

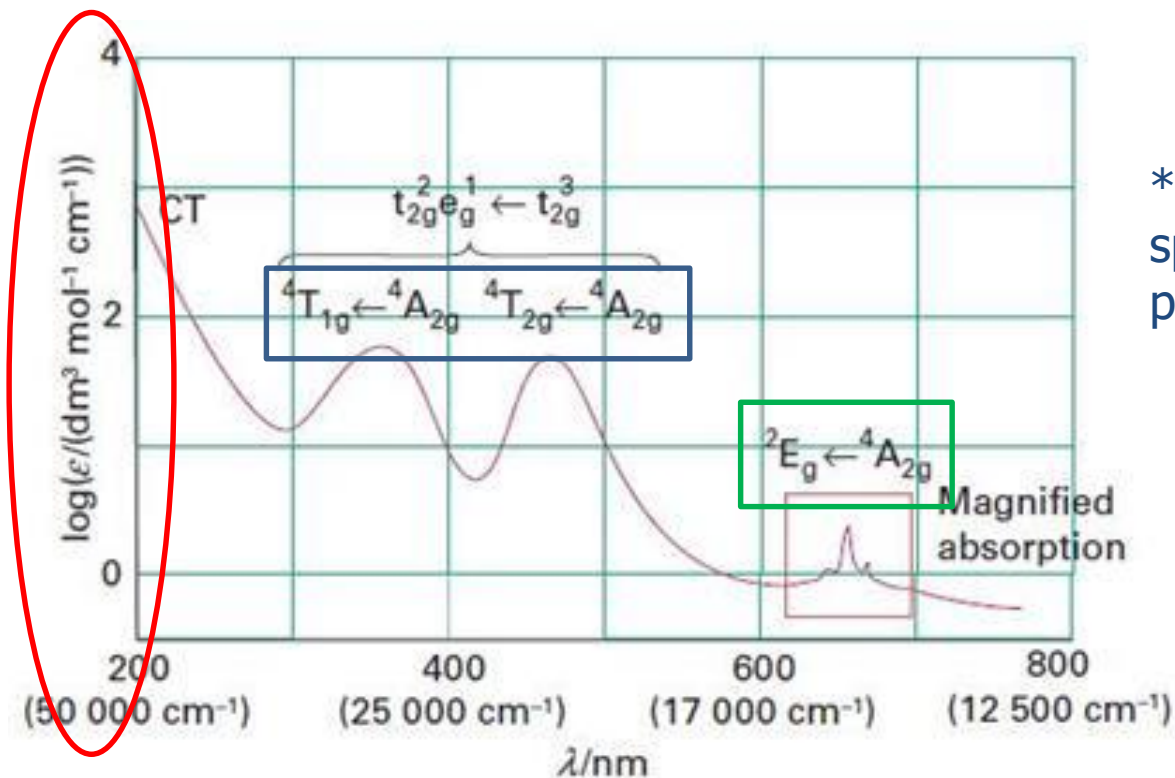
Química Inorgânica II

Prof. Sofia Nikolaou

**Diagramas de desdobramento de níveis de energia e
atribuição de transições d-d**

Relembrando

Espectro do complexo $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (d^3)



* Coeficiente de absorvidade molar baixo

* Transições permitidas por spin, mas proibidas por paridade (Laporte, $\Delta L = 1$)

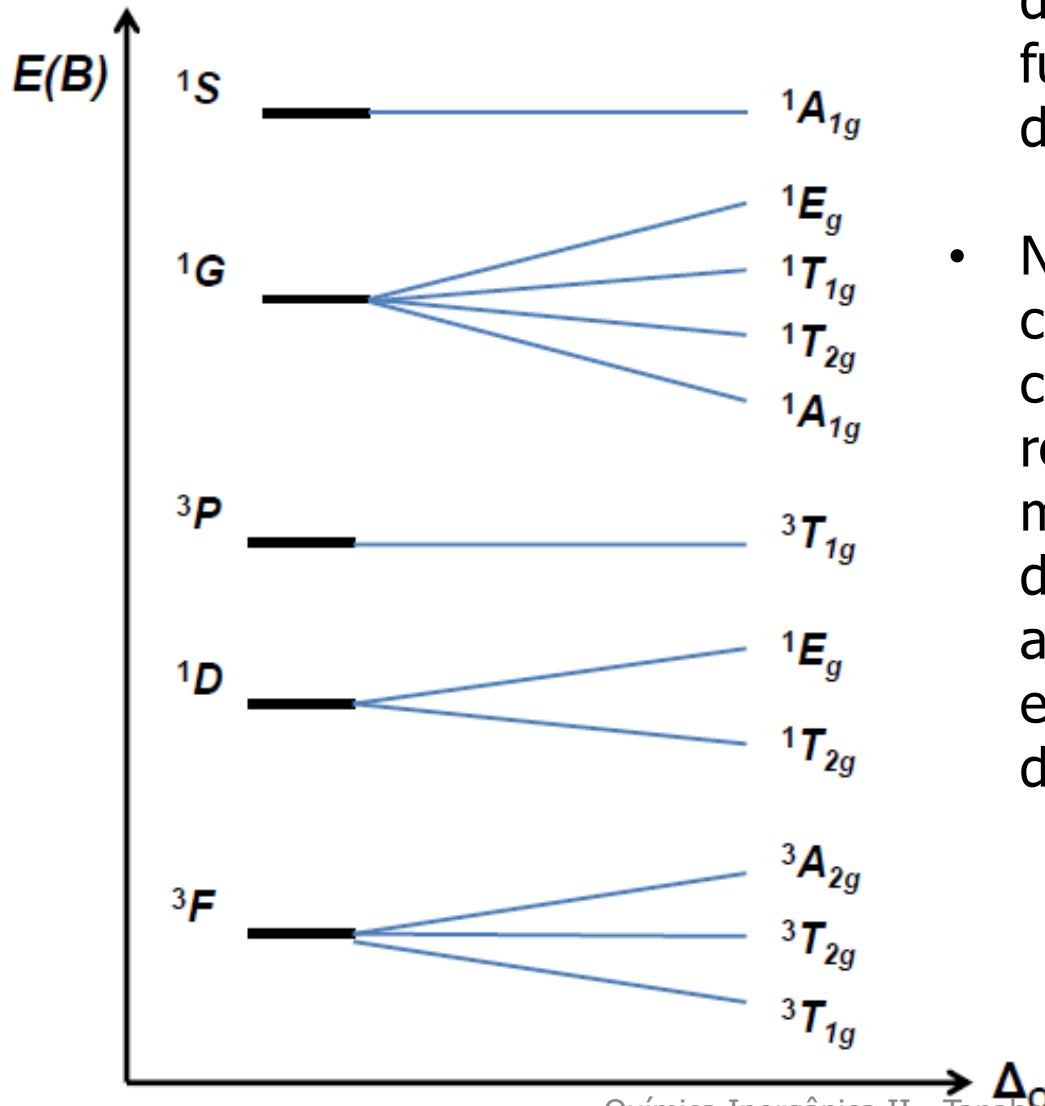
* Transição proibida por spin também!!!!

Tabela 1. Termos de Russel-Saunders para o íon gasoso e o desdobramento dos mesmos sob a ação de um campo O_h

Íon gasoso	Estados resultantes sob a ação de campo de grupo pontual O_h
3F	$^3A_{2g}, ^3T_{1g}, ^3T_{2g}$
3P	$^3T_{1g}$
1S	$^1A_{1g}$
1D	$^1E_g, ^1T_{2g}$
1G	$^1A_{1g}, ^1E_g, ^1T_{1g}, ^1T_{2g}$

- Ou seja: no complexo (molécula) é necessário usar novos termos espectroscópicos moleculares para representar os níveis de energia
- **A energia desses níveis varia** conforme a configuração eletrônica (B) e o campo dos ligantes (Dq) nos diferentes complexos em função da REPULSÃO INTERELETRÔNICA
- Como a energia dos termos varia então?

Diagrama de Orgel



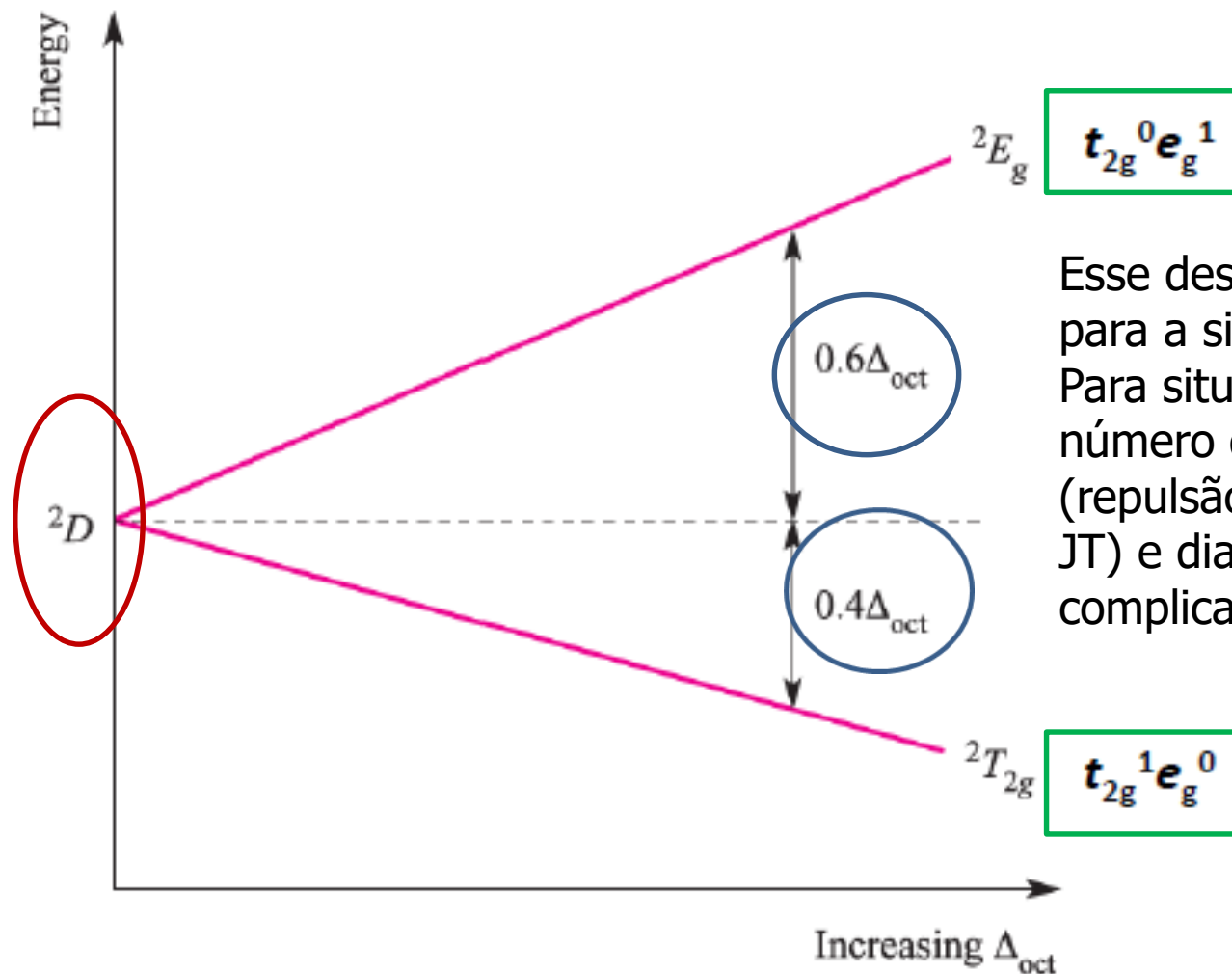
- Mostra a variação da energia dos termos EM CAMPO Oh, em função do campo repulsivo dos ligantes
- Notem que, se o diagrama corresponder a uma configuração d^1 , não há repulsão intereletrônica no íon metálico e a análise do diagrama em conjunto com a análise de espectros eletrônicos fornece diretamente valores de Dq

Diagrama de Orgel para configuração monoelétrica

Termo do estado fundamental da configuração monoelétrica d^1

Na molécula se transforma como e_g e t_{2g}

Origina os valores $6Dq$ e $4Dq$

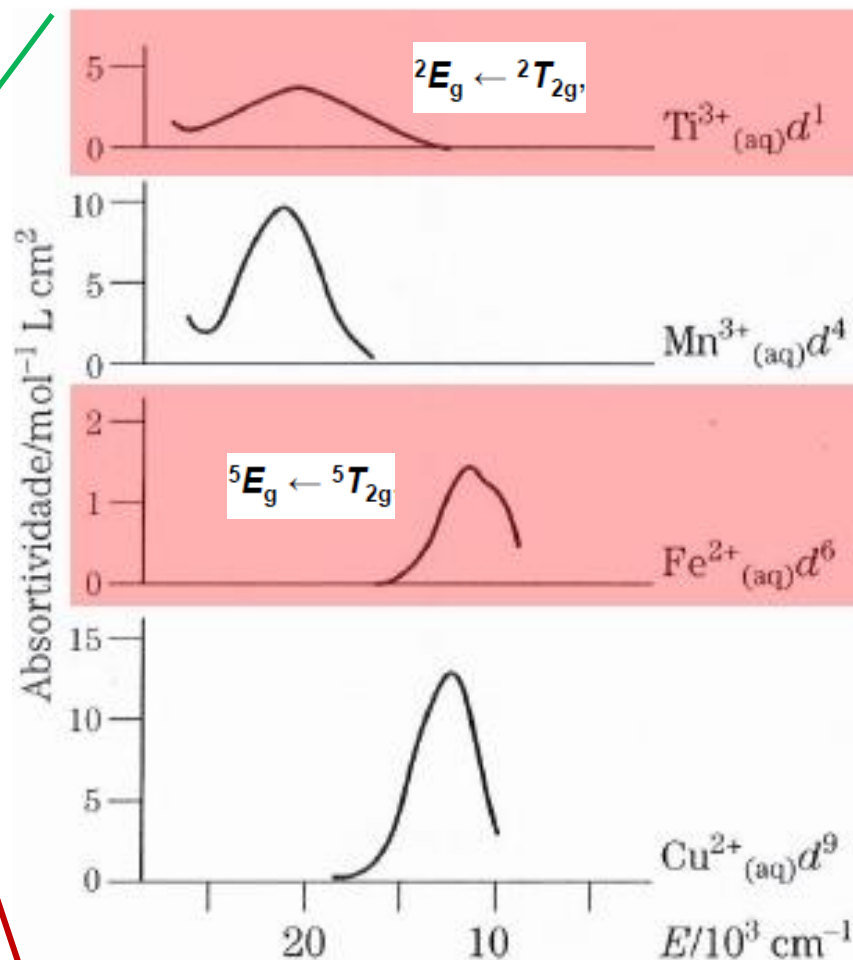
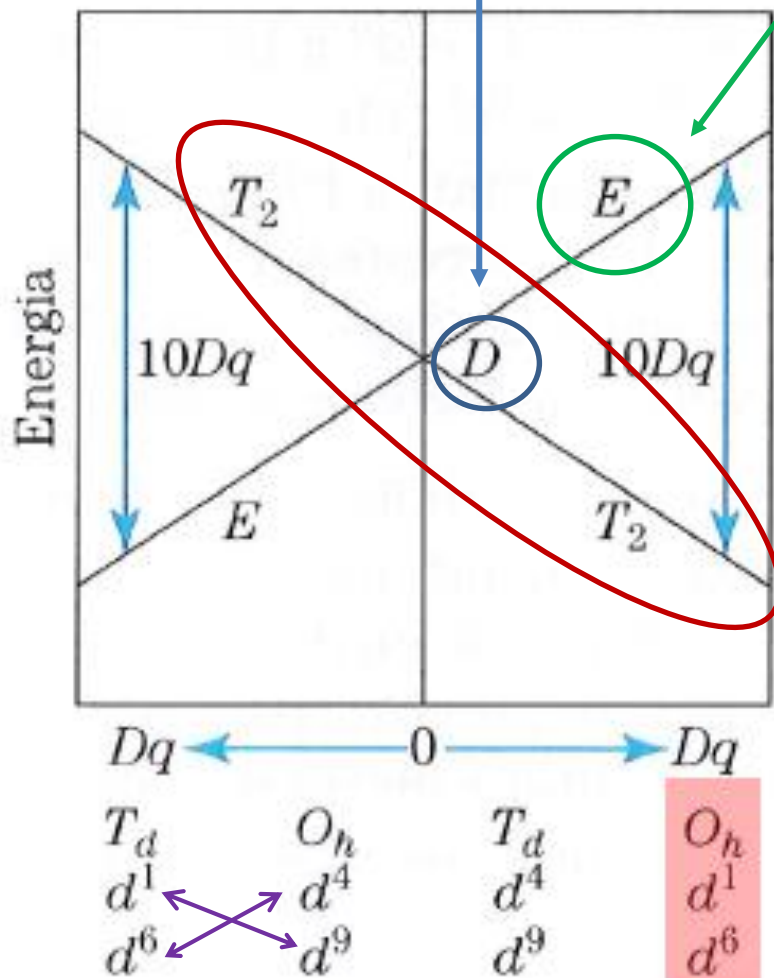


Esse desdobramento é apenas para a situação monoelétrica; Para situações diferentes, o número de níveis aumentará (repulsão interelétrica /efeito JT) e diagrama poderá ser mais complicado

Diagrama de Orgel

Termo do estado fundamental para o íon gasoso

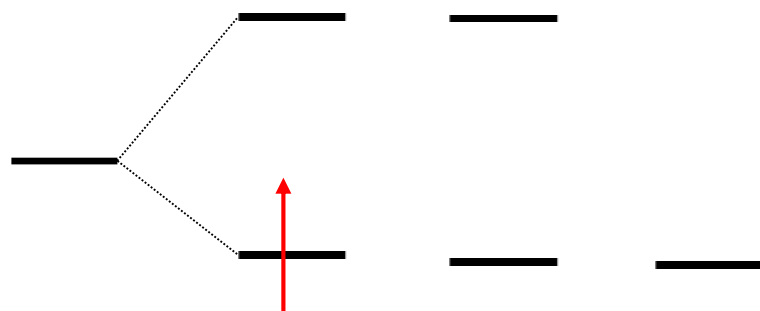
Ausência de índice de paridade por causa da geometria Td



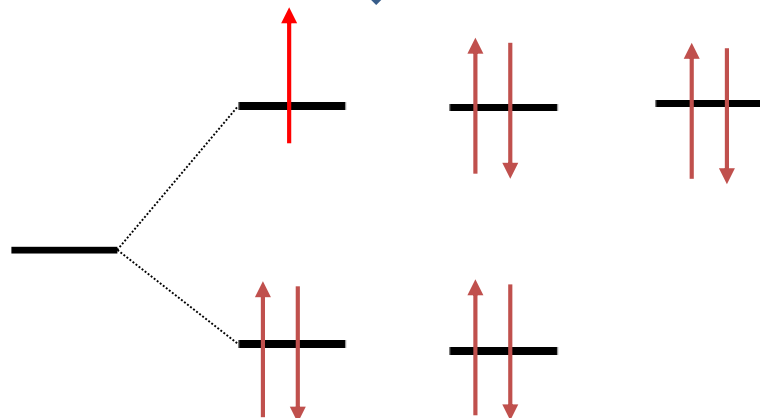
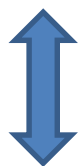
Inversão Oh-Td

Equivalência dⁿ(Oh) com d¹⁰⁻ⁿ(Td) e vice-versa

Equivalência $d^n(\text{Oh})$ com $d^{10-n}(\text{Td})$ e vice-versa

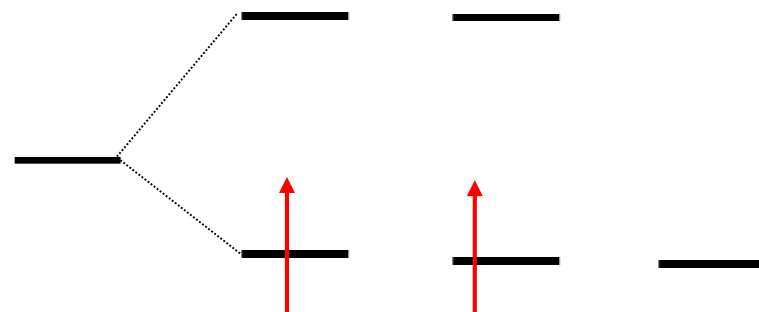


d^1 em simetria Oh

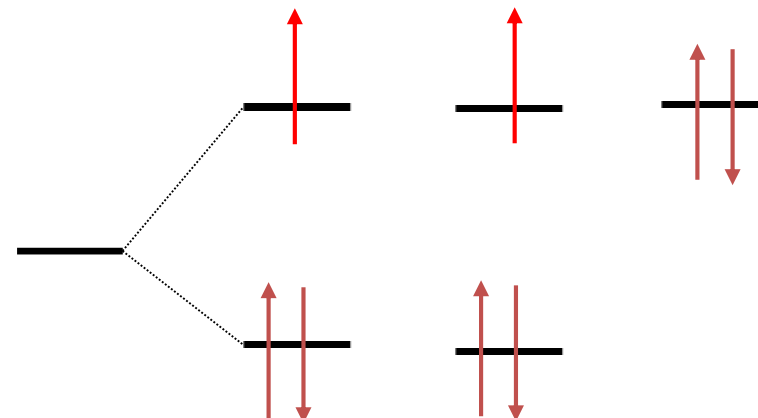
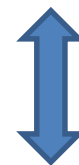


d^9 em simetria Td

1 elétron sozinho em nível t_2



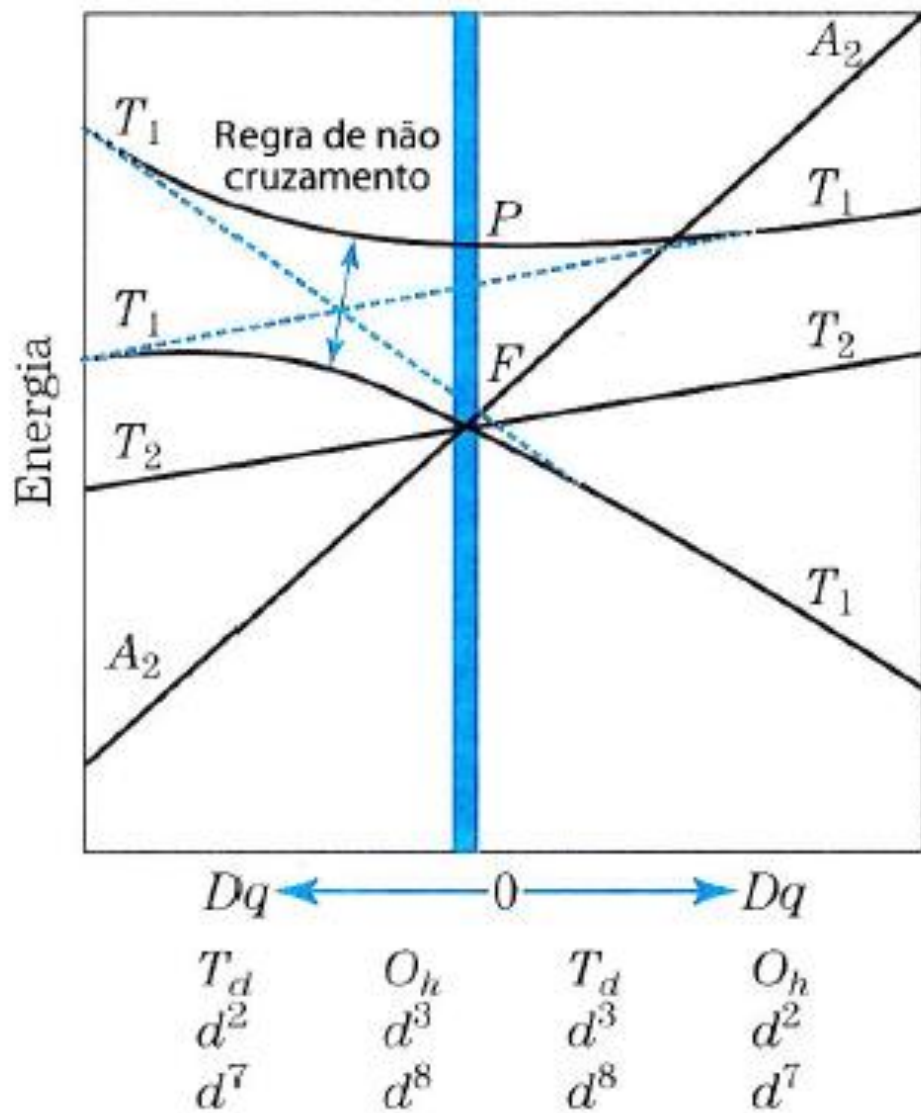
d^2 em simetria Oh



d^8 em simetria Td

2 elétrons sozinhos em nível t_2

Diagrama de Orgel para configurações que não correspondem à situação monoelétrica



Regra do não cruzamento:

Quando dois níveis de SIMETRIA e ENERGIA compatíveis se aproximam, eles interagem e formam "novos" níveis que se afastam em energia, como ocorre com a formação de orbitais moleculares ligantes e antiligantes

Diagrama de Orgel para configurações que não correspondem à situação monoelétrica

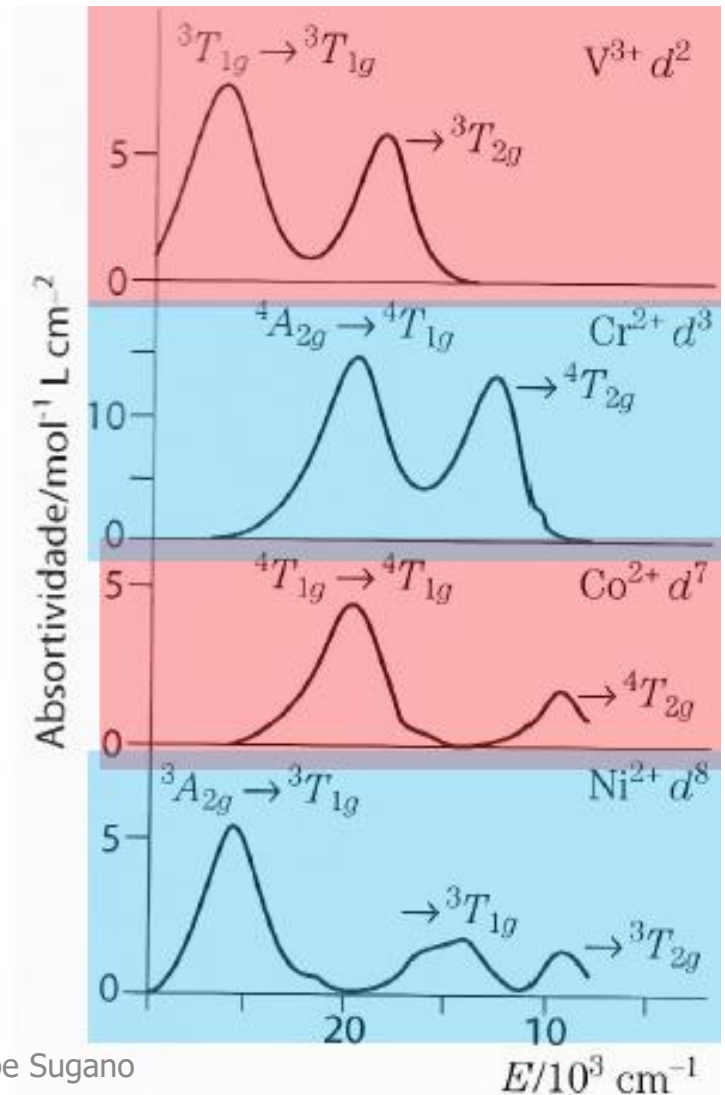
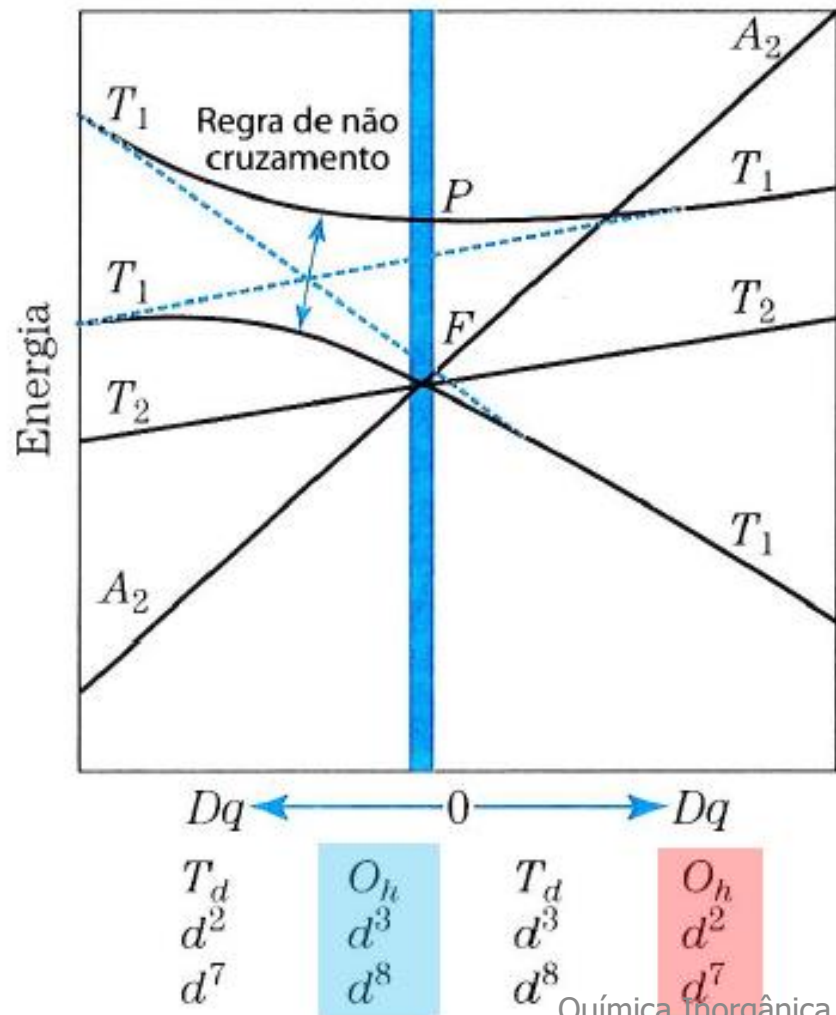


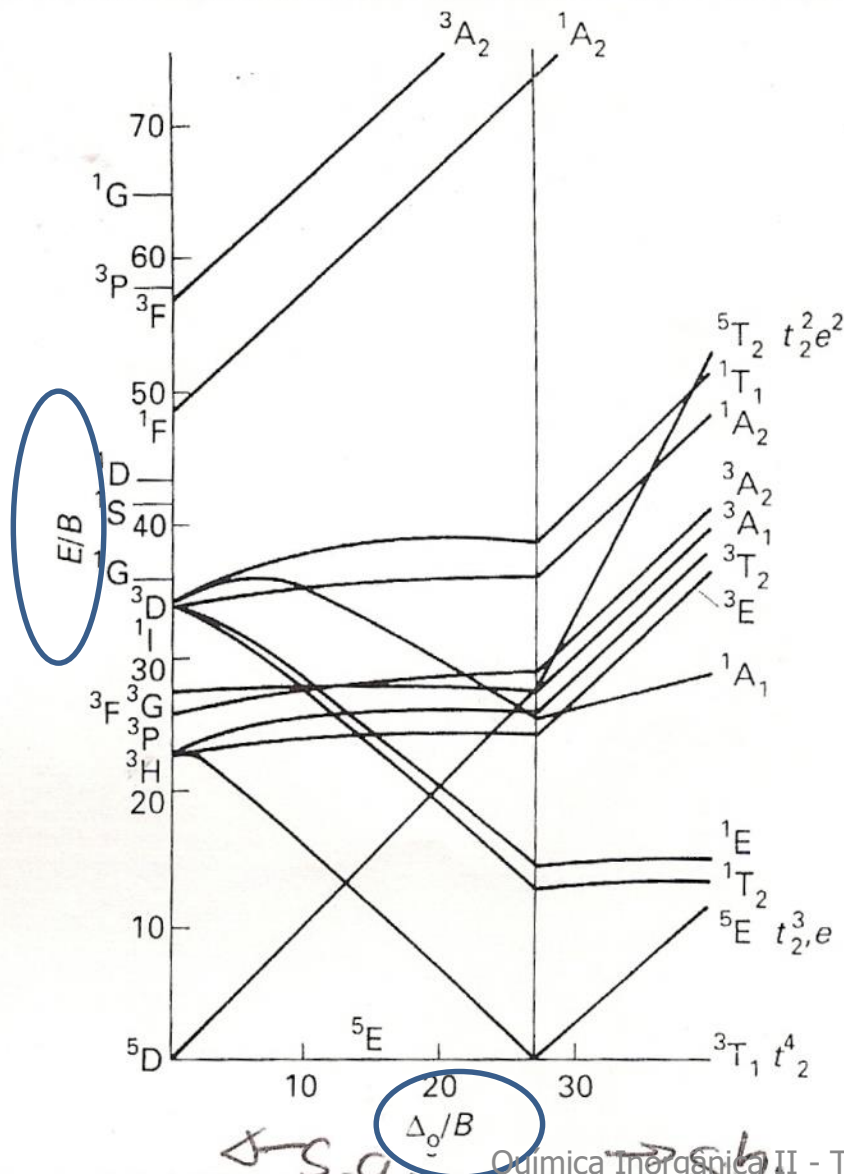
Diagrama que correlaciona DE MANEIRA QUANTITATIVA a variação da energia de estados (Termo espectroscópico) em função da variação da energia de desdobramento de campo cristalino ($10 Dq$ – repulsão elétron metal – elétron ligante) e parâmetro de Racah (B – repulsão elétrons do centro metálico)

FUNÇÃO: atribuir transições d-d!!

***Como são proibidas por Laporte, NUNCA pode-se tentar atribuir essa transição para uma banda com ε maior que $1000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

***Sempre usar transição permitida por spin para calcular Dq e B

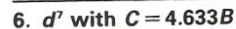
3. d^4 with $C = 4.61B$



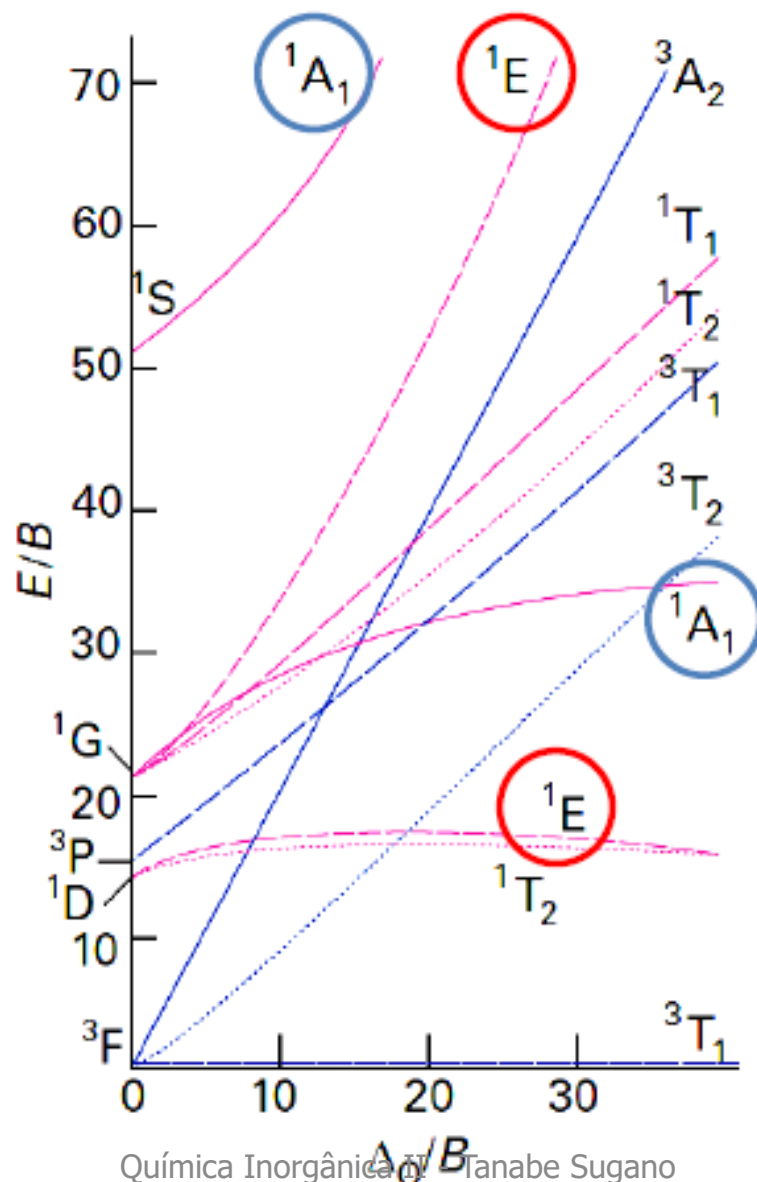
Características do diagrama:

- zero de energia: termo do estado fundamental
- descontinuidades: mudança na força do ligante, portanto, dependendo do ligante escolhe-se a região para análise
- não esquecer que só há equilíbrio de spin para o período 3d, nos demais sempre comportamento de campo forte, independente do ligante.

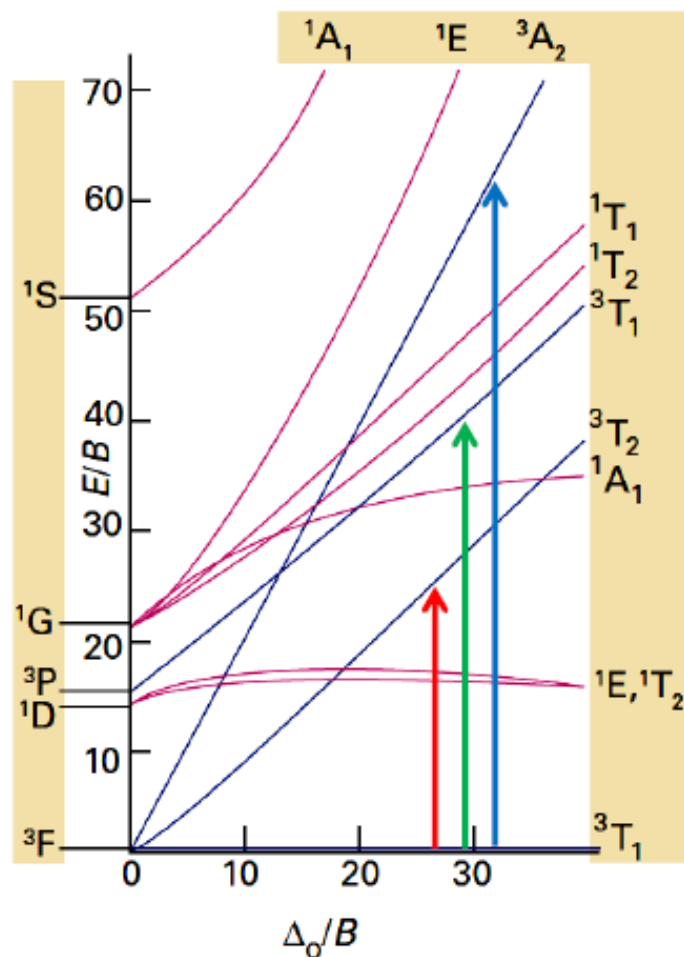
AMBOS OS EIXOS SÃO ESCALAS DE ENERGIA QUE PODEM SER CORRELACIONADAS COM DADOS ESPECTROSCÓPICOS EXPERIMENTAIS

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

Tanabe – Sugano: regra do não cruzamento



Tanabe – Sugano: só atribuir transições permitidas por spin



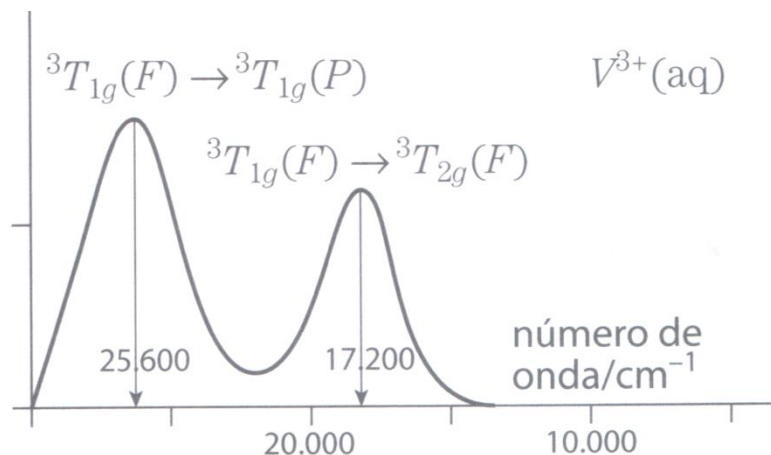
d^2 with $C = 4.428B$

${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ (1) (Visível)

${}^3T_{1g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ (2) (Visível)

${}^3A_{2g} \leftarrow {}^3T_{1g}$ (3) (UV)

Tanabe – Sugano – $[V(H_2O)_6]^{3+} d^2 / Oh$



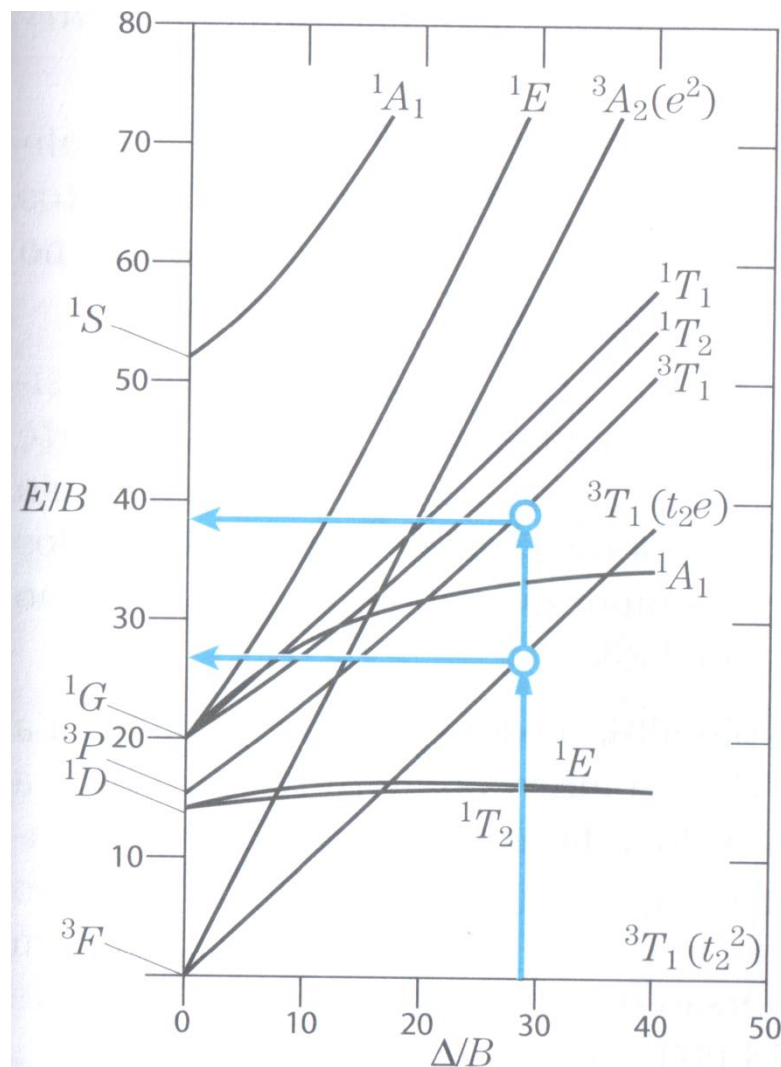
Atribuição tentativa: em 28 do eixo de Δ
(ou $10Dq$)

$$E1 ({}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}) = 17.200 cm^{-1}$$

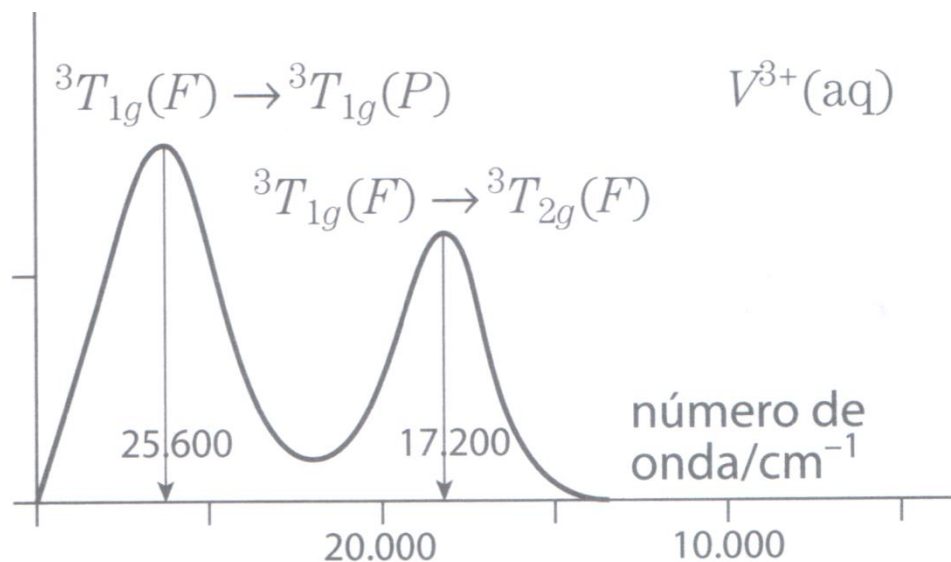
$$E2 ({}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}) = 25.600 cm^{-1}$$

$$E2/E1 = 1.49 \text{ portanto:}$$

- procurar no gráfico um ponto no eixo de $10Dq/B$ no qual a relação entre as energia E/B dê 1.49 (se o ponto não for encontrado a atribuição está errada)



Tanabe – Sugano



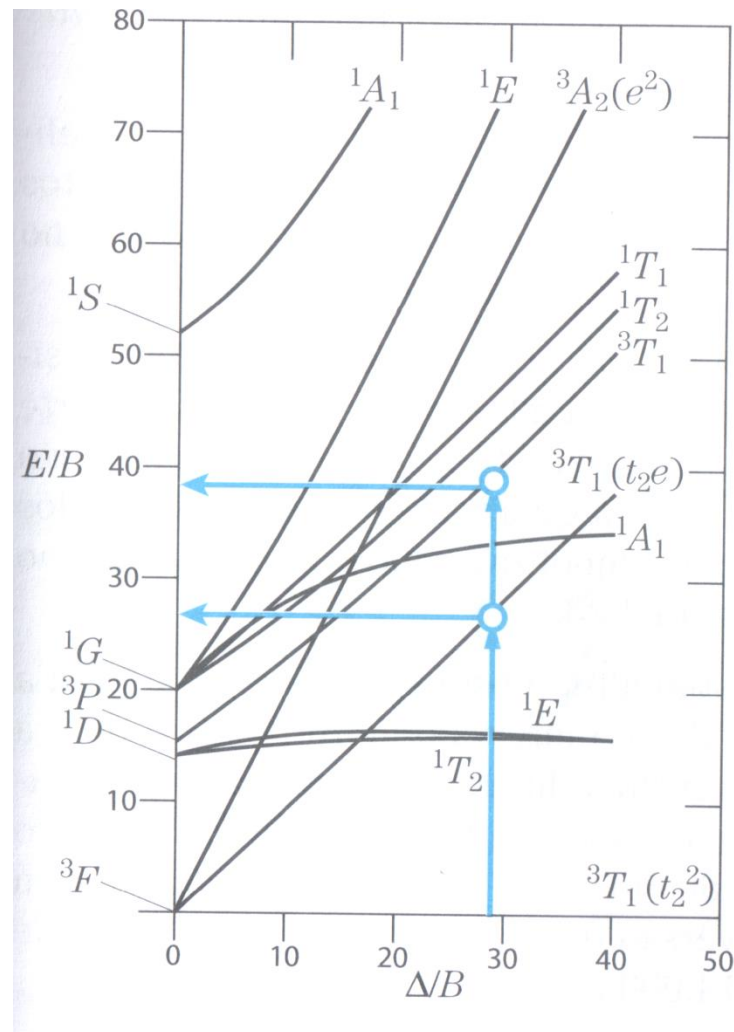
Ex.

$$E2/E1 = 1.49 \text{ quando } 10Dq / B = 28$$

Do gráfico:

- $E1/B = 26$ para $10Dq / B = 28$
- $E2/B = 39$ para $10Dq / B = 28$

$$B \text{ (média)} = 659 \text{ cm}^{-1}$$



- $10Dq / B = 28$ $Dq = 1856 \text{ cm}^{-1}$