

Antes de comenzar la lectura debo hacer una importante corrección a un error que aparece en la Lectura 1. Cometí un error importante en la multiplicidad de espín, la tabla dice:

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

Y debe decir:

S	0	1/2	1	3/2	2	5/2
Multiplicidad	1	2	3	4	5	6
	SINGULETE	DOBLETE	TRIPLETE	CUATETO	QUINTUPLETE	SEXTUPLETE

La multiplicidad de espín = 2S+1

Ahora sí, continuemos:

## Lectura 4: Espectroscopía UV- Vis

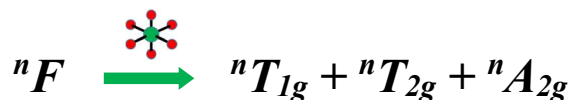
### Efecto del campo en la energía de los términos espectroscópicos (continuación)

Como mencionamos en la lectura anterior, cuando el ion libre (que es el modelo donde el metal no presenta interacción alguna con otra especie) genera como estado fundamental un término D (ya sea doblete o quintuplete:  $^2D$  o  $^5D$ ) y ningún otro término con esa multiplicidad.

Consecuentemente, las transiciones esperadas cuando estos iones se encuentran en un entorno octaédrico o tetraédrico son sencillas de predecir pues el desdoblamiento que sufre este término D en esos entornos, genera solo dos términos que por su multiplicidad de espín permiten solo una transición electrónica ( $T_{2g}$  y  $E_g$  en el octaedro y  $T_2$  y  $E$  en el caso tetraédrico).

En el caso de los iones con configuración  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  y  $d^8$  el espectro electrónico se complica un poco más. Para los iones libres ya existen dos estados con la multiplicidad que permitan una transición:  $^3F$  y  $^3P$  para  $d^2$  y  $d^8$  y  $^4F$  y  $^4P$  para  $d^3$  y  $d^7$ .

Cuando estos iones están inmersos en un campo octaédrico, estos términos espectroscópicos pierden parte de su degeneración, en particular, el término F se desdobra de la siguiente forma:



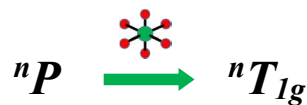
¿Qué significa esto? Recuerda que el término F posee un momento angular orbital  $L=3$  por lo que en un campo **esférico** (o lo que es lo mismo en ausencia de campo) sus siete posibles orientaciones son equivalentes, pero en presencia de un campo externo (en este caso generado por los ligantes) no todas estas orientaciones tendrán la misma energía.

En un término **F** la degeneración es 7, en un término **T** la degeneración es de 3 (los subíndices en este momento son irrelevantes). O sea que el término  $T_{1g}$  contiene 3 orientaciones del vector L que

energéticamente son equivalentes y lo mismo sucede con el término  $T_{2g}$ . Claramente el término  $A_{2g}$  debe contener solo una de las orientaciones del vector  $L$ . Nota que  $7 = 3 + 3 + 1$ .

En esta discusión no hemos incluido la multiplicidad de espín, pues esta permanece inalterada. Así, los 28 microestados agrupados en el término  ${}^4F$ , (que son energéticamente equivalentes), en un campo octaédrico se separan en  ${}^4T_{2g}$  (12 microestados) +  ${}^4T_{1g}$  (12 microestados) +  ${}^4A_{2g}$  (4 microestados). Recuerda que cada una de las orientaciones del vector  $L$  viene acompañada en este caso de 4 posibles orientaciones del vector  $S$  (3/2, 1/2, -1/2, -3/2, de ahí que sean cuartetos).

Adicionalmente, en las configuraciones  $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  y  $d^8$  está presente el término  ${}^nP$  (ya sea triplete o cuarteto, dependiendo de la configuración electrónica). En un campo octaédrico este conjunto de microestados (con  $L=1$ ) no rompen su degeneración, esto es, las tres orientaciones de este vector son perturbadas con la misma magnitud por el campo octaédrico, por lo que en un campo octaédrico este término solo cambia su denominación (la forma en que lo nombramos):



Nota que en el caso por ejemplo de  $d^3$  el cuarteto  ${}^4P$  agrupa a doce microestados, mismos que estarán agrupados en  ${}^4T_{1g}$ .

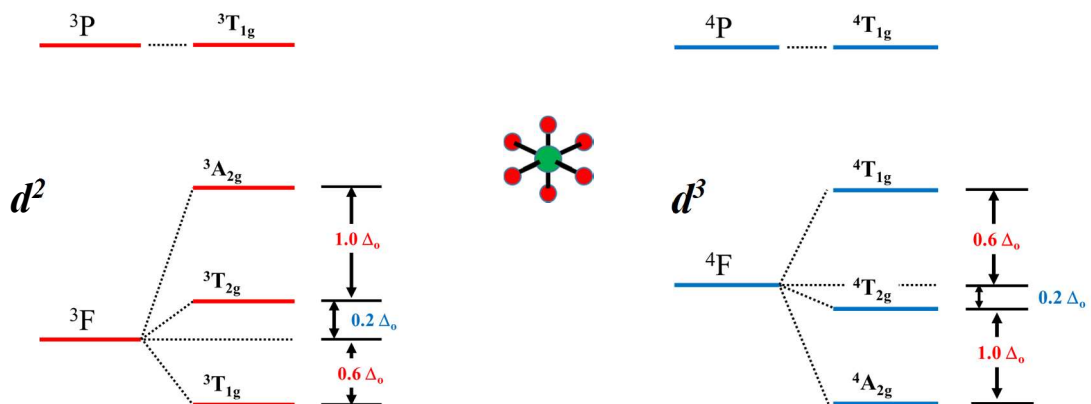
El cambio de “nombre” de este término (igual que en otros casos que veremos más adelante) se deriva de las propiedades de simetría de las funciones asociadas. Por lo pronto, no debe preocuparnos los nombres tanto como el reconocer su degeneración orbital.

Si bien en un futuro cercano estudiaremos un poco de simetría y todo esto espero quede más claro, por lo pronto será útil reconocer que la degeneración de un término espectroscópico se asocia al nombre del mismo:

- Términos triplemente degenerados: cualquiera que se llame “T”, ejemplo:  $T_{2g}$ ,  $T_{1g}$ ,  $T_{1U}$  etc.
- Términos doblemente degenerados: cualquiera que se llame “E”, ejemplo:  $E_g$ ,  $E_u$ , E
- Términos sin degeneración: cualquiera que se llame “A” o “B”, ejemplo  $A_{2g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $A_{1U}$  etc.

Claramente en las configuraciones electrónica mencionadas ( $d^2$ ,  $d^3$ ,  $d^7$  y  $d^8$ ) tenemos 4 términos cuya multiplicidad de espín permite las transiciones electrónicas:  $T_{2g}$ ,  $T_{1g}$ ,  $A_{2g}$  y  $T_{1g}$  (P). (En el último término la (P) se usa para distinguirlo del otro pues uno de los términos  $T_{1g}$  procede de un término F y el otro de un término P)

Para  $d^2$  y  $d^3$  el siguiente esquema muestra el efecto de un campo octaédrico sobre la energía relativa de cada uno de estos términos:



Notarás que en ambos casos se esperan 3 transiciones electrónicas lo único que varía es por un lado el término fundamental ( ${}^3T_{1g}$  en el caso de  $d^2$  y  ${}^4A_{2g}$  para  $d^3$ ) y por otro lado la forma en que se calcula el  $\Delta_0$  para estas configuraciones.

Esta diferencia en el estado fundamental es semejante a los que ya habíamos observado para  $d^1$  y  $d^9$ : como recordarás (espero) el estado fundamental cambia y éste se invierte al comparar estas dos configuraciones.

Esto nos ayuda, pues en el caso del orden de los términos observados para  $d^3$ , este es el mismo que se observa en  $d^8$  (el orden más no la multiplicidad de espín que en  $d^8$  es un triplete mientras que en  $d^3$  es un cuarteto), mientras que el orden observado en  $d^2$  es el mismo que el observado en  $d^7$ . (Aquí, en el primer caso es un triplete mientras que en el segundo es un cuarteto).

Así, las transiciones electrónicas que se espera observar para un  $d^2$  y  $d^7$  serán:

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
$d^2$	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3T_{2g}$	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$	${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3T_{1g}(P)$
$d^7$	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4T_{2g}$	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4A_{2g}$	${}^4T_{1g} \leftarrow {}^4T_{1g}(P)$

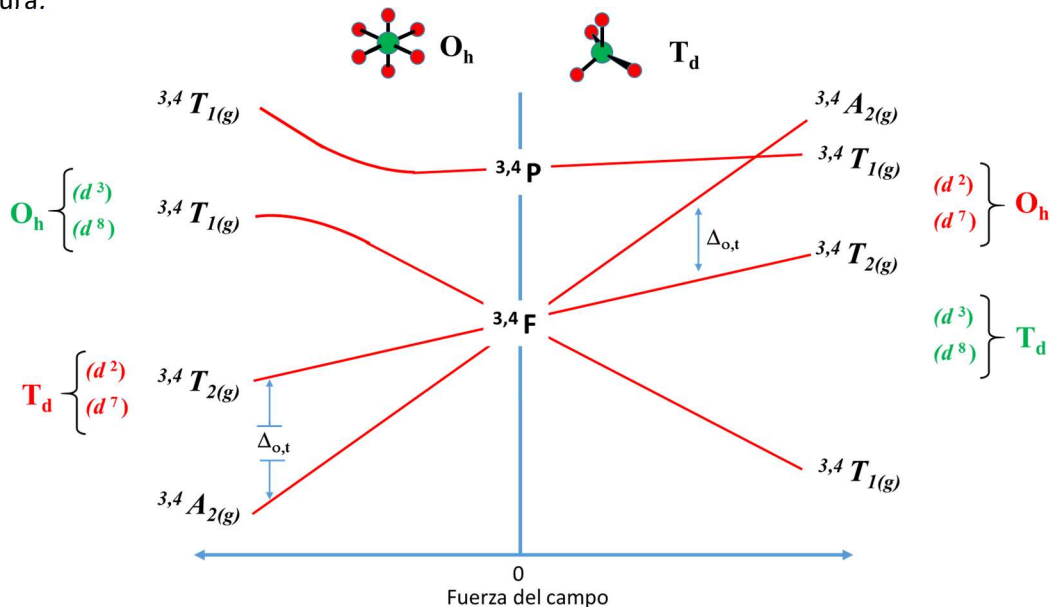
Mientras que  $d^3$  y  $d^8$  las transiciones electrónicas que se espera observar son:

	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$
$d^3$	${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{2g}$	${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$	${}^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}(P)$
$d^8$	${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{2g}$	${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$	${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(P)$

Afortunadamente, también en este caso los términos que se generan en una geometría octaédrica son semejantes a los que se generan en el octaedro, (aunque los nombres cambian ligeramente):

Término (ion libre)	Octaedro ( $O_h$ )	Tetraedro ( $T_d$ )
F	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$	$T_1 + T_2 + A_2$
P	$T_{1g}$	$T_1$

Empleando esta información podemos interpretar el siguiente diagrama de Orgel para estas configuraciones electrónicas, que claramente es un poco más complicado que el de la anterior lectura:



En el diagrama anterior puedes notar que para poder evaluar la magnitud del campo cristalino ( $\Delta_o$  en el caso del octaedro o  $\Delta_t$  para el tetraedro) solo para los casos del lado izquierdo del diagrama resulta sencillo pues la energía de la primera transición nos da directamente este valor de energía, ( $A_2 \leftarrow T_2$ ), mientras que para las situaciones que se contemplan del lado derecho del diagrama, este valor puede obtenerse de la resta de la segunda transición menos la primera ( $\nu_2 - \nu_1$ ): ( $T_1 \leftarrow A_2$ ) - ( $T_1 \leftarrow T_2$ ).

En el análisis que hemos hecho hasta ahora, es probable que hayas notado que no hemos mencionado una configuración electrónica: la  $d^5$ . Recordarás que el estado fundamental del ion libre para esa configuración es un  ${}^6S$  (que agrupa a seis microestados con  $L=0$  y  $S=5/2$ ). Este término es el único que se genera con esa multiplicidad de espín y en un campo octaédrico o tetraédrico este término no cambia su multiplicidad (solo cambia de nombre: en un octaedro se llama  ${}^6A_{1g}$  (que agrupa a los mismos 6 microestados) y en un tetraedro se llama  ${}^6A_1$  (que agrupa a los mismos seis microestados).

Todo esto significa que para una configuración  $d^5$  de ALTO ESPIN, no existe ningún término espectroscópico que tenga la misma multiplicidad de espín que la del estado fundamental ( ${}^6A_{1g}$  o  ${}^6A_1$ ) por lo que no presenta transiciones electrónicas importantes. (Todas las transiciones que presenta esta configuración electrónica están prohibidas por espín por lo que su intensidad es sumamente baja).

En el párrafo anterior están resaltadas las palabras ALTO ESPIN pues quizá ahora te des cuenta que todo el análisis que hemos hecho hasta ahora parte de esa consideración, de hecho partimos de lo que se conoce como "ion libre" donde la única interacción de los electrones de valencia es entre ellos (así generamos los términos espectroscópicos) para luego estudiar que sucede con estos términos espectroscópicos en un campo eléctrico de una simetría particular (campo octaédrico o tetraédrico hasta ahora). Sin embargo no hemos considerado que el campo impuesto por los ligantes puede ser lo suficientemente intenso para favorecer situaciones de BAJO ESPIN.

Claramente esto lo presentaremos en la siguiente lectura...