

Teoria do Campo Cristalino

Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

Por quê estudamos a Teoria do Campo Cristalino e a Teoria do Campo Ligante?

- A Teoria do Campo Cristalino e a Teoria do Campo Ligante são modelos que descrevem a estrutura eletrônica dos Compostos de Íons de Metais de Transição, i.e. como as energias das funções-de-onda e conseqüentemente dos orbitais dos íons de metais de transição é afetada pela vizinhança química dos metais.

Pergunta:

Como a formação de um composto químico afeta a energia dos orbitais de um íon de metal de transição presente neste composto?

Por quê e Para quê estudar os Compostos de Íons de Metais de Transição?

- Cor de Pedras Preciosas
- Minerais ativos em processos bio-geoquímicos.
- Metalurgia, Siderurgia e Corrosão
- Pigmentos importantes na Natureza e na Indústria
- Materiais Magnéticos – dispositivos de armazenamento de dados
- Transporte de Oxigênio e Cadeia de Transferência de Elétrons – Heme-proteínas
- Fixação do Nitrogênio - Nitrogenase
- Catalisadores Homogêneos e Heterogêneos
- Filmes Fotocrômicos e Eletrocrômicos
- Entre outras aplicações....

Motivação

- Propriedades Eletrônicas dos Íons de Metais de Transição e seus Compostos
 - Estrutura Eletrônica
 - Propriedades ópticas
 - Propriedades magnéticas
 - Ligação Química
 - Covalência vs Ionicidade
- Estrutura Molecular
 - NC = 4 . Tetraedro (T_d) vs Quadrado (D_{4h})
 - Distorção Tetragonal
 - Efeito Jahn-Teller
- Reatividade dos Compostos de Werner
 - Energia de Estabilização Cristalina e Labilidade Cinética

Um Pouco de História

- A idéia original da Teoria de Campo Cristalino (TCC) parece ser atribuída a **Becquerel**. Entretanto a sua formulação inicial se deu como Teoria do Campo Cristalino (TCC) por **Bethe** em 1929 e desenvolvida por **van Vleck** para explicar as propriedades de íons de metais de transição em cristais .



**John Hasbrouck
Van Vleck, 1899–
1980, EUA**



**Hans
Albrecht Bethe,
1906-? . França**



**C.J.
Ballhausen,
Dinamarca**

- Foi na década de 50 com **Ilse, Hartman, Orgel, Moffitt, Ballhausen, Jorgensen**, dentre outros que a TCC foi utilizada com sucesso para explicar a cor, propriedades magnéticas, espectro eletrônico (Uv-Vis) e de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) de compostos de coordenação de metais de transição. A sua aplicação aos compostos de coordenação de metais de transição é feita seguindo os seguintes princípios gerais:
 - a) Os compostos de coordenação de íons de metais de transição são estáveis devido à interação eletrostática entre o átomo central ou íon, íons-dipolos, ou dipolos. **Reduz a ligação química entre o átomo central e os ligantes à ligação iônica pura.**
 - b) O átomo central é considerado com sua estrutura eletrônica detalhada, enquanto os ligantes são assumidos como fontes “sem estrutura eletrônica” de campos eletrostáticos.
 - c) A descrição da estrutura e propriedades do sistema baseada neste modelo é feita pela Mecânica Quântica.

Lembrando a Mecânica Quântica

- Equação de Schrödinger

$$\hat{H}_0 \Psi = \hat{E} \Psi \quad \text{eq.1}$$

para um íon multi - eletrônico isolado temos :

$$\hat{H}_0 = T + V_0 = -\left(\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e}\right) \nabla_i^2 - \sum \frac{Ze^2}{r} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum \zeta_i(r_i) l_i s_i \quad \text{eq.2}$$

Z = carga nuclear efetiva; r_i = distância elétron - núcleo

r_{ij} = distância entre os elétrons

ζ = constante de acoplamento spin - órbita

Não se assuste!!

Tudo o quisemos dizer com isto é que o Hamiltoniano (H_0) é uma “ordem” chamada de operador que é definida segundo a energia cinética (T) e a energia potencial do sistema (V_0) e que uma vez executada sobre a função-de-onda, dita auto-função, resulta num valor de energia total do sistema estudado. A energia do sistema depende de como definimos este Hamiltoniano, assim como a função-de-onda. Podemos ver que a energia será afetada pelo número atômico do elemento, sua carga nuclear efetiva, a repulsão inter-eletrônica e pelo acoplamento spin-órbita.



Energia

A energia do sistema pode ser obtida da Equação de Schrödinger da seguinte forma:

$$\langle E \rangle = \Psi \hat{H} \Psi / \Psi^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \langle \Psi^* | \hat{H} | \Psi \rangle$$

onde $\langle E \rangle$ = valor esperado de energia

$\Psi^2 = \int \Psi^* \Psi d\tau = 1$ para funções - de - onda atômicas ou moleculares

Ψ^* = conjugado complexo de Ψ , assim se

$$\Psi(x, t) = \psi(x) e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \text{ temos } \Psi^* = \psi^*(x) e^{\frac{iEt}{\hbar}}$$

Agora sabemos que se quisermos saber a energia dos orbitais d temos que saber definir o Hamiltoniano dos íons de metais de transição isolados e num íon complexo como $[\text{FeF}_6]^{4-}$.

Vamos lembrar das funções-de-onda d aprendidas nos cursos anteriores e suas densidades de probabilidade, nos diapositivos a seguir:

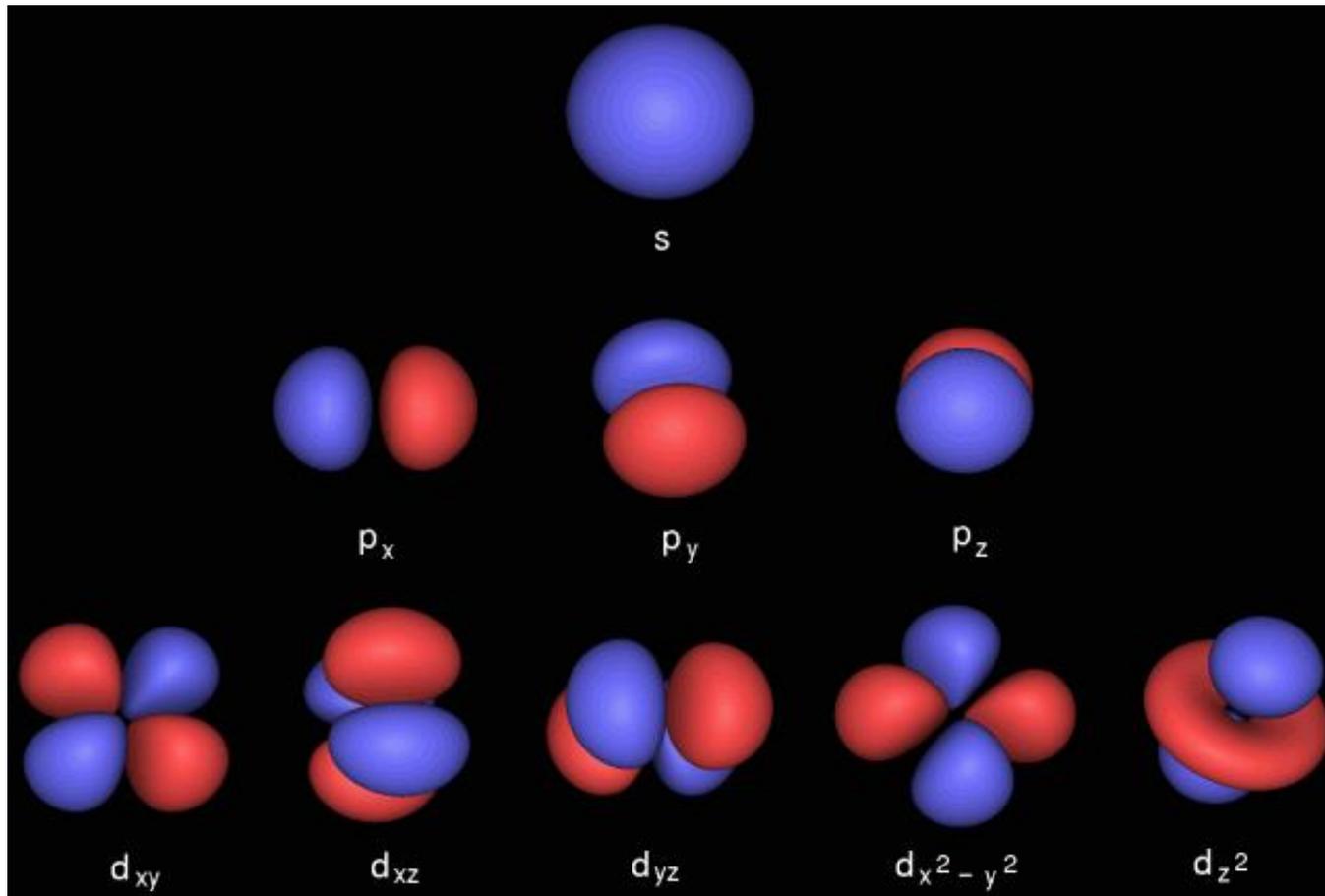
As funções-de-onda d

- $\Psi(r, \Phi, \Theta) = R(r) \bullet Y(\Phi, \Theta)$
- $Y_0 = (5/16\pi)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1) = (5/16\pi)^{1/2} \bullet (3z^2 - r^2)/r^2$ d_{z^2}
- $Y_1 = (5/4\pi)^{1/2} \cos \Theta \sin \Theta \cos \Phi = (5/4\pi)^{1/2} \bullet xz/r^2$ d_{xz}
- $Y_2 = (5/4\pi)^{1/2} \cos \Theta \sin \Theta \sin \Phi = (5/4\pi)^{1/2} \bullet yz/r^2$ d_{yz}
- $Y_3 = (5/4\pi)^{1/2} \sin^2 \Theta \cos \Phi = (5/4\pi)^{1/2} \bullet xy/r^2$ d_{xy}
- $Y_4 = (5/16\pi)^{1/2} \sin^2 \Theta (\cos^2 \Phi - \sin^2 \Phi) = (5/16\pi)^{1/2} \bullet (x^2 - y^2)/r^2$ $d_{x^2-y^2}$

Os orbitais

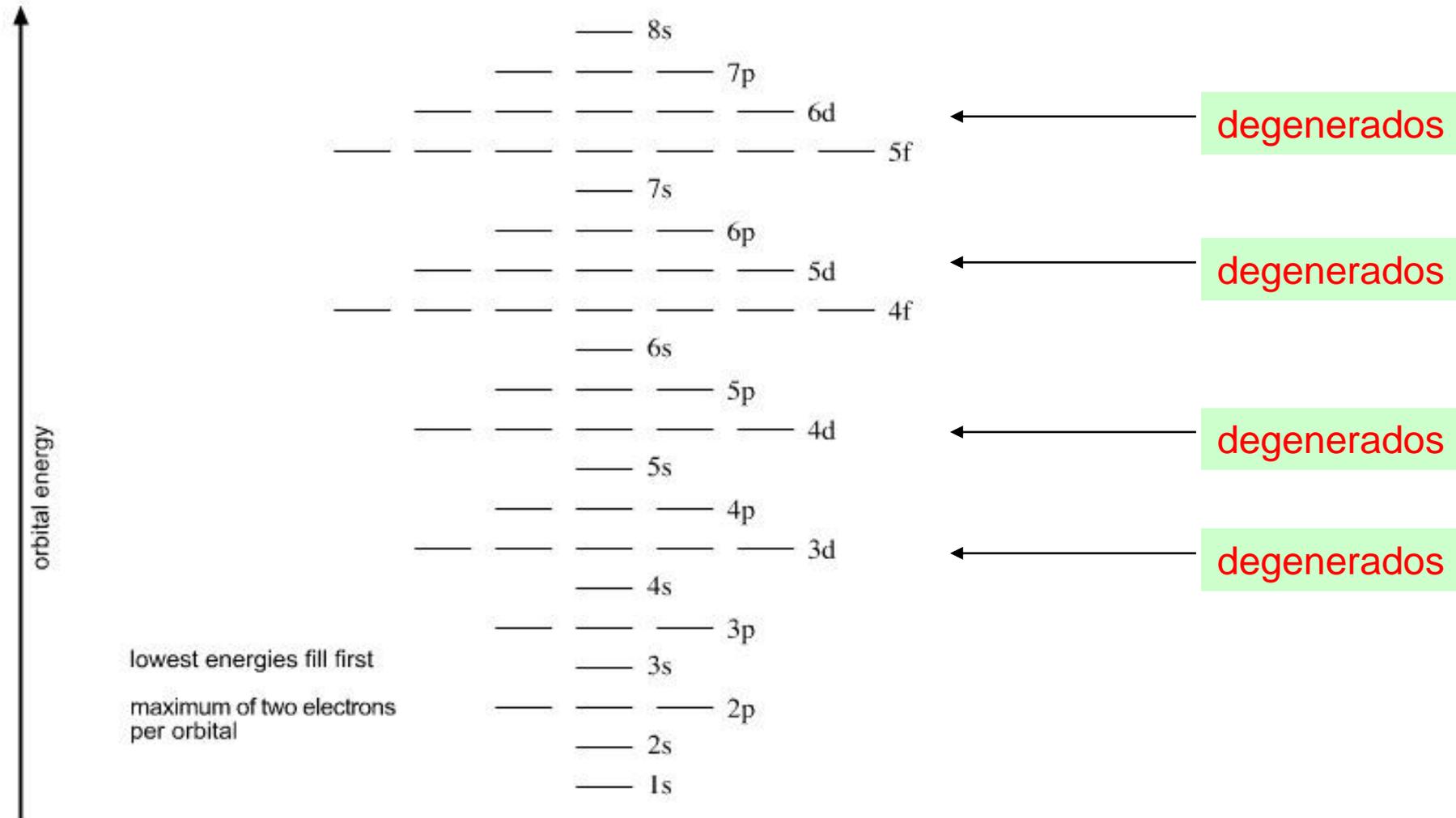
Densidade de Probabilidade

$$\int_a^b \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau \equiv \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \text{densidade de probabilidade}$$



A Energia dos Orbitais d Íon Isolado

1s → 2s → 2p → 3s → 3p → 4s → 3d → 4p → 5s → 4d → 5p → 6s → 4f → 5d → 6p → 7s → 5f → 6d → 7p → 8s



Como modelar o efeito da vizinhança na Energia dos Orbitais do Íon de Metal de Transição num complexo?

- Basta acrescentar um termo no Hamiltoniano do sistema de forma a levar em conta a repulsão inter-eletrônica causada pela aproximação dos ligantes no eixo de ligação com o metal de transição, assim podemos escrever:

$$H = H_0 + V + W$$

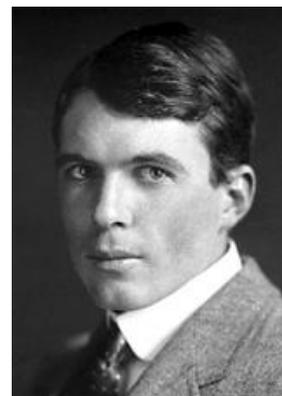
- Onde H_0 é o hamiltoniano do íon isolado; V é o termo de repulsão sentido pelo elétrons do metal de transição pela aproximação dos ligantes; W é o termo que leva em conta a atração entre o núcleo do metal e as cargas pontuais (ou dipolos) que representam o ligante.

Um pouco mais de História

- Neste ponto é bom lembrarmos que o modo como íons metálicos se coordenavam já havia sido determinado nos trabalhos de Alfred Werner de 1893 e os primeiros compostos com metais de transição tiveram sua estrutura resolvida em 1914 por William L. Bragg usando difração de raios-X. Assim definirmos V ficava mais fácil já que havia uma boa noção da geometria destes compostos, ou seja, de como os ligantes se arranjavam em torno do metal.



A. Werner (Alsácia, França)
Prêmio Nobel de Química 1913



Sir W.L. Bragg (North Adelaide, Austrália)
Prêmio Nobel de Física 1915

Classics in Coordination Chemistry - Part 1", G.B. Kauffman, Dover Publications Inc., N.Y., 1968

[Bragg WL](#) (1914). "The analysis of crystals by the X-ray spectrometer". *Proceedings of the Royal Society (London)* **A89**: 468–489

Definindo V

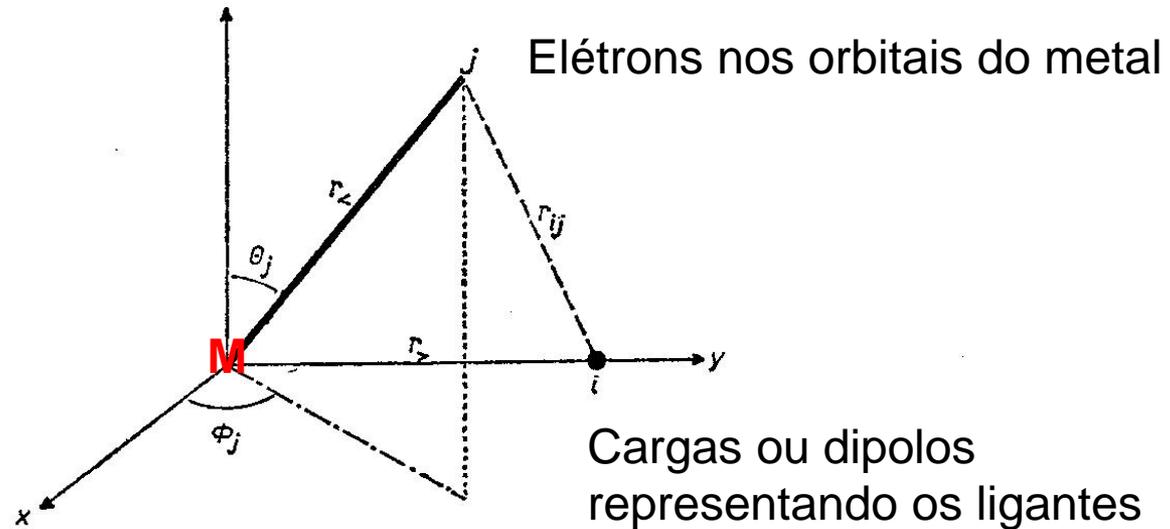


Fig.1.1 Polar coordinates for electron j and ligand i in point charge model.

$$V = -\sum_i^N \sum_j^n \frac{e q_i}{|r_j - R_i|}$$

Termo do Campo Cristalino

$$W = \sum_i^N \frac{Z e q_i}{R_i}$$

Termo de atração entre o núcleo do metal e a carga ou dipolo representando o ligante

Re-escrevendo V em termos de Funções Harmônicas Esféricas

$$V = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \left| \frac{4\pi}{2k+1} \sum Z e Y_k^{q*}(\theta'_i, \phi'_j) \right|_{r'} \frac{r^k}{k+1} Y_k^q(\theta_j, \phi_j)$$

Harmônicos (Y)

Table 1.1a

SPHERICAL HARMONICS Y_l^m TO $l = 4$ (Polar)

| Harmonic | Polar coordinates |
|---------------|---|
| Y_0^0 | $(1/\sqrt{2})\sqrt{(1/2\pi)}$ |
| Y_1^0 | $\sqrt{(3/2)}(1/\sqrt{2\pi})\cos\theta$ |
| $Y_1^{\pm 1}$ | $\mp\sqrt{(3/4)}(1/\sqrt{2\pi})\sin\theta e^{\pm i\phi}$ |
| Y_2^0 | $\sqrt{(5/8)}(1/\sqrt{2\pi})(3\cos^2\theta - 1)$ |
| $Y_2^{\pm 1}$ | $\mp\sqrt{(15/4)}(1/\sqrt{2\pi})\sin\theta\cos\theta \cdot e^{\pm i\phi}$ |
| $Y_2^{\pm 2}$ | $\sqrt{(15/16)}(1/\sqrt{2\pi})\sin^2\theta \cdot e^{\pm 2i\phi}$ |
| Y_3^0 | $\sqrt{(7/8)}(1/\sqrt{2\pi})(5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$ |
| $Y_3^{\pm 1}$ | $\mp\sqrt{(21/32)}(1/\sqrt{2\pi})(5\cos^2\theta - 1)\sin\theta \cdot e^{\pm i\phi}$ |
| $Y_3^{\pm 2}$ | $\sqrt{(105/16)}(1/\sqrt{2\pi})\sin^2\theta\cos\theta \cdot e^{\pm 2i\phi}$ |
| $Y_3^{\pm 3}$ | $\mp\sqrt{(35/32)}(1/\sqrt{2\pi})\sin^3\theta \cdot e^{\pm 3i\phi}$ |
| Y_4^0 | $\sqrt{(9/128)}(1/\sqrt{2\pi})(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$ |
| $Y_4^{\pm 1}$ | $\mp\sqrt{(45/32)}(1/\sqrt{2\pi})\sin\theta(7\cos^3\theta - 3\cos\theta) \cdot e^{\pm i\phi}$ |
| $Y_4^{\pm 2}$ | $\sqrt{(45/64)}(1/\sqrt{2\pi})\sin^2\theta(7\cos^2\theta - 1) \cdot e^{\pm 2i\phi}$ |
| $Y_4^{\pm 3}$ | $\mp\sqrt{(315/32)}(1/\sqrt{2\pi})\sin^3\theta\cos\theta \cdot e^{\pm 3i\phi}$ |
| $Y_4^{\pm 4}$ | $\sqrt{(315/256)}(1/\sqrt{2\pi})\sin^4\theta \cdot e^{\pm 4i\phi}$ |

Adapted from ref.[43].

Table 1.2

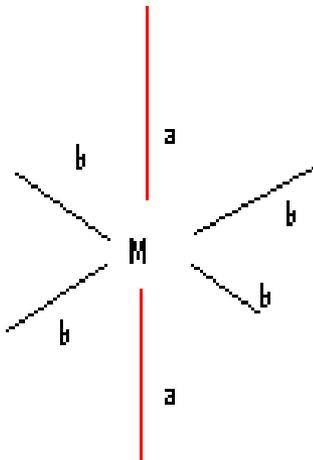
EXAMPLES OF SOME CRYSTAL FIELD HAMILTONIANS

| Type of Molecule | Crystal Field Hamiltonian |
|---------------------------------------|--|
| $V(\text{Oct})$ (four fold) | $\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(49/18)}(\text{Zer}^4/a^5)[Y_4^0 + \sqrt{(5/14)}(Y_4^4 + Y_4^{-4})]$ |
| $V(\text{Oct})$ (three fold) | $-\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(98/81)}(\text{Zer}^4/a^5)[Y_4^0 + \sqrt{(10/7)}(Y_4^3 + Y_4^{-3})]$ |
| $V(D_{4h})$ $t\text{-ML}_4Z_2$ | $2\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(49/72)}(\text{Zer}^4/a^5)[Y_4^0 + \sqrt{(5/14)}(Y_4^4 + Y_4^{-4})]$ $-2\sqrt{(2\pi)}[\sqrt{(2/5)}\text{Ze}((r^2/a^3) - (r^2/b^3))Y_2^0$ $-2\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(2/9)}\text{Ze}((r^4/a^5) - (r^4/b^5))Y_4^0]$ |
| $V(D_{4h})$ $sq \cdot \text{ML}_4$ | $2\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(1/8)}(\text{Zer}^4/a^5)[Y_4^0 + \sqrt{(35/18)}(Y_4^4 + Y_4^{-4})]$ $-2\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(2/5)}(\text{Zer}^2/a^3)Y_2^0$ |
| $V(D_{3d})$ ML_6 | $(12/5)\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(5/8)}(\text{Zer}^2/a^3)(3\cos^2\theta - 1)Y_2^0$ $+ (12/9)\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(9/128)}(\text{Zer}^4/a^5)(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)Y_4^0$ $+ \sqrt{(35/2)}\sqrt{(2\pi)}(\text{Zer}^4/a^5)(\sin^3\theta\cos\theta)(Y_4^3 - Y_4^{-3})$ |
| $V(T_d)$ ML_4 | $-(4/9)\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(49/18)}\text{Zer}^4/a^5[Y_4^0 + \sqrt{(5/14)}(Y_4^4 + Y_4^{-4})]$ |
| $V(D_{2d})$ ML_4 | $(8/5)\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(5/8)}(\text{Zer}^2/a^3)(3\cos^2\theta - 1)Y_2^0$ $+ (8/9)\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(9/128)}(\text{Zer}^4/a^5)(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)Y_4^0$ $- (8/9)\sqrt{(2\pi)}\sqrt{(315/256)}(\text{Zer}^4/a^5)(\sin^4\theta)(Y_4^4 + Y_4^{-4})$ |
| $V(D_{\infty h})$ | $\sqrt{(2\pi)}\text{Ze}[\sqrt{(8/5)}(r^2/b^3)Y_2^0 + \sqrt{(8/9)}(r^4/b^5)Y_4^0]$ |

Note the use of rationalised spherical harmonics, described on p.35, which eliminate the $\sqrt{(2\pi)}$ factor and make data manipulation somewhat easier.

Simetria e V

Sem entrar no detalhe da dedução de V temos na tabela ao lado o seu valor para cada grupo pontual de simetria onde o composto de um íon de metal de transição pertença há uma equação para definir V , desta forma fica claro que a simetria vai afetar o hamiltoniano do sistema e como veremos mais adiante a energia dos orbitais d . Y_i são harmônicos esféricos descritos anteriormente. Já os termos **a** e **b** representam as distâncias metal-ligante no eixo **z** (NC=6) ou nos eixos de ligação (NC=4) e no plano **xy** (NC=6, C_{4v} ou D_{4h}), respectivamente.



V e a Energia dos orbitais d

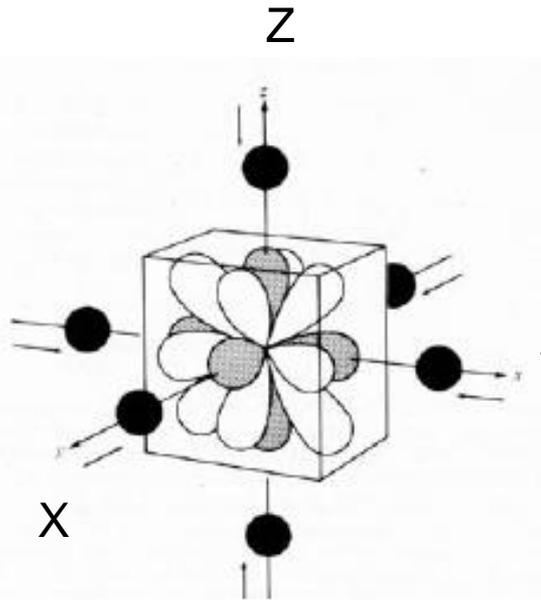
- Para saber como o termo de campo cristalino do Hamiltoniano perturba a energia dos orbitais d é necessário calcular:

$$\langle l, m_l^* | V | l, m_l \rangle$$

onde l é o número quântico secundário para os orbitais 3d ele vale 2 e m_l vale de 2 até -2.

Uma rápida consulta a Tabela de Caracteres do grupo pontual de interesse permite saber quais são as funções degeneradas, pois a representação destes aparece no canto direito da tabela, vejamos no próximo slide.

Caso Octaédrico



| O_h | E | $8C_3$ | $6C_2$ | $6C_4$ | $3C_2$ ($=C_4^2$) | i | $6S_4$ | $8S_6$ | $3\sigma_h$ | $6\sigma_d$ |
|----------|-----|--------|--------|--------|------------------------|-----|--------|--------|-------------|-------------|
| A_{1g} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| A_{2g} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| E_g | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | 2 | 0 | -1 | 2 | 0 |
| T_{1g} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | 3 | 1 | 0 | -1 | -1 |
| T_{2g} | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | 3 | -1 | 0 | -1 | 1 |
| A_{1u} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| A_{2u} | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| E_u | 2 | -1 | 0 | 0 | 2 | -2 | 0 | 1 | -2 | 0 |
| T_{1u} | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | -3 | -1 | 0 | 1 | 1 |
| T_{2u} | 3 | 0 | 1 | -1 | -1 | -3 | 1 | 0 | 1 | -1 |

$x^2 + y^2 + z^2 \rightarrow S$

$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2) \rightarrow d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$

$(xz, yz, xy) \rightarrow d_{xz}, d_{yz}, d_{xy}$

(R_x, R_y, R_z)

(x, y, z)

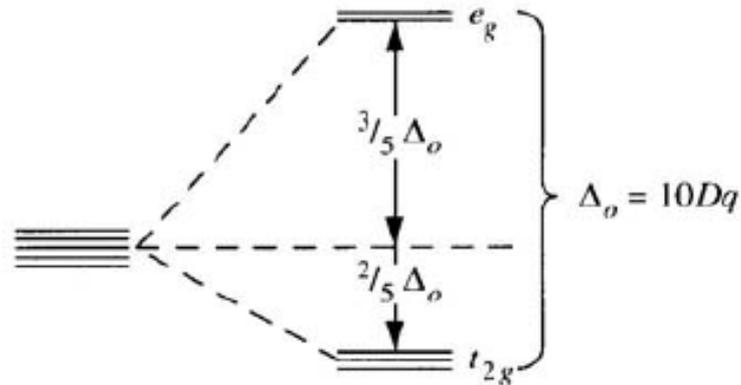
Orbitais p

Podemos ver na tabela de caracteres acima que os orbitais d são desdobrados em dois grupos de orbitais d, os $e_g(d_{z^2}; d_{x^2-y^2})$ e os $t_{2g}(d_{xz}; d_{xy}; d_{yz})$

No próximo diapositivo temos a representação dos orbitais d em campo octaédrico num diagrama de energia seguindo os resultados obtidos pela TCC.

Desdobramento do Campo Cristalino

Caso Octaédrico



A energia é aumentada em $6Dq$ para o nível e_g e sofre um decréscimo de $4Dq$ para o nível t_{2g} . Onde Dq é definido como:

$$D_q = (1/6) Z e^2 \left(\frac{r^{-4}}{a^{-5}} \right)$$

e

$$\Delta = 10 Dq$$

Onde Z é a carga do ligante, r é o raio médio do orbital d e a é igual a distância de ligação entre o metal e o ligante

Força do Ligante

- C.K.Jørgensen introduziu parâmetros aditivos que permitem estimar o valor de $10Dq$ (Δ) conforme o metal e o ligante, conforme a Tabela abaixo.

$$\Delta = f \times g$$

| Ligand | <i>f</i> factor | Metal ion | <i>g</i> factor ^b |
|---|-----------------|----------------|------------------------------|
| Br⁻ | 0.72 | Mn(II) | 8.0 |
| SCN⁻ | 0.73 | Ni(II) | 8.7 |
| Cl⁻ | 0.78 | Co(II) | 9 |
| N₃⁻ | 0.83 | V(II) | 12.0 |
| F⁻ | 0.9 | Fe(III) | 14.0 |
| ox = C₂O₄²⁻ | 0.99 | Cr(III) | 17.4 |
| H₂O | 1.00 | Co(III) | 18.2 |
| NCS⁻ | 1.02 | Ru(II) | 20 |
| gly⁻ = NH₂CH₂CO₂⁻ | 1.18 | Mn(IV) | 23 |
| py = C₅H₅N | 1.23 | Mo(III) | 24.6 |
| NH₃ | 1.25 | Rh(III) | 27.0 |
| en = NH₂CH₂CH₂NH₂ | 1.28 | Tc(IV) | 30 |
| bpy = 2,2'-bipyridine | 1.33 | Ir(III) | 32 |
| CN⁻ | 1.7 | Pt(IV) | 36 |

^a Jørgensen, C. K. *Modern Aspects of Ligand Field Theory*; Elsevier: New York, 1971; Chapter 26.

^b In units of kK (= 1000 cm⁻¹). Ligating atoms are shown in boldface type.

$$1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1} \text{ equivalente a } 1,2399 \times 10^{-1} \text{ eV} = 1,1963 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$$

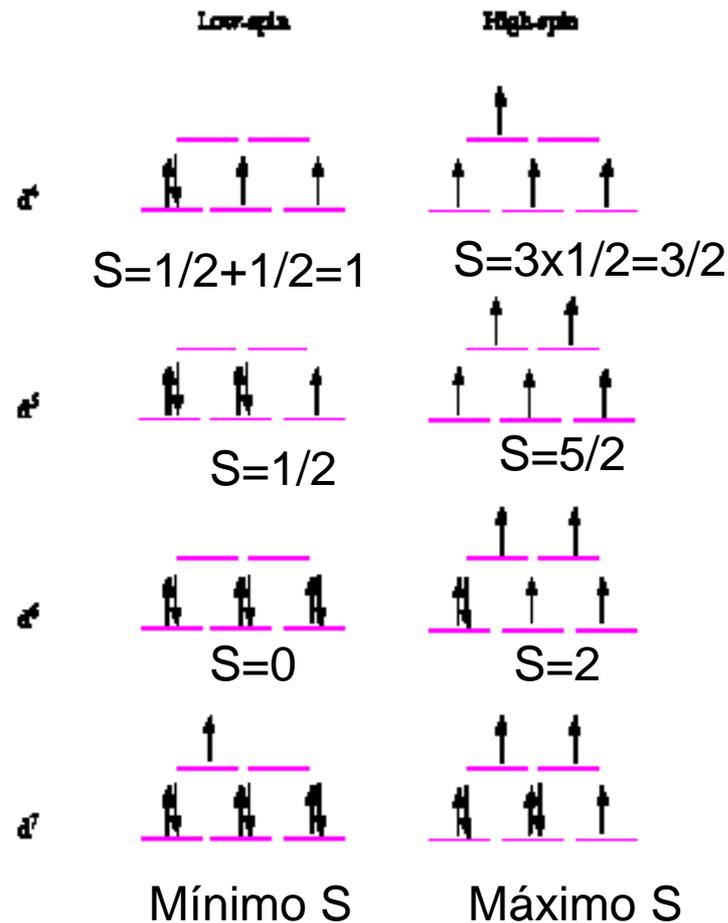
Série Espectroquímica

- Ordena os ligantes em ordem crescente de $10Dq$ observado nos seus compostos de coordenação. (Obs.: O $10Dq$ é medido espectroscopicamente)
- $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O < NCS^- < CH_3CN < \text{piridina} < NH_3 < \text{etilenodiamina} < 2,2'\text{-bipiridina} < 1,10\text{-fenantrolina} < NO^{2-} < \text{trifenilfosfina (PPh}_3) < CN^- \approx CO$

Obs.: Ligantes neutros produzem desdobramentos maiores ou iguais a carregados!!!

Spin alto vs Spin Baixo

Em sistemas com mais de 4 elétrons d podemos ter dois tipos de configurações; na primeira os elétrons são arranjados nos **orbitais d** maximizando o número quântico de spin total (S), o oposto é observado na segunda. Nas duas obedecemos o Princípio de Exclusão de Pauli.



O que faz um sistema escolher alto spin ou baixo spin?

- A resposta para esta pergunta está na equação:

$$D_q = \frac{1}{6} Z e^2 \left(\frac{\bar{r}^4}{\bar{a}^5} \right)$$

- E na energia de emparelhamento (Π).

$\Pi \otimes$ número de elétrons = P_T

$10D_q < P_T \quad \therefore$ configuração spin alto

$10D_q > P_T \quad \therefore$ configuração spin baixo

$10D_q \approx P_T \quad \therefore$ configuração depende da Temperatura

spin alto a alta temperatura e baixo spin a baixa temperatura

Energias de Emparelhamento

- A Tabela ao lado nos dá alguns valores de energia de emparelhamento (P_T) obtidas para algumas configurações de íons de metal de transição da primeira série de transição em kJ mol^{-1} (cm^{-1}).
- Dos dados tabela de faores g de Jörgensen podemos inferir que os íons da segunda e terceira série de metais de transição nunca apresentarão configuração de spin alto!! Isto é justificado se olharmos para a equação de D_q e lembrarmos que r nestes casos é bem maior.

| | Ion | P_{coul} | P_{ex} | P_T |
|-------|------------------|-------------------|-----------------|----------------|
| d^4 | Cr^{2+} | 71.2 (5950) | 173.1 (14,475) | 244.3 (20,425) |
| | Mn^{3+} | 87.9 (7350) | 213.7 (17,865) | 301.6 (25,215) |
| d^5 | Cr^+ | 67.3 (5625) | 144.3 (12,062) | 211.6 (17,687) |
| | Mn^{2+} | 91.0 (7610) | 194.0 (16,215) | 285.0 (23,825) |
| | Fe^{3+} | 120.2 (10,050) | 237.1 (19,825) | 357.4 (29,875) |
| d^6 | Mn^+ | 73.5 (6145) | 100.6 (8418) | 174.2 (14,563) |
| | Fe^{2+} | 89.2 (7460) | 139.8 (11,690) | 229.1 (19,150) |
| | Co^{3+} | 113.0 (9450) | 169.6 (14,175) | 282.6 (23,625) |
| d^7 | Fe^+ | 87.9 (7350) | 123.6 (10,330) | 211.5 (17,680) |
| | Co^{2+} | 100 (8400) | 150 (12,400) | 250 (20,800) |

^a Pairing energies in kJ mol^{-1} (and cm^{-1}) calculated from formulas and data given by Orgel, L. E. *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1819, and Griffith, J. S. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 2, 1, 229. The values pertain to the free ion and may be expected to be from 15% to 30% smaller for the complexed ion as a result of the nephelauxetic effect. P_{coul} , P_{ex} , and P_T refer to the coulombic, exchange, and total energy opposing pairing of electrons.

Energia de Estabilização de Campo Cristalino (CFSE)

- A contribuição do Campo Cristalino para a estabilização relativa de uma determinada configuração ou valência pode ser **estimada** a partir da comparação das respectivas energias de estabilização do campo cristalino CFSE ou Δ_H .

$$\Delta_H = 10Dq[0,4n(t_{2g}) - 0,6n(e_g)]$$

| d^n | Weak field | | | Strong field | | |
|----------|------------------|--------------------|---------------|------------------|--------------------|---------------|
| | Configuration | Unpaired electrons | CFSE | Configuration | Unpaired electrons | CFSE |
| d^1 | t_{2g}^1 | 1 | $0.4\Delta_o$ | t_{2g}^1 | 1 | $0.4\Delta_o$ |
| d^2 | t_{2g}^2 | 2 | $0.8\Delta_o$ | t_{2g}^2 | 2 | $0.8\Delta_o$ |
| d^3 | t_{2g}^3 | 3 | $1.2\Delta_o$ | t_{2g}^3 | 3 | $1.2\Delta_o$ |
| d^4 | $t_{2g}^3 e_g^1$ | 4 | $0.6\Delta_o$ | t_{2g}^4 | 2 | $1.6\Delta_o$ |
| d^5 | $t_{2g}^3 e_g^2$ | 5 | $0.0\Delta_o$ | t_{2g}^5 | 1 | $2.0\Delta_o$ |
| d^6 | $t_{2g}^4 e_g^2$ | 4 | $0.4\Delta_o$ | t_{2g}^6 | 0 | $2.4\Delta_o$ |
| d^7 | $t_{2g}^5 e_g^2$ | 3 | $0.8\Delta_o$ | $t_{2g}^6 e_g^1$ | 1 | $1.8\Delta_o$ |
| d^8 | $t_{2g}^6 e_g^2$ | 2 | $1.2\Delta_o$ | $t_{2g}^6 e_g^2$ | 2 | $1.2\Delta_o$ |
| d^9 | $t_{2g}^6 e_g^3$ | 1 | $0.6\Delta_o$ | $t_{2g}^6 e_g^3$ | 1 | $0.6\Delta_o$ |
| d^{10} | $t_{2g}^6 e_g^4$ | 0 | $0.0\Delta_o$ | $t_{2g}^6 e_g^4$ | 0 | $0.0\Delta_o$ |

^a This table is somewhat simplified because pairing energies and electron-electron effects have been neglected.

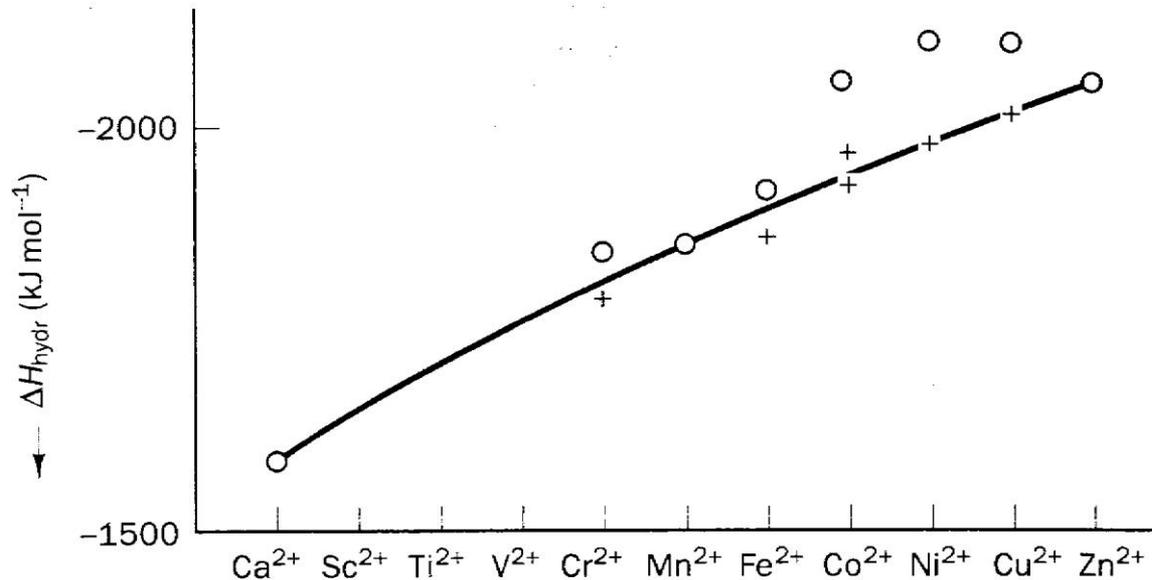
Termodinâmica e Energia de Estabilização de Campo Cristalino

- A CSFE é um dos termos que contribuem para a estabilidade termodinâmica ($\Delta G_{\text{reação}}$; K ou β) dos compostos de metais de transição do tipo de Werner, entretanto, cuidado deve ser tomado em generalizações pois fatores como poder polarizante (P) do íon metálico, carga do ligante, efeitos estéricos e a variação de entropia da reação ($\Delta S_{\text{reação}}$) podem contribuir mais para as energias livres de complexação e as constantes de estabilidade globais.

$$P = \frac{Z}{r_{\text{iônico}}^2}$$

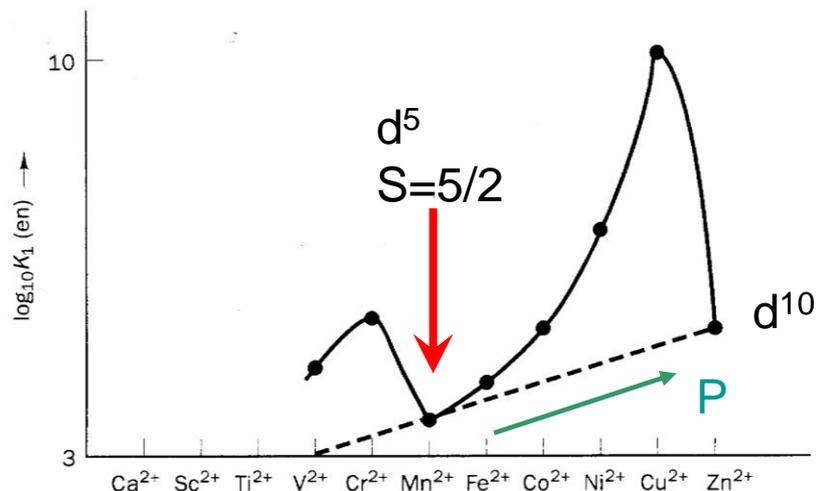
- Alguns casos onde é possível compreender variações de constantes termodinâmicas usando-se a energia de estabilização de campo cristalino são dados nos diapositivos a seguir.

Entalpia de Hidratação de Haletos de íons de metais da Primeira Série de Transição



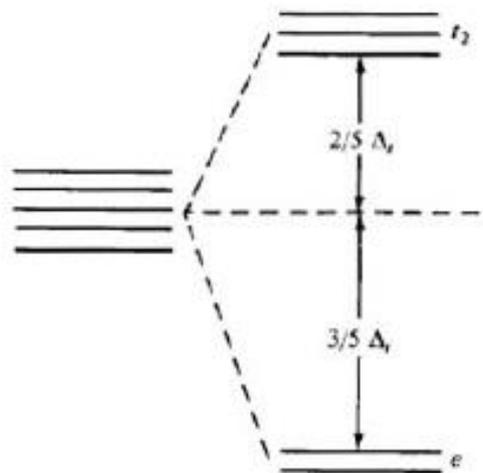
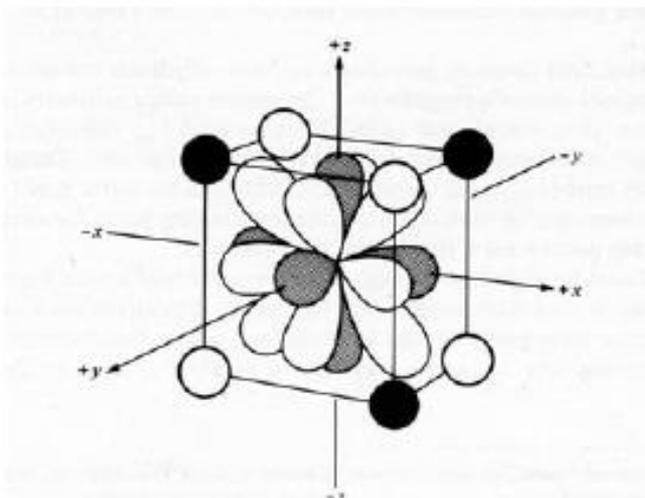
- Na figura os círculos abertos representam os dados experimentais e a linha cheia seria o comportamento esperado racionalizando a tendência em função do poder polarizante dos íons. É fácil observar que apenas o poder polarizante não é suficiente para explicar, apesar dele ser o parâmetro que dá a tendência genérica. Devemos lembrar que a água é um ligante de pequeno valor de **constante f** de Jørgensen ($f_{\text{água}}=1,00$ contra 1,25 para a amônia) o que o classifica como ligante de campo fraco e portanto todos os íons de metais de transição acima assumem uma configuração spin alto. A entalpia de hidratação assume seu valor mínimo, para a primeira série de transição, no Mn(II) ou seja com configura d^5 ($S=5/2$). Ora, esta é justamente a configuração de menor valor de CSFE o que explica o mínimo neste íon.

Constantes de Estabilidad Quelatos



$$K_1 = \frac{\{[M(H_2O)_4en]\}}{\{[M(H_2O)_6]\}\{en\}}$$

Desdobramento no caso Tetraédrico



| T_d | E | $8C_3$ | $3C_2$ | $6S_4$ | $6\sigma_d$ | | |
|-------|-----|--------|--------|--------|-------------|-------------------|---------------------------------|
| A_1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | $x^2 + y^2 + z^2$ |
| A_2 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 | | $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ |
| E | 2 | -1 | 2 | 0 | 0 | | |
| T_1 | 3 | 0 | -1 | 1 | -1 | (R_x, R_y, R_z) | |
| T_2 | 3 | 0 | -1 | -1 | 1 | (x, y, z) | (xy, xz, yz) |

Desta forma a energia dos orbitais t_2 ($\epsilon(T_2)$) e e ($\epsilon(E)$) é dada por:

$$\epsilon(T_2) = E_0^T + 2/5 \Delta_T \quad (6)$$

$$\epsilon(E) = E_0^T - 3/5 \Delta_T \quad (7)$$

$$\Delta_T = -\frac{4}{9} \Delta$$

Onde E_0^T é a energia média de repulsão entre os ligantes e os elétrons do átomo central.

Preferência por Geometria Octaédrica ou Tetraédrica

- Na Tabela abaixo são mostrados os valores de CFSE para geometrias octaédricas (terceira coluna) ou tetraédricas (quarta coluna) para cada configuração eletrônica (segunda coluna) e a estabilização energética pela escolha da geometria octaédrica em detrimento da tetraédrica.

| d electron configuration | Tetrahedral field configuration | Crystal field stabilization energies | | (Octahedral) site preference energies |
|--------------------------|--|---|-----------------------|---------------------------------------|
| | | Tetrahedral field | Octahedral field | |
| d ⁰ | | 0 | 0 | 0 |
| d ¹ | e ¹ | $-3/5 \Delta_{tet} = -4/15 \Delta_{oct}$ | $-6/15 \Delta_{oct}$ | $2/15 \Delta_{oct}$ |
| d ² | e ² | $-6/5 \Delta_{tet} = -8/15 \Delta_{oct}$ | $-12/15 \Delta_{oct}$ | $4/15 \Delta_{oct}$ |
| d ³ | e ² t ₂ ¹ | $-4/5 \Delta_{tet} = -16/15 \Delta_{oct}$ | $-54/45 \Delta_{oct}$ | $38/45 \Delta_{oct}$ |
| d ⁴ | e ² t ₂ ² | $-2/5 \Delta_{tet} = -8/45 \Delta_{oct}$ | $-27/45 \Delta_{oct}$ | $19/45 \Delta_{oct}$ |
| d ⁵ | e ² t ₂ ³ | 0 | 0 | 0 |
| d ⁶ | e ³ t ₂ ³ | $-3/5 \Delta_{tet} = -4/15 \Delta_{oct}$ | $-6/15 \Delta_{oct}$ | $2/15 \Delta_{oct}$ |
| d ⁷ | e ⁴ t ₂ ³ | $-6/5 \Delta_{tet} = -8/15 \Delta_{oct}$ | $-12/15 \Delta_{oct}$ | $4/15 \Delta_{oct}$ |
| d ⁸ | e ⁴ t ₂ ⁴ | $-4/5 \Delta_{tet} = -16/45 \Delta_{oct}$ | $-54/45 \Delta_{oct}$ | $38/45 \Delta_{oct}$ |
| d ⁹ | e ⁴ t ₂ ⁵ | $-2/5 \Delta_{tet} = -8/45 \Delta_{oct}$ | $-27/45 \Delta_{oct}$ | $19/45 \Delta_{oct}$ |
| d ¹⁰ | e ⁴ t ₂ ⁶ | 0 | 0 | 0 |



Desta tabela é fácil entender porque compostos tetraédricos de Co(II), d⁷ são mais abundantes que os de Ni(II), d⁸, afinal o ganho de estabilidade é bem maior para o d⁸ que para o d⁷, 4/15 vs 38/45 de 10D_q(Δ).

Estados Eletrônicos de Energia

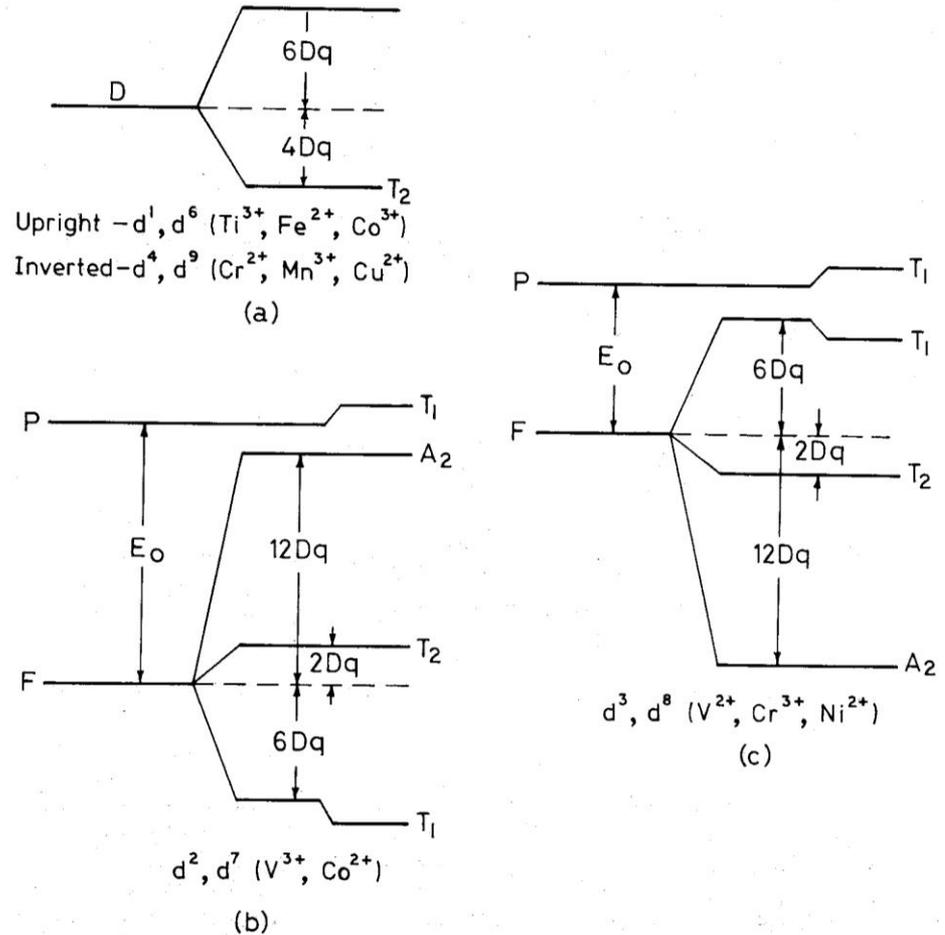
- Cada configuração eletrônica de uma molécula resulta num estado de energia com uma função-de-onda (ψ) e energia (E) associada e recebe um símbolo chamado de símbolo termo de acordo com o grupo pontual ao qual a molécula pertence. Assim temos na Tabela ao lado os símbolos-termo das configurações dos metais de transição.

Table 7.5 Terms arising from $t_{2g}^m e_g^n$ configurations

| Number of d electrons | Configuration | Terms arising |
|-----------------------|------------------|--|
| 1, 9 | $t_{2g}^5 e_g^4$ | ${}^2T_{1g}$ |
| | $e_g^6 e_g^3$ | 2E_g |
| 2, 8 | $t_{2g}^4 e_g^4$ | ${}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{2g}$ |
| | $t_{2g}^5 e_g^3$ | ${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$ |
| | $e_g^2 e_g^2$ | ${}^3A_{2g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g$ |
| 3, 7 | $t_{2g}^3 e_g^4$ | ${}^4A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$ |
| | $t_{2g}^4 e_g^3$ | ${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$ |
| | $t_{2g}^5 e_g^2$ | ${}^4T_{1g}, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$ |
| | $e_g^3 e_g^2$ | 2E_g |
| 4, 6 | $t_{2g}^4 e_g^4$ | ${}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1E_g, {}^1T_{1g}$ |
| | $t_{2g}^3 e_g^3$ | ${}^5E_g, {}^3A_{1g}, {}^3A_{2g}, {}^3E_g, {}^3T_{2g}, {}^3T_{1g}, {}^1A_{1g}, {}^1A_{2g}, {}^1E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$ |
| | $t_{2g}^2 e_g^2$ | ${}^5T_{2g}, {}^3A_{2g}, {}^3E_g, {}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^1A_{2g}, {}^3E_g, {}^1T_{1g}, {}^3T_{2g}$ |
| | $t_{2g}^2 e_g^3$ | ${}^3T_{1g}, {}^3T_{2g}, {}^1T_{1g}, {}^1T_{2g}$ |
| 5 | $e_g^4 e_g^2$ | ${}^1A_{1g}$ |
| | $t_{2g}^5 e_g^4$ | ${}^2T_{2g}$ |
| | $t_{2g}^4 e_g^3$ | ${}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^2E_g, {}^2T_{1g}, {}^2T_{2g}$ |
| | $t_{2g}^3 e_g^2$ | ${}^6A_{1g}, {}^4A_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^4E_g, {}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}, {}^2A_{1g}, {}^2A_{2g}, {}^3E_g, {}^4T_{1g}, {}^4T_{2g}$ |

Estados de Energia

Diferença de Energia entre Eles e D_q



Teorema de Jahn-Teller

- “Qualquer molécula que pertença a um grupo pontual não-linear (outros que não $D_{\infty h}$ ou $C_{\infty v}$) e que esteja num estado eletrônico degenerado (T_{2g} para um íon d^1 e E_g para um íon d^9 , por exemplo) irá sofrer distorções para remover esta degenerescência”.

O Teorema não especifica que deve haver uma grande distorção, então, podemos observar casos onde esta distorção é mínima e somente será detectada por técnicas ultra-sensíveis ou quando o composto perde graus de liberdade, ou seja, está aprisionado numa rede sólida.

Distorção Tetragonal

Parâmetros de Campo Cristalino

- Os termos usados para medir o desdobramento do campo cristalino em simetria tetragonal são:

$$D_s = \left(\frac{2}{7}\right) Ze^2 \left[\frac{\bar{r}^2}{a^5} - \frac{\bar{r}^2}{b^3} \right] \quad (5)$$

$$D_t = \left(\frac{2}{21}\right) Ze^2 \left[\frac{\bar{r}^4}{a^5} - \frac{\bar{r}^4}{b^5} \right] = \left(\frac{4}{7}\right) [D_q(Eq) - D_q(Ax)] \quad (6)$$

onde $D_q(Eq)$ é o desdobramento do campo cristalino no plano equatorial, $D_q(Ax)$ é o desdobramento do campo cristalino no eixo axial e a é a distância de ligação no plano equatorial. Na figura 6 é mostrado o desdobramento dos orbitais d em simetria D_{4h} e C_{4v} .

Distorção Tetragonal

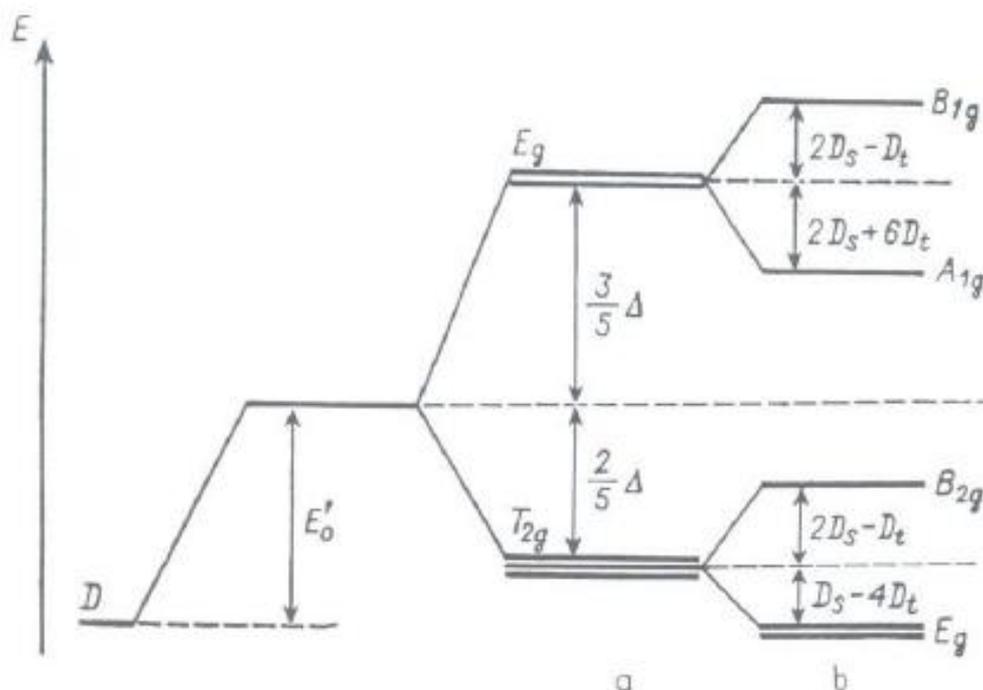
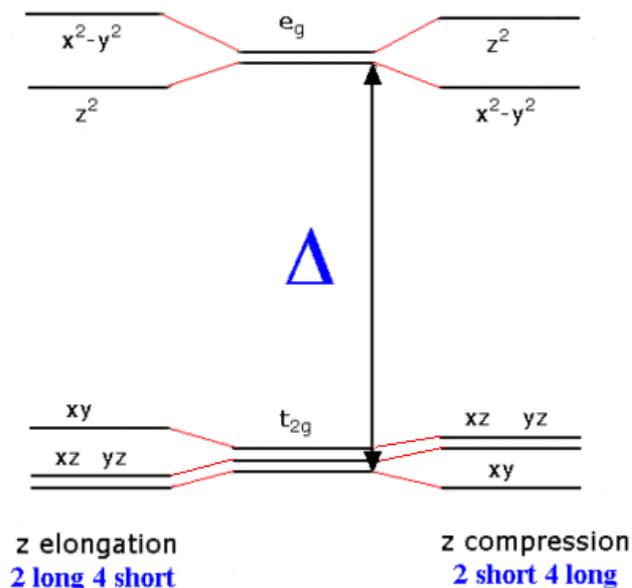


Diagrama mostrando os termos D_s e D_t característicos de um sistema com distorção tetragonal. Olhando este diagrama fica evidente porque configurações do tipo d^1, d^2, d^3, d^4 e d^7, d^8 e d^9 tendem a sofrer o Efeito Jahn-Teller e portanto formam compostos de número de coordenação seis que dificilmente são de simetria O_h .

Efeito Jahn-Teller

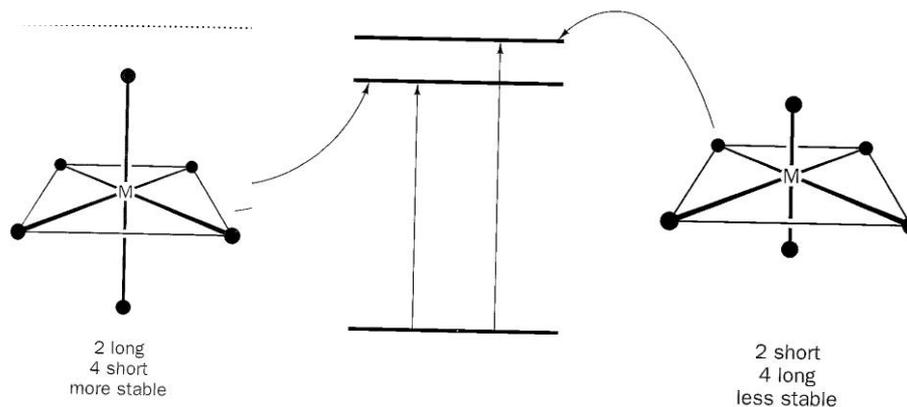
Encurtar no plano xy vs Alongar no Eixo z



z elongation
2 long 4 short

z compression
2 short 4 long

A distorção ao longo do eixo axial (z), no sentido de encurtá-lo, gera um estado energético mais estável e portanto é preferencial.



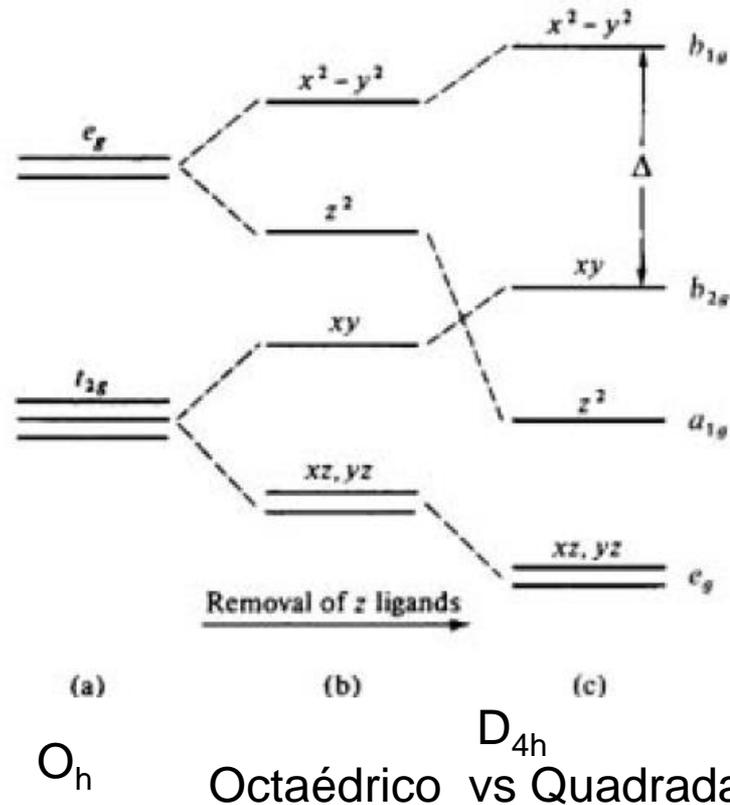
Exemplos de Compostos Distorcidos

| | |
|---|---|
| CuBr_2 | 4 Br a 240pm 2 Br a 318pm |
| <u>CuCl_2</u> | 4 Cl a 230pm 2 Cl a 295pm |
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 O a 193pm 2 Cl a 228pm 2 Cl a 295pm |
| CsCuCl_3 | 4 Cl a 230pm 2 Cl a 265pm |
| CuF_2 | 4 F a 193pm 2 F a 227pm |
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)]$ | 4 N a 205pm 1 O a 259pm 1 O a 337pm |
| K_2CuF_4 | 4 F a 191pm 2 F a 237pm |
| <u>KCuAlF_6</u> | 2 F a 188pm 4 F a 220pm (z mais curto) |
| CrF_2 | 4 F a 200pm 2 F a 243pm |
| KCrF_3 | 4 F a 214pm 2 F a 200pm |
| MnF_3 | 2 F a 209pm 2 F a 191pm 2 F a 179pm |

Outras Simetrias

Distorção Tetragonal

- Abaixo mostramos a remoção da degenerescência sucessiva dos orbitais d ao passarmos do íon em geometria octaédrica e simetria O_h , geometria octaédrica e simetria D_{4h} e geometria quadrada e simetria D_{4h} .

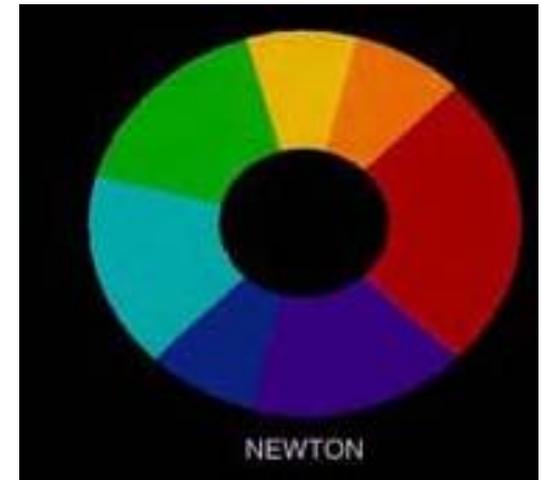


Olhando o diagrama de Orbitais ao lado, e comparando o esquema **c** com o **a**, podemos entender porque a **Pt(II)** e o **Pd(II)** apresentam compostos de **NC=4** e **geometria quadrada**.

Cor e Configurações Eletrônicas

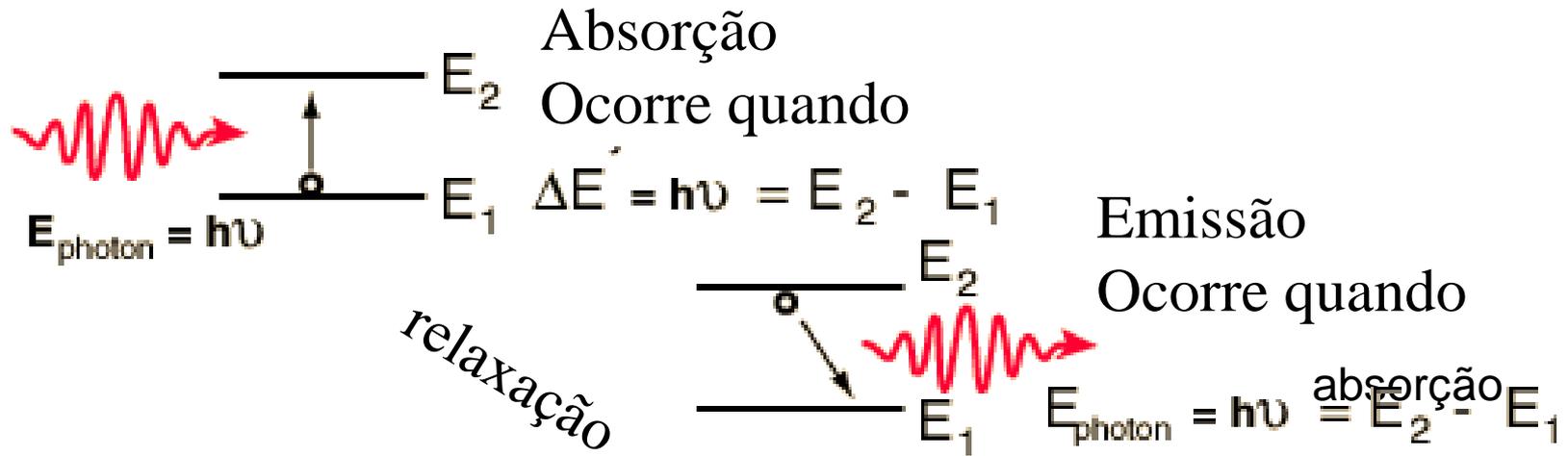
Um dos fenômenos que podem resultar no aparecimento de cor em um composto é a absorção de parte do espectro eletromagnético na região visível. Se há uma única região de absorção então observamos a cor complementar à cor absorvida segundo a tabela abaixo:

| λ (nm) | Cor absorvida | Cor complementar (observada) |
|----------------|-----------------|------------------------------|
| 380 – 435 | violeta | verde amarelado |
| 435 – 480 | azul | amarelo |
| 480 – 490 | azul esverdeado | alaranjado |
| 490 – 500 | verde azulado | vermelho |
| 500 – 560 | verde | púrpura |
| 560 – 580 | verde amarelado | violeta |
| 580 – 595 | amarelo | azul |
| 595 – 650 | alaranjado | azul esverdeado |
| 650 – 780 | vermelho | verde azulado |



Disco de Newton

Absorção de Luz e Espectro Eletrônico



E_1 representa a energia de um estado eletrônico fundamental

E_2 representa a energia de um estado eletrônico excitado

Espectro Eletrônico e Cor

Modo Reflexão

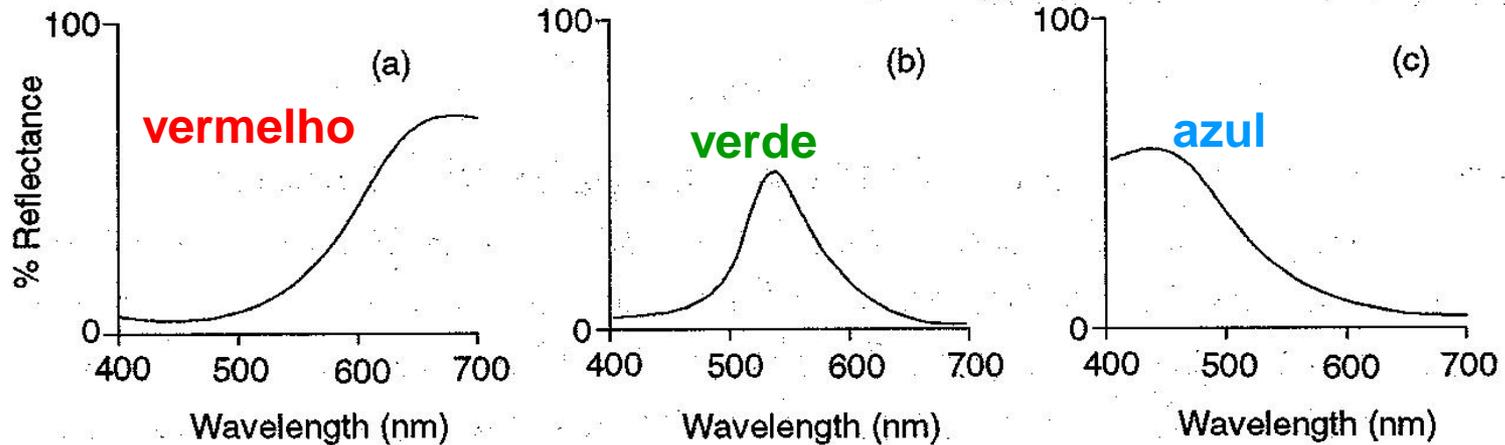
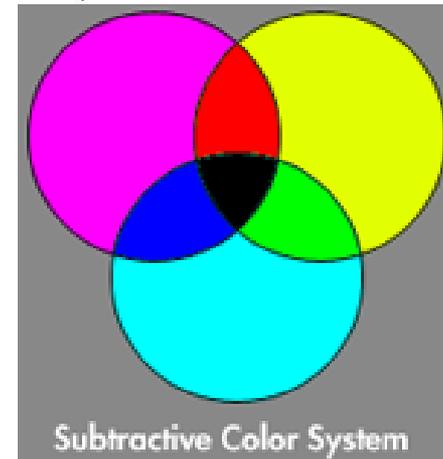


Figure 2.4 Visible reflectance spectra of (a) red, (b) green and (c) blue surfaces.

Se mais de uma cor é refletida pelo material então usamos o Sistema de Cores Subtrativas ao lado.



Exemplo de Interpretação de Espectro Eletrônico

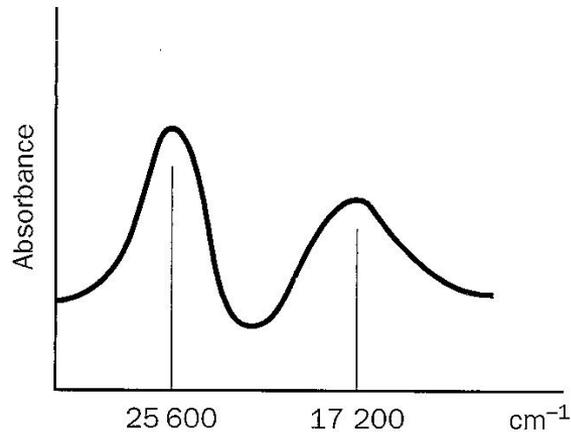


Fig. 8.1 The d-d spectrum of the $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ cation (d^2).

Da Teoria do Campo Cristalino é possível obter as seguintes equações de energia para os estados de interesse:

| Transition | Energy |
|--|---|
| ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ | $\frac{1}{2}[\Delta - 15B + (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}]$ |
| ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ | $(225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}$ |

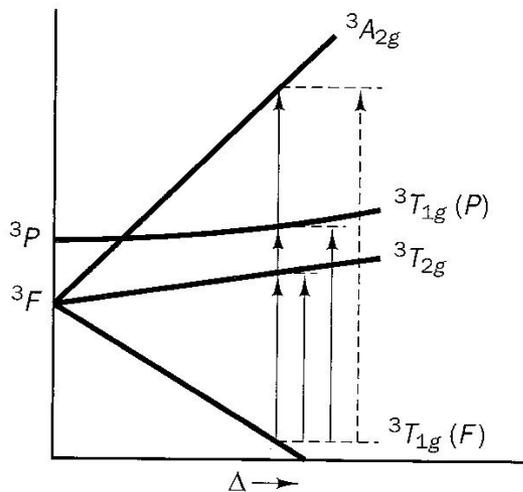


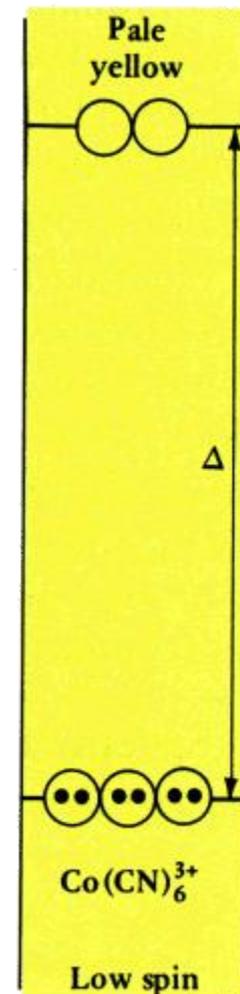
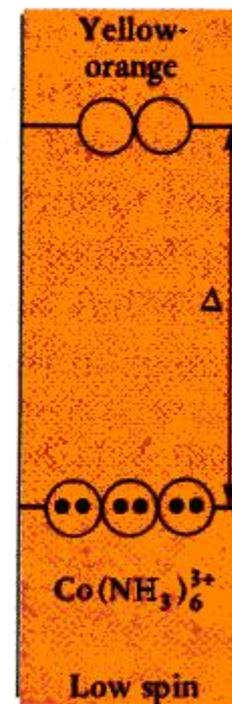
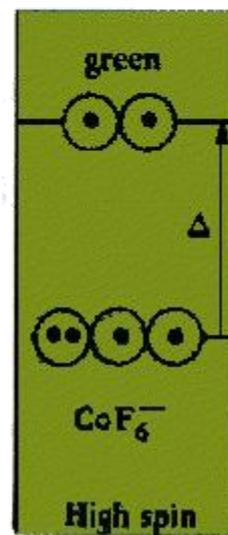
Fig. 8.2 The part of the d^2 Tanabe–Sugano diagram needed for the interpretation of the spectrum in Fig. 8.1.

B é o parâmetro de Racah de repulsão inter-eletônica.

TCC permite identificar as transições e estimar os valores de energia de transição eletrônica e portanto projetar a cor.

$10D_q$ e Cor de Complexos

| Co^{3+} complex | Wavelength of light absorbed (nm) | Color of light absorbed | Color seen |
|---|-----------------------------------|-------------------------|--|
| $[\text{CoF}_6]^{3-}$ | 700 | red | green |
| $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ | 600 | orange | blue |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ | 535 | yellow | violet |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ | 500 | blue-green | red |
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ | 475 | blue | yellow-orange |
| $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ | 310 | ultraviolet | tail of absorption band in visible gives pale yellow |



Transições Eletrônicas Influência da Simetria

O_h vs T_d

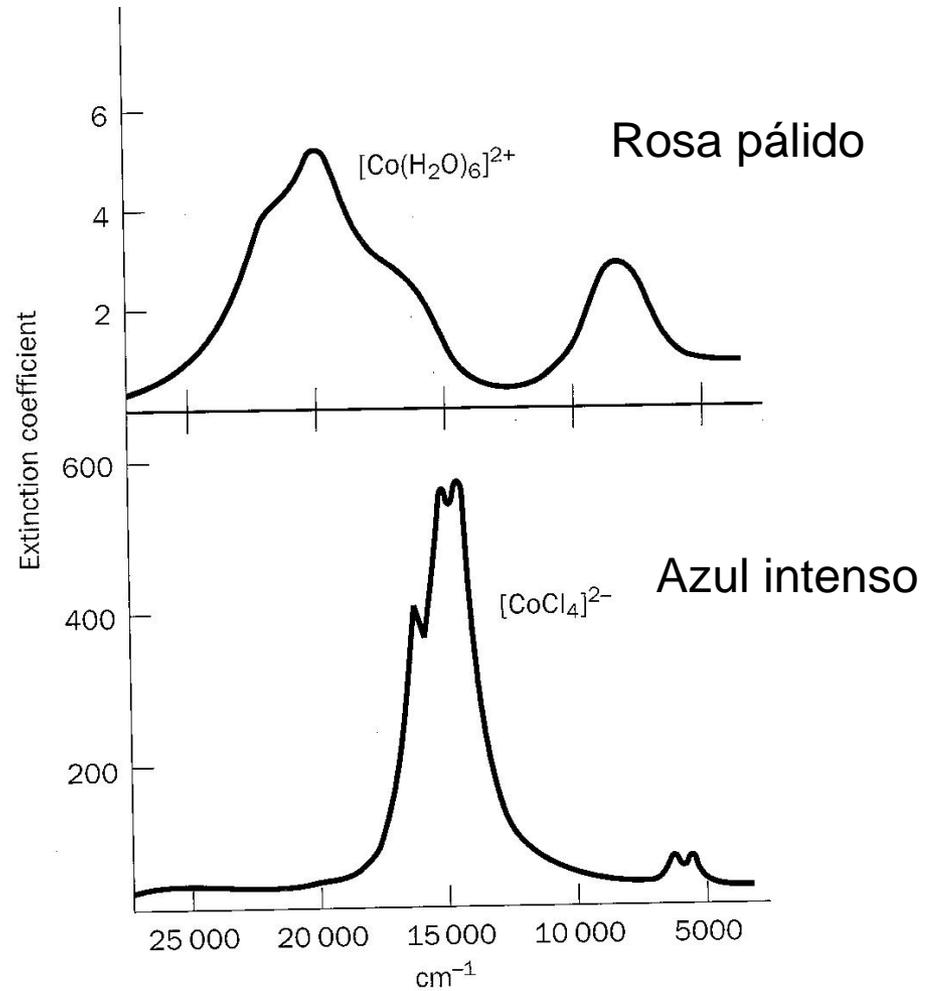


Fig. 8.17 The spectra of the d^7 species $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (which is weak field) and $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. The latter is two orders of magnitude more intense.

Exemplo da Vida Real

Vidros Coloridos



Variando o teor de metais alcalinos nos vidros alcalinos contendo óxido de cobalto como pigmento pode-se variar o ambiente de coordenação.

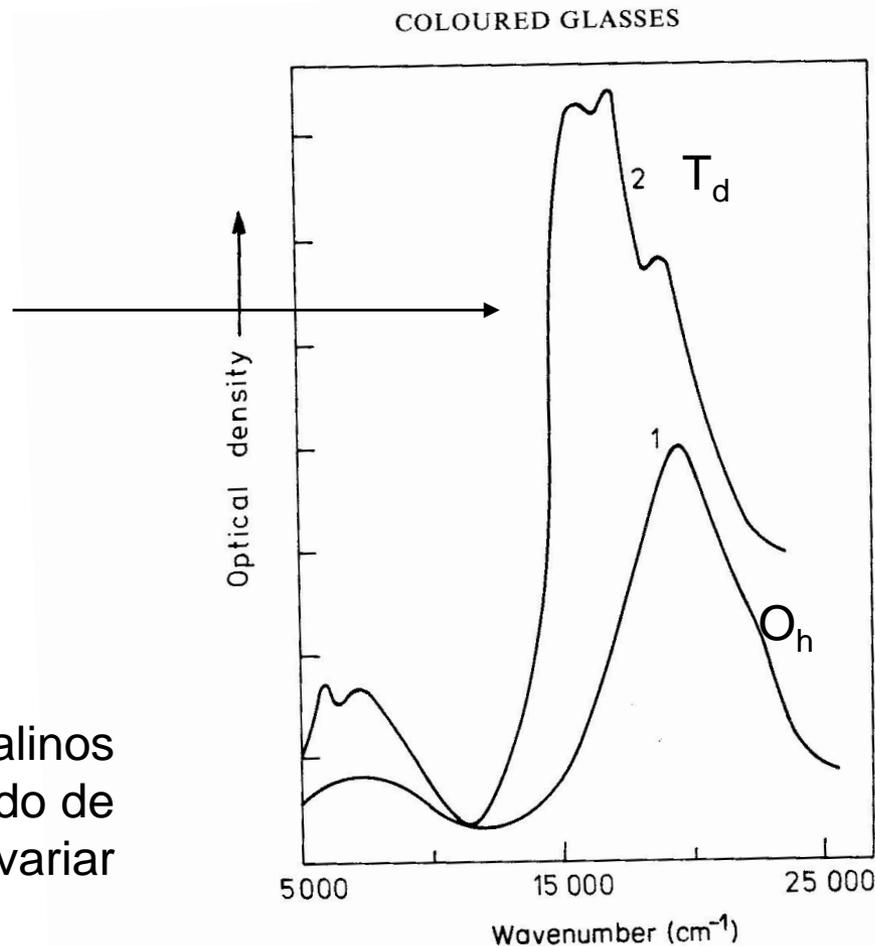


Fig. 7.18 Optical absorption spectra of cobalt(II) in binary sodium-borate glasses.
(1) 10 mol% Na_2O (2) 30 mol% Na_2O .

Ligação Iônica ou Covalente?

- Por quê ligantes de mesma carga ou mesmo valor de dipolo elétrico apresentam $10D_q$ diferentes?
- Por quê o parâmetro de Racah (B) medido experimentalmente é diferente para cada ligante para um mesmo íon metálico se ele reflete a repulsão inter-eletrônica dos elétrons nos orbitais d?

Opinião de Van Vleck

“Already in 1935 Van Vleck had pointed out that it is the "covalent bonding" which is the determining factor for a calculation of $10 Dq$. However, this fact was very slow in gaining acceptance, especially among solid state physicists and inorganic chemists. Of course, one can simulate the values of molecular quantities by means of a point charge potential. For instance, such a potential correctly predicts the change of sign in $10 Dq$ in going from an octahedral to a tetrahedral complex³. Nevertheless, a point charge potential can only mimic an infinitely more complex situation.” (http://www.quantum-chemistry-history.com/Ball_Dat/QMInCom3.htm)

Van Vleck, J. H., ***Phys. Rev.***, **41**, 208 (1932).

Parâmetros de Racah

- B repulsão intereletrônica

Table 8.1 Free-ion values of the electron repulsion parameter B for first row transition metal elements with d^n configurations, measured in cm^{-1} . A blank indicates that the value is not known; a dash indicates that the configuration has either one or no electrons outside a closed shell

| Metal atom charge | Metal atom | | | | | | | |
|-------------------|------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu |
| 0 | 560 | 579 | 790 | 720 | 805 | 789 | 1025 | – |
| +1 | 681 | 660 | 710 | 872 | 870 | 879 | 1038 | 1218 |
| +2 | 719 | 765 | 830 | 960 | 1059 | 1117 | 1082 | 1239 |
| +3 | – | 860 | 1030 | 1140 | | | | |
| +4 | – | – | 1040 | | 1144 | | | |

Racah, Giulio (1942). "Theory of Complex Spectra II". *Physical Review* **62**: 438

Hans-Herbert Schmidtke, The Variation of Slater-Condon Parameters F_k and Racah Parameters B and C with Chemical Bonding in Transition Group Complexes In [Optical Spectra and Chemical Bonding in Inorganic Compounds](#). Série [Structure & Bonding](#), Springer Berlin / Heidelberg ,2003, págs. 19-35.

A. E. Underhill e D. E. Billing, Calculations of the Racah Parameter B for Nickel (II) and Cobalt (II) Compounds, *Nature* 1966, 210, 834 – 835.

Calculando o Parâmetro B de Racah Íon d^2 , O_h

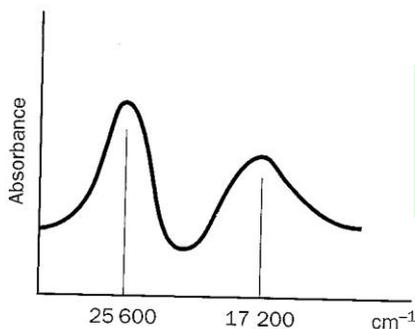
S.F.A. Kettle, *Physical Inorganic Chemistry*, 1996, págs. 157-163.

- O valor de B para o V(III) pode ser obtido da espectroscopia de emissão atômica da energia para a transição ${}^3P \leftarrow {}^3F$.

$$E({}^3P \leftarrow {}^3F) = 15B$$

Este é o valor de B no íon isolado.

Para obtermos o valor de B em um composto de coordenação é necessário fazer alguma ginástica algébrica com as energias dos estados envolvidos nas transições observadas nos espectro eletrônico dos compostos.



Atribuição usando
Digrama de Tanabe-Sugano
Íon d^2

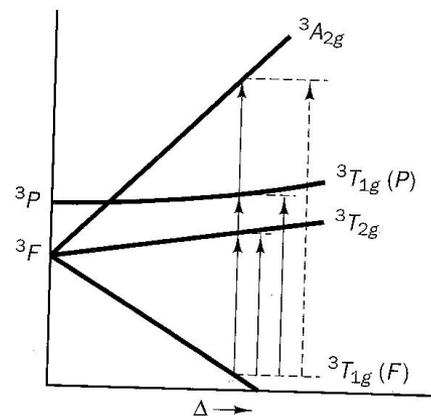


Fig. 8.1 The d-d spectrum of the $[V(H_2O)_6]^{3+}$ cation (d^2).

Fig. 8.2 The part of the d^2 Tanabe-Sugano diagram needed for the interpretation of the spectrum in Fig. 8.1.

Energias dos Termos Derivadas
pela TCC

| Term | Energy |
|-----------------|--|
| ${}^3T_{1g}(F)$ | $\frac{1}{2}[15B - \frac{3}{5}\Delta - (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}]$ |
| ${}^3T_{2g}$ | $\frac{1}{5}\Delta$ |
| ${}^3T_{1g}(P)$ | $\frac{1}{2}[15B - \frac{3}{5}\Delta + (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}]$ |
| ${}^3A_{2g}$ | $\frac{6}{5}\Delta$ |

A Procura de B

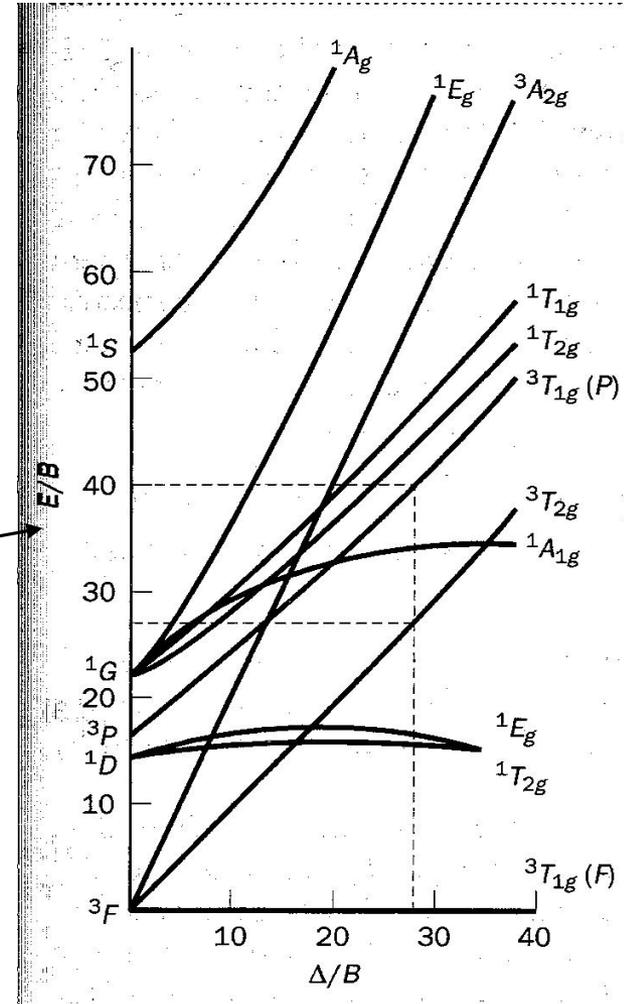
- Podemos usar a diferença entre os termos envolvidos nas duas transições observadas no espectro para obtermos as duas equações a seguir:

| Transition | Energy |
|--|---|
| ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ | $\frac{1}{2}[\Delta - 15B + (225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}]$ |
| ${}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F)$ | $(225B^2 + 18B\Delta + \Delta^2)^{1/2}$ |

Dividindo-as nos dois lados da igualdade por B teremos termos de energia idênticos aos graficados no diagrama de Tanabe-Sugano ao lado:

$$\frac{E({}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}(F))}{B} = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta}{B} - 15 + \left(225 + 18 \frac{\Delta}{B} + \frac{\Delta^2}{B^2} \right)^{1/2} \right]$$

$$\frac{E({}^3T_{1g}(P) \leftarrow {}^3T_{1g}(F))}{B} = \left(225 + 18 \frac{\Delta}{B} + \frac{\Delta^2}{B^2} \right)^{1/2}$$



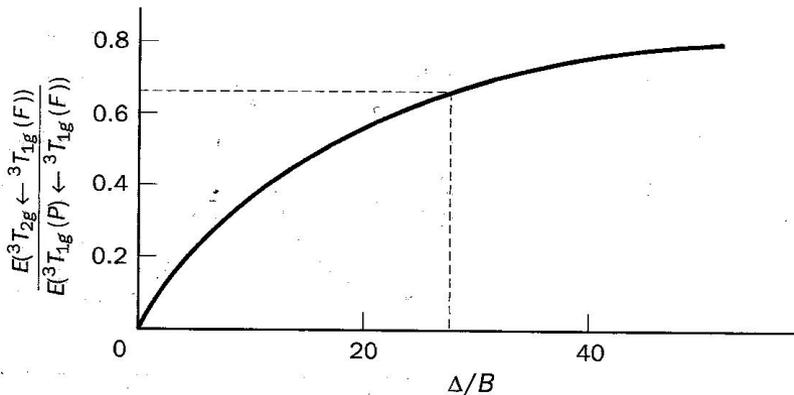
$$\frac{E(^3T_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}(F))}{B} = \frac{1}{2} \left[\frac{\Delta}{B} - 15 + \left(225 + 18 \frac{\Delta}{B} + \frac{\Delta^2}{B^2} \right)^{1/2} \right]$$

$$\frac{E(^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3T_{1g}(F))}{B} = \left(225 + 18 \frac{\Delta}{B} + \frac{\Delta^2}{B^2} \right)^{1/2}$$

- Retomando as duas equações no fim do diapositivo anterior, nós podemos dividir a primeira equação acima pela segunda obtendo:

$$\frac{E(^3T_{2g} \leftarrow ^3T_{1g}(F))}{E(^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3T_{1g}(F))} = \frac{\frac{\Delta}{B} - 15 + \left(225 + 18 \frac{\Delta}{B} + \frac{\Delta^2}{B^2} \right)^{1/2}}{2 \left(225 + 18 \frac{\Delta}{B} + \frac{\Delta^2}{B^2} \right)^{1/2}}$$

Tabelando numa coluna, os valores para o quociente do lado direito e para Δ/B pela substituição de valores fictícios de Δ e B podemos obter o gráfico a seguir:



Do espectro experimental temos o valor do quociente no lado direito como 0,67, usando o gráfico ao lado, veja a linha tracejada, obtemos $\Delta/B=28$, o que vai dar $B=665\text{cm}^{-1}$ e $\Delta=18.600\text{cm}^{-1}$.

Surpresa??

- O parâmetro de Racah no complexo $[V(H_2O)_6]^{3+}$ é 665 contra 860 cm^{-1} no íon V^{3+} livre!!!
- O que aconteceu, os elétrons se repelem menos quando o composto é formado???
- Devemos voltar à observação de **van Vleck**, as discrepâncias observadas entre o esperado pela TCC e o observado usando seu formalismo devem quer nos dizer que as condições de contorno usadas para derivar a Teoria do Campo Cristalino são muito simplistas, em outras palavras, a idéia de uma ligação meramente covalente entre íons metálicos e seus ligantes é uma simplificação grosseira. Para corrigir isto deve se considerar a ligação como covalente. O grau de covalência pode ser estimado através da razão entre o parâmetro B para o íon de metal de transição no composto em questão e o parâmetro B para este mesmo íon no estado gasoso.

$$\beta = \frac{B_{\text{íon no complexo}}}{B_{\text{íon isolado}}} \quad \text{Parâmetro nefelauxético}$$

Estas conclusões entretanto devem ser olhadas com certo cuidado, veja por exemplo: J Ferguson e DL Wood, Crystal field spectra of $d^{3,7}$ ions. VI. The weak field formalism and covalency, ***Australian Journal of Chemistry***, 1970, 23(5) 861 – 871.
Newman, D.J., Ligand Ordering Parameters. ***Australian Journal of Chemistry***, 1977, 30, 315.

Aplicando β em Silicatos contendo Fe(III) e Mn(II), d^5 , $S=5/2$

TABLE 1. RACAH PARAMETERS FOR Mn^{2+} IN SILICATES (energies in cm^{-1})

| Mineral | $10^{-3}P_1$ | $10^{-3}P_2$ | B | C | C/B | β |
|---|--------------|--------------|-----|------|-------|---------|
| Pyroxmangite [(Mn, Fe)SiO ₃] | 24.3 | 29.0 | 671 | 3520 | 5.25 | 0.85 |
| Rhodonite (MnSiO ₃) | 24.25 | 29.0 | 679 | 3490 | 5.15 | 0.86 |
| Bustamite* [(Mn, Ca)SiO ₃] | 24.4 | 29.05 | 664 | 3540 | 5.35 | 0.85 |
| Serandite (Na ₄ (Ca, Mn) ₁₃ Si ₂₇ O ₁₁₁ .2H ₂ O) | 24.55 | 29.3 | 679 | 3550 | 5.25 | 0.86 |
| Penwithite (MnSiO ₃ .2H ₂ O) | 24.5 | 29.2 | 671 | 3560 | 5.30 | 0.85 |
| Schefferite | 24.2 | — | — | — | — | — |
| Friedelite [(Mn, Fe) ₃ Si ₂ O ₁₂ OH ₁₂] | 24.65 | 29.2 | 650 | 3630 | 5.60 | 0.83 |
| Ganophyllite (Mn ₇ Al ₂ Si ₉ O ₂₉ .6H ₂ O) | 24.45 | 29.05 | 657 | 3580 | 5.45 | 0.84 |

*The 4A_1 and 4E levels are not resolved.

Os resultados mostram valores de β menores para o Fe(III) que para os íons Mn(II) o que indica uma maior covalência (menor ionicidade) na ligação Fe-O_{Silicato}

TABLE 3. RACAH PARAMETERS FOR Fe^{2+} IN SILICATES (energies in cm^{-1})

| Mineral | $10^{-3}P_1$ | $10^{-3}P_2$ | B | C | C/B | β |
|--------------|--------------|--------------|-----|------|-------|---------|
| Spessartine* | 23.4 | 26.9 | 500 | 3680 | 7.35 | 0.61 |
| Grossular | 23.1 | 27.0 | 557 | 3505 | 6.30 | 0.68 |
| Andradite* | 22.85 | 27.0 | 593 | 3365 | 5.65 | 0.73 |
| Kyanite* | 22.9 | 27.0 | 585 | 3410 | 5.85 | 0.72 |
| Vesuvianite | 21.6 | 26.0 | 630 | 3060 | 4.85 | 0.77 |
| Muscovite | 22.6 | 27.3 | 670 | 3180 | 4.75 | 0.82 |
| Orthoclase** | 22.65 | 26.5 | 550 | 3420 | 6.20 | 0.68 |

* P_1 is average energy of 4A_1 and 4E levels.

**Tetrahedral.

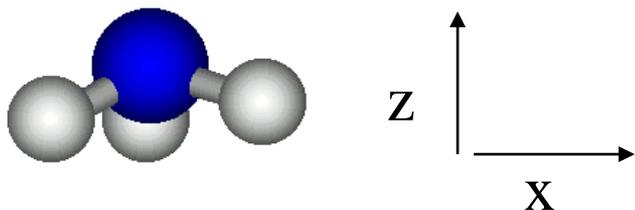
Teoria do Campo Ligante

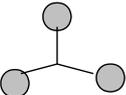
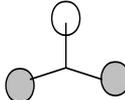
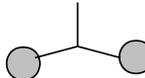
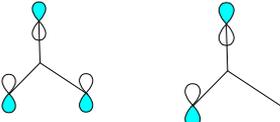
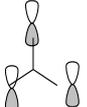
- Da necessidade de considerar a ligação M-Ligante com algum grau de covalência surge a Teoria do Campo Ligante. Podemos dizer que esta Teoria é a combinação da TCC com a Teoria de Orbitais Moleculares.

Teoria de Orbitais Moleculares

- Funções de Onda Moleculares (Ψ_{OM}) são gerados pela combinação linear das funções de onda atômicas dos átomos envolvidos na molécula;
- A combinação destas funções de onda atômicas segue dois princípios:
 - As funções devem ter a mesma simetria (representação de Mulliken)
 - A integral de superposição das funções é inversamente proporcional a diferença de energia entre elas; ou seja, funções atômicas que têm energias muito diferentes tendem a não se combinar
- As Ψ_{OM} possuem uma energia característica que depende da energia das funções de onda atômicas usadas para gera-las por combinação linear.
- Para podermos combinar as funções podemos gerar combinações lineares de funções de onda atômicas adaptadas por simetria, SALC. Assim apenas combinações de mesma simetria podem ser combinadas. Isto não significa HIBRIDIZAR!!!
- Os orbitais moleculares gerados dentro do escopo da Teoria de Orbitais Moleculares são delocalizados.

Aperitivo Amônia



| Orbitais do Oxigênio | Símbolo de Mülliken | Orbitais dos Hidrogênios | Símbolo de Mülliken |
|----------------------------|---------------------|---|---------------------|
| $\varphi_{2s}(\text{N})$ | a_1 |  | a_1 |
| $\varphi_{2p_x}(\text{N})$ | e |  | e |
| $\varphi_{2p_y}(\text{N})$ | e |  | e |
| | |  | e |
| $\varphi_{2p_z}(\text{N})$ | a_1 |  | a_1 |

Combinando as Funções-de-onda Adaptadas por Simetria no caso da Amônia

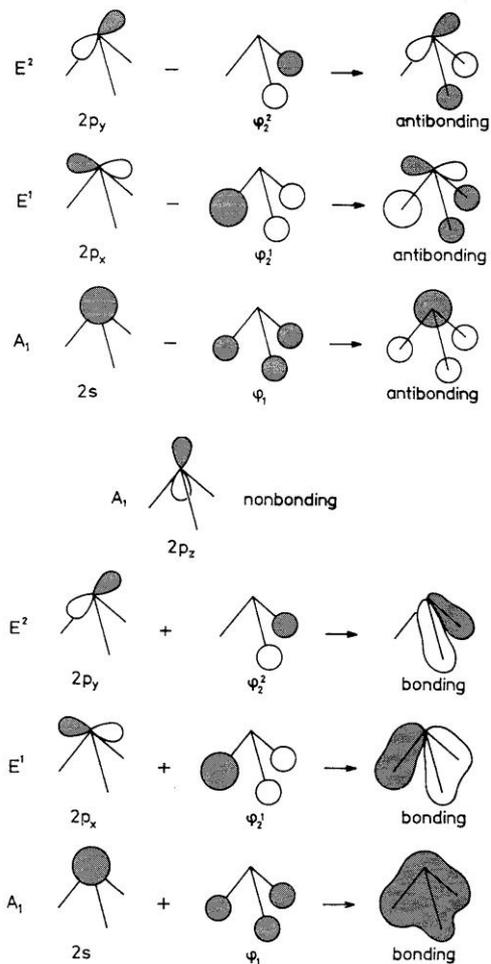
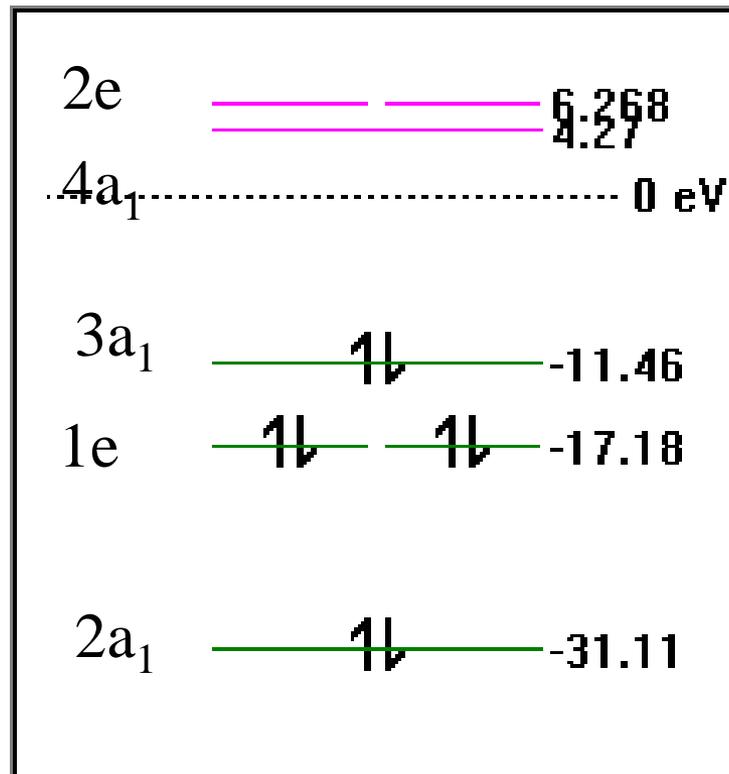


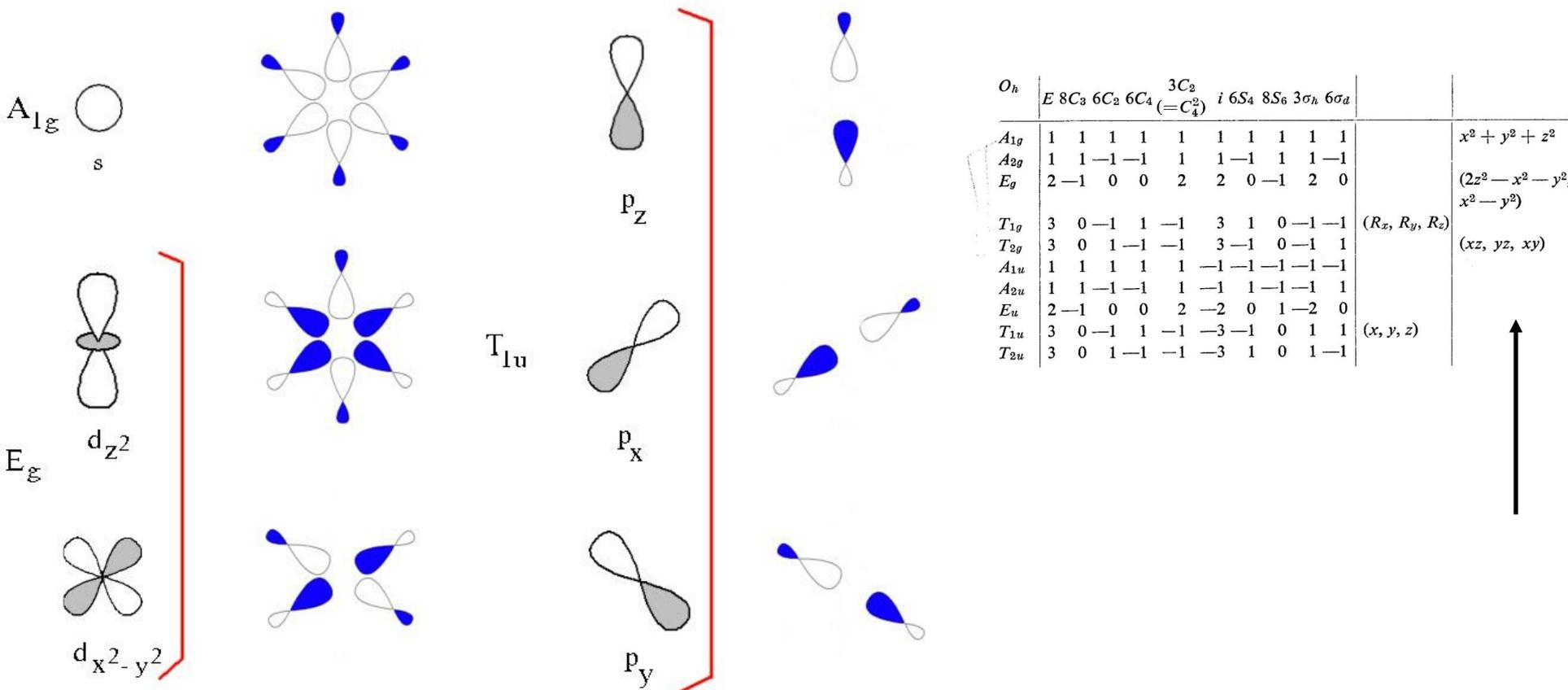
Figure 6-25. Construction of molecular orbitals for ammonia.

Diagrama de OM Amônia

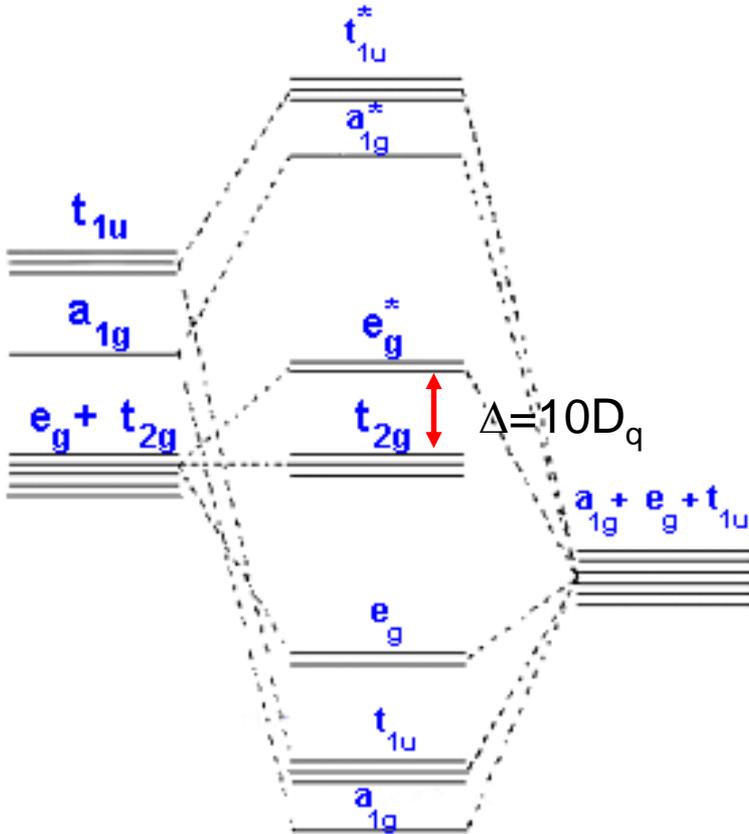
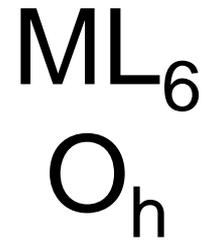


Cálculo obtido no Programa Hyperchem

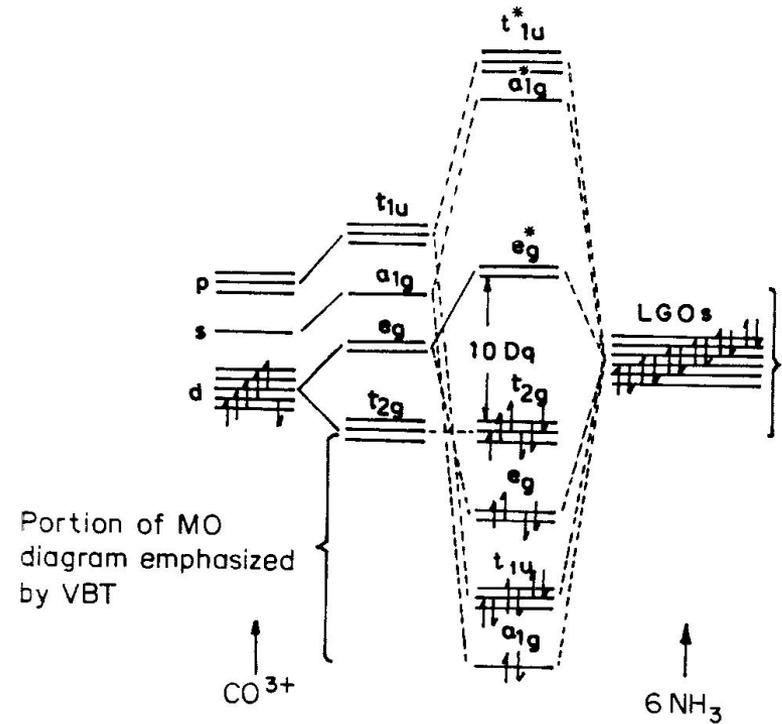
Combinação Linear de Orbitais Adaptados por Simetria



As funções-de-onda adaptadas por simetria foram extraídas do Apêndice A de PW Atkins et al, **Inorganic Chemistry**, 2nd Ed. E da Tabela de Caracteres à direita.



Caso Genérico
Só ligação sigma M-L

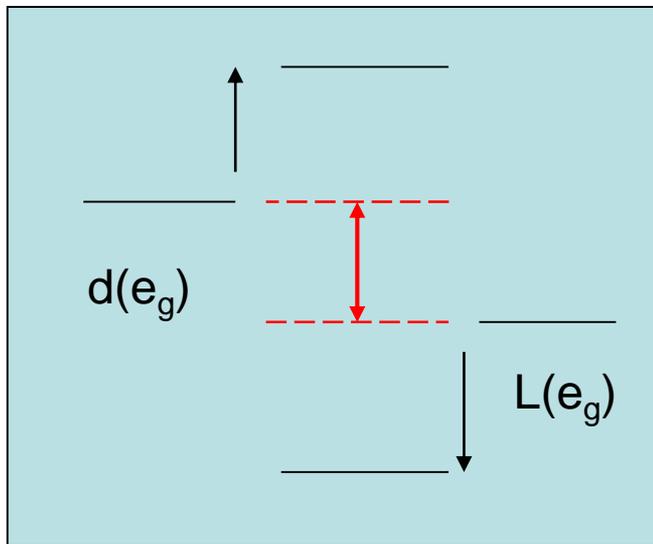


Caso Específico
 $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Nós chegamos ao mesmo resultado qualitativamente que pela TCC!!!

Temos o desdobramento dos orbitais d.

Mas agora seu valor será influenciado pela diferença de energia entre os orbitais d no íon isolado e os orbitais dos ligantes que se transformem como a representação de Mülliken e_g da Tabela de Caracteres do Grupo Pontual O_h .



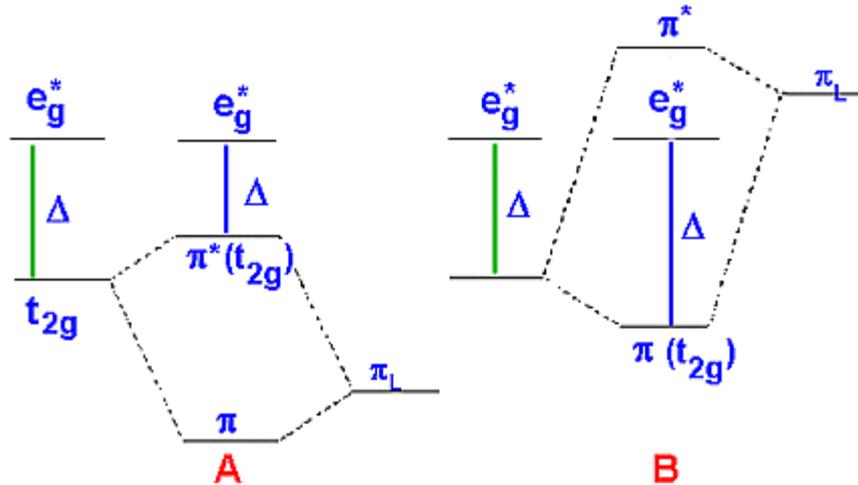
D.J Newman, S. Sugano e R.G Shulman demonstraram independentemente que o $10D_q$ (Δ_o) é influenciado pelo grau de superposição (mistura) das funções-de-onda d do metal e do ligante.

Sugano, S., Shulman, R.G., Phys. Rev. 130, 517(1963)

Newman, D.J., Austr. J. Phys., 30, 315 (1977).

Efeito da Ligação Π

Superposição dos orbitais t_{2g}



Doador Π
 Cl^-

Diminui Δ_o

Aceitador Π
 CN^-

Aumenta Δ_o

Ligantes aceitadores de elétrons na ligação $d(t_{2g})-\Pi_{\text{Ligante}}$ levam a um Δ_o maior

Exemplo de Complexo com Ligante Aceitador Π

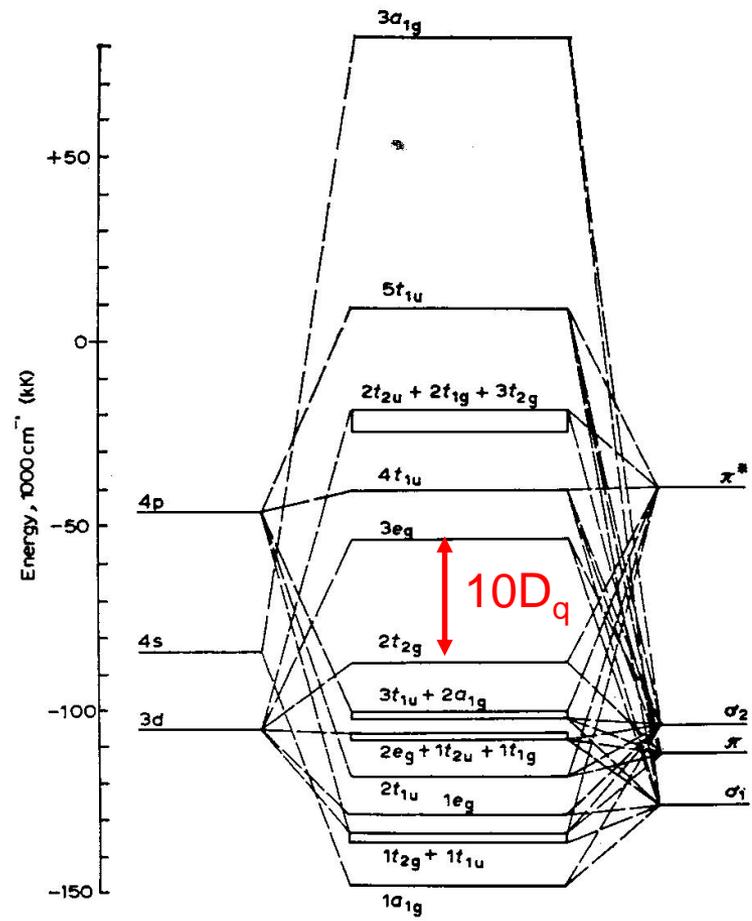


Fig.5.15 Energy levels appropriate for the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ion [121].

Como Explicar o $B_{\text{complexo}} < B_{\text{íon isolado}}$

- Para Johnston, Wong e Stafsudd o parâmetro B diminui com a expansão do raio médio das funções-de-onda **d** do metal devido a formação da ligação covalente.
- Para Newman, este decréscimo de B está relacionado à polarizabilidade do ligante.

Resumindo TCC

- A TCC enfatiza o caráter iônico da ligação metal-ligante e calcula como os orbitais d do metal são influenciados pela formação do complexo com os ligantes.
- A degenerescência dos orbitais d é removida pela formação do complexo e o grau de degenerescência obtido no final dependerá da simetria do complexo formado.
- No caso O_h temos dois conjuntos chamados de e_g e t_{2g} e a separação em energia entre eles é chamada de $10D_q$ ou Δ_o .
- Explica a formação de complexos de alto e baixo spin a partir de um mesmo metal, abrindo assim, o caminho para explicar as propriedades magnéticas dos mesmos.
- Boa parte das cores apresentadas pelos complexos pode ser explicada usando-se a TCC e transições eletrônicas ditas d-d ou de Campo Cristalino.
- O valor de $10D_q$ ou Δ_o varia de ligante para ligante, a TCC é incapaz de explicar porque ligantes neutros podem ter $10D_q$ ou Δ_o maiores que ligantes iônicos.
- O parâmetro de Racah B é diferente para um mesmo íon segundo o ligante ao seu redor, a TCC explica usando a polarizabilidade do ligante.

Resumindo TCL

- Parte da combinação da TCC com a Teoria de Orbitais Moleculares, ou seja, introduz um caráter covalente na ligação metal-ligante.
- Chega aos mesmos resultados de padrão de desdobramento da TCC mas permite explicar os valores de $10D_q$ ou Δ_o em função da melhor superposição entre os orbitais dos ligantes e do metal.
- Explica porque ligantes neutros como NO e CO possuem altos valores de $10D_q$ ou Δ_o usando a retrodoação.
- Explica a diminuição do parâmetro de Racah B ao ocorrer a formação do complexo pela covalência da ligação metal-ligante.

O Círculo Virtuoso

