

CELSO POHLMANN LIVI

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

DO COMPLEXO $K_4Ru(CN)_6$ EM REDE DE KCl IRRADIADO COM ELETRONS

TESE DE MESTRADO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FISICAS

RIO DE JANEIRO

1977

AGRADECIMENTOS

Ao professor Jacques A. Danon pela acolhida no Departamento de Física Molecular e Estado Sólido do CBPF e pela sugestão do tema desta tese.

Ao professor Ney V. Vugman pela orientação desta tese.

Ao professor Alexandre M. Rossi pelos ensinamentos na técnica de RPE e pelas úteis discussões.

Aos professores Ramiro P. A. Muniz e Aníbal O. Caride pelos ensinamentos na técnica de RPE.

Ao professor Nelson M. Pinhal pelo crescimento dos cristais.

A Sra. Vanda Regina Ribeiro Travassos e ao Sr. Ronaldo Marques pelas irradiações no acelerador linear.

Ao Sr. Henrique Duarte da Fonseca pelo auxílio no trabalho de laboratório.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente participaram na minha formação científica.

RESUMO

O estudo por RPE dos efeitos de irradiação com eletrons de 2 Mev no complexo diamagnético $K_4Ru(CN)_6$ em rede de KCl indica a formação de tres espécies paramagnéticas. Destas tres espécies foi possível identificar a que chamamos de espécie A, cujo estudo é o objetivo principal desta tese, sendo constituída pelo complexo $[Ru(I)(CN)_5]^{4-}$ formado pela captura de um eletron em um orbital d_{z^2} com a perda de um cianeto.

O aquecimento controlado das amostras irradiadas mostrou que a espécie paramagnética A é instável a temperaturas acima da ambiente, decaindo em ao menos quatro outras espécies paramagnéticas das quais foi possível identificar as espécies que denominamos de B e C como sendo formadas pelos complexos $[Ru(I)(CN)_4(CN)Cl]^{5-}$ e $[Ru(I)(CN)_4Cl_2]^{5-}$ respectivamente.

Da análise dos espectros superhiperfinos calcula-se as densidades de spin f_s e f_p para os ligantes equatoriais e axial da espécie A.

Utilizando expressões para os tensores g e A, na aproximação de campo ligante forte com simetria C_{4v} para um sistema d^7 , calcula-se a densidade de spin não emparelhado no metal, $|\alpha|^2$, e o campo de polarização das camadas ns internas, $\bar{\chi}$, determinado como sendo positivo, indicando uma mistura dos orbitais d_{z^2} e 5s.

SUMÁRIO

Pág.

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	ix
CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II. PRINCÍPIOS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	2
CAPÍTULO III. HAMILTONIANO DE SPIN	6
1. Átomo num Campo Magnético Externo	6
2. Interação Hiperfina	6
3. Hamiltoniano de Spin	8
4. Interação Hiperfina com os Ligantes	12
CAPÍTULO IV. TEORIA DE CAMPO LIGANTE FORTE COM SIMETRIA C_{4v} PARA SISTEMAS nd^7	15
1. Teoria de Campo Cristalino e Repulsão Intereletrônica	15
2. Interação Spin-Órbita	22
CAPÍTULO V. TÉCNICA EXPERIMENTAL	29
1. Espectrômetro de RPE	29
2. Crescimento de Cristais	31
3. Irradiação e Criostato	32
CAPÍTULO VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	33
1. Resultados da Irradiação e Aquecimentos	33
2. Descrição dos Espectros e Interações Hiperfinas com o	

Metal e Ligantes	48
3. Fatores g e Variação Angular	55
CAPÍTULO VII. DISCUSSÃO	58
1. Fatores g e Interação Hiperfina	58
2. Interação Hiperfina com os Ligantes e Natureza da Es- pécie Paramagnética	62
3. Interação Hiperfina Isotrópica com o Rutênio. Polari- zação das Camadas Internas	64
REFERÊNCIAS	66

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 3.3.1	11
Fig. 4.1.1	19
Fig. 5.1.1	30
Fig. 6.1.1	34
Fig. 6.1.2	35
Fig. 6.1.3	36
Fig. 6.1.4	37
Fig. 6.1.5	38
Fig. 6.1.6	39
Fig. 6.1.7	40
Fig. 6.1.8	41
Fig. 6.1.9	42
Fig. 6.1.10	43
Fig. 6.1.11	44
Fig. 6.1.12	45
Fig. 6.1.13	46
Fig. 6.1.14	47
Fig. 6.3.1	56
Fig. 6.3.2	57
Fig. 7.1.1	61

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tab. 4.1.1	21
Tab. 6.2.1	49
Tab. 6.2.2	53
Tab. 6.2.3	54
Tab. 7.1.1	61

I. INTRODUÇÃO

A presente tese segue a linha tradicional de trabalho do grupo de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) do CBPF, ligada aos estudos dos efeitos de irradiação em complexos tipo cianetos de metais de transição.

Em trabalhos anteriores do grupo de RPE do CBPF foram estudados os complexos $K_3Co(CN)_6$ (1), de configuração $3d^6$, $K_3Rh(CN)_6$ (2), $4d^6$, $K_3Ir(CN)_6$ (3), $5d^6$ e $K_4Os(CN)_6$ (4), $5d^6$, em rede de KCl. O procedimento de introduzir os complexos em redes de halogenetos alcalinos simplifica o estudo por RPE, pois diminui as interações dipolares, orienta o complexo na rede hospedeira e torna as espécies produzidas por irradiação mais estáveis, provavelmente pela existência de vacâncias catiônicas criadas por compensação de carga na introdução do complexo na rede. Foi observado que ao serem irradiados os complexos de configuração nd^6 capturam um elétron secundário em um nível antiligante A_1 passando à configuração nd^7 . Esta captura eletrônica pode ser acompanhada por mudanças estruturais no complexo. Foi observado nas referências (1), (2), (3) e (4) que os complexos $|Co(III)(CN)_6|^{3-}$, $|Rh(III)(CN)_6|^{3-}$, $|Ir(III)(CN)_6|^{3-}$ e $|Os(II)(CN)_6|^{4-}$ ao serem irradiados tomaram-se $|Co(II)(CN)_4(NC)_2|^{4-}$ e $|Co(II)(CN)_5|^{3-}$, $|Rh(II)(CN)_4(Cl)_2|^{4-}$, $|Ir(II)(CN)_5|^{3-}$ e $|Os(I)(CN)_5|^{4-}$ respectivamente.

Visando continuar o estudo sistemático da linha de trabalho acima citada foi escolhido o complexo diamagnético $K_4Ru(CN)_6$, de configuração $4d^6$. O estudo deste complexo, em rede de KCl e irradiado com elétrons, é o tema desta tese.

II. PRINCÍPIOS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), também chamada de Ressonância Eletrônica de Spin (RES), teve início em 1945 com a experiência realizada por Zavoisky (5) e consiste no estudo dos espectros de absorção de ondas eletromagnéticas em compostos paramagnéticos colocados em campos magnéticos.

A energia de um dipolo magnético de momento $\vec{\mu}$, colocado numa região de campo magnético estático \vec{H} , é dada pelo Hamiltoniano:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.1)$$

No caso de um elétron, o momento magnético está associado ao spin pela relação:

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta_e \vec{S} \quad (2.2)$$

onde g é o fator de desdobramento espectroscópico e β_e é o magneton de Bohr eletrônico.

Sabe-se que um spin \vec{S} , quando colocado em um campo magnético Hz , se quantiza segundo esta direção, podendo assumir $2S + 1$ autovalores: $S, S-1, \dots, -S$. Para um elétron, $S = 1/2$, existem dois estados de quantização, $m_s = 1/2$ e $m_s = -1/2$, onde m_s é a projeção de \vec{S} na direção de \vec{H} .

Usando as relações (2.1) e (2.2) os autovalores de energia para esses dois estados, que são os níveis de energia Zeeman, são dados por:

$$E_{\pm} = \pm 1/2 g \beta_e H_0 \quad (2.3)$$

Pode-se induzir transições entre os níveis de energia Zeeman acima aplicando uma perturbação dependente do tempo. A absorção ressonante de

energia ocorre quando é cumprida a relação:

$$h\nu = \Delta E = g\beta_e H_0 \quad (2.4)$$

onde ν é a frequência da perturbação aplicada.

Em ressonância magnética (6), a perturbação usada é um campo magnético oscilante aplicado perpendicularmente ao campo magnético estático $H_0 \hat{z}$:

$$H(t) = H_1 (\cos 2\pi\nu t \hat{x} + \text{sen } 2\pi\nu t \hat{y}) \quad (2.5)$$

com $H_1 \ll H_0$.

Este campo oscilante é fornecido pela componente magnética das ondas eletromagnéticas (microondas).

Considerando uma amostra contendo N spins $S = 1/2$ interagindo com um campo magnético estático $H_0 \hat{z}$, a população dos níveis Zeeman será dada por uma distribuição de Boltzman, havendo uma diferença finita de população entre os dois níveis. A aplicação de um campo magnético oscilante (microondas) induz transições entre os dois níveis Zeeman, havendo igual probabilidade W de ocorrer uma absorção ou emissão estimulada de energia (6). Sendo N_- e N_+ o número de spins com m_s igual a $-1/2$ e $1/2$, respectivamente, e sendo $N = N_- + N_+$, a variação da população N_- é dada por:

$$\frac{dN_-}{dt} = W(N_+ - N_-) \quad (2.6)$$

Em termos da diferença de população $n = N_- - N_+$ entre os dois níveis, a relação (2.6) pode ser escrita como

$$\frac{dn}{dt} = -2Wn$$

cuja solução é: $n = n(0) \exp(-2Wt)$ (2.7)

onde $n(0)$ é o valor de n para $t = 0$ em relação à aplicação do campo magnético oscilante.

A equação (2.7) indica que sob a ação da perturbação (2.5) a diferença de população entre os níveis Zeeman tende a zero. A potência absorvida pela amostra pode ser determinada pela relação:

$$P = \frac{dE}{dt} = N_- h\nu - N_+ h\nu = h\nu (N_- - N_+) \quad (2.8)$$

onde $N_- h\nu$ representa a potência absorvida pelos spins que passam do estado E_- para o estado excitado E_+ e $N_+ h\nu$ representa a potência emitida pelos spins que, no mesmo tempo, decaem de E_+ para E_- . Para haver um saldo de absorção de energia (e um sinal de RPE), é necessário uma diferença não nula de população entre os níveis Zeeman. A relação (2.7) nos diz que se não houver algum outro processo que mantenha $n \neq 0$, os sinais de RPE seriam observados somente durante um pequeno intervalo de tempo, decaindo exponencialmente, ao contrário do que é observado nas experiências. Faz-se necessário supor a existência de um mecanismo que transfira energia do sistema de spins para algum outro sistema. Este outro sistema é a rede cristalina e o mecanismo deve ser relativo a algum acoplamento entre o sistema de spins e a rede. Processos deste tipo são denominados processos de relaxação e os tempos característicos destes processos são chamados tempos de relaxação. Os tempos de relaxação estão intimamente ligados com a habilidade do sistema de spins em transferir energia à rede cristalina, ou seja, dependem de um maior ou menor acoplamento do sistema de spins-rede.

O fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica ocorre para todos os sistemas de elétrons que apresentam um saldo de momento angular eletrônico. Estes sistemas são chamados paramagnéticos (5). Sistemas paramagnéticos são (7):

- a) átomos com um número ímpar de elétrons,
- b) íons com camadas eletrônicas parcialmente preenchidas, como os metais de transição,
- c) moléculas com um número ímpar de elétrons, como o NO,
- d) um pequeno número de moléculas que, embora possuindo um número par de elétrons, apresentam momento angular resultante, tal como o O_2 ,
- e) radicais livres que são moléculas ou parte de uma molécula que possuem um elétron não emparelhado,
- f) compostos cuja configuração normal foi modificada, como centros de cor ou espécies originadas por danos de irradiação,
- g) metais ou semicondutores que possuem elétrons de condução.

As principais informações obtidas através da RPE no estudo de uma espécie paramagnética são (7):

- a) simetria e influência do meio na estrutura molecular (medida do tensor g),
- b) interações hiperfinas (para um dubletê de Kramer número de linhas e posições relativas das linhas),
- c) cinética química e processos de relaxação (forma e largura das linhas),
- d) medida de concentração (intensidade das linhas).

III. HAMILTONIANO DE SPIN

3.1 ÁTOMO NUM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO.

A interação de um elétron de um átomo com um campo magnético externo constante pode ser escrita como

$$\vec{A} = 1/2 \vec{H} \times \vec{r} \quad (3.1.1)$$

onde \vec{H} e \vec{r} são, respectivamente, o campo magnético externo e o vetor posição do elétron em relação ao núcleo do átomo. Substituindo \vec{A} por seu valor na equação relativística do elétron obtém-se uma contribuição para o Hamiltoniano do elétron no átomo da forma (8):

$$H_{\text{Zeeman}} = \frac{\hbar e}{2mc} \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (3.1.2)$$

onde $\hbar e/2mc$ é o magneton de Bohr. Esta expressão pode ser generalizada para um átomo de muitos elétrons supondo que os elétrons se movam num campo atômico médio do núcleo e dos outros elétrons. Com esta aproximação pode-se escrever o termo Zeeman como (8):

$$H_{\text{Zeeman}} = \frac{\hbar e}{2mc} \vec{H} \cdot \sum_k (\vec{l}_k + 2\vec{s}_k) = \frac{\hbar e}{2mc} \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (3.1.3)$$

H_{Zeeman} representa a interação do momento magnético total do sistema de elétrons com o campo magnético externo \vec{H} .

3.2 INTERAÇÃO HIPERFINA

Os elétrons do átomo interagem com o núcleo magnética e eletrostática -

ticamente. No primeiro caso com o momento magnético nuclear e no segundo com o momento de quadrupolo elétrico, desprezadas as interações dos momentos de ordens superiores. Para o caso que estamos estudando temos a interação hiperfina muito maior que a interação quadrupolar, e portanto não vamos considerar a última.

O desdobramento da linha de absorção Zeeman é devido a interação entre o momento magnético total e o momento magnético nuclear do íon. Esta interação é denominada interação hiperfina e é da forma (9):

$$H = 2\beta_e \beta_N g_N \sum_k \left| \frac{(\vec{I}_k - \vec{s}_k) \cdot \vec{I}}{r_k^3} + \frac{3(\vec{r}_k \cdot \vec{s}_k)(\vec{r}_k \cdot \vec{I})}{r_k^5} + 8/3 \pi \delta(r_k) (\vec{s}_k \cdot \vec{I}) \right| \quad (3.2.1)$$

O índice k refere-se ao número de elétrons do átomo, g_N é o fator g nuclear, β_e o magneton de Bohr, β_N o magneton nuclear, \vec{r}_k o vetor posição do elétron k , \vec{s}_k o spin do elétron k e \vec{I} o spin nuclear.

Os dois primeiros termos constituem a contribuição dipolar da interação entre elétrons com $l \neq 0$ e o núcleo. O terceiro termo constitui a contribuição de contato de elétrons s com o núcleo (interação de Fermi). Como os termos dipolares dependem de r^{-3} e r^{-5} pode-se adiantar que a contribuição do termo de contato é muito maior que as anteriores. Os metais de transição possuem camadas s internas fechadas e conseqüentemente uma densidade s total não emparelhada nula. Fazendo um tratamento Hartree-Fock não restrito num íon livre conclui-se (10) que elétrons s , spin paralelo e antiparalelo ($m_s = 1/2$ e $m_s = -1/2$) das camadas internas, interagem com os elétrons d não emparelhados via repulsão coulombiana de maneira que as integrais de exchange entre estados de configuração eletrônica ($d^+ s^+$) são diferentes das inte-

grais de exchange entre estados de configuração eletrônica ($d^+ s^{\pm}$). Tudo se passa como se um elétron d^+ atraísse um elétron s^- afastando-o das proximidades do núcleo e repelisse um elétron s^+ mantendo-o no núcleo. O resultado seria uma densidade s total no núcleo não nula:

$$\sum_{ns} \left| |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \right| \neq 0 \quad (3.2.2)$$

Este fenômeno é denominado de polarização das camadas internas. O campo hiperfino de polarização será dado por:

$$\vec{H}_C = \frac{8\pi}{3} g \beta_e \vec{S} \sum_{ns} \left[|\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \right] \hat{z} \quad (3.2.3)$$

É conveniente definir uma grandeza χ que é proporcional ao campo \vec{H}_C por unidade de spin da seguinte maneira:

$$\chi = \frac{4\pi}{2S} \sum_{ns} \left[|\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \right] \quad (3.2.4)$$

A presença de uma interação hiperfina revela-se nos espectros de RPE através do desdobramento da linha Zeeman em $(2I + 1)$ linhas (11) igualmente espaçadas em primeira aproximação.

3.3 HAMILTONIANO DE SPIN

As interações Zeeman e hiperfina somadas constituem o hamiltoniano magnético.

Define-se spin efetivo S de um íon que possui um estado fundamental α vezes degenerado ao valor de S que satisfaz a relação:

$$2S + 1 = \alpha \quad (3.3.1)$$

Para um dublete de Kramer, estado fundamental duas vezes degenerado, temos $\alpha = 2$ e $S = 1/2$.

O conceito de Hamiltoniano efetivo de spin, ou simplesmente Hamiltoniano de spin, H_{spin} , foi introduzido por A. Abragam e M. H. L. Pryce (9) e (12), e consiste na construção de um hamiltoniano magnético, depende somente dos operadores de spin e parâmetros ajustáveis experimentalmente, que possua elementos de matriz entre estados de spin SM proporcionais aos elementos de matriz do hamiltoniano real da molécula entre as autofunções spin-orbitais $|\alpha SM_S \gamma\rangle$ (13):

$$\langle \alpha SM_S \gamma | H_{\text{MOL}} | \alpha' S' M'_S \gamma' \rangle = \langle SM_S M_I | H_{\text{spin}} | S' M'_S M'_I \rangle \quad (3.3.2)$$

$$\text{onde} \quad H_{\text{spin}} = H_{\text{spin}}(S^m, I^m) \quad (3.3.3)$$

O hamiltoniano de spin para os termos Zeeman e hiperfino pode ser escrito como (8):

$$H_{\text{spin}} = \beta_e \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (3.3.4)$$

As componentes principais dos tensores g e A calculadas por comparação dos elementos de matriz do hamiltoniano $H = H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{hip}}$, entre os estados de um dublete de Kramer spin-orbital do estado fundamental de um sistema d^7 (4.2.5) com campo ligante forte e os elementos de matriz do hamiltoniano de spin (3.3.4) entre o dublete de Kramer valem:

$$g_x = 2 \langle b_1^2 a_1 E' \alpha' | L_x + g_0 S_x | b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle$$

$$g_y = 2i \langle b_1^2 a_1 E' \alpha' | L_y + g_0 S_y | b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle$$

$$\begin{aligned}
 g_z &= 2 \langle b_1^2 a_1 E' \alpha' | L_z + g_0 S_z | b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle \\
 A_x &= 2 \langle b_1^2 a_1 E' \alpha' | h_x | b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle \\
 A_y &= 2i \langle b_1^2 a_1 E' \alpha' | h_y | b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle \\
 A_z &= 2 \langle b_1^2 a_1 E' \alpha' | h_z | b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle
 \end{aligned}
 \tag{3.3.5}$$

onde $g_0 = 2.0023$ é o fator g do eletron livre.

O termo Zeeman, na forma de operador de spin $H_{Zeeman} = \beta_e \vec{H} \cdot \vec{S}$, levanta a degenerescência das funções $|SM_S\rangle$ em $(2S + 1)$ níveis. Incluindo o termo hiperfino $H_{hip} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$ este desdobramento fica com $(2S+1)(2I+1)$ níveis. As energias destes níveis para S e I quantizados na direção de \vec{H} , em teoria de perturbação de 1º ordem, são dadas por:

$$E(M_S M_I) = g\beta_e H M_S + A M_S M_I \tag{3.3.6}$$

onde

$$\begin{aligned}
 g^2 &= g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2 \\
 A^2 &= \frac{1}{2} (A_x^2 g_x^2 l^2 + A_y^2 g_y^2 m^2 + A_z^2 g_z^2 n^2)
 \end{aligned}
 \tag{3.3.7}$$

sendo l, m, n os cossenos diretores de \vec{H} em relação às direções principais dos tensores g e A , supostos coincidentes.

Considerando as regras de seleção para transições dipolares magnéticas:

$$\Delta M_S = \pm 1 \quad e \quad \Delta M_I = 0 \tag{3.3.8}$$

temos que a relação (2.4), que dá as energias das transições de RPE, fica igual a:

$$h\nu = g\beta_e H_0 + A M_I \tag{3.3.9}$$

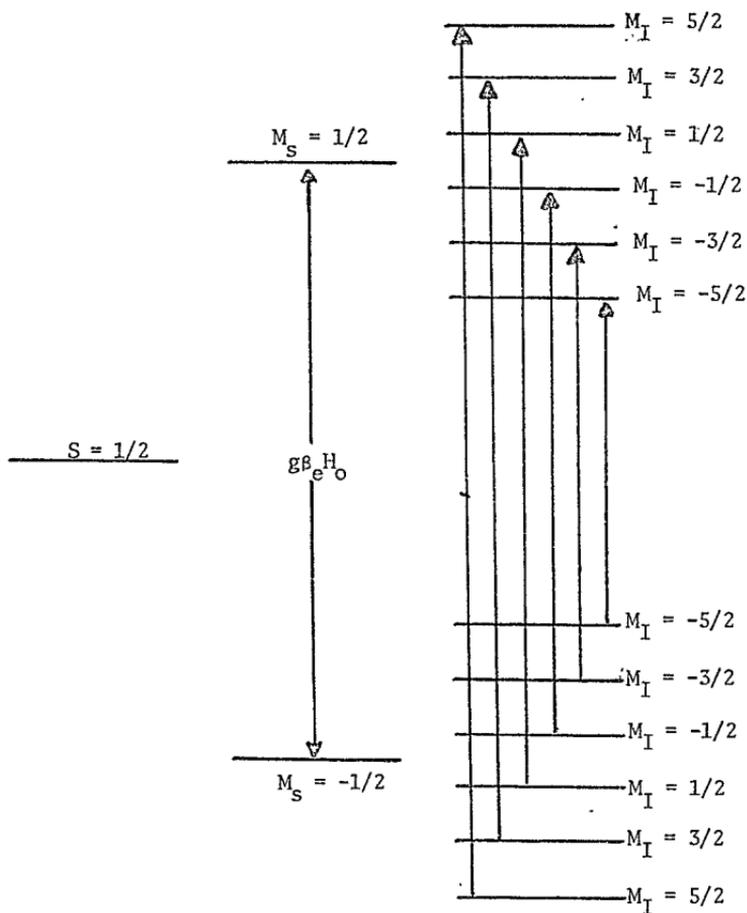


Fig. 3.3.1: Níveis de energia e transições de RPE para um sistema com $S = 1/2$ e $I = 5/2$ correspondente ao hamiltoniano $H = H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{hip}}$.

Para um sistema com $S = 1/2$ e $I = 5/2$ temos o esquema de níveis da figura 1.1.

3.4 INTERAÇÃO HIPERFINA COM OS LIGANTES

Quando os elétrons não emparelhados não estão totalmente localizados no íon central, mas suas funções de onda incluem orbitais que pertencem aos ligantes, ocorre um desdobramento adicional das linhas de RPE se os núcleos dos ligantes possuem spins não nulos. Este desdobramento denomina-se estrutura superhiperfina e é típico de complexos covalentes de metais de transição.

A interação do elétron não emparelhado com os ligantes (interação superhiperfina) é expressa pelo seguinte hamiltoniano de spin (15):

$$H_{sh} = \sum_i \vec{I}_i \cdot \vec{A}_{L,i} \cdot \vec{S} \quad (3.4.1)$$

onde o índice i refere-se aos ligantes.

O tensor superhiperfino A_L , definido em relação a seus eixos principais de simetria, pode ser desdobrado em uma parte isotrópica, A_{iso} , e em uma parte anisotrópica, A_{anis} , de traço nulo, da forma:

$$A_{iso} = \frac{1}{3} (A_x + A_y + A_z) \quad (3.4.2)$$

$$a_{anis x} = A_x - A_{iso} = a_x$$

$$a_{anis yy} = A_y - A_{iso} = a_y \quad (3.4.3)$$

$$a_{\text{anis } z} = A_z - A_{\text{iso}} = a_z$$

A contribuição para a interação superhiperfina isotrópica é feita pelos elétrons s dos ligantes. A densidade s não emparelhada nos ligantes, não considerando a polarização das camadas n s internas, pode ser escrita como (15):

$$f_s \equiv \frac{2 S A_{\text{iso}}}{A_s} \quad (3.4.4)$$

onde A_s é o valor da constante hiperfina de um elétron não emparelhado num orbital s de valência dos ligantes e vale:

$$A_s = \frac{8\pi}{3} g_N \beta_N g_o \beta_e \int |\psi(0)|^2_{vs} \quad (3.4.5)$$

Para o nitrogênio neutro foi calculado (15) como sendo $A_s = 1.54$ GHz.

A parte anisotrópica do tensor A_L representa a contribuição dos orbitais p dos ligantes. As densidades de elétrons p nas direções X , Y e Z , f_x , f_y e f_z , respectivamente, estão relacionadas aos valores principais das constantes anisotrópicas a_x , a_y e a_z da seguinte maneira (15):

$$\begin{aligned} a_{\text{anis } x} &= \frac{A_D}{2S} (2f_x - f_y - f_z) \\ a_{\text{anis } y} &= \frac{A_D}{2S} (2f_y - f_x - f_z) \\ a_{\text{anis } z} &= \frac{A_D}{2S} (f_z - f_x - f_y) \end{aligned} \quad (3.4.6)$$

onde A_p é a constante de interação superhiperfina devida a um elétron p de valência do ligante e vale:

$$A_p = \frac{2}{5} g_N \beta_N g_e \beta_e \langle r^{-3} \rangle_{vp} \quad (3.4.7)$$

Para o nitrogênio neutro temos (15) $A_p = 47.8$ MHz.

Para um complexo de coordenação n, se houver delocalização eletrônica não emparelhada nos n ligantes, cada linha hiperfina será desdobrada, em primeira aproximação, em $\sum_{j=1}^n (2I_j + 1)$ linhas. Felizmente muitas destas linhas coincidem. Tabelas de multiplicidade de linhas superhiperfinas com suas intensidades relativas, para vários arranjos de ligantes equivalentes, são geralmente encontradas na literatura de RPE (16).

Além das interações vistas acima temos que a interação superhiperfina tem uma contribuição de interação dipolar entre os elétrons não emparelhados, considerados nos ligantes, e o momento magnético do núcleo dononcentral. Esta interação dipolar depende do valor médio do inverso do cubo da distância entre o elétron não emparelhado e o núcleo.

IV. TEORIA DE CAMPO LIGANTE FORTE COM SIMETRIA C_{4v}
 PARA SISTEMAS nd^7

4.1 TEORIA DE CAMPO CRISTALINO E REPULSÃO INTERELETRÔNICA

As moléculas de complexos inorgânicos de metais de transição são constituídas por um íon metálico central e um certo número de ligantes coordenados ao metal. O hamiltoniano H do íon sujeito a um potencial cristalino V pode ser escrito como:

$$H = H_{ion} + V \quad (4.1.1)$$

onde

$$H_{ion} = H_{cin} + H_{e-n} + H_{e-e} + H_{s-o} + H_{hip}$$

Os termos do hamiltoniano acima representam:

$$H_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (\text{energia cinética dos eletrons})$$

$$H_{e-n} = -\sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} \quad (\text{atração coulombiana eletrôn-núcleo})$$

$$H_{e-e} = \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{repulsão coulombiana entre os eletrons})$$

$$H_{s-o} = \sum_{i=1}^n \xi_i(r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i \quad (\text{interação spin-órbita})$$

H_{hip} representa a interação hiperfina já vista no capítulo anterior.

O termo V corresponde ao potencial eletrostático dos ligantes sobre o metal, considerando os ligantes como cargas pontuais. Para metais de

transição de camadas 4d e 5d incompletas pode-se considerar $V \gg H_{e-e}$ (17). Este caso é denominado de campo cristalino forte. Para compostos de metais de transição de camada 3d incompleta pode-se ter $\hat{V} \leq H_{e-e}$, casos denominados de campo cristalino fraco ou intermediário.

Para o cálculo dos autovalores do operador H pode-se considerar apenas as contribuições dos estados d de valência. As camadas eletrônicas 'fechadas' contribuem com um potencial esfericamente simétrico e produzem apenas um deslocamento nos níveis de energia (18). Esta aproximação é válida tratando-se de termos de energia da ordem de $10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ que correspondem às contribuições de H_{e-n} , H_{e-e} , H_{s-o} . Para a análise das contribuições da ordem de grandeza das interações hiperfinas aos autovalores de H recorre-se às soluções Hartree-Fock auto-consistentes, já que as contribuições dos termos de polarização de estados eletrônicos internos fechados são importantes (seção 3.2).

Um átomo livre possui simetria esférica frente a rotações, o que equivale a dizer que J^2 e J_z comutam com o hamiltoniano do íon livre. Os autovalores de J^2 e J_z , sendo bons números quânticos, são usados para classificar as autofunções de H_{ion} . Em termos de teoria de grupos pode-se dizer que o hamiltoniano do íon livre é invariante frente ao grupo de rotações infinitesimais sendo J o gerador das rotações. As autofunções de H_{ion} transformam-se segundo as representações irredutíveis do grupo das rotações infinitesimais (19).

Um átomo numa estrutura cristalina perde a simetria esférica frente as rotações e passa a ter a simetria do arranjo espacial dos ligantes. O hamiltoniano do sistema comuta com os operadores de simetria que representam as operações do grupo de simetria característico da configuração espacial dos ligantes.

Os orbitais reais d , $\psi_d(r, \theta, \phi)$ que são degenerados em energia no íon livre, transformam-se segundo uma representação irredutível $\Gamma^{(j)}$ do grupo das rotações infinitas. A introdução do potencial cristalino V no hamiltoniano do íon livre baixa a simetria deste e faz com que a representação $\Gamma^{(j)}$ seja redutível frente as operações de simetria do grupo de simetria de V .

O campo cristalino para uma distribuição espacial de ligantes segundo os vértices de uma pirâmide quadrada tendo o metal no centro da base (simetria C_{4v}) é dado por (17):

$$V = R_{n4}(r) \{ Y_4^0 + \sqrt{5/14} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \} + AR_{n2}(r)Y_2^0 + BR_{n4}(r)Y_4^0 \quad (4.1.2)$$

Utilizando a técnica de operadores equivalentes pode-se escrever V da seguinte forma (20):

$$\begin{aligned} V = & \frac{1}{2} f_2(r) \{ 3I_z^2 - 1(1+1) \} + \frac{5}{12} f_1(r) \{ \frac{1}{2} (I_+^4 - I_-^4) \} + \\ & + \{ \frac{f_1(r)}{12} + \frac{f_4(r)}{8} \} \{ 35 I_z^2 - 30 I(1+1) I_z^2 + \\ & + 25 I_z^2 + 3 I^2(1+1) - 6 I(1+1) \} \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

O esquema de níveis de energia para um potencial com simetria C_{4v} é mostrado na fig. 1 (21).

Para um sistema d^7 a configuração fundamental é $b_2^2 e^4 a_1$. Pode-se mostrar (13), que, mesmo incluindo os termos de repulsão intereletrônica entre os elétrons d , as diferenças de energia entre os níveis de um sistema com n elétrons são equivalentes às diferenças de energia entre os níveis

de um sistema com $10 - n$ lacunas. Para cálculos no esquema complementar deve-se trocar o sinal dos parâmetros que descrevem os operadores a um eletrtron (invertem-se, portanto, a ordem dos níveis de energia).

A um sistema d^7 corresponde, no esquema complementar, um sistema com tres lacunas (fig. 1). A configuração fundamental deste sistema d^{3+} é $b_{1a_1}^2$. O uso do esquema complementar facilita consideravelmente os cálculos, pois as funções de onda passam a ser determinantes 3×3 no lugar de 7×7 .

As energias dos orbitais reais d sob o campo cristalino dado pelas eqs. 4.1.2 e 4.1.3 são dadas por:

$$\langle d_{z^2} | V | d_{z^2} \rangle = 6 Dq + 2 Ds + 6 Dt$$

$$\langle d_{xz} | V | d_{xz} \rangle = -4 Dq + Ds - 4 Dt$$

$$\langle d_{yz} | V | d_{yz} \rangle = -4 Dq + Ds - 4 Dt \quad (4.1.4)$$

$$\langle d_{xy} | V | d_{xy} \rangle = -4 Dq - 2 Ds + 2 Dt$$

$$F \langle d_{xz-y^2} | V | d_{xz-y^2} \rangle = 6 Dq - 2 Ds + Dt$$

onde

$$Ds = \frac{3}{2} \langle R_{n1}(r) | f_2(r) | R_{n1}(r) \rangle$$

$$Dt = \frac{3}{2} \langle R_{n1}(r) | f_4(r) | R_{n1}(r) \rangle \quad (4.1.5)$$

$$Dq = \langle R_{n1}(r) | f_1(r) | R_{n1}(r) \rangle$$

Dq é um parâmetro positivo que pertence ao grupo octaédrico e par

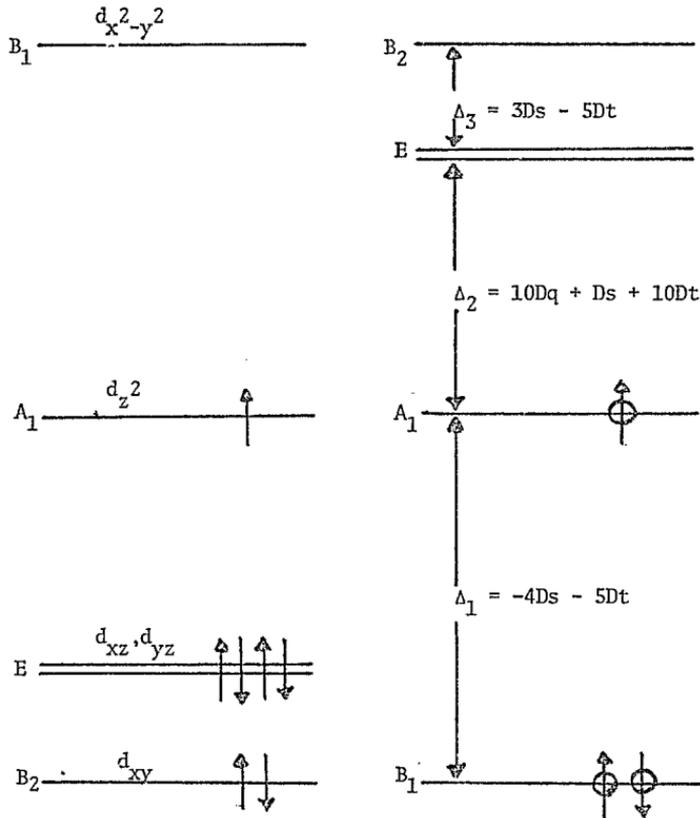


Fig. 4.1.1: Esquema de níveis de energia de campo cristalino forte com simetria C_{4v} . Esquerda: configuração fundamental $b_2^2 e^4 a_1$. Direita: esquema complementar $b_1^2 e^4 a_1$.

ticipa somente dos têrmos diagonais da matriz de energia de V na base gerada pelos harmônicos esféricos. Ds e Dt são parâmetros que podem ser positivos ou negativos e caracterizam uma distorção tetragonal, participando de elementos não diagonais, diminuindo a degeneração dos níveis de energia octaédricos.

O operador repulsão coulombiana H_{e-e} não depende das coordenadas de spin, o que faz com que os autovalores de H_{e-e} sejam $(2S + 1)$ degenerados ($S = s_1 + s_2 + \dots + s_n$). L^2 e L_z são bons números quânticos para classificar as autofunções de $H' = H_{cin} + H_{e-n} + V + H_{e-e}$. As autofunções associadas as energias de H' formam bases para as representações irredutíveis do grupo C_{4v} . Elementos de matriz de H' entre funções pertencentes a diferentes representações irredutíveis do grupo C_{4v} são nulos. Assim sendo, diagonalizar a matriz de repulsão coulombiana, é calcular os elementos de matriz do operador H_{e-e} entre configurações eletrônicas pertencentes à mesma representação irredutível. Os estados de energia são $(2S + 1) \times \Gamma$ vezes degenerado.

Otsuka (21) calculou as autofunções e energias para um sistema d^3 complementar com campo ligante de simetria D_4 . Como os grupos D_4 e C_{4v} são isomorfos, os orbitais d para estas duas simetrias se transformam da mesma maneira. O resultado do cálculo das autofunções e autovalores de H' para um sistema d^7 com campo ligante forte de simetria D_4 é também válido para um sistema d^7 com campo ligante forte de simetria C_{4v} . A configuração eletrônica fundamental e primeiras excitadas e suas energias são apresentadas na tab. 1.

A, B e C são parâmetros de Racah definidos por:

$$A = F^0 - \frac{F^4}{9}$$

Configuração	Energia
$b_1^2(1A_1)a_1(2A_1)$	$18Dq - 2Ds + 8Dt$ $+ 3A - 8B + 4C$
$a_1^2(1A_1)b_1(2B_1)$	$18Dq + 2Ds + 13Dt$ $+ 3A - 8B + 4C$
$b_1^2(1A_1)e(2E)$	$8Dq + Ds + 3Dt$ $+ 3A - 6B + 3C$
$b_1^2(1A_1)b_2(2B_2)$	$8Dq - 2Ds + 8Dt$ $+ 3A - 2B + 3C$

Tab. 4.1.1: Configurações fundamental e 1º excitadas e suas energias para um sistema d^{3+} .

$$B = \frac{F^2}{49} - \frac{5 F^4}{441} \quad (4.1.6)$$

$$C = \frac{5 F^4}{63}$$

onde os F^k são dados por:

$$F^k = e^2 \int_0^\infty \left\{ \int_0^{r_2} \left(\frac{r_1^2}{r_2^{k+1}} \right) R^2(r_1) dr_1 + \right. \\ \left. + \int_{r_2}^\infty \left(\frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \right) R^2(r_1) dr_1 \right\} R^2(r_2) dr_2 \quad (4.1.7)$$

$R(r)$ é o produto da coordenada r pela parte radial $f(r)$ dos orbitais.

O termo 3A por estar contido nas energias do estado fundamental e primeiros excitados produz apenas um deslocamento igual para todos os níveis de energia dados na fig. 1. A influência dos termos B e C nos autovalores de H' é pequena pois estes termos são da ordem de $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Este fato permite desprezar a influência de B e C em relação aos parâmetros de campo ligante forte.

4.2 INTERAÇÃO SPIN - ÓRBITA

A interação spin-órbita tem sua origem na teoria relativística do elétron. Para um elétron movendo-se em um potencial esfericamente simétrico $U(r)$, H_{S-O} é derivado da equação de Dirac (8) e vale:

$$H_{S-O} = \xi(r) \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (4.2.1)$$

onde

$$\xi(r) = - \frac{en^2}{2m^2c^2} \cdot \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} \quad (4.2.2)$$

é a chamada de constante de acoplamento spin-órbita.

Classicamente, a interação spin-órbita pode ser interpretada como uma interação entre o momento magnético do elétron e o campo magnético gerado pelo movimento do núcleo atômico ao seu redor, observado de um sistema de referência fixo no elétron.

Para n elétrons em um campo central, H_{S-O} pode ser aproximado (8) por:

$$H_{S-O} = \sum_{i=1}^n \xi_i (\vec{I}_i \cdot \vec{S}_i) \quad (4.2.3)$$

O hamiltoniano $H'' = H' + H_{S-O}$ não mais comuta com L^2 e L_z , mas sim com J^2 e J_z onde $J = L + S$. As autofunções de H'' , classificadas segundo os números quânticos J e M_J , transformam-se segundo as representações irredutíveis do grupo das coordenadas espaciais e de spin, chamado grupo duplo.

O hamiltoniano H'' é invariante frente às operações de simetria do grupo C_{4v} duplo. O estado fundamental de H'' transforma-se como A_1 do grupo C_{4v} das rotações espaciais e como E' ($S=1/2$) do grupo C_{4v} das rotações das coordenadas de spin. Logo, transforma-se como $A_1 \times E' = E'$ do grupo duplo. Os primeiros estados excitados de H'' transformam-se, respectivamente, como E'' , E'' e $E' + E''$ do grupo duplo, já que $B_2 \times E' = E''$, $B_1 \times E' = E''$ e $E \times E' = E' + E''$.

O operador sH_{S-O} transforma-se como a representação A_1 do grupo duplo. Fazendo-se o produto direto da representação A_1 com a do estado fundamental, E' , tem-se que $(A_1 \times E') = E'$.

O estado fundamental de H'' mistura-se via operador spin-órbita com estados excitados que se transformam somente segundo a mesma representação irredutível, no caso a representação E' do grupo duplo.

O primeiro estado excitado que se mistura com o fundamental é o estado $|b_1^2({}^1A_1)e({}^2E)(E'+E'')\rangle$.

Considerando que a mistura com estados excitados de maior energia seja pequena pode-se construir a autofunção do estado fundamental do operador $H'' = H' + H_{S-O}$ por teoria de perturbações em 1º ordem:

$$|b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle = |b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle_0 + \frac{\langle b_1^2 e E' \alpha' \gamma | H_{S-O} | b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle_0}{(E_2 - E_1)} |b_1^2 e E' \alpha' \gamma \rangle \quad (4.2.4)$$

$$|b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle = |b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle_0 + \frac{\langle b_1^2 e E' \beta' \gamma | H_{S-O} | b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle_0}{(E_2 - E_1)} |b_1^2 e E' \beta' \gamma \rangle$$

onde γ indica as funções pertencentes ao nível 2E .

Calculando os elementos de matriz $\langle b_1^2 e E' \alpha' \gamma | H_{S-O} | b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle$ e $\langle b_1^2 e E' \beta' \gamma | H_{S-O} | b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle$ temos:

$$|b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle = |b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle_0 + \frac{\sqrt{\xi} \sqrt{3} \xi}{\sqrt{2}(E_2 - E_1)} |b_1^2 e E' \alpha' \gamma \rangle \quad (4.2.5)$$

$$|b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle = |b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle_0 + \frac{\sqrt{3} \xi}{\sqrt{2}(E_2 - E_1)} |b_1^2 e E' \beta' \gamma \rangle$$

Os fatores g calculados utilizando estas autofunções e as eqs. 3.3.5 são apresentados na tab. 7.1.1.

Até agora foi tratado do problema de elétrons localizados no íon central da molécula. A interação com os ligantes era feita através do potencial cristalino de origem eletrostática. Nesta aproximação não se consegue explicar a origem das interações hiperfinas com os ligantes, observadas pela primeira vez por Owen e Stevens (22) em 1953. Por outro lado, valores calculados com este modelo para as constantes de campo cristalino não concordam com os dados experimentais.

Uma aproximação mais realista do problema de moléculas de metais de transição é a chamada aproximação de campo ligante (17), que utiliza o modelo de orbitais moleculares, no caso com o método LCAO - MO. Esta aproximação consiste em substituir na teoria de campo cristalino os orbitais do metal por orbitais moleculares. No método LCAO - MO a ligação química entre os átomos da molécula é feita pela superposição de orbitais atômicos. Quanto maior a superposição, mais forte é a ligação química.

Para uma molécula do tipo $[\text{Ru}(\text{CN})_5]^{4-}$ os orbitais moleculares são construídos como sendo uma combinação linear dos orbitais d do metal, que se transformam segundo as representações irredutíveis do grupo C_{4v} , com uma combinação linear de orbitais s e p dos ligantes que se transformam de acordo com as mesmas representações irredutíveis (17). Assim podemos escrever os orbitais moleculares como:

$$\Psi = \alpha \Psi_M + \alpha' \Phi_{\text{Lig}} \quad (4.2.6)$$

onde Φ_{Lig} é a combinação linear dos orbitais atômicos dos ligantes referidos acima.

Os orbitais moleculares do estado fundamental e primeiro excitado para um sistema d^7 com simetria C_{4v} , no esquema complementar são, respectivamente, (23):

$$\psi_1(a_1) = \alpha \psi_M(a_1) + \alpha' \phi_{Lig}(a_1) \quad (4.2.7)$$

$$\psi_2((1)) = \beta \psi_M((1)) + \beta' \phi_{Lig}((1))$$

onde $(1) = 1/\sqrt{2} (e_x + ie_y)$ e $(-1) = 1/\sqrt{2} (e_x - ie_y)$.

As condições de normalização para $\psi_1(a_1)$ e $\psi_2((1))$ são:

$$\alpha^2 - 2\alpha\alpha' S_{a_1} + \alpha'^2 = 1 \quad (4.2.8)$$

$$\beta^2 - 2\beta\beta' S_e + \beta'^2 = 1$$

onde as integrais de overlap S_{a_1} e S_e valem:

$$S_{a_1} = \langle a_{1M} | a_{Lig} \rangle \quad (4.2.9)$$

$$S_e = \langle (1)_M | (1)_{Lig} \rangle$$

Os orbitais $\psi_1(a_1)$ e $\psi_2((1))$ misturam-se via interação spin-órbita. Pode-se construir a partir de uma transformação ortogonal nos orbitais $\psi_1(a_1)$ e $\psi_2((1))$ os orbitais ψ_1' e ψ_2' que são autofunções de H'' :

$$\psi_1' = \cos\theta \psi_1(a_1) - \sin\theta \psi_2((1)) \quad (4.2.10)$$

$$\Psi_2' = \text{sen}\theta \Psi_1(a_1) + \text{cos}\theta \Psi_2((1)) \quad (4.2.10)$$

A condição necessária para que Ψ_1' e Ψ_2' sejam autofunções de H'' é a de que o elemento de matriz de H'' entre Ψ_1' e Ψ_2' seja nulo:

$$\langle \Psi_1' | H'' | \Psi_2' \rangle = 0 \quad (4.2.11)$$

Para que a eq. 4.2.11 seja satisfeita é necessário que o ângulo θ satisfaça a seguinte relação:

$$\text{tg}\theta = \frac{\sqrt{6} k'y}{1 - \frac{y k''}{2}} \quad (4.2.12)$$

onde k' e k'' são fatores de redução orbital dados por:

$$\begin{aligned} k' &= \frac{1}{\sqrt{6}} \langle \Psi_2((1)) | 1_+ | \Psi_1(a_1) \rangle = \\ &= \alpha'\beta - \alpha\beta'S_e - \alpha'\beta S_{a_1} + \frac{\alpha'\beta'}{\sqrt{6}} \langle \phi_{\text{Lig}} | 1_+ | \psi_M(a_1) \rangle \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

$$\begin{aligned} k'' &= \langle \Psi_2((1)) | 1_z | \Psi_2((1)) \rangle = \\ &= 1 - \beta'^2 (1 - \langle \phi_{\text{Lig}} | 1_z | \phi_{\text{Lig}} \rangle) \end{aligned}$$

e y é igual a:

$$y = \frac{\xi_{nd}}{(E_2 - E_1)} \quad (4.2.14)$$

onde E_1 e E_2 são as energias dadas por $\langle \Psi_1 | H' | \Psi_1 \rangle$ e $\langle \Psi_2 | H' | \Psi_2 \rangle$.

Os valores principais dos tensores g e A calculados na aproximação de campo ligante usando as eqs. 3.3.5 com os orbitais definidos em eqs. 4.2.10 (23) para simetria axial são dados por:

$$g_{\parallel} = g_0 \cos 2\theta + 2k' \sin^2 \theta$$

$$g_{\perp} = g_0 \cos^2 \theta + \sqrt{6} k' \sin 2\theta$$

(4.2.15)

$$A_{\parallel} = P \left\{ -K + \frac{4}{7} \alpha^2 \cos^2 \theta + \frac{12}{7} \beta^2 \sin^2 \theta - \frac{\sqrt{6}}{7} \alpha \beta \sin 2\theta \right\}$$

$$A_{\perp} = P \left\{ -K - \frac{2}{7} \alpha^2 \cos^2 \theta - \frac{6}{7} \beta^2 \sin^2 \theta + \frac{15}{14} \sqrt{6} \alpha \beta \sin 2\theta \right\}$$

onde K é a constante hiperfina de contato isotrópica e $P = g_e g_N \beta_e \beta_N \langle r^{-3} \rangle$.

As eqs. 4.2.15 constituem um sistema de quatro equações e seis incógnitas. Este sistema pode ser resolvido numericamente arbitrando-se valores para um determinado par de incógnitas.

V. TÉCNICA EXPERIMENTAL

5.1 ESPECTRÔMETRO DE RPE

Neste trabalho utilizou-se um espectrômetro Varian-4502. Um diagrama de bloco do espectrômetro é mostrado na fig. 1 e as unidades consistem no seguinte:

1) Um eletroímã que produz um campo magnético uniforme H dentro do intervalo $0 < H < 17000$ gauss.

2) Uma fonte estabilizadora de corrente que controla a corrente do eletroímã.

3) Uma unidade que produz a varredura de H por meio de uma tensão variável com o tempo na entrada da fonte estabilizadora de corrente. As energias de ressonância da amostra paramagnética são obtidas através da variação de H ao invés da variação da frequência das microondas.

4) Um gerador de 100 KHz que produz uma pequena modulação no campo magnético H dentro da cavidade ressonante. A amostra é colocada na cavidade ressonante numa posição onde o campo magnético das microondas seja máximo e o campo elétrico seja mínimo.

5) Um oscilador klystron que gera as microondas que vão incidir sobre a amostra paramagnética.

6) Um controlador automático de frequência (AFC) que é introduzido para garantir uma boa estabilidade (1 parte em 10^6) na frequência do klystron.

7) Um "T mágico" que é uma ponte balanceada de microondas. Uma metade da potência das microondas é endereçada à extremidade 3 (fig. 1) on

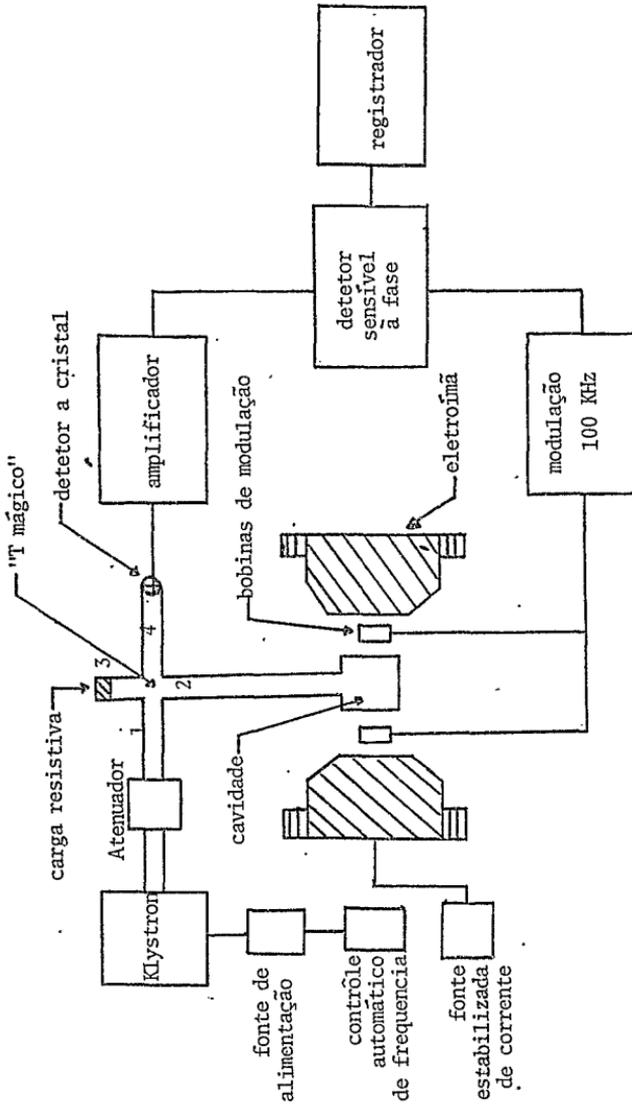


Fig. 5.1.1: Diagrama de blocos do espectrômetro de RPE.

de se encontra uma carga resistiva e a outra metade incide sobre a amostra. A extremidade 4 só recebe potência de microondas quando a energia das microondas coincide com a energia de ressonância da amostra paramagnética, havendo absorção de potência de microondas pela amostra paramagnética. Com isto o "T.mágico" é desbalanceado e potência de microondas passa à extremidade 4 atingindo o detetor a cristal.

8) Uma cavidade ressonante que atua como um circuito sintonizado com uma razão muito grande entre a energia de microondas absorvida e a energia de microondas perdida (esta razão é conhecida como o Q da cavidade ressonante). Para a cavidade V-4531 que empregamos temos um Q da ordem de 7000 e TE102 como modo de operação.

9) Um detetor a cristal que deteta e demodula a energia de microondas.

10) Um amplificador do sinal de RPE.

11) Um detetor sensível à fase que usa como sinal de referência a modulação do campo. O detetor sensível à fase filtra desta maneira os sinais fora de fase em relação a modulação de referência.

12) Um registrador do sinal de RPE.

5.2 CRESCIMENTO DE CRISTAIS

As amostras utilizadas no presente trabalho, monocristais de KCl dopados com $K_4Ru(CN)_6$, foram obtidas por evaporação lenta de uma solução aquosa saturada de KCl à qual se adicionou 0.6% molar de $K_4Ru(CN)_6$.

O complexo $[Ru(II)(CN)_6]^{4-}$ possui simetria octaédrica e distâncias interatômicas (distância entre o centro do grupo CN e o metal Ru) mui-

to próximas das distâncias K-Cl. Por estas razões este complexo entra na rede do KCl por substituição: 6 CN substituem 6 Cl, enquanto o metal Ru^{2+} substitui 1 K^+ criando uma vacância para manter a neutralidade da rede (compensação de carga).

5.3 IRRADIAÇÃO E CRIOSTATO

As irradiações das amostras de KCl com 0.6% molar de $K_4Ru(CN)_6$ foram feitas com o acelerador linear de eletrons de 2 Mev do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

As irradiações foram feitas às temperaturas de nitrogênio líquido ($T=77^\circ K$) e ambiente ($T=300^\circ K$). Para irradiação e análise em banda X, a temperatura de nitrogênio líquido, usou-se um criostato tipo "dedo-frio" com haste de cobre (este criostato possibilita variação angular). Para análise em banda Q, à $T=77^\circ K$, foi utilizada uma cavidade V-4566 adaptada para medidas à temperatura de nitrogênio líquido.

As amostras foram irradiadas com uma corrente de 5 microamperes durante um intervalo de tempo que variou de 30 segundos a 3 minutos.

VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1 RESULTADOS DA IRRADIAÇÃO E AQUECIMENTOS

O composto $K_4Ru(CN)_6$ em rede de KCl irradiado com eletrons à temperatura de nitrogênio líquido, sendo mantido e medido a esta temperatura apresenta o espectro mostrado na fig. 1. A amostra levada rapidamente à temperatura ambiente, sendo então novamente medida a $T=77^\circ K$ apresenta o espectro mostrado na fig. 2. Estes dois espectros foram obtidos em banda X ($\nu = 9GHz$) em 2ª derivada com o campo magnético alinhado paralelamente ao eixo (100) do KCl, $\theta = 0^\circ$ conforme fig. 6.3.1.

Outras amostras do composto foram irradiadas à temperatura ambiente e medidas à $T = 77^\circ K$. Os espectros obtidos para $\theta = 0^\circ$, em banda X e em 1ª derivada são mostrados nas figs. 3, 4 e 7. A fig. 6 mostra o espectro obtido em banda Q e 1ª derivada.

Os espectros das figs. 2, 3, 4, 6 e 7 mostram a espécie paramagnética que chamamos de A. O estudo desta espécie A é o objetivo principal deste trabalho.

A irradiação à temperatura ambiente forma duas outras espécies: uma constituída por duas linhas em $H = 3095$ gauss que chamamos de espécie D e a espécie E formada por uma linha isotrópica em $H = 3228$ gauss.

O aquecimento controlado das amostras irradiadas mostrou que a espécie A é instável a temperaturas acima de $T = 300^\circ K$, decaindo em ao menos quatro outras espécies paramagnéticas B, C, F e G mostradas na fig. 8. Destas quatro espécies foi possível identificar somente as espécies B e C que são mostradas com detalhes nas figs. 9, 11, 12 e 13. Estes espectros foram

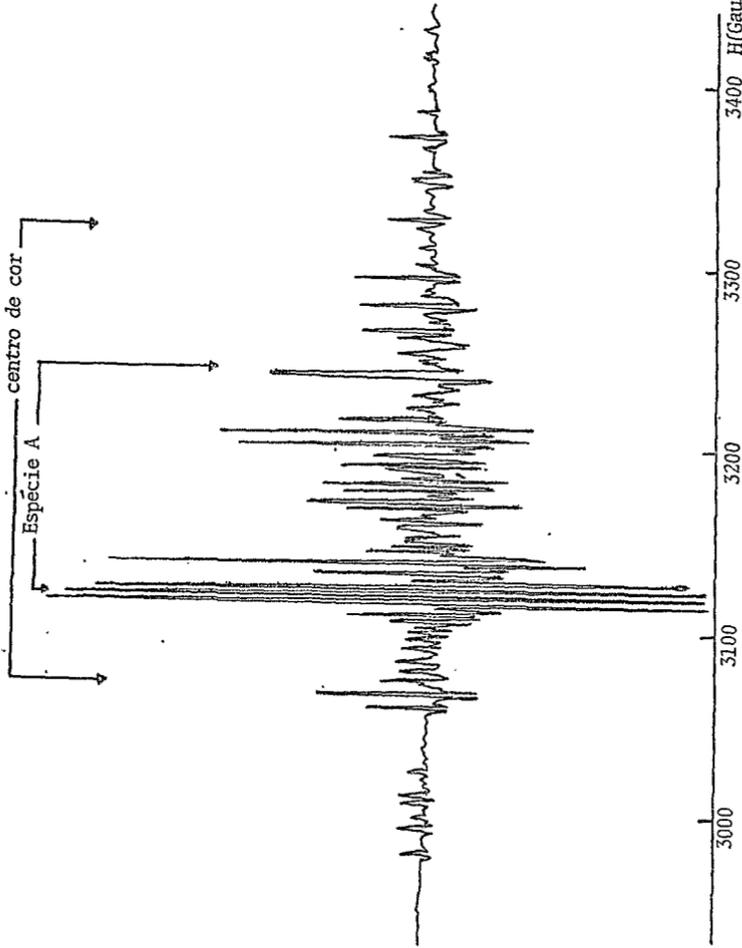


Fig. 6.1.1: Espectro, da amostra irradiada a $T = 77^\circ\text{K}$, em banda X, $\theta = 0^\circ$, 2ª derivada, tirado a $T = 77^\circ\text{K}$. O centro de cor presente não foi identificado.

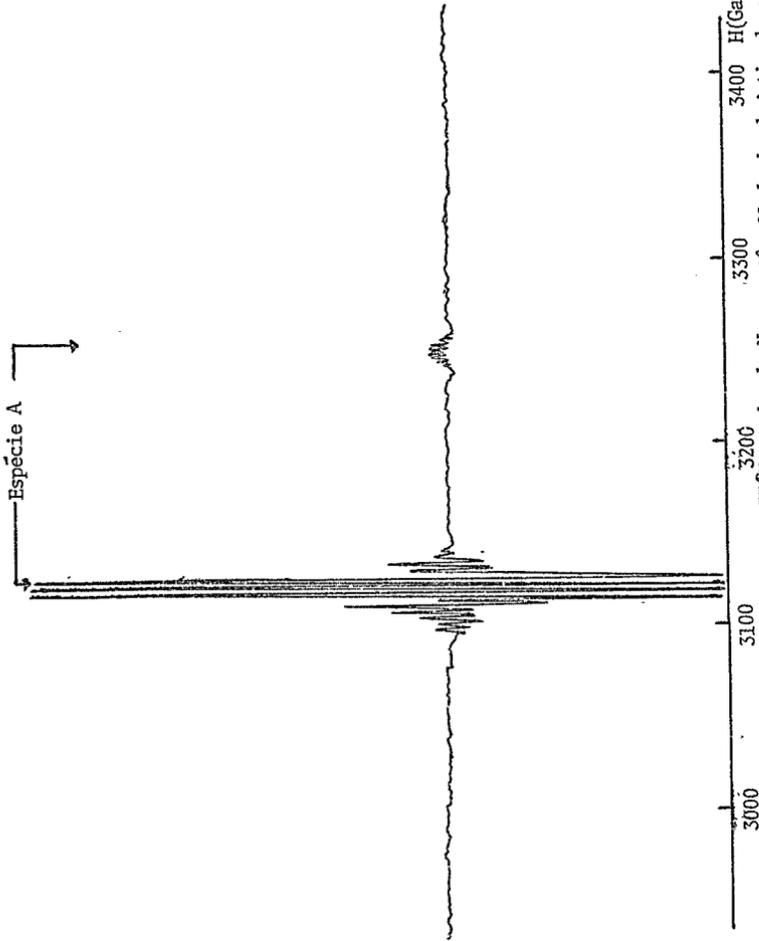


Fig. 6.1.2: Espectro, da amostra irradiada a $T = 77^\circ K$, em banda X, $\theta = 0^\circ$, 2° derivada; tirado a $T = 77^\circ K$ depois da amostra irradiada, ter sido levada rapidamente à temperatura ambiente.

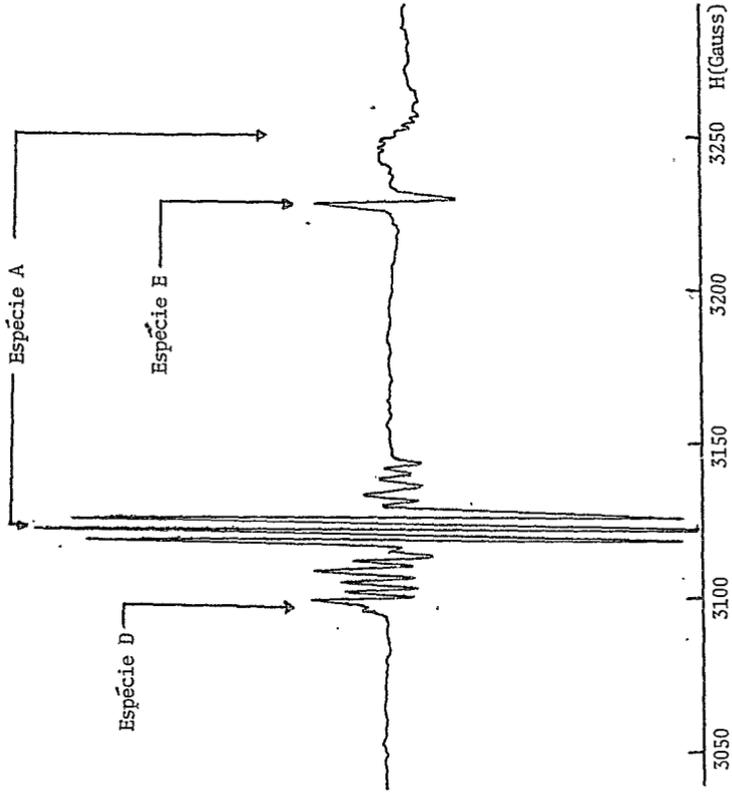


Fig. 6.1.3: Espectro, da amostra irradiada a T. A., em banda X, $\theta = 0^\circ$, 1^o derivada, tirado a T = 77 K, mostrando as espécies A, D e E.

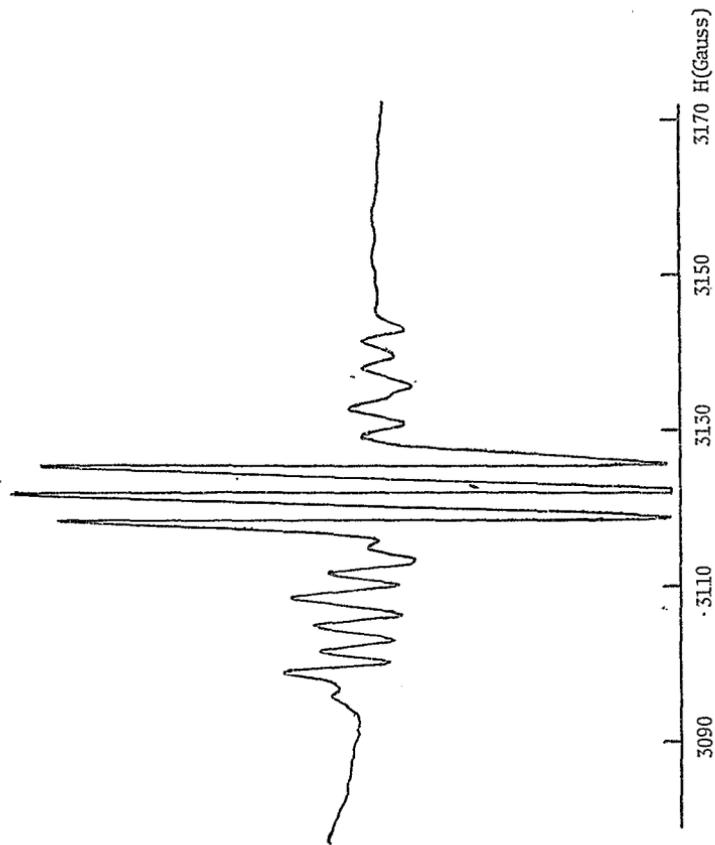


Fig. 6.1.4: Espectro perpendicular da espécie A, amostra irradiada a T. A., em banda X, $\theta = 0^\circ$, 1ª derivada, tirado a T = 77°K, mostrando também a espécie D.

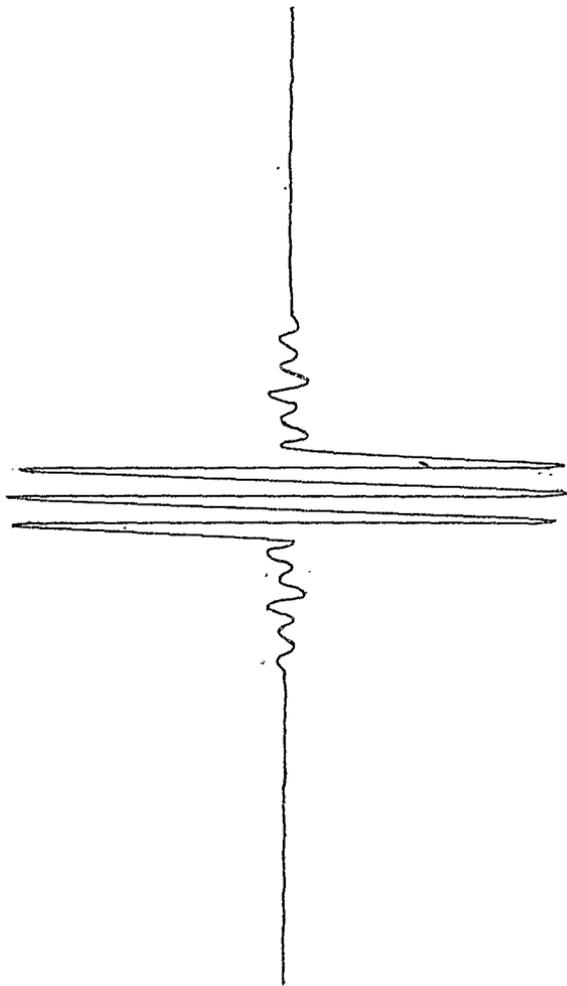


Fig. 6.1.5: Espectro simulado teoricamente para a parte perpendicular da espécie A.

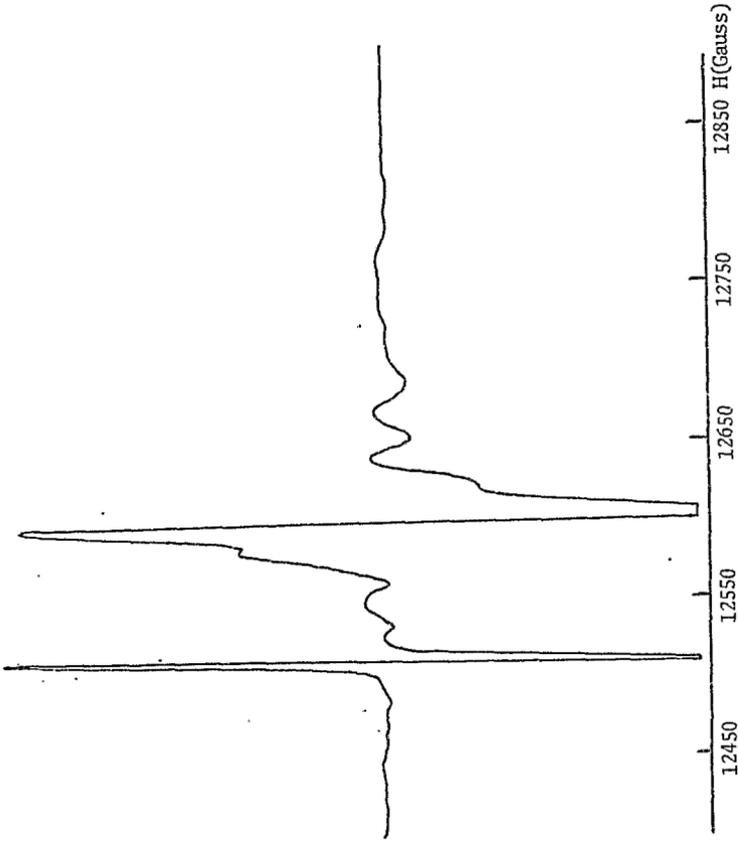


Fig. 6.1.6: Espectro paralelo da espécie A, amostra irradiada a T. A., em banda Q, $\theta = 0^\circ$, 1ª derivada, tirado a T = 77°K, mostrando também a espécie E.

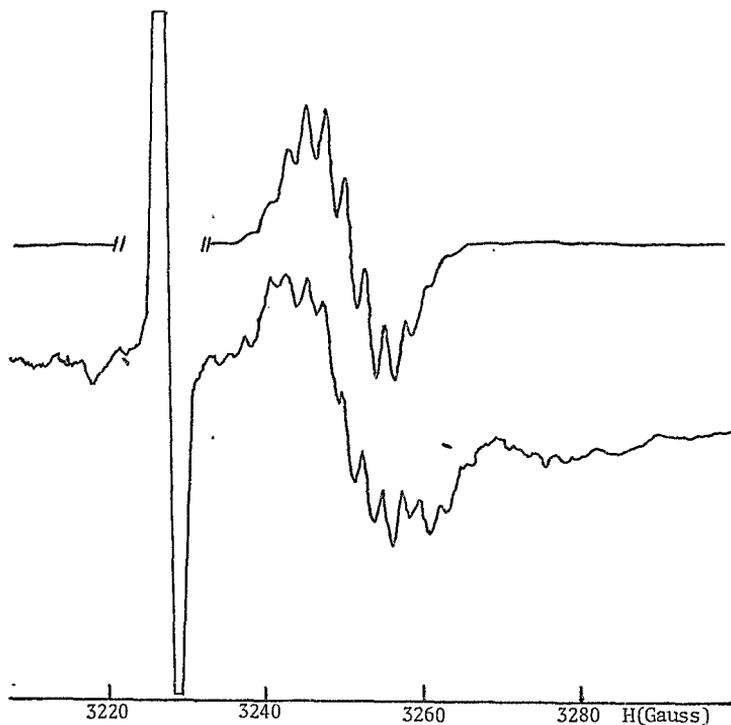


Fig. 6.1.7. Embaixo: Espectro superhiperfino paralelo da espécie A, amostra irradiada a T. A., em banda X, $\theta = 0^\circ$, 1ª derivada, tirado a T = 77K, mostrando também a espécie E.

Acima: Espectro simulado assumindo a interação do elétron não emparelhado com 4 nitrogênios equatoriais equivalentes e 1 nitrogênio axial não equivalente.

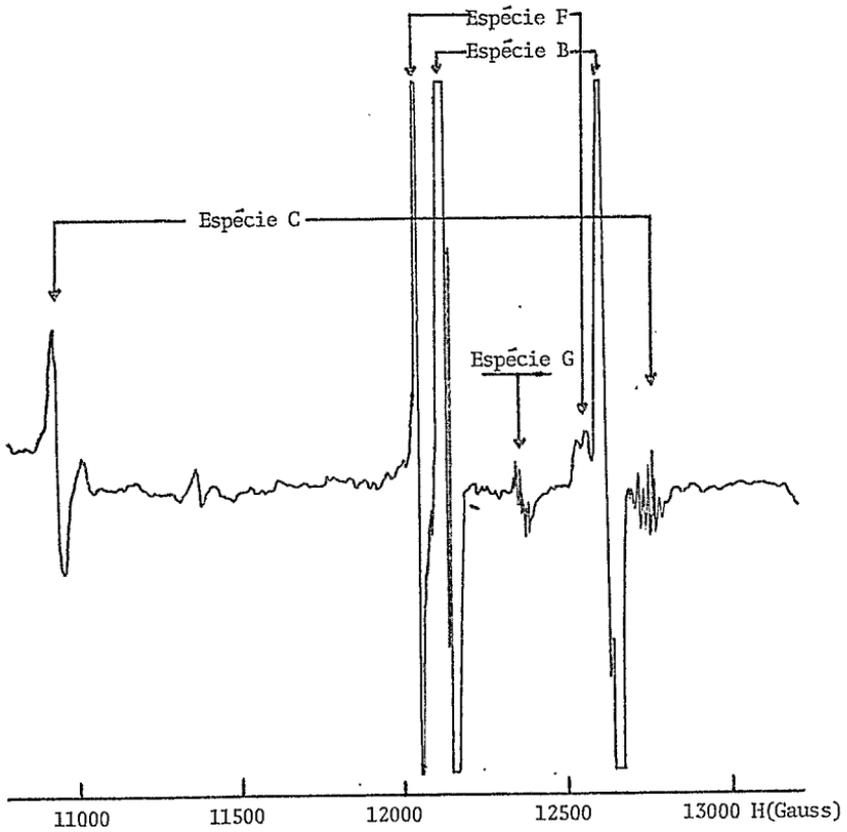


Fig. 6.1.8: Espectro geral das espécies B, C, F e G, amostra irradiada a T. A. e aquecida a temperatura de 150°C , em banda Q, $\theta = 0^{\circ}$, 1° derivada, tirado a $T = 77^{\circ}\text{K}$.

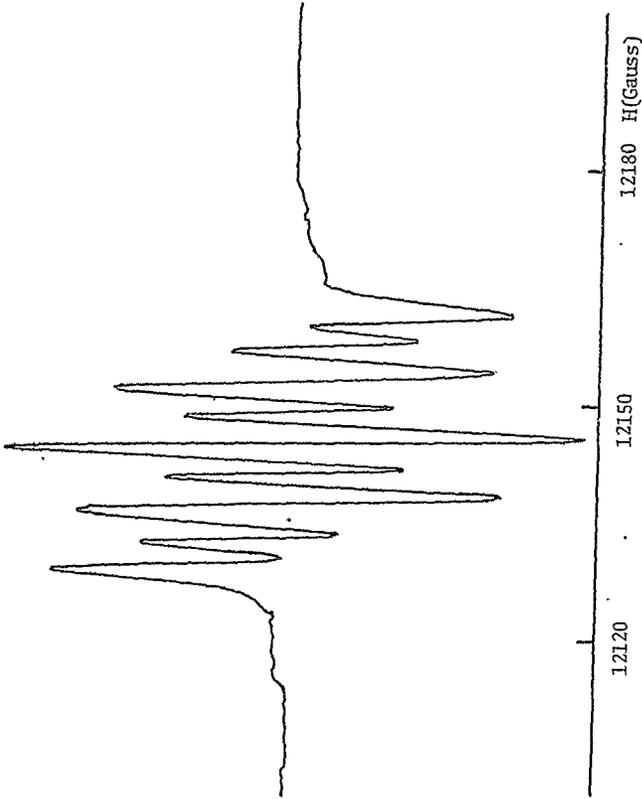


Fig. 6.1.9: Espectro superhiperfino perpendicular da espécie B, amostra irradiada a T. A., em banda Q $\theta = 0^\circ$, 1^o derivada, tirado a T = 77^oK.

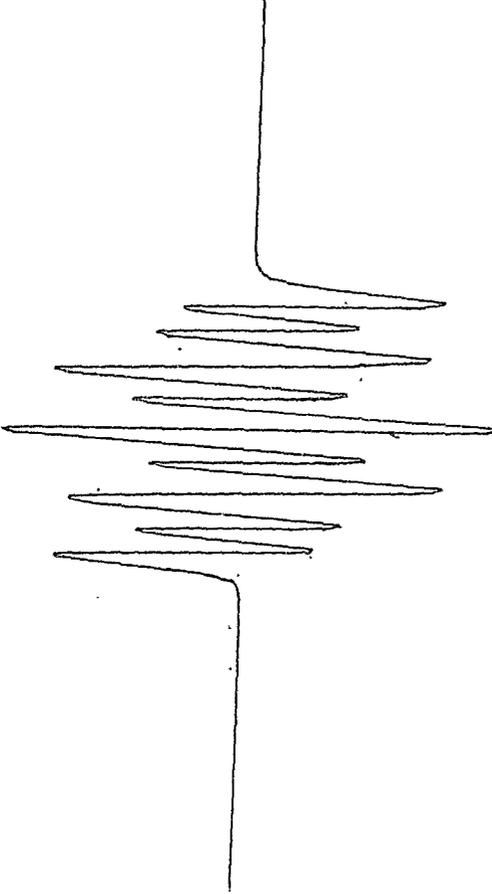


Fig. 6.1.10: Espectro superhiperfino perpendicular simulado da espécie B, assumindo uma interação superhiperfina do elétron não emparelhado com um cloro e um nitrogênio.

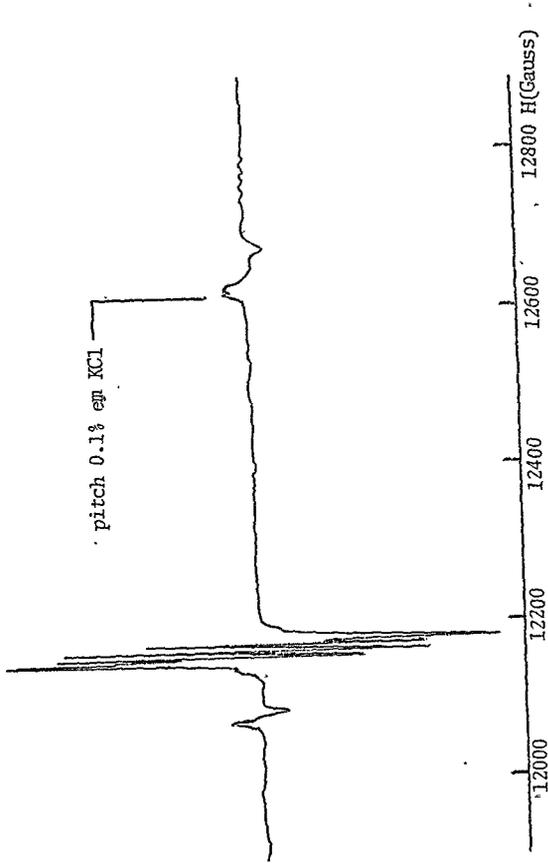


Fig. 6.1.11: Espectro geral da espécie B, amostra irradiada a I. A., em banda Q, $\theta = 0^\circ$, 1ª derivada, tirado a $T = 77^\circ\text{K}$, mostrando também o sinal do pitch de 0.1% em KCl, a parte paralela da espécie C, e a espécie F.

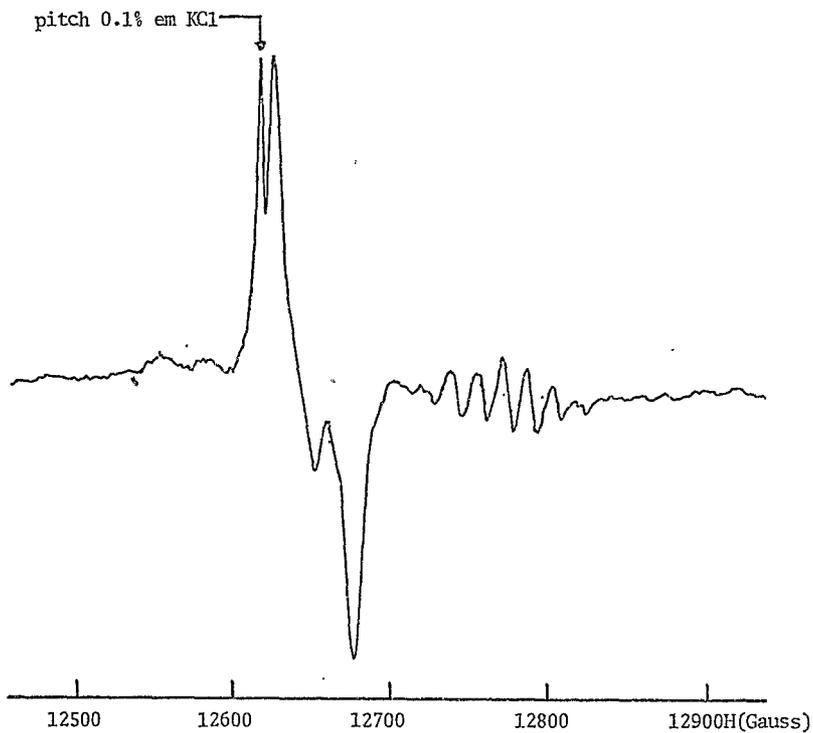


Fig. 6.1.12: Espectro paralelo das espécies B e C, amostra irradiada a T. A., em banda Q, $\theta = 0^\circ$, 1 $^\circ$ derivada, tirado a T = 77 $^\circ$ K, mostrando também o sinal do pitch de 0.1% em KCl.

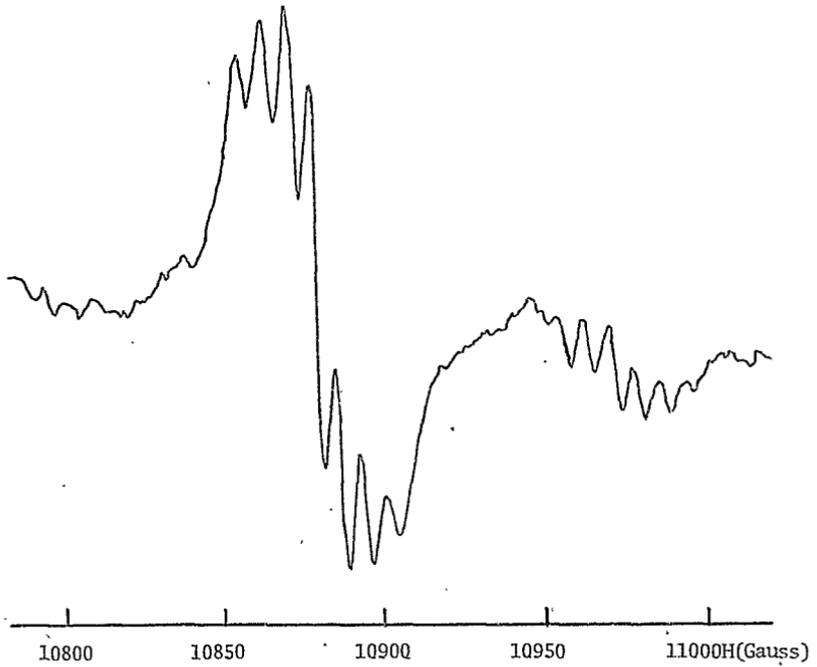


Fig. 6.1.13: Espectro perpendicular da espécie C, amostra irradiada a T. A., em banda Q, $\theta = 0^\circ$, 1ª derivada, tirado a $T = 77^\circ\text{K}$.

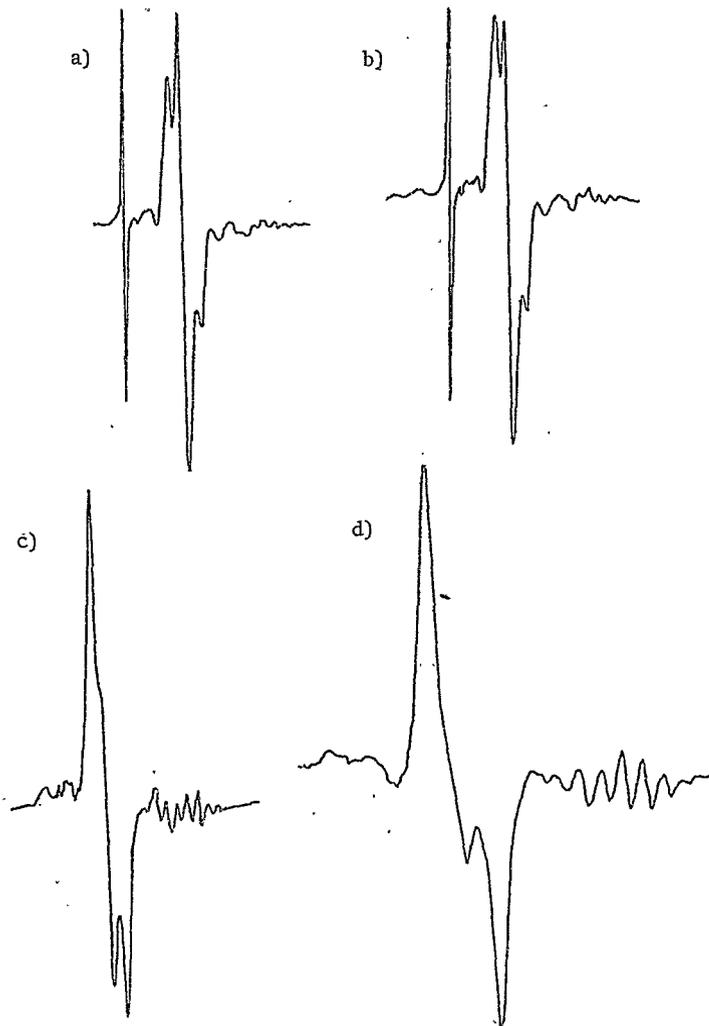


Fig. 6.1.14: Espectros mostrando o decaimento, em função da temperatura, da espécie A nas espécies B e C.

obtidos em banda Q ($\nu = .35$ GHz), 1ª derivada, $\theta = 0^\circ$ e à temperatura de nitrogênio líquido. O decaimento da espécie A na espécie B, em função da temperatura, pode ser constatado pelos espectros da parte paralela mostrados na fig. 14.

6.2 DESCRIÇÃO DOS ESPECTROS E INTERAÇÕES HIPERFINAS COM O METAL E LIGANTES

O espectro de RPE perpendicular da espécie A (figs. 6.1.2, 6.1.3 e 6.1.4) é constituído por dois conjuntos de linhas: um triplete e um conjunto de linhas satélites. O triplete caracteriza o espectro de RPE proveniente da interação superhiperfina entre o eletrão não emparelhado e um nitrogênio ($I = 1$). O valor desta interação é de 3.4 gauss e o desdobramento em três linhas caracteriza as transições $|M_{I, M_S} \rangle$: $|11\alpha\rangle \rightarrow |11\beta\rangle$, $|10\alpha\rangle \rightarrow |10\beta\rangle$ e $|1-1\alpha\rangle \rightarrow |1-1\beta\rangle$. A ausência de desdobramento hiperfino neste conjunto de linhas indica que a interação hiperfina com o metal é nula. Usando a tab. 1 conclui-se que este triplete refere-se a um conjunto de moléculas cujos átomos centrais são os isótopos $^{96}, ^{98}, ^{100}, ^{102}, ^{104}\text{Ru}$ com abundância natural de 70.3% e spin nuclear $I = 0$.

O conjunto de linhas satélites caracteriza o espectro hiperfino dos isótopos $^{99}, ^{101}\text{Ru}$ com abundância natural de 29.7% e spin nuclear $I = \frac{5}{2}$. Este espectro foi simulado e interpretado (fig. 6.1.5) utilizando-se o computador Varian-Spectro System-100 data 620-I onde reproduz-se o espectro da fig. 6.1.4 assumindo uma interação hiperfina com o metal de 6.5 gauss e uma interação superhiperfina com um nitrogênio de 3.4 gauss, superposto ao espectro devido a interação com os isótopos de spin nuclear nulo.

A intensidade relativa entre as linhas do triplete e as linhas

Isótopo	Abundância (%)	I	μ_N
^{96}Ru	5,6	0	0
^{98}Ru	2,0	0	0
^{99}Ru	12,7	5/2	-0.63
^{100}Ru	12,7	0	0
^{101}Ru	17,0	5/2	-0.69
^{102}Ru	31,5	0	0
^{104}Ru	18,5	0	0

Tab. 6.2.1: Isótopos do Rutênio. Abundância natural, spin nuclear e momento nuclear.

satélites é de aproximadamente 18:1. Esta relação concorda com a razão entre as abundâncias naturais dos isótopos de spins $I = 0$ e $I = \frac{5}{2}$ dividida por 6 devido ao desdobramento em seis linhas do espectro do $^{99}, 101\text{Ru}$.

Os parâmetros do hamiltoniano de spin da espécie A são apresentados na tab. 2. Os tensores g e A apresentam simetria axial.

A parte paralela dos espectros em banda X da espécie A, mostrada nas figs. 6.1.2, 6.1.3 e 6.1.7, somente resolve o espectro referente aos isótopos $^{96}, 98, 100, 102, 104\text{Ru}$. Este espectro é caracterizado por interações superhiperfinas com nitrogênios. O espectro superhiperfino paralelo, mostrado na fig. 6.1.7, da espécie A foi interpretado usando-se o computador Varian-Spectro System-100 data 620-I. Consegue-se reproduzir o espectro paralelo assumindo que o elétron não emparelhado interage com um nitrogênio não equivalente axial e quatro nitrogênios equivalentes equatoriais. As constantes superhiperfinas paralelas são apresentadas na tab. 3.

O espectro superhiperfino perpendicular, interpretado nos parágrafos anteriores, indica a interação do elétron não emparelhado com um nitrogênio axial. O valor da constante superhiperfina perpendicular é dado na tab. 3.

Da análise dos espectros superhiperfinos podemos escrever o hamiltoniano de spin da interação hiperfina com os ligantes da seguinte maneira:

$$H_{sh} = \sum_{i=1}^4 \vec{S} \cdot \vec{A}_{\text{equatorial}} \cdot \vec{I}_i + \vec{S} \cdot \vec{A}_{\text{axial}} \cdot \vec{I}_5 \quad (6.2.1)$$

O tensor A_{axial} possui simetria axial em relação ao eixo C_4 do $[\text{Ru}(\text{CN})_5]^{4-}$. O tensor $A_{\text{equatorial}}$ foi suposto axialmente simétrico em relação ao eixo Z perpendicular ao plano equatorial do complexo com origem nos

cianetos equatoriais, devido ao fato das constantes A_x equatorial e A_y equ. serem da ordem do erro experimental e portanto somente podemos estimar o valor destas constantes.

O espectro em banda Q, mostrado na fig. 6.1.6, resolve o espectro hiperfino paralelo com os isótopos $^{99}, ^{101}\text{Ru}$ como sendo constituído por um sexteto de linhas igualmente espaçadas por 31.2 Gauss. Duas das linhas do sexteto estão parcialmente obscurecidas pela linha devida aos isótopos 96, 98, 100, 102, ^{104}Ru e a linha mais à esquerda do sexteto está obscurecida pela espécie isotrópica E.

Da análise da estrutura superhiperfina podemos pensar que a espécie A é constituída pelo complexo pentacoordenado $[\text{Ru}(\text{I})(\text{CN})_5]^{4-}$.

Os espectros em banda Q das espécies paramagnéticas B e C, mostradas nas figs. 6.1.9, 6.1.11, 6.1.12 e 6.1.13, são resolvidos somente para a interação do elétron não emparelhado com os isótopos $^{96}, ^{98}, ^{100}, ^{102}, ^{104}\text{Ru}$ (I = 0) e os ligantes.

O espectro paralelo da espécie B, mostrado nas figs. 6.1.11 e 6.1.12, não foi resolvido, encontrando-se parcialmente superposto ao sinal do pitch de 0.1% em KCl.

O espectro perpendicular da espécie B, mostrado nas figs. 6.1.9 e 6.1.11, foi resolvido utilizando-se o computador Varian-Spectro System. O espectro simulado, mostrado na fig. 6.1.10, foi feito assumindo uma interação superhiperfina com um cloro (I = 3/2) e um nitrogênio (I = 1), com $A_{\text{Cl}}^{35} = 7.4$ Gauss, $A_{\text{Cl}}^{37} = 6.1$ Gauss e $A_{\text{N}} = 3.0$ Gauss sendo as constantes de interação superhiperfinas mostradas na tab. 4. Os dois isótopos do cloro possuem abundância e momento de dipolo nuclear diferentes: $\text{Cl}^{35} = 75\%$, $\text{Cl}^{37} = 25\%$ e $\mu_{\text{Cl}^{37}} / \mu_{\text{Cl}^{35}} = 0.83$. Baseado na estrutura superhiperfina pode-se concluir que a espécie B é formada pelo complexo $[\text{Ru}(\text{CN})_4(\text{CN})\text{Cl}]$.

Os parâmetros do hamiltoniano de spin desta espécie são apresentados na tab. 2.

Os espectros paralelo e perpendicular da espécie C, mostrados nas figs, 6.1.12 e 6.1.13, podem ser explicados assumindo que o eletrôn não emparelhado interage com os isótopos $^{96}, ^{98}, ^{100}, ^{102}, ^{104}\text{Ru}$ e com dois cloros equivalentes, sendo as constantes superhiperfinas dadas por $A_{\text{Cl}} = 7.1$ Gauss e $A_{\text{Cl}'} = 15.2$ Gauss apresentadas na tab. 3. Comparando com os resultados obtidos por R.F. P. A. Muniz, N. V. Vugman e J. Danon para o complexo $[\text{Rh}(\text{CN})_4(\text{Cl})_2]$ podemos considerar a espécie C formada pelo complexo $[\text{Ru}(\text{CN})_4(\text{Cl})_2]$. Os parâmetros do hamiltoniano de spin são apresentados na tab. 2.

Os espectros mostrados na fig. 6.1.14 nos mostram o decaimento, em função da temperatura, da espécie A na espécie B. Na fig. 6.1.14-a temos o espectro da amostra irradiada durante 3 minutos à temperatura ambiente e medida em banda Q a $T=77^\circ\text{K}$ em 1° derivada. Na fig. 6.1.14-b temos o espectro desta amostra medido a $T=77^\circ\text{K}$ depois de um dia de permanência do cristal à temperatura ambiente. A fig. 6.1.14-c mostra o espectro obtido a $T=77^\circ\text{K}$ depois de um aquecimento da amostra à $T=100^\circ\text{C}$. Nesta temperatura a espécie A praticamente já desapareceu. Na fig. 6.1.14-d temos o espectro obtido a temperatura de nitrogênio líquido depois de um aquecimento da amostra a $T=150^\circ\text{C}$. A esta temperatura a espécie A já decaiu totalmente nas espécies B, C, F e G mostradas na fig. 6.1.8. O intervalo de campo magnético (range) da fig. 6.1.14-d é a metade do range das figs. 6.1.14-a,b,c.

Espécie	tensor g		tensor hiperfino A			
	xx	yy	zz	xx	yy	zz
$ \text{Ru(I)}(\text{CN})_5 ^{4-}$	2.0811	2.0811	1.9972	(+)6.3	(+)6.3	(-)29.1
$ \text{Ru(I)}(\text{CN})_4(\text{Cl}) ^{5-}$	2.0788	2.0788	1.9965	20.8	20.8	—
$ \text{Ru(I)}(\text{CN})_4(\text{Cl})_2 ^{5-}$	2.2756	2.2756	1.9783	—	—	—

Tab. 6.2.2: Parâmetros do hamiltoniano de spin das espécies paramagnéticas produzidas pela irradiação com elétrons do complexo $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ em rede de KCl. As unidades das constantes hiperfinas são 10^{-4} cm^{-1} . O erro experimental nos fatores g e nas constantes hiperfinas é de $\pm 5 \times 10^{-4}$ e $\pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Os sinais entre parênteses foram previstos pela teoria.

Espécie	Ligante	A _x	A _y	A _z	f _s	f _p
Ru(I) (CN) ₅ ⁴⁻	CN axial	3.3	3.3	2.7	0.006	0.01
	CN equatorial	0.1	0.1	2.1	0.002	0.04
Ru(I) (CN) ₄ Cl ⁵⁻	CN	2.9	2.9	—	—	—
	Cl ³⁵	7.2	7.2	—	—
Ru(I) (CN) ₄ Cl ₂ ⁵⁻	Cl ³⁷	5.9	5.9	—	—
	Cl	7.5	7.5	14.0	—

Tab. 6.2.3: Parâmetros superhiperfinos e densidade de spin nos ligantes. As unidades das constantes superhiperfinas são 10^{-4} cm^{-1} . O erro experimental na medida das constantes superhiperfinas é de $\pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. A correção dipolar utilizada é de $0.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

6.3 FATORES g E VARIACÃO ANGULAR

Os fatores g da espécie A variam experimentalmente com o ângulo θ que a direção do campo magnético faz com a direção (100) do KCl, conforme a fig. 1 que nos mostra as possíveis posições do complexo na rede de KCl, assumindo simetria axial, e porque os espectros paralelo e perpendicular são observados simultaneamente.

A variação angular dos fatores g é mostrada na fig. 2, sendo estas curvas dadas pela relação:

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{//}^2 \cos^2 \theta \quad (6.3.1)$$

Temos que os tensores g e hiperfino A tem os mesmos eixos principais coincidentes com os do KCl, mostrando que a ligação do metal com os ligantes está nos eixos (100), (010) e (001) do KCl, não havendo afastamentos notáveis da simetria axial.

Da eq. 6.3.1 e do gráfico da variação angular mostrado na fig. 2, temos que os valores principais do tensor g são dados por:

$$g_x = g_y = g_{\perp} = 2.0811 \pm 5 \times 10^{-4}$$

$$g_z = g_{//} = 1.9972 \pm 5 \times 10^{-4}.$$

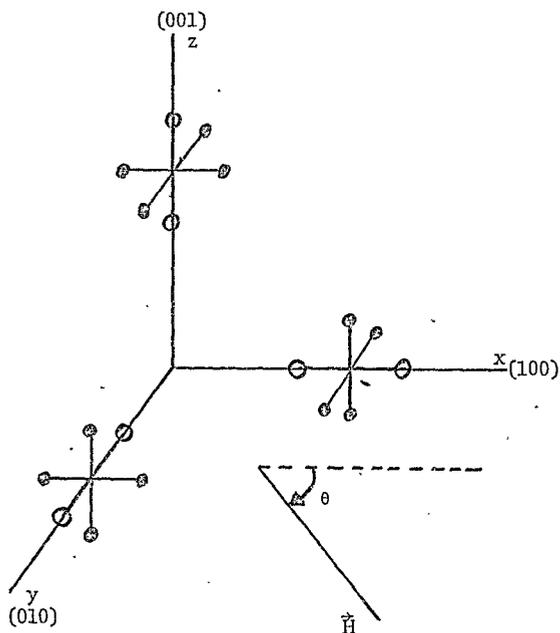


Fig. 6.3.1: Possíveis posições do complexo na rede de KCl, assumindo simetria axial, mostrando porque os espectros paralelo e perpendicular são observados simultaneamente.

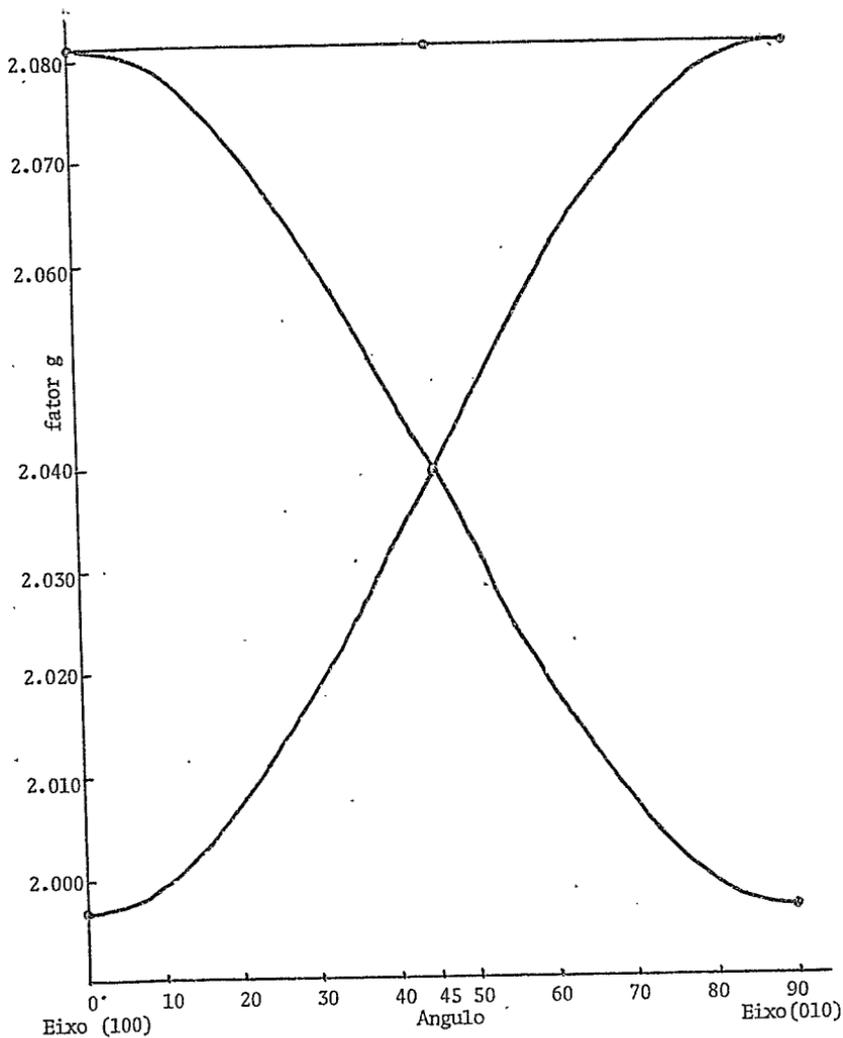


Fig. 6.3.2: Variação Angular do fator g da espécie paramagnética A. O erro experimental é de $\pm 5 \times 10^{-4}$ para os ângulos de 0° e 90° e de $\pm 1 \times 10^{-4}$ nas posições intermediárias.

VII. DISCUSSÃO

7.1 FATORES g, INTERAÇÃO HIPERFINA

O complexo $[\text{Ru(II)(CN)}_6]^{4-}$ em rede de KCl está sujeito ao campo cristalino cúbico devido ao cristal. Estudos de RPE em complexos de metais de transição em redes alcalinas (1), (24) sugerem que uma vacância criada por compensação de carga nas proximidades do complexo introduz uma distorção no campo cristalino baixando a simetria local. A irradiação pode produzir outras distorções no complexo que podem ser relativas a perda de um ligante (1), (3).

A formação da espécie paramagnética A, produzida pela irradiação, pode ser explicada por dois mecanismos:

- a) perda de um elétron
- b) captura de um elétron e perda de um grupo CN.

No primeiro caso há a formação de uma espécie paramagnética em que o Ru(II), de configuração $4d^6$, é oxidado passando a Ru(III), $4d^5$. No segundo caso, o Ru(II) é reduzido passando a Ru(I) de configuração $4d^7$. O espalhamento dos orbitais d nos casos de captura de um elétron e perda de um grupo CN devem ser muito similares (24) e portanto devem ser considerados juntos. No caso b) a perda de um CN resultaria em um complexo pentacoordenado de simetria C_{4v} .

Em um campo octaédrico regular a degenerescência dos orbitais d é removida, resultando um espalhamento em três orbitais de simetria t_{2g} e dois orbitais de simetria e_g . Para complexos de CN temos um campo cristalino forte (maior que 15000 cm^{-1}). Para o caso de uma configuração d^7 , seis

eletrons d estão nos orbitais t_{2g} e somente um elétron d está nos orbitais e_g . A degenerescência orbital associada com um campo ligante octaédrico (O_h) é removida pelo mecanismo de Jahn-Teller. O resultado é um abaixamento de simetria do campo ligante para D_{4h} para uma molécula tipo $|\text{Ru}(\text{CN})_6|^{4-}$. No caso de uma configuração d^5 todos os 5 elétrons estão nos orbitais t_{2g} e espera-se que a distorção de Jahn-Teller seja pequena. Assim, considerando que as distorções na molécula devidas à irradiação e à vacância sejam no sentido de alongar ou comprimir o octaedro segundo um eixo principal de simetria, seis casos de formação da espécie paramagnética devem ser analisados (24):

- 1) d^7 , pequena alongação tetragonal (D_{4h}) e perda de um CN (C_{4v})
- 2) d^7 , forte alongação tetragonal (D_{4h}) e perda de um CN (C_{4v})
- 3) d^7 , pequena compressão tetragonal (D_{4h})
- 4) d^7 , forte compressão tetragonal (D_{4h})
- 5) d^5 , pequena alongação tetragonal (D_{4h})
- 6) d^5 , pequena compressão tetragonal (D_{4h}).

O ordenamento dos níveis de energia para cada caso é mostrado na fig. 1 e os valores principais do tensor g, com simetria axial, para os seis casos são apresentados na tab. 1 (24).

Na tab. 1 temos que ξ é a constante de acoplamento spin-órbita, Δ e Δ' são as diferenças de energia entre as primeiras configurações que se misturam via interação spin-órbita. Para o Ru(I) temos $\xi = 887 \text{ cm}^{-1}$ (8) e Δ da ordem de 20000 cm^{-1} , resultando a razão ξ/Δ da ordem de 4×10^{-2} .

Comparando os fatores g dos seis casos da tab. 1 com os fatores g experimentais da espécie A criada por irradiação do complexo $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ dados na tab. 6.2.2 vê-se que:

os casos 2) e 5) são eliminados por possuírem g_{\parallel} muito pequeno,

o caso 3) é eliminado por possuir $g_{//} > g_{\perp} > g_0$,

os casos 4) e 6) são eliminados por possuírem uma anisotropia muito grande nos fatores g ,

o caso 1) é o que concorda com os valores experimentais, pois o valor de $g_{//}$ situa-se muito próximo ao g do elétron livre ($g_0 = 2.0023$) e g_{\perp} situa-se, aproximadamente dentro do intervalo de 2.1 a 2.3 usualmente encontrados para este caso (3), (4), (24).

Concluimos então que houve uma captura eletrônica e que o elétron não emparelhado encontra-se num orbital d_{z^2} .

Podemos agora utilizar as fórmulas apresentadas no capítulo IV para relacionar os dados experimentais para os tensores g e A com os parâmetros da teoria de campo ligante.

Considerando que a contribuição dos orbitais $\Psi_{Lig}((1))$ dos ligantes no orbital excitado $\Psi_M((1))$ seja pequena, ou seja, $\beta' \ll \beta$, o valor de k' será aproximadamente igual a 1. Assim variando-se k' e β de 1.0 até 0.8 pode-se resolver o sistema de eqs. 4.2.15. Para este cálculo utilizamos um programa de computador cuja listagem é dada na referência (25). Utilizando o valor de $\langle r^{-3} \rangle = 5.03$ a.u. (26) calculamos os valores do fator de redução orbital k' , de $|\alpha|^2$ e da constante de contato de Fermi K :

$$k' = 0.36 \pm 0.01$$

$$|\alpha|^2 = 0.77 \pm 0.03$$

$$K = -0.28 \pm 0.02$$

A dispersão em torno dos resultados obtidos é dada para k' e β entre 0.8 e 1.0. A combinação de sinais escolhida para as constantes hiperfinas foi $A_{//} < 0$ e $A > 0$ devido ao fato desta combinação resultar em valores mais razoáveis para $|\alpha|^2$.

Caso	Configuração	eletron no orbital	$g_{//}$	g_{\perp}
1	d^7 , pequena alongação	d_{z^2}	2	$2(1 + (3\varepsilon/\Delta))$
2	d^7 , forte alongação	d_{xy}	$2(1 - (4\varepsilon/\Delta'))$	$2(1 + (\varepsilon/\Delta))$
3	d^7 , pequena compressão	$d_{x^2 - y^2}$	$2(1 + (4\varepsilon/\Delta))$	$2(1 - (\varepsilon/\Delta'))$
4	d^7 , forte compressão	d_{xz}, d_{yz}	Anisotropia em g muito grande	
5	d^5 , pequena alongação	d_{xy}	$2(1 - (4\varepsilon/\Delta))$	$2(1 + (\varepsilon/\Delta'))$
6	d^5 , pequena compressão	d_{xz}, d_{yz}	Anisotropia em g muito grande	

Tab. 7.1.1: Fatores g calculados teoricamente para as possíveis espécies paramagnéticas de configurações d^5 e d^7 com simetria D_{4h} e C_{4v} .

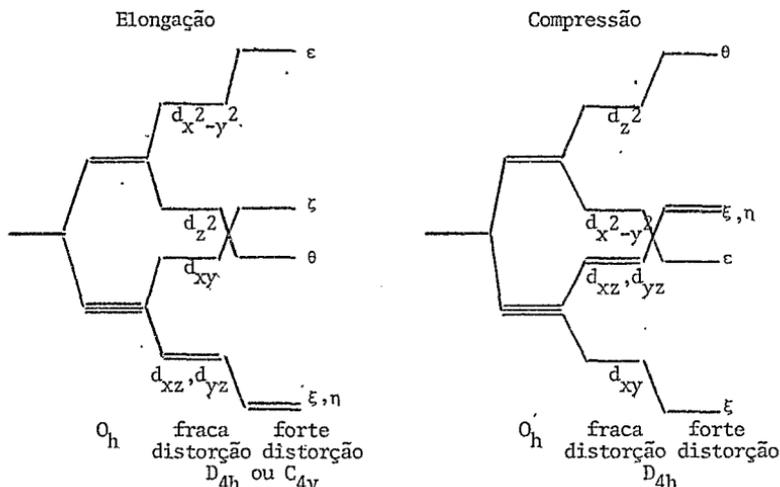


Fig. 7.1.1: Ordenamento dos níveis de energia para cada caso possível de formação de espécie paramagnética através da irradiação do $K_4Ru(CN)_6$.

O valor de $|\alpha|^2$ igual a 0.77 indica que a densidade de spin não emparelhado é grande sobre o metal e que a ligação metal-ligantes deve ser pouco covalente.

7.2 INTERAÇÃO HIPERFINA COM OS LIGANTES E NATUREZA

DA ESPÉCIE PARAMAGNÉTICA

Calcula-se a densidade de spin nos nitrogênios, a partir dos dados experimentais das interações superhiperfinas corrigidas em relação às interações dipolares com o metal central, supondo que a função de onda do elétron não emparelhado nos nitrogênios seja formada por orbitais 2s e 2p. A densidade de elétrons s e p nos ligantes foi calculada usando as seqs. 3.4.4 e 3.4.6, e os valores encontrados são apresentados na tab. 6.2.3. Escolheu-se a combinação $A_{//} > 0$ e $A_{\perp} > 0$ devido ao fato que para esta combinação obtém-se valores de f_s e f_p próximos aos usualmente encontrados, enquanto que para as combinações $A_{//} > 0$, $A_{\perp} < 0$ e $A_{//} < 0$, $A_{\perp} > 0$ encontram-se valores muito elevados, $f_p = 16\%$, aos valores usualmente encontrados em complexos de cianetos de metais de transição (15).

A contribuição dipolar para a interação superhiperfina, em um modelo de dipolos puntiformes, é dada por:

$$A_D = g_e \beta_e g_N \beta_N \langle R^{-3} \rangle (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (7.2.1)$$

onde R é a distância metal-ligante e θ é o ângulo entre a direção do campo magnético e a direção da ligação metal-ligante. Considerando que a distância R entre o metal e o ligante seja igual a 3Å temos uma contribuição dipolar $A_D \approx 0.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

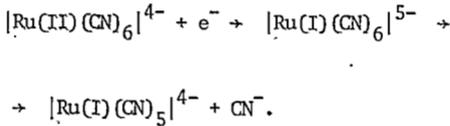
Vimos na seção 5.2 que a análise dos espectros superhiperfinos, interpretados como resultado da interação entre o elétron não emparelhado com quatro nitrogênios equivalentes equatoriais e um nitrogênio não equivalente axial, sugerem a formação de uma espécie paramagnética pentacoordenada.

A contribuição para o valor de f_p do cianeto axial é feita através da ligação σ que o orbital d_{z^2} do metal estabelece com os orbitais p_z do cianeto axial. Os valores de f_p para os cianetos equatoriais são muito próximos aos valores obtidos por Hayes (15) para o complexo $[\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}]^{3-}$ onde a ligação com os cianetos equatoriais é de caráter π . Um elétron não emparelhado ocupando um orbital d_{z^2} só pode constituir ligações π com os cianetos equatoriais se o átomo metálico central estiver fora do plano equatorial, havendo então uma superposição não nula entre o orbital d_{z^2} do metal e os orbitais π dos ligantes equatoriais. Este deslocamento do metal seria causado provavelmente pela perda de um cianeto axial. Resultados análogos foram encontrados por K. N. Raymond, P. W. R. Corfield e J. A. Ibers (27) no estudo por difração de raios-x do complexo $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ onde concluíram que o metal Ni está situado fora do plano equatorial formando um ângulo de aproximadamente 10° com este. Outros resultados análogos foram encontrados por N. V. Vugman, R. P. A. Muniz e J. Danon (3) no complexo $\text{Ir}(\text{II})(\text{CN})_5$ e por A. M. Rossi (4) no complexo $\text{Os}(\text{I})(\text{CN})_5$.

Estes resultados fortalecem a hipótese que a espécie paramagnética A em estudo é o complexo pentacoordenado $[\text{Ru}(\text{I})(\text{CN})_5]^{4-}$.

Da análise dos fatores g e da interação hiperfina com os ligantes pode-se concluir que o complexo $[\text{Ru}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$, devido à irradiação, captura um elétron em um orbital d_{z^2} e perde um cianeto axial formando a espécie paramagnética $[\text{Ru}(\text{I})(\text{CN})_5]^{4-}$.

Este processo de formação da espécie paramagnética A pode ser descrito pela seguinte reação:



7.3 INTERAÇÃO HIPERFINA ISOTRÓPICA COM O RUTÊNIO.

POLARIZAÇÃO DAS CAMADAS INTERNAS

Vimos na seção 3.2 que a existência de uma interação hiperfina isotrópica, típica de elétrons s, pode surgir de uma contribuição de polarização das camadas ns^2 internas do metal e, caso a simetria permita, de uma contribuição relativa a uma configuração excitada criada pela promoção de um elétron 4d para um nível 5s.

O campo de polarização das camadas ns^2 internas, por unidade de spin, χ , é dado pela eq. 3.2.4.

Calculos realizados por A. J. Freeman e R. E. Watson (10) mostram que a contribuição para χ devida a polarização das camadas internas mantém-se praticamente constante dentro de uma série de metais de transição. Para um metal de transição 4d o valor calculado de χ vale aproximadamente -8.6×10^{-27} a. u..

A partir dos dados experimentais pode-se calcular χ pela relação:

$$\chi = -3/2 K \langle r^{-3} \rangle \quad (7.3.1)$$

onde K é a constante de contato de Fermi que foi calculada na seção 7.1 e

vale -0.28 . Com este valor de K temos: $\chi = + 2.1$ a.u..

Este valor positivo de χ é explicado pela mistura das camadas ns abertas com o estado fundamental quando estas se transformam segundo a mesma representação irredutível do grupo de simetria do complexo. A mistura dos orbitais d_{z^2} e $5s$ do Ru é permitida por simetria, pois estes orbitais se transformam segundo a representação A_1 do grupo C_{4v} .

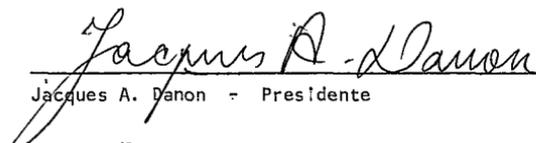
REFERÊNCIAS

- 1 - J. Danon, R. P. A. Muniz, A. O. Caride e J. Wolfson, Cyanide Linkage Isomers in the ESR Spectrum of Electron-Irradiated $K_3Co(CN)_6$, *J. Mol. Struct.*, 1, (1968), 127.
- 2 - R. P. A. Muniz, N. V. Vugman e J. Danon, Electron Paramagnetic Resonance of Electron Irradiated $K_3Rh(CN)_6$ in a KCl Lattice, *J. Chem. Phys.*, 54, (1971), 1284.
- 3 - N. V. Vugman, R. P. A. Muniz e J. Danon, ESR Studies of Electron Irradiated $K_3Ir^{III}(CN)_6$ in KCl Single Crystals. I. Ligand Hyperfine Structure in $Ir^{II}(CN)_5$ Species, *J. Chem Phys.*, 57, (1972), 1297.
- 4 - A. M. Rossi, Ressonância Paramagnética Eletrônica do $K_4Os(CN)_6$ em KCl Irrradiado com Elétrons, Tese de Mestrado, CBPF, (1975).
- 5 - G. E. Pake e T. L. Estle, *The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance*, 2ª edição, W. A. Benjamin, Inc., (1973), cap. 1.
- 6 - C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 1ª edição, Harper and Row, (1963), cap. 1.
- 7 - H. M. Assenheim, *Introduction to Electron Spin Resonance*, 1ª edição, Plenum Press, (1966), cap. 5, 6.
- 8 - J. S. Griffith, *The theory of Transition-Metal Ions*, 1ª edição, Cambridge University Press, (1961), cap. 5, 12.
- 9 - A. Abragam, M. H. L. Pryce, Theory of the Nuclear Hyperfine Structure of Paramagnetic Resonance Spectra in Crystals, *Proc. Roy. Soc.*, A205, (1951) 135.
- 10 - R. E. Watson e A. J. Freeman, *Hyperfine Interactions* edited by A. J. Freeman and R. B. Frankel, 1ª edição, Academic Press, (1967), cap. 2.
- 11 - B. Bleaney, *Hyperfine Structure in Paramagnetic Salts and Nuclear*

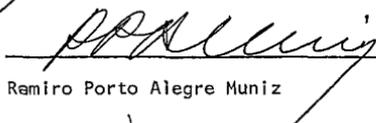
- Alignment, *Phil. Mag.*, 42, (1951), 441.
- 12 - M. H. L. Pryce, A Modified Perturbation Procedure for a Problem in Paramagnetism, *Proc. Phys. Soc.*, A63, (1950), 25.
- 13 - S. Sugaño, Y. TanaBe e H. Kamimura, Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, 1ª edição, Academic Press, (1970), cap. 7, 8.
- 14 - R. M. Golding, *Applied Wave Mechanics*, 1ª edição, D. Van Nostrand Company, Ltd, (1969), cap. 7, apêndice 6.
- 15 - R. G. Hayes, *Electron Spin Resonance of Metal Complexes* edited by Teh Fu Yen, 1ª edição, Adam Hilger Ltd., (1969), pág. 23.
- 16 - B. A. Goodman e J. B. Raynor, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, vol. 13, 1ª edição, Academic Press, (1970), pág. 135.
- 17 - C. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, 1ª edição, McGraw-Hill Book Company, (1962), cap. 4, 5, 6, 7.
- 18 - B. N. Figgis, *Introduction to Ligands Fields*, 1ª edição, Interscience Publishers, (1967), cap. 1, 2, 6.
- 19 - M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics*, 1ª edição, McGraw - Hill Book Company, (1964), cap. 3, 5, 6.
- 20 - H. Watanabe, *Operator Methods in Ligand Field Theory*, 1ª edição, Prentice-Hall Inc., (1966), apêndice 4.2.
- 21 - J. Otsuka, Electrostatic Interaction of d^n systems in Tetragonal Field *J. Phys. Soc. Japan*, 21, (1966), 596.
- 22 - J. Owen e K. W. H. Stevens, Paramagnetic Resonance and Covalent Bonding, *Nature*, 171, (1953), 836.
- 23 - N. V. Vugman, A. O. Caride e J. Danon, ESR Studies of Electron Irradiated $K_3Ir^{III}(CN)_6$ in KCl Single Crystals. II. Strong Quadrupolar Effects on the Hyperfine Structure in the $Ir^{II}(CN)_5$ Species, *J. Chem. Phys.*, 59, (1973), 4418.

- 24 - W. C. Lin, C. A. McDowell e D. J. Ward, Electron Paramagnetic Resonance of x-Ray-Irradiated Single Crystals of Potassium Cobalticyanide, $K_3Co(CN)_6$. J. Chem Phys., 49, (1968), 2885.
- 25 - N. V. Vugman, Interação Quadrupolar Forte em Ressonância Paramagnética Eletrônica. Estudo do Hexacianeto de Irídio(III) em KCl Irradiado com Elétons, Tese de Doutorado, CBPF, (1973).
- 26 - R. S. Eachus e F. G. Herring, An Electron Spin Resonance Study of High Energy Radiation Damage in Tetrapotassium Hexacyanoruthenate Trihydrate, $K_4Ru(II)(CN)_6 \cdot 3H_2O$, Canadian Journal of Chemistry, 50, (1972), 162.
- 27 - K. N. Raymond, P. W. R. Corfield e J. A. Ibers, The Structure of Tris(ethylenediamine)chromium(III)Pentacyanonickelate(II) Sesquihydrate, $[Cr(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1.5H_2O$, Inorg. Chem.; 7, (1968), 1362.

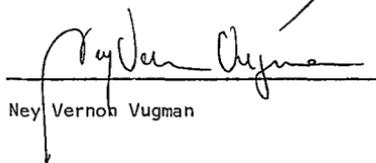
Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tec-
nológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes
professores:



Jacques A. Danon - Presidente



Remiro Porto Alegre Muniz



Ney Vernon Vugman

• Rio de Janeiro, 18 de Julho de 1977