

TESES

NÚMERO 03/70

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA  
DE  $K_3Rh(CN)_6$  EM  $KCl$  IRRADIADO COM ELÉTRONS

TESE DE MESTRADO  
por

Ney Vernon Vugman

em  
14 de outubro de 1970

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

AV. WENCESLAU BRAZ, 71

RIO DE JANEIRO

BRASIL

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE  $K_3 Rh(CN)_6$   
EM KCl IRRADIADO COM ELÉTRONS

TESE DE MESTRADO

defendida por

Ney Vernon Vugman

no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

em 14 de Outubro de 1970

perante a banca integrada pelos senhores professores:

*Alfredo Marques de Oliveira*  
*Jacques Danon*  
*Ramiro de Porto Alegre Muniz*  
*Ramayana Gasinelli*  
*Sergio Costa Ribeiro*

RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DE  
 $K_3Rh(CN)_6$  EM REDE DE  $KCl$ , IRRADIADO COM ELÉTRONS

TESE DE MESTRADO

Ney Vernon Vugman

Julho 1970

ERRATA

PÁGINA	LINHA	ERRADO	CERTO
12	1	nd	nd <sup>7</sup>
26	19	$\langle \Gamma M_{\Gamma}   H_{S=0}   \Gamma' M_{\Gamma'} \rangle_{\alpha}$ $\delta_{\Gamma \Gamma'} \delta_{M_{\Gamma} M_{\Gamma'}}$	$\langle \Gamma M_{\Gamma}   H_{S=0}   \Gamma' M_{\Gamma'} \rangle_{\alpha}$ $\delta_{\Gamma \Gamma'} \delta_{M_{\Gamma} M_{\Gamma'}}$
27	3	$\frac{\langle E' \alpha' \delta   H_{S=0}   E' \alpha' \rangle_0}{\Delta_2}$	$\frac{\langle E' \alpha' \delta   H_{S=0}   E' \alpha' \rangle_0}{\Delta_2}$
27	5	$\frac{\langle E' \alpha' \delta   H_{S=0}   E' \beta' \rangle_0}{\Delta_2}$	$\frac{\langle E' \alpha' \delta   H_{S=0}   E' \beta' \rangle_0}{\Delta_2}$
27	18	* *	* * Ver nota ao pé da página 31
52	Fig. 11	espectro D	Não foi desenhada a linha relativa à 2ª linha do espectro A, contada à partir da direita
59	Fig. 16		
65	Tabela 8	Na quarta coluna, - 163,9	+ 163,9
70	19	(25x)	(25x)
73	Ref. 13	Friggis	Figgis

## Í N D I C E

## Agradecimentos

## Resumo

- I - Introdução
- II - Revisão dos estudos por RPE do Rh<sup>II</sup>
- III - Teoria de campo cristalino com simetria tetragonal para um ion nd<sup>7</sup>
- Apresentação do problema
  - Solução do problema de auto-valores para h<sub>1</sub>
  - Configuração do sistema no esquema complementar
  - Aplicação de H<sub>e-g</sub>. Funções de onda em ordem zero
  - Interação spin órbita. Função de onda em ordem zero
  - Cálculo em 1<sup>a</sup> ordem da função de onda do estado fundamental misturada via H<sub>g-o</sub> com o estado excitado <sup>2</sup>E
- IV - Teoria do fator g e interação hiperfina
- Aplicação de campo magnético externo e interação magnética eletrons núcleo
  - Hamiltoniano efetivo de spin
  - Cálculo do fator g
  - Cálculo de A<sub>||</sub> e A<sub>⊥</sub>
  - Fator g e constantes de interação hiperfina para o caso em que Δ<sub>1</sub> < 0
- V - Técnicas Experimentais
- A Técnica do RPE
  - Espectrômetro de RPE
  - Preparação de amostras
  - Irradiação e criostato
- VI - Resultados e Discussão
- Resultados da irradiação
  - Descrição e interpretação qualitativa dos espectros. Banda Q.
  - Condições para formação do Rh(CN)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>.
  - Variação angular
  - Estimativa de 10 Dq. Comparação de g<sub>exp</sub> com g<sub>teor</sub>. Fator k de redução orbital
  - Sinal das constantes de interação hiperfina. Cálculo de A<sub>iso</sub>, A<sub>anis</sub>, <r<sup>-3</sup>> e K
  - Densidades eletrônicas no metal e nos ligantes. Orbital molecular
  - Interação hiperfina isotrópica

## Referências

"... para sacar una verdad en limpio, menester son muchas pruebas y reprobas."

Don Quijote de la Mancha

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ramiro de Porto Alegre Muniz pela orientação e estímulo, o meu agradecimento especial.

Ao Professor Jacques A. Danon pela sugestão do tema, bem como pela acolhida no Laboratório de Física Molecular do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Aos Professores Horacio Panepucci e John Barrie Raynor pelos proveitosos ensinamentos.

À Engenheira Leonor Reize de Almeida e à Química Rosa Bernstein Scorzelli pela competente e dedicada preparação das amostras. Ao Engenheiro Newton M. Sanches pelas irradiações no acelerador linear, bem como ao colega Emilio Zuleta Bilbao pelo auxílio na confecção de gráficos. A Eduardo Styzei pela colaboração na selagem dos tubos de quartzo portadores das amostras.

Ao Professor Anibal O. Caride pelas tabelas de acoplamento, por ele calculadas, usadas no capítulo III desta tese; ao Professor George Rossman, do California Institute of Technology, pelo envio do espectro óptico da amostra em estudo.

À desenhista Maria da Conceição Franco e ao datilógrafo Carlos Lopes pela confecção da tese.

A meus pais e a todos os amigos que, de maneiras as mais diversas, contribuíram para minha formação científica, o meu muito obrigado.

Rio de Janeiro, julho de 1970

Ney Vernon Vugman

R E S U M O

O complexo diamagnético  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$  de configuração  $4d^6$  inserido na rede de KCl (0,1% a 2% molar) e irradiado com eletrons (2 Mev) a temperatura ambiente, exhibe espectro de RPE cuja análise indica a formação de uma espécie paramagnética estável, de simetria axial, na qual um eletron capturado interage com dois cloros equivalentes e com um átomo de ródio. Esta espécie foi identificada como o complexo  $\text{Rh}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-}$ .

Os valores de  $g_{\parallel}$  e  $g_{\perp}$  medidos indicam que o eletron não emparelhado ocupa um orbital  $d_{z^2}$  com mistura, via interação spin-órbita, com os orbitais degenerados  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ . Os dados experimentais estão em bom acôrdo com os previstos na teoria de campo cristalino para um íon  $d^7$  sujeito a simetria tetragonal.

A densidade eletrônica não emparelhada nos vários átomos do complexo foi estimada através de uma teoria simples, independente da anisotropia do fator  $g$ , que propõe a proporcionalidade entre as densidades e o valor de  $\langle r^{-3} \rangle$ , calculado a partir dos dados experimentais de interação hiperfina.

Os dados experimentais de interação hiperfina isotrópica são analisados e mostra-se que a interação de contacto devida a densidade  $5s$  no núcleo é maior que a originada pela polarização das camadas  $n$  internas.



## I. I N T R O D U Ç Ã O

A utilização da espectroscopia de ressonância eletrônica paramagnética no estudo de complexos de metais de transição teve início com a primeira experiência de RPE, realizada por Zavoisky<sup>(32)</sup> em 1945, quando foi analisado um complexo de cobre.

A partir dessa época foram publicados um número elevado de trabalhos sobre metais de transição do grupo do ferro (camada 3d incompleta) e sobre elementos do grupo das terras raras (camada 4f incompleta). Trabalhos relacionados com metais de transição do grupo do ródio (camada 4d incompleta), da platina (camada 5d incompleta) e do urânio (camadas 5f ou 6d incompletas) são, entretanto, em número muito menor.

Danon et. al. (4), (5) produziram espécies paramagnéticas estáveis de configuração  $d^7$  irradiando com eletrons complexos diamagnéticos  $d^6$ , campo forte. Nestes trabalhos observa-se um efeito de redução da espécie diamagnética por captura de um eletron secundário em um nível  $A_1$  ou  $B_1$ , não ocupado, do complexo.

Seguindo esta mesma linha irradiamos  $K_3Rh(CN)_6$ , complexo octaédrico de Rh(III), campo forte, estado fundamental ( $t_{2g}$ )<sup>6</sup>, esperando que, sob condições favoráveis, sucedesse algo semelhante ao que ocorre com o nitroprusiato (4) e com o hexacianeto de cobalto (5). As experiências iniciais com  $K_3Rh(CN)_6$  puro, em pó, indicaram ser este o caso. Os resultados, entretanto, não foram conclusivos dada a dificuldade na discriminação das várias espécies formadas. As tentativas de obter monocristais da tamanho utilizável e orientáveis não foram bem sucedidas.

Outros trabalhos (6), (7), (8) sugeriram-nos inserir o complexo em estudo na rede cúbica do cloreto de potássio. O espaçamento entre átomos iguais na rede de  $KCl$  (cerca de 9,9 Å) e a simetria favorável fazem com que o  $Rh(CN)_6^{3-}$  entre na rede substituindo um grupo  $(KCl)_6^{5-}$ , havendo, por compensação de cargas, a criação de duas vacâncias negativas. Deste modo o ion fica diluído em um ambiente de simetria conhecida, facilitando a orientação do cristal para as medidas de RPE e possibilitando a obtenção, sem maiores dificuldades, dos valores principais do tensor g e do tensor A de interação hiperfina.

Os centros  $F$  e  $V_k$ , que se formam quando da irradiação de halogênios alcalinos, não perturbam a observação dos espectros visto que, à temperatura ambiente, estes centros desaparecem irreversivelmente<sup>(9)</sup>.

## II. REVISÃO DOS ESTUDOS POR RPE DO $\text{Rh}^{\text{II}}$

Na literatura corrente encontram-se publicados seis trabalhos referentes a estudo por ressonância paramagnética eletrônica do  $\text{Rh}^{\text{II}}$ . O mais antigo<sup>(1)</sup> trata do complexo planar  $(\text{Bu}_4\text{N})_2 \text{RhS}_4\text{C}_4 (\text{CN})_4$  (maleonitrila ditiolato de ródio), em que o  $\text{Rh}^{\text{II}}$  está coordenado a quatro átomos de enxôfre e, aparentemente, é o primeiro trabalho em que se investiga por RPE um complexo bem caracterizado deste íon. Maki et al. (2) estudaram a mesma substância diluída na matriz isomorfa de  $(\text{Bu}_4\text{N})_2 \text{NiS}_4\text{C}_4 (\text{CN})_4$  (maleonitrila ditiolato de níquel). Townsend (3) estudou o  $\text{Rh}^{\text{II}}$  diluído em monocristal de tugstato de zinco, obtendo pela primeira vez informação detalhada sobre a interação hiperfina do  $^{103}\text{Rh}$ . Dessy et al. estudaram o  $(\text{II}-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{II}-\text{C}_2\text{H}_4)_2$ <sup>(28)</sup> e o  $(\text{II}-\text{C}_5\text{H}_5)\text{RhS}_2\text{C}_4\text{F}_6$ <sup>(29)</sup>, oxidados eletrolíticamente, conseguindo medir apenas o fator g médio do primeiro composto. Keller e Waversik (30) analisaram o  $(\text{II}-\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Rh}$  sem conseguir resolver a estrutura hiperfina do espectro.

A tabela 1 resume os dados experimentais obtidos nos trabalhos acima citados.

	BILLIG et al. <sup>(1)</sup>	MAKI et al. <sup>(2)</sup>	TOWNSEND <sup>(3)</sup>	DESSY et al. <sup>(28)</sup>	KELLER <sup>(30)</sup>
$g_{xx}$	1,950	1,936	2,111		2,033
$g_{yy}$	2,015	2,019	2,130		2,033
$g_{zz}$	2,35	2,447	2,375		2,003
$g_{\text{médio}}$				1,9855	
$A_{xx}$		$<  4 $	6,9	NÃO	NÃO
$A_{yy}$		$<  4 $	8,0	RESOLVIDA	RESOLVIDA
$A_{zz}$		$ 7,5 $	13,3		

TABELA 1: Resultados de RPE com complexos de  $\text{Rh}^{\text{II}}$

Nesta tabela as constantes "A", de interação hiperfina, são medidas em unidades de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

### III. TEORIA DE CAMPO CRISTALINO COM SIMETRIA TETRAGONAL PARA UM ÍON $nd^7$

#### a) Apresentação do problema

Em teoria de campo cristalino supõe-se que os complexos inorgânicos (14) são constituídos por um átomo metálico central sujeito a um potencial eletrostático  $V$  gerado pelos demais átomos do complexo, denominados ligantes. O potencial cristalino  $V$  possui a simetria dos ligantes e destrói a simetria esférica do íon livre.

Do ponto de vista das propriedades magnéticas pode-se admitir que um íon é formado por um "caroço" central, tipo gás nobre, acrescido de uma capa eletrônica incompleta formada pelos chamados eletrons de valência, responsáveis pelas propriedades químicas e magnéticas do íon. Os eletrons das camadas internas, nesta hipótese, são substituídos por um potencial elétrico constante e de simetria esférica, dando origem, em 1ª ordem, a um deslocamento do conjunto de níveis de energia dos eletrons de valência. O Hamiltoniano de um íon sujeito a um potencial cristalino  $V$  pode ser escrito da seguinte forma:

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_i \zeta_i (r_i) \hat{l}_i \cdot \hat{s}_i + V \quad (1)$$

onde o primeiro termo é a energia cinética, o segundo é a energia de interação coulombiana eletrôn-núcleo, o terceiro é o termo de repulsão coulombiana entre os eletrons, denominado  $H_{e-e}$ , o quarto é o termo de interação spin-órbita que chamaremos de  $H_{s-o}$  e  $V$  é o potencial eletrostático gerado pelos ligantes, anteriormente citado: O somatório estende-se aos eletrons de valência, no nosso caso os sete eletrons  $nd^7$ .

Estamos interessados no caso em que  $V$  é um potencial com simetria tetragonal, suficientemente forte para que se possa escrever

$$V \gg H_{e-e} > H_{s-o} \quad (2)$$

isto é, corresponda ao caso denominado "campo cristalino forte" (14).

Podemos então escrever a expressão (1) da seguinte maneira:

$$H = H_0 + V \quad (3)$$

onde

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Ze^2}{r_i}$$

Como  $H_0$  é o Hamiltoniano de um sistema com simetria esférica, é conveniente expandir o potencial  $V$  em uma série de harmônicos esféricos normalizados:

$$V = \sum_i \sum_\ell \sum_m Y_\ell^m(\theta_i, \phi_i) R_{n\ell}(r_i) \quad (4)$$

ou então  $V = \sum_i v_i$  onde  $v_i = \sum_\ell \sum_m Y_\ell^m(\theta_i, \phi_i) R_{n\ell}(r_i)$

Podemos escrever a relação (3) na seguinte forma:

$$H = \sum_i h_i = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + v_i \right] = \sum_i [h_{0i} + v_i]$$

que é a soma de  $i$  funções Hamiltonianas  $h_i$  a um elétron; as auto-funções de  $H$  serão formadas por produtos antissimetrizados de funções de onda a um elétron (satisfazendo o princípio de Pauli) e a energia total do sistema será a soma das energias de cada elétron. Cada auto-valor de  $H$  caracterizará uma configuração do sistema.

#### b) Solução do problema de auto-valores para $h_i$

Existem dois métodos para achar os níveis de energia e as auto-funções do Hamiltoniano  $h_i$ : o primeiro é usar a teoria de grupos e reduzir a representação gerada pelos harmônicos esféricos (parte angular das auto-funções de  $h_{0i}$ ) em relação às representações irredutíveis  $\Gamma_i$  do grupo tetragonal  $D_{4h}$ ; o segundo método, que fornece informações mais quantitativas, consiste na diagonalização do potencial  $v_i$  na base formada pelas auto-funções de  $h_{0i}$ , que são da forma  $\psi_{n\ell m} = R_{n\ell}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi)$  (5)

Vamos optar pelo segundo método.

Consideremos o potencial tetragonal  $v$  (ignoraremos o sub-índice, sem prejuízo de generalidade) como sendo a soma de um potencial octaedral

4.  $v_{oc}$  e uma distorção tetragonal  $v_T$  que, em termos de expansão (4), podem ser escritas da seguinte maneira para o caso de eletrons d (14) :

$$v_{oc} = \left[ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] R_{n4}(r)$$

e

$$v_T = A R_{n2}(r) Y_2^0 + B R'_{n4}(r) Y_4^0$$

Nas expressões acima o termo esféricamente simétrico em  $l=0$  não foi escrito; este termo é responsável pela maior parte da energia da rede cristalina e, em primeira aproximação, somente dá origem a um deslocamento uniforme dos níveis de energia. Não entram nas expressões acima os termos ímpares pois, como estamos considerando eletrons d, com  $l=2$ , os elementos de matriz  $\langle Y_2^{m1} | Y_2^{m2} | Y_2^{m3} \rangle$  são nulos para  $l$  ímpar visto que a paridade dos esféricos harmônicos é  $(-1)^l$ .

Como o produto  $Y_2^{m1} Y_2^{m3}$  corresponde a uma nova auto-função na qual os momentos angulares 2 e 2 são adicionados, isto é, corresponde a um momento angular entre 0 e 4, para eletrons d o potencial não pode conter esféricos harmônicos de ordem superior a 4, pois não fazem parte do espaço definido por este produto. Logo,  $\langle Y_2^{m1} | Y_2^{m2} | Y_2^{m3} \rangle = 0$  para  $l > 4$ .

Usando o método dos operadores equivalentes (11-a) podemos escrever, de acordo com o apêndice 4.2 da referência 25:

$$v_{oc} = \frac{f_1(r)}{12} \left[ \mathcal{L} + \frac{5}{2} (\ell_+^4 + \ell_-^4) \right]$$

$$e \quad (14) \quad v_T = \frac{1}{2} f_2(r) \left[ 3\ell_z^2 - \ell(\ell+1) \right] + \frac{1}{8} f_4(r) \mathcal{L}$$

onde

$$\mathcal{L} = 35\ell_z^4 - 30\ell(\ell+1)\ell_z^2 + 25\ell_z^2 + 3\ell_z^2(\ell+1)^2 - 6\ell(\ell+1)$$

$$\text{Como } v = v_{oc} + v_T$$

$$v = \frac{1}{2} f_2(x) \left[ 3\ell_z^2 - \ell(\ell+1) \right] + \left[ \frac{f_1(x)}{12} + \frac{f_4(x)}{8} \right] \mathcal{L} + \frac{5}{12} f_1(x) \left[ \frac{1}{2} (\ell_+^4 + \ell_-^4) \right]$$

Na base formada pelas funções (5) o elemento de matriz genérico é:

$$v_{mm'} = \frac{Ds}{3} \langle Y_2^m | 3\ell_z^2 - \ell(\ell+1) | Y_2^{m'} \rangle + \left[ \frac{Dq}{12} + \frac{Dt}{12} \right] \langle Y_2^m | \mathcal{L} | Y_2^{m'} \rangle + \frac{5}{12} Dq \langle Y_2^m | \frac{1}{2} (\ell_+^4 + \ell_-^4) | Y_2^{m'} \rangle$$

onde

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

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

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

são considerados parâmetros experimentais e dependem da natureza dos ligantes e da forma geométrica da distorção tetragonal. Dq é sempre positivo e Ds e Dt podem ser positivos ou negativos.

De acordo com o apêndice 4.1 da ref. (25) podemos escrever a matriz  $v$  da seguinte forma:

	$Y_2^2$	$Y_2^{-2}$	$Y_2^0$	$Y_2^1$	$Y_2^{-1}$
$Y_2^2$	2Ds+Dt+Dq		5 Dq		
$Y_2^{-2}$		5 Dq	2Ds+Dt+Dq		
$Y_2^0$				-2Ds+6Dt+6Dq	
$Y_2^1$					-Ds-4Dt-4Dq
$Y_2^{-1}$					
					-Ds-4Dt-4Dq

Diagonalizando a matriz acima obtemos:

	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2+Y_2^{-2})$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2-Y_2^{-2})$	$Y_2^0$	$Y_2^1$	$Y_2^{-1}$
$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2+Y_2^{-2})$	$2Ds+Dt+6Dq$				
$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_2^2-Y_2^{-2})$		$2Ds+Dt-4Dq$			
$Y_2^0$			$-2Ds+6Dt+6Dq$		
$Y_2^1$				$-Ds-4Dt-4Dq$	
$Y_2^{-1}$					$-Ds-4Dt-4Dq$

que corresponde a 4 níveis de energia, sendo um dêles duplamente degenerado, formado pelas funções  $Y_2^1$  e  $Y_2^{-1}$ . Como combinações lineares ortonormais de autofunções de um nível degenerado também são auto-funções correspondentes a êste nível, podemos substituir  $Y_2^1$  e  $Y_2^{-1}$  pelos orbitais reais

$$d_{xz} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^1 - Y_2^{-1}) = \sqrt{3} \ xz \quad (5-a)$$

$$d_{yz} = -\frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_2^1 + Y_2^{-1}) = \sqrt{3} \ yz \quad (5-b)$$

Podemos também escrever as auto-funções correspondentes aos outros níveis de energia em termos de orbitais reais, simplesmente trocando a fase da função  $\frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 - Y_2^{-2})$ , da seguinte forma:

$$d_{xy} = \frac{1}{i\sqrt{2}} (Y_2^2 - Y_2^{-2}) = \sqrt{3} \ xy \quad (5-c)$$

$$d_{x^2-y^2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \frac{\sqrt{3}}{2} (x^2 - y^2) \quad (5-d)$$

$$d_{z^2} = Y_2^0 = \frac{1}{2} (3z^2 - r^2) \quad (5-e)$$

Os orbitais reais (Fig. 1), formam base para as representações irredutíveis do grupo  $D_{4h}$ , de acordo com a tabela 2.



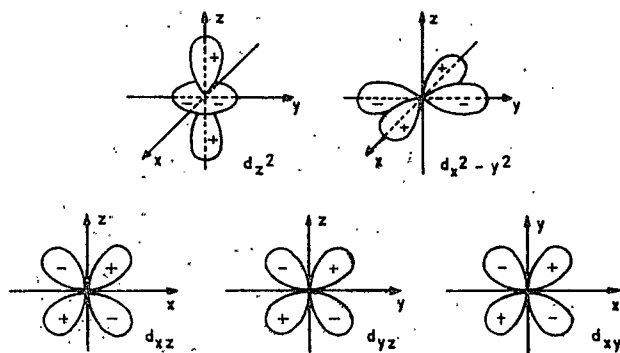


FIG.: 1 - ORBITAIS d

Tabela 2: Orbitais d e suas representações irredutíveis no grupo  $D_{4h}$ 

ORBITAL			$\Gamma_i$ do grupo $D_{4h}$
$d_z^2$	u	$\theta$	$A_1$
$dx^2 - y^2$	v	$\epsilon$	$B_1$
dxy	$\xi_r$	$\xi_f$	$B_2$
dxz	$-\eta$	$-\eta$	E ( $E_y$ )
dyz	$\xi$	$\xi$	E ( $E_x$ )

Na tabela acima são apresentadas as três notações para os orbitais reais d comumente encontradas na literatura. Balhausen (14) alterna o uso da primeira e terceira; Griffith (11) utiliza a terceira, enquanto Jynia Otsuka (26) opta pela segunda notação. Utilizaremos neste trabalho a notação deste último autor.

O esquema de níveis de energia e auto-funções para o Hamiltoniano  $h_i$  pode ser visto na figura 2.

A ordenação dos níveis depende dos sinais e da magnitude dos parâmetros do campo cristalino. Para o trabalho a seguir vamos supor  $\Delta_1 > 0$ , o que equivale a dizer que o nível  $A_1$  tem menor energia que o nível  $B_1$ . Definiremos a seguir, por razões práticas, a quantidade  $\Delta_2'$  como sendo

$$\Delta_2' = \Delta_2 + \Delta_3$$

Admitiremos também que:

$$\Delta_2 \gg \Delta_1, \Delta_3 \quad e,$$

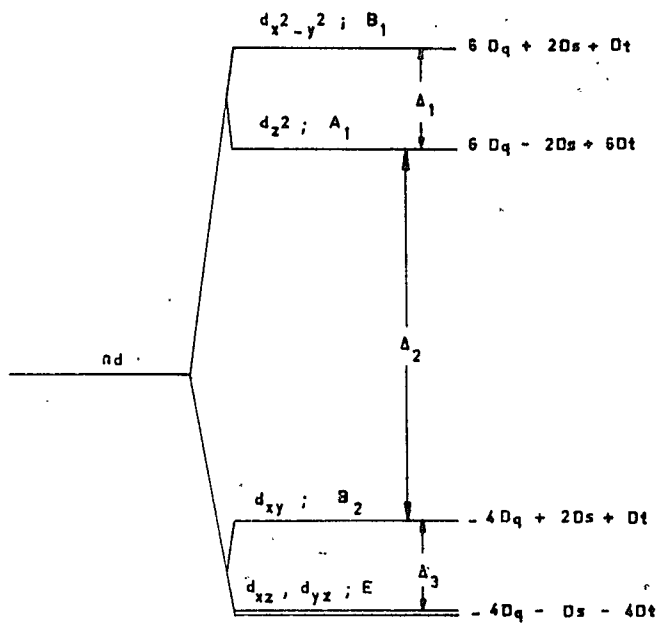


FIG. 2- NÍVEIS DE ENERGIA DE  $hi$

como

$$\Delta_1 = 4Ds - 5Dt ,$$

$$\Delta_2 = 10Dq - 4Ds + 5Dt = 10Dq - \Delta_1$$

e 
$$\Delta_3 = 3Ds + 5Dt ,$$

podemos escrever  $\Delta_2 \approx 10Dq$ .

No capítulo IV, ítem e, apresentaremos as expressões calculadas para o fator  $g$  e as constantes de interação hiperfina quando  $\Delta_1 < 0$ , sendo o tratamento do problema inteiramente análogo ao caso  $\Delta_1 > 0$  que trataremos a seguir.

c) Configurações do sistema no esquema complementar

As configurações do sistema podem ser obtidas colocando-se os 7 elétrons no esquema de níveis da fig. 2, obedecendo ao princípio de Pauli, ou então colocando-se 3 lacunas positivas em um esquema de níveis invertido (esquema complementar) (11-b) o que facilita sobremaneira os cálculos de vez que as funções de onda passam a ser determinantes  $3 \times 3$  em lugar de serem  $7 \times 7$ . Trabalharemos então no esquema complementar  $d^{3+}$ . Os níveis de energia a uma lacuna podem ser vistos na figura 3, invertendo-se porque troca o sinal da carga elétrica e, conseqüentemente, o sinal da energia eletrostática.

A configuração fundamental é  $b_1^2 a_1$ , que apresenta uma lacuna não emparelhada em um orbital  $d_z^2$ .

As configurações que podem ser obtidas com  $d^{3+}$  estão na fig. 4, parte A. A diferença de energia entre cada configuração e a configuração fundamental pode ser lida em cada nível estando o desenho fora de escala.

d) Aplicação de  $H_{e-e}$ . Funções de onda em ordem zero

Trataremos  $H_{e-e}$  como uma perturbação do Hamiltoniano  $H_0$ , dado pela relação (3). Seu efeito é o de misturar as funções de onda de mesma simetria e mesmo spin total, produzindo deslocamentos e desdobramentos dos níveis de energia que afetam principalmente o espectro ótico do complexo. Como não dispomos de dados óticos sobre o complexo em estudo limitar-nos-emos a

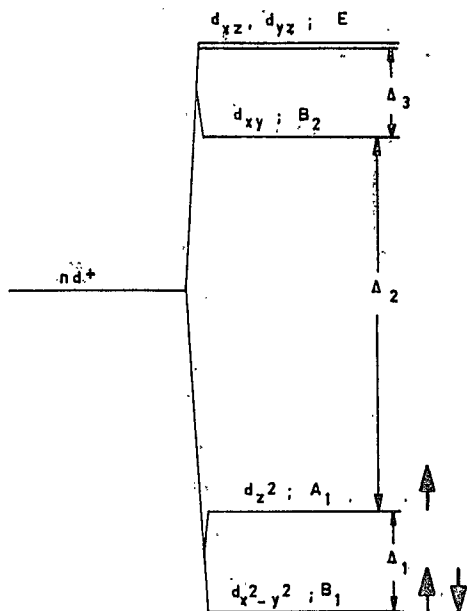


FIG. 3- CONFIGURAÇÃO FUNDAMENTAL  $b_1^2 a_1$  NO ESQUEMA

COMPLEMENTAR

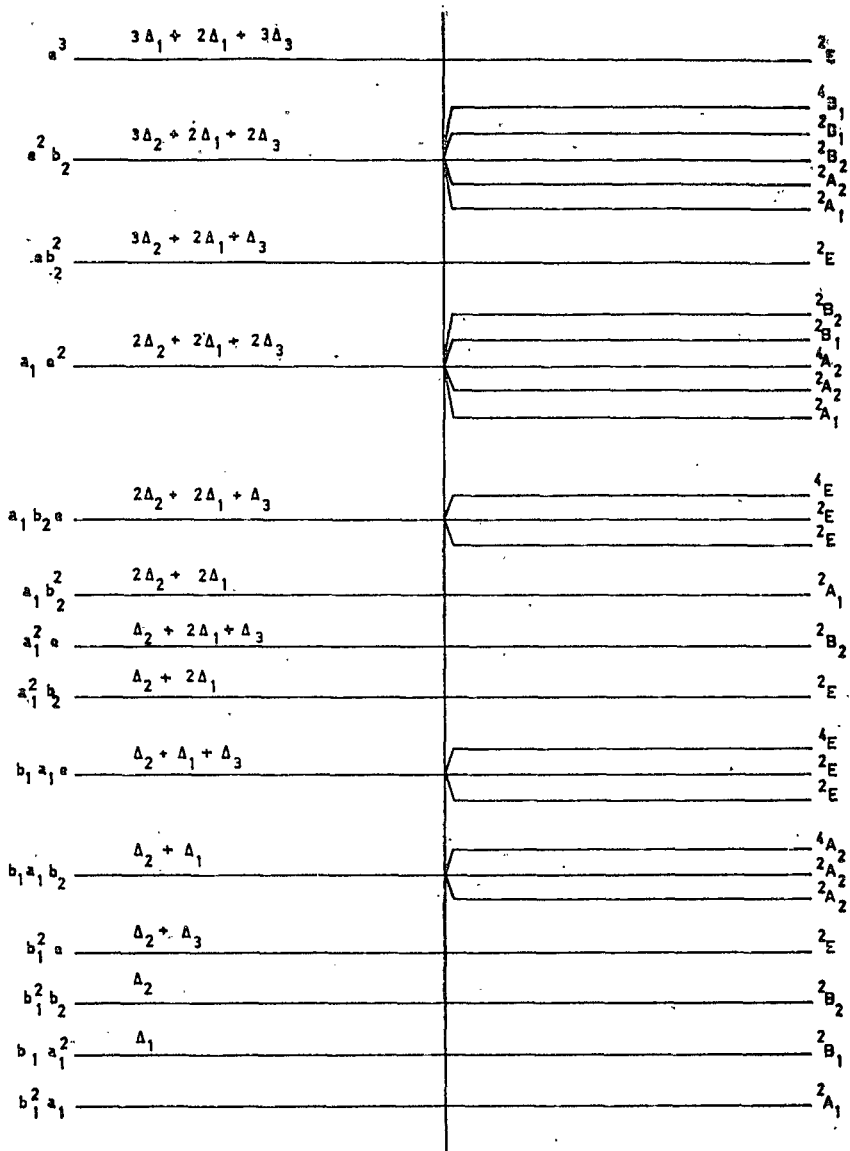


FIG.:4A- CONFIGURAÇÕES EXCITADAS PARA  $d^{3+}$ , EM CAMPO  $D_{4h}$

FIG.:4B- EFEITO DE  $H_{e-q}$  NAS CONFIGURAÇÕES DA FIG.:4A

discutir qualitativamente o desdobramento dos níveis e a apresentar as funções de onda em ordem zero, deduzidas a partir das respectivas funções de onda para  $d^2$  apresentadas na referência (26).

O desdobramento das configurações terá lugar sempre que da adição dos três spins eletrônicos resultar mais de um spin total, isto é, sempre que cada um dos eletrons estiver ocupando um nível diferente, como por exemplo a configuração  $b_1 a_1 e$ , ou então nos casos em que dois eletrons ocupem a representação bidimensional E, como a configuração  $e^2 b_2$ .

Para ilustrar consideremos as seguintes configurações:

1)  $b_1^2 a_1$ : deve-se efetuar o produto das representações  ${}^2B_1 \times {}^2B_1 \times {}^2A_1$  e guardar os termos antissimétricos. A notação usada acima é da forma  ${}^{2S+1}\Gamma$  isto é,  ${}^2B_1$  corresponde a uma função de onda de spin 1/2 cuja parte orbital transforma-se como  $B_1$ . Da tabela A.23 da referência 11, tiramos que:  $B_1 \times B_1 \rightarrow A_1$ , sendo  $A_1$  uma representação simétrica.

Quando se adiciona dois spins 1/2 pode-se obter:  $S = 1, 0$ .

$S = 1$  corresponde a uma função de spin simétrica e  $S = 0$  a uma função de spin antissimétrica. Portanto, como  $A_1$  corresponde a uma função orbital simétrica,  ${}^2B_1 \times {}^2B_1 = {}^1A_1$ . De forma análoga  ${}^1A_1 \times {}^2A_1 = {}^2A_1$ .

2)  $b_1 a_1 e$ : o produto a ser efetuado é  $({}^2B_1 \times {}^2A_1) \times {}^2E$ . Da tabela A.9 da referência 11 tiramos que

$$({}^2B_1 \times {}^2A_1) \times {}^2E = ({}^1B_1 + {}^3B_1) \times {}^2E = {}^2E + {}^2E + {}^4E,$$

considerando o spin.

O esquema completo dos níveis provenientes de todas as configurações possíveis para  $d^3$  sujeito a um campo com simetria  $D_{4h}$  e a  $H_{e-g}$  constitui a parte B da figura 4.

Calculemos agora as funções de onda em ordem zero devidas a .

$H_{e-g}$

A função de onda de maior interesse é evidentemente, a da configuração fundamental. Interessa-nos, entretanto, também as funções de onda das

configurações excitadas que transformam-se como E ou  $A_2$ , pois haverá uma mistura destas na configuração fundamental quando da aplicação da interação spin-órbita, visto que o operador  $\hat{L}$ , no grupo  $D_{4h}$  transforma-se como E +  $A_2$ . (11-c)

Como a cada configuração que, em teoria de perturbação de 1ª ordem, vai misturar-se com a configuração fundamental via interação spin-órbita, corresponde um parâmetro que depende da diferença de energias entre as duas configurações e como não se conhece o espectro ótico do complexo em estudo (desconhecendo-se portanto as energias exatas das configurações excitadas), vamos ater-nos somente a primeira configuração excitada que transforma-se como E, ou seja a configuração  $b_1^2$  e.

Para expressar as funções de onda usaremos a notação

$$| 2S+1 \Gamma M_r M_s \rangle .$$

1) Configuração fundamental  $b_1^2 a_1 ({}^2A_1)$ : já vimos que  $b_1^2 a_1 ({}^2A_1) = b_1^2 ({}^1A_1) a_1 ({}^2A_1)$ . O nível  ${}^2A_1$  é duas vezes degenerado e suas funções de onda são:

$$| {}^2A_1 a_1 1/2 \rangle \quad e \quad | {}^2A_1 a_1 - 1/2 \rangle$$

Da tabela III da ref. 26 vem que:

$$b_1^2 ({}^1A_1) = |\bar{v}\bar{v}\rangle \quad \text{onde a barra significa projeção de spin negativa.}$$

Da tabela 1 vem que:  $a_1 ({}^2A_1) = \mu$ .

Desta maneira:

$$| {}^2A_1 a_1 1/2 \rangle = |\bar{v}\bar{v}, \mu \rangle \quad (6-a)$$

$$e \quad | {}^2A_1 a_1 - 1/2 \rangle = S^- |\bar{v}\bar{v}, \mu \rangle = (S_1^- + S_2^- + S_3^-) |\bar{v}\bar{v}, \mu \rangle = |\bar{v}\bar{v}, \bar{\mu} \rangle \quad (6-b)$$

2) Configuração excitada  $b_1^2 e ({}^2E)$

Sabemos que  $b_1^2 e ({}^2E) = b_1^2 ({}^1A_1) e ({}^2E)$ . O nível  ${}^2E$  é quatro vezes degenerado. Com procedimento análogo ao anterior temos que:



$$|^2_{Ex} \frac{1}{2} \rangle = -|\bar{v}\bar{u} \xi \rangle \quad (7-a)$$

$$|^2_{Ex} - \frac{1}{2} \rangle = |\bar{v}\bar{u} \bar{\xi} \rangle \quad (7-b)$$

$$|^2_{Ey} \frac{1}{2} \rangle = -|\bar{v}\bar{u} \eta \rangle \quad (7-c)$$

$$|^2_{Ey} - \frac{1}{2} \rangle = -|\bar{v}\bar{u} \bar{\eta} \rangle \quad (7-d)$$

e) Interação spin-órbita. Funções de onda em ordem zero

Aplicar a interação spin-órbita equivale a baixar a simetria do Hamiltoniano para o grupo  $D_{4h}^*$ , onde  $H_{S-O}$  transforma-se como a representação totalmente simétrica  $A_1$ . O efeito de  $H_{S-O}$  é acoplar a representação de spin com a representação orbital. No nosso caso (níveis  $^2A_1$  e  $^2E$ ), temos spin 1/2 que transforma-se no grupo  $D_{4h}^*$  como a representação irredutível  $E'$  (tabelas A.19 e A.11 da referência 11).

As tabelas 3 e 4 de acoplamento para o grupo  $D_{4h}^*$  que usaremos foram calculadas por O. Caride (comunicação pessoal) e são:

$A_1 \times E'$	$E'$	
	$\alpha'$	$\beta'$
$a_1 \alpha'$	1	0
$a_1 \beta'$	0	1

TABELA 3

$E \times E'$	$E'$		$E''$	
	$\alpha'$	$\beta'$	$\alpha''$	$\beta''$
$x \alpha'$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$1/\sqrt{2}$
$x \beta'$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0
$y \alpha'$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
$y \beta'$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0

TABELA 4

As funções de onda de cada nível serão, depois da aplicação de  $H_{S-O}$ , combinações lineares das funções de onda apresentadas no item d, com coeficientes dados pelas tabelas 3 e 4. Assim, para a configuração fundamental teremos:

$$|E^1 \alpha^1 \rangle = |A_1 a_1 \rangle |E^1 \alpha^1 \rangle = |A_1 a_1 \rangle |1/2 \ 1/2 \rangle$$

e

$$|E^1 \beta^1 \rangle = |A_1 a_1 \rangle |E^1 \beta^1 \rangle = |A_1 a_1 \rangle |1/2 \ -1/2 \rangle$$

ou

$$|E^1 \alpha^c \rangle = |\bar{\nu} \bar{\mu} \rangle \quad (8-a)$$

$$|E^1 \beta^c \rangle = |\bar{\nu} \bar{\mu} \rangle \quad (8-b)$$

Para o nível  ${}^2E$  teremos:

$$|E^2 \alpha^1 \gamma \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |{}^2E_x - \frac{1}{2} \rangle + i |{}^2E_y - \frac{1}{2} \rangle \right]$$

$$|E^1 \beta^1 \gamma \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |{}^2E_x \frac{1}{2} \rangle - i |{}^2E_y \frac{1}{2} \rangle \right]$$

ou

$$|E^1 \alpha^1 \gamma \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |\bar{\nu} \bar{\xi} \rangle - i |\bar{\nu} \bar{\eta} \rangle \right] \quad (9-a)$$

$$|E^1 \beta^1 \gamma \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ |\bar{\nu} \bar{\xi} \rangle + i |\bar{\nu} \bar{\eta} \rangle \right] \quad (9-b)$$

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

Deixamos de escrever as duas componentes de  $E^1$  porque, como veremos a seguir, não vão misturar-se com o estado fundamental por serem de simetria diferente.

f) Cálculo em 1ª ordem da função de onda do estado fundamental misturada via  $H_{s-0}$  com o estado excitado  ${}^2E$ .

Como  $H_{s-0}$  transforma-se como  $A_1$  no grupo  $D_{4h}^*$ , podemos tirar a seguinte relação:

$$\langle \Gamma M_r | H_{s-0} | \Gamma' M_r' \rangle = \alpha \delta_{\Gamma\Gamma'} \delta_{M_r M_r'} \quad (10)$$

isto é,  $H_{s-0}$  só possui elementos de matriz não nulos entre funções de onda de mesmo  $\Gamma$  e  $M_r$ .

Da teoria de perturbações de 1ª ordem (11-d) vem, utilizando a relação (10):

$$|E^r \alpha^1 \rangle = |E^1 \alpha^1 \rangle_0 - \frac{\langle E^1 \alpha^1 \gamma | Hs-0 | E^1 \alpha^1 \rangle_0}{\Delta_2} |E^1 \alpha^1 \gamma \rangle \quad (11-a)$$

e

$$|E^1 \beta^1 \rangle = |E^1 \beta^1 \rangle_0 - \frac{\langle E^1 \beta^1 \gamma | Hs-0 | E^1 \beta^1 \rangle_0}{\Delta_2} |E^1 \beta^1 \gamma \rangle \quad (11-b)$$

Sendo  $Hs-0 = \sum_{k=1}^3 \vec{v}_{nd} \cdot \vec{L}_k \cdot \vec{S}_k$ , vamos usar a tabela 5\* para calcular os elementos de matriz das relações (11) utilizando as funções de onda dadas nas relações (8) e (9), que são combinações lineares de determinantes a três, partí-

culas: \*\*

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^3 \langle E^1 \alpha^1 \gamma | \xi_{nd} \vec{L}_k \cdot \vec{S}_k | E^1 \alpha^1 \rangle &= \frac{\xi_{nd}}{\sqrt{2}} \sum_{k=1}^3 \left[ \langle v\bar{v} \bar{\xi} | \vec{L}_k \cdot \vec{S}_k | v\bar{v} \mu \rangle + \right. \\ &\left. + i \langle v\bar{v} \bar{n} | \vec{L}_k \cdot \vec{S}_k | v\bar{v} \mu \rangle \right] = -\frac{i\sqrt{3}}{2} \xi_{nd} \end{aligned} \quad (12-a)$$

$$\sum_{k=1}^3 \langle E^1 \beta^1 \gamma | \xi_{nd} \vec{L}_k \cdot \vec{S}_k | E^1 \beta^1 \rangle = -\frac{i\sqrt{3}}{2} \xi_{nd} \quad (12-b)$$

Substituindo as relações 12 em 11 vem:

$$|E^1 \alpha^1 \rangle = |v\bar{v} \mu \rangle + \frac{i\sqrt{3}}{2} y \left[ |v\bar{v} \bar{\xi} \rangle - i |v\bar{v} \bar{n} \rangle \right] \quad (13-a)$$

$$|E^1 \beta^1 \rangle = |v\bar{v} \bar{\mu} \rangle + \frac{i\sqrt{3}}{2} y \left[ |v\bar{v} \bar{\xi} \rangle + i |v\bar{v} \bar{n} \rangle \right] \quad (13-b)$$

que são as funções de onda procuradas, onde  $y = \frac{\xi_{nd}}{\Delta_1}$ .

\* Esta tabela encontra-se no fim do capítulo IV

\*\* Vêr nota ao pé da página

IV. TEORIA DO FATOR  $g$  E INTERAÇÃO HIPERFINA

a) Aplicação de campo magnético externo e interação magnética eletrons - núcleo.

Aplicar um campo magnético externo  $H$  ao sistema equivale a agregar, no Hamiltoniano dado pela relação (1), o seguinte termo:

$$H_{cm} = - \mu \cdot H \quad (14)$$

que dá conta da interação entre  $H$  e o momento magnético total do eletron que pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\mu = \mu_L + \mu_S = - \frac{e}{2mc} \underline{L} - \frac{e}{mc} \underline{S} = - \beta (\underline{L} + 2\underline{S}) \quad (15)$$

onde  $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$  é o magneton de Bohr e considera-se os operadores medidos em unidades de  $\hbar$

Substituindo  $\mu$  pela relação (15) a relação (14) fica:

$$H_{cm} = \beta H \cdot (\underline{L} + 2\underline{S}) \quad (14-a)$$

O Hamiltoniano que representa a interação magnética dos eletrons com o momento magnético nuclear (interação hiperfina) (11-e) é o seguinte:

$$H_{1h} = P \left[ \underline{L} \cdot \underline{I} - K \underline{S} \cdot \underline{I} + \frac{1}{7} \sum_{k=1}^n a_k \cdot \underline{I} \right] \quad (16)$$

Este Hamiltoniano é a extensão para  $n$  eletrons do operador equivalente ao operador a um eletron

$$\Delta = 2g_n \beta \beta_n \underline{I} \cdot \left\{ f \left[ r^{-3} \underline{L} - r^{-3} \underline{S} + 3 r^{-5} (\underline{s} \cdot \underline{r}) \underline{r} + r^{-2} \frac{df}{dr} \left[ \underline{s} - r^{-2} (\underline{s} \cdot \underline{r}) \underline{r} \right] \right] \right\}$$

onde  $f = \frac{2mc^2}{2mc^2 + E + eA_0}$ ,  $g_n$  é o fator  $g$  nuclear,  $E$  é a energia do eletron

menos a energia de repouso e  $A_0$  é a quarta componente do quadrivetor potencial eletromagnético ( $A_0, A_x, A_y, A_z$ ).

$$P = 2 g_n \beta \beta_n \langle r^{-3} \rangle$$

$$e \quad a_k = 4 \beta_k - (\ell_k \cdot s_k) \ell_k - \ell_k (\ell_k \cdot s_k)$$

O termo  $L \cdot I$  representa a interação do momento magnético nuclear com a órbita eletrônica;  $\sum_{k=1}^n a_k \cdot I$  representa a interação dipolar dos momentos magnéticos orbital e de spin do k-ésimo elétron com o momento magnético nuclear e  $-KS \cdot I$  representa uma interação isotrópica de contato, (energia de Fermi), onde K é uma constante sem dimensões.

A presença do termo de contato (característico de funções  $\psi$ ) é solicitada pela análise dos dados experimentais da estrutura hiperfina de diversos complexos com configurações  $nd^N$ . Sabemos que as funções  $d$  não possuem densidade eletrônica sobre o núcleo; podemos concluir então que as funções de onda não são totalmente  $d$ , mas uma mistura com funções de onda  $s$ . Outra maneira de explicar  $K \neq 0$  é supor que os elétrons  $d$  polarizam, através de uma interação de exchange, os elétrons das camadas  $ns^2$  internas de tal maneira que a distribuição radial de elétrons com  $m_s = 1/2$  seja diferente daquela com  $m_s = -1/2$  acarretando um saldo de densidade  $\psi$  no núcleo.

Uma terceira alternativa para explicar a presença de K é supor que o campo cristalino mistura a configuração  $nd^N$  com a configuração excitada  $nd^{N-1}(n+1)s$ . Como a função  $s$  transforma-se como  $A_1$  do grupo de simetria do Hamiltoniano, esta alternativa poderá ocorrer se o estado fundamental do sistema também se transformar como  $A_1$ , como por exemplo o orbital  $d_{z^2}$  no grupo  $D_{4h}$ .

Recapitulando, os termos de interação eletrônica com o campo magnético e de interação hiperfina formam o seguinte Hamiltoniano:

$$H_m = \beta H_n (L + 2S) + P \left[ L \cdot I - KS \cdot I + \frac{1}{7} \sum_{k=1}^n a_k \cdot I \right] \quad (17)$$

b) Hamiltoniano efetivo de spin

O conceito de Hamiltoniano efetivo de spin ou simplesmente Hamiltoniano de spin  $H(S)$  foi introduzido por A. Abragam e M.H.L. Pryce (27).

O Hamiltoniano de spin é um novo Hamiltoniano constituído de operadores de spin que possui os mesmos elementos de matriz que  $H_m$ , isto é, reproduz os níveis de energia de  $H_m$ . O Hamiltoniano de spin comumente usado na literatura para um sistema com simetria tetragonal, supondo que o eixo Z é o eixo principal de simetria, é o seguinte:

$$H(S) = \beta g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z + A_{\perp} (I_x S_x + I_y S_y) \quad (18)$$

Note-se que não estamos considerando interação quadrupolar (o metal do complexo em consideração tem spin nuclear 1/2, logo  $Q=0$ ) e interação Zeeman nuclear.

Na relação (18)  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$  são, respectivamente, as partes paralela e perpendicular dos tensores  $g$  e  $A$  ( $g$  é o chamado tensor de desdobramento espectroscópico e  $A$  é o tensor de desdobramento hiperfino), diagonais nos eixos de simetria da molécula.

Se definirmos  $g_{L\parallel}$ ,  $g_{L\perp}$  e  $g_{S\parallel}$ ,  $g_{S\perp}$  como sendo as partes de  $g$  que provém de  $L$  e  $S$ , respectivamente, na relação (17), podemos escrever:

$$g_{\parallel} = g_{S\parallel} + g_{L\parallel} \quad (18-a)$$

$$g_{\perp} = g_{S\perp} + g_{L\perp} \quad (18-b)$$

O Hamiltoniano (17) pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} H_m = & \left\{ H_z L_z + \frac{1}{2} [L_+ H_- + L_- H_+] + 2H_z S_z + [S_+ H_- + S_- H_+] \right\} + \\ & + P \left\{ L_z I_z + \frac{1}{2} [L_+ I_- + L_- I_+] - K I_z S_z - \frac{K}{2} [I_+ S_- + I_- S_+] \right\} + \\ & + \frac{1}{7} \sum_{k=1}^n \left[ a_{kz} I_z + \frac{1}{2} (a_{k+} I_- + a_{k-} I_+) \right] \end{aligned} \quad (19)$$

onde as componentes  $x$  e  $y$  dos operadores e do campo magnético foram escritas em função de formas do tipo  $\theta_x = \theta_x + i\theta_y$

Comparando os elementos de matriz de  $H_m$  e de  $H(S)$  calculados entre as funções  $|E^l \alpha^l\rangle$  e  $|E^l \beta^l\rangle$  dadas pelas relações (13), tiramos as seguintes relações: (11-f)

$$g_{L_{||}} = 2 \langle E^l \alpha^l | L_z | E^l \alpha^l \rangle \quad (20-a)$$

$$g_{S_{||}} = 4 \langle E^l \alpha^l | S_z | E^l \alpha^l \rangle \quad (20-b)$$

$$g_{L_{\perp}} = \langle E^l \beta^l | L_- | E^l \alpha^l \rangle \quad (20-c)$$

$$g_{S_{\perp}} = 2 \langle E^l \beta^l | S_- | E^l \alpha^l \rangle \quad (20-d)$$

$$A_{||} = P \left\{ g_{L_{||}} - \frac{1}{2} K g_{S_{||}} + \frac{2}{7} \langle E^l \alpha^l | a_z | E^l \alpha^l \rangle \right\} \quad (21-a)$$

$$A_{\perp} = P \left\{ g_{L_{\perp}} - \frac{1}{2} K g_{S_{\perp}} + \frac{1}{7} \langle E^l \beta^l | a_- | E^l \alpha^l \rangle \right\} \quad (21-b)$$

### c) Cálculo do fator $g$

Pode-se mostrar que as relações (20) e (21) são válidas para qualquer ordem de aproximação das funções  $|E^l \alpha^l\rangle$  e  $|E^l \beta^l\rangle$ . Assim, se tomarmos as funções em aproximação de ordem zero, dadas pelas relações (8), teremos\*, usando a tabela 5:

\* Os elementos de matriz dos operadores maiúsculos (a três partículas), entre funções de onda determinantis são nulos se os determinantes diferirem por mais de 1 orbital. Caso contrário, são iguais ao elemento de matriz do operador a uma partícula entre os orbitais diferentes, colocados, por meio de permutações na função de onda determinantal, em posições correspondentes.

$$g_{L_{3f}} = \langle v\bar{v}\mu | L_z | v\bar{v}\mu \rangle = 2\langle \mu | L_z | \mu \rangle = 0$$

$$g_{S_{3f}} = 4\langle v\bar{v}\mu | S_z | v\bar{v}\mu \rangle = 4\langle \mu | S_z | \mu \rangle = 0$$

$$g_{L_{\perp}} = 2\langle v\bar{v}\mu | L_{\perp} | v\bar{v}\mu \rangle = 0$$

$$g_{S_{\perp}} = 2\langle v\bar{v}\mu | S_{\perp} | v\bar{v}\mu \rangle = 2$$

ou seja  $g_{11} = g_{\perp} = 2$

Este valor de  $g$  sendo isotrópico ao contrário dos valores experimentais, justifica a mistura via interação spin-órbita com configurações  $s_{xk}d_{\perp}$  todas.

Tomando agora as funções  $|E^{\uparrow}\alpha^{\uparrow}\rangle$  e  $|E^{\uparrow}\beta^{\uparrow}\rangle$  dadas pelas relações (13) teremos:

$$g_{L_{11}} = 2 \left\{ \langle v\bar{v}\mu | L_z | v\bar{v}\mu \rangle + 2i \frac{\sqrt{3}}{2} y \left[ \langle v\bar{v}\mu | L_z | v\bar{v}\xi \rangle + \right. \right. \\ \left. \left. - i \langle v\bar{v}\mu | L_z | v\bar{v}\eta \rangle \right] \right\} + \text{térmos de 2ª ordem em } y$$

Os termos do colchete são nulos devido à ortogonalidade das funções de spin, logo:

$$g_{L_{11}} = 0 \quad (22-a)$$

O valor de  $g_{S_{11}}$  é obtido duplicando a expressão para  $g_{L_{11}}$  e substituindo  $L_z$  por  $S_z$ . O único elemento não nulo é  $\langle v\bar{v}\mu | S_z | v\bar{v}\mu \rangle = \frac{1}{2}$  e tiramos que

$$g_{S_{11}} = 2 \quad (22-b)$$

$$g_L = \left\{ \langle v\bar{v}\mu | L_{\perp} | v\bar{v}\mu \rangle - \frac{i\sqrt{3}}{2} y \left[ \langle v\bar{v}\xi | L_{\perp} | v\bar{v}\mu \rangle + \right. \right. \\ \left. \left. - i \langle v\bar{v}\eta | L_{\perp} | v\bar{v}\mu \rangle - \langle v\bar{v}\mu | L_{\perp} | v\bar{v}\xi \rangle + \right. \right. \\ \left. \left. + i \langle v\bar{v}\mu | L_{\perp} | v\bar{v}\eta \rangle \right] \right\} + \text{térmos de 2ª ordem em } y.$$

Utilizando a tabela 5, temos que:

$$g_{L_{\perp}} = -6y \quad (22-c)$$



O valor de  $g_{S_{\perp}}$  é obtido duplicando a expressão para  $g_{L_{\perp}}$  e substituindo  $L_{\perp}$  por  $S_{\perp}$ . O único elemento não nulo é  $\langle v\bar{v}\bar{\mu} | S_{\perp} | v\bar{v}\bar{\mu} \rangle = 1$  e

$$g_{S_{\perp}} = 2 \quad (22-d)$$

Resumindo temos

$$g_{JL} = 2 \quad (23-a)$$

$$g_{\perp} = 2 - 6y \quad (23-b)$$

d) Cálculo de  $A_{JE}$  e  $A_{\perp}$

Para o cálculo de  $A_{JE}$  e  $A_{\perp}$  vamos modificar as relações (13) para poder utilizar diretamente a tabela 5; para isso usaremos as relações (5-a), (5-b) e (5-e), denominando o harmônico esférico  $Y_2^m$  como  $|m\rangle$

Teremos então que  $|\xi\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} |n\rangle = 1\sqrt{2} | \bar{\mu} \bar{1} \rangle$

$$e \quad |E^1 \alpha^1\rangle = |v\bar{v}\bar{\mu}\rangle - \frac{\sqrt{6}}{2} y |v\bar{v} \bar{1}\rangle \quad (13-a')$$

$$|E^1 \beta^1\rangle = |v\bar{v}\bar{\mu}\rangle - \frac{\sqrt{6}}{2} y |v\bar{v} -1\rangle \quad (13-b')$$

Combinando as relações (21) com as relações (22) vem:

$$A_{JE} = P \left\{ g_{LJE} - K + \frac{2}{7} \langle E^1 \alpha^1 | a_z | E^1 \alpha^1 \rangle \right\} \quad (24-a)$$

$$A_{\perp} = P \left\{ g_{L\perp} - K + \frac{1}{7} \langle E^1 \beta^1 | a_{\perp} | E^1 \alpha^1 \rangle \right\} \quad (24-b)$$

Os elementos de matriz acima são calculados utilizando as relações (13-a') e (13-b') e a tabela 5. Desprezando os termos em  $y^2$  temos:

$$\langle E^1 \alpha^1 | a_z | E^1 \alpha^1 \rangle = 2 + 3y$$

$$\langle E^1 \beta^1 | a_{\perp} | E^1 \alpha^1 \rangle = -(2 + 3y)$$

Substituindo estes valores nas relações (24) vem:

$$A_{JL} = P \left\{ g_{L_{JK}} - K + \frac{4}{7} + \frac{6}{7} y \right\} \quad (25-a)$$

$$A_{\perp} = P \left\{ g_{L_{\perp}} - K - \frac{2}{7} - \frac{3}{7} y \right\} \quad (25-b)$$

Lembramos agora que  $y = \frac{\tilde{\gamma}_{nd}}{\Delta_2}$ . Da espectroscopia atômica temos a seguinte relação entre  $\tilde{\gamma}_{nd}$  (que é um parâmetro a 1 elétron) e  $\lambda$ , constante de acoplamento spin-órbita para um sistema a  $n$  elétrons:

$$\tilde{\gamma}_{nd} = \pm 2 S \lambda \quad \text{onde} \quad S = \sum_i s_i$$

O sinal + vale quando o número de elétrons não chega a preencher meia camada (14) e o sinal - vale em caso contrário. Para um ion  $nd^7$  vale o sinal negativo. Para  $S = \frac{1}{2}$  teremos  $\tilde{\gamma}_{nd} = -\lambda$ , sendo  $y$  portanto negativo.

Substituindo então  $y$  por  $-y$  nas relações (23) e (25) ficamos com:

$$g_{JK} = 2 \quad (23-a')$$

$$g_{\perp} = 2 + 6y \quad (23-b')$$

$$A_{JL} = P \left\{ g_{L_{JL}} - K + \frac{4}{7} - \frac{6}{7} y \right\} \quad (25-a')$$

$$A_{\perp} = P \left\{ g_{L_{\perp}} - K - \frac{2}{7} + \frac{3}{7} y \right\} \quad (25-b')$$

Podemos desdobrar o tensor hiperfino, que é diagonal nos eixos de simetria da molécula, em uma parte isotrópica  $A_{iso}$  e uma parte anisotrópica  $A_{anis}$  da seguinte maneira:

$$\begin{pmatrix} A_{JL} & 0 & 0 \\ 0 & A_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & A_{\perp} \end{pmatrix} = A_{iso} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + A_{anis} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$\text{onde} \quad A_{iso} = \frac{A_{JL} + 2 A_{\perp}}{3} \quad (26-a)$$

$$A_{anis} = \frac{A_{JL} - A_{\perp}}{3} \quad (26-b)$$

Substituindo as relações (25-a') e (25-b') em (26) teremos:

$$A_{iso} = P \left\{ -K + \frac{g_{L_{II}} + 2g_{L_{\perp}}}{3} \right\} \quad (26-a')$$

$$A_{anis} = P \left\{ \frac{2}{7} - \frac{3}{7} y + \frac{g_{L_{II}} - g_{L_{\perp}}}{3} \right\} \quad (26-b')$$

Notamos então que o termo  $L_{II}$  contribui para  $A_{iso}$  e  $A_{anis}$  ao passo que a interação de Fermi e o termo da interação dipolar somente contribuem, respectivamente, para  $A_{iso}$  e  $A_{anis}$ .

Convém salientar que  $A_{II}$ , e  $A_{\perp}$ , e conseqüentemente  $A_{iso}$  e  $A_{anis}$ , são parâmetros experimentais medidos em unidades de energia ao passo que  $P$  e  $K$  são parâmetros intrínsecos do complexo.

Das relações (25) tiramos que:

$$P = \frac{A_{II} - A_{\perp}}{g_{L_{II}} - g_{L_{\perp}} + \frac{6}{7} - \frac{9}{7} y} \quad (27-a)$$

$$K = \frac{g_{L_{II}} + 2g_{L_{\perp}}}{3} - \frac{A_{iso}}{P}, \quad (27-b)$$

que permitem a avaliação de  $\langle r^{-3} \rangle$  e de  $K$ . No capítulo VI, ítem g,  $\langle r^{-3} \rangle$  é utilizado no cálculo da densidade eletrônica no metal, utilizando um modelo de orbitais moleculares.

e) Fator g e constantes de interação hiperfina para o caso em que  $\Delta_1 < 0$

Quando  $\Delta_1 < 0$  o nível  $B_1$  é mais estável que o nível  $A_1$  (fig.3) e o elétron não emparelhado ocupará um orbital  $d_{x^2 - y^2}$ , que transforma-se  $co$  no  $B_1$  no grupo  $D_{4h}$ . A configuração fundamental, no esquema complementar, será  $a_1^2 b_1^2 ({}^2B_1)$  e as funções de onda do estado fundamental  $E''$ , no grupo  $D_{4h}^*$ , correspondentes as relações (13') são:

$$|E'' \alpha'' \rangle = |\mu\bar{\mu}\nu\rangle + x_1 |\mu\bar{\mu} \rangle + \frac{\sqrt{2}}{2} x_2 |\mu\bar{\mu}-1\rangle$$

$$|E'' \beta'' \rangle = |\mu\bar{\mu}\nu\rangle - x_1 |\mu\bar{\mu}\bar{\nu}\rangle + \frac{\sqrt{2}}{2} x_2 |\mu\bar{\mu}1\rangle$$

onde  $x_1 = \frac{\xi_{4d}}{\Delta_2}$  e  $x_2 = \frac{\xi_{4d}}{\Delta_2 + \Delta_3}$ , correspondendo, respectivamente, a mistura via interação spin-orbita com estados excitados  $E''$  provenientes das configurações  $b_1^2 b_2$  ( ${}^2B_2$ ) e  $b_1^2 e$  ( ${}^2E$ ), (fig.4). Nas funções de onda acima o sinal de  $x_1$  e  $x_2$  já foi mudado para que se possa obter as expressões de  $g$  e  $A$  corretas para  $d^7$  em vez de  $d^3$ . Estas expressões são as seguintes:

$$g_{||} = 2 + 8x_1 \quad (28-a)$$

$$g_{\perp} = 2 + 2x_2 \quad (28-b)$$

$$A_{||} = P \left\{ g_{T||} - K - \frac{4}{7} + \frac{6}{7} x_2 \right\} \quad (29-a)$$

$$A_{\perp} = P \left\{ g_{T\perp} - K + \frac{2}{7} - \frac{3}{7} x_2 \right\} \quad (29-b)$$

Para  $\Delta_2 \gg \Delta_3$ ,  $x_1 \simeq x_2$  e

$$g_{||} > g_{\perp} > 2.$$

#### T A B E L A 5

Aplicação dos operadores  $\underline{l}_S, \underline{l}_z, \underline{l}_-, a_z, a_-$  a alguns orbitais de interesse nos capítulos III e IV

OPERADOR	ORBITAL	RESULTADO
$\underline{l} \cdot \underline{S}$	$ \mu\rangle$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}  \bar{n}\rangle - i \frac{\sqrt{3}}{2}  \bar{\xi}\rangle$
	$ \bar{\mu}\rangle$	$\frac{\sqrt{3}}{2}  n\rangle - i \frac{\sqrt{3}}{2}  \xi\rangle$
$\underline{l}_z$	$ \mu\rangle$	0
	$ \xi\rangle$	$-i  n\rangle$
	$ n\rangle$	$i  \xi\rangle$
$\underline{l}_-$	$ \mu\rangle$	$\sqrt{3}  n\rangle - i \sqrt{3}  \xi\rangle$
	$ \xi\rangle$	$i  v+\rangle + i \sqrt{3}  \mu\rangle$
	$ \bar{\nu}\rangle$	$ v\rangle - i  \bar{\nu}\rangle - \sqrt{3}  \mu\rangle$
$a_z$	$ \mu\rangle$	$2  \mu\rangle - \frac{\sqrt{6}}{2}  \bar{1}\rangle$
	$ \bar{1}\rangle$	$- \bar{1}\rangle - \frac{\sqrt{6}}{2}  \mu\rangle$
$a_-$	$ \mu\rangle$	$\frac{\sqrt{6}}{2}  -1\rangle - 2  \bar{\mu}\rangle$
	$ \bar{1}\rangle$	$-6  -1\rangle + \frac{\sqrt{6}}{2}  \bar{\mu}\rangle$

## V. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### a) A técnica de RPE

As primeiras observações experimentais da RPE foram feitas por Zavoisky (32) em 1945, usando frequências muito baixas. Apesar da precariedade instrumental, Zavoisky conseguiu medir em suas experiências um fator  $g$  igual a 2. Desde esta época a instrumentação progrediu de maneira significativa, bem como o conhecimento da fenomenologia da RPE.

Discutiremos a seguir um modelo simplificado que permitir-nos-á entender a técnica usada em RPE.

Define-se spin efetivo  $S$  de um íon que possui um estado fundamental  $\alpha$  vezes degenerado como sendo um valor tal que  $2S + 1 = \alpha$ . Assim, para um estado fundamental duplamente degenerado  $S = \frac{1}{2}$ .

Consideremos um sistema axialmente simétrico com spin nuclear  $I = \frac{1}{2}$  e  $S = \frac{1}{2}$ , colocado em um campo magnético externo  $H_0$ . O Hamiltoniano de spin do problema, tal como é dado pela relação 18, é o seguinte:

$$H(S) = H_0 \cdot \underline{g} \cdot \underline{S} + \underline{S} \cdot \underline{A} \cdot \underline{I} \quad (18')$$

Admitamos que o campo magnético  $H_0$  seja suficiente forte de tal maneira que os operadores  $\underline{S}$  e  $\underline{I}$  estejam quantizados em sua direção, que chamaremos de  $z$ . Usando funções de onda que são auto-funções de  $S_z$  e  $I_z$ , e desprezando os termos fora da diagonal, os auto-valores de  $H(S)$  serão dados pela seguinte expressão:

$$E(m_S, m_I) = g\beta H_0 m_S + A m_S m_I \quad (30)$$

$$\text{onde (15)} \quad g = (g_{||}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (31)$$

$$\text{e (31)} \quad A = \frac{1}{g} (A_{||}^2 g_{||}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (32)$$

sendo  $\theta$  o ângulo entre o campo magnético externo  $H_0$  e o eixo principal de simetria

tria do complexo em questão.

Os níveis de energia relativos à expressão (30) podem ser vistos na fig. 5, bem como as transições permitidas pelas regras de seleção  $\Delta m_s = \pm 1$  e  $\Delta m_l = 0$ , características da RPE.

Para que existam transições entre os níveis de energia de um sistema é necessário que atue sobre ele uma perturbação dependente do tempo. No caso da RPE faz-se incidir sobre a amostra um campo magnético oscilante, de frequência  $\nu$ , perpendicular a  $\vec{H}_0$ , proveniente de uma fonte de microondas. De acordo com as regras de seleção acima citadas, as transições possíveis para o sistema em questão serão dadas por:

$$\Delta E = h\nu = g\beta H_0 \pm \frac{A}{2} \quad (32)$$

isto é, correspondem a duas linhas separadas por uma energia A.

A relação (32) pode ser escrita da seguinte forma:

$$h\nu = g\beta \left( H_0 \pm \frac{A'}{2} \right) \quad (33)$$

sendo A' medido em unidades de campo magnético.

Como ver-se-á no próximo item, é mais fácil variar  $\vec{H}_0$  do que variar a frequência  $\nu$ . Mantendo-se  $\nu$  fixa e conhecida, com uma varredura do campo magnético obtemos os dois sinais de absorção de energia, retirando com facilidade, através da relação (33), os valores de g e A, parâmetros que nos levarão ao conhecimento de propriedades físicas do complexo, tal como vimos nos capítulos III e IV.

#### b) Espectrômetro de RPE

Em espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica submete-se a amostra simultaneamente a um campo magnético homogêneo e a um campo de microondas de, respectivamente, intensidade  $H_0$  e frequência  $\nu$  tais que seja satisfeita a condição de ressonância para elétrons, isto é:

$$h\nu = g \beta H .$$

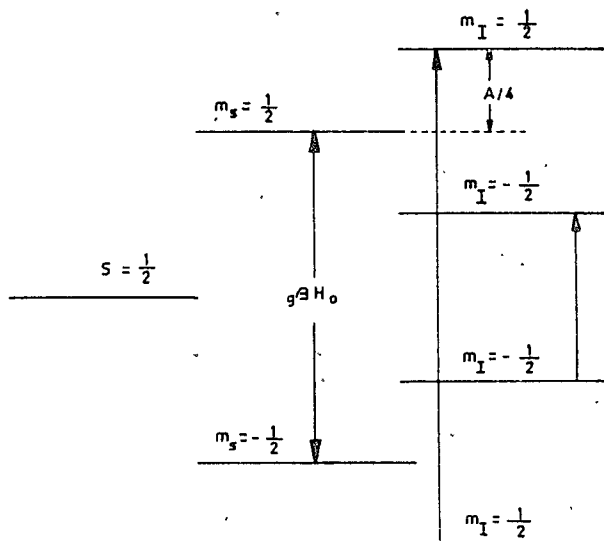


FIG. 5- TRANSIÇÕES DE RPE PARA UM SISTEMA COM  $S = \frac{1}{2}$  e  $I = \frac{1}{2}$  ,  
 COLOCADO EM UM CAMPO MAGNÉTICO

Exemplificando, para  $g$  igual a 2, em banda  $\tilde{X}$  teremos

$$\nu = 9.126 \text{ MHz} \quad \text{e} \quad H_0 = 3260 \text{ gauss} .$$

A ocorrência da ressonância é detectada observando-se a energia do campo de microondas absorvida pela amostra.

Um espectrômetro simples (fig. 6) consiste de um Klystron (15) acoplado a uma guia de onda retangular que opera em um modo  $TE_{10}$ . O campo de microondas é transmitido através da amostra paramagnética colocada dentro da guia e um diodo, operando na região linear de sua característica, detecta a energia transmitida. A amostra é submetida a um campo magnético homogêneo de intensidade apropriada. Cumpridas as condições de ressonância a amostra absorve energia do campo de radiação, com conseqüente variação da potência incidente no detector que acusa uma variação de corrente.

A sensibilidade (boa relação sinal ruído e boa resolução das linhas) é a qualidade essencial de um espectrômetro de RPE.

O espectrômetro de transmissão acima descrito tem uma sensibilidade muito baixa, proveniente, em parte, do fato que o sinal detectado é uma pequena absorção em um nível de potência muito elevado. Melhor relação sinal ruído é obtida por meio de um sistema de "ponte balanceada". O sinal aparece, então, como uma variação positiva em um nível médio zero de potência. Este efeito é obtido usando-se, à saída do Klystron, em "T mágico", onde a potência introduzida no braço 1 (fig. 7) é igualmente dividida entre os braços 2 e 3 (que possuem uma carga balanceada), nada passando para o braço 4 onde está localizado o detector à cristal. A amostra é colocada no braço 2 e, na ressonância, há uma absorção de potência que rompe o balanceamento do "T mágico", passando potência para o braço 4, o que é acusado pelo detector a cristal.

Pode-se obter maior sensibilidade colocando a amostra em uma cavidade ressonante, onde as micro-ondas exibem uma configuração estacionária, o que equivale a concentrar potência na amostra. Em geral, a intensidade do sinal observado é aumentada por um fator  $Q$  (fator de qualidade) que, para micro-ondas em uma cavidade de paredes banhadas a prata e bem polidas é da ordem de 10.000. Para um modo de vibração  $TE_{mnp}$ , em uma cavidade retangular de dimensões  $d \times a \times b$ , vale a relação: (33)



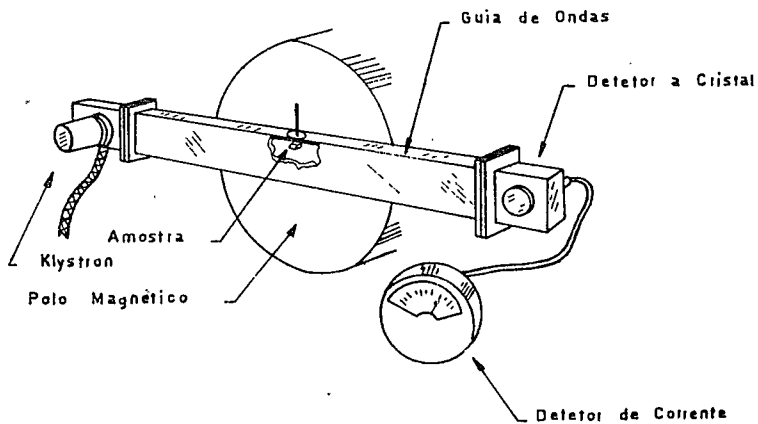


FIG.: 6-ESPECTRÔMETRO DE TRANSMISSÃO PARA  
OBSERVAÇÃO DE  
RPE.

$$\dot{\nu} = c \left[ \left( \frac{p}{2d} \right)^2 + \frac{1}{\lambda_c^2} \right]^{1/2} \quad (34)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $\nu$  é uma frequência fixa e  $\lambda_c$  é o comprimento de onda de corte do modo  $TE_{mn}$  particular. No presente trabalho usamos uma cavidade retangular operando no modo  $TE_{102}$  que apresenta, no centro da cavidade, a componente magnética das micro-ondas, como pode ser visto na figura 8. Para este modo  $\lambda_c = 2a$  e a relação (34) fica:

$$\nu = c \left[ \frac{1}{d^2} + \frac{1}{4a^2} \right]^{1/2}$$

Pode-se notar, na relação acima, que variações da frequência devem implicar em variações das dimensões da cavidade. Por este motivo, em espectroscopia de RPE, varia-se o campo magnético aplicado e não a frequência do Klystron.

A relação sinal ruído pode ser melhorada ainda mais (34) modulando-se o campo magnético e detectando em fase. As frequências utilizadas situam-se entre 20 e 100 KHz e a amplitude da modulação deve ser bem menor que a largura de linha. Esta modulação atua como mostra a figura 9 e transforma o sinal de absorção em sua derivada primeira, mais sensível ao desdobramento das linhas. O sinal assim modulado é detectado, amplificado, e enviado a um detector sensível à fase cujo sinal de referência é a própria modulação do campo. Desta maneira filtra-se os sinais fora de fase com a modulação aplicada (boa parcela do ruído).

Para resolver satisfatoriamente sinais com largura de linha e desdobramento da ordem de 1 gauss, o campo magnético  $H_0$  bem como a frequência do Klystron, devem ter uma estabilidade de uma parte em  $10^4$  (banda X). O controle de  $H_0$  é realizado através de uma estabilização rigorosa da fonte de corrente que alimenta as bobinas do eletroímã.

O controle automático de frequência (afc) é realizado com a introdução de uma pequena modulação (cerca de 10 KHz) na placa refletora do Klystron. Quando a frequência  $\nu$  afasta-se da frequência  $\nu_0$  própria da cavidade, há um sinal refletido proveniente da modulação. Este sinal é introduzido em um detector sensível a fase (cujo sinal de referência é a modulação de 10 KHz) dando origem a uma "voltagem de erro" que, aplicada ao refletor, reajus

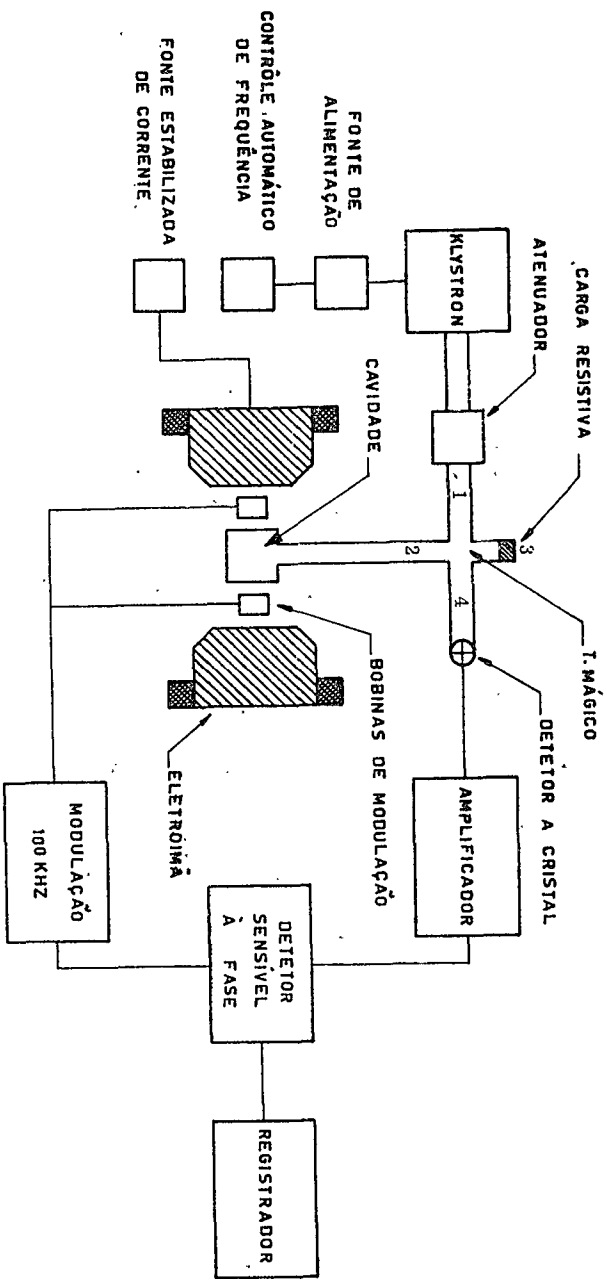
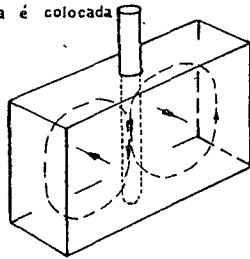


FIG.:7 - DIAGRAMA DE BLOCO DO ESPECTRÔMETRO DE RPE

Tubo onde a  
amostra é colocada



---▶ Campo Magnético  
---▶ Campo Elétrico

FIG.: 8 - MODO  $TE_{012}$  EM UMA CAVIDADE RETANGULAR

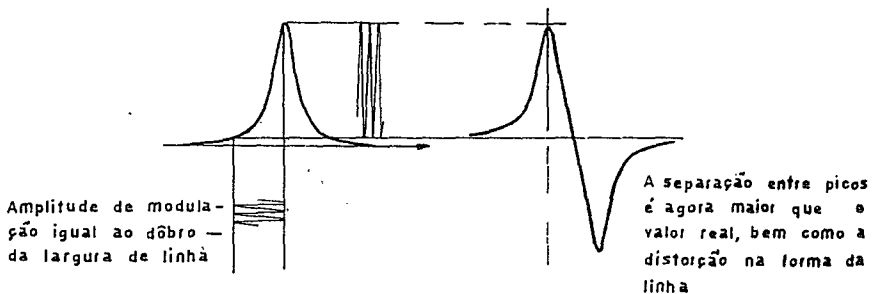
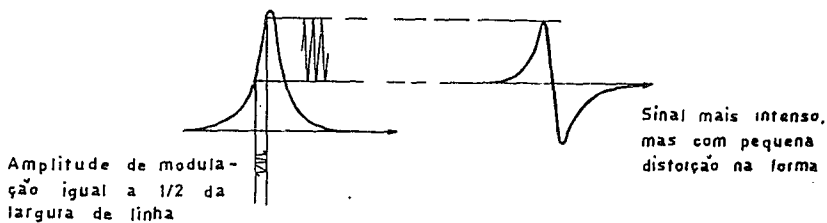
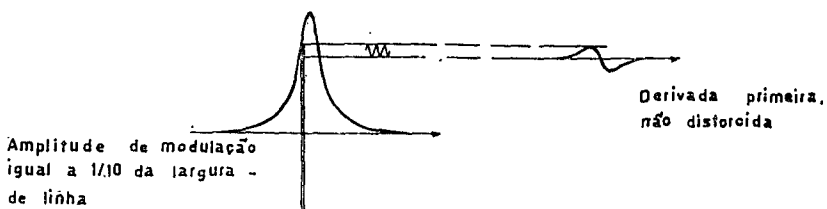


FIG.:9- MODULAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO, USADA EM SISTEMA DE DETECÇÃO SENSÍVEL À FASE. AS TRÊS CURVAS SÃO OBTIDAS VARIANDO-SE LENTAMENTE A MODULAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO ATRAVÉS DA LINHA DE ABSORÇÃO

ta a frequência ao seu valor exato.

O diagrama de bloco de um espectrômetro de RPE pode ser visto na figura 7.

c) Preparação das amostras

Os cristais de  $KCl$  dopados com  $K_3Rh(CN)_6$  foram obtidos por cristalização lenta de solução aquosa de  $KCl$ , saturada, à qual se adicionou a proporção molar desejada de  $K_3Rh(CN)_6$ . Os cristais assim formados são de tamanho médio de 3 mm, incolores, podendo-se obter cristais ainda maiores.

As experiências foram realizadas com cristais contendo 0,1 , 0,2, 0,4, 0,5, 1 e 2% M de  $K_3Rh(CN)_6$ .

d) Irradiação e criostato

As amostras foram irradiadas com eletrons no acelerador linear de 2 Mev, do C.B.P.F., durante 20 segundos com uma corrente de 5 microampêres.

Para irradiação à temperatura de nitrogênio líquido usou-se um criostato modelo comum, cujo corte longitudinal pode ser visto na figura 18 . Criostato semelhante foi utilizado nas medições de RPE a  $77^{\circ}$  K.

As amostras irradiadas a  $77^{\circ}$  K foram, logo a seguir, trazidas à temperatura ambiente para aniquilar os centros F e  $V_k$  que porventura se formassem.

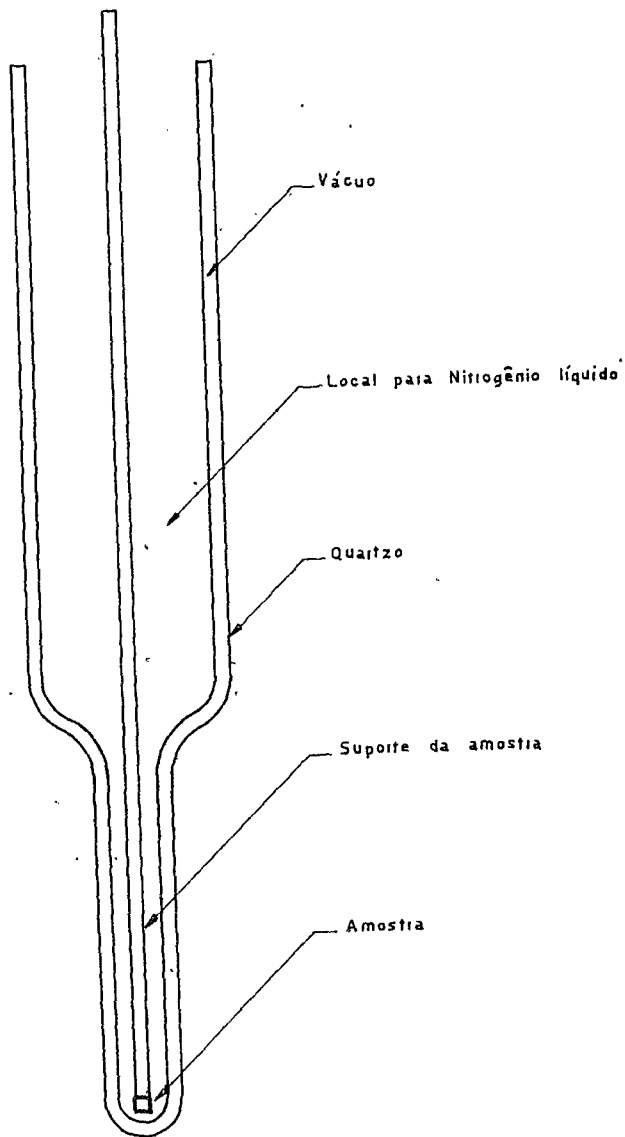


FIG.: 18 - CRIOSTATO DE QUARTZO

## VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### a) Resultados da irradiação

Os cristais irradiados à  $77^{\circ}$  K mostraram-se incolores e os irradiados à temperatura ambiente adquiriram uma coloração alaranjada. Todos os cristais irradiados quando analisados a  $77^{\circ}$  K, apresentaram espectro de R.P.E. cujo estudo, por variação angular, indicou a presença de ao menos duas, e ao menos três espécies paramagnéticas, respectivamente, nos cristais irradiados à  $77^{\circ}$  K e à temperatura ambiente, todas as espécies com simetria axial.

No presente trabalho estudamos apenas uma das espécies acima citadas, que apresenta estrutura hiperfina bem resolvida podendo-se distinguir com clareza as partes paralela e perpendicular do seu espectro de RPE. Estes espectros, que são obtidos simultaneamente, podem ser vistos na figuras 12G e 14G, obtidos com o campo magnético externo paralelo a um dos eixos principais do  $KCl$ . É possível observar as partes paralela e perpendicular do espectro sem girar o cristal porque os íons  $Rh(CN)_6^{3-}$ , inseridos no  $KCl$ , alinham-se segundo os três eixos principais do  $KCl$  (esta afirmação só é válida se o íon octaedral inserido não está sujeito a distorções ou se estas distorções têm por eixo principal um dos 3 eixos  $C_2$  do octaedro). Orientando então o campo magnético externo paralelamente a um dos eixos do  $KCl$  observa-se, como na figura 10, a superposição de dois espectros perpendiculares e o espectro paralelo, com uma única varredura do campo magnético.

### b) Descrição e interpretação qualitativa dos espectros. Banda Q

O espectro paralelo da espécie em estudo é constituído de 14 linhas principais que são atribuídas a interação do elétron não emparelhado com um átomo de ródio (spin  $1/2$ ) e dois cloros 35, de spin  $3/2$ , situados em posições axiais equivalentes; em outras palavras este espectro pode ser composto pela superposição de dois espectros de interação com um par de cloros 35, deslocados um em relação ao outro pela interação com o momento magnético nuclear do ródio. As outras linhas do espectro podem ser atribuídas a interação com os pares  $Cl^{35} - Cl^{37}$  e  $Cl^{37} - Cl^{37}$ , também desdobradas pelo spin  $1/2$  do ródio. O spin do cloro 37 é  $3/2$ .



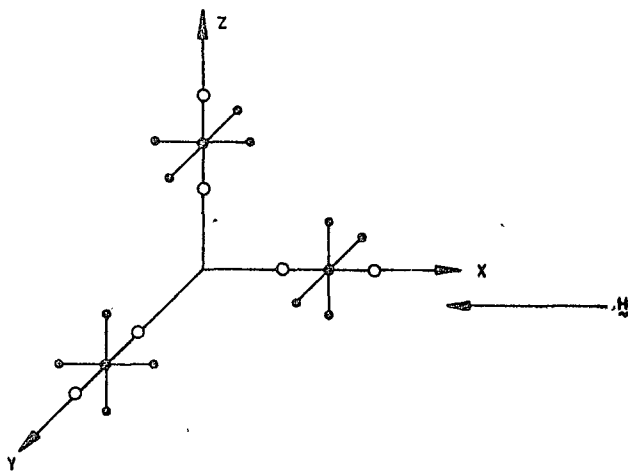


FIG.:10- EXPLICAÇÃO ESQUEMÁTICA DA OBSERVAÇÃO SIMULTÂNEA  
DOS ESPECTROS PARALELO E PERPENDICULAR

O espectro resultante é então a soma de 6 espectros cujas intensidades estão relacionadas com a probabilidade de encontrar os pares de cloro acima mencionados e são as seguintes:

$$\begin{aligned} \text{Cl}^{35} - \text{Cl}^{35} &\rightarrow 9/16 \\ \text{Cl}^{35} - \text{Cl}^{37} &\rightarrow 6/16 \\ \text{Cl}^{37} - \text{Cl}^{37} &\rightarrow 1/16 \end{aligned}$$

Estes números foram obtidos considerando-se a abundância natural dos isótopos do cloro ( $\text{Cl}^{35}$  75% e  $\text{Cl}^{37}$  25%).

Excluindo-se efeitos de 2ª ordem na constante hiperfina e interações quadrupolares com os cloros, as linhas do espectro paralelo são dadas (10) pelas seguintes transições:

1) Para dois cloros iguais:

$$\omega = \frac{1}{h} \left[ \beta g_{\parallel} H_0 + A_{\parallel}^{35 \text{ ou } 37} (m_1 + m_2) + A_{\parallel}^{\text{Rh}} m_x \right] \quad (35)$$

2) Para o par  $\text{Cl}^{35} - \text{Cl}^{37}$ :

$$\omega = \frac{1}{h} \left[ \beta g_{\parallel} H_0 + A_{\parallel}^{35} m_1 + A_{\parallel}^{37} m_2 + A_{\parallel}^{\text{Rh}} m_x \right] \quad (36)$$

que, respectivamente, provêm dos seguintes hamiltonianos de spin, considerando-se as regras de seleção  $\Delta m_s = \pm 1$ ,  $\Delta m_x = 0$ :

$$H = \beta g_{\parallel} H_0 S_z - \gamma^{35 \text{ ou } 37} h H_0 I_z^{35 \text{ ou } 37} - \gamma^{\text{Rh}} h H_0 I_z^{\text{Rh}} +$$

$$A_{\parallel}^{35 \text{ ou } 37} S_z \left( I_{1z}^{35 \text{ ou } 37} + I_{2z}^{35 \text{ ou } 37} \right) + A_{\parallel}^{\text{Rh}} S_z I_z^{\text{Rh}} \quad (35-a)$$

$$e \quad H = \beta g_{\parallel} H_0 S_z - \gamma^{35} h H_0 I_z^{35} - \gamma^{37} h H_0 I_z^{37} - \gamma^{\text{Rh}} h H_0 I_z^{\text{Rh}} +$$

$$+ A_{\parallel}^{35} S_z I_z^{35} + A_{\parallel}^{37} S_z I_z^{37} + A_{\parallel}^{\text{Rh}} S_z I_z^{\text{Rh}} \quad (36-a)$$

Como os momentos magnéticos nucleares dos isótopos do cloro são diferentes  $\left( \frac{\gamma^{37}}{\gamma^{35}} = 0,83 \right)$ , a posição das linhas nos espectros parciais não coincidem.

Ignorando por instantes a interação hiperfina com o  $\text{r\ddot{o}dio } A_{II}^{\text{Rh}}$ , a relação (35) fornece 7 linhas (9), (10) equidistantes, de espaçamento  $A_{II}^{\text{Cl}}$ . Suas intensidades são proporcionais ao número de combinações  $(m_1, m_2)$  que fazem o mesmo total  $m_1 + m_2$  ( $m_1, m_2 = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ ). Assim, por exemplo, a linha central em que  $m_1 + m_2 = 0$  tem intensidade relativa 4, porque pode ser formada pelas combinações  $(3/2, -3/2), (-3/2, 3/2), (1/2, -1/2)$  e  $(-1/2, 1/2)$ . Concluindo, estas 7 linhas têm, por ordem de afastamento do centro do espectro, intensidades 1.2.3.4.3.2.1. A relação (36), ainda ignorando a interação hiperfina com o  $\text{r\ddot{o}dio}$ , fornece 16 linhas de mesma intensidade desigualmente espaçadas.

Em resumo, incluindo a interação com o  $\text{r\ddot{o}dio}$ , o espectro paralelo é constituído de  $(7+7+16) \times 2 = 60$  linhas, em realidade 59 porque as linhas centrais dos espectros correspondentes aos pares de cloros iguais coincidem.

Para a parte perpendicular do espectro ignoramos também a interação quadrupolar com os cloros e os efeitos de 2ª ordem na constante hiperfina (que no nosso caso parecem ser muito pequenos de vez que as linhas mantêm-se igualmente espaçadas na variação angular) e procedemos de maneira análoga à anterior, trocando  $g_{II}, A_{II}^{\text{Cl}}, A_{II}^{\text{Rh}}$  por  $g_{\perp}, A_{\perp}^{\text{Cl}}, A_{\perp}^{\text{Rh}}$ , respectivamente.

A reconstituição teórica dos espectros e sua comparação com os dados experimentais podem ser vistos nas figuras 11, 12, 13 e 14. Dado a excelente concordância entre os espectros reconstituídos e dos dados experimentais, somos obrigados a admitir que a espécie em estudo corresponde ao complexo  $\text{Rh}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-}$ , cuja formação é discutida no próximo ítem.

Esta espécie foi também analisada a 35 GHz. As constantes de interação hiperfina  $A^{\text{Cl}}$  e  $A^{\text{Rh}}$  bem como o fator  $g$ , permaneceram as mesmas, como se esperava, demonstrando que o grupo de linhas associado ao  $\text{Rh}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-}$  é realmente coerente.

### c) Condições para formação do $\text{Rh}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-}$

A espécie  $\text{Rh}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-}$  forma-se por irradiação da amostra à temperatura ambiente e sem refrigeração, de acordo, provavelmente, com a se -

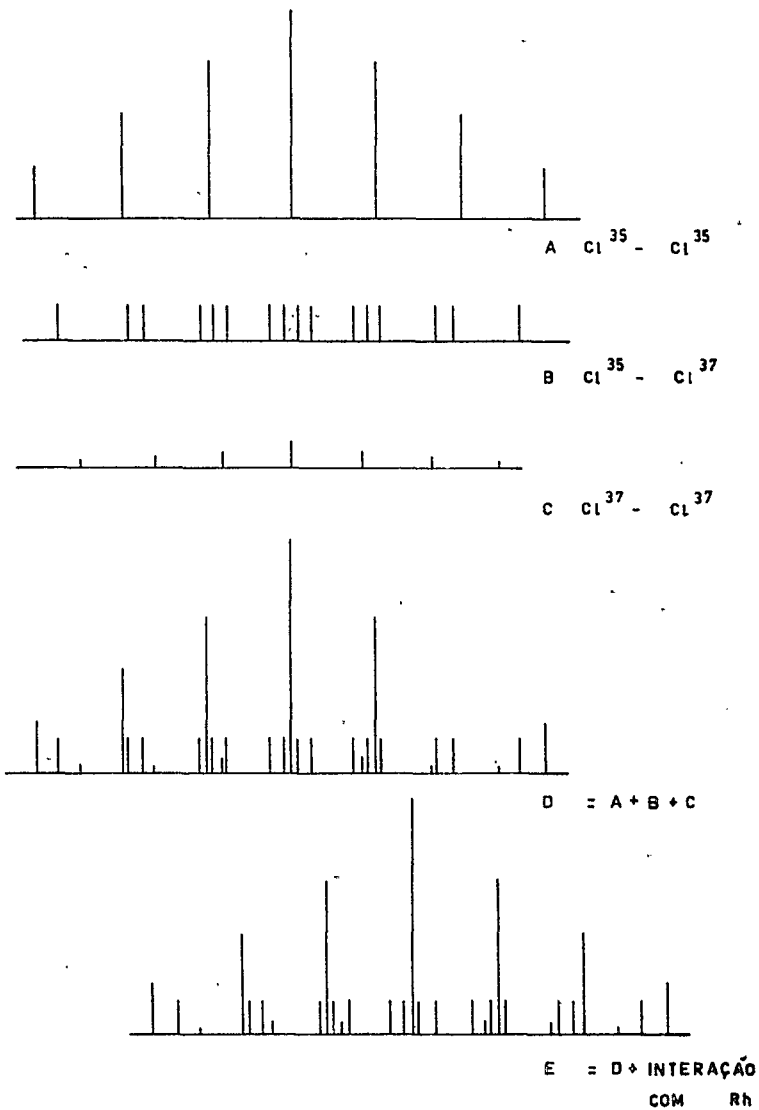
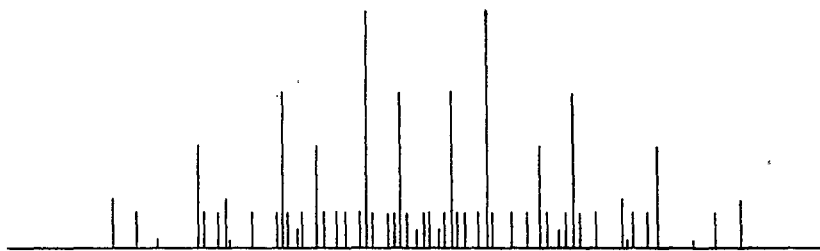


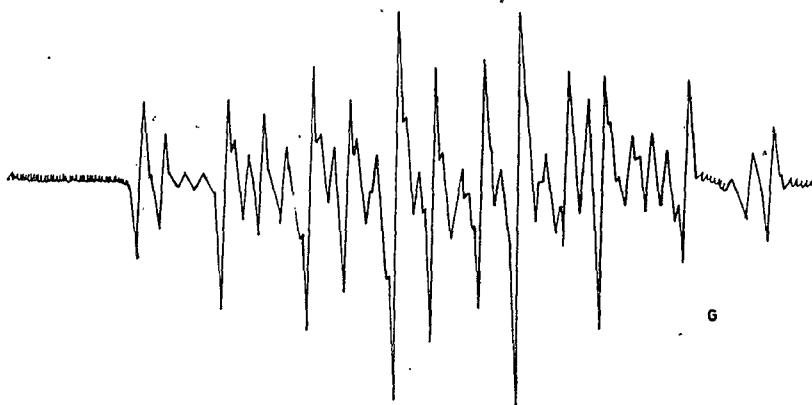
FIG. 11- RECONSTITUIÇÃO TEÓRICA DA PARTE PARALELA DO ESPECTRO.

O RESULTADO DA SUPERPOSIÇÃO DE D+E ENCONTRA-SE NA

FIG. 12



F = D + E



G

3400G

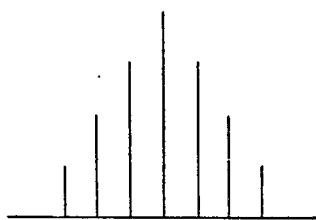
3300G

3200G

FIG.: 12-- F) SUPERPOSIÇÃO DOS ESPECTROS D,E DA FIG. 11

G) EXPERIMENTAL: ESPECTRO OBTIDO COM  $\theta=0^\circ$  -

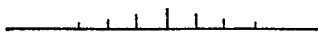
POSIÇÃO PARALELA, A  $77^\circ\text{K}$



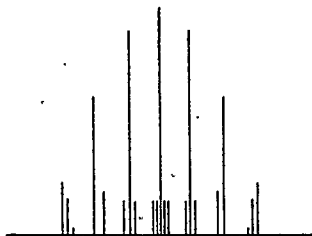
A  $Cl^{35} - Cl^{35}$



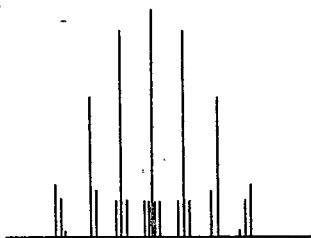
B  $Cl^{35} - Cl^{37}$



C  $Cl^{37} - Cl^{37}$



D = A+B+C



E = D + INTERAÇÃO  
COM Rh

FIG.:13- RECONSTITUIÇÃO TEÓRICA DA PARTE PERPENDICULAR DO ESPECTRO. O RESULTADO DA SUPERPOSIÇÃO DE D + E

ENCONTRA-SE NA FIG.14

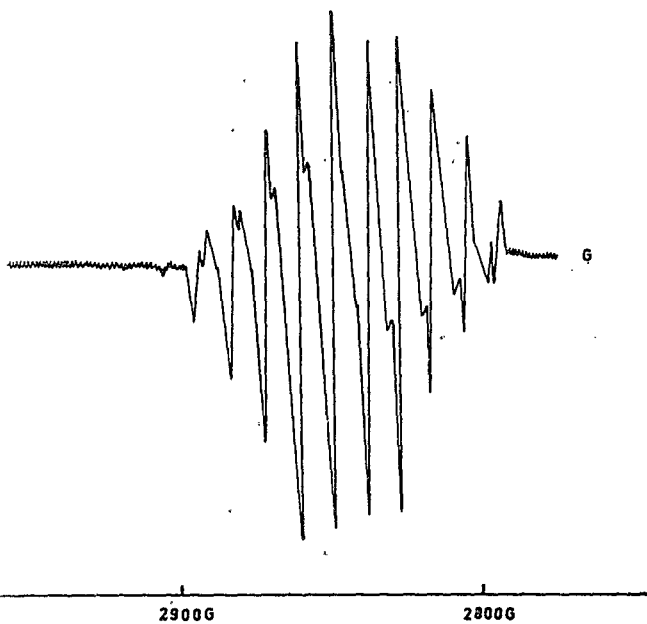
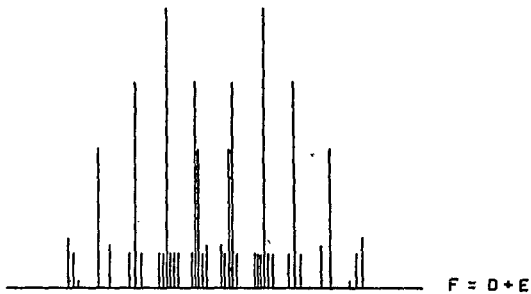
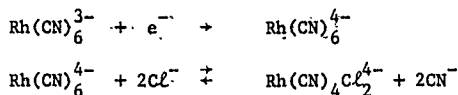


FIG. 14 - F) SUPERPOSIÇÃO DOS ESPECTROS D,E DA FIG.13

G) EXPERIMENTAL: ESPECTRO OBTIDO COM  $\theta = 90^\circ$

POSIÇÃO PERPENDICULAR, A 77°K

guinte equação de reação:



A primeira reação corresponde a captura de um elétron em um orbital  $d_{z^2}$  (como será mostrado mais adiante) o que enfraquece a ligação dos cianetos nas posições trans. A segunda reação é fortemente influenciada pela concentração, sendo, entre limites, (fig. 15), mais intenso o sinal de RPE observado quanto menor a concentração de  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$  no  $\text{KCl}$ ; para concentrações muito pequenas o sinal varia linearmente com a concentração.

Nas amostras irradiadas a 77°K esta espécie não se forma (ou forma-se em quantidade muito pequena). Por outro lado, quando esses cristais são submetidos a aquecimento entre 100°C e 300°C, passam a exibir o espectro observado nas amostras irradiadas à temperatura ambiente. É claro então que o processo de formação do  $\text{Rh}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-}$  depende também da temperatura (a temperatura do cristal eleva-se bastante quando irradiado à temperatura ambiente sem refrigeração) e que existe uma espécie paramagnética intermediária, possivelmente o  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{4-}$ .

A dependência da concentração e da temperatura fortalece a idéia de que o  $\text{Rh}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-}$  forma-se em virtude de uma troca de cianetos trans por cloros; poderíamos tentar explicar o ramo descendente da curva da fig. 15 supondo que, quanto maior o número de cianetos no cristal (maior concentração de  $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ ) maior é a probabilidade de haver uma troca de um cianeto por outro cianeto, não se formando, desta maneira, a espécie com os cloros axiais. A medida que a temperatura sobe, maior é a agitação térmica e maior seria a probabilidade de ocorrer a troca cianeto-cloro.

#### d) Variação angular

A variação angular dos tensores  $g$ ,  $A^{\text{Cl}}$  e  $A^{\text{Rh}}$  foi realizada com o campo magnético percorrendo o plano  $ab$  do  $\text{KCl}$ , isto é, com o cristal orientado da maneira indicada na fig. 10 (as variações angulares no planos  $bc$  e  $ac$  do  $\text{KCl}$  resultaram idênticas à realizada no plano  $ab$ ). O tensor  $g$  foi analisado a



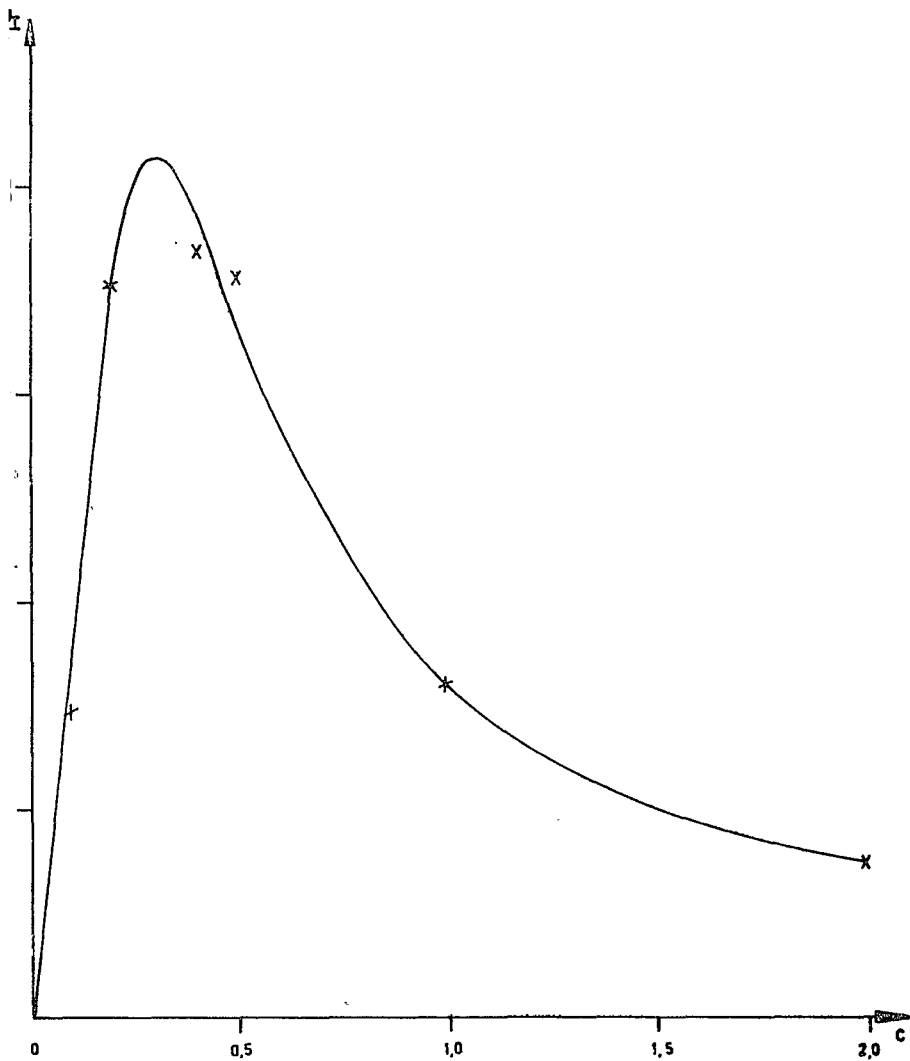


FIG. 15- INTENSIDADE DO SINAL DE RPE EM UNIDADES ARBITRÁRIAS DEVIDO À  
 ESPÉCIE  $Rh(CN)_4Cl_2^{4-}$ , PARA VÁRIAS CONCENTRAÇÕES % MOLARES DE  
 $K_3Rh(CN)_6$  EM KCl

35 GHz por ser mais fácil a sua medição do que a 9 GHz, visto que as posições paralela e perpendicular do espectro ficam mais afastadas, isto é, a diferença entre  $H_{\parallel}$  e  $H_{\perp}$  fica maior ( $H_{\parallel} - H_{\perp} = \frac{h}{\beta} (g_{\parallel}^{-1} - g_{\perp}^{-1}) \nu$ ). Na fig. 16 vemos os dados experimentais e a curva teórica (15)  $g_{\perp}^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta$  ajustada por mínimos quadrados.

A fig. 17 mostra os dados experimentais da variação angular das constantes de interação hiperfina com os cloros e com o rádio, bem como as respectivas curvas teóricas (31)  $(A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 = A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta)$ , ajustadas por mínimos quadrados.

É importante notar que todos os tensores analisados têm os mesmos eixos principais (que coincidem com os do  $KCl$ ), o que demonstra que a ligação  $Cl - Rh - Cl$  está nos eixos 100, 010 e 001 do  $KCl$ , não havendo afastamentos notáveis da simetria axial.

Os valores numéricos das constantes do Hamiltoniano de spin são mostrados na tabela 6:

TABELA 6: DADOS EXPERIMENTAIS

	PARALELO	PERPENDICULAR
g	1,999 ± 0,001	2,297 ± 0,001
$ A^{Cl} $	29,8 ± 1 gauss	11,60 ± 1 gauss
$ A^{Rh} $	43,7 ± 1 gauss	34,4 ± 1 gauss

- e) Estimativa de 10 Dq. Comparação de  $g_{exp}$  com  $g_{teor}$ . Fator k de redução orbital

Como já vimos nos capítulos III e IV, um íon  $nd^7$ , low spin, su-  
jeito a um potencial com simetria tetragonal, segundo a teoria de campo cristalino admite a opção entre as configurações fundamentais  $(e^4 b_2^2 a_1)$  e  $(e^4 b_2^2 b_1)$ , conforme o elétron não emparelhado ocupe um orbital  $d_{z^2}(a_1)$  ou  $d_{x^2-y^2}(b_1)$ . Nos dois casos, supondo a mistura via interação spin-órbita, com configurações ex-

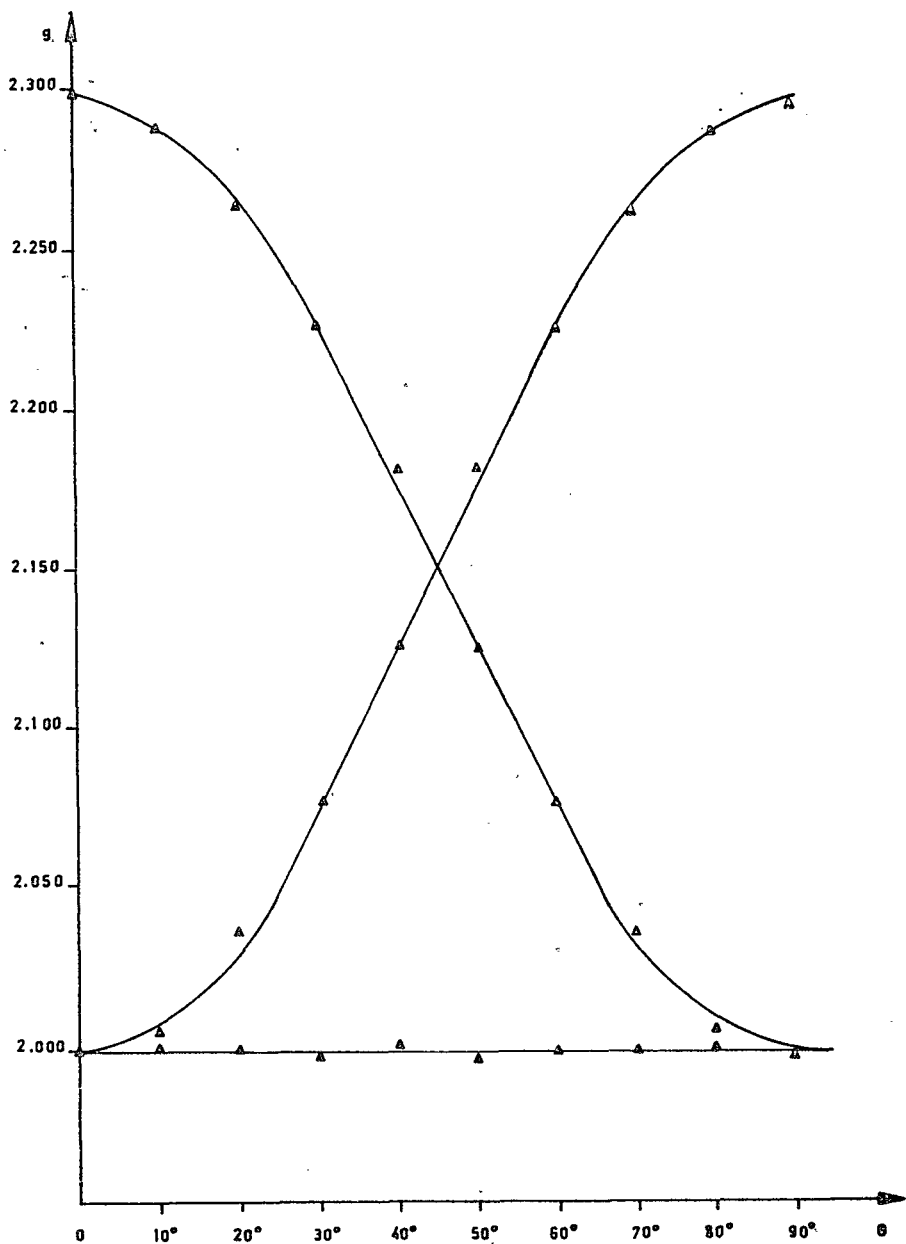
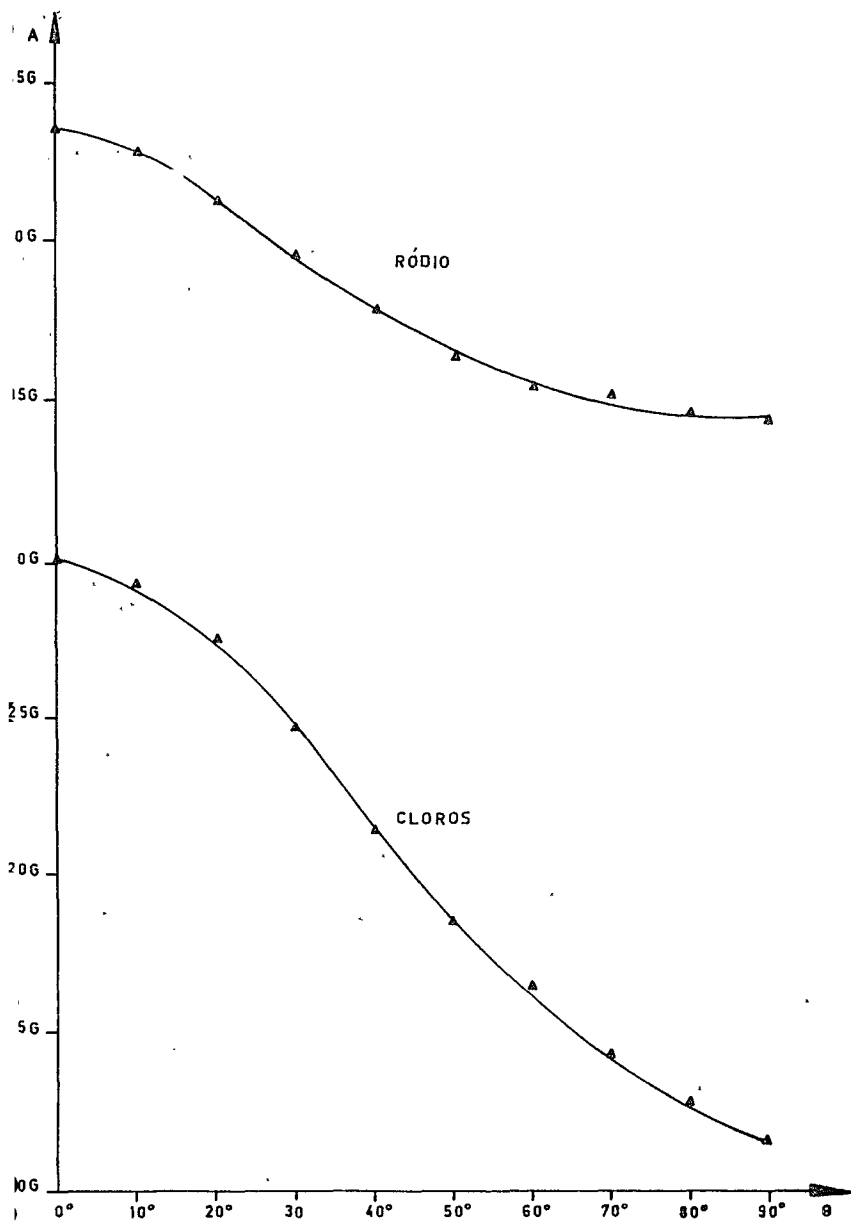


FIG.16- VARIAÇÃO ANGULAR DO FATOR  $g$  AJUSTADA POR MÍNIMOS QUADRADOS. -

$\theta$  É O ÂNGULO ENTRE O CAMPO MAGNÉTICO ESTÁTICO E O EIXO  $Cl-Rh-Cl$  .



17-VARIAÇÃO ANGULAR DO DESDOBRAMENTO HIPERFINO  $A$ , PARA O RÓDIO E  
 PARA OS CLOROS, AJUSTADA POR MÍNIMOS QUADRADOS

citadas, espera-se teoricamente um fator  $g$  anisotrópico, no primeiro caso  $g_{\perp} > g_{\parallel} = 2$  e no segundo  $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$ .

Os dados experimentais, tabela 6, sugerem que, no complexo  $\text{Rh}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-}$ , o elétron não emparelhado ocupa um orbital  $d_{z^2}$ .\*

Conforme cálculos dos capítulos II e IV escrevemos abaixo os valores teóricos das constantes do Hamiltoniano de spin (sem incluir a interação hiperfina com os ligantes, pois estas, na teoria de campo cristalino, são considerados apenas como fonte do potencial eletrostático que age no metal):

$$g_{\parallel} = 2 \quad (23-a')$$

$$g_{\perp} = 2 + 6y \quad (23-b')$$

$$A_{\parallel}^{\text{Rh}} = P \left\{ g_{L_{\parallel}} - K + \frac{4}{7} - \frac{6}{7}y \right\} \quad (25-a')$$

$$A_{\perp}^{\text{Rh}} = P \left\{ g_{L_{\perp}} - K - \frac{2}{7} + \frac{3}{7}y \right\} \quad (25-b')$$

onde  $y = \frac{\frac{7}{4}d}{\Delta_2^1}$ ,  $P = 2 g_N^{\text{Rh}} \beta \beta_N \langle r^{-3} \rangle$

$$g_{L_{\parallel}} = g_{\parallel} - 2, \quad g_{L_{\perp}} = g_{\perp} - 2 \quad \text{e} \quad K \hat{e}$$

uma constante sem dimensões, relativa a uma interação isotrópica de contato, que, bem como as outras quantidades que aparecem nas relações acima, têm o seu significado físico discutido no capítulo IV.

A constante de acoplamento spin-órbita  $\frac{7}{4}d$  para o  $\text{Rh}^{\text{II}}$  pode ser encontrada no apêndice 6 da referência 11 e vale  $1212\text{cm}^{-1}$ . Dentro das hipóteses em que estamos trabalhando  $\Delta_2^1$  é aproximadamente igual a  $10 Dq$  (fig. 3); este dado experimental, entretanto, não é encontrado na literatura corrente. Procuraremos, a seguir, estimar um valor de  $10 Dq$  para o  $\text{Rh}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-}$ , com ba-

\* A hipótese da espécie observada ser  $d^5$  deve ser afastada de vez que, se o elétron não emparelhado ocupasse um orbital  $B_2$  teríamos  $2 > g_{\perp} > g_{\parallel}$  (20) e, ocupasse um orbital degenerado E, haveria uma contribuição de momentum angular ao fator  $g$  que tornar-se-ia bastante anisotrópico ( $g_{\parallel} = 0,72$  e  $g_{\perp} = 2,41$  para o  $\text{Mn}^{2+}$  por exemplo, em  $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  diluído em  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ). Além disso, neste último caso, o tempo de relaxação spin-rêde seria muito pequeno e o espectro só poderia ser observado a temperaturas muito baixas (13-c).

se nas duas hipóteses abaixo:

1º) O valor de  $10 Dq$  para  $Rh^{III}(CN)_4Cl_2^{3-}$  pode ser calculado pela regra do "Average Environment" (13-a) que, para este caso, é expressa da seguinte maneira:

$$10 Dq Rh^{III}(CN)_4Cl_2^{3-} = \frac{4x \left[ 10 Dq Rh^{III}(CN)_6^{3-} \right] + 2x \left[ 10 Dq Rh^{III}Cl_6^{3-} \right]}{6}$$

2º) A razão  $\frac{10 Dq Rh^{III}}{10 Dq Rh^{II}}$ , é aproximadamente igual à razão  $\frac{10 Dq Co^{III}}{10 Dq Co^{II}}$ , visto que o  $Co^{II}(3d^7)$  e o  $Co^{III}(3d^6)$  tem configurações eletrônicas muito semelhantes às do  $Rh^{II}(4d^7)$  e  $Rh^{III}(4d^6)$ , respectivamente.

Sabemos (12) que,

$$10 Dq Rh^{III}(CN)_6^{3-} = 44.000 \text{ cm}^{-1}$$

e, (13-b)

$$10 Dq Rh^{III}Cl_6^{3-} = 20.300 \text{ cm}^{-1}$$

Com estes dados, de acordo com a hipótese 1, obtemos:

$$10 Dq Rh^{III}(CN)_4Cl_2^{3-} = 36.100 \text{ cm}^{-1}$$

Da referência (13-b) tiramos valores de  $10 Dq$  para diferentes complexos de  $Co^{III}$  e o  $Co^{II}$ , relacionados na tabela 7:

TABELA 7:  $10 Dq$  para complexos de  $Co^{III}$  e  $Co^{II}$

	6 H <sub>2</sub> O	3 OX	6 NH <sub>3</sub>	3 en
$Co^{III}$	19.000	18.000	24.000	24.000
$Co^{II}$	10.000	11.000	11.000	11.000
$\frac{10Dq Co^{III}}{10Dq Co^{II}}$	1,90	1,64	2,18	2,18

A média das razões acima é 1,98. Segundo a hipótese 2, obtemos:

$$10 Dq \cdot \text{Rh}^{\text{II}}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-} = 18.200 \text{ cm}^{-1} \quad *$$

De posse deste resultado calculamos  $y = 0,067$ , e, usando as relações 23, temos os valores esperados teoricamente para g:

$$g_{\parallel}^{\text{teór}} = 2$$

$g_{\perp}^{\text{teór}} = 2,40$ , que comparam satisfatoriamente com os valores experimentais apresentados na tabela 1, ou seja

$$g_{\parallel} = 1,999$$

$$g_{\perp} = 2,297$$

Nos nossos cálculos teóricos usamos funções de onda que são combinações lineares de funções  $d$  atômicas. Sabemos, entretanto, que há uma densidade eletrônica não emparelhada nos ligantes (interação hiperfina com os cloros); desta maneira, a função de onda apropriada ao problema deve ser uma combinação linear de funções de onda que, por sua vez, são combinações lineares de funções  $d$  puras com funções de onda dos ligantes, de simetria apropriada. Stevens (16) introduziu, na fórmula do fator g, um fator k (fator de redução orbital), que dá conta da contribuição ao g devida à delocalização eletrônica nos ligantes. O fator k vale 1 se os orbitais usados são  $d$  puros e é menor do que 1 se estivermos em presença de um orbital molecular.

Inserindo o fator k nas relações 23 ficamos com:

$$g_{\parallel} = 2$$

$$g_{\perp} = 2 + 6 ky$$

Substituindo o valor experimental de  $g_{\perp}$  nesta última relação tiramos que

$$k = 0,74$$

evidenciando a delocalização eletrônica nos ligantes.

\* Em comunicação pessoal George Rossman, do California Institute of Technology, enviou-nos um espectro óptico de  $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$  em  $\text{KCl}$  (0,1M), por nós irradiado. Este espectro mostra duas bandas de absorção, a  $19.800 \text{ cm}^{-1}$  e a  $22.370 \text{ cm}^{-1}$ , que poderiam ser relacionadas com as transições  ${}^2E \rightarrow {}^2A_1$  e  ${}^2A_2 \rightarrow {}^2A_1$ , respectivamente. Neste caso  $\lambda_2 = 19.800$  (fig. 4, parte B), bastante próximo do valor por nós estimado para  $10 Dq$ .

f) Sinal das constantes de interação hiperfina. Cálculo de  $A_{iso}$ ,

$$A_{anis}, \langle r^{-3} \rangle \text{ e } K$$

Os dados experimentais das constantes de interação hiperfina são obtidos a menos de sinal, isto é, apenas em valor absoluto. Existem quatro possibilidades de formar pares com  $A_{||}$  e  $A_{\perp}$  variando-se o sinal das constantes. Dentre estes pares, geralmente, apenas 1 conduzir-nos-á ao sinal correto de P e a um valor de  $\langle r^{-3} \rangle$  menor que seu valor no íon livre.

Do capítulo IV temos:

$$A_{iso} = \frac{A_{||} + 2A_{\perp}}{3} \quad (26-a)$$

$$A_{anis} = \frac{A_{||} - A_{\perp}}{3} \quad (26-b)$$

$$P = \frac{A_{||} - A_{\perp}}{g_{L||} - g_{L\perp} + \frac{6}{7} - \frac{9}{7}y} \quad (27-a)$$

$$K = \frac{g_{L||} + 2g_{L\perp}}{3} - \frac{A_{iso}}{P} \quad (27-b)$$

No nosso problema:

$$g_{L||} = 0$$

$$g_{L\perp} = 0,297$$

$$y = 0,067$$

Para a interação hiperfina com o ródio podemos ter as seguintes combinações, sendo A medido em unidades de  $10^{-4} \text{cm}^{-1}$ :



TABELA 8: INTERAÇÃO HIPERFINA COM O RÓDIO  
sendo A medido em  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

$A_{  }$	+40,8	+ 40,8	- 40,8	- 40,8
$A_{\perp}$	+36,9	- 36,9	+ 36,9	- 36,9
$A_{\text{iso}}$			+ 11,0	- 38,2
$A_{\text{anis}}$			- 25,9	- 1,3
K			0,27	- 4,5
P	+ 8,2	+163,9	+163,9	- 8,2
$\langle r^{-3} \rangle$			29,7 a.u.	1,49 a.u.

Apenas as duas últimas combinações conduzem a um sinal negativo de P ( $g_N^{\text{Rh}} = -0,1758$ ) e apenas na última o valor de  $\langle r^{-3} \rangle$  é menor que o valor (17) teórico ( $\langle r^{-3} \rangle_{\text{teór}} = 6,8040 \text{ a.u.}$ ). Os nossos dados experimentais são portanto:

$$A_{||} = -40,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

$$A_{\perp} = -36,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Na teoria de campo cristalino só é previsto interação hiperfina com o metal; não podemos, portanto, utilizar as relações 27 para calcular os valores de P, K e  $\langle r^{-3} \rangle$  para os ligantes. Entretanto ainda valem as definições de  $A_{\text{iso}}$  e  $A_{\text{anis}}$ , podendo ser formada a seguinte tabela para a interação hiperfina com os cloros, sendo A medido em unidades de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ :

TABELA 9: INTERAÇÃO HIPERFINA COM OS CLOROS

$A_{  }$	+27,8	+ 27,8	- 27,8	- 27,8
$A_{\perp}$	+12,4	- 12,4	+ 12,4	- 12,4
$A_{\text{iso}}$	+17,5	+ 1,0	- 1,0	- 17,5
$A_{\text{anis}}$	+ 5,1	+ 13,4	- 13,4	- 5,1
P	+12,8	+ 33,5	- 33,5	- 12,8
$\langle r^{-3} \rangle$	0,74 a.u.	1,95 a.u.		

Supondo que: 1) a função de onda do elétron não emparelhado sobre os cloros seja uma função  $p$ ; 2) o momento angular deste elétron esteja totalmente "quenched" (então o termo  $\vec{L} \cdot \vec{I}$  não entra no Hamiltoniano); 3) a interação hiperfina do elétron com o núcleo do átomo de cloro seja exclusivamente de origem dipolar, podemos escrever (19), (20):

$$A_{\text{anis}} = 2/5 P \rho \quad (37)$$

A relação acima é semelhante à relação 27-a para o caso em que não há mistura com configurações excitadas e portanto  $g_{L,II} = g_{L,I} = 0$ . Neste caso a relação 27-a, que vale para um orbital  $d_{z^2}$ , pode ser escrita:

$$A_{\text{anis}} = 2/7 P \rho$$

De posse da relação (37) podemos afastar as duas últimas combinações da tabela (9), visto que (18)  $g_N^{CL} = +0,54726$ , logo  $P$  e  $A_{\text{anis}}$  devem ser positivos. Do valor de  $P$ , calculamos os valores de  $\langle r^{-3} \rangle$  para as duas primeiras combinações, os quais estão na tabela (9). Sendo os dois valores calculados menores que  $\langle r^{-3} \rangle_{\text{teór}} = 6,7095$  a.u. (19), estas duas combinações são possíveis.

#### (g) Densidades eletrônicas no metal e nos ligantes. Orbital molecular

Os resultados até agora obtidos ( $k < 1$  e interação hiperfina com os cloros) sugerem que a função de onda do elétron não emparelhado é um orbital molecular que abrange o metal e os ligantes e que, desprezando as densidades  $\delta$ , pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\Psi = N \phi_M^d + \sum_L \alpha_L \phi_L^p$$

onde  $\Psi$  é o orbital molecular;  $|N|^2$  e  $|\alpha_L|^2$  medem a probabilidade do elétron encontrar-se no metal ou no  $L$ -ésimo ligante, respectivamente,  $\phi_M^d$  e  $\phi_L^p$  são as funções de onda do orbital do metal e do orbital  $p$  do  $L$ -ésimo ligante.

Com esta função de onda o valor de  $\langle r^{-3} \rangle$  pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
\langle r^{-3} \rangle &= \langle \psi | r^{-3} | \psi \rangle = |N|^2 \langle \phi_M^d | r^{-3} | \phi_M^d \rangle + \\
&+ N^* \sum_L \alpha_L \langle \phi_M^d | r^{-3} | \phi_L^p \rangle + N \sum_L \alpha_L^* \langle \phi_L^p | r^{-3} | \phi_M^d \rangle + \\
&+ \sum_L \sum_{L'} \alpha_L^* \alpha_{L'} \langle \phi_L^p | r^{-3} | \phi_{L'}^p \rangle
\end{aligned} \tag{38}$$

Os integrandos tipo  $\phi_M^d r^{-3} \phi_L^p$  só contribuirão para integral  $\langle \phi_M^d | r^{-3} | \phi_L^p \rangle$  quando  $\phi_M^d$  e  $\phi_L^p$  forem simultaneamente não nulas, o que ocorre numa região entre o metal e o ligante, suficientemente afastada do metal para que  $r^{-3}$  tenha um valor muito pequeno. Portanto,  $\langle \phi_M^d | r^{-3} | \phi_L^p \rangle$  é muito pequena.

Como, para os ligantes,  $r^{-3}$  é muito pequeno, (a origem do sistema de coordenadas está sobre o metal),  $\langle \phi_L^p | r^{-3} | \phi_L^p \rangle$  também será muito pequena.

Podemos então escrever a relação (38) da seguinte maneira, desprezando os termos considerados pequenos segundo os argumentos acima:

$$\langle r^{-3} \rangle \approx |N|^2 \langle \phi_M^d | r^{-3} | \phi_M^d \rangle = |N|^2 \langle r^{-3} \rangle_{\text{teór}} \tag{39}$$

O valor de  $\langle \phi_M^d | r^{-3} | \phi_M^d \rangle$  é calculado teoricamente usando funções de onda obtidas pelo método de campo auto-consistente e existem tabelas de  $\langle r^{-3} \rangle_{\text{teór}}$ , (17), (19), (20).

O valor de  $\langle r^{-3} \rangle$  por nós obtido é um valor semi-experimental, isto é, depende não só dos dados experimentais ( $A_{11}$  e  $A_{\perp}$ ) mas também das hipóteses da teoria de campo cristalino de onde saem as funções de onda usadas no cálculo das expressões teóricas para  $A_{11}$  e  $A_{\perp}$ , bem como das hipóteses contidas no Hamiltoniano de interação hiperfina.

Admitindo que o nosso valor de  $\langle r^{-3} \rangle$  corresponda ao valor da do pela relação (39), teremos para  $|N|^2$  a seguinte expressão:

$$|N|^2 = \frac{\langle r^{-3} \rangle_{\text{exp}}}{\langle r^{-3} \rangle_{\text{teór}}} \tag{40}$$

Poderíamos obter expressões análogas para os  $\alpha_L^2$  simplesmente deslocando a origem do sistema de coordenadas para o 1-ésimo ligante; naturalmente o  $\langle r^{-3} \rangle_{\text{exp}}$  a ser usado deve ser tirado da interação hiperfina com o respectivo ligante.

Usando a relação (40) com os dados referentes ao ródio (tabela 3), conclui-se que 22% do elétron não emparelhado ocupa o orbital 4d. Aplicando a relação (40) para os cloros, temos duas possibilidades: 11% ou 29% do elétron está no orbital p de cada cloro, de acordo, respectivamente, com a primeira ou a segunda combinação da tabela (9).

Supondo que o efeito de polarização das camadas internas possa ser desprezado no cloro (este assunto será discutido no próximo ítem) a probabilidade de o elétron não emparelhado ocupar o orbital 3s do cloro é dada (19) por:

$$|\alpha_s^{cl}|^2 = \frac{A_{iso}^{exp}}{A_{iso}^{teor}} \quad (41)$$

onde  $A_{iso}^{teor} = 1568,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , para o cloro.

Com os dados da tabela (9), concluímos, usando a relação (41) que:

- a) Para 11% de orbital p teremos 1% de orbital s, ou seja, um orbital híbrido  $sp^{11}$ .
- b) Para 29% de orbital p teremos 0,6% de orbital s, ou seja, um orbital híbrido  $sp^{48}$ .

Symons (21) mostrou, com base no estudo por RPE do radical  $Cl_2^{\cdot-}$ , que a função de onda do elétron não emparelhado é, sobre cada cloro, um orbital híbrido  $sp^{19}$ . Por analogia com este trabalho optamos pelo orbital híbrido  $sp^{11}$  em cada cloro.

Veremos, no próximo ítem, que a probabilidade do elétron ocupar o orbital 5s do ródio é aproximadamente 3%.

Desprezando a superposição dos vários orbitais que compõem o

nosso orbital molecular, podemos estimar a densidade de eletrônica nos cianetos equatoriais como sendo:

$$4|\alpha_{cn}|^2 = 100\% - \left[ 22\% (4d) + 3\% (5s) + \right. \\ \left. + (11\% + 11\%) (3p) + (1\% + 1\%) (3s) \right],$$

ou seja

$$|\alpha_{cn}|^2 = 12\%$$

#### h) Interação hiperfina isotrópica

A interação hiperfina isotrópica, ou interação de contato, é devida a densidade de elétrons não emparelhados no núcleo. Como estamos tratando com elétrons  $d$ , cujas funções de onda anulam-se no núcleo, pode parecer estranho a presença de uma interação de contato; existem, entretanto, duas boas razões (11) para a existência de densidade eletrônica não emparelhada no núcleo, que são as seguintes:

19) O campo cristalino mistura, via interação spin-órbita, a configuração  $nd^N$  com a configuração  $nd^{N-1}(n+1)s$ , sempre que a função de onda do estado fundamental transformar-se como  $A_1$  no grupo de simetria do Hamiltoniano, visto que a função  $s$  transforma-se como  $A_1$  em qualquer grupo de simetria. No caso dos metais de transição  $4d$  com estado fundamental  $A_1$  teríamos parte do elétron não emparelhado ocupando um orbital  $5s$ , dando origem a uma interação hiperfina isotrópica dada (10) pela relação

$$A_{iso}^{5s} = |\alpha_{5s}|^2 \frac{8\pi}{3} g_e g_N \beta_e \beta_N |\psi_{5s}(0)|^2 \quad (42)$$

onde  $|\alpha_{5s}|^2$  é a probabilidade de encontrar-se o elétron no orbital  $5s$ . Como  $|\psi_{5s}(0)|^2$  é um valor positivo, o sinal de  $A_{iso}^{5s}$  será dado por  $g_N$ , que no caso do ródio é negativo.

29) Os elétrons  $d$  não emparelhados polarizam, através de uma interação de exchange, os elétrons das camadas  $ns^2$  internas, de tal maneira que os

eletrons com  $m_s = 1/2$  e com  $m_s = -1/2$  tenham diferentes distribuições radiais, acarretando um saldo de densidade de spin no núcleo. O campo hiperfino  $H_C$  resultante do saldo de densidade de spin no núcleo (23) é a superposição das contribuições de todas as camadas s internas, ou seja:

$$\vec{H}_C = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e \vec{S} \sum_{ns} \left\{ |\psi_{n_s \uparrow}(0)|^2 - |\psi_{n_s \downarrow}(0)|^2 \right\} \quad (43)$$

onde S é o spin total do íon em questão. É conveniente definir (22) uma grandeza  $\chi$  que é proporcional ao campo  $H_C$  por unidade de spin, da seguinte maneira:

$$\chi = \frac{4\pi}{2S} \sum_{ns} \left\{ |\psi_{n_s \uparrow}(0)|^2 - |\psi_{n_s \downarrow}(0)|^2 \right\} \quad (44)$$

Relacionando as relações (43) e (44) vem:

$$\vec{H}_C = \frac{2}{3} g_e \beta_e (2S \chi) \vec{S} \quad (45)$$

A constante de interação isotrópica  $A_{iso}^{polar}$ , relativa à polarização das camadas  $n_s^2$  internas, é definida da seguinte forma:

$$A_{iso}^{polar} \vec{S} \cdot \vec{I} = \vec{H}_C \cdot \vec{u}_N = \frac{2}{3} \frac{g_e \beta_e g_N \beta_N}{a_o^3} (2S \chi) \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (46)$$

onde  $a_o$  é o raio de Bohr para o estado fundamental do átomo de hidrogênio,  $A_{iso}^{polar}$  é dado em ergs e  $\chi$  é medido em (a.u.)<sup>-3</sup>.

Usando (20) as relações de transformação de unidades podemos escrever:

$$A_{iso}^{polar} \text{ gauss} = \frac{2}{3} \frac{g_N \beta_N}{a_o^3} (2S \chi) = 22,71 g_N (2S \chi) \quad (47)$$

$$A_{iso}^{polar} \text{ cm}^{-1} = \frac{2}{3} \frac{g_e \beta_e g_N \beta_N}{h c a_o^3} (2S \chi) = 21,20 \times 10^{-4} g_N (2S \chi) \quad (48)$$

Como as duas contribuições à constante de interação hiperfina isotrópica, acima expostas ocorrem simultaneamente e são aditivas, podemos escrever:

$$A_{iso}^{exp} = A_{iso}^s + A_{iso}^{polar} \quad (49)$$

isto é, o valor medido experimentalmente é a soma das contribuições devidas à densidade  $s$  real não emparelhada e à polarização das camadas  $n$  internas.

R.E. Watson e A.J. Freeman (23) apresentam uma tabela de  $\chi$ , calculada pelo método Hartree-Fock para os metais de transição  $4d$ ; podemos observar que os valores de  $\chi$  são aproximadamente constantes, oscilando ao redor de  $-8,50$  a.u. Assumindo que  $\chi = -8,62$  a.u. do  $^{105}\text{Pd}^{3+}(4d^7)$  é igual ao  $\chi$  do  $^{103}\text{Rh}^{2+}(4d^7)$ , usando a relação (48) com  $S=1/2$ , achamos  $A_{iso}^{polar} = 32,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  para o  $^{103}\text{Rh}^{2+}$ . Substituindo este valor e o valor de  $A_{iso}^{exp}$  (tabela 3), na relação (49) vem:

$$A_{iso}^{5s} = - (38,2 + 32,1) \times 10^{-4} = - 70,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

O valor calculado (20) de  $A_{iso}^{5s}$  para o  $^{103}\text{Rh}^{1+}$ , supondo 100% da densidade eletrônica em um orbital  $5s$  é  $-790 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Nesta mesma referência encontra-se que a razão entre os  $A_{iso}^s$  calculados para os íons  $^{51}\text{V}^{1-}$  e  $^{51}\text{V}^0$ ,  $^{53}\text{Cr}^{-1}$  e  $^{53}\text{Cr}^0$ ,  $^{55}\text{Mn}^{1-}$  e  $^{55}\text{Mn}^0$ , são aproximadamente iguais a 2,5. Admitindo que esta razão é a mesma para  $^{103}\text{Rh}^{1+}$  e  $^{103}\text{Rh}^{2+}$ , podemos estimar  $A_{iso}^{5s} = -2.000 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  para o  $^{103}\text{Rh}^{2+}$ .

Como a relação (42) pode ser escrita da forma

$$A_{iso}^{s,exp} = |\alpha_s|^2 A_{iso}^{s,theor}$$

substituindo os valores acima encontrados obtemos  $|\alpha_s|^2 \approx 3,5\%$  como havíamos adiantado no ítem anterior.

Resultados em que  $A_{iso}^s > A_{iso}^{polar}$  foram encontrados (24) nas ftalocianinas do  $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ , que possuem simetria  $D_{4h}$  e eletron não emparelhado em orbital  $d_{z^2}$ , à semelhança do  $\text{Rh}^{2+}(\text{CN})_4\text{Cl}_2^{4-}$ . O cálculo de  $\chi$ , a partir dos dados experimentais de  $A_{iso}$ , para complexos deste tipo, é obviamente incor

reto, podendo a relação (48) ser empregada no cálculo de  $\chi$  somente quando a contribuição  $A_{iso}^S$  puder ser desprezada, como nos casos em que o estado fundamental do complexo não se transforma como a representação irredutível  $A_1$  do grupo de simetria do Hamiltoniano.



- 17 - A.J. Freeman, R.E. Watson, Magnetism, vol. IIA, Rado and Suhl, Academic Press, 167, (1965)
- 18 - Varian Associated, "NMR Table", 5ª edição
- 19 - P.W. Atkins, M.C.R. Symons, The Structure of Inorganic Radicals, Elsevier, Amsterdã, 1967
- 20 - B.A. Goodman, J.B. Raynor, EPR of Transition Metal Complexes, a ser pu - blicado em Advances in Inorganic and Radiochemistry, vol. 13
- 21 - M.C.R. Symons, J. Chem. Soc. 1963, 570
- 22 - A. Abragam, J. Horowitz, M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc., A230, 169, (1955)
- 23 - R.E. Watson, A.J. Freeman, Hyperfine Interactions, ed. A.J. Freeman e R.B. Frankel, Academic Press, 53, (1967)
- 24 - B.R. Mc Garvey, J. Phys. Chem., 71, 51, (1967)
- 25 - H. Watanabe, Operator Methods in Ligand Field Theory, Prentice Hall, 1966
- 26 - Jynia Otsuka, J. Phys. Soc. Japan, 21, 596, (1966)
- 27 - A. Abragam, M.H.L. Pryce, Proc. Roy. Soc., A205, 135, (1951)
- 28 - R.E. Dessy, R.B. King, M. Waldrop, J. Amer. Chem. Soc., 88, 5112, (1966)
- 29 - R.E. Dessy, R. Kornmann, C. Smith, R. Hayter, J. Amer. Chem. Soc., 90, 2001, (1968)
- 30 - H.J. Keller, H. Waversik, J. Organomet. Chem., 8, 185, (1967)
- 31 - B. Bleaney, Phys. Mag., 42, 441, (1951)
- 32 - E. Zavoisky, J. Phys. USSR, 9, 211, (1945)
- 33 - J.D. Jackson, Classical Eletrodynamics, John Wiley and Sons, Inc., 1962
- 34 - D.J.E. Ingram, Free Radicals as Studied by ESR, Butterworths Scientific Publications, London, 1958.