

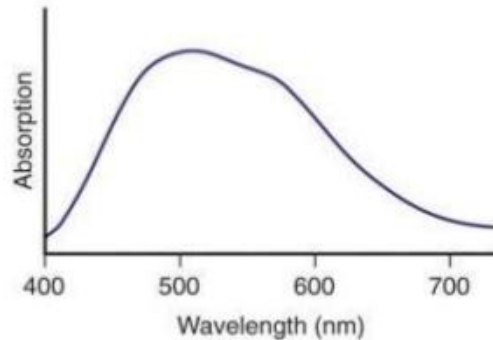
# ESPECTROS ELECTRÓNICOS

# Un espectro es una gráfica $y = f(x)$ : $Abs = f(\lambda)$

Figure 23.19 The color of  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .



The hydrated  $\text{Ti}^{3+}$  ion is purple.

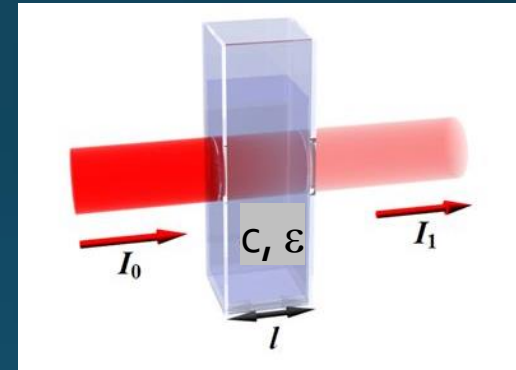


Green and yellow light are absorbed while other wavelengths are transmitted. This gives a purple color.

Convención actual:

Eje  $x = \lambda$  en nanómetros

Eje  $y =$  Absorbancia (adimensional)



OJO:  $\lambda$  está relacionada con la tonalidad del color

$A$  y  $\epsilon$  están relacionadas con la intensidad del color

La  $A$  sí depende de la concentración

$\epsilon$  NO depende de la concentración, es una propiedad intrínseca de cada sustancia, desde 0 hasta  $\approx 100,000$

$$\frac{I}{I_0} = T^\lambda \quad 0 < T < 1 \quad \log T < 0$$

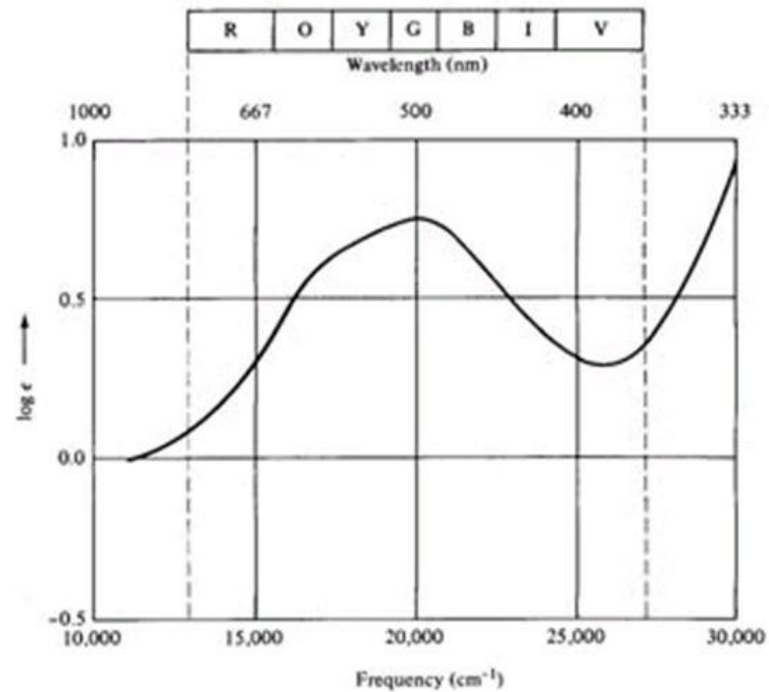
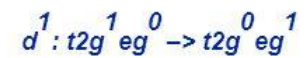
$$A = -\log T^\lambda$$

$$A^\lambda = \epsilon | c$$

Para una  $\lambda$  fija

# Convención *antigua*

## Spectrum of $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .



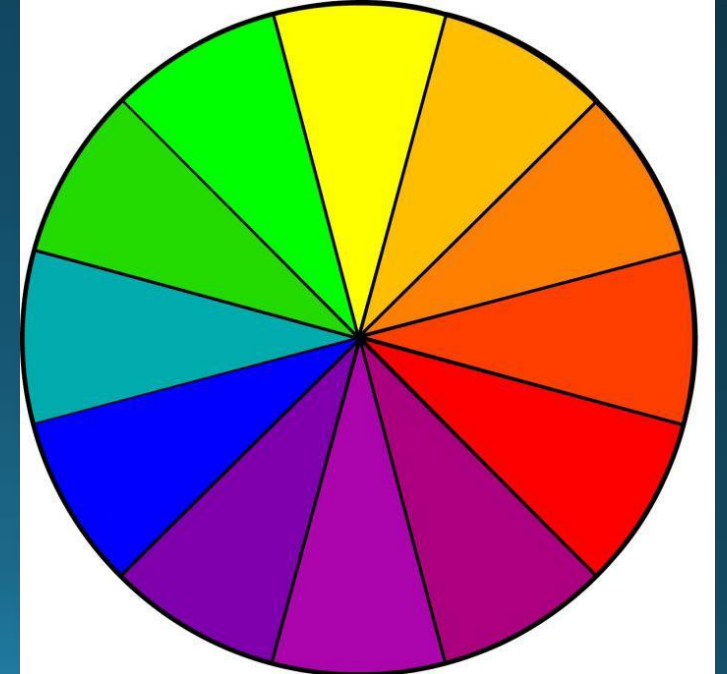
# Primera parte

- Origen y Posición de las bandas  $\Delta E = h\nu$ 
  - ¿Por qué un compuesto es de un color u otro?
    - $M^{n+}$ , posición del ligante en la serie espectroquímica
- Intensidad de las bandas
  - ¿Por qué unas bandas son más intensas que otras?
    - Reglas de selección (por espín y por simetría)
    - Bandas "d-d" y bandas "de transferencia de carga"
- Forma de las bandas
  - ¿Por qué son tan anchas las bandas?
    - Estados electrónicos y estados vibracionales
  - ¿Por qué los espectros de  $Ti^{3+}$  o de  $Cu^{2+}$  tienen una banda con un hombro
    - Distorsión de Jahn Teller

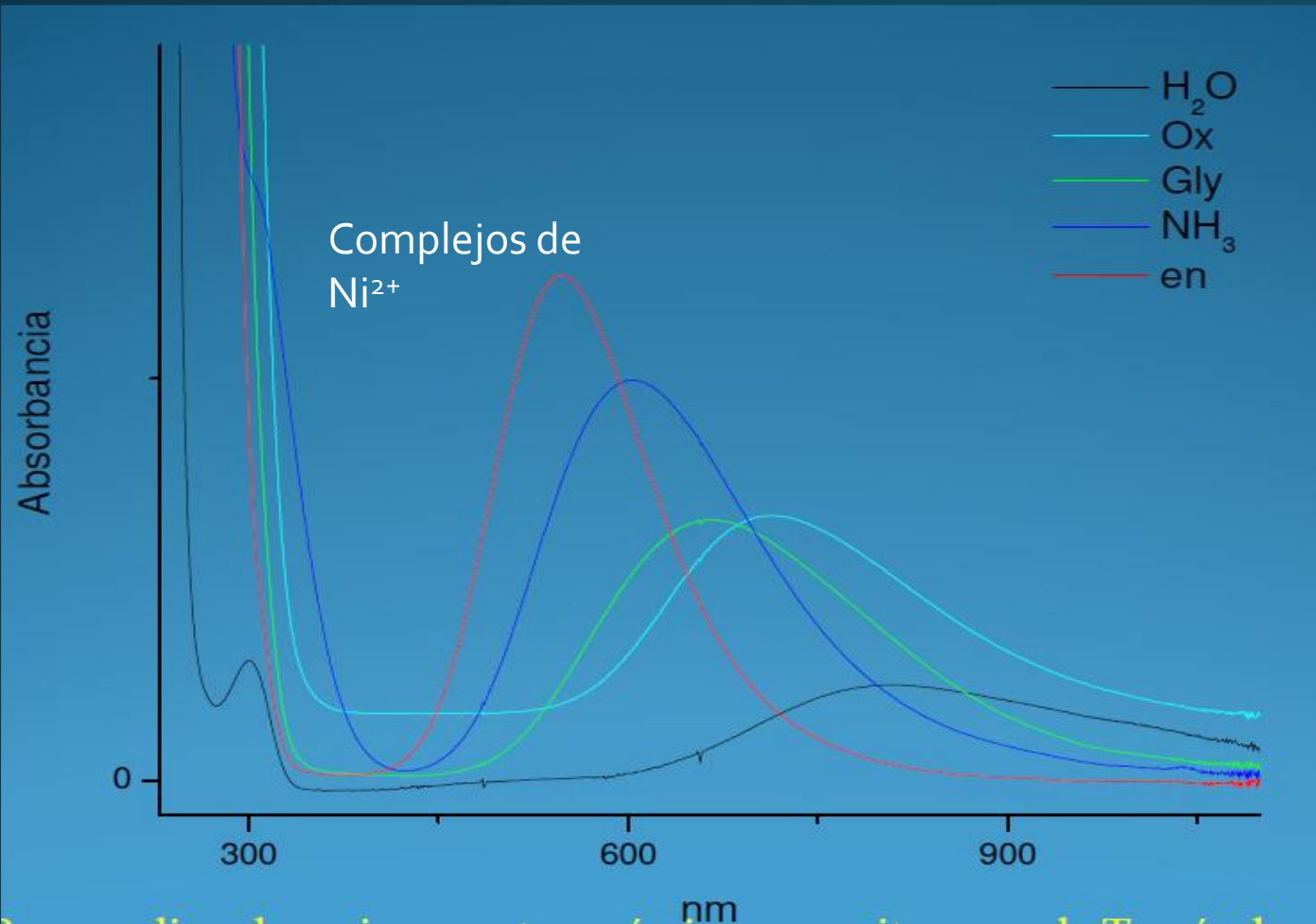


# Origen de las bandas

- Transición entre estados electrónicos:
  - por ej. Para  $\text{Ti}^{3+}$  :  $[\text{Ar}](t_{2g})^1 (e_g)^0 \rightarrow [\text{Ar}](t_{2g})^0 (e_g)^1$
  - Paso de un electrón del HOMO al LUMO
  
- El color visto es el complementario al absorbido



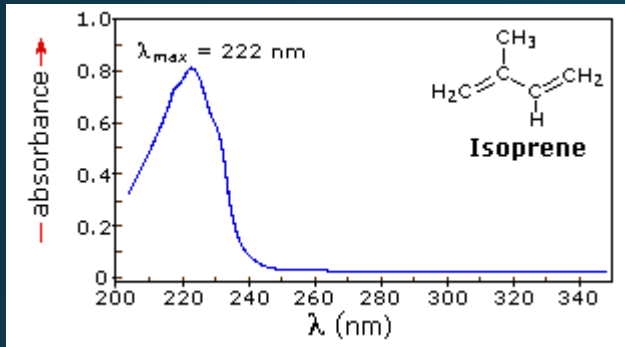
# La posición de las bandas



Dada por la serie espectroquímica. (y  $M^{n+}$ )

Para explicar la serie espectroquímica se necesita la teoría de O.M.

# ¿Hay transiciones electrónicas en los compuestos incoloros (o blancos)?



Absorben en el UV

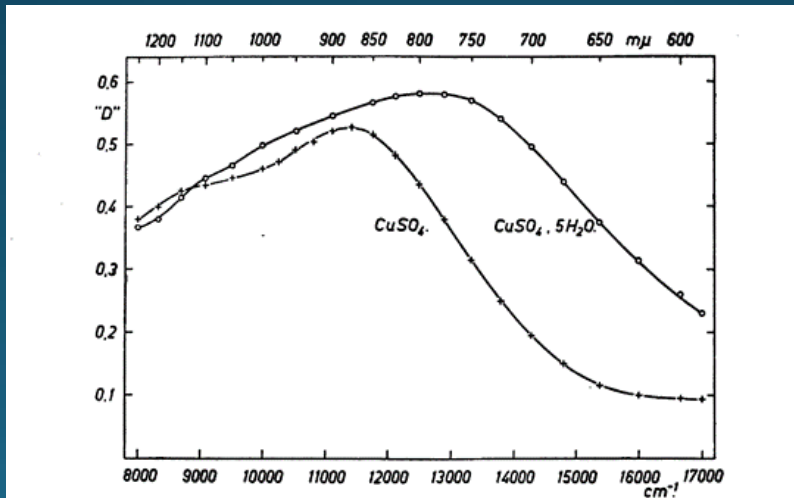
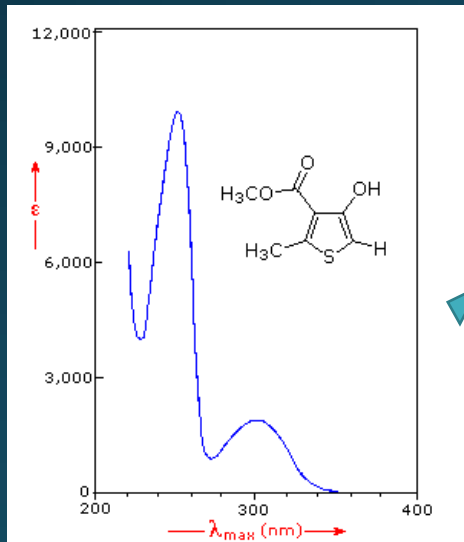
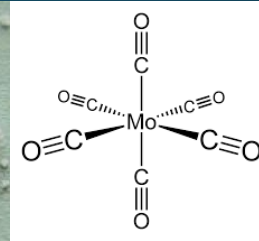


Fig. 5. Reflection spectra of cupric sulphate, anhydrous and pentahydrate. Measurements with the reflection spectrum attachment of the Beckman DU spectrophotometer by K. A. Simonsen (the optical density 'D' is only a relative measure for the light absorbed).

Absorbe en el IR





- Los compuestos incoloros (o “Blancos”) absorben luz de la región ultravioleta (o Infrarroja) y dejan pasar toda la luz visible, por eso se ven blancos.

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$  y  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$  son (casi) incoloros

- ¿Recuerdas las titulaciones con permanganato?
- $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$  (El color "desaparecía")
  
- ¿Cómo se explica esto?

# Intensidad de las bandas

- La intensidad de una banda está asociada con el número (o la fracción) de fotones que se absorben en una cantidad de muestra dada.
- La intensidad está relacionada con la PROBABILIDAD de que la molécula pase de un estado de  $\Psi_i$  a uno de  $\Psi_f$ , esta PROBABILIDAD es proporcional a la siguiente integral (donde  $\mu$  es el momento dipolar)

$$P \propto \int \Psi_i \mu \Psi_f$$

- El coeficiente de absorptividad  $\epsilon$ , es una medida experimental de esa probabilidad

# Las reglas de selección (IMPORTANTE)

- La mecánica cuántica predice que cuando la integral  $\int \Psi_i \mu \Psi_f = 0$  es decir, la transición está prohibida
- La regla más estricta: la del espín:
  - Una transición entre dos estados con diferente espín, está prohibida
  - Ejemplos:  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  y  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
  - $\uparrow \quad \uparrow$
  - $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$       ambos iones son  $d^5$  de alto espín; cualquier transición de los  $t_{2g}$  a los  $e_g$ , conlleva un cambio en el espín total (de  $5/2$  a  $3/2$ ); POR ESO SON INCOLOROS
- La segunda regla: la de la simetría
  - Una transición entre dos estados de la misma paridad, está prohibida
  - g-g o u-u están prohibidas

# Ejemplos de la regla de selección por espín

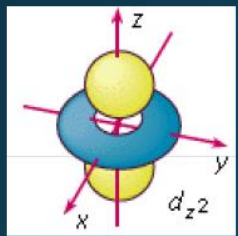
- Ejemplos:



- $\epsilon < 0.03$  !

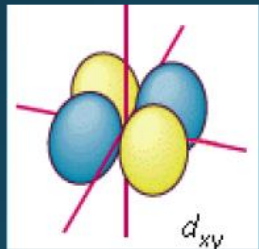
# Por simetría

- Una transición entre dos estados de la misma paridad, está prohibida
- g-g o u-u están prohibidas



eg

Ejemplo  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (azul)  
 $\epsilon = 20 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$



t2g

Azul de metileno  
 $\epsilon = 74,000 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$

En los iones de los metales de transición no están "del todo" prohibidas, puesto que vemos el color, pero el color es "pálido" comparado con el de muchos compuestos orgánicos por ejemplo.

# Ejemplo de una transición permitida por simetría

- Las transiciones entre estados de diferente simetría (g-u) Sí están permitidas

- Ej: etileno

- \_\_\_\_\_ LUMO (g)

- \_\_\_\_\_

- \_\_\_\_\_ HOMO (u)




$$\epsilon > 10,000 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$$

# ¿Hay transiciones permitidas (g-u) en los compuestos de coordinación?

- Sí, pero necesitamos la Teoría de O.M para entenderlas . . .
- Si las transiciones d-d (g-g) están prohibidas, ¿Por qué sí vemos de color los compuestos?



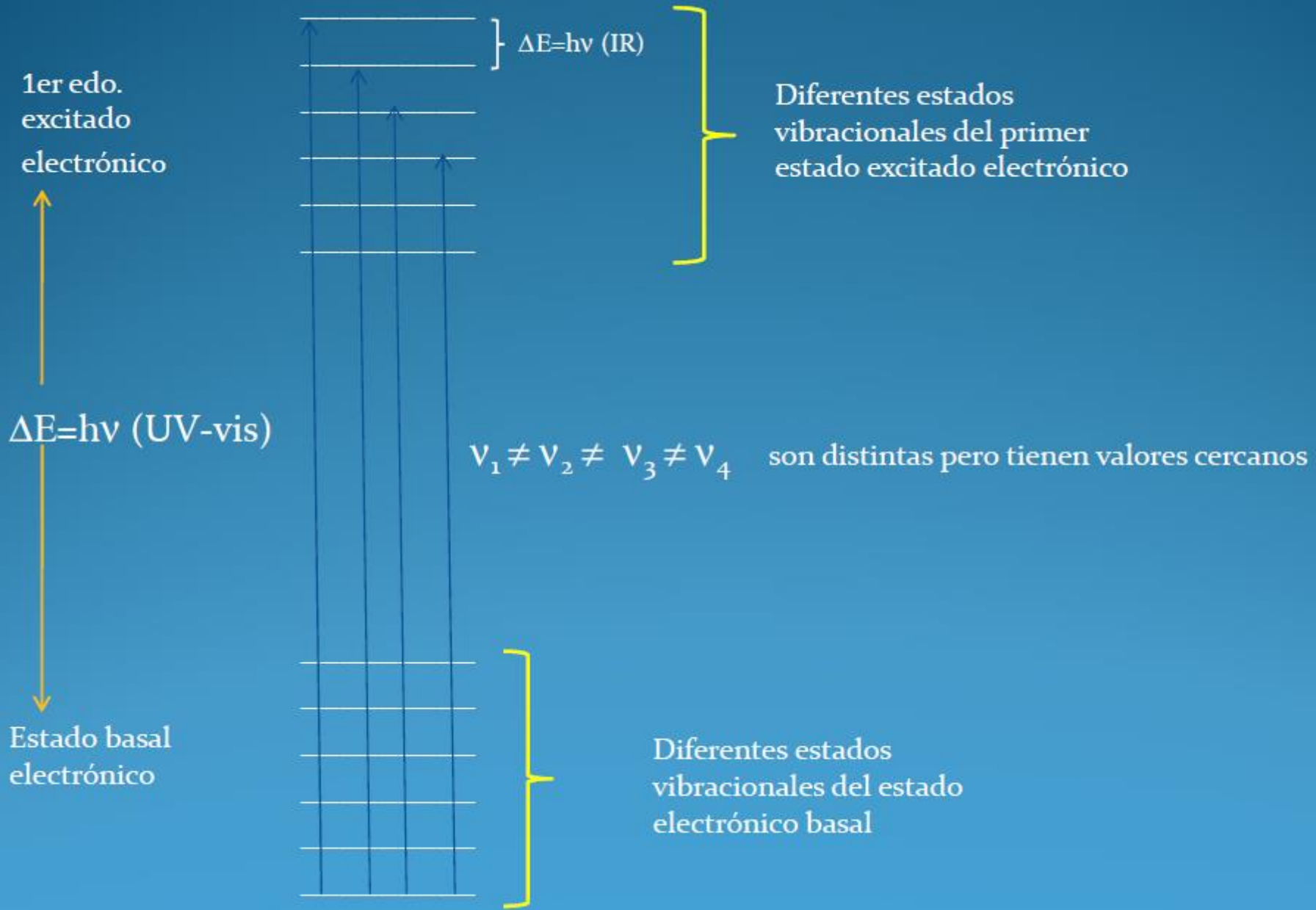
# Dos preguntas, una explicación

- Si las transiciones d-d (g-g) están prohibidas, ¿Por qué sí vemos de color los compuestos?
- ¿Por qué las bandas en los espectros electrónicos son tan anchas?
-  Los estados electrónicos y los estados vibracionales no se manifiestan por separado, sino que hay “acoplamiento vibrónico”.
- Es decir, la aproximación de Born-Oppenheimer es una aproximación

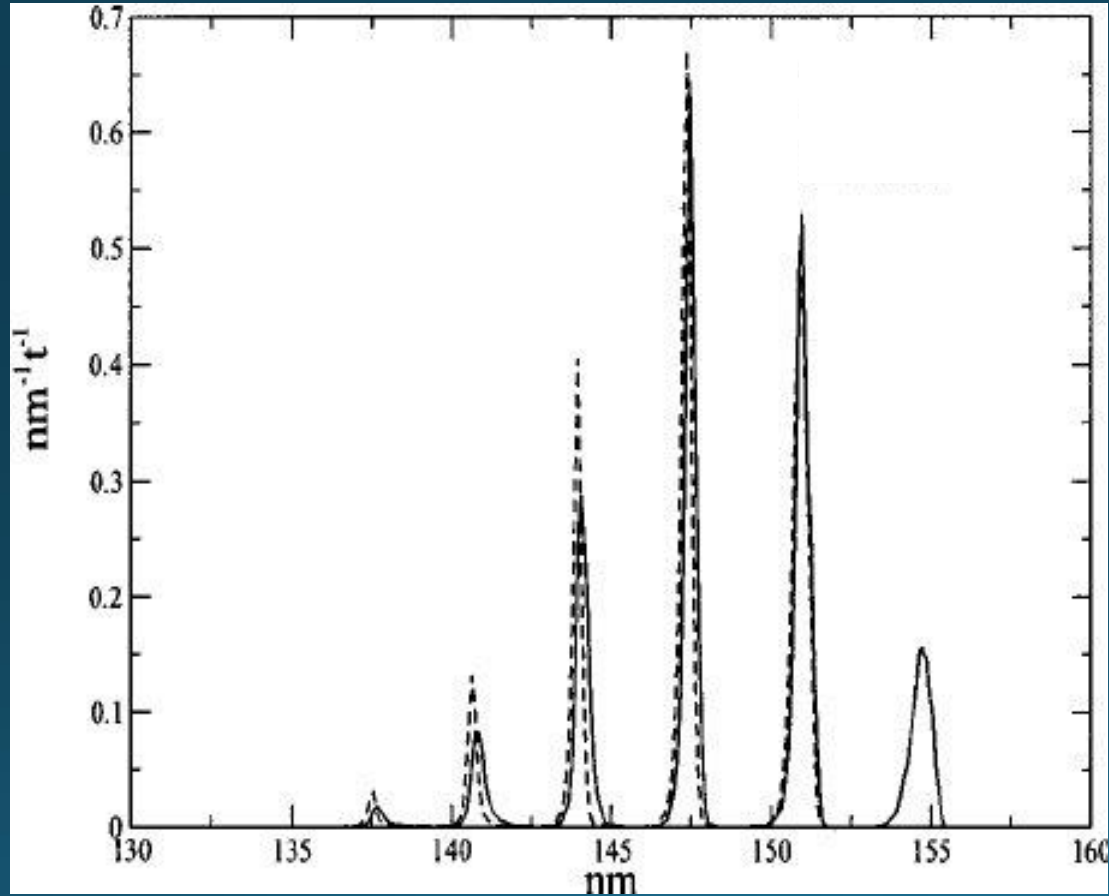
Estado basal electrónico:  $[ ] t_{2g}^n e_g^m$

1<sup>er</sup> Estado electrónico excitado:  $[ ] t_{2g}^{n-1} e_g^{m+1}$

Para cada estado electrónico hay muchos estados vibracionales



# Espectro "Vibrónico" del monóxido de carbono



THE JOURNAL OF CHEMICAL  
PHYSICS 122 , 124506, 2005

Solvated carbon monoxide,

Este “acoplamiento vibrónico” también explica que las transiciones d-d no estén “tan prohibidas”

$$\int \Psi_i \mu \Psi_f = 0$$

$$\Psi_i = \Psi_i^{\text{nucl}} \Psi_i^{\text{elec}} \quad \Psi_f = \Psi_f^{\text{nucl}} \Psi_f^{\text{elec}}$$

Tanto  $\Psi_i^{\text{nucl}}$  como  $\Psi_i^{\text{elec}}$  tienen propiedades de simetría (g, u)

El producto  $\Psi_i^{\text{nucl}} \Psi_i^{\text{elec}}$  puede ser g ó u

Por lo tanto la integral puede ser diferente de cero

