

32
205



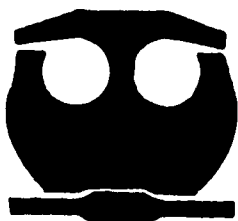
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“ ANALISIS DE LOS ESPECTROS DE
ABSORCION DEL VIDRIO (SILICO-
SODICO-CALCICO) CON OXIDOS
DE HIERRO, CROMO Y COBALTO ”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

JOSE GUADALUPE CID AGUILAR



MEXICO, D. F.

1995

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

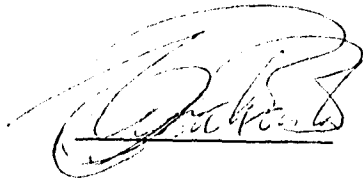
JURADO SEGÚN EL TEMA

PRESIDENTE: PROF. CIRA PIÑA PÉREZ
VOCAL: PROF. LENA RUÍZ AZAURA
SECRETARIO: PROF. NÓRAH YOLANDA BARBA BEHRENS
1er. SUPLENTE: PROF. PLINIO JESÚS SOSA FERNÁNDEZ
2do. SUPLENTE: PROF. MARTHA ELENA SOSA TORRES

SITIO DONDE SE DESARROLLO TEMA:

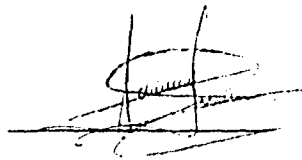
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD DE QUÍMICA DE LA UNAM.

ASESORA



DRA. NÓRAH YOLANDA BARBA BEHRENS

SUSTENTANTE



JOSÉ GUADALUPE CID AGUILAR

A Dios:

Por darme la existencia.

A mis padres Julia y Fernando:

*Por su apoyo inagotable
y sacrificios para mi
desarrollo profesional.*

A mi esposa Álda Armida:

*Por llenar mi vida de amor y
compartir conmigo un tiempo inapreciable
para alcanzar juntos esta meta.*

A mi hija Mónica Ruth:

*Quien con su amor y su ternura
lleno mi vida de regalos.*

A mis hermanos:

*Hilarión, Lucía, Eulogio, Verónica,
Juana, Cícilia, y Ana por su apoyo
incondicional y su confianza.*

A la Fam. Flores Cid:

*Por todas las facilidades y
apoyo brindado, durante mi
formación profesional.*

A la Dra. Nórah Barba:

*Un reconocimiento especial por
su invaluable ayuda en la asesoría
de este trabajo.*

A los Ingenieros:

*Rafael Pinto y Roberto Cabrera
por sus valiosos comentarios y sugerencias.*

*Y a todas las personas que de alguna
forma participaron en la realización
del presente trabajo*

GRACIAS

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	
1.1. El vidrio	3
1.1.1. Historia del vidrio	3
1.1.2. Definición de vidrio	4
1.1.3. Composición del vidrio	6
1.1.4. Vidrios de color	8
1.2. Estructura atómica	9
1.2.1. Configuraciones electrónicas	12
1.2.2. Elementos de transición	14
1.3. Teorías de enlace en compuestos de coordinación de metales de transición	16
1.3.1. Teoría del campo cristalino	16
1.3.1.1. Complejos de alto y bajo espín de la primera serie de transición	19
1.3.2. Teoría de los orbitales moleculares	23
1.4. Espectroscopía electrónica de complejos	29
1.4.1. Términos espectroscópicos. Acoplamiento Russell-Saunders	30
1.4.2. Teoría del campo ligando	37
1.4.3. Diagramas de Tanabe-Sugano	43
1.4.4. Cálculo de Dq para complejos	47

1.4.5. Bandas de transferencia de carga	48
1.5. Espectroscopía ultravioleta, visible e infrarrojo cercano	50

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1. Óxidos de hierro, cromo y cobalto en el vidrio silico-sódico-cálcico	53
2.1.1. Óxido de hierro	54
2.1.2. Óxido de cromo	56
2.1.3. Óxido de cobalto	57
2.2. Objetivos	58

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Parte experimental	59
3.2. Análisis de los espectros de absorción del vidrio silico-sódico-cálcico con óxidos de hierro, cromo y cobalto	61
3.2.1. Óxido de hierro	61
3.2.2. Óxido de cromo	67
3.2.3. Óxido de cobalto	73
3.3. Conclusiones	77

BIBLIOGRAFÍA	79
--------------	----

INTRODUCCIÓN

Desde épocas muy remotas el vidrio coloreado en sus diversas formas ha jugado papeles importantes en la vida del hombre. Tempranas civilizaciones lo utilizaron como adorno en sus mesas y como uno de los regalos más preciados de joyería. Los vitrales ennoblecieron y ennoblecen aún con brillantez y dignidad a catedrales y altares, que en algunos casos datan desde hace varios miles años.

Hoy en día, la industria del vidrio sílico-sódico-cálcico ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$), comúnmente conocido como vidrio plano, requiere nuevos productos que provean protección contra las radiaciones ultravioleta e infrarrojo, además de tenues coloraciones para cumplir con normas de máxima transmisión de luz visible. Los vidrios con estas características presentan ventajas respecto a los vidrios convencionales, ya que disminuyen el consumo de energía en climas artificiales (absorción de radiación infrarroja) y brindan protección a interiores de tela u otros objetos coloridos (absorción de radiación ultravioleta) con máximo aprovechamiento de luz visible. Por las ventajas antes mencionadas se utiliza con éxito en la industria automotriz, edificios arquitectónicos, oficinas, etc.

Algunos iones de metales de transición, por las propiedades que presentan pueden satisfacer estas necesidades. Sin embargo, es imperante explicar sus espectros electrónicos para comprender su comportamiento en el espectro electromagnético dentro del intervalo del ultravioleta, visible e infrarrojo cercano.

Con el objeto de contribuir a un mayor entendimiento de las propiedades ópticas que confieren los iones metálicos a estos vidrios se llevó a cabo esta tesis, la cual tratará conceptos generales sobre el vidrio y estructura atómica, haciendo énfasis en los temas sobre las teorías de compuestos de coordinación de metales de transición y espectroscopía electrónica, que servirán de base para describir las transiciones electrónicas de los óxidos de hierro, cromo y cobalto. Así, el presente trabajo explica el origen de las coloraciones y absorciones de radiaciones ultravioleta y/o infrarroja, causadas por los óxidos anteriores en el vidrio silico-sódico-cálcico, mediante el análisis de sus espectros electrónicos correspondientes.

Con el objeto de contribuir a un mayor entendimiento de las propiedades ópticas que confieren los iones metálicos a estos vidrios se llevó a cabo esta tesis, la cual tratará conceptos generales sobre el vidrio y estructura atómica, haciendo énfasis en los temas sobre las teorías de compuestos de coordinación de metales de transición y espectroscopía electrónica, que servirán de base para describir las transiciones electrónicas de los óxidos de hierro, cromo y cobalto. Así, el presente trabajo explica el origen de las coloraciones y absorciones de radiaciones ultravioleta y/o infrarroja, causadas por los óxidos anteriores en el vidrio silico-sódico-cálcico, mediante el análisis de sus espectros electrónicos correspondientes.

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1. EL VIDRIO

1.1.1. Historia del vidrio.¹

La historia del vidrio comienza desde épocas muy remotas. Durante la formación de la tierra, grandes cantidades de sílice se fundieron a partir de rocas ocasionalmente enfriadas en forma natural, entre las que se encuentra la obsidiana.

El vidrio fue producido por el hombre hace aproximadamente 4000 años, aparentemente usando antiguos hornos de cerámica; tempranas civilizaciones en el Antiguo Egipto lo utilizaron soplado o moldeado como adorno en mesas y como un regalo de joyería de los más preciados. Sin embargo, por sus propiedades pronto fue utilizado en diferentes procesos, tales como los recipientes, ventanas, etc. Durante un largo período de tiempo las propiedades ópticas del vidrio permanecieron inexploradas.

Los primeros progresos significativos ocurrieron hasta 1800, cuando Fraunhofer fue capaz de determinar para un vidrio que contenía plomo, su reflexión y dispersión de luz; la cual era completamente diferente a la de un vidrio

que contenía calcio. El espectrofotómetro inventado por Fraunhofer condujo al estudio de los cambios de reflexión con la longitud de onda por variación de la composición.

1.1.2. Definición del vidrio. ²

El termino vidrio es comúnmente usado para referirse al producto de fusión de materiales inorgánicos que han sido enfriados a una condición de rigidez sin cristalizar. Esto generalmente se asigna a los vidrios de silicato ordinarios que son usados para hacer ventanas o envases.

Los vidrios son caracterizados por ciertas propiedades bien definidas que son comunes para todos ellos y diferentes de aquellas de los líquidos y sólidos cristalinos:

- Sus átomos constituyentes carecen de orden periódico, aunque poseen orden de corto alcance. es decir, se asemejan a los líquidos y no a los sólidos cristalinos en su distribución atómica.
- A diferencia de los cristales, no presentan punto de fusión bien definido.
- Como sólidos cristalinos, muestran elasticidad.
- Como líquidos, pueden fluir bajo un esfuerzo.

La relación entre cristal, líquido y vidrio puede ser fácilmente explicado por medio de un diagrama de volumen temperatura. (fig. 1.1).

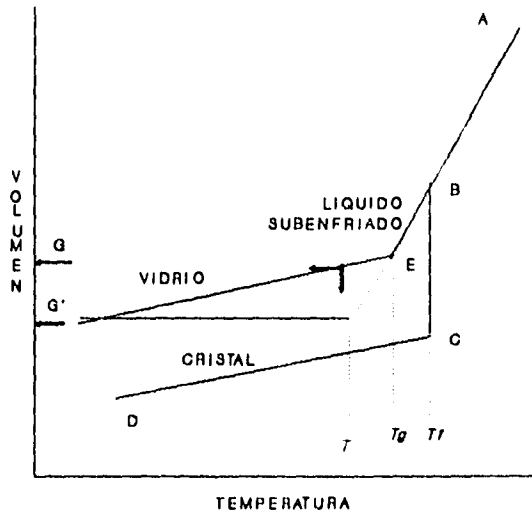


Figura 1.1. Relación entre vidrio, líquido y cristal

Cuando un líquido es enfriado de un estado inicial A, el volumen decrece constantemente a lo largo de AB. Si la velocidad de enfriamiento es lenta, y la nucleación esta presente, se da lugar a la cristalización a la temperatura de congelación T_f . El volumen decrece rápidamente de B a C y después el sólido se contraerá disminuyendo la temperatura a lo largo de CD.

Si la velocidad de enfriamiento es suficientemente rápida, no se da lugar a la cristalización a T_f ; el volumen del líquido subenfriado decrece a lo largo de BE, que es la continuación de AB. A una cierta temperatura T_g , la gráfica de volumen

vs. temperatura sufre un significativo cambio de pendiente y continúa casi paralela a la contracción CD de la forma cristalina. T_g es llamada temperatura de transformación del vidrio. solamente abajo de T_g el material es vidrio y la viscosidad es muy alta (cerca de 10¹³ poise).

Sí la temperatura del vidrio se mantiene constante a T, que está ligeramente abajo de T_g, el volumen G continúa decreciendo lentamente. Eventualmente alcanza el nivel G' en la línea punteada, que es continuación de la contracción BE del líquido subenfriado.

1.1.3. Composición del vidrio

La composición del vidrio puede representarse en por ciento en mol o por ciento en peso, sin embargo; en las fábricas y laboratorios de la industria del vidrio, la composición se maneja en por ciento en peso.³

Existen muchos óxidos de metales que pueden combinarse con los tres formadores primarios del vidrio: dióxido de silicio (SiO₂), óxido de boro (B₂O₃) y pentóxido de fósforo (P₂O₅). Así la multiplicidad de las composiciones de vidrios es extensa, pero aquellas que tienen importancia comercial⁴ y a las que se enfoca este estudio son mucho más limitadas. La composición sílico-sódico-cálcica es de suma importancia, ya que es la base de muchos vidrios flotados (vidrios planos) y envases de vidrios.

R. Bamford, apoyado en la patente No.1400953 (Reino Unido), que discute varias composiciones de vidrios flotados y en la revisión de composiciones usadas en envases de vidrios en los Estado Unidos (de 1932 a 1972), sugiere que el intervalo de composiciones que deberán cubrir ambos tipos de vidrios puede ser:

Na_2O : 13 a 17 % en peso

CaO : 5 a 10 % en peso

SiO_2 : 70 a 73 % en peso

El porcentaje de peso restante, se cumple con la adición de varias porciones de MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O y en algunos casos BaO , esto con el fin de conseguir condiciones de elaboración más sencillas o para modificar algunas propiedades.

Para conocer la interacción de estos óxidos se presenta una división de cada uno de los diferentes tipos:

a) Óxidos-Formadores: Son aquellos que intervienen en la formación de la red estructural (ver fig. 1.2a), como el óxido de silicio (SiO_2).

b) Óxidos-modificadores: Son aquellos que se encuentran dentro de la red (ver fig. 1.2b), entre ellos se encuentran los óxidos de calcio (CaO), sodio (Na_2O) y potasio (K_2O).

c) Óxidos intermedios: Son aquellos que por sí solos no pueden formar vidrio, ellos son el óxido de aluminio (Al_2O_3) y óxido de magnesio (MgO).

En la fig. 1.2a se muestra la estructura típica de un vidrio de silicato y la fig. 1.2b muestra la red cristalina del vidrio de silicato cuando se adiciona un modificador de red (Na_2O).¹

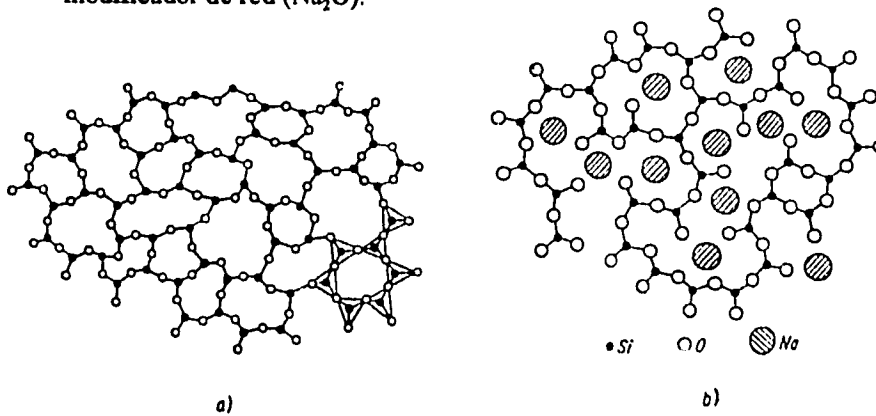


Figura 1.2. (a) Estructura de un vidrio de silicato, (b) estructura de un vidrio de silicato cuando se adiciona Na_2O .

1.4.1. Vidrios de color

El vidrio coloreado se obtiene disolviendo iones de metales de transición en él. El color es simplemente la consecuencia de la absorción y emisión de luz en las capas electrónicas de sus iones.

El entendimiento del fenómeno de coloración de los iones de metales de transición, requiere de la discusión de principios elementales que rigen la estructura atómica, teoría del campo cristalino y teoría del orbital molecular. Con

estos principios las bandas producidas por diferentes iones de transición pueden ser interpretadas.

1.2. ESTRUCTURA ATÓMICA

En esta sección se estudiará la estructura atómica; término que se emplea normalmente para referirse a las distribuciones electrónicas posibles en torno al núcleo, y también a sus energías, propiedades magnéticas y a otras propiedades que dependen de la distribución de los electrones.⁵

A continuación se considera la serie completa de funciones de onda para el electrón del átomo de hidrógeno. Estas funciones, reciben el nombre de orbitales y pueden definirse como una región espacial donde la probabilidad de encontrar al electrón es máxima.⁶

Un orbital está determinado por tres números cuánticos n , l , y m , tanto en su energía como en su orientación estereoquímica. La designación de las capas, se refiere a orbitales con número cuántico n ; K , L , M , N , ..., (1, 2, 3, 4, ...) y tienen subcapas s , p , d , f , etc. Para cada valor de n , existe un número cuántico l , cuyos valores son 0, 1, 2, ..., ($n-1$). Finalmente hay un número cuántico m , que toma valores entre $-l$ y $+l$. Los números cuánticos para las capas K , L , M , y N se muestran en la tabla 1.1

Hay diferentes tipos de orbitales, llamados s , p , d , f , g , etc., cuya l es 0, 1, 2,

3, etc., respectivamente.

Tabla 1.1. Números cuánticos y asignación de las capas.

n	l	m	capa	subcapa	número de orbitales	electrones máximos en orbitales	electrones totales en la capa
1	0	0	K	1s	1	2	2
2	0	0	L	2s	1	2	8
	1	+1,0,-1		2p	3	6	
3	0	0	M	3s	1	2	18
	1	+1,0,-1		3p	3	6	
	2	+2,+1,0,-1,-2		3d	5	10	
4	0	0	N	4s	1	2	32
	1	+1,0,-1		4p	3	6	
	2	+2,+1,0,-1,-2		4d	5	10	
	3	+3,+2,+1,0,-1,-2,-3		4f	7	14	

Desde el punto de vista químico la determinación de la densidad electrónica de los orbitales es muy importante. La figura 1.3 muestra la forma de los orbitales.

- Todo orbital s es esféricamente simétrico.

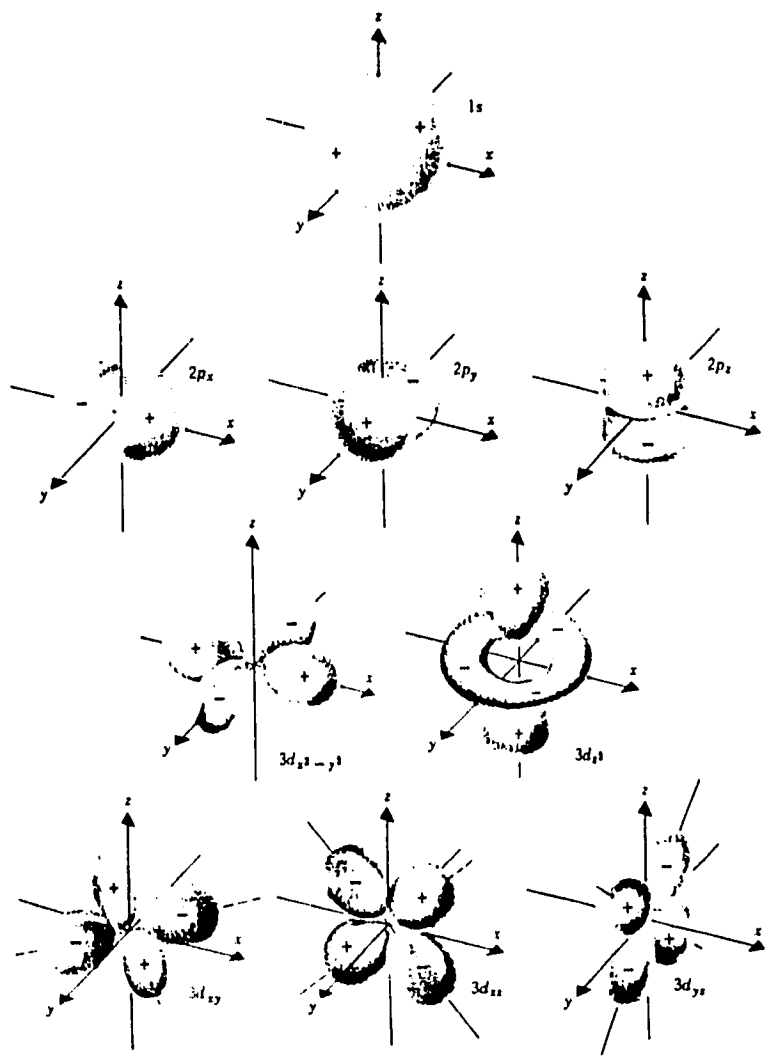


Figura 1.3. Forma de los orbitales s, p y d.

- Cada orbital p consta de un lóbulo positivo a lo largo de la extensión positiva de un eje cartesiano y un lóbulo negativo a lo largo de la extensión negativa del mismo eje. Éstos orbitales se designan como p_x , p_y , p_z .

- Cada serie de orbitales d está formada por cinco: el orbital d_{z^2} simétrico alrededor de z , los orbitales d_{xy} , d_{zy} , y d_{zx} son iguales con máxima amplitud en sus planos correspondientes, el orbital $d_{x^2-y^2}$ tiene la misma forma que el orbital d_{xy} , pero rotado 45° alrededor del eje z .

- Para el número cuántico $n=4$, hay una serie de orbitales f , que sólo tienen participación en los elementos lantánidos y actínidos.

Existen además de los números cuánticos (n , l y m) una propiedad llamada espín que debe especificarse por un número cuántico adicional, s . El cual, puede tomar valores de $+1/2$ o $-1/2$ y define la manera en que los electrones pueden ocupar orbitales cuando están presentes dos o más electrones y también si un compuesto es diamagnético o paramagnético.

1.2.1. Configuraciones electrónicas.

Se denomina configuración electrónica de un átomo⁵ a la manera como los electrones ocupan los orbitales de dicho átomo. Existen tres principios que se siguen en la colocación de dos o más electrones en los orbitales de un átomo. A este proceso se le denomina de Aufbau.^{6,7}

1. Principio de Exclusión de Pauli. Dos electrones en un átomo no pueden tener una serie idéntica de números cuánticos. El efecto más importante de este principio es que ningún orbital (especificado por n , l y m) puede contener más de dos electrones y éstos deben tener espines diferentes. Un compuesto es diamagnético cuando tiene espines apareados y es paramagnético cuando tiene uno o varios electrones desapareados.

2. Otro principio para colocar los electrones en los orbitales esta en función de sus energías. Así se tiene que los electrones entran primero a los orbitales de menor energía, según el siguiente orden (hasta $z=20$):



Al aumentar el número atómico varían ligeramente las energías relativas de muchos niveles.

3. Otro principio, es la Regla de Hund de la multiplicidad máxima: dicha regla establece que cuando los electrones entran en un nivel energético degenerado (con valor particular de n y l), no se presentará apareamiento de electrones en un orbital hasta que todos los orbitales tengan un electrón.

Los orbitales semillenos y totalmente llenos son mucho más estables que los orbitales parcialmente llenos. Las posiciones que poseen niveles degenerados d semillenos o totalmente llenos son más estables debido a la alta energía de intercambio que esta implicada. Esto se manifiesta por las configuraciones para

$z=24$ (cromo) y $z=29$ (cobre). El Principio de Aufbau predice las configuraciones como:



sin embargo, la configuración correcta es:



esto debido a la promoción de un electrón del orbital, $4s$, que es de menor energía a los orbitales $3d$, que son de mayor energía, estabilizando la energía de intercambio que se libera en la formación de la capa semillena o de la subcapa d totalmente llena.

1.2.2. Elementos de transición. ⁵

Los elementos de transición pueden definirse como aquellos que como elementos o compuestos poseen niveles d o f parcialmente llenos. Hay 56 elementos hasta el número atómico 104 y todos tienen ciertas propiedades comunes:

1. Todos son metálicos

2. Todos son duros, resistentes, con altos puntos de fusión y ebullición y buenos conductores de calor y electricidad.

3. Forman aleaciones entre ellos y con otros elementos metálicos.

4. Muchos de ellos se disuelven en ácidos minerales, pero hay algunos que no los afectan los ácidos simples.

5. Con muy pocas excepciones presentan valencia variable y sus iones y compuestos son coloreados en uno o en casi todos los estados de oxidación.

6. Debido a los niveles parcialmente llenos, pueden formar compuestos paramagnéticos.

El conjunto de elementos de transición se subdivide en tres grupos principales: a) elementos de transición principales o del grupo *d*, b) elementos lantánidos y c) elementos actínidos.

Sin embargo los elementos de transición que se tratarán en este estudio se encuentran en la primera serie de transición, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, y Zn. Todos ellos tienen la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n 4s^2$, donde *n* varía de 0 a 10.

1.3. TEORÍAS DE ENLACE EN COMPUESTOS DE COORDINACIÓN DE METALES DE TRANSICIÓN.

La justificación para clasificar muchas sustancias como complejos de coordinación puede describirse si se considera una especie catiónica M^{n+} rodeada por ligantes L_1, L_2, L_3 , etc., (los ligantes pueden ser iguales o diferentes) la carga en el complejo resultante se define por la suma de las cargas en el ion central y de los ligantes unidos a él.

Existen tres teorías basadas en modelos aproximados para estudiar el enlace en complejos de metales de transición:

- (1) Teoría del campo cristalino.
- (2) Teoría del orbital molecular.
- (3) Teoría del enlace valencia.

La teoría del enlace valencia es más limitada y no contempla la interpretación de los espectros de absorción de vidrios coloreados. Por lo tanto, sólo se describirán las dos primeras teorías.

1.3.1. Teoría del campo cristalino.

La teoría del campo cristalino supone que la única interacción existente entre el ion metálico y los ligantes es de tipo electrostático ("iónica"). Los cinco

orbitales d en un ion metálico aislado, en estado gaseoso se encuentran degenerados. Sin embargo, si se considera el caso de seis ligantes que se acercan para formar un complejo octaédrico. Puede considerarse que los seis ligantes se acercan en dirección de los ejes del sistema de coordenadas (ver figura 1.4). En estas condiciones interactuarán fuertemente con los orbitales orientados sobre los ejes, d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, los cuales se denominan e_g . Estos orbitales incrementarán su energía. Los tres orbitales restantes que se encuentran orientados entre los ejes, d_{xy} , d_{yz} y d_{zx} son equivalentes y se conocen como t_{2g} . Estos orbitales disminuirán su energía (ver fig. 1.4).⁸

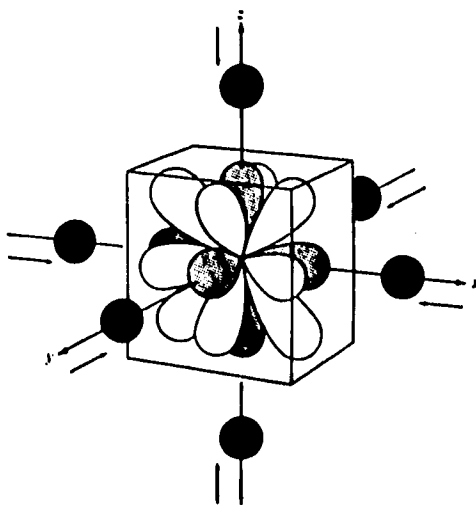


Figura 1.4. Conjunto de orbitales d en un campo octaédrico. Los orbitales e_g están sombreados, los t_{2g} no, se omite el torus de los orbitales d_{z^2} para mayor claridad.

El acercamiento de los ligantes se puede considerar en un proceso de dos pasos. En el primer paso, se acercan los ligantes inicialmente al metal creando un campo esférico tal que todos los orbitales d incrementan su energía en la misma

cantidad y, en el segundo paso, el cambio esférico cambia a un campo octaédrico destruyendo la degeneración de los orbitales d . El desdoblamiento no modifica la energía del sistema, el baricentro o centro de gravedad de los orbitales permanecerá igual. Por definición⁶, la amplitud de la separación energética entre los orbitales t_{2g} y e_g se denominan $10Dq$ o también Δ_o . En consecuencia, para mantener constante el baricentro es necesario que la energía de los dos orbitales e_g se incremente en una magnitud de $6Dq$, con el fin de compensar la estabilización de los t_{2g} que disminuyen con un valor de $4Dq$. (ver fig. 1.5).⁸

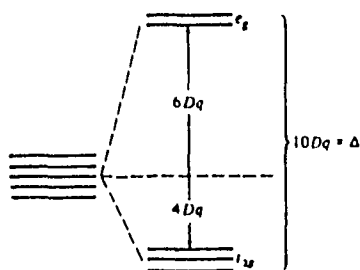


Figura 1.5. Desdoblamiento de la degeneración de los cinco orbitales d por un campo ligante octaédrico

Mediante un razonamiento análogo puede demostrarse que el campo electrostático producido por cuatro ligantes que rodean a un ion de metal de transición y situados en los vértices de un tetraedro que la capa d se desdoble en forma inversa al campo octaédrico (ver fig. 1.6 y 1.7). En este caso, los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{zx} son menos estables que los d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$. Esto puede apreciarse si se consideran las propiedades espaciales de los orbitales d con respecto al ordenamiento tetraédrico de cuatro ligantes.⁵

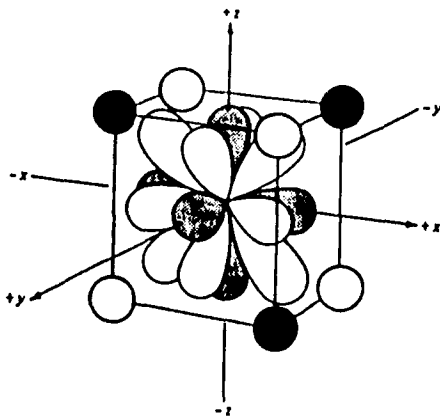


Figura 1.6. Conjunto completo de orbitales d en un campo cúbico. Cada conjunto de los cuatro ligantes tetraédricos (círculos sombreados o claros) produce $4/9$ del campo octaédrico.

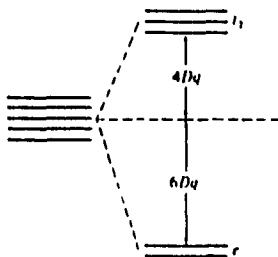


Figura 1.7. Desdoblamiento de los orbitales d en un campo tetraédrico.

1.3.1.1. Complejos de alto y bajo espín de la primera serie de transición. ⁸

En el caso del ion d^4 , surgen dos posibilidades de arreglo de los electrones. En el caso extremo de campo débil, el desdoblamiento de los orbitales es pequeño en relación con (la energía de apareamiento, A). Como $A > 10Dq$, el cuarto electrón ingresa en uno de los niveles e_g en lugar de aparearse con uno de los electrones en

los orbitales t_{2g} . Por el contrario si el desdoblamiento de los orbitales d es mayor respecto a la energía de apareamiento ($10Dq > A$), resulta más favorable para los electrones, aparearse en el nivel t_{2g} que ingresar en el nivel e_g , que es altamente desfavorable. Esta situación se conoce como el caso del campo fuerte. Los términos campo fuerte y campo débil corresponden a las observaciones experimentales de bajo espín y alto espín, respectivamente, para complejos d^4 a d^7 (ver tabla 1.2).

Tabla 1.2. Efectos del campo cristalino para campos octaédricos débiles y fuertes.

d^n	Campo Débil		d^n	Campo Fuerte	
	configuración	electrones no apareados		configuración	electrones no apareados
d^1	t_{2g}^1	1	d^1	t_{2g}^1	1
d^2	t_{2g}^2	2	d^2	t_{2g}^2	2
d^3	t_{2g}^3	3	d^3	t_{2g}^3	3
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	4	d^4	t_{2g}^4	2
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	5	d^5	t_{2g}^5	1
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	4	d^6	t_{2g}^6	0
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	3	d^7	$t_{2g}^6 e_g^1$	1
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2	d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	2
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1	d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	1
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0	d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	0

Por lo que respecta a los complejos tetraédricos sólo se debe considerar el caso de campo débil. Esto se debe a que la energía de apareamiento es mayor a $10Dq$ y en consecuencia, los electrones que ingresan a los cinco orbitales permanecen sin aparearse hasta que el sexto electrón se ve forzado a hacerlo. (ver tabla 1.3).

Tabla 1.3. Efectos del campo cristalino para campos tetraédricos débiles.

d^n	configuración	electrones no apareados
d^1	e^1	1
d^2	e^2	2
d^3	$e^2 t_2^1$	3
d^4	$e^2 t_2^2$	4
d^5	$e^2 t_2^3$	5
d^6	$e^3 t_2^3$	4
d^7	$e^4 t_2^3$	3
d^8	$e^4 t_2^4$	2
d^9	$e^4 t_2^5$	1
d^{10}	$e^4 t_2^6$	0

1.3.1.2. Teorema de Jahn Teller

Sí dos ligantes trans en un complejo octaédrico (por ejemplo a lo largo del eje z) se desplazan alejándose o acercándose al ion metálico se obtiene un complejo distorsionado en forma tetragonal. Como consecuencia de alejar a los ligantes sobre el eje z, existirán menores interacciones que están dirigidas hacia el eje z y los orbitales d_{z^2} , d_{zx} y d_{yz} se estabilizará de acuerdo a la regla del baricentro, los otros orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} se desestabilizarán. (ver fig. 1.8).

El teorema de Jahn Teller establece que para un sistema no lineal en un estado electrónicamente degenerado, deben ocurrir distorsiones para disminuir la

simetría, eliminar la degeneración y abatir la energía del sistema.

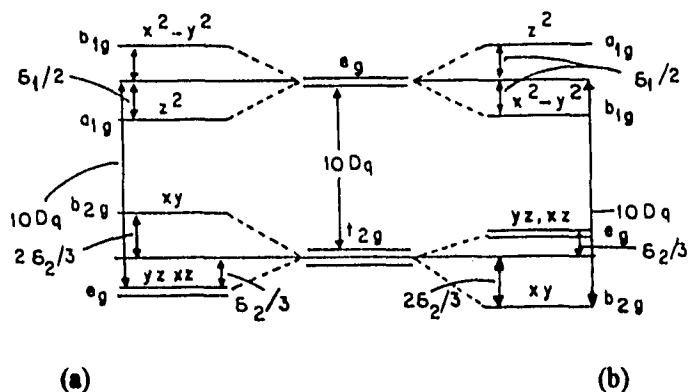


Figura 1.8. Desdoblamiento de la energía de los orbitales para un complejo distorsionado tetragonalmente con a) los ligandos en el eje z alejándose, y b) los ligandos en el eje z acercándose.

El teorema de Jahn Teller no establece que tipo de distorsión sucederá, ni tampoco si los ligandos en el eje z se acercarán o se alejarán. Si los ligandos a lo largo del eje z se alejan totalmente, se obtiene un complejo cuadrado plano.

Cuando los orbitales t_{2g} y e_g están ocupados en forma simétrica, no se espera ninguna distorsión, así los complejos de un ion d^5 de espín alto $t_{2g}^3e_g^2$, los de un ion d^6 de espín bajo $t_{2g}^6e_g^0$ y los iones d^3 $t_{2g}^3e_g^0$ y d^8 $t_{2g}^6e_g^2$ no presenten distorsiones. Todos los demás iones es de esperar que muestren distorsiones. Sin embargo, debido al mayor desdoblamiento de los orbitales e_g que el de los orbitales t_{2g} , los complejos d^4 de campo débil, los complejos d^7 de campo fuerte y los d^9 presenten distorsiones máximas.⁶

1.3.2. Teoría de los orbitales moleculares.

La teoría de los orbitales moleculares considera⁶ que los núcleos de los átomos enlazados están presentes en las posiciones de equilibrio internuclear. Según esta teoría los orbitales atómicos pierden identidad y el número total de electrones presentes se colocan uno a uno en los orbitales moleculares de acuerdo al principio de Aufbau, en donde los niveles de menor energía son llenados primero. Tanto el principio de Exclusión de Pauli como la regla de Hund de la multiplicidad siguen siendo válidas.

Para la formación de orbitales moleculares, los orbitales atómicos deben poseer una simetría adecuada; también signos adecuados de la función de onda; de otra forma, la combinación de orbitales atómicos (CLOA) no disminuye la energía de los orbitales de enlace. (ver fig. 1.9)

Algunas limitaciones de la teoría del campo cristalino se pueden eliminar al utilizar la teoría de los orbitales moleculares, la cual toma en consideración al traslape de los orbitales de los ligantes con los orbitales del metal.

Antes de seguir con los complejos⁸ de metales de transición, en los que intervienen orbitales *d* se considerará el caso más simple de la molécula BeH_2 , como un complejo $\text{Be}^{+2} + 2\text{H}^{\cdot}$. Se dispone de dos orbitales para el enlace: el $2s$ (con simetría A_{1g}) y el $2p_x$ (con simetría A_{2u}). Como los orbitales moleculares resultantes serán combinaciones lineales de orbitales atómicos del metal y del ligante con igual simetría, es apropiado realizar combinaciones lineales de los

orbitales de los ligantes para hacerlos corresponder a la simetría de los orbitales del metal.

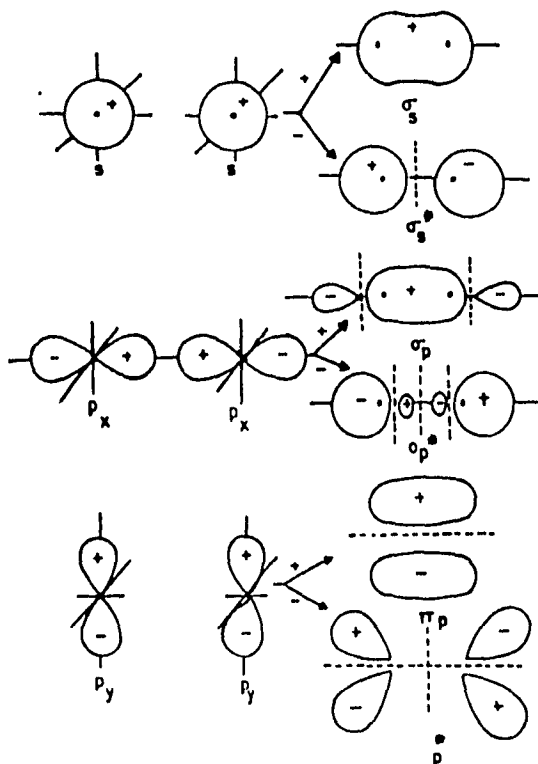


Figura 1.9. Simetrías de los orbitales moleculares formados a partir de los orbitales atómicos, que muestran la formación de los orbitales sigma y pi.

Un grupo orbital ligante a_{1g} (GOL) se puede construir mediante la adición de las funciones de onda $1s$ de los átomos de hidrógeno:

$$\Psi_{a_{1g}} = \Psi_H - \Psi_{H'}$$

Este GOL presenta la simetría adecuada, ya que, como en el caso del orbital $2s$ del berilio, la función de onda siempre es positiva. El segundo GOL se puede establecer por medio de la simetría ungerade, A_{2u} :

$$\Psi_{a_{2u}} = \Psi_H - \Psi_{H'}$$

Los correspondientes orbitales moleculares se pueden representar ahora como:

$$\sigma_g = \Psi_{2s} + \Psi_{a_{1g}}$$

$$\sigma_u = \Psi_{2px} + \Psi_{a_{2u}}$$

En el caso de los cinco orbitales $3d$, los d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ se dirigen hacia los ligantes dando lugar a un traslape positivo. Los tres restantes, el d_{xy} , d_{yz} y d_{xz} se encuentran dirigidos entre los ligantes, y el traslape neto es cero. (fig. 1.10). Es importante notar que estos dos grupos de orbitales d son los mismos que se vieron en la teoría de campo cristalino, es decir, t_{2g} y e_g .

Con base en la fig. 1.10 se puede establecer ahora un GOL:

$$\Psi_{\text{GOL } x^2-y^2} = 1/2 (\Psi_{\sigma x} + \Psi_{\sigma-x} - \Psi_{\sigma y} - \Psi_{\sigma-y})$$

o expresado en una forma un tanto más sencilla:

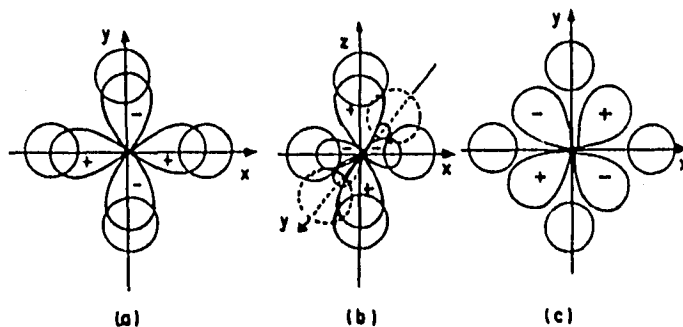


Figura 1.10. El traslape orbital de los ligantes en el plano xy con los orbitales a) $d_{x^2-y^2}$, b) d_{z^2} y c) d_{xy} . En el caso de c ningún signo de la función de onda produce un traslape positivo con los orbitales de los ligantes a lo largo de los ejes.

$$\sum x^2-y^2 = 1/2 (\sigma_x + \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$

donde \sum y σ representan las funciones de onda para el grupo orbital ligante y para los orbitales atómicos, respectivamente. El segundo orbital e_g del metal es el z^2 y la correspondiente $\sum z^2$ se puede escribir como:

$$\sum z^2 = \frac{1}{2\sqrt{3}} (\sigma_z + 2\sigma_{-z} - \sigma_x - \sigma_{-x} - \sigma_y - \sigma_{-y})$$

La fig. 1.11(b) muestra gráficamente los orbitales e_g .

Los orbitales t_{2g} del metal no pueden formar enlaces sigma (véase fig. 1.10), pero si forman enlaces pi. El orbital esférico $4s$ tiene una simetría A_{1g} y se puede establecer un grupo orbital ligante de simetría A_{1g} (fig. 1.11(a)). De manera similar, se puede construir GOL para los orbitales $4p$ (simetría t_{1u} fig. 1.11(c)).

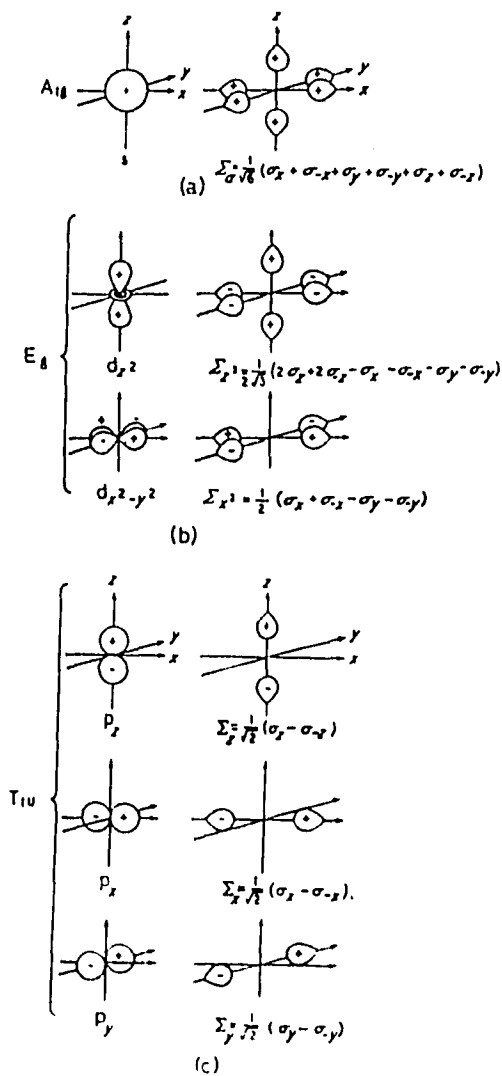


Figura 1.11.
 Grupo orbital
 ligante (GO) y su
 combinación con los
 orbitales atómicos
 (OA) de igual simetría

Ahora es posible obtener un diagrama de niveles de energía para un complejo octaédrico como el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, habrá un total de dieciocho electrones, doce provenientes del par libre de los átomos nitrógeno y seis de la configuración

3d⁶ del ion Co⁺³. En consecuencia, la configuración electrónica será: $a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$ (ver fig. 1.12). Se observa que el complejo es diamagnético, debido a que los electrones en el nivel t_{2g} se aparean y no se sitúan en el nivel e_g que es de mayor energía. Si esta diferencia en energía es pequeña, como en el [CoF₆]³⁻, los electrones se distribuirán en la configuración $t_{2g}^4 e_g^2$. De este modo, tanto la teoría de los orbitales moleculares como la del campo cristalino explican las propiedades magnéticas de los iones complejos octaédricos, al plantear la existencia de dos series de orbitales separados por una diferencia energética de 10Dq. Si esta energía es mayor que la energía de apareamiento, se formarán complejos de espín bajo, en tanto que si la energía necesaria para aparear los electrones es mayor de 10Dq, se obtendrán complejos de espín alto. Asimismo, el espectro visible de los complejos se atribuye a transiciones electrónicas, tales como $t_{2g} \rightarrow e_g$. Las consecuencias cualitativas de las teorías del campo cristalino y de los orbitales moleculares son bastante parecidas, aunque los supuestos fundamentales, es decir, las perturbaciones puramente electrostáticas respecto a la mezcla de orbitales parecen diferir considerablemente

La teoría de los orbitales moleculares puede ser aplicada para obtener los diagramas de niveles de energía para complejos de simetrías diferentes de la octaédrica. Así, se pueden obtener los diagramas de niveles de energía para complejos tetraédricos y cuadrados planos. Estos no se señalan aquí; sin embargo, el orden cualitativo de los orbitales moleculares que corresponden a los orbitales *d* del metal es semejante al obtenido con anterioridad mediante la teoría del campo cristalino.

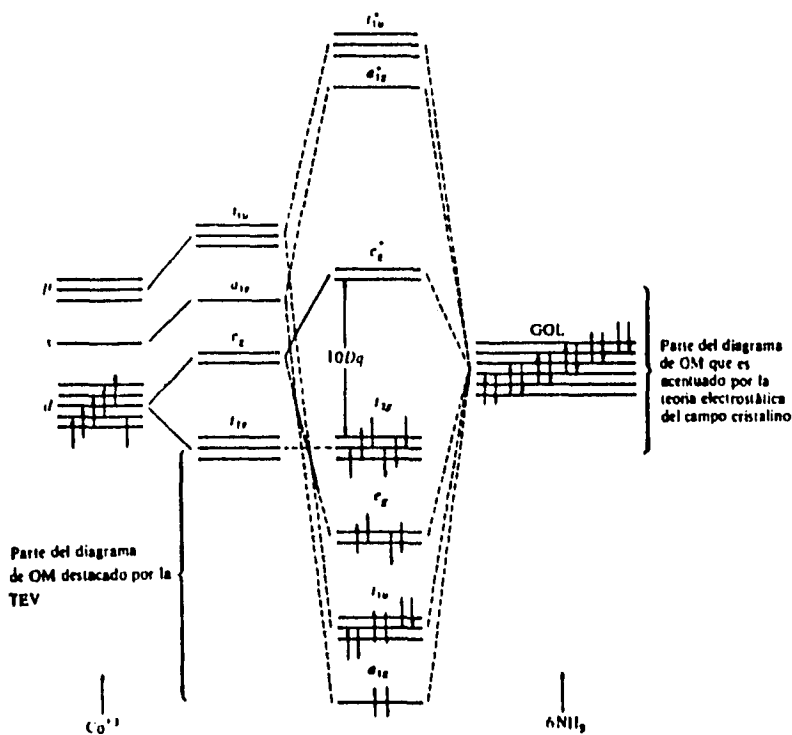


Figura 1.12. Diagrama de niveles de energía de OM para el $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ que muestra la distribución electrónica y la relación entre TOM, TCC y TEV.

1.4. ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA DE COMPLEJOS.

Los compuestos de coordinación de metales de transición presentan una gran variedad de colores.⁸ Por ejemplo: las soluciones acuosas de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ octaédrico son color rosa pero aquellos del $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ tetraédrico son de color azul. El color verde de las soluciones acuosas del $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ se torna azul cuando se adiciona amoníaco a la solución para dar el complejo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. La reducción

del $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ de color violeta a $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ da azul intenso. Como con todos los colores, estos provienen de transiciones electrónicas entre niveles cuyas separaciones corresponden a la longitud de onda disponible a la luz visible. En complejos, estas transiciones son frecuentemente referidas a las transiciones *d-d* (orbitales e_g y t_{2g} o e y t_2 en complejos octaédricos y tetraédricos, respectivamente). Obviamente, los colores producidos están íntimamente relacionados a la magnitud de separación entre los niveles. Esta separación depende de factores tales como la simetría del complejo, la naturaleza del ligante presente y el estado de oxidación del átomo del metal central.

Los diagramas de niveles de energía que se han presentado para los complejos de metales de transición son los llamados modelos de un electrón aun cuando incluyen muchos electrones *d*. En otras palabras, los efectos de repulsión electrón-electrón han sido ignorados.

1.4.1. Términos espectroscópicos. Acoplamiento Russell-Saunders.

Cada línea del espectro de un átomo corresponde a una transición entre estados cuánticos⁹. Para la asignación de líneas o interpretación espectroscópica Russell y Saunders hicieron una propuesta para resolver el problema de la naturaleza de esos estados inicial y final, la cual resultó perfectamente aplicable a átomos ligeros. En éstos, la interacción electrónica es mucho mayor que la espín-orbital. Entonces, puede plantearse un modelo de electrones independientes, con

soluciones conocidas (Determinaciones de Slater) e incluir como siguiente paso la interacción interelectrónica.

En la aproximación de estados independientes, cada electrón está caracterizado por una función orbital $\phi_{n,l,m}$ y una del espín. Así, para el electrón i -ésimo se tiene una cuarteta de números cuánticos (n_i, l_i, m_i, m_{s_i}) .

Una configuración electrónica no es más que el conjunto de parejas (n_i, l_i) de todos los n electrones del átomo:

$$\text{configuración} = \{(n_i, l_i), \text{ donde } i = 1, 2, \dots, n\}$$

Por otra parte, un microestado es el conjunto de cuartetos (n_i, l_i, m_i, m_{s_i}) de los n electrones del átomo:

$$\text{microestado} = \{(n_i, l_i, m_i, m_{s_i}), \text{ donde } i = 1, 2, \dots, n\}$$

En general, dada una configuración electrónica, existen varios microestados posibles, a excepción de las capas llenas o cerradas, donde existe sólo una forma de colocar los electrones.

Por tanto, quienes deciden el número posible de microestados o el momento angular del átomo son los electrones de capas abiertas.

Los números cuánticos (ahora momentos angulares totales) generan una notación de términos espectroscópicos. Un término contiene uno o más estados cuánticos degenerados caracterizados por L y S . Dependiendo de los valores de $L=0, 1, 2, 3, \dots$ se habla de términos **S, P, D, F**, etc., y se coloca como superíndice la degeneración del espín o multiplicidad (los $2S+1$ posibles valores de M_s). Los valores de $(2S+1)$ pueden ser 1, 2, 3, etc., y se denominan singulete, doblete, triplete, etc., respectivamente.

Para explicar los posibles microestados en una configuración se usará como ejemplo $(nd)^2$.

El número posible de microestados cuando más de dos electrones ocupan un subnivel, para la configuración $(n, l)^k$, esta dada por:

$$\Omega = \frac{[2(2l+1)]!}{k![2(2l+1)-k]!}$$

Existen 45 formas de escoger m_l y m_s para los electrones sin que ambos pares sean iguales, violando el principio de exclusión. (ver fig. 1.12).

Los valores de M_L y M_S pueden obtenerse como la suma de aquellos m_l y m_s para los electrones individuales según:

$$M_L = \sum_i m_{l_i} \quad \text{y} \quad M_S = \sum_i m_{s_i}$$

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
4		¹ ↑↑ — — — —	
3	² ↑ ↑ — — — —	³ ↑ ↓ — — — — ⁴ ↓ ↑ — — — —	⁵ ↓ ↓ — — — —
2	⁶ ↑ — ↑ — — —	⁷ ↑ ↑ — — — — ⁸ ↑ ↓ — — — — ⁹ ↓ — ↑ — — —	¹⁰ ↓ — ↓ — — —
1	¹¹ — ↑ ↑ — — —	¹³ ↑ — — — ↓ — ¹⁴ ↓ — — — ↑ —	¹⁵ — ↓ ↓ — — —
	¹² ↑ — — — ↑ —	¹⁶ ↑ ↑ — — — — ¹⁷ ↓ — — — — —	¹⁸ ↑ — — — ↓ —
0	¹⁹ ↑ — — — — ↑	²¹ — — — — ↑ — ²² ↑ — — — ↓ — ²³ ↓ — — — ↑ —	²⁴ — ↓ — — — ↓
	²⁰ — ↑ — — — ↑	²⁵ ↑ — — — — — ²⁶ ↓ — — — — —	²⁷ ↑ — — — — —
-1	²⁸ — — — — ↑ —	³⁰ ↓ — — — — — ³¹ ↑ — — — — —	³² — — — — ↓ —
	²⁹ — ↑ — — — —	³³ — — — — ↑ — ³⁴ — — — — ↓ —	³⁵ — ↓ — — — —
-2	³⁶ — — — — — —	³⁷ — — — — — — ³⁸ — — — — — — ³⁹ — — — — — —	⁴⁰ — — — — — —
-3	⁴¹ — — — — — —	⁴² — — — — — — ⁴³ — — — — — —	⁴⁴ — — — — — —
-4		⁴⁵ — — — — — —	

Figura 1.13. Matriz de microestados de la configuración $(nd)^2$

Para clasificar los 45 microestados de la configuración $(nd)^2$ observar la matriz de la fig. 1.13

La degeneración de un término cualquiera $2s+1L$ es:

$$\Omega^{2s+1L} = (2L+1)(2S+1)$$

Para hallar los valores de L y S para los estados cuánticos no es simple. Sin embargo, existe un procedimiento sistemático para encontrar los términos correspondientes a una configuración dada, que se ejemplificará a continuación:

a) El procedimiento se inicia localizando el microestado con mayor valor de M_L . Si existen varios se escoge aquel con máximo M_S . el microestado 1 de la fig. 1.13 tiene un término $L=4$ y $S=0$, o sea 1G con degeneración 9.

b) Con $L=M_L$ y $S=M_S$. Procede después cancelar los estados con valores M_L desde $-L$ hasta $+L$ y M_S desde $-S$ hasta $+S$. Así se cancelan nueve microestados con $M_S=0$ y $M_L=4, 3, 2, \dots, -3, -4$ (ver las cruces en el diagrama de la fig. 1.14).

c) El microestado con mayores M_L y M_S es el 2. Entonces se tiene un segundo término con $S=1$ y $L=3$, es decir, 3F .

d) Se cancelan 21 microestados con $M_S=1, 0, -1$ y $M_L=3, 2, 1, 0, -1, -2$. (ver diagonales de la fig. 1.14).

e) Tomando ahora el microestado 9, éste es parte de un término con $L=2$ y $S=0$, un 1D .

$M_L \backslash M_S$	1	0	-1
4		1	
3	2	3 4	5
2	6	7 8 9	10
1	11 12	13 14 15 16	17 18
0	19 20	21 22 23 24 25	26 27
-1	28 29	30 31 32 33	34 35
-2	36	37 38 39	40
-3	41	42 43	44
-4		45	

Figura 1.14. Proceso de cancelación de los términos 1G (cruces), 3F (diagonales) y 1D (recuadros) de la configuración d^2 . Restan sólo los microestados correspondientes a un 3P (los números 12, 16, 18, 20, 24, 27, 29, 33, 35)

f) Se tachan ahora cinco estados con $M_S=0$ y $M_L=2, 1, 0, -1, -2$ (ver círculos con cuadro fig. 1.14).

g) Finalmente sólo restan los estados correspondientes a un 3P y a un 1S . La tabla 1.4 resume los términos de la configuración $(nd)^2$.

Tabla 1.4. Términos correspondientes a la configuración $(nd)^2$.

TÉRMINOS	DEGENERACIÓN
1G	9
3F	21
1D	5
3P	9
1S	1
	TOTAL 45

En la tabla 1.5 se resumen los términos correspondientes a configuraciones con uno o más electrones en un subnivel dado.

Tabla 1.5. Términos de Russell-Saunders para varias configuraciones de capa abierta y de cerrada. Entre paréntesis se especifica el número de veces que aparece el término dado.

CONFIGURACIÓN	TÉRMINOS
$(ns)^2; (np)^6; (nd)^{10}$	1S
$(np)^1; (np)^5$	2P
$(np)^2; (np)^4$	$^3P, ^1D, ^1S$
$(np)^3$	$^4S, ^2D, ^2P$
$(nd)^1; (nd)^9$	2D
$(nd)^2; (nd)^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$
$(nd)^3; (nd)^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$
$(nd)^4; (nd)^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F(2), ^3D, ^3P(2), ^1I, ^1G(2), ^1F, ^1D(2), ^1S(2)$
$(nd)^5$	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G(2), ^2F(2), ^2D(3), ^2P, ^1S$

Ahora se sabe cuáles son o cómo obtener los términos para una configuración electrónica dada. Dentro del modelo de electrones independientes, todos tienen la misma energía.

Cuando se permite que actúe la interacción electrónica, la energía de los términos se modifica, rompiéndose la degeneración. Este fenómeno ocurre en los átomos reales. La mayor estabilidad la adquieren los términos con degeneración más grande o multiplicidad de espín. (Primera regla de Hund). Por otra parte, para los términos con la misma multiplicidad de espín, la estabilidad aumenta para aquellos con mayor L . (segunda regla de Hund).

1.4.2. Teoría del Campo Ligante

El no tomar en cuenta la interacción electrónica⁸ no provoca problemas serios, siempre que el análisis sea cualitativo, pero la interpretación cuantitativa del espectro requiere un planteamiento más cuidadoso. Aquí se usará la terminología de campo ligante.

Para el caso más simple d^1 en ausencia de fuerzas extremas, el conjunto de cinco electrones d se encuentra degenerado, el estado fundamental para la especie d^1 es 2D y el electrón tiene la misma probabilidad de encontrarse en cualquiera de los cinco orbitales d . Bajo la influencia de un campo octaédrico, se desdoblan en t_{2g} y e_g . El término 2D igualmente se desdobra en un estado ${}^2T_{2g}$ y 2E_g en un campo octaédrico.

Para la configuración d^2 las interacciones electrón-electrón dan no solamente un término basal (3F) sino también los términos del estado excitado (3P , 1G , 1D y 1S). Si la separación entre términos es grande comparada con la perturbación producida por los ligantes se tiene un campo débil; por otro lado, si el desdoblamiento del campo de los ligantes es grande comparado a la diferencia de energía entre términos se tiene un campo fuerte (ver fig. 1.15).

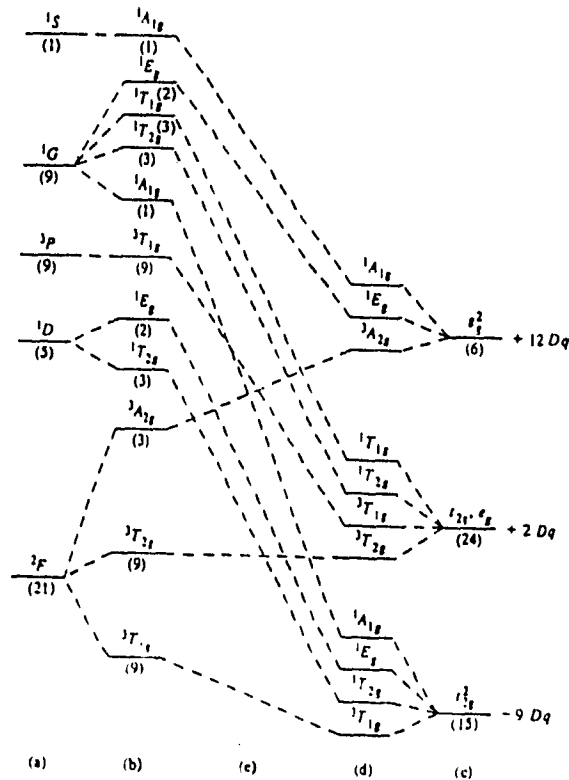


Fig 1.15. Diagrama de correlación para un ion d^2 en un campo octaédrico. (a) términos libres; términos en un campo débil; (c) campo fuerte y configuraciones excitadas; (d) términos en un campo fuerte; (e) región de campo intermedio.

Las funciones de onda para los términos **S**, **P**, **D**, **F**, etc., tienen la misma simetría que las funciones de onda correspondientes a los orbitales *s*, *p*, *d*, *d*, *f*, etc. Así, un término **D** es desdoblado por un campo octaédrico exactamente de la misma manera como un orbital *d* y el desdoblamiento de un término **F** es igual al de los orbitales *f*, y así sucesivamente. La transformación del término **S** a **I** en un campo octaédrico está dado en tabla 1.6.

Tabla 1.6. Desdoblamiento de los términos d^n en un campo octaédrico.

Término	Componentes en un campo octaédrico
S →	A_{1g}
P →	T_{1g}
D →	$E_g + T_{2g}$
F →	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G →	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H →	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I →	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

La degeneración de los orbitales asociada con los términos **A**, **E**, **T**, **D**, y **F** son 1, 2, 3, 5, y 7, respectivamente. Nótese que la suma de la degeneración de los componentes individuales, en un campo octaédrico es igual a la del término original; en otras palabras, se conserva la degeneración. La multiplicidad del espín no es afectada por la simetría del campo externo. Así el estado basal del término 3F para la configuración d^2 se desdobra en tres estados en un campo octaédrico: un $^3T_{1g}$, un $^3T_{2g}$ y un $^3A_{2g}$ consistentes en los 3 niveles mostradas en la fig. 1.15.

Las energías de los términos en un campo octaédrico débil, deberán ser tales que el baricentro sea igual a los originales del término del ion libre en un campo octaédrico. Los diagramas de energía para los términos en estado basal asociados con las configuraciones d^1 y d^2 se muestran en la fig. 1.16. La configuración d^2 tiene un electrón vacío "hueco" en su nivel d y se puede considerar como una configuración d^1 inversa. Estas dos configuraciones tienen idéntico estado basal del ion libre, el término 3D puede desdoblarse para un campo octaédrico en los mismos dos niveles (${}^3T_{2g}$ y 3E_g). Sin embargo, la energía para los dos niveles del metal d^2 será justamente la inversa a la mostrada en la fig. 1.16. Este formalismo de hueco se aplica a todas las otras configuraciones d^n , tales como d^2 y d^8 , d^3 y d^7 , etc. tienen idéntico estado basal, pero el desdoblamiento del campo octaédrico es inverso uno de otro.

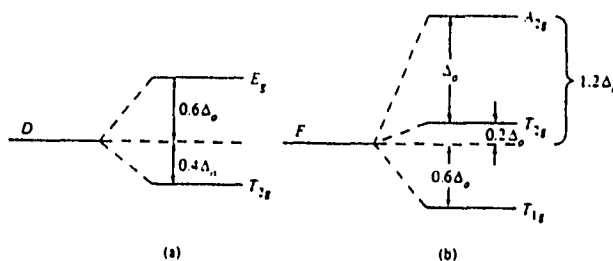


Figura 1.16. Desdoblamiento de los términos que surgen de las configuraciones (a) d^1 y (b) d^2

Una relación inversa existe también entre el campo de simetría octaédrica y tetraédrica. Los diagramas de complejos tetraédricos y octaédricos son mostrados en la fig. 1.17. Mediante el formalismo del hueco y la inversión octaédrica-tetraédrica, todas las siete configuraciones en ambas geometrías pueden ser interpretadas con los cuatro diagramas. En cada diagrama (excepto para el d^5), los

términos de los iones libres son mostrados en el centro, el desdoblamiento d^n octaédrico y d^{n-10} tetraédrico a la derecha. El campo fuerte se incrementa en ambas direcciones fuera del centro. Solamente los términos de baja energía son incluidos.

Para usar los diagramas de correlación mostrados en la fig. 1.17 ó simplificaciones de ellos, es necesario conocer las reglas que gobiernan las transiciones electrónicas:

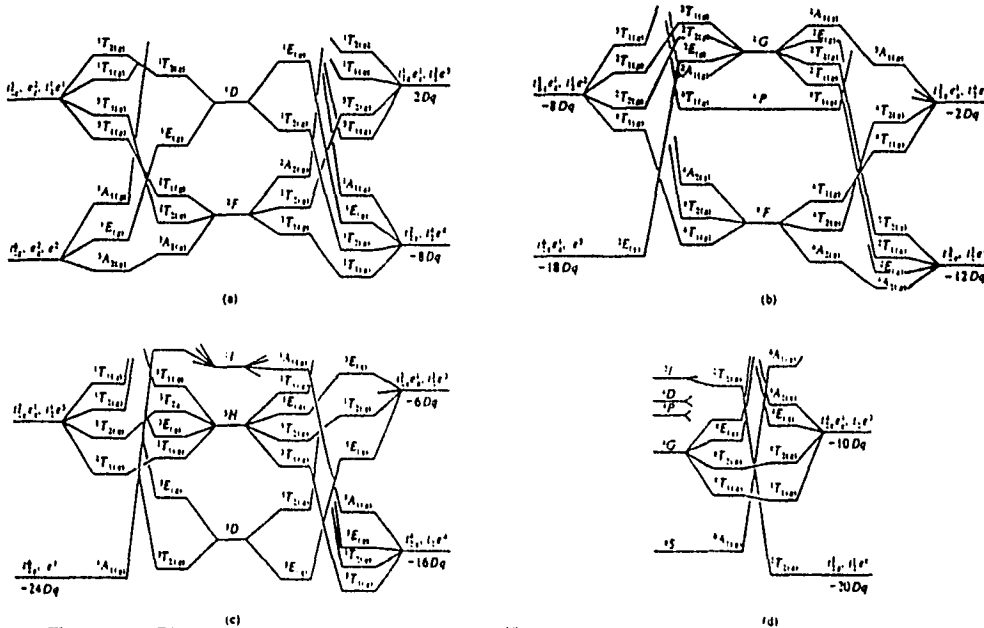


Figura 1.17. Diagramas de correlación para iones d^n y d^{10-n} en campos octaédrico y tetraédrico: (a) d^2 y d^8 , (b) d^3 y d^7 , (c) d^4 y d^6 , (d) d^5 . Para (a-c), los términos del ion libre se localizan en el centro, con campo fuerte incrementándose en ambas direcciones. A los extremos están las configuraciones de campo fuerte para complejos octaédricos d^{10-n} y tetraédrico d^n (izquierda) y complejos octaédricos d^n y tetraédricos d^{n-10} (derecha).

a) Regla de selección de Laporte⁶. La regla de Laporte limita las transiciones a $\Delta l = \pm 1$. Por lo cual, sólo son permitidas las transiciones de gerade a ungerade ($g \rightarrow u$) y ungerade a gerade ($u \rightarrow g$), pero no son permitidas de $g \rightarrow g$ y $u \rightarrow u$. Como todos los orbitales d tienen simetría gerade en el centro simétrico de las moléculas, las transiciones $d-d$ en complejos octaédricos son formalmente prohibidas. Sin embargo, la clave elemental aquí es que hay mecanismos por los cuales las reglas de selección de Laporte pueden no cumplirse, así que las transiciones pueden ocurrir, pero sus intensidades son bajas. Por ejemplo las transiciones no simétricas de un complejo octaédrico pueden temporalmente destruir su centro de simetría y permitir transiciones que de otra manera deberían ser prohibidas por Laporte. Tales transiciones vibrónicas (vibracional-electrónico) serán observables, aunque débiles.

En complejos tetraédricos no hay centros de simetría y así los orbitales no tienen designación g o u . Los orbitales e de antienlace son orbitales atómicos puramente metálicos y por lo tanto, conservan su carácter g en el complejo. Los orbitales moleculares t_2 , por otro lado, son formados de orbitales atómicos d (gerade) y p (ungerade). Mediante esta mezcla $d-p$, que imparte algo de carácter u al nivel t_2 en el complejo, la regla de Laporte no es cumplida. Como resultado, los coeficientes de extinción para los complejos tetraédricos son más grandes que aquellos de los complejos octaédricos.

b) Regla de selección del espín.¹⁰ El campo electromagnético de la radiación incidente no puede cambiar las orientaciones relativas de los espines de los electrones en un complejo. Por ejemplo, un par inicial antiparalelo $\uparrow\downarrow$ no puede

ser convertido a $\uparrow\uparrow$. Así un singulete ($S=0$) no puede sufrir una transición a triplete ($S=1$). Esta restricción es resumida por la regla $\Delta S=0$ para las transiciones permitidas por el espín.

El acoplamiento de los momentos angulares espín-orbital puede conducir al incumplimiento de la regla de selección del espín, pero tales transiciones prohibidas por el espín $\Delta S \neq 0$ son generalmente mucho más débiles que las transiciones permitidas por el espín.

Otra forma de presentar los estados basal y los de la misma multiplicidad para una configuración particular es con los diagramas de Orgel. Estos diagramas al igual que los de correlación, describen la energía de los estados como una función del campo fuerte; sin embargo, los diagramas de Orgel son mucho más simples porque los estados excitados de multiplicidad diferente o la del estado basal son omitidos y sólo incluyen los casos de alto espín. Los diagramas de Orgel también ilustran los efectos de mezcla de términos; así como también, proporcionan un medio para predecir el número de bandas de absorción permitidas por el espín en la región del espectro UV/Visible para complejos. (ver fig. 1.18)

1.4.3. Diagramas de Tanabe-Sugano.

Con el fin de tratar ampliamente el problema de la interpretación de los espectros, es común utilizar los diagramas obtenidos por Tanabe y Sugano, en los cuales se obtienen mediciones alternativas para describir la variación de la energía de

términos con el campo fuerte. Estos diagramas incluyen tanto el campo fuerte como el débil. La fig. 1.19 (a) y 1.19 (b) muestra los diagramas de energía para iones de configuraciones d^2 a d^5 y d^6 a d^8 , respectivamente, en geometría octaédrica.

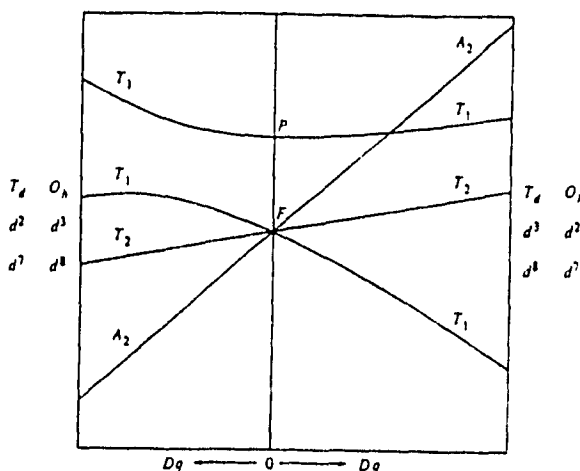


Figura 1.18. Diagrama de Orgel para iones d^2 , d^3 , d^7 y d^8 en campos octaédricos y tetraédricos.

El estado basal se considera siempre como la abcisa en esos diagramas, y la energía de otros estados se gráfica con respecto a ella. Las repulsiones interelectrónicas son expresadas con en términos de parámetros de Racah B y C. El parámetro B es normalmente suficiente para evaluar la diferencia de energía entre estados de la misma multiplicidad; sin embargo, ambos parámetros son necesarios para términos de diferente multiplicidad. La energía (E) y el campo fuerte son expresados en un diagrama Tanabe-Sugano en términos de los parámetros E/B y Δ/B , respectivamente.

1.4.4. Cálculo de Dq y B para complejos ¹²

Los espectros electrónicos del campo ligante de alto espín para iones d^2 , d^3 , d^7 y d^8 , consisten en general de tres transiciones electrónicas, las cuales no siempre es posible observarlas.

La asignación y energías de esas bandas es la siguiente:

En especies octaédricas d^3 y d^8 y tetraédricas d^2 y d^7

$$T_{2g} \leftarrow A_{2g} \quad v_1 = 10Dq$$

$$T_{1g}(F) \leftarrow A_{2g} \quad v_2 = 7.5B + 15Dq - 0.5(225B^2 + 100Dq^2 - 180DqB)^{1/2}$$

$$T_{1g}(P) \leftarrow A_{2g} \quad v_3 = 7.5B + 15Dq + 0.5(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$$

Las especies octaédricas d^2 y d^7 y tetraédricas d^3 y d^8

$$T_{2g} \leftarrow T_{1g} \quad v_1 = 5Dq - 7.5B + 0.5(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$$

$$A_{2g} \leftarrow T_{1g} \quad v_2 = 15Dq - 7.5B + 0.5(225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$$

$$T_{1g}(P) \leftarrow T_{1g} \quad v_3 = (225B^2 + 100Dq^2 + 180DqB)^{1/2}$$

(el sufijo g debe eliminarse en las especies tetraédricas)

Cuando las tres transiciones son observadas, el cálculo de Dq y B es trivial en ambos casos (A_2 y T_1):

$$v_1 + v_2 + v_3 = 15B$$

(donde las frecuencias de absorción se incrementan en el orden $v_1 < v_2 < v_3$)

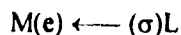
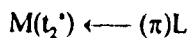
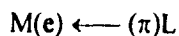
Los cálculos son simples también para los iones A_2 cuando sólo dos bandas son observadas, si una de ellas es ν_1 , puesto que $\nu_1 = 10Dq$.

Sin embargo, la primera banda permitida por el espín en complejos tetraédricos de términos F, por lo general no se observa ya que se localiza en la región de IR cercano; en estos casos esta banda puede ser calculada.

1.4.5. Bandas de Transferencia de carga.

Estas transiciones involucran transferencia de electrones de una parte del complejo a otra. Más específicamente, un electrón pasa de un orbital que tiene carácter de ligante principalmente a uno que tiene carácter de metal principalmente (transferencia de carga del ligante al metal) o viceversa (transferencia de carga del metal al ligante).⁸

Las bandas de transferencia de carga electrónicamente permitidas generalmente son muy intensas.¹³ Los orbitales aceptores para transferencias de carga del ligante al metal para complejos de tipo ML_4 son los orbitales e y t_2 . El diagrama de orbitales moleculares para complejos tetraédricos se muestra en la figura 1.20. En este diagrama se identifican cuatro posibles transiciones :



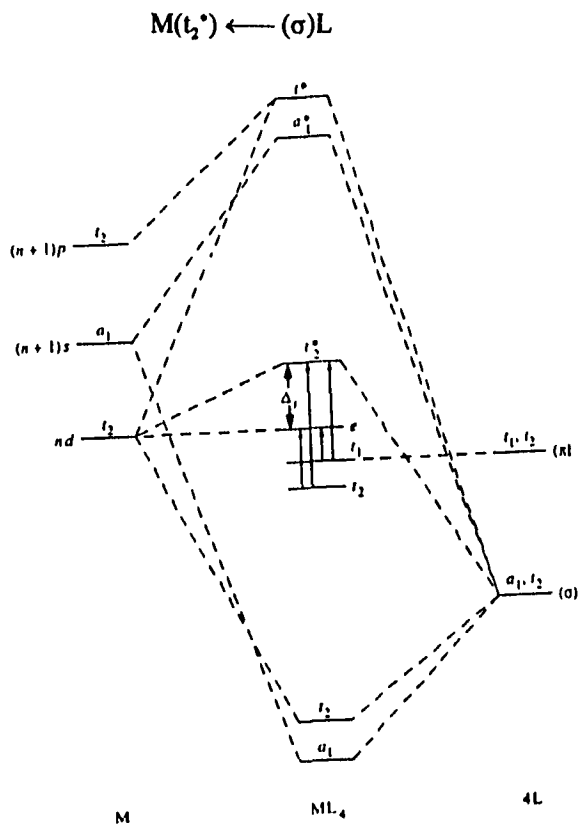


figura 1.20. Diagrama de orbitales moleculares para un complejo tetraédrico ML_4 , mostrando las posibles transferencias de carga del ligante al metal.

Los orbitales aceptores para transferencias de carga del ligante al metal para complejos de tipo ML_6 serán t_{2g} y e_g . Igual que en los complejos anteriores existen cuatro posibles transiciones.^{8,13} Sin embargo, en este estudio no participan este tipo de compuestos.

1.5. EPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA, VISIBLE E INFRARROJO CERCANO.

Las ondas electromagnéticas están divididas en un intervalo enorme de longitudes de onda y frecuencia. Debido a este amplio espectro de radiaciones y a las diferentes aplicaciones de acuerdo con su frecuencia, se acostumbra clasificar a las ondas electromagnéticas en diversos grupos.⁹ Sin embargo, las longitudes de onda de importancia en espectroscopia electrónica de complejos se localizan en el intervalo del ultravioleta al infrarrojo cercano. La subdivisión de estos grupos se describe a continuación:

a) Infrarrojo. Estas ondas son producidas por cuerpos calientes. Permiten el estudio de los movimientos vibracionales de las moléculas. Por comodidad se acostumbra subdividir en:

Infrarrojo lejano: λ de 10^{-3} m a 3×10^{-5} m.

Infrarrojo medio: λ de 3×10^{-5} m a 3×10^{-6} m.

Infrarrojo cercano: λ de 3000 nm a 780 nm.

b) Visible. Lo constituye la radiación dentro de un pequeño intervalo de longitudes de onda, las cuales pueden ser detectadas por la retina del ojo humano. Comúnmente se le conoce como luz visible.

Intervalo de λ : de 780 a 380 nm.

Se produce por cambios en los estados de átomos y moléculas, principalmente debidos a arreglos electrónicos de baja energía. El espectro visible puede subdividirse a su vez en seis regiones, sin embargo, es un procedimiento arbitrario porque el color del espectro varía continuamente a través de la longitud. Así, los colores pueden abarcar aproximadamente los intervalos de longitud¹⁴ mostrados en la tabla 1.7

Tabla 1.7. Color observado, según la longitud de onda de absorción.

Longitud de onda (λ) nm	Color absorbido	Color observado
750-620	rojo	verde-azuloso
620-590	anaranjado	azul-verdoso
590-570	amarillo	azul
570-495	verde	violeta o rojo violeta
495-450	azul	amarillo
450-380	violeta	amarillo verdoso

La absorción causa que los vidrios se vean oscuros o de color cuando varía la longitud de onda.

Cuando se requiere evaluar la calidad del color, puede recurrirse a diagramas de cromaticidad, los cuales proporcionan valores normalizados en función de mediciones espectrofotométricas de luz y de factores ya sea de transmisión o reflexión.¹⁵

c) Ultravioleta. Las descargas eléctricas producidas sobre átomos o moléculas son una fuente de esta radiación. Permite el estudio de las transiciones electrónicas de energía media en sistemas atómicos y moleculares.

Intervalo de λ : 380 nm a alrededor de 1 nm

La velocidad de desplazamiento de la energía en un haz de energía radiante, se denota con P_0 para el rayo incidente y P para la cantidad de energía que queda sin absorber después de haber pasado la muestra o material absorbente (vidrio). La relación del poder de radiación transmitido por la muestra al poder de radiación incidente en la misma es la transmitancia, T :

$$T = \frac{P}{P_0}$$

El logaritmo de la recíproca de la transmitancia es la absorbancia, A .¹⁶

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

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 ÓXIDOS DE HIERRO, CROMO Y COBALTO EN EL VIDRIO SÍLICO-SÓDICO-CÁLCICO.

Un vidrio constituido por $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ que no tiene ningún óxido colorante (cromóforo) es de apariencia transparente e incolora y su espectro de absorción no presenta bandas en el intervalo comprendido entre los 2500 y 250 nm.³

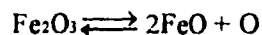
Los vidrios $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ pueden ser coloreados al adicionar iones de metales de transición; sin embargo, en la mayoría de los casos aunado a las características estéticas (color) se buscan otras propiedades tales como: alta transmisión de luz, bajas transmisiones de calor directo y transmisión de radiación ultravioleta. Estas propiedades pueden evaluarse con ayuda de las curvas de transmitancia, según estándares internacionales.¹⁷

A continuación se describen las propiedades ópticas que pueden proporcionar los óxidos de hierro, cromo y cobalto al vidrio $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$, de acuerdo a las condiciones de fusión.

2.1.1. Óxido de hierro

El óxido de hierro es un contaminante inevitable para el vidrio, ya que se encuentra presente en la arena silícea (SiO_2) y caliza (CaCO_3), principalmente. El contenido de hierro puede variar entre 0.03% y 0.07% expresado como Fe_2O_3 . Un contenido total de Fe_2O_3 mayor a 0.06%, puede deteriorar las características esperadas de color.¹⁸

Los dos óxidos de hierro presentes en el vidrio son: el óxido ferroso FeO y el férrico Fe_2O_3 . La reacción de éstos óxidos esta basada en la ecuación:



Durante la fusión del vidrio con Fe_2O_3 es imposible obtener todo el hierro en estado de oxidación divalente, incluso bajo una fuerte reducción. Sin embargo, tampoco es posible obtener por fusión un vidrio puro de Fe^{+3} , aún en una atmósfera de oxígeno pura. Se establecen siempre equilibrios $\text{Fe(II)}:\text{Fe(III)}$ que dependen de la concentración, composición del vidrio y atmósfera de fusión. Al fundir el vidrio a aproximadamente 1400 °C, 20% del hierro introducido como Fe_2O_3 cambia al estado Fe(II) , incrementando la temperatura de fusión a 1500 y 1600 °C, se eleva el contenido de Fe(II) a 30 y 45%, respectivamente.^{3,19}

Para contenidos elevados de óxido de hierro en el vidrio (de 3 a 13% expresado como Fe_2O_3) disminuye el ion Fe(II) hasta en un 8%; por lo tanto, se incrementa el ion Fe(III) . Si se varía la relación $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ el color también varía.

Los vidrios con pequeños porcentajes de Fe(II) calculado sobre la base de 100 de hierro total colorean desde verde, que pasa al azul al aumentar el contenido de este ion.

Por lo que respecta a la absorción del ion Fe(II) esta se reporta en la región de 1050 nm y se extiende a la región visible causando una coloración azul.

R. Bamford y J. Hudson desarrollaron un método espectrofotométrico para determinar la relación ferroso/férrico en vidrio silico-cálcico-sódico. Así, cuando se quiere calcular esta relación puede usarse la siguiente ecuación:²⁰

$$\frac{P}{1-P} = 0.133 \left(\frac{DO_{1000} - 0.036}{DO_{380} - 0.036} \right)$$

Donde P = Fracción de iones hierro (II)

1-P = Fracción de iones hierro (III)

DO₁₀₀₀ = Densidad óptica del vidrio a 1000 nm

DO₃₈₀ = Densidad óptica del vidrio a 380 nm

La absorción del óxido férrico (Fe₂O₃) contenido en el vidrio depende no sólo de la concentración de hierro, sino también del equilibrio entre la coordinación tetraédrica (FeO₄) y octaédrica (FeO₆).

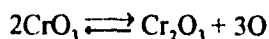
El Fe^{3+} tetracoordinado (FeO_4) es un formador de red y origina ferritos oscuros en el vidrio, con fuerte absorción en el ultravioleta que se extiende hacia el azul, éste tipo de coordinación se favorece por elevación del contenido de álcalis. El Fe^{3+} hexacoordinado (FeO_6), llena los huecos de las cadenas del vidrio y es prácticamente incoloro.^{3,19}

2.1.2. Óxido de cromo

En general puede asumirse que el cromo disuelto en vidrios silico-sódico-cálcicos solamente puede encontrarse en estado iónico trivalente y hexavalente.⁴ El Cr_2O_3 es el óxido más estable. Los iones Cr^{3+} colorean al vidrio de verde; mientras que los iones Cr^{6+} dan una coloración amarillenta.³ El equilibrio entre las dos formas del cromo proporcionan al vidrio una coloración verde amarillenta.

Cuando los compuestos de cromo son sometidos a severas condiciones de reducción pueden formar iones Cr^{2+} de color azul, pero es muy inestable a altas temperaturas y se descompone como $3 \text{CrO} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}$.²¹

Bajo condiciones normales de fusión 1.9% de cromo introducido se presenta como cromo hexavalente. La reacción de estos óxidos esta basada en la ecuación:



El incremento de la temperatura, tiempos de fusión prolongados y la adición de arsénico (As_2O_3) o antimonio (Sb_2O_3) favorecen la formación del Cr^{+3} . Los álcalis favorecen la formación de Cr^{+6} ; el potasio favorece al ion Cr^{+6} más que el sodio y este a su vez, más que el litio.¹⁹

Para el Cr^{+3} en el vidrio sílico-sódico-cálcico se reporta una absorción a 650 nm (en esta región el Cr^{+6} no presenta absorción) y otra alrededor de 450 nm.⁴ Para el Cr^{+6} se reporta una banda de absorción centrada a 364 nm.²² Así el Cr^{+6} absorbe completamente toda la radiación en el ultravioleta cercano y es ampliamente usado para producir absorción ultravioleta en vidrios comerciales.¹

2.1.3. Óxido de cobalto.

El cobalto en los vidrios sílico-sódico-cálcicos o en algunos otros vidrios de diferente base normalmente se encuentra en estado divalente, ya que el ion Co^{+3} es muy inestable. El Co^{+2} puede estar coordinado por cuatro oxígenos (CoO_4) dando una coloración azul-violeta o mejor conocida como azul cobalto.^{19,4} En raras ocasiones el cobalto divalente se encuentra hexacoordinado (CoO_6) y solamente ha sido observado en vidrios de boro y fosfato con bajo contenido en álcali, con tonos rojizos.⁴

Ningún vidrio de cobalto presenta absorción en el ultravioleta. Con pequeños porcentajes de cobalto se forman vidrios negros que absorben la luz visible y dejan pasar la luz ultravioleta.³

El color azul del Co^{2+} coordinado con cuatro oxígenos (CoO_4) no se limita a la absorción en la región visible (banda asimétrica centrada a alrededor de 590 nm). Así, para los vidrios sílico-sódico-cálcicos se reporta otra banda centrada a 1600 nm, con los hombros a 1400 y 1800 nm. Este coeficiente de absorción es cinco veces menor que la banda centrada en la región visible.²³

2.2 OBJETIVOS.

2.2.1. Obtener los espectros electrónicos del vidrio sílico-sódico-cálcico a diferentes concentraciones de óxidos de hierro, cromo y cobalto en el intervalo ultravioleta, visible e infrarrojo cercano.

2.2.2. Analizar los espectros electrónicos obtenidos y asignar las transiciones electrónicas en función de las bandas observadas.

2.2.3. Vincular las transiciones electrónicas de los óxidos anteriores con las propiedades ópticas del vidrio y así definir el origen de la coloración y absorción de radiación ultravioleta y/o infrarrojo cercano.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente estudio esta limitado a vidrios silico-sódico-cálcicos comerciales, en los cuales la coloración por óxidos de hierro, cromo y cobalto es conocida, al igual que otras propiedades atribuibles a estos óxidos (absorción de radiación ultravioleta y/o infrarrojo cercano), sin embargo este trabajo contribuye al análisis de los fenómenos que causan dichas propiedades, desde el punto de vista electrónico.

Se han elegido estos óxidos de metales de transición porque son los de mayor utilidad en el vidrio comercial.

3.1 PARTE EXPERIMENTAL.

La composición usada en la preparación de los vidrios fue la misma que usan las plantas comerciales en la fabricación de vidrios para ventanas:²⁴

SiO ₂ -----	72.02% en peso
Fe ₂ O ₃ -----	0.055% en peso
Al ₂ O ₃ -----	1.46% en peso
CaO -----	7.07% en peso

MgO -----	4.33% en peso
Na ₂ O -----	14.34% en peso
K ₂ O -----	0.36% en peso
SO ₃ -----	0.21% en peso

Los óxidos de hierro (Fe₂O₃) ó cromo (K₂CrO₄) ó cobalto (Co₃O₄ comercial), se adicionaron a la mezcla anterior como un polvo fino de alta pureza. Todas las mezclas se fundieron en crisoles de porcelana a 1450 ±10°C durante 3:00 horas. Las fusiones se realizaron en horno de gas con una atmósfera ligeramente oxidante. Los vidrios fundidos fueron mecánicamente estirados y aplanados; por último, se recocieron completamente y se prepararon para las mediciones ópticas.

Los espectros de absorción fueron determinados en un espectrofotómetro Cary 5E UV-Vis-Near Ir, propiedad de Vitro Vidrio Plano de México con muestras de 4.0 mm de espesor. En este método se hace incidir un haz de luz de 100% a través del espesor del vidrio y se cuantifica la cantidad de luz absorbida por los iones presentes en la muestra. Las lecturas de longitud de onda se realizaron en el intervalo de 3000 a 250 nm con incrementos de 1 nm. Sin embargo para hacer más didácticos los espectros sólo se presenta el rango de 2500 a 300 nm (o bien, de 4000 a 33333 cm⁻¹), sin que ésto afecte el espectro de absorción. En el caso del Cr₂O₃ se presenta un diagrama amplificando únicamente la región ultravioleta-visible; esto con el fin de observar mejor las bandas de absorción presentes en esta región.

3.2 ANÁLISIS DE LOS ESPECTROS DE ABSORCIÓN DEL VIDRIO SÍLICO-SÓDICO-CÁLCICO CON ÓXIDOS DE HIERRO, CROMO Y COBALTO.

3.2.1. ÓXIDO DE HIERRO

Se preparó un serie de muestras con diferentes concentraciones de óxido de hierro. A todas las muestras a excepción de A (0.055% Fe_2O_3 proveniente de las materias primas) se les adicionó Fe_2O_3 hasta obtener la composición deseada. El % Fe_2O_3 en peso calculado en el vidrio se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.4. Concentración de Fe_2O_3 en el vidrio

vidrio	% Fe_2O_3 calculado en el vidrio
A	0.055
B	0.10
C	0.3
D	0.5
E	0.9
F	1.5

Todos los vidrios se fundieron bajo las mismas condiciones de temperatura, tiempo y atmósfera de fusión; por lo tanto, sólo varía la concentración de Fe_2O_3 .

Durante las pruebas iniciales de Fe_2O_3 (vidrio B) se encontró presencia del ion Fe(II) en el vidrio, al observar una banda de absorción centrada a 1050 nm; por otro lado, la presencia del ion Fe(III) se confirmó posteriormente a concentraciones más altas (vidrio C), al observar que la banda en la región ultravioleta se recorría más hacia el visible, además de un pico de absorción a 379 nm. En las muestras con mayor concentración de Fe_2O_3 (vidrio C, D, E y F) puede apreciarse otra pequeña banda de absorción centrada a 445 nm. Es importante mencionar que el pico de absorción localizado a 379 nm y la banda centrada a 1050 nm no se modifican al incrementar la concentración de Fe_2O_3 , sin embargo, no sucede lo mismo con la banda localizada en la región ultravioleta, ya que ésta se va corriendo más hacia la región del visible conforme se incrementa la concentración de Fe_2O_3 , sin observar un pico de absorción definido.

Los espectros de absorción típicos del vidrio silico-sódico-cálcico a diferentes concentraciones de óxido de hierro expresado como Fe_2O_3 , son mostrados en la fig. 3.1.

A continuación se analizan los espectros y se asignan las transiciones electrónicas que causan las absorciones observadas.

El Fe(II) en el vidrio silico-sódico-cálcico es un d^6 octaédrico,^{4,25} por lo tanto, el estado basal sería: $(t_{2g})^4(e_g)^2, {}^3T_{2g}$ y únicamente se esperaría una sola transición permitida para el estado excitado: $(t_{2g})^3(e_g)^3, {}^3E_g$, es decir:



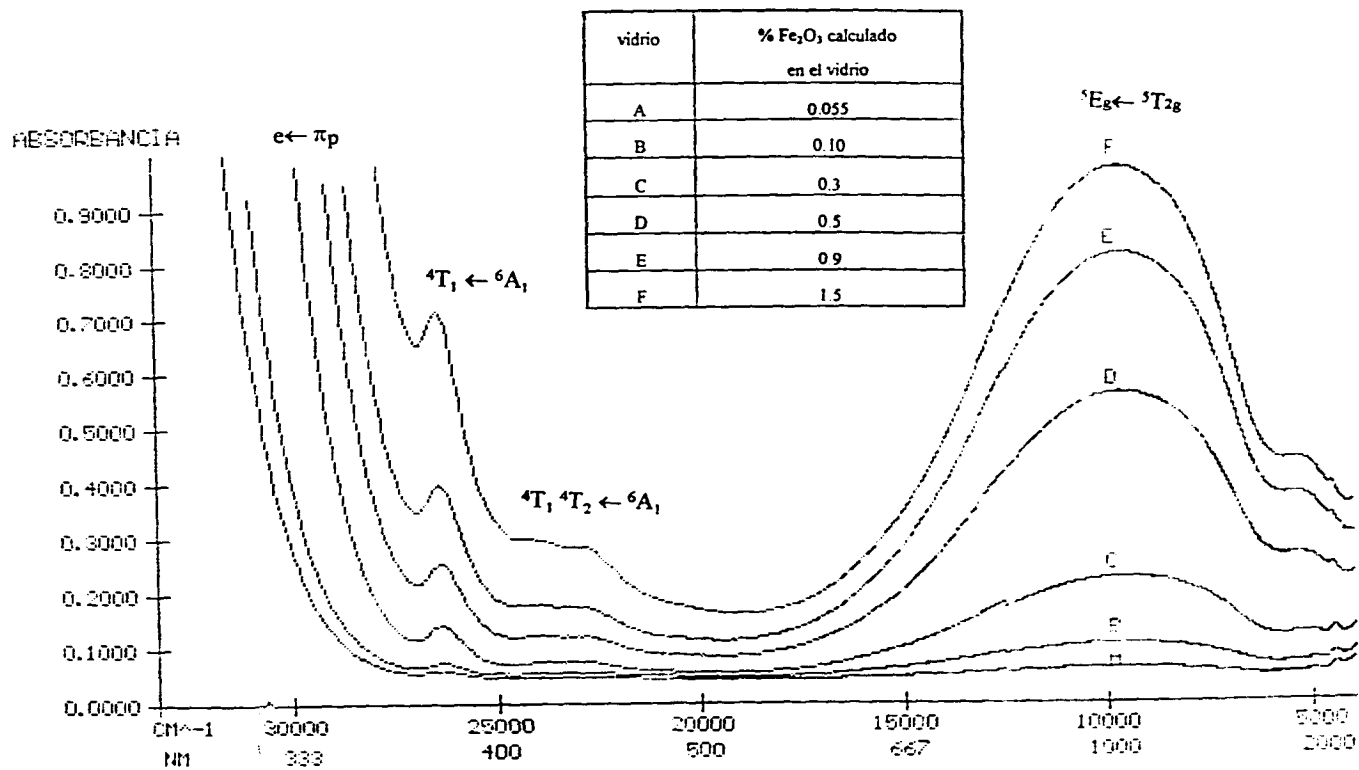
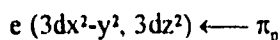


Figura 3.1. Espectro electrónico del Fe(II)/Fe(III) en el vidrio sílico-sódico cálcico

El estado excitado está sujeto a distorsiones de Jahn Teller, resultando un desdoblamiento entre los términos ${}^5A_1 + {}^5B_1$ tetragonal. Así, casi todas las especies²⁶ $Fe(II)L_6$ muestran una amplia banda de absorción debida al desdoblamiento del término 5E_g como el que se observa en el espectro de absorción del vidrio sílico-sódico-cálcico: banda centrada a 1050 nm (ver fig. 1.3), la cual al extenderse hacia la región del rojo da como resultado el color complementario azul. Sin embargo, los vidrios obtenidos no presentan coloración azul, sino tonos verdes, debido a la presencia también del ión $Fe(III)$. La coloración de cada uno de los vidrios se muestra en la tabla 3.2.

El $Fe(III)$ es un ion d^5 . Existen evidencias²⁷ que indican la existencia de $Fe(III)$ en coordinación octaédrica y tetraédrica, sin embargo puede caracterizarse como un complejo predominantemente tetraédrico.^{11,25} El término basal del d^5 es 6S para complejos de alto espín. Éste término no puede ser desdoblado por un campo cristalino en ninguna geometría. Así, se requiere que todas las transiciones sean prohibidas tanto por el espín como por Laporte, lo que implica que tales transiciones sean generalmente muy débiles²⁶.

En el espectro del $Fe(III)$ se observa una fuerte banda de absorción en la región ultravioleta, sin embargo, no se observa el máximo por encontrarse por abajo de los 250 nm, que es el límite de lectura del espectrofotómetro (en la tabla 3.3 se muestra la longitud de onda del corte de la banda). Esta banda se debe a una transferencia de carga del ligante al metal^R (TCLM): el oxígeno tiene orbitales π_p ; por lo tanto, la transición sería:



Teóricamente podrían esperarse otras transiciones, sin embargo en este diagrama no se observan. Estas transiciones pueden observarse en la fig. 1.20 .

Además de la banda localizada en la región ultravioleta se observan otras dos; una de ellas es estrecha con un máximo a 379 nm que se debe necesariamente a una transición prohibida, que involucra los términos ${}^6S - {}^4G$; ésta banda de absorción, surge entonces de la transición ${}^4T_1(G) \leftarrow {}^6A_1(S)$; mientras la otra es muy débil y se observa a 445 nm, ésta banda también es prohibida y surge de transiciones entre el término ${}^4T_1(G)$ y ${}^4T_2(G)$.¹¹ Así, la transición sería: ${}^4T_1(G) \leftarrow {}^4T_2(G) \leftarrow {}^6A_1(S)$. Esta última banda se localiza en la región azul; por lo tanto, se esperaría una coloración amarillenta en el vidrio ya que es el color complementario, sin embargo, no predomina ésta sino la coloración verde. Esta coloración surge de la combinación del color azul, atribuible al ion Fe(II) y el amarillo atribuible al ion Fe(III). Ver tabla 3.2 y 3.3

Tabla 3.2. Color y apariencia de los vidrio

vidrio	% Fe ₂ O ₃ en peso calculado en el vidrio	aparición física del vidrio
A	0.055	claro prácticamente incoloro
B	0.1	claro con ligero verde-azuloso
C	0.3	claro ligero verde azuloso
D	0.5	claro ligera coloración verde
E	0.9	color verde
F	1.5	color verde

De los diagramas de la figura 3.1 se observa también que si se favorece más la formación de alguno de los dos iones, podría esperarse un cambio en las propiedades ópticas del vidrio.

Tabla 3.3. Posición (nm) y asignación de bandas para iones Fe(II) y Fe(III). Para la TC $e \leftarrow \pi_p$ se reporta el corte de la banda de absorción

vidrio	Fe(II)	Fe(III)		
	${}^5E_g \leftarrow {}^5T_{2g}$	$e \leftarrow \pi_p$	${}^4T_1(G) \leftarrow {}^6A_1(S)$	${}^4T_1(G) \leftarrow {}^6A_1(S)$
A	no observable	300	no observable	no observable
B	1050	307	379	no observable
C	1050	324	379	445
D	1050	330	379	445
E	1050	337	379	445
F	1050	344	379	445

3.2.2. ÓXIDO DE CROMO

Se preparó una serie de muestras a diferentes concentraciones de Cr_2O_3 ; sin embargo, en todas ellas fue inevitable la presencia de Fe_2O_3 , debido a que éste óxido proviene de las materias primas. Con el fin de estimar el efecto del Fe_2O_3 en los espectros electrónicos del Cr_2O_3 se incluye un vidrio estándar (muestra A), es decir, sin adición de Cr_2O_3 . El % Cr_2O_3 en peso calculado en el vidrio se muestra en la tabla 3.4.

Todos los vidrios se fundieron bajo las mismas condiciones de temperatura, tiempo y atmósfera de fusión. Así, sólo varía la concentración de Cr_2O_3 .

Tabla 3.4. Concentración de Cr_2O_3 en el vidrio

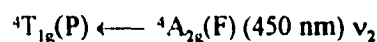
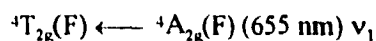
vidrio	% Cr_2O_3 calculado en el vidrio	% Fe_2O_3 proveniente de materias primas
A	0.00	0.055
B	0.01	0.055
C	0.02	0.055
D	0.03	0.055

Al realizar las primeras pruebas (vidrio B) se encontró sólo presencia del ion Cr(III) en el vidrio al observar dos picos de absorción; a 650 y 450 nm. La presencia del ion Cr(VI) no se observó en esta muestra. Sin embargo, en la muestra C, además de los picos anteriores se presenta un hombro situado en la región ultravioleta atribuible a este ion. En el vidrio D se confirmó la presencia del Cr(VI) debido al pico de absorción situado a 363 nm; ésta banda es mucho más fuerte que las otras dos localizadas en la región visible. Al comparar los vidrios B, C, y D puede apreciarse un fuerte incremento en la absorción de radiación ultravioleta, de tal manera que el vidrio D absorbe esta radiación casi en su totalidad; por otro lado, la presencia del Fe_2O_3 como un contaminante indeseado en estos vidrios no afecta sensiblemente al espectro electrónico.

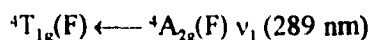
Los espectros de absorción de los vidrios A, B, C, y D a diferentes concentraciones de Cr_2O_3 se muestran en la fig. 3.2 y en la fig. 3.3 se presenta únicamente el espectro electrónico del vidrio C (0.02% Cr_2O_3) en el intervalo de 800 a 300 nm, con el fin de observar con más detalle el espectro típico de absorción del Cr(III)/Cr(VI) en el vidrio silico-sódico-cálcico.

A continuación se analizan los espectros de absorción y se asignan las transiciones electrónicas que causan las absorciones observadas.

El Cr(III) en el vidrio silico-sódico-cálcico es un d^3 , rodeado por seis ligantes en una simetría octaédrica²⁹. Este ion no produce ninguna transferencia de carga en la región del ultravioleta cercano². Por lo tanto, teóricamente se esperarían tres bandas de absorción, correspondientes a las siguientes transiciones electrónicas:



La tercera transición no se observa, sin embargo, puede ser estimada mediante el método de A. B. P. Lever¹². Por este método, se esperaría la banda en la región ultravioleta, correspondiente a la transición:



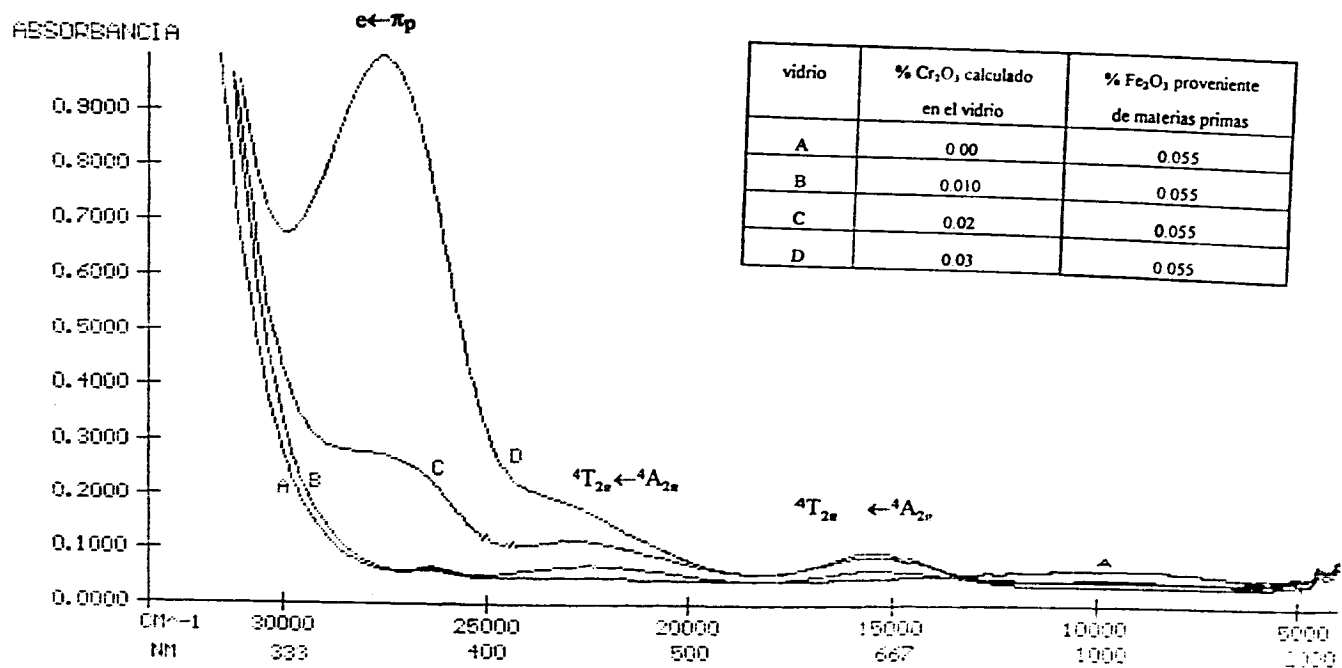


Figura 3.2. Espectro electrónico del Cr(III)/Cr(VI) en el vidrio silico-sódico-cálcico

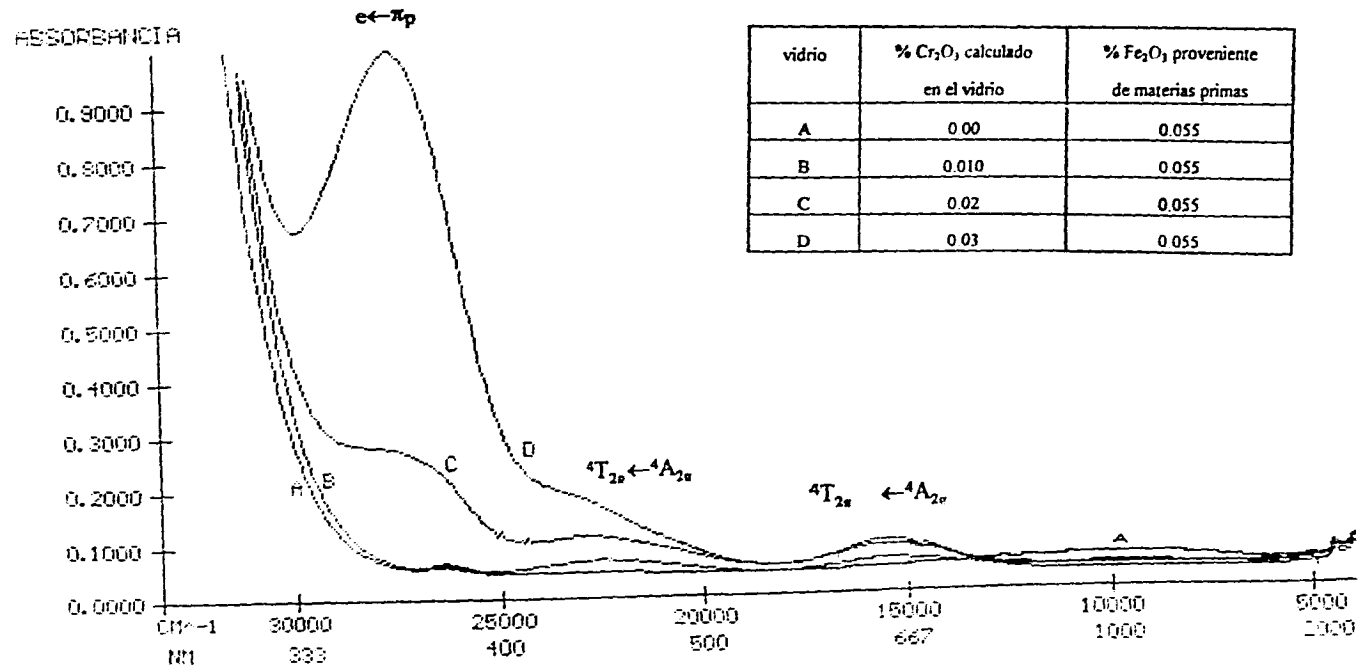


Figura 3.2. Espectro electrónico del Cr(III)/Cr(VI) en el vidrio silico-sódico-cálcico

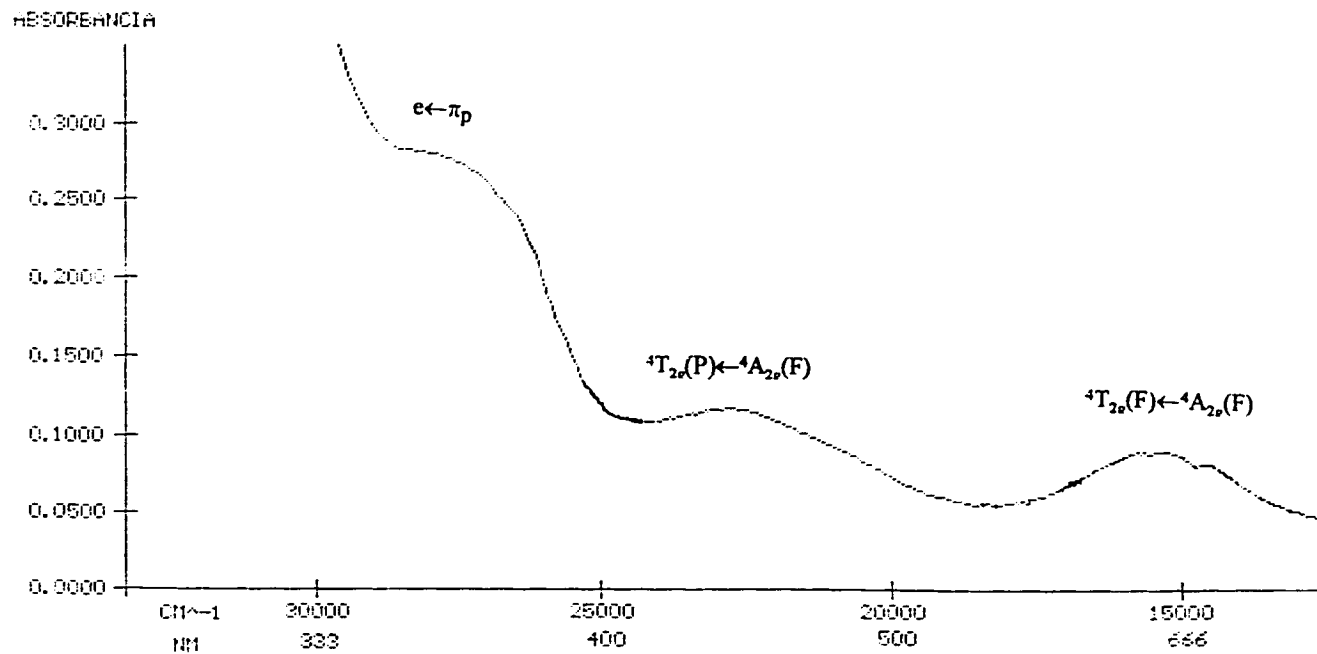
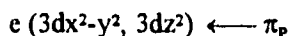


Figura 3.3. Espectro electrónico del Cr(III)/Cr(VI) en el vidrio sílico-sódico-cálcico, C. Región ultravioleta-visible.

Por lo que respecta al color, el vidrio A (sin adición de Cr_2O_3) es cristalino prácticamente incoloro. El vidrio B es verde amarillento debido a las dos bandas de absorción ν_1 y ν_2 localizadas en la región visible. Cuando se incrementa la concentración de Cr_2O_3 (muestra C y D) el tono del vidrio se observa amarillo verdoso; este ligero cambio en la coloración es debido a la fuerte banda de absorción situada en la región ultravioleta, la cual, se extiende hacia la región del azul y por ende el color complementario será el amarillo. La coloración y asignación de las transiciones electrónicas se muestran en las tablas 3.5 y 3.6, respectivamente. El Cr(VI) es un ion d^0 tetraédrico⁵ y las transiciones sólo pueden ser asignadas a transferencias de carga del ligante al metal.²⁶ En el vidrio D se observa una pico de absorción en la región del ultravioleta a 363 nm, el cual puede ser asignado a la transferencia de carga:



Existen bandas a mas alta energía, sin embargo en este espectro no pueden ser observadas.^{26,28} El diagrama de la figura 1.20 (pág. 49) muestra cuatro posibles transiciones (TCLM) teóricas para un compuesto tetraédrico.

A bajas concentraciones de Cr_2O_3 (vidrio B) no es factible observar la banda típica del Cr(VI) (ver tabla 3.6).

Es importante notar que la absorción de radiación ultravioleta es mucho más fuerte con Cr(VI) que con Fe(III), pero por otro lado, la coloración amarillenta también es más intensa.

Tabla 3.5. Color y apariencia de los vidrios con Cr₂O₃

vidrio	% Cr ₂ O ₃ en peso calculado en el vidrio	apariciencia fisica del vidrio
A	0.00	claro prácticamente incoloro
B	0.01	claro con tono verde amarillento
C	0.02	color amarillo verdoso
D	0.03	color amarillo verdoso

Tabla 3.6. Posición (nm) y asignación de bandas para iones Cr(III) y Cr(VI). ν_3 fue estimada, según método de Lever.¹²

vidrio	Cr(III)			Cr(VI)
	${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$ ν_1	${}^4T_{2g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$ ν_2	${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$ ν_3 (*)	$e \leftarrow \pi_p$
A	-	-	-	-
B	655	450	279	no obs.
C	655	450	279	363
D	655	450	279	363

(*) Calculada en forma teórica

De los diagramas de la fig. 3.2 y 3.3 puede observarse que si se favorece la formación de alguna de las dos especies; ya sea Cr(III) o Cr(VI) se esperaría un cambio en las propiedades del vidrio.

3.2.3. ÓXIDO DE COBALTO

Se prepararon dos series de muestras con óxido de cobalto. Una de ellas con bajo contenido de Fe_2O_3 (0.055%), proveniente de las materias primas; la otra deliberadamente se le adicionó Fe_2O_3 hasta obtener 0.1% en peso en el vidrio. La concentración de óxido de cobalto expresado como Co_3O_4 en peso calculado en el vidrio se muestra en la tabla 3.7.

Todos los vidrios se fundieron bajo las mismas condiciones de temperatura, tiempo y atmósfera de fusión; por lo tanto, sólo varía la concentración de Co_3O_4 y la de Fe_2O_3 (esta última de 0.055 a 0.1%)

Tabla 3.7. Concentración de Co_3O_4 en el vidrio

vidrio	% Co_3O_4 calculado en el vidrio	% Fe_2O_3 de materias primas + adición
A	0.004	0.10
B	0.010	0.055
C	0.025	0.10
D	0.035	0.055

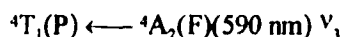
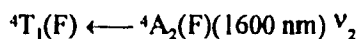
Al realizar las primeras pruebas, vidrios A y C con 0.004 y 0.025% Co_3O_4 , respectivamente, además de 0.1% de Fe_2O_3 se observaron pequeñas bandas de absorción tanto en la región del ultravioleta (Fe^{3+}) como en el infrarrojo cercano, esta última se extiende hacia el rojo (Fe^{2+}).

Los vidrios B y D formulados con 0.01 y 0.035% Co_3O_4 , respectivamente y 0.055% Fe_2O_3 , sólo presentan las bandas de absorción del Co^{+2} .

Al incrementar el óxido de cobalto en el vidrio, se incrementa también la banda de absorción en la región visible. Lo mismo sucede con la banda de absorción localizada en el infrarrojo cercano, pero esta banda es mucho más débil que la anterior. Los espectros electrónicos del vidrio sílico-sódico-cálcico con óxido de cobalto (Co_3O_4) a diferentes concentraciones se muestran en la fig. 3.4.

A continuación se asignan las transiciones electrónicas para las bandas observadas.

El Co(II) es un ion d^7 en coordinación tetraédrica^{19,4}, por lo tanto, los picos de absorción observados, pueden ser asignados según transiciones espectroscópicamente permitidas para un complejo tetraédrico:



Desafortunadamente la tercera transición de menor energía ν_1 no es observable debido a las interacciones vibracionales en la región del infrarrojo cercano. Pero si se calcula¹² se obtiene una banda de absorción asignada a la transición ${}^4T_1(F) \leftarrow {}^4A_2(F)$ a 3582 nm una segunda limitante para no observar esta banda es el intervalo del espectrofotómetro (3000 a 250 nm).

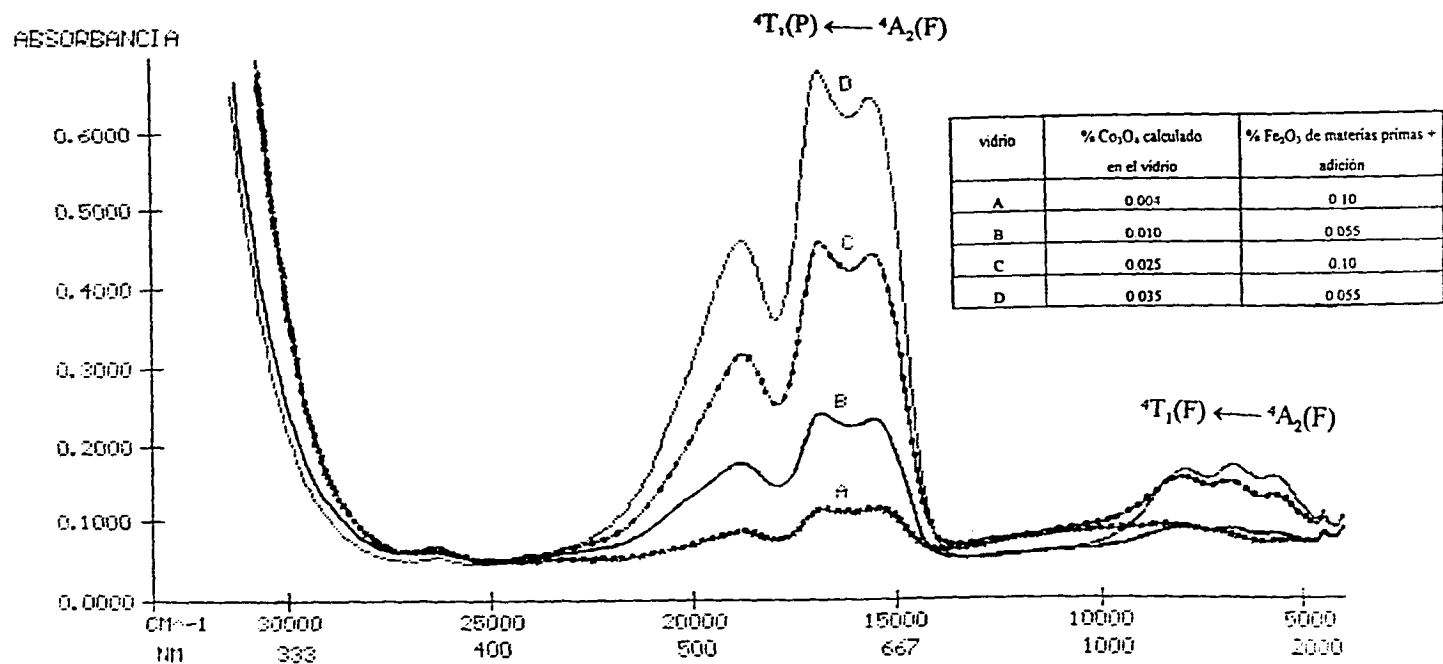


Figura 3.4. Espectro electrónico del Co(II) en el vidrio sílico-sódico-cálcico

Todos los vidrios presentan coloración azul, la cual se intensifica con el incremento de la concentración de Co_3O_4 . Esta coloración es debida a la transición electrónica ${}^4\text{T}_1(\text{P}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$, ν_3 localizada en la región del amarillo y el verde (590 nm); por lo tanto, el color observado es el complementario azul. Por otro lado, la banda de absorción localizada en el infrarrojo cercano se debe a la transición ${}^4\text{T}_1(\text{F}) \leftarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$, ν_2 . Sin embargo, esta absorción es mucho más débil a la observada en la región visible.

Es importante mencionar que la presencia de $\text{Co}(\text{II})$ en el vidrio obedece la ley de Lambert-Beer, es decir, la densidad óptica determinada (en la región visible, 590 nm) se incrementa en forma lineal con la composición (ver. fig. 3.5).

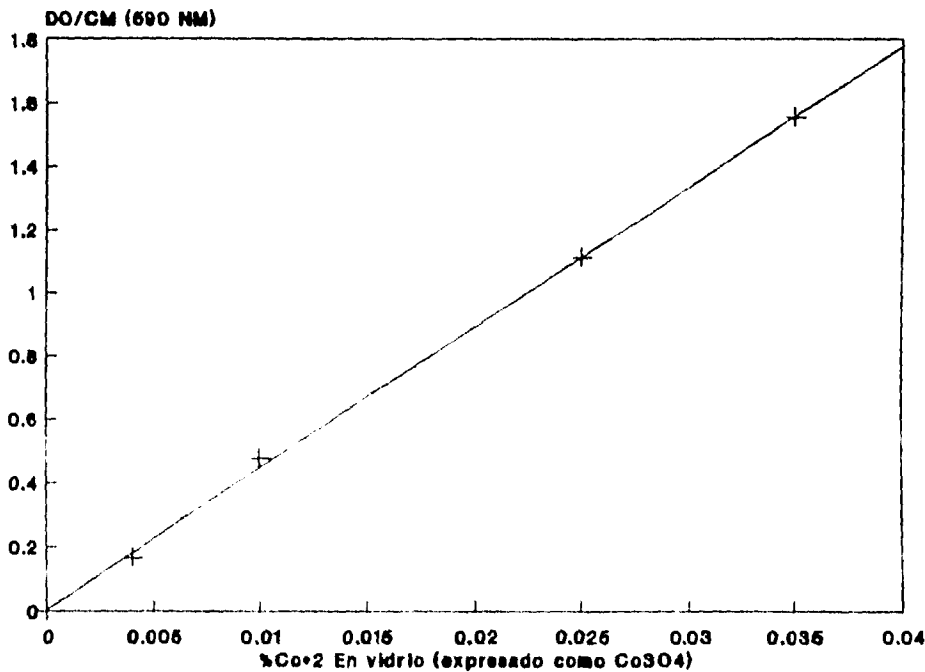


Figura 3.6. Relación entre Co_2 (expresado como Co_3O_4) ; Densidad óptica

3.3. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se utilizó espectroscopía electrónica para obtener las bandas de absorción de los óxidos de hierro, cromo y cobalto en el vidrio silico-sódico-cálcico ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$) a diferentes concentraciones y en función de éstas bandas se asignaron las transiciones electrónicas respectivas.

El óxido de hierro, se presentó en los vidrios como Fe(II)O_6 y Fe(III)O_4 con geometría octaédrica y tetraédrica, respectivamente. Debido al Fe(II)O_6 , se observó una transición electrónica de tipo $d-d$, la cual originó absorción de radiación infrarroja y luz visible en menor cantidad. Esta banda no se modificó de posición con el incremento de la concentración, pero sí se logró mayor absorción. Respecto al Fe(III)O_4 , se observó una transición de tipo transferencia de carga del ligante al metal en la región ultravioleta, la cual se recorre hacia el visible con el incremento de la concentración. Además de esta banda se observan otras dos muy débiles en la región del visible, causadas por transiciones de tipo $d-d$. La combinación de ambos iones da coloración verde-azulosa, que puede variar a verde-amarillenta, de acuerdo a la relación Fe(II)/Fe(III) .

El óxido de cromo se presentó en el vidrio como Cr(III)O_6 y Cr(VI)O_4 con geometría octaédrica y tetraédrica, respectivamente. Debido al Cr(III)O_6 se observaron transiciones de tipo $d-d$ originando dos bandas en la región visible, aún a muy bajas concentraciones. Sin embargo, podría esperarse una banda más en la

región ultravioleta, pero no se observó, debido a que los vidrios de esta composición absorben toda la radiación, por lo que fué calculada teóricamente.

Por otro lado, en el Cr(VI)O_4 , sólo se observó una transición de tipo transferencia de carga del ligante al metal, responsable de la absorción de radiación ultravioleta. Esta banda apareció a concentraciones mayores a 0.02% Cr_2O_3 . Aunque teóricamente podrían esperarse otras transiciones de este tipo, éstas no se observaron. La combinación de ambos iones dio coloración verde-amarillenta, que puede variar de acuerdo a la relación Cr(III)/Cr(VI) . Las bajas concentraciones de Fe_2O_3 no influyeron en los espectro electrónicos de estos vidrios.

El óxido de cobalto se presentó en los vidrios en forma tetraédrica Co(II)O_4 . Debido a este ion se observaron transiciones de tipo *d-d*, originando dos bandas de absorción observables en todas las concentraciones: una en la región visible que da la coloración azul al vidrio y otra localizada en el infrarrojo. Sin embargo, teóricamente podría esperarse una banda más; pero no se observó por estar fuera del intervalo de lectura del espectrofotómetro, por lo que fue calculada teóricamente. Los vidrios con adición de Fe_2O_3 presentaron pequeñas bandas típicas de este ion.

En este estudio se observó que el método de espectroscopia electrónica proporciona resultados confiables para el análisis de propiedades ópticas de los vidrios.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA⁹

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Vogel W., *Chemistry of Glasses*, The American Society, Westerville, Ohio 1985.
- [2] Paul A., *Chemistry of Glasses*, Chapman and Hall, New York, 1982.
- [3] Salmang, Hermannan, *Fundamentos Físicoquímicos de la Fabricación del Vidrio*, Aguilar, Madrid, 1962.
- [4] Bamford C. R., *Coloured Generation and Control Glasses*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [5] Cotton F. Albert y Wilkinson Geoffrey, *Química Inorgánica Básica*, Limusa, México, 1993.
- [6] Manku, G. S., *Principios de Química Inorgánica*, McGraw-Hill, México, 1990.
- [7] Ander Paul y Sonesa Anthony J., *Principios de Química Inorgánica*, Limusa, México, 1987.
- [8] Huheey E. J., Keiter A. Ellen., Keiter L. Richard; *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivite*, Four Edition, Haper Collins College Publishers, 1993.
- [9] Cruz, Chamizo, Garritz, *Estructura Atómica*, Fondo Educativo Interamericano, 1986.
- [10] Sheriver F. Duward, Atkins P. W., Langford H. Cooper, *Inorganic Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York, 1990.
- [11] Wong J. Angell C. A., *Glass Structure by Spectroscopy*, Dekker, New York, 1976.
- [12] Lever A. B. P., *Journal of Chemical Education*, **45 (11)**, 711-712, 1968.

- [13] Lever, A. B. P., *Journal of Chemical Education*, **51 (9)**, 612-616, 1974.
- [14] Watty B. Margarita, *Química Analítica*, Alhambra, México, 1982.
- [15] Massachusetts Institute of Technology, *Handbook of colorimetry*.
- [16] Willard, Merrit, Dean, *Métodos Instrumentales de Análisis*, Ed. CECSA, México 1984.
- [17] International Standard ISO 9050, Switzerland, 1990.
- [18] Mills H. N. *Glass Industry*, 24-25, December 1985.
- [19] Weyl W. A. *Coloured Glasses*, Soc. of Glass Tech., Sheffield 1951.
- [20] Bamford C. R. y Hudson E. J., *VII Int. Congress Glass*, 1965.
- [21] Paul A., *Physics and Chemistry of Glasses*, **15 (4)**, 91-94, 1974.
- [22] Paul A., *Physics and Chemistry of Glasses*, **11 (5)**, 168-173, 1970.
- [23] Bamford C. R., *Physics and Chemistry of Glasses*, **3**, 189-194, 1962.
- [24] Simpson, H. E. *The Glass Industry*, **37, (5)**, 257-280, 1956.
- [25] Paul A. *Physics and Chemistry of Glasses*, **14 (5)**, 96-99, 1973.
- [26] Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Second Edition, Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [27] Levy, Lupis and Flinn, *Physics and Chemistry of Glasses*, **17 (4)**, 94-103, 1975.
- [28] Duffy J.A. *Physics and Chemistry of Glasses*, **16 (1)**, 22-26, 1975.
- [29] Allos, Birss, Parker, y Johnson, *Solid State Communications*, **24 (1)**, 129-131, 1977.