



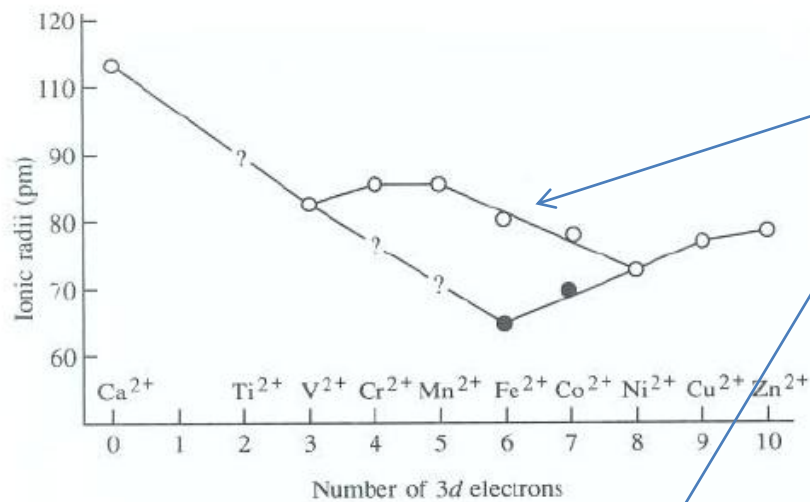
Universidade Federal do ABC



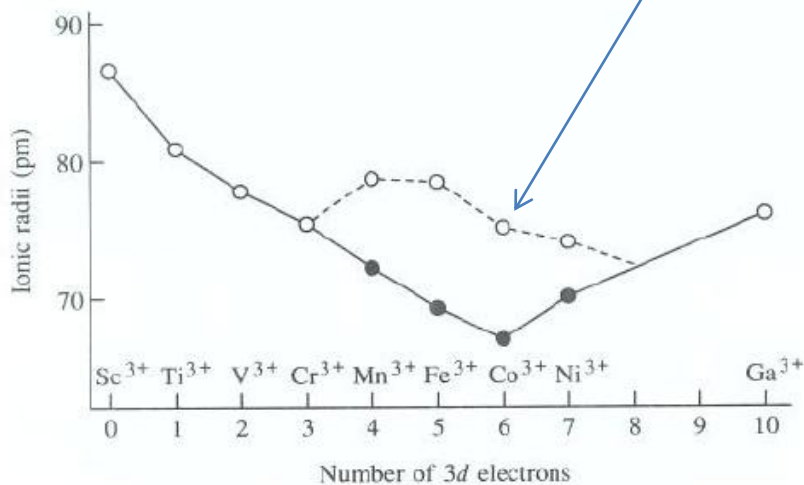
Aula 8 - Aplicações da teoria de campo ligante



Raio iônico



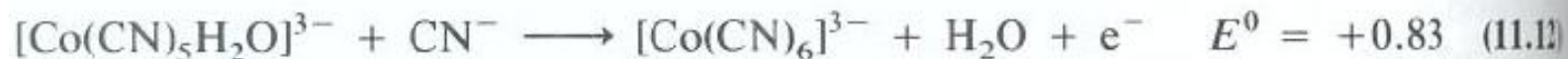
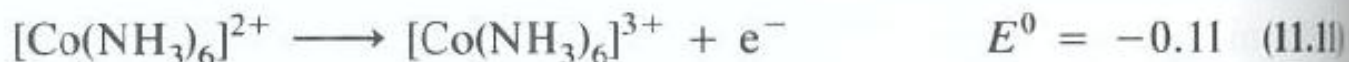
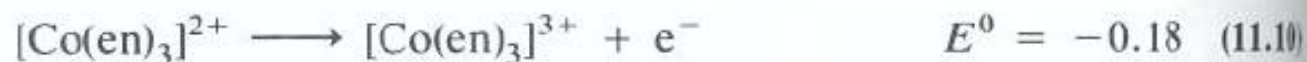
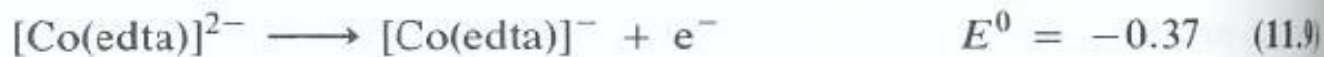
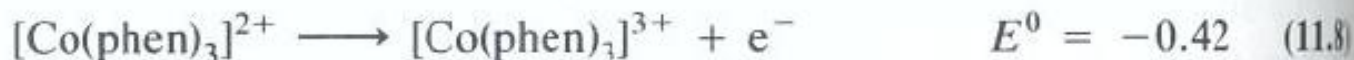
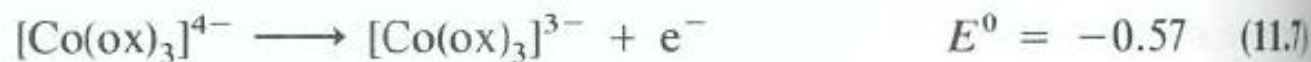
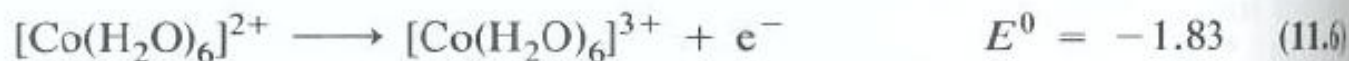
Spin alto





Universidade Federal do ABC

Estado de oxidação





Universidade Federal do ABC

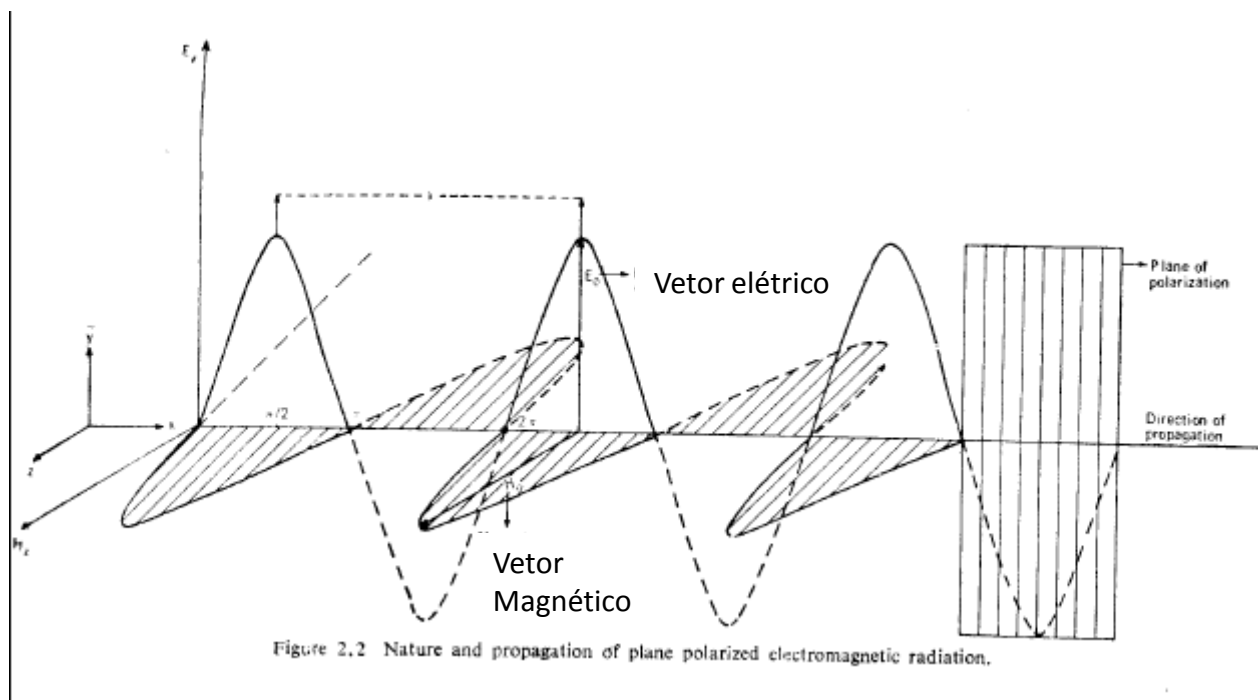
Espectros eletrônicos



Universidade Federal do ABC

Absorção de luz

- A luz é absorvida, essencialmente, pela interação dos dipolos elétricos





Universidade Federal do ABC

Probabilidade de transição espectral

$$h\nu = E_i - E_f$$

$$I \propto \int \psi_i \mu \psi_j d\tau$$

μ = operador de momento de transição (**dipolos elétricos** ou magnéticos, entre outros)

$$\mu = \sum_i e_i x_i + \sum_i e_i y_i + \sum_i e_i z_i$$

$$I_x \propto \int \psi_i x \psi_j d\tau$$

$$I_y \propto \int \psi_i y \psi_j d\tau$$

$$I_z \propto \int \psi_i z \psi_j d\tau$$

Uma transição de dipolo elétrico será permitida por x, y ou z se o produto direto das representações de dois estados é, ou contém, a representação irreduzível a qual x, y ou z pertence.

Regra de seleção de Laporte : $\Delta\ell = \pm 1$



Absorção de luz

- Cada função de onda pode ser expandida em $\Psi = \Psi_{orbital} \cdot \Psi_{spin}$
 $\Psi_{orbital} = \Psi_{elet.} \cdot \Psi_{vib.}$
- Como Ψ_{spin} não é relacionado ao sistema cartesiano:

$$\langle \Psi_{spin} | \mu | \Psi'_{spin} \rangle \neq 0 \text{ se, e somente se, } \Psi_{spin} = \Psi'_{spin}$$

- **Regra de seleção de spin $\Delta S=0$;**
 - Transição eletrônicas entre estados de diferentes multiplicidades são proibidas!
- Foco: transições eletrônicas t_{2g} - e_g (Oh).
 - Regra de seleção de Laporte
 - Regra de seleção de spin



Universidade Federal do ABC

Absorção de luz

| | Tipo de transição | Valor aprox. f | Valor aprox ϵ |
|-----|--------------------------------------------|------------------|------------------------|
| d-d | Permitida por spin, proibida por simetria | 10^{-4} | $1 \cdot 10$ |
| | Proibida por spin, proibida por simetria | 10^{-7} | $1 \cdot 10^{-1}$ |
| CT | Permitida por spin, permitida por simetria | 10^{-1} | $2 \cdot 10^4$ |



Universidade Federal do ABC

Complexos Oh

- Caso $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

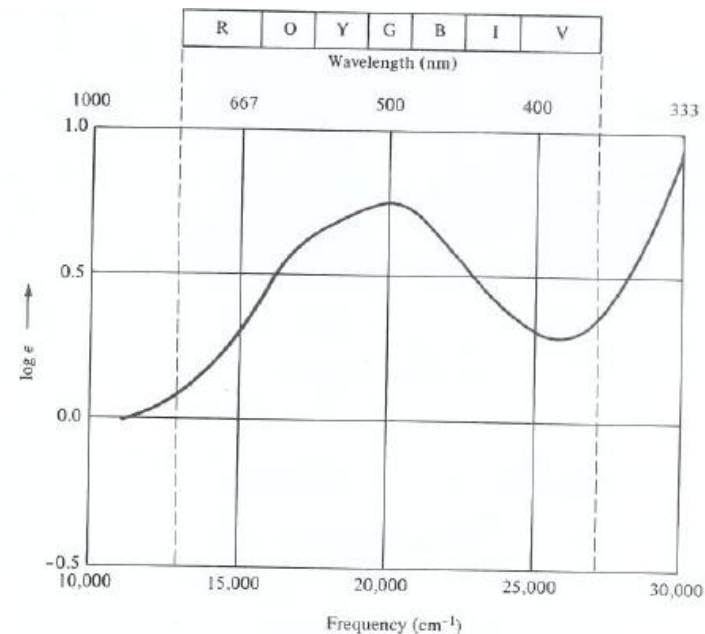
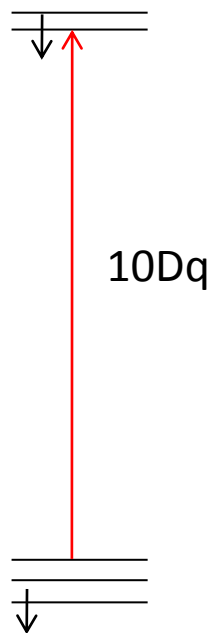
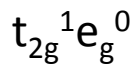


Fig. 11.8 Electronic spectrum of a 0.1 M aqueous solution of $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. The letters at the top indicate the colors associated with portions of the visible spectrum. [From Hartmann, H.; Schäfer, H. L.; Hansen, K. H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1956, 284, 153-161. Reproduced with permission.]

$$\lambda_{\text{max}} = 492 \text{ nm}; \nu = 20300 \text{ cm}^{-1}; E = 243 \text{ kJmol}^{-1} = 10Dq$$



Universidade Federal do ABC

Estados de energia a partir de termos espectroscópicos

| Termo | Degenerescência | Estados em campo Oh |
|-------|-----------------|----------------------------------------------------|
| S | 1 | A_{1g} |
| P | 3 | T_{1g} |
| D | 5 | $E_g + T_{2g}$ |
| F | 7 | $A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$ |
| G | 9 | $A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$ |
| H | 11 | $E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$ |
| I | 13 | $A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$ |



Universidade Federal do ABC

Diagrama de Orgel

- Mostra energia dos estados em função da força do campo

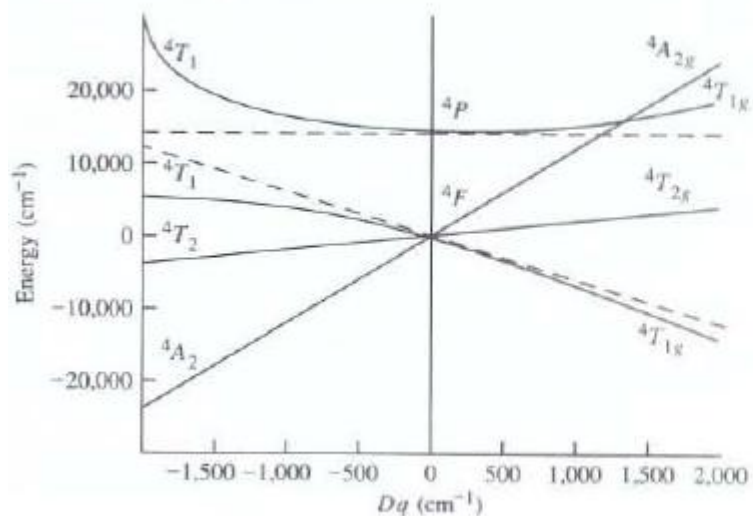


Fig. 11.39 Orgel diagram for the Co^{2+} ion in tetrahedral (left) and octahedral (right) fields. The dashed lines represent the 4T_1 terms before mixing. [From Orgel, L. E. *J. Chem. Phys.* 1955, 23, 1004-1014. Reproduced with permission.]

- Restrições:
 - Consideram apenas transições de mesma multiplicidade de spin que o EF
 - Existem apenas para campo fraco



Universidade Federal do ABC

Diagramas de Tanabe-Sugano

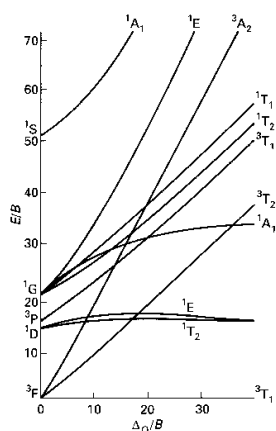
- Podem ser usados na atribuição dos espectros
- Vantagens
 - São mais completos que os outros diagramas
 - Incluem tanto a parte de campo fraco como campo forte
 - Informações quantitativas
- Consideram as repulsões intereletrônicas (**parâmetros de Racah: B e C**)
 - B e C são combinações lineares de certas integrais coulombicas e de troca pertencentes ao íon metálico.
 - Usualmente, B é suficiente para avaliar a diferença de energia entre estados de mesma multiplicidade.



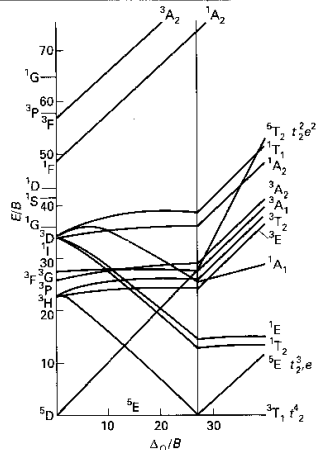
Universidade Federal do ABC

Diagramas de Tanabe-Sugano

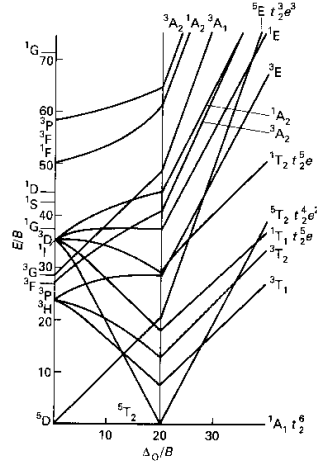
1. d^2 with $C = 4.42B$



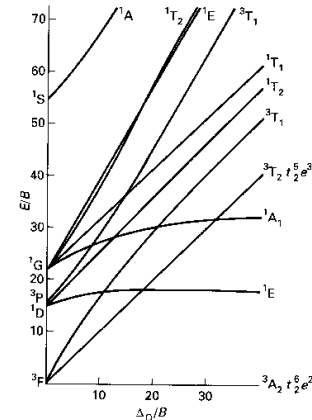
3. d^4 with $C = 4.61B$



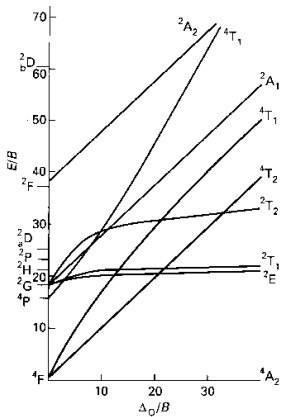
5. d^6 with $C = 4.8B$



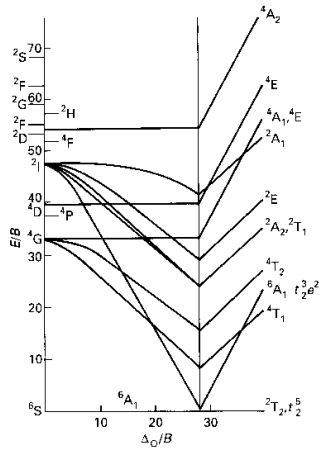
7. d^8 with $C = 4.709B$



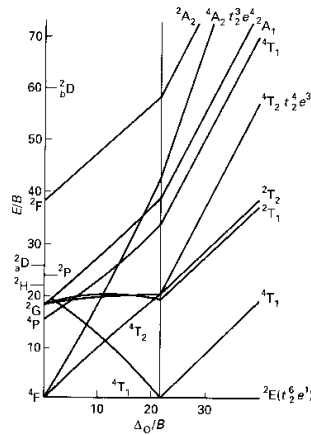
2. d^3 with $C = 4.5B$



4. d^5 with $C = 4.477B$



6. d^7 with $C = 4.633B$

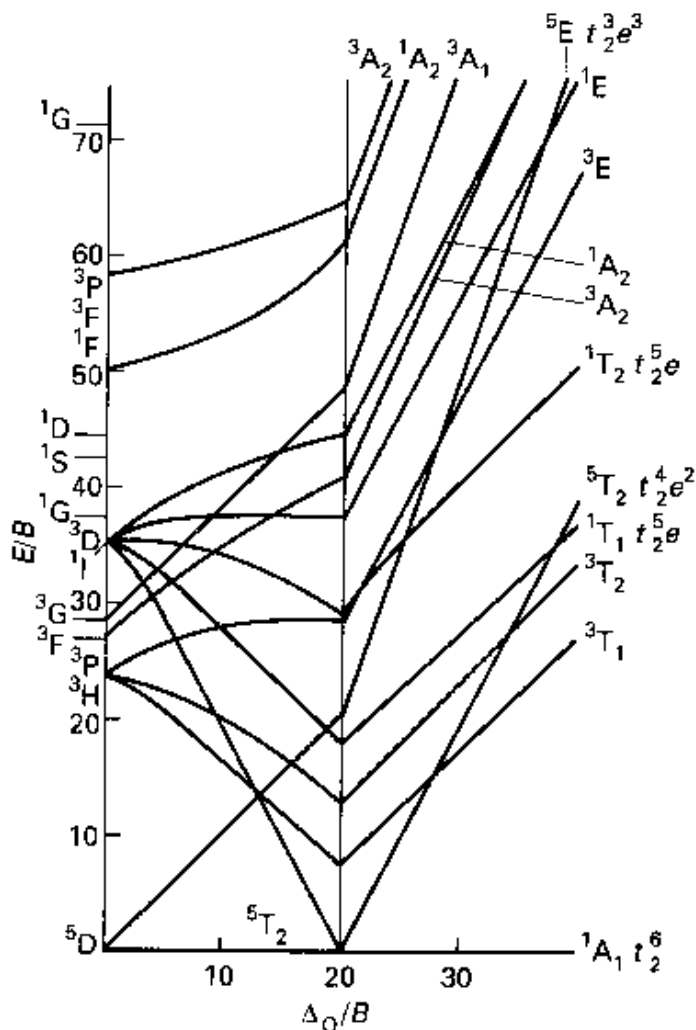




Universidade Federal do ABC

Diagramas de Tanabe-Sugano

5. d^6 with $C = 4.8B$



Pelo esquema Russel-Saunders:

$$d^6 = {}^1S, {}^1D, {}^1F, {}^1G, {}^1I, {}^3P, {}^3D, {}^3F, {}^3G, {}^3H, {}^5D$$

Regra de Hund: O estado de maior multiplicidade de spin será o estado fundamental.

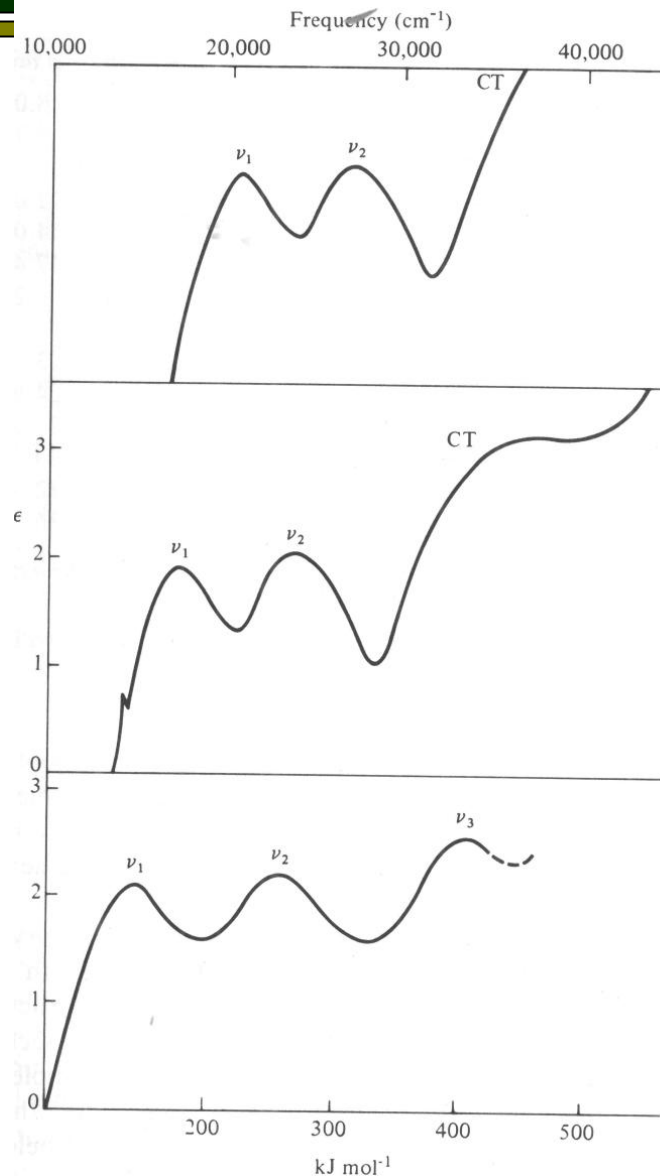
Caso exista mais de um estado de mesma multiplicidade de spin, o de maior multiplicidade será o fundamental.



Universidade Federal do ABC

Utilizando o diagrama de TS para interpretação do espectro eletrônico

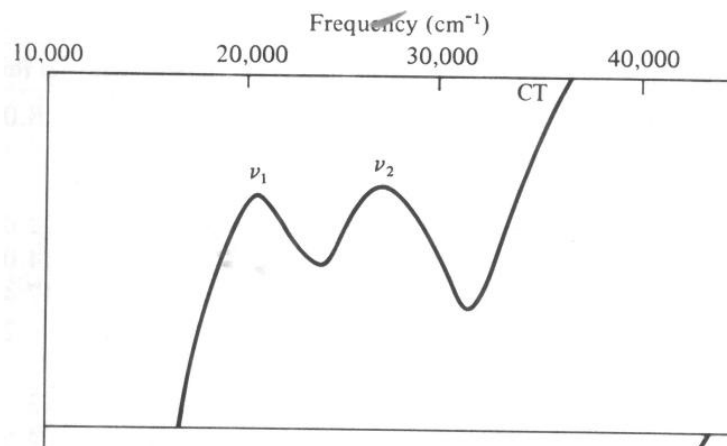
1. Verificar se o eixo horizontal do espectro está diretamente proporcional à energia (ν)
2. Determinar a razão entre as energias dos máximos de absorção (ν_2/ν_1)
3. Escolher o diagrama de TS adequado ao íon metálico.
4. Encontrar duas “linhas” no diagrama cujas relações das alturas seja igual a ν_2/ν_1 .
5. Determinar os valores de E/B para cada transição eletrônica.
6. Determinar Δ_0 , B e C para o composto.





Universidade Federal do ABC

Utilizando o diagrama de TS para interpretação do espectro eletrônico

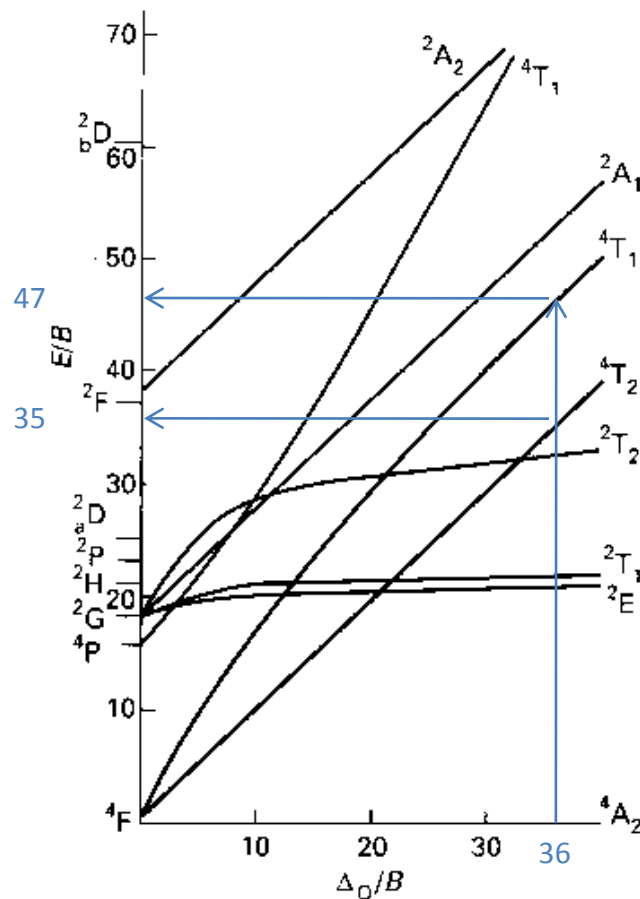


$\nu_1 = 20.500 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_2 = 27.500 \text{ cm}^{-1}$

1. Verificar se o eixo horizontal do espectro está diretamente proporcional à energia (ν)
2. Determinar a razão entre as energias dos máximos de absorção (ν_2/ν_1)
3. Escolher o diagrama de TS adequado ao íon metálico.
4. Encontrar duas "linhas" no diagrama cujas relações das alturas seja igual a ν_2/ν_1 .
5. Determinar os valores de E/B para cada transição eletrônica.
6. Determinar Δ_0 , B e C para o composto.

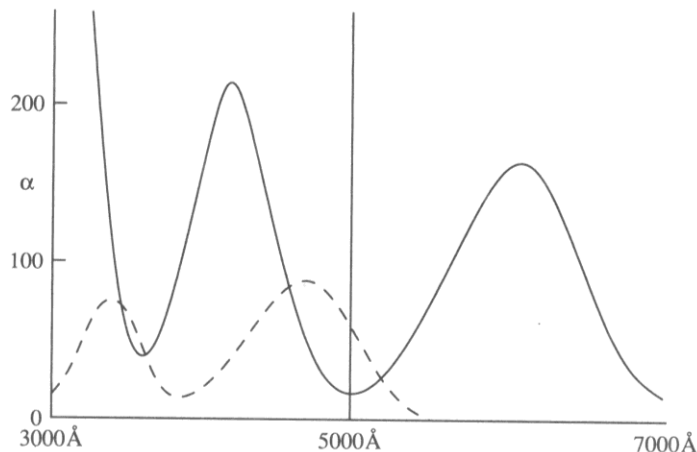
d^3 with $C = 4.5B$





Universidade Federal do ABC

Utilizando o diagrama de TS para interpretação do espectro eletrônico



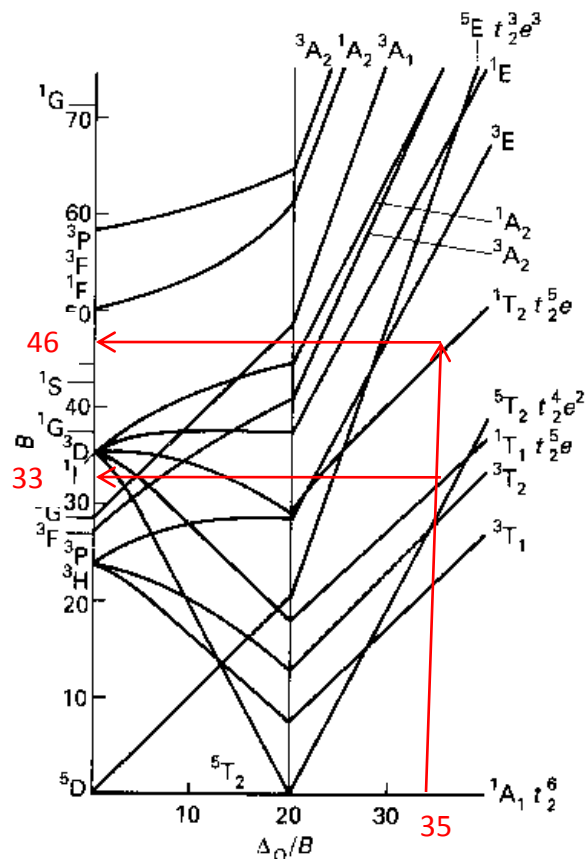
$[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ (—); $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (---)

$[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$

$\lambda_1 = 610 \text{ nm}$

$\lambda_2 = 420 \text{ nm}$

5. d^6 with $C = 4.8B$





| Configuration | Ion | B | C |
|---------------|------------------|------|------|
| $3d^2$ | Ti ²⁺ | 718 | 2629 |
| | V ³⁺ | 861 | 4165 |
| | Cr ⁴⁺ | 1039 | 4238 |
| $3d^3$ | Sc ⁺ | 480 | |
| | V ²⁺ | 766 | 2855 |
| | Cr ³⁺ | 918 | 3850 |
| $3d^4$ | Mn ⁴⁺ | 1064 | |
| | Cr ²⁺ | 830 | 3430 |
| | Mn ³⁺ | 1140 | 3675 |
| $3d^5$ | Mn ²⁺ | 960 | 3325 |
| $3d^6$ | Fe ²⁺ | 1058 | 3901 |
| | Co ³⁺ | 1100 | |
| $3d^7$ | Co ²⁺ | 971 | 4366 |
| $3d^8$ | Ni ²⁺ | 1041 | 4831 |
| $4d^3$ | Mo ³⁺ | 610 | |
| $4d^6$ | Rh ³⁺ | 720 | |
| $4d^7$ | Rh ²⁺ | 620 | 4002 |
| $4d^8$ | Pd ²⁺ | 683 | 2620 |
| $5d^2$ | Os ⁶⁺ | 780 | |
| $5d^3$ | Re ⁴⁺ | 650 | |
| | Ir ⁶⁺ | 810 | |
| | Os ⁴⁺ | 700 | |
| $5d^4$ | Os ⁴⁺ | 700 | |
| $5d^6$ | Ir ³⁺ | 660 | |
| | Pt ⁴⁺ | 720 | |
| $5d^8$ | Pt ²⁺ | 600 | |

^a Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd ed.; Elsevier: New York, 1986; p 115.

Efeito nefelauxético