

ESTUDO POR RPE DAS ANISOTROPIAS DO HAMILTONIANO DE SPIN DO  
RADICAL  $H_2CN$  EM  $KCl$

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FISICAS  
BIBLIOTECA

95813

TESE DE MESTRADO

MARCOS DA FONSECA ELIA

538.364  
E 42

T 86  
E 42

NOVEMBRO 1974

## ÍNDICE

Agradecimentos .....	1
Resumo .....	3
Introdução .....	5
I - Introdução à Ressonância Paramagnética Eletrônica	
1.1 Fenomenologia da Ressonância Paramagnética Eletrônica-RPE .....	7
1.2 Espectrômetro de RPE .....	12
II - Hamiltoniano e Funções de Onda Moleculares de um Radical Livre	
2.1 $H_{is}$ , Hamiltoniano Independente de Spin .....	17
2.2 Teoria de Orbitais Moleculares .....	18
2.3 Configuração Eletrônica do Estado Fundamental ....	24
2.4 $H_{ds}$ , Hamiltoniano Dependente de Spin .....	26
III- $H(S)$ , Hamiltoniano Efetivo de Spin	
3.1 Introdução .....	31
3.2 Termos Zeeman Eletrônico e Hiperfino do $H(S)$ ....	31
3.3 Problema de Autovalores do $H(S)$ .....	36
IV - Análises e Técnicas Experimentais	
4.1 Preparação das Amostras .....	39
4.2 Irradiação .....	39
4.3 Identificação das Espécies Paramagnéticas .....	40
4.4 Medidas dos Parâmetros do $H(S)$ .....	41
4.5 Determinação das Componentes e das Orientações Principais dos Tensores do $H(S)$ .....	45

4.6	Determinação das Densidades de Spin do Electron não Emparelhado .....	47
-----	--	----

## V - Resultados e Discussão

5.1	Introdução .....	51
5.2	Resultados da Variação Angular .....	53
5.3	Discussão .....	59

## Apêndices

A	Degenerescência de Kramers .....	67
B	Diagonalização do Hamiltoniano de Spin .....	71
C	Regras de Seleção da RPE .....	79
D	Simulação de Espectros de RPE .....	81
E	Orientação do Radical na Rede de KCl .....	85
	Referências .....	88

### AGRADECIMENTOS

Ao *Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas* que, através de seus elementos físicos e humanos, contribuiu para a minha formação científica.

Ao *Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro* pelo apoio e facilidade criadas para a realização deste trabalho, o meu agradecimento especial.

Ao professor *Ney Vernon Vugman*, orientador desta tese, pela sugestão do tema e proveitosos ensinamentos.

Ao professor *Jacques Danon* pela acolhida no Laboratório de Física Molecular do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Aos professores *Ramiro de Porto Alegre Muniz*, *Alexandre Rossi* e *Diana Guenzburger* pelas úteis discussões.

Ao datilógrafo *Geraldo Galantini*, ao desenhista *Paulo Mendo* e aos funcionários da gráfica do *C.B.P.F.* pela confecção e impressão desta tese.

O presente trabalho foi realizado com o apoio do Conselho Nacional de Pesquisas.

### RESUMO

Uma das espécies paramagnéticas formadas por irradiação com electrons, à temperatura ambiente, de monocristais de KCl dopados com  $K_3Ir(CN)_6$ , é o radical metileno imino ( $H_2CN$ ).

Do estudo da variação angular dos espectros de RPE deste radical em KCl resulta que:

- 1) os radicais  $H_2CN$  estão orientados ao longo das direções  $[111]$  da rede cúbica fcc do KCl;
- 2) a componente paralela da interação hiperfina com o nitrogênio,  $A_{||}^N$ , é medida diretamente pela primeira vez e vale  $-3,2 \pm 0,2$  gauss, em bom acordo com as estimativas anteriores;
- 3) os tensores  $g$  e  $A_H$  são ligeiramente anisotrópicos com  $g_{||} = 2,0037 \pm 0,0002$ ,  $g_{\perp} = 2,0022 \pm 0,0002$  e  $A_H$  variando em 86,1 e 88,5 gauss;
- 4) o radical  $H_2CN$  está girando ao redor da direção CN, eixo principal de simetria da molécula, sugerindo uma possível localização nos sítios tetraédricos da rede cúbica fcc do KCl.

Apresenta-se também neste trabalho uma introdução à RPE, à teoria molecular e às técnicas experimentais utilizadas.

Os radicais livres ou simplesmente radicais são fragmentos de moléculas, altamente reativos, que possuem um electron não emparelhado<sup>(1)</sup>, apresentando um estado fundamental duplamente degenerado (dublete de Krammers) com spin total .....  $S = \frac{1}{2}$ . Esta degenerescência só pode ser levantada pela aplicação de um campo magnético externo.

A existência dessas espécies foi prevista no século passado, porém a primeira observação experimental foi feita em 1900, por Gomberg<sup>(2)</sup>. Desta época até os anos quarenta, pouca coisa foi descoberta sobre essas espécies químicas instáveis, havendo mesmo dúvidas sobre a sua existência.

A principal dificuldade consistia em que, sendo os radicais espécies altamente reativas, eles só poderiam existir em soluções extremamente diluídas. Portanto, era necessário o conhecimento de técnicas físico-químicas, de grande sensibilidade, para detectar essas espécies.

Estas técnicas começaram a surgir na década de quarenta. A ressonância paramagnética eletrônica (RPE), introduzida por Zavoisky<sup>(3)</sup> em 1945, permitiu a detecção e o estudo desses radicais intrinsecamente paramagnéticos (electron não emparelhado).

Das quantidades medidas por RPE, muito importantes, são as medidas das componentes principais dos tensores hiperfi

nos. A parte isotrópica e a parte anisotrópica destes tensores estão respectivamente correlacionadas com o caráter  $s$  e o caráter  $p$  (o caráter  $d$  é pouco provável em radicais) do orbital do electron não emparelhado.

A exposição de substâncias à radiação tem-se revelado como o método mais conveniente para a obtenção de radicais<sup>(4)</sup>.

O laboratório de RPE do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas vem-se dedicando ao estudo dos efeitos de irradiação com electrons em complexos de metais de transição desde o início da década de sessenta.

Dentro dessa linha, foram estudados vários complexos, entre os quais o  $K_3Ir(CN)_6$ , em rede de  $KCl$  e irradiado com electrons<sup>(5),(6)</sup>.

Uma das espécies formadas na irradiação do Hexacianeto de irídio tripotássico é o radical metileno imino ( $H_2CN$ ). A análise dos espectros da variação angular deste radical, à temperatura ambiente, indica efeitos anisotrópicos nos tensores  $g$ ,  $A_N$  e  $A_H$  do Hamiltoniano de Spin.

O objetivo principal desta Tese é o estudo destas anisotropias.

# I. INTRODUÇÃO À RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

## 1.1 - Fenomenologia da Ressonância Paramagnética Eletrônica-RPE

A energia de um dipolo magnético de momento  $\vec{\mu}$ , colocada numa região de campo magnético estático  $\vec{H}_0$ , é dada pelo Hamiltoniano:

$$H = - \vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = - \mu_H H_0 \quad (1.1-1)$$

onde  $\mu_H$  é a componente do momento magnético  $\vec{\mu}$  na direção de  $\vec{H}_0$ . Esta relação se aplica às partículas elementares que possuem spin diferente de zero (electrons e a maioria dos núcleos)

No caso de um electron, o momento magnético e o spin estão associados pela seguinte relação:

$$\vec{\mu}_e = - g \beta \vec{S} \quad (1.1-2)$$

onde  $g$  é o fator de desdobramento espectroscópico e  $\beta$  é o magneton de Bohr eletrônico. Para o electron livre o fator  $g$  é igual a 2,0023. O sinal negativo indica que o momento magnético  $\mu_e$  tem sentido oposto ao spin  $\vec{S}$ . Nesta expressão (e no decorrer desta Tese)  $\vec{S}$  é medido em unidades de  $\hbar$ .

Da Teoria Quântica sabe-se que um spin  $\vec{S}$ , quando colo



cado em um campo magnético  $H_0 \hat{z}$ , se quantiza segundo esta direção, podendo assumir  $2S + 1$  autovalores:  $S, S-1, \dots, -S$ . Para um electron,  $S = \frac{1}{2}$ , existem dois estados de quantização  $m_S = +\frac{1}{2}$  e  $m_S = -\frac{1}{2}$ , onde  $m_S$  é a projeção de  $\vec{S}$  na direção de  $\vec{H}_0$ .

Usando as expressões (1.1.1) e (1.1.2) as auto-energias desses dois estados quânticos serão dadas por:

$$E_+ = + \frac{1}{2} g \beta H_0 \quad (1.1-3)$$

$$E_- = - \frac{1}{2} g \beta H_0$$

Pode-se induzir transições entre os estados de energia acima aplicando uma perturbação dependente do tempo. A absorção ressonante de energia dar-se-á quando for cumprida a seguinte relação:

$$h\nu = E_+ - E_- = g \beta H_0 \quad (1.1-4)$$

onde  $\nu$  é a frequência da perturbação aplicada.

Em ressonância magnética<sup>(7)</sup>, a perturbação usada é um campo magnético oscilante aplicado perpendicularmente ao campo magnético estático  $H_0 \hat{z}$ :

$$H(t) = H_{\perp} (\cos 2\pi\nu t \hat{x} + \sin 2\pi\nu t \hat{y})$$

com (1.1-5)

$$H_{\perp} \ll H_0.$$

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

Seja uma amostra contendo  $N$  spins  $S = \frac{1}{2}$  interagindo com um campo magnético estático  $H_0 \hat{z}$  e com o campo magnético oscilante dado pela relação (1.1-5). Devido à componente  $H_0 \hat{z}$ , haverá  $N_+$  spins com  $m_S = \frac{1}{2}$  e  $N_-$  com  $m_S = -\frac{1}{2}$ , sendo  $N_+ + N_- = N$ . A aplicação da componente oscilante (1.1-5) modificará as populações  $N_+$  e  $N_-$  desses dois estados, como consequência das transições induzidas.

A variação da população  $N_-$  com o tempo pode ser escrita como:

$$\frac{dN_-}{dt} = N_+ P_- - N_- P_+ \quad (1.1-6)$$

onde

$P_-$  e  $P_+$  são respectivamente as probabilidades por unidade de tempo de se induzir as transições  $\frac{1}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ . Da teoria de perturbação dependente do tempo sabe-se que estas probabilidades são iguais<sup>(8)</sup>,  $P_- = P_+ = P$ .

Definindo

$$n = N_- - N_+ \quad (1.1-7')$$

tem-se

$$N_- = \frac{1}{2} (N + n) \quad (1.1-7'')$$

$$N_+ = \frac{1}{2} (N - n) \quad (1.1-7''')$$

e substituindo (1.1-7') e (1.1-7'') em (1.1-6) obtêm-se a seguinte equação diferencial para a diferença de população  $n$ :

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

cuja a solução é

$$n = n(0) \exp(-2pt) \quad (1.1-8)$$

onde  $n(0)$  é o valor de  $n$  no instante ( $t = 0$ ) em relação à aplicação da componente magnética oscilante.

A equação (1.1-8) indica que sob a ação da perturbação (1.1-5) a diferença de população dos dois estados quânticos tende a zero.

A potência absorvida pela amostra na ressonância po-

de ser determinada pela relação:

$$\frac{dE}{dt} = P_{N_{-}h\nu} - P_{N_{+}h\nu} = P_{nh\nu} \quad (1.1-9)$$

onde  $P_{N_{-}h\nu}$  representa a potência absorvida pelos spins que passam do estado  $E_{-}$  para o estado excitado  $E_{+}$  e  $P_{N_{+}h\nu}$  representa, a potência emitida pelos spins que, no mesmo tempo, decaem de  $E_{+}$  para  $E_{-}$ .

Nota-se que, pelos resultados expressos em (1.1-8) e (1.1-9), a absorção de energia no fenômeno de ressonância magnética só ocorreria durante um certo tempo. Como este não é o fato observado experimentalmente, fica evidente que estas equações não estão completas. A incompleticidade é devida a não inclusão nestas equações de termos que representam interações do sistema de spins com o meio. Estes acoplamentos conduzem a processos de dissipação de energia (relaxação) do sistema que impedem o fenômeno de saturação previsto por (1.1-8) e (1.1-9) <sup>(7)</sup>.

O fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica ocorre para todos os sistemas de electrons que apresentarem um saldo de momento angular eletrônico. Estes sistemas são chamados paramagnéticos <sup>(9)</sup>.

A espectroscopia por RPE consiste no estudo dos espectros de absorção, em substâncias paramagnéticas, das diferenças de energia expressas pela equação (1.1-4).

As principais informações da RPE, no estudo de uma espécie paramagnética, são as seguintes: <sup>(10)</sup>

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

## 1.2 - Espectrômetro de RPE.

Por razões instrumentais da RPE, a ressonância eletrônica é obtida mantendo a frequência constante e variando o campo magnético <sup>(10)</sup>. As frequências usualmente empregadas em experiências de RPE estão na faixa de 9 GHz (banda-X) e 35 GHz (banda-Q). Para um sistema paramagnético com o fator  $g$  aproximadamente igual ao fator  $g$  do electron livre, os valores aproximados do campo magnético, nas condições de ressonância, são 3200 gauss e 12500 gauss respectivamente.

A figura (1.2-1) apresenta um diagrama de blocos do espectrômetro de RPE utilizado neste trabalho: modelo Varian-4502.

Uma fonte de microondas (Klystron) gera um campo de microondas na faixa de banda-X ou banda-Q. O campo de microondas é conduzido por uma guia de ondas para uma cavidade resso-

nante que contém a amostra paramagnética. A frequência do Klystron é então ajustada na frequência do modo de oscilação característico da cavidade ( $TE_{011}$ ). Um controle automático de frequência (AFC) é introduzido para garantir uma boa estabilidade (1 parte em  $10^6$ ) na frequência do Klystron.

A utilização da cavidade de ressonância traz um aumento de sensibilidade<sup>(9)</sup>, uma vez que se consegue uma maior concentração da energia da microonda sobre a amostra. Para pequenas amostras o fator Q da cavidade é da ordem de 7000. A amostra paramagnética é posicionada dentro da cavidade numa região em que a componente magnética do modo de oscilação da microonda é máxima.

A cavidade ressonante é colocada numa região de campo magnético homogêneo produzido pelo eletroímã. Ela é ligada a um dos braços de uma ponte balanceada de microondas (T-híbrido). Um outro braço contém um detector a cristal. A ponte é balanceada de maneira que, na ausência da ressonância, toda a potência oriunda do braço 1 é igualmente absorvida nos braços 2 e 3 e nenhuma é transmitida ao braço 4<sup>(10)</sup>.

Quando ocorre a ressonância na amostra, para o valor  $H_0$  do campo magnético, um sinal é transmitido ao detector que o transforma em uma corrente elétrica (Fig. 1.2-2a). Este sinal contém a informação da RPE bem como ruído provocado pelo arranjo experimental.

Grande parte deste ruído pode ser eliminada<sup>(9)</sup> adi-

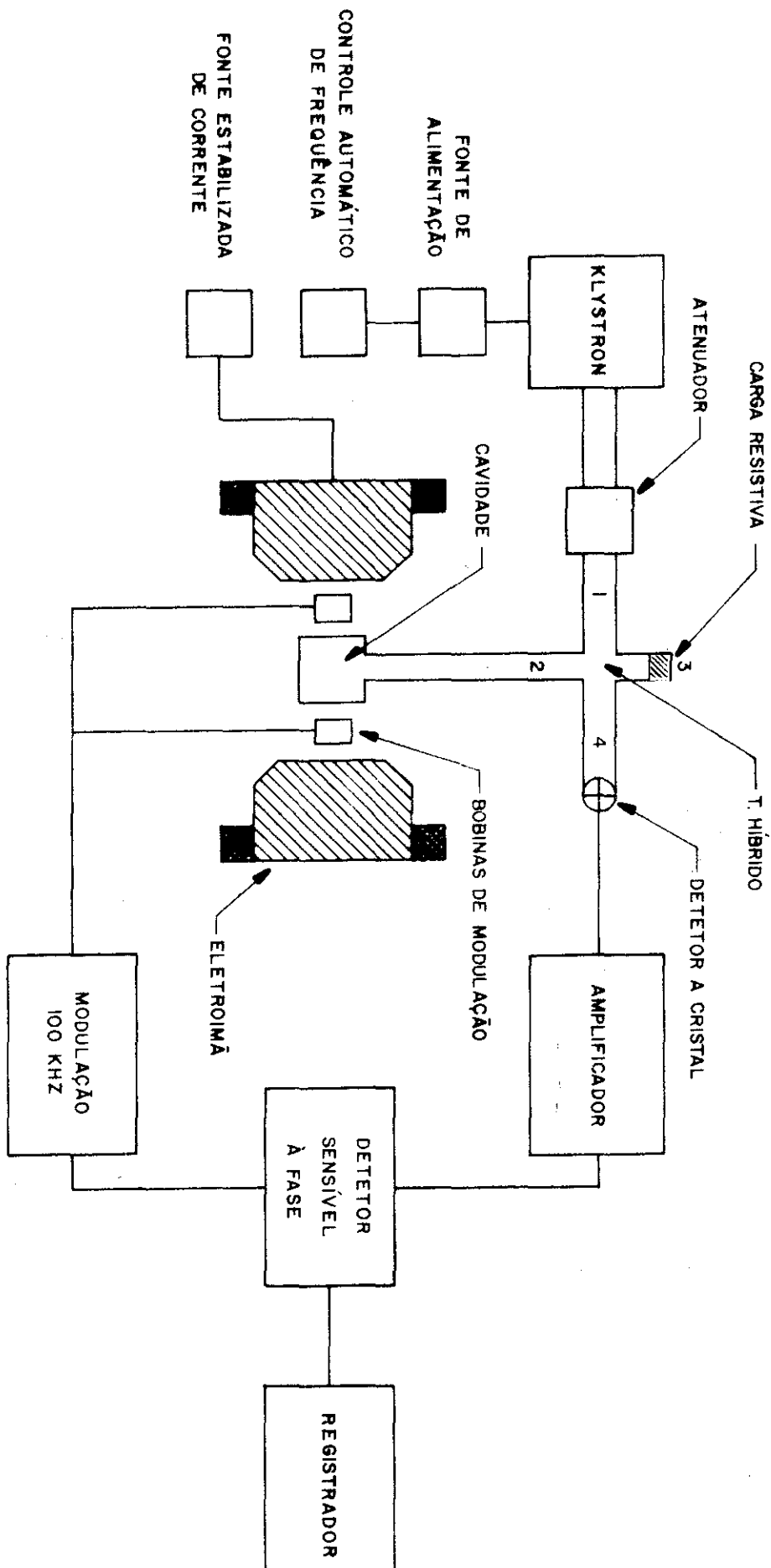


Fig. 1.2-1 Diagrama de bloco do espectrômetro de RPE

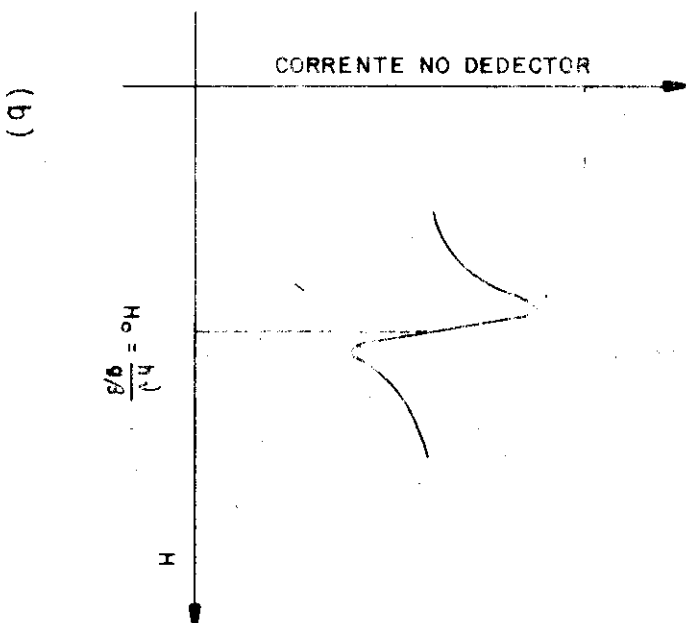
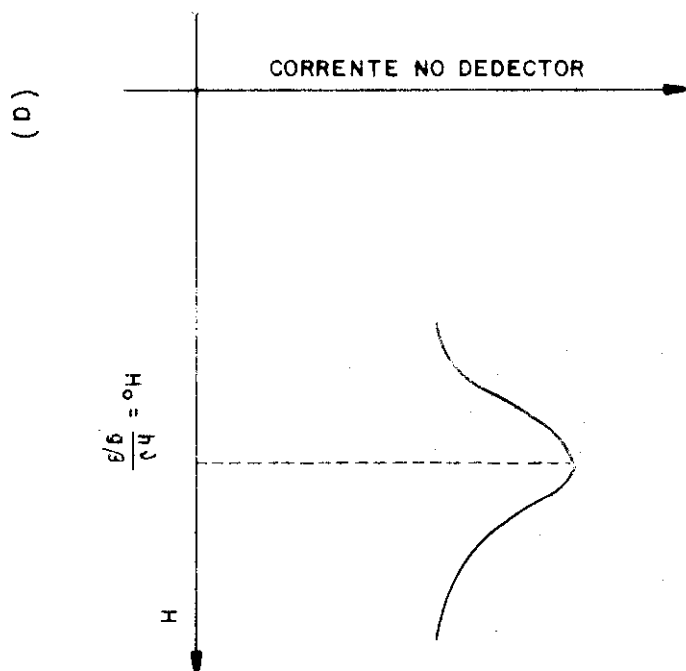


Fig. 1.2-2

Corrente no dedetector como função do campo magnético  $H$ .  
 (a) Sinal não modulado. (b) Sinal modulado com amplitude  
 de modulação menor que a largura de linha.



cionando-se um campo magnético oscilante, de amplitude bem menor que a largura do sinal, na direção do campo magnético estático  $H_0$ . A modulação é produzida por uma fonte de 100KHz em um conjunto de bobinas montadas nas paredes da cavidade.

O sinal modulado aparece então no detector numa forma que corresponde à primeira derivada do sinal não modulado (Fig. 1.2-2b). Amplificado e detectado em fase com a modulação de 100KHz, o sinal é enviado a um osciloscópio para a apresentação visual ou a um registrador gráfico.

## II. HAMILTONIANO E FUNÇÕES DE ONDA MOLECULARES DE UM

### RADICAL LIVRE

$H_{is}$ , Hamiltoniano Independente de Spin.

Do ponto de vista teórico, um radical é um sistema estacionário formado por  $2N + 1$  electrons de massa  $m$  e carga  $e$  ligados a um conjunto de  $n$  núcleos  $K$  de massa  $M_K$  e de carga  $Z_K e$ . Considerando os núcleos e os electrons como cargas elétricas, o Hamiltoniano do radical pode ser escrito:

$$H_{is} = H_N + \sum_{v=1}^{2N+1} \frac{p_v^2}{2m} - \sum_v \sum_K e^2 Z_K r_{Kv}^{-1} + \sum_{i>v} \sum e^2 r_{iv}^{-1} \quad (2.1-1)$$

onde  $H_N$  representa a energia cinética dos núcleos adicionada da energia de repulsão eletrostática internucleônica. O segundo termo representa a energia cinética dos  $2N + 1$  electrons e os dois últimos representam respectivamente as energias de interação coulombiana electron-núcleo e electron-electron. Na expressão acima  $r_{mn}$  é a distância entre as partículas  $m$  e  $n$ .

Na prática é usual considerar o movimento dos electrons no campo produzido por núcleos em repouso. Este procedimento é justificável pelo fato de  $M_K \gg m$ , e esta simplificação, é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer<sup>(11)</sup>.

Usando esta aproximação pode-se omitir no Hamiltoniano (2.1-1) o termo constante  $H_N$  e resolver o problema a menos,

de um deslocamento uniforme dos níveis de energia. A relação (2.1-1) pode então ser reescrita da seguinte maneira:

$$H'_{is} = H_{is} - H_N \quad (2.1-1')$$

Para este operador, a equação de Schrödinger independente do tempo pode ser escrita:

$$H'_{is} \psi_j(1,2,\dots,2N+1) = E_j \psi_j(1,2,\dots,2N+1) \quad (2.1-2)$$

e terá como soluções estacionárias funções de ondas  $\psi_j$  dependentes apenas das coordenadas dos  $2N + 1$  electrons.

As energias  $E_j$  dos estados estacionários do sistema eletrônico são obtidas por:

$$E_j = \int \psi_j^* H_{is} \psi_j d\Omega \quad (2.1-3)$$

onde  $\psi_j$  é normalizada e  $d\Omega = d\Omega_1 d\Omega_2 \dots d\Omega_{2N+1}$  representa o produto dos elementos de volume relativos às coordenadas de posição dos  $2N + 1$  electrons do sistema.

## 2.2 - Teoria de Orbitais Moleculares.

A solução exata do problema quântico envolvendo a estrutura eletrônica requer uma solução completa da equação de

Schrödinger (2.1-2). Essa solução só é possível na prática para sistemas a um electron.

Para a solução do problema a muitos electrons faz-se necessário o uso de aproximações.

Uma aproximação usual é a de orbitais moleculares<sup>(12)</sup> (13). Nesta teoria considera-se cada electron do sistema independente dos demais e espalhado sobre toda a molécula.

Assim, para um radical com  $2N + 1$  electrons, o método de aproximações por orbitais moleculares sugere que uma solução aproximada da equação de Schrödinger (2.1-2) pode ser escrita como:

$$\psi_j(1, 2, \dots, v, \dots, 2N+1) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_i(v)\dots\phi_{2N+1}(2N+1) \quad (2.2-1)$$

onde  $\phi_i(v)$  é uma função de onda a um electron (orbital) ocupada por um electron de coordenada<sup>\*</sup>  $v$ . Os orbitais são considerados, ortonormalizados. A função produto  $\psi_j$  é conhecida como produto Hartree.

Como os electrons são partículas indistinguíveis, que

<sup>\*</sup>Como serão introduzidos posteriormente termos não clássicos no Hamiltoniano (2.1-1'), será considerada desde já a função de onda do electron  $v$  em termos da coordenada de posição  $r_v(x, y, z)$  e da coordenada de spin  $\sigma_v(\alpha, \beta)$ .  $\sigma$  representará cada um dos valores possíveis,  $\alpha$  ou  $\beta$ , da componente de spin de cada electron.

satisfazem o princípio de exclusão de Pauli, a função de onda aproximada  $\psi_j$  do sistema será uma soma antissimetrizada sobre todos os produtos possíveis obtidos por permutação dos electrons na função base (2.2-1)

Esta função pode ser representada em uma forma concisa por um determinante em que cada elemento  $a_{iv}$  representa o orbital  $\phi_i(r_v, q_v)$

$$\psi_j = \frac{1}{\sqrt{(2N+1)!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(2) & \dots & \phi_1(2N+1) \\ \phi_2(1) & \dots & \dots & \phi_2(2N+1) \\ \vdots & & & \\ \phi_{2N+1}(1) & \dots & \dots & \phi_{2N+1}(2N+1) \end{vmatrix} \quad (2.2-2)$$

onde  $\frac{1}{\sqrt{(2N+1)!}}$  é a constante de normalização.

Este é o determinante de Slater<sup>(14)</sup> para uma função de onda molecular e é frequentemente representado pelo produto dos seus elementos da diagonal principal.

$$\psi_j = \left| \phi_1(1) \phi_2(2) \dots \phi_{2N+1}(2N+1) \right| \quad (2.2-2')$$

A solução formada por funções independentes do tipo (2.2-2), é obtida dentro da aproximação Hartree-Fock<sup>(13)</sup>, considerando o Hamiltoniano a muitos electrons (2.1-1') como sendo uma soma de Hamiltonianos efetivos a um electron:

$$H'_{is} (1,2,\dots,v,\dots,2N+1) = F (1,2,\dots,v,\dots,2N+1) = \sum_{i=1}^{2N+1} F_i(v) \quad (2.2-3')$$

$$\text{com } F_i(v) = \frac{P_i^2(v)}{2m} + V(v) \quad (2.2-3'')$$

onde  $V(v)$  é uma função energia potencial associadas às interações coulombianas do electron  $v$  com os núcleos atômicos e com o campo médio gerado pelos outros  $2N$  electrons do radical.

Com a aproximação Hartree-Fock, a equação (2.1-2) pode ser reescrita como:

$$F \psi_j = E_j \psi_j \quad (2.2-4)$$

$$\text{com } E_j = \langle \psi_j | F | \psi_j \rangle = \sum_{i=1}^{2N+1} \epsilon_i \quad (2.2-4')$$

$$\text{e } \epsilon_i = \langle \phi_i | F_i(v) | \phi_i \rangle \quad (2.2-4'')$$

sendo  $\epsilon_i$  a energia associada ao orbital  $\phi_i$  e  $\psi_j$  a função de onda aproximada do sistema dada pela relação (2.2-2').

Para se resolver o problema através das equações.... (2.2-4) é preciso conhecer, inicialmente, um conjunto de funções orbitais que sejam soluções aproximadas dessas equações, pois é necessário construir  $V(v)$  que depende das coordenadas, dos electrons.

Mas se  $V(v)$  depende da distribuição eletrônica,  $V(v)$  depende também da própria solução das equações. Assim se os orbitais moleculares obtidos através das soluções de (2.2-4) forem iguais aos orbitais utilizados para construir  $V(v)$ , esses orbitais serão autoconsistentes com o seu próprio campo. Esta é a idéia central de um método variacional autoconsistente.

Na aproximação Hartree-Fock autoconsistente, o princípio variacional é aplicado à energia  $\langle \psi_j | F | \psi_j \rangle$  e, através da minimização desta energia, determina-se a função de onda do estado fundamental  $\psi_0$ , que é então utilizada para recalcular a função energia potencial  $V(v)$ . Esta sequência de cálculos é então repetida com o novo Hamiltoniano  $F$ , até que haja uma autoconsistência.

Como as propriedades das moléculas são relacionadas, com as propriedades dos átomos constituintes, é conveniente, na aproximação Hartree-Fock, considerar o orbital molecular...  $\phi_i(v)$  como sendo uma combinação linear de orbitais atômicos  $s, p, d, \dots$  etc de todos os átomos da molécula. Esta aproximação, introduzida por Roothaan<sup>(15)</sup>, é conhecida como método LCAO-MO (linear combination of atomic orbitals-molecular orbital).

Considerando um conjunto de orbitais atômicos  $\chi_j, \dots$   $j = 1, 2, \dots$ , associados com vários átomos do radical, o método LCAO-MO sugere que um particular orbital molecular  $\phi_i$  seja representado como:

$$\phi_i = \sum_j c_{ji} \chi_j \quad (2.2-5)$$

onde os coeficientes  $c_{ji}$  podem ser reais ou complexos.

Da condição (2.2-1) de ortonormalização dos orbitais moleculares  $\phi_i$  tira-se que:

$$\sum_j \sum_l c_{ji}^* c_{lK} S_{jl} = \delta_{iK}$$

onde  $i$  e  $K$  são índices moleculares e  $j$  e  $l$  são índices atômicos.  $\delta_{iK}$  é a função delta de Kronecker e  $S_{jl}$  é a integral de superposição para as funções atômicas  $\chi_j$  e  $\chi_l$  de átomos diferentes.

Usando a aproximação de Roothaan (2.2-5) nas equações de Hartree-Fock (2.2-4), os coeficientes  $c_{ji}$  representam os parâmetros a serem determinados pelo método variacional.

O método LCAO-MO pode ser usado em vários níveis de aproximação conforme a natureza dos orbitais atômicos usados para formar a combinação (2.2-5).

Uma aproximação comumente encontrada é a que considera uma base constituída apenas pelos orbitais atômicos de valência de cada átomo (os orbitais internos não participam da ligação).

A base de orbitais atômicos para a formação de um dado orbital molecular pode ser ainda reduzida por considerações de simetria: como o Hamiltoniano da molécula é invariante por qualquer operação de simetria do grupo de simetria da molécula, um orbital molecular deve-se transformar segundo uma dada



representação irredutível deste grupo.

Os orbitais moleculares podem ser classificados de a cordo com a simetria que possuem em relação ao eixo principal de simetria da molécula (e.p.s.m.). Denominam-se orbitais tipo  $\sigma$  aqueles que apresentam simetria cilíndrica em relação ao ... e.p.s.m. Caso contrário os orbitais moleculares serão do tipo  $\pi$  ou  $\sigma$ .

### 2.3 - Configuração Eletrônica do Estado Fundamental.

Para um radical com  $2N + 1$  electrons a solução da e quação de Schrödinger na aproximação (2.2-1) resulta em  $2N + 1$  orbitais a um electron  $\phi_i(v)$  cada um deles associados a uma energia  $\epsilon_i$ .

A cada orbital, com coordenada espacial  $r_v$ , pode estar associado um electron com componente de spin  $\alpha$  e um electron com componente de spin  $\beta$ .

Isto significa que o estado fundamental de um radical com  $2N + 1$  electrons terá  $N$  orbitais espaciais, cada um d eles ocupado com dois electrons e um orbital espacial ocupado com um electron  $\alpha$  ou  $\beta$ . Diz-se então que este sistema tem uma configuração fundamental do tipo camada aberta com um electron não emparelhado, que é representada pelas seguintes funções:

$$\psi_{0\alpha} = \left| \phi_1^\alpha(1) \phi_1^\beta(2) \dots \phi_N^\beta(2N) \phi_{N+1}^\alpha(2N+1) \right| \quad (2.3-1)$$

$$\psi_{0\beta} = \left| \phi_1^\alpha(1) \phi_1^\beta(2) \dots \phi_N^\beta(2N) \phi_{N+1}^\beta(2N+1) \right| \quad ..$$

Estas funções, conforme será mostrado no apêndice A são linearmente independentes. Assim, com um número ímpar de electrons, um radical descrito pelo Hamiltoniano (2.1-1') tem um estado fundamental duplamente degenerado. Esta degenerescência só é levantada na presença de um campo magnético aplicado. Este é um possível enunciado do teorema de Kramers que diz que para uma molécula com um número ímpar de electrons as autofunções do Hamiltoniano, na ausência de um campo magnético, são no mínimo duplamente degeneradas<sup>(16)</sup>. Para o caso particular em que essa degenerescência é dupla o estado denomina-se um dublete de Kramers.

As configurações eletrônicas podem ser representadas esquematicamente em diagramas de níveis de energia. Na figura (2.3-1) apresenta-se, como ilustração, o diagrama de uma configuração fundamental do tipo camada para um sistema com cinco electrons.

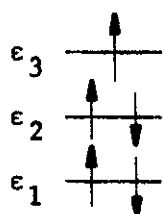


Fig. 2.3-1. CONFIGURAÇÃO FUNDAMENTAL TIPO CAMADA ABERTA PARA UM SISTEMA COM 5 ELECTRONS.

#### 2.4 - $H_{ds}$ , Hamiltoniano Dependente de Spin.

No desenvolvimento precedente, os electrons e os núcleos foram considerados como partículas sem spin. Na realidade os electrons e os núcleos possuem um momento magnético intrínseco associado ao spin da partícula. Dessa forma deve-se agregar ao Hamiltoniano (2.1-1') do sistema eletrónico do radical termos que representem as interações magnéticas entre os electrons e os núcleos, entre pares de electrons e entre o momento magnético orbital eletrónico e o seu momento magnético de spin.

Para um radical em presença de campo magnético externo devem ser consideradas também as interações dos momentos magnéticos eletrônicos e nucleares com o campo externo.

O Hamiltoniano dependente de spin de um radical pode ser constituído pelos seguintes termos<sup>(4)</sup>:

$$H_{ds} = H_{s-0} + H_{Z-e} + H_{hip} + H_Q + H_{Z-N} \quad (2.4-1)$$

onde:

a)  $H_{s-0}$  - é a interação de spin-órbita, de ordem de grandeza  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ .

Classicamente, um electron possuindo um momento angular orbi-

tal é considerado como uma carga puntual girando ao redor do núcleo. Entretanto, para um sistema de referência fixo no electron o núcleo é que se movimenta ao redor do electron. O movimento desta carga positiva gera um campo magnético que interage com o momento magnético eletrônico de spin, dando origem à chamada interação spin-órbita.

A interação spin-órbita para um sistema contendo vários átomos pode ser dada pela seguinte relação<sup>(17)</sup>:

$$H_{s-o} = \sum_v \sum_K \xi_K(r_{Kv}) \vec{l}_{Kv} \cdot \vec{s}_v \quad (2.4-1a)$$

onde os índices  $v$  e  $K$  referem-se respectivamente aos electrons e aos núcleos.  $\vec{r}_{Kv}$  representa a posição do electron  $v$  em relação ao núcleo  $K$  e  $\vec{l}_{Kv}$  é o vetor momento angular do electron  $v$  em relação ao núcleo  $K$ .  $\xi_K$  representa o campo central gerado pelo  $K$ -ésimo núcleo.

A relação (2.4-1a) envolve a aproximação de superposição de campos elétricos centrais.

b)  $H_{Z-e}$  - é a interação Zeeman eletrônica, de ordem de grandeza  $1\text{cm}^{-1}$ , para uma experiência em banda-Q.

Este termo representa a energia de interação entre o campo magnético externo  $\vec{H}_0$  e o sistema eletrônico da molécula. Para sistemas paramagnéticos, tais como os radicais livres, é suficiente considerar apenas o termo que dá conta da interação entre o

campo magnético  $\vec{H}_0$  e o momento magnético total do electron não emparelhado. Neste caso a interação Zeeman pode ser representada pelo Hamiltoniano<sup>(16)</sup>:

$$H_{Z-e} = \beta \vec{H}_0 \cdot (\vec{L} + g_0 \vec{S}) \quad (2.4-1b)$$

onde  $g_0$  é o fator g do electron livre e  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  são respectivamente os momentos angulares orbital e de spin do sistema eletrônico.

c)  $H_{\text{hip}}$  - é a interação hiperfina, de ordem de grandeza  $10^{-4}$  -  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ .

O momento magnético associado ao spin nuclear vale  $\vec{\mu}_N = \beta_N g_N \vec{I}$  onde  $\beta_N$  é o magneton nuclear e  $g_N$  é o fator g nuclear de um núcleo particular. Nesta expressão o operador  $\vec{I}$  é medido em unidades de  $\hbar$ .

A interação hiperfina consiste na interação entre o momento magnético de spin do núcleo e o momento magnético total do electron não emparelhado. Podem-se distinguir duas espécies de interações hiperfinas: Uma de natureza isotrópica (interação de contato de Fermi) e outra de natureza anisotrópica (interação dipolar).

A interação hiperfina isotrópica com um dado núcleo que possui spin nulo ocorre quando existe uma densidade s de spin eletrônico neste núcleo.

Esta densidade  $s$  pode ser devida ao caráter  $s$  do electron não emparelhado e também à polarização dos electrons  $s$  das camadas internas pelo electron não emparelhado<sup>(4)</sup>.

Desprezando a contribuição dada pelo processo de polarização das camadas internas, a interação de Fermi pode ser representada pelo Hamiltoniano<sup>(16)</sup>:

$$H_{iso} = g g_N \beta \beta_N \frac{8\pi}{3} \delta(r_N) \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (2.4-1c')$$

onde  $\delta(r_N)$  é a função delta de Dirac e  $r_N$  é a distância do electron não emparelhado de spin  $\vec{S}$  ao núcleo de spin  $\vec{I}$ .

A interação anisotrópica ocorre quando o electron não emparelhado encontra-se num orbital atômico  $p$  ou  $d$ , por exemplo, de um átomo cujo núcleo exibe momento magnético.

Esta interação dipolar pode ser representada pelo seguinte Hamiltoniano<sup>(16)</sup>:

$$H_{anis} = g g_N \beta \beta_N \left[ \frac{\vec{S} \cdot \vec{I}}{r^3} - \frac{3(\vec{S} \cdot \vec{r})(\vec{I} \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \quad (2.4-1c'')$$

onde  $\vec{r}$  é o vetor posição do electron não emparelhado de spin  $\vec{S}$  em relação núcleo de spin  $\vec{I}$  com o qual interage magneticamente.

d)  $H_Q$  - é a interação quadrupolar, de ordem de grandeza  $10^{-5}$  -  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Se o spin nuclear for maior que  $\frac{1}{2}$ , o núcleo possuirá um momen-

to de quadrupolo elétrico  $Q$ . Isto significa que a carga positiva do núcleo não está esféricamente distribuída. A interação quadrupolar é a interação entre o momento nuclear de quadrupolo elétrico e o gradiente de campo elétrico no núcleo. Para radicais este termo é muito pequeno em relação à interação hiperfina e pode ser omitido.

e)  $H_{Z-N}$  - é a interação Zeeman nuclear, de ordem de grandeza  $10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ .

Este termo dá conta da interação do spin nuclear com o campo magnético externo. Em experiências de RPE esta interação pode ser desprezada.

### III. $H(S)$ , HAMILTONIANO EFETIVO DE SPIN

#### 3.1 - Introdução.

Usualmente tratam-se as energias das interações magnéticas do Hamiltoniano dependente de spin (2.4-1) como autovalores de um Hamiltoniano  $H(S)$  que envolve apenas operadores de spin e que atua num espaço de funções de spin do tipo  $|SM_S IM_I\rangle$ . Este Hamiltoniano é chamado Hamiltoniano efetivo de spin e é usado para a interpretação de dados experimentais. O  $H(S)$  foi introduzido primeiramente por A. Abragan e M.H.L. Pryce<sup>(18)</sup>.

Define-se spin efetivo  $S$ , de um sistema paramagnético que possui um estado fundamental  $\alpha$  vezes degenerado na ausência de um campo magnético, pela relação<sup>(9)</sup>:

$$2S + 1 = \alpha$$

Neste capítulo serão apresentados os termos Zeeman eletrônico e hiperfino do Hamiltoniano de spin  $H(S)$  relevantes ao estudo por RPE de um radical. Será também apresentada a solução do problema de autovalores desse Hamiltoniano em teoria de perturbação em primeira ordem.

#### 3.2 - Termos Zeeman Eletrônico e Hiperfino do $H(S)$ .

Para o dublete fundamental de Kramers (2.3-1), que



é um auto-estado orbitalmente não degenerado de  $H'_{is}$  (o momento angular orbital é quenched), os elementos de matriz da interação Zeeman eletrônica (2.4-1b) têm apenas contribuições de spin, isto é, as contribuições são devidas apenas ao operador  $g_0 \vec{H} \cdot \vec{S}$ .

Sendo assim, um radical deveria apresentar um fator  $g$  isotrópico e igual a  $g_0 = 2,0023$ . Por outro lado, resultados experimentais de RPE<sup>(4)</sup> mostram que os radicais podem apresentar fator  $g$  diferente de  $g_0$ .

Este fato pode ser explicado admitindo-se que a interação spin-órbita mistura a configuração fundamental com as configurações excitadas que possuem momento angular orbital diferente de zero. Assim, incluindo a interação spin-órbita..... (2.4-1a) e omitindo as interações Zeeman eletrônica e hiperfina, o Hamiltoniano de um radical será dado por:

$$H = \sum_v^{2N+1} \frac{p_v^2}{2m} - \sum_v \sum_K e^2 Z_K r_{Kv}^{-1} + \sum_{i>v} \sum e^2 r_{iv}^{-1} + \sum_v \sum_K \xi_K(r_{Kv}) \vec{l}_{Kv} \cdot \vec{S}_v \quad (3.2-1)$$

onde os três primeiros termos pertencem ao Hamiltoniano  $H'_{is}$ .

A interação spin-órbita, apesar de misturar as configurações, não levanta a degenerescência do dublete fundamental (apêndice A).

Introduzindo o termo  $H_{Z-e}$  no Hamiltoniano (3.2-1), os elementos de matriz deste operador, entre as componentes  $\psi$  e  $\tilde{\psi}$  do dublete fundamental (definidas no apêndice A), serão



dados por:

$$\begin{aligned} \beta \langle \bar{\theta} \psi | \vec{L} + g_0 \vec{S} | \bar{\theta} \psi \rangle \cdot \vec{H} &= \beta \langle \psi | \bar{\theta}^+ (\vec{L} + g_0 \vec{S}) \bar{\theta} | \psi \rangle \cdot \vec{H} = \\ &= - \beta \langle \psi | \vec{L} + g_0 \vec{S} | \psi \rangle \cdot \vec{H} \end{aligned}$$

e lembrando que  $\vec{L} + g_0 \vec{S}$  é hermitiano,

$$\begin{aligned} \beta \langle \bar{\theta} \psi | \vec{L} + g_0 \vec{S} | \psi \rangle \cdot \vec{H} &= \beta \langle \psi | (\vec{L} + g_0 \vec{S})^+ | \bar{\theta} \psi \rangle^* \cdot \vec{H} = \\ &= \beta \langle \psi | \vec{L} + g_0 \vec{S} | \bar{\theta} \psi \rangle^* \cdot \vec{H} \end{aligned}$$

Nota-se, das relações acima, que o Hamiltoniano Zeeman eletrônico tem a forma matricial:

$H_{Z-e}$	$\psi$	$\bar{\theta} \psi$	(3.2-2)
$\psi$	$a$	$b - ic$	
$\bar{\theta} \psi$	$b + ic$	$-a$	

onde  $a, b$  e  $c$  são reais.

É fácil verificar que a matriz do operador  $2aS_x + 2bS_y + 2cS_z$  atuando nas funções  $|\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle$  e  $|\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$  tem a mesma forma da matriz apresentada acima.

Consequentemente o operador  $\beta \vec{H}_0 \vec{g} \cdot \vec{S}$ , atuando no espa-

$$H(S) = \beta \vec{H}_0 \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (3.2-4)$$

onde  $\vec{A}$  é o tensor de desdobramento hiperfino que possui, em geral, os eixos principais coincidentes com os eixos principais do tensor  $g$  <sup>(19)</sup>.

Pode-se desdobrar o tensor hiperfino  $\vec{A}$ , definido em relação aos seus eixos principais, em uma parte isotrópica,  $A_{iso}$ , e em uma parte anisotrópica de traço nulo, da seguinte maneira <sup>(5)</sup>:

$$\vec{A} = \begin{pmatrix} A_z & 0 & 0 \\ 0 & A_y & 0 \\ 0 & 0 & A_x \end{pmatrix} = A_{iso} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a_z & 0 & 0 \\ 0 & a_y & 0 \\ 0 & 0 & a_x \end{pmatrix}$$

onde

$$A_{iso} = \frac{A_x + A_y + A_z}{3}$$

$$a_x = A_x - A_{iso}$$

$$a_y = A_y - A_{iso}$$

$$a_z = A_z - A_{iso}$$

### 3.3 - Problema de Autovalores do $H(S)$ .

O problema de Autovalores do Hamiltoniano efetivo de spin (3.2-4) pode ser resolvido diagonalizando o termo Zeeman eletrônico, que é predominante, através de uma rotação adequada do vetor  $\vec{S}$  e tomando o termo hiperfino como uma perturbação (apêndice B).

As auto-energias do  $H(S)$  (3.2-4), em teoria de perturbação em 1<sup>a</sup> ordem, para um sistema em que os eixos principais dos tensores  $g$  e  $A$  coincidem é a seguinte:

$$E(m_S, m_I) = g\beta H_0 m_S + A m_S m_I \quad (B-17)$$

onde

$$g^2 = g_x^2 \ell^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2 \quad (B-11)$$

$$A^2 g^2 = g_x^2 A_x^2 \ell^2 + g_y^2 A_y^2 m^2 + g_z^2 A_z^2 n^2 \quad (B-16)$$

sendo  $\ell$ ,  $m$  e  $n$  os cossenos diretores do campo magnético externo com as direções principais  $xyz$  dos tensores  $g$  e  $A$ .

Para um sistema com simetria axial as expressões de  $g$  e  $A$  se reduzem:

$$g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (3.3-1)$$

$$A^2 g^2 = A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta \quad (3.3-2)$$

sendo  $\theta$  o ângulo entre a direção do campo magnético externo e a direção do eixo principal de simetria.

As transições permitidas entre os níveis de energia em 1ª ordem (B-17) do H(S) (3.2-4), induzidas por uma perturbação dependente do tempo na faixa de microondas (RPE), são aquelas em que (apêndice C):

$$\Delta m_S = \pm 1 \quad (C-5)$$

$$\Delta m_I = 0$$

Bleaney<sup>(20)</sup> deduziu um conjunto de regras de seleção para as transições permitidas em RPE entre os níveis de energia do Hamiltoniano de spin. De acordo com este trabalho, as transições com  $\Delta m_I = \pm 1$  e  $\Delta m_I = \pm 2$  aparecem na presença de uma pequena interação quadrupolar. Para interações quadrupolares comparáveis à interação hiperfina essas regras de seleção não são mais válidas<sup>(21)</sup>. Entretanto estas considerações não se aplicam ao H(S) (3.2-4) de um radical livre, que apresenta uma interação quadrupolar desprezível.

#### IV. ANÁLISES E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

##### 4.1 - Preparação das Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho são monocristais de KCl dopados com  $K_3Ir(CN)_6$  (hexacianeto de irídio tripotássico) na proporção de 0,5% molar.

Os monocristais são obtidos pelo processo de evaporação lenta <sup>(22)</sup> da solução aquosa saturada formada pelo complexo e pela matriz diamagnética, nas proporções desejadas.

Assim, na proporção acima (0,5% molar), espera-se que, durante a formação dos monocristais, em cada 1000 grupos de  $[KCl_6]^{-5}$  5 tenham sido substituído pelo ion  $[Ir^{III}(CN)_6]^{-3}$ , que possui simetria e tamanho apropriados. Neste processo são formadas vacâncias de ions positivos para tornar a rede eletricamente neutra (processo de compensação de cargas).

A vantagem principal que se obtém com amostras desta natureza é que os sistemas paramagnéticos formados após a irradiação ficam num meio de simetria conhecida, permitindo através de variações angulares do campo magnético (ou da amostra) um estudo quantitativo das anisotropias dos parâmetros do  $H(S)$ .

##### 4.2 - Irradiação

Os monocristais de KCl dopados com  $K_3Ir(CN)_6$  foram

irradiados com electrons de 2MEV, a uma taxa de aproximadamente  $8 \times 10^{13}$  electrons por segundo, durante 20 segundos. O feixe de electrons foi fornecido por um acelerador linear de 2MEV.

As irradiações foram feitas à temperatura ambiente e à temperatura de nitrogênio líquido. Para as irradiações à 77°K utilizou-se um criostato de quartzo modelo Varian E-246-1.

Durante a irradiação podem ocorrer processos de oxidação ou redução que produzem, em geral, espécies paramagnéticas.

#### 4.3 - Identificação das Espécies Paramagnéticas.

Além do uso do H(S), na análise da forma e da largura das linhas, duas técnicas são exatamente úteis na identificação das espécies paramagnéticas observadas na RPE:

a) Mudança da frequência das microondas - na expressão (B-17) pode ser observado que as linhas do espectro provenientes de uma interação hiperfina, em 1<sup>a</sup> ordem, são independentes do campo magnético. Assim, se o espaçamento entre duas linhas de um espectro, tirado em banda-X e em banda-Q, for igual, estas linhas devem fazer parte de um multiplete hiperfino de uma mesma espécie. Caso contrário, elas devem pertencer a duas espécies com fatores g diferentes.

b) Saturação com Potência - suponha-se que as linhas de um espectro sejam devidas a duas espécies diferentes. As espécies paramagnéticas não possuem, em geral, o mesmo tempo de relaxação.

Assim, se a potência das microondas for aumentada, as linhas pertencentes à espécie com maior tempo de relaxação saturarão antes das linhas pertencentes à outra espécie. No espectro este efeito de saturação aparecerá como um alargamento e um gradual desaparecimento das linhas<sup>(10)</sup>.

#### 4.4 - Medidas dos Parâmetros do H(S).

As medidas dos parâmetros do Hamiltoniano de spin, para uma dada orientação do campo magnético, são feitas através da análise do espectro de RPE.

Seja, por exemplo, o radical  $\text{H}_2\text{CN}$ , com um electron não emparelhado ( $S = \frac{1}{2}$ ) interagindo com dois hidrogênios ( $I = \frac{1}{2}$ ) supostos equivalentes, com um nitrogênio ( $^{14}\text{N}$ ,  $I=1$ ) e com um campo magnético externo  $H_0$  orientado numa dada direção. De acordo com a expressão (B-17) os níveis de energia do H(S) para este radical podem ser escritos da seguinte maneira:

$$E(m_S, m_{H_1}, m_{H_2}, m_N) = g\beta H_0 m_S + A_H(m_{H_1} + m_{H_2}) + A_N m_N m_S \quad (4.4-1)$$

onde  $m_S = \pm \frac{1}{2}$ ,  $m_H = \pm \frac{1}{2}$  e  $m_N = \pm 1, 0$ .  $A_H$  e  $A_N$  são respectivamente as constantes de interação hiperfina do hidrogênio e do nitrogênio medidas em unidades de energia.

Pelas regras de seleção da RPE (C-5), as transições permitidas possuem as seguintes energias:



$$\Delta E(m_S, m_{H_1}, m_{H_2}, m_N) = g\beta H_0 + A_H(m_{H_1} + m_{H_2}) + A_N m_N \quad (4.4-2)$$

Note-se que:

$$\Delta E(m_{H_1} = \frac{1}{2}, m_{H_2} = -\frac{1}{2}, m_N) = \Delta E(m_{H_1} = -\frac{1}{2}, m_{H_2} = \frac{1}{2}, m_N) .$$

Logo estas transições coincidem em uma escala de energia e possuem dupla intensidade.

Na figura (4.4-1) apresenta-se esquematicamente, com  $A_H > 2A_N$ , os níveis de energia dados por (4.4-1) e as transições permitidas expressas por (4.4-2).

Usando a condição de ressonância (1.1-4) e lembrando que, como já foi visto na seção 1.2, os espectros de RPE são tirados em função do campo magnético, as transições permitidas ocorrem para os seguintes valores do campo magnético:

$$H = \frac{\Delta E}{g\beta} = H_0 + A'_H (m_{H_1} + m_{H_2}) + A'_N m_N \quad (4.4-3)$$

onde  $A'_H = \frac{A_H}{g\beta}$  e  $A'_N = \frac{A_N}{g\beta}$  são dados em gauss.

Por inspeção na expressão anterior verifica-se que o espectro é simétrico em relação ao valor  $H = H_0$ . Assim o fator  $g$  pode ser determinado do centro de simetria do espectro atra-

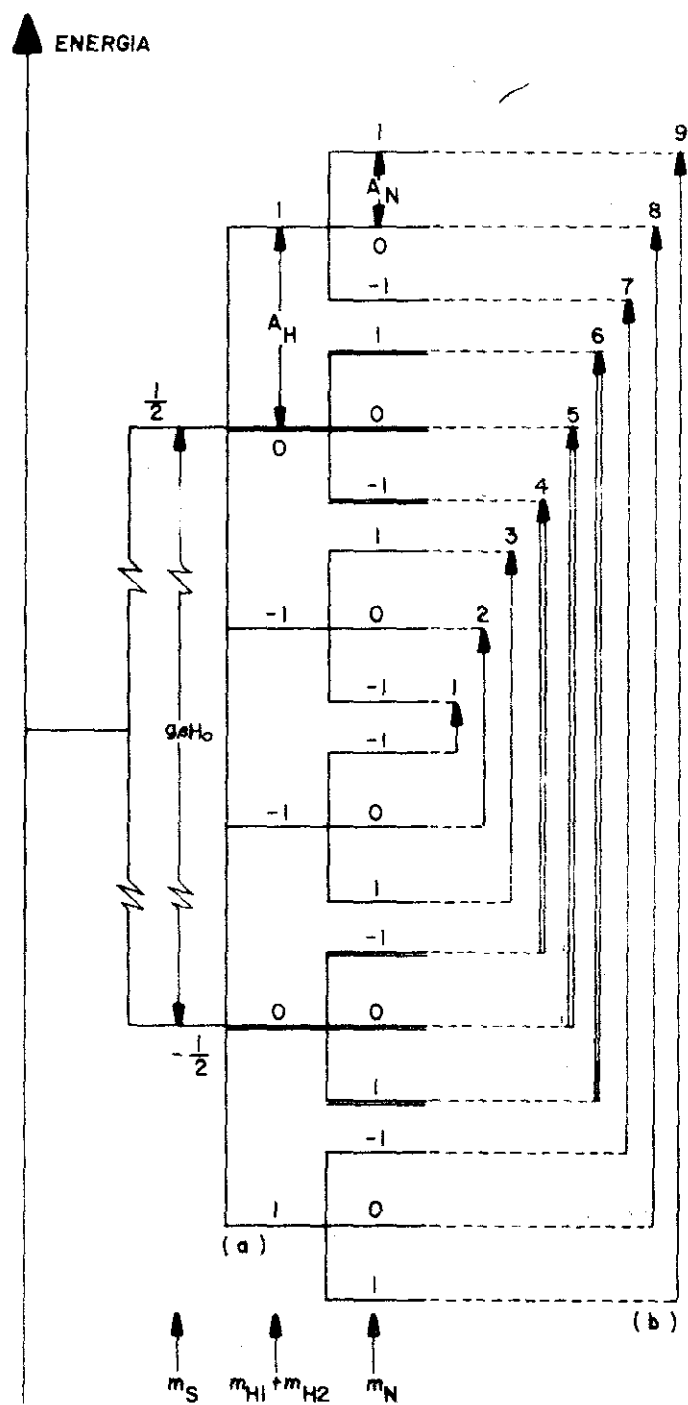


Fig. 4.4-1 (a) Níveis de energia do  $H(S)$  do  $H_2CN$  para um dado campo magnético  $H_0$ .  
(b) Transições permitidas.

vês da relação:

$$g = \frac{h\nu}{\beta H_0} \quad (4.4-4)$$

Neste trabalho as medidas do fator  $g$  foram realizadas em relação a uma amostra policristalina de 1% Pitch em KCl ( $g_{\text{Pitch}} = 2,0028$ ). Assim, aplicando a condição (1.1-4) para o Pitch e para a amostra em estudo pode-se escrever:

$$h\nu = g_{\text{Pitch}} \beta H_{\text{Pitch}} = g \beta H_0$$

onde  $H_{\text{Pitch}}$  é o campo magnético correspondente à linha de RPE do Pitch na frequência  $\nu$ .

Definindo  $H_{\text{op}} = H_0 - H_{\text{Pitch}}$

tem-se  $H_{\text{op}} = \frac{h\nu}{\beta} \left( \frac{1}{g} - \frac{1}{g_{\text{Pitch}}} \right) = g_{\text{Pitch}} H_{\text{Pitch}} \left( \frac{1}{g} - \frac{1}{g_{\text{Pitch}}} \right)$

ou  $g = \frac{g_{\text{Pitch}}}{1 + \frac{H_{\text{op}}}{H_{\text{Pitch}}}} \quad (4.4-5)$

com  $H_{\text{op}}$  e  $H_{\text{Pitch}}$  medidos diretamente do espectro.

As constantes hiperfinas  $A'_H$  e  $A'_N$  podem ser medidas

diretamente dos espectros em termos de diferenças em campo magnético, usando-se a relação (4.4-3).

Para ilustrar as técnicas de medição do fator  $g$  e dos parâmetros hiperfinos descritos acima, apresenta-se na figura (4.4-2) um espectro simulado de RPE do radical  $H_2CN$  (um triplete de triplete) superposto com um espectro típico do Pitch em pó (um singlete). Pode-se notar ainda na figura a correspondência entre as linhas do espectro do  $H_2CN$  e as transições permitidas mostradas na figura (4.4-1).

Para simulação destes espectros foi utilizado um minicomputador, modelo Varian Data 620 I. Os detalhes do programa de síntese são dados no apêndice D.

Quando se conhece qualitativamente ou se tem hipóteses sobre o espectro em estudo, pode-se obter o valor da medida de cada um dos parâmetros acima pela escolha do conjunto de parâmetros que melhor ajusta o espectro simulado com o espectro experimental.

Por este processo de medição estima-se o erro no valor de cada parâmetro pela determinação do valor que mais se desvia do valor escolhido e que ainda ajusta o espectro simulado com o espectro experimental.

#### 4.5 - Determinação das Componentes e das Orientações Principais dos tensores do $H(S)$ .

Numa experiência de RPE os monocristais podem ser

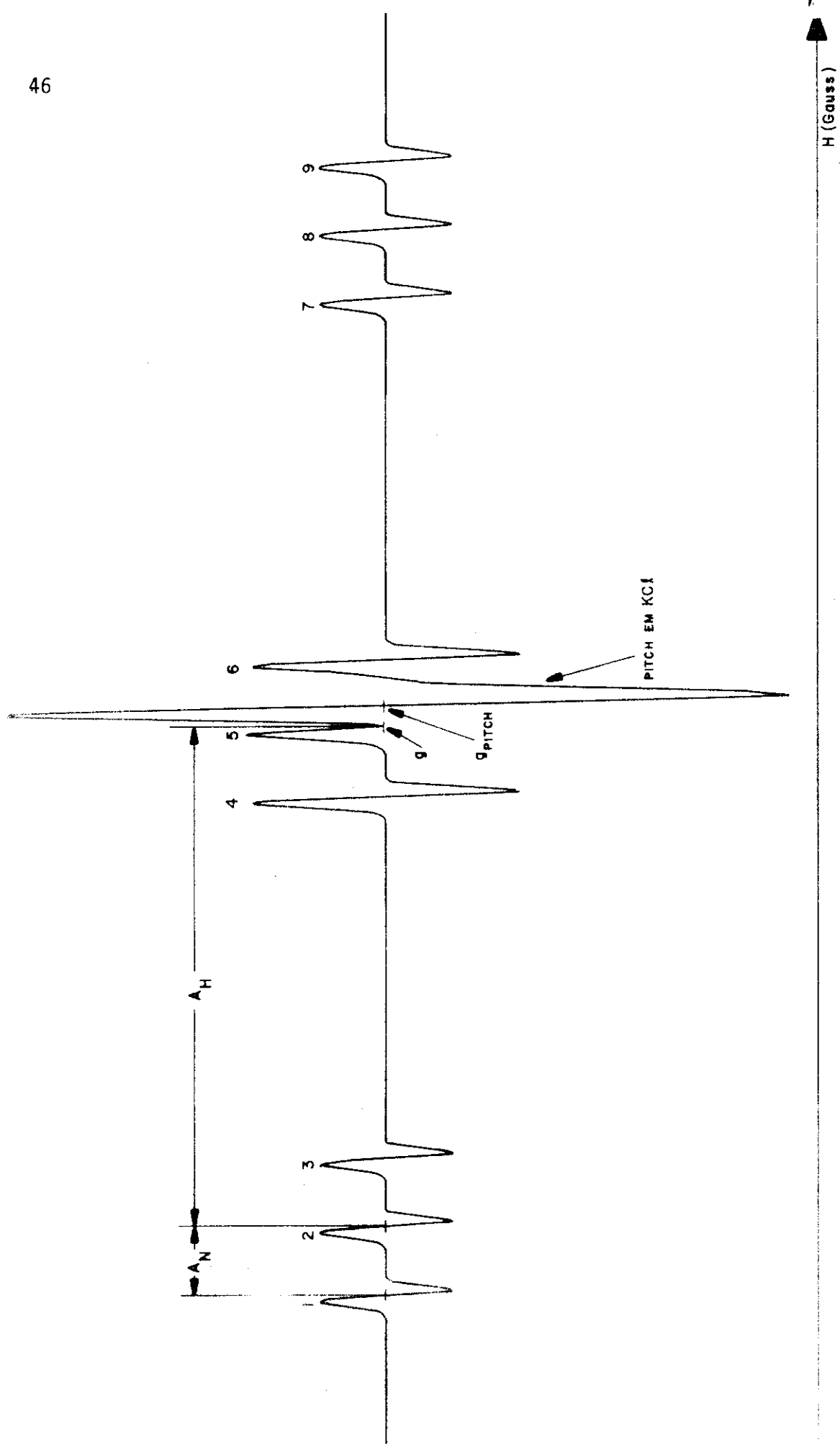


Fig. 4.4 - 2 Espectro simulado do  $\text{H}_2\text{CN}$  e do Pitch em pó, forma de linha Gaussiana, largura de linha  $W = 2G$ , intensidade relativa 1:5,  $\frac{A_H}{A_N} = 6$ . As linhas numeradas correspondem as transições permitidas mostradas na figura 4.4 - 1.

montados dentro da cavidade ressonante de tal maneira que é possível orientar o campo magnético paralelo a qualquer eixo cristalino.

A técnica usual de determinação das direções principais dos tensores do H(S) consiste em fazer variar a direção do campo magnético em relação a um sistema de eixos cristalinos conhecidos. Por exemplo, para o KCl pode-se escolher os eixos principais  $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$ .

Determina-se, então, a matriz do tensor neste sistema de referência. Se a matriz não for diagonal, deve-se diagonalizá-la por uma rotação de Euler que indicará as direções principais do tensor em estudo<sup>(23)</sup>.

#### 4.6 - Determinação das Densidades de Spin do Electron não Emparelhado.

Uma vez determinadas as componentes principais de um tensor hiperfino, pode-se desdobrá-lo em uma parte isotrópica e em uma parte anisotrópica. Se o tensor possui simetria axial, as componentes isotrópica e anisotrópica serão dadas por<sup>(24)</sup>:

$$A_{iso} = \frac{A_{||} + 2A_{\perp}}{3} \quad (4.6-1')$$

$$A_{anis} = \frac{A_{||} - A_{\perp}}{3} \quad (4.6-1'')$$

Na seção (2.6-C) foi visto que a interação hiperfina isotrópica é devida à densidade  $s$  de spin e a interação anisotrópica é devida à densidade  $p, d, \dots$ , de spin.

Considere-se agora que o orbital molecular de um electron não emparelhado de um radical tenha contribuição de orbitais atômicos (OA)  $s$  e  $p$  de um átomo de spin nuclear não nulo. Na aproximação LCAO-MO (2.2-5) este orbital molecular pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\phi = C_s \chi_s + C_p \chi_p + \sum_j c_j \chi_j$$

onde  $\sum_j c_j \chi_j$  representam os OA dos outros átomos do radical.

Desprezando a superposição entre os OA, a densidade de spin no orbital  $s$  do átomo em questão é  $C_s^2$  e no orbital  $p$  é  $C_p^2$ . Estas densidades podem ser determinadas semi-empiricamente pelas relações<sup>(4)</sup>:

$$C_s^2 = \frac{A_{iso}}{A_{iso}^*} \quad (4.6-2')$$

$$C_p^2 = \frac{A_{anis}}{A_{anis}^*} \quad (4.6-2'')$$

onde  $A_{iso}$  e  $A_{anis}$  são as interações hiperfinas (4.6-1) observa-

das experimentalmente do electron não emparelhado com o átomo no radical.  $A_{iso}^*$  e  $A_{anis}^*$  correspondem às mesmas interações com o átomo livre.

Os valores  $A_{iso}^*$  e  $A_{anis}^*$  não são em geral conhecidos experimentalmente; eles podem ser calculados, pelo método Hartree-Fock autoconsistente descrito na seção 2.2.



## V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 - Introdução.

A análise dos espectros de RPE dos monocristais de KCl dopados com 0,5% M de  $K_3Ir(CN)_6$  e irradiados com electrons à temperatura ambiente indica a formação de, pelo menos, três espécies paramagnéticas.

Uma destas espécies<sup>(5) (6)</sup>, foi interpretada como sendo o complexo pentacoordenado de irídio divalente .....  $[Ir(CN)_5]^{3-}$ . A figura (5.1-1) mostra o espectro de RPE das outras duas espécies, tirado em banda Q, à temperatura ambiente, com a direção do campo magnético alinhada com qualquer um dos eixos principais do KCl. Esta figura mostra um espectro típico do radical  $H_2CN$ <sup>(25) (26) (27)</sup>, um triplete (1:2:1) de tripletes (1:1:1), parcialmente superposto com o espectro da outra espécie ainda não identificada.

Estas espécies paramagnéticas formam-se quando os cristais são irradiados à temperatura nitrogênio líquido ..... (77°K) ou à temperatura ambiente (300°K); entretanto, o sinal de RPE da espécie  $H_2CN$  aumenta quando a amostra é irradiada a 300°K.

Fazendo-se variar a direção do campo magnético, o espectro da espécie  $H_2CN$  mostra efeitos anisotrópicos nos parâmetros  $g$ ,  $A_N$  e  $A_H$  do  $H(S)$ .

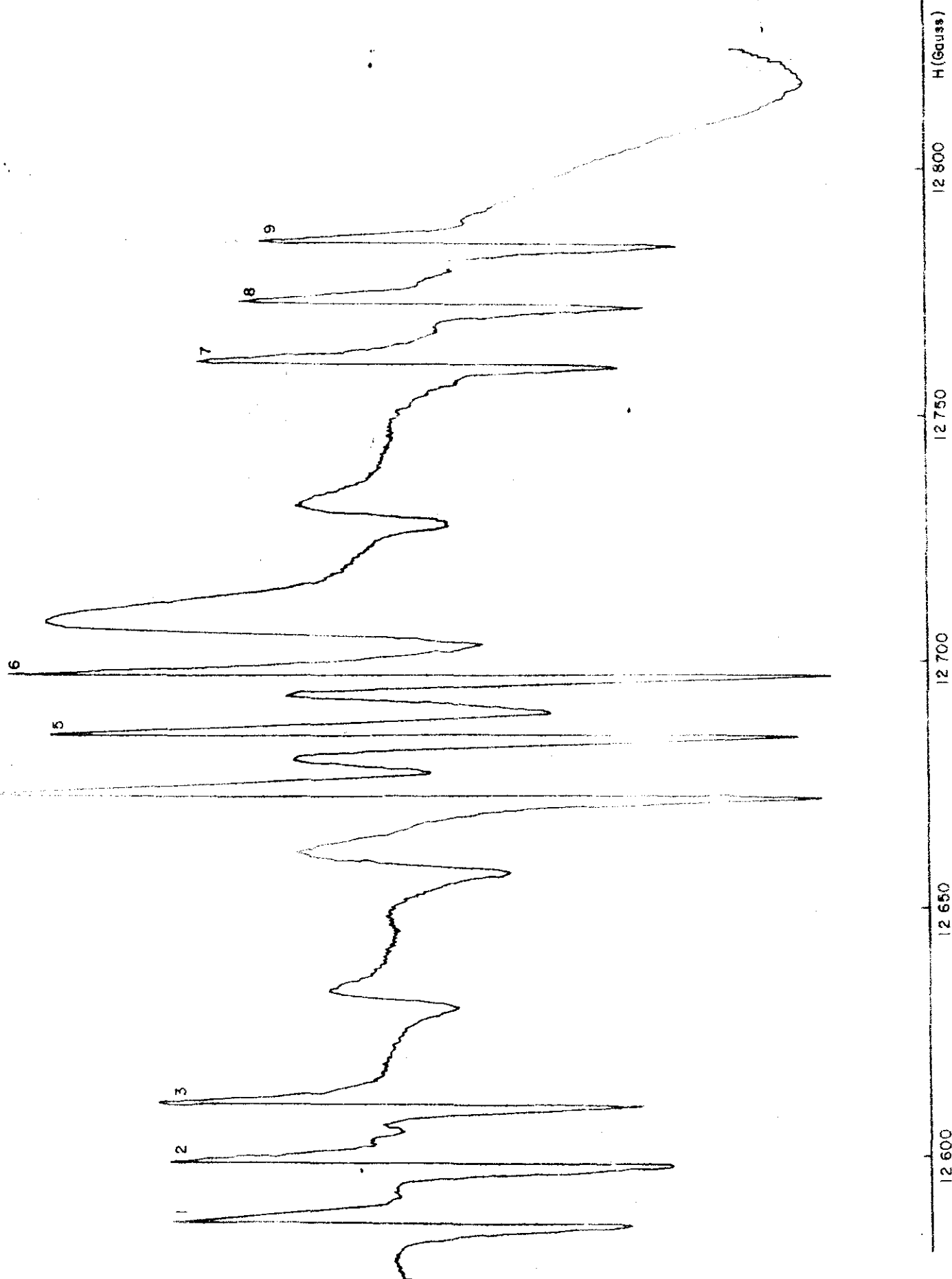


Fig. 5.1-1) Espectro de RPE, banda Q, 300° K, campo magnético na direção [100].  
As linhas numeradas correspondem ao  $H_2CN$  conforme figura (4.4-2). As  
outras linhas pertencem a uma espécie ainda em estudo.

O objetivo principal desta Tese é o estudo destas anisotropias.

## 5.2 - Resultados da Variação Angular.

A variação angular dos tensores  $g$  e  $A_N$  no plano (001) é mostrado na figura (5.2-1).

Estes resultados sugerem que os radicais  $H_2CN$  estão orientados na rede cúbica do  $KCl$  de tal maneira que, para o campo magnético variando no plano (001), existem duas orientações não equivalentes defasadas de  $90^\circ$ . Para o campo magnético alinhado com as direções  $[100]$  e  $[010]$  elas se tornam equivalentes.

Os resultados acima podem ser explicados com os tensores  $g$  e  $A_N$ , sendo axialmente simétricos ao longo das diagonais  $[111]$  do cubo da célula unitária da rede hospedeira do  $KCl$ .

Estas hipóteses implicam que, para uma direção arbitrária do campo magnético, seriam observados 4 espectros distintos. Entretanto, para o campo magnético variando no plano (001), seriam observados apenas dois espectros correspondendo a duas orientações não equivalentes cujas variações angulares obedeceriam às fórmulas:

$$T_i^2 = \frac{T_{\parallel i}^2 + 2T_{\perp i}^2}{3} + (-1)^k \frac{T_{\parallel i}^2 - T_{\perp i}^2}{3} \sin 2\phi, \quad \begin{matrix} i=1,2 \\ k=1,2 \end{matrix} \quad (E-2)$$

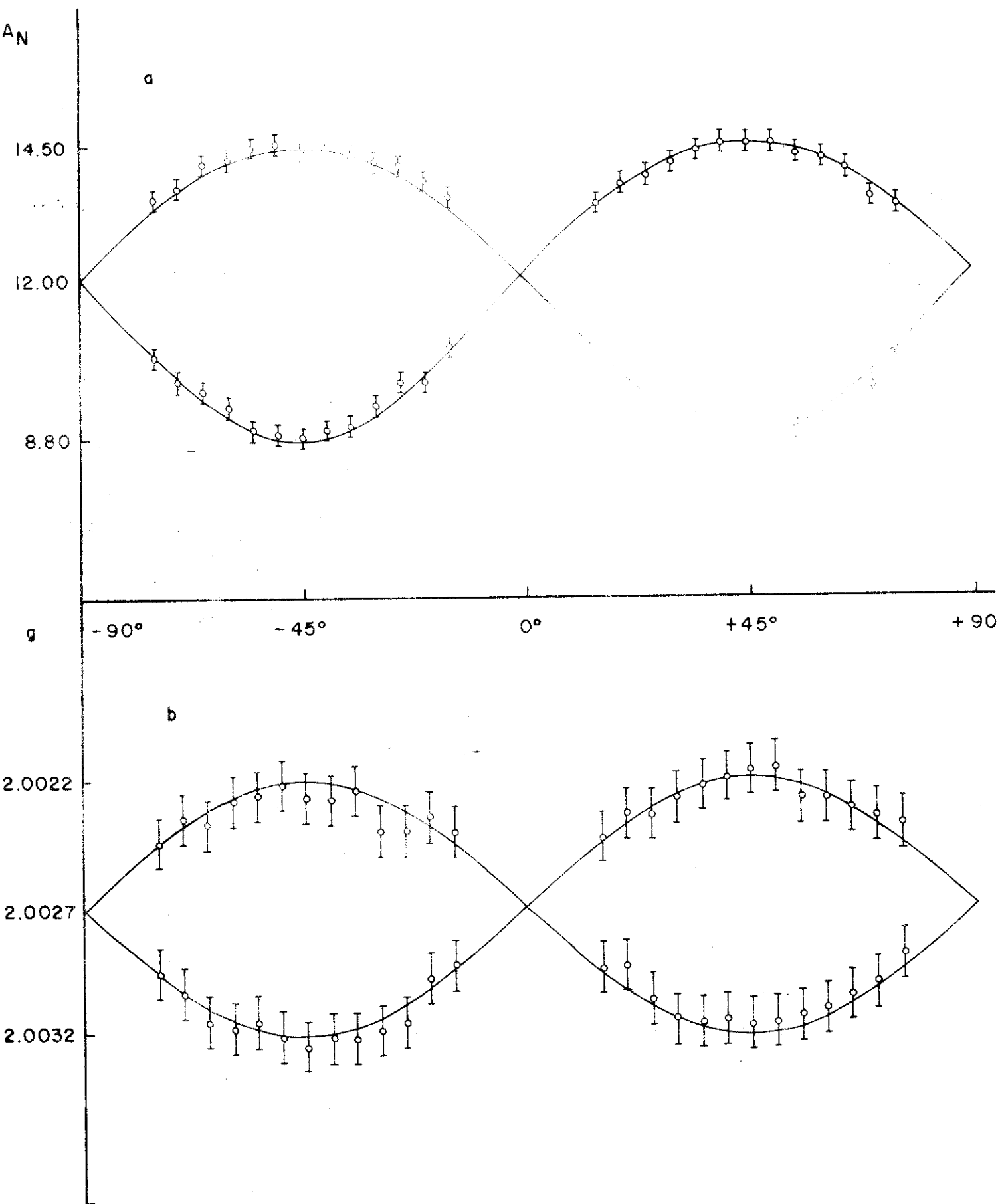


Fig. 5.2-1 Variação angular no plano (001). (a) Tensor hiperfino do nitrogênio (b) Tensor  $g$

obtidas das expressões (3.3-1) e (3.3-2) através de uma transformação de coordenadas do sistema de eixos principais dos tensores  $g$  e  $A_N$  para o sistema de eixos cristalinos (apêndice E). Nesta fórmula  $\phi$  é o ângulo entre o campo magnético e o eixo  $[100]$ ,  $T_1 = g$  e  $T_2 = gA_N$ . Os valores de  $k$  representam duas orientações não equivalentes no cristal, neste plano.

De acordo com as fórmulas (E-2) é possível medir diretamente as componentes perpendiculares e calcular as componentes paralelas dos tensores  $g$  e  $A_N$ , com o campo magnético alinhado segundo as direções  $[110]$  (para  $k = 1$ ) e  $[1\bar{1}0]$  (para  $k = 2$ ). Entretanto não é possível identificar através da variação angular (Fig. 5.2-1) qual a curva que corresponde a  $k = 1$  e  $k = 2$ .

A identificação da curva  $k$  no plano (001) foi feita experimentalmente montando-se a amostra na cavidade ressonante de tal maneira que pudesse ser medido o espectro de RPE com a direção do campo magnético paralelo a uma das diagonais do cubo da célula unitária (Fig. 5.2-2). Para esta orientação, de a acordo com a interpretação dada, o espectro da espécie  $H_2CN$  deve ser uma superposição do espectro paralelo com 3 espectros e quivalentes correspondentes às orientações dos radicais segundo as outras diagonais ( $\theta = 70,53^\circ$ ). As intensidades relativas do espectro superposto são respectivamente 1 para 3.

A figura (5.2-3) compara, para o campo magnético orientado na direção  $[111]$ , o espectro experimental com o espec-

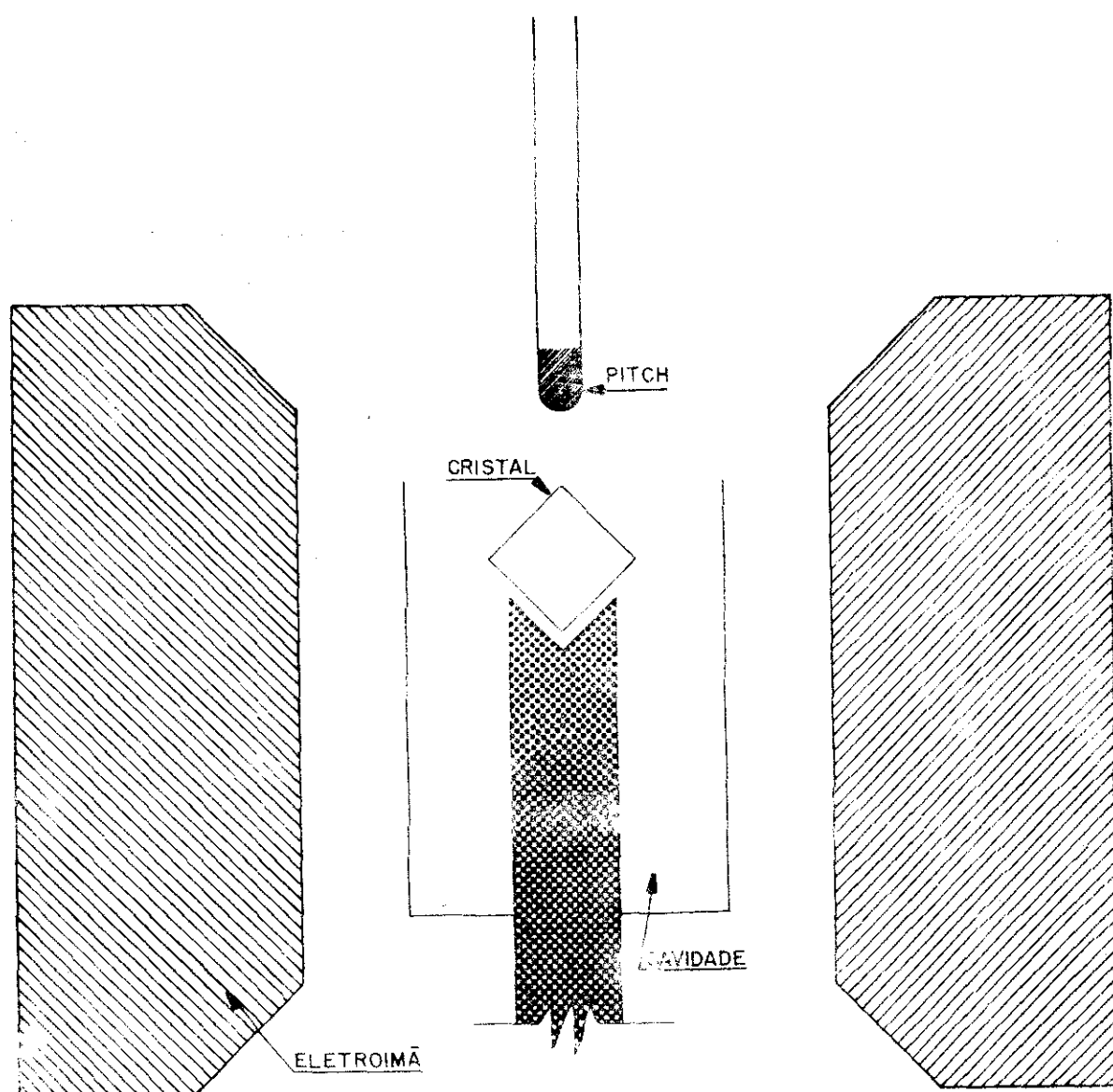


Fig.5.2-3 Arranjo experimental para observação do espectro de RPE no plano (110)

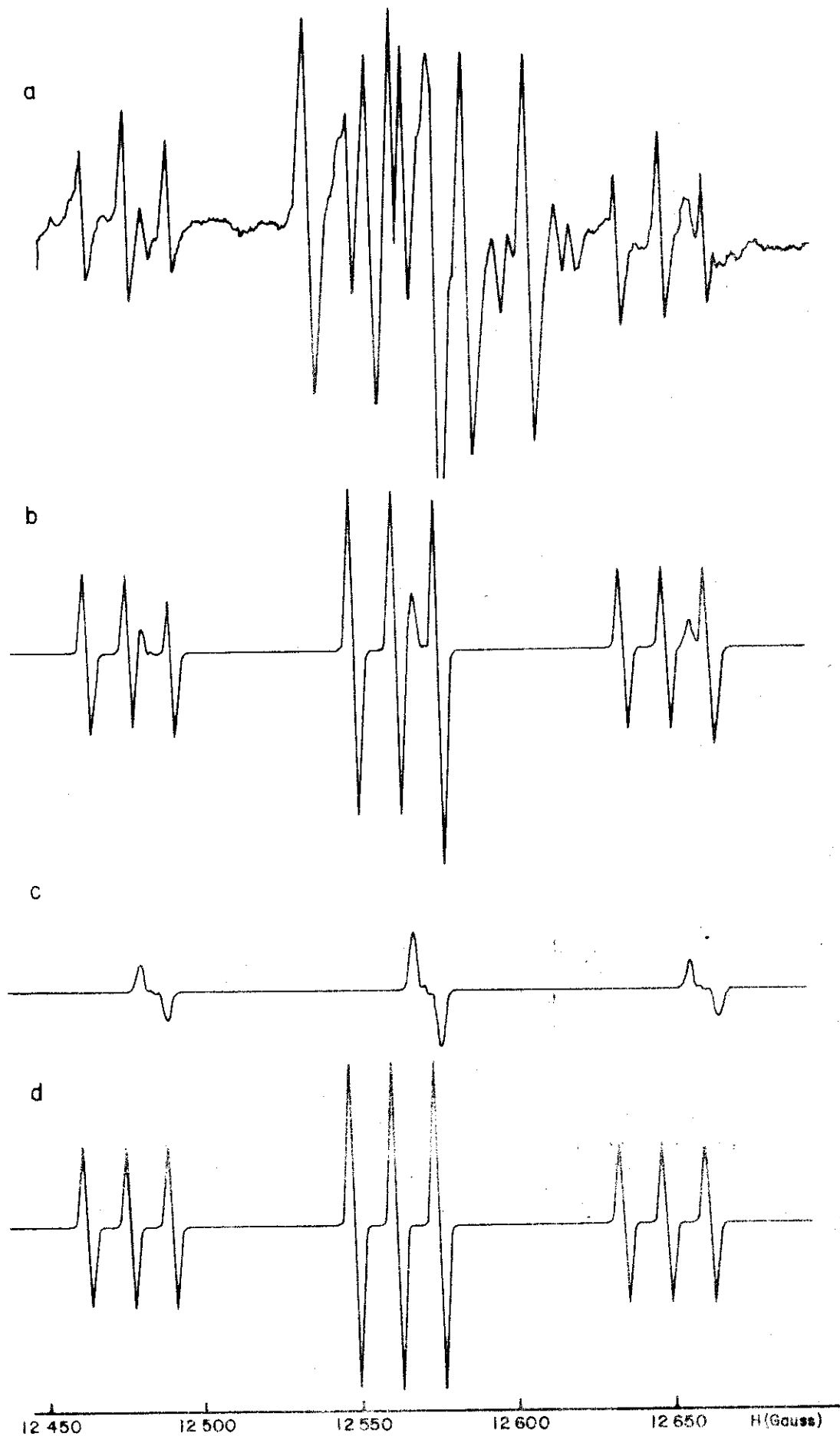


Fig. 5.2-3 Espectro com o campo magnético na direção  $[111]$ . (a) Experimental, (b) Teórico - c + d, (c) Espectro paralelo, (d) Espectro superposto das direções  $[111]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  e  $[001]$

tro teórico. A concordância entre eles identifica a curva  $k$  e confirma a interpretação acima proposta.

A tabela (5.2-1) mostra os valores das componentes perpendicular e paralela dos tensores  $g$  e  $A_N$ . Estes valores foram obtidos através de um ajuste tipo interpolação linear entre os dados experimentais e as fórmulas (E-2). Para realizar esse ajuste foi feita uma correspondência entre as fórmulas (E-2) e uma reta do tipo  $Y = ax + b$ ,

onde:

$$Y = T_i^2$$

$$a = (-1)^k \frac{T_{\parallel i}^2 - T_{\perp i}^2}{3}$$

$$x = \sin 2\phi$$

$$b = \frac{T_{\parallel i}^2 + 2T_{\perp i}^2}{3}$$

TABELA 5.2-1

DADOS EXPERIMENTAIS

Int. Hiperfina (G)	Fator $g$
$A_{\parallel}^N = 3,2 \pm 0,2$	$g_{\parallel} = 2,0037 \pm 0,0002$
$A_{\perp}^N = 14,5 \pm 0,2$	$g_{\perp} = 2,0022 \pm 0,0002$
$A_{iso}^H = 87,3 \pm 0,2$	



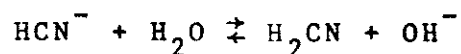
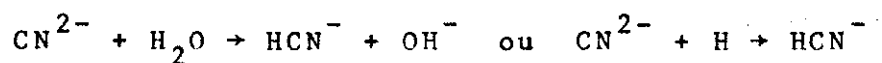
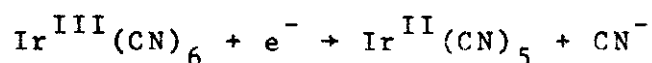
Para sintetizar os espectros correspondentes aos vários ângulos da variação angular, houve a necessidade de se admitir uma pequena anisotropia na constante hiperfina do hidrogênio (86,1-88,5 gauss), seguindo as mesmas fórmulas (E-2).

### 5.3 - Discussão.

#### a) Identificação e Formação do Radical

A afirmação de que a espécie em estudo é um radical  $\text{H}_2\text{CN}$  é baseada na concordância entre os parâmetros do  $\text{H}(\text{S})$  obtidos para esta espécie e os relatados na literatura para o radical  $\text{H}_2\text{CN}$  (25) (26) (27).

A reação de formação dos radicais  $\text{H}_2\text{CN}$  em nossas amostras deve seguir o seguinte esquema de reação:



A primeira reação foi verificada no estudo da espê-

cie  $\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5$  por Vugman, Muniz e Danon<sup>(6)</sup>. As demais foram sugeridas por Ginns e Symons<sup>(28)</sup> para a formação destes radicais em soluções aquosas congeladas de cianetos de metais alcalinos.

b) Orientação do Radical na Rede do KCl

Para explicar a simetria axial dos tensores  $g$  e  $A_N$  ao longo da direção  $[111]$  duas hipóteses podem ser formuladas:

i) Este radical  $\cdot$  tem uma simetria axial intrínseca ao longo da direção  $[111]$ . Neste caso, baseado na estrutura molecular<sup>(27)</sup> apresentada na figura (5.3-1), o orbital  $N(2p_y)$  do electron não emparelhado deveria estar alinhado nesta direção e deveríamos observar  $A_{\parallel}^N > A_{\perp}^N$ , o que não corresponde aos dados experimentais (Tabela 5.2-1).

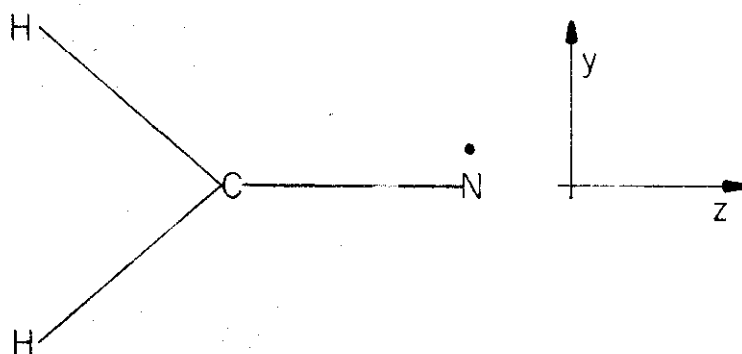


Fig. 5.3-1

ii) Este radical  $\cdot$  está orientado ao longo da direção  $[111]$  e está girando rapidamente ao redor do eixo principal de simetria (eixo-Z da fig. 5.3-1) promediando as componentes perpendiculares  $A_x$  e  $A_y$ . Neste caso, assumindo-se a simetria

tria intrínseca ao longo de  $y$  sugerida por Banks e Gordy<sup>(27)</sup>, deve-se cumprir as seguintes relações:

$$A_x = A_z = A_{\parallel}$$

$$A_y = 2A_{\perp} - A_{\parallel}$$

onde  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$  são os valores experimentais (Tabela 5.2-1)

A Tabela (5.3-1) mostra os valores possíveis de  $A_x^N = A_z^N$  e  $A_y^N$  obtidos através das possíveis combinações de sinais  $A_{\parallel}^N$  e  $A_{\perp}^N$ .

Somente as duas primeiras possibilidades satisfazem as condições<sup>(25)</sup> (29):

$$A_{anis} = \frac{A_y^N - A_x^N}{3} > 0$$

$$A_{iso} = \frac{A_y^N + 2A_x^N}{3} > 0$$

necessárias para um radical no qual o electron não emparelhado ocupa um orbital 2p de nitrogênio.

A Tabela (5.3-2) mostra que a segunda possibilidade está mais de acordo com os dados estimados na literatura.

TABELA 5.3-1

VALORES POSSÍVEIS PARA  $A_x^N$  E  $A_y^N$  EM FUNÇÃO  
DAS COMBINAÇÕES POSSÍVEIS DE SINAL PARA  $A_{||}^N$  E  $A_{\perp}^N$

$A_y^N$	$A_x^N = A_z^N$	$A_{iso}^N$	$A_{anis}^N$
25,8	3,2	10,7	7,5
32,2	-3,2	8,6	11,8
-32,2	3,2	-8,6	-11,8
-25,8	-3,2	-10,7	- 7,5

TABELA 5.3-2\*

SINOPSE DAS CONSTANTES HIPERFINAS

(EM GAUSS) PARA O RADICAL  $H_2CN$

Ref.	Matriz	$A_y^N$	$A_x^N = A_z^N$	$A_{iso}^N$	$A_{anis}^N$	$A_{iso}^H$
Cochran <sup>(25)</sup>	A(4,2°K)	(34,4)	( <4)	11,4	11,4	87,4
Brivati <sup>(26)</sup>	KCl(300°K)	(34,4)	( 3 )	9,5	(12,5)	91,2
Banks <sup>(27)</sup>	HCN(77°K)	33	< 3	11	11	91,0
Este trab.	KCl(300°K)	32,2	-3,2	8,6	11,8	87,3

\*Valores entre parênteses são estimados.

Os resultados deste trabalho confirmam a estrutura planar do radical  $\text{H}_2\text{CN}$ , sendo o plano molecular definido pelo orbital 2p do nitrogênio, que contém o electron não emparelhado e é perpendicular ao eixo CN, e pelos dois hidrogênios equivalentes. Esta estrutura tem operações de simetria que a colocam no grupo  $\text{C}_{2v}$ .

O fato de que em nossas amostras os radicais  $\text{H}_2\text{CN}$  são encontrados girando em torno do eixo CN orientado na direção do eixo [111] do KCl, em contraste com as observações Brivati e outros<sup>(26)</sup> (em KCl dopado com KCN), de que estes radicais estão girando e se reorientando livremente em todas as direções, sugere que, em nosso caso, os radicais  $\text{H}_2\text{CN}$  devem estar nos numerosos sítios tetraédricos na rede cúbica de faces centradas (fcc) do KCl (Fig. 5.3-2).

Isto pode ser entendido se lembrarmos (seção 4.1) que em nossas amostras duas vacâncias de ions positivos foram produzidas por efeito de compensação de cargas. Estas vacâncias poderiam introduzir um gradiente na componente do campo elétrico na direção [111], o qual puxaria os radicais intersticiais  $\text{H}_2\text{CN}$ , que apresentam momento de dipolo elétrico, para dentro dos sítios tetraédricos.

#### c) Densidade de Spin - Orbital Molecular.

A Tabela (5.3-3) apresenta as densidades de spin do electron não emparelhado calculadas através das expressões.... (4.6-2). Para efetuar estes cálculos foram utilizados os valo-

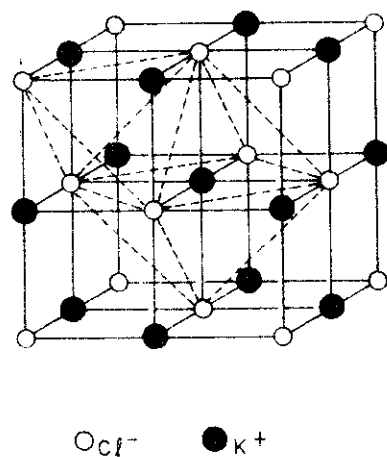


Fig. 5.3-2 Sítios tetraédricos e octaédricos da rede fcc do KCl formados por íons negativos.

res de  $A_{\text{iso}}^{\text{N}}$  e  $A_{\text{anis}}^{\text{N}}$  da Tabela (5.3-2), o valor de  $A_{\text{iso}}^{\text{H}}$  da Tabela (5.2-1) e os seguintes valores destes acoplamentos para o átomo livre<sup>(24)</sup>: para o H,  $A_{\text{iso}}^* (1s) = 508$  gauss; para o N,  $A_{\text{iso}}^* (2s) = 549$  gauss e  $A_{\text{anis}}^* (2p) = 17,1$  gauss.

TABELA 5.3-3

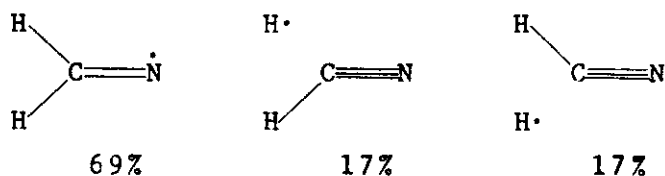
DENSIDADE DE SPIN NÃO EMPARELHADO NOS  
HIDROGÊNIOS E NO NITROGÊNIO

$c_{2s}^2 (\text{N})$	$c_{2p}^2 (\text{N})$	$c_{1s}^2 (\text{H})$
0,02	0,69	0,17

Os valores da Tabela (5.3-3) indicam que o electron não emparelhado, formalmente localizado no orbital  $\text{N}(2p_y)$ , se delocaliza sobre os dois hidrogênios equivalentes.

Este envolvimento entre orbitais tipo  $\sigma$  do grupo  $\text{CH}_2$  com orbitais tipo  $\pi$  de um outro átomo, vem sendo explicado pelo conceito de hiperconjugação<sup>(26)</sup> (30).

De acordo com este conceito e do ponto de vista da teoria de orbitais localizados, a estrutura do radical  $\text{H}_2\text{CN}$  seria um híbrido ou uma ressonância tipo Kekulé das seguintes estruturas clássicas<sup>(27)</sup>:



De acordo com a teoria de orbitais moleculares este envolvimento só é possível se, no grupo  $\text{CH}_2$ , houver orbitais de caráter  $\pi$ . No que se refere ao carbono esta condição é facilmente satisfeita. Entretanto, para os hidrogênios, isto só será verificado se os considerarmos como um simples grupo  $\text{H}_2$ , que forma dois pseudo-orbitais (group orbitals) atômicos: um de simetria  $\sigma$ ,  $\text{H}_1(1s) + \text{H}_2(1s)$ ; e outro de simetria  $\pi_y$ ,  $\text{H}_1(1s) - \text{H}_2(1s)$ .

Dentro desse modelo, o orbital molecular do electron não emparelhado no radical  $\text{H}_2\text{CN}$  teria a seguinte forma:

$$\phi = c_{1s}(\text{H}_2) [\text{H}_1(1s) - \text{H}_2(1s)] + c_{2p}(\text{N})\text{N}(2p_y) + c_{2s}(\text{N})\text{N}(2s)$$

com coeficientes dados pela Tabela (5.3-3).

A densidade de spin  $s$  no nitrogênio, considerada acima (e na Tabela 5.3-3) como sendo uma densidade real no orbital  $\text{N}(2s)$ , poderia ser também devida ao processo de polarização dos electrons emparelhados no orbital  $\text{N}(1s)$  pelo electron não emparelhado no orbital  $\text{N}(2p_y)$ .<sup>(4)</sup>



# APÊNDICE A

Seja  $\hat{\theta}$  o operador de conjugação complexa. Aplicando  $\hat{\theta}$  ao Hamiltoniano (3.2-1) tem-se:

$$H^* = \sum_v \frac{(P_v^*)^2}{2m} - \sum_{vK} e^2 z_K (r_{Kv}^*)^{-1} + \sum_{\substack{i,v \\ i>v}} e^2 (r_{iv}^*)^{-1} +$$

$$\sum_{vK} \xi_K^*(r_{Kv}) \vec{l}_{Kv}^* \cdot \vec{S}_v^*$$

No espaço das coordenadas,  $r_{mn}^* = r_{mn}$ ,  $P_v^* = -P_v$  e então  $\vec{l}_{Kv}^* = (\vec{r}_{Kv} \times \vec{P}_v)^* = -\vec{l}_{Kv}$ . Como não há uma representação de Schrödinger para  $\vec{S}$ , as operações de conjugação complexa  $\hat{\theta} \vec{S} \hat{\theta}^{-1}$ ,  $\hat{\theta} \alpha$  e  $\hat{\theta} \beta$  ainda precisam ser definidas.

Naturalmente,  $\vec{S}$  deve se comportar da mesma maneira que  $\vec{l}$ , isto é,  $\vec{S}^* = -\vec{S}$ . Sendo assim (3.2-1) é invariante frente a uma operação de conjugação complexa,  $H^* = H$ .

As definições de  $\hat{\theta} \alpha$  e  $\hat{\theta} \beta$  para as duas funções de spin  $\alpha$  e  $\beta$  devem ser consistentes com a definição de  $\hat{\theta} \vec{S} \hat{\theta}^{-1}$ . Aplicando  $\hat{\theta}$  as equações  $S_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha$  e  $S_z \beta = -\frac{1}{2} \beta$  obtém-se:

$$S_z^* \alpha^* = \frac{1}{2} \alpha^* \quad \therefore \quad S_z \alpha^* = -\frac{1}{2} \alpha^*$$

$$S_z^* \beta^* = -\frac{1}{2} \beta^* \quad \therefore \quad S_z \beta^* = \frac{1}{2} \beta^*$$

Assim,  $\alpha^* = \lambda\beta$  para algum número  $\lambda$  e analogamente,  $\beta^* = \mu\alpha$ .  
Aplicando  $\hat{\Theta}$  a equação  $S_- \alpha = \beta$ , sendo  $S_- = S_x - iS_y$ , obtêm-se :

$$S_-^* \alpha^* = \beta^* \therefore (S_x - iS_y)^* \lambda\beta = \mu\alpha \therefore -S_+ \lambda\beta = \mu\alpha \therefore$$

$$\therefore -\lambda\alpha = \mu\alpha \therefore \lambda = -\mu$$

As relações acima serão satisfeitas se  $\lambda$  for um número complexo de módulo 1. Escolhendo  $\lambda = i$ , tem-se:

$$\alpha^* = i\beta$$

(A-1)

$$\beta^* = -i\alpha$$

Seja, agora, a equação de Schrödinger independente do tempo para o Hamiltoniano (3.2-1):

$$H\psi = E\psi$$

com a função de onda molecular  $\psi$  sendo escrita na forma de combinação de produtos Hartree (2.2-2).

Aplicando o operador  $\hat{\Theta}$  a esta equação, tem-se:

$$(H\psi)^* = (E\psi)^* \therefore H^* \psi^* = E\psi^* \therefore H\psi^* = E\psi^*$$

porque  $E$  é real e  $H^* = H$  conforme resultado anterior. Assim,

$\psi$  e  $\psi^*$  possuem a mesma energia. Se  $\psi$  é não degenerada,  $\psi$  e  $\psi^*$  devem ser linearmente dependentes, isto é,  $\psi^* = \exp(ia)\psi$ , para algum número real  $a$ . Portanto:

$$\hat{\Theta}^2 \psi = \hat{\Theta} \exp(ia) \psi = \exp(-ia) \exp(ia) \psi = \psi \quad (\text{A-2})$$

Considerando: a) as relações (A-1); b)  $\psi$  sendo dada por combinação de produtos Hartree; c)  $n_\alpha$  o número de electrons que na função  $\psi$  estão com a componente de spin  $\alpha$  e  $n_\beta$  o número dos que estão com a componente  $\beta$ , tem-se:

$$\begin{aligned} \hat{\Theta}^2 \psi &= \hat{\Theta}^2 | \dots \phi_\ell(r_\ell^\alpha) \dots \phi_m(r_m^\beta) \dots | = \\ &= \hat{\Theta} [(i)^{n_\alpha} (-i)^{n_\beta} | \dots \phi_\ell(r_\ell^\beta) \dots \phi_m(r_m^\alpha) \dots |] = \\ &= (i^*)^{n_\alpha} (-i^*)^{n_\beta} (i)^{n_\beta} (-i)^{n_\alpha} | \dots \phi_\ell(r_\ell^\alpha) \dots \phi_m(r_m^\beta) \dots | = \\ &= (-1)^{n_\alpha + n_\beta} \psi \end{aligned}$$

Para um sistema com número ímpar de electrons tem-se que  $\hat{\Theta}^2 \psi = -\psi$ , contrariando a relação (A-2), obtida na hipótese de  $\psi$  e  $\hat{\Theta}\psi$  serem linearmente dependentes.

Portanto o Hamiltoniano (3.2-1), que contém a interação spin-órbita, tem autofunções no mínimo duplamente degeneradas (teorema de Kramers). Para um radical esta degenerescência

$\bar{e}$  dupla  $e$ ,  $\psi$  e  $\bar{\theta}\psi$ , formam um dublete de Kramers.

## APÊNDICE B

### a) Diagonalização do Termo Zeeman Eletrônico.

Seja o termo Zeeman Eletrônico do  $H(S)$  (3.2-4):

$$H_{Z-e} = \beta \vec{H}_0 \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} = \beta H_0 \{g_x S_x \ell + g_y S_y n + g_z S_z n\} \quad (B-1)$$

onde  $xyz$  são as direções principais do tensor  $g$  e  $\ell mn$  são respectivamente os cossenos diretores da direção do campo magnético  $H_0$  em relação a estas direções.

Seja  $B$  a matriz ortogonal que representa uma rotação de eixos que diagonaliza  $H_{Z-e}$ . Formalmente esta operação é equivalente a aplicar uma rotação inversa ao vetor  $S$ ,  $B^{-1}S = S'$ , com ambos os vetores expressos no mesmo sistema de coordenadas  $xyz$ .

Assim, após a rotação de  $S$ , deve ser satisfeita a seguinte relação (19):

$$\langle m'_{S'} | \beta \vec{H}_0 \cdot \vec{g} \cdot B \vec{S}' | m_{S'} \rangle = E_{Z-e}(m_{S'}) \delta_{m'_{S'}, m_{S'}} \quad (B-2)$$

sendo  $m_{S'}$  as projeções do vetor  $S'$  na direção de quantização ,

Desenvolvendo (B-2), tem-se:

$$E_{Z-e}(m_{S'}) \delta_{m'_{S'}, m_{S'}} = \langle m'_{S'} | \beta H_0 [g_x \ell (b_{11} S'_x + b_{12} S'_y + b_{13} S'_z) +$$

$$+g_y m(b_{21} S'_x + b_{22} S'_y + b_{23} S'_z) +$$

$$+g_z n(b_{31} S'_x + b_{32} S'_y + b_{33} S'_z)] |m_{S'}\rangle$$

$$E_{Z-e}(m_{S'}) \delta m'_{S', m_{S'}} = \beta H_0 [(g_x \ell b_{11} + g_y m b_{21} + g_z n b_{31}) \langle m'_{S'} | S'_x | m_{S'} \rangle$$

$$+ (g_x \ell b_{12} + g_y m b_{22} + g_z n b_{32}) \langle m'_{S'} | S'_y | m_{S'} \rangle$$

$$+ (g_x \ell b_{13} + g_y m b_{23} + g_z n b_{33}) \langle m'_{S'} | S'_z | m_{S'} \rangle]$$

Considerando a direção z como a direção de quantização, a equação (B-2) será satisfeita se:

$$g_x \ell b_{11} + g_y m b_{21} + g_z n b_{31} = 0 \quad (B-3)$$

$$g_x \ell b_{12} + g_y m b_{22} + g_z n b_{32} = 0 \quad (B-4)$$

Consequentemente as auto-energias  $E_{Z-e}(m_{S'})$  ficam dadas por:

$$E_{Z-e}(m_{S'}) = g \beta H_0 m_{S'} \quad (B-5)$$

onde,

$$g = g_x \ell b_{13} + g_y m b_{23} + g_z n b_{33} \quad (B-6)$$

Os elementos de matriz  $b_{13}$ ,  $b_{23}$  e  $b_{33}$  podem ser eliminados de (B-6) usando as condições (B-3), (B-4) e a condição de ortogonalidade da matriz B:

$$\sum_i b_{ij} b_{ik} = \delta_{jk} \quad j, k = 1, 2, 3 \quad (B-7)$$

Multiplicando (B-3) por  $b_{11}$  e somando com (B-4) multiplicada pelo elemento  $b_{12}$ :

$$g_x^l (b_{11}^2 + b_{12}^2) + g_y^m (b_{21} b_{11} + b_{22} b_{12}) + g_z^n (b_{31} b_{11} + b_{32} b_{12}) = 0$$

ou, pela condição de ortogonalidade (B-7)

$$g_x^l (1 - b_{13}^2) + g_y^m (-b_{13} b_{23}) + g_z^n (-b_{13} b_{33}) = 0$$

donde,

$$\frac{g_x^l}{b_{13}} = g_x^l b_{13} + g_y^m b_{23} + g_z^n b_{33} = g$$

$$e \quad b_{13} = \frac{g_x^l}{g} \quad (B-8)$$

Multiplicando (B-3) por  $b_{21}$  e somando com (B-4) multiplicada por  $b_{22}$ :

$$g_x \ell (b_{11} b_{21} + b_{12} b_{22}) + g_y m (b_{21}^2 + b_{22}^2) + g_z n (b_{31} b_{21} + b_{32} b_{22}) = 0$$

ou por (B-7),

$$g_x \ell (-b_{13} b_{23}) + g_y m (1 - b_{23}^2) + g_z n (-b_{23} b_{33}) = 0$$

donde,

$$\frac{g_y m}{b_{23}} = g_x \ell b_{13} + g_y m b_{23} + g_z n b_{33} = g$$

$$e \quad b_{23} = \frac{g_y m}{g} \quad (B-9)$$

Multiplicando (B-3) por  $b_{31}$  e somando com (B-4) multiplicada por  $b_{32}$ :

$$g_x \ell (b_{11} b_{31} + b_{12} b_{32}) + g_y m (b_{21} b_{31} + b_{22} b_{32}) + g_z n (b_{31}^2 + b_{32}^2) = 0$$

ou por (B-7),

$$g_x \ell (-b_{13} b_{33}) + g_y m (-b_{23} b_{33}) + g_z n (1 - b_{33}^2) = 0$$

donde,

$$\frac{g_z n}{b_{33}} = g_x \ell b_{13} + g_y m b_{23} + g_z n b_{33} = g$$



e

$$b_{33} = \frac{g_z n}{g} \quad (\text{B-10})$$

Substituindo (B-8), (B-9) e (B-10) em (B-6), obtém-se:

$$g = g_x^2 l^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2 \quad (\text{B-11})$$

b) Termo Hiperfino - Perturbação em 1<sup>a</sup> Ordem.

A rotação do vetor S altera a forma do operador hiperfino do H(S) (3.2-4):

$$H_{\text{hip}} = B \vec{S}' \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}$$

Para se tomar o termo hiperfino como uma pequena perturbação, é necessário que os termos deste operador que ligam estados de mesmo  $m_S$ , que são muito próximos em energia, sejam anulados. Isto pode ser obtido através de uma rotação adequada do vetor I.

Seja  $C^{-1}$  a matriz ortogonal que representa esta rotação. Admitindo que os eixos principais dos tensores g e A são coincidentes, pode-se escrever:

$$H_{\text{hip}} = B \vec{S}' \cdot \vec{A} \cdot C \vec{I}' = S'_x I'_x (A_x b_{11} c_{11} + A_y b_{21} c_{21} + A_z b_{31} c_{31}) +$$

$$+S_y' I_y' (A_x b_{12} c_{12} + A_y b_{22} c_{22} + A_z b_{32} c_{32}) +$$

$$+S_z' I_z' (A_x b_{13} c_{13} + A_y b_{23} c_{23} + A_z b_{33} c_{33}) +$$

$$+S_x' I_y' (A_x b_{11} c_{12} + A_y b_{21} c_{22} + A_z b_{31} c_{32}) +$$

$$+S_x' I_z' (A_x b_{11} c_{13} + A_y b_{21} c_{23} + A_z b_{31} c_{33}) +$$

$$+S_y' I_x' (A_x b_{12} c_{11} + A_y b_{22} c_{21} + A_z b_{32} c_{31}) +$$

$$+S_y' I_z' (A_x b_{12} c_{13} + A_y b_{22} c_{23} + A_z b_{32} c_{33}) +$$

$$+S_z' I_x' (A_x b_{13} c_{11} + A_y b_{23} c_{21} + A_z b_{33} c_{31}) +$$

$$+S_z' I_y' (A_x b_{13} c_{12} + A_y b_{23} c_{22} + A_z b_{33} c_{32})$$

De acordo com o que foi dito acima, os termos em  $S_{z'x}' I_y'$  e  $S_{z'y}' I_x'$  devem ser anulados. Sendo assim, tem-se:

$$A_x b_{13} c_{11} + A_y b_{23} c_{21} + A_z b_{33} c_{31} = 0 \quad (B-12)$$

$$A_x b_{13} c_{12} + A_y b_{23} c_{22} + A_z b_{33} c_{32} = 0 \quad (B-13)$$

$$H_{\text{hip}} = AS_z' I_z' + [\text{termos que ligam estados de } \neq m_S,] \quad (\text{B-14})$$

$$\text{Com } A = A_x b_{13} c_{13} + A_y b_{23} c_{23} + A_z b_{33} c_{33} \quad (\text{B-15})$$

Os elementos de matriz  $c_{13}$ ,  $c_{23}$  e  $c_{33}$  que aparecem em (B-15) podem ser eliminados da mesma maneira mostrada anteriormente para a expressão de  $g$ . Os seus valores são os seguintes :

$$c_{13} = \frac{A_x b_{13}}{A} ; c_{23} = \frac{A_y b_{23}}{A} ; c_{33} = \frac{A_z b_{33}}{A} .$$

Substituindo estes valores na expressão (B-15), bem como os de  $b_{13}$ ,  $b_{23}$  e  $b_{33}$  dados respectivamente por (B-8), (B-9) e (B-10), obtêm-se:

$$A_g^2 = A_x^2 g_x^2 \ell^2 + A_y^2 g_y^2 m^2 + A_z^2 g_z^2 n^2 \quad (\text{B-16})$$

Pela teoria de perturbação em 1ª ordem, as energias do  $H(S)$  (3.2-4) serão dadas pela seguinte expressão:

$$E(m_S, m_I) = g\beta H_0 m_S + \langle m_S, m_I | H_{\text{hip}} | m_S, m_I \rangle$$

Sendo  $H_{\text{hip}}$  dado por (B-14), estas energias assumem os valores :

$$E(m_S, m_I) = g\beta H_0 m_S + A m_S m_I \quad (\text{B-17})$$

com o fator  $g$  dado por (B-11) e a constante de interação hiperfina  $A$  dada por (B-16).

### APÊNDICE C

Seja um sistema quântico de spin  $S$  e  $I$  com auto-estados  $|m_S m_I\rangle$  de energias  $E(m_S m_I)$ . Da teoria de perturbação dependente do tempo<sup>(8)</sup>, sabe-se que a probabilidade de transição, por unidade de tempo, para o estado  $|m'_S m'_I\rangle$ , devido à aplicação de uma perturbação dependente do tempo é:

$$P_{m_S m_I \rightarrow m'_S m'_I} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle m'_S m'_I | H_P | m_S m_I \rangle|^2 \delta(E_{m_S m_I} - E_{m'_S m'_I} - \hbar\nu) \quad (C-1)$$

onde  $H_P$  é o termo do Hamiltoniano do sistema que representa a energia da perturbação. Admitimos que  $H_P$  seja pequeno em relação ao termo não perturbado.

Em RPE as transições são induzidas pelo campo magnético oscilante (1.1-5). Assim, desprezando a interação Zeeman nuclear,  $H_P$  terá a seguinte forma:

$$H_P = g\beta H_1 (\cos 2\pi\nu t S_x + \sin 2\pi\nu t S_y) \quad (C-2)$$

Em termos dos operadores  $S_+ = S_x + iS_y$  e  $S_- = S_x - iS_y$ , onde

$$S_{\pm} |m_S m_I\rangle = k_{m_S}^{\pm} |m_S \pm 1 m_I\rangle$$

e 
$$k_{m_S}^{\pm} = [S(S+1) - m_S(m_S \pm 1)]^{\frac{1}{2}},$$

pode-se reescrever (C-2) como

$$H_P = \frac{g\beta H_{\perp}}{2} [\exp(-i2\pi\nu t)S_+ + i\exp(i2\pi\nu t)S_-]. \quad (C-3)$$

Substituindo (C-3) em (C-1) tem-se:

$$\begin{aligned} P_{m_S m_I \rightarrow m'_S m'_I} &= \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{g\beta H_{\perp}}{2} \right)^2 |\langle m'_S m'_I | \exp(-i2\pi\nu t)S_+ + \\ &+ i\exp(i2\pi\nu t)S_- | m_S m_I \rangle|^2 \delta(E_{m_S m_I} - E_{m'_S m'_I} - h\nu) = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{g\beta H_{\perp}}{2} \right)^2 |\exp(-i2\pi\nu t)k_{m_S}^+ \delta_{m'_S m_S+1} \delta_{m'_I m_I} + \\ &+ i\exp(i2\pi\nu t)k_{m_S}^- \delta_{m'_S m_S-1} \delta_{m'_I m_I}|^2 \delta(E_{m_S m_I} - E_{m'_S m'_I} - h\nu) \end{aligned} \quad (C-4)$$

Pela expressão anterior nota-se que:

i) as únicas transições permitidas são aquelas em que:

$$\Delta m_S = \pm 1$$

(C-5)

$$\Delta m_I = 0$$

ii) as transições com  $\Delta m_S = +1$  e  $\Delta m_S = -1$  são igualmente prováveis, sendo a probabilidade proporcional ao quadrado da amplitude do campo magnético da microonda.

$$P_{m_S m_I \rightarrow m_S+1 m_I} = P_{m_S+1 m_I \rightarrow m_S m_I} = \frac{2\pi}{\hbar} \left( \frac{g\beta H_{\perp}}{2} \right)^2 k_{m_S}^2 \quad (k = k_{m_S}^+ = k_{m_S+1}^-)$$

## APÊNDICE D

### Programa para simulação de espectros de RPE

#### a) Descrição do Programa

Este programa calcula em 1<sup>a</sup> ordem e guarda na memória o espectro de RPE descrito pelo Hamiltoniano (3.2-4).

Para o cálculo do espectro, o programa gera uma lista de todas as posições das linhas e das respectivas intensidades e calcula ponto por ponto o espectro na região requerida, considerando uma forma de linha pré-estabelecida.

O número de linhas hiperfinas depende do número de conjuntos de núcleos equivalentes e do número de núcleos equivalentes dentro de cada conjunto não equivalente.

Terminada a simulação, o espectro pode ser enviado a um osciloscópio para apresentação visual ou a um registrador gráfico. Este espectro simulado pode ser somado ou subtraído de várias maneiras com outros espectros previamente obtidos, podendo também ser modificado pela variação de um ou mais parâmetros, sem haver a necessidade de retorno ao início do programa.

#### b) Operação do Programa

Uma vez introduzido o programa, é necessário fornecer ao computador a seguinte série de parâmetros:

MAG. FIELD RANGE (1-1000)

-Intervalo de campo magnético, em gauss, em que o es  
pectro de RPE será computado.

CENTER POINT =

-O campo magnético em gauss do centro de simetria do  
espectro de RPE.

TOTAL NUMBER OF COUPLING CONSTANTS =

-Equivale ao número de conjuntos de núcleos não equii  
valentes do sistema (nº limite é 7).

FRACTION OF GAUSSIAN LINE SHAPE =

-O operador tem a opção de escolher uma forma Gaussii  
ana ou Lorentziana para as linhas ou ambas em combii  
nação.

ABSOLUTE (A) OR RELATIVE (R) PLOT ?

-(A) especifica que o gráfico deve ser proporcional,  
ã intensidade absoluta do espectro. (R) especifica  
que o gráfico deve ser proporcional ã escala do ei-  
xo-y do registrador.

SCALE FACTOR

-Para a escala absoluta esta operação representa um  
fator multiplicativo, para a escala relativa ela ree  
presenta uma fração da escala do eixo-y.

P/P WIDTH

-Largura de linhas em gauss.



Após a entrada destes parâmetros, o programa pede os parâmetros de cada conjunto de núcleos equivalentes:

SET 01

NUMBER OF EQUIVALENTS NUCLEI =

NUCLEAR SPIN (NEED 2I) =

COUPLING CONSTANT

SET 02

.

.

.

Quando o conjunto de dados estiver completo, sob comando do operador, o programa constrói o espectro, o exibe no osciloscópio e o armazena na memória.

O computador pode armazenar três espectros diferentes em três regiões diferentes da memória, da seguinte forma:

Armazenador 1

- Contém o último espectro calculado.

Armazenador 2

- Guarda um espectro previamente calculado.

Armazenador 3

- Reservado para soma dos espectros armazenados em 1 e em 2.

Para obter-se o gráfico do espectro são necessários

parâmetros adicionais do seguinte tipo:

SHIFT LEFT 1

- Desloca para a esquerda, em gauss, o centro do espectro armazenado em 1 em relação ao CENTER POINT.

SHIFT LEFT 2

- Idem para o espectro armazenado em 2.

AMPLITUDE 1

- Intensidade do espectro 1

AMPLITUDE 2

- Intensidade do espectro 2

APÊNDICE E

Para uma espécie paramagnética que possui os tensores  $g$  e  $A$  axialmente simétricos ao longo das diagonais  $[111]$  do cubo da célula unitária do  $KCl$ , as relações (3.3-1) e (3.3-2) podem ser escritas como:

$$T_i^2 = T_{\parallel i}^2 \cos^2 \theta_j + T_{\perp i}^2 \sin^2 \theta_j \quad \begin{matrix} i = 1, 2 \\ j = 1, 2, 3, 4 \end{matrix} \quad (E-1)$$

onde  $T_1 = g$  e  $T_2 = gA$ .  $\theta_j$  representa o ângulo entre a direção do campo magnético e a  $j$ -ésima diagonal.

Para se obter as expressões da variação angular destes tensores com a direção do campo magnético variando no plano (001), é necessário relacionar  $\theta_j$  com o ângulo que define a direção do campo magnético neste plano.

Seja o sistema de eixos principais do  $KCl$   $[100]$ ,  $[010]$  e  $[001]$  representados por  $XYZ$ . As direções das diagonais do cubo e a direção do campo magnético, variando no plano  $XY$ , em relação a  $XYZ$ , ficam definidas por:

$$[111] = \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{X} + \hat{Y} + \hat{Z})$$

$$[\bar{1}11] = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\hat{X} + \hat{Y} + \hat{Z})$$

$$[\bar{1}\bar{1}1] = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\hat{X}-\hat{Y}+\hat{Z})$$

$$[1\bar{1}1] = \frac{1}{\sqrt{3}}(\hat{X}-\hat{Y}+\hat{Z})$$

$$\hat{H} = \cos\phi \hat{X} + \sin\phi \hat{Y}$$

onde  $\hat{X}$ ,  $\hat{Y}$  e  $\hat{Z}$  são os vetores unitários das direções XYZ e  $\phi$  é o ângulo entre a direção do campo magnético e a direção X do KCl.

Usando as relações acima, obtêm-se as seguintes expressões para os  $\cos\theta_j$ :

$$\cos\theta_1 = \hat{H} \cdot [111] = \frac{1}{\sqrt{3}}(\cos\phi + \sin\phi)$$

$$\cos\theta_2 = \hat{H} \cdot [\bar{1}\bar{1}1] = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\cos\phi + \sin\phi)$$

$$\cos\theta_3 = \hat{H} \cdot [\bar{1}1\bar{1}] = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\cos\phi - \sin\phi)$$

$$\cos\theta_4 = \hat{H} \cdot [1\bar{1}1] = \frac{1}{\sqrt{3}}(\cos\phi - \sin\phi)$$

Substituindo estas expressões nas relações dadas por (E-1) e simplificando-as, chega-se às expressões para a variação angular dos tensores  $g$  e  $A$  no plano (001):

$$T_i^2 = \frac{T_{\parallel i}^2 + 2T_{\perp i}^2}{3} + \frac{T_{\parallel i}^2 - T_{\perp i}^2}{3} \sin 2\phi \quad j=1,3 \quad (E-2')$$

$$T_i^2 = \frac{T_{\parallel i}^2 + 2T_{\perp i}^2}{3} - \frac{T_{\parallel i}^2 - T_{\perp i}^2}{3} \sin 2\phi \quad j=2,4 \quad (E-2'')$$

Assim, com os tensores  $g$  e  $A$  sendo axialmente simétricos ao longo das diagonais  $[111]$  do  $KCl$ , a variação angular no plano (001) deve indicar a existência de duas posições não equivalentes da espécie paramagnética, defasadas de  $90^\circ$  e igualmente prováveis (de mesma intensidade).

REFERÊNCIAS

1. E.S.Huyser, Free Radical Chain Reactions, Wiley-Interscience, (1970).
2. M.Gomberg, J.Amer. Chem. Soc., 22, 757, (1900).
3. E.Zavoisky, J.Phys., USSR, 9, 211, (1945).
4. P.W.Atkins e M.C.R. Symons, The Structure of Inorganic Radicals, Elsevier, (1967).
5. N.V.Vugman, Tese de Doutorado, C.B.P.F., 10-1973.
6. N.V.Vugman, R.P.A. Muniz e J.Danon, J. Chem. Phys., 57, 1297, (1972).
7. C.P. Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row, (1963).
8. A.Messiah, Quantum Mechanics, North-Holland, (1965).
9. G.E.Pake, Paramagnetic Resonance, W.A.Benjamim, (1962).
10. H.M.Assenheimer, Introduction to Electron Spin Resonance, Plenum, (1966).
11. M.Born e J.R.Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
12. J.A.Pople e D.L.Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory, Mc Graw-Hill, (1970).
13. D.R.Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, 111, 426, (1928).
14. J.C. Slater, Phys. Rev., 35, 509, (1930).
15. C.C.J.Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69, (1951).
16. J.S.Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Clarendon Press, (1970).
17. C.Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, Mc Graw-Hill, (1962).

18. A. Abragam, M-H.L.Pryce, Proc. Roy. Soc., A205, 135, (1951) .
19. R.M.Golding, Applied Wave Mechanics, Van Nostrand, (1969).
20. B.Bleaney, Phil. Mag., 42, 441, (1951).
21. Vugman, A.O. Caride, J.Danon, J. Chem.Phys., 59, 4418, (1973).
22. R.A.Laudise, The Growth of Single Crystals, Prentice-Hall , (1970).
23. D.S.Schonland, Proc. Phys. Soc., 73, 788, (1959).
24. R.G.Hayes, ESR of Metal Complexes, editado por Teh Fu Yen , Plenum, (1969).
25. E.L.Cochran, F.J.Adrian e V.A.Bowers, J.Chem. Phys., 36, 1938 (1962).
26. J.A.Brivati, K.D.J.Root, M.C.R.Symons e D.J.A. Tinling, J. Chem. Soc. (A), 1942, (1969).
27. D.Banks e W.Gordy, Mol. Phys., 26, 1555, (1973).
28. I.S.Ginns e M.C.R.Symons, Chem. Communications, 893, (1971).
29. N.W.Lord e S.M.Blinder, J. Chem. Phys., 34, 1693, (1961).
30. R.S.Mulliken, Tetrahedron, 5, 253, (1959).
31. Spin Simulation Program for EPR with 8K-TTY, Publication nº 87-131-228, Varian Associated.