

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PUBLICAÇÕES

INSTITUTO DE FÍSICA
CAIXA POSTAL 20516
01452-990 SÃO PAULO - SP
BRASIL

IFUSP/P-1081
///

TEORIA DO CAMPO CRISTALINO EM METAIS
DE TRANSIÇÃO E A COR EM GEMAS

Sadao Isotani e Waldemar Bonventi Jr.
Instituto de Física, Universidade de São Paulo

Antonio Roberto Pereira Leite Albuquerque
Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

Novembro/1993

TEORIA DO CAMPO CRISTALINO EM METAIS DE TRANSIÇÃO
E A COR EM GEMAS.

Sadao Isotani

Waldemar Bonventi Jr.

Instituto de Física - Universidade de São Paulo
São Paulo - C.P. 20516

Antonio Roberto Pereira Leite Albuquerque

Escola Politécnica - Universidade de São Paulo

RESUMO

Este artigo consiste em uma revisão sobre a cor em gemas cristalinas, provocada pela presença de impurezas químicas em sua estrutura - os metais de transição.

A abordagem utilizada é a da *Teoria do Campo Cristalino*, onde descrevemos o efeito do campo de átomos vizinhos nestas impurezas.

Introduzimos em primeiro lugar a representação matemática dos orbitais d . Em seguida, discutimos qualitativamente o efeito dos átomos vizinhos nestes orbitais. Empregamos a Teoria de Grupos, explorando a simetria das vizinhanças da impureza, para prever os desdobramentos dos níveis eletrônicos e as transições possíveis entre eles.

INTRODUÇÃO

A grande maioria dos cristais naturais, se quimicamente puros, seriam incolores. Entre os cristais naturais incolores que pertencem à categoria de gemas - mas devido a impurezas químicas são coloridos - podemos citar a esmeralda, a água-marinha, o heliodoro, a turmalina rosa, a ametista, o citrino, o espodumênio, o topázio imperial. Cristais que assim se comportam são denominados *alocromáticos*.

Os cristais *idiocromáticos* se distinguem dos *alocromáticos* devido à cor estar ligada a um ou mais elementos que constituem parte essencial de sua composição. Por exemplo, composto com Fe como almandina, peridoto; como a azurita, crisocola, diopásio, malaquita, turquesa; com manganês como a espessartita, rodocrosita, rodonita,; com crômio como a uvarovita, têm interesse gemológico.

Pelo exposto, desempenham papel importante na cor de gemas os metais de transição, como o Cr, Fe, Mn e Cu. Em realidade, os metais de transição são responsáveis pela maior parte das cores exibidas pelas gemas.

Nestas gemas, a cor deve-se à luz transmitida. Esta luz é função "inversa" da absorção de luz ao passar pelo cristal. Os metais de transição absorvem luz em faixas de comprimentos de onda na região visível, formando o que chamamos de *bandas de absorção óptica*, deixando passar as faixas que produzem a sensação de cor.

Nos metais de transição, o desdobramento dos orbitais *d*, gerado pela presença dos átomos vizinhos (produzindo uma configuração de potencial denominado *campo cristalino*), permite

transições *d-d*, que são as responsáveis pelas bandas de absorção no visível.

Nosso propósito é descrever os aspectos teóricos que estão associados ao desdobramento dos orbitais *d* em função do campo cristalino.

O CAMPO CRISTALINO

O conceito de campo ligante foi introduzido por H. Bethe em 1929, através do estudo do efeito dos átomos que rodeiam um específico ion em uma rede cristalina tipo NaCl. Supôs os ions como esferas indeformáveis, e suas interações unicamente devidas ao potencial eletrostático. Neste caso do NaCl, cada ion tem como vizinhos seis cargas de sinal oposto, num arranjo octaédrico (FIG. 1). Conforme se vê na figura, a linha tracejada corresponde a 1/4

INSERIR FIGURA 1.

do octaedro, em cujo centro está, no caso, um ion Cl^- . O potencial total neste ion é descrito por

$$V = \sum_{i=1}^6 V_i, \quad \text{onde} \quad V_i = \frac{e}{r_i} \quad 1.1$$

O exame do efeito deste potencial em vários tipos de ions centrais é matematicamente complexo, conforme o composto formado na rede cristalina. A expressão "teoria do campo ligante" é empregada para cobrir todos os aspectos de como cada ion ou átomo é influenciado

pelos vizinhos mais próximos. As perturbações do campo ligante são duas ordens de grandeza maiores nos elétrons "d" dos ions de metais de transição do que nos elétrons "f" dos lantanídeos. Isto deve-se à blindagem produzida pelos elétrons "s" e "p", que nestes elementos possuem energia mais alta. Esta blindagem não ocorre nos níveis 3dⁿ para Z = 20 até 30 (elementos de transição). Compostos iônicos com subníveis "d" e "f" vazios ou totalmente cheios não apresentam efeitos importantes de campo ligante.

Diante deste fato, esta monografia se limitará a discutir compostos de coordenação octaédrica e tetraédrica, cujo ion central é um elemento de transição. Na parte final, apresentaremos alguns artigos onde há atribuição de bandas de absorção óptica para o Fe²⁺ e Mn³⁺, mostrando os efeitos do campo cristalino nos orbitais "d" deste elementos.

ORBITAIS "d"

A representação dos orbitais "d" no espaço físico real pode ser obtida através de funções de onda hidrogenóides. As funções de onda Ψ de um ion livre (não sujeito a perturbações ou campos externos) são autofunções do operador hamiltoniano

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - Z_{\text{eff}} \frac{e^2}{r} \quad 2.1$$

Este operador, aplicado à função de onda na eq. de Schrödinger $H_0 \Psi = E \Psi$, nos leva a uma solução separável em coordenadas esféricas (FIG.2):

$$\Psi_{nlm} = R_{nl} Y_{lm} \quad 2.2$$

sendo os números quânticos n (principal ou radial), l (azimutal - momento angular \vec{L}) e m (componente de \vec{L} no eixo z). O "spin" do

INSERIR FIGURA 2

elétron não será considerado. Os valores possíveis são: n inteiro positivo, $0 \leq l \leq n$, $-l \leq m \leq +l$. $R_{nl}(r)$ descreve a probabilidade temporal média de localizarmos o elétron num dado orbital à distância r do núcleo, e $Y_{lm}(\theta, \phi)$ descreve as componentes polares do orbital no espaço. Para as funções radiais valem as relações

$$\int_0^\infty R_{nl}^* r^q R_{nl} r^2 dr = \langle r^q \rangle \quad q \text{ inteiro} \quad 2.3$$

$$\int_0^\infty R_{nl}^* R_{nl} r^2 dr = 1$$

Os harmônicos esféricos $Y_{lm} = \Theta_{lm} \Phi_m$ são desdobrados em parte "co-latitudinal" (o ângulo θ entre o eixo z e o vetor posição) e azimutal ("longitudinal"). A solução da equação azimutal $\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0$ e a relação de ortogonalidade

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_{m'} d\phi = \delta_{mm'} \quad 2.4$$

resultam em $\Phi_m = \sqrt{2\pi} e^{im\phi}$

É importante notar que a representação espacial dos

orbitais d está na forma complexa (TABELA 1), e são indistinguíveis para valores $\pm m$ (FIG.3). Há combinações lineares convenientes das funções de onda Ψ_{n1+m} e Ψ_{n1-m} que tornam

INSERIR TABELA 1.

INSERIR FIGURA 3.

possível a representação real dos orbitais p e d em particular (FIG.4):

$$\begin{aligned} \Psi_{n2+2} + \Psi_{n2-2} &= C_{n1} \sin^2 \theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi) \\ &= C_{n1} \frac{(x^2 - y^2)}{r^2} \propto x^2 - y^2 \end{aligned} \quad 2.5$$

C_{n1} é obtida da condição de normalização das funções de onda que são soluções da eq. do movimento. Assim, para os orbitais p ,

$$\begin{aligned} p_z &= \Psi_{n10} \\ p_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n11} - \Psi_{n1-1}) \\ p_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n11} + \Psi_{n1-1}) \end{aligned} \quad 2.6$$

INSERIR FIGURA 4.

E, para os orbitais d :

$$\begin{aligned} d_z^2 &= \Psi_{n20} \quad (\text{na verdade, } d \propto \frac{z^2 - r^2}{3}) \\ d_{yz} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n21} - \Psi_{n2-1}) \\ d_{xz} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n21} + \Psi_{n2-1}) \\ d_{xy} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n22} - \Psi_{n2-2}) \\ d_{x^2-y^2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_{n22} + \Psi_{n2-2}) \end{aligned} \quad 2.7$$

Todas estas funções formam um conjunto ortonormal:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} \Psi_{n1m}^* \Psi_{n'1'm'}^* d\phi d\theta = \delta_{nn', 11', mm'} \quad 2.8$$

DISCUSSÃO QUALITATIVA DO EFEITO DO CAMPO CRISTALINO NOS ORBITAIS d .

Vamos examinar primeiramente o efeito do campo em íons rodeados por seis cargas dispostas nos vértices de um octaedro. Se estas são negativas, as camadas externas do íon central sofrerão uma repulsão, comprimindo-o. Os orbitais d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ possuem densidade eletrônica máxima ao longo dos eixos x , y e z , onde se situam as seis cargas octaédricas. Estes orbitais serão mais repelidos do que os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} , que possuem seus máximos entre os eixos cartesianos (FIG.4). Assim, podemos esperar um deslocamento (para mais) na energia média de ligação devido à

presença das seis cargas comprimindo o ion central, e ainda, uma diferença de energia entre os orbitais d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$ e os orbitais d_{xz} , d_{yz} , d_{xy} . Tal esquema é exemplificado na FIG.5. Este esquema de energia refere-se apenas aos orbitais d. Se

INSERIR FIGURA 5.

considerarmos o sistema todo, a energia somada pela atração entre as cargas positivas do ion central e as ligações é maior que as energias de desestabilização dos elétrons d, e de outros elétrons (FIG.6).

INSERIR FIGURA 6.

Examinemos agora o que ocorre quando o ion central é rodeado por cargas dispostas nos vértices de um tetraedro. A situação é invertida, pois os orbitais mais afetados pela proximidade das cargas vizinhas são d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} . Estes ficam comprimidos, enquanto que os restantes d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$ alongam-se por estarem direcionados entre duas cargas vizinhas. A FIG.7 mostra a diferença qualitativa entre ions centrais em vizinhos octaédricos e tetraédricos.

INSERIR FIGURA 7.

Em ions livres, podemos atribuir uma energia E_0 , N-degenerada, correspondente à hamiltoniana H_0 , de autofunções Ψ_i , $i = 1, \dots, N$. No caso de orbitais d, $N=5$. A presença de cargas externas contribuindo com o potencial eletrostático total dado por (1.1) pode ser considerada uma perturbação adicional em H_0 , de modo que Ψ_i não são mais soluções, e E_0 não são mais autovalores. Os autovalores de $H_0 + H'$ passam a ser E'_j com respectivas autofunções Ψ'_j :

$$(H_0 + H') \Psi'_j = E'_j \Psi'_j \quad 4.1$$

As autofunções Ψ'_j são expressas como combinações lineares das autofunções não perturbadas Ψ_j :

$$\Psi'_j = \sum_{i=1}^n c_{ij} \Psi_i \quad \text{com normalização} \quad \sum_{i=1}^n c_{ij}^* c_{ij} = 1 \quad 4.2$$

Os autovalores e as autofunções são obtidos através da solução do determinante secular, substituindo-se 4.2 em 4.1:

$$(H_0 + H') \sum_i c_{ij} |j\rangle = E'_j \sum_i c_{ij} |j\rangle \quad 4.3$$

onde $|j\rangle = \Psi_j$. Multiplicando-se esta igualdade por $\langle k|$,

$$\sum_j c_j \langle k | H_0 | j \rangle + \sum_j c_j \langle k | H' | j \rangle = E'_j \sum_j c_j \delta_{kj} \quad 4.4$$

$$E_k \sum_j c_j \langle k|j \rangle + \sum_j c_j \langle k|H'|j \rangle = E'_j c_j \quad 4.5$$

Se os autovalores E_k N-degenerados (sistema não perturbado) $\Rightarrow E_k = E_0$, onde $k = 1, \dots, N$. Então,

$$\sum_j c_j \langle k|H'|j \rangle = (E - E_0) c_j \quad 4.6$$

$$\sum H'_{kj} c_j = \sum (E - E_0) c_j \quad 4.7$$

$$\sum [H'_{kj} - (E - E_0) \delta_{kj}] c_j = 0 \quad 4.8$$

Este conjunto de equações corresponde ao determinante

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E & H'_{12} & \dots & H'_{1n} \\ H'_{21} & H'_{22} - E & \dots & H'_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H'_{n1} & H'_{n2} & \dots & H'_{nn} - E \end{vmatrix} = 0 \quad 4.9$$

onde $H'_{ij} = \langle i|H'|j \rangle$, e ainda, $E_0 = 0$ (referente ao sistema não perturbado). Cada elemento kj representa uma função Ψ_{nlm} ($k, j = m_l$; n inteiro). Os elementos de matriz da interação do campo cristalino são dados por

$$H_{mm'} = e \langle ml | V_{xyz} | ml' \rangle \quad 4.10$$

Para o cálculo dos elementos de matriz 4.10, devemos escrever $V_{xyz} = V_{OCT}$ de forma a facilitar as integrações envolvidas. Sendo o potencial tipo eletrostático (EQ. 2.1), podemos expandir a interação entre duas cargas i, j em termos de harmônicos esféricos

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \frac{4\pi}{(2n+1)} \frac{r^n}{a^{n+1}} Y_{nmj} Y_{nm_i}^* \quad 5.1$$

sendo r a distância do ponto j ao íon central do octaedro e a o parâmetro de rede. Como os íons situados nos vértices do octaedro são considerados puntiformes, os harmônicos esféricos resultam em simples números, e aqueles que possuem n par não interagem com orbitais d , pois

$$\int_0^{\pi} \Theta_{2m} \Theta_{nm} \Theta_{2m} \sin\theta \, d\theta = 0 \quad 5.2$$

Somando 2.1 termo a termo, utilizando-se a substituição dada em 5.1:

- Para $n=0, m=0$:

$$6 \times 4\pi Ze/a Y_{00} Y_{00}^* = 6Ze/a \quad 5.3$$

- Para $n=2, m=0$:

$$Y_{20}^* = Y_{20} = \sqrt{5/8} / \sqrt{2\pi} \times (3\cos^2\theta - 1)$$

Aplicando-se 2.1, resulta que a soma de $3\cos^2\theta - 1$ é nula. Basta

usar as coordenadas esféricas dos seis vértices do octaedro.

- Para $n=2, m=\pm 1$:

$$Y_{2\pm 1} = Y_{2\mp 1}^* = \sqrt{15/4}/\sqrt{2\pi} \times \cos\theta \cdot \sin\theta \cdot e^{\pm i\phi}$$

Para cada um dos 6 pontos, $\cos\theta \cdot \sin\theta = 0$. O termo é nulo.

- Para $n=2, m=\pm 2$:

$$Y_{2\pm 2} = Y_{2\mp 2}^* = \sqrt{5/16}/\sqrt{2\pi} \times \sin^2\theta \cdot e^{\pm i2\phi}$$

Para cada ponto, $Y_{2\pm 2}$ é listado abaixo:

$$\left. \begin{array}{l} (0, 0, \pm a) \rightarrow Y=0 \\ (0, \pm a, 0) \rightarrow Y=-1 \\ (\pm a, 0, 0) \rightarrow Y=1 \end{array} \right\} \text{soma} = 0$$

A contribuição total para $n=2$ é zero.

- Para $n=4, m=0$:

$$Y_{40} = Y_{40}^* = \sqrt{9/128}/\sqrt{2\pi} \times (35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)$$

com termos $(0,0,\pm a) \Rightarrow Y=8$; $(0,\pm a,0)$ e $(\pm a,0,0) \Rightarrow Y=3$, cuja contribuição total é

$$(4\pi/9) \sqrt{2\pi} (Zer^4/a^5) \sqrt{9/128} (2 \times 8 + 4 \times 3)$$

- Para $n=4, m=\pm 1, \pm 2, \pm 3$: a contribuição destes termos é nula.

- Para $n=4, m=\pm 4$:

$$Y_{4\pm 4} = Y_{4\mp 4}^* = \sqrt{315/256}/\sqrt{2\pi} \times \sin^4\theta \cdot e^{\pm i4\phi}$$

com contribuições dos pontos $(0,0,\pm a) \Rightarrow Y=0$;

$$(0,\pm a,0) \text{ e } (\pm a,0,0) \Rightarrow Y=1$$

total para estes pontos: $(4\pi/9) \sqrt{2\pi} (Zer^4/a^5) \sqrt{315/256} \times 4Y_{4\pm 4}$

A contribuição total para $n=4$ é:

$$(49/18) / \sqrt{2\pi} \times (Zer^4/a^5) \left[40 + \sqrt{5/14} \cdot (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] \quad 5.4$$

Não há necessidade de se considerar harmônicos de ordem superior, apesar de não haver convergência da série 5.1. Na verdade, isto se deve à seguinte relação entre harmônicos esféricos:

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} Y_{l'm}^* Y_{l'm} Y_{l''m} \sin\theta \, d\theta \, d\phi = 0 \quad \text{se } l' > 2l \quad 5.5$$

No caso de orbitais d, o maior l é 2, portanto basta a expansão até Y_{4m} . Para orbitais f ($l=3$), devemos adicionar contribuições até Y_{6m} .

O potencial eletrostático total dos ions ocupando posição octaédrica sobre os orbitais d é, portanto,

$$V_{\text{oct}} = \text{EQ.5.3} + \text{EQ.5.4} =$$

$$= 6Ze/a + (49/18) / \sqrt{2\pi} \times (Zer^4/a^5) \left[40 + \sqrt{5/14} \cdot (Y_{44} + Y_{4-4}) \right]$$

$$m' = -m^* = m$$

Devemos agora proceder ao cálculo dos termos 4.10, uma vez que obtivemos V_{oct} e as funções d em termos de harmônicos esféricos. Como o operador H' é linear, calculamos primeiramente

$$\langle m^* | (eq.5.3) | m' \rangle = \langle m^* | 6Ze/a | m' \rangle = 6Ze/a \delta_{mm^*} \quad 6.1$$

Assim, o elemento de matriz é nulo, exceto se, entre uma função d e ela mesma, não houver nenhuma outra função d . Estes elementos são diagonais, em correspondência com os elementos diagonais da matriz secular. Os elementos de matriz de Y_{00} (EQ. 5.3) são também diagonais. Devido aos mesmos argumentos, observamos que as integrais Y_{44} são "não-nulas" se $m' - m = -4$, (isto é, $m' = -m = -2$); e as integrais contendo $Y_{4,-4}$ resultam em $m' = -m = 2$. Estes resultados, mais a relação 2.3, vão simplificando o cálculo de 6.3. Após integração em ϕ , obtemos:

Todas as cinco funções de onda d são afetadas igualmente por este termo, pois não dependem do valor de m . Este corresponde ao primeiro "shift" de energia mostrado na FIG.5. O desdobramento dos níveis está no termo

$$\langle m^* | (eq.5.4) | m' \rangle \quad 6.2$$

$$\langle m^* | V_{oct} | m \rangle = \sqrt{49/18} (Ze \langle r^4 \rangle / a^5) \int_0^\pi \Theta_{2m}^* \Theta_{40} \Theta_{2m} \sin\theta \, d\theta$$

$$\langle \pm 2 | V_{oct} | \mp 2 \rangle = \sqrt{35/36} (Ze \langle r^4 \rangle / a^5) \int_0^\pi \Theta_{2\pm 2}^* \Theta_{4\pm 4} \Theta_{2\mp 2} \sin\theta \, d\theta$$

que pode ser integrado considerando-se que $\langle m_1 | = R_{n_2}^* Y_{2m}^*$ para orbitais d ($\ell=2$):

$$\int \Psi_{n_2 m}^* V_{oct} \Psi_{n_2 m'} \, d^3 r = \sqrt{49/18} / \sqrt{2\pi} (Ze/a^5) \int_0^\infty R_{n_2}^* r^4 R_{n_2} r^2 \, dr \times \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \left[Y_{2m}^* Y_{40} Y_{2m'} + \sqrt{5/14} (Y_{2m}^* Y_{44} Y_{2m'} + Y_{2m}^* Y_{4,-4} Y_{2m'}) \right] \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad 6.3$$

Os resultados necessários são mostrados adiante:

Usando o fato de que

$$\int_0^\pi \Theta_{20}^* \Theta_{40} \Theta_{20} \sin\theta \, d\theta = \sqrt{18}/7$$

$$\int_0^\pi \Theta_{21}^* \Theta_{40} \Theta_{21} \sin\theta \, d\theta = -\sqrt{8}/7$$

$$\int_0^\pi \Theta_{22}^* \Theta_{40} \Theta_{22} \sin\theta \, d\theta = \sqrt{2}/14$$

$$\int_0^\pi \Theta_{22}^* \Theta_{44} \Theta_{22} \sin\theta \, d\theta = \sqrt{35}/7$$

6.4

$$\int_0^{2\pi} Y_{1,m_1} Y_{1,m_2} Y_{1,m_3} \, d\phi \neq 0 \quad \text{se } m_1 + m_2 + m_3 = 0$$

as integrais envolvendo Y_{40} são nulas a menos que

Em consequência,

$$\begin{aligned}
 \langle 0^* | V_{\text{oct}} | 0 \rangle &= Ze \langle r_2^4 \rangle / a^5 \\
 \langle \pm 1^* | V_{\text{oct}} | \pm 1 \rangle &= (-2/3) Ze \langle r_2^4 \rangle / a^5 \\
 \langle \pm 2^* | V_{\text{oct}} | \pm 2 \rangle &= (1/6) Ze \langle r_2^4 \rangle / a^5 \\
 \langle \pm 2^* | V_{\text{oct}} | \mp 2 \rangle &= (5/6) Ze \langle r_2^4 \rangle / a^5
 \end{aligned}
 \tag{6.5}$$

$$\begin{vmatrix} Dq-E & 5Dq \\ 5Dq & Dq-E \end{vmatrix} = 0
 \tag{6.8}$$

leva à obtenção das eq. seculares

$$\begin{aligned}
 (Dq-E)c_2 + 5Dq c_{-2} &= 0 \\
 5Dq c_2 + (Dq-E)c_{-2} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{6.9}$$

Fazendo-se a substituição $E = -4Dq$
obtemos $c_2 = -c_{-2}$

A função de onda correspondente a esta energia é

$$\Psi = c_2 \Psi_{m=2} + c_{-2} \Psi_{m=-2}$$

A condição de normalização

$$c_2^* c_2 + c_{-2}^* c_{-2} = 1$$

nos dá os valores

$$c_2 = -c_{-2} = \sqrt{2}$$

O valor de energia $-4Dq$ corresponde à função

$$\Psi = \sqrt{2} [\Psi_{n22} - \Psi_{n2-2}]$$

que representa a função d_{xy} .

Com isto, podemos construir o determinante secular que representa o efeito de V_{oct} nas funções d . Definindo o parâmetro

$$Dq = (1/6) Ze \langle r_2^4 \rangle / a^5
 \tag{6.6}$$

o determinante secular se torna

$$\begin{vmatrix} Dq-E & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq-E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq-E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq-E & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq-E \end{vmatrix} = 0
 \tag{6.7}$$

cujas soluções são

$$\begin{aligned}
 \text{para } m = \pm 1 & \quad E = -4Dq \\
 \text{para } m = 0 & \quad E = 6Dq
 \end{aligned}$$

e o determinante

Substituindo-se o valor $6Dq$ no determinante 2×2 , obtém-se

$$\Psi = \sqrt{2} \left[\Psi_{n22} + \Psi_{n2-2} \right]$$

que é a função $d_{x^2-y^2}$.

Reunindo os resultados para a energia $-4Dq$, as funções de onda correspondentes são d_{xz} , d_{yz} e d_{xy} , chamadas funções de (notação de teoria de grupos).

As funções cuja energia é $6Dq$ são d_z^2 e $d_{x^2-y^2}$, denominadas funções $d\gamma$.

Podemos também converter o potencial octaédrico em coordenadas cartesianas, obtendo-se

$$V_{\text{oct}} = D.(x^4+y^4+z^4 - \frac{3}{5}r^4) \quad 6.10$$

onde

$$D = 35 \frac{Ze}{4a^5}$$

Desta definição, sendo $10Dq$ a separação entre os orbitais $d\epsilon$ e $d\gamma$, obtém-se

$$q = \frac{2}{105} e \langle r_4^2 \rangle$$

O POTENCIAL TETRAÉDRICO V_{tet}

O arranjo de quatro cargas pontuais nos vértices de um tetraedro regular, como na FIG.7, resulta no desdobramento dos orbitais d , de modo oposto ao produzido pelo campo octaédrico, conforme discussão qualitativa já exposta. As cargas de valor Ze estão situadas nas posições

$$\left(\frac{a}{3}, \frac{a}{3}, \frac{a}{3} \right) \text{ e } \left(\frac{a}{3}, \frac{a}{3}, -\frac{a}{3} \right).$$

O potencial total aplicado à j -ésima carga é a soma dos potenciais individuais

$$V_{\text{tet}} = \sum_{i=1}^4 Ze/r_{ij} \quad 7.1$$

Com cálculos análogos realizados para V_{oct} em coordenadas esféricas, e recordando-se que o termo Y_{00} apenas provoca um "shift" no orbital d , chegamos à expressão

$$\begin{aligned} V_{\text{tet}} &= -\sqrt{392/729} (Ze^4/a^5) \left[Y_{40} + \sqrt{5/14} (Y_{44} + Y_{4-4}) \right] \\ &= -\frac{4}{9} V_{\text{oct}} \end{aligned} \quad 7.2$$

Portanto, os elementos de matriz $V_{mm'} = \langle m' | V_{\text{tet}} | m \rangle$ podem ser obtidos pelos elementos $\langle m' | V_{\text{oct}} | m \rangle$ multiplicados por $-4/9$. As energias dos orbitais d no campo tetraédrico são

$$E(d\epsilon) = -4Dq \quad \text{e} \quad E(d\gamma) = 6Dq, \quad \text{onde}$$

$$Dq_{\text{tet}} = -\frac{4}{9} Dq_{\text{oct}} \quad 7.3$$

É possível um "insight" imediato acerca de um potencial cúbico (cargas nos vértices de um cubo). Observando-se a FIG.7 ainda, pode-se notar que um arranjo cúbico é a superposição de dois tetraedros, girados entre si de 90°. É o caso típico de uma rede BCC. O íon central experimenta um potencial efetivo dado, naturalmente, por

$$V_{\text{cubo}} = 2V_{\text{tet}} = -\frac{8}{9} V_{\text{oct}}$$

O desdobramento dos níveis é o mesmo do campo octaédrico, com as mesmas relações energéticas.

DISTORÇÃO TETRAGONAL

Há muitos complexos cujos sítios não assumem a forma de um octaedro, observadas sob a forma de anisotropia em propriedades ópticas e magnéticas. Alterações na forma octaédrica são usualmente tratadas como perturbações, onde as distorções mais comuns são tetragonais ou trigonais. Este trabalho resume-se em tratar apenas as primeiras de maneira breve. Tipicamente, uma distorção tetragonal consiste no efeito de alongamento ou compressão num dos eixos do octaedro, eixo este que liga dois vértices opostos passando pelo centro (FIG 8). O complexo toma agora uma forma do tipo MX_4Y_2 , ao invés da forma MX_6 do octaedro. O potencial é acrescido do termo de distorção

$$V = V_{\text{oct}} + V_{\text{D4}} \quad 8.1$$

Num tratamento análogo ao visto nas seções anteriores, o potencial tetragonal terá mais um termo incluído, Y_{20} . Reescrevendo-se o potencial octaédrico sem constantes

$$V_{\text{oct}} = Y_{40} + \sqrt{5/14} (Y_{44} + Y_{4-4})$$

o potencial tetragonal poderá ser escrito como

$$V_{\text{D4}} = A.R_2(r).Y_{20} + B.R_4(r).Y_{40} \quad 8.2$$

As funções radiais expressam a distância modificada de duas das seis cargas que circundam o íon central. O efeito de V_{D4} é muito menor que V_{oct} , em geral.

O cálculo explícito de 8.2 resulta

$$V_{\text{D4}} = f_2(r) \frac{1}{2} \left\{ 3\ell_z^2 - \ell(\ell+1) \right\} + f_4(r) \frac{1}{8} \left\{ 35\ell_z^4 + [25 - 30\ell(\ell+1)]\ell_z^2 - 6\ell(\ell+1) + 3\ell^2(\ell+1)^2 \right\} \quad 8.3$$

sendo $\ell=2$ para elétrons d ,

$$V_{\text{D4}} = \frac{3}{2} \left\{ f_2(r) [\ell_z^2 - 2] + f_4(r) \left[\frac{35\ell_z^4}{12} - \frac{155\ell_z^2}{12} + 6 \right] \right\} \quad 8.4$$

Definindo os parâmetros

$$D_s = \langle R_{3d}^2(r) \mid \frac{3}{2} f_2(r) \rangle \quad 8.5$$

$$D_s = \langle R_{3d}^2(r) \mid \frac{3}{2} f_4(r) \rangle$$

obtemos, para o potencial tetragonal

$$V_{D4} = Ds [\ell_z^2 - 2] - Dt \left[\frac{35}{12} \ell_z^4 - \frac{155}{12} \ell_z^2 + 6 \right] \quad 8.6$$

onde Ds e Dt são os parâmetros de desdobramento dos níveis para Y_{20} e Y_{40} respectivamente, análogo a Dq para V_{oct} . A seção seguinte mostra como os níveis de energia se desdobram à medida que os complexos vão abaixando sua simetria. Para campo fraco, os elementos de matriz de V_{D4} tornam-se

$$\begin{aligned} \langle d_{x-y}^2 | V_{D4} | d_{x-y}^2 \rangle &= \langle d_{xy} | V_{D4} | d_{xy} \rangle = 2Ds - Dt \\ \langle d_z^2 | V_{D4} | d_z^2 \rangle &= -2Ds - 6Dt \\ \langle d_{xz} | V_{D4} | d_{xz} \rangle &= \langle d_{yz} | V_{D4} | d_{yz} \rangle = -Ds + 4Dt \end{aligned} \quad 8.7$$

Estes são os elementos necessários para análise dos artigos citados nas referências bibliográficas desta monografia. Devemos agora fazer uma análise qualitativa a respeito destes níveis em caso de compressão e alongamento do octaedro. Essencialmente, esta análise possui a mesma natureza da discussão feita no item 3. Para alongamento na direção do eixo z, os orbitais d_z^2 e d_{xz} (d_{yz}) são afastados do ion central, em relação aos níveis d_{x-y}^2 e d_{xy} respectivamente, causando naqueles um abaixamento da energia. Para compressão ao longo de z, a situação toda se inverte. Tais considerações são esquematizadas na FIG.9. Cálculos referentes às energias de cada nível em cada situação serão apresentados nas seções seguintes.

INSERIR FIGURA 9.

ELEMENTOS DA TEORIA DE GRUPOS - SIMETRIA.

A) DESDOBRAMENTO DE NÍVEIS ATÔMICOS EM CAMPO CRISTALINO.

Vamos agora analisar o que ocorre com as autofunções e degenerescências energéticas quando um átomo está sob campo cristalino de uma determinada simetria.

Consideremos inicialmente um átomo sob campo nulo. A simetria do problema é esférica, e o grupo de operações de simetria na esfera é formado pelo conjunto de todas as infinitas rotações num espaço tridimensional.

Utilizaremos as funções harmônicas esféricas como funções-base para obter as representações irredutíveis do grupo da esfera:

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = P_{\ell m}(\theta) e^{im\phi} \quad 9.1$$

Aplicando-se o operador de rotação R sobre a função $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$, de modo que a coordenada azimutal seja $\phi - \alpha$:

$$R_{\alpha} Y_{\ell m}(\theta, \phi) = Y_{\ell m}(\theta, \phi - \alpha) = e^{-im\alpha} Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad 9.2$$

R_{α} é o operador que efetiva tal rotação, cuja representação $\Gamma(\alpha)$ é a matriz diagonal

$$\Gamma_\ell(\alpha) = \begin{bmatrix} e^{i\ell\alpha} & & & & & \\ & e^{-i(\ell-1)\alpha} & & & & \\ & & \dots & & & \\ & & & 1 & & \\ & & & & \dots & \\ & 0 & & & & e^{i(\ell-1)\alpha} \\ & & & & & & e^{i\ell\alpha} \end{bmatrix} \quad 9.3$$

$$\chi_\ell(\alpha) = (-1)^\ell \chi(\alpha).$$

9.5

B) ELEMENTOS E OPERAÇÕES DE SIMETRIA.

Todo grupo molecular ou atômico cuja disposição seja a de um octaedro possui um grupo de operações de simetria chamado O_h . Se a disposição for tetraedral, o grupo de simetria será o T_d . A classificação de um agrupamento atômico em torno de um determinado sítio na rede pode ser feita investigando-se quais as operações de simetria. Uma operação de simetria deve ser entendida como aquela que move um corpo no espaço, de modo a deixá-lo numa posição indistinguível da inicial. Os elementos de simetria sobre os quais são efetuadas estas operações podem ser um ponto, uma linha ou plano que passem pelo seu centro de simetria. As operações são as seguintes:

E = identidade. Qualquer ponto do corpo fica na mesma posição ocupada inicialmente.

C_n = rotação de $2\pi/n$ em um eixo de simetria. Nos sólidos, existem apenas rotações com $n = 1, 2, 3, 4$ e 6 .

σ = reflexão especular num plano de simetria.

σ_h = reflexão num plano perpendicular ao eixo de rotação de maior ordem.

σ_d = reflexão num plano diagonal, que contém o eixo de maior ordem e bissecciona o ângulo formado por eixos C_2 que possam existir.

S_n = rotação imprópria de $2\pi/n$, que é uma rotação C_n seguida de uma reflexão σ_h ($S_n = C_n \sigma_h$).

devido ao fato de que $-\ell \leq m \leq \ell$.

A representação desta rotação tem como caracter (que é o traço da matriz-representação)

$$\begin{aligned} \chi_\ell(\alpha) &= \text{Tr } \Gamma_\ell(\alpha) = \\ &= e^{-i\ell\alpha} + e^{-i(\ell-1)\alpha} + \dots + 1 + \dots + e^{i(\ell-1)\alpha} + e^{i\ell\alpha} = \\ &= e^{-i\ell\alpha} \sum_{k=0}^{2\ell} (e^{i\alpha})^k = e^{-i\ell\alpha} \frac{e^{i(2\ell+1)\alpha} - 1}{e^{i\alpha} - 1} = \\ &= \frac{\text{sen } (\ell+1/2)\alpha}{\text{sen } (\alpha/2)} \end{aligned} \quad 9.4$$

Deve-se observar que todas as rotações por um ângulo α estão na mesma classe, qualquer que seja o eixo. Estando o átomo sujeito a um campo não esférico, observa-se quais rotações tornam o sistema invariante.

Na operação de inversão $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$, temos, por questão de paridade,

$I = S_2$ = inversão das coordenadas dos elementos do corpo, em relação ao seu centro.

O grupo O_h (grupo do octaedro) possui 48 operações, entre rotações, reflexões especulares e a inversão relativamente ao centro. O grupo do tetraedro é denominado T_d (24 operações). Octaedros alongados ou comprimidos pertencem ao grupo de simetria D_{4h} (16 operações). Note que a diminuição de simetria acarreta diminuição de operações. Sólidos característicos pertencentes a cada um dos grupos estão representados na FIG. 10, e suas tabelas de caracteres podem ser consultadas em *Tinkham*, (apêndice).

INSERIR FIGURA 10.

C) TABELA DE CARACTERES.

Grande parte dos problemas de simetria (aplicações de teoria de grupos) é resolvida com o auxílio da tabela de caracteres (vide, p.ex. a TAB. 2). Estas tabelas estão organizadas em colunas. A primeira coluna contém os símbolos que designam as representações irreduzíveis Γ . As representações unidimensionais simétricas sob rotação de C_n ao redor do eixo principal (onde $\chi_{C_n}=1$) são simbolizadas por A, as anti-simétricas, por B. As representações bidimensionais são simbolizadas por E, e as tridimensionais por T. Os índices 1 e 2 associados a A e B designam simetria e anti-simetria a um eixo C_2 perpendicular ao eixo principal C_n (se não houver eixo C_n , toma-se um plano vertical de simetria). As ' ou " indicam simetria ou anti-simetria

com respeito a um plano σ_h . Para grupos com inversão, os subíndices g (gerade) e u (ungerade) são utilizados para simetria ou anti-simetria em relação à inversão.

As demais colunas são encabeçadas pelas operações de simetria existentes no grupo. Cada coluna representa uma classe de operações, e os coeficientes que aparecem em cada operação (ex. $2C_2$) indicam o n^o de modos que pode ser aplicada a operação (ex. $2C_2$ indica que há dois eixos de rotação $\phi=\pi$ diferentes no corpo).

A intersecção de cada linha (representação) com cada coluna (operação) leva a um caracter associado. Devemos nos lembrar que o caracter de uma representação associado a uma dada operação de simetria é o traço de todas as matrizes-representação possíveis (relacionadas entre si através de transformações unitárias). Os traços destas matrizes são iguais entre si, de modo que o caracter fica invariante sob tais transformações.

As colunas de caracteres da tabela formam um conjunto de vetores ortogonais entre si. Esta relação de ortogonalidade permite a construção de uma tabela completa, como aquela gerada pelo produto direto de dois grupos (ex. $C_{4h} = C_4 \times I$).

D) APLICAÇÃO: DESDOBRAMENTO DOS NÍVEIS DE UM ÁTOMO,

CIRCUNDADO POR CAMPO CRISTALINO.

Consideremos como exemplo um aglomerado de NaCl, onde um átomo de sódio (ou cloro) possui como vizinhos imediatos os átomos de cloro (ou sódio). Tal aglomerado possui a forma geométrica de um octaedro, devido ao fato de a rede ser do tipo cúbica de face centrada (FCC). As operações de simetria do octaedro classificam-no como pertencendo ao grupo O_h (vide a tabela de

caracteres - TAB.2).

A questão é saber para qual representação irredutível do grupo O_h os orbitais s, p, d, etc. do átomo central formam base; em outras palavras: estes orbitais transformam-se segundo quais representações irredutíveis do grupo?

Para o orbital s, usamos a expressão 9.5, com $l=0$:

$$\chi^{\ell=0}(\alpha) = \frac{\text{sen}(1/2)\alpha}{\text{sen}(\alpha/2)} = 1 \quad 9.5A$$

Teremos sempre para os orbitais s, $\chi(\alpha) = 1$, independentemente da rotação α , que exprime a operação de simetria realizada. Na tabela do grupo O_h (e de qualquer grupo), a representação que possui todos os caracteres iguais a 1 é a a_1 . Portanto, o orbital s transforma-se segundo a representação a_{1g} do grupo O_h . Dado que esta representação corresponde a um nível monoelétrônico não degenerado (v. seq. c), observa-se que o orbital s nunca se quebra sob efeito do campo cristalino, qualquer que seja a sua simetria.

Agora consideremos o caso do orbital p ($l=1$):

$$\chi^{\ell=1}(\alpha) = \frac{\text{sen}(\alpha/2)\alpha}{\text{sen}(1/2)\alpha} \quad 9.5B$$

As operações do grupo O_h (pela definição da seq. b) correspondem às seguintes rotações:

$$E \rightarrow \alpha=0, \quad \chi^{\ell=1}(E) = \frac{\text{sen}(1+1/2)0}{\text{sen}(0/2)} \rightarrow 3,$$

$$C_3 \rightarrow \alpha=120^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(C_3) = \dots = 0,$$

$$C_2 \rightarrow \alpha=180^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(C_2) = \dots = -1,$$

$$\sigma_d = C_2 \times I \rightarrow \alpha=180^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(\sigma_d) = 1,$$

$$\sigma_n = C_2 \times I \rightarrow \alpha=180^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(\sigma_n) = 1,$$

$$C_4 \rightarrow \alpha=90^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(C_4) = 1,$$

$$C_4^2 = C_2 \rightarrow \alpha=180^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(C_4^2) = -1,$$

$$I \quad (x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z) \quad \chi^{\ell=1}(I) = (-1)^\ell \cdot \chi^{\ell=1}(E) = -3,$$

$$S_4 = C_4 \times \sigma \rightarrow \alpha=90^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(S_4) = (-1)^\ell \cdot \chi^{\ell=1}(C_4) = -1,$$

$$S_6 = C_3 \times \sigma \rightarrow \alpha=120^\circ, \quad \chi^{\ell=1}(S_6) = (-1)^\ell \cdot \chi^{\ell=1}(C_3) = 0.$$

Com estes resultados, monta-se uma tabela de caracteres para a representação do orbital p nesta simetria de campo cristalino (última linha da TAB.2).

Deseja-se saber quais classes de operações de simetria $\Gamma(p)$ contém. Nota-se que $\Gamma(p)$ é redutível, i.é, pode ser expressa como combinação linear das representações do grupo O_h . Os coeficientes de cada classe do grupo que formam $\Gamma(p)$ são dados por

$$n_\gamma = \frac{1}{g} \sum_{j=1}^p N_{C_j} \chi_j^\Gamma \chi_j^{*\gamma} \quad 9.6$$

em que:

n_γ = coeficiente da classe γ ,

$g = n^0$ de classes de simetria que o grupo possui,

$N_{C_j} = n^0$ de elementos da j-ésima classe (coeficiente das classes que estão ao alto da tabela),

χ_j^Γ = caracter da j-ésima classe da representação $\Gamma(p)$ que acabamos de determinar,

χ_j^{γ} = caracter da j-ésima classe da representação irreduzível γ (linhas da tabela de caracteres).

Como resultado encontramos que o coeficiente $n_j=1$ para a representação t_{2u} , e é nulo para as demais representações do grupo O_h .

$$\Gamma(p) \equiv t_{2u} \quad 9.7$$

E, como visto anteriormente, para o orbital s,

$$\Gamma(s) \equiv a_{1g} \quad 9.8$$

Suponhamos agora que o átomo central seja um metal de transição. O orbital de valência é o d ($l=2$). Construindo a tabela de caracteres para a representação $\Gamma(d)$ vs. classes do grupo O_h (poderia ser qualquer outro grupo de simetria, mas aqui estamos supondo que este metal de transição seja uma impureza substitucional no cristal de NaCl - veja TAB.3).

Reduzindo-se esta representação nas irreduzíveis do grupo, teremos

$$n_j = 1 \text{ para as representações } e_g \text{ e } t_{2g},$$

$$n_j = 0 \text{ para as demais.}$$

segue-se que

$$\Gamma(d) = e_g + t_{2g} \quad 9.9$$

seja, o nível d (5-degenerado) de um metal de transição ($l=2$) sujeito a um campo octaédrico se desdobra em e_g (2-degenerado) e t_{2g} (3-degenerado) - FIG. 10A. Esta composição de níveis pode ser

verificada na tabela de caracteres do grupo, onde o caracter de $\Gamma(d)$ é a soma dos caracteres de e_g e t_{2g} .

INSERIR FIGURA 10A.

Se considerarmos agora um octaedro distorcido ao longo de um eixo, de tal forma que o grupo de simetria seja D_{4h} , e analogamente verificarmos como o caracter χ_2 (operação) se reduz às representações do grupo (TAB. 4), de modo que

$$\Gamma(d) = (a_1+b_1) + (b_2+e)$$

observa-se que o nível e_g se abre em a_1 e b_1 , e o nível t_{2g} em $b_2 + e$ (FIG. 10A).

E) TABELA DE CORRELAÇÃO.

Observamos, a partir de uma sucinta exposição sobre aplicações de teoria de grupos, como podem ser preditos os desdobramentos de níveis atômicos submetidos a campo cristalino de determinada simetria. O gradual decrescimento na simetria leva à progressiva quebra dos níveis, como vimos na transição $O_h \rightarrow D_{4h}$. Isto nos leva à seguinte Tabela de Correlação do Grupo O_h , que mostra a composição de todos os níveis atômicos, de acordo com o abaixamento da simetria (TAB. 5).

Toda a tabela de correlação pode ser obtida com a aplicação exemplificada anteriormente para os orbitais atômicos. Sólidos característicos pertencentes a cada grupo de simetria da

tabela acima são mostrados na FIG. 10.

Esta série de exemplos de aplicações de Teoria de Grupos fornece uma base de procedimentos a serem adotados para análise dos nossos resultados experimentais.

DIAGRAMAS DE NÍVEIS DE METAIS DE TRANSIÇÃO - Fe, Mn

Os diagramas aqui estudados para o Fe e o Mn referem-se à ocupação do íon Fe^{2+} ou Mn^{3+} no centro de um octaedro do tipo $X-O_4-(OH,F)_2$ em minerais naturais. Os íons OH ou F ocupam vértices opostos do octaedro, e os íons O estão coplanares com o centro. O sítio estudado para o Fe^{2+} ($3d^6$) apresenta pouca distorção, estando situado num campo fraco relativamente aos íons O. A configuração de spin é $s=2$ e o diagrama de níveis é mostrado na FIG. 11.

No caso de íons Mn^{3+} ocupando o centro do octaedro, os artigos estudados consideram dois casos: compressão ou alongamento do mesmo, na atribuição de bandas de absorção óptica observadas experimentalmente. Diagramas associados são vistos na FIG. 12, onde notamos, pelo desdobramento de níveis ocorrido, que tal sítio pertence ao grupo de simetria D_{4h} .

INSERIR FIGURA 11.

INSERIR FIGURA 12.

O tratamento teórico dado às observações experimentais calculam as energias de transição entre níveis, procurando a melhor correlação entre ambas. Notamos, nas FIGS. 11 E 12, que o preenchimento eletrônico é feito como se os orbitais estivessem degenerados. Todo o cálculo refere-se à aproximação de campo fraco. Por isto, a interação entre spins dos elétrons ainda existe, de tal forma que o Princípio de Exclusão de Pauli é obedecido.

ENERGIAS DE TRANSIÇÃO

Observando-se as transições existentes na FIG.12, e os elementos de matriz dados por 8.7 podemos considerar os casos de alongamento e compressão do octaedro. Os valores de energia para cada orbital, considerando-se a superposição dos potenciais V_{oct} e V_{D4} são

$$\begin{aligned} E(b_{1g}) &= 2Ds - Dt + 6Dq \\ E(a_{1g}) &= - 2Ds - 6Dt + 6Dq \\ E(b_{2g}) &= 2Ds - Dt - 4Dq \\ E(e_g) &= - Ds + 4Dt - 4Dq \end{aligned} \quad 11.1$$

a) Compressão ao longo do eixo z:

As energias de transição valem

$$\begin{aligned} E({}^5A_1) - E({}^5B_1) &= - 4Ds - 5Dt \\ E({}^5A_1) - E({}^5E) &= 10Dq - Ds - 10Dt \\ E({}^5A_1) - E({}^5B_2) &= 10Dq - 4Ds - 5Dt \end{aligned}$$

b) Alongamento no eixo z.

onde as energias são

$$E(^5B_1) - E(^5A_1) = 4Ds + 5Dt$$

$$E(^5B_1) - E(^5B_2) = 10Dq$$

$$E(^5B_1) - E(^5E) = 10Dq + 3Ds - 5Dt$$

$$\frac{r(xy)}{r(z)} = \sqrt[5]{\frac{Dq(z)}{Dq(xy)}}$$

Aplicações destes cálculos, bem como os diagramas níveis, podem ser vistos nos artigos aqui citados (CAMARGO ISOTANI, 1988; SHERMAN e VERGO, 1988; ITO e ISOTANI, 1991).

Desta forma, reconhecendo-se a existência de sítios com a configuração mencionada, podemos atribuir as bandas de absorção óptica observadas às transições entre níveis acima (FIG.13). É possível, assim, obter valores dos parâmetros Dq , Ds e Dt , onde, por comparação com atribuições experimentais já realizadas, pode-se decidir se os valores obtidos são devidos a compressão ou alongamento.

O grau de distorção do octaedro pode ser estimado a partir dos parâmetros Dq e Dt , aplicado às expressões

$$\begin{aligned} Dt &= -\frac{4}{7} [Dq(z) - Dq(xy)] \\ Dq &= \frac{1}{6} [2Dq(z) + 4Dq(xy)] \end{aligned} \quad 11.2$$

onde $Dq(z)$ é relacionado aos ligantes no eixo z e $Dq(xy)$ aos ligantes "equatoriais" xy . A expressão para Dq acima considera a média entre os dois tipos de oxigênio.

Na aproximação do campo ligante, Dq é proporcional a $\frac{1}{r^5}$, sendo r a distância entre íons ligantes, de forma que o grau de distorção pode ser avaliado por

BIBLIOGRAFIA:

EISBERG e RESNICK - *Física Quântica* - Ed. Campus, Rio de Janeiro (1979).

ORGEL, L.E. - *Introdução à Química dos Metais de Transição* - Ed. Edgard Blücher, São Paulo (1966).

FIGGIS, B.N. - *Introduction to Ligand Fields* - Interscience Publishers, New York (1964).

BALLHAUSEN - *Ligand Field Theory* - McGraw Hill, New York (1962).

KÖNIG e KREMER - *Ligand Field: Energy Diagrams* - Plenum Press, New York (1977).

JØRGENSEN - *Orbitals in Atoms and Molecules* - Academic Press, London (1962).

FAZZIO, A. - *Teoria de Grupos Aplicada (notas de curso)* - Instituto de Física da USP, São Paulo (1989).

CAMARGO, M.B. e ISOTANI, S. - *Optical Spectroscopy of Natural and Irradiated Pink Tourmaline* - Am. Miner. 73, 172-180, 1988

SHERMAN, D.M. e VERGO, N. - *Optical Spectrum, Site Occupancy, and Oxidation State of Mn in Montmorillonite* - Am. Miner. 73, 140-144, 1988

ITO, A.S. e ISOTANI, S. - *Heating Effects on the Optical Absorption Spectra of Irradiated, Natural Spodumene* - Rad. Eff. Def. Solids 116, 307-314 (1991).

LEGENDAS DAS FIGURAS (FIGURE CAPTIONS)

Figura 1 - Rede FCC do NaCl.

Figura 2 - Coordenadas esféricas e relação com as coordenadas cartesianas.

Figura 3 - Funções harmônicas esféricas Y_{lm} relacionadas aos orbitais atômicos s , p , d . Estão representadas na forma $(l)_{(m)}$.

Figura 4 - Orbitais p e d no espaço cartesiano.

Figura 5 - Deslocamento e desdobramento qualitativo dos orbitais d sob efeito do campo cristalino octaédrico.

Figura 6 - Efeito na energia total do átomo circundado por campo cristalino.

Figura 7 - Aglomerados tetraédrico e octaédrico, em relação ao íon central (primeiros vizinhos).

Figura 8 - Compressão/alongamento do octaedro (distorção tetragonal).

Figura 9 - Distorção tetragonal: efeito nos orbitais d .

Figura 10 - Alguns sólidos representando grupos de simetria, cuja siglas estão logo abaixo de cada desenho. Estão esquematizadas apenas as operações de rotação, e seus respectivos eixos.

Figura 10A - Desdobramento dos níveis d de acordo com o grupo de simetria.

Figura 11 - Diagrama de níveis do Fe^{2+} no sítio octaédrico.

Figura 12 - Diagrama de níveis do Mn^{3+} no sítio octaédrico: (a) comprimido ao longo do eixo z , (b) alongamento no eixo z .

Figura 13 - Absorção óptica em três amostras de turmalina rosa (A1, A2 e A3), cuja fórmula estrutural é $NaX_3Al_6B_3Si_6O_{27}(OH,F)_4$. O sítio X pode ser ocupado por Mn e Fe , entre outros íons.

Tab.1 - Harmônicos esféricos:

Orbital s: $Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

Orbitais p: $Y_{10} = \sqrt{3/2} \cos\theta \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

$Y_{11} = \sqrt{3/4} \sin\theta \sqrt{2\pi} e^{i\phi}$

$Y_{1-1} = \sqrt{3/4} \sin\theta \sqrt{2\pi} e^{-i\phi}$

Orbitais d: $Y_{20} = \sqrt{5/8} (3\cos^2\theta - 1) \sqrt{2\pi}$

$Y_{2\pm 1} = \sqrt{15/4} \sin\theta \cos\theta \sqrt{2\pi} e^{\pm i\phi}$

$Y_{2\pm 2} = \sqrt{15/16} \sin^2\theta \sqrt{2\pi} e^{\pm i2\phi}$

Tab. 2 - Tabela de caracteres do grupo O_h e da representação do orbital p neste grupo.

O_h	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	I	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6\sigma_d$	$6S_4$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
E_g	2	2	-1	0	0	2	2	-1	0	0
T_{1g}	3	-1	0	-1	1	3	-1	0	-1	1
T_{2g}	3	-1	0	1	-1	3	-1	0	1	-1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
E_u	2	2	-1	0	0	-2	-2	1	0	0
T_{1u}	3	-1	0	-1	-1	-3	1	0	1	-1
T_{2u}	3	-1	0	1	1	-3	1	0	-1	1
$\Gamma(p)$	3	-1	0	1	1	-3	1	0	1	-1

Tab. 3 - Tabela de caracteres para a representação do orbital d no grupo O_h .

O_h	E	$3C_4^2$	$8C_3$	$6S_4$	$6\sigma_d$	I	$3\sigma_h$	$8S_6$	$6C_4$	$6C_2$
$\Gamma(d)$	5	1	-1	-1	1	5	1	-1	-1	1

Tab. 4 - Tabela de caracteres do orbital d no grupo D_{4h} .

D_{4h}	E	C_4^2	$2C_4$	$2C_2'$	$2C_2''$	i	σ_h	$2S_4$	$2\sigma_h'$	$2\sigma_h''$
$\Gamma(d)$	5	1	-1	1	1	5	1	-1	1	1

Tab. 5 - Tabela de correlação do grupo O_h e grupos de simetria decrescente.

O_h	T_d	D_{4h}	D_{2d}	C_{4v}	C_{2v}
A_{1g}	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1
A_{2g}	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	A_2
E_g	E	$A_{1g} + B_{1g}$	$A_1 + B_1$	$A_1 + B_1$	$A_1 + A_2$
T_{1g}	T_1	$A_{2g} + E_g$	$A_2 + E$	$A_2 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$
T_{2g}	T_2	$B_{2g} + E_g$	$B_2 + E$	$B_2 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$
A_{1u}	A_2	A_{1u}	B_1	A_2	A_2
A_{2u}	A_1	B_{1u}	A_1	B_2	A_1
E_u	E	$A_{1u} + B_{1u}$	$A_1 + B_1$	$A_2 + B_2$	$A_1 + A_2$
T_{1u}	T_2	$A_{2u} + E_u$	$B_2 + E$	$A_1 + E$	$A_1 + B_1 + B_2$
T_{2u}	T_1	$B_{2u} + E_u$	$A_2 + E$	$B_1 + E$	$A_2 + B_1 + B_2$

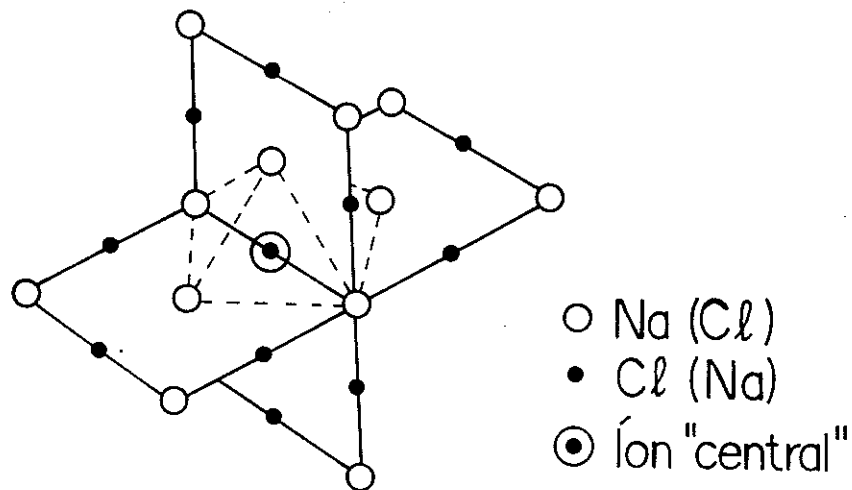
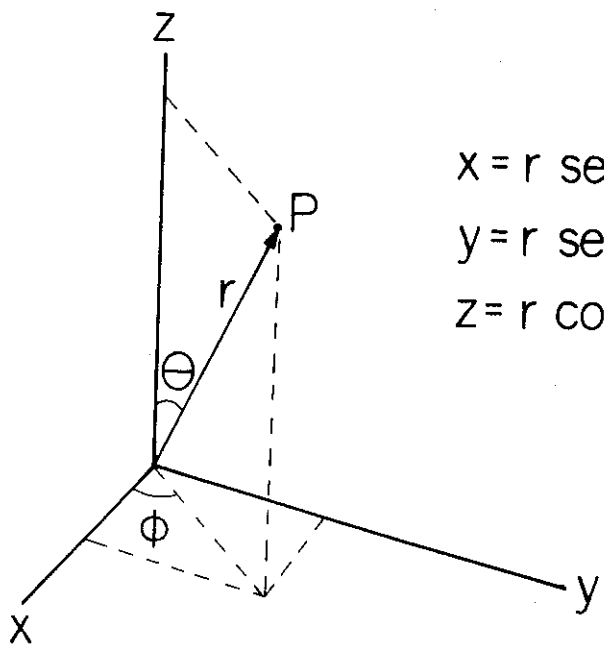


FIG. 4

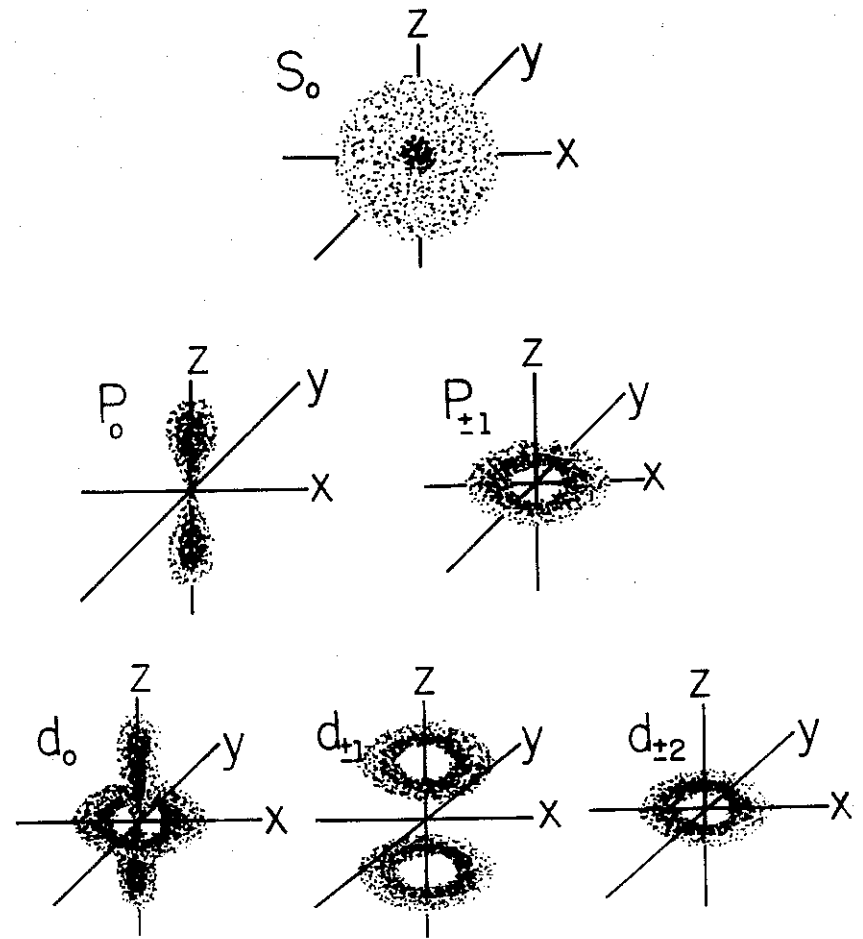


$$x = r \sin\theta \cos\phi$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi$$

$$z = r \cos\theta$$

FIG. 2



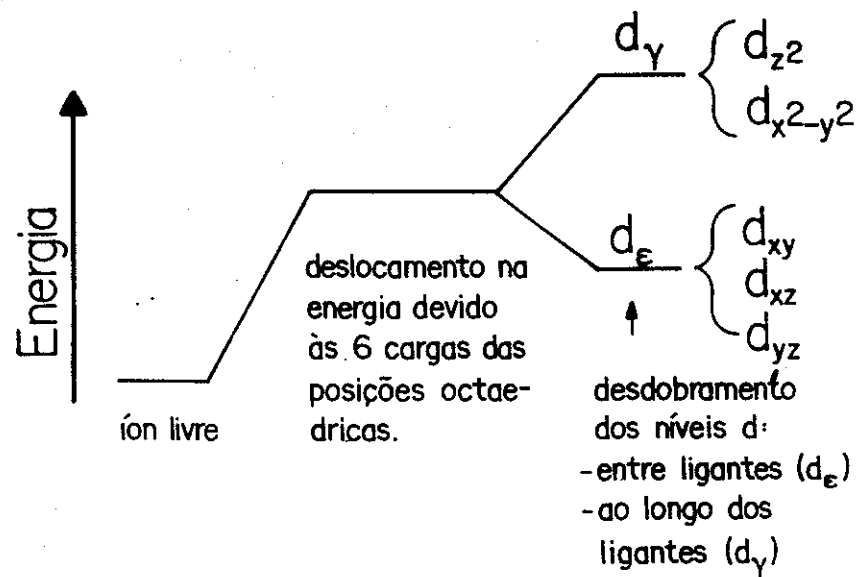
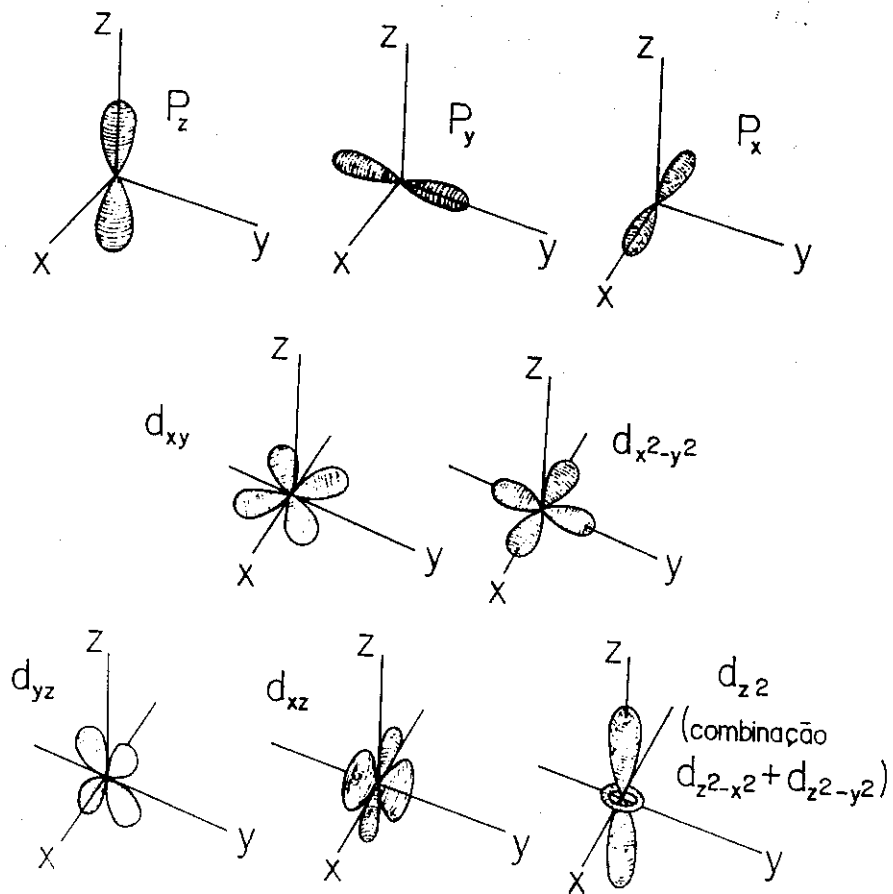


FIG. 4

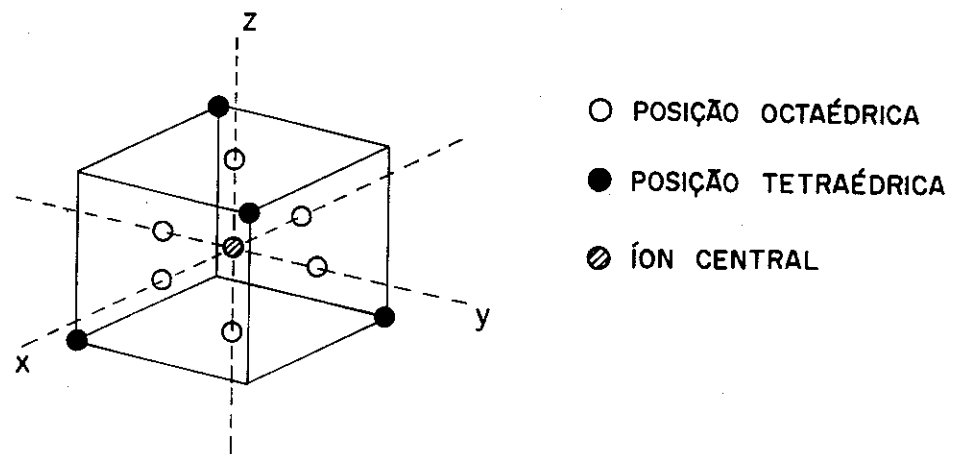
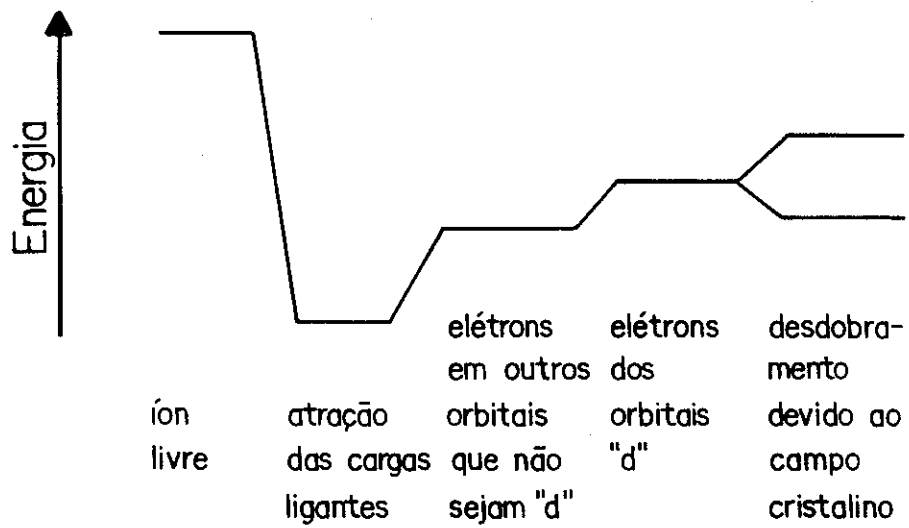
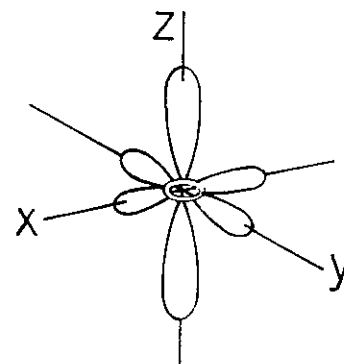
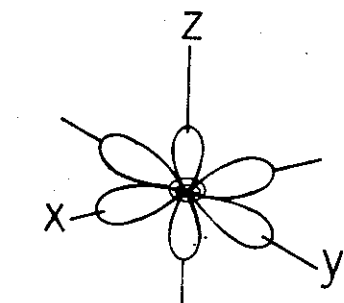
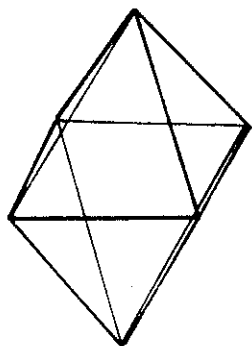
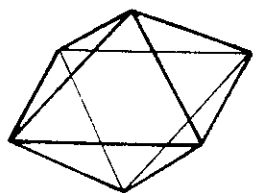
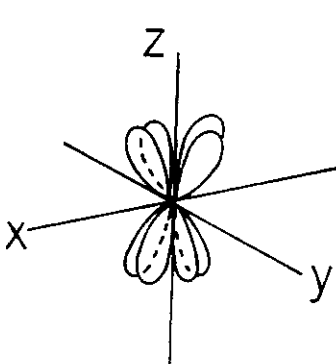
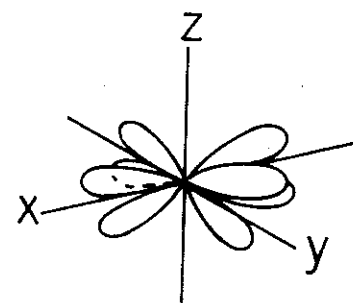


FIG. 7



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



d_{xz} e d_{yz}

Comprimas
ao longo
eixo z.

Alongadas
ao longo
eixo z.

FIG. 9

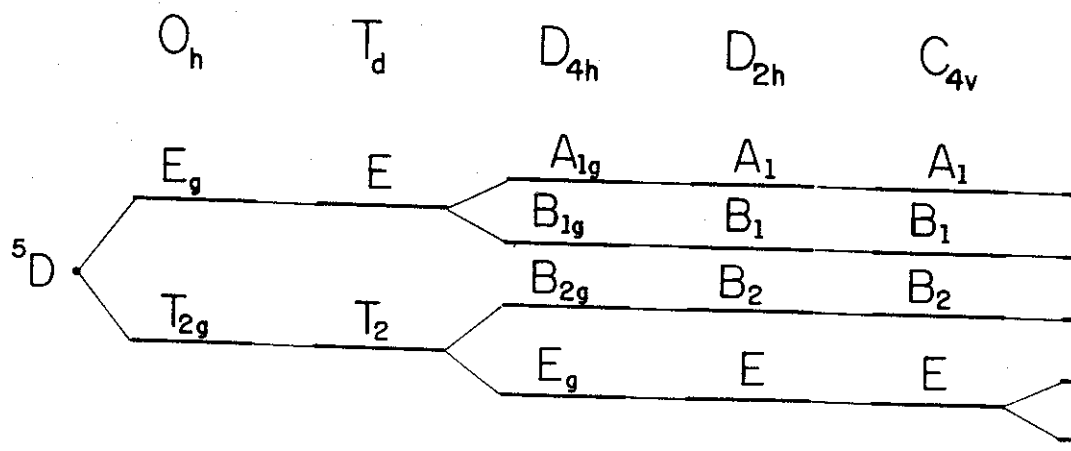
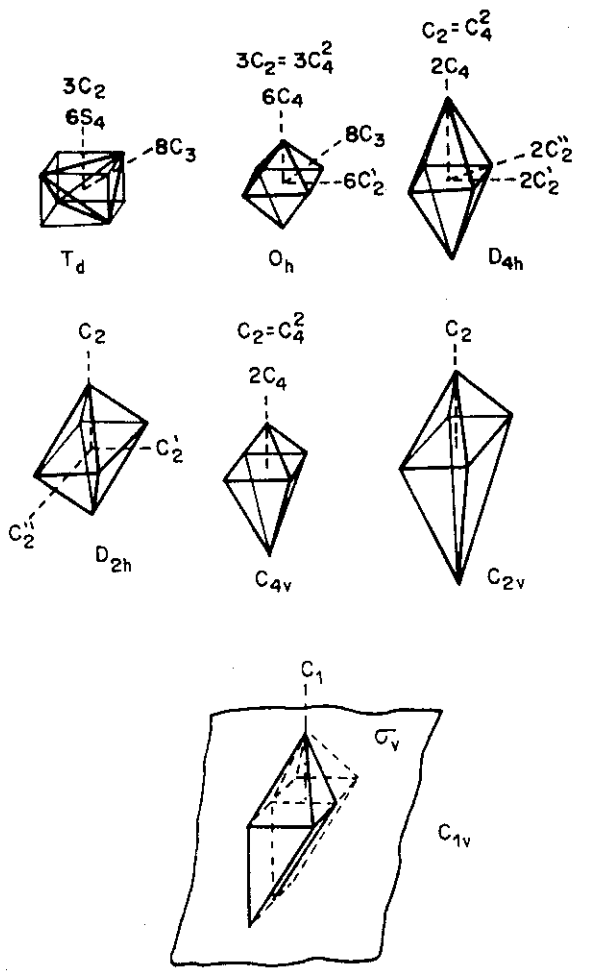


FIG. 10A

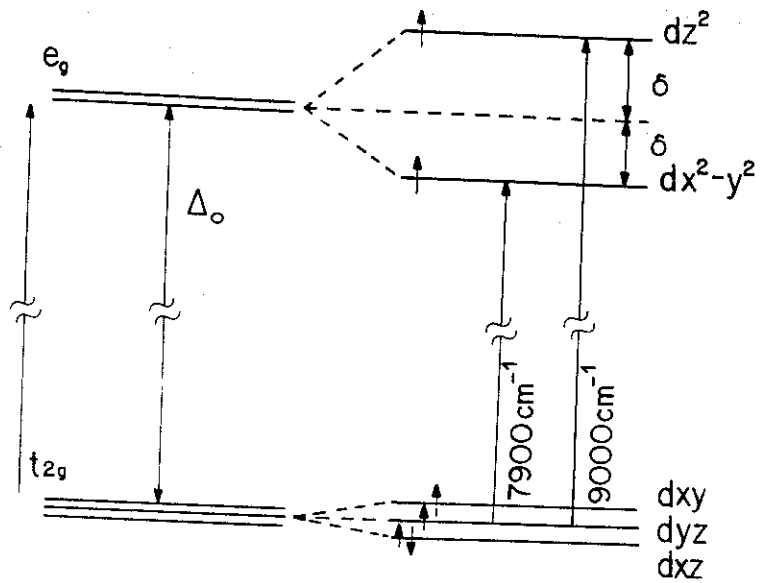


Figura 11

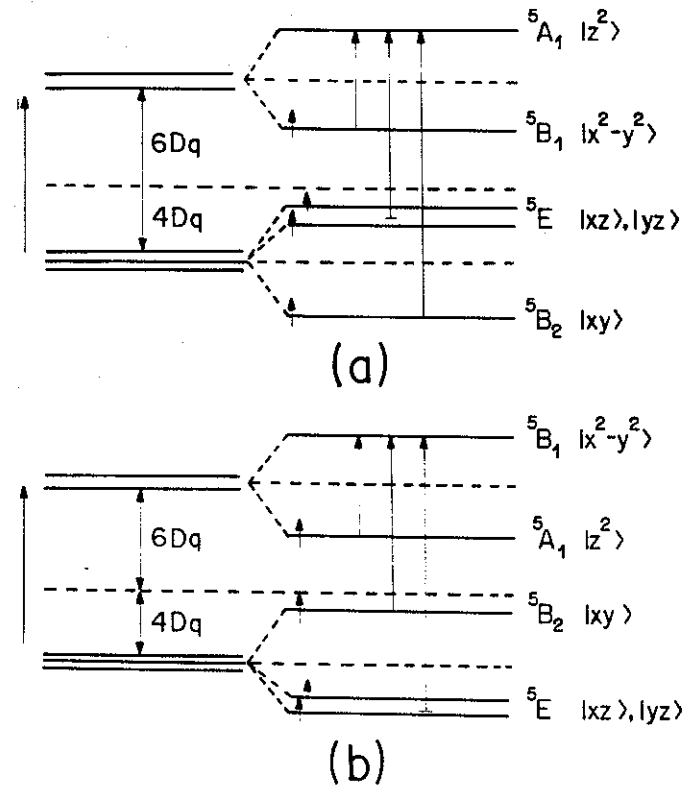


Figura 12

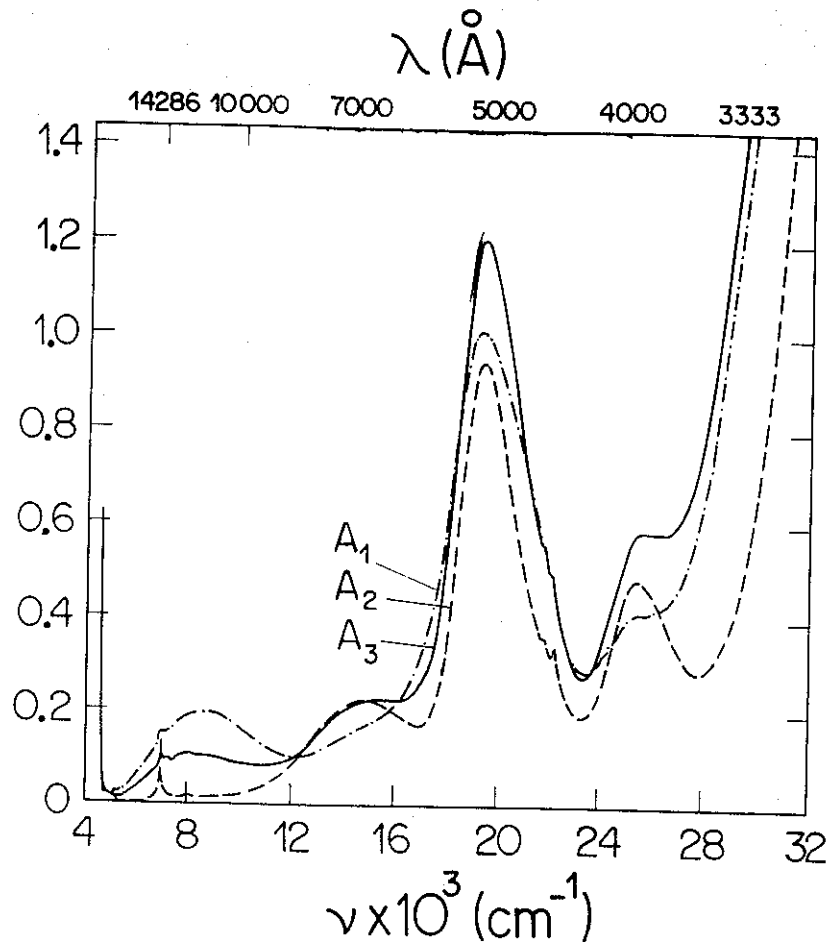


Figura 13