

**UM MÉTODO SIMPLES PARA CÁLCULO DE NÍVEIS ENERGÉTICOS RESULTANTES DO EFEITO DE UM CAMPO CRISTALINO FRACO.**

BERNARD GARDES<sup>(a)</sup>

**RESUMO**

*Apresentação de um método de cálculo simples para os níveis energéticos de um íon metálico submetido ao efeito de um campo cristalino fraco. É tratado como exemplo o caso de uma configuração  $d^2$  em campo fraco octaédrico. Os valores obtidos ( $-6Dq$ ,  $+2Dq$ ,  $+12Dq$ ) são coerentes com os calculados pela mecânica quântica. Este artigo tem finalidades didáticas.*

**PALAVRAS-CHAVE:** Campo cristalino; níveis de energia; método de cálculo.

**1 – INTRODUÇÃO**

Existem divergências na bibliografia quanto ao valor da energia de estabilização do estado fundamental de uma configuração  $d^2$  em campo fraco octaédrico. Na área da química as obras com finalidades didáticas de nível de graduação trazem um valor de  $-8Dq$  para essa energia<sup>(2, 3, 5, 6, 8, 10, 12)</sup>. O valor é obtido considerando os dois elétrons em sub-níveis  $t_{2g}$  (fig. 1). A energia de estabilização é assim igual a  $2(-4Dq) = -8Dq$ .

Em obras mais especializadas a energia é dada como igual a  $-6Dq$ . Em alguns casos, esse valor não encontra justificativas, sendo apenas citada uma “interação de configuração”<sup>(7, 10, 13)</sup>. Mas, geralmente, ele é comprovado através do cálculo dos níveis energéticos pela mecânica quântica.<sup>(1, 4)</sup>

Uma primeira análise crítica dessas referências mostra que o cálculo apresentado nos livros didáticos de graduação tem a vantagem de ser simples, mas oferece um resultado ( $-8Dq$ ) diferente do valor real ( $-6Dq$ ). Por outro lado, a determinação do valor exato apresentada em alguns livros<sup>(1, 4)</sup> é extremamente complexa, necessitando do conhecimento prévio da teoria dos grupos e um bom embasamento em mecânica quântica.

O presente trabalho propõe uma alternativa mais simples para o cálculo dos níveis energéticos. São apresentados, neste artigo, os resultados obtidos no caso de uma configuração  $d^2$  em campo fraco octaédrico.

**2 – DETERMINAÇÃO DO DESDOBRAMENTO DO ESTADO  $^3F$  POR UM CAMPO FRACO OCTAÉDRICO.**

Sob o efeito de um campo cristalino octaédrico a degenerescência dos orbitais  $d$  do íon livre é parcialmente eliminada com a separação em dois níveis distintos: os orbitais  $d_{z^2}$  ( $m_l =$

0) e  $d_{x^2 - y^2}$  ( $m_l = +2$ ) formam um par de orbitais  $e_g$ ; os orbitais  $d_{xy}$  ( $m_l = -2$ ),  $d_{yz}$  ( $m_l = -1$ ) e  $d_{xz}$  ( $m_l = +1$ ) dão um conjunto  $t_{2g}$  de energia mais baixa<sup>(9)</sup> (fig. 1).

A perturbação em campo fraco sendo pequena, o método consiste em considerar apenas o seu efeito sobre os estados energéticos do íon livre, desprezando totalmente a interação intereletrônica. No caso de uma configuração  $d^2$ , o íon livre apresenta um estado fundamental  $^3F$ , sete vezes degenerado quando às funções de onda orbitais (quadro 1).

Pela combinação dos valores de  $m_l$  e  $m'_l$ , números quânticos magnéticos associados a cada elétron, podemos concluir que os sete microestados do íon livre se desdobram em três componentes de energia diferente (quadro 2). O primeiro conjunto é deduzido considerando os dois elétrons em sub-níveis  $t_{2g}$ , isto é, atribuindo aos  $m_l$  e  $m'_l$  os valores  $+1, -1, -2$  (fig. 1). Os microestados correspondentes são obtidos fazendo a soma:  $M_L = m_l + m'_l$  e são caracterizados por:  $M_L = \langle 0 \rangle, \langle -1 \rangle, \langle -3 \rangle$ . Os segundo e terceiro conjuntos são obtidos da mesma forma, fazendo as combinações  $(e_g, t_{2g})$  e  $(e_g, e_g)$  e são constituídos dos microestados:  $M_L = \langle +1 \rangle, \langle +3 \rangle, \langle -2 \rangle$  e  $M_L = \langle +2 \rangle$ . Os termos de simetria associados são  $T_{1g}, T_{2g}$  e  $A_{2g}$  respectivamente.

<sup>a</sup> Professor do Departamento de Química – CCE/UUEL

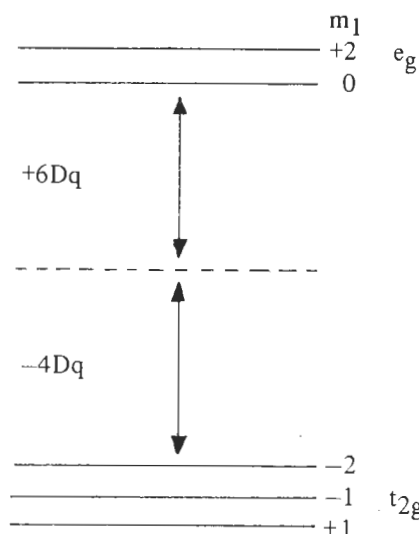


FIGURA 1 – Desdobramento dos orbitais d em campo octaédrico

As energias  $E(+1, -1)$  e  $E(+2, -2)$  são determinadas pela expressão:  $ES = n(-4Dq) + m(+6Dq)$

com  $n$  = número de elétrons no nível  $t_{2g}$   
 $m$  = número de elétrons no nível  $e_g$

Nesse caso:  $E(+1, -1) = 2(-4Dq) = -8 Dq$   
 $E(+2, -2) = 1(-4Dq) + 1(+6Dq) = +2Dq$

Assim:  $E(<0>) = \frac{4}{5}(-8Dq) + \frac{2}{5}(+2Dq)$

Da mesma forma:

$$E(<-1>) = \frac{2}{5}(+2Dq) + \frac{3}{5}(-8Dq)$$

$$E(<+2>) = -8Dq$$

$$\text{Afinal: } E(T_{1g}) = -6Dq$$

Fazendo o mesmo desenvolvimento para os dois outros estados, obtemos:

$$E(T_{2g}) = +2Dq$$

$$E(A_{2g}) = +12Dq$$

#### 4 – CONCLUSÃO

O método apresentado tem a vantagem de permitir o cálculo dos níveis energéticos em campo cristalino fraco usando um método descritivo simples. Para todos os casos de configuração ou tipos de estrutura, os valores obtidos estão em acordo com os resultados apresentados nas referências mais conceituadas sobre o assunto.

### 3 – CÁLCULO DA ENERGIA

A energia dos estados  $T_{1g}$ ,  $T_{2g}$  e  $A_{2g}$  é calculada a partir da energia dos microestados:

$$E(T_{1g}) = \frac{1}{3} [ E(<0>) + E(<-1>) + E(<-3>) ]$$

$$E(T_{2g}) = \frac{1}{3} [ E(<+1>) + E(<+3>) + E(<-2>) ]$$

$$E(A_{2g}) = E(<+2>)$$

A expressão da energia dos microestados é deduzida das autofunções correspondentes (quadro 1)

Por exemplo:

$$E(<0>) = \langle 0 | V_o | 0 \rangle$$

$$= \frac{4}{5} \int (+1, -1)^* V_o (+1, -1) d\tau + \sqrt{\frac{4}{25}} \int (+1, -1)^*$$

$$V_o(+2, -2) d\tau$$

$$+ \sqrt{\frac{4}{25}} \int (+2, -2)^* V_o(+1, -1) d\tau + \frac{1}{5} \int (+2, -2)^*$$

$$V_o(+2, -2) d\tau$$

considerando  $\langle d_m | V_o | d_m \rangle = 0$  quando  $m \neq m'$

$$E(<0>) = \frac{4}{5} E(+1, -1) + \frac{1}{5} E(+2, -2)$$

Microestados do íon livre $d^2$ no estado ${}^3F$	Autofunção	$\langle 0 \rangle M_L \langle 0 \rangle$
$\langle +3 \rangle$	(+2, +1)	E(+2, +1)
$\langle +2 \rangle$	(+2, 0)	E(+2, 0)
$\langle +1 \rangle$	$\frac{\sqrt{2}}{5}(+1, 0) + \frac{\sqrt{3}}{5}(+2, -1)$	$\frac{2}{5}E(+1, 0) + \frac{3}{5}E(+2, -1)$
$\langle 0 \rangle$	$\frac{\sqrt{4}}{5}(+1, -1) + \frac{\sqrt{1}}{5}(+2, -2)$	$\frac{4}{5}E(+1, -1) + \frac{1}{5}E(+2, -2)$
$\langle -1 \rangle$	$\frac{\sqrt{2}}{5}(-1, 0) + \frac{\sqrt{3}}{5}(-2, +1)$	$\frac{2}{5}E(-1, 0) + \frac{3}{5}E(-2, +1)$
$\langle -2 \rangle$	(-2, 0)	E(-2, 0)
$\langle -3 \rangle$	(-2, -1)	E(-2, -1)

QUADRO 1 – Os microestados do íon livre  $d^2$  no estado fundamental  ${}^3F$  e a expressão das energias em campo cristalino

Combinações $e_g / t_{2g}$	Combinações dos $m_l$ e $m_l$	$M_L$ correspondente	Termo de simetria associado
$t_{2g}, t_{2g}$	-1, +1 +1, -2 -1, -2	$\langle 0 \rangle$ $\langle -1 \rangle$ $\langle -3 \rangle$	$T_{1g}$
$e_g, t_{2g}^*$	+2, -1 +2, +1 0, -2	$\langle +1 \rangle$ $\langle +3 \rangle$ $\langle -2 \rangle$	$T_{2g}$
$e_g, e_g$	+2, 0	$\langle +2 \rangle$	$A_{2g}$

QUADRO 2 – Desdobramento do estado  ${}^3F$  por um campo octaédrico fraco.

\* As outras combinações possíveis neste caso são provenientes do estado  ${}^3P$  do íon livre

### ABSTRACT

Herein is presented simple method of calculation for the energy levels of a metallic ion in a weak crystal field. An example of a  $d^2$  configuration in an octahedral field is given. The values obtained ( $-6Dq, +2Dq, +12Dq$ ) are coherent with the results of quantum mechanics. This article has didactic purpose.

**KEY-WORDS:** Crystal field; energy levels; method of calculation.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALLHAUSEN, C.J. The crystal field theory: fields of octahedral symmetry. In:-----, *Introduction to ligand field theory*. New York, Mac Graw-Hill, 1962. p. 69-74.
- BASOLO, F. & JOHNSON, R. The coordinate bond. In:-----, *Coordination chemistry*. New York, W.A. Benjamin, 1964. p. 39.
- COTTON, F.A. & WILKINSON, G. Introduction to transition elements. *Ligand field theory*. In:-----, *Basic inorganic chemistry*. New York, J. Wiley, 1976. p. 374
- FIGGIS, B.N. Free ions in weak crystal fields. In:-----, *Introduction to ligand fields*. New York, J. Wiley, 1966. p. 67-70.
- GRAY, H.B. & HAIGHT, J.G.P. Química de la coordinación: estructura, reactividad y equilibrio. In:-----, *Principios básicos de química*. Barcelona, Reverte, 1974. cap. 17, p. 27.
- LAGOWSKI, J. J. Transition-metal complexes: theoretical aspects. In:-----, *Modern inorganic chemistry*. New York, M. Dekker, 1973. p. 712.
- LEVER, A.B.P. Term diagrams. In:-----, *Inorganic*

- electronic spectroscopy*. Amsterdam, Elsevier, 1968. p. 95.
8. MACKAY, R.M. & MACKAY, R.A. The transition metals: general properties and complexes. In:-----, *Introduction to modern inorganic chemistry*. 2o. ed. London, Intext, 1973. p. 160.
  9. OHLWEILER, O.A. Compostos de coordenação ou complexos. In:-----, *Curso de química teórica*. Porto Alegre, Globo, 1974. v.2, p. 366.
  10. ORGEL, L.E. Íons com vários elétrons d. In:-----, *Introdução a química dos metais de transição*. São Paulo, E. Blücher, 1970. p. 36.
  11. PHILLIPS, C.S.G. & WILLIAMS, R.S.P. Spectres électroniques et magnetisme. In:-----, *Chimie minérale*. v.2, p. 402.
  12. POTIER, A. Theorie du champ cristallin. In:-----, *Liaisons avec les éléments d. Theorie du champ des ligands*. Montpellier, Edit. da USTL, 1974. p. 07.
  13. SUTTON, D. Diagramas de niveles energéticos y espectros de los complejos octaédricos. In:-----, *Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición*. Barcelona, Reverte, 1975. p. 110-117.