

INTERAÇÃO QUADROPOLAR FORTE EM RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA  
ELETRÔNICA. ESTUDO DO HEXACIANETO DE IRIDIO(III)  
EM KCl IRRADIADO COM ELETRONS.

TESE DE DOUTORADO

Ney Vernon Vugman

Agosto 1973.

# Í N D I C E

Agradecimentos .....	1
Resumo .....	3
I - Introdução .....	5
II - Técnicas utilizadas em RPE	
1. Princípios da Ressonância Paramagnética Eletrônica .....	7
2. Espectrômetro de RPE .....	8
3. Espectros de RPE	
3a. Apresentação dos espectros .....	9
3b. Estrutura hiperfina .....	11
3c. Estrutura superhiperfina .....	12
3d. Interações quadrupolares .....	13
4. Hamiltoniano Efetivo de Spin .....	14
5. Técnicas Experimentais	
5a. Preparação das amostras .....	19
5b. Irradiação e criostato .....	20
5c. Mudança da frequência das microondas .....	21
5d. Substituição isotópica .....	22
5e. Saturação com potência .....	23
5f. Unidades de RPE e fatores de conversão .....	26
III - Efeitos quadrupolares fortes em RPE	
1. Apresentação do problema .....	29
2. Programa MAGNSPEC, um espectrômetro digital	
2a. Bases teóricas .....	30
2b. Diagrama de fluxo .....	32
2c. Detalhes do programa	
2c1. A função HAMILTON (TENSOR) .....	35
2c2. Processo de diagonalização e interpolação de campo magnético .....	38
3. Comportamento geral dos espectros de RPE versus interação quadrupolar .....	41

	4. Regras empíricas para interpretação dos espectros de RPE com SQI .....	42
IV	- Aproximação de campo ligante forte com simetria $C_{4v}$ para sistemas $nd^7$	
	1. Apresentação do problema e aproximações .....	50
	2. Aproximação de campo cristalino e teoria de campo ligante ..	51
	3. Fatores $g$ para simetria $C_{4v}$ em teoria de campo cristalino	60
	4. Configuração fundamental $b_{1g}^2 a_{1g}$	
	4a. Interação spin-órbita e fatores $g$ em teoria de campo ligante .....	62
	4b. Interações hiperfinas com o metal .....	72
	4c. Resumo das fórmulas para sistema $d^7$ .....	73
V	- Resultados e discussão	
	1. Resultados da irradiação .....	76
	2. Parte paralela dos espectros .....	79
	3. Parte perpendicular dos espectros .....	79
	4. Interpretação dos espectros	
	4a. Estrutura superhiperfina e substituição isotópica .....	82
	4b. Espectros SQI e a presença de dois sítios não equivalentes .....	89
	5. Redeterminação da razão entre os momentos nucleares de quadrupolo elétrico para os dois isótopos do irídio.....	92
	6. Discussão	
	6a. Fatores $g$ e interação hiperfina .....	92
	6b. Interações hiperfinas com os ligantes .....	95
	6c. Interação hiperfina isotrópica com o irídio. Polarização das camadas $s$ internas .....	98
	6d. Gradiente de campo elétrico no núcleo de irídio. Sítios A e B .....	99
VI	- Principais resultados deste trabalho .....	102
	Referências .....	104

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

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas pelas facilidades encontradas para minha formação científica.

Ao Professor Jacques Danon pela sugestão do tema e orientação desta tese.

Ao Professor Anibal O. Caride pelos proveitosos ensinamentos.

Aos Professores Ramiro de Porto Alegre Muniz, John D. Rogers e Suzana I. Zanette pelas úteis discussões.

À Srta. Vanda Regina Ribeiro de Araujo pelas irradiações no acelerador linear e a Sra. Isabel de Azevedo pelo crescimento dos monocristais utilizados.

Às Srtas. Maria Terezinha Mota e Nilce Gomes pela participação na confecção desta tese. Ao desenhista Paulo Mendo.

Ao pessoal da gráfica do C.B.P.F.

Aos meus amigos, aos que me incentivaram das maneiras as mais diversas, o meu muito obrigado.

Rio de Janeiro, agosto de 1973.

Ney Vernon Vugman

## RESUMO

Análise por RPE dos efeitos de radiação no complexo diamagnético  $|\text{Ir}^{\text{III}}(\text{CN})_6|^{3-}$  inserido em rede de KCl e irradiado com elétrons de 2 MeV, revela a formação do complexo pentacoordenado de irídio divalente  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$ . Esta molécula, que apresenta simetria  $C_{4v}$  aproximada, com configuração  $5d^7$  campo forte, é formada pela captura de um elétron em um orbital  $d_z^2$  com subsequente perda de um cianeto axial.

Fórmulas para os tensores  $g$  e  $A$ , na aproximação de campo ligante, são deduzidas e utilizadas para o cálculo da densidade eletrônica não emparelhada no metal.

O campo de polarização  $\chi$  das câmaras ns internas é determinado como sendo positivo, indicando uma mistura da função  $6s$  no orbital molecular do elétron não emparelhado.

A estrutura superhiperfina observada é atribuída a interação com quatro nitrogênios equivalentes e um nitrogênio não equivalente. Esta hipótese é confirmada por uma experiência de substituição isotópica com  $^{15}\text{N}$ . As densidades de spin  $s$  e  $p$  nos ligantes são calculadas e discutidas em termos de orbitais moleculares.

Os efeitos de uma interação quadrupolar forte (comparável à interação hiperfina), nos espectros de RPE do complexo  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$ , são analisados com o auxílio do programa MAGNSPEQ, utilizado para diagonalizar o Hamiltoniano de Spin do sistema. Regras empíricas para auxiliar e ordenar o trabalho de interpretação de espectros de RPE com interação quadrupolar forte

(SQI) são enunciadas e utilizadas no trabalho.

Os dados de RPE indicam a presença de dois sítios não equivalentes para o complexo  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$  em  $\text{KCl}$ , diferindo apenas pela orientação dos eixos principais dos tensores de interação quadrupolar. Uma possível influência das vacâncias de ions positivos na existência destes dois sítios é discutida. Estas vacâncias são criadas por compensação de cargas quando o complexo  $|\text{Ir}^{\text{III}}(\text{CN})_6|^{3-}$  é inserido na rede de  $\text{KCl}$ .

A razão entre os momentos nucleares de quadrupolo elétrico para os dois isótopos naturais do irídio é redeterminada com maior precisão e vale:

$${}^{193}\text{Q} / {}^{191}\text{Q} = 0,91 \pm 0,03$$

São ainda apresentados uma revisão da técnica de RPE e uma revisão dos principais conceitos das teorias de campo cristalino e de campo ligante.

## I. INTRODUÇÃO

A utilização da espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) no estudo de complexos de metais de transição teve início com a primeira experiência de RPE, realizada por Zavoisky<sup>(1)</sup> em 1945.

A partir desta época foram publicados um elevado número 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), do irídio (camada 5d incompleta) e do urânio (camadas 5f ou 6d incompletas) são, entretanto, em número muito menor.

Danon et al.<sup>(2),(3)</sup> produziram espécies paramagnéticas estáveis de configuração  $nd^7$ , irradiando com eletrons complexos diamagnéticos de configuração  $nd^6$ , campo forte (low spin), estado fundamental  $t_{2g}^6$ . Nestes trabalhos observa-se um efeito de redução da espécie diamagnética por captura de um eletron secundário em um nível anti-ligante  $A_1$  ou  $B_1$ , não ocupado, do complexo.

Seguindo esta linha estudamos o complexo octaedral  $K_3Rh(CN)_6$ , campo forte, inserido em rede cúbica de cloreto de potássio e irradiado com eletrons. A análise dos espectros de RPE indicou a formação de uma espécie paramagnética estável na qual dois cloros da rede hospedeira substituíram dois cianetos do complexo<sup>(4),(5)</sup>.

Após o estudo do hexacianeto de cobalto<sup>(3)</sup> e do hexacianeto de ródio, a tabela periódica dos elementos indicava que o próximo complexo cova-

lente a ser irradiado com eletrons e estudado por RPE seria o hexácianeto de irídio, assunto principal desta tese.

Para não utilizar monocristais de  $K_3Ir(CN)_6$ , que possuem duas posições não equivalentes por célula unitária e são de difícil obtenção, o complexo de Ir(III) foi inserido em uma rede de KCl, como havia sido feito para o  $K_3Rh(CN)_6$ . Desta maneira o complexo fica diluído em um ambiente de simetria conhecida, facilitando a orientação do cristal (que é de fácil obtenção) e possibilitando a medida, sem dificuldades maiores, das componentes do tensor  $g$  de desdobramento espectroscópico.

A rede cúbica de KCl apresenta simetria e espaçamento apropriados para acomodar o íon  $|Ir(CN)_6|^{3-}$ , que substitui um agrupamento  $|KCl_6|^{5+}$  da rede. Para manter a neutralidade (compensação de cargas), são formadas duas vacâncias de íons positivos.

Os centros  $V_K$ , formados quando da irradiação de halogenetos alcalinos, desaparecem irreversivelmente à temperatura ambiente. Como a espécie paramagnética em estudo neste trabalho é estável a esta temperatura, os centros  $V_K$  não perturbam a observação dos espectros. Centros F não são observados nas experiências.

## II. TÉCNICAS UTILIZADAS EM RPE

### 1. Princípios da Ressonância Paramagnética Eletrônica

A espectroscopia por RPE, também chamada Ressonância Eletrônica de Spin (ESR), é o estudo dos espectros de absorção de ondas eletromagnéticas em compostos paramagnéticos colocados em campos magnéticos. O paramagnetismo ocorre sempre que um sistema de cargas apresenta um saldo de momento angular. Sistemas paramagnéticos<sup>(6)</sup> são: a) átomos com um número ímpar de elétrons, como o hidrogênio ou nitrogênio; b) íons com camadas eletrônicas parcialmente preenchidas, como os metais de transição; c) moléculas com um número ímpar de elétrons, como o NO; d) um pequeno número de moléculas que, embora possuindo um número par de elétrons, apresentam momento angular resultante, tal como o O<sub>2</sub>; e) radicais livres, como o CH<sub>3</sub><sup>-</sup>; f) centros de cor, como os centros F ou V<sub>k</sub>; g) metais ou semicondutores que possuem elétrons de condução.

Um íon paramagnético, de momento angular total  $\underline{L}$  e spin total  $\underline{S}$ , possui um momento magnético associado que vale:

$$\underline{\mu}_e = -\beta_e (\underline{L} + g_0 \underline{S}) \quad (2.1.1)$$

onde  $\beta_e$  é o magneton de Bohr e  $g_0 = 2,0023$ .

A aplicação de um campo magnético uniforme  $H_0$  produz um desdobramento Zeeman nos níveis de energia do íon. A interação Zeeman pode ser escrita da seguinte maneira:

$$h\nu_{Zeem} = \beta_e H_0 \cdot (L + g_0 S) \quad (2.1.2)$$

A diferença de energia entre dois níveis Zeeman consecutivos é proporcional ao produto  $\beta_e H_0$ . Sendo  $g$  a constante de proporcionalidade, pode-se escrever:

$$\Delta E = g \beta_e H_0 \quad (2.1.3)$$

Esta constante de proporcionalidade é chamada fator de desdobramento espectroscópico ou, simplesmente, fator  $g$ . Quando  $\Delta E$  é escrita na forma (2.1.3), o fator  $g$  vale<sup>(7)</sup>:

$$g^2 = g_x^2 \ell^2 + g_y^2 m^2 + g_z^2 n^2 \quad (2.1.4)$$

onde  $g_x$ ,  $g_y$  e  $g_z$  são as componentes do tensor  $g$  e  $\ell$ ,  $m$ ,  $n$ , são os cossenos diretores do vetor campo magnético em relação aos eixos principais de  $g$ .

Para haver absorção de energia entre os níveis Zeeman do sistema é necessário a presença de uma perturbação dependente do tempo. Submete-se, para tal, o sistema a um campo de microondas orientado em relação a  $H_0$  de maneira que sua componente magnética oscile perpendicularmente ao campo magnético externo. Haverá absorção de energia quando forem satisfeitas as condições de ressonância, isto é:

$$\Delta E = h\nu = g \beta_e H_0 \quad (2.1.5)$$

## 2. Espectrômetro de RPE

A ocorrência da RPE é detectada observando-se a energia do

campo de microondas absorvida pela amostra, através de um espectrômetro de RPE. A amostra é colocada em uma cavidade ressonante, em um ponto tal que o campo magnético das microondas seja máximo e o campo elétrico seja mínimo. A cavidade é colocada entre os polos de um eletro-ímã. A energia das microondas é modulada e a absorção é detectada em fase, amplificada e registrada em forma de primeira derivada. Sendo mais fácil variar o campo magnético do que a frequência das microondas<sup>(8)</sup>, a condição de ressonância (2.1.5) é observada à frequência constante. As frequências usualmente empregadas em RPE são 9 GHz (banda X) e 35 GHz (banda Q). Para um elétron livre ( $g = g_0$ ) os valores aproximados de campo magnético nas condições de ressonância são 3000 gauss e 12000 gauss respectivamente.

O espectrômetro utilizado no presente trabalho é um modelo Varian-4502, equipado com Field Dial, que pode ser operado em banda X e banda Q.

O diagrama de bloco de um espectrômetro de RPE é mostrado na figura 1.

### 3. Espectros de RPE

#### 3a. Apresentação dos espectros

Por razões de instrumentação (a energia das microondas é modulada), e para melhorar a resolução, os espectros de RPE são usualmente registrados como a primeira derivada do sinal de absorção. O centro do pico de absorção corresponde ao ponto em que a curva derivada corta a linha de base. Em espectros com má resolução é importante o registro em segunda de-



rivada. Nestes casos, o centro do sinal coincide com o centro do pico de absorção original.

### 3b. Estrutura hiperfina

Usualmente os espectros de RPE apresentam várias linhas de absorção. O desdobramento da linha de absorção Zeeman é devido à interação entre o momento magnético total e o momento magnético nuclear do íon. Esta interação é denominada interação hiperfina. Para íons de metais de transição (camadas d incompletas), a interação hiperfina pode ser escrita da seguinte maneira<sup>(9)</sup>:

$$H_{\text{hip}} = P \left( \underline{L} - K\underline{S} + \frac{1}{7} \sum_{i=1}^n \underline{a}_i \right) \cdot \underline{I} = \underline{h} \cdot \underline{I} \quad (2.3b.1)$$

onde  $P = 2g_N \beta_e \beta_N \langle r^{-3} \rangle$ ,  $\underline{a}_i = 4s_i - (\underline{l}_i \cdot \underline{s}_i)\underline{l}_i - \underline{l}_i(\underline{l}_i \cdot \underline{s}_i)$

$\underline{I}$  é o spin nuclear,  $K$  é uma constante adimensional,  $n$  é o número de elétrons d ( $\ell=2$ ) do íon paramagnético,  $\beta_N$  é o magneton nuclear e  $\langle r^{-3} \rangle$  é o valor médio de  $r^{-3}$  calculado entre funções radiais d<sup>(41)</sup>

O termo  $\underline{L} \cdot \underline{I}$  representa a interação entre o momento magnético nuclear e os momentos magnéticos orbitais dos elétrons d;  $\underline{a}_i \cdot \underline{I}$  representa a interação dipolar entre o momento magnético total do i-ésimo elétron e o momento magnético nuclear; o termo  $-K\underline{S} \cdot \underline{I}$  refere-se a uma interação isotrópica de contato (energia de Fermi). A presença do termo de Fermi (característico de funções s) é solicitada pela análise dos dados experimentais de estrutura hiperfina de diversos complexos  $\text{Nd}^{\text{III}}$  e pode ser ex-

plicada de duas maneiras<sup>(9)</sup>: a) a configuração  $Nd^n$  mistura-se com a configuração excitada  $Nd^{n-1}(N+1)s$  via campo ligante e repulsão eletrostática, sempre que a configuração fundamental do íon paramagnético transforma-se como  $A_1$ , a representação totalmente simétrica do grupo de simetria do Hamiltoniano; b) os elétrons  $d$  não emparelhados polarizam, através de uma interação de exchange, os elétrons das camadas  $s$  internas, tornando diferentes as distribuições radiais de elétrons com  $m_s = 1/2$  e com  $m_s = -1/2$ . Cria-se, desta maneira, um saldo de densidade  $s$  de spin no núcleo.

A presença de uma interação hiperfina revela-se nos espectros de RPE pelo desdobramento da linha Zeeman em  $(2I + 1)$  linhas<sup>(10)</sup> igualmente espaçadas em primeira aproximação.

### 3c. Estrutura Superhiperfina

Quando os elétrons não emparelhados não estão totalmente localizados no íon central, mas suas funções de onda incluem orbitais que pertencem aos ligantes, ocorrerá um desdobramento adicional das linhas de RPE se os núcleos dos ligantes possuírem spins não nulos. Este desdobramento denomina-se estrutura superhiperfina e é típico de complexos covalentes de metais de transição.

Do ponto de vista da caracterização de espécies paramagnéticas formadas por irradiação em complexos diamagnéticos, a existência de uma estrutura superhiperfina é fundamental. Pode-se, da sua análise, reconhecer a substituição de ligantes<sup>(5)</sup>, ligações iso com cianetos<sup>(3)</sup> ou outras transformações químicas dos complexos irradiados como poderá ser apreciado

no decorrer deste trabalho.

Suponhamos um complexo hexacoordenado. Se houver delocalização eletrônica não emparelhada nos seis ligantes, cada linha hiperfina será desdobrada, em primeira aproximação, em  $\prod_{j=1}^6 (2I_j + 1)$  linhas. Se, por exemplo, os ligantes forem equivalentes com spin nuclear  $I = 1/2$ , a estrutura superhiperfina será formada por  $2^6 = 64$  linhas. Felizmente muitas destas linhas coincidem e o problema não é tão sério como o cálculo acima sugere. Tabela de multiplicidade de linhas superhiperfinas com suas intensidades relativas, para vários arranjos de ligantes equivalentes, são geralmente encontrados na literatura de RPE<sup>(11), (12)</sup>.

A interação superhiperfina provém de duas contribuições. A primeira é análoga à interação hiperfina enunciada na relação (2.3b.1). A segunda consiste em uma interação dipolar entre os eletrons não emparelhados, considerados nos ligantes, e o momento magnético do núcleo central; depende do valor médio do inverso do cubo da distância entre o eletron não emparelhado e o núcleo em questão.

### 3d. Interações Quadrupolares

Se o íon paramagnético possuir spin nuclear maior ou igual a 1, é possível haver uma interação quadrupolar entre o momento nuclear de quadrupolo elétrico e o gradiente de campo elétrico (EFG) existente na molécula. Esta interação pode ser escrita da seguinte forma<sup>(9)</sup>:

$$H_Q = \frac{e^2 Q}{4I(2I-1)} \sum_{i=1}^n \left| \frac{I(I+1)}{r_i^3} - \frac{3(x_i \cdot I)^2}{r_i^5} \right| \quad (2.3d.1)$$

$Q$  é o momento nuclear de quadrupolo elétrico,  $e$  é a carga do elétron e  $r_i$  indica a posição do  $i$ -ésimo elétron.

Usualmente  $H_Q$  é muito menor que a interação hiperfina. Neste caso, os espectros de RPE só são afetados em segunda ordem de teoria de perturbações. As linhas hiperfinas não serão igualmente espaçadas e poderão aparecer linhas extras, de pequena intensidade, referidas na literatura como transições proibidas<sup>(10)</sup>. No capítulo III serão considerados os casos em que a interação quadrupolar é comparável, em magnitude, à interação hiperfina. Os espectros de RPE, nestes casos, são bastante diferentes dos usuais.

#### 4. Hamiltoniano Efetivo de Spin

As interações Zeeman, hiperfina, superhiperfina e quadrupolar, somadas, formam o chamado Hamiltoniano magnético  $H_m$ .

Define-se spin efetivo  $S$  de um íon que possui um estado fundamental  $\alpha$  vezes degenerado ao valor de  $S$  que satisfaz a relação<sup>(6)</sup>:

$$2S + 1 = \alpha \quad (2.4.1)$$

Assim, por exemplo, para um estado fundamental duas vezes degenerado (dublete de Kramers<sup>(9)</sup>),  $\alpha = 2$  e  $S = 1/2$ .

O conceito de Hamiltoniano efetivo de Spin, ou simplesmente Hamiltoniano de Spin  $H(S)$ , foi introduzido por A.Abragam e M.H.L. Pryce<sup>(13)</sup>; é um Hamiltoniano constituído por operadores de spin e alguns parâmetros que são ajustados experimentalmente.  $H(S)$  é tal que

reproduz os níveis de energia de  $H_m$ , ou, mais exatamente, possui elementos de matriz que, calculados em um espaço de funções de spin da forma  $|IM_I SM_S\rangle$ , são proporcionais aos elementos de matriz do operador  $H_m$  calculados no espaço das auto-funções da molécula.

Os Hamiltonianos de Spin são extremamente úteis para a interpretação dos espectros de RPE e para correlacionar os dados experimentais com as teorias da Física Molecular. Para um dublete de Kramers, ignorando interações superhiperfinas, pode-se escrever um Hamiltoniano de Spin da seguinte maneira (10):

$$H(S) = \beta_e \underline{H} \cdot \underline{g}_e \cdot \underline{S} + \underline{S} \cdot \underline{A} \cdot \underline{I} + \underline{I} \cdot \underline{P} \cdot \underline{I} - \beta_n \underline{H} \cdot \underline{g}_n \cdot \underline{I} \quad (2.4.2)$$

Os quatro termos representam, respectivamente, uma interação Zeeman eletrônica, uma interação hiperfina, uma interação quadrupolar e uma interação Zeeman nuclear.  $\underline{A}$  é o tensor de interação hiperfina,  $\underline{P}$  é o tensor de interação quadrupolar e  $\underline{g}_n$  é o tensor  $g$  nuclear.

Para uma experiência em banda X, a ordem de grandeza dos termos de  $H(S)$ , em  $\text{cm}^{-1}$ , usualmente é a seguinte:

interação Zeeman eletrônica:	$10^{-1}$	—	1
interação hiperfina:	$10^{-4}$	—	$10^{-2}$
interação quadrupolar:	$10^{-5}$	—	$10^{-4}$
interação Zeeman nuclear:	$10^{-5}$	—	

Sendo  $|E'\alpha'\rangle$  e  $|E'\beta'\rangle$  as duas componentes de um dublete de Kramers, os valores principais dos tensores do Hamiltoniano de Spin serão da-

dos pelas seguintes expressões<sup>(9)</sup>:

$$g_x = 2 \langle E' \alpha' | L_x + g_0 S_x | E' \beta' \rangle \quad (2.4.3)$$

$$g_y = 2i \langle E' \alpha' | L_y + g_0 S_y | E' \beta' \rangle \quad (2.4.4)$$

$$g_z = 2 \langle E' \alpha' | L_z + g_0 S_z | E' \alpha' \rangle \quad (2.4.5)$$

$$A_x = 2 \langle E' \alpha' | h_x | E' \beta' \rangle \quad (2.4.6)$$

$$A_y = 2i \langle E' \alpha' | h_y | E' \beta' \rangle \quad (2.4.7)$$

$$A_z = 2 \langle E' \alpha' | h_z | E' \alpha' \rangle \quad (2.4.8)$$

$$P_z = 2/7 q' \langle E' \alpha' | \ell_z^2 - 2 | E' \alpha' \rangle \quad (2.4.9)$$

onde  $q' = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ , sendo  $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$  a componente Z do EFG.

Na expressão (2.4.9) foi suposta simetria axial para  $\underline{P}$ . O tensor de interação quadrupolar  $\underline{P}$  é um tensor de traço nulo, isto é:

$$P_x + P_y + P_z = 0$$

Se  $\underline{P}$  apresenta simetria axial,  $P_x = P_y = -P_z/2$ .

Para casos mais gerais define-se um parâmetro de assimetria da interação quadrupolar,  $\eta$ , da seguinte maneira:

$$\eta = \frac{P_y - P_x}{P_z} \quad (2.4.10)$$

onde  $P_y > P_x$  por escolha dos eixos principais de  $\underline{P}$ .

Pode-se desdobrar o tensor hiperfino  $\underline{A}$ , definido em rela-

ção a seus eixos principais de simetria, em uma parte isotrópica,  $A_{iso}$ , e em uma parte anisotrópica de traço nulo, da seguinte maneira<sup>(14)</sup>:

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

onde,

$$A_{iso} = \frac{A_x + A_y + A_z}{3} \quad (2.4.11)$$

$$a_x = A_x - A_{iso} \quad (2.4.12)$$

$$a_y = A_y - A_{iso} \quad (2.4.13)$$

$$a_z = A_z - A_{iso} \quad (2.4.14)$$

Das relações acima é evidente que  $a_x + a_y + a_z = 0$ . O tensor  $g$  nuclear, na maioria dos casos, é considerado isotrópico com valor igual a  $g_n$ . Desta forma a interação Zeeman nuclear pode ser escrita como:

$$H_{Zee}^N = -g_n \beta_n \underline{H} \cdot \underline{I}$$

As linhas de RPE são transições dipolares magnéticas entre os níveis de energia do Hamiltoniano de Spin. As autofunções de  $H(S)$  são formadas por combinações lineares das  $(2S+1)(2I+1)$  funções  $|\underline{I} M_I S M_S\rangle$ . Para casos em que os eixos principais dos tensores de  $H(S)$  coincidem e a interação quadrupolar é muito menor do que a interação hiperfina, as autofunções de  $H(S)$  serão combinações lineares tais que valem as seguintes regras de seleção para as transições de dipolo magnético<sup>(10)</sup>:

$$\Delta M_S = \pm 1, \quad \Delta M_I = 0 \quad (2.4.15)$$

Nestes casos, resolve-se o problema de autovalores de  $H(S)$  por teoria de perturbações. A parte Zeeman eletrônica, que é o termo predominante de  $H(S)$ , pode ser diagonalizada através de uma rotação adequada do vetor  $\underline{S}$ . Após a diagonalização,  $H_{Zee}$  é escrita da seguinte maneira<sup>(7)</sup>:

$$H_{Zee} = \beta_e g H_O S'_Z \quad (2.4.16)$$

com  $g$  dado pela relação (2.1.4).

A rotação no vetor  $\underline{S}$  obviamente altera a apresentação do operador de interação hiperfina. Surgem termos da forma:

$$aI_+ S'_Z + bI_- S'_Z$$

que ligam estados de mesmo  $M_S$  e, portanto, muito próximos em energia. Estes termos impedem a aplicação da teoria de perturbações e devem ser anulados através de uma rotação adequada do vetor  $\underline{I}$ .

Do cálculo de teoria de perturbação em segunda ordem, obedecendo as regras de seleção (2.4.15), pode-se escrever as transições observadas em RPE como sendo<sup>(7)</sup>:

$$\begin{aligned} \Delta E = & g\beta_e H_O + KM_I + \frac{1}{4g\beta_e H_O} |K_1 \{M_I^2 - I(I+1)\} + 2K_2 M_I^2| \\ & - \frac{1}{2K} |P_1 \{18M_I I(I+1) - 34M_I^3 - 5M_I\} + P_2 \{2M_I I(I+1) - 2M_I^3 - M_I\}| \\ & - P_3 \{20M_I I(I+1) - 36M_I^3 - 6M_I\} | \quad (2.4.17) \end{aligned}$$

onde

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

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

$$- g^2 (A_x^2 A_y^2 + A_y^2 A_z^2 + A_z^2 A_x^2)$$

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

$$+ (A_z^2 - A_x^2)^2 g_z^2 g_x^2 n^2 \ell^2 \}$$

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

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

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

## 5. Técnicas Experimentais

### 5a. Preparação das amostras

As amostras paramagnéticas, a serem estudadas por RPE, podem ser gasosas, líquidas ou sólidas, bastando que se adapte o equipamento para cada tipo de medida. No estado sólido, os complexos paramagnéticos podem estar alinhados em direções específicas (monocristais) ou estar orientados aleatoriamente (amostras de pó e soluções congeladas). Em quaisquer dos casos existe uma interação magnética de exchange entre íons vizinhos; esta interação causa

um alargamento das linhas de RPE, mascarando as medidas. Procura-se então diluir o composto paramagnético em uma rede cristalina isomorfa ou em redes que possuam simetria e espaçamento apropriado. Concentrações da ordem de 0,1% são usuais em experiências de RPE: em geral eliminam quase totalmente as interações magnéticas entre íons paramagnéticos vizinhos e encontram-se dentro dos limites de sensibilidade do espectrômetro.

As amostras utilizadas no presente trabalho, monocristais de KCl dopados com  $K_3Ir(CN)_6$ , foram obtidas por evaporação lenta de uma solução aquosa de KCl, saturada, à qual se adicionou a proporção molar desejada de  $K_3Ir(CN)_6$ . Os cristais obtidos são de tamanho médio de 3mm, incolores, podendo-se obter cristais ainda maiores.

#### 5b. Irradiação e Criostato

Quando um complexo diamagnético é irradiado com luz ultra-violeta, raios X, radiação gama, eletrons ou neutrons, pode ocorrer a perda de eletrons ou a captura de eletrons secundários liberados por efeito de radiação. As espécies oxidadas ou reduzidas são usualmente paramagnéticas e, para doses suficientemente baixas de radiação, estão em geral dispersas na matriz diamagnética, diminuindo interações magnéticas que alargam as linhas de RPE.

Os monocristais de KCl dopados com  $K_3Ir(CN)_6$  foram irradiados com eletrons de 2, MeV, provenientes de um acelerador linear, durante 20 segundos com uma corrente de 5 microampères.

As amostras foram irradiadas a 77°K e à temperatura ambiente.

Para irradiação a 77<sup>o</sup>K usou-se um criostato de quartzo, modelo Varian - E-246-1. Para análise em banda X, a 77<sup>o</sup>K, usou-se um criostato tipo "dedo-frio", com haste de cobre. Este criostato possibilita variação angular e estudos de variação de temperatura. Para análise em banda Q, à 77<sup>o</sup>K, foi utilizado um criostato Varian-E-267.

### 5c. Mudança da Frequência das Microondas

Pode-se notar, da relação (2.4.17), que a interação hiperfina só depende do campo magnético em segunda ordem. Quando um espectro de RPE consiste em mais de uma linha (em geral são formados por várias linhas, muitas delas parcial ou totalmente superpostas), é provável que estejam presentes mais de uma espécie paramagnética. Esta é uma situação que ocorre frequentemente em complexos diamagnéticos de metais de transição submetidos a danos de radiação.

Um método eficiente para verificar a presença de mais de uma espécie paramagnética consiste em realizar a experiência de RPE em mais de uma frequência de microondas. Usualmente utiliza-se as bandas X (9GHz) e Q (35GHz).

Sejam duas espécies paramagnéticas caracterizadas pelos fatores  $g_1$  e  $g_2$ . Para uma dada frequência  $\nu$  podemos escrever:

$$h\nu = g_1\beta_e H_1 \quad (2.5c.1)$$

$$h\nu = g_2\beta_e H_2 \quad (2.5c.2)$$

$H_1$  e  $H_2$  são os campos magnéticos que indicam o centro dos es-

pectros das duas espécies. Das relações acima vem que:

$$H_1 - H_2 = \frac{h}{\beta_e} \left( \frac{1}{g_1} - \frac{1}{g_2} \right) \nu, \quad (2.5c.3)$$

indicando que a diferença em campo magnético entre os centros de dois espectros caracterizados por dois fatores  $g$  diferentes é proporcional à frequência das microondas. Portanto, quando se compara espectros tirados a 9GHz e a 35GHz, a diferença  $H_1 - H_2$ , acima, varia por um fator aproximadamente igual a 4.

#### 5d. Substituição Isotópica

A substituição química de um isótopo por outro que possua diferente momento magnético ou spin nuclear, alterará a estrutura hiperfina dos espectros de RPE de complexos paramagnéticos, de acordo com os novos parâmetros.

Para dois isótopos 1 e 2 vale a seguinte relação<sup>(12)</sup>:

$$\frac{A(1) \cdot I(1)}{\mu_N(1)} = \frac{A(2) \cdot I(2)}{\mu_N(2)} \quad (2.5d.1)$$

-  $\mu_N$  é o momento magnético nuclear do isótopo.

A relação acima, aplicada aos isótopos 14 e 15 do nitrogênio, de spins nucleares 1 e 1/2 e momentos magnéticos nucleares  $+0.40358\beta_N$  e  $-0.28304\beta_N$ , respectivamente, pode ser escrita da seguinte maneira:

$$A^{15} = 1.403 A^{14} \quad (2.5d.2)$$

A técnica de substituição isotópica é muito útil na interpretação de espectros de RPE que apresentam estrutura hiperfina com os ligantes, principalmente se os ligantes forem cianetos. A interação superhiperfina com os cianetos, ou mais exatamente com os nitrogênios dos cianetos, é, usualmente, da ordem de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Sendo pequena, é comparável à interação quadrupolar entre o momento nuclear de quadrupolo elétrico do  $^{14}\text{N}$  e o gradiente de campo elétrico na posição do átomo de nitrogênio. Os espectros de interação superhiperfina com  $^{14}\text{N}$  passam a ser não usuais, com linhas extras de intensidade comparável às linhas superhiperfinas<sup>(15)</sup>, e, portanto, de interpretação ambígua e difícil. Este problema desaparece ao se substituir quimicamente  $^{14}\text{N}$  por  $^{15}\text{N}$  dos cianetos, já que núcleos de spin 1/2 não possuem quadrupolo elétrico. O número de linhas, por outro lado, diminui consideravelmente facilitando a interpretação dos espectros.

#### 5e. Saturação com Potência

Seja um conjunto de  $N$  ions paramagnéticos de spin efetivo  $S$ , submetidos a um campo magnético  $H_0$ . A população dos níveis Zeeman será dada por uma distribuição de Boltzman, havendo uma diferença finita de população entre dois níveis consecutivos. Suponhamos por exemplo  $S = 1/2$ , como na figura 2.

A aplicação de um campo magnético oscilante (microondas) induz transições entre os dois níveis Zeeman, havendo igual probabilidade  $W$  de ocorrer uma absorção ou uma emissão estimulada de energia<sup>(16)</sup>.

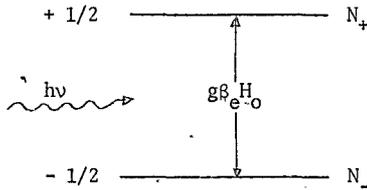


Fig. 2: Níveis de energia Zeeman para  $S = 1/2$ .

Sendo  $N_-$  e  $N_+$  o número de íons paramagnéticos com  $M_s$  igual a  $-1/2$  e  $+1/2$ , respectivamente, a variação da população  $N_-$  será dada por:

$$\frac{dN_-}{dt} = W(N_+ - N_-) \quad (2.5e.1)$$

Em termos de  $N$  e da diferença de população  $n = N_- - N_+$  entre os dois níveis, a relação (2.5e.1) pode ser escrita como:

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

donde

$$n = n(0)e^{-2Wt} \quad (2.5e.2)$$

$n(0)$  é o valor de  $n$  para  $t = 0$ . Da relação (2.5e.2) conclui-se que a diferença de população entre os níveis Zeeman tenderá a zero sob a ação das transições induzidas.

A potência absorvida pela amostra será dada pelo número de spins, por segundo, que passam do estado de menor energia para o de maior energia, menos o número de spins que decaem, emitindo energia no processo:

$$P = \frac{dE}{dt} = N_- W_{hv} - N_+ W_{hv} = h\nu Wn \quad (2.5e.3)$$

Portanto, para haver um saldo de absorção de energia (e um sinal de RPE), é preciso haver uma diferença não nula de população entre os níveis Zeeman. A relação (2.5e.2) nos diz que, se não houver algum outro processo que mantenha  $n \neq 0$ , os sinais de RPE seriam observados somente durante um pequeno intervalo de tempo, decaindo de forma exponencial, ao contrário do que é observado nas experiências.

Faz-se necessário supor a existência de um mecanismo que transfira energia do sistema de spins para algum outro sistema. Este outro sistema é a rede cristalina e o mecanismo deve ser relativo a algum acoplamento entre o sistema de spins e a rede cristalina. Processos deste tipo são denominados processos de relaxação e os tempos característicos destes processos são chamados tempos de relaxação.

Os tempos de relaxação estão intimamente ligados com a habilidade do sistema em transferir energia à rede cristalina, ou seja, dependem de um maior ou menor acoplamento sistema-rede; obviamente, os tempos de relaxação serão diferentes para diferentes complexos paramagnéticos.

Resumindo, a absorção de energia por um sistema de spins depende da competição entre a tendência das microondas para igualar a população entre os níveis Zeeman e a habilidade do sistema em transferir energia à rede. Pode-se mostrar<sup>(17)</sup> que  $W$ , a probabilidade de transição induzida pelas microondas, é proporcional ao quadrado do campo magnético oscilante. Aumentando-se  $W$ , pode-se fazer com que o processo competitivo citado acima encaminhe-se para uma situação em que  $n \rightarrow 0$ , com conseqüente desaparecimento do

sinal de RPE.

Se, em uma experiência de RPE, suspeita-se que os espectros sejam formados por mais de uma espécie paramagnética, como elas não terão usualmente os mesmos tempos de relaxação, um aumento progressivo da potência das microondas fará com que uma delas seja saturada primeiro do que as outras, facilitando a interpretação dos espectros.

#### 5f. Unidades da RPE e Fatores de Conversão

A condição de ressonância (2.4.17), em primeira ordem, pode ser escrita de várias maneiras, dependendo das unidades de K:

$$h\nu = g\beta_e H_0 + KM_T, \text{ onde } K \text{ é dado em ergs} \quad (2.5f.1)$$

$$h\nu = g\beta_e H_0 + 10^6 hKM_T, \text{ onde } K \text{ é dado em MHz} \quad (2.5f.2)$$

$$h\nu = g\beta_e H_0 + hcKM_T, \text{ onde } K \text{ é dado em cm}^{-1} \quad (2.5f.3)$$

$$h\nu = g\beta_e (H_0 + KM_T), \text{ onde } K \text{ é dado em gauss}$$

$H_0$  é medido em gauss. A tabela I fornece os fatores de conversão de unidades: para converter uma unidade em uma linha para uma unidade em uma coluna, multiplica-se pelo fator de conversão dado na intersecção linha-coluna.

A multiplicidade de unidades que podem ser utilizadas para reportar trabalhos de RPE, levou a literatura deste campo a um estado ligeiramente caótico. A unidade gauss, embora não seja uma unidade de energia, é frequentemente usada puramente por conveniência, já que os parâmetros são medidos dos espectros em termos de diferenças em campo magnético. O erg, unida-

de energia, que deveria ser amplamente empregado, não tem encontrado muitos adeptos. Usualmente, principalmente nos últimos anos, tem-se empregado  $\text{cm}^{-1}$  ou MHz. Estas unidades são independentes do fator g e são diretamente proporcionais à energia.

TABELA I

Fatores de Conversão

Unid.	gauss	MHz	$\text{cm}^{-1}$	erg
gauss	1	$\text{g}/0,71449$	$(\text{g}/2,1420) \times 10^4$	$\text{g} \times 0,92731 \times 10^{-20}$
MHz	$0,71449/\text{g}$	1	$0,333 \times 10^{-4}$	$6,625 \times 10^{-21}$
$\text{cm}^{-1}$	$(2,1420/\text{g}) \times 10^4$	$3 \times 10^4$	1	$19,875 \times 10^{-17}$
erg	$(1/\text{g} \times 0,92731) \times 10^{20}$	$(1/6,625) \times 10^{21}$	$(1/19,875) \times 10^{17}$	1

### III. EFEITOS QUADRUPOLARES FORTES EM RPE

#### 1. Apresentação do Problema

Seja o Hamiltoniano de Spin dado pela expressão (2.4.2).

Em quase todas as experiências reportadas na literatura o termo de interação quadrupolar é bem menor que o termo de interação hiperfina. Nesses casos pode-se utilizar, para a interpretação dos espectros de RPE, as fórmulas de perturbação de Bleaney<sup>(10)</sup> para sistemas com simetria axial ou as fórmulas (2.4.17) deduzidas por Golding<sup>(17)</sup> para os casos mais gerais.

Em 1968, H. van Willigen e J.G.M. van Rens<sup>(18)</sup> analisaram por RPE monocristais de dietilditiocarbamato de ouro divalente. O ouro possui spin nuclear igual a 3/2. Os espectros de RPE encontrados eram diferentes dos usuais: o quarteto hiperfino do ouro mostrava-se flanqueado por pares de linhas satélites e, na parte perpendicular dos espectros, as linhas centrais do quarteto estavam quase coincidentes. Estes espectros não usuais foram atribuídos a uma interação quadrupolar comparável à interação hiperfina.

Este efeito, que passaremos a denominar de interação quadrupolar forte (SQI), aparece quando o átomo paramagnético combina uma pequena razão giromagnética (em unidades de  $\beta_N$ ) com um momento nuclear de quadrupolo elétrico relativamente grande (medido em barns).

Entre os núcleos que podem apresentar uma SQI encontram-se os isótopos estáveis do irídio,  $^{193}\text{Ir}$  e  $^{191}\text{Ir}$ , ambos com spin nuclear  $I = 3/2$ , abundância natural 61,5% e 38,5%, respectivamente. O irídio 191 possui um momento magnético nuclear<sup>(19)</sup> igual a  $(0,1453 \pm 0,0006)\beta_N$  e um momento nucle

ar de quadrupolo elétrico aproximadamente igual a  $1,5 \text{ barn}^{(20)}$ . O isótopo 193 apresenta um momento magnético nuclear<sup>(19)</sup> de  $(0,1583 \pm 0,006)\beta_N$  e um momento nuclear de quadrupolo elétrico de aproximadamente 0,92 vezes o valor para o outro isótopo<sup>(21)</sup>. Esta razão é medida com maior precisão no decorrer deste trabalho e vale 0,91.

Espectros de RPE que apresentam uma SQI não são fáceis de interpretar. Nêstes casos, como a interação quadrupolar é comparável à interação hiperfina, não valem as fórmulas de perturbação tradicionais<sup>(7), (10)</sup>. Na literatura de RPE, dentro do nosso conhecimento, não existem fórmulas analíticas para as transições de RPE com SQI. Esta deficiência torna indispensável o uso de métodos numéricos para diagonalizar a matriz do Hamiltoniano de Spin.

Dentro do nosso conhecimento, a melhor maneira de diagonalizar a matriz do Hamiltoniano de Spin é utilizar um programa de computador análogo ao MAGNSPEC, idealizado por J.H.Mackey et al.<sup>(22)</sup>, e ajustar os valores principais dos tensores do Hamiltoniano de Spin através de um laborioso método de tentativas. Maiores complicações aparecem quando os eixos principais dos tensores não são coincidentes, aumentando o número de incógnitas do problema.

Nêste trabalho utilizamos uma versão Fortran-IV do programa MAGNSPEC, processada através de um computador IBM 370/145.

## 2. Programa MAGNSPEC, um Espectrômetro Digital

### 2a. Bases Teóricas

Seja um sistema representado por um Hamiltoniano de Spin análogo

ao (2.4.2), interagindo com um campo de radiações monocromáticas  $H_1$ . Consideremos  $H_1$  bem menor que  $H_0$ , o campo magnético estático aplicado. O Hamiltoniano do sistema será a soma  $H(S) + H_{\text{rad}}$ , onde  $H_{\text{rad}}$  é uma parte dependente do tempo relativa à interação Zeeman entre o campo magnético das microondas e os momentos magnéticos do sistema.

A síntese de espectros de RPE implica na solução, para vários valores de  $H_0$ , da equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$|\Psi(t)\rangle = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle \quad (3.2a.1)$$

A solução da equação (3.2a.1), por teoria de perturbação dependente do tempo, requer inicialmente a resolução da equação de Schrödinger relativa à parte estática de  $H$ , ou seja, a resolução da seguinte equação de autovalores:

$$H(S) |v_k\rangle = E_k |v_k\rangle \quad (3.2a.2)$$

Na base ortonormal das autofunções de  $S^2$ ,  $S_z$ ,  $I^2$  e  $I_z$ ,  $|SM_S IM_I\rangle$ , a matriz correspondente ao Hamiltoniano de Spin geralmente não será diagonal. As autofunções de  $H(S)$  serão combinações lineares das  $|SM_S IM_I\rangle$  com coeficientes dados por uma matriz de transformação unitária  $U$  que reduz a matriz hermitiana  $H(S)$  à sua forma diagonal.

O problema estático resume-se, portanto, em encontrar uma transformação unitária  $U$ , de dimensões  $(2S + 1)(2I + 1)$ , tal que:

$$U^\dagger H(S)U = | H(S) |_{\text{diag}} \quad (3.2a.3)$$

De posse do conjunto  $|v_k\rangle$ , projetado na base  $|SM_S IM_I\rangle$ , utiliza-se teoria de perturbação dependente do tempo para calcular  $|\Psi(t)\rangle$ . Na realidade, visando os espectros de RPE, estamos diretamente interessados nas probabilidades de transição  $I_{jk}$  entre níveis de energia. Estas probabilidades de transição são proporcionais à potência absorvida nas transições de RPE.

Pode-se mostrar<sup>(23)</sup> que  $I_{jk}$ , a probabilidade de transição do estado  $k$  para o estado  $j$ , vale, em primeira ordem:

$$I_{jk} \propto |\langle v_j | H_{\text{rad}}(0) | v_k \rangle|^2, \quad (3.2a.4)$$

onde  $H_{\text{rad}}(0)$  é a perturbação calculada para  $t = 0$ .

Projetando as autofunções  $v_k$  na base  $|SM_S IM_I\rangle$ , a relação (3.2a.4) pode ser reescrita em termos da matriz de transformação unitária  $U$  da seguinte maneira:

$$I_{jk} \propto |(U^\dagger H_{\text{rad}}(0)U)_{jk}|^2 \quad (3.2a.5)$$

Uma linha de RPE é caracterizada por dois elementos: sua posição em uma escala de energia e sua intensidade. As diferenças entre os autovalores de  $H(S)$ , dados pela relação (3.2a.3), fornecem as posições das linhas. Suas intensidades são dadas, em primeira ordem, pela relação (3.2a.5).

## 2b. Diagrama de Fluxo

A figura 3 mostra o diagrama de fluxo da parte principal do MAGNSPEC. A lógica básica do programa é a seguinte:



Blocos 1-8: Leem os dados e formam a matriz de  $H(S)$  para o maior valor de campo magnético a ser considerado  $H_{\max}$  (ou, alternativamente, para um campo de teste pré-selecionado,  $H_{\text{test}}$ ). O controle geral da tarefa (job) é exercido por INDEX (coluna um do primeiro cartão de dados), o qual é zero (ou em branco) para uma nova tarefa e nove para o término da computação. A orientação do campo magnético é lida nos blocos 5 e 6; LAST (=99) indica o término de um conjunto de cálculos para várias orientações de  $H_0$ . HSPINEST forma a matriz de  $H(S)$  para campo magnético nulo e HSPINMOD constrói os termos Zeeman de  $H(S)$ . A matriz final de  $H(S)$  é distribuída no arranjo HSP(J,K).

Blocos 9-11: Diagonaliza HSP(J,K) para  $H_0 = H_{\max}$  ou  $H_0 = H_{\text{test}}$ , Gera o espectro de frequências e intensidades (utilizando a matriz de  $\text{rad}$ ) para o valor escolhido de  $H_0$  (bloco 10). Para as linhas MALLD(J,K) de intensidade apreciável (maior do que um limite pré-estabelecido) registra os sinais (bloco 11) das diferenças entre as frequências das transições, FALLD(J,K) e a frequência FMR das microondas.

Blocos 12-24: Calcula HSP para o próximo valor de campo magnético,  $H_{\text{decr}}$ ;  $H_{\text{decr}}$  é uma variação pré-estabelecida no campo magnético. Pré-diagonaliza HSP utilizando autofunções aproximadas (obtidas da diagonalização com o último valor do campo), completa a diagonalização e compara os sinais da diferença FALLD(J,K)-FMR com os obtidos com o último campo magnético utilizado (bloco 16). Se tiver ocorrido alguma mudança de sinal ( $NZ > 0$ ), obtém o campo de ressonância HZ(J,K) para o qual FALLD-FMR = 0, por interpolação (blocos 18-21), dentro da precisão desejada (PFIELD). Determina então (bloco 22) a intensidade da linha RADINT(J,K). Registra HZ(J,K), RADINT(J,K) e (J,K). O

ciclo 18-24 é executado  $N$  vezes até que todas as transições dentro do intervalo de campo considerado sejam encontradas ( $N=NZ$ ). O controle é então transferido para o bloco 12 onde as posições, intensidades e identificações das transições são registradas (RECMAP). O campo é alterado por  $H_{\text{decr}}$  e o processo 13-24 repetido.

Bloco 25 até o comando END: Quando o campo magnético ultrapassa  $H_{\text{min}}$ , o controle é transferido para MAPMAP que usa a informação armazenada em RECMAP para mapear o espectro de RPE. Caso seja necessário calcular o espectro para uma nova orientação do campo magnético, o controle é transferido do bloco 5 para o bloco 7. Quando o cartão relativo à nova orientação apresenta LAST = 99 o controle é devolvido ao bloco 1. Se o próximo cartão título apresenta INDEX = 9 o trabalho computacional estará terminado.

## 2c. Detalhes do Programa

### 2c1. A função HAMILTON (TENSOR)

Esta subrotina pressupõe um Hamiltoniano de Spin quadrático, análogo ao dado na expressão (2.4.2) para um dublete de Kramers. Considera também que os tensores de segunda ordem  $g$ ,  $g_n$ ,  $A$  e  $P$  são simétricos. As componentes destes tensores, expressas em relação a sistemas de coordenadas em que os tensores são diagonais, são transformadas para um sistema de coordenadas definido pelos campos  $H_0$  e  $H_1$  através de duas transformações ortogonais (rotações). A transformação ortogonal intermediária é realizada em relação a um sistema de referência abc conveniente, em geral os eixos de simetria do cristal ou da molécula em estudo.

O diagrama de fluxo da subrotina HAMILTON (TENSOR) pode ser visto na figura 4.

Inicialmente o programa lê, no bloco 2 os valores de S e I. No bloco 3 são lidos os valores principais do tensor g ( $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ ) e os ângulos polares dos eixos principais do tensor g ( $\theta_{xx}, \phi_{xx}$ , etc.) em relação ao sistema de referência abc (figura 5, parte superior). No bloco 4, REFTEN converte os ângulos polares em cossenos diretores, verifica se os vetores são ortogonais (dentro de um limite pré-fixado) e forma a matriz de rotação TRG. TRG transforma componentes do sistema abc para o sistema de eixos principais do tensor g:

$$\text{TRG} = \begin{pmatrix} \text{sen}\theta_{xx}\text{cos}\phi_{xx} & \text{sen}\theta_{xx}\text{sen}\phi_{xx} & \text{cos}\theta_{xx} \\ \text{sen}\theta_{yy}\text{cos}\phi_{yy} & \text{sen}\theta_{yy}\text{sen}\phi_{yy} & \text{cos}\theta_{yy} \\ \text{sen}\theta_{zz}\text{cos}\phi_{zz} & \text{sen}\theta_{zz}\text{sen}\phi_{zz} & \text{cos}\theta_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.2c1.1)$$

TRG é tal que, se  $g_d$  e  $g_{ref}$  são as formas do tensor g no seu sistema de eixos principais e no sistema abc, respectivamente, vale a relação:

$$g_d = (\text{TRG}) \cdot g_{ref} \cdot (\tilde{\text{TRG}}) \quad (3.2c1.2)$$

O sinal  $\tilde{\phantom{x}}$  significa transposição matricial. Como TRG é ortogonal,

$$g_{ref} = (\tilde{\text{TRG}}) \cdot g_d \cdot (\text{TRG}) \quad (3.2c1.3)$$

De maneira análoga, no bloco 5 as componentes de tôdas as interações incluídas em  $H(S)$  são lidas e convertidas em matrizes da forma (3.2c1.1). No

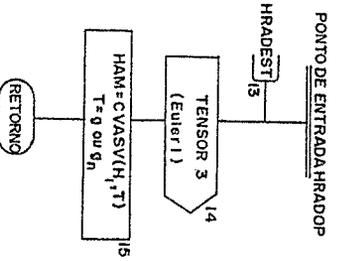
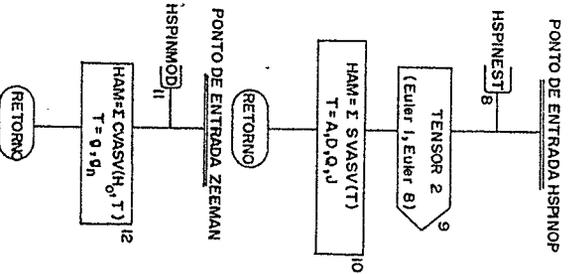
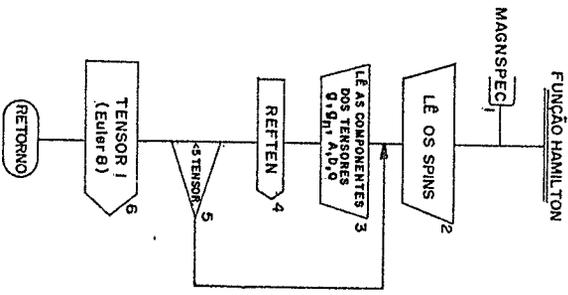


FIG. 4 - DIAGRAMA DE FLUXO DA SUBROTINA HAMILTON (TENSOR).

bloco 6, TENSOR (1,...) organiza uma transformação da forma (3.2cl.3), que é executada por EULER (8,...). Quando o programa retorna à linha principal, são armazenados na memória os tensores de  $H(S)$  referidos ao sistema abc.

No bloco 8 os tensores sofrem a segunda rotação, para o sistema de coordenadas ( $x'' = H_1$ ,  $y''$ ,  $z'' = H_0$ ). Esta rotação é efetuada pela função HSPINEST e pode ser considerada como produto de três rotações elementares que envolvem os ângulos de Euler  $\phi$ ,  $\theta$  e  $\Psi$  (fig.5, parte inferior); a matriz de transformação do sistema abc para o sistema dos campos magnéticos vale:

$$\text{TRF} = T(\Psi)T(\theta)T(\phi) \quad (3.2cl.4)$$

O tensor  $g$ , no sistema de referência dos campos magnéticos vale:

$$g_{\text{camp}} = \text{TRF} \cdot g_{\text{ref}} \cdot \overline{\text{TRF}} \quad (3.2cl.5)$$

Esta operação é organizada por TENSOR (2,...) no bloco 9 e executada por EULER (7,...).

Finalmente, as componentes escalares de  $H(S)$  são calculadas, considerando os valores de  $S$  e  $I$ , nos blocos 10 a 15.

## 2c2. Processo de Diagonalização - Interpolação do campo magnético

A diagonalização de  $H(S)$  é efetuada por uma generalização para matrizes hermitianas do método de Jacobi para diagonalizar matrizes reais e simétricas<sup>(24)</sup>. A precisão da diagonalização é fixada previamente.

Detalhes da variação do campo magnético e do método de interpolação são mostrados na figura 6. Se a transição  $j \rightarrow k$  (curva contínua AFDB) pas

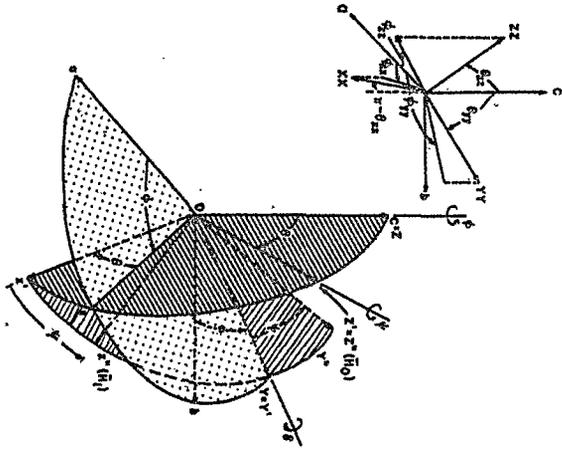


FIG. 5.-SISTEMAS DE COORDENADAS. ACIMA, ÂNGULOS POLARES DOS EIXOS PRINCIPAIS DOS TENSORES EM RELAÇÃO AO SISTEMA DE REFERÊNCIA MOLECULAR (a, b, c). EABAIXO: ÂNGULOS DE EULER  $\phi, \theta, \psi$  PARA O SISTEMA  $\{x'', y'', z''\}$  (H<sub>0</sub>).

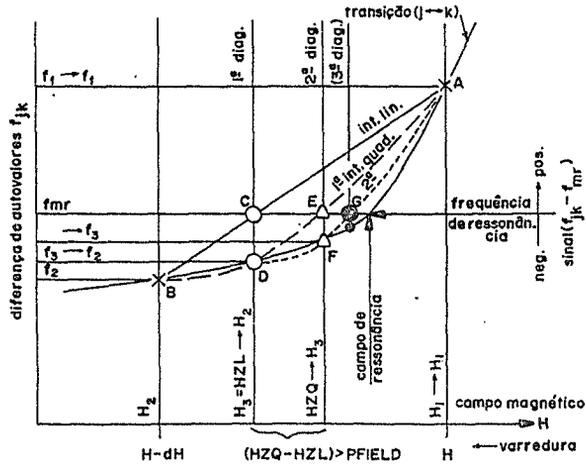


FIG.6-VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA DE TRANSIÇÃO x CAMPO MAGNÉTICO PARA UMA TRANSIÇÃO  $j \rightarrow k$ .

sa por uma ressonância ( $f_{jk} - f_{mr}$  muda de sinal) no intervalo  $H \rightarrow H-dH$ , por interpolação linear entre os pontos A e B obtém-se o ponto C, correspondente a HZL e a  $f_{jk} - f_{mr} = 0$ . O Hamiltoniano de Spin é diagonalizado para  $H = HZL$  e obtém-se um novo valor para  $f_{jk}$  sobre a curva das energias de transição (ponto D). De posse dos pontos A,B e D executa-se uma interpolação parabólica ao ponto  $f_{jk} = f_{mr}$  e obtém-se o campo correspondente HZQ no ponto E. Se  $|HZQ - HZL| > PFIELD$ , a precisão desejada no campo magnético,  $H(S)$  é diagonalizado novamente para  $H = HZQ$ , obtendo-se um novo valor para  $f_{jk}$  na curva das energias de transição (ponto F). Com os pontos D,F, e A executa-se novamente interpolação parabólica ao ponto  $f_{jk} = f_{mr}$ , obtendo-se o ponto G correspondente a um novo valor  $H_G$  do campo magnético. Este ciclo é executado até que a diferença entre dois campos magnéticos obtidos consecutivamente seja menor que PFIELD.

Frequentemente as curvas das energias das transições x campo magnético são aproximadamente lineares e o campo de ressonância é encontrado logo após a primeira interpolação linear.

As figuras 3,4,5 e 6 foram obtidas da referência 22.

### 3. Comportamento Geral dos Espectros de RPE Versus Interação Quadrupolar.

Na falta de fórmulas que permitam tratar os espectros de RPE com SQI, ou mesmo prever a forma geral de tais espectros para valores quaisquer do tensor de interação quadrupolar, verificamos empiricamente, através do programa MAGNSPEC, o comportamento geral dos espectros de RPE versus interação quadrupolar para um sistema com  $S=1/2$  e  $I=3/2$  (fig.7).

Supõe-se que os tensores  $g$ ,  $A$  e  $P$  possuem simetria axial e eixos principais coincidentes. Pode-se observar que as linhas dividem-se em dois grupos segundo as suas intensidades relativas. Nota-se que as linhas consideradas satélites para valores baixos de  $P$ , constituem a parte principal dos espectros com interação quadrupolar forte.

Vê-se claramente na figura 7 a não validade das tradicionais regras de seleção de RPE,  $\Delta M_I = 0$ , já para valores relativamente baixos de  $P$ . De uma maneira mais geral, todas as transições com  $\Delta M_S = \pm 1$  são possíveis, embora, neste caso de simetria axial, várias delas sejam coincidentes.

#### 4. Regras Empíricas para Interpretação de Espectros de RPE com SQI

Como foi mencionado anteriormente, os espectros de RPE que apresentam uma SQI não são fáceis de interpretar. Da nossa experiência com o programa MAGNSPEC é possível, entretanto, enunciar algumas regras aproximadas a respeito da influência da variação isolada de um dado parâmetro do Hamiltoniano de Spin nos espectros de RPE que apresentam SQI. Estas regras, que valem para um sistema que apresenta um spin efetivo  $S=1/2$  interagindo com um spin nuclear  $I = 3/2$ , são as seguintes:

- I - A parte paralela dos espectros é pouco afetada pela SQI.
- II- Valores aproximados das componentes do tensor  $g$  podem ser medidos diretamente do centro dos espectros correspondentes.
- III- Seja  $\alpha$  o espaçamento entre as linhas externas do quarteto hiperfino e  $\beta$  o espaçamento entre as linhas centrais.  $\alpha$  varia linearmente com a componente correspondente do tensor hiperfino; esta variação quase não influencia o valor de  $\beta$  (fig.8).

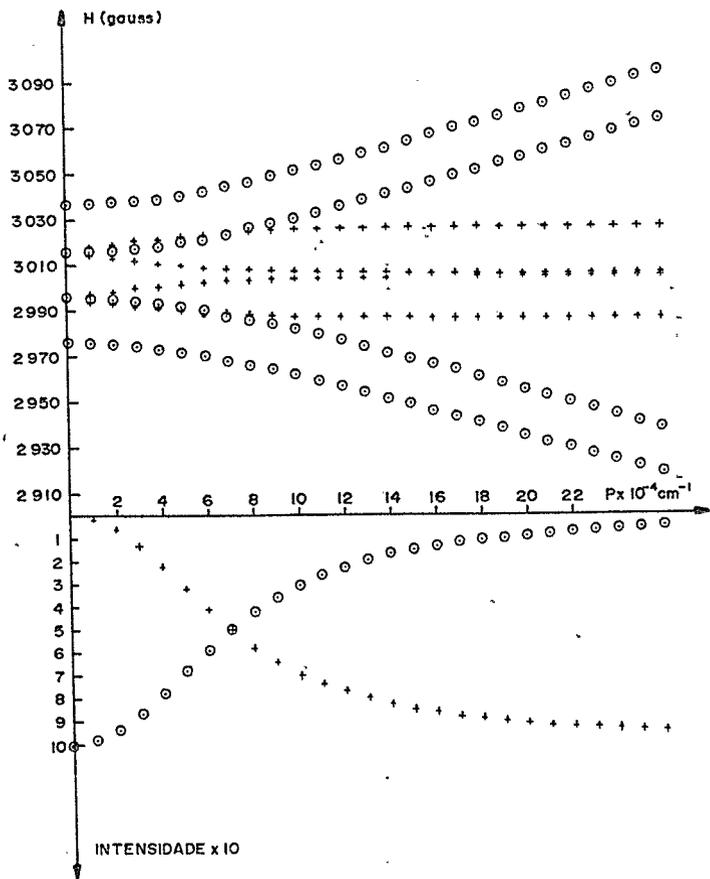
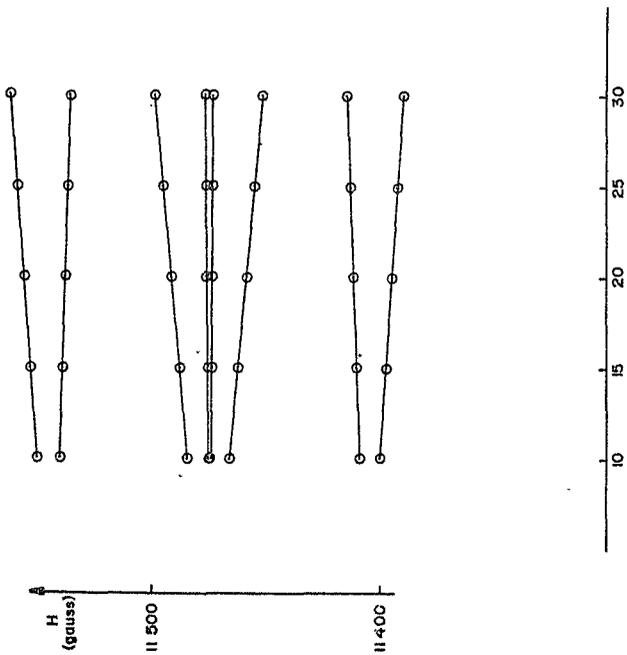


FIG. 7 - COMPORTAMENTO GERAL DOS ESPECTROS DE RPE PARA UM SISTEMA COM  $S = 1/2$  E  $I = 3/2$ , VERSUS INTERAÇÃO QUADRUPOLAR. CASO EM QUE AS CONSTANTES DO HAMILTONIANO DE SPIN APRESENTAM SIMETRIA AXIAL. PODE-SE NOTAR COMO AS LINHAS SATÉLITES (DE BAIXA INTENSIDADE) NA REGIÃO EM QUE  $P \rightarrow 0$  TORNAM-SE PREPONDERANTES NA REGIÃO DE EFEITO QUADRUPOLAR FORTE.

FIG. 8 - QUARTETO HIPERFINO SQ1 \* CONSTANTE HIPERFINA ( $10^{-4} \text{cm}^{-1}$ ), RE N.º III, OS DEIXAMOS PARA METROS DO HAMILTONIANO DE SPIN SÃO DADOS NA TABELA VII



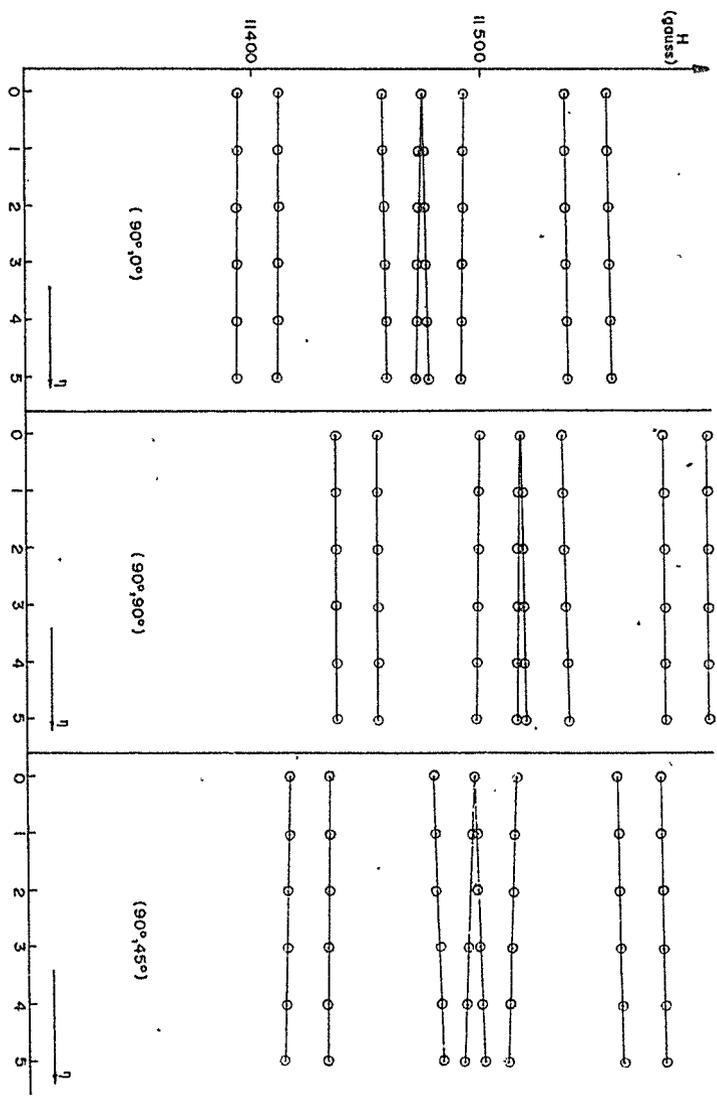


FIG. 9 - QUARTETO HIPERFINO  $\text{SOI}x \eta (10^{-1})$ , RE Nº IV

- IV -  $\alpha$  e  $\beta$  variam linearmente com  $\eta$ , parâmetro de assimetria da interação quadrupolar. Se  $\eta$  aumenta,  $\alpha$  diminui e  $\beta$  aumenta (fig.9).
- V - Se  $\theta_{zz}$  da interação quadrupolar for nulo, isto é, se o eixo principal Z do tensor quadrupolar coincidir com os eixos principais Z dos tensores g e A, mesmo se os eixos X e Y não coincidirem, o quarteto hiperfino será flanqueado por pares de linhas satélites. A distância em gauss entre as linhas de um par mede, com boa aproximação, o valor da componente correspondente do tensor de interação hiperfina. Se  $\phi_{xx}$  da interação quadrupolar for nulo, o espaçamento  $\beta$  dos espectros perpendiculares tirados a  $45^\circ$  é praticamente nulo. Se  $\phi_{xx} = 45^\circ$ , para espectros tirados com o campo magnético externo alinhado na direção X ou na direção Y,  $\beta$  é praticamente nulo. Para valores intermediários de  $\phi_{xx}$ ,  $\beta$  é diferente de zero para  $\eta$  não nulo (fig.10).
- VI - A separação em gauss entre as linhas satélites e o centro do espectro varia linearmente com o valor de  $P_z$ . No nosso caso uma variação de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  em  $P_z$  causa uma variação de aproximadamente 2,2 gauss na posição dos satélites. A intensidade das linhas satélites aumenta com um decréscimo em  $P_z$  (fig.11).
- VII- Se  $\theta_{zz}$  da interação quadrupolar for diferente de zero, cada linha dos pares de satélites será desdobrada em duas, de intensidade desigual. A soma destas intensidades permanece constante em relação à variação de  $\theta_{zz}$ .  $\beta$  aumenta com  $\theta_{zz}$  mas  $\alpha$  quase não é influenciado.

Estas regras não eliminam o laborioso método de tentativas necessário para ajustar os espectros experimentais a um conjunto de parâmetros do Hamiltoniano de Spin. Elas só diminuem e organizam o trabalho.

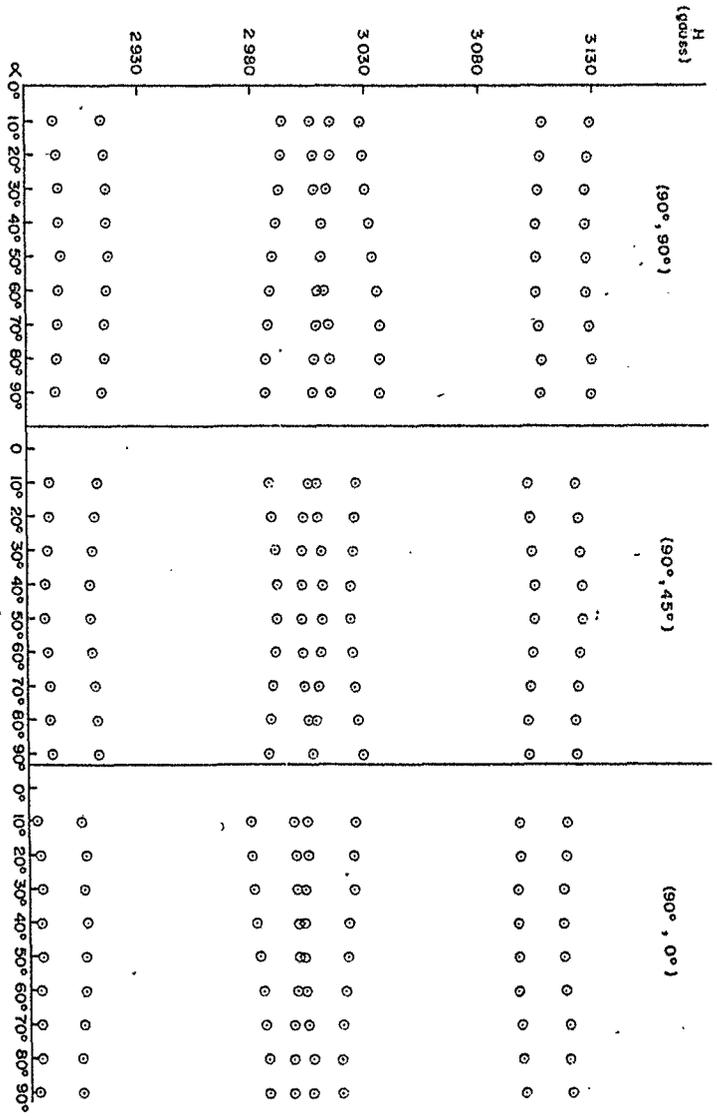


FIG. 10 - QUARTETO HIPERFINO  $\rho_{xx}$  DO TENSOR QUADRUPOLAR, RE  $N^{\circ} V, \eta = 0,40$  E  $P_x = 10,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . OS DEMAIS DADOS ESTÃO NA TABELA VII.

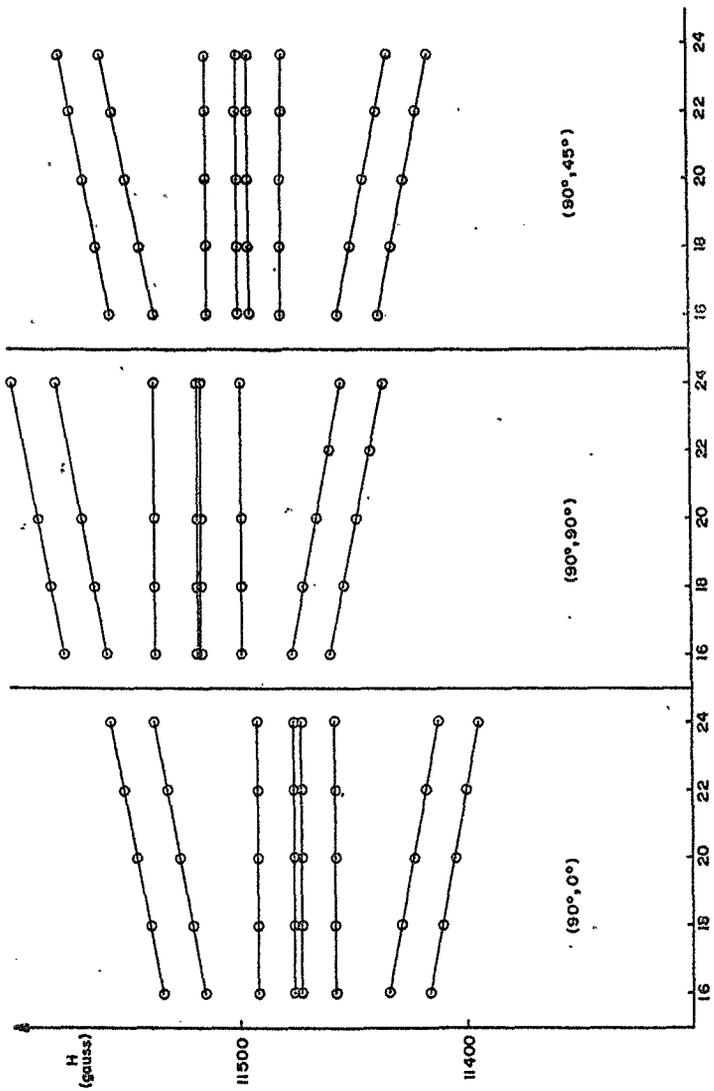


FIG. 11 - QUARTETO HIPERFINO SQIX Pz ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), RE N° VI

Pode ser visto, das regras acima, que a influência dos parâmetros  $\eta$  e  $\theta_{zz}$  é semelhante. Surge então alguma ambiguidade na determinação simultânea destes parâmetros, exigindo hipóteses adicionais quanto à natureza de  $\eta$  ou  $\theta_{zz}$ .

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

1. Apresentação do Problema e Aproximações

Seja uma molécula isolada do tipo  $|ML_\alpha|$ , onde  $M$  é um metal de transição,  $L$  é um ligante qualquer e  $\alpha$  é o número de ligantes coordenados ao metal. O Hamiltoniano do sistema pode ser escrito da seguinte maneira:

$$H = H_{cin} + H_{e-n} + H_{e-e} + H_{n-n} + H_{s-o} + H_{hip} + H_q \quad (4.1.1)$$

;

Os termos do Hamiltoniano acima possuem o seguinte significado:

- $H_{cin}$  - é a soma das energias cinéticas dos elétrons da molécula. Ordem de grandeza  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ .
- $H_{e-n}$  - repulsão coulombiana entre os elétrons e os vários núcleos da molécula. Ordem de grandeza  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .
- $H_{e-e}$  - repulsão elétron-elétron, somada para todos os pares de elétrons da molécula. Ordem de grandeza  $10^3 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .
- $H_{n-n}$  - repulsão coulombiana entre pares de núcleos da molécula. Ordem de grandeza  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ .
- $H_{s-o}$  - interação spin-órbita, somada para todos os elétrons do sistema. Ordem de grandeza  $10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$ .
- $H_{hip}$  - interação hiperfina e interação quadrupolar, já discutidas anteriormente.
- $H_q$

Para o complexo  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|$ , com 140 elétrons, o Hamiltoniano

(4.1.1) possui mais de 9730 termos (parte  $H_{e-e}$  de  $H$ ). Dentro do nosso conhecimento, atualmente é impossível resolver de maneira exata o problema de autovalores deste Hamiltoniano.

Deve-se utilizar, então, algumas aproximações. As aproximações usuais são teoria de campo cristalino, teoria de orbitais moleculares (aproximação de campo ligante) e método de interação de configurações.

## 2. Aproximação de Campo Cristalino e Teoria de Campo Ligante

Na aproximação de campo cristalino supõe-se que os complexos inorgânicos são constituídos por um átomo metálico central sujeito a um potencial eletrostático  $V$  gerado pelos ligantes. O potencial  $V$ , que deve satisfazer a equação de Laplace, possui a simetria do arranjo dos ligantes e destrói a simetria esférica do íon livre.

Como aproximação suplementar supõe-se que o metal é formado por um "caroço" central tipo gás nobre (aproximação do campo central), acrescido de uma camada eletrônica incompleta formada pelos elétrons de valência. Os elétrons das camadas internas são substituídos, nesta hipótese, por um potencial elétrico constante e de simetria esférica. Tal potencial dá origem, em primeira ordem, apenas a um deslocamento uniforme do conjunto de níveis de energia dos elétrons de valência.

O Hamiltoniano do campo cristalino para um complexo pode ser escrito da seguinte maneira:

$$H^e = - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{n'} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n'} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j}^{n'} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^{n'} \xi_i(r_i) \ell_i \cdot s_i + V + H_{\text{hip}} + H_q, \quad (4.2.1)$$

onde  $n'$  é o número de elétrons de valência. Os primeiros termos do Hamiltoniano acima correspondem, respectivamente, a  $H_{\text{cin}}$ ,  $H_{e-n}$ ,  $H_{e-e}$  e  $H_{s-o}$ .

Estamos interessados em potenciais  $V$  que satisfaçam a seguinte relação:

$$V \gg H_{e-e}, H_{s-o} \quad (4.2.2)$$

Este caso é usualmente denominado<sup>(25)</sup> de "campo cristalino forte" e engloba os complexos covalentes de metais de transição, principalmente com postos que envolvem íons 4d e 5d.

Cabe aqui uma explicação de caráter histórico: as noções básicas da teoria de campo cristalino foram desenvolvidas por Bethe<sup>(26)</sup> em 1929, estudando os efeitos dos íons vizinhos na distribuição eletrônica de cada íon de uma rede cúbica de halogeneto alcalino. Bethe considerou os íons como esferas indeformáveis, interagindo entre si através de potenciais eletrostáticos gerados por suas cargas, supostas pontiformes e localizadas no núcleo dos íons. O potencial  $V$ , calculado com este modelo, é aproximadamente uma ordem de grandeza menor que o necessário para explicar as medidas em moléculas. Esta dificuldade é superada considerando-se  $V$  como um parâmetro a ser determinado semi-empiricamente: desta maneira, as hipóteses sobre a origem de  $V$  devem ser estendidas também a fenômenos não puramente clássicos. Ao se permitir o ingresso de termos não clássicos no potencial de campo ligante deve-se lembrar que a aproximação de campo central, como foi enunciada ante-

riormente, é válida somente para íons livres. Quando a simetria do grupo de rotações da molécula é finita, ou seja, quando o sistema não é esféricamente simétrico, as camadas internas contribuirão ao potencial  $V$  com termos de exchange que formam um "campo Coulombiano quântico"<sup>(9)</sup>.

Por haver Bethe considerado o potencial em um dado íon como sendo gerado por uma rede cristalina, a teoria formulada denominou-se teoria de campo cristalino. Ao se alargar as hipóteses sobre a origem de  $V$ , cria-se a chamada teoria de campo ligante. Nesta teoria supõe-se que as funções de onda dos elétrons  $\psi$  não são mais puramente orbitais atômicos  $\psi$  do metal mas uma combinação linear destes orbitais com combinações lineares de orbitais dos ligantes de mesma simetria (teoria de orbitais moleculares formados por combinações lineares de orbitais atômicos LCAO-MO).

Naturalmente, a teoria de campo ligante contém a teoria de campo cristalino como um caso particular. O potencial de campo ligante, parte efetiva do Hamiltoniano da molécula, deve ter a simetria da molécula, ou seja, ser invariante frente às operações que compõem o grupo de simetria do sistema.

Com a aproximação (4.2.2) a relação (4.2.1) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$H = H_0 + V \quad (4.2.3)$$

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

O potencial de campo ligante  $V$  pode ser escrito<sup>(27)</sup> como uma soma sobre os elétrons de valência:

$$V = \sum_i v_i \quad (4.2.4)$$

Esta hipótese de aditividade, como demonstrou J. Hubbar et al. (28) utilizando o método de interação de configurações, é apenas aproximada. Entretanto, em geral é uma boa aproximação, à medida que as diferenças de energia entre as configurações excitadas da molécula (transferência de elétrons do metal para os ligantes e vice-versa) é muito maior que as variações de energia dentro da configuração fundamental (desdobramento dos níveis  $d$  causado pelo campo ligante).

Desta forma, a relação (4.2.3) pode ser reescrita como uma soma de Hamiltonianos  $h_i$  a 1 elétron:

$$H \cong \sum_i h_i = \sum_i \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + v_i \right] = \sum_i \left[ h_{oi} + v_i \right] \quad (4.2.5)$$

As autofunções de  $H$ , nesta aproximação, serão formadas por produtos antissimetrizados (determinantes de Slater) das autofunções de  $h_i$ . Os autovalores de  $H$ , que caracterizam as configurações do sistema, serão a soma das energias de cada elétron.

Pode-se resolver o problema de autovalores do Hamiltoniano (4.2.1) agregando, como perturbações, os termos que não constam do Hamiltoniano (4.2.5). A resolução do problema de autovalores do Hamiltoniano  $h_i$  envolve a diagonalização do potencial  $v_i$  na base formada pelas autofunções de  $h_{oi}^{(31)}$ , (4) que são da forma:

$$\psi_{n\ell m}(r, \theta, \phi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell}^m(\theta, \phi) \quad (4.2.6)$$

Conhecendo-se a simetria do potencial  $v_i$ , e portanto o grupo de simetria do

Hamiltoniano da molécula, pode-se utilizar a Teoria de Grupos<sup>(29) (30)</sup> para o cálculo dos elementos de matriz de  $v_i$ .

Estamos interessados em potenciais  $V$  de simetria  $C_{4v}$ . Este grupo de simetria pode ser representado geomêtricamente, por exemplo, por uma pirâmide de base quadrada, correspondendo a um complexo octaédrico com um ligante a menos. A caracterização do grupo  $C_{4v}$  em termos dos geradores do grupo, tabelas de traços, classificações das funções, etc. é amplamente encontrada na literatura<sup>(6), (9), (25), (27), (29), (30), (33), (35)</sup>.

O esquema de níveis de energia do Hamiltoniano a um elétron  $h_i$ , para um potencial com simetria  $C_{4v}$ , é mostrado<sup>(32)</sup> na figura 12. Dq é um parâmetro positivo que pertence ao grupo octaédrico e participa somente dos termos diagonais da matriz de energia de  $V$  na base gerada pelos harmônicos esféricos. Ds e Dt são parâmetros que podem ser positivos ou negativos e caracterizam uma distorção tetragonal, participando de elementos não diagonais; diminuem portanto, a degeneração dos níveis de energia octaédricos.

Para um sistema  $d^7$  a configuração fundamental será  $b_2^2 e^4 a_1$  (fig. 12-A); pode-se mostrar<sup>(33)</sup> que, mesmo incluindo no Hamiltoniano (4.2.5) os termos de repulsão inter-eletrônica entre os elétrons  $d$ , as diferenças de energia entre os níveis de um sistema com  $n$  elétrons são equivalentes às diferenças de energia entre os níveis de um sistema com  $10-n$  lacunas. Para cálculos neste "esquema complementar" deve-se trocar o sinal dos parâmetros que descrevem os operadores a um elétron (invertem-se, portanto, a ordem dos níveis de energia de  $h_i$ ).

O esquema complementar envolve a aproximação de funções radiais iguais para todas as representações irredutíveis a um elétron. A um sistema

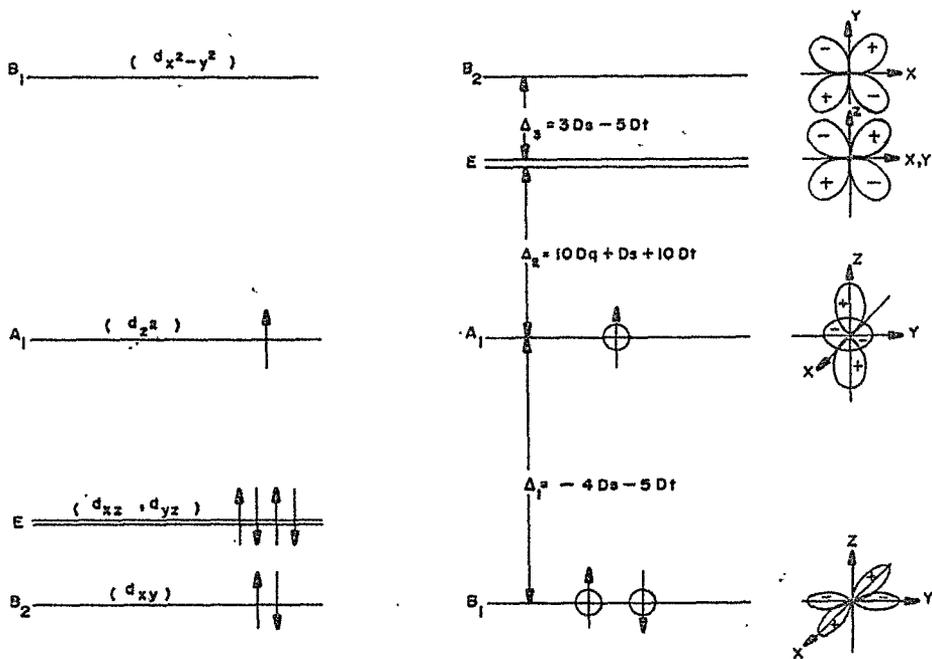


FIG.12-ESQUERDA: NÍVEIS DE ENERGIA DE Ni MOSTRANDO A CONFIGURAÇÃO FUNDAMENTAL  $b_2^2 e^4 a_1$ . DIREITA: ESQUEMA COMPLEMENTAR, MOSTRANDO A DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DE CAMPO CRISTALINO E OS ORBITAIS REAIS  $d$ .

$d^7$  corresponde, no esquema complementar, um sistema com três lacunas (fig. 12-B). A configuração fundamental deste sistema  $d^{3+}$  é  $b_1^2 a_1$ . O uso do esquema complementar facilita consideravelmente os cálculos; as funções de onda passam a ser determinantes  $3 \times 3$  e não  $7 \times 7$ , resultando em óbvia simplificação.

O termo  $H_{e-e}$  do Hamiltoniano (4.2.1) mistura configurações de mesma simetria e mesmo spin total. Os elementos de matriz de  $H_{e-e}$  são formados por somas de integrais do tipo  $\langle ac | 1/r_{12} | bd \rangle$  onde a, b, c, d são autofunções de  $h_i$ . Utilizando a aproximação de funções radiais iguais para todas as representações irredutíveis a um elétron, o formalismo utilizado para o cálculo dos elementos de matriz de  $H_{e-e}$  é idêntico ao empregado para o ion livre. Podemos então, por analogia, parametrizar a matriz de  $H_{e-e}$  em função dos parâmetros de Racah definidos da seguinte maneira:

$$A = F^0 - F^4/9 \quad (4.2.7)$$

$$B = F^2/49 - 5F^4/441 \quad (4.2.8)$$

$$C = 5F^4/63 \quad (4.2.9)$$

onde os  $F^k$  são calculados por Condon e Shortley<sup>(34)</sup> e valem

$$F^k = e^2 \int_0^\infty \left| \int_0^{r_2} (r_1^k/r_2^{k+1}) R^2(r_1) dr_1 \right. \\ \left. + \int_{r_2}^\infty (r_2^k/r_1^{k+1}) R^2(r_1) dr_1 \right| R^2(r_2) dr_2 \quad (4.2.10)$$

$R(r)$  é o produto da coordenada  $r$  pela parte radial  $f(r)$  dos orbitais que nos interessam.

As matrizes parametrizadas de  $H_{e-e}$  para um sistema  $d^3$  foram calculadas por Otsuka<sup>(32)</sup>. Da simples inspeção destas matrizes nota-se que o parâmetro A só contribui, e com mesmo pêso, para todos os elementos diagonais. Os parâmetros B e C serão, portanto, os únicos a influenciar as transições ópticas do complexo e, indiretamente, as funções de onda do duble te de Kramers fundamental onde se efetuam as transições de RPE.

A ordem de grandeza dos parâmetros B e C é  $10^2-10^3 \text{ cm}^{-1}$ . Sua influência nas diferenças de energia entre as configurações do Hamiltoniano (4.2.5) não é, portanto, muito significativa. Este fato permite considerar  $H_{e-e}$  em ordem zero de teoria de perturbações, ou seja, desprezar a influência de B e C em relação aos parâmetros do campo ligante forte.

Como o valor dos parâmetros de campo ligante aumentam com a covalência e, de maneira geral, com o número atômico (série espectroquímica<sup>(27)</sup>), e como os elementos de matriz de  $H_{e-e}$  diminuem com a covalência<sup>(35)</sup>, para um íon 5d coordenado a cianetos, como por exemplo o complexo  $\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5$ , considerar  $H_{e-e}$  em ordem zero é provavelmente uma boa aproximação.

Falta-nos agora considerar o termo  $H_{s-o}$  de interação spin-órbita do Hamiltoniano (4.2.1). A interação spin-órbita tem sua origem na teoria relativística do eletrón. Para um eletrón movendo-se em um potencial esféricamente simétrico  $U(r)$ ,  $H_{s-o}$  é derivado da equação de Dirac e vale<sup>(34)</sup>:

$$H_{s-o} = \xi(r)\underline{l} \cdot \underline{s}, \quad (4.2.11)$$

onde

$$\xi(r) = - \frac{eh^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dU(r)}{dr} \quad (4.2.12)$$

Clássicamente, a interação spin-órbita pode ser interpretada como

uma interação entre o momento magnético do elétron e o campo magnético gerado pelo movimento do núcleo atômico ao seu redor, observado de um sistema de referência fixo no elétron.

Para os elétrons de valência de um íon, desprezando interações do tipo  $(\underline{s}_i \cdot \underline{s}_j)$ ,  $(\underline{s}_i \cdot \underline{s}_j)$ ,  $(\underline{s}_i \cdot \underline{l}_j)$  e  $(\underline{l}_i \cdot \underline{l}_j)$ , pode-se escrever, com boa aproximação,  $H_{s-o}$  de maneira aditiva:

$$H_{s-o} = \sum_i \xi(r_i) \underline{l}_i \cdot \underline{s}_i \quad (4.2.13)$$

Obviamente, em um complexo molecular, os elétrons do íon metálico não estão sujeitos a um potencial esféricamente simétrico. Por outro lado, como em geral os potenciais  $V$  são somente uma fração do potencial central dos íons livres, pode-se mostrar<sup>(25)</sup> que a relação (4.2.13) ainda é uma boa aproximação para elétrons em complexos.

Os elementos de matriz de  $H_{s-o}$  calculados na base gerada pelas autofunções de  $h_i$ , na aproximação de mesmas funções radiais  $R_{nl}(r)$  para todas as representações irredutíveis, são proporcionais à integral:

$$\zeta_{nl} = \int_0^\infty dr r^2 R_{nl}(r) \xi(r) \quad (4.2.14)$$

$\zeta_{nl}$  é chamada constante de acoplamento spin-órbita. Obviamente, para um complexo molecular,  $\zeta_{nl}$  tem um valor diferente do seu valor para o íon livre; com efeito, tem sido observado experimentalmente<sup>(36)</sup> que  $\zeta_{nl}$  para um complexo é menor que  $\zeta_{nl}$  para o íon livre. Por outro lado,  $\zeta_{nl}$  aumenta com  $n$ , ou seja, para um mesmo estado de valência  $\zeta_{5d} > \zeta_{4d} > \zeta_{3d}$ .

Utilizando a relação (4.2.14) podemos reescrever, para  $n$  elétrons de mesmo  $n$  e  $l$ , a expressão (4.2.13) da seguinte maneira:

$$H_{S-O} = \zeta_{nl} \sum_i^{n'} \ell_i \cdot S_i \quad (4.2.15)$$

O operador  $H_{S-O}$  baixa a simetria do Hamiltoniano (4.2.1) para o grupo duplo, no nosso caso o grupo  $C_{4V}^*$ . Em outras palavras,  $H_{S-O}$  transforma-se como a representação irredutível  $A_1$  do grupo  $C_{4V}^*$ ; mistura, portanto<sup>(4)</sup>, funções correspondentes a representações irredutíveis de mesma simetria no grupo  $C_{4V}^*$ .

### 3. Fatores $g$ para Simetria $C_{4V}^*$ em Teoria de Campo Cristalino

Se considerarmos como indeterminados os valores dos parâmetros  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  e  $\Delta_3$  (fig.12), são possíveis várias alternativas para a configuração fundamental de um sistema a três lacunas. Na tabela II listamos estas possibilidades, juntamente com seus fatores  $g$ , calculados através das relações (2.4.3) e (2.4.5), utilizando funções de onda misturadas via  $H_{S-O}$  em primeira ordem de teoria de perturbação<sup>(38)</sup>. Note-se que, como o grupo  $C_{4V}$  possui um eixo quaternário, devemos ter  $g_x = g_y = g_z$ .

T A B E L A II

FUNÇÕES DE ONDA, NO ESQUEMA COMPLEMENTAR E FATORES g PARA SISTEMAS d<sup>7</sup>

Função de onda (1)	Simetria C <sub>4v</sub> <sup>+</sup> (2)  SFF'M <sub>T</sub> <sup>+</sup> >	g <sub>  </sub>	g <sub>⊥</sub>
b <sub>1</sub> <sup>2</sup> a <sub>1</sub> <sup>+</sup> > + α <sub>1</sub>  b <sub>1</sub> <sup>2</sup> (1) <sup>-</sup> >  b <sub>1</sub> <sup>2</sup> a <sub>1</sub> <sup>-</sup> > + α <sub>1</sub>  b <sub>1</sub> <sup>2</sup> (-1) <sup>+</sup> >	1/2A <sub>1</sub> E'α' >  1/2A <sub>1</sub> E'β' >	g <sub>0</sub>	g <sub>0</sub> + $\frac{6\xi}{\Delta_2}$
b <sub>1</sub> <sup>2</sup> b <sub>2</sub> <sup>+</sup> > + α <sub>2</sub>  b <sub>1</sub> <sup>+</sup> b <sub>2</sub> <sup>+</sup> b <sub>2</sub> <sup>-</sup> > + α <sub>3</sub>  b <sub>1</sub> <sup>2</sup> (-1) <sup>-</sup> > - b <sub>1</sub> <sup>2</sup> b <sub>2</sub> <sup>-</sup> > + α <sub>2</sub>  b <sub>1</sub> <sup>-</sup> b <sub>2</sub> <sup>+</sup> b <sub>2</sub> <sup>-</sup> > + α <sub>3</sub>  b <sub>1</sub> <sup>2</sup> (1) <sup>+</sup> >	1/2B <sub>2</sub> E'α' >  1/2B <sub>2</sub> E'β' >	g <sub>0</sub> + $\frac{8\xi}{\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3}$	g <sub>0</sub> + $\frac{2\xi}{\Delta_3}$
a <sub>1</sub> <sup>2</sup> b <sub>1</sub> <sup>+</sup> > + α <sub>4</sub>  a <sub>1</sub> <sup>2</sup> b <sub>2</sub> <sup>+</sup> > + α <sub>5</sub>  a <sub>1</sub> <sup>2</sup> (-1) <sup>-</sup> >  a <sub>1</sub> <sup>2</sup> b <sub>1</sub> <sup>-</sup> > - α <sub>4</sub>  a <sub>1</sub> <sup>2</sup> b <sub>2</sub> <sup>-</sup> > + α <sub>5</sub>  a <sub>1</sub> <sup>2</sup> (1) <sup>+</sup> >	1/2B <sub>1</sub> E''α'' >  1/2B <sub>1</sub> E''β'' >	g <sub>0</sub> + $\frac{8\xi}{\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3}$	g <sub>0</sub> + $\frac{2\xi}{\Delta_1 + \Delta_2}$
b <sub>1</sub> (1) <sup>-</sup> > (3)  b <sub>1</sub> <sup>2</sup> (-1) <sup>+</sup> >	1/2E E' α' >  1/2E E' β' >	≈ 0	≈ 0
b <sub>1</sub> <sup>2</sup> (-1) <sup>-</sup> > (3)  b <sub>1</sub> <sup>2</sup> (1) <sup>+</sup> >	1/2E E''α'' >  1/2E E''β'' >	≈ 4	≈ 0

$$1. \alpha_1 = \frac{\sqrt{6} \xi}{2\Delta_2}, \quad \alpha_2 = \frac{i\xi}{\sqrt{2}(\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3)}, \quad \alpha_3 = \frac{i\xi}{\sqrt{2}\Delta_3}, \quad \alpha_4 = \frac{\xi}{\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3},$$

$$\alpha_5 = \frac{\xi}{\sqrt{2}(\Delta_1 + \Delta_2)}$$

2.  $|\text{SFF}^* M_\Gamma, >$  indica a componente  $M_\Gamma$ , da representação irredutível  $\Gamma$  do do grupo  $C_{4v}^*$  proveniente da representação  $\Gamma$  de spin total S do grupo  $C_{4v}$ .

3. Funções tomadas em zero ordem de teoria de perturbação para  $H_{S=0}$ .

4. Configuração Fundamental  $b_1^2 a_1$ .

4a. Interação Spin-Órbita e Fatores g em Teoria de Campo Ligante

Já vimos que o valor da constante de interação spin-órbita aumenta na série 3d, 4d, 5d. Para um íon complexo 5d, portanto, considerar para o cálculo dos fatores g, funções de onda misturadas via  $H_{S=0}$  em teoria de perturbações de primeira ordem, tal como foi empregado na elaboração da tabela II, provavelmente não é o mais adequado. Por outro lado, para complexos covalentes de metais de transição, onde espera-se uma apreciável delocalização eletrônica nos ligantes, um cálculo de campo cristalino para fatores g obviamente não corresponde exatamente a realidade física.

Trataremos, a seguir, de diagonalizar a interação spin-órbita entre a configuração complementar  $b_1^2 a_1$  (considerada fundamental, como veremos nos próximos capítulos) e a primeira configuração excitada  $b_1^2 e$ , considerando as funções de onda em uma aproximação de orbitais moleculares (LCAO - MO). A seguir calcularemos os fatores g e interações hiperfinas com estas funções e adequaremos os cálculos para um sistema  $d^7$ . Cálculo similar foi realizado

por Mc Garvey<sup>(41)</sup>; infelizmente, as fórmulas por êle deduzidas não estão completamente corretas.

A não inclusão de configurações excitadas de maior energia pode ser justificada por duas razões: a primeira baseia-se na impossibilidade atual de obter o espectro ótico do composto que nos interessa, o complexo  $\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5$ . A segunda liga-se ao fato de que fatores  $g$ , calculados para o complexo análogo  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5$  incluindo-se tôdas as possíveis configurações excitadas, diferem muito pouco (na terceira casa decimal) dos calculados com apenas a primeira configuração excitada. Embora as contribuições das configurações excitadas aos fatores  $g$  sejam inversamente proporcionais à diferença de energia entre elas e a configuração fundamental, deve ocorrer algum cancelamento entre as várias contribuições excitadas para que a diferença entre os fatores  $g$  calculados com elas e os fatores  $g$  calculados somente com a primeira configuração excitada seja tão pequena.

Sejam

$$\psi_1 = |1/2A_1E'\alpha'\rangle = |b_1^2 a_1^+\rangle \quad (4.4a.1)$$

e

$$\psi_2 = |1/2E'E'\alpha'\rangle = |b_1^2(1)\rangle \quad (4.4a.2)$$

as componentes  $\alpha'$  dos dubletes de Kramers fundamental e primeiro excitado respectivamente.

Seja  $H'$  o Hamiltoniano de campo ligante, na ausência de campo magnético externo, excluídos os termos  $H_{S=0}$ ,  $H_{h1p}$ ,  $H_q$ . Com as aproximações que estamos utilizando (incluindo considerar  $e-e$  como perturbação em ordem zero) podemos escrever:

$$H'\psi_1 = E_1\psi_1 \quad (4.4a.3)$$

$$H'\psi_2 = E_2\psi_2 \quad (4.4a.4)$$

Seja

$$H'' = H' + H_{S-O}, \quad (4.4a.5)$$

com  $H_{S-O}$  dado pela relação (4.2.15). Assumindo um esquema de orbitais moleculares, os orbitais anti-ligantes a um eletron  $a_1$  e (1) serão escritos da seguinte maneira:

$$a_1 = \alpha a_{a_1} - \alpha' \psi_{a_1} \quad (4.4a.6)$$

$$(1) = \beta(1) - \beta' \psi_{L_1} \quad (4.4a.7)$$

O símbolo  $\sim$  indica um orbital atômico.  $\psi_{a_1}$  e  $\psi_{L_1}$  são combinações lineares de orbitais dos ligantes de simetria apropriada. O sistema de referência usual para uma molécula pentacoordenada é mostrada na figura 13. As simetrias das combinações lineares dos orbitais dos ligantes, no grupo  $C_{4v}$ , são dadas na tabela III. Para que os orbitais  $a_1$  e (1) sejam normalizados, devem valer as seguintes relações para seus coeficientes:

$$\alpha^2 - 2\alpha\alpha'S_{a_1} + \alpha'^2 = 1 \quad (4.4a.8)$$

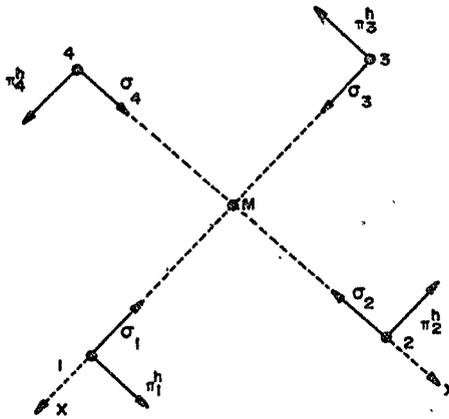
$$\beta^2 - 2\beta\beta'S_e + \beta'^2 = 1 \quad (4.4a.9)$$

onde as integrais de overlap  $S_{a_1}$  e  $S_e$  valem:

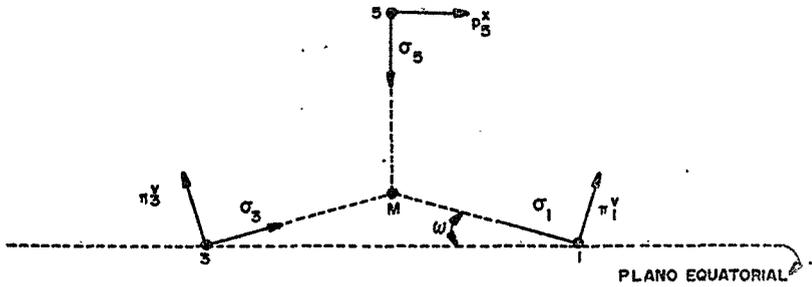
$$S_{a_1} = \langle a_1 | \psi_{a_1} \rangle \quad (4.4a.10)$$

$$S_e = \langle (1) | \psi_{L_1} \rangle \quad (4.4a.11)$$

A matriz de  $H''$  calculada entre  $\psi_1$  e  $\psi_2$  pode ser escrita com o auxílio da tabela IV, da seguinte maneira:



PLANO EQUATORIAL



PLANO AXIAL

FIG.13 - SISTEMA DE COORDENADAS PARA COMPLEXO PENTACOORDENADO.

T A B E L A III

SIMETRIA DAS COMBINAÇÕES LINEARES DAS FUNÇÕES DOS LIGANTES

$$\begin{array}{l}
 b_1(d_{x^2-y^2}) \quad \left\{ \begin{array}{l} B_{1\sigma} = (1/2)(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4) \\ B_{1\pi} = (1/2)(\pi_1^v - \pi_2^v + \pi_3^v - \pi_4^v) \end{array} \right. \\
 \\
 a_1(d_{z^2}) \quad \left\{ \begin{array}{l} A_{1\sigma} = (1/2)(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4) \\ \sigma_5 \\ A_{1\pi} = (1/2)(\pi_1^v + \pi_2^v + \pi_3^v + \pi_4^v) \end{array} \right. \\
 \\
 b_2(d_{xy}) \quad B_{2\pi} = (1/2)(\pi_1^h - \pi_2^h + \pi_3^h - \pi_4^h) \\
 \\
 e_y(-d_{xz}) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{\sigma}^y = - (1/\sqrt{2})(\sigma_1 - \sigma_3) \\ E_{\pi v}^y = - (1/\sqrt{2})(\pi_1^v - \pi_3^v) \\ E_{\pi h}^y = - (1/\sqrt{2})(\pi_2^h - \pi_4^h) \\ - p_5^x \end{array} \right. \\
 \\
 e_x(d_{yz}) \quad \left\{ \begin{array}{l} E_{\sigma}^x = (1/\sqrt{2})(\sigma_2 - \sigma_4) \\ E_{\pi v}^x = (1/\sqrt{2})(\pi_2^v - \pi_4^v) \\ E_{\pi h}^x = (1/\sqrt{2})(\pi_1^h - \pi_3^h) \\ p_5^y \end{array} \right.
 \end{array}$$

$H''$	$\Psi_1'$	$\Psi_2'$
$\Psi_1$	$E_1$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \zeta_{nd} k'$
$\Psi_2$	$\frac{\sqrt{6}}{2} \zeta_{nd} k'$	$E_2 - \frac{\zeta_{nd}}{2} k''$

(4.4a.12)

onde  $k'$  e  $k''$  são fatores de redução orbital e valem:

$$k' = \frac{1}{\sqrt{6}} \langle (1) | \ell_z | a_1 \rangle = \alpha\beta - \alpha\beta' S_e - \alpha'\beta S_{a_1} + \frac{\alpha'\beta'}{\sqrt{6}} \langle \Psi_{L_1} | \ell_z | \Psi_{a_1} \rangle \quad (4.4a.13)$$

$$k'' = \langle (1) | \ell_z | (1) \rangle = 1 - \beta'^2 (1 - \langle \Psi_{L_1} | \ell_z | \Psi_{L_1} \rangle) \quad (4.4a.14)$$

Vamos diagonalizar a matriz (4.4a.12) através de uma transformação ortogonal apropriada. Seja a transformação:

$$\Psi_1' = \cos\theta\Psi_1 - \text{sen}\theta\Psi_2 \quad (4.4a.15)$$

$$\Psi_2' = \text{sen}\theta\Psi_1 + \cos\theta\Psi_2 \quad (4.4a.16)$$

Procuramos um ângulo  $\theta$  tal que

$$\langle \Psi_1' | H'' | \Psi_2' \rangle = 0 \quad (4.4a.17)$$

Substituindo  $\Psi_1'$  e  $\Psi_2'$  pelas relações (4.4a.15,16):

$$\begin{aligned} \langle \psi_1' | H'' | \psi_2' \rangle &= \text{sen}\theta \cos\theta |E_1 - E_2 + \frac{\zeta_{nd}}{2} k''| + |\cos^2\theta - \text{sen}^2\theta| \frac{\sqrt{6}}{2} \zeta_{nd} k' = \\ &= \text{sen}2\theta |E_1 - E_2 + \frac{\zeta_{nd}}{2} k''| + \sqrt{6} \zeta_{nd} k' \cos 2\theta \end{aligned}$$

Para que se cumpra a relação (4.4a.17) é necessário que:

$$\text{tg}2\theta = \frac{\frac{\sqrt{6} \zeta_{nd} k'}{E_2 - E_1}}{1 - \frac{\zeta_{nd} k''}{2(E_2 - E_1)}} \quad (4.4a.18)$$

Definindo

$$y = \frac{\zeta_{nd}}{E_2 - E_1} \quad (4.4a.19)$$

a relação (4.4a.18) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\text{tg}2\theta = \frac{\sqrt{6} k' y}{1 - \frac{y k''}{2}} \quad (4.4a.20)$$

Considerando  $y \ll 1$ ,  $\text{tg}2\theta \ll 1$  e portanto  $\text{sen}\theta \ll \cos\theta$ , o estado fundamental será  $\psi_1'$ . As energias dos estados  $\psi_1'$  e  $\psi_2'$  serão, respectivamente:

$$\begin{aligned} \langle \psi_1' | H'' | \psi_1' \rangle &= \left| E_1 - \frac{2\sqrt{6} \zeta_{nd} k'}{E_2 - E_1 - \zeta_{nd} k''} \right| \cos^2\theta + \\ &+ \left| E_2 = \frac{\zeta_{nd}}{2} k'' + \frac{2\sqrt{6} \zeta_{nd} k'}{E_2 - E_1 - \frac{\zeta_{nd}}{2} k''} \right| \text{sen}^2\theta \quad (4.4a.21) \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \langle \psi_2^1 | H | \psi_2^1 \rangle &= \left| E_1 - \frac{2\sqrt{6} \zeta_{nd} k'}{E_2 - E_1 - \frac{\zeta_{nd}}{2} k''} \right| \sin^2 \theta + \\ &+ \left| E_2 - \frac{\zeta_{nd}}{2} k'' + \frac{2\sqrt{6} \zeta_{nd} k'}{E_2 - E_1 - \frac{\zeta_{nd}}{2} k''} \right| \cos^2 \theta \end{aligned} \quad (4.4a.22)$$

Para o cálculo de  $g_{||}$  utiliza-se a relação (2.4.5):

$$g_{||} = 2 \langle E' \alpha' | L_z + g_0 S_z | E' \alpha' \rangle,$$

com  $|E' \alpha' \rangle$  dado pela relação (4.4a.15) onde  $\theta$  satisfaz a relação (4.4a.20)

$$\begin{aligned} g_{||} &= 2 \{ \cos^2 \theta \langle b_1^2 a_1^+ | L_z + g_0 S_z | b_1^2 a_1^+ \rangle + \\ &- \sin \theta \cos \theta (\langle b_1^2 a_1^+ | L_z + g_0 S_z | b_1^2(1)^- \rangle + \text{c.c.}) + \\ &+ \sin^2 \theta \langle b_1^2(1)^- | L_z + g_0 S_z | b_1^2(1)^- \rangle \} \end{aligned} \quad (4.4a.23)$$

Utilizando a tabela IV para o cálculo dos elementos de matriz do operador a um eletrón  $l_z$ , temos que:

$$g_{||} = g_0 \cos 2\theta + 2k' \sin^2 \theta \quad (4.4a.24)$$

Para o cálculo de  $g_{\perp}$  utiliza-se as relações (2.4.3) e (2.4.4):

$$g_x = 2 \langle E'\alpha' | L_x + g_0 S_x | E'\beta' \rangle \quad (2.4.3)$$

$$g_y = 2i \langle E'\alpha' | L_y + g_0 S_y | E'\beta' \rangle \quad (2.4.4)$$

Vamos definir

$$g_{\perp} = \frac{g_x + g_y}{2} \quad (4.4a.25)$$

Substituindo  $g_x$  e  $g_y$  por suas expressões, vem que:

$$g_{\perp} = \langle E'\alpha' | (L_x + iL_y) + g_0 (S_x + iS_y) | E'\beta' \rangle,$$

ou

$$-g_{\perp} = \langle E'\alpha' | L_+ + g_0 S_+ | E'\beta' \rangle \quad (4.4a.26)$$

Falta-nos agora calcular a componente  $E'\beta'$  do dublete de Kramers dada a componente  $E'\alpha'$ . Sabemos<sup>(39)</sup> que

$$|E'\beta' \rangle = \hat{R} |E'\alpha' \rangle \quad (4.4a.27)$$

onde  $\hat{R}$  é o operador anti-unitário de reversão temporal.  $\hat{R}$  é tal que

$$\hat{R} |1/2 \ 1/2 \rangle = |1/2 \ -1/2 \rangle \quad (4.4a.28)$$

e

$$\hat{R} |1/2 \ -1/2 \rangle = -|1/2 \ 1/2 \rangle \quad (4.4a.29)$$

Calculemos a relação (4.4a.27) considerando a relação (4.4a.16):

$$\hat{R} |E'\alpha' \rangle = \cos\theta \hat{R} |b_1^2 a_1^+ \rangle - \sin\theta \hat{R} |b_1^2 (1)^- \rangle$$

Como os orbitais  $a_1$  e  $b_1$  são reais, utilizando as relações (4.4a.28) e (4.4a.29) obtemos o seguinte:

$$\hat{R}|b_1^+ b_1^- a_1^+ \rangle = |b_1^- (-b_1)^+ a_1^- \rangle = |b_1^+ b_1^- a_1^- \rangle, \quad (4.4a.30)$$

invertendo-se as colunas do determinante para se obter a ordenação inicial. O orbital (1) é complexo e obedece a seguinte relação:

$$(1)^* = -(-1) \quad (4.4a.31)$$

logo,

$$\hat{R}|b_1^+ b_1^- (1)^- \rangle = -|b_1^+ b_1^- (-1)^+ \rangle = |b_1^+ b_1^- (-1)^+ \rangle \quad (4.4a.32)$$

Substituindo as relações (4.4a.30) e (4.4a.32) em (4.4a.27) vem que:

$$E|\beta' \rangle = \cos\theta |b_1^2 a_1^- \rangle - \sin\theta |b_1^2 (-1)^+ \rangle \quad (4.4a.33)$$

Utilizando as relações (4.4a.33, (4.4a.15) e (4.4a.26) podemos escrever:

$$\begin{aligned} g_{\perp} = & \cos^2\theta \langle b_1^2 a_1^+ | L_+ + g_0 S_+ | b_1^2 a_1^- \rangle + \\ & + \sin^2\theta \langle b_1^2 (1)^- | L_+ + g_0 S_+ | b_1^2 (-1)^+ \rangle + \\ & - \sin\theta \cos\theta \{ \langle b_1^2 a_1^+ | L_+ + g_0 S_+ | b_1^2 (-1)^+ \rangle + \\ & + \langle b_1^2 (1)^- | L_+ + g_0 S_+ | b_1^2 a_1^- \rangle \} \end{aligned}$$

ou, com o auxílio da tabela IV,

$$g_{\perp} = g_0 \cos^2\theta - \sqrt{6} k' \sin 2\theta \quad (4.4a.34)$$

4b. Interações Hiperfinas com o Metal

Para o cálculo de  $A_{||}$  utiliza-se a relação (2.4.8):

$$A_{||} = A_z = 2 \langle E' \alpha' | h_z | E' \alpha' \rangle$$

Relembrando,

$$h_z = \{-K S_z + L_z + 1/7 \sum_i \sigma_z^{(i)}\} 2g_N \beta_e \beta_N r^{-3} \quad (4.4b.1)$$

Substituindo as relações (4.4a.15) e (4.4a.33) na relação (2.4.8) vem:

$$A_{||} = 2 \{ \cos^2 \theta \langle b_1^2 a_1^+ | h_z | b_1^2 a_1^+ \rangle + \sin^2 \theta \langle b_1^2(1)^- | h_z | b_1^2(1)^- \rangle + \\ - \sin \theta \cos \theta (\langle b_1^2 a_1^+ | h_z | b_1^2(1)^- \rangle + \text{c.c.}) \} \quad (4.4b.2)$$

No decorrer deste trabalho vamos desprezar as integrais do tipo  $\langle \phi_M | h_z | \phi_L \rangle$  e  $\langle \phi_L | h_z | \phi_M \rangle$ . Esta aproximação baseia-se no fato de que as contribuições para as integrais acima ocorrem somente dentro das regiões de superposição entre as funções de onda envolvidas e, nestas regiões, o valor de  $r^{-3}$  é muito pequeno<sup>(4), (5)</sup>.

Considerando a aproximação acima podemos calcular a relação (4.4b.2) com o auxílio da tabela IV, O resultado é o seguinte:

$$A_{||} = P \{-K + 4/7 \alpha^2 \cos^2 \theta + 12/7 \beta^2 \sin^2 \theta + \sqrt{6}/7 \alpha \beta \sin 2\theta\} \quad (4.4b.3)$$

Definindo

$$A_{\perp} = \frac{A_x + A_y}{2} \quad (4.4b.4)$$

e utilizando as relações (2.4.6) e (2.4.7), análogamente ao que foi calculado para  $g_{\perp}$ , temos:

$$A_{\perp} = \langle E' \alpha' | h_{\perp} | E' \beta' \rangle \quad (4.4b.5)$$

Com as mesmas aproximações utilizadas no cálculo de  $A_{\parallel}$  e com auxílio da tabela IV resulta:

$$A_{\perp} = P \{ -K - 2/7 \alpha^2 \cos^2 \theta - 6/7 \beta^2 \sin^2 \theta - 15/14 \sqrt{6} \alpha \beta \sin 2\theta \} \quad (4.4b.6)$$

#### 4c. Resumo das Fórmulas para Sistema $d^7$

Para adaptar as relações (4.4a.24), (4.4a.34), (4.4b.3) e (4.4b.6), que valem para um estado complementar  $d^3(b_1^2 a_1)$ , para uma configuração  $d^7(b_2^4 a_1)$ , é necessário trocar o sinal da constante  $\zeta$  de interação spin-órbita.

Trocando  $\zeta$  por  $-\zeta$ ,  $y$  troca por  $-y$  e, redefinindo:

$$y = \frac{\zeta}{E_2 - E_1} \quad (4.4c.1)$$

e

$$\text{tg} 2\theta = \frac{\sqrt{6} k' y}{1 + \frac{y}{2} k''} \quad (4.4c.2)$$

devemos trocar  $\theta$  por  $-\theta$  nas fórmulas em consideração. O resultado, para um sistema d' é o seguinte:

$$g_{||} = g_0 \cos 2\theta + 2k' \sin^2 \theta \quad (4.4c.3)$$

$$g_{\perp} = g_0 \cos^2 \theta + \sqrt{6} k' \sin 2\theta \quad (4.4c.4)$$

$$A_{||} = P \{-K + 4/7 \alpha^2 \cos^2 \theta + 12/7 \beta^2 \sin^2 \theta - \sqrt{6}/7 \alpha \beta \sin 2\theta\} \quad (4.4c.5)$$

$$A_{\perp} = P \{-K - 2/7 \alpha^2 \cos^2 \theta - 6/7 \beta^2 \sin^2 \theta + 15/14 \sqrt{6} \alpha \beta \sin 2\theta\} \quad (4.4c.6)$$

As relações acima constituem um sistema de quatro equações transcendentais e seis incógnitas. Este sistema, ao menos em princípio, pode ser resolvido numericamente arbitrando-se valores para um determinado par de incógnitas. Este tipo de cálculo é realizado no capítulo seguinte, utilizando um programa simples de computador.

TABELA IV

Aplicação dos operadores  $\underline{\ell} \cdot \underline{s}$ ,  $\ell_z$ ,  $\ell_+$ ,  $a_z$ ,  $a_+$  a alguns orbitais de interesse neste capítulo.

OPERADOR	ORBITAL	RESULTADO
$\underline{\ell} \cdot \underline{s}$	$a_1^+$	$\sqrt{6}/2 (1)^-$
	$(1)^-$	$-1/2 (1)^- + \sqrt{6}/2 a_1^+$
	$b_1^+$	$i b_2^+ + 1/\sqrt{2} (-1)^-$
	$b_1^-$	$-i b_2^- - 1/\sqrt{2} (1)^+$
$\ell_z$	$a_1$	0
	$(1)$	$(1)$
	$b_1$	$-2i b_2$
$\ell_+$	$a_1$	$\sqrt{6} (-1)$
	$(1)$	$\sqrt{6} a_1$
	$b_1$	$\sqrt{2} (1)$
$a_z$	$a_1^+$	$2 a_1^+ - \sqrt{6}/2 (1)^-$
	$(1)^-$	$-\sqrt{6}/2 a_1^+ - (1)^-$
	$b_1^+$	$-2 b_1^+ + 3/\sqrt{2} (-1)^-$
	$b_1^-$	$2 b_1^- - 3/\sqrt{2} (1)^+$
$a_+$	$a_1^-$	$-2 \sqrt{3} b_1^+ + 2 \sqrt{3} b_2^+ - \sqrt{6}/2 (-1)^-$
	$(-1)^+$	$3 \sqrt{2} b_1^+ - 3 \sqrt{2} b_2^+ - (-1)^-$
	$b_1^+$	$2 b_1^- - 3 \sqrt{2} (1)^+$
	$b_1^-$	$-2 \sqrt{3} a_1^+ + 3 \sqrt{2} (1)^-$

## V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. Resultados da Irradiação

Monocristais de KCl dopados com hexacianeto de irídio tri-potássico ( $K_3Ir(CN)_6$ ) na proporção molar de 0,5% e irradiados com eletrons de 2 MeV apresentam espectros de RPE que indicam a formação de ao menos duas espécies paramagnéticas (fig.14). O método de crescimento dos monocristais, o processo e as condições de irradiação, bem como o equipamento de RPE utilizado, são descritos nas seções (II.2), (II.5a) e (II.5b) desta tese.

A espécie A, que constitui o objetivo principal deste trabalho, apresenta simetria ortorrômbica com  $g_z = 1.9665 \pm 0.0007$ ,  $g_x = 2.2103 \pm 0.0007$  e  $g_y = 2.2022 \pm 0.0007$ . Estudos de variações angulares (fig.15) mostram que os eixos principais do tensor  $g$  estão orientados na direção dos eixos cristali nos cúbicos do KCl. Os valores principais do tensor  $g$  variam de acordo com a lei usual de  $\cos^2 \theta$  dada pela relação (2.1.4).

A espécie B é isotrópica com  $g = 2.003$ .

As duas espécies paramagnéticas formam-se quando os cristais são irradiados à temperatura de nitrogênio líquido ( $77^\circ K$ ) ou à temperatura ambiente ( $300^\circ K$ ). Entretanto, o sinal relativo à espécie B aumenta consideravelmente nas amostras irradiadas à temperatura ambiente.

As cinco linhas satélites que flanqueiam a parte paralela dos espectros correspondentes à espécie A poderiam ser atribuídas a uma interação dipolar entre pares de centros paramagnéticos identificados como a espécie A. Estudos de variação da concentração de  $K_3Ir(CN)_6$  em KCl indicam que estas linhas realmente não pertencem à espécie A.

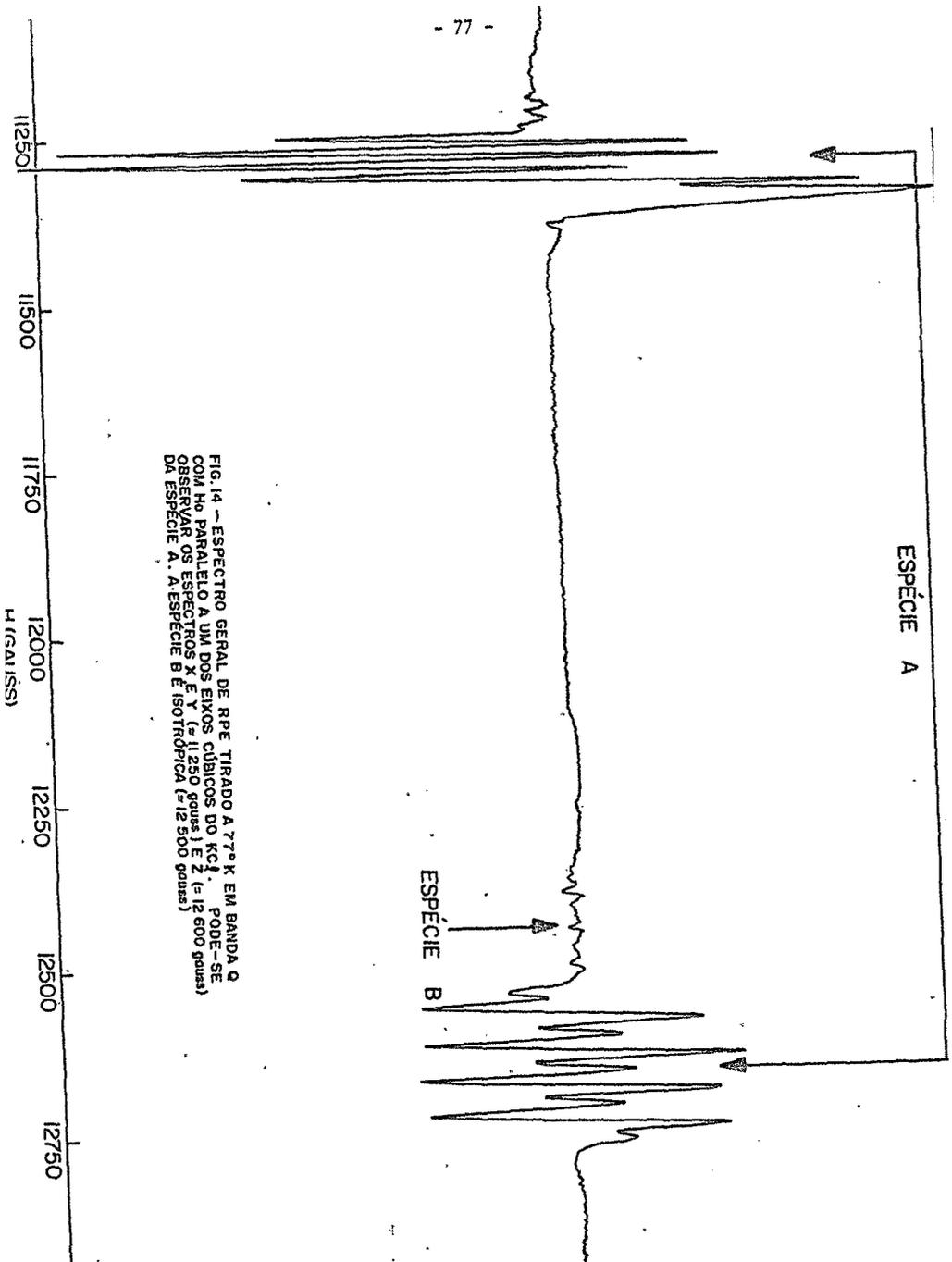


FIG. 14 - ESPECTRO GERAL DE RPE TIRADO A 77° K EM BANDA Q COM H<sub>0</sub> PARALELO A UM DOS EIXOS CUBICOS DO KCl<sub>3</sub>. FODE-SE OBSERVAREMOS ESPECTROS X E Y (= 11 250 gauss) E Z (= 12 600 gauss) DA ESPÉCIE A. A ESPÉCIE B É ISOTRÓPICA (= 12 500 gauss)

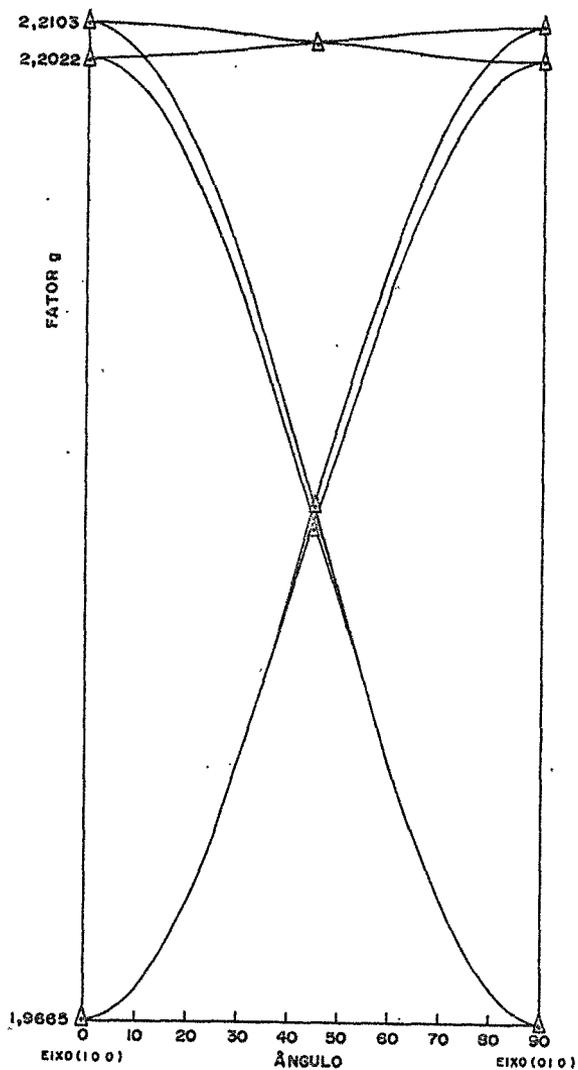


FIG.15 - VARIACÃO ANGULAR DO FATOR g. OS TRIÂNGULOS REPRESENTAM OS PONTOS EXPERIMENTAIS MAIS IMPORTANTES.

## 2. Parte Paralela dos Espectros

A parte paralela dos espectros de RPE ( $g=g_z$ ) relativos à espécie A pode ser vista em detalhe na parte superior da figura 16. Distingue-se nitidamente o quarteto hiperfino do irídio, cujos dois isótopos (193 e 191) possuem spin nuclear igual a  $3/2$ . As linhas relativas aos dois isótopos, cuja razão entre os momentos magnéticos nucleares<sup>(19)</sup> é  $^{193}\mu/^{191}\mu = 1.08897$ , encontram-se parcialmente superpostas.

Cada linha hiperfina é desdobrada em várias linhas atribuídas à interação superhiperfina com os nitrogênios dos cianetos (o carbono 12 possui spin nuclear nulo).

## 3. Parte Perpendicular dos Espectros

Devido à pequena anisotropia do fator  $g$  no plano XY, a parte perpendicular dos espectros do RPE relativos à espécie A é constituída pela superposição de espectros com  $g = g_x$  e com  $g = g_y$  (parte superior da figura 17). A observação simultânea (com uma única varredura de campo magnético) dos espectros paralelo e perpendicular é típica de impurezas paramagnéticas inseridas em redes cúbicas<sup>(4)</sup>. Os espectros foram tirados a 77°K em banda Q (ver secção II.5c) para diminuir a superposição entre as posições X e Y.

As linhas hiperfinas dos espectros com  $g = g_x$  ou  $g = g_y$  apresentam-se de forma não usual. As linhas centrais do quarteto hiperfino do irídio encontram-se quase coincidentes e pode-se notar a existência de linhas satélites flanqueando os espectros. A interação superhiperfina, que desdobra as linhas hiperfinas no espectro paralelo, reduz-se, na posição perpendicular,

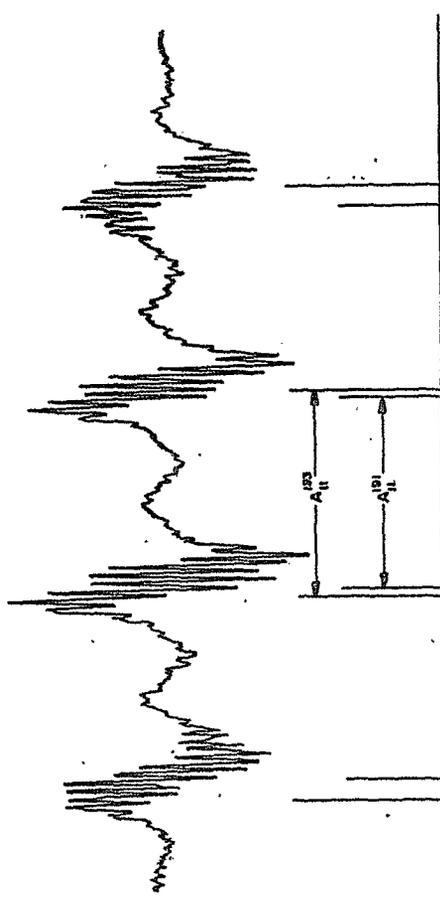


FIG. 16 - ESPECTRO PARALELO. ACIMA: ESPECTRO EXPERIMENTAL EM AMOSTRAS ENFRIADAS COM  $^{18}\text{Ar}$ . ABAIXO: RECONSTITUIÇÃO TEÓRICA CONSIDERANDO SOMENTE INTERAÇÕES HIPERFINAS COM OS DOIS ISÓTOPOS DO IRÍDIO.

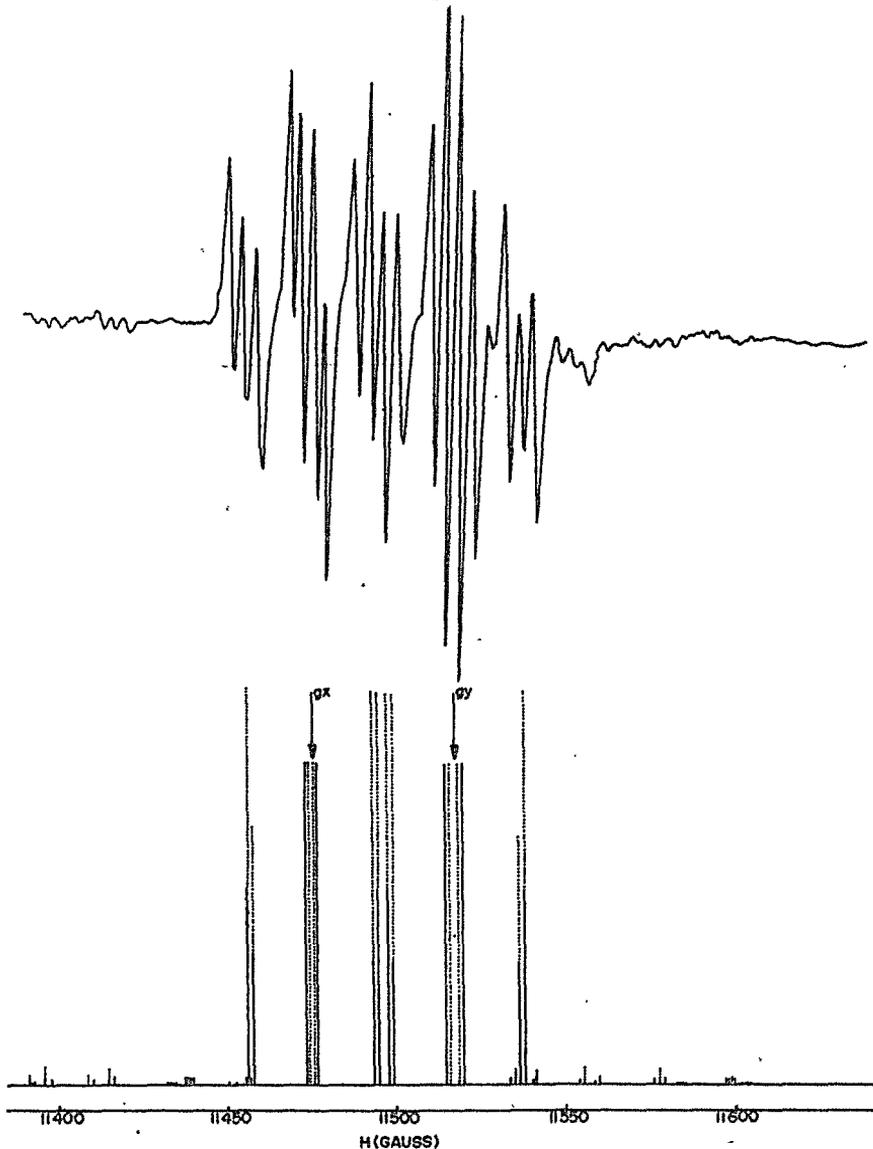


FIG.17-ESPECTROS X E Y, TIRADOS A 77° K EM BANDA Q. AS LINHAS PONTILHADAS SÃO RELATIVAS AO SÍTIO B. ACIMA: ESPECTRO EXPERIMENTAL, ABAIXO: RECONSTITUIÇÃO TEÓRICA VIA MAGNSPEC; OS ESPECTROS TEÓRICO E EXPERIMENTAL NÃO ESTÃO NA MESMA ESCALA DE INTENSIDADES E OS TRIPLETES SUPERHIPERFINOS NÃO ESTÃO DESENHADOS. AS LINHAS SATELITES APARECEM MELHOR NA FIG. 18.

a apenas um triplete; percebe-se, entretanto, outros desdobramentos super-hiperfinos não resolvidos, menores que a largura das linhas.

A parte superior da figura 18 mostra o espectro perpendicular obtido com o campo magnético colocado a  $45^\circ$  em relação aos eixos X e Y. Nesta posição  $g = g^{45^\circ} = \sqrt{1/2(g_x^2 + g_y^2)}$  e o número de linhas observadas é um mínimo já que os espectros X e Y coincidem. Este espectro, bem como os anteriores, são simétricos em relação aos seus centros. As linhas satélites amplificadas, na região de campo baixo, são também mostradas na parte superior da figura 18. Pode-se notar que estas linhas estão bem resolvidas constituindo quatro pares para cada lado do espectro e para cada isótopo do irídio. Deve-se lembrar que cada linha satélite é também desdobrada em um triplete super-hiperfino. Por outro lado, as linhas centrais do quarteto hiperfino, que estão bem resolvidas, apresentam-se desdobradas formando dois pares.

#### 4. Interpretação dos Espectros

##### 4a. Estrutura Superhiperfina e Substituição Isotópica

Os tripletes superhiperfinos da parte perpendicular do espectro de RPE da espécie A são atribuídos à interação entre um elétron não emparelhado e um  $^{14}\text{N}$  de um cianeto da molécula (ver secção II-3c). O nitrogênio 14 possui <sup>(20)</sup> spin nuclear igual a 1 e momento magnético igual a  $0.40358 \beta_N$ . Para confirmar a interpretação dada ao triplete superhiperfino foi realizada uma experiência de substituição isotópica (ver secção II-5d) através da síntese de  $\text{K}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$  enriquecido com 95% de  $^{15}\text{N}$ . O nitrogênio 15 possui spin nuclear  $I = 1/2$  e um momento magnético de  $-0.28304 \beta_N$ . Monocristais de  $\text{KCl}$ , dopados com 0,5% M. de  $\text{K}_3\text{Ir}(\text{C}^{15}\text{N})_6$ , irradiados nas mesmas condições, apresentam



espectros de RPE cuja parte perpendicular é idêntica à dos espectros anteriores, com a única diferença que os tripletes transformaram-se em dubletes (figura 19). A razão entre o desdobramento superhiperfino dos dubletes e o desdobramento superhiperfino dos tripletes vale 1,4 em bom acôrdo com o valor 1,405 previsto teoricamente para esta substituição isotópica. Este resultado evidencia que um cianeto do complexo não é equivalente aos outros. Este cianeto não equivalente define o eixo principal de simetria  $C_4$  do complexo, logo é um cianeto axial.

Como já foi mencionado, na parte paralela dos espectros a estrutura superhiperfina torna-se bem mais complexa. O acréscimo no número de linhas é atribuído à interação mensurável entre o eletrôn não emparelhado e vários ligantes do complexo. Esta estrutura superhiperfina é melhor resolvida nas amostras enriquecidas com  $^{15}\text{N}$ ; neste caso, os espectros podem ser analisados com o uso de teoria de perturbações em primeira ordem já que o  $^{15}\text{N}$  não possui momento nuclear de quadrupolo elétrico.

Os espectros superhiperfinos só podem ser bem interpretados supondo que o eletrôn não emparelhado interage com quatro cianetos equivalentes e um cianeto não equivalente (fig.20). Obviamente estes quatro cianetos equivalentes devem ser os cianetos equatoriais. Estes resultados sugerem a formação, por irradiação, do complexo paramagnético pentacoordenado  $|\text{Ir}(\text{CN})_5|$ .

Para a análise dos espectros foi utilizado um computador Varian Spectro-System - 100 Data 620-I com um programa de teoria de perturbações em primeira ordem. A forma das linhas é gaussiana e a largura das linhas vale aproximadamente 1,7 gauss.

O Hamiltoniano de Spin relativo à estrutura superhiperfina pode, para este caso, ser escrito da seguinte maneira, desprezando interações Zeeman

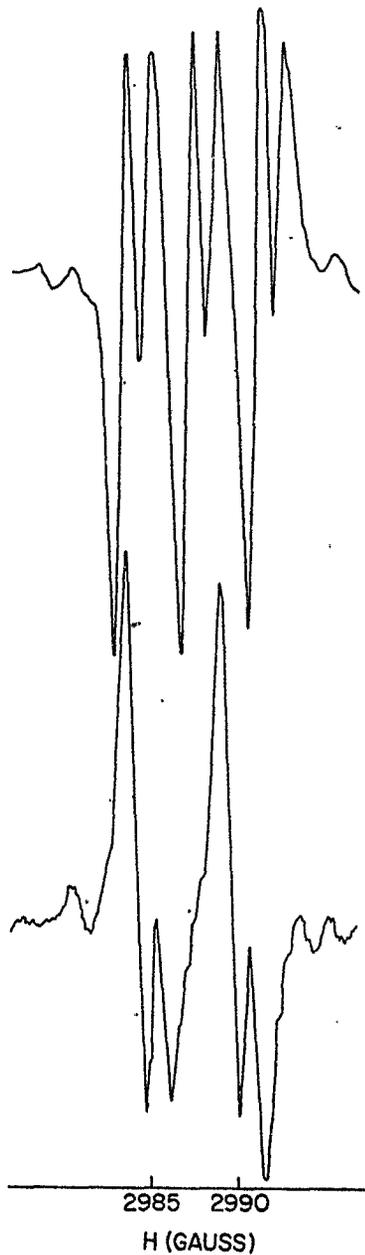


FIG. 19 - EXPERIÊNCIA DE SUBSTITUIÇÃO ISOTÓPICA, MOSTRANDO A INTERAÇÃO HIPERFINA COM O CINETO AXIAL NO ESPECTRO COM  $g = 2$ . AS LINHAS DUPLAS SÃO DEVIDAS AOS DOIS ISÓTOPOS DO IRÍDIO. ACIMA: AMOSTRAS COM 99 %  $^{191}\text{Ir}$  ABAIXO: AMOSTRAS COM 95 %  $^{191}\text{Ir}$ .

nucleares com os ligantes:

$$H(S) = \sum_{i=1}^4 \underline{S} \cdot \underline{A}^{eq} \cdot \underline{I}_i + \underline{S} \cdot \underline{A}^{ax} \cdot \underline{I}_5 \quad (5.4a.1)$$

O somatório abrange os quatro nitrogênios  $15$  equatoriais.  $I_5$  é o spin nuclear do  $^{15}\text{N}$  axial.

O tensor de interação hiperfina com o cianeto axial apresenta simetria axial em relação ao eixo  $C_4$  do complexo. Os valores das componentes  $A_x$  e  $A_y$  do tensor hiperfino com cada cianeto equatorial podem somente ser estimados pois estão no limite de precisão das nossas medidas. Este tensor está referido a um sistema de coordenadas localizado no cianeto, de modo que o eixo X coincida com a direção da ligação Ir - C - N. Este tensor é suposto axialmente simétrico ao redor do eixo Z orientado de maneira perpendicular ao plano equatorial.

Os valores dos parâmetros de interação superhiperfina, corrigidos em relação a interações dipolares (ver secção II-3c), são apresentados na tabela VI. O tensor de interação dipolar, que vale<sup>(14)</sup>:

$$A_D = g\beta_e\beta_N R^{-3}(3\cos^2\theta - 1) \quad (5.4a.2)$$

em um modelo de dipolos puntiformes, possui simetria axial em relação à ligação Ir - C - N. Para  $\theta = 90^\circ$ , calcula-se  $A_D \approx -0,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  estimando a distância R entre Ir - N como sendo igual a  $3\text{\AA}$ . Os sinais dos parâmetros são escolhidos por analogia com os adotados por Hayes<sup>(15)</sup> no estudo do complexo  $|\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}|^{3-}$ .

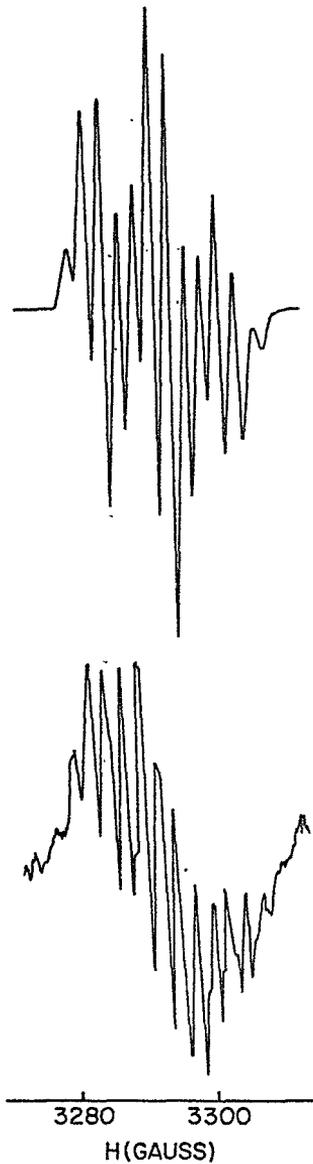


FIG.20-ESTRUTURA SUPERHIPERFINA NO ESPECTRO PARALELO.A.CIMA:  
RECONSTITUIÇÃO TEÓRICA ASSUMINDO QUATRO  $^{191}\text{Ir}$  EQUIVALENTES  
E 1  $^{193}\text{Ir}$  NÃO EQUIVALENTE; AS LINHAS SÃO UMA SOMA PONDERA-  
DA ENTRE OS ISÓTOPOS DO IRÍDIO. ABAIXO: ESPECTRO EXPERI-  
MENTAL TIRADO A  $77^\circ\text{K}$ , MOSTRANDO A LINHA DE MAIS "BAIXO  
CAMPO DO QUARTE TO HIPERFINO DO IRÍDIO.

T A B E L A VI

PARÂMETROS SUPERHIPERFINOS: ( $10^{-4} \cdot \text{cm}^{-1}$ )\*

E DENSIDADES DE SPIN NOS LIGANTES.

	$A_x$	$A_y$	$A_z$	$f_s$	$f_p$	
C $^{14}\text{N}$ axial	+ 3,8	+ 3,8	+ 6,2	0,009	0,050	a
C $^{14}\text{N}$ equat.	- 0,2	- 0,2	+ 2,3	0,001	0,052	b,c

\* - O erro estimado na medida dos parâmetros superhiperfinos  $\bar{e}$  de  $\pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

a - Em um sistema de coordenadas com Z paralelo ao eixo  $C_4$  do complexo.

b - Para os orbitais  $P_z$ , supondo densidade de spin nula nos orbitais  $P_x$  e  $P_y$ .

c - A combinação positiva de sinais para  $A_x$ ,  $A_y$  e  $A_z$  fornece valores de  $f_s$  e  $f_p$  iguais a 0,002 e 0,044, respectivamente.

#### 4b. Espectros SQI e a Presença de Dois Sítios não Equivalentes

Os espectros perpendiculares ( $g = g_x$  ou  $g = g_y$ ) são espectros de RPE característicos de interações quadrupolares fortes. Para interpretá-los é necessário um laborioso método de tentativas. Deve-se diagonalizar numericamente o Hamiltoniano de Spin (2.4.2) para cada isótopo e encontrar o conjunto de parâmetros que melhor reproduzam as linhas experimentais. Esta tarefa é organizada e auxiliada pelas Regras Empíricas (RE) enunciadas no capítulo III. As diagonalizações são realizadas através do programa MAGNSPEC (ver capítulo III).

Da observação dos espectros perpendiculares podemos tirar, por exemplo, as seguintes conclusões, com o auxílio das RE:

- a) Existe mais de um par de linhas satélites para cada isótopo, logo o eixo principal Z do tensor quadrupolar não coincide com o eixo principal Z do tensor g (RE nº VII).
- b) O espaçamento  $\beta$  (ver secção III-4) dos espectros perpendiculares é diferente de zero tanto para os espectros tirados nas posições  $g=g_x$  e  $g=g_y$  como na posição  $g = g_{\perp}^{45^\circ}$ . Logo,  $\phi_{xx}$  do tensor quadrupolar é diferente de zero e diferente de  $45^\circ$  (RE nº V). Pela mesma RE o parâmetro de assimetria  $\eta$  é diferente de zero.

O fato de que os pares de linhas satélites para cada isótopo são em número de quatro (para cada lado do espectro) e como se pode observar nitidamente que as linhas centrais do quarteto hiperfino formam dois pares (figura 18) leva-nos a concluir que existem dois sítios não equivalentes para o complexo  $|\text{Ir}(\text{CN})_5|$  na matriz de KCl. O fato de que as linhas ex-

ternas do quarteto hiperfino coincidem para os dois sítios indica que os valores dos tensores  $g$  e  $A$  coincidem (dentro do erro experimental) para estas duas posições não equivalentes (RE nºs. II e III). Por outro lado, a posição das linhas satélites referentes a cada sítio sugere que estes dois sítios apresentam o mesmo valor da componente  $P_z$  do tensor quadrupolar (fig.18 e RE nº VI).

Como os dois sítios não equivalentes apresentam o mesmo valor de  $P_z$ , vamos assumir que eles também possuem o mesmo parâmetro de assimetria  $\eta$ .

Sabemos, da RE nº VII, que uma variação de  $\theta_{zz}$  do tensor quadrupolar quase não afeta a distância  $\alpha$  mas altera o valor de  $\beta$ . Da análise das linhas satélites concluímos que, para os dois sítios,  $\theta_{zz}$  é diferente de zero. Verificamos então que podemos reproduzir as linhas experimentais se assumirmos que os dois sítios possíveis para o complexo  $|\text{Ir}(\text{CN})_5|$  em uma rede de  $\text{KCl}$  são diferentes no valor de  $\theta_{zz}$ , ou seja, na orientação dos eixos principais dos tensores de interação quadrupolar. Vamos passar a denominar estes dois sítios de  $A$  e  $B$ .

A tabela VII mostra os valores principais dos tensores  $g$ ,  $A$  e  $P$ , bem como os ângulos polares das direções principais destes tensores em relação a um sistema de coordenadas coincidentes com os eixos principais do  $\text{KCl}$ . A origem deste sistema de coordenadas localiza-se no núcleo do átomo de irídio e o eixo  $Z$  aponta na direção do CN não equivalente (eixo  $C_4$  da molécula). Como podemos observar desta tabela, os valores do tensor quadrupolar são comparáveis aos valores do tensor hiperfino dando origem ao efeito quadrupolar forte nas linhas de RPE.

TABELA VII

PARÂMETROS DO HAMILTONIANO DE SPIN \*. A e P em  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

		xx	$\theta$	$\phi$	yy	$\theta$	$\phi$	zz	$\theta$	$\phi$
	a	2.2103	0.0	0.0	2.2022	0.0	0.0	1.9665	0.0	0.0
$A^{193}$	b	(+)20.3±0.5	0.0	0.0	(+)20.7±0.5	0.0	0.0	(+)51±1	0.0	0.0
$P^{193}$ sítio A	c	(+)10.6±0.4	95±2	30±5	(+)11.7±0.4	93±2	120±5	(-)22.3±0.3	6±2	60±5
$P^{193}$ sítio B	c	(+)10.6±0.4	92±2	30±5	(+)11.7±0.4	91±2	120±5	(-)22.3±0.3	2±2	60±5

\* Os sinais entre parênteses foram preditos pela teoria e não determinados experimentalmente.

a - O erro experimental no fator g é  $\pm 0,0007$ .

b - Os valores para a interação hiperfina com  $^{191}\text{Ir}$  podem ser obtidos dividindo estes valores por 1,089, a razão entre os momentos magnéticos dos isótopos  $^{193}\text{Ir}$  e  $^{191}\text{Ir}$ .

c - Os valores para a interação quadrupolar com  $^{191}\text{Ir}$  podem ser obtidos dividindo estes valores por 0,91, como está discutido no texto.

5. Redeterminação da Razão entre os Momentos Nucleares de Quadrupolo Elétrico para os Dois Isótopos de Irídio.

O valor da razão entre os momentos nucleares de quadrupolo elétrico para os dois isótopos do irídio foi medido por J.J.Davies e J.Owen<sup>(21)</sup> através da técnica de ENDOR (dupla ressonância eletron-núcleo). O valor obtido foi:

$${}^{193}\text{Q} / {}^{191}\text{Q} = 0,92 \pm 0,09 \quad (5.5.1)$$

Nas nossas experiências, uma variação de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  no valor de  $P_z$  acarreta uma variação de aproximadamente 2,2 gauss na posição das linhas satélites (RE nº VI). Como as linhas satélites que aparecem nos espectros de RPE do complexo  $|\text{Ir}(\text{CN})_5|$  puderam ser interpretadas com erro menor que 0,5 gauss, pode-se estimar um erro na determinação de  $P_z$  da ordem de  $0,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

Para melhor interpretar nossos espectros, onde as linhas satélites relativas aos dois isótopos estão resolvidas (fig.18), fomos obrigados a reconsiderar a razão dada pela relação (5.5.1). Das nossas experiências, o melhor valor para a razão entre os momentos nucleares de quadrupolo elétrico para os dois isótopos de irídio é:

$${}^{193}\text{Q} / {}^{191}\text{Q} = 0,91 \pm 0,03 \quad (5.5.2)$$

Este valor quase coincide com o resultado obtido anteriormente. A precisão desta medida, porém, é maior.

6. Discussão

6a. Fatores g e Interação Hiperfina

Quando um complexo diamagnético é submetido a efeitos de radiação e

torna-se paramagnético, dois fenômenos podem ter ocorrido: ou houve um processo de redução (ganho de eletrons) ou o complexo diamagnético sofreu uma oxidação perdendo eletrons.

Pode-se diferenciar entre estes dois processos através da análise dos valores principais do tensor  $g$ . Suponhamos que o ordenamento dos níveis de energia dos eletrons  $d$ , em teoria de campo ligante, para o complexo  $[\text{Ir}(\text{CN})_5]$ , seja o mesmo proposto por A.O.Caride et al.<sup>(37)</sup> para o complexo similar  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5]^{3-}$ . Este diagrama de níveis de energia pode ser visto na fig.12 e é o seguinte:  $b_2$  ou  $e$ ,  $a_1, b_1$ . Se o complexo irradiado, originalmente de  $\text{Ir}^{\text{III}}$  de configuração  $5d^6$ , tivesse sofrido uma oxidação através de perda de um eletron, o composto paramagnético resultante seria um complexo de  $\text{Ir}^{\text{IV}}$  de configuração  $5d^5$ . Teríamos então duas configurações possíveis para o sistema: ou  $e^4 b_2$  ou  $b_2^2 e^3$ . Na primeira hipótese, com o eletron não emparelhado ocupando um orbital  $b_2$  deveríamos ter, para os valores principais do tensor  $g$ , a seguinte relação<sup>(19)</sup>:  $2 > g_{||} > g_{\perp}$ , que não está de acordo com os dados experimentais. Na segunda hipótese, com o eletron não emparelhado ocupando um orbital  $e$ , os valores principais do tensor  $g$  deveriam ser muito anisotrópicos<sup>(9)</sup> com  $g_{||}$  muito menor que 2, com um tempo de relaxação muito pequeno. Neste caso os espectros só poderiam ser observados a temperaturas muito baixas, da ordem da temperatura de hélio líquido; no nosso caso, os espectros são observados mesmo à temperatura ambiente. Esta segunda hipótese, portanto, também não é aplicável.

Se o complexo irradiado tivesse sofrido uma redução através da captura de um eletron, o composto paramagnético resultante deveria ser um complexo de  $\text{Ir}^{\text{II}}$  de configuração  $5d^7$  com um eletron não emparelhado em um orbital  $a_1$ . Neste caso (ver tabela II) os valores principais do fator  $g$  deve-

riam seguir aproximadamente a seguinte relação:

$$g_{\perp} > g_{\parallel} = 2.$$

Os dados experimentais indicam ser êste o caso. É importante notar que esta é a primeira observação de um complexo de Ir divalente estável à temperatura ambiente, sendo a segunda observação de complexo de Ir<sup>II</sup>. O primeiro complexo de Ir<sup>II</sup> reportado na literatura é o Cp<sub>2</sub>Ir (diciclopentadienil-irídio II), observado via RPE por H.J.Keller e H.Wawersik<sup>(52)</sup>, estável somente à temperatura de nitrogênio líquido.

A possibilidade de ocupação do orbital b<sub>1</sub> é também desprezada já que para êste orbital deveríamos ter  $g_{\perp} > g_{\parallel} > 2$  (ver tabela II).

Concluimos então que o elétron não emparelhado, no complexo |Ir<sup>II</sup>(CN)<sub>5</sub>|<sup>3-</sup> ocupa um orbital d<sub>z<sup>2</sup></sub>. Podemos então utilizar as fórmulas deduzidas no capítulo IV para relacionar os dados experimentais para os tensores g e A com os parâmetros da teoria de campo ligante.

Para utilizar as relações (4.4c.3, 4, 5, e 6) devemos aproximar os dados experimentais para simetria axial. Esta aproximação pode ser realizada dada a pequena anisotropia dos tensores g e A no plano XY. Os valores a serem utilizados são:  $g_{\perp} = 2,2063$ ,  $g_{\parallel} = g_z$ ,  $A_{\perp} = 20,5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  e  $A_{\parallel} = A_z$ .

Variando k' e β de 1,0 até 0,80 (assumindo β >> β', como é usualmente encontrado em cálculos de orbitais moleculares), podemos calcular, a partir dos dados experimentais:  $|\alpha|^2 = 0,50 \pm 0,05$ ,  $k' = 0,37 \pm 0,02$ ,  $\theta = 7,3^\circ \pm 0,3$ ,  $\gamma = 0,32 \pm 0,04$  e  $K = -1,13 \pm 0,03$ . O pequeno valor de  $|\alpha|^2$  evidencia uma considerável delocalização do elétron 5d não emparelhado nos ligantes, dando origem à interação superhiperfina observada neste trabalho.

A única combinação de sinais das constantes de interação hiperfina que fornece um valor razoável para  $|\alpha|^2$  é a positiva. Nos cálculos utilizou-se o valor de  $\langle r^{-3} \rangle = 10,9479$  a.u. calculado na referência 42 para um íon  $\text{Ir}^{\text{II}} 5d^7$  através do método de Hartree-Fock auto-consistente. O programa de computador utilizado (Fortran II escrito para um IBM 1620) encontra-se no final do capítulo.

#### 6b. Interações Hiperfinas com os Ligantes

É importante salientar que a interação superhiperfina no  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$  constitui a segunda observação de interações hiperfinas com nitrogênios de cianetos coordenados ao metal através do carbono, neste tipo de complexos. A primeira observação deste gênero de interação foi realizado por R.Hayes<sup>(15)</sup> na molécula  $\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}^{3-}$ , um complexo  $4d^5$ , campo forte, com estado fundamental  $b_2(d_{xy})$ .

Para calcular a densidade de spin em cada nitrogênio, a partir dos dados experimentais de interações superhiperfinas corrigidos em relação às interações dipolares com o metal central, vamos supor que a função de onda do elétron não emparelhado, no nitrogênio, seja formada por orbitais  $2s$  e  $2p$ . A interação hiperfina isotrópica, típica de elétrons  $s$ , pode ser escrita da seguinte maneira, desprezando efeitos de polarização das camadas  $ns$  internas<sup>(43)</sup>:

$$A_{\text{iso}}^{\text{ns}} = f_s A_{\text{iso,ns}}^* \quad (5.6b.1)$$

onde<sup>(16)</sup>

$$A_{\text{iso,ns}}^* = 8\pi/3 g\beta_e g_N \beta_N |\psi_{\text{ns}}(0)|^2 \quad (5.6b.2)$$

e  $f_s$  é a densidade de spin  $n_s$  no núcleo do átomo em questão.

Para o cálculo da densidade  $p$  de spin,  $f_p$ , nos nitrogênios, vamos considerar as seguintes hipóteses adicionais: a) o momento angular do eletrão não emparelhado em relação ao núcleo do nitrogênio está totalmente "quenched"; b) a interação hiperfina anisotrópica com o núcleo do nitrogênio é exclusivamente de origem dipolar. Podemos então escrever<sup>(43)</sup>:

$$f_p = A_{anis}^{exp} / A_{anis}^* \quad (5.6b.3)$$

onde

$$A_{anis}^* = 2P/5 = 2/5 g_N \beta_N \beta_e \langle r^{-3} \rangle_{2p} \quad (5.6b.4)$$

Usualmente os valores de  $A_{iso}^*$  e  $A_{anis}^*$  são calculados via método de Hartree-Fock. Da referência 14, para os orbitais 2s e 2p de um átomo de nitrogênio 14,

$$A_{iso}^* = 512,67 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (5.6b.5)$$

e

$$A_{anis}^* = 15,93 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (5.6b.6)$$

Para o cálculo de  $A_{iso}^{exp}$  e  $A_{anis}^{exp}$  utiliza-se os dados experimentais e as relações (2.4.11,12,13,14) modificadas para simetria axial:

$$A_{iso}^{exp} = (A_{||} + 2A_{\perp})/3 \quad (5.6b.7)$$

$$A_{anis}^{exp} = (A_{||} - A_{\perp})/3 \quad (5.6b.8)$$

De posse das relações (5.6b.1,3,7,8) e com os valores dados em (5.6b.5,6) calcula-se  $f_s$  e  $f_p$ . Estes valores são apresentados na tabela VI.

Usualmente o orbital  $d_{z^2}$ , em complexos com simetria  $C_{4v}$  pura, forma orbitais moleculares de caráter  $\sigma$ . Por outro lado, é importante notar que, para o complexo  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$ , os valores principais do tensor hiperfino com os cianetos equatoriais são quase idênticos aos obtidos por Hayes<sup>(15)</sup> para o complexo  $|\text{Mo}(\text{CN})_5\text{NO}|^{3-}$  onde a ligação com os cianetos equatoriais é de caráter  $\Pi$ .

Um elétron não emparelhado ocupando um orbital  $d_{z^2}$  só pode constituir ligações  $\Pi$  com os cianetos equatoriais se o íon metálico central estiver fora do plano equatorial. Neste caso há uma superposição não nula entre o orbital  $d_{z^2}$  do metal e os orbitais  $\Pi$  equatoriais (no nosso sistema de referência, os orbitais  $P_z$  dos ligantes).

Este tipo de estrutura, com o metal fora do plano equatorial, foi encontrado por K.N.Raymond et al.<sup>(44)</sup> em análise por difração de raios X do complexo  $|\text{Ni}(\text{CN})_5|^{3-}$ . Esta molécula tem a forma de uma pirâmide de base quadrada, com o íon de níquel localizado acima do plano equatorial, a ligação Ni-C-N (equatorial) formando um ângulo de aproximadamente  $10^\circ$  com o plano equatorial.

Este fato confirma nossa hipótese de pentacoordenação para a espécie paramagnética em estudo.

Obviamente a ligação entre o orbital  $d_{z^2}$  e o cianeto axial deve ser de caráter  $\sigma$ . É interessante notar que o valor de  $f_p$  para o cianeto axial é muito próximo ao valor de  $f_p$  para os cianetos equatoriais. Este fato sugere que talvez o caráter  $\sigma$  ou  $\Pi$  da ligação metal-cianeto não influencie sobremaneira o valor de  $f_p$  para os nitrogênios. Este assunto es-

tã ainda em aberto dada a complexidade do problema. A diferença entre os valores de  $f_s$  calculados para o cianeto axial e para os cianetos equatoriais pode ser devida ao caráter  $\sigma$  da ligação metal-cianeto axial.

6c. Interação Hiperfina Isotrópica com o Irídio. Polarização das Camadas Internas.

Como já foi discutido na secção (II.3b) a existência de uma interação hiperfina isotrópica, típica de elétrons  $s$ , pode originar de uma contribuição de polarização das camadas  $ns^2$  internas do metal e, caso a simetria permita, de uma contribuição relativa a uma configuração excitada criada pela promoção de um elétron  $5d$  a um nível  $6s$ .

Define-se<sup>(45)</sup>  $\chi$ , campo de polarização das camadas  $ns^2$  internas por unidade de spin, da seguinte maneira:

$$\chi = 4\pi/2S \sum_{ns} \{ |\psi_{ns\uparrow}(0)|^2 - |\psi_{ns\downarrow}(0)|^2 \} \quad (5.6c.1)$$

Cálculos de  $\chi$ , utilizando o método de Hartree-Fock, tem sido realizados principalmente por R.E.Watson e A.J.Freeman<sup>(40)</sup>. Estes cálculos mostram que os valores de  $\chi$  são aproximadamente constantes para cada série dos metais de transição, valendo aproximadamente  $-3,5$  a.u. para a série  $3d$  e  $-8,5$  a.u. para a série  $4d$ . Para a série de ions divalentes  $5d$ , A.J.Freeman et al.<sup>(46)</sup> calcularam  $\chi = -17,5 \pm 0,5$  a.u. ( $\pm 0,5$  não é um erro calculado mas mede a dispersão de valores de  $\chi$  dentro da série  $5d$ ).

Pode-se calcular  $\chi$  a partir dos dados experimentais pela seguinte relação:

$$\chi = -3/2 \langle K < r^{-3} \rangle \quad (5.6c.2)$$

onde  $K$  é a constante de contato de Fermi e vale  $-1,13 \pm 0,03$  para o  $\text{Ir}^{\text{II}}$  no complexo  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$ , calculada a partir dos nossos dados experimentais. Com este valor de  $K$  podemos calcular

$$\chi = + 18,5 \pm 0,5 \text{ a.u.} \quad (5.6c.3)$$

Este valor positivo de  $\chi$  somente pode ser explicado se admitirmos uma mistura da função  $6s$  no orbital molecular do eletrôn não emparelhado; esta mistura, de acôrdo com a relação (5.6b.2), dá origem a uma contribuição positiva para a interação hiperfina isotrópica.

Como a configuração fundamental dos eletrons  $d$  na molécula  $|\text{Ir}(\text{CN})_5|^{3-}$  transforma-se como  $A_1$ , a representação irredutível totalmente simétrica do grupo  $C_{4v}$ , esta mistura, via Hamiltoniano do sistema, é esperada.

#### 6d. Gradiente de Campo Elétrico no Núcleo do Irídio. Sítios A e B

Como é geralmente aceito na literatura<sup>(47)</sup>, o gradiente de campo elétrico (EFG) na posição do metal, em complexo covalente, é a soma de uma contribuição de valência com uma pequena contribuição devida ao lattice (entendendo-se por lattice todo o cristal menos o ion metálico em consideração). Como também é geralmente aceito, a contribuição de valência,  $q_{\text{val}}$ , é reduzida pelo fator de blindagem de Sternheimer<sup>(48)</sup> e a contribuição do lattice,  $q_{\text{lat}}$ , é amplificada pelo fator de anti-blindagem de Sternheimer<sup>(49)</sup>.

Se supuzermos que um sistema  $d^7$  é formado por uma camada esférica  $d^6$  mais um eletrôn não emparelhado em um orbital  $d_{z^2}$ , desprezando contribuições tipo spin-órbita, podemos escrever<sup>(50)</sup>:

$$q_{\text{val}} = -4/7 \langle r^{-3} \rangle (1-R) |\alpha|^2 \quad (5.6d.1)$$

Assumindo o fator de blindagem de Sternheimer como sendo  $(1-R) \approx 0,6$  para o  $\text{Ir}^{\text{II}}$ , podemos calcular:

$$q_{\text{val}} \approx -18,2 \times 10^{17} \text{ V/cm}^2 \quad (5.6d.2)$$

O valor da componente Z do tensor de interação quadrupolar é relacionado com  $q_{\text{val}}$  da seguinte maneira:

$$P_z = \frac{e^2 Q_N}{4I(2I-1)} q_{\text{val}} \quad (5.6d.3)$$

onde  $e$  é a carga elementar e  $eQ_N$  é o momento nuclear de quadrupolo elétrico. Para o  $^{193}\text{Ir}$   $eQ_N$  vale <sup>(20)</sup>  $1,5 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

Das relações (5.6d.2,3) obtemos que:

$$P_z \approx -17 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad (5.6d.4)$$

A comparação deste valor com o valor experimental  $|P_z| = 22,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  sugere que na molécula  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$  a contribuição predominante ao EFG total provém de  $q_{\text{val}}$ , implicando em um sinal negativo para o valor experimental de  $P_z$ .

Como já foi discutido anteriormente, o complexo  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$  pode ocupar dois sítios diferentes na rede de KCl. Estes sítios diferem somente pela orientação dos eixos principais da interação quadrupolar (foi assumido igual  $\eta$  para A e B). Este resultado sugere que as duas vacâncias de íons positivos, criadas por efeito de compensação de cargas quando a molécula

$|\text{Ir}(\text{CN})_6|^{3-}$  entra na rede de  $\text{KCl}$  substituindo um grupo  $|\text{KCl}_6|^{5-}$ , estão contribuindo para o valor de  $q_{\text{Lat}}$  e que este par de vacâncias pode ocupar duas posições não equivalentes em relação à molécula de  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$ . Da intensidade das linhas dos espectros de RPE pode-se deduzir que estas duas posições não equivalentes apresentam igual probabilidade de serem formadas.

L. Jones<sup>(51)</sup>, através de análise de espectros infra-vermelhos de  $\text{K}_2\text{Co}(\text{CN})_6$  em  $\text{KCl}$ , sugeriu que as duas vacâncias criadas por compensação de cargas estão localizadas no centro de duas arestas opostas pertencentes a um cubo que apresenta os seis cianetos no centro das seis faces. Se este fosse o caso para o complexo  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$  em  $\text{KCl}$ , a interpretação dos espectros de RPE deveria indicar  $\phi_{xx}$  do tensor de interação quadrupolar igual a zero ou  $45^\circ$ , o que não é observado.

Provavelmente, no nosso caso, as duas vacâncias ocupam o centro de duas arestas não opostas do cubo. Além disso, o par de vacâncias deve poder ocupar, com igual probabilidade, duas posições não equivalentes no cubo.

Uma pequena inclinação do cianeto axial também poderia ser considerada para explicar a não coincidência entre as direções principais dos tensores  $g$  e  $P$ . Outra possibilidade a considerar para explicar os sítios A e B seria relacionada com a influência do sexto CN, perdido pelo complexo  $|\text{Ir}(\text{CN})_6|^{3-}$  após a captura do elétron não emparelhado. Este radical poderia permanecer perto do complexo  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$  e contribuir de alguma maneira para o gradiente de campo elétrico devido ao lattice.

```
02- C   CALCULO DOS PARAMETROS DE CAMPO LIGANTE PARA SISTEMA D7
C   ESTADU FUNDAMENTAL 2A1 MIX VIA S.O. COM 2E A PARTIR DOS
C   TENSORES G E A DE INTERACAO HIPERFINA
C   PRIMEIRO CARTAO TITULO ATE 50 ESPACOS
C   R3 VALOR MEDIO INVERSO CUBO KAIO, P= GO*GN*BETA*BETAN*R3
C   G1 IGUAL GPARALELO, G2 IGUAL GPERPENDICULAR
999  READ 99
      PRINT 99
      READ 1,A,B,P,G1,G2,R3
      DU 100K=1,3,2
      DU 100L=1,3,2
      DK= 2 - K
      DL= 2 - L
      IF(L-3)33,35,33
35   IF(K-3)33,34,33
34   DK= 1.
33   A = DK*A
      B = DL*B
      PRINT 20
      PRINT 40,A,B,P,G1,G2
      GU= 2.0023
      IF(G1-GU)2,3,3
3   PRINT 10
C   AKLL IGUAL K MINUSCULO DUAS LINHAS
2   PRINT 50
      DU 100 I=1,5
      AI = I
      AKLL= 1.05-0.05*AI
C   COS2T IGUAL COSSENO DUPLU THETA
      COS2T= (G1-AKLL)/(GU-AKLL)
C   C2T IGUAL QUADRADO COSSENO THETA
      C2T = .5*(COS2T + 1.)
      SEN2T= SQRT(1.-COS2T**2)
C   AKL IGUAL K MINUSCULO LINHA
      GOCU= GU*C2T
      TAN2T= SEN2T/COS2T
      AKL= (G2-GOCU)/(2.4495*SEN2T)
      THETA= 28.6479* ATANF(TAN2T)
      ETA= TAN2T/(2.4495*AKL-.5*TAN2T*AKLL)
      ABE= 26.*(G2-GOCU)/(24.*AKL*C2T)
      CB1= 14.*(A-b)/(12.*P*C2T)
      CB2= 6.*(G1-GU*COS2T)/(4.*AKLL*C2T)
      DU 100 J=1,5
      AJ = J
      BETA= 1.05-0.05*AJ
      ABETA= -ABE*BETA
      CBETA= CB1-CB2*BETA**2
C   ALFAA E ALFAB SAO RAIZES DA EQUACAO DO 2 GRAU
      DISC= ABETA**2 + 4.*CBETA
4   IF(DISC)4,5,5
      PRINT 15
      GU TO 100
5   ALFAA= .5*(ABETA + SQRT(DISC))
      ALFAB= .5*(ABETA - SQRT(DISC))
      ALFAA2= ALFAA**2
      ALFAB2= ALFAB**2
C   CK IGUAL K INTERACAO ISOTROPICA
      P1= (A + 2.*B)/P
      P2= 2.2857*(G2-GOCU)
      CKA= -(P1+ P2*ALFAA*BETA/AKL)/3.
```

```
P1= (A + .2.*B)/P
P2= 2.2857*(G2-GOCO)
CKA=-(P1+ P2*ALFAA*BETA/AKL)/3.
CKB= -(P1+ P2*ALFAB*BETA/AKL)/3.
CHIA = -1.5*CKA*R3
CHIB = -1.5*CKB*R3
PRINT 200,AKLL,AKL, THETA,CKA,ALFAA2,CKB,ALFAB2,BETA,ETA,CHIA,CHIB
100 CONTINUE
GO TO 999
1   FORMAT (3F8.5,2F7.4,F8.4)
10  FORMAT (34X,20H AKLL INDETERMINADO)
15  FORMAT (34X,17H ALFA IMAGINARIO)
20  FORMAT (1H0,16X,1HA,10X,1HB,10X,1HP,10X,2HG1,9X,2HG2)
40  FORMAT (8X,5(4X,F7.4))
50  FORMAT (1H0,1X,3HKLL,5X,2HKL,7X,1HT,6X,2HKA,6X,3HAA2,5X,2HKB,6X,
13HAB2,4X,4HBETA,5X,3HETA,5X,4HCHIA,4X,4HCHIB)
200 FORMAT (F5.2,7(3X,F5.2),2X,F7.4,2(2X,F6.2))
99  FORMAT (50H
END
```

## VI. PRINCIPAIS RESULTADOS DÊSTE TRABALHO

a) Foi realizada a primeira observação de complexo de irídio divalente estável à temperatura ambiente. Em paralelo, foi realizada a primeira observação do composto  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$  (53).

b) Foram calculadas as densidades eletrônicas não emparelhadas no irídio e nos nitrogênios do complexo  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$ . Para tal foi necessário deduzir fórmulas para os tensores  $g$  e  $A$ , na aproximação de campo ligante forte, para sistemas  $d^7$  com simetria  $C_{4v}$  ou  $D_{4h}$ , com estado fundamental  ${}^2A_1(d_{z^2})$  diagonalizado via interação spin-órbita com a primeira configuração excitada  ${}^2E(d_{xz}, d_{yz})$ .

c) Por meio do programa de computador denominado MAGNSPEC, foi analisado o comportamento geral dos espectros de RPE em relação à variação do valor da interação quadrupolar, para sistemas com  $S=1/2$  e  $I=3/2$ . Esta análise revela a possibilidade de serem encontrados espectros de RPE totalmente diferentes dos quartetos usuais.

d) Foram enunciadas Regras Empíricas para descrever a influência isolada de um dado parâmetro do Hamiltoniano de Spin em relação aos espectros de RPE com interação quadrupolar forte (SQI). Estas regras foram aplicadas na interpretação de espectros de RPE com SQI do complexo  $|\text{Ir}^{\text{II}}(\text{CN})_5|^{3-}$  (54).

e) A razão entre os momentos nucleares de quadrupolo elétrico dos dois isótopos naturais do irídio foi redeterminada, com maior precisão que a medida anterior, e vale  ${}^{193}\text{Q} : {}^{191}\text{Q} = 0,91 \pm 0,03$ .

f) Foi sugerida uma possível localização das duas vacâncias de ions positivos, criadas por compensação de cargas quando o complexo  $|\text{Ir}^{\text{III}}(\text{CN})_6|^{3-}$  é inserido na rede de  $\text{KCl}$ .

g) Foi determinado, a partir dos dados experimentais dos tensores  $g$  e  $A$ , o valor de  $\gamma = \zeta_{5d}^{Ir} / (E_2 - E_1)$ . Dêste valor é possível medir a constante de interação spin-órbita para o irídio divalente, desconhecida até o presente momento. Para tal, é necessário conhecer, via Espectroscopia Ótica, a diferença de energias  $E_2 - E_1$ ; esta experiência não nos foi possível realizar.

h) Foi obtido um belo exemplo de experiência de substituição isotópica com  $^{15}\text{N}$ . De passagem, foi adequado o programa MAGNSPEC ao computador IBM 370/145 pertencente ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

REFERÊNCIAS

1. E.Zavoisky, J.Phys. USSR, 9, 211, (1945).
2. J.Danon, R.P.A.Muniz e H.Panepucci, J.Chem.Phys., 41, 3651, (1964).
3. J.Danon, R.P.A.Muniz, A.O.Caride e J.Wolfson, J.Mol.Struct., 1, 127, (1967).
4. N.V.Vugman, Tese de Mestrado, C.B.P.F., 03-1970.
5. R.P.A.Muniz, N.V.Vugman e J.Danon, J.Chem.Phys., 54, 1284, (1971).
6. W.Low, Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Physics, supplement 2, (1960).
7. R.M.Golding, Applied Wave Mechanics, cap.7, Van Nostrand Series in Physical Chemistry, (1969).
8. D.J.E.Ingram, Free Radicals as Studied by ESR, Butterworths Scientific Publications, (1958).
9. J.S.Griffith, The Theory of Transition Metal Ions, Cambridge University Press, (1967).
10. B.Bleaney, Phil.Mag., 42, 441, (1951).
11. A.Abragam e B.Bleaney, EPR of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford, (1970).
12. B.A.Goodman e J.B.Raynor, Advan.Inorg.Radiochem. 13, 135, (1970).
13. A.Abragam e M.H.L.Pryce, Proc.Roy.Soc., A205, 135, (1951).
14. R.G.Hayes, ESR of Metal Complexes, editado por Teh Fu Yen, Plenum, N.Y. (1969).
15. R.G.Hayes, J.Chem.Phys. 47, 1692, (1967).
16. C.P.Slichter, Principles of Magnetic Resonance, Harper and Row, (1963).
17. C.P.Kittel, Introduction to Solid State Physics, cap.16,3a. edição.
18. H. van Willigen e J.G.M. van Rens, Chem.Phys.Letters, 2, 283, (1968).
19. A.Narath, Phys.Rev., 165, 506, (1968).
20. Varian Associated "NMR Table", 5a. edição.
21. J.J.Davies e J.Owen, J.Phys. C(Solid State Phys.) 2, 1405, (1969).

22. J.H.Mackey, M.Kopp, E.C.Tynan e Teh Fu Yen, ESR of Metal Complexes, Plenum, N.Y., pg.33, (1969).
23. R.H.Dicke e J.P.Wittke, Introduction to Quantum Mechanics, Addison - Wesley (1963).
24. J.H.Wilkinson, The Algebraic Eigenvalue Problem, Oxford University Press, Clarendon, (1965).
25. C.Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, Mc Graw Hill, (1962).
26. H.A.Bethe, Ann.Physik, 3, 133, (1929).
27. B.N.Figgis, Introduction to Ligand Fields, Interscience Publishers, (1966).
28. J.Hubbar, D.E.Rimmer e R.F.Hopgood, Proc.Phys.Soc., 88, 13, (1966).
29. V.Heine, Group Theory in Quantum Mechanics, Pergamon Press, (1960).
30. F.A.Cotton, Chemical Applications of Group Theory, Interscience Publishers, (1963).
31. H.Watanabe, Operator Methods in Ligand Field Theory, Prentice-Hall, (1966).
32. J.Otsuka, J.Phys.Soc. Japan, 21, 596, (1966).
33. S.Sugano, Y.Tanabe, H.Kamimura, Multiplets of Transition Metal Ions in Crystals, Academic Press, (1970).
34. E.U.Condon e G.H.Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge University Press, (1953).
35. A.O.Caride, Tese de Doutorado, C.B.P.F. 05/71.
36. J.Owen, Proc.Roy.Soc. (London) A227, 183, (1955).
37. A.O.Caride, H.Panepucci e S.I.Zanette, J.Chem.Phys., 55, 3651, (1971).
38. J.Hathaway e D.E.Billing, Coordin.Chem.Rev., 5, 143, (1970).
39. A.S.Davydov, Quantum Mechanics, Pergamon Press, (1965).
40. R.E.Watson, A.J.Freeman, Hyperfine Interactions, ed. A.J.Freeman e R.B.Frankel, Academic Press (1967).
41. B.R. Mc.Garvey, J.Phys.Chem., 71, 51, (1967)

42. L.W.Panek e G.J.Perlow, Hartree-Fock Self-Consistent Calculations of Iridium, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, (1969), report n° ANL - 7631.
43. P.W.Atkins e M.C.R.Symons, The Structure of Inorganic Radicals, Elsevier, Amsterdã, (1967).
44. K.N.Raymond, P.W.R.Corfield e J.A.Ibers, Inorg.Chem., 7, 1362, (1968).
45. A.Abragam, J.Horowitz e M.H.L.Pryce, Proc.Roy.Soc., A230, 169, (1955).
46. A.J.Freeman, J.V.Mallow e P.S.Bagus, J.Appl.Phys., 41, 1321, (1970).
47. A.J.Nozik e M.Kaplan, Phys.Rev., 159, 273, (1967).
48. R.M.Sternheimer e D.Tycko, Phys.Rev., 93, 734, (1954).
49. R.M.Sternheimer, Phys.Rev., 130, 1423, (1963).
50. R.Ingalls, Phys.Rev., 133A, 787, (1964).
51. L.Jones, J.Chem.Phys., 36, 1400, (1962).
52. H.J.Keller e H.Wawersik, J.Organometal.Chem., 8, 185, (1967).
53. N.V.Vugman, R.P.A.Muniz e J.Danon, J.Chem.Phys. 57, 1297, (1972)
54. N.V.Vugman, A.O.Caride e J.Danon, aceite para publicação no J.Chem. Phys., Notas de Física, vol.XIX, n° 9, (1973).