

# Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

## **AULA 06 – Ordenação dos Termos Espectroscópicos Atômicos - PARÂMETROS DE RACAH - Termos Espectroscópicos Moleculares e Tabela de Caracteres**

# Estrutura eletrônica – átomo polieletrônico

Em termos das expressões matemáticas, consideramos que para um sistema:

elétron (1) e (2), com spins ( $\alpha$  e  $\beta$ ) em orbitais  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$

as funções de onda devem ser formadas por uma **parte orbital** e uma **parte de spin**

$$\Psi = N [\Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) \pm \Psi_1(2) \cdot \Psi_2(1)] [\alpha(1)\beta(2) \pm \alpha(2)\beta(1)]$$

PARTE ORBITAL

PARTE DE SPIN

# Estrutura eletrônica – átomo polieletrônico

Notação de  
Dirac

## integrais coulômbica e de troca

$$E_{\text{rep}} = \langle \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) | e^2/r_{ij} | \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) \rangle \pm \langle \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) | e^2/r_{ij} | \Psi_1(2) \cdot \Psi_2(1) \rangle$$

$$J = \langle \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) | e^2/r_{ij} | \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) \rangle$$

$$K = \langle \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) | e^2/r_{ij} | \Psi_1(2) \cdot \Psi_2(1) \rangle$$

J = integral coulômbica: calcula a repulsão eletrostática entre dois elétrons

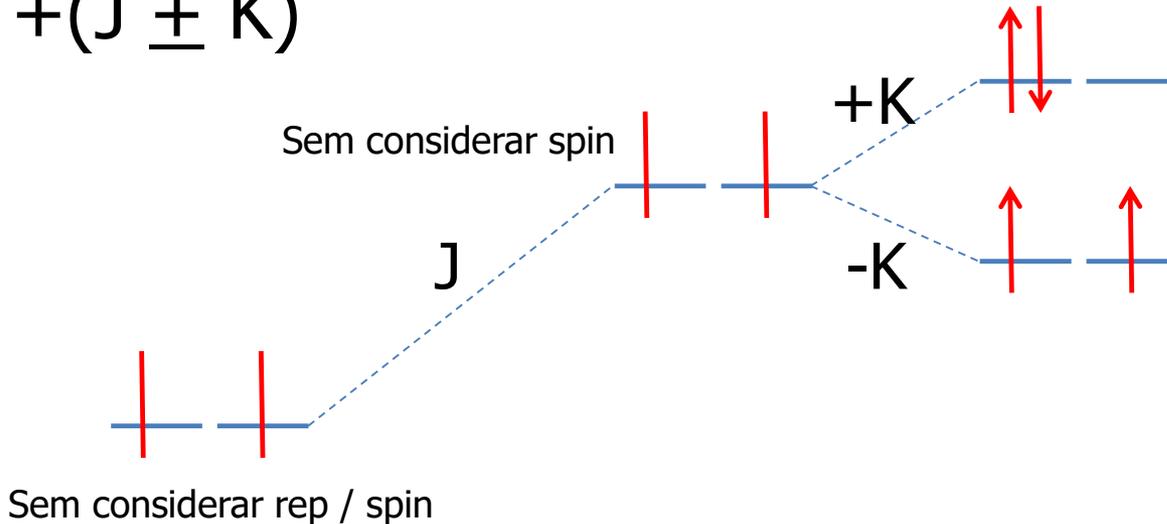
K = integral de troca: equaciona a *variação* nessa repulsão quando os elétrons mudam de posição

$$E_{\text{rep}} = +(J \pm K)$$

# Estrutura eletrônica – átomo polieletrônico

## integrais coulômbica e de troca

$$E_{\text{rep}} = +(\underline{J} \pm K)$$



Por causa da integral de troca, a colocação de elétrons com spins paralelos em orbitais degenerados é mais vantajosa energeticamente do que a colocação de dois elétrons de spins antiparalelos em um mesmo orbital

Qualitativamente: MINIMIZAR A REPULSÃO INTERELETRÔNICA pela possibilidade de permuta de posições.

# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

## Ordenação da energia dos termos espectroscópicos

- Estado Fundamental: estado de *menor energia*.
- Reflete a regra de HUND.

**Definição simples:** preencher primeiro os diferentes orbitais com elétrons de spins paralelos.

**Definição mais elaborada:** para uma dada configuração, o termo com maior multiplicidade de spin corresponde ao de menor energia.

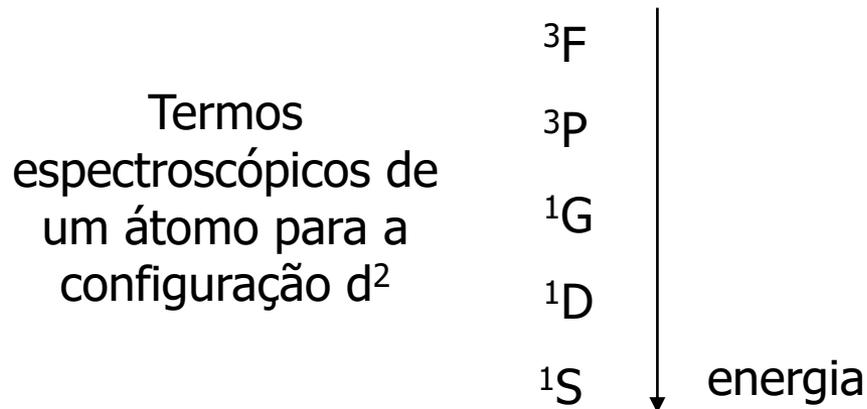
- Quando há empate de multiplicidade de spin? O termo com maior  $L$  é o de menor energia (menor repulsão intereletrônica).

# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

## Ordenação da energia dos termos espectroscópicos

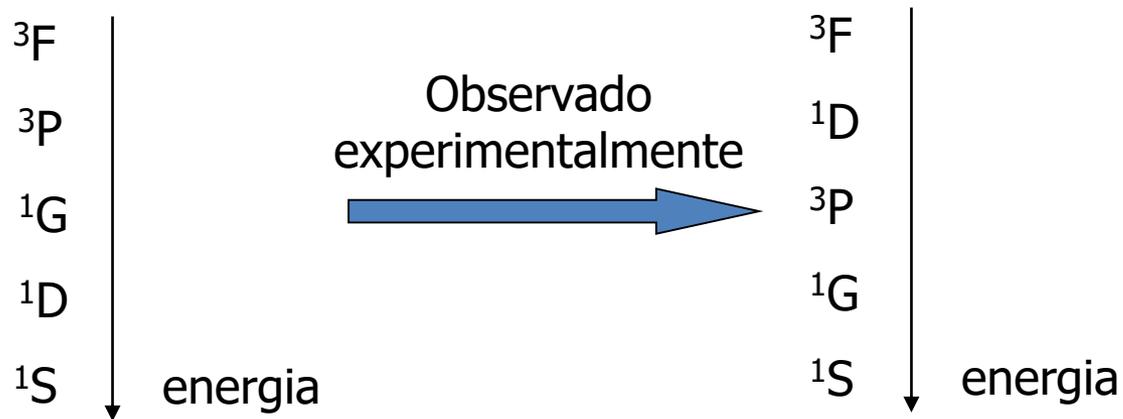
Regra de HUND serve para descobrir o estado fundamental. Mas como ordenar os demais?

- Se os mesmos princípios forem aplicados (**1º  $M_{S\text{máx}}$ ; 2º  $M_{L\text{max}}$** ), para a configuração  $d^2$  a ordem dos termos seria:



# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Ordenação da energia dos termos espectroscópicos



Portanto: modelo ainda é ruim!!!!

Seria possível obter parâmetros *experimentais* que permitissem prever a ordem relativa dos níveis de energia de um átomo?

**SIM!!!!!!!**

# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Ordenação da energia dos termos espectroscópicos

IMPORTANTE: O que levar em consideração? O que deve influenciar a energia dos diferentes termos espectroscópicos em **um átomo** se não há outros campos operando além do campo dos próprios elétrons? PORTANTO: o efeito mais importante que opera no átomo é **a REPULSÃO INTERELETRÔNICA**

# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

## Álgebra de Racah

Parâmetros de Racah: são parâmetros de *repulsão intereletrônica*

Quantitativamente: as energias de repulsão podem ser calculadas pelas integrais coulômbica (**J**) e de troca (**K**) que operam sobre os orbitais ocupados pelos elétrons em questão

Essas integrais podem ser “agrupadas” por três parâmetros que, quando combinados entre si através de *álgebra simples*, expressam as energias de repulsão intereletrônicas para qualquer configuração.

# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

## Álgebra de Racah

**Tabela 3.1 – Integrais Coulômbicas (J) e de Troca (K) para elétrons  $d$ , expressos em termos dos parâmetros A, B e C de Racah**

Integrais J e K	Racah
$J(xy, xy) = J(xz, xz) = J(yz, yz) = J(x^2 - y^2, x^2 - y^2) = J(z^2, z^2)$	$A + 4B + 3C$
$J(xy, yz) = J(xy, xz) = J(xz, yz) = J(x^2 - y^2, xz) = J(x^2 - y^2, yz)$	$A - 2B + C$
$J(z^2, xz) = J(z^2, yz)$	$A + 2B + C$
$J(z^2, xy) = J(z^2, x^2 - y^2)$	$A - 4B + C$
$J(x^2 - y^2, xy)$	$A + 4B + C$
$K(xy, xz) = K(xy, yz) = K(xz, yz) = K(x^2 - y^2, yz) = K(x^2 - y^2, xz)$	$3B + C$
$K(z^2, x^2 - y^2) = K(z^2, xy)$	$4B + C$
$K(z^2, yz) = K(z^2, xz)$	$B + C$
$K(x^2 - y^2, xy)$	$C$

# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

O que precisa ficar claro....

As expressões das integrais J e K em termos dos parâmetros de Racah são sempre as mesmas, o que varia são os valores desses parâmetros

**Tabela 3.2 - Parâmetros de Racah para os íons livres (cm<sup>-1</sup>)**

		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
B	M <sup>2+</sup> , 3d	720	765	830	960	1.060	1.120	1.080	1.240
C/B		3,7	3,9	4,1	3,5	4,2	3,9	4,5	3,8
B	M <sup>3+</sup> , 3d		860	1.030	1.140				
C/B			3,8	3,7	3,2				
		Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
B	M <sup>2+</sup> , 4d	540	530			620		830	
C/B		3,0	3,8			6,5		3,2	

# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

## Álgebra de Racah

- Parâmetros de Racah: são parâmetros *experimentais* obtidos a partir dos espectros eletrônicos dos átomos.
- Os espectros refletem as transições entre os diferentes níveis de energia, portanto essa transições necessariamente refletem a **ORDEM REAL** desses níveis!!!!!!
- Parâmetros A, B e C
- A energia de cada termo espectroscópico é dada por uma *combinação linear* dos três parâmetros de Racah. Ex. para  $d^2$

$$E(^1S) = A + 14B - 7C$$

$$E(^1G) = A + 4B + 2C$$

$$E(^1D) = A - 3B + 2C$$

$$E(^3P) = A + 7B$$

$$E(^3F) = A - 8B$$

- As expressões de Racah nos dizem qual é a energia de cada termo
- É válido destacar que as expressões de Racah para um determinado termo não variam. Porém, os valores de B e C variam de elemento para elemento e de íon para íon.

# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

## Álgebra de Racah

- Regra de Hund e desvios (lembrando que regra de HUND significa menor energia = maior multiplicidade de spin)

1. A: comum a todos; desnecessário
2. O termo da expressão associado a  $C \sim 4B$  em situações onde a regra de HUND opera

	Se $C \leq 4B$	Desvios: $C > 4B$	
E ↑	${}^1S = 49B$	${}^1S = 49B$	$E ({}^1S) = A + 14B - 7C$
	${}^1G = 14B$	${}^1G = 14B$	$E ({}^1G) = A + 4B + 2C$
	${}^3P = 7B$	${}^1D > 7B$	$E ({}^1D) = A - 3B + 2C$
	${}^1D < 7B$	${}^3P = 7B$	$E ({}^3P) = A + 7B$
	${}^3F = -8B$	${}^3F = -8B$	$E ({}^3F) = A - 8B$

↓  
Ordem experimental

Pg. 51 livro Toma para valores numéricos de B e C

# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

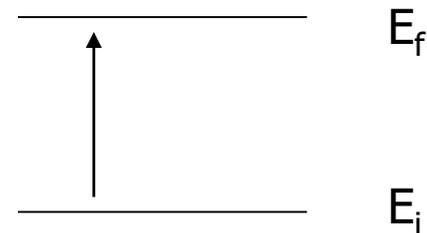
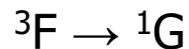
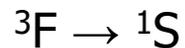
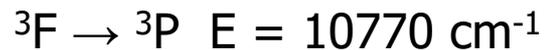
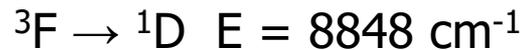
## Álgebra de Racah

Conclusão: o uso da álgebra de Racah é mais preciso do que a aplicação da regra de HUND, pois os parâmetros são obtidos a partir dos espectros eletrônicos que refletem a situação real dos elétrons em um átomo, que nem sempre é prevista com precisão pelos modelos utilizados.

# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

## Obtenção dos Parâmetros de Racah

Exemplo: espectro eletrônico do íon  $Ti^{+2}$  ( $d^2$ ). Observam-se as seguintes transições:



$$\text{Energia da transição} = E_f - E_i.$$

# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

## Obtenção dos Parâmetros de Racah

Exemplo: espectro eletrônico do íon  $Ti^{+2}$  ( $d^2$ ). Observa-se as seguintes transições:

$$\begin{array}{ll} {}^3F \rightarrow {}^1D & E = 8848 \text{ cm}^{-1} \\ {}^3F \rightarrow {}^3P & E = 10770 \text{ cm}^{-1} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Energia da transição} = E_f - E_i. \\ \text{Portanto,} \end{array}$$

- para  ${}^3F \rightarrow {}^3P$  (TRANSIÇÃO MAIS INTENSA!)

$$(A + 7B) - (A - 8B) = 10770$$

$$15B = 10770$$

$$B = 718 \text{ cm}^{-1}$$

- para  ${}^3F \rightarrow {}^1D$

$$(A - 3B + 2C) - (A - 8B) = 8848$$

$$5B + 2C = 8848$$

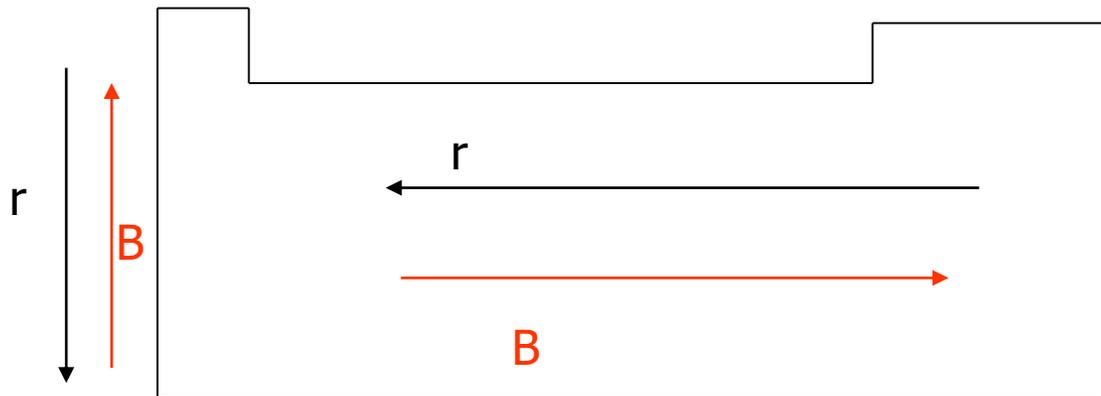
$$5(718) + 2C = 8848$$

$$C = 2629 \text{ cm}^{-1}$$

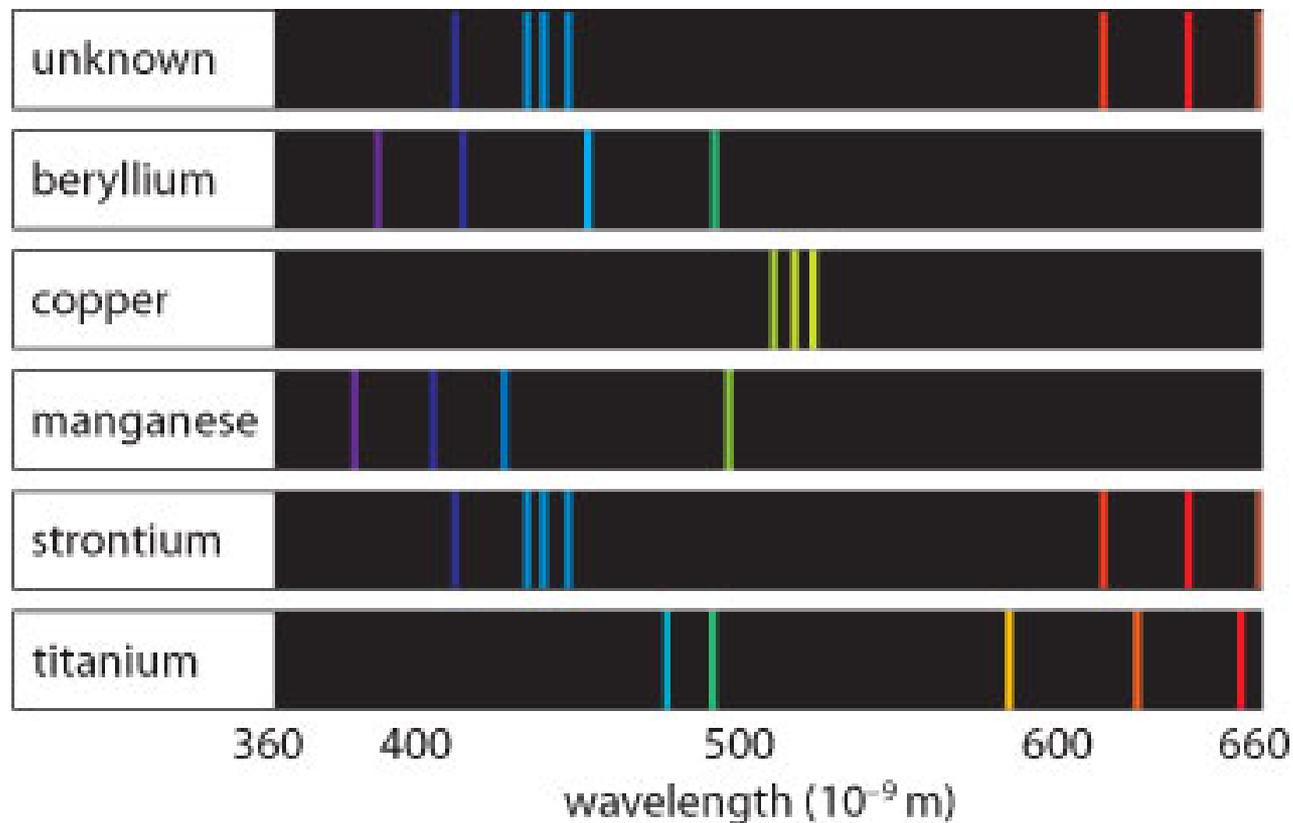
# Espectro eletrônico atômico – MODELO VETORIAL

Variação de B na Tabela Periódica e com o número de oxidação

GERAL: B inverso de r (raio atômico)



Número de oxidação:  $\uparrow$  NOX  $\uparrow$  B (menor raio, maior carga nuclear efetiva para um número menor de elétrons; aumenta a repulsão intereletrônica).



### DESTAQUES:

- (PARA RELEMBRAR): espectros de LINHAS ao invés de bandas
- (PARA APRENDER): as **expressões de Racah são teóricas**; o espectro **experimental** nos fornece o **valor de energia de transições** eletrônicas.
- (PARA APRENDER): as transições devem ser atribuídas. Assim, aplicando-se a diferença entre duas expressões de Racah correspondentes à diferença de energia entre dois níveis eletrônicos (valor experimental retirado do espectro), determina-se o valor de B e C
- (PARA APRENDER): para um átomo, a única coisa que pode fazer variar os valores de B e C é a formação de íons. Já para as moléculas....



# Do átomo para a MOLÉCULA

- Os elétrons também tem uma distribuição característica nas moléculas, que implica nas propriedades eletrônicas (diferentes energias) dessas moléculas.
- Em função da combinação de vários átomos através das ligações químicas, a descrição em termos dos subníveis s, p, d e f não pode ser aplicada. É necessário o uso de **Termos Espectroscópicos Moleculares** (com o mesmo sentido que os termos tem para um átomo)
- na molécula, além da repulsão entre os elétrons do átomo central, também ocorre **REPULSÃO INTERELETRÔNICA COM OS ELÉTRONS DOS LIGANTES!**

OBS. Pq abordagem enfatizando repulsão intereletrônica? TCC...

Da Teoria de Grupo: os orbitais se *transformam* sob uma determinada simetria molecular.

### Terminologia dos Termos Espectroscópico Moleculares:

- a letra não se refere mais a um momento angular orbital, válido apenas para **ambiente esférico (átomo)**, mas sim à SIMETRIA resultante para um ESTADO, *em uma dada geometria molecular*.

- SIMETRIAS (Oh):

s → **a<sub>1g</sub>** (não degenerado)

px, py, pz → **t<sub>1u</sub>** (triplamente degenerado)

dxy, dxz, dyz → **t<sub>2g</sub>** (triplamente degenerado)

dx<sup>2</sup> - y<sup>2</sup>, dz<sup>2</sup> → **eg** (duplamente degenerado)

OBS. Pq destacar simetria Oh e orbitais d?



Estudaremos predominantemente compostos de elementos do bloco d com geometria octaédrica!

O que essas "letrinhas" significam (**SÍMBOLOS DE MULLIKEN**)?

## REPRESENTAÇÕES DE SIMETRIA

1) minúsculas: descrevem orbital molecular

2) maiúsculas: descrevem termo espectroscópico molecular

**a**: Função de onda  $\Psi$  do orbital é *simétrica* em relação ao eixo de rotação principal, ou seja, não há mudança de sinal de  $\Psi$  após uma rotação  $C_n$ .

**b**:  $\Psi$  muda de sinal com um operação  $C_n$ , ou seja, é *anti-simétrica* em relação à  $C_n$

Índices **g** e **u**: paridade; g é par, não muda o sinal da  $\Psi$  quando opera um i (centro de inversão). u é ímpar, muda o sinal de  $\Psi$  quando opera um i.

Índices **1** e **2**:  $\Psi$  simétrica quando opera  $C_2 \perp C_n$  ( $\Psi$  não muda de sinal)

$\Psi$  anti simétrica quando opera  $C_2 \perp C_n$  (muda de sinal)

Lembrando que:  $C_2 \perp C_n$  é equivalente à um  $\sigma_v$

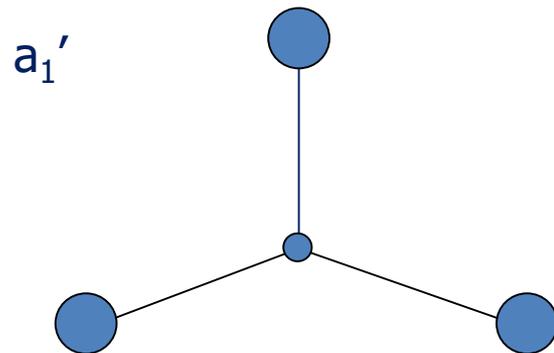
' :  $\Psi$  simétrica em relação à um  $\sigma_h$

" :  $\Psi$  anti simétrica em relação a um  $\sigma_h$

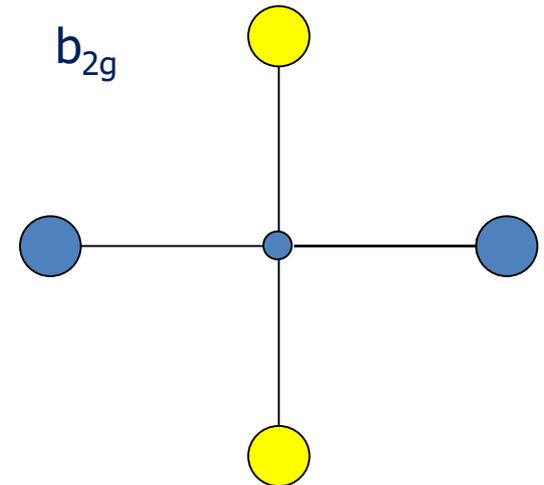
OBS. Informação diretamente relacionada com as transições d-d

Ou seja: a terminologia utilizada para representar um **orbital molecular (minúsculas)** ou um **termo espectroscópico (maiúsculas)** nos conta como uma função de onda responde (se comporta) mediante a aplicação de uma operação de simetria em uma molécula com um determinado grupo de ponto!

$a_{1g}$ :  totalmente simétrica



← SALCS →



Grupo de ponto da molécula:  $D_{3h}$

$C_n = C_3$

a: simétrico em relação à  $C_3$

1: simétrico em relação à  $C_2 \perp C_n$

' : simétrico em relação ao  $\sigma_h$

Grupo de ponto da molécula:  $D_{4h}$

$C_n = C_4$

b: anti-simétrico em relação à  $C_4$

2: anti simétrico em relação à  $C_2 \perp C_4$

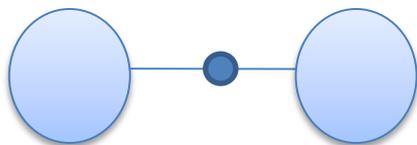
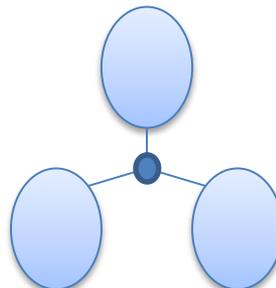
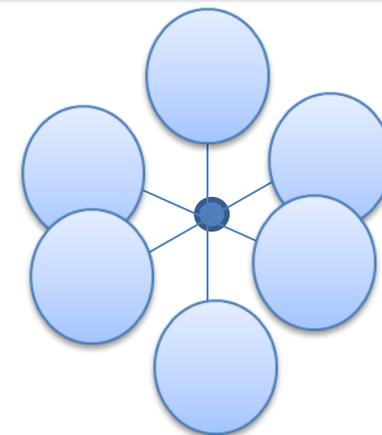
g: simétrico em relação a i

OBS. Paridade (**u e g**) está relacionada com a operação de centro de inversão  $i$ , por isso em moléculas SEM centro de inversão esse conceito não se aplica (Ex. Td).

Mais exemplos: simetria dos orbitais do átomo central em uma molécula  $AB_n$  em vários grupos de ponto

	$D_{\infty h}$	$C_{2v}$	$D_{3h}$	$C_{3v}$	$D_{4h}$	$C_{4v}$	$D_{5h}$	$C_{5v}$	$D_{6h}$	$C_{6v}$	$T_d$	$O_h$
$s$	$\sigma$	$A_1$	$A'_1$	$A_1$	$A_{1g}$	$A_1$	$A'_1$	$A_1$	$A_{1g}$	$A_1$	$A_1$	$A_{1g}$
$p_x$	$\pi$	$B_1$	$E'$	$E$	$E_u$	$E$	$E'_1$	$E_1$	$E_{1u}$	$E_1$	$T_2$	$T_{1u}$
$p_y$	$\pi$	$B_2$	$E'$	$E$	$E_u$	$E$	$E'_1$	$E_1$	$E_{1u}$	$E_1$	$T_2$	$T_{1u}$
$p_z$	$\sigma$	$A_1$	$A''_2$	$A_1$	$A_{2u}$	$A_1$	$A''_2$	$A_1$	$A_{2u}$	$A_1$	$T_2$	$T_{1u}$
$d_{z^2}$	$\sigma$	$A_1$	$A'_1$	$A_1$	$A_{1g}$	$A_1$	$A'_1$	$A_1$	$A_{1g}$	$A_1$	$E$	$E_g$
$d_{x^2-y^2}$	$\delta$	$A_1$	$E'$	$E$	$B_{1g}$	$B_1$	$E'_2$	$E_2$	$E_{2g}$	$E_2$	$E$	$E_g$
$d_{xy}$	$\delta$	$A_2$	$E'$	$E$	$B_{2g}$	$B_2$	$E'_2$	$E_2$	$E_{2g}$	$E_2$	$T_2$	$T_{2g}$
$d_{yz}$	$\pi$	$B_2$	$E''$	$E$	$E_g$	$E$	$E''_1$	$E_1$	$E_{1g}$	$E_1$	$T_2$	$T_{2g}$
$d_{zx}$	$\pi$	$B_1$	$E''$	$E$	$E_g$	$E$	$E''_1$	$E_1$	$E_{1g}$	$E_1$	$T_2$	$T_{2g}$

S

 $C_{2v}$  $D_{3h}$  $O_h$  $A_{1g}$  $A_1$  $A'_1$  $A_{1g}$ 

Descritor de simetria esférica, ou "representação totalmente simétrica"  
Ex. orbital s no átomo central

Representações totalmente simétricas da combinação linear dos orbitais de valência dos átomos que fazem a ligação química com o centro metálico em um complexo com os grupos de ponto destacados.

Essas representações em particular são os chamados SALCS. A sigla vem do inglês e significa "combinação linear de orbitais adaptados por simetria"

## RESUMINDO.....

$t_{2g}$ : letras minúsculas, simetria dos *orbitais do átomo central (ou moleculares...)* em ambiente Oh

$T_{2g}$ : letras maiúsculas, *termo espectroscópico molecular*

**Tabela de correlação dos termos espectroscópicos de elétrons d em um átomo em um complexo octaédrico**

TERMOS ATÔMICOS	NÚMERO DE ESTADOS	TERMOS EM SIMETRIA Oh
S	1	$A_{1g}$
P	3	$T_{1g}$
D	5	$T_{2g} + E_g$
F	7	$T_{1g} + T_{2g} + A_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$

## Grupo de ponto e *tabela de caracteres*

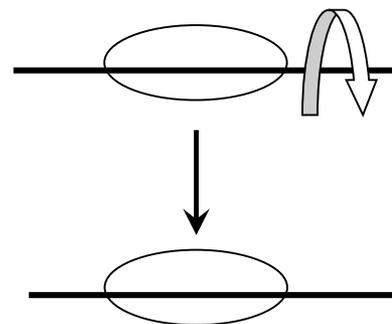
TABELA DE CARACTERES: Tabela que caracteriza os diferentes tipos de simetria possíveis para uma molécula em um determinado grupo de ponto. Como ela é construída?

Grupo de ponto	operações de simetria	
Representação da simetria	Resultado da operação sobre o orbital	
exemplo	E	$C_2$
$\sigma$	+1	+1
$\pi$	+1	-1

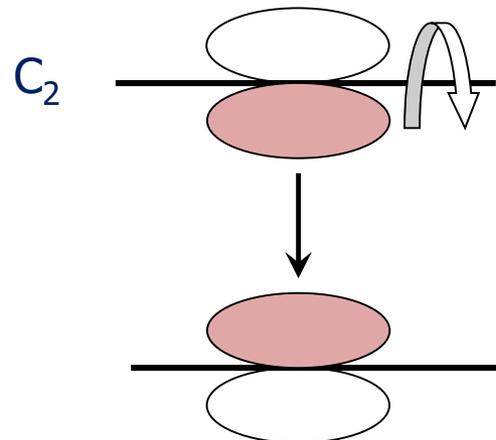
+1: a função de onda que descreve o orbital NÃO muda de sinal;

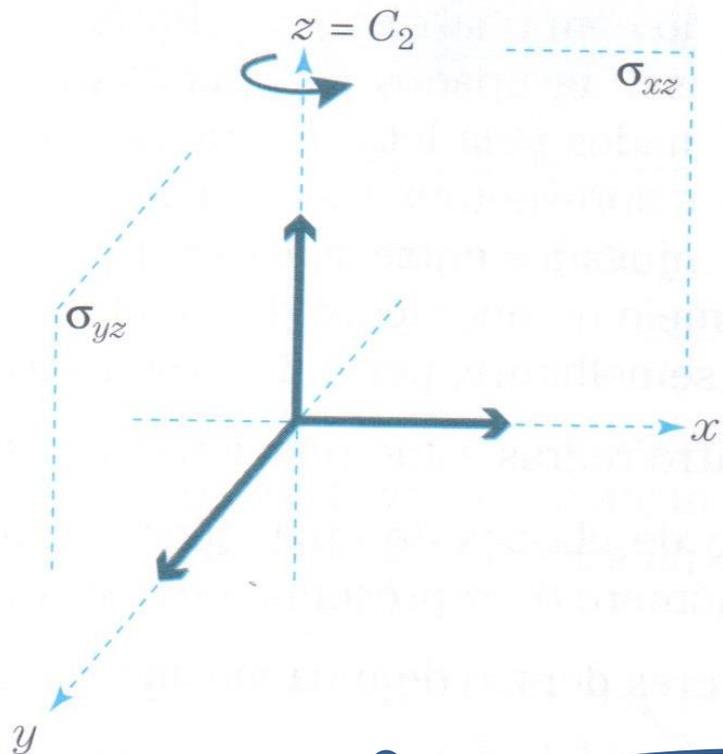
-1: a função de onda que decreve o orbital MUDA de sinal

Orbital de simetria  $\sigma$



Orbital de simetria  $\pi$





$$\begin{array}{llll}
 E(z) = 1(z), & C_2(z) = 1(z), & \sigma_{xz}(z) = 1(z), & \sigma_{yz}(z) = 1(z). \\
 E(x) = 1(x), & C_2(x) = -1(x), & \sigma_{xz}(x) = 1(x), & \sigma_{yz}(x) = -1(x). \\
 E(y) = 1(y), & C_2(y) = -1(y), & \sigma_{xz}(y) = -1(y), & \sigma_{yz}(y) = 1(y).
 \end{array}$$

- n. de representações = n. de CLASSES de operações
- a primeira coluna mostra as representações de simetria; a última mostra as propriedades de simetria dos vetores de translação, rotação e quadrupolo e suas componentes nas direções do espaço

$C_{2v}$	$E$	$C_2$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$	Vetores
$A_1$	1	1	1	1	$z$ $x^2, y^2, z^2$
$A_2$	1	1	-1	-1	$R_z$ $xy$
$B_1$	1	-1	1	-1	$x, R_y$ $xz$
$B_2$	1	-1	-1	1	$y, R_x$ $yz$

# SÍMBOLOS DE MULLIKEN

Representa a dimensão da representação de simetria

**Tabela 4.1 – Caracteres para o grupo de ponto  $D_{3h}$**

$D_{3h}$	$E$	$2C_3$	$3C_2$	$\sigma_h$	$2S_3$	$3\sigma_v$	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	$(R_x, R_y)$ $(xz, yz)$

QUALITATIVAMENTE: Em um complexo de grupo de ponto  $D_{3h}$  (fazendo  $C_3$  coincidir com o eixo coordenado  $z$ ), um orbital  $p_z$  se transforma e passa a ser representado por  $A''_2$ ; os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  se transformam e passam a ser representados por  $E'$ .

Quando a operação é mais complexa e envolve mais de uma dimensão, deve ser descrita por uma MATRIZ DE TRANSFORMAÇÃO, e o caracter da tabela passa a ser o CARÁTER dessa matriz, ou seja, a soma de sua diagonal.

## Grupo de ponto e *tabela de caracteres*

1. Cada grupo de ponto implica em determinadas operações de simetria
2. A TABELA DE CARACTERES mostra a representação da *simetria* dos OM em um determinado grupo de ponto e seu comportamento sob as operações de simetria do respectivo grupo de ponto
3. Lembrando que
  - a) só OA (e SALCS) de mesma simetria podem se combinar para formar OM
  - b) a simetria dos OA e dos OM tem implicações nas regras de seleção e transições eletrônicas observáveis experimentalmente, conclui-se que

TEORIA DE GRUPO TEM IMPLICAÇÕES NAS CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS E DE ISOMERIA DOS COMPLEXOS DOS ELEMENTOS DO BLOCO d E f