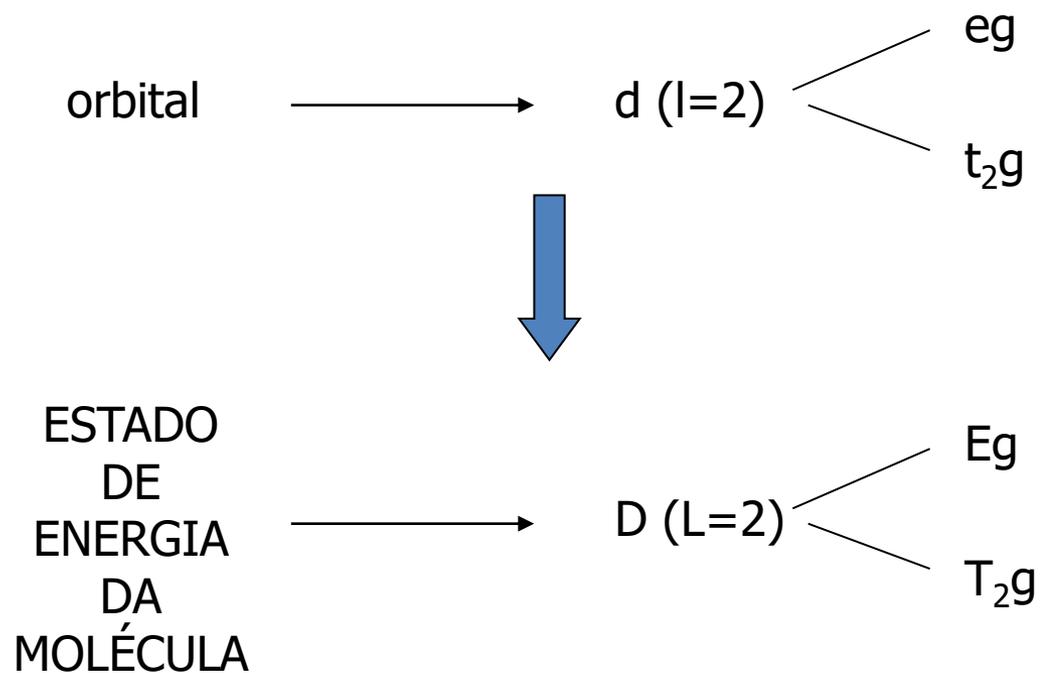


Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

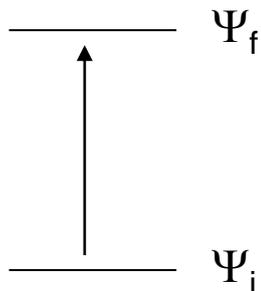
Espectroscopia de campo cristalino/ligante, Atribuição de transições d-d

RELEMBRANDO:



Espectroscopia de Campo Cristalino / Ligante – Transições eletrônicas

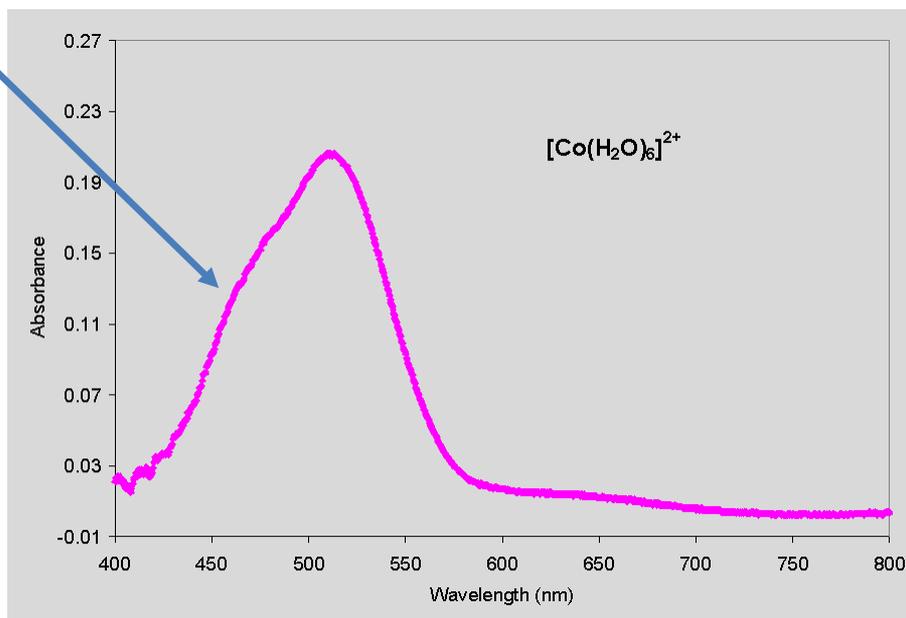
$$E = h\nu$$



Essas transições são expressas como bandas no espectro eletrônico de absorção

“Essa” espectroscopia é dedicada a estudar as transições d-d

A assimetria na banda está relacionada à distorção JT



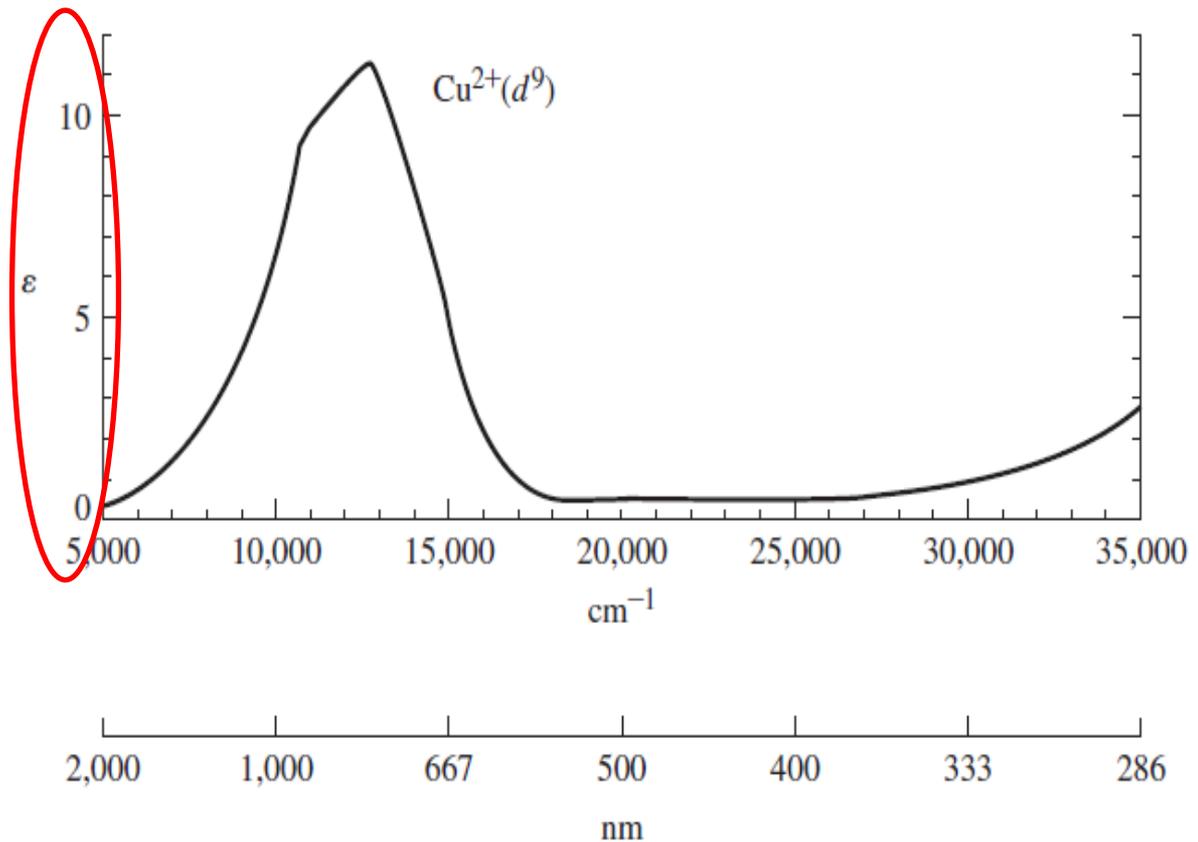
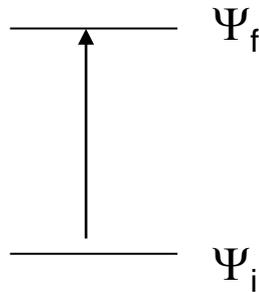
Transições intensas são transições PERMITIDAS

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

A quebra de degenerescência aumenta o número de transições, complicando o espectro!!!!

Espectroscopia de Campo Cristalino / Ligante – Transições eletrônicas

$$E = h\nu$$



Vários tipos de transição:

d-d

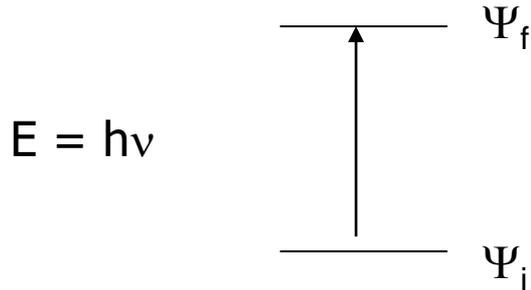
Transferência de carga

Interna do ligante

Transição de intervalência

Valor de ϵ baixo; transição proibida por laporte

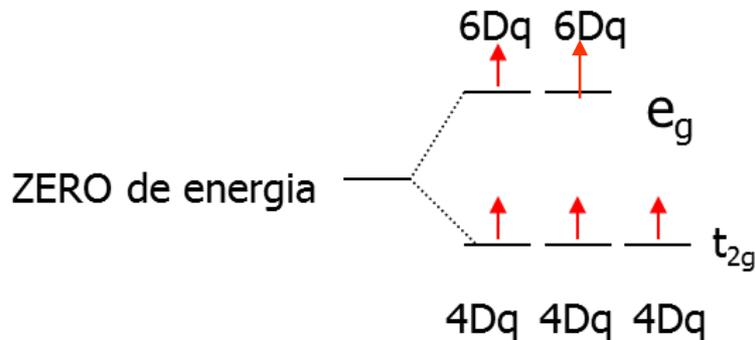
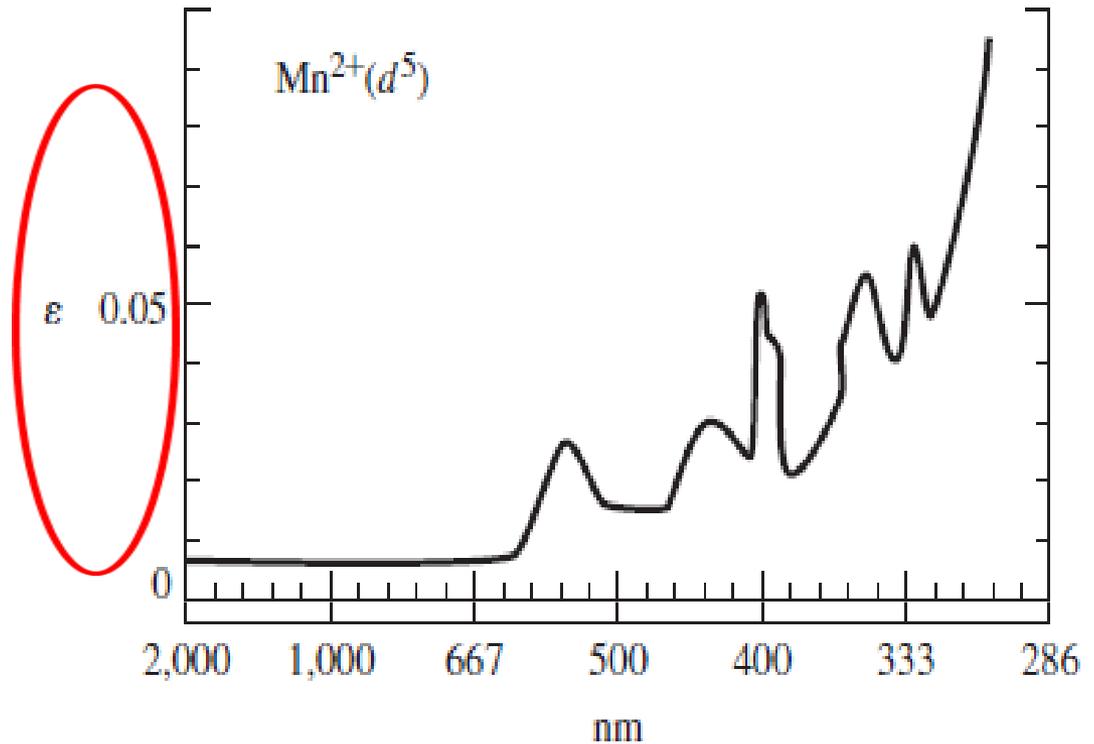
Espectroscopia de Campo Cristalino / Ligante – Transições eletrônicas



Vários tipos de transição:

d-d

- Transferência de carga
- Interna do ligante
- Transição de intervalência



Valor de ϵ baixíssimo; transição proibida por spin

Espectroscopia de Campo Cristalino / Ligante – Transições eletrônicas

REGRAS DE SELEÇÃO

- **Regra de seleção de Laporte:** em uma molécula *centro-simétrica*, uma transição só é permitida se houver mudança de paridade. $\Delta L = 1$
- **Regra de seleção de spin:** a multiplicidade de spin do estado inicial e final não muda. $\Delta S = 0$

Espectroscopia de Campo Cristalino / Ligante – Transições eletrônicas

Regra de seleção de Laporte: em uma molécula centro-simétrica, uma transição só é permitida se houver mudança de paridade dos níveis de energia envolvidos na transição.

- lembrando g = função par: não muda de sinal quando opera i
 u = função ímpar: muda de sinal quando opera i

OU SEJA: a paridade é uma propriedade relacionada à presença de centro de inversão

Espectroscopia de Campo Cristalino / Ligante – Transições eletrônicas

Da quântica:

- $e.\vec{r}$: *operador de momento de dipolo elétrico* que acopla (combina) as funções de onda dos estados inicial e final da transição eletrônica.
- ***Descreve a interação dos elétrons com o campo elétrico incidente.***
- $e.\vec{r}$ sempre u! (UM DIPOLO MUDA DE SINAL COM INVERSÃO!)
- μ , *momento de transição*: é uma integral

$$\mu = \langle \Psi_i | e.\vec{r} | \Psi_f \rangle = A_1 g \quad \text{ou} \quad \Gamma_i \cdot \Gamma_{er} \cdot \Gamma_f = A_1 g$$

Para a integral existir esse resultado tem que ser par (g) (*como a integral é uma área, ela não depende do eixo de coordenadas, portanto não pode mudar de sinal!!!!*)

Espectroscopia de Campo Cristalino / Ligante – Transições eletrônicas

Sempre ímpar

Ψ_i	e.r	Ψ_f	
u	u	u	u
g	u	g	u
u	u	g	g
g	u	u	g

Lembrando....

$$u \cdot u = g$$

$$g \cdot g = g$$

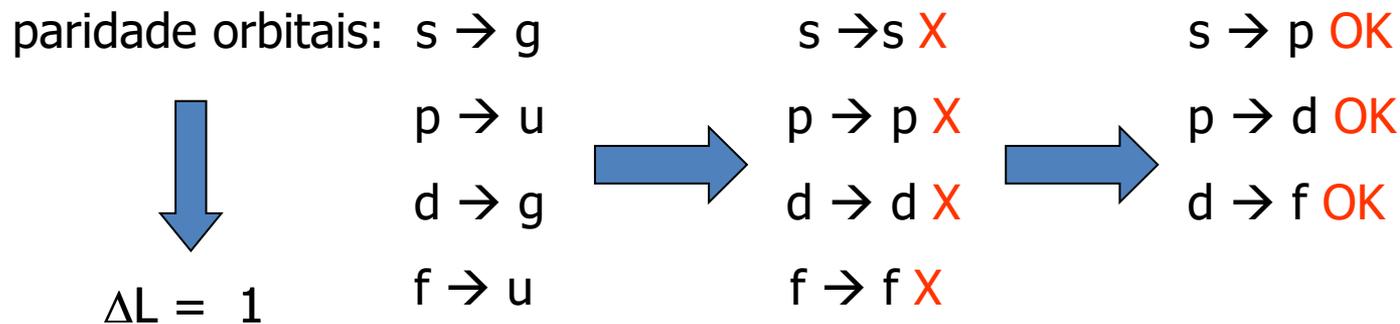
$$u \cdot g = u$$

$$g \cdot u = u$$

Deve ser par para existir

A condição de existência é satisfeita quando a paridade dos estados inicial e final é diferente

Espectroscopia de Campo Cristalino / Ligante – Transições eletrônicas



Sendo assim, **transição $d \rightarrow d$ é proibida**. Porém é observada com baixa intensidade. Por que acontece?

RELAXAÇÃO DA REGRA DE SELEÇÃO

- Qualquer coisa que remova a restrição, neste caso que distorça a geometria Oh (que tem centro de inversão) para simetrias que não tenham i , portanto, não estão sujeitas à restrição. Ex: Oh \rightarrow C_{2v}
- acoplamento vibrônico: algum estado vibracional que distorce a geometria da molécula, removendo i .

$d \rightarrow d$ é mais intensa em Td (sem i) do que em Oh

Espectroscopia de Campo Cristalino / Ligante – Transições eletrônicas

Luz polarizada...

Conforme visto anteriormente, as transições são regidas pelo operador

Momento de dipolo elétrico: $e.\vec{r} = e.\vec{x} + e.\vec{y} + e.\vec{z}$

- * SENDO UM VETOR, TEM COMPONENTES NAS TRÊS DIREÇÕES.
- * SE COMPORTA COMO UM VETOR DE TRANSLAÇÃO (UM DIPOLO MUDA DE SINAL COM INVERSÃO!)
- PORTANTO, outra forma de abordar: **as transições eletrônicas devem ser permitidas por dipolo elétrico.** Quando trabalha-se com luz não polarizada (espectrofotômetros convencionais), basta que a molécula não interaja com a luz em uma das direções para a transição não ser observada (proibida por dipolo elétrico em uma determinada direção) **INFORMAÇÃO CONTIDA NAS TABELAS DE CARACTERES!!!**
- Caso trabalhe-se com luz polarizada (exemplo: dicroísmo circular) pode-se observar transições (efeitos cromáticos)

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	Vetores
A'_1	1	1	1	1	1	1	z^2
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y) $(xy, x^2 - y^2)$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y) (xz, yz)

T – vetores de translação

R – vetores de rotação

α – vetores de combinação (quadrupolos)

* Para que a transição seja permitida por dipolo-elétrico: o resultado do produto direto das representações de simetria dos estados inicial e final envolvidos na transição tem que conter representação de um vetor de translação

$$\Gamma_i \cdot \Gamma_f = \Gamma_{er}$$

Nas direções x, y e z

Espectroscopia de Campo Cristalino / Ligante – Transições eletrônicas

Regra de seleção de spin: a multiplicidade de spin do estado inicial e final não muda

Por quê? Porque o campo elétrico não é capaz de causar inversão de spin. Na prática a multiplicidade de spin do estado inicial e final NÃO muda.



$$\Delta S = 0$$

RELAXAÇÃO D REGRA DE SELEÇÃO

- acoplamento spin-órbita via $J = L + S$; funciona apenas para átomos pesados. Ainda assim a intensidade da transição observada no espectro é mais baixa que de uma transição totalmente permitida.

1º série de transição (3d): normalmente bandas com $\varepsilon = 1 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

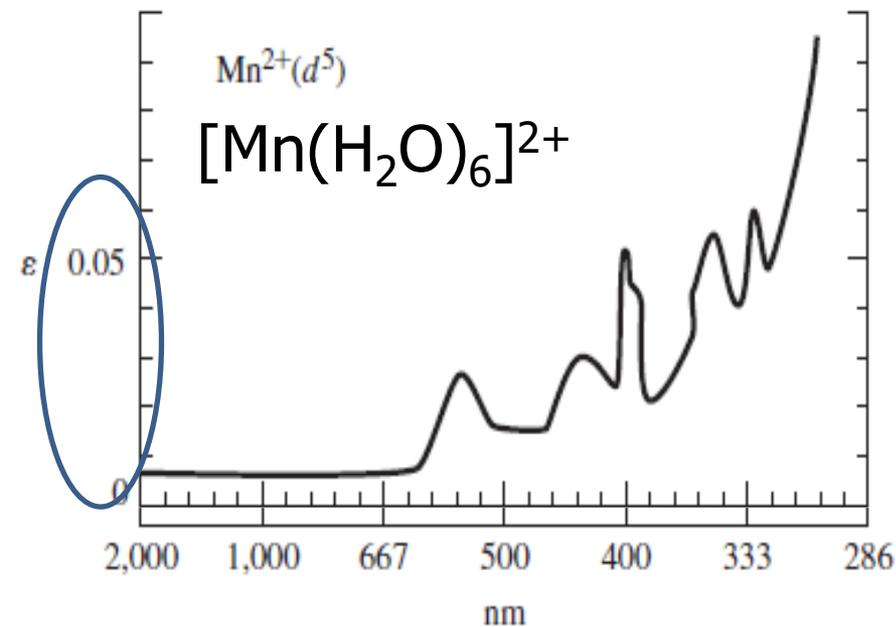
Espectroscopia de Campo Cristalino / Ligante – Transições eletrônicas

INTENSIDADE DE BANDAS $A = \epsilon bc$, ϵ = coeficiente de absorvidade molar

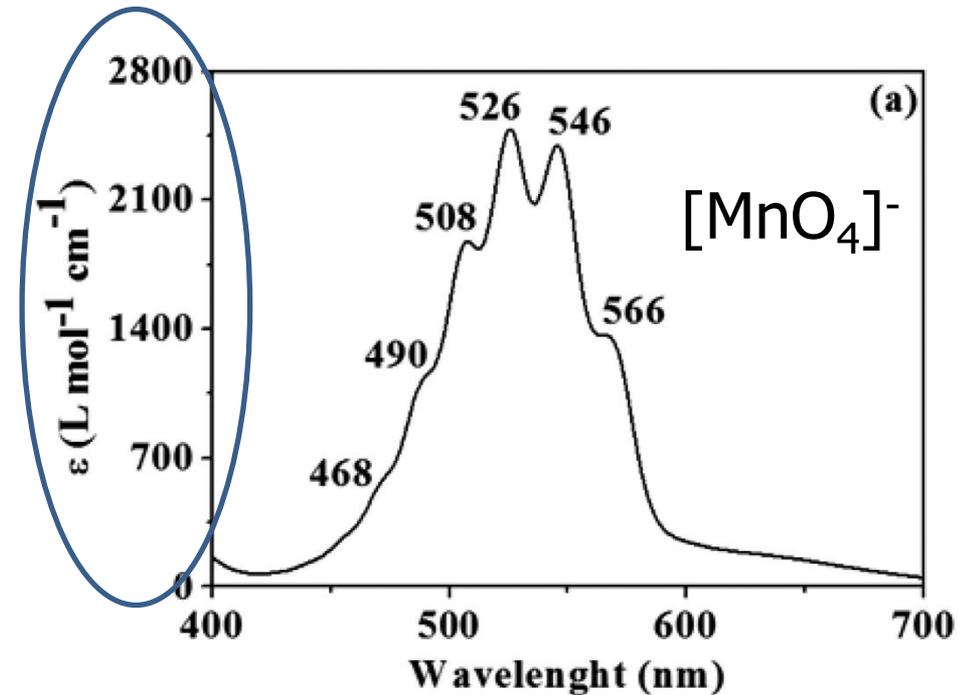
ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Regra de seleção	Exemplos típicos
< 1	Spin e Laporte	Complexos d ⁵ em campo fraco
1 a 10	Laporte	Complexos d ⁿ em simetria Oh, com relaxação vibrônica
10 a 100	Laporte	Complexos d ⁿ em simetria Oh, com alto grau de covalência nas suas ligações
100 a 1000	Laporte	Complexos d ⁿ tetraédricos ou com outras simetrias sem centro de inversão
> 1000	Totalmente permitidas	Transições de transferência de carga Transições em molécula orgânicas Transições s-p; p-d; d-f

ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Regra de seleção	Exemplos típicos
< 1	Spin e Laporte	Complexos d ⁵ em campo fraco

EFEITO DA REGRA DE SELEÇÃO

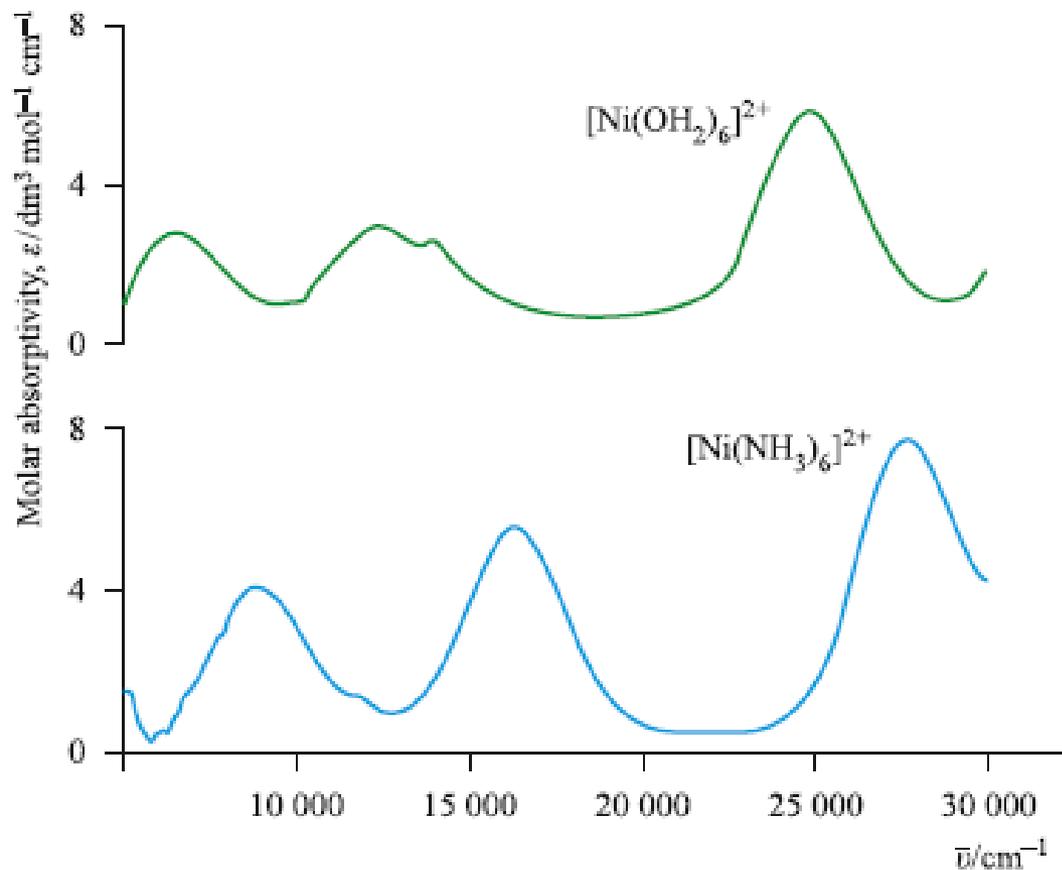


**Transição d-d
(proibida por Laporte e por
spin)**



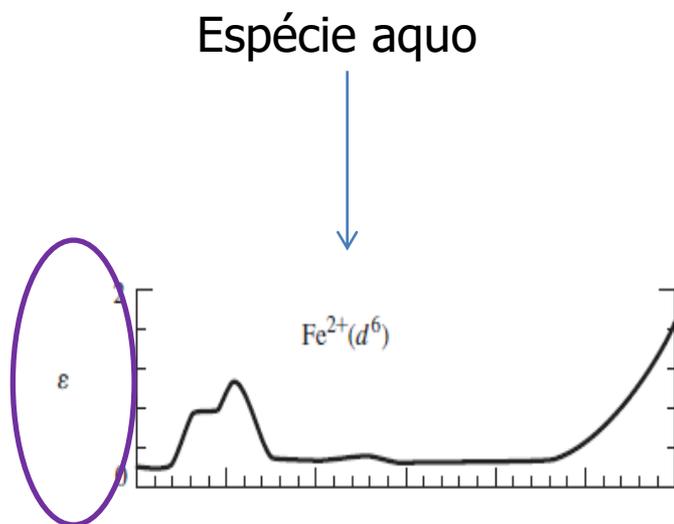
**Transição de transferência
de carga (totalmente
permitida)**

ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Regra de seleção	Exemplos típicos
1 a 10	Laporte	Complexos d ⁿ em simetria Oh, com relaxação vibrônica

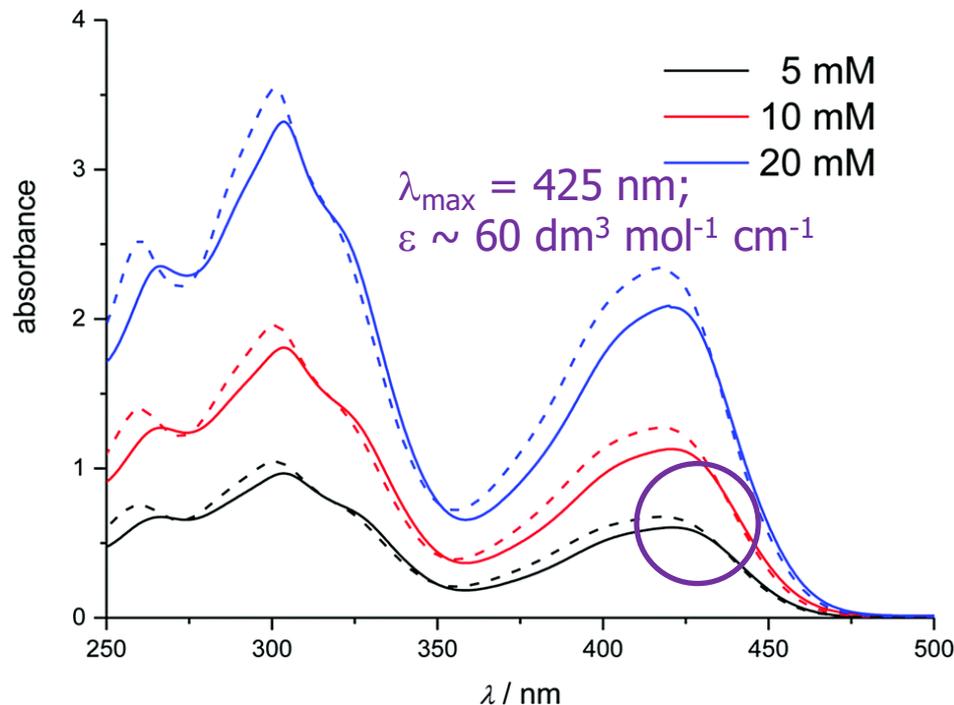


ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Regra de seleção	Exemplos típicos
10 a 100	Laporte	Complexos d ⁿ em simetria Oh, com alto grau de covalência nas suas ligações

O aumento da covalência remove parcialmente a restrição de Laporte, pois remove a memória da natureza orbital **d-d** da transição por mistura com orbitais **s** e **p** do ligante.



**EFEITO DA
COVALÊNCIA**

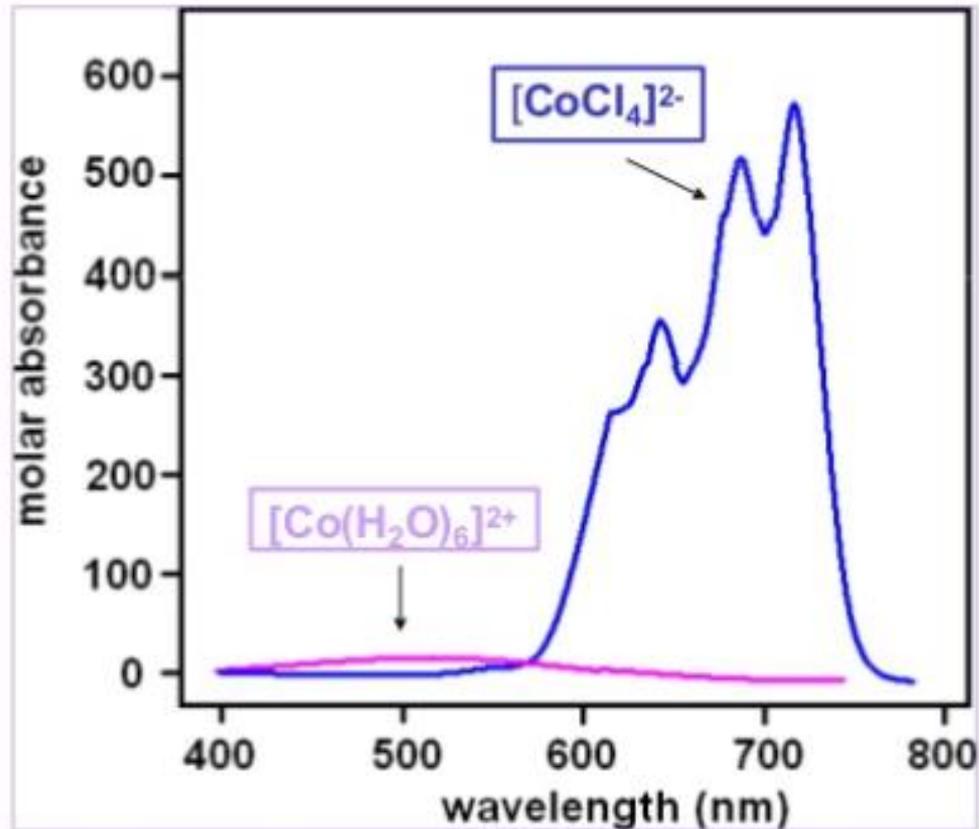


UV-Vis spectra of $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ at 5, 10 and 20 mM in Ethaline (solid) and water (dashed)
[Phys. Chem. Chem. Phys.](#), 2017, **19**, 28841-28852

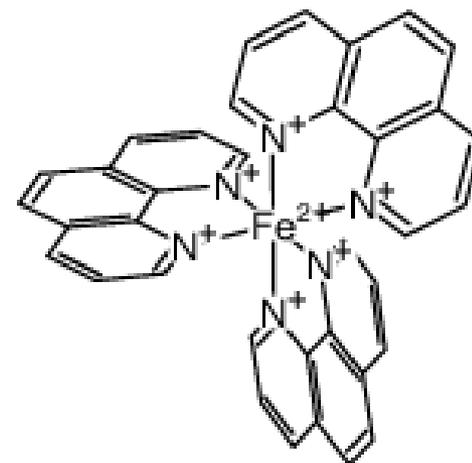
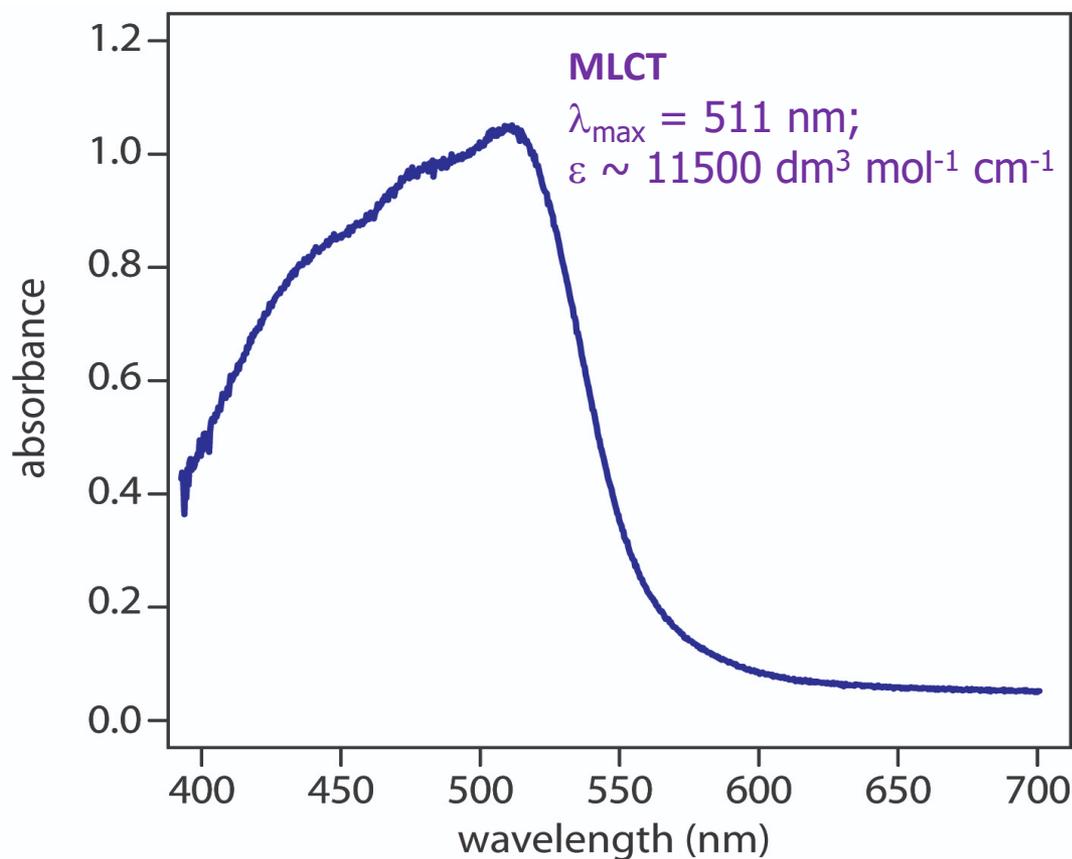
ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Regra de seleção	Exemplos típicos
100 a 1000	Laporte	Complexos d ⁿ tetraédricos ou com outras simetrias sem centro de inversão



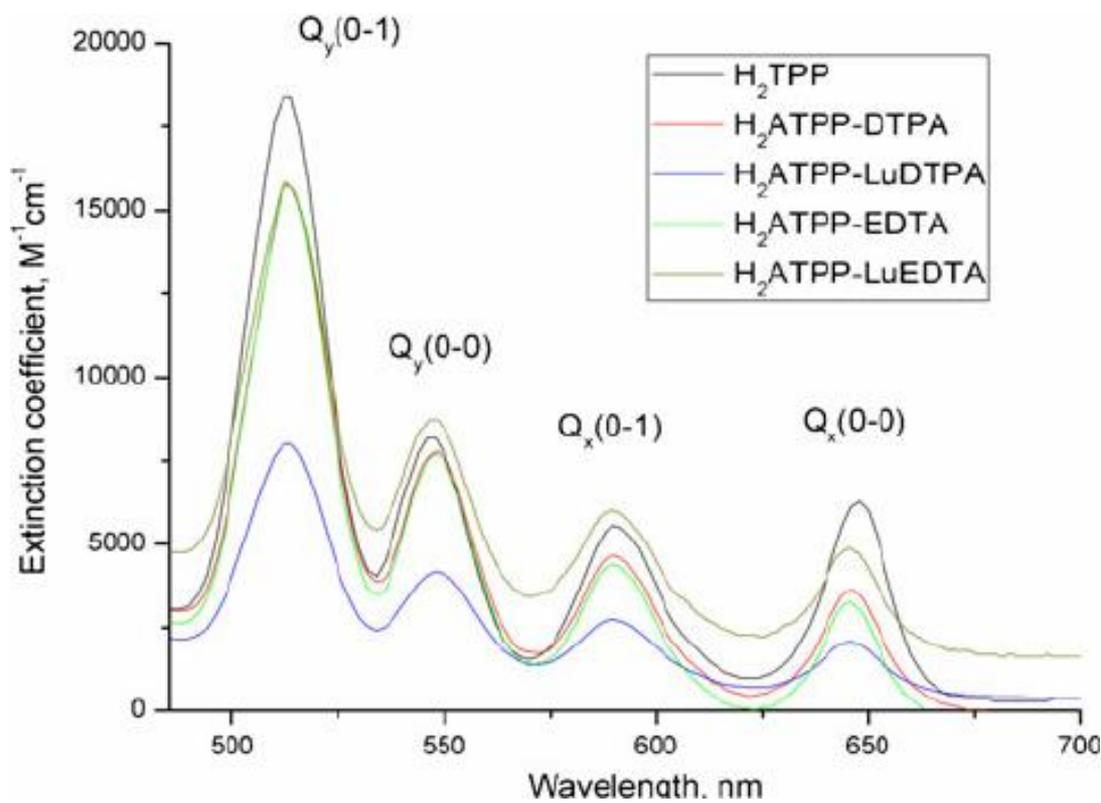
**EFEITO DA
SIMETRIA**



ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Regra de seleção	Exemplos típicos
> 1000	Totalmente permitidas	Transições de transferência de carga Transições em molécula orgânicas Transições s-p; p-d; d-f



ϵ (dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Regra de seleção	Exemplos típicos
> 1000	Totalmente permitidas	Transições de transferência de carga Transições em molécula orgânicas Transições s-p; p-d; d-f



Espectros eletrônicos de uma variedade de porfirinas base-livre