

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos - IFSC



Berilo

SFI 5800 Espectroscopia Física
Espectroscopia eletrônica:
complexos de metais de transição

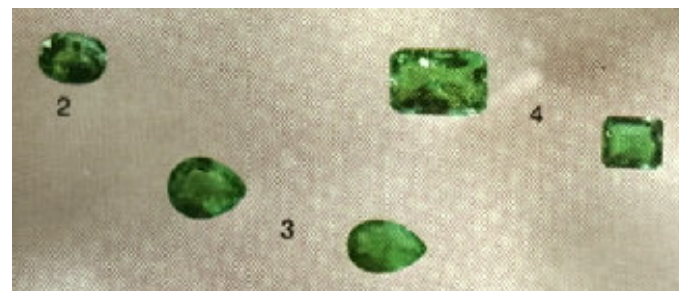


Água marinha

Prof. Dr. José Pedro Donoso



Safira amarela



Esmeraldas



Topázio

Espectroscopia Eletrônica

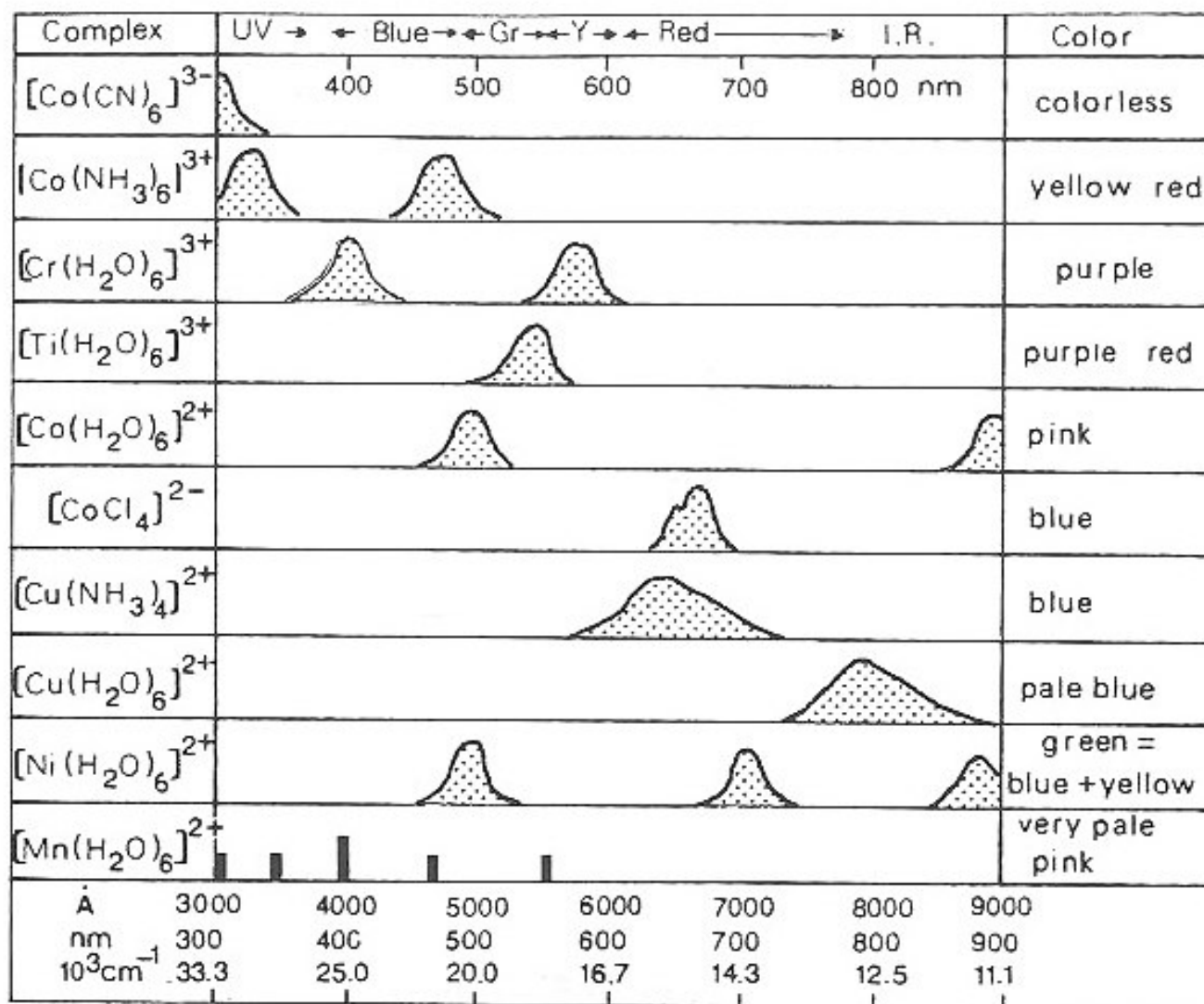
Espectros de complexos de metais de transição : transições $d - d$

Em um átomo livre, todos os cinco orbitais d são degenerados

Em um complexo de metal de transição, o sítio do átomo metálico não é esférico, e a degenerescência é quebrada: num complexo octaédrico, os cinco orbitais d do átomo metálico se desdobram em dois grupos, um com degenerescência tripla (t_{2g}) e outro com degenerescência dupla (e_g). Mesma coisa acontece nos complexos de simetria tetraédrica, apenas a ordem dos níveis t_{2g} e e_g se inverte.

As transições entre os níveis t_{2g} e e_g ocorre tipicamente na região visível do espectro e são responsáveis pelas cores características dos metais de transição, certos minerais e as pedras preciosas

Espectro de absorção de complexos de metais de transição



Dweck & Campbell, *Biological Spectroscopy*

Complexos de metais de transição

Table 5-2 Valence States of the 3d Transition Elements and Colors of Their Anhydrous Chlorides^a

Configuration	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
$3d^{0b}$	IV colorless	V	VI	VII				
$3d^1$	III ^c	IV brown	V	VI				
$3d^2$	II brown	III violet	(IV)	(V)	(VI)			
$3d^3$		II green	III violet	IV				
$3d^4$		(I)	II colorless	III brown, green	(IV)	(V)		
$3d^5$				II pink	III brown	(IV)		
$3d^6$					II colorless	III red, yellow	(IV)	
$3d^7$						II blue	III	
$3d^8$						(I)	II yellow	(III)
$3d^9$								II brown
$3d^{10b}$								I colorless

Nassau, *The Physics and chemistry of color*

Complexos de metais de transição

Table 13-2 Allochromatic 3d Colors in Soda-Lime-Silicate Glass and Other Glasses

Ion	Configuration	Color in Soda-Lime-Silicate Glass	Additional Colors in Other Glasses
Ti ^{III}	3d ¹	Violet-purple	—
V ^{IV}	3d ¹	—	Blue
V ^{III}	3d ²	Yellow-green	—
Cr ^{III}	3d ³	Green	Yellow-orange
Cr ^{II}	3d ⁴	—	Blue
Mn ^{III}	3d ⁴	Purple	—
Mn ^{II}	3d ⁵	Colorless	Yellow, brown
Fe ^{III}	3d ⁵	Pale yellow-green	Colorless
Fe ^{II}	3d ⁶	Blue green	Yellow, pink
Co ^{III}	3d ⁶	—	Yellow
Co ^{II}	3d ⁷	Intense violet-blue	Pink, red
Ni ^{II}	3d ⁸	Yellow, brown	Purple
Cu ^{II}	3d ⁹	Blue, green	—

Nassau, *The Physics and chemistry of color*

Complexos de Cr^{2+} e Cr^{3+}

Table 5-1 Ligand Field Colors of Some Chromium Compounds

Anion	Divalent Cr^{II}	Trivalent Cr^{III}
Bromide	White	Olive green
Chloride	White	Violet ^a
Fluoride	Green	Green
Iodide	Gray	Black
Oxalate hydrate	Yellow	Red
Sulfate hydrate	Blue	Violet

Complexos de Co^{3+}

<i>Complex</i>	<i>Color</i>	<i>Early name</i>
$CoCl_3 \cdot 6NH_3$	Yellow	<i>Luteo</i> complex
$CoCl_3 \cdot 5NH_3$	Purple	<i>Purpureo</i> complex
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Green	<i>Praseo</i> complex
$CoCl_3 \cdot 4NH_3$	Violet	<i>Violeo</i> complex

Nassau, *The Physics and chemistry of color*; Huheey, Keiter, Keiter: *Inorganic chemistry*

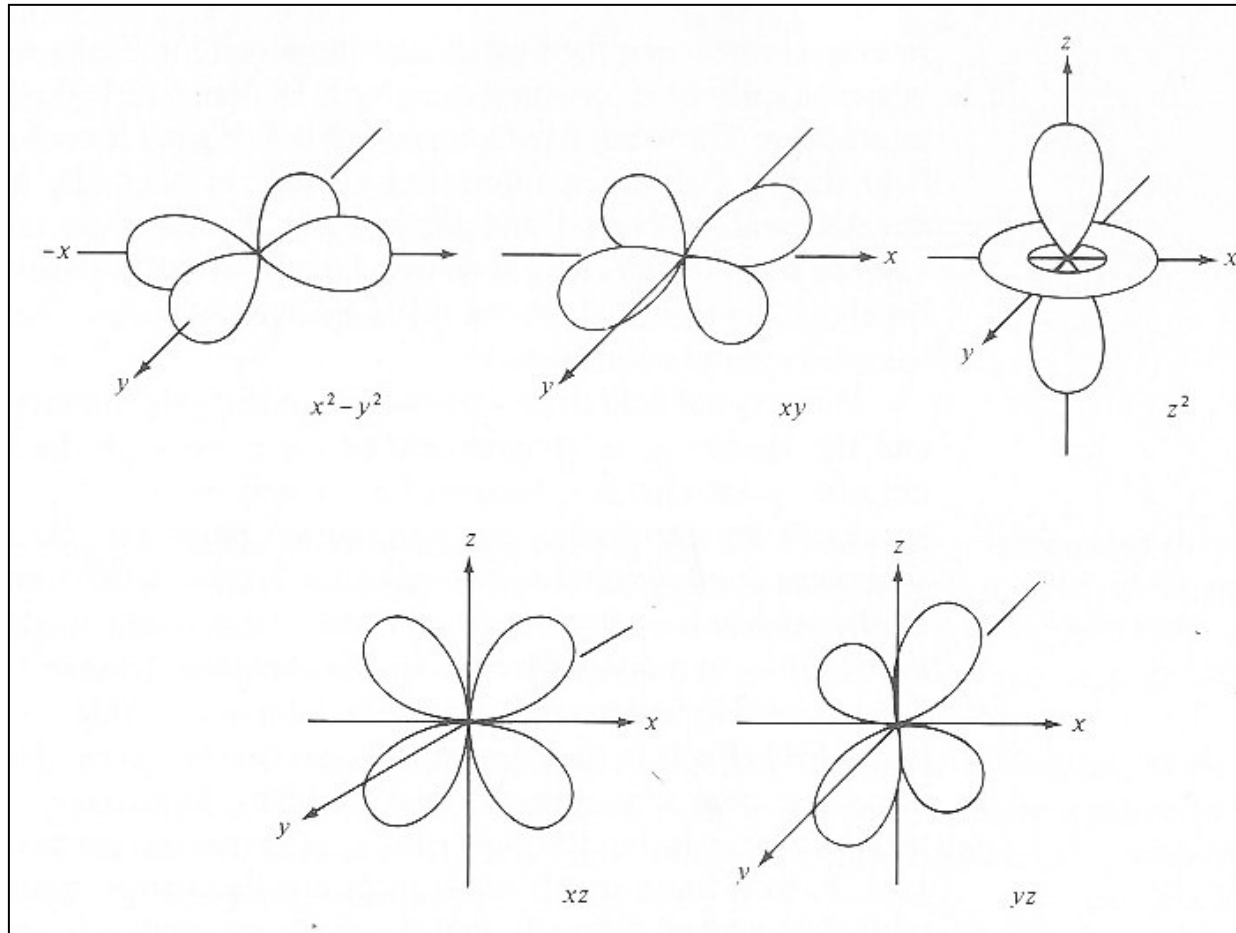
Complexos de metais de transição: íons $3d^n$

**GROUND STATES OF IONS WITH PARTIALLY FILLED d - OR f -SHELLS,
AS CONSTRUCTED FROM HUND'S RULES^a**

d -shell ($l = 2$)									
n	$l_z = 2,$	$1,$	$0,$	$-1,$	-2	S	$L = \Sigma l_z $	J	SYMBOL
1	↓					1/2	2	3/2	$J = L - S $
2	↓	↓				1	3	2	
3	↓	↓	↓			3/2	3	3/2	
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0	
5	↓	↓	↓	↓	↓	5/2	0	5/2	
6	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	2	4	$J = L + S$
7	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	3	9/2	
8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	3	4	
9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	2	5/2	
10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	

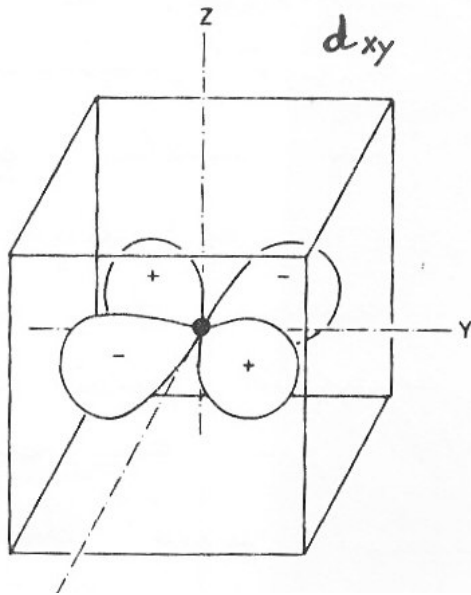
Ashcroft – Mermin, *Solid State Physics*

Orbitals d

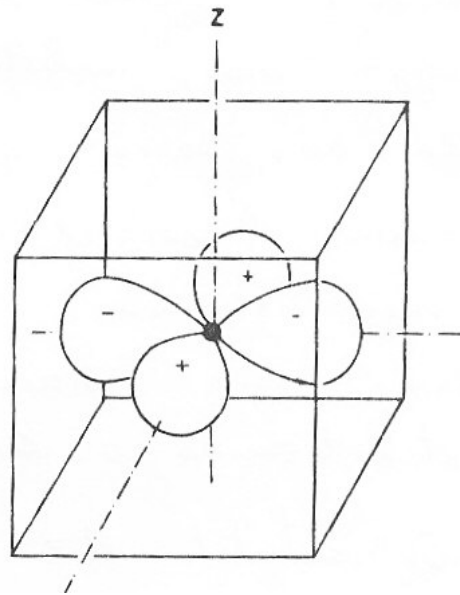


Huheey, Keiter, Keiter, *Inorganic Chemistry*

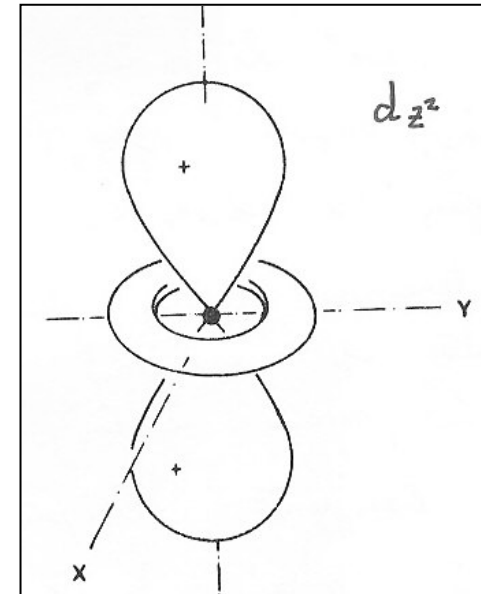
Distribuição da densidade eletrônica nos orbitais d



d_{xy}

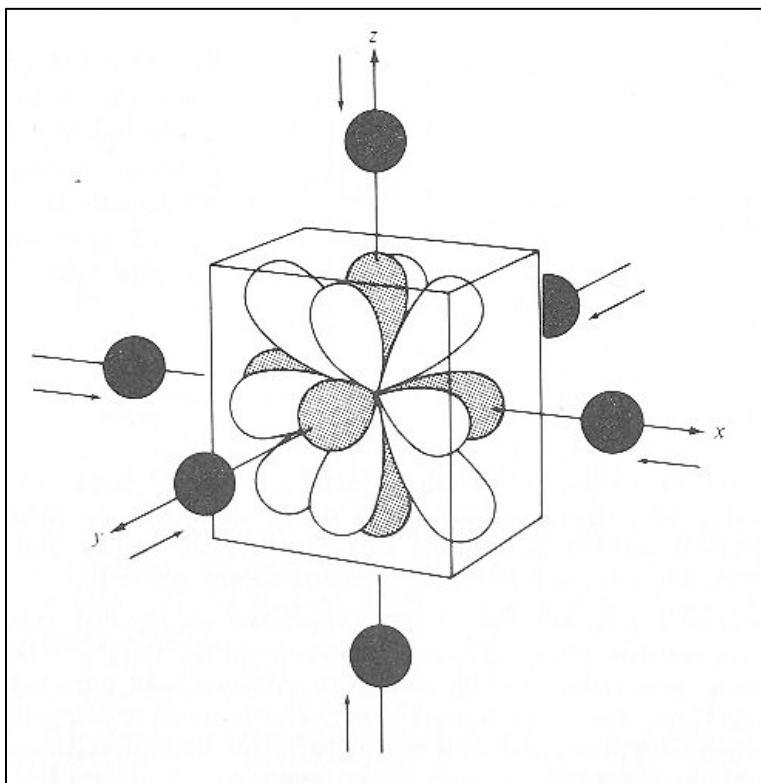


$d_{x^2-y^2}$

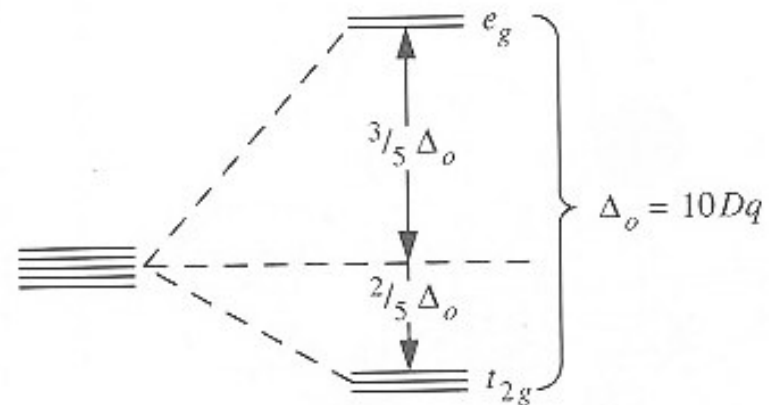


d_{z^2}

Desdobramento dos níveis d num campo cristalino octaédrico

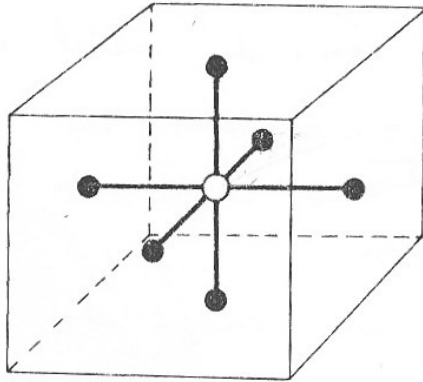


O campo octaédrico é produzido pelos seis ligantes •. Exemplo: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

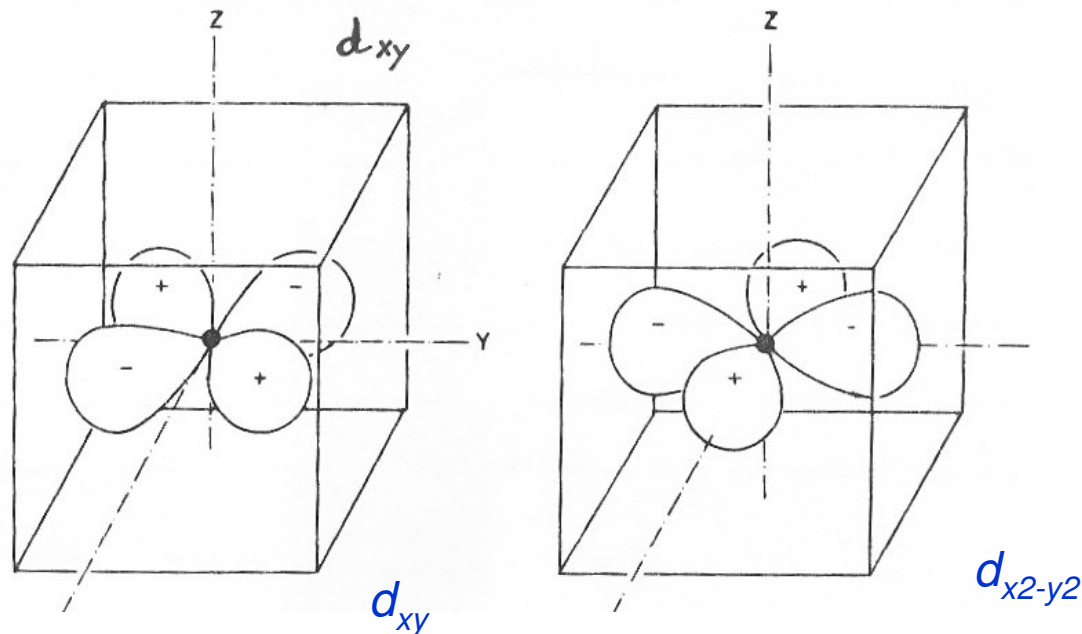


Huheey, Keiter, Keiter, *Inorganic Chemistry*

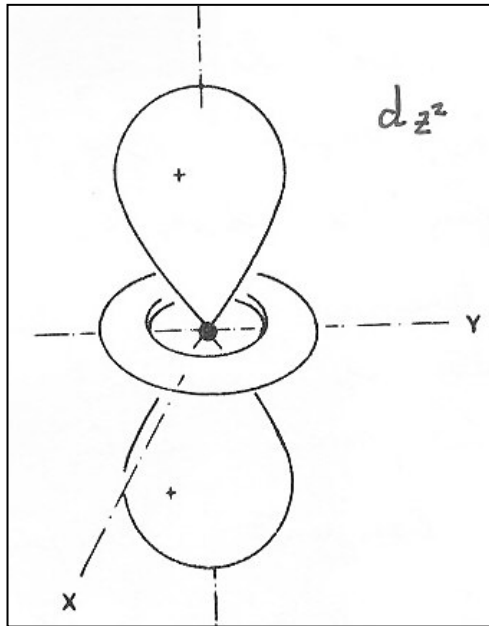
Desdobramento dos níveis d num campo cristalino octaédrico



A densidade de carga do orbital $d_{x^2-y^2}$ se distribui ao longo dos eixos x e y , enquanto que as do orbital d_{xy} o faz ao longo das bisettrizes. As direções de max. densidade de carga nos $d_{x^2-y^2}$ coincide com a direção dos ligantes, que estão carregados negativamente. Os eletrons do orbital $d_{x^2-y^2}$ sofrem então uma repulsão maior pelos ligantes que os eletrons do orbital d_{xy} .

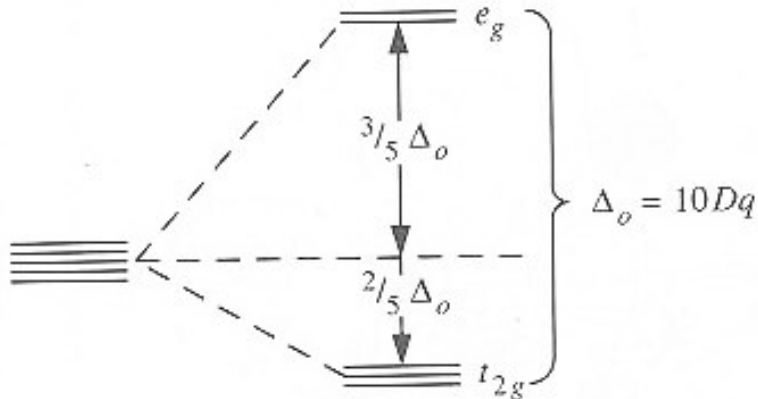


Desdobramento dos níveis d num campo cristalino octaédrico



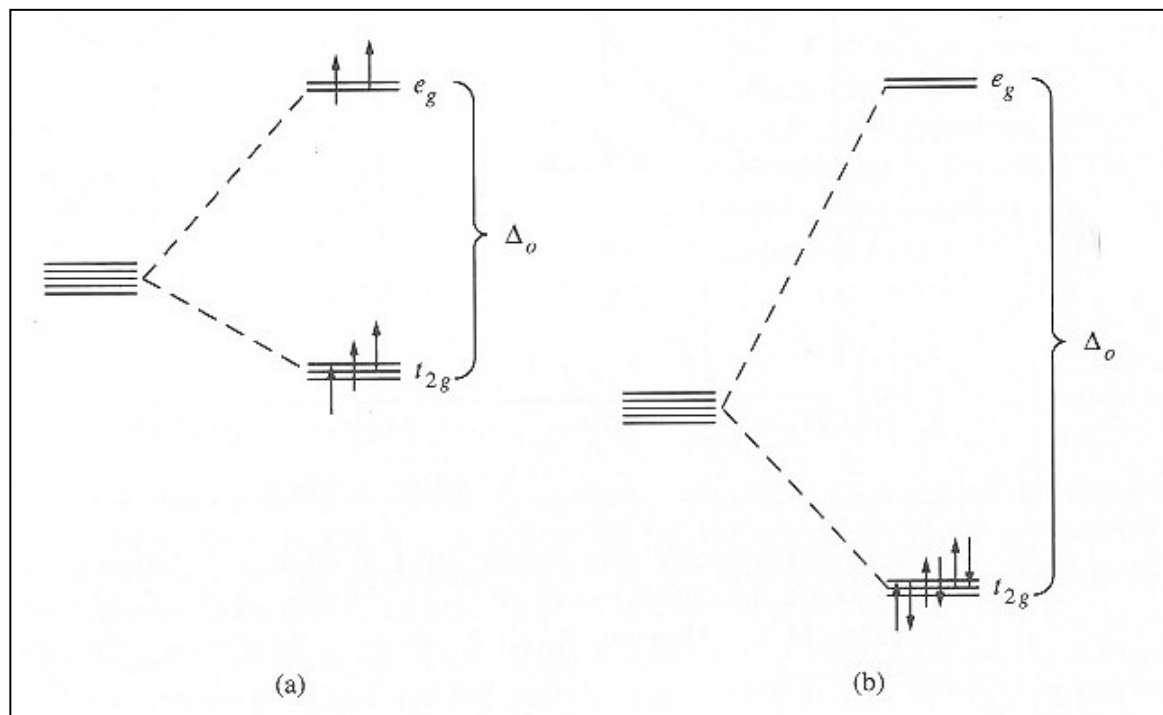
O orbital d_{z^2} possui uma densidade de carga concentrada ao longo do eixo z, interagindo fortemente com os ligantes mais próximos neste eixo. Este orbital está degenerado com o orbital $d_{x^2-y^2}$. O resultado é:

- 1 – um conjunto de orbitais duplamente degenerados, formado pelos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$, com energia mais alta, simbolizado por E_g
- 2 – um outro conjunto de orbitais triplamente degenerado formado pelos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , com energia mais baixa, simbolizado por T_{2g}



A separação entre E_g e T_{2g} é Δ , *crystal field splitting energy*. Ele se define também como $\Delta \equiv 10 Dq$. Unidade: eV, cm^{-1} ou kK. Os valores de Δ são da mesma ordem de grandeza que as energias das ligações químicas, 200 – 400 kJ/mol

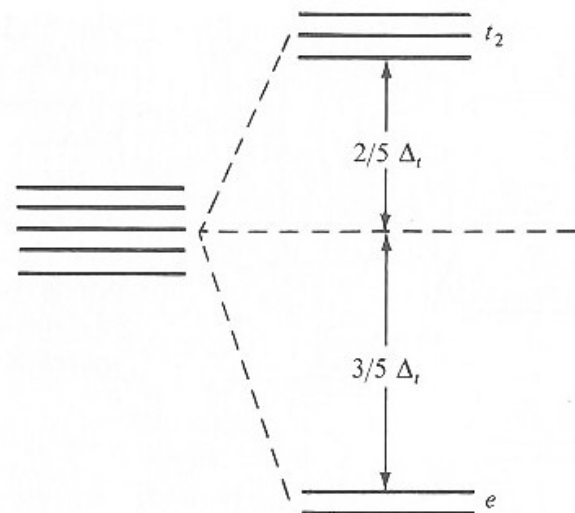
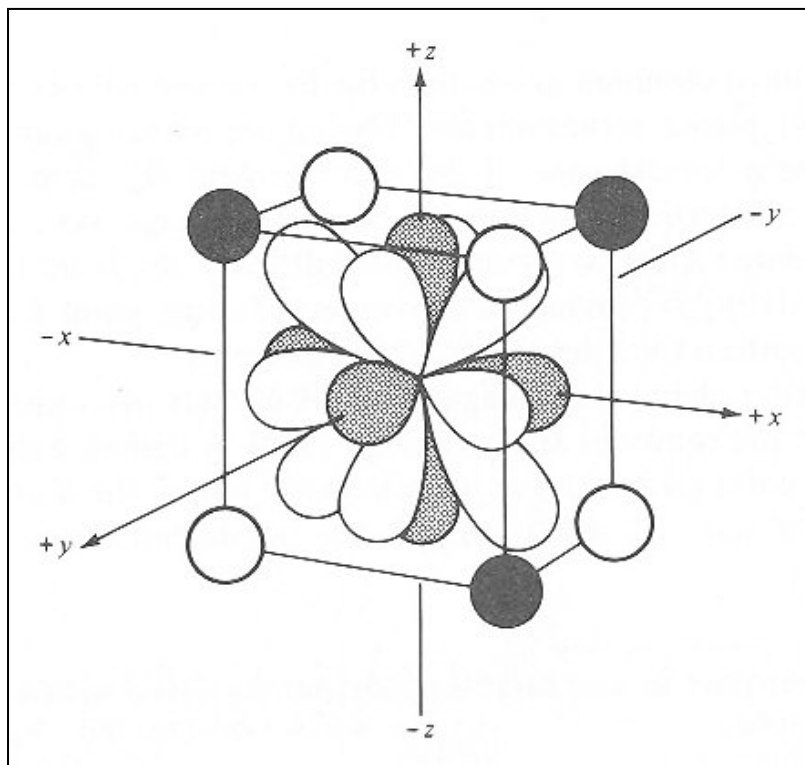
Desdobramento dos níveis num campo octaédrico forte / fraco



Configuração eletrônica de (a) um íon d^5 num campo octaédrico fraco e (b) um íon d^6 num campo octaédrico forte

Huheey, Keiter, Keiter, *Inorganic Chemistry*

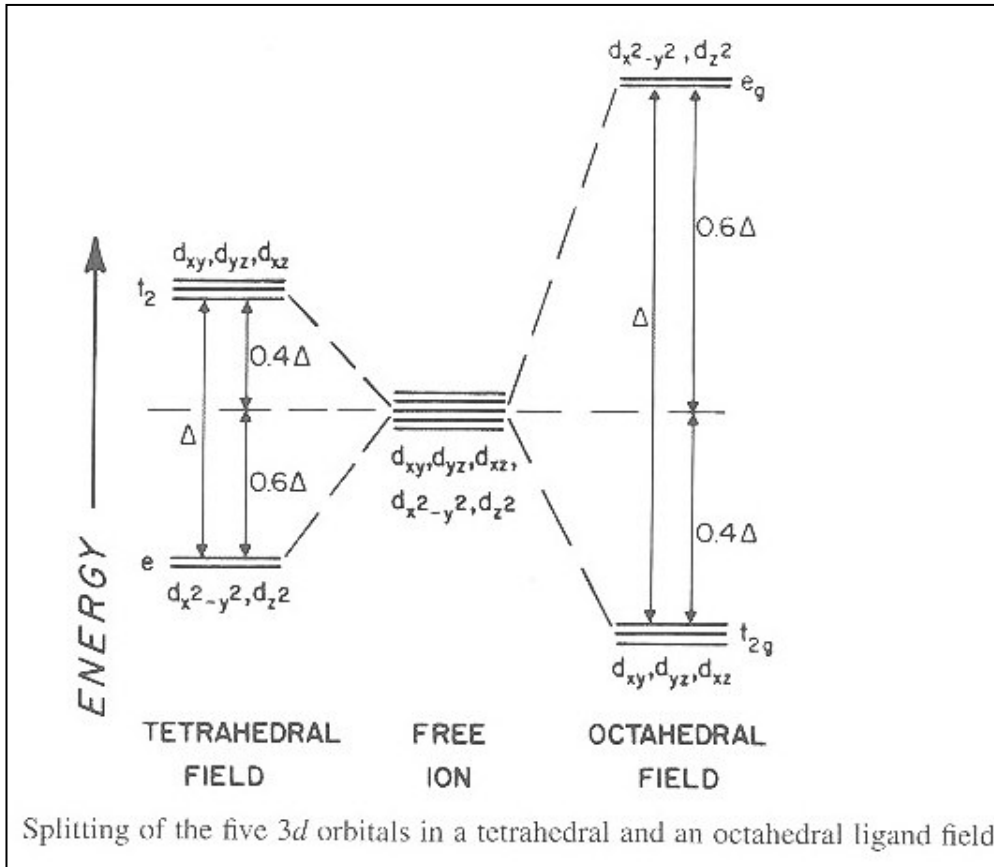
Desdobramento dos níveis d num campo cristalino tetraédrico



O campo tetraédrico é produzido pelos quatro ligantes ● ou pelos ligantes ○

Huheey, Keiter, Keiter, *Inorganic Chemistry*

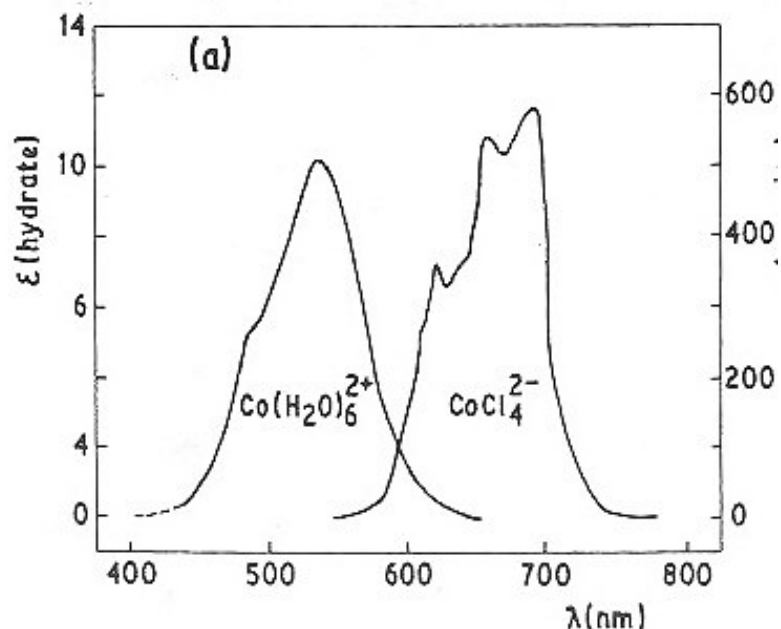
Desdobramento dos níveis d



O desdobramento dos níveis e e t_2 num campo cristalino tetraédrico é intrinsicamente menor do que num campo octaédrico porque ele contém $2/3$ menos de ligantes e eles tem um menor efeito direto sobre os orbitais d . O modelo de carga pontual prediz que o mesmo íon metálico, mesmos ligantes e mesmas distâncias metal – ligante:

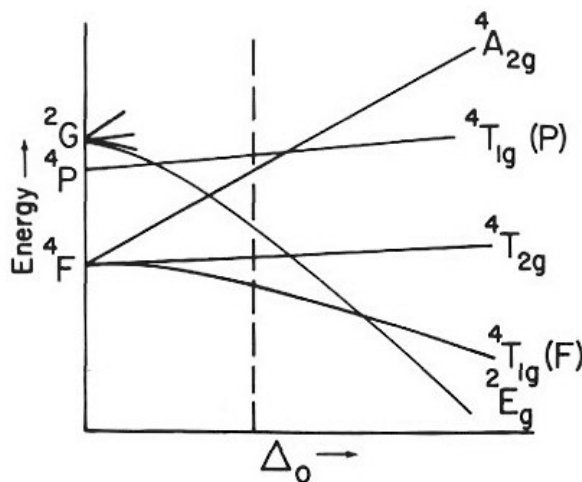
$$\Delta_{tet} = \frac{4}{9} \Delta_{oct}$$

Huheey, Keiter, Keiter, *Inorganic Chemistry*; Orgel, Intr. à Química dos Metais de Transição



Exemplo: Co^{2+} num campo cristalino tetraédrico e num campo octaédrico

O complexo de Co^{2+} octaédricamente coordenado $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, cor rosa (banda de absorção em 513 nm). O íon d^7 está numa configuração de alto spin, estado fundamental $^4T_{2g}$. A transição observada é $^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow ^4T_{1g}(\text{P})$

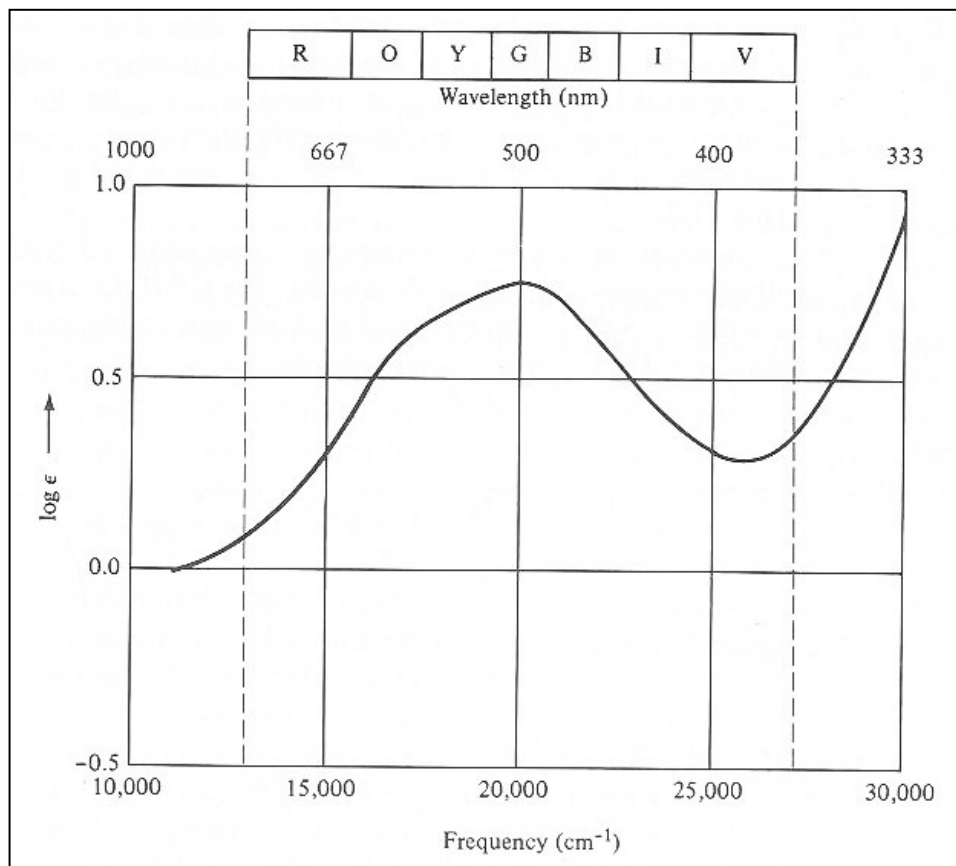


O complexo tetraédricamente coordenado CoCl_4^{2-} é de cor azul (banda em 667 nm). O desdobramento dos níveis num campo cristalino tetraédrico menor do que num campo octaédrico.

Fig. 5-58. Partial energy level diagram for a d^7 ion in an octahedral ligand field. The dashed line is the position of Δ_o for $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. From F.A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, N.Y., 1972.

Harris & Bertolucci
Symmetry and Spectroscopy

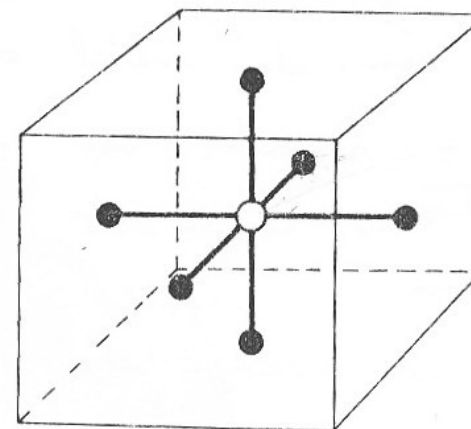
Espectro eletrônico do Ti^{3+} numa solução $[Ti(H_2O)]^{6+}$



Ti^{3+} : íon $3d^1$

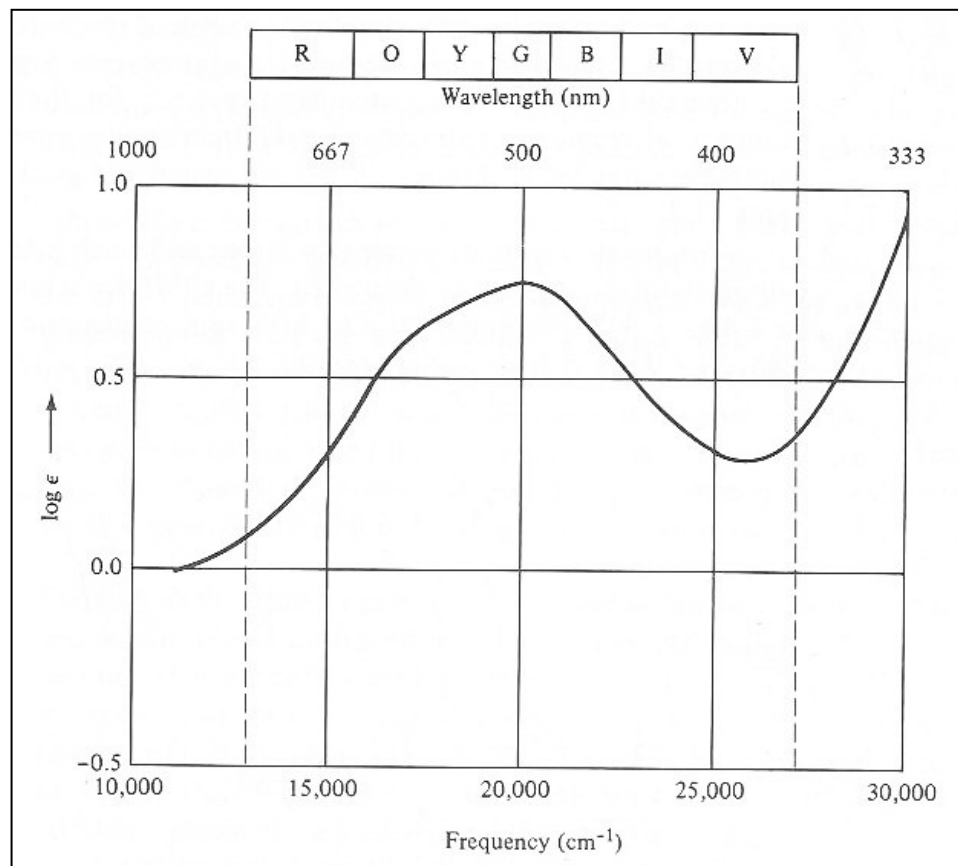
Ligantes: H_2O

O íon Ti^{3+} esta num campo cristalino octaédrico



Huheey, Keiter, Keiter, *Inorganic Chemistry*
Harris & Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*

Espectro eletrônico do Ti^{3+} numa solução $[Ti(H_2O)]^{6+}$



Huheey, Keiter, Keiter, *Inorganic Chemistry*
Harris & Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*

Ti^{3+} : íon $3d^1$.

Termo fundamental: 2D

($L = 2$; $m_L = 2, 1, 0, -1, -2$)

O espectro mostra uma única banda de absorção no visível, a 5000 Å (20000 cm^{-1} ou 20 kK). A cor do complexo é púrpura devido a banda de absorção permitir que seja transmitida a maior parte da luz vermelha e parte da azul.

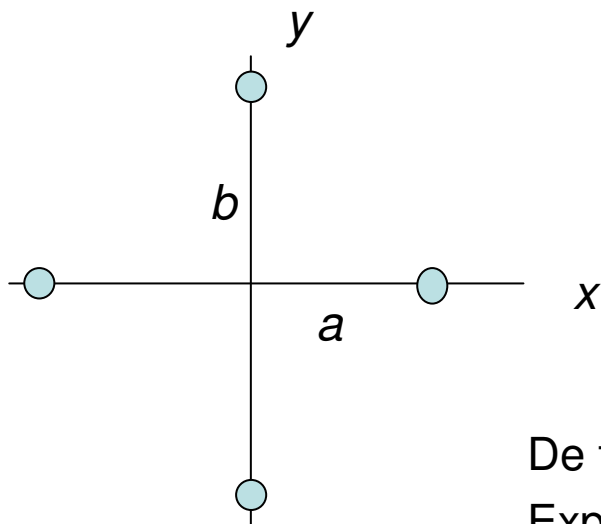
Esta banda resulta da transição:

${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ ($\Delta = 243\text{ kJ/mol}$)

A forma assimétrica da banda é explicada pelo teorema Jahn – Teller.

Teoria de Campo Cristalino (*Ligand field*)

Consideremos um íon paramagnético (carga positiva) colocado no centro de um sistema de coordenadas cartesianas e rodeado de cargas negativas. A contribuição à potencial das cargas em $\pm b$:



$$V_B = \frac{e}{\sqrt{(b^2 + r^2 \pm 2bz)}}$$

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

De forma semelhante se calcula o potencial das cargas em $\pm a$. Expandimos este potencial em termos tipo r/b , z/b , etc:

$$V = e \left[\left(\frac{4}{a} + \frac{2}{b} \right) - \left(\frac{2r^2}{a^3} + \frac{r^2}{b^3} \right) + 3 \left(\frac{x^2 + y^2}{a^3} + \frac{z^2}{b^3} \right) + \frac{3}{4} \left(\frac{2r^4}{a^5} + \frac{r^4}{b^5} \right) - \left(\frac{15r^2(x^2 + y^2)}{2a^5} + \frac{r^2 z^2}{b^5} \right) + 35 \left(\frac{x^4 + y^4}{a^5} + \frac{z^4}{b^5} \right) \right]$$

re-escrevemos este potencial como a soma de uma parte cúbica e outra axial:

$$V = V_{cub} + V_{axial}$$

$$V_{cub} = \frac{35}{4} \left(\frac{e}{5} x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right)$$

Teoria de Campo Cristalino (*Ligand field*)

Conhecendo o potencial V podemos calcular as energias eletrônicas. Antes, porém, é necessário **transformar** esses potenciais em operadores que atuem sobre autofunções tipo $|M_L, M_S\rangle$. Estes são chamados *operadores equivalentes de Stevens* (Proc. Phys. Society A **65**, 209, 1952). Alguns deles são os seguintes:

$$\sum (3z^2 - r^2) = \alpha \langle r^2 \rangle \{3L_z^2 - L(L+1)\} \qquad \sum (x^4 - 6x^2y^2 + y^4) = \beta \langle r^4 \rangle \{L_+^4 + L_-^4\}$$

Com o potencial V expressado em termos dos operadores L^2 , L_z , L_+ e L_- , podemos calcular as energias eletrônicas pois sabemos como operam estes operadores sobre $|M\rangle$

$$L^2|M\rangle = L(L+1)|M\rangle$$

$$L_z|M\rangle = M|M\rangle$$

$$L_{\pm}|M\rangle = \sqrt{L(L+1) - M(M \pm 1)}|M \pm 1\rangle$$

$$L_+ \equiv L_x + iL_y$$

$$L_- \equiv L_x - iL_y$$

Aplicação da Teoria de Campo Cristalino

Vamos calcular as energias eletrônicas para um íon d^1 num campo cúbico de simetria octaédrica: íon Ti^{3+} ($3d^1$): Termo fundamental: 2D ($L = 2$; $M_L = 2, 1, 0, -1, -2$)

Hamiltoniano do campo cristalino cúbico:

$$H = eD\beta\langle r^4 \rangle \left\{ \frac{1}{20} \left(35L_z^4 - 30L(L+1)L_z^2 + 25L_z^2 - 6L(L+1) + 3L^2(L+1)^2 \right) + \frac{1}{8} (L_+^4 + L_-^4) \right\}$$

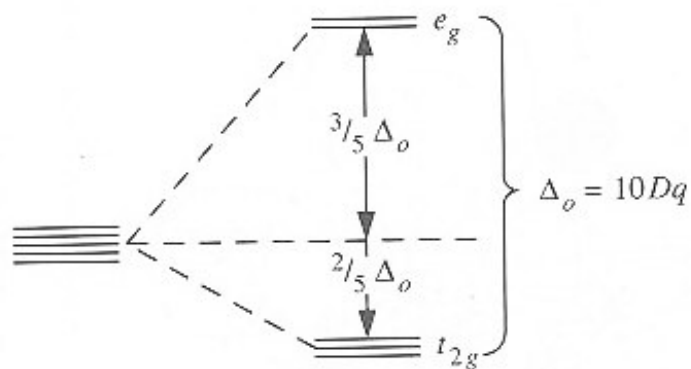
Aplicamos o hamiltoniano sobre as autofunções $|2\rangle$, $|1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$ e $|-2\rangle$, resolvemos os autovalores do determinante secular para obter as energias dos cinco estados:

$$E_1 = \frac{18}{5} eD\beta\langle r^4 \rangle \quad E_2 = -\frac{12}{5} eD\beta\langle r^4 \rangle \quad E_3 = \frac{18}{5} eD\beta\langle r^4 \rangle$$

$$E_4 = -\frac{12}{5} eD\beta\langle r^4 \rangle \quad E_5 = -\frac{12}{5} eD\beta\langle r^4 \rangle$$

obtivemos tres autovalores de valor $-12/5$ e dois de $18/5$. Um campo cristalino cúbico de simetria octaédrica desdobra o estado D ($L = 2$) num duplete (E) e um tripleto (T)

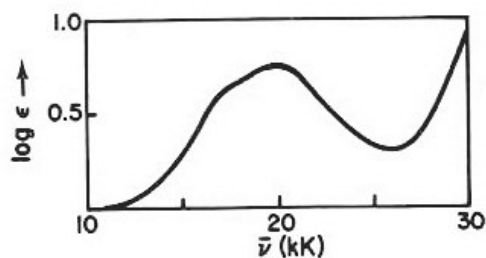
A separação entre estes dois estados é:



$$\Delta = \left[\frac{18}{5} - \left(-\frac{12}{5} \right) \right] \frac{2}{63} eD \langle r^4 \rangle = 10Dq$$

$$q \equiv \frac{2e}{105} \langle r^4 \rangle$$

$$\beta = \frac{2}{63} \quad (\text{íon } d^1)$$



No espectro de absorção do $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

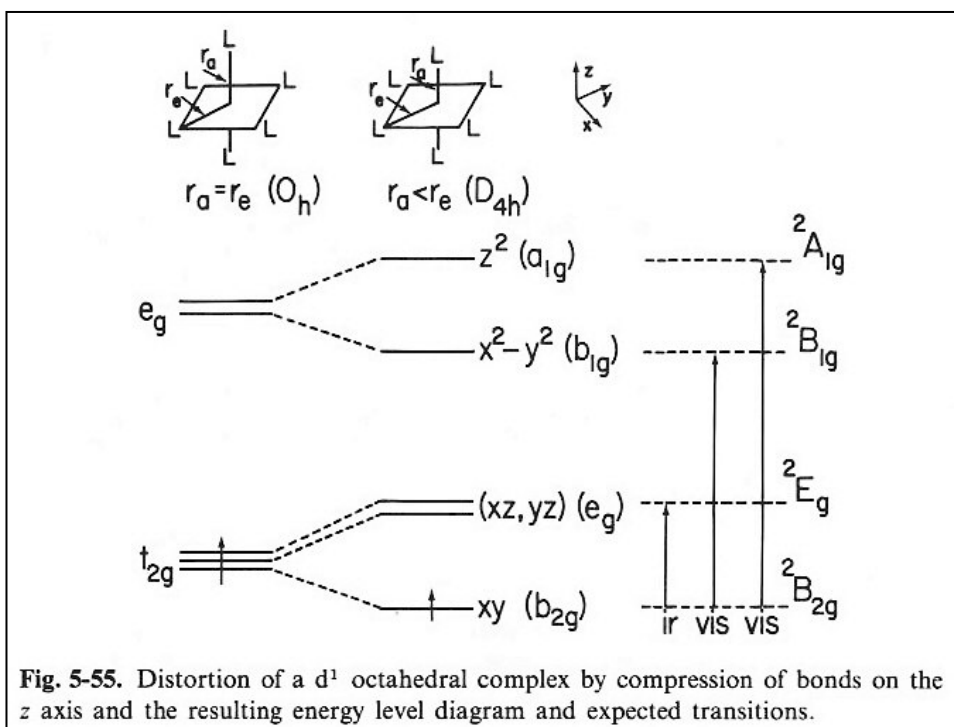
$$\Delta = 20300 \text{ cm}^{-1} \quad (2.5 \text{ eV})$$

$$Dq = 2030 \text{ cm}^{-1}$$

Fig. 5-54. Visible absorption spectrum of $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ From H. Hartman, Schäfer, and K.H. Hansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 284, 153 (1956).

Huheey, Keiter, Keiter, *Inorganic Chemistry*
Harris & Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*

A assimetria observada no espectro de absorção do $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ é interpretado em termos do **Teorema de Jahn – Teller**: “qualquer molécula não linear num estado orbital degenerado, sofrerá uma distorção que diminuirá a energia da molécula e removerá a degenerescência do estado”



Harris & Bertolucci
Symmetry and Spectroscopy

O estado fundamental do complexo é T_{2g} . De acordo ao Teorema, aparecerá uma distorção que reduzirá a simetria do complexo para D_{4h} . O novo estado fundamental é B_{2g} .

A transição $T_{2g} \rightarrow E_g$ do complexo O_h é substituída pelas transições em D_{4h} :



Estas transições se sobrepõem produzindo a banda assimétrica do espectro. Uma transição, ${}^2B_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ é esperada na região infravermelha do espectro.

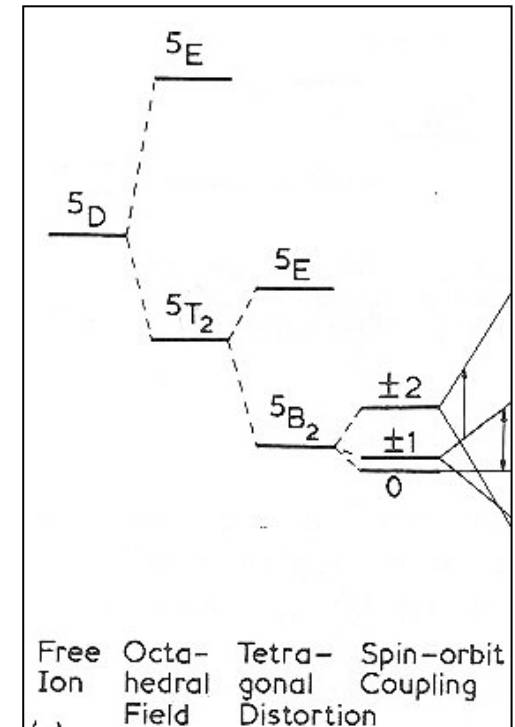
Nas transições eletrônicas devemos não apenas considerar o momento angular orbital mas também o spin. Transições proibidas por spin podem, as vezes, tornar-se permitidas devido a mistura de estados produzida pelo **acoplamento spin – orbita**:

$$H_{SO} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \lambda [L_z S_z + L_y S_y + L_x S_x] = \lambda [L_z S_z + \frac{1}{2}(L_+ S_- + L_- S_+)]$$

Este hamiltoniano opera sobre as autofunções $|M_L M_S\rangle$:

$$H_{SO} |M_L M_S\rangle = \lambda M_L M_S |M_L M_S\rangle + \frac{\lambda}{2} \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L+1)} \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S-1)} |M_L+1, M_S-1\rangle + \frac{\lambda}{2} \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L-1)} \sqrt{S(S+1) - M_S(M_S+1)} |M_L-1, M_S+1\rangle$$

Figura: desdobramento dos níveis de energia de um íon d^6 ($S = 2$). Ion livre (5D); campo cristalino octaédrico, distorção tetragonal e acoplamento $S. O$.



Notação

Estados eletrônicos na notação de Mulliken e de Bethe

Degenerescência	1	1	2	3	3	2	2	4
Mulliken	A_1	A_2	E	$T_1(F)$	$T_2(F)$	$E_{1/2}$	$E_{5/2}$	G,U
Bethe	Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5	Γ_6	Γ_7	Γ_8

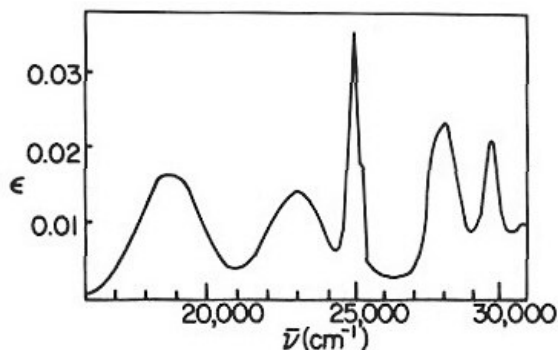


Fig. 5-60. Visible spectrum of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. From C.K. Jorgensen, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1502 (1954).

Mn^{2+} : íon $3d^5$,

octaédricamente coordenado

Estado fundamental : ${}^6A_{1g}$

Todas as transições são *spin proibidas*

Parâmetro de campo cristalino:

$\Delta = 8500 \text{ cm}^{-1}$

Figgis, *Introduction to ligand fields*

Espectro eletrônico do $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

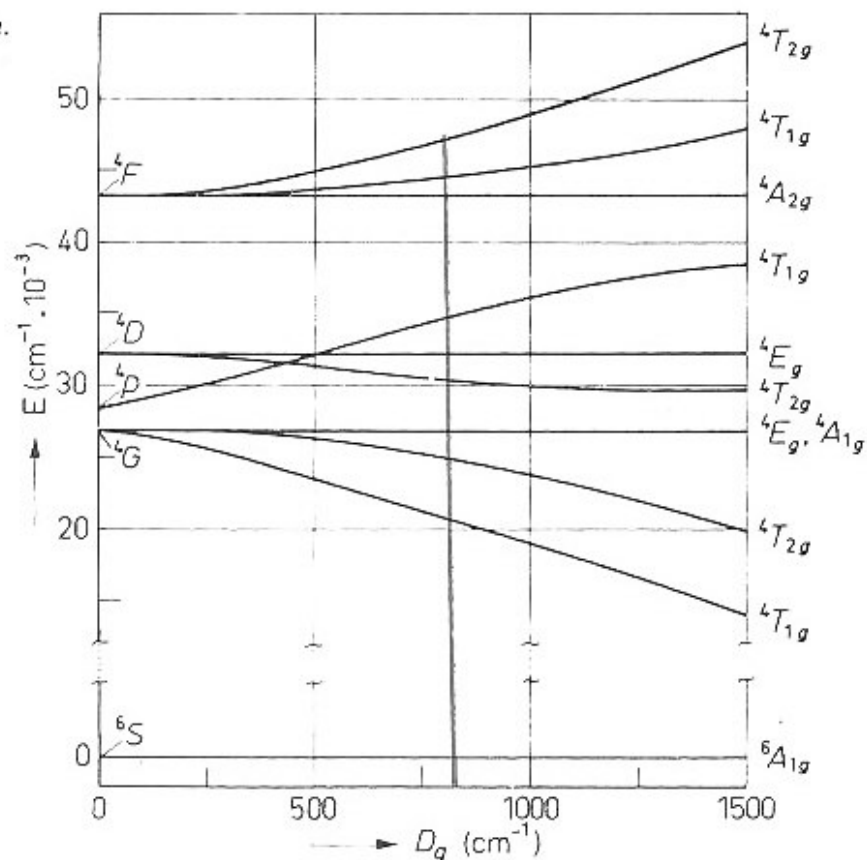


Figure A.50. Term diagram for $(d^5)\text{Mn}^{2+}$ for octahedral symmetry according to Orgel⁵⁰ (sextet and quartet terms)

Espectro eletrônico do $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

TABLE 9.2
The absorption bands of $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in aqueous solution.

Band frequency	$\sim \epsilon$	$\sim f$	Assignment
18,600 cm^{-1}	0.013	1.2×10^{-7}	${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$
22,900	0.009	8×10^{-8}	${}^4\text{T}_{2g}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$
24,900	0.031	6×10^{-8}	${}^4\text{E}_g(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$
25,150	0.014	2×10^{-8}	${}^4\text{A}_{1g}(\text{G}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$
27,900	0.018	1×10^{-7}	${}^4\text{T}_{2g}(\text{D}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$
29,700	0.013	3×10^{-8}	${}^4\text{E}_g(\text{D}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$
32,400	0.02	1×10^{-7}	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^6\text{A}_{1g}$

Figgis, Introduction to ligand fields

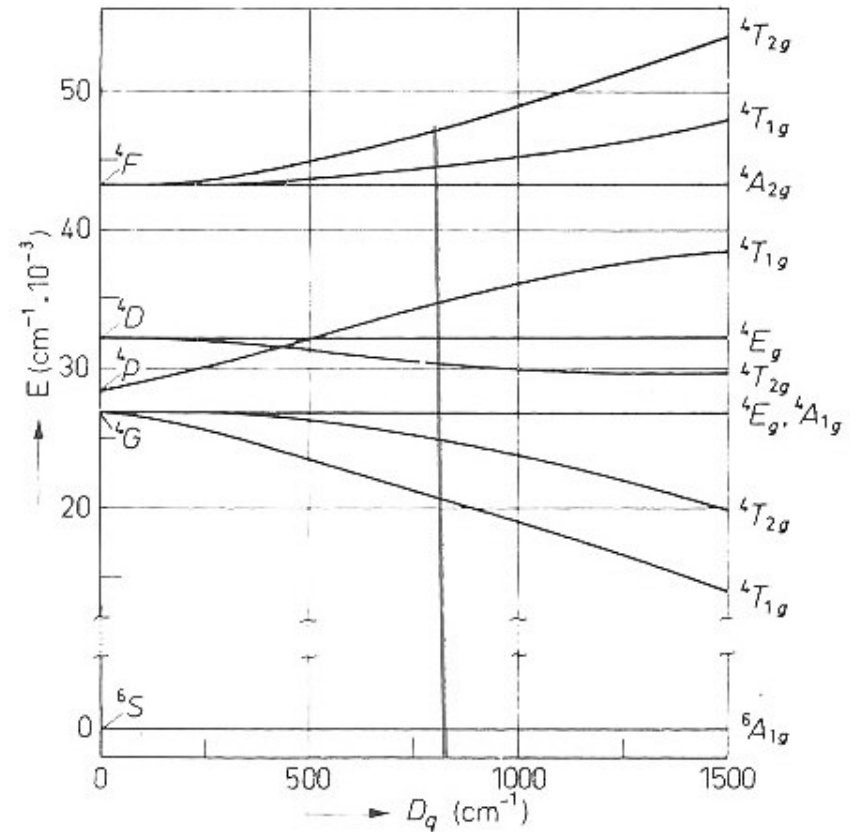


Figure A.50. Term diagram for $(d^5)\text{Mn}^{2+}$ for octahedral symmetry according to Orgel⁵⁰ (sextet and quartet terms)

Espectro eletrônico do Ruby

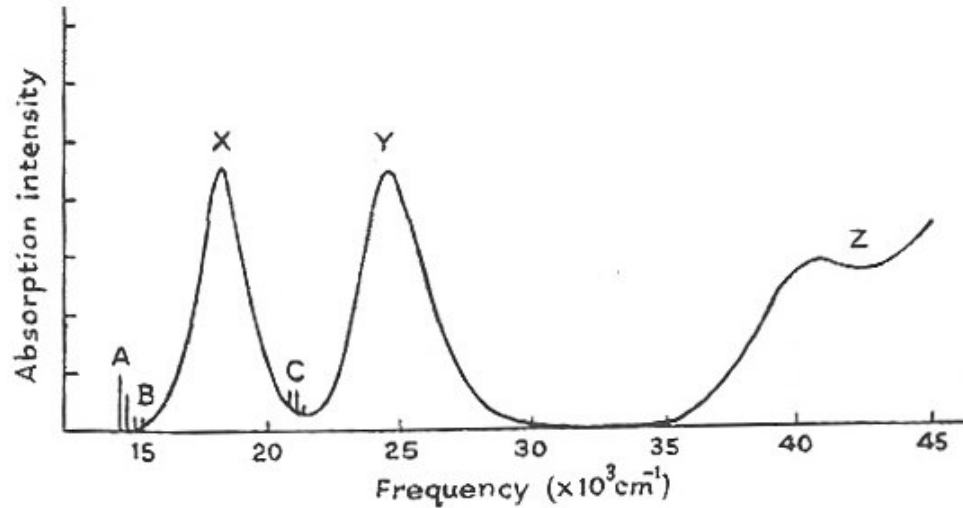


Fig. 4.11 Electronic spectrum of Cr^{3+} ions in alumina (ruby).

Ruby: $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$

Cr^{3+} : íon $3d^3$

octaédricamente coordenado

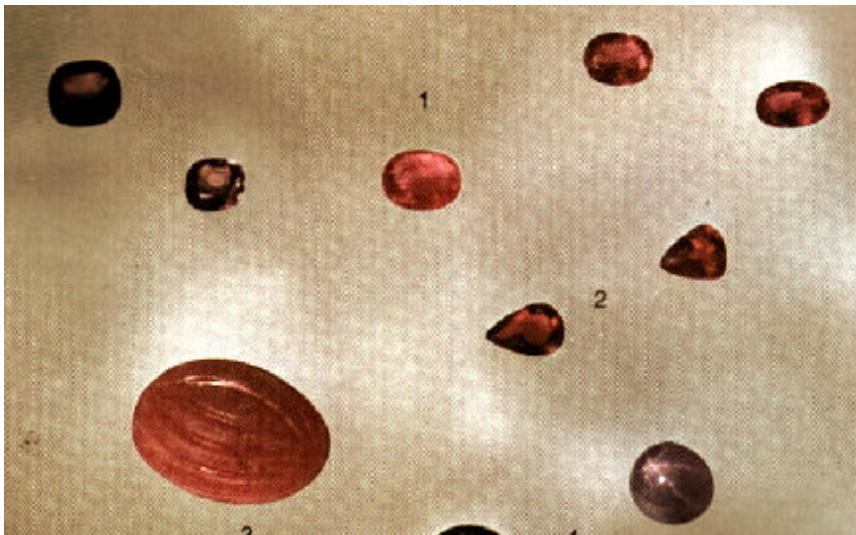
O estado fundamental do íon

livre (${}^4\text{F}$) se desdobra em

três estados: ${}^4\text{T}_{1g}$, ${}^4\text{T}_{2g}$ e ${}^4\text{A}_{2g}$

sendo ${}^4\text{A}_{2g}$ o estado

fundamental do ruby



O espectro de absorção mostra

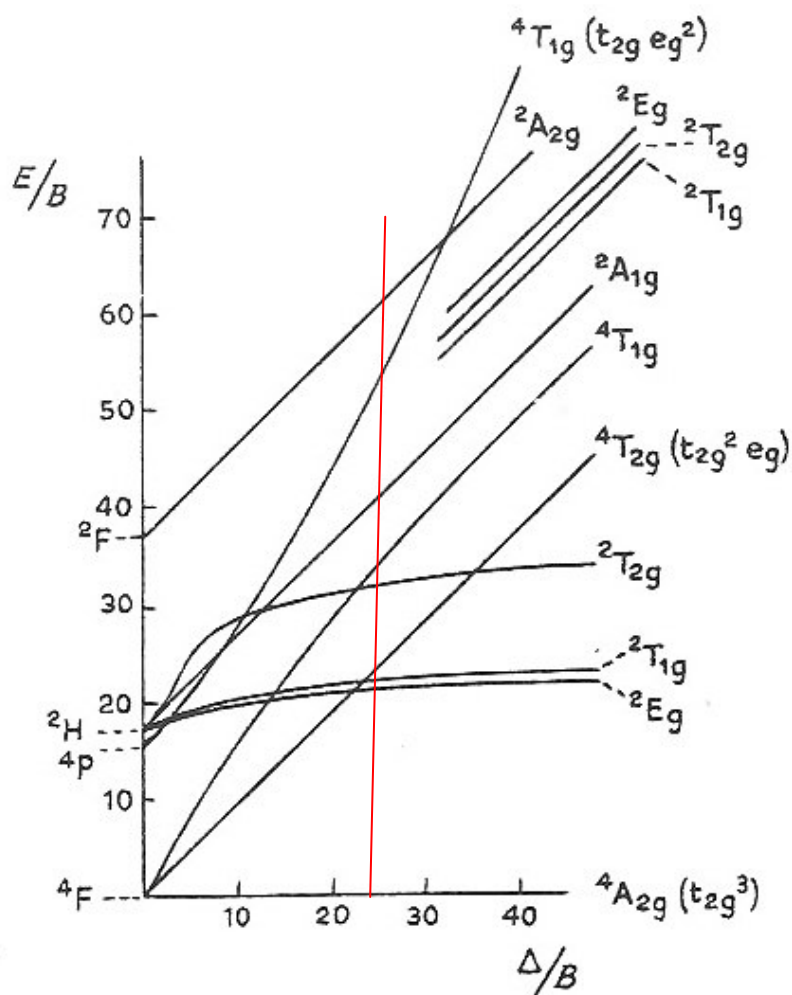
três bandas intensas *spin*

permitidas (X, Y e Z) e três

bandas fracas *spin proibidas*

(A, B e C) mas vibronicamente

permitidas



Tanabe-Sugano diagram for a d^3 system.

Straugham & Walker (eds.), Spectroscopy

Ruby

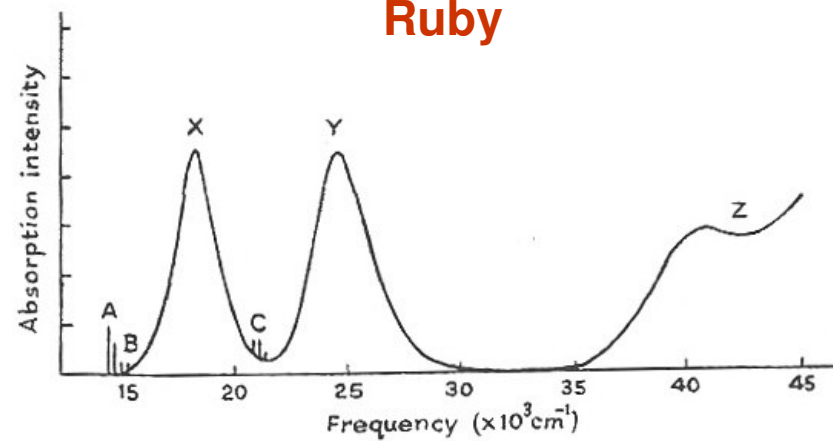


Fig. 4.11 Electronic spectrum of Cr^{3+} ions in alumina (ruby).

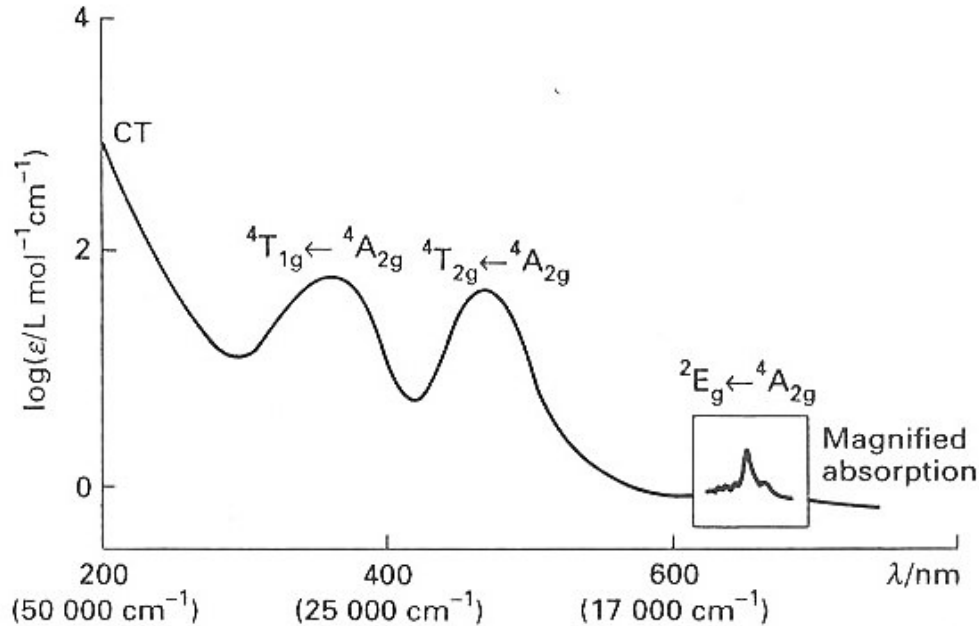
Table 4.4

Absorption	Transition
A lines	$t_{2g}^3 4A_{2g} \rightarrow t_{2g}^3 2E_g$
B lines	$\rightarrow t_{2g}^3 2T_{1g}$
X band	$\rightarrow t_{2g}^2 e_g 4T_{2g}$
C lines	$\rightarrow t_{2g}^2 2T_{2g}$
Y band	$\rightarrow t_{2g}^3 e_g 4T_{1g}$
Z band	$\rightarrow t_{2g}^2 e_g 2E_g$

Parâmetro de campo cristalino:

$$\Delta = 17000 \text{ cm}^{-1}, B = 700 \text{ cm}^{-1}$$

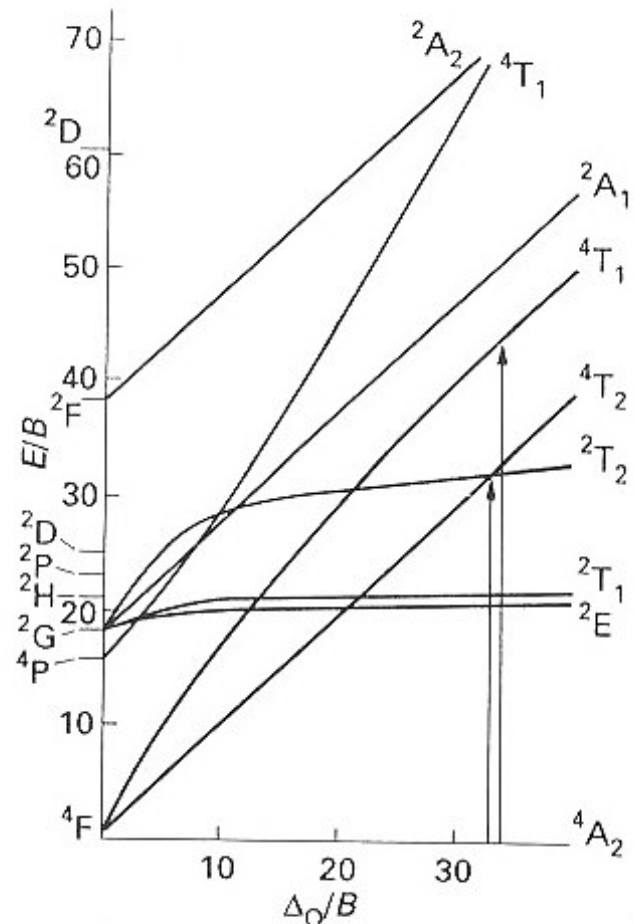
Espectro eletrônico do $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$



Cr^{3+} : íon $3d^3$, octaédricamente coordenado
 O espectro de absorção mostra duas bandas intensas *spin permitidas* (21550 e 28500 cm^{-1}) e uma banda fraca *spin proibida*. Parâmetro de campo cristalino:

$$\Delta = 21550 \text{ cm}^{-1}, B = 657 \text{ cm}^{-1} \Rightarrow \Delta/B = 32.8$$

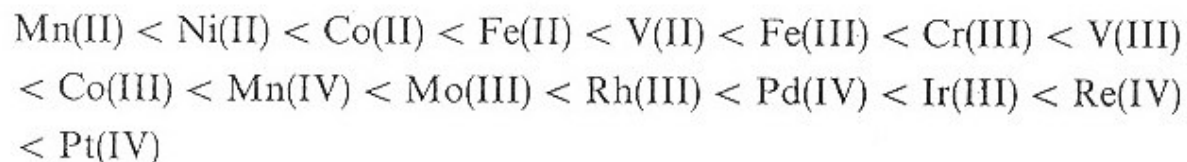
Shriver, Atkins, Langford, *Inorganic Chemistry*



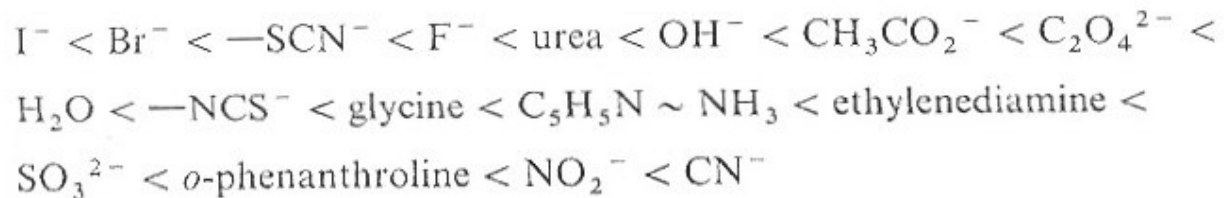
14.6 The Tanabe–Sugano diagram for the d^3 configuration.

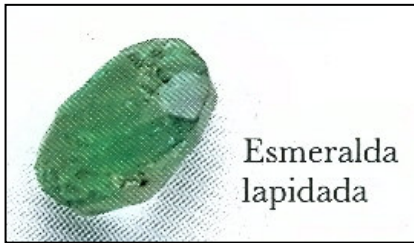
Séries espectroquímicas

The magnitude of $10Dq$ for various metal ions generally varies in the following order:

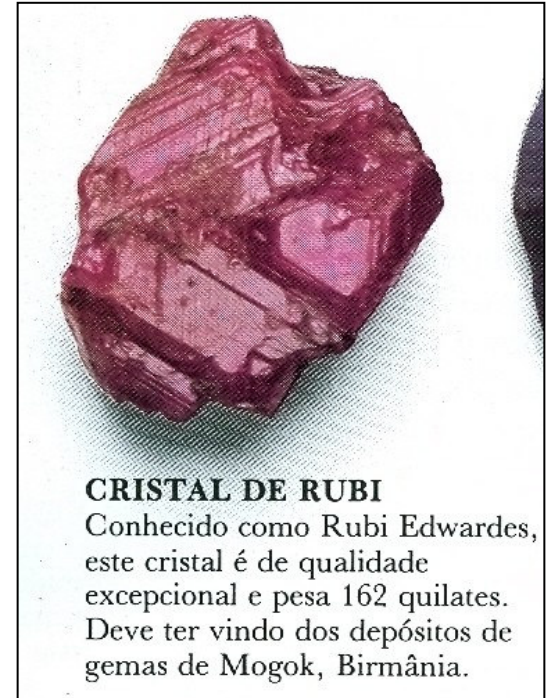


Representative ligands give rise to the following order, referred to as the spectrochemical series:





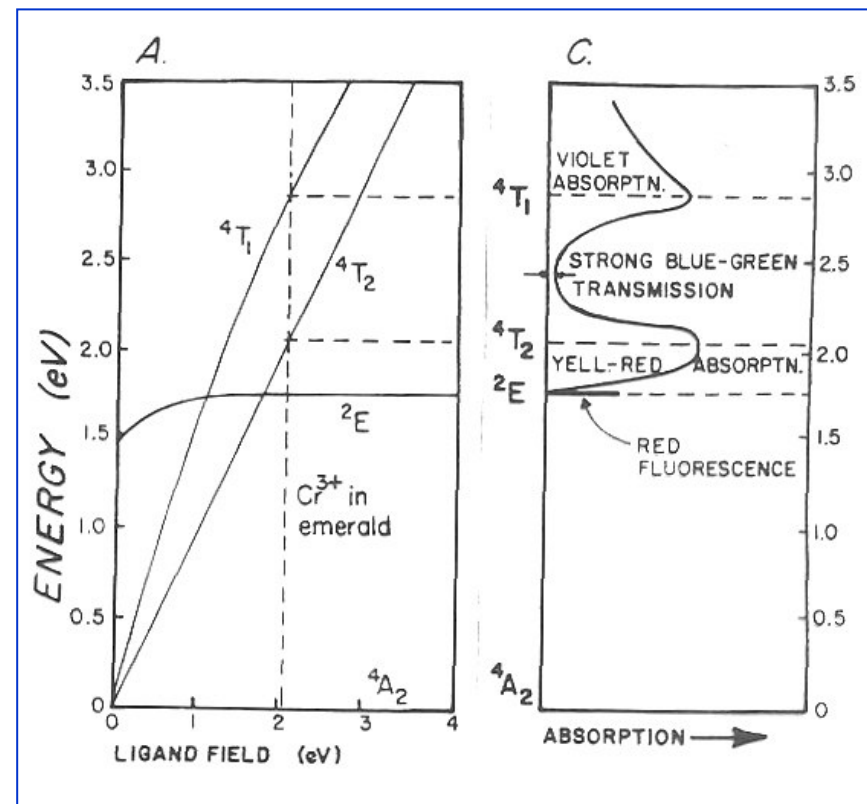
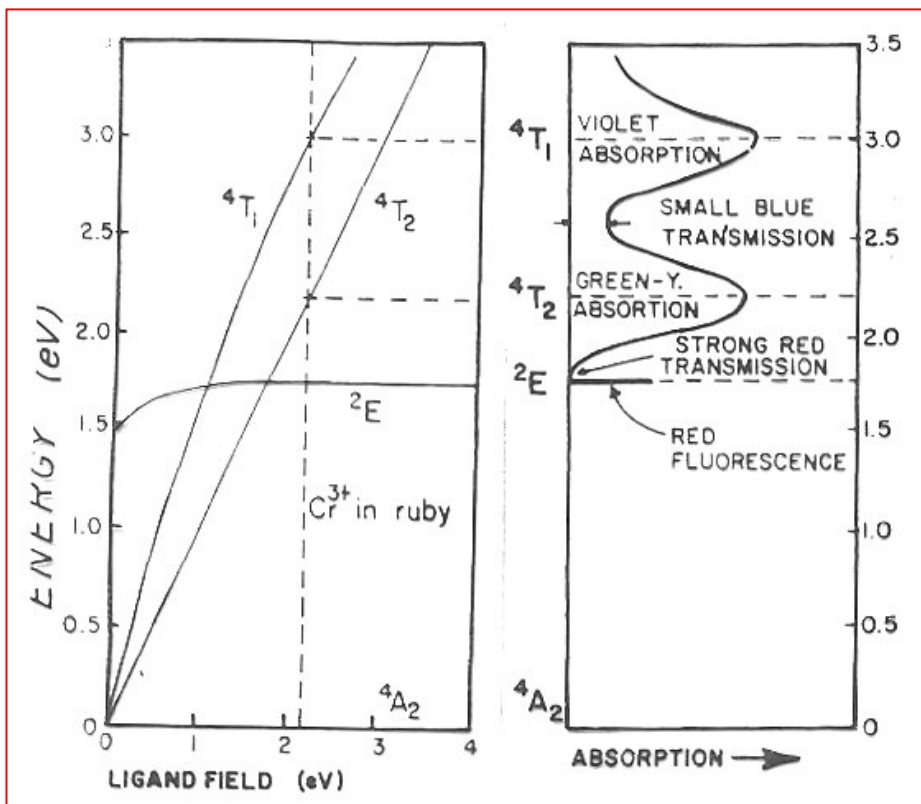
Ruby e esmeralda



Ruby : $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ Transição: ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2 : 2.23 \text{ eV}$

Esmeralda : $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} : \text{Cr}^{3+}$ ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2 : 2.05 \text{ eV}$

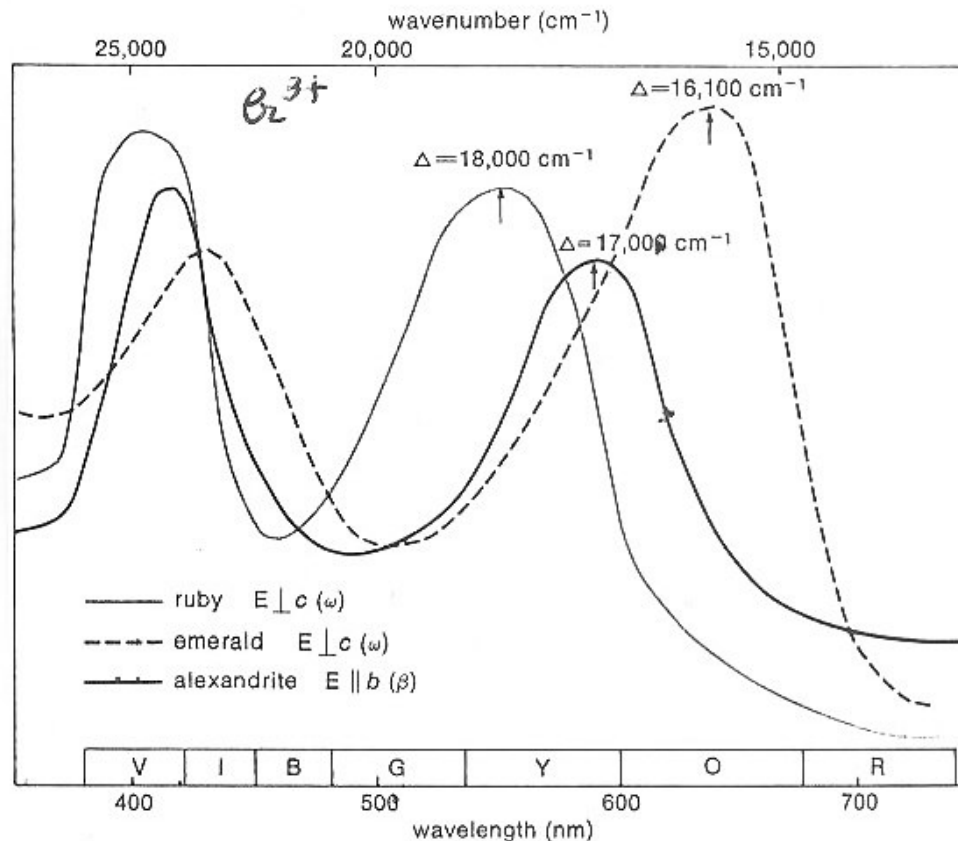
Nas duas pedras o Cr^{3+} substitui o Al^{3+} em sitios de coordenação 6, simetria octaédrica distorcida. O íon responsável pela cor é o mesmo nas duas pedras (Cr^{3+}) e ele está com a mesma valência (3+). De acordo com isto, a **esmeralda** deveria ter a mesma cor do **ruby** !



Ruby : ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$: 2.23 eV

Esmeralda : ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$: 2.05 eV

Como resultado da pequena diferença no campo cristalino, a linha vertical da transição no diagrama de energia se desloca de 2.23 eV para 2.05 eV. O nível 4T_1 é rebaixado de 3.0 para 2.8 eV, mudando a forma da banda de absorção no violeta do rubi. O nível 4T_2 abaixa de 2.23 para 2.02 eV, mudando também a forma da banda de absorção. Como resultado, a absorção verde – amarela no ruby muda para amarela - vermelha na esmeralda. A transmissão vermelha do rubi desaparece, mais a azul é alargada, dando a forte transmissão verde – azul típica da esmeralda



Ruby : Al_2O_3 : Cr^{3+} **Esmeralda** : $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$: Cr^{3+} **Alexandrita** : BeAl_2O_4 : Cr^{3+}

Beryl: anel de silicatos. Os oxigênio do AlO_6 são os mesmos do SiO_4 e BeO_4 (delocalizado) dando o caráter covalente. O Cr^{3+} experimenta um campo cristalino fraco.

Al_2O_3 (corundum) : mineral consistente de camadas de íons O_2 com Al^{3+} ocupando 2/3 dos sítios intersticiais. A carga (-) esta isolada nos oxigênios (caráter iônico).

Na **alexandrita**, o caráter da ligação é intermediária

Color Figure 21 Synthetic alexandrite gemstone, 5 mm across, changing from a reddish color in the light from an incandescent lamp or a candle to a greenish color in daylight or the light from a fluorescent tube lamp.



O balanço entre duas bandas de transmissão, uma na parte vermelha do espectro e outra no verde amarelo, produzem este raro efeito.

Nassau: *The phys and chem of colors.*
Laeffler & Burns Am. Sci. **64**, 636, 1976

Alexandrite effect : $\text{BeAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$

Absorve no azul – violeta e no laranja – amarelo
Transmite no verde e no vermelho

Na luz do dia, a pedra aparece verde. Em luz incandescente ela aparece vermelha

Na luz do dia, na qual a radiação é rica em azul, a pedra transmite a mesma proporção de luz vermelha e verde. Como o olho é mais sensível a luz verde, a pedra aparece como uma esmeralda.

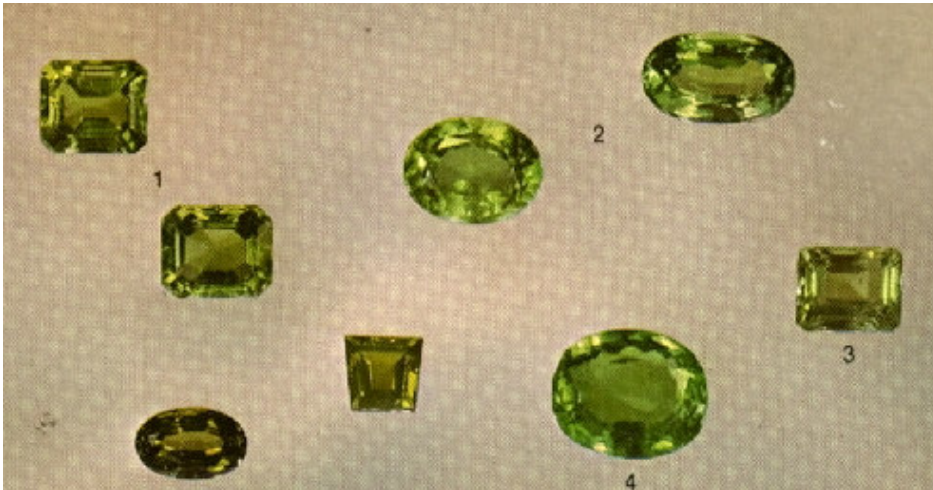
Sob luz incandecente, rica em λ de baixas energias a pedra transmite mais a luz vermelha, e ela aparece numa cor semelhante ao rubi. O efeito ocorre como um fenômeno psico-físico, resultante de uma resposta específica do olho e o cérebro humano a diferentes iluminações.

Peridoto (olivina) : $\text{Fe}^{2+}/ \text{Mg}_2\text{SiO}_4$

O íon do metal de transição tem duas simetrias:

Sítios M1 : Fe^{2+} em simetria octaédrica com distorção tetragonal (D_{4h})

Sítios M2 : Fe^{2+} sítios não centrosimétricos, octaédricos com distorção trigonal (C_{3v})



1 OLIVINA

Cristais verde-transparente de olivina são raros e conhecidos como peridotots (pág. 54).



Nassau: *The physics and chemistry of colors.*
Laeffler & Burns: *Colors of gems and minerals.* American Scientist **64**, 636 (1976)
Schumann, *Gemas do mundo.*

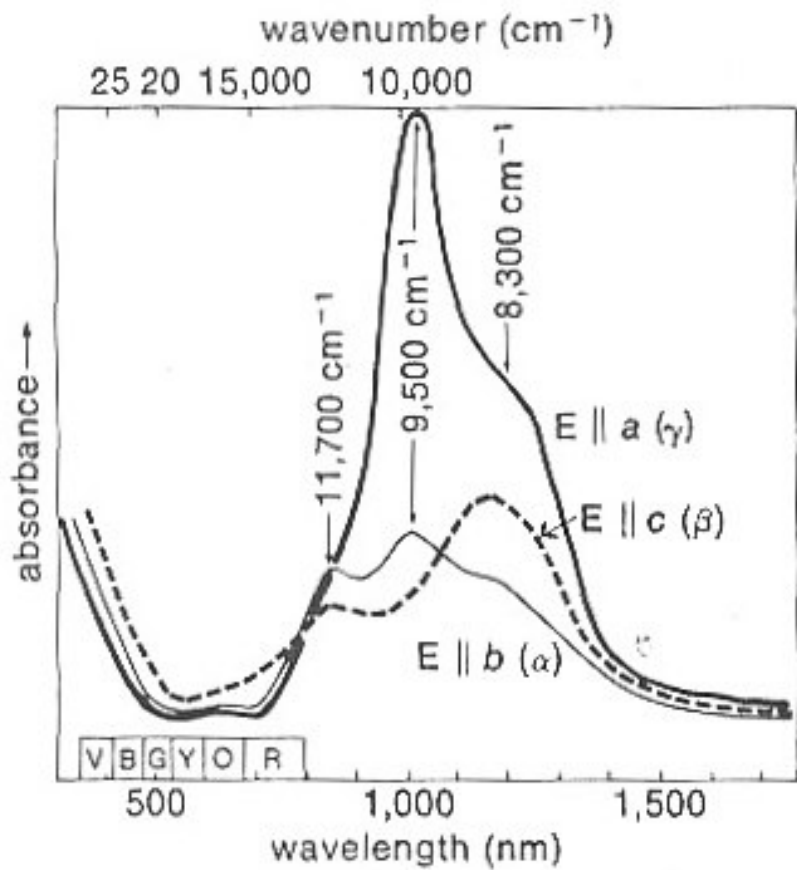
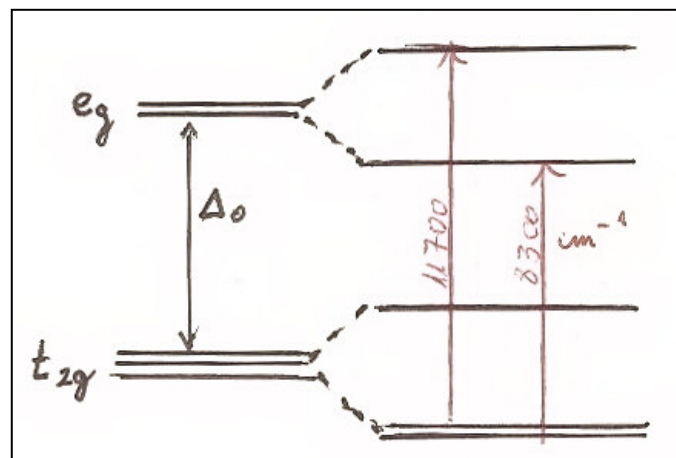
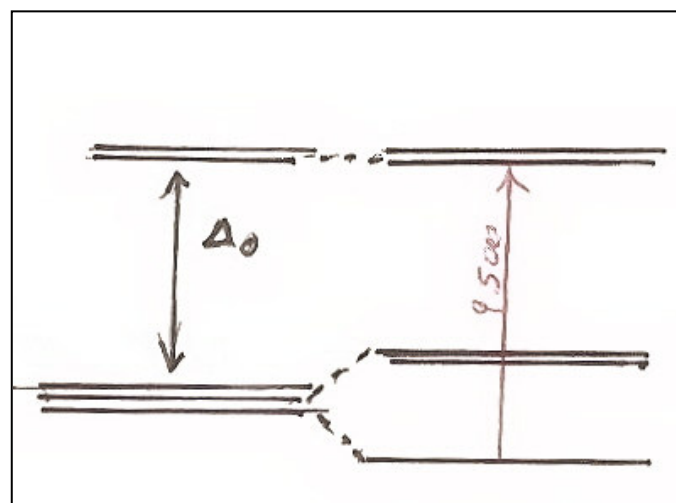


Figure 6. The optical absorption spectra of peridot ($\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}_2\text{SiO}_4$) show features at 8,300 and 11,700 cm^{-1} and at 9,500 cm^{-1} which are the spin-allowed crystal field transitions in Fe^{2+} in the M1 and M2 sites, respectively. These correlate with the allowed transition energies shown in Figure 5. α , β , and γ are the three optical directions of peridot along which the polarized spectra are obtained. (After Burns 1970.)

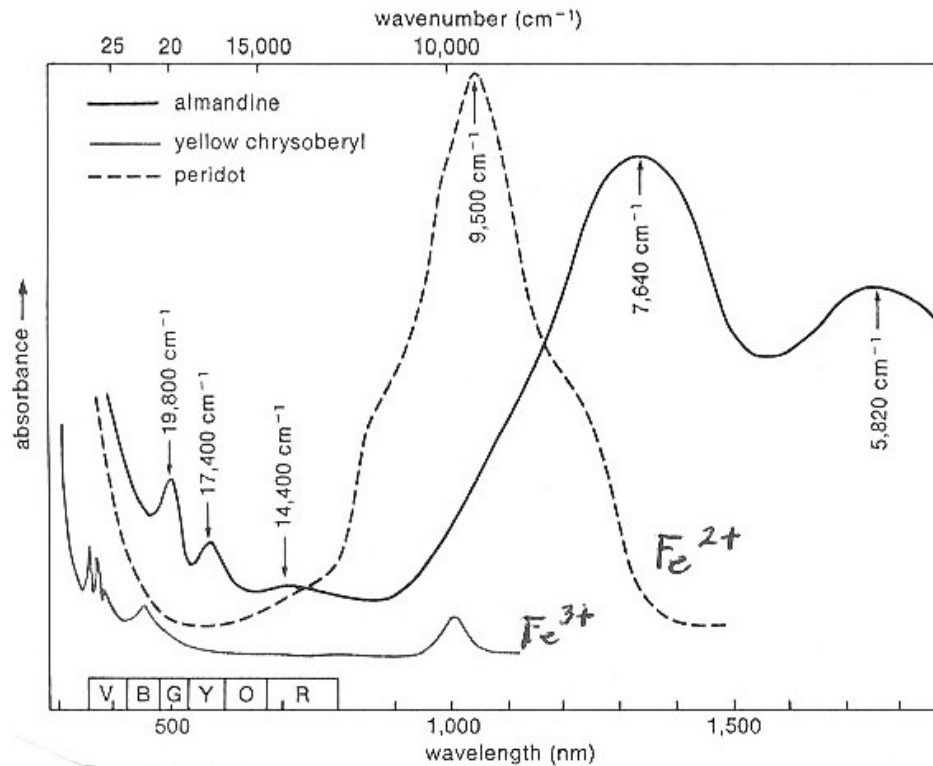


Sítio
M1



Sítio
M2

A forte absorção na região do vermelho é responsável da cor verde amarela Caraterística do mineral.



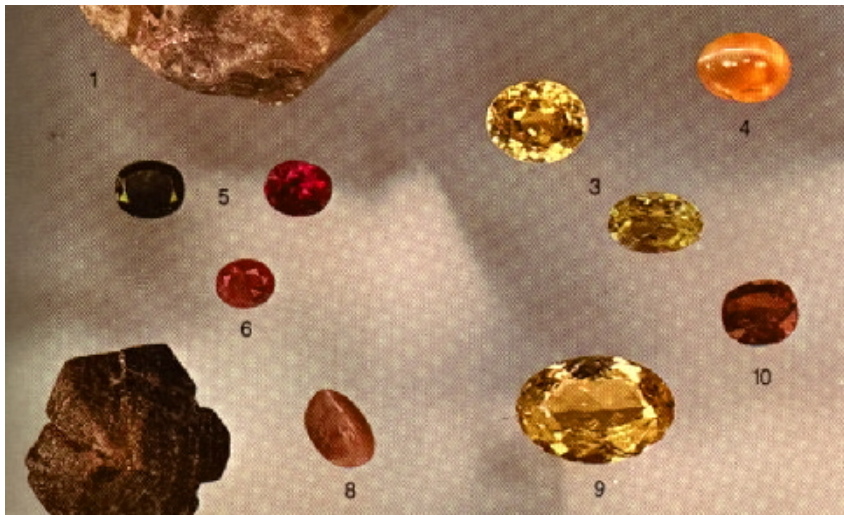
Chrysoberil: $\text{Al}_2\text{BeO}_4 : \text{Fe}^{3+}$

Absorve fortemente na região violeta e Azul dando uma cor amarela ao mineral

Os sítios de Al^{3+} ocupados pelo Fe^{3+} tem a mesma geometria que os sítios de Mg ocupados pelo Fe^{2+} em $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$

A diferenças nos espectros de absorção se devem as diferenças nas estrutura eletrônica do Fe^{2+} e Fe^{3+} .

As transições no Fe^{3+} ($3d^5$) é proibida por spin enquanto que as de Fe^{2+} são Permitidas (conservam o número de eletrons desemparelhados)



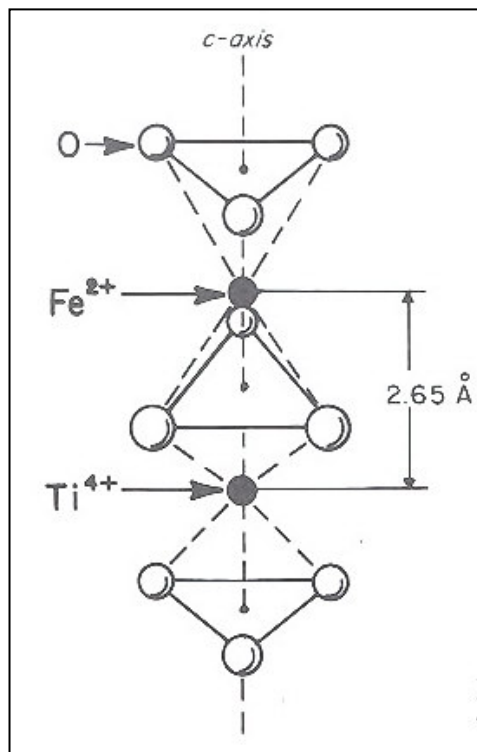
Transições de transferência de carga

Um complexo pode absorver radiação pela transferência de um elétron de um ligante para os orbitais d do átomo central, ou vice-versa. Nestas transições de transferência de carga, o elétron movimenta-se por grandes distâncias, o momento de dipolo da transição pode ser grande e a absorção muito intensa.

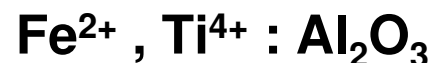
Transição de transferência de carga de ligante para metal (LMCT): íon permanganato, MnO_4^- : a coloração violeta das soluções provocada pela absorção muito intensa entre 420 e 700 nm. O elétron migra de um orbital que está basicamente confinado no átomo de O dos ligantes para um orbital confinado no Mn.

Transição de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT): transferência de um elétron d para os orbitais π antiligantes de um ligante aromático. O estado excitado pode ter tempo de vida longo se o elétron π estiver muito deslocalizado sobre diversos anéis aromáticos.

Nassau: *The physics and chemistry of colors.* **Atkins & de Paula,** *Físico Química*
Laeffler & Burns: *Colors of gems and minerals.* American Scientist **64**, 636 (1976)



Safira azul



Em 1902, o químico francês Verneuil tentou duplicar a safira azul. Analisando a composição de várias pedras naturais ele observou que elas continham pequenas quantidades ($< 1\%$) de óxidos de ferro e de titânio. A razão da presença destas duas impurezas só veio ser compreendida 60 anos depois.

O ferro e o titânio substituem o alumínio no Al_2O_3 . O ferro aparece como Fe^{3+} ou Fe^{2+} . O titânio aparece como Ti^{4+} . Se ambos os dois, Fe^{2+} e Ti^{4+} estão presentes, a interação entre eles é possível se eles estiverem localizados em sítios Al adjacentes. Uma destas configurações é mostrada na figura. Neste arranjo a distância entre os íons Fe e Ti (2.65 \AA) é suficiente para sobrepor os orbitais d_{z^2} , possibilitando o salto de um elétron de um íon para o outro. Ao perder um elétron, o Fe^{2+} se converte em Fe^{3+} e, ganhando este elétron, o Ti^{4+} se converte em Ti^{3+} : $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$

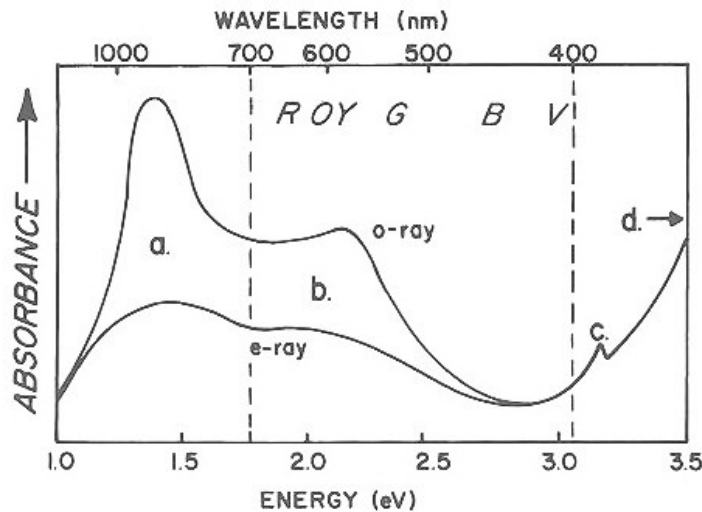
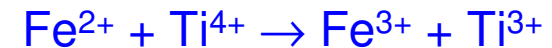
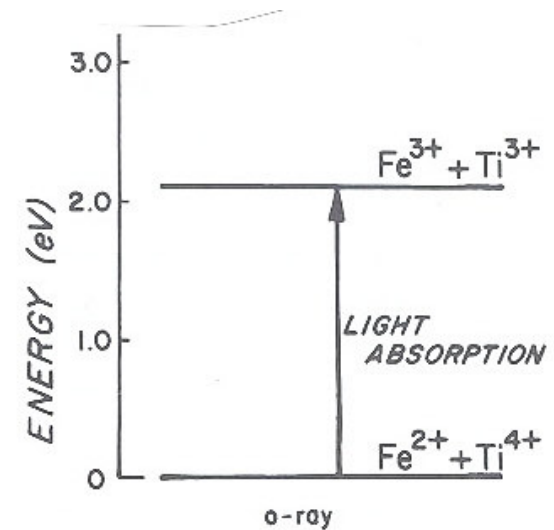


Figure 7-3. Dichroic *o*-ray and *e*-ray absorption spectra of blue sapphire. Band a is derived from $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ charge transfer, band b from $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ charge transfer, band c from a ligand field transition in Fe^{3+} , and band d from $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ charge transfer. After G. Lehmann and H. Harder, *American Mineralogist*, 55, 98 (1970), copyrighted by the MSA.



A energia do lado direito é 2.11 eV mais alta que a do lado esquerdo. A figura mostra o correspondente esquema de energia e a transição entre o estado fundamental e o excitado. Se a energia da luz incidente coincide com este valor, a safira azul absorve de acordo ao esquema acima. O resultado é uma banda em 588 nm (Fig. 7.3b). A pedra tem também outras absorções em ambos limites do espectro visível.

Outro arranjo $\text{Fe}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ no Al_2O_3 é na direção perpendicular ao eixo *c*. Neste caso a distância entre os íons é maior, 2.79 Å, e a sobreposição entre os orbitais *d* é menor. A diferença de energia é pouco menor mas a intensidade é muito menor (curva inferior)

Outras transições ligante a metal

Em minerais, transições de transferência de carga oxigênio - metal

O elétron é excitado de um orbital com caráter basicamente $2p$ do oxigênio para um orbital de caráter $3d$ do metal.

Exemplos

Crocaite: PbCrO_4 , mineral cor laranja: $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$

Vanadite: $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$, mineral cor laranja: $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$

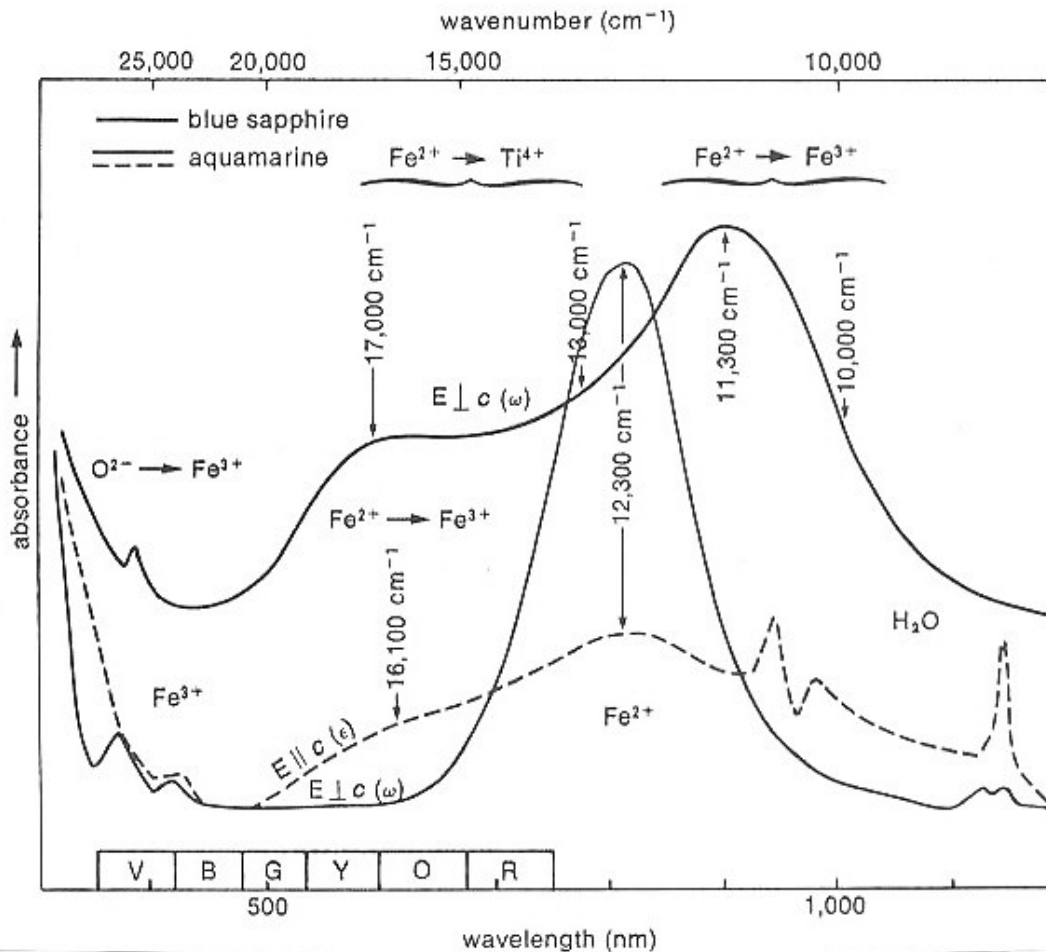
Estas transições de transferência de carga são responsáveis da absorção nas regiões azul, violeta e verde, resultando a cor alaranjada do mineral.



Agua marinha



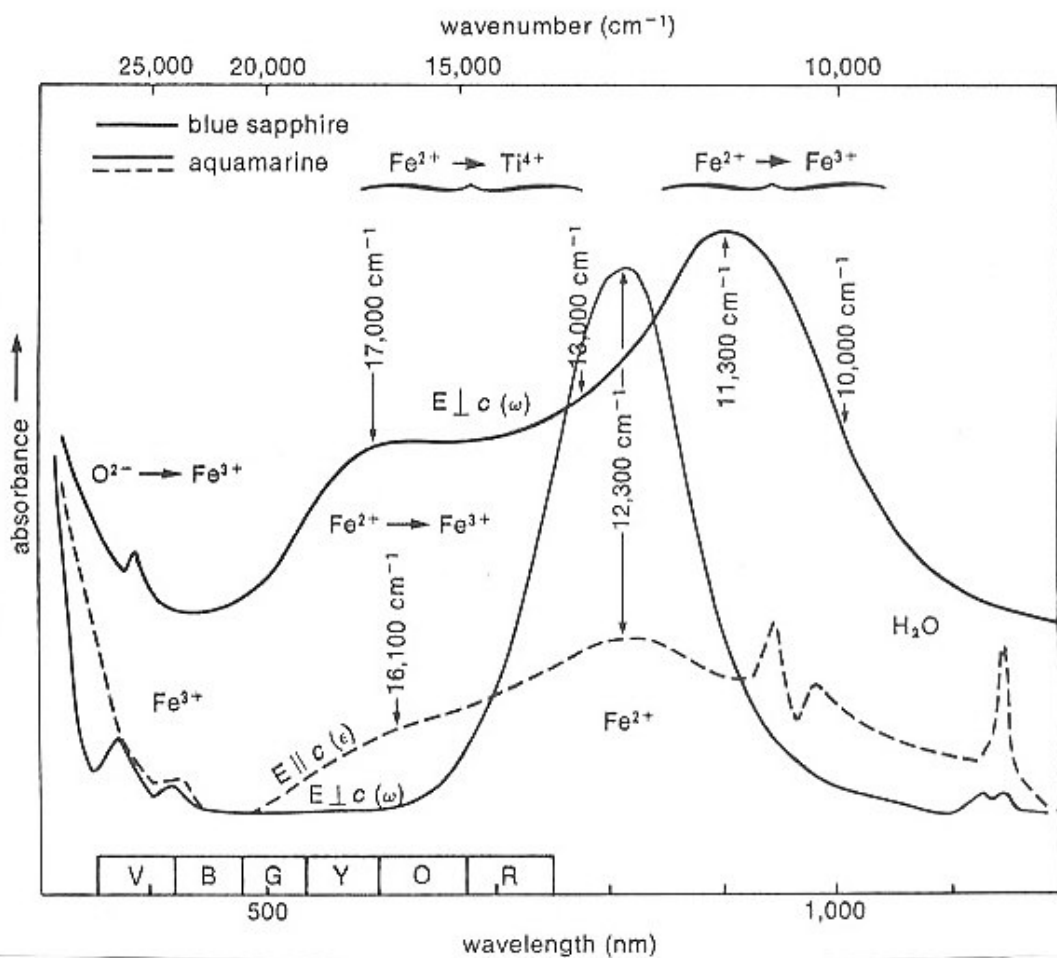
A absorção no UV devido à transição de transferência de carga Oxigênio \rightarrow metal (Fe^{3+}) é muito mais intensa que as transições $d - d$ de campo cristalino do íon Fe^{3+} , as quais são transições spin proibidas).



O Fe^{2+} e o Fe^{3+} ocupam sítios octaédricos do Al na estrutura, com distâncias Al – Al de 4.6 \AA . Se estes íons estão em sítios AlO_6 adjacentes podem ocorrer transições de transferência de carga $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Dado que o eixo metal – metal é $\parallel c$, a banda (16.100 cm^{-1}) aparece somente com polarização $\parallel c$

Água marinha : Fe^{2+} , Fe^{3+} : $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{12}$

As bandas espectrais da pedra são:



- 1) 10.000 cm^{-1} : banda relacionada as vibrações da molécula H_2O atrapada nos canais
- 2) 12.300 cm^{-1} : absorção forte Fe^{2+} octaédrico. Transição de campo cristalino spin permitida
- 3) $\sim 25.000 \text{ cm}^{-1}$ transição de campo cristalino spin proibida de Fe^{3+} octaédrico
- 4) UV : transição de transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
- 5) $\sim 16.100 \text{ cm}^{-1}$: transferência de carga $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ observada somente com polarização $\parallel c$

Transições envolvendo orbitais moleculares

Exemplo: lapis lazuli $(\text{Ca, Na})_8(\text{AlSi})_{12}\text{O}_{24}(\text{SO}_4, \text{S, Cl}) \cdot \text{H}_2\text{O}$

A cor azul se deve as transições eletrônicas nas espécies S_3^-

Transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$

A absorção em uma dupla ligação C=C excita um elétron π para um orbital π^* antiligante. A atividade do cromóforo se deve a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$. A sua energia é cerca de 7 eV para uma ligação dupla não conjugada, o que corresponde a uma absorção em 180 nm (região UV)

A transição responsável pela absorção dos compostos com carbolina pode ser atribuída aos pares isolados de elétrons do átomo de oxigênio. As energias destas transições $n \rightarrow \pi^*$ são da ordem de 4 eV (290 nm)

Atkins & de Paula, *Físico Química*

Laeffler & Burns: *Colors of gems and minerals*. American Scientist **64**, 636 (1976)

Table 1. Representative minerals whose color is due to crystal field transitions

<i>Ion</i>	<i>Mineral</i>	<i>Formula</i>	<i>Coordination site and metal-oxygen distance (Å)</i>	<i>Color</i>
V ⁴⁺ (VO ²⁺)	apophyllite	KCa ₄ [Si ₄ O ₁₀] ₂ F(H ₂ O) ₈	CaO ₆ F M - O = 2.51 K(OH ₂) ₆ M - O = 2.83	lt. green
V ³⁺	zoisite (tanzanite)	Ca ₂ Al ₃ [SiO ₅] [Si ₂ O ₇]O(OH)	AlO ₆ /C _{2v} M - O = 1.97	blue
	grossular (tsavorite)	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	AlO ₆ /O _h M - O = 1.95	green
Cr ³⁺	beryl (emerald)	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	AlO ₆ /C _{3v} M - O = 1.91	green
	chrysoberyl (alexandrite)	BeAl ₂ O ₄	AlO ₆ /C _{3v} M - O = 1.93 AlO ₆ /D _{4h} M - O = 1.89	green/ red
	corundum (ruby)	Al ₂ O ₃	AlO ₆ /C _{3v} M - O = 1.91	red
Mn ³⁺	tourmaline (rubellite)	Na(Li,Al) ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈) (OH) ₄	AlO ₆ /C ₃ M - O = 1.93	pink

Laeffler & Burns: *Colors of gems and minerals*. American Scientist **64**, 636 (1976)

Mn ²⁺	beryl (morganite)	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	AlO ₆ /C _{3v} M—O = 1.91	pink
	spessartine	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	MnO ₆ /D ₃ M—O = 2.25	yellow- orange
Fe ³⁺	andradite (demantoid)	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	FeO ₆ /O _h M—O = 2.02	green
	chrysoberyl	BeAl ₂ O ₄	AlO ₆ /C _{3v} M—O = 1.93	yellow
Fe ²⁺	olivine (peridot)	(Fe,Mg) ₂ SiO ₄	M1/D _{4h} M—O = 2.10 M2/C _{3v} M—O = 2.14	yellow- green
	almandine	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	FeO ₆ /D ₂ M—O = 2.22	dk. red
Co ²⁺	spinel	MgAl ₂ O ₄	MgO ₄ /T _d M—O = 1.92	blue
	erythrite	Co ₃ (AsO ₄) ₂ · 8H ₂ O	CoO ₆ /O _h M—O = 2.01	pink
Ni ²⁺	bunsenite	NiO	NiO ₆ /O _h M—O = 2.09	green
Cu ²⁺	diopside	Cu ₆ (Si ₆ O ₁₈)· 6H ₂ O	CuO ₄ (OH ₂) M—O = 2.16	green
	turquoise	CuAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ ·4H ₂ O	Cu(OH) ₄ (OH ₂) ₂ M—O = 2.15	lt. blue

Laeffler & Burns: *Colors of gems and minerals.* American Scientist **64**, 636 (1976)

Table 2. Representative minerals whose color is due to molecular orbital transitions

a. Metal→metal charge transfer

<i>Mineral</i>	<i>Formula</i>	<i>Metal-metal distance (Å)</i>	<i>Geometry</i>	<i>Color</i>
Fe ²⁺ →Fe ³⁺ vivianite	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	FeII-FeII: 2.85 (1 b)	edge ^a	α dark blue ^e β pale green γ pale green
beryl (aquamarine)	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	Al-Al:4.60	S ^b	ε blue ^f ω yellow
cordierite (iolite)	(Mg,Fe ²⁺) ₂ (Al, Fe ³⁺) ₃ (AlSi ₅ O ₁₈)	Me-Tl:2.85	edge ^c OT	α colorless β blue γ violet
Fe ²⁺ →Ti ⁴⁺ corundum (sapphire)	Al ₂ O ₃	2.65 (c) 2.79 (⊥ c)	face ^d edge	ω dark blue ε light blue
kyanite	Al ₂ SiO ₅	2.76-2.88	edge	blue

b. Oxygen→metal charge transfer

<i>Mineral</i>	<i>Formula</i>	<i>Metal-oxygen distance (Å)</i>	<i>Cation</i>	<i>Color</i>
crocoite	PbCrO ₄	1.64	Cr ⁶⁺	orange
vanadinite	Pb ₃ (VO ₄) ₃ Cl	1.74	V ⁵⁺	orange- brown
beryl (heliodore)	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	1.91	Fe ³⁺	yellow

c. Other molecular orbital transitions

<i>Mineral</i>	<i>Formula</i>	<i>Species</i>	<i>Color</i>
lazurite (lapis lazuli)	Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (Cl,S,SO ₄)·H ₂ O	S ₃ ⁻	blue
amber	organic	organic	yellow

Pigmentos cujas cores são produzidos por transições de transferência de carga ligante ao metal

Pigment	Primary orbitals involved ^b
Cadmium yellow (CdS)	Ligand π_p \longrightarrow metal 5s
Vermilion (HgS)	Ligand π_p \longrightarrow metal 6s
Naples yellow [Pb ₃ (SbO ₄) ₂]	Ligand π_p \longrightarrow metal 5s or 5p
Massicot (PbO)	Ligand π_p \longrightarrow metal 6s
Chrome yellow (PbCrO ₄)	Ligand π_p \longrightarrow metal 3d
Red and yellow ochres (iron oxides)	Ligand π_p \longrightarrow metal 3d

Huheey, Keiter & Keiter, *Inorganic Chemistry*

Referências Bibliográficas

B.N. Figgis : *Introduction to ligand fields*

Schlafer & Gliemann, *Basic Principles of ligand field theory.*

J.W. Orton, *Electron Paramagnetic Resonance*

Nassau: *The physics and chemistry of colors.*

Harris & Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*

Orgel, *Introdução à Química dos Metais de Transição*

J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter: *Inorganic Chemistry*

Laeffler & Burns: *Colors of gems and minerals.*

American Scientist **64**, 636 (1976)

Shriver, Atkins, Langford, *Inorganic Chemistry*

AW. Schumann : *Gemas do Mundo*