

Espectroscopía UV-Vis Parte 1 Términos Espectroscópicos

Como lo habíamos mencionado en clase, los compuestos de coordinación son coloridos debido a la absorción de radiación electromagnética en la región de lo que llamamos “luz visible” (longitudes de onda entre 450-800 nm).

¿Qué sucede cuando un compuesto absorbe energía de esta magnitud?

Como recordarás la radiación infrarroja, la luz visible, la ultravioleta, los rayos X y los rayos gamma tienen muy diversos efectos en la materia. ¿Puedes mencionar cuáles son?

(<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod3.html#c2>)

Cuando la radiación entre 200- 1000nm (aprox.) incide sobre la materia provoca lo que se conoce como “transiciones electrónicas” que no es otra cosa que un reacomodo de los electrones de un estado de baja energía a otro de mayor energía. Nuestros ojos solo perciben aquellas absorciones que ocurren entre 450-800 nm (lo que corresponde al espectro de “luz visible”).

Desafortunadamente para nosotros los químicos esta rama de la ciencia (la espectroscopía) ha sido desarrollada principalmente por los físicos cuyo lenguaje suele ser extremadamente oscuro y críptico (¡parecen alquimistas!) Así que requeriremos algo de introducción para poder entender con confianza la naturaleza de las transiciones observadas en los compuestos de coordinación.

Así, para poder saber cuántas y cuales transiciones electrónicas ocurren en un metal de transición debemos reconocer aquellos estados de menor energía y aquellos con mayor energía.

En términos de la mecánica cuántica (nuestro mejor modelo para describir a un átomo) ¿Cómo describimos a un electrón en un átomo?

https://www.angelo.edu/faculty/kboudrea/general/quantum_numbers/Quantum_Numbers.htm

Debes recordar que LA ENERGÍA para todo electrón en un átomo polieletrónico (es decir para todos aquellos diferentes al hidrógeno) se describe con 2 números cuánticos n y l .

Como sabrás l describe el **momento** angular de un electrón (ojo: el momento angular es una magnitud vectorial, lo cual nos traerá algunas complicaciones)

¿Cuántos posibles acomodos puede presentar un electrón en un orbital 3d?

¿Todos estos acomodos tienen la misma energía?

(La respuesta es: son 10 y sí, todos tienen la misma energía pues comparten el mismo valor de $n=3$ y $l=2$).

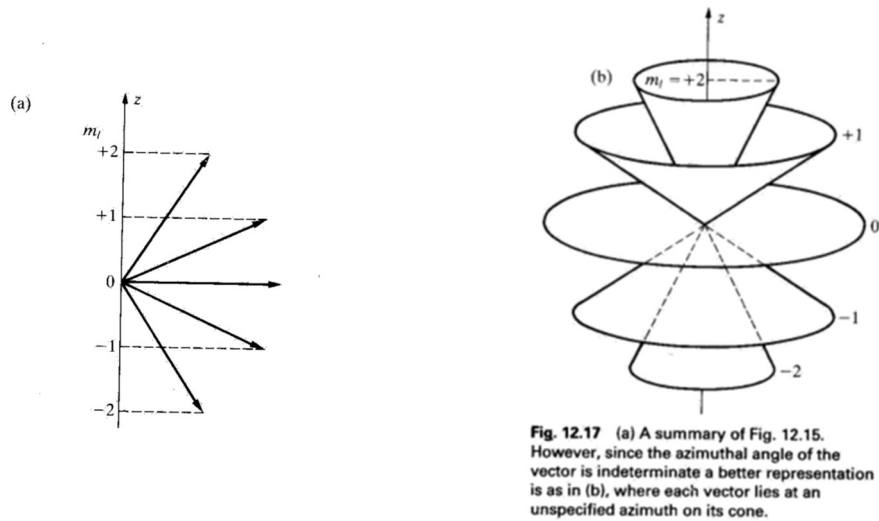
l como todo vector, puede ser descrito por la suma de sus componentes $l = l_x + l_y + l_z$

Donde la anterior es una suma vectorial (el momento angular es un vector!!) .

Resulta que tanto l_x como l_y están perfectamente indeterminados (no conocemos su valor) pero de l_z sí.

Resulta que el tercer número cuántico (que usualmente se le conoce simplemente como “ m ” aunque esto es incorrecto su nombre es: m_l) está asociado justamente este valor l_z la

componente en “z” del momento angular, que a su vez nos habla de las distintas orientaciones del vector “ ℓ ”) observa las siguientes figuras:



En la ilustración (a) observa que la flecha oscura (que representa a “ ℓ ”), tiene un valor constante (la norma del vector es igual para las 5 diferentes orientaciones permitidas) pero, por su orientación, el valor de m_l es distinto: +2, +1, 0, -1, -2.

La figura (b) ilustra que debido a que no conocemos con precisión ℓ_x y ℓ_y el vector momento angular (ℓ) tiene un valor indeterminado en los componentes (x, y) pero definida en el eje z, lo que puede representarse por los conos que cada valor de m_l genera alrededor del eje z.

Dado que la energía de un electrón solo depende de n y l, un electrón descrito por $n=3, l=2$ y $m_l=1$ (por ejemplo un electrón en el orbital $3d_{x^2-y^2}$) tiene exactamente la misma energía que un electrón en un orbital descrito por $n=3, l=2$ y $m_l=0$ (por ejemplo un electrón en el orbital $3d_{z^2}$).

Sin embargo en presencia de un campo magnético su energía es distinta ¿Por qué? (a esto se le conoce como el efecto Zeeman, en honor al físico holandés que lo estudió)

<http://www.pas.rochester.edu/~blackman/ast104/zeeman-split.html>

Una pequeña analogía para explicarlo: Imagina que tienes un imán muy poderoso en la mano (solo uno) ¿dará lo mismo cualquier posición en la que lo coloques? Pues claro que sí pues un imán solito no tiene nadie con quien interactuar...

¿Qué pasa si a este imán lo colocamos cerca de otro más potente? Pues claramente habrá unas orientaciones que energéticamente serán distintas de las otras... (Cuando el imán es atraído o repelido por el campo del otro imán)

Lo mismo sucede con el momento angular electrónico (el electrón genera un campo magnético por el simple hecho de ser una partícula cargada en movimiento) este momento magnético dependiendo de su orientación interacciona de forma diferente con un campo magnético externo y por lo tanto cada una de estas orientaciones tendrá una diferente energía SOLO cuando interactúa con un campo magnético (o eléctrico) externo (de ahí el nombre de número cuántico magnético, pues su presencia se evidencia con un campo magnético).

Quizá te preguntes ¿y todo este rollo que tiene que ver con la espectroscopía y las transiciones electrónicas?

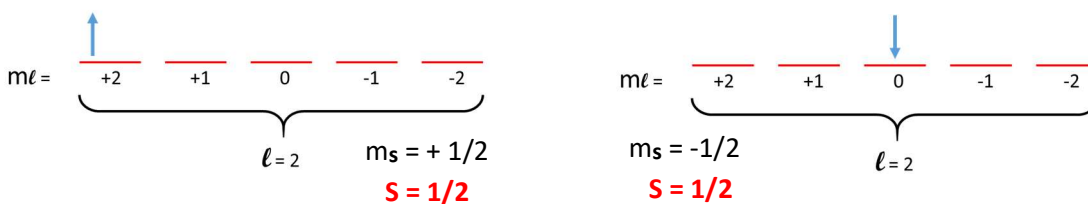
Resulta que la energía de los distintos estados electrónicos tiene mucho (o todo) que ver con el momento angular del electrón, del cual solo conocemos la norma del vector, pues está asociado al valor de ℓ . Para inferir el valor del momento angular lo haremos usando la variable que sí conocemos con precisión que es la componente en "z" de ese vector que se asocia al valor de m_ℓ .

Para concluir esta introducción solo requerimos tomar en cuenta otra magnitud que contribuye al momento angular total del sistema, este es el espín electrónico. El espín no es otra cosa que el momento angular intrínseco del electrón (independientemente del orbital en el que se encuentre)

El momento de espín (\mathbf{s}) tiene las mismas características que el momento angular (ℓ): es un vector cuyas dos componentes s_x y s_y son indeterminadas, pero conocemos con precisión la componente s_z : este valor puede ser $+1/2$ o $-1/2$ y en analogía a m_ℓ a este debe llamársele m_s , aunque es común referirse a él como \mathbf{s} , lo cual genera mucha confusión sobre todo en ESTE tema!

s está relacionado con el valor del vector momento angular de espín y siempre es positivo, mientras que m_s se refiere a la orientación de este vector sobre el eje z y puede ser positivo o negativo (que suele representarse con flechas \uparrow o \downarrow).

Recuerdas que anteriormente habíamos encontrado que una configuración d^1 puede escribirse de 10 distintas maneras:



Cada una de estas formas tiene una combinación particular m_ℓ, m_s , pero todas tienen la misma energía. A cada una de estas combinaciones ($\mathbf{M}_L, \mathbf{M}_S$) (en este caso $m_\ell = \mathbf{M}_L$ y $m_s = \mathbf{M}_S$, más adelante está la explicación) se les conoce como **microestados**, y cada una de ellas describe una distribución electrónica particular, (que pueden o no tener la misma energía como veremos más adelante), en este caso sucede que los 10 microestados tienen la misma energía.

En el ejemplo anterior todos los microestados que podemos escribir para d^1 tienen el mismo valor de ℓ ($= 2$) y s ($= 1/2$) y consecuentemente tienen la misma energía. A esta colección de microestados que comparten el mismo valor del momento angular orbital y momento angular de espín se les conoce como **términos espectrocópicos**.

En este caso, a este conjunto de diez microestados se les agrupa en un término espectrocópico denominado 2D ("doblete D") La letra D es en analogía a los orbitales que tienen un momento angular $\ell=2$, y la degeneración del momento angular orbital es de 5 pues tiene 5 posibles orientaciones (desde $+2$ a -2) el número 2 (doblete) corresponde a lo que se conoce como la multiplicidad de espín, que indica el número de orientaciones posibles para el momento angular de espín en este caso son 2: $+1/2$ y $-1/2$.

La multiplicidad de espín se calcula fácilmente a partir del momento angular de espín (ojo: se usa \mathbf{S} y no \mathbf{M}_s) pues: Multiplicidad $= 2\mathbf{S} + 1$ En este caso: $2(1/2) + 1 = 2$

El número de microestados contenidos en un término se obtiene de multiplicar la degeneración del momento angular orbital por la degeneración del momento angular de espín, en este caso:

$${}^2D : 5(\text{orbital}) \times 2(\text{espín}) = 10 \text{ microestados}$$

En este punto es importante mencionar que hay dos posibles modelos para estimar la energía de los microestados, o lo que es lo mismo, estimar el momento angular total:

El primero (y más simple) que es el que abordamos anteriormente (en el caso d^1) considera inicialmente la interacción $\ell \leftrightarrow \ell$ independiente de la interacción $s \leftrightarrow s$. De esta forma calculamos por un lado el momento angular **orbital total** (L) y por otro el momento angular de **espín total** (S). (A este modelo se le conoce como L-S). Posteriormente, en algunos casos es necesario considerar la interacción entre ambos vectores $L \leftrightarrow S$ lo que describe entonces al sistema empleando un nuevo vector de **momento angular total** (J) (no es momento orbital ni de espín sino el resultado de la interacción de ambos)

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_\(McQuarrie_and_Simon\)/08%3A_Multielectron_Atoms/8.09%3A_The_Allowed_Values_of_J_-_the_Total_Angular_Momentum_Quantum_Number](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Physical_Chemistry_(McQuarrie_and_Simon)/08%3A_Multielectron_Atoms/8.09%3A_The_Allowed_Values_of_J_-_the_Total_Angular_Momentum_Quantum_Number)

Hay otra aproximación (más complicada) que considera primero calcular la interacción $\ell \leftrightarrow s$ de cada electrón (que genera un vector j para cada electrón) para entonces calcular el momento angular total como la suma de estos momentos angulares monoeléctricos. $J = j_1 + j_2 + j_3$ etc.

Este segundo modelo se conoce como de acoplamiento espín-órbita y es el que se utiliza para describir correctamente las transiciones electrónicas de los metales de la 2ª y 3ª serie de transición, así como las de los lantanoides y actinoides. (pero no abordaremos este modelo en este curso).

La siguiente tabla espero ayude a organizar la información que he tratado de presentar:

	Momento angular orbital	Momento angular de espín	Componente en z del momento orbital	Componente en z del momento de espín	momento angular total
De un electrón	ℓ	s	m_ℓ	m_s	j
De un sistema polielectrónico	L	S	M_L	M_S	J

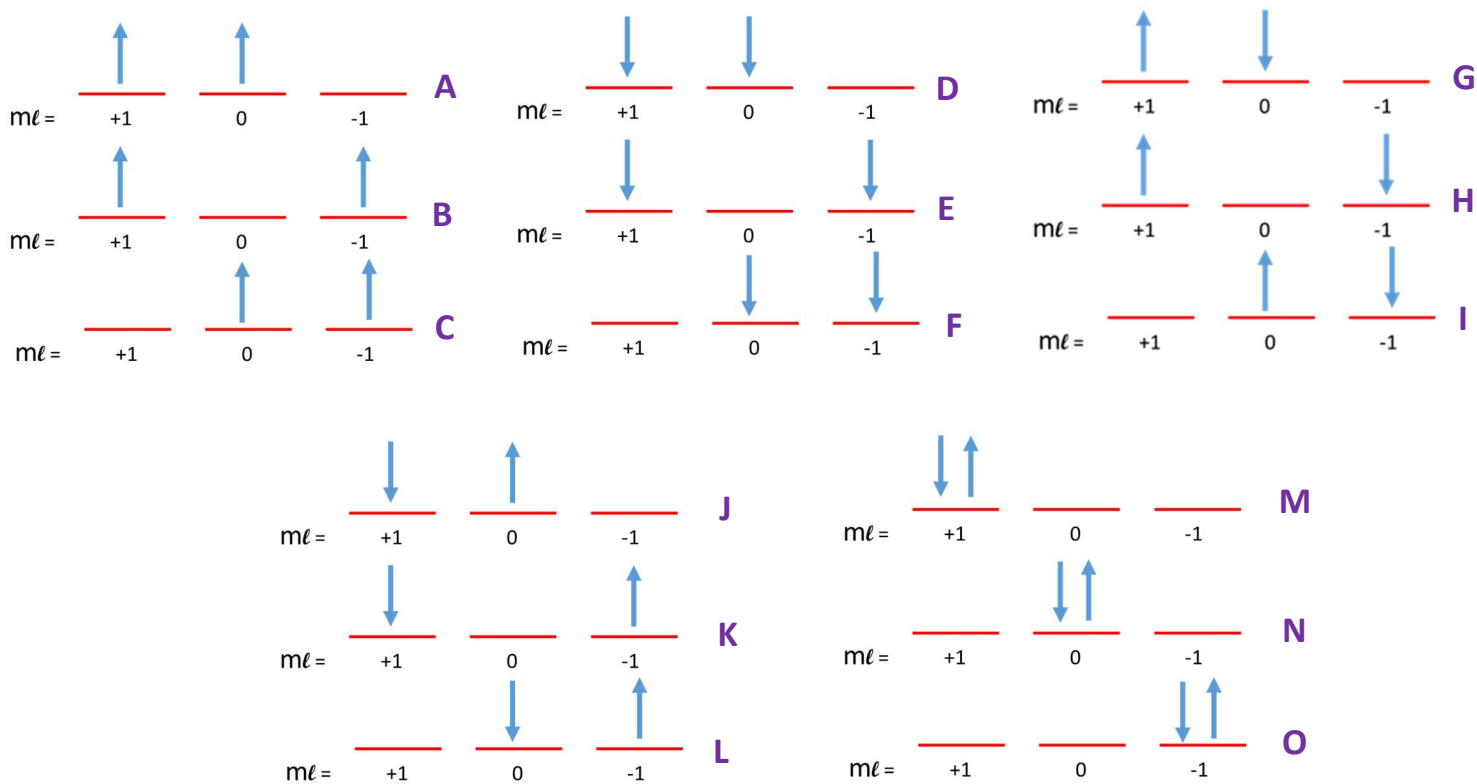
Donde:

$$L = \ell_1 + \ell_2 + \ell_3 \text{ etc} \quad S = s_1 + s_2 + s_3 \text{ etc} \quad M_L = m_{\ell 1} + m_{\ell 2} + m_{\ell 3} + \text{etc} \quad M_S = m_{s1} + m_{s2} + m_{s3} + \text{etc}$$

Las anteriores son todas sumas vectoriales.

El caso de dos electrones con $\ell = 1$, por ejemplo en una configuración $2p^2$ permitirá ilustrar mejor cada uno de los puntos anteriores.

Para p^2 hay 15 distintas formas de escribir esta configuración:



En el caso de dos o más electrones, la energía de cada configuración depende del momento angular orbital TOTAL (L) y del momento angular de espín total (S), en ambos casos estos valores son resultado de la interacción entre los momentos angulares de cada electrón, en nuestro caso:

$$L = l_1 + l_2 \quad \text{y} \quad S = s_1 + s_2 \quad \dots\dots(1)$$

Una precisión importante: esto también se aplica en el caso de un solo electrón (como en el caso de la configuración d^1 de la que hablamos anteriormente), En ese caso $L = l_1 = 2$ y $S = s_1 = 1/2$ por lo que anteriormente no fue necesario hacer esta precisión.

El problema de las sumas ilustradas en (1) es que ambas son vectoriales y debido a que desconocemos los componentes (x,y) tanto del momento angular orbital como del momento angular de espín esta suma no puede evaluarse directamente.

Aquí es donde es muy importante conocer m_l y m_s pues estas contribuciones si pueden sumarse directamente (dos vectores colineales se suman como escalares).

Considera cada una de las configuraciones electrónicas ilustradas anteriormente (**A** y **O**):

En **A** : $M_L = m_{l1} + m_{l2} = +1 + 0 = +1$ y $M_S = m_{s1} + m_{s2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$

En **O** : $M_L = m_{l1} + m_{l2} = -1 - 1 = -2$ y $M_S = m_{s1} + m_{s2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$

De esta forma podemos llenar la siguiente tabla:

	M_L	M_S		M_L	M_S		M_L	M_S
A	1	1	F	-1	-1	K	0	0
B	0	1	G	1	0	L	-1	0
C	-1	1	H	0	0	M	2	0
D	1	-1	I	-1	0	N	0	0
E	0	-1	J	1	0	O	-2	0

Los valores de M_L en M y O (+2 y -2) nos indican que estos microestados están caracterizados por un vector $L = 2$ tal que su proyecciones en el eje Z serán +2, +1, 0, -1, -2 (en todos estos el valor de $L = 2$), además comparten el valor de $M_S = 0$ lo que indica que $S = 0$ (en ambos casos inferimos el valor del vector a través de la proyección en Z del mismo)

Por lo tanto podemos agrupar 5 microestados que cumplen con estas características (M y O seguro y seleccionamos a N, L, J). De los microestados N, L, J no podemos saber si $L = 2$ pero no es importante, podrían igual ser K, I, G que también cumplen con $M_L = +1, 0$ y -1 y $M_S = 0$. Lo importante es que seguro es alguno de ellos y debemos considerar a cualquiera de estos dos grupos como parte de este conjunto de microestados con $L=2$.

Por su multiplicidad orbital (de +2 a -2) y su multiplicidad de espín = $2(0) + 1 = 1$ el término que los agrupa es: 1D (singulete D).

De los 15 microestados quedan entonces 10. Los microestados A, B y C nos indican que la magnitud del vector $L = 1$ (con tres orientaciones $M_L = 1, 0, -1$) cuyo valor del Vector $S = 1$ ($M_S = 1$). De la misma forma D, E y F también tienen $L = 1$ y $S = 1$ (en este caso $M_S = -1$). Necesariamente deben existir otros tres microestados con $L = 1$ y $S = 1$ en donde $M_S = 0$. La proyección en Z de S es de cero pero $S = 1$. Como estos nueve microestados comparten $L = 1$ y $S = 1$ se agrupan en un término: 3P (triplete P). Nota que en este caso la multiplicidad de espín es: $2S + 1 = 2(1) + 1 = 3$.

En este término (3P) agruparemos a A, B, C, D, E, F, G, H, I. De nuevo podemos escoger a H o K como parte de este grupo (solo uno de ellos) pero no es importante. De esta forma solo queda un microestado (K) cuyo $M_L = 0$ y $M_S = 0$ por lo que $L = 0$ y $S = 0$ este término que contiene un único microestado cuya multiplicidad de espín es solo 1 (solo presenta una orientación posible) se le denomina 1S : (singulete S)

De esta forma los 15 microestados que son posibles para una configuración p^2 pueden ser agrupados en 3 términos espectroscópicos:

1D : 5 microestados cada uno con $L = 2$ y $S = 0$

3P : 9 microestados cada uno con $L = 1$ y $S = 1$

1S : 1 microestado con $L = 0$ y $S = 0$

Tarea:

Considera una configuración $3d^2$. Genera todos los microestados de esta configuración y analiza el valor de M_L y M_S de cada uno y agrupa estos microestados en los términos espectroscópicos correspondientes. (ojo: esta configuración genera 45 microestados que se agrupan en 5 términos espectroscópicos).

La siguiente tabla puede ayudarte con el nombre y multiplicidad de los términos espectroscópicos:

L :	0	1	2	3	4	5	6
Termino	S	P	D	F	G	H	I

S	1/2	1	3/2	2	5/2
Multiplicidad	1	3	4	5	6
	SINGULETE	TRIPLETE	CUARTETO	quintuplete	sextuplete