

ESPECTROS DE R.P.E. DE ÍONS COMPLEXOS
PARAMAGNÉTICOS EM RÊDES CÚBICAS
 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{1-}$ E $\text{Ni}(\text{CN})_4^{3-}$ EM KCl E NaCl.

TESE DE MESTRADO
Emilio Zuleta Bilbao

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

-1976-

A mí madre

Julita Bilbao de Zuleta

RESUMO

O trabalho consistiu no estudo dos espectros de $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$, inserido em redes cúbicas hospedeiras de NaCl e KCl e posteriormente irradiado com elétrons de 2 MeV. As observações foram feitas à temperatura de Nitrogênio líquido e obtiveram-se espectros de linhas correspondentes a quatro espécies, chamadas A, B, C e D e cujos parâmetros foram obtidos realizando variações angulares.

Para o caso da rede de cloreto de sódio os fatores g resultantes são típicos de:

- i) O íon $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2$ (trans) no estado de carga 3- com um elétron não emparelhado num orbital d_{z^2} (espécie A).
- ii) O mesmo íon no estado de carga 5- com um elétron não emparelhado num orbital $d_{x^2-y^2}$ (espécie B).

Para o caso da rede de cloreto de potássio os espectros apresentaram-se muito mais complicados pelo enorme número de linhas presentes. Mesmo assim, foi possível obter a correspondente à espécie A que, como possui interação com dois cloros axiais, é fácil de identificar.

As outras espécies apresentaram uma variação

angular que dava lugar a uma enorme quantidade de identificações. Para conseguir as identificações com menor erro quadrático médio nos valores de g , as variações angulares processaram-se através de um programa de computador. Isto permitiu identificar as seguintes espécies no KCl:

- i) O íon $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2$ (trans) no estado de carga 5- (similar à espécie A do NaCl).
- ii) O mesmo íon no estado de carga 3- (similar à espécie B do NaCl).
- iii) O íon $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2$ (cis) no estado de carga 3-.
- iv) O íon anterior no estado de carga 5-

INDICE

Agradecimentos.....	i
Resumo	ii
I.- Espectroscopia de R.P.E.	
- Átomos em campos magnéticos externos	1
- Grupos pontuais e Hamiltoniano de spin	8
II.- Preparação das amostras	
- Preparação do tetracianoniquelato de potássio	17
- Dopagem e cristalização em rede cúbica	18
- Irradiação	19
III.- Variação angular do fator g de íons paramagnéticos em redes cúbicas.	
- Variação angular de uma posição não equivalente...	21
- Posições não equivalentes numa rede cúbica.....	25
- Variação angular no plano (001)	26
IV.- Dados experimentais e interpretação.	
- O espectro R.P.E. do $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ 2 % molar em rede NaCl.....	32
- A estrutura hiperfina com os ligantes	35
- O caso mais complexo do KCl.....	42
- Análise da variação angular pelo computador.....	45
- Variação angular com altas modulações	51
- Variação angular com baixas modulações	60

- Interpretações	62
- Conclusões	67
- Apêndice I	69
- Apêndice II	74
- Apêndice III	82
- Apêndice IV	83
- Apêndice V	84
Referências	89

A G R A D E C I M E N T O S

Ao professor Jacques Danon, pela orientação e incentivo.

Ao professor Anibal O. Caride e à professora Susana I. Zanette, pela substancial e decisiva ajuda.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro e instrumental.

À minha Mãe, aos meus irmãos e aos amigos, pelo estímulo.

Ao Péricles, pelos desenhos.

I.- ESPECTROSCOPIA DE R.P.E.

" ÁTOMOS EM CAMPOS MAGNÉTICOS EXTERNOS"

A R.P.E. estuda a absorção e, às vezes, a emissão de radiação que acompanha as transições entre os estados de um íon produzidas por interação entre o spin e um campo magnético externo.

Este tipo de espectroscopia vem sendo usada desde 1945, mas o estudo de íons complexos paramagnéticos produzidos por irradiação, inseridos em redes hospedeiras, só começou a ser desenvolvido a partir da década de 60 pelo grupo do Professor J.Danon^(1,2,3,4,5,6) com trabalhos sobre compostos de Fe e Co em redes cúbicas de KCl.

Começamos, então, por uma breve descrição do efeito de um campo magnético externo sobre um átomo.

Um átomo é constituído por um conjunto de partículas agrupadas num núcleo de cargas positivas, e um certo número de elétrons. Devido ao fato da massa do núcleo ser muito maior que a massa dos elétrons, vamos considerar, para todos os efeitos, o núcleo em repouso.

Como estamos interessados em átomos ou íons na presença de um campo magnético externo \vec{H} , o Hamiltoniano mais geral possível correspondente é dado por:

$$H = H_e + H_{cc} + H_{so} + H_{SS} + H_{Ze} + H_H + H_{ZN} + H_{SSN} + H_Q$$

Vejamos cada um destes termos. Os três primeiros constituem o que se chama de Hamiltoniano atômico e os últimos seis constituem a parte referente ao Hamiltoniano de spin.

O Hamiltoniano eletrônico é dado por:

$$H_e = \sum_i^n \left\{ \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right\} + \sum_{i<j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

onde \vec{p}_i é o momento linear do elétron i , m é a massa do elétron, e a sua carga, Z o número atômico, r_i a distância do elétron i até o seu núcleo correspondente e r_{ij} a distância entre o elétron i e o elétron j . A soma é sobre os n elétrons do átomo.

Temos então no Hamiltoniano eletrônico três termos: a energia cinética dos elétrons, a energia potencial eletrostática elétron-núcleo e a energia de repulsão eletrostática entre pares de elétrons.

Esta energia eletrônica é da ordem de 10^4 até $10^5 \text{ cm}^{-1}e$, portanto, está na região ótica do espectro⁽⁷⁾.

O termo H_{cc} , que é chamado de campo cristalino, desloca e desdobra a energia eletrônica e provém das cargas eletrostáticas dos íons nos compostos iônicos e das

A interação spin-spin é da forma

$$H_{SS} = D\{S_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)\} + E(S_X^2 - S_Y^2)$$

onde D e E chamam-se constantes de estrutura fina^(*). Esta energia varia entre 0 e 10 cm^{-1} e é, as vezes, da ordem da energia Zeeman eletrônica.

O termo Zeeman eletrônico, é dado por

$$H_{Ze} = \beta \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S})$$

onde $\beta = \frac{eh}{2mc}$ é o magneton de Bohr. A ordem de grandeza desta energia é de $0,3 \text{ cm}^{-1}$ para a banda X (10^{10} Hz). O termo Zeeman é chamado de parte paramagnética do Hamiltoniano. No caso de átomos ou íons num estado S, este termo é nulo.

A parte Zeeman nuclear, é dada por

$$H_{ZN} = - \sum_i g_N \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I}_i$$

onde β_N é o magneton nuclear, g_N o fator-g nuclear e I o momento angular de spin do núcleo.

As energias provenientes desta interação são geralmente de três ordens de grandeza menores do que as energias Zeeman eletrônicas.

As interações Zeeman eletrônica e nuclear são

(*) No caso da simetria ser axial, $E = 0$ o que facilita bastante os cálculos.

as principais interações que aparecem na Ressonância Paramagnética Eletrônica e na Ressonância Magnética Nuclear, respectivamente.

A interação hiperfina é dada pelo Hamiltoniano

$$H_H = \vec{S} \cdot \sum_i \vec{A}_i \cdot \vec{I}_i$$

onde os \vec{A}_i são os tensores de acoplamento hiperfino frequentemente não diagonais. A ordem da energia varia entre 0 a 10^{-2} cm^{-1} .

A interação nuclear spin-spin, é dada por

$$H_{SSN} = \sum_{i < j} \vec{I}_i \cdot \vec{J}_{ij} \cdot \vec{I}_j$$

onde os \vec{J}_{ij} são os tensores de acoplamento spin-spin, geralmente não diagonais. H_H e H_{SSN} são os termos responsáveis pela estrutura observada nos espectros de Ressonância Magnética. Esta energia varia entre 0 a 10^{-3} cm^{-1} (7).

Finalmente, o termo principal da interação quadrupolar é (8).

$$H_Q = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \{ 3I_z^2 - I(I+1) + \eta (I_x^2 - I_y^2) \}$$

onde Q é o momento quadrupolar, $\partial^2 V / \partial z^2$ é o gradiente de campo e η é o parâmetro de assimetria dado por

$$\eta = \frac{\partial^2 V / \partial x^2 - \partial^2 V / \partial y^2}{\partial^2 V / \partial z^2},$$

com $\eta = 0$ quando a simetria é axial. A energia quadrupolar é da ordem de 0 a 10^{-2} cm^{-1} (7)

Os termos de maior energia H_e, H_{cc} e H_{so} são muito maiores que o termo Zeeman e, portanto, normalmente são tratados separadamente. Primeiro resolvem-se as equações de autovalores para cada uma dessas três interações. Depois calcula-se a influência dos outros termos sobre os resultados prévios.

Na realidade o problema é bem mais complexo do que parece, pois o Hamiltoniano contém dois somatórios: um sobre todos os elétrons do sistema e outro sobre os $n(n-1)/2$ termos. Impõem-se então simplificações, que são feitas partindo da suposição de que os elétrons fora das camadas completas estão submetidos à ação de um potencial esférico proveniente das camadas fechadas. Trabalhando em elementos de transição do grupo de Fe, a camada completa é a do Argônio

$$|A| = | (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 |$$

e os elétrons de fora são os $3d^n$.

Para o Ni^{2+} , temos a configuração $|A| + 3d^8$ (9). Assim

a soma no Hamiltoniano reduz-se a 8 termos.

Ainda no nosso caso específico do Niquel, devemos salientar que no Hamiltoniano total não entrarão termos de interação provenientes de H_{SS} , H_H , H_{ZN} , H_{SSN} , e H_Q já que o spin nuclear do Niquel é nulo. Entretanto, teremos de considerar mais um termo do tipo H_H , e que chamamos de estrutura hiperfina com os ligantes, proveniente da interação dos elétrons do metal com os núcleos dos ligantes.

Este termo é escrito como

$$H_{SH} = \gamma \beta_N \vec{B} \cdot \vec{I}$$

onde \vec{B} é o campo magnético produzido pela distribuição eletrônica para o qual contribuem os elétrons do metal assim como os elétrons dos ligantes, e I é o momento angular do núcleo.

Vemos assim que o nosso Hamiltoniano a ser resolvido, embora já simplificado, ainda continua bastante complexo. Dessa forma devemos usar outros recursos que tornem mais simples os nossos cálculos.

"GRUPOS PONTUAIS E HAMILTONIANO DE SPIN"

A suposição já mencionada, de que o íon central interage apenas com os vizinhos mais próximos, nos leva diretamente à idéia dos grupos pontuais, que em sua forma mais simples, pode ser expressa da seguinte maneira:

Sob a hipótese de interação apenas com os primeiros vizinhos, o sistema pode ser representado por um Hamiltoniano de íon livre;

$$H_o = H_e + H_{so} ,$$

mais um termo, que deve ser tal que permaneça invariante sob rotações R_n com origem no íon livre e tais que não modifiquem a posição da figura formada pelos ligantes em relação a um sistema de eixos coordenados fixos no espaço.

Teremos então um Hamiltoniano total dado por:

$$H_T = H_o + \sum_i V(\vec{r}_i)$$

onde $V(\vec{r}_i)$ é o potencial que leva em conta a interação entre os ligantes e os elétrons do metal.

Pode-se mostrar⁽¹⁰⁾ que o conjunto de rotações R_n forma um grupo. Obtemos então diferentes representações

irredutíveis, cada uma, em princípio, correspondente a uma energia diferente e, conseqüentemente, uma expressão teórica para os níveis de energia do sistema considerado.

A validade deste método é justificada pelo fato de que os elementos de matriz de H_T são nulos quando os calculamos entre diferentes representações irredutíveis e são iguais entre si para todas as funções base da mesma representação irredutível. Isto é, o Hamiltoniano total é diagonal na base das representações irredutíveis.

A demonstração disto é feita muito claramente no já mencionado livro de J.S.Griffith, mas como exemplo simples, mostraremos o caso de uma configuração $3d^1$ para o grupo O , que corresponde ao conjunto de rotações que mantém invariante um octaedro.

Tomemos para isso $H_T = H + V(r_i)$, onde desprezamos o termo de interação spin-órbita que, no caso, é muito pequeno em relação aos outros.

As soluções do problema serão as funções $R(r)Y_2^m$, com as funções radiais $R(r)$ comuns a todos os Y_2^m . Aplicando as rotações R_n ao conjunto $Y_2^m(\theta, \phi)$, tentaremos levar as matrizes correspondentes à forma de matrizes irredutíveis, em blocos, todas simultaneamente.

É claro que não é necessário realizar esta operação para todas elas. Sabendo que os geradores de um grupo são um conjunto de elementos do grupo tais que quaisquer

outros elementos do grupo podem ser expressos como produto de geradores elevados a alguma potência inteira positiva, precisamos apenas pôr os geradores em forma irredutível. Com isto, está garantida a forma irredutível de todos os outros elementos do grupo.

Os geradores do grupo 0 são C_4^X e C_4^Z , sendo que $(C_4^X)^4 = (C_4^Z)^4 = I$. Mas C_4^Z já é dado em forma irredutível, pois

$$C_4^Z \begin{pmatrix} Y_2^2 \\ Y_2^1 \\ Y_2^0 \\ Y_2^{-1} \\ Y_2^{-2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_2^2 \\ Y_2^1 \\ Y_2^0 \\ Y_2^{-1} \\ Y_2^{-2} \end{pmatrix} .$$

Para C_4^X temos

$$C_4^X \begin{pmatrix} Y_2^2 \\ Y_2^1 \\ Y_2^0 \\ Y_2^{-1} \\ Y_2^{-2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/4 & -i/2 & -\sqrt{3}/8 & i/2 & 1/4 \\ -i/2 & -1/2 & 0 & -1/2 & i/2 \\ -\sqrt{3}/8 & 0 & -1/2 & 0 & -\sqrt{3}/8 \\ i/2 & -1/2 & 0 & -1/2 & -i/2 \\ 1/4 & i/2 & -\sqrt{3}/8 & -i/2 & 1/4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_2^2 \\ Y_2^1 \\ Y_2^0 \\ Y_2^{-1} \\ Y_2^{-2} \end{pmatrix} .$$

Uma das transformações que leva C_4^X à forma desejea

da de blocos e que por sua vez mantém C_4^Z diagonal é

$$T = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \cdot$$

Finalmente, obtemos então:

$$C_4^x \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2}(Y_2^2 + Y_2^{-2}) \\ Y_2^0 \\ Y_2^1 \\ Y_2^{-1} \\ 1/\sqrt{2}(Y_2^2 - Y_2^{-2}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/2 & -\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 - 1/2 - i/\sqrt{2} & & \\ 0 & 0 & -1/2 - 1/2 & i/\sqrt{2} & \\ 0 & 0 & -i/\sqrt{2} & i/\sqrt{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (Y_2^2 + Y_2^{-2})1/\sqrt{2} \\ Y_2^0 \\ Y_2^1 \\ Y_2^{-1} \\ (Y_2^2 - Y_2^{-2})1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

Das tabelas de traços das representações irreduzíveis do grupo octaédrico (Griffith, Apêndice⁽¹⁰⁾) vemos que as duas primeiras funções correspondem a um estado e_g e as três últimas ao estado t_{2g} .

Temos, então, duas representações irreduzíveis para funções 3d num campo de simetria octaédrica. Este caso nos daria um esquema de níveis representado na seguinte figura:

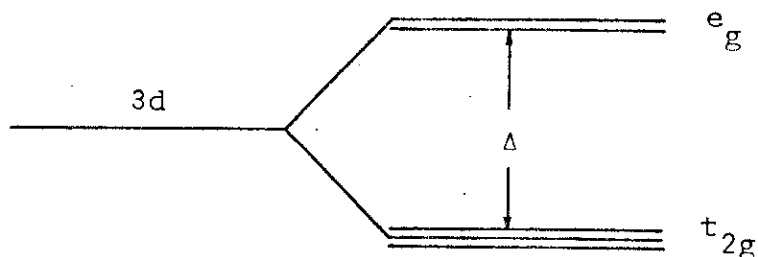


Fig.1.- Desdobramento de orbitais 3d num campo octaédrico.

com densidades eletrônicas

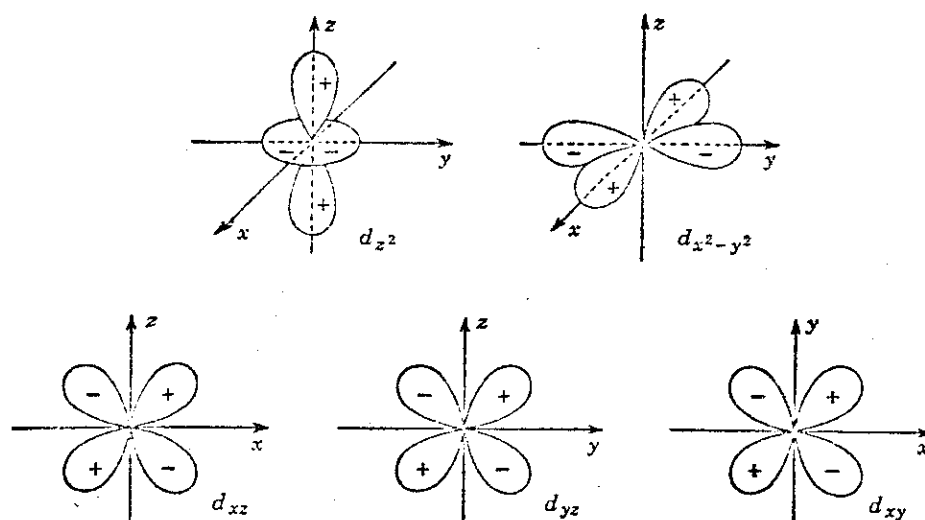


Fig.2.- Densidades eletrônicas e_g e t_{2g} .

No caso do Ni, que é $3d^8$, temos 8 elétrons a ocuparem os níveis anteriores. Em princípio, é possível calcular as energias de repulsão Coulombiana de qualquer sistema de N elétrons, usando como autofunção combinações

lineares de produtos de funções a um elétron e antissimetrizando depois, ou ainda, partindo dos determinantes de Slater, já antissimetrizados. Quando o número N de elétrons é maior que quatro, estes métodos ficam tão complicados e trabalhosos, que são quase impossíveis de se usar. Usa-se, então, o estado complementar. Demonstra-se ⁽¹¹⁾ que N elétrons da camada $3d$ podem ser tratados, com certas restrições, como um sistema de $10-N$ elétrons, onde os níveis de energia devem ser invertidos na sua ordem. Quer dizer, que para oito elétrons num campo octaédrico, teríamos dois elétrons a ocuparem os níveis

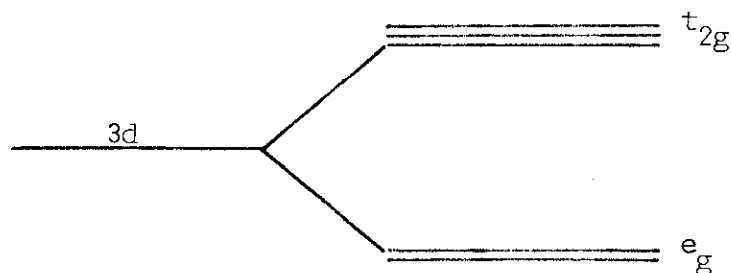


Fig.3.- Inversão do desdobramento de orbitais $3d$ num campo octaédrico.

Por raios X sabemos que a estrutura do $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ é planar quadrada, isto é, o íon de Ni^{2+} tem ao seu redor quatro cianetos formando um quadrado. O desdobramento dos níveis de energia, devido à influência dos cianetos, pode ser simplesmente deduzido observando-se que o grupo D_4 é um subgrupo próprio de O e então, da tabela A 17 do Apêndice de

Griffith⁽⁶⁾, os níveis de energia resultam

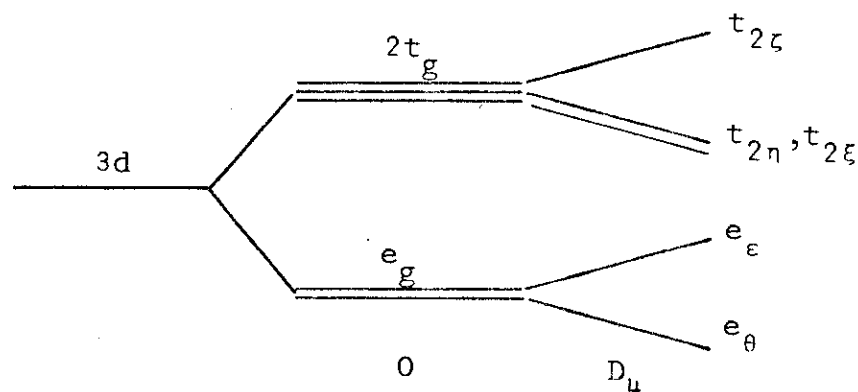


Fig.4.- Diagrama de níveis de energia para um complexo metálico com simetria tetragonal.

Conseqüentemente, o diamagnetismo observado originalmente é resultante do fato dos dois elétrons encontrarem-se emparelhados no nível dado por e_o .

Depois da irradiação, que produz uma perda ou um acréscimo de um elétron, teremos: um elétron em e_o , ou três elétrons (dois em e_o e um em e_e), sendo que em ambos casos teremos um elétron não emparelhado, isto é $S=1/2$, resultando um composto paramagnético.

A esta altura é útil introduzir o Hamiltoniano de Spin a fim de explicar os desdobramentos Zeeman dependentes da direção do campo magnético em função dos eixos cristálinos.

A idéia consiste em escrever as interações com

o campo magnético no nível fundamental numa forma geral, de maneira tal que, se o estado fundamental tem uma degenerescência m , o Hamiltoniano é dado por:

$$H_{ef} = \beta \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{H} \quad \text{com } m=2S+1$$

onde g é um tensor simétrico chamado fator- g eletrônico, em geral anisotrópico.

Pode-se mostrar que para um estado duplamente degenerado o H_{ef} anterior, e que é apenas parte do efeito Zeeman, é o único termo necessário para descrever as interações, sempre que não haja spin nuclear.

Consideremos agora então um íon num estado fundamental que é orbitalmente não degenerado. Seja S o spin dele; supondo que existe apenas interação entre o spin e o campo magnético externo $\vec{H} = H_0 \hat{k}$, o estado desdobra-se em $2S+1$ estados que, originalmente eram degenerados com energias $g\beta H_0 m_s$ e separação $g\beta H_0$ entre eles. Por E.P.R. estudamos a absorção de radiação que acompanha as transições entre estes estados.

Estas transições são dipolares magnéticas e têm intensidades proporcionais a

$$P_\epsilon = |\langle \phi | (L_\epsilon + g_0 S_\epsilon) | \psi \rangle|^2$$

para transições entre os estados ϕ e ψ , sendo que ϵ dá a compo

nente na direção do campo magnético da radiação incidente e $g_0 = 2.0023$ é o fator g para o elétron livre.

Tendo escolhido \vec{H} na direção do eixo z , temos:

$p_x = p_y = S(S+1) - m_s(m_s+1)$ para transições entre os estados $|S, m_s\rangle$ e $|S, m_s+1\rangle$.

Colocamos a amostra do composto a ser analisado, com elétrons não emparelhados, ⁽¹²⁾ num campo magnético externo, sobre o qual fizemos incidir um trem de ondas de radiofrequência, cuja direção de propagação é perpendicular ao campo estático.

Medimos então a absorção de radiação pela amostra variando o campo magnético estático, até obtermos uma ressonância ou máximo de absorção.

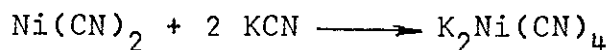
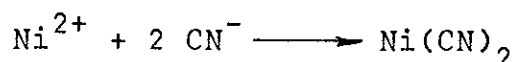
II.-PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.

Para uma medida por R.P.E. as amostras podem apresentar-se em forma líquida, gasosa, ou sólida, dependendo o seu estudo apenas das condições de pureza do complexo a ser analisado e do equipamento a ser utilizado. O complexo usado apresenta-se em forma de monocristais, permitindo uma fácil orientação dele em relação ao campo magnético.

A preparação dos monocristais é atingida em duas etapas:

1a.- Preparação do tetracianoniquelato de potássio^(13,14)

Foi feita através das seguintes reações químicas



O procedimento experimental foi o seguinte: dissolveram-se inicialmente 8 g de sulfato de níquel hexa hidratado em 50 cm³ de água destilada quente. A isto foi adicionado lentamente uma solução de 3,5 g de cianeto de potássio em 50 cm³ de água destilada, com agitação constante. Obteve-se uma solução de coloração cinza esverdeado e o precipitado resultante, que é cianeto de níquel hidratado, foi aquecido durante uma hora em "banho maria" para que o

sólido obtido pudesse ser mais facilmente filtrado. Colocou-se o precipitado num funil Buchner e lavou-se rapidamente por três vezes com 20 cm³ de água quente. À massa úmida resultante adicionou-se uma solução de 3,5 g de cianeto de potássio em 10 cm³ de água destilada. Conseqüentemente, o cianeto de níquel dissolveu-se formando uma solução de cor vermelha alaranjada, que foi colocada imersa em gelo para que os cristais de $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ (tetracianoniquelato de potássio) se formassem. Uma vez secados a vácuo, num dessecador com sílica, obtivemos aproximadamente 3 g de $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$.

2a.- Dopagem e cristalização em rede cúbica

O composto assim obtido foi misturado em soluções saturadas de KCl e NaCl, de modo tal que as proporções aproximadas fossem as seguintes:

a) Com KCl foram feitas duas dopagens, a primeira substituindo 1 íon Ni^{2+} por 100 íons de K^+ , e a segunda 1 íon Ni^{2+} por 600 íons de K^+ .

b) Com NaCl prepararam-se também duas amostras: a primeira resultando da substituição de 1 íon Ni^{2+} por 1000 íons de Na^+ e a segunda de 1 íon de Ni^{2+} por 500 íons de Na^+ .

Observaram-se ao microscópio, com ampliação de 15xX, sementes de KCl e NaCl de aproximadamente 0,5 mm de aresta (inclusive algumas menores) e constatou-se que suas estruturas eram praticamente cúbicas. estas sementes foram

colocadas em soluções saturadas de KCl e NaCl com o composto referido, ou seja $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$, e os cristais foram crescendo por evaporação lenta. Obtiveram-se assim monocristais de até 5 mm de aresta óticamente transparentes, significando isto que seus arranjos cúbicos foram inteiramente ordenados, ou seja não sofreram deformações.

As diferentes experiências no espectrômetro Varian-4500 em banda X (9GHz) e banda Q (35 GHz) à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido (77° K) apresentaram espectros de maior resolução para as amostras de substituição do íon Ni^{2+} por 600 íons de K^+ em KCl e 1 íon Ni^{2+} por 500 íons de Na^+ em NaCl, as quais são aproximadamente 2% molar.

Prepararam-se também cristais de 0,1 ; 0,2 e 0,5% molar de $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$ nas redes cúbicas mencionadas.

IRRADIAÇÃO

As amostras foram irradiadas com elétrons, no acelerador linear de 2 MeV do C.B.P.F. à temperatura do nitrogênio líquido (77° K), durante intervalos de tempo de 20 segundos e 1 minuto e com uma intensidade de feixe de aproximadamente 10 μA . Posteriormente as amostras foram trazidas à temperatura ambiente apresentando então uma coloração violeta intensa, proveniente dos centros de cor, os quais

foram eliminados por exposição à luz ultravioleta (em nosso caso à luz do sol).

As principais características do acelerador de elétrons (LINAC) do C.B.P.F. são:

Energia final	$E_f = 2 \text{ MeV}$
Dispersão em energia	$E = 15\%$
Corrente média acelerada (máximo permitido)	$I = 30 \text{ } \mu\text{A}$
Duração do pulso de RF	$\tau = 1,8 \text{ s}$
Ciclo útil	$n\tau = 2 \times 10^{-4} \text{ s}$
Diâmetro final do feixe	$\phi_f = 7 \text{ mm}$

III.- VARIAÇÃO ANGULAR DO FATOR g DE ÍONS
PARAMAGNÉTICOS EM REDES CÚBICAS

1).- Variação angular de uma posição não equivalente.

Pela técnica de E.P.R. é possível identificar um íon complexo pela medida de seu tensor g ⁽⁸⁾.

Para $S=1/2$, o Hamiltoniano que descreve o sistema é dado por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j} \beta g_{ij} H_i S_j \quad (1)$$

Neste Hamiltoniano reduzido, \vec{H} é definido em função de eixos fixos no cristal. Em redes cúbicas, é conveniente usar estes eixos como sendo os três eixos dados na figura (5).

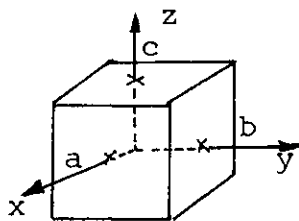


Fig.5.- Posição inicial dos eixos do cristal, coincidentes com o sistema de coordenadas de laboratório (x,y,z) .

Entretanto, o tensor g não é geralmente diagonal neste sistema de coordenadas. Suponhamos que g é diagonal no sistema de coordenadas (x', y', z') .

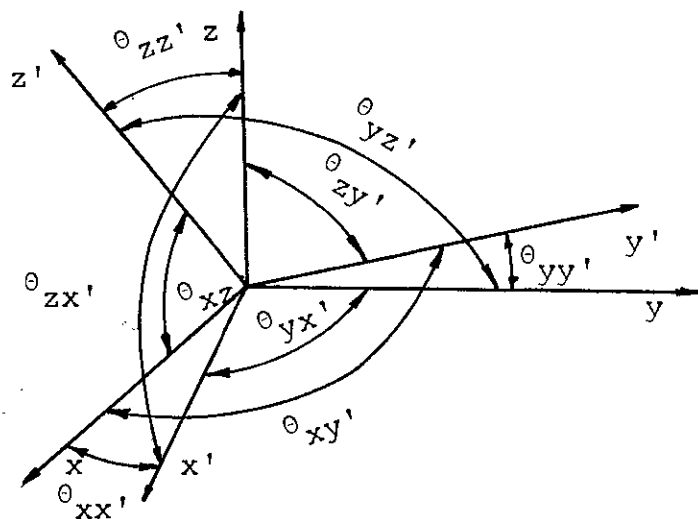


Fig.6.- Sistema de coordenadas de laboratório (x, y, z) e sistema de eixos principais (x', y', z') .

Assim ,

$$g_{ik} = \sum_l g_l R_{il} R_{kl} \quad (2)$$

$$e \quad g = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}$$

Para derivar a condição de ressonância em E.P.R. por meio da relação $E = g \beta H_0$, toma-se em (1) $H_i = m_i H_0$, onde os m_i são os cósenos diretores de H em relação a (x, y, z)

Aplicando o operador nas funções $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$, $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$ tem-se:

$$\{\mathcal{H}\} = \beta H_0 \left\{ \begin{array}{cc} \frac{1}{2} \sum_i m_i g_{iz} & \frac{1}{2} \sum_i (m_i g_{ix} - im_i g_{iy}) \\ \frac{1}{2} \sum_i (m_i g_{ix} + im_i g_{iy}) & -\frac{1}{2} \sum_i m_i g_{iz} \end{array} \right\} \quad (3)$$

Os autovalores da matriz

$$\left\{ \begin{array}{cc} A & B \\ B^* & -A \end{array} \right\}$$

são as soluções de

$$-(A-\lambda)(A+\lambda) - |B|^2 = 0$$

$$\lambda^2 - A^2 - |B|^2 = 0$$

$$\lambda_{1,2} = \pm \sqrt{A^2 + |B|^2},$$

em nosso caso

$$A = \frac{1}{2} H_0 \beta \sum_i m_i g_{iz}$$

$$|B|^2 = \frac{1}{4} \beta^2 H_0^2 \left[\left(\sum_k m_k g_{kx} \right)^2 + \left(\sum_j m_j g_{jy} \right)^2 \right].$$

Assim sendo teremos:

$$\Delta E = |\lambda_1 - \lambda_2| = \beta H_0 \left[\left(\sum_i m_i g_{iz} \right)^2 + \left(\sum_j m_j g_{jy} \right)^2 + \left(\sum_k m_k g_{kx} \right)^2 \right]^{1/2}$$

Comumente define-se ΔE como

$$\Delta E = g \beta H_0$$

Assim sendo,

$$g^2(m_x, m_y, m_z) = \left(\sum_i m_i g_{iz}\right)^2 + \left(\sum_j m_j g_{jy}\right)^2 + \left(\sum_k m_k g_{kx}\right)^2.$$

Desenvolvendo tem-se:

$$\begin{aligned} g^2 &= \sum_{i,r} \{m_i g_{iz} g_{rz} m_r + m_i g_{iy} g_{ry} m_r + m_i g_{ix} g_{rx} m_r\} \\ &= \sum_{i,r} m_i \{g_{iz} g_{rz} + g_{iy} g_{ry} + g_{ix} g_{rx}\} m_r. \end{aligned} \quad (4)$$

Definindo

$$A_{ir} = \sum_k g_{ik} g_{rk}$$

temos de (4) que

$$g^2 = (m_x \ m_y \ m_z) \{A\} \begin{Bmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{Bmatrix} \quad (5)$$

onde $\{A\}$ é uma matriz simétrica pois

$$\{A\}_{ir} = g_{ik} \tilde{g}_{kr}.$$

Isto nos leva a concluir que, em R.P.E., na reali

dade não são encontrados os autovalores de g , e sim os de $g\tilde{g}$.

Como em geral g é simétrico, quando diagonalizado fica da forma

$$g\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_z^2 \end{pmatrix} \quad (6)$$

Desta maneira, poderemos determinar por uma experiência de E.P.R. os valores absolutos dos autovalores de g . O caso geral corresponde às simetrias C_1 e C_2 , pouco frequentes, não sendo, por esta razão, aqui tratadas.

2.- Posições não equivalentes numa rede cúbica.

A simetria cúbica da rede nos permite supor que, conhecido o tensor g correspondente a uma posição não equivalente, os outros g que correspondem as outras posições podem ser obtidos aplicando as operações do grupo O ao primeiro.

Um procedimento equivalente seria supor que, em lugar de um campo $\vec{H} = \vec{H}_O(m_z, m_y, m_x)$, existam simultaneamente 24 campos $\hat{R}_n \vec{H}(m_z, m_y, m_x)$ onde os R_n seriam os 24 elementos de O . Desde que \vec{H} se transforma como um vetor podemos escrever:

$$\hat{R}_n \vec{m} = \Gamma_4(R_n) \vec{m} \quad (7)$$

onde Γ_4 é a representação irredutível do grupo 0 que transforma os vetores posição (T_1 na notação de Mulliken). Isto significa que existirão 24 fatores giromagnéticos dados por

$$g_n^2(m_z, m_y, m_x) = \vec{m} \tilde{\Gamma}_4(R_n) \vec{g} \Gamma_4(R_n) \vec{m} \quad (8)$$

Para um m qualquer, pode resultar tedioso construir todos os fatores giromagnéticos. Porém, como veremos na próxima seção, o cálculo da variação angular quando o campo está situado num plano perpendicular a um eixo cúbico é bastante simples.

3.- Variação angular no plano (001)

Neste caso $\vec{m} = (\cos\phi, \sin\phi, 0)$ e, com isto, é claro que os 24 fatores giromagnéticos poderiam ser calculados. Entretanto, algumas simplificações são possíveis através das propriedades do grupo 0. Por exemplo, podemos decompor 0 em $0 = G + GC_2^Z$, onde G é o "left co-set" de 12 elementos, e, levando em conta que

$$C_2^Z \vec{m} = -\vec{m} \quad (9)$$

vemos que de G e GC_2^Z resultam os mesmos fatores giromagnéticos, pois uma troca de \vec{m} por $-\vec{m}$ não modifica (5) e consequentemente, teremos no máximo, 12 fatores giromagnéticos diferentes.

Definindo segundo J.S. Griffith,

$$C_4^Z = A \quad \text{e} \quad C_4^X = B \quad (10)$$

os doze elementos resultam:

$$G = E, B^2, AB, BA, A^3, A^2B, BA^2, B^2A, AB^3, AB^3A, ABA^3, B^3A^3. \quad (11)$$

Com isto é possível escrever G como

$$G = (E, B^2A) \times (E, AB, B^3A^3) \times (E, B^2) \quad (12)$$

sendo as matrizes $\Gamma_4(R_n)$ correspondentes:

$$\Gamma_4(E) = \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{Bmatrix} \quad \Gamma_4(E) \begin{Bmatrix} \cos\phi \\ \text{sen}\phi \\ 0 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \cos\phi \\ \text{sen}\phi \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (13)$$

$$\Gamma_4(B^2) = \begin{Bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{Bmatrix} \quad \Gamma_4(B^2) \begin{Bmatrix} \cos\phi \\ \text{sen}\phi \\ 0 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \cos\phi \\ -\text{sen}\phi \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (14)$$

$$\Gamma_4(AB) = \begin{Bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{Bmatrix} \quad \Gamma_4(AB) \begin{Bmatrix} \cos \phi \\ \text{sen} \phi \\ 0 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ \cos \phi \\ \text{sen} \phi \end{Bmatrix} \quad (15)$$

$$\Gamma_4(B^2A) = \begin{Bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{Bmatrix} \quad \Gamma_4(B^2A) \begin{Bmatrix} \cos \phi \\ \text{sen} \phi \\ 0 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} -\text{sen} \phi \\ -\cos \phi \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (16)$$

$$\Gamma_4(B^3A^3) = \begin{Bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \quad \Gamma_4(B^3A^3) \begin{Bmatrix} \cos \phi \\ \text{sen} \phi \\ 0 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \text{sen} \phi \\ 0 \\ \cos \phi \end{Bmatrix} \quad (17)$$

O conjunto de "campos fictícios" será

$$E(E, B^2) = \begin{Bmatrix} \cos \phi \\ \text{sen} \phi \\ 0 \end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix} \cos \phi \\ -\text{sen} \phi \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (18)$$

$$AB(E, B^2) = \begin{Bmatrix} 0 \\ \cos \phi \\ \text{sen} \phi \end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix} 0 \\ \cos \phi \\ -\text{sen} \phi \end{Bmatrix} \quad (19)$$

$$B^3A^3(E, B^2) = \begin{Bmatrix} \text{sen} \phi \\ 0 \\ \cos \phi \end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix} -\text{sen} \phi \\ 0 \\ \cos \phi \end{Bmatrix} \quad (20)$$

$$B^2 A(E, B^2) = \begin{Bmatrix} -\text{sen } \phi \\ -\text{cos } \phi \\ 0 \end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix} \text{sen } \phi \\ -\text{cos } \phi \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (21)$$

$$(B^2 A)(AB)(E, B^2) = \begin{Bmatrix} -\text{cos } \phi \\ 0 \\ -\text{sen } \phi \end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix} -\text{cos } \phi \\ 0 \\ \text{sen } \phi \end{Bmatrix} \quad (22)$$

$$(B^2 A)(B^3 A^3)(EB^2) = \begin{Bmatrix} 0 \\ -\text{sen } \phi \\ -\text{cos } \phi \end{Bmatrix}, \begin{Bmatrix} 0 \\ \text{sen } \phi \\ -\text{cos } \phi \end{Bmatrix} \quad (23)$$

Uma nova simplificação aparece devido à coluna da direita poder ser obtida da coluna esquerda trocando ϕ por $-\phi$. Calcula-se, então apenas uma delas e para obter a solução completa adicionam-se os fatores giromagnéticos trocando ϕ por $-\phi$.

Usando as relações (18) a (23) obtemos:

$$g_1^2 = A_{xx} \cos^2 \phi + (A_{xy} + A_{yx}) \cos \phi \text{sen } \phi + A_{yy} \text{sen}^2 \phi = g_{xy}^2$$

$$g_2^2 = A_{yy} \cos^2 \phi + (A_{yz} + A_{zy}) \cos \phi \text{sen } \phi + A_{zz} \text{sen}^2 \phi = g_{yz}^2$$

$$g_3^2 = A_{xx} \text{sen}^2 \phi + (A_{xz} + A_{zx}) \cos \phi \text{sen } \phi + A_{zz} \cos^2 \phi = g_{zx}^2$$

$$\begin{aligned}
g_4^2 &= A_{xx} \sin^2 \phi + (A_{xy} + A_{yx}) \cos \phi \sin \phi + A_{yy} \cos^2 \phi = g_{yx}^2 \\
g_5^2 &= A_{xx} \cos^2 \phi + (A_{xz} + A_{zx}) \cos \phi \sin \phi + A_{zz} \sin^2 \phi = g_{xz}^2 \\
g_6^2 &= A_{yy} \sin^2 \phi + (A_{yz} + A_{zy}) \cos \phi \sin \phi + A_{zz} \cos^2 \phi = g_{zy}^2 \\
g_7^2 &= A_{xx} \cos^2 \phi - (A_{xy} + A_{yx}) \cos \phi \sin \phi + A_{yy} \sin^2 \phi = g_{xy}^2 \\
g_8^2 &= A_{yy} \cos^2 \phi - (A_{yz} + A_{zy}) \cos \phi \sin \phi + A_{zz} \sin^2 \phi = g_{yz}^2 \quad (24) \\
g_9^2 &= A_{xx} \sin^2 \phi - (A_{xz} + A_{zx}) \cos \phi \sin \phi + A_{zz} \cos^2 \phi = g_{zx}^2 \\
g_{10}^2 &= A_{xx} \cos^2 \phi - (A_{xy} + A_{yx}) \cos \phi \sin \phi + A_{yy} \cos^2 \phi = g_{yx}^2 \\
g_{11}^2 &= A_{xx} \cos^2 \phi - (A_{xz} + A_{zx}) \cos \phi \sin \phi + A_{zz} \sin^2 \phi = g_{xz}^2 \\
g_{12}^2 &= A_{yy} \sin^2 \phi - (A_{yz} + A_{zy}) \cos \phi \sin \phi + A_{zz} \cos^2 \phi = g_{zy}^2
\end{aligned}$$

Estes fatores giromagnéticos podem ser postos em forma geral como

$$g_{ij}^2(\phi) = A_{ii} \cos^2 \phi + A_{ij} \sin 2\phi + A_{jj} \sin^2 \phi \quad (25)$$

A equação (25) pode ser reescrita, supondo que $i < j$, como:

$$g_{l(ij)}^2(\phi) = \frac{1}{2}(A_{ii} + A_{jj}) + \frac{k_{ij}}{2} \sin 2(\phi + \alpha_{ij}); \quad (26)$$

$$g_{2(ij)}^2(\phi) = \frac{1}{2}(A_{ii} + A_{jj}) + \frac{k_{ij}}{2} \operatorname{sen} 2(\phi - \alpha_{ij}) \quad (27)$$

onde

$$k_{ij} = \sqrt{(A_{ii} - A_{jj})^2 + 4A_{ij}^2} \quad (28)$$

e α_{ij} tal que

$$\operatorname{tg} 2\alpha_{ij} = \frac{A_{ii} - A_{jj}}{2A_{ij}} \quad (29)$$

Completando o conjunto com a troca de ϕ por $-\phi$, resulta

$$g_{+1(ij)}^2(\phi) = \frac{A_{ii} + A_{jj}}{2} + \frac{k_{ij}}{2} \operatorname{sen}(2\phi + \alpha_{ij}) \quad (30)$$

$$g_{+2(ij)}^2(\phi) = \frac{A_{ii} + A_{jj}}{2} + \frac{k_{ij}}{2} \operatorname{sen}(2\phi - \alpha_{ij}) \quad (31)$$

de (30) e (31) é fácil mostrar que

$$\begin{aligned} g_{+1(ij)}^2(\phi) + g_{-1(ij)}^2(\phi) &= g_{+2(ij)}^2(\phi) + g_{-2(ij)}^2(\phi) \\ &= A_{ii} + A_{jj} \end{aligned} \quad (32)$$

A relação (32) nos diz que é possível analisar a variação angular de um íon complexo numa rede cúbica através de uma simples tabela de g^2 das linhas do espectro.

IV.- DADOS EXPERIMENTAIS E INTERPRETAÇÃO

A figura (7) mostra o espectro de R.P.E. com \vec{H} na direção de um eixo cúbico, em banda Q, obtido para cristais de NaCl dopados com 2% molar de $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ e irradiados com elétrons. Sua variação angular permite interpretar estes sinais como provenientes de duas espécies paramagnéticas com os seguintes valores principais.

$$\begin{array}{l} \text{espécie A} \\ \left\{ \begin{array}{l} g_{\parallel} = 2.011 \\ g_{\perp} = 2.175 \end{array} \right. \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{espécie B} \\ \left\{ \begin{array}{l} g_{\parallel} = 2.147 \\ g_{\perp} = 2.054 \end{array} \right. \end{array}$$

As direções principais dos dois tensores são paralelos aos eixos quaternários da rede cúbica.

Estes fatores giromagnéticos são típicos de um elétron não emparelhado num orbital $\sigma(d_z^2)$ ($g_{\perp} > g_{\parallel} \approx 2.0023$) para a espécie A e um elétron $\epsilon(d_{x^2-y^2})$ ($g_{\parallel} > g_{\perp} \approx 2.0023$) para a espécie B.

Conseqüentemente a espécie A pode ser interpretada como o íon $|\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2|^{3-}$ e a B como $|\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2|^{5-}$, ambas no estado isomérico trans, como mostra a figura (8).

A estrutura observada na espécie A teria de ser proveniente da interação hiperfina transferida dos dois clo

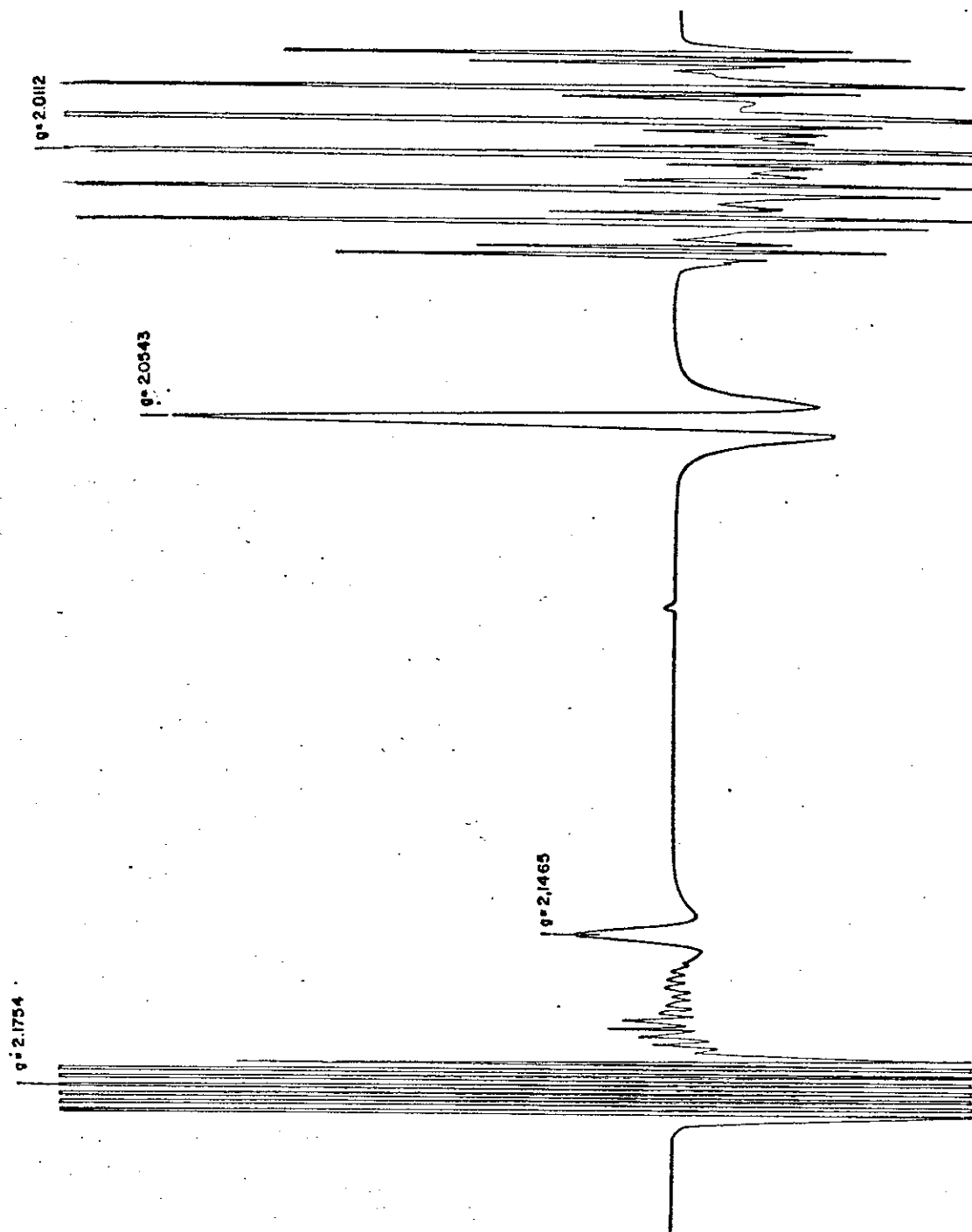


Fig.7.- Espectro R.P.E. do $\text{Ni(CN)}_4\text{K}_2$, 2% molar em rede NaCl, irradiado (bandaQ).

ros axiais. Para confirmar o modelo foi elaborado um programa de computador que calcula e desenha as linhas de estrutura hiperfina em primeira ordem de teoria das perturbações e leva em conta as três possibilidades, a saber: $\text{Cl}^{35}\text{-Cl}^{35}$, $\text{Cl}^{35}\text{-Cl}^{37}$ e $\text{Cl}^{37}\text{-Cl}^{37}$.

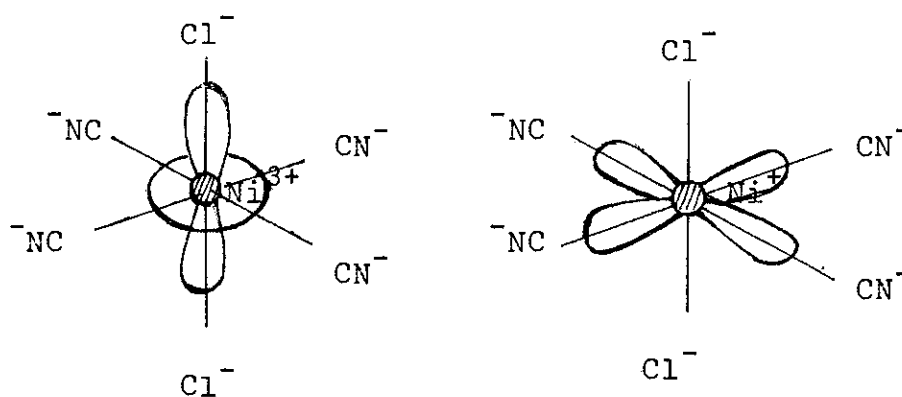


Fig.8.- Coordenação para o isômero trans dos íons $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{k}_2$.

No próximo parágrafo apresentam-se as transformações necessárias para calcular a estrutura hiperfina transferida por perturbações e a comparação dos dados calculados com os medidos.

O CASO MAIS COMPLEXO DO KCl

O espectro do $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ em KCl apresentou-se bem mais complicado do que em NaCl. Da figura (9) pode-se observar a enorme quantidade de linhas obtidas. Ainda assim foi possível determinar um sinal com estrutura de dois cloros, similar ao sinal A obtido em NaCl. O espectro perpendicular do mesmo é apresentado com maior varredura na figura(10) e os parâmetros medidos são:

$$g_z = 2.008 \qquad A_{\parallel}^{\text{Cl}^{35}} = 32.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$g_x = \begin{matrix} 2.173 \\ 2.175 \\ y \end{matrix} \qquad A_{\perp}^{\text{Cl}^{35}} = 7.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

As variações angulares das outras linhas apresentaram-se confusas e de baixa resolução. Duas providências foram tomadas: tirar os espectros com grandes e pequenas modulações e processar os dados pelo computador devido a grande quantidade de identificações possíveis.

A seguir, apresenta-se a teoria para análise de variações angulares e, posteriormente, uma variação angular com alta modulação e outra com baixa modulação.

A ESTRUTURA HIPERFINA COM OS LIGANTES

Sendo o estado fundamental um dublete de Kramers e o momento magnético do íon central nulo, o Hamiltoniano de spin para uma posição não equivalente pode ser expresso como

$$\mathcal{H} = H_i g_{ij} S_j + \sum_{n=1}^N I_i^{(n)} A_{ij}^{(n)} S_j \quad (1)$$

onde o primeiro termo é o chamado "termo Zeeman" e o segundo representa a interação hiperfina do elétron do íon central com o momento magnético dos núcleos dos ligantes. A soma é sobre os N ligantes.

É possível usar a teoria das perturbações para encontrar os autovalores de (1). Entretanto, a aplicação não poderá ser feita diretamente, pois primeiro é necessário diagonalizar o termo Zeeman. Isto é possível através da transformação

$$\begin{pmatrix} S_z \\ S_y \\ S_x \end{pmatrix} = \frac{1}{g} \begin{pmatrix} g_z \cos \theta & -g_e \sin \theta \\ g_y \sin \theta \cos \phi & \frac{g_y g_z}{g_e} \cos \theta \sin \phi - \frac{g_x g}{g_e} \cos \phi \\ g_x \sin \theta \cos \phi & \frac{g_x g_z}{g_e} \cos \theta \cos \phi & \frac{g_y g}{g_e} \cos \phi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S'_z \\ S'_y \\ S'_x \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} S_z \\ S_y \\ S_x \end{pmatrix} = \{R\} \begin{pmatrix} S'_z \\ S'_y \\ S'_x \end{pmatrix} \quad (2)$$

onde

$$g_e^2 = g_y^2 \sin^2 \phi + g_x^2 \cos^2 \phi$$

$$g^2 = g_z^2 \cos^2 \theta + g_e^2 \sin^2 \theta$$

$$H_z = H_0 \cos \theta$$

$$H_y = H_0 \sin \theta \sin \phi$$

$$H_x = H_0 \sin \theta \cos \phi$$

Com isto, o Hamiltoniano (1) resulta em

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 S'_z + \sum I_i^{(n)} A_{ij}^{(n)} R_{jk} S'_k \quad (3)$$

Ainda não é possível aplicar perturbações em (3) desde que os termos $I_x A_{xj} R_{jz} S_z$ e $I_y A_{yj} R_{jz} S_z$ ligam elementos diagonais iguais em ordem zero e, portanto, a correção diverge. Pode-se evitar isto supondo que:

$$I_i^{(n)} = I'_i{}^{(n)} T_{li}^{(n)}$$

onde T é uma transformação unitária e escolhida de forma tal que:

$$T_{xi}^{(n)} A_{ij}^{(n)} R_{jz} = T_{yi}^{(n)} A_{ij}^{(n)} R_{jz} = 0$$

As funções correspondentes são do espaço produto,

$$|M_S, > |M_I, > = |M_S, M_I, >$$

e a matriz resultante é:

$$\begin{array}{c}
 M_S = \frac{1}{2} \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 \\
 M_S = \frac{1}{2}
 \end{array}
 \left\{
 \begin{array}{cccc}
 I & & -I & I & -I \\
 & \frac{1}{2}g\beta H_0 & & & \\
 & & \frac{1}{2}g\beta H_0 & & \\
 -I & & & & \\
 \frac{I}{2} & & & & \\
 & & & \frac{1}{2}g\beta H_0 & 0 \\
 & & & & \\
 -I & & & 0 &
 \end{array}
 \right\}$$

Chamando $A_{ij}^{(n)} R_{jk} = V_{ik}$ resulta

$$\{T(n)\}_j = \left\{ \begin{array}{ccc} V_{zz}/N & V_{yz}/N & V_{xz}/N \\ 0 & V_{xz}/NA & -V_{yz}/NA \\ -NA & \frac{V_{zz}V_{yz}}{N^2 NA} & \frac{V_{zz}V_{xz}}{N^2 NA} \end{array} \right\}$$

onde

$$N^2 = V_{zz}^2 + V_{yy}^2 + V_{xx}^2$$

$$(NA)^2 = \frac{V_{xz}^2 - V_{yz}^2}{N^2}$$

Para analisar a estrutura hiperfina com os ligantes elaboramos um programa de computação que diagonaliza o Hamiltoniano resultante

$$\mathcal{H} = g\beta H_0 S'_z + I'_i {}^{(n)}T_{ij} {}^{(n)}A_{jk} {}^{(n)}R_k S'_k$$

por teoria de perturbações. Os tensores $A^{(n)}$ são definidos como

$$A^{(n)} = \tilde{U}^{(n)} A_D^{(n)} U^{(n)}$$

onde

$$A_D^{(n)} = \begin{pmatrix} A_z & 0 & 0 \\ 0 & A_y & 0 \\ 0 & 0 & A_x \end{pmatrix}$$

e

$$U^{(n)} = \begin{pmatrix} \cos\theta_z^{(n)} & \text{sen}\theta_z^{(n)}\text{sen}\phi_z^{(n)} & \text{sen}\theta_z^{(n)}\cos\phi_z^{(n)} \\ \cos\theta_y^{(n)} & \text{sen}\theta_y^{(n)}\text{sen}\phi_y^{(n)} & \text{sen}\theta_y^{(n)}\cos\phi_y^{(n)} \\ \cos\theta_x^{(n)} & \text{sen}\theta_x^{(n)}\text{sen}\phi_x^{(n)} & \text{sen}\theta_x^{(n)}\cos\phi_x^{(n)} \end{pmatrix}$$

onde $\theta_i^{(n)}, \phi_i^{(n)}$ são as coordenadas polares dos autovetores de A_i de $A^{(n)}$.

Chamando

$$S_{ij}^{(n)} = T_{ij}^{(n)} A_{jk}^{(n)} R_k$$

as transições com $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_I = 0$, em primeira ordem de teoria de perturbações, correspondem a energias dadas por

$$h\nu = g\beta H_0 + \sum_{n=1} M_{zz}^{(n)} M_I^{(n)}$$

onde

$$M_{zz}^{(n)} = \frac{V_{zz}^{(n)2} + V_{yz}^{(n)2} + V_{xz}^{(n)2}}{V_{zz}^{(n)2} + V_{yy}^{(n)2} + V_{xx}^{(n)2}}$$

A listagem do programa é apresentada no apêndice I.

A seguinte tabela mostra a excelente coincidência obtida entre os valores calculados e medidos para a parte paralela, que é a de maior resolução:

Medido (G)	Calculado (G)	
	$Cl^{35} - Cl^{35}$	$Cl^{35} - Cl^{37}$
3240.6	3240.3	
3249.2		3249.0
3278.4	3274,7	3277.6
3284.3		3283.4
3309.2	3309.1	3306.3 3312.0
3317.6		3317.8
3334.1		3334.9
3343.8	3343.5	3340.7
3349.6		3346.9 3352.2
3369.7		3369.3
3378.0	3377.9	3375.1 3380.8
3403.7		3403.7
3412.4	3412.3	3409.5
3438.5		3438.1
3447.2	3446.7	

onde os cálculos foram realizados com os seguintes parâmetros

$$A_{\parallel}^{Cl^{35}} = 32.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{\perp}^{Cl^{35}} = 8.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{\parallel}^{Cl^{37}} = 26.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{\perp}^{Cl^{37}} = 7.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

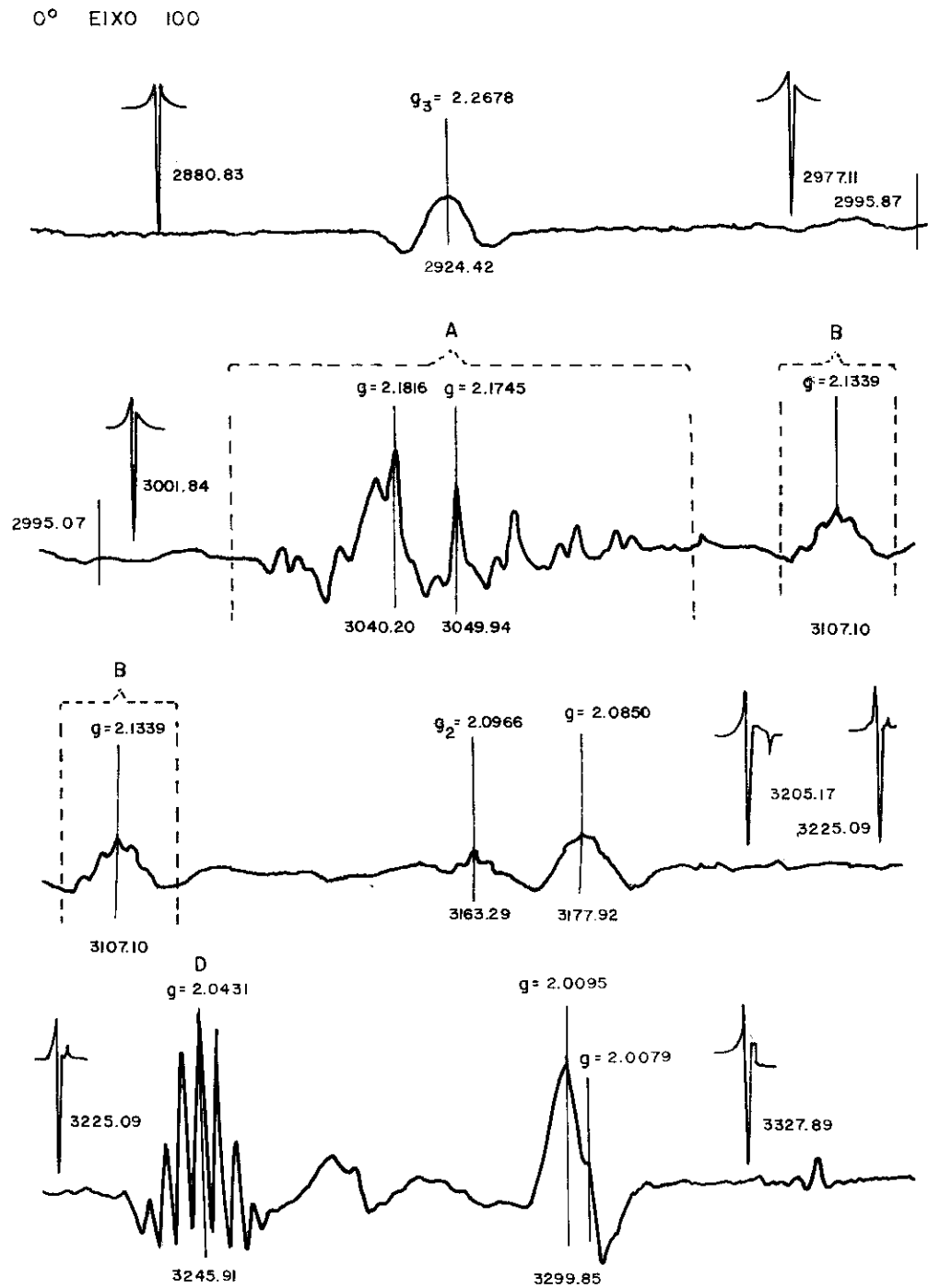


Fig. 9 - Espectros de R.P.E. obtidos com \vec{H} na direção de um eixo cúbico para o $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$, 2% molar em KCl, irradiado com elétrons (banda X) a temperatura de N_2 líquido.

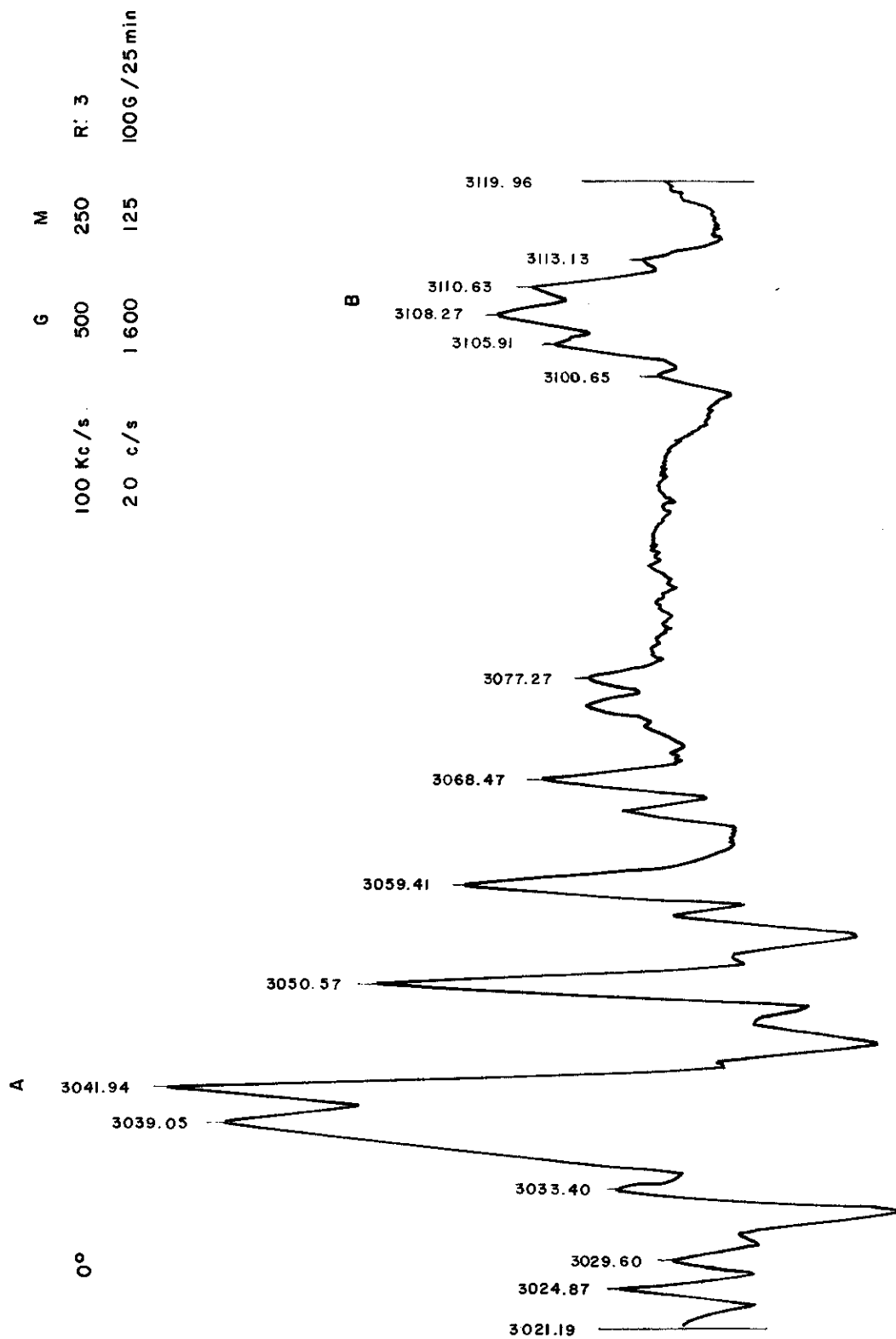


Fig. 10 - Detalhe da figura (9).

ANÁLISE DA VARIAÇÃO ANGULAR PELO COMPUTADOR

Das fórmulas anteriores vemos que é possível identificar as linhas de variação angular por pares, tais que

$$g_{\ell a}^2(\phi_{\ell}) + g_{\ell b}^2(\phi_{\ell}) = c \quad (33)$$

onde $g_{\ell a}^2(\phi_{\ell})$ e $g_{\ell b}^2(\phi_{\ell})$ são os quadrados dos fatores giromagnéticos calculados com as linhas do espectro obtido para um ângulo ϕ_{ℓ} entre \vec{H} e um eixo cristalino.

Em lugar de considerar apenas um α e dois tipos de fórmulas como as (30) e (31), usaremos somente uma expressão para $g_{\pm}^2(\phi_{\ell})$, escrita na forma:

$$g_{\pm}^2(\phi_{\ell}) = \frac{c}{2} \pm \frac{k}{2} \text{sen}(\phi_{\ell} + \alpha) \quad (34)$$

onde α é biforme, isto é, existe sempre $\pm|\alpha|$. Partindo dos valores experimentais é possível calcular o módulo de 2α , resultando

$$|2\alpha| = \text{arctg} \left| \frac{g_{\ell a}^2(0) - g_{\ell b}^2(0)}{g_{\ell a}^2(\frac{\pi}{4}) - g_{\ell b}^2(\frac{\pi}{4})} \right|^2 \quad (35)$$

O sinal pode ser determinado das seguintes regras:

Para $0 < \alpha \leq \frac{\pi}{4}$, se

$$|g_{\ell a}^2(\phi_\ell) - g_{\ell b}^2(\phi_\ell)| \geq \max(|g_{\ell a}(0) - g_{\ell b}(0)|, |g_{\ell a}(\frac{\pi}{4}) - g_{\ell b}(\frac{\pi}{4})|); \quad (36)$$

isto é, se existe um máximo absoluto no intervalo, $\alpha > 0$.

Se todas as diferenças anteriores forem menores que o valor máximo extremo, $\alpha < 0$.

Estas regras visualizam-se facilmente com as seguintes figuras:

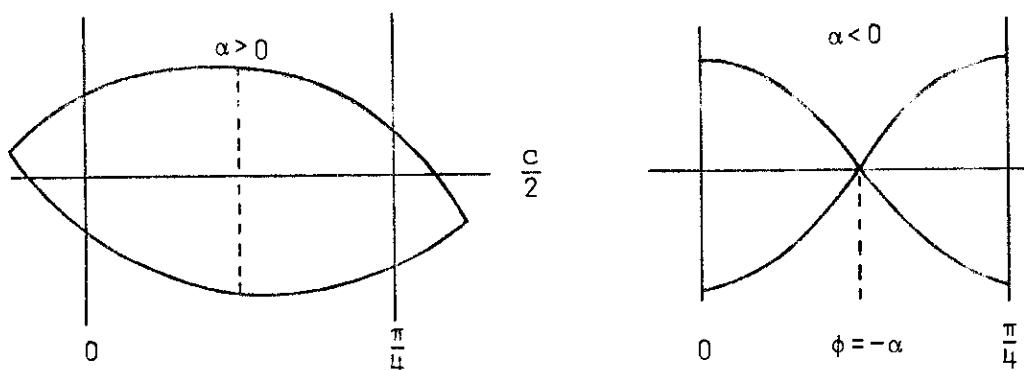


Fig.11.- Esquema da variação angular que se observaria num intervalo $(0, \frac{\pi}{4})$ para α negativo e positivo

É possível determinar também valores de c e k para ordenar as quatro listas de $g_{\ell a}^2(\phi_\ell)$ e $g_{\ell b}^2(\phi_\ell)$ com $\pm\alpha$. Deve-se observar que no caso $\alpha > 0$ todos os $g_{\ell a}^2(\phi_\ell)$ são maiores que $g_{\ell b}^2(\phi_\ell)$, mas não acontece o mesmo se $\alpha < 0$. Nestas condições, devem determinar-se valores preliminares de c e k

de preferência, com fórmulas independentes de α a fim de evitar soma de erros.

Na verdade c pode ser obtido como um valor definitivo minimizando o erro quadrático médio definido como

$$M_+ = \sum_{\ell=1}^M \left\{ \frac{c}{2} + \frac{k}{2} \operatorname{sen} 2(\phi_{\ell} + \alpha) - g_{\ell a}^2(\phi_{\ell}) \right\}^2 \quad (37)$$

$$M_- = \sum_{\ell=1}^M \left\{ \frac{c}{2} - \frac{k}{2} \operatorname{sen} 2(\phi_{\ell} + \alpha) - g_{\ell a}^2(\phi_{\ell}) \right\}^2 \quad (38)$$

desde que

$$\frac{\partial M_+}{\partial c} + \frac{\partial M_-}{\partial c} = 0$$

Esta condição nos permite obter a fórmula

$$c = \frac{1}{N} \sum_{\ell=1}^N \left[g_{\ell a}^2(\phi_{\ell}) + g_{\ell b}^2(\phi_{\ell}) \right], \quad (39)$$

que não precisa prévio reconhecimento de qual é $g_{\ell a}$ e qual é $g_{\ell b}$.

Um valor preliminar de k pode ser obtido dos valores extremos através da fórmula

$$k \operatorname{sen} 2(\phi_{\ell} + \alpha) = g_{\ell a}^2(\phi_{\ell}) - g_{\ell b}^2(\phi_{\ell}), \quad (40)$$

Observando que, os valores extremos são 0 e $\frac{\pi}{4}$ obtem-se

$$k \operatorname{sen} 2\alpha = g_{\ell a}^2(0) - g_{\ell b}^2(0) \quad (41)$$

$$k \operatorname{cos} 2\alpha = g_{\ell a}^2\left(\frac{\pi}{4}\right) - g_{\ell b}^2\left(\frac{\pi}{4}\right) \quad (42)$$

Conseqüentemente, quadrando e somando resulta:

$$k^2 = \{g_{\ell a}^2(0) - g_{\ell b}^2(0)\}^2 + \{g_{\ell a}^2\left(\frac{\pi}{4}\right) - g_{\ell b}^2\left(\frac{\pi}{4}\right)\}^2 \quad (43)$$

Através da fórmula precedente, vemos que não precisamos distinguir entre $g_{\ell a}$ e $g_{\ell b}$ e nem conhecer o valor de α .

No caso de ser $\alpha \neq 0$, teremos dois valores dele ($\pm\alpha$). Assim sendo, é fácil programar as quatro listas de g tais que

$$\frac{2 g_{\ell 1\pm}^2(\phi_{\ell}) - c}{k} \mp \operatorname{sen} 2(\phi_{\ell} \pm \alpha) = \Delta \quad (44)$$

$$\frac{2 g_{\ell 2\pm}^2(\phi_{\ell}) - c}{k} \mp \operatorname{sen} 2(\phi_{\ell} - \alpha) = \Delta \quad (45)$$

onde Δ é um parâmetro de entrada do programa (que não aceita diferenças maiores que Δ).

As listas irão coincidir para $\alpha = \pm \frac{\pi}{4}$.

De posse das listas é possível minimizar M através da variação de k .

Definindo

$$g_{\ell i}^2 = g_{\ell i}^2(\phi_{\ell}) - g_{\ell i}^2(\phi_{\ell})$$

resulta:

$$k \sum_{\ell=1}^N \text{sen}^2 2(\phi_{\ell} + \alpha) = \sum_{\ell=1}^N \Delta g_{\ell 1}^2(\phi_{\ell}) \text{sen} 2(\phi_{\ell} + \alpha) \quad (46)$$

$$k \sum_{\ell=1}^N \text{sen}^2 2(\phi_{\ell} - \alpha) = \sum_{\ell=1}^N \Delta g_{\ell 2}^2(\phi_{\ell}) \text{sen} 2(\phi_{\ell} - \alpha) \quad (47)$$

A fórmula (47) pode ser reescrita como

$$k \sum_{\ell=1}^N \text{cos}^2 2(\phi_{\ell} + \alpha) = \sum_{\ell=1}^N \Delta g_{\ell 2}^2\left(\frac{\pi}{4} - \phi_{\ell}\right) \text{cos} 2(\phi_{\ell} + \alpha) \quad (48)$$

e de (46) e (47) obtemos:

$$k = \frac{1}{N} \sum \{ \Delta g_{\ell 1}^2(\phi_{\ell}) \text{sen} 2(\phi_{\ell} + \alpha) + \Delta g_{\ell 2}^2\left(\frac{\pi}{4} - \phi_{\ell}\right) \text{cos} 2(\phi_{\ell} + \alpha) \} \quad (49)$$

Sendo k na realidade o máximo de $\Delta g_{\ell 1}^2(\phi)$ e $\Delta g_{\ell 2}^2(\phi)$ para

$\alpha + \phi = \frac{\pi}{4}$, podemos escrever:

$$c = g_1^2 + g_2^2 \quad (50)$$

$$k = g_1^2 - g_2^2 \quad (51)$$

onde por definição tomamos $g_1 > g_2$ e conseqüentemente

$$g_1^2 = \frac{c + k}{2} \quad (52)$$

$$g_2^2 = \frac{c - k}{2} \quad (53)$$

Na saída do programa são apresentados os valores de g_1^2 , g_2^2 , k , e $\frac{\pi}{4} - \alpha$.

O desvio quadrático médio é

$$M = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{\ell=1}^N (g_c^2 - g_\ell^2)^2} \quad (54)$$

onde os g_c^2 são os g calculados e, os g_ℓ^2 os g experimentais.

A razão de apresentar-se na saída $(\frac{\pi}{4} - \alpha)$, é que, para esse valor, Δg_ℓ é máximo.

A listagem do programa é apresentada no apêndice II.

VARIAÇÃO ANGULAR COM ALTAS MODULAÇÕES

Altas modulações de 100 kc/s e 20 c/s em segunda derivada permitem melhor resolução de linhas largas (em detrimento das estreitas) e portanto simplificam o espectro.

Deve salientar-se que este método é útil quando no cristal existem centros paramagnéticos com diferentes tempos de relaxação e, é claro, aproximadamente independentes dos ângulos de rotação, o que permite observar a mesma linha para qualquer ângulo em que se situe a amostra em relação ao campo magnético.

No apêndice III é apresentada a saída do computador para os dados de variação angular obtidos da figura (12), os quais foram desenhados e apresentados na figura (13).

Uma análise desta figura mostra que existem duas espécies paramagnéticas que chamaremos de C e D, com os seguintes parâmetros:

	Autovalores			Autovetores		
	g_x	g_y	g_z	x	y	z
Espécie C	2.085	2.102	2.268	100	010	001
Espécie D	2.132	2.231	2.010	110	110	001

Figuras: 12a, 12b, 12c, 12d, 12e.- Variação angular com grandes modulações do $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ em KCl irradiado a temperatura de N_2 líquido.

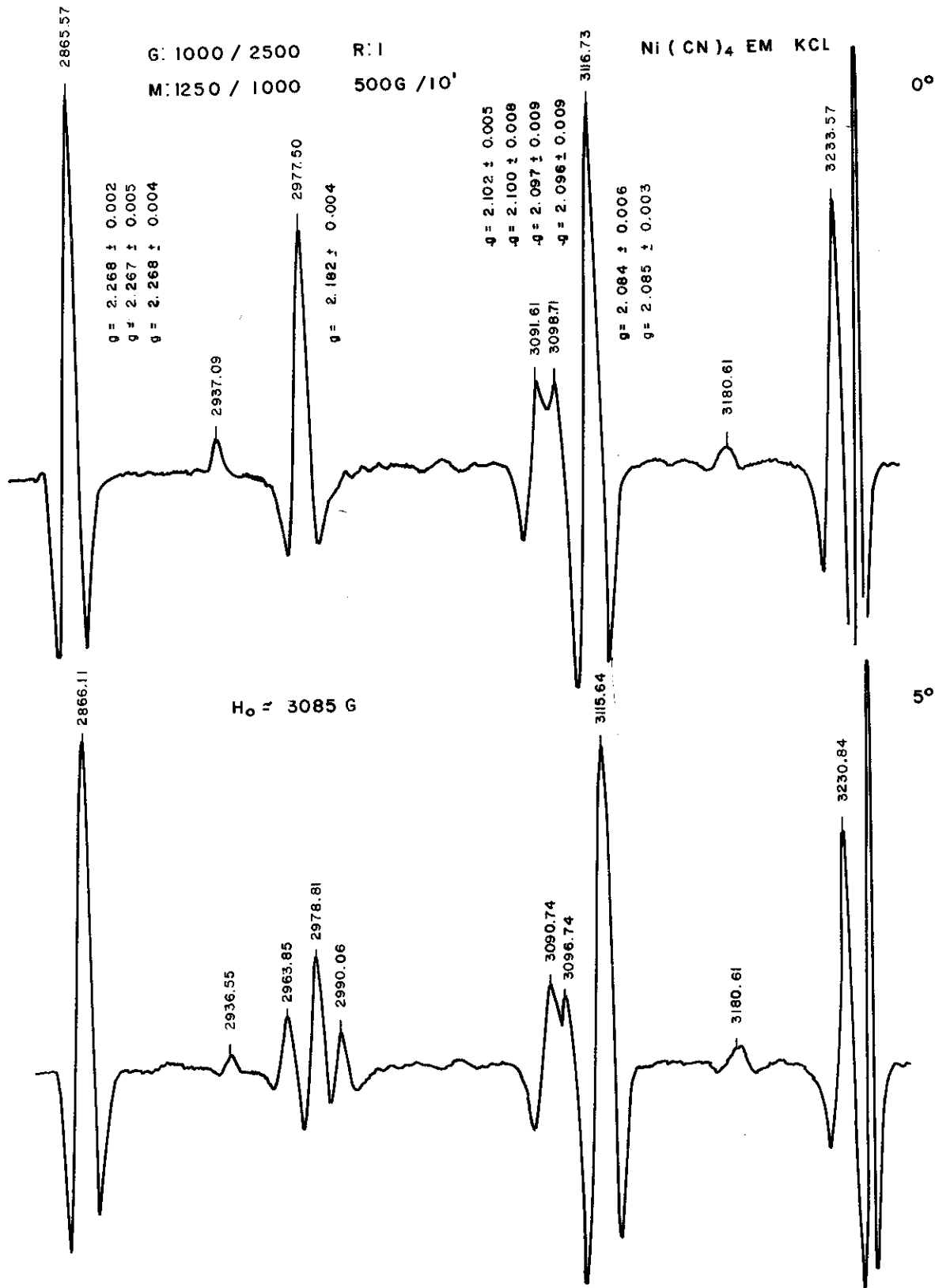


Fig. 12-a.

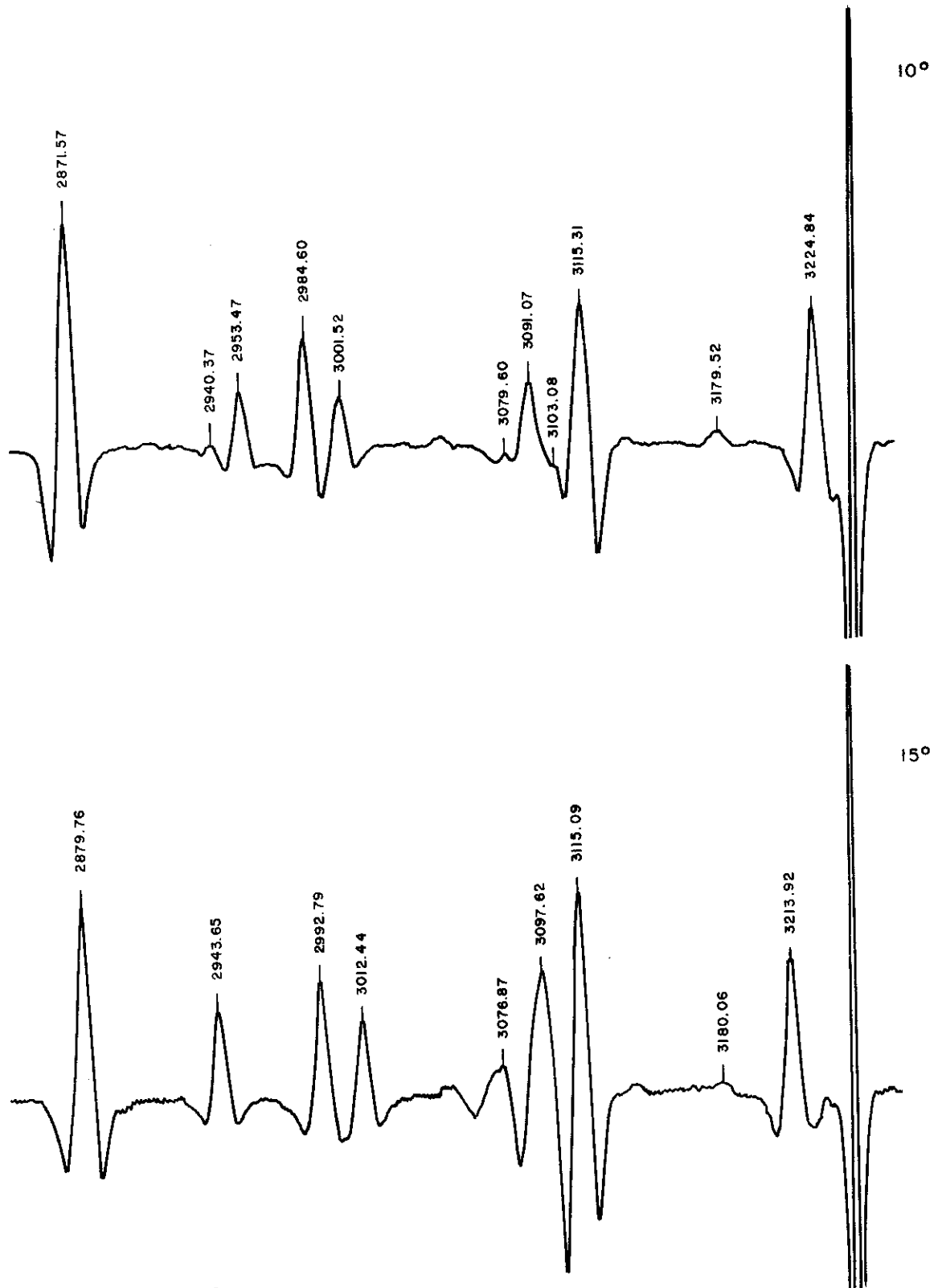


Fig. 12-b.

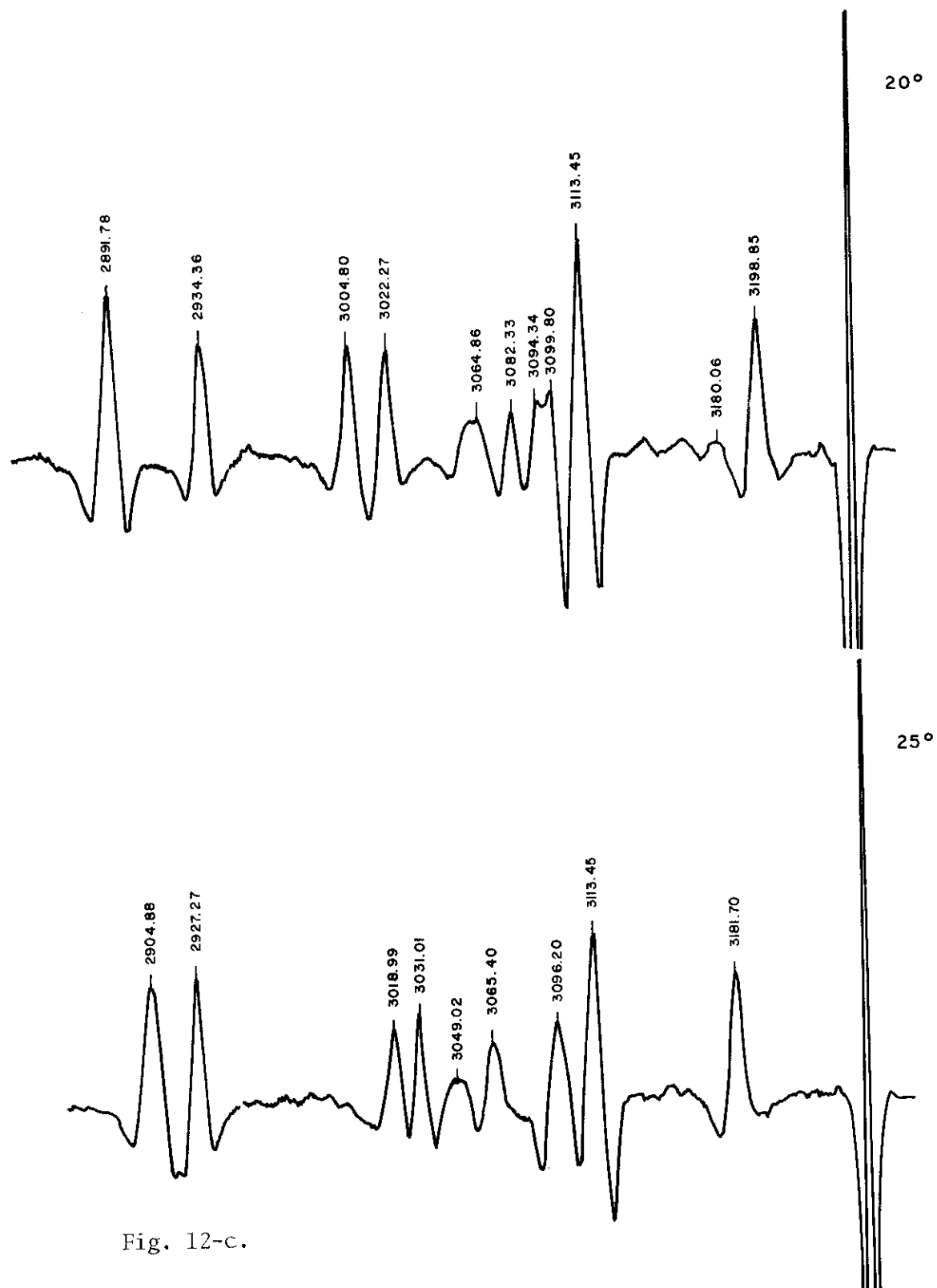


Fig. 12-c.

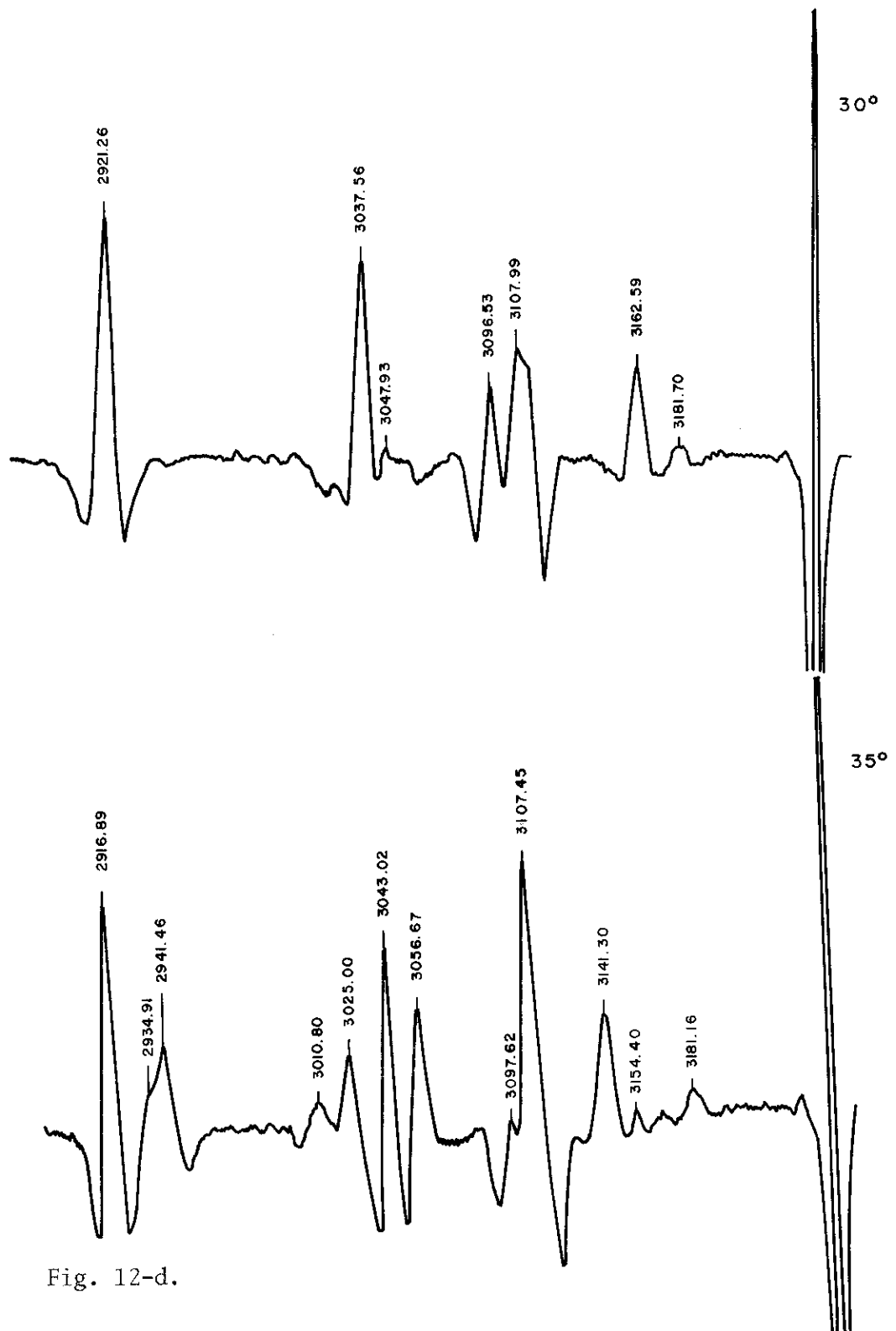


Fig. 12-d.

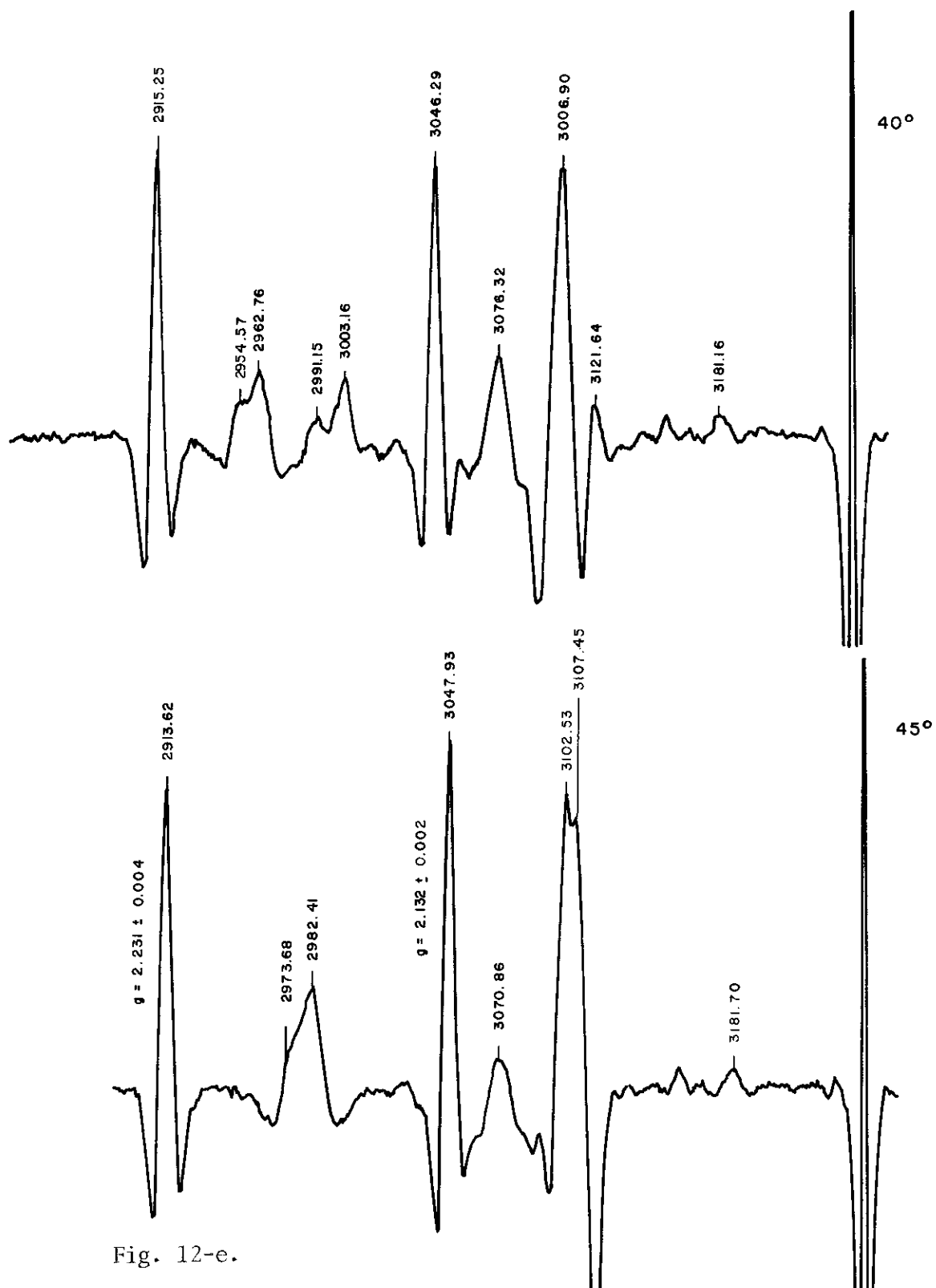


Fig. 12-e.

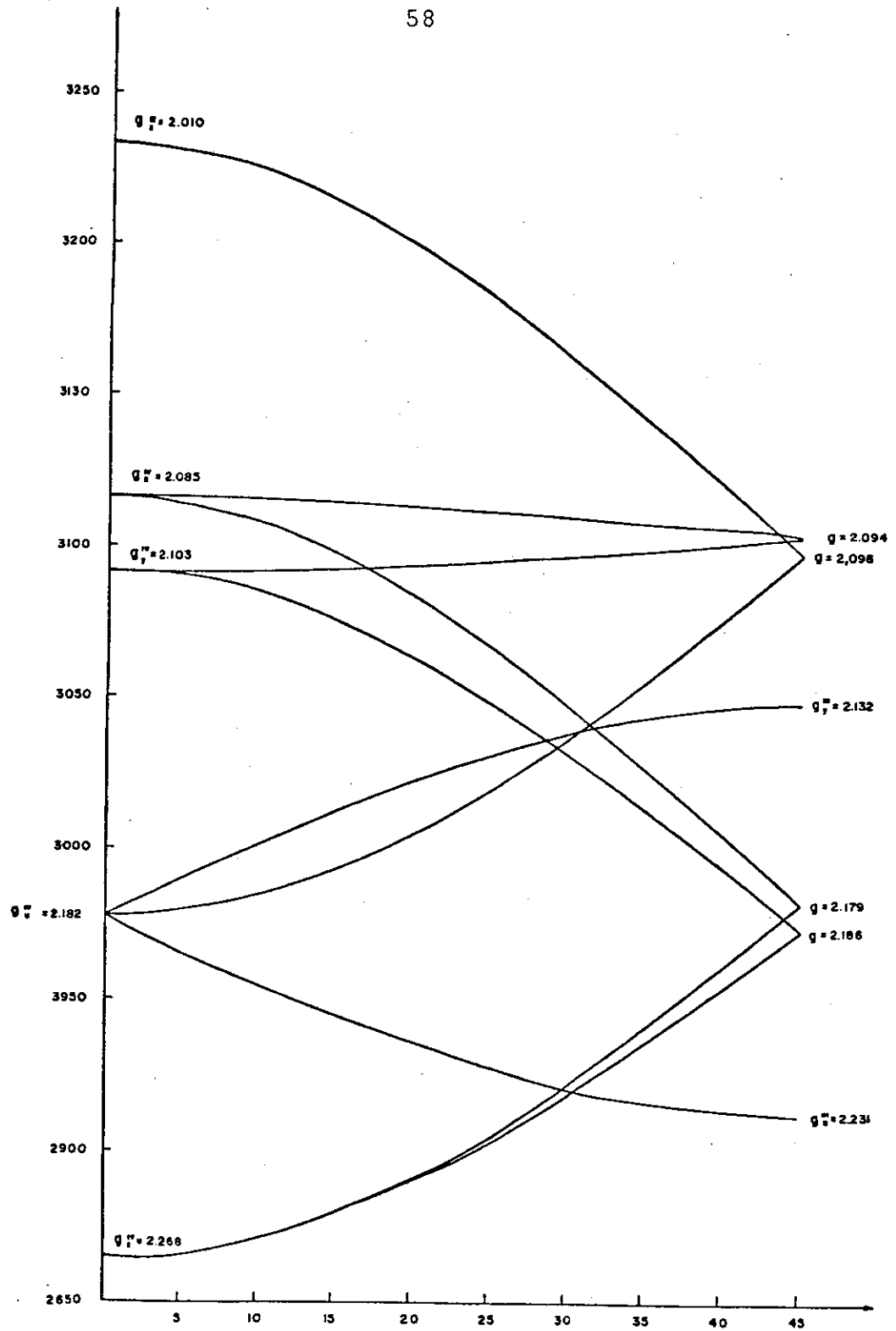


Fig.13.- Gráfico das linhas do apêndice II.

É evidente que em altas modulações os sinais são essencialmente diferentes dos obtidos em NaCl. É por isso que uma variação angular com pequena modulação se faz necesária para completar as interpretações.

VARIAÇÃO ANGULAR COM BAIXAS MODULAÇÕES

A observação das linhas anteriores num espectro obtido com baixas modulações de 100 c/s e 20 c/s mostrou que algumas delas não foram identificadas. Conseqüentemente foi necessário estudar também variações angulares com baixa modulação.

Depois de várias tentativas foi possível obter uma saída reduzida de dados (ver apêndice IV), mostrando o já reconhecido sinal D e outro com $g_{//} = 2.133$ e $g_{\perp} = 2.043$ com parâmetros similares aos do sinal B em NaCl.

Esta última identificação esgotou as linhas a serem interpretadas e os resultados podem ser resumidos na seguinte tabela:

Espécie	g	NaCl		KCl T.N ₂ Liq.	Orientações do tensor g
		T.Amb.	T.Gelo.		
A	g _z	2.011	2.011	2.008	
	g _y	2.75	2.168	2.175	100,010,001
	g _x	2.175	2.166	2.173	
B	g _{//}	2.147	2.139	2.134	100,010,001
	g _⊥	2.054	2.054	2.0431	
C	g _z			2.268	
	g _y			2.102	100,010,001
	g _x			2.085	
D	g _z			2.010	
	g _y			2.132	001,110,110
	g _x			2.231	
Dados sobre o tensor g obtidos para o Ni(CN) ₄ K ₂ em KCl e NaCl					

INTERPRETAÇÕES

Sem dúvida alguma a espécie A do $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2$ tanto em NaCl quanto em KCl pode ser interpretada como: um íon $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{5-}$ trans, devido à interação com os cloros axiais, ou seja, o íon $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ é incorporado nas redes de KCl e NaCl com a sua simetria original, e passa para um estado de carga 5- por captura de um elétron.

Dentro dessa idéia foi suposto que o sinal B em NaCl e KCl poderia corresponder ao mesmo íon com carga 3- por perda de um elétron, já que apresenta um tensor g típico de um elétron no orbital $\epsilon(d_{x^2-y^2})$.

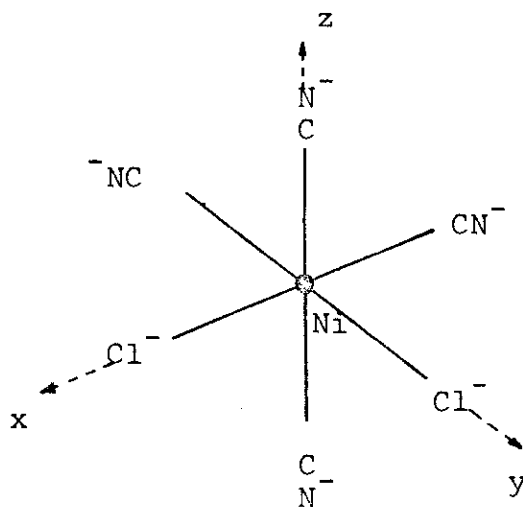


Fig.14.- Coordenação para o isômero cis do íon $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2$.

Os outros dois sinais poderiam corresponder à perda e captura de um elétron, para o íon no estado isomérico cis como é mostrado na figura(14).

No esquema complementar os níveis de energia do isômero cis seriam:

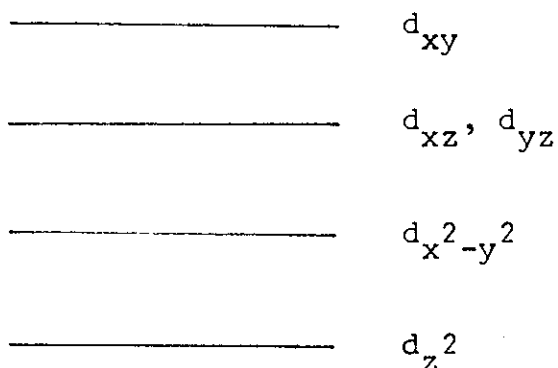


Fig.15.- Esquema de níveis de energia do isômero cis.

A espécie C poderia ser interpretada como um íon com um elétron não emparelhado no orbital $\epsilon(d_{x^2-y^2})$, com uma pequena distorção (muito possivelmente produzida por uma vacância) num eixo x ou y. Isto nos levaria a interpretar a espécie C como $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{5-}$ cis.

Obviamente o sinal D deveria corresponder à perda de um elétron, ficando o elétron não emparelhado num orbital $o(d_z^2)$.

O problema que apresentou-se, então, é que este tipo de elétron deveria ter um tensor giromagnético cujos valo

res principais fossem aproximadamente $g_{\perp} \approx g_{\parallel} = 2.0023$, sendo a anisotropia observada para a espécie D no plano xy muito grande para ser considerada um efeito direto de aparecimento de uma vacância. É possível, entretanto, devido à simetria C_{2v} do isômero cis, supor uma mistura dos orbitais d_z^2 e d_{xy} , pois ambos têm simetria a_1 no grupo C_{2v} .⁽¹⁵⁾ Desde que o orbital d_{xy} é o mesmo que o orbital $d_{x^2-y^2}$ (rodado de 45° em torno do eixo z), os valores principais do tensor giro magnético serão os mesmos que aqueles dados por Sugano e outros⁽⁷⁾ para misturas de d_z^2 com $d_{x^2-y^2}$, sendo que, em nosso caso, as direções principais no plano xy estarão rodadas de 45° em torno do eixo z. Conseqüentemente, os valores teóricos são:

$$\begin{aligned}
 g_{001} &= 2.0023 + 8\xi \operatorname{sen}^2\gamma / (E_{x^2-y^2} - E_z) \\
 g_{110} &= g_0 + 2\xi(\sqrt{3} \cos\gamma - \operatorname{sen}\gamma)^2 / (E_{xz,yz} - E_z) \\
 g_{1\bar{1}0} &= g_0 + 2\xi(\sqrt{3} \cos\gamma + \operatorname{sen}\gamma)^2 / (E_{xz,yz} - E_z)
 \end{aligned} \quad (1)$$

onde supusemos a mistura $\psi = \cos\gamma d_z^2 + \operatorname{sen}\gamma d_{xy}$, e ξ é a constante de acoplamento spin-órbita.

Vemos que de (1) obtém-se

$$\operatorname{tg} \gamma = \sqrt{3} \frac{\sqrt{\Delta g_{1\bar{1}0}} - \sqrt{\Delta g_{110}}}{\sqrt{\Delta g_{1\bar{1}0}} + \sqrt{\Delta g_{110}}};$$

resultando, para nossos dados experimentais da espécie D, que $\gamma = 14^\circ$.

Isto mostra que, supondo que nosso estado fundamental é

$$\psi = 0,97 d_z^2 + 0,24 d_{xy}$$

podemos reconhecer a espécie D como sendo o íon $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{3-}$ cis, completando assim as identificações.

CONCLUSÕES

A aplicação de métodos computacionais para processar variações angulares de espectros de R.P.E. é um tema muito difícil de ser tratado em forma geral. Nossa intenção foi restringir-nos ao caso dos dubletes de Kramers ($S=1/2$), que não apresentam estrutura fina. A aplicação do programa ao estudo da variação angular do $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{K}_2$ em KCl permitiu observar que, mesmo havendo estrutura, o programa funciona, fornecendo o g com menor desvio quadrático médio para a linha central da estrutura de dois cloros equivalentes

É obvio que havendo estrutura hiperfina (geralmente de várias dezenas de gauss) o programa não funcionará para I semi-inteiro, já que não existe linha para o verdadeiro g. No caso de efeitos quadrupolares⁽⁹⁾ comparáveis com a estrutura hiperfina o programa não é aplicável.

Esperamos no futuro completar o programa a fim de trabalhar com variações angulares em duas frequências de Klystron diferentes. Deve-se observar que não seria prático usar banda X e K, já que as medidas dos ângulos nunca serão as mesmas. Entretanto, é possível atualmente com cavidades de banda X usar três modos diferentes, o que facilitaria em muito a coleção de dados a diferentes frequências.

Outro aspecto relevante a ser levado em conta é que o programa deve tentar interpretar não apenas um par de linhas, e sim apresentar na saída o tensor g com suas direções principais.

No apêndice V mostramos como deve ser construída a matriz $\tilde{g}g$ e que sua diagonalização permite obter os valores e direções principais do tensor g no caso dele ser simétrico.

APÊNDICE I

```

C ***** C A R T O N E S   E N T R A D A *****
C 1) INDEX,NO,PROB,TITLE --- FORMAT(2I2,I4,18A4)
C   INDEX.LE.0 TERMINA O JOB
C   NO= NUMERO DE LIGANTES
C   PROB=INTENSIDADE (INTEIRA)
C   FK=FREQ.KLYSTRON EM MC/S
C   SE G FOR ISOTROPICO,DAP APENAS GZ,SE FOR AXIAL,GZ E GY(GX=GY)
C   TETA E FI EM GRAUS
C 2) FK,GZ,GY,GY,TETA,FI IGRAF--- FORMAT(6F10.0,I4)
C   IGRAF.LE.0 NAO GRAFICA
C   IGRAF=1 GRAFICA O CALCULO QUE ESTA REALIZANDO E OS ANTERIORES
C   COM IGRAF.GE.2 (E APAGA TUDO)
C   IGRAF.GE.2 ACUMULA ATE 50 ESPECTROS PARA GRAFICAR
C 3) NO CARTONES COM=
C   SPIN,AZ,TETAZ,FI,Z,AY,TETAY,FIY,AX,TETAX,FI
C   SPIN.....TAL QUE((2*SPIN(1)+1.)*(.....)*(2*SPIN(NO)+1).LE.4096
C   AS CONDICOOES SOBRE G VALEM TAMBEM PARA A
C   SE OS ANGULOS ESTAO EM BRANCO,PEGA A TERNA DO G
C 4) PARA TERMINAR,CARTAO EM BRANCO
C
C * * * * *
C
COMMON /DISP/A(8,3),TH(8,3),PH(B,3),TEUL(8,3,3),AT(8,3,3),TG(3,3),
1 TI(8,3,3),HYP(8),R(3,3),JK(8),SPIN(8),TITLE(18)
2 DIMENSION IG(194),IGX(132)
3 DIMENSION K1(5),K2(3)
4 INTEGER P(4096),PROB,KKK(50)
5 DIMENSION AX(1024,4),H(4096)
6 EQUIVALENCE (P(1),AX(1,1))
7 DATA RAD/57.29578/,HSB/.7144413/,K1/3HGZ=,3BGY=,3HGX=,4HTET=,4HPHI
1000 1=/,HCSB/21418.45/,K2/28AZ,2HAY,2HAX/
1001 DATA MX1/3H /,MX2/3H--/,MX3/1H-/,MX4/1H./,MX5/1H*/
1 DO 2 J=1,4D96
2   P(J)=0
3   H(J)=0.0
4   DO 3 J=1,195
5     IG(J)=0
6     IMAP=0
7     MAP=1
8     DEFINE FILE 1(50,4096,E,MAP)
9     READ 1000,INDEX,NO,PROB,TITLE
1000  FORMAT(2I2,I4,18A4)
1001  IF(INDEX.GT.0) PARTE PARA EXECUCAO, LE.0 TERMINA A SERIE DE DADOS
1002  IF(INDEX.LE.0) GO TO 39
1003  IF(PROB.LE.0) PROB=1
1004  PRINT 1001,TITLE,NO,PROB
1005  FORMAT('1CALCULO TRANS. 1ER. ORDEN PARA ='',18A4/' CON',I2,' LIGANT
1006  1ES  PROB=',I5)
1007  FK EM MC/S,SE O G ISOTROPICO DA SO GZ,SE AXIAL DA GZ E GY(GX=GY)
1008  READ 1002,FK,GZ,GY,GX,THETA,PHI,IGRAF
1009  FORMAT(6F10.0,I4)
1010  IF(NO.GT.8) GO TO 40
1011  IF(FK.LE.1000.) GO TO 43
1012  IF(GZ.LE.0.0) GO TO 42
1013  IF(GY.LE.0.0) GY=GZ
1014  IF(GX.LE.0.0) GX=GY
1015  CT=COS(THETA/RAD)
1016  ST=SIN(THETA/RAD)
1017  CP=COS(PHI/RAD)
1018  SP=SIN(PHI/RAD)

```

```

GE=GY**2*SP**2+GX**2*CP**2
G=SQRT(GZ**2*CT**2+GE*ST**2)
HCSBG=HCSB/G
GE=SQRT(GE)
HO=(FK*HSB)/G
PRINT 1003,K1(1),GZ,K1(2),GY,K1(3),GX,K1(4),THETA,K1(5),PHI,FK,G,
1      GE,HO
1003  FORMAT(55X,'--- ION CENTRAL S=1/2 ---'/58X,17(1H-)/' -0-0-DADOS',
1      19X,3(2X,A3,F7.4),2(2X,A4,F7.2),2X,'FK=',F9.2,'MC/S'/
2      ' -X-X-CALCULADO',17X,'G =',F7.4,' GE=',F7.4,40X,'HO=',
3      F9.2,'GAUSS'/)
      TG(1,1)=GZ*CT
      TG(1,2)=-GE*ST
      TG(1,3)=0.
      TG(2,1)=GY*ST*SP
      TG(2,2)=GY*GZ*CT*SP/GE
      TG(2,3)=-GX*G*CP/GE
      TG(3,1)=GX*ST*CP
      TG(3,2)=GX*GZ*CT*CP/GE
      TG(3,3)=GY*G*SP/GE
      DO 5 I=1,3
      DO 5 J=1,3
5      TG(I,J)=TG(I,J)/G
      PRINT 1004,((TG(I,J),J=1,3),I=1,3)
1004  FORMAT(52X,'TRANSFORMACAO SPIN= (R)*(S)'/3(51X,3F9.5//)
      PRINT 1005,K2
1005  FORMAT(56X,'--- L I G A N T E S ---'/59X,15(1H-)/' LIG.   SPIN ',
1      3(5X,A2,7X,'TETA',6X,'PHI',3X))
      STOT=1.
      DO 22 I=1,N0
      III=1
C      PARAMETROS HIPERFINDS EM CH-1
      READ 1006,SPIN(I),(A(I,J),TH(I,J),PH(I,J),J=1,3)
1006  FORMAT(10F8.0)
      IF(SPIN(I).GT.1.5) GO TO 44
      STOT=STOT*(2.*SPIN(I)+1.)
      IF(ABS(STOT).GT.4096) GO TO 41
C      SE O TENSOR HIPERFINO DE QUALQUER LIGANTE E ISOTROPICO BASTA DAR GZ,
C      SI AXIAL GZ Y GY(GX=GY)
      IF(ABS(A(I,2)).EQ.0.0) A(I,2)=A(I,1)
      IF(ABS(A(I,3)).EQ.0.0) A(I,3)=A(I,2)
C      SE TODOS OS ANGULOS DE EULER PARA UM LIGANTE SAO NULOS,0
C      PROGRAMA SUPOE TERNA COINCIDENTE COM A DO G
      S=0.
      DO 6 J=1,3
6      S=S+ABS(TH(I,J))+ABS(PH(I,J))
      IF(S.GT.0.0) GO TO 9
      III=2
      TH(I,1)=0.
      PH(I,1)=0.
      TH(I,2)=90.
      PH(I,2)=90.
      TH(I,3)=90.
      PH(I,3)=0.
      DO 8 J=1;3
      DO 7 K=1,3
7      AT(I,J,K)=0.
8      AT(I,J,J)=A(I,J)*HCSBG
9      PRINT 1006,I,SPIN(I),(A(I,J),TH(I,J),PH(I,J),J=1,3)
1009  FORMAT(1X,I2,5X,F4.1,2X,3(F10.5,2F10.2)/)

```

```

GO TO (10,15) , III
DO 11 J=1,3
A(I,J)=A(I,J)*HCSBG
TEUL(I,J,1)=COS(TH(I,J)/RAD)
TEUL(I,J,2)=SIN(TH(I,J)/RAD)*SIN(PH(I,J)/RAD)
11 TEUL(I,J,3)=SIN(TH(I,J)/RAD)*CDS(PH(I,J)/RAD)
DO 12 J=1,2
S=0.
DO 12 K=1,3
S=S+TEUL(I,J,K)*TEUL(I,J+1,K)
IF(ABS(S).LT.0.01) GO TO 12
PRINT 1011,I,K2(J),K2(J+1)
1011 FORMAT(' FALTA ORTOG.COS.DIRECT.LIG',I2,' ENTRE ',A2,' Y ',A2)
12 CONTINUE
DO 13 J=1,3
DO 13 K=1,3
13 R(J,K) = A(I,J)*TEUL(I,J,K)
DO 14 J=1,3
DO 14 K=1,3
AT(I,J,K)=0.
DO 14 L=1,3
14 AT(I,J,K)=AT(I,J,K)+TEUL(I,L,J)*R(L,K)
15 DO 16 J=1,3
DO 16 K=1,3
R(J,K)=0.
DO 16 L=1,3
16 R(J,K) = R(J,K) + AT(I,J,L)*TG(L,K)
DO 17 J=1,3
DO 17 K=1,3
17 AT(I,J,K)=R(J,K)
JK(I)=MX1
SA=SQRT(AT(I,1,1)**2+AT(I,2,1)**2+AT(I,3,1)**2)
DO 18 J=1,3
18 TI(I,1,J)=AT(I,J,1)/SA
S11=TI(I,1,1)
S12=TI(I,1,2)
S13=TI(I,1,3)
SA=SQRT(S12**2+S13**2)
IF(SA.GT.1.E-04) GO TO 19
JK(I)=MX2
GO TO 22
19 TI(I,2,1)=0.
TI(I,2,2)=S13/SA
TI(I,2,3)=-S12/SA
TI(I,3,1)=-SA
TI(I,3,2)=S11*S12/SA
TI(I,3,3)=S11*S13/SA
DO 20 J=1,3
DO 20 K=1,3
R(J,K)=0
DO 20 L=1,3
20 R(J,K)=R(J,K)+TI(I,J,L)*AT(I,L,K)
DO 21 J=1,3
DO 21 K=1,3
21 AT(I,J,K)=R(J,K)
22 HYP(I)=AT(I,1,1)
C O SIMBOLO *- NO TENSOR HYP. SIGNIFICA QUE TI CORRESP. E A UNIDADE
PRINT 1022 (I,JK(I),I=1,NO)
1022 FORMAT(/ 6(6X,I3,'TENS.HYP.',A3))
DO 23 J=1,3

```

```

23 PRINT 1023, ((AT(I,J,K),K=1,3),I=1,NO)
1023 FORMAT (6(3X,3F6.1))
      KOUNT=1
      H(1)=H0
      DO 26 M=1,NO
      JM=2.*SPIN(M)+1.
      C=SPIN(M)
      SE=HYP(M)
      DO 24 I=1,KOUNT
      A1=0.
      DO 24 J=1,JM
      AX(I,J)=H(I)+(A1-C)*SE
24 A1=A1+1.
      DO 25 I=1,KOUNT
      DO 25 J=1,JM
      JCOUNT=J+(I-1)*JM
25 H(JCOUNT)=AX(I,J)
26 KOUNT=JCOUNT
C   ORDENA EM FORMA CRESCENTE
      IM=KOUNT-1
      DO 27 I=1,IM
      K=I+1
      DO 27 J=K,KOUNT
      IF(H(I).LE.H(J)) GO TO 27
      X=H(I)
      H(I)=H(J)
      H(J)=X
27 CONTINUE
      DO 28 I=1,KOUNT
28 P(I)=PROB
      I=0
29 I=I+1
      IF(I.GE.KOUNT) GO TO 32
30 IF((H(I+1)-H(I)).GT.0.1) GO TO 29
      KOUNT=KOUNT-1
      P(I)=P(I)+PROB
      DO 31 J=I,KOUNT
31 H(J)=H(J+1)
      IF(I.LT.KOUNT) GO TO 30
32 CONTINUE
      PRINT 1032
1032 FORMAT (//46X, '--- CENTRO DE LINHAS E (PROBABILIDADE) ---'/49X,33(1H-
1)
      PRINT 1033, (H(I),P(I),I=1,KOUNT)
1033 FORMAT ((1X,8(F8.1,'( ',I6,' ')))
      IF(IGRAF.LE.0) GO TO 4
      IF(MAP.GT.1) GO TO 33
      HMI=H(1)
      HMA=H(KOUNT)
      GO TO 34
33 IF(H(1).LT.HMI) HMI=H(1)
      IF(H(KOUNT).GT.HMA) HMA=H(KOUNT)
34 IMAP=IMAP+1
      KKK(IMAP)=KOUNT
      WRITE ('MAP,1034) (H(J),P(J),J=1,KOUNT)
1034 FORMAT (8(F8.1,I6))
      IF(IGRAF.GE.2) GO TO 4
      MAP=1
      IF((HMA-HMI).EQ.0.0) GO TO 45
      S=(HMA-HMI)/193.

```

```

DO 35 I=1,INAP
KOUNT=KKK(I)
READ (1'MAP,1034) (H(J),P(J),J=1,KOUNT)
DO 35 L=1,KOUNT
III=(H(L)-HMI)/S+1.5
35 IG(III)=IG(III)+P(L)
K=IG(1)
DO 36 I=2,194
36 IF(K.LT.IG(I)) K=IG(I)
R(1,1)=S/2.
PRINT 1036,HMI,HMA,S,R(1,1)
1036 FORMAT('1HMNIMO=',F8.2,'G HMAXIMO=',F8.2,'G INCREMENTO=',
1F8.4,'G PRES.=',F8.4,'G')
S=130./K
IGX(1)=0
DO 38 I=1,194
IGX(2)=MX4
IF((I/5.-I/5).EQ.0.0) IGX(2)=MX5
IG(I)=S*IG(I)
DO 37 J=1,130
IGX(J+2)=0
37 IF(J.LE.IG(I)) IGX(J+2)=MX3
38 PRINT 1038,IGX
1038 FORMAT(132A1)
GO TO 1
39 PRINT 1039
1039 FORMAT(19H *** END OF JOB ***)
CALL EXIT
40 PRINT 1040,NO
1040 FORMAT(' -0-0-NO=',I3,'.GT.8 FIN JOB')
CALL EXIT
41 PRINT 1041,STOT
1041 FORMAT(' -0-0-NUMERO DE LINHAS A CALCULAR=',F8.0,'.GT.4096')
CALL EXIT
42 PRINT 1042
1042 FORMAT(' -0-0- TENSOR G NULO')
CALL EXIT
43 PRINT 1043,FK
1043 FORMAT(' -0-0-FREQ.KLYSTRON=',F10.2,'.LE.1000.MC/S')
CALL EXIT
44 PRINT 1044,I,SPIN(I)
1044 FORMAT(' -0-0-SPIN(',I2,')=',F4.1,'.GT.1.5 FIM JOB')
CALL EXIT
45 PRINT 1045,HMA,HMI
1045 FORMAT(' -0-0-HMAX=',F8.2,'=HMN. NAO GRAFICA')
GO TO 4
END

```

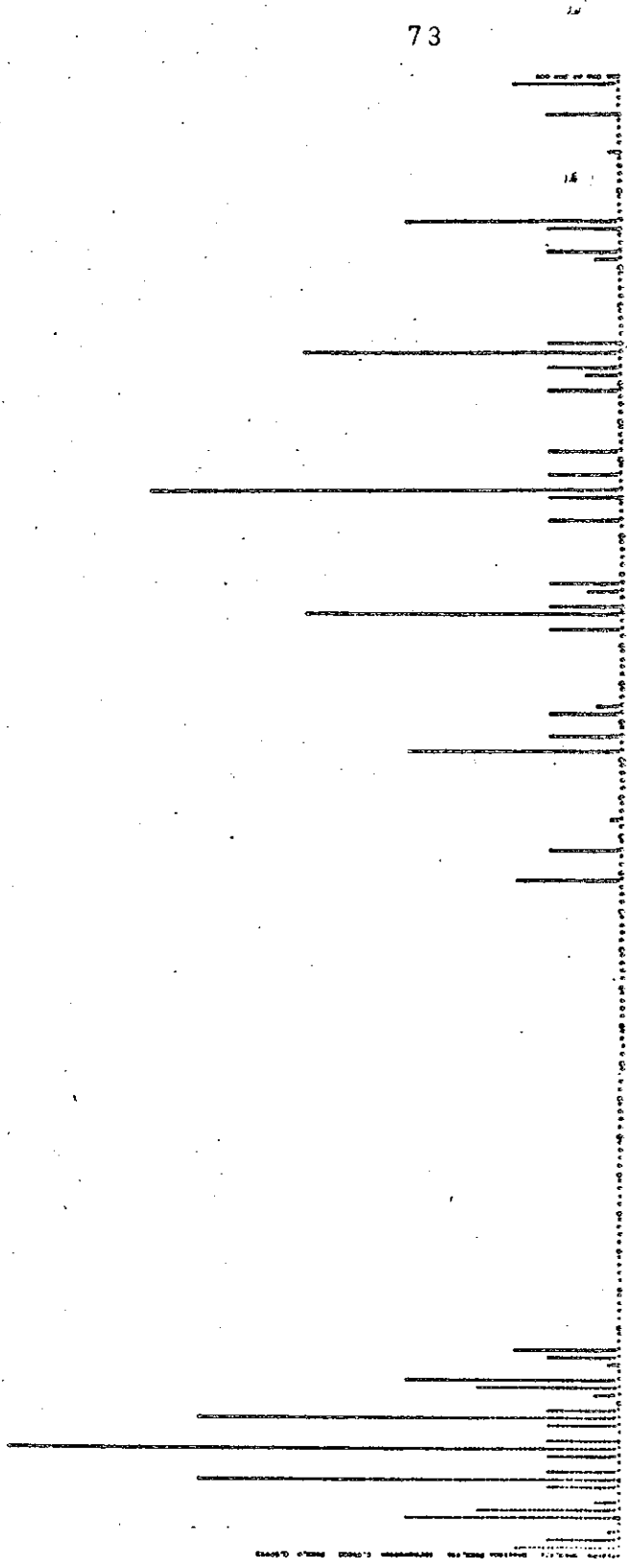


Fig.16.- Gráfico do espectro calculado para interação superhiperfina com dois cloros

APÊNDICE II

```

DIMENSION A(20),AC(51),EX(51),E1C(51),E2C(81),FK(20),FC(20),G1(51)
1,G2(81),GC(100,20),H(100,20),H1(20),H2(20),HC1(20,51),HC2(20,81),
2CX(20),LAB1(20),LAB2(20),LL1(20,51),LL2(20,81),N(20),S(20),TITLE
3(20),W(20)
DATA H/2000*0./,GMAX/0./,GMIN/100./,I45/0/
1,HC1/1020*1.E9/,HC2/1620*1.E9/
EQUIVALENCE (TITLE(1),G1(1))
C
C NO= NUMERO DE ANGULOS .LE.20
C AG1,AG2 E AG3,AG4 DEFINEM DUAS BANDAS PARA ALFA (TODOS POSITIVOS)
C AG1.LE.ABS(ALFA) .LE. AG2 E AG3.LE.ABS(ALFA) .LE. AG4
C PARA INCLUIR TODO ALFA NO CALCULO BASTA POR AG2=45
C
READ 1000,TITLE
1000 FORMAT(20A4)
READ 1001,NO,TOL,AG1,AG2,AG3,AG4
1001 FORMAT(I4,5F5.0)
IF(AG1.LE.0.) AG1=0.
IF(AG2.LE.0.) AG2=5.
IF(AG3.LE.0.) AG3=40.
IF(AG4.LE.0.) AG4=45.
PRINT 1002,TITLE,NO,TOL,AG1,AG2,AG3,AG4
1002 FORMAT(1H1,20A4,' ,NUM.ANGULOS=',I4,5X,'TOL G**2=',F5.3/
1' *** LIMITADORES DE ALFA ***',F4.0,'LE.ABS(ALFA) .LE.',F4.0,
25X,F4.0,'LE.ABS(ALFA) .LE.',F4.0)
C
C ENTRADA DE DADOS E SEU ORDENAMENTO
C PRIMEIRO ANGULO DEVE SER ZERO E DEVE EXISTIR 45 GRAUS
C N=NUM. DE LINHAS,NO ANGULO A,COM FREQUENCIA FK (MC/S)
C
DO 10 I=1,NO
READ 1003,N(I),A(I),FK(I)
1003 FORMAT(I4,F6.0,F10.0)
FC(I)=FK(I)*6.6253/9.2734
IF(A(I).EQ.45.) I45=I
W(I)=3.14159*A(I)/180.
K=N(I)
READ1004,(H(J,I),J=1,K)
1004 FORMAT (10F8.0)
C
C ORDENA AS LINHAS EM FORMA NAO DECRESCENTE
C
JM=K-1
DO 5 J1=1,JM
J2=J1+1
DO 5 J3=J2,K
IF(H(J1,I).LE.H(J3,I)) GO TO 5
X=H(J1,I)
H(J1,I)=H(J3,I)
H(J3,I)=X
5 CONTINUE
C
C APAGA CAMPOS NEGATIVOS OU NULOS
C
6 IF(H(1,I).GT.0.) GO TO 8
K=K-1
DO 7 J1=1,K
7 H(J1,I)=H(J1+1,I)
GD TO 6
8 N(I)=K

```



```

C
C   CALCULA G**2 E DETERMINA GMAX E GMIN PARA SEREM USADOS COMO LIMITES
C
DO 9 J=1,K
GC(J,I)=(FC(I)/H(J,I))**2
IF(GC(J,I).GT.GMAX) GMAX=GC(J,I)
9  IF(GC(J,I).LT.GMIN) GMIN=GC(J,I)
10 CONTINUE
IF(I45.GT.0) GO TO 12
PRINT 1011
1011 FDRMAT(' FALTA ANGULO 45 GRAUS,END JOB')
CALL EXIT
12  JM=N(1)
IF(A(1).EQ.0.) GO TO 13
PRINT 1012
1012 FORMAT(' PRIMEIRO ANGULO DEVE SER ZERO,END JOB')
CALL EXIT
13  PRINT1014,(A(I),I=1,N0)
1014 FORMAT(' TETA' ,10F10.2,6X,'GALC.',2X,'ERROR',3X,'ALFA'/6X,
1 10F10.2)
C
C   COMECA A PROCURA DDS G COM AS LINHAS DE ZERO GRAU
C
II=0
DO 39 J1=1,JM
DO 38 J2=J1,JM
GMX=GC(J1,1)+GC(J2,1)
DGC=GC(J1,1)-GC(J2,1)
C
C   E COM AS DE 45 GRAUS
C
KM=N(I45)
DO 37 K1=1,KM
DO 36 K2=K1,KM
SGS=GC(K1,I45)+GC(K2,I45)
IF(ABS(GMX-SGS).GT.(2.*TOL)) GO TO 36
GMX=(GMX+SGS)/2.
DGS=GC(K1,I45)-GC(K2,I45)
DGM=SQRT(DGC*DGC+DGS*DGS)
GC1=(GMX+DGM)/2.
C
C   TESTA SE OS G CALCULADOS ESTAO NO INTERVALO (GMAX+4*TOL,GMIN-4*TOL)
C
IF(GC1.GT.(GMAX+4.*TOL)) GO TO 36
GC2=(GMX-DGM)/2.
IF(GC2.LT.(GMIN-4.*TOL)) GO TO 36
IF((ABS(DGS).EQ.0.).AND.(ABS(DGC).EQ.0.)) GO TO 36
AL=-.5*ATAN2(DGS,DGC)
C
C   TESTA SE ALFA ESTA DENTRO DOS LIMITES PEDIDOS
C
AX=ABS(179.9*AL/3.14159)
IF(((AX-AG1)*(AG2-AX).LT.0.).AND.((AX-AG3)*(AG4-AX).LT.0.))GOTO 36
C
C   VARRE ALFA E -ALFA
C
DO 35 MAL=1,3,2
C
C   SI ALFA = 0 NAO PRECISA CALCULAR COM -ALFA
C

```

```

IF ((MAL.EQ.3).AND.(AL.EQ.0.)) GO TO 35
AL=(2-MAL)*AL
C
C   PROCURA AS LINHAS NOS OUTROS ANGULOS
C
N1=0
20 DO 24 J=1,NO
DA1=TOL
DA2=TOL
IF(N1.GE.1) GO TO 21
LAB1(J)=0
LAB2(J)=0
S(J)=SIN(AL+W(J))**2
CX(J)=COS(2.*(AL+W(J)))
21 G1X=GC1-DGM*S(J)
G2X=GC2+DGM*S(J)
LM=N(J)
DO 23 L=1,LM
D1=ABS(G1X-GC(L,J))
IF(D1.GT.DA1) GO TO 22
DA1=D1
LAB1(J)=L
22 D2=ABS(G2X-GC(L,J))
IF(D2.GT.DA2) GO TO 23
DA2=D2
LAB2(J)=L
23 CONTINUE
C
C   TESTA SE ACHOU LINHAS EM TODOS OS ANGULOS
C
IF(N1.GE.1) GO TO 24
IF((LAB1(J).EQ.0).OR.(LAB2(J).EQ.0)) GO TO 35
24 CONTINUE
C
C   CALCULA OS PARAMETROS POR QUADRADOS MINIMOS
C
CC2=0.
GD=0.
GME=0.
DO 25 J=1,NO
CC2=CC2+CX(J)*CX(J)
GD=GD+(GC(LAB1(J),J)-GC(LAB2(J),J))*CX(J)
25 GME=GME+(GC(LAB1(J),J)+GC(LAB2(J),J))/NO
G1C=(GME+GD/CC2)/2.
G2C=(GME-GD/CC2)/2.
C
C   TENTA MELHORAR AS IDENTIFICACOES FAZENDO ESTACIONARIOS OS FATORES G
C   TENTARA UM MAXIMO DE CINCO VEZES
C
IF((ABS(G1C-GC1)+ABS(G2C-GC2)).LE.1.E-4) GO TO 26
N1=N1+1
GC1=G1C
GC2=G2C
DGM=G1C-G2C
IF(N1.LE.5) GO TO 20
C
C   GUARDA AS 50 MELHORES INTERPRETACOES EM ORDEM CRESCENTE DE ERRO
C
26 E1=0.
E2=0.

```

```

II=II+1
DO 27 J=1,NO
LL1(J,II)=LAB1(J)
LL2(J,II)=LAB2(J)
G1X=G1C-DGM*S(J)
G1X=SQRT(G1X)
E1=E1+(SQRT(GC(LAB1(J),J))-G1X)**2
H1(J)=FC(J)/G1X
HC1(J,II)=H1(J)
G2X=G2C+DGM*S(J)
G2X=SQRT(G2X)
E2=E2+(SQRT(GC(LAB2(J),J))-G2X)**2
H2(J)=FC(J)/G2X
27 HC2(J,II)=H2(J)
A1=AL*180./3.14159
AC(II)=A1
E1=SQRT(E1/NO)
E1C(II)=E1
E2=SQRT(E2/ND)
E2C(II)=E2
EM(II)=(E1+E2)
G1C=SQRT(G1C)
G1(II)=G1C
G2C=SQRT(G2C)
G2(II)=G2C
C
C TESTA SE OS G ESTAO MUITO PROXIMOS (DENTRO DO ERRO MEDIO) E ABANDONA
C A INTERPRETACAO SE FOR OCASO
C
IF (ABS(G1C-G2C).GT.(4.*(E1+E2))) GO TO 28
II=II-1
GO TO 35
28 IF(II.EQ.1) GO TO 35
JKM=II-1
C
C ANTES DE ORDENAR TESTA SE A ULTIMA INTERPRETACAO E MUITO PARECIDA
C COM OUTRA JA CALCULADA.NO CASO,GUARDA A DE MENOR ERRO MEDIO
C
DO 30 JK=1,JKM
IF ((ABS(G1(JK)-G1(II)).GT.(4.*(E1C(JK)+E1C(II)))) .OR.
1 (ABS(G2(JK)-G2(II)).GT.(4.*(E2C(JK)+E2C(II)))) .OR.
2 (ABS(AC(JK)-AC(II)).GT.2.0)) GO TO 30
II=II-1
IF(EM(JK).LE.(E1+E2)) GO TO 35
AC(JK)=A1
EM(JK)=(E1+E2)
E1C(JK)=E1
E2C(JK)=E2
G1(JK)=G1C
G2(JK)=G2C
DO 29 J=1,NO
HC1(J,JK)=H1(J)
HC2(J,JK)=H2(J)
LL1(J,JK)=LAB1(J)
29 LL2(J,JK)=LAB2(J)
GO TO 35
30 CONTINUE
DO 33 JK=1,JKM
IF(EM(II).GE.EM(JK)) GO TO 33
DO 31 JK1=JK,JKM

```

```

JK2=II+JK-JK1
AC (JK2)=AC (JK2-1)
EM (JK2)=EM (JK2-1)
E1C (JK2)=E1C (JK2-1)
E2C (JK2)=E2C (JK2-1)
G1 (JK2)=G1 (JK2-1)
G2 (JK2)=G2 (JK2-1)
DO 31 J=1,NO
HC1 (J,JK2)=HC1 (J,JK2-1)
HC2 (J,JK2)=HC2 (J,JK2-1)
LL1 (J,JK2)=LL1 (J,JK2-1)
31 LL2 (J,JK2)=LL2 (J,JK2-1)
AC (JK)=A1
EM (JK)=(E1+E2)
E1C (JK)=E1
E2C (JK)=E2
G1 (JK)=G1C
G2 (JK)=G2C
DO 32 J=1,NO
HC1 (J,JK)=H1 (J)
HC2 (J,JK)=H2 (J)
LL1 (J,JK)=LAB1 (J)
32 LL2 (J,JK)=LAB2 (J)
GO TO 34
33 CONTINUE
34 IF (II.EQ. 51) II=50
35 CONTINUE
36 CDNTINUE
37 CONTINUE
38 CONTINUE
39 CONTINUE
C
C SAIDA DAS LINHAS DEPENDENTES DO ANGULO
C
IF (II.GT.0) GO TO 41
PRINT 1040
1040 FORMAT (/ ' NAO FOI ACHADO NENHUM PAR DE LINHAS DEPENDENTES DE TETA,
1 INCREMENTE TOL.G**2'/1X,79 (1H*)/)
GO TO 49
41 N2=NO
IF (ND.GT.10) N2=10
DO 48 K=1,II
PRINT 1042,K,(H(LL1 (J,K),J),J=1,N2)
1042 FORMAT (I4,' ' ',1DF10.2)
PRINT 1043,G1 (K),E1C (K),AC (K)
1043 FORMAT (1H+,108X,2F8.4,F7.1)
PRINT 1044,(HC1 (J,K),J=1,N2)
1044 FORMAT (7X,10 (F9.2,'*'))
IF (NO.LE.10) GO TO 47
PRINT 1045,(H(LL1 (J,K),J),J=11,NO)
1045 FORMAT (6X,10F10.2)
PRINT 1044,(HC1 (J,K),J=11,NO)
47 PRINT 1045,(H(LL2 (J,K),J),J=1,N2)
PRINT 1043,G2 (K),E2C (K)
PRINT 1044,(HC2 (J,K),J=1,N2)
IF (ND.LE.10) GO TO 48
PRINT 1045,(H(LL2 (J,K),J),J=11,NO)
PRINT 1044,(HC2 (J,K),J=11,NO)
48 PRINT 1049
1049 FORMAT (/)

```

```

49  IF=II
    IF1=IF+1
    JM=N(1)
C
C  PROCURA AS LINHAS INDEPENDENTES DO ANGULO
C
    DO 59 J=1, JM
    LAB1(1)=J
    DO 52 I=2, NO
    LAB1(I)=0
    DE1=TOL
    KM=N(I)
    DO 51 K=1, KM
    D1=ABS(GC(J,1)-GC(K,I))
    IF(D1.GT.DE1) GO TO 51
    DE1=D1
    LAB1(I)=K
51  CONTINUE
C
C  NAO ENCONTRANDO LINHA EM TODOS OS ANGULOS, ABANDONA A INTERPRETACAO
C
    IF(LAB1(I).EQ.0) GO TO 59
52  CONTINUE
C
C  CALCULO POR QUADRADOS MINIMOS
C
    G2C=0.
    DO 53 I=1, NO
53  G2C=G2C+GC(LAB1(I),I)/NO
    G2C=SQRT(G2C)
    E2=0.
    DO 54 I=1, NO
54  E2=E2+(G2C-SQRT(GC(LAB1(I),I)))**2
C
C  ACUMULA E ORDENA POR ERRO CRESCENTE AS 30 PRIMEIRAS INTERPRETACOES
C  DAS LINHAS INDEPENDENTES DO ANGULO
C
    II=II+1
    E2=SQRT(E2/NO)
    E2C(II)=E2
    G2(II)=G2C
    DO 55 I=1, NO
    H2(I)=FC(I)/G2C
    HC2(I,II)=H2(I)
55  LL2(I,II)=LAB1(I)
    IF(II.EQ.IF1) GO TO 59
    JKM=II-1
    DO 58 JK=IF1, JKM
    IF(E2C(II).GE.E2C(JK)) GO TO 58
    DO 56 JK1=JK, JKM
    JK2=II+JK-JK1
    E2C(JK2)=E2C(JK2-1)
    G2(JK2)=G2(JK2-1)
    DO 56 I=1, NO
    HC2(I,JK2)=HC2(I,JK2-1)
56  LL2(I,JK2)=LL2(I,JK2-1)
    E2C(JK)=E2
    G2(JK)=G2C
    DD 57 I=1, NO
    HC2(I,JK)=H2(I)

```

```

57  LL2(I,JK)=LAB1(I)
    GO TO 59
58  CONTINUE
59  IF(II.EQ.81) II=B0
C
C  SAIDA DAS LINHAS INDEPENDENTES DO ANGULO
C
    IF(IF1.LE.II) GO TO 61
1060 FORMAT(' NAO FORAM ACHADAS LINHAS INDEPENDENTES DE TETA'/1X,51(1H*)/
1)'/)
    PRINT 1060
    GO TO 64
61  DO 63 K=IF1,II
    PRINT 1042,K,(H(LL2(I,K),I),I=1,N2)
    IF(NO.GT.10) PRINT 1045,(H(LL2(I,K),I),I=11,N0)
    PRINT 1062,G2(K),E2C(K)
1062 FORMAT(1H+,108X,2F8.4,2X,'CTE. ')
63  PRINT 1049
64  IF(II.EQ.0) GO TO 87
    PRINT 1065
C
1065 FORMAT('1*** APRESENTACAO DAS INTERPRETACOES) (LINHAS TEORICAS)'/)
C
    PRINT 1014,(A(I),I=1,N0)
    PRINT 1049
    DO 75 J=1,JM
    L=0
    PRINT 1070,H(J,1)
1070 FORMAT(' -X-X-',F10.2)
    DO 73 K=1,II
    IF(K.GT.IF) GO TO 72
    IF(H(J,1).NE.H(LL1(1,K),1)) GO TO 71
    L=1
    PRINT 1042,K,(HC1(M,K),M=1,N2)
    IF(NO.GT.10) PRINT 1045,(HC1(M,K),M=11,20)
    PRINT 1043,G1(K),E1C(K),AC(K)
71  IF(H(J,1).NE.H(LL2(1,K),1)) GO TO 73
    L=1
    PRINT 1042,K,(HC2(M,K),M=1,N2)
    IF(NO.GT.10) PRINT 1045,(HC2(M,K),M=11,20)
    PRINT 1043,G2(K),E2C(K),AC(K)
    GO TO 73
72  IF(H(J,1).NE.H(LL2(1,K),1)) GO TO 73
    L=1
    PRINT 1042,K,(HC2(M,K),M=1,N2)
    IF(NO.GT.10) PRINT 1045,(HC2(M,K),M=11,20)
    PRINT 1062,G2(K),E2C(K)
73  CONTINUE
    IF(L.EQ.1) GO TO 75
    PRINT 1074
1074 FORMAT(1H+,23X,' LINHA NAO INTERPRETADA')
75  PRINT 1049
C
C  IMPRIME OS DADOS DE ENTRADA
C
    L=N(1)
    DO 81 I=2,N0
81  IF(L.LT.N(I)) L=N(I)
    N1=1
    N2=N0

```

```
      IF (NO.GT.10) N2=10
82     PRINT 1083, (A(I), I=N1, N2)
1083    FORMAT(6H1TETA=, 10F10.2/)
1084    FORMAT(6H  FK =, 10F10.2/)
      PRINT 1084, (FK(I), I=N1, N2)
      DO 85 I=1, L
85     PRINT 1086, (H(I, J), J=N1, N2)
1086    FORMAT(6X, 10F10.2)
      IF (NO.LE.10) GO TO 87
      N1=11
      N2=NO
      NO=0
      GO TO 82
87     PRINT 9999
9999    FORMAT(* FIM DO PROGRAMA*)
      CALL EXIT
      END
```

APENDICE III

**** VARIACION ANGULAR NIKEL (CM) EN KCL 15/5/71 ***
 *** LISTAQUES OF ALFA *** O.L.E.ABS(ALFA).LE. 5. 7.50 10.00 12.50 15.00 17.50 20.00 22.50 25.00 27.50 30.00 32.50 35.00 40.00 45.00 50.00
 TETA 0.0 2.50 5.00 7.50 10.00 12.50 15.00 17.50 20.00 22.50 25.00 27.50 30.00 32.50 35.00 40.00 45.00 50.00
 G.CALC. 2.2313 0.0009 -45.0
 TOL G**Z=0.030

TEZA	0.0	2.50	5.00	7.50	10.00	12.50	15.00	17.50	20.00	22.50	25.00	27.50	30.00	32.50	35.00	40.00	45.00	50.00	G.CALC.	ERROB	ALFA
1)	2977.50	2969.85	2967.12	2963.85	2960.03	2953.87	2948.56	2943.65	2938.73	2934.36	2930.19	2926.54	2923.25	2920.00	2916.89	2913.62	2910.36	2907.12	2.2313	0.0009	-45.0
	2977.50	2971.81	2969.48	2966.02	2960.35	2954.85	2949.54	2944.87	2939.68	2935.19	2930.81	2926.82	2923.25	2919.81	2916.42	2913.08	2909.79	2906.54	2.1323	0.0005	(D)
	2977.50	2985.18	2987.33	2990.06	2993.32	2997.12	3001.52	3006.54	3012.27	3018.73	3025.98	3033.98	3042.68	3052.04	3062.12	3072.89	3084.34	3096.44	2.2313	0.0005	45.0
2)	2977.50	2985.18	2987.33	2990.06	2993.32	2997.12	3001.52	3006.54	3012.27	3018.73	3025.98	3033.98	3042.68	3052.04	3062.12	3072.89	3084.34	3096.44	2.2313	0.0005	45.0
	2977.50	2981.58	2985.95	2991.48	2998.12	3005.87	3014.72	3024.72	3035.98	3048.54	3062.48	3077.72	3094.32	3112.48	3132.24	3153.68	3176.80	3201.68	2.1323	0.0009	(D)
	2977.50	2977.50	2985.18	2993.32	3002.00	3011.25	3021.08	3031.50	3042.54	3054.24	3066.60	3079.68	3093.48	3108.00	3123.24	3139.12	3155.68	3172.96	2.1025	0.0011	0.0
1)	3090.52	3090.52	3090.52	3091.07	3091.61	3092.15	3092.69	3093.23	3093.77	3094.31	3094.85	3095.39	3095.93	3096.47	3097.01	3097.55	3098.09	3098.63	2.1025	0.0011	0.0
	3090.52	3090.52	3090.52	3091.07	3091.61	3092.15	3092.69	3093.23	3093.77	3094.31	3094.85	3095.39	3095.93	3096.47	3097.01	3097.55	3098.09	3098.63	2.0854	0.0006	(C)
	3090.52	3090.52	3090.52	3091.07	3091.61	3092.15	3092.69	3093.23	3093.77	3094.31	3094.85	3095.39	3095.93	3096.47	3097.01	3097.55	3098.09	3098.63	2.0854	0.0006	(C)
4)	2865.57	2865.57	2865.57	2866.11	2866.65	2867.19	2867.73	2868.27	2868.81	2869.35	2869.89	2870.43	2870.97	2871.51	2872.05	2872.59	2873.13	2873.67	2.2682	0.0005	0.0
	2865.57	2865.57	2865.57	2866.11	2866.65	2867.19	2867.73	2868.27	2868.81	2869.35	2869.89	2870.43	2870.97	2871.51	2872.05	2872.59	2873.13	2873.67	2.0854	0.0014	(C)
	2865.57	2865.57	2865.57	2866.11	2866.65	2867.19	2867.73	2868.27	2868.81	2869.35	2869.89	2870.43	2870.97	2871.51	2872.05	2872.59	2873.13	2873.67	2.0854	0.0014	(C)
5)	2977.50	2978.08	2978.59	2979.11	2979.62	2980.13	2980.64	2981.15	2981.66	2982.17	2982.68	2983.19	2983.70	2984.21	2984.72	2985.23	2985.74	2986.25	2.1822	0.0011	0.0
	2977.50	2978.08	2978.59	2979.11	2979.62	2980.13	2980.64	2981.15	2981.66	2982.17	2982.68	2983.19	2983.70	2984.21	2984.72	2985.23	2985.74	2986.25	2.0059	0.0009	(D)
	2977.50	2978.08	2978.59	2979.11	2979.62	2980.13	2980.64	2981.15	2981.66	2982.17	2982.68	2983.19	2983.70	2984.21	2984.72	2985.23	2985.74	2986.25	2.0059	0.0009	(D)
6)	2865.57	2865.57	2865.57	2866.11	2866.65	2867.19	2867.73	2868.27	2868.81	2869.35	2869.89	2870.43	2870.97	2871.51	2872.05	2872.59	2873.13	2873.67	2.2670	0.0013	0.0
	2865.57	2865.57	2865.57	2866.11	2866.65	2867.19	2867.73	2868.27	2868.81	2869.35	2869.89	2870.43	2870.97	2871.51	2872.05	2872.59	2873.13	2873.67	2.1012	0.0018	(C)
	2865.57	2865.57	2865.57	2866.11	2866.65	2867.19	2867.73	2868.27	2868.81	2869.35	2869.89	2870.43	2870.97	2871.51	2872.05	2872.59	2873.13	2873.67	2.1012	0.0018	(C)
7)	3180.61	3180.61	3180.61	3181.16	3181.70	3182.24	3182.78	3183.32	3183.86	3184.40	3184.94	3185.48	3186.02	3186.56	3187.10	3187.64	3188.18	3188.72	2.0831	0.0024	(B)
	3180.61	3180.61	3180.61	3181.16	3181.70	3182.24	3182.78	3183.32	3183.86	3184.40	3184.94	3185.48	3186.02	3186.56	3187.10	3187.64	3188.18	3188.72	2.0972	0.0023	(Hco)
8)	3098.71	3098.71	3098.71	3099.26	3099.81	3100.36	3100.91	3101.46	3102.01	3102.56	3103.11	3103.66	3104.21	3104.76	3105.31	3105.86	3106.41	3106.96	2.0972	0.0023	(Hco)
	3098.71	3098.71	3098.71	3099.26	3099.81	3100.36	3100.91	3101.46	3102.01	3102.56	3103.11	3103.66	3104.21	3104.76	3105.31	3105.86	3106.41	3106.96	2.0870	0.0023	(Hco)
9)	3115.64	3115.64	3115.64	3116.19	3116.73	3117.28	3117.82	3118.37	3118.91	3119.46	3119.99	3120.54	3121.08	3121.63	3122.17	3122.72	3123.26	3123.81	2.0870	0.0023	(Hco)
	3115.64	3115.64	3115.64	3116.19	3116.73	3117.28	3117.82	3118.37	3118.91	3119.46	3119.99	3120.54	3121.08	3121.63	3122.17	3122.72	3123.26	3123.81	2.0870	0.0023	(Hco)

APENDICE IV

*** LEITADORA DE PRTA	*** VARIACION DE ALFA ***	ANGULAR	NIEMI (CM)	EN KCL	ERR. EXPECTO ***	SUB. ANGULOS	TOL C**2=0.010	GCALC.	ERROR	ALFA			
0.0	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00				
1)	1107.30 1107.40* 1245.91 1265.31*	1107.08 1109.34* 1245.11 1244.64*	1110.00 1111.41* 1240.45 1241.06*	1117.16 1116.14* 1239.86 1239.82*	1121.74 1121.11* 1239.02 1239.80*	1127.31 1121.15* 1239.44 1239.40*	1132.34 1140.54* 1204.73 1204.03*	1151.50 1141.36* 1162.64* 1162.58*	1162.41 1162.64* 1162.67 1162.58*	1174.40 1174.36* 1174.60 1174.36*	2.1339 2.0431	0.0006 0.0003	0.0 (B)
2)	1060.20 1039.51* 1040.20 1039.51*	1028.84 1027.71* 1049.44 1051.36*	1044.74 1016.20* 1042.42 1042.78*	1004.50 1005.87* 1074.14 1073.94*	2946.18 2946.75* 1044.19 1044.34*	2948.47 2948.05* 1044.10 1044.05*	2941.94 2942.24* 1100.11 1100.30*	2978.09 2977.58* 1106.04 1105.71*	2975.28 2974.58* 1106.18 1105.97*	2974.01 2973.44* 1109.91 1109.80*	2.2302 2.1324	0.8086 0.8884	-45.8 (D)
3)	1040.20 1039.51* 1040.20 1039.51*	1049.44 1051.36* 1049.44 1051.36*	1062.42 1062.78* 1044.74 1044.74*	1074.14 1073.94* 1004.50 1004.50*	1084.19 1084.14* 1044.19 1044.34*	1091.10 1091.05* 2946.18 2946.75*	1100.11 1100.30* 2948.47 2948.05*	1106.04 1105.71* 2978.09 2977.58*	1106.18 1105.97* 2975.28 2974.58*	1109.91 1109.80* 2974.01 2973.44*	2.2302 2.1324	0.8004 0.8886	45.0 (D)
4)	3062.82 3063.53* 3062.82 3063.53*	1060.79 1062.41* 1065.05 1064.18*	1061.39 1061.50* 1044.65 1064.98*	1058.80 1060.84* 1065.28 1065.93*	1058.95 1060.35* 1066.69 1066.90*	1059.72 1059.64* 1066.13 1067.44*	1059.99 1059.17* 1068.70 1067.99*	1059.82 1059.81* 1068.81 1068.44*	1059.81 1059.52* 1068.96 1068.55*	1059.63 1058.27* 1069.05 1068.45*	2.1683 2.1611	0.0089 0.0084	-45.8 N.A. S.S.H.
5)	3062.82 3063.53* 3062.82 3063.53*	1065.05 1064.38* 1061.39 1062.61*	1064.65 1064.98* 1061.39 1061.58*	1065.28 1065.93* 1058.80 1060.84*	1066.69 1066.90* 1058.95 1068.35*	1068.13 1067.90* 1059.72 1059.64*	1068.70 1067.99* 1059.99 1059.17*	1068.81 1068.44* 1059.82 1058.87*	1068.96 1068.55* 1059.81 1058.52*	1069.05 1068.45* 1059.63 1058.27*	2.1683 2.1611	0.8884 0.8809	45.8 N.A. S.S.H.
6)	3040.20 3039.74* 3299.85 3380.19*	3040.82 1041.45* 3247.86 3297.91*	3046.18 3046.42* 3290.79 3291.02*	3055.56 3055.14* 3281.34 3280.45*	3066.69 3067.15* 3265.55 3266.33*	3080.22 3081.75* 3246.56 3248.75*	3100.11 3099.09* 3229.31 3228.89*	3118.18 3118.63* 3206.98 3207.38*	3138.79 3139.66* 3186.67 3184.70*	3163.27 3161.76* 3163.27 3161.76*	2.1816 2.0895	0.8086 0.8887	8.8 (D)
7)	3046.72 3046.67* 3046.72 3046.67*	3047.18 1045.72* 3047.18 1047.53*	3043.80 3044.60* 1049.75 1048.16*	3041.74 3041.91* 1049.13 1049.13*	3041.42 3043.47* 1049.06 1050.11*	3042.09 3042.69* 1050.98 1050.67*	3042.25 3042.20* 1051.04 1051.23*	3042.17 3041.90* 1051.04 1051.69*	3042.41 3041.54* 1051.52 1051.80*	3042.63 3047.29* 1051.14 1051.71*	2.1804 2.1730	0.8089 0.8088	-45.0 N.A. S.S.H.
8)	3046.72 3046.67* 3046.72 3046.67*	3047.18 1045.72* 3047.18 1045.72*	3049.75 3048.16* 1043.80 1044.60*	3051.98 3049.13* 1041.74 1043.91*	3049.06 3058.11* 1041.74 1043.41*	3050.98 1050.67* 1042.25 1042.68*	3051.06 1051.23* 1042.25 1042.20*	3051.82 1051.69* 1042.17 1041.90*	3051.52 1051.80* 1042.41 1041.54*	3051.14 1051.71* 1042.63 1047.29*	2.1804 2.1738	0.8008 0.8889	45.0 N.A. S.S.H.
9)	3037.38 3038.32* 3037.38 3038.32*	3035.63 1835.89* 3040.82 1040.67*	3032.76 3033.34* 1043.80 1042.74*	3032.85 3031.31* 1041.74 1045.06*	3031.26 1029.61* 1049.06 1047.29*	3025.74 1027.84* 1050.98 1048.91*	3027.45 1026.51* 1051.06 1050.38*	3024.89 1025.59* 1050.82 1051.44*	3022.78 1024.85* 1051.52 1051.98*	3025.43 1024.48* 1051.14 1051.98*	2.1925 2.1728	0.8812 0.8011	-45.0 N.A. S.S.H.
10)	3245.91	3245.31	3245.45	3245.53	3245.78	3246.56	3246.78	3245.86	3246.57	3247.38	2.0429	0.8080	CTE. (B)
11)	3058.41	3058.41	3058.82	3058.80	3058.95	3059.72	3059.99	3059.82	3059.81	3059.63	2.1677	0.8884	CTE.
12)	3067.73	3067.60	3067.73	3067.83	3066.69	3068.13	3068.78	3068.81	3068.96	3066.98	2.1616	0.8885	CTE.
13)	3040.28	3040.82	3041.43	3041.74	3041.42	3042.89	3042.25	3042.17	3042.41	3042.63	2.1802	0.8805	CTE.
14)	3248.09	3248.30	3248.08	3247.99	3248.11	3246.56	3246.78	3245.86	3246.57	3247.30	2.0421	0.8886	CTE.
15)	3031.39	3032.46	3032.76	3032.85	3033.26	3033.51	3033.62	3033.51	3034.28	3034.84	2.1863	0.8006	CTE.
16)	3043.02	3040.82	3041.88	3041.74	1041.42	3042.09	3042.25	3042.17	3042.41	3042.63	2.1798	0.0086	CTE.
17)	3069.77	3069.65	3067.73	3067.83	3066.69	3068.13	3068.78	3068.81	3068.96	3069.85	2.1611	0.8086	CTE.
18)	3049.94	3049.89	3049.75	3051.98	3049.06	3050.98	3051.86	3050.82	3051.52	3051.14	2.1738	0.8086	CTE. (A)
19)	3163.29	3163.31	3162.99	3161.19	3163.82	3163.45	3163.35	3162.94	3165.63	3163.27	2.0964	0.8887	CTE.
20)	3052.14	3049.89	3049.75	3051.98	3049.06	3050.98	3051.86	3050.82	3051.52	3051.14	2.1737	0.8887	CTE.
21)	3161.07	3161.30	3160.97	3161.19	3163.82	3163.45	3163.35	3162.94	3160.91	3163.27	2.0971	0.8887	CTE.

APÊNDICE VA MATRIZ A

Com os dados obtidos pelo computador é possível construir a matriz A de elementos $A_{jk} = g_{j\ell} g_{k\ell}$ (no caso mais comum vale $g_{\ell k} = g_{k\ell}$). Os elementos da matriz são dados por:

$$A_{11} = \frac{1}{2} \{ C_{12} + C_{13} - C_{23} \} \quad (1)$$

$$A_{22} = \frac{1}{2} \{ C_{12} + C_{23} - C_{13} \} \quad (2)$$

$$A_{33} = \frac{1}{2} \{ C_{13} + C_{23} - C_{12} \} \quad (3)$$

$$A_{ij} = \frac{1}{2} k_{ij} \cos 2\alpha_{ij} \quad (4)$$

Observe-se que os A_{ij} não dependem do sinal dos α_{ij} .

A diagonalização de A permite encontrar os módulos dos autovalores e os autovetores do tensor g, pois, no caso dele ser simétrico, pode ser diagonalizado mediante uma matriz ortogonal U tal que

$$U g \tilde{U} = g_d \quad \text{com} \quad U \tilde{U} = I$$

e

$$g_d = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix}$$

Perante esta transformação, $U A \tilde{U}$ é diagonal desde que

$$U A \tilde{U} = U g^2 \tilde{U} = U g \tilde{U} U g \tilde{U} = g_d^2$$

Conseqüentemente, os autovetores de A são os mesmos do tensor g .

Para nossos casos particulares, não foi preciso gerar a matriz A e posteriormente diagonalizá-la já que foram observadas variações angulares relativamente simples. A mais complexa foi a do íon reconhecido como isômero cis com o seguinte diagrama:

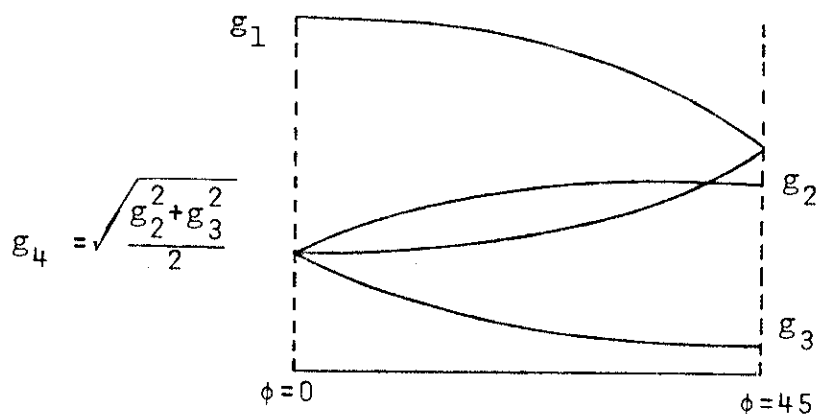
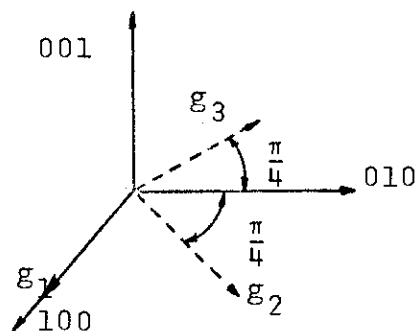
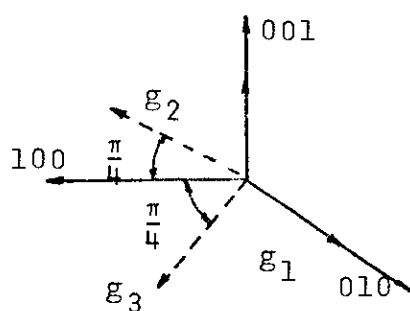
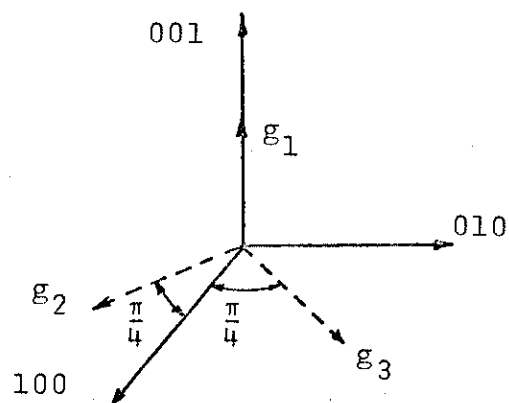
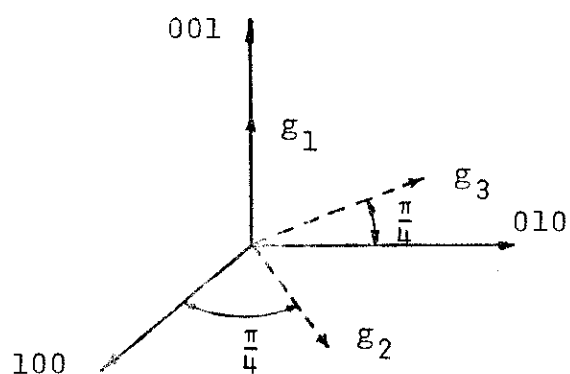


Fig.17.- Variação angular de um íon isômero cis.

Esta variação angular pode ser facilmente interpretada como a contribuição das seguintes posições não equivalentes



Para explicar como se gera a matriz A usamos a figura (17).

Usando as fórmulas (1),(2) e (3) deste apêndice, os dados obtidos da análise pelo computador são:

$$C_{12} = g_1^2 + \frac{g_2^2 + g_3^2}{2} \quad ; \quad |\alpha_{12}| = 45^\circ \quad ; \quad k_{12} = g_1^2 - \frac{g_2^2 + g_3^2}{2}$$

$$C_{13} = g_1^2 + \frac{g_2^2 + g_3^2}{2} \quad ; \quad |\alpha_{13}| = 45^\circ \quad ; \quad k_{13} = g_1^2 - \frac{g_2^2 + g_3^2}{2}$$

$$C_{23} = g_2^2 + g_3^2 \quad ; \quad |\alpha_{23}| = 0^\circ \quad ; \quad k_{23} = g_2^2 - g_3^2$$

Portanto,

$$A_{11} = g_1^2$$

$$A_{22} = g_2^2 + g_3^2$$

$$A_{33} = g_2^2 + g_3^2$$

De (4) deste apêndice obtemos:

$$A_{12} = A_{13} = 0$$

$$A_{23} = \frac{k_{23}}{2} = \frac{g_2^2 - g_3^2}{2}$$

A matriz A é então

$$A = \begin{pmatrix} g_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{g_2^2 + g_3^2}{2} & \frac{g_2^2 - g_3^2}{2} \\ 0 & \frac{g_2^2 - g_3^2}{2} & \frac{g_2^2 + g_3^2}{2} \end{pmatrix},$$

facilmente diagonalizável através de

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix},$$

resultando

$$U A \tilde{U} = \begin{pmatrix} g_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & g_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3^2 \end{pmatrix}.$$

REFERÊNCIAS

- 1).- J. Danon, R.P.A. Muniz and H. Panepucci, J. Chem. Phys. 41, 3651,(1964).
- 2).- J. Danon, R.P.A. Muniz, A.O. Caride and J. Wolfson, J. Mol. Strut. 1, 127,(1967).
- 3).- A.O. Caride, S.I. Zanette and J. Danon, J. Chem.Phys. 52, 4911,(1970).
- 4).- R.P.A. Muniz, N.V.Vugman, and J. Danon, J. Chem.Phys: 54, 1284,(1971).
- 5).- N.V. Vugman, R.P.A. Muniz, and J. Danon, J. Chem. Phys. 57, 1297,(1972).
- 6).- N.V.Vugman, A.O. Caride, and J. Danon, J. Chem. Phys. 59, 4418,(1972).
- 7).- Ch.P. Poole, "Eletron Spin Resonance", Interscience Publishers,(1967).
- 8).- Ch.P. Poole Jr, and H.A. Farah, "The Theory of Magnetic Resonance", Wiley Interscience, New York,(1972).
- 9).- C.J. Ballhausen, "Introduction to Ligand Field Theory", Mc Graw Hill,(1962).
- 10).- J.S. Griffith, "The Theory of Transition Metal Ions", Cambridge Un. Press,(1961).
- 11).- Satoru Sugano, "Lectures Notes on Theory of Multiplets in Crystals-Ligand Field Theory", (1967).

- 12).- W. Low, "Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Physics, Supplement 2, (1960).
- 13).- P. Pascal, "Traite de Chimie Minerale Vol 18, p. 767, Masson e Cie, (1958).
- 14).- L. Malatesta, and F. Bonati, "Isocyanide Complexes of Metals, A. Wiley Interscience Publication, p158, (1969).
- 15).- S.I. Zanette, A.O. Caride and J. Danon, J. Chem. Phys. 64, 3381, (1976).