

Espectroscopía UV-Vis Términos Espectroscópicos (Parte 2)

Si todo salió bien en tu tarea, los 45 microestados posibles para una configuración d^2 pueden ser agrupados en los siguientes términos espectroscópicos:

3F : (triplete F): que agrupa a 21 microestados, todos ellos con $L=3$ y $S=1$ ($M_L +3$ a -3) $M_S (+1$ a $-1)$

(7 orientaciones del vector L (de +3 a -3) x multiplicidad de espín 3: $7 \times 3 = 21$ microestados)

3P : (Triplete P): que agrupa a 9 microestados, todos ellos con $L=1$ y $S=1$ ($M_L +1$ a -1) $M_S (+1$ a $-1)$

1G : (singulete G): que agrupa a 9 microestados, todos ellos con $L=4$ y $S=0$ ($M_L +4$ a -4) ($M_S =0$)

1D : (singulete D): que agrupa a 5 microestados, todos ellos con $L=2$ y $S=0$ ($M_L +2$ a -2) ($M_S =0$)

1S : (singulete S): que contiene solo 1 microestado con $L=0$ y $S=0$ ($M_L = 0, M_S =0$)

(¿TIENES DUADAS? ¿NO TE SALIÓ? ¡MANDAME UN CORREO Y TE EXPLICO!)

Estos términos espectroscópicos son los que presenta lo que llamamos un **ion libre**. Esto significa que en su cálculo lo único que consideramos es la interacción de los electrones de valencia entre ellos, no hay ninguna otra interacción. Esto se complicará un poco (no mucho) cuando se considere que sucede con estos términos cuando existe la interacción metal-ligante.

Cuando un ion libre absorbe energía en la región uv-vis, provoca una transición electrónica del término de más baja energía a uno de mayor energía (las transiciones se asignan a transiciones entre términos espectroscópicos NO entre microestados).

¿Cómo es esto? Lo que podemos saber con precisión es cuál es el término de más baja energía (que puede contener muchos microestados). También podemos saber cuáles son los términos espectroscópicos que permiten estas transiciones electrónicas, pero no sabemos con precisión que microestados están contenidos en el ¿o sí?

El término espectroscópico de más baja energía está determinado por las reglas de Hund (llamadas así en honor de su autor Frederick Hund, quien hizo los cálculos correspondientes y entonces le creemos!) Estas reglas establecen que el término con el mayor momento angular de espín (S) (o lo que es lo mismo, aquel que presente mayor multiplicidad de espín) es el de menor energía. En nuestro caso tenemos dos candidatos 3P y 3F en ambos $S=1$ ambos términos son tripletes.

De entre estos términos, aquél con el mayor valor de momento angular orbital será de menor energía, en nuestro caso en 3P $L=1$ y en 3F $L=3$, por lo que éste último es el término fundamental (el de menor energía)

Hay una tercera regla que se utiliza cuando se calcula la interacción L-S (es decir \mathbf{J} o el momento angular total) pero no la necesitaremos.

Las transiciones electrónicas ocurrirán de forma importante (esto es: se dice que están permitidas) cuando $\Delta S = 0$. Esto significa que el valor de S del término fundamental es el mismo que el de

término del estado excitado. Esta regla usualmente se expresa como: la multiplicidad de espín del estado basal debe ser igual a la del estado excitado.

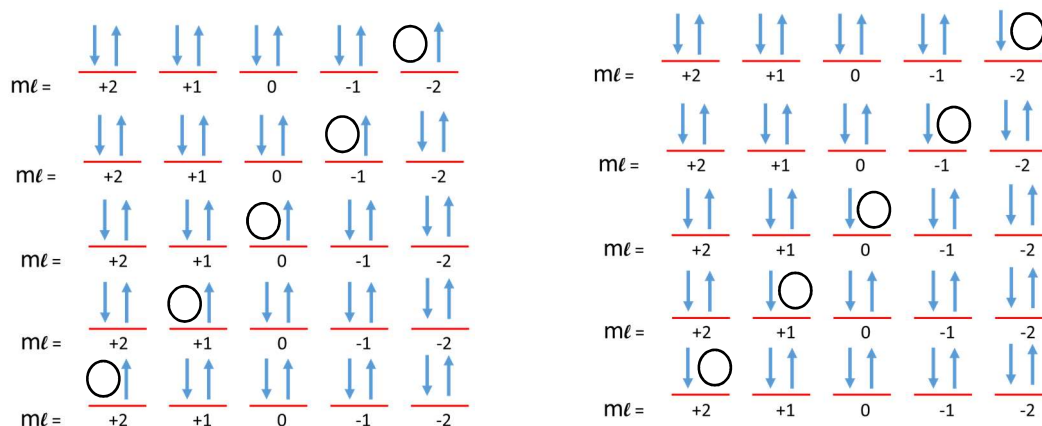
Considerando los términos del ion libre para d^2 esto solo nos deja una transición posible ${}^3P \leftarrow {}^3F$ (si, los espectroscopistas las escriben al revés, yo no tengo la culpa!)

Un comentario al respecto: se llama transición permitida a aquella que es altamente probable que ocurra y prohibida a aquella que tiene muy poca probabilidad de ocurrir. La probabilidad de una transición se ve reflejada experimentalmente en la intensidad de la absorción, o lo que es lo mismo en su coeficiente de extinción molar (ϵ).

O sea que las transiciones: ${}^1S \leftarrow {}^3F$, ${}^1D \leftarrow {}^3F$ y ${}^1G \leftarrow {}^3F$ se dice que están prohibidas por espín y su intensidad es sumamente baja en comparación con la ${}^3P \leftarrow {}^3F$ por lo que no se detectan en el espectro.

Ahora que ya sabes cómo generar los términos espectroscópicos, te invito a generar los que se generan de una configuración d^9 .

Bueno mejor analiza los siguientes microestados:



Como podrás darte cuenta en todos ellos $M_S =$ puede ser $+1/2$ o $-1/2$ y M_L tiene valores que van de $+2$ a -2 . Este conjunto de microestados se agrupan en un término 2D idéntico al que se genera con d^1 (bueno más adelante notaremos que en realidad hay pequeñas diferencias).

En el caso de d^1 acomodamos 1 electrón en 5 orbitales, en el caso de d^9 acomodamos un hueco en 5 orbitales, el resultado es esencialmente el mismo: d^1 y d^9 están relacionados.

Esta relación electrón –hueco se extiende a las otras configuraciones d^n , por lo que podemos establecer las siguientes relaciones: d^1 - d^9 , d^2 - d^8 , d^3 - d^7 , d^4 - d^6 , con d^5 sin relación con alguna otra configuración.

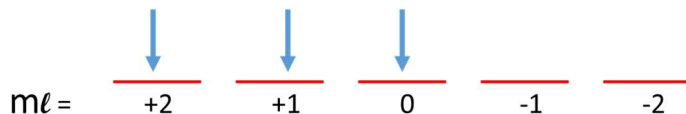
O sea que la configuración d^8 también genera los términos 3F , 3P , 1S , 1D , 1G , con 3F como el término de más baja energía y la transición ${}^3P \leftarrow {}^3F$ como la única permitida por espín.

Para las otras configuraciones podríamos hacer el procedimiento que realizamos para d^2 , en el que generamos 45 microestados (mismos que se generan par d^8). Sin embargo para las otras configuraciones el proceso es más laborioso:

Número de microestados	Configuración electrónica									
	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
	10	45	120	210	252	210	120	45	10	1

Por supuesto, lo que nos interesa son los términos espectroscópicos en los que estos microestados se agrupan y desde luego de éstos, aquel que sea de menor energía.

Afortunadamente generar el término de menor energía es muy fácil, pues siguiendo las reglas de Hund solo tenemos que acomodar a los electrones tal que la S resultante sea máxima (o sea con los electrones desapareados) y que la L sea máxima, por ejemplo para d^3 :



Para este microestado $M_L = +3$ y $M_S = -3/2$

De estos valores sabemos que el valor de L para este microestado es $L = 3$ (cuyas orientaciones son $M_L = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$) y $S = 3/2$ (que presenta 4 orientaciones: $M_S = +3/2, +1/2, -1/2, -3/2$)

Estos valores de L y S corresponden a un término 4F . El microestado que dibujamos corresponde a uno de los 28 microestados contenidos en 4F .

Ejercicio:

Genera el término de más baja energía para las siguientes configuraciones electrónicas: d^4 , d^6 y $3f$.

En el caso de d^3 (y de d^7) los términos que agrupan a los 120 microestados son:

$${}^2P, {}^2D, {}^2D, {}^2F, {}^2G, {}^2H, {}^4P, {}^4F$$

El término 2D aparece dos veces.

Ejercicio:

Calcula el número de microestados que contiene cada uno de los términos anteriores y corrobora que la suma de estos es 120.

Claramente el caso de d^3 y d^7 es semejante al d^2 y d^8 pues en estos (d^3 y d^7) el término de más baja es 4F y solo aparece un término con la misma multiplicidad de espín del estado basal, en este caso 4P , por lo que en el ion libre solo tenemos una transición esperada: ${}^4P \leftarrow {}^4F$

Ahora que ya sabemos: ¿Qué es un término espectroscópico? ¿Cuándo se espera una transición electrónica? ¿Cómo se relaciona el coeficiente de absorción con la probabilidad de una transición?

Nos falta abordar el plato fuerte: ¿Que sucede con estos microestados cuando interactúa un ion metálico con los ligandos?.....

Esto lo abordaremos en la siguiente lectura.... Estén pendientes.....