
x_1 , y_2
s_1 , h_1

12 OA = 12 CLAS

Operaciones de simetría = las de D_{2h}

- $s_1 + s_2$
- $s_1 - s_2$
- $x_1 + x_2$
- $x_1 - x_2$
- $y_1 + y_2$
- $y_1 - y_2$
- $z_1 + z_2$
- $z_1 - z_2$



- $h_1 + h_2 + h_3 + h_4$
- $h_1 + h_2 - h_3 - h_4$
- $h_1 - h_2 + h_3 - h_4$
- $h_1 - h_2 - h_3 + h_4$

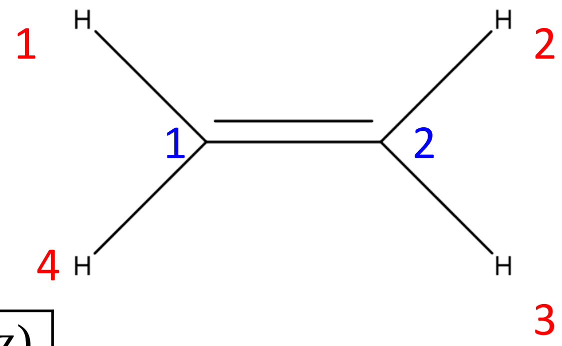
¿Por qué no sirven estas?

$h_1 + h_2 + h_3$

$z_1 + 2z_2$

Clasificar cada CLAS según su “tipo de simetría” Usando la tabla de caracteres

Definir los ejes cartesianos
-la molécula está sobre el plano xy,
-el eje x pasa por el enlace C-C



D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1

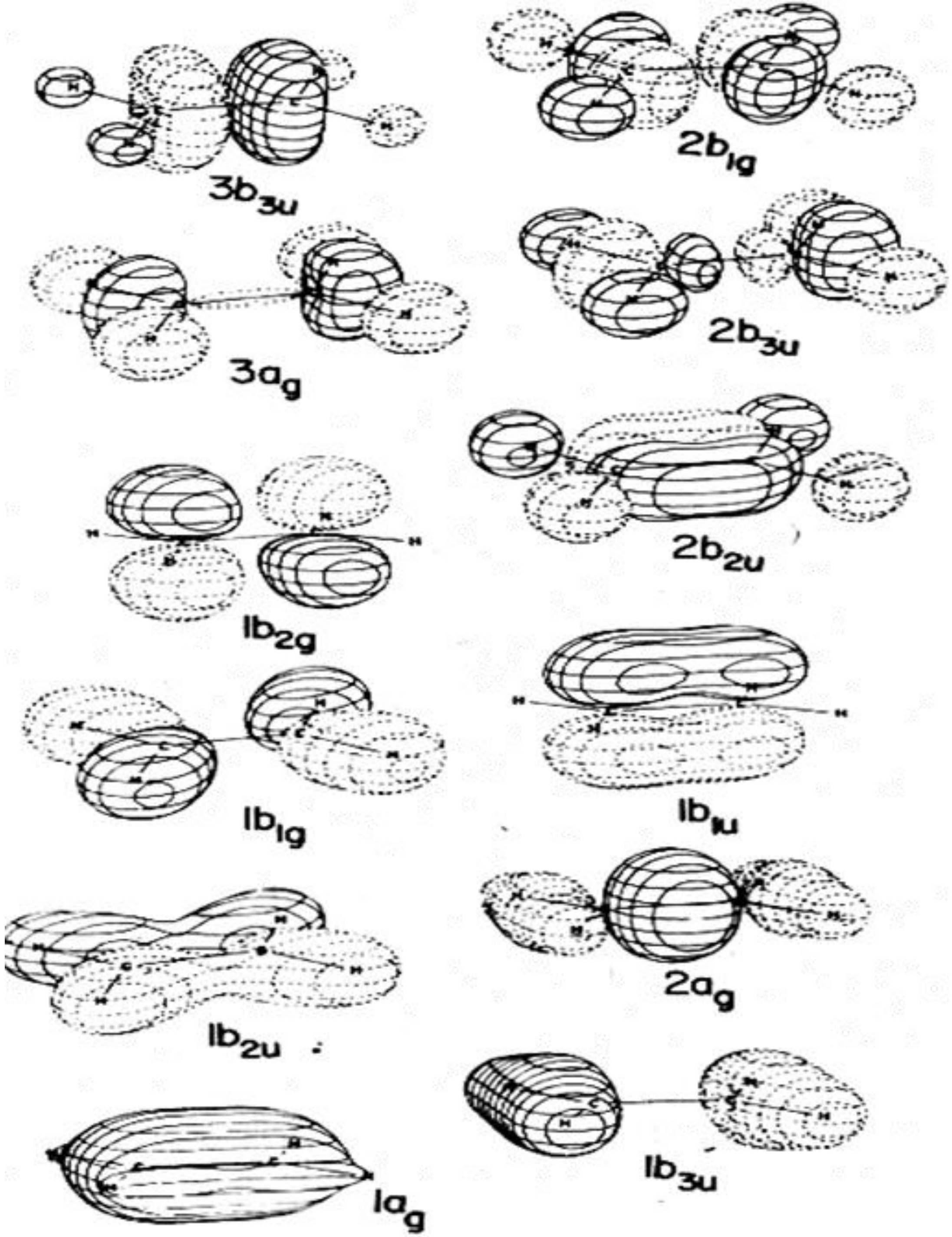
En la siguiente página yo hice tres ejemplos, (de las 12 CLAS) tratar de hacer los otros 9

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	CLAS de C	CLAS de H
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	$s_1 + s_2$	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1		
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		$h_1+h_2-h_3-h_4$
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$s_1 - s_2$	

Siguiente paso

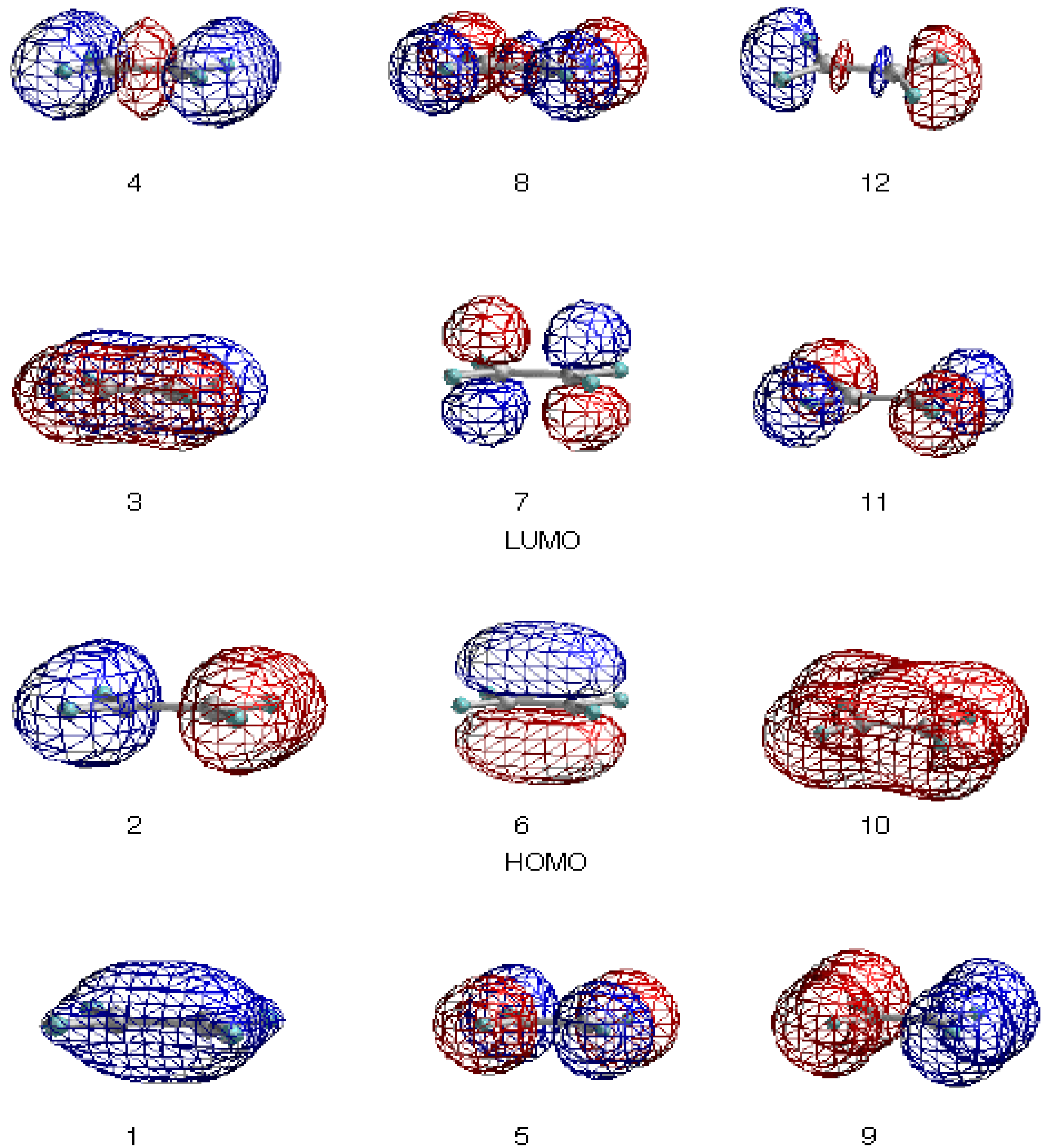
- Se construyen los OM combinando CLAS de los Carbonos con CLAS de los hidrógenos “de la misma simetría”

- Hay tantos OM de cada simetría como CLAS haya. Ejemplo: hay 3 CLAS A_g, y hay 3 OM A_g



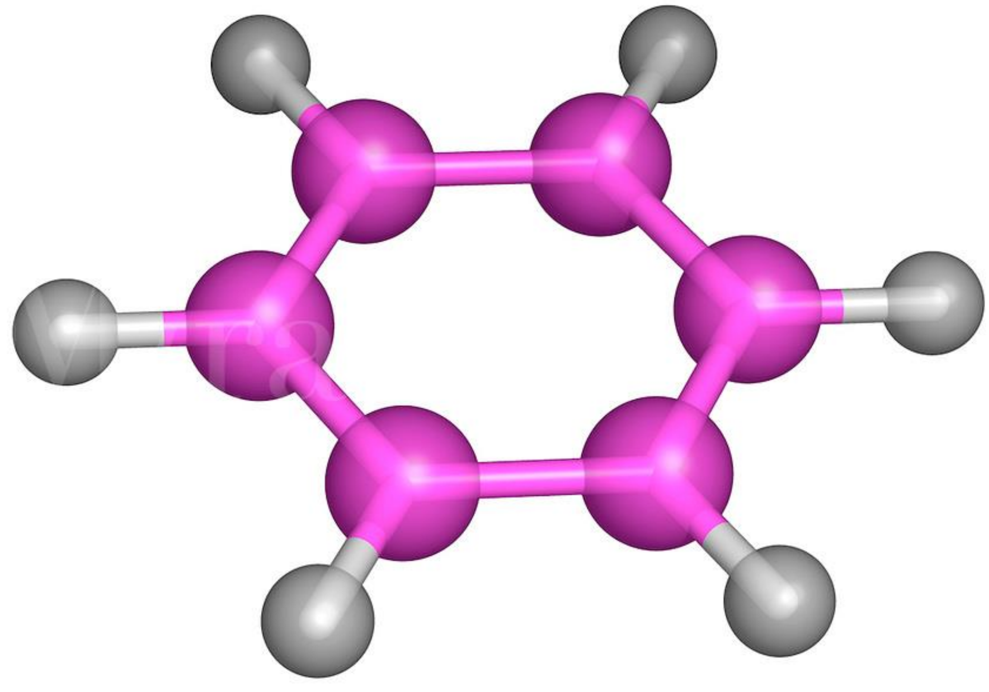
¿HOMO y LUMO?

Molecular Orbitals of Ethylene



Otra versión gráfica de los mismos OM.

El enlace π en el benceno



Para construir los OM, se necesita llevar un curso de Simetría

- Pero podemos hacer y/o saber lo siguiente
  - La base son los 6 orbitales p_z
  - Se obtienen 6 OM.
  - Si les doy las etiquetas de simetría de estos 6 OM y las seis gráficas, se puede:
    - Identificar a cada gráfica con su simetría
    - Reconocer cuáles son los elementos de una pareja de OM degenerados
    - Ponerlos en orden creciente de energía (por el número de nodos: entre menos nodos, menor energía)

Ejercicio

- Conociendo las gráficas de la siguiente página (feítas, hechas por mí) de los 6 OM π del benceno, y sabiendo qué simetrías deben de tener, asignar cada gráfica con una etiqueta de simetría.
- Hints: Guiarse por la "paridad" de las funciones
  - Pueden ser *gerade* (simétricos con respecto al centro, como los orbitales atómicos s, o d)
  - *O ungerade*) (antisimétricos con respecto al centro, como los orbitales atómicos p)
  - "e" quiere decir que es una pareja de OM degenerados, ambos miembros de la pareja deben ser de la misma "paridad"

- Ponerlos en orden creciente de energía

$\phi_1 = p_{z1} + p_{z2} + p_{z3} + p_{z4} + p_{z5} + p_{z6}$

$\phi_2 = p_{z1} - p_{z2} + p_{z3} - p_{z4} + p_{z5} - p_{z6}$

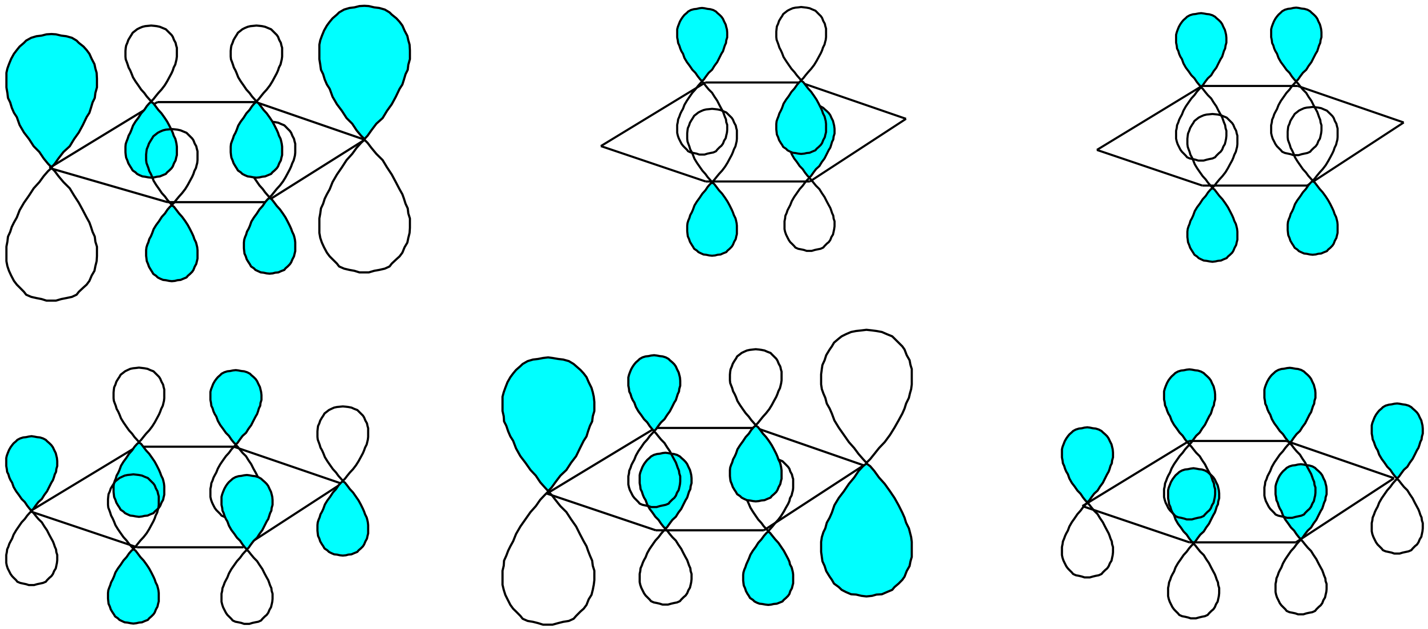
$\phi_3 = 2p_{z1} + p_{z2} - p_{z3} - 2p_{z4} - p_{z5} + p_{z6}$

$\phi_4 = p_{z2} + p_{z3} - p_{z5} - p_{z6}$

$\phi_5 = 2p_{z1} - p_{z2} - p_{z3} + 2p_{z4} - p_{z5} - p_{z6}$

$\phi_6 = p_{z2} - p_{z3} + p_{z5} - p_{z6}$

Las representaciones gráficas correspondientes son:



¿ a_{2u}, b_{2g}, e_{1g}, e_{2u} ?

Mañana miércoles lo resuelvo en la sesión de Zoom

Pero, tienen que hacer un buen esfuerzo ustedes solitos . . . Sorry.