

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS LANTANÍDIOS

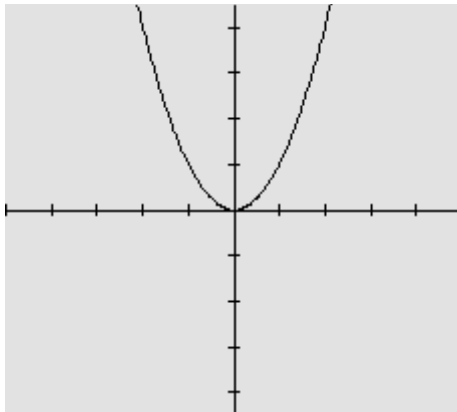
B) Cores, Transições Eletrônicas e Regras de Seleção

1) Resumo das propriedades advindas da **paridade das funções**:

Função par $y = x^2$

$$f(x) = f(-x)$$

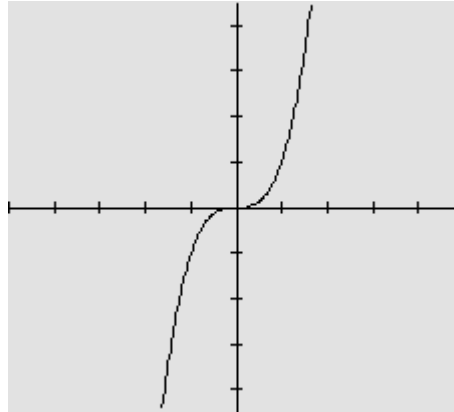
$$\int_{-\infty}^{+\infty} y \, dx \neq 0$$



Função ímpar $y = x^3$

$$f(x) = -f(-x)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y \, dx = 0 \quad (= \text{área sob a curva})$$



Figs. 01 e 02 acima: Fonte: <http://ecalculo.if.usp.br/funcoes/pareimpar/fparimpar.htm>

Para as **funções de onda** dos orbitais atômicos:

Par: Quando os sinais das fases **se mantêm** com a operação inversão

Ímpar: Quando os sinais das fases **se invertem** com a operação inversão

Orbital	s	p	d	f	g	...
Paridade da Função de Onda	par	ímpar	par	ímpar	par	...

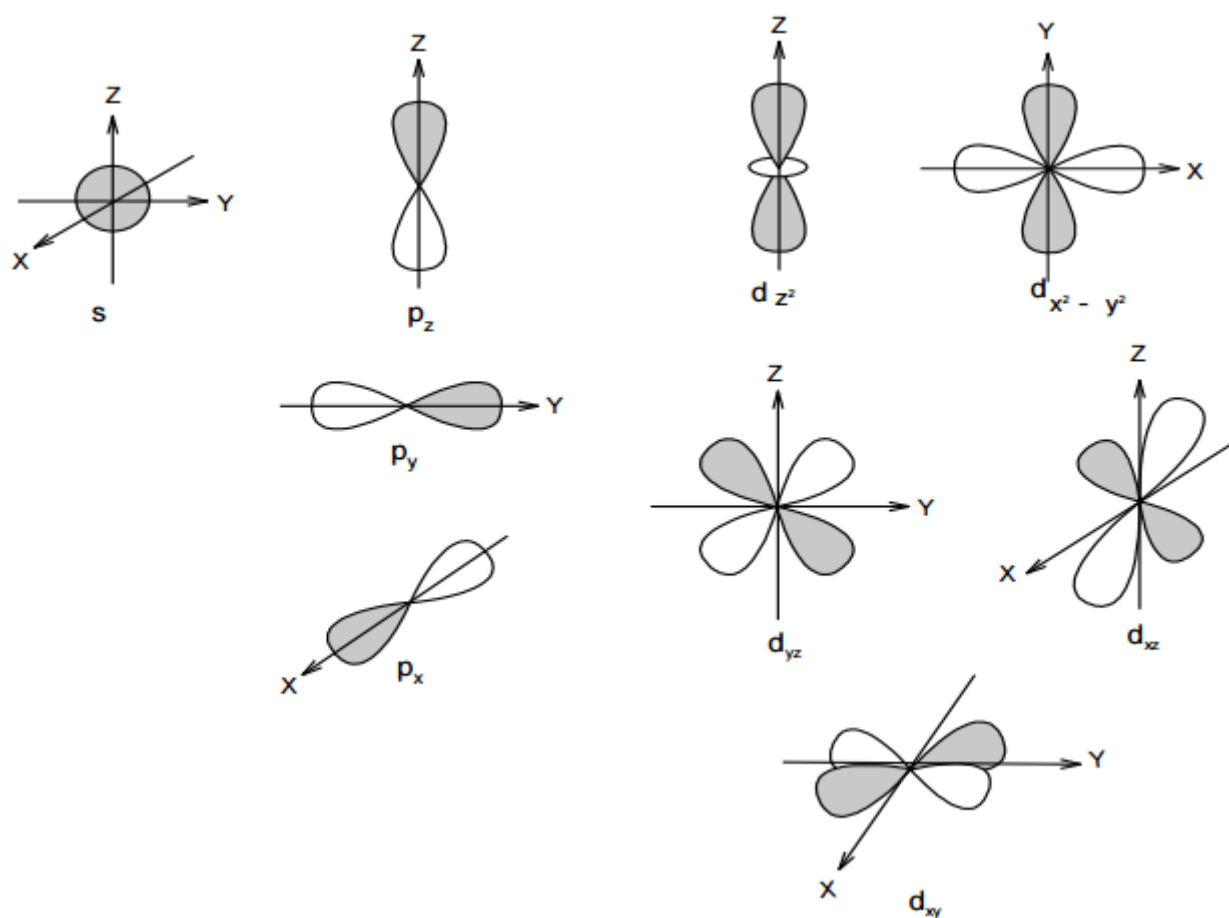
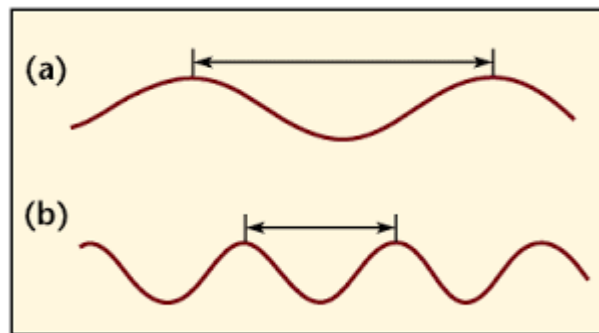
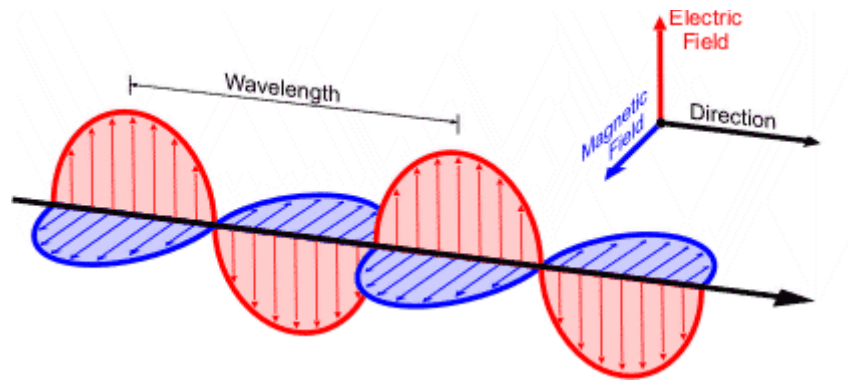


Fig. 01c acima: Fonte:

http://www.acervodigital.unesp.br/bitstream/123456789/457/3/qui_m3d6_tm01_box.pdf

2) Espectro EletroMagnético (EM) (Mostrar Figs 02a : Espectro EM)

Onda Eletromagnética (EM): vetores **campo elétrico** e **campo magnético** perpendiculares entre si e à direção de propagação da onda



Energia da onda EM: $E_{\text{luz}} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ com $c = \lambda \cdot \nu$

onde

c = velocidade da luz no vácuo = $3 \cdot 10^8$ m/s

ν = frequência da luz em Hz

λ = comprimento de onda em m

Observações:

a) E_{luz} e λ são inversamente proporcionais

b) São os campos **elétricos** e **magnéticos** oscilantes da radiação EM que interagem com a matéria (moléculas e íons) durante os fenômenos de absorção e emissão de luz, originando as **cores** das substâncias

3) Transições Eletrônicas:

Ocorre devido à interação de luz **UV-visível-IV próximo** com os momentos de dipolo presentes nos íons e moléculas, originando as cores das substâncias

Para ocorrer uma **transição eletrônica** entre estados eletrônicos inicial (E_i) e final (E_f) é necessário:

a) $|E_f - E_i| = E_{\text{luz}} \Rightarrow$ **Princípio da Conservação de energia**

b) **Intensidade** ou **Probabilidade da Transição Eletrônica (P)**: não deve ser nula:

P é proporcional ao quadrado da integral do **Momento de Transição M_{if}** entre os estados eletrônicos inicial (**i**) e final (**f**):

$$P_{if} = M_{if}^2 = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_f^* \hat{O} \Psi_i d\tau \right|^2$$

onde:

Ψ_i = Função de onda do estado inicial

Ψ_f^* = Função de onda do estado final (* = conjugado complexo)

\hat{O} = Operador de momento de dipolo elétrico (**DE**), dipolo magnético (**DM**) ou quadrupolo elétrico (**QE**) dependendo do **tipo de interação entre a Radiação Eletromagnética \leftrightarrow Molécula (ou Íon)**

4) **REGRAS DE SELEÇÃO**: regem as intensidades das transições eletrônicas:

a) **Regra de Seleção de Laporte (Simetria): $\Delta l = \pm 1$ são permitidas**

Transição Eletrônica por DE inicial \rightarrow final	$\Psi_f^* \quad \hat{O} \quad \Psi_i$	Momento de Transição, M_{if}	Tipo de transição
d \rightarrow d	par ímpar par	= 0	Proibida
f \rightarrow f	ímpar ímpar ímpar	= 0	Proibida
d \rightarrow f	par ímpar ímpar	$\neq 0$	Permitida
f \rightarrow d	Ímpar ímpar par	$\neq 0$	Permitida

b) Regra de Seleção de Spin: $\Delta S = 0$ são permitidas

Mostrar Fig 04a: Regras de seleção para íons Ln
Exemplos para Ce^{3+} e Eu^{3+} (Mostrar Fig.04b)

Resumo das regras de Seleção

Refs.:

P.W. Atkins, "Quanta – A Handbook of Concepts" , 2ª Ed., Oxford University Press, New York, 1991, pag. 325

https://en.wikipedia.org/wiki/Selection_rule acessada em novembro de 2016

Transições por Dipolo Elétrico: $\hat{O} \approx \text{ímpar}$ (x, y, z)

$\Delta J = 0, \pm 1$ mas não $J = 0 \rightarrow 0$

$\Delta L = 0, \pm 1$ mas não $L = 0 \rightarrow 0$ (Acoplamento Russel-Saunders)

$\Delta S = 0$ (Acoplamento Russel-Saunders)

$\Delta I = \pm 1$

Regra de seleção de Laporte: $g \rightarrow u, u \rightarrow g$

Transições por Dipolo Magnético: $\hat{O} \approx \text{par}$ (R_x, R_y, R_z)

$\Delta J = 0, \pm 1$ mas não $J = 0 \rightarrow 0$

$\Delta L = 0, \pm 2$

$g \rightarrow g, u \rightarrow u$

Transições por Quadrupolo Elétrico: $\hat{O} \approx \text{par}$ ($x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$)

$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ mas não $J = 0 \rightarrow 0$

$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ mas não $L = 0 \rightarrow 0$

$g \rightarrow g, u \rightarrow u$

5) Diagramas de Jablonski para Transições Eletrônicas

Mostrar Fig 05a: Diagrama de Jablonski:

Conclusões da Fig. 05a:

- 1) Transições eletrônicas entre estados singletos, $S_0 \rightarrow S_1$ ou S_2 , são permitidas por spin pois $\Delta S = 0 \Rightarrow$ Originam bandas de absorção com altas intensidades no espectro
- 2) Transição eletrônica de emissão $S_1 \rightarrow S_0$ entre estados singletos, é permitida por spin pois $\Delta S = 0 \Rightarrow$ Origina a Fluorescência (tempo de vida do estado excitado $S_1 = ns$ ou menor)
- 3) Transição eletrônica de emissão $T_1 \rightarrow S_0$ entre estados tripleto e singlete, é proibida por spin pois $\Delta S \neq 0 \Rightarrow$ Origina a Fosforescência (tempo de vida do estado excitado $T_1 > \mu s$)

6) Diagramas de Coordenadas Configuracionais : Explicam as larguras de bandas espectrais

Mostrar Figs 06a : Diag. de Coord. Config.: Larguras de bandas

Conclusão da Fig. 06a: Quanto maior o deslocamento ΔR entre os mínimos das curvas de estado fundamental e excitado, maior é a largura da banda espectral.

Mostrar Figs 6b: Diag. de Coord. Config. com deslocamentos $\Delta R=0, >0, >>0$

Conclusões da Fig 06b:

- 1) Os elétrons f, por serem internos, sofrem pouca influência do ambiente onde o íon Ln^{3+} está localizado e portanto, as curvas de estado fundamental e excitados terão todos os mesmos mínimos ($\Delta R = 0$) \Rightarrow As transições eletrônicas f-f originam bandas finas no espectro eletrônico de absorção e de emissão
- 2) Os elétrons d sofrem grande influência do ambiente onde o íon está localizado e portanto, as curvas de estado fundamental e excitados envolvendo tais elétrons terão os mínimos deslocados entre si ($\Delta R \neq 0$) \Rightarrow As transições eletrônicas f-d ou d-d originam bandas bem mais largas no espectro eletrônico de absorção e de emissão

Mostrar Fig 06c: Distrib.Radial dos orbitais 4f, 5s, 5p e bandas finas dos Ln

7) Espectros de Bandas Finas dos Lantanídeos

Mostrar Fig 06d: Níveis de energia e espectros de bandas finas dos Ln