

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FISICAS  
BIBLIOTECA

RESSONANCIA PARAMAGNETICA ELETRONICA  
DO  $K_4Os(CN)_6$  EM KCl IRRADIADO COM ELETRONS

TESE DE MESTRADO

95824

Alexandre Malta Rossi

Rio de Janeiro  
1975

538.364  
R831

T84  
R831

# INDICE

|   | Página |
|---|--------|
| AGRADECIMENTOS .....  | 1      |
| RESUMO .....  | 3      |
| I. INTRODUÇÃO .....   | 5      |
| II. HAMILTONIANO DE SPIN .....  | 7      |
| 2.1 - Átomo Num Campo Magnético .....   | 7      |
| 2.2 - Interação Hiperfina e Quadrupolar .....   | 7      |
| 2.3 - Hamiltoniano de Spin .....  | 9      |
| III. INTERAÇÃO QUADRUPOLAR FORTE EM EPR .....   | 11     |
| IV. TEORIA DE CAMPO CRISTALINO FORTE COM SIMETRIA $C_{4v}$ PARA SISTEMAS $nd^7$ ..... | 24     |
| 4.1 - Teoria de Campo Cristalino e Repulsão Intereletrônica .....                     | 24     |
| 4.2 - Interação Spin-Órbita .....   | 30     |
| 4.3 - Interação Hiperfina com os Ligantes .....                                       | 35     |
| V. TÉCNICA EXPERIMENTAL .....   | 38     |
| 5.1 - Espectrômetro de EPR .....  | 38     |
| 5.2 - Crescimento de Cristais .....   | 41     |
| 5.3 - Irradiação .....  | 42     |
| VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....  | 45     |
| 6.1 - Introdução .....  | 45     |

|   |    |
|---|----|
| 6.2 - Fatores G e Variação Angular .....  | 53 |
| 6.3 - Descrição dos Espectros .....   | 56 |
| 6.4 - Interação Hiperfina e Quadrupolar .....   | 57 |
| 6.5 - Interação Hiperfina com os Ligantes .....   | 61 |
| VII. DISCUSSÃO .....  | 65 |
| 7.1 - Fatores G .....   | 65 |
| 7.2 - Natureza da Espécie Paramagnética - Interação Hiperfi<br>na com os Ligantes ..... | 69 |
| 7.3 - Formação da Espécie Paramagnética .....   | 70 |
| 7.4 - Interação Hiperfina com o $^{189}\text{Os}$ . .....                               | 70 |
| 7.4.1 - Cálculo de $ \alpha ^2$ .....   | 70 |
| 7.4.2 - Densidade de Spin no Núcleo .....   | 72 |
| 7.5 - Interação Quadrupolar .....   | 74 |
| REFERÊNCIAS .....   | 75 |

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Ney V. Vugman pela sugestão do tema e orientação desta tese.

Ao professor Jacques A. Danon pela acolhida no laboratório de Física Molecular e Estado Sólido e pelas discussões sobre o trabalho.

Aos professores Ramiro de Porto Alegre Muniz e Anibal O. Caride pelos ensinamentos na técnica de EPR.

Ao professor Marcos F. Elia pelo crescimento dos cristais e pelas úteis discussões.

A Srta. Vanda Regina Ribeiro de Araujo e professora Francisca Sanchez pelas irradiações no acelerador linear.

Aos Srs. Henrique Duarte da Fonseca e Denis Pereira Leite pelo auxílio no trabalho de laboratório.

A datilógrafa Isolina Mass de Medeiros e a desenhista Maria da Conceição Franco da Silveira na confecção desta tese.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e a todas as pessoas que direta ou indiretamente participaram na minha formação científica.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro do Conselho Nacional de Pesquisas.

## RESUMO

A análise por EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) dos efeitos de irradiação com eletrons de 2 Mev a 77° K no complexo diamagnético  $K_4Os(CN)_6$  em rede de KCl indica a formação de pelo menos 3 espécies paramagnéticas. Uma destas espécies, cujo estudo é o objetivo principal desta tese, é formada pela captura de um eletron em um orbital  $d_{z^2}$  com perda de um cianeto e transformação do complexo hexacoordenado original em  $Os^I(CN)_5^{4-}$ .

Estudos de variação angular indicam que os eixos principais do tensor  $g$  estão alinhados segundo as direções  $(001, g_z)$   $(110, g_x)$  e  $(1\bar{1}0, g_y)$ . Esta orientação a 45° no plano  $xy$  em relação aos eixos cúbicos do KCl é atribuída a existência de uma vacância criada por compensação de cargas, presumivelmente localizada na direção  $(110)$  ou  $(1\bar{1}0)$ .

Os espectros de EPR do  $^{189}Os$ , de spin nuclear 3/2 e abundância natural 16%, apresentam o fenômeno de interação quadrupolar forte (SQI). Estes espectros foram interpretados através da diagonalização numérica do Hamiltoniano de Spin utilizando o programa Magnspec. Uma regra empírica adicional para a interpretação dos espectros de EPR com SQI, que relaciona estes espectros com a componente paralela do tensor hiperfino, é enunciada e utilizada neste trabalho.

Utilizando expressões para os tensores  $\underline{g}$  e  $\underline{A}$  na aproximação de campo ligante forte para um sistema  $d^7$  com simetria  $C_{4v}$  calcula-se a densidade de spin não emparelhado no metal,  $|\alpha|^2$ , e o campo de polarização das camadas internas,  $\chi$ .

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

## I. INTRODUÇÃO

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

Os complexos  $K_3Co(CN)_6$  (1),  $K_3Rh(CN)_6$  (2),  $K_3Ir(CN)_6$  (3) de configurações  $3d^6$ ,  $4d^6$ ,  $5d^6$  respectivamente, foram introduzidos em redes diamagnéticas de halogenetos alcalinos (KCl e NaCl). Tal procedimento simplifica o estudo por EPR 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<sup>(7)</sup>. Ao serem irradiados, os complexos  $nd^6$  capturam um elétron secundário em um nível anti-ligante  $A_1$ , passando a configuração  $nd^7$ . A captura eletrônica pode ser acompanhada por mudanças estruturais no complexo. Por exemplo, o complexo  $\left|Co^{III}(CN)_6\right|^{3-}$  ao ser irradiado passa a  $\left|Co^{II}(CN)_4(NC)_2\right|^{4-}$  e a  $\left|Co^{II}(CN)_5\right|^{3-}$ , o complexo  $\left|Rh^{III}(CN)_6\right|^{3-}$  perde dois cianetos axiais e captura dois cloros tornando-se um  $\left|Rh^{II}(CN)_4(Cl)_2\right|^{4-}$  e o complexo  $\left|Ir^{II}(CN)_6\right|^{3-}$  por irradiação perde um cianeto axial e torna-se  $\left|Ir^{II}(CN)_5\right|^{3-}$ .

Os espectros de EPR do  $\left|Ir(CN)_6\right|^{3-}$  irradiado apresentaram-se de forma não usual e sua interpretação é bastante difícil. O quarteto hiperfino na parte perpendicular do espectro apresenta as linhas centrais superpostas e é flanqueado por linhas satélites. Estes espectros não podem ser interpretados utilizando as expressões deduzidas por Bleaney<sup>(8)</sup> para o cálculo das energias de ressonância por teoria de perturbação. Vugman, Caride e Danon<sup>(4),(5)</sup>, com auxílio do programa Magnspec que diagonaliza numericamente a matriz do Hamiltoniano de Spin, interpretaram o espectro do  $\left|Ir^{II}(CN)_5\right|^{3-}$  introduzindo no hamiltoniano da molécula

um termo de interação quadrupolar da ordem de grandeza da interação hiperfina. Uma interação quadrupolar da ordem da interação hiperfina foi também observada nos espectros de EPR do dietilditiocarbamato de ouro divalente por H. van Willigen e J. G. M. van Rens <sup>(6)</sup>. Por razões que serão analisadas no capítulo 2 esperávamos que o átomo <sup>189</sup>Os apresentasse interação quadrupolar forte.

O complexo diamagnético  $K_4Os(CN)_6$ , de configuração  $5d^6$ , apresentou-se como o mais indicado para um prosseguimento da linha de trabalho anteriormente citada. Este complexo, em rede de KCl e irradiado com elétrons, é estudado nesta tese.

## II. HAMILTONIANO DE SPIN

### 2.1 - ÁTOMO NUM CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO

A interação de um elétron de um átomo com um campo magnético externo constante pode ser escrita da seguinte forma:

$$\underline{A} = \frac{1}{2} \underline{H} \wedge \underline{r} \quad (2.1-1)$$

$\underline{H}$  e  $\underline{r}$  são respectivamente, o campo magnético externo e o vetor posição do elétron em relação ao núcleo do átomo. Substituindo  $\underline{A}$  por seu valor na equação relativística do elétron<sup>(19)</sup> obtêm-se uma contribuição para o hamiltoniano total do elétron no átomo da forma<sup>(9)</sup>:

$$H_{\text{Zeeman}} = \frac{\hbar e}{2mc} \underline{H} \cdot (\underline{L} + 2 \underline{S}) \quad (2.1-2)$$

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<sup>(9)</sup>. Com esta aproximação pode-se escrever o termo Zeeman da seguinte forma:

$$H_{\text{Zeeman}} = \frac{\hbar e}{2mc} \underline{H} \cdot \left( \sum_k (\underline{L}_k + \underline{S}_k) \right) = \frac{\hbar e}{2mc} \underline{H} \cdot (\underline{L} + 2 \underline{S}) \quad (2.1-3)$$

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

### 2.2 - INTERAÇÃO HIPERFINA E QUADRUPOLAR

Os elétrons do átomo interagem com o spin nuclear magneticamente e eletrostáticamente; no primeiro caso com o momento magnético nuclear e no segun



do com o momento de quadrupolo elétrico, desprezadas as interações dos momentos magnéticos de ordens superiores. As interações consideradas são da forma<sup>(11)</sup>:

$$H = 2\beta_e \beta_N g_N \sum_k \left[ \frac{(\vec{l}_k - \vec{s}_k) \cdot \vec{I}}{r_k^3} + \frac{3(\vec{r}_k \cdot \vec{s}_k)(\vec{r}_k \cdot \vec{I})}{r_k^5} + \frac{8}{3} \pi \delta(r_k) (\vec{s}_k \cdot \vec{I}) \right] + \frac{e^2 Q}{2 I(I+1)} \sum_k \left[ \frac{I(I+1)}{r_k^3} - \frac{3(\vec{r}_k \cdot \vec{I})^2}{r_k^5} \right] \quad (2.2-1)$$

O índice  $k$  refere-se ao número de elétrons do átomo,  $g_n$  é o fator  $g$  nuclear,  $\beta_e$  o magneton de Bohr,  $\beta_n$  o magneton nuclear,  $Q$  o momento de quadrupolo nuclear,  $r_k$  o vetor posição do elétron  $k$  e  $s_k$  e  $I$  o spin do elétron  $k$  e o spin nuclear respectivamente.

Os dois primeiros termos hiperfinos 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<sup>(27)</sup> que elétrons  $s$ , spin paralelo e spin 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 integrais de exchange entre estados de configuração eletrônica ( $d^+ s^-$ ). 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:

$$\sum_{ns} \left| |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \right| \neq 0 \quad (2.2-2)$$

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

$$\tilde{H}_C = \frac{8\pi}{3} g \beta_e \sum_{ns} \left| |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \right| \quad (2.2-3)$$

É conveniente definir uma grandeza  $\chi$  que é proporcional ao campo  $H_C$  por unidade de spin da seguinte maneira:

$$\chi = \frac{4\pi}{2S} \sum_{ns} \left| |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \right| \quad (2.2-4)$$

### 2.3 - HAMILTONIANO DE SPIN

A idéia central do Hamiltoniano de Spin<sup>(10),(11)</sup> reside na construção de um hamiltoniano magnético dependente somente dos operadores de spin e parâmetros ajustáveis experimentalmente que possua elementos de matriz entre estados de spin  $|S M\rangle$  proporcionais aos elementos de matriz do hamiltoniano real da molécula entre as autofunções spin-orbitais  $|\alpha S \Gamma M_S \gamma\rangle$  (16)

$$H_{\text{spin}} = H_{\text{spin}}(S^m, I^m) \quad (2.3-1)$$

$$\langle \alpha \Gamma S M_S \gamma | H_{\text{MOL}} | \alpha' \Gamma' S' M_{S'} \gamma' \rangle = \langle S M_S I M_I | H_{\text{spin}} | S' M_{S'} I' M_{I'} \rangle \quad (2.3-2)$$

O Hamiltoniano de Spin para os termos Zeeman, hiperfino e quadrupolar é calculado como sendo igual a (9):

$$H_{\text{spin}} = \beta_L \tilde{H} \cdot \tilde{g} \cdot \tilde{S} + \tilde{S} \cdot \tilde{A} \cdot \tilde{I} + \tilde{I} \cdot \tilde{P} \cdot \tilde{I} \quad (2.3-3)$$

$\tilde{S}$  é chamado de spin efetivo do íon e seu valor é tirado experimentalmente da degenerescência  $\alpha = 2S + 1$  do estado fundamental. Para um dublete de Kramers, duas vezes degenerado,  $S = 1/2$ .

As componentes principais dos tensores  $g$ ,  $A$ , e  $P$  calculadas por comparação dos elementos de matriz do hamiltoniano  $H = H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{hip}} + H_{\text{quad}}$ , entre os estados de um dublete de Kramers spin-orbital do estado fundamental de um sistema  $d^7$  (4.2-7) com campo ligante forte e os elementos de matriz do hamiltoniano de Spin dado por (2.3-3) entre o dublete de Kramers de spin ( $S=1/2$ ,  $I = 3/2$ ) valem:

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

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

$$g_z = 2 \langle b^2 a_1 E' \alpha' | L_z + g_0 S_z | b^2 a_1 E' \alpha' \rangle$$

$$A_x = 2 \langle b^2 a_1 E' \alpha' | h_x | b^2 a_1 E' \beta' \rangle \quad (2.4)$$

$$A_y = 2 i \langle b^2 a_1 E' \alpha' | h_y | b^2 a_1 E' \beta' \rangle$$

$$A_z = 2 \langle b^2 a_1 E' \alpha' | h_z | b^2 a_1 E' \beta' \rangle$$

$$P_z = \frac{2q'}{7} \langle b^2 a_1 E' \alpha' | \ell_z^2 - 2 | b^2 a_1 E' \alpha' \rangle$$

$g_0$  representa o fator  $g$  do elétron livre e vale 2.0023:  $q' = \frac{eQ}{4 I (I+1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$

onde  $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$  é a componente  $z$  do gradiente de campo elétrico no núcleo. Nesta

tese trataremos de problemas em que o tensor  $P$  possui simetria axial;  $P_x = P_y = P$ .

Como o tensor  $P$  possui traço nulo,  $P_z = -2P$ .

### III. INTERAÇÃO QUADROPOLAR FORTE EM EPR

A técnica de EPR envolve o estudo da absorção ressonante de ondas eletromagnéticas na região de microondas por uma amostra paramagnética colocada em um campo magnético externo constante.

O termo Zeeman na forma de operador de spin  $H_{\text{Zeeman}} = \beta_e \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}$  levanta a degenerescência das funções  $|\vec{S} M_S\rangle$  em  $(2S+1)$  níveis; incluindo o termo hiperfino  $H_{\text{hip}} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$  este desdobramento totaliza  $(2S+1)(2I+1)$  níveis. As energias destes níveis para  $S$  e  $I$  quantizados na direção de  $H$  serão dados em teoria de perturbações de primeira ordem por:

$$E(M_S, M_I) = g \beta H M_S + A M_S M_I \quad (3-1)$$

onde:

$$g^2 = g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2 \quad (3-2)$$

$$A^2 = \frac{1}{g^2} (A_x^2 g_x^2 l^2 + A_y^2 g_y^2 m^2 + A_z^2 g_z^2 n^2)$$

$l, m, n$  são os cossenos diretores de  $H$  em relação às direções principais dos tensores  $g$  e  $A$ , supostos coincidentes. Fazendo incidir sobre a amostra um campo magnético oscilante de frequência  $\nu$ , perpendicular à direção de  $H$ , haverá absorção ressonante para energias de microondas  $h\nu$  igual a:

$$h\nu = g \beta H_0 + A M_I \quad (3-2)$$

de acordo com as regras de seleção para transições dipolares magnéticas  $\Delta M_S = \pm 1$  e  $\Delta M_I = 0$ . Para  $S = 1/2$  e  $I = 3/2$  teremos o esquema de níveis de figura 1. Em casos em que se faz presente interação quadrupolar o hamiltoniano acima referido é acrescido de um termo quadrupolar conforme a relação 2.3-3. Quando  $H_0 \ll H_{\text{hip}}$  pode-se considerar  $H_0$  como uma perturbação ao hamiltoniano  $H_{\text{Zeeman}}$

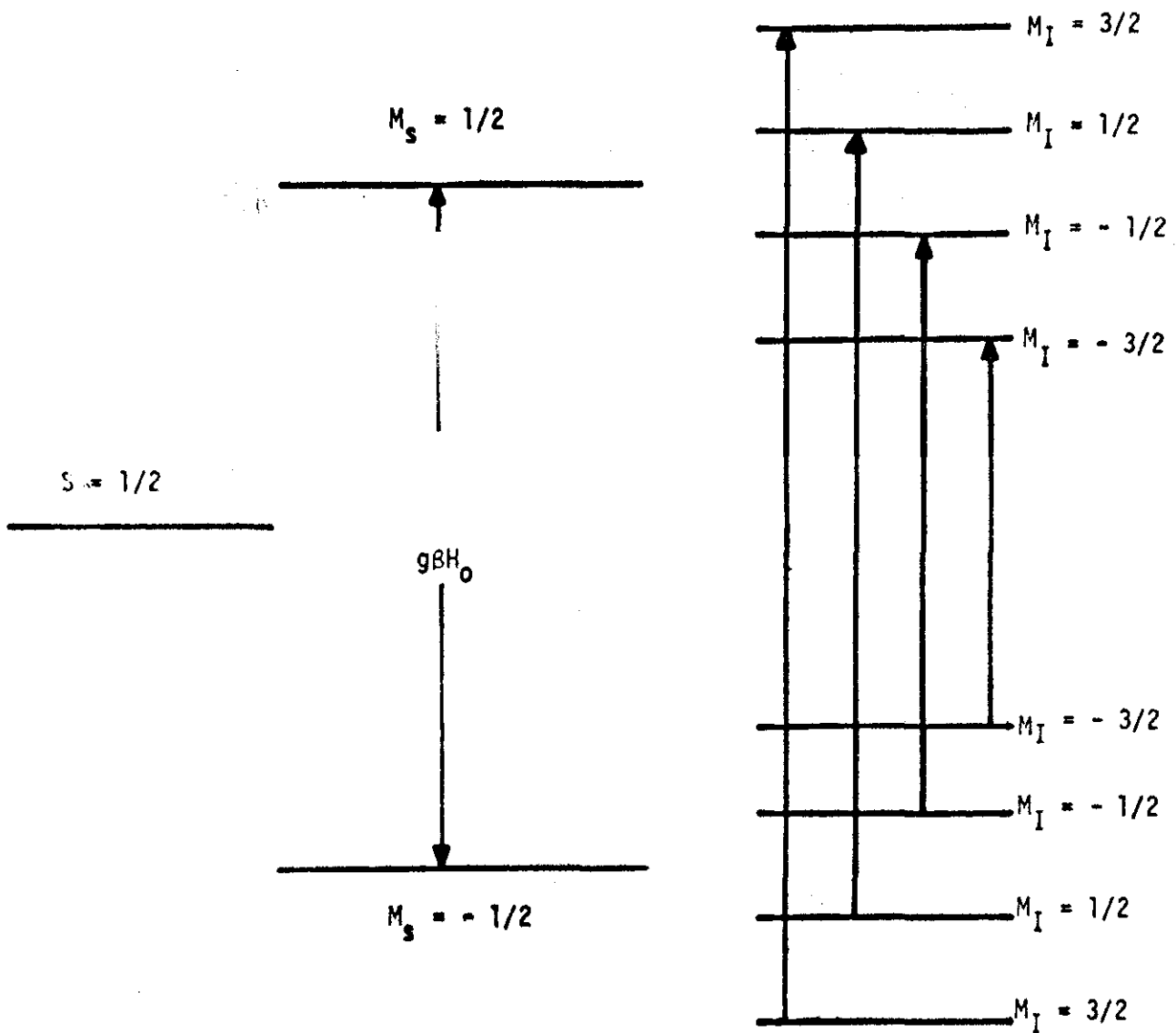


Figura 1: Níveis de energia e transições de EPR para um sistema ( $S=1/2$ ,  $I=3/2$ ) correspondente ao hamiltoniano  $H = H_{\text{zeeman}} + H_{\text{hip}}$ .

+  $H_{\text{hip}}$ . Nesses casos as transições de EPR em teoria de perturbação de 2ª ordem serão dadas por: (35)

$$\Delta E = g \beta_{\ell} H_0 + K M_I + \frac{1}{4 g \beta_{\ell} H_0} \left[ K_1 (M_I^2 - I(I+1)) + K_2 M_I^2 \right] -$$

$$- \frac{1}{2K} \left[ P_1 (18 M_I I(I+1) - 34 M_I^2 - 5M_I) + P_2 (2M_I I(I+1) - 2 M_I^3 - M_I) - \right.$$

$$\left. - P_3 (20 M_I I(I+1) - 36 M_I^3 - 6 M_I) \right]$$

$$K^2 g^2 = A_x^2 g_x^2 \ell^2 + A_y^2 g_y^2 m^2 + A_z^2 g_z^2 n^2$$

$$K_1 K^2 g^2 = (A_x^2 A_y^2 g_z^2 n^2 + A_y^2 A_z^2 g_x^2 \ell^2 + A_z^2 A_x^2 g_y^2 m^2) - g^2 (A_x^2 A_y^2 + A_y^2 A_z^2 + A_z^2 A_x^2)$$

$$K_2 K^2 g^4 = (A_x^2 - A_y^2)^2 g_x^2 g_y^2 \ell^2 m^2 + (A_y^2 - A_z^2)^2 g_y^2 g_z^2 m^2 n^2 + (A_z^2 - A_x^2)^2 g_z^2 g_x^2 n^2 \ell^2$$

$$P_1 K^4 g^4 = (A_x^2 P_x g_x^2 \ell^2 + A_y^2 P_y g_y^2 m^2 + A_z^2 P_z g_z^2 n^2)^2$$

$$P_2 = (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) - 2(P_x P_y A_z^2 g_z^2 n^2 + P_y P_z A_x^2 g_x^2 \ell^2 + P_z P_x A_y^2 g_y^2 m^2) / K^2 g^2$$

$$P_3 K^2 g^2 = (P_x^2 A_x^2 g_x^2 \ell^2 + P_y^2 A_y^2 g_y^2 m^2 + P_z^2 A_z^2 g_z^2 n^2)$$

Quando a contribuição em energia do termo quadrupolar não é muito menor que a do termo hiperfino as relações acima não são mais válidas, pois  $H_0$  não pode ser tratado como uma perturbação em  $H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{hip}}$ . O cálculo das transições de EPR para problemas que apresentam interação quadrupolar da mesma ordem de grandeza das interações hiperfinas, ou seja, interação quadrupolar forte (SQI),

deve ser realizado por métodos numéricos<sup>(4),(12)</sup>.

Interação quadrupolar forte pode ocorrer em núcleos que apresentam momento de quadrupolo elétrico (barns) e momento magnético nuclear (em unidades de  $\beta_N$ ) da mesma ordem de grandeza. Os núcleos não radioativos que apresentam esta peculiaridade são dados na tabela 1. Entre os núcleos da tabela 1 já foram observados por EPR interação quadrupolar forte com núcleos de  $^{197}\text{Au}$ , de  $^{191}\text{Ir}$  e  $^{193}\text{Ir}$ . A primeira observação de SQI por EPR foi feita por H. van Willigen e J. G. van Rens<sup>(6)</sup> estudando monocristais de dietilditiocarbamato de ouro divalente. Depararam-se com espectros hiperfinos diferentes dos usuais; o quarteto hiperfino característico da interação hiperfina do elétron não emparelhado com o  $^{197}\text{Au}$  (spin nuclear 3/2) era flanqueado na parte perpendicular por pares de linhas satélites. Posteriormente N. Vugman, A.O.Caride e J. Danon<sup>(4)</sup>, analisando por EPR o complexo  $\text{K}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$  irradiado por elétrons desenvolveram o estudo dos espectros de EPR com interação quadrupolar forte. Estabeleceram para um sistema com  $S = 1/2$  e  $I = 3/2$  as regras empíricas abaixo relacionadas para facilitar a interpretação do espectro EPR com SQI:

- I. A parte paralela dos espectros é pouco afetada pela SQI.
- II. Valores aproximados das componentes do tensor g podem ser medidos diretamente do centro dos espectros correspondentes.
- III. Seja  $\alpha$  o espaçamento entre as linhas externas do quarteto hiperfino e  $\beta$  o espaçamento entre as linhas centrais.  $\alpha$  varia linearmente com a componente correspondente do tensor hiperfino; esta variação quase não influencia o valor de  $\beta$ .

| NÚCLEOS            | $\frac{Q}{\gamma_N} = \frac{\text{barns}}{\beta_N}$ | I   |
|--------------------|---|-----|
| $^{67}\text{Zn}$   | 0.21  | 5/2 |
| $^{145}\text{Nd}$  | 0.38  | 7/2 |
| $^{177}\text{Hf}$  | 4.92  | 7/2 |
| $^{173}\text{Hf}$  | -6.38   | 9/2 |
| $^{181}\text{T}_a$ | 1.71  | 7/2 |
| $^{185}\text{Re}$  | 0.89  | 5/2 |
| $^{187}\text{Re}$  | 0.82  | 5/2 |
| $^{189}\text{Os}$  | 3.07  | 3/2 |
| $^{191}\text{Ir}$  | 8.13  | 3/2 |
| $^{193}\text{Ir}$  | 7.06  | 3/2 |
| $^{197}\text{Au}$  | 3.89  | 3/2 |
| $^{201}\text{Hg}$  | 0.82  | 3/2 |

Tabela I: Núcleos não radioativos que podem apresentar espectro de EPR com SQI.



- IV.  $\alpha$  e  $\beta$  variam linearmente com  $\eta$ , parâmetro de assimetria da interação quadrupolar. Se  $\eta$  aumenta,  $\alpha$  diminui e  $\beta$  aumenta.
- V. Se  $\Theta_{zz}$  da interação quadrupolar for nulo, isto é, se o eixo principal Z do tensor quadrupolar coincidir com os eixos principais Z dos tensores g e A, mesmo se os eixos X e Y não coincidirem, o quarteto hiperfino será flanqueado por pares de linhas satélites. A distância em gauss entre as linhas de um par mede, com boa aproximação, o valor de componente correspondente do tensor de interação hiperfina.
- VI. A separação em gauss entre as linhas satélites e o centro do espectro varia linearmente com o valor de  $P_z$ . A intensidade das linhas satélites aumenta com o decréscimo em  $P_z$ .
- VII. Se  $\Theta_{zz}$  da interação quadrupolar for diferente de zero, cada linha dos pares de satélites será desdobrada em duas, de intensidade desigual. A soma destas intensidades permanece constante em relação à variação de  $\Theta_{zz}$ .  $\beta$  aumenta com  $\Theta_{zz}$  mas  $\alpha$  quase não é influenciado.

(5)

O gráfico da figura 2 mostra a variação das linhas de EPR com a constante de interação quadrupolar P axialmente simétrica. O aumento de P é acompanhado pelo surgimento no espectro de EPR de linhas características de transições  $\Delta m_I \neq 0$ ; as transições "permitidas", tornam-se menos prováveis o que corresponde a uma diminuição de intensidade das linhas de EPR características dessas transições. As transições "proibidas" tornam-se mais prováveis o que se traduz num aumento da intensidade das linhas relativas à transições com

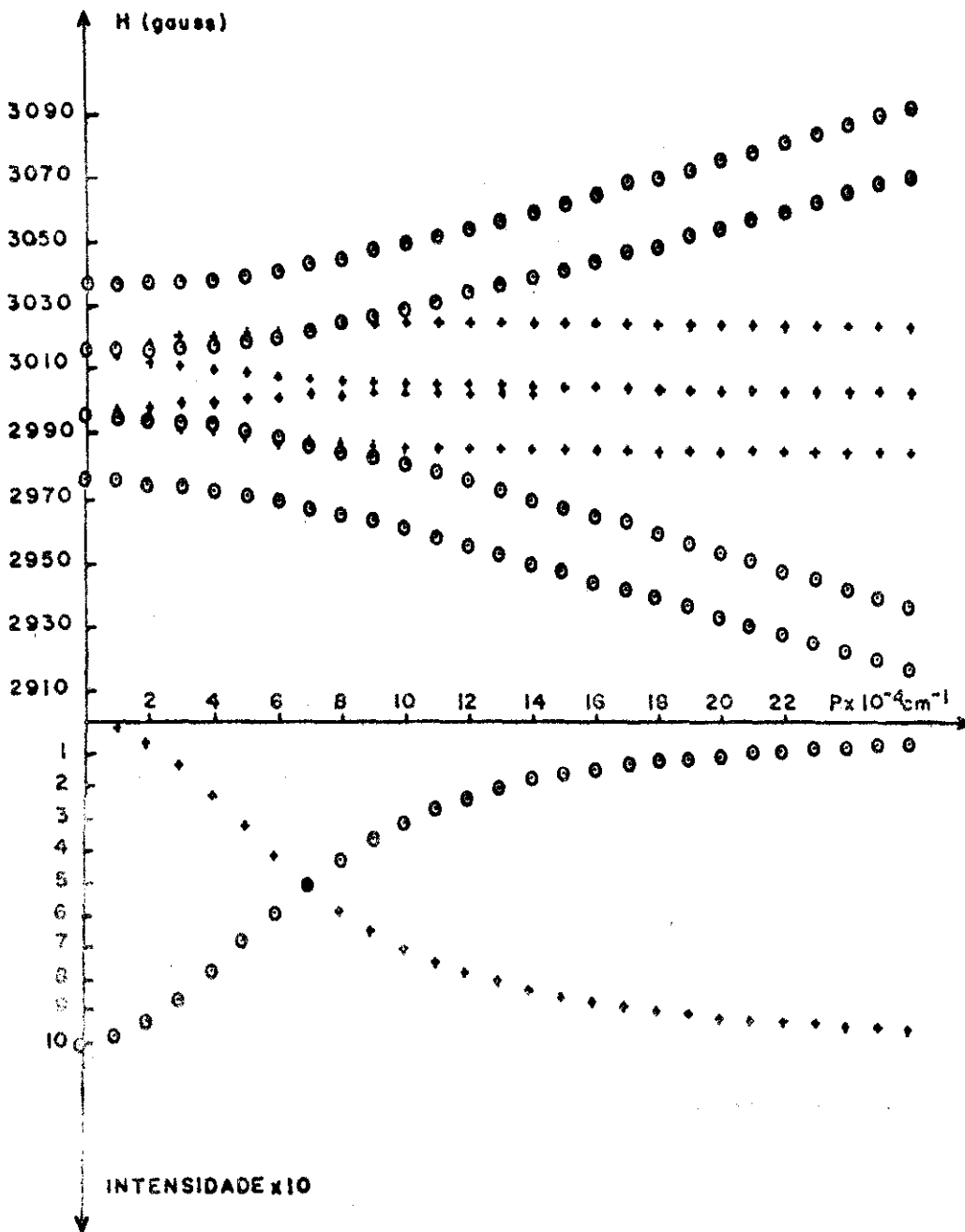


Figura 2: Comportamento do espectro de EPR para um sistema ( $S=1/2$ ,  $I=3/2$ ) em função da interação quadrupolar axial.

| Isótopo           | Abundância % | $\mu_N$ | I   |
|-------------------|--------------|---------|-----|
| $^{186}\text{Os}$ | 1.59         | 0       | 0   |
| $^{184}\text{Os}$ | 0.018        | 0       | 0   |
| $^{187}\text{Os}$ | 1.64         | 0.12    | 1/2 |
| $^{188}\text{Os}$ | 13.3         | 0       | 0   |
| $^{189}\text{Os}$ | 16.1         | 0.65    | 3/2 |
| $^{190}\text{Os}$ | 26.4         | 0       | 0   |
| $^{192}\text{Os}$ | 48.0         | 0       | 0   |

Tabela 2: Isótopos não radioativos do Ósmio. Abundância natural, momento magnético e spin nuclear.

$\Delta m_I \neq 0$ . Para  $P$  aproximadamente igual a  $A_I$  as transições mais prováveis são as de  $\Delta m_I \neq 0$ . (4 linhas); as transições com  $\Delta m_I = 0$  são de probabilidade quase nulas (linhas satélites) \*.

Por possuir a razão  $\frac{Q}{\gamma_N} = 3.07$  uma das maiores dentre os metais de transição o  $^{189}\text{Os}$  deve apresentar uma interação quadrupolar forte. Os isótopos estáveis de Ósmio são apresentados na tabela 2. No presente trabalho usamos o programa Magnspec <sup>(12)</sup> que diagonaliza a matriz do Hamiltoniano de Spin numericamente.

PROGRAMA MAGNSPEC. Estamos interessados na solução da equação de Schrödinger:

$$H_{\text{spin}} |\psi(t)\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle \quad (3-5)$$

$H_{\text{spin}}$  será constituído por uma parte independente do tempo,  $H_{\text{stat}}$ , e outra dependente do tempo,  $H_{\text{rad}}$ , devido a radiação de microondas. Como a contribuição de  $H_{\text{rad}}$  é pequena em relação a de  $H_{\text{stat}}$ , podemos resolver o problema por teoria de perturbações dependente do tempo. A equação não perturbada será:

$$H_{\text{stat}} |v_k\rangle = E_k |v_k\rangle \quad (3-6)$$

onde

$$H_{\text{stat}} = (\beta_e \tilde{H} \cdot \tilde{g} \cdot \tilde{S}) + (\beta_N \tilde{H} \cdot \tilde{g}_N \cdot \tilde{I}) + (\tilde{S} \cdot \tilde{A} \cdot \tilde{I}) + (\tilde{I} \cdot \tilde{Q} \cdot \tilde{I}) \quad (3-7)$$

A solução da equação acima será dada por:

$$U^\dagger H_{\text{stat}} U = |H_{\text{stat}}|_{\text{Diag}} \quad (3-8)$$

\* A nomenclatura  $\Delta m_I = 0$  e  $\Delta m_I \neq 0$  é utilizada por extrapolação relativa ao caso em que  $P \ll A_I$ .

O problema resume-se então em encontrar a transformação unitária  $U$  que diagonaliza  $H_{stat}$ . A probabilidade de transição do estado  $j$  em primeira ordem valerá:

$$I_{jk} \propto | \langle v_j | H_{rad}(t=0) | v_k \rangle |^2 \quad (3-9)$$

Em termos de notação matricial  $I_{jk}$  reduz a

$$I_{jk} \propto | (U^\dagger H_{rad}(t=0) U)_{jk} |^2 \quad (3-10)$$

O programa Magnspec diagonaliza numericamente as matrizes de  $H_{stat}$  e  $H_{rad}$ ; a posição das linhas de EPR serão dadas num gráfico de energia pela diferença dos autovalores de  $H_{stat}$  e sua intensidade pela relação 3-10.

Tomando por base o acima exposto discutiremos o diagrama de blocos do programa Magnspec, mostrado na figura 3.

Blocos 1-8: Nestes blocos os dados são lidos e a matriz de  $H_{stat}$  é formada para o maior valor de campo magnético. A variável INDEX exerce função de Job. Os blocos 5 e 6 lêem a orientação do campo magnético. Last(99) indica o término de um conjunto de cálculos para várias orientações do campo magnético estático aplicado  $H_0$ . HSPINEST e HSPINMOD constroem a matriz de  $H_{stat}$  para campo magnético nulo e os termos Zeeman respectivamente. A matriz  $H_{stat}$  é distribuída em HSP(j,k).

Blocos 9-11: Diagonaliza HSP(j,k) para  $H_0 = H_{max}$  ou  $H_0 = H_{teste}$  e, usando a matriz de  $H_{rad}$  gera o espectro de frequências das transições FALLD(j,k); compara com a frequência FMR das microondas (bloco 11) para as linhas MALLD(j,k) de intensidade maior do que um limite pré-estabelecido.

Blocos 12-24: Sendo  $H_{decr}$  um incremento no campo magnético  $H$  calcula HSP para  $(H - H_{decr})$ . Pré-diagonaliza HSP utilizando as autofunções no campo  $H$ ; completa a diagonalização e compara os sinais de FALLD(j,k) - FMR com aqueles do último campo (blocos 16). Havendo mudado

o sinal de FALLD (j,k) - FMR (NZ > 0) obtêm por interpolação o campo de ressonância HZ (j,k) para FALLD - FMR = 0 (blocos 18-21). No bloco 22 a intensidade da linha RADINT (j,k) é determinada. HZ (j,k), RADINT (j,k) e (j,k) são registrados. O ciclo 18-24 é utilizado N vezes até que todas as transições no intervalo de campo estipulado sejam encontradas (N=NZ). O campo é alterado por  $H_{decr}$  e o ciclo 13-24 se repete.

Bloco 25 até END: Quando o campo magnético ultrapassa  $H_{min}$  o controle é transferido para MAPMAP o qual usa o armazenado em RECMAP para construir o espectro EPR. Para outra orientação do campo magnético o controle é transferido do bloco 5 para o bloco 7. O trabalho termina com o cartão INDEX=9.

Na subrotina HAMILTON os componentes principais dos tensores  $\tilde{g}$ ,  $\tilde{g}_N$ ,  $\tilde{A}$  e  $\tilde{P}$  e os ângulos polares dos eixos principais dos tensores em relação ao sistema de coordenadas do cristal são lidos e transformados para um sistema de coordenadas de  $H_0$  e  $H_{rad}$ . Finalmente, cada spin é quantizado na direção de  $H_0$ . Este sistema de coordenadas está definido na figura 4.

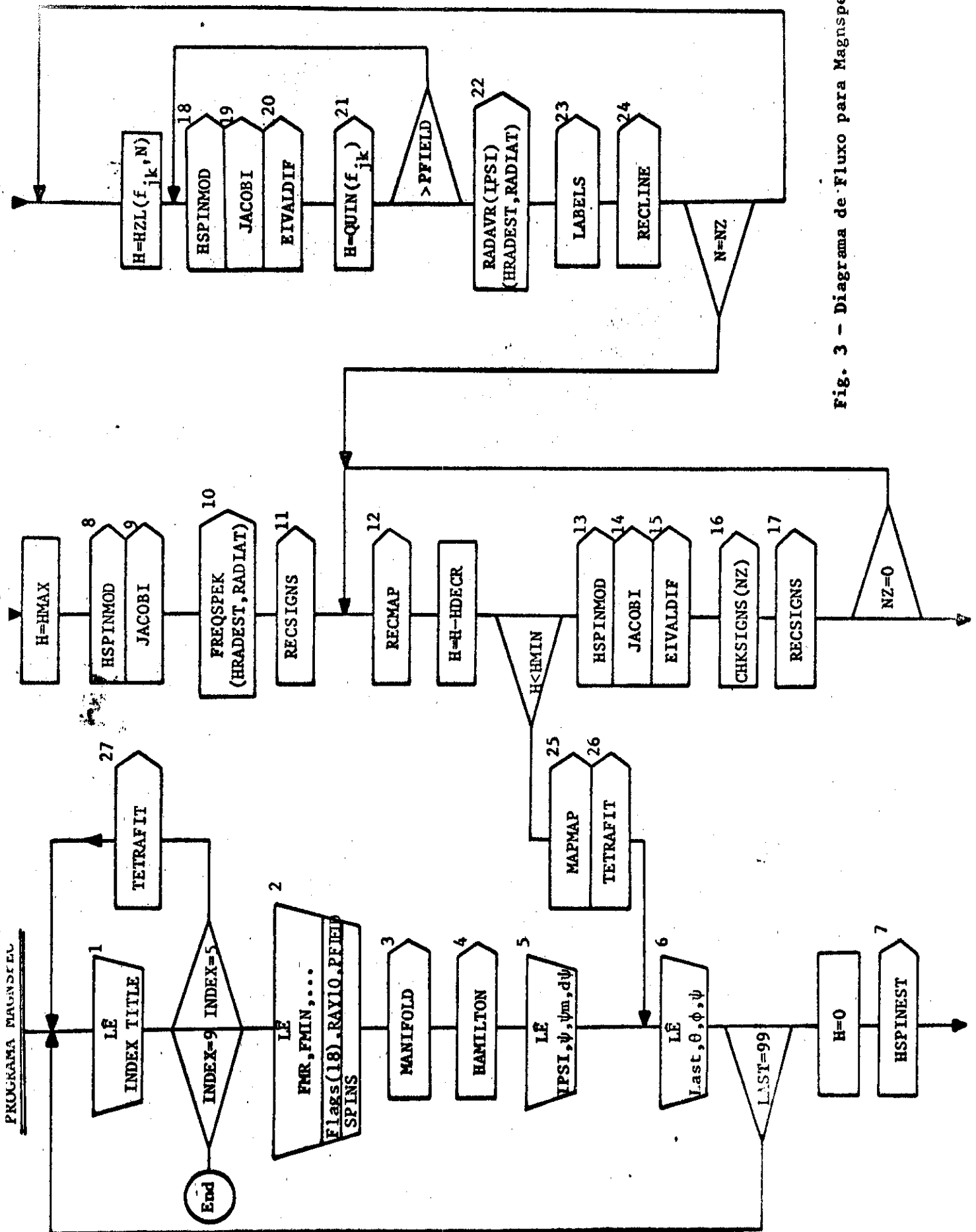


Fig. 3 - Diagrama de Fluxo para Magnspec

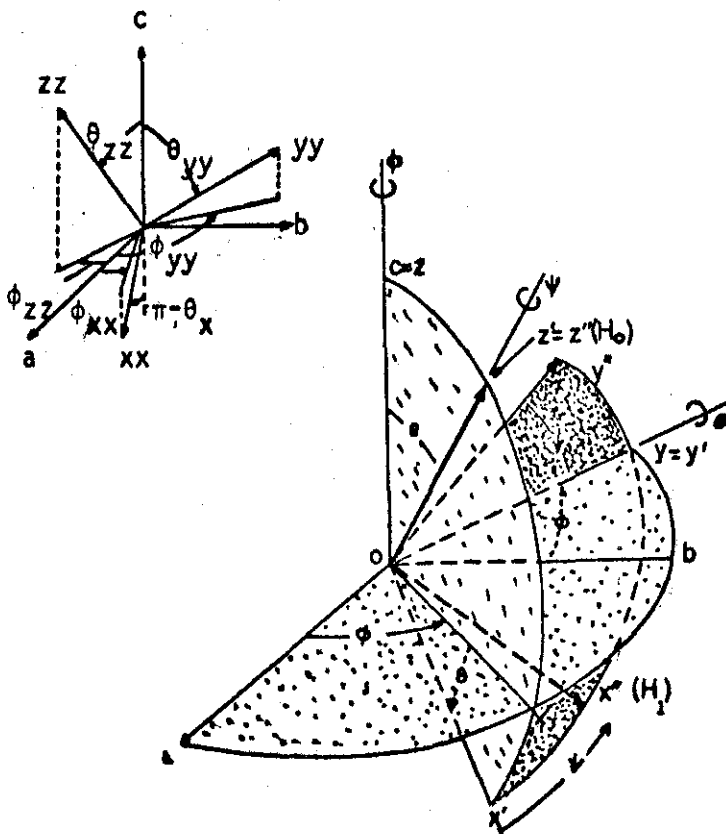


Figura 4: Sistema de coordenadas usado para a representação do Hamiltoniano de Spin. Acima: ângulos polares  $\theta_{xx}$ ,  $\theta_{yy}$ ,  $\theta_{zz}$  etc. dos vetores principais  $(xx, yy, zz)$  em relação ao sistema de referência do cristal. Abaixo: ângulos de Euler  $\phi$ ,  $\theta$ ,  $\psi$  para o sistema  $|x''(\underline{H}_1), y'', z''(\underline{H}_0)|$



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

## 4.1 - TEORIA DE CAMPO CRISTALINO E REPULSÃO INTERELETRÔNICA

O hamiltoniano  $H$  de um ion sujeito a um potencial cristalino  $V$  é dado por:

$$H = H_{ion} + V \quad 4.1-1$$

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

Os termos do Hamiltoniano acima representam respectivamente, a energia cinética dos eletrons, atração Coulombiana eletrôn-núcleo do metal, repulsão Coulombiana entre os eletrons de metal, interação spin-órbita e interação hiperfina.

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  $V \gg H_{e-e}$  (13). Este caso é denominado de campo cristalino forte. Para compostos de metais de transição de camadas 3d incompletas pode-se ter  $V \leq H_{e-e}$ , casos denominados de campo cristalino fraco e intermediário.

Para o cálculo dos autovalores do operador  $H$  pode-se considerar apenas as contribuições dos estados  $d$  de valência; as camadas eletrônicas "fechadas" contribuirão com um potencial esféricamente simétrico e produzirão apenas um deslocamento nos níveis de energia (14). 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 (vide discussão na Secção 2.2).

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 ion 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 ion livre é invariante frente ao grupo das rotações infinitesimais sendo  $J$  o gerador das rotações; as autofunções de  $H_{ion}$  transformar-se-ão segundo as representações irredutíveis do grupo das rotações infinitesimais. (15)

Um átomo numa estrutura cristalina perde a simetria esférica frente a rotações e passa a ter a simetria do arranjo espacial dos ligantes. O hamiltoniano do sistema comutará 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 ion livre, transformam-se segundo uma representação irredutível  $\Gamma^{(j)}$  do grupo das rotações infinitas. A introdução do potencial cristalino  $V$  no hamiltoniano do ion 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  $C_{4v}$ ) será dado por:

$$V = |Y_4^0 + \frac{5}{14} (Y_4^4 + Y_4^{-4})| R_{n4}(r) + A R_{n3}(r) Y_2^0 + B R_{n4}(r) Y_4^0 \quad 4.1-2$$

Utilizando a técnica de operadores equivalente pode-se escrever  $V$  da seguinte forma:

$$V = \frac{1}{2} f_2(r) |3\ell_z^2 - \ell(\ell+1)| + \frac{5}{12} f_1(r) |1/2(\ell_+^4 + \ell_-^4) + \quad 4.1-3$$

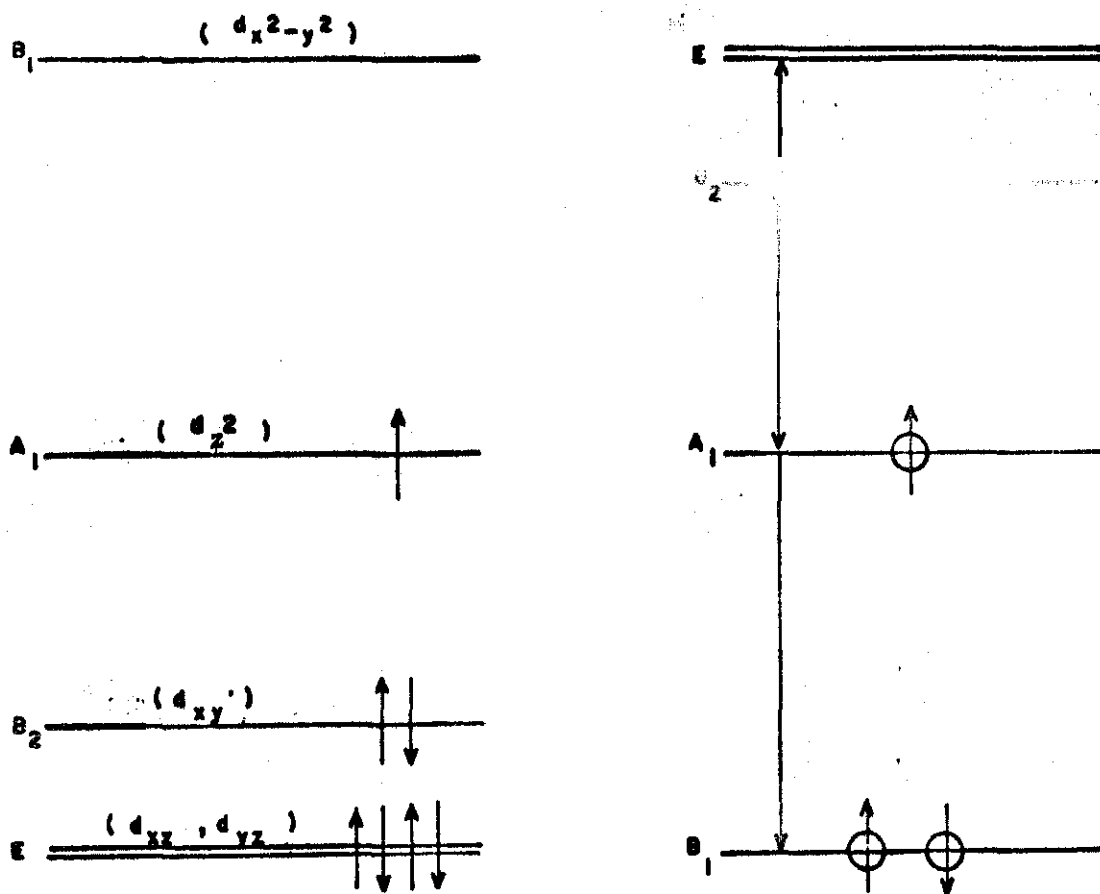


Figura 5: Esquema de níveis de energia de campo cristalino forte com simetria  $C_{4v}$ . Configuração fundamental  $b_2^2 a_1^4$  (figura à esquerda) e complementar  $b_1^2 a_1^4$  (figura à direita).

$$+ \left| \frac{f_1(r)}{12} + \frac{f_4(r)}{8} \right| \left| 35l_z^2 - 30l(l+1)l_z^2 + 25l_z^2 + 3l^2(l+1)^2 - 6l(l+1) \right|$$

4.1-3

As energias dos orbitais reais  $d$  sob o campo cristalino dado por 4.1-2 e 4.1-3 serão:

$$\langle d_z^2 | V | d_z^2 \rangle = 6Dq + 2Ds + 6Dt$$

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

4.1-4

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

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

$$\langle d(x^2-y^2) | V | d(x^2-y^2) \rangle = 6Dq - 2Ds + Dt$$

onde:

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

$$Dt = \frac{3}{2} \langle R_{n\ell} | f_4(r) | R_{n\ell}(r) \rangle$$

4.1-5

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

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  $l_z$  serão 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 nulas. Assim sendo, diagonalizar a matriz de repulsão Coulombiana, será calcular os elementos de matriz do operador  $H$  entre configurações eletrônicas

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

Tabela 3: Configurações fundamental e 19 excitadas e suas energias para um sistema  $d^3$ .

pertencentes à mesma representação irredutível. Os estados de energia serão  $(2S + 1)X\Gamma$  vezes degenerados.

O cálculo das autofunções e energias de  $H'$  para um sistema  $d^7$  é extremamente laborioso pois envolve funções determinantis  $7 \times 7$ . Estas dificuldades são diminuídas com a introdução do esquema complementar  $d^3$  (16).

Otsuka<sup>(17)</sup> calculou as autofunções e energias para um sistema  $d^3$  complementar com campo ligante de simetria  $D_4$ . Como o grupo  $D_4$  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 com simetria  $C_{4v}$ . A configuração eletrônica fundamental e primeiras excitadas e suas energias são apresentadas na tabela 3.

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

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

$$B = \frac{F^2}{49} - \frac{5F^4}{441}$$

4.1-6

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

onde

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

4.1-7

O termo  $3A$  por estar contido nas energias do estado fundamental e pri

meiras excitadas respectivamente, produzirá apenas um deslocamento igual para todos os níveis de energia dados na figura 5. A influência dos termos B e C nos autovalores de  $H'$  será pequena pois estes termos são da ordem de  $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2 - INTERAÇÃO SPIN-ÓRBITA

O momento magnético de spin de um elétron movendo-se num potencial  $V$  interage relativisticamente com o seu momento angular orbital<sup>(19)</sup>. Esta interação é da forma:

$$H_{s-o} = U \vec{\sigma} \cdot \vec{\ell} \quad 4.2-1$$

onde:

$$U = \frac{\hbar}{2mc} (\nabla V \cdot \vec{p}) \quad 4.2-2$$

$$\vec{\sigma} = \frac{\hbar e}{2cm} \vec{S}$$

Se o potencial  $V$  depender somente de  $r$  (vetor posição do elétron):

$$H_{s-o} = \xi \vec{\ell} \cdot \vec{S} \quad 4.2-3$$

onde:

$$\xi = \frac{e}{2} \left( \frac{\hbar}{mc^2} \right)^2 \frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \quad 4.2-4$$

é chamada de constante de acoplamento spin-órbita. Para  $n$  elétrons em um campo central,  $H_{s-o}$  pode ser aproximado pela relação abaixo<sup>(9)</sup>:

$$H_{s-o} = \sum_{i=1}^n \xi_i (\vec{\ell}_i \cdot \vec{S}_i) \quad 4.2-5$$

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  $M_J$ , transformar-se-ão segundo as representações irreduzíveis 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; no caso em estudo, 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, transformar-se-á como  $A_1 \times E' = E'$  do grupo duplo. Os primeiros estados excitados de  $H''$ , transformar-se-ão respectivamente como  $E''$ ,  $E''$  e  $E' + E''$  do grupo duplo pois:  $B_2 \times E' = E''$ ;  $B_1 \times E' = E''$  e  $E \times E' = E' + E''$ .

O operador  $H_{SO}$  transforma-se como a representação  $A_1$  do grupo duplo. Fazendo-se o produto direto da representação  $A_1$  com a do estado fundamental, vê-se que  $(A_1 \times E') = E'$ . Como o elemento de matriz do operador do spin-órbita é um escalar, ou seja, deve conter a representação totalmente simétrica  $A_1$ , o estado fundamental de  $H''$ , misturar-se-á via operador spin-órbita com estados excitados que se transformem somente conforme a representação  $E'$  do grupo duplo.

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

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

$$|b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle = |b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle_0 - \frac{\langle b_1^2 e E' \alpha' \gamma | H_{S=0} | b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle_0}{-(E_2 - E_1)} |b_1^2 e E' \alpha' \gamma \rangle$$

4.2-6

$$|b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle = |b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle_0 - \frac{\langle b_1^2 e E' \beta' \gamma | H_{S=0} | b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle_0}{(E_2 - E_1)} |b_1^2 e E' \beta' \gamma \rangle$$



onde  $\gamma$  indica as funções pertencentes ao nível  ${}^2E$ .

Calculando os elementos de matriz  $\langle b_1^2 e E' \alpha' \gamma | H_{S=0} | b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle$  e  $\langle b_1^2 e E' \beta' \gamma | H_{S=0} | b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle$  obtêm-se:

$$| b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle = | b_1^2 a_1 E' \alpha' \rangle_0 + \frac{\sqrt{3} \xi}{\sqrt{2} (E_2 - E_1)} | b_1^2 e_1 E' \alpha' \gamma \rangle$$

$$| b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle = | b_1^2 a_1 E' \beta' \rangle_0 + \frac{\sqrt{3} \xi}{\sqrt{2} (E_2 - E_1)} | b_1^2 e_1 E' \beta' \gamma \rangle$$

4.2-7

Os fatores  $g$  calculados utilizando estas autofunções e as relações 2.3-4 são apresentados na Tabela 6, página 67.

Até agora tratamos 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 1<sup>a</sup> vez no complexo  $\text{IrCl}_6$ , por Owen e Stevens em 1953<sup>(18)</sup>. 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<sup>(13)</sup>, 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 a ligação química. Para uma molécula do tipo  $[\text{Os}(\text{CN})_5]^{-4}$  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<sup>(13)</sup>.

$$\psi = \alpha \psi_M + \alpha' \Phi_{LIG}$$

4.2-8

onde  $\Phi_{LIG}$  é a combinação linear dos orbitais atômicos dos ligantes referidos acima.

Os orbitais moleculares do estado fundamental e  $1^0$  excitado para um sistema  $d^7$  com simetria  $C_{4v}$  no esquema complementar, serão, respectivamente<sup>(4)</sup>:

$$\Psi_1(a_1) = \alpha \psi_M(a_1) + \alpha' \Phi_{LIG}(a_1)$$

4.2-9

$$\Psi_2((1)) = \beta \psi_M((1)) + \beta' \Phi_{LIG}((1))$$

As condições de normalização para  $\Psi_1(a_1)$  e  $\Psi_2((1))$  serão:

$$\alpha^2 - 2\alpha\alpha'S_{a_1} + \alpha'^2 = 1$$

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

$$S_{a_1} = \langle a_{1M} | a_{LIG} \rangle$$

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

4.2-10

Os orbitais  $\Psi_1(a_1)$  e  $\Psi_2((1))$  misturar-se-ão via interação spin-órbita.

Construiremos a partir de uma transformação ortogonal nos orbitais  $\Psi_1(a_1)$

e  $\Psi_2((1))$  os orbitais  $\psi'_1$  e  $\psi'_2$  que serão autofunções de  $H''$ :

$$\psi'_1 = \cos \theta \psi_1(a_1) - \sin \theta \psi_2((1))$$

$$\psi'_2 = \sin \theta \psi_1(a_1) + \cos \theta \psi_2((1))$$

4.2-11

A condição exigida para que  $\psi'_1$  e  $\psi'_2$  sejam autofunções de  $H''$  é a de que o

elemento de matriz de  $H''$  entre  $\psi'_1$  e  $\psi'_2$  seja nulo:

$$\langle \psi'_1 | H'' | \psi'_2 \rangle = 0 \quad 4.2-12$$

Para que a equação seja satisfeita,  $\theta$  deve satisfazer a relação abaixo:

$$\text{tg}\theta = \frac{\sqrt{6} k' y}{1 - \frac{y k''}{2}} \quad 4.2-13$$

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

$$k' = \alpha'\beta - \alpha\beta' \text{ Se} - \alpha'\beta \text{ Sa}_1 + \frac{\alpha'\beta'}{\sqrt{6}} \langle \Phi_{\text{LIG}} | \ell_+ | \psi(a_1)_M \rangle$$

$$k'' = 1 - \beta'^2 (1 - \langle \Phi_{\text{LIG}} | \ell_z | \Phi_{\text{LIG}} \rangle) \quad 4.2-14$$

$y$  será igual a:

$$y = \frac{\xi_{nd}}{(E_2 - E_1)} \quad 4.2-15$$

onde  $E_1$  e  $E_2$  são as energias  $\langle \psi_1 | H' | \psi_1 \rangle$  e  $\langle \psi_2 | H' | \psi_2 \rangle$ .

Valores principais dos tensores  $g$  e  $A$  calculados na aproximação do campo  $1j$  usando as relações 2.3-4 com os orbitais definidos em 4.2-11 (4)

para simetria axial serão dados por:

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

$$g_{\perp} = g_0 \cos^2 \theta + \sqrt{6} k'' \sin 2\theta \quad 4.2-16$$

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

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

## 4.3 - INTERAÇÃO HIPERFINA COM OS LIGANTES

A interação do elétron não emparelhado com os ligantes (interação superhiperfina) é expressa pelo seguinte Hamiltoniano de Spin:

$$H_{sh} = \sum_i I_i \cdot \underline{A}_i \cdot S \quad 4.3-1$$

onde o índice  $i$  refere-se aos ligantes.

Não foram considerados na expressão acima termos quadrupolares e Zeeman nuclear dos ligantes usualmente muito pequenos em energia. O tensor superhiperfino terá valores principais  $A_x$ ,  $A_y$  e  $A_z$  e poderá ser decomposto numa parte isotrópica  $A_{iso}$  e uma parte anisotrópica  $A_{anis}$ , tais que:

$$A_{iso} = 1/3 (A_x + A_y + A_z) \quad 4.3-2$$

$$a_{amo\ x} = A_x - A_{iso} = a_x$$

$$a_{anis\ y} = A_y - A_{iso} = a_y \quad 4.3-3$$

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

A contribuição para a interação superhiperfina isotrópica é feita pelos elétrons  $s$  dos ligantes. A densidade de elétrons  $s$  não emparelhada nos ligantes não considerando a polarização das camadas  $s$  internas, pode ser escrita como<sup>(20)</sup>:

$$f_s = \frac{2S A_{iso}}{A_s} \quad 4.3-4$$

onde:  $A_s = \frac{8\pi}{3} g_N \beta_N g_o \beta_e |\psi(o)|_{vs}^2$  é o valor da constante hiperfina de um elétron não emparelhado num orbital  $s$  de valência dos ligantes.

Para o nitrogênio neutro esta constante foi calculada<sup>(20)</sup> como sendo

1.54 GHz.

A parte anisotrópica do tensor  $\underline{A}$  representa a contribuição dos orbitais  $p$  dos ligantes. As densidades de elétrons  $p$  nas direções  $X, Y, Z, f_x, f_y$  e  $f_z$ , estão relacionadas aos valores principais das constantes anisotrópicas  $a_x, a_y$  e  $a_z$  da seguinte maneira<sup>(20)</sup>:

$$\begin{aligned} a_{\text{anis } x} &= \frac{A_p}{2S} (2f_x - f_y - f_z) \\ a_{\text{anis } y} &= \frac{A_p}{2S} (2f_y - f_x - f_z) \\ a_{\text{anis } z} &= \frac{A_p}{2S} (f_z - f_x - f_y) \end{aligned} \quad 4.3-5$$

$A_p$  será a constante de interação superhíperfina devido a um elétron  $p$  de valência do ligante e valerá:

$$A_p = \frac{2}{5} g_N \beta_N g_e \beta_e \langle r^{-3} \rangle v_p \quad 4.3-6$$

Para o nitrogênio neutro  $A_p$  vale 47.8MHz<sup>(20)</sup>.

## V. TÉCNICA EXPERIMENTAL

### 5.1 - ESPECTRÔMETRO DE EPR

No presente trabalho utilizou-se um espectrômetro Varian 4500 equipado com uma cavidade ressonante retangular que opera no modo TE 102, figura 7. O espectrômetro de EPR é constituído pelas unidades relacionadas abaixo e mostradas no diagrama de bloco da figura 6:

1º) Um eletroímã que produz um campo magnético uniforme  $H_0$  dentro do intervalo  $0 \leq H \leq 17000$  G.

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

3º) Uma unidade que produz a varredura de  $H_0$  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 por meio da variação de  $H_0$  ao invés da variação da frequência de microondas.

4º) Um gerador de 100 KHz que produz uma pequena modulação em  $H_0$  dentro da cavidade ressonante no local onde se encontra a amostra. A amostra é colocada na cavidade ressonante numa posição onde o campo magnético das microondas seja máximo e o campo elétrico seja mínimo.

5º) Um oscilador Klystron que produz microondas que vão incidir sobre a amostra paramagnética.

6º) Um "T" mágico que divide a potência de microondas.

Uma metade da potência das microondas é endereçada a extremidade 3 (vide figura 6) onde se encontra uma carga resistiva; a outra metade incide sobre a amostra. A extremidade 4 não recebe potência de microondas. Quando a energia de microondas coincide com a energia de ressonância da amostra paramagnética haverá absorção de potência de microondas pela amostra paramagnética. O T mágico é desbalanceado e potência de microondas passa à extremidade 4 atingindo o detector a cristal.

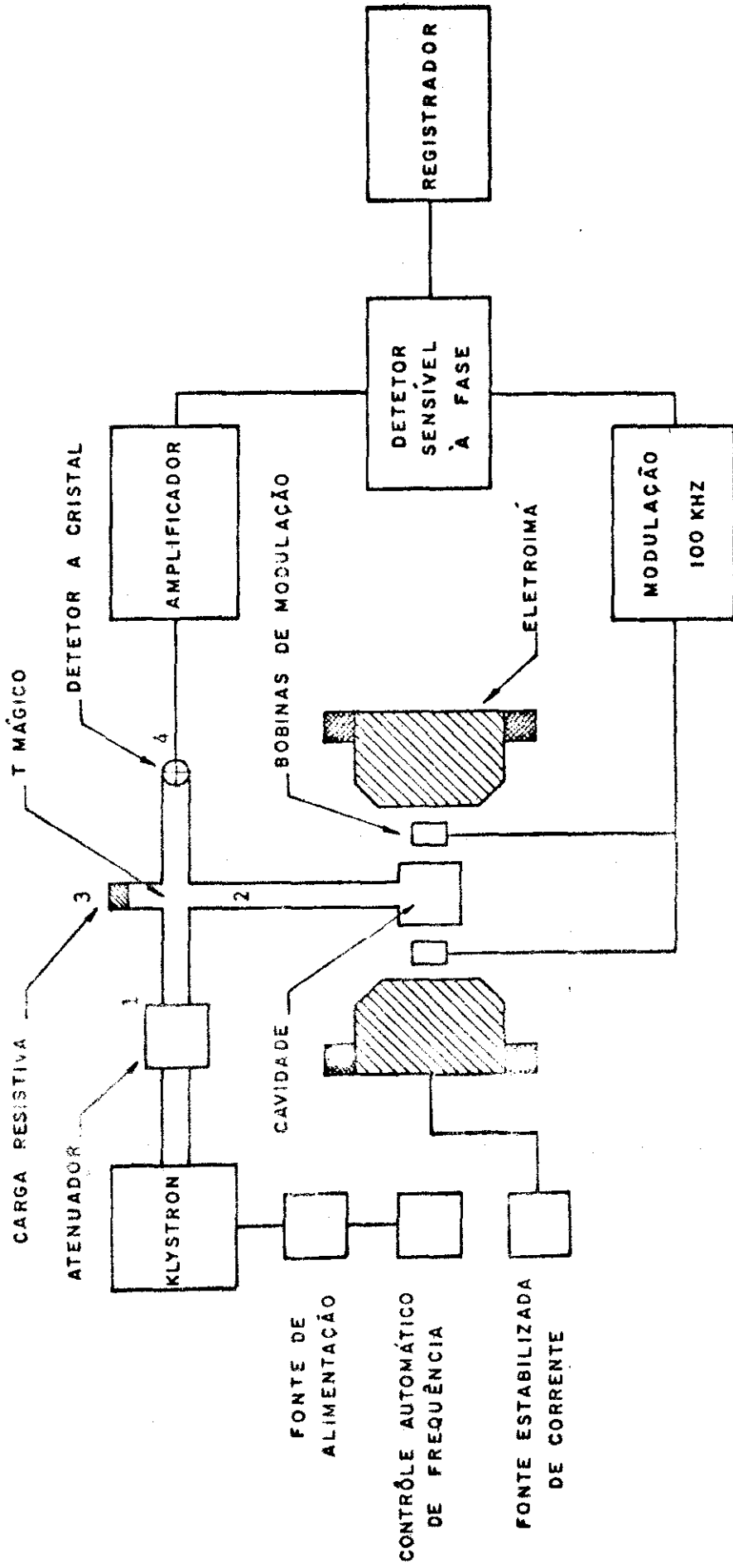
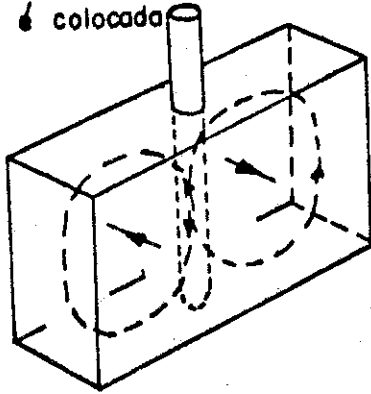


Figura 6: Diagrama de blocos do espectrômetro de EPR .

Tubo onde a  
amostra é colocada



---> Campo Magnético  
—> Campo Elétrico

Figura 7: Modo TE<sub>012</sub> em uma cavidade retangular.



79) 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).

89) Um detector a cristal que detecta e demodula a energia de microondas.

99) Um amplificador do sinal de EPR.

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

119) Registrador do sinal de EPR.

## 5.2 - CRESCIMENTO DE CRISTAIS

Utilizou-se para o estudo do EPR dos efeitos de irradiação com elétrons no  $K_4Os(CN)_6$  cristais de KCl dopados com este complexo, na proporção 0,7% Molar. O complexo  $Os(CN)_6^{4-}$  possui simetria octaédrica e distâncias interatômicas (distância entre os centros do grupo CN e distância entre o centro do grupo CN e o metal Os) muito próximas às distâncias clo-ro-potássio. Por estas razões este complexo entra no KCl por substituição; 6 cianetos substituem 6 cloros enquanto o metal  $Os^{2+}$  substitue um  $K^+$  criando uma vacância para manter a neutralidade da rede (compensação de cargas).

Os cristais de KCl dopados com  $K_4Os(CN)_6$  foram crescidos pelo método de evaporação lenta de uma solução aquosa saturada de KCl a qual teve de ser acrescentada 10% de glicerina para evitar o problema de eflorescência cristalina<sup>(21)</sup>.

### 5.3 - IRRADIAÇÃO

As irradiações do  $K_4Os(CN)_6$  em KCl 0.7% Molar foram feitas utilizando o acelerador linear de elétrons de 2 MeV do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Para medidas de EPR em banda X as irradiações foram realizadas a temperatura de nitrogênio líquido e a temperaturas de 200°K para medidas em banda Q<sup>(36)</sup> (mais detalhes no capítulo 6). O cristal usado nas irradiações para medidas em banda X é mostrado na figura 8. Para medidas em banda Q irradiamos a amostra já montada na cavidade ressonante. Por esta razão as irradiações para medidas em banda Q foram realizadas a uma temperatura maior que as em banda X. O tempo de irradiação foi, para todas as amostras, de 35 segundos com uma corrente de 5 microampères.

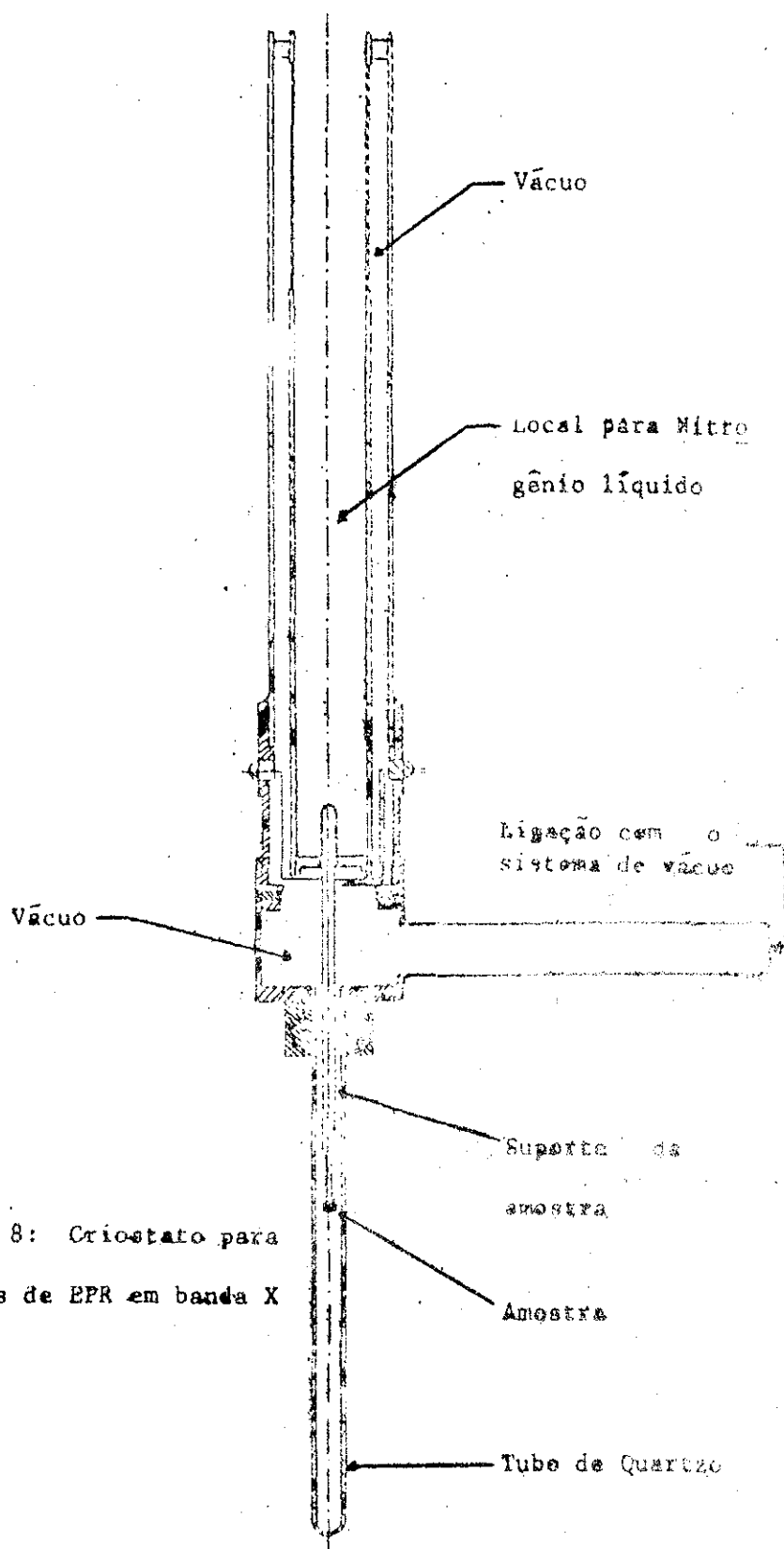


Figura 8: Criostato para medidas de EPR em banda X

## VI. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 6.1 - INTRODUÇÃO

Ao menos 3 espécies paramagnéticas são produzidas quando o complexo  $K_4Os(CN)_6$  é irradiado em rede de KCl a temperatura próxima da de nitrogênio líquido. A temperatura ambiente as amostras irradiadas tornam-se diamagnéticas. A menor temperatura de irradiação conseguida foi de  $90^{\circ}K$ , devido ao aquecimento da amostra durante a irradiação.

Os espectros de EPR foram tirados a  $77^{\circ}K$  em banda X ( $\nu=9GHz$ ) (fig.9) e banda Q ( $\nu=35GHz$ ) (fig. 10) com o campo magnético externo alinhado perpendicularmente ao eixo (001) do KCl (fig. 16).

Experiências de aquecimento controlado foram realizadas no intervalo  $77^{\circ}K \leq T \leq 300^{\circ}K$ , de 5 em 5 graus por períodos de 10 minutos para cada temperatura e os espectros foram tirados a temperatura de nitrogênio líquido. Durante o aquecimento a temperatura era mantida fixa a menos de  $0.5^{\circ}K$  através de um controlador de temperatura Elscint Modelo MTC-3. A importância para o presente trabalho das experiências de aquecimento controlado foi a de contribuir para a identificação das espécies paramagnéticas formadas, visto que cada espécie evolui diferentemente com a temperatura. As figuras 11, 12, 13 e 14 mostram espectros de EPR das espécies paramagnéticas formados por irradiação do  $K_4Os(CN)_6$  e submetidas a aquecimentos. Estes espectros foram interpretados como sendo formados pela superposição de espectros correspondentes a 3 espécies paramagnéticas A, B, e C. O estudo da espécie A é o objetivo principal deste trabalho.

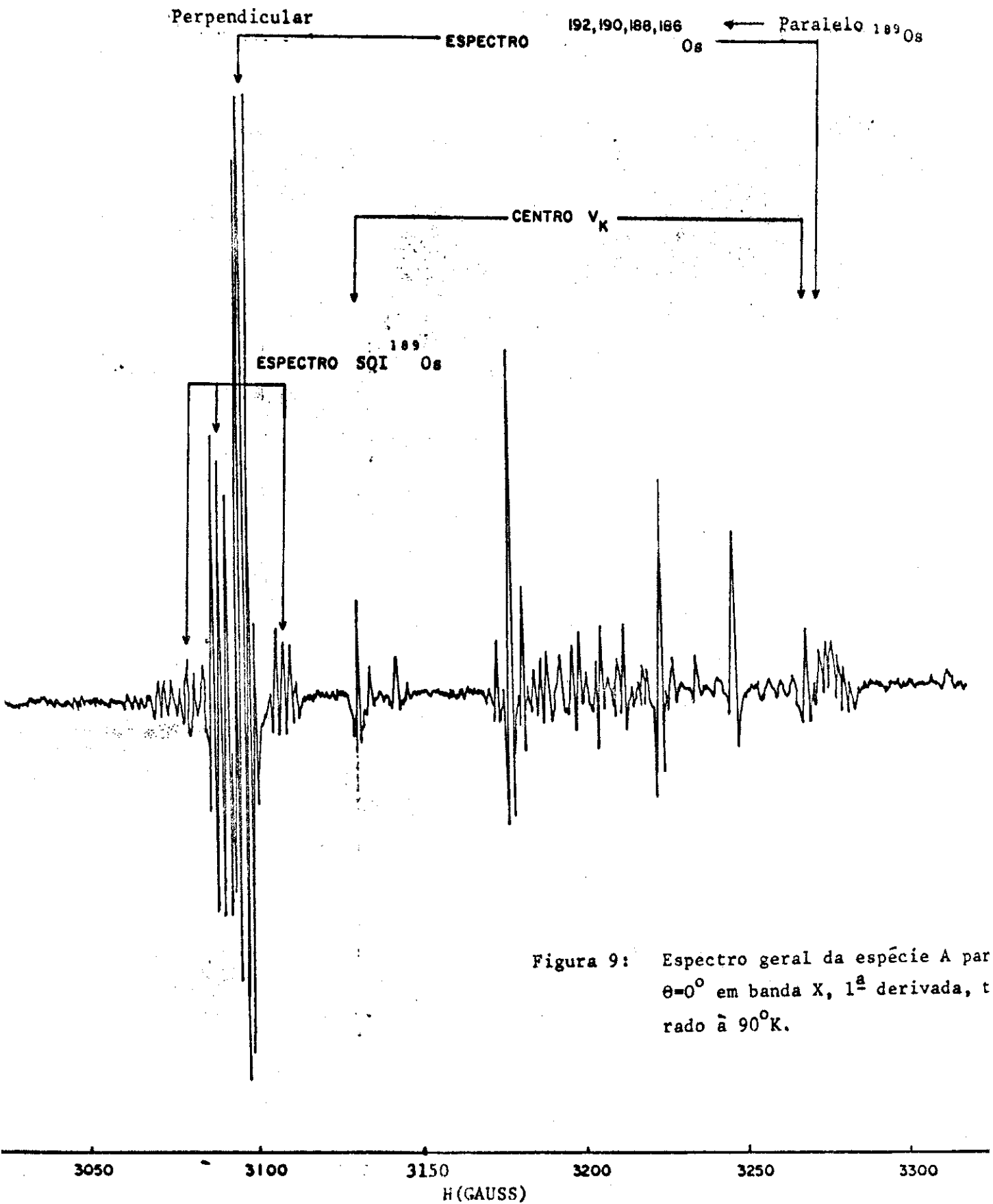


Figura 9: Espectro geral da espécie A par  $\theta=0^\circ$  em banda X, 1<sup>a</sup> derivada, t rudo  $\tilde{a} 90^\circ K$ .

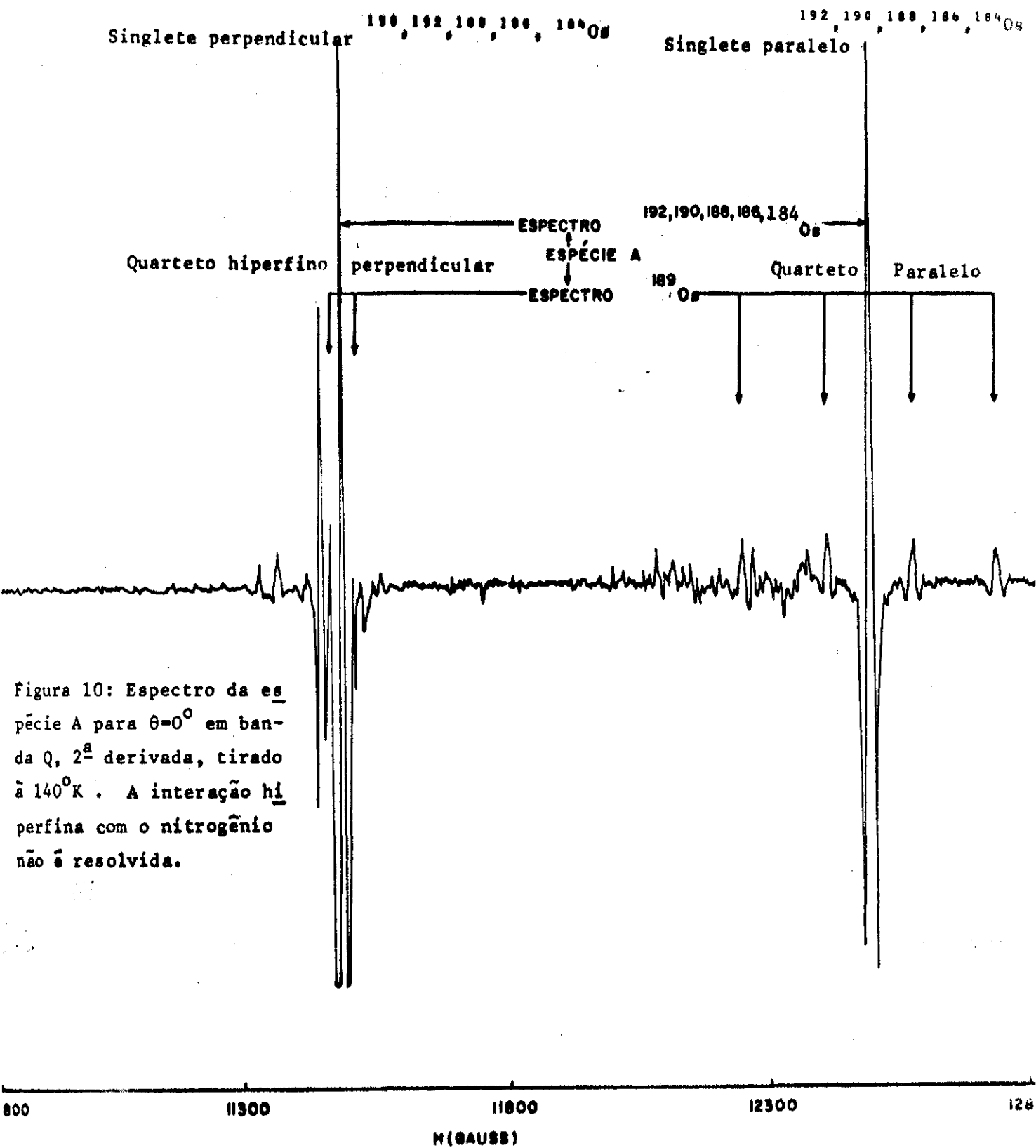
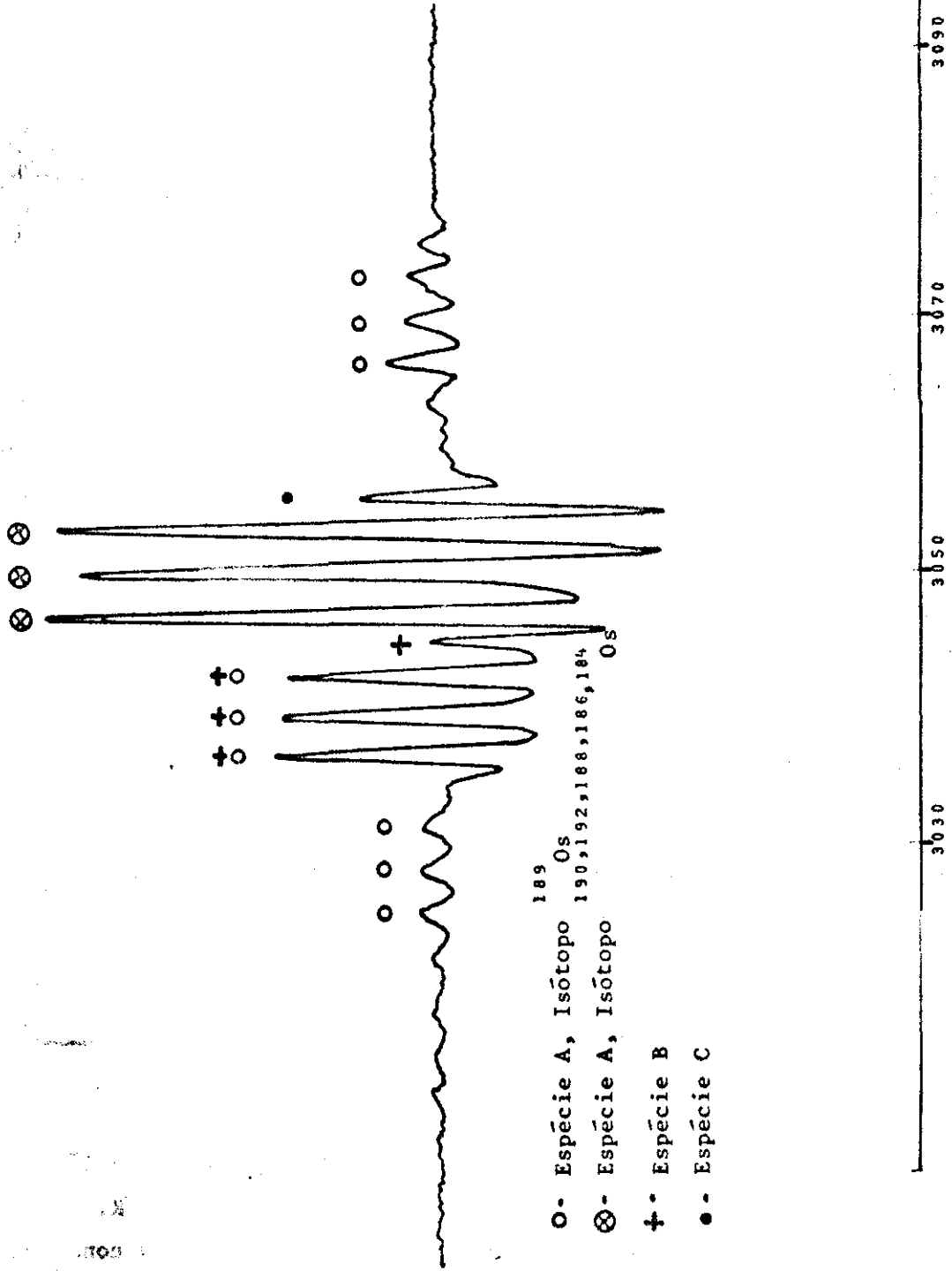


Figura 10: Espectro da espécie A para  $\theta=0^\circ$  em banda Q, 2ª derivada, tirado à  $140^\circ\text{K}$ . A interação hiperfina com o nitrogênio não é resolvida.

Figura 11: Espectro perpendicular para  $\theta=0^\circ$  tirado a  $90^\circ\text{K}$  sem aquecimento da amostra, em banda X e  $2^{\text{a}}$  derivada, mostrando os espectros das espécies paramagnéticas A, B e C. As condições de modulação e ganho são iguais às dos espectros das figuras 12, 13 e 14.



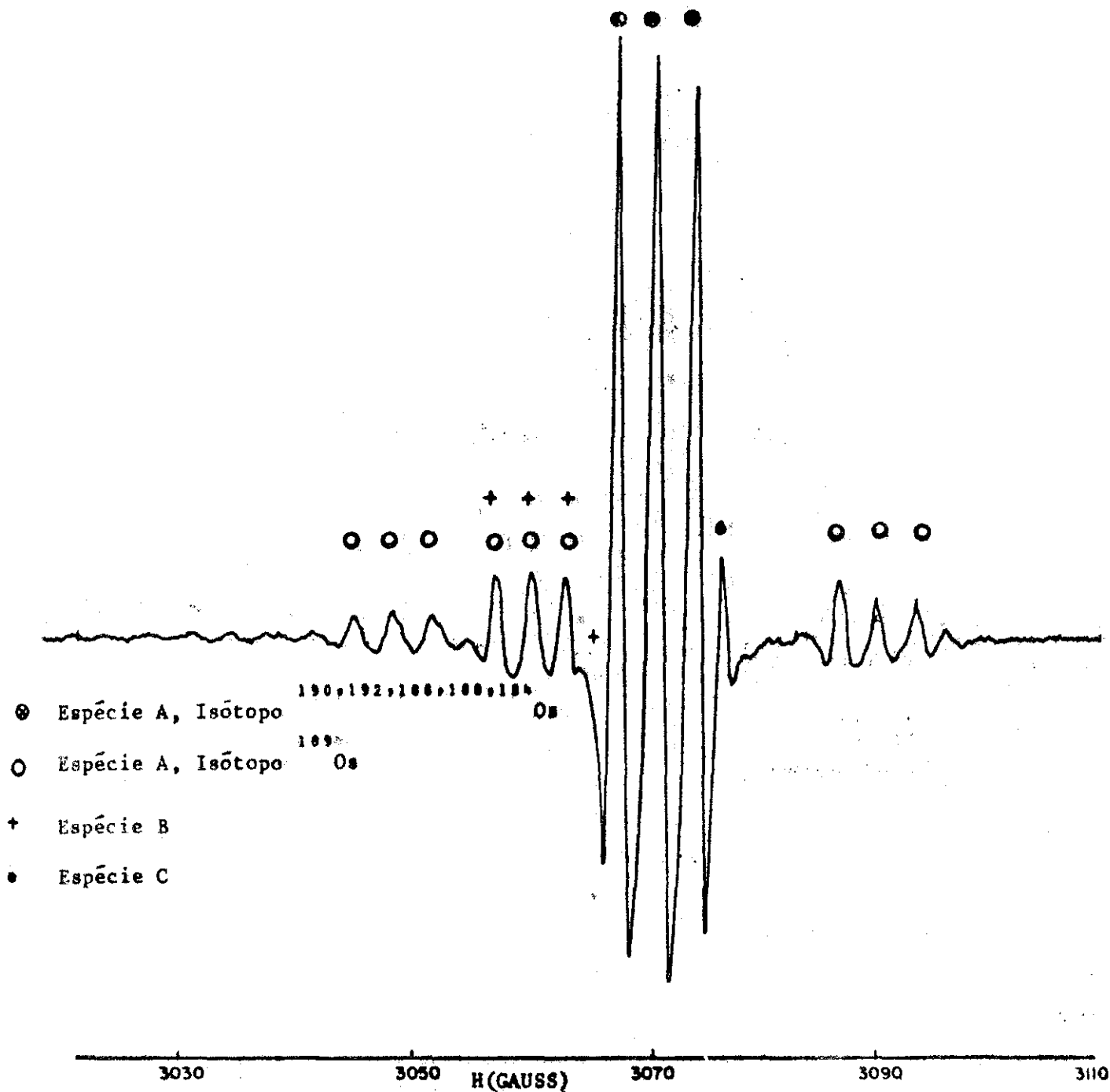


Figura 12: Espectro perpendicular para  $\theta = 0^\circ$ , em banda X e 2<sup>a</sup> derivada, tirado a 77<sup>o</sup>K e aquecido por 10 minutos à temperatura de 175<sup>o</sup>K. Observar o crescimento relativo das linhas atribuídas à espécie A. As condições de modulação e ganho são iguais às dos espectros das figuras 11, 13 e 14.



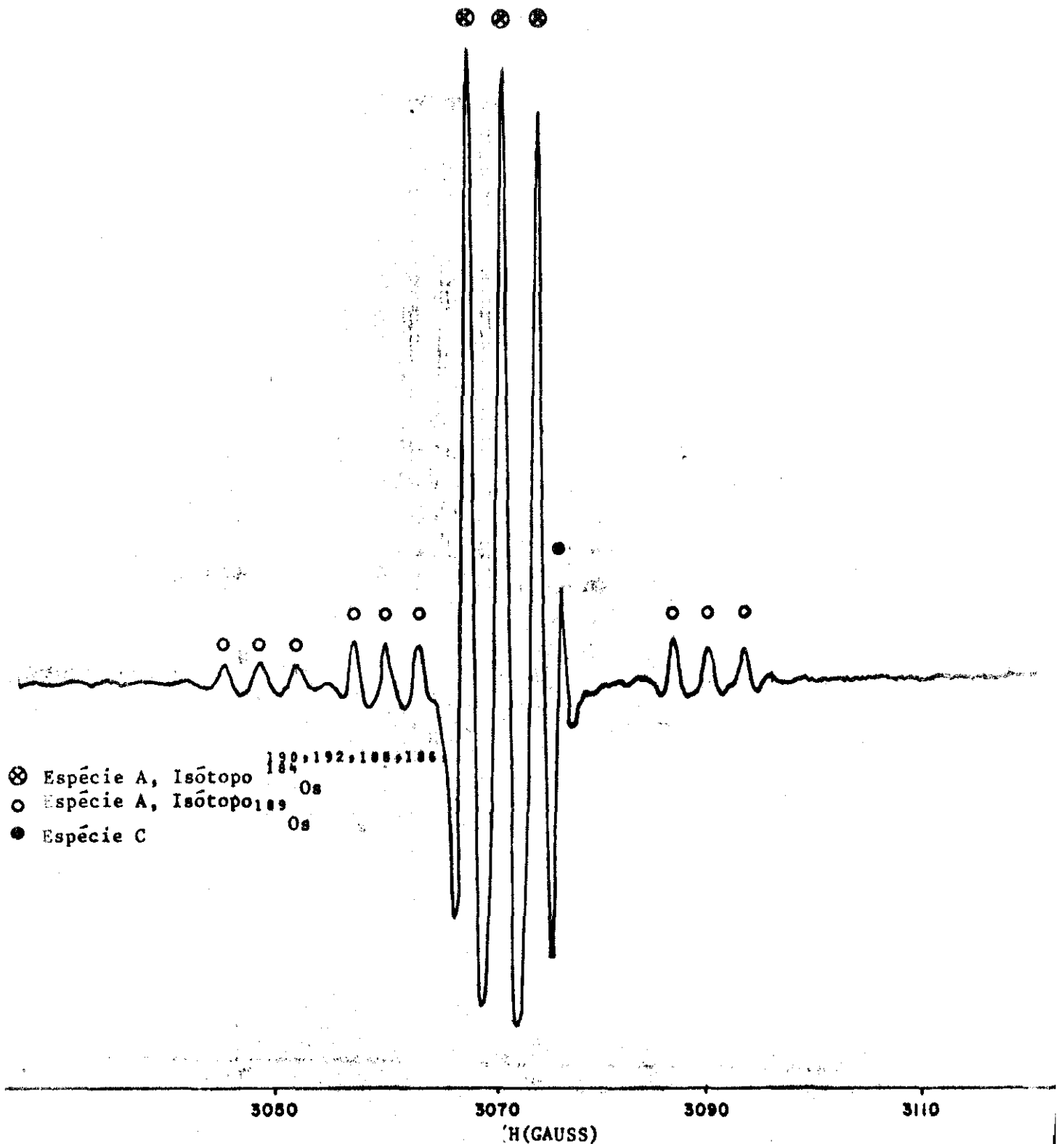


Figura 13: Espectro perpendicular da espécie A para  $\theta=0^\circ$ , em banda X e 2<sup>a</sup> derivada, tirado à 77°K após a amostra ser aquecida por 10 minutos à temperatura de 190°K. As condições de modulação e ganho são iguais às dos espectros das figuras 11, 12 e 14.

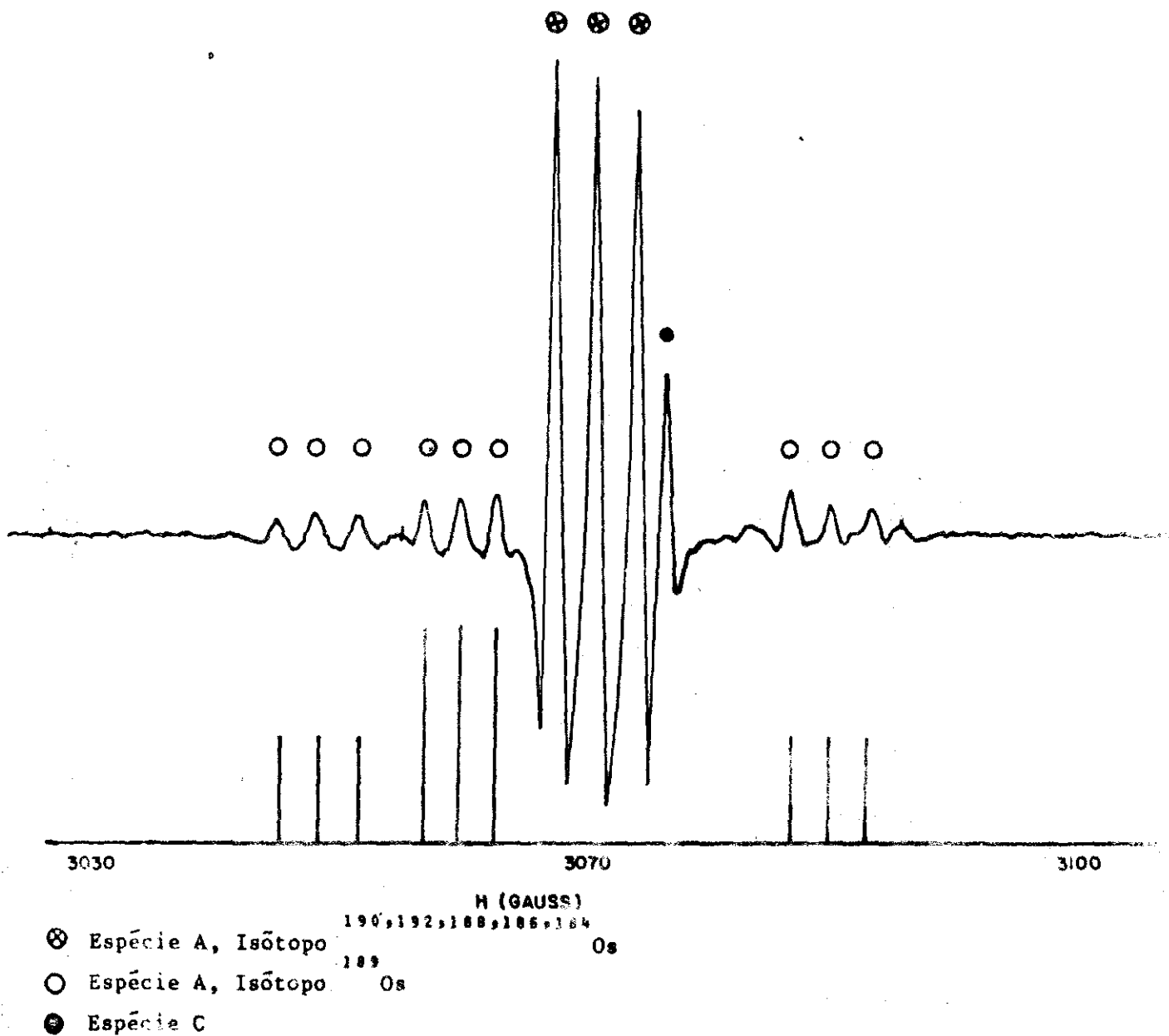


Figura 14: Espectro perpendicular para  $\theta = 0^\circ$ , em banda X e 2<sup>a</sup> derivada, tirado a 77°K após cristal ser aquecido por 10 minutos à temperatura de 210°K. Embaixo: reconstituição teórica do espectro experimental feita pelo programa Magnspec com valores de g, A e P dados pela tabela 4. As condições de modulação e ganho do espectro experimental são iguais às dos espectros das figuras 11, 12 e 13.

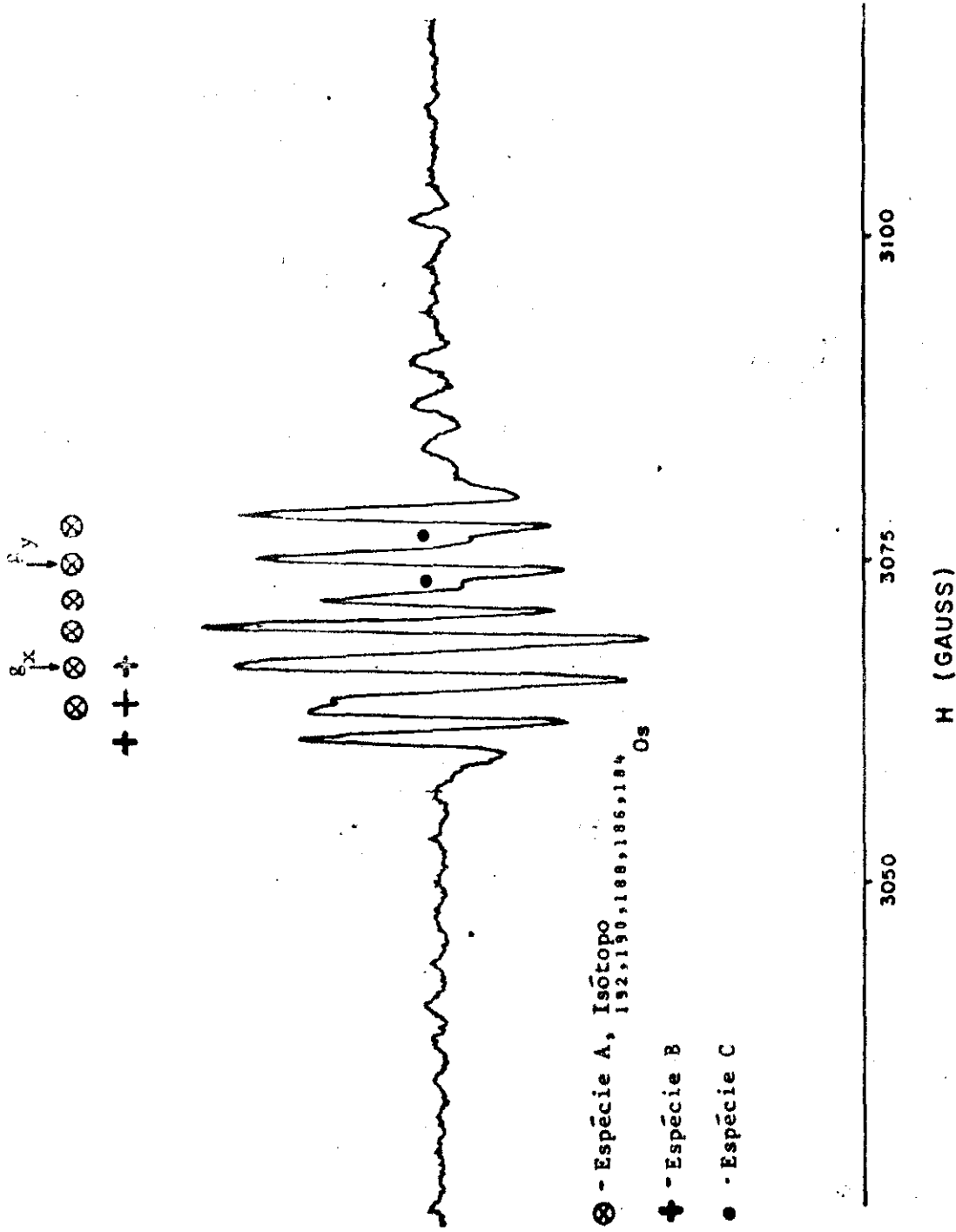


Figura 15: Espectro perpendicular para  $\theta=45^\circ$  em banda X, 2ª derivada, tirado à  $90^\circ\text{K}$  sem aquecimento da amostra. Nesta posição pode-se medir diretamente  $\xi_x$  e  $\xi_y$ .

6.2 - FATORES  $g$  E VARIAÇÃO ANGULAR

Os fatores  $g$  da espécie A variam experimentalmente com  $\theta$  (ângulo que a direção do campo magnético faz com a direção (100) do KCl (fig.16). A variação angular dos fatores  $g$  é mostrada na figura 17. Considerando que os eixos principais do tensor  $g$  estejam deslocados em relação aos eixos principais do KCl no plano |001| por um ângulo  $\alpha$ , os valores principais do tensor  $g$  para as possíveis posições do complexo na rede do KCl (fig. 16) serão dados pelas relações:

$$\begin{aligned}
 g_1^2 &= g_x^2 \text{sen}^2\alpha \text{sen}^2\theta + g_y^2 \text{sen}^2\theta \text{cos}^2\alpha + g_z^2 \text{cos}^2\theta \\
 g_2^2 &= g_x^2 \text{sen}^2\theta \text{cos}^2\alpha + g_y^2 \text{sen}^2\theta \text{sen}^2\alpha + g_z^2 \text{cos}^2\theta \\
 g_3^2 &= g_x^2 \text{cos}^2(\alpha-\theta) + g_y^2 \text{sen}^2(\alpha-\theta) \\
 g_4^2 &= g_x^2 \text{sen}^2(\alpha-\theta) + g_y^2 \text{cos}^2(\alpha-\theta) \\
 g_5^2 &= g_x^2 \text{sen}^2\alpha \text{cos}^2\theta + g_y^2 \text{cos}^2\alpha \text{cos}^2\theta + g_z^2 \text{sen}^2\theta \\
 g_6^2 &= g_x^2 \text{cos}^2\alpha \text{cos}^2\theta + g_y^2 \text{sen}^2\alpha \text{cos}^2\theta + g_z^2 \text{sen}^2\theta
 \end{aligned}
 \tag{6.2-1}$$

Tais expressões produzem a variação angular experimental mostrada na figura 17 somente se  $\alpha$  for igual a  $45^\circ$ . Isto equivale a dizer que a terna do tensor  $g$  está deslocada por  $45^\circ$  no plano |001| em relação a terna do KCl.

Das relações acima tira-se os valores principais do tensor  $g$ :  $g_x, g_y, g_z$ . Para  $\alpha = 45^\circ, \theta = 0^\circ$  teremos:

$$\begin{aligned}
 g_1^2 &= g_2^2 = g_z^2 \\
 g_3^2 &= g_4^2 = g_5^2 = g_6^2 = \frac{g_x^2}{2} + \frac{g_y^2}{2}
 \end{aligned}
 \tag{6.2-2}$$

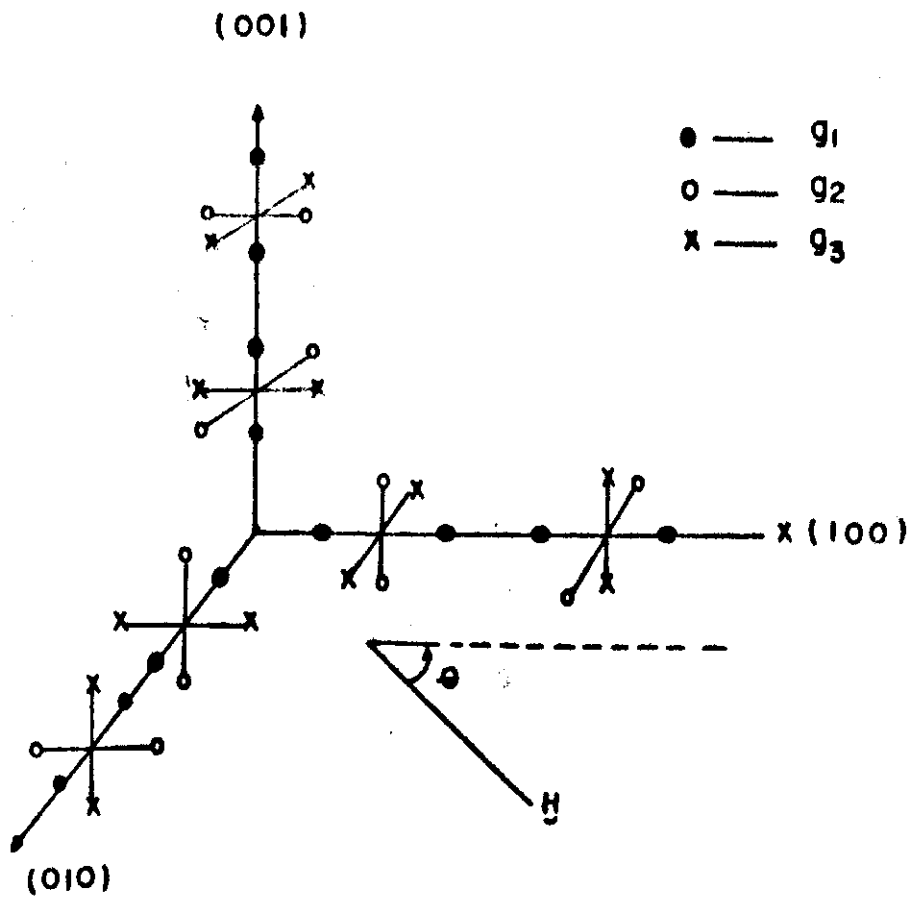


Figura 16: Possíveis posições do complexo na rede de KCl mostrando porque os espectros paralelo e perpendicular são observados simultaneamente .

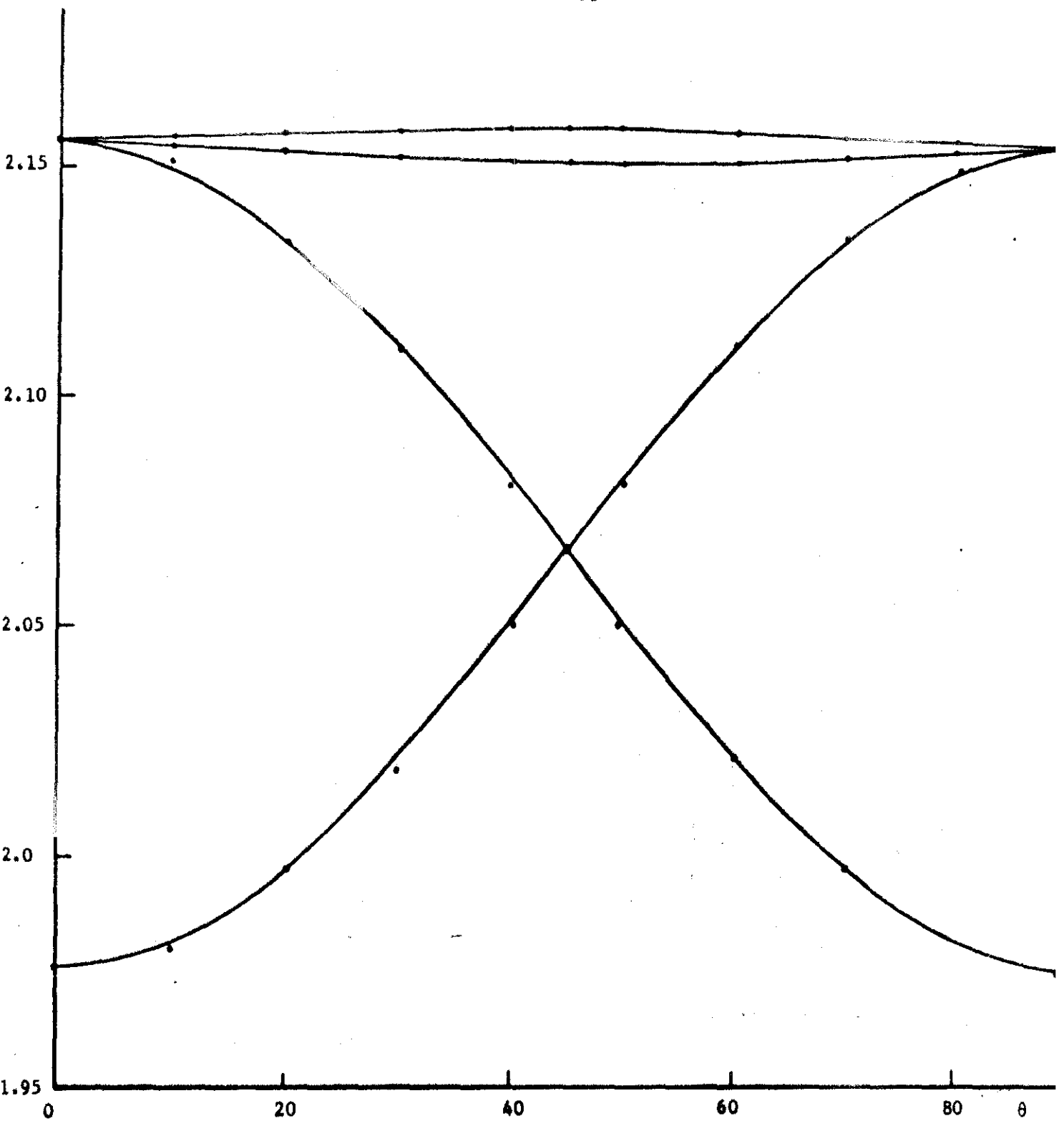


Figura 17: Variação angular do Fator G da espécie paramagnética A.

— Curva teórica

• Valores experimentais (Erro experimental:

$3 \times 10^{-4}$  para  $g_1, g_2, g_1, g_2$  na posição  $\theta = 0^\circ$ ,

Para  $\alpha = 45^\circ$  ,  $\theta = 45^\circ$ :

$$g_3^2 = g_x^2 \quad ; \quad g_4^2 = g_y^2$$

$$g_1^2 = g_2^2 = g_5^2 = g_6^2 = \frac{g_x^2}{4} + \frac{g_y^2}{4} + \frac{g_z^2}{4} \quad 6.2-3$$

Das relações acima e do gráfico da variação angular dos fatores  $g$  (fig. 17) tiramos os valores principais do tensor  $g$  como sendo:

$$g_x = 2.1570 \pm 3. \times 10^{-4}$$

$$g_y = 2.1520 \pm 3. \times 10^{-4}$$

$$g_z = 1.9753 \pm 3. \times 10^{-4}$$

### 6.3 - DESCRIÇÃO DOS ESPECTROS

O espectro de EPR perpendicular da espécie A (fig. 14) é constituído por dois conjuntos de linhas: um triplete e um quarteto de tripletes (figura 14). O triplete caracteriza o espectro de EPR proveniente da interação superhiperfina entre o eletrón não emparelhado e um nitrogênio ( $I = 1$ ). O valor desta interação é de 3.3 Gauss e o desdobramento em 3 linhas caracteriza as transições  $|IM_I M_S\rangle = |11\alpha\rangle \rightarrow |11\beta\rangle$  ,  $|10\alpha\rangle \rightarrow |10\beta\rangle$  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. Utilizando a tabela 2 e a relação 3.4 conclue-se que este espectro refere-se a um conjunto de moléculas cujos átomos centrais são os isótopos  $^{192,190,188,186,184,182,180,178,176,174,172,170,168,166,164,162,160,158,156,154,152,150,148,146,144,142,140,138,136,134,132,130,128,126,124,122,120,118,116,114,112,110,108,106,104,102,100,98,96,94,92,90,88,86,84,82,80,78,76,74,72,70,68,66,64,62,60,58,56,54,52,50,48,46,44,42,40,38,36,34,32,30,28,26,24,22,20,18,16,14,12,10,8,6,4,2,0}$  Os (abundância natural 82%, spin nuclear nulo ( $I=0$ )). O segundo conjunto de linhas (quarteto de tripletes) caracteriza o espectro hiperfino do  $^{189}\text{Os}$

(abundância natural 16% e spin nuclear  $I=3/2$ ). As linhas centrais do quarteto estão superpostas e distanciadas das linhas externas por 11,8 Gauss e 30,2 Gauss (fig. 14). O desdobramento das linhas do quarteto em linhas superhiperfinas é característico da interação do elétron não emparelhado com um nitrogênio. A intensidade relativa entre as linhas do triplete do primeiro conjunto e as do quarteto de tripletes é de 22:1. Esta relação concorda com a razão entre as abundâncias naturais dos dois isótopos dividida por 4 devido ao desdobramento em 4 linhas do espectro do  $^{189}\text{Os}$ .

A parte paralela dos espectros em banda X (figs. 9 e 19) somente resolve o espectro referente ao  $^{192,190,188,184,186}\text{Os}$ . Este espectro é formado por um conjunto de 12 linhas de interação superhiperfina com nitrogênios. Espectros em banda Q (fig. 10) resolvem o espectro hiperfino paralelo com o metal  $^{189}\text{Os}$  como sendo constituído por um quarteto de linhas igualmente espaçadas por 170 Gauss. O espectro hiperfino com o  $^{187}\text{Os}$  ( $I=1/2$ ) não foi detectado devido a pouca abundância natural do isótopo.

#### 6.4 - INTERAÇÃO HIPERFINA E QUADRUPOLAR

O espectro de EPR hiperfino do isótopo  $^{189}\text{Os}$  (spin nuclear  $3/2$ ) é diferente dos usuais: o quarteto hiperfino na parte perpendicular apresenta uma superposição das linhas centrais. Este espectro pôde ser interpretado acrescentando ao Hamiltoniano de Spin  $H_{\text{spin}} = H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{hip}}$  um termo de interação quadrupolar.

Para se determinar os valores principais dos tensores A e P foi necessário utilizar o programa Magnspec que diagonaliza numericamente a matriz do Hamiltoniano de Spin. Os parâmetros do Hamiltoniano de Spin conhecidos experimentalmente são os valores principais do tensor g, a constante hiperfina paralela A e o fator g nuclear. Os parâmetros a serem deter-



Tabela 4: Parâmetros do Hamiltoniano de Spin \* da espécie paramagnética

 $[\text{Os}(\text{CN})_5]$ 

| Tensores | XX               | $\Theta$ | $\phi$ | YY              | $\Theta$ | $\phi$ | ZZ           | $\Theta$ | $\phi$ |
|----------|------------------|----------|--------|-----------------|----------|--------|--------------|----------|--------|
| g        | 2.1579           | 90.0     | 45.0   | 2.1520          | 90.0     | 135.0  | 1.9753       | 0        | 0      |
| A        | 21.2             | 0        | 0      | 21.2            | 0        | 0      | 161.0        | 0        | 0      |
| P        | $P_{xx} > -19.0$ | 0        | 0      | $P_{yy} > -19.$ | 0        | 0      | $P_z > 38.0$ | 0        | 0      |

\* O erro experimental nos fatores g e nas constantes hiperfinas  $\tilde{a}$  é de  $+ 3. \times 10^{-4}$  e  $0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

tados seriam  $A_x$ ,  $A_y$  e  $P_z$ . Reproduziu-se com o programa Magnspec espectros de EPR hiperfinos variando  $A_z$  (considerou-se o tensor A axialmente simétrico) e  $P_z$  dentro dos limites  $0 \leq A_z \leq 50\text{cm}^{-1}$   $0 \leq P_z \leq 50\text{cm}^{-1}$ . O espectro experimental foi reproduzido (figura 14) somente com os valores de  $A_x$  e  $A_y$  dados na tabela 4.  $A_x$  e  $A_y$  puderam ser determinados dentro de um erro de  $0.5 \times 10^{-4}\text{cm}^{-1}$  porque  $P_z$  influi muito pouco sobre as linhas do quarteto para valores de P da mesma ordem de grandeza de  $A_z$ . O valor de  $P_z$  não pôde ser encontrado por não se identificar as linhas satélites.

O gráfico da figura 2 foi construído com auxílio do programa Magnspec no estudo da espécie paramagnética  $|\text{Ir}(\text{CN})_5|^{3-}$  obtida por irradiação do  $\text{K}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$ .<sup>(4)</sup> O espectro SQI perpendicular do  $|\text{Ir}(\text{CN})_5|^{3-}$  apresenta as linhas centrais do quarteto hiperfino superpostas e equidistantes das linhas laterais do quarteto. No espectro perpendicular SQI da espécie A (fig. 14) as linhas centrais do quarteto hiperfino encontram-se igualmente superpostas mas dispostas assimétricamente em relação às linhas laterais do quarteto. Esta assimetria é explicada através do gráfico da figura 18 onde é apresentado o comportamento das linhas de EPR com SQI frente a variação de  $A_z$ . A assimetria das linhas centrais do quarteto hiperfino em relação às linhas laterais torna-se mais pronunciada a medida que  $A_z$  aumenta. Para complementar o estudo sobre a interpretação dos espectros de EPR com SQI deve-se acrescentar às regras dadas no capítulo III a regra abaixo:

Seja  $\gamma$  a distância entre o ponto médio do espaçamento das linhas externas do quarteto hiperfino e o ponto médio do espaçamento entre as linhas internas do quarteto hiperfino (figura 18).  $\gamma$  aumentará com o valor da componente  $A_z$ . O valor da componente  $A_z$  é responsável pela assimetria na posição das linhas internas do quarteto hiperfino em relação às linhas externas do quarteto hiperfino.

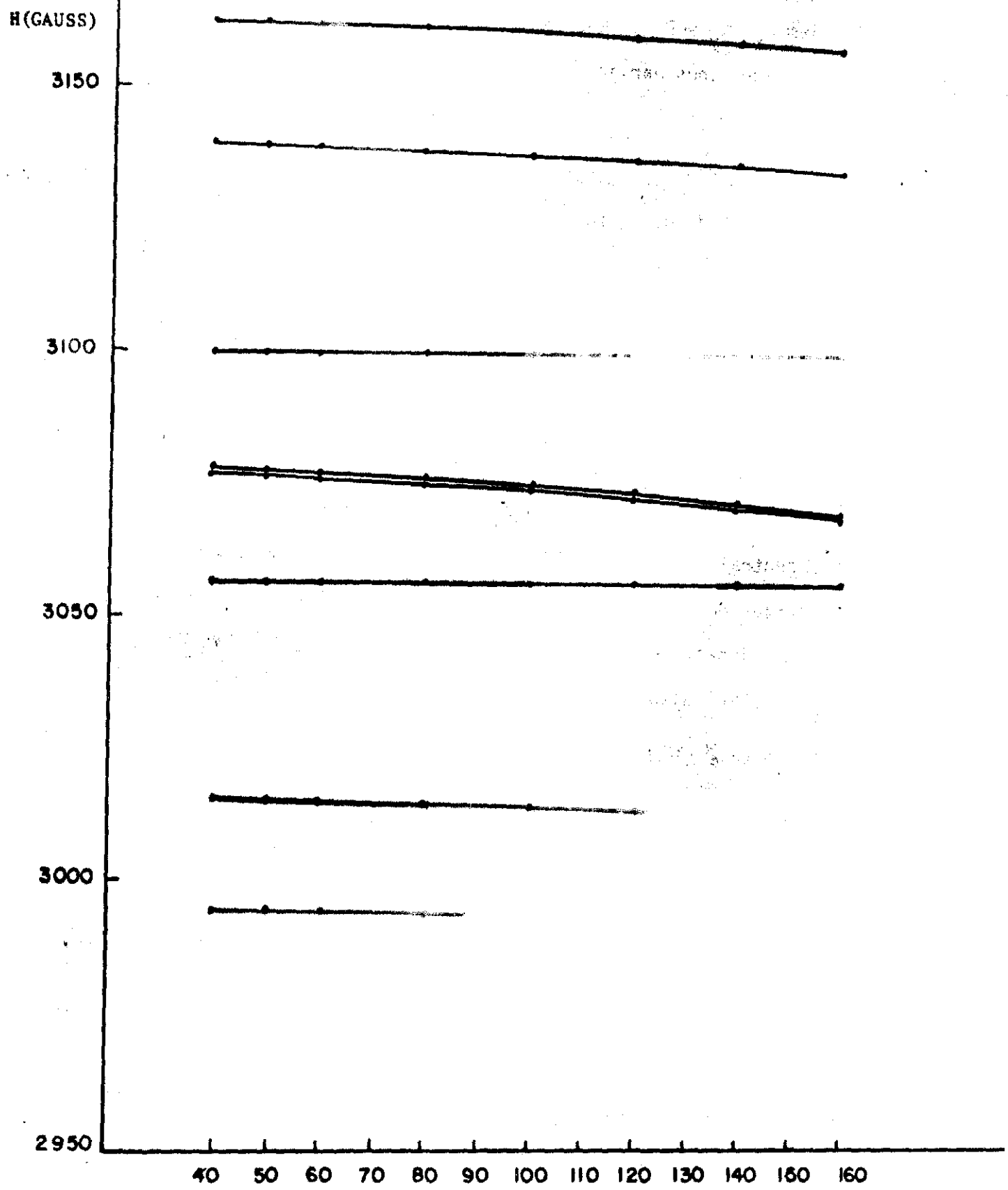


Figura 18: Transições de EPR ( $S=1/2, I=3/2$ ) versus  $A_g$  ( $\times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ). Os valores principais

## 6.5 - INTERAÇÃO HIPERFINA COM OS LIGANTES

O espectro superhiperfino paralelo (fig. 19) da espécie A foi interpretado utilizando-se o computador Varian-Spectro System-100 data 620-I com um programa de teoria de perturbação em primeira ordem. Consegue-se reproduzir o espectro paralelo assumindo que o elétron não emparelhado interaja com um nitrogênio não equivalente (axial) e 4 nitrogênios equivalentes (equatoriais). As constantes superhiperfinas paralelas são mostradas na tabela 5.

O espectro superhiperfino perpendicular, interpretado no parágrafo 6-3, indica a interação do elétron não emparelhado com um nitrogênio (axial). O valor de  $A_{\perp}$  é dado na tabela 5.

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

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

O tensor  $\vec{A}_{\text{axial}}$  possui simetria axial em relação ao eixo  $C_4$  do  $|\text{Os}(\text{CN})_5|^{3-}$ .

O tensor  $\vec{A}_{\text{equatorial}}$  foi suposto axialmente simétrico em relação ao eixo Z perpendicular ao plano equatorial do complexo e com origem nos cianetos equatoriais, devido ao fato do valor das componentes  $A_x$  equatorial e  $A_y$  equatorial serem da ordem do erro experimental.

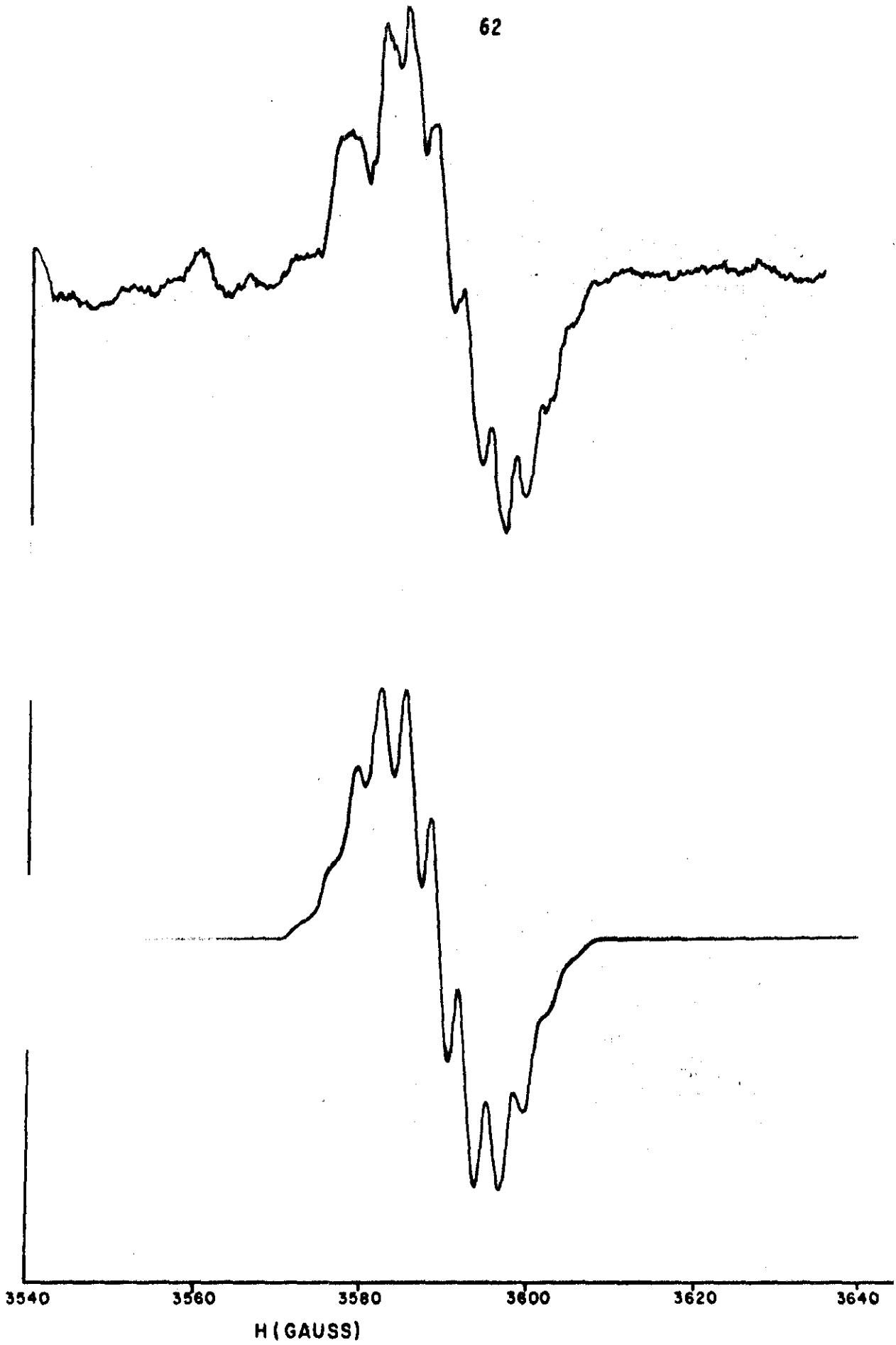


Figura 19: Espectro superhiperfino paralelo. Acima: espectro experimental. Embaixo: reconstituição teórica assumindo a interação do elétron não emparelhado

Tabela 5: Parâmetros superhiperfinos ( $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ )\*, \*\* e densidade de spin nos ligantes.

|   | $A_x$ | $A_y$ | $A_z$ | $f_s$ | $f_p$                            |
|---|-------|-------|-------|-------|----------------------------------|
| $\text{C}^{14} \text{ N}$<br>axial      | 3.4   | 3.4   | 3.3   | 0.007 | $f_p < \text{erro experimental}$ |
| $\text{C}^{14} \text{ N}$<br>equatorial | 0.1   | 0.1   | 2.8   | 0.002 | 0.08                             |

\* Erro experimental na medida das constantes superhiperfinas  $\tilde{e}$  de  $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . A correção dipolar utilizada  $\tilde{e}$  de  $.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

\*\* A escolha de sinal das constantes medidas  $\tilde{e}$  discutida no texto.

## VII. DISCUSSÃO

## 7.1 - FATORES g

A molécula  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$  em rede de KCl está submetida ao campo cristalino cúbico devido à rede do cristal. Estudos de EPR em complexos de metais de transição em redes alcalinas<sup>(22)(23)(24)</sup> sugerem que uma vacância criada por compensação de carga nas proximidades do complexo introduz uma distorção no campo cristalino baixando a simetria local. Durante a irradiação podem ser produzidas novas distorções no complexo; estas distorções podem ser, por exemplo, relativas a perda de um ligante<sup>(1)(3)</sup>.

Dois mecanismos podem ser propostos para explicar a formação das espécies paramagnéticas observadas:

- a) perda de um elétron
- b) captura de um elétron

No primeiro caso haverá a formação de uma espécie paramagnética em que o  $\text{Os}^{\text{II}}$  é oxidado passando a  $\text{Os}^{\text{III}}$ , de configuração eletrônica  $5d^5$ . No segundo, o  $\text{Os}^{\text{II}}$  por captura eletrônica passa a  $\text{Os}^{\text{I}}$  de configuração  $5d^7$ . Considerando que as distorções na molécula devido a presença de uma vacância e devido à irradiação sejam no sentido de alongar ou comprimir o octaedro segundo um eixo principal de simetria, 8 possibilidades de formação da espécie paramagnética devem ser analisadas:

- 1)  $d^7$ , pequena alongação tetragonal ( $D_{4h}$ ) ou ( $C_{4v}$ )
- 2)  $d^7$ , forte alongação tetragonal ( $D_{4h}$ ) ou ( $C_{4v}$ )
- 3)  $d^7$ , fraca compressão tetragonal ( $D_{4h}$ )
- 4)  $d^7$ , forte compressão tetragonal ( $D_{4h}$ )

- 5)  $d^5$ , fraca elongação tetragonal ( $D_{4h}$ ),
- 6)  $d^5$ , fraca compressão tetragonal ( $D_{4h}$ )
- 7)  $d^5$  forte compressão tetragonal ( $D_{4h}$ )
- 8)  $d^5$  forte elongação tetragonal ( $D_{4h}$ )

Os valores principais do tensor  $g$  (assumindo simetria axial do tensor  $g$ ) para os 8 casos acima são mostrados na tabela 6 (24). O ordenamento dos níveis de energia para cada caso é mostrado na figura 20.

Comparando os fatores  $g$  dos 8 casos acima relacionados com os fatores  $g$  medidos da espécie A criada por irradiação do  $K_4 Os(CN)_6$  em rede de KCl (tabela 4) vê-se que o caso 3 é eliminado por possuir  $g_{||} > g_{\perp} > g_0$ ; os casos 4, 6 e 7 são eliminados por possuírem uma anisotropia muito grande nos fatores  $g$ ; os casos 2 e 5 são eliminados por possuírem  $g_{||}$  muito baixo (ver observação na tabela 6). Os fatores  $g$  do caso 8 apesar de concordarem numericamente com os fatores  $g$  experimentais correspondem a fatores  $g$  de um complexo com uma grande distorção no eixo axial semelhante às encontradas em complexos planares como a phthalocyanina de cobalto e de manganês (38)(39) e do  $Co(CNPh)_4^{2-}$  (40). A interação hiperfina com um nitrogênio axial encontrado no espectro de EPR da espécie A elimina a possibilidade da formação de uma espécie planar. Por outro lado fortes elongações em complexos hexacianetos gerados por processos de irradiação não são usualmente encontrados. (24) (3) (1) (22) (37).

Os valores principais do tensor  $g$  experimental concordam com a primeira hipótese, pois o valor de  $g_z$  situa-se muito próximo ao  $g$  do elétron livre ( $g_0 = 2,0023$ ) e  $g_x$  e  $g_y$  situam-se dentro do intervalo 2.1 e 2.3, usualmente encontrados para este caso (3) (24).

A anisotropia do fator  $g$  no plano  $xy$  da molécula, com suas direções principais deslocadas por  $45^\circ$  no plano 001 do KCl, sugere uma pequena mistura do orbital  $d_{xy}$  com o orbital  $d_{z^2}$ . Esta mistura é causada provavelmente pela



| CASOS | ORBITAL       | $g_{11}$                               | $g_{12}$            |
|-------|---------------|--|---------------------|
| 1     | $d_z^2$       | 2                                      | $2 1+3\xi/\Delta $  |
| 2     | $d_{xy}$      | $2 1-4\xi/\Delta_1 $                   | $2 1+\xi/\Delta_1 $ |
| 3     | $d_{x^2-y^2}$ | $2 1+4\xi/\Delta ^*$                   | $2 1-\xi/\Delta_1 $ |
| 4     | $d_{xz,yz}$   | anisotropia dos fatores g muito grande |                     |
| 5     | $d_{xz}$      | $2 1-4\xi/\Delta_1 $                   | $2 1+\xi/\Delta $   |
| 6     | $d_{xz,yz}$   | anisotropia dos fatores g muito grande |                     |
| 7     | $d_{xz,yz}$   | anisotropia dos fatores g muito grande |                     |
| 8     | $d_{z^2}$     | 2                                      | $2 1+3\xi/\Delta $  |

Tabela 6: Fatores g calculados teoricamente para as possíveis espécies paramagnéticas,  $d^5$  e  $d^7$  com simetria  $C_{4v}$ .

\*  $\xi$  é a constante de acoplamento spin-órbita,  $\Delta$  e  $\Delta_1$  as diferenças de energias entre as primeiras configurações que se misturam via interação spin-órbita. Supondo  $\xi$  na ordem de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta$  da ordem de  $20000 \text{ cm}^{-1}$  a razão  $\xi/\Delta$  será da ordem de  $5 \times 10^{-2}$ .

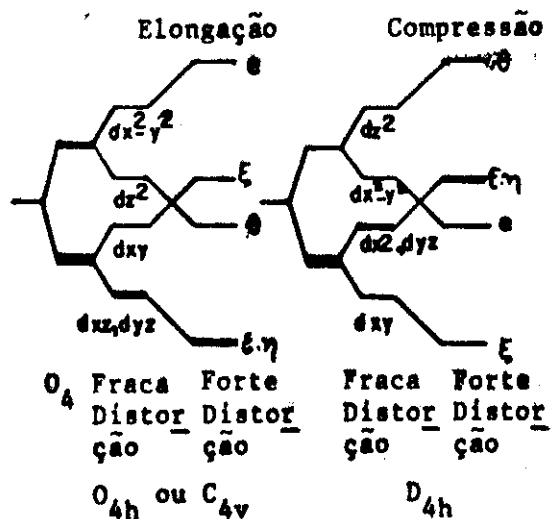


Figura 20: Ordenamento possível dos níveis de energia para as prováveis espécies paramagnéticas formadas por irradiação do complexo  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{-4}$

existência da vacância catiônica que baixa a simetria do campo cristalino  $C_{4v}$  permitindo que o orbital  $d_z$  se misture com o orbital  $d_{xy}$ .

Evidenciado via aproximação de campo cristalino que houve uma captura eletrônica e que o elétron não aparelhado encontra-se num orbital  $d_z$ , vamos introduzir os orbitais moleculares dados por 4.2-11 para analisar mais profundamente o problema.

Os valores principais do tensor  $g$  calculados a partir das relações 2.3-4 entre os orbitais moleculares dados por 4.2-11 serão:

$$\begin{aligned} g_{||} &= g_0 \cos 2\theta + 2k'' \sin^2 \theta \\ g_{\perp} &= g_0 \cos^2 \theta + \sqrt{6} k' \sin 2\theta \end{aligned} \quad 4.2-16$$

Por ser a anisotropia entre  $g_x$  e  $g_y$  pequena pode-se assumir que o tensor  $g$  seja axialmente simétrico. Substituindo  $g_{||}$  e  $g_{\perp} = \frac{g_x + g_y}{2}$  por seus valores experimentais obtêm-se:

$$\begin{aligned} \Delta g_{||} &= 0.027 \\ \Delta g_{\perp} &= 0.1527 \end{aligned}$$

As relações 4.2-16 constituem um sistema de duas equações com 3 incógnitas,  $k'$ ,  $k''$  e  $\theta$ . Consideramos 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  $k''$  (vide relação 4.2-14) será aproximadamente igual a 1. Fazendo  $k''$  variar de 0.8 até 1.0 resolve-se o sistema de equações 4.2-16 e chega-se aos valores de  $y$  e  $k'$  abaixo:

$$\begin{aligned} y &= 0.32 \pm 0.03 \\ k' &= 0.33 \pm 0.02 \end{aligned}$$

Os sinais - e + são usados nas soluções de  $y$  e  $k'$  para  $k''$  igual a 0.8 e 1.0 respectivamente.

Até o presente momento não se dispõe de medidas de espectroscopia ótica que possibilitem medir a diferença de energia ( $E_{d_z^2} - E_{d_{xz}, d_{yz}}$ ); desta forma não se pode ainda a partir do valor de  $y$  calcular o valor da constante de acoplamento spin-órbita para os  $Os^I$ .

7.2 - NATUREZA DA ESPÉCIE PARAMAGNÉTICA - INTERAÇÃO HIPERFINA COM OS LIGANTES.

A análise do espectro superhiperfino, interpretado como resultado da interação entre o elétron não emparelhado com 4 nitrogênios equivalentes (equatoriais) e um nitrogênio não equivalente (axial), sugere a formação de uma espécie paramagnética pentacoordenada.

Utilizou-se as relações 4.2-20 e 4.2-21 para calcular as densidades de spin  $s$  e  $p$  nos ligantes. A contribuição dipolar para a interação superhiperfina é dada por:

$$A_0 = \frac{2}{5} g g_N \beta_e \beta_N \langle R^{-3} \rangle (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$R$  é a distância metal-ligante e  $\theta$  o ângulo entre a direção do campo magnético e a direção da ligação metal-ligante. Se considerarmos que a ligação metal-ligante axial é feita pelo carbono o termo dipolar valerá  $0.05 + 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  com  $R = 3 \text{ \AA}$ . Utilizando as relações 4.2-20 e 4.2-21 encontramos os valores de  $f_s$  e  $f_p$  que são mostrados na tabela 5. A combinação positiva para  $A_{||}$  e  $A_{\perp}$  foi escolhida tendo em vista que os valores obtidos para  $f_p$  das combinações  $A_{||} > 0$   $A_{\perp} < 0$  e  $A_{||} < 0$   $A_{\perp} > 0$  são muito elevados ( $f_p = 15\%$ ) comparados com os valores usualmente encontrados em complexos de cianetos<sup>(20)</sup>.

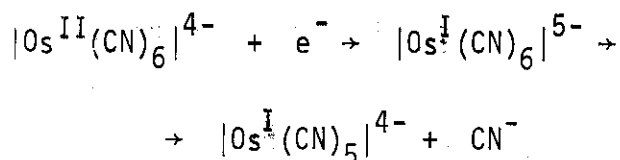
A contribuição para o valor de  $f_p$  do cianeto axial é feito através da ligação  $\sigma$  que o orbital  $d_{z^2}$  do metal estabelece com os orbitais  $p_z$  do cianeto axial. O valor de  $f_p$  com os cianetos equatoriais muito próximo ao valor de  $f_p$  encontrado em ligações  $\pi$ <sup>(20)</sup> sugere que o orbital  $d_{z^2}$  estabelece ligações  $\pi$  com os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  dos nitrogênios equatoriais. Isto acontecendo haveria a possibilidade de o metal situar-se fora do plano equatorial. Este deslocamento do metal seria causado provavelmente

por K.N. Raymond et al<sup>(28)</sup> no estudo do complexo piramidal  $\text{Ni}(\text{CN})_5$  por difração de raios X. Concluíram que o metal Ni está situado fora do plano equatorial formando um ângulo de aproximadamente  $10^\circ$  com este. Resultados semelhantes foram encontrados por Vugman, Caride e Danon no complexo  $[\text{Ir}(\text{CN})_5]^{3-}$ .

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

### 7.3 - FORMAÇÃO DA ESPÉCIE PARAMAGNÉTICA

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



### 7.4 - INTERAÇÃO HIPERFINA COM O $^{189}\text{Os}$ .

#### 7.4-1 Cálculo de $|\alpha|^2$

O valor de  $|\alpha|^2$  para a espécie é calculado pela relação 4.2-16 utilizando os valores experimentais de  $A_{||}$  e  $A_{\perp}$ , de  $y$  e  $k'$  já calculados, e  $\beta$  e  $k''$  com valores entre 0,8 e 1,0. Nos cálculos utilizou-se o valor 8,8 au para  $\langle r^{-3} \rangle$  extrapolado do valor de 9,24 au do  $5d^6 6s^2$  (29). Assumiu-se que a variação do valor  $\langle r^{-3} \rangle$  do  $5d^6 6s^2$  para o  $5d^7$  seja igual a varia-

ção do valor de  $\langle r^{-3} \rangle$  do  $\text{Ir}5d^66s^2$  para o  $\text{Ir}5d^7$  já calculados<sup>(30)</sup>.

O sistema de equações 4.2-16 admite 4 soluções correspondentes às combinações de sinais positivos e negativos para  $A_{||}$  e  $A_{\perp}$  (tabela 6).

| $(A_{  }, A_{\perp})$ | $ \alpha ^2$    | K                 |
|-----------------------|-----------------|-------------------|
| (+ , +)               | $0.90 \pm 0.07$ | $- 0.90 \pm 0.04$ |
| (+ , -)               | $> 1$           | -                 |
| (- , +)               | $> 1$           | -                 |
| (- , -)               | $> 1$           | -                 |

Tabela 6: Valores de  $|\alpha|^2$  e K para as possíveis combinações de sinal de  $A_{\perp}$  e  $A_{||}$ .

As combinações (+,-), (-,+) e (-,-) levam a valores de  $|\alpha|^2$  sem significado físico pois resultam em  $|\alpha|^2$  maior que 1. A única combinação que leva a um valor possível para  $|\alpha|^2$  é a de  $A_{||} > 0$  e  $A_{\perp} > 0$  com  $|\alpha|^2 = 0.90 \pm 0.07$  e  $K = 0.90 \pm 0.04$ .

O valor de  $|\alpha|^2$  muito próximo de 1 indica que a densidade spin não emparelhado é grande sobre o metal e que a ligação metal-ligantes deve ser pouco covalente.

É importante discutir as imprecisões que acompanham o valor do coeficiente  $|\alpha|^2$  calculado. Duas fontes de erro podem ser apontadas: as aproximações feitas no cálculo dos elementos de matriz de  $H_{\text{hip}}$  utilizando os MO da relação 4.2-11 e a imprecisão no valor de  $\langle r^{-3} \rangle$ . No primeiro caso a dispersão de  $|\alpha|^2$  do valor encontrado (+0.07) é devido

ã falta de conhecimento das variáveis  $k''$  e  $\beta$ . Além disso estes valores carregam a imprecisão relativa ao desconhecimento dos termos que envolvem integrais de superposição metal-ligante e ligante-ligante, desprezadas nas expressões de  $A_{||}$  e  $A_{\perp}$ . Estes termos foram desprezados considerando que a superposição entre as funções do metal e dos ligantes e ligantes-ligantes ocorrem para valores suficientemente grandes de  $r$  tais que  $r^{-3}$  seja pequeno<sup>(3)</sup>. O segundo caso (valor de  $\langle r^{-3} \rangle$ ) talvez seja mais significativo pois o valor usado foi obtido através de extrapolação do valor do  $0s5d^6s^2$  e de funções Hartree-Fock não relativísticas. Cálculos de  $\langle r^{-3} \rangle$  utilizando funções Hartree-Fock relativísticas não foram desenvolvidos para um número grande de átomos pesados o que deixa o problema ainda em aberto.

#### 7.4-2 DENSIDADE DE SPIN NO NÚCLEO

O termo KP corresponde a contribuição de termo de contato da interação hiperfina. A relação entre a densidade de spins não emparelhada e a constante hiperfina de contato é a seguinte<sup>(33)</sup>:

$$A_c = -KP = \frac{4}{3} \gamma \beta \beta_N \chi$$

$$\chi = -\frac{3}{2} K \langle r^{-3} \rangle$$

Substituindo  $K$  e  $\langle r^{-3} \rangle$  por seus valores obteremos:

$$\chi = +11.8 \text{ a.u}$$

Freeman e Watson<sup>(27)</sup> mostraram que a contribuição para  $\chi$  devido a polarização das camadas internas mantêm-se praticamente constante dentro de uma série de metais de transição, variando levemente com a valência do

ion. Para um metal de transição 5d, o valor calculado de  $\chi$ ,  $\chi_0$ , situa-se em torno de -17.5 a.u. O valor positivo de  $\chi$  no complexo  $[\text{Os}^{\text{I}}(\text{CN})_5]^{4-}$  fortemente iônico, não pode ser explicado somente pelo efeito da covalência sobre a polarização das camadas internas pois essa contribuição é, a grosso modo, da ordem de  $\alpha^2 \chi_0$  (26).

O valor positivo de  $\chi$  é explicado pela mistura das camadas n abertas com o estado fundamental quando estas se transformam segundo a representação irreduzível  $A_1$  do grupo de simetria do complexo. A mistura dos orbitais  $d_{z^2}$  e 6s do Os é permitida por simetria pois estes orbitais transformam-se segundo a representação  $A_1$  do grupo  $C_{4v}$ . Uma pequena transferência de elétrons d para a camada 6s produz um grande campo hiperfino no núcleo e uma grande contribuição positiva para  $\chi$ .

A transferência de elétrons do orbital  $d_{z^2}$  para o orbital 6s será responsável por uma contribuição em  $A_{\text{iso}}^{\text{exp}}$  da ordem de  $A_{\text{iso}}^{6s} = A_{\text{iso}}^{\text{exp}} - A_{\text{iso}}^{\text{polar}} = 160,0$  Gauss. O valor calculado de  $A_{\text{iso}}^{6s}$ , teórico para o  $^{189}\text{Os}^{\text{I}}$  considerando 100% de densidade eletrônica no orbital 6s é de 3.427 Gauss (36). Calculando  $|\alpha|^2 = \frac{A_{\text{iso}}^{6s, \text{exp}}}{A_{\text{iso}}^{6s, \text{teórico}}}$  obtêm-se um valor para  $|\alpha_s|^2$  igual a:

$$|\alpha_s|^2 = 4\%$$

Este resultado indica que uma pequena transferência de elétrons do orbital  $d_{z^2}$  para o orbital 6s produz um grande campo hiperfino no núcleo e uma contribuição positiva para  $\chi$ . Valores positivos de  $\chi$  foram encontrados também em complexos como  $[\text{Ir}(\text{CN})_5]^{3-}$  (4);  $[\text{M}_0\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]^{3-}$  (31);  $[\text{Cr}(\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2)]^{3-}$  (32);  $[(\text{Co}(\text{CN})_5)]^{3-}$  (1)

As mesmas considerações feitas no item anterior relativas à influência de  $\langle r^{-3} \rangle$  no valor de  $|\alpha|^2$  devem ser feitas para estimar as imprecisões no valor de  $\chi$ , já que este depende diretamente de  $\langle r^{-3} \rangle$ .

### 7.5 - INTERAÇÃO QUADRUPOLAR

A análise do espectro hiperfino feita no parágrafo 6.3 mostrou que o  $^{189}\text{Os}$  apresenta interação quadrupolar forte, com um valor de  $P_z$  maior que  $35 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ .  $P_z$  pode ser calculado utilizando a expressão:

$$P_z = \frac{e^2 Q_N}{4I(2I-1)} q$$

onde  $eQ_N$  é o momento nuclear de quadrupolo elétrico, e vale  $0.8 \times 10^{-24} \text{cm}^2$  para o  $^{189}\text{Os}$  (34). O gradiente de campo elétrico, considerando somente a contribuição dos elétrons de valência, pois a contribuição da rede é pequena, é dado por:

$$q_{\text{val}} = -\frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle (1-R) \alpha^2$$

Estimando um valor do fator R de Sternheimer igual a 0.4 obtemos um valor de  $P_z$  igual a  $54 \times 10^{-4} \text{cm}^{-1}$ . Este valor situa-se dentro do limite proposto por nós no trabalho.

Medidas precisas dos valores principais do tensor P estão sendo planejadas usando cristais de KCl dopados com  $\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6$  enriquecido com  $^{189}\text{Os}$ .



REFERÊNCIAS

1. J. Danon, R.P.A. Muniz, A.O. Caride e J. Wolfson - J. Mol. Struct. 1 (68) 127.
2. R.P.A. Muniz, N.V. Vugman e J. Danon - J. Chem. Phys., 54, 1284 (1971).
3. N.V. Vugman, R.P.A. Muniz e J. Danon - J. Chem. Phys., 57, 1297 (1972).
4. N.V. Vugman, A. O. Caride e J. Danon - J. Chem. Phys., 59, 4418 (1973).
5. N.V. Vugman - Tese de Doutorado, C.B.P.F., 10/1973.
6. H. van Willigen e J.G.M. van Renws - Chem. Phys. Letters, 2, 283 (1968).
7. A.O. Caride, H. Panepucci, e S.I. Zanette - J. Chem. Phys., 55, 3651 (1971).
8. B. Bleaney - Phil. Mag., 42, 441 (1951).
9. J.S. Griffith - The Theory of Transition Metal Ions-Cambridge University Press (1967).
10. M.H.L. Pryce - Proc. Phys. Soc., A63, 25.
11. A. Abragam e M.H.L. Pryce - Proc. Roy. Soc., A205, 135 (1951).
12. J.H. Mackey, M. Kopp, E.C. Tynan e Teh Fu Yen - ESR of Metal Complexes, Plenum, N. Y. pg. 33 (1969).
13. C. Ballhausen - Introduction to Ligand Fields, Interscience Publishers.
14. B.N. Figgis - Introduction to Ligand Fields, Interscience Publishers (1966).

15. Tinkhan M. - Group Theory and Quantum Mechanics - McGraw-Hill Book Company (1964).
16. S.Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura - Multiplettes of Transition Metal Ions in Crystals, Academic Press (1970).
17. J. Otsuka - J. Phys. Soc. Japan, 21, 596 (1966).
18. J.Owen e K.W.H.Stevens - 1953, Nature Lond. 171, 836, (1953).
19. P.A. Dirac - Proc. Roy. Soc. A117, 610 (1928).
20. R.G. Hayes - ESR of Metal Complexes, editado por Teh Fu Yen, Plenum, N.Y. (1969) pg. 23.
21. P. Wilcox e M.F. Elia, comunicação pessoal.
22. K.D.J. Root e M.C.R. Symons - J. Chem. Soc. (A) 2366 (1968).
23. M.C.R. Symons e J.G. Wilkinson - J.C.S. Dalton (1972) 14.
24. W.C. Lin, C.A. Mc Dowell e D.J. Ward - J. Chem. Phys. vol.49 n97. pg. 2883, (1968).
25. A.J. Freeman, J.V. Mallow e P.S. Bagus - J. Appl. Phys. 41, 1321 (1970).
26. B.R. Mc Garvey - J. Phys. Chem. 71, 51 (1967).
27. R.E. Watson, A.J. Freeman - Hyperfine Interactions to A. J. Freeman e R.B.Frankel, Academic Press (1967).
28. K.N. Raymond, P.W.R. Corfield e J.A. Ibers - Inorg. Chem. 7, 1362 (1968).
29. Joseph B. Mann - Los Alamos Scientific Laborator of Univ. Calif. (1968) Atomic Structure Calculations.
30. L.W. Panek e G.J. Perlon - Hartree-Fock Self Consistent Calculations of Iridium, Argone National Laboratory, Argone, Illinois (1969) report nº ANL - 7638.
31. A. Davison, N. Edelstein, R.H. Holm and A.K. Maki - J. Am. Chem. Soc. 86, 2799 (1964).

32. J.H. Waters, R. Williams, H.B. Gray, G.N. Cchrauzer e H.W. Fink - J. Am. Chem. Soc. A(254) 101 (1960).
33. A. Abragam e Horowits e M.H.L. Pryce - Proc. Roy. Soc. (London) A230, 169 (1955).
34. Varian Associated "NMR Table" 5<sup>a</sup> Edição.
35. R. M. Golding, Applied Wave Mechanics, Van Nostrand Series in Physics Chemistry (1969).
36. V. M. Resende Lima, Tese de Mestrado, C.B.P.F., 05 (1967).
37. R. S. Fachus and F. G. Herring Canadian Journal of Chemistry 50, 162 (1972).
38. Assour, J. M. and Kohn W. K., J. Am. Chem. Soc. 87, 207 (1965).
39. Philips, L. K. U. S. At. Energy Comm. Rej. U. C. R. L. 17853 (1967).
40. Moher, J. P., Chem. Commun. pg. 632 (1967).