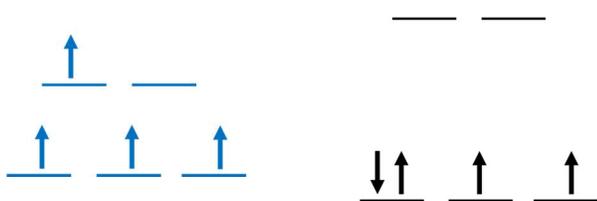


Lectura 5: Espectroscopía UV- Vis (Diagramas Tanabe-Sugano)

Si consideras las opciones que tenemos para acomodar 4 electrones en los orbitales d en un campo octaédrico bajo dos consideraciones distintas: campo débil y campo fuerte:



En la opción de campo débil (cuando $\Delta_0 < P$), los 4 electrones pueden acomodarse en cualquiera de los 5 orbitales disponibles manteniéndose desapareados y cualquiera de esas opciones será energéticamente más favorable que las que consideren el apareamiento (dos electrones en el mismo orbital)

En ese caso encontramos que el término espectroscópico de más baja energía (antes de considerar el campo octaédrico) era un 5D , que en presencia del campo octaédrico los 25 microestados contenidos en 5D rompían su degeneración generando 10 microestados de baja energía (contenidos en 5E) y 15 de mayor energía (agrupados en $^5T_{2g}$).

Recuerda que la degeneración de espín es de 5 (valores de M_s de +2 a -2, todos con $S = 2$) y la degeneración orbital es de 2 (debida al término E) o 3 (en el caso del término T).

En el segundo caso en presencia de un campo fuerte (cuando $\Delta_0 > P$) es claro que aparear a los electrones es energéticamente más favorable que ocupar los dos niveles energéticos superiores, esto necesariamente conduce a un cambio en la multiplicidad de espín pues ahora el espín total es de $S=1$ por lo que el estado de más baja energía será necesariamente un triplete (con valores de M_s de +1 a -1).

En los diagramas de Orgel (las representaciones gráficas de los términos espectroscópicos que hemos considerado hasta ahora) solo consideran el caso de campo débil y en todos los casos son cualitativos, es decir que solo podemos reconocer en ellos el origen o la asignación de las transiciones electrónicas observadas.

Por otro lado están las representaciones o diagramas de Tanabe-Sugano. (Y. Tanabe, S. Sugano J. Phys. Soc. Jpn. 9, pp. 753-766 (1954), ibid 9, pp. 766-779 (1954), ibid 11, pp. 864-877 (1956).)

Estos diagramas son de índole cuantitativa pues su objetivo principal es poder calcular con ellos la magnitud del desdoblamiento del campo (Δ_0) y también un parámetro adicional (B') que está relacionado a la repulsión electrónica entre los electrones de valencia del ion metálico, (los electrones d). Estos parámetros (en realidad son 3 (A, B, y C) son conocidos como parámetros de Racah (pues fue éste físico Israelí quien los calculó originalmente (G. Racah, Phys. Rev. 63, 367, (1943)). De ellos el más importante es B (o B' , más adelante explico la diferencia).

Desafortunadamente los diagramas de Tanabe-Sugano son un tanto intimidantes, pues al principio al mirarlos uno no entiende qué demonios está graficando. La primera observación importante es que en realidad lo que nos importa es la DIFERENCIA de energía entre el estado basal (5E_g para d^4) y los estados excitados ($^5T_{2g}$ para ésta configuración cuando el campo es débil).

En los diagramas Tanabe-sugano es lo primero que hay que notar, el eje X es la energía del estado basal, que en todos los casos es cero sin importar la fuerza del campo, pues lo que observaremos

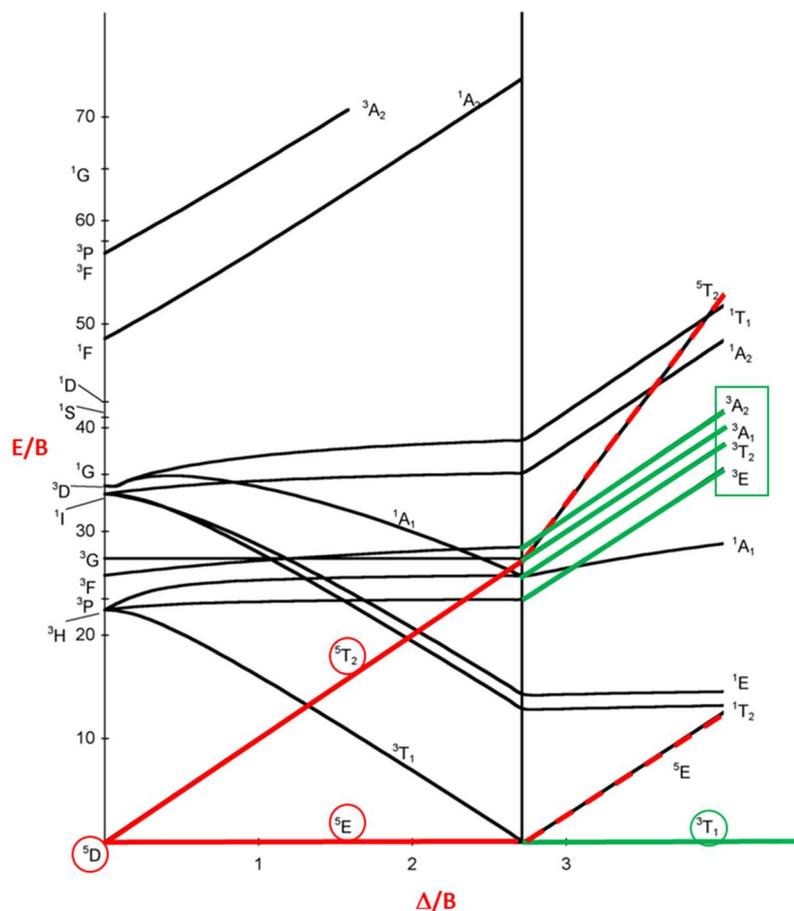
son las transiciones electrónicas entre este estado (el basal) y los estados excitados, así que es mucho más fácil restar siempre cero:

$$\text{Energía de la transición} = E(\text{estado excitado}) - E(\text{estado basal})$$

Además, para d^4 , a medida que la fuerza del campo aumenta (Δ_0), llegará un momento que cambia el término del estado fundamental, 5E_g mientras $\Delta_0 < P$ cambia pues como vimos anteriormente ahora el estado triplete será de menor energía. En este caso el término fundamental para una configuración d^4 en casos de campo fuerte es ${}^3T_{1g}$. (desde luego hay forma de determinar cuál es el término del estado fundamental en casos de campo fuerte, pero ese tema escapa a los alcances de curso).

Sin embargo, con la información que cuentas hasta ahora puedes predecir (espero sin problema) la multiplicidad de espín del estado fundamental para los casos de campo fuerte.

Desafortunadamente, los diagramas tienen una complicación extra: el eje de las abscisas (la X) donde esperaríamos estuviese Δ_0 está Δ_0/B y en el de las ordenadas (las Y) donde debía estar la energía de cada término (E), se grafica E/B. Es decir compara la energía del campo con la repulsión electrónica (B) y la energía del término espectroscópico (E) con el mismo parámetro (B). El siguiente es el diagrama Tanabe-Sugano para una configuración d^4 en un entorno octaédrico:



En el lado izquierdo del diagrama puedes notar (resaltado en rojo) los dos términos entre los cuales ocurre la transición electrónica cuando el sistema es de campo débil. La línea vertical (alrededor de $2.8 \Delta_0/B$) marca la transición entre alto y bajo espín. Nota como ahora el término de más baja

energía es un triplete $^3T_{1g}$. Ahora los estados excitados cuya multiplicidad de espín son triplete permitirán las transiciones electrónicas (marcados en verde).

En realidad el obtener Δ_0 y B' a partir de los diagramas de Tanabe-Sugano no es tan complicado pero es un método gráfico basado en la relación de la energía de dos transiciones observadas y comparándola con la que se mide en el diagrama.

Una descripción más detallada de cómo usar estos diagramas puedes encontrarla en:

<https://www.yumpu.com/es/document/read/14205612/interpretacion-de-los-espectros-de-los-complejos-octaedricos-de-los->

Es claro que hoy en día su uso es menos frecuente pues no muchas personas están interesadas en el cálculo de Δ_0 o de B' .

Este último parámetro B' es interesante: los que se obtiene de forma gráfica de los diagramas es el valor "empírico" de esta variable, que está relacionada con la energía de la repulsión interelectrónica de los electrones alojados en los orbitales d. Lo interesante es que cuando se compara con el que se obtiene de los espectros de los iones en estado gaseoso (B) se observa que B' siempre es menor que B , es decir, la repulsión electrónica de los electrones d en los compuestos de coordinación siempre es menor que en el caso del ion libre.

¿Por qué la repulsión electrónica disminuye en el compuesto de coordinación? Esto no es tan difícil de explicar: Como la carga del electrón es invariante, la única otra variable es la distancia, por lo que es claro que en el compuesto de coordinación el espacio en el que se mueven los electrones es mayor en comparación al ion aislado. Es decir que ahora los electrones del metal están compartidos con los ligantes, es decir el parámetro B' o mejor dicho la comparación de B' con B nos habla del grado de covalencia del compuesto de coordinación. A este efecto se le conoce como efecto *nefelauéctico* (un nombre raro que simplemente significa literalmente "expansión de la nube")

La relación B'/B siempre es menor que 1 y entre más cercano a 1 menos se comparte los electrones con el ligante.

Claramente cuando se mide esta relación usando un ion metálicos en un estado de oxidación determinado (por ejemplo Cr^{3+}) esta relación $B'/B = \beta$ en diferentes compuestos nos da una idea del grado de covalencia que dependerá claramente de los ligantes (hay ligantes en los que el grado de covalencia es mayor). Cuando se ordenan los ligantes en términos del valor de β se obtiene lo que se conoce como *serie nefelauéctica*:

En orden decreciente de β : $F^- > H_2O > NH_3 > en > NCS^- \cong N^- > Cl^- > [CN]^- > Br^- > N_3^- > I^-$

Por supuesto el efecto nefelauéctico también varía con el ion metálico, usualmente entre mas pequeño y cargado esté el ion mayor el grado de covalencia (menor el valor de β que se obtiene de sus compuestos).

A continuación están los diagramas Tanabe-Sugano para configuraciones d^2 a d^8 .

(No se incluye $d1$ y $d9$ ¿Por qué?)

En la siguiente lectura se presentarán algunos detalles finales en relación a los espectros UV-Vis y algunos ejemplos.

