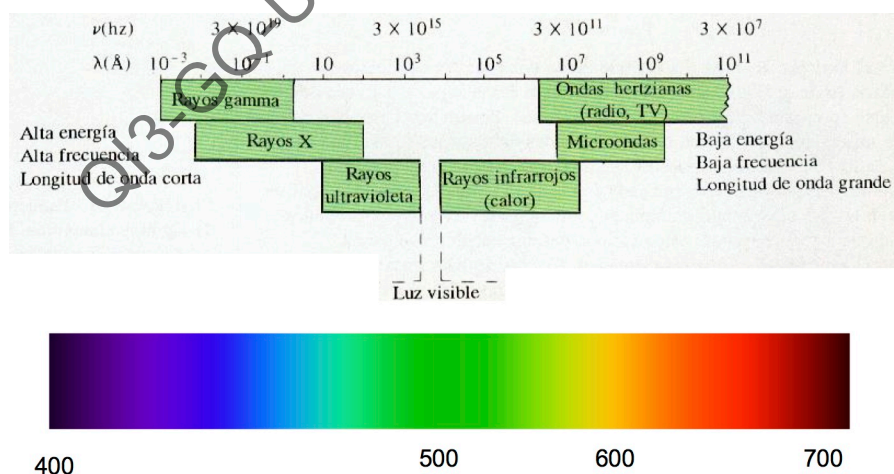


Espectroscopia Visible- Ultravioleta en Compuestos de Coordinación



UV: D₂

fuentes

Vis: W

Transmitancia(T) = $\frac{I}{I_0}$

Absorbancia(A) = $\log\left(\frac{1}{T}\right) = -\log T$

$A = \epsilon \cdot l \cdot c$

$l(\text{cm})$
 $c(\text{mol l}^{-1})$
 $\epsilon(\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-1})$

ϵ = coeficiente de extinción molar

Conocimientos previos

Acoplamiento Russell-Saunders
Teoría de Campo del Cristal

Acoplamiento Russell Saunders

Átomo monoeléctrico
Átomos
 multielectrónicos

Atracción núcleo-electrón

Atracción núcleo-electrón
 Repulsión electrón-electrón
 Acoplamiento spin-órbita

$$(2L + 1)(2S + 1)$$

$$L = 2, S = 1 \Rightarrow {}^3D$$

$$M_L = 2, 1, 0, -1, -2$$

$$M_S = 1, 0, -1$$

$$5 \times 3 = 15 \text{ microestados}$$

Configuración
 Término o nivel de energía
 microestado

$$2S+1 L_J$$

$$N = \frac{(2m)!}{(2m-n)!n!}$$

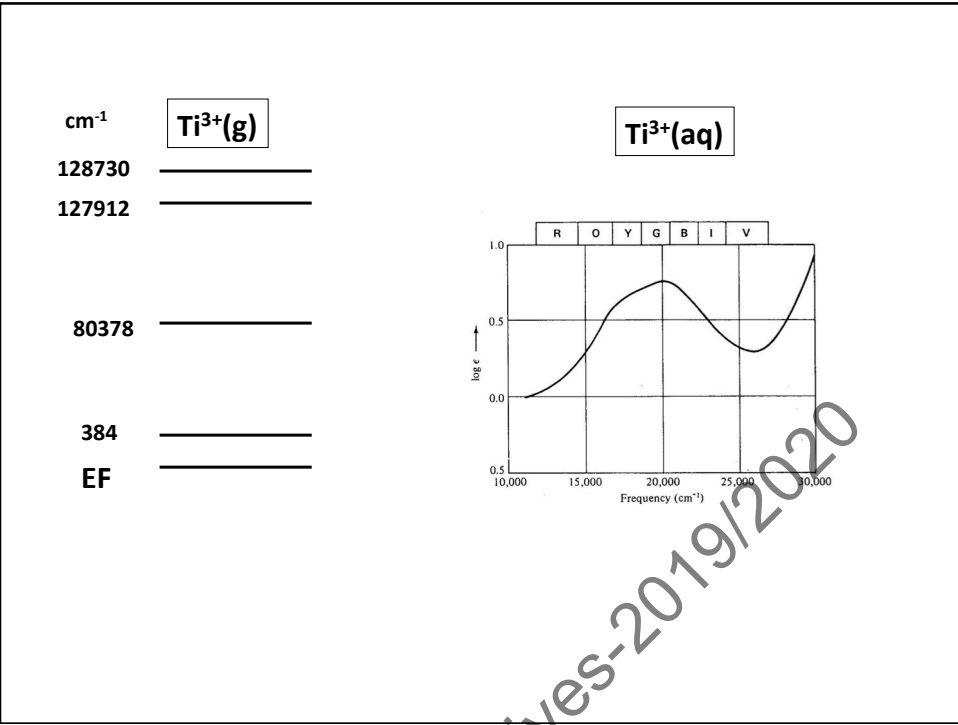
$$d^2 \Rightarrow N = 45$$

S = momento magnético angular de spin total
 L = momento magnético angular orbital total
 J = momento magnético angular total

(M _L , M _S)	M _L				
	(2,1)	(1,1)	(0,1)	(-1,1)	(-2,1)
M _S	(2,0)	(1,0)	(0,0)	(-1,0)	(-2,0)
	(2,-1)	(1,-1)	(0,-1)	(-1,-1)	(-2,-1)

Configuración	Nº microestados	Términos
p ¹ , p ⁵	6	² P
p ² , p ⁴	15	³ P, ¹ S, ¹ D
p ³ , p ³	20	⁴ S, ² P, ² D
p ⁶	1	¹ S
d ¹ , d ⁹	10	² D
d ² , d ⁸	45	³ F, ³ P, ¹ S, ¹ D, ¹ G
d ³ , d ⁷	120	⁴ F, ⁴ P, ² P, ² D*, ² F, ² G, ² H
d ⁴ , d ⁶	210	⁵ D, ³ P*, ³ D, ³ F*, ³ G, ³ H, ¹ S*, ¹ D*, ¹ F, ¹ G*, ¹ I
d ⁵	252	⁶ S, ⁴ P, ⁴ D, ⁴ F, ⁴ G, ² S, ² P, ² D**, ² F*, ² G*, ² H, ² I
d ¹⁰	1	¹ S

*dos veces; **tres veces



Teoría del Campo del Cristal

e_g { _____ }

t_{2g} { _____ }

$\Delta_0 = 10Dq_0$

Si a cada configuración corresponden varios términos, también a la configuración escindida por simetría no esférica le corresponderán varios términos de energía

¿cuáles?

Si a cada configuración corresponden varios términos, también a la configuración escindida por simetría no esférica le corresponderán varios términos de energía
¿cuáles?

depende de la simetría $\left\{ \begin{array}{l} \text{suponiendo } O_h \\ \text{para orbitales } d \end{array} \right.$

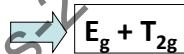
-Se toman los orbitales d como una base para representar el subgrupo rotacional (O)
 -El carácter de cada clase viene dado por

$$\left\{ \begin{array}{l} X(\alpha) = \frac{\text{sen}(l + \frac{1}{2})\alpha}{\text{sen} \frac{\alpha}{2}} \\ X(E) = 2l + 1 \end{array} \right. \quad \text{orbitales } d: l = 2$$

O	E	8C ₃	2C ₂	6C ₄	6C' ₂
α		120	180	90	180
Γ_d	5	-1	1	-1	1

reduciendo: **E + T₂**

desde O a O_h



análogamente para términos de energía

Término	L	Rotacional (O)	O _h
S	0	A ₁	A _{1g}
P	1	T ₁	T _{1g}
D	2	E+T ₂	E _g +T _{2g}
F	3	A ₂ +T ₁ +T ₂	A _{2g} +T _{1g} +T _{2g}
G	4	A ₁ +E+T ₁ +T ₂	A _{1g} +E _g +T _{1g} +T _{2g}
H	5	E+2T ₁ +T ₂	E _g +2T _{1g} +T _{2g}
I	6	A ₁ +A ₂ +E+T ₁ +2T ₂	A _{1g} +A _{2g} +E _g +T _{1g} +2T _{2g}

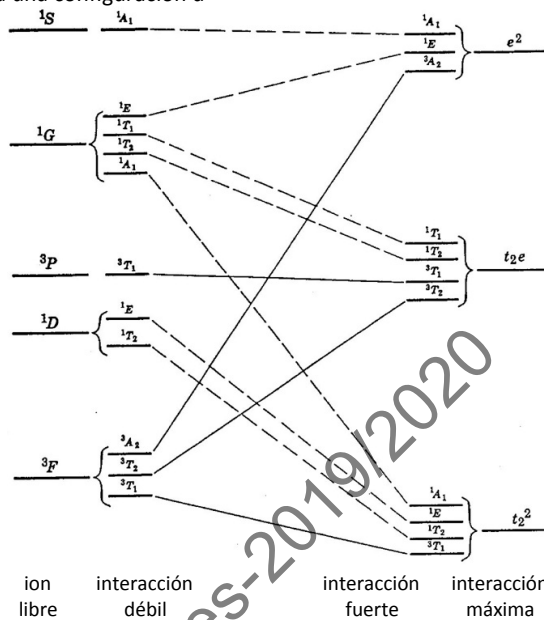
$$X(\alpha) = \frac{\text{sen}(l + \frac{1}{2})\alpha}{\text{sen} \frac{\alpha}{2}}$$

$$X(E) = 2l + 1$$

otras geometrías

Término	L	O _h	T _d	D _{4h}
S	0	A _{1g}	A ₁	A _{1g}
P	1	T _{1g}	T ₁	A _{2g} +E _g
D	2	E _g +T _{2g}	E+T ₂	A _{1g} +B _{1g} +B _{2g} +E _g
F	3	A _{2g} +T _{1g} +T _{2g}	A ₂ +T ₁ +T ₂	A _{2g} +B _{1g} +B _{2g} +2E _g
G	4	A _{1g} +E _g +T _{1g} +T _{2g}	A ₁ +E+T ₁ +T ₂	2A _{1g} +A _{2g} +B _{1g} +B _{2g} +2E _g
H	5	E _g +2T _{1g} +T _{2g}	E+T ₁ +2T ₂	A _{1g} +2A _{2g} +B _{1g} +B _{2g} +3E _g
I	6	A _{1g} +A _{2g} +E _g +T _{1g} +2T _{2g}	A ₁ +A ₂ +E+T ₁ +2T ₂	2A _{1g} +A _{2g} +2B _{1g} +2B _{2g} +3E _g

diagrama de correlación para una configuración d^2



Cuantificación de la energía de los términos

F_0 Repulsiones simétricamente esféricas e⁻e⁻
 F_2 } Repulsiones debidas a distribución angular
 F_4 }

parámetros de RACAH

$$B = F_2 - 5F_4$$

$$C = 35F_4$$

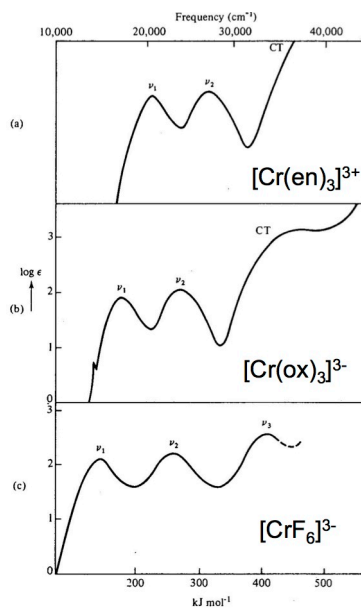
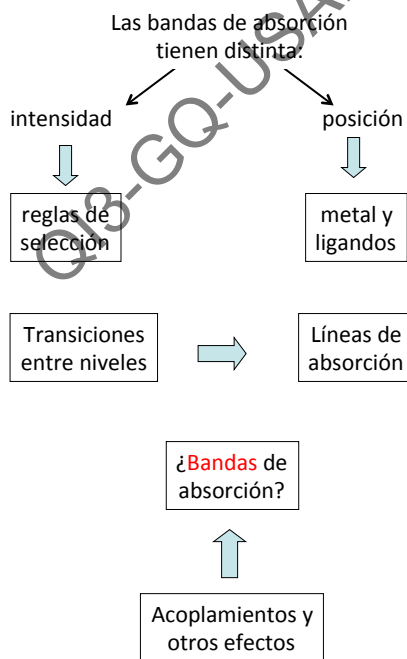
Configuración	Término	Energía
d^2, d^8	1S	$F_0 + 14F_2 + 126F_4$
	1G	$F_0 + 4F_2 + F_4$
	1D	$F_0 - 3F_2 + 36F_4$
d^3, d^7	3P	$F_0 + 7F_2 - 84F_4$
	3F	$F_0 - 8F_2 - 9F_4$
	2P	$3F_0 - 6F_2 - 12F_4$
d^4, d^6	2G	$3F_0 - 11F_2 + 13F_4$
	2H	$3F_0 - 6F_2 - 12F_4$
	4P	$3F_0 - 147F_4$
d^5	4F	$3F_0 - 15F_2 - 72F_4$
	3D	$6F_0 - 5F_2 - 129F_4$
	3G	$6F_0 - 12F_2 - 94F_4$
d^6, d^4	3H	$6F_0 - 17F_2 - 69F_4$
	5D	$6F_0 - 21F_2 - 189F_4$
	d^7, d^3	2H
2I		$10F_0 - 24F_2 - 90F_4$
4P		$10F_0 - 28F_2 - 105F_4$
d^8, d^2	4D	$10F_0 - 18F_2 - 225F_4$
	4F	$10F_0 - 13F_2 - 180F_4$
	6G	$10F_0 - 25F_2 - 190F_4$
6S	$10F_0 - 35F_2 - 315F_4$	

Configuración	Diferencias entre los términos	Diferencias de energía	
		parámetros F	parámetros B y C
d^2, d^8	$^1S-^3F$	$22F_2 + 135F_4$	$22B + 7C$
	$^1G-^3F$	$12F_2 + 10F_4$	$12B + 2C$
	$^3P-^3F$	$15F_2 - 75F_4$	$15B$
	$^1D-^3F$	$5F_2 + 45F_4$	$5B + 2C$
	$^1S-^1D$	$17F_2 + 90F_4$	$17B + 5C$
d^3, d^7	$^3P-^1D$	$10F_2 - 120F_4$	$10B - 2C$
	$^2P-^4F$	$9F_2 + 60F_4$	$9B + 3C$
	$^2G-^4F$	$4F_2 + 85F_4$	$4B + 3C$
d^4, d^6	$^2H-^4F$	$9F_2 + 60F_4$	$9B + 3C$
	$^4P-^4F$	$15F_2 - 75F_4$	$15B$
	$^2G-^2H$	$-5F_2 + 25F_4$	$-5B$
d^5	$^3D-^5D$	$16F_2 + 60F_4$	$16B + 4C$
	$^3G-^5D$	$9F_2 + 95F_4$	$9B + 4C$
	$^3H-^5D$	$4F_2 + 120F_4$	$4B + 4C$
d^6, d^4	$^3D-^3H$	$12F_2 - 60F_4$	$12B$
	$^3G-^3H$	$5F_2 - 25F_4$	$5B$
	d^7, d^3	$^4G-^6S$	$10F_2 + 125F_4$
$^4F-^6S$		$22F_2 + 135F_4$	$22B + 7C$
$^4D-^6S$		$17F_2 + 90F_4$	$17B + 5C$
$^4P-^6S$		$7F_2 + 210F_4$	$7B + 7C$
$^2I-^6S$		$11F_2 + 225F_4$	$11B + 8C$
$^2H-^6S$		$13F_2 + 285F_4$	$13B + 10C$

Parámetros de Racah (B_0 y C_0) y de acoplamiento spin-órbita (ζ) para iones libres

Metal	M^{2+}			M^{3+}		
	B_0	C_0	ζ	B_0	C_0	ζ
Ti	695	2910	121	-	-	154
V	755	3257	167	862	3815	209
Cr	810	3565	230	918	4133	273
Mn	860	3850	347	965	4450	352
Fe	917	4040	410	1015	4800	460
Co	971	4497	533	1065	5120	580
Ni	1030	4850	649	1115	5450	705

$C_0 \approx 4B_0$



Intensidad de las transiciones

$$I \propto \int \Psi_i \mu \Psi_f d\tau \quad \begin{cases} \Psi_i = \text{estado inicial} \\ \Psi_f = \text{estado final} \\ \mu = \text{operador de momento de transición} \end{cases}$$

transiciones permitidas por el dipolo eléctrico

operador de dipolo eléctrico $\mu = \sum_i e_i x_i + \sum_i e_i y_i + \sum_i e_i z_i$ $e_i =$ carga de la partícula i
de coordenadas (x_i, y_i, z_i)

$$\begin{cases} I_x \propto \int \Psi_i x \Psi_f d\tau \\ I_y \propto \int \Psi_i y \Psi_f d\tau \\ I_z \propto \int \Psi_i z \Psi_f d\tau \end{cases}$$



La transición puede tener lugar con cualquiera de las componentes **x, y, z** del vector eléctrico de la radiación electromagnética

I_x ó I_y ó I_z distinto de cero



producto directo

$$\begin{cases} I_x = 0 \\ I_y = 0 \\ I_z \neq 0 \end{cases} \begin{matrix} \text{polarización} \\ \text{polarización en dirección } z \end{matrix}$$



Una transición de dipolo eléctrico (m) será permitida con polarización **x, y, ó z** si el producto directo de $\Psi_i \Psi_f$ contiene a la representación totalmente simétrica.

Como sólo el producto de dos representaciones idénticas contiene a la totalmente simétrica es preciso que el producto directo de las representaciones de los estados inicial y final sea o contenga la representación irreducible a que pertenecen x, y ó z .

ejemplo de producto directo

producto directo

' x ' = ' '	g x g = g
" x " = " "	g x u = u
" x ' = " '	u x g = u
" x " = ' '	u x u = g

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0
$A_1 A_2$	1	1	1	-1	-1
$B_1 E$	2	-2	0	0	0
$A_1 E B_2$	2	-2	0	0	0
E^2	4	4	0	0	0

$$I = \int \Psi_{total\ inicial} \cdot \mu \cdot \Psi_{total\ final} d\tau$$

$$\Psi_{total} = \Psi_{orbital} \cdot \Psi_{spin}$$

$$\Psi_{total\ inicial} = \Psi_i \cdot \Psi_\alpha \quad \Psi_{total\ final} = \Psi_j \cdot \Psi_\beta$$

$$I = \int \Psi_i \cdot \Psi_\alpha \cdot \mu \cdot \Psi_j \cdot \Psi_\beta d\tau$$

$$I = \left[\int \Psi_i \cdot \mu \cdot \Psi_j d\tau \right] \cdot \left[\int \Psi_\alpha \cdot \Psi_\beta d\tau \right]$$

Ψ_{spin} ortogonales

$$\int \Psi_\alpha \Psi_\beta d\tau = \begin{cases} 0 & \text{si } \alpha \neq \beta \\ 1 & \text{si } \alpha = \beta \end{cases}$$

el spin no debe cambiar por la transición

Regla del SPIN

Spin	Laporte	
prohibida	prohibida	0.1
permitida	prohibida	10
permitida	prohibida	mezcla d-p
permitida	permitida	transferencia de carga
		10000

$$\Psi_i \cdot \mu \cdot \Psi_j \Rightarrow \Psi_i \cdot \Psi_j$$

$$u \xleftarrow{\text{prohibida}} u$$

$$g \xleftarrow{\text{prohibida}} g$$

$$g \xleftarrow{\text{permitida}} u$$

$$p \xleftarrow{\text{prohibida}} p$$

$$d \xleftarrow{\text{prohibida}} d$$

$$d \xleftarrow{\text{permitida}} p$$

Ψ_i y Ψ_j deben tener paridades opuestas: (g,u) o (u,g)

Regla de LAPORTE

Complejos CON centro de simetría

O_h, D_{4h}, \dots

$$u \xleftarrow{\text{prohibida}} u$$

$$g \xleftarrow{\text{prohibida}} g$$

$$g \xleftarrow{\text{permitida}} u$$

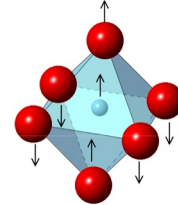
$$d \xleftarrow{\text{prohibida}} d$$

ACOPLAMIENTO VIBRACIONAL + electrÓNICO

Distorsión del octaedro por las vibraciones que hace desaparecer el centro de inversión



algunas transiciones pueden ser permitidas



Función de onda vibracional $\Psi_{vib} = \prod_{i=1}^{3n-6} \Psi_i$

Función de onda total $\Psi_{total} = \Psi_{elec} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot}$

$H \cdot \Psi_{total} = E_{total} \cdot \Psi_{total}$

aproximación de Born-Oppenheimer

$$\begin{cases} H \cdot \Psi_{elec} = E_{elec} \cdot \Psi_{elec} \\ H \cdot \Psi_{vib} = E_{vib} \cdot \Psi_{vib} \\ H \cdot \Psi_{rot} = E_{rot} \cdot \Psi_{rot} \end{cases} \quad E_{total} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot}$$

$H(\Psi_{elec} \cdot \Psi_{vib}) = E(\Psi_{elec} \cdot \Psi_{vib})$

$I = \int (\Psi_{elec}^{exc} \cdot \Psi_{vib}^{exc}) \mu (\Psi_{elec}^{fdtal} \cdot \Psi_{vib}^{fdtal}) d\tau$

aplicación del producto directo



completamente simétrica

ejemplo $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ O_h $X(\mu) = T_{1u}$

$$\begin{aligned} E \uparrow \quad & {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g \Rightarrow X(\Psi_{elec}^{exc} \cdot \mu \cdot \Psi_{elec}^{fdtal}) = E_g \cdot T_{1u} \cdot A_{1g} = T_{1u} + T_{2u} \\ & {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} \Rightarrow X(\Psi_{elec}^{exc} \cdot \mu \cdot \Psi_{elec}^{fdtal}) = T_{2g} \cdot T_{1u} \cdot A_{1g} = A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u} \\ & {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} \Rightarrow X(\Psi_{elec}^{exc} \cdot \mu \cdot \Psi_{elec}^{fdtal}) = T_{1g} \cdot T_{1u} \cdot A_{1g} = A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u} \end{aligned}$$

todas prohibidas no contienen A_{1g}

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_{total}	21	0	-1	3	-3	-3	-1	0	5	3
	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 3T_{1u} + T_{2u}$									
Γ_{rot}	T_{1g}									
Γ_{tras}	T_{1u}									
Γ_{vib}	$A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$									

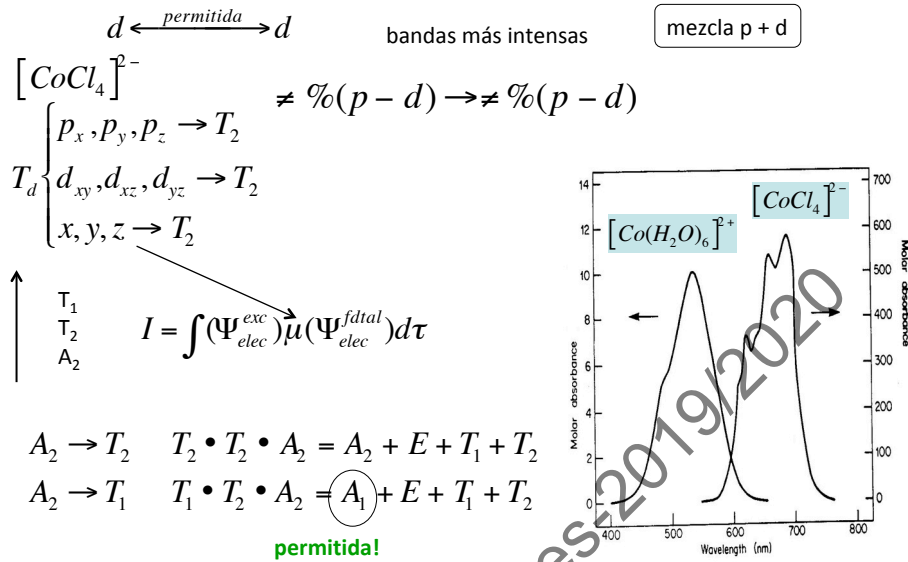
para ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$

$$\begin{aligned} X[(\Psi_{elec}^{exc} \cdot \Psi_{vib}^{exc}) \mu (\Psi_{elec}^{fdtal} \cdot \Psi_{vib}^{fdtal})] &= X(\Psi_{elec}^{exc} \cdot \Psi_{vib}^{exc}) \cdot T_{1u} \cdot A_{1g} \cdot A_{1g} \\ &= X(\Psi_{elec}^{exc} \cdot \Psi_{vib}^{exc}) \cdot T_{1u} = X(\Psi_{elec}^{exc}) \cdot T_{1u} \cdot X(\Psi_{vib}^{exc}) \end{aligned}$$

Si este producto contiene alguna irreducible coincidente con ...

... la transición a ese estado excitado estará permitida

Complejos SIN centro de inversión

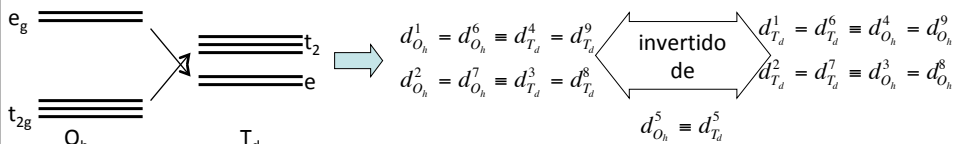
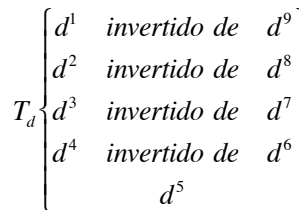
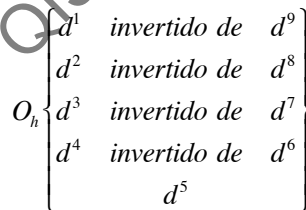


Formalismo del Hueco

Una configuración d^{10-n} se comporta de la misma forma que una configuración d^n , excepto que Todas las energías de interacción tienen signo opuesto



"n huecos en la capa d se comportan como n protones"



cualitativo en campo débil

Diagramas de ORGEL

$T_d d^1, d^6$

$O_h d^1, d^6$

$T_d d^2, d^7$

$O_h d^2, d^7$

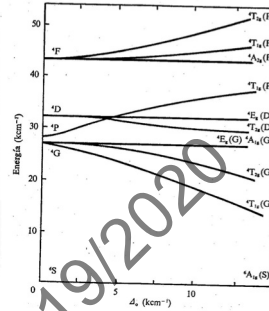
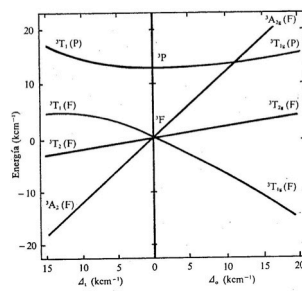
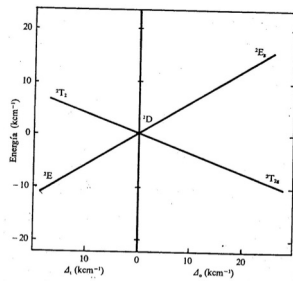
$O_h d^9, d^4$

$T_d d^9, d^4$

$O_h d^8, d^3$

$T_d d^8, d^3$

$O_h T_d d^5$



d^4, d^5, d^6, d^7 sólo alto spin (campo débil)
En O_h hay que añadir el subíndice "g"

Diagramas de ORGEL-Ecuaciones de DOU

Representación gráfica

Expresión analítica

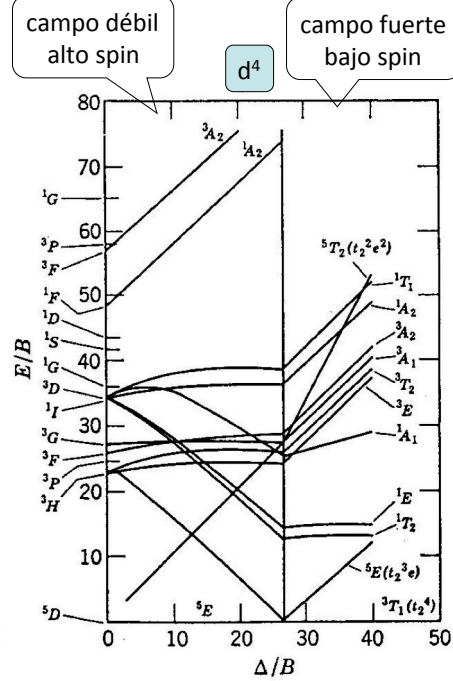
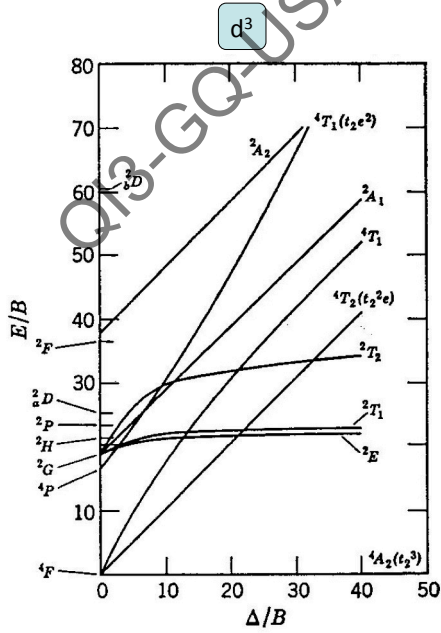
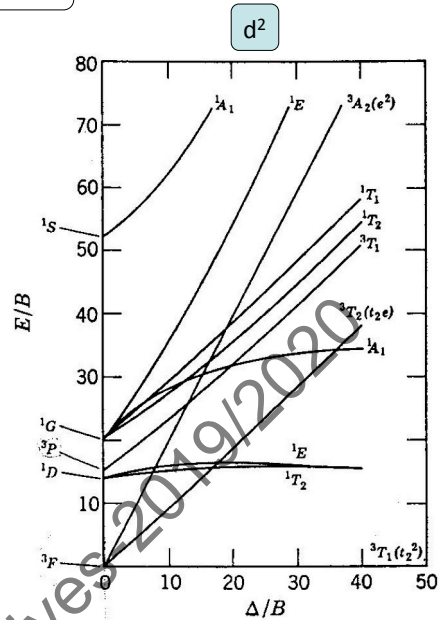
d^8

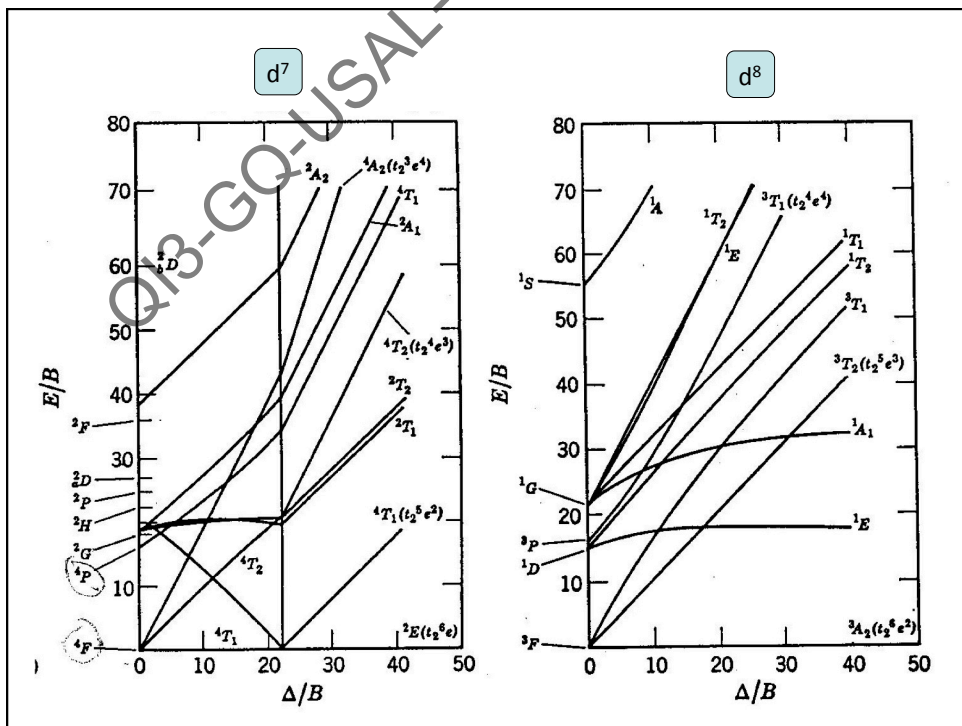
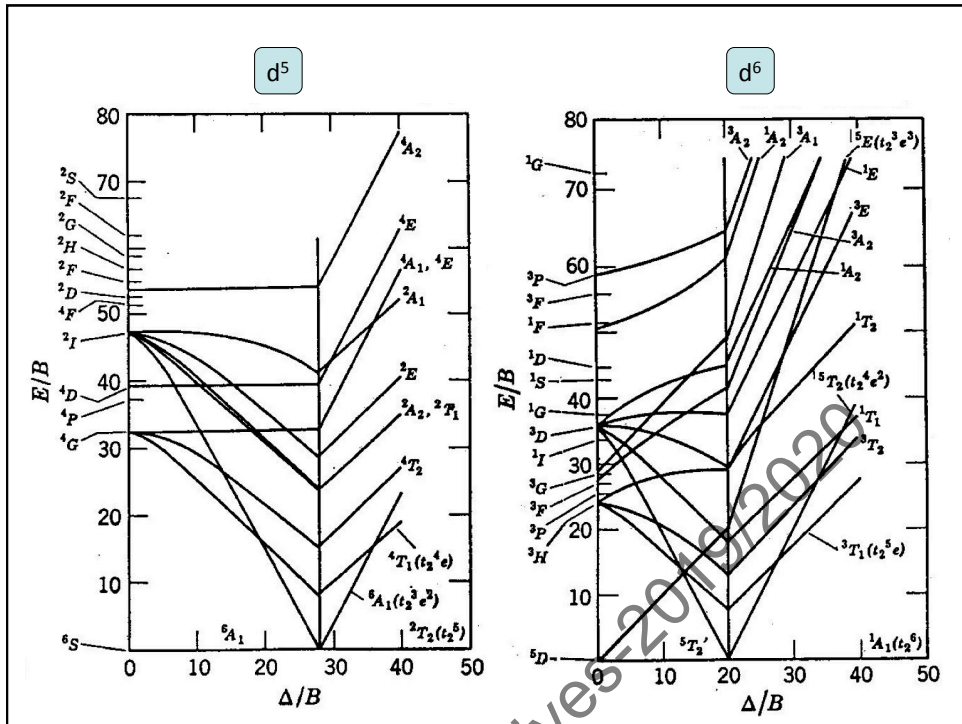
Término Energía

energía ↑	${}^3T_{1g}(P)$	$\frac{1}{2} \left[15B - \frac{3}{5}\Delta - (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{\frac{1}{2}} \right]$
	${}^3T_{1g}(F)$	$\frac{1}{2} \left[15B - \frac{3}{5}\Delta + (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{\frac{1}{2}} \right]$
	${}^3T_{2g}(F)$	$\frac{1}{5}\Delta$
	${}^3A_{2g}(F)$	$\frac{6}{5}\Delta$

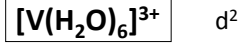
Diagramas de TANABE-SUGANO

- incluyen términos de bajo spin
- el estado fundamental se toma como eje de abscisas
- se toma un valor de $C=4B$
- se representa E/B frente a Δ/B





Interpretación de un espectro



$$\begin{aligned} E_1(17,200) & \quad {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F) \\ E_2(25,600) & \quad {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P) \\ E_3(40,000) & \quad {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}(F) \end{aligned}$$

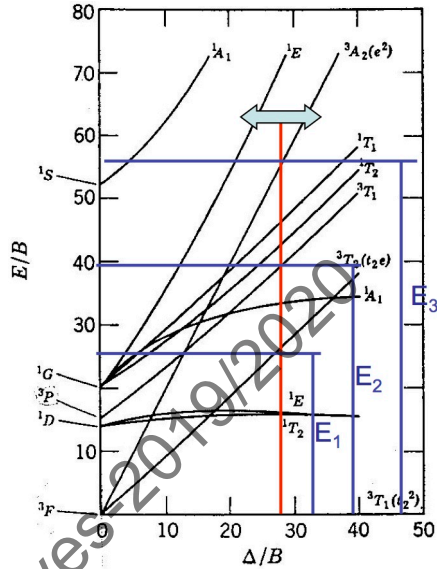
$$E_2/E_1 = 1.49 \quad \Rightarrow \quad (E_2/B)/(E_1/B) = 1.49$$

$$\begin{aligned} E_1/B &= 25.9 \\ E_2/B &= 38.7 \\ E_3/B &= 56.5 \end{aligned}$$

$$\Delta/B = 28$$

$$\Delta = 18,600 \text{ cm}^{-1}$$

$$17,200/B = 25.9 \quad \Rightarrow \quad B = 665 \text{ cm}^{-1}$$



Diagramas de TANABE-SUGANO - Ecuaciones de DOU

Las diferencias de energía entre niveles se pueden también calcular a partir de las ecuaciones de Dou

Determinación de Δ y B

d^8

Transición	Energía
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	$\frac{1}{2} [15B + 3\Delta + (225B^2 - 18B\Delta + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}]$
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	$\frac{1}{2} [15B + 3\Delta - (225B^2 - 18B\Delta + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}]$
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$	Δ



$$\begin{aligned} \Delta &= E_1 \\ B &= \frac{(E_2 - 2E_1)(E_2 - E_1)}{3(5E_2 - 9E_1)} \end{aligned}$$

Regla de Tsuchida



$\Delta_o(\text{kcm}^{-1})$	Ti ³⁺	V ³⁺	Cr ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Rh ³⁺	Ir ³⁺
Br ⁻				13.8	7.2				13.1	7.0		19.0	23.1
Cl ⁻	13.0	13.0		15.2	7.8				13.1	7.2		20.4	25.0
F ⁻		15.9		17.5			13.9		18.0	7.3			
ox ²⁻		17.8		17.5			13.6		18.0			26.4	
H ₂ O	19.0	18.6	14.1	17.4	8.4	9.4	14.2	8.2	18.2	8.5	11.5	27.0	
NH ₃				21.6				10.1	22.9	10.8		34.1	
en				21.9	9.9			10.4	23.2	11.5		34.6	41.4
CN ⁻				26.7		31.4			33.5			45.0	

Parámetros *f* y *g* de Jørgensen

$$\Delta_o = 1000 \cdot f \cdot g$$

ión metálico	<i>g</i> (cm ⁻¹)	ligando	<i>f</i>
V ²⁺	12,3	F ⁻	0,9
Cr ³⁺	17,4	H ₂ O	1,00
Mn ²⁺	8,0	urea	0,91
Fe ³⁺	14,0	NH ₃	1,25
Co ³⁺	19,0	en	1,28
Ni ²⁺	8,9	C ₂ O ₄ ²⁻	0,98
Mo ³⁺	24,0	Cl ⁻	0,80
Rh ³⁺	27,0	CN ⁻	1,7
Pt ⁴⁺	36	Br ⁻	0,76

Parámetros *f* y *g* de Jørgensen

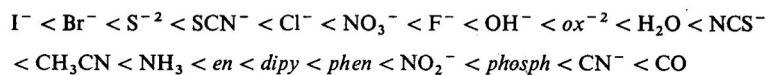
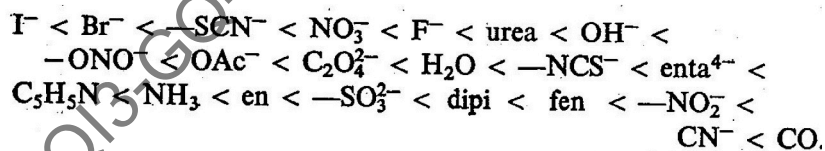
Br ⁻	0.72	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂	1.15
SCN ⁻	0.73	NC ⁻	1.15
Cl ⁻	0.78	CH ₃ NH ₂	1.17
dsep ⁻ = (C ₂ H ₅ O) ₂ PSe ₂ ⁻	0.8	gly ⁻ = NH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻	1.18
N ₃ ⁻	0.83	CH ₃ CN	1.22
dtp ⁻ = (C ₂ H ₅ O) ₂ PS ₂ ⁻	0.83	Py = C ₅ H ₅ N	1.23
F ⁻	0.9	NH ₃	1.25
dte ⁻ = (C ₂ H ₅) ₂ NCS ₂ ⁻	0.90	en = NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	1.28
dmsO = (CH ₃) ₂ SO	0.91	dien = NH(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂	1.29
urea = (NH ₂) ₂ CO	0.92	NH ₂ OH	1.30
CH ₃ COOH	0.94		
C ₂ H ₅ OH	0.97	dipy = 	1.33
dmf = (CH ₃) ₂ NCHO	0.98	phen = 	1.34
ox ⁻² = C ₂ O ₄ ⁻²	0.99	CN ⁻	~1.7
H ₂ O	1.00		
NCS ⁻	1.02		

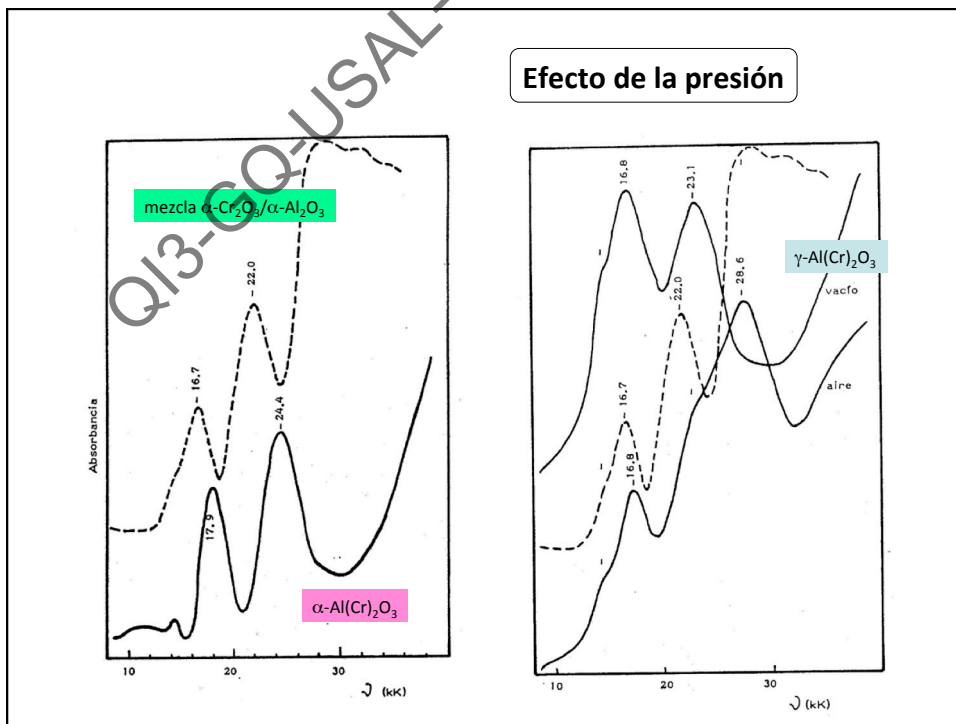
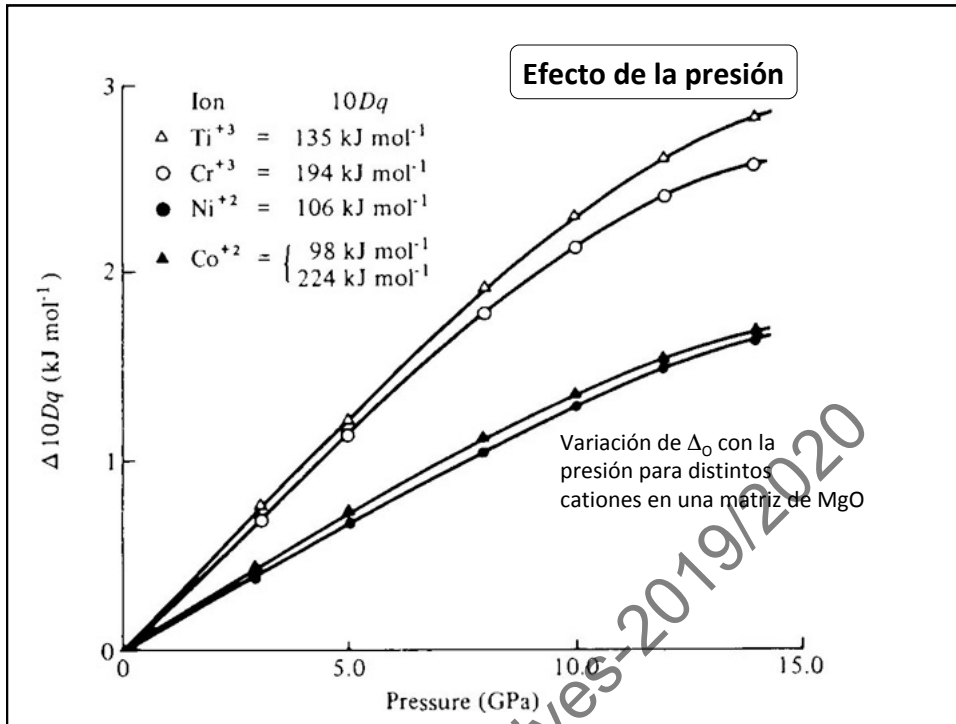
Parámetros *f*

3 <i>d</i> ⁵	Mn(II)	8.0	4 <i>d</i> ⁶	Ru(II)	20
3 <i>d</i> ⁸	Ni(II)	8.7	3 <i>d</i> ³	Mn(IV)	23
3 <i>d</i> ⁷	Co(II)	9	4 <i>d</i> ³	Mo(III)	24.6
3 <i>d</i> ³	V(II)	12.0	4 <i>d</i> ⁶	Rh(III)	27.0
3 <i>d</i> ⁵	Fe(III)	14.0	4 <i>d</i> ³	Tc(IV)	30
3 <i>d</i> ³	Cr(III)	17.4	5 <i>d</i> ⁶	Ir(III)	32
3 <i>d</i> ⁶	Co(III)	18.2	5 <i>d</i> ⁶	Pt(IV)	36

Parámetros *g*

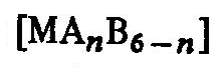
Serie ESPECTROQUÍMICA



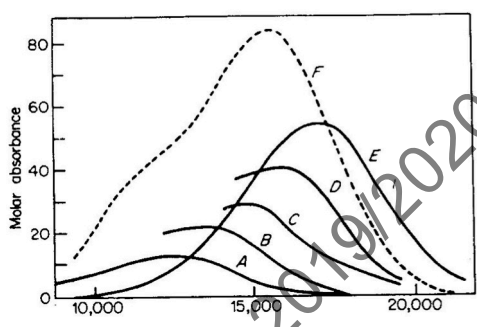


Regla del entorno promedio

$$\Delta_o = \frac{1}{6}[n\Delta_o^A + (6-n)\Delta_o^B]$$



- A [Cu(H₂O)₆]²⁺
- B [Cu(NH₃)(H₂O)₅]²⁺
- C [Cu(NH₃)₂(H₂O)₄]²⁺
- D [Cu(NH₃)₃(H₂O)₃]²⁺
- E [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺
- F [Cu(NH₃)₅(H₂O)]²⁺



Parámetro B de Racah y parámetro nefelauxético b

B en complejo < B₀ en ion libre



Deslocalización de e⁻ del metal en OM del complejo
 "expansión de la nube" o "efecto nefelauxético"

νεφλη - αυξησις

nube - aumento

mayor carácter covalente cuanto menor B

parámetro nefelauxético

$$\beta = \frac{B}{B_0}$$

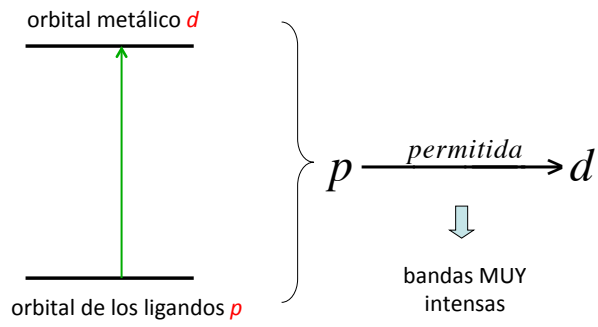
→
 $1 - \beta = h \cdot k$

Ligand	h	Metal	k
F ⁻	0.8	Mn(II)	0.07
H ₂ O	1.0	V(II)	0.1
dmf	1.2	Ni(II)	0.12
urea	1.2	Mo(III)	0.15
NH ₃	1.4	Cr(III)	0.20
en	1.5	Fe(III)	0.24
ox ⁻²	1.5	Rh(III)	0.28
Cl ⁻	2.0	Ir(III)	0.28
CN ⁻	2.1	Tc(IV)	0.3
Br ⁻	2.3	Co(III)	0.33
N ₃ ⁻	2.4	Mn(IV)	0.5
I ⁻	2.7	Pt(IV)	0.6

mayor carácter covalente cuanto menor b

mayor carácter iónico cuanto mayor b

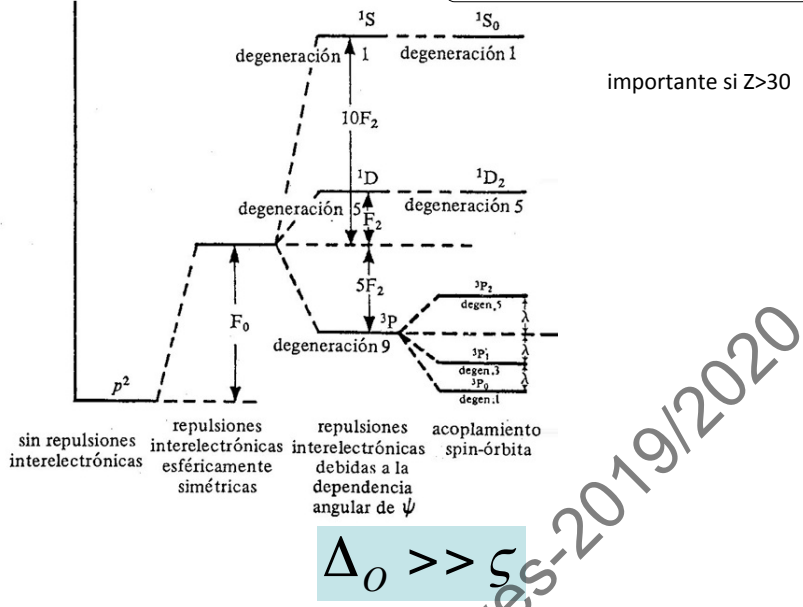
Bandas de Transferencia de Carga



Mecanismos de ensanchamiento de bandas

- Acoplamiento spin-órbita
- Acoplamiento vibracional
- Efecto Jahn-Teller

Acoplamiento spin-órbita



Acoplamiento vibracional

