

Lectura 3

Espectroscopía UV-Vis.

Efecto del campo en la energía de los términos espectroscópicos

Las diferentes configuraciones electrónicas d^n , generan los siguientes términos espectroscópicos:

Configuración electrónica	Términos espectroscópicos del ion libre	No de microestados totales
d^1, d^9	2D	10
d^2, d^8	$^1S, ^1D, ^1G, ^3P, ^3F$	45
d^3, d^7	$^2P, (2)^2D, ^2F, ^2G, ^2H, ^4P, ^4F$	120
d^4, d^6	$(2)^1S, (s)^1D, ^1F, (2)^1G, ^1I, (2)^3P, ^3D, (2)^3F, ^3G, ^3H, ^5D$	210
d^5	$^2S, ^2P, (3)^2D, (2)^2F, (2)^2G, ^2H, ^2I, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^6S$	252
d^{10}	1S	1

Los paréntesis indican que esa representación aparece más de una vez

El estado fundamental de cada configuración se resalta en rojo y el estado excitado con la misma multiplicidad de espín en azul

Como vimos anteriormente los términos más importantes son los fundamentales (o de más baja energía) y cualquier otro que presente la misma multiplicidad de espín.

O sea que en nuestro análisis de los espectros UV-Vis solo nos preocuparán por lo pronto muy pocos términos para cada configuración electrónica:

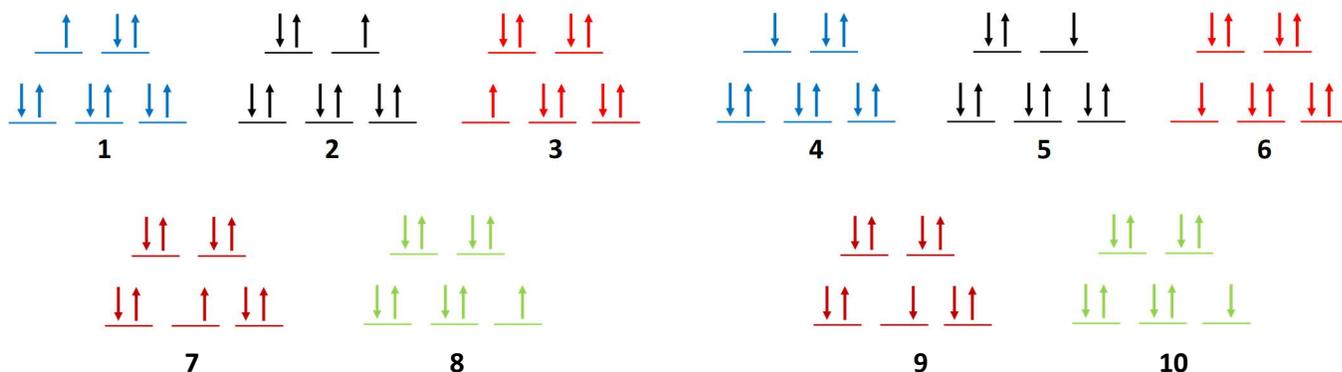
Para d^1, d^9 : 2D , para d^2, d^8 : 3F y 3P , para d^3, d^7 : 4F y 4P , d^4, d^6 : 5D , y para d^5 : 6S , y para d^{10} : 1S .

En el análisis que hicimos recientemente consideramos que todos los orbitales d tenían la misma energía. Los términos espectroscópicos surgen simplemente de la interacción entre los electrones alojados en estos orbitales y reconocemos que no da lo mismo colocarlos en cualquier orbital pues la interacción es distinta dependiendo de su orientación.

Ahora la pregunta importante: que sucede con estos microestados (y consecuentemente con los términos espectroscópicos) cuando un ion metálico está inmerso en el campo eléctrico que ejercen los ligantes?

El caso más sencillo de analizar es por supuesto el de d^1 y d^9 .

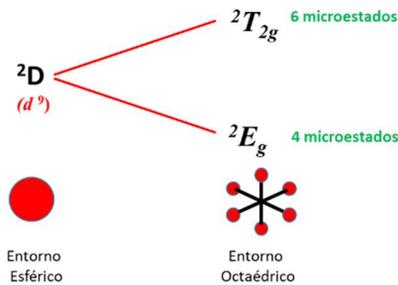
Considera los siguientes microestados de d^9 en un entorno octaédrico:



Para el ion libre (sin interacción con el entorno) los 10 microestados tienen la misma energía (por eso se agrupan en un 2D) pero esto claramente no sucede cuando el ion interactúa con los ligantes en un entorno octaédrico. ¿Cuáles microestados consideras que son de menor energía? ¿Cuáles de mayor?

Espero sea claro que los microestados **1, 2, 4 y 5** son de menor energía que los microestados: **3, 6, 7, 8, 9 y 10**.

Así en un entorno octaédrico los 10 microestados degenerados del término 2D pierden su degeneración y se dividen en 4 microestados de baja energía y 6 de alta energía:



Aquí es donde el asunto se vuelve un tanto enredado: Nota como el nombre de los términos cambia, (tiene que hacerlo) pues ahora su nombre no se relaciona al valor del momento angular, (D) sino mas bien a las propiedades de simetría de ese término. ¿los términos tienen simetría? Pues si, nosotros representamos las funciones de onda con flechitas rayas y dibujos, pero son funciones matemáticas que dependen de coordenadas espaciales (x,y,z) (o r, θ , Φ si lo prefieres), que al aplicar las operaciones de simetría del octaedro se transforman.

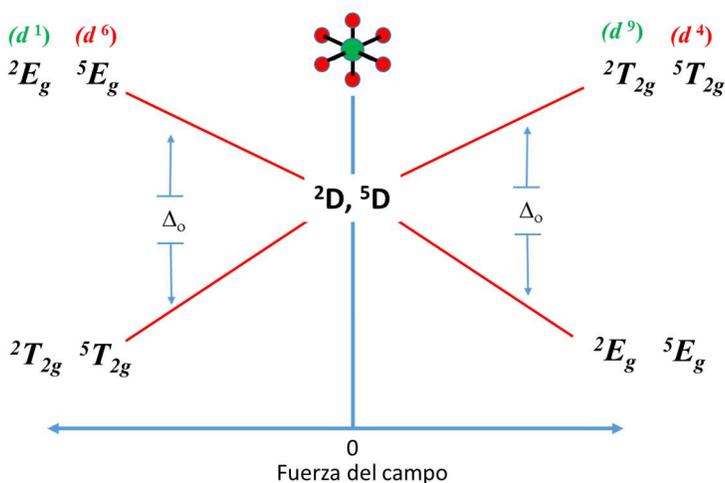
Los nombres que reciben son semejantes a los que usamos para los orbitales (que también son funciones matemáticas con ciertas propiedades de simetría), pero hay dos pequeñas diferencias:

Usamos letras mayúsculas cuando nos referimos a los términos espectroscópicos y minúsculas para los orbitales d . Adicionalmente observa que la multiplicidad de espín se mantiene.

Ahora debe ser claro que en el caso de un ion d^9 esperamos una sola transición electrónica pero esta ocurre entre los términos espectroscópicos y no entre los orbitales: ${}^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$.

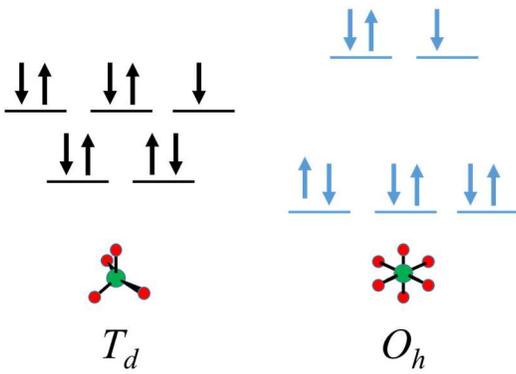
¿Qué podemos esperar para el caso d^1 ? Si dibujas cada uno de los microestados considerando el desdoblamiento de los orbitales d en un entorno octaédrico, podrás llegar a la conclusión de que en este caso tendrás 6 microestados de baja energía y 4 de alta energía, en este caso también ocurre solo una transición electrónica pero en este caso el estado basal y excitado son inversos a lo que se observa en el caso de d^9 . Para d^1 la transición corresponde a: ${}^2E_g \leftarrow {}^2T_{2g}$.

¿Qué podemos esperar para los casos d^4 y d^6 ? En estas configuraciones el término espectroscópico fundamental es un 5D , por lo que en términos de la pérdida de la degeneración (su desdoblamiento) en un entorno octaédrico podríamos esperar un comportamiento semejante a d^1 y d^9 :



De hecho todas estas configuraciones pueden resumirse en un diagrama (llamado diagrama de Orgel) en el que se representa la separación de estos términos espectroscópicos a medida que se incrementa la fuerza del campo octaédrico.

En todas estas configuraciones solo se espera una transición cuya energía puede asociarse directamente a la magnitud de Δ_o (El desdoblamiento del campo octaédrico O_h)

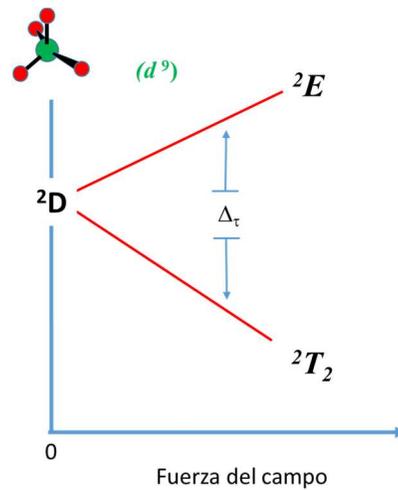


Otro caso muy sencillo de analizar es el de la geometría tetraédrica (T_d), ¿recuerdas cual era el desdoblamiento de los orbitales d en ese entorno?

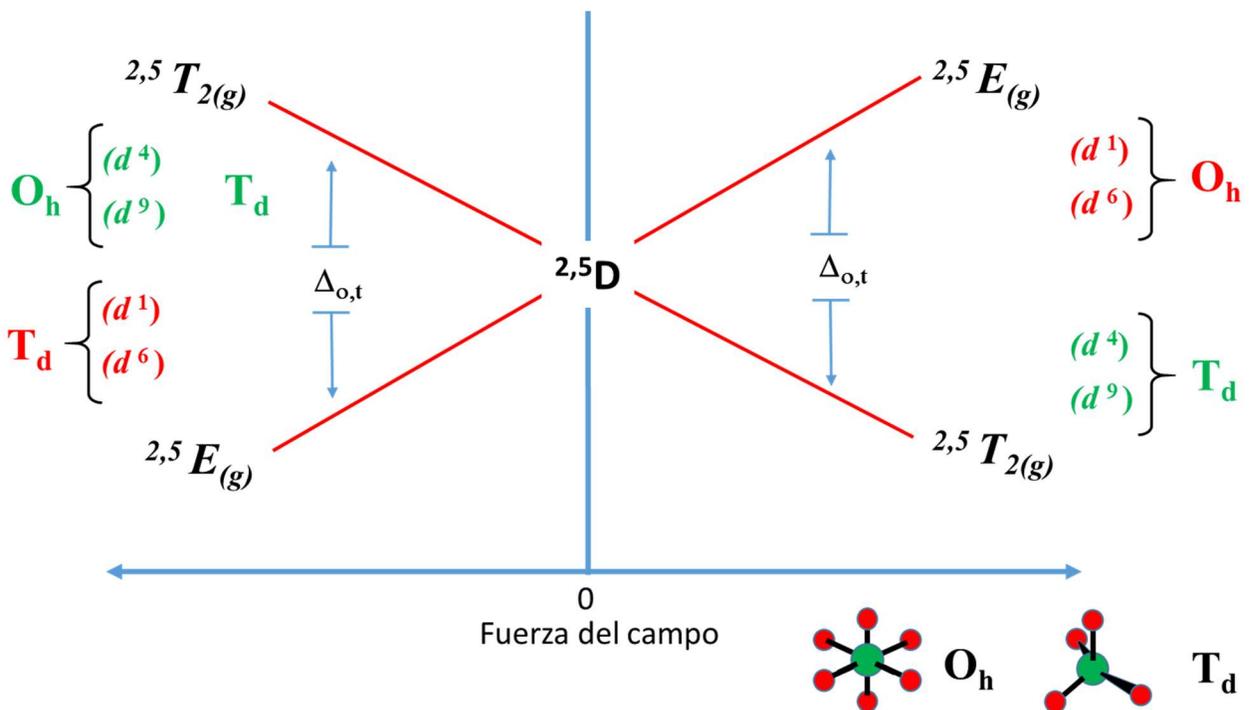
En el caso de la configuración d^9 que se ilustra a la izquierda, debe ser claro que de los 10 microestados que genera esta configuración, en esta geometría 6 de ellos serán de baja energía y 4 microestados serán de mayor energía. En ambos casos la multiplicidad de espín sigue siendo un doblete.

Como notarás el nombre de los términos espectroscópicos cambia un poco (desaparece el subíndice "g").

Recordarás que los nombres de los términos están ligados a la simetría del compuesto de coordinación (lo mismo sucede con el nombre que le asociamos a los orbitales d). Adicionalmente, podemos esperar que suceda lo mismo en el caso de la configuración d^1 pero como sucedió en el caso anterior, la energía de los términos se encuentra invertida por lo que en este caso la transición que ocurre es: ${}^2T_2 \leftarrow {}^2E$.



Como el término 5D que generan las configuraciones d^4 y d^6 , cuando consideramos la geometría tetraédrica, también sufrirá el mismo comportamiento inverso al observado en el octaedro, suele representarse a los términos espectroscópicos que generan estas 4 configuraciones (d^1 , d^4 , d^6 y d^9) en estos dos entornos (octaédrico y tetraédrico) en un mismo diagrama. Como lo hemos construido paso a paso espero no resulte muy confuso:



El caso de las configuraciones d^2 , d^3 , d^7 y d^8 es un poco más complicado, así que lo abordaremos en la siguiente lectura.

¿DUDAS?

No olvides que estaré siempre disponible en el correo:

amarin.fq@gmail.com