

Espectroscopía

Para apreciar la magnitud y como se puede medir el valor de Δ_o o $10Dq$; examinemos un caso sencillo

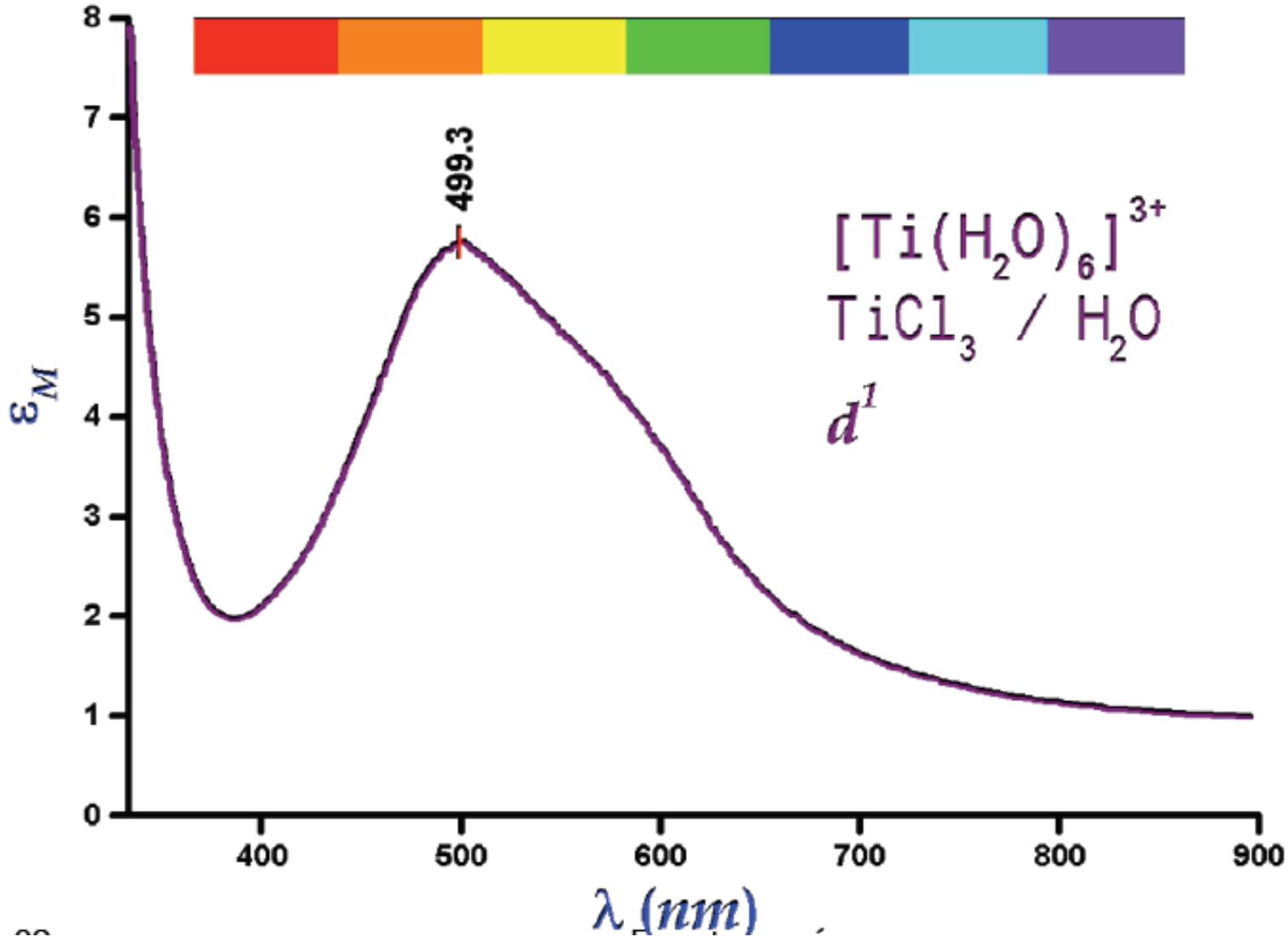
El $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, un complejo que en disolución acuosa presenta un color púrpura muy notable

Esta propiedad además de caracterizar al complejo cualitativamente, puede hacerlo también cuantitativamente, para ello es necesario medir el espectro de absorción de la disolución

El espectro de este en la región del visible, presenta una banda centrada en 499.3 nm , lo cual corresponde a una frecuencia de 20029 cm^{-1} que a su vez puede transformarse en 239.58 kJ/mol

Espectroscopia

Espectro del $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, en agua:



Espectroscopia

Para poder explicar este espectro, recurrimos a la teoría del campo cristalino

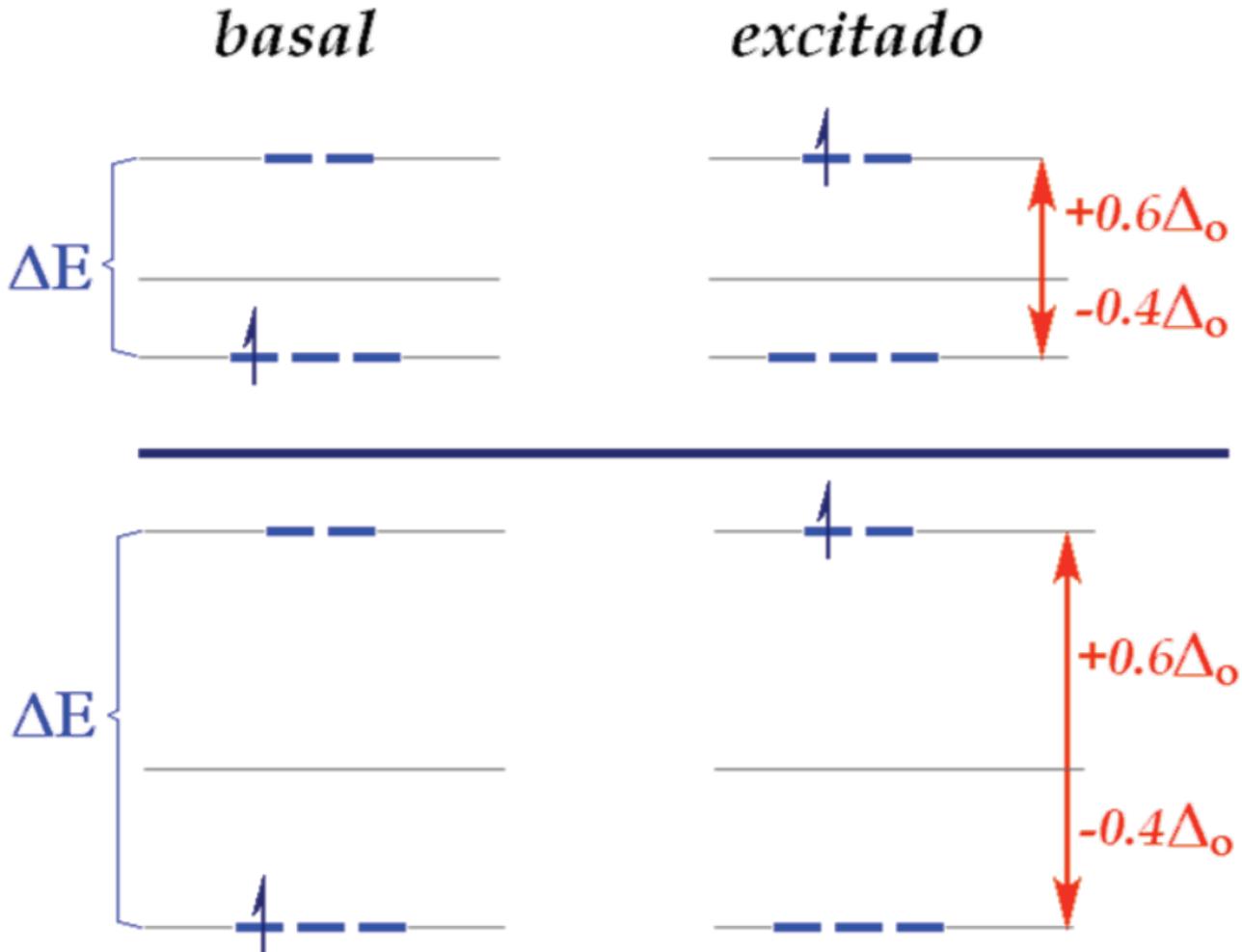
La cual, nos indica que en la configuración d^1 en su estado basal, el electrón ocupará uno de los orbitales degenerados t_{2g}

Y que al adquirir energía procedente del haz de luz incidente, empleará esta energía para subir a un estado excitado de energía superior, es decir alguno de los orbitales e_g

Entonces el color púrpura es el resultado de la absorción de la luz de cierta frecuencia la cual se emplea en la promoción del electrón de un orbital t_{2g} a uno e_g

Espectroscopia

Interacción luz-electrón, (dependencia del campo):



Esta transición se puede representar así:



Esta es la más sencilla de las transiciones observables en los elementos de transición, pues dicha transición refleja directamente la diferencia de energía entre los dos estados (*basal* y *excitado*) del sistema

Cuando el sistema estudiado tiene otras interacciones, por ejemplo entre los electrones que cohabitan en el mismo nivel energético (*d²* en adelante), dichas interacciones deberán tomarse en cuenta

Distorsión tetragonal

Si dos ligantes *trans* de un octaedro se alejan o se acercan del ion metálico a lo largo de un eje, ocurre una distorsión

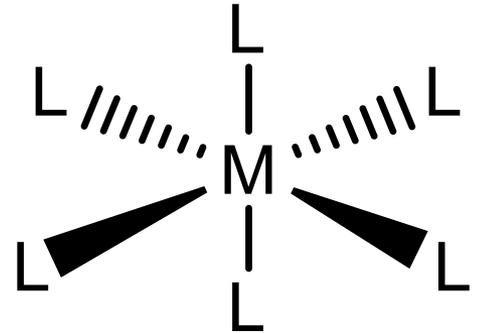
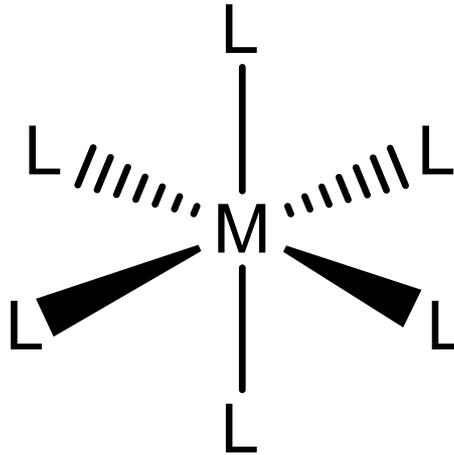
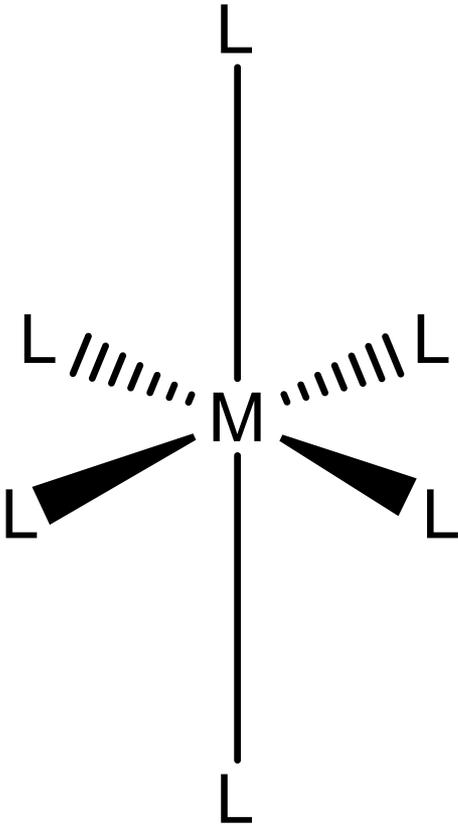
Tales distorsiones no se ven favorecidas puesto que ordinariamente ello conlleva una pérdida en la energía de enlace

Sin embargo, en ciertas situaciones se presenta un efecto que favorece tales distorsiones

Se le conoce con el nombre de *efecto de Jan-Teller*, y está basado en el teorema que dice:

- *una molécula no lineal en un estado electrónico degenerado, debe distorsionarse para disminuir su simetría*
- *de manera que pierda la degeneración y disminuya su energía*

Distorsión tetragonal



Distorsión tetragonal

Este teorema no predice el tipo de distorsión que ocurrirá

Una representación intuitiva de este problema, que es quizá más aceptable que el teorema abstracto, surge del hecho de que las configuraciones electrónicas susceptibles a la distorsión (d^1 por ejemplo), no son esféricamente simétricas

En el caso de una estructura octaédrica, el electrón, presente en uno de los orbitales (d_z^2), repelerá a los ligantes en esa dirección

O de otra manera, la electronegatividad del ion metálico respecto a los ligantes será menor en la dirección z que en cualquiera de las direcciones x o y

Distorsión tetragonal

A este fenómeno físico se le llama:

● ***anisotropía***

La *anisotropía* dará como resultado en enlaces más repulsivos en la dirección z y menos repulsivos en las otras

Así, los enlaces en el primer caso serán más largos que los demás

Si el electrón hubiese estado en el orbital $d_{x^2-y^2}$ la anisotropía actuaría de manera opuesta, y el acortamiento se presentará en el eje z

Esta representación tiene la ventaja de ser fácil de visualizar

Aunque no es capaz de darnos los resultados cuantitativos que se obtienen empleando el teorema

Distorsión tetragonal

Así, en el caso de un ion como el $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$, en un campo octaédrico

Con una configuración t_{2g}^1 (*triplemente degenerada*), estará sujeto a la distorsión de *Jan-Teller*

Dado que según el teorema la triple degeneración está prohibida, se presentará una distorsión

Al presentarse la distorsión, el electrón podrá ocupar un nivel energético de menor energía

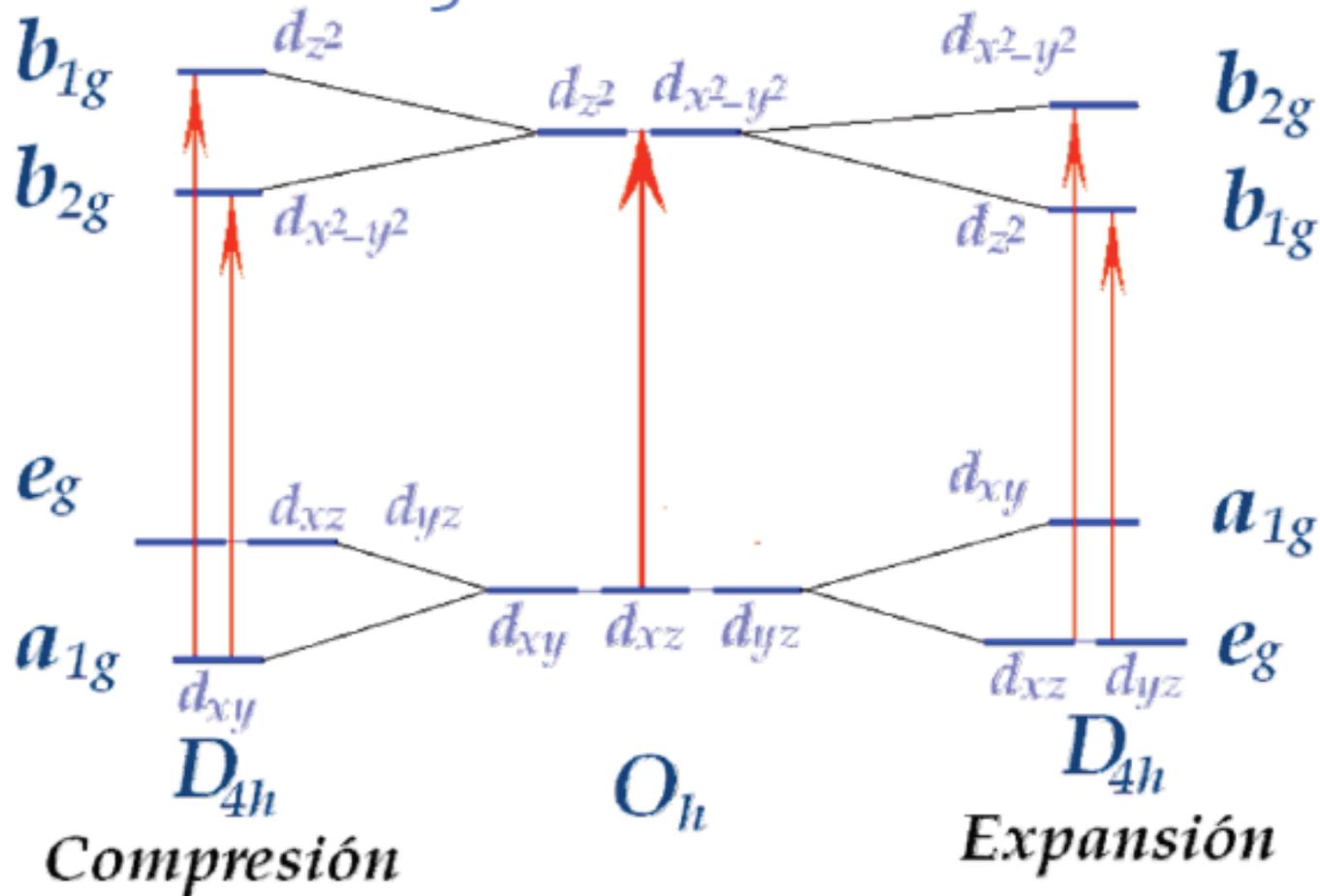
A pesar de que el teorema no indica la dirección en que ocurrirá la distorsión, en este caso es factible ver que la estabilización del electrón es

aproximadamente dos veces mayor si hay una compresión que si hay una descompresión

Es decir, la **EECC** será mayor en D_{4h} que en O_h

Distorsión tetragonal

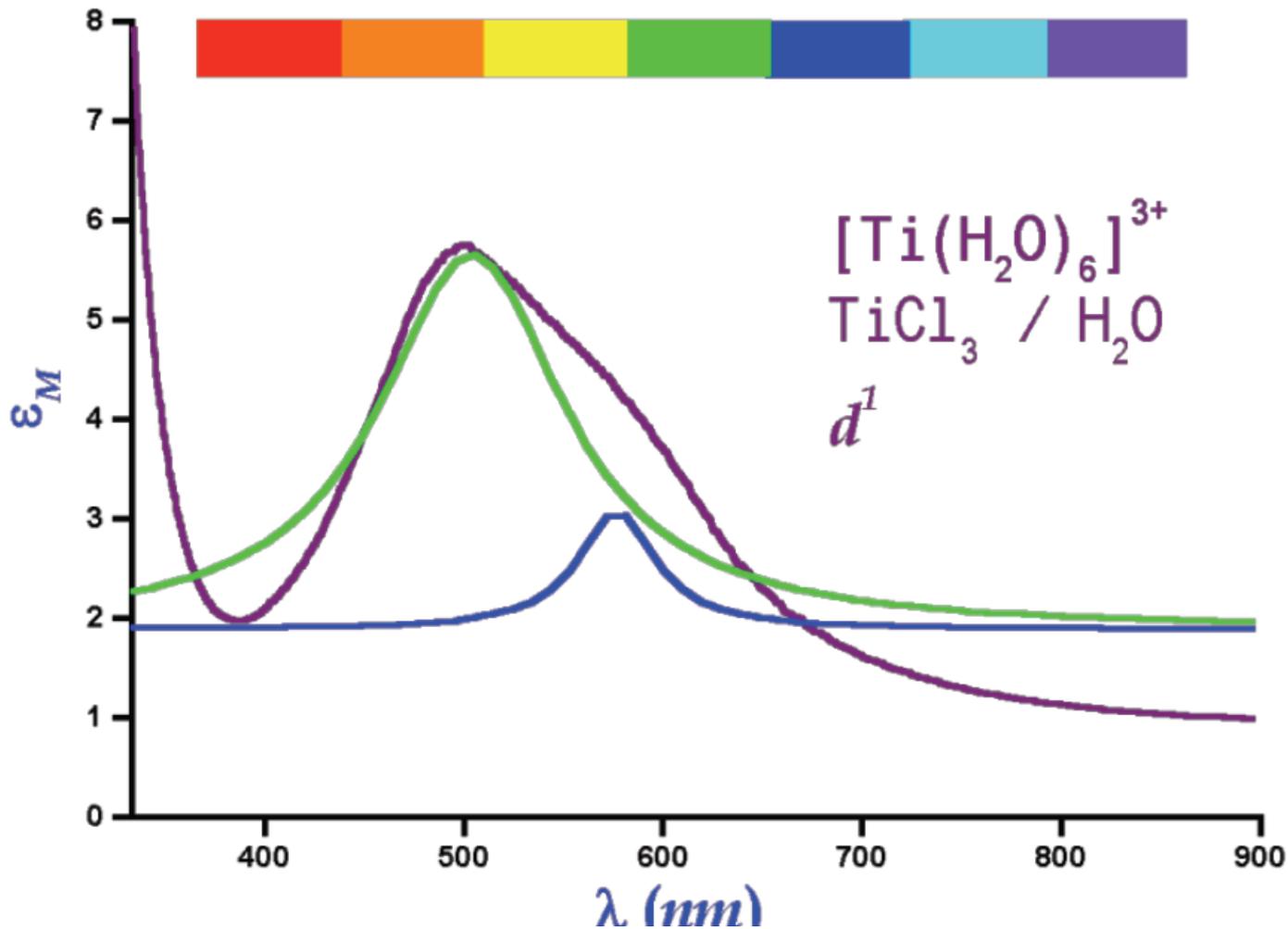
Cambios en la energía de los orbitales debido a una distorsión tetragonal:



En todo caso esta distorsión provoca que se presente una transición adicional

Distorsión tetragonal

Por tanto, el espectro de este ion deberá mostrar dos señales (bandas) en vez de una sola



Distorsión tetragonal

La mejor evidencia de la presencia de este efecto viene del estudio estructural de sólidos de Cu(II). Este elemento tiene la configuración d^9 , en este caso el noveno electrón podrá ocupar tanto el orbital d_{z^2} como el $d_{x^2-y^2}$, haciendo que el sistema esté degenerado obligando al complejo a distorsionarse.

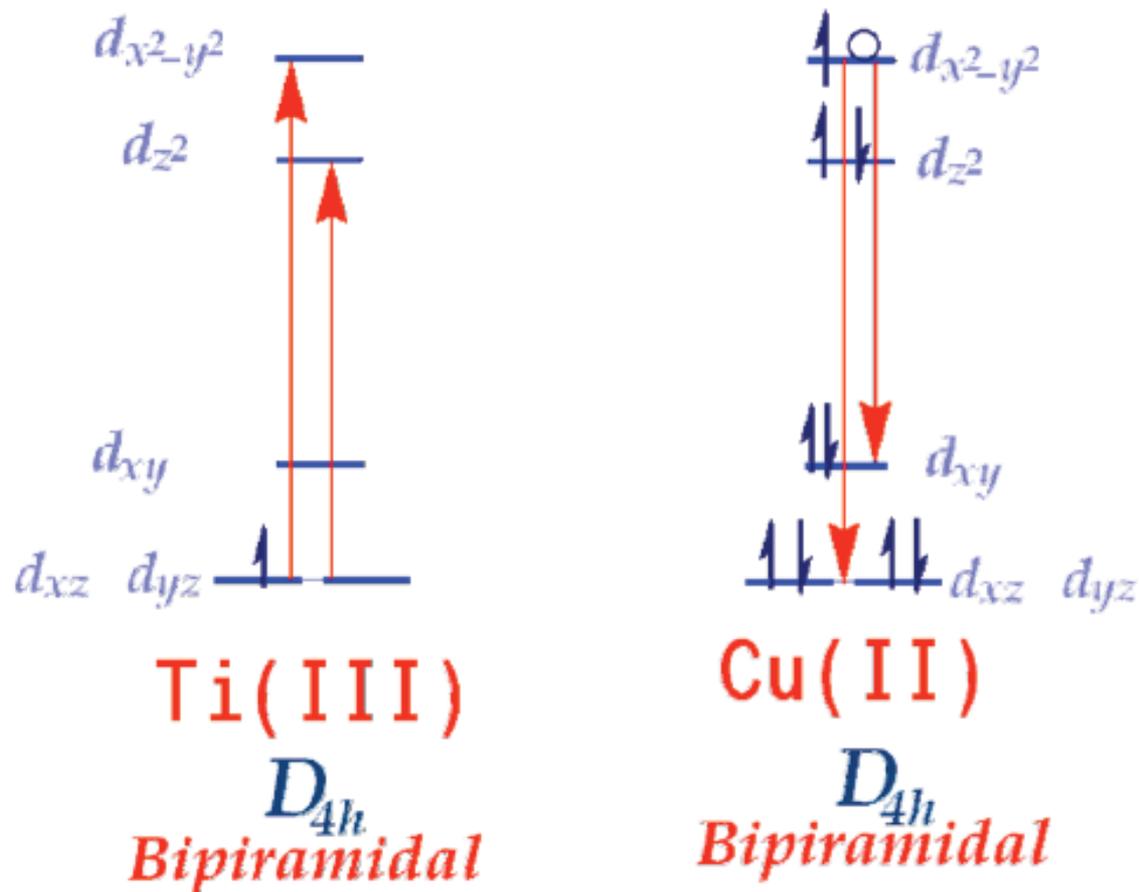
Otra manera de ver este problema es empleando el formalismo del *agujero*, que describe a este sistema como un d^{10} pero con un agujero.

Este se comporta exactamente como un electrón, excepto que en vez de ocupar el orbital de menor energía flotará hacia el de mayor energía.

¡Por cierto! esta descripción permite describir todos los sistemas d^n como d^{10-n} *inversos*.

Distorsión tetragonal

Así el espectro de los complejos tetragonales de Cu(II) puede considerarse como el los de Ti(III) pero invertido



Estados atómicos y términos

Los estados energéticos de un ion libre:

- Antes de entrar a la siguiente etapa en el estudio del efecto de los ligantes sobre los iones metálicos, es necesario que examinemos un poco la teoría que se encuentra detrás de los niveles energéticos de un ion en ausencia de los ligantes
- Para ello es necesario establecer claramente el significado de dos cantidades que serán parte de nuestra discusión a partir de este momento

El primero de ellos es la configuración:

- Es la asignación de un número determinado de electrones a un conjunto de orbitales
- Así, cuando hay dos electrones en los orbitales d , tendremos la configuración d^2
- Que se extiende a cualquier conjunto de orbitales

Estados atómicos y términos

Y el segundo es el Término espectroscópico:

- Es un nivel energético de un sistema atómico
- El cual debe especificarse por su *configuración*

Cada *configuración* da a lugar a un número de *niveles energéticos* y por tanto a un número igual de *términos*

La energía de cada una de las *transiciones espectrales* del átomo de hidrógeno se puede determinar usando la fórmula de *Rydberg*:

$$\nu = 109737 \text{cm}^{-1} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

- para $n_2 > n_1$, siempre y cuando sean enteros

Una pequeña desviación histórica

Esta ecuación consta de dos *términos*,

Es práctica común entre los espectroscopistas aplicar esta palabra a las energías asociadas a los estados de un átomo que presenta una transición espectroscópica

Entonces, los *términos espectroscópicos* son en esencia, una descripción abreviada de la energía, el momento angular y la multiplicidad del espín de un átomo en un estado particular

De esta manera es conveniente que seamos capaces de especificar

- *la energía,*
- *el momento angular y*
- *la multiplicidad*

Con una representación simbólica

Una pequeña desviación histórica

Aunque los términos espectroscópicos se derivan de los orbitales atómicos, el proceso histórico ocurrió al revés

Es decir, primero se observaron los estados espectroscópicos *S*, *P*, *D* y *F*; y se nombraron por las características de las líneas espectrales

- $(S \rightarrow P) = \textit{sharp}$,
- $(P \rightarrow S) = \textit{principal}$,
- $(D \rightarrow P) = \textit{diffuse}$ y
- $(F \rightarrow D) = \textit{fundamental}$

Y no fue sino hasta más tarde, que los símbolos *s*, *p*, *d* y *f* se emplearon para designar los orbitales atómicos

Estados atómicos y términos

Se puede demostrar, que entre los electrones de una capa *semillena* (de valencia) y los de una capa llena (del kernel) no hay otras interacciones además del *apantallamiento* de la carga nuclear efectiva que estos últimos ejercen sobre los primeros

En tanto que, los electrones dentro de una capa *semillena* en un ion libre, están sujetos a dos perturbaciones: Primeramente está la repulsión

interelectrónica

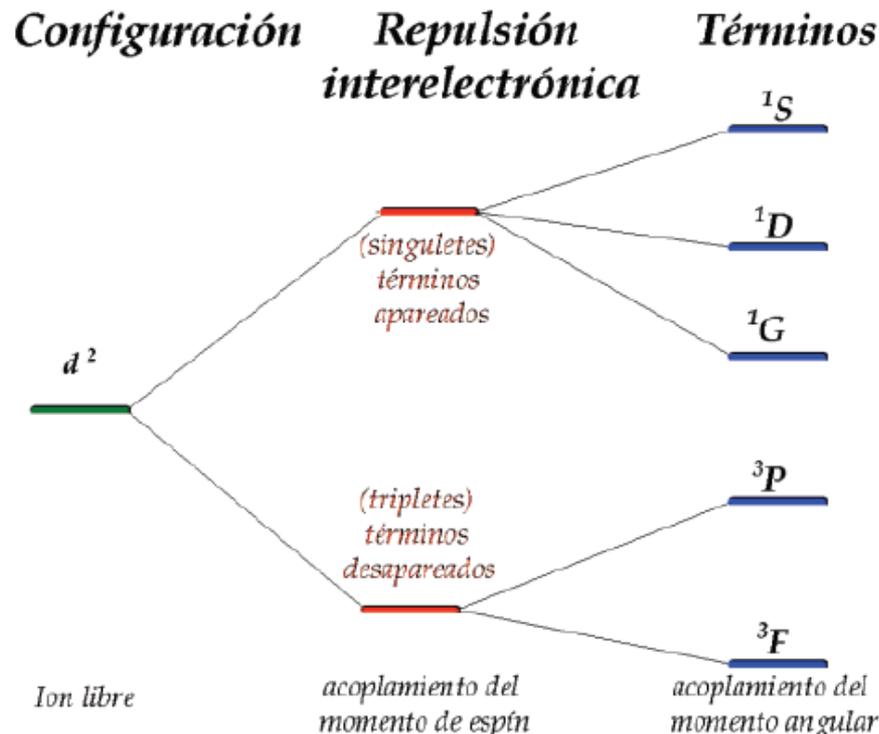
- La energía de la configuración depende de la manera en que los electrones ocupan los orbitales de la capa (es decir de su simetría)
- La repulsión *interelectrónica* separa a los niveles degenerados

Estados atómicos y términos

Además, existe la interacción de los momentos de espín y orbital a través del mecanismo de acoplamiento *espín-orbital*

- Este separa a su vez a los estados de diferente ocupación

Esto puede representarse con el siguiente esquema:



Estados atómicos y términos

La separación de una configuración se presenta entonces con diferentes *términos* cada uno con una energía característica

Esta, está determinada por dos factores:

- La repulsión interelectrónica
- Las interacciones espín-orbital

La separación energética debida a la repulsión electrónica en los iones libres es del orden de los 10000 cm^{-1}

En tanto que las interacciones espín orbital son del orden de 1000 cm^{-1}

Dado que la energía debida a la repulsión interelectrónica es un orden de magnitud mayor que las energías de acoplamiento espín-orbital, enfocaremos nuestra atención al primer fenómeno

Estados atómicos y términos

Para ello debemos recordar las siguientes definiciones:

Un *término* es un nivel energético que surge de una *configuración* y se caracteriza por:

- *su momento angular orbital total, L* , que puede ser cero, o entero positivo y es equivalente a la l del caso monoeléctrico
- *su momento angular de espín total, S* , que puede ser cero, entero positivo o semientero, equivalente a la s del caso mono-electrónico.

Así tenemos que los átomos que tienen estados S , P , D o F , tienen el mismo momento angular de un electrón en un orbital s , p , d o f en el átomo de hidrógeno

Estados atómicos y términos

Podemos definir un número cuántico L que tiene la misma relación al *estado atómico*, como la que l tiene a un *orbital atómico* ($L=2$ describe un estado *D*) y se determina así:

$$L = l_1 - l_2, l_1 - l_2 - 1, \dots, l_1 - l_2 - 2, |l_1 - l_2|$$

De la misma manera que la componente Z del momento orbital de un electrón l_z se especifica por el número cuántico m_l , la componente Z del momento orbital total L_z se especifica por el número cuántico M_L

Y también podemos definir entonces la componente Z del momento angular total como:

$$M_L = L, L - 1, L - 2, \dots, 0, \dots, -L$$

Estados atómicos y términos

El número posible de valores de M_L está dado por:

$$M_L = \sum m_{l_i} = m_{l_1} + m_{l_2} + m_{l_3} + \cdots + m_{l_n}$$

De la misma manera podemos definir un número cuántico de espín que represente el espín atómico total:

$$S = \sum s_i$$

Así para un valor dado de S , habrá $2S+1$ estados de espín caracterizados por M_S ,

$$M_S = S, S - 1, S - 2, \cdots, -S$$

○

$$M_S = m_{s_1} + m_{s_2} + m_{s_3} + \cdots + m_{s_n}$$

Estados atómicos y términos

Ahora bien, el momento angular total de un electrón cualquiera, es la resultante de dos contribuciones:

- El vector de momento angular orbital
- Y el vector de momento angular de espín

Dado que ambos están cuantizados, podemos definir un nuevo número cuántico j así:

$$j = l + s$$

en virtud de que $s = \pm \frac{1}{2}$, es obvio que cualquier valor de l tendrá dos valores de j los cuales serán iguales a $l + \frac{1}{2}$ y $l - \frac{1}{2}$

Estados atómicos y términos

Ahora, usando este nuevo número cuántico para los estados atómicos, podemos acoplar el momento total angular orbital (L) con el momento total de espín (S), y obtendremos un número cuántico total atómico (J) así:

$$J = L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, 0, \dots, |L - S|$$

El origen de los valores de J puede concebirse como la resultante de la suma vectorial de las dos contribuciones

El número de valores que J puede adquirir cuando $L > S$ será igual a $2S + 1$

Un término se etiqueta empleando sus valores de L , S y J usando el siguiente esquema: $(2S+1)X_J$

Estados atómicos y términos

- En donde X se etiqueta usando una letra de acuerdo a su valor, así:

$L =$	0	1	2	3	4	5	6
$X =$	S	P	D	F	G	H	I

- La cantidad $2S+1$ se conoce con el nombre de **multiplicidad del término** y es igual al número de electrones desapareados más uno
- Los **términos** se nombran según el valor de S así:

S	0	$\frac{1}{2}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	$2\frac{1}{2}$
	<i>singulete</i>	<i>doblete</i>	<i>triplete</i>	<i>cuarteto</i>	<i>quinteto</i>	<i>sexteto</i>

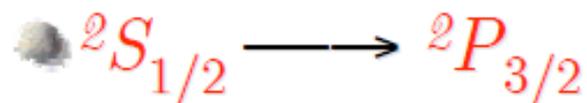
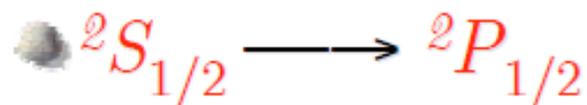
- Finalmente el valor de J se pone como subíndice a la derecha del término

Estados atómicos y términos

Regresemos momentáneamente al mundo real y a los espectros que generaron esta nomenclatura

Consideremos las transiciones de un orbital $1s$ a uno $2p$ en el hidrógeno

Los términos de estas transiciones son:



Debido a que el término $\ ^2P_{1/2}$ tiene un poco más de energía que el $\ ^2P_{3/2}$, la línea espectral se divide en dos, es decir se genera un doblete, este, es el origen del uso de la palabrita

Asignación de los términos

Hemos visto que el término con que se representa el estado basal del hidrógeno es ${}^2S_{1/2}$

Para el átomo de helio, $L=0$ y $S=0$ y $J=0$ entonces el término del estado basal del He será: 1S_0

Para el caso del Li y el Be, aprovechamos el hecho de que las capas y subcapas cerradas no contribuyen al término (tal como en el caso del He)

entonces el Li tiene un estado basal igual al del H (${}^2S_{1/2}$)

Y como en el Be, $L=0$ y $S=0$ y $J=0$, entonces su estado basal será igual al del He (1S_0)

Asignación de los términos

Ahora bien, para el B, las subcapas $1s^2$ y $2s^2$ tienen $L=0$, $S=0$ y $J=0$ y por tanto no contribuyen, sin embargo el electrón en $2p^1$, tiene $L=1$ y $S=1/2$ y $J=1 \pm 1/2$

Esto nos da los siguientes términos: $2P_{1/2}$ y $2P_{3/2}$

Nótese, que una vez que lleguemos al Ne, tendremos nuevamente que su estado basal se podrá representar con el término $1S_0$ (el mismo que el del He)

Y claro el Na tendrá el mismo que el del Li ($2S_{1/2}$)

Y el Mg el mismo estado basal que el Be ($1S_0$) y así sucesivamente

Asignación de los términos

Configuraciones permitidas (*Principio de Pauli*)

- Para encontrarlas construimos una tabla que muestra todos los posibles arreglos que pueden tener los electrones en los orbitales escogidos
- En la tabla cada columna contiene al conjunto de orbitales deseados
- Cada celda puede contener únicamente 0, 1(\uparrow) o 2 ($\uparrow\downarrow$) electrones, si son dos deben aparearse
- Cada columna representa un *microestado*, cada *microestado* es una combinación de M_L y M_S
- El valor de M_L para cada arreglo se encuentra sumando m_l y el de M_S sumando m_s
 - (Ojo: se asigna el valor de $+\frac{1}{2}$ a las flechas hacia arriba y $-\frac{1}{2}$ a las flechas hacia abajo)

Asignación de los términos

- Como ejemplo veamos la configuración del C en su estado basal ($C = 1s^2 2s^2 2p^2$) es decir, p^2
- Se hace una tabla con todos los arreglos que pueden tener 2 electrones en los orbitales disponibles
- Como tenemos 3 orbitales p , m_l vale +1, 0 y -1

m_l															
+1	↑↓			↑	↑		↓	↓		↑	↑		↓	↓	
0		↑↓		↑		↑	↓		↓	↓		↑	↑		↓
-1			↑↓		↑	↑		↓	↓		↓	↓		↑	↑

- Se obtiene $M_S = \sum m_s$

M_S	0	0	0	+1	+1	+1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0
-------	---	---	---	----	----	----	----	----	----	---	---	---	---	---	---

- y $M_L = \sum m_l$

M_L	+2	0	-2	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1
-------	----	---	----	----	---	----	----	---	----	----	---	----	----	---	----

Asignación de los términos

- Después contamos los microestados

M_L	+2	0	-2	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1	+1	0	-1
M_S	0	0	0	+1	+1	+1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0

- y los clasificamos en otra tabla de $M_L \times M_S$ estados, según los valores de obtenidos en la tabla anterior

- En esta, el microestado de la primera columna, tiene $M_L = +2$ y $M_S = 0$ y lo

colocamos en el lugar correspondiente, se

hace lo mismo

para cada microestado

y de esta

manera

construimos

la nueva tabla

M_L

M_S

	+1	0	-1
-2			
-1			
0			
+1			
+2			

Asignación de los términos

- Para asegurar que todos los *microestados* se han escrito, se recurre a la fórmula siguiente:

$$N = \frac{N_l!}{x!(N_l - x)!}$$

- Donde N es el número de *microestados* asociados a una configuración l_x que tiene x electrones en un conjunto de orbitales con un número cuántico *azimutal* l , donde $N_l = 2(2l+1)$
- Es decir el número de combinaciones de m_l y m_s para un solo electrón en el conjunto de orbitales

Asignación de los términos

Después, separamos de la tabla de *microestados* los estados atómicos apropiados:

- Los estados se deben construir tomando en cuenta que el arreglo de microestados debe tener los valores apropiados de M_L y M_S del estado que forman
- Para ello consideramos que cada estado atómico forma un arreglo de *microestados* que tiene $2S+1$ columnas y $2L+1$ renglones
- Por ejemplo, un estado 3P requerirá de un arreglo de 3×3 *microestados*
- Uno 1D , de una columna de 5 *microestados* y
- Un 1S de un solo *microestado* y así en cada caso

Asignación de los términos

- Entonces de la tabla vemos que hay :

		M_S		
		+1	0	-1
M_L	-2		⊗	
	-1	⊗	⊗ ⊗	⊗
	0	⊗	⊗ ⊗ ⊗	⊗
	+1	⊗	⊗ ⊗	⊗
	+2		⊗	

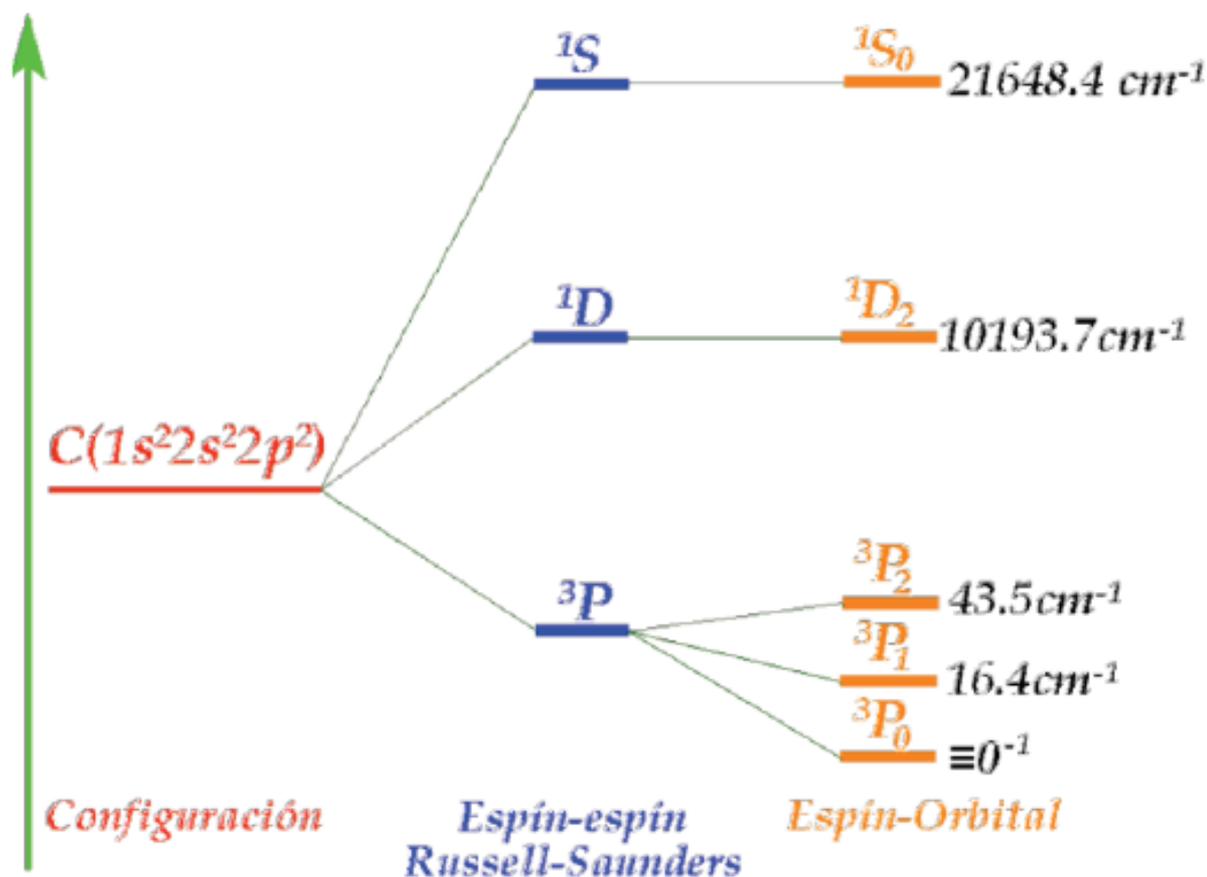
- 3 microestados con $M_L = 0$ y $M_S = 0$, uno es 1S
- 5 microestados con M_L de +2 a -2, de 1D
- Resta una matriz de 3x3 es decir un estado 3P
- Entonces los estados de la configuración p^2 son:
 - 1S , 1D y 3P

Asignación de los términos

- ¿Pero y cómo los ordenamos energéticamente?
- Pues para eso nos acordamos que las interacciones de repulsión separan a los tripletes (sistemas con electrones desapareados) de los singuletes (sistemas con electrones apareados (en el mismo orbital) alrededor de 10000 cm^{-1}
- En tanto que el acoplamiento espín-orbital separa un orden de magnitud menos
- Los términos degenerados 3P se separarán aun más en presencia de un campo magnético
- A este método se le conoce como *acoplamiento de Russel-Saunders* y puede emplearse para átomos con mayor número de electrones que el del caso anterior

Asignación de los términos

El resultado de este relajamiento se puede presentar empleando un diagrama como el que se muestra a continuación en lo que llamamos un diagrama de *Russell-Saunders*:



Asignación de los términos

- Pero a nosotros lo que nos interesa es lo que les ocurre a los electrones que están en orbitales d , entonces revisaremos los resultados que se obtienen empleando este método para la serie d^n :
 - d^1 : ya hemos visto que en este caso hay 10 maneras de poner a un electrón en los cinco orbitales d ,
 - por tanto esta configuración únicamente tiene un término 2D
 - Es decir, esta configuración genera un solo término $d^1 \longrightarrow {}^2D$
 - M_L máxima es 2

Asignación de los términos

- En el caso siguiente las cosas se complican un poco:
 - d^2 : hay 45 maneras de poner dos electrones en cinco orbitales, los valores de M_L de estos arreglos ocurren el siguiente número de veces:
 - $M_L = \pm 4 \longrightarrow 1$ vez
 - $M_L = \pm 3 \longrightarrow 4$ veces
 - $M_L = \pm 2 \longrightarrow 5$ veces
 - $M_L = \pm 1 \longrightarrow 8$ veces
 - $M_L = 0 \longrightarrow 9$ veces
 - total = $\longrightarrow 45$ veces
 - Después de expurgar, esta configuración genera:
 - $d^2 \longrightarrow {}^1G(9), {}^1D(5), {}^1S(1), {}^3F(21), {}^3P(9)$

Asignación de los términos

¿Pero y las demás configuraciones es decir, que pasa cuando tenemos las configuraciones d^3 a d^9 ,

- El argumento empleado para asignar los términos de las configuraciones superiores es similar al empleado hasta ahora
- Aunque evidentemente resulta ser, que entre más electrones tengamos, el problema de la asignación puede convertirse en algo asquerosamente laborioso
- A continuación se presentan los términos encontrados para cada configuración electrónica

Asignación de los términos

- Términos de las capas llenas y semillenas

Configuración	Términos
s^2, p^6 y d^{10}	$1S$
p^1 y p^5	$2P$
p^2 y p^4	$3P, 1D, 1S$
p^3	$4S, 2D, 2P$
d^1 y d^9	$2D$
d^2 y d^8	$3F, 3P, 1G, 1D, 1S$
d^3 y d^7	$4F, 4P, 2H, 2G, 2D, 2F, 2D, 2P$
d^4 y d^6	$5D, 3H, 3G, 3F, 3F', 3D, 3P, 3P', 1I, 1G, 1F, 1D, 1D', 1S, 1S'$
d^5	$6S, 4G, 4F, 4D, 4P, 2I, 2H, 2G, 2G', 2F, 2F', 2D, 2D', 2D'', 2P, 2S$

Regla de Hund

- En todo caso, una vez que se han encontrado los términos que surgen de una configuración, se requiere saber algo acerca del orden energético que tienen
- Para conseguir esto, debemos tomar en cuenta las siguientes reglas:
 - El *término* más importante será el que tiene la menor energía (*estado basal del sistema*), esto se decide aplicando las reglas de *Hund*, que plantean lo siguiente:
 - ⊗ El término que tiene la mayor multiplicidad tiende a ser el de menor energía
 - ⊗ De los términos con igual multiplicidad el de mayor L será el que tenga la menor energía

Regla de Hund

- Así es fácil aunque muy laborioso en ocasiones obtener el estado basal de cada configuración
- Las energías relativas de los demás estados se pueden calcular empleando argumentos empíricos equivalentes
- Aunque hemos indicado que para conocer los valores de energía exactos de los desdoblamientos del campo cristalino, debemos considerar las interacciones *electrón-electrón*, si hay más de uno
- Hasta este momento, únicamente hemos considerado el llamado *caso mono-electrónico* aun cuando fuesen muchos los electrones *d* de los que hablábamos
- En tanto que hablemos cualitativamente del problema, esto no presenta problemas serios

Espectroscopia, un poco más

- Sin embargo *la interpretación cuantitativa requiere de mayor cuidado*
- Examinemos ahora que ocurre con el momento angular total de los diferentes orbitales ocupados por un solo electrón en presencia de un campo:

<i>Configuración</i>	M_L	<i>Espín; Multiplicidad</i>	<i>Estado</i>
s^1 :	$L=0$	$S = \frac{1}{2} ; (2 \times \frac{1}{2} + 1) = 2 \Rightarrow$	2S
p^1 :	$L=1$	$S = \frac{1}{2} ; (2 \times \frac{1}{2} + 1) = 2 \Rightarrow$	2P
d^1 :	$L=2$	$S = \frac{1}{2} ; (2 \times \frac{1}{2} + 1) = 2 \Rightarrow$	2D
f^1 :	$L=3$	$S = \frac{1}{2} ; (2 \times \frac{1}{2} + 1) = 2 \Rightarrow$	2F

Espectroscopia, un poco más

Al acercar ligantes (O_h por ejemplo), en cada caso tendremos:

- s^1 (2S): es esféricamente simétrico y no se verá afectado por el campo, genera un solo estado
- p^1 (2P): si el campo es octaédrico, genera un estado triplemente degenerado, si el campo es de menor simetría puede desdoblarse en varios estados
- d^1 (2D): en ausencia de fuerzas externas, el conjunto de cinco orbitales es degenerado y su estado basal es 2D (el electrón puede estar en cualquiera de los cinco orbitales con espín α o β), en presencia de un campo octaédrico, los orbitales degenerados se desdoblan en un triplete y un doblete de mayor energía
- f^1 (2F): en un campo octaédrico tendremos dos tripletes y un singulete con diferente energía

Espectroscopia, un poco más

- Entonces los orbitales mencionados se transforman así:

<i>Término</i>	<i>Campo octaédrico</i>	<i>Estados</i>
2S	→	(A_{1g})
2P	→	(T_{1u})
2D	→	$(T_{2g}) (E_g)$
2F	→	$(T_{1g}) (T_{2g}) (A_{2g})$

- Es claro que las transformaciones en otros campos serán diferentes,
- Pero los términos que tienen la misma L , tendrán transformaciones equivalentes
- Y serán independientes de la multiplicidad

Espectroscopia, un poco más

- Otros términos y la influencia del campo octaédrico

<i>Término</i>	<i>Ion $\rightarrow O_h$</i>	<i>Componentes (estados en O_h)</i>
<i>S</i>	\longrightarrow	A_{1g}
<i>P</i>	\longrightarrow	T_{1u}
<i>D</i>	\longrightarrow	$E_g + T_{2g}$
<i>F</i>	\longrightarrow	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
<i>G</i>	\longrightarrow	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
<i>H</i>	\longrightarrow	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
<i>I</i>	\longrightarrow	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

Espectroscopia, un poco más

- Regresamos al problema de las configuraciones d^n , en particular al caso d^2
- En ausencia de un campo, esta configuración presenta dos estados con la misma multiplicidad, 3F y 3P ; los demás estados tienen menor multiplicidad y por tanto se encuentran a mayor energía
- El estado basal debe ser aquel que tiene a los dos electrones en diferentes orbitales
- Si se aplica un campo octaédrico, estos orbitales deben ser dos de los orbitales t_{2g}
- Al excitar uno de estos electrones para promoverlo a los orbitales e_g , encontramos que existen dos posibilidades

Espectroscopia, un poco más

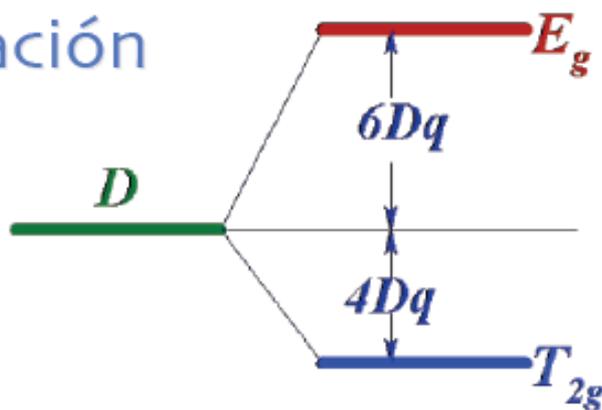
- La primera puede ser, que el electrón promovido provenga de los orbitales xz o yz , puede pasar:
 - al orbital z^2
 - o al orbital x^2-y^2
- Nótese que las dos configuraciones resultantes $[(xy)^1(x^2-y^2)^1]$ y $[(xy)^1(z^2)^1]$ tienen diferente energía, debido a la repulsión ínterelectrónica
- Pues la primera obliga a los electrones a estar en la misma vecindad (el plano xy)
- Evidentemente si el electrón procede del orbital xy se puede argüir similarmente que las dos configuraciones resultantes tienen diferentes energía
- Cuando ambos electrones se promueven (configuración $[e_g^2]$), se obtiene un estado energético adicional

Espectroscopia, un poco más

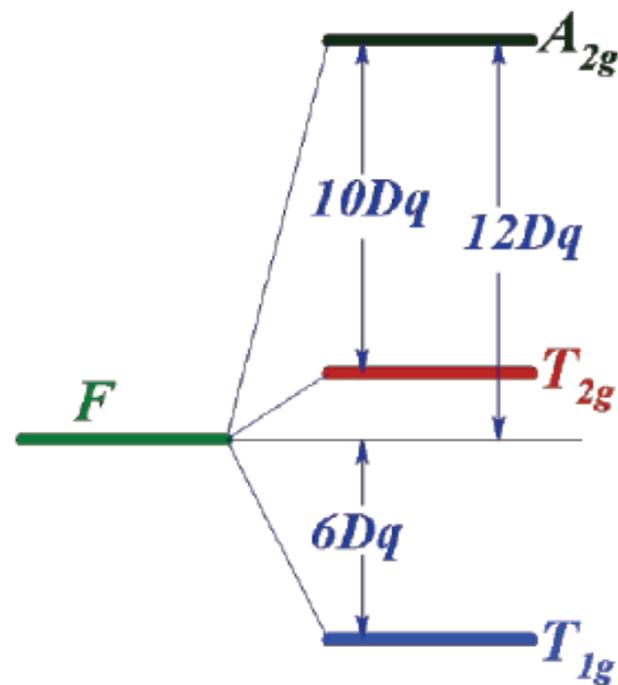
- Es decir que el sistema tiene tres transiciones posibles:
 - del estado basal a $[(xy)^1(z^2)^1]$
 - del estado basal a $[(xy)^1(x^2-y^2)^1]$
 - y finalmente del estado basal a $[e_g^2]$
- Si regresamos al asunto del desdoblamiento en presencia de un campo octaédrico, recordamos que los orbitales p no cambian ante este, pero los f sí
- Si recordamos que los dos términos que surgen de la configuración d^2 , son F y P , y que estos términos se comportan exactamente igual que los estados f y p que surgen de las configuraciones f^1 y p^1 ,

Espectroscopia, un poco más

- De esta manera, el estado F se desdoblará en tres estados $[(^3T_{1g}), (^3T_{2g}), (^3A_{2g})]$
- En tanto que el P permanecerá como un solo estado, $[(^3T_{1g})]$
- El desdoblamiento de los estados de menor energía de las configuraciones d^1 y d^2 se muestra a continuación



Tipo (a)



Tipo (b)

Espectroscopia, un poco más

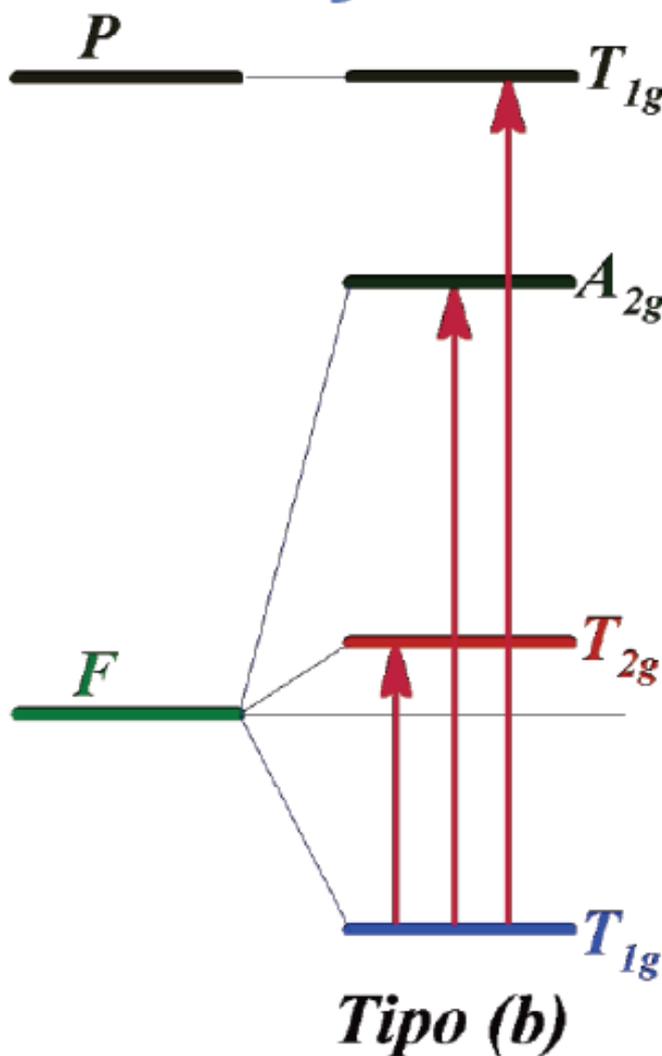
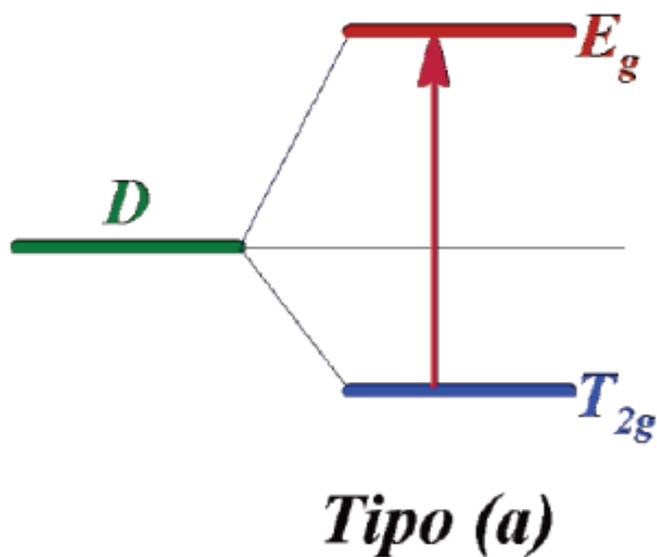
- ¿Pero y las demás configuraciones?
- Pues ya hemos visto que los estados de las demás configuraciones serán:
 - d^3 (4F , 4P), d^4 (5D) y d^5 (6S)
- Si ahora empleamos el formalismo del agujero, donde cada configuración d^{10-n} se trata como si fuera d^n invertida debido a que los agujeros tienden a flotar hacia el estado de mayor energía
- Y dado que los estados de las configuraciones restantes son:
 - d^8 (3F , 3P), d^7 (4F , 4P) y d^6 (5D)
- Notamos de inmediato que los estados de menor energía son todos S , P , D o F ; para cualquiera de las configuraciones d^n

Espectroscopia, un poco más

- Por tanto el desdoblamiento de los estados ante un campo octaédrico de los estados de cada configuración, ocurre como se indica a continuación:
 - las configuraciones d^1 y d^4 se desdoblan como se muestra en la figura (a), en tanto que las configuraciones d^6 y d^9 como la figura (a) pero invertida
 - Las configuraciones d^2 y d^3 como la figura (b), mientras que las configuraciones d^8 y d^7 como la figura (b) pero invertida
 - Finalmente las configuraciones d^0 , d^5 y d^{10} no se desdoblan pues todas son S

Espectroscopia, un poco más

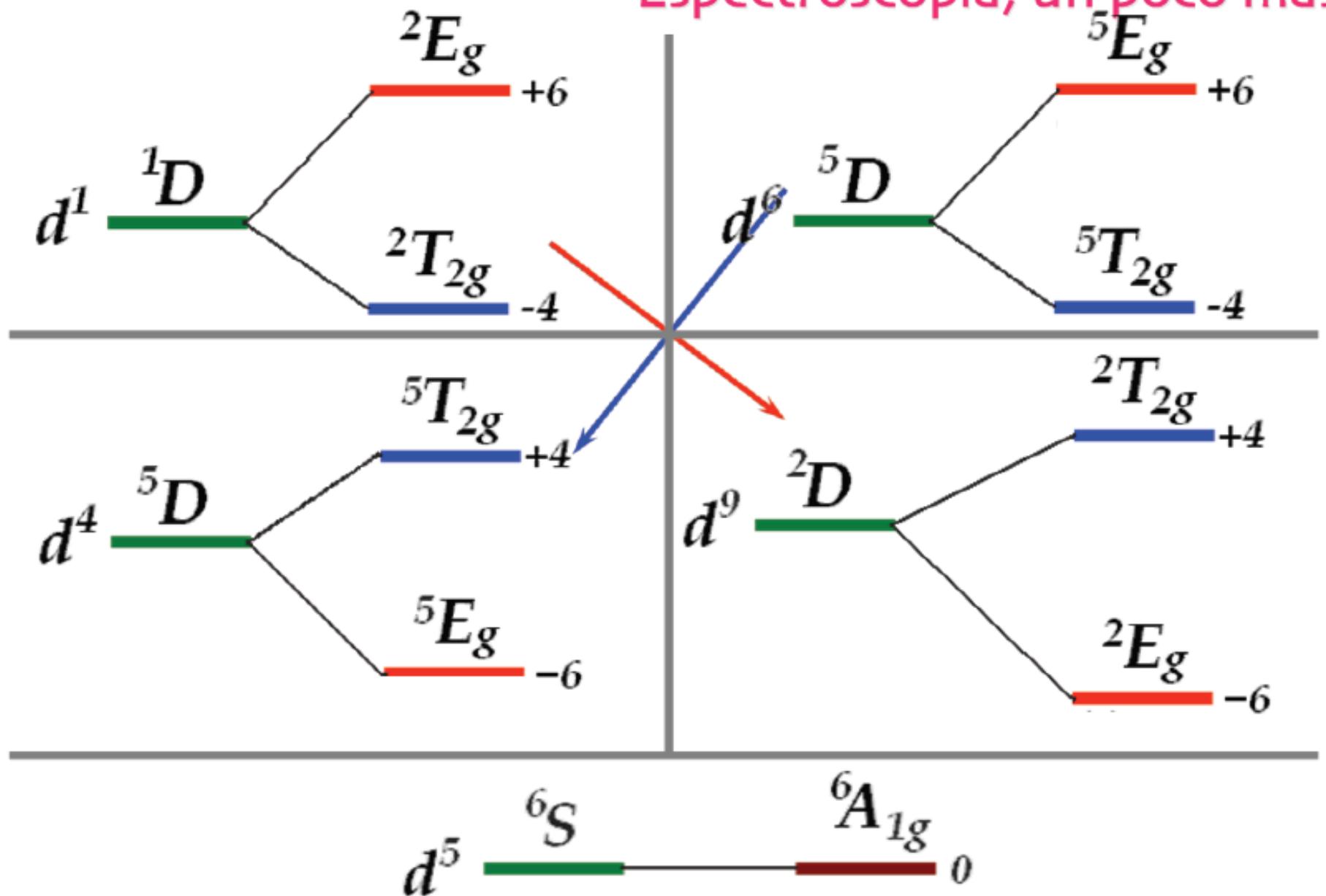
- Las transiciones posibles de las configuraciones d^1 y d^2 :



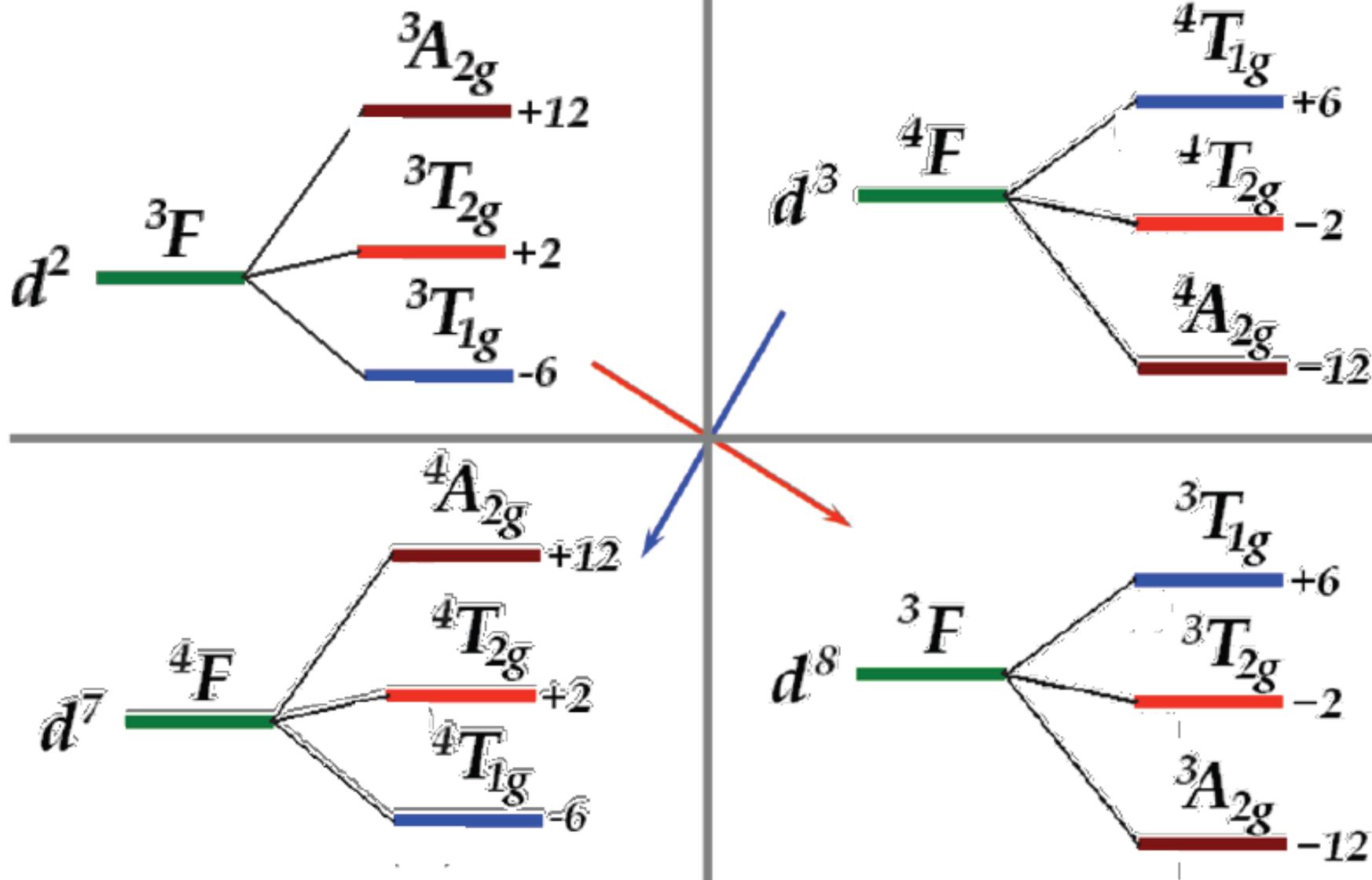
Espectroscopia, un poco más

<i>Ion libre</i>	<i>Estado basal</i>	<i>Complejo</i>	<i>Diagrama</i>
d^1	2D	$(t_{2g})^1$	<i>a</i>
d^2	3F	$(t_{2g})^2$	<i>b</i>
d^3	4F	$(t_{2g})^3$	<i>b invertido</i>
d^4	5D	$(t_{2g})^3 (e_g)^1$	<i>a invertido</i>
d^5	6S	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	<i>Sin desdoblamiento</i>
d^6	5D	$(t_{2g})^4 (e_g)^2$	<i>a</i>
d^7	4F	$(t_{2g})^5 (e_g)^2$	<i>b</i>
d^8	3F	$(t_{2g})^6 (e_g)^3$	<i>b invertido</i>
d^9	2D	$(t_{2g})^6 (e_g)^4$	<i>a invertido</i>
d^{10}	1S	$(t_{2g})^6 (e_g)^5$	<i>Sin desdoblamiento</i>

Espectroscopia, un poco más



Espectroscopia, un poco más



Las reglas de selección

Como hemos visto, la estimación de las diferencias de energía entre los varios estados es relativamente simple de hacer

Sin embargo, no hemos indicado algo fundamental, esto es, si las transiciones ocurren o no

Experimentalmente hemos visto que en muchos de los sistemas electrónicos, el número de estados que encontramos es mucho mayor que el que se requieren para explicar nuestros espectros

Para poder entender esto, es necesario conocer las reglas que gobiernan estas transiciones

Sabemos que la materia puede absorber energía siempre y cuando la energía de la radiación sea igual a la diferencia entre los niveles cuantizados de diferentes estados de la sustancia

Las reglas de selección

Pero para que ocurra una transición, es decir, para que el componente del campo eléctrico de la radiación se absorba o emita, hay un requisito adicional

Este es que la transición energética en la molécula debe estar acompañado por un cambio en su centro eléctrico para que se pueda hacer trabajo eléctrico por el campo electromagnético de la radiación

Únicamente si se satisface esta condición, la transición ocurrirá

Los requisitos para que ocurran estas transiciones están resumidos en un conjunto de reglas que conocemos como *reglas de selección*

Las cuales, reflejan las restricciones que tienen los átomos o las moléculas en sus cambios de estado

Las reglas de selección

Entonces, aquellas transiciones que son posibles de acuerdo a estas reglas, las conocemos como

transiciones permitidas

De hecho, cualquier transición no cumple con estas reglas, se dice que está prohibida

Aunque claro, como en la vida, en realidad lo que tenemos es que hay unas transiciones *más prohibidas* que otras

Debe notarse sin embargo que el término prohibidas se refiere a si se cumplen un conjunto de reglas impuestas por un modelo simple

Y aunque este es un buen modelo, pueden ocurrir transiciones a través de mecanismos no considerados en el mismo

Las reglas de selección

La intensidad de la absorción o la emisión que acompaña una transición está relacionada a la probabilidad con que ocurre dicha transición

Es decir entre más probable sea una transición, más intensa será la emisión o la absorción que la acompaña

De esta manera, las transiciones permitidas valores de probabilidad grandes y por tanto tienen asociadas absorciones de mayor intensidad

En tanto que las transiciones prohibidas tienen valores de probabilidad pequeños y por tanto dan absorciones de poca intensidad

Hay tres reglas de selección relevantes en espectroscopia electrónica

Las reglas de selección

Primera regla de selección

Esta regla indica que para que una transición sea permitida debe haber un cambio de 1 en el número cuántico azimutal l , es decir $\Delta l = \pm 1$

- *Esto significa que, las únicas transiciones permitidas son aquellas donde hay un entre orbitales de diferente subcapa*

Ⓞ Es decir, si la transición ocurre de orbital s a uno p o de uno p a uno d o de uno d a uno f , la transición está permitida,

Ⓞ Cualquier otra combinación está prohibida, esto significa claro que las transiciones entre orbitales d están formalmente prohibidas

- Aquellas transiciones prohibidas por esta regla se les llama *prohibidas por espín*

Las reglas de selección

Segunda regla de selección (multiplicidad de espín)

Esta regla indica que para que una transición ocurra el estado final y el inicial deben tener la misma multiplicidad de espín

• *Esto significa que, las únicas transiciones permitidas son aquellas el espín total del sistema no cambia, además tal cambio se refiere no solamente a la transición en sí, sino al cambio de espín del propio electrón*

@Es decir, las transiciones permitidas son aquellas que ocurren entre dos estados con la misma multiplicidad

@Cualquier otra combinación está prohibida

Las reglas de selección

Tercera regla de selección (de Laporte o de paridad):

Esta regla prohíbe las transiciones entre estados con la misma simetría (o paridad) respecto al centro de inversión

● *Esto significa que, las únicas transiciones permitidas son aquellas donde hay un cambio en la paridad*

Ⓜ Es decir, si la transición ocurre de un estado *gerade* a uno *ungerade* o viceversa, la transición está permitida,

Ⓜ Pero las transiciones de un estado *gerade* a uno *gerade* están prohibidas

Ⓜ también lo están las *ungerade-ungerade*

Las reglas de selección

- Dado que todos los orbitales d en los complejos centrosimétricos tienen simetría *gerade*, esto significa que las transiciones $d-d$ en todas las moléculas octaédricas, están **formalmente prohibidas**
- Siendo esto cierto, parece extraño que estemos hablando de la espectroscopia de los compuestos de coordinación, pues pareciera que esta no es posible
- Dada esta restricción, pudiera parecer que la espectroscopia UV y visible de los complejos de los metales de transición en entornos octaédricos es inexistente
- Puesto que las transiciones $d-d$ no deberían verse
- ¿Pero y el color?

Las reglas de selección

Sin embargo, la espectroscopia óptica no solamente es posible, sino que como hemos visto, es una de las fuentes experimentales que soportan a las teorías de enlace de los complejos

El elemento fundamental que permite explicar lo anterior, descansa en el hecho de que las reglas de selección se *relajan* a través de varios mecanismos, permitiendo así que dichas transiciones ocurran

Uno de los mecanismos de *relajación* de algunas transiciones, se presenta por medio de aquellos movimientos vibracionales que pueden eliminar el centro de simetría de una molécula

Y que permiten que las transiciones que de otra manera serían prohibidas sean observables

Las reglas de selección

Una manera en que funciona esto, tiene que ver con los ligantes que rodean al átomo central, si no son idénticos la molécula pierde el centro de inversión y por tanto absorbe

O bien porque debido a que la molécula vibra (recuerden que entre mayor sea la temperatura de la disolución mayor energía cinética tendrán las moléculas) de manera que el centro de simetría se elimina temporalmente

La interacción entre los modos vibracionales y los electrónicos se llama acoplamiento *vibrionico* (*vibracional-electrónico*)

Las reglas de selección

Estas transiciones son observables pero débiles, pues el número de moléculas que tienen la conformación asimétrica será una fracción del total

Es decir, en un instante dado, el número de moléculas que han perdido el centro de simetría es mucho menor que el total, típicamente, los complejos octaédricos tienen coeficientes de extinción que van de 1 a 100 $dm^3/mol\ cm$

Esto significa que si preparamos una disolución 0.1 de un complejo ML_6 su espectro en la región del visible será observable

Las reglas de selección

Una disolución de la misma concentración de benceno (el cual tiene únicamente transiciones permitidas), dará un espectro fuera de la escala

Como los complejos tetraédricos no tienen centro de simetría, la regla de *Laporte* se relaja y las transiciones de estos complejos son aproximadamente 100 veces mayores que las de los complejos octaédricos

Es decir que sus coeficientes de extinción molar están en un intervalo de 100 a 1000 $dm^3/mol\ cm$

Ancho de banda

Otro factor de importancia que define la espectroscopia electrónica, tiene que ver con el ancho de la banda de una transición

En general todos los espectros de los compuestos de transición muestran bandas muy anchas

Esto también ocurre porque los complejos vibran, esta vibración, hace que los ligantes se acerquen y se alejen del metal y al hacerlo, provocan que la energía de los orbitales involucrados en la transición cambie

Al alejarse, la energía disminuirá y al acercarse crecerá

Este efecto es más notable en disolución, pues hay más choques