



Acoplamiento de Russell Saunders

Términos espectroscópicos

Diagramas de Orgel

Diagramas de Tanabe Sugano


Espectroscopía electrónica de absorción





Números cuánticos

n	Número cuántico principal – gobierna el tamaño y energía de los orbitales
l	Azimutal/número cuántico orbital – determina la forma del orbital
m_l	Número cuántico magnético
m_s	Número cuántico de spin – ya sea $+ \frac{1}{2}$ o $- \frac{1}{2}$ para un solo electrón






TÉRMINOS ATÓMICOS.

Para el estado basal del átomo de hidrógeno existen dos posibles estados cuánticos, o microestados, dependiendo del espín que tenga el electrón:

n	1	1
l	0	0
m	0	0
m_s	1/2	-1/2

Estos estados se agrupan en un TÉRMINO ATÓMICO. Dado que $l = 0$, en ambos, el término se denomina S y como existen dos posibilidades se nombra "doblete S", 2S .





Cuando un electrón ocupa un estado con $n = 2$, cuenta con dos microestados si se encuentra en el orbital $2s$ y con seis si se encuentra en el orbital $2p$, ya que este último puede tomar tres valores de m y m_s dos.

n	2	2	2	2	2	2
l	1	1	1	1	1	1
m	1	0	-1	1	0	-1
m_s	1/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2	-1/2

Estos dos términos se denominan 2S y 2P respectivamente.

En forma semejante para $n = 3$ existirán los términos 2S , 2P y 2D , dependiendo de si electrón ocupa un orbital s , p o d . El número de estados en cada término es de dos, seis y diez respectivamente.





SIMBOLOS PARA LOS VALORES DE l

l	SIMBOLO	SIGNIFICADO
0	s	Sharp
1	p	Principal
2	d	Diffuse
3	f	Fundamental


ATOMOS POLIELECTRONICOS.


En una configuración electrónica existen varios microestados posibles, excepto en las capas llenas o cerradas donde existe sólo uno (solamente hay una forma de acomodar a los electrones en capas llenas).

Ejemplo: dar el número de microestados para una configuración de capa abierta $(2s)^1 (2p)^1$.

electrón 1 = $n = 2, l = 0$

electrón 2 = $n = 2, l = 1$







Para conocer el número de microestados posibles, se requieren los valores de m y m_S . Para el electrón 1 $m = 0$, $m_S = +/- 1/2$. Para el segundo electrón $m = +1, 0, -1$; $m_S = +/- 1/2$ (seis posibilidades). Por tanto existen $2 \times 6 = 12$ posibles microestados para la configuración $(2s)^1 (2p)^1$.

Cuando en un subnivel, de valor de l dado hay un solo electrón existen

$$\Omega = 2(2l+1)$$

microestados posibles ya que son factibles $2l+1$ valores de m y dos para m_S . Cuando haya dos o más subniveles ocupados por un solo electrón el número total de microestados se calcula multiplicando las frecuencias correspondientes $(n_1 l_1)^1 (n_2 l_2)^1$




$$\Omega = [2(2l_1+1)][2(2l_2+1)]$$

Calcule el número de microestados para las configuraciones abiertas:

$$(3s)1(3d)1 \quad \Omega = [2(1)][2(5)] = 20$$

$$(4f)1(5p)1 \quad \Omega = [2(7)][2(3)] = 84$$

Diagrame los posibles microestados para $(np)^2$. Existen 15 formas de elegir m y m_s . Para un par de electrones en un subnivel dado:

$$\Omega = [2(2l_1+1)][2(2l_2+1)-1]/2$$

Cuando más de dos electrones ocupan un subnivel, se puede generalizar la ecuación, para una configuración $(n, l)^k$





$$\Omega = [2(2l+1)]!/k![2(2l+1)-k]!$$

Por ejemplo el número de microestados para la configuración $(3d)^3$:

$$\Omega = 10!/3!(10-3)! = 120$$

Los valores de M_L y M_S se pueden obtener como la suma de los valores de m y m_s para los electrones individuales.

$$M_L = \sum_j m_j$$


$$M_S = \sum_j m_{s_j}$$




CONFIGURACION

 M_L M_S

1	$1+1=2$	$1/2-1/2=0$
2	$1+0=1$	$1/2+1/2=1$
3	$1+0=1$	$1/2-1/2=0$
4	$1-1=0$	$1/2+1/2=1$
5	$1-1=0$	$1/2-1/2=0$
6	$1+0=1$	$-1/2+1/2=0$
7	$1+0=1$	$-1/2-1/2=-1$
8	$1-1=0$	$-1/2+1/2=0$
9	$1-1=0$	$-1/2-1/2=-1$
10	$0+0=0$	$1/2-1/2=0$
11	$0-1=-1$	$1/2+1/2=1$
12	$0-1=-1$	$1/2-1/2=0$
13	$0-1=-1$	$-1/2+1/2=0$
14	$0-1=-1$	$-1/2-1/2=-1$
15	$-1-1=-2$	$1/2-1/2=0$



$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
2		① $\uparrow\downarrow$ — —	
1	② \uparrow \uparrow —	③ \uparrow \downarrow — ⑥ \downarrow \uparrow —	⑦ \downarrow \downarrow —
0	④ \uparrow — \uparrow	⑤ \uparrow — \downarrow ⑧ \downarrow — \uparrow ⑩ — $\uparrow\downarrow$ —	⑨ \downarrow — \downarrow
-1	⑪ — \uparrow \uparrow	⑫ — \uparrow \downarrow ⑬ — \downarrow \uparrow	⑭ — \downarrow \downarrow
-2		⑮ — — $\uparrow\downarrow$	

Figura 8.16 Clasificación de los microestados $(2p)^2$, según M_L y M_S .

Matriz de los microestados, en función de M_L y M_S

$M_L \setminus M_S$	1	0	-1
2		1	
1	2	3 6	7
0	4	5 8 10	9
-1	11	12 13	14
-2		15	

$${}^1D, \quad \Omega = (2L+1)(2S+1) = 5 \times 1 = 5$$

$M_L \setminus M_S$	1	0	-1
2		1	
1	2	3 6	7
0	4	5 8 10	9
-1	11	12 13	14
-2		15	

$${}^3P, \quad \Omega = (2L+1)(2S+1) = 3 \times 3 = 9$$

$M_L \setminus M_S$	1	0	-1
2		1	
1	$\triangle 2$	3	$\triangle 6$
0	$\triangle 4$	$\triangle 5$	8 10 $\triangle 9$
-1	$\triangle 11$	12	$\triangle 13$ $\triangle 14$
-2		15	

$${}^1S, \quad \Omega = (2L+1)(2S+1) = 1 \times 1 = 1$$

$M_L \setminus M_S$	1	0	-1
2		1	
1	$\triangle 2$	3	$\triangle 6$
0	$\triangle 4$	$\triangle 5$	8
-1	$\triangle 11$	12	$\triangle 13$
-2		15	





TÉRMINOS ESPECTROSCÓPICOS.

PROCEDIMIENTO:

1) Encontrar el microestado que tenga mayor valor de M_L que en el caso de (np^2) es igual a 2, término D, M_S es cero; por tanto 1D .

La degeneración de un término cualquiera $2S+1L$ es:

$$\Omega = (2L+1)(2S+1)$$

$$\Omega^{1D} = (2L+1)(2S+1) = 5$$

Hay cinco estados en este término, correspondientes a los cinco valores de M_L y M_S



 M_L M_S

$$L = 2, S = 0$$

2	0
1	0
0	0
-1	0
-2	0

2) En la matriz de microestados se cancelan 5 estados con esos valores de M_L y M_S .

3) Nuevamente se busca el microestado con mayor valor de M_L , en este caso encontramos 3 microestados que tienen un valor de 1, pero escogemos al que tiene mayor valor de M_S 1 en este caso. Este caso corresponde a un término 3P .

$$\Omega = (2L+1)(2S+1)$$

$$\Omega^3P = (2L+1)(2S+1) = 9$$





4) Se cancelan nueve estados con valores $M_L = 1, 0, -1$ y $M_S = 1, 0, -1$.

5) Sólo queda un estado con valor $M_L = 0$ y $M_S = 0$ que debe provenir de un 1S . Sabemos que la multiplicidad para este estado es 1.

Los 15 microestados de la configuración (np^2) dan lugar a tres términos.

TERMINOS

DEGENERACION

1D

5

3P

9

1S

1

Total 15



TÉRMINOS DE RUSSELL-SAUNDERS PARA VARIAS CONFIGURACIONES DE CAPA ABIERTA Y CERRADA.

CONFIGURACIÓN

TÉRMINOS

$(ns^2); (np^6); (nd^{10})$

$1S$

$(np^1); (np^5)$

$2P$

$(np^2); (np^4)$

$3P, 1D, 1S$

(np^3)

$4S, 2D, 2P$

$(nd^1); (nd^9)$

$4D$

$(nd^2); (nd^8)$

$3F, 3P, 1G, 1D, 1S$

$(nd^3); (nd^7)$


$4F, 4P, 2H, 2G, 2F, 2D, 2P$

$(nd^4); (nd^6)$

$5D, 3H, 3G, 3F, 3D, 3P, 1I, 1G, 1F, 1D, 1S$

(nd^5)

$6S, 4G, 4F, 4D, 4P, 2I, 2H, 2G, 2F, 2D, 2P, 2S$



CUANDO HAY INTERACCION INTERELECTRONICA LA ENERGIA DE LOS DIVERSOS TERMINOS SE MODIFICA, ROMPIENDOSE LA DEGENERACION.

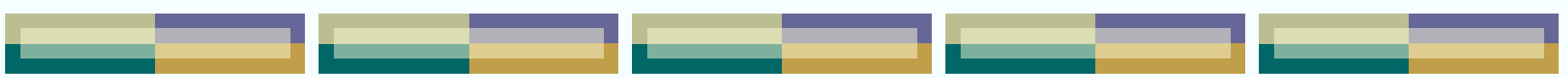
Como ya se mencionó los términos con mayor estabilidad son los de mayor degeneración o mayor multiplicidad de espín (**primera regla de Hund**).

Segunda regla de Hund: Para términos con la misma multiplicidad de espín, los de mayor estabilidad serán los de mayor L .

Para un átomo donde el acoplamiento Russell-Saunders sea válido se tienen las siguientes reglas de selección para las transiciones entre dos términos:

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, +/- 1$$

Acoplamiento Russell Saunders

Las formas en que se pueden combinar los momentos angulares asociados con los momentos orbital y de spin en átomos polielectrónicos son diversos. A pesar de la aparente complejidad los resultados se determinan fácilmente por lo general para un átomo sencillo y se emplean para caracterizar los estados electrónicos de los átomos.

- Se pueden presentar tres tipos de interacciones:
 - acoplamiento spin-spin
 - acoplamiento orbital-orbital
 - acoplamiento spin-orbital

Se utilizan dos esquemas principales de acoplamiento:
acoplamiento Russell-Saunders (o L - S)

y acoplamiento $j - j$.





Momento orbital total

L	0	1	2	3	4	5
	S	P	D	F	G	H


Acoplamiento spin órbita

El acoplamiento que se presenta como la resultante de los momentos de spin y orbital de un electrón y da origen al número cuántico de momento angular total J. La multiplicidad se presenta cuando varios niveles se encuentran cercanos, y se obtiene mediante la fórmula $(2S+1)$.

El símbolo del término de Russell Saunders resultante de estas consideraciones está dado por: $(2S+1)L$.

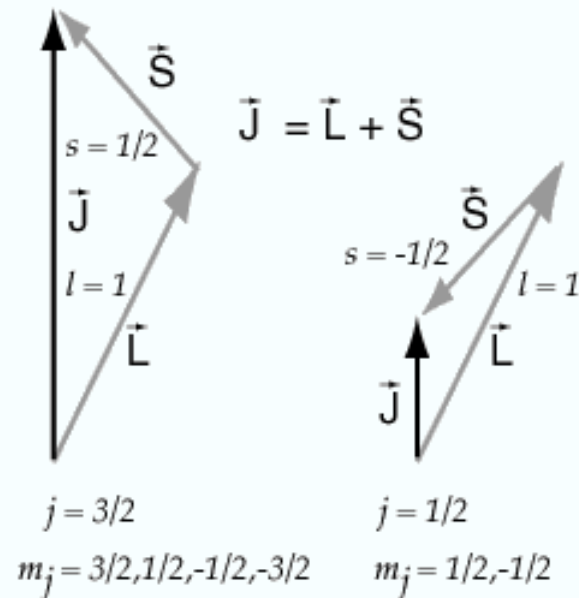
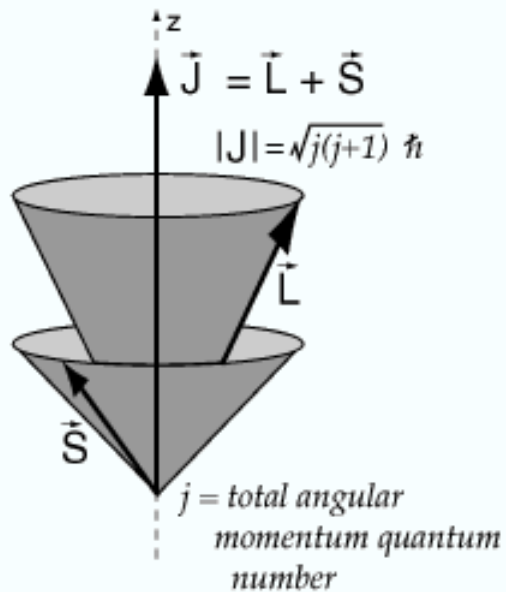
ACOPLAMIENTO ESPIN-ORBITAL.

$$J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

$$M_J = -J, -J+1, \dots, J$$


$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

Esta clase de combinación se visualiza en términos de un modelo vectorial del momento angular.





Degeneración:

$$\Omega_J = 2J+1$$

Tercera Regla de Hund: Dada cierta configuración y un término de ella, el desdoblamiento espín-orbital se dará, tal que:

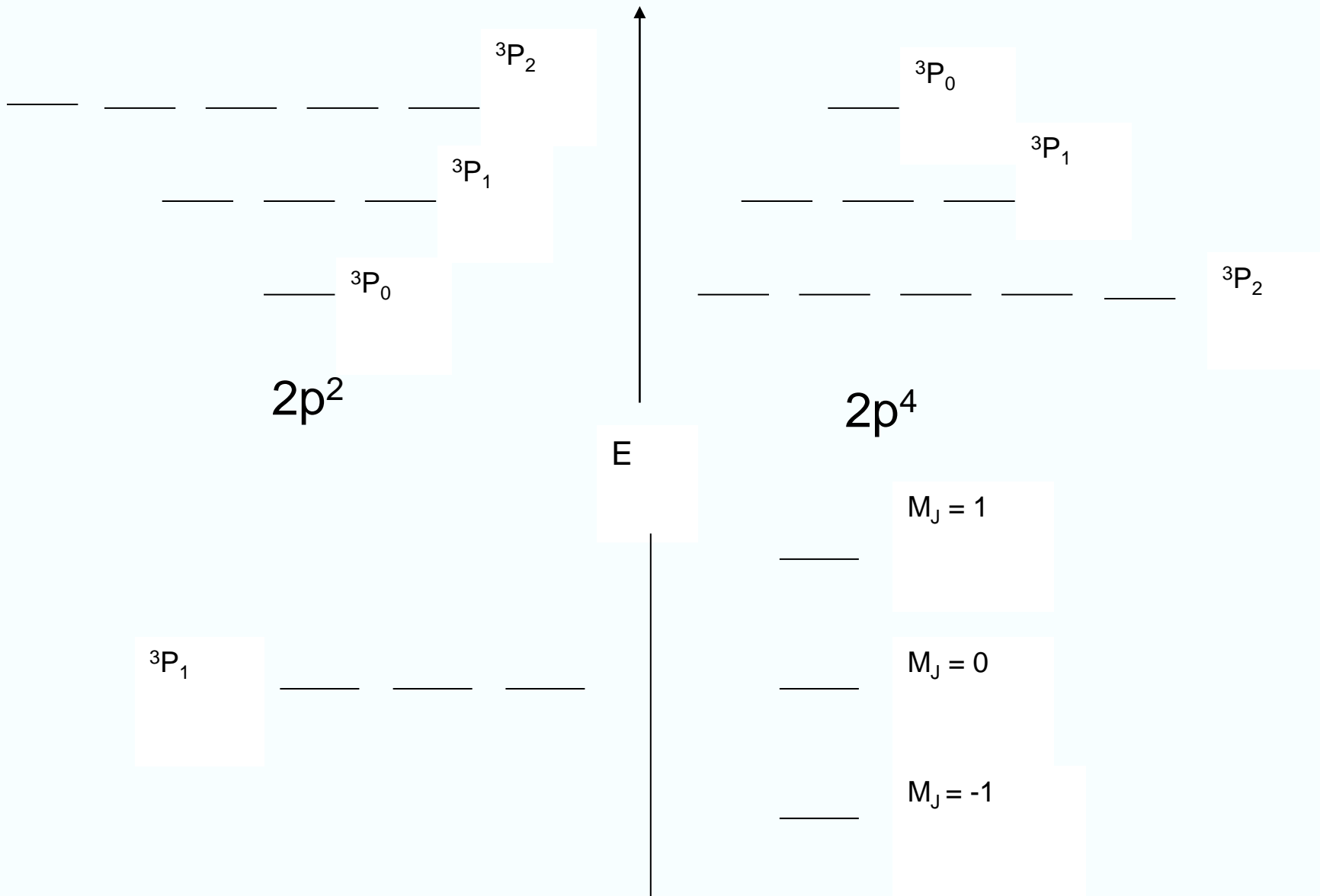
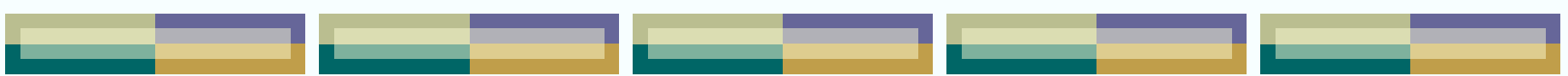
- Los estados de menor J serán los de menor energía si la configuración contiene menos de la mitad de los electrones posibles en la subcapa incompleta.
- Los estados con la menor J serán los de mayor energía si la configuración tiene la mitad o más de los electrones en su nivel abierto.

Finalmente en presencia de un campo magnético tiene lugar un desdoblamiento adicional.



Términos para configuraciones de iones $3d^n$

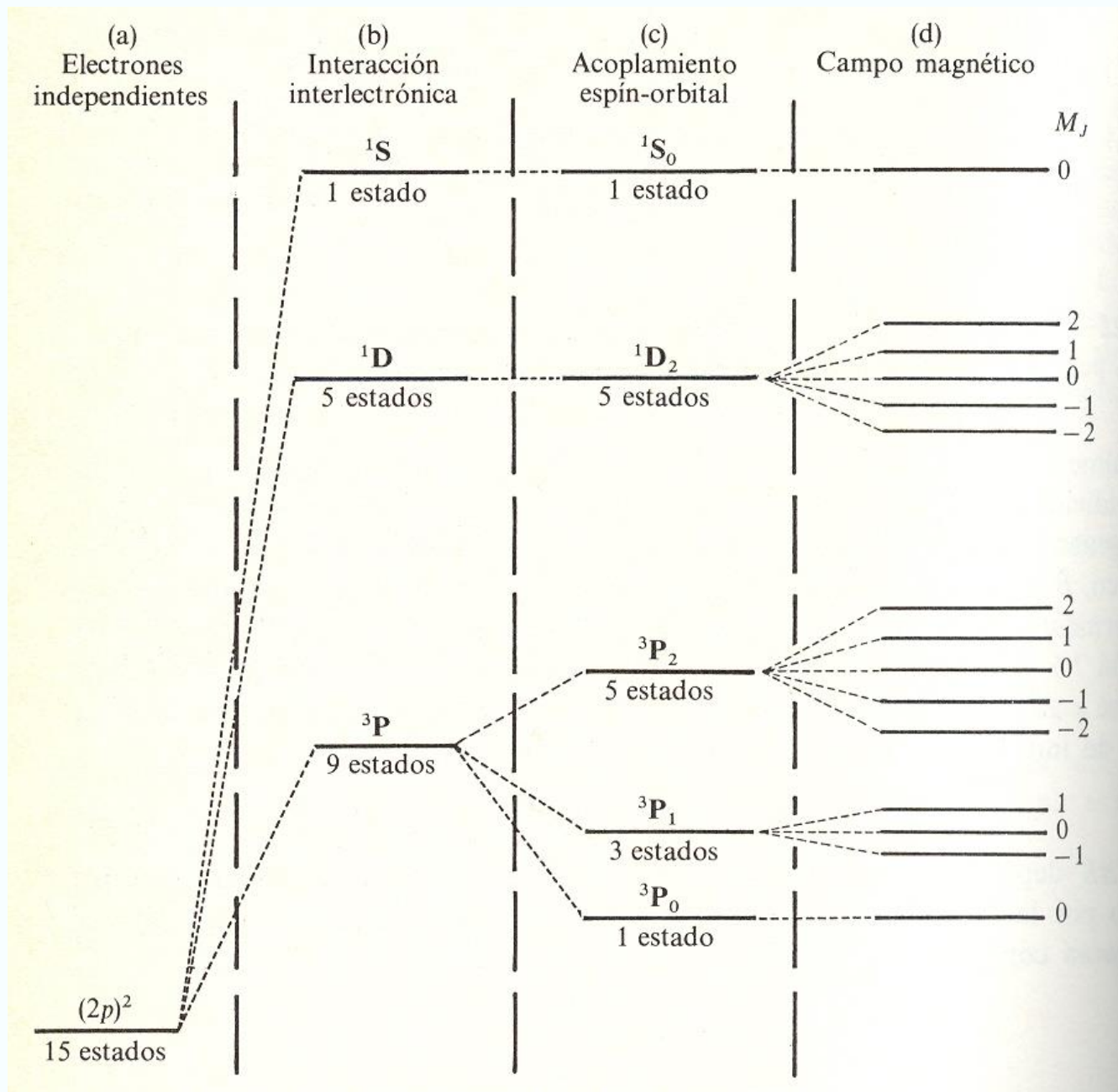
Config	No. de estados cuánticos	No. de niveles de energía	Estado basal	Estados excitados
d^1, d^9	10	1	2D	-
d^2, d^8	45	5	3F	$^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
d^3, d^7	120	8	4F	$^4P, ^2H, ^2G, ^2F, 2 \times ^2D, ^2P$
d^4, d^6	210	16	5D	$^3H, ^3G, 2 \times ^3F, ^3D, 2 \times ^3P, ^1I, 2 \times ^1G, ^1F, 2 \times ^1D, 2 \times ^1S$
d^5	252	16	6S	$^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, 2 \times ^2G, 2 \times ^2F, 3 \times ^2D, ^2P, ^2S$



Sin campo

Con campo





Microestados para un ion d^2

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
4		¹ ↑↓ — — — —	
3	² ↑↑ — — — —	³ ↑↑ — — — — ⁴ ↑↓ — — — — ⁴ ↓↑ — — — —	⁵ ↓↓ — — — —
2	⁶ ↑ — — — —	⁷ ↑↓ — — — — ⁸ ↑↑ — — — — ⁹ ↑↓ — — — — ⁹ ↓↑ — — — —	¹⁰ ↓ — — — —
1	¹¹ — — — —	¹³ ↑ — — — — ¹⁴ ↓ — — — —	¹⁷ — — — —
	¹² ↑ — — — —	¹⁵ ↑ — — — — ¹⁶ ↓ — — — —	¹⁸ ↓ — — — —
0	¹⁹ ↑ — — — —	²¹ — — — — ²² ↑ — — — — ²³ ↓ — — — — ²⁴ ↑ — — — — ²⁵ ↓ — — — —	²⁶ — — — — ²⁷ ↓ — — — —
	²⁰ — — — —	²¹ — — — — ²² ↑ — — — — ²³ ↓ — — — — ²⁴ ↑ — — — — ²⁵ ↓ — — — —	²⁶ — — — — ²⁷ ↓ — — — —
-1	²⁸ — — — —	³⁰ ↓ — — — — ³¹ ↑ — — — —	³⁴ — — — —
	²⁹ — — — —	³² — — — — ³³ — — — —	³⁵ — — — —
-2	³⁶ — — — —	³⁷ — — — — ³⁸ — — — — ³⁹ — — — —	⁴⁰ — — — —
-3	⁴¹ — — — —	⁴² — — — — ⁴³ — — — —	⁴⁴ — — — —
-4		⁴⁵ — — — —	

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
4		1	
3	2	3 4	5
2	6	7 8 9	10
1	11 12	13 14 15 16	17 18
0	19 20	21 22 23 24 25	26 27
-1	28 29	30 31 32 33	34 35
-2	36	37 38 39	40
-3	41	42 43	44
-4		45	




ESTADOS ELECTRONICOS Y ESPECTROS.

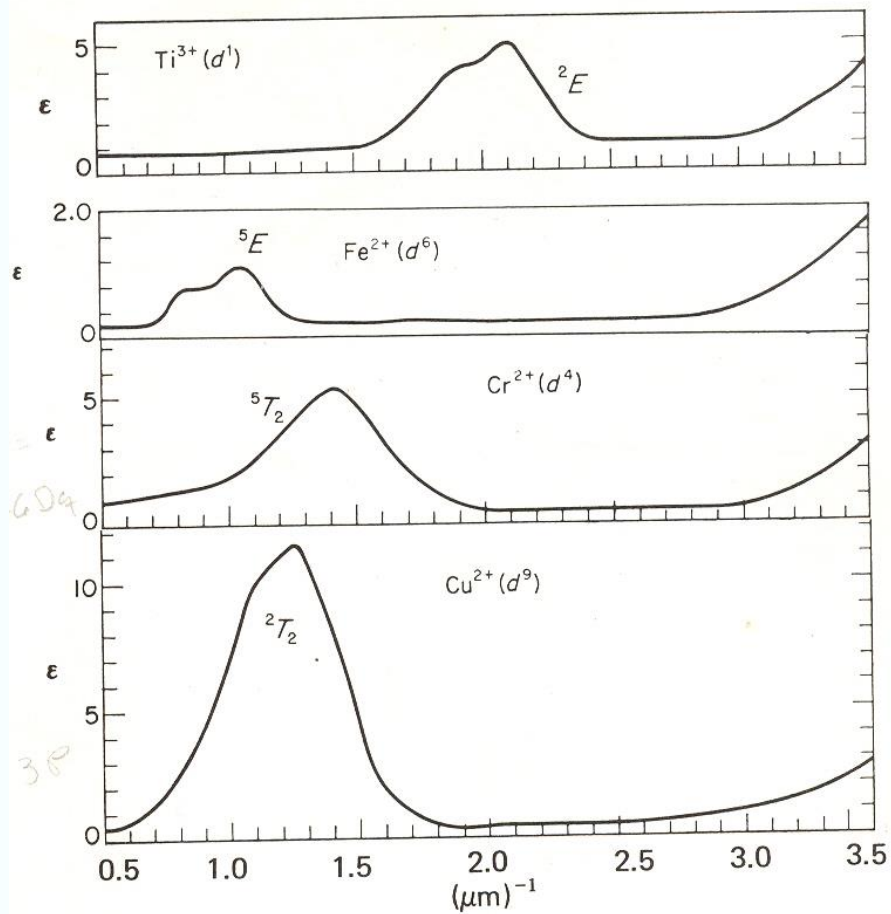
Estados Basales y Excitados.

La aparición de bandas de absorción en la región visible del espectro electromagnético se debe a la transformación de la energía de un fotón en energía cinética o potencial de los electrones en la molécula. Se dice que la molécula presenta una transición de un estado a otro.

Ya se ilustraron los conceptos de configuraciones electrónicas y estados electrónicos.

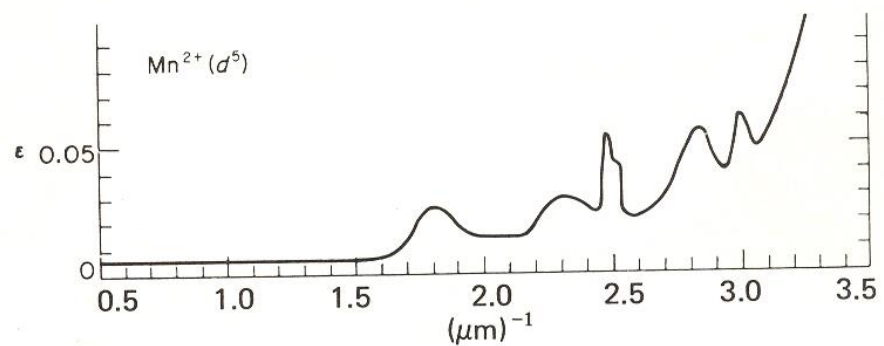
Para las estructuras octaédricas (O_h) y tetraédricas (T_d), el grupo de los cinco orbitales d , inicialmente degenerados, se desdobra en dos grupos: uno de tres orbitales de la misma energía, triplemente degenerados, que se marcan como t_{2g} y el otro grupo de dos orbitales degenerados, e_g .



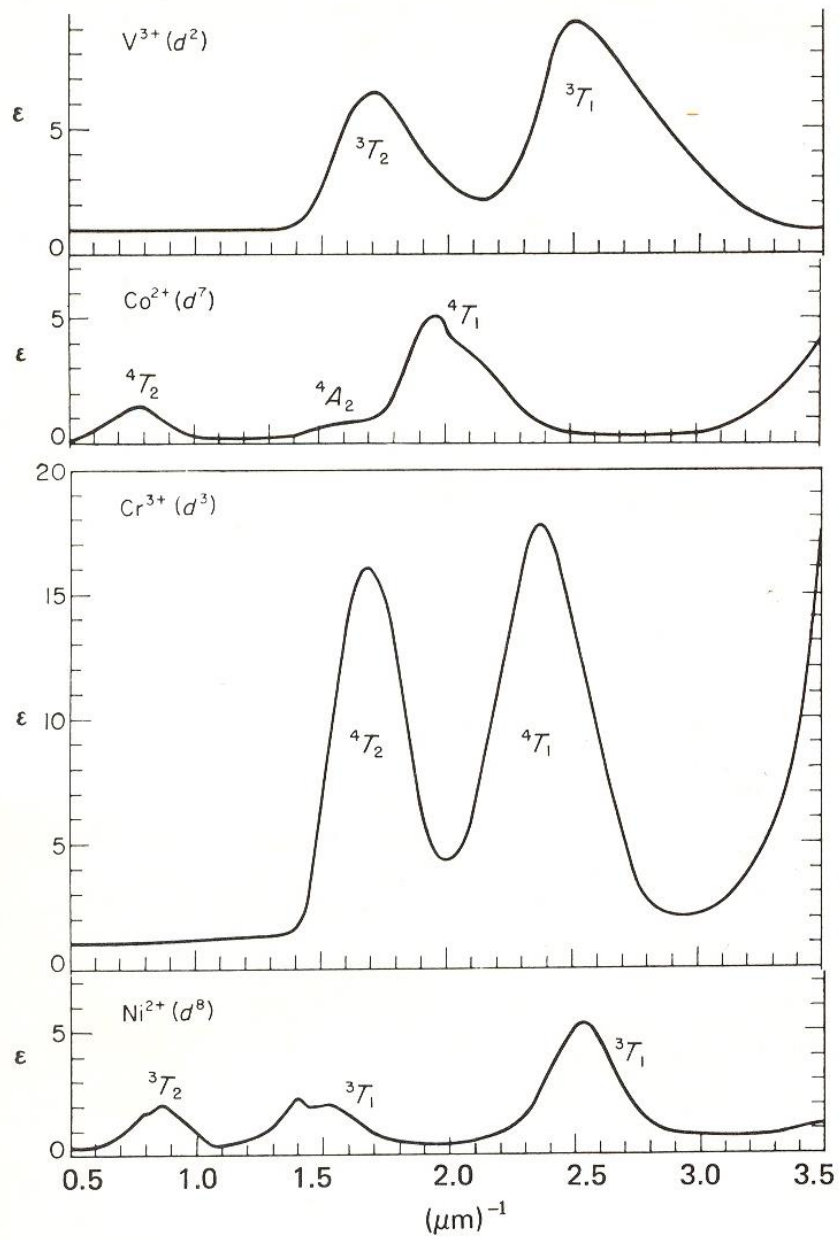



6D4

3P



$E = h\nu = hc/\lambda$






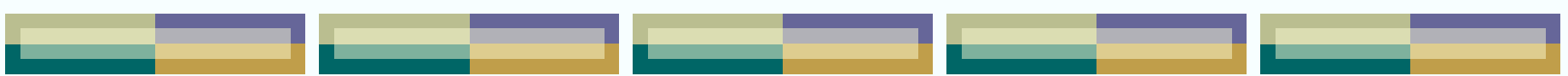
Antes de proceder a una investigación de d^n estados, veamos la interacción de un campo octaédrico con las configuraciones s^1 , p^1 y f^1 .

Un orbital s es completamente simétrico y no degenerado, por lo que no es afectado por cualquiera de los campos.

Los orbitales p no son desdoblados por un campo octaédrico dado que interaccionan de la misma manera; sin embargo campos de menor simetría pueden provocar un desdoblamiento de estos orbitales.

Por otra parte, los orbitales f se desdoblan en tres niveles en un campo octaédrico, uno triplemente degenerado t_1 , otro triplemente degenerado t_2 y uno con degeneración de uno a_1 . Es posible decir como se transforman estos orbitales y sus estados en un campo octaédrico:





ESTADO

**TRANSFORMACION EN
CAMPO OCTAEDRICO**

ESTADO

2S

→

2S(A_{1g})

2P

→

2P(2T_{1g})

2D

→

2T_{2g}, 2E_g

2F

→

2T_{1g}, 2T_{2g}, 2A_{2g}

El problema de configuraciones d^n , por ejemplo d^2 , en ausencia de un campo externo produce un estado 3F y uno de mayor energía 3P .

Para d^2 hay tres posibles configuraciones electrónicas:

1.- t_{2g}^2

2.- $t_{2g}^1 e_g^1$

3.- $t_{2g}^0 e_g^2$

Para un complejo octaédrico:

$$t_{2g}^2 < t_{2g}^1 e_g^1 < t_{2g}^0 e_g^2$$





Existen 15 formas posibles de acomodar los dos electrones en los orbitales t_{2g} (microestados). Las energías de estos microestados no son todas iguales debido a que las repulsiones interelectrónicas son distintas dependiendo si los electrones tienen spines opuestos en el mismo orbital o en diferentes orbitales, o tienen el mismo espín en diferentes orbitales.


En base a esto, los microestados están subdivididos en conjuntos de la misma energía llamados estados. Por lo tanto los estados son grupos de microestados de la misma energía.

El microestado con menor energía es aquel con mayor multiplicidad de spín:



Es decir, un estado triplete. Dado que en este estado hay un orbital triplemente degenerado se tiene un estado T . Se trata de un estado 3T .






Las notaciones A , E , T , dependen de las funciones de onda para los orbitales que son respectivamente no degeneradas, doble y triplemente degeneradas.

Considere por ejemplo el caso octaédrico d^1 , es obvio que hay tres formas de asignar un electrón en los orbitales t_{2g} triplemente degenerados, por lo que surge el término 2T .

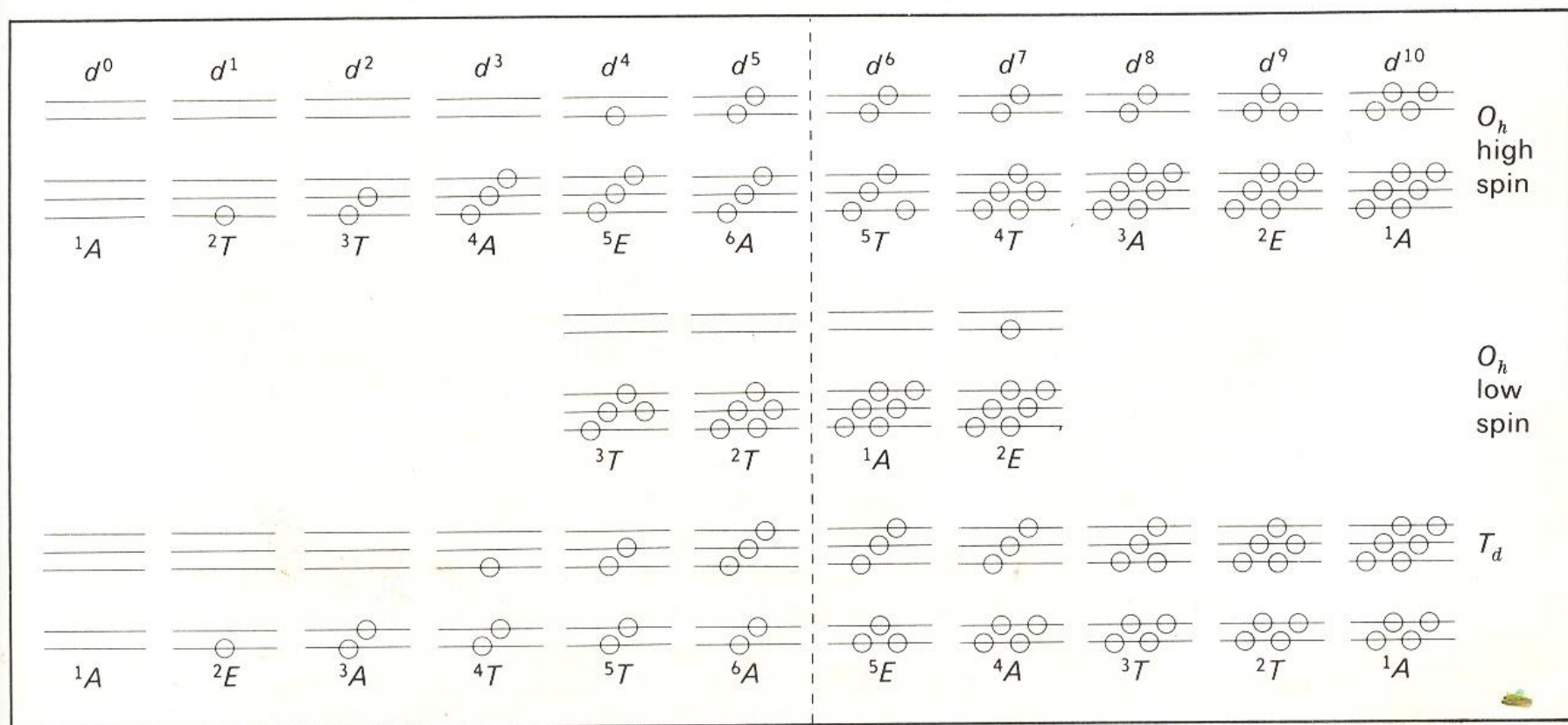
Para el caso octaédrico d^2 hay tres formas de asignar electrones con espines iguales en estos tres orbitales de baja energía 3T .

Para el caso d^4 el símbolo del estado basal depende de si la configuración es de alto o de bajo espín. Para el caso de

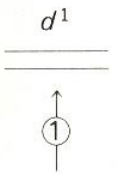
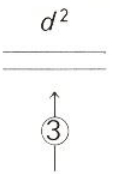
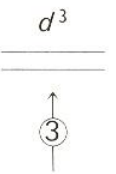
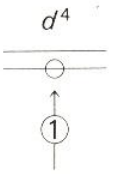
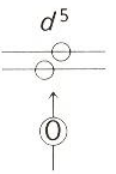
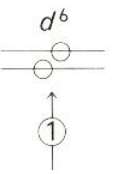
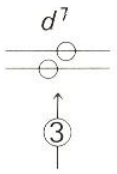
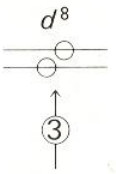
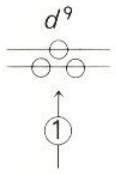


Configuraciones de estados basales para complejos O_h y T_d


GROUND CONFIGURATIONS AND STATES FOR MD_6 (O_h)
AND MD_4 (T_d) COMPLEXES



THE EXCITED CONFIGURATIONS AND STATES OF THE SAME SPIN MULTIPLICITY AS THE GROUND STATE OF $MD_6 (O_h)$ COMPLEXES

	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9
Number of Transitions									
Second Excited Configuration		3A	4T				4A	3T	
First Excited Configuration	2E	${}^3T'$	${}^4T'$	5T		5E	${}^4T'$	${}^3T'$	2T
Ground Configuration	2T	3T	4A	5E	6A	5T	4T	3A	2E


First Excited Configuration	${}^1T'$
Ground Configuration	1A




espín hay una sola forma de acomodar los primeros tres electrones, pero dos formas de asignar el cuarto, por lo que resulta un término 5E . Para el caso de bajo espín hay tres formas de formas de asignar el cuarto electrón y el símbolo del estado base es 3T .

Para el caso de alto espín, los símbolos para las configuraciones d^6 a d^{10} son repeticiones de d^1 a d^5 . Para el caso tetraédrico, la secuencia está invertida con respecto al octaédrico.

El siguiente paso es preguntarnos acerca del número de estados electrónicos excitados a los que tiene acceso una molécula al absorber un fotón.







En primer lugar consideraremos que aquellas transiciones entre estados en que se conserva la multiplicidad de espín son las más probables (esto implica que tendrán los mayores coeficientes de extinción).

Consideremos para los casos octaédricos de alto espín qué estados excitados de la misma multiplicidad de espín que el estado basal son posibles para cada configuración excitada.

Las configuraciones d^1 y d^9 son directas. En ambos casos solamente hay una configuración excitada posible y proviene de la excitación de un electrón en orbital t_{2g} a uno e_g , para el caso d^1 hay dos formas en que el electrón se puede asignar a orbitales e_g , por lo que le corresponde un símbolo 2E .







La notación usual para la transición electrónica del caso d^1 es ${}^2E \leftarrow {}^2T$ y para el caso d^9 ${}^2T \leftarrow {}^2E$. Note que tienen una relación inversa.

Para el caso d^2 a d^8 existe la posibilidad de dos configuraciones excitadas que se alcanzan mediante la excitación de uno y luego de dos electrones de los orbitales t_{2g} a los e_g . Aquí también es necesario por primera vez considerar la resolución de microestados debidos a la repulsión inter-electrónica.

La primera configuración excitada, $t_{2g}^1 e_g^1$, lleva a una degeneración del orbital de SEIS. Para cada una de las tres formas de asignar el electrón en el orbital t_{2g} hay dos formas de asignar el electrón e_g del mismo espín. Las repulsiones electrón-electrón separan estos seis microestados en dos grupos, cada uno triplemente degenerado, por lo tanto ambos son estados 3T .





Para la configuración doblemente excitada e_g^2 , existe una sola forma de asignar los dos electrones y mantener la multiplicidad de espín, estado triplete, del estado basal, por lo que el símbolo es $3A$.

Transiciones posibles:

d^2

$3T' \leftarrow 3T$

$3T \leftarrow$

$3A \leftarrow$

d^8

$3T' \leftarrow 3A$

$3T \leftarrow$

$3T \leftarrow$

Nótese que se invierten los estados de mayor y menor energía para estas configuraciones:





d^2


$${}^3T < ({}^3T' < {}^3T) < {}^3A$$


d^8

$${}^3A < ({}^3T' < {}^3T) < {}^3T$$

Para los casos d^3 y d^7 se presenta una situación análoga a los anteriores.

Los casos d^4 y d^6 son tan sencillos como d^1 y d^9 . Solamente es posible una configuración excitada, un quinteto. Los símbolos para los estados excitados son 5T para d^4 y 5E para d^6 .






Para el caso d^5 de alto espín no hay configuraciones excitadas de la misma multiplicidad de espín. Esta predicción está demostrada por el hecho de que para complejos de este tipo no hay transiciones fuertes en la región del visible y son incoloros.

La información para complejos octaédricos se resume en los siguientes diagramas.

COMPLEJOS OCTAÉDRICOS


Configuración	No. bandas absorción
$d1,4,6,9$	1
$d2,7,3,8$	3




El desarrollo que permite encontrar los estados excitados accesibles es rudimentario. En los espectros se observa que todas las bandas muestran asimetría o un desdoblamiento resuelto. Esto indica que donde se predijo una transición existen varias muy cercanas. Una fuente de este desdoblamiento se debe a distorsión de Jahn-Teller de la estructura molecular.


Adicionalmente se observa que solamente hay dos bandas en lugar de tres en algunos de los espectros. La tercera transición se presenta en una energía tan alta que aparece en el ultravioleta, en donde se pierde entre transiciones más intensas (transferencia de carga).

La relación de inversión que se observó para los estados electrónicos basales de estructuras octaédricas y tetraédricas también se presenta en los estados excitados.





De esta forma, el diagrama de niveles de energía para d^1 y d^6 para geometría octaédrica es adecuado para los casos tetraédricos d^4 y d^9 . En forma semejante los diagramas para d^2 y d^7 octaédricos es el mismo que para d^3 y d^8 tetraédricos.



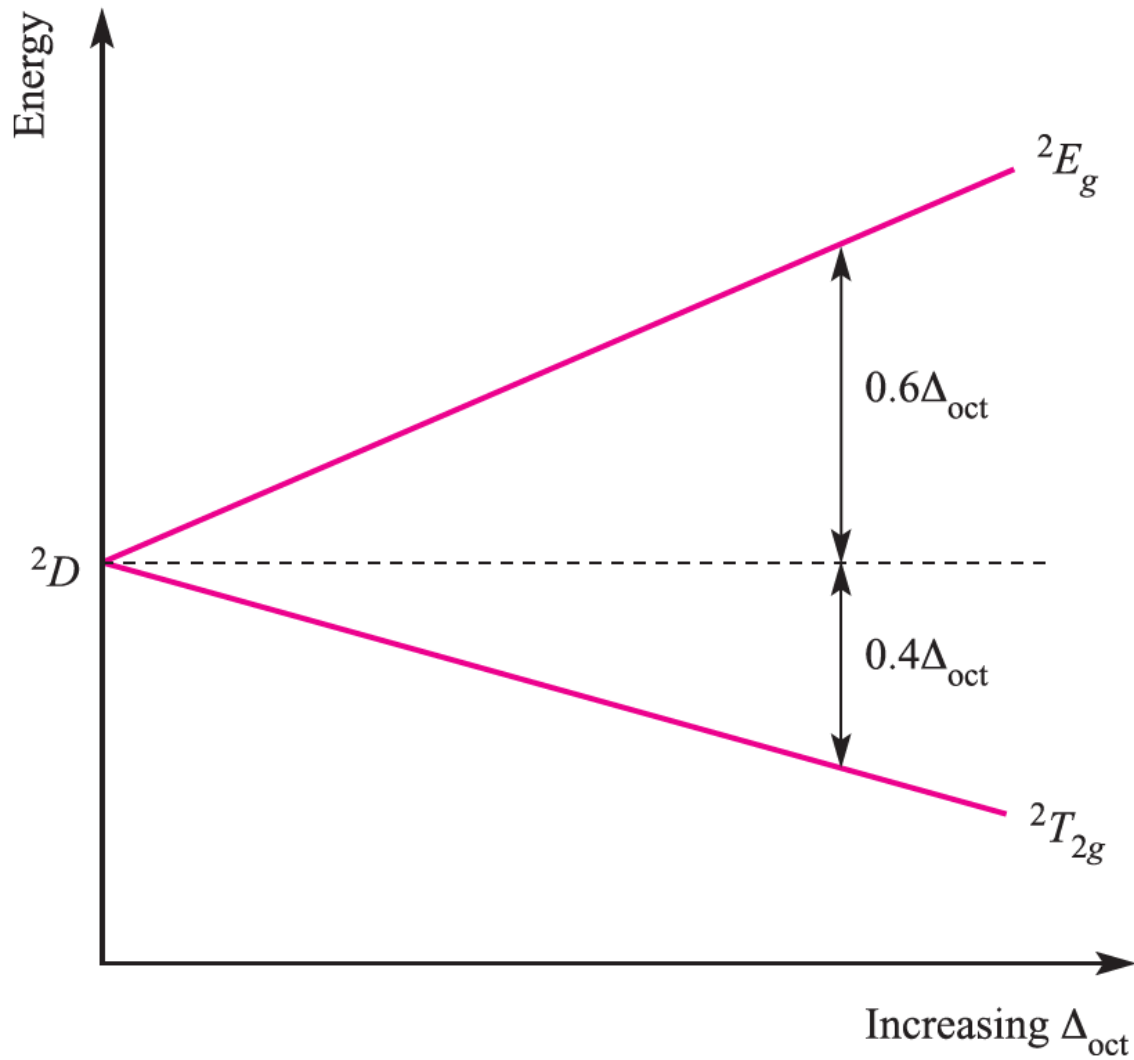
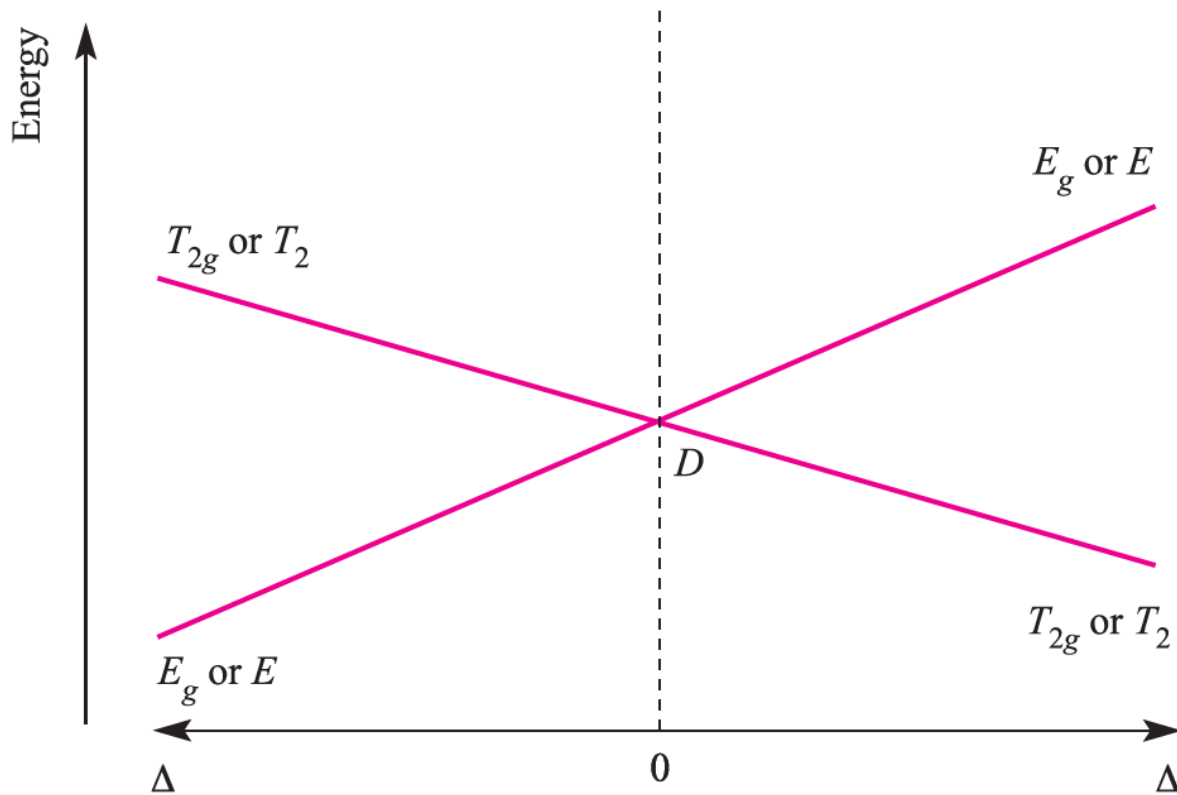


Diagrama de energía para un ion d^1 en un campo octaédrico



d^1, d^6 tetrahedral

d^4, d^9 octahedral

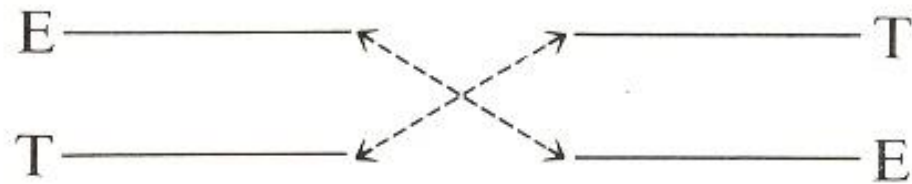
d^1, d^6 octahedral

d^4, d^9 tetrahedral

Diagrama de Orgel para iones d^1 , d^4 (alto spin), d^6 (alto spin) y d^9 , para campos octaédricos (etiquetas T_{2g} y E_g labels) y tetraédricos (etiquetas E y T_2). No se indica la multiplicidad de spin ya que depende de la configuración d^n .

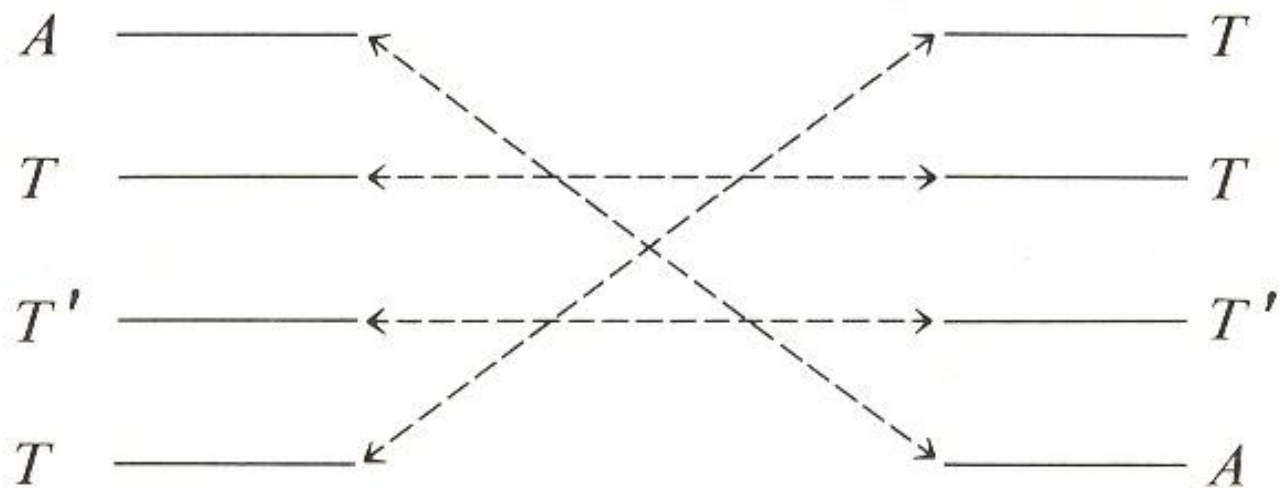
for d^1, d^6

for d^4, d^9

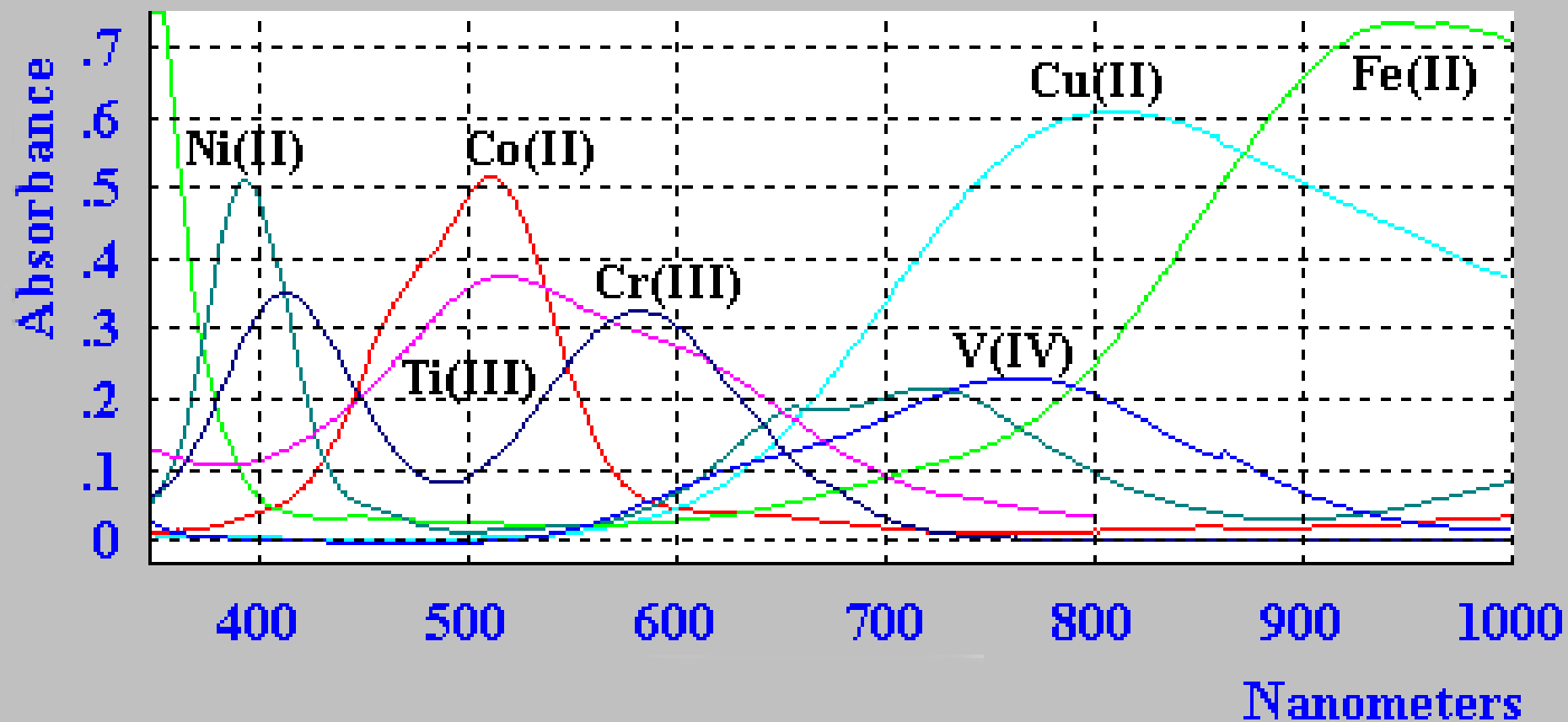


for d^2, d^7

for d^3, d^8



Espectros de los iones acua para algunos iones metálicos de la primera serie de transición



Parámetros de Racah

Para compuestos con configuraciones d^2 , d^3 , d^7 y d^8 , cómo se obtiene el Δ_{oct} .
Para una configuración dada las energías de los términos están dadas por ecuaciones que incluyen los parámetros de Racah (A , B y C) que consideran las repulsiones interelectrónicas

$$\text{Energy of } ^1S = A + 14B + 7C$$

$$\text{Energy of } ^1D = A - 3B + 2C$$

$$\text{Energy of } ^1G = A + 4B + 2C$$

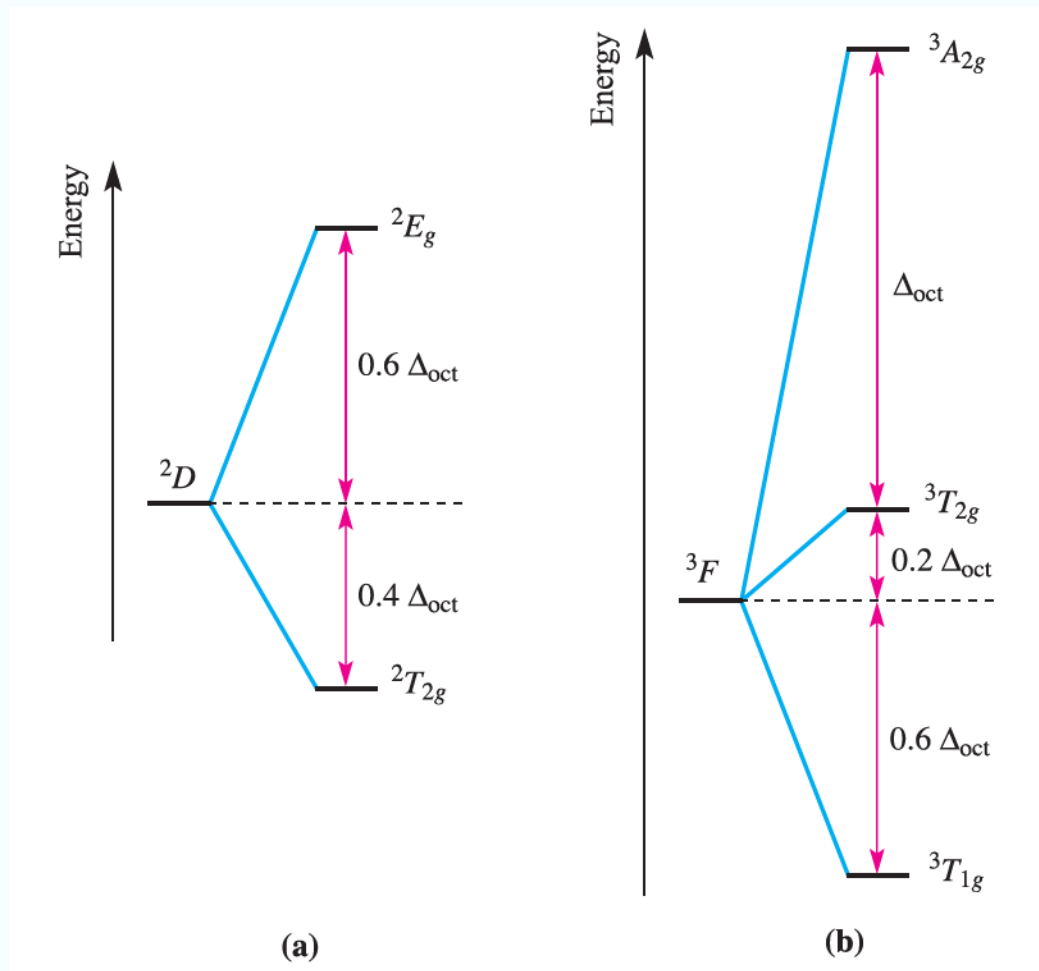
$$\text{Energy of } ^3P = A + 7B$$

$$\text{Energy of } ^3F = A - 8B$$

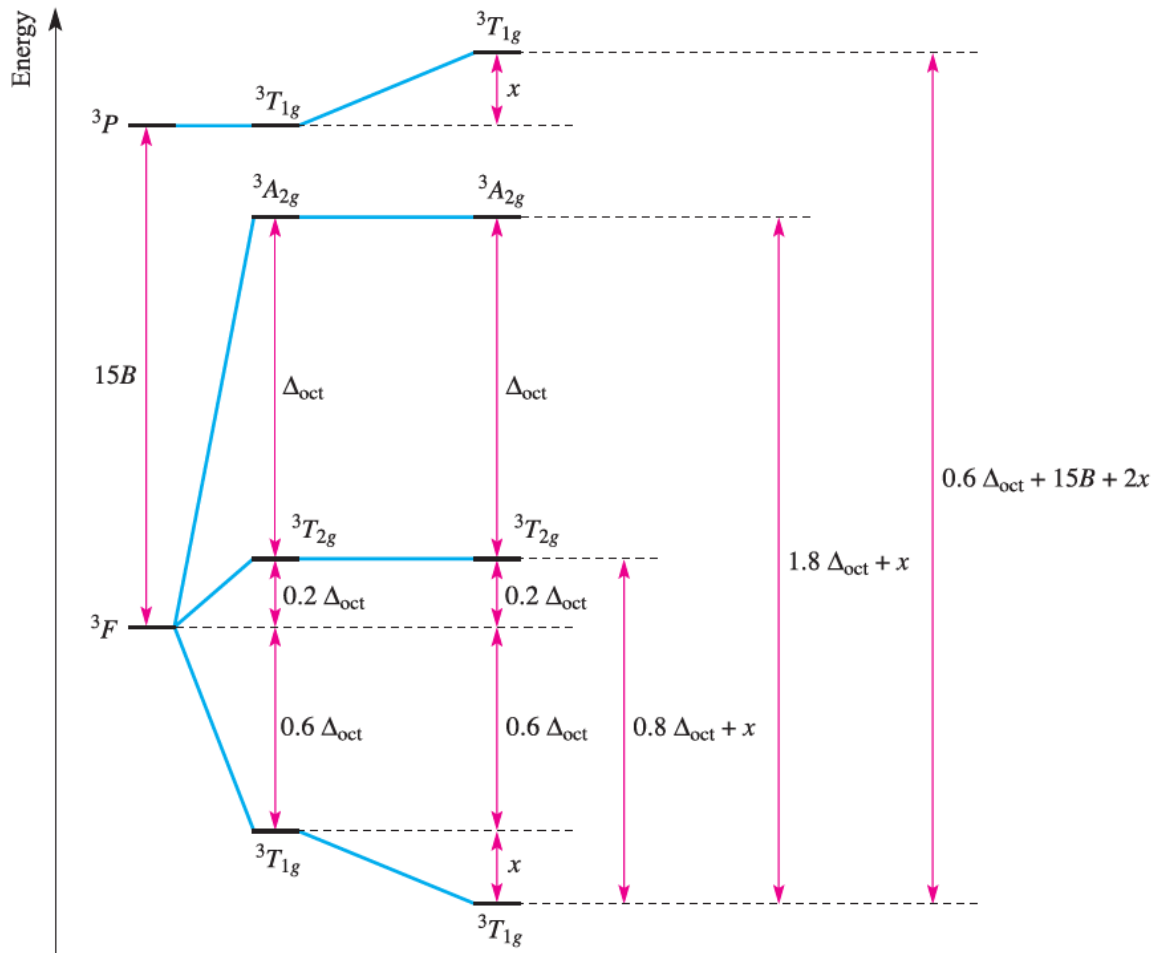
Los valores de los parámetros dependen del tamaño del ion (B y C aumentan con la disminución del radio iónico) y generalmente, el cociente $C/B \cong 4$.

La diferencia en energía entre los términos P y F es igual a:

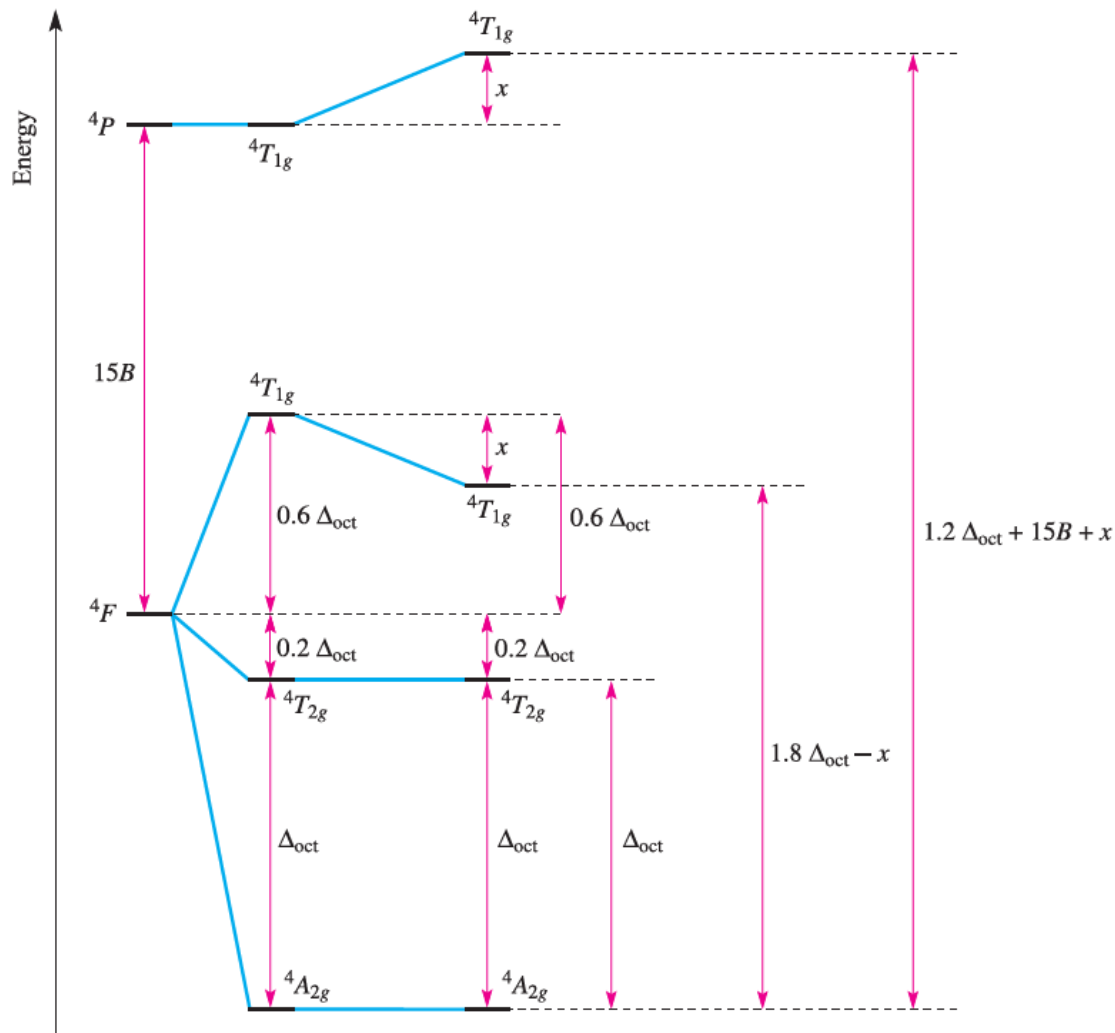
$$\begin{aligned} P - F &= (A + 7B) - (A - 8B) \\ &= 15B \text{ (depende únicamente de } B\text{)}. \end{aligned}$$



(a) Desdoblamiento en un campo octaédrico del (a) término 2D proveniente de una configuración d^1 , y (b) término 3F proveniente de una configuración d^2 . El término 3P para la configuración d^2 no se desdoble. El diagrama aplica sólo para campo débil.



Desdoblamiento en un campo octaédrico de los términos $3F$ and $3P$ provenientes de una configuración d^2 . x es la perturbación a la energía causada por el mezclado de los términos $T_{1g}(F)$ y $T_{1g}(P)$. B es un parámetro de Racah. Diagrama aplicable sólo a campo débil.

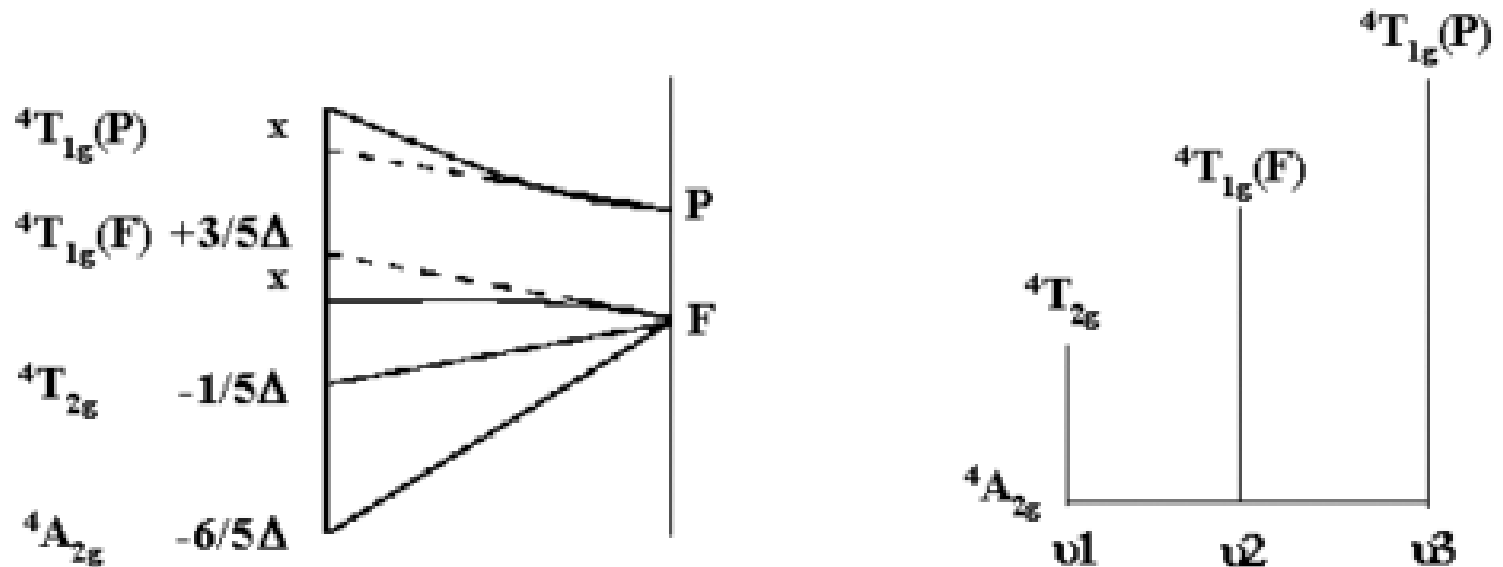


Desdoblamiento en un campo octaédrico de los términos $4F$ and $4P$ provenientes de una configuración d^3 . x es la perturbación a la energía causada por el mezclado de los términos $T_{1g}(F)$ y $T_{1g}(P)$. B es un parámetro de Racah. Diagrama aplicable sólo a campo débil.

Cr(III), un ejemplo en forma más detallada

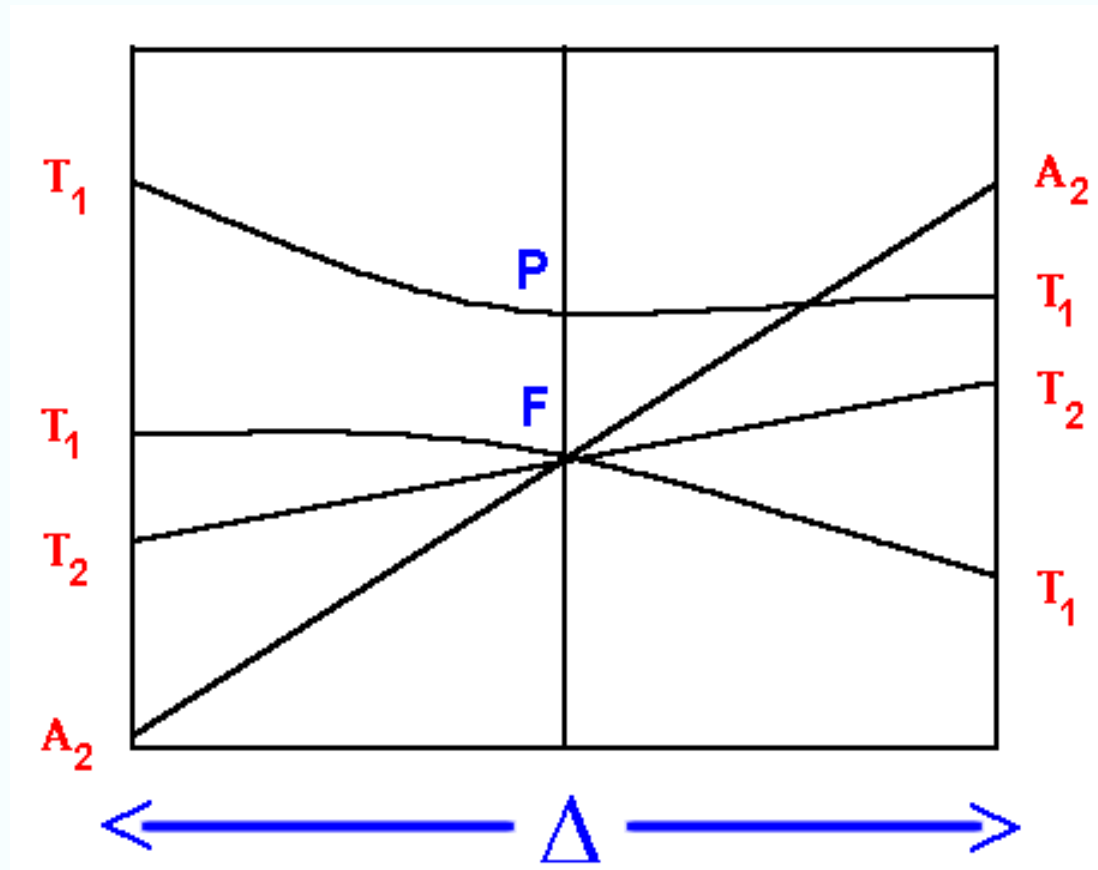
Complex Ion

Free Ion



Uso de diagramas de Orgel

Un diagrama simplificado de Orgel que muestra los términos que provienen del desdoblamiento de un estado F se muestra. La multiplicidad de espín y los subíndices g no se incluyeron para mayor generalización.



d^3, d^8 oct (d^2, d^7 tet) d^2, d^7 oct (d^3, d^8 tet)



Si se analiza el caso d^3 octaédrico, se pueden predecir 3 bandas que corresponde a las siguientes transiciones:

1. ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$ energía de la transición = Δ
2. ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$ energía de la transición = $9/5 * \Delta - C.I.$
3. ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$ energía de la transición = $6/5 * \Delta + 15B' + C.I.$



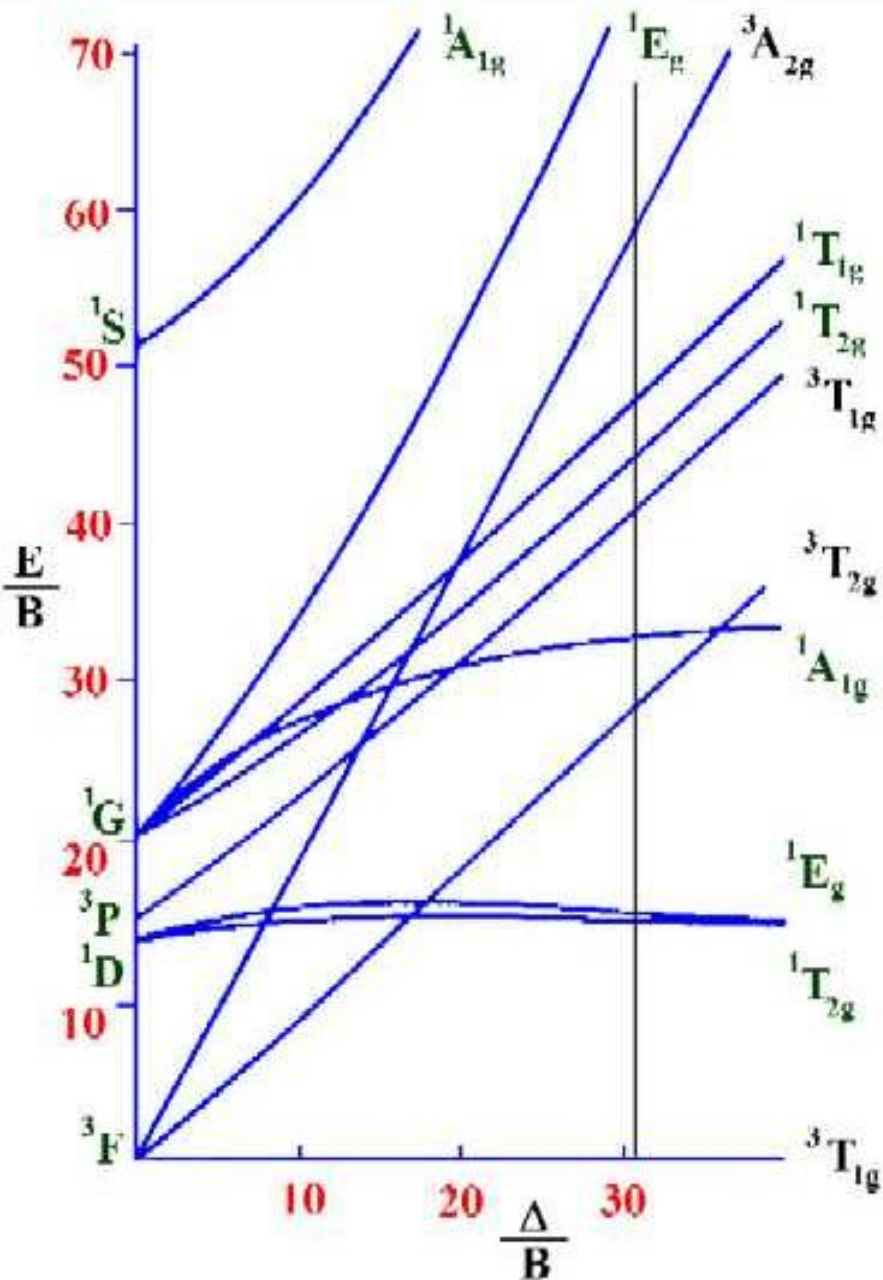


Diagrama de Tanabe-Sugano para iones de configuración d^2 en complejos octaédricos.

En el espectro del ion V^{3+}
 $\nu_1 = 17400 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 25400 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 34500 \text{ cm}^{-1}$.

En este caso la línea recta se traza, de forma que el cociente ν_2 / ν_1 es igual a 1.448, de donde $\Delta/B = 30.9$.

Los valores de E/B para las transiciones permitidas son 28.78, 41.67 y 59.68.

Se puede calcular $B = 604.5$.

$\Delta = 604.5 * 30.9 = 18680 \text{ cm}^{-1}$

<http://wwwchem.uwimona.edu.jm:1104/courses/Tanabe-Sugano/TScalcs.html>

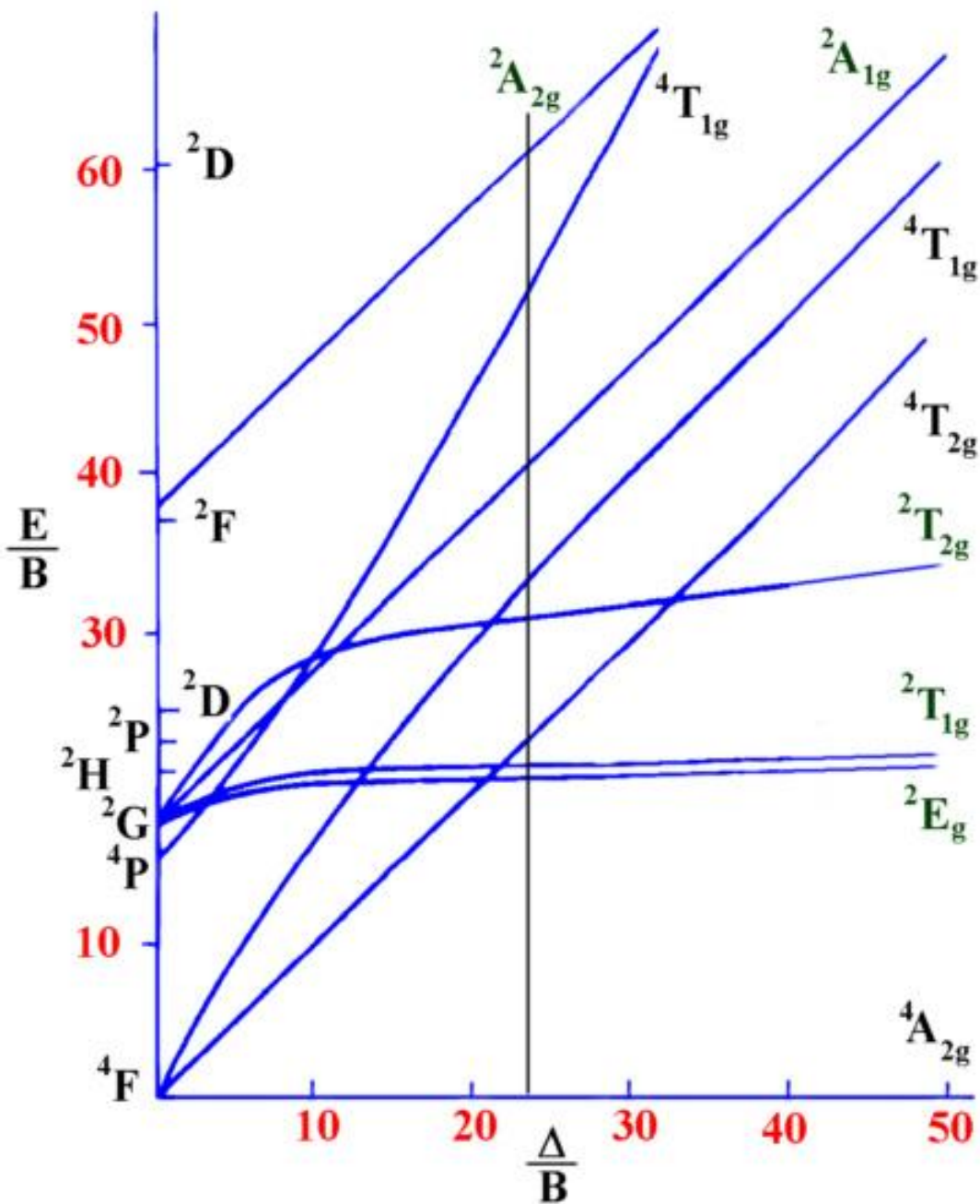


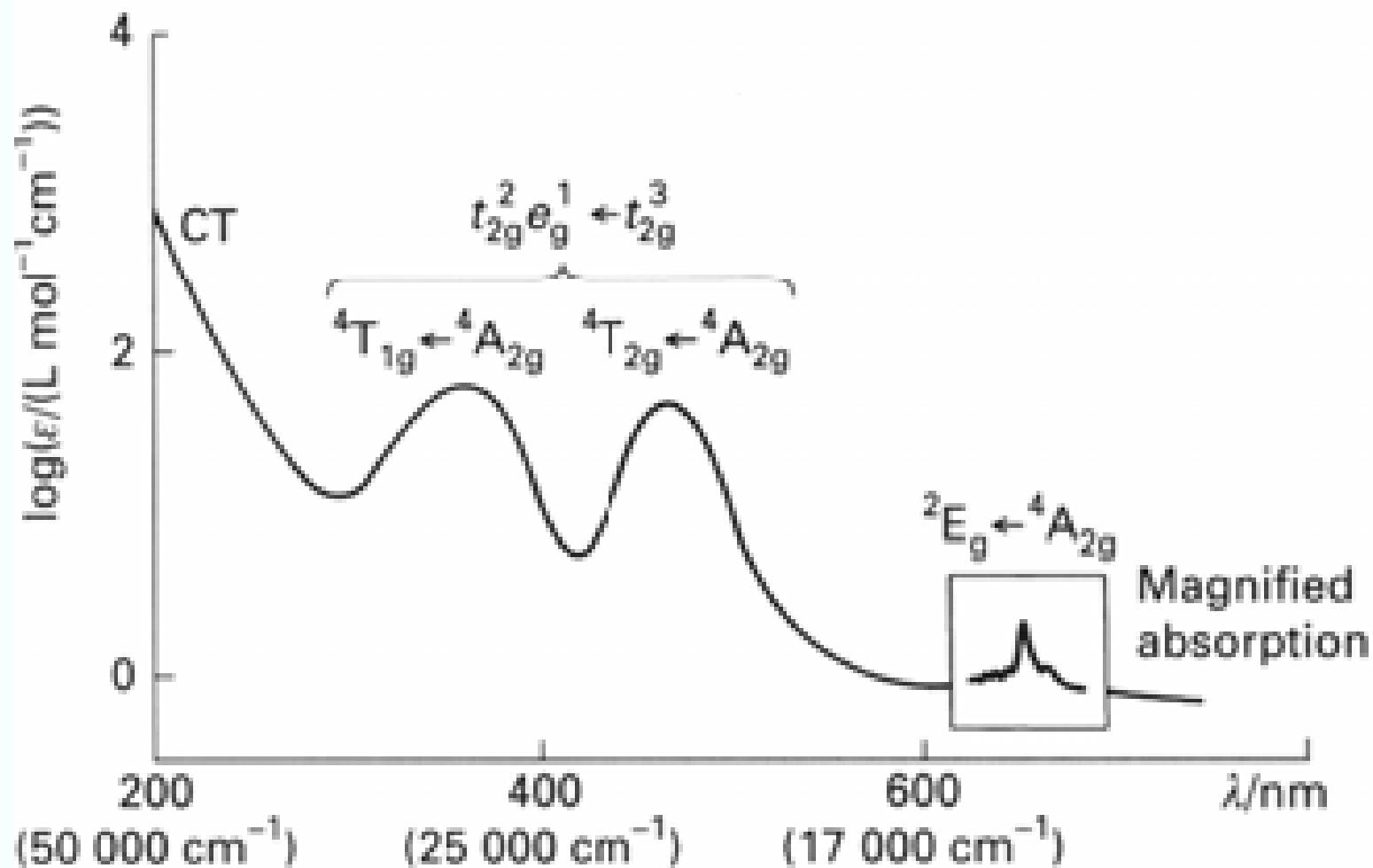
Diagrama de Tanabe-Sugano para iones de configuración d^3 en complejos octaédricos.

En el espectro del ion V^{2+} $\nu_1 = 17000 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 24000 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 37000 \text{ cm}^{-1}$.

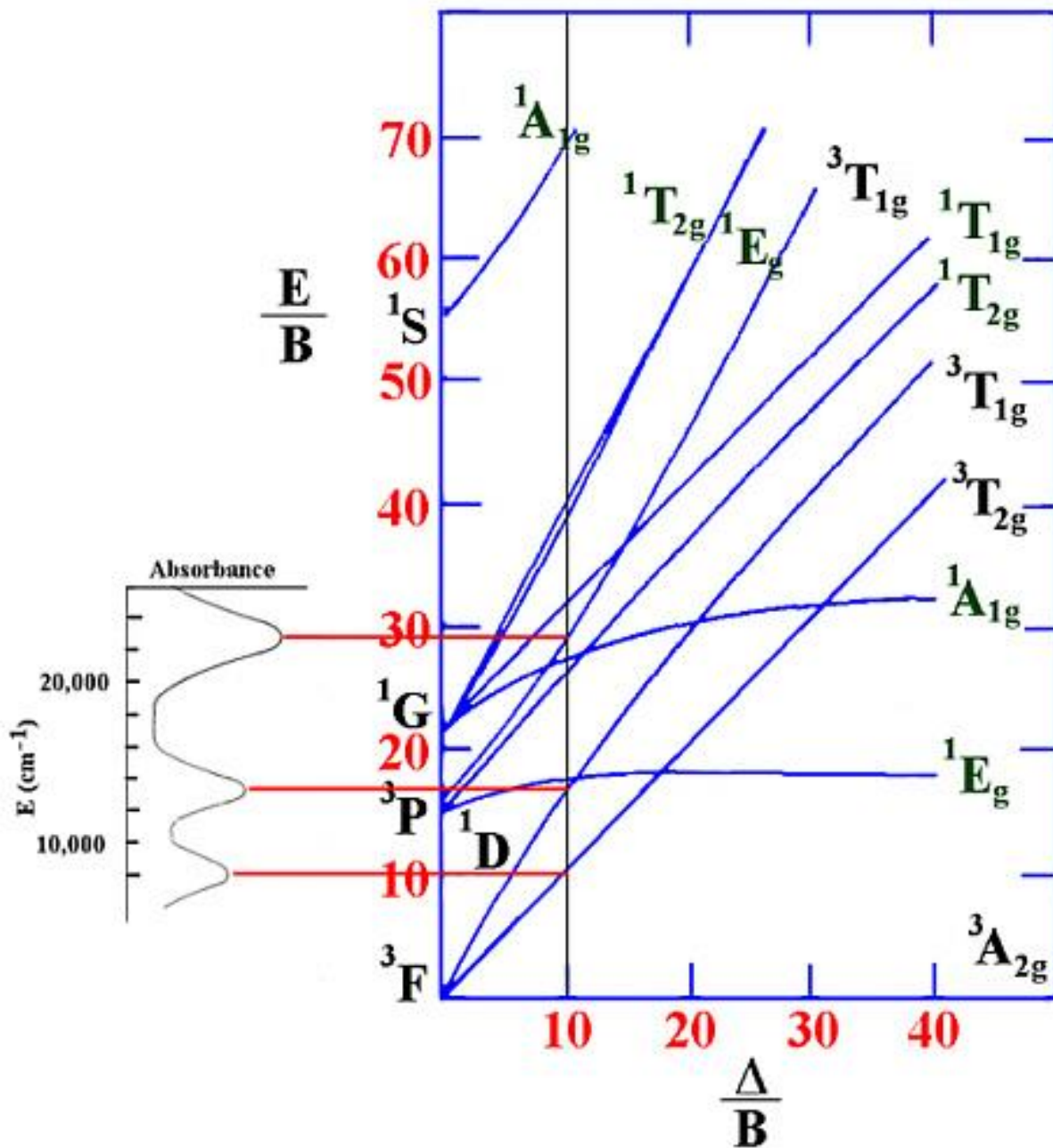
En este caso la línea recta se traza, de forma que el cociente ν_2/ν_1 es igual a 1.412, de donde $\Delta/B = 24$.

Los valores de E/B para las transiciones permitidas son 24.00, 33.90 y 53.11.

Se puede calcular $B = 708.3$.
 $\Delta = 708.3 * 24 = 17000 \text{ cm}^{-1}$

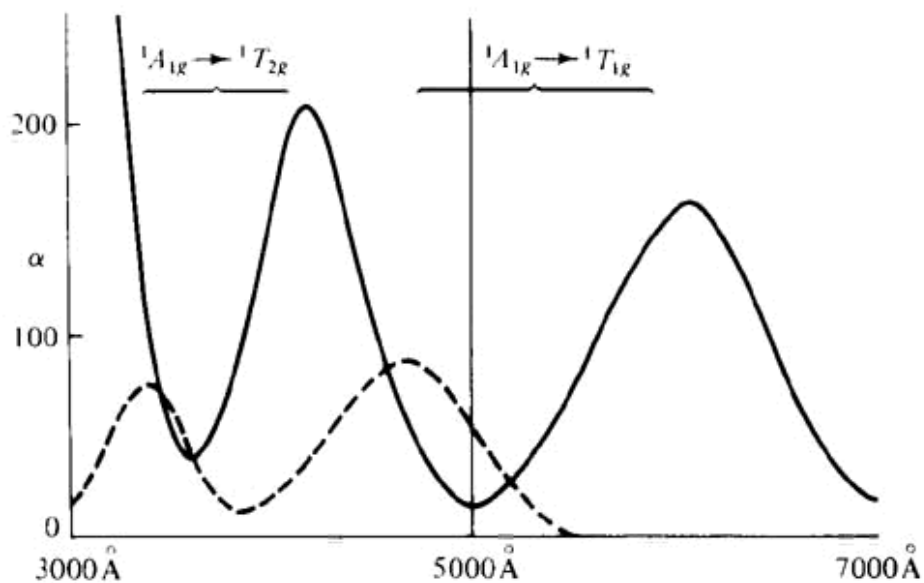


13.1 The spectrum of the d^3 complex $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, which illustrates the features studied in this chapter, and the assignments of the transitions as explained in the text.



Para un complejo octaédrico de Ni(II), se observaron tres picos en 8000 , 13200 and 22800 cm^{-1} . Del cociente $\nu_2/\nu_1 = 1.65$ se tiene $\Delta/B' = 10.0$.

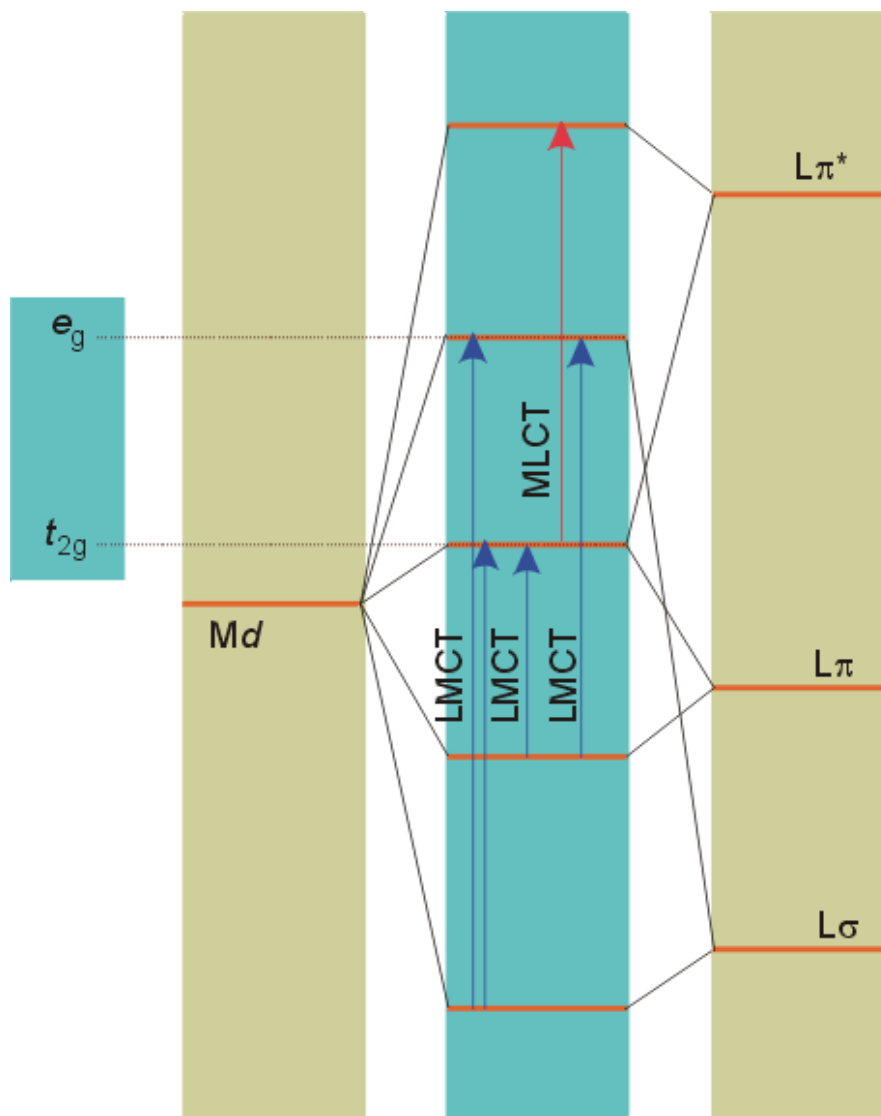
Espectros de $[\text{Co}(\text{en})_3]^{+3}$ y $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{-3}$



Complejo	ν_1	ν_2	$\nu_1 - \nu_2$
	A	A	A
$[\text{Co}(\text{ox})_3]^{-3}$	6061	4202	13699
$[\text{Co}(\text{en})_3]^{-3}$	4673	3390	12346

Dr. S. M. Condren

Transiciones debidas a Transferencia de Carga en Complejos Octaédricos



Dr. S. M. Condren

Espectro de absorción de $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]^{+2}$

