

SIMETRIJSKE OSNOVE KOORDINACIONE HEMIJE



S. R. Niketić

Simetrijske osnove koordinacione hemije

Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu

Prof. dr. Svetozar R. Niketić
Hemijski fakultet
Univerzitet u Beogradu
Studentski trg 16, pošt. fah 158
11158 Beograd, 105104

Svetozar R. Niketić
SIMETRIJSKE OSNOVE KOORDINACIONE HEMIJE

ISBN 978-86-7220-008-9

UDK oznake: 544.121.2, 544.174.2/.3, 544.182.342, 544.312.4

PACS oznake: 02.20.-a, 33.20.Kf, 33.20.Wr, 71.70.Ch, 71.70.Ej

MSC oznake: 15A90, 20B30, 20C35, 20E15, 81R05, 81V45, 81V55

Izdavač: Hemijski fakultet, Beograd
Za izdavača: Prof. dr. Živoslav Tešić, dekan
Odobreno rešenjem Naučno-nastavnog veća HF broj 326/5 od 25. maja 1998.

Štampa i povez: Hektor Print, Zemun

Likovno-grafička oprema i produkcija: Autor

Složeno L^AT_EX programom u Times Roman pismu od 11pt.

© Štampano na hartiji koja ispunjava ISO 9706: 1994 standarde.

© 2008 Svetozar R. Niketić

Naslovna strana: Motiv zidnog mozaika iz palate Alhambra u Granadi (Španija).

CIP - Katalogizacija u publikaciji
Narodna biblioteka Srbije, Beograd

544.1(075.8)
512.54(075.8)

Niketić, Svetozar R., 1944-

Simetrijske osnove koordinacione hemije /
S. [Svetozar] R. Niketić. - Beograd :
Hemijski fakultet, 2008 (Zemun: Hektor Print).
- 348 str. : ilustr. ; 24 cm

Na nasl. str.: Univerzitet u Beogradu. -
Tiraž 350. - Napomene i bibliografske reference
uz tekst. - Registar.

ISBN 978-86-7220-008-9

a) Koordinaciona hemija b) Simetrija
c) Teorija grupa

COBISS.SR-ID=154837260

Ovu knjigu posvećujem uspomeni
na dragog kolegu i prijatelja
Dr. Zorana B. Maričića
saradnika Fakulteta za fizičku hemiju
i Hemijskog fakulteta u Beogradu,
i doktoranta sa Royal Holloway College-a u Londonu



Dr. Zoran B. Maričić (1958-1995)

"... I tu je kraj priče! ..."

Sadržaj

PREDGOVOR	5
DODATAK PREDGOVORU	9
1 TEORIJA GRUPA	11
1.1 Uvod	11
1.2 Definicije i osnovni pojmovi	12
1.3 Prikazi grupe	19
1.4 Svodljivi i nesvodljivi prikazi	23
1.5 Funkcije bazisa	29
1.6 Direktan proizvod	32
2 KONTINUALNE GRUPE	37
2.1 Rotacione (Lie-ove) grupe	37
2.2 Rotaciona grupa u tri dimenzije	40
2.3 Direktan proizvod u $SO(3)$	47
3 GRUPE SIMETRIJE MOLEKULA	55
3.1 Elementi i operacije simetrije molekula	55
3.2 Tačkovne grupe u koordinacionoj hemiji	60
3.3 Tablice karaktera tačkovnih grupa	61
3.4 Direktni proizvodi tačkovnih grupa	64
3.5 Lanci grupa	64
3.6 Pravila grananja	67
3.7 Kvantno–mehaničke posledice simetrije molekula	69
Prilog 3A	73
Prilog 3B	87
Prilog 3C	102
Prilog 3D	106
4 ATOMI PRELAZNIH ELEMENATA	111
4.1 Jedno-elektronski atom	113

4.2	Više-elektronski atom	115
4.3	Simetrija slobodnih atoma	119
4.4	Klasifikacija multipleta	121
4.4.1	Hund-ova pravila	128
4.4.2	Spin-orbitna sprega	129
4.4.3	Metode teorije grupa	130
4.5	Rezime	136
5	GRUPE PERMUTACIJA	139
5.1	Permutacije	140
5.2	Klase i particije	141
5.3	Young-ovi tabloi	142
5.4	Antisimetričnost talasnih funkcija	144
5.5	Karakteristični prikazi simetrijskih grupa	145
5.6	Direktni proizvodi prikaza simetrijskih grupa	146
5.7	Primene simetrijskih grupa	147
	Prilog 5A	155
6	LIGANDNO POLJE	159
6.1	Simetrijska rešetka za ligandno polje	160
6.2	Shema kuplovanja slabog polja	162
6.3	Shema kuplovanja jakog polja	168
6.4	Dijagrami ligandnog polja	179
6.5	Koeficijenti kuplovanja za tačkovne grupe	181
	Prilog 6A	183
	Prilog 6B	186
	Prilog 6C	194
7	PRAVILA IZBORA	203
7.1	Matrični elementi električnog dipolnog momenta	206
7.2	Vibronske interakcije	208
7.3	Elektronski spektri	211
7.4	Optička anizotropija	212
7.5	Optička aktivnost	216
8	MOLEKULSKE VIBRACIJE	223
8.1	Simetrija normalnih vibracija	224
8.2	Nalaženje broja i simetrije normalnih vibracija	232
8.3	Pravila izbora za vibracione prelaze	236
8.4	Odredjivanje simetrijskih koordinata	241
8.5	Vibracije kristalne rešetke	243
	Prilog 8A	261
9	JAHN-TELLER-OV EFEKAT	265

9.1	Adijabatski potencijali	268
9.2	Primeri Jahn–Teller-ovog efekta	270
10	SIMETRIJA MOLEKULSKIH ORBITALA	275
10.1	LCAO–MO aproksimacija	276
10.2	Izbor funkcija bazisa	278
10.3	SALC orbitala liganada u grupi O_h	279
10.4	Projekcioni operatori	285
10.5	Simetrija sekularne determinante	289
10.6	Molekulsko–orbitalni dijagrami	289
10.7	MO u tetraedarskom okruženju	291
10.8	Korelacioni efekti	300
11	FINI EFEKTI	309
11.1	Dvostruke grupe	309
11.2	Spin–orbitna sprega	311
11.3	Magnetizam	316
11.4	Magnetoheмиjske veličine	317
11.5	Spinski doprinos magnetizmu	318
11.6	Orbitalni doprinos magnetizmu	319
11.7	Van Vleck-ova jednačina	322
	Prilog 11A	335
	KOLOFON	341

Predgovor

(...) Savršena stvar izaziva u nama divljenje harmoniji zakona koji su je stvorili i načinu na koji je stvorena. Savršena stvar se može uvek izučavati, drugim rečima, u savršenoj stvari postoji uvek nešto što nije izučeno. Ako bi se pokazalo da je stvar izučena do kraja, ona više ne bi bila savršena, jer savršeno je samo ono što nema kraja, tj. što je beskonačno (...).

Danil Harms¹ "O KRUGU", 10. jul 1931.

Ova knjiga je nastala iz predavanja koja autor već duže vreme drži studentima hemije završne (četvrte) godine na smeru za neorgansku hemiju na Hemijskom fakultetu (raniji PMF) Univerziteta u Beogradu. Naziv odgovarajućeg kursa je *Koordinaciona hemija*, što je sasvim razumljivo iz najmanje dva razloga.

Jedan je taj što je koordinaciona hemija dominirala neorganskom hemijom u celom XX veku, i što su se kroz koordinacionu hemiju prelamala mnoga otkrića i napreci od fundamentalnog značaja za hemiju uopšte — a naročito za neke važne oblasti teorijske hemije (kao što su: multipletna struktura više-elektronskih atoma i atomska spektroskopija, slabe kovalentne interakcije i priroda donorsko–akceptorske hemijske veze, interakcije molekula s elektromagnetnim zračenjem kao osnova za razumevanje elektronskih spektara, hiroptičkih osobina, i paramagnetne rezonance elektrona) i za znatan deo hemijske kristalografije i magneto-hemije.

Drugi razlog leži u činjenici da je koordinaciona hemija već decenijama najznačajnija istraživačka oblast na Katedri za neorgansku hemiju Hemijskog fakulteta u Beogradu. Istraživanja u koordinacionoj hemiji kod nas započeo je profesor Milenko B. Čelap ranih 60-tih godina, pri čemu su kroz ovu oblast "prošli"

¹Danil Ivanovič Harms (1905–1942), iz zbirke tekstova pod nazivom *Меня называют Капуцином*, objavljene u Moskvi, 1993. (Prevod, pod nazivom *Nula i ništa*, objavljen je u Beogradu, 1996. Logos – Beograd.) Iako nije upotrebio taj termin, jasno je da je pesnik Harms pod *savršenstvom* podrazumevao *simetriju*, što se može zaključiti iz konteksta celog njegovog teksta.

praktično svi diplomci, postdiplomci i doktoranti pri Katedri. Isto tako, za skoro sve nastavnike i saradnike Katedre za neorgansku hemiju, koordinaciona hemija bila je u nekom periodu u centru istraživačke aktivnosti, ili je ostala kao trajna preokupacija.

Medjutim, pomenuti kurs za studente IV godine po sadržaju nije koncipiran na klasičan način, kako to naslov sugerije. Razlog je u tome što su deskriptivni aspekti koordinacione hemije u velikoj meri prisutni u drugim kursevima u okviru studija hemije na ovom fakultetu, a to je pružilo autoru jedinstvenu priliku da ovaj prostor u nastavnom planu upotrebi za upoznavanje studenata sa simetrijom i njenom primenom u koordinacionoj hemiji. Pokazalo se da je ovaj pristup dvostruko koristan: on pruža mogućnost da se popuni praznina u obrazovanju hemičara oblašću za koju u svetu vlada mišljenje da je od centralnog značaja za hemiju i hemijsku fiziku, a pored toga, omogućava da se na primeru koordinacione hemije ilustruju simetrijski principi i njihova opšta primena.

Zahvaljujući činjenici da su osnovne osobine koordinacionih jedinjenja (optički spektri i magnetizam) direktna posledica simetrije okruženja, a da su ove simetrije najčešće visoke, upotreba simetrijskih principa u kvantno-mehaničkom opisu elektronske strukture predstavlja nezaobilazan put u tumačenju elektronskih spektara i paramagnetizma. Na taj način, koordinaciona jedinjenja se mogu posmatrati kao izvanredno dobri model-sistemi za demonstriranje primene simetrijskih principa u hemiji u najširem smislu.

Zbog toga očekujem da će ova knjiga biti od koristi ne samo studentima i postdiplomcima, nego, s jedne strane, i iskusnim koordinacionim hemičarima koji se, u svom svakodnevnom radu, susreću sa analizom optičkih spektara, ORD/CD spektara, paramagnetnih osobina i paramagnetnom rezonancijom elektrona (EPR ili ESR), a s druge strane, i ostalim hemičarima, čija su interesovanja daleko od koordinacione hemije, a koji bi želeli da se upoznaju s primenom teorije grupa i simetrije u hemiji.

Ovaj tekst ne obuhvata kvantitativne aspekte teorijskih modela koji nam služe za opis elektronske strukture kompleksa prelaznih metala. Redukcija je učinjena da bi tekst ostao u granicama razumnog obima. Materijal koji čini sadržaj knjige ipak predstavlja jednu u logičkom smislu zaokruženu celinu od interesa za širi auditorijum, a istovremeno i neophodnu osnovu za dalja izučavanja u ovoj oblasti na nekom "višem" ili postdiplomskom kursu. Takav kurs bi mogao u celini da bude posvećen metodama analize ligandnog polja, pri čemu bi bilo neophodno da se čitalac upusti u naprednije i dublje izučavanje teorije prikaza grupa (ovde se, pre svega, misli na izučavanje unitarnih unimodularnih $(2\ell+1)$ -dimenzionalnih grupa i lanaca ovih grupa, Racah-ove i Wigner-ove algebre, Wigner-Eckart-ove teoreme, i metoda nesvodljivih tenzorskih operatora u izvodjenju matričnih elemenata ligandnog polja).

Na ovom mestu treba pomenuti da je u tekstu u nekoliko navrata učinjen

pokušaj da se terminologija iz oblasti teorije grupa prilagodi jeziku na kojem je ova knjiga pisana. Pri tome je svaki predlog bio pažljivo i s merom razmotren, i upoređen sa izvornim terminima (dakle, iz francuskog, nemačkog i engleskog jezika) i principima na osnovu kojih su termini prevodjeni s jednog od ovih jezika na drugi, ali ne s namerom da se za svaki takav termin po svaku cenu nalazi naša reč. (Najzad, ni sam termin "grupa" nije ni poželjno ni moguće prevesti.) Zbog toga nije isključena mogućnost postojanja terminoloških nesuglasica između ovog teksta i drugih tekstova na našem jeziku u kojima se koriste pojmovi iz teorije grupa, ali ovo nije mesto da se takve nesuglasice razreše.

Za podsticaj mog interesovanja za koordinacionu hemiju mogu da zahvalim dvojici mojih velikih učitelja. To su profesor Milenko B. Čelap, sa Univerziteta u Beogradu, i profesor Flemming Woldbye, sa Danskog Tehničkog Univerziteta u Kopenhagenu. Svaki od njih uspeo je da na mene prenese duh ove intrigirajuće naučne oblasti koji se direktno ili indirektno prenosio kroz njihova akademska genealoška stabla koja vode unazad do dve centralne figure u modernoj koordinacionoj hemiji. Kod profesora Čelapa bio je to legendarni Alfred Werner (1866–1919), a kod profesora F. Woldbye-a isto tako značajan Werner-ov savremenik Sophus Mads Jørgensen (1837–1914).

Za nastanak ove knjige na prvom mestu treba da zahvalim mojoj porodici: Vesni i Melisi, na strpljenju i toleranciji. Melisi još i zato što mi je otkrila Harmsa. Pored toga, mnoge kolege i prijatelji, ovde i u svetu, dali su svoj direktan ili indirektan ali uvek veoma dragocen doprinos. Među njima su daleko najveći posao, u završnici, obavili moje kolege profesori Miljenko Perić i Ivan Juranić, koji su ljubazno prihvatili predlog da pročitaju finalnu verziju rukopisa, pri čemu su mi skrenuli pažnju na nekoliko mesta u tekstu koja su se mogla poboljšati. Kao što je to običaj, za sve propuste i greške koje su ostale neotklonjene, odgovoran je isključivo autor koji će sa zahvalnošću da prihvati sve naknadno upućene sugestije.

Knjiga je posvećena uspomeni na dragog kolegu i prijatelja Dr. Zorana B. Maričića koji je tragično preminuo na početku naše veoma uspešne i obećavajuće saradnje na profesionalnom planu – u vreme kada se pisanje ove knjige približavalo kraju.

Marta 1996.
u Beogradu

A

Dodatak predgovoru

Kao što se iz prethodnog (originalnog) predgovora može videti, rad na pisanju ove knjige završen je u proleće 1996. godine. Zbog niza okolnosti koje su uglavnom bile nepovoljne za izdavačke i štamparske poduhvate, objavljivanje knjige nije usledilo po njenom završetku.

S obzirom na neuobičajeno dug period od formalnog "stavljanja tačke" na rukopis pa do danas, potrebno je da se nesto kaže o samom tekstu iz današnje perspektive. I pored očigledne štete što knjiga nije objavljena kada je trebalo (jer se samo kroz njen "javni život" i interakciju sa studentima i istraživačima može očekivati bilo kakav odziv od njenog postojanja), za autora je donekle povoljna okolnost bila ta što materija knjige nije bila podložna onim promenama kakve su svojstvene nekim novim oblastima u nauci, gde se za kratko vreme mogu potpuno prevazići mnoga saznanja, što onda zahteva korenite revizije napisanih tekstova. Dakle, kada bi ovu knjigu danas trebalo ponovo napisati, ona bi u zadatom obimu i postavljenom cilju i nivou izlaganja najverovatnije bila skoro sasvim ista kao postojeća. S druge strane, ma koliko je stil pisanja individualan, on ipak vremenom evoluirao, što može da podstakne autora na stilsko doterivanje teksta *ad infinitum*, ne menjajući suštinu izlaganja. U ovom slučaju to nije učinjeno (osim na način koji je pomenut niže) jer je autor smatrao da bi bilo kakva poboljšanja teksta od te vrste bila jedino opravdana da je knjiga prethodno makar izvesno vreme bila šire dostupna čitaocima.

Medjutim, pošto deo ovog teksta predstavlja gradivo istoimenog kursa za studente IV godine na Hemijskom fakultetu, pa im je na taj način bilo dostupno, nije propuštena prilika da se isprave sve uočene greške – naročito u matematičkim formulama i tabelama. Takve greške su mogli da otkriju samo studenti koji su uz pomoć ovog teksta bezuspešno pokušavali da reše svoje zadatke na vežbama i na ispitima, kao naravno i njihovi asistenti: Dr. Maja Gruden-Pavlović i Dr. Sonja Grubišić, na čemu sam im svima veoma zahvalan. Valja pomenuti da je do prave interakcije studenata s ovim tekstom došlo u novije vreme zahvaljujući napretku u informacionim tehnologijama koje su omogućile stvaranje tzv. elektronskih knjiga ("e-books"). Elektronsku verziju ovog teksta dobijali su studenti na CD medijumu, pa je na taj način knjiga bar u izvesnoj meri mogala iz virtuelnog da se transponuje u realan svet.

Na kraju, posebnu zahvalnost dugujem profesorki Ivani Ivanović-Burmazović, sa Univerziteta Erlangen-Nürnberg, za privilegiju da pročita finalni složen tekst. Ne samo da je ova interakcija bila inspirativna u profesionalnom smislu (mi smo jedno kraće vreme zajedno pripremali i realizovali delove nastave za studente HF na temelju materije iz ove knjige) nego je, zahvaljujući izvanrednoj Ivaninoj veštini u otkrivanju i najneupadljivijih slovnih i terminoloških grešaka, to značajno doprinelo da se knjiga asimptotski približi tekstu "bez štamparskih grešaka". Mera do koje to nije uspelo u isključivoj je odgovornosti autora.

2008.

A