

Estudo por
Ressonância
Paramagnética
Eletrônica
do $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$
irradiado
com elétrons

Por Susana Isabel Zanette Caride

Tese de Mestrado em Ciências
(Física) apresentada ao Centro
Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro

DEZEMBRO de 196

T 538.364
C 277
22

95548

ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA
DO $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ IRRADIADO COM ELETRONS

por

Susana Isabel Zanette de Caride

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
BIBLIOTECA

ESTUDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA
DO $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ IRRADIADO COM ELETRONS

TESE DE MESTRADO

defendida por:

SUSANA ISABEL ZANETTE DE CARIDE

no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Orientador: Jacques Danon

em 22 de Fevereiro de 1967

perante a banca integrada pelos senhores professores:

Ramayana Gazzinelli

Sergio Costa Ribeiro

A. A. Lopes Zamith

Alfredo Marques de Oliveira

Ramiro Pôrto Alegre Muniz

ÍNDICE

Página

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
LISTA DE FIGURAS	III

CAPÍTULO I

a) Átomos em campos magnéticos externos	1
b) Diamagnetismo do $F_e(CN)_6K_4$	8
c) Hamiltoniano de Spin	10
d) Detecção do desdobramento Zeeman por Ressonância Paramagnética Eletrônica	12

CAPÍTULO II

Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica	14
---	----

CAPÍTULO III

a) Cristalografia	24
b) Dados experimentais	25
c) Conclusões	29

APÊNDICE I

1) Variação angular do tensor g	34
2) Hamiltoniano de Spin para um estado fundamental duplamente degenerado	36

APÊNDICE II

1) Grupos Pontuais	37
2) Geradores do Grupo	38

APÊNDICE III

Tabelas de traços das representações irredutíveis do grupo octaédrico e D_4	40
---	----

BIBLIOGRAFIA	41
--------------------	----

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Jacques Danon a oportunidade que me deu de trabalhar em seu Laboratório, assim como a deferência de ter me orientado no presente trabalho.

Agradeço ao Centro Latino-Americano de Física pela ajuda financeira concedida, e em especial ao Professor Roberto Bastos da Costa, seu Diretor Adjunto, pelo apoio inestimável que me prestou durante todo este ano.

Sou muito grata ao Cel. Argus e ao Engenheiro Newton, que fizeram possíveis as irradiações da amostra no acelerador de eletrons.

Agradeço à Sra. Rosa Scorzelli por ter feito os cristais usados na experiência.

Por último, quero fazer pública a minha gratidão para com Aníbal Omar Caride, meu marido, sem cuja paciência, compreensão e dedicação não poderia ter realizado este trabalho.

R E S U M O

Este trabalho consistiu na irradiação com eletrons de 2 MeV. de monocristais de $F_e(CN)_6K_4$, originalmente diamagnético. O composto, que depois de irradiado fica paramagnético, possibilitou-nos estudar, por meio da Ressonância Paramagnética Eletrônica, duas situações pouco conhecidas da Físico-Química: a existência do estado de oxidação do ferro como F_e^+ e a ausência do fenômeno encontrado na irradiação do íon $|C_o(CN)_6|^{3-}$ no qual, ao ser capturado um eletron, dois cianetos do octaedro mudam a sua união para dar $|C_o(CN)_4(NC)_2|^{4-}$.

O primeiro é um estado de valência do ferro, proposto para interpretar o espectro do íon $|F_e(CN)_5NO|^{3-}$ |ref. (14)| que está em controvérsia com os cálculos de orbitais moleculares do íon não irradiado |vide por exemplo ref. (15)|. O segundo, é uma situação de ligação pouco conhecida |vide ref. (6)| já que as uniões cianeto-metal são realizadas sempre através do carbono. -II-

As conclusões tiradas do nosso trabalho são as seguintes: os dados experimentais correspondem a um estado F_e^+ sem ambiguidade e, o modelo iônico fornece-nos uma explicação para a ausência do fenômeno referente aos cianetos no sal de ferro.

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 1:	Diagrama em bloco do Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica	21
Figura 2:	Diagrama em bloco do sistema de A F C	21
Figura 3:	Voltagens de saída da cavidade, resultantes da modulação de A F C	22
Figura 4:	Modos do Klystron no osciloscópio	22
Figura 5:	Modo do Klystron com a absorção da cavidade superposta	22
Figura 6:	Diagrama em bloco do Espectrômetro de E P R ...	23
Figura 7:	Configuração dos vizinhos mais próximos do íon Ferro	31
Figura 8:	Posição dos eixos quaternários em relação à terna cristalina	31
Figura 9:	Relação entre a terna cristalina e a forma externa do cristal	31
Figura 10:	Variação angular ao redor dos eixos a e c	32
Figura 11:	Diagrama dos níveis de energia com o desdobramento dos orbitais d	33
Figura 12:	Espectro a -5°	42

CAPÍTULO I

a) Átomos em campos magnéticos externos

Vamos ver qual é o efeito sobre um átomo num campo magnético externo \vec{H} , descrito pelo potencial vetor $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{r}$, sem ter em conta os pequenos efeitos introduzidos pela estrutura hiperfina nuclear. Um átomo consiste num núcleo de carga positiva junto a um número de eletrons. Os eletrons permanecem próximos do núcleo a causa da atração eletrostática e afastados dele, devido à suas repulsões eletrostáticas mútuas. Por causa da massa do núcleo ser muito maior do que a massa dos eletrons é uma boa aproximação tomar ao núcleo em repouso. Então o nosso Hamiltoniano para o sistema será:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^n \left(\frac{1}{2m} \vec{p}_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k} \right) + \sum_{k < \lambda}^n \frac{e^2}{r_{k\lambda}}$$

Onde \vec{p}_k é o vetor momento do eletron k e r_k é a distância ao núcleo, m a massa do eletron, $-e$ a sua carga, $+Ze$ a carga do núcleo e $r_{k\lambda}$ a distância do eletron k ao eletron λ . Há n eletrons e o sistema total tem carga $(Z-n)e$, então para um átomo neutro $n=Z$ e para um íon positivo $n < Z$.

Quando pomos o nosso átomo num campo magnético \vec{H} , as modificações principais para o Hamiltoniano anterior são a inclusão da energia do acoplamento spin-órbita e da energia de orientação do momento magnético de spin num campo externo. Depois disso, por ordem de importância entrariam as interações magnéticas entre os momentos magnéticos orbital e de spin dos pares de eletrons. Des

prezando este último efeito e, na ausência do campo externo, o Hamiltoniano modificado é

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{k=1}^n \left\{ \frac{1}{2m} \vec{p}_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k} + \xi(r_k) \vec{l}_k \cdot \vec{S}_k \right\} + \sum_{k < \lambda} \frac{e^2}{r_{k\lambda}}$$

onde $\xi(r_k)$ é a constante de acoplamento spin-órbita. Na presença agora do campo teremos: $\vec{p} \longrightarrow \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}$ e agregando a interação de \vec{S}_k com \vec{H} dada por $\frac{e}{mc} \vec{S}_k \cdot \vec{H}$ temos:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^n \left\{ \frac{1}{2m} \left[\vec{p}_k + \frac{e}{c} \vec{A}_k \right]^2 - \frac{Ze^2}{r_k} + \xi(r_k) \vec{l}_k \cdot \vec{S}_k + \sum_{k < \lambda} \frac{e^2}{r_{k\lambda}} + \sum_{k=1}^n \frac{e}{mc} \vec{S}_k \cdot \vec{H} \right\}$$

Desenvolvendo a expressão anterior e lembrando que $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$

já que $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, fica:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^n \left\{ \frac{1}{2m} \vec{p}_k^2 - \frac{Ze^2}{r_k} + \xi(r_k) \vec{l}_k \cdot \vec{S}_k \right\} + \sum_{k < \lambda} \frac{e^2}{r_{k\lambda}} + \sum_{k=1}^n \left\{ \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}_k^2 + \frac{e}{mc} \vec{p}_k \cdot \vec{A}_k + \frac{e}{mc} \vec{S}_k \cdot \vec{H} \right\}$$

$$\therefore \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \text{ com } \mathcal{H}_1 = \sum_{k=1}^n \left\{ \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}_k^2 + \frac{e}{mc} \vec{p}_k \cdot \vec{A}_k + \frac{e}{mc} \vec{S}_k \cdot \vec{H} \right\}$$

Mas $\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{r}$ e $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$ (Magneton de Bohr)

$$\text{Então: } \mathcal{H}_1 = \beta \hbar^{-1} \sum_{k=1}^n \left\{ \vec{p}_k \cdot (\vec{H} \times \vec{r}_k) + \frac{e}{4c} |\vec{H} \times \vec{r}|^2 + 2 \vec{S}_k \cdot \vec{H} \right\}$$

e como $\vec{p} \cdot (\vec{H} \times \vec{r}) = \vec{H} \cdot (\vec{r} \times \vec{p}) = \vec{H} \cdot \vec{l}$, temos:

$$\mathcal{H}_1 = \hbar^{-1} \beta \sum_{K=1}^n \left\{ \frac{e}{4c} |\vec{H} \times \vec{r}_k|^2 + \vec{H} \cdot (\vec{l}_k + 2 \vec{S}_k) \right\}$$

$$\text{ou } \mathcal{H}_1 = \beta \hbar^{-1} \left\{ \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) + \frac{e}{4c} \sum_{k=1}^n |\vec{H} \times \vec{r}_k|^2 \right\}$$

O primeiro termo desta equação é chamado de "parte paramagnética" de \mathcal{H}_1 e é zero para átomos no estado 1S . O segundo termo é muito pequeno e para átomos que não estejam no estado 1S é completamente desprezível em relação com a parte paramagnética. Este segundo termo se chama de "parte diamagnética".

O Hamiltoniano dado não fornece uma coincidência satisfatória com os dados experimentais já que sendo como é, esféricamente simétrico, não explica as anisotropias em energia Zeeman achadas em quase todas as pesquisas realizadas.

-3-

Um outro problema se apresenta devido à sua complexidade, pois para o caso por exemplo do Fe^{2+} , contém uma soma sobre 26 eletrons no termo $\left[\frac{p_k^2}{2m} - Ze^2/r_k \right]$ e uma outra soma sobre $(26 \times 25)/2 = 325$ termos, na parte em $\left[e^2/r_{k\lambda} \right]$. Devemos portanto fazer simplificações, e o problema então se resolve supondo que os eletrons fora de camadas completas, sofrem um potencial esférico fornecido pelas camadas fechadas. Em nosso caso, trabalhamos com os elementos de transição do grupo do Fe, onde a camada completa é aquela do Argônio

$$\left[(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 \right] = [A]$$

e os eletrons de fora são os $3d^n$. Para o Fe^{2+} temos $[A] + 3d^6$ e portanto, a soma em \mathcal{H} se reduz a 6 termos.

A fim de explicar a anisotropia e a não validade das regras

de Hund, vamos supor que o íon livre interage só com os vizinhos mais próximos, suposição que leva diretamente à idéia dos chamados "grupos Pontuais", que pode-se exprimir assim: o termo de interação acrescentado no Hamiltoniano do íon livre sob esta hipótese deve ser tal que permaneça invariante sob rotações (R_n) com origem no íon livre e tais que não modifiquem a posição da figura formada pelos ligantes em relação à terna de eixos coordenados fixos no espaço.

Teremos então um Hamiltoniano total, dado por:

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H} + \sum_k V(\vec{r}_k)$$

onde $V(\vec{r}_k)$ é o potencial dos ligantes sobre os eletrons k .

Pode-se mostrar [Ref.(1), pg. 136] que o conjunto R_n , forma grupo e supondo que cada representação irredutível tem energia diferente, temos assim uma expressão teórica para os níveis de energia. A validade deste método vem do fato de que os elementos de matriz de \mathcal{H}_T são nulos para diferentes representações irredutíveis e iguais entre eles para tôdas as funções base da mesma representação irredutível. Isto é, o \mathcal{H}_T é diagonal na base das representações irredutíveis.

-4-

Para mostrar isso, devemos usar o teorema de ortogonalidade [Ref. (1), pg. 149] que expressa que

$$\sum_{R_n} A_i^*(R_n)_{\mu\nu} A_j(R_n)_{\rho\sigma} = \frac{\pi}{\lambda_i} \delta_{ij} \delta_{\mu\rho} \delta_{\nu\sigma}$$

onde $A_i(R_n)_{\mu\nu}$ significa o elemento $\mu\nu$ da Γ_i -ésima representação irredutível; π é o número de elementos do grupo e λ_i a ordem da i -ésima representação irredutível que é igual ao número de filas

ou colunas de $A_i(R_n)_{\mu\nu}$ e também igual ao traço do elemento unidade de $A_i(1)_{\mu\nu}$.

$$\begin{aligned} \text{Calculemos então } \langle \psi^i | \mathcal{H}_T | \phi^j \rangle &= \hat{R}_n \langle \psi^i | \mathcal{H}_T | \phi^j \rangle; \langle \psi^i | \mathcal{H}_T | \phi^j \rangle = \\ &= \langle R_n \psi^i | \mathcal{H}_T | R_n \phi^j \rangle \text{ onde } \psi^i \text{ são bases para } \Gamma_i \text{ e } \phi^j \text{ para } \Gamma_j \text{ então} \\ R_n \psi^i &= \sum_{\ell} A_i(R_n)_{\ell i} \psi^{\ell}; R_n \phi^j = \sum_m A_j(R_n)_{mj} \phi^m \\ \langle \psi^i | \mathcal{H}_T | \phi^j \rangle &= \sum_m \sum_{\ell} A_i^*(R_n)_{\ell i} A_j(R_n)_{mj} \langle \psi^{\ell} | \mathcal{H}_T | \phi^m \rangle \end{aligned}$$

somando sôbre tôdas as R_n temos:

$$\begin{aligned} \pi \langle \psi^i | \mathcal{H}_T | \phi^j \rangle &= \sum_m \sum_{\ell} \langle \psi^{\ell} | \mathcal{H}_T | \phi^m \rangle \sum_{R_n} A_i(R_n)_{\ell i} A_j(R_n)_{mj} = \\ &= \sum_m \sum_{\ell} \langle \psi^{\ell} | \mathcal{H}_T | \phi^m \rangle \delta_{\ell m} \delta_{ij} \delta_{\Gamma_i \Gamma_j} \frac{\pi}{\lambda_i} \end{aligned}$$

-5

então $\langle \psi^i | \mathcal{H}_T | \phi^j \rangle = 0$ para $\Gamma_i \neq \Gamma_j$

$$\text{e } \langle \psi^i | \mathcal{H}_T | \psi^j \rangle = \frac{\delta_{ij}}{\lambda_i} \sum_m \langle \psi^m | \mathcal{H}_T | \phi^m \rangle$$

portanto $\langle \psi^i | \mathcal{H}_T | \psi^j \rangle = 0$ para $i \neq j$

$$\therefore \langle \psi^i | \mathcal{H}_T | \psi^i \rangle = \frac{1}{\lambda_i} \sum_m \langle \psi^m | \mathcal{H}_T | \psi^m \rangle$$

e como i não é fixo e o termo da direita independe de i

$\langle \psi^i | \mathcal{H}_T | \psi^i \rangle = \langle \psi^j | \mathcal{H}_T | \psi^j \rangle$ como queríamos mostrar.

Como exemplo, calculemos o caso $3d^1$ num grupo O (que corresponde ao conjunto das rotações que mantêm invariante um octaedro). Tomemos $\mathcal{H}_T = \mathcal{H} + V(\Gamma_k)$ desprezando o termo $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ que é muito pequeno em relação aos outros.

As soluções do problema serão $R(r) Y_2^m$ com $R(r)$ comum a todos os Y_2^m e aplicando as \hat{R}_n ao conjunto $Y_2^m(\theta, \varphi)$ tentaremos levar as

matrizes correspondentes a \hat{R}_n à forma de matrizes irredutíveis, em blocos, tôdas simultâneamente.

Será que é preciso realizar esta operação para tôdas elas ? Não sendo assim, qual é o número mínimo de \hat{R}_n que devemos levar a essa forma para que tôdas as outras fiquem dessa maneira ? A resposta está na definição de gerador de grupo. Geradores do grupo em questão são um conjunto de elementos do grupo tais que quaisquer outros elementos do grupo podem ser expressos como produto dos geradores elevados a alguma potência inteira positiva.

Portanto, conseguindo levar os geradores à forma irredutível sabemos com certeza que todos os outros elementos do grupo vão ter esta mesma forma.

No apêndice II vemos que o grupo O tem dois geradores, A e B e portanto, devemos levá-los à forma de blocos. Temos que: -6-

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

isto é, C_4^Z já está em forma irredutível.

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

Uma das transformações que leva C_4^x à forma desejada e que por sua vez mantém C_4^z também nessa forma é:

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

Com isto:

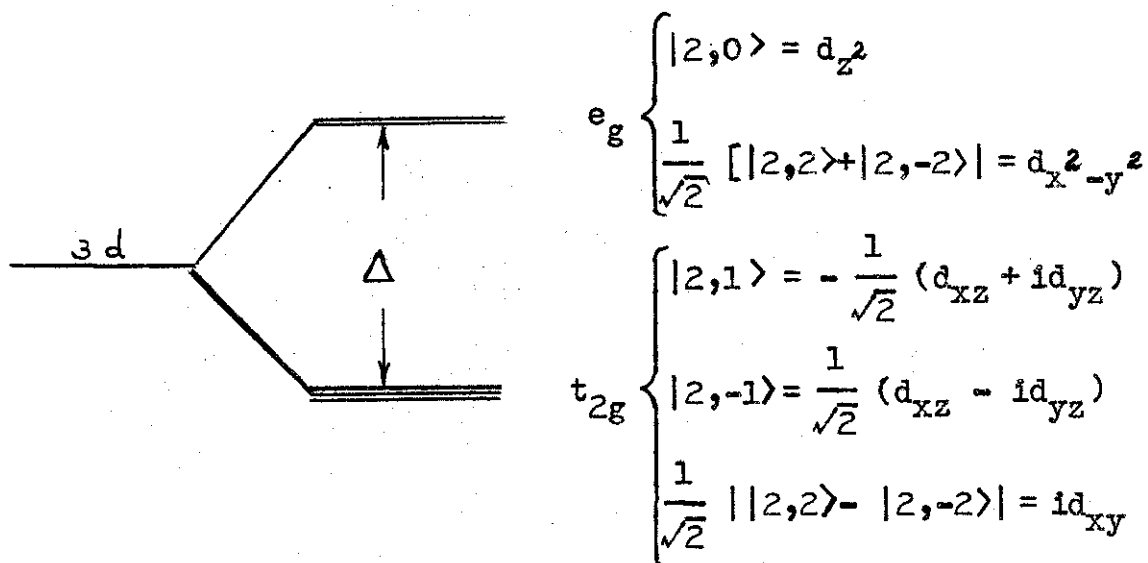
$$C_4^x \begin{pmatrix} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \frac{1}{\sqrt{2}} \\ Y_2^0 \\ Y_2^1 \\ Y_2^{-1} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 - Y_2^{-2}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\sqrt{3}/2 & 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{i}{2} \\ 0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

-7-

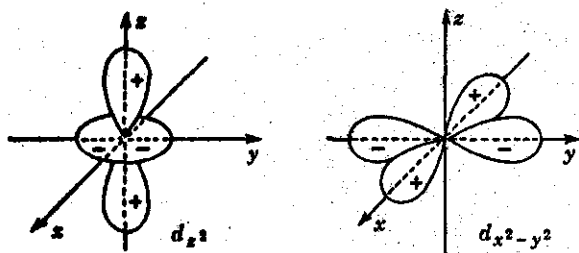
Das tabelas de traços das representações irredutíveis do grupo octaédrico (vide apêndice III) vemos que as duas primeiras funções correspondem a um estado e_g e as três últimas, ao estado t_{2g} .

b) Diamagnetismo do $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$

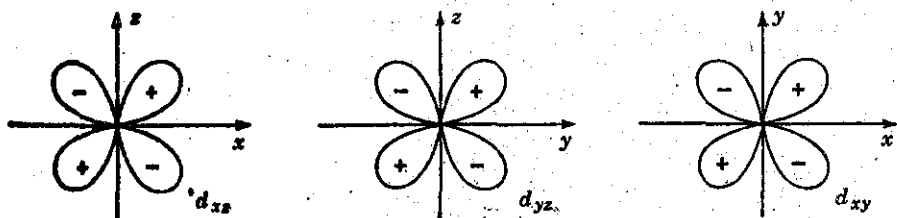
Do anterior, temos duas representações irredutíveis para as funções 3d num campo de simetria octaédrica, e_g e t_{2g}



As densidades eletrônicas de e_g e t_{2g} são:



-8-



Dos dados do espectro ótico [Ref. (2)] sabemos que o composto tem $\Delta = 33.800 \text{ cm}^{-1}$, energia muito maior do que a repulsão eletrostática entre os eletrons; por causa disso, devemos concluir que os seis eletrons se encontram originalmente no estado $(t_{2g})^6$.

Devido ao Princípio de Exclusão de Pauli, no $(t_{2g})^6$ existe só um estado e portanto a sua auto-função é real já que se fôr complexa, a parte real e a parte imaginária seriam soluções da equação de Schrodinger: $\mathcal{H}\psi = E\psi$ e se $\psi = \phi_0 + i\phi_1$ então $\begin{cases} H\phi_0 = E\phi_0 \\ H\phi_1 = E\phi_1 \end{cases}$ e teríamos então um estado duplo.

Por outro lado, se calcularmos $\langle \psi | \vec{L} | \psi \rangle = a$ (real)

$$\therefore \langle \psi | L | \psi \rangle^* = a = \langle \psi^* | \hat{L}^* | \psi^* \rangle = \langle \psi | \hat{L}^* | \psi \rangle \text{ e como } \hat{L}^* = -\hat{L} (\hat{L} = -i\hbar \vec{\nabla}_e)$$

$$\therefore \langle \psi | \hat{L} | \psi \rangle = -\langle \psi | \hat{L} | \psi \rangle \rightarrow a = 0.$$

Temos pois $S=0$ e $L=0$, então nosso composto é originalmente diamagnético, como tínhamos afirmado.

c) Hamiltoniano de spin

Apesar de que a teoria explica claramente a não validade das regras de Hund para alguns compostos, essa teoria de campo octaédrico, não explica desdobramentos Zeeman dependentes da direção do campo magnético em função dos eixos cristalinos.

Em lugar de fazer a teoria geral para mostrar isto, é muito mais útil introduzir o chamado Hamiltoniano de spin cuja idéia principal consiste em escrever as interações com o campo magnético no nível fundamental numa forma geral para todos os casos, de maneira tal que se o estado fundamental tem uma degenerescência m , será:

$$\mathcal{H}_{sf} = \frac{\beta H}{h} S_{\alpha} g_{\alpha\beta} H_{\beta} \text{ com } m = 2S + 1$$

Pode-se mostrar [vide Apênd. I parte 2] que para um estado duplamente degenerado, o \mathcal{H}_{sf} escrito anteriormente, e que só é a parte de efeito Zeeman, é o único termo necessário para descrever as interações, sempre que não haja spin nuclear.

Do apêndice I parte 2 é:

$$g_{zz} = 2 \langle \psi | L_z + 2S_z | \psi \rangle$$

$$g_{xx} = \langle \psi | L_x + 2S_x | \psi^* \rangle + \langle \psi^* | L_x + 2S_x | \psi \rangle$$

$$g_{yy} = i \left\{ \langle \psi | L_y + 2S_y | \psi^* \rangle - \langle \psi^* | L_y + 2S_y | \psi \rangle \right\}$$

onde ψ e ψ^* são as auto-funções do estado fundamental.

No apêndice I parte 1 deduzimos que

$$\Delta E_{\text{Zeeman}} = \beta H_0 \left[g_{zz}^2 \cos^2 \theta + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \right]^{\frac{1}{2}}$$

mas, do fato de que os três eixos quaternários postos nas direções x, y, z são equivalentes, devemos esperar iguais desdobramentos Zeeman para o mesmo H na direção de qualquer um deles e

portanto, substituindo os cosenos diretores por $(0,0)$, $(\pi/2,0)$, $(\pi/2, \pi/2)$ e igualando, achamos $g_{xx} = g_{yy} = g_{zz}$, ficando assim, o tensor diagonal para qualquer uma direção de \vec{H} .

Por causa disso, o conceito de anisotropia tem que estar relacionado a grupos de menores simetrias do que o grupo octaédrico. Por exemplo, se o octaedro tivesse um alongamento sobre um dos eixos quaternários, usando os mesmos raciocínios anteriores é evidente que os dois auto-valores cujos auto-vetores pertençam ao plano perpendicular ao eixo de alongação, continuarão sendo iguais, entretanto que, aquêles que estão na direção da distorsão será diferente dos outros dois.

Elongações de um eixo quaternário com afastamentos simétricos geram o grupo D_4 e com afastamentos não simétricos o C_{4v} .

-11

Chegamos então a que se da experiência tiramos $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ e $g_{zz} = g_{\parallel}$ e se os auto-valores de g_{\parallel} coincidem com os de um eixo quaternário (que podemos conhecer através de experiências com raios X), podemos concluir que o sistema tem uma distorsão na direção desse eixo.

Até aqui, só temos apresentado os detalhes mais importantes do método; o cálculo geral inclui quasi uma infinidade de casos e portanto para desenvolver a teoria, é preciso conhecer por dados de raios X a simetria ao redor do íon; por dados químicos, o estado de valência dêle (coisa que fixa o número de eletrons $3d$), e por último também, de dados dos espectros óticos, as separações de energia dos níveis, a fim de poder aplicar a teoria de perturbações.

d) Deteccão do desdobramento Zeeman por Ressonância Paramagnética Eletrônica

Estudaremos a absorção e emissão de radiação eletromagnética na região de radio frequência.

Consideremos um íon que tenha um estado fundamental que é orbitalmente não degenerado, com spin S e interação somente do spin com o campo magnético externo H . Isto é: $\mathcal{H} = 2\beta \vec{H} \cdot \vec{S}$ onde S está em unidades de h . Se $\vec{H} = H\hat{k}$ o estado se desdobra em $2S+1$ estados igualmente separados com energias $2\beta H M_S$ e separação $2\beta H$ entre eles. A ressonância eletrônica estuda a absorção (e às vezes a emissão) de radiação que acompanha as transições entre estes estados. As transições são dipolares magnéticas e têm intensidades proporcionais a

$$P_e = |\langle \phi | (L_e + 2S_e) | \psi \rangle|^2 \quad -12-$$

para transições entre estados ϕ e ψ onde o sub-índice e dá a componente na direção do vetor magnético da radiação incidente. Com o Hamiltoniano anterior e \vec{H} na direção do eixo z temos:

$$P_x = P_y = S(S+1) - M_S(M_S + 1)$$

para transições entre os estados $|S M_S\rangle$ e $|S M_{S+1}\rangle$ e $P_x = P_y = P_z = 0$ para todas as outras transições. Em particular, temos a regra de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ tal que a mudança em energia só pode ser $2\beta H$. Para $H = 10^4$ gauss, $2\beta H \approx 1 \text{ cm}^{-1}$.

Vamos pôr, agora, uma amostra de um composto que tenha elétrons não emparelhados, num campo magnético estático externo. Mandemos um trem de ondas de radio frequência sobre a amostra com uma direção de propagação em ângulo reto com o campo estático. Medimos então a absorção de radiação pela amostra a partir do campo de radiação. Variamos o campo magnético estático até obter uma resso-

nância (isto é, um máximo de absorção).

Geralmente, a interação com o campo magnético é mais complicada, e a condição de ressonância se escreve $h\nu = g \beta H$. Temos visto que g pode tomar valores diferentes de 2 e também que podem aparecer valores anisotrópicos.

Os nossos estados excitados, estão tão ocupados termicamente quanto o estado fundamental e portanto podem-se induzir transições em ambos os sentidos. Mesmo assim, existem pequenas diferenças na população (a população é proporcional a $\exp - (E/kT)$ onde para nós $E = 2 \beta H M_s$) que originam uma absorção líquida de radiação. Portanto, a intensidade aumenta a baixas temperaturas.

CAPÍTULO II

Espectrômetro de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Existem muitos tipos de espectrômetros de Ressonância Paramagnética, mas nesta parte, vamos descrever o equipamento usado no nosso trabalho, que é do tipo VARIAN V-4502.

As figuras às quais se faz referência, se encontram no fim deste capítulo.

A fig. 1 dá as partes principais de um espectrômetro de EPR.

Suas componentes e funções são:

- (1) O eletro-íman fornece um campo magnético homogêneo H_0 que se pode variar desde quase zero até um máximo de 5.000 gauss. -14
- (2) A fonte de alimentação do íman fornece uma corrente estável às bobinas do eletro-íman.
- (3) A unidade de varredura fornece uma voltagem de controle à entrada da fonte de alimentação de corrente do íman. Essa voltagem se pode variar linearmente no tempo, varrendo assim, o campo magnético H_0 .
- (4) O gerador de 100 kc fornece uma pequena modulação para o campo estático H_0 no lugar onde está a amostra, dentro da cavidade ressonante. Também fornece uma voltagem referencial de fase para o detetor sensível à fase. O gerador de varredura de audio, fornece uma modulação adicional do campo magnético para a cavidade, assim como uma varredura para o eixo x do osciloscópio.
- (5) O oscilador Klystron produz energia de micro-ondas usada para ir

radiar a amostra. É preciso também um atenuador variável, não incluído na figura, a se colocar entre o Klystron e a T híbrida com a finalidade de controlar a quantidade de potência de r.f. aplicada à amostra.

(6) A T híbrida é um dispositivo que não permite a passagem da potência de micro-ondas, diretamente ao braço oposto. Dessa maneira, a potência emitida no braço 1 é dividida em partes iguais, entre os braços 2 e 3. Se toda a potência é absorvida e não refletida, então não entra potência no braço 4 e o cristal detetor não recebe energia. A T híbrida pode ser considerada como uma ponte, desde que qualquer variação na impedância dos braços 2 ou 3 vai tirá-la do equilíbrio e então chega energia ao cristal detetor.

-15

(7) A cavidade ressonante age como um circuito sintonizado de Q muito elevado ($Q = \text{energia armazenada num ciclo} / \text{potência dissipada}$). Quando se obtém uma ressonância a partir da amostra, a impedância da cavidade varia e então se reflete um sinal no cristal detetor da T.

(8) O cristal detetor demodula a energia de micro-ondas. A voltagem resultante de 100 kc contém a informação de EPR. A frequência desta voltagem corresponde àquela da voltagem de varredura usada para modular o campo magnético e para dar uma referência de fase para o detetor sensível à fase.

(9) O amplificador que é seguinte ao cristal detetor simplesmente amplifica o sinal que traz a informação.

(10) O osciloscópio é simplesmente um meio rápido de visualizar o sinal de EPR.

(11) O detetor sensível à fase junto com um integrador e um gráfico-registrador fornece um método para representar o primeiro harmônico do sinal de EPR. Os circuitos limitadores de largura de banda na entrada do amplificador dão uma melhor relação sinal-ruído no gráfico-registrador, do que aquela obtida no osciloscópio.

A figura também não mostra um sistema de controle automático de frequência que, em geral, se inclui para fornecer uma boa estabilidade do oscilador de micro-ondas e para reduzir o microfonismo.

A figura 2 é do controle automático de frequência (AFC). Uma frequência controlada de 10 kc é fornecida por um oscilador ao detetor de fase de AFC e à fonte de alimentação do refletor do Klystron.

No detetor de fase de AFC a voltagem de 10 kc é usada como referência de fase, no entanto, na fonte de alimentação do Klystron, é usada para variar a voltagem do refletor, resultando numa modulação de 10 kc da frequência de saída do Klystron. Esta modulação de frequência provoca uma variação da frequência do Klystron, em relação à frequência de ressonância da cavidade. Quando a frequência central do Klystron f_0 , corresponde à frequência de ressonância da cavidade, f_r , uma voltagem cuja frequência fundamental é o segundo harmônico de 10 kc (20 kc) é refletida a partir da cavidade e aparece no cristal detetor, (ver fig. 3_a). Se a frequência central do Klystron se desloca em relação à frequência de ressonância da cavidade, a frequência da voltagem que aparece no detetor é 10 kc. A amplitude do sinal refletido de 10 kc depende da diferença relativa entre f_0 e f_r . (Ver fig. 3_{b,c}).

Esta "voltagem de erro" (pode ser considerada assim pois sua fase e amplitude dependem da relação entre f_o e f_r) é amplificada pelo amplificador de a.c., detetada em fase e depois filtrada. O resultado é uma voltagem de saída de d.c., usada para controlar a voltagem do refletor do Klystron de tal modo que a frequência central do Klystron corresponde à frequência de ressonância da cavidade.

Quando o Klystron oscila tem uma potência de saída numa dada faixa de frequências. Isto se chama em geral de "modo de operação" do Klystron. Podem existir diferentes modos de operação, dependendo dos elementos com os quais é preciso trabalhar. Ajustando a sintonia do Klystron se pode deslocar seu modo de operação tal que coincida com a frequência de ressonância da cavidade. (Ver figs. 4 e 5).

Na figura 6, temos:

Unidade de controle de EPR

indica o desvio da frequência do Klystron em relação à frequência da cavidade; controla a corrente do Klystron; indica a corrente no detetor na ponte de micro-ondas; controla a voltagem do refletor do Klystron; controla a amplitude da voltagem de modulação do AFC aplicado ao refletor do Klystron e, por último, controla o ganho de AFC e o "on-off" do sinal de AFC.

Ponte de micro-ondas de banda X (9,5 kmc)

A ponte contém o Klystron, o sistema de distribuição de micro-ondas e o detetor. A absorção da potência de micro-ondas na amostra causada pela ressonância desequilibra a ponte e esse desequilíbrio é detetado pelo detetor de cristal.

Cavidade multi-propósito

Chama-se assim, já que se pode usar para os estudos a temperaturas

fixas ou variáveis, para operações de baixa ou alta potência, as quais precisam de modulação do campo de audio ou 100 kc respectivamente, e para estudar amostras irradiadas.

As bobinas de varredura do campo desta cavidade estão desenhadas para uma modulação de campo de 100 kc e dão 35 gauss de pico a pico de modulação de campo a esta frequência.

Unidade de varredura

Gera frequência de 20, 40, 80, 200 e 400 c/s que são amplificadas pelo amplificador de varredura e aplicadas às bobinas de modulação da cavidade. Estas frequências também manejam o eixo x do osciloscópio e o detetor de fase da unidade de controle de saída.

A unidade de varredura se usa em operações a temperaturas de He líquido. Também se usa na apresentação da varredura do modo durante o ascendo inicial. A saída da voltagem de modulação é controlada por um atenuador logarítmico. Se se desejarem frequências de modulação que não sejam as próprias do aparelho estas devem ser injetadas de uma fonte externa nos dois "jacks" do painel frontal.

Unidade de controle de saída

Está desenhada para dar a apresentação no registrador do sinal de EPR para estudos de modulação do campo de audio. Os sinais detetados passam pelos atenuadores de entrada da unidade de controle de saída e são então filtrados numa rede passa-banda, sintonizada à frequência de modulação de audio que está sendo usada. Depois disso tem um circuito de detecção de fase e um atenuador para o segundo harmônico. Nesta seção, são eliminadas as componentes incoerentes e então um integrador reduz o nível de qualquer ruído remanente, a valores baixos.

Unidade amplificadora de varredura

Amplifica as frequências de modulação produzidas pela unidade de varredura, dando suficiente potência como para ascender as bobinas de varredura da cavidade e o detetor de fase da unidade de controle de saída.

Modulação do campo a 100 kc e unidade de controle

No espectrômetro de EPR, o ruído varia inversamente com a frequência, e portanto, a maior frequência de modulação de campo, melhor relação sinal-ruído. Considerando fatores como penetração da modulação do campo nas paredes da cavidade, tempos de relaxação da amostra e ruídos do cristal, tem-se provado que 100 kc é a melhor escolha. Este aparelho tem um oscilador de cristal, controlado, a 100 kc, que gera a frequência de modulação do campo e tem também um amplificador de alto ganho e um detetor de fase para a detecção do sinal de EPR. O ganho do amplificador e a saída da voltagem de modulação são ajustáveis em passos logarítmicos. Portanto, essencialmente este aparelho tem as mesmas funções do que a unidade amplificadora de varredura, a unidade de varredura e a unidade de controle de saída das quais já falamos anteriormente, exceto para uma diferença de frequências. A sensibilidade do espectrômetro de EPR usado em 100 kc é aproximadamente 15 vezes maior do que aquela que se obtém com modulação de 400 c/s.

-19

Unidade de varredura do campo (com dente de serra)

Os espectros de EPR são obtidos quando o campo magnético no entreferro se varre devagar através do valor requerido para a ressonância, no entanto que é modulado localmente na amostra, usando para isto as bobinas de modulação da cavidade. As lentas varreduras dente de serra necessárias, são injetadas ao circuito regulador da fonte de alimentação, variando a corrente de saída da fonte e produzindo as corres

pendentes variações na intensidade do campo.

Fonte de alimentação

Fornece voltagens de placa altamente reguladas, para a unidade amplificadora de varredura, a unidade de varredura, a unidade de contrôle de saída e a unidade de contrôle de EPR. Inclui também uma fonte de d.c. para o pré-amplificador e o Klystron.

Fonte de alimentação do Klystron

Fornece as voltagens de ressonância e de refletor do Klystron na ponte de micro-ondas. A voltagem é altamente regulada tal que dê mínimo zumbido e mínimos efeitos transitórios.

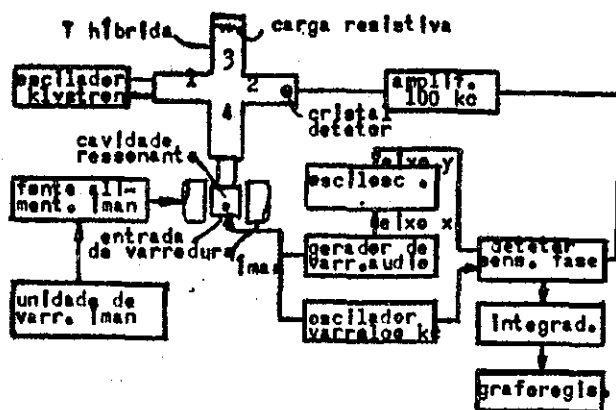


FIGURA 1 : DIAGRAMA EM BLOCO DO ESPECTRÔMETRO DE E P R

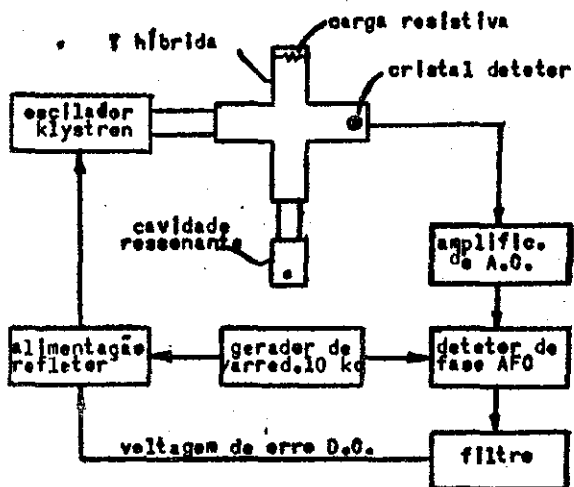


FIGURA 2 : DIAGRAMA EM BLOCO DO SISTEMA DE AFO

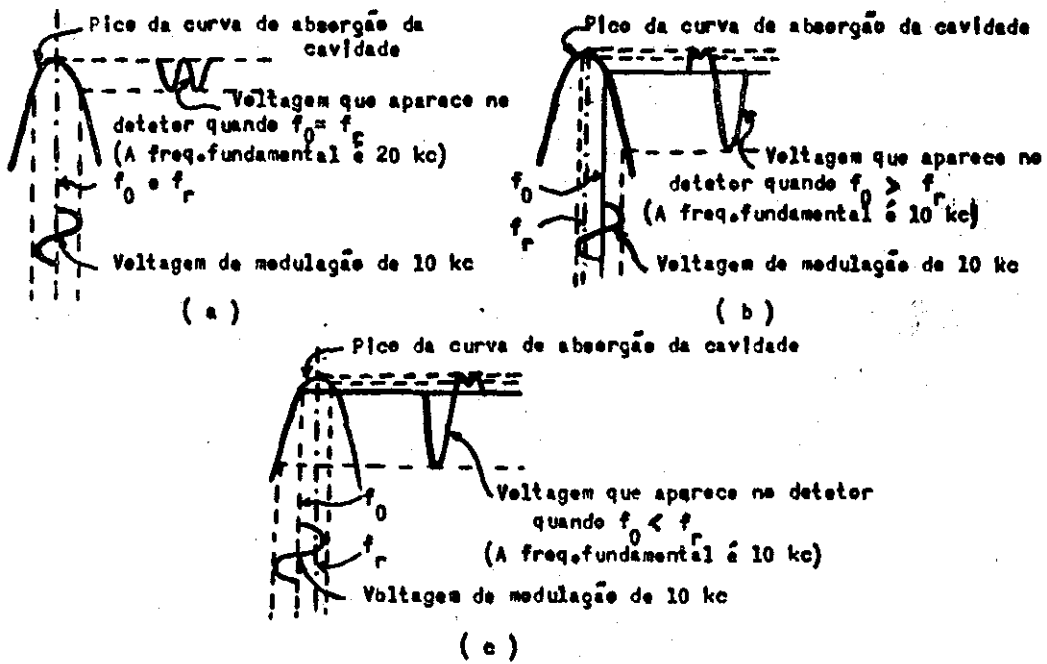


FIGURA 3 : VOLTAGENS DE SAIDA DA CAVIDADE RESULTANTES DA MODULAÇÃO DE AFO

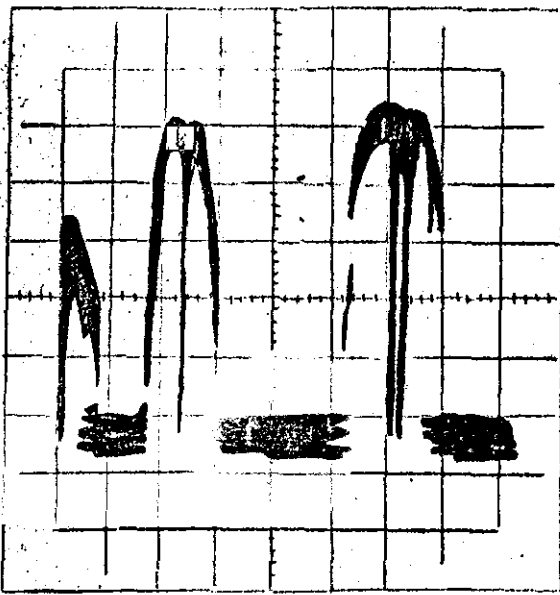


FIGURA 4 : MODOS DO KLYSTRON NO OSCILOSCOPIO

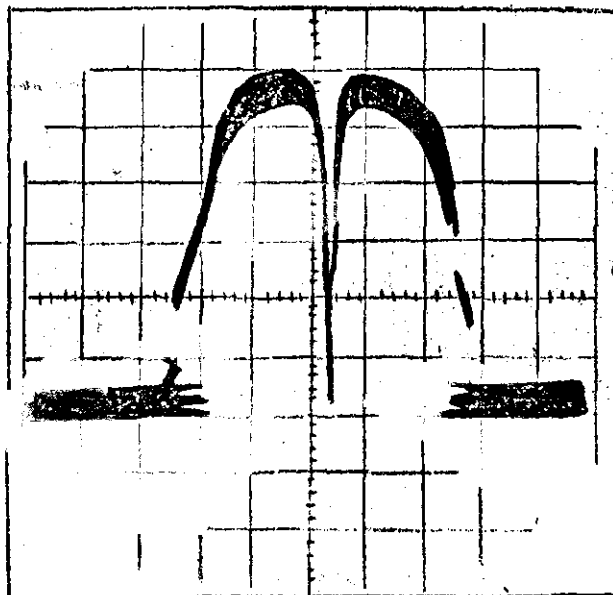


FIGURA 5 : MODO DO KLYSTRON COM A ABSORÇÃO DA CAVIDADE SUPERPOSTA

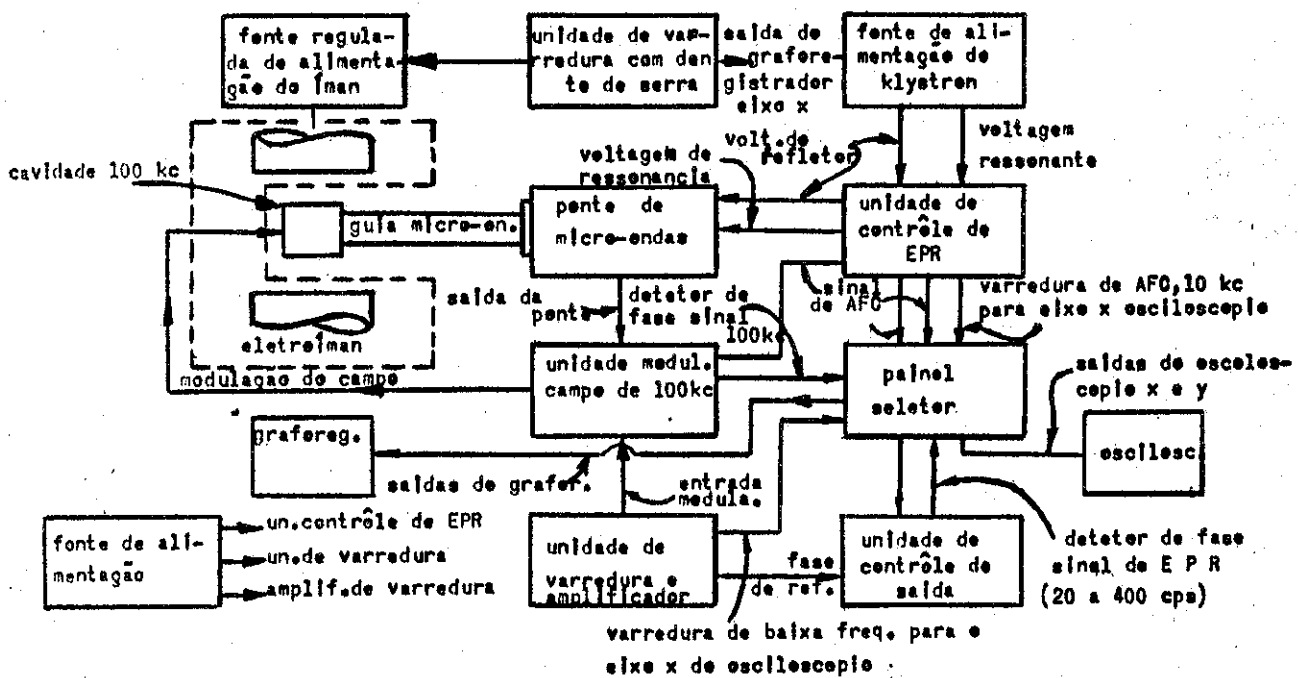


FIGURA 6 : DIAGRAMA EM BLOCO DO ESPECTRÔMETRO DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

CAPÍTULO III

a) Cristalografia

Para um composto $K_4 M''(CN)_6 \cdot 3 H_2O$ há dois tipos de cristais [Ref. (3)]: um monoclinico, pseudo-tetragonal, com constantes de rede $a = c = 9.34 \text{ \AA}$; $b = 16.86 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ \pm 5$ com quatro moléculas na célula unitária; o outro é tetragonal com constantes de rede $a = b = 9.37 \text{ \AA}$; $c = 33.69 \text{ \AA}$ e pertence ao C_{4h} . Tem oito moléculas na célula unitária, que essencialmente consta de duas células unitárias do tipo monoclinico nos planos a, c, mas, uma delas está girada 90° em relação à outra; assim, a célula unitária é duas vezes maior numa direção.

-2

Os raios X no tipo monoclinico mostram que o íon Fe (o nosso M'') está rodeado por seis cianetos que formam um octaedro regular em volta dele, e que todos os octaedros cianetos têm a mesma orientação; um eixo do octaedro está ao longo do eixo b e os outros dois formam ângulos de aproximadamente 18° com os eixos a e c. (ver figs. 7 e 8 no fim do capítulo).

Os cosenos diretores dos eixos do octaedro α , β e γ , em relação aos eixos monoclinicos (tomando o ângulo monoclinico como 90°) são os da seguinte tabela

	β	α	γ
a	0	0.95	- 0.31
b	1	0	0
c	0	0.31	0.95

b) Dados experimentais

O sinal achado só existe à temperatura do nitrogênio líquido e desaparece totalmente à temperatura ambiente, o que quer dizer que o estado obtido não pode ser encontrado na natureza em forma de composto estável ou por redução eletrolítica.

A variação angular para encontrar os auto-vetores e auto-valores de $\varepsilon_{\alpha\beta}$ deve ser feita em relação aos eixos cristalinos que formam a única terna conhecida a priori do sistema, e estes eixos são determinados por meio do conhecimento da forma do cristal (ver fig. 9).

O gráfico da figura 10 é das variações angulares ao redor dos eixos a e c.

Como se mostra no apêndice I, a) $g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \psi + g_{\perp}^2 \sin^2 \psi$ onde ψ é o ângulo entre o auto-vetor de g_{\parallel} e o campo magnético.

-25

Da direção dos eixos quaternários vemos que, supondo que eles definem os auto-vetores de g_{\parallel} , e tomando o ângulo φ_1 como desconhecido, teremos para \vec{H} no plano a, b: (ver fig. 8)

$$\cos^2 \psi_{\alpha'} = \cos^2 \varphi_1 \sin^2 \theta$$

$$\cos^2 \psi_{\beta'} = \cos^2 \theta$$

$$\cos^2 \psi_{\gamma'} = \sin^2 \varphi_1 \sin^2 \theta$$

onde θ é o ângulo entre \vec{H} e o eixo b

Portanto teremos:

$$\varepsilon_{\alpha'}^2 = g_{\perp}^2 + \Delta g^2 \cos^2 \varphi_1 \sin^2 \theta$$

$$\varepsilon_{\beta'}^2 = g_{\perp}^2 + \Delta g^2 \cos^2 \theta$$

$$\text{com } \Delta g^2 = g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2$$

$$\varepsilon_{\gamma'}^2 = g_{\perp}^2 + \Delta g^2 \sin^2 \varphi_1 \sin^2 \theta$$

para uma rotação ao redor do eixo c, que dá os mesmos valores do que para uma rotação ao redor de a', pois só tem que se mudar na fórmula anterior α' por β' .

Dessas fórmulas vemos que independentemente dos valores de g'' e g_{\perp} temos que: quando

$$g_{\alpha'} = g_{\beta'} \quad (1) \quad \begin{cases} \cos \varphi_1 = \cotg \theta' \\ \text{sen } \varphi_1 = \cotg \theta'' \end{cases} \quad \text{donde } \text{ctg}^2 \theta' + \text{ctg}^2 \theta'' = 1$$

$$\text{e para } \theta = 0 \quad \begin{cases} g_{\alpha'} = g_{\gamma'} = g_{\perp} \\ g_{\beta'} = g'' \end{cases}$$

Das fórmulas (1) podemos deduzir

$$\cos^2(\theta' + \theta'') - \cos^2 \theta' \cos^2 \theta'' = \text{sen}^2(\theta' - \theta'')$$

e $(\theta' - \theta'')$ foi medido com uma precisão melhor do que meio grau, dando um valor de 23° . Então, a equação é satisfeita para:

$$\theta' = 47^\circ$$

$$\theta'' = 70^\circ$$

$$\varphi_1 = 21^\circ 30' \pm 30'$$

-2

Na figura 10 temos representado as variações angulares nos planos a, b e c, b. Temos encontrado coincidência com o cálculo de g para:

$$g'' = 2.002 \pm 10^{-3}$$

$$g_{\perp} = 2.086 \pm 10^{-3}$$

Os cosenos diretores de g'' resultam então:

	β'	α'	γ'
a'	0	0.93	-0.36
b	1	0	0
c	0	0.36	0.93

Comparando isto com a tabela de cosenos diretores (dada na parte de cristalografia) dos eixos C_4 , devemos concluir que o sistema tem ex

perimentado uma distorsão ao longo dos eixos C_4 .

Da Ref. (13), p.666/7, sabemos que um campo octaédrico com distorsão tetragonal, comporta-se segundo o esquema da figura 11(a) e (b).

Quando a amostra passa a ser irradiada, poderíamos ganhar ou perder um eletrón. Teríamos assim Fe^+ ($3d^7$) ou Fe^{3+} ($3d^5$). Os valores de g para o Fe^{3+} se encontram na ref. (3) sendo:

$$g_{xx} = 2.35$$

$$g_{yy} = 2.1$$

$$g_{zz} = 0.915$$

e uma interpretação moderna dêles pode-se encontrar na referência (5).

Devido à falta de coincidência com os nossos valores encontrados, só podemos aceitar a alternativa de ser $Fe^+(3d^7)$ e da figura 11, podemos esperar alguma das duas configurações seguintes para o estado fundamental:

$$\begin{aligned} \phi^+ &= |d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{xy}^2 d_z^+ \rangle \\ \text{ou } \psi^+ &= |d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_z^2 d_{xy}^+ \rangle \end{aligned} \quad \text{em função da distorsão}$$

Na referência (11), por meio de misturas em primeira ordem de perturbação do estado fundamental com os estados excitados, se mostra que para

$$\psi^+ \begin{cases} g_{\parallel} = 2 \left\{ 1 - \frac{4\lambda}{E_{d_{x^2-y^2}} - E_{d_{xy}}} \right\} \\ g_{\perp} = 2 \left\{ 1 + \frac{\lambda}{E_{d_{xz}} - E_{d_{xy}}} \right\} \end{cases}$$

$$\Phi^+ \left\{ \begin{array}{l} g_{\parallel} = 2 \\ g_{\perp} = 2 \end{array} \right\} \left\{ 1 + \frac{3\lambda}{E_{d_{xy}} - E_{d_z^2}} \right\} \lambda > 0$$

Daqui vemos que para uma distorsão forte que estabilizaria um d_{xy} , poderíamos tomar um valor típico da referência (12), onde para um quadrado de $(CN)^-$ dá $E_{d_{x^2-y^2}} - E_{d_{xy}} \simeq 25.000 \text{ cm}^{-1}$. Tomando $\lambda = 345 \text{ cm}^{-1}$ da referência (10), daria para $\Psi^+ g_{\parallel} \simeq 1.9$, valor muito inferior do nosso valor experimental $g_{\parallel} = 2.002 \pm 10^{-3}$.

Incluindo então as correções relativistas do g do elétron livre, no cálculo de g_{\parallel} e g_{\perp} resulta para Φ^+ :

$$g_{\parallel} = 2.0023$$

$$g_{\perp} = 2.0023 + \frac{6\lambda}{E_{d_{xy}} - E_{d_z^2}}$$

-2

que são exatamente coincidentes com as nossas medidas.

Portanto, concluímos que o estado fundamental do sistema é:

$$|d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{xy}^2 d_z^{+2}\rangle$$

c) Conclusões

Da discussão anterior vemos que os dados experimentais são compatíveis com a assignação $3d^7$ e portanto com o estado de oxidação Fe^+ no íon $Fe(CN)_6^{5-}$ para o nosso composto irradiado.

Em relação a situações análogas que aparecem na irradiação do $Co(CN)_6K_3$ que é um $3d^6$ em campo forte, e portanto diamagnético, transcrevemos a tabela de g d'este composto [vide ref.(6)]

	$Fe(CN)_6K_3$	$Co(CN)_6K_3$ sinal I	$Co(CN)_6K_3$ sinal II
$g_{ }$	2.002	2.006	2.004
g_{\perp}	2.087	2.095	2.174

Todos os dados são interpretados no estado fundamental $|d_{xy}^2 d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{z^2}^+ \rangle$ e para o sinal I do $Co(CN)_6K_3$ na captura de um eletron, o sistema passa para o estado $3d^7$, e simultâneamente os dois (CN) na direção de d_{z^2} viram, fato que permite ver a interação com os dois núcleos de N^{14} .

-29-

Das tabelas de Watson e Freeman [vide ref. (7)] é:

$$\langle r^2 \rangle_{Fe^+} > \langle r^2 \rangle_{Co^{2+}}$$

fato que nos leva à idéia de que se os cianetos virassem no $Fe(CN)_6K_4$ o efeito seria muito mais notável do que no composto de cobalto, por ser as funções do Fe^+ mais espalhadas do que as do cobalto.

Não foi achada nenhuma interação com os nitrogênios do composto de Fe e portanto, devemos concluir que os cianetos não viram.

Calculando os ΔE para ambos compostos, com os valores

$$\begin{array}{l} \lambda_{\text{Fe}^+} = 345 \\ \lambda_{\text{Co}^{2+}} = 515 \end{array} \quad \begin{array}{l} \Delta E_{\text{Fe}^+} \simeq 23.800 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta E_{\text{Co}^{2+}} \simeq 32.600 \text{ cm}^{-1} \end{array}$$

temos

Com isto vemos que os ΔE para ambas distorsões são comparáveis apesar de que no Fe os cianetos não viram. Uma tentativa de interpretação poderia vir do fato de que os desdobramentos dos níveis de energia para o modelo de carga puntual são proporcionais a $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^2 \rangle$ e portanto como $\langle r^4 \rangle_{\text{Fe}^+} = 9.6 \text{ a.u.}$; $\langle r^2 \rangle_{\text{Fe}^+} = 1.8 \text{ a.u.}$; $\langle r^4 \rangle_{\text{Co}^{2+}} = 3.7 \text{ a.u.}$ e $\langle r^2 \rangle_{\text{Co}^{2+}} = 1.3 \text{ a.u.}$ vemos que no Fe^+ são necessários menores afastamentos da simetria cúbica do que no Co^{2+} para dar iguais desdobramentos; por causa disto, parece lógico esperar que os cianetos não virem no composto de Fe e só se afastem um pouco de sua posição original.

Na interpretação de nossos dados seria de grande utilidade realizar substituições dos C^{12} e Fe^{56} que têm momento magnético nuclear nulo, por isótopos C^{13} e Fe^{57} de $I = 1/2$ que iriam contribuir ao espectro com desdobramentos dados pela interação spin núcleo, e o estudo de seus tensores nos forneceria novos dados sobre o íon $\text{Fe}(\text{CN})_6^{5-}$.

Seria também de grande utilidade ter o espectro ótico, mas fazer essa experiência tem o inconveniente prático de ter que irradiar por muito tempo o composto e, simultaneamente, realizar medições mantendo sempre a amostra a temperatura do nitrogênio líquido. Devido a isto, não foi possível obter esses dados a fim de fazer comparações com o nosso $\Delta E = E_{d_{xy}} - E_{d_{z^2}}$.

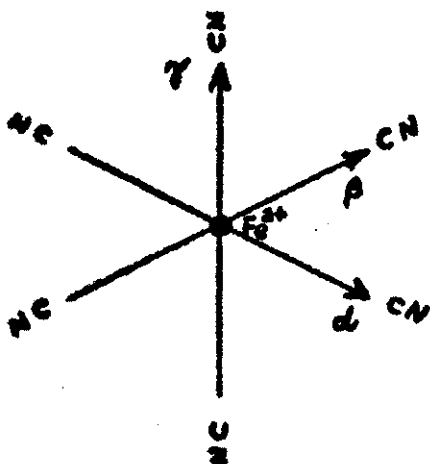


FIGURA 7 : Configuração dos vizinhos mais próximos do íon Ferro

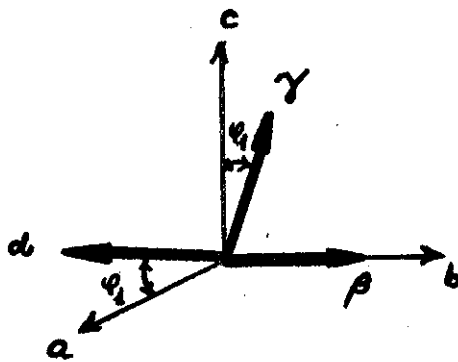
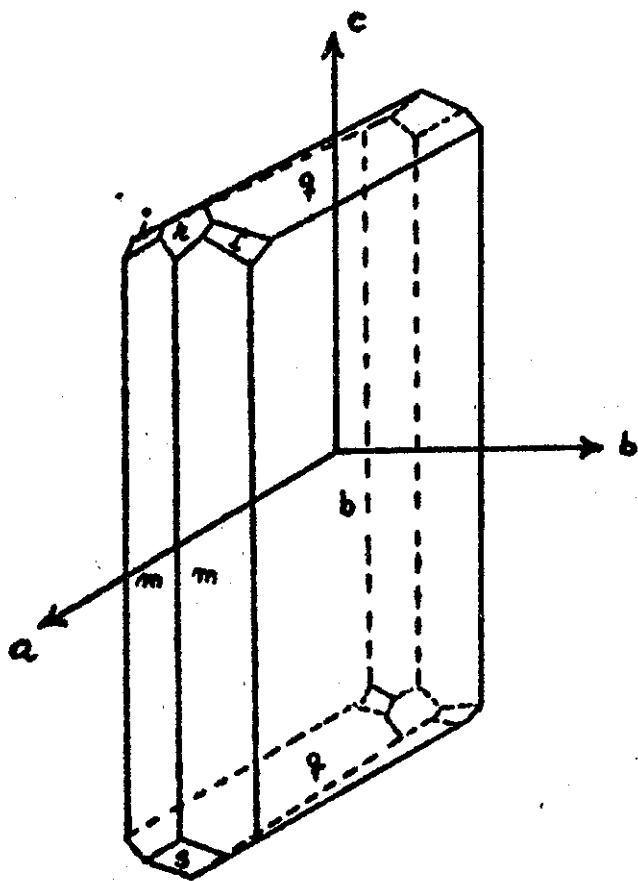


FIGURA 8 : Posição dos eixos quaternários em relação à terna cristalina



- $b: \{010\}$
- $i: \{121\}$
- $m: \{110\}$
- $q: \{011\}$
- $r: \{101\}$
- $s: \{10\bar{1}\}$

FIGURA 9 : Relação entre a terna cristalina e a forma externa do cristal

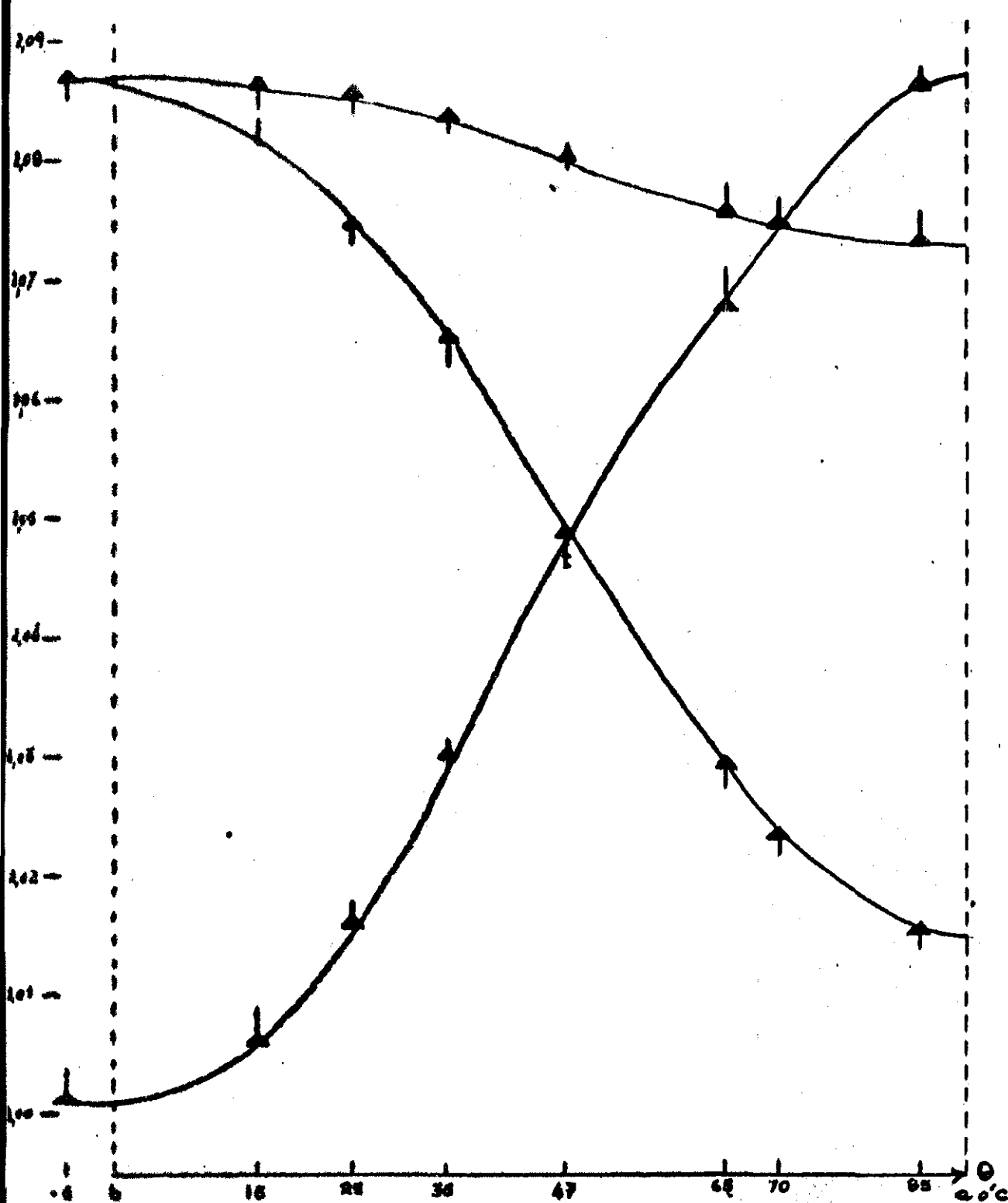


FIGURA 10 : Variação angular ao redor dos eixos a e c
 ▲ Valôres experimentais
 | Valôres teóricos

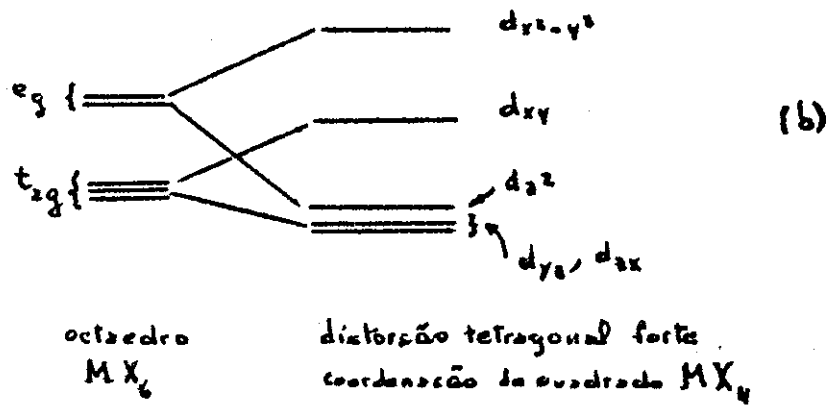
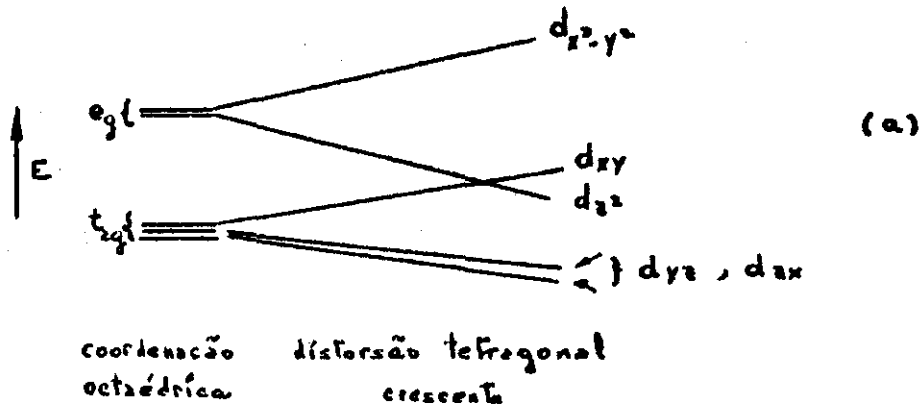


FIGURA 11 : Diagrama dos níveis de energia com o desdobramento dos orbitais d

$$-(g_{zz} H \cos \theta - \lambda)(H g_{zz} \cos \theta + \lambda) - H^2(g_{xx} \sin \theta \cos \varphi - 1 g_{yy} \sin \theta \sin \varphi) \dots$$

$$\dots \sin \theta (g_{xx} \cos \varphi + 1 g_{yy} \sin \varphi) = 0$$

$$- H^2 \cos^2 \theta g_{zz}^2 + \lambda^2 - H^2(g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + 1 g_{xx} \sin \theta \cos \varphi g_{yy} \sin \varphi -$$

$$- 1 g_{xx} \sin \theta \sin \varphi g_{xx} \cos \varphi + g_{yy}^2 \sin \theta \sin^2 \varphi) \sin \theta = 0$$

$$\lambda^2 - H^2 g_{zz}^2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta H^2 (g_{xx}^2 \cos^2 \varphi + g_{yy}^2 \sin^2 \varphi) = 0$$

$$\lambda^2 - H^2 [g_{zz}^2 \cos^2 \theta + (g_{yy}^2 \sin^2 \varphi + g_{xx}^2 \cos^2 \varphi) \sin^2 \theta] = 0$$

$$\lambda = \pm H [g_{zz}^2 \cos^2 \theta + (g_{xx}^2 \cos^2 \varphi + g_{yy}^2 \sin^2 \varphi) \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}}$$

$$\mathcal{H} = \frac{\beta}{2} H \begin{pmatrix} + [g_{zz}^2 \cos^2 \theta + (g_{xx}^2 \cos^2 \varphi + g_{yy}^2 \sin^2 \varphi) \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}} & 0 \\ 0 & - [g_{zz}^2 \cos^2 \theta + (g_{xx}^2 \cos^2 \varphi + g_{yy}^2 \sin^2 \varphi) \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}} \end{pmatrix} \quad -35$$

$$\therefore h\nu = \Delta E = g \beta H = \beta H [g_{zz}^2 \cos^2 \theta + (g_{xx}^2 \cos^2 \varphi + g_{yy}^2 \sin^2 \varphi) \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}}$$

se $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ (como em verdade acontece) e $g_{zz} = g_{\parallel}$ é:

$$\Delta E = [g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}} \beta H = g \beta H$$

donde

$$\boxed{g^2 = g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta}$$

fórmula que dá a variação angular de g .

2. Hamiltoniano de Spin para um estado fundamental duplamente degenerado

Sejam ψ e ψ^* as auto-funções de um estado duplamente degenerado para um número ímpar de fermiões; então [Ref. (1) p. 207] é $(\psi^*)^* = (-1)^n \psi = -\psi$. Como $\vec{L}^* = -\vec{L}$ tomamos $\vec{S}^* = -\vec{S}$ e portanto $\mathcal{H}_{zeem}^* = -\mathcal{H}_{zeem}$ e como \mathcal{H} é hermitico:

$$\langle \psi | \mathcal{H}_{zeem} | \psi \rangle = \langle \psi | \mathcal{H}_{zeem} | \psi \rangle^* = -\langle \psi^* | \mathcal{H}_{zeem} | \psi^* \rangle$$

igualando termos para H_x, H_y, H_z e comparando a matriz

$$\begin{pmatrix} \langle \psi | \mathcal{H}_{zeem} | \psi \rangle & \langle \psi | \mathcal{H}_{zeem} | \psi^* \rangle \\ \langle \psi | \mathcal{H}_{zeem} | \psi^* \rangle^* & -\langle \psi | \mathcal{H}_{zeem} | \psi \rangle \end{pmatrix}$$

com a matriz

$$\begin{pmatrix} (g_{zx}H_x + g_{zy}H_y + g_{zz}H_z)/2 & [H_x(g_{xx} - ig_{xy}) + H_y(g_{yx} - ig_{yy}) + H_z(g_{zx} - ig_{zy})]/2 \\ [H_x(g_{xx} + ig_{xy}) + H_y(g_{yx} + ig_{yy}) + H_z(g_{zx} + ig_{zy})]/2 & -(g_{zx}H_x + g_{zy}H_y + g_{zz}H_z)/2 \end{pmatrix}^{-3}$$

fica

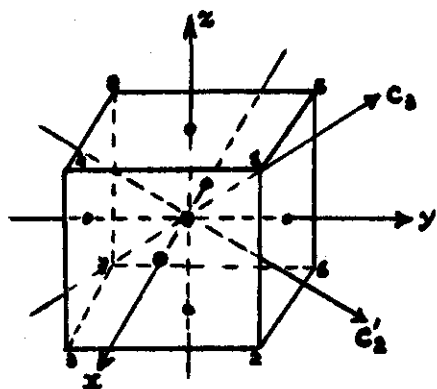
$$g_{zz} = 2 \langle \psi | L_z + 2S_z | \psi \rangle$$

$$g_{xx} = \langle \psi | L_x + 2S_x | \psi^* \rangle + \langle \psi^* | L_x + 2S_x | \psi \rangle$$

$$g_{yy} = i [\langle \psi | L_y + 2S_y | \psi^* \rangle - \langle \psi^* | L_y + 2S_y | \psi \rangle]$$

APÊNDICE II

1) Grupos Pontuais



O_h

A estrutura molecular mais comum para complexos inorgânicos é o octaedro regular, que tem um centro de inversão (ver fig.). Esta molécula tem as seguintes propriedades de simetria:

E: Operação identidade

8 eixos C_3 : Um deles se mostra na figura. Há 8 eixos triplamente degenerados por causa de que o corpo tem 4 diagonais e podemos girar a molécula ao redor de uma delas em + ou - 120° .

3 eixos C_2 : Coincidem com os eixos coordenados na figura. As rotações são de 180° .

6 eixos C_4 : São os eixos coordenados com rotação em + ou - 90° .

6 eixos C_2 : São os 6 eixos que cortam as arestas e passam pelo centro.

-37-

A estas operações podemos agregar a operação inversão \hat{i}

D_{4h}

Está caracterizado por:

E: operação identidade

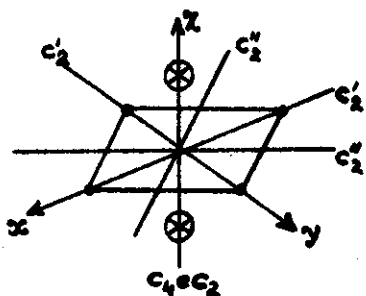
2 eixos C_4

1 eixo C_2

2 eixos C_2'

2 eixos C_2''

\hat{i} : operação inversão



2) Geradores do grupo

Para o 0

Chamamos $\begin{cases} A = C_4^z \\ B = C_4^x \end{cases}$ e temos que $A^4 = B^4 = I$

$6C_4$ $\begin{cases} C_4^x = B \\ C_4^y = A^3 B A \\ C_4^z = A \\ (C_4^x)^{-1} = B^3 \\ (C_4^y)^{-1} = A^3 B^3 A \\ (C_4^z)^{-1} = A^3 \end{cases}$

$3C_2$ $\begin{cases} C_2^x = B^2 \\ C_2^y = A^3 B^2 A \\ C_2^z = A^2 \end{cases}$

$6C_2'$ $\begin{cases} C_2^{xy} = A B^2 \\ C_2^{xz} = A B A \\ C_2^{yz} = B A^2 \\ C_2^{x(-y)} = B^2 A \\ C_2^{x(-z)} = B A^3 B \\ C_2^{y(-z)} = B A^2 \end{cases}$

$8C_3$ $\begin{cases} C_3^{(1)} = A B \\ (C_3^{(1)})^2 = A^2 B A \\ C_3^{(2)} = B A^3 \\ (C_3^{(2)})^2 = B A^3 B A^3 \\ C_3^{(3)} = B^3 A \\ (C_3^{(3)})^2 = B^3 A B^3 A \\ C_3^{(4)} = A B^3 \\ (C_3^{(4)})^2 = A B^3 A B^3 \end{cases}$

-38-

com:

$$A^n B^2 A^n = B^2$$

$$B^n A^2 B^n = A^2$$

$$A B A = B A B$$

Para o D_4 :

sendo os geradores A e $B^2 = C$ e $I = A^4 = C^2$

$$2C_4 \begin{cases} C_4^z = A \\ (C_4^z)^{-1} = A^3 \end{cases}$$

$$1C_2 \begin{cases} C_2^z = A^2 \end{cases}$$

$$2C_2' \begin{cases} C_2'^x = C \\ C_2'^y = A^3 C A \end{cases}$$

$$2C_2'' \begin{cases} C_2''(xy) = A C \\ C_2''(x(-y)) = C A \end{cases}$$

BIBLIOGRAFIA

- (1) GRIFITH, J. S. The Theory of Transition-Metal Ions - Cambridge University Press (1961).
- (2) GRAY and Beach. In "Journal of American Chemical Society" - vol. 85 (1963) p. 2922.
- (3) BAKER, Bleaney and Bowers. In "Proceeding of the Physical Society", Section B, 69 II 1205 (1956).
- (4) BALLHAUSEN, C. J. Introduction to Ligand Field Theory. Mc Graw-Hill (1962).
- (5) UDACHIN and M. E. Dyatkina. In "ZnSKh" 8, 144, (1967) fig. 3.
- (6) DANON, Muniz, Caride and Wolfson. In "Journal of Molecular Structure" Vol. I, p. 1-4 (a publicar).
- (7) WATSON and Freeman. Magnetism. Ed. Rado and Suhl. Academic Press. (1965) Vol. II A.P. 167.
- (8) GROTH P. Chemische Krystallographie. MIT 389. Leipzig. Verlag Von Wilhelm Engelmann (1906).
- (9) HOCHSTRASSER, R. M. Molecular Aspects of Symmetry. Benjamin Inc. New York (1966).
- (10) DUNN, T. M. In Trans. Faraday Society 57, 1441 (1961).
- (11) GRIFFITH, J. S. In Disc. Faraday Society. 26 e 81 (1958).
- (12) GRAY and Ballhausen. In Journal of American Chemical Society 85, 260 (1963).
- (13) COTTON, F. A. Advanced Inorganic Chemistry. Interscience Publishers. John Wiley and Sons (1966).
- (14) DANON, Muniz and Panepucci. In "Journal of Chemical Physics", Vol. 41 N^o 11, 3651-3652 (1964).
- (15) DANON, Muniz and Caride. In "Journal of Chemical Physics", Vol. 46, N^o 3, 1210-1211 (1967).

FIGURA 12 : Espectro a -5°

$\nu_h = 9.139,58 \text{ Mc/s}$

$H = 3.128,2 \text{ gauss}$
 $g = 2,0874$

$H = 3.263,1 \text{ gauss}$
 $g = 2,0011$

20 gauss

Mod. 100 kc/s \sim .5 gauss p-p

Ganho : 160

