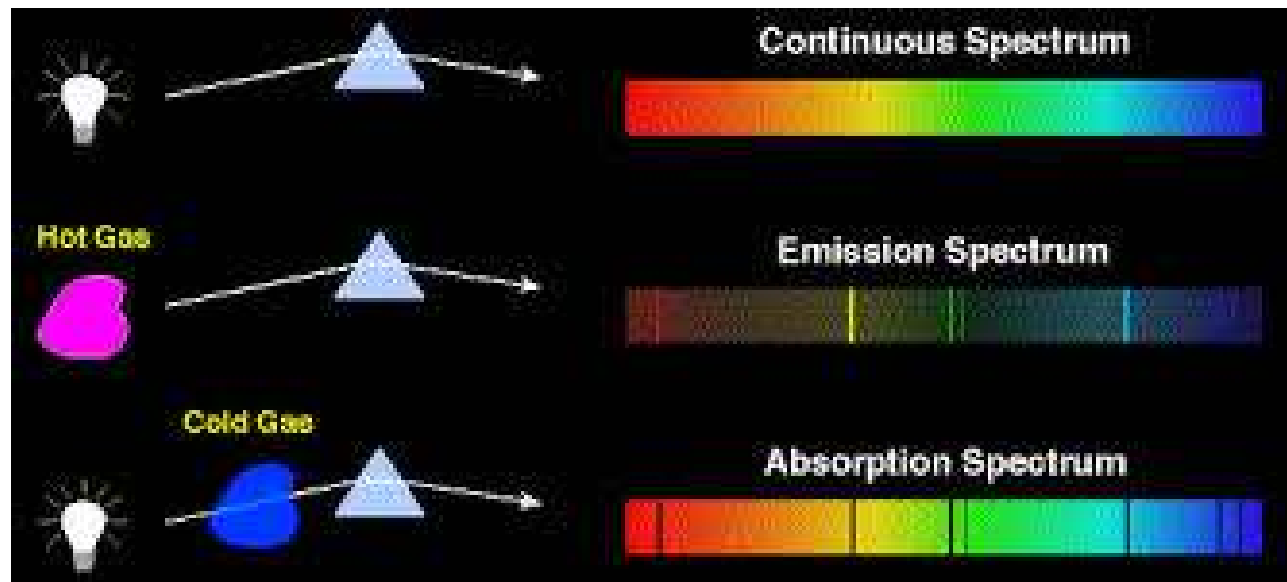
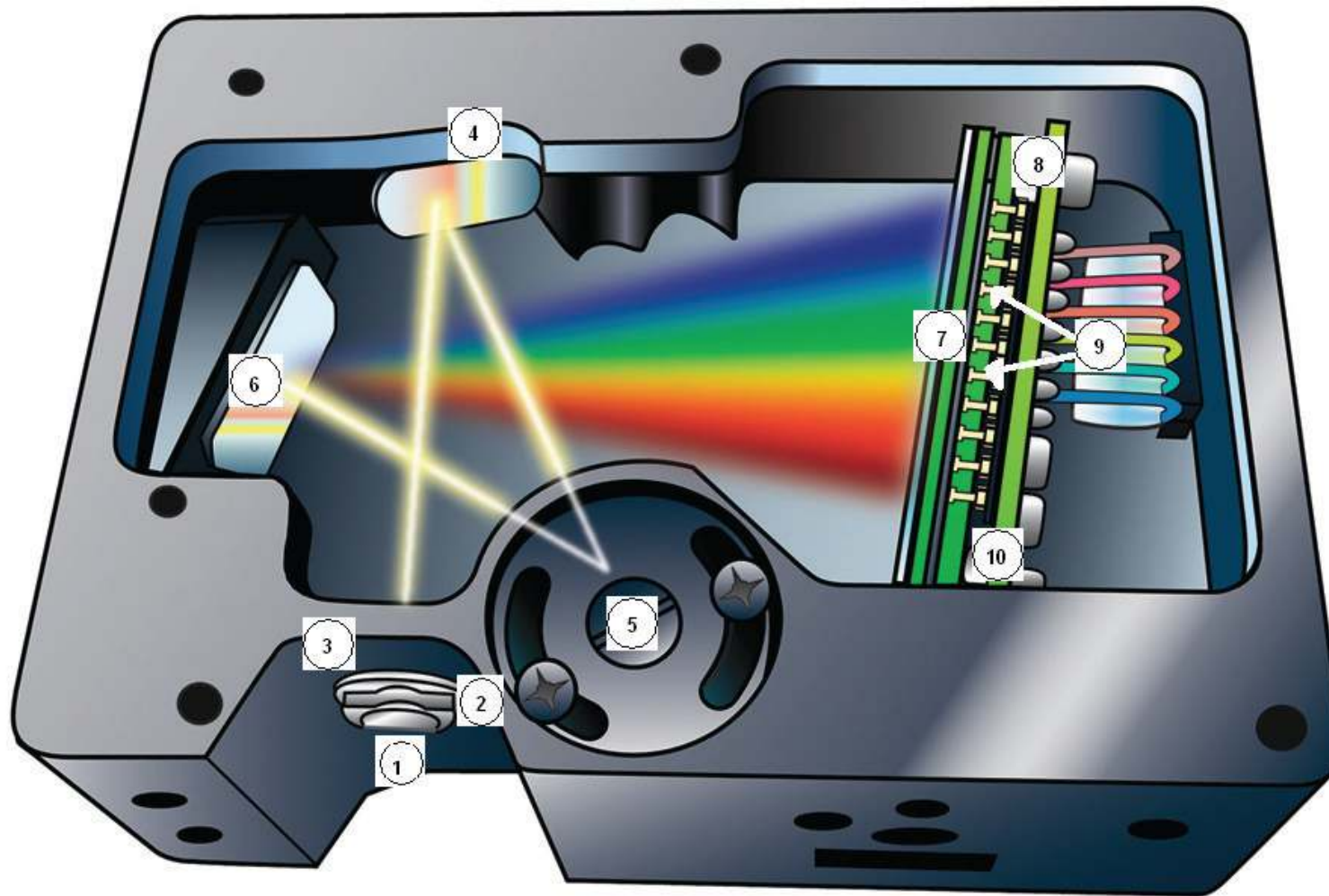


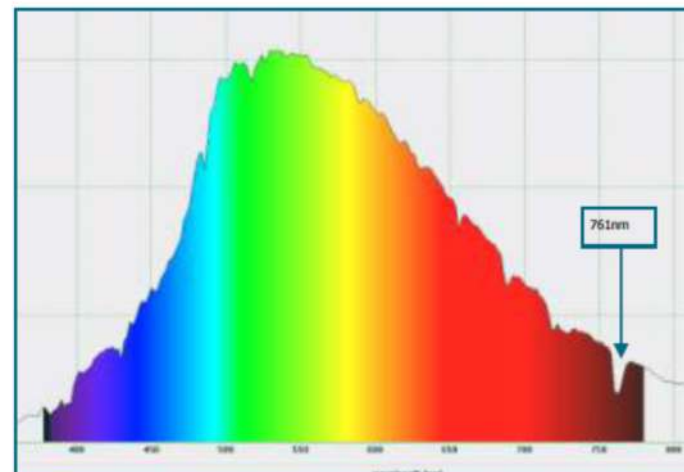
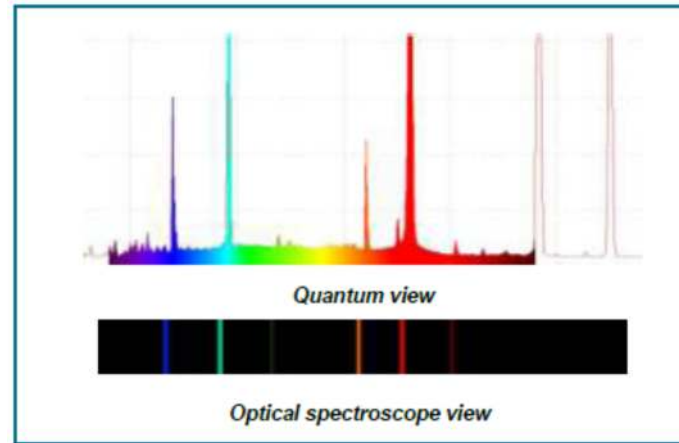
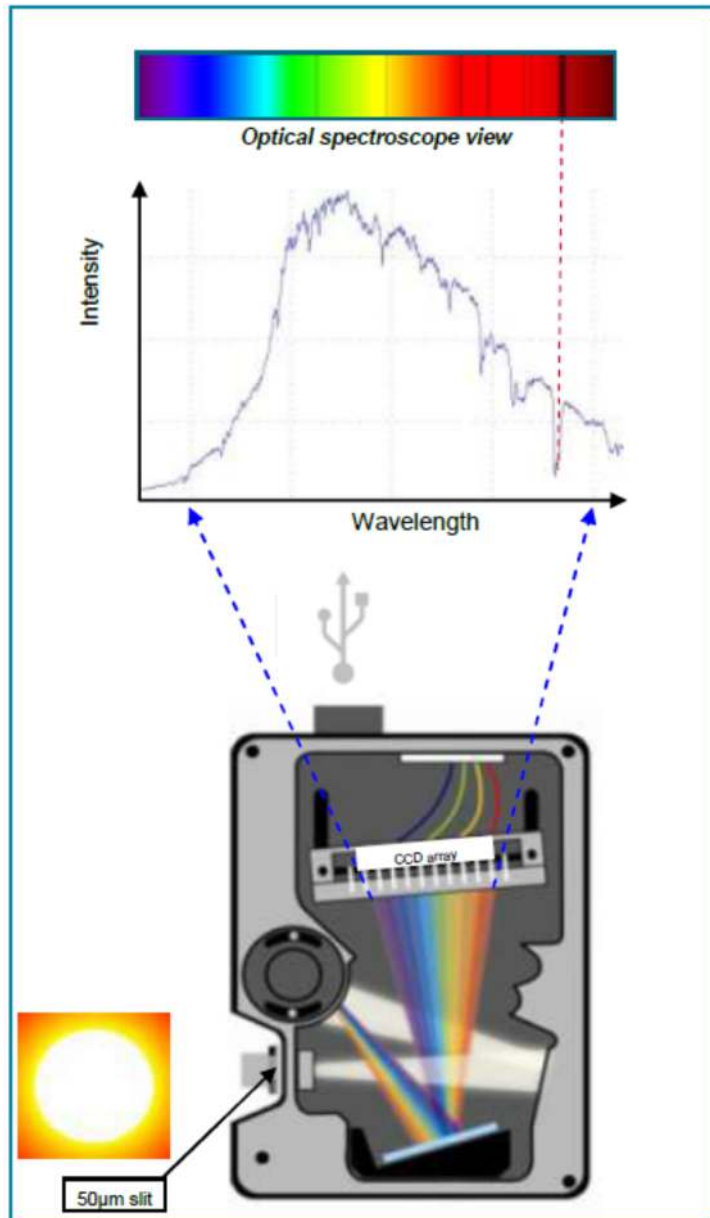
Espectroscopía atómica



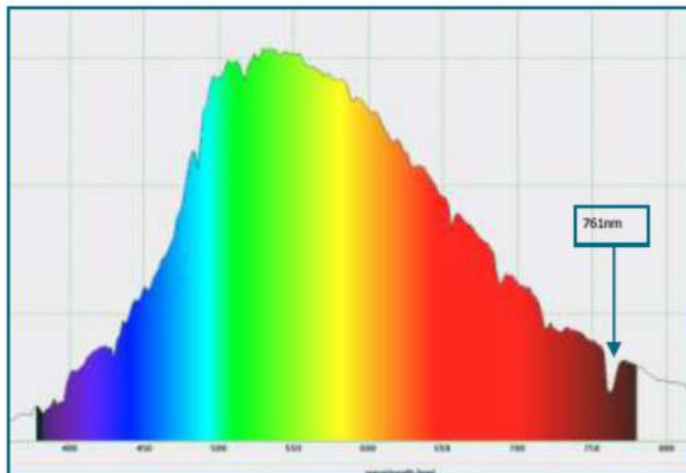
Espectrofotómetro



Espectrofotómetro

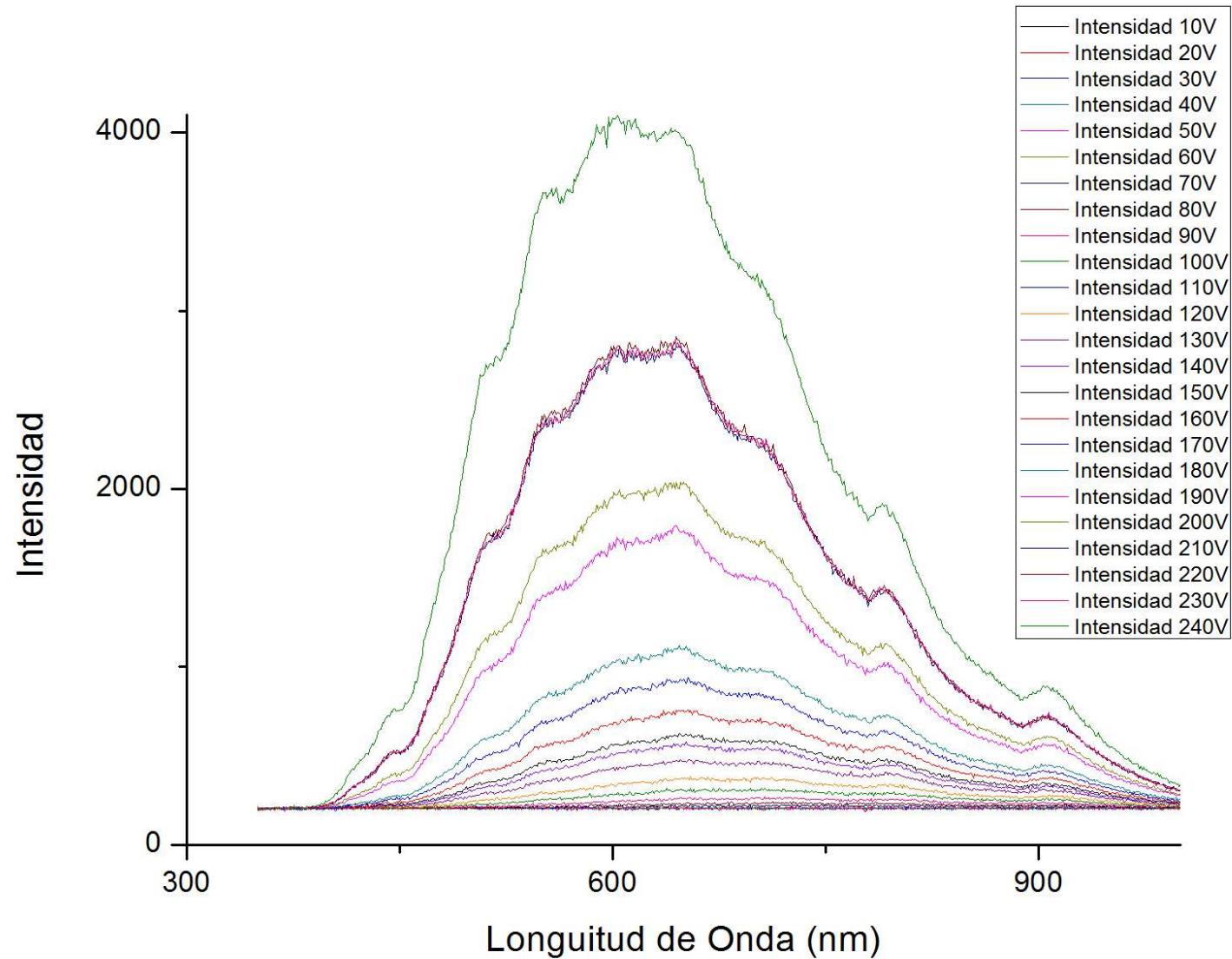


Espectroscopía atómica

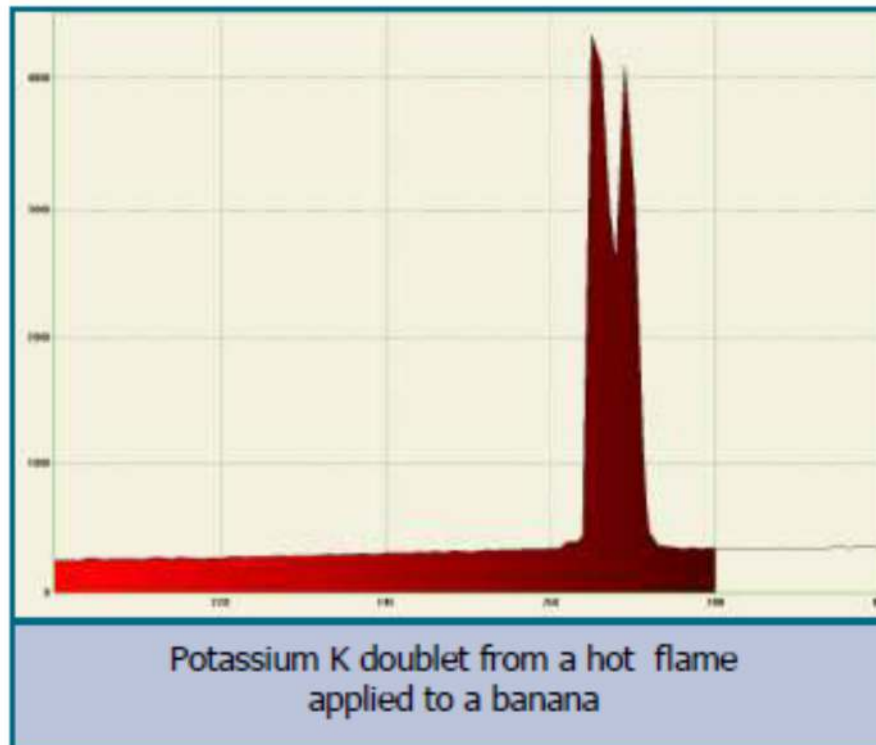


Observed lines nm	Known lines nm	Element
382	382.5891	Fe I
393	393.0308	Fe I
393	393.3682	Ca II ²
404	404.5825	Fe I
486	486.1342	H
590	588.9973	Na I(D ₂)
590	589.594	Na I(D ₁)
656	656.2808	H
761	761	O

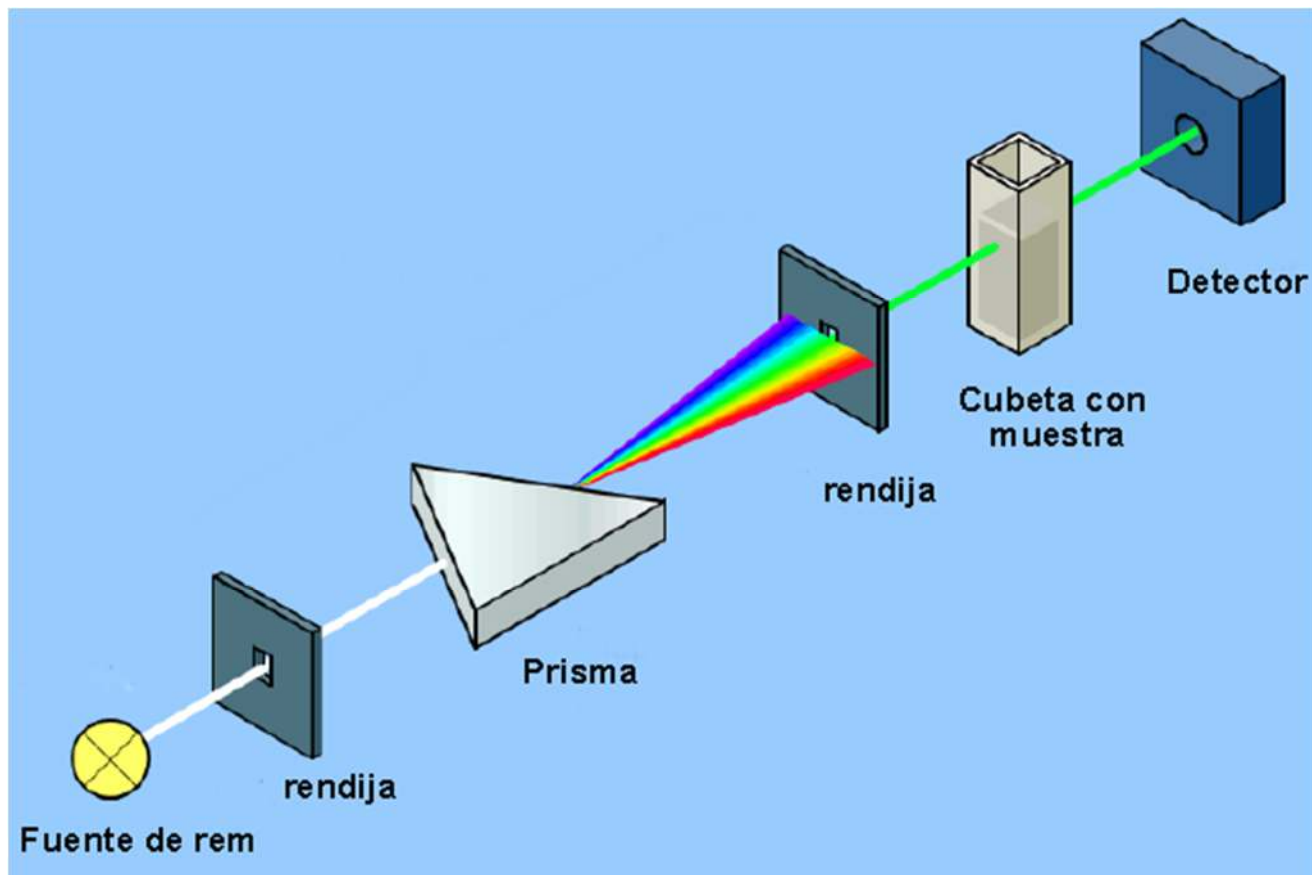
Espectrofotómetro y radiación del cuerpo negro

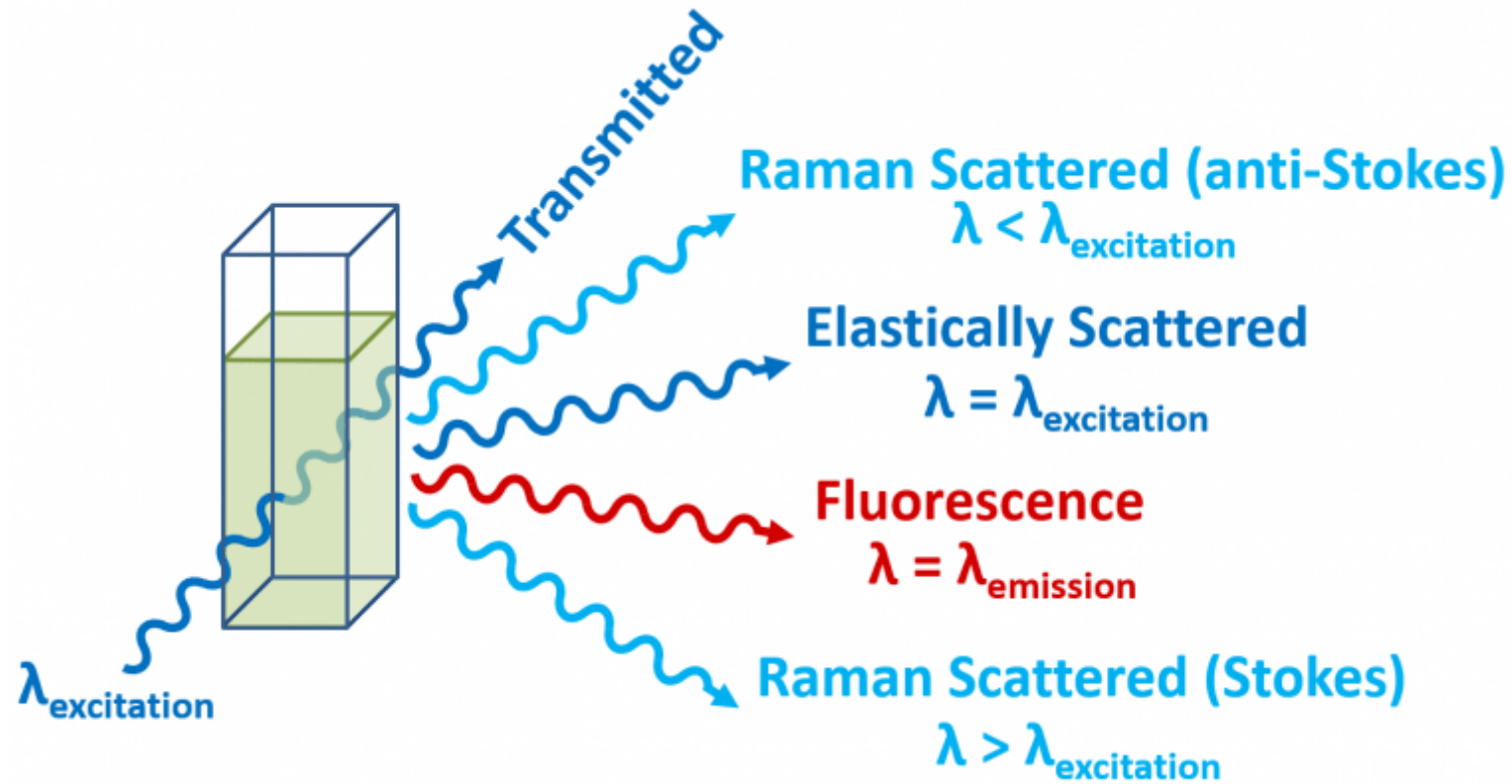


Espectroscopía atómica

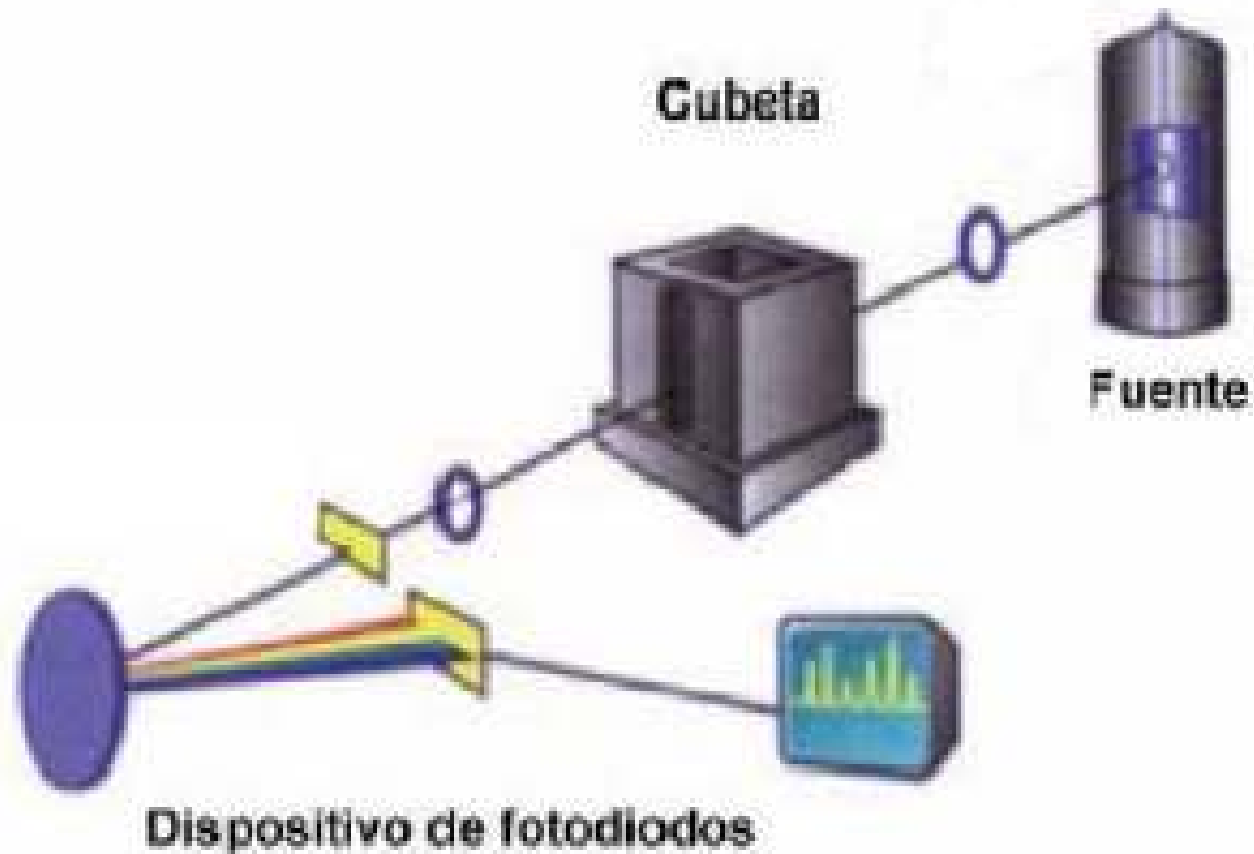


Estructura de un espectrofotómetro

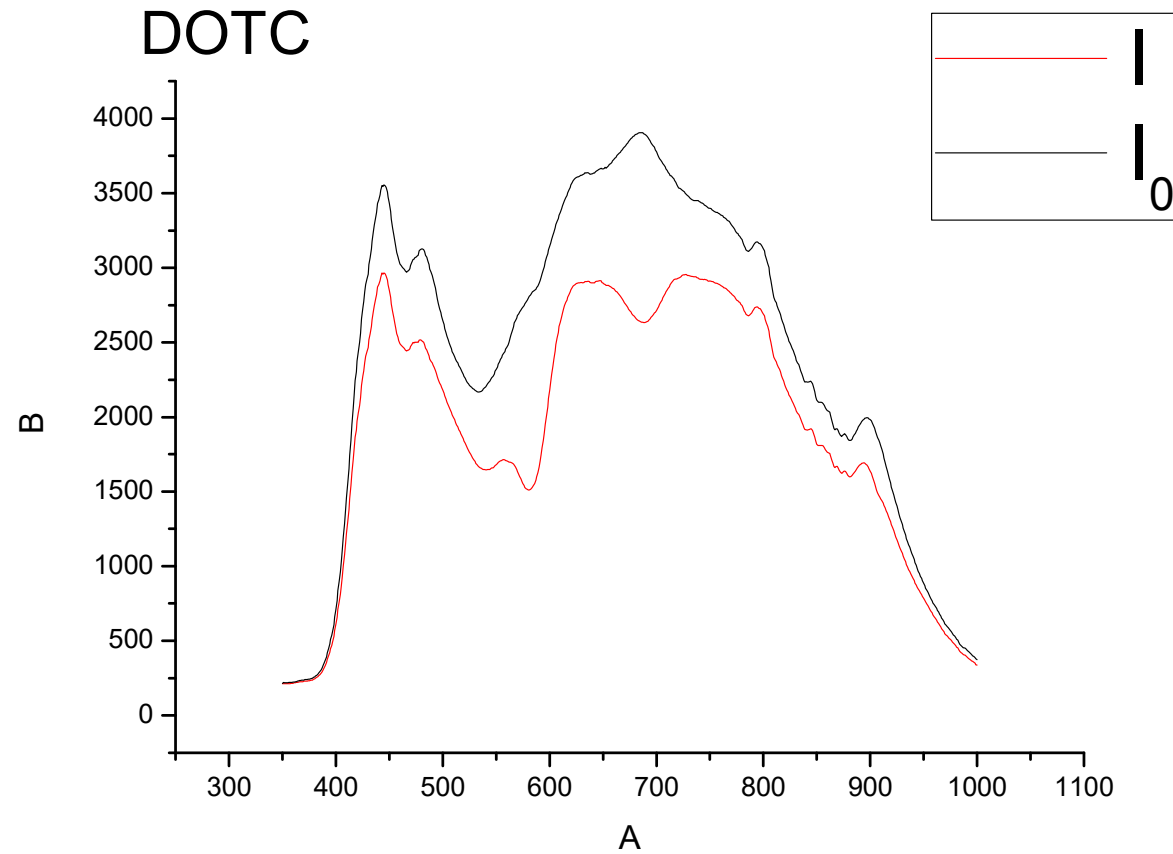




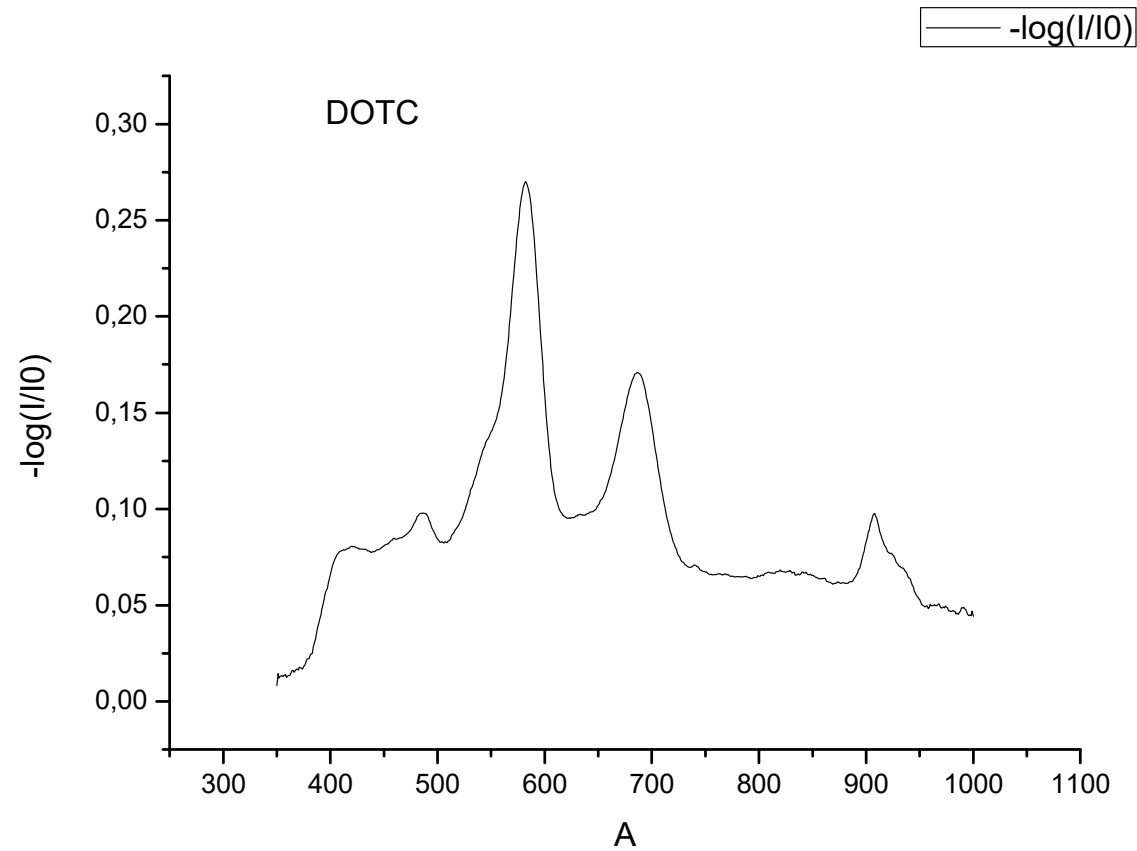
Otro arreglo para la espectroscopía de absorción



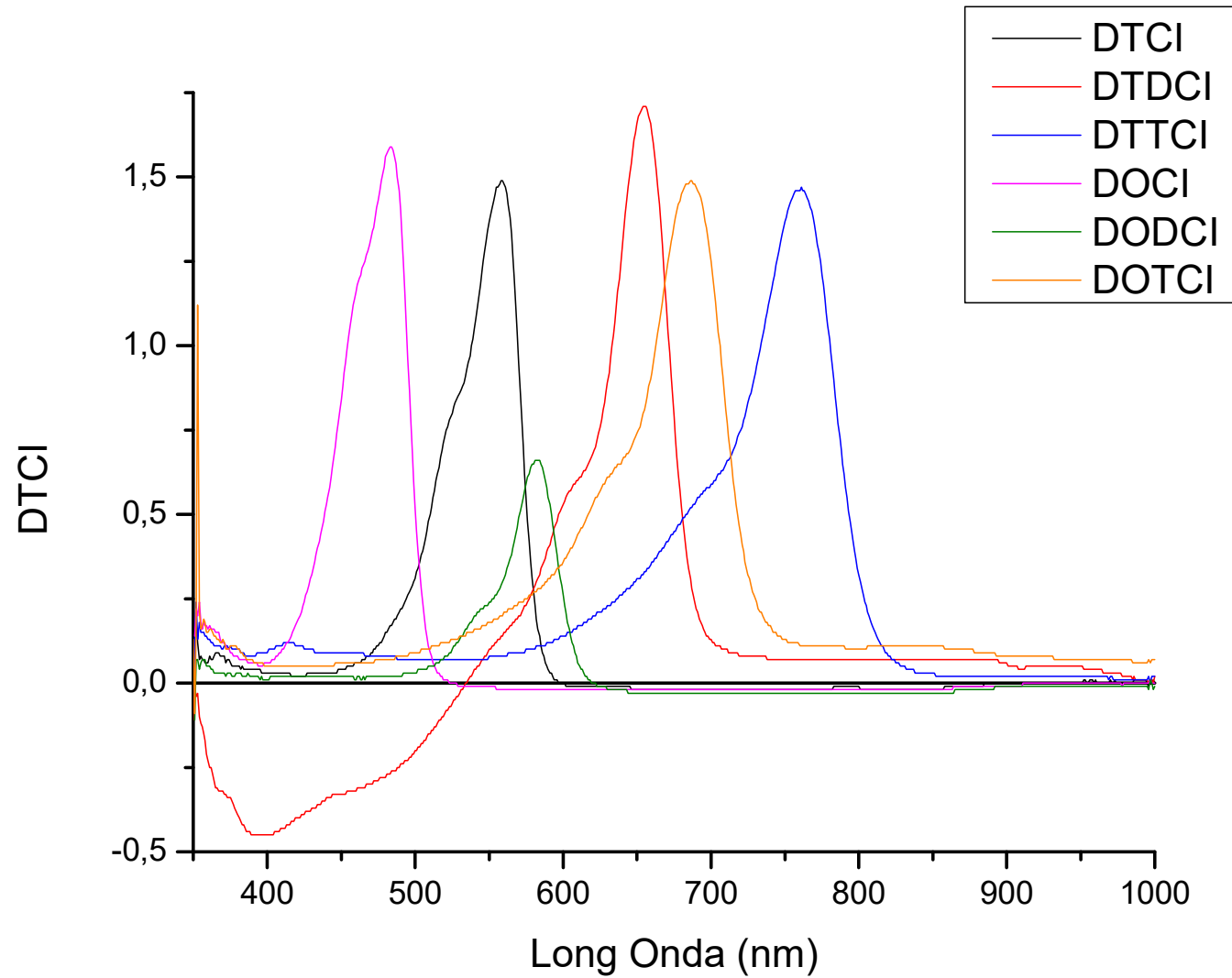
Espectro de absorción



Espectro de absorción

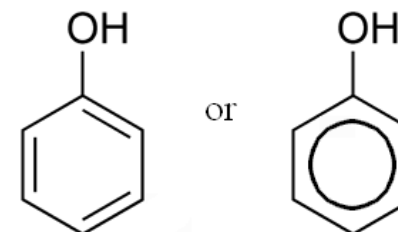


Espectro de absorción

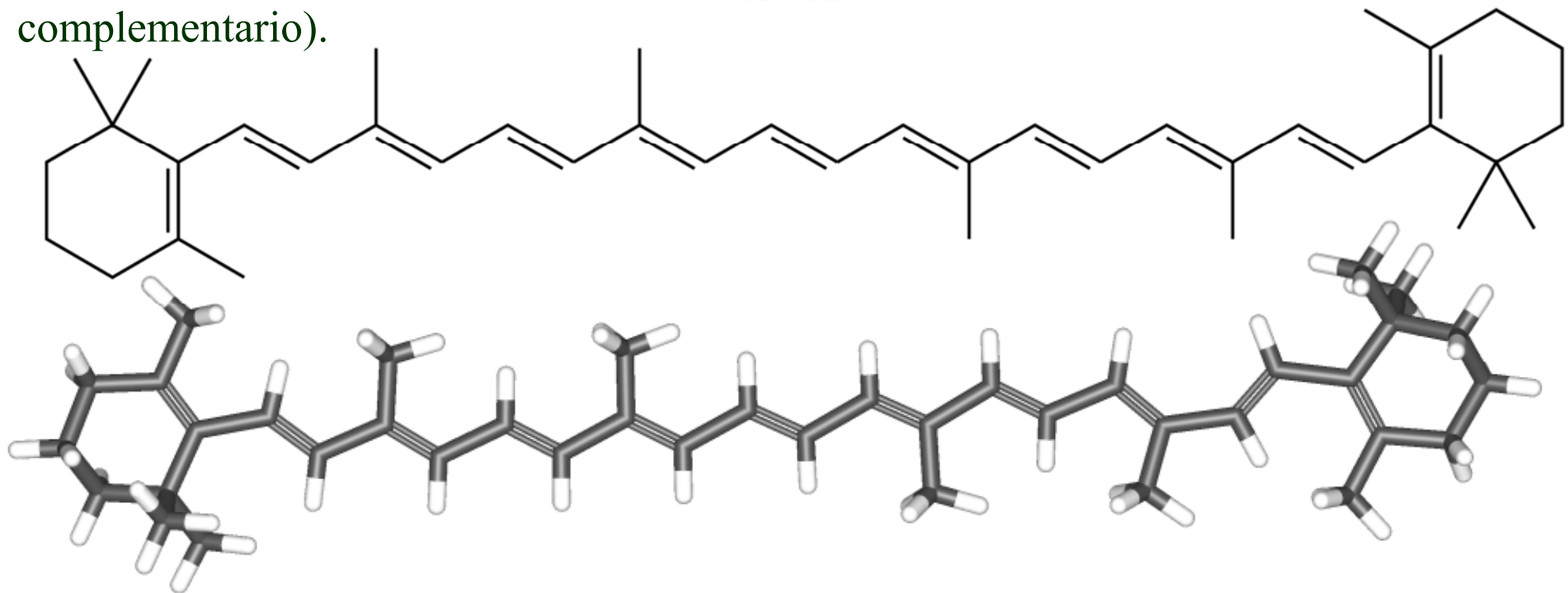


Un **sistema conjugado** ocurre en un compuesto orgánico donde los átomos unidos mediante enlace covalentes con enlaces simples y múltiples alternados (por ejemplo, $C=C-C=C-C$) y con influencia mutua para producir una región llamada de **deslocalización electrónica**. En esta región, los electrones no pertenecen a un solo enlace o átomo sino a un grupo. Por ejemplo, el fenol (C_6H_5OH) tiene un sistema de 6 electrones sobre y debajo del anillo plano, así como también del grupo oxidrilo.

El sistema conjugado resulta en una deslocalización general de los electrones de valencia a través de todos los orbitales p alineados paralelamente, lo que incrementa la estabilidad y disminuye la energía global de la molécula.



Sustancias con un número elevado de enlaces múltiples conjugados llegan a absorber en la región visible. El β -Caroteno absorbe en la región azul $\lambda_{\text{max}}=452\text{nm}$ y muestra color naranja (longitud de onda reflejada o color complementario).



La estructura del átomo de carbono es $C: 1s^2 2s^2 2p_x 2p_y$. Como no tiene más que dos electrones desapareados, solamente podrá formar dos enlaces según la teoría de enlace de valencia. ¡Pero es que en los millones de compuestos de carbono que se conocen, -con excepción del CO- forma cuatro enlaces!

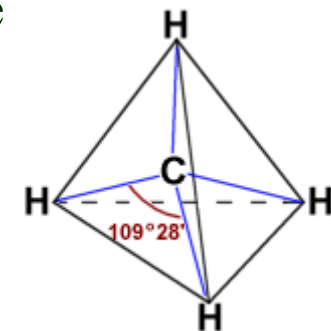
¿Qué necesita el átomo de carbono para formar cuatro enlaces? Nada más que tener cuatro electrones desapareados. La forma más sencilla de lograrlo es hacer que un electrón del orbital $2s$ pase al orbital vacío $2p_z$. Es decir, se alcanza un **estado excitado** del carbono, ya que pasa un electrón de un estado de menor energía (orbital $2s$) a otro de mayor energía (orbital $2p_z$). La diferencia es 1.6 eV. $C^*: 1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$

Sin embargo, por el hecho de producirse esta **promoción electrónica** el carbono forma cuatro enlaces en lugar de dos, y como al formar enlaces se desprende energía, en conjunto el balance energético es favorable.

Si utilizase los cuatro orbitales anteriores para formar enlaces al superponerse con los orbitales $1s$ de cuatro átomos de hidrógeno, habría tres enlaces iguales, originados por los tres orbitales p , y uno diferente, producido por el orbital s .

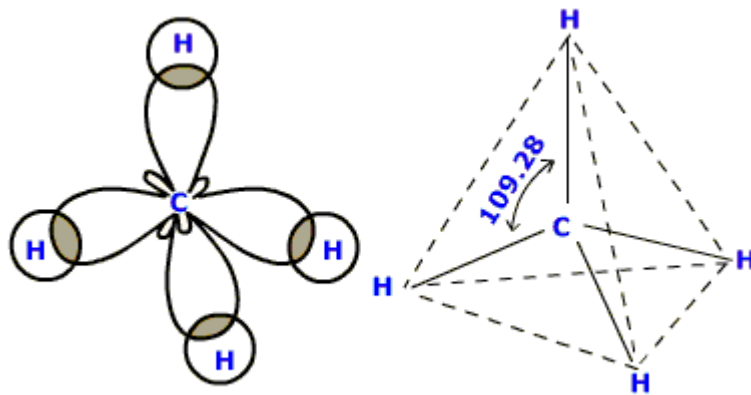
Pero si te fijas en la estructura de la molécula de metano, verás que tiene cuatro enlaces C-H exactamente iguales, dirigidos hacia los vértices de un tetraedro formando un ángulo de unos 109.5° .

Para explicar esa situación experimental, se recurre a un proceso mediante el cual los orbitales s y p se combinan entre sí, obteniéndose orbitales atómicos con características intermedias (**orbitales híbridos**). Como son más direccionales que los orbitales s y p, forman enlaces más fuertes y las sustancias resultantes, moleculares o covalentes, son más estables.



El número de orbitales híbridos que se forman siempre es igual al número de orbitales atómicos del que se parte. Todos los **orbitales híbridos** formados son "equivalentes" y están "preparados" para un **mayor solapamiento** que da lugar a enlaces más fuertes y estructuras más estables.

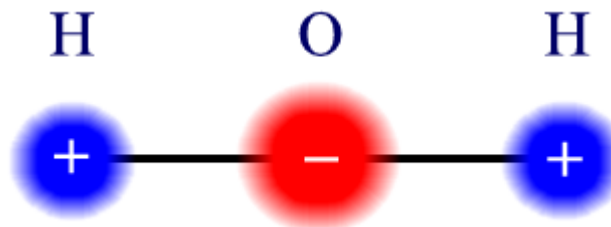
Si la Mecánica Cuántica fuese una ciencia exacta, debería ser posible en principio sin recurrir a nada más que a la ecuación de Schrödinger poder predecir la fórmula estructural de un compuesto tan sencillo como el metano (CH_4):



Como ocurre en la práctica, ¡ni siquiera es posible predecir axiomáticamente la fórmula estructural de la **molécula del agua** partiendo de la ecuación de Schrödinger!

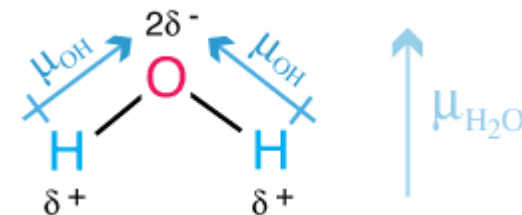
En la combinación química de los elementos, combinación que en principio se pensaba que podía ser explicada con la teoría de la valencia fundamentada en la Mecánica Cuántica, se tuvo que recurrir a una explicación teórica que inclusive hoy no es considerada como un postulado básico de la Mecánica Cuántica: la *hibridación* de los orbitales atómicos, una técnica desarrollada en los años treinta del siglo pasado que aún sigue siendo utilizada hasta nuestros días.

Antes del advenimiento de la Mecánica Cuántica, uno de los grandes misterios de la química era la fórmula estructural del compuesto más común en la Tierra: el agua. Considerando al agua H_2O formada por un átomo de oxígeno con dos cargas negativas y dos átomos de hidrógeno con una carga positiva cada uno de ellos, en virtud de que la Naturaleza siempre busca la configuración energética mínima se daba por hecho que la molécula del agua tenía que ser una molécula perfectamente simétrica, lineal, ya que los dos átomos de hidrógeno por estar representados como cargas eléctricas (positivas) iguales tenían que estar lo más separados el uno del otro que pudieran estar. esto es. en los extremos contrarios de la molécula:

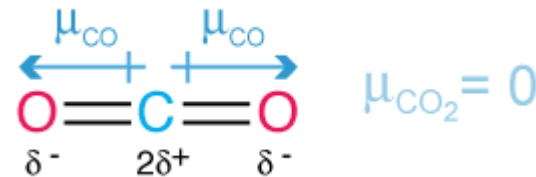


Pero si esto fuera cierto, la primera consecuencia sería que el agua, que *en conjunto* es eléctricamente neutra al tener tantas cargas eléctricas positivas como negativas, debería de carecer por completo de esa cantidad que en la física se le llama **momento dipolar**, el cual debería ser exactamente igual a cero. Sin embargo, esto no es lo que ocurre (*afortunadamente, por muchas otras razones que no vienen al caso*).

Desde la perspectiva de la física clásica, no existía razón alguna por la cual una molécula tan sencilla como la del agua pudiera tener un momento de dipolo eléctrico, no existía razón alguna para que la molécula en vez de ser lineal fuera asimétrica. Pero el agua tiene un momento de dipolo eléctrico muy específico aproximadamente igual a 1.85 Debyes, que revela una asimetría en el alineamiento de los átomos de hidrógeno, resultado de la suma vectorial de los dos dipolos identificables en la molécula del agua:



En cambio, la molécula del dióxido de carbono CO_2 no muestra momento de dipolo alguno, revelando con ello que es una molécula lineal y simétrica:



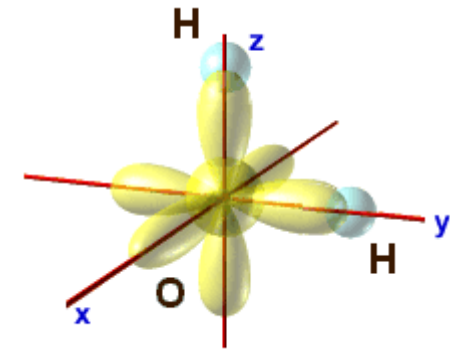
El primer gran paso hacia el esclarecimiento del acertijo fue cuando se consideró al enlace químico no como la simple unión de cargas positivas y negativas tratando de lograr la configuración energética mínima, sino como el resultado del compartir electrones mediante los orbitales atómicos cuánticos. Considérese la estructura electrónica del oxígeno:



Consideraremos a los electrones en los orbitales $1s$ y $2s$ como electrones que no intervienen en la formación de enlaces químicos. Habiendo tres orbitales p con la capacidad para acomodar dos electrones cada uno de ellos y habiendo cuatro electrones, necesariamente uno de ellos que hemos escogido como el orbital $2p_z$ estará ocupado a su máxima capacidad por dos electrones. Esto deja dos orbitales del oxígeno, $2p_x$ y $2p_y$, disponibles para formar enlaces.

Si dos átomos de hidrógeno con su spin apuntando en la dirección apropiada para que se lleve a cabo un apareamiento se aproximan de frente a los dos orbitales p disponibles, se formarán dos enlaces moleculares σ , cada uno de ellos en forma de pera, formando un ángulo de 90° entre ellos por ser éste el ángulo entre un orbital atómico tipo p_x y un orbital atómico tipo p_y . En base a esto, esperamos que la molécula del agua sea asimétrica habiendo un ángulo no de 180° sino de 90° entre sus enlaces al oxígeno, lo cual se aproxima favorablemente al ángulo medido experimentalmente de 105° :

Esto explicó en forma satisfactoria la asimetría de la molécula del agua, ya que el ángulo H-O-H entre los enlaces de hidrógeno era más aproximado al ángulo que sugerían las mediciones experimentales del momento del dipolo eléctrico. Sin embargo, para los científicos que suelen ser perfeccionistas, el “casi” no les gustaba nada, esa diferencia entre el ángulo predicho teóricamente y el ángulo reportado por los experimentos era algo que tal vez podía ser explicado de alguna manera. Al principio se creyó que la diferencia de 15° se podía deber a la repulsión eléctrica mutua entre los dos átomos de hidrógeno. Pero la duda persistió durante algún tiempo.



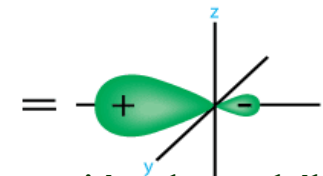
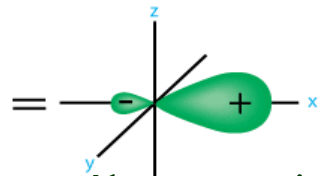
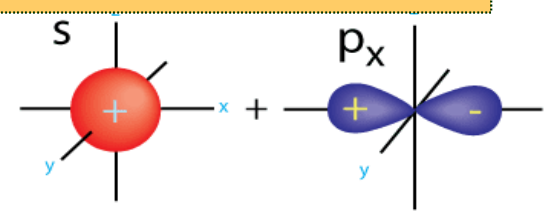
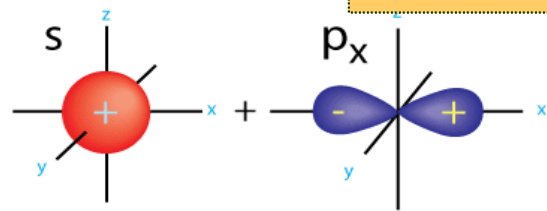
Es aquí cuando entra en el escenario **Linus Pauling**, considerado por muchos como el científico más relevante del siglo XX después de Albert Einstein, el hombre que prácticamente fundó por cuenta propia lo que hoy conocemos como la Química Moderna, en un «paper» trascendental titulado *The Nature of the Chemical Bond. Application of results obtained from the Quantum Mechanics and from a Theory of Paramagnetic Susceptibility to the Structure of Molecules* publicado en abril de 1931.

La idea que presentó Linus Pauling aunque engañosamente sencilla fue revolucionaria en su momento: *si las funciones de onda de un elemento pueden combinarse con las funciones de onda de otro elemento para formar nuevas funciones de onda que son las que realmente constituyen el enlace molecular, ¿por que no ha de ser posible que también dentro de un mismo elemento se combinen funciones de onda para formar nuevos tipos de orbitales atómicos que a su vez participen en los enlaces químicos?* De este modo, en vez de considerarse a los orbitales atómicos cuánticos como algo rígido e inmutable, había que considerar la posibilidad de que los orbitales atómicos se pudieran mezclar dentro del mismo elemento, o mejor dicho, **hibridizar**.

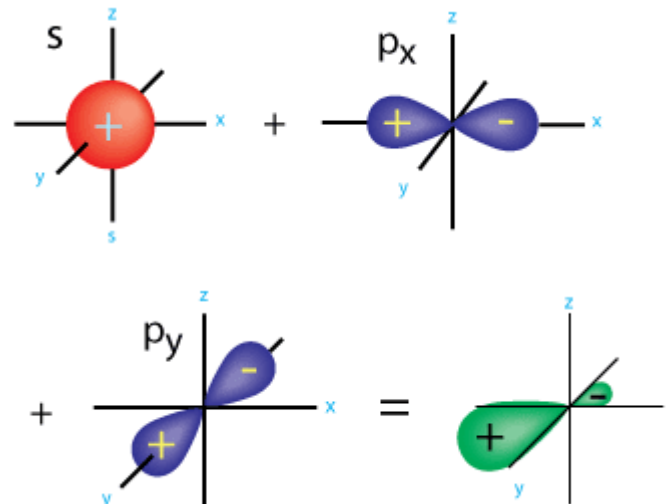
El primer gran triunfo de esta propuesta consistió no sólo en la explicación de la discrepancia que había entre la predicción teórica según la Mecánica Cuántica del ángulo entre los enlaces H-O-H de la molécula del agua y el ángulo observado experimentalmente, sino también los ángulos entre los enlaces del metano CH_4 cuyo momento de dipolo eléctrico μ es igual a cero.

De acuerdo con la hipótesis de la hibridación, desde antes de que un átomo pueda combinarse con otro para formar una molécula sus orbitales atómicos pueden traslaparse entre sí uniéndose para formar nuevos tipos de orbitales atómicos que no formaban parte del modelo original. Al hablar de una hibridación estamos hablando, desde luego, de las *nubes de probabilidad*. Tomemos el caso del orbital atómico s que tiene la forma de una esfera y de los orbitales atómicos p que tienen la forma de mancuernas de gimnasia. Un orbital atómico s puede hibridarse con un orbital atómico p para formar un **orbital atómico híbrido** sp . En el caso de un orbital atómico p_x mezclándose con un orbital atómico s tenemos las siguientes dos posibilidades:

Hibridación de orbitales atómicos



Puesto que sólo se requiere de un orbital tipo p para la formación de un híbrido con un orbital s , esto deja los otros dos orbitales p libres, de modo tal que al llevarse a cabo este tipo de hibridación mantenemos dos orbitales p intactos. Pero además de esta hibridación, hay otros tipos de hibridación posibles, tales como aquella en la cual un orbital atómico s se puede hibridar con *dos* orbitales atómicos p para forma un orbital atómico híbrido sp^2 :



Este tipo de hibridación deja únicamente un orbital p disponible. Pero además de este tipo de hibridación, hay otra hibridación posible en la cual un orbital atómico s se puede hibridar con *tres* orbitales atómicos p para formar un orbital atómico híbrido sp^3 , lo cual agota todas las posibilidades de hibridación de un orbital atómico s con orbitales p .

Hibridación de orbitales atómicos

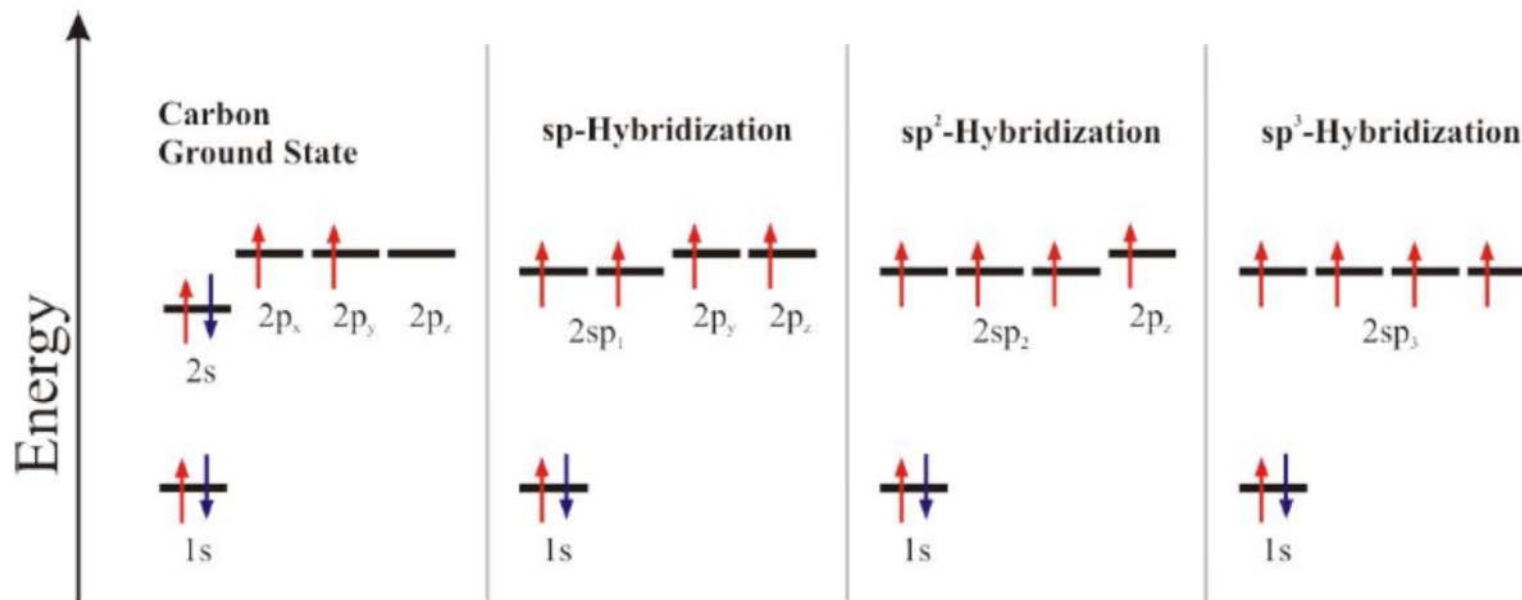


Figure 2-2: Schematic illustration of carbon ground state, sp -, sp^2 - and sp^3 -hybridized state energy levels (left to right).

Hibridación de orbitales atómicos

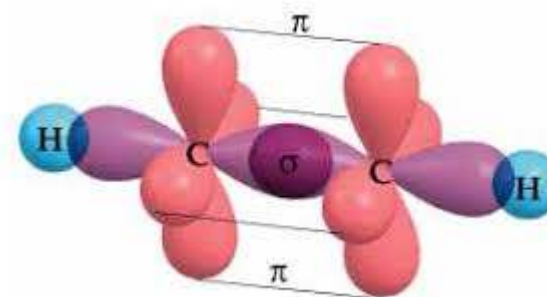
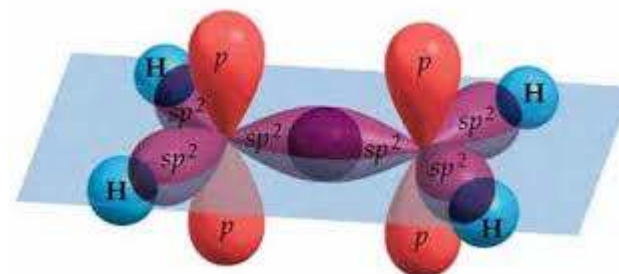
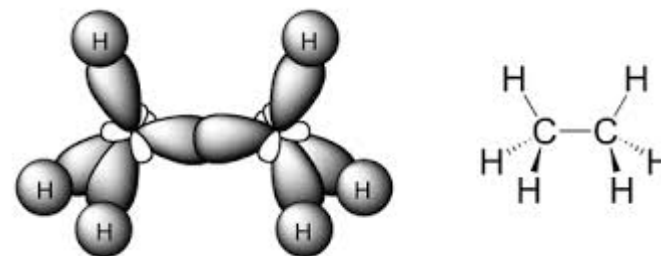
Orbitales s mezclados	Orbitales p mezclados	Tipo de orbitales híbridos	Número de orbitales híbridos	Geometría de los orbitales híbridos	Modelo de los orbitales híbridos formados
1	3	sp^3	4	$109,5^\circ$ tetraédrica	
1	2	sp^2	3	120° triangular plana	
1	1	sp	2	180° lineal	

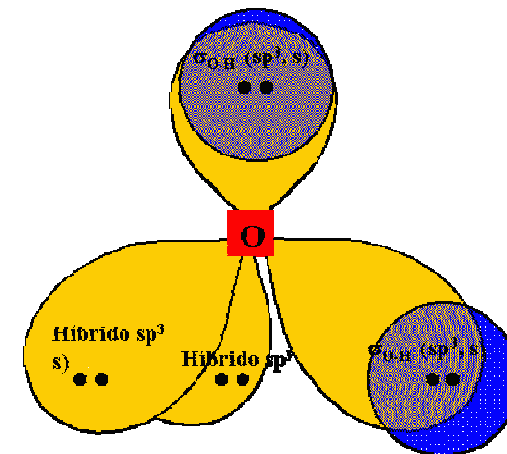
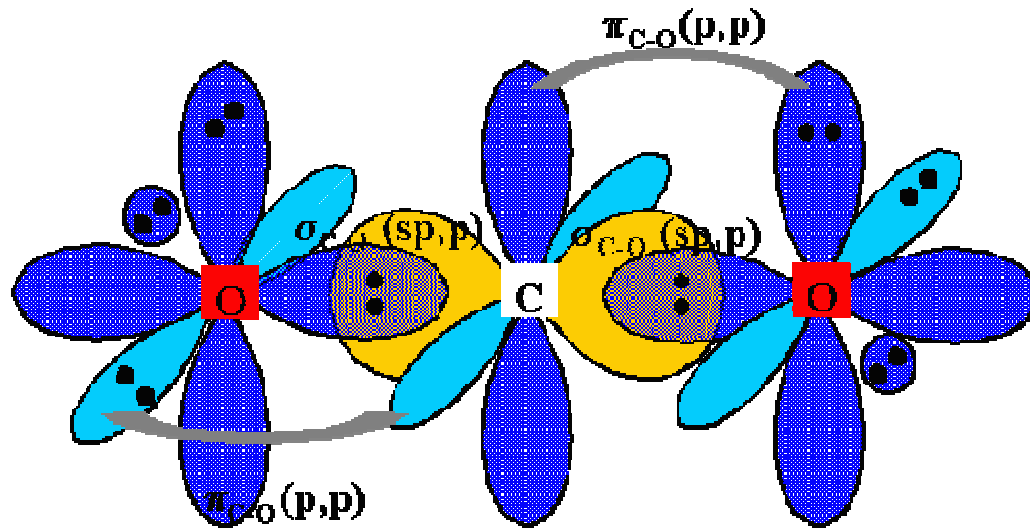
$$\psi_1 = \frac{1}{2}(s + p_x + p_y + p_z) \quad \psi_2 = \frac{1}{2}(s + p_x - p_y - p_z)$$
$$\psi_3 = \frac{1}{2}(s - p_x + p_y - p_z) \quad \psi_4 = \frac{1}{2}(s - p_x - p_y + p_z)$$

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(s + \sqrt{2}p_x) \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x + \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right) \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \sqrt{\frac{3}{2}}p_y\right)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(s \pm p_z)$$

Orbitales moleculares





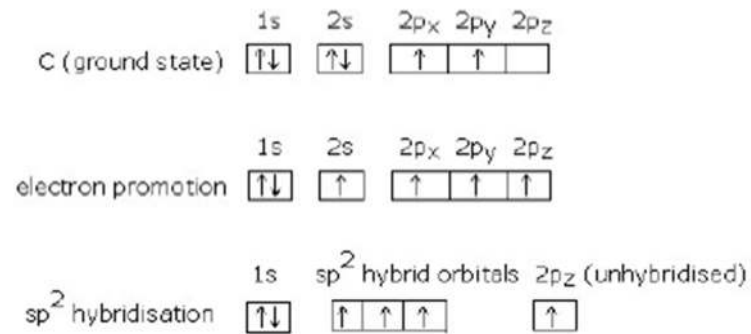
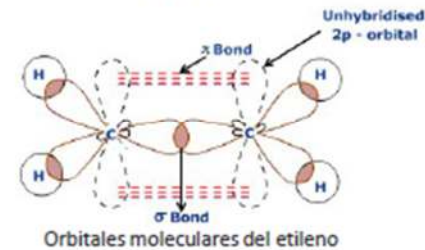
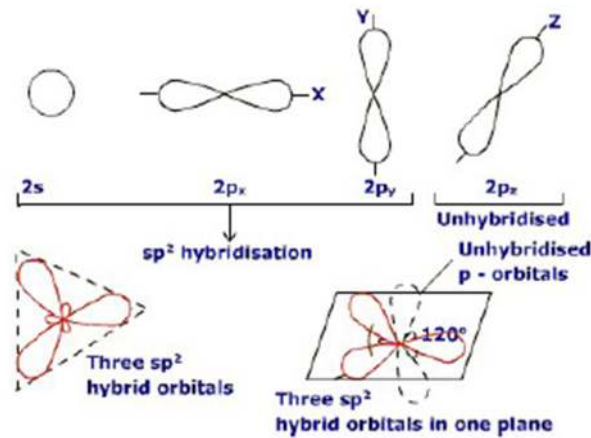
Enlaces Sigma (σ) y Pi (π)

Son enlaces direccionales entre átomos y aparecen como "orbitales híbridos", a través de combinaciones lineales de orbitales atómicos (e.g., con estados atómicos con distintos momentos angulares, s y p)

La parte angular de la función de onda es la responsable de la formación de las hibridaciones.

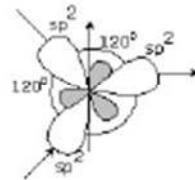
Hibridación sp^2 : s, p_x y p_y .

(**coordinación planar**, 3 electrones en juego)

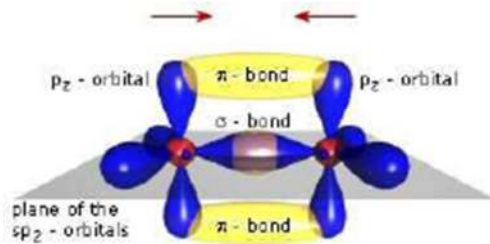
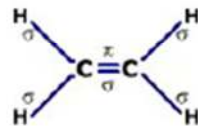


Enlaces dobles y dobles conjugados: enlaces pi y sigma

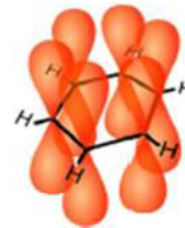
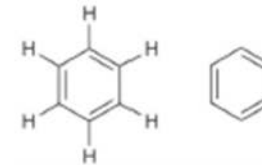
Orbitales moleculares:
hibridación sp^2 en el átomo de C.



La molécula de eteno:



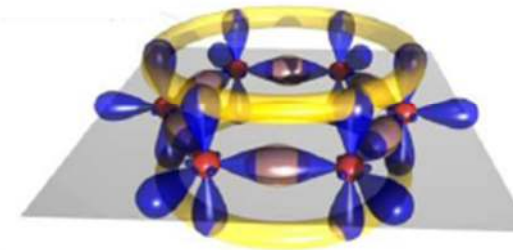
La molécula de benceno



Enlaces pi: localizados



Enlaces pi: deslocalizados
(enlaces conjugados)



1.1. Electronic Structure of Organic Solids

29

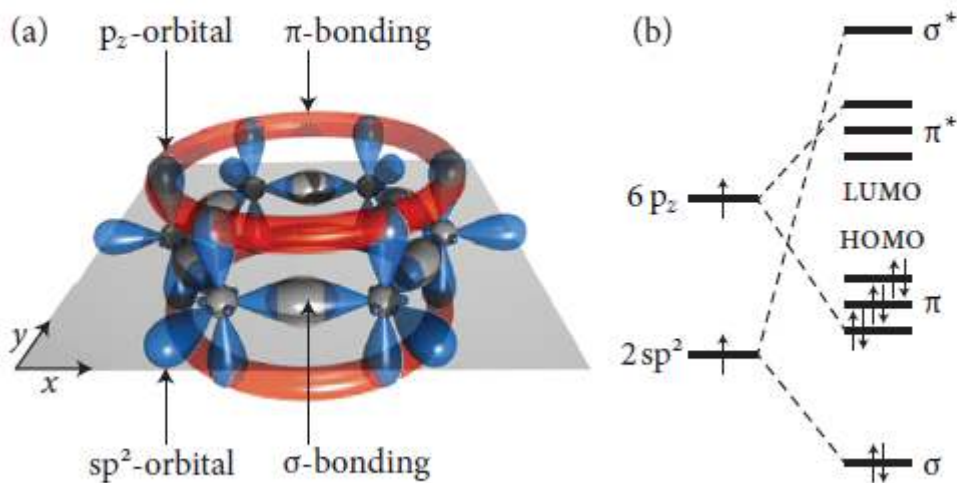
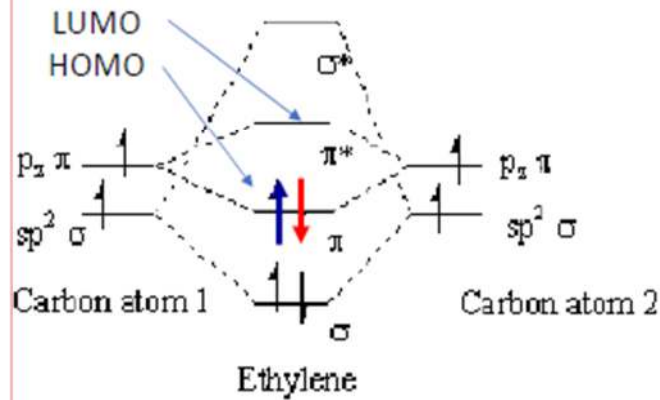


Figure 1.2. (a) Atomic valence orbitals of the carbon atoms in benzene. Overlapping sp^2 -orbitals give rise to σ -bonding, while overlapping p_z -orbitals lead to π -bonding. (b) Splitting of the energy levels of two atomic sp^2 -orbitals leading to bonding and antibonding molecular σ - and σ^* -orbitals as well as of six p_z -orbitals yielding π - and π^* -orbitals. Adapted from Reference [11].

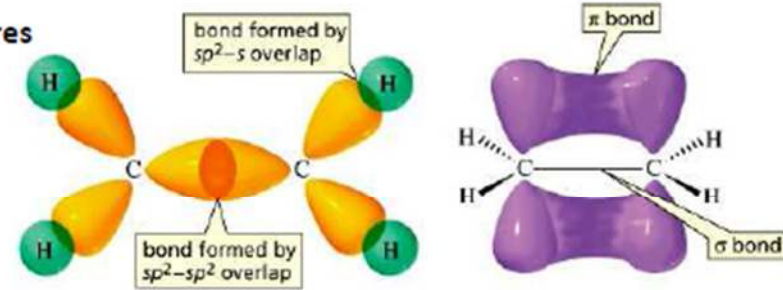
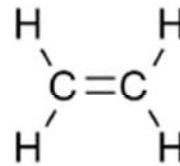
Orbitales moleculares

Ejemplo HOMO → LUMO
 etileno

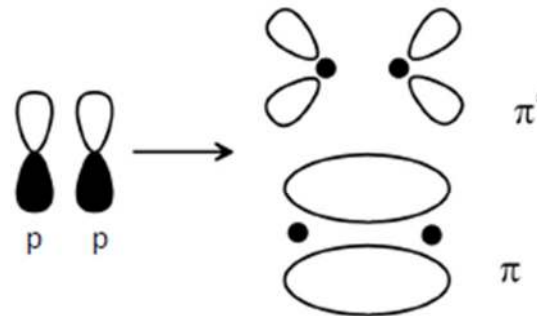
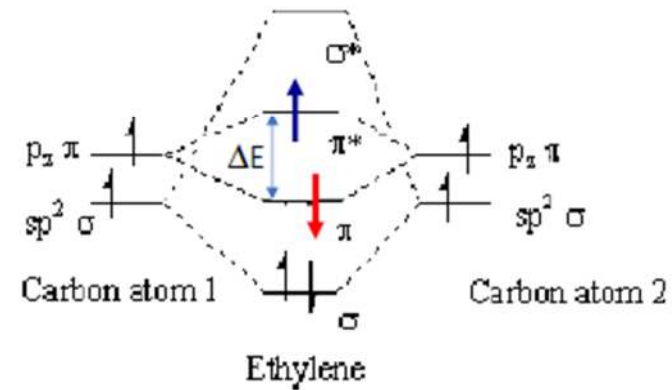
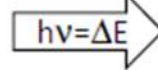


LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
 HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

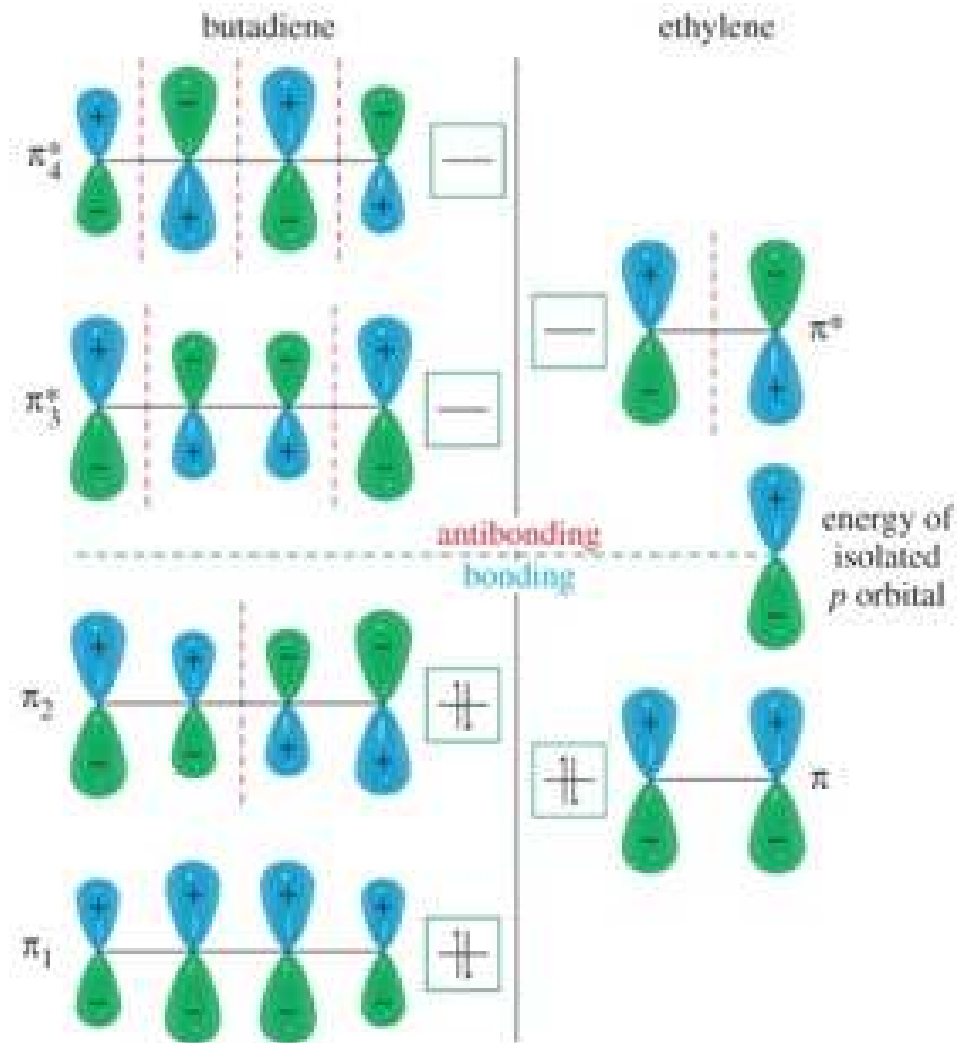
Orbitales moleculares



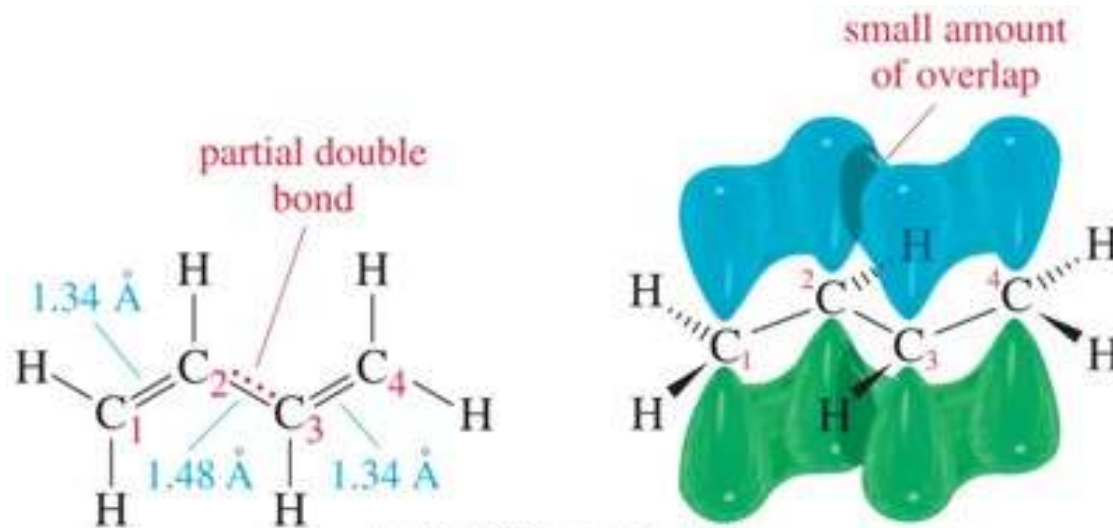
absorción de
 1 fotón



Orbitales moleculares

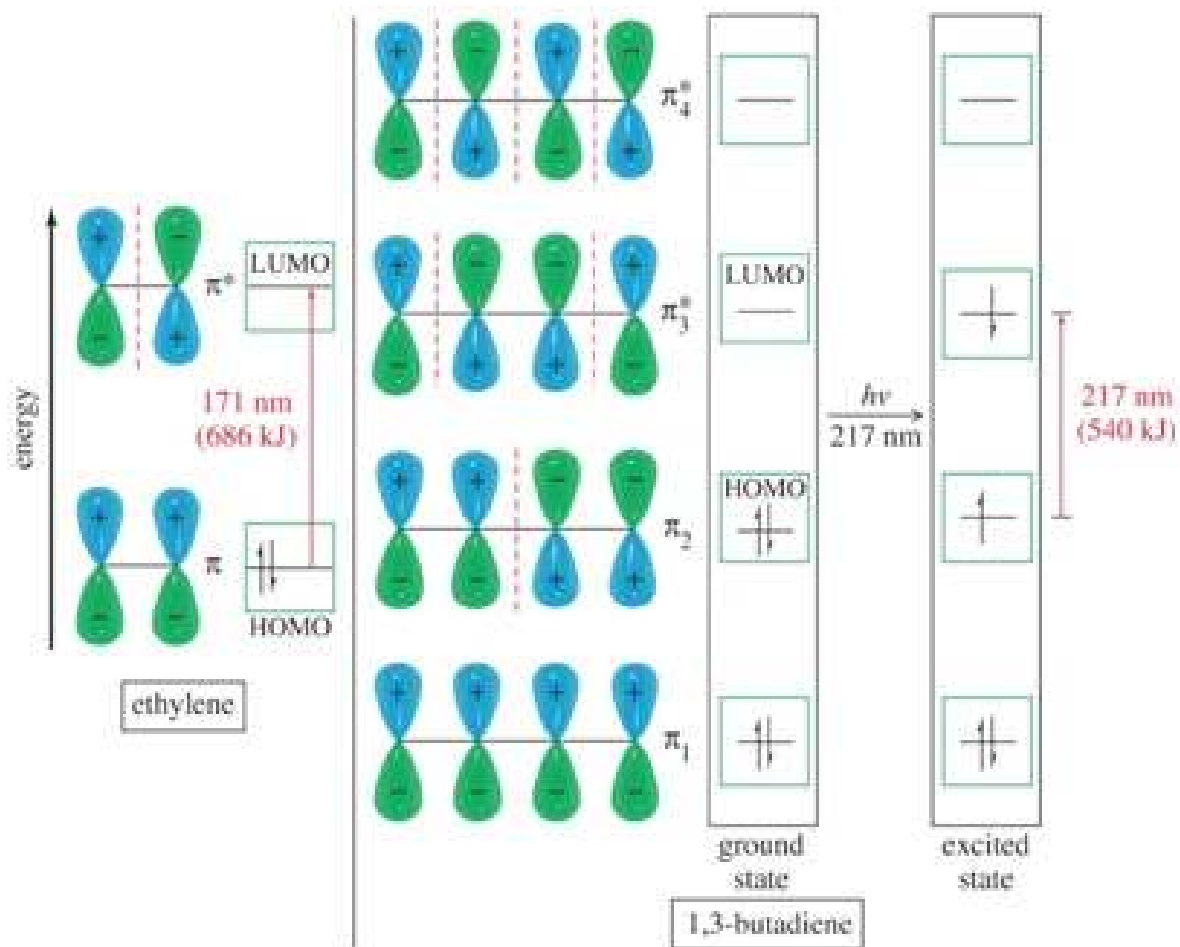


Hibridación de orbitales atómicos

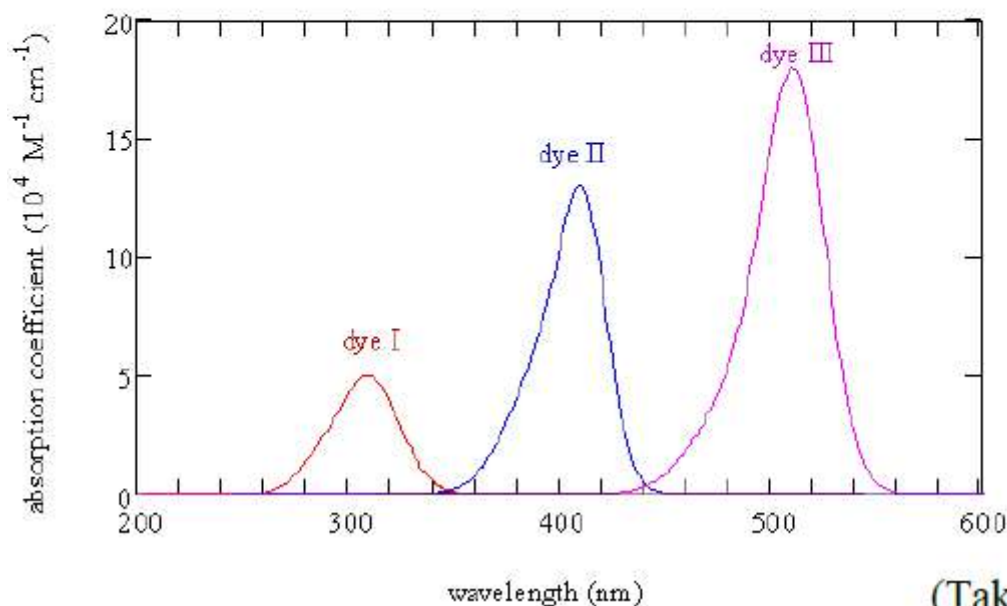
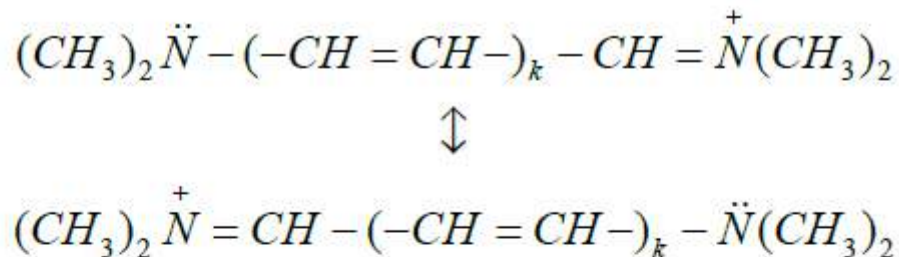


Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Hibridación de orbitales atómicos



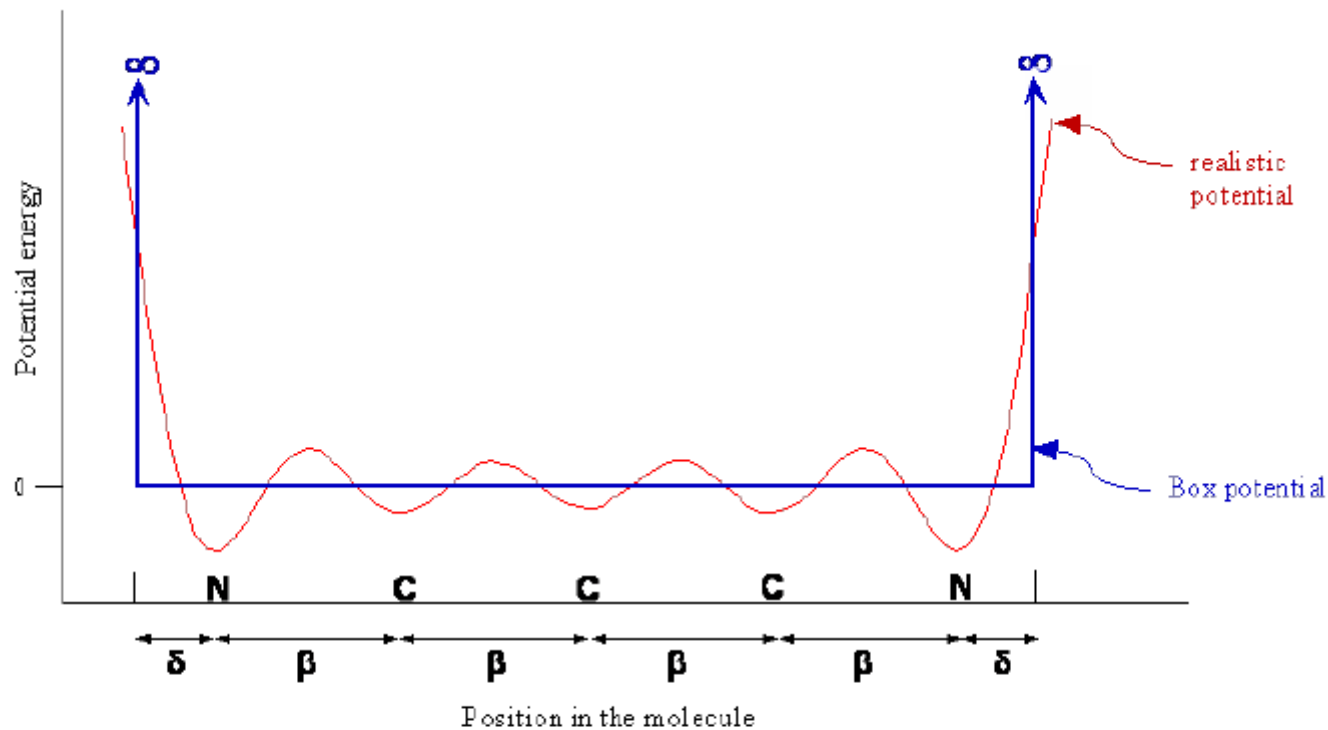
Las cianinas y el electrón en el pozo de potencial



Dye I: $k = 1$
 Dye II: $k = 2$
 Dye III: $k = 3$

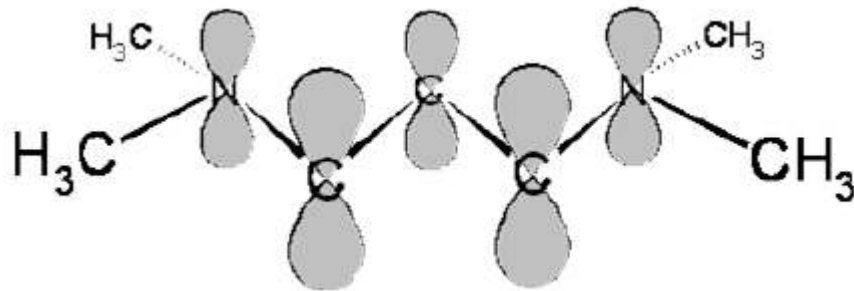
(Taken from www.jce.divched.org)

¿Es realista el pozo de potencial?



Length of the box, $L = b\beta + 2\delta$, where b is the number of bonds.

Los electrones σ tienen alta probabilidad de estar en el plano de la molécula, Mientras que los electrones π son más probablemente encontrados arriba y debajo del plano de la molécula.



Trataremos a los electrones π como deslocalizados en la longitud entre los átomos de Nitrógeno de la molécula .

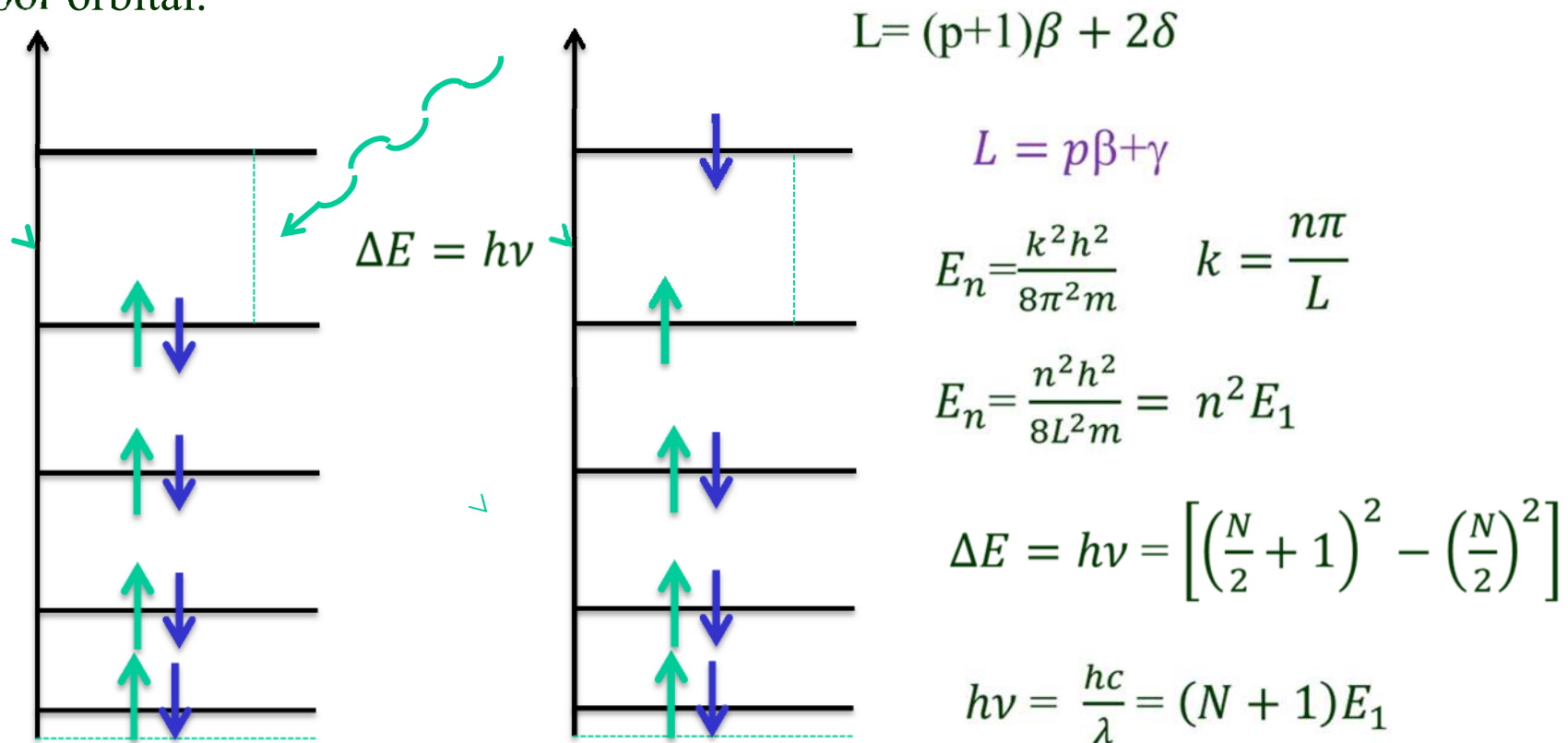
Puede ser entonces absorbida luz visible o UV y producir una transición de electrones π de un nivel de energía a otro.

Cada átomo de carbono contribuye con un electrón al sistema de electrones π , los dos Nitrógenos contribuyen con tres electrones.

Si tenemos p carbonos en la cadena conjugada, el número de electrones π será:

$$N = p + 3$$

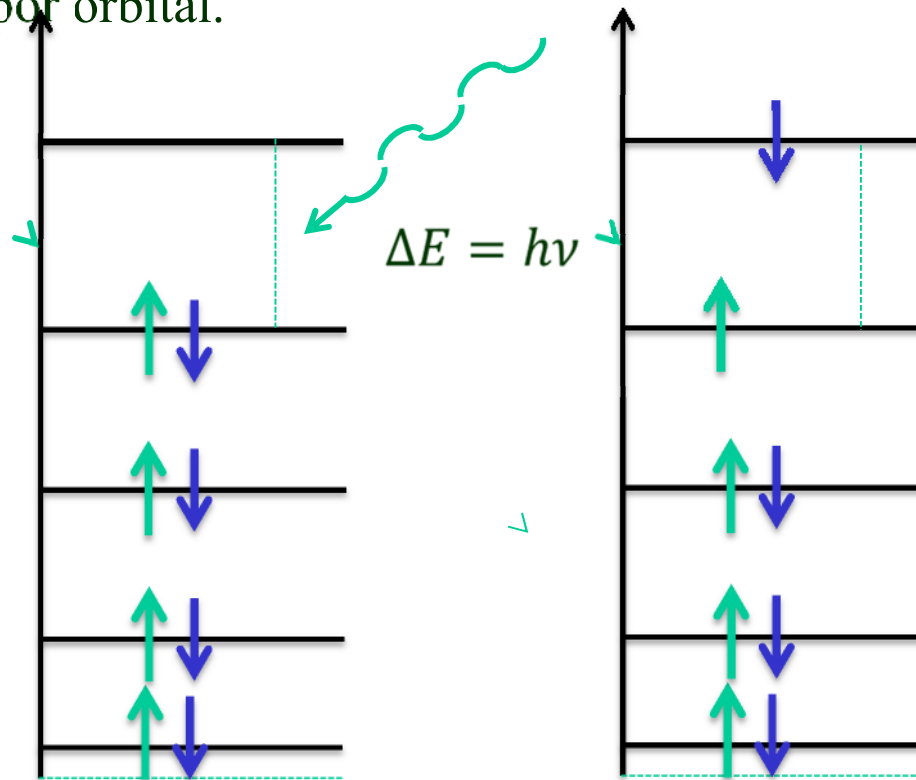
Los electrones π se distribuyen en los orbitales moleculares π a razón de dos por orbital.



Si tenemos p carbonos en la cadena conjugada, el número de electrones π será:

$$N = p + 3$$

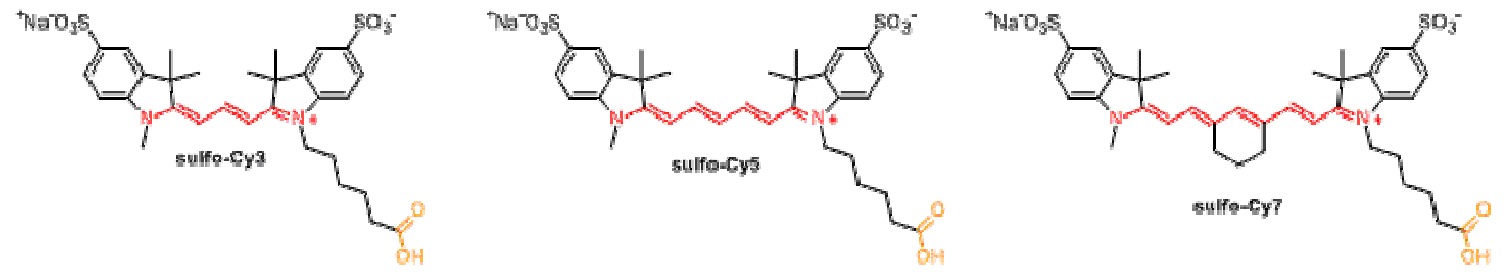
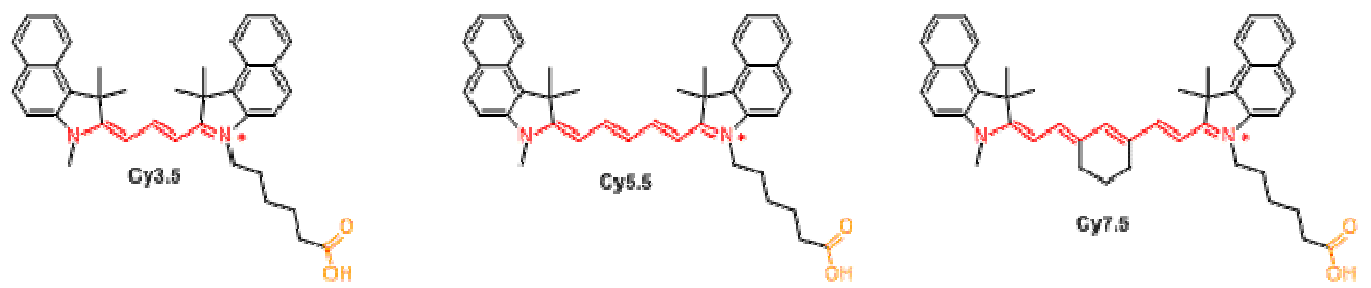
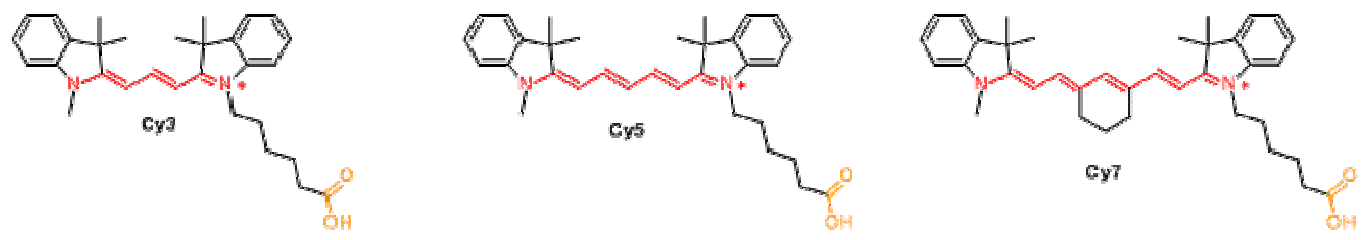
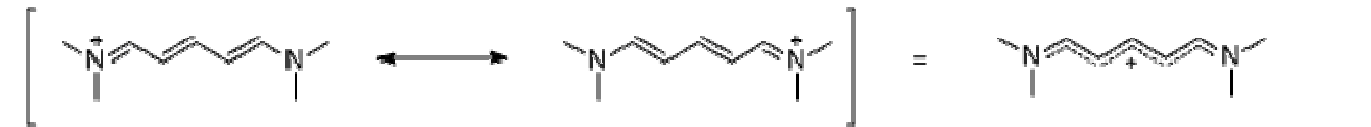
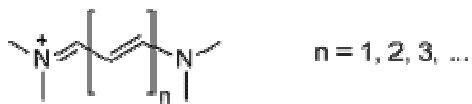
Los electrones π se distribuyen en los orbitales moleculares π a razón de dos por orbital.



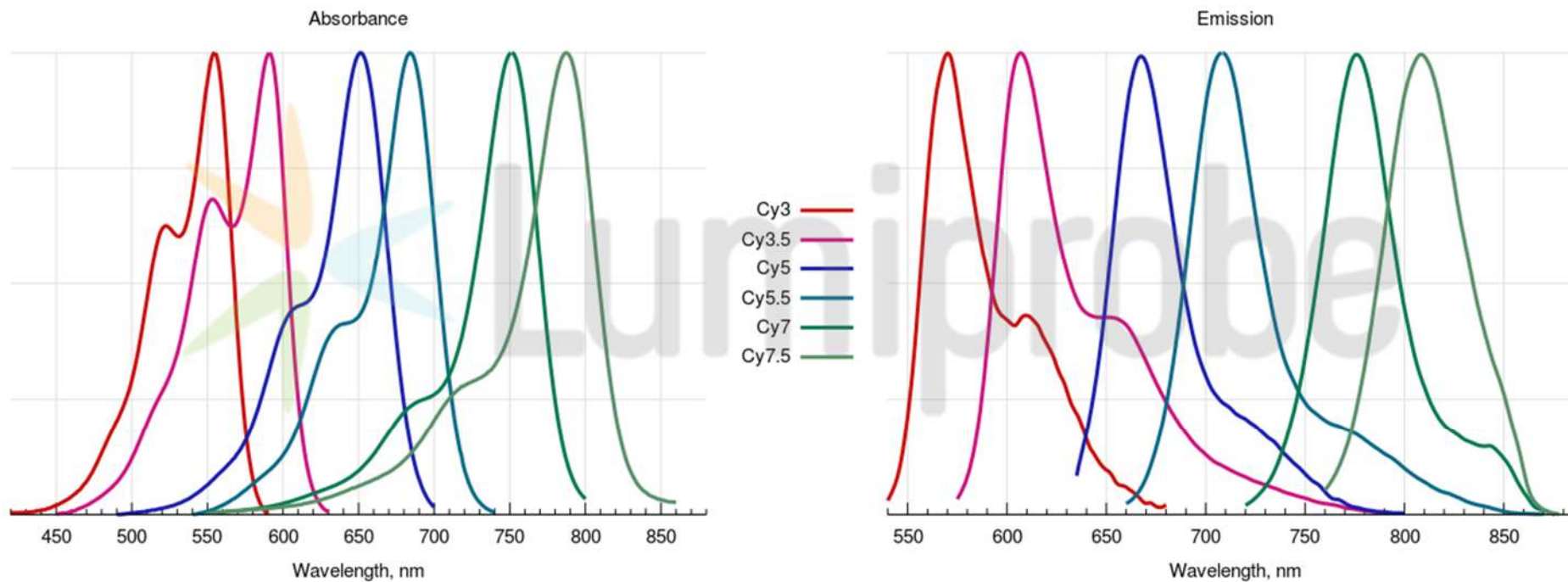
$$L = p\beta + \gamma$$

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{(p+4)h^2}{8m(p\beta + \gamma)^2}$$

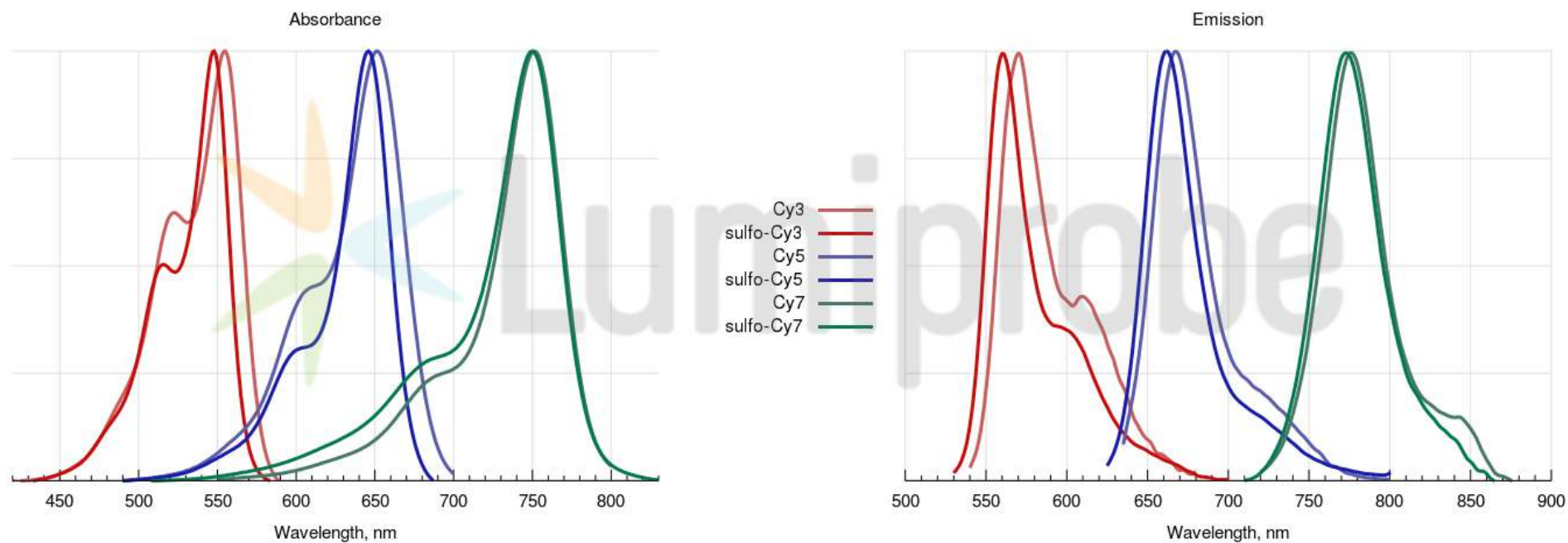
$$\sqrt{\lambda(p+4)} = (p\beta + \gamma) \sqrt{\frac{8mc}{h}}$$



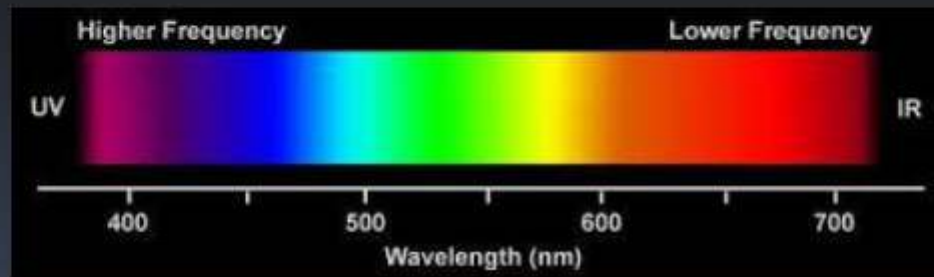
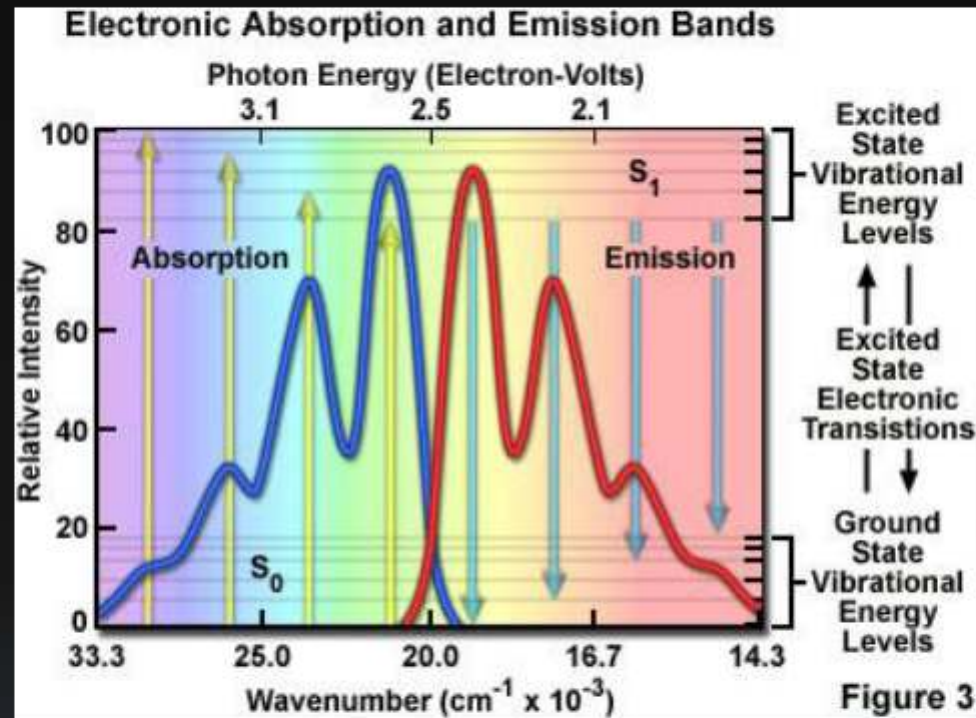
ABSORBANCE AND EMISSION SPECTRA OF NON-SULFONATED CYANINE DYES



ABSORBANCE AND EMISSION SPECTRA OF SULFONATED VS NON-SULFONATED CYANINES



Cada fluoróforo tiene su espectro de excitación (absorción) y emisión



Cianinas

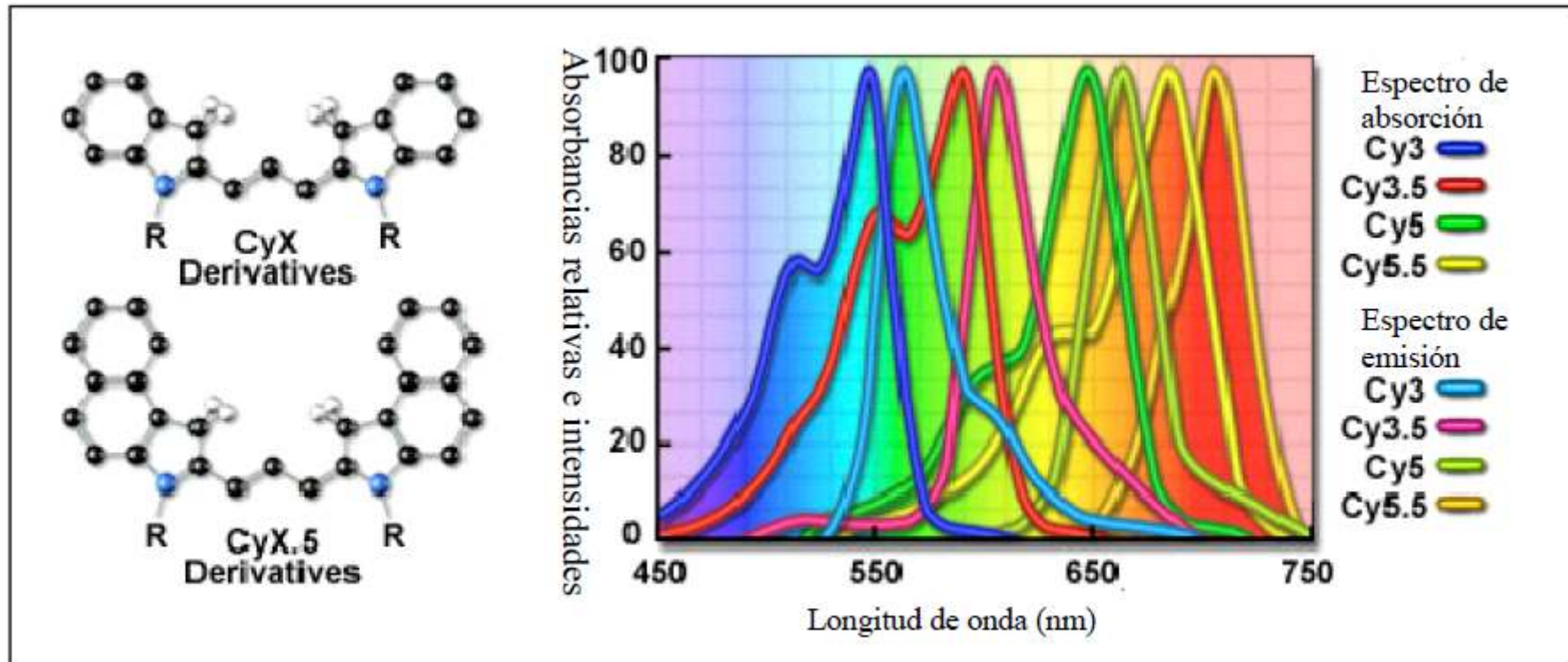
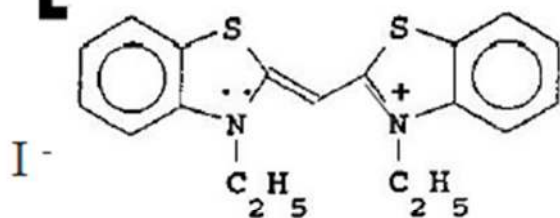


Figura 15. Estructura y perfiles espectrales de algunos fluoróforos de cianina.

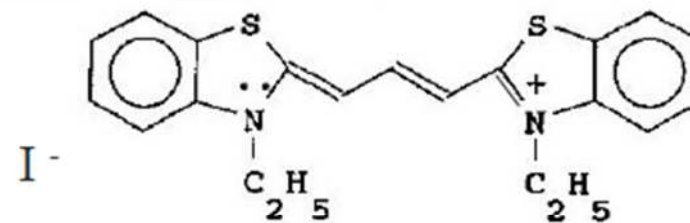
Cianinas:

Cadenas carbonadas con enlaces “conjugados”



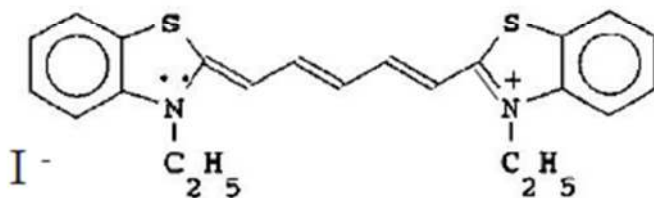
Ioduro de 3,3' dietil-tia-cianina

$P = 3$ (N° de carbonos en la cadena conjugada)



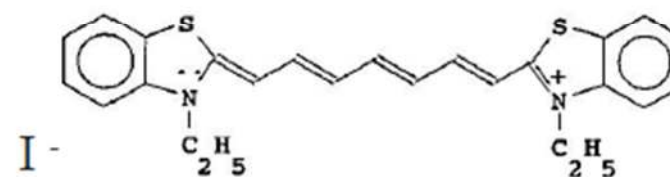
Ioduro de 3,3' dietil-tia-carbocianina

$P = 5$



Ioduro de 3,3' dietil-tia-dicarbocianina

$P = 7$



Ioduro de 3,3' dietil-tia-tricarbocianina

$P = 9$

Cianinas:

Cadenas carbonadas con enlaces “conjugados”

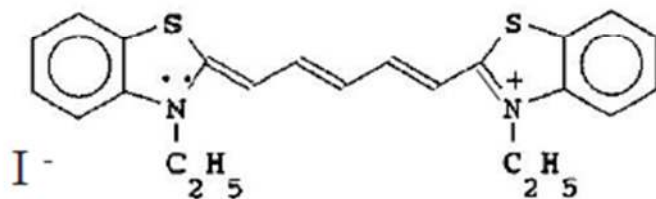
s: $l = 0$
 p: $l = 1$
 $N = 2l + 1$

H (+1): $1s^1$
 C (+4): $[1s^2] 2s^2 2p^2$
 N (+5): $[1s^2] 2s^2 2p^3$

S (-2): $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ “TIA”

O (-2): $[1s^2] 2s^2 2p^4$ “OXO”

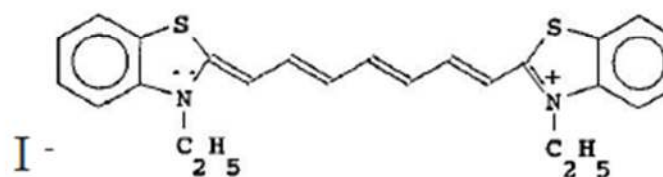
$P = 3$ y $N = P + 3$ (N° de electrones π) = 5



Ioduro de 3,3' dietil-tia-dicarbocianina

$P = 7; N = 10$

$P = 5; N = 8$



Ioduro de 3,3' dietil-tia-tricarbocianina

$P = 9; N = 12$

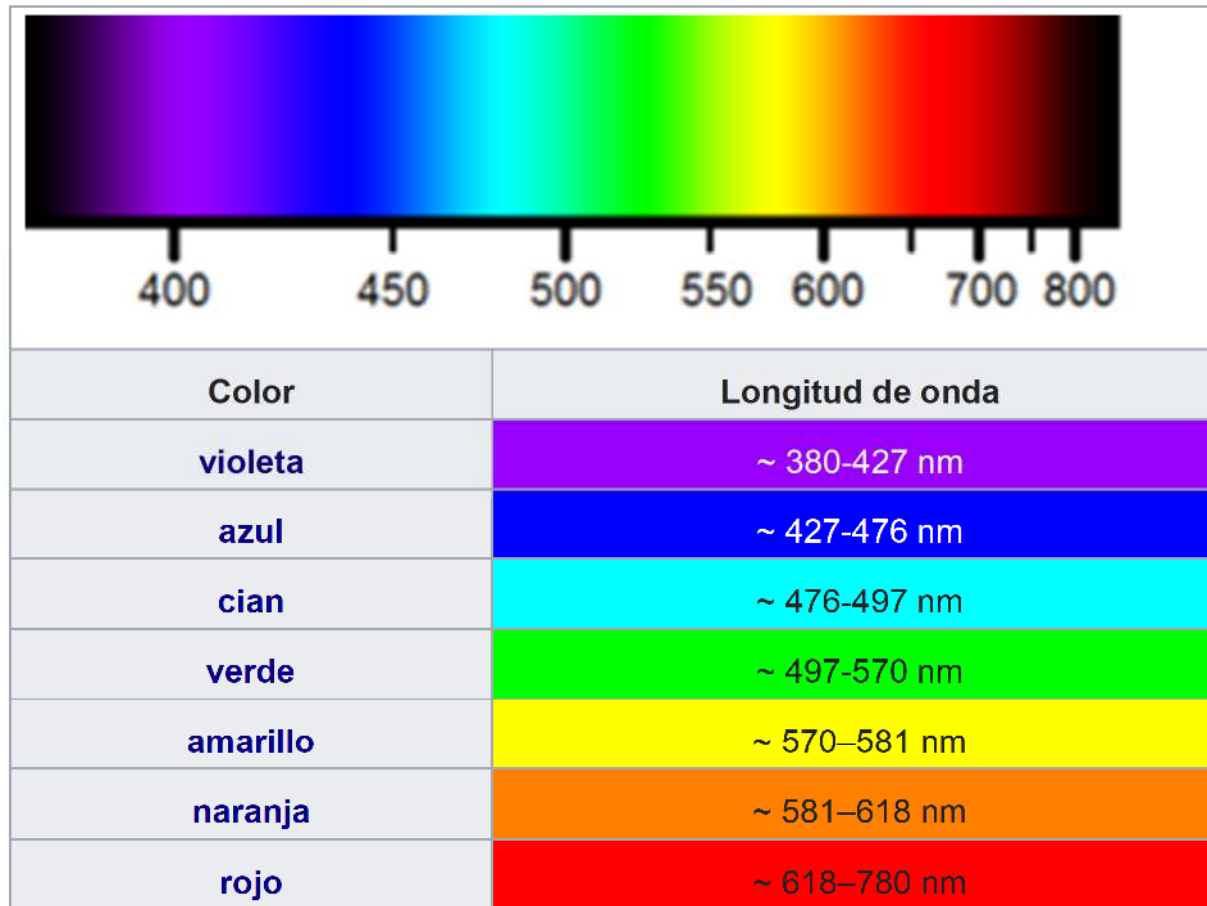
Cada segmento representa un enlace simple donde participan $2 e^-$

Los enlaces simples son enlaces σ

En los enlaces dobles hay además un enlace π

Table 5.2. Normalized total wave functions of an electron in the Coulomb potential $E_{\text{pot}} = -Ze^2/(4\pi\epsilon_0 r)$

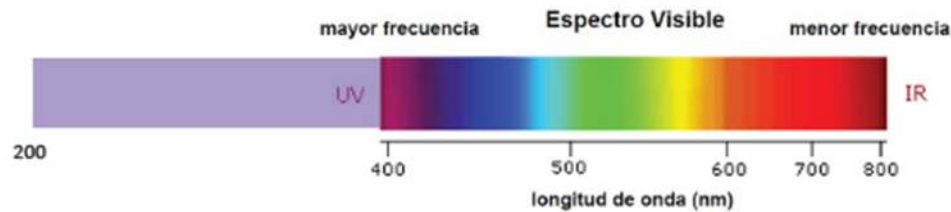
n	l	m	Eigenfunction $\psi_{n,l,m}(r, \vartheta, \varphi)$
1	0	0	$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
2	1	0	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos \vartheta$
2	1	± 1	$\frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(27 - 18\frac{Zr}{a_0} + 2\frac{Z^2 r^2}{a_0^2}\right) e^{-Zr/3a_0}$
3	1	0	$\frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \cos \vartheta$
3	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{81\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \left(6 - \frac{Zr}{a_0}\right) \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	0	$\frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} (3 \cos^2 \vartheta - 1)$
3	2	± 1	$\frac{1}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\pm i\varphi}$
3	2	± 2	$\frac{1}{162\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \frac{Z^2 r^2}{a_0^2} e^{-Zr/3a_0} \sin^2 \vartheta e^{\pm 2i\varphi}$



El espectro UV-vis



← 10^{-12} m 10^3 m →



La zona de longitudes de onda que se registra en un espectro UV- Vis es entre 200 y 800 nm.



Violeta:	400-420 nm
Indigo:	420-440 nm
Azul:	440-490 nm
Verde:	490-570 nm
Amarillo:	570-585 nm
Naranja:	585-620 nm
Rojo:	620-780 nm